

# 基于差分吸收光谱法的在线连续 污染物监测系统

白 杨, 董宝力\*

(浙江理工大学 机械与自动控制学院, 浙江 杭州 310018)

**摘要:** 针对在固定污染源烟气排放检测中无法连续精确测量污染气体的现状, 设计了一个基于差分吸收光谱法(DOAS)的在线连续监测系统。该系统采用 ARM 和 DSP 为核心, 以 Linux 为操作系统, 以 MiniGUI 为交互界面环境, 它分为光谱数据采集模块、主控模块两部分; 光谱采集模块控制光谱数据的采集过程, 主控模块负责气体浓度计算和显示。研究表明, 使用该系统, 可以连续精确采集 SO<sub>2</sub> 与 NO 等气体, 气体采集的稳定性和精度较高, 但在高温环境测试和高浓度气体测试时误差均过高, 有待进一步改进。

**关键词:** 差分吸收光谱法; CCD 传感器; ARM; 数字信号处理器; S3C2440; 氙灯

中图分类号: TH741

文献标志码: A

文章编号: 1001-4551(2012)04-0385-05

## On-line pollution monitoring system based on differential optical absorption spectroscopy

BAI Yang, DONG Bao-li

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Aiming at the present situation that can not detect the fixed source of pollution continuously and accurately, an online continuous monitoring system based on differential optical absorption spectroscopy (DOAS) was designed. Continuously and accurately, the ARM and DSP core, the Linux operating system, and MiniGUI interface environment were used for system development. The system was consisted of spectral data acquisition module and control module. The process of spectral data acquisition was controlled by spectral acquisition and the control module was used for calculating and displaying the gas concentration. The results indicate that the online continuous monitoring system can collecte gases such as SO<sub>2</sub> and NO and has high stability and accuracy. However, the test error is too high when testing in high temperature and high concentration, and this needs further improvement.

**Key words:** differential optical absorption spectroscopy (DOAS); charge coupled device (CCD); ARM; digital signal processing (DSP); S3C2440; xenon lamp

## 0 引 言

差分吸收光谱(DOAS)是利用气体分子在紫外到可见光范围内具有特征差分吸收结构的特征来鉴别气体种类,并根据吸收光谱强度反演待测气体浓度的方法。这种方法的原理和结构简单、响应速度快、监测精度高,可实现非接触和在线连续监测。近年来随着我国经济的高速发展,气体污染已经成为一个愈来愈严重的

问题。现今我国各种化工厂、冶金厂、火电厂、锅炉厂和炼焦厂等构成了大气污染的主要来源。对固定污染源烟气排放进行控制治理和实施在线连续监测变得十分必要和迫切。差分吸收光谱(DOAS)技术因其光学结构简单,便于实时机动、快速准确地测量气体浓度。

笔者设计了一种采用基于紫外差分气体光谱法(DOAS)的气态污染物连续监测系统,这种方法能有效避免传统的对气体单独取样监测的弊端。它使用光学

收稿日期:2011-09-19

作者简介:白 杨(1987-),男,山西吕梁人,主要从事企业信息化方面的研究。E-mail:juxie\_1987@126.com

通信联系人:董宝力,男,副教授,硕士生导师。E-mail:tydbl@zstu.edu.cn

测量的方法实现了对气态污染物的连续、准确测试<sup>[1]</sup>。由于采用了光学方法,该系统有效避免了烟尘、水汽、高腐蚀性等恶劣条件的影响,能方便应用于气态污染物连续监测的环境,能够在线测量主要大气污染气体SO<sub>2</sub>和NO的浓度<sup>[2]</sup>。

### 1 差分吸收光谱法原理

紫外差分吸收光谱法(DOAS)是利用气体分子的窄带吸收特性来确定气体成分,并通过判断吸收后光强来推演气体浓度的一种方法。由于紫外差分吸收光谱法采用了更为先进的单色光系统和光检测系统,因此它在灵敏度、精确度、精密度及应用范围上都大大的优于比色法。

理想情况下通过被测气体之后的理想光强变化可以表示为:

$$[I_n(I_0(\lambda)/I(\lambda))] \rightarrow P(\lambda) \tag{1}$$

式中:  $I_0(\lambda)$ —光源发射的原始光强;  $I(\lambda)$ —气体吸收后的光强;  $P(\lambda)$ —气体在波长  $\lambda$  处的吸收截面<sup>[4]</sup>。

由朗伯-比尔(Lambert-bert)吸收定律可以得到如下公式:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sum \sigma_i(\lambda) C_i] g(\lambda) \tag{2}$$

式中:  $I_0(\lambda)$ —光源发射的原始光强,  $I(\lambda)$ —气体吸收后的光强,  $C_i$ —第  $i$  种气体的浓度,  $L$ —光程长度,  $\sigma_i(\lambda)$ —第  $i$  种气体在波长  $\lambda$  处的吸收截面<sup>[4]</sup>。

在实际的污染气体监测系统中通常背景干扰气体以及水汽、烟尘和透镜折射率、CCD响应、暗电流等因素会影响到气体浓度的测量,此外瑞利散射和Mie散射也会造成粒子辐射消光。光由于偏离了光路而不能被接收到。本研究利用 Lambert2Beer 定律的加和性对 Lambert2Beer 定律做如下修改:

$$I(\lambda, T, P) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\int_0^L \left[\sum_{i=0}^{i=L} \sigma_i(\lambda, T, Pl) C_i + \varepsilon R(\lambda, l) + \varepsilon M(\lambda, l)\right] dl\right\} \tag{3}$$

式中:  $\sigma_i(\lambda, T, P)$ —依赖于温度和压强的第  $i$  种吸收气体在波长  $\lambda$  处的吸收截面;  $C_i$ —第  $i$  种气体在光程  $L$  处的浓度;  $\varepsilon R(\lambda, l)$  和  $\varepsilon M(\lambda, l)$ —在光程  $L$  处的 Raileigh 和 Mie 散射。

DOAS算法具体处理数据的过程主要分为:相除 [ $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ ] → 高通滤波[滤除慢变化  $P(\lambda)$ ] → 对数 [ $I_n(I_0(\lambda)/I(\lambda))$ ] → 数据反演 → 校正。

### 2 系统硬件设计

该系统设计采用以 ARM 为主控板核心、DSP 为光谱采集模块核心、Linux 为软件平台、MINIGUI 为界面开发环境、采用 DOAS 算法分析计算气体浓度的系统方案。系统主要由:光谱数据采集模块、主控模块两部分组成。光谱采集模块控制光谱数据的采集过程,主控模块负责气体浓度计算和显示。总系统布置方案如图 1 所示。

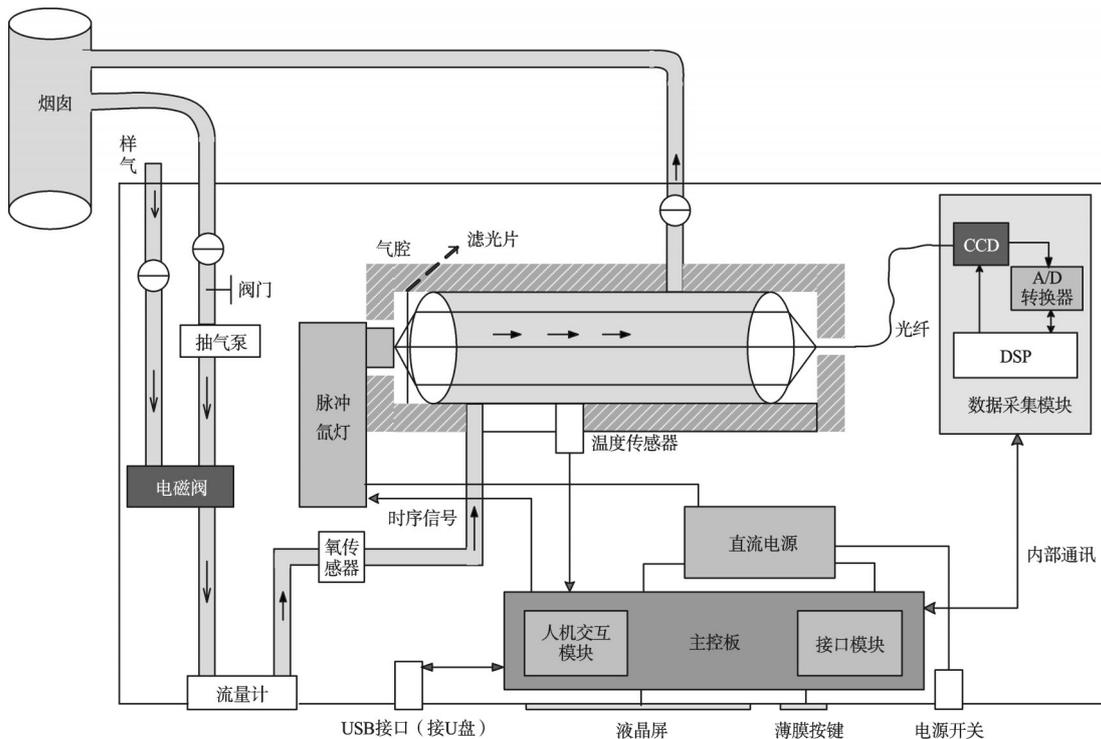


图 1 总系统方案

### 2.1 系统光谱采集过程

该系统光谱采集部分由氙灯点光源、气腔、光谱数据采集板构成。DSP为光谱数据采集板核心,控制着光谱数据采集过程。采集到的光谱数据会通过内部通信统一送入主控模块中。

光谱采集过程如图2所示。

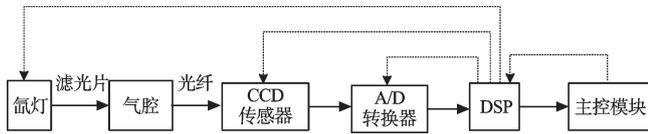


图2 光谱采集过程

首先各相关器件开始初始化,这包括 CCD 传感器、A/D 转换器、DSP 等。完成一次完整的光谱采集过程流程为:在 DSP 时序的控制下,一次光谱采集开始。氙灯开始打灯发射脉冲光,通过滤光片得到适合该系统的紫外光,然后经过望远镜的气腔装置得到吸收光谱并将其通过光纤传到 CCD 传感器上。CCD 传感器采集对应的光谱与光强数据输出信号为模拟电压,通过 A/D 转换器的作用转换为数字信号并通过 SPI 接口发送给 DSP 保存。DSP 将得到的数据发送给主控模块以用于计算浓度并显示。

### 2.2 光谱采集相关器件与接口设计

该系统光源采用高压短弧氙灯。高压短弧氙灯有极高的亮度,非常接近点光源。它的辐射光谱中紫外部分很强,除了 450 nm~500 nm 区间的几组辐射外,200 nm~450 nm 区间基本是平滑的光谱。而该系统中 SO<sub>2</sub>和 NO<sub>2</sub>等的吸收谱线集都集中在 200 nm~400 nm 之间,所以非常适合作为本系统的点光源。高压短弧氙灯的使用寿命比较短,所以使用软件控制其发射脉冲光,以增加短弧氙灯在系统中的使用时间。被测气体 SO<sub>2</sub> 在 280 nm~320 nm ;NO 只在 200 nm~230 nm 段有显著光谱吸收。本研究选择 UTVAF-50S-33U 作为该

系统所用紫外滤光片。CCD 用于采集光谱数据,该系统选用线性 CCD,它会通过测算光谱强弱来计算气体浓度<sup>[5]</sup>,最后确定采用 SONY 公司的 ILX554B 作为本系统 CCD 传感器。系统的 A/D 转换器须有高精度和较高的转换速度。本研究选用 Burr-Brown 公司生产的 A/D 转换芯片 ADS8320。DSP 是光谱数据采集的核心,该系统选用 TI 公司生产的 TMS320F240 作为光谱采集模块的核心。光谱数据采集接口电路如图 3 所示。

为保证数据采集的高速性和实时性,TMS320F240 与 ADS8320 之间采用 SPI(Serial Peripheral Interface)接口<sup>[6]</sup>。DSP 对 CCD 的片选和时序控制;对 ADS8320 的工作时序控制;对氙灯的打灯控制则使用普通 I/O 口来实现。

## 3 气体算法分析

### 3.1 气体采集算法

数据采集模块的采集过程是在主控模块的控制之下的。数据采集模块的程序流程图如图 4 所示。该程序首先完成对 TMS320F240 和 ADS8320 的初始化配置。其中 TMS320F240 的初始化主要是清中断、设置 I/O 口和 SPI 工作口等。初始化 ADS8320 是通过 TMS320F240 的 SPI 总线接口对它进行相应的初始化设置。完成以上工作以后程序就进入循环部分。首先等待接收主控模块的 DSP 片选信号,如果有则接收主控板 CCD 的相关初始化参数(主要是设定光积分时间和偏置电压),并通过 DSP 相关寄存器对 ILX554B 进行初始化。然后再启动整个采集过程,包括控制氙灯与 ADS8320 的模数转换等。最后通过 SPI 接口采集到原始光谱信号。本研究将这些光谱数据发送到主控模块,这样一次刚好采集一帧的数据。实现连续的采集即将该过程无限循环即可。

### 3.2 气体浓度计算算法

气体浓度算法是该系统的核心算法。为了得到准

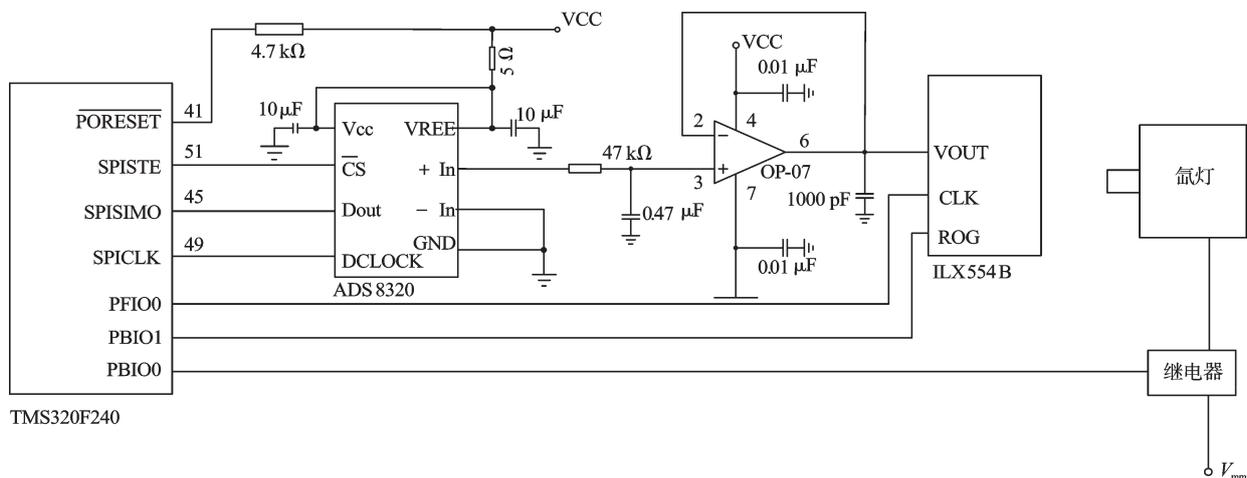


图3 光谱采集模块接口电路

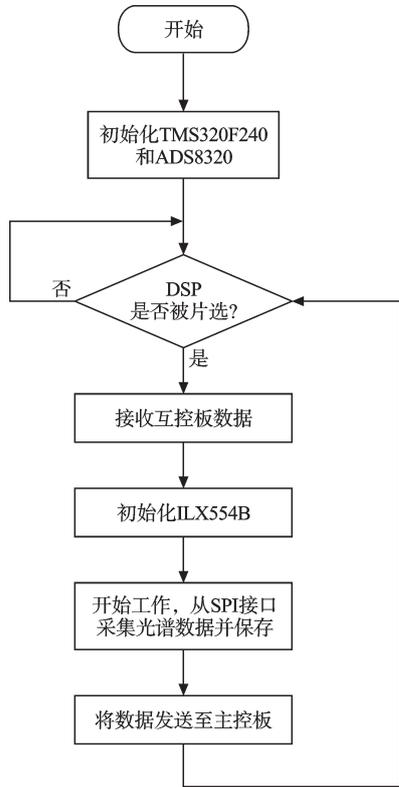


图4 采集流程图

确,且误差较小的数据,需要对结果进行校正。首先本研究取原始光谱数据、量程和零点数据以计算得到原始气体浓度。对得到的原始气体浓度首先要判断其是否有效,如果不在本量程计算参数内,需要更换量程参数重新计算。得到的原始气体浓度需要进行非线性校正、温压校正、乘以标定系数做校正、与历史浓度比较做校正等校正方法。

算法程序流程图如图5所示。

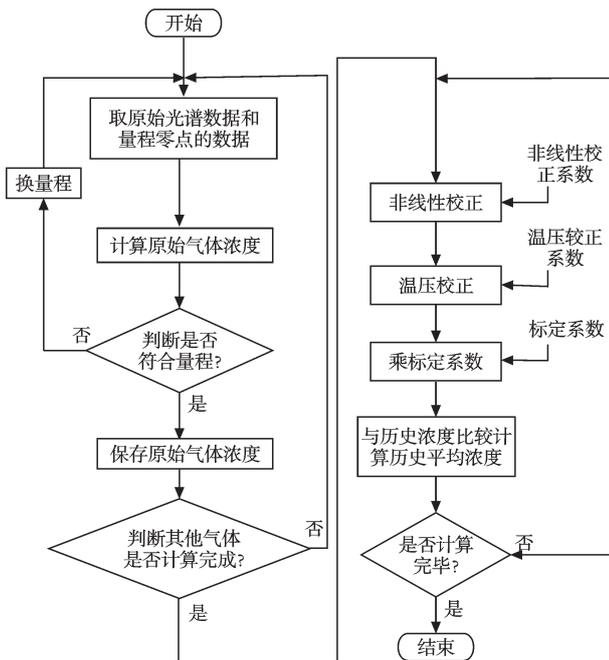


图5 算法程序流程图

(1) 计算气体原始浓度。将暗电流光谱数据保存在一个数组中,求得平均值。然后取对数 $\log(I)$ 。然后获取当前量程的值、零点值等参数用于计算原始浓度:

$$X_n = \left( \sum_{j=0}^{N-1} \log(I_j) \times R_{ij} \right) - Z_i \quad (4)$$

式中: $N$ —像素值。

通过此公式 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}$ 在230 nm波段和300 nm波段的原始浓度都可以获取。

(2) 计算气体当前浓度。当前浓度计算需要获取各种气体的原始浓度 $X_n$ ,非线性校正系数,温度和压力,标定系数。然后对原始浓度进行非线性校正、温压校正。取得的值再与标定系数进行运算以得到当前浓度。温压校正公式即为:

$$X_{i2} = t_{p\text{cof}} \times X_{i1} \quad \left( t_{p\text{cof}} = \frac{t+273}{273} \times \frac{101324}{p \times 1000} \right) \quad (5)$$

式中: $p$ —当前的压力值,单位为kPa; $t$ —当前的温度值。通过校准即得到当前各气体的浓度。

(3) 计算零点。实验仪器不可能完全密封无光环境,CCD等感光元件在无光环境下也有电荷产生,这些都是系统不可避免误差。通过零点计算在无氙灯放光情况下采集到的气体浓度值作为零点浓度。这样可以在计算实际浓度时进行有效校准。

计算公式如下:

$$Z_i = \left( \sum_{j=0}^{N-1} \log(I_j) \times R_{ij} \right) \quad (6)$$

## 4 实验结果与分析

在本研究中,对系统需要进行测试以确定系统工作性能。该系统进行了气体浓度校正测试、气体浓度计算稳定性测试、高温环境测试、高浓度气体测试等。测量误差为测量浓度减实际浓度后与实际浓度的比<sup>[7]</sup>。一般误差小于4%即认为是有效的,这说明误差主要是由背景光、噪声等不可避免因素导致的。

### 4.1 气体浓度校正测试

本研究选定 $\text{SO}_2$ 为测试样气,将气腔温度控制在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,在一个大气压的条件下,使用4种不同浓度的

表1 气体浓度校正测试表

| $\text{SO}_2$ 样气浓度/ppm | 1 000    | 1 400    | 2 200    |
|------------------------|----------|----------|----------|
| 未校正浓度/ppm              | 895.72   | 1 333.36 | 2 009.92 |
| 未校正误差/(%)              | -1.43    | -4.76    | -8.64    |
| 校正后浓度/ppm              | 1 004.49 | 1 408.68 | 2 219.14 |
| 校正后误差/(%)              | 0.45     | -0.62    | 0.87     |

SO<sub>2</sub>气体对系统进行校正测试,结果如表1所示。

#### 4.2 气体浓度计算稳定性测试

气腔中多次充入2 500 ppm SO<sub>2</sub>样气,气腔温度控制在30 ℃,在一个大气压下,每次均在1 min后采集数据。

气体浓度测试数据记录如表2所示。

表2 气体浓度计算稳定性测试表

| 采集次数     | 1        | 2        | 3        |
|----------|----------|----------|----------|
| 测试浓度/ppm | 2 523.85 | 2 525.47 | 2 523.75 |
| 测试误差/(%) | 0.96     | 1.02     | 0.95     |

#### 4.3 高温环境测试

SO<sub>2</sub>浓度为2 010 ppm,在一个大气压下,分别控制气腔温度在60 ℃、200 ℃、280 ℃时测量SO<sub>2</sub>浓度,测试结果如表3所示。

表3 高温测试表

| 温度/(℃)    | 60       | 200      | 280      |
|-----------|----------|----------|----------|
| 校正后浓度/ppm | 2 033.24 | 2 130.64 | 2 361.97 |
| 校正后误差/(%) | 1.12     | 5.97     | 17.51    |

由以上数据可以看出,当气腔温度过高时系统计算误差加大,精度降低。这是由于随着温度增高,SO<sub>2</sub>与其他杂质气体(O<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>等)的吸收截面变化所致的。在温度浮动较大的情况下,必须考虑吸收剂和温度的关系,温度的升高使得SO<sub>2</sub>在280 nm~320 nm波段的差分吸收峰值减小,而差分吸收峰谷增大,从而使紫外差分吸收光谱呈整体减小的趋势,但这种减小主要是数值量,不会产生差分吸收频率的变化。但温度对不同波长处的差分吸收界面的影响是不同的,所以不能用简单的线性系数来修正,需要重新标定温度参数。

#### 4.4 高浓度样气误差测试

本研究以SO<sub>2</sub>作为测试样气,对SO<sub>2</sub>在5 000 ppm、6 000 ppm、9 000 ppm处浓度进行计算。

测试所得浓度记录如表4所示。

表4 高浓度样气误差测试

| SO <sub>2</sub> 浓度/ppm | 5 000    | 6 000    | 9 000     |
|------------------------|----------|----------|-----------|
| 测量浓度/ppm               | 5 222.49 | 6 777.62 | 12 084.35 |
| 误差/(%)                 | 4.45     | 12.96    | 34.27     |

通过测试可以发现当SO<sub>2</sub>浓度大于8 000 ppm时,浓度计算误差急剧增大误差会高达30%以上。究其原因

是因为在高浓度情况下差分吸收度的信噪比会急剧增大。DOAS方法的基础—比尔定律已经不再适应了。当SO<sub>2</sub>浓度很大时,本研究需要将标定时SO<sub>2</sub>零均值化后的信号(SM)与实测的差分吸收度零均值化后的信号(SR)组成的二维数组进行主成分分析法(PCA)处理,重新构建与浓度的关系式如下:

$$C_{emas} = \sum_{i=0}^4 a_i \times \sigma_c = \sum_{i=0}^4 a_i \times (\sqrt{\sigma_p \times R \times \sigma_R})^i \quad (8)$$

式中:  $R$ —相关度,  $R = \sum_j SR(i) \times SM(i)$ ;  $\sigma_p$ —PCA处理后的标准差,  $\sigma_p = \sigma_m \times n_0/n_1$ ;  $\sigma_c$ —被测气体差分吸收度的综合统计量;  $S_R$ —被测气体差分吸收度的标准差;  $a_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ )—待标定的多项式系数。

## 5 结束语

通过以上测试结果可知,该系统的测试稳定性较好。在测量400 ppm~3 000 ppm的浓度气体时误差较低,误差可以控制在2%以内,测试稳定性可以控制在1‰以下。但在高温、高浓度等环境下误差会急剧增大,下一步的研究工作需要对其算法与相关参数进行改进。但从总体来看,该系统仍然具有实时测量、精度和灵敏度高、便携等优点。

## 参考文献(References):

- [1] 范世福. 现代分析仪器发展的前沿技术和新思想[J]. 现代科学仪器, 2000, 20(3): 10-13.
- [2] 谢品华, 刘文清, 郑朝晖. 差分光学吸收光谱(DOAS)技术在烟气SO<sub>2</sub>监测中的应用[J]. 光子学报, 2000, 29(3): 271-276.
- [3] PERNER P U, DIRECT D. Direct measurements of atmospheric CH<sub>2</sub>O, HNO, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> by differential absorption in the near UV[J]. *Geophysical Research*, 1980, 85(12): 7453-7458.
- [4] 汤光华, 许传龙, 邵理堂, 等. 差分吸收光谱法在线测量烟气浓度实验研究[J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(2): 244-249.
- [5] 冯 勇, 韩凤玲, 许世文. TDI CCD成像系统的研究[J]. 光学技术, 2000, 26(2): 120-122.
- [6] 魏艳萍, 管 庆, 杨 炼. DSP最小系统设计及基本算法的实现[J]. 实验科学与技术, 2006, 12(6): 117-119.
- [7] 许利华. 烟气DOAS法测量实验研究[D]. 上海: 上海理工大学, 2008.

[编辑:张 翔]