

文章编号: 1672-8785(2011)12-0010-04

基于非分散红外光谱吸收法的 SO₂ 检测系统研究

黄书华 孙友文 刘文清 汪世美 谢品华 司福祺

(中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031)

摘 要: 对非分散红外 SO₂ 气体检测技术及其运行机理作了系统介绍。分析了非分散红外 SO₂ 气体检测的吸光度获取方案及浓度反演方法。以三阶多项式为拟合模型, 采用非线性最小二乘法获得了系统的定标曲线。对系统的测量准确度进行了相关分析, 得出测量误差 < 2%。结果表明, 利用非分散红外光谱吸收法能够实现对 SO₂ 气体的准确测量, 可为其它气体的测量提供相似的解决方案。

关键词: 红外技术; 非分散红外; 气体检测; 二氧化硫

中图分类号: N8 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2011.12.002

Sulfur Dioxide Measurement System Based on Non-dispersive Infrared Gas Analysis Technique

HUANG Shu-hua, SUN You-wen, LIU Wen-qing, WANG Shi-mei, XIE Pin-hua, SI Fu-qi

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The non-dispersive infrared gas analysis technique and its application in sulfur dioxide measurement are presented. The absorbance acquisition and concentration retrieval in non-dispersion sulfur dioxide analysis are analyzed. By taking the third-order polynomial as a fitting model, the calibration curve is obtained with the nonlinear least-square. The measurement accuracy of the system is analyzed and the measurement error less than 2% is derived. The result shows that the non-dispersive infrared technique can measure the sulfur dioxide accurately and it can also be used in the analysis of other gases.

Key words: infrared technique; non-dispersive infrared; gas detection; sulfur dioxide

0 引言

二氧化硫(SO₂)是最常见的硫氧化物。它是一种无色气体, 具有强烈的刺激性气味。由于煤和石油通常都含有硫化物, SO₂ 成为许多工业过程中排向大气的主要污染物之一。SO₂ 对人

体的危害很大: 长期接触低浓度 SO₂ 后, 人体会出现头痛、头昏、乏力、慢性鼻炎、咽喉炎、支气管炎、嗅觉及味觉减退等症状; 轻度中毒时, 人体会出现流泪、畏光、咳嗽以及咽、喉灼痛等症状; 严重中毒时, 人体可在数小时内发生肺水肿,

收稿日期: 2011-10-13

基金项目: 国家高新技术研究 863 重大课题项目(2009AA063006); 国家自然科学基金项目(40805015); 安徽省优秀青年科技基金项目(10040606Y28)

作者简介: 黄书华(1976-), 男, 安徽合肥人, 博士, 副研究员, 主要从事环境监测中的光电子技术研究。

E-mail: hsh@aiofm.ac.cn

吸入极高浓度气体则会引起反射性声门痉挛而致窒息。因此, 对 SO_2 气体进行准确、实时的监测和防治具有重要意义。传统的监测方法包括电化学吸收法、化学发光光谱法、火焰电离法、傅里叶变换光谱法以及紫外光谱法等。然而这些分析方法无论在实现成本和稳定性方面, 还是在维护成本和系统性能方面都存在一定限制^[1-3]。相比之下, 非分散红外 (Non-Dispersive Infrared, NDIR) 气体分析法由于具有仪器结构简单、成本低、测量精度高、稳定性好和使用寿命长等特点, 可以非常方便地进行人机交互, 是理想的 SO_2 气体监测方法^[4]。

本文对利用非分散红外光谱吸收法实现 SO_2 气体检测的装置组成及运行机理作了系统介绍, 并对系统的测量准确度进行了相关分析。

1 NDIR 法的检测原理

利用非分散红外光谱吸收法测量未知气体样品中气体浓度的基理是朗伯 - 比尔定律^[5-7]:

$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I_s} \right) = \alpha CL \quad (1)$$

式中, A 为吸光度 (或称光学厚度, 为无量纲量); I_0 为零气背景下的光强; I_s 为目标气体背景下的光强; α 为目标气体的吸收系数, 其单位为 cm^2/molec ; L (cm) 为光信号在样品池内多次反射后的实际吸收长度; C (molec/cm^3) 为样品池中待测气体的浓度。其中, I_s 和 I_0 可由探测器得到, L 为固定值。因此, 在获取气体的

吸光度和吸收系数之后, 即可反演出气体的浓度。在吸光度的计算过程中, 人们通常会通过引入一个参考滤波通道来消除系统漂移与硬件波动的影响。因此, 可将式 (1) 转化为^[8-9]

$$\tau = \alpha CL = \ln \left(\frac{I_0^T / I_0^{ref}}{I_s^T / I_s^{ref}} \right) \quad (2)$$

式中, I_0^T 和 I_s^T 分别为目标滤波通道的入射光强和出射光强, I_0^{ref} 和 I_s^{ref} 分别为参考滤波通道的入射光强和出射光强。探测器产生的信号电压与接收到的光强成正比, 所以可将式 (2) 转化为

$$\tau = \alpha CL = \ln \left(\frac{V_0^T / V_0^{ref}}{V_s^T / V_s^{ref}} \right) \quad (3)$$

式中, V_0^T 和 V_s^T 分别为探测器产生的目标滤波通道的入射电压和出射电压, V_0^{ref} 和 V_s^{ref} 分别为探测器产生的参考滤波通道的入射电压和出射电压。

2 实验装置

图 1 所示为 NDIR 气体分析装置。该装置包括红外辐射光源、滤光轮、样品池、探测器以及数据分析系统。其中, 光源选用镍铬合金丝, 其中红外波段具有较强的功率输出, 而且价格低廉, 使用寿命长; 滤光轮上有两个滤光片, 分别为参考滤光片 ($3.55 \mu\text{m}$) 和 SO_2 滤光片 ($7.32 \mu\text{m}$); 同步电机用于控制滤光轮的转动以达到光学滤波和调制光波的双重作用; 光信号在反射池内的三个球面镜 ($f = 396.3 \text{ mm}$) 之间多次反射, 从而

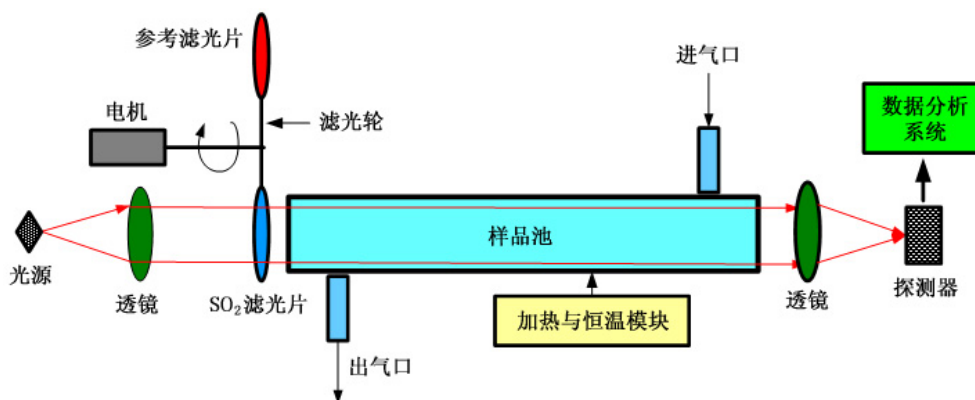


图 1 非分散红外气体分析装置

增加气体吸收光程, 提高系统的检测灵敏度 (样品池长为 60 cm, 多次反射后的实际光程可达 10 m 以上); 加热与恒温模块用于使样品池内的温度保持稳定。通过对加热模块进行相关设置, 可以改变样品池的温度大小。当分析仪工作时, 一般将样品池的温度设置为 343 K (70 °C)。这样可以避免水汽凝结或与目标气体 SO₂ 发生化学反应后腐蚀样品池。光信号通过透镜准直和滤光轮调制滤波后进入样品池, 然后被样品池内的气体吸收后由另一个透镜聚焦到 PbSe 光电导探测器上。探测器产生的信号电压与检测光强成正比。根据探测器检测到的参考电压 (3.55 μm 波段的光强) 和样气电压 (7.32 μm 波段的光强), 数据分析系统即可反演出样品池中的气体浓度。

3 实验及结果分析

3.1 定标曲线的获取

在使用非分散红外光谱吸收法分析气体浓度时, 为了准确反演气体浓度, 一般将气体吸光度看作一个整体, 并通过非线性最小二乘法拟合出气体浓度与吸光度的函数关系式 (即定标曲线)^[9-11]。在确定气体吸光度之后, 通过该函数即可反演气体浓度。定标曲线的具体获取步骤如下: 当分析仪启动至稳定状态时, 依次往样品池中充入不同浓度的 SO₂ 气体, 并根据式 (3) 转化为吸光度, 然后以三阶多项式为拟合模型, 通

过用最小二乘法原理对气体浓度和吸光度进行拟合获取系统的定标曲线。图 2 所示为使用该方法得到的 SO₂ 气体的定标曲线。从图 2 中可以看出, 拟合系数 R 大于 0.999, 具体表达式为 $y=5.40386+94.58219x+44.59494x^2+11.43462x^3$ 。

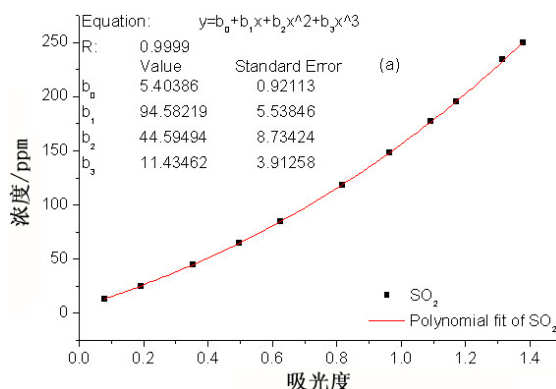
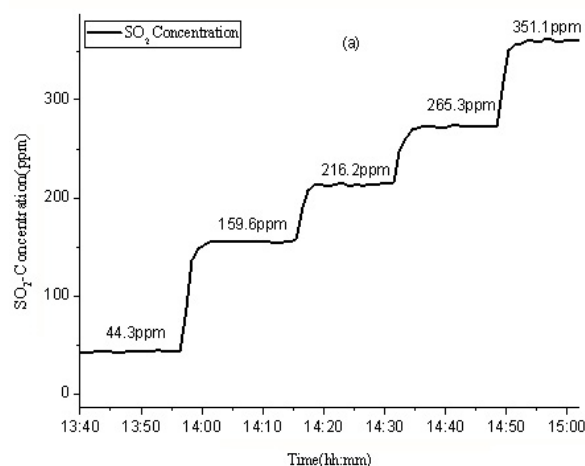


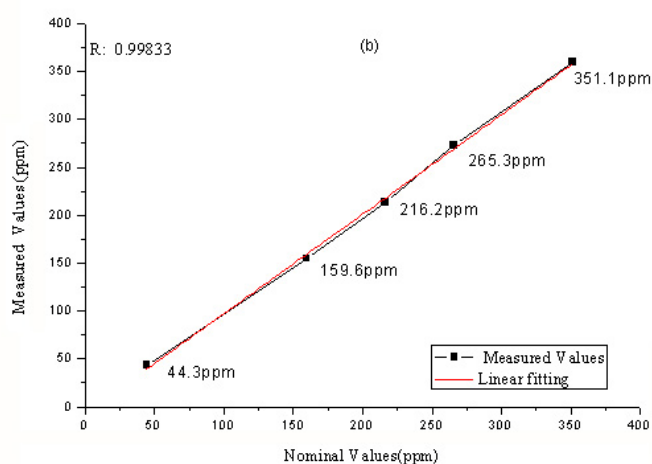
图 2 利用三阶多项式拟合获得的 SO₂ 定标曲线

3.2 测量准确度

为了获取系统的测量准确度, 完成系统校准后, 在分析系统的量程范围内分别充入 44.3 ppm、159.6 ppm、216.2 ppm、265.3 ppm 和 351.2 ppm 的 SO₂ 标准气体进行测量。在测量浓度时, 数据分析系统首先将探测器探测到的信号电压按照式 (3) 转化为 SO₂ 气体的吸光度, 然后根据前面获取的定标曲线将吸光度转化为测量浓度。在采集电压时, 进行 128 次数据平均处理以减少系统噪声的影响。图 3(a) 所示为测量



(a) SO₂ 浓度随时间的变化关系



(b) SO₂ 测量相关性

图 3 SO₂ 准确度测量结果

表 1 SO₂ 气体的测量准确度, 单位: ppm

低量程 SO ₂	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
配置浓度 /ppm	44.3	159.6	216.2	265.3	351.1
测量浓度 /ppm	43.8	156.6	213.4	262.7	355.7
测量误差	1.13 %	1.88 %	1.3 %	1.00 %	1.31 %

期间 SO₂ 浓度随时间的变化关系。图 3(b) 为系统测量值与标准值的相关度的拟合图。从图 3 中可以看出, 两者的相关系数大于 0.99。表 1 为系统测量准确度的统计表。从表 1 中可以看出, 五组数据的测量误差均小于 2%。其中, 系统测量误差按式 (4) 计算:

$$\text{测量误差} = \left| \frac{\text{测量值} - \text{标准值}}{\text{标准值}} \right| \times 100\% \quad (4)$$

4 结论

非分散红外气体分析系统的性能通常比其它类型的红外分析仪更稳定, 而且便于维护和操作。该系统价格低廉, 能够实现高精度、实时的连续测量。本文介绍了非分散红外 SO₂ 分析系统的吸光度获取方案和浓度反演方法, 并对系统测量准确度进行了分析。本文不仅可以为分散红外 SO₂ 分析系统在烟气连续监测系统 (Continuous Emission Monitoring System, CEMS) 中的应用提供前期指导, 而且还可以为其它气体的测量提供相似的解决方案。

参考文献

- [1] 孙友文, 刘文清, 汪世美, 等. 非分散红外多组分气体检测技术及其在 CEMS 中的应用 [J]. 红外, 2011, 32(5): 23-26.
- [2] 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.
- [3] 司福祺, 刘建国, 刘文清, 等. 基于气体相关滤波技术的非分散红外 CO 气体监测系统研究 [J]. 量子电子学报, 2004, 21(4): 425-428.
- [4] 罗勇, 毛晓波, 黄俊杰. 红外检测瓦斯传感器的设计与实现 [J]. 仪表技术与传感器, 2007, 44(8): 4-6.
- [5] 朱建模. STH 系列多组份红外分析仪及其应用 [J]. 热处理, 2004, 19(2): 54-56.
- [6] Kevin G W, Kim S C. Multi-gas NDIR Analyzer: US, 5811812 [P]. 1998-09-22.
- [7] Dirk A, Gaston E M, Shrikrishna H N, et al. Gas Analyzer System: US, 0213380 [P]. 2009-08-27.
- [8] Shu E Y, Cueman M K, Fortin G, et al. Gas Filter Correlation Technique Applied to In-situ Monitoring of Nitrogen Monoxide(NO) in Industrial Exhaust [C]. SPIE, 1996, 2834: 223-232.
- [9] Andre Galais, Gerard Fortunato, Pierre Chavel. Gas Concentration Measurement by Spectral Correlation: Rejection of Interferent species [J]. Applied Optics, 1985, 24(14): 2127-2134.
- [10] 郜武. 烟气连续测量系统技术及应用 [J]. 中国仪器仪表, 2009, 29(1): 43-47.
- [11] 于玲, 孙淮林. 国内外同类 CEMS 技术问题与市场现状 [J]. 江苏电机工程, 2004, 23(6): 6-8.

新闻动态 News

欧洲启动旨在研制先进中红外光子系统的 CLARITY 项目

据 www.laserfocusworld.com 网站报道, 今年 9 月, 一个由欧盟资助的为期 3 年的 CLARITY 项目正式启动。他们打算研制出一种噪声至少降低一个量级和灵敏度更高的新式中红外技术。它有望实现光子功能的片上集成, 为研制中红外芯片实验室 (Lab-on-a-chip) 系统奠定基

础。

CLARITY 项目旨在开发出一套可在性能、尺寸和成本等方面对中红外光子系统进行全面改进的技术。其主要目标包括: (1) 研制具有亚散粒噪声性能的量子级联激光器系统; (2) 研制基于硅波导和软玻璃光纤中三阶非线性效应的带宽大和效率高的中红外-近红外转换器; (3) 通过在单块芯片上采用该项目开发的最新技术, 研制基于 III-V 族和 IV 族材料的中红外光子集成电路。

□ 岳桢千