

差分吸收光谱技术在工业污染源烟气排放监测中的应用*

孙友文 刘文清[†] 谢品华 方武 曾议 司福祺 李先欣 詹锴

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

(2012年4月20日收到; 2012年7月25日收到修改稿)

研究了差分吸收光谱技术在工业污染源烟气排放监测中的应用及实现. 借助于独立的采样和前处理系统去除烟尘和水汽对光谱拟合的影响. 为避免高浓度的 SO_2 在常温下发生光解, 将经前处理后的烟气加热至 150°C 进行测量. 采用 Voigt 线型对 SO_2 , NO , NO_2 在 $185\text{--}235\text{ nm}$ 波段的吸收截面进行了展宽, 获得了高温气体的标准吸收截面, 并与归一化的光谱仪仪器函数进行卷积得到了光谱拟合所需的有效吸收截面. 将反演结果与非分散红外分析仪的测量结果进行了实时对比, 获得了较好的一致性, 验证了差分吸收光谱方法高精度测量工业污染源烟气排放的可行性.

关键词: 环境污染监测, 光学测量技术, 差分吸收光谱, 光谱拟合

PACS: 07.88.+y, 42.87.-d, 42.72.Bj, 33.20.Lg

DOI: 10.7498/aps.62.010701

1 引言

工业生产中的一些环节, 如原料生产、加工过程、燃烧过程、加热和冷却过程、成品整理过程等使用的生产设备或生产场所都可能成为工业污染源^[1-2]. SO_x , NO_x 等作为工业污染源排放的重要组成部分, 不仅会破坏大气环境、危害人类健康, 也是城市雾霾的重要成因之一, 降低城市能见度, 破坏地球辐射平衡, 影响全球气候. 由于这些有害排放物对环境具有潜在威胁, 很多国家都对固定污染源的烟气排放实施在线监测, 以便进行有效控制和治理^[3]. 以前的烟气连续排放监测装置 (continuous emission monitoring system, CEMS) 主要采用采样法, 包括直接采样和稀释采样两类. 近年来差分吸收光谱法 (differential optical absorption spectroscopy, DOAS) 因具有无需采样、易于操作、多组分实时分析、灵敏度高、价格低廉等优点, 越来越受 CEMS 的亲睐^[4-7].

根据采用光源的不同, DOAS 技术可分为主动

DOAS 和被动 DOAS 两种. 被动 DOAS 以太阳光、月光和星光等自然光的直射或散射光作为光源, 而主动 DOAS 则利用人工光源作光源, 目前主要是氙弧灯、氙灯及近期才发展起来的 LED 光源. DOAS 技术最初由德国的 Platt 等^[8] 在 20 世纪 80 年代提出, 我国于 20 世纪 90 年代末开始引进并逐步发展该技术, 至今已开展了长光程、多次反射池、腔增强、直射太阳光或月光、车载、星载、多轴等多种不同类型的主被动 DOAS 技术, 广泛应用于环境大气、区域污染源大气的污染监测及工业生产过程的诊断^[9-12].

DOAS 技术应用于工业污染源的烟气排放监测时, 需克服烟气中高浓度的烟尘、水汽的影响. 此外由于常温下高浓度的待测气体 SO_2 受到紫外光的照射时会发生光解, 产生单质硫, 腐蚀镜片, 削弱甚至堵塞测量光路, 降低测量准确度. 为了避免 SO_2 发生光解, 需将样品池加热到一定高温, 这样还需考虑温度对吸收截面的影响. 本文详细介绍一种主动 DOAS 技术在工业污染源烟气排放监测中的

* 国家高新技术研究发展计划 (批准号: 2009AA063006)、国家自然科学基金 (批准号: 40805015) 和安徽省优秀青年科技基金 (批准号: 10040606Y28) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

应用,并将测量结果与非分散红外 (non-dispersive infrared, NDIR) 仪器的测量结果进行实时对比,探索 DOAS 技术高精度测量工业污染源烟气排放的可行性.

2 DOAS 原理

DOAS 技术是利用气体分子对光辐射的“指纹”吸收特性对气体进行定性、定量测量的一种光谱探测技术. 光源发出的光,经过一定距离的传输后,由于不同分子的吸收,光谱结构和光强都将发生变化,这种变化关系可由 Lambert-Beer 定律给出

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)CL], \quad (1)$$

$I(\lambda)$ 为探测到的经过气体吸收和散射后的光强, $I_0(\lambda)$ 为入射光强, $\sigma(\lambda)$ 为气体分子的吸收截面, C 为气体浓度, L 为气体吸收光程.

实际烟气中考虑到各种分子的吸收以及烟尘、水汽分子的 Rayleigh 散射和 Mie 散射的消光作用, (1) 式可写为^[10-12]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \left[\sum_{j=1}^n (\sigma_j^b(\lambda) + \sigma_j'(\lambda)) C_j + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] L \right\}, \quad (2)$$

其中 $\sigma_j^b(\lambda)$ 表示第 j 种气体的宽带吸收截面, $\sigma_j'(\lambda)$ 表示第 j 种气体的窄带吸收截面, C_j 表示第 j 种气体的浓度, $\varepsilon_R(\lambda)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda)$ 分别表示烟尘、水汽分子的 Rayleigh 散射和 Mie 散射的消光系数. 由于 Rayleigh 散射和 Mie 散射截面随波长做“慢”变化,而分子的窄带吸收截面随波长做“快”变化,所以可以采用差分吸收光谱法将吸收光谱分为慢变化和快变化部分,慢变化部分表示各种分子的散射以及分子的宽带吸收,快变化部分表示分子的窄带吸收. 采用滤波方法去除慢变化部分,则方程 (2) 可写为^[13-18]

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = - \sum \sigma_j'(\lambda) C_j L, \quad (3)$$

(3) 式等号左边也叫差分光学密度 OD, 它仅代表气体的特征吸收. DOAS 系统通过光谱仪测量 $I(\lambda)$ 和 $I_0(\lambda)$, L 为已知量,最后将气体标准吸收截面与处理后的差分光学密度 OD 做最小二乘拟合,即可反演出在该波段有差分吸收特性的各种组分气体的浓度^[19].

3 数字滤波准则

吸收光谱中随波长做“快”变化和“慢”变化部分的分离是差分吸收光谱技术的核心,分离的好坏直接决定最后的测量精度^[20]. 目前,研究者们基本都采用数字滤波的方法实现两者的分离,即采用高通数字滤波方法去除光谱的“慢”变化,再使用低通滤波减小高频噪声的影响. 滤波的具体实现方法有很多种,例如低通滤波有平滑滤波、三角滤波、Savitzky-Golay 滤波等等;高通滤波有傅里叶变换滤波、多项式回归滤波等等^[21,22]. 本文采用三角滤波方法减小高频噪声的影响,采用多项式回归滤波方法去除光谱中的“慢”变化,分离出“快”变化. 高通滤波的具体参数和选择定则为:先采用五阶多项式拟合反演波段内的吸收光谱,再将吸收光谱除以拟合得到的五阶多项式,重复滤波 1000 次. 低通滤波的具体参数和选择定则如 (4) 式所示:

$$\bar{y}(i) = \frac{1}{4}y(i-1) + \frac{1}{2}y(i) + \frac{1}{4}y(i+1). \quad (4)$$

相连三个通道的权重系数分别为: 0.25, 0.5, 0.25, 重复滤波 10 次.

4 实验装置

DOAS 烟气分析装置如图 1 所示,主要包括光源、样品池、光谱仪、后续数据分析和显示系统及相应控制系统. 光信号经过样品池内烟气吸收后由光纤接入光谱仪,光谱仪与 DSP 连接,实现连续光谱采集、保存、光谱处理及结果显示;为避免高浓度的 SO_2 在常温下发生光解,温度控制系统通过加热板对样品池加热,使其维持在 150°C (423 K);电磁阀完成气路选择,系统校准期间,抽入样品池的为不同浓度的标准气体,测量期间,抽入样品池的为烟气混合物. 实验过程中每分钟输出一条测量光谱,并在此过程中自动去除光谱仪基线漂移的影响.

以热阴极弧光放电的氘灯作为光源,其光谱范围覆盖所有待测气体的反演波段,光谱仪选择美国海洋光谱仪公司生产的 Maya 2000,采用光电二极管阵列作为探测器 (PDA, 热电制冷至 -30°C),光谱仪入射狭缝约为 $50\ \mu\text{m}$,分辨率约为 $0.32\ \text{nm}$,通道数为 2048 个像元,像元大小 $14\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$,光栅刻线 $1200\ \text{grooves/mm}$,光谱覆盖范围为 $185.6\text{--}330.1\ \text{nm}$,样品池长 $25\ \text{cm}$.

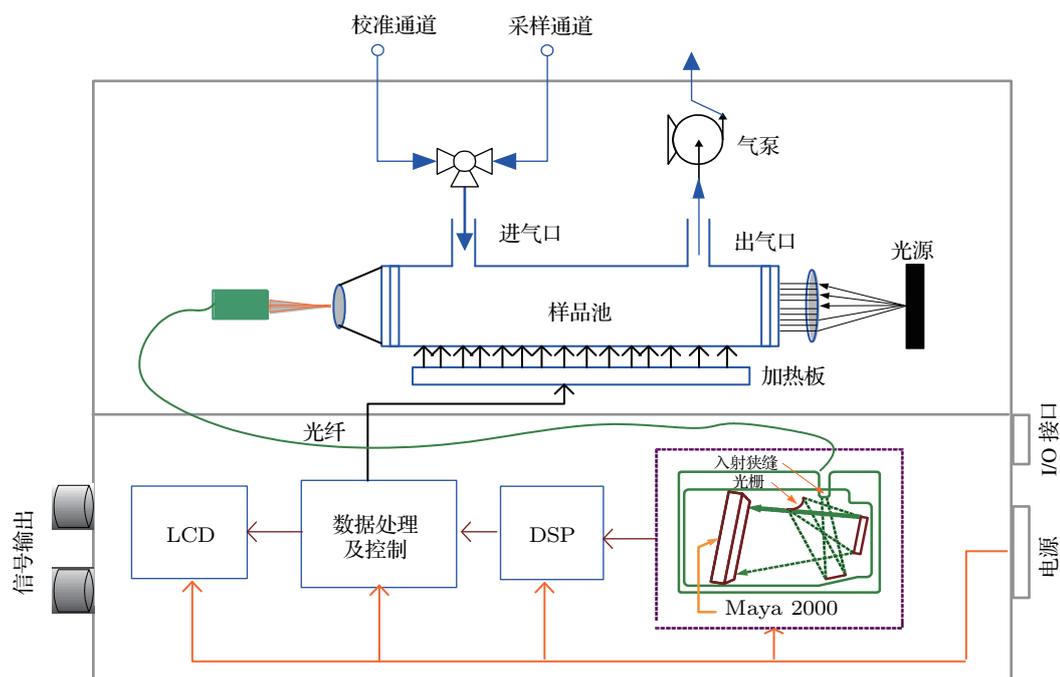


图1 DOAS 烟气分析装置

5 吸收截面处理

由第二部分可知,有效吸收截面的获取是浓度反演的关键,获取误差直接影响到最后的测量误差.德国马普研究所开发的MPI光谱数据库(MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas)可以提供紫外可见波段绝大多数气体的高分辨率标准吸收截面,这些数据都是由实验室高分辨率光谱仪测得,但该数据库给出的大多都是常温下(295 K或298 K)的气体吸收截面^[23,24].为了获得实验所需气体在150°C(423 K)的吸收截面,基于MPI光谱数据库提供的气体吸收参数,我们利用Voigt线型对SO₂, NO, NO₂在185—235 nm波段的特征吸收谱线进行了展宽,值得一提的是,为了提高气体测量精度,原则上需将该波段范围内所有的干扰气体进行展宽,并将展宽后的吸收截面参与光谱拟合,但考虑到烟气中主要的干扰气体CO₂, CO, H₂O在该波段不存在吸收或者吸收可以忽略,所以干扰气体我们只考虑了NO₂的影响. Voigt线型是由多普勒展宽和压力展宽共同作用的结果,可以表示为^[25-28]

$$\sigma(\nu) = \frac{S}{\gamma\pi^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-\xi^2)}{1 + \left(\frac{x-\xi}{y}\right)^2} d\xi, \quad (5)$$

其中

$$y = \frac{\gamma}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}; \quad x = \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} (\ln 2)^{1/2}, \quad (6)$$

ν 表示波数, ν_0 表示每条吸收线的中心波数, γ 和 γ_D 分别表示压力展宽半宽和多普勒展宽半宽, S 表示气体在波数 ν 处的吸收线强. S 的温度相关性可以表示为

$$S = S_0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \exp\left[\frac{E''hc}{k} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right], \quad (7)$$

h 为普朗克常量, c 为光速, k 为玻尔兹曼常量, T 为实际温度, T_0 为参考温度, E'' 为分子低能态能量, S_0 表示参考温度 T_0 时的吸收线强. 压力展宽半宽 γ 和多普勒展宽半宽 γ_D 的温度和压力相关性可以分别表示为

$$\gamma = \gamma_0 \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \quad (8)$$

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{M}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

指数因子 n 为无量纲量,对于对称分子取1,非对称分子取1.5^[18], P 和 T 为实际大气压和温度, P_0 表示参考大气压, M 表示气体分子质量. 对于NO和SO₂参考温度取298 K,对于NO₂取293 K,参考气压均取1标准大气压. (7)—(9)式中的其他未知参数均由MPI光谱数据库提供. 在实际的DOAS测量系统中,携带气体吸收的光信号首先被聚焦到光

谱仪的入射狭缝上,再经光谱仪分光,光谱最后由探测器记录.由于光谱仪有限的分辨率,测量光谱的形状会发生变化,这个过程的数学描述可以表示为测量光谱与光谱仪仪器函数 H (光谱仪有限光谱分辨率对测量光谱影响的量化函数) 的卷积.最小二乘法拟合时,为了使参考截面与测量光谱的分辨率相同,由计算获得的高分辨率标准截面必须与光谱仪的仪器函数 H 进行卷积以获得有效的吸收截面 $\sigma_{\text{eff}}(\nu)$.图 2 为 185—235 nm 三种气体的吸收截面处理过程,图 2(a), 2(b) 和 2(c) 分别为按照以上方法插值展宽得到的 NO, NO₂, SO₂ 三种气体的吸收截面 ($T = 423 \text{ K}$, $P = 101325 \text{ Pa}$), 图 2(d) 为通过

高斯拟合 194.17 nm 汞灯峰得到的光谱仪仪器函数 H , 图 2(e), 2(f) 和 2(g) 分别为图 2(a), 2(b) 和 2(c) 所示高分辨率吸收截面与归一化的仪器函数 H 卷积后得到的有效吸收截面 $\sigma_{\text{eff}}(\nu)$, 即拟合所需的 NO, NO₂, SO₂ 三种气体的参考截面.

值得一提的是,原则上应该拟合光谱反演波段内 (199.32—220.06 nm) 的汞灯峰来获取光谱仪的仪器函数,但是,由于汞灯在此反演波段内没有明显的吸收峰,所以本文采用了近似的方法,拟合离反演波段最近的 194.17 nm 汞灯峰.因为光谱仪在各个波长处的分辨率近似相等,所以这种方法对其他波长也是适用的.

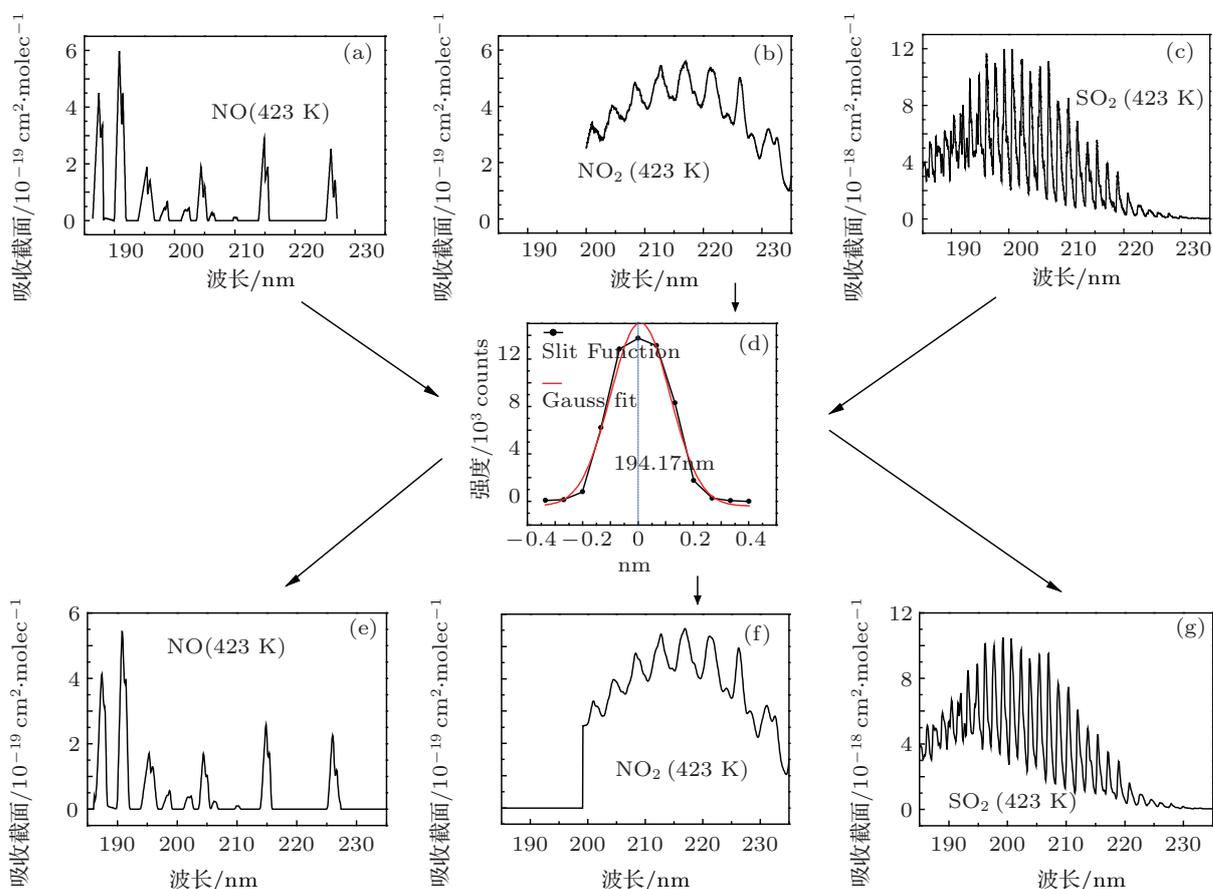


图 2 185—235 nm 三种气体的吸收截面处理 ($T = 423 \text{ K}$, $P = 101325 \text{ Pa}$)

6 实验与结果分析

6.1 实验方法

2012 年 3 月 19 日至 23 日在安徽省铜陵市某火力发电厂做了现场实验,将 DOAS 烟气分析装置与美国赛默飞世尔 (Thermo Fisher Scientific) 公司生产的 NDIR-60i 多组分分析仪进行了同步对比测

量,两台分析仪均从烟囱同一地点采集烟气,现场连接如图 3 所示.图 3(a) 为现场实验外景,图 3(b) 为现场实验结构框图,图 3(c) 为测量室内部实物图.从烟囱采样的烟气首先通过伴热管与前处理系统相连,烟气经过前处理后,通过一个四端口分管与两台分析仪相连.伴热管加热至 180 °C,伴热管的作用在于防止烟气中高浓度的水蒸汽遇冷变成液态水,避免待测酸性气体 NO 和 SO₂ 溶于水,

降低测量精确度. 前处理系统主要用于去掉烟气中的烟尘和水汽. 采样测量期间, 四端口分气管的 A 端为气体输入端, B, C, D 端均为输出端, C 端与 DOAS 烟气分析装置相连, D 端与 NDIR 分析仪相连, B 端外接一个流量计直接与外接大气相连, 调整烟气采样流量直到 B 端流量计读数大于零, 以确保 A 输入端的流量大于 C, D 两个输出端的流量之

和. 为防止滤尘器堵塞, 前处理系统每工作一段时间都会对滤芯进行反吹, 反吹期间 A 端相当于堵住, 此时 B 端为输入端, 抽入两台分析仪的样气为周围空气和管道中残余烟气的混合物, 这种设计可以很好地保护两台分析仪的抽气泵. DOAS 分析装置每分钟自动保存并处理一条光谱, 为了便于比较, NDIR 分析仪设置为 1 min 平均输出模式.

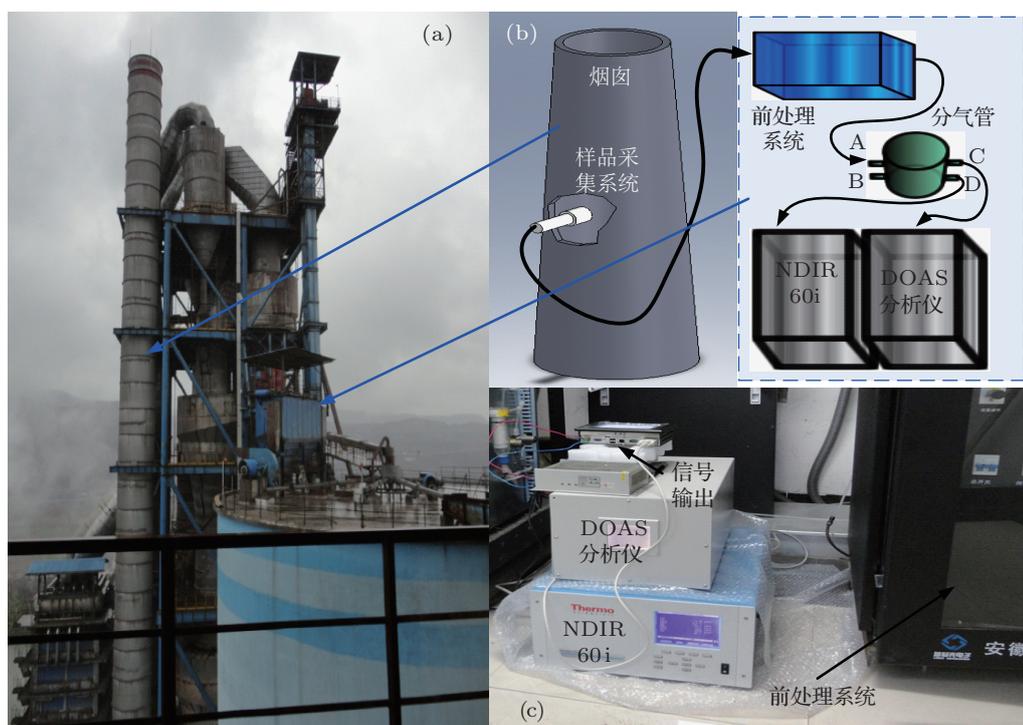


图3 外场实验连接图

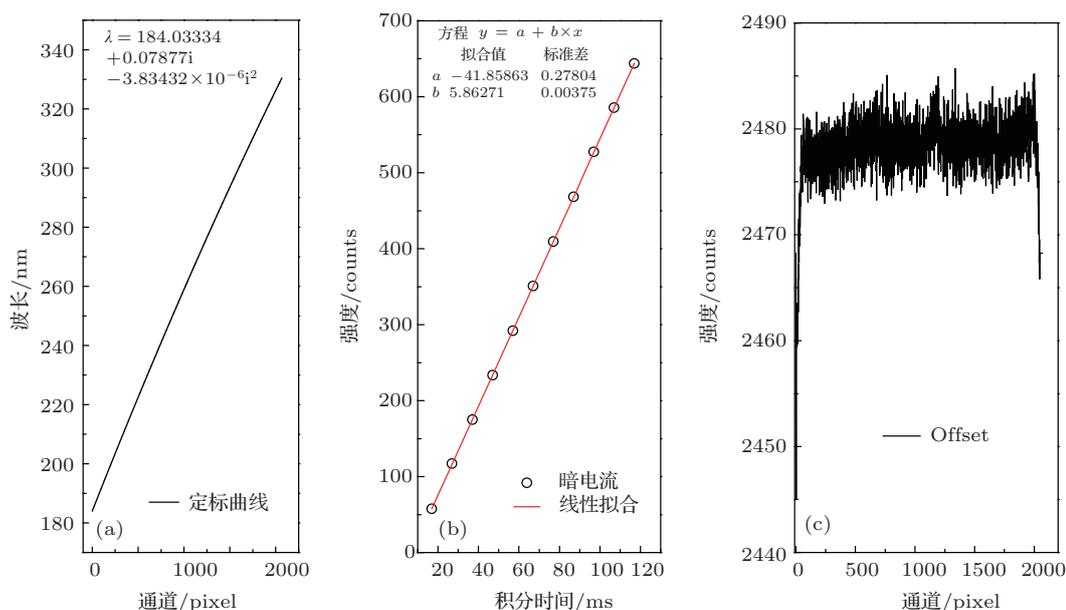


图4 光谱仪特性

后续数据处理时, 首先对拟合所用的测量光谱、背景光谱及有效吸收截面定标, 使拟合所用的所有参数具有相同的波长 - 通道对应关系. 然后将获得的测量光谱经过偏置与暗电流校正, 并除以 N_2 (纯度 > 99.9999%) 背景下采集的背景光谱 (预

先保存), 之后经过取指、高通滤波、取对数去除吸收光谱中由 Rayleigh 散射和 Mie 散射产生的宽带结构以及仪器漂移影响, 得到气体的窄带吸收结构. 再通过低通滤波, 减小高频噪声的影响, 最后得到气体吸收的差分光学密度. 同时将根据前面介绍的

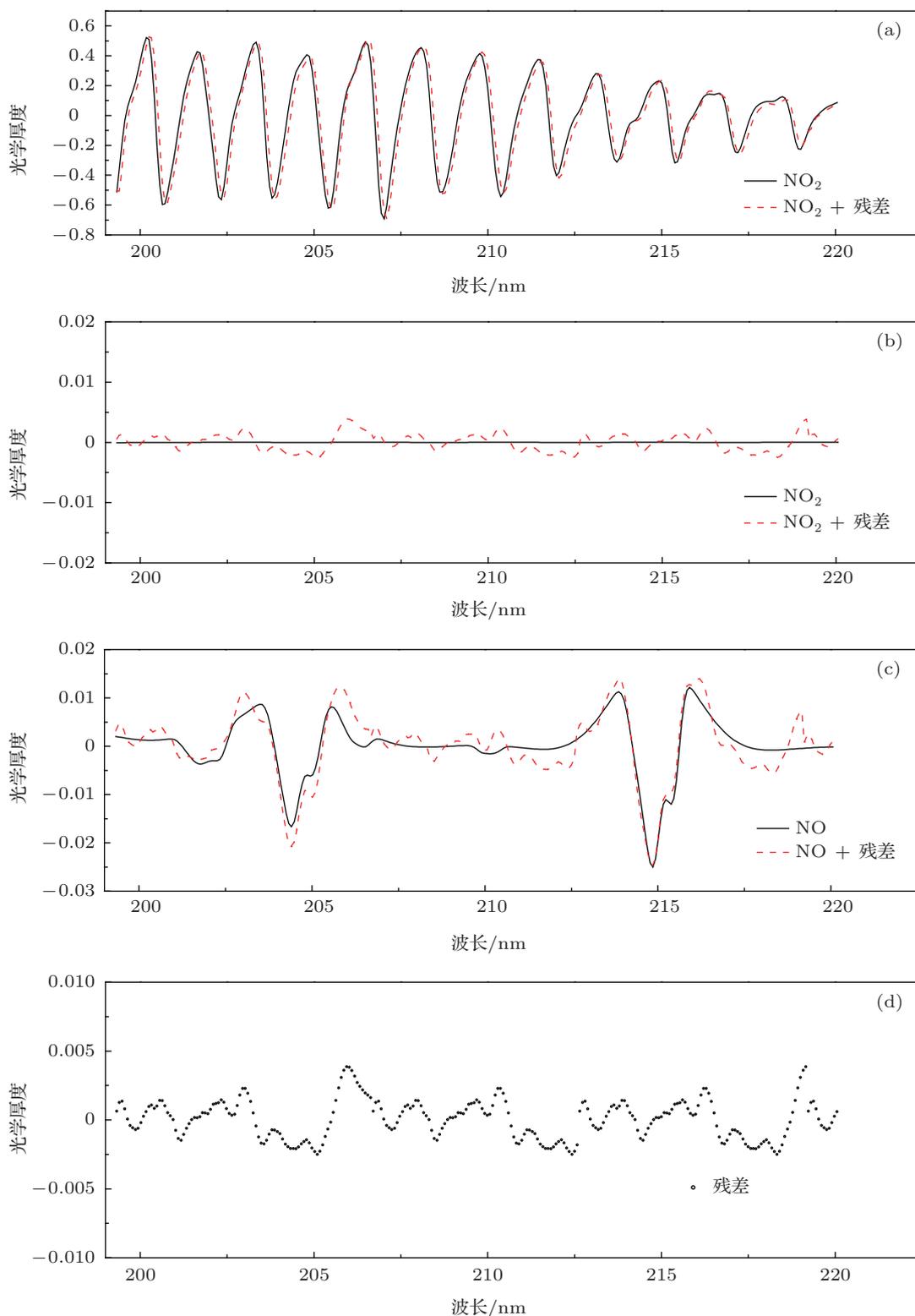


图5 光谱拟合过程示例

方法获取的有效吸收截面(见第四部分)做与测量光谱相同的数据处理后,作为参考谱.将差分光学密度与参考谱进行最小二乘法拟合即可得到烟气中各组分气体的浓度.图4为光谱定标、偏置与暗电流校正所需的光谱仪参数,图4(a)为通过二阶多项式拟合 253.65, 265.20, 275.28, 289.36 和 296.73 nm 五条汞灯峰得到的光谱仪定标曲线;图4(b)为线性拟合获得的光谱仪暗电流与积分时间的对应关系;图4(c)为最短积分时间(1 ms)时测量得到的光谱仪偏置电流.

实验中在 199.32—220.06 nm 波段内反演 SO_2 和 NO 气体,从图5可以看出在此波段内 SO_2 有 12 个主要吸收峰, NO 有两个主要吸收峰,为减少干扰,提高反演精度,参与拟合的还有 NO_2 .图5示意了 2012 年 3 月 19 日 4:58 测量的一条光谱的拟合过程.图5(a)中显示的是 SO_2 的拟合,细线显示的是测量光谱经过处理后的差分光学密度,粗线显示的是拟合得到的体积混合比为 387 ppm 的 SO_2 差分吸收结构;图5(b)和 5(c)中每条曲线的意义与图5(a)类似,但分别表示 NO_2 和 NO 的拟合, NO 的拟合浓度为 283 ppm.图5(d)中显示的是拟合后最终剩余结构的残差,峰峰值为 737×10^{-3} ,主要来源于未知成分的吸收结构和系统噪声.

6.2 实验结果对比

2012 年 3 月 19 日 15:08 至 3 月 22 日 14:38 DOAS 烟气分析装置与 NDIR-60i 分析仪对该电厂的烟气进行了实时对比测量,获得了大量实验数据(每分钟保存一条数据,总共超过 4000 条对比结果).图6和图7分别为整个测量期间两台分析仪的 SO_2 和 NO 每分钟平均测量值对比情况.从这两个图都可以看出,NDIR-60i 测量值每隔一段时间就出现一个奇异值,突然“掉”下来,而 DOAS 烟气分析装置不存在这一现象.原因在于,为防止除尘器堵塞,前处理系统每工作 1 h 就对滤芯进行反吹,反吹期间,抽入两台分析仪的样气为周围空气和管道中残余烟气的混合物,浓度急剧减小,所以 NDIR-60i 测量值会突然“掉”下来(见 5.1 部分).而 DOAS 烟气分析装置内部程序内置测量保持功能,即使分析仪在反吹期间的所有值都保持为反吹前后两个测量值的平均值,所以 DOAS 烟气分析装置不存在这一现象,因为前处理系统反吹间隔固定,这一功能可以通过编程实现.从两个图还可以看出,如果不考虑

奇异值,两台分析仪的测量值有近似一致的变化趋势,其中 SO_2 浓度主要集中在 450—550 ppm 之间, NO 浓度主要集中在 100—250 ppm 之间,且两台仪器 SO_2 测量值的一致性要明显优于 NO 的测量情况.关于这一点,可以这样解释: SO_2 在反演波段内的吸收峰比 NO 多,且吸收线强也比 NO 强(约强 20 多倍,见图2),所以同浓度情况下 SO_2 造成的信号衰减要大于 NO ,如此,同样的系统噪声对 SO_2 拟合的影响要小于对 NO 的影响,从图5的光谱拟合也可以看出这点.

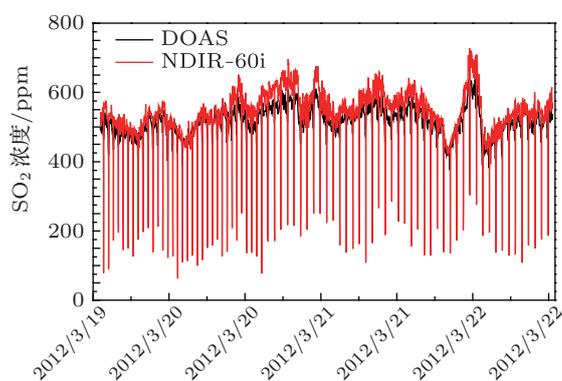


图6 DOAS 装置与 NDIR-60i SO_2 测量的实时对比

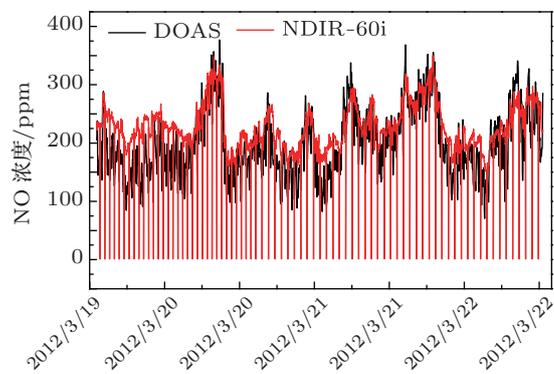


图7 DOAS 装置与 NDIR-60i NO 测量的实时对比

图8和图9为去掉奇异值后两台分析仪的测量相关度对比情况,图8为 SO_2 测量相关度对比,图9为 NO 测量相关度对比.从图中可以看出,两台仪器的 SO_2 和 NO 测量值都具有较高测量相关度,其中 SO_2 的测量相关度为 0.893, NO 的测量相关度为 0.825.两个图中,方框所示“点”密集区域为浓度的聚集区,可以看出, SO_2 浓度主要集中在 450—550 ppm 之间, NO 浓度主要集中在 100—250 ppm 之间,这一点与图6和图7所示规律符合良好.

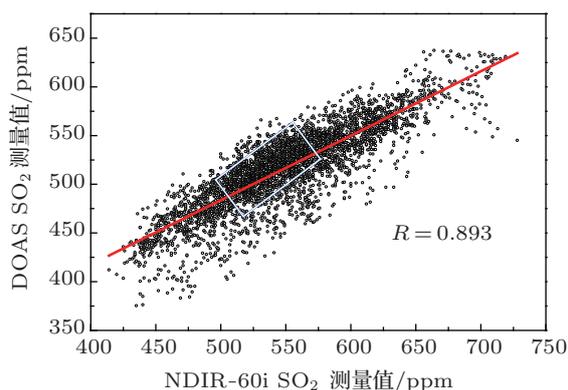
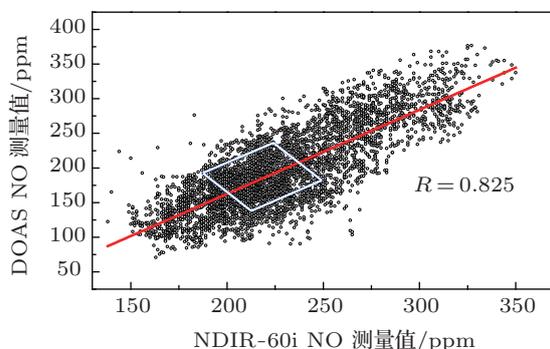
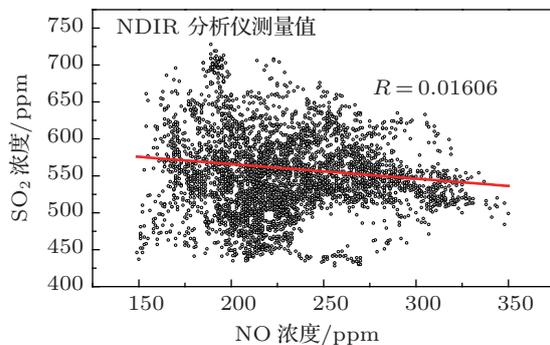
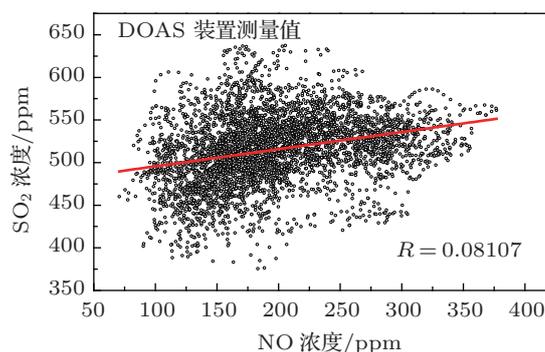
图8 DOAS装置与NDIR-60i SO₂测量的相关度分析

图9 DOAS装置与NDIR-60i NO测量的相关度分析

图10 NDIR-60i所测SO₂与NO排放的相关度分析

最后,为了研究实验所在发电厂的污染气体排放特征,我们还对两台仪器实测的SO₂和NO排放浓度作了相关度分析.图10和图11分别为NDIR-60i和DOAS分析仪所测SO₂,NO排放浓度的相关度拟合图.从图中可以看出,两台仪器的测量结果都表明该电厂SO₂,NO排放浓度的相关度不大,图10的相关度仅为0.01606,图11的相关度仅为0.08107.表明尽管该发电厂的两种污染气体SO₂和NO的排放来自相同的生产过程,但两者的相关性不大,或者说不存在相关性.

图11 DOAS装置所测SO₂与NO排放的相关度分析

7 结论

工业污染源的烟气排放是大气污染的重要组成部分,污染源烟气排放的准确监测对污染控制和节能减排相关法规的制定具有重要指导意义.尽管本文基于自制的分析仪,研究差分吸收光谱技术在工业污染源烟气排放监测中的应用和实现,受实验条件、制作工艺、数据采集技术等因素的限制,实验结果还有进一步优化空间,但仍能验证差分吸收光谱技术高准确度测量工业污染源烟气排放的可行性和优越性.再加上该技术具有无需采样、易于操作、多组分实时分析、灵敏度高、价格低廉等优点,其在污染气体监测领域将会迎来更广阔应用.

- [1] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H 2011 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **10** 31 (in Chinese) [孙友文, 刘文清, 汪世美, 黄书华 2011 光谱学与光谱分析 **10** 31]
- [2] Sun Y W, Liu W Q, Zeng Y, Wang S M, Huang S H 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 073302
- [3] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H, Yu X M 2011 *Chin. Opt. Lett.* **3** 9
- [4] Shindell D T, Faluvegi G, Koch D M, Schmidt G A, Unger N, Bauer S E 2009 *Science* **326** 716

- [5] Buchwitz M, Rozanov V V, Burrows J P 2000 *J. Geophys. Res.* **105** 15231
- [6] Gerilowski K, Tretner A, Krings T, Buchwitz M, Bertagnolio P P, Belemzov F, Erzinger J, Burrows J P, Bovensmann H 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 215
- [7] Krings T, Gerilowski K, Buchwitz M, Reuter M, Tretner A, Erzinger J, Heinze D, Burrows J P, Bovensmann H 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 2207
- [8] Platt U, Perner D, Patz H 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329

- [9] Si F Q, Xie P H, Dou K, Zhan K, Liu Y, Xu J, Liu W Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2867 (in Chinese) [司福祺, 谢品华, 窦科, 詹铠, 刘宇, 徐晋, 刘文清 2010 物理学报 **59** 2867]
- [10] Hao N, Zhou B, Chen L M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1529 (in Chinese) [郝楠, 周斌, 陈立民 2006 物理学报 **55** 1529]
- [11] Xu J, Xie P H, Si F Q, Li A, Liu W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 024204 (in Chinese) [徐晋, 谢品华, 司福祺, 李昂, 刘文清 2012 物理学报 **61** 024204]
- [12] Zhou B, Liu W Q, Qi F, Li Z B, Chui Y J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1818 (in Chinese) [周斌, 刘文清, 齐峰, 李振壁, 崔延军 2001 物理学报 **50** 1818]
- [13] Bovensmann H, Burrows J P, Buchwitz M, Frerick J, Noel S, Rozanov V V, Chance K V, Goede A P H 1999 *J. Atmos. Sci.* **56** 127
- [14] Burrows J P, Holzle E, Goede A P H, Visser H, Fricke W 1995 *Acta Astronaut.* **35** 445
- [15] Buchwitz M, Beek R, Bramstedt K, Noel S, Bovensmann H, Burrows J P 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 1945
- [16] Krijger J M, van W M, Aben I, Frey R 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 2881
- [17] Frankenberg C, Platt U, Wagner T 2005 *Atmos. Chem. Phys.* **5** 9
- [18] Rodgers C D 1976 *Rev. Geophys.* **14** 609
- [19] Perliski L M, Solomon S 1993 *J. Geophys. Res. Atmos.* **98** 10363
- [20] Wagner T, Burrows J P, Deutschmann T, Dix B, Friedeburg C, Frieß U, Hendrick F, Heue K P, Irie H, Iwabuchi H, Kanaya Y, Keller J, McLinden C A, Oetjen H, Palazzi E, Petritoli A, Platt U, Postlyakovo O, Pukite J, Richter A, van Roozendaal M, Rozanov A, Rozanov V, Sireich R, Sanghavi S, Wittrock F 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 1809
- [21] Buchwitz M, Beek R, Noel S, Burrows J P, Bovensmann H, Bremer H, Bergamaschi P, Kerner S, Heimann M 2005 *Atmos. Chem. Phys.* **5** 3313
- [22] Gloudemans A M S, Krol M C, Meirink J F, Laar A T J, Werf G R, Schrijver H, Broek M M P, Aben I 2006 *Geophys. Res. Lett.* **33** L16807
- [23] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A 2005 *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **96** 139
- [24] Hannelore K R, Geert K M 2011 MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules.//www.atmosphere.mpg.de/spectral-atlas-mainz
- [25] Schneider M, Romero P M, Hase F, Blumenstock T, Cuevas E, Ramos R 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 323
- [26] Greenblatt G, Orlando J, Burkholder J, Ravishankara A 1990 *J. Geophys. Res.* **95** 18577
- [27] Solomon S, Portmann R W, Sanders R W, Daniel J S, Madsen W, Bartram B, Dutton E G 1999 *J. Geophys. Res.* **104** 12047
- [28] Lee D S, Köhler I, Grobler E, Rohrer F, Sausen R, Gallardo K L, Olivier J G J, Dentener F J, Bouwman A 1997 *Atmos. Environ.* **31** 1735

Measurement of industrial gas pollutant emissions using differential optical absorption spectroscopy*

Sun You-Wen Liu Wen-Qing[†] Xie Pin-Hua Fang Wu Zeng Yi Si Fu-Qi
Li Xian-Xin Zhan Kai

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 20 April 2012; revised manuscript received 25 July 2012)

Abstract

In this paper, we present a method of measuring the industrial gas pollutant emissions concentration by using differential optical absorption spectroscopy (DOAS). The dust and water vapor which affect the spectrum fitting are filtered by the sample and pretreatment system. In order to avoid the photolysis of SO₂ with high concentration, the pretreated smoke mixtures are heated to 150 °C. In the process of DOAS retrieval, the reference absorption cross sections (185—235 nm) of SO₂, NO and NO₂ at high temperature are calculated by applying the Voigt broadening method to the original absorption cross sections at low temperature. The influences of temperature, pressure and instrument function are taken into account in the calculation. A validation study of SO₂ and NO measurement is performed by comparing with the results measured by a non-dispersive infrared analyzer. The result shows that they are in good agreement with each other indicating that the DOAS technique has a potential application to industrial gas pollutant emissions measurement.

Keywords: environmental pollution measurements, optical testing technique, DOAS spectrum fitting

PACS: 07.88.+y, 42.87.-d, 42.72.Bj, 33.20.Lg

DOI: 10.7498/aps.62.010701

* Project jointly supported by the National High-Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA063006), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40805015), and Excellent Youth Scientific Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 10040606Y28).

[†] Corresponding author. E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn