



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104280355 B

(45)授权公告日 2017.07.14

(21)申请号 201410578821.3

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.10.24

G01N 21/33(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 张素

申请公布号 CN 104280355 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(73)专利权人 中国科学院上海光学精密机械研究所

地址 201800 上海市嘉定区上海市800—211邮政信箱

(72)发明人 董作人 郁敏捷 孙延光 蔡海文 叶青 刘铭晖 魏芳

(74)专利代理机构 上海新天专利代理有限公司 31213

代理人 张泽纯 张宁展

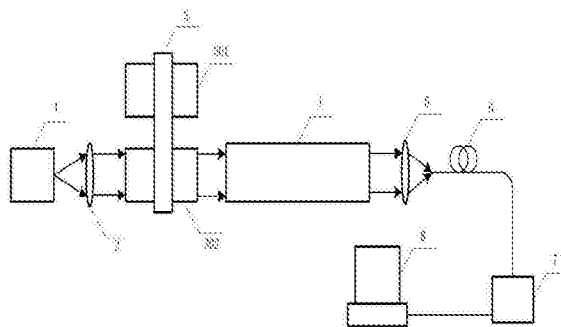
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置和检测方法

(57)摘要

一种氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置和检测方法,该装置由紫外光源、准直透镜、转轮、气体吸收池、会聚透镜、紫外光纤、光谱仪和计算机组成;解决了两种气体吸收谱线的FFT特征频率处峰值相互干扰的问题。本发明具有无需测量气体吸收截面、计算简单、响应速度快等优点,无需用温度与压强来修正吸收截面,因此成本低,且稳定性好。



1. 利用氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置检测氨气和二氧化硫气体浓度的方法, 该装置由紫外光源(1)、准直透镜(2)、转轮(3)、气体吸收池(4)、会聚透镜(5)、紫外光纤(6)、光谱仪(7)和计算机(8)组成; 沿所述的紫外光源(1)发出的紫外光依次是所述的准直透镜(2)、转轮(3)上的氮气参比气室(301)或氨气参比气室(302)、气体吸收池(4)、会聚透镜(5)、紫外光纤(6), 该紫外光纤(6)的输出端连接光谱仪(7)的接收端, 该光谱仪(7)的输出端接计算机(8)的输入端; 其特征在于该方法包括如下步骤:

步骤一、标定:

1) 在所述的气体吸收池(4)充入氮气, 将所述的氮气参比气室(301)通过转轮(3)置于光路中, 启动所述的紫外光源(1)和计算机(8), 紫外光源(1)发出紫外光经准直透镜(2)后变成平行光通过高浓度氮气参比气室(301), 入射到气体吸收池(4), 从气体吸收池(4)出射的光经会聚透镜(5)聚焦耦合进紫外光纤(6)输入到所述的光谱仪(7)的接收端, 光谱仪(7)输出的数据信号输入所述的计算机(8), 计算机(8)通过软件采集得到背景光强 $I_0(\lambda)$;

2) 在所述的气体吸收池(4)充入浓度为1000ppm的二氧化硫气体, 将所述的氨气参比气室(302)通过转轮(3)置于光路中, 紫外光源(1)发出紫外光经准直透镜(2)后变成平行光通过高浓度氨气参比气室(302), 入射到气体吸收池(4), 从气体吸收池(4)出射的光经会聚透镜(5)聚焦耦合进紫外光纤(6)输入到所述的光谱仪(7)的接收端, 光谱仪(7)输出的数据信号输入所述的计算机(8), 计算机(8)通过软件采集得到气体吸收后的光强 $I_1(\lambda)$;

3) 计算机(8)对数据信号进行计算处理, 选取195~225nm的光谱数据, 根据Beer-Lambert定律: $I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma(\lambda)CL)$, $\sigma(\lambda)$ 为吸收截面, C 为气体浓度, L 为吸收长度, 得到吸收度 $D_1(\lambda) = \ln(I_0(\lambda)/I_1(\lambda)) = L \sum_i \sigma_i(\lambda)C_i$, 其中 i 表示气体组分; 由于待测对象多为混合气体和颗粒的混合物, 所以存在水蒸气的吸收、CCD的响应、米氏散射、瑞利散射因素的影响, 因而吸收度分为差分吸收度 $D'_1(\lambda)$ 和慢变 $D''_1(\lambda)$ 两部分:

$$D_1(\lambda) = D'_1(\lambda) + D''_1(\lambda)$$

$$D'_1(\lambda) = L \sum_i \sigma'_i(\lambda)C_i,$$

$$D''_1(\lambda) = \sum_i [\sigma_{ib}(\lambda)C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]L,$$

其中 ε_R 、 ε_M 分别表示瑞利散射系数和米氏散射系数, σ'_1 是随波长快速变化的窄带吸收截面, σ_{ib} 是随波长缓慢变化的宽带吸收截面; 对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_1(\lambda)$ 进行五阶多项式拟合, 得到拟合系数 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 , 吸收度慢变部分表示为:

$$D''_1(\lambda) = a_1\lambda^5 + b_1\lambda^4 + c_1\lambda^3 + d_1\lambda^2 + e_1\lambda + f_1,$$

差分吸收度 $D'_1(\lambda) = D_1(\lambda) - D''_1(\lambda)$, 对具有准周期性规律的特征吸收度 $D'_1(\lambda)$ 进行傅里叶变换, 得到二氧化硫气体的特征峰值 $F_{SO_2}^1$;

4) 重复步骤2)、3), 所不同的是在所述的气体吸收池(4)依次充入浓度为1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000ppm的二氧化硫气体, 分别得到二氧化硫气体的特征峰值 $F_{SO_2}^2$ 、 $F_{SO_2}^3$ 、 $F_{SO_2}^4$ 、 $F_{SO_2}^5$ 、 $F_{SO_2}^6$ 、 $F_{SO_2}^7$ 、 $F_{SO_2}^8$ 、 $F_{SO_2}^9$;

5) 用最小二乘法对二氧化硫气体的特征峰值 F_{SO_2} 与二氧化硫的气体浓度 C_{SO_2} 进行拟合, 得到拟合系数 m_1 、 n_1 , $C_{SO_2} = m_1 F_{SO_2} + n_1$;

6) 重复步骤2)、3), 所不同的是在所述的气体吸收池(4)充入浓度分别为2、4、6、8、10、12、14、16、18、20ppm的氨气以及1000ppm的二氧化硫混合气体, 用最小二乘法对氨气的特征峰值 F_{NH_3} 与氨气浓度 C_{NH_3} 进行线性拟合, 得到拟合系数 m_2 、 n_2 , 所述的氨气浓度 $C_{\text{NH}_3} = m_2 F_{\text{NH}_3} + n_2$;

7) 重复步骤6), 所不同的是二氧化硫的浓度依次换成1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000ppm, 得到不同二氧化硫浓度下的氨气的特征峰值 F_{NH_3} 与氨气浓度 C_{NH_3} 拟合公式, 所述的拟合系数 m_2 与二氧化硫浓度 C_{SO_2} 近似三次函数关系, 通过三次拟合得到拟合系数 p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 , $m_2 = p_1 C_{\text{SO}_2}^3 + p_2 C_{\text{SO}_2}^2 + p_3 C_{\text{SO}_2} + p_4$, 所述的拟合系数 n_2 与二氧化硫浓度 C_{SO_2} 近似线性关系, 通过拟合得到系数 q_1 、 q_2 , 所述的拟合系数 $n_2 = q_1 C_{\text{SO}_2} + q_2$;

步骤二、测量:

1) 重复步骤一中的2)、3), 所不同的是在所述的气体吸收池(4)充入待测氨气和二氧化硫混合气体, 得到经氨气参比气室、待测氨气和二氧化硫混合气体吸收后的光强 $I_2(\lambda)$, 计算机对光谱仪传输的数据信号进行计算处理, 得到波长为195~225nm的经氨气参比气室和氨气、二氧化硫混合气体吸收的吸收度 $D_2(\lambda)$, $D_2(\lambda) = D'_2(\lambda) + D''_2(\lambda)$, 对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_2(\lambda)$ 进行五阶多项式拟合, $D''_2(\lambda) = a_2 \lambda^5 + b_2 \lambda^4 + c_2 \lambda^3 + d_2 \lambda^2 + e_2 \lambda + f_2$, 得到拟合系数 a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 、 e_2 、 f_2 , 差分吸收度 $D'_2(\lambda) = D_2(\lambda) - D''_2(\lambda)$, 对具有准周期性规律的差分吸收度 $D'_2(\lambda)$ 进行傅里叶变换, 得到待测二氧化硫气体的特征峰值 F_{SO_2} , 通过下式计算二氧化硫气体浓度 C_{SO_2} :

$$C_{\text{SO}_2} = m_1 F_{\text{SO}_2} + n_1;$$

2) 重复步骤二中的1), 所不同的是: 转轮转动180°, 切换到氮气参比气室(301), 得到待测氨气和二氧化硫混合气体吸收后的光强 $I_3(\lambda)$, 计算机对光谱仪传输的数据信号进行计算处理, 得到波长为195~225nm的经氮气参比气室和氨气、二氧化硫混合气体吸收的吸收度 $D_3(\lambda)$, $D_3(\lambda) = D'_3(\lambda) + D''_3(\lambda)$, 对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_3(\lambda)$ 进行五阶多项式拟合, $D''_3(\lambda) = a_3 \lambda^5 + b_3 \lambda^4 + c_3 \lambda^3 + d_3 \lambda^2 + e_3 \lambda + f_3$, 得到拟合系数 a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、 e_3 、 f_3 , 差分吸收度 $D'_3(\lambda) = D_3(\lambda) - D''_3(\lambda)$, 对具有准周期性规律的差分吸收度 $D'_3(\lambda)$ 进行傅里叶变换, 得到氨气气体的特征峰值 F_{NH_3} , 通过下式计算氨气的浓度 C_{NH_3} :

$$C_{\text{NH}_3} = m_2 F_{\text{NH}_3} + n_2。$$

氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置和检测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及气体浓度检测,特别是一种氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置和检测方法。

背景技术

[0002] 随着我国经济的发展,电力和煤炭的消耗日益增多,火力发电会产生大量的氮氧化物和二氧化硫,对环境造成危害,因此是全国节能减排的重点之一。一般对燃煤电厂氮氧化物减排用选择性催化还原(SCR)烟气脱硝技术。其中用于脱硝的 NH_3 逃逸是该过程控制的关键指标之一。对于氨气(NH_3)浓度的检测,相比于传统的电化学方法,光学法具有非接触、快速和灵敏度高等特点,被广泛应用于工业过程的监测与监控以及工业废气排放的连续在线监测等,如非分散红外分析法、差分吸收光谱法、可调谐二极管激光吸收光谱法等。一台二极管激光器只能测量一种气体,若要同时检测多种气体,需要增加激光器数量,成本高,也难于集成。非分散红外分析法及差分吸收光谱法可用于多组分气体的测量。

[0003] 在先技术一,利用非分散红外技术测量气体浓度,见《专利:非分散红外多组分烟气分析仪[P].2011》。这一装置含有一个光学滤波轮,滤波轮上的多个窄带滤光片将宽带(1~10 μm)的红外光分成多个波段,每个波段对应一种气体的吸收,红外光经多次反射吸收池被红外探测器接收,经处理计算得出各种气体的浓度。多次反射吸收池的使用增加了吸收光程,提高了精度,但该技术使用的前提是各组分气体无交叉重叠吸收,且稳定性没有差分吸收光谱法好。

[0004] 在先技术二,利用吸收截面测量气体浓度,见《专利:同时监测二氧化硫和一氧化氮气体浓度的便携装置及测量方法[P].2008》。这一方法依据 SO_2 和 NO 气体在两个波段处的吸收峰不同特征,测量 SO_2 和 NO 气体浓度, SO_2 在200nm和300nm波段都有明显的吸收峰,而 NO 气体在300nm波段处没有吸收峰。具体实施:首先利用300nm波段 SO_2 气体的吸收谱线计算 SO_2 气体浓度,然后选择200nm波段与 SO_2 有重叠吸收的 NO 气体的一个吸收峰(226nm),利用300nm波段测量得到的 SO_2 浓度与226nm处的吸收谱线计算得到 NO 气体浓度。该技术可用于测量 SO_2 和 NH_3 混合气体的浓度,但需测量气体的吸收截面,而吸收截面会随温度压力等因素改变,精确测量需要对其做温度与压力的修正,计算过程复杂。

[0005] 在先技术三,运用傅里叶变换测量气体浓度,见《文献:傅里叶变换在差分吸收光谱技术气体浓度计算中的应用[J].光谱学与光谱分析,2008,28(12):2830-2834》。该技术对 SO_2 、 NO 、 NO_2 等具有准周期特性的吸收光谱做傅里叶变换,利用特征频率的幅值与气体浓度呈线性关系从而反演气体的浓度。但是当两种气体在同一波段的准周期吸收特性相同或者相近时,两种气体的相互影响将会十分严重,由于两种气体的吸收谱线非绝对周期,一方的吸收会对另一方的FFT峰值也有贡献,直接运用FFT特征频率处的峰值来同时反演两种气体浓度将产生较大的误差,特别是在高 SO_2 气体浓度(5000~10000ppm)下,无法精确测量200~230nm波段与 SO_2 有严重重叠吸收的低 NH_3 气体的浓度(0~20ppm)。

发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决上述在先技术的不足,利用氨气与二氧化硫气体的吸收谱线具有准周期性规律的特点,提供一种氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置和检测方法,解决两种气体吸收谱线的FFT特征频率处峰值相互干扰的问题。无需测量气体吸收截面,计算简单,可在高SO₂气体浓度(5000~10000ppm)下精确测量低NH₃气体浓度(0~20ppm)。

[0007] 本发明的技术解决方案如下:

[0008] 一种氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置,其特点在于该装置由紫外光源、准直透镜、转轮、气体吸收池、会聚透镜、紫外光纤、光谱仪和计算机组成;沿所述的紫外光源发出的紫外光依次是所述的准直透镜、转轮上的氮气参比气室或氨气参比气室、气体吸收池、会聚透镜、紫外光纤,该紫外光纤的输出端连接光谱仪的接收端,该光谱仪的输出端接计算机的输入端;

[0009] 所述的氨气参比气室的氨气浓度为1000ppm~2000ppm;

[0010] 所述的紫外光源为氙灯、氙灯或卤钨灯,发射的光波段覆盖185~400nm;

[0011] 利用上述氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置检测氨气和二氧化硫气体浓度的方法,其特点在于该方法包括如下步骤:

[0012] 步骤一、标定:

[0013] 1) 在所述的气体吸收池充入氮气,将所述的氮气参比气室通过转轮置于光路中,启动所述的紫外光源和计算机,紫外光源发出紫外光经准直透镜后变成平行光通过高浓度氮气参比气室,入射到气体吸收池,从气体吸收池出射的光经会聚透镜聚焦耦合进紫外光纤输入到所述的光谱仪的接收端,光谱仪输出的数据信号输入所述的计算机,计算机通过软件采集得到背景光强 $I_0(\lambda)$;

[0014] 2) 在所述的气体吸收池充入浓度为1000ppm的二氧化硫气体,将所述的氨气参比气室通过转轮置于光路中,紫外光源发出紫外光经准直透镜后变成平行光通过高浓度氨气参比气室,入射到气体吸收池,从气体吸收池出射的光经会聚透镜聚焦耦合进紫外光纤输入到所述的光谱仪的接收端,光谱仪输出的数据信号输入所述的计算机,计算机通过软件采集得到气体吸收后的光强 $I_1(\lambda)$;

[0015] 3) 计算机对数据信号进行计算处理,选取195~225nm的光谱数据,根据Beer-Lambert定律: $I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma(\lambda)CL)$, $\sigma(\lambda)$ 为吸收截面,C为气体浓度,L为吸收长度,得到吸收度 $D_1(\lambda) = \ln(I_0(\lambda)/I_1(\lambda)) = L \sum_i \sigma_i(\lambda)C_i$,其中i表示气体组分;由于待测对象多为混

合气体和颗粒的混合物,所以存在水蒸气的吸收、CCD的响应、米氏散射、瑞利散射因素的影响,因而吸收度分为快变 $D'_1(\lambda)$ 和慢变 $D''_1(\lambda)$ 两部分:

$$[0016] \quad D_1(\lambda) = D'_1(\lambda) + D''_1(\lambda)$$

$$[0017] \quad D'_1(\lambda) = L \sum_i \sigma_i^*(\lambda)C_i,$$

$$[0018] \quad D''_1(\lambda) = \sum_i [\sigma_{ib}(\lambda)C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]L,$$

[0019] 其中 ε_R 、 ε_M 分别表示瑞利散射系数和米氏散射系数， σ'_i 是随波长快速变化的窄带吸收截面， σ_{ib} 是随波长缓慢变化的宽带吸收截面；对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_1(\lambda)$ 进行五阶多项式拟合，得到拟合系数 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 ，吸收度慢变部分表示为：

$$[0020] \quad D''_1(\lambda) = a_1\lambda^5 + b_1\lambda^4 + c_1\lambda^3 + d_1\lambda^2 + e_1\lambda + f_1,$$

[0021] 差分吸收度 $D'_1(\lambda) = D_1(\lambda) - D''_1(\lambda)$ ，对具有准周期性规律的差分吸收度 $D'_1(\lambda)$ 进行傅里叶变换，得到二氧化硫气体的特征峰值 $F_{SO_2}^1$ ；

[0022] 4) 重复步骤2)、3)，所不同的是在所述的气体吸收池依次充入浓度为1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000ppm的二氧化硫气体，分别得到二氧化硫气体的特征峰值 $F_{SO_2}^2$ 、 $F_{SO_2}^3$ 、 $F_{SO_2}^4$ 、 $F_{SO_2}^5$ 、 $F_{SO_2}^6$ 、 $F_{SO_2}^7$ 、 $F_{SO_2}^8$ 、 $F_{SO_2}^9$ ；

[0023] 5) 用最小二乘法对二氧化硫气体的特征峰值 F_{SO_2} 与二氧化硫的气体浓度 C_{SO_2} 进行线性拟合，得到拟合系数 m_1 、 n_1 ， $C_{SO_2} = m_1 F_{SO_2} + n_1$ ；

[0024] 6) 重复步骤2)、3)，所不同的是在所述的气体吸收池充入浓度分别为2、4、6、8、10、12、14、16、18、20ppm的氨气以及1000ppm的二氧化硫混合气体，用最小二乘法对氨气的特征峰值 F_{NH_3} 与氨气浓度 C_{NH_3} 进行线性拟合，得到拟合系数 m_2 、 n_2 ，所述的氨气浓度 $C_{NH_3} = m_2 F_{NH_3} + n_2$ ；

[0025] 7) 重复步骤6)，所不同的是二氧化硫的浓度依次换成1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000ppm，得到不同二氧化硫浓度下的氨气的特征峰值 F_{NH_3} 与氨气浓度 C_{NH_3} 线性拟合公式，所述的拟合系数 m_2 与二氧化硫浓度 C_{SO_2} 近似三次函数关系，通过三次拟合得到拟合系数 p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 ， $m_2 = p_1 C_{SO_2}^3 + p_2 C_{SO_2}^2 + p_3 C_{SO_2} + p_4$ ，所述的拟合系数 n_2 与二氧化硫浓度 C_{SO_2} 近似线性关系，通过线性拟合得到系数 q_1 、 q_2 ，所述的拟合系数 $n_2 = q_1 C_{SO_2} + q_2$ ；

[0026] 步骤二、测量：

[0027] 1) 重复步骤一中的2)、3)，所不同的是在所述的气体吸收池充入待测氨气和二氧化硫混合气体，得到经参考气室氨气、待测氨气和二氧化硫混合气体吸收后的光强 $I_2(\lambda)$ ，计算机对光谱仪传输的数据信号进行计算处理，得到波长为195~225nm的经氮气参比气室和氨气、二氧化硫混合气体吸收的吸收度 $D_2(\lambda)$ ， $D_2(\lambda) = D'_2(\lambda) + D''_2(\lambda)$ ，对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_2(\lambda)$ 进行五阶多项式拟合， $D''_2(\lambda) = a_2\lambda^5 + b_2\lambda^4 + c_2\lambda^3 + d_2\lambda^2 + e_2\lambda + f_2$ ，得到拟合系数 a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 、 e_2 、 f_2 ，差分吸收度 $D'_2(\lambda) = D_2(\lambda) - D''_2(\lambda)$ ，对具有准周期性规律的差分吸收度 $D'_2(\lambda)$ 进行傅里叶变换，得到待测二氧化硫气体的特征峰值 F_{SO_2} ，通过下式计算二氧化硫气体浓度 C_{SO_2} ：

$$[0028] \quad C_{SO_2} = m_1 F_{SO_2} + n_1;$$

[0029] 2) 重复步骤二中的1)，所不同的是：转轮转动180°，切换到氮气参比气室，得到待测氨气和二氧化硫混合气体吸收后的光强 $I_3(\lambda)$ ，计算机对光谱仪传输的数据信号进行计算处理，得到波长为195~225nm的经氮气参比气室和氨气、二氧化硫混合气体吸收的吸收度 $D_3(\lambda)$ ， $D_3(\lambda) = D'_3(\lambda) + D''_3(\lambda)$ ，对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_3(\lambda)$ 进行

五阶多项式拟合, $D''_3(\lambda) = a_3\lambda^5 + b_3\lambda^4 + c_3\lambda^3 + d_3\lambda^2 + e_3\lambda + f_3$, 得到拟合系数 $a_3, b_3, c_3, d_3, e_3, f_3$, 差分吸收度 $D'_3(\lambda) = D_3(\lambda) - D''_3(\lambda)$, 对具有准周期性规律的差分吸收度 $D'_3(\lambda)$ 进行傅里叶变换, 得到氨气气体的特征峰值 F_{NH_3} , 通过下式计算氨气的浓度 C_{NH_3} :

$$[0030] \quad C_{\text{NH}_3} = m_2 F_{\text{NH}_3} + n_2 \circ$$

[0031] 本发明的技术效果如下:

[0032] 本发明利用傅里叶变换方法, 加入高浓度氨气参比气室与氮气参比气室, 并通过转轮实现两者的切换, 与在先技术三相比, 解决傅里叶变换法不能测量两种准周期吸收特性相同或相近的气体, 克服 SO_2 和 NH_3 两种气体吸收谱线的 FFT 特征频率处峰值相互干扰的问题, 能够同时测出 SO_2 和 NH_3 气体的浓度, 相较于在先技术二所用的差分吸收光谱法, 本发明具有无需测量气体吸收截面、计算简单、响应速度快等优点, 无需用温度与压强来修正吸收截面, 因此成本低, 稳定性好。

附图说明

[0033] 图1是本发明氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置的结构框图;

[0034] 图2是本发明所述的二氧化硫气体在183~227nm波段的吸收截面;

[0035] 图3是本发明所述的氨气在170~230nm波段的吸收截面;

[0036] 图4是本发明所述氨气与二氧化硫混合气体的FFT幅值图;

[0037] 图5是本发明所述方法的测量流程图。

具体实施方式

[0038] 下面结合实例与附图对本发明进一步说明, 但不限于此。

[0039] 实施例一

[0040] 请参阅图1, 图1是本发明氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置的结构框图, 由图可见, 本发明氨气和二氧化硫气体浓度的检测装置由紫外光源1、准直透镜2、转轮3、氮气参比气室301、氨气参比气室302、气体吸收池4、会聚透镜5、紫外光纤6、光谱仪7和计算机8组成; 紫外光源1发出的紫外光经过准直透镜2变成平行光通过转轮3上的参比气室并入射至气体吸收池4, 会聚透镜5将从气体吸收池出射的光输出耦合进紫外光纤6, 紫外光纤6连接光谱仪7的接收端, 光谱仪7将数据信号传输到计算机8, 计算机8对数据信号进行处理, 反演出气体浓度。

[0041] 本实施方式的步骤如下:

[0042] 步骤一、标定:

[0043] 1) 在所述的气体吸收池4充入氮气, 将所述的氮气参比气室301通过转轮3置于光路中, 启动所述的紫外光源1和计算机8, 紫外光源1发出紫外光经准直透镜2后变成平行光通过高浓度氮气参比气室301, 入射到气体吸收池4, 从气体吸收池4出射的光经会聚透镜5聚焦耦合进紫外光纤6输入到所述的光谱仪7的接收端, 光谱仪7输出的数据信号输入所述的计算机8, 计算机8通过软件采集得到背景光强 $I_0(\lambda)$;

[0044] 2) 在所述的气体吸收池4充入浓度为1000ppm的二氧化硫气体, 将所述的氨气参比气室302通过转轮3置于光路中, 紫外光源1发出紫外光经准直透镜2后变成平行光通过高浓

度氨气参比气室302,入射到气体吸收池4,从气体吸收池4出射的光经会聚透镜5聚焦耦合进紫外光纤6输入到所述的光谱仪7的接收端,光谱仪7输出的数据信号输入所述的计算机8,计算机8通过软件采集得到气体吸收后的光强 $I_1(\lambda)$;

[0045] 3) 计算机8对数据信号进行计算处理,选取195~225nm的光谱数据,根据Beer-Lambert定律: $I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma(\lambda)CL)$, $\sigma(\lambda)$ 为吸收截面, C 为气体浓度, L 为吸收长度,得到吸收度 $D_1(\lambda) = \ln(I_0(\lambda)/I_1(\lambda)) = L \sum_i \sigma_i(\lambda)C_i$,其中 i 表示气体组分;由于待测对象多为混合气体和颗粒的混合物,所以存在水蒸气的吸收、CCD的响应、米氏散射、瑞利散射因素的影响,因而吸收度分为快变 $D'_1(\lambda)$ 和慢变 $D''_1(\lambda)$ 两部分:

$$[0046] \quad D_1(\lambda) = D'_1(\lambda) + D''_1(\lambda)$$

$$[0047] \quad D'_1(\lambda) = L \sum_i \sigma'_i(\lambda)C_i,$$

$$[0048] \quad D''_1(\lambda) = \sum_i [\sigma_{ib}(\lambda)C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]L,$$

[0049] 其中 ε_R 、 ε_M 分别表示瑞利散射系数和米氏散射系数, σ'_i 是随波长快速变化的窄带吸收截面, σ_{ib} 是随波长缓慢变化的宽带吸收截面;对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_1(\lambda)$ 进行五阶多项式拟合,得到拟合系数 a_1 、 b_1 、 c_1 、 d_1 、 e_1 、 f_1 ,吸收度慢变部分表示为:

$$[0050] \quad D''_1(\lambda) = a_1\lambda^5 + b_1\lambda^4 + c_1\lambda^3 + d_1\lambda^2 + e_1\lambda + f_1,$$

[0051] 差分吸收度 $D'_1(\lambda) = D_1(\lambda) - D''_1(\lambda)$,对具有准周期性规律的特征吸收度 $D'_1(\lambda)$ 进行傅里叶变换,得到二氧化硫气体的特征峰值 $F_{SO_2}^1$;

[0052] 4) 重复步骤2)、3),所不同的是在所述的气体吸收池4依次充入浓度为1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000ppm的二氧化硫气体,分别得到二氧化硫气体的特征峰值 $F_{SO_2}^2$ 、 $F_{SO_2}^3$ 、 $F_{SO_2}^4$ 、 $F_{SO_2}^5$ 、 $F_{SO_2}^6$ 、 $F_{SO_2}^7$ 、 $F_{SO_2}^8$ 、 $F_{SO_2}^9$;

[0053] 5) 用最小二乘法对二氧化硫气体的特征峰值 F_{SO_2} 与二氧化硫的气体浓度 C_{SO_2} 进行线性拟合,得到拟合系数 m_1 、 n_1 , $C_{SO_2} = m_1 F_{SO_2} + n_1$;

[0054] 6) 重复步骤2)、3),所不同的是在所述的气体吸收池4依次充入浓度分别为2、4、6、8、10、12、14、16、18、20ppm的氨气以及1000ppm的二氧化硫混合气体,用最小二乘法对氨气的特征峰值 F_{NH_3} 与氨气浓度 C_{NH_3} 进行线性拟合,得到拟合系数 m_2 、 n_2 , $C_{NH_3} = m_2 F_{NH_3} + n_2$;

[0055] 7) 重复步骤6),所不同的是二氧化硫的浓度依次换成1500、2000、2500、3000、3500、4000、4500、5000ppm,得到不同二氧化硫浓度下,氨气的特征峰值 F_{NH_3} 与氨气浓度 C_{NH_3} 线性拟合公式, m_2 与二氧化硫浓度 C_{SO_2} 满足三次函数关系,通过三次拟合得到拟合系数 p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 , $m_2 = p_1 C_{SO_2}^3 + p_2 C_{SO_2}^2 + p_3 C_{SO_2} + p_4$, n_2 与二氧化硫浓度 C_{SO_2} 满足线性关系,通过线性拟合得到系数 q_1 、 q_2 , $n_2 = q_1 C_{SO_2} + q_2$;

[0056] 步骤二、测量:请参阅图5,图5是本发明所述方法的测量流程图。

[0057] 1) 重复步骤一中的2)、3),所不同的是在所述的气体吸收池4充入待测氨气和二氧

化硫混合气体,得到经参考气室氨气、待测氨气和二氧化硫混合气体吸收后的光强 $I_2(\lambda)$,计算机对光谱仪传输的数据信号进行计算处理,得到波长为195~225nm的经氮气参比气室和氨气、二氧化硫混合气体吸收的吸收度 $D_2(\lambda)$, $D_2(\lambda) = D'_2(\lambda) + D''_2(\lambda)$,对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_2(\lambda)$ 进行五阶多项式拟合, $D''_2(\lambda) = a_2\lambda^5 + b_2\lambda^4 + c_2\lambda^3 + d_2\lambda^2 + e_2\lambda + f_2$,得到拟合系数 a_2 、 b_2 、 c_2 、 d_2 、 e_2 、 f_2 ,差分吸收度 $D'_2(\lambda) = D_2(\lambda) - D''_2(\lambda)$,对具有准周期性规律的差分吸收度 $D'_2(\lambda)$ 进行傅里叶变换,得到待测二氧化硫气体的特征峰值 F_{SO_2} ,通过下式计算二氧化硫气体浓度 C_{SO_2} :

$$[0058] \quad C_{SO_2} = m_1 F_{SO_2} + n_1;$$

[0059] 2) 重复步骤二中的1),所不同的是:转轮转动 180° ,切换到氮气参比气室301,得到待测氨气和二氧化硫混合气体吸收后的光强 $I_3(\lambda)$,计算机对光谱仪传输的数据信号进行计算处理,得到波长为195~225nm的经氮气参比气室和氨气、二氧化硫混合气体吸收的吸收度 $D_3(\lambda)$, $D_3(\lambda) = D'_3(\lambda) + D''_3(\lambda)$,对由195~225nm的光谱数据计算得到的吸收度 $D_3(\lambda)$ 进行五阶多项式拟合, $D''_3(\lambda) = a_3\lambda^5 + b_3\lambda^4 + c_3\lambda^3 + d_3\lambda^2 + e_3\lambda + f_3$,得到拟合系数 a_3 、 b_3 、 c_3 、 d_3 、 e_3 、 f_3 ,差分吸收度 $D'_3(\lambda) = D_3(\lambda) - D''_3(\lambda)$,对具有准周期性规律的差分吸收度 $D'_3(\lambda)$ 进行傅里叶变换,得到氨气气体的特征峰值 F_{NH_3} ,通过下式计算氨气的浓度 C_{NH_3} :

$$[0060] \quad C_{NH_3} = m_2 F_{NH_3} + n_2。$$

[0061] 本发明所述检测装置对氨气和二氧化硫浓度测量的原理如下:

[0062] 结合图2、3、4说明本发明的工作原理,紫外光源发出的紫外光被氨气和二氧化硫混合气体吸收后,在195~225nm波段出现振荡吸收谱,这是由于氨气和二氧化硫共同吸收产生的,该波段二氧化硫两吸收峰间的间隔约为1.6~1.8nm,氨气两吸收峰间的间隔约为3.6~3.8nm。因此我们可以通过紫外光在200nm附近波段的周期振荡吸收对其特征吸收光谱数据做快速傅里叶变换(FFT),因两种气体吸收谱线的周期不同,会出现不同的特征峰,如图4所示。且当一种气体浓度固定的时候,另外一种气体FFT的特征峰值与气体浓度呈良好的线性关系。

[0063] 本方法主要依据是Beer-Lambert定律:

$$[0064] \quad I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp(-\sigma(\lambda)CL)$$

[0065] 其中 $I_0(\lambda)$ 为背景光强, $I(\lambda)$ 为经过气体吸收之后的光强, $\sigma(\lambda)$ 为吸收截面, C 为气体浓度, L 为吸收长度。

[0066] 由于待测对象多为混合气体和颗粒的混合物,所以存在水蒸气的吸收、CCD的响应、米氏散射、瑞利散射等因素的影响,因而吸收截面分为两部分,一是随波长快速变化的窄带吸收截面 σ'_i ,二是随波长缓慢变化的宽带吸收截面 σ_{ib} , $\sigma_i = \sigma'_i + \sigma_{ib}$,所以对上式做如下修正:

$$[0067] \quad I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{\sum_i [(-\sigma'_i(\lambda)C_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]L\right\}$$

[0068] 上式可简化为:

$$[0069] \quad I(\lambda) = I_0'(\lambda) \exp\left[\sum_i -\sigma'_i(\lambda)C_i L\right]$$

[0070] 其中 $I_0'(\lambda) = I_0 \exp \left\{ \sum_i [(-\sigma_{ib}(\lambda)C_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]L \right\}$

[0071] $I_0'(\lambda)$ 表示吸收光谱随波长的慢变部分, ε_R 、 ε_M 分别表示瑞利散射系数和米氏散射系数。定义差分吸收度:

[0072] $D'(\lambda) = \ln(I_0'(\lambda)/I(\lambda)) = L \sum_i \sigma_i(\lambda)C_i$

[0073] 未通待测混合气体, 经过高浓度氨气之后的差分吸收度为:

[0074] $D_1'(\lambda) = L\sigma_{\text{NH}_3}^{\text{H}}(\lambda)C_{\text{NH}_3}^{\text{H}}$

[0075] 通入待测氨气与二氧化硫混合气体之后的差分吸收度为:

[0076] $D_2'(\lambda) = L[\sigma_{\text{NH}_3}^{\text{H}}(\lambda)C_{\text{NH}_3}^{\text{H}} + \sigma_{\text{NH}_3}^{\text{L}}(\lambda)C_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + \sigma_{\text{SO}_2}(\lambda)C_{\text{SO}_2}]$
 $= L[\sigma_{\text{NH}_3}^{\text{L}}(\lambda)(C_{\text{NH}_3}^{\text{H}} + C_{\text{NH}_3}^{\text{L}}) + \sigma_{\text{SO}_2}(\lambda)C_{\text{SO}_2}]$

[0077] 其中, σ_{NH_3} 、 σ_{SO_2} 分别为氨气和二氧化硫的吸收截面, $C_{\text{NH}_3}^{\text{H}}$ 、 $C_{\text{NH}_3}^{\text{L}}$ 、 C_{SO_2} 分别为参比气室高浓度氨气、待测低浓度氨气和待测二氧化硫气体浓度。因氨气参比气室装有高浓度的氨气 (1000~2000ppm), 而待测氨气浓度较低 (0~20ppm), 即 $C_{\text{NH}_3}^{\text{H}} + C_{\text{NH}_3}^{\text{L}} \approx C_{\text{NH}_3}^{\text{H}}$, 所以可忽略待测氨气浓度, 得到二氧化硫的差分吸收度:

[0078] $D_{\text{SO}_2}'(\lambda) = D_2'(\lambda) - D_1'(\lambda) = \sigma_{\text{SO}_2}(\lambda)C_{\text{SO}_2}$

[0079] 根据二氧化硫气体在固定氨气浓度下的FFT特征峰值与二氧化硫气体浓度呈线性关系而得出的拟合标定公式 $C_{\text{SO}_2} = m_1 F_{\text{SO}_2} + n_1$, 计算得到二氧化硫的浓度, 其中 C_{SO_2} 为待测 SO_2 气体浓度, F_{SO_2} 为二氧化硫气体FFT特征峰值, m_1 、 n_1 分别为拟合得到的斜率与截距。切换氨气参比气室301, 即已知二氧化硫气体浓度, 在固定二氧化硫气体浓度下氨气的FFT特征峰值与氨气的浓度呈线性关系, 拟合公式为 $C_{\text{NH}_3} = m_2 F_{\text{NH}_3} + n_2$, 其中 C_{NH_3} 为待测 NH_3 气体浓度, F_{NH_3} 为氨气FFT特征峰值, m_2 、 n_2 分别为拟合得到的斜率与截距; 通过大量数据计算发现氨气的FFT特征峰值与氨气浓度的线性关系式的斜率 m_2 与二氧化硫浓度满足三次函数关系 $m_2 = p_1 C_{\text{SO}_2}^3 + p_2 C_{\text{SO}_2}^2 + p_3 C_{\text{SO}_2} + p_4$, 截距 n_2 与二氧化硫浓度满足线性关系 $n_2 = q_1 C_{\text{SO}_2} + q_2$, 其中 p_1 、 p_2 、 p_3 、 p_4 、 q_1 、 q_2 为拟合系数。即通过标定, 当获得二氧化硫气体浓度时, 便可计算得到氨气线性公式的斜率 m_2 与截距 n_2 , 再根据氨气的特征峰值即可按照标定公式 $C_{\text{NH}_3} = m_2 F_{\text{NH}_3} + n_2$ 计算得出氨气的浓度。

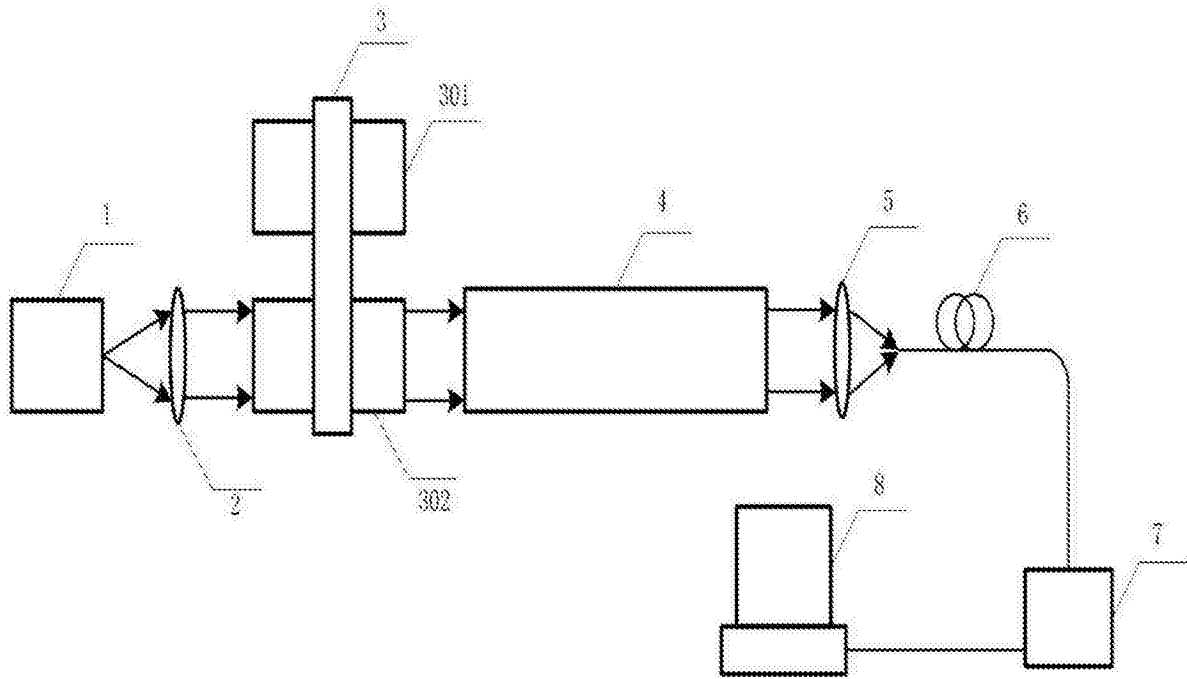


图1

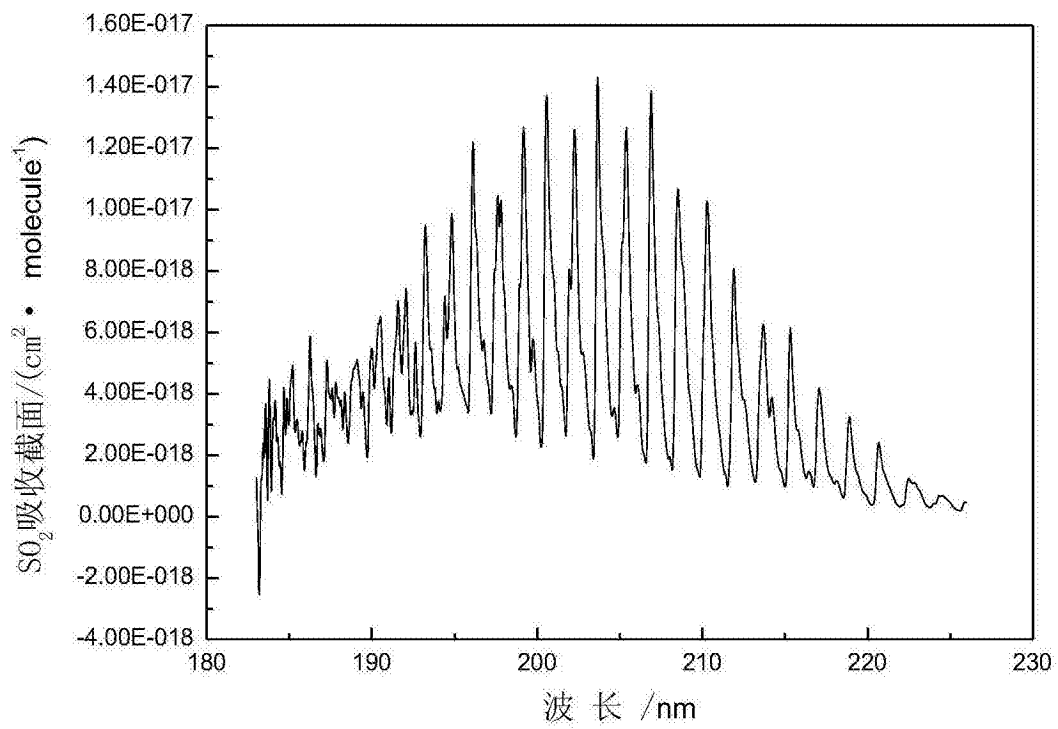


图2

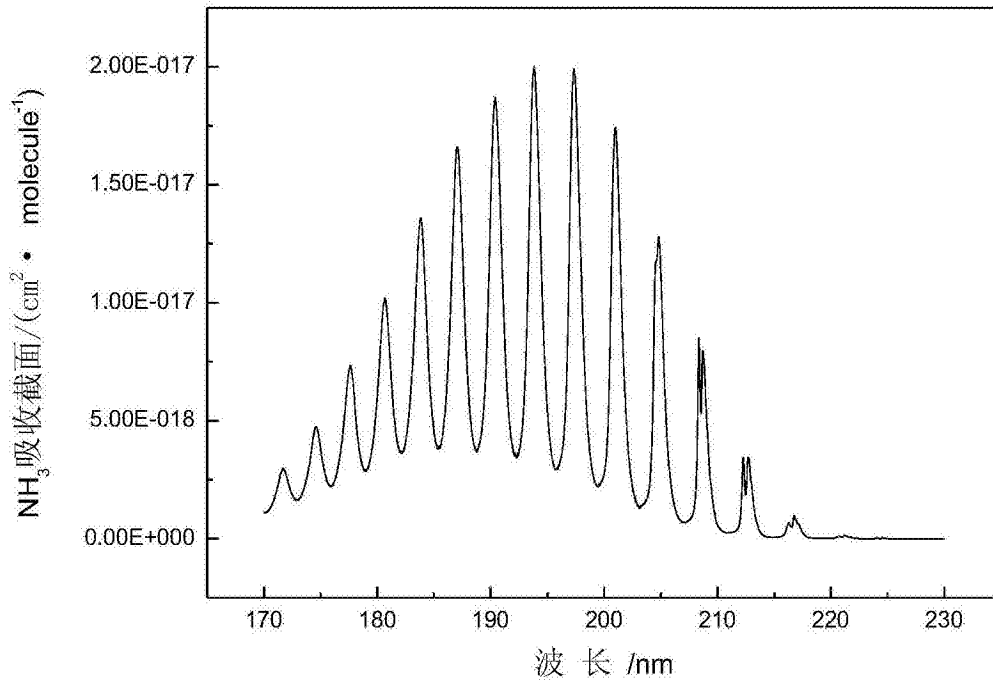


图3

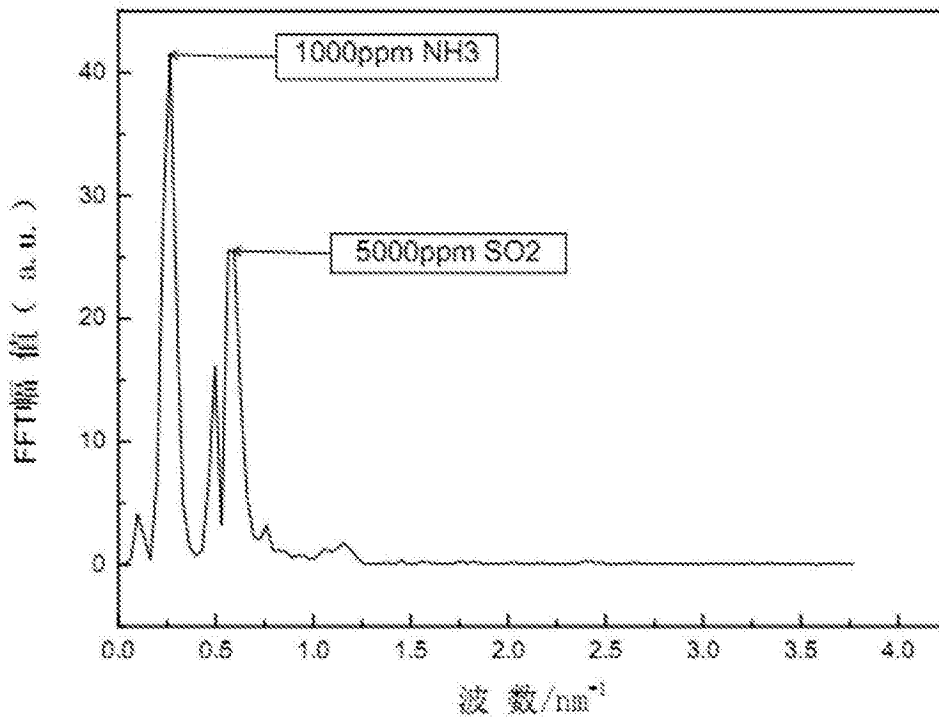


图4

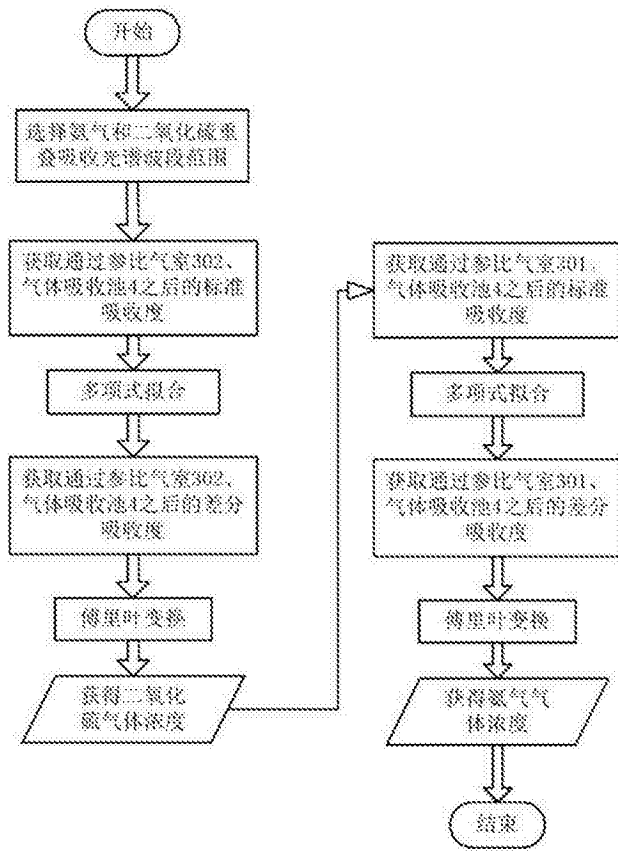


图5