



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1720443 B

(45) 授权公告日 2010.12.29

(21) 申请号 200380105162.1

G01N 33/00(2006.01)

(22) 申请日 2003.12.05

G01N 21/05(2006.01)

(30) 优先权数据

10/313,827 2002.12.06 US

(56) 对比文件

US 3984688 A, 1976.10.05, 全文.

US 5903358 A, 1999.05.11, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2005.06.06

EP 1037036 A1, 2000.09.20, 全文.

EP 0511802 A2, 1992.11.04, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2003/038667 2003.12.05

EP 0335268 A2, 1989.10.04, 全文.

US 3840342 A, 1974.10.08, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02004/053469 EN 2004.06.24

US 6346419 B1, 2002.02.12, 第10栏第8至26行, 第12栏第17至28行, 第30至35行, 第39至50行, 第52至60行, 第13栏第1至7行, 第25栏第5至22行及附图1.

(73) 专利权人 索诺玛科技公司

地址 美国加利福尼亚

审查员 关元

(72) 发明人 马丁·帕特里克·布尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

G01N 21/76(2006.01)

G01N 21/63(2006.01)

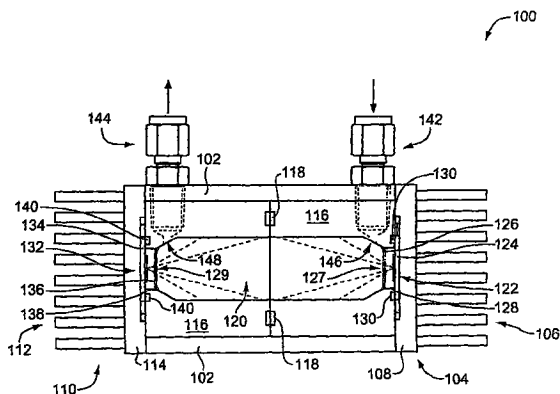
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 5 页

(54) 发明名称

光解二氧化氮转化器、转化二氧化氮的方法和测量二氧化氮的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种固态光源光解 NO₂ 转化器 (100), 其包括由具有漫反射性的反射材料 (116) 制成的反应室 (102), 所述反应室包括其中气体样品停留时间小于 5 秒的低容量气室 (120)。将空气样品中的 NO₂ 暴露至波长小于 420nm 的紫外光中, 从而将 NO₂ 转化成 NO。随后使用 NO 分析仪测量 NO。所述固态光源包括发射波长为 350-420nm 的紫外光的二极管激光器 (202) 和 LED (122、132)。使用所述固态光源提供的狭窄波长范围, 可以高效率将 NO₂ 不受干扰地转化成 NO。



1. 一种用于将气体样品中的 NO_2 转化成 NO 的光解 NO_2 转化器 (100), 其包括:
包括位于主体内的具有漫反射性的反应室 (120) 的主体 (102), 所述反应室具有至少一个孔 (127, 129), 所述反应室具有高的反射性, 所述反应室包含漫反射材料 (116);
与所述反应室相连用于将气体样品引入所述反应室的反应室入口 (146);
与所述反应室相连用于将处理过的气体样品排出所述反应室的反应室出口 (148); 和
至少一个能够产生 350-420nm 的紫外光辐射的 LED (122、132), 所述 LED 位于所述至少一个孔附近, 使得来自所述至少一个 LED 的紫外光辐射能够通过所述至少一个孔进入所述反应室, 用于将通过所述反应室入口引入所述反应室的气体样品中存在的 NO_2 转化成 NO , 并将包含 NO 的处理过的气体样品通过所述反应室出口排出所述反应室。

2. 如权利要求 1 所述的光解 NO_2 转化器, 其还包括: 与反应室出口连接的 NO 检测器, 其用于产生指示所述处理过的气体样品中的 NO 浓度的信号。

3. 如权利要求 1 所述的光解 NO_2 转化器, 其还包括: 至少一个安装在所述主体上的散热器 (104, 110), 其位于所述至少一个 LED 附近。

4. 如权利要求 1 所述的光解 NO_2 转化器, 其还包括: 至少一个安装在所述主体上的热电冷却装置, 其位于所述至少一个 LED 附近。

5. 如权利要求 1 所述的光解 NO_2 转化器, 其中所述漫反射材料是选自 Teflon™ 基材料或硫酸钡的材料。

6. 如权利要求 1 所述的光解 NO_2 转化器, 其还包括: 将气体样品可控地引入反应室的装置、以及将气体样品可控地引出所述反应室的装置, 它们和所述反应室均具有使气体样品在所述光解 NO_2 转化器中停留时间最短的体积。

7. 一种用光解 NO_2 转化器 (100) 将气体样品中的 NO_2 转化成 NO 的方法, 所述 NO_2 转化器包括主体 (102) 和位于所述主体内的具有漫反射性的反应室 (120), 所述反应室具有至少一个孔 (127, 129); 至少一个 LED (122、132), 其位于所述至少一个孔附近, 用于通过所述至少一个孔将波长在 350-420nm 范围内的紫外光辐射引入所述反应室; 与所述反应室相连的反应室入口 (146); 与反应室连接的反应室出口 (148), 所述方法包括:

经由所述反应室入口将所述气体样品引入所述反应室;

激发所述 LED;

将所述气体样品中包含的 NO_2 转化成 NO 以产生处理过的气体样品; 以及

经由所述反应室出口将所述处理过的气体样品从所述反应室排出。

8. 如权利要求 7 所述的将 NO_2 转化成 NO 的方法, 其还包括:

将所述处理过的气体样品送入与所述反应室出口连接的 NO 检测器;

并用所述 NO 检测器产生指示所测处理过的气体样品中的 NO 浓度的信号。

9. 如权利要求 8 所述的将 NO_2 转化成 NO 的方法, 其还包括:

将所述至少一个 LED 去激发, 从而产生未经处理的气体样品;

和经由所述反应室出口将所述未经处理的气体样品从所述反应室排出。

10. 如权利要求 9 所述的将 NO_2 转化成 NO 的方法, 其还包括:

将所述未经处理的气体样品送入与所述反应室出口连接的 NO 检测器;

并用所述 NO 检测器产生指示所测未经处理的气体样品中 NO 浓度的信号。

11. 如权利要求 7 所述的将 NO_2 转化成 NO 的方法, 其还包括: 将气体样品可控地引入反

应室,其中所述反应室和用于将气体样品可控地引出所述反应室的装置各自具有使气体样品在所述光解 NO₂ 转化器中停留时间最短的体积。

12. 一种用光解 NO₂ 转化器 (100) 测量气体样品中的 NO₂ 的方法,所述 NO₂ 转化器包括主体 (102) 和位于所述主体内的具有漫反射性的反应室 (120),所述反应室具有至少一个孔 (127,129);至少一个 LED (122、132),其位于所述至少一个孔附近,用于通过所述至少一个孔将波长在 350-420nm 范围内的紫外光辐射引入所述反应室;与所述反应室相连的反应室入口 (146);与反应室连接的反应室出口 (148),所述方法包括:

经由所述反应室入口将所述气体样品引入所述反应室;

激发所述至少一个 LED;

将所述气体样品中包含的二氧化氮转化成 NO 以产生处理过的气体样品;

和经由所述反应室出口将所述处理过的气体样品从所述反应室排出;

将所述处理过的气体样品送入与所述反应室出口连接的 NO 检测器;

并用所述 NO 检测器产生指示所测处理过的气体样品中的 NO 浓度的信号;

将所述至少一个 LED 去激发,从而产生未经处理的气体样品;

和经由所述反应室出口将所述未经处理的气体样品从所述反应室排出;

将所述未经处理的气体样品送入与所述反应室出口连接的 NO 检测器;

并用所述 NO 检测器产生指示所测未经处理的气体样品中 NO 浓度的信号。

13. 如权利要求 12 所述的用光解 NO₂ 转化器 (100) 测量气体样品中的 NO₂ 的方法,其还包括:使用将气体样品可控地引入反应室的装置、所述反应室和用于将气体样品可控地引出所述反应室的装置,它们均具有使气体样品在所述光解 NO₂ 转化器中停留时间最短的体积。

光解二氧化氮转化器、转化二氧化氮的方法和测量二氧化氮的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及二氧化氮转化器,更具体地涉及具有固态光源的二氧化氮转化器,其能够以高效率不受干扰地将 NO_2 转化成 NO ,所述二氧化氮转化器具有较低的使用和维护成本。

背景技术

[0002] 美国国家环境空气质量标准 (NAAQS) 认为二氧化氮 (NO_2) 具有健康危害,并将 NO_2 在环境空气中的允许含量限制为 0.053ppm(百万分之一)。此外, NO_2 在光化学制备臭氧 (O_3) 中起重要作用。由于上述两个原因已经开发了多种测量环境空气中 NO_2 浓度的方法。

[0003] 这些研究方法的目标是实现从 NO_2 至 NO (一氧化氮)的较高转化效率,并将环境空气中存在的其它反应性物质含氮物质的干扰降到最小,以便能够用相应 NO 浓度来指示待测量的 NO_2 浓度。然而,由于其它反应性物质含氮物质的转化导致难以对空气样品中存在的 NO 进行准确的测量。所述干扰物质包括 ClONO_2 (硝酸氯)、 N_2O_5 (五氧化二氮)、 HNO_3 (硝酸)、 HO_2NO_2 (过硝酸, PNA)、 RONO_2 (硝酸烷基酯)、 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ (硝酸过氧化乙酰, PAN)、 BrONO_2 (硝酸溴)、 NO_3 (硝酸根)、 HONO (亚硝酸)。现有技术中,体系干扰可能起因于样品管线和光解室中其它环境含氮化合物通过气相光解、气相热分解或表面中介过程 (surface-mediated process) 不合乎需要地转化为 NO 或 NO_2 (Ridley 等,1988 年; Parrish 等,1990 年; ;Gao 等,1994 年;和 Bradshaw 等,1999 年)。EPA(美国环境保护局)的标准方法中使用钼催化转化器将 NO_2 转化成 NO ,随后借助与臭氧的化学发光反应来测量得到的 NO (Stevens 和 Hodgeson(1973 年),Breitenbach 和 Shelef(1973 年),NAAQS,1983 年)。该方法具有较高的转化效率,但是具有缺点,因为环境空气中存在若干其它化合物,这些化合物的浓度通常等于或大于 NO_2 ,它们也会转化成 NO (例如,硝酸 (HNO_3) 和硝酸过氧化乙酰 (PAN))。

[0004] 尽管不是 EPA 标准方法,另一个已知的将 NO_2 转换成 NO 的方法是通过光解,其中使用波长 300 至 420nm 的紫外光将 NO_2 光解成 NO ,随后借助与臭氧的化学发光反应来测量得到的 NO (例如,Neti 和 Rocks(1974 年),Kley 和 MacFarland(1980 年),Ryerson,等(2000 年))。该方法具有较高的 NO_2 特异性,但是受到转化率较低的制约和通常采用的宽频带光源(例如,高压汞灯、氙弧灯、水银弧光灯)的不利影响。

[0005] 所述不利影响主要源自照射在样品上的宽频带光。这些光源产生明显的红外辐射 (> 1000nm) 将热量引入空气样品中,从而导致不稳定的化合物例如 PAN 和 PNA 的热转化。宽频带光源还发射对 NO_2 转化转化无用的较短和较长波长的紫外光辐射,经常导致干扰物质的光解转化(例如在小于 350nm 波长时 HNO_3 和硝酸卤素发生光解转化)。

[0006] 通常通过在光解室中停留较长时间来补偿传统光解方法的较低转化率。这一措施会导致产生的 NO 与环境中的臭氧发生逆反应,从而使转化过程更加复杂化。理论上光解应发生在一秒或更短的时间内,以将逆反应的影响降到最小。

[0007] 其它现有方法的限制与体系的光解室有关。通常在现有技术中要么是限制光束使

其不接触室壁,要么使用镜面反射材料来设计反射型室壁。在限定光束与壁的接触的情况下,一部分气体样品得不到照明,因此限制了体系的效率。在使用镜面反射器(通常为铝)的体系中,反射面的反射效率大约为 0.9。然而 0.9 是相当大的反射率,在实践中这意味着每次反射都会损失 10% 的辐射能。结果导致加入光解室中的能量被快速地消耗掉。如上所述,在使用宽频带光源时,由宽频带光源产生的光波导致其它含物质含氮物质的光解,从而产生伴生信号。由于产生超出 NO_2 量子产出曲线之外的光波,这些光源导致其它氮化合物例如 ClONO_2 、 N_2O_5 、 HNO_3 (硝酸)、 HO_2NO_2 、 CH_3ONO_2 、PAN、 BrONO_2 、 NO_3 和 HONO 的光解。为了防止这些不需要或伴生的光解反应的发生,使用滤光器使宽频带光源的发射光谱变窄。此外,当使用单通道系统时,其中需要阻断光源以便 NO_2 不发生光解,以测定周围空气中的 NO 物质。通常,使用机械快门用于阻断宽频带光源。这增加了测量方法中所用的机械部件的数量,并产生不同的室条件,即 NO(背景-快门关闭)和 NO_x (快门打开)模式。

[0008] 最后,由于需要替换寿命较短的光源(在连续使用的情况下光源的寿命通常为 200-1500 小时,视灯的种类而有所不同,每个灯的花费为 \$200-\$900)所产生的生产费用,现有的光解方法没有得到广泛应用。替换这些灯所花费工时和设备停工时间也增加检测方法的花费。除了这些花费,现有方法的额外费用包括机械快门装置、滤光器、宽频带光源能量消耗和用于定位宽频带光源的精密定位装置。

[0009] 在 1974 年 10 月 8 日授予 Neti 等的美国专利 3,840,342;2002 年 2 月 12 日授予 Ryerson 的 6,346,419 中可以发现试图解决这些问题的信息。然而,这些参考文献都存在一种或多种下列缺点:非特定波长发射、光子停留时间短、花费高和效率低。

发明内容

[0010] 本发明通过用固态光源光解二氧化氮转化器解决了上述问题并实现了技术进步,所述转化器产生窄频带光发射,并将所产生的窄频带光射入装有漫反射镜的反应室内,从而在反应室内产生高浓度的特定波长的光子,以提高在反应室内转换光反应性化合物的效率和专一性。另外,使用固态光源省去了使用宽频带光源所需的滤光器和花费。此外,还省去了采用宽频带光源的单通道系统中所用的机械快门和花费。

[0011] 本发明通过使用固态光源来进行光反应性化合物的光解转化(例如从 NO_2 至 NO)。固态光源的狭窄发射频带提供了干扰最小或没有干扰的有效转化。之所以没有产生干扰是因为光源产生的光波波长较窄,并且光源不加热样品。使用多个包括不同光源和光解室的本发明实施方式可以在短的光解时间(大约 1 秒)内实现光反应性化合物的高效转化。本申请中的固态光源包括发射光化学反应性光波的二极管激光器和发光二极管(LED)。固态光源是指其中使用半导体材料产生光谱相干输出光束(二极管激光器)或窄波段光波(LED-通常半峰宽 = 20nm)的二极管。

[0012] 与现有技术中使用的镜面反射器(例如铝箔等)不同,本发明的固态光源光解二氧化氮转化器使用漫反射反应室,在反应室中同时产生更多的特定波长的光子。此外,固态光源能够立即关闭和打开,从而不需要使用机械控制快门和滤光器,从而降低了成本并改善了固态光源光解二氧化氮转化器的可靠性。此外,与使用宽频带光源的现有技术方法相比,固态光源具有较长的使用寿命(通常为 5000-10000 小时),从而降低了由于更换宽频带光源而产生的成本和维护费用,由此使得本发明装置更具吸引力。

[0013] 本发明提供了一种将气体样品中的 NO_2 转化成 NO 的光解 NO_2 转化器,其包括:包括基本上位于主体内的反应室的主体,所述反应室具有至少一个孔;与所述反应室相连用于将气体样品引入所述反应室的反应室入口;与所述反应室相连用于将处理过的气体样品排出所述反应室的反应室出口;和至少一个固态光源,所述光源基本上位于所述至少一个孔附近,使得来自所述至少一个固态光源的紫外光辐射能够通过所述至少一个孔进入所述反应室,用于将通过所述反应室入口引入所述反应室的气体样品中存在的 NO_2 转化成 NO ,并将包含 NO 的处理过的气体样品通过所述反应室出口排出所述反应室。

[0014] 优选,所述光解 NO_2 转化器还包括与反应室出口连接的 NO 检测器,用于产生指示所述处理过的气体样品中的 NO 浓度的信号。优选,该光解 NO_2 转化器还包括安装在所述主体上并基本上位于至少一个固态光源附近的至少一个散热器。优选,所述光解 NO_2 转化器还包括安装在所述主体上并基本上位于至少一个固态光源附近的至少一个热电冷却装置。优选,所述反应室包含反射材料。优选,所述反射材料具有漫反射性。优选,所述反射材料具有镜面反射性。

[0015] 优选,所述反射材料选自 Teflon™ 基材料和硫酸钡。优选,所述反射材料选自铝和银。优选,所述固态光源是发射紫外光的发光二极管 (LED)。优选,所述固态光源是发射紫外光的二极管激光器。优选,紫外波长在 350 和 420nm 之间。优选,所述光解 NO_2 转化器还包括将气体样品可控地引入反应室的装置、所述反应室和所述用于将气体样品可控地引出所述反应室的装置,它们均具有使气体样品在所述光解 NO_2 转化器中停留时间最短的体积。

[0016] 另一方面本发明提供了一种将气体样品中的 NO_2 转化成 NO 的光解 NO_2 转化器,其包括:包括基本上位于主体内的反应室的主体 (102),所述反应室由 Teflon™ 基材料制成并具有至少一个孔;与所述反应室相连用于将气体样品引入所述反应室的反应室入口;与所述反应室相连用于将处理过的气体样品排出所述反应室的反应室出口;至少一个能够产生 350-420nm 的紫外光辐射的 LED,其基本上位于所述至少一个孔附近,以使得来自所述至少一个 LED 的紫外光辐射能够通过所述至少一个孔进入所述反应室,用于将通过所述反应室入口引入所述反应室的气体样品中存在的 NO_2 转化成 NO ,并将包含 NO 的处理过的气体样品通过所述反应室出口排出所述反应室。

[0017] 下面结合附图对本发明的特征、目的和优点作进一步的描述。

附图说明

[0018] 图 1 所示为使用 LED 的固态光源光解二氧化氮转化器的一个实施方式的剖视图;

[0019] 图 2 所示为使用二极管激光器的固态光源光解二氧化氮转化器的另一实施方式的剖视图;

[0020] 图 3 所示为反应室的端视图;

[0021] 图 4 所示为反应室的一端横截面;

[0022] 图 5 所示为散热器的端视图;

[0023] 图 6 所示为散热器的侧视图;

[0024] 图 7 所示为安装在安装框架上的固态光源光解二氧化氮转化器的顶视图;

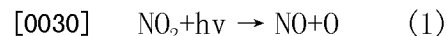
[0025] 图 8 所示为安装在包括电源的安装框架上的固态光源光解二氧化氮转化器的侧视图;

[0026] 图 9 所示为在宽频带光解化学发光测量中测得的 NO_2 和可能的干扰物的吸收截面数据随波长变化的函数关系；

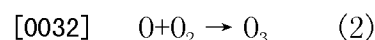
[0027] 图 10 所示为在所述固态光源光解二氧化氮转化器的一个实施方式中使用 LED 组件实现的转化效率和相对输出。

[0028] 发明详述

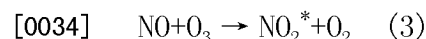
[0029] 通常, NO_2 低于 420nm 的紫外光 (UV) 照射下通过如下的一级反应发生光解：



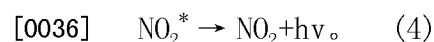
[0031] 光解速率常数用 j 表示 (单位 s^{-1}), 其是光子通量 (光子 $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)、弱温度依赖性的 NO_2 吸收截面 (cm^2 摩尔⁻¹)、光解量子产率 (摩尔光子⁻¹) 的乘积沿波长积分的结果 (DeMore, W. B., 等, 用于同温层模型的化学动力学和光化学数据, 美国宇航局喷气推进实验室, Pasadena, CA, 1997 年)。在空气中, 化学式 (1) 中形成的 O 原子快速地与分子氧 (O_2) 反应形成 O_3 ：



[0033] 其可以随后与 NO 反应重新形成 NO_2 ：



[0035] 其中 NO_2^* 为电子激发的 NO_2 。然后, 在化学式 (4) 中 NO_2^* 释放能量而回到基态：



[0037] 从 NO_2 向 NO 的有效转化可以使上述差值最大化, 从而改善仪器对 NO_2 的灵敏度。反应 (4) 被用于化学发光测量中测定所产生的 NO, 在测量中将气体样品与百分含量的 O_3 混合产生化学发光, 通过测量化学发光的增加来得出由 NO_2 转化而来的 NO 量。

[0038] UV 指的是紫外光辐射, 在电磁波谱中其波长在 40 至 400 \AA (4 至 400nm) 之间。化学发光是指由于体系成分的化学反应引发的吸收能量发射 (以光形式)。在很多化学反应中都会发生化学发光, 这些反应涉及大量的化合物 (包括有机化合物和无机化合物)。

[0039] 光化学反应的量子产率是指吸收每单位的特定波长的光所引起的反应物消失的摩尔数或所生成的产物的摩尔数。此外量子产率也指每吸收一个光子所引发的特定类型的光致反应的数目。光解和光分解是指使用辐射能量来引发化学变化。此外光解和光解是指由于吸收一量子或多量子的辐射而导致化合物分解成为更简单的单元。吸收截面是指将目标所吸收的光束辐射能量除以入射到目标上的光束能量所得的比值。

[0040] 在现有技术中单通道系统是指气体样品首先经历其中 NO_2 转换成 NO 的光解, 然后使用 NO 检测器分析气体样品中原有的 NO 与光解 NO_2 所形成的 NO 的总和。然后用机械快门阻断宽频带光源, 使得原始气体样品中的 NO_2 不再转化成 NO, 然后借助化学发光分析气体样品, 以便仅检测原始样品中的 NO。从第一次读数中减去第二次 NO 读数, 以测得原始样品中的 NO_2 含量。在上述分析方法中仅使用一个反应室, 因此它被称作单通道光解系统。

[0041] 在包括两个检测通道的双通道光解系统中, 在通道流程中提供体积与光解室相同但是不受照射的室, 使样品在两个室中的停留时间相同。使用所述结构可以简单并准确地以高时间分辨率得出环境中的 NO_2 含量。与不增加体积的情况相比, NO 通道时间响应降低, 在本设计中所述降低极小。停留时间是指反应物颗粒处于处理容器内或接触催化剂所花费的平均时间。

[0042] 图 1 所示为包括主体 102 的固态光源光解二氧化氮转换器 100 的优选实施方案。

固态是指基于固体内部电气、磁性和光学现象的电路、设备或体系,通常所述固体是指结晶半导体材料。主体 102 由坚硬或半硬的材料例如铝制成。第一散热器 104 与主体 102 相连,并包括多个第一散热器散热棒 106 和第一散热器基体 108。第一散热器 104 通过螺杆或者通过其它紧固件(例如螺钉、夹钳、联结器或散热棒)连接至主体 102 上。第二散热器 110 连接在主体 102 上。第二散热器 110 包括多个第二散热器散热棒 112 和第二散热器基体 114。

[0043] 散热器 104、110 和主体 102 由具有良好传热特性的材料例如铝构成。散热器 104 和 110 通过螺杆或者通过其它紧固件(例如螺钉、夹钳、联结器或散热棒)连接至主体 102 上。优选实施方式 100 采用两个散热器 104 和 110,但是如上所述可以使用任意多个散热器 104、110。

[0044] 主体 102 包括界定反应室 120 的反射材料 116。在优选实施方式中,反射材料 116 由具有漫反射性的材料例如 Teflon™ 构成。漫反射镜可以是任何表面,与入射辐射波长相比其不均匀性是如此之大,从而使得反射射线沿多个方向返回。Teflon™ 是指聚四氟乙烯(PTFE) 碳氟聚合物,可以模制和挤出粉末、含水分散体、薄膜、面漆和复丝或纤维的形式获得。反射材料 116 可以制成整块或如图 1 所示分成两块。如果反射材料 116 由两块组成,则优选形成 O 形环槽 118 以接纳 O 形环(没有显示),以便在两块反射材料 116 之间形成气密密封。

[0045] 尽管优选实施方式的反射材料 116 由具有漫反射性的材料构成,在本发明的另一方面中,它可以由在玻璃筒或具有镜面反射器特性的材料(例如铝箔)外面涂布其它的漫反射材料(例如,硫酸钡($BaSO_4$))来构成。镜面反射器是指产生反射角等于入射角的光源直接像的反射面(抛光金属或镀银玻璃)。镜面反射器也称为规则反射镜或镜面,并且它产生直接反射、镜面反射或规则反射。

[0046] 在优选实施方式 100 中,在反射材料 116 内形成圆柱形反应室 120。反应室 120 还包括朝向反应室 120 末端的尖锥形端,然而,这不是对优选实施方式 100 的具体限定,反应室 120 可以制成任何形状,只要其允许气体通过。反应室 120 表面的全部或大部分由如上所述反射材料 116 构成。

[0047] 第一 LED 模块 122 位于第一散热器 104 和反应室 120 之间。第一 LED 模块 122 包括第一 LED 阵列 124,其中可以包括一个或更多 LED 管心(die)。在优选实施方式 100 中,第一 LED 阵列 124 中具有 60 个单独的 LED 管心。LED 是发光二极管的缩写,其是一种半导体二极管,其中通过在 pn 结上加上正偏压借助电致发光效应将电能有效地转化成自发和非相干电磁辐射。第一 LED 阵列 124 发射的紫外光辐射用反应室 120 内部的虚线表示。第一 LED 模块 122 还包括第一 LED 窗口 126,其允许来自第一 LED 阵列 124 的紫外光辐射进入反应室 120。反应室 120 还包括第一孔 127 和第二孔 129。孔 127 和 129 是反应室 120 中允许来自固态光源紫外光辐射进入反应室 120 的孔。用第一 LED 外壳 128 固定第一 LED 窗口 126。第一 LED 模块 122 还包括接纳 O 形环(没有显示)以在第一 LED 模块 122 和反应室 120 之间形成气密密封的第一 LED 模块 O 形环槽 130。

[0048] 第二 LED 模块 132 位于第二散热器 110 和反应室 120 之间。第二 LED 模块 132 包括第二 LED 阵列 134,其包括一个或更多 LED 管心。在优选实施方式 100 中,第二 LED 阵列 134 中包括 60 个单独的 LED 管心。第二 LED 阵列 134 发射的紫外光辐射用反应室 120 内

部的虚线表示。第二 LED 模块 132 还包括第二 LED 窗口 136, 其允许来自第二 LED 阵列 134 的紫外光辐射进入反应室 120。用第二 LED 外壳 138 固定第二 LED 窗口 136。第二 LED 模块 132 还包括接纳 O 形环 (没有显示) 以便在第二 LED 模块 132 和反应室 120 之间产生气密密封的第二 LED 模块 O 形环槽 140。LED 外壳 128 和 138 由不吸收光子的非反应性材料例如镀金铝构成。LED 窗口 126 和 136 由对紫外光辐射透明的材料例如石英玻璃制成。

[0049] 紫外光辐射的光路相对于反应室 120 可以是轴向或垂直的。轴向光路是指位于轴上、在轴周围或沿轴的方向。垂直光路是指垂直或类似的概念。

[0050] 固态光源光解二氧化氮转化器 100 还包括入口导管 142 和出口导管 144。导管 142 和 144 由不锈钢管和联结器或其它非反应性材料构成, 以便不污染所传送的气体样品。导管 142 和 144 经由螺纹或其它紧固件例如夹子或螺杆直接连接至反应室 120。

[0051] 反应室 120 包括反应室入口 146 和反应室出口 148。气体样品流过入口导管 142, 然后通过反应室入口 146 进入反应室 120, 其中气体样品受到由 LED 模块 122 和 132 产生并经反射材料 116 漫反射的紫外光的照射, 在此气体样品中的 NO_2 被光解成为 NO , 然后排出反应室出口 148, 并经由出口导管 144 送入现有技术中常用的化学发光检测器或激光致荧光检测器。

[0052] 在固态光源光解二氧化氮转化器 100 的另一实施方式中, 固态光源是二极管激光器或 LED 模块 122 和 132。该实施方式中, 除了用散热器 104 和 110 还使用热电冷却装置来冷却固态光源。在该实施方式中, 使用相同的反射材料 116 散射由二极管激光器产生的紫外光辐射, 以便在反应室 120 中实现从 NO_2 至 NO 的有效转化。热电冷却是基于珀尔帖效应 (Peltier effect) 对反应室进行冷却, 其中通常通过将电流通过热电偶, 所述热电偶的冷结点与待冷却反应室热连接, 而其热结点则将热量释放到环境中。热电冷却又称为热电致冷。

[0053] 图 3 是优选实施方式 100 中反应室 120 的端视图。端视图表示的是反应室 120 的任一端, 其中除去了散热器 104 和 110。该视图是反应室 120 的轴向视图。图 3 还显示了反应室 120 的第一孔 127。反应室 120 可以包括一个或多个孔 127 和 129。所述孔穿透构成反应室 120 的反射材料 116, 并允许来自固态光源的紫外光辐射通过孔 127 和 129 射入反应室。

[0054] 图 4 是反应室 120 一端的横截面视图。图 5 是第一散热器 104 的端视图, 其中显示出许多第一散热器散热棒 106。尽管只显示了第一散热器 104, 第二散热器 110 上散热器散热棒的排列和数目是相同的。图 6 是第一散热器 104 的侧视图。在优选实施方案中, 在第一散热器 104 内形成第一散热器切口 224, 以便第一 LED 组件 122 能够与第一散热器切口 224 相匹配并与第一散热器基体 108 的边缘齐平。虽然只显示了第一散热器 104, 但是第二 LED 组件 132 和第二散热器基体 114 的切口和布置与图 6 所示类似。

[0055] 图 7 是安装至任意的安装框架 226 上的固态光源光解二氧化氮转化器 100 的顶视图。安装框架 226 能够使固态光源光解二氧化氮转化器 100 从现有常规方法中使用的 NO_2 转化器基底上快速并准确地安装和卸下。安装框架 226 可以由铝或其它刚性材料制成。如图所示第一散热器风扇 228 安装在第一散热器 104 的远侧。如图所示第二散热器风扇 230 安装在第二散热器 110 的远侧。散热器风扇 228 和 230 是电动风扇并且是本领域熟练技术人员公知的。图 8 是安装至包括电源 232 和电源开关 234 的安装框架 226 上的固态光源光

解二氧化氮转化器 100 的侧视图。电源 232 将电能传送至散热器风扇 228 和 230 和 LED 组件 122 和 132。借助电源开关 234 开关散热器风扇 228 和 230 和 LED 组件 122 和 132。

[0056] 图 2 所示是使用二极管激光器 202 的固态光源光解二氧化氮转化器的另一个实施方式 200。激光器是指由于光子激发射引发的一束相干光或单色光的装置。该光束具有极其高能量,因为它们具有单一的波长和频率。激光(laser)是受激辐射光放大的英文缩写。激光二极管包括半导体激光器,其中采用载流子注入、电子束激励、碰撞电离、光激励或其它手段将电子和孔送入 pn 结,从而在 pn 结引发相干光的受激发射。激光二极管也称为二极管激光器。

[0057] 二极管激光器 202 包括本领域技术人员公知的热电冷却装置(没有显示)。固态光源光解二氧化氮转化器 200 还包括第一反应管 204 和第二反应管 206。反应管 204 和 206 是小型内径(I. D.)玻璃管,在此用作将 NO_2 转化成 NO 的光解室,其内径通常为 0.5 至 50 毫米。棱镜 208 用于将来自第一反应管 204 的紫外光辐射引入第二反应管 206。棱镜 208 例如由玻璃构成,其上涂有本领域熟练技术人员公知的抗反射涂层材料。在实施方式 200 中通过采用的棱镜 208 可以操控激光束的位置实现高通量。

[0058] 第一反应管 204 在棱镜进口密封件 210 处借助 O 形环(没有显示)密封在棱镜 208 内,以产生气密密封。第二反应管 206 在棱镜出口密封件 212 处借助 O 形环(没有显示)密封在棱镜 208 内,以产生气密密封。实施方式 200 还包括用于密封反应管 204 和 206 的块体 214。块体 214 例如由铝构成,其上涂有 Teflon™ 材料。第一反应管 204 通过产生气密密封的 O 形环(没有显示)与块体 214 相连。此外,第二反应管 206 通过产生气密密封的 O 形环(没有显示)与块体 214 相连。

[0059] 固态光源光解二氧化氮转化器 200 包括允许气体样品进入块体 214 和第一反应管 204 的块体进口 216。第一反应管 204 通过包括产生气密密封的 O 形环(没有显示)的第一反应管密封件 220 连接至块体 214。第二反应管 206 通过包括产生气密密封 O 形环(没有显示)的第二反应管密封件 222 连接至块体 214。使用如上所述的或本领域熟练技术人员所公知的管或导管将气体样品引入块体 214。固态光源光解二氧化氮转化器 200 还包括将气体样品排出第二反应管 206 和块体 214 的块体出口 218。该实施方式中可以使用任意个反应管 204 和 206 棱镜 208。例如,该实施方式中可以使用具有三个棱镜 208 和四个反应管。

[0060] 图 9 所示为在宽频带光解化学发光测量中测得的 NO_2 和可能的干扰物的吸收截面数据随波长的变化。光解是指通过吸收电磁能量从分子上除去一个或多个原子。该图表显示出 NO_2 、 HONO 和 NO_3 的吸收截面,以及 NO_2 的光解量子产率。在图表的底部给出了二极管激光器(竖线区域)和 LED(斜线区域)体系 and 滤光 Hg 弧光灯的光谱输出范围。固态光源(激光器或 LED;385-405nm)的波长范围正好位于高 NO_2 吸水性和高量子产率的重叠区,同时其波长范围与可能干扰物质(HONO 和 NO_3)的高吸收截面去具有最小的重叠。因为固态光源在较长波长处不发光(不象 Hg 弧光灯光源),因而没有来自热敏物质(例如硝酸过氧化乙酰(PAN))的干扰。

[0061] 图 10 所示为在固态光源光解二氧化氮转化器的一个实施方式中使用 LED 组件实现的转化效率和相对输出。该图表显示出在本发明一个实施方式中使用一个 LED 组件实现的转化效率和相对辐射输出与施加至组件上的能量的关系。以转化效率来表示性能,从图

中可见在外加功率为 600mA 时每秒转化率约为 17%。相对辐射输出的线性曲线说明 LED 随着外加功率的增加而升温,导致输出辐射的波长移向大于 400nm。本发明优选实施方案采用两个工作在 700mA 的外加功率下的 LED 组件,并实现大约为每秒 65% 的转换效率。当从一个模块增至两个模块时,光解室内流体动力学性能的协同改善导致转化效率的非线性增加。

[0062] 表 1 中是固态光源光解转化器和现有技术中相应的性能特征的对照。

[0063] 表 1

[0064]

紫外光源	显示的转化效率	需要的外加功率	估计的光源使用寿命	效率 ¹	效率 ²
395nm LED 阵列	65% / 秒	30W	5,000 小时	0.02	10
395nm 二极管激光器	12% / 秒	100mW	10,000 小时	1.2	2
200WHg 灯	70% / 秒	200W	200 小时	0.004	1

[0065] 1. 以功率消耗计 (每瓦百分转化率)

[0066] 2. 以生产费用计 (光源连续运转小时数 / 美元)。

[0067] 实施例 1

[0068] 双 LED 组件转化器

[0069] 按照图 1 构造固态光源光解二氧化氮转化器 100。该实施例包括两个可商购的 LED 模块 122 和 132 (Roithner Lasertechnik, Austria), 其各自包括 60 个小功率 LED 管心。该模块使用小型 AC-DC 电源 232 (Acopian Inc, Pennsylvania) 供电。操作中 LED 模块 122 和 132 产生必须逸散的热量。这通过将模块安装在高效率强制通风散热器 104 和 110 (Cool Innovations, Inc, Canada) 上来实现。在所述构造中, LED 模块 122 和 132 被安装在铝制主体 102 上, 所述铝制主体包含漫反射的 Teflon™ 基反射材料 116 (GigaHertz Optik, Germany) 的。反应室 120 由贯穿反射材料 116 的圆柱腔构成。反应室 120 的壁厚设计成约 1 厘米, 这是使反应室 120 反射率达到 98% 的最小厚度。空气样品通过包含 NPT 管接头的 (Swagelok, USA) 入口导管 142 进入反应室 120, 该入口导管 142 装在反射材料 116 中, 并垂直于反应室 120 和 LED 模块 122 和 132 的轴向。空气样品从反应室 120 另一端的相同的出口导管 144 排出。反应室 120 的体积设计为 17 毫升 (mL), 其在每分钟 1 标准升 (slpm) 的流速下提供 1 秒钟的停留时间。操作中, 可以借助外部阀门将空气样品通入有光照的反应室 120 或者没有光照且体积相同的另一室中。在两种情况下都将出口导管 144 导入 NO 分析仪 (通常为 NO/O₃ 化学发光测试仪)。当将反应室 120 的内容物导入化学发光分析仪时, 所得信号与 NO 和 NO₂ (NO_x) 的总浓度成正比。当将没有光照的反应室 120 的内容物导入化学发光分析仪时, 所得信号与 NO 的浓度成正比。两个信号之间的差值与样品中 NO₂ 的浓度成正比。

[0070] 本发明的测试使用两个 LED 模块 122 和 132, 均在大约 700mA 的外加功率下工作, 都显示出 65% / 秒的转化效率。该转化率可以与使用相当复杂和昂贵的宽频带光源 (Ryerson 等, 2000 年) 所得到的最好性能相比。本发明方法和其它光解转化法的操作特性的比较列于上述表 1 中。根据表 1 中数据可以清楚地看出本发明的使用 LED 阵列的实施方式提供与宽频带光源的最好性能相当的性能, 并明显地降低了能量消耗和操作成本。在上述构造中, 还可以使用电子继电器打开和关闭通向 LED 模块 122 和 132 的电源。用 NO 分析仪交替测量 NO_x 和 NO, 所得信号将与如上所述相同。还使用两个独立的 NO 分析仪来连续测

量 NO 和 NO_x 浓度,从而连续测量 NO₂ 浓度。

[0071] 实施例 2

[0072] 二极管激光器 NO₂ 转化器

[0073] 根据图 2 构造固态光源光解二氧化氮转化器 200。固态光源光解二氧化氮转化器 200 使用商购的 395nm 波长的成套二极管激光器 202,辐射输出功率为 25mW,光束尺寸大约 3x6mm。与二极管激光器 202 一起使用的反应管 204 和 206 由 4 根内径为 5mm 的 12 英寸长玻璃管构成,所述反应管的总内体积约为 17mL(通常在流速为每分钟 1 升时,停留时间为一秒)。所述反应管经由涂覆 Teflon™ 的铝块体 214 连接起来,所述铝块体内形成有端口和通道。使用用于将光束依次导入各反应管的棱镜 208 来形成气密密封,所述反应管安装在块体 214 的 O 形环上。该实施方式的示意图显示于图 2 中。测得 所得 NO₂ 转化效率为约 10%每秒。与典型的 300W 氙气灯相比,本实施例用低约 10,000 倍的能量,实现了与其基本相同的光解效果。这可能是因为全部入射辐射都处在可用波长范围内,并且光解室的设计允许光和气路的紧密连接。为了使用本实施例的固态光源光解二氧化氮转化器实现所需的大于 80%的光解转化效率,可以使用功率更大的单个二极管激光器 202 或多个低功率激光器。

[0074] 尽管上面描述了目前所知的本发明优选实施方式,应当理解的是在不脱离本发明精神或必要特征的情况下可以其它方式来实施本发明。本发明的优选实施方式使用 LED 模块或二极管激光器作为紫外光源,并使用了漫反射光解室。在这些限定之内可以成功地使用许多可能的结构和操作参数。可以预料到固态光源和光解室材料及其几何形状的许多变化都是可行的。

[0075] 至于光源,可以制造使用一个或更多个功率高于目前所用 LED 管心的 LED 管心的常规 LED 模块,所述 LED 模块经过热优化,可以产生一瓦或更高的可用紫外光辐照。该模块可以在适合涡流相关 (eddy-correlated) 测量的间隔时间内(大约 10Hz)完成 NO₂ 向 NO 的近乎单位转化。在本发明的另一个可行的实施方式中,可以将发射波长在 350 至 420nm 的一个或多个二极管激光器以类似 LED 模块的方式安装,以用于光解。由于本发明光解室的高度反射性,二极管激光器在使用时无需光学配件 (attendant optics)。在使用 LED 基模块和二极管激光器基模块的情况下,热电冷却可用于增加辐射输出和光源寿命。

[0076] 另一个可行的实施方式是使用类似布置的固态光源和漫反射反应室,只是其中所述光源的发光波长适用于光解不同于 NO₂ 的光反应性物质。该项技术可用于解决多种测量问题,其中包括硝酸根 (NO₃)、甲醛 (HCHO) 和其它醛(例如乙醛)的测量。可以使用该方法在大于 420nm 的波长下有选择地光解硝酸根,随后使用 NO 测试仪(如上所述化学发光或 LIF)测量产生的 NO。使用该方法可以在大于 320nm 的波长下光解甲醛和高级醛,随后可以使用本领域熟练技术人员公知的方法(例如真空紫外光共振荧光)测量所产生的 CO(一氧化碳)。可以使用类似前述的固态光源来产生波长范围适合这些应用的光波。

[0077] 可以改变光解室的几何形状和构成材料以适应所需的不同光解室停留时间或在非大气压力下的操作。这里也可以使用不同于 Teflon™ 基材料的反射材料。这些材料可以包括涂布在玻璃室外面的作为替代的漫反射材料的硫酸钡、或作为替代的镜面反射材料的铝、银或其它材料。因此,上述各种实施方式是说明性而非限定性的。本发明的范围由权利要求限定而不是上述说明。

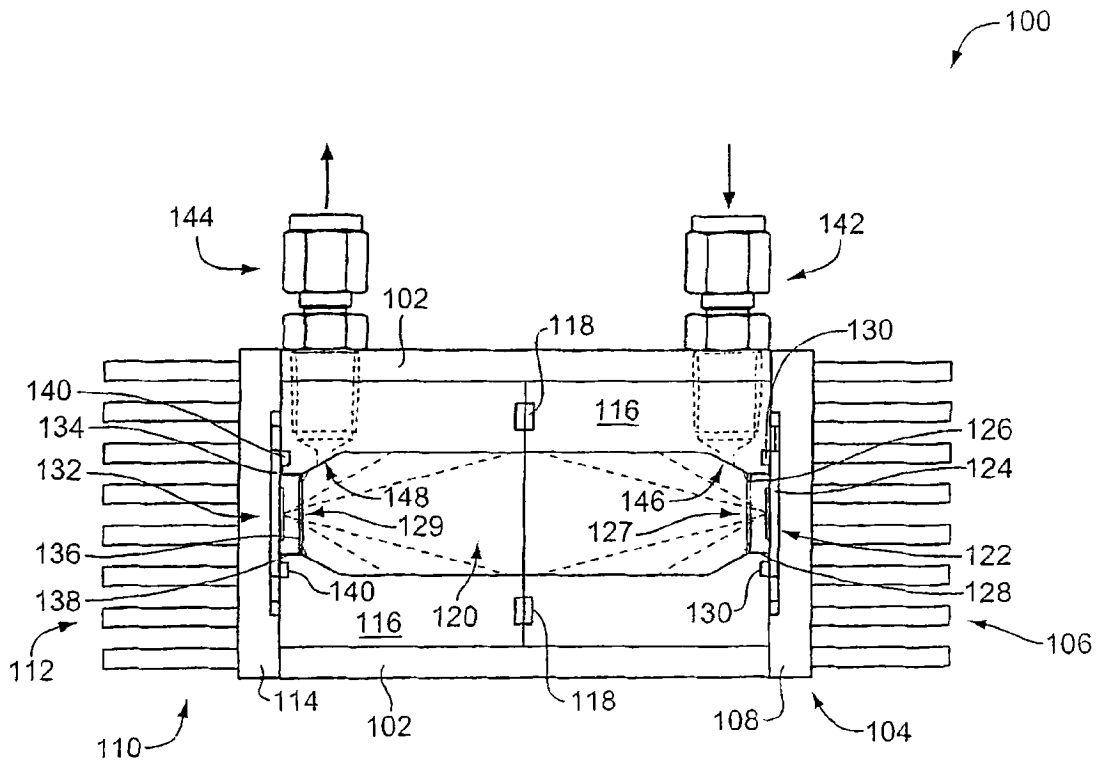


图 1

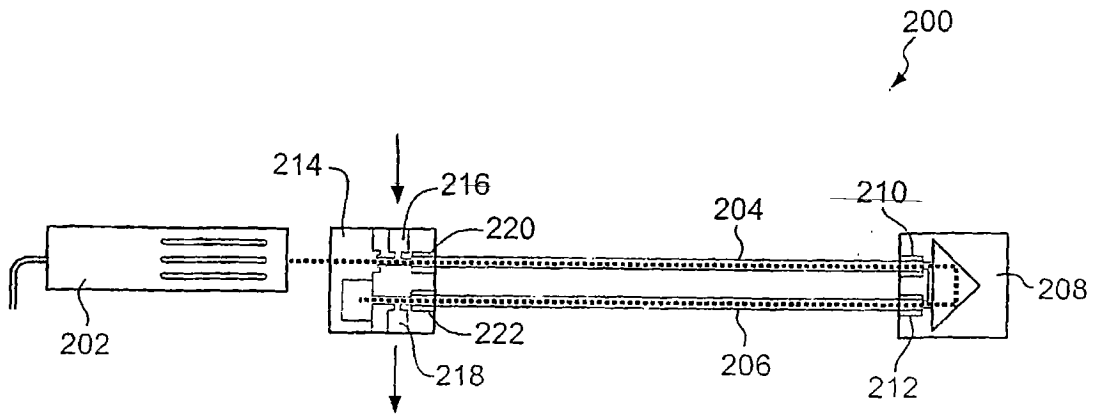


图 2

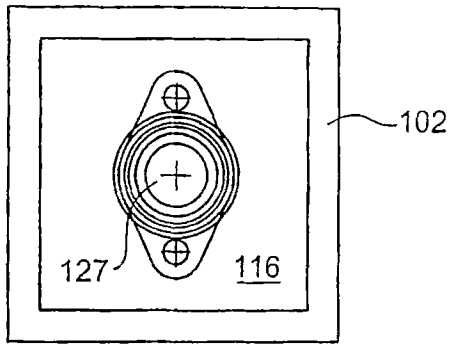


图 3

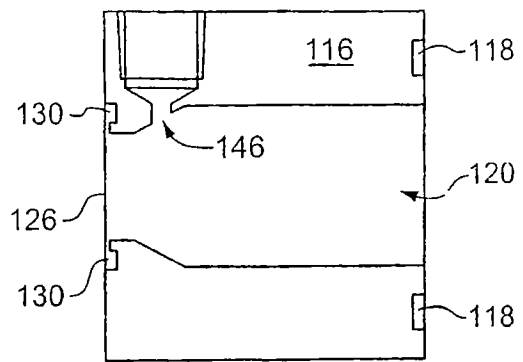


图 4

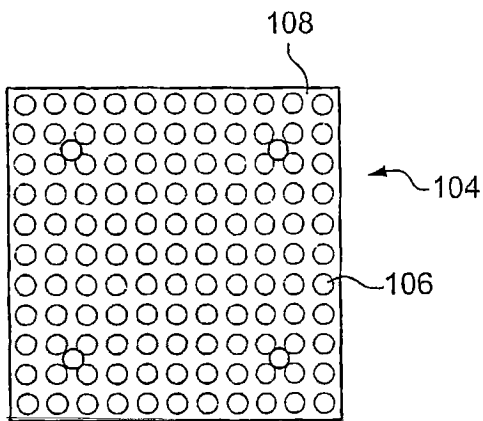


图 5

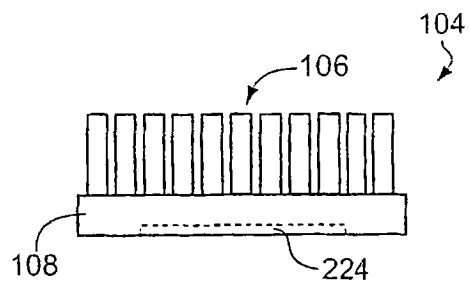


图 6

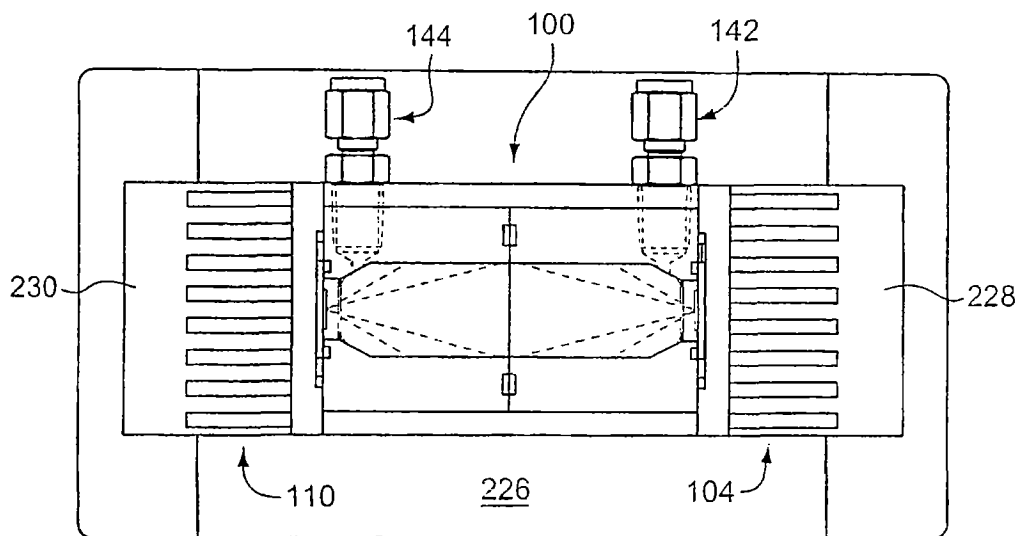


图 7

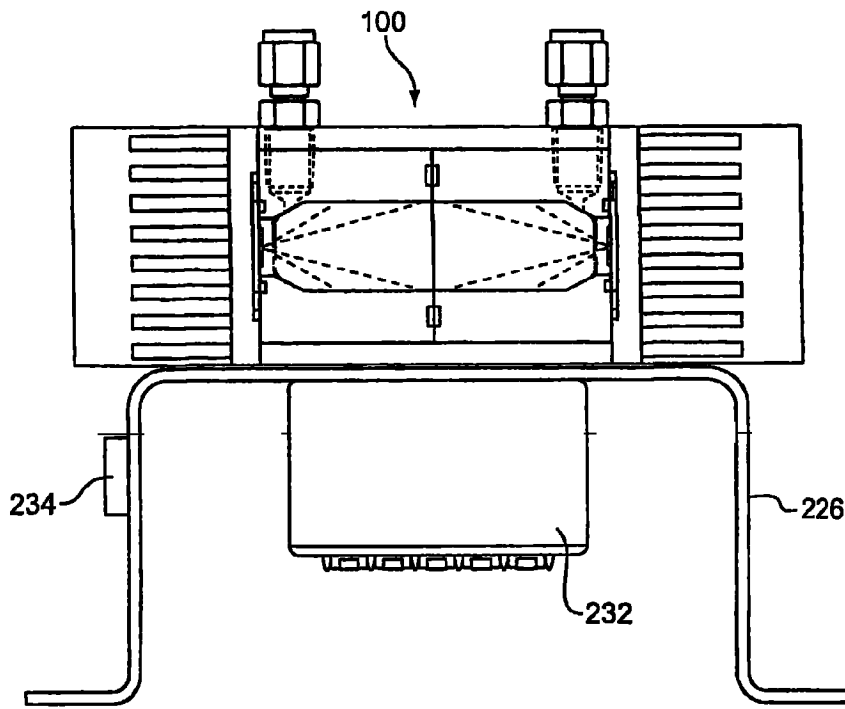


图 8

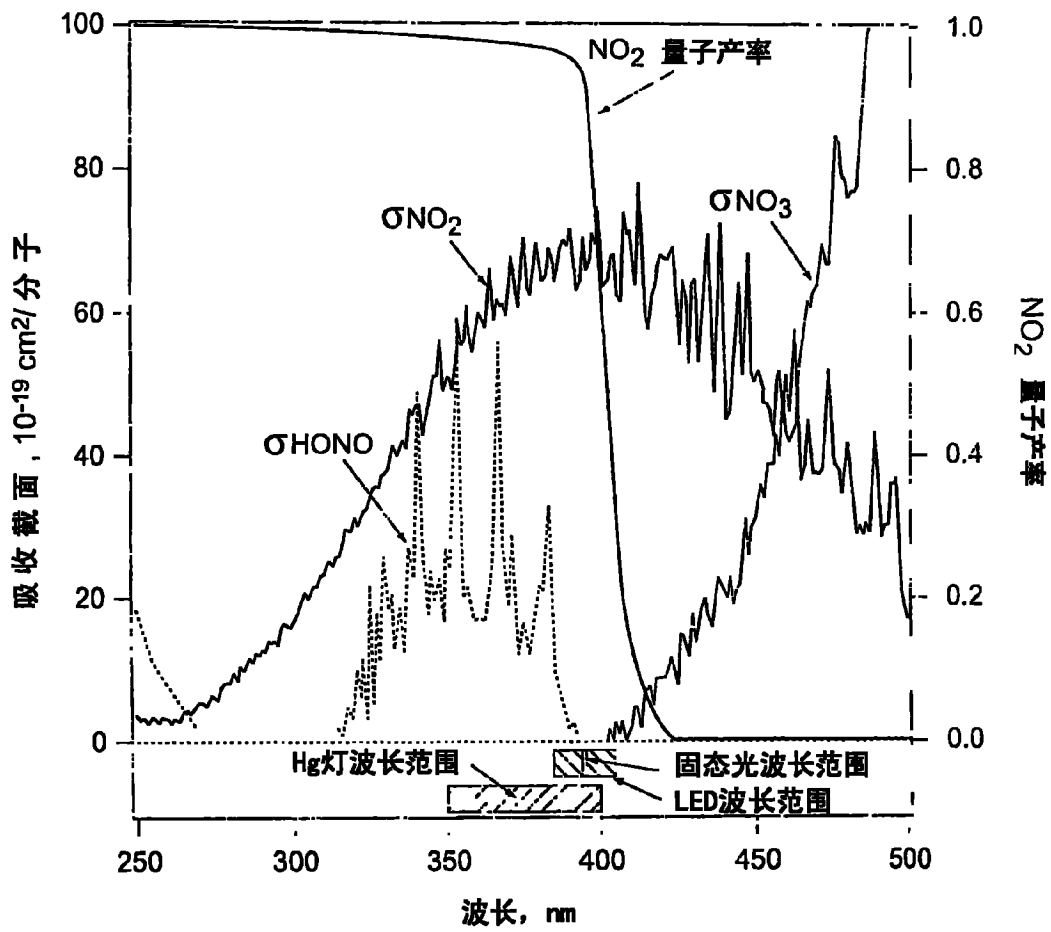


图 9

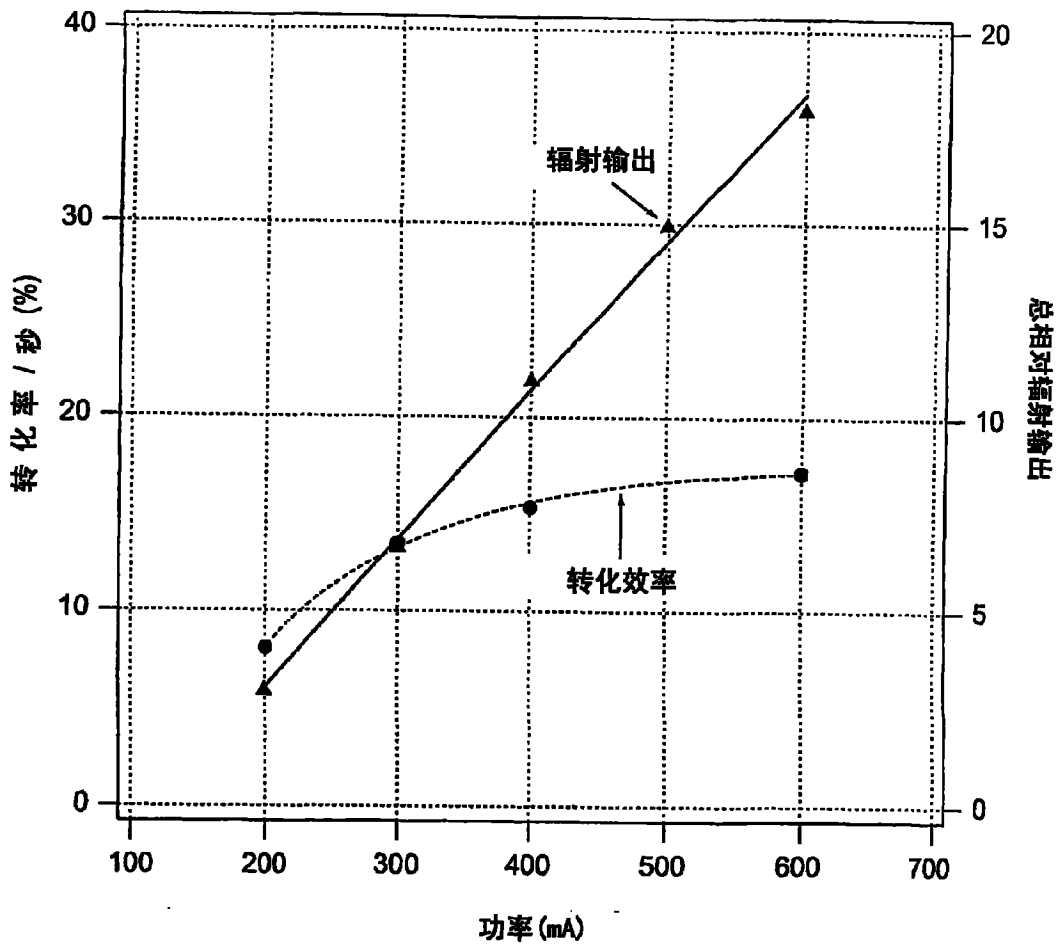


图 10