

doi: 10.11823/j.issn.1674-5795.2020.04.03

基于紫外差分吸收光谱的高温便携式 气体分析仪的设计

李瑞姣, 李焱

(北京雪迪龙科技股份有限公司研发中心, 北京 102206)

摘要: 针对超低排放的烟气监测, 研制了基于紫外差分吸收光谱技术的便携式高温烟气分析仪, 阐述了分析仪的测量原理以及仪器的机械结构、光学、温控设计, 采用不同浓度的 SO_2 和 NO_x 标准气体在不同环境条件下对该仪器进行测试, 结果表明仪器的性能指标可达到污染源环保管理和环境污染应急监测的要求, 具有良好的环境适应性。基于该仪器的硬件平台, 未来通过扩展设计和应用开发升级也可应用于大气监测领域的走航监测。

关键词: 便携式; 紫外差分吸收光谱法; 单次反射气体池; 环境适应性

中图分类号: TB99; TP331

文献标识码: A

文章编号: 1674-5795(2020)04-0011-04

Design of Portable High Temperature Gas Analyzer based on UV Differential Absorption Spectroscopy

LI Ruijiao, LI Han

(R & D Center of Beijing SDL Technology Co., Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract: For ultra-low emission flue gas monitoring, a portable high temperature flue gas analyzer based on UV differential absorption spectrum technology is designed and developed. The measurement principle, mechanical structure, optical and temperature control design of the analyzer are described. The instrument is tested under different environmental conditions with different concentrations of SO_2 and NO_x standard gas. The test results show that the performance index of the instrument can meet the requirements of environmental protection management and environmental pollution emergency monitoring, and it has good environmental adaptability. In the future, based on the current hardware platform of the instrument, it can also be applied to the navigation monitoring in the field of atmospheric monitoring through the extended design and application development.

Key words: portable; UV differential absorption spectrometry; single reflection gas cell; environmental adaptability

0 引言

社会发展过程中产生的环境污染已经成为全球共同关注的焦点。近期的研究表明, 极轻微的空气污染也会危害人体健康^[1]。近年来, 我国污染性天气的出现越来越频繁, 每到空气条件扩散不佳的季节, 各地会形成不同程度的雾霾。针对日益严重的环境问题, 以减少污染产生、监控污染状态为目标的新型环保技术、方法不断被开发和提出, 这要求仪器具有更低的污染物检测下限。

在 2011 年发布的 GB-13223-2011《火电厂大气污染物排放标准》中, 我国明确了超低排放的标准, SO_2 和 NO_x 的排放限值都在几十毫克每立方米的超低排放量级^[2]。传统的非分散红外监测技术的准确性、稳定性、检测限等性能参数以及环境适应性、对水汽和

二氧化碳的抗干扰能力已不能适应超低排放监测的要求^[3-4]。

紫外差分吸收光谱技术可弥补上述非分散红外技术的缺陷, 水在紫外波段没有吸收峰, 非常适用于超低排放的监测^[4]。但目前市场上适用于超低排放浓度测量的便携类仪器较少, 基于 UV-DOAS 原理的类似产品, 虽然量程范围较大, 但是进行超低浓度测量时适应性略有不足; 某些仪器采用了氙灯作为光源, 光源部分寿命较短且维护成本较高。本文研制的基于紫外差分吸收光谱的高温便携式气体分析仪有效弥补了上述不足, 提升了该类产品对超低排放监测的适应性, 采用氙灯光源, 延长了产品的寿命且降低了维护成本。

1 测量原理

紫外差分吸收光谱法的基本依据是朗伯-比尔定

律,特定波长处的吸光度与相应成分浓度成线性关系。

$$A = ELc \quad (1)$$

式中: A 为吸光度; E 为摩尔吸光系数,可认为是常数; L 为有效光程长度; c 为样品浓度。

当知道物质的摩尔吸光系数,有效光程长度以及吸光度时,就可计算出样品的浓度。

紫外差分吸收光谱法由 U. Platt 等人提出^[5]。紫外差分吸收光谱法利用气体分子的窄带吸收特性和吸收强度来鉴别气体成分、推演气体浓度。紫外差分吸收光谱分为随波长快变的窄带吸收截面和随波长慢变的宽带吸收截面,前者是由被测气体引起的吸收特性,后者是由粉尘、水气等引起的吸收特性。通过分离去除测量光谱中的慢变部分能够扣除背景环境因素对气体浓度分析的影响,从而实现高精度和强抗干扰能力测量^[6]。

2 仪器整体设计与工作原理

图1是本文研制的基于紫外差分吸收光谱的高温便携式气体分析仪的结构组成框图,主要由光源、单次反射气体池、光路耦合单元、光纤、光谱仪等光学元件和温控及数据采集处理单元、开关电源、数据终端等构成。其工作原理是:光源发出的光强为 I_0 的光经过气体池、光路耦合单元后由光纤传入光谱仪,经过光程长为 L 的气体池中被测气体的吸收、背景成分的散射,光谱仪接收到的光强 I 较初始光强 I_0 减弱。首先,数据处理单元接收来自光谱仪的含有被测气体信息的光强信号 I ; 然后,将此光强信号进行数据处理,得到被测气体的成分和浓度信息;最后,将被测气体信息传输至数据终端进行数据显示、报告生成和数据上传。

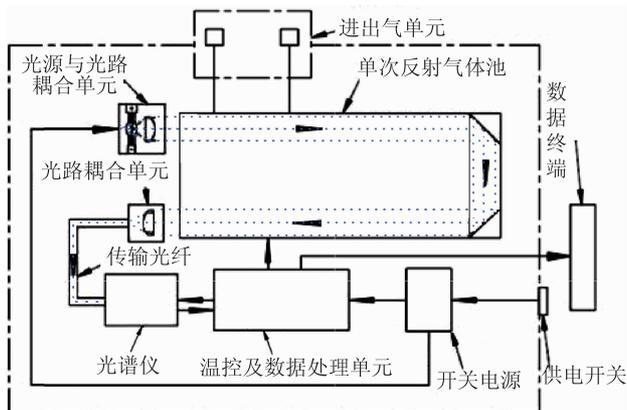


图1 仪器结构组成框图

2.1 光源与光路耦合单元

光源选用了紧凑型且性能稳定的紫外氙灯,紫外氙灯发射出的光谱范围为 185 ~ 2000 nm,覆盖了 SO_2 ,

NO_x 特征吸收峰所在的光谱波段 200 ~ 450 nm。氙灯是由一只用优质石英玻璃吹制而成的泡壳并在其内部封有一对电极且充入一定压力的惰性气体 Xe 制作而成的。氙灯工作时要求外接专用电源和触发器。当接通电源时,电路中的触发器产生一个高频高压讯号施加于灯的两端,使灯管内的 Xe 气激发电离产生弧光放电,并辐射出一定波段范围的光谱。

氙灯发出的发散光随着传播距离的增大,光斑逐渐增大,在气体池入光口处,光斑面积大于入光口截面面积,不能完全进入气体池。为减少光能损失,对发散光进行准直处理,根据仪器内部预设空间及气体池的入光口孔径,设计了焦距为 f_1 的汇聚透镜,并将其置于光源光束出射方向焦距位置。同理在气体池的出光口端也设置有类似功能的光学耦合元件,使出射光汇聚后进入传输光纤。

实验测试结果表明,气体池入光口和出光口端设置光路耦合元件可显著减小光路传输过程中的能量损失,满足仪器实现测量条件。图2为光路中未设置光学耦合元件时的光能图,图3为设置光学耦合元件后的光能图。

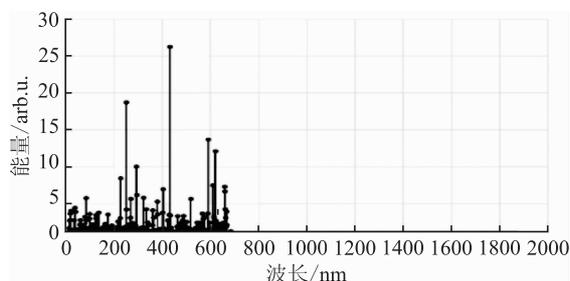


图2 光路中未设置光学耦合元件的光能图

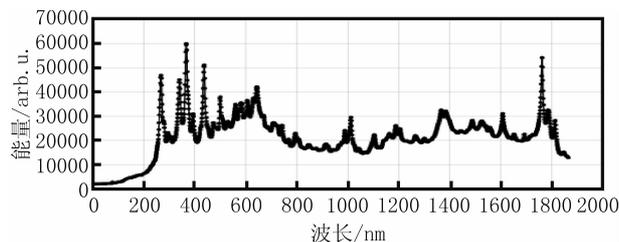


图3 光路中设置光学耦合元件的光能图

2.2 气体池设计

气体池是设有入光口、出光口、进气口、出气口,储存被测气体的分析仪部件。根据吸收光谱法的基本原理,为实现低浓度气体检测,要求气体池的光程长尽可能长。但便携式仪器需要小型化,因此可通过使光在气体池腔体内多次折返的方法增加光程长。考虑到光学反射元件的反射率通常在 100% 之下,反射次

数越多, 损失的光能越多, 探测器探测到的光强越低, 仪器的信噪比也越差, 仪器检测效果也越差。所以在设计光路折返气体池时, 应综合考虑光程长和光强的影响, 以保证仪器的分辨力和检出限等性能指标。通过计算得到最优的折返次数, 确定总光程长。

由公式(1)可知, 被测气体的浓度和吸光度、光程长呈比例关系, 吸光度由测量原理确定, 由于朗伯-比尔定律的线性关系有一定的应用范围, 当处于线性范围内时, 吸光度值最好在 0.2 ~ 0.8 之间, 即公式(1)中 A 可确定^[7]。

本文研制的基于紫外差分吸收光谱的高温便携式气体分析仪主要针对超低排放条件下烟气中的 SO_2 和 NO_x 浓度测量, 即公式(1)中 E 和 c 可确定, SO_2 、 NO 和 NO_2 的摩尔吸光系数都约为 $6 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 经过对上述几个参数的确定、计算, 结合仪器的空间, 设计了光程长为 67 cm 的一次折返气体池。光路的折返通过一块全反射道威棱镜实现, 光在气体池里的传输路径如图 1 中虚线所示, 即有效光程长为气体池长度的 2 倍。根据气体池的腔体截面确定道威棱镜的外形尺寸, 通常道威棱镜的通光孔径大于 90%, 为有效利用光能, 设计气体池腔体的入光口和出光口的直径为道威棱镜反射面内接圆的 90%。

2.3 气体池温控设计

为使被测物在测量过程中更加稳定, 并减少气体池对被测物的吸附、水对 SO_2 的溶解、避免焦油等有机物析出对光学镜片的污染, 设计了气体池高温温控结构。

气体池温控结构包含加热器、温度传感器、外部保温层、温控电路。仪器开机后, 加热器加热气体池使其升温, 温度传感器实时测量气体池温度, 温控电路板获取气体池的实时温度后与预设的目标温度进行比较, 若温度未达到预设温度, 加热器持续进行加热, 当温度将要达到预设温度时, 温控电路通过反馈控制系统精细调整升温降温过程, 控制气体池的温度达到预设温度并保持一定的精度。

本文采用导热系数极低的新型隔热材料作为气体池的保温材料, 通过单次反射条件下气体池与保温层的空间布局对气体池保温效果影响的试验, 得到气体池和保温层的最优间距为 15 mm, 相对优化的空间布局, 实现了气体池高效稳定的高温温控。

3 性能测试

3.1 分析仪示值误差测试

在常温环境下进行实验, 启动仪器, 待运行稳定

后, 进行零点标定和量程标定。分别通入满量程 ($100 \text{ mg}/\text{m}^3$) 浓度的 20%, 50% 和 80% 的标准气体; 分别记录仪器的显示值; 记数完成后标零, 按上述浓度重复测试 3 次。实验数据如表 1 所示。

表 1 SO_2 , NO , NO_2 不同浓度 3 次重复测试显示值

标准值	显示值		
	SO_2	NO	NO_2
20	19.86	19.84	19.97
	20.31	20.2	19.94
	19.98	20.25	20.02
50	49.56	49.91	49.98
	49.53	49.57	50.07
	50.14	49.95	50.04
80	79.33	80.21	80.32
	79.25	79.93	80.18
	79.16	80.09	80.12

计算得到 SO_2 的示值误差为 -0.75% , NO 的示值误差为 -0.19% , NO_2 的示值误差为 -0.21% , 仪器对量程范围内高、中、低浓度的 SO_2 , NO , NO_2 测量的示值误差均不超过 $\pm 2\% \text{ FS}$, 符合环保标准^[8]。

3.2 环境适应性测试

将分析仪置于温湿度试验箱, 通过设定不同的温湿度值测试仪器的性能指标, 评估分析仪的环境适应性。

表 2 SO_2 , NO , NO_2 不同温度下的零点和量程值

环境 温度/ $^{\circ}\text{C}$	SO_2		NO		NO_2	
	零点	量程	零点	量程	零点	量程
$t_0 = 20$	0.55	100.10	0.23	99.01	0.85	99.53
$t_1 = 40$	0.71	98.51	0.51	99.81	2.43	102.46
$t_2 = 20$	0.77	100.40	0.23	99.56	1.75	102.66
$t_3 = 5$	0.59	100.30	-0.34	98.70	1.57	101.43
$t_4 = 20$	0.76	100.30	0.10	99.30	0.32	100.27

由表 2 数据计算可知, SO_2 温度环境变化影响最大值 -1.8% , NO 温度环境变化影响最大值 0.25% , NO_2 温度环境变化影响最大值 -0.57% , 在环境温度 $5 \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, 仪器读数的变化均未超过 $\pm 5\% \text{ FS}$, 符合环保标准^[8]。

4 结语

针对超低排放浓度测量问题, 本文研制了基于紫外差分吸收光谱的高温便携式气体分析仪。通过室温下的性能测试和不同温度环境适应性的测试可知, 该分析仪可有效满足低浓度二氧化硫和氮氧化物的监测要求, 可应用于固定污染源环保管理中的比对监测、执法监测以及环境污染应急监测, 也可以应用于工业领域排放检测和重大污染泄露检测等环保领域。在大气污染治理方面, 近期的研究表明, 极轻微的空气污染也会危害人体健康, 因此进一步收紧空气污染治理目标的相关标准和政策势在必行, 基于本仪器的原理, 通过设计光程长更长的气体池以实现更低浓度有害气体进行检测的仪器在未来将会有广泛的应用前景。

参 考 文 献

[1] Cong Liu, Renjie Chen, Francesco Sera, et al. Ambient Particulate Air Pollution and Daily Mortality in 652 Cities[J]. New England Journal of Medicine, 2019, 381(8).

[2] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. GB 13223 - 2011 火电厂大气污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.

[3] 樊宏, 江宇, 周海金. 基于差分光谱技术的超低烟气检测系统研究[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2017, 40(12): 1691 - 1694.

[4] 张曦丹, 朱法华, 汤光华, 等. 一种基于紫外差分吸收光谱技术的便携式低浓度烟气分析仪[J]. 电力科技与环保, 2017, 33(5): 40 - 43.

[5] 李峰, 张亮, 李杰. 紫外烟气连续监测系统在超低排放中的应用[J]. 计测技术, 2018, 38(1): 28 - 31.

[6] Platt U, Perner D. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption[J]. Geophysical Research, 1979, 84(C10): 6329 - 6335.

[7] 朱泽军, 李红亮, 李峰, 等. 超低排放的 SO₂/NO_x 便携式烟气分析仪应用综述[J]. 分析仪器, 2019(2): 1 - 7.

[8] 孙素琴, 周群, 陈建波. ATC 009 红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国质检出版社, 中国标准出版社, 2013.

[9] 生态环境部. HJ 1045 - 2019 固定污染源烟气(二氧化硫和氮氧化物)便携式紫外吸收法测量仪器技术要求及检测方法[S]. 2019.

收稿日期: 2020 - 05 - 20; 修回日期: 2020 - 06 - 29

作者简介



李瑞姣(1983 -)女, 毕业于北京信息科技大学测控技术与仪器专业, 现负责在线/便携类紫外/傅立叶红外/光声光谱等光谱类分析仪的光机结构设计研发工作。作为项目骨干参与完成国家重大科学仪器设备开发专项固定污染源废气 VOCs 监测设备的开发和应用。



《宇航计测技术》2020 年第 4 期目次

理论与前沿技术

新一代箭载无线传感器网络系统架构综述
宽光谱可调谐纠缠光子源设计

量值传递技术

定距角锥棱镜长度标准器校准技术研究
带温控系统的 10 kN·m 扭矩标准装置研究
一种旋转扭矩校准装置的测量不确定度评定
一种平面传声器自由场测量不确定度评定方法
基于十六项误差模型算法的 GCPW 校准标准研制

精密测试技术

基于光学自准直原理的喷管角度偏差测量方法研究
基于 MAX1452 的压力传感器温度补偿研究

一种基于量热法原理的微波中功率校准装置设计
DC - DC 变换器控制技术研究与实践

计量保障技术

基于激光扫描技术的大型船舶舱容量计量技术研究
石英挠性加速度计温度特性测试与建模
热流响应时间测试方法研究
基于位移和力值组合的静重式力标准机砝码加卸载控制方法研究

基于图像智能识别技术的拉力计自动检定系统

计量综合管理

航天专用测试设备计量管理浅析