



基于化学发光法的高纯气体中ppb量级NO_x浓度测量

张猛 彭志敏 杨乾锁 丁艳军 杜艳君

Measurement of NO_x concentration at ppb level in high-purity gases based on chemiluminescence method

Zhang Meng Peng Zhi-Min Yang Qian-Suo Ding Yan-Jun Du Yan-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 137802 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220061

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220061>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双腔比对折射率法测定气体压力

Measurement of gas pressure by double-cavity comparison refractive index method

物理学报. 2022, 71(8): 080601 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212234>

对流层顶高对拉萨地区温室气体柱浓度反演的影响

Influence of tropopause height on inversion of greenhouse gas column concentration in Lhasa, China

物理学报. 2020, 69(13): 130201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191431>

基于页岩气返排液中污染气体浓度及扩散模型研究

Pollution gas concentration and diffusion model in shale gas flowback fluid

物理学报. 2021, 70(13): 130202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210017>

混合气体测量中重叠吸收谱线交叉干扰的分离解析方法

Separation and analysis method of overlapping absorption spectra with cross interference in gas mixture measurement

物理学报. 2021, 70(14): 144203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210286>

非一维应变冲击加载下高纯铜初始层裂行为

Incipient spallation of high purity copper under non-one-dimensional strain shock waves

物理学报. 2020, 69(3): 034601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191104>

基于气体折射率方法的真空计量

Vacuum metrology based on refractive index of gas

物理学报. 2020, 69(15): 150601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200706>

基于化学发光法的高纯气体中 ppb 量级 NO_x 浓度测量*

张猛¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 彭志敏⁴⁾ 杨乾锁²⁾³⁾ 丁艳军⁴⁾ 杜艳君^{1)†}

1) (华北电力大学控制与计算机工程学院, 北京 102206)

2) (中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

3) (中国科学院力学研究所, 流固耦合系统力学重点实验室, 北京 100190)

4) (清华大学能源与动力工程系, 电力系统与发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

(2022 年 1 月 10 日收到; 2022 年 3 月 8 日收到修改稿)

高纯气体在半导体器件制作及燃料电池等行业应用广泛, 但其杂质气体直接对加工精度及效果产生显著影响, 因此对关键痕量杂质气体进行浓度诊断尤为必要. 本文基于化学发光光谱理论和氮氧化物催化转化机理, 设计了一套痕量 NO/NO_x 同步高精度测量系统, 通过标定实验可知, 该测量系统具有高线性度 ($R^2 = 0.99967$)、高灵敏度、低检测下限 (约 25 ppt, 1 ppt = 10^{-12})、易操作性等优势; 同时, 综合考虑不同背景气体对荧光、磷光的淬灭效应, 建立不同高纯气体中 NO_x 测量方法, 并利用该探测系统对实验室常用 4 种高纯气体 (Ar, O_2 , CO_2 , N_2) 中 ppb 量级的氮氧化物进行测量, 结果表示 CO_2 中的 NO 含量最高, 约为 9 ppb (1 ppb = 10^{-9}), 其他高纯气体中的 NO 含量较低, 仅有 0—4 ppb, 4 种高纯气体的 NO_2 含量均较低 (<6 ppb); 最后结合气体制备及提纯方式对高纯气体中杂质 NO_x 含量进行评价及分析, 旨在为燃料电池、半导体器件制备等尖端科技领域提供可靠的杂质气体成分诊断方法和数据基础.

关键词: 化学发光, 高纯气体, 痕量气体, 淬灭

PACS: 78.60.Ps, 42.55.Ks, 33.50.Hv

DOI: 10.7498/aps.71.20220061

1 引言

随着科技的发展, 社会生产对高纯气体的需求日益增加, 尤其是在航空航天、半导体、等离子体干刻、大规模集成电路及燃料电池等行业^[1,2]. 然而, 受限于气体的提纯方式, 高纯气体中仍存在多种杂质成分, 主要包括水、氧气、硫化物、氮化物等痕量气体^[3]. 气体杂质成分对加工精度具有显著影响. 如, 在质子交换膜燃料电池工作时, 高纯氢气携带的痕量杂质气体 (H_2S , SO_2) 对阴极催化剂具

有毒化作用, 产生不可逆的破坏行为^[4]; 杂质痕量气体也是影响大规模集成电路生产质量的关键因素, 不仅会直接影响晶体的生成速率, 而且一定程度上决定了结构的应变分布^[5], 导致结构缺陷. 因此, 对高纯气体中关键痕量杂质气体的浓度进行检测尤为必要.

不同杂质气体的定量检测手段因其特性而存在差异, 其中热导池 (TCD)、氦离子化 (HID)、脉冲放电氦离子化 (PDHID)、质谱法 (MS) 方法具有较强普适性, 可以实现绝大多数永久性气体组分浓度的检测. 对于常见影响加工精度的杂质气体,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFB2006002) 和华能集团总部科技项目‘基础能源科技研究专项’ (批准号: HNKJ20-H50) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: YanjunDu@ncepu.edu.cn

测量方法更为多样,如 O_2 杂质组分,通常借助电子捕获 (ECD)、微量 O_2 分析法、调制二极管激光吸收光谱法 (TDLAS)、质谱法等方法进行定量测量^[6],其中 TDLAS 法借助 Herriott 池等装置可实现 ppb ($1 \text{ ppb} = 10^{-9}$) 量级的检测,测量精度相对较高^[7,8]. 对于硫化物杂质的定量检测,常采用火焰光度法 (FPD),基于原子光谱理论和光电转换测量装置实现 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) 量级的检测,但高纯气体中的硫化物含量一般在 ppb 量级,利用该检测手段很难进行标定. 相比于硫化物检测,ppb 量级含氮化合物的检测可以借助热离子化 (TID) 实现,检测限为 10^{-13} — 10^{-8} g/s,但其只能检测物质的含氮总量,难以对不同氮化物分子 (NO , NO_2 , HNO_3 ...) 进行选择识别,因此对于 NO_x ($NO_x = NO + NO_2$) 气体检测并不适用^[9]; TDLAS 法虽对 NO_x 气体具有高选择性,但是难以实现亚 ppb 量级测量,所以探究高纯气体中 ppb 量级的硫化物、氮化物等微量杂质气体高识别性、高灵敏度的检测方法具有重要意义.

相比于上述检测手段,化学发光法具有高灵敏度、低检测下限、易操作性等优点^[10–12],可以实现高纯气体中 ppb 量级的氮化物 (硫化物) 杂质组分的快速检测. 该测量方法遵循发射光谱原理,当 NO (SO 中间体) 与 O_3 发生有效碰撞时发生氧化反应,通过化学激发方式生成激发态的 NO_2 (SO_2) 分子,该分子不稳定,迅速退激发至基态并对外辐射光子^[13],对应的辐射光子数与参加反应的粒子数成正比,通过弱光探测器探测相应的积分光强信息进而反演粒子数浓度,最终实现痕量杂质气体的低浓度检测^[14]. 1966 年,Clough 等^[15] 发现激发态 NO_2 退激发时会对外辐射光子并用单色仪确定相应波长范围 (600—3000 nm, 中心波长约为 1200 nm),为分子光谱的识别及诊断提供了理论依据. 1970 年,Fontijn 等^[16] 通过优化测量装置获得了 4 ppb NO 的化学发光信号,初步实现了低浓度 NO 的测量. 1989 年,Ridley 等^[17] 通过大功率真空泵降低反应腔真空度以减弱淬灭效应影响,实现了 1 ppt 的 NO 测量下限,使得该测量方法的检测下限得到进一步突破,但是大流量真空泵由于重量大、寿命短、操作复杂等原因,并未得到广泛应用. 为了进一步实现其他形式的氮化物 (NO_2 , HNO_3 ...) 的测量,20 世纪末,研究学者对相应的转换机制进行了大量研究^[18]. Kliner 等^[19–21] 发现在高温环境中,

NO_2 可以被金属 (Au , Ag , Pt , Mo) 催化还原成 NO 产物,同时, Bollinger 等^[22] 探究了 HNO_3 及其他氮氧化物在高温金管内被 CO 气体催化转换成 NO 的规律,实现了其他形式含氮化合物的间接测量.

本文首先结合高比表面积、高孔隙率铂网设计形成 NO_2 催化转化反应器 (转化率 $\eta > 98\%$),自主设计搭建高精度、低检测下限的 ppb 量级浓度的 NO_x 实时测量系统;然后,利用氮气稀释的标气对自主设计的弱光探测系统进行标定,并综合考虑不同背景气体的荧光、磷光淬灭效应,建立常见气体背景条件下 NO_x 浓度测量方法;最后,利用所建立的测量理论及系统对 4 种常见高纯气体中痕量 NO_x 气体进行测量,并结合气体的制备及提纯工艺对高纯气体中的 ppb 量级 NO_x 浓度含量进行评价,旨在为燃料电池、半导体器件制备等尖端科技领域提供可靠的杂质气体成分诊断信息,降低痕量杂质气体对加工工艺的影响.

2 理论基础

2.1 化学发光理论

在常温低压条件下, NO 分子与 O_3 分子发生有效碰撞时生成激发态的 NO_2 (NO_2^*)^[23],该激发态产物稳定性差,会迅速退激发至基态并对外辐射特定波段的光子. 当臭氧浓度过量时,辐射积分光强与 NO 浓度呈现线性相关规律^[24],故可以利用弱光探测器 (PMT) 对其化学发光光强进行探测,进而获得 NO 浓度.

化学发光详细反应机理如图 1 所示. 化学激发产生单线态形式 (S_i) 的激发态电子,基于 Frank-Condon 原理^[25],激发能级上的电子通过振动弛豫方式转移至势能面极小值处,然后进行辐射跃迁回到基态并对外释放光子 (荧光)^[26];在自旋耦合作用下,电子在单线态能级和三线态能级交叉点处,其自旋方向改变发生系间窜越,从单线态能级转移到三线态能级,然后通过振动弛豫到达能级势能面的极小值位置,最后以光子辐射形式退至基态 (磷光). 以上两种退激发辐射光子波长范围覆盖可见光、近红外及中红外波段 (600—3000 nm),但由于 PMT 光谱响应波段多为可见光及近红外范围 (600—1200 nm),可利用两者的交叉光谱区域进行 NO_x 测量. 此外, NO_2^* 退激发时存在无辐射现象,激发

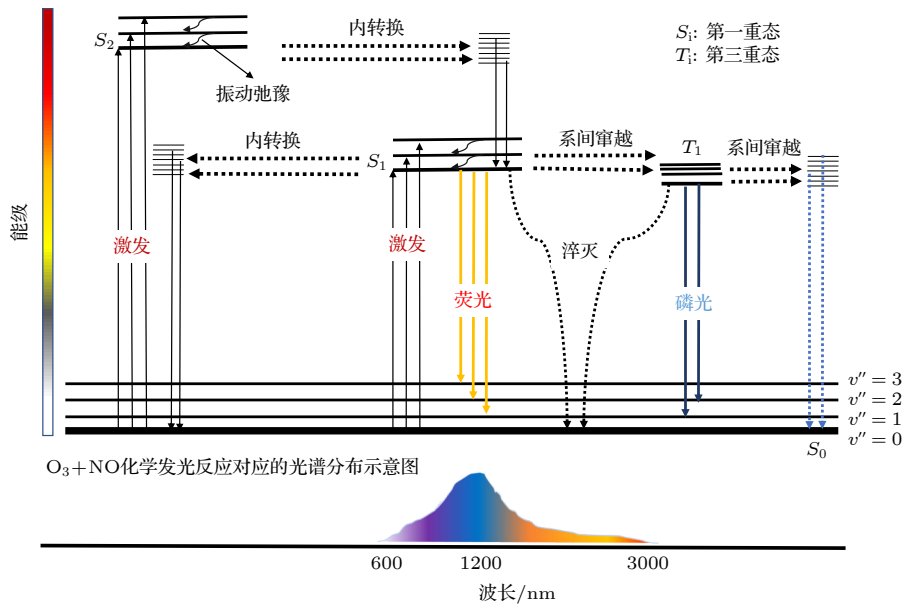
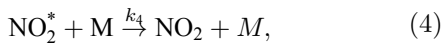
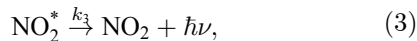
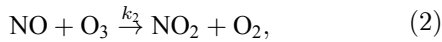
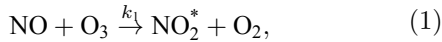


图 1 NO 与 O₃ 化学发光反应能级跃迁原理示意图

Fig. 1. Schematic diagram of chemiluminescence reaction level transition of NO and O₃.

态分子或直接与第三体 (O₂, N₂, O₃...) 碰撞, 发生无辐射形式的能量转移淬灭^[27]. 当单线态能级与基态能级能量相同时, 激发态电子会以振动弛豫方式进入基态能级并在能量极小值位置以声子及热的形式到达基态, 该过程无光子辐射. 以上物理过程涉及的主要化学反应方程式如 (1)–(4) 式所示^[28]:



式中, k_i 是化学反应速率常数, 用于表征化学反应速率快慢, 由实验测得^[26,29]. M 是参与碰撞淬灭的第三体 (N₂, O₂, O₃, CO₂, Ar...). (1) 式是 NO 与 O₃ 反应的主要途径, 其效率由反应室体积、结构、压强及气体流速、温度和臭氧浓度等物参决定^[30]. (2) 式为少量 NO₂^{*} 分子的无辐射退激发行为. (3) 式中激发态 NO₂^{*} 退激发辐射光子行为受到 (4) 式影响^[29], 其中 (4) 式为激发态分子退级时的淬灭行为. 当反应腔压力减小时, 粒子数体密度降低, NO₂^{*} 与第三体碰撞概率降低, 淬灭现象减弱. 但气流流速过快时, NO 分子在反应室滞留时间缩短, 可能会降低 (1) 式的反应效率, 综合各种因素, 化学发光的探测光强如 (5) 式所示^[16]:

$$I = I_0 \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) \left(\frac{k_3}{k_3 + k_4 [M]} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{\tau_{\text{react}}}{\tau_{\text{NO}}} \right) \right], \quad (5)$$

式中 I 是弱光探测器检测到的实际光强, I_0 是 NO 分子仅通过 (1) 式、(3) 式反应途径时的理论辐射光强. τ_{react} 是 NO 分子在反应腔的残余寿命, τ_{NO} 是 NO 分子的反应寿命. 当探测系统的结构和实验参数一定时, 探测光强 I 值与稀释平衡气体的种类有关, 故本文在实际 NO 浓度测量时考虑了不同平衡气体引入的淬灭效应^[27].

3 实验装置

3.1 测量系统

化学发光 NO_x 探测系统装置如图 2 所示, 主要包括 NO₂ 催化转化模块、等离子体 (空气源)、长方体反应腔、弱光探测模块及 Labview 信号采集模块. NO₂ 催化转化模块是由高比表面积、高孔隙率钼网多层堆积而成, 可以在 350 °C 高温条件下, 将 NO₂ 催化还原被还原成 NO, 还原效率高于 98%. 在高温条件下, 高价氮氧化物、硝酸等其他杂质组分也会参与催化还原反应生成 NO, 但考虑以上气体在高纯气体中含量相对 NO_x 浓度较低, 因此本文认为 Mo 催化转化后 NO 来自于 NO₂ 杂质组分. 在实际测量过程中, 等离子体为化学发光反应提供过量臭氧, 本文臭氧制备采用高压介质阻挡放电方

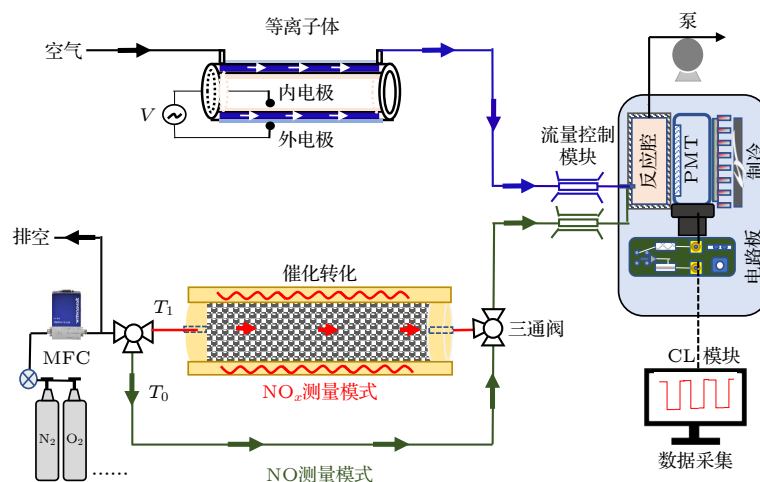


图2 化学发光测量系统装置示意图. V 为可调节脉冲型高压电源; MFC 为流量控制计; CL 为化学发光; PMT 为光电倍增管; T_0 为 NO 测量模式通道; T_1 为 NO_2 测量模式通道

Fig. 2. Schematic diagram of chemiluminescence measurement system. V is adjustable pulse high voltage power supply; MFC is flow control meter; CL is chemiluminescence; PMT is photomultiplier tube, T_0 is NO measurement mode channel; T_1 is NO_2 measurement mode channel.

式, 在玻璃材质的圆筒内外粘贴铝箔电极, 放电间距为 1.25 mm, 介质厚度为 1.5 mm, 当电极间脉冲电压为 6 kV, 频率为 80 Hz、占空比为 1.7% 时, 流速为 70 mL/min 的空气流经板间缝隙时发生电离 (图中蓝色区域), 产生约 1000 ppm 的臭氧, 后经流量控制模块进入反应腔 (如蓝色箭头所示). 由于样气路和反应腔内的气体残留导致系统响应产生滞后, 故反应腔不宜过大, 本文采用小型长方体形状腔体, 尺寸为 8 mm × 8 mm × 20 mm, 为了提高反应腔的化学反应效率, 两路气体在入口处采用套管混合方式, 并且将出气口远离进气口以提高气体残余寿命. 同时为了提高光收集效率, 内壁贴有镀银高反射平面镜. 化学发光光强通过弱光探测系统进行探测, 为了避免杂散光的干扰, 在 PMT 探测靶面前放置红光滤波片 (恒洋光学, HGLP), 同时为了降低 PMT 本身热噪声干扰, 利用珀尔帖对其进行制冷, 温度控制在 $-6\text{ }^\circ\text{C}$ 左右. 弱光探测信号输出时, 通过跨阻放大方式将光电流信号转换成电压信号, 再结合信号放大电路来增加信号的信噪比以提高系统的探测下限, 然后借助 Labview 软件和采集卡 (ART Technology, 8502) 硬件等对信号进行实时采集和处理.

3.2 测量逻辑及方案

为了实现 NO/ NO_x 同步测量, 首先需确定测量系统的背景信号. 切断等离子体的高压电源, 打

开真空泵保持反应腔稳定在负压状态, 样气路和臭氧路的气体通过流量控制模块稳流后进入反应腔, 进气流量分别为 70 mL/min 和 700 mL/min, 此时弱光探测系统的电压信号记作测量系统的背景信号. 该基线由系统的机械振动、气体扰动、反应腔内杂散光、PMT 热噪声、电路板内电流噪声等多种因素决定, 计算 NO_x 浓度值时需将其扣除. 获得稳定的背景信号后, 依次进行 NO/ NO_x 测量. 打开等离子体的高压电源, 电离产生的臭氧经过聚四氟乙烯管, 迅速进入反应腔与 NO 气体发生化学反应退激发光, 其光信号经过弱光探测系统转化成电压信号. 当样气路的三通阀切换至 T_0 时 (绿色气路), 进入 NO 测量模式, 该模式持续 10 s, 由数字式计时器自动控制, 对应 NO 信号如黑色短划线部分所示, 将其扣除背景信号后即为 NO 信号. 当三通阀自动切换为 T_1 时 (红色气路), 待测样气进入高温加热的钼催化转化器中, NO_2 在高温条件下会被 Mo 催化还原成 NO, 经过还原的样气流经聚四氟乙烯管路进入反应腔与臭氧混合, 对应的化学发光信号通过弱光探测系统转换成电压信号, 该信号扣除 NO 信号后可得 NO_2 信号. 以上 NO/ NO_x 测量模式通过三通阀进行动态切换, 不同模式下的化学反应弱光信号借助采集卡硬件及 Labview 软件等实现动态采集, 采样间隔设置为 1 s, 故可以得到方波分布形式的电压信号.

如图 3 为化学发光探测系统对 63.3 ppb NO₂ 和 39 ppb NO 混合标气的动态测量结果. 关闭臭氧时的背景信号约为 0 mV, 当测量系统切换至 NO 测量模式时, 混合样气中的 NO 电压信号约为 3 mV, 明显高于背景信号幅值, 说明该测量系统的灵敏度高, 测量下限低. 在 NO₂ 测量模式下, NO_x 混合气体经过铂催化转化器后 NO 电压信号约为 9 mV, 扣除催化转化前 NO 电压信号即得 NO₂ 电压信号, 约为 6 mV, 信噪比约为 40. 在模式切换时, 测量系统响应迅速, 约为 1 s, 对于可以用于 ppb 量级 NO_x 浓度的实时检测.

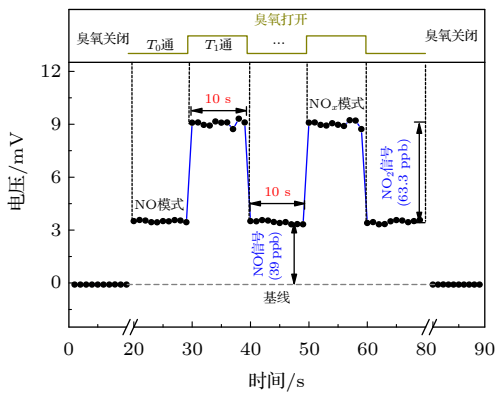


图 3 化学发光探测系统对 63.3 ppb NO₂ 和 39 ppb NO 混合标气的动态测量结果

Fig. 3. Dynamic measurement results of 63.3 ppb NO₂ and 39 ppb NO mixed standard gas by chemiluminescence detection system.

4 结果与讨论

4.1 测量系统性能

本文对 NO_x 测量系统的综合测量性能进行探究, 通过标定实验和 Allan 方差分析来获取测量系统的线性响应系数及探测下限. 基于稀释法, 用高纯 N₂ 对 NO₂ 标气 (10 ppm, 氮气平衡,) 进行稀释, 以制备不同浓度的 NO₂ 标气, 浓度范围为 63.3—605 ppb, 共 10 个浓度点. 测量方式如 3.2 小节所述, 每种工况测量时间为 10 s, 每个浓度工况重复测量 5 次, 取其平均值作为浓度测量值. 图 4(a) 为测量原始信号, 在浓度一定时, 电压信号由于三通阀周期性切换而呈现方波分布规律, 背景噪声信号幅值约为 -0.9 mV, 虽然测量系统在标气浓度增大时, 可能会引入更多的光电流噪声影响, 但这对背景信号贡献很小, 故在假设系统温漂很小及其他慢变噪声成分很低时, 近似认为初始背景信号值不随

时间而变化. 图 4(b) 表明, 不同 NO₂ 浓度下的化学发光信号与其浓度呈现强相关性, 其拟合相关系数 R^2 为 0.99967, 线性关系式为 $y = 0.093x - 0.458$ (y 为电压信号, x 为 NO₂ 浓度). 在气体扰动及 PMT 光电流等因素干扰下, NO_x 的电压信号会产生微小波动, 当 NO₂ 浓度为 370 ppb 时, 信噪比约为 383. 测量系统线性度受到铂催化转化器转换效率、NO 反应效率、光收集效率等诸多因素影响, 当铂催化转化器转化效率不稳定时, NO₂ 的转化系数不再是常数, 由于线性系统不稳定性传递关系, 浓度输入量和电压输出量不再呈现线性相关规律, 结合高线性度的标定结果可推知本文铂催化转化器的转化效率较稳定. 此外, 当臭氧量不足时, NO 分子在反应室驻留阶段与 O₃ 分子的有效碰撞概率降低, 导致探测系统 NO 捕捉能力减弱, 探测光强随之呈现非线性分布, 线性结果再次说明本文选取的臭氧浓度 (1000 ppm) 对于测量系统的线性度而言比较合理.

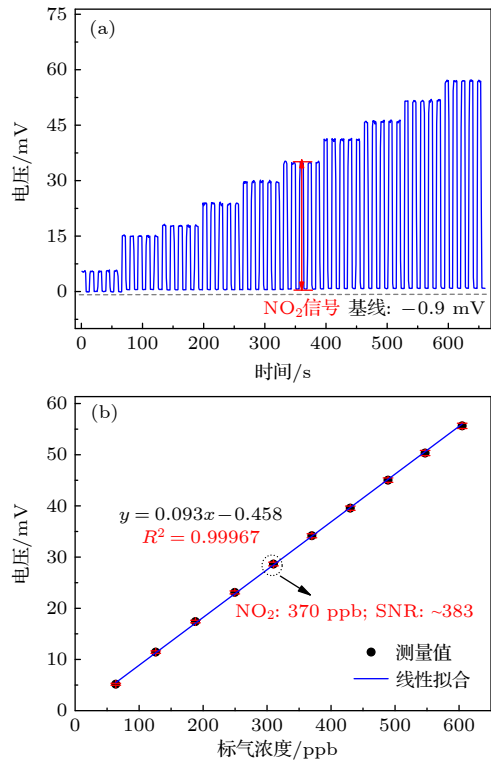


图 4 不同 NO₂ 标气浓度测量结果 (a) 不同 NO₂ 浓度下对应 5 个周期的原始测量信号; (b) 不同 NO₂ 标气浓度的电压信号及其线性拟合曲线

Fig. 4. Different NO₂ standard gas concentration measurement: (a) Original measurement signals corresponding to 5 cycles at different NO₂ concentrations; (b) voltage signals of different NO₂ gas concentrations and their linear fitting curves.

为了确定系统的测量下限, 关闭数字式计时器, 切换至 NO_x 持续测量模式, 依次对空气及“零气”(经过活性炭和高锰酸钾过滤的空气) 进行 30 min 测量, 结果如图 5 所示, 在积分时间为 1 s 时, 相比于“零气”源, 空气源的 Allan 方差均方根更高, 噪声水平增加的主要原因为空气中的 NO_2 浓度较高 (10—20 ppb), 化学发光信号增强时会使 PMT 的光电流噪声增大, 该噪声符合泊松分布规律, 由于其频率波段较高, 可以通过延长积分时间方式进行消除. 当积分时间延长至 15 s 时, 光电流噪声影响基本被消除, 空气和“零气”源的噪声水平相当. 随着积分时间的延长, 白噪声等其他高频噪声影响进一步被消除, 当积分时间为 285 s 时, 探测系统获得最低检测下限, 检测值为 25 pptv (1σ), 当积分时间继续延长时, 系统中温度漂移等慢变噪声成为噪声主导因素, 基线漂移会引入测量误差, 导致系统测量精度有所降低.

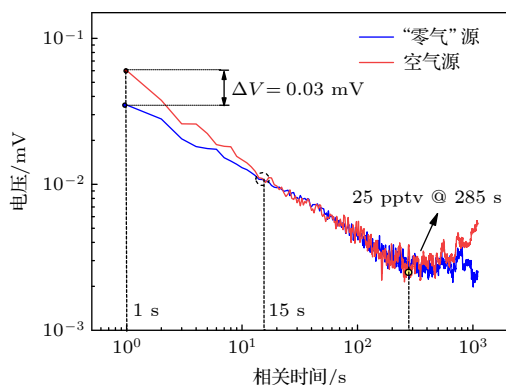


图 5 “零气”和空气源时测量系统电压信号的 Allan 标准差
Fig. 5. Allan standard deviation of the voltage signal of zero gas and air for the measurement system.

4.2 高纯气体中 NO_x 浓度淬灭效应修正

在 NO_x 测量系统中, 反应腔内 NO 的化学发光光强不仅与 NO 粒子数有关还与平衡气体的种类有关, 当 NO 浓度恒定时, 平衡气体种类是影响化学发光效率的重要因素. 在反应腔内, 化学反应生成的 NO_2^* 分子退激发时会对外辐射光子 (荧光、磷光) 或与第三体碰撞发生淬灭. 其中荧光寿命相对较短, 约为 $10^{-9} - 10^{-6}$ s, 在 NO_2^* 激发态电子跃迁回基态过程中, NO_2^* 分子与第三体发生碰撞淬灭或能量转移淬灭概率较低, 能量消耗较小. 但对于磷光而言, 系间窜越行为需要的周期较长, 约为 $10^{-4} - 10$ s, 磷光淬灭现象显著增加, 成为影响化学

发光效率的主要因素. 碰撞淬灭或能量转移淬灭过程与平衡气体的黏性及其分子能级分布相关, 即当 NO_x 浓度一定时, 背景气体种类发生变化, 化学发光效率亦会随之改变. 因此, 在利用化学发光法对不同背景气稀释环境下的 ppb 量级 NO_x 浓度进行检测时, 需要考虑背景气体种类改变导致的化学发光淬灭效应差异, 避免引入测量误差.

对于特定的第三体气体, 相应的碰撞淬灭和能量转移淬灭效应相互耦合, 难以对其各物理过程中的淬灭系数进行独立测量, 故在本文中, 只考虑由于气体组分不同而引入的综合淬灭系数差异. 在保证稀释气体中 NO_x 摩尔体积比一定时, 依次改变第三体气体的摩尔体积比以探究不同第三体气体相对 N_2 的淬灭系数, 结果如图 6 所示. 相比于氮气, 氩气的淬灭现象减弱, 当氩气摩尔体积比例为 100% 时, 实验测得的相对淬灭系数约为 0.73, 即化学发光信号相对增大 27%. 相比而言, CO_2 的淬灭效应明显, 当平衡气体完全替换成 CO_2 时, 相对淬灭系数增加至 2, 相应光强减弱至原来的 50%. 此外, 氧气的相对碰撞系数仅有约 1.115, 与氮气接近. 故当背景气体种类发生改变时, 需要考虑不同气体化学发光淬灭效应的差异, 对测量结果加以修正.

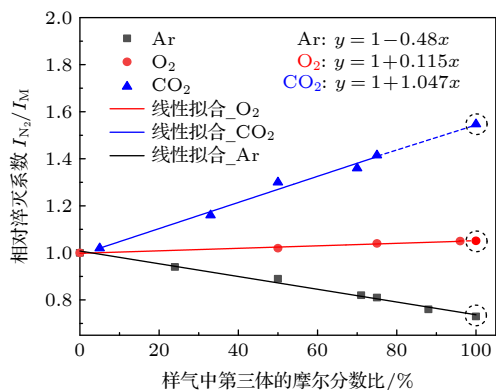


图 6 第三气体的相对淬灭系数^[31]
Fig. 6. Relative quenching coefficient of the third gas^[31].

4.3 高纯气体中 NO_x 浓度测量

硅烷、锗烷、磷烷、砷烷、三氟化硼作为半导体及燃料电池行业常用气体, 其中锗烷、磷烷、砷烷、三氟化硼高纯气体中 NO_x 虽然理论上可以借助化学发光探测系统实现测量, 但考虑到催化还原装置寿命及人员安全问题, 本文仅基于上述测量系统及建立的高纯气体测量理论和方法, 对常用的高纯气

体 (N₂: 99.999%; Ar: 99.999%; O₂: 99.5%; CO₂: 99%) 中 NO_x 浓度进行定量测量.

实验时, 借助流量控制模块保证高纯气体的进气量相同, 此时, 化学发光光强由高纯气体中 NO_x 杂质浓度及淬灭效应决定. 测量结果主要如图 7 所示, 黑色虚线之间的信号差值源于样气中 NO₂ 成分 (红色箭头) 或 NO 成分 (蓝色箭头), 如, 纯 O₂ 中 NO₂ 电压信号为 0.3 mV, NO 电压信号为 0.11 mV, 信噪比分别为 3 和 1. 其中空气中 NO₂ 含量最高, 主要是由于车辆尾气、工业排放所致 [32]. “零气”是将空气经过活性炭和高锰酸钾进行过滤处理后的气体, 其中的氮氧化物组分会被有效脱除, 因此相比于空气测量结果, 其 NO_x 含量很低, NO 及 NO₂ 浓度仅有 2 ppb 左右, 如表 1 所示.

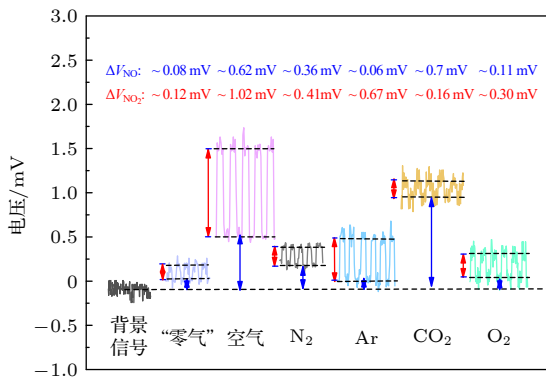


图 7 空气、“零气”及高纯气体中 NO_x 浓度测量

Fig. 7. Measurement of NO_x concentration in air, zero gas and high purity gas.

表 1 不同组分高纯气体的 NO_x 转换系数及其测量结果修正值

Table 1. NO_x conversion coefficient of different high-purity gas components and modification of measurement results.

高纯气体组分	线性系数 (<i>m</i>)	<i>I</i> _{N₂} / <i>I</i> _M	浓度修正值 (ppb, 高纯气体)	
			NO	NO ₂
O ₂	0.115	1.115	~1.4	~2.9
CO ₂	1.047	2.047	~8.9	~2.3
Ar	-0.48	0.73	~0.5	~5.2
N ₂	0	1	~3.9	~4.4

注: 相对淬灭系数 *R_m* 可以用公式 $R_m = 1 + m \cdot d\{M\}$ 描述, 式中 *m* 为线性拟合系数, {*M*} 为 *M* 的物质的量的比. 具体公式推导见文献 [31].

基于不同平衡气体的测量方法, 高纯气体中 NO_x 测量结果如表 1 所示. CO₂ 中 NO 的含量相对较高, 约为 9 ppb, 相比于 Ar, O₂, N₂ 的空气液化方式, 其提纯流程更为复杂: 首先需在烟气、化

工尾气等恶劣环境中利用碱液进行碳捕捉, 该环节会吸收较多 NO_x 杂质气体, 随后在高压低温环境中 (7—8 MPa, -20 °C 左右) 进行液化处理时, NO_x 杂质亦会随之发生物态变化, 在进一步的蒸馏解析过程中 (温度升高, 压力降低), CO₂ 挥发会携带混合液体的痕量 NO_x 气体, 由于 NO_x 的沸点和 CO₂ 沸点不同, CO₂ 高纯气体中的 NO_x 绝对含量很低 (ppb 量级), 但导致高纯 CO₂ 气体中的 NO_x 含量相对偏高. 其他 3 种高纯气体均是通过直接空气液化再精馏得到, 因为空气中的 NO_x 浓度含量很低, 故提纯后的 NO_x 杂质气体浓度偏低. 在纯氧环境中, 由于其氧化作用, 杂质 NO 残留较少, 仅为 1.4 ppb 左右, 相应 NO₂ 浓度会有所增大, 约为 2.9 ppb. 在纯 Ar 气体中, NO 含量很低, 约为 0.5 ppb, 但其 NO₂ 浓度含量偏高, 约为 5.2 ppb, 这可能与气体精馏时的温度和压强有关. 在纯氮体系中, NO 含量约为 3.9 ppb, NO₂ 含量约为 4.4 ppb, 故用纯氮气对 NO 标气进行高倍稀释时, 需要考虑平衡气体引入的浓度稀释误差. 如在将浓度为 10 ppm NO 利用高纯氮气稀释至 20 ppb 时, 高纯氮气中的 2 ppb NO 杂质会引入约 10% 的稀释误差. 本文在利用稀释法对标气进行稀释时, 考虑了高纯 N₂ 系统中 ppb 量级的 NO 杂质气体引入的稀释误差并加以修正, 进而提高系统测量的准确性.

5 结论

本文基于化学发光光谱理论和催化转化机理设计了一套氮氧化物测量系统, 并通过气路自动切换方式实现 ppb 量级 NO_x 浓度的实时测量. 标定实验结果表明, 系统对氮气平衡的不同浓度 NO 标气线性响应度高, 其拟合相关系数 *R*² 约为 0.99967, 同时对系统进行空气和“零气”源的 Allan 方差分析表明, 当积分时间约为 285 s 时, 系统的慢变和快变噪声综合影响最小, 最低探测下限约为 25 ppt, 结果说明化学发光法相比于其他氮氧化物 (硫化物) 测量方法, 具有高信噪比、低探测下限等优势. 随后综合考虑不同背景气体的淬灭效应, 建立不同背景气体的测量理论和方法, 借助上述系统对常见的 4 种高纯气体中的 ppb 量级的氮氧化物进行测量, 其中 CO₂ 中的 NO 含量较高, 约为 9 ppb 左右, 其他高纯气体中的 NO 含量均很低 (< 4 ppb), 主要由于 CO₂ 提纯不同于其他 3 种高纯气体的空

气液化方式, 该气体需要在烟气、化工尾气中进行初步碳捕捉后再精馏。综上, 化学发光法可以实现高纯气体中 ppb 量级的 NO_x 浓度测量, 为降低高纯气体中杂质成分对加工工艺影响提供可靠、必要的浓度诊断信息。

参考文献

- [1] Funke H H, Grissom B L, McGrew C E, Raynor M W 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 3909
- [2] Shan J, Wang Y, Wang J, Jin P J, Ji X X 2020 *Low Temper. Spec. Gas.* **38** 32 (in Chinese) [单静, 王莹, 王杰, 靳鹏杰, 吉雪霞 2020 低温与特气 **38** 32]
- [3] Pan Y, Deng F F, Wang W K, Yang J W, Zhang T, Lin J J, Long Z, Yao W M, Fang (in Chinese) [Z 2021 *Nat. Gas Ind.* **41** 115 (in Chinese) [潘义, 邓凡锋, 王维康, 杨嘉伟, 张婷, 林俊杰, 龙舟, 姚伟民, 方正 2021 天然气工业 **41** 115]]
- [4] Sethuraman V A, Weidner J W 2010 *Electrochim. Acta* **55** 5683
- [5] Myrberg T, Jacob A P, Nur O, Friesel M, Willander M, Patel C J, Campidelli Y, Hernandez C, Kermarrec O, Bensahel D 2004 *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **15** 411
- [6] Niu L H, Li S, Yu S L 2017 *Guangzhou Chem. Indust.* **44** 117 (in Chinese) [牛丽红, 李胜, 于世林 2017 广东化工 **44** 117]
- [7] Engel G S, Moyer E J 2007 *Opt. Lett.* **32** 704
- [8] Chao X, Jeffries J B, Hanson R K 2011 *Appl. Phys. B* **106** 987
- [9] Sun X Y 1988 *Chin. J. Chromatogr.* **6** 334 (in Chinese) [孙逊运 1988 色谱 **6** 334]
- [10] Li H, Liu W Q, Kan R F 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 046103
- [11] Dickerson R R, Delany A C, Wartburg A F 1984 *Rev. Sci. Instrum.* **55** 1995
- [12] Delany A C, Dickerson R R, Melchior F L, Wartburg A F 1982 *Rev. Sci. Instrum.* **53** 1899
- [13] Johnston H S, Crosby H J 1954 *J. Phys. Chem. C* **22** 689
- [14] Douglas A E, Huber K P 1965 *Can. J. Phys.* **43** 74
- [15] Clough P N, Thrush B A 1967 *J. Chem. Soc., Faraday trans.* **63** 915
- [16] Steffenson D M, Stedman D H 1974 *Anal. Chem.* **46** 1704
- [17] Ridley B A, Grahek F E 1990 *J. Atmos. Ocean. Tech.* **7** 307
- [18] Kliner D A V, Daube B C, Burley J D, Wofsy S C 1997 *J. Geophys. Res. Atmos.* **102** 10759
- [19] Day D A, Dillon M B, Wooldridge P J, Thornton J A, Rosen R S, Wood E C, Cohen R C 2003 *J. Geophys. Res.* **108** 4501
- [20] McClenny W A, Williams E J, Cohen R C, Stutz J 2002 *J. Air. Waste Manag. Assoc.* **52** 542
- [21] Putluru S S R, Schill L, Jensen A D, Fehrmann R S N 2015 *Appl. Catal. B* **165** 628
- [22] Bollinger M J, Sievers R E, Fahey D W, Fehsenfeld F C 1983 *Anal. Chem.* **55** 1980
- [23] Yagi S, Tanaka M 1979 *J. Phys. D. Appl. Phys.* **12** 1509
- [24] Thrush B A 1973 *J. Phys. Chem. C* **58** 5191
- [25] Smith W H, Liszt H S 1971 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **11** 45
- [26] Fereja T H, Hymete A, Gunasekaran T 2013 *ISRN Spectroscopy* **2013** 1
- [27] Zabielski M F, Seery D J, Dodge L G 1984 *Environ. Sci. Technol.* **18** 88
- [28] Fontijn A, Meyer C B, Schiff H I 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 64
- [29] Moonen P C, Cape J N, Storeton-West R L, McCollm R 1998 *J. Atmos. Chem.* **29** 299
- [30] Mehrabzadeh A A, O'Brien R J, Hard T M 1983 *Anal. Chem.* **55** 1660
- [31] Tidona R J, Nizami A A, Cernansky N P 1988 *JAPCA* **38** 806
- [32] Nakayama T, Ide T, Taketani F, Kawai M, Takahashi K, Matsumi Y 2008 *Atmospheric Environ.* **42** 1995

Measurement of NO_x concentration at ppb level in high-purity gases based on chemiluminescence method*

Zhang Meng¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ Peng Zhi-Min⁴⁾ Yang Qian-Suo²⁾³⁾
Ding Yan-Jun⁴⁾ Du Yan-Jun^{1)†}

1) (*School of Control and Computer Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

2) (*School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China*)

3) (*Key Laboratory for Mechanics in Fluid Solid Coupling Systems, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

4) (*State Key Lab of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 10 January 2022; revised manuscript received 8 March 2022)

Abstract

High-purity gases are widely used in semiconductor device manufacturing and fuel cell industries. However, the impurities have a significant influence on the processing accuracy directly. Thus, it is particularly necessary to carry out the concentration diagnosis of key trace impurity gases. In this work, an integrated system for the simultaneous detection of trace NO/NO_x is designed based on the chemiluminescence spectrum theory and the catalytic conversion mechanism of nitrogen oxides. The test experiments reveal that the measurement system has the advantages of high linearity ($R^2 = 0.99967$), high sensitivity, low detection limit (~ 25 ppt), and easy operation. Subsequently, the measurement method for NO_x with different high-purity gases are established considering the quenching effects of different background gases on fluorescence and phosphorescent. The detection system is then used to measure the ppb-level NO_x impurities in four commonly used high-purity gases (Ar, O₂, CO₂, N₂) in the laboratory. The results show that the NO impurity in CO₂ gas is the highest, approximately 9 ppb, but relatively low, 0–4 ppb, in the other high-purity gases. The NO₂ impurities in all four high-purity gases are very low (< 6 ppb). Finally, the NO_x impurity content values in high-purity gases are evaluated and analyzed based on the gas preparation and purification approach. The aim of the work is to provide a reliable diagnostic approach and data basis of the impurity composition for the fuel cell, semiconductor and other cutting-edge technological fields.

Keywords: chemiluminescence, high-purity gas, trace gas, quenching

PACS: 78.60.Ps, 42.55.Ks, 33.50.Hv

DOI: [10.7498/aps.71.20220061](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220061)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFB2006002) and Huaneng Group Headquarters Technology Project 'Basic Energy Technology Research Project' (Grant No. HNKJ20-H50).

† Corresponding author. E-mail: YanjunDu@ncepu.edu.cn