

基于多元非线性拟合方法的碳硫分析仪检测系统*

黄海军, 王桥医*, 朱 瑶, 高瑞进

(杭州电子科技大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 为了满足对金属材料中碳硫元素含量的高精度和高灵敏度分析的需求, 设计了高频红外碳硫分析仪。阐述了高频红外碳硫分析仪的结构和工作原理, 并详细论述了检测系统的结构设计。通过采用高灵敏度红外热释电传感器、超窄带滤光片、表面镀金的特征光锥等设计, 并将光锥与灵敏元真空封装在一起, 减少了干扰气体成分的影响, 提高了碳硫分析仪的检测灵敏度。采用多元非线性拟合方法, 分析了一系列一定范围含量的标准样品, 并做线性化定标处理, 实现了碳硫分析在检测范围内非常高的线性度。研究结果表明该检测系统工作性能稳定, 高频红外碳硫分析仪具有极高的灵敏度和精度, 而且分析速度快。

关键词: 碳硫分析; 红外吸收; 检测系统; 多元非线性拟合; 灵敏度

中图分类号: TH715

文献标志码: A

文章编号: 1001-4551(2011)10-1199-04

Detecting system of carbon-sulfur analyzer based on multiple nonlinear regression method

HUANG Hai-jun, WANG Qiao-yi, ZHU Yao, GAO Rui-jin

(College of Mechanical Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to analyze the content of carbon and sulfur elements in the metallic materials precisely and sensitively, a high-frequency infrared carbon-sulfur analyzer was designed. The structure and operating principle of high-frequency infrared carbon-sulfur analyzer was described, and the detecting subsystem was elaborated. The sensitivity of carbon-sulfur analyzer was improved by using pyroelectric infrared sensors, ultra-narrow band pass filter, light-cone with surface of gold-plated and other key technologies. And the light-cone was vacuum packaged with the sensitive element to reduce the influence of interfering gases. The high linearity of carbon-sulfur analysis was realized in the detection range, through using multiple nonlinear regression method to analyze a series of standard samples, and processing the data by linear calibration. The research results show that the detecting system performance is stably and high-frequency infrared carbon-sulfur analyzer can analyze the content of carbon and sulfur elements in the metallic materials rapidly with high sensitivity and precision.

Key words: analysis of carbon and sulfur; infrared absorption; detecting system; multiple nonlinear regression; sensitivity

0 引 言

在金属冶炼过程中, 无论采取何种冶炼技术, 碳、硫都会带进金属材料中, 形成各种各样的碳化物、硫化物, 从而对金属的性能产生影响。以钢铁为例, 一般来说碳硫元素是钢材中十分有害的元素, 严重影响材料的机械性能及使用寿命。超低含量—痕量(痕量一般

是指某物质含量在百万分之一以下)元素的检测技术是发展特钢冶炼中在线检测关键技术之一^[1-2]。对于痕量元素的分析, 要求分析仪器具有极高的灵敏度和精度^[3-4]。

国外厂商生产的高频红外碳硫分析仪, 性能优异, 灵敏度高, 分析精度高, 但其价格特别昂贵。国内厂商生产的碳硫分析仪, 虽然价格低廉, 但是存在着分析精度比较低, 分析范围比较窄等问题, 不能很好地胜任钢

收稿日期: 2011-03-10

基金项目: 浙江省大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)资助项目(2011R407047)

作者简介: 黄海军(1987-), 男, 浙江衢州人, 主要从事分析仪器方面的研究. E-mail: hhjhaio@126.com

通信联系人: 王桥医, 男, 博士, 教授, 硕士生导师. E-mail: wangqiaoyi1989@163.com

铁、冶金、机械、商检、科研、化工等行业对碳硫元素分析测定的要求^[5-7]。

本研究阐述了高频红外碳硫分析仪的功能结构和工作原理,并详细论述了检测子系统中红外光源调制系统、红外吸收池(又称分析气室)、红外信号的前置放大板及马达控制板的设计,并采用新的设计以提高高频红外碳硫分析仪的灵敏度。采用全量程范围多元非线性拟合方法,实现碳硫分析在检测范围内非常高的线性度。

1 结构及工作原理

高频红外碳硫分析仪由分析仪主机、电子天平、计算机、打印机等部分组成。高频红外碳硫分析仪结构框图如图 1 所示。

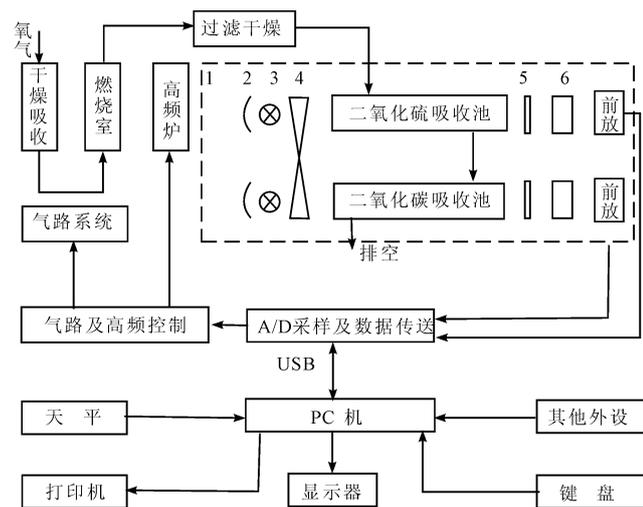


图 1 高频红外碳硫分析仪结构框图

1—分析室;2—反射镜;3—红外光源;4—调制马达;
5—滤光片;6—探测器

工作原理:许多物质对红外线都能产生选择性的吸收,CO₂、SO₂ 的最大吸收分别位于 4.26 μm 及 7.4 μm 处,都属于红外区。高频红外碳硫分析仪利用 CO₂ 和 SO₂ 的这一特性,通过测量气体吸收后的光强变化量,分析 CO₂ 及 SO₂ 气体浓度百分含量,间接确定被测样品中的碳、硫元素的百分含量^[8]。

气体与入射的特征波长红外辐射耦合吸收服从光的吸收定律,即朗伯—比尔定律^[9]:

$$I = I_0 \exp(-aPL) \quad (1)$$

式中: I_0 —入射光强, I —出射光强, a —吸收系数, P —气体的压强, L —红外线穿透气体的距离。

2 红外检测系统设计

图 1 中虚线部分为检测系统,它是高频红外碳硫分析仪的核心部件。主要包括:红外光源调制模块、红外吸收池、红外信号的前置放大板、马达控制板等结构。

2.1 红外光源调制模块

红外光源调制模块分别由陶瓷红外光源、镀金反射凹面镜、步进马达、斩波片、马达驱动电路等组成。红外光源调制模块发射出稳定的频率为 80 Hz 的准方波红外辐射信号。

红外光源调制模块的结构如图 2 所示。

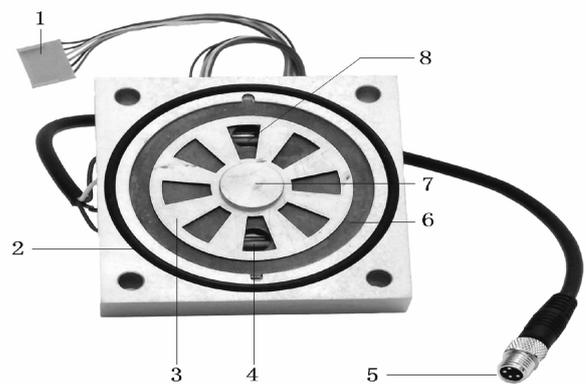


图 2 红外光源调制模块结构图

1—调制马达电源接头;2—密封圈;3—马达调制叶片(斩波片);4—SO₂ 红外光源;5—红外光源电源接头;6—挡光板;7—调制叶片紧固螺帽;8—CO₂ 红外光源

2.2 红外吸收池

红外光源用电加热到 800 °C 左右产生红外辐射光,经调制器把光信号调制成 80 Hz 的交变信号入射到红外吸收池,被红外吸收池中的 CO₂、SO₂ 气体吸收后,再经过窄带滤光片滤去除上述波长外的其他光辐射的能量,入射到探测器上,则探测器上测到的是与 CO₂ 及 SO₂ 气体浓度相对应的光强,经过探测器光电转化为电信号,放大后输出模拟量信号,经 A/D 模数转换后,通过 USB 通信口送至上位微机做归一化处理,积分反演为碳硫元素的百分含量。

红外吸收池的结构如图 3 所示。

碳硫分析仪中检测红外光强的变化是将待检测的分析气体通过碳气室和硫气室进行的。为减少红外光在传输到热释电传感器上的能量损失,将气室内壁进行抛光镀金处理。经过对朗伯—比尔定律的计算和实

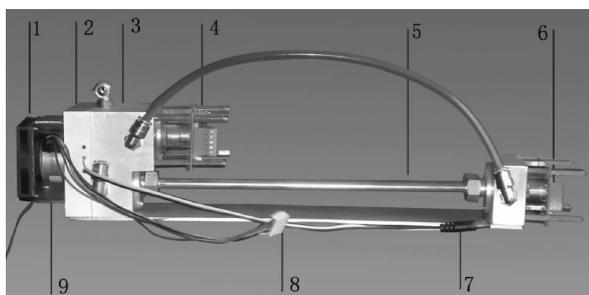


图 3 红外吸收池结构图

1—冷却风扇;2—红外光源调制模块;3—碳气室;
4—碳前放板;5—硫气室;6—硫前放板;7—红外光源
接头;8—马达电源接头;9—调制马达

践验证,为使分析仪器达到设计的分析范围 0.000 02% ~ 0.01% 并能作适当的扩展,本研究设计的碳气室长度为 30 mm,硫气室长度为 300 mm。

2.3 前置放大板和马达控制板

前置放大板主要由低噪声前置放大器和钽酸锂热释电红外探测器组成,输出 1.8 V 左右的光电转换模拟信号。钽酸锂热释电红外探测器具有室温工作、宽波段响应、稳定可靠的特性。碳硫各需要一块前置放大板。

马达控制板由单片机组成,输出具有一定相位差的方波信号用以驱动装有斩波片的步进马达。通过斩波片,把光源辐射调制成 80 Hz 的方波信号。

检测系统是高频红外碳硫分析仪的心脏,保证检测系统输出稳定是非常重要的。光源由于老化等原因,光辐射减弱,信号输出降低,碳和硫检测器的输出值也会逐渐降低,当低于输出值正常范围时仪器将自动报警,需及时维护;工作时应保证红外吸收池环境温度稳定,避免干扰信号;使用一段时间后应将前置放大板中的调零电位器、增益调节电位器左右旋转几下,确保接触良好^[10]。

3 提高检测系统灵敏度的设计

本研究为提高检测系统的灵敏度采用了以下设计:

(1) 采用国际领先水平的高灵敏度红外热释电传感器。该红外热释电传感器具有以下特点^[11-12]:

① 灵敏元的损耗低。由于采用先进微加工技术,可以有效降低加工引进的损耗,制作出 20 μm 低损耗的灵敏元。

② 器件噪声低。由于采用真空封装技术,有效地

降低了灵敏元的热传导及水份、粉尘的影响,有效地降低器件的噪声。

(2) 采用 CO₂、SO₂ 超窄带滤光片,最大限度地提高探测器的灵敏度。

根据朗伯定律,红外光辐射通过气体吸收后的光强 I_r 满足下列公式:

$$I_r = I_r x e^{-\alpha_x L P_0} + I_{r_0} \quad (2)$$

式中: L —气室长度, $I_r x$ —(CO₂ 或 SO₂) 特征吸收带区域内光源入射到气室辐射总功率, α_x —(CO₂ 或 SO₂) 在这个特征吸收带的吸收系数, I_{r_0} —(CO₂ 或 SO₂) 吸收带以外光源辐射到探测器的光强。

因此, I_{r_0} 在 I_r 中所占比例多少将会影响分析精度。 I_{r_0} 所占比例越大,探测器输出信号变化也就越小;如果在 I_{r_0} 中包含有干扰气体吸收带区域内光强,将会引进干扰气体成分所造成假信号,这对分析精度的影响更为严重。本研究采用如表 1 所示的 CO₂、SO₂ 超窄带滤光片,以减少干扰气体成分的影响。

表 1 超窄带滤光片性能表

名称	中心波长 $\lambda_0/\mu\text{m}$	半宽度 $\Delta\lambda_0$	通带矩形 $\Delta\lambda_{0.5}$	峰值透过率
CO ₂	4.26	2%	1.5	76%
SO ₂	7.40	3%	1.5	76%

(3) 采用表面镀金的特征光锥。

本研究采用表面镀金的特征光锥,其入射口径为 $\Phi 6$ mm,出射口径为 $\Phi 1.8$ mm,光锥入射角为 20°,光学放大率为 10 倍,增加探测器有效接收面积,并将光锥与灵敏元真空封装在一起,减少干扰气体成分的影响,从而提高检测的灵敏度。

(4) 基于多元非线性拟合方法的线性化定标。由于滤光片通过的光是具有一定带宽的吸收带,CO₂、SO₂ 在吸收带内各种波长吸收系数不同,气路中管壁及试剂的吸附释放动态平衡,样品燃烧状况等多种因素影响,输出信号与气体浓度不呈指数关系,给仪器的定标处理带来很多问题。

线性化定标以一系列标准样品的分析结果作为基准数据。本研究采用全量程范围多元非线性拟合方法,实现碳硫分析在检测范围内很高的线性度。根据吸收特性的实验研究,设定非线性迭代次数为 500 次,获得计算 500 个断点折线定标线的计算方程,利用仪器中测试软件的线性化定标功能,采用 70 个左右覆盖全量程标准样品及基准试剂,测得 70 多套释放曲线,通过软件对 4 万多个数据统计处理多次逼近,获得最佳线性定标曲线。

4 实验结果与分析

实验时系统运行状态稳定,通过高频红外碳硫分析仪测试软件可以清楚的观察碳硫分析曲线和碳硫含量分析结果,取其中两个分析样本如图 4~5 所示(实线为碳含量分析曲线,虚线为硫含量分析曲线)。观察和分析实验情况可以得出如下结论:正常的分析曲线为正态分布的峰形,若分析高含量样品时样品过多或没有吹氧,则出现双峰的峰形;出峰时间正常为 10 s~15 s,释放时间正常为 30 s~45 s,若样品多、样品难熔或助熔剂选择不当,则出峰时间会大于 20 s,释放时间会大于 50 s;若样品不均匀、处理不好、空白不稳定或样品分析含量在线性范围外,则分析结果重复性不好。

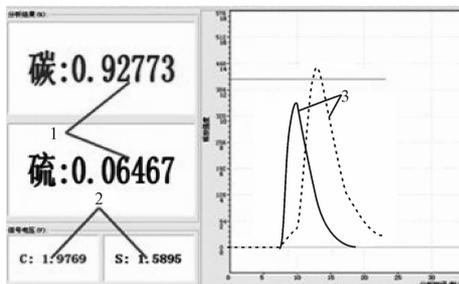


图 4 样本 1 的碳硫分析曲线和碳硫含量分析结果图
1—分析结果栏;2—碳硫通道电压;3—碳硫分析曲线

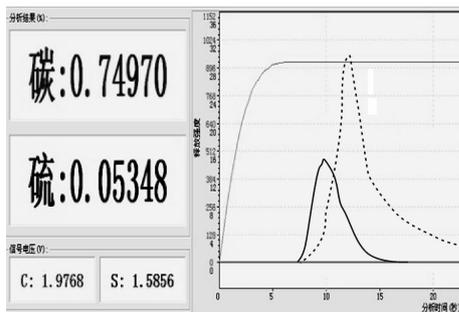


图 5 样本 2 的碳硫分析曲线和碳硫含量分析结果图

5 结束语

采用该方法设计的碳硫分析仪检测系统满足仪器功能需求,性能稳定。研究表明,碳硫测量范围可达碳:0.000 02%~15%,硫:0.000 02%~5%;灵敏

度可达 0.000 01%;分析仪的精度用相对标准偏差(RSD)表示,则对于合适的碳硫含量,其分析精度可以满足:碳:RSD \leq 0.5%,硫:RSD \leq 1.5%;该分析精度优于国标 JJG 395-97 的精度之规定 C: \leq 1.0%,S: \leq 4.0%。因此,本研究所设计的碳硫分析仪可以广泛应用于钢铁等行业的碳硫元素的在线检测。

参考文献(References):

- [1] 陈名浩. 洁净钢痕量分析最新进展[J]. 分析化学, 2000, 28(3):374-376.
- [2] 朱 艳. 提高痕量碳硫分析精度探讨[J]. 稀有金属, 2004, 28(3):602-604.
- [3] 林 键, 朱力生, 浦辰雨. 近红外吸收光谱技术在炼钢气体检测中的应用[C]. 全国冶金自动化信息网 2008 年论文集, 2008:442-445.
- [4] 杨新能. 钢中超低碳硫分析探讨[J]. 重庆工业高等专科学校学报, 2000, 17(2):42-44.
- [5] WEI Hong-bing, WANG Hong, LI Yi. Determination of sulfur in laterite-nickel ore by infrared absorption method with tube resistance furnace heating [J]. **Metallurgical Analysis**, 2008, 28 (11):65-67.
- [6] BONDARCHUK E N, CHUBAKOV P A, POTATURKIN O I. The optical-absorption method of concentration measurements for gas-analyzer development [J]. **The International Society for Optical Engineering**, 2002, 49 (2): 1099-1103.
- [7] 梁 敏, 张瑞霖, 薛江红. 美国 LECO 碳硫分析仪故障分析及检修[J]. 冶金自动化, 2010, 34(6):64-66.
- [8] 朱鹏鸣. HCS 系列高频红外碳硫分析仪原理与技术创新 [J]. 冶金标准化与质量, 2004, 42(5):1-2.
- [9] 华中师范大学. 分析化学 上 [M]. 北京:高等教育出版社, 2001:277-279.
- [10] 姚娟. 红外碳硫分析仪检测系统不稳定影响因素探讨 [J]. 现代科学仪器, 2008(2):87-89.
- [11] 刘铁根. 光电检测技术与系统 [M]. 北京:机械工业出版社, 2009:70-73.
- [12] 王雪文, 张志勇. 传感器原理与应用 [M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2003:141-143. [编辑:张 翔]