

〈红外应用〉

基于开放光路傅里叶变换红外光谱技术的偏二甲肼监测方法

任蔓延, 张天舒, 王薇, 付毅宾, 王欢雪

(1. 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

3. 安徽省环境光学监测技术重点实验, 安徽 合肥 230031)

摘要: 介绍了基于开放光路傅里叶变换红外光谱学 (OP-FTIR) 技术监测偏二甲肼的方法。该方法具有响应速度快, 非接触测量, 能实时在线监测, 测量系统稳定可靠等特点, 较其它的方法有很大的优势。利用该测量系统对环境中的偏二甲肼进行测量, 得到吸收光谱, 再使用 Marquardt 非线性最小二乘法进行浓度反演。测量结果表明, 系统能正确地测量偏二甲肼的浓度变化信息。光谱分辨率为 1 cm^{-1} , 时间分辨率为 4 s , 并具有很高的信噪比。浓度在 1 ppm 以下, UDMH 测量误差为 10% 左右, 能够很好地满足实际应用。通过比对实验, 进一步验证了测量原理及测量方法的正确性。

关键字: OP-FTIR; 偏二甲肼; Marquardt; 测量误差

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2012)05-0306-04

The Method of Monitoring Dimethylhydrazine Basing on Open Path Fourier Transform Infrared Spectrometry Technology

REN Man-yan, ZHANG Tian-shu, FU Yi-bin, WANG Wei, WANG Huan-xue

(1. Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China;

2. Anhui Institute of Optics and Fine mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China;

3. Province Laboratory of Environment Optics Monitoring Technology, Hefei 230031, China)

Abstract: This article introduces a method of monitoring Unsymmetric Dimethyl Hydrazine(UDMH) based on Open Path Fourier Transform Infrared (OP-FTIR) Spectrometry technology. There are many advantages about this technology in monitoring gases, such as quickly response, non-touch, monitoring gases on-line real-time, stable measuring system and so on. We made use of the measuring system to monitor the UDMH gas and got its absorption spectra. Quantitative analysis was performed by means of the Marquardt nonlinear least square method. After that, we could know measuring system could correctly get concentrations information. Spectra resolution was 1 cm^{-1} . Time resolution could reach 4 s and it had a high Signal-to-Noise. The measuring errors could be held at ten percent around when concentrations was below 1 ppm . Naturally, those advantages could meet the practical application. After the contrast experiment, we knew that our measuring principle and method were right in monitoring UDMH gas concentrations.

Key words: OP-FTIR, UDMH, Marquardt, measuring errors

0 引言

偏二甲肼又称作为 1,1-二甲基联氨。分子式 $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, 英文缩写 UDMH (Unsymmetric Dimethyl Hydrazine), 无色易燃液体, 偏二甲肼是导弹、卫星、

飞船等发射试验和运载火箭的主体燃料, 其具有易燃, 易爆, 易溶于水, 易挥发, 剧毒, 致癌, 易通过皮肤吸收, 对肝脏的损伤较大等特点。偏二甲肼是强还原剂, 遇四氧化二氮等氧化剂立即着火, 甚至爆炸。基于 UDMH 的上述性质, 能对 UDMH 进行实时非接

收稿日期: 2012-02-27.

作者简介: 任蔓延 (1984-), 男, 硕士研究生, 研究方向为傅里叶变换红外光谱学技术在大气环境监测中的应用。

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目, 编号: KJCX2-EW-N07。

触检测, 防患于未然, 显得尤为重要。

目前对偏二甲肼的检测方法有滴定法, 电化学方法, 化学发光法, 比色法, 色谱法等, 现国标中规定采用固体吸附法, 但固体吸附剂的制备和吸附解吸过程繁琐, 检测耗时, 灵敏度和准确度低, 不适合连续在线检测。在此基础上, 用气相色谱/质谱法提高了对偏二甲肼检测的灵敏度, 方法上也相对简单快捷, 采样效率也提高到 99%^[1,2], 但在测定之前也要配制标准储备液、衍生化试剂和采样吸收液, 程序相对较多, 做不到实时在线检测。

傅里叶变换红外光谱学技术(FTIR)有以下优点: 响应速度快; 高的信噪比和光谱分辨率; 能够连续实时在线监测; 有火工品、易燃易爆物品的场合, 用光信号作为检测信号更为安全; 光学系统稳定可靠, 能在野外、车载等恶劣条件下稳定工作, 使用寿命长等等^[3]。使用 FTIR 对 UDMH 进行测量, 能够实时在线监测环境中的 UDMH 浓度, 非接触测量提高了测量的安全性。对商用 BRUKER 光谱仪进行改造, 外接卡赛格林式望远镜, 搭建起了测量系统, 于 2011 年冬进行测量实验。

1 实验中的测量系统

实验中的 FTIR 测量系统如图 1 所示, 系统主要由红外光源、发射望远镜、接收望远镜、FTIR 光谱仪和工控计算机 5 部分组成。红外光源稳定工作在 2000 K, 它为光谱仪提供稳定的宽带红外辐射信号; 发射望远镜是星特朗卡赛格林式望远镜, 输出口径 235 mm; 接收望远镜是课题组自行设计加工的卡赛格林式望远镜, 口径 170 mm, 视场角为 22 mrad; FTIR 光谱仪是 BRUKER 公司的 IRcube 型光谱仪。在光谱测量过程中, 使用了液氮制冷型 MCT 探测器, 可探测波段 6000 cm⁻¹ 到 600 cm⁻¹。红外光源发出的宽带辐射信号经过发射望远镜压缩视场角后同轴传到接收望远镜并进入光谱仪, FTIR 光谱仪对光信号进行调制, 得到传输路径上气体分子指纹吸收信息的干涉图, 再经过 FFT, 获得光谱图, 并在计算机中进行光谱分析与处理^[4]。接收望远镜和发射望远镜之间的距离为 17 m。

通过编程自动完成开放光路中 UDMH 的红外吸收光谱数据采集工作, 并实时显示浓度信息及相应 UDMH 对应吸收波段的光谱图。为了得到高分辨率的光谱, 对测量光谱进行平均, 光谱平均次数越多, 测量光谱信噪比越高, 但是这样测量一条光谱要花更多的时间, 对光谱分析的实时性有一定的影响。在不严重影响测量精度的条件下, 实验中光谱分辨率为 1 cm⁻¹, 时间

分辨率为 4 s。

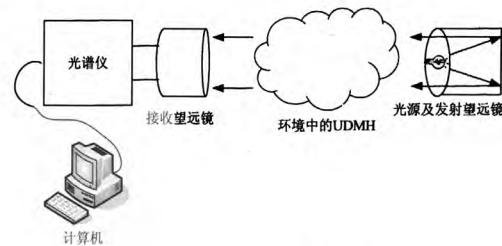


图 1 OP-FTIR 测量系统

Fig.1 Schematic of the Open Path-FTIR measuring system

2 实验原理

使用 FTIR 进行气体浓度反演的理论基础是 Lambert-beer 定律。光源发出的光在大气传输时被气体分子吸收, 我们假设积分路径上的大气各向同性且处于热平衡状态, 则有下式:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-A(\lambda)] \quad (1)$$

$$A(\lambda) = \sigma(\lambda) CL \quad (2)$$

式中: $I_0(\lambda)$ 是光源发出的光未经过气体吸收的光强度, 称作背景光谱; $I(\lambda)$ 是经过气体吸收后的光强度, 称为测量光谱; $I(\lambda)/I_0(\lambda)$ 称为透过率谱, 记为 $\tau(\lambda)$; $A(\lambda)$ 称为吸光度; L 表示光程长度; C 是路径上吸收分子的浓度; $\sigma(\lambda)$ 为标准气体状态下, 与测量仪器无关的气体碰撞展宽吸收光谱的分子吸收系数, 不同分子具有不同的特征 $\sigma(\lambda)$, 因此可以通过对吸光度(或者透过率)的测量来获得吸收分子的浓度。

$I(\lambda)/I_0(\lambda)$ 的获得是进行光谱分析的第一步。在开放光路中, 很难把吸收气体从光路中去除, 目前还没有通用的方法来获得令人满意的背景谱。根据测量系统的实际情况, 我们采用短程背景谱法, 把发射望远镜贴近接收望远镜, 这样大大缩短了光程, 这时测得的光谱作为背景谱。这种方法能有效地排除了光路中被测气体吸收的干扰, 记录一个真实的背景, 进而获得精确的透过率谱^[5]。

Hitran 数据库中提供了标准吸收截面的分子, 可以通过匹配环境参数计算出不同浓度的高分辨率标准吸收光谱 τ 。然而 Hitran 数据库中没有提供 UDMH 的标准吸收截面, 实验中, 我们使用 500 ppm, 吸收长度为 2.25 m 的偏二甲肼透过率谱作为标准吸收光谱。使用 Marquardt 非线性最小二乘法^[6,7], 将标准谱与实验中实际测量得到的测量谱进行拟合, 最后得到实际气体浓度的最优解。

非线性最小二乘法是一个迭代过程, 输入初始浓度值, 通过迭代计算, 直接完成标准光谱和测量光谱

的拟合, 直到标准光谱和测量光谱之间的残差接近到可接受的最小量为止, 优值函数的表达式如下:

$$\chi^2(\alpha) = \sum_{j=1}^N [\tau_j - \tau_{\text{cal}}(\nu_j, \alpha)]^2 \quad (3)$$

式中: τ_j 表示透过率光谱; $\tau_{\text{cal}}(\nu_j, \alpha)$ 表示计算的透过率谱; j 对应于光谱中第 j 数据点; α 为浓度参数, 包括各条谱线的位置、线强 S 和压力展宽系数 γ_L^0 , 它们影响透过率 $\tau_{\text{cal}}(\nu_j, \alpha)$ 的计算。

从测量光谱中解析 UDMH 浓度总体流程如图 2 所示。

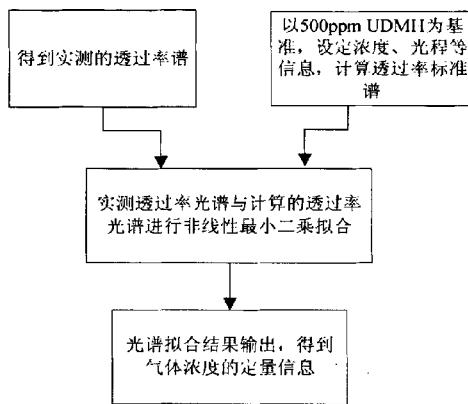


图 2 解析 UDMH 浓度的总体流程图

Fig.2 Flow chart of analyzing gas concentrations

3 实验结果与分析

在化验室里利用 OP-FTIR 测量系统对环境中的 UDMH 进行实时在线监测。选择 UDMH 的最强吸收波段 2730 cm^{-1} 到 2850 cm^{-1} 作为分析波段, 图 3 是 18 日 UDMH 的一次变化情况。

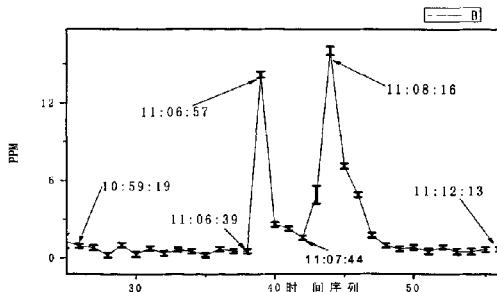


图 3 2011 年 11 月 18 日 UDMH 浓度变化

Fig.3 UDMH gas concentrations variation on Nov.18 2011

第一个峰值处的时间是 11:06:57 (以计算机时间为准)。在这个时刻之前, 先打开 UDMH 瓶塞, 向光

路中喷洒 UDMH, 5 s 后盖上瓶塞, 由图 3 可观察到其浓度上升至 14.1260 ppm (此时刻测量光谱信噪比 $S/N=18.25$, 标准谱的信噪比 $S/N=735.4$), 11:07:44 时刻下降至 1.5062 ppm。再次打开 UDMH 瓶塞喷洒, 可观察到其浓度又上升到 16.0020 ppm。之后经过开窗, 通风等过程, 让 UDMH 散去, 测量值又回到零点, 测量结果和实际情况较为吻合。在图中观察到, 测量系统对 UDMH 响应迅速, 在几秒钟内就可以获得 UDMH 浓度变化的信息。

为了说明光谱拟合质量, 以图 3 第一个峰值为例, 11:06:57 时刻的光谱拟合结果如图 4 所示。

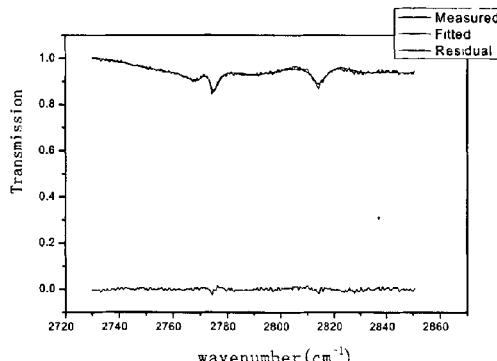


图 4 标准谱与测量谱拟合及残差谱

Fig.4 Fitting between measured and fitted spectrum, residual spectrum

图 4 显示了吸收峰的位置, 拟合残差均值为 $-6.5589 \exp^{-7} \text{ ppm}$, 峰的宽度和峰值大小拟合得很好。

19 日与化验室中未标定的 Interscan UDMH 检测仪作对比实验, 对比测量结果如图 5 所示。

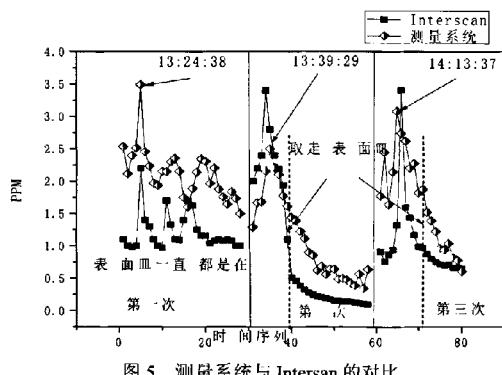


图 5 测量系统与 Interscan 的对比

Fig.5 The contrast experiment between measuring system and interscan

首先打开 UDMH 瓶塞, 将 UDMH 倒在表面皿里, 将其放在光路下面, Interscan 仪器进气口处在表面皿的上方, 获得如图 5 的浓度变化情况, 虽然两者测量

值有一定的差异, 但总体走势一致, 说明我们能够准确测量 UDMH 的浓度变化情况。

虽测量系统能很好的反应测量过程, 但测量系统仍是有一定的测量偏差。测量偏差见下面分析。

图 6 是 20 日半小时的测量结果图。

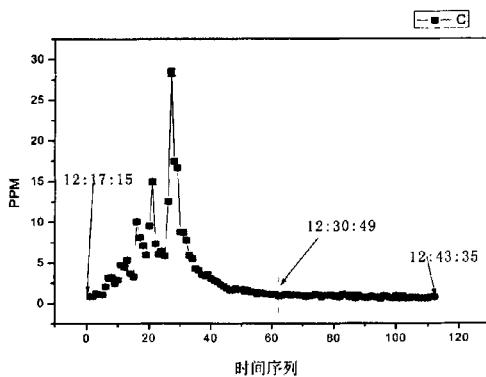


图 6 2011 年 11 月 20 日 UDMH 浓度变化

Fig.6 UDMH gas concentrations variation on Nov.20 2011

从图 6 中也可观察到 UDMH 的浓度变化情况, 对浓度最大的峰值点, 浓度值为 28.4007 ppm, 偏差只有 1.425%, 其测量光谱信噪比 $S/N=41.45$ 。图中 12:30:49 时刻之后, 测量浓度值在 1 ppm 以下, 均值为 0.80323 ppm, 测量偏差的均值为 0.10658 ppm, 平均测量偏差为 13.27%, 在这样低的浓度下, 测量结果为 13.27% 的偏差能满足实际应用的要求。

4 结论

实验结果表明, 用 500 ppm, 2.25 m 吸收光程的 UDMH 作为标准谱, 经过多方验证, 证明该测量方法的正确性, 能够展开对 UDMH 的测量工作。该方法响应速度快, 能实时在线监测; 非接触测量, 增加了测量的安全性。测量系统时间分辨率可达到 4 s, 1 ppm 以下 UDMH 测量误差 13% 左右, 这样的时间分辨率和测量精度能够满足实际应用要求, 作为新的检测方法, OP-FTIR 在测量 UDMH 具有很大的发展前景。

参考文献:

- [1] 曹晔, 张光友, 王力, 等. 气相色谱/质谱法测定空气中痕量偏二甲肼[J]. 分析化学研究简报, 2010, 38(12): 1817-1820.
- [2] 韩卓珍, 曹晔, 王力, 等. 溶液吸收/分光光度法检测空气中偏二甲肼含量[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(11): 102-105.
- [3] 朱军, 刘文清, 刘建国, 等. FTIR 光谱拟合方法在反演气体浓度中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(10): 1573-1576.
- [4] 徐亮, 刘建国, 高闽光, 等. FTIR 监测北京地区 CO_2 和 CH_4 及其变化分析[J]. 光谱与光谱分析, 2007, 27(5): 889-891.
- [5] Griffiths, Peter R. de Haseth James A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [6] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, et al. *Numerical Recipes in C++: the Art of Scientific Computing*[M]. Cambridge University Press, 2002.
- [7] 高闽光, 刘文清, 张天舒, 等. MALT-CLS 方法在大气痕量气体中 FTIR 定量分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1213-1216.