

不同分辨率下气体样品傅里叶变换 红外光谱的定量分析误差¹

孙利平 邵利民^④ 汪婉萍

(中国科学技术大学化学系 合肥市金寨路 96 号 230026)

摘要 通过分析牧场附近测量的大气 FTIR 光谱中 NH_3 在 4 种分辨率(分别为 $1, 2, 4\text{cm}^{-1}$ 和 8cm^{-1}) 下的浓度, 系统研究了不同分辨率下气体样品 FTIR 光谱定量分析的误差。选择 72 个实测光谱作为研究对象, 其中 NH_3 的光程积分浓度 (Path-integrated concentration, PIC) 分布在 $40\text{--}1300$ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) $\cdot \text{m}$ 。分析了 NH_3 的最大吸收峰和次大吸收峰的选取对定量影响。结果表明: 选用 NH_3 的次大吸收峰的定量误差更小; 在允许的误差范围内(本研究中设为 5%), 不需要制作校准曲线, 通过选用多个浓度适当的参考光谱, 直接应用 Beer 定律仍能实现气体样品的定量分析; 并且分辨率越低, 定量分析所需的参考光谱数目越多。本研究通过合理选用多个参考光谱, 实现了不同分辨率下 FTIR 光谱的定量分析; 既充分利用了 Beer 定律, 又克服了吸光度-浓度在低分辨率下的非线性问题; 为不同分辨率下气体样品 FTIR 光谱的定量分析提供了参考。

关键词 红外光谱; 光谱分辨率; 气体样品

中图分类号: O659.21; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2012)02-0681-05

1 引言

傅里叶变换红外光谱(FTIR) 由于具有快速、简便、灵敏度高以及信噪比高等优点, 从 20 世纪 70 年代至今发展非常迅速。与长光程技术结合的 FTIR 在大气监测方面具有其他方法不可比拟的优势^[1]。王俊德等人曾用开放式 FTIR 光谱分析大气中痕量气体污染物^[2]。随着 FTIR 光谱仪器和光谱处理软件自动化程度的不断提高^[3], FTIR 光谱则越来越多的被用于大气痕量气体污染物的定量测定^[4,5]。

FTIR 光谱的定量依据是 Beer 定律, 如果吸光度-浓度关系符合这一定律, 则可通过某一参考光谱实现对未知样品的定量分析。但在样品浓度较高或光谱分辨率较低的情况下, 吸光度-浓度关系则会偏离 Beer 定律, 从而导致定量误差。

刘便霞等人研究了光谱分辨率为 1cm^{-1} 时的气体样品定量分析, 提出可以使用多个参考光谱^[6]; 定量分析选用的吸收峰为待测物的最大吸收峰。提高定量分析精度的一种方法是使用高分辨光谱。高分辨率光谱能分辨气体样品的振-转精细结构, 但由于对仪器要求高, 测量时间长以及噪声影响明显等不足, 并不经常用于定量分析^[7,8]。因此研究低分辨率下 FTIR 光谱定量分析的误差更有应用意义。

本文通过分析大气 FTIR 光谱中 NH_3 在不同分辨率时的浓度, 系统研究了不同分辨率下

¹ 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目; 中央高校基本科研业务费专项资助(WK2060190001, WK2060190007)

^④ 联系人, 电话: (0551) 3603430; 传真: (0551) 3603430; E-mail: lshao@ustc.edu.cn

作者简介: 孙利平(1988-), 女, 安徽省阜阳市人, 在读硕士, 主要从事傅里叶变换红外光谱的定量分析工作。

收稿日期: 2011-06-08; 接受日期: 2011-07-05

FTIR 光谱定量分析的误差, 比较了 NH_3 的最大吸收峰和次大吸收峰的选取对定量分析结果的影响。结果表明: 选用 NH_3 的次大吸收峰的定量误差更小; 在各个分辨率下, 通过选用数个合适浓度的参考光谱, 不需要制作校准曲线, 仍能实现 FTIR 光谱的定量分析。本研究为不同分辨率下气体样品 FTIR 光谱定量分析提供了依据。

2 实验部分

2.1 仪器及光谱测量

本研究采用的光谱在美国 Idaho 州南部一个乳牛场附近测量得到, 测量完成于 2004 年 6、7 月和 2005 年 1、3、6 月。光谱测量采用的 Remote Sensor FTIR 光谱仪(美国 MDA Scientific 公司), 光谱仪配备了直径为 31.5cm 的望远镜用于产生准直红外光束, 检测器为 MCT(汞镉碲)检测器。Bomem Michelson 100 干涉器(加拿大 Bomem 公司); 准直反射器为立方角阵列反射器(自制)。

2.2 数据处理

通过干涉谱计算得到分辨率为 1 、 2 、 4cm^{-1} 和 8cm^{-1} 的吸收光谱, 对应的填零因子分别为 8、16、32 和 64, 因此不同分辨率下的吸收光谱具有相同的数据点数。切趾函数为 Norton-Beer (Medium)^[9]。对 MCT 检测器的非线性响应进行了校正^[10]。

所有的光谱预处理和数据计算采用 MATLAB 7.10(美国 MathWorks 公司), 在 Windows XP 操作系统下完成。

2.3 光谱分析方法

从大量实验数据中挑选出 72 个有代表性的实测光谱, 通过估算得 NH_3 的浓度分布在 $40\text{—}1300(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$, 其中高浓度的 NH_3 会导致吸光度-浓度关系显著偏离 Beer 定律所描述的线性, 从而使定量误差增大。为了研究定量误差, 需要确定这些光谱中 NH_3 的实际浓度。由于这些光谱测量于牧场周围, 大气中 NH_3 的含量无法控制和预知, 因此通过文献[6]中的方法处理这些光谱, 该方法能够有效克服吸光度-浓度之间的非线性, 因此计算得到的浓度比较接近实际情况, 在本研究中被视为 NH_3 的实际浓度, 用于衡量 Beer 定律的误差。定量分析分别使用了 NH_3 的最大吸收峰处和次大吸收峰处的吸光度, 以及在 4 个不同分辨率下的情况。

3 结果与讨论

3.1 吸收峰的选取

分辨率为 1cm^{-1} 的光谱中, NH_3 的最大吸收峰和次大吸收峰分别在 967.4cm^{-1} 和 931.3cm^{-1} 处。在允许的误差范围内(本研究设为 5%), 上述 72 个实测光谱的定量通过两个参考光谱即可实现, 参考光谱中 NH_3 的浓度分别为 $250(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$ 和 $850(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$ 。直接应用 Beer 定律的定量分析分别使用 967.4cm^{-1} 和 931.3cm^{-1} 处的吸光度来进行, 各光谱的相对误差如图 1 所示。对于浓度为 $250(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$ 的参考光谱, 使用 967.4cm^{-1} 处的吸光度对 72 个实测光谱进行定量分析时, 平均相对误差为 6.33%, 而使用 931.3cm^{-1} 处的吸光度进行定量分析的平均相对误差远远小于前者, 为 3.69%; 而且, 使用 967.4cm^{-1} 处的吸光度进行定量分析时, 浓度为 $250(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$ 的参考光谱的适用范围(图 1 中矩形框所示)为 $40\text{—}560(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$, 而使用 931.3cm^{-1} 处的吸光度进行定量分析时, 该参考光谱的适用范围显著增加, 为 $40\text{—}800(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$ 。对于浓度为 $850(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$ 的参考光谱, 可以得出同样的结论。

类似地, 本文研究了分辨率为 2 、 4cm^{-1} 和 8cm^{-1} 时的定量分析, 对于浓度为 $250(\mu\text{mol/mol}) \cdot \text{m}$ 的参考光谱, 分别使用最大吸收峰和次大吸收峰处的吸光度进行定量分析的平均

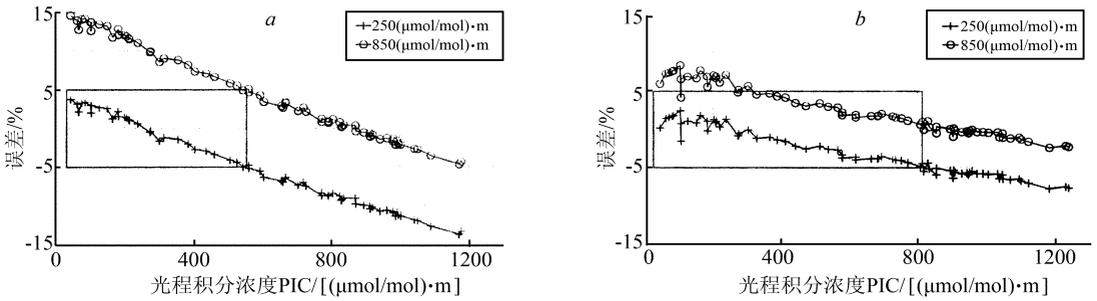


图 1 分辨率为 1cm^{-1} 时分别采用 NH_3 在 967.4cm^{-1} 处的吸光度 (a) 和在 931.3cm^{-1} 处的吸光度 (b), 以不同浓度的参考光谱进行定量分析的相对误差

相对误差如表 1 所示。由表 1 可以看出, 在每个分辨率下, 使用次大吸收峰处的吸光度进行定量分析的平均相对误差均小于使用最大吸收峰处的吸光度进行定量分析的平均相对误差。因此, 在每个分辨率下, 选用 NH_3 的次大吸收峰处的吸光度来计算, 定量分析误差更小。这可能是因为 NH_3 的最大吸收峰是 Q 支, 此时吸收峰的压力展宽比较显著, 这对 NH_3 的吸光度的确定无疑产生显著影响, 从而导致计算出的浓度不可靠。基于上述原因, 本研究中选用次大吸收峰进行定量分析。

表 1 使用不同吸收峰处的吸光度进行定量分析的平均相对误差

分辨率 (cm^{-1})	使用最大吸收峰处的吸光度进行 定量分析的平均相对误差 (%)	使用次大吸收峰处的吸光度进行 定量分析的平均相对误差 (%)
2	6.52	5.97
4	10.62	8.37
8	16.16	11.50

3.2 不同分辨率下定量误差分析

在各个分辨率下, 选择多个参考光谱, 采用 NH_3 在次大吸收峰处的吸光度来计算 NH_3 的浓度, 在 5% 的误差范围内, 各个参考光谱的浓度适用范围如表 2 所示。

表 2 参考光谱的选择

分辨率 (cm^{-1})	参考光谱 [($\mu\text{mol}/\text{mol}$) \cdot m]	误差小于 5% 的浓度适用范围 [($\mu\text{mol}/\text{mol}$) \cdot m]
1	250	40—800
	850	320—1300
2	250	40—580
	900	580—1300
4	250	40—470
	700	470—1000
	1200	1000—1300
8	250	40—400
	600	400—790
	1000	780—1200
	1200	970—1300

从表 2 可以看出, 当分辨率为 1cm^{-1} 或 2cm^{-1} 时, 只需选用两个参考光谱即可实现对全部 72 个实测光谱在 5% 的误差范围内的定量分析; 继续降低分辨率到 4cm^{-1} 或 8cm^{-1} 时, 则需分别选用 3 个或 4 个参考光谱。对于同一个参考光谱, 如浓度为 $250(\mu\text{mol}/\text{mol}) \cdot \text{m}$ 的参考光谱, 随着分辨率从 1cm^{-1} 降低到 8cm^{-1} , 定量分析的平均相对误差随之依次增大, 分别为 3.69%、5.97%、8.37%

和 11.50%, 浓度适用范围随之依次缩小。

为了进一步解释不同分辨率下参考光谱对定量分析误差的影响, 本文选择浓度为 $250(\mu\text{mol}/\text{mol}) \cdot \text{m}$ 的参考光谱, 绘制了不同分辨率时吸光度-浓度偏离 Beer 定律的情况, 如图 2 所示。图中 A_1, A_2, A_4 和 A_8 分别表示某一实测光谱在分辨率为 1、2、4 cm^{-1} 和 8 cm^{-1} 时的吸光度, C^* 为此实测光谱的实际浓度。在每个分辨率下, 直接使用 Beer 定律的定量结果分别为 C_1, C_2, C_4 和 C_8 。由图 2 可看出, C_1, C_2, C_4 和 C_8 均在 C^* 左侧, 且距离 C^* 越来越远(由图中粗线所示), 说明样品浓度的计算值小于实际值, 而且相对误差逐渐增大。这种情况下, 需增加参考光谱的数量, 使低分辨率下的定量分析仍能满足误差要求。

4 结论

系统研究了不同分辨率下各个参考光谱对 FTIR 光谱定量结果的影响, 比较了 NH_3 的最大吸收峰和次大吸收峰的选取对 FTIR 光谱定量分析误差的影响。这为不同分辨率下 FTIR 光谱定量分析提供了依据。

参考文献

- [1] Levine S P, Ying L S, Strang C R *et al.* Advantages and Disadvantages in the Use of Fourier Transform Infrared (FTIR) and Filter Infrared (FIR) Spectrometers for Monitoring Airborne Gases and Vapors of Industrial Hygiene Concern[J]. *Appl. Industr. Hyg.*, 1989, **4**(7): 180—187.
- [2] 王俊德, 康建霞, 王天舒. 大气中痕量气体污染物的傅里叶变换红外光谱分析[J]. *分析化学*, 1995, **23**(3): 349—355.
- [3] Griffiths P R, Shao L, Leytem A B. Completely Automated Open-Path FT-IR Spectrometry[J]. *Anal. and Bioanal. Chem.*, 2009, **393**(1): 45—50.
- [4] Mller U, Heise H M, Mosebach H *et al.* Improved Strategies for Quantitative Evaluation of Atmospheric FTIR Spectra Obtained in Open-Path Monitoring[J]. *Field Anal. Chem. and Technol.*, 1999, **3**(3): 141—159.
- [5] Smith T E L, Wooster M J, Tattaris M *et al.* Absolute Accuracy and Sensitivity Analysis of OP-FTIR Retrievals of CO_2 , CH_4 and CO over Concentrations Representative of "Clean Air" and "Polluted Plumes"[J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2011, **4**(1): 97—116.
- [6] 刘便霞, 邵利民. 气体样品傅立叶变换红外光谱定量分析的误差研究[J]. *分析化学*, 2011, **39**(4): 576—579.
- [7] Griffith D W, Jamie I M. Fourier Transform Infrared Spectrometry in Atmospheric and Trace Gas Analysis[J]. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006, **9**(15): 1979—2007.
- [8] Hart B K, Berry R J, Griffiths P R. Effect of Resolution on Quantification in Open-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry under Conditions of Low Detector Noise: II. Partial Least Squares Regression[J]. *Env. Sci. Technol.*, 2000, **34**(7): 1346—1351.
- [9] Zhu C J, Griffiths P R. Extending the Range of Beer's Law in FT-IR Spectrometry. Part I: Theoretical Study of Norton-Beer Apodization Functions[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1998, **52**(11): 1403—1408.
- [10] Shao L, Griffiths P R. Correcting Nonlinear Response of Mercury Cadmium Telluride Detectors in Open Path Fourier Transform Infrared Spectrometry[J]. *Anal. Chem.*, 2008, **80**(13): 5219—5224.

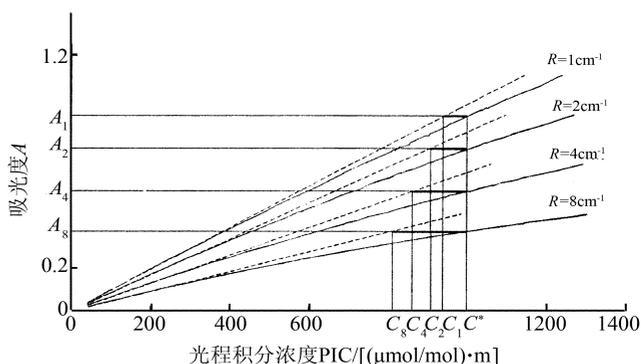


图 2 虚线从上往下分别表示分辨率为 1、2、4 cm^{-1} 和 8 cm^{-1} 时使用浓度为 $250(\mu\text{mol}/\text{mol}) \cdot \text{m}$ 的参考光谱的定量分析, 即理想情况下的 Beer 定律; 实线分别表示相应的吸光度-浓度的实际关系

Errors in Quantitative Analysis for Fourier Transform Infrared Spectra of Gas Samples at Different Resolutions

SUN Li-Ping SHAO Li-Min WANG Wan-Ping

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P.R. China)

Abstract Fourier transform infrared spectra of air around animal farms were measured. By analyzing the concentrations of NH_3 at four resolutions, $1, 2, 4\text{cm}^{-1}$ and 8cm^{-1} , errors of quantitative analysis for FTIR spectra of gas samples at different resolutions were systematically investigated. The path-integrated concentration of NH_3 was distributed in the range of $40\text{--}1300(\mu\text{mol}/\text{mol}) \cdot \text{m}$ by selecting 72 actual measurement spectra as object of study. The effect of selecting maximum and second largest absorbance peak of NH_3 on quantification was studied. The results showed that the quantitative error calculated with the second largest peak absorbance was smaller than that calculated with the largest peak absorbance. Choosing reference spectra of multiple concentrations, the quantitative analysis of gas samples can be achieved by directly applying Beer's law without drawing calibration curve in the allowable error range(5%, in this paper), and the lower the resolution was, the more number of reference spectra needed by quantitative analysis were. The quantitative analysis of FTIR spectra in different resolution was realized by choosing multiple reference spectra, which adequately utilized Beer's law and overcame the nonlinear question of absorbance-concentration in low resolution. It offers the reference for quantitative analysis of FTIR spectra of gas samples in different resolution.

Key words IR Spectra; Spectral Resolution; Gas Samples

这真是令人啼笑皆非
——由重大发明写成的论文被判为“没有发表价值”

欢迎作者将被他刊拒绝的佳作再投本刊

在物理学的科技成就中,激光可算是仅次于核能的 1 项重大发明创造。第 1 台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见本刊《邮票上的科学家——佼佼者之路》一书中之 M4)发明的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文,理由是:这是微波激光物理方面的文章,对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着,梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志,这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来,梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训,本刊收到的论文,即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突,只要是言之有理,也给予发表。因为“仁者见之谓之仁,智者见之谓之智”(《周易·系辞上》),不同人从不同角度看问题,难免不同。我们欢迎作者将被他刊判为“没有发表价值”的佳作,再投本刊。

繁荣学术交流事业,需要“宽容”精神!

光谱实验室编辑部