

H₂S 分子 6320—6350 cm⁻¹ 波段谱线参数 高精度测量*

田思迪¹⁾ 杜艳君²⁾ 李济东¹⁾ 丁艳军¹⁾ 彭志敏^{1)†}
吕俊复¹⁾ 潘超³⁾ 冯小雅³⁾

1) (清华大学能源与动力工程系, 电力系统与发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

2) (华北电力大学控制与计算机工程学院, 北京 102206)

3) (国家能源集团科学技术研究院有限公司, 清洁高效燃煤发电与污染控制国家重点实验室, 南京 210046)

(2022 年 9 月 25 日收到; 2022 年 10 月 25 日收到修改稿)

硫化氢 (H₂S) 作为一种强腐蚀性且具有剧毒的气体, 在化工、能源、环境等多个领域都是重要的中间产物或排放污染物, 在线精确测量其浓度对工艺过程控制、安全生产具有重要意义. 可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 作为一种定量吸收光谱技术, 适用于大气环境监测、工业过程控制等领域 H₂S 浓度高精度在线测量. 考虑到 HITRAN2020 数据库中 H₂S 的谱线参数主要来自基于半经验理论模型的计算, 且缺乏实验数据验证, 本文首先采用直接吸收 (DAS) 法扫描获得 H₂S 分子 6320—6350 cm⁻¹ 波段内谱线吸收截面, 选取其中 6 组吸收较强、相对独立、具有应用潜力的特征谱线作为实验测量的目标谱线; 然后采用免标定、高信噪比的波长调制-直接吸收 (WM-DAS) 法测量了该 6 组谱线在不同压力下的吸收截面并用 Voigt, Raution 等线型函数对吸收截面进行最小二乘拟合, 对谱线的碰撞展宽系数、线强度、Dicke 收敛系数等光谱常数进行高精度测量, 其中吸收截面拟合的残差标准差低至 7×10^{-5} , 谱线线强度的测量不确定度小于 2%, 碰撞展宽系数、Dicke 收敛系数、速率依赖系数的测量不确定度小于 10%. 完善了 H₂S 光谱数据库, 为 H₂S 浓度高精度测量提供基础光谱数据.

关键词: 硫化氢, 波长调制-直接吸收光谱, 碰撞展宽, 线强度

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.-f

DOI: 10.7498/aps.72.20221855

1 引言

硫化氢 (H₂S) 作为一种剧毒、易燃、易腐蚀的酸性气体, 在化工生产、生物医学和能源电力等多个领域中都是重要的中间产物或排放物质^[1,2], 其浓度过高不仅会给设备造成严重的腐蚀作用, 而且 H₂S 泄露或逃逸会对生态环境和人体健康造成严重的危害^[3-5], 如当其浓度大于 600×10^{-6} 时, 在极短时间内即可致人死亡. 在工业生产中, 尤其是

高压管道运输、高温壁面换热、污染物排放等过程的需求是精确控制 H₂S 浓度在安全范围内, 因此, 在线精确测量 H₂S 浓度对工业安全生产、生态环境保护和人体健康安全有重要的意义. 与 CH₄, CO₂ 等非极性分子不同, H₂S 作为极性分子具有易吸附、易溶于水、强腐蚀性等特点, 传统取样测量方式存在样气失真、管路腐蚀等问题. 如目前常用的气相色谱 H₂S 检测技术虽然具有较高测量精度, 但预处理系统复杂, 对操作环境和技术要求较高且单次检测时间较长, 测量中存在样气失真、响应速

* 国家重点研发计划 (2019YFB2006002) 和 国家自然科学基金 (51906120) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn

度慢等问题,一般适用于实验环境下的 H_2S 浓度测量^[6];而电化学 H_2S 传感器^[7]虽然技术成熟、操作简单、成本低,但实际应用中尤其是复杂工业现场环境中容易受到 SO_2 等组分干扰,测量精度较低且损耗大、寿命短。

考虑到气相色谱、电化学等技术在线测量 H_2S 浓度存在的局限性,近年来,基于光学检测原理的 H_2S 原位在线测量技术得到快速发展,其原理是利用气体分子特征吸收谱线对光子的吸收作用确定其浓度,具有非接触、无需预处理、测量精度高、响应速度快等优点.如傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、非分散红外光谱 (NDIR) 和可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 检测技术在 H_2S 浓度测量中得到越来越多的应用.其中 FTIR 和 NDIR 技术利用宽带光源进行宽谱测量,在复杂气体环境中容易受其他气体组分的干扰,而 TDLAS 技术^[8–12]采用窄带激光扫描分子特征吸收谱线,可选择不受其他气体分子谱线干扰的特征吸收谱线进行测量,波长选择性强,适用于多组分复杂工况下 H_2S 浓度在线检测.精确测量 H_2S 分子谱线参数如碰撞展宽系数、线强度等是实现 H_2S 气体浓度高精度在线测量的前提条件之一。

HITRAN2020 数据库提供以 Voigt 线型 (Voigt profile, VP) 函数为基准的谱线参数参考值,其中 H_2S 分子由于易吸附、易腐蚀、吸收强度较弱等原因只有极少部分谱线参数由实验量得,大部分参数如中心频率、线强度、碰撞展宽系数等来自于量子力学理论计算解或实验与计算结合的插值结果^[13–16].如 H_2S 与空气的碰撞展宽系数具有随低能级转动量子数 ($J'' + 0.2Ka''$) 增大而缓慢下降的规律,该参数主要基于少数实验数据的线性拟合得到^[17,18],相关参数的准确性有待进一步验证.数据库中的参考值与实际测量结果偏差会导致气体参数测量结果存在较大的不确定度.此外, HITRAN 数据库采用的 VP 函数精度较低,随着近年来气体参数测量精度要求的提高,比 VP 更符合实际线型轮廓的线型函数模型得到越来越多的关注.目前 Raution 线型 (Raution profile, RP) 和二次速度依赖的 Voigt 线型 (quadratic speed-dependent Voigt profile, qSDVP)^[19–21]具有更高的线型描述精度,实验中如果采用上述高精度线型函数用于实际测量,则需要精确测量相应线型函数中的光谱常数。

考虑到实验测量 H_2S 分子谱线参数的重要性,

本文首先采用直接吸收 (DAS) 法扫描获得 H_2S 分子 6320—6350 cm^{-1} 波段的吸收光谱信息,并选取其中 6 组吸收较强的特征谱线作为测量的目标谱线.由于 H_2S 待测谱线吸收强度较弱,实验以 Herriott 型多次反射吸收池作为气室,然后采用高测量精度的波长调试-直接吸收 (WM-DAS) 法结合 VP, RP 和 qSDVP 模型精确测量该 6 组谱线的线强度、碰撞展宽系数、Dicke 收敛系数和速度依赖的碰撞展宽系数,并对实验测量数据进行不确定度分析。

2 谱线参数测量方法

频率为 ν 的激光经过含有待测气体介质的腔室时,出射光强 I_t 和入射光强 I_0 满足 Beer-Lambert 定律:

$$\alpha(\nu) = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = -PLS(T)\chi\varphi(\nu), \quad (1)$$

式中 P (atm, $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$) 为腔室内总气压; L (cm) 为光程; $S(T)$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$) 为待测气体吸收谱线的线强度,与温度相关; T (K) 为环境温度; χ 为气体浓度; $\alpha(\nu)$ 定义为谱线的吸收率函数; $\varphi(\nu)$ 为线型函数,用于描述吸收谱线的轮廓,其中包含多个谱线参数.由 (1) 式可知,当合适频率的激光穿过待测气体时,通过测量穿过气体前后的激光光强可以得到 $\alpha(\nu)$,在已知 $P, L, S(T)$ 的条件下可计算得到 $\varphi(\nu)$,进而获得包含其中的待测气体谱线参数.因此,为了精确测量气体谱线参数,需要采用高精度方法测量 $\alpha(\nu)$ 。

2.1 线型函数

谱线轮廓受多种因素的影响,线型函数 $\varphi(\nu)$ 中包含相关谱线参数,其中热力作用主导的 Doppler 展宽 $\Delta\nu_D$ 和压力作用主导的 Lorentz 展宽 $\Delta\nu_L$ 起主要作用,其表达式如下:

$$\Delta\nu_D = 3.581 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M}, \quad (2)$$

$$\Delta\nu_L = P(T_0/T)^{n_{\text{air}}} [\chi\gamma_{\text{H}_2\text{S-H}_2\text{S}}(T_0) + (1-\chi)\gamma_{\text{H}_2\text{S-air}}(T_0)], \quad (3)$$

式中, ν_0 为谱线的中心频率, M 为待测气体相对分子质量, $\gamma_{\text{H}_2\text{S-H}_2\text{S}}(T_0)$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) 为 H_2S 分子自身碰撞展宽系数, $\gamma_{\text{H}_2\text{S-air}}(T_0)$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) 为 H_2S 与空气的碰撞展宽系数, χ 为 H_2S 浓度, n_{air} 为 H_2S 在空气中的谱线展宽的温度依赖指数, $T_0 = 296 \text{ K}$. VP^[21]

函数由 Gauss 线型函数和 Lorentz 线型函数卷积得到, 考虑了 $\Delta\nu_D$ 和 $\Delta\nu_L$ 的叠加作用, 其表达式如下^[22]:

$$\varphi_V(x, y) = A \operatorname{Re}[W(x, y)], \quad (4)$$

式中, $W(x, y)$ 表示为

$$W(x, y) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{x + iy - t} dt, \quad (5)$$

$$A = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} / \Delta\nu_D, y = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D}, x = \sqrt{\ln 2} \frac{v - v_0}{\Delta\nu_D}.$$

RP 函数中包含与压力正相关的参数 ν_H , 用于描述压力对 Doppler 展宽的影响^[19,23], 函数表达式如下:

$$\varphi_R(x, y, z) = A \operatorname{Re} \left[\frac{W(x, y + z)}{1 - \sqrt{\pi} z W(x, y + z)} \right], \quad (6)$$

式中, z 表示为

$$z = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu_H}{\Delta\nu_D}, \quad (7)$$

其中, $\nu_H = P\beta_0(T_0)(T_0/T)^{n_1}$, $\beta_0(T_0)$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) 定义为 Dicke 收敛系数. qSDVP^[20] 是一种比 VP 符合实际谱线轮廓的模型, 它提供一个与压力正相关的参数 γ_2 , 提高了对实际吸收光谱的拟合精度, 其表达式如下:

$$\varphi_{\text{qSDVP}}(z_-, z_+) = A \operatorname{Re}[w(iz_-) - w(iz_+)], \quad (8)$$

式中, $z_{\pm} = \sqrt{X+Y} \pm \sqrt{Y}$, X 和 Y 分别表示为

$$X = \frac{-i(v_0 - v) + \Delta\nu_L - 3\gamma_2/2}{\gamma_2}, Y = \frac{1}{4\ln 2} \left(\frac{\Delta\nu_D}{\gamma_2} \right)^2, \quad (9)$$

其中, $\gamma_2 = P\gamma_2(T_0)(T_0/T)^{n_2}$, $\gamma_2(T_0)$ ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) 为速度依赖的碰撞展宽系数.

2.2 WM-DAS 原理

WM-DAS 方法^[24–26]将 WMS^[27]中的谐波分析方法和免标定、能够直接获得吸收率的 DAS 法结合, 只采用高频调制信号进行测量, 对吸收后光强信号做 FFT 变换, 获得以调制信号频率为基频的特征频谱, 然后选取其整数倍频信号重构吸收光强信号, 以获得吸收率函数中包含的待测气体各项参数信息. 该方法的测量信号和波长标定信号如图 1 所示. 为建立激光光强与频率之间的关系, 令 $x = \cos(\omega t + \eta)$, 其中 ω 为测量信号角频率, η 为基频相位, 为了达到足够高的精度采用 3 倍频信号描述入射激光的瞬时光强, 则激光瞬时频率与 x 之间的关系如下:

$$\begin{aligned} v = \bar{v} + a_1 x + a_2 \cdot [(2x^2 - 1) \cos \varphi_2 \\ + 2x \sin \varphi_2 \sqrt{1 - x^2}] + a_3 [(4x^3 - 3x) \cos \varphi_3 \\ + (4x^2 - 1) \sqrt{1 - x^2} \sin \varphi_3], \end{aligned} \quad (10)$$

其中 a_i 和 φ_i 分别为第 i 倍频信号的调制幅度和初始相位. 透射光强表达式如下:

$$\begin{aligned} I(x) = \sum_{k=0}^{\infty} X_k \cdot \cos[k \cdot (\arccos x \pm \eta)] \\ \pm \sum_{k=0}^{\infty} Y_k \cdot \sin[k \cdot (\arccos x \pm \eta)], \end{aligned} \quad (11)$$

其中, $k = 0, 1, 2, \dots$; X_k, Y_k 为透射光强频谱的 FFT 系数. 仅采用吸收信号在 kf ($f = \omega/(2\pi)$) 频率处的 FFT 系数重构透射光强信号, 可有效抑制非周期性噪声的干扰, 提高测量信号信噪比, 从而提高气体谱线参数测量精度.

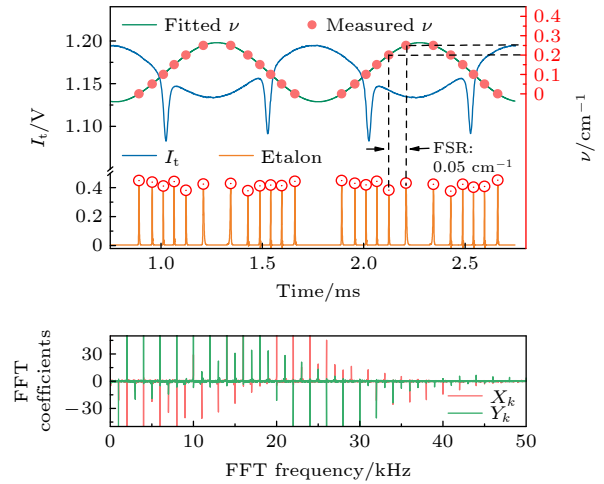
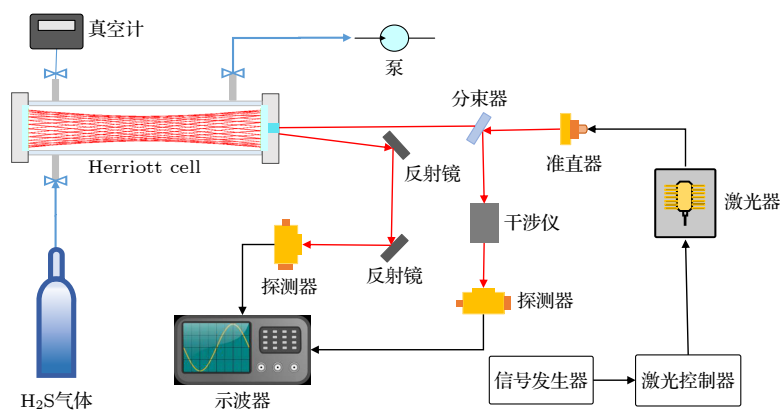


图 1 WM-DAS 方法示意图, 测量信号为 1 kHz 的正弦波, 其中 Etalon 表示经过干涉仪的信号, FSR 表示干涉仪的自由光谱区

Fig. 1. Schematic diagram of WM-DAS method. The measured signal is a sine wave of 1 kHz. Etalon is the light signal through the interferometer, FSR is free spectral range.

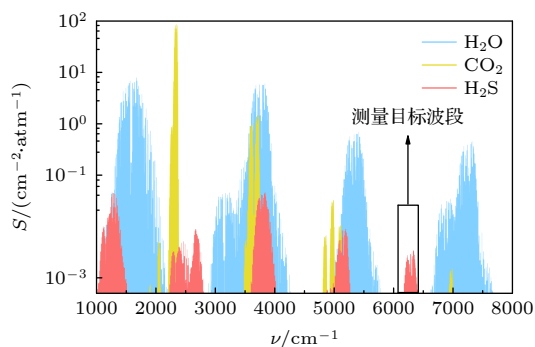
3 实验方案

实验系统如图 2 所示. 信号发生器 (Keysight 33500B) 产生正弦波信号输入激光控制器 (Thorlabs ITC4001), 驱动 1578 nm 分布反馈式可调谐二极管激光器 (功率 12 mW, 工作温度为 $-20 \sim 70$ °C) 对输出激光波长进行扫描. 激光经过分束器后, 一束进入 Herriott 池, 经 H_2S 吸收后出射; 另一束通过干涉仪 (Thorlabs SA200-12B), 用于标定激光相对波长. 透射光信号用光电二极管探测器

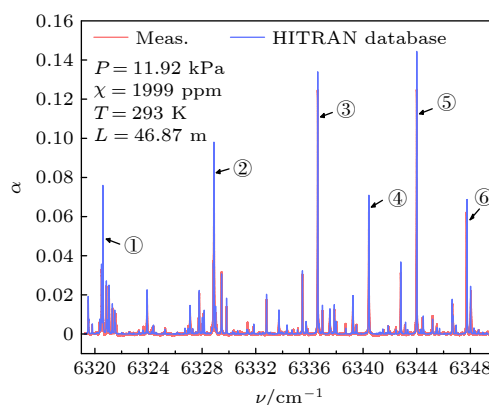
图2 H₂S谱线参数测量实验装置示意图Fig. 2. Schematic diagram of experimental setup for measuring the spectroscopic parameters of H₂S.

(Thorlabs PDA50B-EC) 探测, 送入示波器 (DSO-X-3014A) 进行采集. 实验采用的 H₂S 标准气体浓度为 1999×10^{-6} . Herriott 型长光程吸收池的光程采用 DAS 法以浓度为 99.9% 的 CO₂ 标准气体为吸收介质在低压下测得, 为 46.87 m, 所选 CO₂ 测量谱线的中心频率为 6341.397 cm^{-1} .

H₂S 分子在近-中红外波段谱线吸收强度较弱且容易受到 CO₂, H₂O 等常见气体分子谱线干扰, 这 3 种气体的谱线线强度分布如图 3 所示. H₂S 在 $2.5 \mu\text{m}$ 处谱线线强度最大, 达到 $4.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, 但该波段谱线在实际测量中、尤其是应用于大气环境监测或工业气体分析时容易受到 CO₂, H₂O 等气体干扰, 即使在低压条件下也难以测量; 同时中红外激光器及探测系统不仅技术成熟度较差, 而且价格昂贵. 相较而言, H₂S 分子 $1.58 \mu\text{m}$ 波段虽然线强度较小 (约为 $2.5 \mu\text{m}$ 处的 1/10), 但受其他气体干扰较小, 具有在复杂工业现场中测量 H₂S 气体的潜力. 因此, 本文主要围绕 H₂S 分子 $6320\text{—}6350 \text{ cm}^{-1}$ 波段谱线进行研究.

图3 H₂S, CO₂, H₂O 分子谱线线强度分布Fig. 3. The distribution of line strengths of H₂S, CO₂ and H₂O.

为了探究选定的 H₂S 吸收光谱的测量目标波段, 首先采用 DAS 法对 $6320\text{—}6350 \text{ cm}^{-1}$ 宽波段范围内 H₂S 气体 (浓度 1999×10^{-6} , 平衡气为 N₂) 吸收截面进行测量, 通过测量入射光强和透射光强可得到吸收率, 测量时 Herriott 吸收池内压力为 11.92 kPa, 环境温度为 293 K. 测量时采用三角波对激光波长进行扫描, 频率为 1 kHz, 单次测量扫描范围约为 2.5 cm^{-1} , 经过改变激光器中心波长多次连续测量, 可获得 H₂S 在 $6320\text{—}6350 \text{ cm}^{-1}$ 波段的吸收光谱信息, 实验测量吸收率和基于 HITRAN2020 中光谱参数 (谱线中心频率、线强度、碰撞展宽系数) 计算所得理论吸收率如图 4 所示.

图4 H₂S 在 $6320\text{—}6350 \text{ cm}^{-1}$ 光谱测量结果和基于 HITRAN2020 数据的仿真结果, α 为吸收率, ν 为波数Fig. 4. Measured absorption spectra of H₂S in the range of $6320\text{—}6350 \text{ cm}^{-1}$ and simulation results based on HITRAN 2020. α is absorbance and ν is wave number.

由图 4 可知, H₂S 在 $6320\text{—}6350 \text{ cm}^{-1}$ 波段内有 6 组吸收较强的谱线, 线强度在 $10^{-3} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 量级, 具有工程测量应用潜力. 选择这 6 组谱线作

为测量的目标谱线, 在环境温度 295 K、吸收池压力 12.28 kPa 的条件下, 采用与上述实验相同的方法, 扫描得到目标谱线的吸收率, 测量结果和基于采用 HITRAN2020 中光谱参数模拟计算所得吸收率对比如图 5 所示. 对比各组谱线吸收率的测量值和模拟计算值, 可发现各组谱线线强度的测量值与计算值相差比例不同, 如第 1 组谱线线强度的测量值与计算值相差小于 1%, 而第 5 组谱线线强度的测量值与计算值相差约 11%, 且根据测量结果, 各谱线展宽参数的测量值与参考值也相差 2%—12%, 此结果说明数据库中提供的谱线参数值不确定度较大. 这些谱线参数不准确会导致气体浓度等信息的测量值产生更大不确定度, 因此需要用高精度方法测量谱线参数.

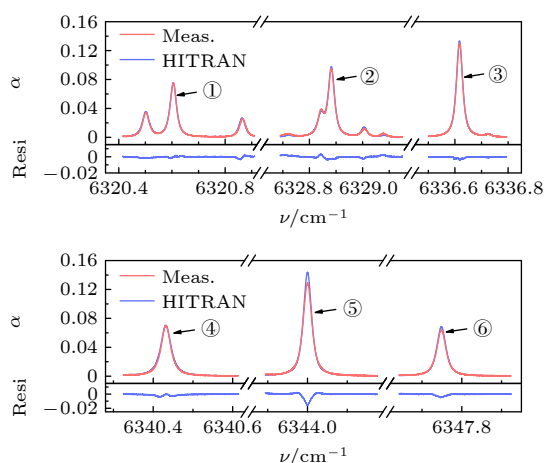


图 5 H_2S 特征谱线吸收率测量结果和基于 HITRAN2020 数据库的仿真结果以及残差

Fig. 5. Measured absorbance of H_2S transitions, simulation results based on HITRAN2020 database and the residuals.

4 实验结果与分析

4.1 实验结果

为测量与压力相关的谱线参数, 实验工况选择压力变化范围 3—13 kPa, 对每组谱线测量 9 个压力点下的吸收率, 分别用 VP, RP 和 qSDVP 对每个压力下测量所得吸收率进行最小二乘拟合以获得相关谱线参数. 以 $\nu_0 = 6344.000 \text{ cm}^{-1}$ 的谱线为例, 该谱线在 4 个压力点下的吸收率测量结果和由 VP, RP 和 qSDVP 函数拟合吸收率所得残差如图 6 所示. 相较而言, VP 对真实吸收率的拟合精度有明显不足, VP 模型中假设压力与 Doppler 展宽不相关且粒子运动速度不变, 用于拟合实际测

量的谱线吸收率时, 残差在中心频率处会出现“W”型结构; RP 函数中考虑了 Dicke 观测到在分子平均自由程小于跃迁波长时发生的 Doppler 展宽变窄现象, 对实际吸收率的拟合精度更高; qSDVP 函数中包含与分子运动速度分布相关的碰撞展宽参数 γ_2 , 更接近实际气体谱线轮廓, 对测量吸收率的拟合效果最佳, 残差标准差低至 7×10^{-5} . 各线型函数对吸收率拟合的残差的来源包括函数模型本身描述的物理性质不够全面、与真实谱线轮廓有所差别; 实验过程中存在随机噪声; 多次反射吸收池内发生激光干涉现象; 以及实验过程中压力变化会引起吸收池产生微小形变, 使得反射面不能维持干涉导致的周期性噪声最小的状态.

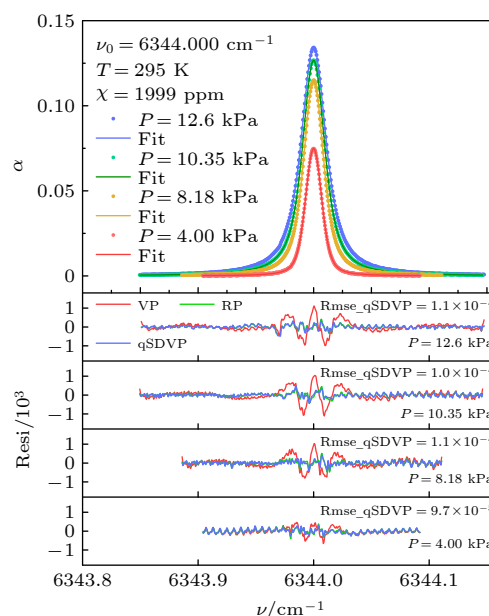


图 6 不同压力下 $\nu_0 = 6344.000 \text{ cm}^{-1}$ 谱线的吸收率测量结果和 qSDVP 对吸收率拟合的结果以及由 VP, RP 和 qSDVP 拟合所得残差

Fig. 6. Measured absorbance and the qSDVP best-fit results and the residuals for VP, RP and qSDVP of the transition centered at 6344.000 cm^{-1} at different pressures.

图 7 为 H_2S 分子 $\nu_0 = 6344.000 \text{ cm}^{-1}$ 谱线测量所得谱线参数与 P 的线性拟合结果, 参数包括 $\Delta\nu_L$, ν_H , γ_2 和吸收率函数对频率 ν 的积分面积 IA , $IA = P\chi LS(T)$, 由 qSDVP 对测量结果拟合得到. 对另外 5 组特征谱线的吸收率测量结果采取相同方式进行分析, 所得谱线参数及 HITRAN2020 数据库中相应的参考值见表 1. VP 中的 $\gamma_{\text{H}_2\text{S-air}}(T_0)$ 略小于 RP 或 qSDVP 中的 $\gamma_{\text{H}_2\text{S-air}}(T_0)$, 在应用不同的线型函数模拟实际谱线轮廓时, 对应的参数也

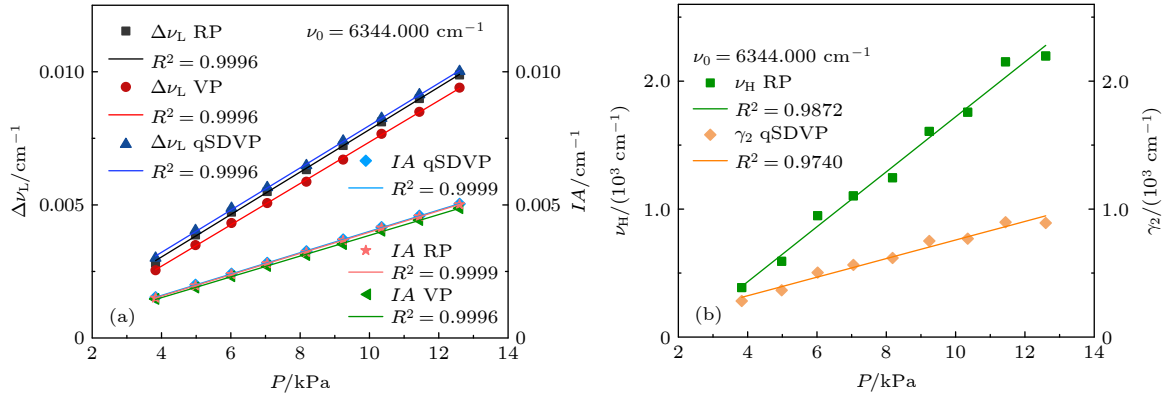


图 7 (a) $\nu_0 = 6344.000 \text{ cm}^{-1}$ 的谱线 $\Delta\nu_L$ 和 IA 与压力的线性拟合结果, 分别由 VP, RP 和 qSDVP 得到; (b) ν_H 与压力的线性拟合结果, 由 RP 得到; γ_2 与压力的线性拟合结果, 由 qSDVP 得到

Fig. 7. For the transition centered at 6344.000 cm^{-1} : (a) The linear fitting results of $\Delta\nu_L$ and IA with pressure, which were obtained by VP, RP and qSDVP respectively; (b) the linear fitting results of ν_H and pressure, for RP; the linear fitting results of γ_2 and pressure, for qSDVP.

表 1 H_2S 在 $6320\text{--}6350 \text{ cm}^{-1}$ 波段谱线的光谱常数测量结果

Table 1. Measured spectroscopic parameters of the H_2S transitions in the range of $6320\text{--}6350 \text{ cm}^{-1}$.

ν_0 / cm^{-1}	φ	$\gamma_{\text{H}_2\text{S-air}}(T_0) / (10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$		$\beta_0(T_0) / (10^{-2} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	$\gamma_2(T_0) / (10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	$S(T_0) / (10^{-3} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1})$	
		Meas.	Ref.			Meas.	Ref.
6320.605	VP	8.99 ^c	8.81	2.80 ^c	7.85 ^c	2.57 ^a	2.63
	RP	9.18 ^b				2.65 ^a	
	qSDVP	9.18 ^b				2.65 ^a	
6328.883	VP	8.62 ^b	8.79	1.75 ^c	5.89 ^c	3.19 ^a	3.35
	RP	8.81 ^b				3.24 ^a	
	qSDVP	8.83 ^b				3.26 ^a	
6336.617	VP	7.87 ^b	8.26	1.05 ^c	4.52 ^b	4.26 ^a	3.49
	RP	8.08 ^b				4.31 ^a	
	qSDVP	8.13 ^b				4.32 ^a	
6340.432	VP	9.07 ^b	10.4	2.38 ^b	7.00 ^b	2.43 ^a	2.66
	RP	9.18 ^b				2.49 ^a	
	qSDVP	9.16 ^b				2.49 ^a	
6344.000	VP	7.79 ^b	6.96	2.18 ^a	7.36 ^b	4.22 ^a	3.27
	RP	8.00 ^a				4.33 ^a	
	qSDVP	7.96 ^a				4.34 ^a	
6347.749	VP	8.62 ^b	8.40	2.40 ^b	7.80 ^c	2.24 ^a	2.36
	RP	8.79 ^a				2.29 ^a	
	qSDVP	8.75 ^a				2.30 ^a	

注: ^a不确定度0—2%; ^b不确定度2%—5%; ^c不确定度5%—10%.

需要分别测定. 线强度 $S(T_0)$ 的测量不确定度小于 2%, 精度高于数据库中参考值 (不确定度 5%—10%). 在波数为 6336.617 cm^{-1} 和 6344.000 cm^{-1} 处各有两条中心频率完全重合的谱线, 该处跃迁频率由基于量子力学的理论计算得到, 在实际测量中可看作单条谱线, 表 1 中列出的线强度参考值为重合谱线中吸收较强谱线的 $S(T_0)$.

4.2 不确定度分析

根据误差合成定律对实验测得的参数进行不确定度分析. 参数 U 可看作是各个直接测量所得物理量 ε_i 的函数, 则 U 的不确定度 σ_U 的计算方式如下^[28,29]:

$$\sigma_U = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_i} \sigma_{\varepsilon_i} \right)^2}, \quad (12)$$

其中 σ_{ε_i} 为被测物理量 ε_i 的不确定度. 对测量所得光谱常数的不确定度产生影响的因素如下.

1) 压力 P , 实验所用电子真空计的测量不确定度为 0.1%, 本文中 U 与对谱线参数 ($\Delta\nu_L$, ν_H , γ_2 或 IA) 和 P 做线性拟合所得斜率相关, P 的测量误差传递给 U , 该因素使 σ_U 增大幅度小于 0.1%.

2) 由线型函数拟合所得谱线参数, $\Delta\nu_L$, ν_H , γ_2 或 IA , 实验测量数据点与吸收率的最优拟合曲线之间存在残差, 并且用不同线型函数进行拟合的残差不同, 其不确定度表示为残差的均方根误差与吸收率峰值之比, 该因素是测量参数不确定度的主要来源.

3) 环境温度 T , 实验在常温下进行, 温度计测量误差小于 0.2%, 该因素对总不确定度的影响极小.

4) H_2S 浓度 χ , H_2S 标准气体本身浓度的不准确和充气过程中带来的误差, χ 的不确定度小于 1%, 该因素使总不确定度增大幅度小于 1%.

5) U/P 的斜率 $\Delta U/\Delta P$, 考虑 U 与 P 进行线性拟合时的斜率误差, 此因素对 U/P 不确定度的影响取决于线性度, 使总不确定度增加 0—5%.

6) $\ln(U)/\ln(T)$ 的斜率 $\Delta\ln(U)/\Delta\ln(T)$, U 与 T 服从幂律关系, n 为相应的温度指数, 此因素描述了幂律模型的准确性对总不确定度的贡献. 本文中实验温度 T 与 T_0 相差 1 K 左右, 此因素对总不确定度的影响极小.

5 结 论

本文采用 DAS 法在常温、压力为 11.92 kPa 的条件下测量了 H_2S 在 6320—6350 cm^{-1} 波段的吸收截面, 该区域内存在 6 组线强度在 $10^{-3} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$ 量级的特征谱线, 其中有 2 条谱线在理论上分别是两个跃迁的叠加效果, 实际测量可分别看作单条谱线. 然后采用高信噪比的 WM-DAS 法测量这 6 组特征谱线的吸收率, 分别用 VP, RP 和 qSDVP 函数对吸收率进行最小二乘拟合, 其中 qSDVP 对 H_2S 吸收率测量值的拟合精度更高, 残差标准差低至 7×10^{-5} . 实验测量的光谱常数包括由 HITRAN2020 提供参考值的 $\gamma_{H_2S\text{-air}}(T_0)$ 和 $S(T_0)$ 参数, 以及无参考值来源的 $\beta_0(T_0)$ 和 $\gamma_2(T_0)$ 参数, 最后对测量结果进行不确定度分析. 对本文中所有测量目标谱线而言, 由 VP 对吸收率拟合所得的

$\gamma_{H_2S\text{-air}}(T_0)$ 小于由 RP 或 qSDVP 获得的 $\gamma_{H_2S\text{-air}}(T_0)$, $S(T_0)$ 的测量不确定度为 0—2%, $\gamma_{H_2S\text{-air}}(T_0)$, $\beta_0(T_0)$ 和 $\gamma_2(T_0)$ 的测量不确定度小于 10%.

参考文献

- [1] Zhang C, Wang X, Liu H, Liu C, Li S, Xue J, Zeng X 2020 *Fuel* **269** 117233
- [2] Li S, Huo F, Yin C 2022 *Dyes. Pigm.* **197** 109825
- [3] Mohammed A, Devi P (Singh J, et al. ed) 2021 *Hazardous Gases* (Academic Press) pp209–223
- [4] Chen L, Li W, Zhao Y, Zhou Y, Zhang S, Meng L 2022 *Bioresour. Technol.* **345** 126557
- [5] Malone Rubright S L, Pearce L L, Peterson J 2017 *Nitric Oxide* **71** 1
- [6] GB/T 33443–2016 p12
- [7] Brown M D, Hall J R, Schoenfish M H 2019 *Anal. Chim. Acta* **1045** 67
- [8] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Peng Z M 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 064205 (in Chinese) [王振, 杜艳君, 丁艳军, 彭志敏 2020 物理学报 **69** 064205]
- [9] Shao L, Fang B, Zheng F, Qiu X, He Q, Wei J, Li C, Zhao W 2019 *Spectrochim. Acta, Part A* **222** 117118
- [10] Wang Z, Tian C, Qian S, Yu Y, Chang J, Zhang Q, Feng Y, Li H, Feng Z 2022 *Opt. Laser Technol.* **145** 107483
- [11] Peng Z M, He S L, Zhou P L, Du Y J, Wang Z, Ding Y J, Wu YX, Lv J F 2022 *Thermal Power Generat.* **51** 145 (in Chinese) [彭志敏, 贺拴玲, 周佩丽, 杜艳君, 王振, 丁艳军, 吴玉新, 吕俊复 2022 热力发电 **51** 145]
- [12] Lan L J, Ding Y J, Peng Z M, Du Y J, Liu Y F, Li Z 2014 *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **117** 543
- [13] Azzam A a A A, Yurchenko S N, Tennyson J, Martin-Drumel M-A, Pirali O 2013 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130** 341
- [14] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. 2022 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **277** 107949
- [15] Mouelhi M, Cuisset A, Hindle F, Jellali C, Galalou S, Aroui H, Bocquet R, Mouret G, Rohart F 2020 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **247** 106955
- [16] Naumenko O V, Polovtseva E R 2019 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **236** 106604
- [17] Ciaffoni L, Cummings B L, Denzer W, Peverall R, Procter S R, Ritchie G A D 2008 *Appl. Phys. B:Lasers Opt.* **92** 627
- [18] Yan T, Kochanov R V, Rothman L S, Gordon I E https://zenodo.org/record/345381#_yimpMA4VBx3h [2022-4-25]
- [19] Dicke R H 1952 *Phys. Rev.* **89** 472
- [20] Boone C D, Walker K A, Bernath P F 2007 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **105** 525
- [21] Armstrong B H 1967 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **7** 61
- [22] Li J D, Peng Z M, Ding Y J 2020 *Opt. Lasers Eng.* **126** 105875
- [23] Galatry L 1961 *Phys. Rev.* **122** 1218
- [24] Peng Z M, Du Y J, Ding Y J 2020 *Sensors* **20** 681
- [25] Peng Z M, Du Y J, Ding Y J 2020 *Sensors* **20** 616
- [26] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2018 *Opt. Express* **26** 9263
- [27] Reid J, Labrie D 1981 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **26** 203
- [28] Sur R, Spearrin R M, Peng W Y, Strand C L, Jeffries J B, Enns G M, Hanson R K 2016 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **175** 90
- [29] Li J D, Ding Y J, Li Z, Peng Z M 2021 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **276** 107901

High precision measurement of spectroscopic parameters of H_2S in 6320—6350 cm^{-1} band*

Tian Si-Di¹⁾ Du Yan-Jun²⁾ Li Ji-Dong¹⁾ Ding Yan-Jun¹⁾ Peng Zhi-Min¹⁾†
Lü Jun-Fu¹⁾ Pan Chao³⁾ Feng Xiao-Ya³⁾

1) (State Key Laboratory of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

2) (School of Control and Computer Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

3) (State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal-fired Power Generation and Pollution Control,
National Energy Group Science and Technology Research Institute Co. LTD, Nanjing 210046, China)

(Received 25 September 2022; revised manuscript received 25 October 2022)

Abstract

As a highly corrosive and highly toxic gas, hydrogen sulfide (H_2S) is an important intermediate product or pollutant in many fields such as chemical industry, energy and environment. Accurate online measurement of its concentration is of great significance for process control and production safety. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), as a quantitative absorption spectroscopy technique, is suitable for high-precision on-line measurement of H_2S concentration in atmospheric environmental monitoring and industrial processes control. Considering that most of the spectroscopic parameters of H_2S in the HITRAN2020 database are mainly calculated based on semi-empirical theoretical model and the experimental data to support them are lacking. In this work, direct absorption spectroscopy (DAS) method is firstly used to measure the absorption spectra of H_2S in the band of 6320–6350 cm^{-1} . Six groups of characteristic lines with strong absorption and relative independence are selected as the target transitions for experimental measurement. Then, the wavelength modulation-direct absorption (WM-DAS) method with no calibration and high signal-to-noise ratio is used to measure the absorbances of the six groups of transitions under different pressures. Voigt, Raution and quadratic speed-dependent Voigt profiles fit the measured absorbances by least squares method in order to obtain the spectroscopic parameters such as the collision broadening coefficient, line strength and Dicke narrowing coefficient. And the minimum standard deviation of residual error of absorbances is 7×10^{-5} . The measurement uncertainty of each line strength is less than 2%, and the uncertainty of collision broadening coefficients, Dicke narrowing coefficients and the speed-dependent coefficients are all less than 10%. This work is helpful in improving the H_2S spectral database and providing the spectral data basis for the high-precision measurement of H_2S concentration.

Keywords: hydrogen sulfide, wavelength modulation-direct absorption spectrum, collisional broadening, line strength

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.-f

DOI: 10.7498/aps.72.20221855

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFB2006002) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51906120).

† Corresponding author. E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn



H_2S 分子6320—6350 cm^{-1} 波段谱线参数高精度测量

田思迪 杜艳君 李济东 丁艳军 彭志敏 吕俊复 潘超 冯小雅

High precision measurement of spectroscopic parameters of H_2S in 6320—6350 cm^{-1} band

Tian Si-Di Du Yan-Jun Li Ji-Dong Ding Yan-Jun Peng Zhi-Min Lü Jun-Fu Pan Chao Feng Xiao-Ya

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 024205 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221855

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221855>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于波长调制-直接吸收光谱方法的CO分子1567 nm处谱线参数高精度标定

High precision calibration of spectral parameters of CO at 1567 nm based on wavelength modulation-direct absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(6): 064204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191865>

波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)在线监测大气CO浓度

Monitoring of ambient carbon monoxide concentrations based on wavelength modulation direct absorption spectroscopy

物理学报. 2022, 71(4): 044205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211772>

波长调制-直接吸收方法在线监测大气中 CH_4 和 CO_2 浓度

Monitoring of ambient methane and carbon dioxide concentrations based on wavelength modulation-direct absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(6): 064205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191569>

基于CRDS和WM-DAS的宽量程免标定 H_2S 体积分数的测量

Wide-range and calibration-free H_2S volume fraction measurement based on combination of wavelength modulation and direct absorption spectroscopy with cavity ringdown spectroscopy

物理学报. 2022, 71(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220742>

4296—4302 cm^{-1} 范围内氨气光谱线强与自展宽系数测量研究

Measurement research of line intensity and self-broadening coefficient for NH_3 spectra in 42964302 cm^{-1}

物理学报. 2022, 71(16): 164204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220504>

基于可调谐激光吸收光谱技术的二硫化碳中红外光谱参数测量

Measurement of middle infrared spectroscopic parameters of carbon disulfide based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2019, 68(8): 084204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182140>