

# FTIR 同时测定多组分室内有机污染气体的方法研究

徐立恒, 冯燕青, 陈剑启

中国计量学院安全与环保研究所, 浙江 杭州 310018

**摘要** 随着环保意识的增强, 室内空气污染问题越来越引起人们的重视, 尤其是挥发性有机化合物(VOCs)的污染。急需建立室内有机污染气体的多组分同时快速检测方法。文章采用红外光谱技术与化学计量学方法相结合, 建立了同时测定室内主要有有机污染气体苯、甲苯、二甲苯的分析方法。选择红外光谱中  $3\ 000\sim 2\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 100\sim 600\ \text{cm}^{-1}$  两个谱段建立分析校正模型, 对气体样品中苯、甲苯、二甲苯 3 种组分的计算浓度与标准浓度之间的复相关系数( $r^2$ )分别为 0.970, 0.955 和 0.946, 校正集的均方根偏差(RMSEC)分别为 0.074 2, 0.081 9, 0.087 7, 预测集的均方根偏差(RMSEP)分别为 0.132, 0.134 和 0.033 3。对未知样品的预测结果在误差允许范围内, 用该方法同时测定多组分室内有机污染气体是可行的。采用偏最小二乘(PLS)算法所得分析校正模型的各项性能指标略优于主成分回归(PCR)算法。

**主题词** 室内有机污染气体; 同时测定; 红外光谱; PLS

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)12-2197-03

## 引言

随着环保意识的增强, 室内空气污染问题越来越引起人们的重视, 尤其是挥发性有机化合物(VOCs)的污染。在家庭装修完成之后, 室内空气中一般都含有超标的 VOCs, 苯系物(苯、甲苯、二甲苯)是其中的主要组成部分, 主要来源于涂料、油漆、胶粘剂等, 其所表现出来的毒性、刺激性和致癌作用对人体健康造成较大的影响。因此, 有必要建立一种快速的室内有机污染气体尤其是苯系物的检测方法。目前, 大气中苯系物的主要检测方法为气相色谱法<sup>[1]</sup>, 该方法需要富集取样、分析时间长、不适于快速检测和在线分析。

红外光谱法(FTIR)依据朗伯-比尔定律可以对气体进行定量分析。如遥测大气层中痕量气体<sup>[2]</sup>, 监测汽车尾气<sup>[3]</sup>等。王辉等对  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  等 5 种组分组成的混合气体进行定量分析, 得到了较好的效果<sup>[4]</sup>。结合经典最小二乘法、主成分回归法等化学计量学的计算方法, 红外光谱技术还可以实现对谱峰重叠的多种组分的同时定量分析。本文将红外光谱技术应用于室内主要有有机污染物的测定, 建立了一种多组分同时快速测定室内有机污染气体的检测方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及实验条件

傅里叶变换红外光谱仪, Nexus(Nicolet, U. S.), 10 m 气体池附件, DTGS 检测器。分辨率  $4\ \text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32。

### 1.2 标准气体配制

采用静态配气法。苯、甲苯和二甲苯均为分析纯试剂。配制得到不同浓度的标准气体样品, 见表 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱信息分析

将上述配制的标准气体样品进行红外光谱扫描, 得到平均光谱, 如图 1 所示。

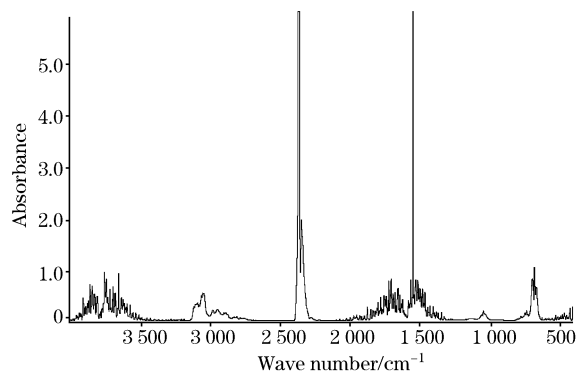


Fig. 1 IR Spectra of standard gas sample

图中  $2\ 400\sim 2\ 200\ \text{cm}^{-1}$  范围的强吸收峰是  $\text{CO}_2$  的吸收,  $2\ 100\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  范围及  $4\ 000\sim 3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  范围的吸收峰

为  $\text{H}_2\text{O}$  的强烈吸收(苯环的振动吸收被水的强烈吸收所掩盖),  $3\ 200\sim 2\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1\ 100\sim 600\ \text{cm}^{-1}$  这两组吸收峰为苯系物的红外吸收, 且没有  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的干扰, 是进行定量分析的理想谱段。

**Table 1 Concentration of benzene, toluene and dimethylbenzene in gas samples**

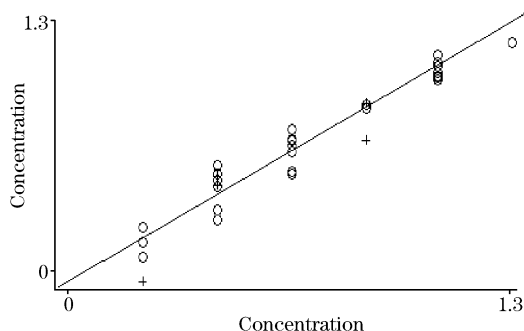
序号	苯/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	甲苯/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	二甲苯/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	0.218 9	0.863 3	0.634 8
2	0.437 8	0.647 5	0.423 2
3	0.218 9	0.215 8	0.846 5
4	0.656 7	0.863 3	0.423 2
5	0.656 7	0.647 5	0.423 2
6	1.094 5	0.431 6	0.423 2
7	0.437 8	0.863 3	0.423 2
8	0.875 6	0.215 8	0.634 8
9	1.094 5	0.647 5	0.211 6
10	0.437 8	0.431 6	0.211 6
11	1.094 5	0.431 6	0.634 8
12	0.656 7	0.431 6	0.846 5
13	0.656 7	0.215 8	0.423 2
14	0.437 8	1.294 9	0.634 8
15	0.437 8	0.431 6	1.269 7
16	0.875 6	0.431 63	0.846 5
17	0.218 9	0.431 6	0.211 6
18	0.437 8	1.079 1	0.423 2
19	0.000 0	0.215 8	0.423 2
20	0.437 8	1.079 1	0.423 2
21	0.218 9	0.431 7	0.846 5
22	0.656 7	0.647 5	0.211 6
23	0.437 8	0.647 5	0.634 8
24	0.437 8	1.079 1	0.211 6
25	1.094 5	0.431 6	1.058 1
26	1.094 5	0.647 5	0.846 5
27	0.875 6	0.215 8	0.423 2
28	1.094 5	0.647 5	0.634 8
29	0.875 6	0.863 3	0.423 2
30	0.875 6	0.431 6	0.423 2
31	0.437 8	0.215 8	0.634 8
32	1.094 5	0.863 3	0.211 6
33	1.313 4	0.863 3	0.423 2
34	0.656 7	0.431 6	1.269 7
35	0.437 8	1.079 1	0.211 6
36	0.656 7	0.647 5	0.423 2
37	0.656 7	0.215 8	0.000 0

## 2.2 分析模型建立

由于苯、甲苯和二甲苯等苯系物的光谱峰位置接近, 谱峰重叠, 所以不能通过寻找每种分析对象特征峰的方法来进行定量分析, 因此本文采用化学计量学的方法, 建立分析校正模型, 进而得到每种组分的含量。

将采集到的红外光谱进行基线校正后, 采用偏最小二乘法(PLS)与气体混合物的标准浓度数据拟合, 用全交互校验均方残差(RMSECV)来确定最佳主因子, 建立分析校正模

型。以苯为例, 将标准浓度与校正模型计算的结果绘制散点图, 如图 2 所示。



**Fig. 2 Relationship between standard concentration and predicted concentration by IR**

○: calibration; +: Validation

由图可见, 校正模型计算所得苯的浓度与标准值之间具有较好的线性关系, 偏差较小而且正负偏差出现的概率相当。对于苯、甲苯和二甲苯校正模型的具体指标数据如表 2 所示。

**Table 2 The data of validation model by PLS**

物质	$r^2$	RMSEC	RMSEP	RMSECV	主因子数
苯	0.970	0.074 2	0.132	1.112	6
甲苯	0.955	0.081 9	0.134	0.963	3
二甲苯	0.946	0.087 7	0.033 3	1.052	4

混合气体中苯、甲苯和二甲苯三种组分的校正模型计算浓度与标准数据之间的复相关系数( $r^2$ )分别为 0.970, 0.955 和 0.946, 均大于 0.9, 说明预测值与真实值之间的符合程度较好。校正集的均方根偏差(RMSEC)分别为 0.074 2, 0.081 9, 0.087 7, 分别相当于建模样品平均含量的 11.3%, 13.6% 和 16.5%, 对于微量气体的分析, 在误差允许范围之内, 该模型对样品浓度的预测结果可靠。预测集的均方根偏差(RMSEP)分别为 0.132, 0.134 和 0.033 3, 与 RMSEC 的数值接近, 表明上述建立的校正模型不仅对建模样品有较好的预测结果, 对预测集的样品也有较好的预测结果, 模型具有一定的适用性。

## 2.3 建模计算方法的选择

红外光谱分析中常用的化学计量学方法为多元校正方法, 主要有多元线性回归(MLR)、主成分回归(PCR)及偏最小二乘法(PLS)等<sup>[5]</sup>, 采用的算法不同, 所建分析校正模型的效果也会不同。本文选用 PCR, PLS 两种方法对多组分室内有机污染气体的分析进行建模, 所得分析校正模型的性能指标如表 3 所示。

从表 3 可见, PCR 方法和 PLS 方法均能得到满足要求的分析校正模型, 都具有较好的准确度和适用性。将二者进行对比可以发现, PLS 方法建立模型的各项性能指标均略优于 PCR 方法建立的模型。PLS 是在多元线性回归法之后进一步发展起来的回归方法, 该方法是经两次主成分分析和一次线性回归而完成, 可同时对因变量和自变量进行主成分分析,

并经过交叉有效性验证,因而可有效地解决共线问题和具有除噪能力,所建模型稳定性好,预测能力强。

**Table 3 Comparison of validation models by PLS and by PCR**

物质	建模方法	$r^2$	RMSECV	RMSEC	RMSEP
苯	PCR	0.960	1.112	0.085 4	0.158
	PLS	0.970		0.074 2	0.132
甲苯	PCR	0.952	0.963	0.093 8	0.139
	PLS	0.955		0.081 9	0.134
二甲苯	PCR	0.922	1.052	0.095 7	0.044 2
	PLS	0.946		0.087 7	0.033 3

#### 2.4 分析校正模型的应用

将未知的混合气体样品按与标准样品相同的方法采集红外光谱图,进行基线校正。然后应用上述建立的分析校正模型进行计算,同时得到未知样品中苯、甲苯和二甲苯各组分的含量,如表 4 所示。

经计算,得出的苯、甲苯和二甲苯的相对偏差分别为

4.5%, 2.3%, 5.9%, 在误差容许的范围内,可以满足定量分析的要求。由此表明,以上所建立的模型具有良好的预测能力。

**Table 4 Standard concentration and calculated concentration of unknown sample**

	标准浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	测定浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
苯	0.44	0.42
甲苯	0.86	0.88
二甲苯	0.85	0.90

### 3 结 论

近红外光谱技术结合化学计量学方法可以实现对室内主要有机污染气体苯、甲苯和二甲苯同时快速的分析测定。方法具有较高的准确度和较好的适用性。与 PCR 算法相比较,PLS 法可以得到更加准确的结果。

### 参 考 文 献

- [1] GB/T 11737—1989, Standard Methods for Hygienic Examination of Benzene, Toluene, Xylene in Air of Residential Areas(居住区大气中苯、甲苯和二甲苯卫生检验标准方法 气相色谱法).
- [2] HUANG Zhong-hua, WANG Jun-de(黄中华, 王俊德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 235.
- [3] KUANG Jiang-tao, HOU Min-xian, XIANG Zhen(邝江涛, 侯民贤, 项震). Measurement Technology(计量技术), 2001, 9: 26.
- [4] WANG Hui, ZHAO Xiu-ge, XIAO Wen-de(王辉, 赵秀阁, 肖文德). Journal of East China University of Science and Technology(华东理工大学学报), 2001, 27(1): 1.
- [5] LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong(陆婉珍, 袁洪福, 徐广通). Modern Analytical Technology of Near Infrared Spectroscopy(现代近红外光谱分析技术). Beijing: China Petroleum Publishing House(北京: 中国石油出版社), 2000. 105.

## Study on Simultaneous Analysis of Indoor Air Multi-Component VOCs with FTIR

XU Li-heng, FENG Yan-qing, CHEN Jian-qi

Institute of Safety and Environment Protection, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

**Abstract** Recently, the indoor air pollution, especially the volatile organic compounds (VOCs) is attracting more and more attention. The determination of indoor air organic gases becomes the key issue. In the present paper, a simultaneous quantitative measuring method of indoor air multi-component VOCs was established based on FTIR combined with chemometrics. The 3 200-2 600  $\text{cm}^{-1}$  and 1 100-600  $\text{cm}^{-1}$  bands of IR spectrum were used to establish validation model, and excellent coefficients were obtained ( $r^2=0.970$ , 0.955 and 0.946 for benzene, toluene and dimethylbenzene, respectively). The root mean standard error of calibration for benzene, toluene and dimethylbenzene is 0.074 2, 0.081 9 and 0.087 7, respectively. The root mean standard error of prediction is 0.132, 0.134 and 0.033 3, respectively. The error of unknown sample prediction is acceptable. The IR method is effective for simultaneous analysis of indoor air multi-component VOCs. The model established by partial least squares (PLS) is better than that by principal components analysis (PCR).

**Keywords** VOCs; Simultaneous analysis; Infrared spectrum; PLS