

紫外光谱法直接测量SO₂浓度线性实验研究

汤光华, 陈书建, 陈 祥, 张西谋, 凌雁波, 曲 震, 武善磊

(南京国电环保设备有限公司, 江苏 南京 210061)

摘 要: 基于新开发的差分吸收紫外光谱法烟气浓度反演算法和高灵敏度烟气浓度直接测量系统, 本文在冷态条件下应用气体分割器对SO₂浓度测量线性进行了三次重复实验。研究结果表明, 在相同温度(24℃)和一定压力范围内, 采用新算法和改进设计的烟气浓度测量系统其SO₂浓度测量的线性误差为 0.51%。

关键词: 紫外光谱; 直接测量; SO₂; 线性; 实验研究

0 引言

当前, 我国经济社会发展与资源环境约束的矛盾日益突出, 环境保护面临严峻的挑战。为保护环境, 实现经济的可持续发展, 国家“十二五”规划对燃煤电站等固定污染源的SO₂、NO_x等烟气排放提出了更为严格的排放要求。20 世纪 70 年代末出现的应用于大气痕量气体在线监测的差分吸收光谱技术^[1-2](DOAS, Differential Optical Absorption Spectroscopy), 其方法的特点在于能消除水分和粉尘的干扰, 在进行温度和线性补偿的前提下^[3-7], 该方法能对烟气中的SO₂、NO_x浓度实现快速、无侵入式的在线精确测量。为了消除被测组分之间以及其它烟气成分的干扰, 提高系统的测量精度, 烟气浓度反演算法和系统设计至关重要。

随着脱硫、脱硝等环保技术以及环保要求的不断提高, 燃煤电站等固定污染源烟气排放中的SO₂、NO_x等污染物气体浓度越来越低, 且由于烟气中所含水汽和焦油等成分的干扰, 以及烟气在采样及冷凝过程中的损失, 常规的红外分析仪表很难准确测量烟气组分浓度, 尤其是SO₂浓度。对于差分吸收紫外光谱法和相应的分析仪表而言, 当水汽和粉尘在一定浓度范围内, 基于差分吸收光谱方法的测量系统可以精确测量烟气中的SO₂、NO_x等污染气体。本文在冷态条件下, 采用新设计的烟气浓度反演算法, 在试验装置平台上进行了SO₂浓度线性测量实验。

1 差分吸收紫外光谱法的基本原理

DOAS 技术的基本原理是 Lambert-Beer 定律, 数学模型可以表示为:

$$I_m(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-L \cdot \sum_i \sigma_i(\lambda) \cdot C_i] \quad (1)$$

图 1 Lambert-Beer 定律示意图

DOAS技术的特点在于将方程(1)中的气体分子吸收截面 σ_i 分成了两部分^[9-12]: 仅仅由被测组分引起的随波长快速变化的窄带吸收截面 σ'_i (高频分量)和由被测组分、干扰气体和粉尘颗粒等共同作用下的随波长缓慢变化的宽带吸收截面 σ_{ib} (低频分量):

$$\sigma_i = \sigma'_i + \sigma_{ib} \quad (2)$$

通过信号处理的方法对气体分子总的吸收截面 σ_i 进行滤波, 将高频分量和低频分量分离。采用相同的滤波方法对吸光度 OD(optical density, $OD = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_m(\lambda)}$)进行滤波, 可以消除被测组分自身、干扰气体、粉尘和水汽等的干扰, 将方程(2)代入方程(1), 经过简化可得:

$$OD'(\lambda) = HP[\ln \frac{I_0(\lambda)}{I_m(\lambda)}] = L \cdot \sum_i \sigma'_i(\lambda) \cdot C_i \quad (3)$$

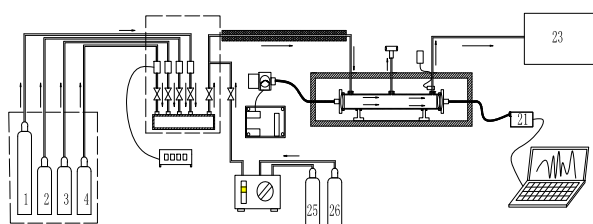
其中, $I_0(\lambda)$ 为光源发射的位于波长 λ 处的原始光强, $I_m(\lambda)$ 为穿过被测组分后的位于波长 λ 处的透射光强, L 为光程即沿着光传播方向穿过被测组分的距离, C_i 为混合气体中第 i 个组分的气体浓度,

HP 为高通滤波, $OD'(\lambda)$ 为差分吸光度, 表示对吸

光度 $\ln \frac{I_0(\lambda)}{I_m(\lambda)}$ 进行高通滤波以后的吸光度。

经过上述处理以后, 其差分吸光度 $OD'(\lambda)$ 与差分吸收截面 σ_i' 关于被测组分浓度 C_i 是成线性关系的, 选取一些离散波长点 λ_i 联立关于浓度 C_i 的方程组, 通过最小二乘法、遗传算法、卡尔曼滤波等方法可以对被测组分进行求解。

2 试验装置介绍



1 高纯氮; 2 SO₂标气; 3 NO标气; 4 NO₂标气; 5 输气管; 6 配气柜; 7 高精度质量流量计; 8 手动球阀; 9 混合管; 10 流量显示仪; 11 拌热管; 12 光源模块; 13 光源供电电源; 14 高温试验箱; 15 准直透镜; 16 测量池; 17 聚焦透镜; 18 差压计; 19 温度控制仪; 20 紫外光纤; 21 光谱仪; 22 电脑; 23 废气回收池; 24 气体分割器; 25 SO₂标气; 26 高纯氮

图2 DOAS法烟气浓度测量试验装置示意图

表1 系统主要仪器配置和参数

仪器	项目	参数
光谱仪配置	光谱仪型号	AvaSpec-2048×14-USB2
	光栅线数/(lines/mm)	1200
	波段范围/nm	200-460
	狭缝宽度/μm	50
流量控制器参数	分辨率/nm	0.6
	控制器类型	毛细管传热温差质量流量控制器
	流量规格/(L/min)	0~5.0~15
	准确度	±1% F.S.
气体分割器参数	线性	±(0.5~1)% F.S.
	重复精度	±0.2% F.S.
	气体分割器型号	SGD-710C
气体分割器参数	流量规格/(L/min)	2~5
	准确度	±0.5% F.S.
	重复性	±0.2% F.S.
	相应时间/s	<10

DOAS法烟气浓度测量试验装置如图2所示, 系统主要仪器配置和参数见表1。整个试验装置分成气路和光路两部分。气路部分主要由气源(1-4)、配气柜(6-10,24-26)、测量池(16)和废气回收池(23)四部分组成。由标气瓶出来的高纯氮和SO₂、NO、NO₂等标准气体经各自单独的管路, 按照一定的质量流量比先通过质量流量控制器(7), 然后进入混合管(9)进行混合, 流量可通过流量显示仪(10)上的调节旋钮进行控制并显示。混合后的气体经12m长

的伴热管(11)后进入测量池。在经过拌热管的过程中一方面可以进一步增加混合气体的均匀性; 另一方面可以有足够的时间将被测气体加热至所需要的温度。测量池的内径为28mm, 外径为46mm, 有效长度为0.5m, 测量池的两端用石英透镜(15,17)进行密封。为了尽量减少管子内壁对气体的吸附, 混合管和测量池的内壁均进行了镜面抛光处理, 材料使用316L不锈钢。在测量池的出口设有Pt100热电阻(19)对流过测量池的气体温度进行测量, 同时在测量池的中部装有差压计(18)对气体压力进行测量。高温箱内部另外有三个Pt100对内部温度同时进行测量。测量池出来的气体最后进入废气回收池进行吸收。光路部分为: 由氙灯光源(12)辐射出的光谱(190~410 nm)经透镜组聚焦耦合进入紫外光纤一端, 光纤的另一端接入测量池(16)准直透镜(15)的焦点处, 经准直透镜准直后的准平行光束经聚焦透镜(17)聚焦后进入另外一根紫外光纤的接收端, 光束从光纤的另一端进入光谱仪(21), CCD阵列将先经过光电转换后经过A/D转换以后的数字信号送到计算机, 计算机再通过一定的算法程序对气体浓度进行计算。

3 试验结果与分析

本文仅对SO₂浓度测量线性度进行了试验研究, 试验工况见表2。实验中所用SO₂气体通过气体分割器对1000ppm SO₂标准气体进行分割后获得。根据气体分割器使用要求, 进入气体分割器SO₂压力设定60kPa, 高纯氮压力设定50kPa。

表2 SO₂浓度测量试验工况

项目	参数
环境温度/℃	24
环境压力	1个大气压
气体流量/(L/min)	2
气体压力/Pa	40
标气浓度/ppm	序号
SO ₂ 浓度分割比例	1
	2
	3
	4
	5
	6
	7
	8
	9
	10
分割比例/%	分割浓度/ppm
10	286
20	577
30	866
40	1149
50	1437
60	1723
70	2008
80	2291
90	2574
100	2860

基于改进算法和改进设计的DOAS法SO₂浓度测量线性结果见表3。从表3中可以看出, 在相同

工况不同时间进行的SO₂浓度测量试验的重复性较好。该系统的SO₂量程为 1000ppm，根据表 3 中数据计算可得其系统的SO₂线性误差为 0.51%。

表 3 SO₂浓度测量线性试验结果

测量时间	4 月 10 日	4 月 11 日	4 月 12 日	
真值/ppm	测量值 1	测量值 2	测量值 3	相对误差/%
	/ppm	/ppm	/ppm	
286	286	286	286	0.00
571	577	203	202	1.17
857	866	303	303	1
1143	1149	1149	403	0.58
1423	1437	1437	1436	0.67
1714	1723	1723	1723	0.5
2000	2008	2008	2011	0.48
2286	2291	2288	2300	0.33
2571	2574	2571	2580	0.15
2857	2860	2857	2871	0.20
线性误差/%		0.51		

4 结论

由于充分考虑了不同被测对象在不同反演波段上的差分吸收结构，基于改进算法和改进设计的 DOAS 系统实现了冷态条件下对SO₂浓度的准确测量，系统线性误差为 0.51%。

参考文献：

[1] Platt U, Perner D et al. Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption. Geophys.Res.Lett, 1979, 84: 6329-6335.

[2] Platt U. Air monitoring by spectroscopic techniques. Switzerland: JOHN WILEY & SONS, 1994. 31-33.

[3] 陆剑敏,邵理堂,汤光华,等.差分光学吸收光谱法在线监测烟气中SO₂浓度的非线性补偿研究[J]. 应用光学, 2008, 29(6): 859-862.

[4] 邵理堂,汤光华,许传龙,等.差分吸收光谱技术在线监测污染气体浓度的温度补偿[J].仪表技术与传感器, 2009(7): 99-102.

[5] 邵理堂,汤光华,许传龙,等.DOAS方法在线测量污染气体

浓度的温度与非线性补偿[J]. 仪器仪表学报, 2009, 30(7): 1518-1523.

[6] Johan Mellqvist , Arne Rosen. DOAS for flue gas monitoring—I. Temperature effects in the U.V./Visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃ [J]. J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer, 1996, 56(2): 187-208.

[7] Johan Mellqvist , Arne Rosen. DOAS for flue gas monitoring—II. Deviations from the Beer-Lambert law for the U.V. visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃ [J]. J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer, 1996, 56(2): 209-224.

[8] Johan Mellqvist , Arne Rosen. DOAS for flue gas monitoring — III. In-situ monitoring of sulfur dioxide, nitrogen monoxide and ammonia[J]. J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer, 1996, 56(2): 225-240.

[9] Platt U, Perner D, Harris G W. Detection of NO₃ in the polluted troposphere by differential optical absorption. Geophys.Res.Lett, 1980, 7: 89-92.

[10] Platt U, Perner D. Direct measurement of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂ and SO₂ by differential optical absorption in the near UV. J.Geophys.Res, 1980, 85(12): 7453-7458.

[11] Platt U, Perner D. MEASUREMENTS OF ATMOSPHERIC TRACE GASES BY LONG PATH DIFFERENTIAL UV/VISIBLE ABSORPTION SPECTROSCOPY. Springer Series in Optical Sciences, 1983, 39: 97-105.

[12] Stutz J, Platt U. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods. APPLIED OPTICS, 1996, 35 (30): 6041-6053.

作者简介：

汤光华（1980—），男，江苏丹阳人，高工，从事大气污染
物在线监测研究工作，E-mail: tgh164@163.com。