

多次反射池 FTIR 光谱法检测氯化氢气体浓度

程已阳 高闽光 徐 亮 刘建国 刘文清 魏秀丽 冯明春 童晶晶
金 岭 李 胜 李相贤

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

摘要 氯化氢气体对环境有危害,可造成水体污染,大部分由城市生活垃圾、医疗废弃物等焚烧产生。针对硝酸银容量法、硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法监测气态污染源中氯化氢的局限,提出多次反射池傅里叶变换红外(FTIR)光谱法检测氯化氢气体浓度。该方法是在准确测量氯化氢气体红外吸收光谱的基础上,使用非线性最小二乘算法进行光谱定量分析,从而得到氯化氢气体含量。通过在实验室条件下测量的氯化氢气体浓度结果看,该方法可作为氯化氢气体定量分析的有效方法。

关键词 测量;氯化氢;傅里叶变换红外光谱;非线性最小二乘算法;烟气

中图分类号 X122 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.s115004

Detection of Hydrogen Chloride Gas Concentration Based on Multi-Reflection Cell FTIR Spectroscopic Method

Cheng Siyang Gao Minguang Xu Liang Liu Jianguo Liu Wenqing Wei Xiuli
Feng Mingchun Tong Jingjing Jin Ling Li Sheng Li Xiangxian

(Key Laboratory of Environment Optics & Technology, Environment Optical Center, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract The hydrogen chloride is harmful to the environment and causes water pollution. It is mostly produced by the incineration of urban living garbage, medical waste and so on. According to the limitations of volumetric method for nitric acid silver, thiocyanate mercury spectrophotometry and ion chromatography to monitor the hydrogen chloride gas, multiple reflecton cell Fourier transform infrared spectrophotometry method is presented to detect the hydrogen chloride gas concentration. Based on accurately measuring the infrared absorption spectrum of the hydrogen chloride gas, spectrum is quantitatively analysed by using nonlinear least square algorithm in order to get the hydrogen chloride gas concentration. With the concentration results under laboratory conditions, this method is also effective way to quantitatively analyse the hydrogen chloride gas.

Key words measurement; hydrogen chloride; Fourier transform infrared spectroscopy; nonlinear least square algorithm; flue gas

OCIS codes 010.1120; 010.1290; 070.4790

1 引 言

固体废物的污染是当今世界各国所共同面临的一个重大环境问题,特别是危险废物。我国的垃圾处理正处于由填埋处理向焚烧过渡的阶段。城市生

活垃圾焚烧处理因具有减量化、无害化、可回收能量以及处理批量大且处理周期短的明显优势,不仅在海外大量采用,近年来在我国也发展迅速。由于垃圾组分复杂,焚烧过程中会有多种有害气体和有毒

收稿日期: 2011-07-25; **收到修改稿日期**: 2011-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(40905011)资助课题。

作者简介: 程已阳(1985—),男,博士研究生,主要从事大气红外光谱测量和分析方法等方面的研究。

E-mail: sycheng@aiofm.ac.cn

导师简介: 高闽光(1962—),男,研究员,博士生导师,主要从事大气成分探测和光谱分析等方面的研究。

E-mail: mggao@aiofm.ac.cn

物质排出^[1],包括 HCl, HF, NO_x 和 SO₂ 等无机酸性气体和汞等气态重金属,多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCB)、氯酚(CP)和二噁英/呋喃(PCDD/PCDF)等剧毒有机物质,以及需进行特殊处理的、相当于原垃圾质量 2%~5% 的飞灰等。因此,对垃圾焚烧中产生的有毒有害气体的监测非常重要。焚烧烟气中 HCl 气体的浓度相对较高,往往在(400~1200)×10⁻⁶ 之间(按标态下 11% O₂ 的干烟气折算),是垃圾焚烧烟气中主要的污染气体。HCl 气体对于接触到的所有人体组织均有刺激性和腐蚀性,高浓度下暴露甚至会导致死亡,已成为酸雨的重要成因,能够直接或间接地促进了剧毒物质二噁英的生成。因此,准确监测 HCl 气体浓度直接关系到焚烧处理系统的安全性和环保性。国家推荐的气态污染源中氯化氢监测分析方法有 3 种^[2]:硝酸银容量法、硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法。离子色谱法具有测定准确、选择性好和基本无干扰物等优点,但需要配备离子色谱仪,目前大多数火电厂尚不具备这一条件。用硝酸银容量法、硫氰酸汞分光光度法测定烟气中氯化氢时,SO₂ 产生较大的干扰,干扰大小与其在烟气中的浓度有关。目前,氯化氢气体检测主要采用定电位电解电化学气体传感器探测,采用光谱方法的报道较少。对于易溶于水,并且溶于水后具有强腐蚀性的氯化氢气体,光谱方法能够连续在线实时测量,优势明显。

本文采用密闭气体池傅里叶变换红外(FTIR)光谱法测量 HCl 气体的红外吸收光谱,利用非线性最小二乘(NLLSQ)算法对测得的红外光谱进行定量分析,即可得到 HCl 气体浓度。从实验结果看,密闭气体池 FTIR 光谱方法可作为一种简单有效的 HCl 气体浓度测量方法。

2 实验原理

HCl 气体对红外光的吸收服从 Beer-Lambert 定律^[3]

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-KCL), \quad (1)$$

式中 $I(\nu)$ 为气体吸收后的光强, $I_0(\nu)$ 为通过气体前没有气体吸收时的光强, K 为每个分子的吸收截面(cm²), C 为被测物质的浓度(cm⁻³), L 为总的气体吸收光程长。即

$$I(\nu) = I_0(\nu)\tau, \quad (2)$$

式中 $\tau = \exp(-KCL)$, 称为光通过气体的透射比。

因此,FTIR 光谱本质上是气体的红外吸收谱,对它最简单的定量分析方法是测量吸收峰高和峰的

面积,还有经典最小二乘法(CLS)、偏最小二乘法(PLS)和 NLLSQ^[4,5]。通常不能忽略使用 FTIR 光谱仪测量吸收光谱时偏离 Beer-Lambert 定律的影响,因而本文采用一种基于数字光谱合成校准思想的 NLLSQ 方法^[6]。该方法通过标准光谱谱线参数数据库(通常使用的是 HITRAN 数据库)得到标准光谱,进而通过迭代运算完成标准光谱和测量光谱的拟合,直到计算和测量光谱之间的残差满足最优值目标函数 $\chi^2(\alpha)$ 来寻求最优浓度参数向量 α :

$$\chi^2(\alpha) = \sum_{j=1}^N [\tau_j - \tau_{\text{cal}}(\nu_j, \alpha)]^2 \quad (3)$$

式中 τ_j 是测量透射比光谱; $\tau_{\text{cal}}(\nu_j, \alpha)$ 是计算标准透射比光谱; N 对应于数字光谱 τ 中的 N 个数据点; ν_j 表示数字光谱 τ 中第 j 个点对应的波数,参数 α 为待定系数矢量,包括浓度、环境参数和仪器参数的估算值。

3 实验装置

实验仪器采用自主研发的主动式 FTIR 光谱仪,光谱分辨率为 8 cm⁻¹,扫描次数为 64 次;采用 DTGS 探测器,增益设置为 C 。另外还有密闭气体吸收池(怀特池)。密闭气体池主要是保存分析的气体以及红外光在其中多次折返达到增加光程的目的,本次实验光程为 6 m。温度控制器的作用是保证高温高水汽含量的烟道气体不在密闭气体池内冷凝。实验系统简图如图 1 所示。

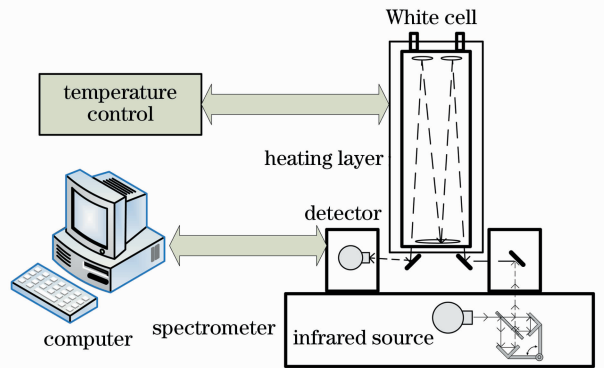


图 1 实验系统简图

Fig. 1 Sketch of experiment system

4 实验结果与讨论

为了验证此种方法测量 HCl 气体的可行性,根据图 1 所示的实验系统,在实验室条件下对浓度预先已知的 HCl 气体进行了测量,图 2 是其中一条实测光谱,在 2900 cm⁻¹ 附近有明显吸收。由于每条光谱的分析方法完全相同,下面就以图 2 中所给出

的光谱介绍单条光谱的分析过程^[7]。

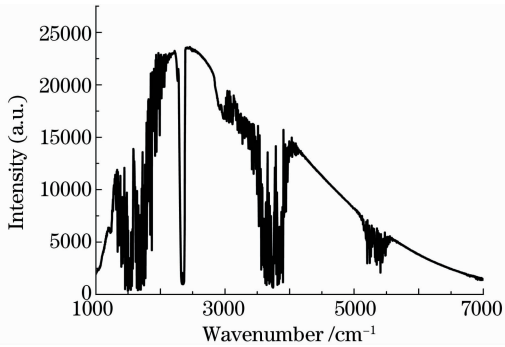


图 2 实测单光谱

Fig. 2 Measured single spectrum

从 HITRAN 数据库中得到氯化氢气体的标准吸收光谱,它反映氯化氢特征吸收,如图 3 所示。从图中可见,在 $2700 \sim 3070 \text{ cm}^{-1}$ 之间有较明显的红外光谱吸收特征。在充入浓度已知的 HCl 气体之前,测量一条背景光谱。这样即可得到反映 HCl 特征吸收的实测透射比光谱。同时,将图 3 的标准吸收光谱经过一定的转化可以得到标准透射比光谱。然后,根据前述的 NLLSQ 原理,将实测透射比光谱与标准透射比光谱进行拟合得到 HCl 气体浓度,同时得到残差谱,如图 4 所示。

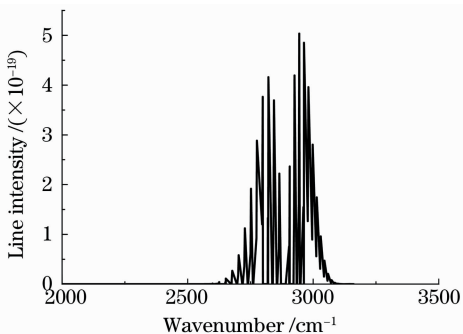


图 3 氯化氢标准特征吸光度光谱

Fig. 3 Standard characteristic absorbance spectrum of HCl

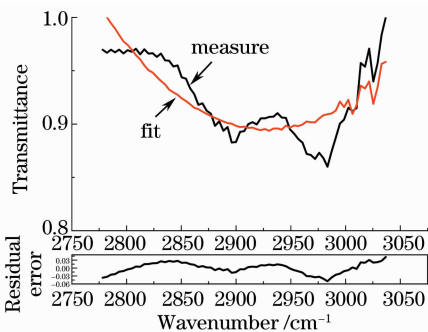


图 4 实测透射比谱、拟合透射比谱以及残差谱

Fig. 4 Measured transmittance spectrum, fitted

transmittance spectrum and residual-error spectrum

充入的一定浓度的 HCl 气体,光谱拟合残差的均方根误差为 2%。可以预见,红外光谱分析方法可以准确测量 HCl 浓度,但是实际烟气成分复杂,且通常为高温高湿混合气体,所以该方法和系统在实际测量中的应用状况是下一步的工作。

5 结 论

氯化氢气体对环境有危害、对人类健康有重要影响。针对硝酸银容量法、硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法监测气态污染源中氯化氢的局限,提出多次反射池 FTIR 光谱法检测氯化氢气体浓度。通过在实验室条件下测量的氯化氢气体浓度结果看,基于 NLLSQ 算法可以对傅里叶红外光谱进行准确反演得到氯化氢气体浓度,利用 FTIR 光谱反演氯化氢气体浓度是一种有效的氯化氢气体浓度测量方法。

参 考 文 献

- Zou Luquan, Qiang Ning, Pu Min *et al.*. Measurement and estimation of volatile chlorine content and heat value of medical waste incineration flue gas [J]. *Chinese J. Environmental Engineering*, 2010, **4**(2): 441~444
邹庐泉,羌宁,蒲敏等. 医疗废弃物焚烧挥发性氯含量与热值测试与估算[J]. *环境工程学报*, 2010, **4**(2): 441~444
- Lin Chaofu. Disturbance to the hydrogen chloride analysis in flue gas and its elimination [J]. *Electric Power Environment Protection*, 2001, **17**(2): 43~44
林朝扶. 烟气氯化氢分析中的干扰因素及消除[J]. *电力环境保护*, 2001, **17**(2): 43~44
- Zhang Shuai, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Application of digital filtering to the gas monitoring with TDLAS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1362~1367
张帅,刘文清,张玉钧等. 数字滤波方法在 TDLAS 气体检测中的应用[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1362~1367
- Yang Husheng, Griffiths Peter R, Tate J. D. Comparison of partial least squares regression and multi-layer neural networks for quantification of nonlinear systems and application to gas phase Fourier transform infrared spectra [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2003, **489**(2): 125~136
- Devi V. Malathy, Benner D. Chris, Smith H Mary Ann. Multispectrum analysis of self- and nitrogen-broadening, pressure shifting and line mixing in the ν_3 parallel band of $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ [J]. *J. Quantit. Spectrosc. & Radiative Transfer*, 2002, **73**(6): 603~640
- David W. T. GRIFFITH. Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FTIR spectra [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**(1): 59~70
- Xu Liang, Liu Jianguo, Gao Minguang *et al.*. Monitoring and analysis of CO_2 and CH_4 using long path FTIR spectroscopy over Beijing [J]. *Spectrosc. & Spectral Anal.*, 2007, **27**(5): 889~891
徐亮,刘建国,高闽光等. FTIR 监测北京地区 CO_2 和 CH_4 及其变化分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(5): 889~891

栏目编辑:李文喆