



Design and Implementation of Auto-calibration Ozone Concentration Analyzer with Double Optical Cells

Wu Juan¹, Chi Ying^{2,*}, Feng Dong Fang³, Song Ting Shan³

¹State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, School of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin, China

²China Nation Environmental Monitoring Centre Environmental Monitoring Instrument Quality Supervision Test Lab, Beijing, China

³Beijing SDL Technology Co, Ltd. Beijing, China

Email address:

taozi_xixi@163.com (Chi Ying)

*Corresponding author

To cite this article:

Wu Juan, Chi Ying, Feng Dong Fang, Song Ting Shan. Design and Implementation of Auto-calibration Ozone Concentration Analyzer with Double Optical Cells. *Science Discovery*. Vol. 9, No. 4, 2021, pp. 190-193. doi: 10.11648/j.sd.20210904.20

Received: May 6, 2021; Accepted: June 25, 2021; Published: July 9, 2021

Abstract: Ozone pollution control has become the focus of air pollution control at this stage and even during the 14th Five Year Plan period, so it is more and more important to measure ozone concentration precisely. In this paper, based on the measurement principle of ozone concentration by ultraviolet photometry, the ozone has characteristic absorption of ultraviolet light at 254 nm wavelength, according to Lambert-Biel's law, ozone concentration can be obtained by detecting the change of UV intensity. At the same time a new design of double optical cells and dual detectors is proposed, there is no fluctuation with one source, fast response time under alternating sampling, and the built-in ozone generator is used to achieve multi-point calibration. The test was made according the standard "HJ654-2013", the test results are far better than the requirements in the standard.

Keywords: Ozone Concentration Monitoring, UV Absorption, Double Optical Cells, Auto-calibration

基于双光室的自校准臭氧分析仪的设计与实现

吴娟¹, 迟颖^{2,*}, 冯东方³, 宋婷珊³

¹精密仪器与光电子工程学院, 天津大学, 天津, 中国

²中国环境监测总站, 北京, 中国

³北京雪迪龙科技股份有限公司, 北京, 中国

邮箱

taozi_xixi@163.com (迟颖)

摘要: 臭氧的污染控制成为现阶段乃至“十四五”期间大气污染防治的重点, 因此对臭氧浓度的精准监测至关重要。本文基于紫外光度法臭氧浓度的测量原理, 臭氧对254nm的紫外光有特征吸收, 根据郎伯-比尔定律, 通过检测紫外光强的变化, 建立光强与浓度之间的关系并加以补偿, 可以得到臭氧的浓度。同时提出一种新型的双光室双检测器设计, 采用同一个光源克服光源波动影响, 通过交替进样提高响应速度, 并内置臭氧发生器可发生不同浓度的臭氧气体, 对分析仪进行多点校准。依据国家标准《HJ654-2013》对分析仪进行了测试, 测试结果远优于标准要求。

关键词: 臭氧监测, 紫外吸收法, 双光室, 自动校准

1. 引言

近年来,大气环境问题也得到人们前所未有的关注。臭氧是具有刺激性气味的特殊气体,是大气环境中一种重要的微量气体,大部分存在于平流层,能够有选择地吸收对人类和生物有害的紫外线和其它短波太阳辐射能,可以保护人类和生物免受过多紫外线和短波辐射的伤害,使地球上的生物得以生存、繁衍[1],然而,在对流层中的臭氧,不仅会影响大气氧化性,而且由于臭氧的强氧化性,能参与多种大气污染物的化学转化过程,是光化学烟雾的主要成分,对人类、生态系统、城市建设等造成伤害[2],大气臭氧浓度监测是大气主要监测指标之一,2012年2月发布的GB 3095-2012《环境空气质量标准》[3],新修订增加了对臭氧日最大8h平均浓度的要求。纵观2016年全国环境空气质量,臭氧是六项指标中唯一一个不降反升的污染物,臭氧与其前体物氮氧化物(NO_x)和大气挥发性有机物(VOCs)呈现高度非线性相关关系[4],因此对臭氧的精确测量至关重要。对臭氧浓度的检测方法主要包括碘量法、化学分析法和紫外吸收法等[5]。

目前国内外普遍使用基于紫外吸收法的大气臭氧分析仪,但在设计结构上各有差异,典型的方法为单光路和双光路结构,其中单光路法结构简单,但容易受光源波动的影响。双光路法虽然可以去除光源波动带来的影响,但要把紫外光源分为2份品质相同的光,对光室的设计需要严格控制光路长度的尺寸公差以保证计算结果的准确性[6]。本文提出一种双光路测量室双探测器的设计结构,在规避了光强差异带来的误差的同时且调试简单,能保证准确度。

2. 测量原理

紫外吸收法以 Lambert-Beer 定律为基础,利用臭氧对紫外光的吸收特性,通过光强衰减来检测臭氧浓度[7],最大的吸收峰值在 253.7 nm 处。其主要优点在于非接触式检测,响应时间快、精度高、可自动连续监测且抗干扰性强。当有一定强度的中心波长为253.7 nm的紫外光束通过含有臭氧的混合气体时,入射光强度 I_0 与出射光强 I 之间关系符合Lambert-Beer定律,

$$I = I_0 e^{(-\alpha Lc)} \quad (1)$$

其中:

I_0 : 入射辐射强度;

I : 透过辐射强度;

L : 光程长(m);

C : 成分的浓度(mg / dL) ;

α : 成分的吸光系数(mg / dL. m)

其中 L 、 C 、 α 均为已知量,则只要测得入射光束的强度 I_0 和光束穿透臭氧的光强 I ,即可求出臭氧浓度 C 。当紫外光强度一定时,臭氧的分解速率不变[8]。

3. 整体设计方案

本文设计的臭氧分析仪的整体设计方案如图1所示。在进气前端,通过三通阀和臭氧涤除器共同控制样气和零气的切换。样品气体通过臭氧涤除器时,锰的氧化物会将样气中的臭氧去除干净。在出气端加装了一个抽气泵为整个系统产生动力,在光室与气泵间连接流量传感器和压力传感器用于流量和压力测量。

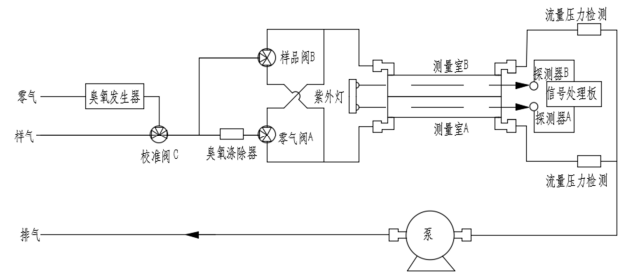


图1 整体设计方案。

3.1. 测量模式

通过零气阀 A 和样品阀 B 控制,使零气进入光室A,样气直接进入测量室B,通过光电管 A、光电管 B 同时测量 I_{0a} 和 I_a , 此时利用公式计算光室 B 内部臭氧浓度 C_a ; 完成上述浓度测量后,切换零气阀 A 和样品阀 B,使零气进入光室B,样气直接进入测量室A,通过光电管A、光电管 B同时测量 I_{0b} 和 I_b , 利用公式计算光室 B 内部臭氧浓度 C_b 。取 2 次测量的均值作为最终测量值,通过同时检测的方式去除了光源波动带来的影响。

3.2. 多点校准模式

通过零气阀 A、样品阀 B、校准阀C的控制,使零气进入光室A,样气被校准阀C截断,臭氧发生气发生的梯度臭氧通过样品阀 B直接进入测量室B,通过光电管 A、光电管 B 同时测量 I_{0a} 和 I_a , 此时利用公式计算光室 B 内部臭氧浓度 C_a ; 完成上述浓度测量后,切换零气阀 A 和样品阀 B,使零气进入光室B,梯度臭氧直接进入测量室A,通过光电管A、光电管 B同时测量 I_{0b} 和 I_b , 利用公式计算光室 B 内部臭氧浓度 C_b 。取 2 次测量的均值作为最终测量值,用最终测量值来标定臭氧分析仪。

双光路方案可以同时测量 I_0 和 I ,比单光路方案响应更加快速,省略了对初始光强的补偿等优点。

4. 硬件与光路设计

主控板由内置 AD 采集各路模拟量,并通过计算输出环境温湿度,气路气压和气体流量,同时利用 PID 控制紫外灯状态,使紫外照射光强保持稳定。臭氧浓度采样过程中控制电磁阀的周期性切换,从而使不同的气流流过不同的气室。最后通过读取光电二极管的数据并取均值,

然后通过计算和修正，最终显示出来。硬件设计框图如图2所示。

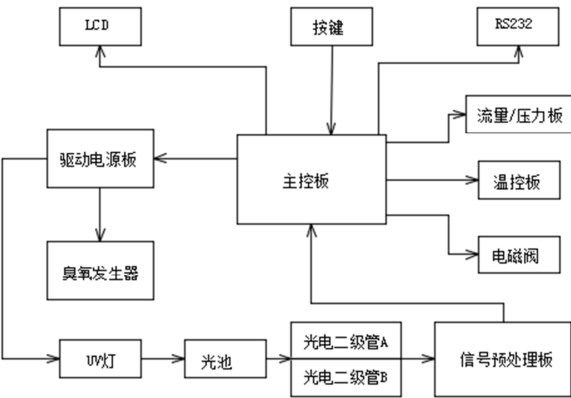


图2 硬件设计框图。

4.1. 臭氧发生器的设计

通过185nm波长的紫外线照射，空气中的氧分子分解产生游离氧，即活性氧。因游离氧所携正负电子不平衡，所以需与氧分子结合，进而产生臭氧，其转化公式如下[9]： $O_2+h\nu (<240nm) \rightarrow O+O$ ， $O+O_2=O_3$ 同时，因此产生的臭氧等级取决于以下几个因素：185nm的紫外辐射强度,介质气体，介质气体的流量以及臭氧发生器室的尺寸。

在实际应用中，反应室大小是固定的且单次使用时介质气体也固定，本文主要介绍通过改变紫外灯照射强度，以及改变气体流量来控制臭氧的生成浓度。其主要结构如下图3所示。

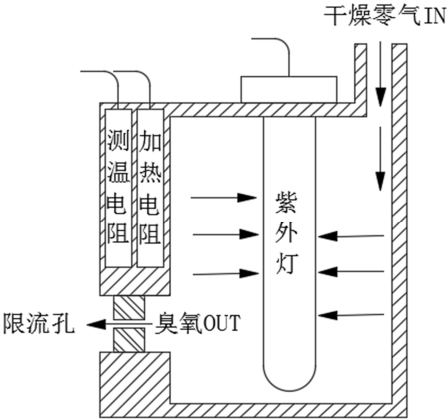


图3 臭氧发生器结构图。

本文所述臭氧发生器以单片机TL494脉宽调制芯片[10]为基础，采用小型低压汞灯照射干燥气源的方式，通过控制汞灯照射强度以及介质气体流量调节臭氧产出量，其精度可控制在 2 ppb。同时在反应腔内安装温控模块保证灯功率输出稳定。

由于臭氧具有强氧化性，极易容易与金属材质反应，从而导致臭氧含量的损失，本文所设计的反应腔即采用

5052铝合金机加工而成，并在其内部喷涂上特氟龙，从而减小臭氧的损耗,保证臭氧输出的准确性。

4.2. 双光路的实现

传统臭氧分析仪采用空间双光路探测结构[11]，虽通过同时检测的方式去除了光源波动带来的影响，但要把紫外光源分为2 份品质相同的光存在一定难度。本文选用一款可以产出两处发光光源的低压汞灯，替代了传统的单光源加分光棱镜的结构，从而减小了接头的复杂程度，提高了稳定性，降低了应光强不同带来的差异性。采用两个检测器，交替进样，可以提高响应时间。如图4所示。

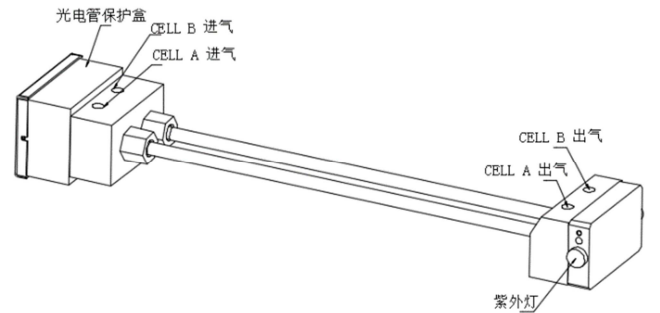


图4 双光路示意图。

5. 软件设计

软件主要完成数据采集、运算处理、实时数据传送和报警等功能。主程序的工作过程为：系统初始化，开启中断子程序；在确保温度、流量、压力稳定于预设值，分时控制变换三通电磁阀，从而改变气流走向，从而实现仪器集自动多点校准与臭氧精密测量于一体。最后根据测量数值，计算臭氧浓度值，并调用数据显示子程序，在仪器主界面进行实时显示。软件工作流程图如图5所示。

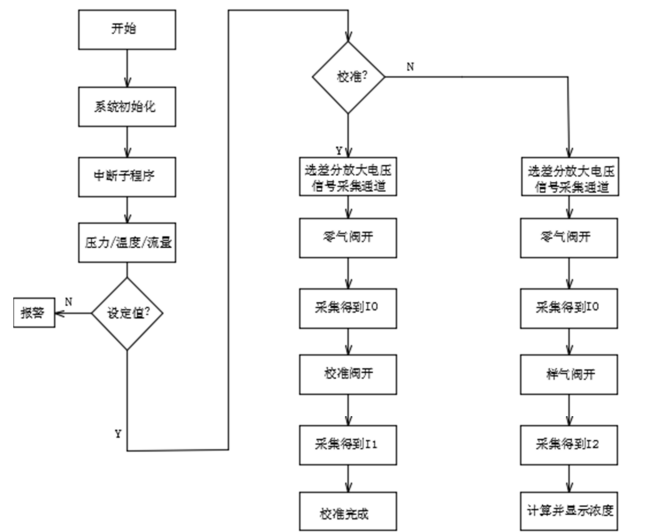


图5 软件设计流程图。

6. 测试结果与比对

通过动态校准仪与零气配合,分别将将零点标准气体、80%量程标准气体、50%量程的标准气体、20%量程的标

准气体通入分析系统,待系统运行稳定后,按照《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ654-2013)[12]的要求进行各项指标的测试得出以下数据。

表1 测试结果比对表。

| 名称 | 实测数值 | 标准要求 |
|------------------|-----------|---------|
| 量程噪声(ppb) | <0.1 | ≤5 |
| 24小时80%量程漂移(ppb) | -0.6 | ±10/24h |
| 示值误差 | -0.1%F.S. | ±4%F.S. |
| 80%量程精密度(ppb) | 0.1 | ≤10 |
| 零点噪声(ppb) | 0.1 | ≤1 |
| 24小时零点漂移(ppb) | -0.7 | ±5/24h |
| 响应时间(上升/下降)(s) | 53/40 | <300 |
| 20%量程精密度(ppb) | 0.1 | ≤5 |

通过比对,由以上数据可见各项实测的指标均合格,且远优于标准要求。

7. 结论

本文设计了一种双光室双探测器结构的大气臭氧浓度分析仪,该仪器基于紫外吸收原理,采用同一个光源克服光源波动影响,采用交替进样提高响应速度。同时内置了可以精确控制臭氧发生的装置,可以对仪器本身进行校准,从而提高了仪器的测量精度。对研制的样机进行性能测试,结果表明该方案的指标远优于标准要求,适用于大气臭氧浓度监测。

致谢

基金项目:国家重点研发计划(2018YFC0214100)。

参考文献

- [1] 李金昌,高振刚.臭氧层耗竭——一个全世界关注的环境问题[J].重庆环境科学,1988(3):18-22.
- [2] 徐怡珊,文小明,苗国斌,等.臭氧污染及防治对策[J].中国环保产业,2018(6).
- [3] 中华人民共和国环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.GB 3095-2012 环境空气质量标准[S].北京:中国环境科学出版社,2012.
- [4] 张新民,赵文娟,孟凡.基于 OFP 的大气挥发性有机物污染源分级控制解析[J].环境保护,2017.

- [5] 储金宇,吴春笃,陈万金.臭氧技术及应用[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [6] 李裕荣,邱健,彭力,等.基于紫外吸收的单光室大气臭氧浓度分析仪[J].应用技术,2013.
- [7] Dobso G M B. The development of instruments for measuring atmospheric ozone during the last fifty years[J]. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1973,6(10):938-939.
- [8] Ikemizu K, Morooka S, Kato Y. Decomposition Rate of Ozone in Water with Ultraviolet Radiation[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1987,20(1):77-81.
- [9] QIAN Yi, TANG Xiaoyan. Environmental protection and sustainable development [M]. Beijing: Higher Education Press, 2000.
- [10] Texas Instrument. TL494 pulse - width - modulation control circuits [EB/OL]. [2017 - 03 - 01]. [http : //www.ti.com.cn/cn/lit/ds/sym-link/tl494.pdf](http://www.ti.com.cn/cn/lit/ds/sym-link/tl494.pdf).
- [11] Thermo Electron Corporation Environmental Instruments. Instruction Manual for Model 49C (UV Photometric O3 Analyzer).
- [12] 环境保护部. HJ654-2013环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法.北京.2013.

作者简介

吴娟, 博士后, 主要研究方向: 光电技术与仪器。