

采用开放光路 FTIR 光谱法的 1,3-丁二烯测量研究

童晶晶,高闽光,徐亮,魏秀丽,刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,安徽 合肥 230031)

摘要:为验证利用开放光路傅里叶变换红外光谱法(OP-FTIR)测量工业区环境大气中 1,3-丁二烯浓度的可行性,首先在实验室对配置的已知浓度的标准气体进行了测量研究。利用自行搭建的基于 Bruker 公司 IR-Cube 光谱仪的开放光路 FTIR 测量系统对不同浓度的 1,3-丁二烯进行了测量,然后结合 QASOFT 数据库 1,3-丁二烯的吸光度信息,利用非线性最小二乘拟合算法(NLLS)对测量光谱进行了浓度反演,并对测量系统作了线性标定。实验结果表明,开放光路 FTIR 测量系统性能稳定;系统响应快;线性度好,线性相关系数为 0.998;系统对于 1,3-丁二烯的检测下限约为 $18.77 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。实验研究表明,OP-FTIR 系统能用于区域环境大气的 1,3-丁二烯的监测和研究,开放光路 FTIR 方法能够作为 1,3-丁二烯的一种分析检测技术。

关键词: 开放光路; 傅里叶变换红外光谱; 1,3-丁二烯; 浓度反演

中图分类号: O657.33 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)01-0239-05

Measurement and study of 1,3-butadiene based on open path FTIR spectroscopy

Tong Jingjing, Gao Minguang, Xu Liang, Wei Xiuli, Liu Wenqing

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: In order to validate the feasibility of using open path Fourier transform infrared spectroscopy (OP-FTIR) to measure 1,3-butadiene concentration of industrial area ambient gas, the standard gas with known concentration was measured in laboratory first. Different concentration 1,3-butadiene were measured by open path FTIR measurement system which was based on Bruker IR-Cube. Combined with the absorbance information of 1,3-butadiene from QASOFT database, the measured spectrum was retrieved by the nonlinear least square algorithm (NLLS), and the OP-FTIR system was calibrated with linear fitting method. Experimental results indicate that the open path FTIR measurement system has stable performance, fast response and fine linearity. The correlation coefficient is 0.998. The detection limit of 1,3-butadiene is about $18.77 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$. Experimental studies have shown that the OP-FTIR system can be used to monitor and study 1,3-butadiene in ambient gas, and the open path FTIR method can be used as a technology to detect 1,3-butadiene.

Key words: open path; FTIR; 1,3-butadiene; concentration retrieve

收稿日期:2012-05-05; 修订日期:2012-06-03

基金项目:国家自然科学基金(40905011)

作者简介:童晶晶(1984-),男,助理研究员,主要从事大气污染监测 FTIR 技术方面的研究。Email:jjtong@aiofm.ac.cn

0 引言

傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法利用干涉图和光谱图之间的对应关系,通过测量干涉图和对干涉图进行傅里叶积分变换的方法来测定和研究光谱图。和传统色散型光谱仪相比,傅里叶光谱仪具有探测波段宽、通量高、速度快的优点^[1-4]。在大气监测中通常采用点式仪器进行分析,这种方法获得的数据仅能反映采样点很小范围内的空气污染程度,因而在监测区域性空气污染中受到限制^[5]。傅里叶变换红外光谱技术可分为主动式和被动式两类。主动式 FTIR 采用高强度红外辐射源发射信号经过大气吸收被光谱仪接收,来分析特征组分浓度。被动 FTIR 利用背景辐射与目标气体之间的等效辐射温差来测量目标气体的吸收或者发射特征光谱,进而对待测组分进行定性或定量分析。文中采用的测量方法属于主动式长光程开放光路 FTIR 光谱法。长光程开放光路 FTIR 具有以下优点:测量范围大,能监测区域内污染气体排放;可进行多组分同时在线测量;不用对目标采样,实现非接触式测量^[6]。

1,3-丁二烯是石油化工的基本原料之一,主要用于合成橡胶的生产,也用于合成树脂和其他有机化工产品。目前,用于 1,3-丁二烯测量研究的主要方法是色谱技术^[7]。国内外有使用 FTIR 方法测量大气常规污染物(CO, NOX, O₃, SO₂ 等), VOCs 以及其他空气污染物(如苯系物)的研究报告^[8-11],但使用 OP-FTIR 测量 1,3-丁二烯的研究未曾有过。

1 实验系统的构成和定量分析方法

1.1 实验系统的硬件构成

如图 1 所示,开放光程 FTIR 测量系统主要由红外光源、发射望远镜、接收望远镜、FTIR 光谱仪和工控计算机五个部分组成:采用 SiC 棒产生较强红外辐射信号,它为光谱仪提供稳定的宽带红外辐射信号;发射望远镜输出口径为 250 mm;接收望远镜口径为 250 mm,视场角为 4.9 mrad;IR-cube 光谱仪分辨率设置为 1 cm⁻¹,使用液氮制冷型 MCT 探测器。接收端置于实验室内,发射端置于实验室对面楼顶。系统总光程达 320 m。

红外光经过发射望远镜压缩视场后被传输路径

上的大气分子吸收,传输到接收望远镜,经过干涉仪调制后得到光调制干涉图,被探测器接收,经过 FFT 后得到光谱图。

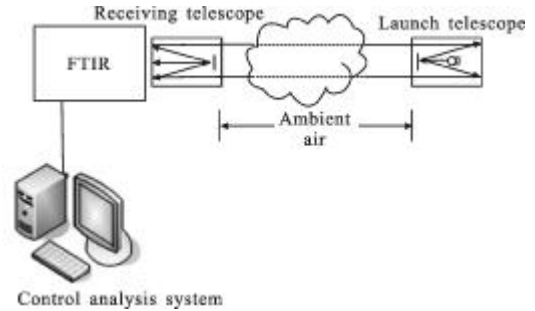


图 1 OP-FTIR 测量系统

Fig.1 OP-FTIR measuring system

1.2 定量分析方法

使用开放光程 FTIR 进行气体浓度反演的理论基础是 Lambert-Beer 定律。针对开放光程 FTIR,假设积分路径上的大气各向同性且处于热平衡状态,那么测量光谱和源光谱之间满足:

$$I_m(\nu; R, \delta, \{c\}, \{a\}) = I_0(\nu, \{a\}) \int_{-\infty}^{+\infty} \tau(\nu-x; \{c\}) f(x; R, \delta) dx \quad (1)$$

式中: I_m 为扣除过本底影响的光谱; I_0 为源光谱; τ 为高分辨率透过率谱,它是未经仪器线型函数卷积的标准谱; f 为归一化的仪器线型函数,它和实际使用的仪器的光谱分辨率 R 和光谱漂移 δ 有关; $\{c\}$ 为气体浓度向量; $\{a\}$ 为单光谱的多项式系数向量。

为了计算标准谱,首先需要由 QASOFT 数据库提供的待测气体在一定条件下(1.103 Pa, 25°C, 241.07 mg/m³)的吸光度(如图 2 所示)通过匹配实际环境参数如压

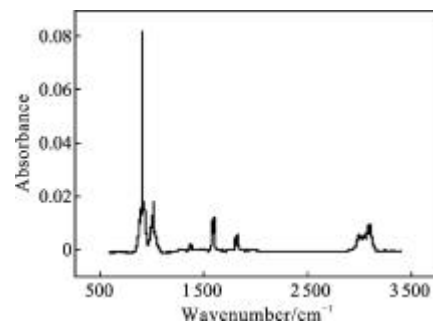


图 2 1,3-丁二烯吸光度谱

Fig.2 Absorbance spectrum of 1,3-butadiene

力,温度和光程等环境参数计算出标准吸收截面,然后得出不同浓度的高分辨率标准透过率。为了求得待定参数 $\{c\}$ 即待定组分的浓度,需要通过输入初始

参数迭代而将优值函数减少到最小, 定义此时的优值函数表达为:

$$S(\mathbf{R}, \delta, \{\mathbf{c}\}, \{\mathbf{a}\}) = \sum_n [I_d(u_n) - I_m(v; \mathbf{R}, \delta, \{\mathbf{c}\}, \{\mathbf{a}\})]^2 \quad (2)$$

这里使用麦夸特非线性最小二乘方法, 将标准谱模型与实际测量得到的光谱进行迭代拟合, 最后得到实测气体浓度 {c} 的最优解^[12]。

2 测量实验和结果

2.1 不同浓度 1,3-丁二烯的测量实验

将红外发射系统放置于实验室对面楼顶, 在实验室内连接好红外接收系统。首先设置好仪器参数: 采集波段, 600~5 000 cm⁻¹, 分辨率 1 cm⁻¹, 增益 C, 采用 Blackman-Harris 4-term 截断函数, 64 次平均采样。在没有目标组分的情况下调整光路, 将光谱信号调整到最佳。在干涉仪光路前端放上 17 mm 的气体吸收池, 用气泵吹气 3 min, 1 min 后待气流稳定采样, 采集的光谱作为背景谱, 如图 3 所示。然后往样品池内充入已知浓度目标气体 1,3-丁二烯, 待气流稳定, 采集光谱, 作为目标吸收谱, 如图 4 所示。这样就完成 1 个浓度下 1,3-丁二烯的测量实验。测量结

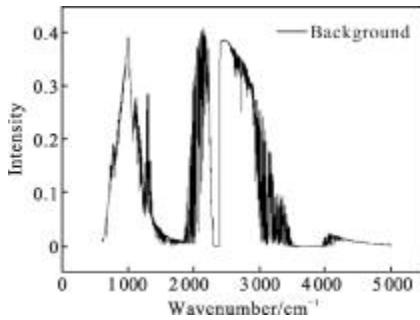


图 3 1,3-丁二烯背景光谱

Fig.3 Background spectrum of 1,3-butadiene

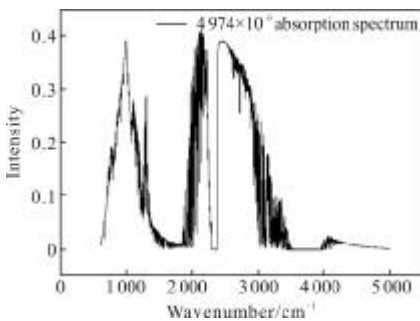


图 4 4.974 x 10⁻⁶ 1,3-丁二烯吸收谱

Fig.4 Absorption spectrum of 4.974 x 10⁻⁶ 1,3-butadiene

束, 更换另外浓度的 1,3-丁二烯进行上述测量, 以完成不同浓度的标气测量。实验过程中同时要记录环境的温度和压力等参数。

由于在实际测量中背景光谱和吸收光谱的测量存在时间差, 导致两者强度不同。为了更准确地计算目标气体的绝对透过率, 在计算透过率前对光谱进行归一化处理。光谱归一化有以下优点: 使得目标气体的吸收峰表现更为明显; 可以扣除等量干扰组分如水汽, CO₂ 等带来的吸收干扰; 透过率谱接近于 1 有利于 NLLS 的浓度反演。图 5 是不同浓度下 1,3-丁二烯吸收波段内归一化后光谱与背景谱的比较图。图 6 是经过归一化处理后, 计算得到的不同浓度下 1,3-丁二烯的透过率谱。

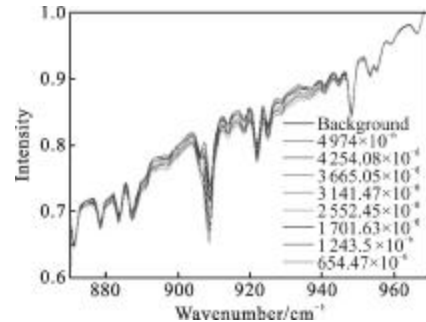


图 5 不同浓度 1,3-丁二烯归一化吸收光谱

Fig.5 Normalized different concentration absorption spectrum of 1,3-butadiene

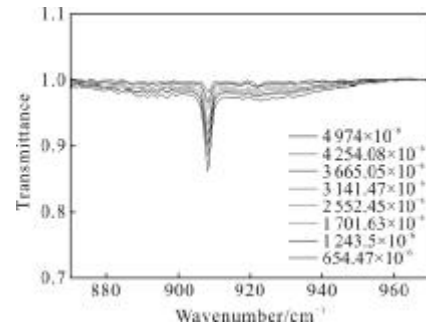


图 6 不同浓度 1,3-丁二烯的透过率谱

Fig.6 Different concentration transmittance spectrum of 1,3-butadiene

2.2 浓度反演结果及测量系统的标定

图 7 是浓度为 4 974 ppm 1,3-丁二烯透过率实测谱和利用非线性最小二乘得到的拟合谱以及两者的残差谱, 拟合具体波段为 870~960 cm⁻¹, 参加拟合的数据点数为 189 个, 实测透过率谱和拟合谱相关系数为 0.975 5, 最大残差为 -0.016, 反演得到的 1,3-丁二烯浓度为 5 502.23 x 10⁻⁶。

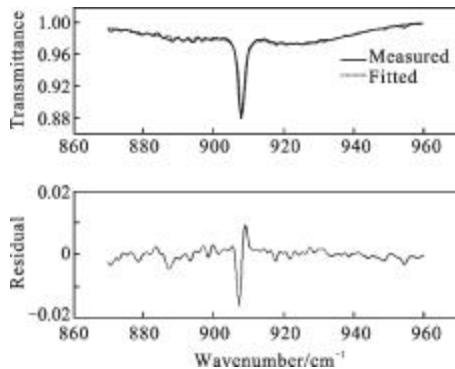


图 7 实测透过率谱,拟合谱及两者残差谱

Fig.7 Measured transmittance spectrum, fitted spectrum and residual spectrum

以反演得到的浓度作为变量 X , 实际浓度作为因变量 Y , 对 OP-FTIR 系统作线性标定(拟合), 得到两者的线性关系表达式: $Y=1.09X-102.14$; 如图 8 所示, 相关系数为 0.998; 然后用该线性函数对反演浓度值进行标定, 得到标定浓度值, 表 1 是具体计算结果。

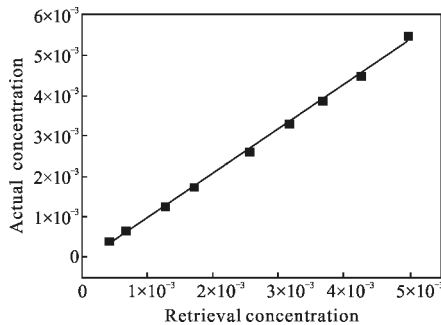


图 8 不同浓度 1,3-丁二烯线性拟合结果

Fig.8 Fitted results of different concentration 1,3-butadiene

表 1 不同浓度 1,3-丁二烯的实际值,反演值,标定值及标定相对误差

Tab.1 Actual value, inversion value, calibration value and relative error of 1,3-butadiene of different concentration

Actual value	Inversion value	Calibration value	Relative error/%
392.68×10^{-6}	402.36×10^{-6}	325.88×10^{-6}	17.01
654.47×10^{-6}	660.33×10^{-6}	611.23×10^{-6}	6.61
$1\ 243.5 \times 10^{-6}$	$1\ 241.53 \times 10^{-6}$	$1\ 253.28 \times 10^{-6}$	0.79
$1\ 701.63 \times 10^{-6}$	$1\ 735.63 \times 10^{-6}$	$1\ 752.64 \times 10^{-6}$	3.00
$2\ 552.45 \times 10^{-6}$	$2\ 597.25 \times 10^{-6}$	$2\ 680.03 \times 10^{-6}$	5.00
$3\ 141.47 \times 10^{-6}$	$3\ 291.41 \times 10^{-6}$	$3\ 322.06 \times 10^{-6}$	5.75
$3\ 665.05 \times 10^{-6}$	$3\ 872.43 \times 10^{-6}$	$3\ 892.76 \times 10^{-6}$	6.21
$4\ 254.08 \times 10^{-6}$	$4\ 480.92 \times 10^{-6}$	$4\ 534.81 \times 10^{-6}$	6.60
$4\ 974 \times 10^{-6}$	$5\ 502.23 \times 10^{-6}$	$5\ 319.52 \times 10^{-6}$	6.95

从各浓度 1,3-丁二烯的拟合曲线可以看出, 系统线性度较好, 标定后各浓度的误差在 5% 左右, 在误差容许范围之内。随着标气浓度的逐渐降低, 拟合的相对误差也逐渐增大。从表 1 可以看出, 考虑误差大小, 系统对于 1,3-丁二烯的检测限应在 $392 \sim 654 \times 10^{-6}$ 之间, 这里认为 1,3-丁二烯浓度降到 500×10^{-6} , 已超出误差允许范围即达到系统检测下限, 折算成柱浓度即 18.77 mg/m^2 。

3 误差分析及结论

使用非线性最小二乘拟合算法对 1,3-丁二烯进行浓度反演的误差来源主要有以下几个方面:

(1) FTIR 测量系统自身的噪声, 这包括探测器的噪声和红外光源在测量时间内的微小波动而导致光谱信号波动两部分因素;

(2) 样品吸收池长度的误差, 虽然绝对长度的误差不会太大, 但是在计算中由于测量的目标气体浓度较高, 因此在计算结果上会有较为明显的表现;

(3) 红外标准数据库中提供的吸收线强误差。

因此, 在实际测量并进行浓度反演时, 应尽量保证红外光源信号和 FTIR 测量系统的稳定性, 以及数据库的准确性, 这样会使得目标组分的反演结果更为真实可信。

如上所述, 开放光路傅里叶变换红外光谱法是一种用于 1,3-丁二烯分析的有效方法, OP-FTIR 系统能用于污染区域环境大气的 1,3-丁二烯的监测和研究。基于非线性最小二乘拟合的反演算法能够快速准确的反演目标组分浓度。设计的开放光路测量系统对于 1,3-丁二烯的检测限约为 18.77 mg/m^2 , 线性相关系数为 0.998。FTIR 技术是大气污染监测领域应用最广泛的技术之一, 具有测量速度快、精度高、分辨率高、测定波段宽、光通量大、杂散光低等优点, 适合于同时对多种气体污染物的在线自动测量, 其长光程的开放式采样系统使其可以获取大区域内的污染物信息。

参考文献:

- [1] Wu Jinguang. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Its Application [M]. Beijing: Scientific and Technical Documents Press, 1994. (in Chinese)
吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用 [M]. 北京:

- 科学技术文献出版社, 1994.
- [2] Sun Youwen, Liu Wenqing, Wang Shimei, et al. Non-dispersive infrared multi-component gas analysis system [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(4): 1062-1068. (in Chinese)
孙友文, 刘文清, 汪世美, 等. 基于 NDIR 方法的多组分气体检测系统 [J]. *红外与激光工程*, 2012, 41 (4): 1062-1068.
- [3] Lan Tiange, Fang Yonghua, Xiong Wei. Methods of characteristic information extracting of non-background remote sensing FT-IR interferograms[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(6): 945-948. (in Chinese)
兰天鸽, 方勇华, 熊伟. 无背景遥感 FT-IR 干涉图特征信息提取方法[J]. *红外与激光工程*, 2007, 36(6): 945-948.
- [4] Wei Heli, Chen Xiuhong, Dai Congming, et al. Ground-based measurements of infrared atmospheric background spectral radiances [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(2): 284-290. (in Chinese)
魏合理, 陈秀红, 戴聪明, 等. 地基大气背景红外光谱辐射特性测量[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(2): 284-290.
- [5] Huang Zhonghua, Wang Junde. Remote sensing detection of atmospheric pollutants by Fourier transform infrared spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, 22(2): 235-238. (in Chinese)
黄中华, 王俊德. 傅里叶变换红外光谱在大气遥感监测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(2): 235-238.
- [6] Beil A, Daum R, Harig R, et al. Remote sensing of atmospheric pollution by passive FTIR spectrometry [C]// SPIE, 3493: 32-43.
- [7] Zhao Yan, Zheng Tao. Determination of dimer and styrene in butadiene by internal standard gas chromatography [J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2005, 28(4): 253-255. (in Chinese)
赵燕, 郑涛. 气相色谱内标定量法分析丁二烯中二聚体和苯乙烯含量[J]. *合成橡胶工业*, 2005, 28(4): 253-255.
- [8] Zhou Zeyi. Study on method for quantitative analysis of trace benzene hydrocarbons by FTIR[J]. *Analytical Instrumentation*, 2010, 3: 42-46. (in Chinese)
周泽义. FTIR 光谱法定量分析微量苯系物 [J]. *分析仪器*, 2010, 3: 42-46.
- [9] Huang Zhonghua. The application of remote sensing FTIR in toxic organic compounds measurement[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2003. (in Chinese)
黄中华. 遥感傅里叶变换红外光谱在有毒有机物分析中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2003.
- [10] Walter W T, Perry S H, Han J S, et al. Open-path FTIR ozone measurements in Korea [C]//SPIE, 1999, 3534: 133-139.
- [11] Kagann R H, Wang C D, Chang K L, et al. Open-path FTIR measurement of criteria pollutants and other ambient species in an industrial city [C]//SPIE, 1999, 3534: 140-149.
- [12] Xu Liang, Liu Jianguo, Gao Minguang, et al. Monitoring of atmospheric NH₃ in urban area using open path FTIR system [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2007, 2(1): 60-63. (in Chinese)
徐亮, 刘建国, 高闽光, 等. 开放光程傅里叶变换红外光谱系统观测城市空气中的 NH₃ [J]. *大气与环境光学学报*, 2007, 2(1): 60-63.