

文章编号: 1001-3806(2014)06-0835-04

基于激光光谱差分法检测 NO₂

林伟豪, 高致慧*, 杨勇, 黄必昌, 贺威
(深圳大学 电子科学与技术学院, 深圳 518060)

摘要: 为了分析大气污染的主要污染气体之一的二氧化氮(NO₂)的光谱与气体体积分数之间的关系, 采用了中心波长位于 NO₂ 高吸收峰位置的激光作为检测光源, 建立了光谱气体检测系统。根据朗伯-比尔定律, 采用分时差分方法, 结合权威数据库对比, 并考虑光谱线宽度等因素影响, 进行光谱分析, 用最小二乘法进行数据拟合, 取得了 NO₂ 吸收光谱与其体积分数的关系曲线数据, 并进行了体积分数反演和误差分析。结果表明, 实验结果与理论分析相吻合, 验证了光谱检测对 NO₂ 检测的研究与应用价值。

关键词: 光谱学; 激光技术; 光谱差分法; 气体体积分数; 二氧化氮

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2014.06.024

NO₂ detection based on laser spectrum differential method

LIN Weihao, GAO Zhihui, YANG Yong, HUANG Bichang, HE Wei

(College of Electronic Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: In order to analyze the relationship between spectrum and gas volume fractions of NO₂ which is one of the main pollution gases, laser whose center wavelength was located in the peak of NO₂ absorption was chosen as light source and a gas spectra detection system was built. The spectrum was analyzed according to Lambert-Beer law, using time-sharing differential method, comparing with authoritative database and considering the spectral area and other factors. The data were fitted by the least squares method and the relationship curve between NO₂ absorption spectra and NO₂ volume fractions was obtained. The data of volume fractions was inversed and the error was analyzed. The experimental results agree well with the theoretical analysis. The research value and the application value of the experimental system are verified.

Key words: spectroscopy; laser technique; spectrum differential method; gas volume fraction; NO₂

引言

氮氧化物是以 NO_x 为主包含 NO, NO₂ 及其混合物的总称, 它具有多重的环境效应, 同时, 对于人体健康也有着直接的危害。NO₂ 对环境的危害主要表现为对水体、土壤和大气造成的污染, 它是酸雨和光化学烟雾形成的主要因素之一; 而对于人体健康方面的影响主要表现为呼吸道方面, 它是导致环境空气污染的主要有害气体之一, 严重威胁着人类的健康和生存环境。

由于 NO₂ 对人体和环境的危害比较严重, NO₂ 排放控制及监测问题是我国环境保护和治理的重要方面, 减少大气中 NO₂ 的含量已经成为我国大气污染控制中一个不可回避的现实问题。因此, 如何精确、实时检测 NO₂ 气体的体积分数是要解决的首要任务。对 NO₂ 检测的技术主要分光学和化学两类方法, 相比于化学方法^[1], 光谱检测方法具有许多优势, 如快速响应、高灵敏度等^[2]。本文中基于光谱分析, 并根据朗伯-比尔定律, 采用差分方法^[3] 进行光谱分析并与数据处理。实验结果与理论分析相吻合, 验证了系统对 NO₂ 检测的研究与应用价值。

1 基本原理

1.1 NO₂ 吸收光谱

NO₂ 在整个可见光区域都有较强的吸收, 对于 NO₂ 气体的光谱理论, 许多研究机构对其进行了研

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11105092); 深圳市科技研发资助项目(CXZZ20120817163614511); 深圳市战略性新兴产业发展专项资金资助项目(JCYJ20130329142116637)

作者简介: 林伟豪(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事光电气体检测方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: gaozh@szu.edu.cn

收稿日期: 2013-12-03; 收到修改稿日期: 2013-12-20

究^[4],根据 HITRAN 数据库的相关数据,室温下,NO₂ 气体在紫外光与可见光区域的吸收光谱如图 1 所示。NO₂ 在 350nm ~ 450nm 区间的吸收峰最高。这里采用中心波长 445nm 激光器作为光源进行检测。

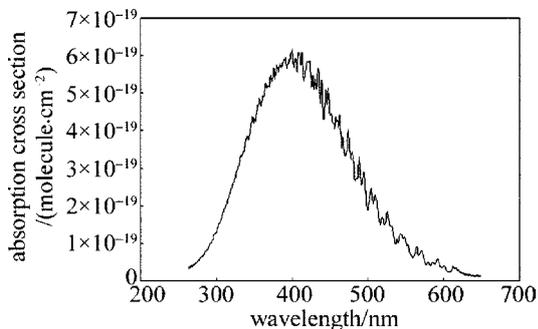


Fig. 1 Absorption spectra of NO₂

1.2 Lambert-Beer 定律

气体吸收光谱分析的理论基础是光的吸收定律即朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律^[5-7]。朗伯-比尔定律表示物质对辐射光吸收的强弱与吸光物质的体积分数以及厚度之间的关系。根据朗伯-比尔定律:

$$I = I_0 \exp[-\alpha(\lambda)CL] \quad (1)$$

式中, I_0 为初始光强; I 为经过待测气体后的光强; C 是待测气体体积分数; L 为光源与气体作用的有效长度; $\alpha(\lambda)$ 为介质的吸收系数, 则:

$$C = \frac{1}{-\alpha(\lambda)L} \ln \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

对于确定的系统, $-\alpha(\lambda)L$ 是一个定量, 只要得出 I 与 I_0 的比值可求出气体体积分数 C 。

2 实验检测系统

作者采用单光路差分检测的方法^[8], 系统结构如图 2 所示。由 NO₂ 吸收谱线在 350nm ~ 450nm 区间其吸收峰最高, 所以实验中采用波长在 445nm 处的半导体激光器。选用氮气作为背景气体, 因为氮气对 445nm 波段处的光没有任何吸收。气室另一端连接着气泵和气压表。通过气压表与充

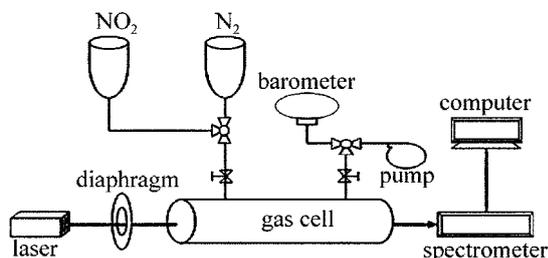


Fig. 2 Schematics of the experimental set-up for NO₂ detection

排气系统配比不同体积分数的 NO₂ 气体。激光光源发出的光束经过光阑, 入射到气室, 通过待测气体后入射到光谱仪, 读取待测气体吸收光谱。

3 数据处理与分析

实验中得到的 1 组 NO₂ 体积分数与光强值的关系, 如图 3 所示。由于氮气是没有吸收的, 所以氮气的谱线图是作为体积分数为 0 的谱线。图 3 表明, 吸收光谱的形状和谱线宽度基本不变, 区别在于随着气体体积分数的变化, 光源谱线的纵坐标能量值会相应变化, 是随体积分数的升高而下降, 具有规律性。这符合朗伯-比尔定律, 这是由于气体的吸收所造成的。实验得出的气体吸收光谱基本符合吸收定律。

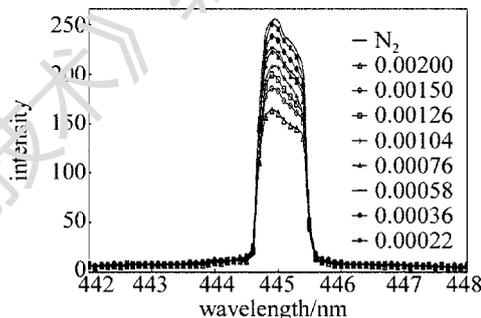


Fig. 3 NO₂ spectrogram of different volume fractions

从图 3 中还可观察到, 光源的谱线宽度范围是 444.5nm ~ 445.6nm, 因此, 将这个波段得到的数据提取出来。设 I 为待测体积分数下的出射光强值, I_0 为无吸收情况下即气室中为氮气下的出射光强值, 代入吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 的公式:

$$\alpha(\lambda) = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

得到不同体积分数下, 波段为 444.5nm ~ 445.6nm 区间的吸收谱线图, 如图 4a 所示。从图 4a 中可以看出, 不同体积分数下, 吸收率随波长的分布曲线基本上是一致的, 即在同一波段下变化趋势是一样的, 这说明在环境条件不变的情况下, 每一个波段处的光对 NO₂ 的吸收截面是固定。此外, 随着体积分数的增大, 吸收率随之上升, 说明吸收率与气体体积分数存在一定的相关性。根据 HITRAN 数据库的相关数据, 444.5nm ~ 445.6nm 波段 NO₂ 气体吸收系数曲线图, 如图 4b 所示。在 444.6nm 处以及 445.5nm 处两个波段处有两个吸收峰, 而在 444.6nm ~ 445.5nm 区间, 吸收曲线则较为平缓, 无明显吸收峰出现。图 4b 与图 4a 实验中得到的吸收率光谱图基本吻合,

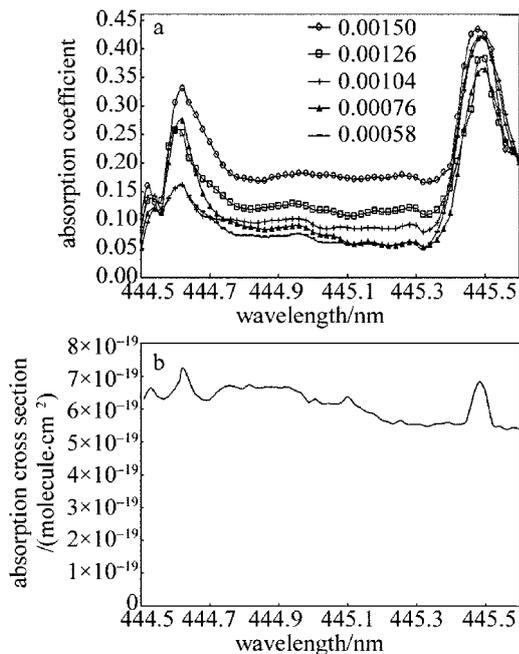


Fig. 4 a—NO₂ absorption coefficient curve of different volume fractions
b—cross section of NO₂ absorption from 444.5 nm to 445.6 nm at room temperature (data from HITRAN)

进一步说明检测数据的可靠性。

由朗伯-比尔定律, 气体体积分数与透射光强度的关系如下:

$$-\ln \frac{I}{I_0} = k\sigma CL \quad (4)$$

式中, σ 表示吸收截面系数。实验中测量的 NO₂ 体积分数在 0.00200 以下, 属于低体积分数范围, 因此, (4) 式可近似如下:

$$-\ln \frac{I}{I_0} = k\sigma CL \approx 1 \cdot \frac{I}{I_0} = \alpha(\lambda) \quad (5)$$

式中, I 为被气体吸收后测量到的能量值, I_0 为无吸收情况下测量到的能量值^[1]。

由实验数据求出吸收系数 $\alpha(\lambda)$, 通过与气体体积分数 C 值进行拟合, 得出拟合曲线。按照朗伯-比尔定律, 是将光源的情况理想化处理, 假设光源的波长是绝对单色的。但是从实验结果可以看出, 光源谱线是具有一定的宽度的, 结合实际, 通过拟合光谱谱线得到相应的曲线公式, 求曲线积分得到谱线的面积值, 将积分值作为光强值, 得到的吸收率与体积分数值如表 1 所示。根据表 1 数据, 得出吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 与体积分数 C 的线性拟合曲线, 如图 5 所示。

图 6 为本课题组 2012 发表论文 (即参考文献 [10]) 中的相关数据。通过对比可知, 文献中探测到的最低体积分数精度是 0.0006 左右, 而本文中探

Table 1 Date of volume fraction incident intensity, transmission intensity and R

volume fraction of NO ₂	I_0	I	$\alpha(\lambda)$
0.00200	9609.9	6320.1	0.3423
0.00150	9609.9	7013.3	0.2702
0.00126	9609.9	7392.9	0.2307
0.00104	9609.9	7760.9	0.1924
0.00076	9609.9	8280.3	0.1384
0.00058	9609.9	8460.5	0.1196
0.00036	9609.9	8827.9	0.0814
0.00022	9609.9	9222.8	0.0403

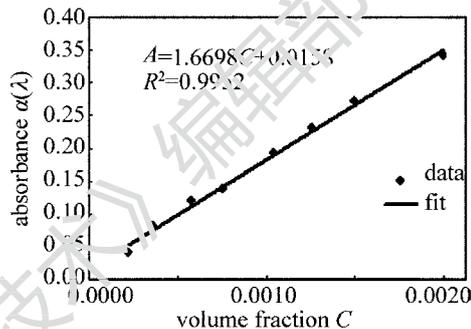


Fig. 5 fitting curve of $\alpha(\lambda)$ and C at the least squares method

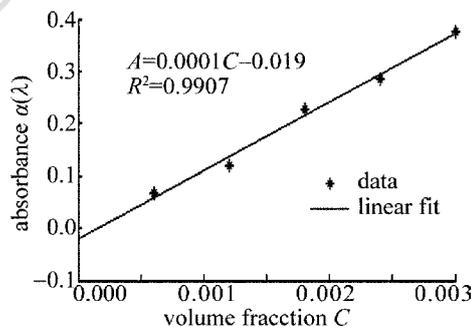


Fig. 6 Fitting curve of $\alpha(\lambda)$ and C at the least squares method from reference^[10]

测到的最低体积分数为 0.00022, 精度相对有所提高。

另外, 数据也由原来的 5 组提升到了 8 组, 在数据量增加的前提下, 其拟合系数 R^2 由原来的 0.9907 提高到了 0.9952, 更说明了本实验数据的可靠性和精确性。

通过拟合关系式对体积分数进行反演计算, 求出示值误差, 如表 2 所示。示值误差的公式为:

$$E = \frac{|C_c - C_a|}{C_0} \quad (6)$$

式中, C_c 是计算得到的体积分数值, C_a 是实际的体积分数值, C_0 是测量得到的体积分数值 (本文中为 0.00200)。

由表 2 可以看出, 实验的示值误差小于 4%, 满

足实验要求。

Table 2 Date of volume fraction inversion and indication error

R	actual volume fraction	calculated volume fraction	indication error
0.3423	0.00200	0.001955	2.22%
0.2700	0.00150	0.001524	1.18%
0.2307	0.00126	0.001287	1.35%
0.1924	0.00104	0.001058	0.88%
0.1384	0.00076	0.000734	1.30%
0.1196	0.00058	0.000627	2.08%
0.0814	0.00036	0.000393	1.64%
0.0403	0.00022	0.000147	3.66%

4 结 论

基于光谱吸收原理和差分检测法分析检测了 NO₂ 气体体积分数、通过分析吸收光谱得出 NO₂ 体积分数与吸收光谱的变化规律。实验中采用中心波长为 445nm 蓝光激光器设计了一套单光路分时差分的检测系统,对不同体积分数 NO₂ 的光谱进行了检测和分析,结合光谱面积进行数据处理,论证了检测系统的可靠性。相比于传统的将光谱线性处理的方法而言^[10],更具有可靠性与实际性。实验中检测体积分数范围为 0~0.00200,示值误差小于 4%,满足体积分数检测要求,具有研究与应用价值。

参 考 文 献

[1] RYERSON T B, WILLIAMS E J, FEHSENFELD F C. An effi-

cient photolysis system for fast-response NO₂ measurements [J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 105(16): 26447-26461.

[2] BROWN S S. Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies [J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 5219-5238.

[3] KERN C, TRICK S, RIPPEL B, *et al.* Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements [J]. Applied Optics, 2006, 45(9): 2077-2088.

[4] VOIGT S, ORPHAL J, BURROWS P. The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO₂ in the 250~800nm region measured by Fourier-transform spectroscopy [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology, 2002, A149(1/3):1-7.

[5] CHEN H, ZHOU F X, XU Z, *et al.* An integrated control system for carbon monoxide detection, emission and recycling [J]. Laser Technology, 2011, 35(3): 360-363 (in Chinese).

[6] SUN X P, ZHANG X H, WANG D C, *et al.* LED illuminant-based detection of trace NO₂ gases [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(6): 1672-1674 (in Chinese).

[7] ZHANG G Y, MA J Y, JIN Y D. Investigation on internal energy transfer and relaxation kinetics of NO₂ by photo acoustic and fluorescence emission spectra [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(3): 742-745 (in Chinese).

[8] CHEN Z C, GAO Zh H, CAO Zh, *et al.* Research of CO₂ gas concentration detection system based on infrared LED [J]. Laser & Infrared, 2012, 42(11): 1255-1258 (in Chinese).

[9] YANG Y, GAO Z H, ZHONG D H, *et al.* Detection of nitrogen dioxide using an external modulation diode laser [J]. Applied Optics, 2013, 52(13): 3027-3030.

[10] YANG Y, GAO Zh H, CAO Zh, *et al.* Detection of the NO₂ based on laser spectrum [J]. Laser Technology, 2012, 36(2): 198-199 (in Chinese).