

doi: 10.3788/gzxb20174608.0812001

TDLAS 分析仪谱图微缓形变的复原算法

季文海^{1,2}, 杨雅涵¹, 任鹏¹, 李国林¹

(1 中国石油大学(华东) 信息与控制工程学院, 山东 青岛 266580)

(2 华东师范大学 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

摘要:为了减小谱图的微缓形变对 TDLAS 气体分析仪精度的影响, 提出一种传递复原方案. 该方案通过比对校验气体的出厂校准谱图和现场测量谱图, 得到其形变系数; 由于校验气体与过程气体间拥有相同的形变机制, 根据形变的传递性可将过程气体的实时谱图也复原到校准状态, 从而维持分析仪的保真度. 解决了动态过程气体谱图形变的复原问题, 不需调节光学和电子系统硬件参数, 通过信号滤波、特征提取、形变系数计算, 使用拉格朗日插值公式或 Sinc 函数插值法复原. 在仿真实验中, 传递复原的谱图与校准谱图的相似度达到 99.999%. 实验采集不同程度形变的 CO₂ 气体谱图, 采用拉格朗日插值复原算法的复原谱图与校准谱图的相似度达到 99.9%.

关键词: TDLAS; 谱图形变复原; 传递复原; 特征提取; 相似性度量

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2017)08-0812001-10

Transfer and Restoration Algorithm for Slow and Subtle Spectra Deformation of TDLAS Gas Analyser

JI Wen-hai^{1,2}, YANG Ya-han¹, REN Peng¹, LI Guo-lin¹

(1 College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum,

Qingdao, Shandong 266580, China)

(2 State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: In order to reduce the impact of the chronic spectral deformation on TDLAS gas analyzer accuracy, a transfer and restoration method was proposed. By comparing the real time spectra with the calibration spectra for validation gas, the deformation coefficient is obtained. The process gas spectra share the same deformation mechanism with the validation gas. So the process spectra can be restored to the calibration state due to deformation transitivity. Consequently analyzer maintains the original fidelity. It solves the tough issue of spectra restoration for dynamic process gas. It requires no adjustment of hardware parameters of optical or electronics system. The spectra are restored through signal filtering, feature extraction and deformation coefficients calculation. In the simulation, the similarity measure maintained 99.999% between calibration spectra and restored real time spectra. For the experimentally acquired CO₂ gas spectra with different levels of deformation, the similarity measure maintained 99.9% between target spectra and real time spectra with Lagrangian interpolation restoration.

Key words: TDLAS; Spectra restoration; Transfer and restoration; Feature extraction; Similarity measure

OCIS Codes: 120.6200; 300.1030; 300.6260

基金项目:国家自然科学基金委国际(地区)合作与交流项目(No. 61105005)、华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室开放课题项目(No. F1505037A)、中国石油大学(华东)自主创新项目(Nos. 27R1505012A, 27R1505024A)和中国石油大学(华东)研究生创新工程项目(No. YCXJ2016076)资助

第一作者:季文海(1975-),男,副教授,博士,主要研究方向为激光近红外光谱技术的痕量气体检测. Email:jiwenhai@upc.edu.cn

通讯作者:李国林(1987-),男,讲师,博士,主要研究方向为光电检测技术. Email:liguolin@upc.edu.cn

收稿日期:2016-11-07; **录用日期:**2017-02-28

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

可调谐半导体激光吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)气体分析仪凭借其具有灵敏度高、选择性好、响应快速、多组分测量等优势^[1]而被广泛应用到工业实时在线测量领域,在工业有毒气体泄漏检测^[2]、汽车尾气在线监测^[3-4]、大气痕量气体检测^[5]、航空探测^[6]等方面发挥了重要作用。TDLAS分析仪以标准气体的光谱信号作为参考,对实时光谱进行拟合,推算出痕量气体浓度值^[7]。

TDLAS分析仪的实时谱图发生微缓形变影响分析仪的性能^[8]。造成该变化的原因复杂,温度漂移和驱动电流的整体漂移引起光谱形变,光路、电路老化或激光光源性能退化造成背景基线漂移^[9]。现在的电子学技术相对成熟,其输出精度可以控制在 μV 范围内。在设计分析仪时,电子技术能从硬件上将光谱平移控制到相当低的水平。一般通过分子吸收谱线的锁线方式,亦称谱线寻峰方式,实现对光谱平移的闭环控制。但随着使用时间增加,高阶形变累积,光谱分析仪性能退化,超出标定精度,分析仪只能返厂重校。

近年来,研究者在解决 TDLAS 谱图形变方面做了卓有成效的工作。束小文等^[10]通过温度补偿提高 TDLAS 测量的准确性和可靠性。Bomse D. S 等^[11]通过设计基于奇异值分解的自适应数字滤波方法解决了基线漂移带来的谱图形变问题。郭媛等^[12]通过小波变换的方法消除谐波谱线的噪声,修正基线漂移。孙猛^[13]通过修正吸收线型的理论模型参数来提高显示精度。鲍伟义等^[14]提出在波长调制过程中进行同步平抑幅度调制的方法来消除光强幅度调制所引起的吸收谱线畸变。张军等^[15]利用在线参考气室对系统中温度、气压变化引起的测量误差进行在线自校准。季文海等^[16]通过在过程测量时有控制地向动态过程气体添加已知浓度的目标分析物,根据光谱变化推算过程气体中目标分析物的原有浓度。

上述方法分别从基线漂移、谱线干扰等角度研究谱图的形变,但仍未提出解决动态变化的过程气体的谱图发生系统性微缓形变的有效方法。为进一步提高分析仪的精度,就必须修正除了平移之外的高阶形变,如光谱伸缩等。本文提出一种传递复原方法,为分析仪提供了一种现场优化的方案。由于过程气体具有复杂变化的动态特性,因此无法获取固定的标准谱图,且无法直接计算谱图的形变系数。然而,如果分析仪在出厂校准和现场校验时,均使用相同的具有国家计量标准的混合气体,则可测量该气体的谱图形变,根据谱图形变的传递特性,进而对过程气体谱图复原。

1 形变谱图复原

分析仪的各个参数对系统的影响互为耦合,难以通过改变驱动参数达到光谱整体复原的效果^[17]。系统性的形变对谱图的影响都反应到横纵坐标上,而横坐标上的变化是最主要的,包括横向的平移和伸缩。商用分析仪使用的谱峰校正算法^[18]中通过谱峰追踪的功能来补偿谱图的平移。本文提出的复原算法,在不改变光学和电学参数的情况下,通过实时测量谱图形变并复原。它既能消除谱图的线性偏移,也能解决伸缩问题,实现对光谱分析仪的现场优化。

本文讨论分析仪的光谱微缓形变,仅限于线性收缩,主要基于两点考虑:其一,线性伸缩是目前分析仪提高性能的主要瓶颈之一;其二,计算更高阶的伸缩系数需要多个吸收峰,由于半导体激光调制吸收光谱分析仪扫描范围窄,很难获得三个及以上的吸收峰。根据特征变化获取形变系数,首先在初始校准谱图和发生形变之后的校准谱图上分别选取特征点并进行特征值匹配;然后在光谱特征附近采用多项式拟合,得到其精确位置,计算特征之间的距离。其具体步骤如下:

1.1 光谱生成

根据 TDLAS 调制吸收光谱技术中光谱多峰多谷的线性特征,在 MATLAB 中生成模拟光谱。采用有 1 024 个采样点的扫描周期,对模拟光谱进行采样得到离散的数据,下文式中 i, j 均为离散的数据点序列。

校准态谱线 $y = f(x)$ 函数表达式为

$$y_i = 20 \sin(0.5x_i) - 0.1x_i^2 - 0.04x_i, i = 1, 2, \dots, N \quad (1)$$

式中, $x_i \in (\lambda_a, \lambda_b)$, i 为采样点的 x 轴序列号。在使用过程中,谱线发生的形变是 x 轴上的偏移与伸缩,其形变谱线 $y' = f(x')$ 函数可表达为

$$y'_j = 20 \sin(0.5x'_j) - 0.1x'_j{}^2 - 0.04x'_j, j = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

式中, $x'_j \in (\lambda_c, \lambda_d)$, j 为采样点的 x 轴序列号, x_i, x'_j 分别为光谱曲线采样点所对应的波长。

在 MATLAB 中模拟多峰多谷的校验参考谱图和校验实时谱图如图 1. 为方便展示,将光谱的伸缩效应放大,将激光中心波长平移,图中波长为相对参考点波长的偏离量,即相对波长. 用于形变系数计算的光谱特征也标在图 1 中.

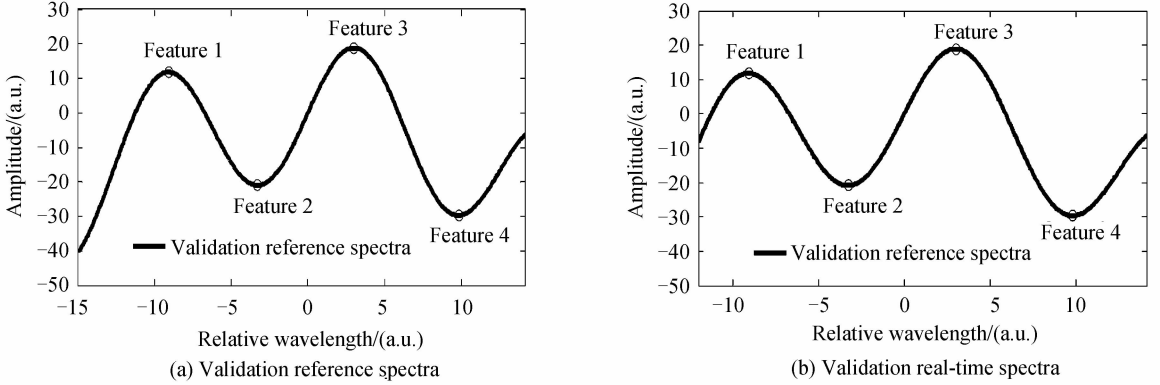


图 1 校验气体的参考谱图与实时谱

Fig. 1 Reference and real-time spectra of validation gas

如图所示,图 1(a)曲线为出厂校准时分析仪内存储的校验气体谱图,将其作为浓度计算的参考谱和计算形变的标准谱. 图 1(b)曲线为现场校验时使用同样的校验气体采集到的形变实时谱图.

1.2 滤波去噪

模拟实际仪器,校准谱图和形变谱图都加入了 5% 信号幅度的白噪声. 先对光谱多次取平均,并用 Savitzky-Golay 平滑滤波算法^[19-20]对已知的二阶多项式在每个采样点附近进行迭代计算,得到平滑的曲线.

1.3 求取光谱特征的精确位置

已知校准谱图 $y(i) = f(x_i)$ 和实时形变谱图 $y'(j) = f(x'_j)$ (以下简称校准谱图和形变谱图) 以及波长范围 $(\lambda_a, \lambda_b), (\lambda_c, \lambda_d)$. 找出校准谱图和形变谱图的特征(如图 1). 具体计算过程包括:

- 1) 排除仅出现在一个谱图中的边缘特征,寻找校准谱图与形变谱图的特征,进行配对;
- 2) 分别对校准谱图和形变谱图求得的特征点附近的数据进行拟合,利用一阶拉格朗日线性插值公式求出光谱特征的精确位置,即

$$y_{L1}(x) = \frac{x-x_1}{x_0-x_1}f(x_0) + \frac{x-x_0}{x_1-x_0}f(x_1) \quad (3)$$

1.4 获取形变系数

对得到的精确特征数据进行配对,函数拟合求出形变关系式为 $x' = k_{cal}x + b_{cal}$, 同时根据波长范围 $(\lambda_a, \lambda_b), (\lambda_c, \lambda_d)$ 求出设定的 x 和 x' 的关系式 $x' = k_{set}x + b_{set}$. 针对不同形变,在后续的仿真验证中对比形变系数 k 和 b 的计算值与设定值,验证模型的有效性.

1.5 谱图复原

在已知形变谱图表达式 $y' = f(x')$ 和波长范围 $(\lambda_a, \lambda_b), (\lambda_c, \lambda_d)$ 的情况下,根据特征匹配计算出的形变系数,可以将 y' 复原到校准谱图 $y = f(x)$.

设 $x'_j = kx_i + b, y(i) = f(x_i), y'(j) = f(x'_j)$, 根据线性假设 $x_i = \lambda_a + \frac{i}{N}(\lambda_b - \lambda_a), x'_j = \lambda_c + \frac{j}{N}(\lambda_d - \lambda_c)$, 其中 N 为采样点数,取 1024; i, j 为光谱数据点的序列号,取 1 到 N .

若找出对应关系 $x'_j \in [x_i, x_{i+1}]$, 先令 $x_i = x'_j$, 则 $\lambda_a + \frac{i}{N}(\lambda_b - \lambda_a) = \lambda_c + \frac{j}{N}(\lambda_d - \lambda_c)$. 因为 i, j 均为整数,方程一般无解. 故引入实数 i_r , 从而得到 $i_r = \frac{\lambda_d - \lambda_c}{\lambda_b - \lambda_a}j + \frac{\lambda_c - \lambda_a}{\lambda_b - \lambda_a}N$.

根据信号理论,由采集的离散数字信号复原连续的模拟信号有两种方法:

1) Sinc 函数插值法

对 i_r 取整记为,求得复原谱图在特征点 x_i 附近的光谱强度^[21]为

$$y_{sinc}(i) = \sum_{n=-k}^k y'(j) \frac{\sin \pi[i_r - (i+n)]}{\pi[i_r - (i+n)]} \quad (4)$$

2)拉格朗日插值公式

对 i_r 取整记为,利用 $j, j+1, j+2$ 数据点和拉格朗日插值公式求复原谱图的一阶插值 y_{1L1} (式(3))和二阶插值 y_{1L2} . 其中二阶拉格朗日插值(插值节点 x_0, x_1, x_2)表达式为

$$y_{1L2}(x) = \frac{(x-x_1)(x-x_2)}{(x_0-x_1)(x_0-x_2)}f(x_0) + \frac{(x-x_0)(x-x_2)}{(x_1-x_0)(x_1-x_2)}f(x_1) + \frac{(x-x_0)(x-x_1)}{(x_2-x_0)(x_2-x_1)}f(x_2) \quad (5)$$

1.6 复原效果之相似性度量

为了评价复原效果,需要计算当前谱图与目标谱图的相似性. 计算相似度的算法取决于仪器需要解决的特定应用的匹配问题,以及其属性和测量精度^[22],本文采用了三种衡量相似性的算法.

- 1)距离测量法:采用欧式距离法^[19],度量两个向量或矩阵间的差异;
- 2)相关系数法:通过两个变量的离差相乘来反映两变量之间相关程度;
- 3)夹角余弦法:余弦相似度用两个向量夹角的余弦值^[18]作为衡量两个矢量间的差异,相比距离度量,余弦相似度更加注重两个向量在方向上的差异.

2 仿真结果分析

2.1 形变系数获取

研究图 1 在 $(\lambda_a, \lambda_b), (\lambda_c, \lambda_d)$ 波长域的形变,根据形变关系式,通过仿真得到模拟谱图对应的形变系数包括斜率 k 、截距 b 的计算值与设定值的误差. 模拟 $\pm 0.1\%, \pm 0.5\%, \pm 1\%$ 六种不同量级的谱图伸缩微缓形变,使用光谱特征匹配计算出来的形变系数与仿真模拟的设定值对比如图 2 所示.

实方框曲线是形变斜率 k 的误差. 五角星曲线是形变截距 b 的误差. 由于噪声的随机性,相同条件参数下多次仿真得到的结果有微小差异. 特征提取法计算的形变系数和 MATLAB 模拟所设置的形变系数 k 比较,在 $-1\% \sim 1\%$ 的谱型伸缩范围内,形变系数 k 误差均小于 0.1% ,说明该算法整体稳定、可靠性较高. 对于微缓形变的 0.1% 伸缩,形变系数 k 误差约为 6.08×10^{-5} , b 误差约为 0.04 .

2.2 复原谱图对比

谱峰追踪方法^[18]根据形变前后的校验态谱线表达式,以校验气体的校准谱图的单个特征谱峰为目标,对校验气体的形变谱图进行调整,可得到部分复原谱图. 采用谱峰追踪和本文提出的复原算法的方案一和方案二对形变谱图进行调整. 不同复原方案得到的复原效果对比如图 3 所示.

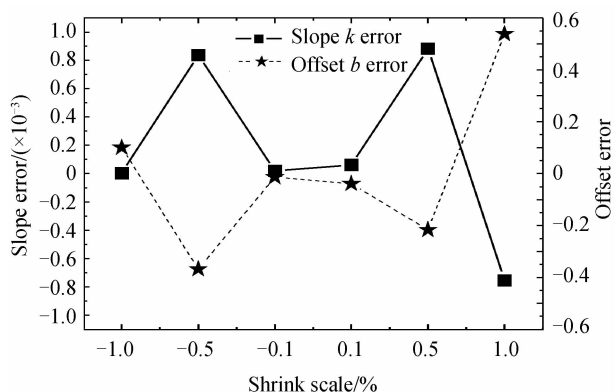


图 2 形变系数 k 和 b 的计算值与设定值误差
Fig. 2 Error between the set value and calculated value of deformation coefficient

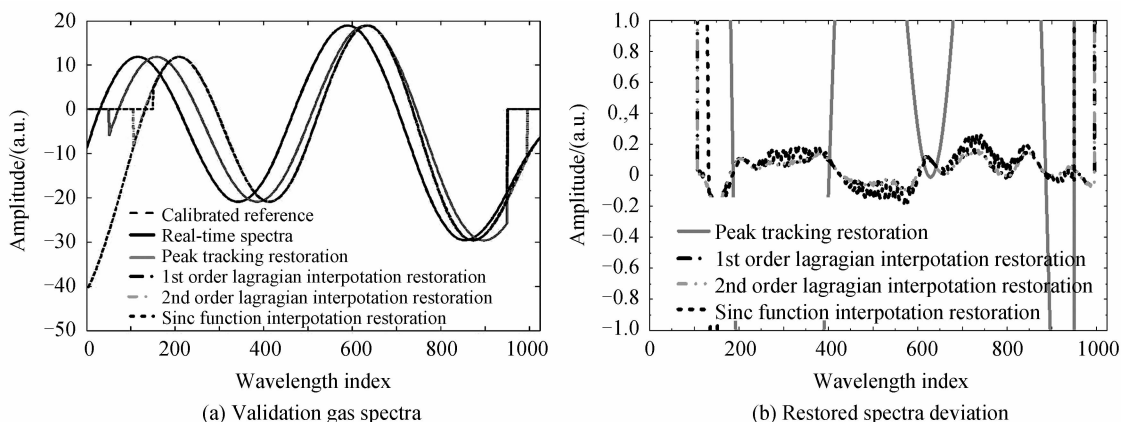


图 3 校验气体形变谱图的复原效果对比
Fig. 3 Recovery comparison of distorted validation spectra

由图 3(a)可以看出,谱峰追踪方法得到的谱图利用特征峰信息完成谱图的偏移修正,仅特征峰重合,对伸缩没有修正.根据 Sinc 函数插值公式、拉格朗日一阶和二阶插值公式复原的曲线均与校准谱图整体重合.为了更好地区分不同复原方法的微小差异,图 3(b)进一步给出了它们与校准谱图的偏差.同样形变条件下,拉格朗日插值法和 Sinc 函数插值法比用谱峰追踪的方法误差小一个数量级.其中 Sinc 函数插值法得出的复原光谱误差比拉格朗日插值法得出的复原光谱误差大,并且 Sinc 函数插值法计算量大,每个光谱点的复原计算用了 101 个邻近点,所以拉格朗日插值法比 Sinc 函数插值法优越.

2.3 复原效果评估

复原效果也可用前述的相似性度量方法计算不同方法复原后的谱图和校准谱图的相似度,如图 4 所示:其中横轴所列为所采用的复原算法,其中 Distorted 是指未复原, L_1 、 L_2 是指一阶和二阶拉格朗日插值法复原,Sinc 是指 Sinc 函数插值法复原;复原效果可以通过求解复原后的谱图与校准谱图的形变来评估.三种复原方法的形变系数 k 均达到 99.999%,其中二阶拉格朗日插值法的复原效果最好.

图中横轴所列为所采用的复原算法,各曲线中实方框线表示欧式距离,实圆圈线表示相关性,实三角线表示夹角余弦法的夹角角度值.可以看出,复原前的形变谱图与校准谱图的距离测度超出图的显示范围,经过 Sinc 函数插值法和拉格朗日插值法复原之后的谱图与校准谱图的距离显著减少,由复原前的 269.5 降低为拉格朗日插值法复原的 1.56 和 Sinc 插值法复原的 2.19.拉格朗日插值法复原后的相关系数法优于 0.999 99,Sinc 函数插值法复原后的相关系数优于 0.999 98.三种复原方法的夹角余弦值均大于 0.999 9,余弦夹角均小于 0.4° ,证明了复原方法的有效性.这也验证了拉格朗日插值法比 Sinc 函数插值法更具优势.

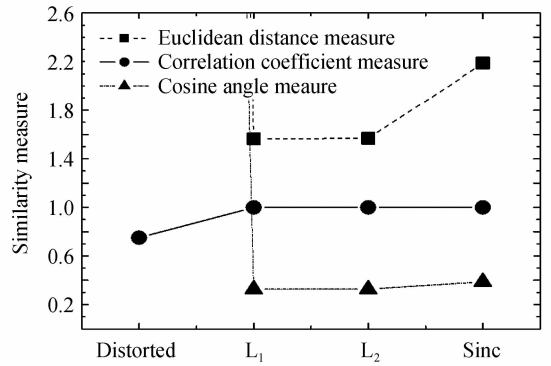


图 4 相似性度量数据对比

Fig. 4 Similarity measure of different method recovered spectra vs. calibration spectra

3 传递复原:从校验谱到过程谱

设出厂校验态时 $t=0$,现场测量时 $t=T$,且传递复原方法的有效性假设:光谱分析仪的变化是系统性的,过程谱图和校验谱图发生的是同等程度的形变,记为函数 G ,即

$$\begin{aligned} G(S_V(0)) &= S_V(T) \\ G(S_P(0)) &= S_P(T) \end{aligned} \quad (6)$$

如图 5,首先根据校验气体的实时谱图和参考谱图,计算形变函数 $G(s)$;然后对过程气体的形变谱图实施逆变换 $G^{-1}(s)$,将其复原到校准时的状态,最后才可以采用过程气体的参考谱图计算.

由于过程气体成分动态变化,分析仪不可能为每种过程测量气体准备标准谱图 $S_P(0)$.但是分析仪可以选用背景成分和分析浓度固定的气体进行校验,出厂校准时存储校验气体谱图 $S_V(0)$,和现场校验气体谱图 $S_V(T)$ 相比,求解形变函数 G ,利用 G 的逆运算使实时过程气体的测量谱图 $S_P(T)$ 复原到 $S_P(0)$,即 $G^{-1}(S_P(T)) = S_P(0)$.

利用 $t=0$ 时校准分析仪内过程气的组分参考谱线获得准确的浓度测量结果.本过程可以在每次例行校验时完成,使分析仪器的性能一直维持在出厂校准时的水平.

仍使用 5% 白噪声的谱图模拟仿真,使用 MATLAB 合成校验参考谱、校验实时谱、过程参考谱图和过程实时谱图.过程气体光谱用近似高斯线性模拟,具有与校验气体光谱完全不同的结构,如图 6.从图中可以

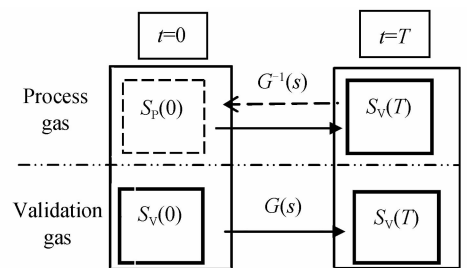


图 5 传递因子复原过程

Fig. 5 Process of restoration by transfer function

看出校验气体和过程气体的实时谱图相对于参考谱图均发生了相同程度的形变。

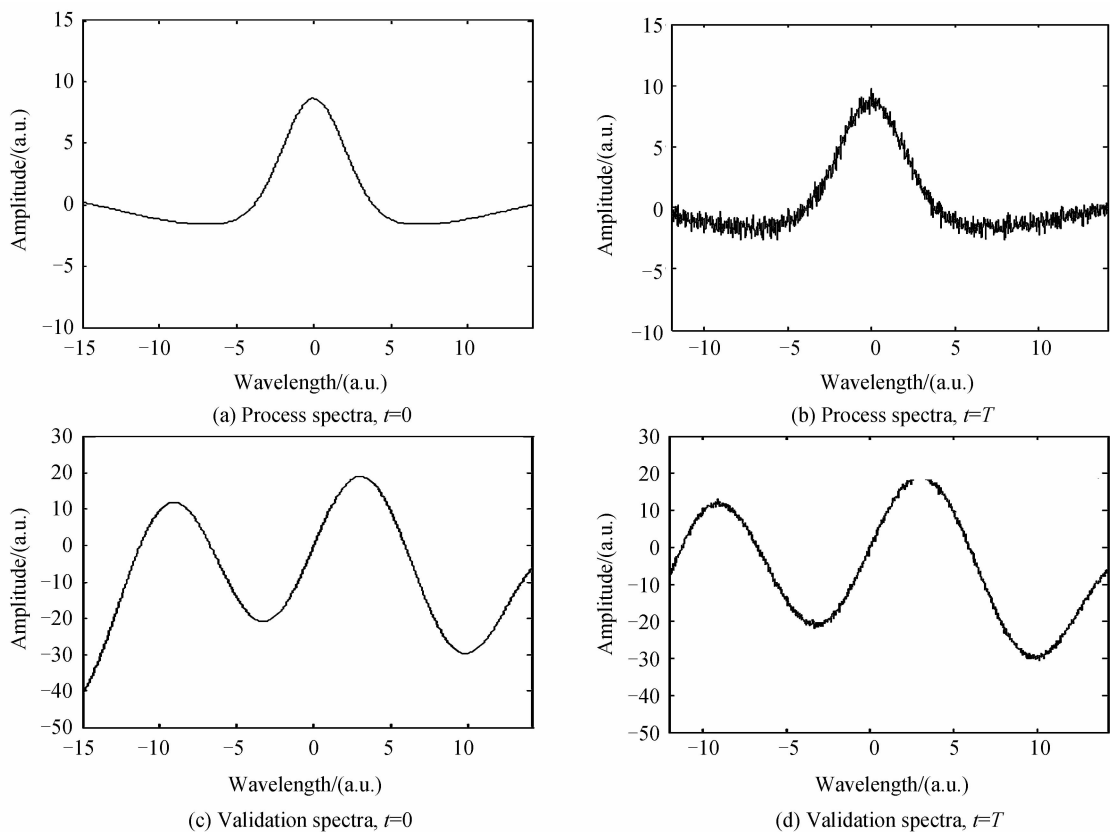


图6 校验谱图和过程谱图从校准态到现场测量的形变

Fig. 6 The deformation of validation spectra and process spectra from factory calibration to field operation

图6中(a)、(c)对应出厂时的校准状态,作为参考谱图,(b)、(d)对应现场使用的状态,已经发生伸缩;从(a)到(b)对应过程气体的变化;从(c)到(d)对应的校验气体的变化。

基于传递的谱图复原方法无需调节驱动参数,只通过算法调整,即可使实时过程谱复原到出厂校准时的状态.实时过程谱经过拉格朗日插值法和 Sinc 函数插值法复原的谱图与其参考谱图基本重合.进一步比较不同方案的复原效果,分别求出它们与标准态的光谱差,如图7.可以看出,用拉格朗日插值法和 Sinc 函数插值法进行传递复原后的光谱误差比未复原的小1~2个数量级,证明了复原算法的有效性。

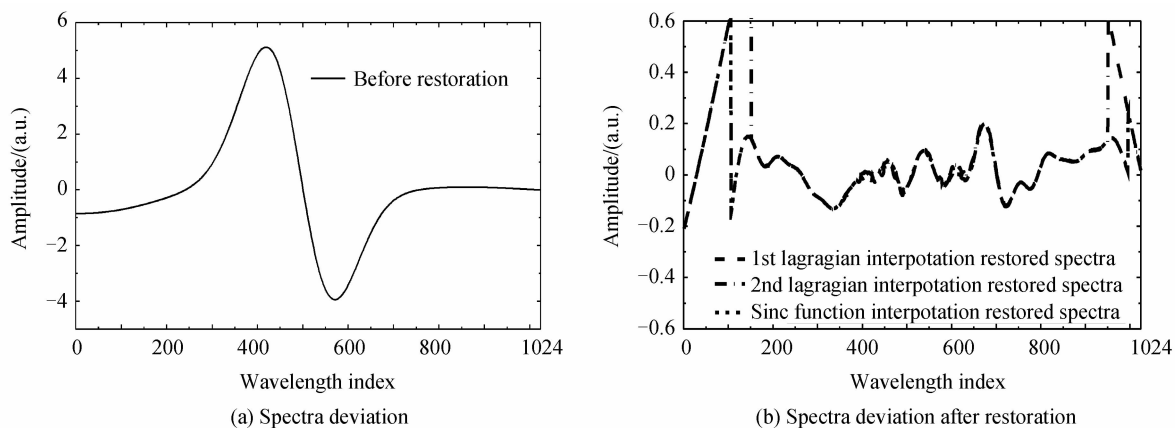


图7 过程气体谱图复原前后的光谱差

Fig. 7 Spectral difference before and after recovery of process gas

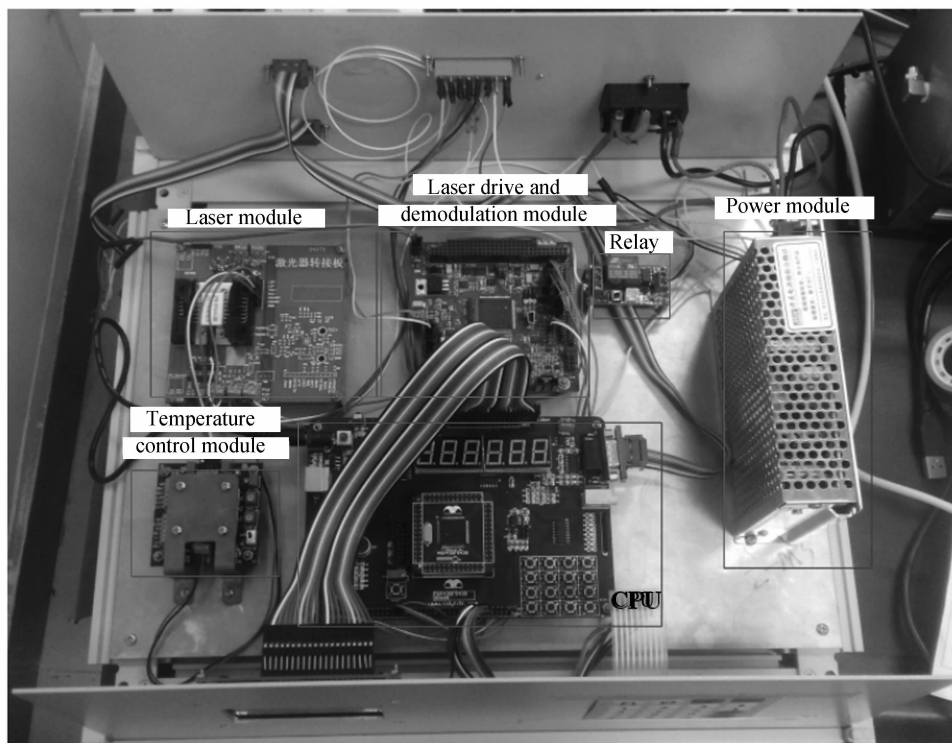
图7中(a)表示未复原的原始谱图与参考谱图之间的误差,(b)表示采用三种复原方法(一阶和二阶拉格朗日插值法、Sinc 函数插值法)之后的复原谱图与参考谱图之间的误差。

对于过程气体,对比复原前的形变谱图和复原后的谱图与参考谱图,分别获取形变系数,复原后的形变

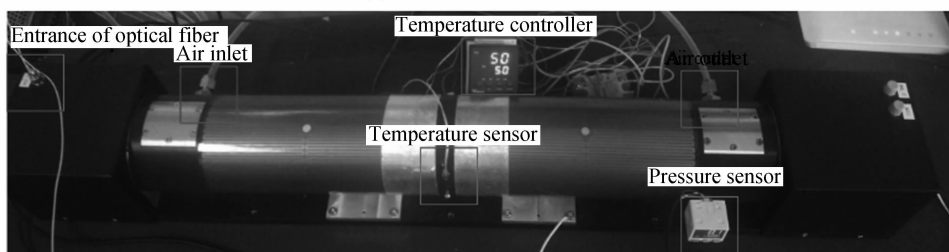
系数 k 值均近似为 0.997, b 值近似为 0.025, 其中拉格朗日插值法的效果最好. 对比复原前的情况, 拉格朗日插值法和 Sinc 函数插值法复原后的谱图与校准谱图的马氏距离由复原前的 62.6 降为 1.5. 拉格朗日插值法复原后的相关系数优于 0.999, Sinc 函数插值法复原后的相关系数优于 0.99. 三种复原方法的夹角余弦值均为 0.9° . 这充分说明了传递复原方法对过程气体谱图复原的准确性和高精度.

4 实验系统

TDLAS 二氧化碳分析仪样机主要包括电子系统和气室两部分, 如图 8 所示. 它的设计量程为 $0 \sim 100\%$, 测量精度为 $\pm 1\%$. 采用 1580 nm 分布反馈式激光器, 其 25°C 时的最大光功率为 12 mW , 阈值电流为 20 mA . 激光的电流调谐系数为 0.0166 nm/mA , 温度调谐系数为 0.0994 nm/C .



(a) Electronics module



(b) Herriot gas cell

图 8 TDLAS CO_2 分析仪样机图:(上)电子系统模块(下)Herriot 气室

Fig. 8 TDLAS CO_2 analyzer photo. (Top) Electronics module. (Bottom) Herriot gas cell

分析仪采用 Port City Instrument 的激光驱动模块, 波长扫描周期为 100 ms , 叠加了 31 kHz 的正弦信号调制, 调制幅度为 10 mA . 自主设计的激光温度控制模块工作电压为 5 V , 能够提供最高为 2 A 的输出电流, 短期温度稳定性为 0.005°C , 长期温度稳定性为 0.008°C . 温控精度 $< 0.2\%$.

激光从光源经过聚焦准直进入气室, Herriot 气室光程 10 m . 采用 InGaAs 的光电二极管 (PIN) 探测器对出射光进行探测, 探测器的有效直径为 1 mm , 频谱范围为 $800 \sim 1700 \text{ nm}$, 响应度为 0.90 mA/mW ($@\lambda = 1550 \text{ nm}$), 响应时间为 10 ns ($\text{RL} = 50\Omega$), 暗电流为 0.1 nA . 透射光经过 PCI 模块进行 I/V 转化、前置放大、带通滤波以及锁相放大解调和低通滤波. 分析仪使用 MSP430 作为核心处理器, 采集 PCI 模块的模拟输出, 即可得到气体吸收谱线的 $2f$ 信号和光功率信号. 每一个扫描周期对应 100 个数据采集点.

5 实验结果分析与讨论

用 TDLAS 分析仪测量浓度为 10% 的二氧化碳气体, 设定校准参考谱图的驱动电流为 34~54 mA, 波长扫描范围约为 0.033 nm. 通过改变驱动电流的大小来模拟谱图发生微缓形变的情况, 得到一系列的形变谱图数据. 形变系数 k 的变换范围为 0.90 到 1.05, 截距 b 的变换范围为 -5 到 5. 以驱动电流为 34~56 mA 时得到形变谱图为例, 设定形变 $k=0.9091$, $b=0$; 根据测量谱图特征值匹配计算 $k=0.9085$, $b=1.4$. 截距 b 误差大主要是扫描周期的激光器关闭段所致. 运用上述复原算法进行谱图复原操作, 得到的复原效果如图 9 所示.

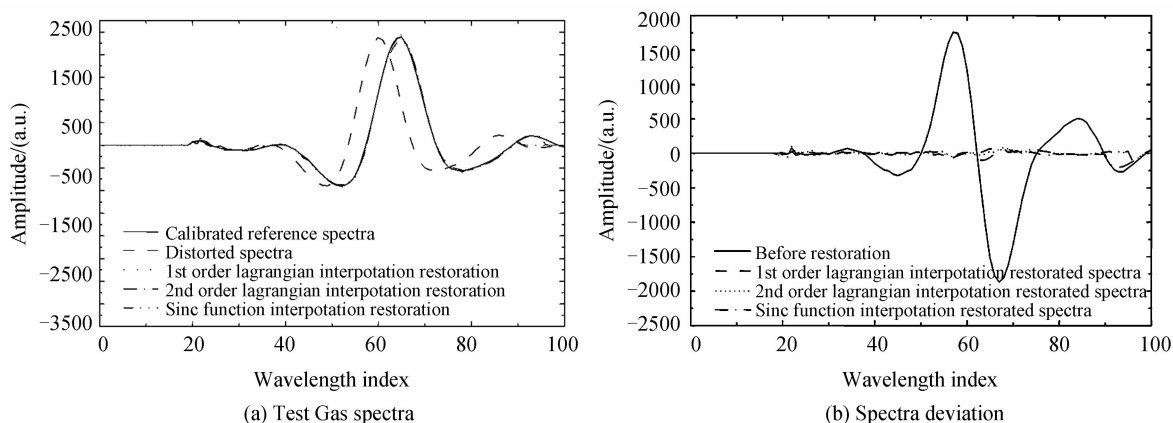


图 9 实验气体形变谱图的复原效果比较

Fig. 9 Recovery comparison of distorted spectra

图 9(a) 给出了不同复原方案得到的复原谱图. 根据拉格朗日一阶、二阶插值公式和 Sinc 函数插值公式复原得到的曲线均与校准谱图整体重合. 图 9(b) 进一步给出了它们与校准谱图的偏差. 可以看出, 用拉格朗日插值法和 Sinc 函数插值法进行传递复原后的光谱误差比未复原的小 1~2 个数量级, 证明了复原算法的有效性. 为了更好地区分不同复原方法的微小差异, 对所有 21 组形变谱图数据进行复原操作, 并通过相关系数和欧式距离法来评估不同复原方法的复原效果, 如图 10 所示.

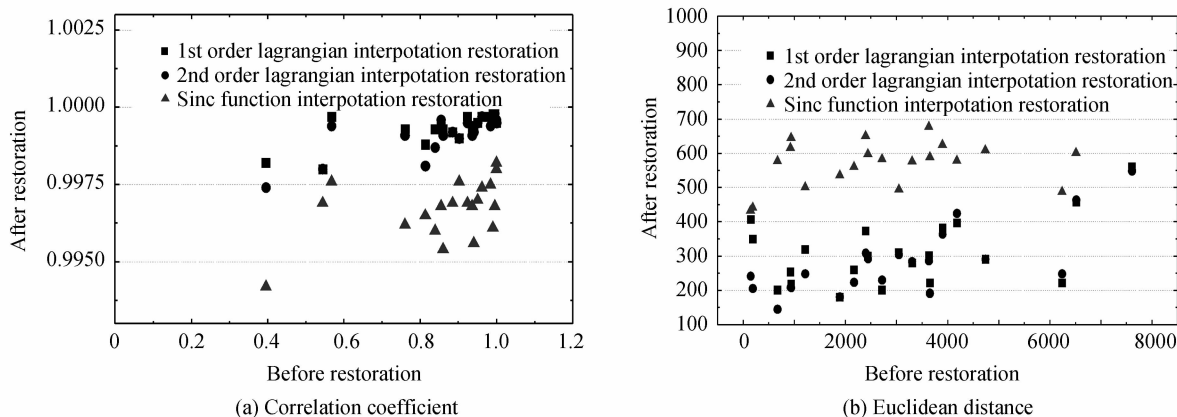


图 10 复原前后的效果评估

Fig. 10 Recovery evaluation of test spectra before and after restoration

针对 21 组微缓形变的谱图处理数据, 如图 10(a) 所示, 拉格朗日一阶、二阶插值法复原后的相关系数平均值为 0.9993、0.9991, Sinc 函数插值法复原后的相关系数平均值为 0.9967. 验证了拉格朗日插值法比 Sinc 函数插值法有优势. 对于相关系数为 0.9~1.0 范围的微缓形变, 拉格朗日复原效果均优于 0.999. 对比复原前后的情况, 如图 10(b) 所示, 拉格朗日插值法和 Sinc 函数插值法复原后的谱图与校准谱图的欧式距离下降了 1~2 个数量级. 目前由于仪器分辨率的限制, 一个光谱周期只能采集 100 个数据点, 一定程度影响了算法的测量精度. 即使如此, 拉格朗日插值复原算法仍能达到 99.9% 的复原精度, 充分说明了谱图复原方法对实验气体谱图复原的准确性和高精度, 能够侦测谱图发生的微小缓慢形变进行自校准达到复原效果. 在后

续的实验平台上,将开展同一个分析仪的系统形变在过程气体谱图和校验气体谱图之间的传递特性研究。

6 结论

本文复原方法仅测试了谱图的伸缩形变.因为基线结构会影响提取谱图特征的准确性,所以在采取本方法之前,首先确保分析仪采用先进的电子和光学设计,从硬件上减少这些效应;同时,根据前人消除基线的成功方法^[12-13,23],对光谱数据进行预处理.本算法假定测量气体处于分析仪的校准范围内.为保证这一假设的有效性,具体的措施包括在校准和使用时都控制分析仪采样系统在某个温度上,都控制气体压力在一定范围之内。

本文复原方法为分析仪提供了一个现场优化的方案.因为过程气体复杂变化的动态特性,无法获取固定的标准谱图,因而无法直接计算谱图的形变系数.而如果分析仪在出厂校准和现场校验时,均使用相同的具有国家计量标准的混合气体,则可测量该气体的谱图形变,根据谱图形变的传递特性,对过程气体谱图复原.通过 MATLAB 仿真验证了带 5% 噪声的 TDLAS 分析仪谱图在不同形变情况下复原后的形变系数 k 误差均小于 0.1%.并通过实验室光谱分析仪样机采集二氧化碳气体谱图数据进行测试,复原精度达到 99.9%.本文针对 TDLAS 分析仪谱图微缓形变的复原方法利用了多峰多谷的谱型特征,突破硬件设计的瓶颈.它也应适用于多峰或多谷谱型的质谱仪、色谱仪等其它谱分析仪,具有良好的普适性。

参考文献

- [1] WANG Yan, ZHANG Rui. Photo detector characteristics effect on TDLAS gas detection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, **36**(2): 0230002.
王燕,张锐.光电探测器特性在 TDLAS 气体检测中的影响[J]. *光学学报*, 2016, **36**(2):0230002.
- [2] ZHANG Shuai, LI Wen-qing, ZHANG Yu-jun, *et al.* Application of digital filtering to the gas monitoring with TDLAS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1363-1367.
张帅,刘文清,张玉钧,等.数字滤波方法在 TDLAS 气体检测中的应用[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1363-1367.
- [3] DONG Feng-zhong, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, *et al.* On-Line roadside vehicle emissions monitoring (Part 1) [J]. *Journal of Test and Measurement Technology*, 2005, **19**(2): 119-127.
董凤忠,刘文清,刘建国等.机动车尾气的道边在线实时监测(上)[J]. *测试技术学报*, 2005, **19**(2):119-127.
- [4] DONG Feng-zhong, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, *et al.* On-Line roadside vehicle emissions monitoring (Part 2) [J]. *Journal of Test and Measurement Technology*, 2005, **19**(3): 237-244.
董凤忠,刘文清,刘建国等.机动车尾气的道边在线实时监测(下)[J]. *测试技术学报*, 2005, **19**(3):237-244.
- [5] YAO Lu, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, *et al.* Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. *China Journal of Lasers*, 2015(2): 305-312.
姚路,刘文清,刘建国,等.基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J]. *中国激光*, 2015 (2): 305-312.
- [6] RIEKER G B, JEFFRIES J B, HANSON R K. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments[J]. *Applied Optics*, 2009, **48**(29): 5546-5560.
- [7] WANG Xiao-mei, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing, *et al.* Study on the arithmetic of trace gas concentration based on tunable diode absorption spectroscopy[J]. *Optical Technique*, 2006, **32**(5): 717-719.
王晓梅,张玉钧,刘文清,等.可调谐二极管吸收光谱痕量气体浓度算法的研究[J]. *光学技术*, 2006, **32**(5): 717-719.
- [8] TU G, WANG Y, DONG F, *et al.* Research on reduction of long-term distortions and suppression of light intensity fluctuations in a TDLAS system[C]. International Conference on Optical Instruments and Technology (OIT2011). International Society for Optics and Photonics, 2011, **8201C12**: 82010H.
- [9] PETER Werle, STEPHAN Lenhner. Recent findings and approaches for the suppression of fluctuations and background drifts in tunable diode laser spectroscopy[C]. SPIE, 1996, **2834**: 68-78.
- [10] SHU Xiao-wen, ZHANG Yu-jun, KAN Rui-feng, *et al.* An investigation of temperature compensation of HCL gas online monitoring based on TDLAS method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010(5): 1352-1356.
束小文,张玉钧,阚瑞峰,等.基于 TDLAS 技术的 HCl 气体在线探测温度补偿方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010 (5): 1352-1356.
- [11] BOMSE D S, KANE D J. An adaptive singular value decomposition (SVD) algorithm for analysis of wavelength modulation spectra[J]. *Applied Physics B*, 2006, **85**(2-3): 461-466.
- [12] GUO Yuan, ZHAO Xue-hong, ZHANG Rui, *et al.* The noise filtering and baseline correction for harmonic spectrum based on wavelet transform[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(8): 2172-2176.
郭媛,赵学珏,等.小波变换应用于谐波谱线的噪声滤除以基线校正[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(8): 2172-2176.
- [13] SUN Meng. The absorption line-shapes recovery research of gas detection system based on TDLAS[D]. Shangdong

University, 2014:23-37.

孙猛. 基于 TDLAS 技术气体检测的理论模型修正研究[D]. 山东大学, 2014:23-37.

- [14] BAO Wei-yi, ZHU Yong, CHEN Jun, *et al.* Signal analysis and spectrum distorted correction for tunable diode laser absorption spectroscopy system[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(4): 1015-1019.
鲍伟义, 朱永, 陈俊, 等. 可调谐激光二极管吸收光谱系统信号分析及谱线畸变校正技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(4): 1015-1019.
- [15] ZHANG Jun, ZHU Yong, CHEN Jun-qin, *et al.* Study on online self-calibration technique for trace gas analyzer based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(4):1030-1034.
张军, 朱永, 陈俊清, 等. 痕量气体可调谐激光二极管吸收光谱分析系统在线自校准技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, **30**(4): 1030-1034.
- [16] JI Wen-hai. A novel method to reduce spectral interference in gas analyzer based on optical spectroscopy, China Patent, CN104713831A [P]. 2015-2-10.
季文海. 一种用于光谱气体分析仪的消干涉方法, 中国专利. [P]. 2015-2-10.
- [17] GAO Nan, DU Zhen-hui, TANG Miao, *et al.* System parameters selection and optimization of tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(12): 3174-3178.
高楠, 杜振辉, 唐邈, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术参数选择及优化[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, **30**(12): 3174-3178.
- [18] WANG Hui-cai. A comparative study of several NMR peak alignment methods[D]. Central China Normal University, 2014:9-12.
王会彩. NMR 谱峰校正若干方法的比较研究[D]. 华中师范大学, 2014:9-12.
- [19] MATTHIAS Otto. Chemometrics [M]. WILEY-VCH Verlag GmbH&CO. (2nd ed).
- [20] HU Bo. Filtering optimization for on-line spectral data and TDLAS system integration [D]. Tianjin University, 2010:8-21.
胡波. 在线光谱数据的滤波优化与 TDLAS 系统集成[D]. 天津大学, 2010:8-21.
- [21] LIU Jian-xue. Practical near infrared spectral analysis technology[M]. Beijing: Science Press, 2007: 95-96.
刘建学. 实用近红外光谱分析技术[M], 北京: 科学出版社, 2007:95-96.
- [22] VELTKAMP R C. Shape matching: similarity measures and algorithms[C]. Shape Modeling and Applications, SMI 2001 International Conference on. IEEE, 2001: 188-197.

Foundation item: National Natural Science Foundation International (Regional) Cooperation and the Exchange Program (No. 61105005); East China Normal University State Key Laboratory of Precision Spectroscopy Open Research Fund Project (No. F1505037A); China University of Petroleum Independent Innovation Project (Nos. 27R1505012A, 27R1505024A); China University of Petroleum Postgraduate Innovation Project (No. YCXJ2016076)