

doi: 10.11857/j.issn.1674-5124.2018.11.010



低浓度 NO 和 SO₂ 混合气体的测量方法研究

王艳萍, 郭永彩, 凡凤莲, 赵静芳, 陈方

(重庆大学 光电技术与系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要: 为减少环境污染,我国已经针对污染气体实施新的超低排放控制法规,要求燃煤电厂 SO₂、NO、NO₂ 排放浓度分别低于 30×10^{-6} 、 75×10^{-6} 、 55×10^{-6} 。为解决监测低浓度 SO₂ 和 NO 的混合气体时,传统差分光学密度法(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)对 NO 和 SO₂ 的检测不能满足新要求的问题,该文使用 SO₂ 的另一个吸收谱段,信噪比相比之前(290~320 nm)提高 10 倍,而且不受 NO 的影响,可以精确计算 SO₂ 的浓度。采用新的混合光谱分离方法,实现传统 DOAS 不能实现的功能。该方法对 SO₂ 的检测限为 0.1×10^{-6} /m, NO 浓度在 $(0 \sim 5) \times 10^{-6}$ 时,相对误差绝对值低于 5%,浓度在 $(6 \sim 60) \times 10^{-6}$ 之间,相对误差绝对值低于 2%。SO₂ 浓度在 $(0 \sim 4) \times 10^{-6}$ 时,相对误差绝对值低于 5%,SO₂ 浓度在 $(4 \sim 27) \times 10^{-6}$ 时,相对误差绝对值低于 2%,实验结果表明:该方法能检测低浓度下 NO 和 SO₂ 的混合气体,检测限和误差均优于传统 DOAS 处理方法。

关键词: 超低排放; DOAS; 光谱混叠; 光谱信号分离技术; 检测限

中图分类号: X851

文献标志码: A

文章编号: 1674-5124(2018)11-0056-05

Research on measure method of low concentration NO and SO₂ gas mixtures

WANG Yanping, GUO Yongcai, FAN Fenglian, ZHAO Jingfang, CHEN Fang

(Key Laboratory of Optoelectronic Technology and Systems of Ministry of Education of China,
Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In order to reduce the pollution of the environment, Chinese government has implemented a new ultra-low emission control regulations for polluting gas, requiring new coal-fired power plant emissions SO₂ less than 30×10^{-6} , NO less than 75×10^{-6} , NO₂ less than 55×10^{-6} . Monitoring low concentration of NO and SO₂ mixed gases, traditional differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technology facing new challenges, it can not meet the new requirements. In order to solve this problem, another absorption bands of SO₂ is adopted, SNR is ten times higher than it at 290-320 nm, and not affected by the NO, the concentration of SO₂ can be accurately calculated. The new hybrid spectral separation method is adopted to achieve the function that traditional DOAS can not achieve. Detection limit of this method is 0.1×10^{-6} /m. The relative error absolute value below 5% when the concentration of NO between $(0 \sim 5) \times 10^{-6}$, and the relative error absolute value below 2% when the concentration between $(6 \sim 60) \times 10^{-6}$. The relative error absolute value below 5% when the concentration of SO₂ between $(0 \sim 4) \times 10^{-6}$, and the relative error absolute value below 2% when the concentration between $(4 \sim 27) \times 10^{-6}$. The experiment shows this method can meet the requirements of the new regulations, detection and error are both better than the traditional method.

收稿日期: 2018-04-02; 收到修改稿日期: 2018-05-26

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFF0102802); 重庆市重点产业共性关键技术创新专项项目(cstc2017zdcy-zdxxX0009)

作者简介: 王艳萍(1993-),女,黑龙江哈尔滨市人,硕士研究生,专业方向为仪器科学与技术。

Keywords: low emissions; DOAS; spectroscopy aliased; separation technology of spectral signal; detection limit

0 引言

近年来,大气污染日益严重,SO₂和NO_x是最常见的空气污染物,这些污染气体主要来自工业废气^[1-3]。为了减少对大气污染,2011年我国制定了超低排放标准^[4]。新标准规定燃煤电厂SO₂排放必须低于75 mg/m³,NO_x排放必须低于100 mg/m³(SO₂低于30×10⁻⁶,NO低于75×10⁻⁶,NO₂低于55×10⁻⁶)。目前,监测这些气体主要依赖DOAS(差分光学密度法)、NDIR(非色散红外)、LIF(激光诱导荧光)、COSPEC(相关光谱)、DIAL(差分吸收激光雷达)和TDLAS(可调谐二极管激光吸收光谱)等技术。在这些技术中,DOAS因可靠性高,检测精度高,可同时检测SO₂和NO_x而被广泛使用。然而,超低排放标准给DOAS技术带来了新的挑战。现有的研究表明,当使用290~300 nm处检测SO₂时,检测限为0.2×10⁻⁶/m,但是需要几百米的光程才能做到,而在实际应用中,很难实现这样的长光路^[5-6]。而且,当SO₂浓度低于20×10⁻⁶时,SO₂在290~300 nm处的吸收光谱很弱而且信噪比低,浓度反演相对误差高达18%^[7],因此很难准确地计算SO₂浓度。

通过对SO₂吸收光谱分析,发现SO₂在200~230 nm的吸收光谱比在290~320 nm处的吸收光谱高十倍^[6],且信噪比高,但是NO的吸收峰也位于200~230 nm处,要利用该波段来监测SO₂和NO的浓度,需要准确地将SO₂和NO的差分光学密度准确地分开。本文利用光谱叠加原理,获取SO₂(1~30)×10⁻⁶内的差分光学密度,并保存在数据库中;测量混合气体时,先计算出SO₂的浓度,根据浓度在数据库查找出该浓度对应的SO₂差分光学密度;再用混合气体差分光学密度减去SO₂的差分光学密度,就能将NO在200~230 nm处的差分光学密度从混合气体分离提取出来。利用最小二乘的方法,准确计算出了SO₂和NO的浓度相对误差,与文献^[7]相比有很大的提高。

1 测量原理

当一束光透过气体介质时,介质分子要对光产生吸收,其吸收的强度与气体浓度和光程相关,图1是一个测量介质差分光学密度的装置图。

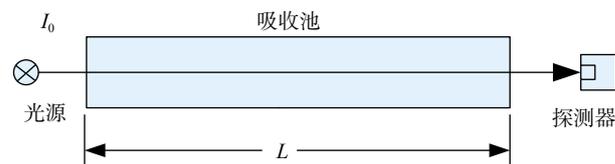


图1 吸收光谱检测示意图

基于光谱分析DOAS技术的基本原理是Lambert-Beer定律,数学模型可以表示为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L \cdot C \cdot \sigma(\lambda)] \quad (1)$$

式中: $I_0(\lambda)$ ——原始光强;

$I(\lambda)$ ——透过被测气体后的光强;

L ——被测气体光程, cm;

C ——被测气体浓度, 10⁻⁶;

$\sigma(\lambda)$ ——被测气体吸收截面, cm²/mol。

由式(1)可知,光通过被测气体后,强度发生衰减,其原因有被测气体吸收、瑞利散射和米氏散射。由瑞利散射和米氏散射等引起的,吸收截面随着波长的变化而缓慢变化(低频部分 σ_s);而由气体分子吸收引起的,吸收截面随着波长的变化而快速变化(高频部分 σ_f)。DOAS方法的基本思想就是将这两个部分分离开,利用多项式拟合的方法提取低频部分^[4],然后用吸收截面减去低频部分获得高频部分 σ_f ,气体吸收截面可以由下式表示:

$$\sigma_i = \sigma_f + \sigma_s \quad (2)$$

根据式(2)气体吸收截面可以表示为

$$\sigma_i(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) / (CL) \quad (3)$$

在获取到吸收截面后,利用式(3)结合最小二乘的方法,计算出被测气体的浓度。

2 实验系统的建立

2.1 实验系统

整个实验系统包括光源、气室、光谱仪、光纤、配气仪和标准气体,如图2所示。

2.2 SO₂和NO的差分吸收截面

在计算SO₂和NO的差分吸收截面时,利用式(3),使用浓度为100×10⁻⁶的标气。图3(a)中的红色曲线是SO₂吸收截面,蓝色曲线是通过多项式拟合得到的低频部分,黑色曲线为高频部分,即



1. 氙灯; 2. 光谱仪; 3. 气室; 4. 配气仪; 5. 光纤;
6. 标气气管。

图2 实验系统

SO₂的差分吸收截面。使用同样的方法可以获得NO的吸收截面,如图3(b)所示。

3 实验方法、结果与分析

NO和SO₂的差分光学密度如图4(a)所示,混合气体差分光学密度如图4(b)所示。

在200~230 nm波长段的某些区间,NO和SO₂的吸收光谱混叠在一起,很难直接准确计算出NO的浓度。通过分析NO和SO₂的吸收光谱,发现SO₂的吸收光谱在206~212 nm波长内几乎不受NO影响。如图4(a)所示,在206~212 nm波长段内,NO差分吸收截面变化缓慢,而SO₂的差分吸收截面变化迅速,这两种不同的变化可以通过差分的方式达到分离,利用多项式拟合或Savitzky-Golay数字滤波器提取低频部分^[8-9]。混合气体的吸收光谱减掉低频部分,能够得到了SO₂在206~212 nm波长段的差分光学密度,然后利用最小二乘法计算SO₂浓度^[6-10]。通过查询该浓度下SO₂在200~230 nm波长段的差分光谱,利用混合气体差分光学密度的叠加性,用SO₂和NO混合气体的差分光学密度与查询出的SO₂差分光学密度做差,就能获取

NO的差分光学密度,再利用最小二乘法计算NO的浓度。从混合气体中提取出NO的差分光学密度和单一NO的差分光学密度对比,如图5所示。从图中可以看出,二者非常接近,两条曲线的相关性达到了0.987。

为了验证这种方法的正确性,本文设计了两组实验,第1组是浓度为 1×10^{-6} 的SO₂分别混合浓度为 5×10^{-6} , 10×10^{-6} , 20×10^{-6} , 40×10^{-6} , 60×10^{-6} 的NO,计算SO₂和NO的浓度,结果如表1和表2所示。

第1组实验结果表明,在有NO干扰的情况下,当混合气体中SO₂的浓度为 1×10^{-6} 时,该方法能够较为准确地求出SO₂的浓度, 1×10^{-6} 的SO₂在实验中的最大相对误差的绝对值为5.00%,最小相对误差的绝对值为2.00%。表2为从混合的气体中分离出NO的差分光学密度,通过最小二乘法计算出NO的浓度以及相对误差。由表可知,当NO为 5×10^{-6} 时,计算的相对误差绝对值最大为2.40%;当NO的浓度为 40×10^{-6} 时计算相对误差绝对值最小为0.30%。

第2组实验为SO₂和NO的浓度同时变化。浓度配比以及实验结果如表3、表4所示。

表3、表4中SO₂和NO混合气体计算结果的最大相对误差的绝对值均在 1×10^{-6} ,分别为4.00%和5.00%,当SO₂浓度在 $(7 \sim 27) \times 10^{-6}$ 时,相对误差绝对值小于1.50%,NO浓度在 $(18 \sim 66) \times 10^{-6}$ 时,相对误差绝对值小于1.20%。第2组实验表明,当SO₂和NO同时变化时,该方法仍然能够准确计算出SO₂和NO的浓度。

检测限对于测量系统也是一个重要的参数^[11-13],它被定义为一种可以在给定的置信度范围内

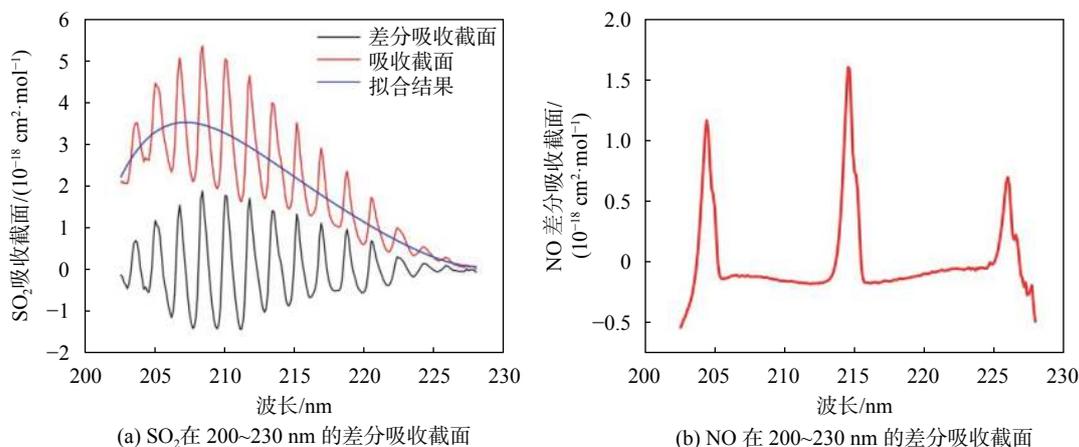


图3 SO₂和NO差分吸收截面

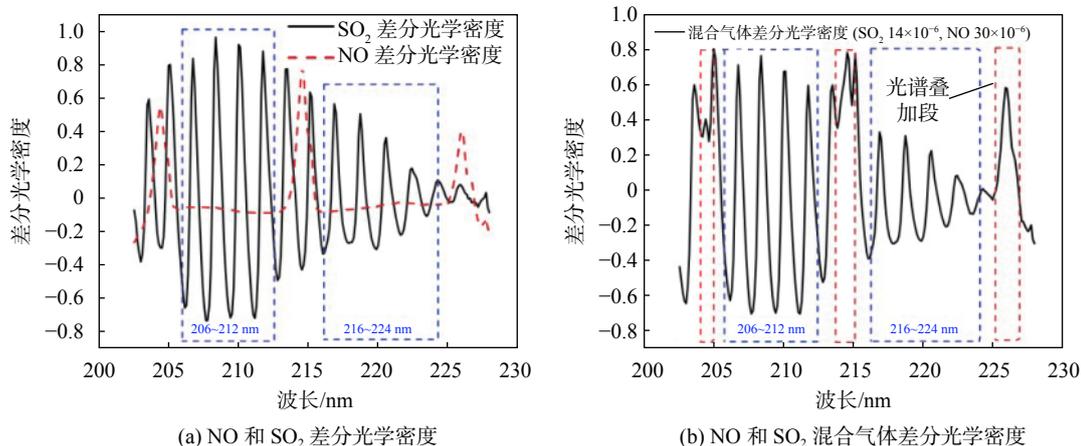


图4 NO和SO₂以及混合气体差分光学密度

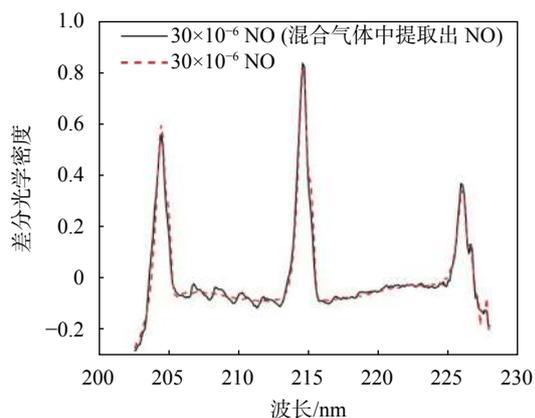


图5 从混合气体中提取出NO差分光学密度与单一NO差分光学密度对比图

表1 第1组实验SO₂计算结果

标准值 (NO/SO ₂)/10 ⁻⁶	0/1	5/1	10/1	20/1	40/1	60/1
计算值(SO ₂)/10 ⁻⁶	0.96	0.95	0.95	1.02	1.03	0.98
相对误差/%	-4.00	-5.00	-5.00	2.00	3.00	2.00

表2 第1组实验NO计算结果

标准值 (NO/SO ₂)/10 ⁻⁶	0/1	5/1	10/1	20/1	40/1	60/1
计算值(SO ₂)/10 ⁻⁶	-	4.88	9.82	20.2	39.87	60.53
相对误差/%	-	-2.40	-1.80	1.00	-0.30	0.90

从样本中检测出最小浓度值,可以用下式表示:

$$C_L = K_i \cdot S_0 \cdot \frac{C}{\bar{X}} \quad (4)$$

- 式中: C_L——检测限, 10⁻⁶;
- K_i——置信因数, 取常数3;
- S₀——标准偏差;
- C——真实浓度, 10⁻⁶;

\bar{X} ——同一浓度多次测量的平均值, 10⁻⁶。

通过表1中的数据,可以计算出SO₂的检测限为0.1×10⁻⁶/m,与其他研究结果对比如表5所示。

实验结果表明,该方法的检测限优于其他方法,这与选定的波长范围和分离光谱信号方法有关。

该方法测量SO₂和NO混合气体相对准确,但是也有自身的不足,例如获取(1~30)×10⁻⁶SO₂的差分光学密度时需要高精度的配气系统,如果配气系统精度不高,就不能获取高精度的SO₂差分光学密度,进而无法提取到高精度NO差分光学密度,影响NO的检测精度,同时,在获取SO₂差分光学密度时工作量大。该方法针对两种混合气体时,能够很好地分离出被测气体的差分光学密度,但是,如果气体组分种类过多,利用该方法准确获取各组分的浓度难度依然较大。该实验在环境温度、测气体温度气体流量恒定的情况下进行,没有考虑温度以及气体流量对实验结果的影响。如果气体的温度发生改变,对实验的结果会造成一定的影响,在实际应用中,需要对实验结果进行温度补偿以获得更高精度的实验结果。

4 结束语

本文构建了一套SO₂和NO混合气体的光学检测系统,光程为7m,选取新的SO₂吸收波段,排除了NO对SO₂吸收光谱的影响,利用最小二乘法准确计算出了SO₂的浓度。利用光谱叠加原理成功地将NO的差分光学密度从混合气体中分离出来,准确计算出了NO的浓度。该方法在常温常压下对SO₂的检测限为0.1×10⁻⁶/m,与文献[11-13]相比有明显的提高。NO浓度在(0~5)×10⁻⁶时,相对误

表3 第2组实验 SO₂ 计算结果

标准值 (NO/SO ₂)/10 ⁻⁶	1/1	6/4	12/7	18/9	24/11	30/14	36/17	48/21	66/27
计算结果 (SO ₂)/10 ⁻⁶	0.96	3.92	6.90	9.10	11.12	14.15	17.2	21.25	27.31
相对误差/%	-4.00	-2.00	-1.40	1.11	1.10	1.10	1.18	1.19	1.15

表4 第2组实验 NO 计算结果

标准值 (NO/SO ₂)/10 ⁻⁶	1/1	6/4	12/7	18/9	24/11	30/14	36/17	48/21	66/27
计算结果 (NO)/10 ⁻⁶	0.95	5.89	12.20	18.20	23.88	30.20	35.90	48.30	66.40
相对误差/%	-5.00	-1.83	1.60	1.11	-0.50	0.67	-0.28	0.63	0.61

表5 检测限对比

方法	吸收范围/nm	检测限/m ⁻¹	参考文献
LP-DOAS	293~312	0.3×10 ⁻⁶	[12]
DOAS	275~315	0.2×10 ⁻⁶	[11]
DOAS	200~400	0.2×10 ⁻⁶	[13]
DOAS	206~212	0.1×10 ⁻⁶	本文

差绝对值低于 5%，浓度在(6~60)×10⁻⁶ 之间，相对误差绝对值低于 2%。SO₂ 浓度在(0~4)×10⁻⁶ 时，相对误差绝对值低于 5%，SO₂ 浓度在(4~27)×10⁻⁶ 时，相对误差绝对值低于 2%。该方法能够在 200~230 nm 波长段同时检测 NO 和 SO₂ 的浓度，解决了传统 DOAS 在 300 nm 处对低浓度 SO₂ 不敏感的问题，对火电厂排放控制、大气环境监测和高精度在线仪表的发展具有一定的参考意义。

参考文献

- [1] 周斌, 刘文清, 齐峰, 等. 差分吸收光谱法测量大气污染物的浓度反演方法研究[J]. *物理学报*, 2001, 50(9): 1818-1823.
- [2] 蔡小舒, 李树荣, 付敬业, 等. 差分光学密度检测 NO₂ 浓度技术研究[J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(2): 351-353.
- [3] 刘建国, 桂华侨, 谢品华, 等. 大气灰霾监测技术研究进展[J]. *大气与环境光学学报*, 2015, 10(2): 93-101.
- [4] 火电厂大气污染物排放标准: GB 1323-2011[S]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
- [5] WANG L, ZHANG Y G, ZHOU X, et al. Optical sulfur dioxide sensor based on broadband absorption spectroscopy in the wavelength range of 198–222 nm[J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 241(3): 146-150.
- [6] 刘文清, 陈臻懿, 刘建国, 等. 环境污染与环境安全在线检测技术进展[J]. *大气与环境光学学报*, 2015, 10(2): 82-92.
- [7] 王菁, 黄云彪, 甄长飞. 基于 DOAS 的低浓度 SO₂ 在线检测技术研究[J]. *光学学报*, 2016, 42(6): 566-570.
- [8] 张云刚. 二氧化硫和氮氧化物吸收光谱分析与在线检测方法[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [9] 张学典. 差分吸收光谱技术在环境监测中的理论和应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [10] 许康, 王一红, 周宾, 等. 基于 DOAS 方法烟气中 NH₃ 对 NO 浓度测量的干扰补偿[J]. *仪表技术与传感器*, 2016(12): 121-125.
- [11] XU F, ZHANG YG, SOMRSFALEAN G, et al. Temperature-corrected spectroscopic evaluation method for gas concentration monitoring[J]. *Appl Phys B*, 2007, 86(2): 361-364.
- [12] ZHANG Y G, WANG HS, G. Broadband UV spectroscopy system used for monitoring of SO₂ and NO emissions from thermal power plants[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(34): 4266-4271.
- [13] ZHANG Y G, SOMRSFALEAN G, GUO W, et al. An optical system for measuring nitric oxide using spectral separation techniques[J]. *Appl Phys B*, 2012, 107(2): 435-440.

(编辑:商丹丹)