

非线性吸收对多组分气体分析的影响及其修正方法

孙友文 刘文清 汪世美 黄书华 谢品华 曾 议 李先欣 陈 军 王亚萍 司福祺

(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 利用非分散红外(NDIR)技术研究了非线性吸收现象对多组分气体分析交叉干扰扣除的影响及其修正方法。理论上推导了由于非线性吸收导致的干扰系数变化对系统测量准确度的影响。对常规的干扰方程组进行了修正,使用干扰函数来定量分析气体间的交叉干扰,当测量气体存在非线性吸收时,干扰函数也会发生相应变化。基于最小二乘法,以三阶多项式为拟合模型,拟合出了系统的干扰函数。利用拟合的干扰函数,通过实验证明了提出的修正方法在系统存在非线性吸收现象时仍能有效地扣除气体间的交叉干扰。

关键词 测量;环境污染监测;非分散红外;气体分析

中图分类号 O433.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.0930001

Influence of Nonlinear Absorption on Simultaneous Multi-Gas Analysis and Its Modification Method

Sun Youwen Liu Wenqing Wang Shimei Huang Shuhua Xie Pinhua Zeng Yi
Li Xianxin Chen Jun Wang Yaping Si Fuqi

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

Abstract The influence of nonlinear absorption on cross interference correction in multi-gas analysis and modification method when gases are measured simultaneously are studied by non-dispersive infrared (NDIR) technique. The influence of interference coefficient variation caused by nonlinear absorption on system measurement accuracy has been deduced theoretically. The new interference equation modified from the conventional one uses the interference function to quantify the cross interference among the target gases. The interference functions vary proportionally with the nonlinear absorption. They can be obtained by least-squares fitting using the 3-order polynomials. Experiments show that the cross interference is corrected effectively by utilizing the fitted interference function even if the nonlinear absorption still exists in the system.

Key words measurement; environmental pollution measurements; non-dispersive infrared (NDIR); gas analysis

OCIS codes 300.1030; 010.1120; 300.6340; 120.1740

1 引 言

在中红外波段($2\sim 10\ \mu\text{m}$),很多气体之间都存在一定的交叉吸收干扰,而非分散红外(NDIR)技术进行多组分气体分析时,交叉干扰扣除的效果直接影响到系统的检测灵敏度和准确度^[1]。目前,无论

是市场上的 NDIR 多组分分析仪,还是相关文献报道,都借助于干扰系数来扣除待测气体间的交叉干扰,区别在于干扰系数获取的方法不同^[2,3]。Dirk 等^[4]假设每个分析通道的信号衰减均为一系列气体吸收的叠加,通过往样品池中通入已知浓度的标准

收稿日期: 2012-03-16; **收到修改稿日期**: 2012-04-06

基金项目: 国家 863 计划(2009AA063006)、国家自然科学基金(40805015)和安徽省优秀青年科技基金(10040606Y28)资助课题。

作者简介: 孙友文(1985—),男,博士研究生,主要从事光学检测和光谱学等方面的研究。E-mail: ywsun@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—),男,研究员,博士生导师,主要从事光学检测和光谱学等方面的研究。

E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn(通信联系人)

气体,实测出气体间的干扰系数。而 Harold 首先通过逐线(LBL)积分方法求出所有待测气体在每个分析通道的吸收系数,然后将所有通道的吸收系数除以目标分析通道的吸收系数来获得干扰系数^[5,6]。Environnement S. A 公司能同时分析 11 组分气体的 NDIR 分析仪 MIR-9000 和 Thermo Electron 公司能同时分析 5 组分气体的 NDIR 分析仪 TE-60i 都采用第一种方法获取目标气体间的干扰系数。而 Licor 公司能同时测量环境大气中水汽和二氧化碳通量的 NDIR 分析仪 L-7500 和 L-7200 则采用第二种方法获取水汽对二氧化碳的干扰系数^[7]。

在一定的测量范围内,系统具有良好的测量线性度,朗伯比尔定律可以简化为线性函数,采用一个干扰系数常量即可很好地扣除气体间的交叉干扰^[8]。然而,当浓度超过一定范围时,气体存在非线性吸收现象,朗伯比尔定律将不能简化为线性函数,干扰系数也会发生变化。如果继续使用原来的系数来扣除交叉干扰,扣除误差将会增大,导致系统测量准确度下降^[9]。事实上,无论采用何种干扰系数获取方法,仅仅使用一个常系数来定量分析气体间的交叉干扰都存在一定缺陷,即要求系统对所有待测组分气体都具有很高的测量线性度,而保证系统良

好测量线性度的前提下,系统的动态测量范围也会受到限制,这就是 MIR-9000、TE-60i、L-7500、L-7200 等 NDIR 多组分分析仪都给出测量准确度适用范围的原因。尽管目前逐渐升温的单组分气体双(或多)分析通道测量技术在一定程度上缓和了测量线性度和宽动态测量范围的矛盾[即采用两(或多个)分析通道测量同一种气体,为保证系统具有良好测量线性度,每个通道测量的浓度范围不同],但是此方法却大大增加了系统制作成本和数据处理难度^[8,9]。

本文使用干扰函数来定量分析气体间的交叉干扰,当测量气体存在非线性吸收时,干扰函数也会发生相应变化。该方法在系统存在非线性吸收情况下仍能有效地扣除气体间的交叉干扰,提高了交叉干扰扣除精度,扩大了系统测量范围。

2 常规方法及误差分析

在一定测量范围内,朗伯比尔定律可以简化为线性函数,NDIR 多组分气体分析时,可以采用如下方法修正气体间的交叉干扰^[10]:

$$\begin{cases} A_{\text{total}}^1 = \ln\left(\frac{I_0^1/I_0^{\text{ref}}}{I_s^1/I_s^{\text{ref}}}\right) = k_{11}A_1 + k_{12}A_2 + k_{13}A_3 + \cdots + k_{1n}A_n \\ A_{\text{total}}^2 = \ln\left(\frac{I_0^2/I_0^{\text{ref}}}{I_s^2/I_s^{\text{ref}}}\right) = k_{21}A_1 + k_{22}A_2 + k_{23}A_3 + \cdots + k_{2n}A_n \\ \vdots \\ A_{\text{total}}^n = \ln\left(\frac{I_0^n/I_0^{\text{ref}}}{I_s^n/I_s^{\text{ref}}}\right) = k_{n1}A_1 + k_{n2}A_2 + k_{n3}A_3 + \cdots + k_{nm}A_n \end{cases} \quad (1)$$

式中 A_{total}^i 为第 i 分析通道的总吸光度, I_0^i 和 I_s^i 分别表示第 i 分析通道零气与目标气体背景下的光强, I_0^{ref} 和 I_s^{ref} 分别表示参考通道零气与目标气体背景下的光强,它们都可由探测器直接得到,另外,参考通道的引入主要是为了消除光源老化、电压波动、尘埃散射等因素造成的漂移的系统影响; k_{ij} 为气体 j 对气体 i 的干扰系数,可以采用文献^[4~6]的方法得到; A_i 为气体 i 的纯吸光度,为待求解量。通过求解干扰(1)式即可扣除 n 组分气体间的交叉干扰,获得各目标气体的纯吸光度,借助定标曲线反演待测气体的浓度。以上分析 $i, j = 1 \sim n; k_{i=j} = 1$, 即待测气体本身不存在干扰。

为简单起见,且不失一般化,假设待测气体为两

种,分别表示为气体 A 和 B(可以推广到任意多种气体,误差分析的思路相同,仅方程的数目不同而已),A 和 B 相互之间都存在干扰。假定用于测量气体 A 的滤光片带宽为 Δ_1 ,用于测量气体 B 的滤光片带宽为 Δ_2 ,A 在 Δ_1 和 Δ_2 内的吸收系数分别为 α_1 和 β_1 ,B 在 Δ_1 和 Δ_2 内的吸收系数分别为 α_2 和 β_2 ,这四个值均可采用 Sun 等^[11]提出的气体吸收逐线积分计算方法得到。在系统具有良好测量线性度的情况下,A 和 B 的定标曲线、A 对 B 的干扰系数 k_{21} 及 B 对 A 的干扰系数 k_{12} 可以表示为

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{1}{\alpha_1 L} \times A_1, \quad C_2 = \frac{1}{\beta_2 L} \times A_2, \\ k_{21} &= \frac{\beta_1}{\alpha_1}, \quad k_{12} = \frac{\alpha_2}{\beta_2}, \end{aligned} \quad (2)$$

式中 C_1 、 C_2 分别表示气体 A 和 B 的浓度, L 为气体吸收光程。对于给定的 NDIR 测量系统, α_1 、 β_1 、 α_2 、 β_2 、 k_{21} 、 k_{12} 、 L 都为已知常量, 因此, 无论待测混合气体中 A 和 B 以何种比例混合, 由探测电压计算获得的 Δ_1 和 Δ_2 分析通道的总吸光度均可表示为气体 A 和 B 纯吸光度的线性叠加, 即

$$\begin{cases} A_{\text{total}}^{\Delta_1} = \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right) = A_1 + \frac{\alpha_2}{\beta_2}A_2 \\ A_{\text{total}}^{\Delta_2} = \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right) = \frac{\beta_1}{\alpha_1}A_1 + A_2 \end{cases} \quad (3)$$

将(3)式求得的 A_1 和 A_2 分别代入(2)式中的定标曲线即可反演出气体 A 和 B 的浓度, 交叉干扰扣除效果良好, 系统具有较高的反演准确度。然而, 当 A 和(或)B 浓度超过一定值时, 系统出现非线性

吸收, 测量误差将会增加。不妨假设, 出现非线性吸收时, A 和 B 的定标曲线由线性函数分别转变成了非线性函数 $C_1 = F(A_1)$ 和 $C_2 = G(A_2)$, 相应地, 干扰系数 k_{21} 和 k_{12} 也分别转变成了 k'_{21} 和 k'_{12} , 那么, 此时由探测电压计算获得的 Δ_1 和 Δ_2 分析通道的总吸光度应该表示为

$$\begin{cases} A_{\text{total}}^{\Delta_1} = \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right) = F^{-1}(C_1) + k'_{12}G^{-1}(C_2) \\ A_{\text{total}}^{\Delta_2} = \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right) = k'_{21}F^{-1}(C_1) + G^{-1}(C_2) \end{cases} \quad (4)$$

$F^{-1}(C_1)$ 和 $G^{-1}(C_2)$ 分别为 $F(A_1)$ 和 $G(A_2)$ 的反函数, 求解方程组(3)式和(4)式可以得到

$$A_1 = \frac{\alpha_1\alpha_2 \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right) - \beta_2\alpha_1 \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{\alpha_2\beta_1 - \alpha_1\beta_2}, \quad A_2 = \frac{\beta_1\beta_2 \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right) - \beta_2\alpha_1 \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{\alpha_2\beta_1 - \alpha_1\beta_2}, \quad (5)$$

$$F^{-1}(C_1) = \frac{\ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right) - k'_{12} \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{1 - k'_{12}k'_{21}}, \quad G^{-1}(C_2) = \frac{\ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right) - k'_{21} \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{1 - k'_{12}k'_{21}}. \quad (6)$$

如果继续使用原来的干扰系数建立干扰方程组, 即

$$\begin{cases} F^{-1}(C_1) + k'_{12}G^{-1}(C_2) = A_1 + \frac{\alpha_2}{\beta_2}A_2 \\ k'_{21}F^{-1}(C_1) + G^{-1}(C_2) = \frac{\beta_1}{\alpha_1}A_1 + A_2 \end{cases}, \quad (7)$$

且将测量误差定义为

$$\gamma = \frac{C_{\text{measured}} - C_{\text{true}}}{C_{\text{true}}} \times 100\%, \quad (8)$$

其中 C_{measured} 为使用原来的干扰系数得到的浓度测量值, C_{true} 为使用变化后的干扰系数得到的实际浓度真值。那么, 借助于定标曲线可以得出, 由于系统非线性吸收造成气体 A 和 B 的测量误差 γ_A 和 γ_B 分别表示为

$$\gamma_A = \frac{F\left[\frac{\alpha_1\alpha_2 \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right) - \beta_2\alpha_1 \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{\alpha_2\beta_1 - \alpha_1\beta_2}\right] - F\left[\frac{\ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right) - k'_{12} \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{1 - k'_{12}k'_{21}}\right]}{F\left[\frac{\ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right) - k'_{12} \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{1 - k'_{12}k'_{21}}\right]}, \quad (9)$$

$$\gamma_B = \frac{G\left[\frac{\beta_1\beta_2 \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right) - \beta_2\alpha_1 \ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{\alpha_2\beta_1 - \alpha_1\beta_2}\right] - G\left[\frac{\ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right) - k'_{21} \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{1 - k'_{12}k'_{21}}\right]}{G\left[\frac{\ln\left(\frac{I_{02}^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right) - k'_{21} \ln\left(\frac{I_{01}^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right)}{1 - k'_{12}k'_{21}}\right]}, \quad (10)$$

(9)式和(10)式中除了 k'_{21} 和 k'_{12} 之外, 其他都为已知量, 其中非线性函数 $F(x)$ 和 $G(x)$ 可以通过最小二乘法拟合得到^[12]。由上述可知, 由于系统非线性吸

收导致定标曲线和干扰系数的变化, 致使气体 A 和 B 分别出现 γ_A 和 γ_B 的测量误差。 γ_A 、 γ_B 的大小与 k'_{21} 和 k'_{12} 有关。实验发现, k'_{21} 和 k'_{12} 随着 A 和 B 气体浓度

不同满足如表 1 所示关系。将表 1 中的参数代入(9)式和(10)式可知,对于第一种情况, γ_A 和 γ_B 均等于零,而其他情况下, γ_A 和 γ_B 均不等于零。即:只有

当 A 和 B 都未出现非线性吸收时,常规方法才能很好地扣除气体间的交叉干扰,而一旦 A 和(或)B 出现非线性吸收时,常规方法会出现算法上的测量误差。

表 1 干扰系数变化情况

Table 1 Interference coefficients behavior

Case	Nonlinear absorption behaviors	k'_{21}	k'_{12}
1	Neither A nor B has nonlinear absorption	$k'_{21} = k_{21}$	$k'_{12} = k_{12}$
2	A has nonlinear absorption but B doesn't have	$k'_{21} > k_{21}$ and varies obviously with A concentration, increasing as its concentration increases	$k'_{12} = k_{12}$
3	B has nonlinear absorption but A doesn't have	$k'_{21} = k_{21}$	$k'_{12} > k_{12}$ and varies obviously with B concentration, increasing as its concentration increases
4	Both A and B have nonlinear absorption	$k'_{21} > k_{21}$ and $k'_{12} > k_{12}$. Both of them vary obviously with A and B concentration respectively, increasing as their concentrations increase	

3 修正方法

由以上分析可知,当系统出现非线性吸收时,常规的交叉干扰扣除方法会出现算法上的测量误差。然而,通过对干扰(1)式进行适当修正则可以弥补算法上的缺陷。这里再以气体 A 和 B 为例,与常规方法不同,这里采用干扰函数而非干扰系数常量来定量分析气体间的交叉干扰大小。令 A 对 B 及 B 对 A 的干扰函数分别为 $k_{21}(x)$ 和 $k_{12}(x)$,那么(3)式可以修正为

$$\begin{cases} A_{\text{total}}^{\Delta_1} = \ln\left(\frac{I_0^{\Delta_1}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_1}/I_s^{\text{ref}}}\right) = A_1 + k_{12}(A_2) \\ A_{\text{total}}^{\Delta_2} = \ln\left(\frac{I_0^{\Delta_2}/I_0^{\text{ref}}}{I_s^{\Delta_2}/I_s^{\text{ref}}}\right) = k_{21}(A_1) + A_2 \end{cases} \quad (11)$$

修正后的干扰方程组(11)式不仅适用于线性吸收情况,还适用于非线性吸收情况。 $k_{21}(x)$ 和 $k_{12}(x)$ 会分别随 A 和 B 浓度不同而发生变化,与系统定标曲线获取方法类似,两者也可通过最小二乘法拟合得到^[12],具体方法如下:

1) A 对 B 的干扰函数 $k_{21}(x)$ 拟合

从低到高依次往样品池内通入不同浓度的气体 A(最好大于 10 种跨度,且在整個量程内均匀分布),分别记下不同浓度时三个通道(Δ_1 、 Δ_2 和参考通道)的探测电压并转换为吸光度。采用最小二乘法,对数据组($A_j^{\Delta_1}$, $A_j^{\Delta_2}$) 进行数据拟合,即可得到 A 对 B 的干扰函数 $k_{21}(x)$,其中 $j = 1 \sim n$, $A_j^{\Delta_1}$ 和 $A_j^{\Delta_2}$ 分别为第 j 次通入气体 A 时 Δ_1 和 Δ_2 分析通道的总吸光度。

2) B 对 A 的干扰函数 $k_{12}(x)$ 拟合

$k_{12}(x)$ 的拟合方法与 $k_{21}(x)$ 相同,不过,此时往样品池中通入的为气体 B,最小二乘法拟合的对象为数据组($A_j^{\Delta_2}$, $A_j^{\Delta_1}$)。

4 实验及结果讨论

4.1 实验系统

实验所用的 NDIR 多组分气体分析系统如图 1 所示,主要包括红外辐射(IR)光源、滤光轮、多次反射池、探测器及相应数据分析系统。滤光轮上一共有 8 个滤光片小孔,通过添加或更换滤光片,可以用于测量工业污染源排放的 SO_2 、 CO_2 、 CO 、 NO 、 NO_2 、 CH_4 、 N_2O 、 HC 、 NH_3 、 H_2S 等污染气体。为简化后续数据处理难度且与上述理论推导部分吻合,这里只分析同时测量 CO_2 和 CO 的例子。这样,除了 CO_2 和 CO 两个分析通道及一个用于修正系统漂移的参考通道外,其他分析通道不予考虑,为便于后面结果讨论,令 CO_2 和 CO 分别对应于 A 和 B。非线性吸收对其他气体(或所有气体)同时测量时交叉干扰扣除的影响及修正方法原理相同。系统其他部分的具体描述和工作原理详见文献[10~12]。

4.2 实验及结果讨论

图 2 和图 3 分别为 CO_2 和 CO 的定标曲线及测量线性度拟合图(彩图请见网络电子版,下同),两个图都给出了各拟合参数值、标准差及其拟合相关系数 R (线性曲线仅给出了拟合相关系数,因为本文所用定标曲线不是线性拟合,不需要线性拟合的具体参数)。红色虚线为通过线性最小二乘法拟合得到的气体测量线性度曲线。蓝色实线表示以三阶多项

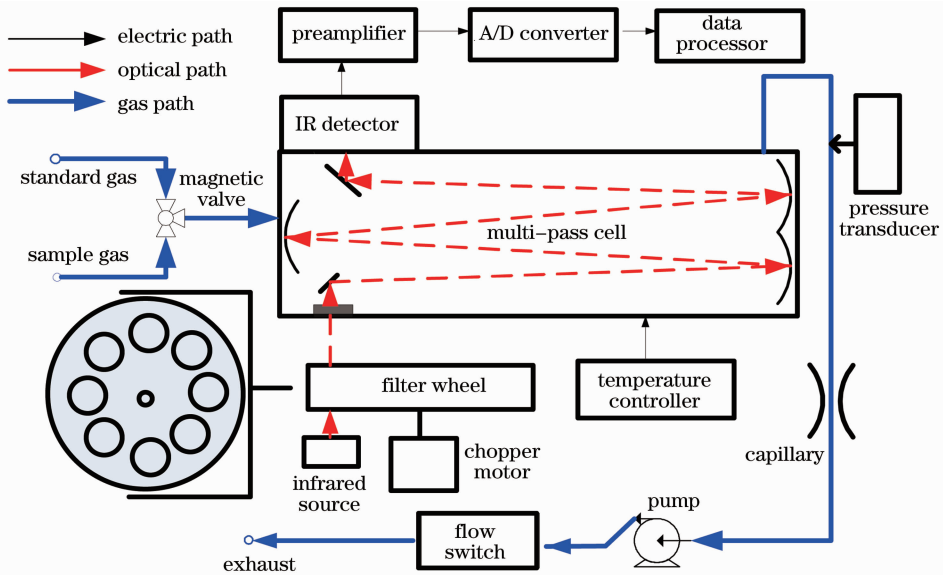


图1 NDIR 多组分气体分析系统

Fig. 1 Functional structure of the NDIR multi-gas analyzer

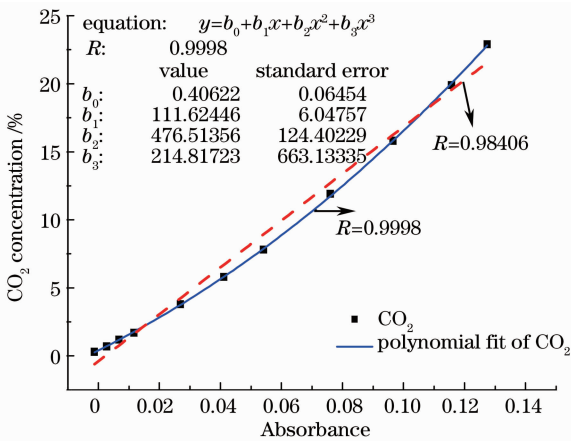


图2 CO₂ 的定标曲线及测量线性度拟合

Fig. 2 Calibration curve and measurement linearity fitting for CO₂

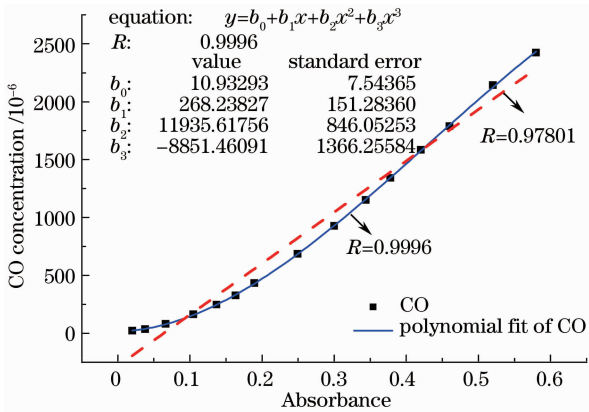


图3 CO 的定标曲线及测量线性度拟合

Fig. 3 Calibration curve and measurement linearity fitting for CO

式为拟合模型,采用非线性最小二乘法拟合得到的气体定标曲线^[10]。图中可以明显看出 CO₂ 和 CO 的非线性吸收现象(三次多项式拟合相关系数明显高于线性拟合情况)。当采用 NDIR 技术分析气体浓度出现非线性吸收时,为了更好地刻画系统的非线性效应,通常采用多项式拟合,且一般而言,拟合阶数越高,定标曲线越复杂,但精度越高(R 越趋近于 1)。Tan 等^[13~16]设计的小型 NDIR 分析仪中的 CO₂ 和 CH₄ 均采用三阶多项式拟合, Licor 公司的 NDIR 分析仪 L-7500 对于 CO₂ 采用五阶多项式拟合,而对于 H₂O 却采用三阶多项式拟合^[7]。本文的 CO₂ 和 CO 均采用三阶多项式拟合,拟合相关系数高,拟合模型选择合理。

图 4、图 5 为干扰函数拟合图,图 4 为 CO₂ 对 CO 的干扰函数拟合,图 5 为 CO 对 CO₂ 的干扰函数拟合,两个图都给出了干扰函数各拟合参数值、标准差及其拟合相关系数。图中的黑色方框为利用探测器实测电压转换得到的吸光度数据组,蓝色实线表示以三阶多项式为拟合模型,采用非线性最小二乘法拟合得到的干扰函数,红色圆圈所示直线的斜率为前面提及的干扰系数常量。具体而言,图 4 黑色方框所示数据组对应于第三部分的 $(A_{j_1}^1, A_{j_2}^1)$,蓝色实线对应于 $k_{21}(x)$,直线 $y = 0.2535x$ 的斜率 0.2535 对应于表 1 中的 k_{21} ,图 5 黑色方框所示数据组对应于第三部分的 $(A_{j_2}^2, A_{j_1}^2)$,蓝色实线对应于 $k_{12}(x)$,直线 $y = 0.5525x$ 的斜率 0.5525 对应于表 1 中的 k_{12} ,常数 0.2535 和 0.5525 利用 Dirk 等^[4]提出

的方法实测得到。从图 4 和图 5 都可以看出这样的规律:在一定浓度范围内,系统测量线性度良好,干扰系数几乎不发生变化,为一常量。而当浓度超过一定值时,实际的干扰系数会发生偏移,大于原来的值并随浓度的增大而增大,这与表 1 所示的规律吻合良好,其中图 4 的偏移点约为 0.1 ($\sim 17\% \text{CO}_2$),图 5 的偏移点约为 0.3 ($\sim 850 \times 10^{-6} \text{CO}$)。需要说明的是,图 4 中实际的干扰系数由 A_j^2/A_j^1 计算得到,图 5 由 A_j^1/A_j^2 得到。

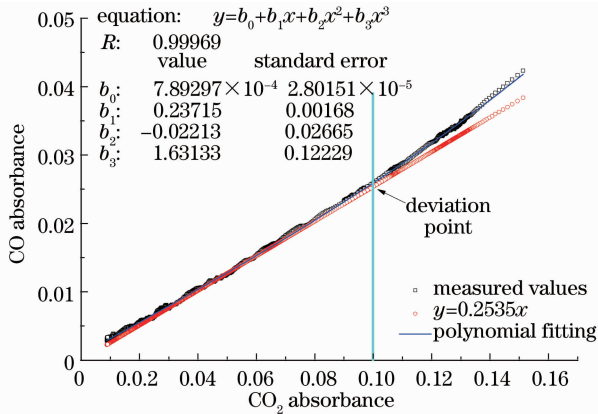


图 4 CO_2 对 CO 的干扰函数拟合

Fig. 4 Fittings of the interference function of CO_2 to CO

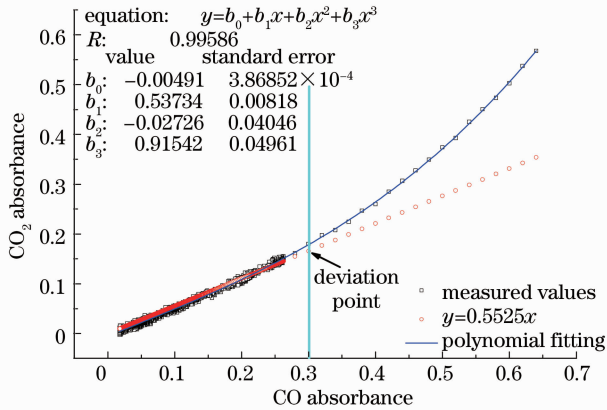


图 5 CO 对 CO_2 的干扰函数拟合

Fig. 5 Fittings of the interference function of CO to CO_2

干扰函数与工作波长的选取以及滤光片带宽有关,干扰函数拟合时,拟合模型的选取原则上可以是任何形式的函数,如多项式、指数函数和对数函数等,只要拟合相关度足够高即可。实际应用时,可首先根据系统所选的工作波长和滤光片带宽,利用 HITRAN 数据库提供的光谱吸收系数粗略判断出气体间的交叉干扰情况,如果不存在干扰或者干扰可以忽略,可直接令干扰函数为零;如果干扰不可忽略,再选择干扰函数模型。一般而言,模型选择不能过于复杂,因为干扰函数越复杂,干扰方程组的求解就越困

难,与定标曲线相同,本文的干扰函数采用三阶多项式拟合,拟合相关系数高,模型选择合理^[10,17]。

此外,还对比了使用不同方法扣除交叉干扰时系统测量误差的变化,图 6 分析 CO_2 对 CO 的干扰影响,图 7 分析 CO 对 CO_2 的干扰影响。两个图中的黑色倒三角曲线为使用干扰函数扣除交叉干扰的测量误差变化情况,红色正三角曲线为使用干扰系数常量扣除交叉干扰的测量误差变化情况。图 6(a)为样品池中仅通入不同浓度的 CO_2 时,交叉干扰扣除后由 CO 定标曲线反演得到的 CO 测量值,图 6(b)为以 $100 \times 10^{-6} \text{CO}$ 为例,不同浓度的 CO_2 对干扰扣除后 CO 测量误差的影响。从图中可以看出,当 CO_2 浓度低于一定值时,两种交叉干扰扣除方法效果都很好,测量误差小于 1%,而当 CO_2 浓度超过该值时,使用干扰函数扣除交叉干扰的效果明显优于使用干扰系数常量的情况,前者几乎没有变化,而后者导致 CO 测量误差随 CO_2 浓度的增大而增大。图 7(a)为样品池中仅通入不同浓度的 CO 时,交叉干扰扣除后由 CO_2 定标曲线反演得到的 CO_2 测量值,图 7(b)为以 $25\% \text{CO}_2$ 为例,不同浓度的 CO 对干扰扣除后 CO_2 测量误差的影响。从图 7 中同样可以看出,当 CO 浓度低于一定值时,两种交叉干扰扣除方法的效果都很好,都有较低的测量误差(小于 4.5%),而当 CO 浓度超过该值时,使用干扰函数扣除交叉干扰的效果明显优于使用干扰系数常量的情况,前者几乎没有变化,而后者致使 CO_2 测量误差随 CO 浓度的增大而增大。另外,图 7 还可以看出,当 CO 浓度超过约 1×10^{-3} 时,采用干扰系数常量扣除交叉干扰导致 CO_2 的测量误差超过 100%,当 CO 浓度约为 2700×10^{-6} ,测量误差达到 600%,此时反演出的 CO_2 浓度完全不可靠。可以这样解释这一原因,实验所用 NDIR 多组分分析仪主要针对工业污染源气体测量, CO_2 的含量很高,其吸收带选择相对较弱的 $4.8 \mu\text{m}$ 波段,在该波段 CO 的吸收线强于 CO_2 ,所以该通道对 CO 的响应能力要强于 CO_2 ,如果干扰扣除不完全,将会大大影响 CO_2 浓度的测量。

另外,需要说明的是,为了更好地对比两种交叉干扰扣除方法的效果,两种方法所用的实验数据相同,所以从图 6 和图 7 中可以看出,干扰扣除后,两种方法导致的测量误差都有近似一致的“快变化”包络(图 6 最明显),这些波动影响主要来自于系统误差。另外,即使采用具有良好干扰扣除效果的干扰函数扣除方法,其导致的测量误差也没有达到理论

上的零值。原因在于：1) 扣除方法的修正只能最大限度地避免算法缺陷带来的测量误差，而不能避免系统本身的系统误差，如光源电压波动、探测器及电子学器件噪声、尘埃散射、样品池吸附和滤光片老化等带来的误差；2) 两种气体除了彼此之间的交叉干扰，还受其他气体的干扰，如 NO、H₂O 等。实验所用“样气”（已知浓度的待测气体）或“零气”（本文采用氮气）的不纯也会造成测量误差，特别是 CO₂ 分

析通道，其受水气干扰明显；实验中气瓶转换期间，大气中高浓度的水气影响也会引入实验误差。尽管后续数据处理时，剔除了气瓶转换期间的数据且吸光度计算时取仪器稳定后的平均值，但仍不能完全避免其影响（误差很小，但仍然存在）。然而，尽管存在其他误差源，实验结果还是能充分证明，系统存在非线性吸收时，修正后交叉干扰扣除算法的合理性和优越性。

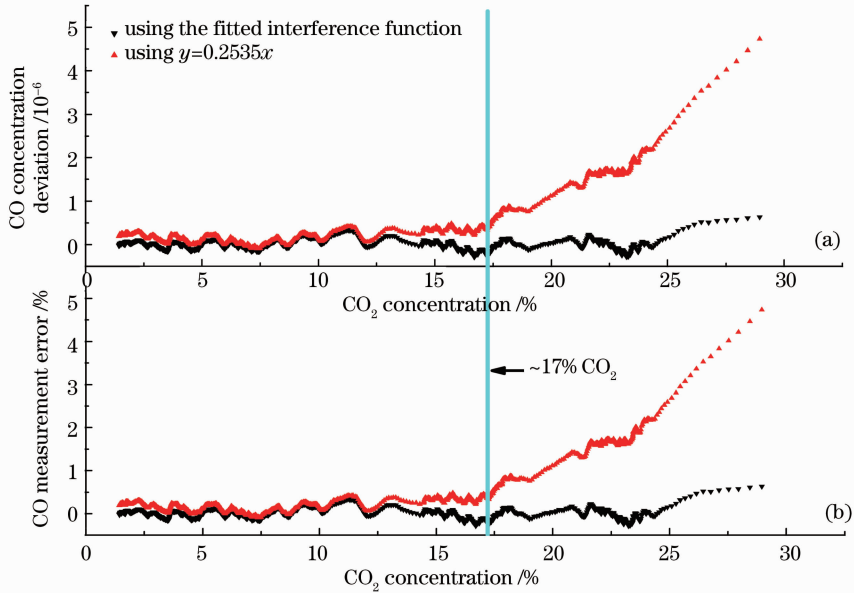


图 6 使用不同方法扣除交叉干扰时的测量误差对比（针对 CO 测量）

Fig. 6 Measurement-error comparison when the cross interference is corrected by different methods (with respect to CO)

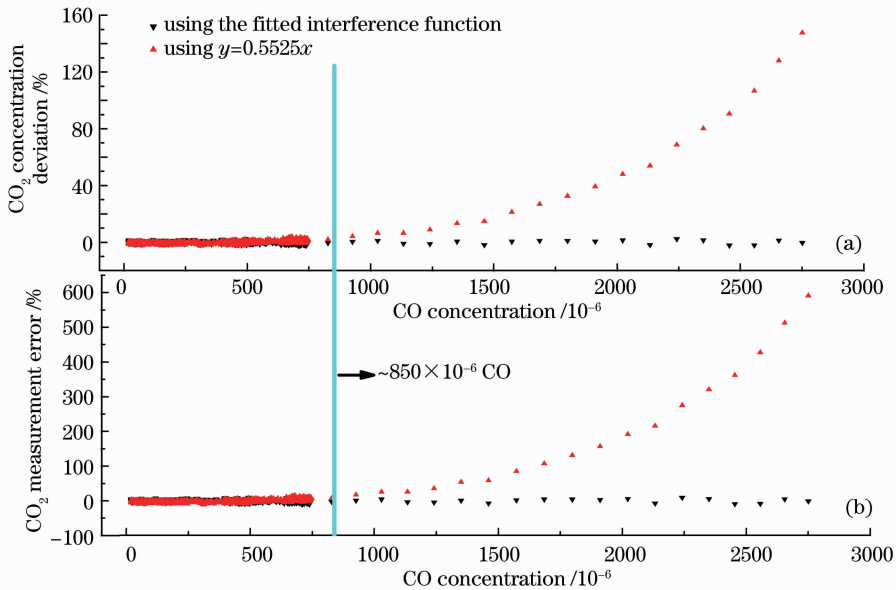


图 7 使用不同方法扣除交叉干扰时的测量误差对比（针对 CO₂ 测量）

Fig. 7 Measurement-error comparison when the cross interference is corrected by different methods (with respect to CO₂)

6 结 论

使用 NDIR 技术进行多组分气体分析时,交叉干扰扣除的效果直接影响到系统的检测灵敏度和准确度。当浓度超过一定值时,气体存在非线性吸收现象,干扰系数会发生变化,导致常规的交叉干扰扣除误差增大。本文对常规的干扰方程组进行了修正,使用干扰函数来定量分析气体间的交叉干扰,当测量气体存在非线性吸收时,干扰函数也会发生相应变化。系统测量线性度良好时,修正前后的方法都具有良好的交叉干扰扣除效果,而当系统出现非线性吸收时,使用干扰函数扣除交叉干扰的效果明显优于使用干扰系数常量时的情况。理论和实验都证明,修正后的交叉干扰扣除方法不仅适用于线性吸收情况,还适用于非线性吸收情况,在系统存在非线性吸收时仍能有效地扣除气体间的交叉干扰,提高了交叉干扰扣除精度,扩大了系统测量范围。

参 考 文 献

- 1 Gary Kidd. An open path H₂O/CO₂ gas analyzer for eddy correlation systems: theory and design[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2002, **58**(11): 2373~2388
- 2 Weidong Yan, Zheng Tian, Lulu Pan *et al.*. Spectral feature matching based on partial least squares[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(3): 201~205
- 3 H. H. Asadov, I. M. Mirzabalayev, D. Z. Aliyev *et al.*. Synthesis of corrected multi-wavelength spectrometers for atmospheric trace gases[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(5): 361~363
- 4 A. Dirk, E. M. Gaston, H. N. Shrikrishna *et al.*. Gas analyzer system: US, 0213380 A1[P]. 2009-08-27
- 5 Zhang Hua, Shi Guangyu. A fast and efficient line-by-line calculation method for atmospheric absorption[J]. *Chinese J. Atmospheric Sciences*, 2000, **24**(1): 1~6
张 华, 石广玉. 一种快速高效的逐线积分大气吸收计算方法[J]. *大气科学*, 2000, **24**(1): 1~6
- 6 Fang Jing, Liu Wenqing, Zhang Tianshu. A line-by-line trace gas absorption model and application in NDIR gas detection technology [J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2008, **28**(6): 1269~1272
方 静, 刘文清, 张天舒. 逐线积分气体吸收模型及其在 NDIR 气体检测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(6):

- 1269~1272
- 7 B. G. Heusinkveld, F. G. J. Adrie, A. M. H. Albert. Effect of open path gas analyzer wetness on eddy covariance flux measurements: a proposed solution[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2008, **148**(10): 1563~1573
- 8 G. Andre, F. Gerard, C. Pierre. Gas concentration measurement by spectral correlation: rejection of interference species[J]. *Appl. Opt.*, 1985, **24**(13): 2127~2132
- 9 D. Bingham, C. H. Burton. Analysis of multi-component gas mixtures by correlation of infrared spectra[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1984, **38**(5): 705~709
- 10 Sun Youwen, Liu Wenqing, Wang Shimei *et al.*. Research on the method of interference correction for non-dispersive infrared multi-component gas analysis [J]. *Spectroscopy & Spectral Analysis*, 2011, **31**(10): 2719~2724
孙友文, 刘文清, 汪世美等. NDIR 多组分气体分析的干扰修正方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(10): 2719~2724
- 11 Sun Youwen, Liu Wenqing, Wang Shimei *et al.*. Water vapor interference correction in a non-dispersive infrared multi-gas analyzer[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2011, **28**(7): 73302~73305
- 12 Youwen Sun, Wenqing Liu, Shimei Wang *et al.*. Method of sensitivity improving in the non-dispersive infrared gas analysis system[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, **9**(3): 13102~13105
- 13 Tan Qiulin, Zhang Wendong, Xue Chenyang *et al.*. Design of mini-multi-gas monitoring system based on IR absorption[J]. *Opt. & Laser Technol.*, 2008, **40**(5): 703~710
- 14 Hong Mingjian, Wen Quan, Wen Zhiyu. New near infrared wavelength selection algorithm based on Monte-Carlo method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3637~3642
洪明坚, 温 泉, 温志渝. 一种基于蒙特卡罗方法的近红外波长选择算法[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3637~3642
- 15 Shi Peng, Xie Pinhua, Li Ang *et al.*. Measurement of nitrate radical in the atmosphere by direct moonlight passive differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3643~3648
石 鹏, 谢品华, 李 昂等. 基于直射月光的差分吸收光谱技术测量大气 NO₃ 自由基 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3643~3648
- 16 Pei Shixin, Cui Fengping, Zhang Chengyi *et al.*. Detection of water vapour based on integrated cavity output spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3655~3659
裴世鑫, 崔芬萍, 张成义等. 基于积分腔输出光谱技术的水汽探测研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3655~3659
- 17 Huang Yuancheng, Zhang Liangpei, Li Pingxiang *et al.*. Pure spectral analysis and fluorescent signal separation for multispectral fluorescence imaging[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3631~3636
黄远程, 张良培, 李平湘等. 多光谱荧光影像的纯光谱分析与信号分离[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3631~3636

栏目编辑: 何卓铭