

一种新型的红外甲烷测量定量分析模型

吴永忠, 程文娟, 韩江洪, 郭太峰, 陈丹艳

(合肥工业大学 计算机与信息学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 在分析常用的红外气体浓度定量分析数学模型朗伯-比尔定律之不足的基础上, 利用 RBF 神经网络良好的学习能力、泛化能力和非线性映射能力, 以 RBF 网络为核心, 通过训练 RBF 网络得到红外探测器输出信号、温度与甲烷浓度的关系, 从而提出了一种新型的红外甲烷浓度测量定量分析模型。分析与实验表明, 该模型在甲烷检测中具有较高的精度。

关键词: 红外甲烷传感器; 朗伯-比尔定律; RBF 神经网络

中图分类号: TD712.55 文献标识码: A

A quantitative analysis model to determine methane concentration by infrared absorbance method

WU Yong-zhong, CHENG Wen-juan, HAN Jiang-hong, GUO Tai-feng, CHEN Dan-yan

(School of Computer and Information, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Discussed a series of disadvantages of Beer-Lambert's law, which had been extensively used in determining infrared gas concentration. For RBF neural networks' good learning, generalizing and nonlinear mapping abilities, a quantitative analysis model based on RBF was proposed in order to replace the law in determining methane concentration by infrared absorbance method. The model presented the relation of methane gas sensors output signal and a temperature signal to methane concentration data by training of RBF neural networks. The experiments show that the model has better performance on accuracy.

Key words: IR methane sensor; Beer-Lambert law; RBF neural networks

红外光学式甲烷传感器以其灵敏度高、选择性好、使用和维护简单、异损坏元件少、使用寿命长等独特优点, 成为甲烷气体分析最常用的方法。尤其在目前煤矿瓦斯灾害频发的情况下, 这种方法已成为我国当前矿用甲烷检测技术领域内的研究热点^[1-3]。

以红外吸收为原理的气体浓度分析算法一般遵循朗伯-比尔定律, 但实际应用中往往会产生偏差。首先, 朗伯-比尔定律是在理想条件下导出的线性数学模型, 其吸光度与浓度呈线性关系, 但实际传感器是非线性关系, 仅在较小范围内呈线性; 其次, 因为约束条件不能满足而导致的朗伯-比尔定律本身的偏差^[4]; 最后, 环境温度的变化也会对测量结果产生相当大的影响^[5-6]。因此, 为了更精确地测量甲烷, 设计更合适的计算模型显得尤其重要。

针对以上问题, 本文提出了一种新型的红外甲烷测量定量分析模型, 该模型利用 RBF 网络可以逼近任意的非线性函数、良好的学习和泛化能力等优点^[7], 以 RBF 网络为核心, 通过训练 RBF 网络得到红外

探测器输出信号、温度与甲烷浓度的关系,较好地反映了红外传感器输入输出的非线性特性,减少了环境温度带来的误差,提高了红外甲烷检测的准确度和精度。

1 朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律及应用误差分析

1.1 朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律

当红外光通过待测气体时,这些气体分子对特定波长的红外光有吸收作用,其吸收关系服从朗伯-比尔吸收定律,即

$$A_m = -\ln[I(\lambda)/I_0(\lambda)] = kLC, \quad (1)$$

式中, A_m 为吸光度; $I(\lambda)$ 为透射光的强度; $I_0(\lambda)$ 为入射光的强度; k 为吸收截面系数, cm^2/g , 即每克吸收的气体面积; L 为光程长度; C 为被测气体的浓度。

从式 (1) 可看出,浓度与吸光度之间呈线性关系。在传统红外甲烷传感器建模中,浓度的计算公式^[3]为 $C = A_m/(kL) = -[1/(kL)]\ln(V/V_0)$, 其中, V_0 和 V 分别为通过红外探测器前后的电压。

1.2 应用误差分析

1.2.1 朗伯-比尔定律的偏差

朗伯-比尔定律是在理想条件下推导的,因在实际应用中不可能完全满足这些条件,所以偏差不可避免。

(1) 朗伯-比尔定律吸收截面系数 k

从理论上讲,朗伯-比尔定律吸收截面系数 k 是一个只和气体本身波长有关的常量,但若实际应用中处于一个温度变化较大的范围时,温度的影响是不可忽略的^[4-6]。

吸收截面系数^[8]的表达式为 $k = k(\lambda)T$, 其中, $k(\lambda)$ 由波长决定; T 为温度。

(2) 光程 L 产生的偏差

在朗伯-比尔定律中,光程 L 为红外辐射通过气体的长度。图 1 (a) 为红外辐射在气室壁上的漫反射,从图中可以看出,光程 L 难以计算;图 1 (b) 为加大光程而增加反射镜后的红外传感器光路,可以看出,光程 L 可以通过计算得到,但不可避免的会产生偏差。



图 1 漫反射式和反射镜式光路原理

Fig. 1 Diffuse reflection sensor block and reflector sensor block

(3) 光的非单色性

理论上要求,朗伯-比尔定律的入射光是纯单色光^[4,8],但在实际应用中,单色器或滤光片从光源的辐射分离出来的光都有一个很小的带宽为 $\Delta\lambda$ 的波段范围,因此,所实测的吸光度为 $A_m = -\ln\left(\int_{\Delta\lambda} e^{-k(\lambda)CL} d\lambda/\Delta\lambda\right)$ 。

如果在 $\Delta\lambda$ 范围内吸收系数不变,指数项可从积分中移出来,所测得的吸光度将与式 (1) 相等^[9]。如果吸收谱带大于滤光片带宽,那么带宽 $\Delta\lambda$ 的影响可以忽略;但如果吸收谱带十分尖锐,或者测量发生在吸收谱带的陡峭处,则吸光系数可能变化很大,这时朗伯-比尔定律将会出现偏差。

(4) 杂散光的影响

在理想情况下,滤光片仅在所选中心波长附近透过辐射,但一些超出这个谱带的辐射(杂散光)总

会从狭缝透射出来，杂散光可通过这种方式改变待测物质的吸光度。设标准入射光强度为 I_0 ，透射光强度为 I ，杂散光入射强度和透射光强度分别为 I_{s0} 和 I_s ，可得吸光度^[4] $A_m = -\ln[(I + I_s)/(I_0 + I_{s0})]$ ，如果待测物质不吸收杂散光，则 $(I + I_s)/(I_0 + I_{s0}) > I/I_0$ ， A_m 变小，产生负偏离；若待测物质吸收杂散光，则产生正偏离， A_m 增大^[4]。

1.2.2 环境温度变化的影响

首先是对红外探测器的影响，由于红外传感器一般都是热电探测器，本身就是热敏感元器件，当环境温度发生变化时，会影响探测器的输出。热电探测器的输出电动势^[9]： $\varepsilon_{ab}(T, T_0) = f(T) - f(T_0)$ ，其中， T 、 T_0 分别为热电探测器探测级和基级 2 节点的温度。只有基级的温度 T_0 保持恒定时，才能使输出电动势与探测级的温度保持固定的函数关系。当环境温度发生变化时，基级温度将随之而变，这就会破坏热电探测器的输出电动势与探测级温度的固有函数关系。

其次，滤光片的中心波长会随温度发生漂移。从滤光片的资料可知，当温度升高时，窄带滤光片的中心波长向波长变长的方向漂移，偏移幅度为 0.01%/K。

最后，灯丝温度的影响。特别是对使用可见光/红外光源的系统，当灯丝温度发生变化时，光源的输出能量也会发生变化。

为了避免温度变化而产生的误差，就必须考虑温度因素，将温度作为 RBF 神经网络的一个输入，以减小实际应用中由于环境温度变化带来的误差。

1.2.3 其它问题

除了上述问题以外，红外气体分析技术还存在光源不稳、背景气体干扰、光敏器件受光照射时的电子迁移所导致的信号散粒噪声、放大器引起的噪声等问题。这些难以解析的系统内在规律，可以通过用实际的传感器输出作样本训练 RBF 网络得以解决。

2 基于 RBF 的甲烷定量分析模型

由以上分析可以看出，实际应用中朗伯 - 比尔定律极易产生偏差，所以本文提出采用一种新型的建模方案，它以 RBF 神经网络为核心，以红外探测器的输出和温度作为 RBF 网络的输入，通过 k -means 算法调整网络参数，利用求伪逆的方法获得权值，通过对训练好的 RBF 网络进行在线预测，最终构建了一种新型的红外甲烷定量分析模型。

2.1 RBF 神经网络

RBF 径向基网络模型通常是一个 3 层前向传输网络，分为输入层、隐含层和输出层。结构如图 2 所示，图中， v_i 为红外探测器的信号电压输出， $v_i = 1 - v/v_0$ ，其中 v 和 v_0 分别为测量信号和参考信号电压^[3]； T_i 为环境温度。 v_i 、 T_i 为网络的输入样本，输出样本为甲烷的浓度值 y_i ，数学表达式为

$$\varphi_i = \exp(-\|x - c_i\|^2/r_i^2), y = \mathbf{w}^T \boldsymbol{\varphi}, \quad (2)$$

式中， $i = 1, 2, \dots, k$ ， k 为隐节点的个数； $\boldsymbol{\varphi} = (\varphi_1, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_k)$ ， φ_i 为第 i 个隐含节点的径向基函数； $x = (x_1, \dots, x_k, \dots, x_N)$ 为 RBF 网络的输入； $c_i = (c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{ik})$ 为第 i 个隐含节点的中心向量； r_i 为第 i 个隐节点的径向基函数的半径； $y = (y_1, \dots, y_i, \dots, y_N)$ 为径向基网络的输出； \mathbf{w} 为连接隐含节点和输出结点的网络权值。

RBF 网络的关键是隐含层中心向量、扩展常数和权值的选取，隐含层节点数对于网络的稳定性也很重要。由式 (2) 及说明可知，式 (2) 为一个非线性映射和一个线性映射，2 者的复合可以任意精度逼近一个连续的非线性函数，所以 RBF 网络能获得系统内在的难以解析的规律，同时具有极快的学习收敛速度。

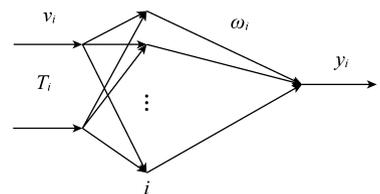


图 2 RBF 模型结构

Fig. 2 RBF model structure

2.2 离线训练

在离线训练中, 训练样本的获得来自实验数据. 输入样本矢量 $x_i = (v_i, T_i)$, 输出样本为甲烷的浓度值 y_i . 获得训练样本后, 先用无监督学习 (k -means 算法对输入样本进行聚类) 方法确定 RBF 网络中 H 个隐节点的数据中心, 并根据每个数据中心之间的距离确定扩展常数, 具体步骤如下: ① 选择 H 个不同的初始聚类中心并设定 $k=1$; ② 计算所有样本输入与聚类中心的距离 $\|x_j - c_i(k)\|$, $i=1, 2, \dots, H$, $j=1, 2, \dots, N$; ③ 对样本输入 X_j , 按最小距离原则进行分类: 即当 $i(x_j) = \min \|x_j - c_i(k)\|$, $i=1, 2, \dots, H$, x_j 被归为第 i 类, 即 $x_j \in w_i(k)$; ④ 重新计算各类新的聚类中心: $c_i(k+1) = \frac{1}{N_{ix \in w_i(k)}} \sum x$, 其中, $i=1, 2, \dots, H$, N_i 为第 i 个聚类域 $w_i(k)$ 中包含的样本数; ⑤ 若 $c_i(k+1) \neq c_i(k)$, 则转到步骤②, 否则聚类结束, 转到步骤⑥; ⑥ 径向基函数的半径 $r_i = d_{\max} / \sqrt{2H}$, 其中, d_{\max} 为所选取中心只见到的最大距离; H 为隐节点个数.

确定了各隐节点的数据中心和扩展常数, 输出权值矢量 w 可用有监督学习方法 (求伪逆) 确定, 步骤如下: ① 若当前输入 $x = (x_1, \dots, x_k, \dots, x_N)$, 计算当前隐函数输出值: $h = \exp(-\|x - c_i\|^2 / r_i^2)$; ② 给定了教师信号, 即实际中甲烷浓度值 $y = (y_1, \dots, y_i, \dots, y_N)$, 则网络的输出权值: $\omega = (h'h)^{-1}h'y$.

经过 300 组实际样本的训练, RBF 网络达到预计精度, 离线训练完成后, RBF 网络的隐节点数、隐节点的中心向量以及径向基函数的半径也随之确定. 由于训练样本来自实验数据, 可以认为训练完的网络接近实际状况, 隐含层的参数不需要在线修正.

2.3 在线预测

采用上述方法对已训练的 RBF 神经网络进行预测, 通过训练好的隐节点数、隐节点的中心向量以及径向基函数的半径, 由式 (2) 求得预测值, 选取 100 组预测样本, 预测结果如图 3 所示. 从 2 组样本的逼近程度可知预测效果较好.

为了更清楚地看到甲烷的预测结果, 随机选取部分预测样本, 详细列出了部分测试结果, 见表 1. 由表 1 可知, 实际甲烷浓度与测量甲烷浓度的最大相对误差为 1.38%, 预测效果较好. 随着浓度的加大, 相对误差呈现逐渐减小趋势.

2.4 实验分析

在实际应用中, 对利用此模型设计的红外甲烷传感系统进行了准确性和精密度的检测实验. 实验选取了 5 种精度为 1% 的甲烷标准气样, 浓度分别为 0, 0.48%, 1.05%, 2.54%, 5.12%, 测试了 8 组数据, 实验结果见表 2. 由分析结果可知: 该系统能准确测量甲烷气体浓度, 绝对误差很小, 准确度、精度较高, 说明利用所建立的模型对甲烷浓度进行预测是切实可行的.

3 结 语

利用 RBF 网络能够逼近任意的非线性函数, 可以反映系统内在的难以解析的特性, 构建了一种新型的红外甲烷定量分析模型, 该模型有效克服了由于难以满足朗伯-比尔定律的约束条件以及环境温度带来

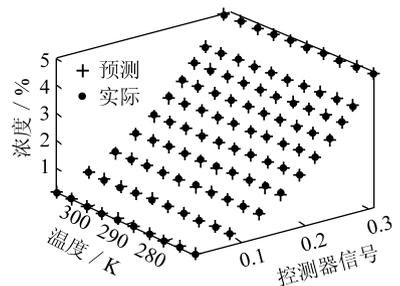


图 3 甲烷浓度预测

Fig. 3 The prediction of methane concentration

表 1 部分神经网络预测结果

Table 1 The prediction results of part of neural networks

实际浓度 / %	探测器信号	温度 / K	测量浓度	相对误差 / %
0.13	0.034 6	288.4	0.131 8	1.38
0.48	0.081 6	280.5	0.485 7	1.19
1.05	0.127 6	295.9	1.041 4	0.82
1.56	0.160 8	292.2	1.544 1	1.02
1.93	0.181 5	295.9	1.916 7	0.87
2.54	0.207 8	304.4	2.545 1	0.20
3.05	0.238 9	280.5	3.060 4	0.34
3.57	0.255 3	288.4	3.574 4	0.12
4.08	0.263 8	308.4	4.086 0	0.15
5.12	0.296 3	304.4	5.128 5	0.17

表2 红外甲烷传感系统准确性实验数据
Table 2 Examination data of an infrared methane sensor system on accuracy

真值	测量值								平均值	绝对误差
	1	2	3	4	5	6	7	8		
0	0.003 9	0.019 0	0.008 9	0.013 8	0.001 5	0.016 7	0.006 4	0.009 3	0.009 9	0.009 9
0.48	0.487 7	0.492 6	0.486 4	0.487 6	0.495 0	0.487 4	0.480 3	0.486 8	0.488 0	0.008 0
1.05	1.037 5	1.042 9	1.037 6	1.037 0	1.044 2	1.040 4	1.034 8	1.037 4	1.039 0	0.011 0
2.54	2.539 6	2.541 0	2.541 5	2.539 8	2.538 1	2.542 3	2.544 4	2.538 9	2.540 7	0.000 7
5.12	5.105 6	5.101 2	5.104 7	5.107 6	5.107 9	5.102 0	5.099 3	5.108 9	5.104 6	0.015 4

的误差,能较精确地测量甲烷浓度,在实际中具有良好的应用前景.

参考文献:

- [1] 王书涛,车仁生,王玉田,等. 光纤甲烷气体传感器的研究 [J]. 仪器仪表学报, 2006, 27 (10): 1 276 -1 278.
Wang Shutao, Che Rensheng, Wang Yutian, et al. Study on the optical fiber methane gas sensor [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2006, 27 (10): 1 276 -1 278.
- [2] 张雷,尹王保,董磊,等. 基于红外光谱吸收原理的红外瓦斯传感器的实验 [J]. 煤炭学报, 2006, 31 (4): 480 -483.
Zhang Lei, Yin Wangbao, Dong Lei, et al. Experimental of an infrared gas sensor based on infrared absorption spectrum theory in laboratory [J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31 (4): 480 -483.
- [3] 吴永忠,陈丹艳,郭太峰,等. 非分光红外瓦斯传感器的研制 [J]. 煤炭学报, 2007, 32 (11): 1 224 -1 227.
Wu Yongzhong, Chen Danyan, Guo Taifeng, et al. Development of non-dispersive infrared methane gas transducer [J]. Journal of China Coal Society, 2007, 32 (11): 1 224 -1 227.
- [4] 孙毓庆,胡育筑,吴玉田,等. 分析化学(2版) [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
Sun Yuqing, Hu Yuzhu, Wu Yutian, et al. Analytical chemistry (second edition) [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [5] Armerding W, Spiekermann M, Walter J, et al. An absorption laser spectrometer for sensitive and local monitoring of tropospheric OH and other trace gases [J]. Journal of the Atmospheric Sciences, 1995, 52 (19): 3 381 -3 392.
- [6] Ricardo Claps, Florian V Engilch, Darrin P Leleux, et al. Ammonia detection by use near-infrared diode-laser-based overtone spectroscopy [J]. Applied Optics, 2001, 40 (24): 4 387 -4 394.
- [7] Park J, Sandberg I W. Approximation and radial basis function networks [J]. Neural Computation, 1993, 5: 305 -316.
- [8] Grishchuk M Kh. Use of the Lambert-Beer Law in determining the NO₂ concentration in the system N₂O₄ ~ 2NO₂ ~ 2NO + O₂ at high temperatures and pressures [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 1971, 15 (2): 1 069 -1 073.
- [9] 王汝林,王涌涛. 红外检测技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 40 -41.
Wang Rulin, Wang Yongtao. Infrared detecting technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 40 -41.