

文章编号: 1672-8785(2022)07-0001-07

基于非分散红外法的二氧化碳浓度检测综述

刘 崎^{1,2} 汪 磊² 朱向冰^{1*} 王震宇^{1,2}

(1. 安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 241002;

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 二氧化碳(CO₂)是温室气体的重要组成部分之一, 实时检测其浓度变化对缓解温室效应等方面具有非常重要的意义。非分散红外(Non-dispersion infrared, NDIR)法具有稳定性好、响应速度快、测量范围宽等优点, 广泛应用于便携式气体检测等领域。首先分析了 NDIR 法应用在 CO₂ 检测领域的优点, 并对 NDIR 检测原理进行了简单的概述。然后对 NDIR 气体分析仪的基本结构进行了详细阐述, 并对测量系统的经典气体标定方法进行了综述。最后综合分析了 NDIR 的特点, 并展望了未来的发展趋势。

关键词: 二氧化碳; 非分散红外; 气体检测; 气体标定

中图分类号: TN219 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2022.07.001

Review of CO₂ Concentration Detection Based on Non-Dispersive Infrared Method

LIU Qi^{1,2}, WANG Lei², ZHU Xiang-bing^{1*}, WANG Zhen-yu^{1,2}

(1. School of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu 241002, China;

2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Carbon dioxide (CO₂) is one of the important components of greenhouse gases. Real-time detection of its concentration changes is of great significance for alleviating the greenhouse effect. Non-dispersion infrared (NDIR) method has the advantages of good stability, fast response and wide measurement range. It is widely used in portable gas detection and other fields. Firstly, the advantages of NDIR method in CO₂ detection are analyzed, and the principle of NDIR detection is briefly summarized. Then, the basic structure of the NDIR gas analyzer is described in detail. The classical gas calibration methods of the measurement system are summarized. Finally, the characteristics of NDIR are comprehensively analyzed, and the future development trend is prospected.

Key words: carbon dioxide; non-dispersion infrared; gas detection; gas calibration

收稿日期: 2022-02-28

作者简介: 刘崎(1998-), 男, 安徽淮北人, 硕士研究生, 主要研究方向为光电检测。

*通讯作者: E-mail: zxbing@mail.ahnu.edu.cn

0 引言

近年来,随着工业发展,二氧化碳气体排放量逐年递增,空气污染和全球变暖问题日益严重,影响了人们身心健康的发展。研制 CO₂ 检测装置对控制气体排放、缓解温室效应等方面具有重要意义。例如,吕天玲等人^[1]利用气相色谱法测定工作场所空气中二氧化碳的含量;周仲柏等人^[2]利用电化学方法连续监测二氧化碳浓度变化。然而,这些方法具有局限性,过程复杂且存在干扰,影响测量结果的准确度和实效性。

光谱学方法基于与物质结构和组成相关的特征信息,具有非接触、快速、高效、动态等特点,适用于现场快速检测和实时在线分析,是气体检测技术领域的发展方向和技术主流。目前适用于 CO₂ 气体在线分析的光谱学方法主要有光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法、傅里叶变换红外光谱法和 NDIR 法等。这些方法测量精度高,适用于精密测量仪的研制。

NDIR 监测技术利用普通红外光源,根据气体在红外波段的“指纹”特性,吸收红外辐射,产生热效应变化并将其转换为电信号,以此测定气体的浓度。该方法具有稳定性好、测量范围宽、功耗小等优点,在温室气体监测中应用比较广泛。早在 1959 年,美国大气管理局已采用 NDIR 方法对大气中的 CO₂ 含量及变化进行了长达十三年的系统观测,为揭示人类活动对全球气候的影响提供了极有意义的结果^[3]。1977 年,日本生产出了零点漂移小、简单可靠、维护方便的多成分红外气体分析仪,用于测定 CO、CO₂ 和 CH₄^[4]。结果表明,基于 NDIR 的分析仪精度高,使用寿命长。

因此,研制基于 NDIR 的高精度、快速响应的 CO₂ 气体分析仪具有非常重要的研究意义和实际应用价值。本文介绍了 NDIR 技术的检测原理,综述了近年来该技术在气体检测领域的研究进展,并总结了气体检测系统的经典标定方法。

1 检测原理

1.1 NDIR 吸收光谱原理

NDIR 法是一种基于气体吸收红外理论的方法。一束红外光穿过气室,经各组分气体吸收后,与相应气体浓度成正比的光谱强度会发生变化。通过计算相应光谱强度的变化量,可以反演出气体浓度。

根据 HITRAN2016 数据库^[5],CO₂ 气体吸收光谱的吸收峰值主要集中在 4.3 μm 区域。如图 1 所示,CO₂ 在 4.3 μm 区域的吸收带几乎不受其他组分气体干扰,具备测量 CO₂ 气体吸收光谱的优势。

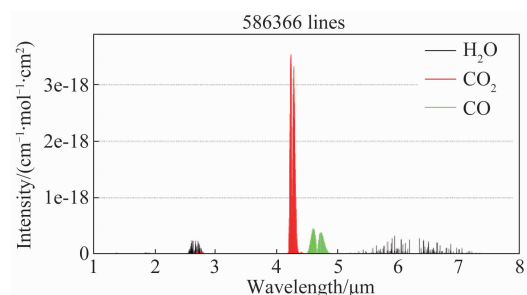


图 1 H₂O、CO₂ 和 CO 的红外吸收光谱^[5]

1.2 气体分子吸收原理

一束红外光穿过气室后,不同波段的红外光会被特定气体吸收,出射光能量在相应波段上的衰减满足朗伯-比尔定律:

$$I_i = I_{i0} e^{-K_i L C_i} \quad (1)$$

式中, I_i 为红外光经特定 i 气体吸收后的出射光强; I_{i0} 为红外光经气室前的入射光强; K_i 为特定 i 气体的红外光吸收系数; L 为光学路径长度; C_i 为特定 i 气体的浓度值。

由于气体分子在吸收时会发生相互碰撞,导致气体吸收谱线变宽,总的红外吸收增加。根据 Jamieson J A 的比例定律^[6],压强对红外吸收的影响满足

$$\frac{\rho_i}{P_{ei}} = f_i(\frac{\alpha_i}{P_{ei}}) \quad (2)$$

式中, ρ_i 为特定 i 气体的分子数密度; P_{ei} 为特定 i 气体的等效压力; α_i 为特定 i 气体对红外光的吸收率; $f_i()$ 为校准函数,通过一系列校准实验生成的拟合曲线确定。

2 NDIR 气体分析仪结构

NDIR 气体分析仪结构主要包括红外辐射系统、窄带光学滤光片、气室、红外探测器和信号处理与控制系统^[7]。1994 年, 杨光^[8]总结了非色散型红外分析仪及其在环境监测中的应用, 并对红外分析仪的主要分析器件和性能进行了介绍。1997 年, 程文楷等人^[9]结合法国防爆型 LET5610 红外 CO₂ 检测仪, 提出了适合我国国情的红外检测仪。随着国内外技术的不断发展, NDIR 气体分析仪结构正在不断完善, 逐步实现仪器的高精度、快速响应和便携化功能, 在环境监测等领域有很好的市场应用前景。

2.1 红外光源及其调制方式

红外光源是 NDIR 气体分析仪的重要部件之一。选择合适的光源及其调制方式对降低系统功耗和提高仪器的精准度具有重要作用。目前, 传统方法主要采用热辐射红外光源(如镍铬丝、硅碳棒等)和机械斩波调制技术。1999 年, Sutela C 等人^[10]采用机械斩波器高频切割光源的方法, 通过安装高速转轮来调节辐射光源, 有效地消除了长期漂移和噪声等影响。2006 年, 司福祺等人^[11]采用由两个充气室和转轮组成的气体滤波相关轮。如图 2 所示, 一束红外光先后通过充满高浓度目标气体的参考气室和充满氮气的测量气室; 探测器接收到的信号分别为参考信号和测量信号, 两者差值即为与目标气体浓度相关的信号。由于充气室体积大, 且存在机械转动等缺点, 不适用于便携式仪器设备。

黄书华等人^[12]基于时间双光束测量法, 利用镍烙合金丝灯泡和滤光轮, 通过电机控制滤光轮以实现光学滤波和调制光波的双重作用。如图 3 所示, 光源、样品池、透镜和探测器在同一光轴上。当电机控制滤光轮旋转时, 测量光和参考光依次进入样品池, 由探测器接收测量信号和参考信号。两信号的差值与目标气体浓度成比例。该方法具有成本低、结构简单、测量精度高等优点。

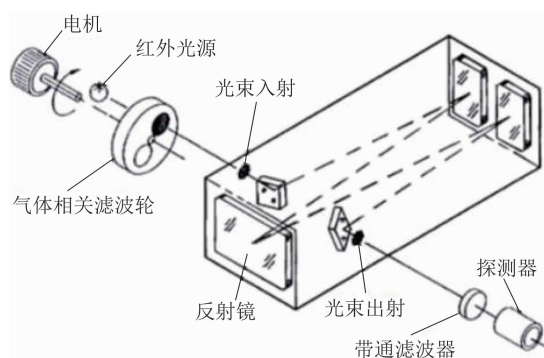


图 2 系统结构图^[11]

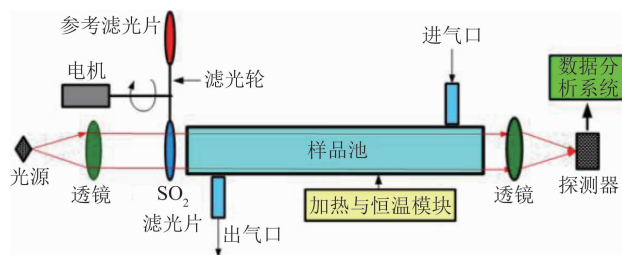


图 3 NDIR 气体分析装置^[12]

然而, 传统方式存在体积大、稳定性低、功耗大等缺点, 逐渐满足不了小型化便携式的发展需求。2003 年, 熊友辉等人^[13]选择类金刚石镀膜红外光源, 通过用电调制红外光源的方式代替传统机械斩波轮来提高光源的抗干扰性和稳定性, 降低了系统成本和功耗, 推动了新型光源调制方式在红外检测领域的广泛应用。

2007 年, 甘宏等人^[14]选用精度高、稳定性好的调整管对光源供电, 结合脉冲控制红外光源方式, 不仅实现了电调制(增强光源辐射特性, 提高测量精度), 而且还充分发挥了光源的功效, 使红外光源的性能达到最佳。2008 年, 王青松等人^[15]设计了一种基于低压差稳压芯片的占空比可调的新型光源驱动调制电路, 进一步抑制了干扰信号对分析结果的影响, 弥补了传统的电调制光源的不足。

2012 年, 杨帮华等人^[16]在光源驱动中采用了新型恒功率调制方式, 通过 MAX4211 功率监视器和反馈电路来保持光源输出功率恒定, 如图 4 所示。实验结果表明, 用恒功率电路驱动同一批含有阻值差异的光源时更

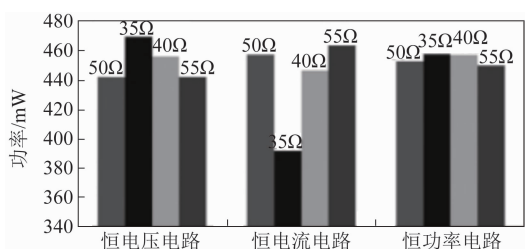


图4 三种电路在不同阻值下的功率变化^[16]

具稳定性,增加了光源的使用寿命,因此具有更广阔的应用市场和实用价值。

总的来说,当红外灯泡作为光源时,由于电调制可能会使灯泡产生发光不完全等问题,机械斩波轮调制可在光源拥有足够功率的前提下进行光源调制,从而提高系统的精确度。但随着分析仪的小型化、便携式的发展,机械斩波轮劣势显著。而使用 MEMS 微型红外光源进行电调制,则可大大提高系统的灵敏度和精确度,缩小仪器设备的体积。

2.2 气室结构

随着 NDIR 技术的不断发展,研究人员发现气室结构的巧妙设计可以增加光学路径长度,使红外光源更大程度地被气体分子充分吸收,从而提高检测系统的灵敏度和准确度。至今,常用的气室结构为直射式和反射式气室结构,结构简单,易于制造。比如,2002 年张广军等人^[17]采用图 5 所示的直射式气室结构并结合基于 RBF 神经网络建立的测量模型,成功研制出了具有广阔应用前景的精度高、机械可靠性好、体积小、功耗低的 IR-CO₂ 气体分析仪。

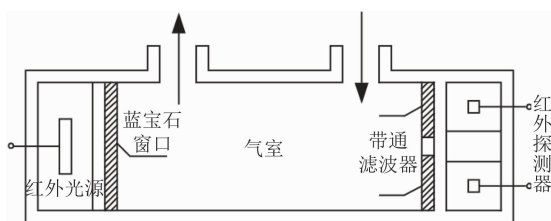


图5 红外二氧化碳分析仪结构^[17]

2006 年,Robert Frodl 等人^[18]采用两光源通道的直射式气室结构,研制出一种可在恶劣环境下测量汽车 CO₂ 浓度的新型高精度气体传感器。如图 6 所示,红外光源 1 作为主光

源,其光束经气室后到达探测器(记录测量值);红外光源 2 作为校准光源,其占空比仅为光源 1 的一小部分。用光源 2 产生的测量值对光源 1 进行校准。该方法综合考虑了传感器的长期使用所带来的红外光源老化等影响,提高了系统的稳定性和可靠性。

2015 年,唐力程等人^[19]在光学气室设计中采用了新型双椭球面内壁镀金反射式结构。如图 7 所示,从红外光源 O' 发散出的光经气室内壁多次反射,最终到达探测器 A、A' 表面。唐力程等人通过光学仿真软件建模和分析,证明了光学气室结构设计合理,有效增加了光程长,使待测气体充分吸收红外辐射。实验结果表明,该红外气体传感器具有稳定性强、灵敏度高等优点。

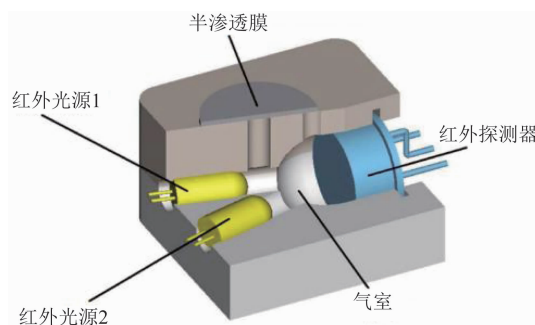
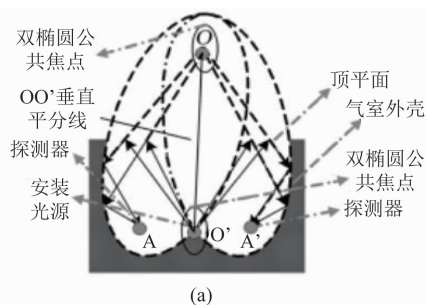
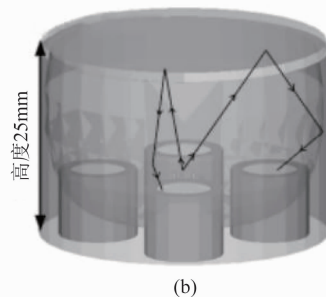


图6 NDIR 二氧化碳气体传感器结构^[18]



(a)



(b)

图7 (a)光学气室结构;(b)三维模型^[19]

2021 年, 周李兵等人^[20]采用由两个空心半椭球面和一个球面顶面组成的特殊光学气室, 成功研制了实现便携化的小型二氧化碳传感器模块。如图 8 所示, 该气室结构设计不仅提高了光传播的耦合效率, 而且还有利于传感器模块的小型化。

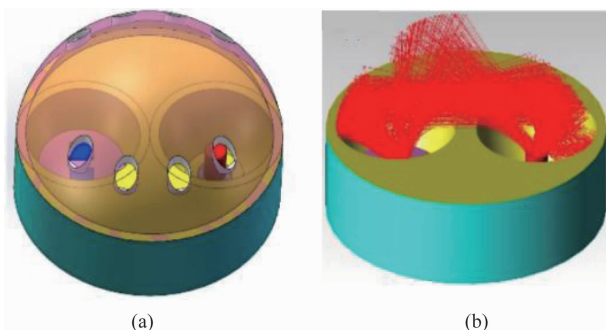


图 8 (a) 光腔三维结构图; (b) 光线追踪模拟图^[20]

综上所述, 直射式和反射式气室结构具有普遍适用性, 应用范围广。直射式气室结构简单, 易于操作。反射式气室结构可以增加光程长, 使目标气体得到充分吸收。这不仅提高了系统检测的灵敏度和准确度, 而且在保证光程足够长的前提下, 有效减小了气室体积, 实现了仪器的便携化, 因此是目前 NDIR 气体分析仪气室结构设计的主流方向。

2.3 红外探测器

作为辐射能转换器件, 红外探测器可将红外辐射能转换成电能或其他形式的能量。如表 1 所示, 根据能量转换形式的不同, 大致可将其分为热探测器和光子探测器^[21]。

红外探测器是 NDIR 气体分析仪的核心部件之一。选择合适的探测器可以提高系统的准确度和响应速度。早期研究人员大多采用热电堆探测器, 通过感知红外光源热辐射的变化情况了解吸收气体的浓度变化。随着工艺生产的

不断进步, 逐渐实现了新式小型化的高灵敏度红外探测器, 推动了高精度 NDIR 气体分析仪的发展。

3 经典气体标定方法研究

在实际检测时, 由于传输过程中存在红外辐射的散射、气室对红外光的吸收、反射镜上红外光的损失等因素, 仅使用理想朗伯-比尔定律计算气体浓度存在很大偏差。因此, 对系统进行气体标定实验, 提高 CO₂ 浓度测量的准确性, 具有重要的研究意义和价值。根据现有文献, 总结了两种经典常用的气体标定方法: 两点校准法和开放光路气体标定理论。

3.1 两点校准法

Robert L 等人^[22]根据实际检测中存在的干扰, 通过引入 SPAN 系数和指数项 n 来修正式(1)。结合红外检测原理, 整理出相对吸收率的计算公式:

$$FA = 1 - \frac{I}{I_0} = SPAN(1 - e^{-bC^n}) \quad (3)$$

式中, $b=KL$; 对于给定系统, b 和 n 是确定的; I 是测量通道与基准通道输出的比值; I_0 和 SPAN 由两点校准法算得。

在两点校准实验中, 向给定系统分别注入低浓度 X_{LOW} 和高浓度 X_{CAL} 气体; 将温度记为 T_e , 记录两种气体浓度环境下测量通道和基准通道的输出值 ACT_{LOW} 、 REF_{LOW} 和 ACT_{CAL} 、 REF_{CAL} 。将整理数据代入式(3)后得到:

$$\begin{cases} 1 - \frac{I_{LOW}}{I_0} = SPAN(1 - e^{-b(C_{LOW}^n)}) \\ 1 - \frac{I_{CAL}}{I_0} = SPAN(1 - e^{-b(C_{CAL}^n)}) \end{cases} \quad (4)$$

求解式(4), 得到 ZERO 和 SPAN:

表 1 热电堆、热释电和光伏探测器的比较总结

类型	热探测器		光子探测器
	热释电探测器	热电堆探测器	光伏探测器
原理	热电效应	塞贝克效应	光生伏特效应
描述	因温度差引起电势差	因吸热导致电荷重新分配	因光照使半导体间产生电位差
信号	电压信号	电流信号	电压信号

$$I_0 = ZERO = \frac{ACT_{LOW}(e^{-b(C_{CAL}^c)} - 1)REF_{CAL} + ACT_{CAL}(1 - e^{-b(C_{LOW}^c)})REF_{LOW}}{(e^{-b(C_{CAL}^c)} - e^{-b(C_{LOW}^c)}) \times REF_{CAL} \times REF_{LOW}}$$

$$SPAN = \frac{ACT_{CAL} \times REF_{LOW} - ACT_{LOW} \times REF_{CAL}}{ACT_{LOW}(e^{-b(C_{CAL}^c)} - 1)REF_{CAL} + ACT_{CAL}(1 - e^{-b(C_{LOW}^c)})REF_{LOW}} \quad (5)$$

因此, 当检测未知气体浓度 C 时, 记录环境温度 T 以及测量通道与基准通道的输出值 ACT 、 REF 。由式(3)整理得到:

$$C = \frac{T}{T_{LOW}} \left[\frac{\ln(1 - \frac{FA}{SPAN})}{-b} \right]^{1/n} = \frac{T}{T_{LOW}} \left\{ \frac{\ln \left[1 - (1 - \frac{ACT}{REF \times ZERO}) / SPAN \right]}{-b} \right\}^{1/n} \quad (6)$$

3.2 开放光路气体标定理论

随着 CO_2 气体分析仪的深入研究, 两点校准法存在局限性, 不能很好地适应复杂环境下的开放光路气体检测。美国 LI-COR 公司^[23]研制 LI-7500A 开放光路 CO_2/H_2O 分析仪时采用了开放光路气体标定法, 综合分析了开放光路中气体间交叉干扰、温度和压强对 CO_2 吸光度的影响。

修正的 CO_2 气体吸光度为

$$\alpha_c = 1 - \left[\frac{A_c}{A_{c0}} + X_{w0} \left(1 - \frac{A_w}{A_{w0}} \right) \right] (Z_{c0} + Z_c V_d) \quad (7)$$

式中, A_c 、 A_{c0} 和 A_w 、 A_{w0} 分别为 CO_2 和 H_2O 吸收光源功率和无吸收参考功率; X_{w0} 为 H_2O 对 CO_2 的交叉干扰系数; X_{w0} 值是通过向校准管中注入不同浓度的 H_2O 、记录并拟合 CO_2 吸光度随 H_2O 吸光度变化一阶曲线的斜率确定的; V_d 为探测器的制冷电压。

向校准管中通入高精度 N_2 。 CO_2 的吸光度为 0, 则

$$\frac{1}{\frac{A_c}{A_{c0}} + X_{w0} \left(1 - \frac{A_w}{A_{w0}} \right)} = Z_{c0} + Z_c V_d \quad (8)$$

Z_{c0} 和 Z_c 由式(8)校准实验确定。将仪器放入高低温试验箱中, 记录并拟合式(8)左边整体随 V_d 变化的一阶曲线, 其截距和斜率即为 Z_{c0} 和 Z_c 。

由于受压强影响, H_2O 对 CO_2 影响显著, CO_2 的等效压力为

$$P_e = P\psi(m_w) \quad (9)$$

式中, P 为用传感器测得的压强; $\psi(m_w) = 1 + (a_w - 1)m_w$; 对于给定系统, a_w 是已知的; m_w 为 H_2O 的摩尔分数。

综上所述, CO_2 的分子数密度 C (mmol/ m^3) 为

$$C = P\psi(m_w)f_c \left(\frac{\alpha_c}{P\psi(m_w)} \right) \quad (10)$$

CO_2 的摩尔分数 C_f (ppm) 为

$$C_f = \frac{CR(T + 273.15)}{P} \quad (11)$$

式中, R 为普适气体常量, $R = 8.314472$ J/(mol·K); T 为传感器测得的温度。

4 总结

在 CO_2 浓度检测领域, NDIR 法具有独特的优势。本文介绍了 NDIR 法的检测原理, 分别从 NDIR 气体分析仪结构和气体标定方法两方面展开了综述。从传统光源到 MEMS 微型红外光源, 从机械斩波调制到电调制, 从直射式到反射式气室结构, 从热探测器到光子探测器等, 都体现了 NDIR 气体分析仪的发展过程。这些发展不仅体现在硬件的改进上, 而且气体标定实验也尤为重要。由于传统的两点校准法存在局限性, 研究人员提出了低浓度多点标定法, 美国 LI-COR 公司研制分析仪时采用了开放光路气体标定法等。这些改进技术都有效提高了系统的准确度、响应速度和稳定性等性能, 具有十分重要的研究意义和市场应用价值。然而, 尽管 NDIR 法应用广泛, 但也存在局限性, 比如易受恶劣环境影响、最低检测限高等。

综上所述, NDIR 技术在气体检测领域的市场需求仍在增加, 未来 NDIR 技术将继续取

得突破, 实现多领域多场合的普遍适用性, 进一步向体积小、成本低、精度高、多种气体同时检测的方向发展。

参考文献

- [1] 吕天玲, 于静, 刘思海, 等. 工作场所空气中二氧化碳的气相色谱直接测定方法 [J]. *工业卫生与职业病*, 2017, **43**(5): 381-382.
- [2] 周仲柏, 柳文军. 二氧化碳和氧气的快速电化学方法联合测定 [J]. *分析化学*, 1997, **25**(6): 635-639.
- [3] Keeling C D, Bacastow R B, Bainbridge A E, et al. Atmospheric Carbon Dioxide Variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii [J]. *Tellus*, 1976, **28**(6): 538-551.
- [4] 钱涓. 多成份同时测定的非色散红外分析仪 [J]. *自动化仪表*, 1981, **25**(2): 51-53.
- [5] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. The HITRAN2016 Molecular Spectroscopic Database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, **203**: 3-69.
- [6] Jamieson J A, Mcfee R H, Plass G N, et al. *Infrared Physics and Engineering* [M]. New York: Mc Graw Hill, 1963.
- [7] 高麟. 电调制红外线气体分析器的研究与实现 [D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- [8] 杨光. 非色散型红外线分析仪及其在环境监测中的应用 [J]. *环境监测管理与技术*, 1994, **6**(3): 56-59.
- [9] 程文楷, 刘永平. 法国防爆型红外 CO₂ 检测仪的剖析 [J]. *煤炭科学技术*, 1997, **25**(3): 8-11.
- [10] Sutela C, Collings N, Hands T. Fast Response CO₂ Sensor for Automotive Exhaust Gas Analysis [J]. *SAE Transactions*, 1999, **108**: 1383-1391.
- [11] 司福祺, 刘建国, 谢品华, 等. 相关检测技术在 CO 气体监测系统中的应用 [J]. *光电工程*, 2006, **33**(7): 74-77.
- [12] 黄书华, 孙友文, 刘文清, 等. 基于非分散红外光谱吸收法的 SO₂ 检测系统研究 [J]. *红外*, 2011, **32**(12): 10-13.
- [13] 熊友辉, 蒋泰毅. 电调制非分光红外 (NDIR) 气体传感器 [J]. *仪表技术与传感器*, 2003, **40**(11): 4-5.
- [14] 甘宏, 潘丹, 张洪春. 便携式非分光红外吸收型二氧化碳传感器 [J]. *桂林电子科技大学学报*, 2007, **27**(1): 19-22.
- [15] 王青松, 高明, 汪桂霞. 一种驱动和调制红外光源的新设计 [J]. *西安工业大学学报*, 2008, **28**(3): 208-211.
- [16] 杨帮华, 丁丽娜, 张永怀. 红外气体传感器中光源恒功率控制电路的设计 [J]. *传感器与微系统*, 2012, **31**(5): 115-117.
- [17] Zhang G J, WU X L. A Novel CO₂ Gas Analyzer Based on IR Absorption [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2003, **42**(2): 219-231.
- [18] Frodl R, Tille T. A High-Precision NDIR Gas Sensor for Automotive Applications [J]. *Sensors Journal IEEE*, 2006, **6**(6): 1697-1705.
- [19] 唐力程, 谭秋林, 毛海央, 等. 红外多气体传感器设计 [J]. *传感器与微系统*, 2016, **35**(2): 65-66.
- [20] Zhou L B, He Y Y, Zhang Q, et al. Carbon Dioxide Sensor Module Based on NDIR Technology [J]. *Micromachines*, 2021, **12**(7): 845.
- [21] 袁博. 基于 NDIR 原理的 CO₂ 浓度传感器的制备与研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2019.
- [22] Robert L, Walt K. Complete Gas Sensor Circuit Using Non-Dispersive Infrared (NDIR) [EB/OL]. www.analog.com/en/analog-dialogue/articles/complete-gas-sensor-circuit-using-nondispersive-infrared.html, 2022.
- [23] Li-Cor Inc. LI-7500A Open Path CO₂/H₂O Analyzer Instruction Manual [EB/OL]. www.licor.com/Manual-LI-7500A-EN.html, 2022.