

基于自适应红外多波段联合光谱分析的高精度气体浓度反演研究

王冠程 赵百轩 郑凯丰 陈宇鹏 赵莹泽 秦余欣 王惟彪 刘国豪 盛开洋 吕金光 梁静秋

Research on high-precision gas concentration inversion based on adaptive infrared multi-band joint spectral analysis

WANG Guan-cheng, ZHAO Bai-xuan, ZHENG Kai-feng, CHEN Yu-peng, ZHAO Ying-ze, QIN Yu-xin, WANG Wei-biao, LIU Guo-hao, SHENG Kai-yang, LV Jin-guang, LIANG Jing-qiu

引用本文:

王冠程, 赵百轩, 郑凯丰, 陈宇鹏, 赵莹泽, 秦余欣, 王惟彪, 刘国豪, 盛开洋, 吕金光, 梁静秋. 基于自适应红外多波段联合光谱分析的高精度气体浓度反演研究[J]. *中国光学*, 2024, 17(6): 1340–1350. doi: 10.37188/CO.2024–0071

WANG Guan-cheng, ZHAO Bai-xuan, ZHENG Kai-feng, CHEN Yu-peng, ZHAO Ying-ze, QIN Yu-xin, WANG Wei-biao, LIU Guo-hao, SHENG Kai-yang, LV Jin-guang, LIANG Jing-qiu. Research on high-precision gas concentration inversion based on adaptive infrared multi-band joint spectral analysis[J]. *Chinese Optics*, 2024, 17(6): 1340–1350. doi: 10.37188/CO.2024–0071

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2024–0071>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氨气高精度激光光谱检测装置的设计及实现

Design and achievement of a device for high-precision ammonia gas detection based on laser spectroscopy

中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 1129 <https://doi.org/10.37188/CO.2023–0023>

全景双谱段红外成像干涉光谱测量反演仪器

Panoramic bispectral infrared imaging interference spectrum measurement inversion instrument

中国光学 (中英文). 2022, 15(5): 1092 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0114>

分孔径紫外多波段成像光学系统设计

Aperture-divided ultraviolet multiband imaging optical system

中国光学 (中英文). 2021, 14(6): 1476 <https://doi.org/10.37188/CO.2021–0052>

基于残差网络的结肠内窥镜图像超分辨率重建方法

Super-resolution reconstruction for colorectal endoscopic images based on a residual network

中国光学 (中英文). 2023, 16(5): 1022 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0247>

光致热弹光谱气体检测技术研究进展

Research progress of gas detection based on laser-induced thermoelastic spectroscopy

中国光学 (中英文). 2023, 16(2): 229 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0137>

高精度辐射热流计的不确定度分析与评价

Uncertainty analysis and evaluation of a high-precision radiative heat-flux meter

中国光学 (中英文). 2022, 15(4): 780 <https://doi.org/10.37188/CO.2022–0023>

文章编号 2097-1842(2024)06-1340-11

基于自适应红外多波段联合光谱分析的高精度气体浓度反演研究

王冠程^{1,2}, 赵百轩¹, 郑凯丰¹, 陈宇鹏¹, 赵莹泽¹, 秦余欣¹,

王惟彪¹, 刘国豪^{1,2}, 盛开洋^{1,2}, 吕金光^{1*}, 梁静秋¹

(1. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:本文提出一种自适应多波段联合浓度反演算法, 结合透过率稳定区间与谱宽阈值自适应选择待测气体的有效波段; 采用非线性最小二乘拟合方法对各有效波段进行浓度反演及残差分析, 获得各有效波段的浓度反演结果及其权重, 通过加权平均实现待测气体浓度的精确定量分析。设计并进行实验验证, 结果表明, 自适应多波段联合浓度反演算法的稳定系数达到了 0.9976, 与传统的单波段及多波段浓度反演算法相比, 该反演结果的均方根误差分别降低了 64.44% 和 41.52%, 平均相对误差分别降低了 65.97% 和 46.72%, 平均绝对误差分别降低了 66.32% 和 47.74%, 反演精度与稳定性得到了明显提升。

关键词:有效波段选择; 残差分析; 加权平均; 自适应多波段联合浓度反演

中图分类号: TP394.1; TH691.9 文献标志码: A doi: 10.37188/CO.2024-0071 CSTR: 32171.14.CO.2024-0071

Research on high-precision gas concentration inversion based on adaptive infrared multi-band joint spectral analysis

WANG Guan-cheng^{1,2}, ZHAO Bai-xuan¹, ZHENG Kai-feng¹, CHEN Yu-peng¹, ZHAO Ying-ze¹,

QIN Yu-xin¹, WANG Wei-biao¹, LIU Guo-hao^{1,2}, SHENG Kai-yang^{1,2},

LV Jin-guang^{1*}, LIANG Jing-qiu¹

(1. State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics,

Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

* Corresponding author, E-mail: jinguanglv@163.com

Abstract: In this paper, we proposed an adaptive multi-band joint concentration inversion algorithm, which

收稿日期: 2024-04-15; 修订日期: 2024-05-06

基金项目: 吉林省科技发展计划(No. 20230201049GX, No. 20230508137RC, No. 20230508141RC, No. 20240602066RC); 国家自然科学基金(No. 61627819, No. 62305339, No. 61727818, No. 61805239); 中国科学院青年创新促进会人才基金(No. 2018254); 国家重点研发计划(No. 2022YFB3604702)

Supported by Jilin Provincial Scientific and Technological Development Program (No. 20230201049GX, No. 20230508137RC, No. 20230508141RC, No. 20240602066RC); National Natural Science Foundation of China (No. 61627819, No. 62305339, No. 61727818, No. 61805239); Youth Innovation Promotion Association Foundation of the Chinese Academy of Sciences (No. 2018254); National Key R&D Program of China (No. 2022YFB3604702)

combines the transmittance stable range and the spectral width threshold to adaptively select the effective band of the measured gas. The nonlinear least squares fitting method is used to invert the concentration of each effective band and analyze the residual to obtain the concentration inversion results and their weights of each effective band. The accurate quantitative analysis of the concentration of the measured gas is realized by weighted averaging. The algorithm verification experiment is carried out. The results show that the stability coefficient of the adaptive multi-band joint concentration inversion algorithm is 0.9976. Compared with the traditional single-band and multi-band concentration inversion algorithms, the root mean square error of the inversion results is reduced by 64.44% and 41.52%, the mean relative error is reduced by 65.97% and 46.72%, and the mean absolute error is reduced by 66.32% and 47.74% respectively. It can be concluded that the inversion accuracy and stability are significantly improved.

Key words: effective band selection; residual analysis; weight average; adaptive multi-band joint concentration inversion

1 引言

近年来,温室气体的过度排放引发了包括全球气候异常在内的一系列严重的环境问题,因此对温室气体及其浓度变化趋势的精确探测提出了十分迫切的需求。傅立叶变换光谱技术(FTS)可以获得气体的光谱信息^[1-4],可以灵敏、稳定地进行非接触探测,还具有高光谱分辨率及高通量等优点^[5-9],在气体浓度测量与环境气体监测等领域发挥了重要作用^[10-11]。

浓度反演是 FTS 气体分析的重要一环,传统的单波段反演算法通常仅选取单一吸收波段数据进行浓度反演,在对浓度过高或者过低的气体进行分析时,待测气体的饱和吸收与弱吸收均会使某些波段的透过率偏离稳定区间,导致光谱信噪比降低以及仪器出现非线性响应,从而降低浓度反演精度。

为解决以上问题,研究人员将目光聚焦在多波段联合浓度反演方面。Li 等人提出了一种利用光谱吸收峰积分面积计算 CO₂ 浓度的算法,根据待测气体 CO₂ 红外吸收峰的位置对 1425~1445 nm、1565~1585 nm、1595~1615 nm 波段内 CO₂ 的吸收光谱进行了测量,并将各波段的浓度测量结果进行加权融合实现多波段浓度反演^[12]。Cieszczyk 等人提出了一种利用开放光路傅立叶变换红外光谱的多波段浓度反演方法,根据各波段的谱线积分计算平均波段吸收,采用基于神经网络的逆模型,实现气体浓度的测量^[13]。

吴时超等人通过研究在不同高度上 CO₂ 辐亮度光谱值的变化差异,得到 CO₂ 在垂直方向的近红外与中红外波段的权重函数,使用 SCIATRAN 辐射传输模型的权重计算模式实现波段联合。实验结果表明,波段联合可以增加信息量并有效减弱气溶胶散射对浓度反演的影响,提高 CO₂ 的反演精度^[14]。王文正等人提出了一种用于有限地下环境甲烷排放监测的多波段红外诊断(MBID)方法,基于气溶胶的空间分布和粉尘粒子的复折射率,获得了矿井的大气透过率,通过选择 4 个红外波段,结合随机粒子群优化(PSO)算法计算了甲烷浓度^[15]。吴靖等人提出了一种利用双通道光谱图像对气体浓度进行定量监测的方法,通过 405 nm 和 470 nm 双通道光谱图像的光强比之间的关系反演 N₂O 浓度,减小了气溶胶、颗粒物及其他气体成分分子的干扰^[16]。

可以看出,目前多波段浓度反演方法大多是在预设的多个固定吸收波段内对气体进行分析,可以实现一定浓度范围内气体的高精度浓度测量,在对浓度过高或过低的气体进行分析时,对于某些波段透过率偏离稳定区间的问题仍然没有得到很好解决。部分多波段浓度反演算法从各吸收波段中选取最优波段,再利用其他波段消除气溶胶、颗粒物以及其他气体成分分子对浓度反演的干扰,这虽然可以有效降低反演误差,但多波段信息未得到充分利用,反演精度仍具有提升空间。

针对当前多波段浓度反演方法所存在的问题,本文提出一种自适应多波段联合浓度反演算法以解决透过率偏离稳定区间的问题,提高气体光谱反演精度与稳定性。

2 自适应多波段联合浓度反演算法

该算法将透过率稳定区间以及谱宽阈值作为判定依据,对待测气体的实测透过率光谱进行有效波段的自适应选择^[17]。当具有多个有效波段时,对各波段分别进行浓度反演与残差分析,获得其浓度反演结果及对应权重^[18-21],通过加权平均实现待测气体浓度的精确定量分析,算法流程如图 1 所示。

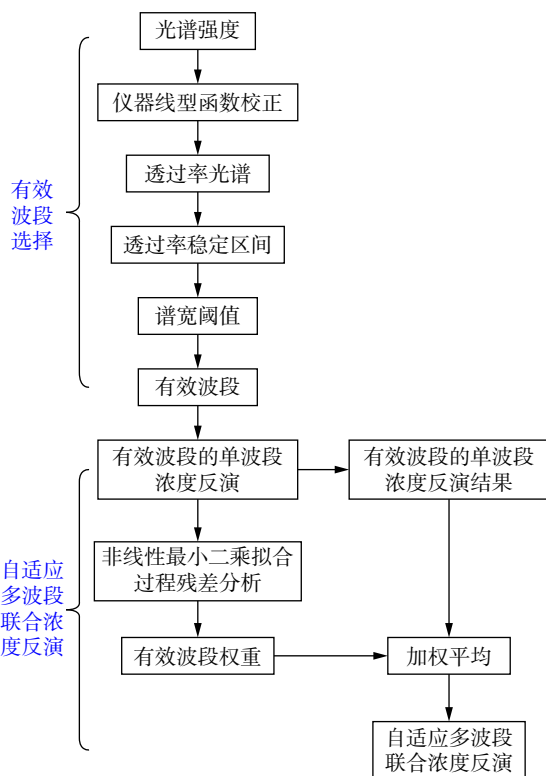


图 1 自适应多波段联合浓度反演算法流程图

Fig. 1 Flow chart of adaptive multi-band joint concentration inversion algorithm

2.1 有效波段选择

通过傅立叶变换光谱仪可以获得待测气体的实测透过率光谱 τ_{gas} , 当待测气体在某些波段出现饱和和吸收时透过率接近 0, 此时光谱信号较弱, 受到噪声的干扰较大, 进而导致光谱信噪比降低, 使测量结果的精度受限。当待测气体在某些波段出现弱吸收时透过率接近 1, 此时光谱信号过强, 进而引发仪器的非线性响应, 增加测量结果的不确定性。因此, 需要对待测气体的透过率光谱 τ_{gas} 进行有效波段的自适应选择^[22]。

为了保证透过率光谱具有较高的光谱信噪比并且避免仪器非线性响应, 通常选取透过率为

0.1~0.9 区域作为透过率光谱稳定区间^[23]。将透过率光谱稳定区间以及谱宽阈值作为判定依据, 对待测气体的实测透过率光谱进行有效波段的自适应选择, 其结果如式 (1) 所示:

$$\begin{cases} A_1(\tau_{\text{gas}}, 0.1, 0.9) < t_1 < B_1(\tau_{\text{gas}}, 0.1, 0.9) \\ A_2(\tau_{\text{gas}}, 0.1, 0.9) < t_2 < B_2(\tau_{\text{gas}}, 0.1, 0.9) \\ \vdots \\ A_m(\tau_{\text{gas}}, 0.1, 0.9) < t_m < B_m(\tau_{\text{gas}}, 0.1, 0.9) \end{cases}, \quad (1)$$

其中 A_m 与 B_m 为透过率等于 0.1 或者 0.9 的波数位置, t_m 为透过率处于稳定区间的连续波段范围。

然而, 以稳定区间为判据选择的波段范围 t_m 并不是可以全部用来进行高精度浓度反演的, 故需要对其做进一步选择以获得有效波段。波段范围内的光谱数据点个数是影响浓度反演结果的重要因素, 根据相关研究可知, 当光谱数据点个数大于等于 8 时, 可以准确进行浓度反演^[24-25]。基于光谱数据点个数可以计算出浓度反演的谱宽阈值(光谱数据点个数与光谱分辨率的乘积), 根据谱宽阈值对式 (1) 中的波段范围 t_m 进行选择, 大于谱宽阈值的波段范围为有效波段, 具体计算公式如式 (2) 所示:

$$E(N) = \{t_m | (B_m - A_m) \geq D, m = 1, 2, \dots, N\}, \quad (2)$$

其中 $E(N)$ 为有效波段的集合, D 为谱宽阈值, N 为有效波段的个数。

当待测气体具有多个有效波段时, 采用自适应多波段联合浓度反演提高各有效波段信息的利用率, 实现高精度气体浓度反演。

2.2 自适应多波段联合浓度反演

自适应多波段联合浓度反演是根据各有效波段的传统单波段浓度反演结果实现的。传统单波段浓度反演算法基于数字光谱合成校准思想实现。其采用非线性最小二乘拟合分析方法将测量透过率光谱与标准透过率光谱进行拟合, 如果均方差没有达到最小, 则修改浓度值并重复上一步操作, 直到当二者之间的均方差最小时, 此时标准透过率光谱的浓度函数即为该有效波段的气体反演浓度, 即通过使目标函数 $\chi^2(C)$ 最小化寻求最优浓度 $C^{[26]}$:

$$\chi^2(C) = \arg \min \left\{ \sum_{w=1}^Y [\tau_{\text{gas}} - \tau_{\text{cal}}(v_w, C)]^2 \right\}, \quad (3)$$

其中, $\tau_{\text{cal}}(\nu_w, C)$ 为标准透过率光谱, τ_{gas} 为实测透过率光谱, Y 表示了光谱数据点的个数, ν_w 为光谱中第 w 个光谱数据点所对应的波数。

标准透过率光谱是基于吸收线参数的集合得到的。这些参数包括分子吸收线的线频 ν_0 、谱线强度 S_T 、基态能级 E_0 以及与压力和温度有关的洛伦兹半宽 α_L 和高斯半宽 α_G 。

分子对波数 ν 处的单色光学厚度 $h(\nu)$ 的贡献由式 (4) 给出:

$$h(\nu) = \sigma(\nu)CL \quad , \quad (4)$$

其中, $\sigma(\nu)$ 为 ν 处的吸收系数, L 为气体的光程, C 为气体的浓度。

通过与真实线型进行卷积, 可以由积分谱线强度计算出吸收系数。线型的展宽机制主要有两种, 其中多普勒展宽是由于分子随机运动引起的, 并导致高斯线型, 如式 (5) 所示:

$$f_G(\nu) = \frac{1}{\alpha_G \sqrt{\pi}} e^{-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\alpha_G^2}} \quad , \quad (5)$$

其中 α_G 是半高的高斯半宽。

$$\alpha_G = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad , \quad (6)$$

其中, m 是分子量, T 为温度, c 为光速, k_B 表示 Boltzmann 常数。

压力展宽是由于碰撞扰动分子能级引起的, 并导致洛伦兹线型, 如式 (7) 所示:

$$f_L(\nu) = \frac{\frac{\alpha_L}{\pi}}{(\nu-\nu_0)^2 + \alpha_L^2} \quad , \quad (7)$$

其中, α_L 是半高的洛伦兹半宽, 与压强成正比。

在 HITRAN 中给出了每条吸收线在 1 atm 压强处的洛伦兹半宽及其与温度的关系, 而高斯半宽则由温度和分子量计算获得。在室温下, α_L 的典型值约为 0.07 cm^{-1} , α_G 的典型值约为 0.003 cm^{-1} 。可见, 除了在低压下, 洛伦兹线型的贡献占据主导地位, 此时的卷积线型被称为 voigt 线型。

吸收系数 $\sigma(\nu)$ 是谱线强度与两种线型的卷积, 如式 (8) 所示:

$$\sigma(\nu) = S_T \otimes f_L(\nu) \otimes f_G(\nu) \quad . \quad (8)$$

当实验温度为室温时, 线强 S_T 近似等于温度

为 296 K 时 HITRAN 数据库给出的线强^[27]。

在没有仪器线型函数的影响下, 气体的透过率可以由式 (9) 表示:

$$\tau(\nu) = \frac{B'_0(\nu)}{B_0(\nu)} = e^{-h(\nu)} = e^{-\sigma(\nu)C_0L} \quad . \quad (9)$$

其中 B_0 为无气体的背景光谱, B' 为有气体吸收的透射光谱。

然而在实际测量中, 光谱仪会将真实光谱强度 $B_0(\nu)$ 与仪器线型函数 $f_I(\nu)$ 进行卷积, 得到实测光谱强度 $B(\nu)$, 如式 (10) 所示:

$$B(\nu) = B_0(\nu) \otimes f_I(\nu) \quad . \quad (10)$$

因此, 在进行非线性最小二乘拟合时, 需要对实测光谱强度进行逆卷积处理, 进而通过式 (9) 获得校正后的实测透过率光谱^[28]。当最优浓度 C 满足式 (3) 时, 校正后的实测透过率光谱与标准透过率光谱的残差平方和为:

$$R_C^2 = \sum_{w=1}^Y [\tau - \tau_{\text{cal}}(w, C)]^2 = \sum_{w=1}^Y R_w^2 \quad , \quad (11)$$

其中 w 与 Y 分别为光谱数据点序号及其个数, R_w 为各光谱数据点光谱拟合的残差值, R_C^2 为所有光谱数据点的残差平方和。

传统多波段联合浓度反演算法通常直接将各有效波段的浓度反演结果进行求和平均来估算待测气体的浓度, 虽然相较于传统单波段浓度反演算法可以充分利用信息, 但会忽略各有效波段的敏感性差异、信号强度以及波段之间的相关性。

为解决以上问题, 本文提出自适应多波段联合浓度反演算法, 其核心思想是通过对各有效波段非线性最小二乘回归过程中的残差进行分析, 并给各有效波段浓度反演结果分配不同的权重, 实现对各有效波段浓度反演结果的充分利用。式 (12) 为各有效波段的残差计算结果:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_1^2 = \sum_{w_1=1}^{Y_1} [\tau_1 - \tau_{\text{cal}}(w_1, C_1)]^2 \\ R_2^2 = \sum_{w_2=1}^{Y_2} [\tau_2 - \tau_{\text{cal}}(w_2, C_2)]^2 \\ \vdots \\ R_n^2 = \sum_{w_n=1}^{Y_n} [\tau_n - \tau_{\text{cal}}(w_n, C_n)]^2 \end{array} \right. \quad , \quad (12)$$

其中 C_n 为各有效波段的浓度反演结果, τ_n 为各有效波段的实测透过率, $\tau_{cal}(w_n, C_n)$ 为各有效波段的标准透过率, w_n 与 Y_n 分别为各有效波段的光谱数据点及其个数, R_n^2 为各有效波段非线性最小二乘拟合过程的残差平方和。

将各有效波段的浓度反演结果进行加权平均, 可获得自适应多波段联合浓度反演结果, 如式 (13) 所示:

$$\hat{C} = \sum_{n=1}^N H_n C_n \quad (13)$$

其中 N 为有效波段的总数, \hat{C} 为自适应多波段联合浓度反演结果, H_n 为有效波段的权重。

为了精确表达各有效波段非线性最小二乘拟合过程中测量值与真实值之间差异的总体大小, 对各有效波段非线性最小二乘拟合过程的残差平方和 R_n^2 的倒数进行归一化处理, 如式 (14) 所示。

$$H_n = \frac{1}{R_n^2} / \sum_{n=1}^N \frac{1}{R_n^2} \quad (14)$$

H_n 的物理意义为不同有效波段浓度反演过程中非线性最小二乘的拟合精度, 数值分布在 0 到 1 区间。当 H_n 为 0.5 时, 说明该有效波段的拟合精度处于中等水平。当 H_n 趋近于 0 时, 说明该有效波段的拟合精度较差。同理可得, 当 H_n 趋近于 1 时, 该有效波段的拟合精度与光谱特征较好。

将有效波段权重 H_n 代入到式 (13) 中可以得到自适应多波段联合浓度反演结果:

$$\hat{C} = \sum_{n=1}^N \frac{1}{R_n^2} C_n / \sum_{n=1}^N \frac{1}{R_n^2} \quad (15)$$

为了评价自适应多波段联合浓度反演算法的反演精度、有效性以及稳定性, 本文选取决定系数(稳定系数) $R^2 = (1 - \sum(C_{\text{real}} - \hat{C})^2) / \sum(C_{\text{real}} - \bar{C})^2$ 、均方根误差 $\text{RMSE} = [\sum(C_{\text{real}} - \bar{C})^2 / S]^{1/2}$ 、平均绝对误差 $\text{MAE} = \sum |C_{\text{real}} - \bar{C}| / S$ 以及平均相对误差 $\text{MRE} = \sum |C_{\text{real}} - \hat{C}| / C_{\text{real}} / S$ 作为评价指

标(其中 S 为样本数), 分别对传统单波段与多波段浓度反演算法以及自适应多波段联合浓度反演算法进行对比评价分析。

3 实验设计

随着城市化进程的加速和工业化水平的发展, 火力发电厂、钢铁冶炼、化工、建材等行业的烟囱排放已成为温室气体的主要来源之一。特别是一氧化二氮气体(N_2O), 其排放量持续增加, 对大气和人类健康造成严重威胁, 因此对 N_2O 进行准确的浓度测量具有重要意义, 本文选取 N_2O 作为自适应多波段联合浓度反演的实验气体。

根据火电厂所排放氮氧化物测量的相关研究可知, N_2O 气体的柱浓度范围为 250 mg/m^3 ($5.68 \times 10^3 \text{ PPM}$)~ 400 mg/m^3 ($9.09 \times 10^3 \text{ PPM}$)^[29-30]。为模拟排放物中 N_2O 气体的浓度分布, 选取此浓度范围的 N_2O 气体进行实验研究, 图 2 为实验原理图。

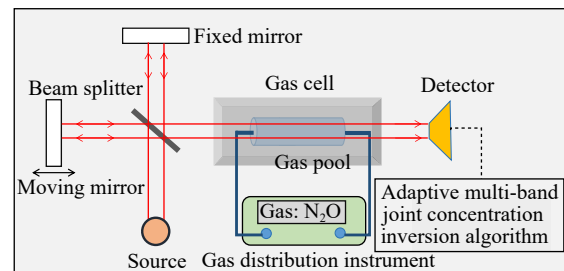


图 2 实验原理图

Fig. 2 Experimental principal diagram

搭建实验平台, 选取光谱仪的型号为 Bruker VERTEX 80v, 探测器响应谱段为 2100 cm^{-1} ~ 2600 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。根据分辨率可以计算出有效波段选择的谱宽阈值为 32 cm^{-1} 。气体池 (Bruker, A132-2) 的长度为 0.2 m, 根据待测气体柱浓度可以解算出实验气体 N_2O 的浓度范围为 2.8%~4.6%。通过配气仪可获得 10 组不同浓度 (浓度间隔为 0.2%) 的实验气体, 图 3 为实验装置图。

对 10 种浓度的 N_2O 实验气体进行有效波段选择, 获得其实测有效波段。根据待测气体的浓度以及光程 (0.2 m) 获得标准透过率光谱及其理论有效波段, 对比分析实测有效波段与理论有效波段的误差, 完成有效波段选择验证实验。

对 10 种浓度 N_2O 气体各有效波段的非线性最小二乘拟合过程中的残差进行计算分析, 获得有效波段权重 H_n , 再通过自适应多波段联合浓度反演算法可获得浓度反演结果。对传统单波段与多波段浓度反演算法以及自适应多波段联合浓度反演算法的稳定系数 R^2 、均方根误差 RMSE、平均绝对误差 MAE 以及平均相对误差 MRE 进行对比分析, 完成对各算法的评价。

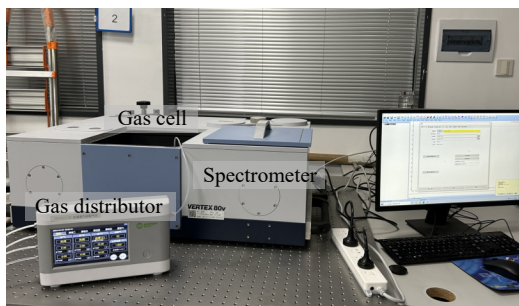


图 3 实验装置图

Fig. 3 Experimental device

在高低浓度边界选取 2.0%~2.6% 以及 4.8%~5.8% 浓度的 N_2O 气体作为验证气体, 计算其自适应多波段联合浓度反演结果与 2.8%~4.6% 浓度 N_2O 反演结果的相关系数, 初步验证算法普适性。为了进一步验证算法对不同种类气体的适用性, 根据火力发电厂排放污染物种类, 选取 SO_2 与 CO 作为实验气体, 分别对其自适应多波段联合浓度反演结果进行评价, 完成算法普适性的验证。

4 实验结果与讨论

4.1 有效波段选择实验结果

实验室环境参数设置如下: 压强 P 为 1 atm, 温度为 296 K, N_2O 气体的分子量为 44 g/mol, 高斯半宽 α_G 与洛伦兹半宽 α_L 分别为 0.002 cm^{-1} 与 0.07 cm^{-1} 。根据光程, 利用式 (4)~式 (9), 以及 10 种 N_2O 气体的浓度可以计算出其理论透过率光谱。

利用公式 (10) 对光谱仪接收到的光强进行逆卷积处理可以消除仪器线型函数的影响, 再通过光强的比值获得校正后的实测透过率。将透过率稳定区间 0.1~0.9 以及谱宽阈值 32 cm^{-1} 作为判定依据, 对实测透过率进行有效波段的自适应选择。

图 4 为 10 种浓度 N_2O 气体的理论透过率光

谱与实测透过率光谱及其实测有效波段范围, 其中 (a)~(j) 对应的 N_2O 浓度分别为 2.8%、3.0%、3.2%、3.4%、3.6%、3.8%、4.0%、4.2%、4.4%、4.6%。

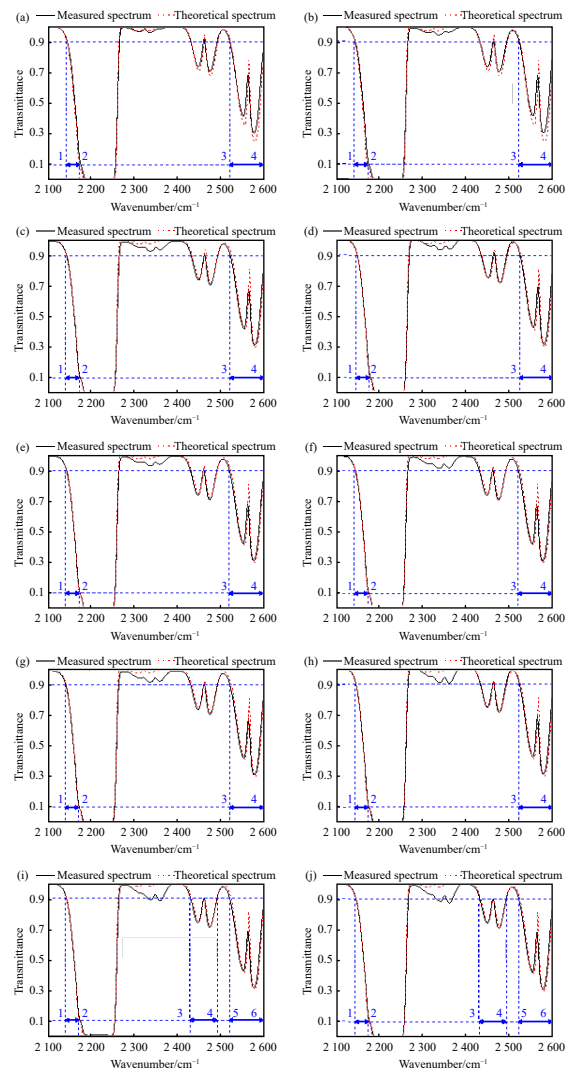


图 4 (a)~(j) 分别为 10 种浓度 N_2O 气体的实测透过率光谱与理论透过率光谱, 其中 1~2、3~4 以及 5~6 为实测有效波段范围

Fig. 4 (a) to (j) are the measured and theoretical transmittance spectra of N_2O gas with different concentrations, where 1 to 2, 3 to 4 and 5 to 6 are the measured effective band ranges

对 10 种浓度 N_2O 气体的理论透过率光谱进行有效波段选择, 将其与实测有效波段进行误差分析, 结果如表 1 所示。

根据表 1 可知, 10 种浓度 N_2O 实验气体的实测有效波段与理论有效波段区间误差范围均不大于 4 cm^{-1} (1 个分辨率), 验证了有效波段选择的有效性与稳定性。

表 1 10 种浓度 N_2O 气体的实测有效波段与理论有效波段及其误差分析Tab. 1 The measured and theoretical effective bands of N_2O gas with 10 concentrations and their error analysis

浓度	实测有效波段(cm^{-1})	理论有效波段(cm^{-1})	区间误差
2.8%	2144~2176, 2519~2600	2141~2173, 2520~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
3.0%	2144~2176, 2518~2600	2141~2173, 2520~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
3.2%	2143~2176, 2518~2600	2141~2173, 2520~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
3.4%	2144~2176, 2518~2600	2142~2174, 2520~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
3.6%	2143~2176, 2519~2600	2142~2175, 2519~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
3.8%	2144~2176, 2519~2600	2142~2174, 2519~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
4.0%	2144~2176, 2519~2600	2144~2176, 2519~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
4.2%	2144~2176, 2519~2600	2144~2176, 2519~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
4.4%	2144~2176, 2430~2491, 2519~2600	2144~2176, 2430~2492, 2519~2600	$\leq 4 cm^{-1}$
4.6%	2144~2176, 2430~2491, 2519~2600	2144~2176, 2430~2492, 2519~2600	$\leq 4 cm^{-1}$

4.2 自适应多波段联合浓度反演实验

根据表 1 中有效波段选择的结果, 4.4% 与 4.6% 浓度 N_2O 气体的实测有效波段个数为 3, 其它 8 种浓度 (2.8%~4.2%, 浓度间隔为 0.2%) N_2O 气体的有效波段个数为 2。选取 2.8% 以及 4.4%

浓度的 N_2O 气体作为代表性气体, 分别在其有效波段进行非线性最小二乘拟合以及残差分析。

图 5(彩图见期刊电子版) 为 2.8% 浓度的 N_2O 气体在其有效波段的光谱拟合结果及其残差分布。

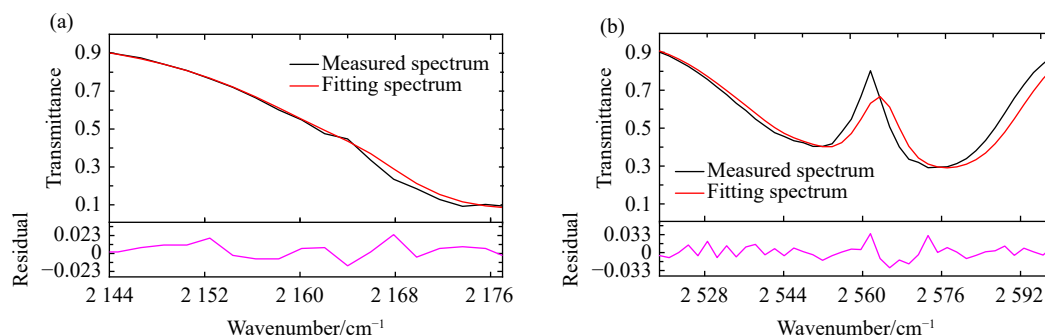


图 5 2.8% 浓度 N_2O 气体在有效波段 (a) 2144~2176 cm^{-1} 及 (b) 2519~2600 cm^{-1} 的光谱拟合结果及其残差分布

Fig. 5 The spectral fitting results and residual distribution of N_2O gas with concentration of 2.8% in the effective band of (a) 2144 to 2176 cm^{-1} and (b) 2519 to 2600 cm^{-1}

由图 5 可知, 在有效波段 2144~2176 cm^{-1} 与 2519~2600 cm^{-1} 内的传统单波段浓度反演结果分别为 2.83% 与 2.72%, 残差平方和分别为 0.062 与 0.126, 进而可以计算出权重系数分别为 0.67 与 0.33, 将其代入到自适应多波段联合浓度反演算法中可得到浓度反演结果为 2.794%。

图 6(彩图见期刊电子版) 所示为 4.4% 浓度的 N_2O 气体在其有效波段的光谱拟合结果及其残差分布。

由图 6 可知, 在有效波段 2144~2176 cm^{-1} 、

2430~2491 cm^{-1} 以及 2519~2600 cm^{-1} 内的传统单波段浓度反演结果分别为 4.43%、4.37% 以及 4.48%, 权重系数分别为 0.41、0.39 以及 0.20, 将其代入到自适应多波段联合浓度反演算法中可以获得浓度反演结果为 4.416%。

重复上述操作获得全部 10 种浓度 (2.8%~4.6%, 浓度间隔为 0.2%) N_2O 气体的单波段浓度反演结果 C_n 及其残差分析结果, 分别计算不同浓度 N_2O 气体的有效波段的权重 H_n , 最终获得自适应多波段联合浓度反演结果 \hat{C} , 再对 10 种浓度

N₂O 气体各有效波段的单波段浓度反演结果进行求和平均获得传统多波段浓度反演结果 \bar{C} , 如表 2 所示。

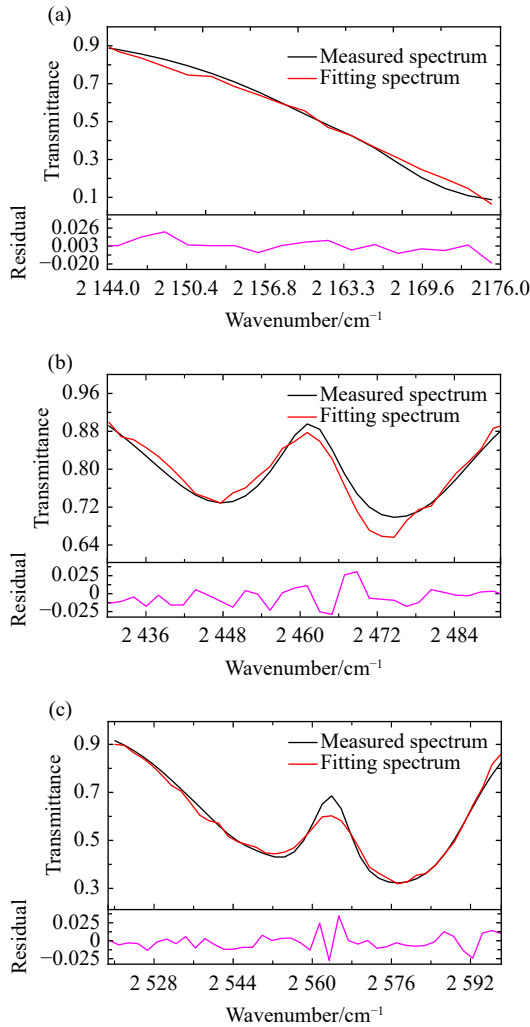


图 6 4.4% 浓度 N₂O 气体在有效波段 (a) 2144~2176 cm⁻¹、(b) 2430~2491 cm⁻¹、(c) 2519~2600 cm⁻¹ 的光谱拟合结果及其残差分布

Fig. 6 The spectral fitting results and residual distribution of N₂O gas with concentration of 4.4% in the effective band of (a) 2144 to 2176 cm⁻¹, (b) 2430 to 2491 cm⁻¹, (c) 2519 to 2600 cm⁻¹

由表 2 可知, 对于大多数实验气体, 自适应多波段联合浓度反演结果较传统浓度反演结果更接近真实值, 但对于个别实验气体, 传统浓度反演算法的结果更优。为了直观展示各浓度反演结果与真实浓度值的误差, 绘制了如图 7 所示的误差分布图。

通过图 7 可知, 自适应多波段联合浓度反演结果在总体趋势上更接近于真实值, 但是在部分浓度位置的反演结果误差较大。为了实现算法

稳定性以及反演精度的总体评价, 选取稳定系数 R^2 、均方根误差 RMSE、平均绝对误差 MRE 以及平均相对误差 MRE 对各浓度反演算法进行评价。由于在 10 种浓度 N₂O 的各有效波段均要进行传统单波段浓度反演, 因此其样本量 S 为 22, 而自适应多波段联合浓度反演算法与传统多波段浓度反演算法的样本量 S 为 10。表 3 为 3 种算法评价结果。

表 2 传统单波段与传统多波段以及自适应多波段联合浓度反演结果

Tab. 2 Inversion results of traditional single-band, traditional multi-band, and adaptive multi-band joint concentration methods

真实值	传统单波段浓度反演结果 C_n	传统多波段浓度反演结果 \bar{C}	自适应多波段联合浓度反演结果	
			H_n	\hat{C}
2.8%	$C_1=2.83\%$	2.775%	$H_1=0.67$	2.794%
	$C_2=2.72\%$		$H_2=0.33$	
3.0%	$C_1=2.93\%$	3.030%	$H_1=0.78$	2.968%
	$C_2=3.13\%$		$H_2=0.22$	
3.2%	$C_1=3.15\%$	3.250%	$H_1=0.85$	3.180%
	$C_2=3.35\%$		$H_2=0.15$	
3.4%	$C_1=3.35\%$	3.305%	$H_1=0.88$	3.339%
	$C_2=3.26\%$		$H_2=0.12$	
3.6%	$C_1=3.63\%$	3.570%	$H_1=0.89$	3.616%
	$C_2=3.51\%$		$H_2=0.11$	
3.8%	$C_1=3.83\%$	3.860%	$H_1=0.78$	3.843%
	$C_2=3.89\%$		$H_2=0.22$	
4.0%	$C_1=4.03\%$	3.955%	$H_1=0.91$	4.016%
	$C_2=3.88\%$		$H_2=0.09$	
4.2%	$C_1=4.17\%$	4.240%	$H_1=0.87$	4.188%
	$C_2=4.31\%$		$H_2=0.13$	
4.4%	$C_1=4.43\%$	4.427%	$H_1=0.41$	4.416%
	$C_2=4.37\%$		$H_2=0.39$	
	$C_3=4.48\%$		$H_3=0.20$	
4.6%	$C_1=4.61\%$	4.560%	$H_1=0.73$	4.591%
	$C_2=4.55\%$		$H_2=0.18$	
	$C_3=4.52\%$		$H_3=0.09$	

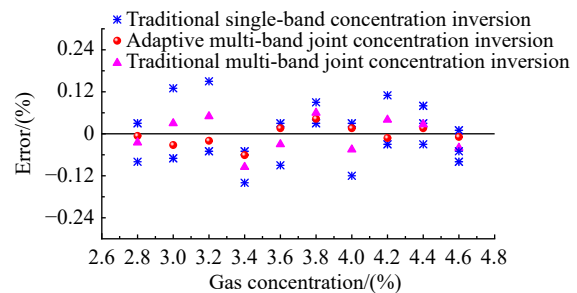


图 7 传统单波段与传统多波段以及自适应多波段联合的浓度反演结果相较于真实值的误差分布

Fig. 7 The error distribution of the traditional single-band, traditional multi-band, and adaptive multi-band joint concentration inversion results compared with the real values

由表 3 可知, 自适应多波段联合浓度反演算法的稳定系数 R^2 达到了 0.9976, 说明本文提出

的算法稳定性较好。与传统单波段和多波段浓度反演算法相比,自适应多波段联合浓度反演算法的 RMSE 分别降低了 64.44% 与 41.52%, MAE 分别降低了 66.32% 与 47.74%, MRE 分别降低了 65.97% 与 46.72%, 说明本文算法具有较好的反演精度。

为了进一步验证自适应多波段联合浓度反演算法的普适性,对 2.0%~2.6% 以及 4.8%~5.8% 浓度的 N_2O 气体进行自适应多波段联合浓度反演,将其结果与表 2 中 2.8%~4.6% 浓度 N_2O 气体的自适应多波段联合浓度反演结果进行对比分析,如图 8(彩图见期刊电子版)所示

表 3 传统单波段与传统多波段浓度反演以及自适应多波段联合浓度反演算法评价结果

Tab. 3 The evaluation results of traditional single-band, traditional multi-band, and adaptive multi-band joint concentration inversion algorithms

	S	R^2	RMSE	MAE	MRE
传统单波段浓度反演	22	0.9820	0.0796	0.0686	0.0191
传统多波段联合浓度反演	10	0.9928	0.0484	0.0442	0.0122
自适应多波段联合浓度反演	10	0.9976	0.0283	0.0231	0.0065

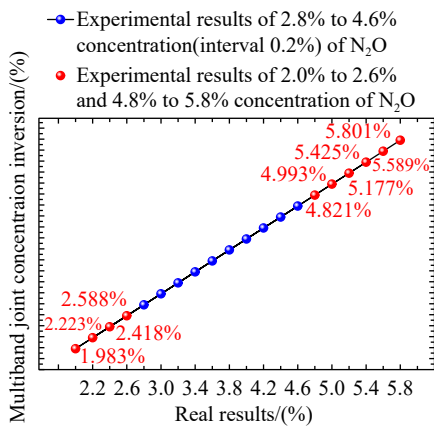


图 8 自适应多波段联合浓度反演结果的分布曲线

Fig. 8 Distribution curve of adaptive multi-band joint concentration inversion results

通过相关系数对 2.0%~2.6% 和 4.8%~5.8% 浓度 N_2O 的自适应多波段联合浓度反演结果与先前 10 种浓度(2.8%~4.6%) N_2O 气体反演结果的相关强度进行评价,结果如表 4 所示。

由表 4 可知,2.0%~2.6% 和 4.8%~5.8% 浓度 N_2O 对应的相关系数均优于 0.999,充分说明即使超出 N_2O 气体的实验浓度区间 2.8%~4.6%,自适应多波段联合浓度反演算法仍然适用。

表 5 为不同浓度 SO_2 与 CO 的自适应多波段

联合浓度反演算法的评价结果,其中反斜杠前的数值为待测气体的浓度区间,反斜杠后的数值为待测气体的浓度间隔。

表 4 不同浓度 N_2O 的相关系数

Tab. 4 The correlation coefficients of N_2O with different concentrations

浓度	相关系数
2.0%	0.999177
2.2%	0.999622
2.4%	0.999286
2.6%	0.999139
4.8%	0.999201
5.0%	0.999148
5.2%	0.999172
5.4%	0.999379
5.6%	0.999485
5.8%	0.999521

表 5 SO_2 与 CO 的自适应多波段联合浓度反演算法评价结果

Tab. 5 The evaluation results of CO and SO_2 by adaptive multi-band joint concentration inversion algorithm

气体	浓度/间隔	R^2	RMSE	MAE	MRE
SO_2	1%~10%/1%	0.9652	0.0393	0.0237	0.0172
CO	0.1%~1%/0.1%	0.9943	0.0205	0.0147	0.0065

由表 5 可知,在对 CO 进行自适应多波段联合浓度反演时,算法的稳定系数 R^2 为 0.9943,优于 SO_2 的 0.9652; RMSE、MAE 以及 MRE 分别为 0.0205、0.0147 以及 0.0065,小于 SO_2 气体的 0.0393、0.0237 以及 0.0172。这是因为在进行自适应多波段联合浓度反演时,由于 SO_2 与环境中的 CO_2 的红外吸收峰有重合,会产生光谱混叠,导致对 SO_2 气体进行反演时算法精度与稳定性降低。而对 CO 进行反演时,其红外吸收峰与环境中的 CO_2 的红外吸收峰仅有部分重合,故此时算法具有较好的精度与稳定性。

5 结论

本文提出了一种自适应多波段联合浓度反演算法,该算法在透过率稳定区间 0.1~0.9 内及谱宽阈值为 32 cm^{-1} 时可实现对待测气体有效波段的自适应选择。采用非线性最小二乘拟合方法对待测气体各有效波段进行浓度反演以及残差分析,获得各有效波段的浓度反演结果及其权重,通过

加权平均实现待测气体浓度的精确定量分析。该算法解决了定量分析过程中透过率偏离稳定区间导致的反演精度低、稳定性差以及信息利用率低等问题。

设计并进行了相关实验, 并根据热电厂排放污染物中 N_2O 的浓度分布进行了自适应多波段联合浓度反演。实验结果表明, 自适应多波段联合浓度反演算法可以实现待测气体有效波段的准确获取, 实测与理论有效波段的区间误差在 4 cm^{-1} 之内。该算法的稳定系数达 0.9976, 相较于传统

的单波段及多波段浓度反演算法, 反演结果的均方根误差分别降低了 64.44% 与 41.52%, 平均相对误差分别降低了 65.97% 与 46.72%, 平均绝对误差分别降低了 66.32% 与 47.74%。该算法对于提高反演精度及稳定性具有重要意义。

当然任何算法都存在一定的局限性, 当待测气体与环境干扰气体的红外吸收峰重合时会产生光谱混叠, 导致自适应多波段联合浓度反演算法的精度与稳定性受到影响, 需要根据环境干扰气体的光谱特性进行干扰气体的光谱解混。

参考文献:

- [1] CUISSET A, VENABLES D S, GAO X M, *et al.*. Applications of spectroscopy in environmental monitoring of gases and aerosols[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2016, 2016: 2575782.
- [2] YANG CH, ZHOU ZH Y, LI Y, *et al.*. Measuring the tuning curve of spontaneous parameter downconversion using a comet-tail-like pattern[J]. *Optics Letters*, 2022, 47(4): 898-901.
- [3] TALGHADER J J, GAWARIKAR A S, SHEA R P. Spectral selectivity in infrared thermal detection[J]. *Light: Science & Applications*, 2012, 1(8): e24.
- [4] ZHAO B X, LIANG J Q, LV J G, *et al.*. Reducing the influence of systematic errors in interference core of stepped micro-mirror imaging fourier transform spectrometer: a novel calibration method[J]. *Remote Sensing*, 2023, 15(4): 985.
- [5] 张璐, 李博, 李寒霜, 等. 超光谱分辨率紫外双通道共光路成像光谱仪设计[J]. *中国光学(中英文)*, 2022, 15(5): 1029-1037.
ZHANG L, LI B, LI H SH, *et al.*. Hyperspectral resolution ultraviolet dual channel common optical path imaging spectrometer[J]. *Chinese Optics*, 2022, 15(5): 1029-1037. (in Chinese).
- [6] LI A, YAO CH H, XIA J F, *et al.*. Advances in cost-effective integrated spectrometers[J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11(1): 174.
- [7] ARRIGONE G M, HILTON M. Theory and practice in using Fourier transform infrared spectroscopy to detect hydrocarbons in emissions from gas turbine engines[J]. *Fuel*, 2005, 84(9): 1052-1058.
- [8] 刘成员, 于江玉, 李奉翠, 等. 拉曼光谱测试技术在可充电锂离子电池储能机理的研究进展[J]. *应用化学*, 2023, 40(10): 1347-1358.
LIU CH Y, YU J Y, LI F C, *et al.*. Research progress of Raman spectroscopy technique in energy storage mechanism of rechargeable aluminum-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(10): 1347-1358. (in Chinese).
- [9] 全大伟, 孔明, 向育斌. 含甲氧基四苯乙烯咪唑化合物的合成、光物理性质、理论计算及细胞成像[J]. *应用化学*, 2023, 40(9): 1322-1333.
TONG D W, KONG M, XIANG Y B. Synthesis, photophysical properties, theoretical calculation and cell imaging of a tetraphenylethene imidazole compound with methoxy group[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2023, 40(9): 1322-1333. (in Chinese).
- [10] 舒开强, 陈友元, 彭郑英, 等. 铀矿中多目标元素的激光诱导击穿光谱定量分析方法研究[J]. *分析化学*, 2023, 51(7): 1195-1203.
SHU K Q, CHEN Y Y, PENG ZH Y, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of multi-target elements in uranium ore[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(7): 1195-1203. (in Chinese).
- [11] 陈玥瑶, 夏静静, 韦芸, 等. 近红外光谱法无损检测平谷产大桃品质方法研究[J]. *分析化学*, 2023, 51(3): 454-462.
CHEN Y Y, XIA J J, WEI Y, *et al.*. Research on nondestructive quality test of Pinggu peach by near-infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2023, 51(3): 454-462. (in Chinese).
- [12] LI H L, DI S, LV W J, *et al.*. Research on the measurement of CO_2 concentration based on multi-band fusion model[J]. *Applied Physics B*, 2021, 127(1): 5.
- [13] CIĘSZCZYK S. A multi-band integrated virtual calibration-inversion method for open path ftr spectrometry[J]. *Metrology and Measurement Systems*, 2013, 20(2): 287-298.
- [14] 吴时超. 基于中波红外光谱信息的大气 CO_2 反演方法[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.

- WU SH CH. *Atmospheric CO₂ inversion method based on mid-wave infrared spectral information*[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021. (in Chinese).
- [15] WANG W ZH, WANG Y M, SONG W J, *et al.*. Multiband infrared inversion for low-concentration methane monitoring in a confined dust-polluted atmosphere[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(9): 2548-2555.
- [16] 吴靖, 张朋朋, 黄峰, 等. NO₂ 双通道光谱成像定量监测技术研究[J]. *仪器仪表学报*, 2022, 43(4): 155-162.
WU J, ZHANG P P, HUANG F, *et al.*. Research on quantitative monitoring technology of NO₂ dual-channel spectral imaging[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2022, 43(4): 155-162. (in Chinese).
- [17] 周佳巧, 崔文楠, 张涛, 等. 基于光谱测量数据的自适应波段选择技术[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(23): 232501.
ZHOU J Q, CUI W N, ZHANG T, *et al.*. Adaptive band selection technique based on spectral measurement data[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(23): 232501. (in Chinese).
- [18] HAALAND D M, HAN L, NIEMCZYK T M. Use of CLS to understand PLS IR calibration for trace detection of organic molecules in water[J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(4): 390-395.
- [19] CHUKWU R, MUGISA J, BROGIOLI D, *et al.*. Statistical analysis of the measurement noise in dynamic impedance spectra[J]. *Chemelectrochem*, 2022, 9(14): e202200109.
- [20] 刘海涛, 魏汝祥, 蒋国萍. 基于加权偏最小二乘回归的软件成本估算方法[J]. *计算机工程*, 2012, 38(21): 36-39.
LIU H T, WEI R X, JIANG G P. Software cost estimation method based on weighted partial least squares regression[J]. *Computer Engineering*, 2012, 38(21): 36-39. (in Chinese).
- [21] 齐亚欣, 陈嵩. 一种基于多元回归的射线数字图像影响因子的权重分配方法[J]. *无损检测*, 2018, 40(8): 6-9,14.
QI Y X, CHEN S. A weight assignment method for influencing factors of radiographic digital images based on multiple regression[J]. *Nondestructive Testing*, 2018, 40(8): 6-9,14. (in Chinese).
- [22] CONDE O M, DE LA CRUZ J, RODRIGUEZ-COBO L, *et al.*. Optimized image calibration for spectroscopic systems[C]. *Proceedings of 2011 IEEE SENSORS*, IEEE, 2011.
- [23] DRYJAŃSKI P. Error analysis of infrared transmission measurements: determination of baseline, choice of peak maximum and range truncation in band profile and integrated intensity determination[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1998, 54(2): 265-276.
- [24] LIU H, ZHU J, YIN H, *et al.*. Extreme learning machine and genetic algorithm in quantitative analysis of sulfur hexafluoride by infrared spectroscopy: erratum[J]. *Applied Optics*, 2023, 62(23): 6169-6170.
- [25] ZHANG B, GAO CH, GUO Y C, *et al.*. Measurement method for low-concentration SO₂ based on statistics and DOAS[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(2): 0230001.
- [26] 程巴阳, 张天舒, 高闯光, 等. FTIR 光谱高温气体浓度反演方法及残差结构分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(1): 82-85.
CHENG S Y, ZHANG T SH, GAO M G, *et al.*. Concentration inversion of high temperature air from FTIR spectra and analyzing residual error structure[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(1): 82-85. (in Chinese).
- [27] NIE W, XU ZH Y, RAO G F, *et al.*. Methods of tunable diode laser absorption saturation spectroscopy to gas sensing under optically thick conditions[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2021, 63(8): 2063-2067.
- [28] CAI Y F, XU ZH, JI K F. Measurement and correction of instrumental profiles for the spectral data of the new vacuum solar telescope[J]. *Solar Physics*, 2020, 295(2): 31.
- [29] WANG F, MA S X, YAN G W. A PLS-based random forest for NO_x emission measurement of power plant[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2023, 240: 104926.
- [30] PEI X K, GIDON D, YANG Y J, *et al.*. Reducing energy cost of NO_x production in air plasmas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 217-228.

作者简介:



吕金光(1984—),男,吉林蛟河人,博士,研究员,博士生导师,中国科学院青年创新促进会会员,2008年于吉林大学获得学士学位,2013年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事相干光谱成像与光学信息处理方面的研究。
E-mail: jinguanglv@163.com



梁静秋(1962—),女,吉林长春人,博士,研究员,博士生导师,2003年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事微光机电系统及光通信、红外光谱技术及仪器、Micro LED 芯片及应用等方面的研究。E-mail: liangjq@ciomp.ac.cn