

基于拟合的吸收光谱反演算法研究*

张步强, 史青, 彭泳卿, 周建发, 郑义, 钟亮,
郑林, 蒙瑰, 郝洪柱, 刘蓓, 徐嵩
(北京遥测技术研究所 北京 100076)

摘要: 可调谐半导体吸收光谱技术作为一种先进的光谱检测手段, 已广泛应用于大气环境监测、工业过程控制等领域, 实现不同领域组分浓度、温度、压力等参数的高精度探测。技术分为直接吸收光谱技术和波长调制光谱技术, 通过选取不同的目标函数, 验证拟合算法在吸收光谱技术中的可行性, 两种技术均可通过构建合适的目标函数结合拟合算法实现吸收信息的精确反演, 依据物理过程建立吸收模型, 分别将直接吸收技术的光强、吸光度及透过率和波长调制光谱技术的光强及谐波信号作为拟合对象, 实现了拟合参数的精确计算, 从理论上验证了处理方法的准确性, 扩展了拟合算法在检测仪器开发方面的应用, 为各领域的发展提供了技术保障。

关键词: 拟合; 吸收光谱; 算法; 直接吸收; 波长调制; 流场参数

中图分类号: O433.4 文献标识码: A 文章编号: CN11-1780(2020)05-0065-06

Research on inversion algorithm of absorption spectrum based on fitting

ZHANG Buqiang, SHI Qing, PENG Yongqing, ZHOU Jianfa, ZHENG Yi, ZHONG Liang,
ZHENG Lin, MENG Gui, XI Hongzhu, LIU Bei, XU Hao
(Beijing Research Institute of Telemetry, Beijing 100076, China)

Abstract: Tunable diode laser absorption spectroscopy as an advanced spectral detection method, and it has been widely used in atmospheric environment monitoring, industrial process control, etc. It can realize high-precision detection of component concentration, temperature, pressure and other parameters in different fields. The technology is divided into direct absorption and wavelength modulation spectroscopy technology, by selecting different objective functions, this paper verifies the feasibility of the fitting method in absorption spectrum technology. Both technologies can achieve accurate inversion of absorption information by constructing a suitable target function in combination with a fitting algorithm. The absorption model is established according to the physical process, and the intensity, absorbance and transmittance of the direct absorption technology, the light intensity and harmonic signal of the wavelength modulation spectroscopy technology are fitted as objects. The accurate calculation of the fitting parameters is realized, the accuracy of the processing method is verified theoretically, the application of the fitting algorithm in the development of testing instruments is expanded, and technical guarantee is provided for the development of various fields.

Key words: Fitting; Absorption spectrum; Algorithm; Direct absorption; Wavelength modulation; Environmental parameters

引 言

针对激光气体传感需求, 国内外学者研究提出了多种基于光谱学的探测方法, 主要有拉曼光谱 (Raman)^[1]、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)^[2]、差分吸收光谱 (DOAS)^[3]、激光诱导荧光 (LIF)^[4]、强增强吸收光谱 (CEAS)^[5]、腔衰荡光谱 (CRDS)^[6]以及可调谐半导体激光吸收光谱 (TDLAS)^[7]。其中, 可调谐半导体激光吸收光谱技术具有响应快、信号高保真、便于小型化、环境适应性强等特点, 已广泛应用于大气环境监测、工业过程控制、呼吸气体监测、燃烧流场诊断和溶解气体探测等领域。

*基金项目: 民用航天 (B0104); 载人航天预研 (20184112043)

收稿日期: 2020-06-28 收修改稿日期: 2020-09-23

TDLAS 技术起源于上世纪七十年代, 由于缺乏可靠光源, 发展较为缓慢, 九十年代以后, 随着可调谐、窄线宽稳定光源的发展, TDLAS 技术获得了广泛应用。根据光源注入电流的形式该技术分为直接吸收 (DA) 和波长调制 (WMS), 基于吸收模型的环境参数可通过直接比较实测与模拟信号获得, 利用最小二乘拟合方法得到拟合参数。TDLAS 常用 Levenberg-Marquardt (记为 L-M) 方法拟合^[8], 该方法是在梯度算法 (也称为最速下降法) 和逆黑塞矩阵算法间平滑变动的一种非线性最小二乘算法, 具有较为理想的收敛速度和局域近似特性。算法实现过程为使残差平方和函数沿着梯度下降的方向移动, 最终得到取最小值的拟合参数。首先构造一个残差平方和函数作为目标函数,

$F(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m (f_i(x))^2 = \frac{1}{2} f(x)^T f(x)$, 选择合适的步长 h , 代入式中计算使 $F(x+h) < F(x)$, 多次迭代后收敛到一个极小值, 最后一次迭代即可得到参数值。L-M 算法已在吸收光谱领域广泛应用, 现有应用以直接吸收技术中的吸光度拟合为主, 本文延伸拟合算法的目标函数, 根据物理过程建立精确的分子吸收模型, 使目标函数的选择更为灵活, 扩展拟合算法在吸收光谱领域的应用。

1 理论基础

TDLAS 技术原理如图 1 所示, 一束激光穿过待测区域打到探测器上, 当出光频率等于介质中某分子的共振频率时, 光子被吸收, 入射光强由于吸收变弱, 根据注入电流的形式分为直接吸收和波长调制技术。

吸收光谱遵循 Beer-Lambert 定律, 对于单条吸收线的积分吸光度可表示为

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(I_0 / I_t) d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} P\chi LS(T)\phi(\nu) d\nu = P\chi LS(T) \quad (1)$$

式中, I_0 和 I_t 分别为吸收前后的光强, A 为积分吸光度, $\phi(\nu)$ 为线型函数, 在全频域积分等于 1, P 为测量区域总压, χ 为目标分子体积分数, L 为有效吸收光程, $S(T)$ 为温度 T 下的吸收线线强。

直接吸收技术所用光源工作时重复扫描吸收谱线, 获取完整吸收信息, 波长调制技术在直接吸收基础上叠加高频调制信号, 波长被调制时, 其强度也被调制, 并且强度的变化超前频率变化, 被调制的激光器出光频率及强度的时间响应可表示为

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(\omega t) \quad (2)$$

$$I_0(t) = \bar{I}_0 [1 + i_0 \cos(\omega t + \varphi_1) + i_2 \cos(\omega t + \varphi_2)] \quad (3)$$

其中, $\bar{\nu}$ 是激光器出光中心频率, a 为调制深度, $\omega = 2\pi f$ 是角频率; \bar{I}_0 表示激光器中心频率平均出光强度, i_0 和 i_2 为归一化后的线性和非线性调制幅度, φ_1 和 φ_2 分别为对应的线性和非线性延迟相位, 被调制后的光经吸收介质后的透射光强可表示为

$$I_t(t) = I_0(t) \cdot \tau(\bar{\nu} + a \cos(\omega t)) \quad (4)$$

由于 $\nu(t)$ 是时间 t 的偶函数, 故其透过率 τ 也是时间 t 的偶函数, 透过率的傅里叶展宽形式可表示为

$$\tau(\nu(t)) = \sum_{k=0}^{+\infty} H_k(\bar{\nu}, a) \cos(k\omega t) \quad (5)$$

其中, 傅里叶展开的系数为

$$H_0 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp\{-PL\chi S(T)\phi(\nu(t))\} d\theta \quad (6)$$

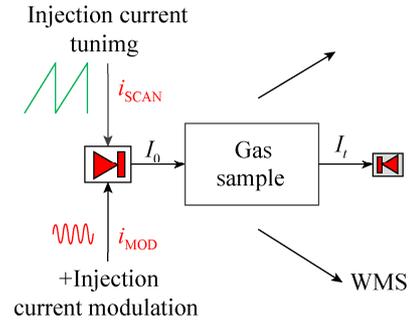


图 1 TDLAS 技术原理

Fig. 1 The diagram of TDLAS technology

$$H_k = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp\{-PL\chi S(T)\phi(\nu(t))\} \cos(k\theta) d\theta \quad (7)$$

其中, $\theta = \omega t$, 处理吸收信号用到的 L-M 拟合利用测量值与模拟值对应点的差值平方和作为目标函数, 根据该值确定收敛条件, 配合设定初值及计算的迭代方向和步长, 以得到最优拟合参数, 待拟合参数为积分吸光度 A 、吸收中心 ν_0 、高斯展宽 $\Delta\nu_D$ 以及压力展宽 $\Delta\nu_C$ 。根据相关理论, 直接吸收和波长调制均可通过拟合获得某条吸收线的积分吸光度, 用于反演测量环境参数。

2 模型建立及吸收信息传递

TDLAS 技术目标分子吸收信息的传递过程, 如图 2 所示。

根据分子吸收物理过程, 模拟吸收信息首先反映到吸光度, 再通过透过率反映到光强信号; 对于波长调制技术, 再将吸收信息转移到高频谐波信号, 根据工程经验, 光强的噪声水平估计为千分之五, 以贴近实际吸收。由于高斯展宽 $\Delta\nu_D = 7.1632 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$, 其中, ν_0 表示吸收中心, T 表示温度, M 表示分子摩尔质量, 对于选定的目标分子, 同一温度下, 扫描范围跨度不大的情况可认为高斯展宽为常数, 拟合时不作为拟合参数, 通过改变积分吸光度、吸收中心及压力展宽, 使拟合目标函数无限接近模拟结果, 使其收敛, 得到拟合变量, 用于流场参数反演。

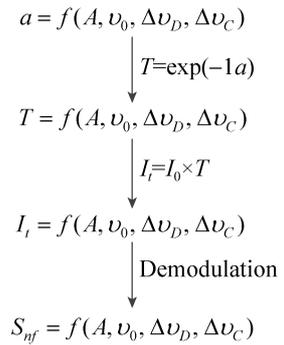


图 2 吸收信息传递过程
Fig. 2 The schematic diagram of absorption information transmission process

3 拟合验证

3.1 直接吸收

吸收模型选择 H₂O 作为目标分子, 选取 HITRAN 数据库^[9]中两条常温常压环境较强的吸收线, 谱线参数如表 1 所示。

表 1 所选吸收谱线参数

Table 1 The parameters of the selected absorption line

吸收中心 (cm^{-1})	线强 ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$)	空气展宽系数 ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$)	自展宽系数 ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$)	低态能级 (cm^{-1})	温度依赖系数 (for $\gamma_{\text{air}0}$)	压力频移系数 ($\text{cm}^{-1}/\text{atm}$)
7183.016	1.02E-02	0.101	0.492	134.9016	0.69	-0.0111
7185.597	1.97E-02	0.0421	0.195	1045.058	0.62	-0.01346

激光器扫描频率为 1kHz, 扫描范围为 $7182\text{cm}^{-1} \sim 7187\text{cm}^{-1}$, 采样率为 10M/s, 根据工程经验, 激光器噪声水平设为扫描平均强度的 1%, 预设环境参数分别为: 压强 $P=1\text{atm}$, 组分浓度 3%, 有效光程 $L=100\text{cm}$, 温度 $T=296\text{K}$, 激光器出光强度和频率随时间的变化如图 3 所示。

在单个扫描周期内, 根据时序出光强度变大而频率减小, 重复扫描吸收谱线获得完整吸收, 根据所选扫描范围, 包含两条水汽吸收谱线, 当以吸收后的光强直接作为拟合对象时, 拟合结果如图 4 所示, 绝对残差数量级为 10^{-16} , 满足设置的收敛条件。

直接吸收技术在实际应用时, 难以实时获取无吸收光强, 以光强为目标的拟合依赖于精确的光强-时间响应。对吸收光强信号根据公式 (1) 处理得到吸光度, 以吸光度为目标函数拟合, 其结果如图 5

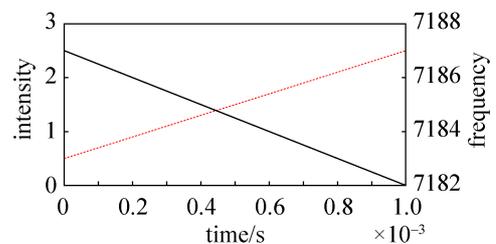


图 3 光强及频率的时间响应
Fig. 3 The time response of light intensity and frequency

所示, 经过迭代同样能够满足收敛条件。

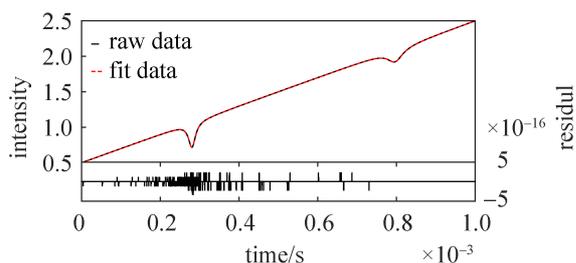


图 4 直接吸收光强拟合结果
Fig. 4 The intensity fitting result of direct absorption

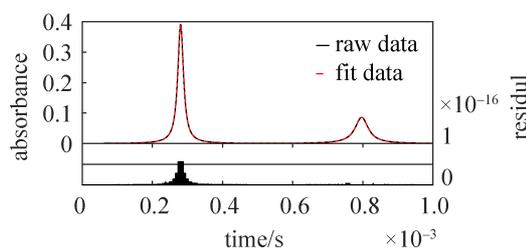


图 5 直接吸收吸光度拟合结果
Fig. 5 The absorbance fitting result of direct absorption

与吸光度类似, 当拟合透过率时, 其结果如图 6 所示, 拟合残差与对吸光度拟合相当。

3.2 波长调制

波长调制用到的调制信号频率为 200kHz, 调制深度设为 0.05cm^{-1} , 根据相关研制经验, 强度变化超前频率变化的相位设为 1.138π , 在同样的随机噪声水平, 当选择以波长调制的光强直接作为拟合对象时, 其结果如图 7 所示, 与直接吸收类似, 同样可以获得理想的拟合结果。

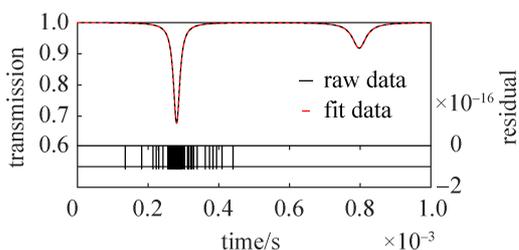


图 6 直接吸收透过率拟合结果
Fig. 6 The transmittance fitting result of direct absorption

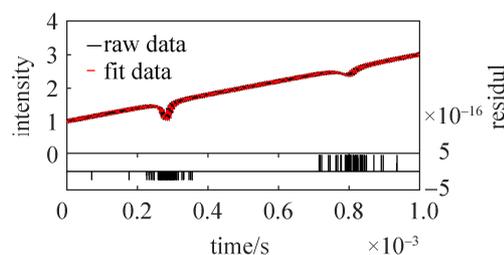


图 7 波长调制光强拟合结果
Fig. 7 The intensity fitting result of wavelength modulation spectroscopy

当以调制的谐波为拟合对象时, 利用软件解调方式获得谐波信号, 能够避免硬件解调功能单一、漂移的问题。根据波长调制理论, 单通道解调的信号与参考信号初始相位有关, 本文中的解调均为双通道解调方式, 避免引入更多误差。波长调制技术相对直接吸收更为复杂, 利用谐波信号反演环境参数的本质是将吸收信息转移到高频部分, 能够有效抑制噪声, 提高信噪比, 不需要基线, 对信号整体偏置及慢变信号不敏感; 同时, 根据调制理论, 当测量区域不存在吸收分子时, 存在零吸收背景, 并且随着调制深度增加, 非线性调制深度变大, 此时需要扣除背景, 扣除方式按照分通道单独扣除方式。利用扣除背景后的 2 次谐波信号作为拟合对象的结果如图 8 所示。

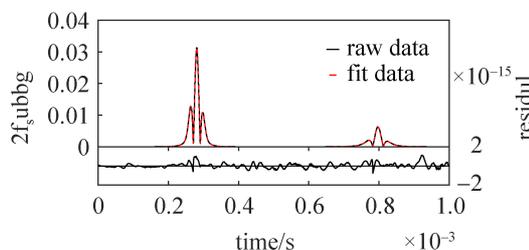


图 8 波长调制 2 次谐波拟合结果
Fig. 8 The second harmonic result of wavelength modulation spectroscopy

当测量环境比较恶劣, 比如煤气化炉、各种推进系统等, 由于光束偏折、窗片污染及粒子散射使信噪比进一步降低。在原装置不变前提下, 利用 1 次谐波对 2 次进行归一化, 不仅可以提高信噪比, 同时消除光源和探测器的共模噪声以及其他非共振传输损耗带来的影响。利用扣除背景的 1 次谐波归一化的 2 次谐波的拟合结果如图 9 所示。

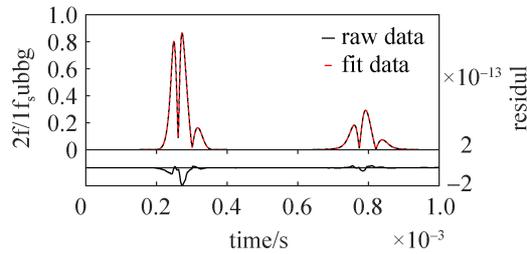


图9 波长调制 2f/1f 拟合结果

Fig. 9 The 2f/1f fitting result of wavelength modulation spectroscopy

4 结果与分析

根据输入条件计算的拟合参数“真值”与拟合结果，如表2所示。

表2 拟合参数对比

Table 2 Comparison of fitting parameters

参数	拟合参数	DA 光强	DA 吸光度	DA 透过率	WMS 光强	WMS-2f	WMS-2f/1f
	输入值	拟和结果	拟合结果	拟合结果	拟合结果	拟合结果	拟合结果
A_1	0.030600	0.029856	0.030608	0.030608	0.028832	0.030712	0.030608
ν_{01}	7183.016	7183.016	7183.016	7183.016	7183.016	7183.016	7183.016
$\Delta\nu_{c1}$	0.22546	0.22428	0.22546	0.22546	0.22432	0.22466	0.22546
A_2	0.05921	0.0585	0.05921	0.05921	0.0602	0.05921	0.05921
ν_{02}	7185.597	7185.597	7185.597	7185.597	7185.597	7185.587	7185.597
$\Delta\nu_{c2}$	0.093374	0.092890	0.093374	0.093374	0.093556	0.093462	0.093374

根据拟合结果可知，直接吸收技术分别以光强、吸光度及透过率作为拟合对象时，均可得到理想的拟合参数，在理论上验证了可行性，但是应用于实际检测仪器时，很难获得除了目标分子吸收以外完全相同的无吸收光强信号，因此，利用光强拟合的应用范围受到了极大限制。对光强信号的进一步处理可以减小噪声的影响，同时，不依赖于直接测量的无吸收光强信号，但增加了计算量并提高了对硬件的要求。同样，拟合结果在理论上验证了拟合算法在波长调制技术上的应用，波长调制技术直接拟合光强存在同样问题，应用领域被不断限制，调制技术的目的即为抑制噪声、提高信噪比，扣除背景的 2f/1f 信号受到的关注越来越多，基于此线型的拟合必将应用于越来越多的检测仪器。

5 结束语

经过 40 多年的发展，TDLAS 技术已成为一种成熟的光谱检测技术，同时，相关硬件如光源、探测器等不断发展，必将使其应用范围越来越广泛。本文以分子光谱吸收原理为基础，选取水汽的两条吸收谱线作为研究对象，从理论上验证了拟合算法用于 TDLAS 技术反演环境参数的可行性，直接吸收技术和波长调制技术可根据实际应用环境选择，同时选取最佳拟合对象。基于 TDLAS 的拟合算法必将朝着更加成熟的方向发展，以满足各领域应用需求，并发挥越来越大的作用。

参考文献

- [1] DEPCIUCH, KAZNOWSKA E, ZAWLIK I, et al. Application of Raman spectroscopy and infrared spectroscopy in the identification of breast cancer[J]. Applied Spectroscopy, 2016, 70(2): 251–263.
- [2] HAMMER S, GRIFFITH D W T, KONRAD G, et al. Assessment of a multi-species in-situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations[J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2013, 6(5): 1153–1170.
- [3] EDNER H, SUNESSON A, SVANBERG S, et al. Differential optical absorption spectroscopy system used for atmospheric mercury monitoring[J]. Applied Optics, 1986, 25(3): 403–409.
- [4] LI H J, HANSON R K, JEFFRIES J B. Diode laser induced infrared fluorescence of water vapor[J]. Measurement

- Science & Technology, 2004, 25(7): 1285.
- [5] LIU S, LUO Z, TAN Z, et al. Gas trace detection with cavity enhanced absorption spectroscopy: a review of its process in the field[J]. Proceedings of the SPIE, 2016, 10030: 100301C.
- [6] 胡仁志, 王丹, 谢品华, 等. 二极管激光腔衰荡光谱技术测量大气 NO₂[J]. 光学学报, 2016, 36(2): 0230006.
HU Renzhi, WANG Dan, XIE Pinhua, et al. Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO₂ measurement[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(2): 0230006.
- [7] 姚路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0215003.
YAO Lu, LIU Wenqing, LIU Jianguo, et al. Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(2): 0215003.
- [8] 许振宇, 刘文清, 阚瑞峰, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的大气水汽检测方法研究[J]. 大气与环境光学学报, 2011(2): 17-21.
XU Zhenyu, LIU Wenqing, KAN Ruifeng, et al. Atmospheric water vapor concentration measurement method based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2011(2): 17-21.
- [9] HITRAN. HITRAN[DB/OL]. <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>.

[作者简介]

- 张步强 1989 年生, 博士, 工程师, 主要研究方向为吸收光谱流场监测与诊断。
史青 1982 年生, 博士, 研究员, 主要研究方向为先进激光传感技术与工程应用。
彭泳卿 1980 年生, 博士, 研究员, 主要研究方向为各类新型传感器与工程化。
周建发 1981 年生, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为新一代光声传感及应用。
郑义 1984 年生, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为特种传感及应用。
钟亮 1984 年生, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为硬件开发及总体设计。
郑林 1988 年生, 硕士, 工程师, 主要研究方向为基于吸收光谱的特种传感及应用。
蒙瑰 1985 年生, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为光机总体设计。
郝洪柱 1989 年生, 博士在读, 工程师, 主要研究方向为 FPGA 工程设计。
刘蓓 1991 年生, 硕士, 工程师, 主要研究方向为 DSP 软件设计。
徐嵩 1990 年生, 硕士, 工程师, 主要研究方向为光谱软件算法设计。

(上接第 51 页)

- [18] WALTER B. Description of the VDIF format used by the VLBA, VLA and GBT[EB/OL]. 2014. https://vlbi.org/wp-content/uploads/2019/03/vdif_extension_0x03.pdf.
- [19] CAPPALLO R. VDIF Extended Data Version 0xab: Mark 5B-format data transformed into VDIF by Mark 6[EB/OL], https://vlbi.org/wp-content/uploads/2019/03/vdif_extension_0xab.pdf.
- [20] VDIF Extension Version 0x02[EB/OL]. 2014. <https://vlbi.org/wp-content/uploads/2019/03/alma-vdif-edv.pdf>.
- [21] 廉昕, 姜坤, 王元钦, 等. 一种宽带 VLBI 数字基带转换器设计[J]. 测控技术, 2013, 32(6): 47-51.
LIAN Xin, JIANG Kun, WANG Yuanqin, et al. Design of a wideband VLBI digital baseband converter[J]. Measurement & Control Technology, 2013, 32(6): 47-51.
- [22] DELLER A T, TINGAY S J, BAILES M, et al. {DiFX}: A software correlator for very long baseline interferometry using multiprocessor computing environments[J]. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, 2007, 119(853): 318-336.

[作者简介]

- 陈永强 1988 年生, 硕士, 工程师, 主要研究方向为航天测控通信系统。
马宏 通信作者, 1976 年生, 博士, 副教授, 主要研究方向为航天测控通信系统。
焦义文 1985 年生, 博士, 讲师, 主要研究方向为航天测控通信系统。
刘燕都 1986 年生, 博士, 工程师, 主要研究方向为航天测控通信系统。