

《气体分析 气体中氮氧化物的测定 光腔衰荡光谱法》

国家标准编制说明

1 工作情况

1.1 任务来源

氮氧化物（以下简称 NO_x ）对环境的损害作用极大，它既是形成酸雨的主要物质之一，也是形成大气中光化学烟雾的重要物质和消耗臭氧的一个重要因子，对大气环境以及生物群体有着各种各样的危害。国家科技部高技术研究发展中心于 2016 年 7 月下达了国家重点研发计划重大科学仪器开发重点专项。项目编号：2016YFF0102600。项目名称：“流程工业及反应过程在线分析检测仪器开发与应用”。本标准依据该项目课题 4 立项，课题 4 编号：2016YFF0102600，名称：“光腔衰荡在线气体检测仪器研制”。该课题针对国内采用其他光学仪器测量 NO_x 时稳定性不好、受测量光源强度干扰、受标样影响等缺陷，解决不同环境气体对 NO_x 测量的影响和环境气体影响光学稳定性测量难题。通过研究 NO 、 NO_2 指纹光谱，研制低损稳定激光光腔、光准直器、等核心部件，开发分析定值软件，集成研制国内首套高稳定性、耐腐蚀、适合在线分析的 CRDS 在线检测仪，实现气体中 NO 和 NO_2 的连续自动检测，对 NO_2 检测浓度范围 $0.1\text{ppm}\sim 1000\text{ppm}$ （V/V），分辨率 20ppb；对 NO 检测浓度范围 $1\text{ppm}\sim 1000\text{ppm}$ （V/V），分辨率 0.5ppm；实现长周期（大于 8000h）免维护、免校正、免定标、高灵敏度、高稳定性的新一代 NO_x 在线监测仪。并在此基础上完成工业化考核，完成工程化设计。成套仪器连续无故障运行考核时间 $\geq 1000\text{h}$ ，工业化应用后连续无故障运行时间 $> 8000\text{h}$ 。该课题填补了国内高灵敏免定标 NO_x 在线监测的空白。

2017 年国家标准化管理委员会下达了“2017 年第二批国家标准制修订计划”（国标委综合〔2017〕77号），《气体分析 气体中氮氧化物的测定 光腔衰荡光谱法》正式立项。标准项目计划编号为 20171193-T-606。

1.2 起草单位

本标准由全国气体标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：西南化工研究设计院有限公司、内蒙古光能科技有限公司、天津联博化工股份有限公司、核工业理化工程研究院、湖北洛克泰克仪器股份有限公司、苏州金宏气体有限公司、湖北标准化研究院、上海华爱色谱分析技术有限公司、四川天一科技股份有限公司武汉供气分公司。

1.3 制订标准意义和必要性

氮氧化物是流程工业在线监测的重要指标之一，随着我国工业的发展，流程工业气体中氮氧化物的排放量逐年增加，社会危险日益增大，流程工业气体中 NO_x 含量的测量日益为社会重视。目前常用的分析方法是分光光度法等传统方法，这些方法具有稳定性不好、受测量光源强度干扰、受标样影响等缺陷。

光腔衰荡光谱法具有高灵敏度、高稳定性、免定标、几乎不用维护等传统监测技术无法比拟的优势，该方法将是国内外在线监测技术发展的一个重要趋势。本标准的制定将，填补国内高灵敏免定标 NO_x 在线监测方法标准的空白，具有重大的意义。

1.4 标准起草过程

2017 年国家标准化管理委员会下达了“2017 年第二批国家标准制修订计划”（国标委综合〔2017〕77 号），《气体分析 气体中氮氧化物的测定 光腔衰荡光谱法》正式立项。标准由全国气体标准化技术委员会归口。为保证项目顺利实施，全国气体标准化技术委员会组织成立了由西南化工研究设计院有限公司、内蒙古光能科技有限公司、天津联博化工股份有限公司、核工业理化工程研究院、湖北洛克泰克仪器股份有限公司、苏州金宏气体有限公司、湖北标准化研究院、上海华爱色谱分析技术有限公司、四川天一科技股份有限公司武汉供气分公司等企事业单位和科研院所共同组成标准起草小组。

标准起草小组首先开始搜集相关的资料，根据文献资料显示，测量 NO_x 浓度的技术可以分为两大类：间接测量和直接测量手段。其中间接测量手段包括有化学发光法（CL），利用光解或者催化反应的方法将 NO_2 转变成 NO 分子再进行测量。直接测量手段则是直接测量 NO_2 的浓度，不需要转化 NO_2 。一般有激光诱导荧光（LIF），差分光学吸收光谱技术

（DOAS），可调谐二极管激光吸收光谱法（TDLAS）。近些年，由于镀膜技术的发展，高精度的光学谐振腔也被用于 NO_2 的测量：代表性的有腔内增强吸收光谱（CEAS），腔衰

减相移光谱（CAPS），光腔衰荡光谱（CRDS）。虽然，CL以及LIF方法在测量灵敏度和时间分辨等方面有很大的优势，但是这两种方法也有其自身的劣势。作为非直接吸收光谱，CL与LIF方法测量的并不是被测物质的绝对吸收系数，而是获得相对的吸收系数，进而获得被测物质的浓度。吸收光谱可以对被测物质进行绝对测量，获得是吸收物质的绝对吸收系数，因此理论上可以进行自校准。CL与LIF方法通常需要先对实验仪器进行标准样品校准，通过记录不同浓度下标准样品的信号响应，并记录曲线，最后完成校准过程。标定曲线一旦完成，在以后的试验中，就需要维持实验条件的一致性，否则更改条件之后，仪器的标定曲线就需要重新校准。

目前，NO_x的主要测量方法主要是光腔衰荡光谱法（CRDS）、激光诱导荧光法（LIF）、差分光学吸收光谱法（DOAS）、可调谐二极管激光吸收光谱法（TDLAS）和化学发光法（CL），其中前4种为直接法，而后者为间接法。

国内外制定的氮氧化物分析检测的标准见表1。

表1 已发布的氮氧化物测定方法标准

序号	标准号	标准名称	测定氮氧化物的种类	测定范围	方法类别
1	GB/T 8969-1988	空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法	NO、NO ₂ ，以NO ₂ 计	0.01~20 (mg/m ³)	分光光度法
2	GB/T 13906-1992	空气质量氮氧化物的测定	NO、NO ₂ ，以NO ₂ 计	中和滴定法： 1000~20000 (mg/m ³) 分 光光度法：100~7000 (mg/m ³)	中和滴定法 分光光度法
3	GB/T 15436-1995	环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman法	NO、NO ₂ ，以NO ₂ 计	0.015~2.0 (mg/m ³) NO	分光光度法
4	GB/T XXXX-XXXX	气体分析 二氧化硫和氮氧化物的测定 紫外差分吸收光谱分析法	NO、NO ₂	测定范围（0.3~5000）mg/m ³ ， NO ₂ 定范围为（2~5000）mg/m ³ 。	紫外差分
5	HJ693-2014	固定污染源废气氮氧化物的测定定电位电解法	NO、NO ₂	检出限：3mg/m ³	定电位电解法
6	YC/T348-2010	卷烟主流烟气中氮氧化物的测定离子色谱法	NO、NO ₂ ，以NO ₂ 计	检出限：0.009μmol/cig	离子色谱法

7	HJ675-2013	固定污染源排气氮氧化物的测定酸碱滴定法	NO、NO ₂ , 以 NO ₂ 计	200~20000 (mg/m ³)	酸碱滴定法
8	HJ692-2014	固定污染源废气氮氧化物的测定非分散红外吸收法	NO、NO ₂	3~12 (mg/m ³)	非分散红外吸收法
9	HJ/T 42-1999	固定污染源排气中氮氧化物的测定紫外分光光度法	NO _x , 以 NO ₂ 计	34~1730 (mg/m ³)	分光光度法
10	HJ/T 43-1999	固定污染源排气中氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法	NO、NO ₂ , 以 NO ₂ 计	2.4~208 (mg/m ³)	分光光度法
11	AS 3580.5.1-2011	环境空气采样和分析方法第 5 部分:氮氧化物的测定第 5.1 部分:化学显色法			化学显色法

从表 1 得出，目前常用的氮氧化物分析方法都是分光光度法、滴定法、化学法等传统方法，这些方法具有稳定性不好、受测量光源强度干扰、受标样影响等缺陷，难以满足快速准确分析的要求。

光腔衰荡光谱技术 (Cavity Ringdown Spectroscopy, CRDS) 是一种通过测量光学腔内样品散射及吸收导致的光损耗的吸收光谱技术。国家重大仪器专项——《流程工业及反应过程在线分析检测仪器开发与应用》(科研项目编号: 2016YFF0102600)，在国内首次开展了高稳定性、耐腐蚀、适合在线分析的 CRDS 在线分析技术的研究，实现气体中 NO 和 NO₂ 的连续自动检测，推动国内实现长周期 (大于 8000h) 免维护、免校正、免定标、高灵敏度、高稳定性的新一代 NO_x 在线监测仪。起草小组根据专项的研究成果并结合我国应用该方法的实际情况，将申报计划的标准草案向全国的气体行业相关部门广泛征求意见，起草小组根据返回的意见修改形成了征求意见稿。

2 标准技术内容

光腔衰荡光谱法没有相关的国际标准，本次制定参照了国家重大仪器专项的研究成果，起草小组做了大量的实验工作，制定出了标准的技术内容，现将有关情况说明如下：

2.1 范围

从表 1 得出，分光光度法等传统方法的测定范围都窄。本次制定根据仪器专项的研究成果，将检测一氧化氮含量的测定范围定为： $(1\sim 1000)\times 10^{-6}$ （体积分数）、检测二氧化氮含量的测定范围定为： $(0.1\sim 1000)\times 10^{-6}$ （体积分数）。

2.2 术语和定义

本章内容是根据光腔衰荡光谱法的基本原理归纳而成。

(1) 氮氧化物 Nitrogen Oxides

氮氧化物包括 NO_x 、 HONO 、 HNO_3 、 RONO_2 、 RONO 等，本标准规定的是 NO_x 的测定方法， NO_x 包括多种化合物，如一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮 (NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮 (N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)和五氧化二氮(N_2O_5)等。除二氧化氮以外，其他氮氧化物均极不稳定，遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮，一氧化氮又变为二氧化氮。因此，大气以及排放气中的氮氧化物主要为一氧化氮和二氧化氮，并以二氧化氮为主。

根据表 1 中各项标准的规定， NO_x 指的是一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO_2) 形式存在的氮氧化物。本标准对氮氧化物的规定与这些标准相同，也是指一氧化氮和二氧化氮。

(2) 光腔 Cavity

由高反射率的镜面组成的稳定谐振腔。光腔通常是由两个（或几个）高反射镜面组成的一个腔体，光束在腔体内多次来回反射而产生驻波。光腔一般分为3种，闭腔、开腔以及气体波导腔。

(3) 光腔衰荡 Cavity Ring-Down

光在光腔内来回反射，由于腔镜自身的损耗和腔内被测组份的吸收，光强度随时间呈 N 次单指数衰减。光束的强度在光腔内来回反射时由于受到损耗而逐渐减弱的过程。损耗来自于镜面的不完全反射，镜面的散射，介质分子的吸收与散射等。

(4) 光腔衰荡光谱 Cavity Ring-Down Spectroscopy

光腔衰荡现象在光的各个不同的波长下的不同分子吸收的特征谱线。

(5) 光腔衰荡时间 Ring-Down Time

光腔内光子数量衰减到 $1/e$ (e 为自然数) 初始量时所用的时间。光束在特定光腔内其强度减弱所需的时间。通常用初始强度 (I_0) 到 $1/e$ 初始强度所需的时间来描述。[公式: $I(t) = I_0 \times e^{-t/\tau}$ (注: 自然数 $e=2.71828\dots$)]

2.3 方法原理

2.3.1 朗博-比尔定律

大多数气体分子基本振动旋转跃迁对应的光谱都处于中红外光谱区域, 会表现出强吸收特性。空气中常见的气体成分在这个光谱区域也有强吸收谱线, 通常需要选择合适的测试谱线来降低其他气体吸收对目标成分检测的干扰。

经过吸收气体后的透射光可以用 Beer-Lambert 定律描述, 假设光的散射可以被忽略, 那么透射光相对入射光和吸收的关系可表示为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp[-\alpha(T, \lambda)L] \dots\dots\dots(1)$$

$I_0(\lambda)$ 是入射光强, α (cm^{-1}) 是吸收系数, L (cm) 是光学吸收长度, T (K) 是介质温度。吸收系数和积分吸收截面 $S(T)$ [$\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$] 还有浓度 N 的关系可以表示为:

$$\alpha(\nu, T) = NS(T)\phi(\nu - \nu_0) \dots\dots\dots(2)$$

其中 $\phi(\nu - \nu_0)$ 是归一化的分子吸收谱线线型, 满足:

$$\int_0^\infty \phi(\nu - \nu_0) d\nu = 1 \dots\dots\dots(3)$$

它与吸收气体的浓度, 压强等条件相关。在温度 T 下, 谱线的吸收强度通常用积分的吸收截面 $S(T)$ 表示。

2.3.2 CRDS 技术工作原理

1988 年 O'Keefe 和 Deacon 开发了 CRDS 的基本操作原理。CRDS 技术通过测量时间而不是强度的变化来确定光学吸收。CRDS 的主要部件是激光源、一对高反射性镜面形成的光共振腔和光探测器, 如图 1 显示。

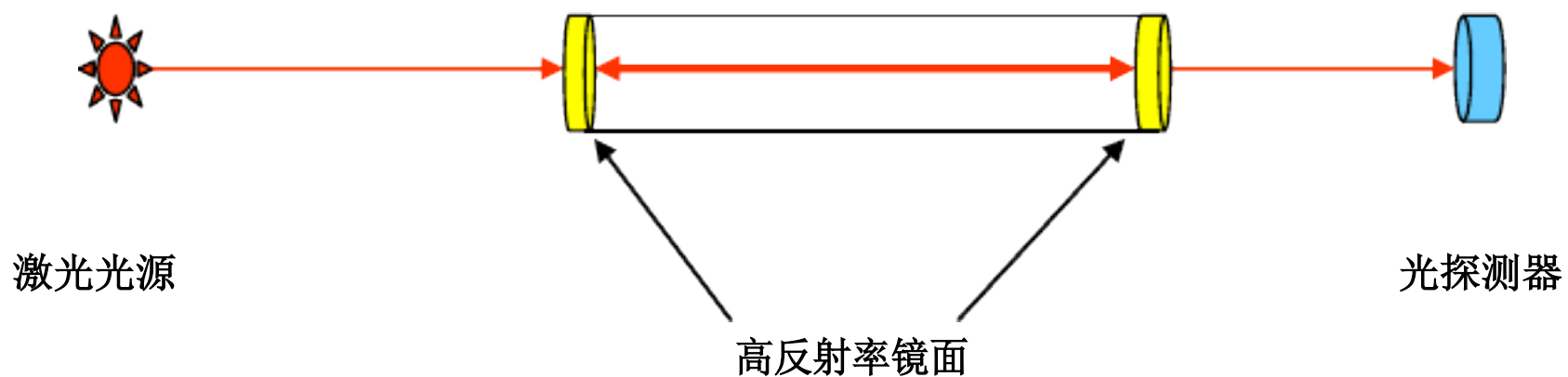


图 1 光腔衰荡简图

在光衰荡光谱法中，一小部分脉冲激光会进入光腔并且由高度反射性镜面反复多次反射，每次都有微小的光透过镜面而离开光腔。这部分光就构成了光衰荡信号。它的强度变化可以简单地用单指数衰减来描述，如图 2 所示。

光的衰荡是由于光在共振腔中的损失决定的。如果光腔是空的，衰荡时间空取决于镜子的反射率(假设散射和吸收与透射损失相比是微不足道的)：

$$\tau_{empty} = \frac{d}{c(1-R)} \dots\dots\dots (4)$$

实际上， τ_{empty} 并不是在真正的空腔里测量的，而是将激光调在光腔内气体分子没有吸收的波长下测量的。当激光频率是在腔内分子的一条具体吸收线的峰顶时，光腔衰荡时间还要取决于腔内介质分子的吸收。而分子的吸收服从 Lambert-Beer 定律。

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c(1-R + \sigma(\nu) \cdot N \cdot d)} \dots\dots\dots (5)$$

在上述等式中：

- τ_{empty} ——空腔光衰荡时间；
- $\tau(\nu)$ ——在激光频率 ν 下的衰荡时间；
- d ——两个镜面的距离；
- c ——光速；
- R ——镜面反射率(假设两个镜面相同)；
- $\sigma(\nu)$ ——分子在激光频率 ν 吸收截面；

N ——分子密度，与绝对浓度成正比。

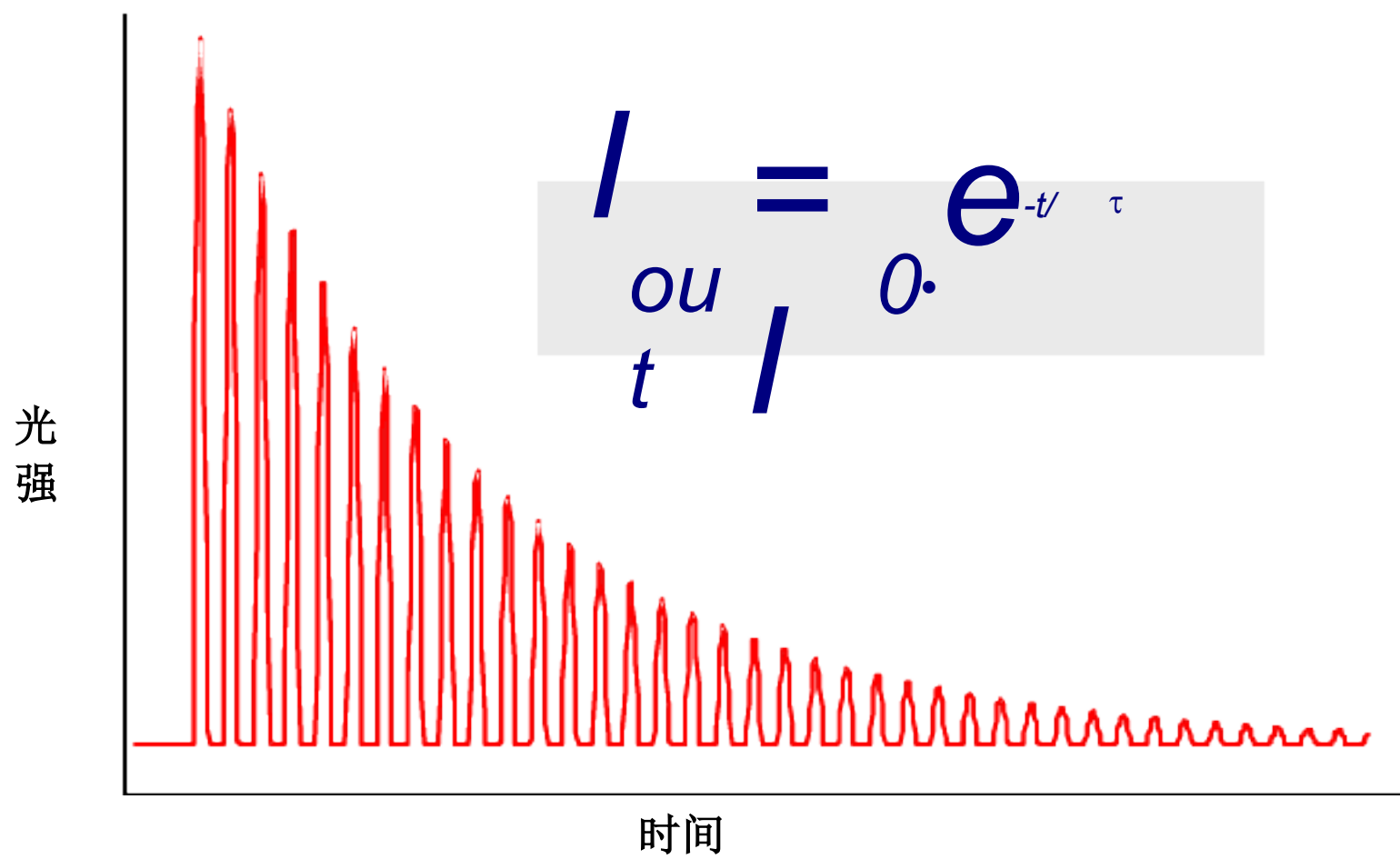


图 2 一个脉冲的衰荡信号

CRDS 测量原理图见图 3，图中 τ_{peak} 就是在指纹光谱波长下样品的衰荡时间。

图 3 CRDS 测量原理图

在 CRDS 测量中，首先要测量没有吸收时的衰荡时间 τ_{empty} ，激光的频率此时被调到分子没有吸收的位置。然后再测量分子吸收高峰频率 ν 位置的衰荡时间 $\tau(\nu)$ 。这两个测量位置的激光频率都处于镜面高反射区，反射率基本恒定。分子密度 N ，可以很容易地转换成浓度，可以从以下等式计算出来：

$$D = \frac{1}{c \cdot \sigma(\nu)} \cdot \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_{empty}} \right) \dots\dots\dots (6)$$

如（3）所示，微量气体含量取决于两个“时间”的测量。因此，标准气体的标定是不必要的。测量的准确性取决于分子常数 $\sigma(\nu)$ 的准确性，而 $\sigma(\nu)$ 通常是由常规吸收方法精确测定的并可在文献中查询。如果测量的两个时间 τ_{empty} 和 $\tau(\nu)$ 之间没有区别，那么就可以确定没有这个分子存在。而如果他们的区别很大，那就说明分子浓度很大。光腔衰荡时间之差，或者更加精确地说是衰荡时间的倒数（也就是衰减速率）之差即可确定分子的浓度。

应该指出，由于 $\tau(\nu)$ 取决于镜子的反射率，它仅需被测量一次，并且是相当稳定的。所以，微量气体的浓度可用一次 $\tau(\nu)$ 的测量而决定， $\tau(\nu)$ 一般在十到百微秒之间。

Lemann 小组把连续波激光用于CRDS 的开拓性研究，使 CRDS 的商业发展成为可能。与早先使用的脉冲激光比较，连续光二极管激光器体积小，价格便宜，功率消耗低，而且线宽更窄，从而提供更高的分辨率。使用单模、线窄的 DFB 二极管激光可以大大地提高光腔耦合效率。当激光通过有效的耦合使光腔内的光能迅速加强到某个域值时，会快速切断输入光束而产生光腔衰荡信号。这个信号测完后，声光调制器恢复二极管激光的耦合过程，从而开始重覆另一个测量周期。一个典型的 CW-CRDS 技术核心部件示意如图 4 所示。

图 4 典型的 CW-CRDS 核心部件图

2.3.1 CRDS 系统的技术特点

2.3.1.1 吸收光程长

根据 Lambert-Beer 定律，衰荡时间又可以表达为：

$$\tau = \frac{d}{c(1-R+\alpha L_s)} \dots\dots\dots(7)$$

由上式可得， τ 时间内，光在腔中的传播距离为：

$$d_{\text{Laser}} = c\tau = d/(1-R+\alpha L_s) \dots\dots\dots(8)$$

并且在衰荡腔中，单程的吸收损耗远小于腔镜的透射损耗，即 $\alpha L_s \ll (1-R)$ ，

所以：

$$d_{\text{Laser}} \approx d/(1-R) \dots\dots\dots(9)$$

当反射镜的反射率达到 99.99% 时, $d_{\text{Laser}} = 10^4 d$ 。相比于传统的吸收光谱学中激光单程通过物质的情况, CRDS 技术的探测灵敏度将提高 10^4 倍。即使相比于使用了多次反射池的吸收光谱技术, CRDS 的探测灵敏度也将提高数百倍。

2.3.2.1 与光源强度无关

由式 (7) 可以看出, 检测浓度只与衰荡时间有关, 只需探测输出光强减小到输入光强 $1/e$ 的时间 $\tau(v)$ 和 τ_0 , 就可以计算待测物质的分子数密度, 获得气体浓度。计算过程与激光强度的变化无关。这表明, CRDS 技术具有绝对定量分析能力, 可以避免光源变化对测量精度的影响, 从而提高信噪比。

2.3.2.2 系统体积小

由 CRDS 工作原理可知, 系统的主要部件是激光光源、一对高反射镜形成的谐振腔和光探测器, 如图 5 所示。相较于其他通过气体吸收池内多反射镜改变光路提高吸收长度的系统, CRDS 检测系统的体积小, 结构简单, 便于携带运送。

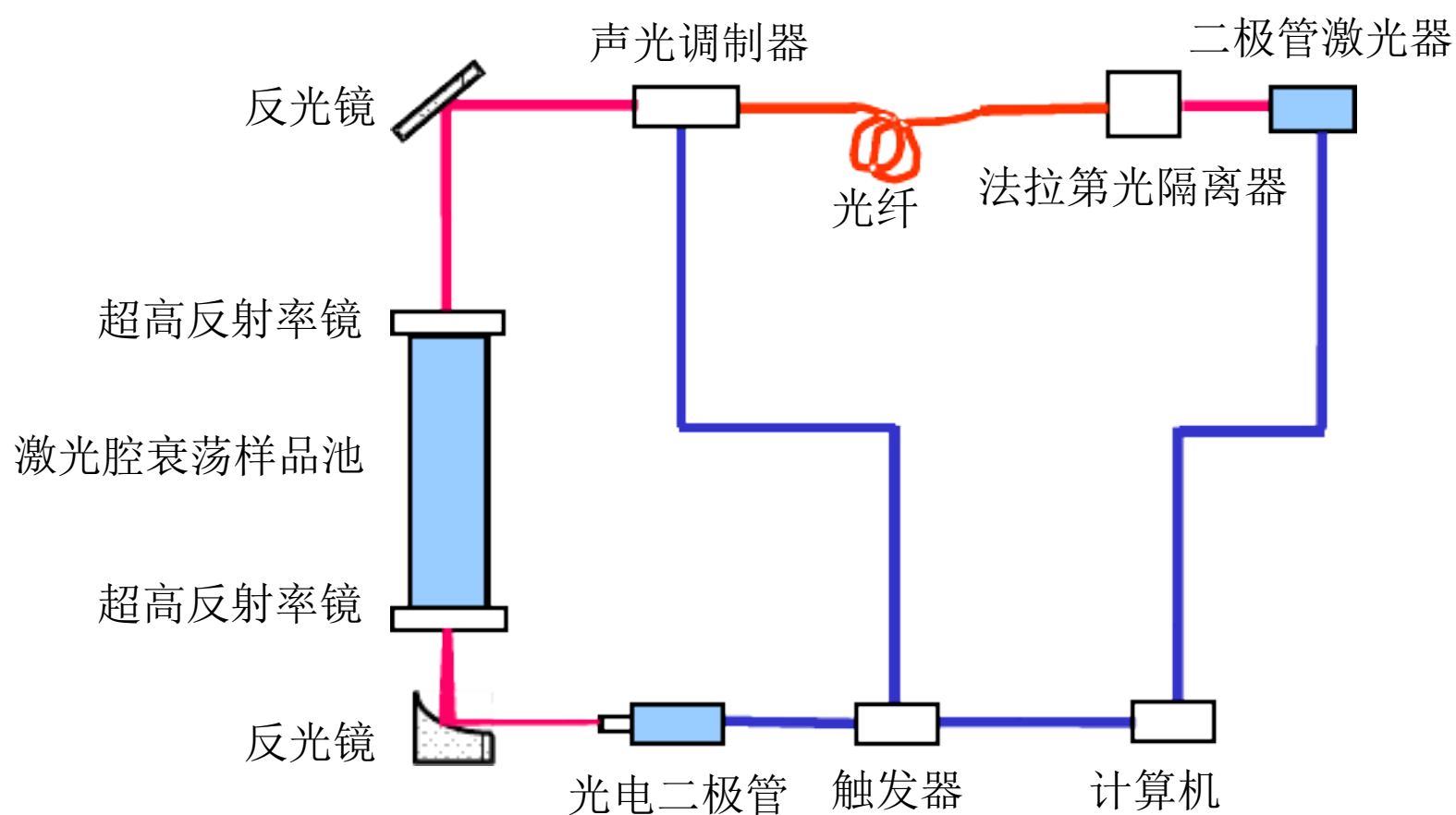


图 5 CRDS 系统件图

2.4 仪器一般要求

2.4.1 CRDS 光谱分析仪

图 4 为典型的 CRDS 光谱分析仪部件装配示意图。主要部分包括连续光二极管激光器，配有超高反射率镜的光腔衰荡样品池，检测衰荡信号的光探测器。另外的部件包括光纤耦合器，模式匹配器，声光调制器和法拉第光隔离器。法拉第光隔离器可防止光束反馈回二极管激光腔。

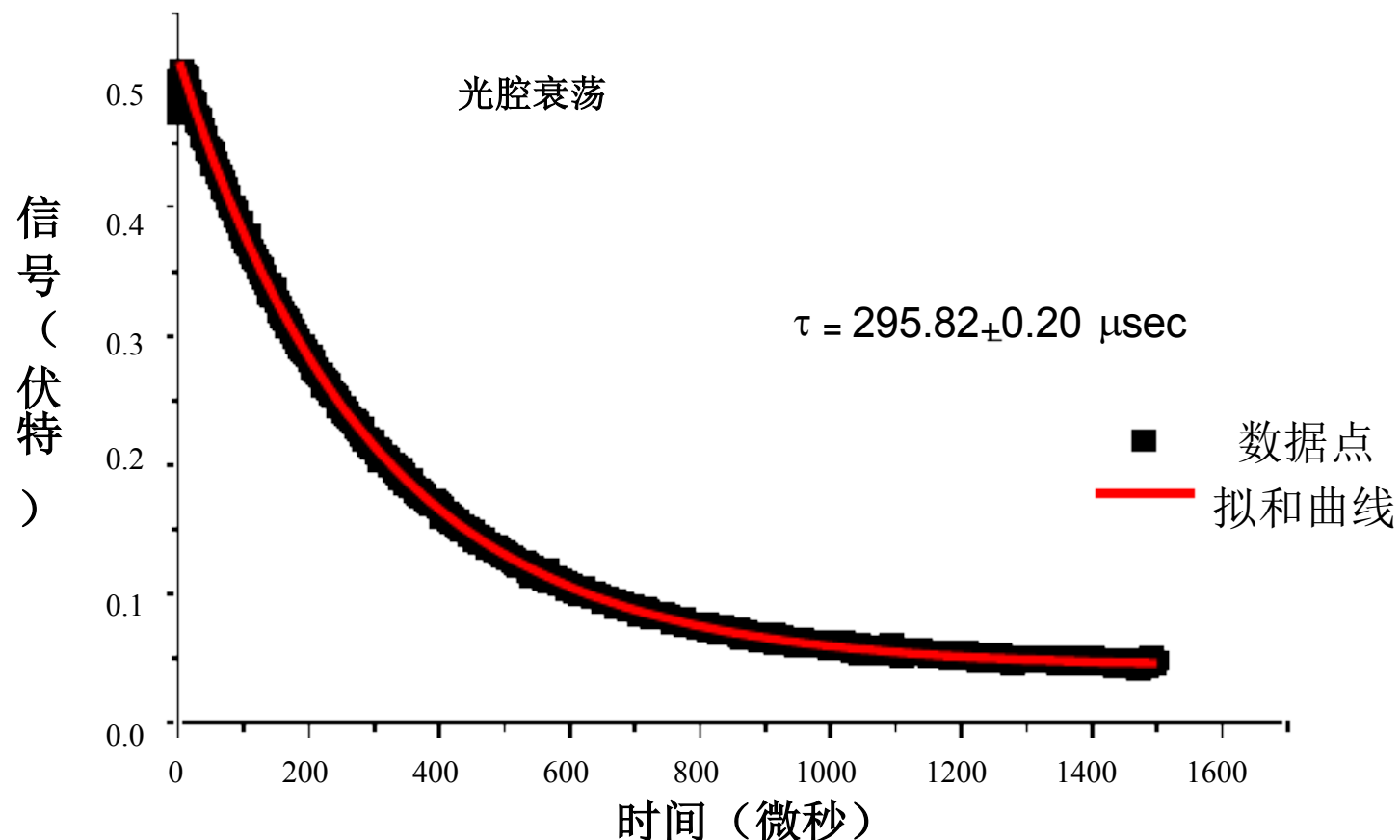


图 6 衰荡曲线

衰荡腔内耦合的能量足够高时，声光调制器快速切断输入光束，光腔衰荡信号由此产生。由光二极管信号控制的触发器控制声光调制器的开关。衰荡腔输出的光信号通过光学镜反射聚焦到光二极管探测器上。计算机用于数据采集和传送，并作计算和分析。

图 6 为氮氧化物光腔衰荡曲线。

2.4.2 NO 气体检测关键因素

2.4.2.1 NO 指纹光谱

根据仪器专项课题的研究成果，NO 在波数为 1900cm^{-1} 左右的吸收强度最大，理论在该波长位置可以实现最高的检测灵敏度。因此，我们选择 $1895\sim 1905\text{cm}^{-1}$ 范围进行测定 NO 的最强吸收峰， $1895\sim 1905\text{cm}^{-1}$ 范围内 NO 的吸收截面如图 7 所示。

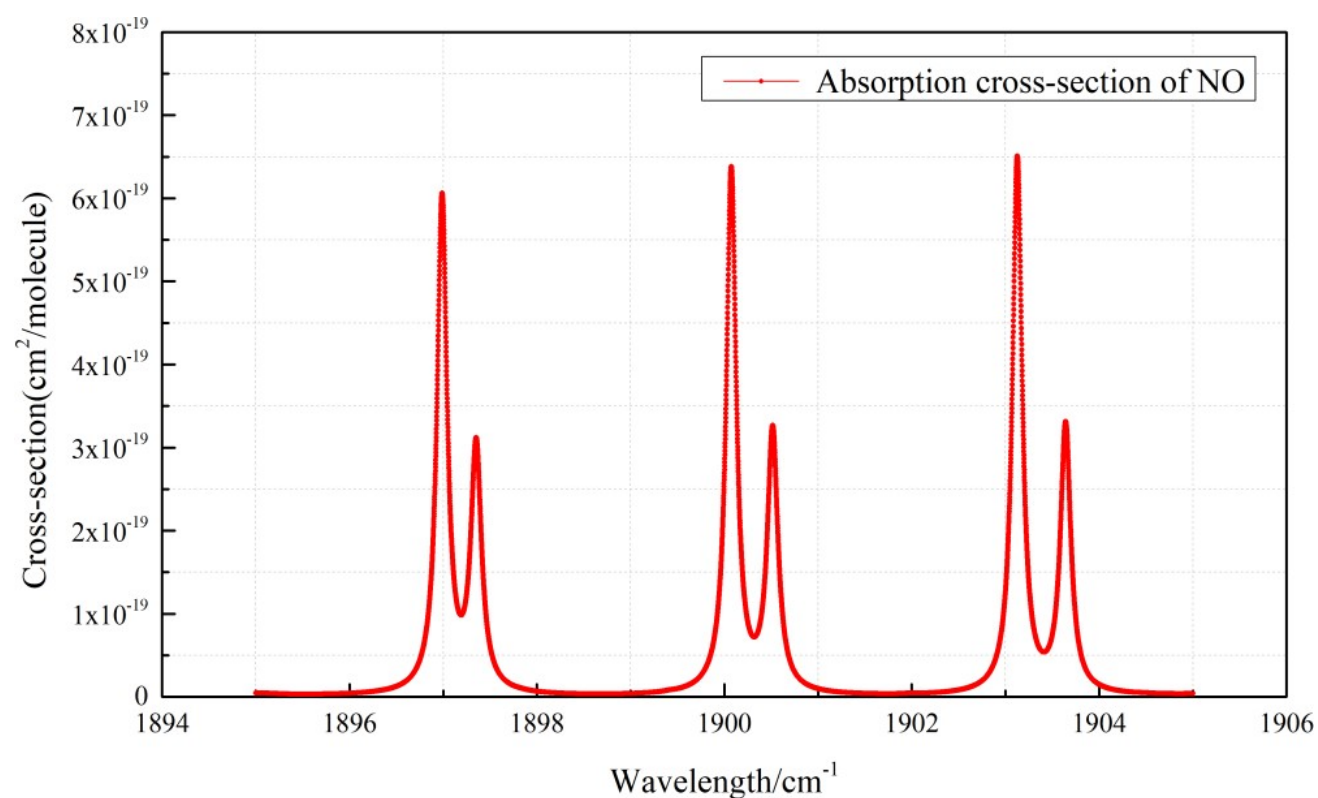


图 7 1895~1905 cm^{-1} 范围内 NO 的吸收截面

从图中可以看出 NO 的最强吸收峰在 1900cm^{-1} ，因此我们选择 1900cm^{-1} 进行 NO 气体的测量。

2.4.2.2 压强对 NO 光谱测量的影响

根据仪器专项课题的研究成果，分别得到压强为 1atm 、 0.5atm 、 0.3atm 、 0.1atm 、 0.05atm 时 NO 的吸收截面，如图 8 所示：

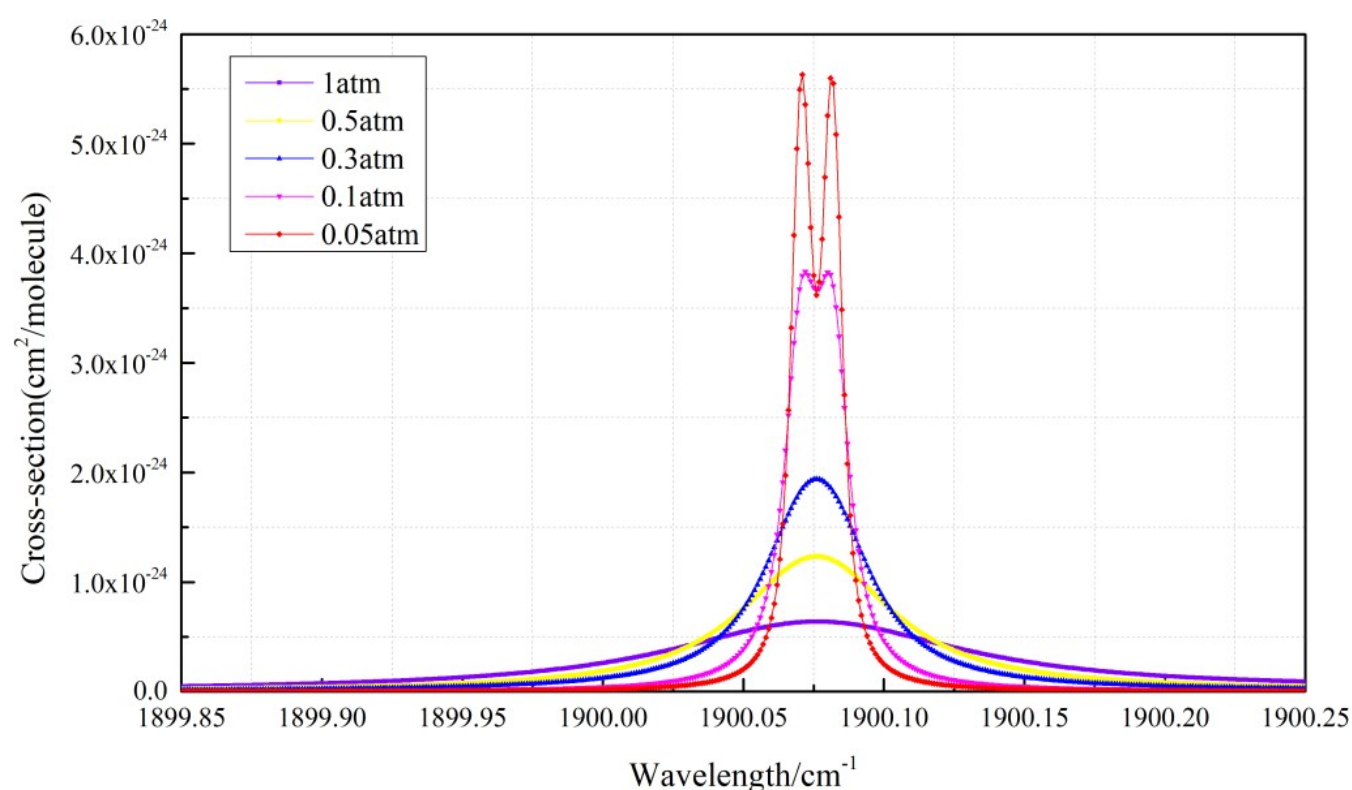


图 8 压强分别为 1atm 、 0.5atm 、 0.3atm 、 0.1atm 、 0.05atm 时， 1900.075 附近 NO 的吸收截面

从图中我们可以看到，NO 气体在较高气压时呈现的单个吸收峰在较低压强时劈裂为两个吸收峰，虽然两个距离很近的吸收峰会对实验产生影响，但 NO 气体在 1900.07cm^{-1} 波段的吸收强度明显强于其他波段，且能通过提高探测器的数据采集速度减少影响，因此仍旧选择

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/217141126025006065>