

# 基于差分吸收光谱技术监测苯-甲苯-二甲苯的实验研究

郑海明, 朱小鹏, 冯帅帅, 贾桂红

华北电力大学机械工程系, 河北保定 071003

**摘要** 苯-甲苯-二甲苯(BTX)是大气挥发性有机物(VOCs)的重要组成成份,人类长期暴露在苯系物的环境中致癌风险将极大提高。利用BTX在紫外波段有明显的光谱吸收特征,选取250~275 nm作为研究波段,该波段可将BTX的主要特征吸收包含在内。设计了一套由标准BTX液体制备标准气态BTX的装置,采用连续紫外光源和差分吸收光谱技术分别对单组分苯与BTX混合气体进行连续监测研究。为最大程度去除外界噪声干扰,分别采用小波变换滤波和多项式平滑滤波法,并对两种方法的去噪效果进行评价。研究表明尽管传统处理吸收光谱噪声的方法常采用多项式平滑滤波,但该方法会使吸收截面上的细节信息或高频分量丢失。而小波变换滤波具有良好的时频局域化特性,能通过伸缩和平移对信号进行多分辨率分析并可聚焦到信号的任意细节,更能保持光谱谱线的特征结构且信噪比优于多项式平滑滤波。通过实验获得了BTX的吸收截面并与HITRAN数据库吸收截面对比,发现若直接采用HITRAN数据库中吸收截面值将造成由于温度与压强变化导致的浓度反演误差。为了能够与实际监测环境相符合,采用实验室获取的吸收截面作为标准吸收截面。对单组分苯浓度的反演分别采用积分面积法和最小二乘法,研究表明两种方法的测量精度均能满足环保监测法规要求,且最小二乘法更加稳定、精度更高。针对BTX混合气体的测量,采用通过浓度值反演差分吸收光度的方法进而逐一反演苯-甲苯-二甲苯的浓度值。研究发现对BTX混合物的浓度反演时二甲苯测量误差均在2%以下,但对甲苯和苯的测量误差逐渐增大,苯浓度的反演最大误差达到了9.07%,苯的测量精度受到了二甲苯、甲苯测量精度以及苯光谱特征吸收波段的影响。

**关键词** 苯-甲苯-二甲苯(BTX); 差分吸收光谱法; 小波变换滤波; 积分面积法; 最小二乘法; 监测

**中图分类号:** P427.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)02-0467-06

## 引言

苯-甲苯-二甲苯(Benzene, Toluene and Xylene, BTX)是大气挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的主要组成成分。在公路两侧空气的VOCs中,BTX含量达到46%。此外,工业溶剂的使用、汽油的挥发、家庭室内装修、化工厂泄漏等也是BTX的主要来源,工人长期暴露在苯系物的环境中致癌风险将极大提高<sup>[1-3]</sup>。如何准确有效地监测BTX浓度很有必要。

目前,针对BTX的监测方法主要有:GC-MS、离子化检测器、FTIR、激光诱导荧光、NDIR和DOAS技术等<sup>[4-6]</sup>。GC-MS、离子化检测器、FTIR等价格较贵,需对样品进行预处理,适用于实验室标准分析,而工业现场的高污染以及复杂的环境条件对这几种方法的测量精度影响严重。差分吸

收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)可避免这种污染的影响<sup>[7-8]</sup>,能够实现在线性定量分析。

本实验研究利用紫外光源对以上苯系物质连续激发,并结合差分吸收光谱技术实现对单组分苯系物以及BTX混合气体的同时在线监测。

## 1 差分吸收光谱技术监测原理

差分吸收光谱是一种利用气体物质对吸收谱线的差分吸收特征来反演浓度的方法,目前已经发展成为一种监测大气环境污染物的重要手段<sup>[9]</sup>。DOAS的核心基础是修正后的Lambert-Beer定律,如式(1)所示

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-L \left( \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) c_i + \epsilon_{\text{Mie}}(\lambda) + \epsilon_{\text{Ray}}(\lambda) \right)\right] \quad (1)$$

式(1)中: $I_0(\lambda)$ 为光源发出的原始光谱强度; $I(\lambda)$ 为光谱仪

收稿日期:2020-01-13, 修订日期:2020-04-25

基金项目:国家自然科学基金项目(11174078),河北省自然科学基金项目(E2019502089),中央高校基本科研业务费专项资金项目(2017MS145)资助

作者简介:郑海明,1972年生,华北电力大学能源动力与机械工程学院副教授 e-mail: haimingzheng@163.com

接收到的测量光谱强度； $\sigma_i(\lambda)$ 为气体的标准吸收截面； $L$ 为气体吸收光程； $\epsilon_{\text{Mic}}(\lambda)$ 和 $\epsilon_{\text{Ray}}(\lambda)$ 分别为米散射系数和瑞利散射系数。

为了消除烟气监测应用现场存在烟尘细颗粒时的米散射和瑞利散射等影响，将气体标准吸收截面 $\sigma_i(\lambda)$ 分成随波长快速变化的差分吸收截面 $\sigma'_i(\lambda)$ 和随波长缓慢变化的宽带吸收截面 $\sigma_B(\lambda)$ 两部分。式(1)可简化为

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \exp\left[-L \left(\sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda) c_i\right)\right] \quad (2)$$

式(2)中 $I'_0(\lambda)$ 为光谱慢变化部分，由此可以得到气体的浓度 $c_i$ 为

$$c_i = \frac{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma'_i(\lambda)L} = \frac{OD'}{\sigma'_i(\lambda)L} \quad (3)$$

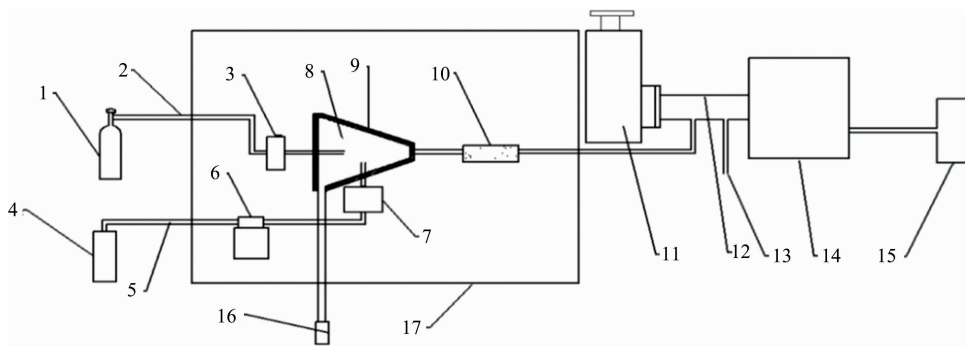


图 1 实验系统

- 1: 氮气流源; 2: PTFE 管; 3: CS200 流量控制阀; 4: BTX 标准液; 5: 硅胶软管; 6: BT100-2J 精密蠕动泵; 7: 雾化器; 8: 混合气室; 9: 加热装置; 10: 过滤器; 11: 紫外增强型氙灯光源; 12: 吸收池; 13: 废气流出端; 14: 数据采集系统; 15: PC 数据处理系统; 16: 废液回收罐; 17: 壳体

Fig. 1 Experimental system

1: Nitrogen source; 2: PTFE tube; 3: CS200 flow control valve; 4: BTX standard fluid; 5: Silicone hose; 6: BT100-2J precision peristaltic pump; 7: Atomizer; 8: Mixing gas chamber; 9: Heating device; 10: Filter; 11: Ultraviolet enhanced xenon light source; 12: Absorption cell; 13: Exhaust gas outflow end; 14: Data acquisition system; 15: PC data processing system; 16: Waste liquid recovery tank; 17: Shell

### 3 结果与讨论

为了更好地研究 BTX 混合气体的浓度监测，首先以单组分苯反演在单一物质条件下浓度测量情况，然后利用上述实验装置对 BTX 混合气体组分进行实验与分析。

#### 3.1 单组分苯实验结果

针对单组分气态苯特征吸收，选取 252.5~253.8 nm 作为研究波段，当充入单组分苯标气时，基于差分吸收光谱法的基本原理，其反演浓度的关键在于获取差分吸收截面及差分吸光度。在实际的测量过程中，系统及环境噪声会叠加在吸收光谱上，影响测量精度。传统处理吸收光谱噪声的方法常采用多项式平滑滤波，会使吸收截面上的细节信息或高频分量丢失。小波变换具有良好的时频局域化特性，能通过伸缩和平移对信号进行多分辨率分析并可聚焦到信号的任意细节。

小波去噪的基本原理<sup>[10]</sup>：给定一个信号，首先将信号展开成小波的平移和伸缩之和，然后把欲舍弃项的系数去掉或加以适当的修改，由修改后的小波系数做逆向小波变换得到

式(3)中 $OD'$ 表示差分吸光度。

## 2 实验部分

设计了一套由标准 BTX 液体制备标准气态 BTX 的装置，如图 1 所示。实验系统采用 7ISU75 系列三光栅单色仪，分辨率 0.01 nm，光源采用 7ILX150UV 紫外增强型氙灯光源作为发射端，其连续光谱覆盖整个紫外波段，在 250~280 nm 范围光源具有良好的稳定性。CS200 气体质量流量计其精确度达到 0.35%。混合气室为 316L 不锈钢制成，光程长度为 400 mm。标准液体为北京计量院生产的单组分苯、甲苯、二甲苯、甲醇(色谱纯)，其纯度均达到 99.99% 以上。

去噪后的信号。去噪效果采用信噪比公式评价，如式(4)

$$\text{SNR} = 10 \log_{10} \left( \frac{\text{power}_{\text{signal}}}{\text{power}_{\text{noise}}} \right)$$

$$\begin{cases} \text{power}_{\text{signal}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f^2(i) \\ \text{power}_{\text{noise}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [f(i) - \hat{f}(i)]^2 \end{cases} \quad (4)$$

式(4)中 $\text{power}_{\text{signal}}$ 为真实信号功率， $\text{power}_{\text{noise}}$ 为噪声的功率， $f(i)$ 为离散的原始信号， $\hat{f}(i)$ 为小波去噪后信号。信噪比越大表示去噪效果越好，如图 2 所示为平滑去噪图，图 3 为小波变换去噪图，通过式(4)计算苯在 252.5~253.8 nm 波段的信噪比得到平滑滤波法信噪比为 88.15 dB，小波变换滤波法信噪比为 95.16 dB，故本实验选取了小波变换滤波法去噪。

吸收截面是反映气体对特征光谱吸收能力强弱的常量，它与物质的种类、温度和压力有关，与浓度无关。研究中通过实验获取吸收截面，计算的基础为 Lambert-Beer 定律，在一定压力和温度下获取入射光谱和衰减光谱<sup>[11-13]</sup>，由式(5)计算得到

$$\sigma(\lambda, p, T) = -\ln \left[ \frac{I(\lambda, p, T)}{I_0(\lambda)} \right] \times \frac{1}{c(p, T) \times L} \quad (5)$$

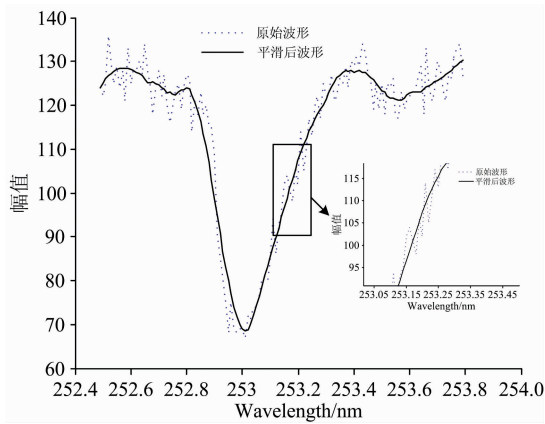


图 2 平滑去噪图

Fig. 2 Schematic of smooth denoising

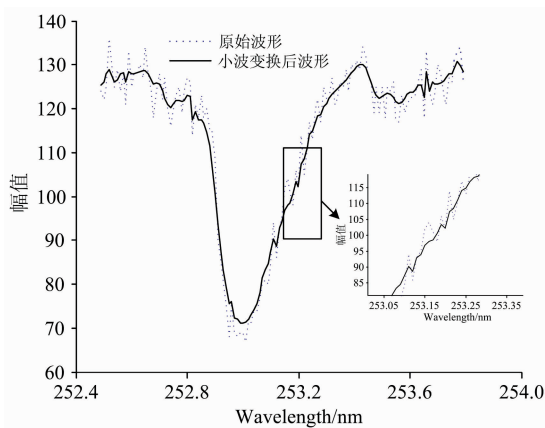


图 3 小波变换去噪图

Fig. 3 Schematic of Wavelet transform denoising

由于标准吸收截面在实验室中测定，其分辨率较高，权威 HITRAN 数据库中标准吸收截面给出的只是 BTX 在少数几个温度和压强下的吸收截面，对于实际条件下的温度和压力不能够完全匹配。为了能够更好地得到反演气体的浓度，提高测量精度，通过测定在实验室环境下的温度、压力来获取吸收截面。如图 4 为本研究获取的单组分苯吸收截面与 HITRAN 数据库当中的苯标准吸收截面对比。

由图 4 可知：根据式(5)获取的吸收截面与理论标准吸收截面图相比较，整体变化趋势一致，最高点处与标准吸收截面有差异。分析认为是由于在实际的测量当中，其温度、压强并不是标准状态且外界环境噪声等存在干扰，这种差异从另一方面也反映出采用实验获取吸收截面的灵活性。若直接采用 HITRAN 数据库中吸收截面值将造成由于温度与压强变化导致的浓度反演误差。为了能够与实际监测环境相符合，采用实验室获取的吸收截面作为标准吸收截面。

研究中分别采用二项式系数滤波、多项式拟合和 Savitzky-Golay 滤波法去除慢变部分得到差分吸收部分，如图 5 所示为三种滤波方法的对比图。

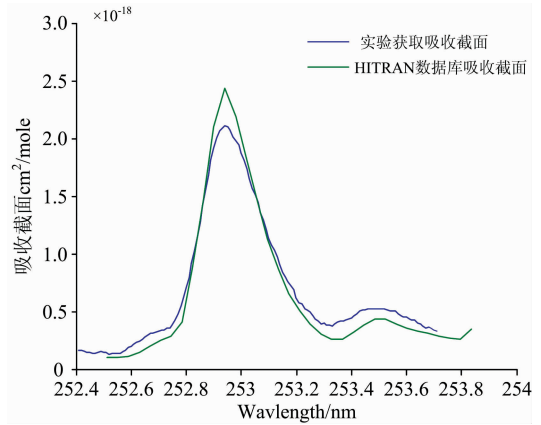


图 4 苯吸收截面对比图

Fig. 4 Comparison of benzene absorption cross-section

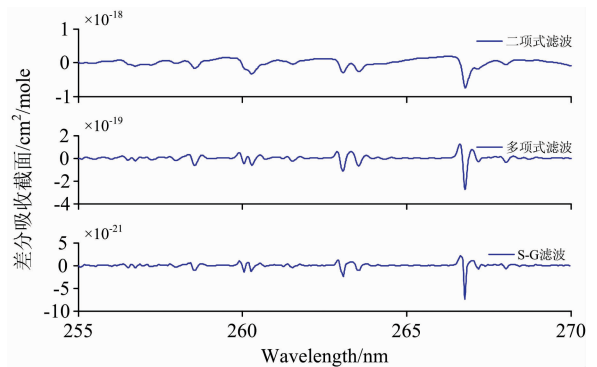


图 5 滤波效果对比图

Fig. 5 Comparison of filtering effect

由图 5 中可以看出多项式拟合与 Savitzky-Golay 滤波拟合相比二项式拟合更能提取快变特征，通过对甲苯浓度值的反演得到 Savitzky-Golay 滤波法多项式拟合误差更低，去除慢变部分效果更好，故选取了 Savitzky-Golay 滤波方法去除慢变部分。将差分吸光度与差分吸收截面最小二乘法拟合得到反演浓度。

通过多组实验发现不同浓度下的苯与横坐标包围面积与浓度之间有一定的比例关系，如图 6 所示。为探究这种比例

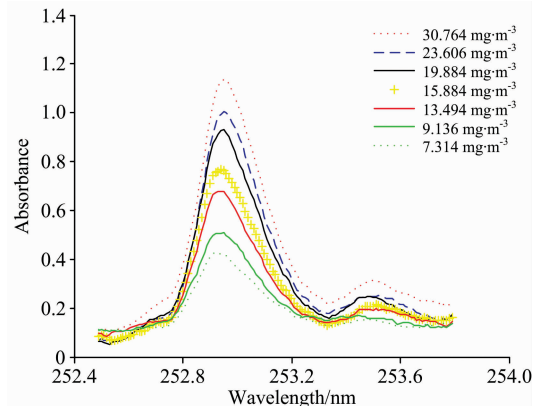


图 6 气态苯吸光度

Fig. 6 Absorbance of gaseous benzene

关系,以单组分苯为例探究该比例关系。实验中配置了 7.314, 9.136, 13.494, 15.884, 19.884, 23.606 和 30.764  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$  等 7 组不同浓度值的标准气态苯,为能够更好地表述积分面积与浓度之间的关系,采用多项式拟合该数据点如图 7 所示,最终建立关系如式(6)

$$y = 2 \times 10^{-3} x^3 - 0.0306x^2 + 2.058x - 32.82 \quad (6)$$

式(6)中,  $x$  为苯积分面积,  $y$  为苯的浓度值。

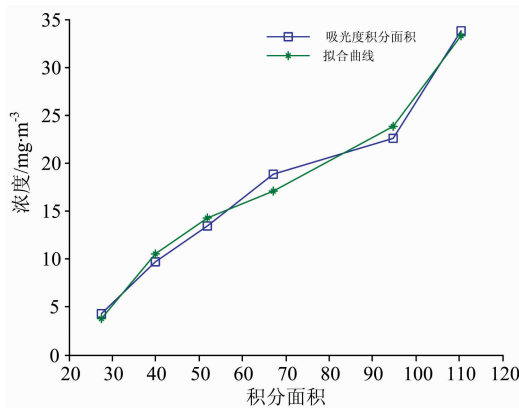


图 7 苯拟合曲线

Fig. 7 Benzene fitting curve

为验证式(6)的合理性,研究中再次配置了 3 种不同浓

度的气态苯,测量两种物质的吸光度积分面积并分别代入式(6),另一方面与采用传统的最小二乘法反演浓度作比较。如图 8 所示为气态苯的差分吸光度,实验结果如表 1 所示。结果显示:利用积分面积法测量浓度误差均在 10% 以内,最小二乘法测量出的浓度值其误差均在 5% 以下,通过对比两种算法反演误差可得知最小二乘法更加稳定,精度更高。分析原因:(1)单组分气态苯的吸光度出现单一峰值的现象,利用多项式拟合去除慢变化过程当中,拟合效果不理想。(2)积分面积法能避免因光谱仪器设备老化出现的光谱偏移造成的计算误差。根据 HJ/T76—2007 标准中准确度的规定可知积分面积法的计算精度在规定范围内,能够满足固定污染源等工业领域对苯系物的实时在线监测要求。

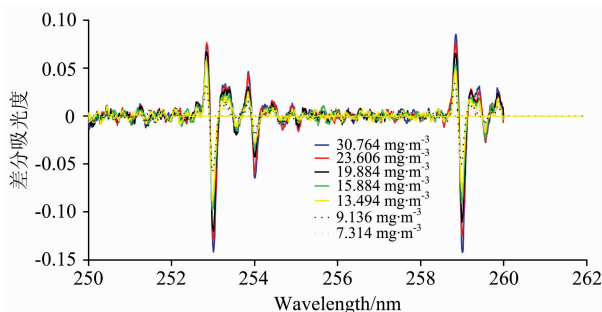


图 8 苯差分吸光度曲线

Fig. 8 Differential absorbance curve of benzene

表 1 气态苯积分面积法和最小二乘法反演浓度结果

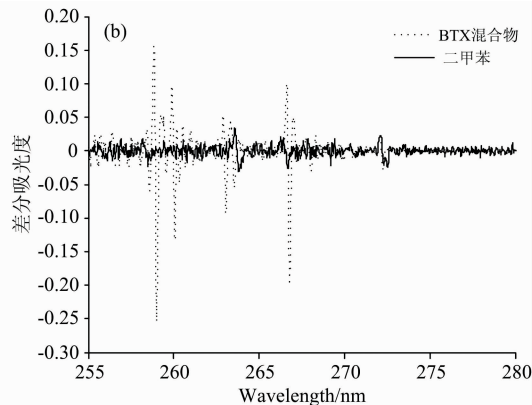
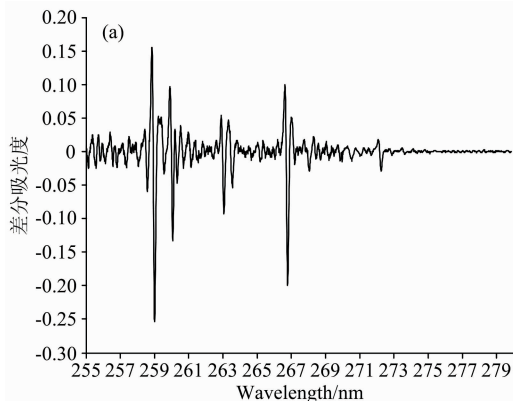
Table 1 Inversion results of gaseous benzene based on integrated area method and least square method

气态苯标准浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	积分面积法/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	误差/%	最小二乘法/ $(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	误差/%
6.25	6.42	-2.7	6.24	0.2
12.33	13.23	-7.3	12.20	1.1
22.71	23.51	-3.5	21.86	3.7

### 3.2 BTX 混合组分实验结果与分析

在吸收池内充入不同浓度的 BTX 混合气体进行实验和分析,苯在 253 和 259 nm 处有特征吸收峰,甲苯在 267 nm 处有较强吸收峰,二甲苯在 250~275 nm 处均有吸收峰,故选取了 255~275 nm 波段作为研究波段,该波段可将 BTX 的特征吸收均包含其内,如图 9(a);由于苯、甲苯在 270~275 nm 之间没有明显特征吸收,故先反演出二甲苯的浓度,

利用二甲苯浓度值反演出在 255~275 nm 波段的二甲苯的差分吸光度如图 9(b),在该波段内利用总差分吸光度去除通过反演得到的二甲苯的差分吸光度便可得到在此波段内苯、甲苯混合差分吸光度,在波段 265~270 nm 波段甲苯有特征吸收而苯没有特征吸收,故可认为此波段的差分吸光度仅为甲苯的差分吸光度如图 9(c),通过最小二乘法反演得到甲苯浓度值进而反演得到 255~275 nm 波段的甲苯差分吸光度,通



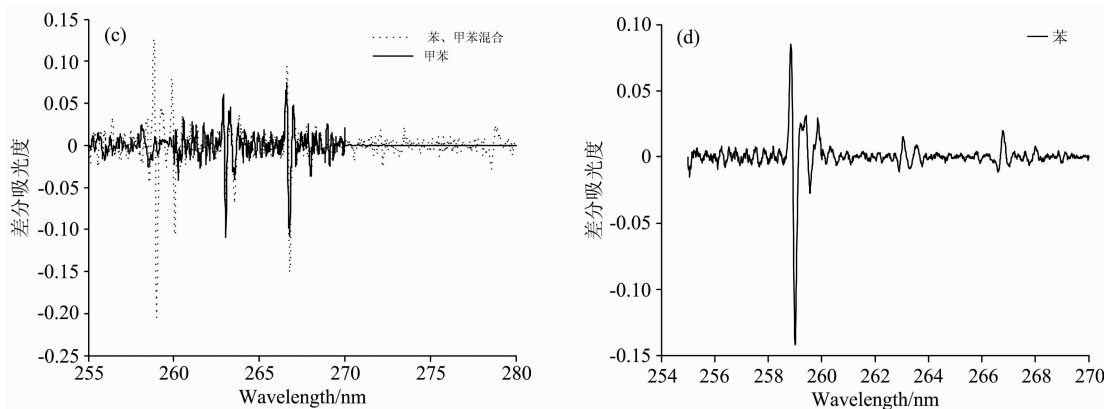


图 9 BTX 混合浓度反演过程

(a): BTX 差分吸光度; (b): BTX 差分吸光度与二甲苯差分吸光度; (c): 苯、甲苯差分吸光度与甲苯差分吸光度; (d): 苯差分吸光度

Fig. 9 BTX mixed concentration inversion process

(a): BTX differential absorbance; (b): BTX differential absorbance and xylene differential absorbance;  
(c): Differential absorbance of benzene and toluene; (d) Differential absorbance of benzene

过剩余差分吸光度去除获得苯的差分吸光度如图 9(d), 进而可得苯的浓度值。

利用上述装置在同等条件下配置如表 2 的 BTX 混合气体。由于最小二乘法反演浓度更为稳定, 误差更小, 故混合气体浓度反演采用最小二乘法反演其浓度值, 反演得到如表 3 所示结果。从表 3 中可以看出, 第二组数据的各项误差均处于极小值, BTX 浓度的反演结果比其他组好。

表 2 BTX 混合气体配比 (mg · m<sup>-3</sup>)

Table 2 BTX mixed gas ratio (mg · m<sup>-3</sup>)

组号	二甲苯	甲苯	苯
1	5.21	7.62	8.62
2	7.51	8.25	10.52
3	10.85	11.75	13.24
4	15.24	16.25	13.24
5	20.12	22.10	24.25
6	25.24	26.75	30.30

表 3 不同浓度的混合气体反演结果 (mg · m<sup>-3</sup>)

Table 3 Inversion results of different concentrations mixed gases (mg · m<sup>-3</sup>)

项目	组号						
	1	2	3	4	5	6	
二甲苯	标准值	5.21	7.51	10.85	15.24	20.12	25.24
	测量值	5.18	7.52	10.67	45.11	19.85	25.20
	误差/%	0.57	0.13	1.65	0.85	1.34	0.15
甲苯	标准值	7.62	8.25	11.75	16.25	22.10	26.75
	测量值	7.23	7.98	11.03	15.75	21.24	15.92
	误差/%	5.11	3.15	6.12	3.07	2.53	3.14
苯	标准值	8.62	10.52	13.24	13.24	24.25	30.30
	测量值	7.91	9.95	12.10	18.56	22.05	27.82
	误差/%	8.24	5.42	8.61	5.54	9.07	8.21

## 4 结 论

对单组分气态苯进行了浓度反演实验, 并在此基础上进一步对 BTX 混合气体做了研究, 最终实验结果表明: 积分面

积法能够应用于特征吸收为单峰值波形的物质, 但最小二乘法相比积分面积法测量误差更小, 稳定性更好; 利用反演差分吸光度的方法对混合 BTX 混合物的浓度反演二甲苯测量误差均在 2% 以下, 但对甲苯和苯的测量误差逐渐增大, 苯的反演最大误差达到了 9.07%, 苯的测量精度受到了二甲苯、甲苯测量精度的影响以及苯特征吸收波段特点的影响。针对 BTX 混合气体反演精度的提高需要探究更优良的算法或更加精密的光谱测量设备。

## References

[ 1 ] Nayek Sukanta, Padhy Pratap Kumar. Chemosphere, 2020, (244): 125447.  
 [ 2 ] JI Fei, SU Wen-ying, QIN Yu(纪 飞, 苏文颖, 秦 瑜). Journal of Applied Meteorology(应用气象学报), 1999, 10(4): 491.  
 [ 3 ] DUAN Yu-sen(段玉森). The Administration and Technique of Environmental Monitoring(环境监测管理和技术), 2019, (1): 34.  
 [ 4 ] Matatagui Daniel, Bahos Fabio Andrés, Gracia Isabel, et al. Sensors, 2019, 19(24): 5406.  
 [ 5 ] Pauly A, Brunet J, Varenne C, et al. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, (298): 126768.  
 [ 6 ] HUANG Yao, ZHAO Nan-jing, MENG De-shuo, et al(黄 尧, 赵南京, 孟德硕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(7): 2107.  
 [ 7 ] ZHENG Hai-ming, ZHAO Peng-peng(郑海明, 赵朋朋). Journal of Light Scattering(光散射学报), 2019 (31): 146.

- [ 8 ] Simon Lambert-Girard, Martin Allard, Michel Piché, et al. *Applied Optics*, 2015, 54(7): 1647.
- [ 9 ] Parsons Matthew T, Sydoryk Ihor, Lim Alan, et al. *Applied Optics*, 2011, 50(4): 90.
- [10] Tomassini Selene, Strazza Annachiara, Sbröllini Agnese, et al. *Mathematical Biosciences and Engineering*, 2019, (5): 6034.
- [11] ZHU Xiang-fei, LIN Zhao-xiang, LIU Lin-mei, et al(朱湘飞, 林兆祥, 刘林美, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2014, 63(17): 174203.
- [12] SUN You-wen, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua, et al(孙友文, 刘文清, 谢品华, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2013, 62(1): 010701.
- [13] WANG Xiao-hui, ZHANG Min, JIN Zhen-sheng, et al(王晓辉, 张敏, 金振声, 等). *Imaging Science and Photochemistry(影像科学与光化学)*, 2004, 22(1): 61.

## Experimental Research on Monitoring of BTX Concentration Based on Differential Optical Absorption Spectroscopy

ZHENG Hai-ming, ZHU Xiao-peng, FENG Shuai-shuai, JIA Gui-hong

Department of Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

**Abstract** Benzene-toluene-xylene (BTX) is an important component of atmospheric pollutants VOCs (Volatile Organic Compounds). Long term exposure to benzene series will greatly increase the risk of human carcinogenesis. BTX has obvious characteristic absorption characteristics in the ultraviolet band. The 250~275 nm band is selected as the research band. This band can include the characteristic absorption of BTX, and a set of equipment for preparing standard gaseous BTX from standard BTX liquid is designed. The continuous light source and differential absorption spectroscopy are used to monitor the single-component benzene and BTX mixed gas. Wavelet transform filtering and polynomial smoothing filtering method are used to evaluate the denoising effect. The results show that the polynomial smoothing filtering is often used in the traditional method of processing the absorption spectral noise, and the detailed information or high-frequency components on the absorption section will be lost in this method. The wavelet transform has good time-frequency localization characteristics. It can perform multi-resolution analysis on the signal through scaling and translation and can focus on any details of the signal. The wavelet transform denoising method can maintain the characteristic structure of spectral lines better, and the signal-to-noise ratio is better than the polynomial smoothing filtering. The absorption cross-section obtained through experiments is compared with the absorption cross-section in the HITRAN database, and it is found that if the absorption cross-section value in the HITRAN database is directly used, it will cause concentration inversion errors due to temperature and pressure changes. In order to be consistent with the actual monitoring environment, the absorption cross-section obtained in the laboratory is used as the standard absorption cross-section. The integrated area method and the least square method are used to retrieve the concentration of benzene. The results show that the measurement accuracy of the two methods can meet the environmental protection requirements, but the least square method is more stable and accurate. For the measurement of BTX mixed gas, the method of inverting the differential absorbance by the concentration value is used to invert the concentration values of benzene-toluene-xylene one by one. The study found that the measurement error of xylene inversion for the concentration of mixed BTX mixtures is less than 2%, but the measurement error of toluene and benzene gradually increased. The maximum error of benzene inversion reaches 9.07%, and the measurement accuracy of benzene is affected by the measurement accuracy of xylene, toluene and the characteristic absorption band characteristics of benzene.

**Keywords** Benzene-toluene-xylene (BTX); Differential optical absorption spectroscopy (DOAS); Wavelet transform filtering; Integral area method; Least square method; Monitoring

(Received Jan. 13, 2020; accepted Apr. 25, 2020)