

光谱检测技术在环境污染物 测量研究中的应用

李红莲 梁玉娇 著

 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

图书在版编目 (C I P) 数据

光谱检测技术在环境污染物测量研究中的应用 / 李红莲, 梁玉娇著. --北京: 北京理工大学出版社, 2022. 11

ISBN 978-7-5763-1842-5

I. ①光… II. ①李… ②梁… III. ①光谱-应用-重金属污染-污染测定 IV. ①X502

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2022) 第 212946 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68944723 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 三河市华骏印务包装有限公司

开 本 / 787 毫米×1092 毫米 1/16

印 张 / 14

彩 插 / 3

字 数 / 314 千字

版 次 / 2022 年 11 月第 1 版 2022 年 11 月第 1 次印刷

定 价 / 89.00 元

责任编辑 / 王梦春

文案编辑 / 闫小惠

责任校对 / 刘亚男

责任印制 / 施胜娟

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

前 言

本书是我们研究团队多年研究工作的总结。本书内容分为两篇：上篇，近红外光谱气体检测技术；下篇，激光诱导击穿光谱技术。

随着经济全球化的发展，工业生产、能源消耗带来的环境污染问题日益严峻，准确高效的环境检测技术及分析方法越来越被科研人员关注。环境中的有毒有害物质严重威胁着人类的身体健康，光学检测技术的应用对解决环境污染问题、保障人类生命安全、促进国家经济发展有着重大意义。

在气体污染领域，随着我国经济的快速发展，人们对生活质量的需求也显著增加，导致大气污染问题也日益严重。在日常生活中，大量有害气体经常被排放到大气中，威胁着人类的健康。因此，研制高效、准确、高灵敏度的检测系统对气体浓度进行检测对于自然环境治理与保护意义重大。大气中的 CO_2 会引起全球变暖，是导致温室效应的最大因素。来自太阳的可见光可以直接穿透大气层，随后到达并加热地面，地表与低层大气温度升高，形成温室效应。同时，吸入过高浓度的 CO_2 也会影响人的身体健康。 CH_4 作为一种常见的易燃易爆气体，是天然气的重要组成部分，同时也是温室气体之一。 CH_4 排放对温室效应的影响约占全球所有温室气体的五分之一。由于 CH_4 无色无味，所以 CH_4 泄漏很难被发现，不仅造成经济损失，而且会造成人员窒息。 C_2H_2 的化学性质活泼，遇明火很容易发生爆炸，工业现场中准确快速地对 C_2H_2 气体实时在线检测对于保障工人的生命健康具有重要意义。超连续谱激光吸收光谱技术是一种新型的光谱检测技术，窄带激光受到各种非线性效应，其光谱会大幅度扩展，可测得光谱范围较宽的待测气体，根据吸收强度计算出气体的浓度，光源光谱范围较宽，可以实现大气中多种污染气体的同时测量。综上所述，随着经济的高速发展，工业生产和社会生活质量逐渐提高，导致大量有害气体逐渐增多，这些不断威胁着生态环境与人类健康。要想控制污染气体排放，除了需要采取一系列举措来减少污染气体的排放，还需要对工厂、电力、采矿等行业部门进行实时准确的监测，因此，研究出能够快速准确地实时检测系统对各种气体的浓度进行高精度检测，这对实现经济和生态的可持续发展具有重要的意义。

土壤作为生态系统中的重要因素，在维持生态的平衡发展中起着巨大的作用。近年来，随着经济的发展，重金属污染物逐渐进入农田、湿地、河流等生态系统，富集于土壤，危害生态安全。重金属是一种具有持久毒性的污染物，只要进入土壤之中就会很难对其进行降解，属于二次污染。土壤中的重金属破坏了植物的组成，破坏了生态系统，更严重的是人类、动物通过食物链将重金属富集于体内，从而威胁人类、动物的生命安全。重金属元素不能被植物降解，其富集于食物链的各环节中。人类通过进食将重金属吸收，其在体内与蛋白质结合，从而造成人体器官的中毒、衰竭，严重则影响人类的生命安全。

中药材在我国临床中应用广泛，并兼有药食功能。从中医药的理论中可以知道，不同

产地的中药材，因为生长环境等因素，导致不同产地的药材中含有的有机成分不同，从而使药效有较大差异。目前我国药材产地多，种类繁多，在市场流通中，可能会出现中药材以假乱真、以劣代优的情况，导致中药材质量无法得到有效保障，影响中药材的应用、出口贸易等，所以，对中药材溯源有重要意义。目前传统检测技术大部分无法实现原位检测，只能在实验室检测，因此，寻找一种快速、高效、原位的分析方法实现对中药材微量元素检测是十分重要的。湿地的重金属污染主要来源于岩物矿石的矿化和工业排放。实现湿地重金属元素的快速高效检测，不仅是保护生态安全的前提，更是维持生态健康发展的重中之重。相比于传统的化学检测方法，激光诱导击穿光谱技术具有无须复杂的样品预处理、操作简便、实时在线检测、实现多元素检测等优势。

本书集科学性、实用性、普及性于一体，力求理论与实际结合，系统全面地反映光谱检测技术的应用进展。希望本书能够成为从事光谱检测技术研究、教学与应用工作的科研人员、师生、技术人员和管理人员的学习参考书。

感谢吕文静、康沙沙、谢红杰、李文铎、张仕钊、吕贺帅等毕业研究生在环境检测技术方面的实验研究工作，感谢闫相宇、孟岩、张晨星、王春、王一童、孙佳星等多位研究生对本书的插图绘制和文字校对工作。由于编者水平有限，虽然几易其稿，力求统一、精练和完善，但时间较匆忙，很难做到详尽，疏漏和不妥之处在所难免，恳请读者批评指正，以便再版时改进。

编者

目 录

上篇 近红外光谱气体检测技术

第 1 章 绪论	003
1.1 研究背景及意义	003
1.2 气体检测技术概述	003
1.3 光谱气体检测技术及其研究现状	005
1.4 本章小结	009
第 2 章 气体检测理论及近红外光谱气体传感系统	010
2.1 近红外光谱吸收原理	010
2.2 Lambert-Beer 定律	011
2.3 波长调制理论分析	014
2.4 超连续谱激光工作原理	015
2.5 基于近红外光谱的气体传感系统	015
2.6 本章小结	019
第 3 章 光谱信号的降噪方法及评价	020
3.1 系统噪声分析及降噪性能评价指标	020
3.2 S-G 平滑滤波算法原理与实现	021
3.3 小波变换算法原理与实现	024
3.4 最优降噪方法的选取	028
3.5 本章小结	029
第 4 章 基于 TDLAS 技术的 CO ₂ 浓度测量研究	030
4.1 基于 Simulink 仿真工具的 TDLAS 气体检测系统仿真	030
4.2 基于 TDLAS 技术的气体传感系统 CO ₂ 浓度在线测量	036
4.3 系统性能分析	042
4.4 本章小结	046
第 5 章 基于多波段加权组合模型的气体浓度测量研究	047
5.1 多波段加权组合预测方法	047

5.2	气体谱线的选择及分析	049
5.3	基于多波段加权组合模型的 CO ₂ 浓度测量研究	050
5.4	基于双波段加权组合模型的 CH ₄ 浓度测量研究	055
5.5	本章小结	059
第 6 章	基于偏最小二乘法的加权组合测量研究	060
6.1	基于偏最小二乘法的 CO ₂ 加权组合测量研究	060
6.2	基于偏最小二乘法的 CH ₄ 加权组合测量研究	068
6.3	本章小结	074
第 7 章	基于 SCLAS 技术的多组分气体测量研究	075
7.1	多组分气体最佳波长选择	075
7.2	气体谱线的选择与分析	080
7.3	CO ₂ 和 CH ₄ 混合气体测量研究	080
7.4	C ₂ H ₂ 和 CH ₄ 混合气体测量研究	084
7.5	多组分气体测量研究	090
7.6	本章小结	093

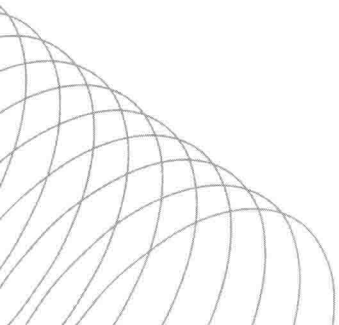
下篇 激光诱导击穿光谱技术

第 8 章	激光诱导击穿光谱技术的介绍	097
8.1	激光诱导击穿光谱原理	097
8.2	激光诱导击穿光谱信号预处理及发展现状	102
8.3	激光诱导击穿光谱信号增强机制及发展现状	103
8.4	激光诱导击穿光谱技术在土壤及中药材检测方面的研究现状	105
8.5	激光诱导击穿光谱技术在底泥及植物检测方面的研究现状	106
第 9 章	LIBS 系统的搭建及优化	108
9.1	LIBS 检测系统的组成	108
9.2	磁场约束下的激光诱导等离子体光谱实验系统	110
9.3	基于三维支架台的能量实时监测 LIBS 系统	112
9.4	空间约束和温度控制双重增强的 LIBS 系统	119
9.5	实验参数优化	120
9.6	样品的采集及制备	122
第 10 章	实验数据预处理	124
10.1	S-G 平滑滤波	124

10.2	剔除异常光谱	125
10.3	基线校正	126
10.4	小波降噪	128
10.5	多种数据预处理方法结合	129
第 11 章	激光诱导击穿光谱信号增强机制研究	131
11.1	磁场约束对 LIBS 信号的影响	131
11.2	磁场约束下激光诱导等离子体特性研究	133
11.3	磁场约束下等离子体光谱特性的时间演化	136
11.4	温度对 LIBS 信号的影响	138
11.5	温度对金属板等离子体特性的影响	140
11.6	温度对土壤等离子体特性的影响	142
第 12 章	激光诱导光谱信号的双重增强机制研究	146
12.1	空间约束和温度控制双重增强机制对光谱信号增强机制理论研究	146
12.2	空间约束和温度控制双重增强机制对 LIBS 信号的影响	148
12.3	空间约束和温度控制双重增强机制对土壤等离子体特性的影响	153
12.4	温度控制结合低沸点钾盐添加剂对光谱信号增强机制理论研究	156
12.5	温度控制结合低沸点钾盐添加剂对 LIBS 信号的影响	159
12.6	温度控制结合低沸点钾盐添加剂对土壤等离子体特性的影响	161
第 13 章	基于 LIBS 增强机制的中药材及土壤检测研究	165
13.1	牛膝重金属元素定量分析	165
13.2	牛膝及土壤重金属元素的相关性分析	168
13.3	中药材微量元素的定性分析	170
13.4	基于 CF-LIBS 的中药材微量元素的定量分析	171
13.5	中药材不同部位微量元素的富集规律研究	174
13.6	中药材产地鉴别研究	176
第 14 章	基于 LIBS 增强机制的湿地底泥及产物检测研究	179
14.1	湿地底泥重金属元素的定量分析	179
14.2	湿地产物重金属元素的定量分析	183
14.3	基于谱线积分面积的双谱线内标法的湿地重金属定量分析	185
14.4	基于多元统计分析的湿地底泥和水产品重金属元素分析	190
14.5	湿地底泥重金属分布及污染评价	201
参考文献	203

◎◎◎◎ 上 篇 ◎◎◎

近红外光谱气体检测技术



第 1 章

绪 论

1.1 研究背景及意义

随着经济全球化的发展,我国经济进入了高速发展的时期。各大重工业企业迅速崛起的同时也带来了环境方面的问题,全球气候变暖、水土流失严重、森林面积减小、臭氧层被破坏等问题日益严重。近年来,由于深刻认识到了环境对人类社会、国民经济、政治发展的重要性,我国已经采取一系列措施致力于环境污染的治理。总体来说,环境污染的情况有所改善,但是以温室效应为首的大气污染仍然严重影响着人们的生产生活以及健康。

(1) 对人体健康的危害:人体吸入被污染的空气会严重影响生命健康。有的大气污染物为有毒气体,如果在空气中含量过高,会导致中毒甚至会失去生命。即使浓度不高,如果人类长期吸入被污染的空气,也会引发各种呼吸道疾病,这也是目前患有慢性支气管炎、支气管哮喘以及肺癌等疾病的人数逐渐增多的很大一部分原因。

(2) 对气候的影响:机动车产生的氮氧化物以及化石燃料燃烧产生的二氧化硫,未经处理直接排放到空气中形成酸雨,导致森林与农作物毁坏,腐蚀建筑设施,对生态系统以及人体健康都有直接与间接的危害。此外,燃料燃烧等人类活动使空气中的二氧化碳等吸热性强的气体浓度不断增加,导致地球温度升高,从而引起“温室效应”。二氧化碳是最常见的温室气体,约占大气总量的 0.03%;2018 年,甲烷被证明也是导致温室效应的温室气体之一,虽然甲烷在大气中的浓度远小于二氧化碳,但其温室效应的作用却比二氧化碳强很多,因此甲烷是造成温室效应的另一重要气体。有专家认为,如果大气中的温室气体含量继续增加,将会使南北极的气温逐渐升高,全球气候异常^[1]。

要想控制污染气体排放,除了需要采取一系列举措来减少污染气体的排放,还需要对工厂、电力、采矿等行业部门进行实时准确的监测,从而对大气污染气体含量超标的行业部门起到警示作用。因此,研究能够实时准确地监测大气污染气体含量的传感技术是控制大气污染的关键所在^[2]。

1.2 气体检测技术概述

气体检测技术从诞生至今,已经发展出了多种检测方法,并被应用到不同的监测领域中。根据检测技术工作原理的不同,可分为两大类:化学法气体检测技术和光学法气体检测技术。接下来对两大类气体检测技术及其分类进行分析。

1.2.1 化学法气体检测技术

化学法气体检测技术发展较早,主要包括电化学分析法、质谱法、气相色谱法和化学发光法,下面分析各类化学气体检测技术的原理和特点。

1. 电化学分析法

电化学分析法主要是基于物质的电学性质从而确定气体浓度的测量方法,主要原理是待测气体与工作电极反应产生电信号,而电信号与待测气体的浓度成正比,由此可以间接得出气体浓度信息。电化学分析法具有测量范围广、高灵敏度、高准确度、仪器设备简单、价格低廉等优点;但其选择性较差,可测量的气体种类具有一定的局限性。此外,由于其结构特点导致传感器的使用寿命较短,气体检测结果也容易受到外界的干扰^[3]。

2. 质谱法

质谱法(Mass Spectrometry, MS)主要是利用电场和磁场将运动的离子按质荷比分离后进行检测,从而可以测得物质的质谱。由于不同物质的质谱不同,因此可以根据质谱来确定离子的化合物组成。质谱法可以对纯物质进行有效的定性分析,但却难以实现成分复杂的化合物分析。由于质谱分析法对待测样品有较高要求,且系统复杂、造价昂贵,因而很少应用在工厂环境中^[4]。

3. 气相色谱法

气相色谱法(Gas Chromatography, GC)的原理是汽化的试样被载气带入色谱柱中,柱中的固定相与试样中各组分分子作用力不同,各组分从色谱柱中流出的时间也不同,从而实现各组分彼此分离。气相色谱法分析具有检测速度快、灵敏度高、应用范围广等特点,可以与多种仪器配合使用,实现对大气环境的监测,但气相色谱法响应速度较慢,一般用于离线监测。在定量分析时,需要使用已知的纯样品对待测输出信号进行校正,加大了其操作的复杂性^[5]。

4. 化学发光法

化学发光法(Chemi luminescence, CL)是一种根据待测物浓度与其化学发光强度在一定条件下呈线性关系,从而确定待测物浓度的检测方法。使用化学发光法检测必须满足两个条件:产生可检信号的光辐射反应和为发光现象提供足够的能量^[6]。

1.2.2 光学法气体检测技术

传统的化学法气体检测技术只限于单点测量,需要定期维护更新且成本较高,而光学法气体检测技术很好地解决了这些难题,且具有测量精度高、稳定性好、成本低等优点,因此近年来光学法气体检测技术成为气体检测领域的主流方向。应用比较广泛的光学法气体检测技术主要有傅里叶变换红外吸收光谱技术、差分吸收光谱技术、光声光谱技术、可调谐二极管激光吸收光谱技术、超连续谱激光吸收光谱技术。下面分析各类光学法气体检测技术的原理和特点。

1. 傅里叶变换红外吸收光谱技术

傅里叶变换红外吸收光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)技术是一种应用较早的光学分析技术。空气中大部分污染气体在红外光谱区域均有吸收,因此该项技

术也是最早应用于大气痕量气体的持续监测方法。FTIR 技术具有灵敏度高、分辨率高、稳定性高的优点,但由于其造价昂贵、体积较大、系统响应时间较长等因素导致该技术通常适用于在实验室内进行气体监测,限制了其在现场测量环境中的发展^[7]。

2. 差分吸收光谱技术

差分吸收光谱(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)技术的主要原理是根据气体分子窄带吸收特性与吸收强度的不同实现对气体的定性与定量分析。DOAS 技术相对传统的化学检测方法来说无须对样气进行采样,从而降低了测量误差,由于测量的是污染气体在光路上的平均浓度,所测得的数据具有更高的可靠性,此外具有设备简单、测量范围广、灵敏度高、成本低等优点。但由于 DOAS 技术是一种弱光谱分析技术,因此会受到噪声、大气中的杂散光以及细微颗粒物的影响,难以实现高精度测量^[8]。

3. 光声光谱技术

光声光谱(Photoacoustic Spectroscopy, PAS)技术是一种基于物质光声效应的光谱技术,其原理是气体分子被调制光束照射后由于吸收了一部分光能,会出现局部热膨胀,从而产生超声波,进而实现光信号与声波信号的转变,因此可以通过对光声光谱处理实现气体浓度的反演。由于 PAS 技术响应速度快、灵敏度高,并且可以实现对多种气体的检测,因此在气体监测领域具有很好的发展前景^[9],但该技术对振动要求极高,因此在实际工业监测中,应用相对较少。

4. 可调谐二极管激光吸收光谱技术

可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术主要利用可调谐半导体激光器的窄线宽和波长随注入电流改变的特性,实现对气体分子的特征吸收线的测量。TDLAS 技术具有速度快、灵敏度高、稳定性好等优点,将其与波长调制技术结合可以大大提高系统的抗干扰性能以及信噪比,从而实现低浓度气体的精确测量。此外,因其具有分子光谱的“指纹”特征,因此受其他气体的干扰较小,这一特性使得 TDLAS 技术在光学气体检测技术领域具有明显的优势^[10]。

5. 超连续谱激光吸收光谱技术

超连续谱激光吸收光谱(Super Continuum Laser Absorption Spectroscopy, SCLAS)技术的工作原理是:当高功率的超短脉冲激光经过耦合透镜耦合后,非线性光纤发生非线性效应,使光谱中出现了其他的频率成分,从而增加了光谱的谱宽。SCLAS 技术具有高亮度、高空间相干性等特点,但由于其宽光谱特性,因而时间相关性较差。近年来, SCLAS 技术不断成熟与完善,被逐渐应用到气体监测领域^[11]。

1.3 光谱气体检测技术及其研究现状

1.3.1 TDLAS 技术的国内外研究现状

TDLAS 技术在实验室以及工业应用方面显著的优势吸引了众多学者对其展开研究。国外学者对 TDLAS 技术的研究相对国内较早,但国内近十年来发展较快,特别是以中国科学院研究所为代表的科研机构在环境监测、工业气体检测、发动机燃烧诊断等方面取得了一定的研究成果。

20 世纪 70 年代, Hinkley^[12]最先提出 TDLAS 技术,随后该技术被广泛地应用在痕量

气体以及温室气体的监测等方面。由于当时多采用铅盐激光器,这种激光器需要液氮制冷,输出功率低、单色性较差,使检测系统结构复杂、操作难度增加,且检测结果也不稳定,因而限制了TDLAS技术的发展。随着光电子技术的发展,基于半导体材料制作的可调谐二极管激光器具有体积小、寿命长且光电转换效率高优点,逐渐代替了铅盐激光器。自此之后,TDLAS技术开始迅速发展。Reid^[13]等人分析了可调谐二极管激光器的波长调制参数对检测系统精度的影响,并通过理论计算证明了三种不同线型(洛伦兹线型、福伊特线型和高斯线型)的第二傅里叶分量与实验二次谐波信号之间具有高度的一致性,该研究将TDLAS技术的应用推广到了痕量气体检测以及光谱和磁共振等微弱信号领域。Ellis^[14]等研制了一种小型、快速响应量子级联可调谐红外激光差分吸收光谱仪,在实验室和现场条件下测量NH₃,表明了测量结果具有良好的整体相关性。随着该项技术的不断发展,越来越多的研究人员将TDLAS技术应用到多组分气体以及痕量气体监测等方面。Schiff和Hastie^[15]等在可移动系统中使用可调谐二极管激光吸收光谱仪,现场测量了氮的氧化物和其他痕量大气气体。Harris^[16]等利用TDLAS技术实时测量柴油机排气污染物中的NO₂和HNO₃,精确地测量了柴油机排放废气中氮氧化物成分的混合比。Kormann^[17]等设计了一款多激光可调谐二极管激光吸收光谱仪,将其用来测量NO₂、HCHO、H₂O₂三种气体,通过将现场结果与实验室测量结果进行对比,证明了该光谱仪在实际测量中的气体测量精度可实现ppb^①量级。Le^[18]等使用近红外二极管激光测量大气中的H₂O、CH₄和CO₂及其同位素,并研制了SDLA二极管激光光谱仪,在取得高精度的同时改善了时间分辨率的精度,为对火星上进行大气测量提供了一定的借鉴。哈尔滨工业大学的潘卫东^[19]等设计了一套多通道TDLAS气体检测系统,该系统可同时测量C₂H₂和CH₄两种气体,并提出一种基于多吸收峰的最小二乘法线分离方法的吸收峰拟合方法,取得了较好的实验结果。激光调制技术与TDLAS技术的结合进一步提高了该技术的信噪比。激光调制技术分为波长调制技术(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)与频率调制技术(Frequency Modulation Spectroscopy, FMS)两种形式,而频率调制技术虽然具有较高的调制频率,但其调制幅度很小,在发展过程中逐渐不能满足多波段的检测需求进而逐步被淘汰。Neethu^[20]等用可调谐分布式反馈激光器(Distributed Feedback Laser, DFB)扫描760.241 nm处的氧气吸收峰,采用波长调制技术获得氧气吸收信号的1~4次谐波信号,并通过优化调制电压、调制频率、参考相位、锁相放大器时间常数、调谐电压、调谐频率等调制参数的优化,得到了高幅值、窄半宽的谐波。Avetisov^[21]等研制了一种基于WMS技术的激光氢传感器,用于非接触测量氢分子,证明了该传感器在0~10%的H₂测量的适用性,当吸收路径为1 m,积分时间为1 s时,测量精度可达到0.02%,且H₂浓度与传感器响应呈良好的线性关系。周佩丽^[22]等采用波长调制方法对CO气体进行了2f/1f免标定测量,并通过与直接吸收法进行对比,得到了较好的实验结果。中科院安光所的阚瑞峰^[23]等在大气痕量气体检测中采用TDLAS技术,证明了二次谐波信号和入射到吸收池的激光束强度的比值与路径长度和气体浓度的乘积成正比,并提出了基于此关系的痕量气体浓度标定方法,求得的系统检测限和灵敏度分别达到110 ppb和31 ppb。太原科技大学的李传

① 1 ppb = 10⁻⁹。

亮^[24]等利用 WMS 技术结合赫里奥特型气体吸收池对 CO 气体的压力依赖性进行检测,得出在浓度小于 15.5% 时, WMS-2f 幅度与气体浓度呈线性相关;在总压小于 62.7 Torr^① 时,测量精度优于 92%。TDLAS 技术在实际检测过程中,通常会受到外界噪声、光学噪声以及激光器与探测器的电流噪声的影响,从而影响检测结果的精度与稳定性。为了提高 TDLAS 系统的测量精度,许多专家学者对系统降噪方法进行了相关的研究。Kireev^[25]等基于 TDLAS 技术利用卡尔曼与 Savitzky-Golay 自适应滤波器处理实验信号,提高了测量结果的灵敏度与准确性。吉林大学的郑传涛^[26]等在传统的 TDLAS 技术中引入小波去噪技术对 CH₄ 进行测量,最小检测限从 4 ppm^② 降低到 1 ppm,最大检测误差从 6.2% 降低到 3.8%,Allan 方差从 0.13 ppm 减小到 0.08 ppm,检测性能有了一定程度的改善。

TDLAS 技术可以经过波长调制技术以及降噪算法对吸收光谱信号进行处理,从而有效提高气体检测的信噪比以及气体测量精度,性价比较高,其发展已经比较成熟,也被广泛应用于气体监测领域。本书在第 4 章基于 TDLAS 技术搭建的气体传感系统对温室气体 CO₂ 进行测量。

1.3.2 SCLAS 技术国内外研究现状

超连续谱激光具有易准直、宽光谱和高亮度等优点,可以实现待测气体的多波段同时测量。超连续谱的产生过程是,当光脉冲进入非线性介质中,在各种非线性效应作用下输出光谱会发生极大展宽^[27]。

2009 年,Stelmaszczyk^[28]提出一种超连续谱腔衰荡光谱法,成功测量了浓度为 2 ppm 的 NO₂ 气体,得到的极限灵敏度约为 5 ppb,证明使用超连续光源可以为超宽带腔衰荡光谱仪提供前景。2015 年,Radney^[29]等人将光声光谱仪和超连续谱光源结合,在可见光和近红外光范围内测量气体和气溶胶物种吸收光谱,并与模拟光谱相比有很好的 consistency。2017 年,Caroline^[30]等人使用超连续谱光源证明了在 3 000~3 450 nm 的中红外波长的非相干宽带腔增强吸收光谱,并探测了 C₂H₂ 和 CH₄ 在 ppm 量级的多组分气体浓度。2020 年,Adamu^[31]等人建立了一个基于超连续谱激光的检测系统,用于检测 1 480~1 700 nm 的多种工业有毒气体,并展示了一种全光纤系统用于检测 NH₃ 和 CH₄,系统的响应性、选择性和性能具有很高的可靠性。国内对超连续谱的研究较晚,最早是由清华大学、天津大学、深圳大学等单位开展了对超连续谱的研究工作。2010 年,谌鸿伟^[32]等人搭建了基于超连续谱光源的实验装置并实现了平均功率为 4.6 W 的超连续谱,超连续谱展宽超过 1 000 nm。2012 年,国防科学技术大学张斌^[33]等人成功研制出的中红外超连续谱光源,能够产生光谱为 1 900~4 300 nm 的中红外超连续谱,光谱稳定性高。2015 年,李旻^[34]等人提出通过使用双波长相干超短脉冲光源在 1 550 nm 波段附近获得超连续谱,得出双波长脉冲获得的超连续谱宽度远大于单波长脉冲。

针对测量结果进行定量分析通常采用建立单一模型的方法,但单一模型受很多因素的影响难以实现高精度测量。采用组合模型法能够提取各个模型的有用信息,从而有效地提高预测精度。王力超^[35]等人针对单一模型适应性较低问题,建立了一种加权组合模型,

① 1 Torr ≈ 1.33 × 10² Pa。

② 1 ppm = 10⁻⁶。

有效提高了模型的适应性。施泽军^[36]等人提出一种利用均方误差确定加权系数的组合预测模型,组合预测得到的预测值可信度较好。Kumaran^[37]等人将两个基于故障的模型结合起来,建立一个动态加权模型,得出组合模型拟合度较好。Bai^[38]等人利用熵权法确定预测模型中每个单一模型的权重,建立的加权预测模型相比于单一模型具有更高的预测精度和稳定性。Wang^[39]等人为提高瓦斯浓度预测精度,建立了基于 LSTM-LightGBM 变权重的气体浓度预测组合模型,得到的变权重组合模型的平均相对误差为 1.94%,准确率优于其他模型。Jiang^[40]等人建立了一个基于最优配对加权组合的 LSTM-TSLightGBM 模型预测 PM_{2.5} 浓度。预测结果表明,模型的均方误差、均方根误差和对称绝对百分比误差分别为 11.873%、22.516%和 19.540%,相比于单一模型有更高的预测精度和拟合优度。近年来国内外研究人员将组合模型法应用于光谱检测方面,可以有效提高测量精度。Chen^[41]等人提出一种结合紫外光谱和加权组合模型快速测量化学需氧量的方法,得出的组合权重预测模型相关系数达到 0.999 7,均方根误差为 0.532,比直接预测模型的误差减少 29.3%。洪明坚^[42]等人融合了多个模型的回归系数,提出了一种多模型融合的变量选择方法,提高了分析模型的预测精度和稳定性。Li^[43]等人采用超连续谱激光吸收光谱技术与多波段加权融合模型相结合对 CO₂ 进行测量,得出融合模型的最大相对误差比单一波段模型低,提高了模型的准确性。李倩倩^[44]等人提出了基于 RMSEPW 和 RPDW 两个评价参数进行高层次融合的方法,应用紫外-可见、近红外和中红外光谱数据进行高级融合,得出这两种方法在高级融合的预测性能方面效果很好。

综上所述,针对单一模型预测精度低、适应性差等问题,专家学者采用组合模型方法进行了研究,但对于提高模型的抗干扰能力的研究较少。当气体浓度检测中存在吸收谱线相互干扰的现象时,会导致检测结果不准确,影响定量分析模型的预测精度。本书提出一种多波段加权组合模型算法,在干扰气体影响较大的情况建立加权组合模型可以优化定量分析模型。

1.3.3 多组分气体检测技术的国内外研究现状

随着工业的发展,环境的破坏也越来越严重。由于现场测试环境气体成分比较复杂,单一气体的检测已经不能满足气体测量的需求,因此需要开发能够实现精确、快速测量多组分气体的检测技术,多组分气体检测技术也成为国内外众多学者研究的课题^[45]。

Seiter^[46]等采用可调谐连续波外腔二极管激光器和脉冲二极管泵浦 Nd:YAG 激光器,设计了一种新型全自动室温激光光谱仪,可产生波长为 3.16~3.67 μm 的连续可调的激光,分别对 CH₄、NO₂、HCl、HBr 和 CO 等多种气体进行测量,检测限均可达到 ppb 量级。Richter^[47]等结合连续波光纤放大近红外二极管激光器和外部腔二极管激光器,设计了一种便携式光纤耦合痕量气体传感器,该装置可检测 CO₂、CH₄ 和 HCHO 等多种痕量气体。Webber^[48]等采用波分复用技术,同时在线测量了 C₂H₄ 与空气预混燃烧火焰的温度,并检测其燃烧产物 H₂O、CO 和 CO₂ 气体浓度,浓度测量结果与理论计算结果相吻合。Arslanov^[49]等采用快速扫描连续波,单共振光参量振荡器与离轴集成腔输出光谱进行痕量气体检测,该装置可实现对 C₂H₆、CH₄ 和 H₂O 的多组分气体快速、灵敏的实时检测。Griffith^[50]等采用开放路径以及近红外傅里叶变换光谱系统对海德堡城市 1.5 km 路段的 CO₂、CH₄、O₂ 和 H₂O 等气体进行了为期 4 个月的测量,结果表明开放路径傅里叶变换光

谱对研究复杂的小规模环境（如城市）中的大气痕量气体成分具有一定的优势。Stepanov^[51]提出了一种基于 TDLAS 技术的呼出空气多组分光谱分析方法，对呼吸过程中的 CO 和 CO₂、CO 和 N₂ 的光谱进行分析研究，为呼吸生理、心血管诊断以及代谢周期等方面的研究提供了一定的理论支持。国内的专家学者也对多组分气体检测技术展开一系列研究，杭州电子科技大学的顾海涛^[52]等利用半导体吸收光谱技术，实现了对 CO 和 CO₂ 两种气体的同时测量，测量所得 CO 和 CO₂ 检测下限分别为 0.042% 和 0.022%，两种气体相互间干扰小于 1%。CO 与 CO₂ 气体的特征吸收峰相邻，因此可通过窄带宽激光器实现这两种气体同时测量，但并不是所有气体都具备像 CO、CO₂ 这样的相邻谱线，因此需要寻求其他方法来满足测量需求。哈尔滨工业大学的王华山^[53]等应用宽带吸收光谱技术对燃煤电站 SO₂ 与 NO 烟气浓度进行在线监测，证明该系统可以准确快速地实现电厂排放废气的测量，且系统性价比高于其他商业检测仪器。大连理工大学的王建伟^[54]等人研制了一种基于可调谐光纤激光器的多气体光声光谱仪，实现了同时连续测量气体混合物中的微量 H₂O、C₂H₂、CO₂ 和 CO，该装置气体检测限均可达到 ppm 量级。中科院安徽光学精密机械研究所的张志荣^[55]基于 TDLAS 技术采用分时锯齿信号法、光开关多组分检测、多频正弦调制法三种检测方法分别对 H₂S 和 HCl 混合气体进行在线监测，研究结果表明三种方法操作简单，均可以实现多组分气体的同时在线监测，在一定程度上提高了 TDLAS 技术的竞争力。重庆大学的万福^[56]使用六个单模 QCL 组成激光器阵列作为光源，搭建光反馈 V 型腔增强吸收光谱检测平台，对变压器油中溶解气体 CH₄、C₂H₄、C₂H₆、CO、CO₂ 和 H₂ 六种气体进行检测，该装置可实现多种气体快速测量。华中科技大学的郭红^[57]基于光声光谱检测技术对 NH₃、C₂H₄、SF₆ 三种气体进行测量，并提出一种线性回归拟合的定量分析方法来实现气体分离。大连理工大学的陈可^[58]将中红外宽带光源与近红外激光相结合，研制了一种高灵敏度光声多气体分析仪，用于检测碳氧化物、烃类物质和 H₂O 等，被测气体检测限均可达到 ppb 量级。

综合多组分气体检测研究现状可知，专家学者多采用 TDLAS 技术、传感器阵列、宽带吸收光谱以及光声光谱检测技术实现多组分气体检测。然而这些方法在多组分测量中各有优缺点，TDLAS 技术在气体测量领域的发展精度与性价比较高，但由于 TDLAS 技术需要结合光学仪器使用才能实现多组分气体检测，从而增加了操作的复杂性，导致便携性、系统测量稳定性较差；采用传感器阵列的气体检测系统，体积较大，便携性和实时性较差，不利于复杂环境中的气体测量且宽带光源寿命较短、交叉干扰相对较大，易受气体中灰尘污渍等的影响而导致零点漂移；光声光谱检测技术灵敏度高，可测量气体种类较多，但相比于其他气体检测手段，光声光谱技术成本也较高。近年来，随着光电子技术的发展，超连续谱激光具有高空间相干性和高亮度等特点^[59]，同时能够保证宽光谱和易准直，被证明特别适合在近红外波段进行测量。此外，由于其具有宽光谱特性，将采用超连续谱激光在近红外波段对多种气体进行监测。

1.4 本章小结

本章首先阐述了本书的研究背景及研究意义，介绍了气体检测方法的种类及优缺点，分析了 TDLAS 技术、SCLAS 技术以及多组分气体检测技术的国内外研究现状。

第 2 章

气体检测理论及近红外光谱气体传感系统

2.1 近红外光谱吸收原理

在光谱学中，根据能量传递形式的不同，光谱可分为吸收光谱、发射光谱以及荧光光谱。其中发射光谱与荧光光谱是指物质在吸收外界的能量后，内部能级跃迁辐射出光能；而吸收光谱是指物质在吸收外界能量后，本身不发射辐射而是转化为热能或者其他形式的能量。光谱能级跃迁示意图如图 2-1 所示。

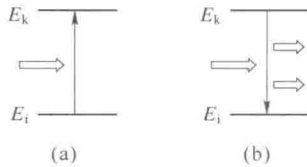


图 2-1 光谱能级跃迁示意图

(a) 吸收光谱示意图；(b) 发射光谱或荧光光谱

当单色光通过具有吸收性的介质（如离子体或气体）时，如果光与介质从基态 i 激发到激发态 k 所需的能量匹配，则此类的光可以被这种物质吸收。由于不同的分子能级不同，导致每种气体分子都有其特定的吸收谱线，根据波尔理论可知：

$$\Delta E = E_k - E_i = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2-1)$$

其中， h 为普朗克常数， $\text{J} \cdot \text{s}$ ； ν 为频率， Hz ； c 为光速， m/s ； λ 为波长， cm^{-1} 。

当分子受到外界辐射能照射后，气体分子与辐射能之间发生相互作用，此时气体分子的总能量 E_{total} 可以表示为相对于原子核运动的电子能 E_{elec} 、各原子在平衡位置附近振动的振动能 E_{vib} 以及分子绕着重心转动旋转能 E_{rot} 之和^[60]。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad (2-2)$$

在分子内能级跃迁过程中，相对于原子核运动的电子能 E_{elec} 会产生位于紫外光-可见光区的吸收带，各原子在平衡位置附近振动的振动能 E_{vib} 会产生位于红外光区域的振动光谱，而分子绕着重心转动旋转能 E_{rot} 会产生位于远红外区和微波的转动光谱^[61]，如图 2-2 所示。