

基于紫外差分吸收光谱技术的机动车尾气中 SO₂ 和 NO_x 检测方法

黄涛¹ 蔡栋墅² 莫炳先³ 金鑫⁴
(1 安吉捷诚机动车检测有限公司 浙江 湖州 313300; 2 长兴县旺鑫车辆综合性能检测有限公司 浙江 湖州 313300; 3 湖州交通车辆检测有限公司 浙江 湖州 313000; 4 杭州市临平区机动车辆综合性能检测站 浙江 杭州 311000)

摘要: 面对使用化学检测法和样气检测法受到复杂尾气成分干扰, 导致检测结果不精准的问题, 结合紫外差分吸收光谱技术检测机动车尾气中 SO₂ 和 NO_x。计算分子能量, 形成吸收光谱。根据 SO₂ 的吸收光谱特征, 选择两个最为接近的吸收光谱, 根据比尔定律, 计算入射光的强度比值, 检测 SO₂ 的浓度。根据不同分子在紫外特征窄带吸收谱线结构, 结合比尔朗伯定律, 检测 NO_x 浓度。设计差分光路图, 消除由光源、光纤引起的不稳定检测误差。由实验结果可知, 该方法 SO₂ 最大值为 4.50ppm, NO_x 浓度最大值为 2.40ppm, 与实际浓度数据一致, 具有精准检测效果。

关键词: 紫外差分吸收光谱; SO₂; NO_x; 机动车尾气

0 引言

机动车的出现和发展, 促进了人类的文明发展, 为人们的工作、学习和生活带来了较大便利。机动车排放物是一种重要的空气污染物, 排放的含硫和氮污染物是传统能源和混合能源车排放物的重要组成部分。汽车燃油中的硫化物和氮氧化物是由燃烧产生的, 为了降低汽车尾气的排放量, 改善汽车尾气的质量和燃用特性, 必须在一定程度上减少汽车尾气中的含硫量和氮气。SO₂ 和 NO_x 是目前我国机动车排放系统中的重要组成成分, 而 SO₂ 和 NO_x 的检测与监控是目前国内外一个重要的研究课题。对环境污染的实时监控和对环境的保护与治理均具有重要意义。然而, 常规的化验方法和样品气体检测方法都是取样后送到实验室进行检测, 无法做到对样品进行即时检测, 严重制约了检测的时效性^[1]。目前采用的转换炉方式中, NO_x 向 NO 的转化率必须在 90% 左右, 而在实际转化过程中, 由于粉尘、水汽等原因, 转化率一般不能超过 90%, 因此要定期进行维修。而在维修期间, 要等 300℃ 左右的高温降至室温才能更换催化剂, 这样就会耗费大量时间。为此, 本文提出了基于紫外差分吸收光谱技术的检测方法。

1 基于紫外差分吸收光谱技术的 SO₂ 和 NO_x 检测

1.1 形成吸收光谱

机动车尾气中 SO₂ 和 NO_x 形成的分子里包含电

子和原子, 分子、原子、电子都保持一种持续运动状态。分子光谱中的能量改变是分子转动、振动和电子的移动等综合作用的结果, 这三种分子的移动都带有一种非连续的量子化能量, 是一个特定能级^[2]。每一次的跃迁都会产生一种能量和波长的改变, 从而得出的结果就是在跃迁前和跃迁后, 两个能级的能级之差与其上的能量等级差异, 可用式 (1) 表示:

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = \frac{z \cdot v}{l} \tag{1}$$

式中: z —普朗克常数;
 v —光速;
 l —波长;
 Q_1 、 Q_2 —两个能级。

分子中更多的复杂移动会引起能量水平的跳跃, 从而产生了一个复合分子吸收光谱^[3]。在特定环境下, 分子是由具有各种形态的、特定活动的原子组成的, 处于一种持续运动状态, 因此, 分子的能量可以用式 (2) 表示:

$$Q = Q_0 + Q_{\text{平动}} + Q_{\text{转动}} + Q_{\text{振动}} \tag{2}$$

式中: Q_0 —内在能量;
 $Q_{\text{平动}}$ —平动能量;
 $Q_{\text{转动}}$ —转动能量;
 $Q_{\text{振动}}$ —振动能量。

由于原子与电子的质量差别很大, 因此, 原子与电子的速度亦差别很大。在核子的相对运动过程中, 由于其与自身的温度有关, 不能被量化, 其核间状

态及其电子的运动都可以忽略不计。内部的能源是由分子所决定的,并且不会随着它的移动而发生变化^[4]。因此,分子谱能量的改变可以看作分子振动、转动能量的总和。当紫外线能级与振幅相近的光与材料的分子发生反应时,会形成一种吸收光谱,即所谓的“分子的电子谱”。在接近平动、旋转能量的中、近红外线与分子发生反应后,这种能量不足以使其发生电子能级的改变,只能形成一串谱带,这时的跃迁所形成的吸收谱在红外区,即红外线或分子振荡光谱图。自然界中的一切物体都会对可视和非可视部分的特定波段的光产生一定的吸收率,但其吸收率各不相同。选择吸收是指一种材料在不同的波长下表现出的吸收率是不同的。只有在旋转能变化、振动能变化的情况下,物体才能有选择地被吸收。不同物质的分子量不同,会造成不同的能量等级。因此,在材料与光之间产生不同的吸收谱,从微观上反映了机动车尾气中 SO₂ 和 NO_x 形成的分子的内部构造。

1.2 SO₂ 浓度检测

从 SO₂ 的吸收谱特性出发,选取了两种特性最接近的吸收光谱,得到了 SO₂ 的含量。在气体检测过程中,如果被测气体溶解于不能对特定波长的光线进行吸收的气体中,其吸收率与被检测的气体的密度是成比例的。也就是说,在一种特定的气体中,单色光穿过被测气体的厚度,其吸收率与被测气体的密度呈线性关系,称为比尔定律。根据比尔定律,可得到入射光的强度比值,公式为:

$$\frac{G(\varepsilon)}{G_0(\varepsilon)} = \mu^{-SNL} \quad (3)$$

式中: $G_0(\varepsilon)$ —入射光未经过样品池的强度;

$G(\varepsilon)$ —入射光经过样品池的强度;

μ —比尔参数;

S —气体吸收截面;

N —气体分子浓度;

L —样品池的长度。

其中气体分子浓度的计算公式可用式(4)表示:

$$c_{\text{so}_2} = \frac{-\ln \left[\frac{G(\varepsilon_1) G_0(\varepsilon_2)}{G(\varepsilon_2) G_0(\varepsilon_1)} \right]}{[s(\varepsilon_1) - s(\varepsilon_2)]L} \quad (4)$$

式中: ε_1 、 ε_2 —两个吸收的光谱。

通过公式(4)可近似计算出待检测的 SO₂ 浓度,如果两个光谱足够接近,那么计算出的浓度更加精确。

1.3 NO_x 浓度检测

通过对不同分子紫外特征窄带进行分析,得到了其在光谱中的分布规律,进而得到 NO_x 浓度。结合比尔朗伯定律可得到:

$$G(\varepsilon) = G_0(\varepsilon) \exp \left[-L \left(\sum_{i=1}^n s_i(\varepsilon) c_i \right) \right] \quad (5)$$

式中: c_i —第 i 个气体分子的浓度。

为了消除监测现场粉尘造成的散射影响,将气体标准吸收截面进行两等分划分,得到的气体分子浓度计算公式为:

$$c_{\text{no}_x} = \frac{\ln \left[\frac{G_0(\varepsilon)}{G(\varepsilon)} \right]}{s_i(\varepsilon)L} \quad (6)$$

通过公式(6),可计算得到 NO_x 浓度。

2 基于差分光路的检测误差校正

通过紫外差分吸收光谱技术检测 SO₂ 和 NO_x 可知,采用同一密度反演方法,在不同的密度下,反演所得的结果存在一定偏差。当被测气体的质量分数很小时,由于其信噪比(db)较小,所以所得到的有效密度值很小,从而导致了反演结果的严重偏差^[5]。在测量气体的密度较大的情况下,所能接受的发光强度会变得更低,而导致发光强度降低的不仅是其被测气体的分子所吸引,而且还会遮挡更多的分子,此时的噪声突然增大,而且密度也超过了朗伯—比尔的线性,导致了更大的反演误差。基于此,定义透射比为:

$$g = \frac{G(\varepsilon)}{G_0(\varepsilon)} \quad (7)$$

公式(7)中,当在 10% ~ 50% 的范围内时,浓度检测误差相对较小;当 $g < 10\%$ 或 $g > 50\%$ 时,浓度检测误差相对较大。对于这种误差,设计一种差分光路进行检测误差校正。

差分吸收检测光路可以有效地克服由于光源、光照等因素引起的探测错误,增加检测的敏感性。将一个光源发出的光波分成两路信息:一路是被测的气体所接收到的信息,该信息为待测气体;另一路是未被测的气体所接收到的信息,该信息为参照光线。由于零漂、温漂等因素对两个信道的作用相同,使得信号和基准信息的值只随着浓度的改变而改变,从而能很好地解决光源的不稳定和零漂移问题。基

于此，设计的差分光路结构如图 1 所示。

与常规探测光源相比，图 1 最大的不同之处就是添加了参照光线，而光线传输的不仅仅是检测光线。将光路分为两个区域：第一个区域的平行光线不被待测气体吸收，而是由石英的折射直接照射到纤维上；第二个区域的平行光线被待测气体吸收，通过一个凸片的聚焦进入到纤维。在图 1 中，平面镜与半透镜之间的夹角为 145° ，其主要功能就是把参照光线反射回来， 145° 的角度可以让紫外线产生完全的反射，从而降低由于产生的折射光强度所造成的损耗。为了确保参照光线与检测光线之间的相位一致，在设计时采用了半透镜。半透镜是一种特别的镜面，它的一半能穿透光线，另一半则能折射光线。通常是用一层薄膜，可以让一部分光线通过，也可以让紫外线穿透。图 1 中，检测光线被待测气体所吸附，然后经过凸片

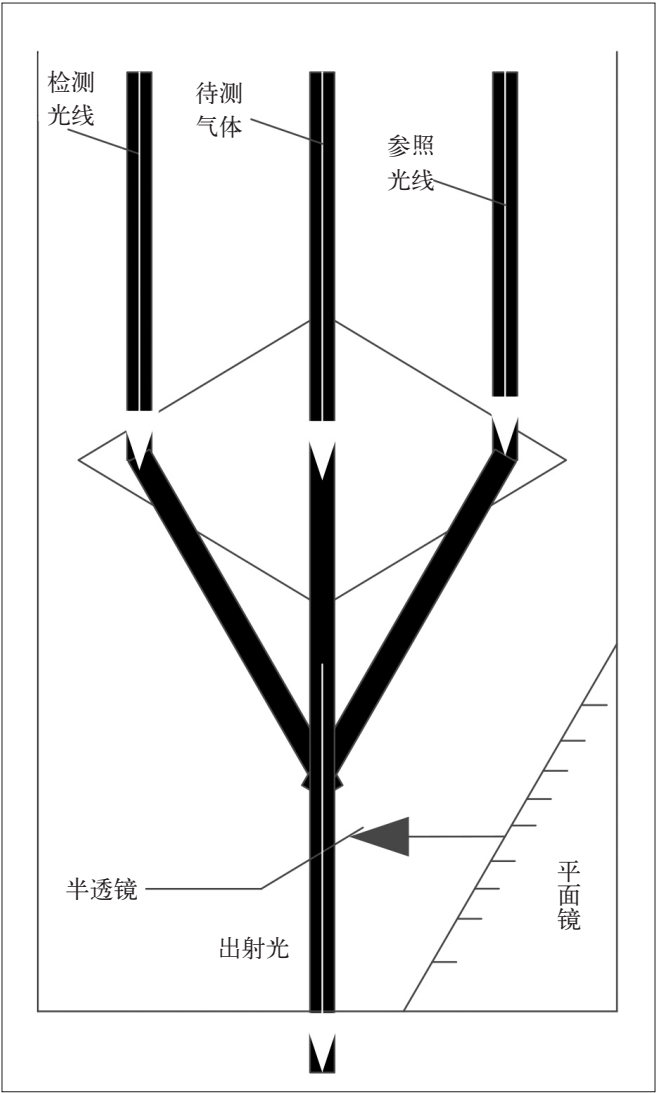


图 1 差分光路图

的聚焦作用，通过反射的方式进入探测器进行探头传输，为检测提供了实际数据支持，由此实现检测误差校正。

3 实验

针对紫外差分吸收光谱技术进行机动车尾气中 SO_2 和 NO_x 的检测方法的合理性分析，通过搭建实验系统进行实验验证。

3.1 实验系统搭建

建立实验装置主要有两个目标：一是在实验室内进行标准吸波断面的测定和对被测气体密度的精确测定；二是对工业生产环境进行初步仿真，为在实际工程中传感器的使用打下良好理论基础。本实验系

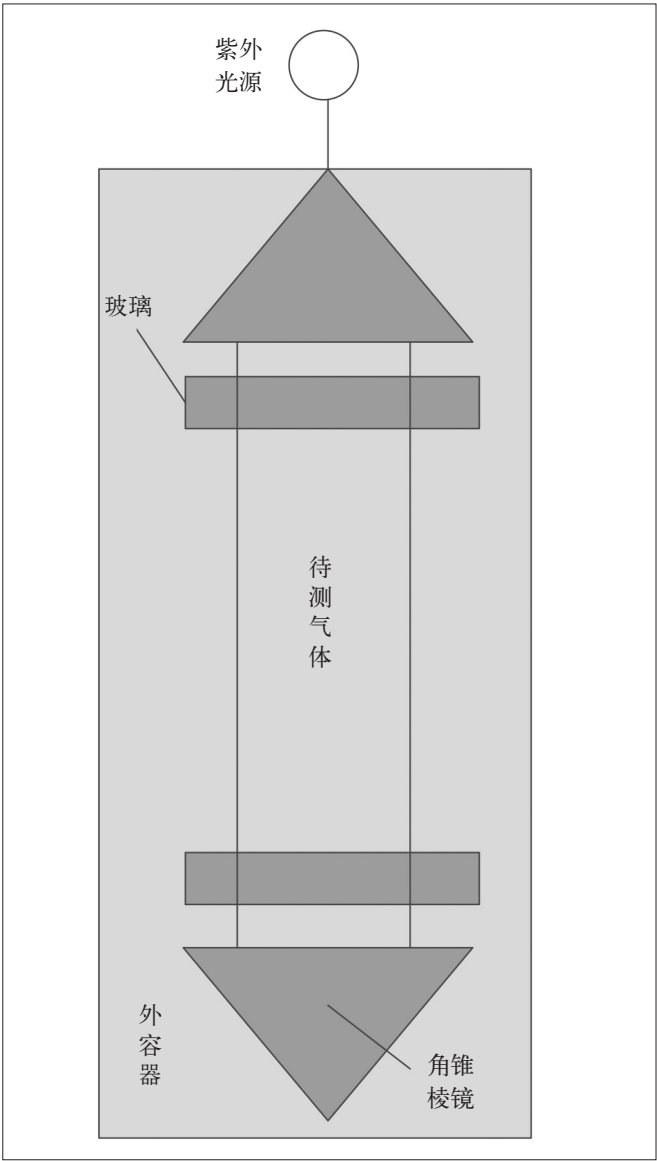


图 2 实验系统传感装置结构

统传感装置如图 2 所示。

由图 2 可知，该装置进行实验的过程为将气缸中的标准气体经流量计、压力计和针形阀门送入气室，在完全搅拌之后，开启电源与工业控制计算机，霓虹灯发出的光穿过待测气体。待测气体入射到反射镜面上，经过棱镜反射光线的待测气体进入多模纤维中进行分析，然后由工业控制计算机将测得的光强度输入已写入的计算程序中，由此获得被检测的气体密度。

3.2 实验数据分析

由实验系统传感器装置，得到不同时间下的机动车尾气排放结果，如表 1 所示。

表 1 不同时间下的机动车尾气排放结果 /ppm

时间	SO ₂	NO _x
10:05:20	2.50	1.00
10:15:23	2.95	1.00
10:20:20	4.05	1.30
10:25:18	4.90	2.00
10:30:15	4.40	2.15
10:35:29	4.48	2.40
10:40:20	4.49	2.40
10:45:40	4.50	2.40

表 1 数据为实际数据，将该数据作为标准进行实验验证分析。

3.3 实验结果与分析

使用化学检测法、样气检测法和紫外差分吸收光谱技术，对比分析 SO₂ 和 NO_x 浓度，如图 3 所示。

由图 3 可知，使用化学检测法的 SO₂ 最大值为 5.00ppm，且随着时间的增加，SO₂ 浓度最终稳定在 4.25ppm。NO_x 浓度最大值为 2.80ppm，这两个浓度随着时间的变化值均与表 1 数据不一致；使用样气检测法的 SO₂ 最大值为 4.50ppm，NO_x 浓度最大值为 3.80ppm，这两个浓度随着时间的变化值均与表 1 数据不一致；使用紫外差分吸收光谱技术的 SO₂ 最大值为 4.50ppm，NO_x 浓度最大值为 2.40ppm，这两个浓度随着时间的变化值均与表 1 数据一致。

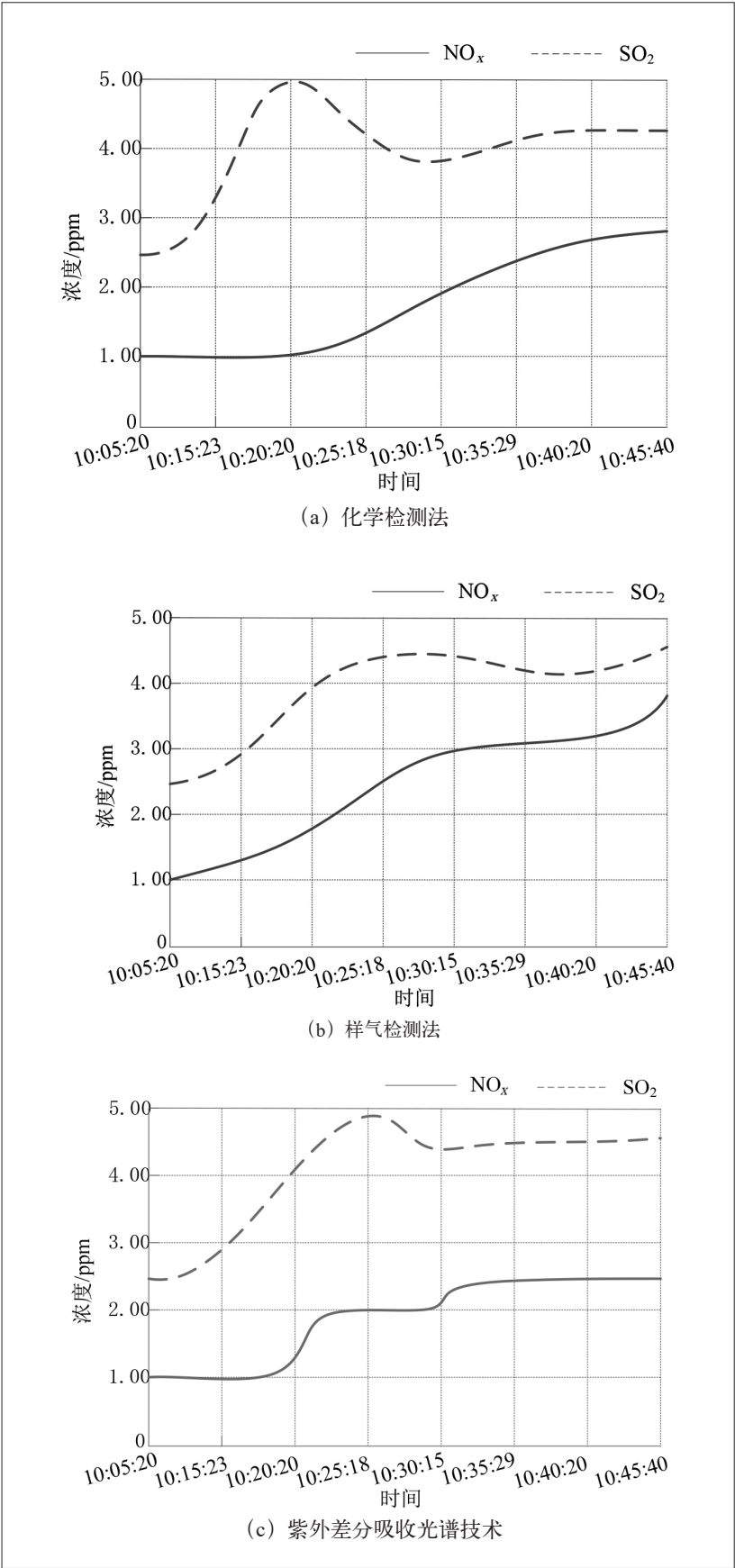


图 3 不同方法浓度检测结果分析

4 结语

针对采用传统机动车尾气中 SO₂ 和 NO_x 含量检测方法检测精准度低的问题,结合紫外差分吸收光谱技术进行检测。通过紫外差分吸收光谱技术检测 SO₂ 和 NO_x,并利用差分光路进行了纠错。由研究结果可知,该方法适用于机动车尾气中 SO₂ 和 NO_x 含量检测,为该方法的广泛应用奠定了理论和实验依据,并为改善或局部改善汽车排放状况提出了技术支撑。

参考文献:

[1] 黄业园,李昂,秦敏,等.基于车载多轴差分吸收

光谱技术的武汉氮氧化物分布及排放研究[J].光学学报,2021,41(10):203-212.
[2] 叶凯迪,秦敏,方武,等.深紫外波段苯的差分光学吸收光谱 DOAS 定量方法研究[J].光谱学与光谱分析,2021,41(10):3007-3013.
[3] 卞晓鸽,周胜,张磊,等.基于标准样品回归算法和腔增强光谱的 NO₂ 检测方法[J].物理学报,2021,70(05):80-88.
[4] 马勇,肖焱艳,丁然,等.基于紫外吸收光谱与最小二乘法的 SO₂、H₂S 与 CS₂ 混合气体定量检测[J].高压电器,2021,57(03):157-165.
[5] 贾桂红,张建军,郑海明.基于离散频谱校正的差分吸收光谱数据处理方法研究[J].计量学报,2021,42(08):1081-1086.

广告征订



版位 Format		价格 Price（RMB）	
特殊版位 Specified Ads. Position		正常版位 Editorial Page	
封面	25,000	编辑页	10,000
封二	16,000	编辑页跨页	15,000
封三	12,000	1/2编辑页	5,000
封底	18,000	1/3编辑页	3,500
扉一	15,000	1/4编辑页	2,500
扉二	10,000	注:所有特殊版位广告均为4C广告,正常版位广告均为黑白色;所有广告需提供成熟设计稿,如需编辑部制作需单独收费。	
后扉一	12,000		
后扉二	9,000		
优惠说明: 在原价格基础上,连续预定3期,优惠 8% ;连续预定6期,优惠 15% ;连续预定12期,优惠 20% ;连续预定18期,优惠 30% ;连续预定36期,优惠 40% 。另,如提前一次性付款,可在享受优惠的基础上享受 8% 的额外折扣。			

广告预定热线 : 010-6741 0664 / 1368 332 6370