第5章

光学式在线分析仪器

5.1 概述

光学式分析仪器可分两大类：一类是光谱吸收式，另一类是光谱发射式。目前工业流程上应用的光学式在线分析仪器，如红外线气体分析器、分光光度计以及某些过程式紫外光度计几乎都是吸收式的。

红外线气体分析器是基于某些气体在常用的红外线波长 2～12μm 对红外线波长具有选择性吸收的特性，对混合气体的组分信息进行分析。红外线气体分析器主要用于大气监测，燃烧装置中锅炉控制，烟气排放的污染物测量和化工、石油等工业中一氧化碳、二氧化碳、氨、高纯气体的品质检验及气态烃类的测定。

在线分光光度计是在工业流程上利用物质对可见光的吸收特性进行成分分析的仪器。它是专门用来对液体试样进行定量分析，如湿法冶金炼锌中，制成的硫酸锌中为了除去杂质砷和锑，需要事先加入铁，在浸出前需要测量溶液中全铁的含量。这时要用过氧化氢和硝酸作氧化剂把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}，然后用 NH_4SCN 显色剂显色，显色后进入比色皿进行光电比色分析。这类仪器主要用于石油化工、冶金、纺织及其他工业部门的生产过程中连续地自动分析各种液体物料成分的含量。

本章先介绍光的吸收规律，然后分别介绍光学检测系统的各个组成部分，最后介绍光学式在线分析仪器在垃圾焚烧烟气排放连续监测的应用实例。

5.1.1 电磁波谱的波段划分

光是电磁波，它具有波动和粒子的两重性，光子的能量与频率及波长之间的关系为

$$E = h\gamma = h\frac{c}{\lambda} \tag{5-1}$$

式中：E——光子的能量，J；

h——普朗克常数，其值等于 6.626×10^{-34} J·s；

c——光速，其值等于 3×10^{8} m/s；

γ——光的频率，Hz；

λ——光的波长，m。

光学式在线分析仪器使用的波谱包括紫外线、可见光和红外线3个波段，但一般波长范围在200nm～50μm。表5-1给出电磁波谱的波段划分。

表5-1 电磁波谱的波段划分

波段	γ射线	X射线	紫外线	可见光	红外线	无线电波
波长	10^{-2}～30pm	10^{-2}～30nm	10～400nm	400～760nm	0.76～$10^{3}\mu$m	1×10^{-4}～10^{5}m

5.1.2 物质吸收光辐射的选择性

由原子物理学知道，分子的内能包括分子的电子能、振动能和转动的能量，即

$$E = E_{电子} + E_{振动} + E_{转动} \tag{5-2}$$

式中：$E_{电子}$——电子运动状态的能量；

$E_{振动}$——分子中原子之间的相对振动能量；

$E_{转动}$——分子围绕其质量中心转动能量。

这些内能都是量子化的。电子能级间能量差最大，振动能级间能量差次之，转动能级间能量差最小。分子的内能可取能级中任一个值，但一般处于最低能级即基态。当分子获得能量即被激发时就跃迁到高能态，但时间很短(10^{-8}s数量级)又会放出能量而返回基态。如果分子被激发是由于光辐射，那么它所吸收的光子的能量必须是某一高能态能级与基态能级之间的能量差，这些能量差是分立而不是连续的。换句话说，物质对光辐射的吸收是有选择性的。按光的波长来说，某种物质只能吸收某些波长的光辐射。这一点就是制造吸收光谱检测器所依据的原理。图5-1给出了光波谱区与能量跃迁相关图。

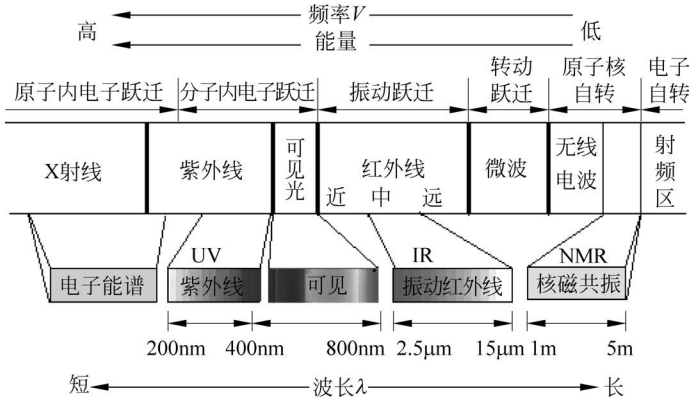


图5-1 光波谱区及能量跃迁相关图

如果能测出某物质吸收了哪些波长的光辐射，就可判定它是什么物质，这就是定性分析。如果还能测出被某物质吸收的光辐射的强度，就可算出该物质的浓度，这就是定量分析。在线分析仪器都是在对试样采用其他方法进行定性分析后，为了专门分析某一种组分而采用的仪器，都是定量分析仪器。

显然，分子从高能态返回基态时要放出能量，这些能量如果以光辐射形式放出时，光的波长也只能取某些固定值。这就是制造发射光谱检测器所依据的原理。

综上所述，任何物质不仅有其特定的吸收光谱，还有特定的发射光谱，而且它们之间是互相对应的。一般来说，能吸收某个波长的光辐射，也能反射那个波长的光辐射。这些就是制造光学式检测器的基本出发点。

5.1.3　光的衰减定律：朗伯-比尔定律

先研究单色平行光束通过均匀介质被介质吸收的规律。如图 5-2 所示，有一束单色平行光垂直射入均匀介质。设入射光的辐射通量为 P_0（指光经过某个面积的辐射功率，单位为 W），经过厚度 x 后辐射通量减弱为 P。1768 年朗伯总结出：单色平行光经过均匀介质的微小单元厚度 $\mathrm{d}x$ 被吸收的辐射通量 $\mathrm{d}P$，与入射的辐射通量 P 及介质的厚度 $\mathrm{d}x$ 成正比，即

$$-\mathrm{d}P=\alpha_\lambda P\,\mathrm{d}x \tag{5-3}$$

式中：比例系数 α_λ 为均匀介质单位厚度对波长为 λ 的光的吸收百分数，称为线衰减系数或线性吸收系数。

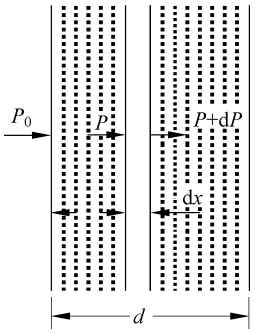


图 5-2　光被均匀介质吸收的示意图

分离式(5-3)中变量并积分，得

$$-\int\frac{\mathrm{d}P}{P}=\alpha_\lambda\int\mathrm{d}x$$

即

$$-\ln P=\alpha_\lambda x+C \tag{5-4}$$

式中：C——积分常数，可由边界条件 $x=0$ 处 $P=P_0$ 来确定。得

$$-\ln P_0=C$$

将 C 值代入式(5-4)，移项整理得

$$\ln\frac{P}{P_0}=-\alpha_\lambda x \tag{5-5}$$

以指数形式表示，即

$$\frac{P}{P_0}=\mathrm{e}^{-\alpha_\lambda x}\quad\text{或}\quad P=P_0\mathrm{e}^{-\alpha_\lambda x} \tag{5-6}$$

如果均匀介质层厚度为 d，则经过吸收后反射的辐射通量为

$$P=P_0\mathrm{e}^{-\alpha_\lambda d} \tag{5-7}$$

这就是常用的朗伯定律的数学表达式。

1859 年比尔在朗伯的基础上总结了光被均匀介质吸收与物质浓度的关系，指出均匀介质微小单元厚度对单色平行光的吸收与该介质的物质浓度 c 成正比。这样式(5-3)可表示为

$$-\mathrm{d}p=K_\lambda cP\,\mathrm{d}x$$

因此，线衰减系数可表示为

$$\alpha_\lambda=K_\lambda c \tag{5-8}$$

式中：c——物质的浓度；

K_λ——物质的吸收系数，它与光的波长及物质的性质有关。

把式(5-8)代入式(5-7)，得

$$P=P_0\mathrm{e}^{-K_\lambda cd} \tag{5-9}$$

这就是比尔定律的数学表达式,也叫朗伯-比尔定律。

但此式的应用范围受到一定限制,因为它假定吸收系数 K_λ 与浓度 c 无关。但在实际中有时不是这样,特别是在高浓度的情况下更是如此。由于吸收系数 K_λ 与物质的性质及波长有关,这样就构成了各种物质的特定的吸收光谱。

在实际工作中还经常采用透射率(也叫透光率、透过率或透光度)与吸光度(也叫消光度或光密度)的概念。透射率常用 τ 表示,定义为

$$\tau = \frac{P}{P_0} \tag{5-10}$$

吸光度常用 α 表示,定义为

$$\alpha = \ln \frac{1}{\tau} = \ln \frac{P_0}{P} \tag{5-11}$$

由式(5-9)得出

$$\ln \frac{P_0}{P} = K_\lambda cd \tag{5-12}$$

这样吸光度可表示为

$$\alpha = K_\lambda cd \tag{5-13}$$

采用这个式子有时很方便,因为吸光度 α 与吸收系数 K_λ、浓度 c 及厚度 d 之间存在着线性关系。

5.2 吸收光谱检测系统的组成

吸收光谱检测系统主要用来分析气体和液体试样。检测系统主要包括四部分,即光源、色散元件、试样池和光的探测元件。色散元件的作用是选择出测量所需要的单色光;试样池是存放试样的器皿,光经过它以后被试样吸收一部分而减弱;光的探测元件的作用是接收被试样吸收后的光,并把它转换为电信号。

5.2.1 光源

光源主要是红外线、可见光、紫外线光源。

(1) 在线分析仪器用的红外线光源,一般是用电阻丝通电流加热而得到。最常用的材料是镍铬丝。

(2) 在线分析仪器用的可见光光源都是低压白炽灯,灯丝一般都是用钨丝制成。钨是难熔金属,它的熔点为 3665K。钨丝灯在高温时接近灰体辐射,即它的辐射率近似与波长无关。钨丝灯可发出连续的可见光光谱,覆盖整个可见光波段。

(3) 紫外线光源都是用气体放电灯。气体放电灯一般工作在弧光放电与正常的辉光放电两个区域。主要有汞灯和氢灯两种,都工作在弧光放电区域。汞灯在紫外线区有线状光谱,最强的谱线为 253.7nm,其次为 312.6nm,365nm 与 296.7nm。氢灯在紫外线区有连续的光谱,范围为 150～500nm。

5.2.2 色散元件

常用的色散元件有棱镜、光栅和滤光片。

1. 棱镜

1665 年牛顿发现了光的色散现象。他将一束近乎平行的白光通过一块玻璃棱镜，在棱镜后的屏幕上得到一条彩色光带。经研究发现，各种透明介质具有不同的折射率，而同一种介质对于不同波长的光也有不同的折射率。这就是光谱棱镜能使不同波长的光分解开的原因。

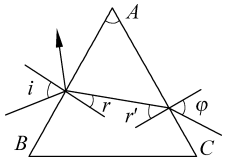


图 5-3　棱镜测量原理

任意偏向角法的测量原理如图 5-3 所示。平行光以入射角 i 射到棱镜的 AB 面上，折射光进入棱镜后，折射角为 r，然后以入射角 r' 在出射面 AC 以折射角 φ 射出。δ 为光线偏向角。设棱镜材料的折射率为 n，则有

$$\begin{cases}\sin i = n\sin r \\ n\sin r' = \sin\varphi \\ r + r' = A \\ \delta = i + \varphi - r - r'\end{cases} \tag{5-14}$$

解之可得

$$n = \frac{1}{\sin A}(\sin^2 i + 2\sin i\cos A\sin\varphi + \sin^2\varphi)^{\frac{1}{2}} \tag{5-15}$$

式中：A——棱镜入射面 AB 和出射面 AC 所组成的顶角；

n——棱镜玻璃折射率。

对于 A 角已定的光谱棱镜，折射率 n 为出射角的函数，因此偏向角 δ 仅为折射率 n 的函数。由于折射率 n 为波长的函数，因此偏向角为波长的函数。亦即波长不同，偏向角就不同。对于一束包含各种波长的复合光入射到光谱棱镜面上，通过棱镜折射后，各波长对应的偏向角不同，即在空间上被分解开来，这样棱镜就实现了分光。

研究表明，在透明区范围折射率 n 随着波长的增加反而减小。则波长越长，偏向角越小。对可见光来说，红光偏向角最小，紫光偏向角最大。

2. 光栅

光栅与棱镜比较具有色散率大、分辨率高、工作光谱范围广（反射式光栅不受材料透过率的影响）等优点。光栅的种类很多，有平面光栅、凹面光栅和阶梯光栅等。平面衍射光栅又有透射式与反射式两种。目前透射式光栅在光谱仪器中已不采用，今后讨论的均指反射式衍射光栅。

反射式平面衍射光栅是在高精度平面上刻有一系列等宽而又等间隔的刻痕所形成的元件。一般的光栅在 1mm 内刻有几十条至数千条的刻痕，刻画面积可达到 600mm×400mm。

光栅作为光谱仪器的分光元件应该工作在平行光束中。当一束平行的复合光入射到光栅上，光栅能将它按波长在空间分解为光谱，这是由于多缝衍射和干涉的结果。光栅产生的光谱，其谱线的位置是由多缝衍射图样中的主最大条件决定的。

当平行入射光投射到衍射光栅上时，其上的每一条缝（或槽）都会使光发生衍射（单缝衍射），从而各条缝（或槽）衍射的光又会发生相互干涉。根据物理光学关于衍射理论，对于理想的衍射光栅，出射光束的能量分布公式为

$$I = I_0\frac{\sin^2 u}{u^2}\cdot\frac{\sin^2 Nv}{\sin^2 v}$$

$$u = \frac{\pi b(\sin\alpha + \sin\beta)}{\lambda}$$

$$v=\frac{\pi d(\sin\alpha+\sin\beta)}{\lambda} \tag{5-16}$$

式中：I_0——单缝衍射的零级强度；

b——光栅缝的宽度；

α——光束的入射角；

β——衍射角；

u——在正入射情况下，单个刻槽两边缘上两条衍射光线的位相差之半，等于 $\pi b\sin\beta/\lambda$；

v——在正入射情况下，相差一个刻槽间隔的两条衍射光线的位相差之半，等于 $\pi d\sin\beta/\lambda$；

d——光栅常数。

当 $v=m\pi(m=0,\pm1,\pm2,\cdots)$时，$\lim\limits_{v\to m\pi}\dfrac{\sin^2 Nv}{\sin^2 v}=\dfrac{N^2v^2}{v}=N^2$ 达到最大，出现干涉极大值。根据式(5-16)，出现干涉极大值时应有方程

$$m\lambda=d(\sin\alpha+\sin\beta) \tag{5-17}$$

这就是衍射光栅方程，m 被称为光栅光谱的级次数。由光栅方程式(5-17)可知，对于相同的光谱级数，以相同的入射角 α 投射到光栅上的不同波长组成的混合光(例如白光)，每种波长产生的干涉极大值位于不同的角位置。这样，不同波长的同一级主极大值或次极大值都不重合，而是按波长的次序顺序排列、形成分立的细锐谱线。这样，只要转动光栅，就能在出射狭缝上得到不同波长的单色光。

3. 滤光片

滤光片是能够滤掉某波段光谱的器件。滤光片按作用原理分为吸收式、干涉式、反射式、散射式、组合式 5 种。按滤光片的光谱特性，可分为带状滤光片与截止滤光片两类。常用的滤光片是吸收式和干涉式 2 种。

吸收式滤光片又分为固体、液体、气体 3 种。气体吸收滤光器广泛应用于在线分析仪器中，如在红外线气体分析器中广泛使用。

(1) 气体吸收滤光器。

图 5-4 为气体吸收滤光器示意图。在一个圆筒形的气室两端嵌以透光的物体，如玻璃或其他晶体。气室里充满滤光的气体，并加以严格密封。气室可用铜、铝合金或玻璃等材料制成。气室的内壁应有很高的光洁度，使之有较大的反射系数，以减少光通过气室时由于内壁吸收而造成损失。为此，常在气室内壁镀一层金，镀金不仅可以增加反射系数，而且可以避免内壁氧化而降低反射系数。气室的内径一般为 20～30mm，气室的长度应根据滤光的要求来决定。可根据吸光度的表达式(5-13)来计算，即

$$\alpha=K_\lambda cd$$

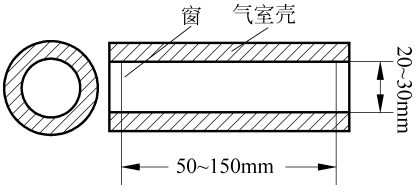


图 5-4　气体吸收滤光器结构示意图

式中：α——所要求的吸光度；

K_λ——所充气体的吸收系数；

c——所充气体的浓度；

d——所需气室的长度。有时需要充两种以上组分气体，也可以用上式计算，这时气室长度 d 只能取一个适当值。此时为了得到所需的吸光度 α，可调整各组分气体的浓度 c。一般气室长度为 50～150mm。

气室两端透光的物体为窗口，窗口材料的选择是很重要的。选择的原则是：应使窗口材料对测量光有最大的透射率，而对需要滤掉的光有较大的吸光度。窗口材料除了要求一定的光学特性外，还要有一定的机械强度和防腐蚀的性能。

气体吸收滤光器的光谱特性取决于所充气体，可做成带状的，也可做成截止类型的。

(2) 固体吸收滤光片。

在近紫外、可见和近红外区，固体吸收滤光片的材料一般采用玻璃。在红外区固体吸收滤光片主要采用晶体、塑料和陶瓷等材料。

有色玻璃滤光片的光谱特性可以做成带状的，也可以做成截止的。用其他固体材料做成的滤光片的光谱特性主要是截止的。

(3) 干涉滤光片。

在折射率为 n 的透明材料两侧分别镀上两层很薄的半透明银膜。透明材料的厚度 d 应满足

$$d = \frac{\lambda}{2n} \tag{5-18}$$

式中：λ——希望透过的光在真空中的波长；

n——透明材料的折射率。

这样，厚度 d 等于真空中波长为 λ 的光在透明材料中传播时的半波长。银膜的作用是使光射上后有一部分透过，另一部分被反射，这个薄膜对波长为 λ 的光有较大的透射率。显然，不满足这个条件的光经过薄膜后透射率很小。

如果把几层叠合起来，那么不满足条件的光实际上透不过去。这样，这个薄膜就构成了中心波长为 λ 的带状干涉滤光片。同样，干涉滤光片也可做成截止类型的。

目前从紫外到中红外整个光谱区的干涉滤光片都可以制造。现代的干涉滤光片已发展到采用几十层的膜系结构。制造薄膜用的材料有介质、金属和半导体等。窄带干涉滤光片最窄的光谱宽度现在已可达到 0.1nm 左右。

5.2.3　试样池

在线分析仪器的取样按取样方式可分为连续式取样和间歇式取样两种，则试样池也分为连续取样的试样池和间歇取样的试样池。图 5-5 为连续取样的试样池，一般做成圆筒形，有两个口，一个为试样入口，另一个为试样出口。这种结构可作为气体试样池，也可作为液体试样池。作为液体试样池时，有时由于试样有腐蚀性，因此试样池的材料应注意防腐蚀。

图 5-6 为间歇取样的液体试样池，一般称为比色皿。比色皿的材料采用光学玻璃，一般做成长方体形状。图中上边的阀门为进液阀，下边的阀门为排液阀，它们与比色皿之间用塑料管或优质橡胶管连接。比色皿上部有个放空口，供进液时排出空气用。

以上介绍的试样池仅是原理性的，实际的试样池是多种多样的，要根据仪器的具体要求来设计。

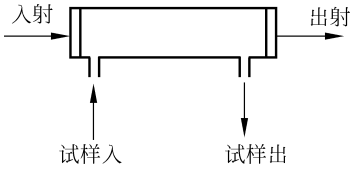


图 5-5 连续取样的试样池

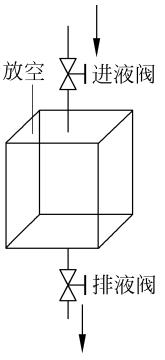


图 5-6 间歇取样的比色皿

5.2.4 光的探测元件

光的探测元件包括光电元件和热电元件。

1. 光电元件

(1) 真空光电管。

如图 5-7 所示的真空光电管的球形玻璃壳内表面上用蒸镀的方法镀上一层光阴极材料。阴极引线一般用直径为 0.2mm 左右的铂丝。阳极放在球壳中间,阳极材料采用合金,比如高镍钢、钼或高铬钢等。窗口材料要根据光谱特性决定,比如工作在紫外区的应当用石英。球壳直径一般为 20～30mm。

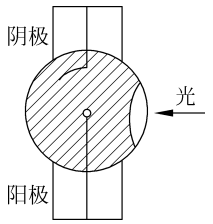


图 5-7 真空光电管的结构示意图

光电管工作时要外加电源,工作电压为几十伏或一二百伏。当光照射到阴极上,由于光电效应,阴极发射出电子,这些电子被阳极收集而形成电流。这种光电转换的特性称为光特性。

由于光电效应光阴极发射出电子形成的电流 I_λ 与入射的单色光的辐射通量 P_λ 之比,称为光阴极的光谱灵敏度 S_λ,即

$$S_\lambda = \frac{I_\lambda}{P_\lambda}$$

常用的积分灵敏度定义为:光阴极发射的总的光电流 I_n,与入射光所有波长的复合光的辐射通量 P 之比,即

$$S_{\sum n} = \frac{I_n}{P} \tag{5-19}$$

式中:$S_{\sum n}$——阴极的积分灵敏度,A/W。

光电管的积分灵敏度不高,但光电管光特性的线性范围很宽,即光电流与照射上的辐射通量在很大范围内成正比。亦即,某一个波长的光谱近似为常量。这是真空光电管的一个很重要的特性。

当负荷较小时,真空光电管的灵敏度可以长期保持不变,即稳定性好。它的寿命较长,抗外界干扰的能力也较强。

（2）光电倍增管。

它是基于光电效应，把光的辐射通量转换成真空中的电子束，然后再利用二次电子发射效应使电子束倍增的真空元件，使积分灵敏度得到提高。

光电倍增管的光特性与光电管相似，也用积分灵敏度表示，定义为：阳极电路的光电流 I_p，与照射到光阴极的辐射通量 P 之比，即

$$S_{\sum p}=\frac{I_p}{P} \tag{5-20}$$

式中：$S_{\sum p}$——阳极的积分灵敏度，A/W。

显然，阳极的积分灵敏度与阴极的积分灵敏度的关系为

$$S_{\sum p}=\frac{MI_n}{P}=MS_{\sum n} \tag{5-21}$$

此式指出，光电倍增管的灵敏度要比光电管高 M 倍。

光电倍增管的光谱应用范围与光电管一样，取决于光阴极材料的光谱特性。

光电倍增管工作时，各级间的电源电压必须十分稳定，否则将严重影响光电倍增管放大倍数的稳定性。

（3）光敏电阻。

光敏电阻主要由半导体制成。当光照射到半导体上，在辐射能的激发下，半导体内产生更多的自由电子和空穴，从而使自由载流子增加，亦即增强了它的导电性。这种增加的导电性与射入光束的波长和强度有关，因此称这种半导体为光敏电阻。

光敏电阻工作时要外加电源。光敏电阻的最小检测量可达 10^{-9}W 量级。

（4）光电池。

常用的光电池有硒光电池和硅光电池。硒光电池仅用在可见光区，硅光电池可用于可见光和近红外区。

硒光电池的积分灵敏度比真空光电管大。但如果光照射时间过长，它的灵敏度会下降，即所谓疲劳现象。这时需要放置在暗处一段时间，还可以恢复。

2. 热电元件

主要用于红外光谱区。常用的有热电堆、热敏电阻、热辐射计、光敏元件、气体接收器等。

（1）热电堆。

为了提高热电偶的灵敏度，把几个热电偶串联起来组成一个组，这个组称为热电堆。图 5-8 为热电堆的结构示意图，由 8 支镍铬-考铜热电偶串联组成，把它们的热电极焊在一个镍箔上作为热接点；冷接点由考铜箔连接。把热电堆固定在一个外径为 10～20mm 的环形云母架上。为了更好地吸收光辐射，在热接点的镍箔上镀有铂黑。为了减小热电堆的响应时间，镍箔应当做得尽量薄，以减小热接点的热容量。

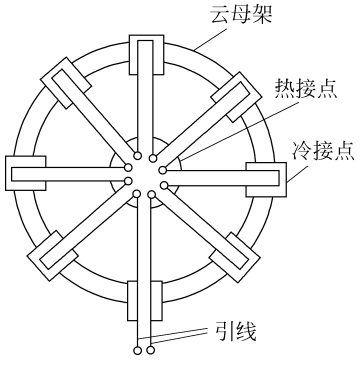


图 5-8　热电堆的结构示意图

为了进一步提高热电堆的灵敏度，还将它置于在真空密封容器中，做成真空热电堆。真空度一般在 0.01Pa 以下，这样可减少空气散热的作用和延长热电堆的寿命。真空热电堆热接点的面积可以做得很小，可以小于 $1mm^2$。

热电堆主要用于红外光谱区。由于热电堆是把光能变成热能,又把热能变成电能的器件,因此它的灵敏度与波长无关,是无选择性的接收元件。这是热电堆的重要特点。目前,热电堆的最小检测量可达 $10^{-9}\sim10^{-11}$ W。

(2) 气体接收器。

气体接收器是利用光束加热气体,使其压力发生变化而产生机械变形的接收元件。根据测定这种机械变形的方法不同,可分许多种。

目前应用较多的有两种:光声接收器和果列(Golay)接收器。在在线分析仪器中,光声接收器广泛用于红外线气体分析器中。光声接收器也叫薄膜电容接收器。图 5-9 为薄膜电容接收器的结构示意图。图中 1 为窗口的光学玻璃,2 为壳体,3 为薄膜,在其下部带有动片,4 为定片,5 为绝缘体,6 为支架,7 和 8 为薄膜隔开的两个气室,9 为后盖,10 为密封垫圈。检测器的两个气室所充的气体就是试样气中待测组分的气体,两个吸收气室由电容的动片隔开。电容的动片是一个 5~10μm 厚的圆形铝箔,周围固定在接收器壳体上。电容的定片是个圆形金属电极,它与壳体绝缘,要求绝缘良好,希望绝缘电阻大于 $10^{10}\Omega$。吸收气室充气后要严格密封,为了保持两吸收气室的静压平衡,在电容动片上钻一个几十微米的小孔。窗口采用透红外线的材料做成。检测器使用一段时间后灵敏度就会下降,可经过重新充气继续使用。

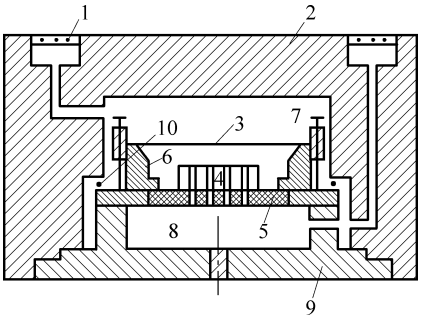


图 5-9 薄膜电容接收器的结构示意图

当气体试样池(也叫测量气室)中没有待测组分气体时,调整气体分析器光源后的平衡挡板,使射入吸收气室的参比光束与测量光束的辐射通量相同。这时两吸收气室中气体吸收的光能相同,气体的温度相同,气体的压力也相同,电容的动片没有变形。

当气体试样池中有待测组分气体,测量光束经过它时,辐射通量被吸收一部分而减弱。这时测量光束侧的吸收气室由于接收的辐射通量减弱,因而气室压力比原来减小。但参比光束侧的吸收气室由于参比光束的辐射通量未变,因而气室压力也未变。这样,中间气室里电容的动片变形,偏向定片,使电容两极间的距离减小。随极板间距离减小,电容量增大。显然,气体试样池中待测组分气体的浓度越大,射入吸收气室中测量光束的辐射通量越弱,气室压力越小,电容的动片越偏向定片,电容 C 增大越多。简单地说,待测组分气体浓度越大,电容的增量 ΔC 越大。

直接测量这个微小的电容增量 ΔC 是很困难的。为了便于测量,利用切光片对光束进行调制。切光片形状如图 5-10 所示,其中图(a)为半圆形,图(b)为十字形。切光片在几何上应严格对称,这样调制的光波信号也是对称的方波。

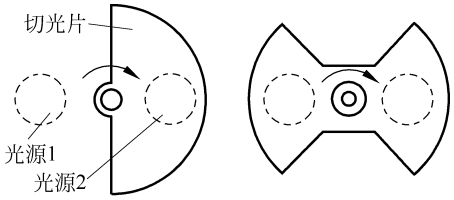


图 5-10　切光片

用微型同步电动机拖动切光片旋转，使测量光束与参比光束周期性同步地射入吸收气室。调制频率一般在 3～25Hz，最常用的是 6.25Hz。电容的动片就产生周期性的振动，相应地电容的增量 ΔC 也周期性地变化。待测组分气体浓度越大，电容的增量 ΔC 的振幅就越大。这时如在电容器的两极上加以直流电压，就会产生周期性的充放电电流。这个电流经过放大就可以用来显示被测组分气体的浓度。光声接收器和热电堆一样，都是用于红外光谱区的光的探测元件。但是由于气体对光辐射的吸收有选择性，因此光声接收器和热电堆不同，它是对光的波长有选择性的探测元件。

光声接收器抗电磁干扰的能力强，目前广泛应用于过程式红外线气体分析器中，它的最小检测量可达 10^{-9}～10^{-10}W。

果列接收器和光声接收器一样，也是利用气室吸收光能后压力改变而引起一个弹性膜片变形，然后利用光学系统测量这个变形。薄膜电容接收器是红外线气体分析器长期使用的传统检测器，目前使用仍然较多。它的特点是温度变化影响小、选择性好、灵敏度高，但必须密封并按交流调制方式工作。其缺点是薄膜易受机械振动的影响，接收气室漏气即使有微漏也会导致检测器失效，调制频率不能提高，放大器制作比较困难，体积较大等。

3. 微流量检测器

微流量检测器是一种利用敏感元件的热敏特性测量微小气体流量变化的新型检测器。其传感元件是两个微型热丝电阻和另外两个辅助电阻组成惠斯通电桥。热丝电阻通电加热至一定温度，当有气体流过时，带走部分热量使热丝元件冷却，电阻变化，通过电桥转变成电压信号。

微流量传感器中的热丝元件有两种：一种是栅状镍丝电阻，简称镍格栅，它是把很细的镍丝编织成栅栏状制成的，这种镍格栅垂直装配于气流通道中，微气流从格栅中间穿过；另一种是铂丝电阻，在云母片上用超微技术光刻上很细的铂丝制成。这种铂丝电阻平行装配于气流通道中，微气流从其表面掠过。

这种微流量检测器实际上是一种微型热式质量流量计，它的体积很小(光刻铂丝电阻的云母片只有 3mm×3mm，毛细管气流通道内径仅为 0.2～0.5mm)，灵敏度极高，精度优于±1%，价格也较便宜。采用微流量检测器替代薄膜电容检测器，可使红外分析器光学系统的体积大为缩小，可靠性、耐振性等性能提高，因而在红外、氧分析仪等仪器中得到了较广泛的应用。

图 5-11 是微流量检测器工作原理示意图。测量管(毛细管气流通道)3 内装有两个栅

状镍丝电阻(镍格栅)2 和另外两个辅助电阻组成惠斯通电桥,镍丝电阻由恒流电源 5 供电加热至一定温度。

当流量为零时,测量管内的温度分布如图 5-11 下部虚线所示,相对于测量管中心的上下游是对称的,电桥处于平衡状态。当有气体流过时,气流将上游的部分热量带给下游,导致温度分布变化如实线所示,由电桥测出两个镍丝电阻阻值的变化,求得其温度差 ΔT,便可按下式计算出质量流量 q_m:

$$q_m = K\frac{A}{c_p}\Delta T \tag{5-22}$$

式中:c_p——被测气体的比定压热容;

A——镍丝电阻与气流之间的热传导系数;

K——仪表常数。

然后利用质量流量与气体含量的关系计算出被测气体的实际浓度。

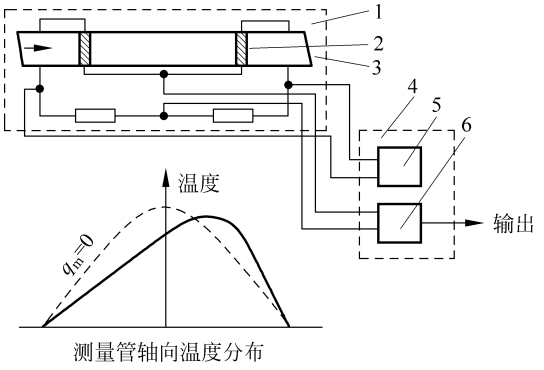


图 5-11 微流量检测器工作原理

1—微流量传感器;2—栅状镍丝电阻(镍格栅);3—测量管(毛细管气流通道);4—转换器;5—恒流电源;6—放大器

当使用某一特定范围的气体时,A、c_p 均可视为常量,则质量流量 q_m 仅与镍丝电阻之间的温度差 ΔT 成正比,如图 5-12 中 Oa 段所示。Oa 段为仪表正常测量范围,测量管出口处气流不带走热量,或者说带走热量极微;超过 a 点流量增大到有部分热量被带走而呈现非线性,超过 b 点则大量热量被带走。

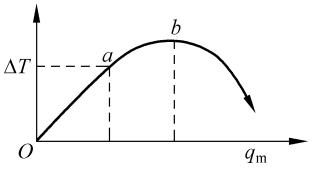


图 5-12 质量流量与镍丝电阻温度差的关系

当气流反方向流过测量管时,图 5-12 中温度分布变化实线向左偏移,两个镍丝电阻的温度差为 $-\Delta T$,质量流量计算式为

$$q_m = -K\frac{A}{c_p}\Delta T \tag{5-23}$$

上式中的负号表示流体流动方向相反。

4. 光电导检测器

光电导检测器是利用半导体光电效应的原理制成的,当红外光照射到半导体元件上时,它吸收光子能量后使非导电性的价电子跃迁至高能量的导电带,从而降低了半导体的电阻,引起电导率的改变,所以又称其为半导体检测器或光敏电阻。

光电导检测器使用的材料主要有锑化铟(InSb)、硒化铅(PbSe)、硫化铅(PbS)、碲镉汞(HgCdTe)等。

红外线气体分析器大多采用锑化铟检测器,也有采用硒化铅、硫化铅检测器的。锑化铟检测器在红外波长 3～7μm 范围内具有高响应率(响应率即检测器的电输出和灵敏面入射能量的比值),在此范围内 CO、CO_2、CH_4、C_2H_2、NO、SO_2、NH_3 等几种气体均有吸收带,其响应时间仅为 5×10^{-6}s。

碲镉汞检测器的检测元件由半导体碲化镉和碲化汞混合制成,通过改变混合物组成可得不同测量波段。其灵敏度高,响应速度快,适于快速扫描测量,多用在傅里叶变换红外分析器中。

光电导检测器的结构简单、成本低、体积小、寿命长、响应迅速。与气动检测器(薄膜电容、微流量检测器)相比,它可采用更高的调制频率(切光频率可高达几百赫兹),使信号的放大处理更为容易。它与窄带干涉滤光片配合使用,可以制成通用性强、快速响应的红外分析器。其缺点是半导体元件的特性(特别是灵敏度)受温度变化影响大,一般需要在较低的温度(77～200K,与波长有关)下工作,因此需要采取制冷措施。硫化铅、硒化铅检测器可在室温下工作,也有室温型锑化铟、碲镉汞检测器可选,在线红外分析器中采用的就是这种室温型检测器。

5. 热释电检测器

热释电检测器是基于红外辐射产生的热电效应为原理的一类检测器,它以热电晶体的热释电效应(晶体极化引起表面电荷转移)为机理。

热释电检测器具有波长响应范围广(无选择性检测或选择性差)、检测精度较高、反应快的特点,可在室温或接近室温的条件下工作。以前主要用在傅里叶变换红外分析器中,它的响应速度很快,可以跟踪干涉仪随时间的变化,实现高速扫描。现在也已广泛用在红外线气体分析器中。下面简单介绍其工作原理和结构组成。

如图 5-13 所示,在某一晶体两端施加直流电场,晶体内部的正电荷向阴极表面移动,负电荷向阳极表面移动,结果晶体的一个表面带正电,另一个表面带负电,这就是极化现象。对大多数晶体来说,当外加电场去掉后,极化状态就会消失,但有一类叫“铁电体”的晶体例外,外加电场去掉后,仍能保持原来的极化状态。铁电体还有一个特性,它的极化强度即单位表面积上的电荷量,是温度的函数,温度越高极化强度越低,温度越低则极化强度越高,而且当温度升高到一定值之后,极化状态会突然消失(使极化状态突然消失的这一温度叫居里温度)。也就是说,已极化的铁电体,随着温度升高表面积聚电荷降低(极化强度降低),相当于释放出一部分电荷来,温度越高释放出的电荷越多,当温度高到居里温度时,电荷全部释放出来。人们把极化强度随温度转移这一现象叫作热释电,根据这一现象制成的检测器称为热释电检测器。

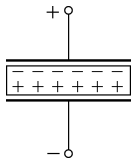


图 5-13　晶体的极化现象

热释电检测器中常用的晶体材料是硫酸三苷肽$(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$(TGS)、氘化硫酸三苷肽(DTGS)和钽酸锂($LiTaO_3$)。热释电检测器的结构和电路见图 5-14,将 TGS 单晶薄片正面真空镀铬(半透明,用于接收红外辐射),背面镀金形成两电极,其前置放大器是一个阻抗变换器,由一个 10^{11}～$10^{12}\Omega$ 的负载电阻和一个低噪声场效应管源极输出器组成。

为了减小机械振荡和热传导损失,把检测器封装成管,管内抽真空或充氮等导热性能很差的气体。

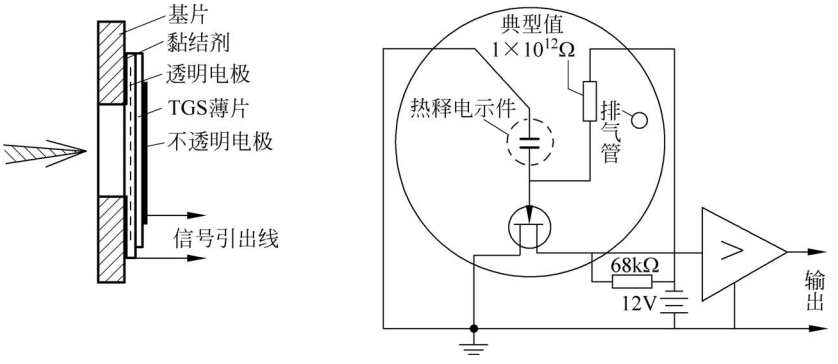


图 5-14 热释电检测器的结构和电路图

5.3 红外线气体分析器

红外线气体分析器是利用不同气体对红外波长的电磁波能量具有特殊的吸收特性而进行分析的。红外光学吸收式仪器具有以下特点:能测量多种气体,测量范围宽,灵敏度高,精度高,响应快,选择性良好(有很高的选择性系数),可靠性高,寿命长,可以实现连续分析和自动控制。红外线气体分析仪主要用于大气监测,废气控制和化工、石油等工业中一氧化碳、二氧化碳、氨及气态烃类的测定。

5.3.1 特征吸收波长

在近红外和中红外波段,红外辐射能量较小,不能引起分子中电子能级的跃迁,而只能被样品分子吸收,引起分子振动能级的跃迁,所以红外吸收光谱也称为分子振动光谱。当某一波长红外辐射的能量恰好等于某种分子振动能级的能量之差时,才会被该种分子吸收,这一波长便称为该种分子的特征吸收波长。部分常见气体的红外吸收光谱见图 5-15。

图 5-15 中的横坐标为红外线波长,纵坐标为红外线透过气体的百分率。从图中可以看出,CO 气体特征吸收波长在 2.37μm 和 4.65μm,其中在 4.65μm 处吸收最强;CO_2 气体特征吸收波长在 2.7μm、4.26μm、14.5μm;CH_4 气体的特征吸收波长在 2.3μm、3.3μm、7.65μm;所有的碳氢化合物对波长大约为 3.4μm 处的红外线都表现出吸收特性,成为 C-H 键化合物谱振频率的集中点,所以不能从这个波长去辨别不同的碳氢化合物,而要从其他波长去辨认。

所谓特征吸收波长是指吸收峰顶处的波长(中心吸收波长),从图 5-15 中还可以看出,在特征吸收波长附近,有一段吸收较强的波长范围,这是由于分子振动能级跃迁时,必然伴随有分子转动能级的跃迁,即振动光谱必然伴随有转动光谱,而且相互重叠。因此,红外吸收曲线不是简单的锐线,而是一段连续的较窄的吸收带。这段波长范围可称为“特征吸收波带(吸收峰)”,几种气体分子的红外特征吸收波带范围见表 5-2。

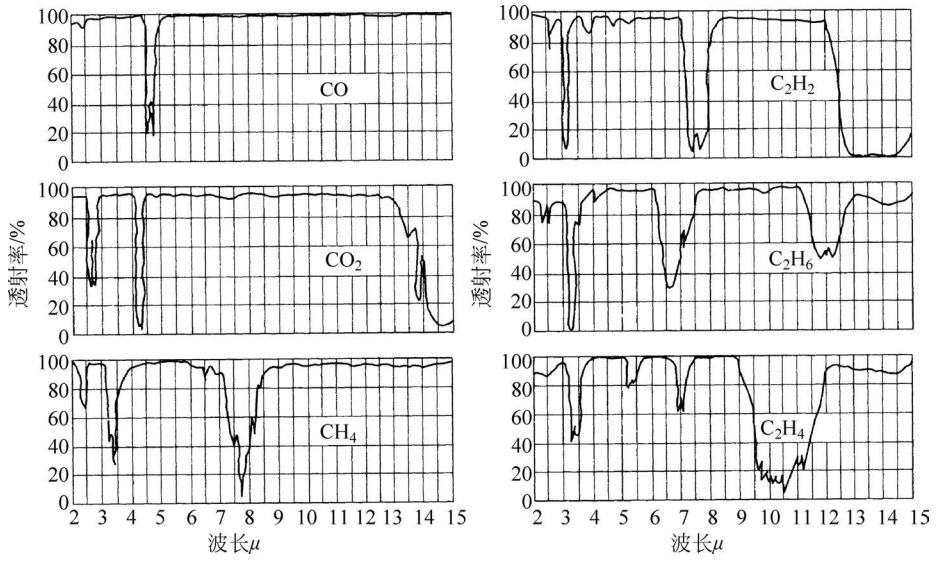


图 5-15　部分常见气体的红外吸收光谱(注意：透射率与吸收率的区别)

表 5-2　几种气体分子的特征吸收波带范围

气体名称	分子式	红外线特征吸收波带(吸收峰)范围/μm			吸收率/%		
一氧化碳	CO	4.5～4.7			88		
二氧化碳	CO_2	2.75～2.8	4.26～4.3	14.25～14.5	90	97	88
甲烷	CH_4	3.25～3.4	7.4～7.9		75	80	
二氧化硫	SO_2	4.0～4.17	7.25～7.5		92	98	
氨	NH_3	7.4～7.7	13.0～14.5		96	100	
乙炔	C_2H_2	3.0～3.1	7.35～7.7	13.0～14.0	98	98	99

注：表中仅列举了红外线气体分析器中常用到的吸收较强的波带范围。

5.3.2　红外线气体分析器分类

1. 从物理特征划分

工业用红外气体分析仪从物理特征上分为分光型和不分光型两种。分光型是借助分光系统分出单色光，使通过介质层的红外线波长与被测组分的特征吸收光谱相吻合而进行测定的，其分析能力强，多用于实验室。从目前研究状况看，分光型红外分析器开始从实验室应用向现场应用发展。不分光型指光源的连续光辐射全部投射到样品上，样品对红外辐射具有选择性吸收和积分性质，同时采用与样品具有相同吸收光谱的检测器来测定样品对红外光的吸收量。不分光型相对功能单一，但简单可靠，多用于工业现场。一般采用气体相关技术消除背景气体干扰或应用串联型声光检测器等方法提高选择性。

2. 从光学系统划分

可以分为双光路(双气室)和单光路(单气室)两种。

双光路(双气室)从精确分配的一个光源发出两路彼此平行的红外光束，分别通过几何光路相同的测量气室、参比气室后进入检测器。

单光路(单气室)从光源发出的单束红外光只通过一个几何光路(分析气室),但是对于检测器而言,接收到的是两束不同波长的红外光束,只是它们到达检测器的时间不同而已。这是利用滤波轮的旋转(在滤波轮上装有干涉滤光片或滤波气室),将光源发出的光调制成不同波长的红外光束,轮流送往检测器,实现时间上的双光路。为了便于区分这种时间上的双光路,通常将测量波长光路称为测量通道,参比波长光路称为参比通道。

3. 从使用的检测器类型划分

红外线气体分析器中使用的检测器,目前主要有薄膜电容检测器、微流量检测器、光电导检测器、热释电检测器四种。根据结构和工作原理上的差别,可以将其分成两类,前两种属于气动检测器,后两种属于固体检测器。

气动检测器靠气动压力差工作,薄膜电容检测器中的薄膜振动靠这种压力差驱动,微流量检测器中的流量波动也是由这种压力差引起的。这种压力差来源于红外辐射的能量差,而这种能量差是由测量光路和参比光路形成的,所以气动检测器一般和双光路系统配合使用(也有配用单光路的)。不分光红外(NDIR)源自气动检测器,气动检测器内密封的气体和待测气体相同(通常是待测气体和氩气的混合气),所以光源光谱的连续辐射到达检测器后,它只对待测气体特征吸收波长的光谱有灵敏度,不需要分光就能得到很好的选择性。

光电导检测器和热释电检测器的检测元件均为固体器件,根据这一特征将其称为固体检测器。固体检测器直接对红外辐射能量有响应,对红外辐射光谱无选择性,它对待测气体特征吸收光谱的选择性是借助于窄带干涉滤光片实现的。与其配用的光学系统一般为单光路结构,靠相关滤波轮的调制形成时间上的双光路。这种红外分析器属于固定分光型仪器。

由上所述可以看出,这两类检测器的工作原理不同,配用的光路系统结构不同,从是否需要分光的角度来看,二者也是不同的。因此,可以由此出发,将红外线气体分析器划分为两类:采用气动检测器的不分光型红外分析器和采用固体检测器的固定分光型红外分析器。

这两类仪器相比较,前者的灵敏度和检出限明显优于后者,而后者的结构简单、调整容易、体积小、价格低又胜过前者。前者是红外线气体分析器的传统产品,也是目前的主流产品。

5.3.3 红外线气体分析器类型

1. 分光型

红外分光型气体分析仪器主要由以下基本部分组成:红外光源(红外热辐射型,波段在2～15μm)、调制器、分光系统、气室、探测器和电子系统。分光型仪器的多样性在于分光系统组成部分的变化和改进。目前分光系统主要有滤光片、光栅、干涉仪、声光调制滤光器和傅里叶变换型等。

(1) 滤光片型。

滤光片型应用较早也最为广泛,可分为固定滤光片和可调滤光片两种形式,可以根据样品特征吸收光谱选择适当波长的滤光片。光源发出的光经过滤光片后,得到一定带宽的准单色光(带宽越窄单色度越好),此光通过样品池被气体吸收后入检测器检测出射光强。固定滤光片灵活性差,但用于工业过程中检测某一两种固定成分或作为便携式单一气体专用型检测仪,其功能足够且坚固可靠。

为了提高该类产品的应用灵活性，研制了选择性切光板，将滤光片安装在旋转轮上，兼有了调制器的功能。比如英国 Procal 公司的连续排放监测系统(CEMS)中的红外气体分析单元，一次可分时滤过 8 种单色光，对于每种被测气体应用两种波长的红外光(测量波长和参比波长)。红外光通过样品池后，测量波长的红外辐射被气体吸收，参比波长的红外辐射不被吸收，比较差值即能得到待测气体浓度。有些参比波长可以共用，该类型最多可同时测定 6 种气体浓度。通过更换不同组合的滤光片可以使该类型仪器具有测量二三十种气体的能力。因为分光系统简单可靠，所以这种检测系统在污染源在线监测和便携式仪器中广泛应用。

近年来固定分光型仪器发展很快，而且有与气体滤波相关技术结合的趋势。这类型仪器可实现多组分分析，而且光谱干扰小，因而在复杂的工业现场在线分析方面具有优势。比如 CEMS 中的 MCS100 型多组分分析单元用于垃圾焚烧烟气测量时，可以测定 SO_2、NO、NO_2、HCl、CO、CO_2、CH_4、H_2O。

随着窄带干涉滤光片技术和高灵敏度、高稳定性的半导体红外探测器技术的应用，研制出时间双光路新型红外线分析器，如图 5-16 所示。时间双光路系统与几何双光路系统不同，它只有一支光源，一条光通道，一组气室。仪器硬件简单可靠，消除干扰、解决非线性、去除气体组分间的交叉吸收干扰可由计算机软件来完成。其测量原理是利用两个固定波长的红外线通过气样室，被测组分选择性地吸收其中一个波长的辐射，而不吸收另一波长的辐射。对两个波长辐射能的透过比进行连续测量，就可以得知被测组分的浓度。这类仪表使用的波长可在规定的范围内选择，可以定量地测量具有红外吸收作用的各种气体。在光路中，由测量滤光片和参比滤光片先后把红外线分成两组不同波长的红外光束，这样就使几何单光路的系统按时间不同形成两个光路，对于相同的影响因素都可以通过后面的自动增益控制电路而得到补偿。这种时间双光路系统与普通的几何双光路系统比较，具有更高的选择性和稳定性。

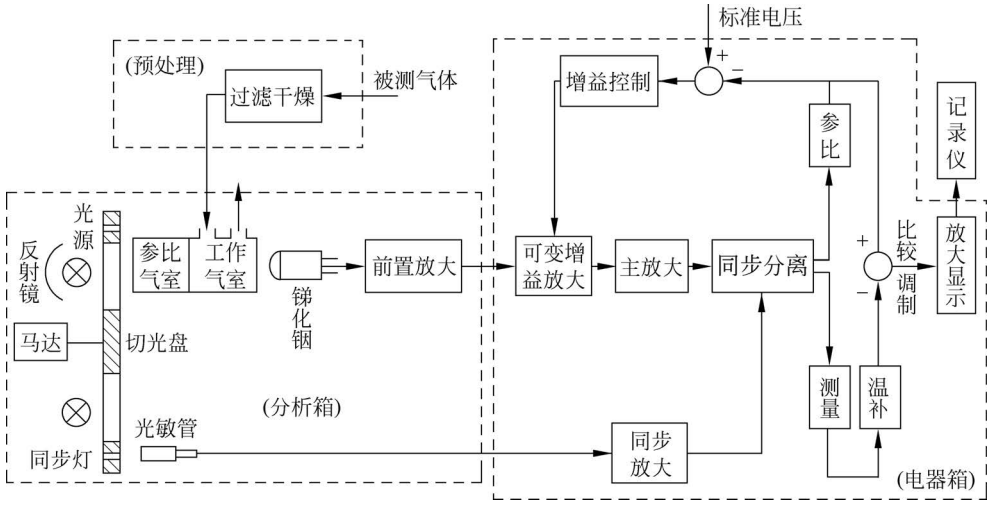


图 5-16　时间双光路红外线气体分析器原理

时间红外线气体分析器组成有预处理器、分析箱和电器箱三部分。被测气体经过预处理后进入分析箱中工作气室(测量气室)。分析箱内有光源、切光盘、气室、光检测器及前置

放大电路等。在切光盘上装有四组干涉滤光片,两组为测量滤光片,其透射波长与被分析气体的特征吸收峰波长相同;交叉安装的另两组为参比滤光片,其透射波长则是不被任何被分析气体吸收的波长。切光盘上还有与参比滤光片位置相对应的同步窗口,同步灯通过同步窗口使光敏管接收信号,以区别是哪一个窗口对准气室。气室有两个,红外光先射入一个参比气室,它是作为滤波气室,室内密封着与被测气体有重叠吸收峰的干扰成分;工作气室即测量气室则有被测气体连续地流过。由光源发出的红外辐射光在切光盘转动时被调制,形成了交替变化的双光路,使两种波长的红外光线轮流地通过参比气室和测量气室,半导体锑化铟光电检测器接收红外辐射并转换成与两种红外光强度相对应的参比信号与测量信号。

当测量气室中不存在被测组分时,光检测器接收到的是未被吸收的红外光,测量信号与参比信号相等,二者之差为零。当测量气室中存在被测组分时,测量光束的能量被吸收,光检测器接收到的测量信号将小于参比信号,二者的差值与被测组分的浓度成正比。这种仪表采用时间双光路系统具有更高的选择性和稳定性,还具有结构简单、体积小、耐振、可靠性高和对样气的预处理要求低等优点,如加入温度补偿,可以进一步提高仪表精度。这种仪器由于采用了先进的滤光片和半导体光敏元件,必将得到进一步的发展和广泛的应用。

(2) 扫描型。

扫描型的分光元件采用棱镜或光栅、转动棱镜或光栅。红外光按波长长短依次经过光强调制器,通过气室进入探测器,可以进行全谱扫描,分辨率高。其缺点在于存在机械转动,机械转速限制了信息读出的速率,抗震性差,而且光栅、棱镜式系统的结构过于庞大,实现高速扫描更加困难。所以扫描型红外光谱仪多用于实验室。目前利用光纤技术将主控室分光系统与现场测量气室分离,发挥了全谱扫描、分辨率高的优点,又避免了分光系统抗震性差的缺点,可实现在线检测。其难点在于能传输气体指纹区近红外热辐射的光纤损耗大,传输效率太低,所以最大传输的距离小。

(3) 傅里叶变换型。

傅里叶变换红外(FTIR)光谱仪的核心单元是迈克尔逊(Michelson)干涉仪,其作用是把光源发出的光分成两束,造成一定的光程差,会合后产生明晰的干涉条纹,干涉条纹函数包含了光源所有信息的频率与强度。主计算机把样品干涉图函数和光源干涉图(即气室无样品时)函数经傅里叶变换为频率分布图,二者相比得到样品红外谱图。此类型仪器的优点是扫描快、波长精度高,分辨率高,干涉仪中动镜运动的不同形式构成 FTIR 光谱仪的多样性。其本质都是通过改变两束光的光程差,来达到干涉调制目的。有的干涉调制系统利用平行板转动来改变光程差,代替了动镜直线移动。除了在结构设计上保证了精度外,还使整个结构更为紧凑,且对外界振动更不敏感。这种结构降低了系统对环境的要求,已成功应用于航天观测工作,能够经受住火箭发射时巨大加速度的冲击。

由于计算机技术的快速发展,傅里叶变换红外光谱仪可以实现在线分析,使一次分析周期缩短至 0.1s。在有机化学分析以及许多复杂的化学反应系统中可以实现连续分析,使其成为在线色谱的主要竞争对手。但是软件的工作量仍很大,因此,快速、精确、实用的光谱定量分析软件是目前重要的研究课题之一。

(4) 固定光路多通道检测型。

采用该类型仪器分析样品时,红外光经过样品池,由固定的全息光栅分光后,按波长分

布聚焦在CCD检测器上，可实现多通道同时检测。光学系统没有移动部件，适合于现场分析和在线检测。这种仪器的难点在于聚焦系统的设计。为了使阵列探测器CCD或Pd-Si具有光谱识别能力，目前研究的热点是多光谱微型列阵滤光器，它将滤光器微型化，并与探测器组合为一体，精简了系统的结构，还可以将机械扫描改为电子扫描，以提高系统的可靠性。

(5) 声光调制型。

在分光系统中，声光调制型最引人注目，利用各向异性双折射晶体的声光衍射原理，采用较高光品质因数和较低衰减的双折射晶体为分光器件，以压电晶体为换能器组成阵列，为了防止声波反射，透过声光介质的声波被声终端吸收。当声波频率改变时，满足动量匹配条件的衍射光波长相应改变，从而实现电调谐滤光器。声光介质、换能器阵列、声终端构成了声光调谐滤光器。

该光学系统没有移动部件，波长切换快，重视性好，通光口径大，信噪比高，电调谐方法可快速扫描，便于计算机控制。目前声光调谐技术已经成功地应用于液体分析。在中红外区域的应用则主要受到双折射晶体和光纤材料的限制。所以在红外气体分析中应用声光调谐技术，双折射晶体材料和光纤材料是研究的一个热点。

(6) 固态调制器型。

目前分析气体浓度的高效方法是利用黑体辐射源和集成滤波器热释电探测器。固态调制器使光源辐射出热释电探测器能够探测的强度调制光线，免除了移动部件，可不受气体流动的干扰。该调制器可以封装在器件的光学窗口内。通常机械斩波器受移动部件影响，不能在高速下斩波；而低热能的定时电子脉冲光源的缺点是局限于很低的频率(10Hz)，限制了仪器的响应时间，并且引入了$1/f$噪声。另外，低热能材料工作在高电压脉冲下，所获得光线的幅度调制也不会有长久的寿命。而该固态调制器的设计思想在于，利用二极管激光器脉冲光驱动一个锗片的微观结构变化，起到了光开关的作用。尽管目前还处于试验研究阶段，但是它代表了光学幅值调制器的发展方向。

2. 不分光型

不分光型红外仪(NDIR)是指光源发射出的连续光谱全部通过固定厚度的含有被测气体混合组分的气体层，由于被测气体的浓度不同，吸收固定红外线的能量就不同，因而转换成的热量就不同。探测温度变化或者经特殊结构的红外探测器将热量转换成为压力的变化，进而测定温度或压力参数以完成对气体的定性定量分析。

固定分光型(CDIR)为了克服各组分之间的交叉重叠干扰，提高仪器的选择性，在红外分析器中开始采用窄带干涉滤光片分光技术。但这种窄带干涉滤光片的分光不同于光栅系统的分光，它不能形成连续光谱，只能对某一特定波长附近的狭窄波带进行选通，因此将其称为固定分光型(CDIR)仪器，以区别于连续分光型仪器。

NDIR由以下基本部分组成：红外光源、调制器、充气滤波气室(或者光学滤波器)、测量气室和探测器。不分光型红外分析器的研制、发展和使用历史悠久，其操作维护简单，价格低廉，市场用户颇多。仪器主要通过气室结构和探测气室的变化构成不同类别。

一般结构的NDIR只能分析一种气体；而检测多种气体的分析器，采用了3对滤波室，每对滤波室内充以一种待测组分，并轮流地通过红外光束。滤波室都安装在一个旋转台上。每对滤波室在光束中的停留时间为15min，切换到另一对滤波室所需的时间为3min。应用这一系统可测量CO、CO_2、CH_4或者C_2H_6、C_2H_4、C_2H_2。

事实证明,使 NDIR 能实现多组分测量的最好办法是在检测器中充以一定浓度的多种气体,使其对多种气体的吸收光谱灵敏,滤光片切换不同的光路而无须切换气室,不同组分的测量间隔只要几秒至 20s。

以下 5 种变化因素可能会影响不分光红外线气体分析器的准确性:电源电压变化,电源频率变化,环境温度变化,大气压力变化,电阻丝材料的阻值稳定性及表面化学稳定性。因为这些因素的变化都会影响光谱成分的变化,从而导致测量误差的增加。为了提高不分光红外分析仪的性能,经常采用气体滤波相关技术(GFC)。

GFC 技术是基于待测气体与混合气体的红外精细光谱的比较。采用 GFC 技术具有很高的横向抗干扰能力。高浓度的被测气体充入相关轮的参比气室,相关轮的另外一个气室充满不被任何红外辐射吸收的氮气。旋转相关轮,通过相关轮的红外辐射交替进入测量气室,因为高浓度的被测气体几乎完全吸收了所能吸收的红外辐射,测量气室的被测气体不能对该波段的红外光产生吸收,所以就被作为参比信号;而红外辐射无衰减地穿过相关轮的氮气室,经过测量气室被测量气体和背景气体吸收,同步分离,差动输出,那么背景气体对被测气体的干扰几乎等于零。为了提高仪器的选择性与灵敏度,两个滤波室前窗口均采用待测气体特征吸收波长的窄带滤光片。这种把气体相关技术与滤光片技术结合应用的结构设计很精巧,从硬件上解决了多组分交叉敏感问题,是该类仪器发展的方向。

5.3.4 非色散型红外线气体分析器组成

红外线辐射是物质由于分子振动与转动能级跃迁而发出的;反之,物质吸收红外线辐射后也产生同样的能级跃迁。大多数物质在红外区域都有特征吸收谱线,即显著吸收某些特定波长的红外线。因此,可利用物质在红外区的特征谱线进行定性与定量分析。在线分析仪器常用的红外波段为 3～10μm。

在线红外线气体分析器的测量对象主要是 CO、CO_2、NH_3 及气态烃类,如 CH_4、C_2H_6、C_2H_4、C_3H_6、C_2H_2 等。但红外线气体分析器不能分析那些对称结构无极性双原子分子(如 O_2、N_2、H_2、Cl_2 等)及单原子分子(如 Ne、He、Ar 等)气体,因为它们在常用的红外波段内没有特征吸收谱线。图 5-17 为 GXH-105 型智能红外气体分析器检测系统示意图。

它是非色散型双光束正式结构。采用串联式薄膜电容检测器,仪器的信息处理和恒温控制等由微机系统完成。仪器基于不分光红外测量法,即非单元素气体分子在红外线光谱范围内的选择性吸收原理工作。该仪器采用微机技术,对显示、测量、修正等参数通过键盘进行设置或更改,菜单形式操作,实现多种自动功能。

1. 红外光源

按发光体的种类,红外光源有镍铬丝光源、陶瓷光源、半导体光源等;按光能输出形式,有连续光源和断续光源(脉冲光源)两类。

辐射区的光源有两种:一种是单光源;另一种是双光源。单光源只有一个发光元件,经两个反光镜构成一组能量相同的平等光束进入参比室和样品室。而双光源结构则是参比室和样品室各用一个光源。双光源因热丝发光不尽相同而产生误差。光源的任务是产生具有一定频率(2～12Hz)的两束能量相等又稳定的平等红外光束。红外线光源常用镍铬丝制成,后面带有抛物线面或球面反射镜,前面有透红外线材料制成的窗口。

常用的透红外线材料有石英及氟化锂、氟化钙等晶体。

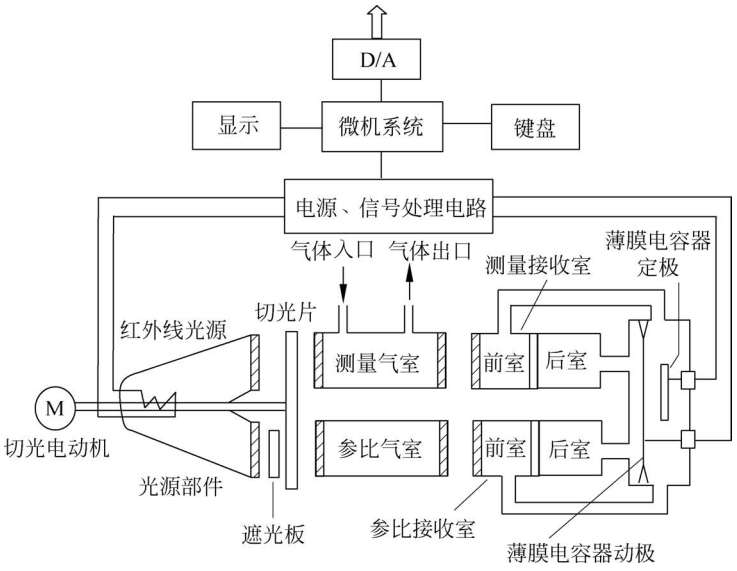


图 5-17　红外线气体分析器检测系统示意图

红外光源是将镍铬丝在胎具上绕制成螺旋形或锥形(图 5-18)。螺旋形绕法的优点是比较近似点光源,但正面发射能量小;锥形绕法正面发射能量大,但绕制工艺比较复杂,目前使用的以螺旋形绕法居多。镍铬丝加热到 700℃左右,其辐射光谱的波长主要集中在 2～12μm,能满足绝大部分红外分析器的要求。合金丝光源的最大优点是光谱波长非常稳定,几乎不受任何工作环境温度影响,寿命长,能长时期高稳定性工作。缺点是长期工作会产生微量气体挥发。

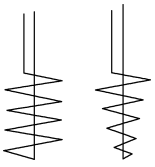


图 5-18　光源灯丝绕制形状

2. 样品室和参比室及窗口材料(晶片)

多数红外线分析器的样品室和参比室是由黄铜制成的,要求内壁光滑、镀金,以使红外线在气室内多次反射而得到良好的透射效果。如测腐蚀性气体时,可选用玻璃、不锈钢或氟塑料的制品。

(1) 测量气室和参比气室。

测量气室和参比气室的结构基本相同,外形都是圆筒形,筒的两端用晶片密封。也有测量气室和参比气室各占一半的"单筒隔半型"结构。测量气室连续地通过待测气体,参比气室完全密封并充有中性气体(多为 N_2)。

气室的主要技术参数有长度、直径和内壁粗糙度。

① 长度。测量气室的长度主要与被测组分的浓度有关,也与要求达到的线性度和灵敏度有关。一般小于 300mm。测量高浓度组分时气室最短,仅零点几毫米(当气室长度小于 3mm 时,一般采用在规定厚度的晶片上开槽的办法,制成开槽型气室,槽宽等于气室长度),测量微量组分时气室最长可达 1000mm 左右。

② 直径。气室的内径取决于红外辐射能量、气体流速、检测器灵敏度要求等。一般取 20～30mm,也有使用 10mm 甚至更细的。太粗会使测量滞后增大;太细则削弱了光强,降

低了仪表的灵敏度。

③ 内壁粗糙度。气室要求内壁粗糙度小,不吸收红外线,不吸附气体,化学性能稳定(包括抗腐蚀)。气室的材料多采用黄铜镀金、玻璃镀金或铝合金(有的在内壁镀一层金)。金的化学性质极为稳定,气室内壁不会氧化,所以能保持很高的反射系数。

(2) 窗口材料(晶片)。

晶片通常安装在气室端头,要求必须保证整个气室的气密性,具有高的透光率,同时也能起到部分滤光的作用。因此,晶片应有高的机械强度,对特定波长段有高的透明度,还要耐腐蚀、潮湿,抗温度变化的影响等。窗口所使用的晶片材料有多种,如 ZnS(硫化锌)、ZnSe(硒化锌)、BaF_2(氟化钡)、CaF_2(氟化钙,萤石)、LiF_2(氟化锂)、NaCl(氯化钠)、KCl(氯化钾)、SiO_2(熔融石英)、蓝宝石等。其中氟化钙和熔融石英晶片使用较广。

晶片和窗口的结合多采用胶合法,测量气室由于可能受到污染,有的产品采用橡胶密封结构,以便拆开气室清除污物。但橡胶材料的长期化学稳定性较差,难以保证长期密封,应注意维护和定期更换。

晶片上沾染灰尘、污物、起毛等都会使仪表的灵敏度下降,测量误差和零点漂移增大。因此,必须保持晶片的清洁,可用擦镜纸或绸布擦拭,注意不能用手指接触晶片表面。

3. 滤光元件

图 5-13 所示仪器未采用滤光室,而是在接收室采用了分层四气室的结构,提高抗干扰的能力。

光源发出的红外光通常是所谓广谱辐射,比被测组分的吸收波段要宽得多。此外,被测组分的吸收波段与样气中某些组分的吸收波段往往会发生交叉甚至重叠,从而对测量带来干扰。因此必须对红外光进行过滤处理,这种过滤处理称为滤光或滤波。

红外线气体分析器中常用的滤光元件有两种:一种是早期采用且现在仍在使用的滤波气室;另一种是现在普遍采用的干涉滤光片。

(1) 滤波气室。

滤波气室的结构和参比气室一样,只是长度较短。滤波气室内部充有干扰组分气体,吸收其相对应的红外能量以抵消(或减少)被测气体中干扰组分的影响。例如,CO 分析器的滤波气室内填充适当浓度的 CO_2 和 CH_4,将光源中对应于这两种气体的红外波长吸收掉,使之不再含有这些波长的辐射,则会消除测量气室中 CO_2 和 CH_4 的干扰影响。

滤波气室的特点是:除干扰组分特征吸收峰中心波长能全吸收外,吸收峰附近的波长也能吸收一部分,其他波长全部通过,几乎不吸收。或者说它的通带较宽,因此检测器接收到的光能较大,灵敏度高。其缺点是体积比干涉滤光片大,一般长 50mm,发生泄漏时会失去滤波功能。在深度干扰时,即干扰组分浓度高或与待测组分吸收波段交叉较多时,可采用滤波气室。如果二者吸收波段相互交叉较少时,其滤波效果就不理想。当干扰组分多时也不宜采用滤波气室。

(2) 干涉滤光片。

滤光片是一种形式最简单的波长选择器,它是基于各种不同的光学现象(吸收、干涉、选择性反射、偏振等)而工作的。采用滤光片可以改变测量气室的辐射通量和光谱成分,消除或减少散射辐射和干扰组分吸收辐射的影响,仅使具有特征吸收波长的红外辐射通过。滤光片有多种类型,按滤光原理可分为吸收滤光片、干涉滤光片等,按滤光特点可分为截止滤

光片、带通滤光片等。目前红外线气体分析器中使用的多为窄带干涉滤光片。

干涉滤光片是一种带通滤光片，根据光线通过薄膜时发生干涉现象而制成。最常见的干涉滤光片是法布里-珀罗型滤光片，其制作方法是以石英或白宝石为基底，在基底上交替地用真空蒸镀的方法，镀上具有高、低折射系数的膜层。一般用锗（高折射系数）和一氧化硅（低折射系数）作镀层，也可用碲化铅和硫化锌作镀层，或用碲和岩盐作镀层。镀层的光学厚度 $d=\lambda/2n$，n 为镀层材料的折射率，即保持其光学厚度 $d\times n$ 等于半波长的整数倍，因而对波长为 λ 的光有较大的透射率。

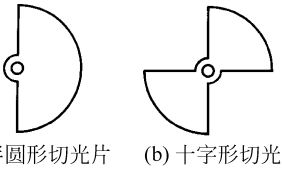
显然，不满足这一条件的光透射率很小，如果几层镀膜叠加起来，那么不满足这一条件的光实际上透不过去，这样就构成了以 λ 为中心波长的带通滤光片。

干涉滤光片可以得到较窄的通带，其透过波长可以通过镀层材料的折射率、厚度及层次等加以调整。现代干涉滤光片已发展到采用几十层镀膜，通带宽度最窄已达到 0.1nm 左右。

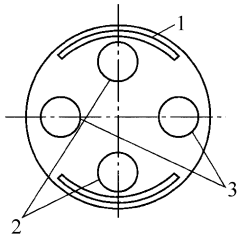
干涉滤光片的特点是：通带很窄，其通带 $\Delta\lambda$ 与特征吸收波长 λ_0 之比 $\Delta\lambda/\lambda_0$ 小于或等于 0.07，所以滤波效果很好。它可以只让被测组分特征吸收波带的光能通过，通带以外的光能几乎全滤除掉。其厚度和体积小，不存在泄漏问题，只要涂层不被破坏，工作就是可靠的。一般在干扰组分多时采用干涉滤光片。其缺点是由于通带窄，透过率不高，所以到达检测器的光能比采用滤波气室时小，灵敏度较低。

综上所述，干涉滤光片是一种“正滤波”元件，它只允许特定波长的红外光通过，而不允许其他波长的光通过，其通道很窄，常用于固定分光式仪器中的分光，个别场合也用于不分光式仪器中的躲避干扰。滤波气室是一种“负滤波”元件，它只阻挡特定波长的红外光，而不阻挡其他波长的光，其通道较宽，常用于不分光式仪器中的滤光，当用于固定分光式仪器中的分光时，必须和干涉滤光片配合使用。

上述适用场合的分析，基于不分光和固定分光这两种测量方式对波长范围的要求，从应用意义上看，窄带干涉滤光片是一种待测组分选择器，而滤波气室是一种干扰组分过滤器。



(a) 半圆形切光片　(b) 十字形切光片



(c) 几何单光路(时间双光路)切光片

图 5-19　切光片的几何形状

1—同步孔；2—参比滤光片；3—测量滤光片

4. 切光片

切光装置是频率调制装置，包括切光片和同步电机，切光片由同步电动机（切光马达）带动，其作用是把光源发出的红外光变成断续的光，即对红外光进行频率调制。调制的目的是使检测器产生的信号成为交流信号，便于放大器放大，同时可以改善检测器的响应时间特性。切光片的几何形状有多种，图 5-19 中为常见的三种。

切光频率（调制频率）的选择与红外辐射能量、红外吸收能量及产生的信噪比有关。从灵敏度角度看，调制频率增高，灵敏度降低，超过一定程度后，灵敏度下降很快。因为频率增高时，在一个周期内测量气室接收到的辐射能减少，信号降低，另外气体的热量及压力传递跟不上辐射能的变化。因此从灵敏度角度看，频率低一些是有利的。但频率太低时，放大器制作较难，并且增加仪器的滞后，检波后滤波也较困

难。理论与实践指出,切光频率一般应取在5～15Hz范围内,属于超低频范围(采用半导体检测器的红外分析器,切光频率可高达几百赫兹)。

5. 检测室

检测室(检测器)的作用是接收从红外光源辐射出的红外线,并转换成电气信号。检测室充以被测组分气体,大多数红外线分析器都采用薄膜电容接收器。

当样气中不含有被测组分时,薄膜电容接收器接收的测量光束与参比光束的辐射通量相同,它没有输出,显示器应当指零。如不指零,可利用遮光板进行调整。当样气中含有被测组分气体时,薄膜电容接收器接收的测量光束的辐射通量减小,显示器偏转,指出相应的被测组分气体浓度。当样气中含有的被测组分气体浓度增加时,显示器偏转也增加,指示浓度值也相应增加。这就是所谓正式结构,而负式结构则与此相反。目前在线红外线气体分析器几乎都采用正式结构,而且绝大多数都采用双光束和薄膜电容接收器,可以抵消光源不稳定、放大器增量的变化及其他气体干扰因素的影响。

红外线被吸收的数量与吸收介质的浓度有关。因此,一般红外线分析器为保证仪表读数与浓度呈线性关系,当被测组分浓度很大时,选用较短的测量气室;浓度低时,测量气室选得长些。测量气室的长度为0.5～500mm。

6. 采用微流量检测器的红外分析器

图5-20是ULTRAMAT 6的光学系统示意图,它是一种采用微流量检测器的双光路红外分析器。

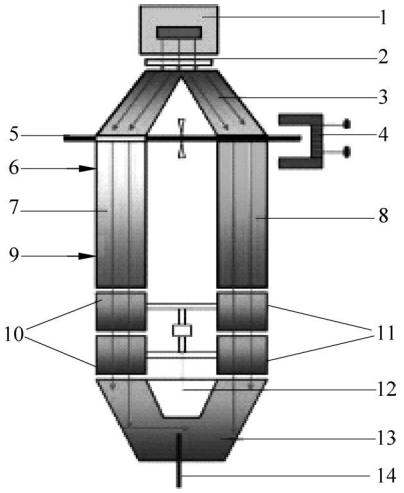


图5-20 ULTRAMAT 6光学系统示意图

1—红外光源;2—滤光片;3—光束分离器;4—电动机;5—切光片;6—样气入口;7—测量气室;8—参比气室;9—样气出口;10—接收气室,左;11—接收气室,右;12—微流量传感器;13—光耦合器;14—光耦合器旋杆

红外光源1被加热到约700℃,光源发出的光经过光束分离器3被分成两路相等的光束(测量光束和参比光束),红外光源可左右移动以平衡光路系统,分光器同时也起到滤波气室的作用。

参比光束通过充满N_2的参比气室8,然后未经衰减地到达右侧参比接收气室11。测量光束通过流动着样气的测量气室7,并根据样气浓度的不同而产生或多或少的衰减后到

达左侧接收气室 10。

接收气室被设计成双层结构，内部充填有特定浓度的待测气体组分。光谱吸收波段中间位置的光优先被上层气室吸收，边缘波段的光几乎同样程度地被上层气室和下层气室吸收。上层气室和下层气室通过微流量传感器 12 连接在一起。这种耦合意味着吸收光谱的带宽很窄。光耦合器 13 延长了下层接收气室的光程长度。改变光耦合器旋杆 14 的位置可以改变下层检测气室的红外吸收。因此，最大限度地减少某个干扰组分的影响是可能的。

切光片 5 在分光器和气室之间旋转，交替地、周期性地切断两束光线。如果在测量气室有红外光被吸收，那么就将有一个脉冲气流被微流量传感器 12 转换成一个电信号。微流量传感器中有两个被加热到大约 120℃ 的镍格栅，这两个镍格栅电阻和两个辅助电阻形成惠斯通电桥。脉冲气流反复流经微流量传感器，导致镍格栅电阻阻值发生变化，使电桥产生补偿，该补偿数值取决于被测组分浓度的大小。

7. 取样系统

常压测量时，红外线气体分析器的气样出口是通大气的。取样系统包括气体净化、减压、干燥、去除化学杂质和流量计等。如果样气是高温情况，则还应有冷却装置。

现在不分光红外气体分析器已有采用串联型声光检测器来提高气体的选择性，以取代前端的干扰气体滤光室。这种方法可同时消除光源波动和背景气体干扰，其缺点是测量组件太多，结构复杂，维护困难。密封、干燥、绝缘也是薄膜微音检测器必须注意的问题。

5.3.5　固定分光型红外分析器

采用固体检测器（光电导检测器、热释电检测器）的红外线气体分析器，其光学系统为单光路结构，测量方式属于固定分光型，虽然检出限和灵敏度不如采用气动检测器的双光路仪器，但也有一定的优势和独到之处。

它是空间单光路系统，不存在双光路系统中参比与测量光路因污染等原因造成的光路不平衡问题；也是时间双光路系统，可使相同干扰因素对光学系统的影响相互抵消；通用性强，改变测量组分时，只需更换不同波长通带的干涉滤光片即可；检测器不存在漏气问题，寿命长；结构简单，体积小，价格低廉。

1. 工作原理和结构组成

固体检测器的响应仅与红外辐射能量有关，对红外辐射光谱无选择性。它对待测组分特征吸收波长的选择是靠滤波技术实现的，将空间单光路转变为时间双光路也是靠滤波技术实现的。

普遍采用的两种滤波技术是干涉滤波相关技术（IFC）和气体滤波相关技术（GFC），滤波元件分别是窄带干涉滤光片和滤波气室。仪器的工作原理和结构组成与滤波技术密切相关。

（1）采用干涉滤波相关技术（IFC）的红外分析器。

图 5-21 是一种采用 IFC 技术的红外分析器原理结构图。光源 1 发出的红外光束经滤光片轮 8 加以调制后射向气室。滤光片轮上装有两种干涉滤光片：一种是测量滤光片，其通带中心波长是待测组分的特征吸收波长；另一种是参比滤光片，通带中心波长是各组分都不吸收的波长。两种滤光片间隔设置，当滤光片轮在马达驱动下旋转时，两种滤光片交替进入光路系统，形成时间上分隔的测量、参比两光路。

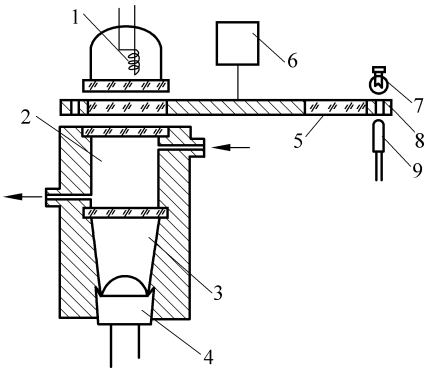


图 5-21　采用 IFC 技术的红外分析器原理结构图

1—光源；2—测量气室；3—接收气室；4—热释电检测元件；5—窄带干涉滤光片；6—同步电机；7—同步光源；8—滤光片轮；9—光敏三极管

当测量滤光片置于光路时，射向测量气室的红外光被待测组分吸收了一部分，到达检测元件的光强因此而减弱。当参比滤光片置于光路时，射向测量气室的红外光各组分都不吸收，到达检测元件的光强未被削弱。这两种波长的红外光束交替通过测量气室到达检测元件，被转换成与红外光强度(待测组分浓度)相关的交变信号。

接收气室 3 是一个光锥缩孔，其作用是将光路中的红外光全部汇聚到检测元件上。

(2) 采用气体滤波相关(GFC)技术的红外分析器。

图 5-22 是一种采用 GFC 技术的红外分析器原理结构图。滤波气室轮 2 上装有两种滤波气室：一种是分析气室 M，充入氮气；另一种是参比气室 R，充入高浓度的待测组分气体。两种滤波气室间隔设置，当滤波气室轮在马达驱动下旋转时，分析气室和参比气室交替进入光路系统，形成时间上分隔的测量、参比两光路。

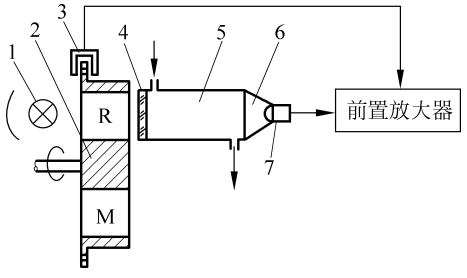


图 5-22　采用 GFC 技术的红外分析器原理结构图

1—光源；2—滤波气室轮；3—同步信号发生器；4—干涉滤光片；5—测量气室；6—接收气室；7—锑化铟检测元件

当分析气室 M 进入光路时，由于 M 中充的是氮气，对红外光不吸收的，光束全部通过，进入光路系统形成测量光路。当参比气室 R 进入光路时，由于 R 中充的是待测组分气体，红外光中的特征吸收波长几乎被完全吸收，其余部分进入光路系统形成参比光路。

光源发出的红外光中能被待测组分吸收的仅仅是一小部分，为了提高仪器的选择性，加入了窄带干涉滤光片 4，其通带中心波长选择在待测组分的特征吸收峰上，只有特征吸收波长附近的一小部分红外光能通过滤光片进入测量气室 5。

从上述可以看出，IFC 和 GFC 都属于差分吸收光谱技术。IFC 是一种波长参比技术，被测组分吸收波长与非吸收波长差减，可以抵消光源老化、晶片或气室污染、电源波动等因素对光强的影响。GFC 属于组分参比技术，被测组分吸收光谱和背景组分吸收光谱差减，可以抵消吸收峰交叉、重叠造成的干扰，当然也可抵消光源老化、晶片和气室污染、电源波动等因素对光强的影响。

采用何种滤波技术进行测量，取决于被测气体的光谱吸收特性和测量范围。一般来说，常量分析或被测气体吸收峰附近没有干扰气体的吸收（非深度干扰）时，可采用 IFC 技术；微量分析或被测气体吸收峰附近存在干扰气体的吸收（深度干扰）时，则需采用 GFC 技术。

2. 西克麦哈克 FINOR 多组分红外分析模块

FINOR 多组分红外分析模块是 S700 系列中的一种模块，图 5-23 是其原理结构图。FINOR 模块采用脉冲光源，革除了切光系统，4 块滤光片平均布置在光路中，没有滤光片轮，检测器中装在 4 个热释电红外检测器，位置与 4 个滤光片一一对应，分别接收 4 个波长的红外光能量，4 个检测元件制作在一个基座上的，温度变化相同，可以互相补偿。

FINOR 可同时测量 3 种组分，其工作原理是：对于每个测量组分，都选择一个测量波长，一个参比波长。在测量波长上，气体有强烈的吸收；在参比波长上，气体没有吸收。3 种被测组分分别使用 3 个测量波长，1 个参比波长是公用的。脉冲光源的发光频率由计算机控制，光源每发出一次红外辐射脉冲，检测器可以同时得到 4 个信号：3 个测量，1 个参比。进行信号采集后由计算机处理得到各气体组分的浓度信号。

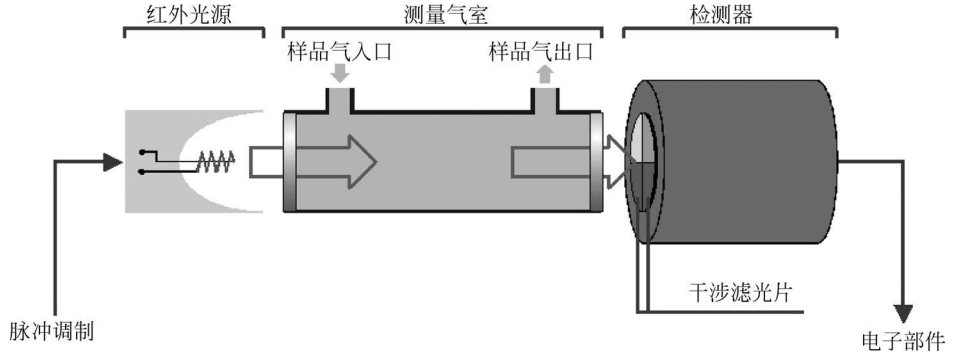


图 5-23　FINOR 模块的原理结构图

FINOR 中没有机械调制部件，结构十分简单，不仅成本低，可靠性也高。由于受光源功率和热惯性的限制，FINOR 的测量量程较宽，测量精度不高，滞后时间也稍长，但能满足大部分过程分析的需要。

主要技术数据如下：

零点漂移：≤最小测量范围的 1.5%/周；

灵敏度漂移：≤1%/周；

线性误差：≤所选量程范围的 1.5%。

3. Teledyne 公司 GFC7000E 超微量红外 CO_2 分析仪

GFC7000E 采用气体滤波相关技术，测量超微量 CO_2 含量，其主要性能指标见表 5-3。

表 5-3 GFC7000E 超微量红外 CO_2 分析仪主要性能指标

测量范围	50ppb～2000ppm(以 1ppb 间隔递增)
测量单位	ppb、ppm、μg/m³、mg/m³、%
测量下限	＜0.2ppm
零点漂移(24h)	＜0.25ppm
零点漂移(7d)	＜0.5ppm
量程漂移(7d)	＜0.1%(仪器读数＞50ppm 时)
线性误差	1%F.S.
测量精度	0.5%仪器读数
滞后时间	10s
样气流量	800mL/min±10%

GFC7000E 的基本工作原理见图 5-24。在 GFC7000E 中采用了以下技术来保证超微量 CO_2 的测量精度。

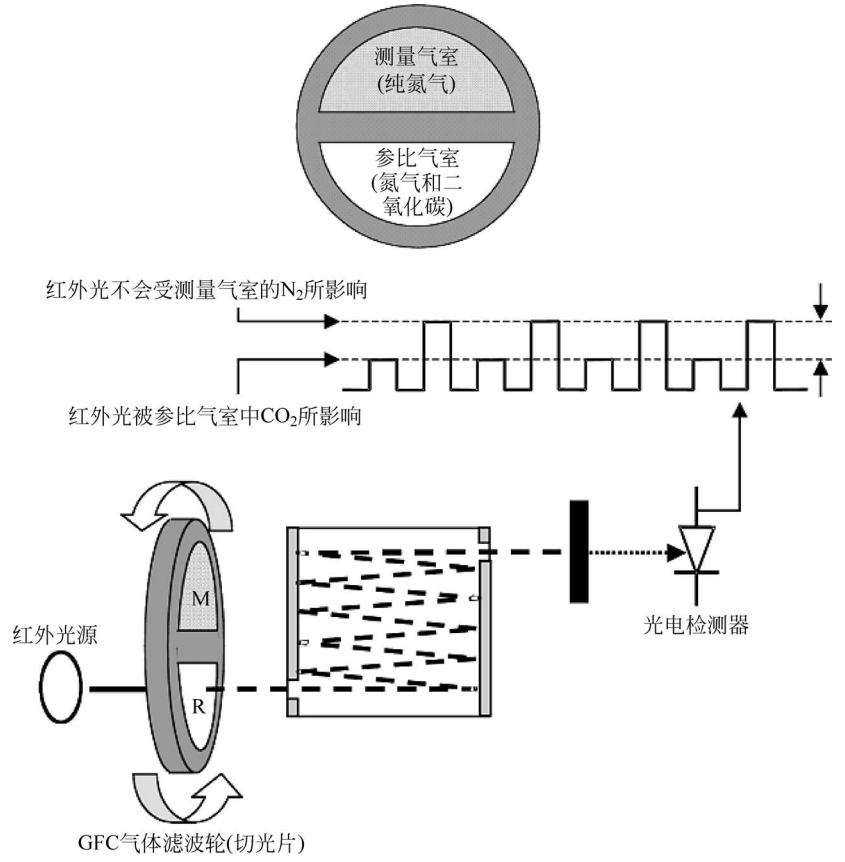


图 5-24 GFC7000E 的基本工作原理

M—测量气室,充纯 N_2;R—参比气室,充 CO_2 和 N_2

(1) 采用气体滤波相关(GFC)技术测量 CO_2;

(2) 测量气室为多返结构,红外光多次反射,以提高微量组分的吸收;

(3) 严格保持被测样气的温度和压力恒定，如图 5-25 所示，测量气室内的样气经临界小孔被样品泵抽出，由于经临界小孔的样气流量恒定，其压力也恒定。

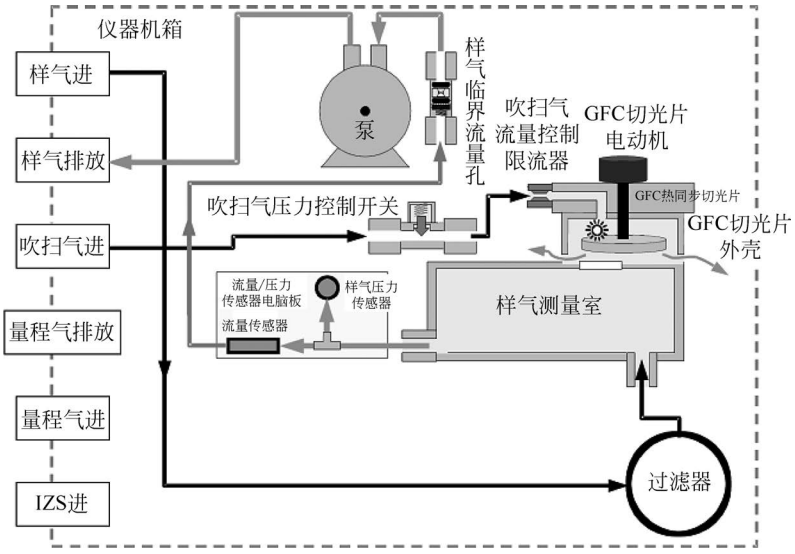


图 5-25　GFC7000E 气路流程

5.3.6　常用数据处理方法

红外气体分析仪经过近一个世纪的发展，在硬件结构上已经比较完善。但要从实验室应用向工业现场应用发展，在复杂的现场条件下仪器单靠硬件难以实现精确稳定测量的目的，所以各种数据处理的新方法应运而生。其中数据融合算法近年来受到人们的普遍关注，特别是在只能采用简单可靠仪器的复杂现场或者在易燃易爆高压环境下，数据融合算法更能体现出其独特的优越性。目前常采用各种新算法来消除诸多非目标因素(环境总压变化、电源波动、温度变化及多组分间干扰)的影响，以解决非线性问题等。

1. 小波分析

小波变换在处理信号时具有较好的高频域时间精度和低频域频率精度，故它在数据压缩、模式识别、信噪分离等方面有着广泛应用。比如应用小波变换对多组分气体体系得到的信号进行平滑和消噪，以去除背景干扰，在提高信噪比的同时又不丢失有用信息。小波变换也可用于对红外光谱数据进行压缩表征，然后进行处理，易于实现在线分析。

2. 人工神经网络

人工神经网络(ANN)具有很强的处理非线性能力和分类功能，在光谱数据定量分析中应用广泛。对多组分气体测量系统进行拟合标定，可提高系统的预测能力和测量精度。

3. 小波网络

小波网络是基于小波分析构造的神经网络。用非线性小波基取代神经网络的激励函数，其信号的表述是通过所选取的小波基进行线性叠加来实现的。通过调节小波基参数和权值，网络在大量压缩数据的同时能很好地恢复红外光谱，并能较准确地反映吸收峰的位置和强度。对经过小波变换压缩后的红外光谱数据进行偏最小二乘法(PLS)校正分析或者作

为人工神经网络(ANN)的输入,可以保持原始信息,还能提高 ANN 的训练速度,其预测结果也比直接光谱数据训练的神经网络更精确。

4. 回归分析

回归分析法在光谱仪器多维标定方面应用最为成熟,主要有多元线性回归分析方法(MLR)、主元素分析法(PCA)、主元素回归法(PCR),偏最小二乘法(PLS)是在以上几种方法基础上发展起来的一种多元非线性迭代回归方法。MLR 算法简单且易于理解,MLR 是矩阵分析法,可对谱峰严重重叠的体系进行多元校正,预测能力强,并具有一定消除非线性的能力,比较适合同时测定成批样品的多种组分。当测量点少时,MLR 相当有效,但测量波长点多时,MLR 就有些困难。PLS 除具有上述优点外,同时还克服了 MLR 的缺点,在红外光谱仪中采用 PLS 最为有效。

5. 遗传算法

遗传算法适用于红外光谱快速分析中对波长变量进行筛选,用最小二乘法建立的分析校正模型有所简化,增强了所建模型的预测能力,适用于信息弱、单纯 PLS 较难关联校正的体系。

6. 数据挖掘

红外光谱与分子结构的对应关系是通过比较大量已知化合物的红外光谱,从中总结出各种基团的吸收规律,由此完成对物质的定性识别。这种判别有时不太准确,所以通常需要其他经验配合识别。而数据挖掘的目的是利用计算机对大量实际光谱总结规律,找出光谱图库中所有的关联规则。

7. 卡尔曼滤波等各种数字滤波算法

这些算法在光谱数据的平滑与滤噪,特别是在消除与信号同频或者倍频噪声方面比硬件更具有灵活性。多数气体分析仪在提取信号时利用锁相放大,提高了信噪比,但是对于同频干扰却无能为力。采用软件滤波算法消除噪声显示了其独特的优越性。

5.3.7 测量误差分析

1. 背景气中干扰组分造成的测量误差

在红外线气体分析器中,所谓干扰组分是指与待测组分的特征吸收带有交叉或重叠的其他组分,如图 5-26 所示。

从图 5-26 中可以看出,有些组分的吸收带相互交叉,存在交叉干扰,其中以 CO、CO_2 最为典型,给 CO 或 CO_2 的测量带来困难。从图 5-26 中还可看出,有些组分的吸收带相互重叠,存在着重叠干扰,其中以 H_2O 最为突出。水分在 1～9μm 波长内几乎有连续的吸收带,其吸收带和许多组分的吸收波带重叠在一起。

为消除或减小干扰组分对测量的影响,通常采用以下处理方法:

(1) 在样品处理环节通过物理或化学方法除去或减少干扰组分,以消除或降低其影响,例如,通过冷凝除水,降低样气中水分的浓度(露点)。

(2) 如果干扰组分和水蒸气的浓度是不变的,可以用软件直接扣除其影响量。例如,采用带温控系统的冷却器降温除水是一种较好的方法,可将气样温度降至 5℃±0.1℃,保持气样中水分含量恒定在 0.85%左右,使它对待测组分产生的干扰恒定,造成的附加误差是恒定值,可从测量结果中扣除。

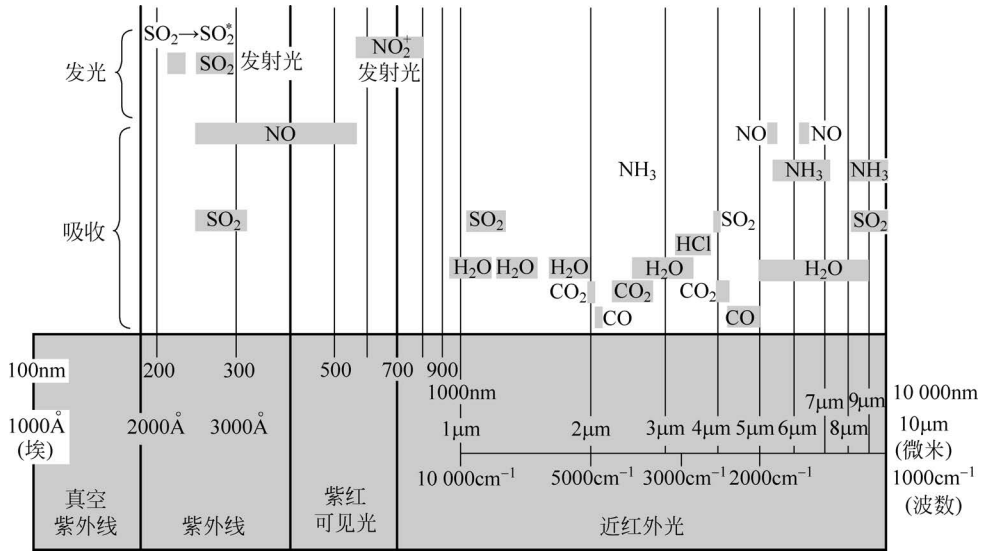


图 5-26　一些烟气组分的主要光谱吸收波带

(3) 如果干扰组分的浓度不确定和随机变化，可采取滤波措施，设置滤波气室或干涉滤光片。例如，CO、CO_2 吸收峰相互交叉，给 CO 的测量带来干扰。可在光路中加装 CO_2 滤波气室，使 CO_2 吸收波带的光在进入测量气室之前就被吸收掉，而只让 CO 吸收波带的光通过。

也可加装窄带干涉滤光片，其通带比 CO 的吸收峰狭窄得多，红外光中能通过干涉滤光片的只有 CO 特征吸收波长 4.65μm 附近很窄的一段，干扰组分 CO_2 无法吸收这部分能量，故避开了干扰。

再如，石油裂解气乙烯(C_2H_4)受甲烷(CH_4)的干扰严重，40%～60%的甲烷对 0～40%乙烯的干扰误差高达 86%F.S.，因为甲烷吸收波长 3.3μm、7.6μm，与乙烯吸收波长 3.3μm、7.2μm 有重叠和交叉。其抗干扰措施如下：增加过滤气室，干扰误差可降至 6.0%F.S.；如用窄带干涉滤光片，干扰误差可降至 1.9%F.S.；滤波气室和窄带干涉滤光片联用，干扰误差可进一步降低至 0.63%F.S.。这两种滤波手段均有助于提高仪器的选择性，但均会给仪器的灵敏度带来不利影响。

(4) 采用多组分气体分析器，同时测量多种气体组分，通过计算消除不同组分之间的交叉干扰和重叠干扰。例如，西克麦哈克公司的 S700、MCS100 型多组分红外分析器就具有这种自动校正功能。在烟气排放连续监测系统(CEMS)中，测量 SO_2、NO 的红外分析仪增加了 H_2O 的测量功能，用 H_2O 的测量值对 SO_2、NO 的测量值进行动态校正。

(5) 改变标准气的组成来修正干扰误差。例如，CEMS 系统分析 SO_2 会受到 CO_2 的干扰，常规 SO_2 红外分析器在 12%CO_2 时的干扰误差可能达到－500ppm SO_2 左右，环境监测处于低 SO_2 情况时，有可能出现显示负值的不正常现象，改变标准气的组成可以一试：原用零点气 99.99% N_2，改用零点气 12% CO_2/N_2；原用量程气 2000ppm SO_2/N_2，改用量程气(2000ppm SO_2＋12% CO_2)/N_2，校准分析器的操作步骤不变。当样气中 CO_2 含量正好是典型值 12% CO_2 时，干扰误差为零。

2. 样品处理过程可能造成的测量误差

红外线气体分析器的样品处理系统承担着除尘、除水和温度、压力、流量调节等任务，处理后应使样品满足仪器长期稳定运行要求。除应保证送入分析仪的样品温度、压力、流量恒定和无尘外，特别应注意的是样品的除水问题。

当样气含水量较大时，主要危害有以下几点：

(1) 样气中存在的水分会吸收红外辐射，从而给测量造成干扰；

(2) 当水分冷凝在晶片上时，会产生较大的测量误差；

(3) 水分存在会增强样气中腐蚀性组分的腐蚀作用；

(4) 样气除水后可能造成样气的组成发生变化。

为了降低样气含水的危害，在样气进入仪器之前，应先通过冷却器降温除水(最好降至5℃以下)，降低其露点，然后伴热保温，使其温度升高至40℃左右，送入分析器进行分析。由于红外分析器恒温在45～60℃工作，远高于样气的露点温度，样气中的水分就不会冷凝析出了。这就是样品处理中的“降温除水”和“升温保湿”。

在采用冷却器降温除水时，某些易溶于水的组分可能损失，例如烟气中的SO_2、NO、CO_2等会部分溶解于冷凝液中。样品处理系统的设计应尽可能避免此种情况，包括迅速将冷凝液从气流中分离出来，尽可能减少冷凝液与干燥后样气的接触时间和面积等。根治这一问题的办法是采用Nafion管干燥器，其优点是：Nafion管没有冷凝液出现，根本不存在被测组分流失的问题，样气露点可降低至0℃以下甚至－20℃。

有时也采用干燥剂(如硅胶、分子筛、氯化钙或无氧化二磷等)对低湿样品进行处理，但应慎用，因为各种干燥剂往往同时吸附其他组分，吸附量又易受环境温度、压力变化的影响，弄得不好反而会增大附加误差。这种方法仅适用于要求不高的常量分析，在微量分析或重要的分析场合，均应采用带温控器的冷却器降温除水。

高温型红外气体分析器(如西克麦哈克的MCS100)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)采用热湿法测量，为解决高含水样品的测量提供了新的途径和手段，可从根本上解决样气含水造成的各种麻烦。

3. 标准气体造成的测量误差

在线分析仪器的技术指标和测量准确度受标准气制约。如果校准用的标准气体纯度或准确度不够，会对测量造成影响，尤其是对微量分析。

(1) 使用标准气体注意事项：

① 不可使用不合格的或已经失效的标准气，标准气的有效期仅为1年。

② 标准气体的组成应与被测样品相同或相近，含量最好与被测样品含量相近，以尽量减少由于线性度不良而引起的测量误差。

③ 安装气瓶减压阀时，应微开气瓶角阀，用标气吹扫连接部，同时安装。其作用是置换连接部死体积中的空气，以免混入气瓶污染标气。

④ 输气管路系统要具有很好的气密性，防止环境气体漏入污染标准气体。

(2) CO_2、CO微量分析中出现的读数为负值问题。

合成氨生产采用红外分析器测量新鲜气中微量CO_2、CO的含量，实际使用中有时出现读数为负值的情况，其原因往往是由于零点气不纯造成的。

红外分析器的零点气一般采用99.999%的高纯氮气，其中尚有10ppm的杂质，如果这

10ppm 中有 2ppm 的 CO_2，当新鲜气中的 CO_2 比零点气中的含量还低，低至 1ppm 时仪器就会出现－1ppm 的示值。

目前，大气中的 CO_2 含量约为 350ppm，工业生产环境中的 CO_2 含量会更高一些，加之标气配制和使用过程中的各种影响因素，如气瓶清洗不彻底，标气充装、气路置换操作不当等原因，高纯氮中含有微量 CO_2 不足为奇，甚至有可能混入微量 CO。

清除高纯氮气中微量 CO_2、CO 的方法是在零点气通路中增设“吸收、吸附”环节，用碱石灰吸收 CO_2，用霍加拉特吸附并氧化 CO。

4. 电源频率变化造成的测量误差

不同型号的红外线气体分析器切光频率是不一样的。它们都由同步电机经齿轮减速后带动切光片转动。一旦电源频率发生变化，同步电机带动的切光片转动频率亦发生变化，切光频率降低时，红外辐射光传至检测器后有利于热能的吸收和仪器灵敏度的提高，但响应时间减慢。切光频率增高时，响应时间增快，但仪器灵敏度下降。仪器运行时，供电频率一旦超过仪器规定的范围，灵敏度将发生较大变化，使输出示值偏离正常示值。

对于一个 50Hz 的电源，其频率变化误差要求保持在±1%以内，即±0.5Hz 以内。如果频率的变化达到±0.8Hz 时，由其产生的调制频率变化误差将达到±1.6%，根据计算，此时检测部件的热时间常数会发生±0.04%以上的变化，由此造成的测量误差可能达到±1.25%～±2.5%。

检测信号经阻抗变换后需进行选频放大。不同仪器的切光调制频率不同，选频特性曲线亦不同。一旦电源频率变化，信号的调制频率偏离选频特性曲线，也会使输出示值严重偏离。因此，红外分析器的供电电源应频率稳定，波动不能超过±0.5Hz，波形不能有畸变。

5. 温度变化造成的影响

温度对红外分析器的影响体现在两个方面：一是被测气体温度对测量的影响；二是环境温度对测量的影响。

被测气体温度越高，则密度越低，气体对红外能量的吸收率也越低，进而所测气体浓度就越低。红外分析器的恒温控制可有效控制此项影响误差。红外分析器内部设有温控装置及超温保护电路，恒温温度的设定值处在 45～60℃，视不同厂家的设计而异。

环境温度对光学部件（红外光源，红外检测器）和电气模拟通道都有影响。通过较高温度的恒温控制，选用低温漂元件和软件补偿可以消除环境温度对测量的影响。根据经验，在工业现场应将红外分析器安装在分析小屋内，冬季蒸汽供暖，夏季空调降温，室内温度一般控制在 10～30℃。不宜将红外分析器安装在现场露天机柜内，因为这种安装方式无论是冬季保暖还是夏季降温均难以解决，夏季阳光照射往往造成超温跳闸。

日常运行时，若无必要不要轻易打开分析器箱门，一旦恒温区域被破坏，需较长时间才能恢复。

6. 大气压力变化造成的影响

大气压力即使在同一个地区、同一天内也是有变化的。若天气骤变时，变化的幅度较大。大气压力变化±1%时，其影响误差约为±1.3%（不同原理的仪器有所差别）。对于分析后气样就地放空的分析器，大气压力的这种变化直接影响分析气室中气样的压力，从而改变了气样的密度及对红外能量的吸收率，造成附加误差。

对一些微量分析或测量精确度要求较高的仪器，可增设大气压力补偿装置，以便消除或

降低这种影响。对于高浓度分析(如测量范围90%～100%),必须配置大气压力补偿装置。红外线分析器的压力补偿技术有可能将压力变化的影响误差降低一个数量级。例如,高浓度分析的测量误差为±1%F.S.,进行压力补偿后,测量误差可降至±(0.1%～0.2%)F.S.。

对于分析后气样排火炬放空或返工艺回收的分析器,排放管线中的压力波动,会影响测量气室中气样的压力,造成附加误差。此时可采取以下措施:

(1) 将气样引至容积较大的集气管或储气罐缓冲,以稳定排放压力。

(2) 外排管线设置止逆阀(单向阀),阻止火炬系统或气样回收装置压力波动对测量气室的影响。

(3) 最好是在气样排放口设置背压调节阀(阀前压力调节阀),稳定测量气室压力。

7. 样品流速变化造成的影响

样品流速和压力紧密关联,样品处理系统由于堵塞、带液或压力调节系统工作不正常,会造成气样流速不稳定,使气样压力发生变化,进而影响测量。一些精度较差的仪器,当流速变化20%时,仪表示值变化超过5%,对精度较高的仪器,影响则更大。

为了减少流速波动造成的测量误差,取样点应选择在压力波动较小的地方,预处理系统要能在较大的压力波动条件下正常工作,并能长期稳定运行。

气样的放空管道不能安装在有背压、风口或易受扰动的环境中,放空管道最低点应设置排水阀。若条件允许,气室出口可设置背压调节阀或性能稳定的气阻阀,提高气室背压,减少流速变动对测量的影响。

日常维护中应定期检查气室放空流速,一旦发现异常,应找出原因加以排除。

5.3.8 目前存在的问题

红外气体分析器目前存在以下几个问题:

1. 精确定标

高纯度氮气和高纯度待测气体的制取、存放、注入、均匀等一系列环节,任何一个环节的误差均会导致结果的严重误差,这是软件也解决不了的问题。因此需要精确定标。

2. 缺乏整体的数学模型研究

由于红外气体分析仪器是一个典型的光、机、电、计算机一体化系统,涉及环节较多,目前还没有开展从“电源—光源—光学器件—气室吸收—电信号”整体的数学模型研究,进而可以综合考虑各个环节误差,以提高整体系统性能。

3. 不能满足个性需求

从国内现有的红外分析器来看,厂家还不能满足单件小批量不同行业个性化需求。从国外高价进口的新型CEMS连续排放系统的在线监测仪器,因安装尺寸或应用场合条件特殊而不能投运。真正急需气体分析的用户找不到适合自己工作领域的红外分析仪,以致科研单位或用户自己从朗伯-比尔定律开始进行低水平的重复研究,产品的技术含量相对于国外低,还停留在产品改造和进口产品消化上。目前国内还没有一个气体分析仪器厂家能形成适合自己生产能力的红外气体分析专家设计系统,以满足不同用户要求。

5.3.9 红外气体分析器发展方向

实验室的高精度红外气体分析仪需要采用新工艺、吸收新技术以实现现场在线连续监

测，使仪器能够进行快速监测，无须样品预处理，分辨率高，可用于高温高压有强磁场场合和易燃易爆场合。

分光型和不分光型仪器在各种组件上能灵活搭配，以构成各种新式分析仪器。

能够实现多组分多路监测。滤光片阵列结合 CCD 阵列、热释电阵列、微结构阵列等新型探测器的研究是实现多组分多路监测的关键。

红外气体分析器将向小型化、专用化、操作简单化发展，将会出现个人分析仪器。

红外分析器与互联网结合将是一种新的研究模式。计算机技术的发展，虚拟仪器技术的应用，使红外分析器将向网络化、智能化、自动化、专家系统方向发展。

为了进一步适应用户需求，红外分析器各部件单元趋向模块化。光源模块、气室、相关轮、探测器等各自形成标准化系列单元，以满足不同用户的需求。

5.4　可见光分光光度计

在线分光光度计是在工业流程上利用物质对可见光的吸收特性进行成分分析的仪器。它是专门用来对液体试样进行定量分析，其测量原理是基于朗伯-比尔定律。它可以根据不同的试样选择最合适的波长进行分析，因而比那些固定波长的光电比色仪要优越。但波长选定后，它的分析操作就是光电比色。

光电比色是最成熟的分析方法，它是化验室分析经常采用的方法。这种方法不仅可用于液体试样分析，还可用于气体试样分析。光电比色法应用于工业流程上进行过程成分分析，从 20 世纪 50 年代就已开始。20 世纪 70 年代以来我国也有这类在线分析仪器生产，如硅酸根自动分析仪、磷酸根自动分析仪、铜离子分析器等。

分光光度计是产生和利用单色光照射样品，并测量单色光透过透明样品前、后的入射光及透射光能量的仪器，是分光仪器和光度计的组合。世界上的分析工作量有 20%～30%是用分光光度计完成的。利用分光光度计进行定性和定量分析工作，具有分析精度高、测量范围广、分析速度快、不改变试样的物理-化学特征等优点，使其在质量控制、农业、医疗卫生、环境监控、化学分析等部门得到了广泛的应用。

5.4.1　可见光分光光度计工作原理

溶液中的物质在光的照射激发下，产生对光吸收的效应，这种吸收是有选择性的。各种不同的物质都有各自的吸收光谱，因此当某单色光通过溶液时，其能量就会被吸收而减弱，光能量减弱的程度和物质的浓度有一定的比例关系，即符合朗伯-比尔定律。

当入射光、吸收系数和溶液的光程长不变时，透过光是根据溶液的浓度而变化的，可见光分光光度计的基本原理都是根据上述物理光学现象而设计的。

在可见光区，除某些物质对光有吸收外，很多物质本身并没有吸收，但可在一定条件下加入显色试剂或经过处理使其显色后再测定，故又称比色分析。

5.4.2　可见光分光光度计的结构

1. 单光束

单光束简单，价廉，适于在给定波长处测量吸光度或透光度，一般不能作全波段光谱扫

描,要求光源和检测器具有很高的稳定性。

2. 双光束

双光束自动记录,快速全波段扫描。可消除光源不稳定、检测器灵敏度变化等因素的影响,特别适合结构分析。仪器复杂,价格较高。

3. 双波长

双波长将不同波长的两束单色光(λ_1、λ_2)快速交替通过同一吸收池后到达检测器,产生交流信号,无须参比池。两波长同时扫描即可获得导数光谱。

722型可见光分光光度计一般由光源、单色器、比色皿(试样室)、光电接收器、电气处理电路等部件组成。其结构框图如图5-27所示,是单光束结构。

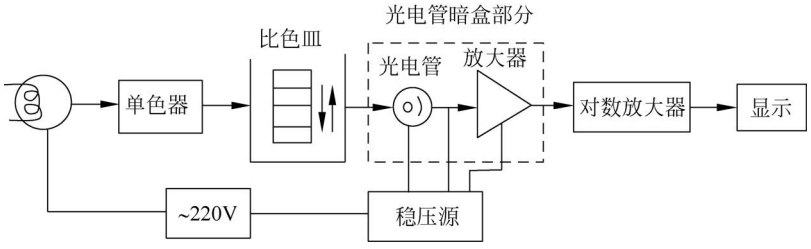


图5-27 722型可见光分光光度计结构示意图

5.4.3 可见光分光光度计的检测系统

可见光分光光度计的检测系统,由自动取样、试样处理装置和光度计组成,如图5-28所示。它是一个间歇式工作的在线分析仪器。首先由自动采样过滤器把试样从生产工艺流程中取出,并进行过滤、定容和稀释等预处理工作,然后放入反应池,同时把着色用的各种试剂也放入反应池。例如,测量溶液中全铁(即Fe^{3+}与Fe^{2+}之和)的含量,要用过氧化氢和硝酸作氧化剂把Fe^{2+}氧化为Fe^{3+},然后用硫氰酸铵作着色剂,使溶液显红色。试样、稀释水和试剂的定容都采用有溢流口的定容瓶,其操作都采用防腐蚀的电磁阀。图中阀门都采用电磁阀,反应池一般由玻璃制成。反应池里放一个由铁磁性物质制成的搅拌棒,棒外面包一层防腐蚀的塑料薄膜。反应池下边放置一个由电动机带动的永久磁铁,当电动机转动时永久磁铁吸引搅拌棒旋转而进行搅拌。这就是电磁搅拌器。试样和各种试剂在反应池里反应着色后,放入比色皿中就可进行比色测量。

光电比色装置可采用可见光分光光度计,主要包括光源、单色光器、比色皿和检测器四部分。

(1) 光源:可见分光光度法是以钨灯作光源。钨灯可发出波长320～3200nm的连续光谱,最适宜的波长范围为360～1000nm。灯电源都要经过稳压以保证光强恒定。

(2) 单色光器:单色光器由棱镜或光栅、狭缝和准直镜等部分组成。光源发出的光,经入光狭缝由凹面准直镜成平行光线反射后进入棱镜色散,色散后的光回到准直镜,经准直镜聚焦在出光狭缝。转动棱镜便可在出光狭缝得到所需波长的单色光。狭缝宽度应适中,狭缝太宽,单色光纯度差;太窄,则光通量过小,影响测定灵敏度。也可用滤光片,但通用的在线分光光度计还是用色散元件(比如棱镜)比较方便,这样可以任意选择合适的波长进行测量。

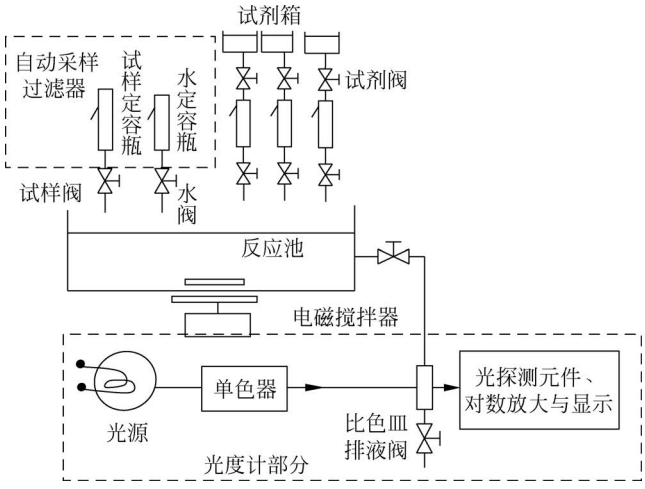


图 5-28　过程分光光度仪检测系统示意图

(3) 比色皿：分光光度计中用来盛放溶液的容器称为比色皿。在测定中同时配套使用的比色皿应相互匹配，即有相同的厚度和相同的透光性。比色皿是光电比色装置的核心部件。图 5-28 所示的比色皿是间歇式工作的，即试样与各种试剂在试样池里反应后，开启电磁阀把试样放入比色皿中进行比色，结束后开启电磁阀将试样排出。然后开启有关的电磁阀用水清洗反应池和比色皿，准备下次再用。

(4) 检测器：可见分光光度计中的检测器一般用光电管，它是用一个阳极和一个对光敏感材料制成的阴极所组成的真空二极管，当光照射到阴极时，表面金属发射电子，流向电势较高的阳极而产生电流。也有采用光电池作检测器的。

为了保证测量精度和加快反应时间，有时对比色皿要采取恒温措施。

5.4.4　可见光分光光度计性能指标

目前可见光光度计已发展成为紫外-可见分光光度计，包括紫外和可见光两种光源，波长范围扩大到紫外区域，使得检测范围大大扩展，可广泛用于无机物、有机物的定性、定量分析，在科研、制药、化工、环保、卫生、防疫等领域中发挥重要的作用。紫外-可见分光光度计相对于可见分光光度计来说，性能高，同时价格也是后者的 2 倍，选择光度计需要根据研究对象的性质和仪器的性能指标来决定。

影响分光光度计使用的几个重要指标如下：

1. 光度准确度

光度准确度指实际测量的光度读数值与真值之差。它是用户对仪器的直接要求，每个用户都必须重视。

2. 杂散光

杂散光指不应该有光的地方有了光。它是光谱测量中误差的主要来源。

3. 光谱带宽

光谱带宽指从单色器射出的单色光谱线强度轮廓曲线的 1/2 高度处的谱带宽度，表征仪器的光谱分辨率。按照比尔定律，光谱带宽应该是越小越好的，但是如果仪器的光源能量

弱,光学传感器的灵敏度低时,光谱带宽小了,也得不到理想的测量结果。所以,选择和使用仪器时一定要注意。

4. 稳定性

稳定性是使用者最关注的指标之一。仪器的宗旨就是稳定可靠,不稳定就谈不上可靠。

5. 噪声

噪声也是仪器的重要指标之一。这个指标也是越小越好。

6. 波长的准确度和重复性

仪器的每个值都是在一定的波长下测得的,可见这个指标的重要性。

这几个指标都是相互独立又相互关联的,每个指标对仪器的使用都有很大影响。在选择分光光度计时,应多做比较,多做判断,切实找到一个稳定可靠的好帮手。

5.5 光学式在线分析仪器

光学式在线分析仪器主要包括红外线气体分析仪、在线分光光度计等。工业生产流程中常用的红外气体分析器是非分光的,也有部分是分光的,如傅里叶红外光谱仪。它主要有直读式和补偿式红外线气体分析器两种。

在线分光光度计一般是间歇式工作的。首先由自动采样过滤器把试样从生产工艺流程中取出,并进行过滤、定容和稀释等预处理工作,然后进入反应池。同时把显色用的各种试样也放入反应池。这类仪器主要用于石油化工、冶金、纺织及其他工业部门的生产过程中连续地自动分析各种液体物料成分的含量。

5.5.1 红外分析仪器

ULTRAMAT 6 系列分析仪先进的电子元件、易操作性和可适用于各种测量任务的物理元件,使它具有高可靠性和测量质量,满足各种应用需求,是常用的分析仪表。

ULTRAMAT 6 型单通道或双通道红外气体分析仪,采用交变 NDIR 双光束测量原理,具有高度的选择性,测量那些红外吸收波段在 2～9μm 内的气体,例如 CO,CO_2,NO,SO_2,NH_3,H_2O,CH_4 以及其他碳氢化合物。单通道分析仪最多可测量 2 个气体组分,而双通道分析仪则最多可同时测量 4 个气体组分,如图 5-29 所示。

图 5-29 OXYMAT 6 系列氧分析仪

ULTRAMAT 6 主要技术指标:

(1) 最小量程:由实际应用决定,例如:

CO:0～10ppm。

CO_2:0～5ppm。

(2) 零点校正:在 0～100vol%任何一点均可设为零点。

最小测量跨度 20%。

(3) 零点漂移:＜当前测量量程的 1%/周。

(4) 测量值漂移:＜当前测量量程的 1%/周。

(5) 重复性:≤当前测量量程的 1%/周。

(6) 输出信号：0/2/4～20mA。

应用在燃烧装置中锅炉控制，烟气排放的污染物测量，汽车工业(发动机性能测试系统)，焚化装置排放监测，化工厂中的工艺气体浓度测量，高纯气体的品质检验，工作场所TLV值监测，质量监测，防爆机型用于危险区域分析易燃和非易燃气体。

5.5.2　分光光度计

MCS100UV-VIS-N-IR是用于气体和液体的多组分过程光度计。在腐蚀性和有毒气体或液体的过程控制中，用很坚固的单光束过程光度计装备的MCS100引领着UV，VIS，(N)IR光谱范围的过程测量。它还能够消除干扰变量的影响。样品池的范围从0.1mm高压液体池到紧凑的20m高温长光路气体池，如图5-30所示。

图5-30　MCS100UV-VIS-N-IR光度计

应用于有问题的高温、高压的气体和液体组分的过程控制。适合用于爆炸性气氛(可选)。技术数据如下。

测量组分：UV/VIS/(N)IR吸收的气体和液体；例如：Cl_2，SO_2，CO_2，NH_3，H_2O，C_2H_4，$C_2H_4Cl_2$，$COCl_2$，CH_3SH，H_2S，HCl等。

组分数：最多8个。

测量范围：ppm到vol%，取决于应用及工作范围，可使用双量程。

测量原理：光度计，双波长和气体滤波相关。

环境温度：0～40℃。

保护类别：IP65，可根据用户定制。

样品点数：最多8个。

接口：RS-232(V24)。

测量值输出：24×0/4～20mA。

状态/控制信号：通过数字输入和输出。

测试功能：自动控制零点和量程测试。

注意：很坚固的单光束光度计用于UV/VIS/(N)IR光谱范围的过程分析，可以进行干扰校正。

综上所述，光学式在线分析仪器可用于气体和液体分析。与前两章所述的在线分析仪器不同，光学式在线分析仪器不再是只由检测器和相应的电路组成，而是由光源、色散元件、试样池和光的探测元件等几部分组成，结构较复杂，通过物质的光谱特性对物质进行定性定量分析。强大的数据处理功能和智能化的设计，使得光学式在线分析仪器广泛应用于化工、石油、矿山、冶金、医疗卫生、环境保护等行业。

5.6　垃圾焚烧烟气排放连续监测

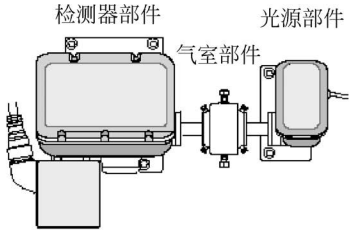
垃圾焚烧排放气体组成包括CO_2、CO、SO_2、NO、NO_2、HCl、HF、NH_3、H_2O、O_2等。由于排放气体中含有大量水分，如果冷却后再进行测量，CO_2、SO_2、HCl、HF、NH_3等组分会溶于凝结水并和水一起排放掉，测量的误差很大，使测量结果失去意义。此外，HCl、HF

溶于水形成强酸对样品系统的腐蚀性很强,设备难以长期运行。采用高温测量技术则可解决上述问题。

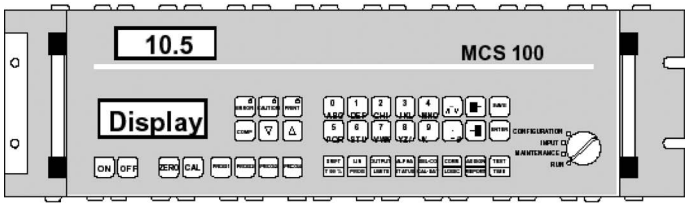
西克麦哈克公司提供的垃圾焚烧烟气排放连续监测系统包括 MCS100E 高温型分析仪器和 MCS100HW 高温型取样系统。

1. MCS100E 的系统构成

西克麦哈克公司的 MCS100E 是一种采用热释电检测器的红外分析器,可在高温下进行分析,最多能测量 8 种气体组分。它由光学检测单元和显示控制单元两个主要部分组成,如图 5-31 所示。



(a) 光学检测单元



(b) 显示控制单元

图 5-31 MCS100E 的系统

光学检测单元由光源、气室和检测器部件构成。光源部件包括红外光源和调制切光片,红外光源采用碳化硅加热棒,发射波长范围 2～14.5μm。气室部件由密封的窗口、气室本体和恒温加热器组成,工作温度可以长期保持在 180℃,气室本体采用多返结构,使红外光多次反射,以增长测量光程,提高微量组分的吸收。检测器部件由滤光片轮、滤波气室轮、热释电检测器、前置放大器组成,对热释电检测器采取制冷措施,使其在低温下工作,以克服温度漂移和热噪声的影响。光源、气室和检测器三者之间用法兰连接,法兰连接处采取适当隔热措施,使气室的高温不会直接传递给光源部件和检测器部件。

(1) MCS100E 的工作原理。

MCS100E 的光学系统为单光路结构,它有两个滤波轮,一个滤波轮可以安装 8 块干涉滤光片,另一个滤波轮可以安装 8 个滤波气室,见图 5-32。其工作原理基于干涉滤光相关技术(IFC)、气体滤波相关技术(GFC)和时间双光路测量技术,以实现多种组分的分析。光源发出的红外光束经切光片调制后进入气室,从气室出来后,通过滤光片轮和滤波气室轮,到达检测器。两个滤波轮的动作由微机控制,对于某些气体组分,采用 IFC 技术测量;对于另一些气体组分,采用 GFC 技术测量。检测器接收到的一系列信号,通过微机确定的程序加以处理,计算出各组分的浓度。每一个组分的测量信号和参比信号通过 A/D 转换变成数字量,对它们的商取对数可得到该组分的吸收值(吸光值、消光值)。同样,对干扰组分的商取

对数，可得到干扰组分的吸收值。为了消除干扰组分的吸收所带来的误差，最多可以选择 4 个干扰组分进行修正。

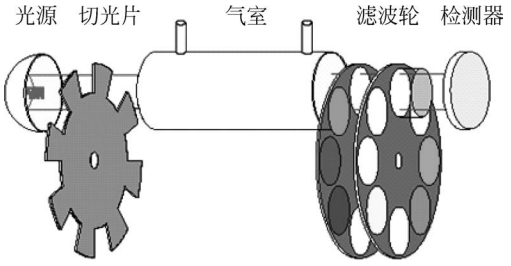


图 5-32　MCS100E 光学系统结构示意图

MCS100 的信号处理过程见图 5-33。有两种数学模型用于消除干扰的运算：加法和乘法。为了消除干扰组分在同一波带上的吸收所带来的测量误差，可采用加法运算，以补偿干扰组分吸收造成的测量损失。例如，CO 对 CO_2 测量的干扰，H_2O 对 SO_2 测量的干扰等，均可用加法运算加以补偿。这种干扰通常称为交叉干扰，即干扰组分和测量组分的吸收波带相互交叉，对红外辐射的吸收是二者吸收之和，测得的（透射）光强由于干扰组分的吸收受到损失，需要采用加法运算补偿这部分损失。

为了消除干扰组分在被测样品中的存在带来的测量误差，可采用乘法运算。例如，高温烟气中含有大量水分，为了消除高湿样品及其湿度变化对测量结果造成的影响和干扰，需进行背景气组成校正，将被测组分在湿气中的浓度转换成干气中的浓度，由于干基测量值和湿基测量值之间呈倍数关系，所以采用乘法运算。

运算后的吸收值与气体浓度有一个对应的函数关系，一般是非线性的。利用标准气体进行校准，将校准结果输入计算机，经处理后可得到一个反函数的校正曲线，利用校正曲线提供的校正因子对测量结果进行修正，使输出信号与气体浓度呈线性关系。最终测量结果用数字显示，同时以 4～20mA 模拟信号或数字信号输出。

采用何种测量技术，如何选择滤波波长，取决于被测气体的光谱吸收特性和测量范围。以高温烟气分析为例，烟气中 CO_2 和 H_2O 的测量都采用 IFC 技术，CO_2 的浓度很高，选择最大吸收峰进行测量，非线性会很严重，线性校准很困难，选择弱的吸收峰，可以取得较好效果；H_2O 的吸收峰分布很广，与许多气体的吸收带交叉，会形成干扰，因此选择吸收峰的原则是避开干扰区。而烟气中 CO 和 HCl 的测量则必须采用 GFC 技术，因为它们的测量范围窄，并且在吸收峰附近有干扰气体的吸收。

（2）MCS100E 的主要技术指标。

典型测量组分：NH_3，HCl，H_2O，SO_2，CO，NO，NO_2，N_2O，CO_2，O_2。

测量组分数量：最多 8 个 O_2。

检测限：＜2%特殊测量范围。

零点漂移：＜1%/月。

灵敏度漂移：＜±2%/月。

样气温度：100℃或 185℃，最高 200℃。

气体流量：200～600L/h。

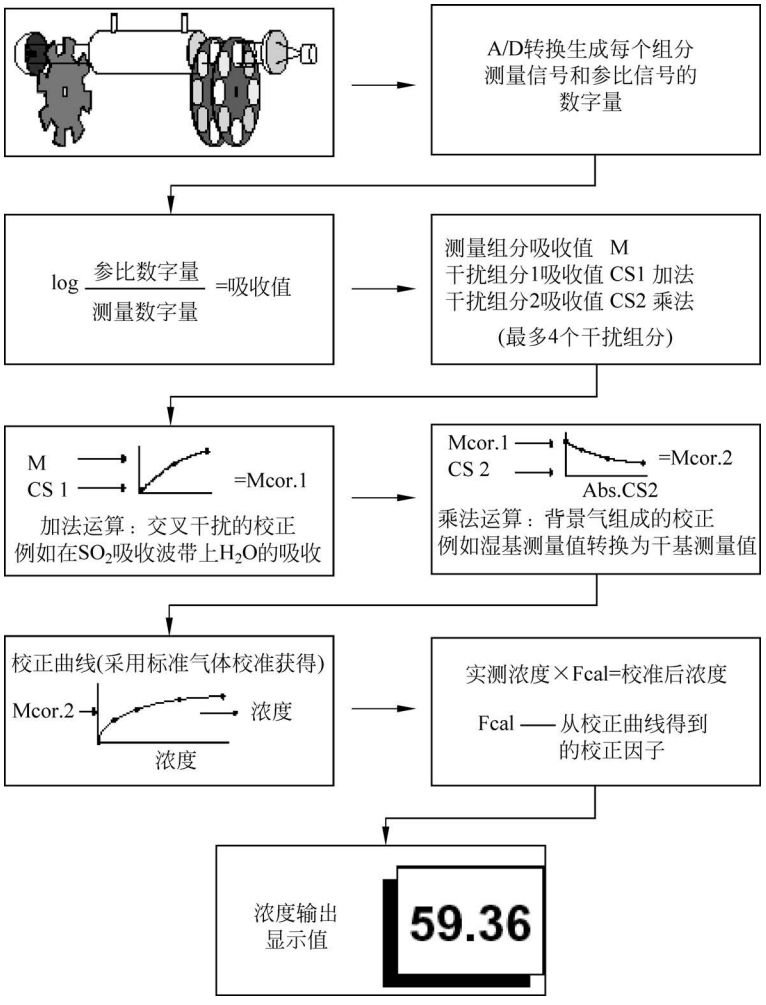


图 5-33　MCS100E 的测量信号处理过程

2. 高温取样系统

MCS100HW 高温型取样系统包括带加热过滤器的高温取样探头、高温条件下运行的测量/反吹/校准阀组和伴热取样管线，如图 5-34 所示。图中机箱内装有高温测量系统，包括高温型多组分红外分析器 MCS100E、高温取样泵、高温流量计和伴热样品管线。如果需要同时测量氧的浓度，可增加一个氧化锆探头(置于 750℃的旁路高温气室中)。

上述结构设计保证了所有与样气接触的部件温度均高于烟气的酸露点，不会被烟气腐蚀。取样过程中除将粉尘滤除外，样品组成保持不变，特别是没有水分损失。这样，不仅可在需要时进行气态水分的测量，同时避免了除湿脱水造成的测量误差和设备腐蚀。

图中的取样/反吹/校准电磁阀和加热过滤器一样处于高温状态，以防反吹气或校准气进入测量回路时引起降温，造成冷凝，带来误差。从使用经验知道，即使采用 PDFE 材料的气路，在样气流量较小时管壁对 HCl、HF、NH_3 仍有吸附，为了降低吸附效应造成的测量误差，可适当加大样气流量，对于吸附特别严重的 NH_3，系统中还增加了一个专门的校准入口，以减少校验的时间。

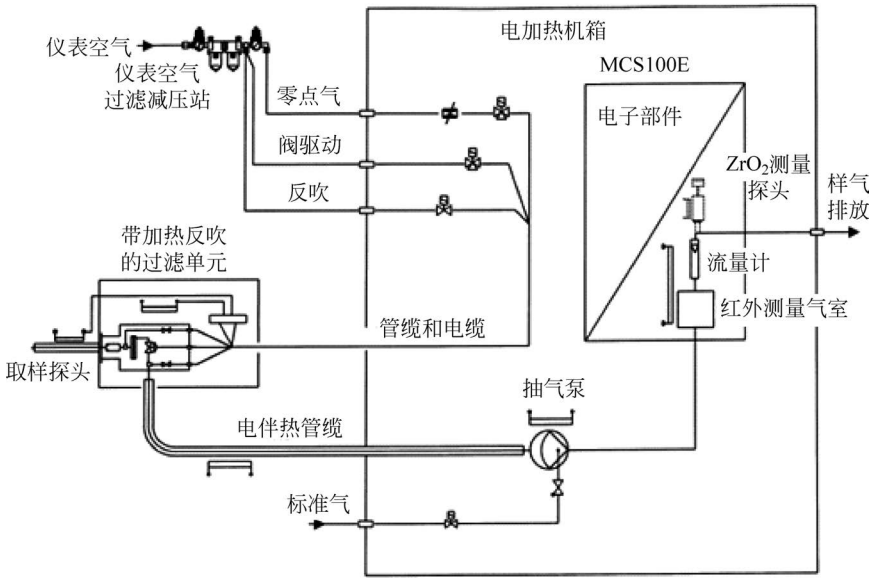


图 5-34　MCS100HW 高温型取样系统气路图

MCS100HW 系统具有各种自动控制功能：取样过滤器的自动反吹，多路样气和标准气的自动切换，加热温度和气体流量的自动控制，系统的自动保护等。MCS100HW 中采用具有流量控制功能的电子流量计，以保持进入测量气室的样气流量稳定，其流量设定为 10L/min，为保证流量控制精度，抽气泵选大流量的泵，空载流量为 27L/min。

思考题

5-1　简述光学式检测器的基本出发点。

5-2　简述朗伯定律和比尔定律。

5-3　简述光学检测系统主要元件。

5-4　简述红外线气体分析检测器原理。

5-5　简述红外线气体分析仪器的分类，每种仪器的特点。

5-6　简述红外线气体分析仪的应用。

5-7　简述分光光度计的工作原理及应用。