

基于外腔式量子级联激光光谱的挥发性气体检测方法

丁俊雅¹, 何天博¹, 王洪亮², 丁忠军², 俞本立¹, 李劲松¹

¹安徽大学物理与材料科学学院, 安徽 合肥 230601;

²国家深海基地管理中心, 山东 青岛 266237

摘要 将新型的外腔式宽调谐量子级联激光器(ECQCL)作为激发光源,高频石英谐振音叉作为光电探测器,开展了挥发性有机物的中红外激光光谱定量分析和成分识别研究。以不同站点和不同型号的汽油样本作为检测对象,检测它们的红外吸收光谱,并与美国西北太平洋国家实验室数据库的标准光谱进行比较,结果具有很好的一致性;实验中结合自行建立的插值算法和多元线性回归算法模型,可实现不同型号汽油样本中主要挥发性有机物的定量分析和成分归属分析。

关键词 光谱学;量子级联激光光谱;挥发性有机物;多元线性回归算法;汽油

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0430002

Detection Method of Volatile Organic Compounds Based on External Cavity Quantum Cascade Laser Spectroscopy

Ding Junya¹, He Tianbo¹, Wang Hongliang², Ding Zhongjun², Yu Benli¹, Li Jinsong¹

¹School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China;

²State Oceanic Administration, National Deep Sea Center, Qingdao, Shandong 266237, China

Abstract We use the new external cavity widely-tuned quantum cascade laser (ECQCL) as the excitation light source and the high frequency quartz resonant tuning fork as the photoelectric detector to study the quantitative analysis and composition identification of volatile organic compounds (VOCs) by mid-infrared laser spectroscopy. The infrared absorption spectra of different types of gasoline samples from different sites are carefully analyzed and compared with the standard spectra taken from the Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) database. The results are very consistent. In this experiment, a self-established spectral analysis model integrated with one dimensional cubic spline interpolation algorithm (CSIA) and multiple linear regression algorithm (MLRM) is developed and successfully used for quantitative analysis and component identification of VOCs.

Key words spectroscopy; quantum cascade laser spectroscopy; volatile organic compounds; multiple linear regression algorithm; gasoline

OCIS codes 140.5965; 300.1030; 300.6260

1 引 言

随着汽车工业的快速发展和人们对汽油需求量的增加,能源问题日益突出。目前市场上使用的汽油主要为 92#(原 93#)和 95#(原 97#)汽油。为

使汽油充分燃烧,减少一氧化碳的排放,需要在汽油中加入适量的醚或醇等含氧化合物。然而,大部分汽油中的挥发性有机物具有易燃易爆的特性,因此,准确检测汽油中挥发性有机物的种类及浓度,对提高汽油的燃烧、保障人体健康、人类生产与生活安全

收稿日期: 2017-09-11; 收到修改稿日期: 2017-11-16

基金项目: 科技部国家重点研发计划(2016YFC0302202)、国家海洋公益行业科研专项(201505017)、国家自然科学基金(61675005,61440010,41306103)、安徽省自然科学基金(1508085MF118)、安徽省科技攻关项目(1501041136)、安徽省留学回国人员科技活动资金(J05015143)、安徽大学人才引进基金(101117700014)

作者简介: 丁俊雅(1993—),女,硕士研究生,主要从事新型激光光谱技术及其应用方面的研究。

E-mail: 577646543@qq.com

导师简介: 李劲松(1979—),男,教授,主要从事新型激光光谱技术及其应用方面的研究。

E-mail: jingsong_li@ahu.edu.cn(通信联系人)

及环境检测具有重要意义。传统的汽油检测技术,如气相色谱法^[1-2],具有较高的分离效能,然而该方法的预处理过程比较复杂,分析时间较长,而且仪器的维护成本高,不能满足油品流通过程中对样品快速分析的要求。因此,建立一种快速准确的汽油检测方法具有重要意义。

可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)具有高灵敏度、高分辨率、快速响应以及无损检测的优点,近年来得到了迅速发展,并广泛应用于环境监测、工业进程控制、气体高温燃烧诊断及生物医学诊断等领域^[3-5]。激光吸收光谱气体传感器的探测灵敏度主要取决于对目标分子吸收谱线的选择,而气体分子的吸收谱带主要集中在红外光谱范围内,相比近红外波长范围,气体分子对应的强吸收基频带主要位于中红外波段,中红外吸收线强要比近红外波长范围内的线强高出几个数量级^[6]。量子级联激光器(QCL)作为一种新型的半导体激光器,于1994年由美国贝尔实验室首先发明,具有功耗低、体积小、波长输出范围宽、易调谐等优点,已成为高灵敏度气体传感器的理想光源。近年来,基于QCL的气体传感器系统已被广泛应用于大气环境监测、工业处理控制、生物医学和高温燃烧诊断等领域^[7-11]。在QCL技术不断发展的背景下,通过结合外腔的调谐技术,其波长调谐可达几百 cm^{-1} 以上^[12],该类外腔式量子级联激光器(ECQCL)具有的超宽调谐波长范围,为实现多个小分子的同时测量和挥发性有机物大分子的探测提供了理想光源。长期以来,国际上众多实验室将外腔式量子级联激光器与石英增强型光声光谱技术结合,用于三甲甲基三硝胺(RDX)、三硝基甲苯(TNT)等危化品的遥感探测研究^[13-16]。美国莱斯大学 Tittel 课题组利用中心波长在 $7.8\ \mu\text{m}$ 附近(波数范围为 $1225\sim 1285\ \text{cm}^{-1}$)的外腔式宽调谐量子级联激光器,结合长程吸收池(Sentinel Photonics, 57.6 m)和热释电制冷的碲镉汞探测器(Vigo System, PVIM-3TE-8),实现了4个分子(H_2O 、 HDO 、 N_2O 和 CH_4)的同时测量^[17]。

本课题组将新型外腔式宽调谐量子级联激光器(ECQCL)作为激发光源,以低廉的高频石英谐振音叉代替昂贵的光电探测器^[18],开展了挥发性有机物的中红外激光光谱定量分析和成分识别的检测方法研究。以不同站点和不同型号的汽油样本为检测对象,通过检测汽油样本的红外吸收光谱,并与美国西北太平洋国家实验室数据库中相关成分的标准光谱^[19]进行了详细比较;实验中结合自行建立的插值

算法和多元线性回归算法模型,可实现对不同型号汽油样本中主要挥发性有机物的定量分析和成分归属分析。与传统的气相色谱方法相比,本研究采用的检测方法具有时间响应快和成本低的特点,对汽油等挥发性气体成分的快速检测具有一定的参考价值。

2 激光吸收光谱原理与信号处理算法

2.1 激光吸收光谱基本原理:朗伯-比尔定律

根据朗伯-比尔定律,当光波穿过气体介质时,介质会吸收一部分光,余下的光继续沿初始方向传播。其表达式为

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

式中 $I_0(\lambda)$ 为初始的入射光强, $I(\lambda)$ 为光波通过气体介质后的透射光强, $\alpha(\lambda)$ 为特定波长下的吸收系数, C 为待测气体的浓度, L 为光通过气体介质的路程。在实际检测气体时,吸收光程 L 一般是已知的,而吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 会包含目标气体的浓度、温度、压力等信息。吸收系数主要与分子数密度 $N(T, P)$ 、吸收谱线的线强 $S(T)$ 、吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 以及吸收线型 $\int_0^{\infty} \phi(\lambda - \lambda_0) d\nu = 1$ 有关。吸收系数可表示为

$$\alpha(\lambda) = \phi(\lambda - \lambda_0) \cdot S(T) \cdot N(T, P), \quad (2)$$

式中 P 为总压力, T 为实际温度, λ 为波长, λ_0 为中心波长。分子数密度的表达式为

$$N(T, P) = \frac{P_{\text{self}}}{P_0} \cdot N_0 \cdot \frac{T_0}{T} \quad (3)$$

式中 P_{self} 为待检测分子压力, $P_0 = 101\ \text{kPa}$ 为参考压力, $N_0 = 2.7143 \times 10^{24}\ \text{molecule}/(\text{cm}^3 \cdot \text{Pa})$ 为阿伏加德罗常数, $T_0 = 296\ \text{K}$ 为参考温度, T 为实际温度。

单个特定跃迁的积分吸光度面积可以描述为

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) L d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu - \nu_0) S(T) N(T, P) L d\nu = S(T) \cdot N(T, P) \cdot L \quad (4)$$

式中 $\nu = 1/\lambda$ 为波数, cm^{-1} 。

由(4)式可知,积分吸光度面积与分子数密度呈线性关系。在分子吸收线强 $S(T)$ 、吸收光程 L 、样品温度和压力已知的条件下,利用(4)式,并结合最小二乘拟合算法,即可反演出待测分子数或其浓度。显然,对于一些分子谱线参数未知的物质,无法通过以上理论直接反演出物质的浓度信息。为此,利用标准参考谱模型数据库,并结合多元线性回归算法,对汽油等挥发性有机混合物的成分和浓度进行反演

和归属分析。

2.2 信号处理算法

2.2.1 三次样条插值算法

鉴于实际应用中的不同环境要求和实验中所采集的挥发性物质吸收光谱数据点数与标准参考谱点数的不一致性,通过采用三次样条插值算法^[20-21]对实验数据进行插值处理。该算法能够得到数据点均匀增加且曲线光滑的光谱,具有数值稳定、计算简便等优点。

设区间 $[a, b]$ 上有 n 个节点, $a = x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n = b$,各节点的函数值为 $f(x_i) = y_i$, $(i=0, 1, 2, \dots, n)$ 。若分段函数 $S(x)$ 满足如下条件,则称函数 $S(x)$ 为此节点集的三次样条插值函数:1)插值条件,即 $S(x_j) = y_j, j=0, 1, 2, \dots, n$;2)在 $[a, b]$ 上具有二阶连续导数,即 $\lim_{x \rightarrow x_j} S''(x) = S''(x_j), j=1, 2, 3, \dots, n-1$;3)在每个区间 $[x_i, x_{i+1}] (i=0, 2, 3, \dots, n-1)$ 上是次数不大于3的多项式。

由于 $S(x)$ 在每个子区间上是一个三次多项式,有4个未知系数, $S(x)$ 共有 n 个区间,从而有 $4n$ 个待定系数,因此在构造三次样条函数时,除了根据 $n+1$ 个插值条件和 $3n-3$ 个连续条件,还需要一定的边界条件,即区间端点处的函数值或导数值满足周期性条件等。

2.2.2 多元线性回归算法

鉴于汽油等挥发性物质的成分相对比较复杂,故而无法直接通过以上理论对吸收光谱信号进行拟合处理。汽油性质的变化取决于其组分的变化,而汽油的吸收光谱也会随着其组分的种类和比例而发生变化。一定波长范围内的吸收光谱数据可由多个成分的吸收带叠加形成。建立基于多元线性回归算法的分析模型对汽油的吸收光谱信号进行分析处理,该模型以汽油中主要成分的标准谱线为自变量 X ,以各成分的含量 β 为因变量,在要求误差平方和 ϵ 最小的前提下,采用最小二乘法求解各参数。

设 X_1, X_2, \dots, X_t 是 t 个已知或可精确测量的变量,如果变量 Y 与 X_1, X_2, \dots, X_t 存在内在的线性关系,则它们之间的线性回归方程可表示为

$$Y = \alpha_1 + \beta_1 X_1 + \dots + \beta_t X_t + \epsilon, \quad (5)$$

式中: α_1 为待定参数; β_1, \dots, β_t 为待定参数; ϵ 为随机误差项。

设 $\{(Y_i, X_{i1}, \dots, X_{it}), i=1, \dots, t\}$ 为观察值,回归分析的首要任务是利用它们估计 $\alpha_1, \beta_1,$

\dots, β_t 和 ϵ ,它们的最小二乘估计记作 $a, b_1, \dots, b_t, \hat{\sigma}$,估计值 b_1, \dots, b_t 需要求解的线性方程组为

$$\begin{cases} L_{11}b_1 + \dots + L_{1t}b_t = L_{1Y} \\ L_{21}b_1 + \dots + L_{2t}b_t = L_{2Y} \\ \vdots \\ L_{t1}b_1 + \dots + L_{tt}b_t = L_{tY} \end{cases}, \quad (6)$$

式中,

$$\begin{cases} L_{ij} = \sum_{k=1}^n (X_{ki} - \bar{X}_i)(X_{kj} - \bar{X}_j), i, j = 1, \dots, t \\ L_{iY} = \sum_{k=1}^n (X_{ki} - \bar{X}_i)(Y_k - \bar{Y}), i = 1, \dots, t \\ X_j = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n X_{k,j}, j = 1, \dots, t \\ Y = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n Y_k \end{cases}. \quad (7)$$

在汽油吸收光谱信号 Y 与汽油中主要成分的标准谱线 X 已知的情况下,结合(6)~(7)式求得各成分的比例系数 b_1, \dots, b_t ,然后将其代入 $a = Y - b_1 X_1 - \dots - b_t X_t$ 得出 a ,建立回归方程。此外,还可以获得 $\hat{\sigma}$ 的值,通过方差分析可以检验回归方程的可信度^[22-23]。

3 实验装置

基于量子级联激光光谱的实验系统如图1所示,本实验中的激光光源为美国Block公司生产的ECQCL。由于红外光不可见,为了方便调节系统光路,引入发射波长为632.8 nm的氦氖激光器作为指示光,通过调节镀铝膜的反射镜,使该指示光经 CaF_2 镜片反射后的光束与透过该 CaF_2 镜片的ECQCL激光光束重合,从而实现后续光路的指示作用。透过 CaF_2 镜片后的光束通过光程为29.6 cm的单通石英玻璃吸收池,并经焦距为25 cm的聚焦透镜聚焦,最后由基于石英音叉(QCTF)的光探测器接收。不同于传统上基于吸收池内声信号激发石英音叉共振原理的石英增强型光声光谱(QEPAS)^[24],本研究采用的检测方法为将吸收池外的透射光直接聚焦入射到石英音叉的悬臂上,由此产生的光压引起音叉共振效应,通过压电效应感生出压电电流。由于QCTF感生的压电电流极其微弱,实验中通过高精度运算放大器对其进行两级放大处理,以实现电流到电压的转化,最终由数据采集设备A/D转换,并输入到计算机中。通过基于

LABVIEW 的实时处理分析软件对采集的光谱信号进行实时处理分析和保存。

将在不同站点获得的汽油样品存储在密封的注射器管内,注射器出口通过玻璃阀直接与吸收池的进气口相连。为了消除空气背景的影响,进样前通过真空泵将吸收池抽至真空,并测量真空背景情况下的背景吸收信号;然后打开玻璃阀让液体汽油中的挥发性气体流入吸收池内,并记录下样品的压力,同时利用室内空气对样品进行稀释,从而获得不同浓度的混合物。为了与标准参考谱的实验条件保持一致,整个实验在近似室温的条件下进行,吸收池内混合气体的总压力均控制在 101 kPa,每次待压力计(Testo 552, Germany)的数值稳定后,开始测量汽油和空气混合样品的吸收信号。通过计算样品吸收信号与背景信号的比值,即可得到待测气体的吸收光谱数据。

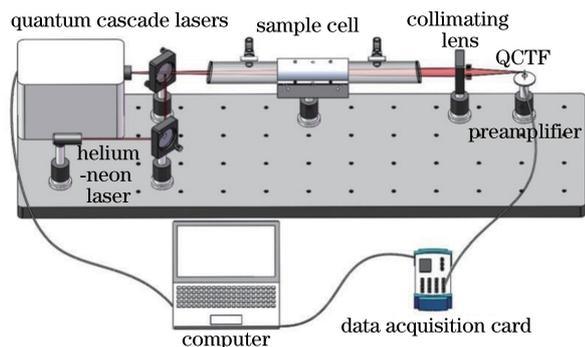


图1 基于 ECQCL 的气体检测系统

Fig. 1 Gas detection system based on ECQCL

实验中采用的 ECQCL 为高度集成化的宽调谐中红外激光光源,工作在室温条件下,其尺寸为 6.25 inch×5 inch×4.9 inch(1 inch=2.54 cm),重 2 kg。ECQCL 发射脉冲宽度为 20~300 ns,脉冲重复频率高达 3 MHz,整个波长可调谐范围为 1130~1437 cm^{-1} ,其平均输出功率约为 0.5~20 mW,输出功率特性如图 2 所示(脉冲宽度设定为 200 ns),由图 2 可知该激光器的功率不仅受脉冲宽度的影响,还对脉冲重复频率具有很强的依赖性。为此,实验中选用高谐振频率的 QCTF 作为光信号探测器,共振特性响应曲线如图 3 所示,利用洛伦兹线型对该曲线轮廓进行拟合,得到 QCTF 的共振频率约为 32.780 kHz,通过计算其共振频率和线宽的比值,得出代表信号放大特性的品质因数 $Q=4789$ 。因此,整个实验中,ECQCL 的脉冲重复频率设定与 QCTF 的共振频率相同(即 32.780 kHz),波数可扫描范围为 1130~1437 cm^{-1} ,波数步径设为

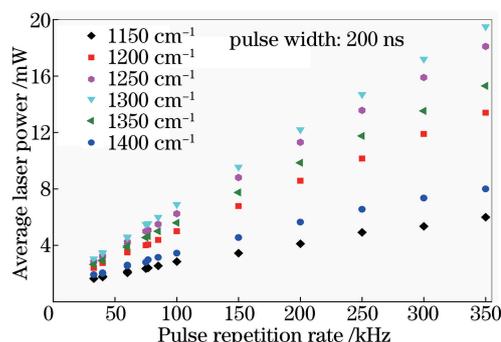


图2 激光器输出功率与脉冲重复频率之间的关系

Fig. 2 ECQCL output power as a function of pulse repetition rate

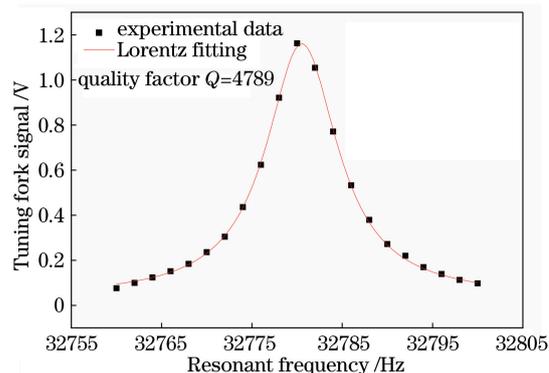


图3 空气中石英音叉频率响应特性曲线及其拟合结果

Fig. 3 Measured QCTF resonant profile at ambient air and the fitting result

1 cm^{-1} ,完成单次整个激光器范围的波长扫描时间约为 307 s。

4 实验结果与分析

首先对汽油中的常见成分进行了大量调研,并对其中可能含量较高的主要成分进行了详细的光谱模拟研究。汽油的主要成分包括异辛烷、正丁烷、戊烷、异戊烷、甲苯、苯、2-甲基-1-丁烯、乙醇、乙基叔丁基醚、丙酮,该类主要成分在 ECQCL 波数调谐范围内(1130~1437 cm^{-1})的吸收光谱特性如图 4 所示。模拟采用的光谱数据均来自美国西北太平洋国家实验室数据库(PNNL database)^[19],模拟实验条件:压强为 101 kPa、室温为 296 K。由图 4 可知,在 1350~1450 cm^{-1} 光谱范围内,不同成分在不同的光谱位置分别存在各自的强吸收特征峰,但是部分特征峰之间也存在相互重叠的现象,例如,在 1200 cm^{-1} 附近,仅有乙醇(Alcohol)、丙酮(Acetone)和异辛烷(Isooctane)存在较强的吸收峰,虽然这 3 种成分之间存在交叉吸收干扰效应,但各自亦有不同的结构特性,因此利用每种成分所具有的特征峰的独特性,

并结合多元线性回归算法,对不同型号汽油样本中的主要挥发性有机物进行定量分析和成分归属分析。

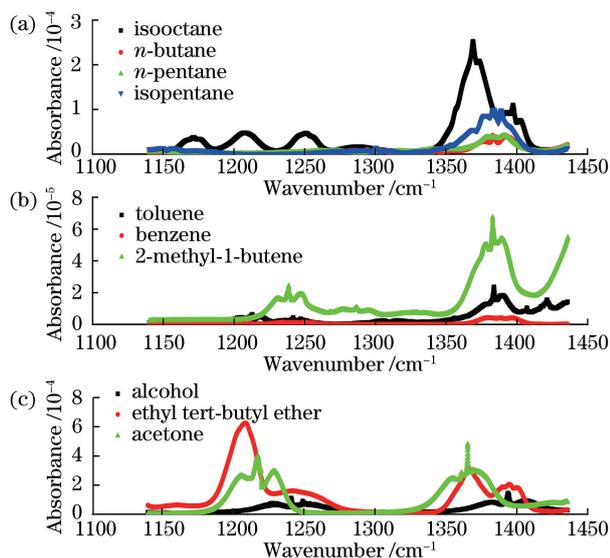


图4 依据 PNNL 光谱数据库模拟的汽油主要成分在 1130~1437 cm^{-1} 范围的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra of the main components of gasoline based on PNNL spectral database at 1130-1437 cm^{-1}

4.1 95 # 汽油的红外吸收光谱特性

首先对某站点采集的 95 # (原 97 #) 汽油样本进行光谱研究。实验中未对样品进行任何预处理,按照上述步骤,直接将挥发性气体充入吸收池内,并将室内空气与其混合到 101 kPa 压力以下。在整个激光波长调谐范围内,实验测得的吸收谱如图 5 所示(黑色曲线)。在信号分析过程中,首先利用三次样条插值算法将实验光谱分辨率提高到与标准谱一样,再利用多元线性回归算法对其成分进行归属分析。从图中可以看出,该汽油样本吸收光谱在 1200~1275 cm^{-1} 之间有较强的吸收峰,经分析后可知主要对应汽油中含氧化合物醇类和醚类的特征吸收带,即醇类的 O—H 键和 C—O 键特征性伸缩振动吸收,同时对应于醚类的 C—O—C 双键。另外,在 1383 cm^{-1} 附近对应烷烃甲基的特征吸收峰,即—CH₃的对称弯曲振动吸收。根据各成分吸收峰的位置特征,结合 PNNL 数据库中异戊烷、异辛烷、戊烷、2-甲基-1-丁烯、甲苯、苯和乙醇的标准光谱,最终拟合得到了总成分吸收谱(红色曲线),各主要成分各自的吸收谱特性在图 5(a)中给出,图 5(b)给出了拟合残差(实验值与拟合值之差),结果显示两者吻合较好,样本吸收光谱与拟合谱线的相对偏差在 ± 0.002 以内,部分数据点之间的较大差异主要是

由波长位置的非完全匹配引起的。此外,由图 5 可知,1200~1300 cm^{-1} 和 1325~1425 cm^{-1} 之间大的吸收轮廓主要是乙醇的吸收峰,而异戊烷、异辛烷、戊烷、2-甲基-1-丁烯、甲苯、苯等其他成分的吸收峰主要位于 1383 cm^{-1} 附近。

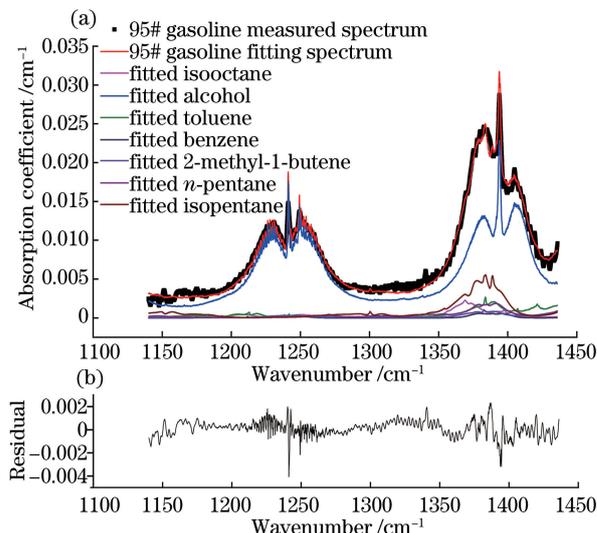


图5 (a)实验测得的 95 # 汽油样本的吸收光谱和拟合结果; (b)拟合残差

Fig. 5 (a) Experimental absorption spectra of 95 # gasoline and fitting result; (b) fitting residual

4.2 92 # 汽油的红外吸收谱拟合情况

图 6~7 分别给出从不同站点获取的 92 # (原 93 #) 汽油样本的分析结果(样本分别以 92 # A 与 92 # B 来命名),其对应的红外吸收光谱存在明显差异。在相同的光谱范围内,92 # A 汽油样本与上述 95 # 汽油样本具有相近的光谱吸收特性。因此在光谱分析中,同样选用异戊烷、异辛烷、戊烷、2-甲基-1-丁烯、甲苯、苯作为汽油样本中的次要成分对 92 # A 汽油样本的吸收光谱进行拟合,拟合结果如图 6 所示,两者具有很好的一致性。与上述 95 # 汽油样本类似,乙醇仍然是 92 # A 汽油样本的主要成分,但是从 1383 cm^{-1} 和 1389 cm^{-1} 处吸收峰的变化情况可知,异戊烷、甲苯和 2-甲基-1-丁烯等次要成分在 92 # A 汽油样本中的占比明显不同。

图 7 给出的是 92 # B 汽油样本的红外吸收光谱及相应的拟合结果。92 # B 汽油样本的吸收光谱与上述 95 # 和 92 # A 汽油样本在 1200 cm^{-1} 处的光谱线型差异较大。从拟合分析结果可知,1200~1250 cm^{-1} 光谱范围内的吸收峰主要对应乙醇、丙酮与乙基叔丁基醚,而 1350~1400 cm^{-1} 范围内的吸收光谱特性与 92 # A 样本也有所不同,主要是各种成分占比不同所致。与上述 95 # 和 92 # A 汽油

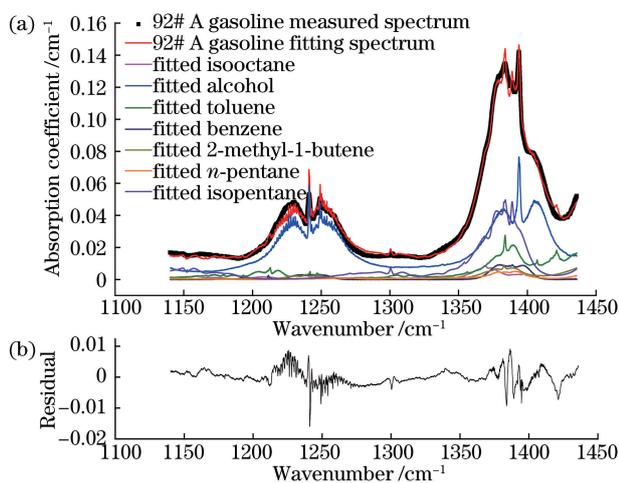


图 6 (a) 实验测得的 92# A 汽油样本的吸收光谱和拟合结果; (b) 拟合残差

Fig. 6 (a) Experimental absorption spectra of 92# A gasoline and fitting result; (b) fitting residual

样本相比,92# B 汽油样本中可能添加了含有丙酮、乙基叔丁基醚等成分的添加剂,成分更加复杂。因此,在实际分析中还需考虑更多成分存在的可能性,进一步完善标准参考谱,才能更好地鉴别汽油中的复杂成分。

4.3 汽油挥发性气体成分含量的分析

依据以上过程,对每个汽油样品进行多次重复测量分析,并结合最小二乘法对各成分的相对占比进行反演计算。以 95# 汽油为例,各成分相对占比的计算公式为

$$a(\lambda) = c_1 \times a_{\text{isooctane}}(\lambda) + c_2 \times a_{\text{alcohol}}(\lambda) + c_3 \times a_{\text{toluene}}(\lambda) + c_4 \times a_{\text{benzene}}(\lambda) + c_5 \times a_{\text{2-methyl-1-butene}}(\lambda) + c_6 \times a_{\text{n-pentane}}(\lambda) + c_7 \times a_{\text{isopentane}}(\lambda) + \varepsilon, \quad (8)$$

表 1 汽油样本成分归属和相对占比的统计结果

Table 1 Composition of gasoline samples and the relative proportion of compositions

%

Sample	Isopentane	Toluene	Benzene	n-pentane	Alcohol	2-methyl-1-butene	Isooctane	n-butane	Ethyl tert-butyl ether	Acetone
Gasoline (95#)	0.55	1.13	1.37	0.45	1.58	0.15	0.08	—	—	—
Gasoline (92# A)	4.93	11.69	21.81	1.23	5.28	1.33	0.34	—	—	—
Gasoline (92# B)	7.67	16.46	4.42	1.56	2.53	—	—	0.47	1.10	0.89

烷、2-甲基-1-丁烯、甲苯、苯、正丁烷等,胡华北等^[26]采用气相色谱柱切换-反吹技术分析得到汽油中主要的醚醇类含氧化合物为乙醇、乙基叔丁基醚等,其检测用时为 25 min。通过采用新型量子级联激光光谱检测技术和数据处理方法^[27-28],在无需对样品进行预处理的情况下,即可快速实现汽油成分的归属(测量分析处理时间总计约 6 min)和占比分析。

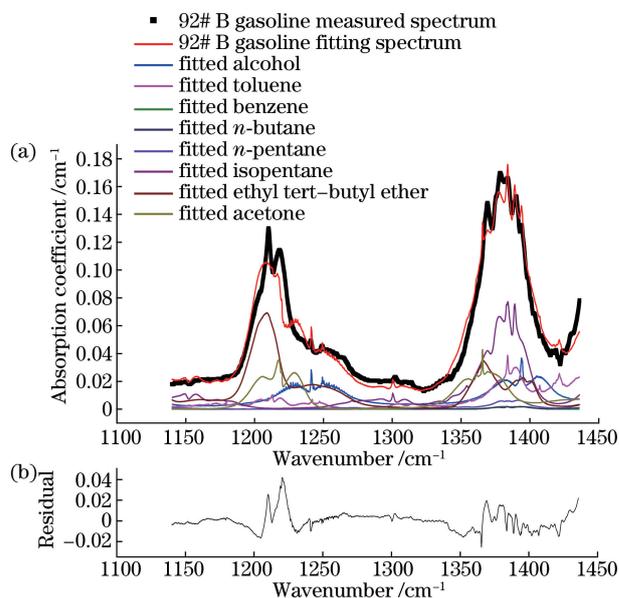


图 7 (a) 实验测得的 92# B 汽油样本的吸收光谱和拟合结果; (b) 拟合残差

Fig. 7 (a) Experimental absorption spectra of 92# B gasoline and fitting result; (b) fitting residual

其中 $a(\lambda)$ 为 95# 汽油中挥发性气体的吸收光谱, $a_{\text{isooctane}}$ 、 a_{alcohol} 、 a_{toluene} 、 a_{benzene} 、 $a_{\text{2-methyl-1-butene}}$ 、 $a_{\text{n-pentane}}$ 和 $a_{\text{isopentane}}$ 分别为异辛烷、乙醇、甲苯、苯、2-甲基-1-丁烯、戊烷和异戊烷在已知浓度下的吸收光谱, c_1 、 c_2 、 c_3 、 c_4 、 c_5 、 c_6 和 c_7 分别为各成分的相对比例系数。

通过上述拟合分析得出了本实验中研究的 3 种汽油样本的主要成分及其对应的相对比例统计结果,如表 1 所示。本实验拟合所得主要成分与相关文献的报道一致,如陆思华等^[25]利用气相色谱法分析得到汽油蒸气的主要成分为异戊烷、异辛烷、戊

烷、2-甲基-1-丁烯、甲苯、苯、正丁烷等,胡华北等^[26]采用气相色谱柱切换-反吹技术分析得到汽油中主要的醚醇类含氧化合物为乙醇、乙基叔丁基醚等,其检测用时为 25 min。通过采用新型量子级联激光光谱检测技术和数据处理方法^[27-28],在无需对样品进行预处理的情况下,即可快速实现汽油成分的归属(测量分析处理时间总计约 6 min)和占比分析。

Table 1 Composition of gasoline samples and the relative proportion of compositions

%

Sample	Isopentane	Toluene	Benzene	n-pentane	Alcohol	2-methyl-1-butene	Isooctane	n-butane	Ethyl tert-butyl ether	Acetone
Gasoline (95#)	0.55	1.13	1.37	0.45	1.58	0.15	0.08	—	—	—
Gasoline (92# A)	4.93	11.69	21.81	1.23	5.28	1.33	0.34	—	—	—
Gasoline (92# B)	7.67	16.46	4.42	1.56	2.53	—	—	0.47	1.10	0.89

5 结 论

利用新型中红外宽调谐 ECQCL 结合低廉的 QCTF 探测器建立了一套可用于检测挥发性有机物的激光吸收光谱装置。通过检测不同站点汽油样本中挥发性气体的红外吸收光谱,结合标准数据的参考光谱及自行建立的插值算法和多元线性回归算

法,初步实现了不同型号汽油样本中主要挥发性有机物的相对含量分析和成分归属的检测,检测结果与其他检测方法获得的结果具有很好的一致性。鉴于汽油成分的复杂性(如人为添加各类添加剂等),要实现其成分的精确归属和绝对含量的分析,还需不断完善参考数据库的样品数以及考虑各种潜在成分挥发速率影响等因素,另外还需要结合其他相关数据处理算法进行处理。提出的检测方法具有响应时间快、无需对样品进行预处理、系统结构简单、成本相对低廉等优点,可广泛用于汽油等挥发性有机物的无损快速诊断分析。在未来的工作中,通过程序化快速扫描激光器发射波长,可更快速地实现对汽油等复杂挥发性物质的实时分析。

参 考 文 献

- [1] Li C X, Liu Y R, Yang H Y, *et al.* Analyses of gasoline range hydrocarbons by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2004, 22(5): 521-527.
李长秀, 刘颖荣, 杨海鹰, 等. 气相色谱法测定汽油烃类组成分析技术的应用现状与发展 [J]. 色谱, 2004, 22(5): 521-527.
- [2] Wang R H, Zong R W, Wang Z Z, *et al.* Application of principal component analysis and Fisher discrimination method in the classification of gasoline [J]. Journal University of Science and Technology of China, 2006, 36(12): 1331-1335.
王荣辉, 宗若雯, 王正洲, 等. 主成分分析法和 Fisher 判别方法在汽油分类分析过程中的应用 [J]. 中国科学技术大学学报, 2006, 36(12): 1331-1335.
- [3] Li M X, Liu J G, Kan R F, *et al.* Design of real-time measurement of atmospheric CO and CH₄ based on tunable diode laser spectroscopy system [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(4): 0430001.
李明星, 刘建国, 阚瑞峰, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的 CO 和 CH₄ 实时检测系统设计 [J]. 光学学报, 2015, 35(4): 0430001.
- [4] Geng H, Liu J G, Zhang Y Y, *et al.* Measurement of ethanol vapor in air with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(8): 0830001.
耿辉, 刘建国, 张玉钧, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱法测量空气中乙醇蒸气 [J]. 光学学报, 2014, 34(8): 0830001.
- [5] Xiong Y Q, Zhou B, Wang Y H, *et al.* Calibration-free one-line method based on wavelength modulation spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(9): 0930002.
熊涌泉, 周宾, 王一红, 等. 基于波长调制光谱技术的免标定单线测量法 [J]. 光学学报, 2017, 37(9): 0930002.
- [6] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2013, 130(11): 4-50.
- [7] Chuji W, Peeyush S. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: Breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits [J]. Sensors, 2009, 9(10): 8230-8262.
- [8] Curl R F, Capasso F, Gmachl C, *et al.* Quantum cascade lasers in chemical physics [J]. Chemical Physics Letters, 2010, 487(1/2/3): 1-18.
- [9] Li J S, Chen W, Fischer H. Quantum cascade laser spectrometry techniques: A new trend in atmospheric chemistry [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2013, 48(7): 523-559.
- [10] Rapson T D, Dacres H. Analytical techniques for measuring nitrous oxide [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2014, 54: 65-74.
- [11] Zhang L, Tian G, Li J, *et al.* Applications of absorption spectroscopy using quantum cascade lasers [J]. Applied Spectroscopy, 2014, 68(10): 1095-1107.
- [12] Bandyopadhyay N, Chen M, Sengupta S, *et al.* Ultra-broadband quantum cascade laser, tunable over 760 cm⁻¹, with balanced gain [J]. Optics Express, 2015, 23(16): 21159-21164.
- [13] Sharma R C, Kumar D, Bhardwaj N, *et al.* Portable detection system for standoff sensing of explosives and hazardous materials [J]. Optics Communications, 2013, 309(22): 44-49.
- [14] Liu X, Neste C W V, Gupta M, *et al.* Standoff reflection-absorption spectra of surface adsorbed explosives measured with pulsed quantum cascade lasers [J]. Sensors & Actuators B, 2014, 191(2): 450-456.
- [15] Marcus L S, Holthoff E L, Pellegrino P M. Standoff photoacoustic spectroscopy of explosives [J]. Applied Spectroscopy, 2016, 71(5): 833-838.
- [16] Li J S, Yu B, Fischer H, *et al.* Contributed review: Quantum cascade laser based photoacoustic detection of explosives [J]. The Review of Scientific Instruments, 2015, 86(3): 031501.
- [17] Yu Y, Sanchez N P, Griffin R J, *et al.* CW EC-QCL-based sensor for simultaneous detection of H₂O, HDO, N₂O and CH₄ using multi-pass absorption spectroscopy [J]. Optics Express, 2016, 24(10): 10391-10401.

- [18] Sun J, Hao D, Liu N, *et al.* Mid-infrared gas absorption sensor based on a broadband external cavity quantum cascade laser[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(12): 123101.
- [19] Sharpe S W, Johnson T J, Sams R L, *et al.* Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58 (12): 1452-1461.
- [20] Chen W L, Wang Z Y. The application of cubic splines interpolation in the project fitting[J]. *Journal of Central China Normal University*, 2004, 38(4): 418-422.
陈文略, 王子羊. 三次样条插值在工程拟合中的应用 [J]. *华中师范大学学报*, 2004, 38(4): 418-422.
- [21] Xu X Y, Zhong T Y. Construction and realization of cubic spline interpolation function[J]. *Ordnance Industry Automation*, 2006, 25(11): 76-78.
许小勇, 钟太勇. 三次样条插值函数的构造与 Matlab 实现 [J]. *兵工自动化*, 2006, 25(11): 76-78.
- [22] Geng H, Liu J G, Zhang Y J, *et al.* Ethanol vapor measurement based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(4): 043301.
耿辉, 刘建国, 张玉钧, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的酒精蒸汽检测方法 [J]. *物理学报*, 2014, 63(4): 043301.
- [23] Zheng G P, Zhao L Q, Yu B Y, *et al.* A recurrence algorithm and error analysis in parameter estimate of multivariate linear regression[J]. *College Mathematics*, 2007, 23(3): 78-81.
郑国萍, 赵立强, 俞百印, 等. 多元线性回归模型参数估计的递推算法及误差分析 [J]. *大学数学*, 2007, 23(3): 78-81.
- [24] Patimisco P, Scamarcio G, Tittel F K, *et al.* Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: A review[J]. *Sensors*, 2014, 14(4): 6165-6206.
- [25] Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, *et al.* Study on the characteristics of VOCs source profiles of vehicle exhaust and gasoline emission[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis (Natural Science Edition)*, 2003, 39(4): 507-511.
陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 机动车排放及汽油中 VOCs 成分谱特征的研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2003, 39(4): 507-511.
- [26] Hu H B, Wang Q. Determination of oxygenated compounds in gasoline by gas chromatography with column switching-back flushing technique[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2008, 25(3): 421-424.
胡华北, 王青. 气相色谱柱切换-反吹技术分析汽油中醚醇类含氧化合物 [J]. *光谱实验室*, 2008, 25(3): 421-424.
- [27] Wang L J, Yang Y Y. Using the principal component weight reset to realize the purification of near infrared spectroscopy in rapid detection of milk component concentration[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(10): 1030003.
王丽杰, 杨羽翼. 利用主成分权重重置实现牛奶成分浓度快速检测中近红外光谱的净化去噪 [J]. *光学学报*, 2017, 37(10): 1030003.
- [28] Sun J, Ding J Y, Liu N W, *et al.* Detection of multiple chemicals based on external cavity quantum cascade laser spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta A*, 2017, 191: 532-538.