

# 测量 NO 气体吸收截面的方法

张颖超<sup>1</sup> 苗丰<sup>1</sup>

## 摘要

差分吸收光谱技术(DOAS)已经被广泛用于各种污染气体浓度的测量,其中影响其测量精度的主要因素就是气体吸收截面的测量.利用 Lambert-Beer 吸收定律以及自主设计的测量装置对大气的主要污染气体 NO 的吸收截面进行了测量,并采用多项式拟合的方法提高了测量的精度,根据所测得的吸收截面反演了 NO 气体的浓度值,取得了良好的效果.

## 关键词

差分吸收光谱技术;NO 气体;吸收截面;多项式拟合

中图分类号 X511

文献标志码 A

## 0 引言

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)是主要的大气污染气体,约占气体污染物总量的30%以上,主要成分为 NO 和 NO<sub>2</sub>.氮氧化物主要来自化石燃料的燃烧,火力发电厂是产生氮氧化物排放的主要源头.因此,对发电厂烟囱内氮氧化物的排放浓度实现在线监测,对于控制大气污染物的生成具有十分重要的现实意义<sup>[1-2]</sup>.

目前,差分吸收光谱方法(Differential Optical Absorption Spectroscopy,DOAS)被广泛应用于包括氮氧化物在内的各种污染气体排放浓度的在线监测.差分吸收光谱方法最早由德国 Heidelberg 大学环境物理研究所的 Ulrich Platt 提出,主要是利用吸收分子在紫外到可见波段的特征吸收来测量各种污染气体的浓度,影响浓度测量精度的一个主要因素就是气体吸收截面的测量方法<sup>[3]</sup>.

## 1 测量原理

光源发出强度为  $I_0$  的光,经过一定距离的传输后,由于各种大气气体分子对其不同的吸收,使其光谱的强度和结构都会发生相应的改变,设其强度变为  $I$ , $I$  和  $I_0$  之间的关系可由 Beer-Lambert 定律得出<sup>[4]</sup>:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ \sum_{i=1}^n [-\sigma_i(\lambda) - \sigma'_i(\lambda) - \varepsilon_R(\lambda) - \varepsilon_M(\lambda)] C_i N_i L \right\} + B(\lambda). \quad (1)$$

这里, $\lambda$  表示波长, $\sigma_i(\lambda)$  是所测第  $i$  种气体的分子窄带吸收截面, $\sigma'_i(\lambda)$  则是宽带吸收截面, $C_i$  为第  $i$  种气体在  $L$  光程中的平均浓度, $N_i$  是第  $i$  种气体的浓度, $L$  表示光程, $n$  是所测气体的种类数,一般为 2 ~ 10, $\varepsilon_R(\lambda)$  和  $\varepsilon_M(\lambda)$  则分别是瑞利散射系数和米散射系数,它们是随波长作慢变化的, $B(\lambda)$  是各种噪声之和,将式(1)两边取对数,可得<sup>[5]</sup>:

$$\ln [I_0(\lambda)/I(\lambda)] = \sum_{i=1}^n [\sigma_i(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)] C_i N_i L + B'(\lambda). \quad (2)$$

令  $D(\lambda) = \ln [I_0(\lambda)/I(\lambda)]$ ,则式(2)可变为

$$D(\lambda) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) C_i N_i L + P(\lambda). \quad (3)$$

收稿日期 2010-11-08

资助项目 江苏省产学研联合创新资金计划 (BY2009104)

作者简介

张颖超,男,教授,博士生导师,主要研究方向为复杂系统建模与仿真,计算机控制与信息技术,嵌入式技术等. zyc@nuist.edu.cn.

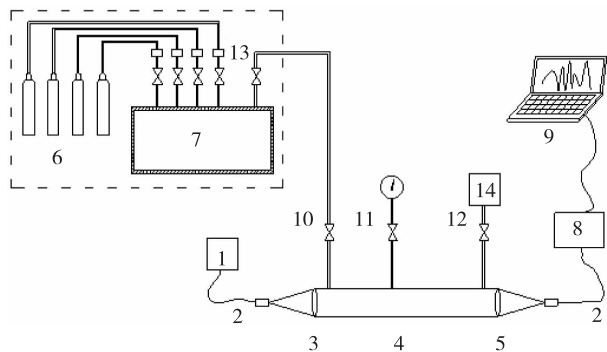
<sup>1</sup> 南京信息工程大学 信息与控制学院,南京,210044

其中  $D(\lambda)$  为光源光谱  $I_0$  和测量光谱  $I$  的比值的对数,  $P(\lambda)$  是包括瑞利散射、米散射、探测器响应、各种气体的宽带吸收以及光源本身等所引起的一种宽带光谱结构, 所以, 测量得到  $D(\lambda)$  以后, 除去其中的  $P(\lambda)$  [6], 可得

$$C_i = D(\lambda) / \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) N_i L$$

## 2 仪器装置

整套装置包括氙灯、发射和接收装置、石英光纤、气室、凸透镜和光谱仪等, 如图 1 所示。



1. 氙灯; 2. 光纤; 3, 5. 透镜; 4. 气室;

6. 标气; 7. 气体混合室; 9. 计算机; 10. 进气管;

11. 压力表; 12. 出气管; 13. 流量计; 14. 废气回收装置

图 1 差分吸收光谱法烟气质量浓度测量实验装置示意 [6]

Fig. 1 Experiment apparatus scheme of flue gas concentration measurement using differential optical absorption spectrometry

实验过程中, 选择氙灯作为光源, 提供 185 ~ 400 nm 波段的连续光谱, 采用荷兰 Avantes 公司提供的 AVASPEC-2048 × 14-USB2 光纤光谱仪, 分辨率可达 0.4 nm. 图 1 给出了差分吸收光谱法烟气浓度测量实验装置示意, 虚线框内为配气部分, 虚线框下面为测量部分. 为了配置不同组分浓度的 NO 气体并使气体进入测量单元之前能够充分混合, 将钢瓶里的标配气体和高纯氮气按照一定的比例经高精度质量流量计通过不同的球形阀门进入混合室进行混合. 混合后的气体通过长度为 1 m 的气室以后进入废气吸收装置. 测量部分的工作过程如下: 光源发出的光由光纤经透镜 3 准直后进入长度为 1 m 的测量单元, 出射光经透镜 5 聚焦后由光纤光谱仪接收, 并将光信号转换成电信号输入到计算机进行数据处理.

进行实验的实验室配备有空调和吸尘器, 气室上装有压力仪和加热装置, 可以基本保证实验是在

常温、常压和无扬尘的情况下进行的, 大大地提高了实验的精度.

## 3 光谱处理

从式(3)可以看出, 比值光谱  $D(\lambda)$  (图 2 实线所示) 中不仅有所测 NO 气体的差分吸收光谱, 还包含了由瑞利散射、米散射和分子的宽带吸收等在内的慢变化光谱  $P(\lambda)$ . 可以用多项式拟合的方法来消除慢变化光谱  $P(\lambda)$ , 对比值光谱  $D(\lambda)$  作 5 次多项式拟合得拟合曲线 (图 2 点线所示), 该拟合曲线可以认为是光谱  $D(\lambda)$  中的慢变化, 即  $P(\lambda)$ , 然后从光谱  $D(\lambda)$  减去  $P(\lambda)$  所剩余的光谱就可认为是各种分子的差分吸收之和光谱 (图 2 虚线所示) [7].

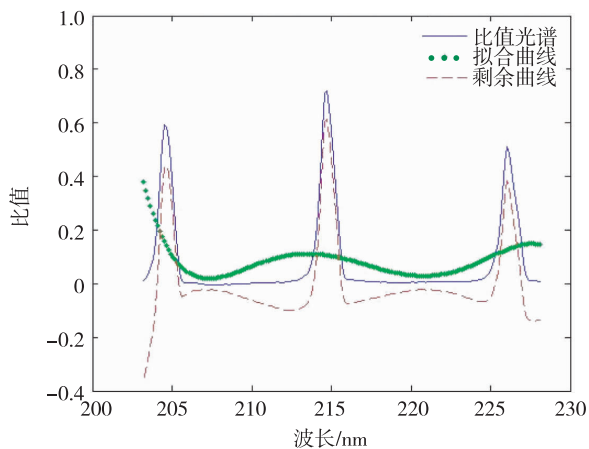


图 2 比值光谱和慢变化示意

Fig. 2 Schematic diagram of primitive ratio spectrum and slow-varying spectrum

## 4 NO 气体吸收截面的计算

由于气体分子光谱数据库 HITRAN 至今还未能提供 NO 在紫外区域吸收谱线的线强数据 [8], 对该区域内 NO 吸收截面的定量研究只能依靠实验测量.

在经过多项式拟合法去除光谱中的慢变化以后, 可得

$$\ln [I_0(\lambda) / I(\lambda)] = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) N_i L \quad (4)$$

由此可得气体的吸收截面为

$$\sigma(\lambda) = \ln \left[ \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] / (N \cdot L) \quad (5)$$

根据理想气体的状态方程, 有

$$PV = nRT \quad (6)$$

式(6)中,  $P$  为压强,  $V$  为体积,  $n$  为摩尔数,  $R$  为普适气体常数,  $T$  为温度. 在标准状况下,

$$\begin{aligned} P_0 &= 1.01325 \times 10^5 \text{ pa}, \\ V_0 &= 1 \text{ cm}^3, \\ R &= 8.31434 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}), \\ T_0 &= 273.16 \text{ K}, \end{aligned}$$

根据式(6)可以计算出标准状态下单位体积内吸收气体的分子数密度  $n_0 = 2.687 \times 10^{19} \text{ mol}/\text{cm}^3$ , 它被称为洛喜密脱数(Loschmidt number)<sup>[9-10]</sup>:

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{P_0 V_0}{RT_0} \cdot N_0 = \frac{0.101325 \times 1}{8.31434 \times 273.16} \times \\ &6.022 \times 10^{23} = 2.687 \times 10^{19}. \end{aligned} \quad (7)$$

式中,  $N_0$  为阿佛加德罗常数.

因此, 根据理想气体的状态方程, 测量条件下单位体积内物质的分子数密度  $N'$  可用下式计算:

$$N = n_0 \frac{T_0 P}{P_0 T}. \quad (8)$$

但是在实验室中, 实验所用气体都是由纯气和高纯氮配制的浓度为  $C$  的标气, 所以在本次实验中单位体积内物质的分子密度为

$$N = n_0 C \frac{T_0 P}{P_0 T}. \quad (9)$$

将式(9)代入(5)可得

$$\sigma(\lambda) = \frac{P_0 T}{n_0 C P T_0 L} \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}. \quad (10)$$

测出被测气体在吸收池中的分压力  $P$ 、绝对温度  $T$ 、入射光强  $I_0$  和出射光强  $I$ 、吸收光程  $L$ , 即可根据式(10)对被测气体的吸收截面  $\sigma(\lambda)$  进行估算<sup>[8]</sup>.

通过图3, 可以看出 NO 气体在 200 ~ 228 nm 波长段有非常明显的吸收特性. 因此在计算 NO 气体浓度的时候, 需要选取具有明显差分吸收结构的波段来反演气体浓度, 以避免增加信息量少的谱线影响反演的精度.

根据测量得到的吸收截面, 利用最小二乘法分别对质量浓度为 62.39、124.79、187.18、311.97、374.36 和 436.75  $\text{mg}/\text{m}^3$  的 NO 气体进行反演, 得到的质量浓度值以及和真实质量浓度的误差如表1.

由此可见根据实验所得吸收截面对已知浓度 NO 气体进行反演计算, 得到了比较接近的结果, 但是在低浓度时, 出现了比较大的误差, 在对体积分数

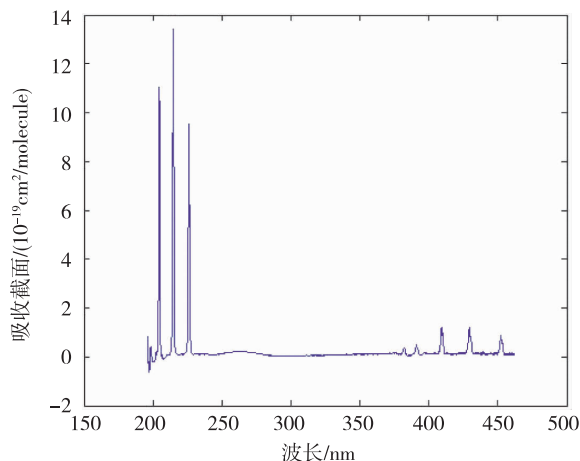


图3 NO 气体的吸收截面

Fig. 3 Absorption cross section of NO

表1 通过所测吸收截面反演得到的质量浓度及其误差

Table 1 NO concentration and error retrieved by absorption cross-section measurement

实际值/ $(\text{mg}/\text{m}^3)$	测量值/ $(\text{mg}/\text{m}^3)$	误差/%
62.39	52.41	16.0
124.79	108.57	13.0
187.18	177.26	5.3
311.97	299.49	4.0
374.36	358.26	4.3
436.75	418.41	4.2

为  $0.5 \times 10^{-5}$  和  $0.1 \times 10^{-4}$  的 NO 气体进行反演, 误差分别达到了 16% 和 13%. 这说明运用多项式拟合去除慢变化以及利用最小二乘法反演气体浓度对低浓度的气体效果不是很好.

## 5 结论

通过对 NO 气体吸收截面的测量实验可以看出 NO 气体在 200 ~ 230 nm 波长段有明显的吸收结构, 尤其在 204、215 和 226 nm 处有 3 条强吸收带, 所以这个波段可以成为测量 NO 气体浓度的理想波段.

通过多项式拟合去除慢变化来提高气体吸收截面测量的精度, 再利用最小二乘法来反演气体浓度, 在气体浓度很低的情况下并没有取得很好的效果, 这说明上述方法对测量低浓度气体的浓度值并不是十分有效的手段. 因此, 针对提高吸收截面的测量精度和气体浓度反演精度的研究是本文作者下一步的工作.

## 参考文献

## References

- [ 1 ] Molina L T, Molina M J. Absolute absorption cross sections of ozone in the 185 to 350 nm wavelength range [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91 ( D13 ): 14501-14508
- [ 2 ] Brand J C D, Nanes R. The 3400 ~ 3000 Å absorption of sulfur dioxide [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1973, 46(2):194-199
- [ 3 ] 吴楨, 虞启琰, 张帆, 等. 差分吸收光谱技术中吸收截面的测量[J]. *仪器仪表学报*, 2004, 25(4):470-472  
WU Zhen, YU Qilian, ZHANG Fan, et al. Measurement of absorption cross section in differential optical absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2004, 25(4):470-472
- [ 4 ] Schneider W, Moortgat G K, Tyndall G S, et al. Absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the UV and visible region (200 ~ 700 nm) at 298 K [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1987, 40(2/3):195-217
- [ 5 ] 邵理堂, 王式民, 汤光华, 等. 颗粒物 Mie 散射对差分吸收光谱技术的影响[J]. *光学学报*, 2009, 29(3):594-601  
SHAO Litang, WANG Shimin, TANG Guanghua, et al. Influence of particle Mie scattering on differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(3):594-601
- [ 6 ] 邵理堂, 汤光华, 许传龙, 等. 差分吸收光谱法 (DOAS) 测量污染气体浓度的实验研究 [J]. *锅炉技术*, 2008, 39(2):13-17  
SHAO Litang, TANG Guanghua, XU Chuanlong, et al. Experimental study of measurement of pollution gas concentration with differential optical absorption spectrometry method [J]. *Boiler Technology*, 2008, 39(2):13-17
- [ 7 ] Evangelisti F, Baroncelli A, Bonasoni P, et al. Differential optical absorption spectrometer for measurement of tropospheric pollutants [J]. *Applied Optics*, 1995, 34 ( 15 ): 2737-2744
- [ 8 ] Wang Y, Fan S H, Wang S L. Chemiluminescence determination of nitrogen oxide in air with a sequential injection method [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 541 ( 1/2 ): 129-134
- [ 9 ] 汤光华. 差分吸收光谱法测量烟气污染物浓度的研究 [D]. 南京: 东南大学能源与环境学院, 2007  
TANG Guanghua. Differential absorption spectroscopy study on flue gas pollutant concentration [D]. Nanjing: School of Energy & Environment, Southeast University, 2007
- [ 10 ] 汤光华, 许传龙, 孔明, 等. 基于差分吸收光谱法的燃煤锅炉烟气浓度反演算法 [J]. *中国电机工程学报*, 2007, 27(11):6-10  
TANG Guanghua, XU Chuanlong, KONG Ming, et al. The coal-fired boiler flue gas concentration retrieval algorithm based on differential absorption spectrometry [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2007, 27(11):6-10

## Technological study of measurement of absorption cross section of NO

ZHANG Yingchao<sup>1</sup> MIAO Feng<sup>1</sup><sup>1</sup> School of Information & Cybernetics, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

**Abstract** Differential optical absorption spectrometry (DOAS) has been widely used for various polluting gas concentration measurement, which influence the measurement precision of the main factor is gas absorption section measurement. This paper using Lambert-Beer absorption law and the design of my own measuring device measuring the Absorption Cross Section of NO, and used polynomial fitting method to remove the Rayleigh scattering, Mie scattering and molecular absorption, including broadband slowly varying spectrum in the Differential absorption spectrum of NO, improves the accuracy of measurement. Then using least-square method inversion gas concentrations. The author inverted gas chroma value of different concentrations NO according to the measured absorption section, and achieved good effect. But this method have not obtained very ideal effect in the low concentrations, therefore, the author next work is to improve the measuring precision of the absorption cross section and inversion precision of the gas absorption cross section.

**Key words** differential optical absorption spectrometry (DOAS); NO gas; absorption cross section; polynomial fitting method