

文章编号: 2095-4980(2020)04-0734-04

差分吸收光谱检测 H₂S 气体的反演算法

陈书旺, 尹晓伟*, 王真真, 宋彤彤, 宋树丽

(河北科技大学 信息科学与工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 传统差分吸收光谱法(DOAS)对于 H₂S 气体浓度检测原理简单, 检测精准, 反应速度较快, 但在低浓度、光程较短的环境中会产生较大的误差。本文在传统的差分吸收算法的基础上, 采用遗传算法对低浓度 H₂S 气体进行反演, 但遗传算法容易发生过早收敛, 从而陷入局部最优, 因此设计了灾变优化后的遗传算法对 H₂S 气体浓度进行反演。结果表明, 该方法对低浓度 H₂S 气体有较高的测量精确度, 与传统的差分吸收光谱法结合可得到更宽的检测范围。

关键词: 差分吸收光谱; 遗传算法; 灾变; H₂S 气体

中图分类号: TN247; O439; TP391 **文献标志码:** A **doi:** 10.11805/TKYDA2019188

Inversion algorithms for detecting H₂S gas concentration by Differential Optical Absorption Spectroscopy

CHEN Shuwang, YIN Xiaowei*, WANG Zhenzhen, SONG Tongtong, SONG Shuli

(Institute of Information Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: The traditional Differential Optical Absorption Spectroscopy(DOAS) method which is accurate and fast, has simple detection principle for H₂S gas concentration. However, big errors occur in environments with low concentrations and short optical paths. In this paper, inversion of low concentration H₂S gas is executed by using genetic algorithm based on traditional differential absorption algorithm. But the genetic algorithm is prone to premature convergence and thus falls into local optimum. The genetic algorithm after disaster optimization is designed to invert the H₂S gas concentration. The results show that the method has high measurement accuracy for low concentration H₂S gas, and combines with traditional differential absorption spectroscopy to obtain a wider detection range.

Keywords: Differential Optical Absorption Spectroscopy; genetic algorithm; catastrophe; H₂S gas

石油是目前社会发展的主要能源, 虽然石油采矿技术已经很成熟, 但在石油和天然气的开采过程中会产生低浓度的 H₂S 气体, H₂S 气体含有剧毒且易燃易爆, 对人类生活产生很大的安全隐患。因此对 H₂S 气体浓度进行快速准确的检测是十分重要的^[1]。传统的实验室检测 H₂S 气体的方法(比如醋酸铅试纸法)误差大, 计算比较复杂, 无法对油气井现场 H₂S 气体浓度进行实时检测^[2]。

差分吸收光谱法(DOAS)是基于光学和光谱检测技术的气体测量方法, 最初由德国 Hiedelberg 大学的 Platt U 和 Perner D 等提出, 可以对气体实现快速、准确的测量。但传统的 DOAS 在求解过程中采用最小二乘法^[3], 计算过程较为复杂。在短程光、低浓度的环境下, 测量误差比较大。本文用遗传算法与之结合, 简化了求解过程。但遗传算法的收敛情况过早发生, 使结果出现局部最优, 因此提出了基于灾变遗传算法的 DOAS 算法。该算法通过加入灾变算子来破坏群体同化的模式, 使产生的新群体进入下一步运算中, 很好地提高了算法的整体性能。并对 H₂S 气体浓度进行反演, 获得较高的测量精确度^[4]。

收稿日期: 2019-05-28; 修回日期: 2019-06-23

作者简介: 陈书旺(1971-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为现代传感技术、红外图像检测技术、无线自组网路由协议。
email:27984960@qq.com

* 通信作者: 尹晓伟 email:1101929147@qq.com

1 DOAS 的基本原理

差分吸收光谱技术的基础是 Lambert-Beer 定律，如图 1 所示，数学模型为：

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp[-LC\sigma(\lambda)] \quad (1)$$

式中： $I(\lambda)$ 为出射光的光强； $I_0(\lambda)$ 为入射光的光强； $\sigma(\lambda)$ 为被测气体的吸收截面； L 为光通过被测气体的长度； C 为待测气体浓度。式(1)可以变换为：

$$C = \frac{\ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)]}{\sigma(\lambda)L} \quad (2)$$

被测气体的吸光度为：

$$D = \ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)] \quad (3)$$

代入式(2)得

$$C = \frac{D}{\sigma(\lambda)L} \quad (4)$$

即已知光源的初始光强，再获得通过待测气体的透射光强，根据式(4)可得出待测气体的浓度。

DOAS 检测中，吸收截面分为宽带吸收截面 σ_{ib} 和窄带吸收截面 σ_i' ^[5]，即

$$\sigma_i = \sigma_i' + \sigma_{ib} \quad (5)$$

将式(5)代入式(1)，通过滤波可以得到

$$I(\lambda) = I_0'(\lambda)\exp[-L\sum C_i\sigma_i'(\lambda)] \quad (6)$$

$$D'(\lambda) = \ln \frac{I_0'(\lambda)}{I(\lambda)} = L\sum C_i\sigma_i'(\lambda) \quad (7)$$

式中： i 为气体的类型； $I_0'(\lambda)$ 表示没有差分吸收时的光强。由式(7)可知，差分吸光度 $D'(\lambda)$ 和差分吸收截面 $\sigma_i'(\lambda)$ 在一定浓度范围内成比例，可利用最小二乘法求解出 H₂S 气体的浓度^[6]。

2 H₂S 浓度反演算法

2.1 遗传算法

遗传算法利用反演波段内所有离散波长点上的光谱数据^[7]，如图 2 所示，H₂S 气体在 1 574~1 576 nm 波段有明显差分吸收，每隔 0.1 nm 选取一组数据，可以表示为：

$$\begin{pmatrix} D'(\lambda_1) \\ D'(\lambda_2) \\ \vdots \\ D'(\lambda_3) \end{pmatrix} = L \begin{pmatrix} \sigma'(\lambda_1) \\ \sigma'(\lambda_2) \\ \vdots \\ \sigma'(\lambda_3) \end{pmatrix} C \quad (8)$$

$D'(\lambda)$ 可以通过测量得到，差分吸收截面 $\sigma'(\lambda)$ 可以由吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 通过高通滤波器获得，光程 L 是已知的，所以波点上的差分吸光度值 $L\sigma'(\lambda)C$ 之差的平方和与波长点数相除，其结果的平方根作为目标函数：

$$f = \sqrt{\sum_l [D'(\lambda_l) - L\sigma'(l)C]^2 / n} \quad (9)$$

式中： l 为离散波长次序； n 为离散波长点的个数。由此看出，在一定的浓度范围内，可以求得一个最优解 C ，使得 f 为最小值，这时 C 的浓度就是 H₂S 气体的浓度。

2.2 灾变遗传算法

遗传算法的收敛性能在应用中较快，但是在求解的过程中容易出现局部最优解情况。为了更好地加强整体搜索能力，在遗传算法中引入灾变让远离最优解的个体有足够的空间进行繁衍^[7-9]。

灾变在遗传算法中的定义是：一直重复进行包括初始群体产生和遗传操作的基本遗传算法过程，并将每次的最好求解结果送到下一次基本遗传算法中作为初始群体之一^[10]。可以看出，解集越复杂，灾变次数应越多。

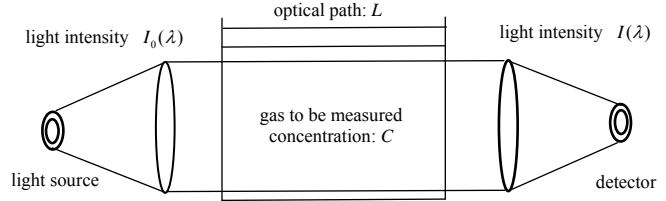


Fig.1 Schematic diagram of Lambert-Beer law
图 1 Lambert-Beer 定律示意图

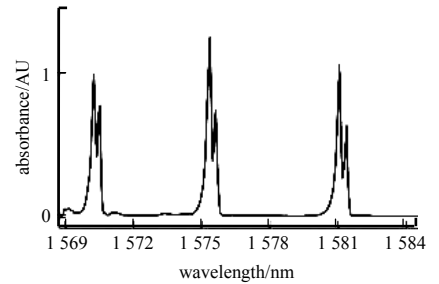


Fig.2 Near infrared absorption spectrum of H₂S
图 2 H₂S 气体近红外吸收谱

灾变遗传算法的具体步骤如图 3 所示。可以看出，通过灾变可以显著提高算法在解空间中的求解能力，保存发生灾变前获得的一些最优解，保证了算法的稳定性^[11]。

3 检测方法和系统设计

分布反馈式半导体激光器是理想光源，但是该光源比较昂贵，不能广泛使用在油气田中，因此本文采用 LED 宽带光源，成本低且可以大范围应用，不过由于是宽带光源，需将光源通过光纤光栅进行滤波与调制，获得窄带光源。

由 Lambert-Beer 定律可以看出，测量结果和气室的吸收路径长度也有关系，路径越长，气体吸收的功率越大，检测灵敏度就越高^[12]。在实际应用中气室体积有限，可以增加路径长度，采用多次反射的方法获得，如图 4 所示。H₂S 气体的近红外光谱吸收度是不一样的，通过光谱仪观察光谱变化，再将光信号处理为电信号，最后将电脑与光谱仪相连接，将光谱仪中的气体数据显示出来，并对气体浓度进行数据处理。图 5 为光谱测量系统结构图^[13]。

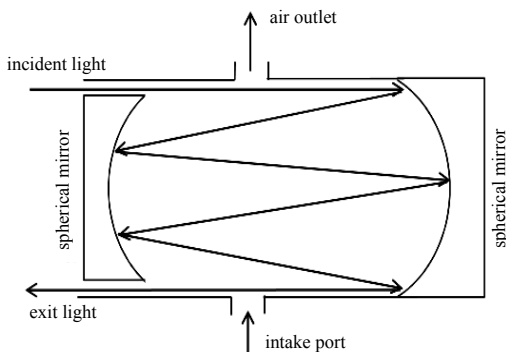


Fig.4 Diagram of gas chamber
图 4 气室结构图

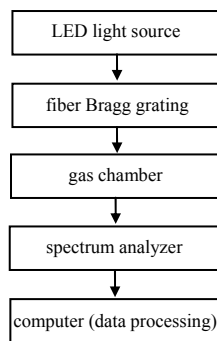


Fig.5 Structural chart of spectrometry system
图 5 光谱测量系统结构图

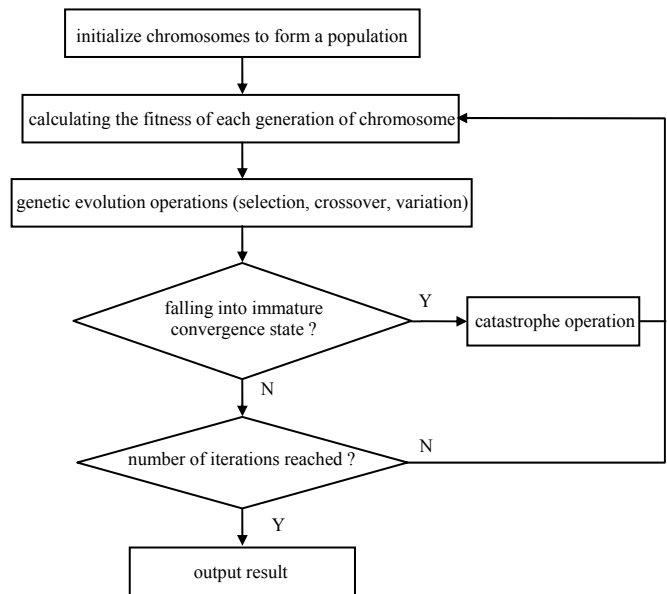


Fig.3 Flow of catastrophic genetic algorithm
图 3 灾变遗传算法步骤流程图

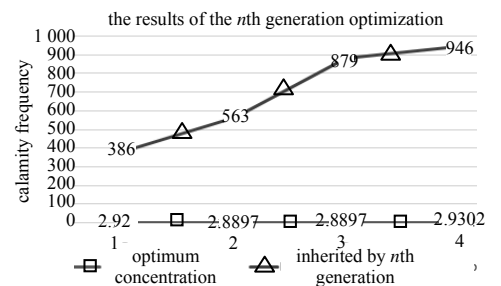


Fig.6 Results of the nth generation optimization
图 6 第 n 代优化结果

4 实验结果与分析

本文优化算法是在遗传算法中加入灾变，使求解结果代代遗传优化。在算法过程中，以浓度为 2.927 1 g/m³ 真实 H₂S 气体为例，利用传统算法求解出的 H₂S 浓度为 2.510 1 g/m³，而采用基于灾变遗传算法的 DOAS 算法求解需要显示出第 n 代优化结果，找出最优解，再加入灾变算子，防止求解过程陷入局部最优^[14]，如图 6 所示。

本文分别用传统 DOAS 算法和基于灾变遗传算法的 DOAS 对常温常压下 H₂S 气体的光谱数据进行浓度反演，并对不同算法的反演结果进行对比，如表 1 所示。H₂S 反演波段选取 1 574~1 576 nm，波长间隔为 0.1 nm，光程均为 0.5 m。传统 DOAS 算法反演时误差较大，当 H₂S 浓度为 21.1 mg/m³ 时，误差达到 284.3%；浓度为 115.4 mg/m³ 时，误差也达到了 44.5%。而优化后的 DOAS 算法在低浓度条件下误差比较小，浓度为 21.1 mg/m³ 时，误差为 8%；浓度为 57.4 mg/m³ 或 85.1 mg/m³ 时，误差达到了 0。究其原因，在短光程、低浓度条件下 DOAS 算法只利用了一部分波长上的浓度信息，而改进的 DOAS 算法利用了所有波长上的浓度信息，进行了全局最优。随着浓度的升高，信噪比也随之增加，反演结果的准确度也迅速增加。在浓度偏高情况下，DOAS 算

表 1 基于不同算法的 H₂S 气体浓度测量表

Table1 Measurement of H ₂ S gas concentration based on different algorithms				
actual concentration/(mg/m ³)	DOAS/(mg/m ³)	error/%	DOAS based on catastrophe genetic algorithm/(mg/m ³)	error/%
21.1	81.1	284.3	22.8	8.0
28.5	62.5	119.2	28.9	1.4
42.3	80.4	90.0	44.7	5.7
57.4	82.9	44.4	57.4	0
85.1	133.2	56.5	85.1	0
115.4	166.7	44.5	114.2	-1.0
1 310.7	1 283.2	-2.1	1 215.5	-7.3
2 272.5	2 182.3	-4.0	2 050.7	-10.9

法的反演精确度稍高于改进的 DOAS 算法。当 H₂S 浓度继续增加时，在光强不变情况下，透射光强度变小，信噪比降低，且此时浓度值已经超过 Lambert-Beer 定律的线性浓度范围，两种算法的反演结果误差都在增加。当 H₂S 浓度高达 2 272.5 mg/m³ 时，DOAS 算法反演误差为-4.0%，改进 DOAS 算法的反演误差更是高达-10.9%。

5 结论

对于传统 DOAS 算法在短程光下低浓度 H₂S 气体检测存在较大误差，提出了基于灾变遗传算法的 DOAS 算法，改进的算法在计算中加入灾变破坏群体同化的模式，使产生的新群体进入接下来的计算过程中，提高算法的整体性能，并给出了它的实现过程。利用传统 DOAS 算法和优化后的 DOAS 算法对 H₂S 气体进行了浓度反演，并对结果进行比较。研究发现，改进的 DOAS 算法在低浓度、短程光环境下有较高的反演精确度。

参考文献：

- [1] 王镇道,陈义. 基于灾变遗传算法的二叉判定图最小化算法[J]. 计算机工程与应用, 2015,51(3):55-60. (WANG Zhendao,CHEN Yi. Binary decision graph minimization based on catastrophic genetic algorithms[J]. Computer Engineering and Applications, 2015,51(3):55-60.)
- [2] 袁英豪,周正. Mini-T 系列便携式实时太赫兹光谱仪的设计与应用[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2017, 15(6):909-915. (YUAN Yinghao,ZHOU Zheng. Design and application of mini-T series portable real-time terahertz spectrometer[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2017,15(6): 909-915.)
- [3] 陈书旺,孙涛,唐东林. 基于谐波检测的硫化氢气体传感器研究[J]. 传感技术学报, 2017,30(1):31-34. (CHEN Shuwang,SUN Tao,TANG Donglin. Research on hydrogen sulfide gas sensor based on harmonic detection[J]. Journal of Sensing Technology, 2017,30(1):31-34.)
- [4] 张显杰,余震虹. 基于红外激光光谱的 H₂S 气体传感器的二次谐波理论分析[J]. 仪器技术与传感器, 2015(4):11-12,41. (ZHANG Xianjie,YU Zhenhong. Second harmonic principle of H₂S gas sensor based on infrared laser spectrum[J]. Instrument Technology and Sensors, 2015(4):11-12,41.)
- [5] 陈国栋. 光谱测量系统中差分吸收算法的优化研究[D]. 西安:西安工业大学, 2017. (CHEN Guodong. Optimization of differential absorption algorithms in spectrometry system[D]. Xi'an,China:Xi'an University of Technology, 2017.)
- [6] 郑海明,李长朝. 基于高温还原及差分吸收光谱监测烟气汞的实验研究[J]. 计量学报, 2017(6):780-785. (ZHENG Haiming,LI Changchao. Experimental study on monitoring mercury in flue gas based on high temperature reduction and differential absorption spectroscopy[J]. Journal of Metrology, 2017(6):780-785.)
- [7] 唐东林,柯志军,代志勇,等. 油气田硫化氢气体浓度光纤消逝场传感技术检测[J]. 石油学报, 2016,36(1):31-34. (TANG Donglin,KE Zhijun,DAI Zhiyong,et al. Detection of hydrogen sulfide concentration in oil and gas fields by optical fiber evanescent field sensing technology[J]. Journal of Petroleum, 2016,36(1):31-34.)
- [8] 周红,肖淞,张晓星,等. 基于紫外差分吸收光谱的痕量 SO₂ 气体定量检测[J]. 中国电机工程学报, 2017,53(19): 5812-5820. (ZHOU Hong,XIAO Song,ZHANG Xiaoxing,et al. Quantitative detection of trace SO₂ gas based on ultraviolet differential absorption spectroscopy[J]. Journal of Electrical Engineering of China, 2017,53(19):5812-5820.)
- [9] 吕默,王一丁,陈晨. 采用长光程差分吸收光谱技术(LP-DOAS)的中红外痕量一氧化碳检测仪[J]. 光谱学与光谱分析, 2017,31(7):2278-2282. (LYU Mo,WANG Yiding,CEHN Chen. A mid-infrared trace carbon monoxide detector using long-path differential absorption spectroscopy (LP-DOAS)[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017,31(7):2278-2282.)
- [10] 邵理堂,王式民. 差分吸收光谱技术在线监测烟气浓度的反演算法[J]. 仪表技术与传感器, 2010,46(10):86-89. (SHAO Litang,WANG Shimin. Inversion algorithm for on-line monitoring of flue gas concentration by differential absorption spectroscopy[J]. Instrument Technology and Sensors, 2010,46(10):86-89.)
- [11] WELDOM V,O'GORMAN J,PHELAN P,et al. H₂S and CO₂ gas sensing using DFB laser diodes emitting at 1.57 μm[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 1995,29(1-3):101-107.
- [12] 于志伟,郭杰,韩晓红,等. 基于差分吸收光谱技术的超低 Cl-2 排放监测[J]. 中国仪器仪表, 2019,38(3):52-55. (YU Zhiwei,GUO Jie,HAN Xiaohong,et al. Ultra-low Cl-2 emission monitoring based on differential absorption spectroscopy[J]. Chinese Instrument, 2019,38(3):52-55.)
- [13] NERI A,PARVIS M,PERRONR G,et al. Low-cost fiber optic H₂S gas sensor[C]// IEEE Sensors 2008 Conference. Lecce, Italy:IEEE, 2008:313-316.
- [14] TIAN Xin,XIE Pinhua,XU Jin,et al. Long-term observations of tropospheric NO₂,SO₂ and HCHO by MAX-DOAS in Yangtze river delta area,China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008,19(9):207-221.