

# 激光吸收光谱中谱线重叠干扰的解析方法

许丽<sup>1,2</sup>, 张志荣<sup>1,2,3\*</sup>, 董凤忠<sup>1,2,3</sup>, 孙鹏帅<sup>1</sup>, 夏滑<sup>1</sup>, 余润馨<sup>1</sup>, 李哲<sup>1</sup>, 徐启铭<sup>4</sup>

<sup>1</sup>中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽光子器件与材料省级重点实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>2</sup>中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026;

<sup>3</sup>中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>4</sup>台湾云林科技大学工程学院, 台湾 云林 64002

**摘要** 激光吸收光谱常被用于测量大气痕量气体,但某些气体在某波长附近会出现多条谱线重叠的现象,导致吸收信号产生重叠峰。以  $\text{NH}_3$  气体为例,研究  $6529\text{ cm}^{-1}$  附近的 4 条重叠谱线,通过 Voigt 线型模拟不同压强下的谱线,搭建直接吸收光谱测量实验系统。实验发现,低浓度  $\text{NH}_3$  气体的谱线峰值并没有随着压强的减小而减小,反而逐渐增大。由于  $\text{NH}_3$  存在吸附性,因此,采用无吸附性的  $\text{CH}_4$  气体进行验证。结果表明:当气体压强为  $0.18\text{ atm}$ ( $\approx 18\text{ kPa}$ )时,实验谱线与模拟谱线相差最小, $\text{NH}_3$  的最大吸收峰吸光度与气体浓度成正比。研究结果为后续多气体测量过程中的干扰问题提出了解决方法。

**关键词** 光谱学; 激光吸收光谱; 谱线重叠; 直接吸收; 线型函数; 气体压强

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.193003

## Analytical Method of Spectral Overlapping Interference Using Laser Absorption Spectroscopy

Xu Li<sup>1,2</sup>, Zhang Zhirong<sup>1,2,3\*</sup>, Dong Fengzhong<sup>1,2,3</sup>, Sun Pengshuai<sup>1</sup>,  
Xia Hua<sup>1</sup>, Yu Runqing<sup>1</sup>, Li Zhe<sup>1</sup>, Xu Qiming<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Photon-Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

<sup>2</sup>School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

<sup>3</sup>Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

<sup>4</sup>College of Engineering, Taiwan Yunlin University of Science and Technology, Yunlin, Taiwan 64002, China

**Abstract** Laser absorption spectroscopy is widely used for monitoring trace gases in the atmosphere. However, some gases have several overlapping absorption lines. Therefore, the peak signals overlap; this affects the measured results. For example, the  $\text{NH}_3$  peak near  $6529\text{ cm}^{-1}$  includes four overlapping absorption lines. Absorption spectra at different pressures are simulated to obtain four absorption lines separated by Voigt-line profiles. First, the experimental platform is established by the direct absorption method. The experiment demonstrates that the peak value of the  $\text{NH}_3$  spectra at low gas concentration does not decrease. However, the peak value increases at a lower gas pressure. The phenomenon may be attributed to the absorbability of  $\text{NH}_3$ . Therefore, the  $\text{CH}_4$  gas, which does not exhibit absorbability, is used to verify this assumption. Finally, by analyzing the  $\text{NH}_3$  absorption lines at different pressures, it is determined that the difference between the experimental and simulated spectra is the smallest when the gas pressure is  $0.18\text{ atm}$ ( $\approx 18\text{ kPa}$ ) and the maximum absorption peak of  $\text{NH}_3$  is proportional to

收稿日期: 2019-03-12; 修回日期: 2019-04-18; 录用日期: 2019-04-19

基金项目: 中国科学院对外合作重点项目(GJHZ1726)、国家自然科学基金(11874364,41775128,41877311)

\* E-mail: zhangzr@aiofm.ac.cn

the gas concentration. This result solves the interference problem, which will improve future gas-detection approaches.

**Key words** spectroscopy; laser absorption spectroscopy; spectral line overlap; direct absorption; profile function; gas pressure

**OCIS codes** 300.6360; 300.1030; 300.3700; 300.6260

## 1 引言

激光吸收光谱技术日益成熟,已被广泛应用于环境检测、医疗以及工业过程的气体测量<sup>[1-3]</sup>。由于该技术具有高灵敏度、高分辨率、可调谐和快速响应等特点<sup>[4-6]</sup>,因此其在大气痕量气体检测中得到了迅速发展<sup>[7-8]</sup>。可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术利用每种气体在特定的波长下产生的“指纹”吸收谱线,对该气体的浓度进行定性和定量分析<sup>[9]</sup>,常用的方法有直接吸收法和波长调制法<sup>[10]</sup>。在测量中,若该波长处有多条较强的吸收线,系统测量得到的吸收信号就会出现重叠峰,因此需要进行谱线分离。目前,已有原子发射光谱和色谱中谱线分离的报道<sup>[11-12]</sup>,但在吸收光谱中对此的研究还比较少。通常的解决方法是寻找没有其他气体干扰的、独立的吸收谱线来替代重叠处的谱线。选择不受自身干扰的气体吸收谱线相对容易,但是选择不受其他气体干扰的吸收谱线比较困难。因此,研究谱线重叠干扰的解析方法很有必要。

近年来,国内外学者对激光吸收光谱的谱线特性进行了广泛研究:Zhou等<sup>[13]</sup>通过光腔衰荡光谱的方式测量了呼吸气体中NO的浓度,并使用优化压强的方法对重叠干扰的CO<sub>2</sub>吸收谱线进行分离;齐汝宾等<sup>[14]</sup>以HITRAN数据库中的H<sub>2</sub>O分子为例,通过理论计算并利用MATLAB软件模拟了Lorentz、Gauss、Voigt线型条件下的吸收光谱,并分析了压强对H<sub>2</sub>O谱线线宽和峰值的影响,以及温度对H<sub>2</sub>O分子吸收率的影响;马维光等<sup>[15]</sup>从理论上分析了气体吸收系数,并给出了计算气体吸收系数的一般方法;Webber等<sup>[16]</sup>分析了不同组较高浓度NH<sub>3</sub>的测量情况。

一方面,吸收线宽会受压强的影响,减小压强能有效消除邻近谱线的吸收干扰,是重叠谱峰解析的一个可行方案;另一方面,TDLAS系统的最低调谐步长受波长调谐机制的约束,过小的压强会导致所测得的光谱点数稀疏,从而影响系统的检测限。因此,应寻求最合适的压强进行谱线分离,以达到最优的检测限。NH<sub>3</sub>是极性气体,在吸收池内壁会产生吸附效应,在气体通入和吹脱过程中,浓度存在吸附

和解析的动态平衡过程。根据勒夏特列原理,吸附量随压强的增大而增大,随温度的升高而减小。本文以NH<sub>3</sub>气体在6529 cm<sup>-1</sup>处的吸收谱线为例,探讨该位置附近多条较强吸收谱线所产生的谱线重叠信号的分离方法。首先讨论HITRAN 2012数据库<sup>[16]</sup>中6529 cm<sup>-1</sup>附近吸收谱线的参数。其次,借助LabVIEW程序构建Voigt线型数学模型。最后,通过实验测量NH<sub>3</sub>标准气体的浓度,验证上述理论分析的可行性。此外,在实验中通过分析无吸附的CH<sub>4</sub>标准气体来验证NH<sub>3</sub>的吸附对测量结果的影响。

## 2 基本原理

根据Lambert-Beer定律,吸收谱线频率为 $\nu$ 、光强为 $I_0(\nu)$ 的入射光束经过气体吸收后,透射光强 $I(\nu)$ 为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)CL], \quad (1)$$

式中: $\alpha(\nu)$ 为气体吸收系数; $C$ 为吸收气体的体积分数; $L$ 为气体吸收光程。 $\alpha(\nu)$ 表示气体对特定波长的吸收能力,可以表示为

$$\alpha(\nu) = -\frac{1}{L} \ln \left[ \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right] = S(T) \Phi(\nu) C p, \quad (2)$$

式中: $S(T)$ 为在热力学温度为 $T$ (单位为K)时的气体吸收线强(单位为cm<sup>-2</sup>·atm<sup>-1</sup>, 1 atm = 101.325 kPa); $\Phi(\nu)$ 为积分面积归一化的吸收线型函数; $p$ 为气体总压强(单位为atm)。在HITRAN数据库中,吸收线强 $S^*$ 单位为cm<sup>-1</sup>/(molecule·cm<sup>-2</sup>), $S^*$ 与 $S(T)$ 的转化关系为

$$S(T) = 7.34165195 \times 10^{21} \frac{S^*}{T}. \quad (3)$$

## 3 LabVIEW程序的线型数学模型

吸收谱线的线型函数 $\Phi(\nu)$ 表示该谱线吸收率随光谱频率的变化。根据不同的谱线展宽机制,谱线线型可分为三种:高压环境下碰撞展宽占主导地位,使用Lorentz线型描述;低压环境中Doppler展宽(自然展宽)表现明显,主要由Gauss线型描述;通常情况下,因为上述两种展宽机制同时存在,使用Gauss线型或者Lorentz线型都不能更好地描述吸

收线型,所以采用第三种线型,即 Voigt 线型。Voigt 线型的描述更准确,为 Lorentz 线型和 Gauss 线型的卷积形式,即

$$\Phi_V(\nu - \nu_0) = \frac{2}{\delta_1} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt, \quad (4)$$

式中: $\nu_0$  为中心吸收频率; $\delta_1$  为 Doppler 展宽的半峰全宽; $\delta_2$  为碰撞展宽的半峰全宽; $y = \frac{\sqrt{\ln 2} \delta_2}{\delta_1}$ ;  
 $x = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\delta_1}$ ;  $t$  为时间。

将(4)式修正到二级近似,为

$$\begin{aligned} \Phi_V(\nu - \nu_0) = & 0.0016 \left( 1 - \frac{\delta_2}{\delta_3} \right) \frac{\delta_2}{\delta_3} \cdot \\ & \left\{ \exp \left[ -0.4 \left( \frac{\nu - \nu_0}{2\delta_3} \right)^{2.25} \right] - \frac{10}{10 + \left( \frac{\nu - \nu_0}{2\delta_3} \right)^{2.25}} \right\} + \\ & \left( 1 - \frac{\delta_2}{\delta_3} \right) \exp \left[ -2.772 \left( \frac{\nu - \nu_0}{2\delta_3} \right)^2 \right] + \\ & \frac{\delta_2}{\delta_3} \frac{1}{1 + 4 \left( \frac{\nu - \nu_0}{2\delta_3} \right)^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中: $\delta_3$  为 Voigt 线型的半峰全宽。 $\delta_1$  的表达式为

$$\delta_1 = 3.58 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (6)$$

式中: $M$  为分子质量。碰撞展宽表示气体分子自身之间以及与其他气体分子之间碰撞引起的展宽,因此又称为压力展宽。假设碰撞展宽与气体压强成正比,对于多元素混合气体, $\delta_2$  为

$$\delta_2 = \frac{1}{2} p \sum_j X_j 2\gamma_{\text{air}} 2\gamma_{\text{self}}, \quad (7)$$

式中: $X_j$  为碰撞气体的物质的量分数; $j$  为混合气

体种类数量; $2\gamma_{\text{self}}$  为气体分子自身碰撞的自展宽系数; $2\gamma_{\text{air}}$  为气体分子与空气中其他气体碰撞的空气展宽系数,空气中  $N_2$  和  $O_2$  的展宽系数包含在  $2\gamma_{\text{air}}$  中。

Voigt 线型的半峰全宽  $\delta_3$  可表示为

$$\delta_3 = \frac{1}{2} (1.0692\delta_2 + \sqrt{0.86639\delta_2^2 + 4\delta_1^2}). \quad (8)$$

拟合得到 Voigt 线型的峰值  $I^*$  与吸收线强  $S^*$  的关系为

$$I^* = \frac{S^*}{2\delta_3 [1.065 + 0.447(\delta_2/\delta_3) + 0.058(\delta_2/\delta_3)^2]}, \quad (9)$$

反演得到的 Voigt 线型轮廓  $f(\nu - \nu_0)$  为

$$f(\nu - \nu_0) = \Phi_V(\nu - \nu_0) I^*, \quad (10)$$

谱线吸光度为

$$A = - \int \ln \left[ \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right] d\nu =$$

$$\int f(\nu - \nu_0) \frac{7.34165195 \times 10^{21}}{T} pCL d\nu. \quad (11)$$

采用 PeakFit v4.12 软件进行谱峰分离,得到不同条件下分离的吸收能谱线,从而进行实验分析。采用多峰拟合算法先确定谱线的中心吸收频率  $\nu_0$  以及 Voigt 线型的半峰全宽  $\delta_3$ ,再根据(9)式得到峰值  $I^*$ ,最后反演出分离的单个谱线。

## 4 实验装置

激光吸收光谱的实验原理图和实验装置图如图 1 和图 2 所示。采用直接吸收法进行测量,激光输出频率需要在一定范围内扫描输出。实验过程如下:首先由信号发生器产生三角扫描信号,通过驱动

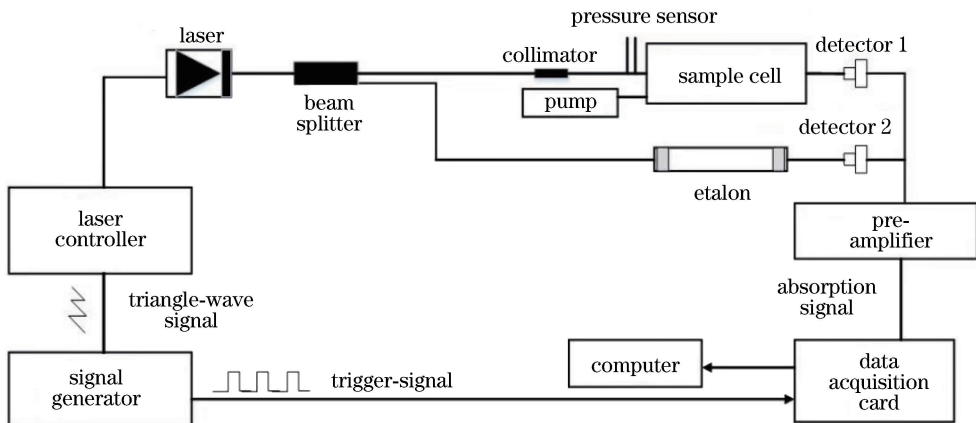


图 1 激光吸收光谱的实验原理图

Fig. 1 Schematic of experiment for laser absorption spectroscopy

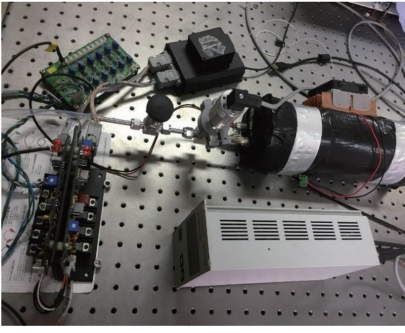


图2 激光吸收光谱的实验装置图

Fig. 2 Picture of experimental device for laser absorption spectroscopy

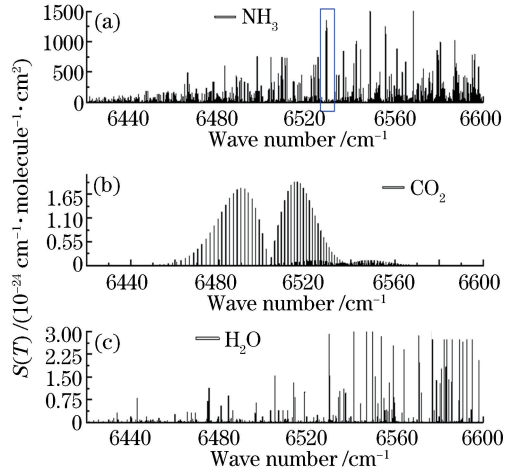
电路将扫描信号加载至激光器,调谐激光器使其输出激光的波长范围能够覆盖所选择的测量吸收峰。调制的激光经过分束比为1:9的光纤分束器分为2束。一束光经过标准具后由探测器2接收,利用探测器测量所得的干涉条纹,将输出的激光从时域转化到频域,并进行波长的标定。另一束光经过准直器后在样品池中发生多次反射,被气体吸收后由前置放大器和采集卡完成信号的采集。吸收池中的气体压强由真空泵实时控制,压力传感器安装在吸收池的中部,二者结合完成气体吸收池内气体压强的全自动监测和稳定控制。

## 5 波长选择及压强优化

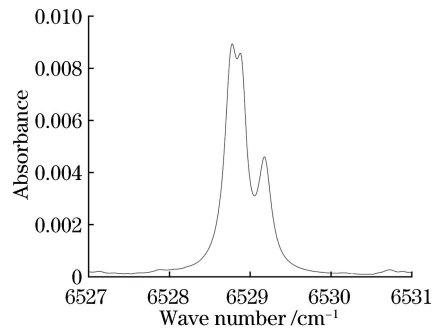
通过查询 HITRAN 2012 数据库可知,当热力学温度为 296 K 时,波数  $6500\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收线强  $S(T)$  如图 3 所示。从图 3 可以看出,在近红外波段, $\text{NH}_3$  在  $6530\text{ cm}^{-1}$  处有较强的吸收,此处避开了  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的干扰,如图 3 中方框所示, $6528\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{NH}_3$  有较强的吸收,而  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收线位于  $6530\text{ cm}^{-1}$ ,因此不需要考虑  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  对吸收线的影响,仅考虑自身谱线干扰的影响。

实验选取  $6528.8\text{ cm}^{-1}$  附近 4 条同量级的强度吸收线,其各项参数如表 1 所示。假设光程为 20 m,通过 LabVIEW 程序模拟得到的体积分数为  $1.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{NH}_3$  标准气体(压强为  $1.013 \times 10^5\text{ Pa}$ ,热力学温度为 296 K)的吸收谱线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, $6528.8\text{ cm}^{-1}$  附近存在明显的重叠峰。

依据上述分析,体积分数为  $1.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{NH}_3$  标准气体在 296 K、不同压强时的谱线直接吸收线型如图 5 所示。由图 5(a) 和图 5(b) 可知,当压强为

图3 热力学温度为 296 K 时  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的谱线。  
(a)  $\text{NH}_3$ ; (b)  $\text{CO}_2$ ; (c)  $\text{H}_2\text{O}$ Fig. 3 Absorption lines of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  when thermodynamic temperature is 296 K. (a)  $\text{NH}_3$ ; (b)  $\text{CO}_2$ ; (c)  $\text{H}_2\text{O}$ 表1 HITRAN 2012 数据库中  $\text{NH}_3$  标准气体在  $6528.8\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收线强Table 1 Absorption line intensity of  $\text{NH}_3$  standard gas near  $6528.8\text{ cm}^{-1}$  from HITRAN 2012 dataset

Wave number / $\text{cm}^{-1}$	Spectral line intensity / ( $10^{-21}\text{ cm}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ )
6528.7685	1.174
6528.7732	1.174
6528.8998	1.350
6529.1901	1.230

图4 体积分数为  $1.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{NH}_3$  标准气体的模拟吸收谱线Fig. 4 Simulated absorption spectrum of  $\text{NH}_3$  standard gas with volume fraction of  $1.9 \times 10^{-5}$ 

0.5 atm 和 0.25 atm 时,吸收谱线存在重叠,会受到波数为  $6528.89\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰的干扰。进一步减小气体压强至 0.1 atm 时,吸收谱线如图 5(c) 所示,谱线之间几乎不存在相互影响,满足了谱线提取和解析的要求。如果要想实现吸收线的完全分离,则需

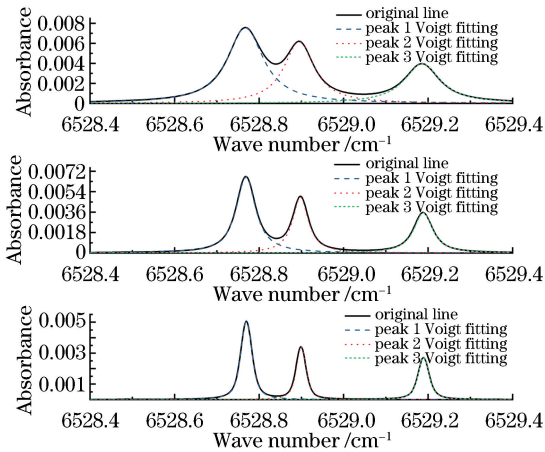


图5 体积分数为  $1.9 \times 10^{-5}$  时,不同压强下  $\text{NH}_3$  气体的模拟吸收谱线。(a) 0.5 atm;(b) 0.25 atm;(c) 0.1 atm  
Fig. 5 Simulated absorption spectra under different pressures of  $\text{NH}_3$  with volume fraction of  $1.9 \times 10^{-5}$ . (a) 0.5 atm; (b) 0.25 atm; (c) 0.1 atm

要将气体压强减小至 0.1 atm 以下。当压强大于 0.5 atm 时,重叠吸收谱线无法分离,谱线的最大吸收峰线宽为  $0.096 \text{ cm}^{-1}$ 。当压强为 0.1 atm 时,吸收谱线完全分离,谱线的最大吸收峰线宽为  $0.03 \text{ cm}^{-1}$ 。为了更明显地进行对比,6529.19  $\text{cm}^{-1}$  处无干扰的直接吸收信号也在图 5 中给出。重叠峰解析有利于提高测量系统的分辨率,提升测量的精准度。然而,随着压强的减小,数据采样点数也会逐渐减少,过小的压强会导致采样点数过于稀疏,从而影响最终的数据分析。

## 6 实验分析

### 6.1 $\text{NH}_3$ 吸附特征研究

在低浓度  $\text{NH}_3$  测量过程中,随着压强减小, $\text{NH}_3$  气体的吸收峰逐渐升高。当气体压强为 0.25 atm 时, $\text{NH}_3$  气体的吸收峰最低,如图 6 所示,这可能是由于  $\text{NH}_3$  气体存在吸附特性。常压下, $\text{NH}_3$  气体会吸附周围气体分子,导致谱峰降低,测量浓度降低。在低压下, $\text{NH}_3$  气体会释放出吸附气体,使得测量结果偏高。

为了验证上述推测的准确性,对体积分数为  $10^{-4}$  的无吸附特性的  $\text{CH}_4$  气体进行深入研究。经查询 HITRAN 数据库发现,在  $6049.9729 \text{ cm}^{-1}$  处, $\text{CH}_4$  气体存在三条重叠谱线,如表 2。采用上述理论模拟得到的  $\text{CH}_4$  气体在不同压强下的吸收谱线如图 7 所示。激光器参数为  $0.000062 \text{ nm/mA}$ ,因此设置电流为  $124.1 \text{ mA}$ ,温度为  $30.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,电流扫描

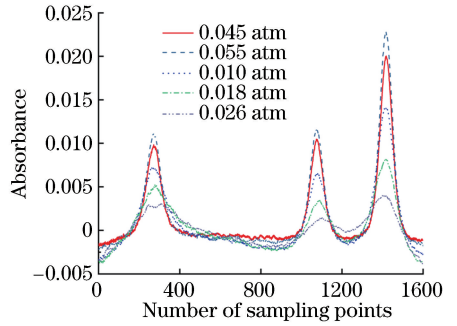


图6 体积分数为  $1.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{NH}_3$  气体在不同压强下的吸收谱线

Fig. 6 Absorption spectra of  $\text{NH}_3$  with volume fraction of  $1.9 \times 10^{-5}$  under different pressures

范围为  $24.39 \text{ mA}$ ,吸收池光程为  $20 \text{ m}$ 。图 8 所示为实验测得的  $\text{CH}_4$  气体在不同压强下的吸收谱线。通过  $\text{CH}_4$  实验可以发现,随着气体压强增大,吸收谱线的峰值逐渐减小,与  $\text{NH}_3$  现象相反。这表明,低压下  $\text{NH}_3$  存在强烈的吸附性,因此在后续测量过程中需要考虑该问题。

表2 HITRAN 2012 数据库中  $\text{CH}_4$  在  $6046.9 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收线强

Table 2 Absorption line intensity of  $\text{CH}_4$  near  $6046.9 \text{ cm}^{-1}$  from HITRAN 2012 dataset

Wave number / $\text{cm}^{-1}$	Spectral line intensity / ( $10^{-22} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ )
6046.9425	7.877
6046.9516	9.277
6046.9635	1.455

### 6.2 $\text{NH}_3$ 测量压强的优化

测量不同压强下的  $\text{NH}_3$  标准气体,并与 HITRAN 数据进行对比。当压强为 0.18 atm 时,实际测量的吸收信号与模拟谱线相差最小。在该压强下,吸附的气体分子与释放的分子处于动态平衡。此时可以得到较完整的吸收峰,易于分离吸收谱线。图 9 所示为实际测量得到的体积分数为  $1.9 \times 10^{-5}$ 、压强为 0.18 atm 时的  $\text{NH}_3$  的吸收谱线。由于浓度越小,得到的直接吸收的信号伴随的噪声越大,因此,谱线的平滑度有待加强。尽管如此,该压强下气体谱线的最大吸收峰值与浓度仍然成正比,如图 10 所示。当压强为 0.18 atm 时,分别测量体积分数为  $5 \times 10^{-6}$ 、 $19 \times 10^{-6}$ 、 $50 \times 10^{-6}$ 、 $90 \times 10^{-6}$ 、 $105 \times 10^{-6}$  的  $\text{NH}_3$  标准气体,记录最大吸收峰的吸光度,并列于表 3 中,通过一次线性拟合得到线性相关度为 0.99996。拟合结果表明, $\text{NH}_3$  的吸光度随着气体浓度的增大而增大,二者成正比。

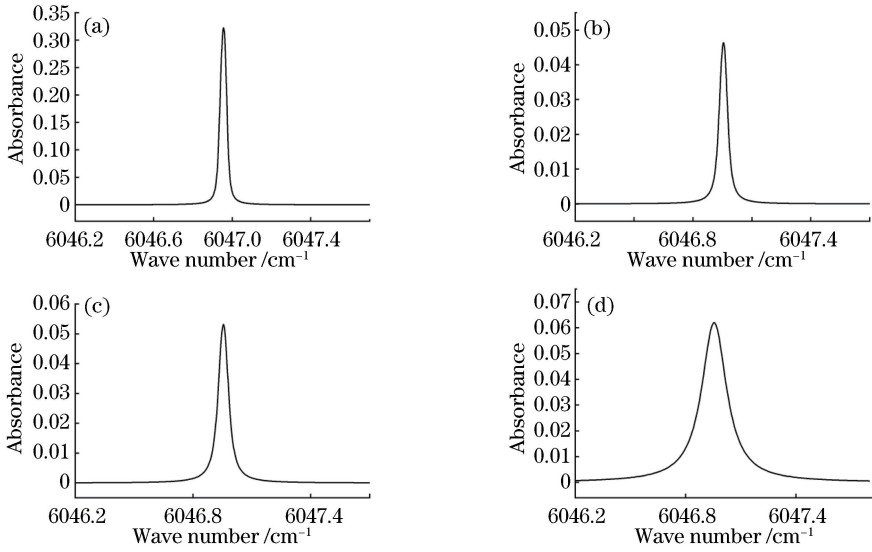


图7 体积分数为  $10^{-4}$  的  $\text{CH}_4$  气体在不同压强下的模拟吸收谱线。(a) 0.1 atm; (b) 0.2 atm; (c) 0.3 atm; (d) 1.0 atm  
 Fig. 7 Simulated absorption spectra of  $\text{CH}_4$  with volume fraction of  $10^{-4}$  under different pressures.  
 (a) 0.1 atm; (b) 0.2 atm; (c) 0.3 atm; (d) 1.0 atm

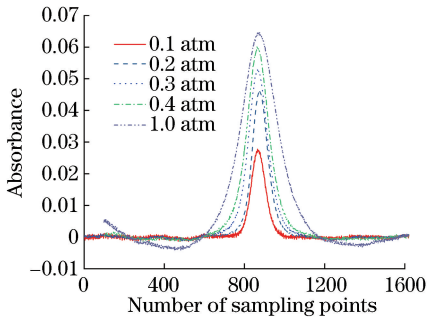


图8 实验测得的体积分数为  $10^{-4}$  的  $\text{CH}_4$  气体在不同压强下的吸收谱线

Fig. 8 Experimentally measured absorption spectra of  $\text{CH}_4$  with volume fraction of  $10^{-4}$  under different pressures

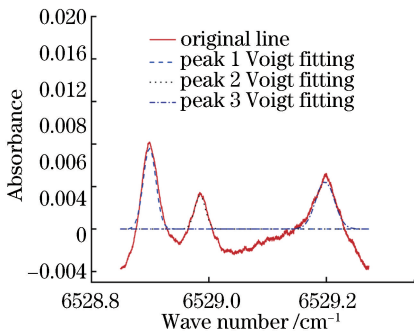


图9 实际测量得到的压强为 0.18 atm、体积分数为  $1.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{NH}_3$  气体的吸收谱线

Fig. 9 Measured absorption spectrum of  $\text{NH}_3$  with volume fraction of  $1.9 \times 10^{-5}$  when pressure is 0.18 atm

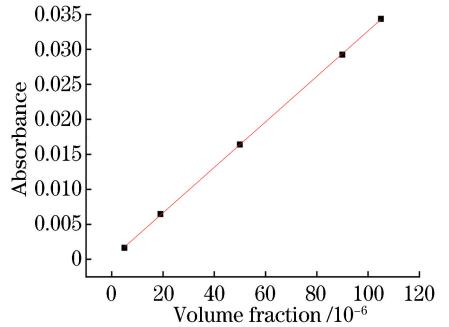


图10 压强为 0.18 atm 时  $\text{NH}_3$  气体浓度与吸光度的拟合

Fig. 10 Fitting of  $\text{NH}_3$  concentration and its absorbance when pressure is 0.18 atm

表3 压强为 0.18 atm 时不同浓度  $\text{NH}_3$  的最大吸光度  
 Table 3 Maximum absorbance of  $\text{NH}_3$  with different concentrations under pressure of 0.18 atm

Volume fraction / $10^{-6}$	Maximum absorbance
5	0.00165
19	0.00746
50	0.01640
90	0.02924
105	0.03437

## 7 结 论

本文通过吸收线型数学模型生成不同压强下的  $\text{NH}_3$  吸收谱线,通过减小压强对重叠的谱线进行分离。在减小压强的过程中,  $\text{NH}_3$  可能存在吸附性,

因此通过测量体积分数为  $10^{-4}$  的  $\text{CH}_4$  气体进行验证。对于无吸附特征的  $\text{CH}_4$  气体,随着气体压强减小,吸收谱线的峰高和半峰全宽逐渐降低;对于存在吸附性的  $\text{NH}_3$  气体,随着气体压强的减小,吸收峰反而逐渐升高。通过实际测量体积分数为  $1.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{NH}_3$  气体发现,气体压强为 0.18 atm 时的实验谱线与模拟谱线相差最小。 $\text{NH}_3$  的最大吸收峰吸光度与气体浓度成正比。

本实验存在以下问题:直接吸收法检测灵敏度有限,在基线拟合过程中存在一定误差;气体浓度偏低,因此测量过程中产生的噪声需要更妥善地处理,建议采用一定的滤波技术。低浓度的  $\text{NH}_3$  存在吸附性,在实际应用中需要谨慎处理。

### 参 考 文 献

- [1] Kormann R, Fischer H, Gurk C, *et al.* Application of a multi-laser tunable diode laser absorption spectrometer for atmospheric trace gas measurements at sub-ppbv levels[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2002, 58(11): 2489-2498.
- [2] Giubileo G. Medical diagnostics by laser-based analysis of exhaled breath[J]. *Proceedings of SPIE*, 2002, 4762: 318-325.
- [3] Rocco A, de Natale G, de Natale P, *et al.* A diode-laser-based spectrometer for *in situ* measurements of volcanic gases[J]. *Applied Physics B*, 2004, 78(2): 235-240.
- [4] Barrass S, Gérard Y, Holdsworth R J, *et al.* Near-infrared tunable diode laser spectrometer for the remote sensing of vehicle emissions [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(14): 3353-3360.
- [5] Li N, El-Hamalawi A, Baxter J, *et al.* Tuneable diode laser spectroscopy correction factor investigation on ammonia measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 172: 12-15.
- [6] Han L, Xia H, Dong F Z, *et al.* Progress and application of cavity enhanced absorption spectroscopy technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911003.  
韩萃, 夏滑, 董凤忠, 等. 腔增强吸收光谱技术研究进展及其应用 [J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911003.
- [7] Ma Y F, He Y, Tong Y, *et al.* Ppb-level detection of ammonia based on QEPAS using a power amplified

laser and a low resonance frequency quartz tuning fork[J]. *Optics Express*, 2017, 25(23): 29356-29364.

- [8] Sun K, Tao L, Miller D J, *et al.* Vehicle emissions as an important urban ammonia source in the United States and China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2472-2481.
- [9] Lins B, Zinn P, Engelbrecht R, *et al.* Simulation-based comparison of noise effects in wavelength modulation spectroscopy and direct absorption TDLAS[J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(2): 367-376.
- [10] Roscoe H K, Clemitshaw K C. Measurement techniques in gas-phase tropospheric chemistry: a selective view of the past, present, and future[J]. *Science*, 1997, 276(5315): 1065-1072.
- [11] Zhang B, Yu H B, Sun L X, *et al.* A method for resolving overlapped peaks in laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(9): 1087-1097.
- [12] Goodman K J, Brenna J T. Curve fitting for restoration of accuracy for overlapping peaks in gas chromatography/combustion isotope ratio mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(8): 1294-1301.
- [13] Zhou S, Han Y L, Li B C. Pressure optimization of an EC-QCL based cavity ring-down spectroscopy instrument for exhaled NO detection [J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(2): 27.
- [14] Qi R B, He S K, Li X T, *et al.* Simulation of TDLAS direct absorption based on HITRAN database [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(1): 172-177.  
齐汝宾, 赫树开, 李新田, 等. 基于 HITRAN 光谱数据库的 TDLAS 直接吸收信号仿真研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(1): 172-177.
- [15] Ma W G, Yin W B, Huang T, *et al.* Analysis of gas absorption coefficient at various pressures [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(2): 135-137.  
马维光, 尹王保, 黄涛, 等. 气体峰值吸收系数随压强变化关系的理论分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(2): 135-137.
- [16] Webber M E, Baer D S, Hanson R K. Ammonia monitoring near 1.5  $\mu\text{m}$  with diode-laser absorption sensors [J]. *Applied Optics*, 2001, 40(12): 2031-2042.