

基于傅里叶变换的差分吸收光谱法测量NH₃和SO₂浓度的实验研究

郁敏捷^{1,2} 刘铭晖^{1,2} 董作人¹ 孙延光¹ 蔡海文¹ 魏芳¹

¹中国科学院上海光学精密机械研究所上海市全固态激光器与应用技术重点实验室, 上海 201800

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 针对氨气(NH₃)和二氧化硫(SO₂)气体吸收谱线在196~214 nm波段区域存在谱线重叠的问题,在采用傅里叶变换的差分吸收光谱法测量气体浓度基础上,采用分波段方法,解决NH₃和SO₂特征频谱相互串扰对测量的影响,采用非线性修正方法,解决在SO₂高浓度情况下出现的非线性吸收对NH₃气体测量的影响,采用经验模态分解(EMD)降噪处理方法,提高信噪比,最终实现对NH₃和SO₂气体浓度的同时准确测量。实验结果显示,NH₃各个浓度测量误差均在±0.15 mL/m³以内,相对误差不超过±1.5%,最低可探测浓度为1.5 mL/m³;SO₂各个浓度测量误差均在±2 mL/m³以内,相对误差不超过±1%,最低可探测浓度为16 mL/m³。

关键词 光谱学; 差分吸收光谱; 傅里叶变换; 经验模态分解; 氨气(NH₃); 二氧化硫(SO₂)

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0915001

Study on Measuring Concentration of Ammonia and Sulphur Dioxide by Differential Optical Absorption Spectrometry Based on Fast Fourier Transform

Yu Minjie^{1,2} Liu Minghui^{1,2} Dong Zuoren¹ Sun Yanguang¹ Cai Haiwen¹ Wei Fang¹

¹Shanghai Key Laboratory of All Solid-State Laser and Applied Techniques, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract For the overlap of the absorption spectrum of NH₃ and SO₂ from 196 nm to 214 nm, based on differential optical absorption spectrometry and fast Fourier transform to measure concentration of gases, a method that detecting these two gases simultaneously at two wave length bands is proposed. The crosstalk effects between the characteristic spectrum of NH₃ and SO₂ are solved. The interference of SO₂ to NH₃ which is caused by the nonlinearity of the absorption of SO₂ with the increase of its concentration within 196~214 nm wavelength band is corrected, then the real concentration of NH₃ are obtained. The signal to noise ratio is improved by empirical mode decomposition (EMD) noise reduction method. The measurement error of NH₃ concentration is within ±0.15 mL/m³, and the relative error is less than ±1.5%. The detectable concentration limit is 1.5 mL/m³. For SO₂, the measurement error is within ±2 mL/m³, and the relative error is less than ±1%. The detectable concentration limit is 16 mL/m³.

Key words spectroscopy; differential optical absorption spectrometry; Fourier transform; empirical mode decomposition; ammonia; sulfur dioxide

OCIS codes 300.1030; 300.6390; 070.4790; 280.4788

收稿日期: 2015-04-21; 收到修改稿日期: 2015-05-15

基金项目: 上海市自然科学基金(14ZR1445100)

作者简介: 郁敏捷(1989—),男,硕士研究生,主要从事气体光谱检测方面的研究。E-mail: yuminjienuaa@126.com

导师简介: 董作人(1971—),男,研究员,硕士生导师,主要从事光电跟踪测量等方面的研究。

E-mail: zrdong@siom.ac.cn(通信联系人)

1 引言

据统计,2014年我国火电发电量为总发电量的65.4%,燃煤火电厂产生的废气污染物包括粉尘、SO₂、NO_x及CO与CO₂气体,其中SO₂和NO_x的污染尤为严重。根据火电厂大气污染物排放标准^[1],需对烟气进行处理,目前火电厂已经发展了相关脱硫脱硝技术,而在脱硝过程中存在氨逃逸的问题^[2],为控制污染物排放,必须同时对SO₂及NH₃进行监测。

目前,对于气体污染物的测量主要有非分散红外(NDIR)技术^[3]、可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术^[4]、傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术^[5]以及差分吸收光谱(DOAS)技术^[6-8]等。NDIR可以测量多种气体,但其信噪比低,不适于开放光路的测量;TDLAS技术测量信噪比高、分辨率好,但一般只能测量单一气体;FTIR可以用来测量多种气体且测量信噪比高,但其设备复杂,成本高;DOAS以其准确度高、维护成本低、可同时测量多种烟气等优点被业内广泛认可。国外已有较多的设备用于烟气的测量,如法国Tethys的CEM-400,其气室长度为24 cm,NH₃的体积浓度测量范围为0~100 mL/m³,精度为0.1 mL/m³,SO₂的浓度(以下浓度均指体积浓度)测量范围为0~1000 mL/m³,精度为0.5 mL/m³;而国内对于NH₃与SO₂混合气体的测量鲜有报道。

Zhang等^[9]在DOAS基础上,采取分波段方法测量热电厂SO₂和NO混合气体浓度,在272~312 nm波段和224~227 nm波段的SO₂吸收光谱具有很好的一致性,并且采用计算面积的方法获得272~312 nm波段SO₂浓度,根据在272~312 nm波段测得的SO₂浓度可以准确推算出224~227 nm波段的SO₂吸收光谱,通过几何相减得到NO的吸收度,从而得到NO的浓度。对于NH₃和SO₂混合气体的测量,在所选择的重叠196~214 nm波段的SO₂吸收截面是224~227 nm波段的SO₂吸收截面的10倍左右,而且是连续准周期谱线,随着SO₂浓度的增加该波段的吸收会出现非线性,波长越短非线性越严重,所以不能通过280~315 nm波段测得的浓度来准确计算出196~214 nm波段SO₂的吸收度,即SO₂和NH₃的吸收谱线之间存在非线性关联,所以不能直接通过几何相减获得NH₃浓度,因此该方法不适用于NH₃与SO₂混合气体的测量。

本文在差分吸收光谱(DOAS)法基础上,利用SO₂和NH₃气体在紫外波段各自准周期性吸收谱线的不同,通过对气体吸收光谱进行快速傅里叶变换(FFT),获取气体对应的频谱信息,根据特征频谱的强度与气体浓度的关系反演计算出SO₂和NH₃气体的浓度。对196~214 nm波段SO₂和NH₃重叠吸收部分进行了研究,并找出该波段SO₂对NH₃测量影响的规律,采用分波段法,利用280~315 nm波段测量SO₂,根据NH₃和SO₂在同一波段对应不同的特征频率,通过测得的SO₂气体浓度对196~214 nm波段重叠吸收部分做了修正,有效减小了SO₂对NH₃测量的干扰,从而实现了NH₃和SO₂气体的同时测量。同时在光谱数据处理过程中,提出采用经验模态分解(EMD)法对光谱进行降噪处理,提高了测量稳定性。

2 原理与方法

2.1 DOAS原理与测量方法

DOAS技术是20世纪70年代末由德国Heidelberg大学环境物理研究所的Platt等^[10]提出的,其依据为Beer-Lambert定律:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \left[\sum_i [\sigma_{ib}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda)] C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] L \right\}, \quad (1)$$

式中 $I_0(\lambda)$ 为光源发出的原始光强, $I(\lambda)$ 为穿过厚度为 L 的气体后被探测器接收的光强, C_i 表示第 i 种气体的浓度, 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^[10]。

定义气体的吸光度为

$$D(\lambda) = \ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)], \quad (2)$$

吸光度分为“快变” $D^f(\lambda)$ 和“慢变” $D^s(\lambda)$ 两部分

$$D(\lambda) = D^f(\lambda) + D^s(\lambda), \quad (3)$$

$$D^f(\lambda) = L \sum_i \sigma'_i(\lambda) C_i, \quad (4)$$

$$D^s(\lambda) = \left[\sum_i \sigma_{ib}(\lambda)C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] L, \quad (5)$$

式中“快变” $D^f(\lambda)$ 是由气体分子的窄带吸收特性决定,“慢变” $D^s(\lambda)$ 来源于仪器和光源对波长的依赖性、烟尘颗粒物引起的Mie散射、气体分子引起的Rayleigh散射和气体分子吸收本身的宽带特性^[11]。

根据德国MPI-Mainz数据库,NH₃和SO₂的吸收截面如图1所示。两种气体的吸收截面具有准周期性,其中SO₂在200~220 nm间,相邻两个吸收峰的间隔为1.6~1.8 nm,在280~315 nm间,相邻两个吸收峰的间距大约为2 nm;NH₃在170~220 nm间,相邻两个吸收峰的间距为3.5~3.8 nm。

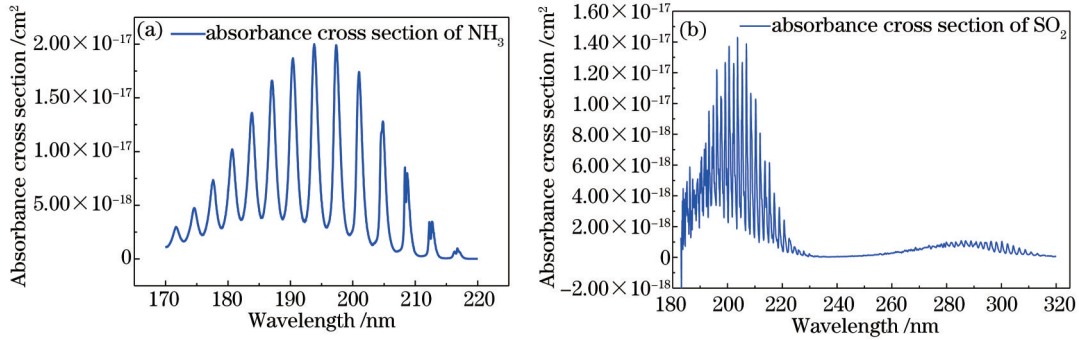


图1 NH₃和SO₂在紫外波段的吸收截面

Fig.1 Absorption cross-section of NH₃ and SO₂ in ultraviolet band

据此,可以选择相应的吸收波段,对光谱数据进行处理后得到吸光度 $D(\lambda)$,吸光度的“慢变” $D^s(\lambda)$ 可以通过低阶多项式拟合得到(1~6阶),其效果相当于低通滤波器,其截止频率由拟合阶数决定^[12],拟合阶数太低不能准确拟合出低频“慢变”部分,太高则会把一部分高频“快变”拟合成“慢变”,故要根据气体实际吸收特性来决定。对于NH₃和SO₂,五次多项式能很好地将“慢变”部分拟合出来,吸光度 $D(\lambda)$ 减去“慢变” $D^s(\lambda)$ 得到“快变” $D^f(\lambda)$,即差分吸收度,将气体的差分吸收度进行傅里叶变换:

$$\mathcal{F}[D^f(\lambda)] = C_i L \mathcal{F} \left[\sum_i \sigma_i'(\lambda) \right]. \quad (6)$$

NH₃与SO₂分别有各自不同的特征频率,从(6)式看出特征频率处的幅值与气体浓度呈线性关系,通过标定及线性拟合,便可根据气体特征频率的幅值来反演气体的浓度。此方法利用不同气体对应不同的特征频率,可以有效减小具有重叠吸收气体之间的干扰,并且由于傅里叶变换的平移性,在光谱数据的空间频域内,特征频谱的强度对谱线漂移不敏感,所以可以免去光谱仪谱线校准过程。

2.2 EMD降噪

实验测试过程中,主要有三个方面的背景噪声:1)由光电探测器产生的1/f噪声;2)由光学器件(光纤、透镜等)产生的干扰噪声;3)系统本身的高斯白噪声。1/f噪声及干扰噪声分布在频域内不同的范围,因此可以忽略。对于高斯白噪声,目前常采用小波变换^[13]、自适应滤波^[14]等方法去除。小波变换通常根据具体问题要求选择相应的小波基,缺乏自适应性;而自适应滤波在降噪过程中需要一个期望标准结果,对于未知信号不适用。这里采用的经验模态分解(EMD)法无需预定义滤波系数,能很好地区分信号与噪声,降噪后的信号更加直观,提高了NH₃和SO₂气体在低浓度时测量的稳定性。

EMD法和相应的Hilbert变换是由Huang等^[15]发展的一种新的数据分析方法,是基于放大信号的局部特征对信号进行分解的方法,通过对关键部位数据的放大,突出了数据的原始特征信息^[16],EMD分解后得到各个本征模态函数(IMF)分量对应的高低频信息,从中可以有效提取出微弱有用信号,达到去噪声目的,具体原理参照文献[17]。实验中,对气体的差分吸收度进行了EMD分解,去除最高频IMF分量所代表的高斯白噪声,从而实现降噪的效果。对某一浓度的气体在采用EMD降噪前后分别进行了测量,其结果如图2所示,可以看出在采用EMD降噪后测量稳定性提高了3倍。

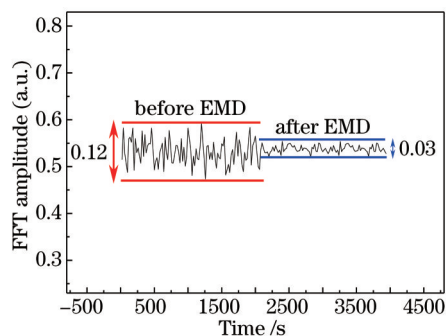


图2 EMD降噪前后测量稳定性

Fig.2 Measurement stability before and after EMD

3 实验介绍

实验装置如图3所示,采用氘灯作为光源,提供190~400 nm波段的连续光谱。氘灯发出的光经石英透镜准直后经过测量气室,再由石英透镜聚焦后耦合进紫外光纤,并传输到光谱仪(Ocean Optics USB2000+),光谱仪采集到的光谱数据通过串口传输进计算机,计算机对光谱数据进行处理,从而反演计算出待测气体的浓度。测量气室的长度为16 cm,气室两端采用氟化镁窗片进行密封,保证了短波段紫外光的透过率。

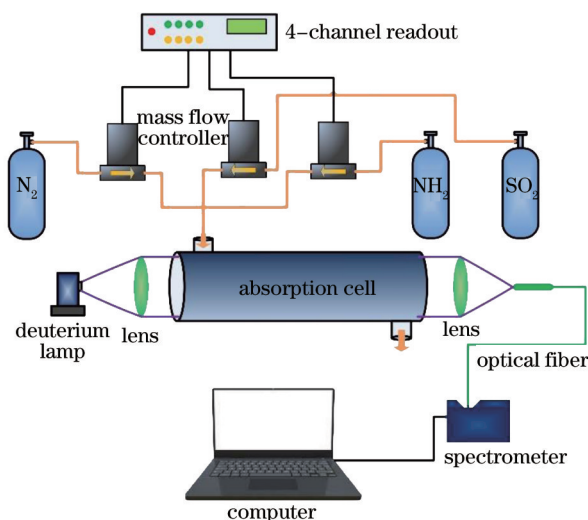


图3 实验装置图

Fig.3 Schematic diagram of experimental set-up

光谱仪的分辨率为0.3 nm,可探测范围为190~420 nm,经测试光谱仪暗电流及CCD单个像素的响应与积分时间呈现很好的线性关系。实验中,为了配置不同浓度的混合气体,采用质量流量计(KMS Mass Flow Controller)将标准气体和高纯氮气配比混合后通入测量气室,并以氮气作为背景气体。

4 结果和分析

4.1 NH₃标定与测量

实验中,选取NH₃在196~214 nm波段的5个吸收峰对NH₃进行标定并测量。选择N₂作为背景气体,并记录光谱数据作为本底,通入一定浓度的NH₃,对吸收后的光谱数据处理后所得的吸收度、差分吸收度如图4(a)所示。采用EMD方法对差分吸收度进行降噪处理,再对其进行FFT,所得的“幅频”关系如图4(b)所示,此波段NH₃的特征吸收峰的空间频率为0.2801 nm⁻¹,即图中A点所在位置。采用质量流量计,用标准NH₃及高纯N₂配比了浓度分别为8.2、12.6、17、21.4、25.8 mL/m³的NH₃,由图4(b)中放大图可知,A点的幅度与NH₃的浓度呈良好的线性关系,线性拟合的 $R^2 = 0.99986$ 。

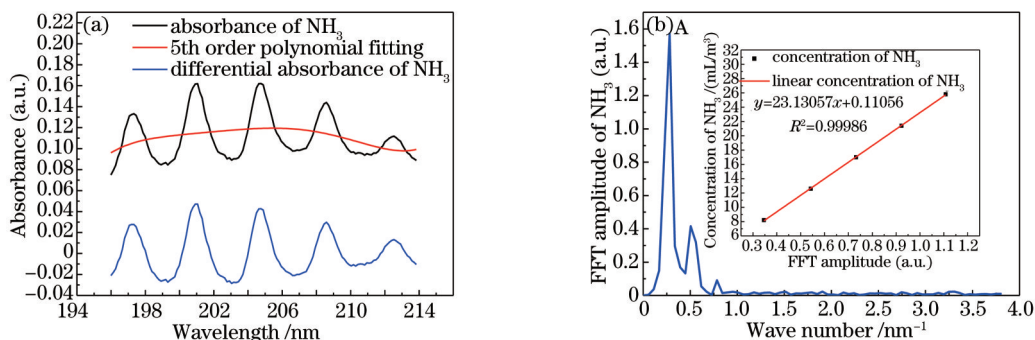


图4 (a) NH₃在196~214 nm波段吸收度及差分吸收度; (b) NH₃差分吸收度 FFT幅度及与其浓度的关系

Fig.4 (a) Absorbance and differential absorbance of NH₃ in 196~214 nm band; (b) FFT amplitude of NH₃ and relation between FFT amplitude and concentration

为实时测量 NH₃ 浓度, 利用 Matlab 编写了 GUI 界面, 通过 RS232 串口通信接口将光谱仪与计算机相连, 实时获取光谱仪的光谱数据, 并进行一系列的处理, 根据上述标定的结果, 实时显示测量气体的浓度。配比了 3.8、16.1、25.8 mL/m³ 三种浓度的 NH₃ 进行测量, 测量结果如表 1 所示。

表1 NH₃浓度测量结果

Table 1 Concentration measurement result of NH₃

Standard1 3.8mL/m ³		Standard2 16.1 mL/m ³		Standard3 30.2 mL/m ³	
Test1 /(mL/m ³)	Error /%	Test2 /(mL/m ³)	Error /%	Test3 /(mL/m ³)	Error /%
3.82	0.417	16.11	0.053	30.19	-0.023
3.75	-1.256	16.12	0.152	30.22	0.051
3.76	-1.070	16.16	0.353	30.18	-0.071
3.77	-0.788	15.99	-0.655	30.18	-0.055
3.79	-0.068	16.02	-0.528	30.09	-0.365
3.85	1.349	16.15	0.338	30.09	-0.343
3.82	0.607	16.17	0.419	30.10	-0.331
3.75	-1.191	16.07	-0.195	30.16	-0.122

从表1中可以看出, 各个浓度的测量值与标准值相比, 相差均在 ±0.15 mL/m³ 以内, 相对误差不超过 ±1.5%, 且浓度越高, 误差越小, 原因是高浓度下信号的信噪比更高, 整个测试显示了测量系统的具有很好的准确性及稳定度。浓度为 3.8 mL/m³ 时的信号幅度与 N₂ 本底时的噪声幅度之比为 6, 根据标定结果, 按信噪比为 2 时决定的最低可探测浓度极限为 1.5 mL/m³, 测量范围为 1.5~30 mL/m³。

4.2 SO₂的标定与测量

SO₂ 在 200~220 nm、280~315 nm 波段均有吸收, 虽然 200~220 nm 波段的吸收截面比 280~315 nm 波段的大一个量级, 但是受 200~220 nm 波段光源强度较低的限制, 该波段 SO₂ 差分吸收度 FFT 的特征频率幅度与浓

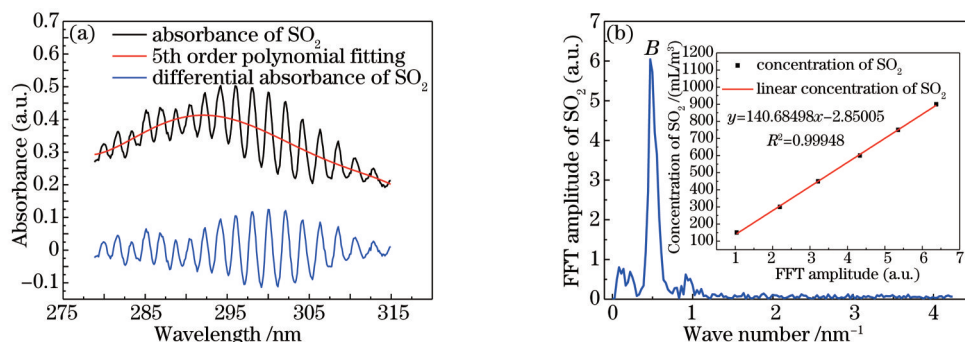


图5 (a) SO₂在280~315 nm波段吸收度及差分吸收度; (b) SO₂差分吸收度 FFT幅度及与SO₂浓度的关系

Fig.5 (a) Absorbance and differential absorbance of SO₂ in 280~315 nm band; (b) FFT amplitude of SO₂ and relationship between FFT amplitude and concentration

度呈非线性关系,故选择 280~315 nm 波段的光谱进行标定测量。其步骤与 NH₃一样,实验中获得 SO₂吸收度及差分吸收度如图 5(a)所示,对其差分吸收度进行 FFT 后的“幅频”关系如图 5(b)所示,此波段 SO₂吸收度 FFT 的特征频率为 0.471 nm⁻¹,即图 5(b)中 B 点所在位置。采用质量流量计,用标准 SO₂和高纯 N₂配比了浓度分别为 150、300、450、600、750、900 mL/m³的 SO₂,由图 5(b)中的放大图可知,B 点的幅值与 SO₂浓度呈良好的线性关系,线性拟合的 R² = 0.99948。

配比了 180、270、540 mL/m³三种标准浓度的 SO₂进行测量,测量结果如表 2 所示。从表 2 中数据可知,三种浓度的测量误差均在 ±2 mL/m³以内,相对误差不超过 ±1%,随着浓度升高,信噪比增大,误差也越小。根据标定结果,按信噪比为 2 时决定的最低可探测浓度极限为 16 mL/m³,测量范围为 16~900 mL/m³。

表 2 SO₂浓度测量结果

Table 2 Concentration measurement result of SO₂

Standard1 270 mL/m ³		Standard2 540 mL/m ³		Standard3 810 mL/m ³	
Test1/(mL/m ³)	Error /%	Test2/(mL/m ³)	Error /%	Test3/(mL/m ³)	Error /%
271.75	0.649	541.32	0.244	808.88	-0.138
269.04	-0.355	540.02	0.003	811.59	0.196
270.98	0.364	539.99	-0.002	811.04	0.128
271.54	0.943	539.58	-0.078	808.91	-0.135
271.82	0.674	540.39	0.073	810.52	0.065
270.96	0.357	540.18	0.033	809.57	-0.053
271.24	0.461	539.96	-0.007	810.70	0.087
270.08	0.029	541.92	0.355	811.46	0.180

4.3 SO₂对 NH₃测量的影响

由图 1 可以看出,在 NH₃所选取的 196~214 nm 测量波段,NH₃和 SO₂有重叠吸收。实验中在原有装置的基础上增加了一个气室,在两个气室中分别先通入高纯氮气并记录光谱数据作为本底,再往两个气室中分别通入浓度为 30.2 mL/m³的 NH₃和浓度为 296 mL/m³的 SO₂,测量吸收后的光谱数据。实验中测得 NH₃和 SO₂混合气体在 196~214 nm 波段的差分吸收度如图 6(a)所示,其中黑色和红色曲线分别表示 NH₃和 SO₂的差分吸收度,蓝色曲线是混合气体实际的差分吸收度,橙色曲线是 NH₃和 SO₂的差分吸收度理论相加的结果。可以看出,蓝色曲线是红色和黑线曲线相叠加的效果,但并不是纯粹的两数值相加,在长波段理论与实际符合很好,在短波段理论大于实际。

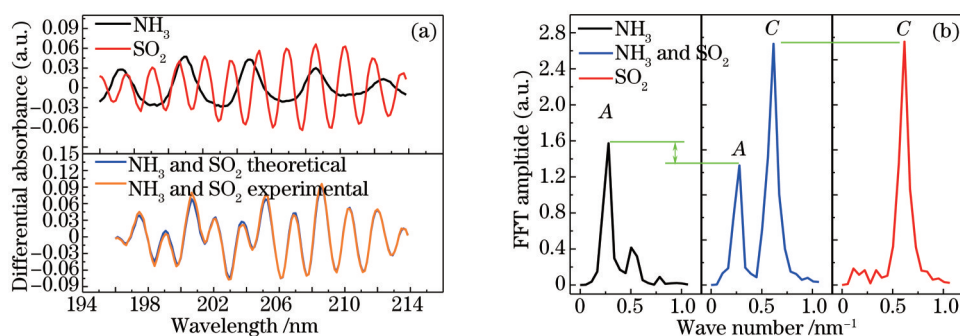


图 6 (a) NH₃和 SO₂混合气体的差分吸收度; (b) 混合气体差分吸收度 FFT 幅度

Fig.6 (a) Differential absorbance of NH₃ and SO₂; (b) FFT amplitude of mixed gas

差分吸收度的 FFT“幅频”关系局部放大如图 6(b)所示,其中黑色和红色曲线分别代表 NH₃和 SO₂,蓝色曲线代表混合气体,NH₃的特征频率为 0.2801 nm⁻¹,即图中 A 点所在的峰,SO₂的特征频率为 0.6162 nm⁻¹,即图中 C 点所在的峰。可以看出,SO₂气体的加入,使得 NH₃的特征频率处的幅值下降了,而 SO₂特征频率处的峰值也有下降,约为 NH₃降低的 1/10。这是因为 196~214 nm 波段光源强度较低[如图 7(a)所示],随着 SO₂浓度的增加,会出现吸收的非线性,即吸收趋于截止,如图 7(b)所示,波长越短光源光强越小,截止得越快;而 NH₃的特征频率较 SO₂的低,且在 196~214 nm 波段 NH₃短波段吸收较长波段大,而 SO₂长波段的吸收较短波段大[如图 6(a)所示],固其 NH₃的 FFT 特征频率处幅值受影响较大,而 SO₂受影响较小。

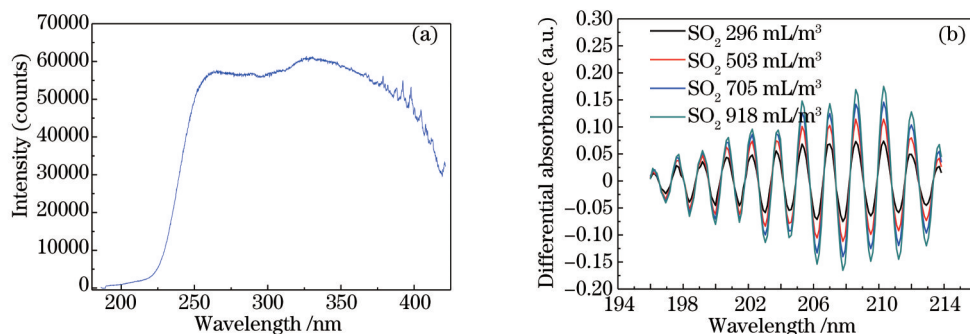


图7 (a) 氘灯发射谱; (b) 196~214 nm 波段不同浓度 SO₂ 的差分吸收度

Fig.7 (a) Emission spectrum of deuterium lamp;(b) differential absorbance of different concentrations of SO₂ within 196~214 nm band

根据国家统计,我国约 2/3 的煤炭含硫量低于 2%,而大部分电厂规定所用煤的含硫量不超过 1.5%,其燃烧产生的 SO₂ 浓度不超过 3000 mg/m³,即约为 1000 mL/m³。因此根据 NH₃ 单独测量时的标定结果,分别在 SO₂ 浓度为 296、503、705、918 mL/m³ 情况下,对五种不同浓度的 NH₃ 进行了测量,其结果如表 3 所示。由表中数据可知,SO₂ 气体的加入使得 NH₃ 浓度的测量误差增大,当 SO₂ 浓度为 296 mL/m³ 和 503 mL/m³ 时,NH₃ 每个浓度的测量值偏小;当 SO₂ 浓度为 705 mL/m³ 和 918 mL/m³ 时,低浓度氨气偏大,高浓度氨气偏小。其原因是 SO₂ 差分吸收度是一个连续的准周期信号,变换到“频域”后,在 NH₃ 的特征频率处(A 点)也有一定的值,且随 SO₂ 浓度的增大而增大。当 SO₂ 浓度较小时,该点的值小于有 NH₃ 吸收时的值,对于不同浓度 NH₃ 的测量的影响均表现为因 SO₂ 吸收在该波段产生的非线性效应而使得浓度测量值偏低;当 SO₂ 浓度较高时,其频谱在 NH₃ 的特征频率处(A 点)的值较大,超过了低浓度 NH₃ 在这点的幅值,故表现为低浓度 NH₃ 的测量值偏大,而随着 NH₃ 浓度的增大,由 SO₂ 吸收产生的非线性效应占主导地位,使 NH₃ 浓度测量值偏低。

表 3 不同浓度 SO₂ 情况下 NH₃ 浓度测量结果

Table 3 Concentration measurement result of NH₃ with different concentrations of SO₂

Standard /(mL/m ³)	SO ₂ 296 mL/m ³		SO ₂ 503 mL/m ³		SO ₂ 705 mL/m ³		SO ₂ 918 mL/m ³	
	Test1 /(mL/m ³)	Error /%	Test2 /(mL/m ³)	Error /%	Test3 /(mL/m ³)	Error /%	Test4 /(mL/m ³)	Error /%
3.8	2.31	-39.216	3.04	-19.887	4.16	9.519	5.72	50.475
12.6	10.08	-20.008	10.00	-20.638	10.45	-17.026	11.56	-8.224
17	13.93	-18.046	13.53	-20.417	13.68	-19.558	14.39	-15.373
21.4	17.94	-16.190	16.98	-20.647	16.77	-21.629	17.44	-18.501
30.2	25.72	-14.823	24.04	-20.405	23.33	-22.750	22.93	-24.058

4.4 SO₂ 对 NH₃ 影响修正及混合气体测量

由实验中获得的数据可知,在不同 SO₂ 浓度下,NH₃ 的 FFT 幅值与浓度依然符合线性关系(如图 8 所示),但 FFT 幅值与浓度线性拟合的斜率随 SO₂ 浓度的增大而逐渐减小,这符合 SO₂ 在该波段的吸收随浓度的增大而产生非线性,即趋于吸收截止的趋势,但因为 NH₃ 的浓度相比 SO₂ 较小,所以小的浓度变化范围内,NH₃ 的 FFT 幅值与浓度依然符合线性关系。

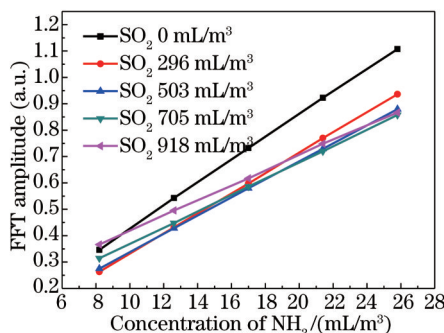


图 8 不同 SO₂ 浓度下 NH₃ 的 FFT 幅值与其浓度的关系

Fig.8 Relationship between FFT amplitude and concentration of NH₃ with different concentrations of SO₂

根据上述分析,可以通过分波段法,实现 NH₃和 SO₂气体的同时测量。因 NH₃在 280~315 nm 波段无吸收,可以利用该波段测量 SO₂气体的浓度,再对 196~214 nm 波段的光谱数据进行处理。经计算发现 NH₃的 FFT 幅值与其浓度线性拟合的斜率与截距同 SO₂气体的浓度都满足三次函数拟合,即当得到 SO₂气体的浓度后,即可得到 NH₃的 FFT 幅值与其浓度满足的线性方程,进而通过 NH₃特征频率处的幅值反演得到 NH₃的浓度。实验中测试了两组 NH₃与 SO₂混合气体,分别为 16.1 mL/m³的 NH₃和 296 mL/m³的 SO₂、16.1 mL/m³的 NH₃和 918 mL/m³的 SO₂,测试结果如表 4 所示。可以看出,在有 SO₂情况下,修正之后 NH₃的测量误差大大减小,低于 0.15 mL/m³,实现了 NH₃和 SO₂混合气体的测量。

表 4 混合气体测量结果

Table 4 Concentration measurement result of mixed gas

SO ₂ 296 mL/m ³		NH ₃ 16.1 mL/m ³		SO ₂ 918 mL/m ³		NH ₃ 16.1 mL/m ³	
Test1/(mL/m ³)	Error /%	Test2/(mL/m ³)	Error /%	Test3/(mL/m ³)	Error /%	Test4/(mL/m ³)	Error /%
296.93	0.32	16.21	0.66	919.50	0.16	16.01	-0.56
297.20	0.40	16.21	0.67	919.73	0.19	16.01	-0.57
294.47	-0.52	16.19	0.58	916.26	-0.19	16.03	-0.43
294.83	-0.40	16.20	0.59	916.56	-0.16	16.03	-0.44
295.69	-0.11	16.20	0.62	918.06	0.01	16.02	-0.50

5 结 论

针对在 196~214 nm 波段 NH₃和 SO₂特征频谱相互串扰的问题,提出采用分波段法,选择 280~315 nm 波段测量 SO₂气体,利用测得的 SO₂气体浓度,对 196~214 nm 波段由于光源强度低造成的吸收非线性做了修正,减小了 SO₂对 NH₃测量的影响,采用 EMD 法对差分吸收度进行降噪处理,提高了信噪比,实现 NH₃和 SO₂混合气体同时准确测量。实验结果显示,在气室长度为 16 cm 条件下,NH₃各个浓度测量误差均在±0.15 mL/m³以内,相对误差不超过±1.5%,最低可探测浓度为 1.5 mL/m³,测量范围为 1.5~30 mL/m³;SO₂各个浓度测量误差均在±2 mL/m³以内,相对误差不超过±1%,最低可探测浓度为 16 mL/m³,测量范围为 16~900 mL/m³,气室长度的增加将进一步提高测量精度。此方法利用不同气体对应不同的特征频率,有效减小了具有重叠吸收的气体之间的干扰,并且由于傅里叶变换的平移性,在光谱数据的空间频域内,特征频谱的强度对谱线漂移不敏感,免去了光谱仪谱线校准过程。研究探索了一种测量 NH₃和 SO₂混合气体的方法,在实际应用中,需采取高温恒温 and 稳定流速的方法,消除温度、压力对吸收截面的影响,采取密闭过滤措施消除其他气体(水汽、NO_x等)和烟尘对测量的影响。

参 考 文 献

- 1 Environmental Protection Department, State Administration for Quality Supervision and Quarantine. Thermal Power Plant Air Pollutant Emission Standards. GB1322-2011[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012.
环境保护部国家质量监督检验检疫总局. 火电厂大气污染物排放标准. GB13223-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- 2 Zhu Weidong. Flue gas desulfurization and denitration monitoring and ammonia escape detection in thermal power plant[J]. Analytical Instrumentation, 2010, (1): 88-94.
朱卫东. 火电厂烟气脱硫脱硝监测分析及氨逃逸量检测[J]. 分析仪器, 2010, (1): 88-94.
- 3 Sun Youwen, Liu Wenqing, Wang Shimei, et al.. Non-dispersive infrared multi-component gas analysis technology and its application in CEMS[J]. Infrared, 2011, 32(5): 23-26.
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.
- 4 Yuan Song, Kan Ruifeng, He Yabai, et al.. Tunable diode laser spectroscopy system for carbon dioxide monitoring[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1208003.
袁 松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 基于可调谐半导体激光光谱大气 CO₂ 监测仪[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1208003.
- 5 Feng Mingchun, Gao Minguang, Xu Liang, et al.. Concentration monitoring of O₃ based on Fourier transform infrared spectroscopy and its variation analysis[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(s1): s115003.
冯明春, 高闽光, 徐 亮, 等. 傅里叶变换红外光谱监测 O₃ 浓度及其变化规律分析[J]. 中国激光, 2011, 38(s1): s115003.

- 6 Wang J, Xie P, Li A, *et al.*. Measurement of ammonia by a portable UV-DOAS gas sensor based on multi-pass cell[C]. SPIE, 2010, 7853: 78533B.
- 7 Zhu Jin, Sun Dongmei, Chen Ling. Study of concentration retrieving algorithm for ammonia based on differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(2): 0230004.
朱 靳, 孙冬梅, 陈 玲. 基于差分吸收光谱技术的NH₃浓度反演算法研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(2): 0230004.
- 8 Zheng Nina, Xie Pinhua, Ling Liuyi, *et al.*. Detection of atmospheric SO₂ and O₃ using optical fiber coupling long-path differential optical absorption spectroscopy system with UV Light emitting diodes[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0301007.
郑尼娜, 谢品华, 凌六一, 等. 紫外 LED 光纤耦合长程 DOAS 系统监测大气 SO₂ 和 O₃ 的研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0301007.
- 9 Zhang Y G, Wang H S, Somesfalean G, *et al.*. Broadband UV spectroscopy system used for monitoring of SO₂ and NO emissions from thermal power plants[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(34): 4266-4271.
- 10 U Platt, D Perner, H Paetz. Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption[J]. *J Geophys Res*, 1979, 84(10): 6329-6335.
- 11 J M C Plane, C F Nien. Differential optical absorption spectrometer for measuring atmospheric trace gases[J]. *Rev Sci Instrum*, 1992, 63(3): 1867-1876.
- 12 Mellqvist J, Rosen A. DOAS for flue gas monitoring—I. temperature effects in the UV/visible absorption spectra of NO, NO₂, SO₂ and NH₃[J]. *J Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1996, 56(2): 187-208.
- 13 Jiao Dan, Wu Xianliang. Recovery of signal from transient scattered response contaminated by Gaussian white noise based on orthogonal bases of compactly supported wavelets in frequency domain[J]. *Acta Electronica Sinica*, 1999, 27(6): 120-122.
焦 丹, 吴先良. 采用频域紧支集正交小波基消除瞬态散射回波中的高斯白噪声干扰[J]. *电子学报*, 1999, 27(6): 120-122.
- 14 Chen Cong, Lu Qipeng, Peng Zhongqi. Preprocessing methods of near-infrared spectrum based on NLMS adaptive filtering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(5): 0530001.
陈 丛, 卢启鹏, 彭忠琦. 基于 NLMS 自适应滤波的近红外光谱去噪处理方法研究[J]. *光学学报*, 2012, 32(5): 0530001.
- 15 Huang N E, Shen Z, Long S R, *et al.*. The empirical mode decomposition and the Hilbert spectrum for nonlinear and non-stationary time series analysis[J]. *Proc Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1998, 454(1971): 903-995.
- 16 Zhao X, Patel T H, Zuo M J. Multivariate EMD and full spectrum based condition monitoring for rotating machinery[J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2012, 27(1): 712-728.
- 17 Wang Huanxue, Liu Jianguo, Zhang Tianshu, *et al.*. An empirical mode decomposition algorithm based on cross validation and its application to lidar return signal de-noising[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(10): 1014001.
王欢雪, 刘建国, 张天舒, 等. 一种基于交叉验证和经验模态分解的滤波算法及其在激光雷达回波信号降噪处理中的应用[J]. *中国激光*, 2014, 41(10): 1014001.

栏目编辑: 何卓铭