

基于差分吸收光谱技术的 氯气在线监测系统研制

阎杰, 夏赛, 程鹏, 陈民旺

安徽皖仪科技股份有限公司, 安徽 合肥

收稿日期: 2023年9月28日; 录用日期: 2023年10月27日; 发布日期: 2023年11月3日

摘要

氯气是一种重要的工业气体, 广泛应用于集成电路、半导体、光伏等电子工业领域。氯气也是一种剧毒性、强腐蚀性的黄绿色气体, 人体长期接触会引起呼吸道的严重损伤。本文基于差分吸收光谱技术研制了一套氯气在线监测系统, 用于工业过程中氯气浓度的在线测量, 监测数据可用于生产、治理过程控制, 可以减少氯气的排放。

关键词

氯气, 紫外差分吸收光谱技术, 在线监测系统

Development of an Online Monitoring System for Chlorine Gas Based on Differential Optical Absorption Spectroscopy

Jie Yan, Sai Xia, Peng Cheng, Minwang Chen

Anhui Wanyi Science and Technology Co., Ltd., Hefei Anhui

Received: Sep. 28th, 2023; accepted: Oct. 27th, 2023; published: Nov. 3rd, 2023

Abstract

Chlorine gas is an important industrial gas widely used in electronic industries such as integrated circuits, semiconductors, and photovoltaics. Chlorine gas is also a highly toxic and corrosive yel-

low-green gas, and long-term exposure to it can cause serious damage to the respiratory tract. This article develops an online monitoring system for chlorine gas based on differential absorption spectroscopy technology, which is used for online measurement of chlorine gas concentration in industrial processes. The monitoring data can be used for production and governance process control, which can reduce chlorine gas emissions.

Keywords

Chlorine Gas, Differential Optical Absorption Spectroscopy, Online Monitoring System

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氯气是一种剧毒性气体，主要通过呼吸道侵入人体并溶解在黏膜所含的水分里，对上呼吸道黏膜造成损伤，研究表明 1 L 空气中含有的氯气浓度超过 1 mg，就会导致人体产生中毒[1]，同时处于空气中的氯气容易与水蒸气结合，生成盐酸和次氯酸雾滴，进而对空气、水体、植物生长等都造成严重影响，因此实现对氯气的排放浓度进行实时在线监测显得非常重要。

氯气相比其他气体，易获取且价格便宜，因而在工业过程中应用广泛。包括：氯酸钠、高氯酸钠等重要的化工原料，在制备过程中必须在 Cl_2 环境下才能形成[2]；氯气作为重要的工业气体，在电子工业中干刻、常用的晶体生长以及热氧化、光导纤维制备等过程都需要使用高纯 Cl_2 进行处理。

目前我国对污染源排放氯气监测方法为手工采样，碘量法测定[3]。上述方法虽然能够实现对氯气浓度的测量，但需要进行现场采样后进行分析测量，无法实时测量，不能够准确反映现场氯气排放浓度的真实数据。差分吸收光谱技术(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOSA)是一种基于光通过气体时存在吸收的朗伯比尔定律的方法，利用不同气体在紫外可见波段特征吸收峰进行气体物质浓度反演的一种光学测量方法[4]。该技术目前广泛用于各种污染气体监测(包括 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 等)，具有高灵敏性、时间分辨率高、探测限低、受水汽、粉尘等因素干扰小，无需手工采样，能实时、在线自动测量等优点。

2. 差分吸收光谱技术原理

差分吸收光谱技术(DOAS)基于 Lambert-Beer 定律[5]，在测量气室一端光源发射一束光强为 I_0 的紫外光经过测量样品被吸收后，测量气室探测器接收到的紫外光光强度变为 I ：

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\sigma_i(\lambda)C_iL}$$

式中：

$I_0(\lambda)$ 为入射光在波长 λ 处的相对强度；

$I(\lambda)$ 为出射光在波长 λ 处相对强度；

L 为光程；

C_i 为第 i 种气体浓度；

$\sigma_i(\lambda)$ 为第 i 种气体的吸收截面。

其中, 气体的吸收截面 $\sigma_i(\lambda)$ 是该气体分子在光束照射下的投影, 它反应了该气体分子俘获光能量的能力差异。在标准状态下, 根据理想气体状态方程, 每一立方体积内的分子个数 n_0 :

$$n_0 = \frac{P_0 V_0}{RT_0} \cdot N_0 = 2.678 \times 10^{19}。$$

式中 $P_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, $V_0 = 1 \text{ cm}^3$, $T_0 = 273.16 \text{ K}$, 通用气体常数 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, N_0 (阿伏伽德罗常数) $= 6.022 \times 10^{23}$, 根据测量气室内温度压力变化差异, 被测气体浓度 C_i 可表示为:

$$C_i = n_0 \frac{PT_0}{P_0 T}。$$

其中 P 和 T 表示测量状态下测量气室内温度和压力, 则实际测量过程中气体分子吸收截面 σ 修正公式为:

$$\sigma = -\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) / \left(n_0 \frac{PT_0}{P_0 T} L\right)。$$

可见, 随测量气体温度升高、压力减小, 吸光度将变小。

由于烟气中存在着水蒸气、粉尘、大颗粒及其他气体成分等组成的混合物, 以及存在瑞利散射和 Mie 散射等干扰[6], 为了消除其干扰影响, 将气体吸收截面分为随波长快速变化的窄带吸收截面 σ_i^1 和随波长缓慢变化的宽带吸收截面 σ_i^2 , 则 Lambert-Beer 定律又可表示为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\left(\sum_i \sigma_i(\lambda) C_i + \varepsilon_R \lambda + \varepsilon_M \lambda\right) L}。$$

$$\text{即 } I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\left(\sum_i \sigma_i^1(\lambda) C_i + \sum_i \sigma_i^2(\lambda) C_i + \varepsilon_R \lambda + \varepsilon_M \lambda\right) L}。$$

当只考虑气体光强随波长的快变部分时, 进而能够有效地消除烟气中水蒸气、粉尘等瑞利散射和 Mie 散射等引起的光强随波长的慢变部分。根据所获得的差分吸收截面和吸光度即可反演得到待测气体浓度, 其中吸光度为:

$$A' = \ln\left[I_0'(\lambda)/I(\lambda)\right] = \sigma_i^2(\lambda) C_i L。$$

式中:

$I_0'(\lambda)$ 是瑞利散射、Mie 散射等吸收后的透射光强。

则待测气体的浓度为:

$$C_i = A' / \sigma_i^2(\lambda) L。$$

式中, $\sigma_i(\lambda)$ 为待测气体的吸收截面, L 为测量路径的实际光程。

3. 实验系统

整个实验系统结构包括采样预处理和分析测量两部分组成, 其中采样预处理包括采样器、高温伴热管、冷凝器、采样泵等主要部分组成。样气通过采样器端的采样探杆进入到采样探头内, 经过陶瓷滤芯过滤后, 除去样气中的粉尘; 采样探头通过加热器加热, 防止样气在经过取样探头后, 产生冷凝水。来自采样探头的样气经高温伴热管线和冷凝器除水将测量烟气送入测量气体室, 气体室放置于分析仪内, 通过紫外光纤连接到紫外差分分析仪, 实现对烟气的测量, 最后通过采样泵将被测烟气排空, 冷凝下来的水经排水系统排掉。

分析测量系统主要由高功率脉冲氙灯、长光程测量气室、光纤以及紫外可见光谱仪器件组成, 原理如图 1 所示。

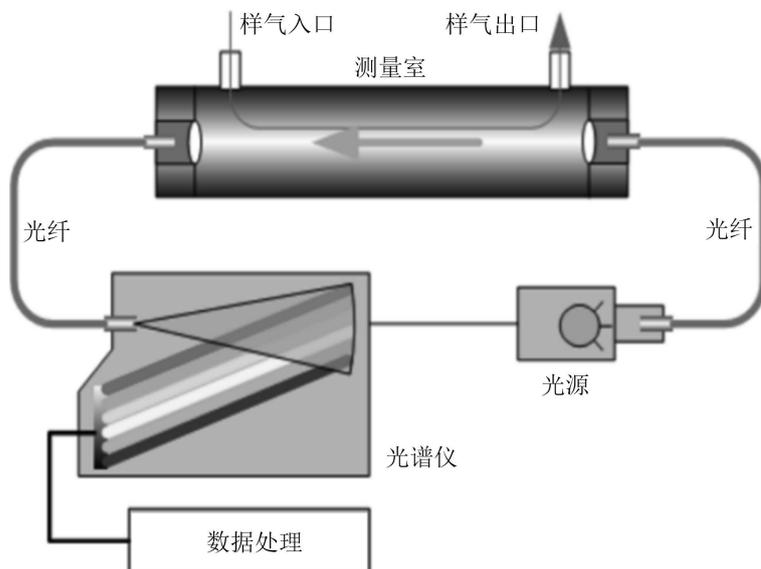


Figure 1. Schematic diagram of analysis and measurement system
图 1. 分析测量系统原理图

其中脉冲氙灯使用高频脉冲方式点亮，该脉冲光源通过控制光谱仪同步实现控制，光谱发射波长为 180~1100 nm 范围，测量气室采用多次反射式设计，在其整体长度不变的情况下，提升了整体的测量光程至 2 m，测量气室采用铝合金材质，内部喷涂特氟龙材料，既轻便且具有良好的抗酸抗碱、抗各种有机溶剂的效果。光源发出的紫外光汇聚进入光纤，通过光纤传输到测量气室一端，紫外光穿过测量气室时被待测气体吸收后，由气室另一端的光纤传输到光谱仪，在光谱仪内部经过光栅分光，由阵列传感器将分光后的光信号转换为电信号，从而获得气体的连续吸收光谱信息。仪器根据此光谱信息采用差分吸收光谱算法(DOAS)，得到被测气体的浓度。其中分析仪内部总体结构如图 2 所示。

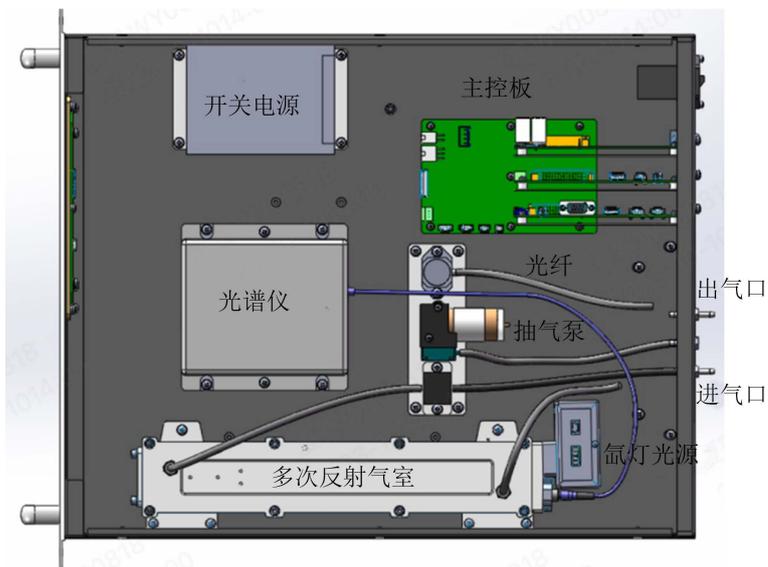


Figure 2. Internal overall structure of the analyzer
图 2. 分析仪内部总体结构

不同气体在紫外波段的吸收峰，如图 3 所示。其中氯气在 275~380 nm 有一定的吸收峰。利用上述测量

系统即可获得不同浓度的氯气等气体的吸收光谱,然后通过 DOAS 技术,可以计算得到氯气等气体的含量。

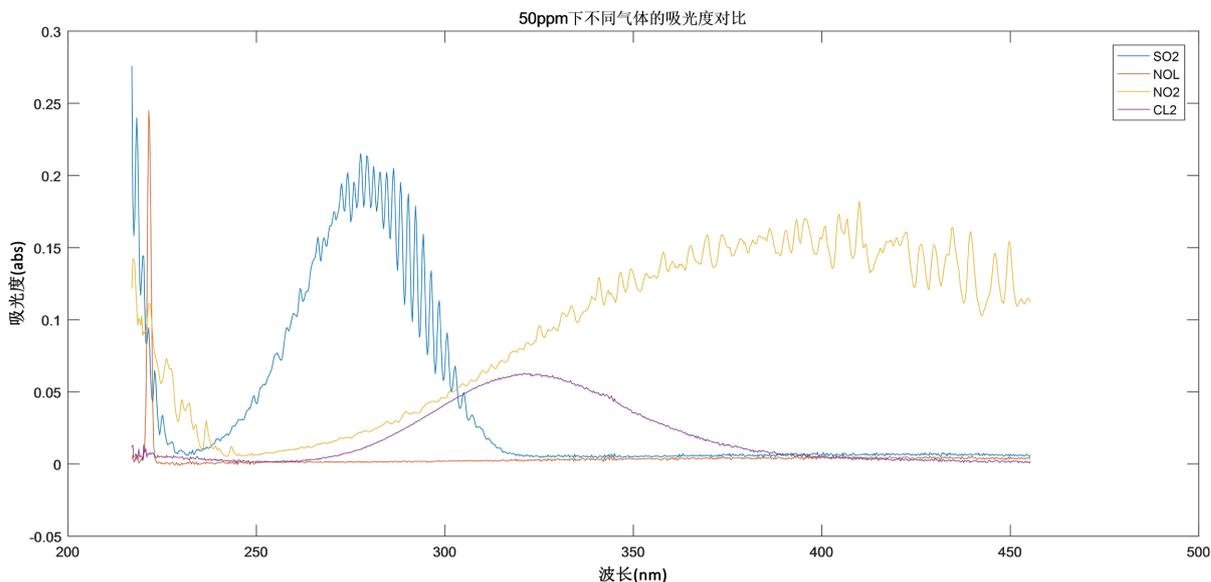


Figure 3. Absorption peaks of different gases in the ultraviolet band

图 3. 不同气体在紫外波段的吸收峰

4. 实验结果与分析

4.1. 紫外差分信号实验处理结果

基于图 3 不同气体在紫外波段的吸收峰对比结果来看,氯气与其他已利用 DOAS 技术实现监测的典型测量气体如 SO₂、NO、NO₂ 相比,具有其特殊的标准吸收截面,其他三种气体的标准截面在相应的波

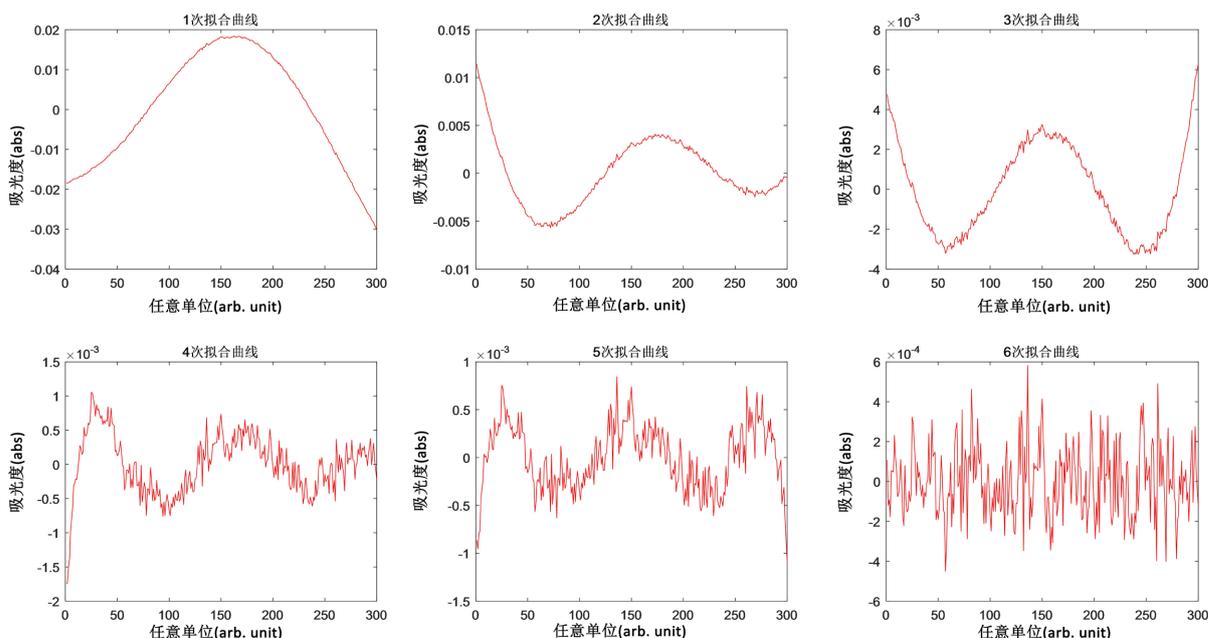


Figure 4. Fitting curves of Cl₂ absorption peaks at different orders

图 4. Cl₂ 吸收峰不同阶次下的拟合曲线

段内具有明显的快变化部分，而 Cl₂ 的标准截面则十分的平滑，因此为了获取 Cl₂ 浓度，本文结合最小二乘法[6]和多项式拟合滤波方法[7]对其差分吸光度信号进行处理分析，通过改变多项式拟合阶次计算不同浓度下的数值差异，进而确定最佳的多项式拟合阶数，其中基于浓度为 50 ppm 的 Cl₂ 吸收峰在不同阶次下的拟合曲线如图 4 所示

在其他不变的情况下，改变其多项式拟合阶数，依次通入浓度为 10~50 ppm 的 Cl₂ 标气，其不同阶次下的测量结果如表 1:

Table 1. Measurement results of Cl₂ standard gas with a concentration of 10~50 ppm at different orders

表 1. 浓度为 10~50 ppm 的 Cl₂ 标气在不同阶次下的测量结果

标气浓度	不同阶次测量结果					
	1	2	3	4	5	6
10 ppm	9.81	9.67	9.52	8.11	7.55	5.63
20 ppm	19.79	19.51	19.38	20.52	18.25	23.47
30 ppm	30.22	30.16	29.64	29.3	31.17	28.83
40 ppm	39.85	40.29	40.57	40.69	40.51	39.29
50 ppm	50.15	50.23	50.34	50.27	49.73	48.86

从上述拟合曲线和测量数据结果来看，10~30 ppm 浓度下，1 阶拟合的测量与 2 阶拟合的测量结果与实际浓度相差较小，从不同浓度整体测量结果来看，1 阶拟合的测量误差小于其他阶次，因此我们选择 1 阶多项式来进行相应截面和吸收谱的处理。

从图 3 不同气体在紫外波段的吸收峰来看，氯气在 275~380 nm 紫外波段有特征吸收峰的同时，SO₂ 和 NO₂ 在该波段也存在相应的特征吸收峰，而实时采集的烟气中都不是单一氯气，可能含有一定浓度的 SO₂、NO₂ 以及其他气体存在，因此在实际测量过程中需要引入最小二乘法，排除烟气中 SO₂、NO₂ 的干扰。依次使用 50 ppm Cl₂、SO₂ 和 NO₂ 标气进行量程校准，然后依次通入 0~100 ppm 不同浓度的 SO₂、NO₂ 标气，记录此时 Cl₂ 零点的数值，测量结果如表 2 所示。

Table 2. Cl₂ zero point value when introducing SO₂ and NO₂ standard gases with different concentrations of 0~100 ppm

表 2. 通入 0~100 ppm 不同浓度的 SO₂、NO₂ 标气时的 Cl₂ 零点数值

干扰气体	不同浓度干扰气体影响结果(ppm)			
	25	50	80	100
SO ₂	0.21	0.47	0.59	0.18
NO ₂	-0.17	0.56	0.74	0.29

基于表 2 测试结果来看，利用最小二乘法和 1 阶多项式拟合滤波方式，能够基本排除烟气中 100 ppm 以下浓度的 SO₂、NO₂ 的对氯气的干扰，进而提升了整个系统的抗干扰能力，有效提高了 Cl₂ 在线监测系统实时测量的准确性。

4.2. 不同温度下 Cl₂ 吸收峰对比

只改变测量气室温度，通气浓度及流量均一致，依次通入浓度为 50 ppm 的 Cl₂ 标气，氯气在紫外光谱下的吸收峰大小，如图 5 所示。同时以 25℃ 下 50 ppm 的 Cl₂ 标气作为测量基准，改变测量气室温度，测量结果如下表 3 所示。

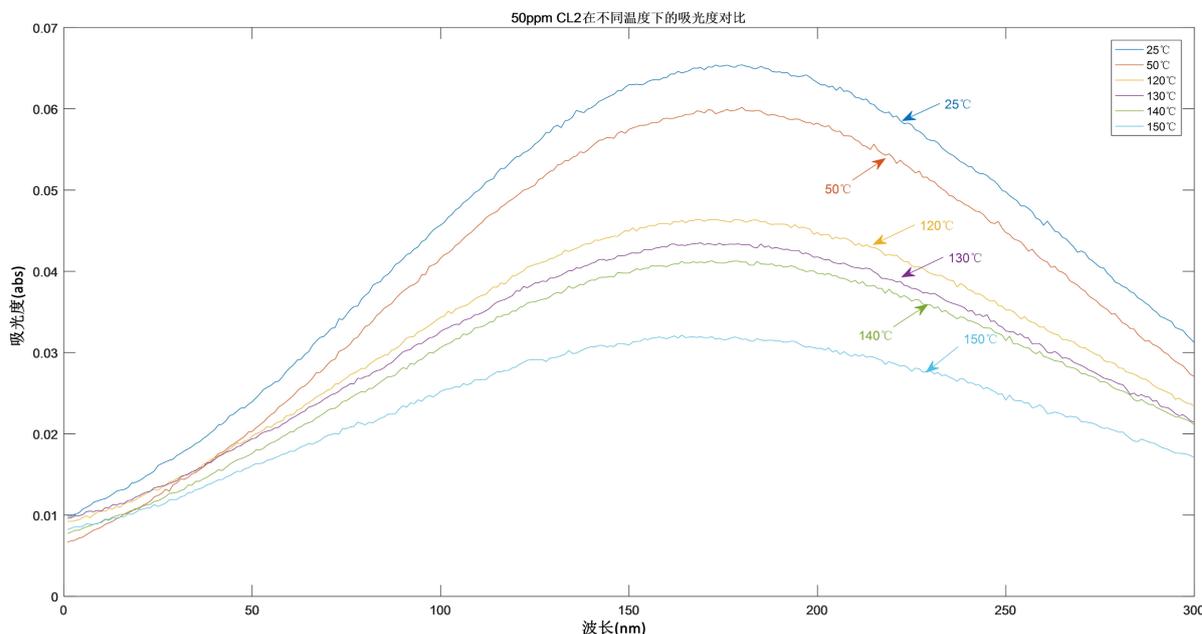


Figure 5. Comparison of absorption peaks of Cl₂ at different temperatures
图 5. Cl₂ 吸收峰不同温度下的吸收峰对比

Table 3. Measurement results of 50 ppm Cl₂ standard gas when changing the chamber temperature
表 3. 改变气室温度时 50 ppm 的 Cl₂ 标气的测量结果

气室加热温度					
25	50	120	130	140	150
50.13 ppm	47.21 ppm	34.35 ppm	32.56 ppm	30.73 ppm	25.59 ppm

测试结果来看，向气室内通入流量一致且浓度相同的 Cl₂ 标气，随着测量气室温度的不断升高，氯气在紫外波段的吸收峰整体呈递减趋势。这种变化趋势与上述差分吸收光谱理论中，当测量状态下测量气室内温度和压力发生变化时，气体分子吸收截面 σ 修正公式相吻合，即温度越高，气体分子吸收截面越小。在其他变量不变的条件下，其中 150°C 下的氯气吸收峰与 25°C 下相比，降低一半左右，因此氯气在测量过程中易受环境温度变化的影响，因此需要对测量气室进行加热保温处理，温度尽量控制在 40°C 左右。

4.3. 仪器整体性能测试及结果分析

氯气测量仪器的线性度及线性误差的测量方法为：取零点(氮气)和满量程(50 ppm)之间共 5 个点反复进行 3 次测量，试验中依次通入氮气，10 ppm，20 ppm，30 ppm，40 ppm 和 50 ppm，5 种不同浓度的氯气标气进行测量，测量数据见表 4。

Table 4. Measurement results of nitrogen and different concentrations of chlorine gas introduced
表 4. 通入氮气及不同浓度氯气的测量结果

标气浓度(ppm)	0	10	20	30	40	50
实测浓度 1	0.23	10.14	20.21	30.44	40.57	50.18
实测浓度 2	0.39	10.35	20.41	30.5	40.41	50.23
实测浓度 3	0.51	10.23	20.38	30.62	40.33	50.3

根据国家标准的线性误差计算公式，得到该氯气监测仪器测量的线性误差为 1.14%。

根据表 3 数据进行线性拟合，获得结果如图 6 所示的拟合曲线。图中黑点为实际测量的浓度值，实线为线性拟合的直线，通过计算获得线性相关度为 0.99997。

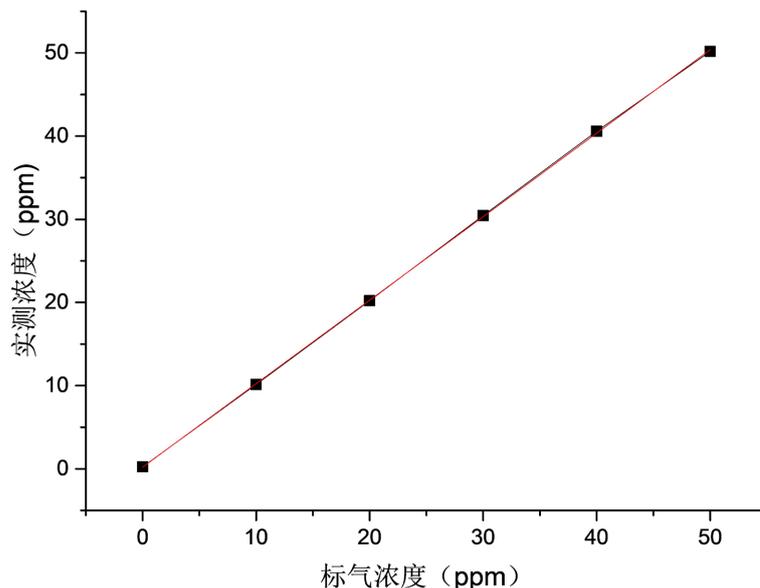


Figure 6. Chlorine analyzer 0~50 ppm linear analysis

图 6. 氯气分析仪 0~50 ppm 线性分析

重复性是指仪器测量同一参数的示值的范围。按照国标要求，每个点重复测量 6 次，计算公式如下。

$$S = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 (y_i - \bar{y})^2}。$$

其中 y_i 是每次实际测量的结果， \bar{y} 是 6 个测量值的平均值。 S 的值即为测量的灵敏度。测量气室在 40℃ 下的 50 ppm 量程标气测量结果如下表 5 所示，通过实验测量数据可以计算得到，该仪器的重复性为 0.18。

Table 5. Measurement results of 50 ppm range standard gas in the gas chamber at 40℃

表 5. 气室在 40℃ 下的 50 ppm 量程标气测量结果

次数	1	2	3	4	5	6
测量数值	50.17	50.29	49.86	50.34	50.12	50.4

通过仪器的零点漂移、量程漂移可以表征出仪器的稳定性。按照国标要求，待测分析仪器需连续运行 24 h，记录 24 h 零点漂移和量程漂移数值，重复测试 7 组，24 h 零点漂移和量程漂移需要全部在 ±2% 以内，24 h 零点漂移和量程漂移计算公式如下。

$$\delta_0 = \frac{\max(A_i)}{R} \times 100%。$$

其中， δ_0 为零点(量程)漂移， $\max(A_i)$ 为多次测量中偏差最大的数值。 R 为量程。

其中，24 h 零点漂移和量程漂移数据如表 6 所示：

Table 6. 24-hour zero drift and range drift data**表 6.** 24 h 零点漂移和量程漂移数据

	1	2	3	4	5	6	7
零点	0.31	-0.02	0.14	0.27	-0.19	0.51	0.24
量程	50.12	50.32	50.59	50.21	50.49	50.73	50.45

通过上述实验数据, 计算得的仪器 24 h 零点漂移为: 1.02%。量程漂移为: 1.12%。且由此得到 7 天零点漂移为: 0.48%, 7 天量程漂移为: 0.9%。

5. 总结

本文针对工业现场如化工、电子、医药、农药等对 Cl_2 排放量需要在线监测的需求, 开发了一套基于差分吸收光谱(DOAS)技术和最小二乘方法设计了一款 Cl_2 在线监测系统, 实现了对污染源排放废气中的 Cl_2 在线监测。本文通过 Cl_2 在紫外波段吸收特征峰的特性研究, 使用了不同于常规紫外差分吸收光谱的数据处理方法, 采用一阶导数获得最好的 Cl_2 测量性能; 通过氯气在紫外波段温度变化特性的研究, 考虑系统管路、气室在低温下的吸附特性及冷凝水影响, 对系统的气路、温度设计进行了分析和优化, 实现了系统现场对 Cl_2 测量量程可实现 0~50 ppm, 系统性能如线性误差, 示值重复性、24 h 零点和量程漂移均在 2% 以内的性能, 同时能够消除废气中 SO_2 、 NO_2 等气体对 Cl_2 产生的光谱干扰, 满足不同浓度下氯气排放的准确在线监测。

参考文献

- [1] 李靖. 工业次氯酸钠溶液中氯酸钠含量的测定[J]. 氯碱工业, 2014, 50(12): 38-39.
- [2] 沈治荣, 胡必明, 何红莲. 氯气中永久性气体的测试方法[J]. 氯碱工业, 2010, 46(1): 36-39.
- [3] 北京市环境保护监测中心. HJ547-2017 固定污染源废气——氯气的测定碘量法. 中华人民共和国国家环境保护标准[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [4] 朱靳, 孙冬梅, 陈玲. 基于差分吸收光谱技术的 NH_3 浓度反演算法研究[J]. 光学学报, 2013, 33(2): 278-284.
- [5] 王应健. 基于紫外吸收光谱的 SO_2 和 NO 混合气体浓度监测[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [6] 宋子龙. 基于差分光谱技术烟气监测系统的研究与应用[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2016.
- [7] 孙远涛, 张洪田. 基于紫外吸收光谱技术的混合气体 SO_2 和 H_2S 浓度的实时监测[J]. 发光学报, 2015, 36(3): 366-369.