

文章编号: 0258-7025(2006)Supplement-0349-04

基于可调谐二极管激光吸收光谱的高精度痕量气体 浓度定量反演方法

王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 涂兴华, 阚瑞峰, 王铁栋, 王 敏, 陈 东, 刘建国

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术与长光程吸收池相结合构成的痕量气体检测系统具有高灵敏度、高精度、反应快等优点。由于激光器噪声、电子学噪声以及光学噪声的存在,实际测量得到的二次谐波信号出现偏差。分析了 TDLAS 谐波信号的特征,建立了谐波信号的数学模型,利用较高浓度气体的二次谐波信号作为标准曲线,对待测气体的谐波信号进行线性回归,并研究了相关系数和气体浓度的规律。以 CO, CO₂ 气体为例,验证了算法。

关键词 测量; 可调谐二极管激光吸收光谱; 二次谐波; 数学模型; 线性回归

中图分类号 O433.5⁺4 **文献标识码** A

Regression Arithmetic of Trace Gas Concentration Based on Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy

WANG Xiao-mei, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing, TU Xing-hua, Kan Rui-feng,
WANG Tie-dong, Wang Min, Chen Dong, Liu Jian-guo

(Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
The Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Trace gas analyzers based on the tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS), combined with the long-path absorption cell, provide high sensitivity, high precision and fast response measurements of trace gases. The interferences caused by laser noise, electronic noise and optical noise, result in measurement error of the second harmonic signals. Characteristics of the second harmonic signal with TDLAS are analyzed. Mathematical model of the second harmonic signal is set up. Linear regression method is used to deal with the second harmonic signal of the measured trace gas using the signal of high concentration gas as the standard. The relationship between concentrations and corresponding correlation coefficients is also studied. Some measurements of CO and CO₂ are presented, and the validity of the arithmetic is proved.

Key words measurement; tunable diode-laser absorption spectroscopy; second harmonic; mathematical model; linear regression

1 引 言

可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术利用二极管激光器波长可调谐的特性,获得被测气体特征吸收光谱范围内的吸收光谱,从而对被测气体进行定量分析。这种方法不仅精度高、选择性强,而且响应速度快,已广泛用于大气痕量气体监测以及工业控制^[1~4]。

在对痕量气体进行探测时,由于气体浓度较低,常结合二次谐波检测技术^[5]。然而激光器噪声、电

子学噪声以及光学噪声的存在使实际测量的二次谐波信号出现不同程度的偏差,通常需要从测量光谱信号中扣除背景光谱,然而这并不能完全消除噪声带来的干扰。首先,由于剩余幅度调制,二次谐波信号的波形并不像理论计算的曲线那样两边对称,因此计算光谱信号幅度时取哪一个波谷更准确不好确定。其次,由于背景谱及光学干涉条纹的影响,谱线的最大值并不一定出现在二次谐波的波峰上,尤其在浓度很低的情况下,因此利用最大值减最小值计

基金项目: 国家自然科学基金(10274080)和国家 863 计划(2003AA641010)资助课题。

作者简介: 王晓梅(1980—),女,安徽人,中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生,主要从事可调谐二极管激光吸收光谱检测大气痕量气体的研究。E-mail: xmwang@aiofm.ac.cn

算谱线幅度而进行浓度反演也是不准确的。针对以上情况,本文在分析谐波信号特征的基础上建立了二次谐波信号的数学模型,并采用一元线性回归的方法进行了高精度的浓度反演,以对 CO_2 , CO 二次谐波信号的处理为例验证了这种方法的有效性。

2 二次谐波检测的高精度浓度反演方法研究

2.1 一元线性回归模型

若 y_i 代表已扣除背景的实测谐波信号, x_i 代表已扣除背景的高浓度标准谐波信号, $i=1, 2, 3, \dots, n$ 为数据点数。依据最小二乘法,建立 TDLAS 二次谐波信号的一元线性回归模型为

$$\hat{y}_i = a + bx_i, \quad (1)$$

式中 a 与 b 为回归系数,通过 n 组观测数据 $[(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)]$ 来确定回归系数 a 和 b 。如果 x 和 y 有精确的线性关系,则应有 $y_i = \hat{y}_i$ 。但是,由于各种噪声的干扰, $y_i \neq \hat{y}_i$ 。

因此要确定一条直线,也就是要确定 a 和 b ,使回归直线与所有数据点都比较“接近”。为了表示这种“接近”的程度,引进了残差的概念。所谓残差就是测量值 y_i 与回归值 $\hat{y}_i = a + bx_i$ 的偏差,用 e_i 表示残差。一般用残差平方和 Q 来表示所有观察值与回归直线的偏离程度。

$$Q \equiv Q(a, b) = \sum_{i=1}^m e_i^2 = \sum_{i=1}^m (y_i - a - bx_i)^2. \quad (2)$$

所谓最小二乘法,就是选择 a 和 b 使 $Q(a, b)$ 达到最小,这时所得的回归直线与所有观察值最接近。因而,用最小二乘法配出的直线就是在所有直线中残差平方和 Q 最小的一条。根据微积分中求极值的方法, a 和 b 应满足方程组

$$\begin{cases} \frac{\partial Q}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) = 0, \\ \frac{\partial Q}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)x_i = 0, \end{cases} \quad (3)$$

解方程组(3),得

$$b = \left[\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) \right] / \left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right], \quad (4)$$

将(4)式代入(1)式便可求得 a 值。

另外,为了反映标准谱与实测谱线之间线性关系的密切程度,引入了相关系数 r_{xy}

$$r_{xy} = \left[\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) \right] / \sqrt{\left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \left[\sum_{i=1}^N y_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i \right)^2 \right]}, \quad (5)$$

$|r_{xy}|$ 愈接近 1,则相关性愈大。不同信度和平均次数对应相关系数不同的临界值^[6], $|r_{xy}|$ 大于相应临界值时,所配的直线才有意义,这也是判断一元回归是否有效的依据。

2.2 二次谐波检测的高精度浓度反演

以对 CO_2 , CO 的测量为例,验证线性回归处理方法的有效性。选择浓度为 20% (体积分数,下同)

的 CO_2 和 CO 已扣除背景的二次谐波光谱作为浓度反演的标准谱线 x_i ,如图 1 所示。将待测气体充入样品池,测量其对应的二次谐波光谱信号,并扣除背景,得到图 1 所示浓度均为 1.97% 的 CO_2 和 CO 二次谐波信号 y_i 。将谱线数据代入相应公式,计算得到 CO_2 的回归系数为 $a = -0.1704, b = 9.599 \times 10^{-2}$; CO 的回归系数为 $a = -7.612 \times 10^{-2}, b = 0$ 。

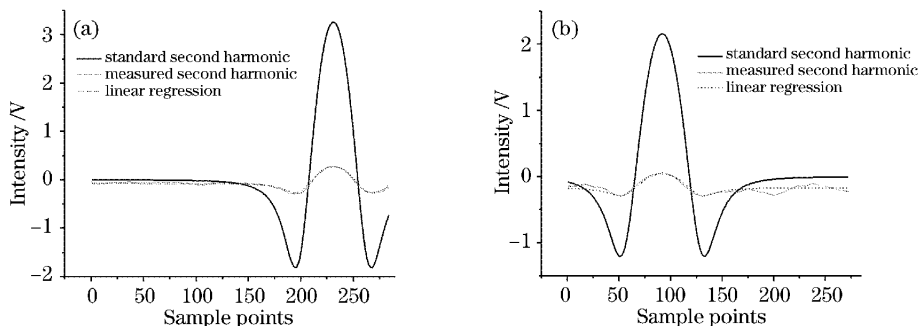


图 1 CO_2 (a) 和 CO (b) 二次谐波的一元线性回归

Fig. 1 Linear regression of the second harmonic of CO_2 (a) and CO (b)

109。拟合后的残差如图 2 所示,CO₂,CO 残差幅度约为 5.13%,1.57%。可见,扣除背景后的光谱信号中仍含有较大的噪声成分。需要指出的是,由 CO₂ 拟合残差图 2(a)可见,残差中幅度较大的一部分在远离光谱中心的谱区,如果拟合时避开这段区域,那么残差幅度水平会大大降低。

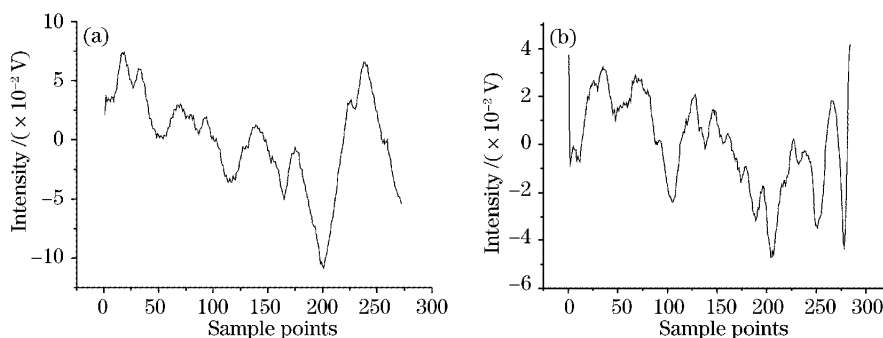


图 2 CO₂ (a)和 CO (b)拟合后的残差

Fig. 2 Fitting residual of CO₂ (a) and CO (b)

表 1 CO₂ 真实浓度与反演浓度的比较与分析

Table 1 Compare and analysis between true and regression concentration of CO₂

True concentration / %	Regression coefficient		Correlation coefficient (r^2)	Regression concentration / %	Error / %
	a	b			
11.84	-0.09	0.566	0.988	11.31	4.48
9.87	-0.113	0.489	0.986	9.78	0.90
7.9	-0.131	0.376	0.977	7.52	4.81
5.92	-0.142	0.283	0.967	5.66	4.39
3.95	-0.155	0.194	0.944	3.88	1.77
1.97	-0.171	0.096	0.776	1.92	2.54

表 2 CO 真实浓度与反演浓度的比较与分析

Table 2 Compare and analysis between true and regression concentration of CO

True concentration / %	Regression coefficient		Correlation coefficient (r^2)	Regression concentration / %	Error / %
	a	b			
11.84	-0.011	0.559	0.989	11.18	5.57
9.87	-0.021	0.476	0.990	9.52	3.55
7.9	-0.043	0.388	0.991	7.76	6.67
5.92	-0.049	0.293	0.991	5.86	1.01
3.95	-0.066	0.195	0.989	3.9	1.27
1.97	-0.076	0.109	0.976	2.18	10.66

由表可见,利用线性回归反演得到的浓度值与真实值的偏差约为 5%。其中偏差较大的数据,可能是由于实验测量时,样品池中充入气体的浓度与记录的真实值有偏差造成的。除了 1.97%的 CO₂,其他浓度的 CO 和 CO₂ 所对应拟合的相关系数 r^2 都在 0.9 以上,远大于相应临界值,线性度很好。对

求出回归系数后,代入(1)式便可得到反演浓度,表 1 和表 2 分别列出了 6 次实验中 CO₂ 和 CO 的真实浓度与反演浓度。其中,误差 δ 是反演浓度值与真实值的差占真实值的百分比,即

$$\delta = |y_{\text{reg.}} - y_{\text{real}}| / y_{\text{real}}, \quad (6)$$

于浓度为 1.97%的 CO₂,其二次谐波最小二乘拟合相关系数的平方为 0.776,这是因为拟合残差中幅度较大的一部分是在远离光谱中心的光谱区,如果在进行拟合的时候,撇开这段区域,则其拟合相关性会大大提高。

3 结 论

TDLAS对大气痕量气体进行高灵敏探测时,对各种噪声十分敏感。在一定的范围内,采用线性回归对二次谐波信号进行处理,可以有效降低由电子学、AD转换等噪声带来的短期浓度变化的影响,提取有用的吸收光谱信号,达到高精度的浓度定量反演。

参 考 文 献

- 1 P. Werle, R. Mücke, F. D' Amato *et al.*. Near-infrared trace-gas sensors based on room-temperature diode lasers [J]. *Appl. Phys. B*, 1998, **67**: 307~315
- 2 F. D' Amato, P. Mazzinghi, F. Castagnoli. Methane analyzer based on TDL's for measurements in the lower stratosphere; design and laboratory tests [J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**: 195~202
- 3 R. F. Curl, F. K. Tittel. Tunable infrared laser spectroscopy [J]. *Annu. Rep. Prog. Chem. C*, 2002, **98**: 217~270
- 4 Jason J. Nikkari, Joanna M. Di Iorio, Murray J. Thomson. In situ combustion measurements of CO, H₂O and temperature with a 1.58 μm diode laser and two-tone frequency modulation [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(3): 446~452
- 5 J. Reid, D. Labrie. Second-harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory [J]. *Appl. Phys. B*, 1981, **26**: 203~210
- 6 Committee of Handbook of Mathematics. Handbook of Mathematics [M]. Beijing: High Education Publishing House, 1979. 836~837
《数学手册》编写组. 数学手册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1979. 836~837