

# 基于紫外吸收的烟气中 NO 和 NO<sub>2</sub> 成分浓度的同时测量

周洁, 张时良

浙江大学热工与动力系统研究所, 浙江 杭州 310027

**摘要** 利用高分辨率光栅单色仪测量到的不同浓度的 NO 和 NO<sub>2</sub> 混合气体综合紫外吸收光学厚度, 将光学厚度中的快变离散吸收与 NO 浓度相关, 将慢变连续吸收与 NO<sub>2</sub> 浓度相关, 同时反演 NO 和 NO<sub>2</sub> 的摩尔浓度。研究结果表明: (1)当气体总压接近一个大气压时, NO<sub>2</sub> 反映出很强的转换为 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的倾向, 转化率 R 最大值约为 22.5%, 远大于低气压下的 R 值, 导致 NO<sub>2</sub> 吸收截面主要取决于 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的吸收特性, 表现为慢变的连续吸收特征; (2)离散吸收截面随 NO 分压增大产生谱线增宽现象, 吸收截面在增宽区域的积分值和 NO 浓度的线性相关性优于吸收截面峰值。测量和反演结果表明: 当 NO<sub>2</sub> 分压在 17~100 Pa 范围变化时, NO<sub>2</sub> 摩尔浓度反演的平均相对误差为 11.7%。当 NO 分压在 63.8~181.62 Pa 范围变化时, 基于积分法的 NO 浓度反演的最大相对误差为 16.9%, 平均相对误差为 9.6%, 而基于峰值法的 NO 浓度反演的最大相对误差为 38.2%, 平均相对误差为 14.4%。因此, 积分法反演较峰值反演具有更好的线性度和更高的精确度。利用上述测量技术, 采用相对简单的测试装备, 实现了 NO 和 NO<sub>2</sub> 多种成分浓度的同时测量。

**关键词** 光学厚度; 一氧化氮; 二氧化氮; 浓度

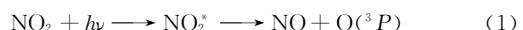
中图分类号: TQ591 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)04-0870-05

## 引言

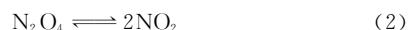
有关大气中氮氧化物(NO<sub>x</sub>)含量的检测方法主要采用光谱学和化学方法。和化学法相比, 光谱学法具有以下优点<sup>[1]</sup>: (1)可以测量一定空间内的气体平均浓度, 即线浓度测量, 这对于连续监测十分有利; (2)可以对燃烧排放污染气体中多种有害成分实现同时测量; (3)探测灵敏度高。目前, 光谱法主要有红外、紫外吸收法、差分吸收光谱法(DOAS)、红外傅里叶变换光谱法(FTIR)和可调谐半导体激光吸收光谱法(TDLAS)等, 其中 DOAS 法<sup>[2]</sup> 适宜监测痕量气体(ppb 级), 对燃烧排放高浓度( $10^2 \sim 10^3$  ppm 级)有害气体成分分析并不适合, FTIR 法<sup>[3, 4]</sup> 和 TDLAS 法虽然测量精度较高, 但测量系统复杂, 设备价值昂贵, 一般不适宜连续测量。相比之下, 吸收光谱法测量气体浓度具有仪器结构简单, 系统维护方便的特点, 特别是紫外光谱分析设备更具有价值低廉的优点。

气体在紫外波段的选择性吸收谱线源于原子、电子旋转、振动能级间的跃迁。如 NO 在 200~230 nm 处存在三条等波长间隔(约为 10.1 nm)分布吸收谱线<sup>[5]</sup>, 可以此作为 NO 浓度反演的特征谱线; 而 NO<sub>2</sub> 在此波段存在 7 条等间隔

(约为 4 nm)吸收谱线<sup>[6]</sup>。相对 NO 而言, NO<sub>2</sub> 的化学稳定性较差。首先, NO<sub>2</sub> 受光激发后易分解为 NO



因此, 测量时应选择开放式气样室, 保证被测气体始终处于开放流动状态。这在一定程度上限制了一次性抽取式测量方式的应用。其次, NO<sub>2</sub> 还易合成为 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>[6-9]</sup>



此可逆反应的平衡常数  $k_p$  和烟气温度和总压有很大关系。Jing<sup>[10]</sup> 等给出了低压(气体总压为 1 000 Pa 以下)、常温下的  $k_p$  值, 约为 0.302 atm<sup>-1</sup>, 此时 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 转化率 R 很小, 约在 0.015 以下, 对 NO<sub>2</sub> 吸收能力的影响不大。根据我们对常压(气体总压约为一个大气压)、常温下不同摩尔浓度的 NO<sub>2</sub> 测量结果发现, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 转化率 R 远大于 Jing 等所公布的数值, 约为 0.042~0.278,  $k_p$  变化范围为  $0.708 \times 10^{-3} \sim 32 \times 10^{-3}$  atm<sup>-1</sup>。转化率 R 的增大导致 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对 NO<sub>2</sub> 的吸收影响逐渐增大, 同时由于 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的吸收截面约为 NO<sub>2</sub> 的吸收截面 100 倍左右<sup>[6]</sup>, NO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 综合吸收能力必将产生很大变化, 因此, 在 NO<sub>2</sub> 浓度反演时必须考虑此因素影响, 否则, NO<sub>2</sub> 浓度反演值将远大于真实值。值得一提的是, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的吸收截面集中分布在波长大于 400 nm 以下区域<sup>[6-8]</sup>, 因此, 采用红外吸收光谱测量 NO<sub>2</sub> 浓度时无法估计 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成对

收稿日期: 2006-11-12, 修订日期: 2007-02-16

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

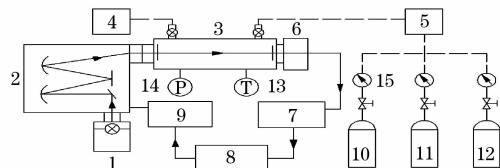
e-mail: zhoujie6801@zju.edu.cn

$\text{NO}_2$  吸收能力的影响, 测量精度必然受到影响, 这也是紫外吸收测量的优势之一。

本研究采用高分辨率光栅单色仪, 研究利用同一紫外波段的吸收光谱, 同时获取混合气体中 NO 和  $\text{NO}_2$  浓度的测量方法。该测量方法分别将混合气体在 200~230 nm 波段的离散吸收光谱和连续吸收光谱作为 NO 和  $\text{NO}_2$  浓度反演的基础, 同时采用将离散吸收积分值和 NO 浓度相关的方法, 减小高浓度 NO 气体非线性偏离 Beer-Lambert 吸收定律的趋势, 从而达到提高气体浓度测量精度的目的。

## 1 实验装置及步骤

图 1 中所示为 NO 和  $\text{NO}_2$  浓度联合测量实验装置。主要光学系统由低气压电致发光氘灯、高分辨率光栅单色仪和光电倍增管组成。单色仪采用 2 400 lines  $\cdot \text{mm}^{-1}$  光栅, 当入、出口狭缝宽度为 10  $\mu\text{m}$  时, 闪耀波长 250 nm 处的波长分辨率达到 0.05 nm。当狭缝宽度为 10  $\mu\text{m}$  时, 入射光强太弱, 因此狭缝宽度定为 100  $\mu\text{m}$ , 经标准汞灯标定, 此时 256.3 nm 处的分辨率达到 0.25 nm。单色仪扫描间隔定为 0.02 nm。



1-Deuterium lamp; 2-Grating monochromator; 3-Sample cell with quartz window; 4-Vacuum pump; 5-Buffer gas cell; 6-Photomultiplier tube; 7-A/D card; 8-PC; 9-Scanner driver; 10-Pure  $\text{N}_2$ ; 11-NO sample gas; 12- $\text{NO}_2$  sample gas; 13-Thermocouple; 14-Pressure transducer; 15-Flowmeter

Fig. 1 Experimental apparatus for  $\text{NO}_x$  concentration measurement

The light coming from a deuterium lamp was directed through a collimating quartz lens into the sample cell and focused on the entrance slit of the monochromator. The SBP300 monochromator was equipped with a grating with 2 400 grooves per millimeter, blazed for 250 nm in first order. The analyzed gas mixture was fed in a flowing manner to prevent occurrence of  $\text{NO}_2$  photolysis. Flows of NO,  $\text{NO}_2$  and  $\text{N}_2$  were adjusted until the desired pressure in total was attained.

由于  $\text{NO}_2$  受光照后易分解为 NO, 稳定性较差, 因此测量在开式情况下进行, 即保证被测气体( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )和填充气体( $\text{N}_2$ )始终处于开放流动状态。经实验验证, 此时几乎没有发现  $\text{NO}_2$  分解为 NO 现象。被测  $\text{NO}_2$  摩尔浓度为 0.1994%, NO 的摩尔浓度为 0.209%, 填充气体为  $\text{N}_2$ 。配气步骤为: 首先用真空泵抽吸气样室至接近真空, 充入纯  $\text{N}_2$  后清洗气样室, 然后用真空泵再行抽吸。这样反复 2~3 遍, 以保证气样室中无空气残留。记录最后一次抽真空后的气样室的绝对压力, 视为纯  $\text{N}_2$  残留。分别充入 NO 和  $\text{NO}_2$  标气至不同压力, 记录充入标气后气样室压力, 最后充入高纯  $\text{N}_2$

至气样室压强接近 1 个标准大气压, 模拟烟气排放压力工况。由于配气过程在开式情况下进行, 不同气源的充入相互存在干扰。因此, 在配气过程结束、稳定后, 记录 NO,  $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2$  气的各自流量, 作为气体浓度反演结果的参照。

## 2 测量原理

根据 Beer-Lambert 定律, NO 和  $\text{NO}_2$  混合气体的光学厚度  $OD$  可以表示 NO 气体的  $OD_1$  和  $\text{NO}_2$  气体的  $OD_2$  之和

$$OD = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_2(\lambda)} = OD_1 + OD_2 \quad (3)$$

$$OD_1 = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I_1(\lambda)} = \sigma_1(\lambda) n_1 l \quad (4)$$

$$OD_2 = \ln \frac{I_1(\lambda)}{I_2(\lambda)} = \sigma_2(\lambda) n_2 l \quad (5)$$

(3)式中  $I_0$ ,  $I_1$  和  $I_2$  分别表示入射光强、经 NO 的透射光强、经 NO 和  $\text{NO}_2$  的透射光强、 $\lambda$  为波长, nm;  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  分别表示离散和连续吸收截面,  $\text{cm}^2/\text{分子}$ ;  $n$  为气体分子数密度, 分子/ $\text{cm}^3$ ;  $l$  为气样室光程, cm。

如图 2 所示, NO 在 200 nm 附近波段呈现等波长间隔分布的离散吸收特征<sup>[11-14]</sup>, 3 条吸收特征峰波长分别为 204.4, 214.6 和 226 nm。我们先前的研究结果<sup>[5]</sup>表明, 气体总压的变化并没有导致 NO 吸收谱线的增宽, 吸收峰也未出现明显的蓝移或红移。但随着 NO 自身分压的增大, 吸收谱线出现明显的增宽现象<sup>[15-19]</sup>, 吸收峰处的吸收特性逐渐非线性偏离 Beer-Lambert 定律。谱线增宽还和仪器函数卷积处理有关, 如单色仪狭缝宽度越大, 增宽现象越明显。本研究中单色仪狭缝宽度为 100  $\mu\text{m}$ , 上述 3 条谱线分别增宽至 203.6~205.4, 213.6~214.6 和 225.0~227.0 nm。基于吸收谱线出现“峰值降低、两翼变宽”的增宽效应, 本研究中提出利用谱线面积积分计算 NO 浓度  $c_{\text{ml}}$  的思路, 以减小较高浓度的 NO 逐渐偏离 Beer-Lambert 定律的影响

$$c_{\text{ml}} = \frac{P_{\text{NO}}}{P_{\text{N}_2}} = \frac{1}{\Delta\lambda} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\beta T \cdot OD_{1\lambda}}{P_{\text{N}_2} \sigma_{1\lambda} l} d\lambda, \Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 \quad (6)$$

式中  $P_{\text{NO}}$ ,  $P_{\text{N}_2}$  表示 NO 分压和气体总压, Pa;  $T$  为气体温

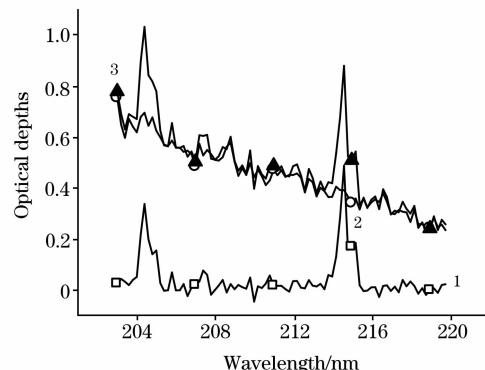


Fig. 2 Summation of optical depths of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$

1: NO; 2:  $\text{NO}_2$ ; 3:  $\text{NO} + \text{NO}_2$

Discrete peaks of the synthesized optical depths of  $\text{NO}_x$  were contributed to NO absorption and continuous based was contributed to  $\text{NO}_2$  absorption

度, K; 比例系数  $\beta = P_0 / (n_0 T_0)$ , 其中  $P_0 = 1.013 \times 10^5$  Pa,  $T_0 = 273.16$  K,  $n_0$  为洛希密特数, 即标准状态下分子数密度, 等于  $2.687 \times 10^{19}$  分子/cm<sup>3</sup>;  $\lambda_1, \lambda_2$  分别离散吸收的起始和终了波长, nm。

由于 NO<sub>2</sub> 存在和 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之间的可逆反应, 它们的综合吸收截面  $\sigma_2$  表示为

$$\sigma_2 = \sigma_{\text{NO}_2} + R\sigma_{\text{N}_2\text{O}_4} \quad (7)$$

我们已得到的研究结果表明, 转化率  $R$  与气体总压和 NO<sub>2</sub> 分压的比值成正比, 即

$$R = c_1 + c_2 P_{\text{N}_2} / P_{\text{NO}_2} \quad (8)$$

式中常数  $c_1 = -0.0147$ ,  $c_2 = 0.131 \times 10^{-3}$ 。本研究中  $P_{\text{N}_2}$  接近一个大气压, 计算所得转化率  $R$  最大值为 0.225, 即最多有 22.5% 的 NO<sub>2</sub> 转化为 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。由于  $\sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}$  远大于  $\sigma_{\text{NO}_2}$ , 因此  $\sigma_2$  主要取决于  $\sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}$  的大小。在 200~230 nm 区域  $\sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}$  表现出连续变化的特征, 可采用多项式拟合其整体变化规律<sup>[6]</sup>

$$\sigma_2 \approx R\sigma_{\text{N}_2\text{O}_4} = (c_1 + c_2 P_{\text{N}_2} / P_{\text{NO}_2})(a_1 + a_2 \lambda + a_3 \lambda^2) \quad (9)$$

式中常数  $a_1 = 2.67 \times 10^{-15}$ ,  $a_2 = -2.37 \times 10^{-17}$ ,  $a_3 = 5.24 \times 10^{-20}$ 。根据(9)式可得 NO<sub>2</sub> 当量浓度  $c_{\text{m2}}$  为

$$c_{\text{m2}} = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2}} = \frac{\frac{\beta T}{l} \cdot OD_2 - c_2 P_{\text{N}_2} \sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}}{c_1 P_{\text{N}_2} \sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}} \quad (10)$$

### 3 结果分析

图 3 中给出了不同 NO<sub>2</sub> 浓度的混合气体(NO+NO<sub>2</sub>)的光学厚度 OD 曲线。图中所示工况 NO 浓度保持一定, 分压约为 15~18 Pa, NO<sub>2</sub> 分压变化范围为 0~72.8 Pa, 温度 301 K。从图中可以发现, 由于 NO 含量保持相对恒定, OD 曲线中的离散吸收部分几乎没有明显的变化。随着 NO<sub>2</sub> 浓度的逐渐增大, 代表 NO<sub>2</sub> 连续吸收的基底曲线则逐渐升高, 证明了离散吸收和 NO 相关而连续吸收和 NO<sub>2</sub> 相关的事实。

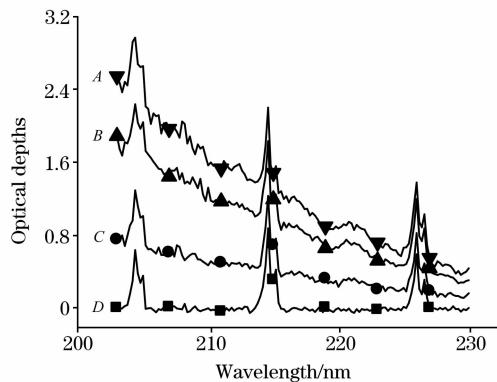


Fig. 3 Optical depths of NO<sub>x</sub> gas mixture at various concentration and NO<sub>2</sub>

A:  $P_{\text{NO}_2} = 72.8$  Pa; B:  $P_{\text{NO}_2} = 59.7$  Pa;  
C:  $P_{\text{NO}_2} = 29.2$  Pa; D:  $P_{\text{NO}_2} = 0$  Pa

The concentration of NO<sub>2</sub> was varied by adjusting its flow. Its partial pressure was varied from 0~72.8 Pa, while the total pressure in sample cell was kept roughly constant and near to one atmospheric pressure.

由(5),(9)和(10)式可得, 对于一定的波长, NO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 综合光学厚度  $OD_2$  值正比于  $c_1 P_{\text{NO}_2} + c_2 P_{\text{N}_2}$ 。比较图 3 中 A, B, C 三条曲线的基底部分  $OD_2$ , 将 A 曲线的  $OD_{2A}$  除以相同波长处 C 曲线的  $OD_{2C}$  值, 得到平均比值为 2.96, 结合 A 和 C 两工况所对应的 NO<sub>2</sub> 分压值, 可以解得常数  $c_1 = -0.195 \times 10^5 c_2$ 。同时将 B 曲线的  $OD_{2B}$  除以相同波长处 C 曲线的  $OD_{2C}$  值, 得到平均比值为 2.25。结合 B 和 C 两工况所对应的 NO<sub>2</sub> 分压值, 可以解得常数  $c_1 = -0.21 \times 10^5 c_2$ 。常数比值的相近间接证明了上述有关 NO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 综合吸收截面((9)式)推断的正确性, 同时又进一步证实了基底吸收和 NO<sub>2</sub> 相关的事实。

图 4 中给出了根据光学厚度  $OD_2$  反演的 NO<sub>2</sub> 摩尔浓度  $c_{\text{m2}}$  与其真实值  $c_2$  的对照。反演浓度最大相对误差为 24.2%, 平均相对误差为 11.7%。12 个测量工况中 NO<sub>2</sub> 分压变化范围为 17~100 Pa 之间, NO<sub>x</sub> 气体总压维持在  $0.98 \times 10^5 \sim 1.12 \times 10^5$  Pa 之间, 气体温度保持在 301~303 K 之间。测量结果基于 206~225 nm 间的基底吸收谱线(扣除离散吸收谱线)。

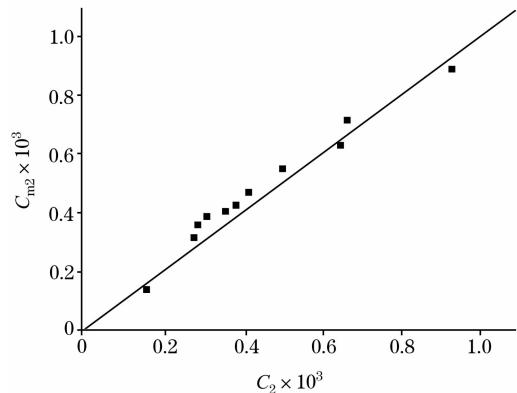
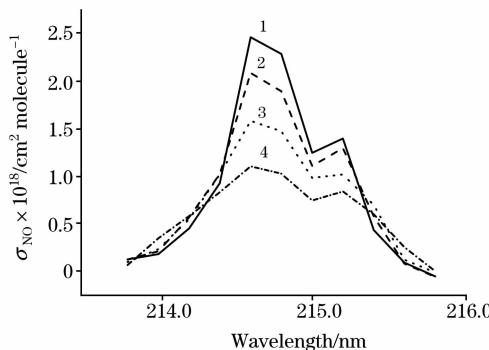


Fig. 4 Comparison of derived concentration of NO<sub>2</sub> and its true value

The derived concentration was obtained by equation (10). The true concentration was calibrated by the manufacturer using chemiluminescence technique.

图 5 中给出了 NO 浓度变化时, 由光学厚度  $OD_1$  计算所得的 213.6~215.6 nm 波段间 NO 吸收截面的增宽现象。随着 NO 分压由 63.8 Pa 增大至 181.62 Pa, 214.6 nm 处峰值吸收截面下降近 55%, 此时 NO 吸收已偏离 Beer-Lambert 定律。相应地, 对 213.6~215.6 nm 波段间 NO 吸收截面进行积分, 压降幅度可降至 28.8%, 非线性偏离有所缓和。对于低浓度情况, 这种缓和趋势愈发明显。如 NO 分压由 63.8 Pa 增大至 89.98 Pa, 213.6~215.6 nm 波段间 NO 吸收截面积分值的降幅可减至 6.65%, 此时 214.6 nm 处峰值吸收截面降幅近 15.3%。因此, 基于吸收截面积分法反演 NO 浓度可大大减小由于非线性偏离 Beer-Lambert 定律带来的计算误差。图 6 中给出了相应的计算结果, 图中实心点表示采用吸收截面积分法(213.6~215.6 nm)所得的 NO 浓度值, 空心点表示采用吸收截面峰值法(214.6 nm)所得的 NO 浓度值。图中所示基于积分法的 NO 浓度反演值最大相对误差为

16.9%，平均相对误差为9.6%，而基于峰值法的NO浓度反演值最大相对误差为38.2%，平均相对误差为14.4%。很明显，采用积分法后，NO浓度反演的线性度有了明显的改善。



**Fig. 5 Optical depths of  $\text{NO}_x$  gas at various concentration of NO**

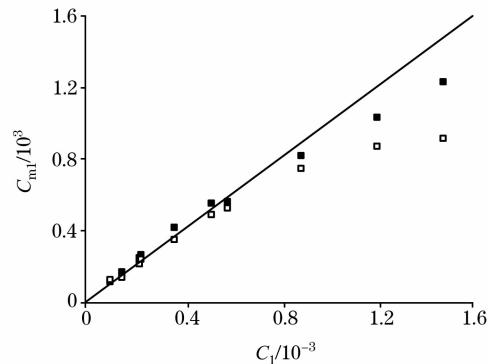
1:  $P_{\text{NO}} = 63.8 \text{ Pa}$ ; 2:  $P_{\text{NO}} = 89.98 \text{ Pa}$ ;  
3:  $P_{\text{NO}} = 121.41 \text{ Pa}$ ; 4:  $P_{\text{NO}} = 181.62 \text{ Pa}$

The concentration of NO was varied by adjusting its flow. Its partial pressure was varied from 63.8~181.62 Pa, while the total pressure in sample cell was kept roughly constant and near to one atmospheric pressure

## 4 结 论

利用高分辨率光栅单色仪测量  $\text{NO}_x$  混合气体( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )在200~230 nm波段的整体光学厚度，同时将快变离散吸收与NO浓度相关，将慢变连续吸收与 $\text{NO}_2$ 浓度相关，反演NO和 $\text{NO}_2$ 的摩尔浓度。本研究中选取的气体浓度和燃烧排放烟气中 $\text{NO}_x$ 的含量相当，和基于DOAS法的低温

大气层中痕量气体浓度检测具有本质的区别。研究结果表明。



**Fig. 6 Comparison of derived concentration of NO and its true value**

The derived concentration was obtained by equation (6). The true concentration was calibrated by the manufacturer using chemiluminescence technique.

(1)烟气排放压力下由 $\text{NO}_2$ 合成为 $\text{N}_2\text{O}_4$ 的转化率R远大于低压、真空环境下的转化率R，同时由于 $\text{N}_2\text{O}_4$ 吸收截面远大于 $\text{NO}_2$ 吸收截面，导致混合气体( $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$ )综合吸收截面 $\sigma_2$ 主要取决于 $\sigma_{\text{N}_2\text{O}_4}$ 的大小，表现为慢变的连续吸收特征。

(2)离散吸收截面随NO分压增大产生谱线增宽现象，吸收截面在增宽区域的积分值和NO浓度的线性相关性优于吸收截面峰值，根据积分法反演出的NO浓度的相对误差比峰值反演小50%左右。

(3)利用紫外吸收谱线的快变和慢变部分，分别反演NO和 $\text{NO}_2$ 浓度，测试硬件设备相对简单，使烟气中多种 $\text{NO}_x$ 成分的在线、联合检测成为可能。

## 参 考 文 献

- [1] LIU Wen-qing, CUI Zhi-cheng, LIU Jian-guo, et al(刘文清, 崔志成, 刘建国, 等). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2004, 21(2): 202.
- [2] Johan Mellqvist, Arne Rosen. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1996, 56(2): 209.
- [3] HUANG Zhong-hua, WANG Jun-de(黄中华, 王俊德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 235.
- [4] 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.
- [5] ZHOU Jie, CHEN Xiao-hu(周 洁, 陈晓虎). Acta Scientiae Circumstantiae(环境科学学报), 2006, 26(6): 1006.
- [6] Wolfgang S, Geert K M, et al. Journal of Photochemistry and Photobiology. A. Chemistry, 1987, 40: 195.
- [7] DENG Nan-sheng, WU Feng(邓南圣, 吴 峰, 编著). Environment Photochemistry(环境光化学). Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 36.
- [8] Merienne M F, Jenouvire A, et al. Journal of Atmospheric Chemistry, 1995, 20: 281.
- [9] Burrows J P, Dehn A, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1998, 60(6): 1025.
- [10] Jing C, Randolph C W, et al. Thermochimica Acta, 1974, 10: 359.
- [11] 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(2): 1259.
- [12] Johannes Orphal, Kelly Chance. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2003, 82: 495.
- [13] Prahlad V, Ahmed S M, Vijay Kumar. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1996, 56(1): 57.
- [14] 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.
- [15] DENG Bo(邓 勃编著). Principle, Technique and Application of Atomic Absorption Spectrum Analysis(原子吸收光谱分析的原理、技术和应用). Beijing: Tshinghua University Press(北京: 清华大学出版社), 2004. 35.
- [16] Goldman A, Brown L R, Schoenfeld W G, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1998, 60: 825.
- [17] Vydrov A O, Heinze J, Meier U E. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1995, 53: 277.
- [18] Trad H, Higelin P, Djebaili-Chaumeix N, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2005, 90: 275.
- [19] WEI He-li, GONG Zhi-ben, MA Zhi-jun, et al(魏合理, 龚知本, 马志军, 等). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2001, 18(1): 16.

## Synchronous Measurement of Concentrations of Nitric Oxide and Nitric Dioxide in Flue Gas by Ultraviolet Absorption Analysis

ZHOU Jie, ZHANG Shi-liang

Institute of Thermal Engineering and Power System, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

**Abstract** Ultraviolet absorption optical depths of NO and NO<sub>2</sub> gas mixture with different concentrations were measured, using a high resolution grating monochromator. By correlating fast-varying discrete absorption and slow-varying continuous absorption with NO and NO<sub>2</sub> contributions respectively, the mole concentrations of NO and NO<sub>2</sub> were derived synchronously. The study results indicated that, when the total pressure of gas mixture approached to one atmospheric pressure, a strong tendency that two moles of NO<sub>2</sub> were combined into one mole of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was found. The maximum conversion rate from NO<sub>2</sub> to N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was roughly 22.5%, resulting in the fact that the effective absorption cross-section of NO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mixture mainly depended on that of N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, which exhibited continuous characteristics in its absorption spectrum. The discrete absorption cross-section spectrum was broadened with the increase in the partial pressure of NO. It was shown that the integral of absorption cross-sections within a discrete absorption band had better linear correlation with NO concentration than the discrete absorption cross-section peak. The measurement and derivation results indicated that, when the partial pressure of NO<sub>2</sub> varied within 17-100 Pa, the average relative error for the derived NO<sub>2</sub> concentration was 11.7%. When the partial pressure of NO varied within 63.8-181.62 Pa, the maximum and average relative error for the derivation of NO concentration was 16.9% and 9.6% respectively by using the spectrum integral method, while the corresponding data rose to 38.2% and 14.4% by using the spectral peak method. The technique can be applied to synchronous monitoring of NO and NO<sub>2</sub> concentration with relatively simple measurement hardware.

**Keywords** Optical density; Nitric oxide; Nitric dioxide; Concentration

(Received Nov. 12, 2006; accepted Feb. 16, 2007)