

# 基于 DOAS 的机动车 NO 排放检测优化设计

尚明辉<sup>a</sup>,何致远<sup>b</sup>,王子辉<sup>b</sup>

(浙江科技学院 a. 机械与汽车工程学院; b. 自动化与电气工程学院,杭州 310023)

**摘要:** 基于紫外差分吸收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)技术,引入最小二乘法实现对机动车排气烟羽中的 NO 气体检测。利用 DOAS 测量原理和差分光路,在自制试验平台上注入给定标准体积分数的 NO 气体,通过对光谱数据采集及理论优化设计,确定目标函数,获取 NO 差分吸收度随体积分数变化规律及反演计算理论方法,为消除非线性干扰,利用多项式拟合方法实现 NO 气体体积分数测量结果的非线性补偿。试验与分析计算结果表明,所提出的方法对 NO 气体体积分数测量达到了优化的效果,提升了检测的准确性和稳定性,因此具有实际应用价值。

**关键词:** 紫外差分吸收光谱;一氧化氮检测;机动车尾气检测;检测理论与试验

中图分类号: X831;TK411.5

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2017)06-0464-06

## Study on the optimal design of vehicle NO emission detection based on DOAS

SHANG Minghui<sup>a</sup>, HE Zhiyuan<sup>b</sup>, WANG Zihui<sup>b</sup>

(a. School of Mechanical and Automotive Engineering; b. School of Automation and Electrical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China)

**Abstract:** The detection of nitric oxide (NO) volume fraction is realized for the exhaust plume of vehicle emissions by means of differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technology and the least-squares method. The spectral data of given standard NO volume fraction were collected with the help of DOAS measuring principle and self-made experimental device of differential optical path. Furthermore, on the basis of sampling for spectroscopic data and the optimization theory, the change rules of differential absorbance with NO volume fraction and the method of inversion calculation theory were obtained, and the objective function was ascertained. In order to eliminate measurement interference, the method of polynomial fitting was

收稿日期: 2017-09-05

基金项目: 浙江科技学院学科交叉预研专项项目(2012JC02Z)

通信作者: 何致远(1961—),男,浙江省杭州人,教授,硕士,主要从事电气自动化研究。E-mail: hezhiyuan@zust.edu.cn。

employed to achieve non-linear compensation for measurement results of the NO volume fraction. The experimental and analytical results show that the method proposed has practical application value for optimizing the NO volume fraction measurement, and improving detection accuracy and stability.

**Keywords:** differential optical absorption spectroscopy (DOAS); nitric oxide (NO) volume fraction gauging; vehicle exhaust gas detection; detection theory and experiments

随着科技的进步与人民生活水平的不断提升,机动车的社会保有量急剧上升。燃油机动车在为人类生活提供巨大便利的同时,也带来了大气污染问题,其排放的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、大气颗粒物(particulate matter, PM)、碳氢化合物(HC)和碳氧化物( $\text{CO}_x$ )占了大气污染的 60%~90%<sup>[1]</sup>。各类燃油机动车尾气排放已成为城市大气环境的主要污染源,对人与环境的可持续发展带来严重危害。一氧化氮(NO)是燃油机动车尾气的主要成分,也是大气主要污染物之一。氮氧化物排放至大气后,成为导致光化学烟雾和酸雨的主要诱因。燃油机动车行驶时,由于实时负荷及路况的不同,其 NO 排放情况不尽相同,因而实施对燃油机动车 NO 排放的实时检测并对超标车辆采取相应措施,对保护大气环境具有重大意义<sup>[2]</sup>。

目前,针对  $\text{NO}_x$  及  $\text{SO}_2$  的体积分数检测方法主要包括:化学发光测量技术<sup>[3]</sup>、差分吸收激光雷达技术<sup>[4]</sup>、紫外差分吸收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)技术<sup>[5]</sup>等。李锋等<sup>[6]</sup>采用化学发光法测量微量的 NO 气体并开展了分析试验研究,发现亲水改性分子筛能有效消除杂质气体且不会对 NO 的检测产生影响。刘秋武等<sup>[7]</sup>采用差分吸收激光雷达技术测量  $\text{NO}_2$  体积分数,试验表明试验地点大气中的  $\text{NO}_2$  体积分数在垂直高度为 0.4~3 km 的范围内,发生垂直体积分数在  $(0\sim25)\times10^{-3}\text{ mL/m}^3$ 、水平体积分数在  $(0\sim30)\times10^{-3}\text{ mL/m}^3$  范围内的波动分布现象。董威等<sup>[8]</sup>采用基于 DOAS 技术的车载测量系统于某钢铁企业进行分装置绕行观测,成功地对该钢铁企业厂区内的  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  进行气体体积分数有效检测。在上述几种  $\text{NO}_x$  体积分数检测方法中,差分吸收激光雷达技术的检测精度较高,但其成本高,适用于大气检测等应用场合;化学发光法检测精度较好,对试验转换条件要求较高,易受其他气体成分的干扰;DOAS 技术由于其测量精度高、抗扰动能力强、非接触测量等优点<sup>[9]</sup>,在机动车尾气遥感检测领域中得以广泛应用。需要指出的是,对动态行驶中的燃油机动车尾气 NO 体积分数检测,由于其干扰源较强,会造成光谱吸收曲线畸变<sup>[10]</sup>,因此,对测试数据须采取滤波技术以提高检测的准确性。本研究基于 DOAS 技术,提出一种运用最小二乘法的 NO 气体体积分数反演方法,并利用高次多项式拟合对测量结果实施修正。

## 1 DOAS 方法检测原理

### 1.1 测量原理

采用 DOAS 方法检测 NO 气体体积分数的原理如图 1 所示。紫外光源发出强度为  $I_0$  的紫外光,穿透机动车尾气的排气烟羽后,由于尾气排气烟羽对紫外光的吸收作用,在接收端探测器中测得的光强度为  $I$ 。



图 1 基于 DOAS 的机动车尾气排气烟羽测量示意

Fig. 1 Measurement sketch of the exhaust plume of vehicle emissions based on DOAS principle

$I_0$  和  $I$  之间的关系可由 Lambert-Beer 定律<sup>[11]</sup>描述为:

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sigma_i(\lambda) c_i L, \quad i=1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

式(1)中: $\lambda$  为波长, nm;  $I_0(\lambda)$  为光源发射的入射光强, cd;  $I(\lambda)$  为穿过被测尾气排气烟羽后由探测器接收的透射光强, cd;  $\sigma_i(\lambda)$  为所测第  $i$  种气体分子的吸收截面,  $\text{cm}^2/\text{mol}$ ;  $c_i$  为被测气体体积分数,  $\text{mL/m}^3$ ;  $L$  为

光通道的光程长度, m。

实际测量中, 由于尾气烟羽中存在水蒸气、其他气体成分、烟尘颗粒等对光波的吸收与散射, 以及光学系统的透过率等的影响, 还存在烟气本身的 Rayleigh 散射效应<sup>[12]</sup>、Mie 散射<sup>[13]</sup>等干扰, 一般无法直接运用 Lambert-Beer 定律实现体积分数的实时反演推求。运用 DOAS 技术将光吸收截面分成随波长快速变化的窄带吸收截面和缓慢变化的宽带吸收截面两部分, 并将各种散射过程及水蒸气吸收等干扰归结至宽带部分, 而将待测气体分子的吸收特性归结于光强度谱中的窄带部分。通过滤波技术, 滤除其宽带部分, 获得差分吸收光谱, 根据测得的差分吸收截面  $\sigma_i(\lambda)$  和光程  $L$ , 通过数值计算, 在忽略温度计压力影响的前提下, 包含其他气体和烟尘等干扰的接收光强与待测气体体积分数数学关系<sup>[14]</sup>表达为:

$$I'(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ -L \sum_{i=1}^n [\sigma'_i(\lambda) c_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)] \right\} \quad (2)$$

式(2)中:  $\sigma'_i(\lambda)$  为在实际测量干扰工况下, 混合气体中第  $i$  种气体的差分吸收截面;  $n$  为被测混合气体的种类数;  $\epsilon_R(\lambda)$  和  $\epsilon_M(\lambda)$  分别为波长为  $\lambda$  时的 Rayleigh 散射系数和 Mie 散射系数。由获得的差分吸收截面和差分吸收度即可反演出被测气体体积分数<sup>[15]</sup>:

$$D' = \sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda) c_i L \quad (3)$$

式(3)中:  $D'$  为在实际测量干扰工况下被测气体的光吸收度。

为提高被测混合气体体积分数的反演精度, 可在氙灯光源光波波长范围内, 改变紫外光波波长, 当选取的波长个数  $m \geq n$  时, 可获联立方程组<sup>[16]</sup>:

$$\begin{bmatrix} D'(\lambda_1) \\ D'(\lambda_2) \\ \vdots \\ D'(\lambda_m) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma'_{11} & \sigma'_{12} & \cdots & \sigma'_{1n} \\ \sigma'_{21} & \sigma'_{22} & \cdots & \sigma'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma'_{m1} & \sigma'_{m2} & \cdots & \sigma'_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} L \quad (4)$$

式(4)中:  $D'(\lambda_i)$  为在第  $i$  个紫外光波波长作用下的差分吸收度;  $\sigma'_{ij}$  表示在第  $i$  个紫外光波波长作用下, 第  $j$  种气体的光谱差分吸收截面积。一般  $m \geq n$  时, 式(4)不能直接求解, 需要结合具体工况进行工程拟合。

## 1.2 DOAS 检测光路原理

DOAS 检测光路如图 2 所示, 包括收发一体的望远镜、角反射镜阵列、光纤和光谱仪等。光源采用紫外氙灯, 它发出的光束被分为两条光路信息: 一路携带被测气体吸收后的信息即信号信息; 另一路携带未经被测气体吸收的信息即参考信息。

氙灯光源发出的紫外光经准直透镜平行光路调整后, 射向角反射镜阵列, 经其反射聚焦于光纤入射端截面, 导入光谱仪内狭缝, 通过光栅分光后入射至光谱仪 CCD 探测器, 实现光电信号转换。

DOAS 检测光路的设计能够有效消除由于紫外氙灯光源不稳定、光电检测器件的零点漂移、温度漂移和光纤扰动所引起的测量扰动因素, 提高检测系统的灵敏度和稳定性, 有利于增强测量平台的检测稳定性, 以及提高气体体积分数反演的精度。

## 2 光谱吸收试验测量与气体体积分数计算优化

### 2.1 试验装置

试验装置如图 3 所示, 装置由氙灯光源、准直透镜、气体样品池、聚焦透镜、光谱仪、上位机等组成。氙灯光源可在紫外 190~370 nm 波段发射连续平滑的光谱, 采用高分辨率光纤光谱仪, 光学分辨率可达

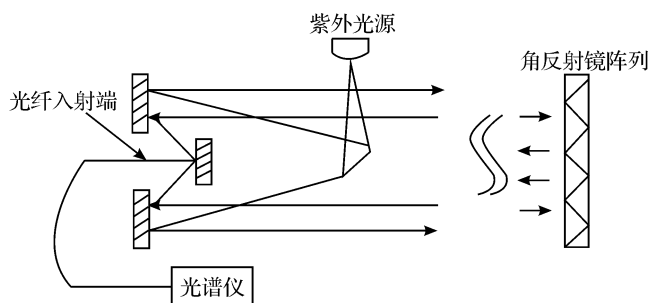


图 2 DOAS 检测光路示意

Fig. 2 Sketch of detection light path based on DOAS principle

0.03 nm,运用石英光纤实现信号传输。氙灯发射的光束经准直透镜进入长度为 0.3 m 的试验气室,出射光经会聚透镜聚焦,由光纤传输至光谱仪进行数据采集。

供气装置由气瓶、气体分割器、气体混合室、流量计和压力表等组成。标准体积分数的 NO 气体和高纯度的  $N_2$  气体由高精度流量计控制,按一定比例注入气体混合室进行充分预混,再通入试验气室内进行测量,试验后排入废气处理装置收集。

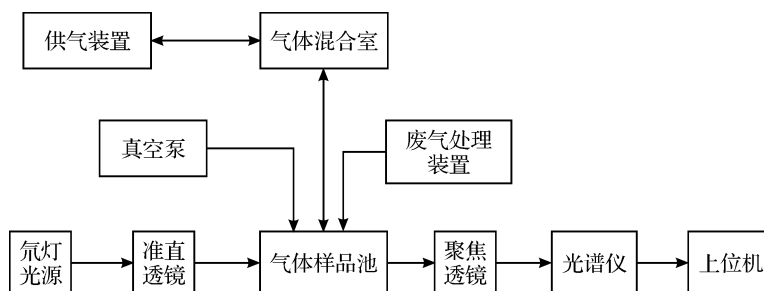


图3 光谱吸收试验系统结构组成

Fig. 3 Structural composition of spectrum absorption experimental system

## 2.2 光谱数据优化处理

试验中,光谱仪所获光谱信号的噪声较高,选择在特定的离散波长点上对应的吸收谱线所包含的体积分数信息。在氙灯发射的  $m=160$  个不同波长的紫外光序列中,测量获取数据序列:  $(\lambda_1, D'_1), (\lambda_2, D'_2), \dots, (\lambda_{160}, D'_{160})$ ,采用最小二乘法进行回归拟合,实现 NO 体积分数的反演计算,因测量 NO 一种气体的体积分数,故取  $n=1$ 。

取所有离散波长点对应的差分吸收度测量值  $D'(\lambda_i)$  与计算值  $L \sum_{i=1}^{160} \sigma'_i(\lambda) c_i$  之差的平方和作为目标函数:

$$E = \sum_{j=1}^{160} \left[ D'_j(\lambda_j) - L \sum_i \sigma'_i(\lambda) c_i \right]^2. \quad (5)$$

利用最小二乘法反演被测气体体积分数,寻找由式(5)所描述的测量波段内气体的差分吸收截面的最佳组合。根据式(5),在整个反演波段找出最佳体积分数  $c_j$ ,使方差  $E$  最小,从而得出被测气体 NO 的体积分数<sup>[17]</sup>:

$$c = \sum_{j=1}^{160} \left[ D'_j(\lambda) \sigma'_j / L \sum_{i=1}^{160} \sigma_i^2 \right]. \quad (6)$$

## 2.3 差分吸收度与体积分数变化规律

配制体积分数为  $440 \text{ mL/m}^3$  的标准 NO 气体开展试验研究。采用气体分割器将 NO 气体按比例从  $44 \text{ mL/m}^3$  到  $396 \text{ mL/m}^3$  体积分数进行分割,获取 9 组标准气体的差分吸收度;为降低重复性误差,对每组吸收系数多次测量,取平均值。以上数据处理过程均采用同样的方法。在  $200 \sim 230 \text{ nm}$  波长范围内,绘出所测得的标准 NO 气体的 10%、标准 NO 气体的 40% 和标准 NO 气体的 70% 体积分数的 NO 差分吸收度,如图 4 所示。

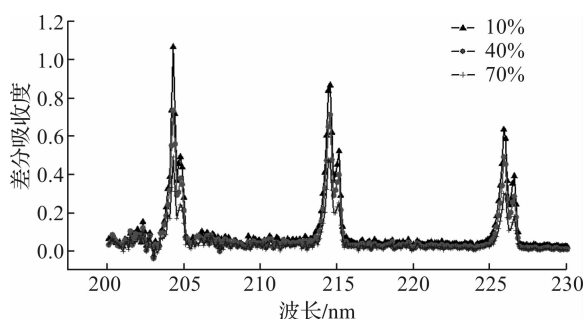


图4 NO 气体差分吸收度与体积分数变化关系

Fig. 4 Variation relationship between the differential absorbance of NO and its volume fraction

由图 4 可以看出,NO 气体在紫外光  $200 \sim 230 \text{ nm}$  波段范围内具有明显的吸收峰。随着 NO 气体体积分数的提高,差分吸收度值也相应提高。当 NO 气体体积分数较大时,差分吸收度值较高,对应的体积分反演值更准确;当 NO 气体体积分数较低时,差分吸收度值较小,多呈现无规律的小幅度波动,各波长处的光谱信号受噪声的影响较大,信噪比较低,较难准确反演被测气体的体积分数。

## 2.4 差分吸收截面的获取

利用试验装置, 通入配置体积分数为  $350 \text{ mL/m}^3$  的标准 NO 气体, 并控制气体压强为一个大气压, 记录试验数据并代入式(3)。将光谱中的慢变部分分离后, 得到 NO 气体差分吸收截面, 如图 5 所示。

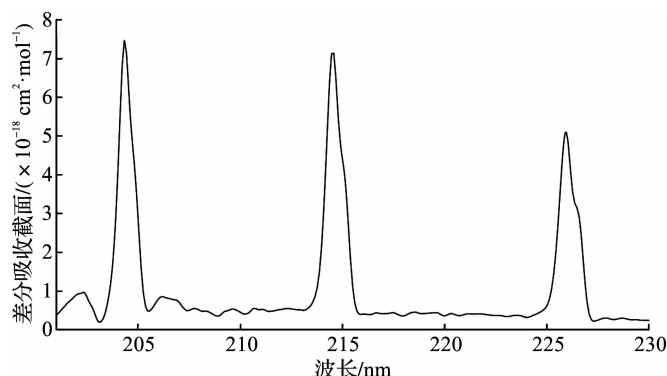


图 5 NO 气体差分吸收截面图

Fig. 5 NO absorption cross section

通过试验观测发现, NO 气体在紫外波长为  $200 \sim 230 \text{ nm}$  波段中有较好的吸收截面, 在该波段范围内有 3 个明显的吸收峰具备较好的吸收特性, 这便于提高 NO 气体体积分数反演计算精度。

## 2.5 测量结果分析

将试验中所获得的 NO 差分吸收度和差分吸收光谱进行最小二乘拟合, 进行 4 次试验计算并取平均值, 得到 NO 的计算体积分数值  $x_{\text{NO}}$  与真实体积分数值  $y_{\text{NO}}$  作对比, 如表 1 所示。

表 1 试验获取的 NO 反演计算体积分数值和真实体积分数值的对比

Table 1 Comparison of NO volume fraction between the value gained by the experimental inversion calculation and the true value

序号	$x_{\text{NO}}$					$y_{\text{NO}}$
	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	均值	
1	132.34	131.31	133.42	134.56	132.908	150
2	224.68	223.47	225.71	226.96	225.205	200
3	261.57	260.59	262.38	263.56	262.025	250
4	319.08	318.64	320.12	321.07	319.728	300
5	361.16	360.27	362.27	363.56	361.815	350
6	374.83	373.65	375.34	376.59	375.102	400
7	390.79	389.77	391.16	392.83	391.138	450
8	458.32	457.55	459.33	460.34	458.885	500
9	474.85	473.41	475.63	476.03	474.98	550
10	517.18	516.09	518.38	519.67	517.83	600

由表 1 可看出, 反演精度随着气体体积分数的提高, 其误差呈增大趋势。采用多项式拟合的方法, 对反演结果的非线性干扰实施修正。在选择不同阶次进行拟合时, 当判定系数  $R^2$  达到 0.981 9 时, 具有较好的拟合效果; 选择更高的拟合阶次时, 相关系数  $R^2$  及拟合精度并无明显提高, 式(7)给出了根据试验结果剔除非线性干扰后的 NO 3 次拟合模型的多项式表达式, 其拟合曲线如图 6 所示。

$$y_{\text{NO}} = 1.609 \times 10^{-6} x_{\text{NO}}^3 - 4.392 \times 10^{-4} x_{\text{NO}}^2 + 0.9771 x_{\text{NO}} + 1.29. \quad (7)$$

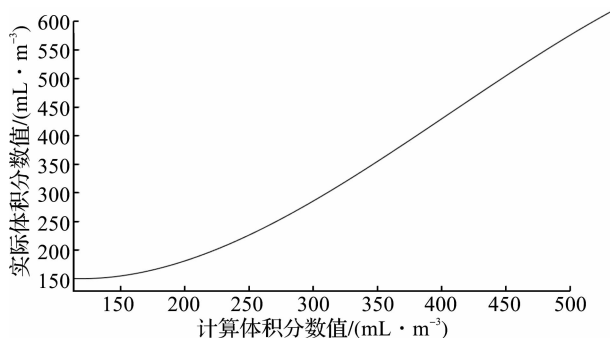


图 6 NO 气体体积分数的非线性多项式拟合关系曲线

Fig. 6 Relation curve of NO volume fraction by nonlinear polynomial fitting

针对式(5)~(7)所给出的最小二乘拟合法及非线性补偿模型进行试验验证,试验测量 NO 气体,结果如表 2 所示。

表 2 非线性补偿前后的 NO 气体体积分数值对比

Table 2 Comparison among the NO volume fraction values before and after nonlinear compensation

序号	真实值/(mL·m <sup>-3</sup> )	修正前测量值		修正后测量值	
		体积分数/(mL·m <sup>-3</sup> )	误差/%	体积分数/(mL·m <sup>-3</sup> )	误差/%
1	200	221.03	10.5	207.61	3.8
2	270	292.31	8.2	278.32	3.1
3	305	320.34	5.0	297.34	-2.5
4	341	350.46	2.8	346.40	1.3
5	420	384.62	8.4	417.82	-0.5
6	498	458.51	7.9	504.75	1.4
7	560	480.47	14.2	580.34	3.6

由表 2 可知,NO 修正前测量误差较大,修正后测量误差有所减小。试验所采用最小二乘拟合的方法及非线性补偿模型对于 NO 气体体积分数检测算法有较大的优化作用。NO 体积分数检测精度尚有进一步提升空间,主要可考虑的因素如下:

1)气体的温度压力。温度和压力的变化会导致检测过程中气体吸收截面发生改变,因而针对温度和压力作自变量,研究对气体吸收截面的影响规律会进一步优化气体体积分数反演精度和稳定性。

2)光谱仪的分辨力。光谱仪的分辨力越强,能够检测到的波段范围也越广,同时分辨力过大会导致检测到的能量降低,信号的强度和信噪比变差。

此外,应用 DOAS 技术时,由于短光程低体积分数气体的差分吸收度较低,光谱信号受噪声干扰较大,信噪比较低,因而在较低体积分数下的检测试验研究还有待进一步开展。

### 3 结 论

通过对 DOAS 的测量原理和差分光路的研究,采用自制测量系统实现对光谱数据的采集。通过对 NO 排放体积分数检测算法的优化,采用最小二乘法对气体体积分数进行反演并进行多项式补偿优化。试验结果表明,在高体积分数区间,检测系统修正补偿方法可获得更高的反演精度,其反演误差可以控制在 4%以内,测量系统的精确度和稳定性有较大改善,具有实际应用价值。此外,考虑到在较低气体体积分数下气体的吸光度较小,吸收谱线信噪比较低,依据本试验 NO 体积分数检测的反演推求理论方法,可对低体积分数区间的算法进一步优化。

#### 参考文献:

- [1] 牛国辉. 汽车尾气污染物的分析与研究[J]. 计量与测试技术, 2015, 42(10): 62.
- [2] 游大龙, 胡涛, 郑芳, 等. 机动车尾气污染与防治措施研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(1): 102.
- [3] 王竹青, 郑轶, 杨冰, 等. 基于气液相表面化学发光原理的臭氧在线测定仪[J]. 分析仪器, 2016(3): 6.
- [4] 林金明, 曹开法, 胡顺星, 等. 差分吸收激光雷达探测二氧化硫实验研究[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(3): 872.
- [5] SAITO H, GOTO Y, MABUCHI Y, et al. Simultaneous monitoring of nitrogen dioxide and aerosol concentrations with dual path differential optical absorption spectroscopy[J]. Open Journal of Air Pollution, 2014(3): 20.
- [6] 李锋, 王婵, 宋启军. 化学发光法检测一氧化氮的干扰及消除[J]. 分析试室, 2017, 36(8): 900.
- [7] 刘秋武, 王晓宾, 陈亚峰, 等. 基于染料激光器的差分吸收激光雷达探测大气 NO<sub>2</sub> 浓度[J]. 光学学报, 2017, 37(4): 338.
- [8] 董威, 胡肇焜, 李昂, 等. 车载被动 DOAS 遥测钢铁企业分装置排放通量[J]. 量子电子学报, 2015, 32(5): 627.
- [9] 刘文清, 陈臻懿, 刘建国, 等. 环境污染与环境安全在线监测技术进展[J]. 大气与环境光学学报, 2015, 10(2): 82.
- [10] 刘世胜, 魏庆农, 冯巍巍, 等. 城市空气质量监测系统(DOAS)谱线漂移问题及解决方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(6): 1451.