

多特征波长窗法检测痕量甲醛气体的研究

李仰军, 王 高

中北大学电子测试技术国家重点实验室, 山西 太原 030051

摘 要 为了克服化学检测痕量甲醛气体速度慢、有耗材、采样区域局限等缺点, 实现快速准确地检测甲醛气体的浓度, 设计了一种多特征波长窗的方法。根据甲醛及主要干扰气体的特征光谱选择相干度最小的多组特征波长, 特征波长个数分别选用 3, 4 和 5 个, 同时配合相应的多组窄带滤光片。当光源依次通过这些窗口及气室后, 由 PCI-2TE-13 型红外探测器采集, 并经相关算法反演样气中的甲醛浓度。实验针对新装修的房屋、建材商场、超市及公园四种环境下采集的样气中的甲醛进行定量分析。实验结果与 ARCSpectro-A-MIR 型红外光谱仪的检测结果相比较, 结果表明, 采用多特征波长窗法在 $10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上的检测结果均与标准值相近, 其平均误差均小于 5%, 满足实际应用的要求, 并且具有实时检测、不中毒等优点。

关键词 光谱检测; 多特征波长窗法; 痕量气体检测; 甲醛

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3332-04

引 言

随着人们生活质量的提高, 室内装修越来越常见, 而这些装修建材造成的室内空气污染随之加重。室内空气污染物的种类很多, 挥发性有机化合物(VOC)是室内空气污染物主要成分, 最常见的污染物有甲醛、苯、氡、氨。这些物质具有致畸、致癌、致基因突变等的毒性, 其中甲醛已是世界卫生组织公认的致癌和致畸物质。室内空气中的甲醛主要是从装修材料中释放的游离甲醛, 对于室内甲醛的最高允许浓度各个国家标准不同, 我国的标准为 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。室内甲醛浓度越高对人造成的危害越大, 由于甲醛中毒导致的慢性疾病、变异屡见不鲜, 若浓度超过 $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时则能致人死亡^[1]。因此, 对室内甲醛等有害气体的准确检测具有重要的社会意义和实用价值。

目前, 常用的室内空气污染物检测方法主要有: 化学检测法、气相色谱法和光谱法。化学检测法指采用化学反应的方法将甲醛的浓度信息转化为相应的其他化学物质或电量、pH 值等, 包括电化学法、示波极谱法、吸附伏安法、碘量法等, 这些方法需要配备相应的化学反应材料并且检测周期长, 精确度低, 如美国的 PDM-20B 型光离子化检测器、加拿大的 PID-M5 型气体检测仪等^[2-5]; 气相色谱法是用气体作为流动相的色谱法, 虽然检测速度较快, 并且可以达到很高的灵敏度, 但常需要用标准样品进行校正, 也需要化学反

应的过程, 如德国的 PAC II 型甲醛检测仪等^[6-9]: 光谱法包括紫外荧光法和红外特征光谱吸收法, 目前市面上最常见的是基于紫外荧光法的产品, 如英国 PC5000 型有机挥发气体检测仪^[10], 通过甲醛的化学反应物产生荧光效应检测其浓度, 灵敏度高、速度快, 但仍然需要反应试剂。采用红外特征光谱吸收法^[11]检测甲醛浓度可以实现快速检测、无耗材, 但目前没有广泛采用是因为其灵敏度低, 而本文的主要研究内容就是通过多特征波长窗^[12]的方法及对应的算法, 大幅提高检测灵敏度, 从而实现采用红外特征光谱吸收法检测室内空气。

1 系统设计

通常情况下, 特征波长吸收法采用待测物质的一个特征波长既可进行探测, 但此方法由于其他杂质气体在该波长处存在少量吸收而影响检测精度。采用干涉具、光栅等进行干涉、衍射处理进行特征光谱分析求解是提高此方法检测精度的主要手段。但采集红外的衍射、干涉条纹需要用到红外 CCD, 将大大提高系统成本, 使其无法广泛应用于生产实践中。本系统利用多特征波长窗的方法将特征波长位置的光强采集到, 然后通过光谱数据库中已知气室内气体的光谱分布求解待测气体的浓度信息。

系统如图 1 所示, 红外光源发出的红外光经过窄带滤光片进入充有待测气体的怀特池, 光在怀特池中经过多次反

收稿日期: 2011-03-11, 修订日期: 2011-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(10874128)和中北大学电子测试技术国防科技重点实验室基金项目(9140C1204041009)资助

作者简介: 李仰军, 1967 年生, 中北大学电子测试技术国家重点实验室教授 e-mail: liyangjunnuc@163.com; gxx@nuc.edu.cn

射,最后由 PCI-2TE-13 型红外探测器采集。采集得到的光电信号传给电脑,电脑中储存的算法利用光谱数据库中特征波长对应吸光度等数据进行计算求解怀特池内待测气体的浓度。系统通过改变窄带滤波片实现对特征波长的选择,窄带滤波片的带宽±1 nm,是根据甲醛气体的红外特征吸收波长以及干扰气体影响最小的特征波长位置决定的。利用多个特征波长的吸光度之间固定的关系,就可以准确地排除杂质气体对光谱反演造成的误差,提高气体浓度分析的准确度。

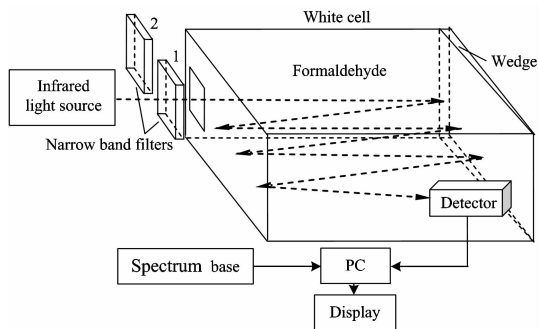


Fig. 1 Principle of multi-wavelengths characteristics window method

2 多特征波长窗的算法分析

根据比尔-朗伯定理,对红外光的吸收强度主要取决于待测气体浓度、光程和吸光系数,设怀特池光程为 l ,吸光系数 $\alpha(\nu)$,在未充入待测气体的普通空气条件下,红外探测器得到的光强为 I_0 ,而冲入一定量的待测气体后,红外探测器得到的光强为 I_x ,则有关系式

$$c = \frac{|\ln(I_x - I_0)|}{\alpha(\nu)l} \quad (1)$$

设特征波长 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$, 对应的探测光强分别是 $I_{x1}, I_{x2}, \dots, I_{xn}$, 含浓度 c 的甲醛气体时,在对应特征波长上的吸收光强为 $I_{01}, I_{02}, \dots, I_{0n}$; 设主要影响光谱的三种杂质分别为 A, B 和 C, 其中,杂质 A 在对应特征波长上的吸收光强为 $I_{A1}, I_{A2}, \dots, I_{An}$, 杂质 B 在对应特征波长上的吸收光强为 $I_{B1}, I_{B2}, \dots, I_{Bn}$, 杂质 C 在对应特征波长上的吸收光强为 $I_{C1}, I_{C2}, \dots, I_{Cn}$, 则有

$$\begin{cases} I_{x1} = I_{D1} + I_{A1} + I_{B1} + I_{C1} \\ I_{x2} = I_{D2} + I_{A2} + I_{B2} + I_{C2} \\ \dots \\ I_{xn} = I_{Dn} + I_{An} + I_{Bn} + I_{Cn} \end{cases} \quad (2)$$

其中, $I_{D1} = I_{01} e^{-\alpha_D l}$, $I_{A1} = I_{01} e^{-\alpha_A c l}$, $I_{B1} = I_{01} e^{-\alpha_B c l}$, $I_{C1} = I_{01} e^{-\alpha_C c l}$, I_{01} 为在 1 波长位置上照射待测气体前的光强; $\alpha_D, \alpha_A, \alpha_B$ 和 α_C 分别为待测气体及杂质 A, B, C 气体在 1 波长位置上的吸收系数; c_D, c_A, c_B 和 c_C 分别表示待测气体及杂质 A, B, C 气体的浓度。将上述公式都带入(2)式,有

$$\begin{cases} I_{x1} = I_{01} (e^{-\alpha_D l} + e^{-\alpha_A c l} + e^{-\alpha_B c l} + e^{-\alpha_C c l}) \\ I_{x2} = I_{02} (e^{-\alpha_D l} + e^{-\alpha_A c l} + e^{-\alpha_B c l} + e^{-\alpha_C c l}) \\ \dots \\ I_{xn} = I_{0n} (e^{-\alpha_D l} + e^{-\alpha_A c l} + e^{-\alpha_B c l} + e^{-\alpha_C c l}) \end{cases} \quad (3)$$

由(3)式可以看出, $\alpha_D, \alpha_A, \alpha_B, \alpha_C, L, I_{01}, I_{02}, \dots, I_{0n}, I_{x1}, I_{x2}, \dots, I_{xn}$ 全部是已知或者可以通过探测得到的,而 c_D, c_A, c_B 和 c_C 是未知量,根据多元方程的求解条件可以知道对于存在三种杂质的情况只要取四个有效的特征波长既可准确求解待测气体的浓度,以此类推,对于 n 种杂质干扰待测气体而言,选取 $n+1$ 种气体(气体间吸收光强非相关)的特征波长就能求解。在甲醛浓度的检测过程中,利用红外吸收原理主要的干扰气体有水蒸气和氨气,当消除这两种气体的干扰项后,探测值基本接近真实值,再取更多特征波长后,不但不能进一步提高浓度反演的准确度,而且增加了算法的运算时间。

3 实验部分

3.1 器材

针对室内污染气体甲醛(formaldehyde, CH_2O , CAS: 50-00-0)进行检测,分别对两套新装修的房屋、两家建材商场、两家超市及两处公园内的空气进行采样。红外光源采用 200 W 的高压氙灯;滤波片由 THORLABS 公司制作,带宽 $(1 \pm 0.2) \text{ nm}$,中心波长透过率大于 85%;气室采用多次反射怀特池(有效光程 30 m)。选用滨松公司 InSb 型红外点元探测器,其光谱响应波长为 $1.0 \sim 6.7 \mu\text{m}$,覆盖了甲醛的主要吸收峰。

3.2 参考光谱

将标准光谱分析设备采集得到的甲醛光谱数据作为参考光谱,由图 2 可以看出,甲醛的红外吸收峰主要在 $1731 \sim 1736, 2770 \sim 2775$ 和 $2843 \sim 2848 \text{ cm}^{-1}$ 三个区域,即特征波长将在这三个区域中选择,选择的依据是在避开干扰气体强特征吸收波长的基础上尽量选择吸光能力强的波长。经过和干扰气体在三个区域内吸收特性的比较得出,水蒸气在 $2770 \sim 2775 \text{ cm}^{-1}$ 范围内强烈吸收,不适合分析甲醛浓度,而在 $2843 \sim 2848 \text{ cm}^{-1}$ 区域内氨气的吸收光谱对甲醛的干扰比另外两个区强,所以取 $1731 \sim 1736 \text{ cm}^{-1}$ 区为甲醛检测的主特征波长区,而在 $2843 \sim 2848 \text{ cm}^{-1}$ 区中也取两个波长值作为辅助分析用, $2770 \sim 2775 \text{ cm}^{-1}$ 区舍去。由该组作为的标准混合光谱数据求解在待测环境中采集到的甲醛气体浓度作为标准值,在由本系统对相同的甲醛样气进行检测,对比两组实验数据以确定系统的可行性。

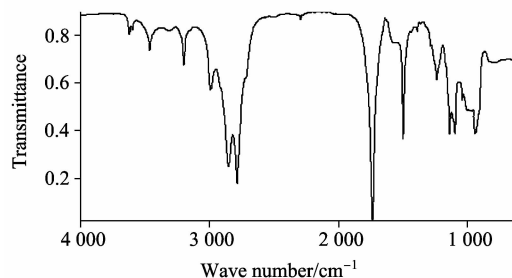


Fig. 2 Infrared spectrum of standard formaldehyde gas by infrared spectrometer

3.4 结果与分析

新装修的房屋、建材商场、超市及公园四种实验环境温度在 5 °C 以内, 气压基本一致, 采集的气体制备气进行实验。由 ARCSpectro-AMIR 型光谱仪检测样气得

到的甲醛浓度作为标准浓度, 对比分析通过采用多特征波长过滤窗的方法计算得到的甲醛浓度的准确性, 获取的混合光谱反演得到的甲醛浓度测定值如表 1 所示, 其中反演算法中特征波长个数分别选取 3, 4 和 5。

Table 1 Formaldehyde concentration data in the sample gas of two detecting methods

No.	spectrometer /($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	Multi-wavelengths characteristics Method/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)			Average error /%
		$\lambda=3$	$\lambda=4$	$\lambda=5$	
Housing 1	637.6	639.2	625.4	664.8	0.9
Housing 2	118.3	123.1	116.3	125.2	2.8
Building materials market 1	427.4	399.8	437.4	447.8	1.3
Building materials market 2	795.4	811.1	792.4	841.3	2.6
Supermarket 1	163.6	144.5	167.6	192.8	3.1
Supermarket 2	74.9	79.4	75.2	80.1	4.6
Park 1	0.7	0.3	0.4	0.5	42.8
Park 2	0.4	—	—	—	—

其中, “—”表示特征波长处光谱幅值和背景光谱幅值接近, 无法探测到, 即被噪声淹没的信号。

由表 1 可以看出, 在刚装修的两所房屋内检测得到的甲醛浓度可知, 采用环保型装饰材料对空气的污染相对小一些, 但相比国家标准 $0.08 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($80 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 而言, 还是超标了; 相比新装修的房子, 我们采样的两个建材市场中的甲醛浓度分别超标了 5 倍和 10 倍之多; 其中, 户外公园的甲醛浓度非常低。

从本系统的探测结果可知, 特征波长的选择对甲醛浓度的反演具有很重要的影响。当特征波长个数太少或者太多时都不能达到理想的反演效果。特征波长个数选择比相关气体(此处为三种相关气体)种类略大最好, 本实验采用 $\lambda=4$ 可获得最好的反演效果。由平均误差可以看出, 当样气中的甲醛浓度越高时, 本方法越接近真实值, 这是因为甲醛浓度越高, 对应特征位置的光谱幅值越大。

ARCSpectro-AMIR 型光谱仪的探测能力在 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 量级上还能给出甲醛的浓度信息, 而本方法在检测小于 $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 的甲醛浓度时, 平均误差超过 10%, 检测结果是不可取的。但这并不影响系统的功能和使用, 因为在要求探测的国

家标准范围内, 所检测到的甲醛浓度平均误差均小于 5%, 满足探测要求。

4 结 论

针对红外光谱吸收法由于特征波长半宽的限制而不能获得较高分辨率的问题, 设计了一种多特征波长窗的方法。通过采用多个特征波长的窄带滤光片, 获得更精确的混合光谱数据。系统根据甲醛及干扰气体的特征光谱选择相干度最小的多组特征波长, 分别采用 3, 4 和 5 种分别反演甲醛浓度, 可知当特征波长个数 $\lambda=4$ 时求解的甲醛浓度最接近真实值。分别对新装修的房屋、建材商场、超市及户外公园四种不同环境进行采集样气分析甲醛浓度。实验结果显示, 采用多特征波长窗法检测样气中甲醛浓度时, 对国家要求标准内的甲醛浓度检测平均误差小于 5%。系统在克服了化学检测法速度慢、有耗材、易中毒等缺点基础上, 实现了准确检测甲醛浓度的要求。

References

- [1] WANG Shao-lin, XIE Jun, CAO Kai-fa(汪少林, 谢 军, 曹开法). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2008, 5(22): 98.
- [2] LIU Wen-bin, XIE Pin-hua, SI Fu-qi(刘文彬, 谢品华, 司福祺). Optical Technique(光学技术), 2008, 1(36): 112.
- [3] Angelmahr M, Miklós A, Hess P. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2006, 85(2-3): 285.
- [4] ZHU Yan-wu, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua(朱燕舞, 刘文清, 谢品华). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2009, 8(34): 357.
- [5] JIANG Fei-hong(江飞虹). Journal of Applied Optics(应用光学), 2009, 30(4): 687.
- [6] SI Fu-qi, LIU Jian-guo, XIE Pin-hua(司福祺, 刘建国, 谢品华). Acta Physica Sinica(物理学报), 2006, 55(6): 3155.
- [7] PENG Fu-min, XIE Pin-hua, ZHANG Ying-hua(彭夫敏, 谢品华, 张英华). Acta Optica Sinica(光学学报), 2008, 28(9): 1643.
- [8] ZHOU Bin, HAO Nan, CHEN Li-min(周 斌, 郝 楠, 陈立民). Acta Physica Sinica(物理学报), 2005, 9(1): 23.
- [9] Curti, Matera, Tosi-Beleffi. IEEE: Transparent Optical Networks International Conferences, 2002, 1(1): 66.
- [10] YANG Jian-lei, ZHU Tuo, WU Hao(杨建磊, 朱 拓, 武 浩). Journal of Optoelectronics · Laser(光电子 · 激光), 2009, 20(4): 494.
- [11] Civis Cihelka J, Matulkova S I. ICTON Mediterranean Winter Conference, 2007, 1(1): 1.
- [12] Homayon Ahmad Panahi, Amir Abdollah Mehrdad Sharif, Mehrnaz Bigonah. Korean Journal of Chemical Engineering, 2009, 26(6): 1723.
- [13] Michael Staak, Edward W Gash, Dean S Venables. Journal of Molecular Spectroscopy, 2005, 229(1): 115.

Research on Detecting Trace Formaldehyde Gas by the Multi-Wavelengths Characteristics Method

LI Yang-jun, WANG Gao

National Key Laboratory for Electronic Measurement Technology in North University of China, Taiyuan 030051, China

Abstract In order to overcome the slow speed of detecting trace formaldehyde in the sample gas, material consumption by chemical reaction, and the limitations of the sampling area in the detection of trace formaldehyde, a multi-wavelength characteristics method for getting the exact concentration of formaldehyde quickly was designed. According to the spectrum characteristics of formaldehyde and the main interfering gases the system chose multiple wavelengths with the minimum degree of coherence (the number of characteristic wavelengths were selected to be 3, 4 and 5), in conjunction with the corresponding groups of narrow-band filters. With the infrared light of the light source through the chamber windows and narrow-band filters, the infrared light was collected by the PCI-2TE-13 infrared detectors, and the concentration of formaldehyde in the sample gas was calculated by the characteristics spectrum absorption algorithm. In the experiments, the system analyzed and calculated the concentration of formaldehyde in four gas samples collected in the newly renovated house, building materials market, supermarkets and outdoor parks. Experimental results of the system and test results of ARCSpectro-AMIR infrared spectrometer were compared, the results show that test data above $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ were close to true value by the multi-wavelengths characteristics method, and the average error is less than 5%. So the system meets the requirements of practical applications, and it has the advantages of real-time detection, not poisoning so on.

Keywords Spectrum detection; Multi-wavelengths characteristics method; Trace gas detection; Formaldehyde

(Received Mar. 11, 2011; accepted Jun. 29, 2011)