

文章编号: 1005-5630(2022)05-0028-07

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.2022.005.004

四种多组分气体拉曼光谱定量计算方法的对比研究

杨申昊, 侯春彩, 赵韦静, 李聪冉, 邓 维
(中国船舶集团有限公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056000)

摘要: 拉曼光谱检测是一种快速、无损的检测方法, 在许多领域得到应用。拉曼光谱气体定量检测过程中采用峰值、峰面积法, 应用于产品开发时, 会存在很多问题。本文以氧气、氮气、二氧化碳作为研究对象, 分别采用峰值峰面积法、瑞利散射归一化、某一种气体成分归一化、待测气体成分整体归一化方法进行定量分析。对4种方法从积分时间的影响、定量检测稳定性、重复性、是否受到体积分数100%约束等方面进行对比研究。结果显示, 其他方法相比于峰值、峰面积法均可提升测量的重复性与稳定性。4种方法各有优缺点。产品开发过程中, 应该根据需求选择不同的定量计算方法。

关键词: 拉曼光谱; 气体探测; 定量计算方法; 归一化方法
中图分类号: O 567.3 **文献标志码:** A

Comparative research of four quantitative Raman spectra calculation methods for multi-component gases

YANG Shenhao, HOU Chuncai, Zhao Weijing, LI Congran, DENG Wei
(The 718th Research Institute of China State Ship Building Corporation Limited, Handan 056000, China)

Abstract: Raman spectroscopy is a fast and nondestructive method, which is widely used in many fields. The peak and peak area method cannot meet the needs of product development. The paper took oxygen, nitrogen and carbon dioxide as the research, the quantitative analysis of peak value, peak area method, Rayleigh scattering normalization, a gas component normalization and the whole gas component normalization method were carried out. The four methods were compared in four terms: the influence of integration time, the stability and repeatability of quantitative detection, and whether they were restricted by 100% volume fraction. It is found that other methods can improve the repeatability and stability of measurement compared with peak and peak area method. Each of the four methods has advantages and disadvantages. In the process of product development, different quantitative calculation methods should be selected according to the requirements.

Keywords: Raman spectroscopy; gas detection; quantitative calculation method; normalization method

收稿日期: 2021-12-14

作者简介: 杨申昊(1988—), 工程师, 研究方向为激光拉曼技术。E-mail: yang_shenhao@126.com

1 引言

随着拉曼光谱技术的不断发展,拉曼技术在很多领域得到应用。针对气体检测,激光拉曼光谱技术相比于气相色谱、红外光谱技术具有很多优势。相比于气相色谱而言,拉曼光谱技术不需要载气,不需要对混合气体做分离,整个仪器设备装置结构简单,使用维护方便。相比于红外光谱技术,拉曼光谱技术可以检测氮气、氢气等双原子分子,检测的气体种类多,应用场景更为广泛。因此,激光拉曼光谱技术对气体的检测与分析已经成为未来几年最有前景的气体检测技术之一。

在常温常压下,气体拉曼信号十分微弱,容易受到温度、压力、湿度、激光器功率波动、系统热噪声等因素的影响。所以,采用传统的拉曼峰值法、峰面积法进行气体成分定量计算,稳定性、重复性较差,无法满足应用需求。因此,针对气体拉曼光谱定量检测方法的研究已经成为热点问题之一。

2019年,高颖等^[1]针对天然气成分定量检测,提出基于洛伦兹线型的拉曼光谱自动分解算法。2021年,温国基等^[2]提出基于遗传算法与线性叠加模型的混合物组成拉曼光谱分析方法。2016年,孔德靖等^[3]提出采用部分面积法提高气体拉曼光谱测量重复性的方法对10%的 C_2H_2 进行验证。2020年,陈新岗等^[4]对变压器油中的溶解气体进行拉曼光谱检测,建立高斯函数模型后,以峰高、半峰宽、峰面积为自变量,气体浓度为因变量建立偏最小二乘回归模型,可以预测气体浓度。针对水溶液中的氯离子,张建新等^[5]采用高斯多峰分离技术对重叠的拉曼峰进行分峰拟合,然后采用峰值、峰面积等特征信息与氯离子浓度之间关系进行拟合,氯离子浓度在0.1~4 mg/L之间线性度较好。2020年,李光茂等^[6]对变压器油中溶解甲醇进行拉曼光谱定量检测,采用最小二乘法将甲醇特征峰强度与甲醇浓度值之间建立线性关系,检测限为15.6 mg/L。2016年,王乾乾等^[7]采用拉曼光谱技术对水溶液中硫酸根离子进行了定量检测,将硫酸根特征峰强度与水分子特征峰强度的比值与硫酸根浓度

之间建立了良好的线性关系,进而实现对硫酸根浓度的预测。这种方法与文献[2]中的对某一种气体成分归一化的方法相类似。

遗传算法^[8]、谱峰分解^[9]、高斯函数模型、分峰拟合等方法主要目的是将混叠的拉曼峰进行分离。分离后,许多文献还是采用传统的峰值、峰面积法建立回归模型进行气体浓度的预测^[10-11]。但是,峰值法、面积法对气体浓度预测的重复性较差,无法满足相关行业的标准要求^[12]。本文立足于产品的开发与应用,在峰值法、面积法的基础上,提出采用瑞利散射归一化、待测气体成分整体归一化的方法。瑞利散射归一化方法不受待测气体体积分数和为100%的约束,待测气体成分整体归一化可以适用于不同积分时间的情况。同时与文献[2]中某一种气体成分归一化进行对比分析。总结每一种方法的优缺点,为多组分气体拉曼光谱产品化的开发与应用提供参考。

2 实验装置

实验装置结构如图1所示。实验采用半导体泵浦的二倍频Nd:YAG(掺铝钕铝石榴石)连续激光器做为激发光源^[13],功率1.5 W。反射镜采用凹面反射镜,直径25.4 mm。收集透镜组与光谱仪之间采用芯径1 mm光纤进行连接,光谱仪采用1 800 g/mm透射式光栅光谱仪,探测器采用具有时空累积效应的深度制冷面阵电荷耦合器件进行探测^[14],最低制冷温度可达-70 ℃。激发光通过密闭气室窗口片进入两个反射镜中,在两个反射镜中间实现多次反射^[15]。

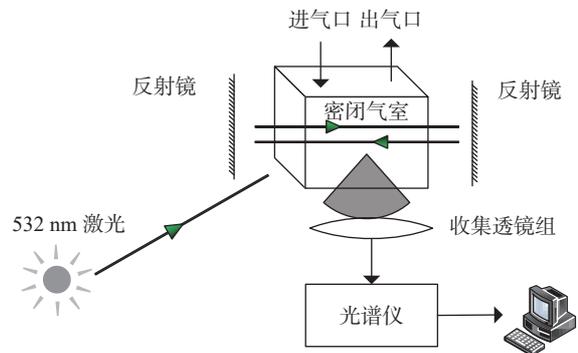


图1 拉曼光谱仪硬件结构

Fig. 1 System of the Raman spectrometer

3 结果与讨论

在定量计算之前,采集不同积分时间下多组体积分数为 3% 的二氧化碳、21% 的氧气、76% 的氮气组成的混合气体的拉曼光谱数据。不同积分时间下的拉曼谱图如图 2(a) 所示,图 2(b) 为拉曼峰的局部放大图。积分时间与幅值呈线性关系,因此,图 2 中幅值从小到大对应积分时间依次是: 0.1 s、0.2 s、0.3 s、0.5 s、0.8 s、1.0 s、1.2 s、1.5 s、1.8 s、2.0 s、3.0 s、4.0 s,所有数据均 30 次叠加。下文定量计算均采用二氧化碳 1386 cm^{-1} 特征峰,氧气 1552 cm^{-1} 特征峰,氮气 2333 cm^{-1} 特征峰。采用二次拟合方式拟合光谱基线,用基线作为待检测气体成分的零点。计算过程中,采用峰值法与三点面积法^[3]同时进行计算对比。结果图中 peak 为峰值法计算结果,area 为三点面积法计算结果。

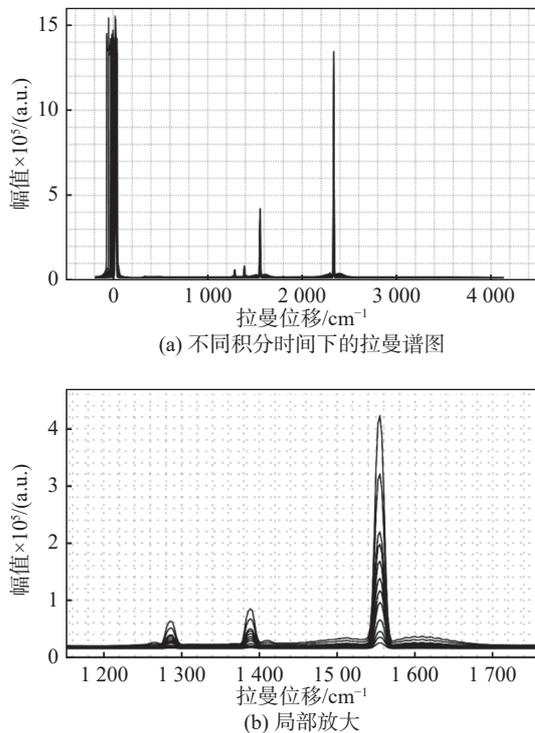


图 2 不同积分时间下的拉曼谱图

Fig. 2 Raman spectra of different integration times

3.1 峰值、峰面积法定量计算结果

选取任一 0.1 s 积分时间光谱数据,利用最小二乘法对零点与终点进行直线拟合,得到体积

分数与幅值的对应关系式。利用该关系式计算 0.1 s 积分时间其他 23 组数据,结果见表 1。

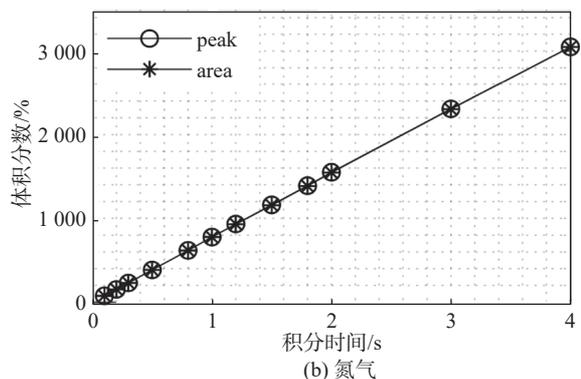
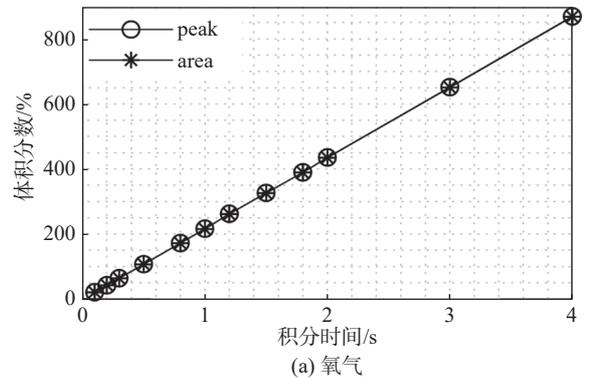
表 1 峰值、峰面积法计算结果

Tab. 1 Calculation results of peak value and peak area method

| 气体成分 | 峰值法 | | | 峰面积法 | | |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | 重复性 | 均值 | 标准差 | 重复性 | 均值 | 标准差 |
| 氧气 | 0.39% | 21.07% | 0.080% | 0.26% | 20.99% | 0.055% |
| 氮气 | 0.25% | 75.99% | 0.190% | 0.15% | 75.92% | 0.110% |
| 二氧化碳 | 1.47% | 2.99% | 0.044% | 0.97% | 2.98% | 0.029% |

采用该组标定系数,计算不同积分时间下的数据,结果如图 3 所示。图 3 分别为氧气、氮气和二氧化碳在不同积分时间下的数据计算结果。通过图 3 可发现,峰值、峰面积计算方法无法适用于不同积分时间的情况。积分时间与峰值、峰面积呈线性关系。

峰值、峰面积法是拉曼光谱定量计算最简便、最常用的方法,但该方法的稳定性、重复性最差。采用某一积分时间做标定后结果无法适用于



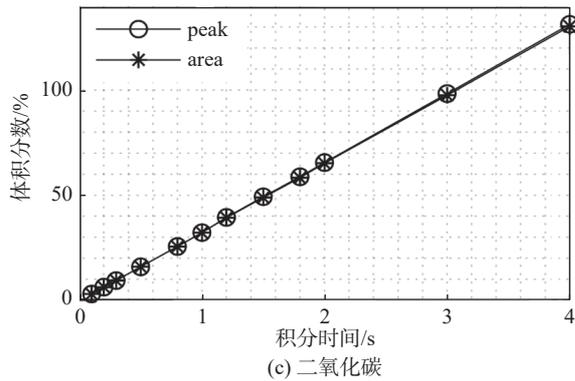


图 3 不同气体在不同积分时间下的计算结果

Fig. 3 Calculation results of gases under different integration times

不同积分时间的情况, 为产品开发带来很多不便。

3.2 瑞利散射归一化

瑞利散射强度 R 与激光功率成正比, 即:

$$R = BP \tag{1}$$

式中: P 为激光功率; R 为瑞利散射强度; B 为比例系数。

某一气体成分的拉曼峰高或峰面积与体积分数成正比^[2], 即:

$$p_i = k_i c_i \tag{2}$$

式中: p_i 表示单位体积分数下第 i 种气体成分的拉曼峰高或峰面积; k_i 为正相关系数; c_i 为气体体积分数; k_i 与激光功率 P 呈正相关。式 (2) 与式 (1) 相比即可消除激光功率的影响, 即:

$$\frac{p_i}{R} = \frac{k_i}{BP} c_i = A c_i \tag{3}$$

同样对 0.1 s 积分时间下的 23 组数据进行定量计算, 计算结果见表 2。

表 2 瑞利散射归一化法计算结果

Tab. 2 Calculation results of Rayleigh scattering normalization method

| 气体成分 | 峰值 | | | 峰面积 | | |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | 重复性 | 均值 | 标准差 | 重复性 | 均值 | 标准差 |
| 氧气 | 0.14% | 21.00% | 0.030% | 0.11% | 20.98% | 0.023% |
| 氮气 | 0.14% | 75.91% | 0.110% | 0.10% | 75.87% | 0.078% |
| 二氧化碳 | 0.16% | 3.00% | 0.005% | 0.12% | 3.00% | 0.004% |

通过对比表 1 与表 2 结果发现, 采用瑞利散射归一化的方法相对于峰值、峰面积法可以提升测量的重复性与稳定性, 降低激光器功率波动带来的影响, 且不受所有气体体积分数和为 100% 的约束。由于瑞利散射比拉曼散射强很多, 随着积分时间的增大, 瑞利散射强度随积分时间的变化更快, 导致比例失调。因此, 采用瑞利散射归一化的方法无法运用到不同积分时间的情况下。

3.3 某一种气体成分归一化

某一种气体成分归一化在文献 [3] 中命名为混合物拉曼光谱线性叠加模型。计算过程参考文献 [3]。

采用该方法对 0.1 s 积分时间下的 23 组数据进行定量计算。采用氮气作为归一化气体成分, 计算结果见表 3。

表 3 氮气归一化法计算结果
Tab. 3 Calculation results of nitrogen normalization method

| 气体成分 | 峰值 | | | 峰面积 | | |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | 重复性 | 均值 | 标准差 | 重复性 | 均值 | 标准差 |
| 氧气 | 0.13% | 21.02% | 0.028% | 0.09% | 21.01% | 0.018% |
| 氮气 | 0.04% | 75.98% | 0.031% | 0.02% | 75.99% | 0.019% |
| 二氧化碳 | 0.19% | 3.00% | 0.006% | 0.12% | 3.00% | 0.004% |

表 3 与表 2 对比, 采用氮气归一化的方法, 测量重复性与稳定性较高。但是, 该方法要受到所有气体成分体积分数和为 100% 的约束。如果待测气体体积分数的和不为 100%, 该方法计算结果将会出现较大误差。为了进一步分析误差情况, 采集以氩气为底气的体积分数均为 1% 的一氧化碳、二氧化碳、氧气、氮气、硫化氢、氢气 6 种气体成分, 14 组拉曼谱图数据, 其中一组数据如图 4 所示。图 5 分别为氧气、氮气和二氧化碳的 14 组数据定量分析结果。图 5 中, 二氧化碳、氧气、氮气的体积分数计算结果达到 33.3% 左右, 误差已达 30% 以上。

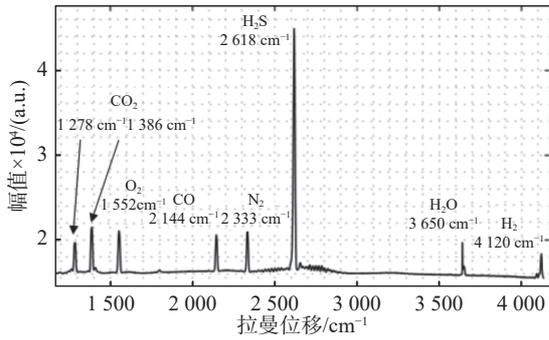


图 4 1 s 积分时间 30 次累加 6 种气体的拉曼谱图

Fig. 4 Raman spectra of six gases accumulated 30 times at 1 s integration time

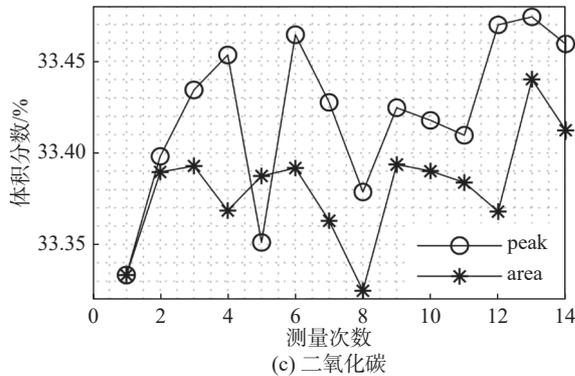
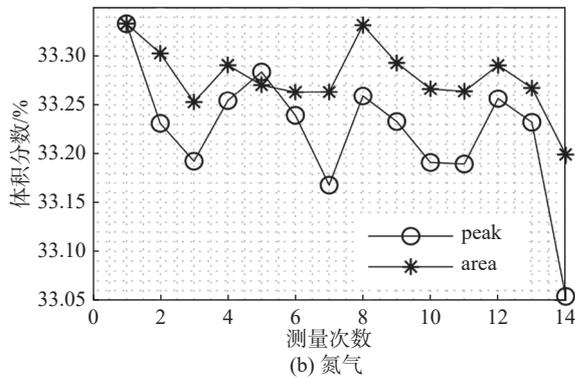
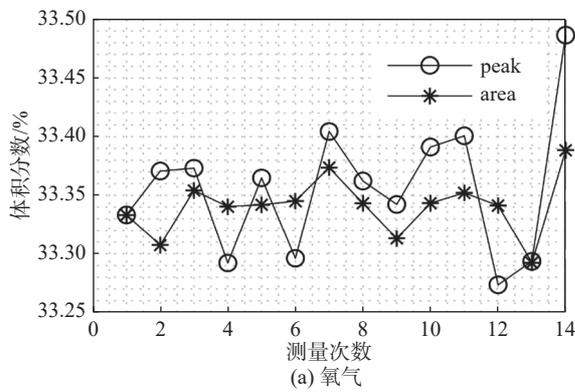


图 5 不同气体的对应 14 组数据定量的计算结果

Fig. 5 Calculation results of gases of 14 groups data

采用氮气归一化的方法也无法消除积分时间的影响。采用 0.1 s 积分时间数据做定标, 图 6 分别为氧气、氮气和二氧化碳对应 12 组不同积分时间下的数据进行计算的结果。随着积分时间的变化, 计算结果误差逐渐增大。

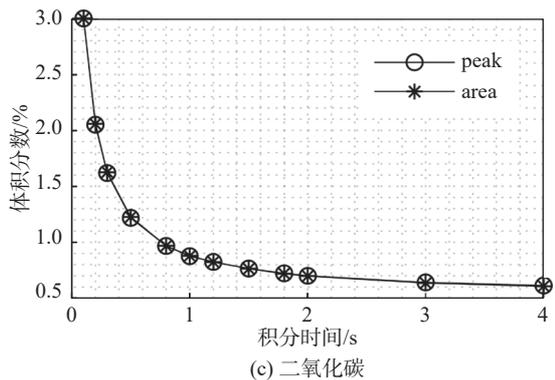
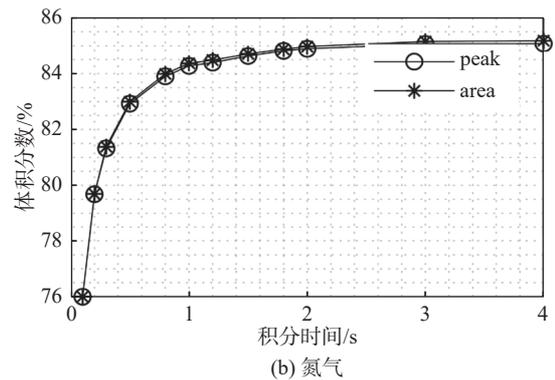
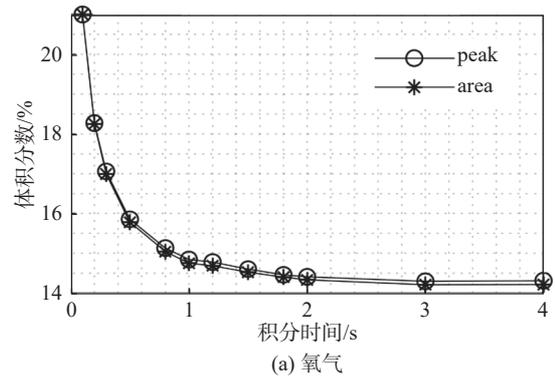


图 6 不同气体在不同积分时间下的计算结果

Fig. 6 Calculation results of gases under different integration times

采用氮气归一化的方法是 4 种方法中重复性与稳定性最高的方法。但是, 受到待测气体成分体积分数和为 100% 的约束, 同时也无法适用于不同积分时间的情况。

3.4 待测气体成分整体归一化

在采用峰值、峰面积法或者瑞利散射归一化得出气体体积分数之后, 采用待测气体成分整体归一化的计算方法, 即:

$$a_i = \frac{c_i}{\sum_1^n c_m} \times 100\% \quad (4)$$

式中: a_i 为最终气体体积分数; c_i 、 c_m 为采用峰值法、峰面积法或瑞利散射归一化得到的第 i 、 m 种气体体积分数。这里采用峰值法和峰面积法对 0.1 s 积分时间的数据进行定量计算。计算结果见表 4。

对比表 4 与表 1 数据, 采用待测气体成分归一化方法相比峰值法、峰面积法可以提升测量重复性与稳定性。同时, 可以避免积分时间的影响。采用 0.1 s 积分时间的数据进行定标, 对氧

气、氮气和二氧化碳的 12 组不同积分时间数据进行定量计算, 结果如图 7 所示。积分时间从 0.1 s 到 4 s, 氧气、氮气、二氧化碳计算误差最大分别为: 0.45%、0.65%、0.23%。采用瑞利散射归一化的方法可以进一步提升重复性、稳定性, 针对不同积分时间数据可以进一步降低误差。

表 4 待测气体成分整体归一化法计算结果

Tab. 4 Calculation results of the overall normalization method for the gas composition

| 气体成分 | 峰值 | | | 峰面积 | | |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | 重复性 | 均值 | 标准差 | 重复性 | 均值 | 标准差 |
| 氧气 | 0.28% | 21.06% | 0.059% | 0.20% | 21.01% | 0.042% |
| 氮气 | 0.09% | 75.96% | 0.070% | 0.06% | 76.00% | 0.042% |
| 二氧化碳 | 1.41% | 2.99% | 0.042% | 0.95% | 2.98% | 0.029% |

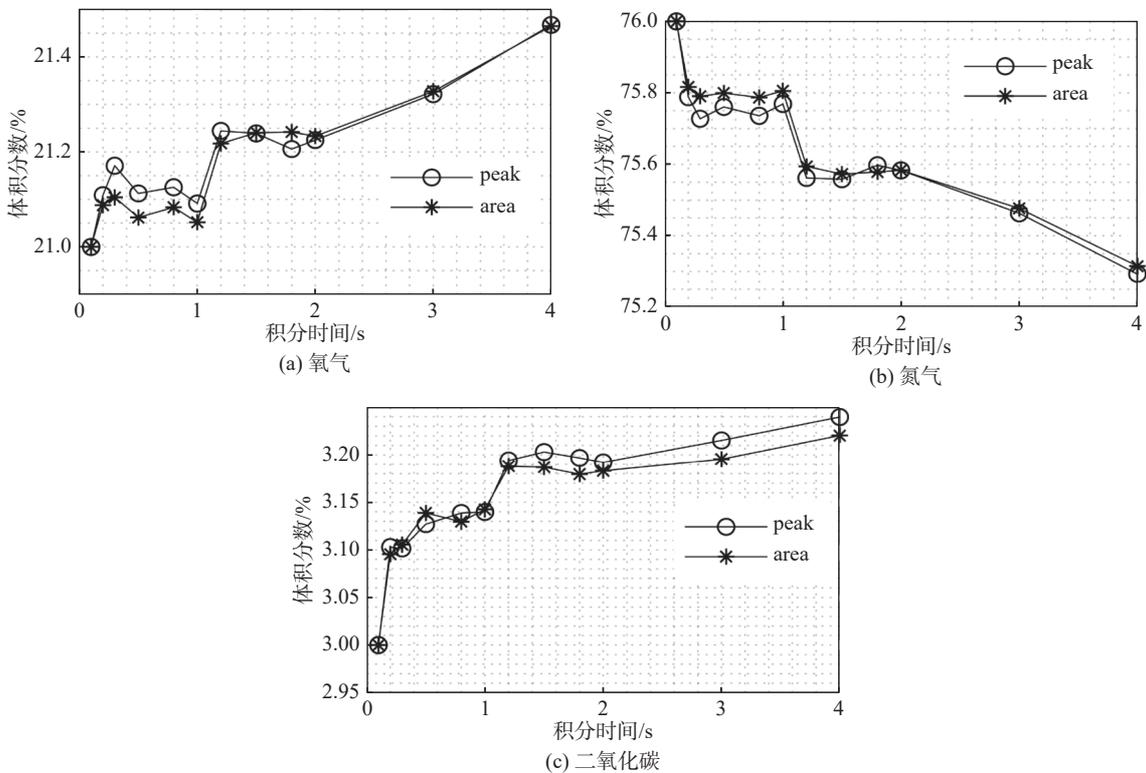


图 7 不同气体在不同积分时间下的计算结果

Fig. 7 Calculation results of gases under different integration times

采用待测气体成分整体归一化方法, 可以避免积分时间的影响, 但同样受所有气体成分体

积分数和为 100% 的约束。

最后对 4 种方法的优缺点进行了总结, 见表 5。

表 5 4 种方法优缺点总结
Tab. 5 The advantages and disadvantages of the four methods

| 方法 | 优点 | 缺点 |
|-------------|--------------------------|-------------------------------|
| 峰值、峰面积 | 计算简单、方便, 不受体积分数100%的约束 | 稳定性、重复性差, 无法适用于不同积分时间情况 |
| 瑞利散射归一化 | 稳定性、重复性较高, 不受体积分数100%的约束 | 无法适用于不同积分时间情况 |
| 某一种气体成分归一化 | 稳定性、重复性最高 | 受到体积分数100%的约束, 无法适用于不同积分时间的情况 |
| 待测气体成分整体归一化 | 稳定性、重复性较高, 可以适用于不同积分时间情况 | 受到体积分数100%的约束 |

4 结 论

在多组分气体拉曼光谱产品开发过程中, 定量检测算法的开发是其中的关键内容。当待测气体成分体积分数跨度较大, 需要使用不同的积分时间进行定量检测, 那么就需要使得标定的结果适用于不同积分时间的情况, 这种条件下可以采用待测气体成分整体归一化的方法。当待测气体成分体积分数和与 100% 相差较大, 可以采用瑞利散射归一化的方法。当待测气体成分中存在一种含量较高的固定成分, 例如文献 [2] 的甲烷, 文献 [7] 中的水, 可以采用对某一种成分归一化的方法, 提升测量的重复性, 稳定性。在产品开发过程中, 开发人员需要根据具体的应用场景, 选取合适的方法。

参考文献:

[1] 高颖, 戴连奎, 朱华东, 等. 基于拉曼光谱的天然气主要组分定量分析 [J]. 分析化学, 2019, 47(1): 67 – 76.
[2] 温国基, 戴连奎, 刘薇. 基于遗传算法与线性叠加模

型的混合物组成拉曼光谱定量分析 [J]. 分析化学, 2021, 49(1): 85 – 94.
[3] 孔德靖, 翟中生, 王选择, 等. 部分面积法提高气体拉曼光谱强度测量重复性 [J]. 光电工程, 2016, 43(5): 20 – 26.
[4] 陈新岗, 冯煜轩, 李昌鑫, 等. 基于多参量的变压器油中特征气体拉曼光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1916 – 1922.
[5] 张建新, 魏英豪, 金浩哲, 等. 拉曼光谱法对水溶液中微量氯离子的定量分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(10): 3147 – 3152.
[6] 李光茂, 乔胜亚, 朱晨, 等. 变压器油中溶解甲醇拉曼光谱检测定量分析方法 [J]. 高电压技术, 2021, 47(6): 2007 – 2014.
[7] 王乾乾, 孙楠. 水溶液中硫酸根离子的拉曼光谱定量分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(2): 430 – 435.
[8] 陈柳, 张国平, 周伟. 遗传算法用于多组分拉曼光谱定量分析的研究 [J]. 光学与光电技术, 2008, 6(3): 57 – 60.
[9] 李津蓉, 戴连奎, 阮华. 基于谱峰分解的拉曼光谱定量分析方法 [J]. 化工学报, 2012, 63(7): 2128 – 2135.
[10] 颜凡, 朱启兵, 黄敏, 等. 基于拉曼光谱的已知混合物组分定量分析方法 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(11): 3599 – 3605.
[11] 李佳佳, 李荣西, 董会, 等. 应用显微激光拉曼光谱测定 CO₂ 气体碳同位素值 δ¹³C 的定量方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(4): 1139 – 1144.
[12] 薛金涛, 李春燕, 吴纯洁, 等. 拉曼光谱在多组分定量分析中方法学验证的探讨 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 120 – 123.
[13] BU T J, CHENG P, GUO L, et al. Laser spontaneous Raman scattering based on multi-channel measurement of mole fraction of air[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9): 2974 – 2978.
[14] PETROV D V, MATROSOV I I. Raman gas analyzer (RGA): natural gas measurements[J]. Applied Spectroscopy, 2016, 70(10): 1770 – 1776.
[15] YANG D W, GUO J J, LIU Q S, et al. Highly sensitive Raman system for dissolved gas analysis in water[J]. Applied Optics, 2016, 55(27): 7744 – 7748.

(编辑: 李晓莉)