

文章编号 1004-924X(2019)10-2144-10

通过标气校验和支持向量机提高光谱保真度的应用

季文海, 宋 迪, 吕晓翠, 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: 鉴于光谱分析仪在使用过程中会发生谱图微缓形变, 造成光谱保真度下降, 本文提出一种结合标气定期校验和最小二乘支持向量机(LS-SVM)的方法。在校验时, 比较相同标准气体的当前光谱和出厂标定时光谱, 利用 LS-SVM 算法计算谱图形变, 并根据形变分析结果进行复原。由于形变具有长期累积性和不可控性, 所以用激光器驱动电流的可控性变化引起的谱图变化模拟形变。采用 TDLAS 技术实验, 检测烯烃裂解炉清焦过程中的 CO 和 CO₂, 使用 20 m 光程的 Herriot 气室和中心波长为 1 580 nm 的 DFB 激光器。共采集了 50 组不同形变程度的光谱, 根据 LS-SVM 算法的形变分析结果, 利用插值法还原谱图。对比了该方法与不复原以及传统寻峰复原方法的气体浓度分析精度, 发现当分析仪存在复杂形变时, 利用 LS-SVM 算法和插值法复原的方法比传统的寻峰方法精度提高 2~3 倍。实验结果验证了 LS-SVM 算法的谱图形变分析能力以及插值法复原的有效性。

关键词: 激光光谱; 谱图保真; 最小二乘支持向量机; 标气校验; 谱图复原

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **doi:** 10. 3788/OPE. 20192710. 2144

Application of standard gas validation and supporting vector machine in spectral fidelity improvement

Ji Wen-hai, Song Di, Lü Xiao-cui, 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: The output of spectroscopy analyzer undergoes slow and subtle distortion when operational for a long period. This results in degradation of the spectral fidelity and it adversely affects the analyzing accuracy. A design based on combination of periodic validation with standard gas and Least Square Supporting Vector Machine (LS-SVM) algorithm was proposed to overcome this issue. For validation, the current spectra and factory calibration spectra of the same standard validation gas were compared. The LS-SVM method was employed to calculate the spectra deformation and the deformation value was further used to restore the spectra. Because of the chronic accumulation and non-controllable characteristic, the deformation was simulated by changing the diode laser driving current. The simultaneous detection of CO and CO₂ in the olefin cracking furnace decoking process

收稿日期: 2019-05-08; **修订日期:** 2019-06-24.

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(No. ZR2017LF023); 青岛科技惠民专项资助项目(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资助项目(No. IOSKL2017KF0); 中国石油大学(华东)自主创新计划资助项目(No. 19CX02045A); 中国石油大学(华东)研究生创新工程资助项目(No. YCX2018065)

was chosen as the application example. Tunable Diode Laser Spectroscopy (TDLAS) platform was employed with a 20 m Herriot cell and a 1 580 nm DFFB. In total, 50 spectra with different deformation levels were collected. The spectra were restored with an interpolation method based on the LS-SVM model output. Accuracy of the gas concentration calculation was compared with no restoration and traditional peak tracking restoration methods; we found that when the analyzer has a complex deformation, accuracy of the LS-SVM algorithm and the interpolation recovery method is 2—3 times higher than that of the traditional peak tracking method. The experiment result proves the effectiveness of the LS-SVM algorithm and the interpolation restoration method.

Key words: laser spectroscopy; spectra fidelity; Least Square Supporting Vector Machine(LS-SVM); standard gas validation; spectra restoration

1 引 言

可调谐半导体激光吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)气体分析仪基于比尔朗伯定律,根据吸收光谱的强弱检测气体浓度,具有光谱分辨率高、灵敏度高、选择性好、响应快速等优势^[1-2]。在痕量气体监测领域,如工业污染气体监测^[3-4]、化工过程在线分析^[5-7]、气体排放和空气质量监测^[8-10]等方面得到了广泛的应用。TDLAS 分析仪以出厂校准时固定浓度的吸收谱图作为标准,对实时谱图进行拟合,一般采用最小二乘拟合方法(CLS)、偏最小二乘拟合(PLS)等回归算法进行浓度反演,推算出目标气体浓度值^[11-12]。

TDLAS 分析仪的设计寿命为 5~10 年,在长期的现场应用过程中气体的吸收光谱不可避免地产生不同程度的形变,降低了光谱保真度,影响分析仪的准确性和稳定性。复杂的工作环境、激光、探测器和电子元件的老化都会导致光谱的缓慢形变;电子器件的温度漂移导致激光光源驱动电流的漂移;光路偏移、电路老化或激光光源性能退化造成光谱漂移^[13]。为了解决这些问题,一般采用分子吸收谱线的锁线方式,也称谱线寻峰方式,实现对光谱平移的闭环控制^[14]。但该方法只考虑光谱的局部特征,随着时间增加,高阶形变累积,传统的寻峰方法效果不好,光谱的保真度和分析仪的精度仍会下降。

近年来,研究人员从基线漂移和谱线形变等角度对光谱的形变进行了研究。在硬件方面,张军等利用温度和气压自适应的参考气室实现了系

统中温度/气压误差的在线自校准^[15]。在软件方面,束小文等通过研究温度对谱线形变的影响得出了温度补偿的经验公式,提高了分析仪的稳定性^[16];鲍伟义等利用波长调制过程中进行同步平抑幅度调制的方法消除了光强幅度调制所引起的吸收谱线畸变^[17]。在算法方面,王喆等利用奇异值分解方法进行去噪和基线矫正^[18];唐七星等提出一种改进的时域相关光谱修正算法修正了光谱信号波长的偏移^[19]。以上方案受气室结构、调制因素等条件的限制,且没有考虑光谱伸缩效应,针对动态变化的工况条件适应性差。作者前期通过提取吸收谱图的传递特征,提出了分析仪的现场优化方案^[20]。为进一步提高气体分析仪的准确性,保证测量光谱的保真度,作者从光谱本身出发,引入智能算法研究光谱形变,不受外部条件限制,同时利用标气校验修正谱线发生的高阶形变,如伸缩效应等。智能算法的发展为分析仪性能的提高做出了贡献,通过引入神经网络^[21]、支持向量机^[22]、极限学习机等非线性算法^[23-24],分析仪的浓度反演精度得到了提高。机器学习算法一般应用于浓度反演,本文利用其良好的训练和测试功能,将它应用到谱线形变分析中。其中,最小二乘支持向量机(Least Square-Support Vector Machine, LS-SVM)因运算速度快、精度高等优点,可以解决时变过程的预测问题,广泛应用于气体溶解度预测、能效预测、气体浓度预测等领域^[25-27],但尚未发现它在光谱形变分析中的应用。

本文以乙烯生产过程中的清焦气体检测为背景,提出一种利用 LS-SVM 算法分析谱图形变并复原形变谱,从而在清焦气体检测过程中同时监测 CO 和 CO₂ 的方法,将全局光谱数据作为模型

预测输入,验证了 LS-SVM 算法还原谱图形变的能力,提高了浓度的反演精度和测量的稳定性。

2 实验装置与数据采集

2.1 实验装置

本文以乙烯生产过程中的裂解炉清焦气体检测为应用背景,同时监测 0~10% 体积浓度的 CO 和 CO₂。裂解炉是烯烃生产过程中的核心装置,在烯烃裂解过程中,焦炭颗粒沉积在炉壁,影响热传输效率,需要定期停炉清焦。清焦时利用高温水蒸气吹扫裂解炉,产生 CO,CO₂ 等气体,通过分析烧焦过程中 CO 和 CO₂ 的含量来监测清焦进展,可以获得较好的经济效益。

实验模拟现场环境,系统由配气系统和 TDLAS 光谱分析仪组成,如图 1 所示。配气系统使用氮气背景中 10% CO,CO₂ 混合气以及纯氮气等。配气站通过上位机的 LabVIEW 程序控制多路质量流量计,控制每一路的气体流量;根据气体的流速配比,实现混合气体的浓度配比,通入

TDLAS 分析仪的 Herriot 气室,气体的总流速为 1 000 mL/min。

TDLAS 光谱分析仪采用 Atmel 公司的 Cortex-A5 芯片为主控单元,现已应用于齐鲁石化烯烃裂解炉的在线烧焦分析^[5]。激光光源为 1 580 nm 分布反馈式激光器,控制器产生周期为 200 ms 的锯齿波扫描和 7.8 kHz 的正弦调制的激光驱动电流,对激光器进行波长扫描,电流扫描范围可达 0~100 mA。温控模块 WTC3293 控制激光器温度。激光器发出的光通过光纤另一端的聚焦透镜以平行光出射,在 20 m 光程的 Herriott 气室中经过多次反射到达 InGaAs PIN 探测器。探测器探测到的光信号经过解调器放大解调提取二次谐波分量,经过 A/D 转化,得到气体吸收光谱的二次谐波信号 (2f),传输到 Cortex-A5 中,每条光谱有 1 000 个采样点。Cortex-A5 微处理器集成了多元回归模型 (Multivariate Linear Regression, MLR),根据光谱反演气体浓度,分析仪程序在 Linux 操作系统上运行。

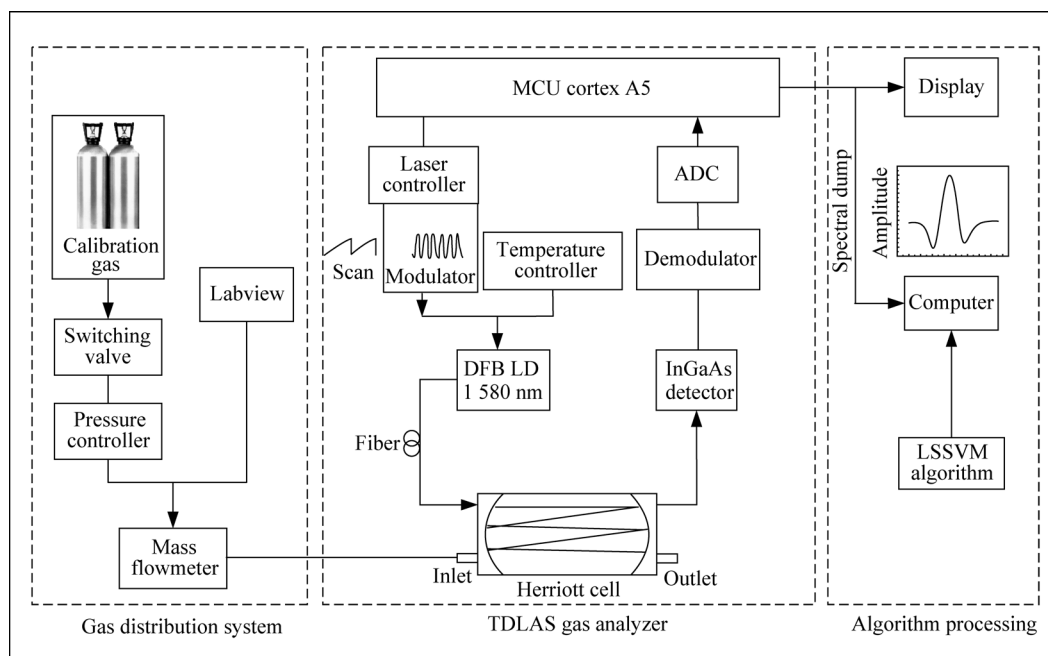


图 1 裂解炉清焦气体检测实验系统结构图

Fig. 1 Scheme of experimental system for gas detection in olefin cracking furnane decoking process

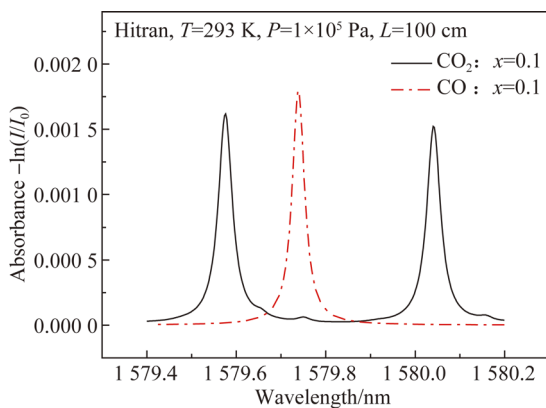
综合考虑清焦样气中各气体成分 (CO、CO₂、水蒸气、氧气和氮气) 的红外吸收特性,选择 CO 和 CO₂ 的吸收谱线时遵循以下原则:吸收谱线应

在激光器电流调谐范围内;吸收谱线之间没有交叉干扰;吸收谱线强度相当;吸收谱线不受清焦样气中其它气体的吸收谱线干扰。利用 HITRAN 数

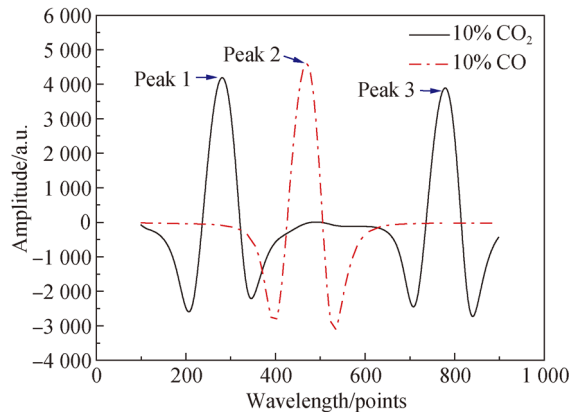
数据库计算得到 1 580 nm 附近常温、一个大气压、光程为 1 m、CO 和 CO₂ 浓度分别为 10% 情况下的吸光度谱图,得到图 2(a)。在这个波段内,没有其它气体的吸收干扰,位于 1 580.04 和 1 579.56 nm 处的 CO₂ 的吸收峰和位于 1 579.74 nm 附近的 CO 的吸收峰谱线相对独立,因此选择这 3 个波长组合的光谱进行气体分析。

根据上述条件,TDLAS 分析仪采用中心波长为 1 580 nm 的 DFB 激光器,出纤功率为 2~3 mW。改变激光器的驱动电流,通过 Thorlabs 扫描干涉仪 SA201 测得激光波长变化,得到激光器的

电流调谐曲线,如图 3 所示。电流-波长调谐系数为 0.016 6 nm/mA,线性度较高($R^2=0.999\ 96$)。设置激光器的扫描电流为 38.3~80.3 mA,对应波长的扫描范围为 0.697 nm。通过自动化配气站将 10% 的 CO 气体通入 Herriot 气室,得到 10% 浓度的 CO 的二次谐波谱图;按照同样步骤获得 10% 浓度的 CO₂ 的二次谐波谱图,如图 2(b)所示。可以看到图 2(b)中有 3 个吸收峰,分别对应光谱采样信号的第 281 个,第 470 个和第 779 个采样点,吸收特征与图 2(a)的光谱特征吻合。



(a) CO 和 CO₂ 在 1.58 μm 附近的吸收谱图



(b) 实验采集的调制吸收光谱

(a) Absorption spectra of CO and CO₂ around 1.58 μm (b) Demodulated absorption spectrum acquired in experiment

图 2 标准及实验采集的气体吸收光谱

Fig. 2 Reference and acquired gas absorption spectra

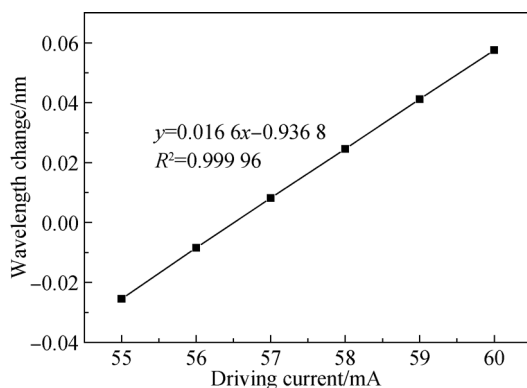


图 3 激光器电流-波长调谐曲线

Fig. 3 Tuning curve of laser wavelength change vs. driving current

2.2 形变模拟实验

分析仪光谱形变具有长期累积性和不可控

性,其特点是微小缓慢。从数学角度来分析,形变是不同程度的平移和伸缩的叠加。由于驱动电流变化会引起谱峰位置和线宽的变化,因此本文采用激光器驱动电流的变化引起的光谱可控变化来模拟光谱形变,验证分析算法的效果。根据气体分析仪在现场应用的反馈,相对伸缩效应,平移效应占主导,因此设置实验中 1 000 个采样点的光谱的模拟平移范围为±25 个采样点,光谱的模拟伸缩范围为 99.5%~100.5%。过程分析中注重低浓度的测量准确性,因此在校验过程中使用的 CO 浓度为 2%,CO₂ 浓度为 1%,背景气体为 N₂; 气体压力稳定在 100 kPa。原始光谱经过 10 次平均,截除激光回扫以及关闭时段,选取 100~980 区间段的有效数据用于光谱分析。图 4 展示了 50 组经处理的光谱。

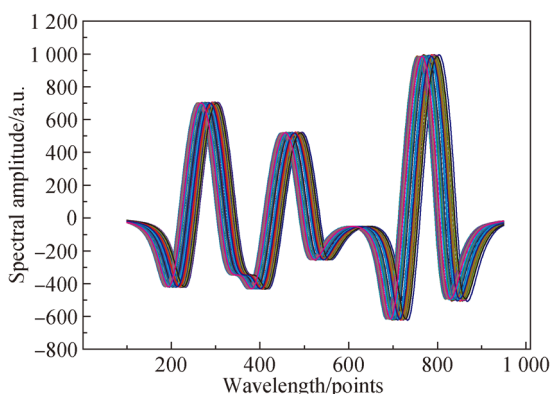


图 4 实验采集的 50 组模拟形变光谱

Fig. 4 Experimentally acquired 50 sets of simulated deformed spectra

3 算法分析

3.1 谱线特征分析与寻峰

在实际应用中,光谱的平移效应比伸缩效应强。因此通常以标定时标准气体的光谱(即参考谱)谱峰为目标,使实时光谱的谱峰与目标对齐,即寻峰。寻峰操作过程如图 5 所示(彩图见期刊电子版),图中黑色曲线是参考谱,蓝色曲线是实时光谱,都对应 10% 的 CO_2 ,红色曲线对应 10% 的 CO 。Peak 3 是 CO_2 的吸收峰,在 Peak 3 特征区域里没有 CO 的吸收特征,是寻峰操作的理想选择。以实时光谱 Y 为例,定义光谱 Y 的 Peak 3 对应的横坐标的值为 X_1 ,参考谱的 Peak 3 对应的横坐标的值为 X_0 。

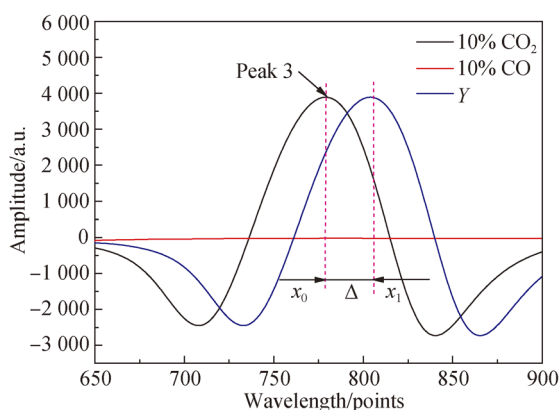


图 5 寻峰算法示意图

Fig. 5 Schematic of peak tracking algorithm

定义谱峰的偏移量:

$$\Delta = X_1 - X_0. \quad (1)$$

寻峰时根据谱峰的偏移量 Δ 和电流调谐系数调节电流,将实时谱图进行平移,实现谱峰对准。

3.2 基于多元回归算法的浓度反演

本文的 TDLAS 分析仪采用二次谐波解调的波长调制技术,获取的谱型是直接吸收谱线的二阶导数。由于在线分析获取的实时谱图具有复杂的动态特性,不同分子的吸收谱线之间还存在混叠干扰,即使同样浓度的光谱在不同状态下也有不同的线型和线宽,因此需要采用回归算法进行浓度推演。

经典最小二乘回归算法的模型表达式为:

$$Y = k_0 + k_1 R_1 + k_2 R_2, \quad (2)$$

其中: Y 为实时光谱; R_1 和 R_2 分别为参考光谱,取与实时光谱有相同状态的成分; k_0 , k_1 , k_2 为回归系数,即在线性吸收范围内相对于参考光谱浓度的比值。在本实验中,气体压力与温度不变, R_1 为浓度为 10% 的 CO_2 光谱, R_2 为浓度为 10% 的 CO 光谱。根据实时光谱反演出 CO_2 和 CO 的浓度为:

$$C_{\text{CO}_2} = k_1 C_{R_1}, \quad (3)$$

$$C_{\text{CO}} = k_2 C_{R_2}, \quad (4)$$

其中: C_{CO_2} , C_{CO} 分别代表 CO_2 和 CO 的实时谱浓度, C_{R_1} , C_{R_2} 分别代表 CO_2 和 CO 的参考谱浓度。

3.3 最小二乘支持向量机

本文通过 LS-SVM 定量计算光谱的形变参数即相对参考谱的伸缩系数和平移量。在进行回归分析的时候,LS-SVM 主要通过构建回归函数解决预测问题,设其回归函数为:

$$y = f(x) = \omega^T x + b, \quad (5)$$

其中: x 为形变光谱, y 为光谱的平移和伸缩系数, ω 为权向量, b 为偏置量。

根据结构风险最小化原则,将回归问题转为约束优化问题,LS-SVM 的优化问题可描述为:

$$\begin{cases} \min_{\omega, b, \xi} J(\omega, \xi) = \frac{1}{2} \omega^T \omega + \gamma \frac{1}{2} \sum_{t=1}^N \xi_t^2 \\ \text{s. t. } y_t = \omega^T \varphi(x_t) + b + \xi_t, t = 1, \dots, N \end{cases}, \quad (6)$$

其中: J 为损失函数, ξ 为经验误差, γ 为正则化参数, N 为样本集数目。这里的 y_t 对应需要估计的函数 $f(x)$ 。

引入拉格朗日函数:

$$L(\omega, b, \xi, \alpha) = J(\omega, \xi) -$$

$$\sum_{t=1}^N \alpha_t [\omega^T \varphi(x_t) + b + \xi_t - y_t], \quad (7)$$

其中 α 为拉格朗日乘子。分别对 ω, ξ, b, α 分别求偏导数,得到最优解条件为:

$$\begin{cases} \omega = \sum_{i=1}^N \alpha_i \varphi(x_i) \\ \sum_{i=1}^N \alpha_i = 0 \\ \alpha_i = \gamma \xi_i \\ y_i = \omega^T \varphi(x_i) + b + \xi_i \end{cases} \quad (8)$$

根据 Karush-Kuhn-Tucher (KKT) 条件,联立式(7)和式(8),消去 ω, ξ ,得到最优化问题的线性方程组为:

$$\begin{bmatrix} 0 & \mathbf{I}^T \\ \mathbf{I} & \Omega + \gamma^{-1} \mathbf{E} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b \\ \alpha \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \mathbf{y} \end{bmatrix}, \quad (9)$$

其中: $\mathbf{I} = [1, 1, \dots, 1]^T$; $\alpha = [\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N]^T$; $\mathbf{y} = [y_1, y_2, \dots, y_N]^T$; \mathbf{E} 是 $N \times N$ 维单位矩阵; $\Omega = K(x, x_i)$ 是核函数, $\Omega + \gamma^{-1} \mathbf{E}$ 是核相关矩阵。通过 KKT 条件求取参数 α^*, b^* , 得到:

$$\alpha^* = \left[\Omega + \frac{1}{\gamma} \mathbf{E}_N \right]^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{I}_N b^*), \quad (10)$$

$$b^* = \frac{\mathbf{I}_N \left[\Omega + \frac{1}{\gamma} \mathbf{E}_N \right]^{-1} \mathbf{y}}{\mathbf{I}_N \left[\Omega + \frac{1}{\gamma} \mathbf{E}_N \right]^{-1} \mathbf{I}_N}. \quad (11)$$

进而建立回归函数:

$$y = f(x) = \sum_{i=1}^N \alpha_i^* K(x, x_i) + b^*, \quad (12)$$

其中 $K(x, x_i)$ 是 LS-SVM 的核函数。本文中选择径向基函数作为核函数,表示为:

$$K(x, x_i) = \exp \left[-\frac{\|x - x_i\|^2}{2\sigma} \right]. \quad (13)$$

通过 LS-SVM 构建回归函数可以预测形变 y 。在本实验中, y 通过线性变换转化为激光器的驱动电流。分析仪校验时进行形变分析,每次都采用相同的标气,光谱变化仅由系统形变引起,避免了气体变化对光谱的影响。

实验中通过改变激光器的扫描电流改变激光器的波长,对应横坐标变化实现光谱的微缓形变。已知参考谱的电流扫描范围为 42 mA,根据采集光谱通过 LS-SVM 算法建立形变分析模型,计算对应的扫描电流。定义起始电流为 I_{1i} ,终止电流为 I_{2i} ,电流扫描范围为 $?_i = I_{2i} - I_{1i}$, $i = 1, 2, 3, \dots, 50$,对应 50 条光谱的标号。定义伸缩系数 δ_i 、平移系数 d_i ,则:

$$\delta_i = \frac{42}{?_i}, \quad (14)$$

$$d_i = \frac{(I_{1i} + I_{2i}) - (38.3 + 80.3)}{2} \times \frac{1000}{42}. \quad (15)$$

通过 δ_i 判断光谱发生了拉伸还是收缩。若 $\delta_i < 1$,则表示第 i 条光谱发生了拉伸,需要适当缩短数据之间的间隔即压缩实现还原;若 $\delta_i > 1$,则表示第 i 条光谱发生了收缩,需要适当增大相邻两数据之间的间距进行复原。

采用线性插值的方法进行谱图还原。假设还原后的函数为 $g(x)$,还原前的函数即形变光谱为 $Y(X)$, X 从 1~1 000,对应 1 000 个采样点。

(1) 光谱伸缩系数 $\delta_i < 1$ 时,对光谱产生的拉伸效应进行复原,计算如下:

$$g(x) = g(\delta_i X) = (X - \delta_i X) \times Y(X-1) + (\delta_i X - X + 1) \times Y(X). \quad (16)$$

当压缩复原到一定程度时,会出现 $\delta_i X$ 不在 $X-1$ 与 X 的插值间隔内的情况,此时需要计算调整线性插值左右的邻点。设超出时的边缘与设定边缘的差值为 j , $j = X - \delta_i X$ 且 j 为整数,此时的插值公式应该写为:

$$g(x) = g(\delta_i X) = (X - j - \delta_i X) \times Y(X - j - 1) + (\delta_i X - X + j + 1) \times Y(X - j). \quad (17)$$

(2) 光谱形变系数 $\delta_i > 1$ 时,对光谱产生的收缩效应进行复原,计算如下:

$$g(x) = g(\delta_i X) = (X + 1 - \delta_i X) \times Y(X) + (\delta_i X - X) \times Y(X + 1). \quad (18)$$

当拉伸复原到一定程度时,会出现 $\delta_i X$ 不在 X 与 $X + 1$ 的插值间隔内的情况,此时需要计算调整线性插值左右的邻点,设超出时的边缘与设定边缘的差值为 j , $j = \delta_i X - X$ 且 j 为整数,此时的插值公式应该写为:

$$g(x) = g(\delta_i X) = (X + j + 1 - \delta_i X) \times Y(X + j) + (\delta_i X - X - j) \times Y(X + j + 1). \quad (19)$$

在复原横坐标上的伸缩形变光谱时,可以通过上述方法进行伸缩复原。

4 数据分析

4.1 LS-SVM 算法形变预测

利用 LS-SVM 方法对图 4 中所示的形变光谱进行了平移量和伸缩量的预测。将预测出的激光器起始电流和终止电流代入公式(15),分别计

算 50 组实时光谱数据的平移系数 d_i , 得到图 6(a), 可以看到 LS-SVM 对形变光谱的平移量的拟合优度 (R^2) 达到 99.95%; 将预测出的电流扫

描范围 δ_i 代入公式 (14) 中, 分别计算 50 组实时光谱数据的伸缩系数 δ_i , 得到图 6(b), LS-SVM 对伸缩量的拟合优度 (R^2) 为 99.39%。

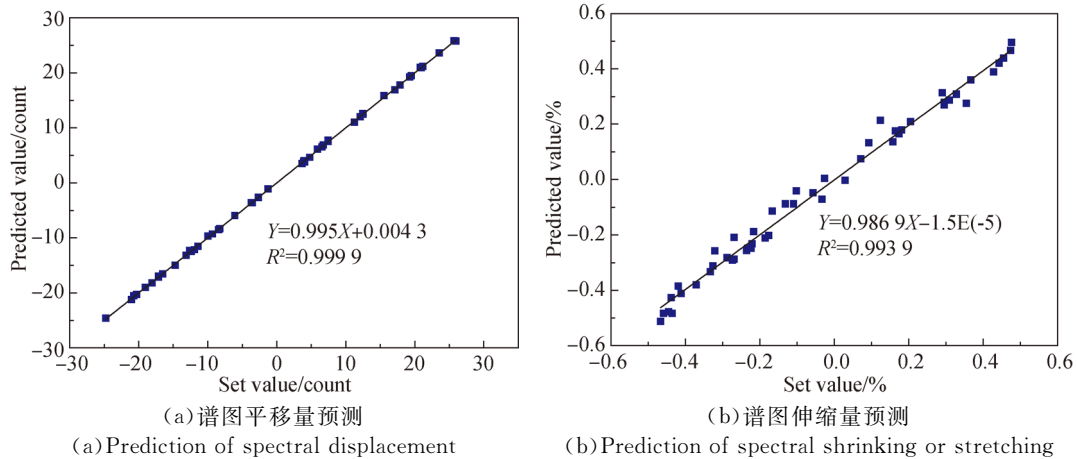


图 6 LS-SVM 算法的预测结果

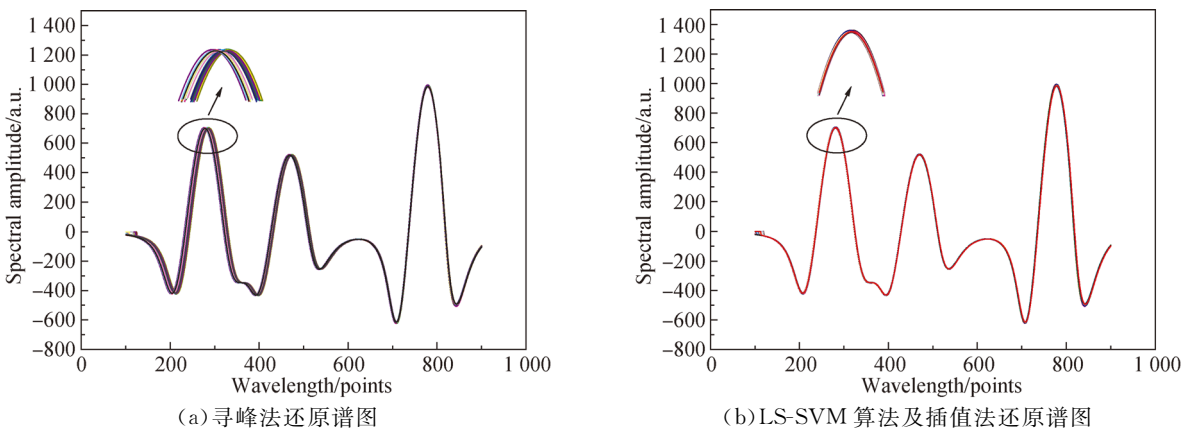
Fig. 6 Prediction result of LS-SVM algorithm

4.2 谱图复原

寻峰法以 Peak3 为对齐目标进行平移, 得到复原谱图 7(a)。由图 7(a) 可以看出, 仅通过寻峰法还原光谱, 出现复原光谱与参考光谱的 Peak 1, Peak 2 不能对准的现象, 如 7(a) 的谱峰放大图所示。

光谱形变不只有平移, 还包括伸缩效应, 因此

对每条曲线根据 LS-SVM 预测模型计算的形变量进行反变换处理, 即逆向伸缩和谱线平移, 得到 LS-SVM 插值复原谱图如图 7(b) 所示, 这种逆向伸缩是在实时光谱基础上通过插值计算的新光谱的分布, 谱线平移仍通过寻峰对齐实现。对比图 7(a) 和 7(b) 的谱峰放大图, 可知通过 LS-SVM 分析和插值法复原的光谱重合度更高。



(a) Spectrum restoration by peak tracking method (b) Spectrum restoration by LS-SVM algorithm and interpolation

图 7 谱图复原结果

Fig. 7 Restoration result of spectrum

4.3 复原效果对比

复原光谱的最终目标是进行高精度的浓度计算。因此根据 MLR 算法对未复原形变谱图、寻峰法还原谱图和 LS-SVM 插值复原谱图进行

浓度反演, 得到的 CO 和 CO₂ 浓度误差分别如图 8(a) 和 8(b) 所示。表 1 分别列出了三种情形 CO 和 CO₂ 浓度反演的最大误差和误差的标准差。

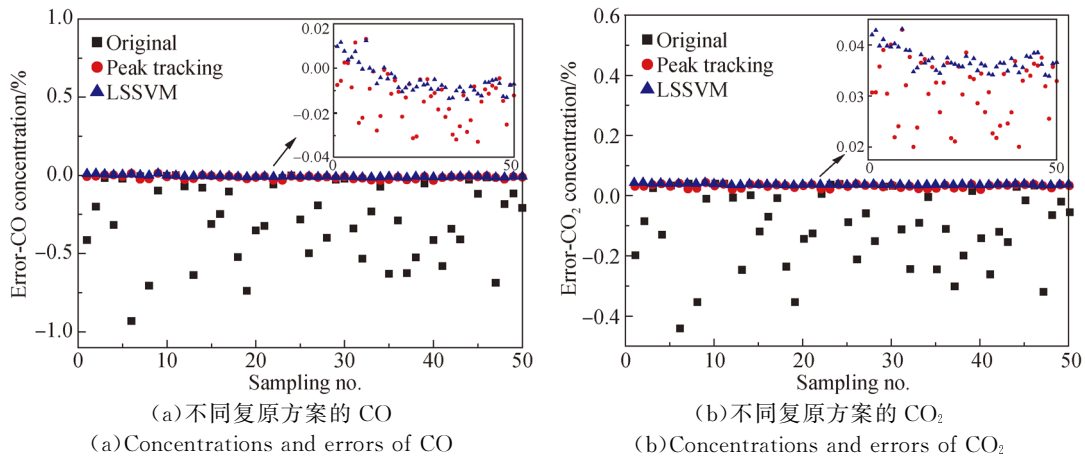


图 8 不同复原方法下气体浓度反演误差

Fig. 8 Inversion error of concentration through different restoration schemes

表 1 CO,CO₂ 预测误差对比

Tab.1 Comparison of predicted errors between CO and CO₂

Gas	Error	Raw	Peak tracking	LS-SVM
CO	Max	0.440 9	0.043 0	0.043 0
	STDEV	0.125 3	0.005 9	0.002 2
CO ₂	Max	0.931 8	0.033 1	0.012 4
	STDEV	0.243 8	0.010 9	0.006 0

由图 8(a)和表 1 可知,在对 CO 进行浓度反演的结果中,原始谱图直接反演浓度效果最差,最大误差为 0.44%,远超出一般仪器的精度要求;寻峰算法反演 CO 浓度的最大误差为 0.043%,预测精度达到 0.43%FS(Full Scale);LS-SVM 复原算法预测 CO 浓度的最大误差也为 0.043%,预测精度为 0.43%FS,但 LS-SVM 复原算法的标准偏差较小,通过线性校正可以达到 0.15%FS 的测量精度,比寻峰算法精度提高 2.9 倍。

由图 8(b)和表 1 可知,在对 CO₂ 进行浓度反演的结果中,原始谱图反演浓度的最大误差为 0.93%,远超出一般仪器的精度要求;寻峰算法对 CO₂ 浓度预测的最大误差为 0.033%,预测精度达到 0.33%FS,符合测量要求;LS-SVM 算法预测 CO₂ 浓度的最大误差为 0.012%,测量精度为 0.12%FS,比寻峰算法精度提高 2.6 倍。

当外界干扰、背景成分、气态压力等动态变化

时,谱线展宽、谱峰发生变化。若使用形变的光谱直接反演浓度,测量误差超出分析仪精度要求导致分析仪失效,因此必须根据标准气体进行谱线复原。在仅有平移形变的情况下,谱图形变可以通过寻峰方法复原。如果谱线形变中存在伸缩效应,只进行寻峰操作是不够的,必须引入新的方法。通过对比发现,LS-SVM 算法形变分析和插值法复原的光谱还原程度较高,在反演浓度的过程中,预测精度最高,性能最稳定。

5 结 论

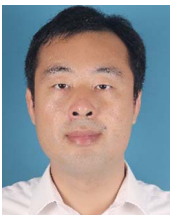
本文建立了基于 LS-SVM 算法校验标气光谱的形变分析和插值法复原的方法,在 TDLAS 气体分析仪平台上,通过改变扫描波长模拟分析仪现场出现的光谱平移和伸缩变化,分析了 50 组不同形变程度的光谱;并利用 MLR 算法反演 CO 和 CO₂ 浓度,比较了不复原、传统寻峰复原方法和基于 LS-SVM 和插值法复原谱图的浓度预测精度。对比结果显示,当分析仪存在复杂形变时,利用 LS-SVM 算法和插值法复原的方法比传统的寻峰方法精度提高 2~3 倍。相对传统的寻峰方法只考虑光谱的局部特征,LS-SVM 算法将整条光谱数据作为模型预测输入,避免了多峰情况下或谱峰漂移过大时下寻峰不准确的情况,提高了浓度的反演精度和测量的稳定性。

参考文献:

- [1] 阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量 [J]. 物理学报, 2005, 54(4): 1927-1930.
KAN R F, LIU W Q, ZHANG Y J, *et al.*. Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1927-1930. (in Chinese)
- [2] 刘文清, 崔志成, 刘建国, 等. 大气痕量气体测量的光谱学和化学技术 [J]. 量子电子学报, 2004, 21(2): 202-210.
LIU W Q, CUI Z CH, LIU J G, *et al.*. Measurement of atmospheric trace gases by spectroscopic and chemical techniques [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2004, 21(2): 202-210. (in Chinese)
- [3] 张帅, 刘文清, 张玉钧, 等. 基于激光吸收光谱技术天然气管道泄漏定量遥测方法的研究 [J]. 物理学报, 2012, 61(5): 50701-050701.
ZHANG SH, LIU W Q, ZHANG Y J, *et al.*. Research of quantitative remote sensing of natural gas pipeline leakage based on laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(5): 50701-050701. (in Chinese)
- [4] 张志荣, 孙鹏帅, 庞涛, 等. 激光吸收光谱技术在工业生产过程及安全预警标识性气体监测中的应用 [J]. 光学精密工程, 2018, 26(8): 1925-1937.
ZHANG ZH R, SUN P SH, PANG T, *et al.*. Application of laser absorption spectroscopy for identification gases in industrial production processes and early safety warning [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8): 1925-1937. (in Chinese)
- [5] 季文海, 吕晓翠, 胡文泽, 等. TDLAS 技术在烯烃生产过程中的多组分检测应用 [J]. 光学精密工程, 2018, 26(8): 1837-1845.
JI W H, LÜ X C, HU W Z, *et al.*. Application of TDLAS technology to multicomponent detection in olefin production process [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8): 1837-1845. (in Chinese)
- [6] WANG Y, WEI Y B, CHANG J, *et al.*. Tunable diode laser absorption spectroscopy-based detection of propane for explosion early warning by using a vertical cavity surface enhanced laser source and principle component analysis approach [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2017, 17(15): 4975-4982.
- [7] 聂伟, 许振宇, 阚瑞峰, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术测量低温流场水汽露点温度 [J]. 光学精密工程, 2018, 26(8): 1862-1869.
NIE W, XU ZH Y, KAN R F, *et al.*. Measurement of low water vapor dew-point temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8): 1862-1869. (in Chinese)
- [8] 袁志国, 杨晓涛, 谢文强, 等. 基于 TDLAS 直接检测法的柴油机 NO_x 排放在线测试 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 194-199.
YUAN Z G, YANG X T, XIE W Q, *et al.*. Research on the online test of diesel NO_x emission by TDLAS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(1): 194-199. (in Chinese)
- [9] SUR R, SUN K, JEFFRIES J B, *et al.*. Scanned-wavelength-modulation-spectroscopy sensor for CO, CO₂, CH₄ and H₂O in a high-pressure engineering-scale transport-reactor coal gasifier [J]. *Fuel*, 2015, 150: 102-111.
- [10] 李春光, 董磊, 王一丁, 等. 基于 TDLAS 和 ICL 的紧凑中红外痕量气体探测系统 [J]. 光学精密工程, 2018, 26(8): 1855-1861.
LI CH G, DONG L, WANG Y D, *et al.*. Compact mid-infrared trace has based on TDLAS and detection system ICL [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8): 1855-1861. (in Chinese)
- [11] 王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 等. 可调谐二极管吸收光谱痕量气体浓度算法的研究 [J]. 光学技术, 2006(5): 717-719, 722.
WANG X M, ZHANG Y J, LIU W Q, *et al.*. Study on the arithmetic of trace gas concentration based on tunable diode absorption spectroscopy [J]. *Optical Technique*, 2006(5): 717-719, 722. (in Chinese)
- [12] 张琳, 张黎明, 李燕, 等. 偏最小二乘法在傅里叶变换红外光谱中的应用及进展 [J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1610-1613.
ZHANG L, ZHANG L M, LI Y, *et al.*. Application and improvement of partial-least-squares in Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(10): 1610-1613. (in Chinese)
- [13] WERLE P W, LECHNER S. Recent findings and approaches for the suppression of fluctuations and background drifts in tunable diode laser spectroscopy [C]//Application of Tunable Diode and Other Infrared Sources for Atmospheric Studies and Industrial Process Monitoring. *International Society for Optics and Photonics*, 1996, 2834: 68-79.
- [14] SAVORANI F, TOMASI G, ENGELSEN S B. icoshift: A versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra [J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 2010, 202(2): 190-202.
- [15] 张军, 朱永, 陈俊清, 等. 痕量气体可调谐激光二极管吸收光谱分析系统在线自校准技术研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(4): 1030-1034.
ZHANG J, ZHU Y, CHEN J Q, *et al.*. Study on online self-calibration technique for trace gas analyzer based on tunable diode laser absorption spec-

- troscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(4): 1030-1034. (in Chinese)
- [16] 束小文, 张玉钧, 阙瑞峰, 等. 基于 TDLAS 技术的 HCl 气体在线探测温度补偿方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(5): 1352-1356. SHU X W, ZHANG Y J, KAN R F, *et al.*. An investigation of temperature compensation of HCL gas online monitoring based on TDLAS method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(5): 1352-1356. (in Chinese)
- [17] 鲍伟义, 朱永, 陈俊, 等. 可调谐激光二极管吸收光谱系统信号分析及谱线畸变校正技术研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(4): 1015-1019. BAO W Y, ZHU Y, CHEN J, *et al.*. Signal analysis and spectrum distortion correction for tunable diode laser absorption spectroscopy system [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(4): 1015-1019. (in Chinese)
- [18] 王喆, 汪曩, 张锐, 等. 奇异值分解用于可调谐二极管激光吸收光谱技术去除系统噪声 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10): 3369-3376. WANG J, WANG Y, ZHANG R, *et al.*. A singular value decomposition method for tunable diode laser absorption spectroscopy system to remove systematic noises [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(10): 3369-3376. (in Chinese)
- [19] 唐七星, 张玉钧, 陈东, 等. 调谐激光吸收光谱波长偏移修正算法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(11): 3328-3333. TANG Q X, ZHANG Y J, CHEN D, *et al.*. Research on wavelength shift correction algorithm for tunable laser absorption spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(11): 3328-3333. (in Chinese)
- [20] 季文海, 杨雅涵, 任鹏, 等. TDLAS 分析仪谱图微缓形变的复原算法 [J]. *光子学报*, 2017, 46(8): 812001-0812001. JI W H, YANG Y H, REN P, *et al.*. Transfer and restoration algorithm for slow and subtle spectra deformation of TDLAS gas analyzer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(8): 812001-0812001. (in Chinese)
- [21] BARMPALEXIS P, KARAGIANNI A, NIKOLAKAKIS I, *et al.*. Artificial neural networks (ANNs) and partial least squares (PLS) regression in the quantitative analysis of cocrystal formulations by Raman and ATR-FTIR spectroscopy [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, 158: 214-224.
- [22] MALEGORI C, NASCIMENTO MARQUES E J, DE FREITAS S T, *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.
- [23] LE BA TUAN, 肖冬, 毛亚纯, 等. 可见、近红外光谱和深度学习 CNN-ELM 算法的煤炭分类 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(7): 2107-2112. TUAN L B, XIAO D, MAO Y C, *et al.*. Coal classification based on visible, near-infrared spectroscopy and CNN-ELM algorithm [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(7): 2107-2112. (in Chinese)
- [24] OWOLABI T O, GONDAL M A. Development of hybrid extreme learning machine based chemometrics for precise quantitative analysis of LIBS spectra using internal reference pre-processing method [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1030: 33-41.
- [25] DASHTI A, RIASAT HARAMI H, REZAKAZEMI M, *et al.*. Estimating CH₄ and CO₂ solubilities in ionic liquids using computational intelligence approaches [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 271: 661-669.
- [26] KONG W J, DING J L. Online learning algorithm for LS-SVM based modeling with time-varying kernels [J]. *IFAC-Papers Online*, 2018, 51(18): 626-630.
- [27] 张友卫, 曹硕硕, 魏威, 等. 基于 UKF-LS-SVM 的燃煤机组 NO_x 排放浓度预测方法 [J]. *自动化仪表*, 2018, 39(12): 13-17. ZHANG Y W, CAO S S, WEI W, *et al.*. NO_x emission concentration prediction based on UKF-LS-SVM for coal-fired units [J]. *Process Automation Instrumentation*, 2018, 39(12): 13-17. (in Chinese)

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