

文章编号 1004-924X(2018)08-1837-09

TDLAS 技术在烯烃生产过程中的多组分检测应用

季文海, 吕晓翠, 胡文泽, 李国林*

(中国石油大学(华东)信息与控制工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 烯烃工业生产过程中的多组分在线检测是对其工业过程有效控制、提高处理装置综合效益的重要手段。本文以在线检测烯烃裂解炉的清焦过程生成的一氧化碳和二氧化碳为应用案例, 采用可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)作为分析平台进行多组分分析。针对清焦过程, 设计了检测 0~5% 量程 CO 和 CO₂ 的模拟实验。对气体含量随机分布的 19 组数据分别采用多变量最小二乘算法(CLS)、单组分偏最小二乘算法(PLS1)和多组分偏最小二乘算法(PLS2)进行建模和评估。在后续的多组分交叉干扰实验和 CO₂ 的扩展量程准确性测试实验中, PLS1 模型的最大误差小于 ±0.05%, PLS2 的小于 ±0.10%, CLS 的小于 ±0.20%。因此, TDLAS 技术结合 PLS1 算法在实现化工过程中的多组分在线检测时具有先进性。

关键词: 烯烃生产; 裂解炉清焦; 调制吸收光谱技术; 多组分分析; 多元回归分析; 偏最小二乘法

中图分类号: O433.4; O657.38 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20182608.1837

Application of TDLAS technology to multicomponent detection in olefin production process

Ji Wen-hai, Lü Xiao-cui, Hu Wen-ze, Li Guo-lin*

(College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

* Corresponding author, E-mail: liguolin@upc.edu.cn

Abstract: Multicomponent online gas measurement in the production of olefin is an important approach for effective control and improvement of the overall efficiency of the production process. In this study, we took the online measurement of CO and CO₂ for an olefin cracking furnace coal cleaning process as the application example. A Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) based analyzing platform was developed to facilitate multicomponent measurement. To simulate the reaction process, we designed 0–5% range CO and CO₂ tests. Based on the first set of random concentration mixing tests with 19 collected spectra, single component partial least square fitting algorithm models (PLS1) and a multicomponent partial least square fitting algorithm model (PLS2) were developed and evaluated, along with a multivariate classical least square fitting algorithm model (CLS). In subsequent interference and full range step tests, the maximum errors for PLS1, PLS2, and CLS were less than ±0.05%, less than ±0.10%, and less than ±0.20% for CLS. These results demonstrate that the

收稿日期: 2018-04-23; **修订日期:** 2018-05-24.

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(No. ZR2017LF023); 青岛科技惠民专项(No. 17-3-3-89-nsh); 吉林大学集成光电子学国家重点实验室开放课题(No. IOSKL2017KF0); 中国石油大学(华东)研究生创新工程资助项目(No. YCX2018065)

combination of TDLAS and the PLS1 algorithm performed the best during the multicomponent online measurement in the petrochemical process.

Key words: olefin production; cracking furnace coal cleaning; tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS); multicomponent analysis; multivariate classical least square fitting (CLS); partial least square fitting (PLS)

1 引 言

乙烯生产技术是石油化工的核心技术,它的技术水平、产量、规模标志着一个国家石油化学工业的发展水平^[1]。烯烃生产流程主要分为裂解和分离,而管式炉蒸汽热裂解占裂解工艺过程的 98%。在裂解过程中由于缩合反应烯烃裂解炉产生沉积的焦炭颗粒,影响裂解效率,需要定期停炉清焦。这是将进料及出口裂解气切断后,用空气和水蒸汽清扫裂解炉的过程,水蒸汽在高温下与裂解炉壁沉积的焦炭发生化学反应,产生 CO、CO₂、H₂O 和 H₂ 等气体,没有其它杂质气体^[2]。通过分析烧焦过程的 CO 和 CO₂ 含量监测清焦进展,精确地掌握发生反应的动力学过程,调节反应条件和燃气水蒸汽的量,获得较高的装置经济效益。

烯烃生产过程中的在线成分分析主要有气相色谱仪^[3]、红外线气体分析仪(非相干热辐射光源)、热导式气体分析仪和电化学传感器。色谱仪可以准确地测量痕量成分,但是成本高、反应慢且需要密集维护;红外线气体分析仪反应慢、光谱分辨率低、交叉干扰严重;热导式气体分析仪选择性较差且受背景气组分的影响较大;电化学传感器通过与待测物发生化学反应进行测量,属于消耗型,需要定期校准,易损坏,维修费用高。相比于其他技术,可调谐二极管激光吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)^[4-5]灵敏度高、非接触式、快速检测、高分辨率等特点,满足现在烯烃工业生产的需要。

由于激光二极管波长扫描范围的限制,利用 TDLAS 技术进行多组分分析一般需要多个激光器^[4-5]。M. Gabrysch 等人^[6]首先尝试了利用 1.578 μm 激光器对大气背景的 CO 和 CO₂ 同时进行检测。涂兴华等人^[7]基于 TDLAS,利用 CO 和 CO₂ 在 1.58 μm 波段的吸收光谱来在线监测机动车尾气排放的 CO 和 CO₂。邢昆明^[8]基于

TDLAS 技术,利用 CO 和 CO₂ 在 1.579 μm 的不断吸收光谱测量了卷烟主流烟气的 CO 和 CO₂ 的浓度。

为了反演多个成分的浓度,可以采用非色散红外吸收光谱技术^[9]、拉曼光谱技术^[10]、荧光光谱等技术中使用的多组分分析方法。多组分分析方法不仅包括比较成熟的多变量线性回归算法(Multi Variate Linear Regression, MVLR)、多变量偏最小二乘法(Partial Least Square, PLS)^[11-13]、主成分分析(Principle Component Analysis, PCA)^[14],还包括智能学习算法,如 BP 神经网络、支持向量机(Supporting Vector Machine, SVM)^[14-16]等。本文采用一个气室和一个激光器,基于 CLS 算法、PLS 算法进行化工过程多组分在线监测,同时分析了 CO 和 CO₂。

2 实验装置

TDLAS 基于比尔-朗伯定律,利用气体分子对特定波长的光子进行吸收,根据吸收光谱的强弱检测分子浓度。它利用激光的窄线宽特性,能够有效地排除其它物质的光谱干扰,具有分辨率高、抗干扰能力强、灵敏度高、响应速度快和性价比高等优点,是一种实现复杂气体检测的有效技术手段。

本文的多组分在线检测 TDLAS 系统由气体模块、TDLAS 分析系统模块和界面模块三部分组成,如图 1 所示。由于清焦过程气体温度高、潮湿、颗粒物含量高,采用调制吸收光谱分析 CO 和 CO₂ 时需要除尘除水。氢气和水汽没有光谱干扰,如果不超过饱和湿度,不会影响分析结果。经过除尘除湿的样气通过流量计进入多光程气室中。本文通过自动化配气站开展实验,以研究光谱技术和算法的气体分析性能。

TDLAS 硬件系统如图 2 所示,采用蝶型封装的分布反馈式(Distributed feedback, DFB)激光器作为光源,经过温控系统对激光器进行温度

调节和稳定、通过 Port City Instrument 公司的 FPGA 模块对激光器进行电流驱动和调制,将激光器控制在合适的扫描范围,该光源经过聚焦准直后进入气室,在 Herriot 气室经过多次反射,光

程达到 20 m。采用 InGaAs 的光电二极管探测器对透射光进行探测,经过 FPGA 模块放大解调,提取二次谐波信号,得到吸收光谱。模数转换器将采集的信号输出到微处理器 Cortex-A5 中。

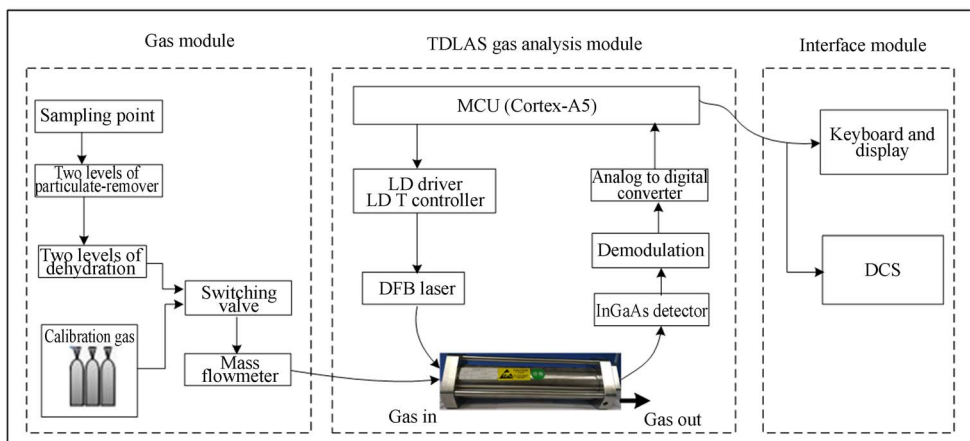


图 1 多组分气体分析实验系统

Fig. 1 Multi-component gas analysis experiment system

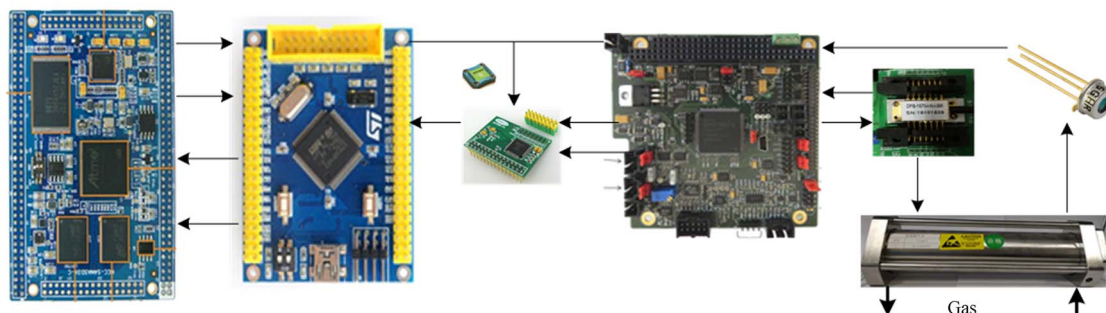


图 2 TDLAS 硬件系统图

Fig. 2 Hardware system of TDLAS

本分析平台以 Cortex-A5 作为嵌入式平台,嵌入 Linux 操作系统,集成了相关算法进行光谱分析,并将结果通过 RS485 上传到数控中心。

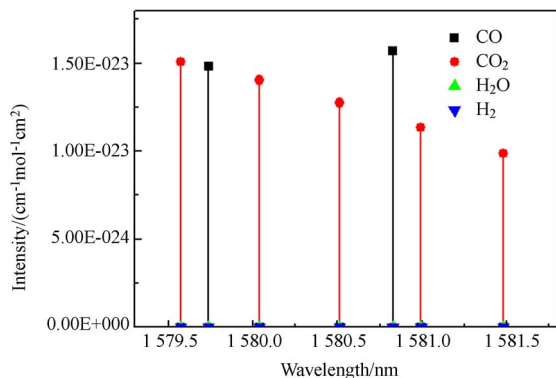
样气中除了待测的 CO 和 CO₂ 之外,还有空气(氧气,氮气)、氢气和水蒸汽。根据这些成分的红外吸收特性,在 HITRAIN 数据库检索 CO、CO₂、H₂ 和 H₂O 的吸收特征,结果如图 3(a)所示。综合考虑烧焦过程中 CO 相对浓度低,激光器的工作温度高于室温和吸收峰的分度等因素,选用 1 581.5 nm CO₂ 和 1 581.8 nm CO 的吸收峰进行气体分析。这样 CO 和 CO₂ 的光谱间隔大于调制宽度,同时又在激光扫描范围之内且清焦过程生成的氢气和水蒸汽不存在吸收,一次扫描产生两个清晰的谱峰,为准确分析奠定了基础。在实验

中分别采集浓度为 10% 的 CO 和 CO₂ 的调制吸收光谱,如图 3(b)所示,与 HITRAN 数据库的光谱特征相吻合。虽然 CO 和 CO₂ 的吸收特征存在一定重叠,但交叉干扰不严重。

根据数据库中 CO 和 CO₂ 选定吸收谱线的加宽系数和吸收强度^[17],在标准状况下,对于 1 m 光程和 0.1% 浓度的吸收系数为 10⁻⁴。因此对于 20 m 光程气室,吸收光谱具有很高的信噪比。在激光器集成到系统之前,系统测试了它的参数,出纤功率为 2~3 mW。电流和温度对波长的调谐曲线通过扫描干涉仪 Thorlabs SA201 测得,改变电流或者激光器的温度,测量谱峰相对参考点的移动,再转化为波长坐标,如图 4 所示。调谐曲线具有显著的线性特征。对曲线进行线性拟合,

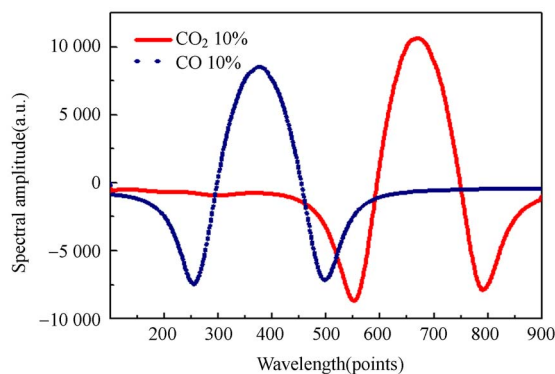
得到电流调谐系数为 0.016 6 nm/mA, 温度调谐

系数为 0.099 4 nm/°C。



(a) HITRAN 数据库的吸收强度

(a) Absorption intensities from HITRAN database



(b) 实验采集的调制吸收光谱

(b) Experimentally collected absorption spectra

图 3 CO 和 CO₂ 在 1 581 nm 附近的吸收

Fig. 3 Absorption of CO and CO₂ near 1 581 nm

表 1 光谱线型参数

Tab. 1 Spectral line parameters

Molecule	Wavenumber /cm ⁻¹	γ_{self}	γ_{air}	Pressure broadening/GHz	Doppler broadening/MHz
CO	6 325. 799	0. 070 0	0. 062 9	3. 817	441. 951
CO ₂	6 325. 137	0. 094 0	0. 070 9	4. 393	352. 503

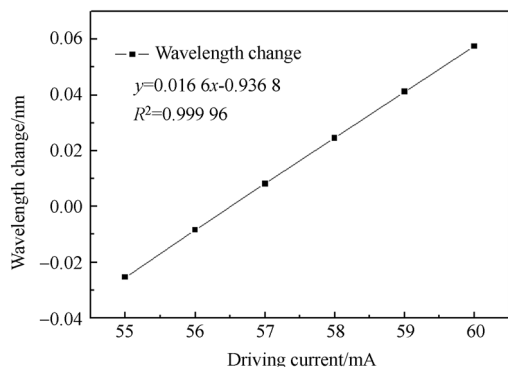


图 4 激光器电流-波长调谐曲线

Fig. 4 Laser current-wavelength tuning curve

实验中电流扫描范围为 58~92 mA, 对应波长扫描范围为 0.56 nm。采集的 CO 和 CO₂ 的参考谱峰值对应的点分别为 392 和 688, 对应于 HITRAN 数据库的吸收峰波长为 1 580. 828 0 nm 和 1 580. 993 3 nm, 则 1 000 个采样点对应的扫描光谱范围为 0.56 nm, 与激光器电流调谐系数得到的光谱扫描范围一致。计算光谱线型的参数如表 1 所示, 两种分子的压力加宽基本上比多普

勒加宽大一个数量级, 所以它的吸收线型可以很好地近似为压力加宽主导的洛伦兹线型。

3 算法原理

根据吸收光谱推演气体浓度分为直接吸收和谐波解调两大类。在直接吸收光谱技术中, 气体成分浓度分析方法有吸光度曲线面积积分法、吸光度曲线线型拟合法等。对于二次谐波解调的调制吸收光谱技术, 其谱型是直接吸收谱线的二阶导数, 简单应用中浓度推演可以采用峰值法; 而对于谱线结构复杂、光谱干扰严重、动态变化的情况, 则需要采用回归算法。

经典最小二乘法(CLS)的模型表达式为:

$$Y = a_0 + a_1 R_1 + a_2 R_2, \quad (1)$$

其中: Y 为实测光谱, R_1 和 R_2 分别为参比光谱, a_i ($i=0, 1, 2$) 为回归系数, 即在线性吸收范围内相对于参考谱线的浓度的比值。在本实验中, R_1 取浓度为 10% 的 CO₂ 的光谱, R_2 取浓度为 10% 的 CO 的光谱。

PLS 是多元线性回归和主成分分析方法的结合,该算法在光谱降维的同时考虑了性质矩阵的作用。在 PLS 中,光谱矩阵和含量矩阵的分解同时进行,并将不同浓度水平的含量信息引入到光谱数据分解过程中,在每计算一个新主成分之前,交换光谱与含量的得分,从而使光谱主成分直接与被分析组分含量相关联。本文利用 PLS 算法建立光谱的定量分析模型,对气体进行分析。

PLS 的模型表达式为:

$$\begin{aligned} \mathbf{X} &= \mathbf{T} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{E} \\ \mathbf{C} &= \mathbf{T} \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{F} \end{aligned} \quad (2)$$

式中: $\mathbf{T}(N \times r)$ 和 $\mathbf{P}(r \times m)$ 分别为光谱矩阵 $\mathbf{X}(N \times m)$ 的得分矩阵和载荷矩阵; $\mathbf{T}(N \times r)$ 和 $\mathbf{Q}(r \times n)$ 分别为光谱浓度矩阵 $\mathbf{C}(N \times n)$ 的得分矩阵和载荷矩阵; \mathbf{E} 和 \mathbf{F} 分别为光谱矩阵 \mathbf{X} 和浓度矩阵 \mathbf{C} 的残差矩阵。其中 N 为光谱的样本数, r 为主成分的个数, m 为光谱长度, n 为待测组分的个数。

对于实时采集的一条光谱 $\mathbf{D}(1 \times m)$, 可以应用训练集光谱建立的模型计算对应的浓度:

$$\hat{\mathbf{C}} = \mathbf{D} \mathbf{B}_{\text{PLS}}, \quad (3)$$

式中 \mathbf{B}_{PLS} 为 \mathbf{C} 对 \mathbf{X} 的偏最小二乘回归系数矩阵。

单组分偏最小二乘算法(PLS1)测量的组分个数为 1, 即 $n=1$, 即传统的 PLS 算法。PLS 回归方法可以扩展到 $n \geq 2$, 能同时预测多个 \mathbf{C} 变量, 称为 PLS2, 与 PLS1 原理相同, 其目标是找出能够顺序描述在 \mathbf{X} 和 \mathbf{C} 数据中最大方差的压缩变量(潜变量)。所以在 PLS2 中, 必须考虑 n 个 \mathbf{C} 变量之间以及与 \mathbf{X} 变量之间的协方差。

本实验同时测量 CO 和 CO₂, PLS2 算法中 $n=2$ 。采用 PLS1 算法时, 对于同一组训练集光谱, 为 CO 和 CO₂ 分别建立 PLS1 模型。

4 实验结果分析与讨论

4.1 随机混比实验

为准确判断清焦过程是否接近结束, 本文更注重低浓度范围的准确性。考虑化工过程的动态变化特性, 以及整个系统中只有两个自由变量, 设计了 CO 和 CO₂ 浓度在 0~5% 随机变化的实验, 共 19 组气体混合配比, 以验证分析仪的性能。采

集光谱如图 5 所示。

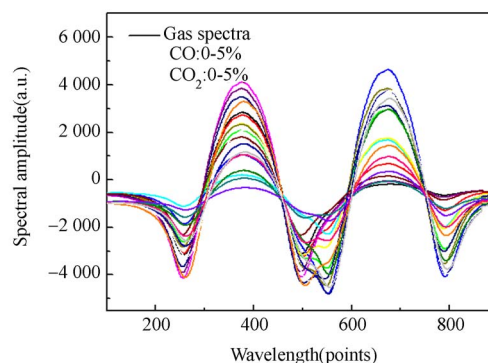


图 5 随机浓度配比实验的光谱

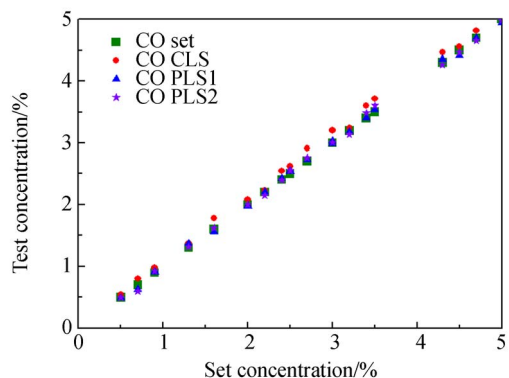
Fig. 5 Collected spectra in random gas mixing experiment

本文分别采用 CLS 算法、两个独立的单变量 PLS1 算法和多变量 PLS2 算法对清焦过程的反应气体 CO 和 CO₂ 进行浓度分析。CLS 算法使用了图 3(b) 所示的谱线作为参考曲线。PLS 回归算法均采用五折交叉校验的方法对数据进行回归预测。利用上述 19 组光谱数据, 对比三种算法得到的测量值与设定值, 结果如图 6 所示。

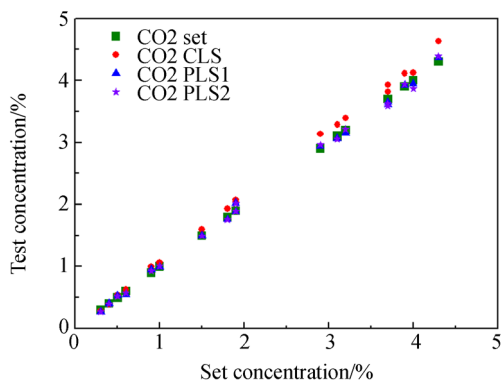
整理各种配比和算法对应的误差, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, PLS1 算法模型对 CO₂ 和 CO 的误差均位于 $\pm 0.1\%$ 的误差带内, PLS2 对 CO 和 CO₂ 的误差在 $\pm 0.15\%$ 内, CLS 算法模型对 CO 和 CO₂ 的误差在 $\pm 0.3\%$ 内。PLS 算法的误差呈现随机性, 而 CLS 算法的误差则呈现出系统误差的特征, 体现了 CLS 算法的局限性。因此, 以 PLS1 为代表的偏最小二乘法的性能最佳, 精度比 CLS 提高了 3~4 倍。

在采用训练集数据建模的随机浓度配比实验中, CO₂ 的浓度不如 CO 的浓度分布均匀, 所以使用 PLS 算法对 CO₂ 进行分析(最大误差为 0.15%) 时没有 CO 精确(最大误差为 0.1%)。这表明训练集数据的完备性对回归模型有着重要的影响。

当背景成分存在严重干扰、背景成分动态变化时, 谱线加宽、谱峰偏移等影响比较明显。但是 CLS 算法基于线性叠加假设, 采用固定参考曲线, 忽略了上述因素变化对谱型的影响, 算法精度难以提高。



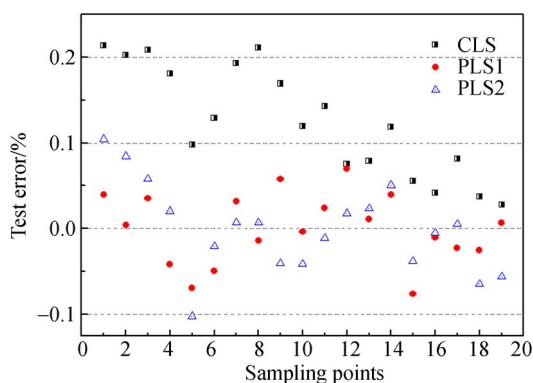
(a)CO



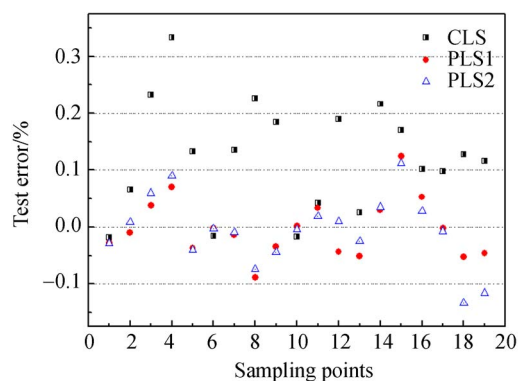
(b)CO₂

图 6 三种算法模型的预测值与设定值对比

Fig. 6 Comparison between set and measured values of three algorithms



(a)CO



(b)CO₂

图 7 三种算法的测量误差

Fig. 7 Measurement errors of three algorithms

4.2 组分干扰实验

分析仪器的一个重要指标是鲁棒性,即在发生外界干扰的情况下,分析仪器仍能产生预期的输出。本实验基于上述算法模型,分别对 CO 和 CO₂ 进行组分干扰测试,固定一个目标成分的含量,改变背景成分的含量,测量不同模型下的读数,验证模型的抗干扰性。实验分为两组:一组固定 1% 的 CO 浓度,变化 CO₂ 浓度(0%、0.5%、1%、4%);另一组固定 1% 的 CO₂ 浓度,变化 CO 浓度(0%、0.5%、1%、4%)。采用三种算法模型对光谱数据进行处理,得到的结果如图 8 所示。组分干扰测试过程中,另一组分对目标组分浓度测量的影响如表 2 所示,表中列出了每一步即每种配比所对应的分析仪读数的平均值(AVERAGE)和误差(ERROR)。

图 8 为 CLS、PLS1 和 PLS2 对实测谱的分析结果,所有数据未经过系统修正。结果显示 CLS 算法读数有系统误差,受背景成分干扰较大。PLS 在分析过程中展现了良好的准确性,但是当 CO₂ 浓度较高时,PLS2 对 1% 的 CO 的测量误差较大,这与 PLS 建模数据的 CO₂ 不完备有关;而且 PLS2 在多组分数据分析过程中兼顾了两种组分偏差,所以对 CO 误差的影响较大。组分偏差对 CO 误差的影响较大。

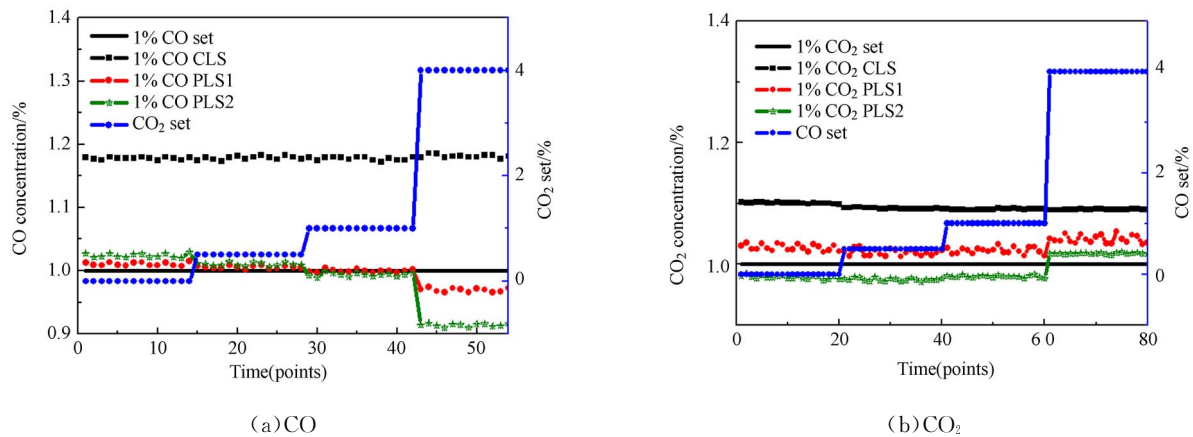


图 8 三种算法的干扰测试读数
Fig. 8 Data of interference test of three algorithms

表 2 组分干扰测试误差
Tab. 2 Measurement errors in interference test (%)

	CO ₂ set	CO set	CLS		PLS1		PLS2	
			AVERAGE	ERROR	AVERAGE	ERROR	AVERAGE	ERROR
CO test	0	1	1.18	0.18	1.01	0.01	1.02	0.02
	0.5	1	1.18	0.18	1.01	0.01	1.01	0.01
	1	1	1.18	0.18	1.00	0	0.99	0.01
	4	1	1.18	0.18	0.97	0.03	0.91	0.09
CO ₂ test	1	0	1.10	0.10	1.03	0.03	0.98	0.02
	1	0.5	1.09	0.09	1.02	0.02	0.97	0.03
	1	1	1.09	0.09	1.02	0.02	0.98	0.02
	1	4	1.09	0.09	1.04	0.04	1.02	0.02

表 2 显示,系统误差导致 CLS 回归分析数据的误差较大,接近 0.2%。PLS 回归模型得到的预测数据误差在 0.1% 内,PLS1 的最大误差为 0.04%,PLS2 的最大误差为 0.09%,满足仪器的测量精度要求。

4.3 扩展量程准确性测试

本组实验以测量 CO₂ 的浓度为目标,在 0~10% 的扩展量程内测试其准确性。

在测试中,固定 CO 的浓度在 1%,CO₂ 的浓度分别为 0%、0.2%、0.5%、1%、5%、9%。由于存在系统误差,测量结果需要先进行线性修正,如图 9 所示。在 CO₂ 扩展量程范围内 CLS 和 PLS 回归算法的测量数据与设定值一致。

计算三种算法每一步读数的平均值,并与设定值对比,得到全量程的误差,如表 3 所示。由表 3 可知,修正后 CLS 模型的最大误差为 0.13%,PLS1 的最大误差为 0.03%,PLS2 的最大误差

为 0.10%。在扩展量程内,所有模型准确性均可达到 2% FS 精度,PLS1 可以提高到 0.5% FS 精度。

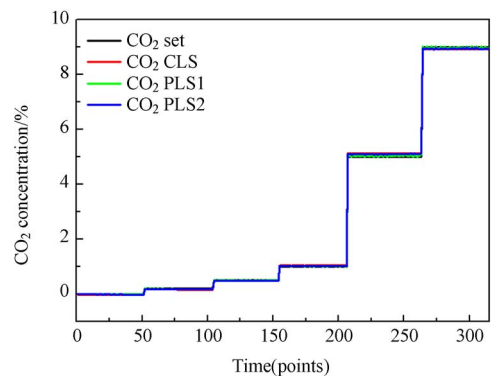


图 9 CO₂ 扩展量程浓度准确性测试
Fig. 9 CO₂ extended range step test

表 3 CO₂ 扩展量程测试误差Tab. 3 Errors of CO₂ extended range measurement (%)

CO ₂ set	CLS	PLS1	PLS2
0	-0.03	0.00	-0.02
0.2	0.16	0.18	0.16
0.5	0.49	0.49	0.49
1	1.04	1.01	1.03
5	5.13	5.03	5.10
9	8.92	8.98	8.94
Max error	0.13	0.03	0.10

5 结 论

本文建立了 CLS 回归模型和 PLS 回归模型,用于可调谐激光吸收光谱技术定量分析烯烃生产时裂解炉清焦过程的多种气体成分。针对气

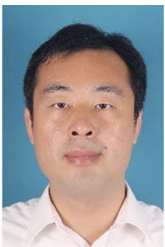
体成分的光谱吸收特征,本文选择了 1 581 nm 激光器,通过自动化配气站开展了 CO 和 CO₂ 的气体分析实验。比较不同算法的分析性能,在 0~5% 的 CO 和 0~5% 的 CO₂ 的随机浓度配比实验中,PLS1 和 PLS2 回归模型的误差小于 0.1%。由于 PLS2 对多组分分析时需要兼顾两种成分浓度的预测偏差,所以其预测精度没有 PLS1 高。利用随机配比测试的光谱建立 PLS 模型,分别进行了组分干扰实验和全量程准确性实验,其中 PLS1 的最大误差为 0.04%,PLS2 的最大误差为 0.1%。CLS 算法采用固定浓度的光谱作为参考曲线,当外界干扰较大或者背景成分变化较大时,CLS 测试有较大的系统误差,必须修正。三组分析仪器的实验充分证明了多个单变量 PLS1 模型组合的方法在 TDLAS 平台上进行多组分分析时的最佳性能。

参考文献:

- [1] 邵研硕. 乙烯生产过程能效监测系统预测评估模块实现[D]. 大连:大连理工大学,2017.
SHAO Y SH. *The Implementation of Forecast Evaluation Module in the Ethylene Production Process Inspection System of Energy Efficiency* [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [2] 熊善海. 管式乙烯裂解炉清焦的模拟与控制[D]. 北京:北京化工大学,2016.
XIONG SH H. *The Simulation and Control of Decoking Process of Ethylene Cracking Furnace* [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016. (in Chinese)
- [3] 葛喜慧,邓方文,杨红杰,等. 气相色谱法分析甲醇制烯烃产品气全组分[J]. 化工技术与开发,2016,45(9):42-45.
GE X H, DENG F W, YANG H J, et al.. Analysis of MTO gas compositions by gas chromatographic menthol [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2016, 45(9): 42-45. (in Chinese)
- [4] 张志荣,夏滑,董凤忠,等. 利用可调谐半导体激光吸收光谱法同时在线监测多组分气体浓度[J]. 光学精密工程,2013,21(11):2771-2777.
ZHANG ZH R, XIA H, DONG F ZH, et al.. Simultaneous and on-line detection of multiple gas concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(11): 2771-2777. (in Chinese)
- [5] 张志刚,陈红岩,曲健. 多组分汽车尾气定量检测系统[J]. 电子器件,2017,40(3):773-778.
ZHANG ZH G, CHEN H Y, QU J. System of quantitative detecting multi-component automotive exhaust [J]. *Chinese Journal of Electron Devices*, 2017, 40(3):773-778. (in Chinese)
- [6] GABRYSCH M, CORSI C, PAVONE F S, et al.. Simultaneous detection of CO and CO₂ using a semiconductor DFB diode laser at 1.578 μm[J]. *Applied Physics B*, 1997, 65(1):75-79.
- [7] 涂兴华,刘文清,张玉钧,等. CO 和 CO₂ 的 1.58 μm 波段可调谐二极管激光吸收光谱的二次谐波检测研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(7):1190-1194.
TU X H, LIU W Q, ZHANG Y J, et al.. Second-harmonic detection with tunable diode laser absorption spectroscopy of CO and CO₂ at 1.58 μm[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(7): 1190-1194. (in Chinese)
- [8] 邢昆明. 基于 TDLAS 技术检测卷烟主流烟气中 CO 和 CO₂ 及抽吸耗氧量[D]. 合肥:中国科学技术大学,2017.
XING K M. *Detection of CO, CO₂ in Mainstream Cigarette Smoke and Oxygen Consumption During Cigarette Smoking using Tunable Diode Laser Ab-*

- sorption Spectroscopy Technology [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017. (in Chinese)
- [9] 刘彬, 童敏明, 王晶晶. 基于红外吸收技术的多组分混合气体检测的研究[J]. 煤矿安全, 2011, 42(3): 5-8.
LIU B, TONG M M, WANG J J. Detection of multi-component mixed gas based on infrared absorption technology [J]. *Coal Mine Safety*, 2011, 42(3): 5-8. (in Chinese)
- [10] 韩汐. 基于拉曼光谱的气体多组分在线分析新技术研究[A]//中国化学会第 30 届学术年会摘要集-第二分会:分析装置及交叉学科新方法[C]. 中国化学会, 2016: 1.
HAN X. Research on new on-line analysis system of multi-component gas based on laser raman spectroscopy [A]// The 30th Annual Academic Annual Meeting of the Chinese Chemical Society - Second Session: Analytical Devices and a New Approach to Cross-discipline [C]. *Chinese Chemical Society*, 2016: 1. (in Chinese)
- [11] 杨雅涵, 李国林, 李小鹏, 等. 基于 TDLAS 技术的天然气中痕量硫化氢分析中的 PLS 算法应用[J]. 光子学报, 2017, 46(8): 0230002.
YANG Y H, LI G L, LI X P, *et al.*. Partial least squares algorithm application in TDLAS based trace H₂S analyses in natural gas [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(8): 0230002. (in Chinese)
- [12] 陈兴龙, 董凤忠, 王静鸽, 等. PLS 算法在激光诱导击穿光谱分析炉渣成分中的应用[J]. 光子学报, 2014, 43(9): 093002.
CHEN X L, DONG F ZH, WANG J G, *et al.*. Slag quantitative analysis based on PLS model by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, 43(9): 093002. (in Chinese)
- [13] 乔晓艳, 王艳景, 李刚. 偏最小二乘法荧光光谱预测啶虫脒农药残留[J]. 光学精密工程, 2010, 18(11): 2369-2374.
QIAO X Y, WANG Y J, LI G. Prediction of acetamiprid residues by fluorescence spectroscopy based on PLS method [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(11): 2369-2374. (in Chinese)
- [14] 余道洋, 戚功美, 瞿顶军, 等. 基于 SVM 和 PCA 的痕量多组分气体检测方法[J]. 模式识别与人工智能, 2015, 28(8): 720-727.
YU D Y, QI G M, ZAI D J, *et al.*. Detection method of trace multi-component gases based on SVM and PCA [J]. *PR&AI*, 2015, 28(8): 720-727. (in Chinese)
- [15] CRISTINA M, EMANUEL J N, SERGIO T F, *et al.*. Comparing the analytical performances of Micro-NIR and FT-NIR spectrometers in the evaluation of acerola fruit quality, using PLS and SVM regression algorithms [J]. *Talanta*, 2017, 165, 112-116.
- [16] 王骁, 李博, 冯小琴. 基于 JADE 的室内多组分混合污染气体定量分析[J]. 红外技术, 2016, 38(3): 255-259.
WANG X, LI B, FENG X Q. Quantitative analysis of indoor multi-component gas mixture based on JADE [J]. *Infrared Technology*, 2016, 38(3): 255-259. (in Chinese)
- [17] XIN ZH. *Diode-laser Absorption Sensors for Combustion Control* [D]. California: Stanford University, 2005.

作者简介:



季文海(1975—),男,山东聊城人,博士,副教授,硕士生导师,1998年于华东师范大学获得学士学位,2002年、2007年于美国俄勒冈大学分别获得硕士和博士学位,主要从事激光光谱技术的过程分析和安全检测方面的研究。
E-mail: jiwenhai@upc.edu.cn

通讯作者:



李国林(1987—),男,山东潍坊人,博士,讲师,2010年、2015年于吉林大学分别获得学士、博士学位,主要从事于光电检测技术的研究。E-mail: liguolin@upc.edu.cn