

温度对 NH₃ 气体紫外吸收截面影响研究

周洁, 龙志云, 赵翠

浙江大学机械与能源工程学院, 浙江 杭州 310027

摘要 为了研究 NH₃ 气体在紫外 203~220 nm 内吸收截面随温度的变化规律, 采用高分辨率光栅单色仪、氙灯光源、闭式气样室和配气装置, 测量 NH₃ 气体温度由 308 K 升高至 397 K 的吸收截面。NH₃ 气体吸收截面由离散吸收和连续吸收两部分组成。结果表明, 随着温度的升高, 基态剩余量子旋转、振动迁移到激发态的概率减少, 最终导致离散吸收截面峰值的降低。随着温度由 308 K 升高至 397 K, 在特征波长 212.5 nm 处, 离散吸收截面峰值的最大相对减幅为 46%。NH₃ 气体在这个波段的吸收截面存在明显的等波长间隔分布特征, 约为 4 nm。随着温度升高, 峰值位置未见变化。连续吸收截面整体上随温度升高而减小, 且这种减小趋势随波长红移逐渐减弱。由于 NH₃ 气体吸收截面随温度的变化呈现较大的变化, 实测时应对气体浓度在线测量结果进行温度补偿计算。

关键词 紫外; 吸收截面; 温度; 氨气

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)04-0982-04

引言

目前较为成熟的烟气脱硝技术有 SCR、SNCR、电子束法、炽热碳还原等。由于 SCR 烟气脱硝技术具有脱除效率高、运行可靠、便于维护等优点, 在世界上被广泛采用。

气体的在线监测方法、技术, 长期以来一直是人们研究的重点。由于气体浓度的在线测量^[1]基于被测气体的选择性光谱吸收特性, 所以气体分子的吸收截面 σ_λ 为关键参数。研究表明, 吸收截面既和被测气体压力^[2]有关, 也和被测气体温度有关。

分子紫外-可见吸收光谱是电子受激产生振动-转动能级迁移的结果, 常常不是一条谱线或窄带, 而是由一定宽度的若干谱带系所组成。同一谱带中又包含若干谱线, 每一谱线对应于转动能级跃迁。由于迁移($^1A_2 \leftarrow ^1A_1$), NH₃ 在 180~230 nm 波段内呈现吸收光谱, 吸收峰大约间隔 900 cm⁻¹ (约为 4 nm)^[3], 说明 NH₃ 在这个波段的吸收截面具有等波长间隔的吸收峰特征。这种特征非常适宜采用特殊光谱分析技术测量 NH₃ 气体浓度, 如相关频率光谱调制、差分吸收光谱(DOAS)技术^[4,5]。

不同温度、不同波段下的 SO₂ 和 NO_x 吸收光谱已经有诸多文献^[6-11]进行了介绍, 但有关 NH₃ 气体吸收截面随温度变化的研究较为缺乏。本实验采用高分辨率光栅单色仪研

究温度为 308~397 K 时 NH₃ 气体在紫外 203~220 nm 内吸收截面 σ_λ 随温度变化的规律。依据此结果, 可以根据 NH₃ 实时测量时的温度准确确定其吸收截面, 从而提高浓度测量精度。

1 测量原理

气体的吸收截面 σ 是每个气体分子在光束中的投影面积, 表示俘获光量子的能力, 在环境条件一定时, 它是气体的一种属性。根据 Beer-Lambert 吸收定律, 气体对光强的吸收率为

$$\varepsilon = 1 - \frac{I(\lambda)}{I_i(\lambda)} = 1 - \exp(-\sigma(\lambda)nl) \quad (1)$$

式中 I 和 I_i 分别表示透射光强和入射光强, λ 为波长, 单位是 nm, $\sigma(\lambda)$ 为吸收截面, 单位是 cm² · molecule⁻¹, n 为单位体积内的气体分子数, 单位是 molecules · cm⁻³, l 为气样室光程, 在本实验装置中, 闭式气样室 $l = 30$ cm。

在实测时需排除背景杂射光的影响, 即在关闭氙灯源情况下测得的背景信号 I_{d0} , 气体分子吸收截面 σ 修正为

$$\sigma = -\ln \left[\frac{I(\lambda) - I_d(\lambda)}{I_i(\lambda) - I_{d0}(\lambda)} \right] / (nl) \quad (2)$$

将被测气体视为理想气体, 分子数密度 n 为

$$n = n_0 \frac{PT_0}{P_0T} \quad (3)$$

收稿日期: 2007-11-26, 修订日期: 2008-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(50376058)资助

作者简介: 周洁, 1968年生, 浙江大学机械与能源工程学院副教授, e-mail: zhoujie6801@zju.edu.cn

式中 P 和 T 分别为气样室气体分压和温度, n_0 为标准状态 ($0\text{ }^\circ\text{C}$, 1 个大气压) 下 1 cm^3 体积内的分子数目, 等于

$$n_0 = \frac{P_0 V_0}{RT_0} \cdot N_0 = 2.687 \times 10^{19} \text{ 分子/cm}^3 \quad (4)$$

式中通用气体常数 $R = 8.314\text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, 阿伏伽德罗常数 $N_0 = 6.022 \times 10^{23}$ 。结合 (2), (3), (4) 式可得气体分子吸收截面 σ 为

$$\sigma = -\ln \left[\frac{I(\lambda) - I_d(\lambda)}{I_i(\lambda) - I_d(\lambda)} \right] \cdot \left[n_0 \frac{PT_0}{P_0 T} \right] \quad (5)$$

2 测量系统

2.1 测量装置

图1为 NH_3 气体紫外吸收截面测量实验装置示意图。氙灯发出的连续紫外光谱通过单色仪入口狭缝, 经光学系统准直后, 被光栅分光, 又经光学系统准直后通过出口狭缝, 穿越气样室, 最后被光电倍增管接收, 将光信号转换成电信号, 经数据采集系统送入计算机储存或处理。

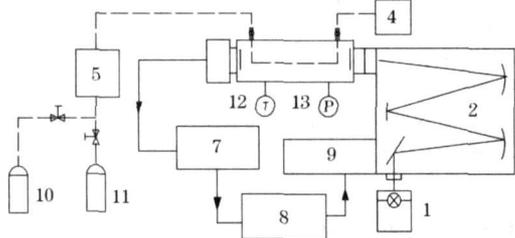


Fig 1 Experimental setup for NH_3 absorption cross-section measurement

1: 氙灯; 2: 光栅单色仪; 3: 气样室; 4: 真空泵; 5: 配气台; 6: 光电倍增管; 7: 数据采集仪; 8: 微机; 9: 快速扫描驱动; 10: NH_3 标气; 11: 高纯氮气; 12: 热电偶; 13: 压力变送器

主要设备有: LHD30 型低气压电致发光氙灯光源, 发光波长范围为 $180\sim 400\text{ nm}$, 采用 LPD30 型氙灯稳流电源; SBP300 型三光栅单色仪, 焦距为 300 mm , 光谱范围为 $185\text{ nm}\sim$ 远红外, 光栅线密度为 $2.400\text{ line}\cdot\text{mm}^{-1}$, 分辨率可达到 0.05 nm (波长为 435 nm 处, 狭缝宽度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时); PMT920-CR131 型侧窗式光电倍增管, 光谱响应范围为 $185\sim 900\text{ nm}$, 采用 HVC1005 型高压稳压电源; 自制不锈钢封闭式气样室, 长 30 cm , 通径为 5 cm , 两端配有透紫外的石英玻璃窗片, 并装有热电偶和压力变送器以测量气体温度和压力; 气样室外包裹电加热带以调节气样室温度, 采用西门子 S7-300PLC (可编程控制器) 实现自动温控。样品气体由摩尔浓度 0.2% 的标准 NH_3 气体和高纯氮气配置而成。

单色仪的入射、出射狭缝等宽。单色仪分辨率与狭缝宽度成反比, 但狭缝宽度的减小也会导致倍增管接收到的有效信号的降低, 影响测量精度。因此, 狭缝宽度的选取应折衷考虑, 目的是为了在较高分辨率下获得较大的信噪比。在本实验中选择狭缝宽度 $100\text{ }\mu\text{m}$, 采用 LHM254 标准汞灯光源进行 253.65 nm 波长校准的结果表明分辨率约为 0.2 nm 。

2.2 测量步骤

由于在 $180\sim 230\text{ nm}$ 区间, NH_3 气体存在预离解^[3]: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$, 为了提高测量结果的准确性, 测量过程中应尽量保证每个温度下的 NH_3 分压不变, 步骤如下:

- (1) 利用低压汞灯对光谱仪进行校准;
- (2) 考虑到探测器暗电流以及外界杂散光的影响, 关闭氙灯光源, 记录探测器暗电流强度;
- (3) 关闭气体池进口阀门, 用真空泵将气体池抽至真空, 打开氙灯光源, 记录入射光强;
- (4) 在气体池中充入 NH_3 , 使气体池压力接近零。记录通过气体池后的透射光强, 同时记录气体池内 NH_3 的压强;
- (5) 用真空泵将气体池抽至真空, 调整电加热带的加热电压, 使气样室温度升高到一定值, 重复步骤 (4)。在这个过程中, 应尽量保证 NH_3 气体分压不变;
- (6) 将所需数据代入式 (5), 计算 NH_3 气体的吸收截面。

3 测量结果

本实验是在 NH_3 气体分压 $194.68\text{ Pa} (\pm 0.8)$ 下, 分别测定了温度在 $308\sim 397\text{ K}$ 时的 NH_3 气体吸收截面, 扫描间隔为 0.1 nm 。图2给出了温度为 $308, 367$ 和 397 K 时, 根据测量结果和 (5) 式所得的 NH_3 气体在 $203\sim 220\text{ nm}$ 间的吸收截面 σ 曲线。可以发现: 紫外 $203\sim 220\text{ nm}$ 波段的 NH_3 气体吸收可以分解为两种吸收的叠加。一种是位于 $204.7, 208.5, 212.5, 216.6\text{ nm}$ 特征波长处的离散吸收, 它们具有等波长间隔的周期性吸收特征, 用吸收截面 σ_1 表示; 另一种是位于底部的连续吸收, 用吸收截面 σ_2 表示。

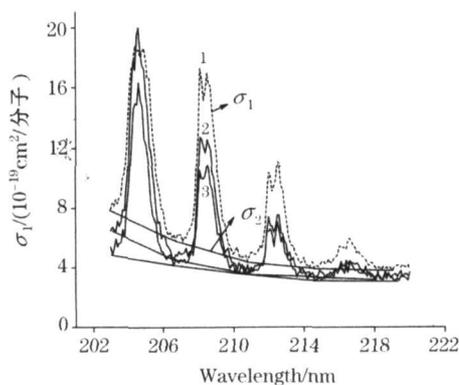


Fig 2 Absorption cross-sections of NH_3 at various temperatures

1: $T = 308\text{ K}$; 2: $T = 367\text{ K}$; 3: $T = 397\text{ K}$

整体上, NH_3 气体在这个波段的紫外吸收谱线呈近似等波长间隔分布, 吸收峰波长间隔约为 4 nm 。可见, 随着温度的升高, 虽然吸收谱线仍然等间隔分布且未出现峰值移动, 但吸收截面峰值已有明显减小。在特征波长 $204.7, 208.5, 212.5, 216.6\text{ nm}$ 处, 393 K 时的吸收截面相对于 308 K 时的减幅分别为 $20.2\%, 47.0\%, 56.5\%$ 和 80.4% , 由此可知被测气体温度对 NH_3 吸收性能具有较大的影响。所以, 在 NH_3 气体浓度实测时, 如不对其吸收截面进行温度补偿计算, 将导致较大的测量误差。

如图 2 底部拟合线所示, NH_3 气体的连续吸收截面 σ_2 随温度升高而减小, 而且这种减小的趋势随着波长红移而逐渐减小。

图 3 给出了温度 308~397 K 时 NH_3 气体在 203~220 nm 间的离散吸收截面。随着温度的升高, 各能级量子 Boltzmann 分布变化, 从基态旋转、振动迁移到激发态能级的量子数目增加, 于是处于基态的剩余量子迁移到激发态的数目有所降低, 这就造成了吸收峰值的减小。在特征波长 204.7, 208.5, 212.5, 216.6 nm 处, 393 K 时的离散吸收截面相对于 308 K 时的减幅分别为 2.9%, 40.6%, 46.3% 和 40.5%。

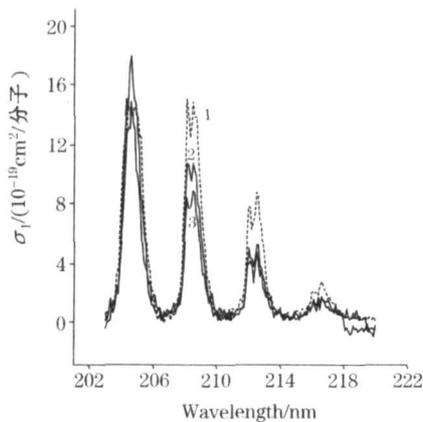


Fig. 3 Discrete absorption cross-sections of NH_3 at various temperatures

1: $T=308$ K; 2: $T=367$ K; 3: $T=397$ K

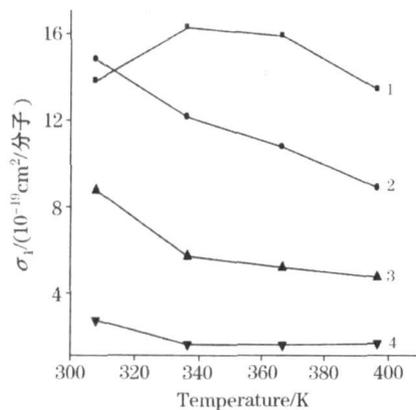


Fig. 4 Discrete absorption cross-sections of NH_3 at various temperatures

1: $\lambda=204.7$ nm; 2: $\lambda=208.5$ nm;
3: $\lambda=212.5$ nm; 4: $\lambda=216.5$ nm

图 4 给出的是特征波长 204.7, 208.5, 212.5, 216.6 nm 处, NH_3 气体离散吸收截面随温度的变化曲线。变化规律大致相似, 离散吸收截面随温度升高而减小。但是 204.7 nm 处稍微有所不同, 从 308 K 到 337 K 是随温度升高而增大。

图 5 给出的是特征波长 204.7, 208.5, 212.5, 216.6 nm 处, NH_3 气体连续吸收截面随温度的变化曲线。可以看出, 连续吸收截面随温度升高而减小。

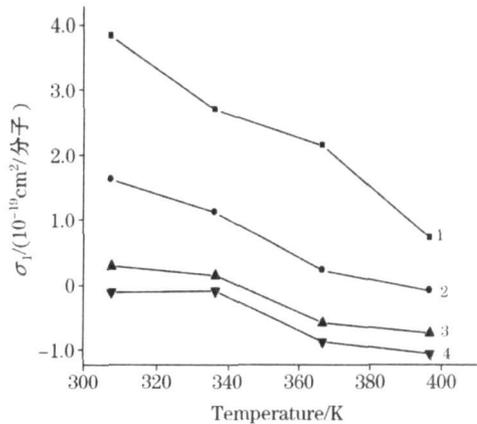


Fig. 5 Continuous absorption cross-sections of NH_3 at various temperatures

1: $\lambda=204.7$ nm; 2: $\lambda=208.5$ nm;
3: $\lambda=212.5$ nm; 4: $\lambda=216.6$ nm

对图 4, 图 5 中的离散吸收截面 σ_1 和连续吸收截面 σ_2 关于温度 T 做如下线性拟合

$$\sigma = AT^2 + BT + C \quad (6)$$

式中相应的 A , B , C 值如表 1 和表 2 所示, 其中 λ 为中心波长, 单位是 nm, σ 为吸收截面, 单位是 $\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$, T 是气体温度, 单位是 K。

Table 1 Linear fitting of discrete absorption cross-section with respect of temperature

| λ nm | $\sigma_1 = A_1 T^2 + B_1 T + C_1$ | | |
|--------------|------------------------------------|----------------|----------------|
| | $A / 10^{-23}$ | $B / 10^{-20}$ | $C / 10^{-17}$ |
| 204.7 | -14.2158 | 9.9667 | -1.5837 |
| 208.5 | 2.5227 | -2.4282 | 0.6546 |
| 212.5 | 7.4900 | -5.7010 | 1.1304 |
| 216.6 | 3.3779 | -2.4900 | 0.4724 |

Table 2 Linear fitting of continuous absorption cross-section with respect of temperature

| λ nm | $\sigma_2 = A_2 T^2 + B_2 T + C_2$ | | |
|--------------|------------------------------------|----------------|----------------|
| | $A / 10^{-24}$ | $B / 10^{-21}$ | $C / 10^{-19}$ |
| 204.7 | -7.3610 | 1.8592 | 4.9785 |
| 208.5 | 6.4376 | -6.5594 | 15.7342 |
| 212.5 | 0.0219 | -1.2996 | 4.3050 |
| 216.6 | -5.2329 | 2.4686 | -2.7010 |

根据上述拟合公式(6)和表 1 和表 2, 对一定温度下的 NH_3 气体吸收截面进行补偿计算, 可以提高 NH_3 气体浓度测量的精度, 以便适当的调整 NH_3 气体的加入量, 这对提高 NO_x 的脱除效率和防止环境污染都具有十分重要的意义, 也对锅炉的优化运行有一定的参考价值。

4 结论

(1) NH_3 在波长 203~220 nm 间, 不同温度下的吸收截

面曲线具有等波长间隔的吸收峰特征,而且吸收峰所对应的波长几乎相同,波长间隔约为4 nm。这为相关频率调制DOAS研究提供了基础和可能。

(2) NH_3 气体紫外吸收截面可以分解为连续吸收与离散吸收的叠加。在波长203~220 nm间,整体上呈现随温度升高而减小的趋势。随着温度的升高,从基态旋转、振动迁移到激发态能级的量子数目增加,导致基态量子数目的减少和

离散吸收峰的降低。

(3) NH_3 气体的连续吸收截面随温度升高而减小,而且这种减小的趋势随着波长增大而逐渐减小。

(4) NH_3 气体吸收截面随温度的变化呈现较大的变化,表明在浓度实时测量时,假定 NH_3 气体吸收截面为定值将会带来较大的误差,应对气体浓度在线测量结果进行温度补偿计算,从而提高气体浓度测量的精度。

参 考 文 献

- [1] SUN Xiu-yun, LI Yan, WANG Jun-de(孙秀云,李燕,王俊德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 739.
- [2] MA Wei-guang, YIN Wang-bao, HUANG Tao, et al(马维光,尹王保,黄涛,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(2): 135.
- [3] Johan Mellqvist, Arne Rosén. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1996, 56(2): 187.
- [4] WU Zhen(吴祯). Theoretical and Experimental Studies of Differential Optical Absorption Spectroscopy on Atmospheric Trace Gases(大气痕量气体监测的差分吸收光谱技术理论与应用研究). Tianjin: Tianjin University Press(天津:天津大学出版社), 2003.
- [5] WU Zhen, YU Qian, ZHANG Fan, et al(吴祯,虞启琰,张帆,等). Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2004, 25: 470.
- [6] ZHOU Jie, ZHANG Shi-liang, CHEN Xiao-hu(周洁,张时良,陈晓虎). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1259.
- [7] ZHANG Shi-liang, ZHOU Jie, CHEN Xiao-hu(张时良,周洁,陈晓虎). Journal of Zhejiang University: Engineering Science(浙江大学学报·工学版), 2007, 41(2): 329.
- [8] Johannes Orphal, Kelly Chance. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2003, 82: 495.
- [9] Prahlad V, Ahmed S M, Kumar V. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1996, 56(1): 57.
- [10] Prahlad V, Kumar V. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1997, 57(5): 719.
- [11] Stanley L M, Arthur L L. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1993, 50(3): 267.

Study on Temperature Dependence of Ultraviolet Absorption Cross Sections of Ammonia

ZHOU Jie, LONG Zhi-yun, ZHAO Cui

College of Mechanical and Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract The present paper reports the study of the effects of temperature on the absorption cross-sections of ammonia in spectral region of 200-220 nm. By using a grating monochromator with high resolution, deuterium lamp, closed gas sample cell and gas compounding device, the photoabsorption cross sections of ammonia were measured at temperatures ranging from 308 to 397 K. The absorption spectrum of NH_3 consists of discrete bands superimposed on a continuous base. Results indicated that the cross sections at the peaks of the discrete bands decreased with the increase in temperature, which corresponded to the decrease in the population of vibrational and rotational transitions from the base level to higher excitation levels. The absorption cross section peaks decreased when the temperature increased from 308 to 397 K, with a relative drop of 46%. Another distinctive feature of ammonia absorption spectra in the above spectral regions was the quasiperiodic structure of absorption peaks, whose equal wavelength interval was 4 nm. Besides, absorption peak positions were not changed. Continuous absorption cross section decreased with the increase in temperature, and the variation gradient gradually decreased with wavelength red shift. A compensation calculation for temperature should be carried out in on-line measurement of concentration because of the greater variation rate of absorption cross sections of ammonia.

Keywords Ultraviolet; Absorption cross-section; Temperature; Ammonia

(Received Nov. 26, 2007; accepted Mar. 2, 2008)