

14 85-90

游离氯浓度高精度实时检测方法的研究

Study on the Realizing Meathod of the High Precision
Real-Time Detection of the Concentration of Free State Chlorine

裴柳进

Pei Liujin

邓仁明

Deng Renming

唐凤

Tang Feng

(重庆大学电子信息工程学院, 重庆, 630044; 第一作者 37 岁, 男, 副教授)

TQ114.14
TP274.5

摘要 依据光电效应、Compton 散射和 Lambert-Berr 定理, 采用独特的 SMM 双波长分光光度法, 实现了高精度游离氯浓度的实时检测。

关键词 氯; 浓度; 精密; 实时检测

中国图书资料分类法分类号 TP274.5

氯碱化工

ABSTRACT A high precision detecting method for the concentration of free state chlorine is realized in this paper, which is based on the photoeffect, compton scattering, Lambert-Beer theorem, using a novel SMM double-wavelength, double-beam spectrophotometry.

KEYWORDS chlorine; concentration; precision; real-time detection

0 引 言

游离氯是化工生产的重要原料之一, 目前使用的奥萨特离线气体浓度分析法已经远不能满足化工实时在线生产的需要。

笔者在分析目前国内外主要检测方法的基础上, 提出了高精度游离氯浓度实时检测的设计方法, 通过现场应用验证了该方法的正确性和有效性。

1 主要检测方法概述

目前, 国内外主要检测方法有四种, 它们的特点如下。

1.1 基于中间固体层的阻抗超声波游离氯浓度检测方法^[1]

该方法的测量原理是以测量超声波波路上被测介质的声阻为基础来间接测量气体的浓度。测试装置如图 1 所示。

取中间固体层厚度小于超声波波长一个数量级, 当超声波的辐射方向与中间固体层面近似为直角时, 声压 P 和声阻 Z 之间的关系为:

$$P = \frac{k}{\pi f d \beta} Z^2$$

* 收文日期 1995-05-12

式中: f ——超声波振动上频率; d ——固体层层厚; β ——固体层的材料密度
 k ——固定系数。

而声阻 $Z = Z_0 + \Delta Z$

其中: Z_0 ——中间固体层的声阻;
 ΔZ ——被测气体介质的声阻。

将声阻 Z 代入上式, 又因 ΔZ 较小, 可省略声阻 ΔZ^2 项, 得

$$p = p_0 + \Delta p = \frac{kZ_0^2}{\pi f d \beta} \left(1 + 2 \frac{\Delta Z}{Z_0} \right)$$

p_0 为中间固体层上的声压, Δp 为被测气体介质的声压。

整理后可得被测气体介质的声阻 ΔZ 为:

$$\Delta Z = \frac{\pi f d \beta \Delta p}{2kZ_0}$$

根据声阻定义: $Z = \rho C$, (ρ , 被测介质的密度; C , 超声波在被测介质中的传播速度)

可得被测气体浓度变化量: $\Delta N = N(\Delta \rho)$

该法的测试精度主要取决于中间固体层阻抗性质的稳定性。由于氯气体中酸根离子极易依附于固体上形成很厚的淤泥层, 同时, 氯对超声波辐射与接收器的强腐蚀性, 使系统很难达到实时在线长期工作的精度要求。

1.2 基于媒体介质吸收的氯微量浓度检测方法

其工作原理如下:

溴化物(MBr)在水溶液状态下发生如下分解:



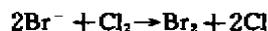
少量的水将分解为:



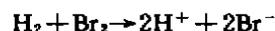
将电极插入溴化物溶液中, 加适当的电压, 电流开始流通。随后由于下列化学反应而使电极发生极化现象, 电流逐渐减少至零。



如这时通入游离氯, 则溴离子将反应成溴。



而后, 氢与溴将发生如下化学反应



结果, 电极上部分氢被除去, 并由于极性的恢复, 电流又开始流通并正比于游离氯浓度。它的测试范围为(1~20) PPM, 响应时间约 5 秒。由于测试范围小及响应时间长, 该法不能满足实时在线的测试要求。

1.3 基于化学吸收原理的奥萨特气体浓度分析法

由于氯气能溶解于 NaOH 溶液, 奥萨特气体浓度分析法用清洗并干燥过的棕色量气管

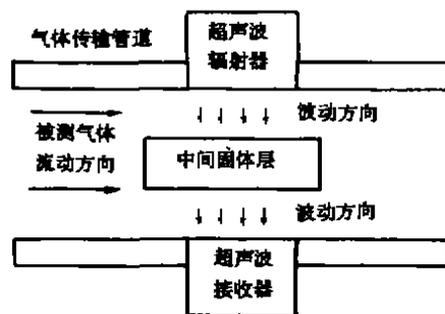


图 1 基于中间固体层的阻抗超声波游离氯浓度测试装置示意图

在现场取样口采集 5 分钟气样后,再将 NaOH 水溶液通入棕色量气管内。待氯气完全溶解后,根据棕色量气管内剩余的气体即可测得氯的体积百分数 φ_{Cl_2} 。

$$\varphi_{Cl_2} = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100$$

式中: V_0 量气管的总容积, V_1 量气管中吸收后剩余的气体体积。

由于每次测试时间至少需要 5 分钟,并要更换棕色量气管和 NaOH 水溶液。所以,该法也不能满足实时在线测试的要求。

1.4 基于紫外分光光度法的氯浓度分析法

从真空紫外光谱学中得知,每种气体都有其对应的吸收光谱。氯的主要吸收谱线在 330 nm 的紫外区。该法的工作原理如图 2 所示。

空芯阴极灯发出的紫外光通过切光轮并聚焦后形成两个波长的紫外光束,它们分别照射到光分离器上形成两条光路,一路到参比光电倍增管检测器变成 V_1 ,另一路通过样品池送到测量检测器变成 V_2 。

由于 $V_2 \propto$ 被测气体的吸光度,即

$$A\lambda = \epsilon_{\lambda} c L$$

式中: ϵ_{λ} : 吸光系数; L : 样品池的长度; c : 样品池中待测气体的浓度。

所以,待测气体浓度 c 的变化导致吸光度 $A\lambda$ 和 V_2 的变化。虽然参比信号 V_1 能补偿紫外光源光强的波动干扰,但它不能补偿样品池中被测气体混浊度变化所带来的随机干扰。而由于光电倍增管的光强检测范围太窄,电路的抗腐蚀性能较差,因此它也不适合在线实时测试。

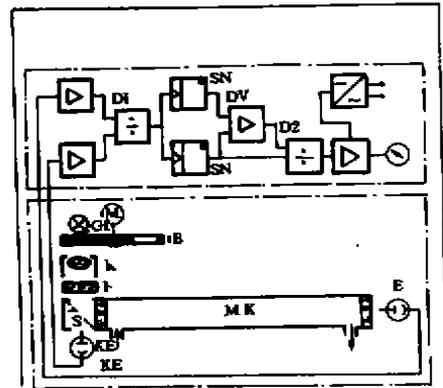


图 2 紫外线气体分析仪 Radas 1G 的工作原理图

2 系统设计的理论基础

2.1 光电效应、Compton 散射及 Lambert-Berr 定理^[3]

根据爱因斯坦光量子理论,光强决定光子数,而每个光子的能量为 $h\nu$ 只与光的频率有关(h 普朗克系数, ν 为频率)。当光照射到介质表面时,电子吸收光子的能量来克服介质的脱出功 W 后飞离介质,根据能量守恒定律,光电子的速度 V 应满足下列爱因斯坦方程:

$$mV^2 = 2(h\nu - W)$$

Compton 认为,频率为 ν 的 x 射线,实际上是一群能量为 $E = h\nu$ 的光子。根据相对论,能量为 E 的光子同时具有动量

$$P = \frac{E}{C} = \frac{h\nu}{C}$$

而散射被看作是光子与原子中电子的弹性碰撞。

每种气体分子中的电子脱出功 W 是不相同的,它们对应于各自光的频率。由于气体中原子数量少,特定频率光子碰撞产生的光电子亦少,Compton 散射又进一步减弱了光电子的影响。故虽然气体对光波都有吸收,但吸收光强较弱,光电子的影响则又更弱。

Lambert-Berr 进一步推导出如下定理:

设某一波长光的入射光强为 I_0 ,而通过厚度为 L 的介质后光强为 I ,表示透过光强和吸光介质的浓度 C 之关系为:

$$I = I_0 e^{-\epsilon(\lambda)CL}, \epsilon(\lambda) \text{ 为吸收系数}$$

2.2 氯的吸收光谱分析

图 3 为氯的紫外吸收光谱。从光谱图中可以看到,280 nm ~ 390 nm 为氯的紫外吸收区,吸收峰值点为 330 nm。光谱曲线在一定范围内服从于正态分布。

由于氯为双原子结构,所以它在红外区内没有吸收。根据 Lambert-Bree 定理,设 $K_1 = \epsilon(\lambda)L$,则氯浓度 C 的计算公式为:

$$C = \frac{1}{K_1} (\log I_0 - \log I)$$

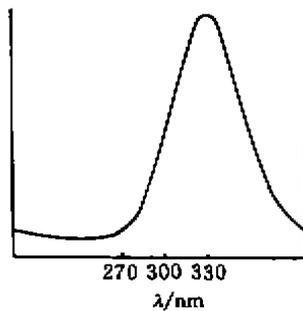


图 3 氯的紫外吸收光谱图

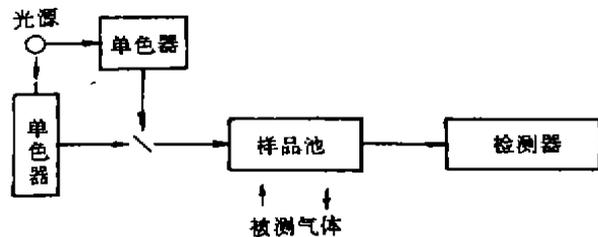


图 4 双波长分光光度法的工作原理图

2.3 SMM 双波长分光光度法的理论基础

双波长分光光度法的工作原理图如图 4 所示。

用双波长分光光度法测定时^[3],要求干扰组份在参比和吸收波长上有等吸收点。而在干扰组份无等吸收点或虽有等吸收点而测定组份吸光度 ΔA 值较小时就无法应用。SMM 法扩展了双波长法的功能,其原理如下。

设两组份由待测组份 x 和干扰组份 y 构成,它们在波长 λ_1 和 λ_2 处的吸光度分别为 A_{x1}, A_{x2} 和 A_{y1}, A_{y2} ,混合物的吸光度为 A_1 和 A_2 。

现取系数 K ,使

$$K = A_{y1}/A_{y2}$$

即

$$KA_{y2} - A_{y1} = 0$$

在满足 Beer 定律和加和性的条件下,有下式成立:

$$A_1 = A_{x1} + A_{y1}$$

$$A_2 = A_{22} + A_{21}$$

令

$$\Delta A = KA_2 - A_1$$

则

$$\begin{aligned} \Delta A &= K(A_{22} + A_{21}) - (A_{21} + A_{11}) \\ &= (KA_{22} - A_{21}) - (-KA_{22} + A_{11}) \\ &= KA_{22} - A_{21} \\ &= K\varepsilon_{22}C_2L - \varepsilon_{21}C_2L \\ &= (K\varepsilon_{22} - \varepsilon_{21})C_2L \end{aligned}$$

由此可见 $\Delta A \propto C_2$ ，即和干扰组份的浓度无关。

而

$$\begin{aligned} K &= A_{21} / A_{22} \\ &= \varepsilon_{21}C_2L / (\varepsilon_{22}C_2L) \\ &= \varepsilon_{21} / \varepsilon_{22} \end{aligned}$$

可见系数 K 为干扰组份在两个波长点的吸收系数的比值。如果 $K = 1$ ，即 $\varepsilon_{21} = \varepsilon_{22}$ ，此时即为双波长等吸收法。也就是说，双波长等吸收法是 SMM 法中的特殊情况^[4]。

3 高精度氯浓度实时检测系统

高精度氯浓度实时检测系统的系统结构图如图 5 所示。

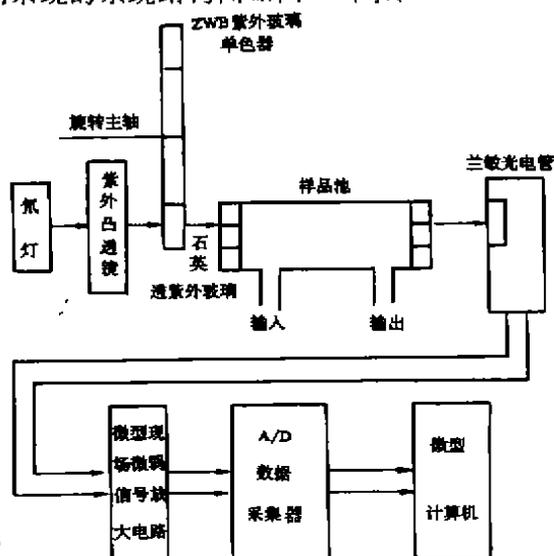


图 5 高精度氯浓度实时检测系统的系统结构图

该系统能连续监视工艺过程中游离氯的浓度变化，从而完成对混合气体中氯的实时检测。

4 实 验

表 1 SMM 法和奥氏法在 0.086 MPa、28°C 条件下
对氯的体积百分数 φ_{Cl_2} 测试值 (%)

标准值 φ_{Cl_2}	44.3	58.9	69.8	78.9	84.3
SMM 法 φ_{Cl_2}	44.1	58.8	69.9	79.0	84.1
误 差	-0.45	-0.17	0.14	0.13	0.24
奥氏法 φ_{Cl_2}	43.6	58.5	69.6	79.4	83.5
误 差	-1.6	-0.68	-0.43	0.63	-0.96

SMM 法误差的数学期望值 $P_i = \sum P_i = 0.226\%$, 而奥氏法误差的数学期望值 $A_i = \sum A_i = 0.86\%$ ($i = 1, 2, \dots, 6$)

本系统的测试量程为 0 ~ 100%, 精密度为 $\pm 0.5\%$ 。

图 6 是高精度氯浓度实时检测系统正常工作时显示的工作曲线。

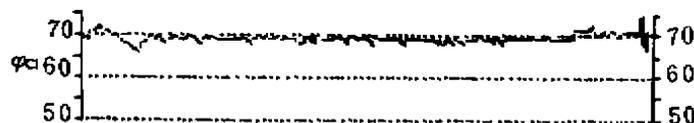


图 6 高精度氯浓度实时检测系统的工作曲线

5 结束语

氯浓度实时检测技术对解决大中型氯碱化工企业氯浓度的实时监控的难题很具吸引力。而提高氯浓度实时检测系统的测试精确度, 使系统实现真正意义上的实时、在线测量具有重大的工程应用价值, 特别在环境保护方面有着十分深远的意义。

参 考 文 献

- 1 廉育英. 密度测量技术. 北京: 机械工业出版社, 1982. 292~304
- 2 邹鹏程. 量子力学. 北京: 高教出版社, 1990. 4~10
- 3 Ratzlaff K L. Analysing Chemistry, 1979(5), 1209
- 4 陈国珍等. 紫外—可见光分光光度法. 北京: 原子能出版社, 1987. 95~98