

基于不同原理的低浓度二氧化硫分析仪性能研究

乔支卫^{1,2}, 王安琪³, 张振欣², 杨凯⁴

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 江西省环境监测中心站, 江西 南昌 330077; 3. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 4. 中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要:为掌握非色散红外吸收光谱法(NDIR)、紫外差分吸收光谱法(DOAS)、非色散紫外吸收光谱法(NDUV)、红外激光吸收光谱法(OFCEAS)测定烟气中低浓度二氧化硫的差异,通过方法比对实验,对基于不同原理二氧化硫分析仪的响应时间、重复性、线性误差、干扰因素等进行研究。结果表明,不同原理的低浓度二氧化硫分析仪在响应时间、线性误差、重复性、漂移等基本性能上均能满足《HJ/T 76—2007》的要求,但不同原理之间性能指标差异也很明显。不同露点温度对基于NDIR和NDUV法的二氧化硫分析仪有正干扰,CO不干扰二氧化硫的测定,CH₄对基于NDIR和OFCEAS法的二氧化硫分析仪有正干扰,NH₃和HCl对基于DOAS法的二氧化硫分析仪有正干扰。

关键词:二氧化硫;非色散红外;非色散紫外;紫外差分;红外激光

中图分类号:X851

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2017)06-0029-04

Study on the Performance of Low Concentration Sulfur Dioxide Analyzers Based on Different Principles

QIAO Zhi-wei^{1,2}, WANG An-qi³, ZHANG Zhen-xin², YANG Kai⁴

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang, Jiangxi 330022, China; 2. Environmental Monitoring Centre of Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330077, China; 3. School of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 4. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

Abstract: In order to understand the difference between the different analyzers in the determination of low concentration sulfur dioxide in flue gas, which based on Non-Dispersive Infra-Red spectrometry (NDIR), Differential Optical Absorption spectroscopy (DOAS), Non-Dispersive Ultra-Violet spectrometry (NDUV) and Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (OFCEAS), through the method of comparing experiment, we have conducted the study on the response time, repeatability, linearity error, interference factors of sulfur dioxide analyzers based on different principles. The results show that, the basic performance on the different principle of low concentration sulfur dioxide analyzer can meet the requirements of “HJ/T 76—2007”, such as the response time, linear error, repeatability, drift, etc. But there are obvious differences between the performance indicators on different principles. Different dew point temperature causes positive interference with NDIR and NDUV analyzer CO does not interfere with the determination of sulfur dioxide, CH₄ causes positive interference with NDIR and OFCEAS analyzer, NH₃ and HCl causes positive interference with DOAS analyzer.

Key words: SO₂; NDIR; NDUV; DOAS; OFCEAS

低浓度烟气分析仪是基于贯彻落实国家关于“推动燃煤电厂超低排放改造”要求,满足相应燃气机组排放限值而设计开发,在基准含氧量6%条件下,二氧化硫排放质量浓度不高于35 mg/m³。当前,市售常见低浓度二氧化硫烟气分析仪量程有0~75、0~100和0~200 mg/m³几种。

现选取量程为0~200 mg/m³的基于非色散红外吸收光谱法(NDIR)、紫外差分吸收光谱法

(DOAS)、非色散紫外吸收光谱法(NDUV)和红外激光吸收光谱法(OFCEAS)原理设计的烟气分析仪进行研究,获得仪表响应时间、重复性、线性误差、干扰气影响等性能指标的比对研究结果,旨在

收稿日期:2017-07-24;修订日期:2017-08-07

作者简介:乔支卫(1985—),男,博士在读,主要从事环境污染分析与修复研究。

为燃煤电厂超低排放获得稳定、科学、合理的烟气监测数据及为烟气连续监测系统烟气分析仪的维护和管理提供思路和参考依据。

1 方法原理

低浓度二氧化硫烟气分析仪,市售常见仪器方法原理主要有非色散红外吸收光谱法^[1]、紫外差分吸收光谱法^[2]、非色散紫外吸收光谱法^[3]和红外激光吸收光谱法^[4]等。

2 实验部分

2.1 实验平台

实验平台由机柜一、机柜二、数据采集软件组成。其中机柜一由标准气体分配器(型号:Jannapo HRHG 102 Gas Dilution)、低湿发生器(型号:Jannapo HRHG 601)、混气罐和流量计组成;机柜二由数据采集系统、进气和排气系统、单相电压调节器(型号:繁珠电气 TDGC2)、采集软件等组成。

2.2 标准物质

所用标准气体和氮气(≥99.999 2%)均为国

家一级标准气体,购于北京氦普北分气体工业有限公司,其中 SO₂、CO、CH₄、NH₃、HCl 标气质量浓度分别为 192.7,299.2,48.66,17 和 197 mg/m³。

2.3 研究对象

量程范围为 0~200 mg/m³的进口二氧化硫烟气分析仪和国产二氧化硫烟气分析仪各 4 款,每款 2 台,具体见表 1。

2.4 研究内容和方法

以《HJ/T 76—2007》为测试研究依据,具体性能研究指标和实验步骤见表 2。

表 1 监测方法和测试仪器

| 监测方法 | 品牌 | 型号 |
|--------|-------------|-------------------|
| NDIR | 德国 ABB | A02020 型 Ura26 |
| | 北京雪迪龙 | Model-1080 |
| | 日本 HORIBA | ENDA-640ZG |
| | 日本 SHIMADZU | URA-208B |
| DOAS | 聚光科技 | OMA-2000 |
| | 杭州泽天 | EM-5 |
| NDUV | 南京埃森 | Emerson XSTREAM C |
| OFCEAS | 法国 AP2E | Laser Proceas |

表 2 性能研究指标和实验步骤^①

| 指标 | 实验步骤 | 计算公式 |
|------|--|--|
| 响应时间 | 以 1.0 L/min 的流量通入 SO ₂ 标准气体,仪表示值达到 172.4 mg/m ³ 的时间为 t ₁ ,稳定后通入氮气,至仪表示值 19.27 mg/m ³ 的时间 t ₂ ,两者之和为响应时间 T,重复 3 次,取平均值 | $T = t_1 + t_2$ |
| 漂移 | 以 1.0 L/min 的流量通入 N ₂ ,仪表示值稳定后,待机状态下通入经干燥发生器干燥的清洁空气,24,48 和 72 h 后分别通入 N ₂ ,记录稳定后的读数。每隔 24 h 内数据记录值与初始值的最大相对偏差(ΔZ _{max})除以仪表满量程(R)即为零点漂移。量程漂移:将氮气改为 192.7 mg/m ³ SO ₂ 标准气体,其他步骤同零气 | $Z_d = \Delta Z_{\max} / R \times 100\%$ |
| 重复性 | 以 1 L/min 的流量分别通入 N ₂ 和 172.4 mg/m ³ 的 SO ₂ 标气,示值稳定后,采集 10 min,所有读数的标准偏差除以仪表满量程(R),分别得到零点和跨度标准气体处相对标准偏差(Sr) | $Sr = \frac{1}{C} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\%$ |
| 线性误差 | 以 1 L/min 的流量分别通入量程气体浓度 20%、40%、60% 和 80% 比例的 SO ₂ 标准气体(即 39.2,79.64,119.46 和 159.78 mg/m ³),仪表示值稳定后,采集 2 min,共采集 3 次,各梯度浓度测试时交叉进行,计算各浓度水平测量的平均值(C _{di})与标气标称值(C _{si})的相对偏差为线性误差(L _{ei}) | $L_{ei} = \frac{C_{di} - C_{si}}{C_{si}} \times 100\%$ |
| 电压 | 以 1 L/min 的流量通入 192.7 mg/m ³ 的 SO ₂ 标准气体,分别在 212,220 和 242 V 电压下稳定采集 1 min,取各电压下平均值,212 或 242 V 电压下测定值与 220 V 电压下测定值之差(Δx)除以仪表满量程(R)得到电压影响(u _v) | $u_v = \Delta x / R \times 100\%$ |
| 流量 | 通入 192.7 mg/m ³ 的 SO ₂ 标准气体,分别在 0.8,1.0 和 1.2 L/min 流量下,稳定后采集 1 min,计算不同流量下平均值,0.8 或 1.2 L/min 下的测定值与 1.0 L/min 下的测定值之差(Δx)除以满量程(R)得到流量影响(u _f) | $u_f = \Delta x / R \times 100\%$ |
| 湿度 | 分别在露点温度 -25, -15, -5,0,5 和 15℃ 通入 N ₂ ,稳定后采集 1 min,各露点测定均值与零气测定值的偏差(Δx)除以满量程(R),得到不同露点对零气影响(u _h) | $u_h = \Delta x / R \times 100\%$ |
| 干扰气 | 使用量程标准气体和干扰气,按照 ρ(SO ₂):ρ(N ₂)=1:1,ρ(SO ₂):ρ(CO)=1:1,ρ(SO ₂):ρ(CH ₄)=1:1,ρ(SO ₂):ρ(NH ₃)=1:1,ρ(SO ₂):ρ(HCl)=1:1 比例通入仪表,采集 1 min,计算平均值,各干扰气体和未通入干扰气体时零气测量值的偏差(Δx)除以满量程(R),得到各干扰气体下的相对偏差,为各干扰气体零气影响(u _i) | $u_i = \Delta x / R \times 100\%$ |

①所有采集数据的频率均为 5 s。

3 结果与讨论

3.1 响应时间

基于 NDIR、DOAS 和 NDUV 设计的二氧化硫分析仪系统响应时间基本一致,分别为 67,52 和 58 s,这是因为 3 者在原理上都是采用光路通过气室测得 SO₂ 含量,流量大小、光路长度和气室大小决定了仪表响应时间^[5]。而基于 OFCEAS 设计的二氧化硫分析仪的系统响应时间(162 s)则明显大于前 3 者,原因是该仪器为烟气连续监测系统,采用负压小流量抽取式采样,流量较小,传输管长,影响了仪表响应时间。

3.2 线性误差

由图 1 可见,SO₂ 质量浓度在 0~120 mg/m³ 范围,4 种原理设计的二氧化硫分析仪线性误差在 -0.14%~0.51% 范围内。结果表明,NDIR 和 NDUV 在 0~200 mg/m³ 范围内,线性误差振幅较小,变化相对稳定,测得不同水平的 SO₂ 相对更加准确。DOAS 法随 SO₂ 浓度的提高,实际测得 SO₂ 线性误差呈下降趋势,DOAS 法原理上采用相关算法得到检测气体浓度,反算精度和算法类型直接影响测量的准确性^[6]。OFCEAS 法在测定接近量程的标准气体时,线性误差呈现明显上升,原因是激光管路长,反馈补偿时间较长,导致 SO₂ 在管路中有富集。

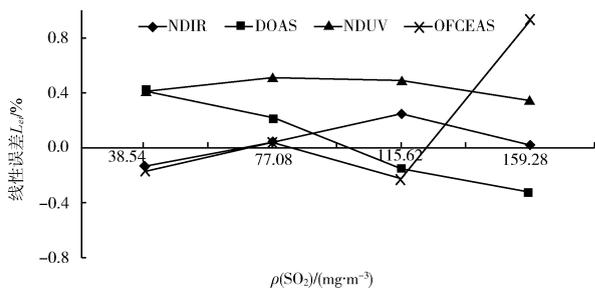


图 1 基于不同原理的二氧化硫分析仪的线性误差

3.3 重复性

不同原理的二氧化硫分析仪零气重复性基本在同一水平,变化范围为 0~0.05%,跨度气体重复性变化范围为 0.1%~0.63% (见图 2)。在跨度气体重复性上,相比 DOAS 法,OFCEAS、NDIR 和 NDUV 这 3 种原理的二氧化硫分析仪在测定接近量程浓度的 SO₂ 时,重复性更好,实测结果更准确。

3.4 漂移

不同原理的二氧化硫分析仪在 72 h 内的零点

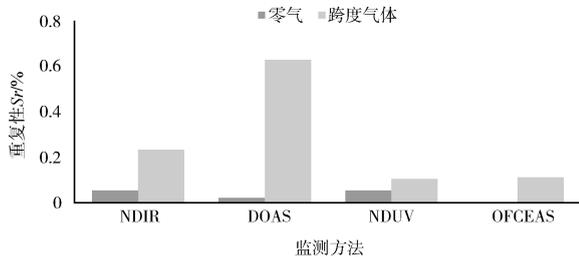


图 2 基于不同原理的二氧化硫分析仪零气和跨度气体重复性

漂移在 -1.2%~0.55% 范围,量程漂移在 -0.49%~1.32% 范围。NDIR 法和 OFCEAS 法二氧化硫分析仪在 0~72 h 内零点漂移变化较大,而 DOAS 法和 NDUV 法零点漂移相对稳定。4 种原理二氧化硫分析仪在 24 h 内量程漂移在 0.75%~1.32% 之间,明显高于 48 和 72 h 的变化幅度,说明长时间使用有利于仪器稳定,测定结果相对更加准确。

3.5 电压影响

相对于标准电压 220 V,电压对不同原理二氧化硫分析仪的测定产生正干扰。低于标准电压时,4 种原理的二氧化硫分析仪测定结果变化较小,高于标准电压时,对基于 NDIR、NDUV、DOAS、OFCEAS 原理的二氧化硫分析仪测试结果影响依次增大。

3.6 流量影响

相对于标准流量 1.0 L/min,低于标准流量时,对基于 4 种原理的二氧化硫分析仪分析测定 SO₂ 均产生负干扰;高于标准流量时,除对基于 NDIR 法的二氧化硫分析仪测定 SO₂ 产生负干扰外,对其他 3 种原理的二氧化硫分析仪测定 SO₂ 均产生正干扰。

与标准流量相比,气体流量对 NDIR 二氧化硫分析仪产生的干扰相对较大,对其他 3 种原理的二氧化硫分析仪的测定影响相对较小。

3.7 湿度干扰影响

不同露点温度(即湿度)对 DOAS 和 OFCEAS 测定 SO₂ 影响很小(见图 3),这是因为水蒸气在紫外波段区域无吸收,而 OFCEAS 选择吸收明显且与水蒸气谱线相隔较远的谱线,消除了水蒸气的干扰^[7]。低露点温度对 NDIR 测定 SO₂ 产生正干扰,对 NDUV 则产生负干扰(见图 3),这是因为在这两种原理的二氧化硫分析仪中水蒸气对光谱也有吸收因而产生误差^[8],随着温度的升高,2 种原理的二氧化硫分析仪受露点温度的影响逐渐缩小并趋

于稳定,露点温度在15℃以上水分干扰影响基本消除。

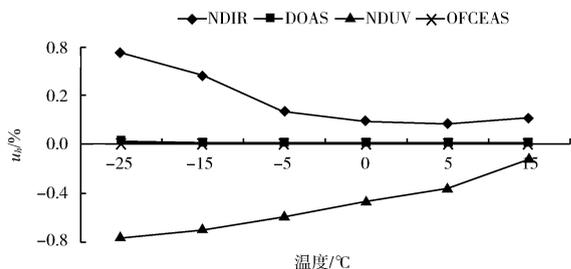


图3 露点温度对不同原理的二氧化硫分析仪的影响

3.8 干扰气影响

干扰气对不同原理的二氧化硫分析仪的影响见图4。由图4可以看出,CO气体对不同原理二氧化硫分析仪的测定影响较小。CH₄对基于NDUV和DOAS法的二氧化硫分析仪干扰较小,对基于NDIR和OFCEAS法的二氧化硫分析仪有较大幅度的正干扰,这是因为SO₂和CH₄的红外吸收波长分别为7.4和7.6 μm,二者的波长带重叠产生干涉,所以导致测试结果偏高。NH₃对基于NDIR、NDUV和OFCEAS法的二氧化硫分析仪结果影响较小,但对基于DOAS原理的二氧化硫分析仪有正干扰,原因是NH₃和SO₂在紫外区有重叠的吸收波段。

HCl对不同原理的二氧化硫分析仪测定均产生正干扰,且对基于DOAS和OFEAS原理的二氧化硫分析仪影响更大,这是因为在基于DOAS原理的二氧化硫分析仪中HCl在紫外波段有吸收,与SO₂吸收波段有重合,而且OFEAS原理的二氧化硫分析仪管路为PE材质,容易对HCl产生吸附,从而产生干扰。

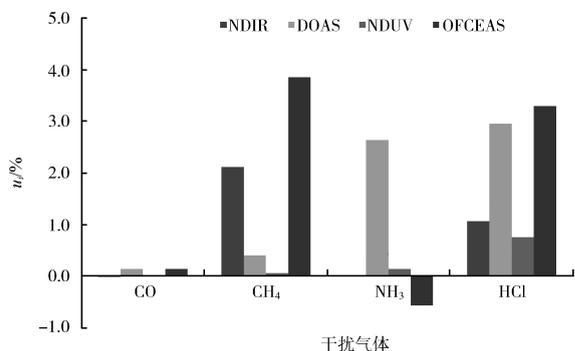


图4 干扰气对不同原理的二氧化硫分析仪的影响

4 结语

对4种不同原理的二氧化硫分析仪的性能进行了分析比较。不同原理二氧化硫分析仪初始时都存在较大变化幅度的偏移,但随着运行时间增加,零点漂移和量程漂移变化趋向稳定,说明长时间运行有助于消除仪表漂移。

电压变化对各二氧化硫分析仪测定SO₂均有正干扰。低于标准流量对各二氧化硫分析仪测定SO₂有负干扰,高于标准流量对各二氧化硫分析仪测定SO₂有正干扰(基于NDIR的二氧化硫分析仪除外)。

不同露点温度对基于NOAS和OFCEAS的二氧化硫分析仪影响较小,随着露点温度的升高,对基于NDIR和NDUV的二氧化硫分析仪测定SO₂的结果影响逐渐缩小,露点温度在15℃以上,干扰基本消除。干扰气CO对不同原理二氧化硫分析仪的测定基本无影响,CH₄对基于NDIR和OFCEAS的二氧化硫分析仪有正干扰,NH₃和HCl对基于DOAS的二氧化硫分析仪有正干扰。经验证,4种不同原理的二氧化硫分析仪的各项性能指标结果均能满足《HJ/T 76—2007》规定要求。

超低排放对SO₂提出了更高的检测和管理要求,在实际监测工作中,应根据固定污染源废气类型,如高湿度、高温度、强酸或强碱等,在烟气连续监测系统选择原理适合的烟气分析仪,按照不同原理二氧化硫分析仪的特点进行运行和管理。

[参考文献]

- [1] 喻益超, 赵建华, 赵中伟, 等. 新型非色散红外三组分气体分析仪的研究[J]. 自动化仪表, 2006, 27(6): 70-73.
- [2] 杨丽萍. 差分吸收光谱法与紫外荧光法自动测量空气中SO₂的对比[J]. 城市环境与城市生态, 2005, 18(3): 29-30.
- [3] 彭冉, 刘文清, 方武, 等. 基于非色散紫外算法的一氧化氮气体检测与分析[J]. 光谱学和光谱分析, 2012, 32(12): 3381-3384.
- [4] 闻欣, 周灵辉, 谢馨, 等. 固定污染源烟气氧含量监测方法对比[J]. 北方环境, 2013, 29(1): 136-139.
- [5] 宋子龙, 曹凤才, 郝晓东. 光谱分析法在烟气监测系统中的应用[J]. 山西电子技术, 2015(6): 11-13.
- [6] 郑海明, 董振良, 解东水. 基于紫外差分吸收光谱法同时监测烟气汞和二氧化硫浓度的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(35): 44-49.
- [7] 刘立富, 张涵, 温作乐, 等. 基于TDLAS技术在垃圾焚烧中HCl的在线监测应用[J]. 激光与光电子进展, 2015, 52(11): 50-55.
- [8] 温玉璞, 徐晓斌, 邵志清, 等. 用非色散红外气体分析仪进行大气CO₂本底浓度的测量[J]. 应用气象学报, 1993, 4(4): 476-480.