



冯永超, 胡勇. 含湿量和 CO 对 3 种 SO₂ 监测方法的影响研究[J]. 环境科学与技术, 2016, 39 (S1): 203–206. Feng Yongchao, Hu Yong. Effect of humidity and CO on the fast analysis of SO₂ by three different methods[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39 (S1): 203–206.

含湿量和 CO 对 3 种 SO₂ 监测方法的影响研究

冯永超, 胡勇

(重庆市环境监测中心, 重庆 401147)

摘 要: 该文通过在实验室和现场不同含湿量和 CO 浓度条件下, 比较含湿量和 CO 浓度对定电位电解法、非分散红外法 (NDIR) 和傅里叶红外光谱仪 (FITR) 的影响。在高含湿量的条件下 FITR 有更好的准确性, NDIR 略低, 定电位电解法测得数据最小。这归结于 NDIR 和定电位电解法的加热/冷凝预处理和传输系统性能; 在高浓度一氧化碳浓度情况下, 傅里叶红外和非分散红外几乎不受干扰, 但是定电位法受到严重的正干扰; 在含湿量与 CO 浓度都高的钢铁烧结炉排放烟气环境下, 定电位法受交叉影响, 测得数据偏高, 此种情况应采用 NDIR 和 FITR 方法。

关键词: 傅里叶红外; 非分散红外; 含湿量; 一氧化碳; 二氧化硫

中图分类号: X831 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2016.S1.039 文章编号: 1003-6504(2016)S1-0203-04

Effect of Humidity and CO on the Fast Analysis of SO₂ by Three Different Methods

FENG Yongchao, HU Yong

(Chongqing Environment Monitoring Center, Chongqing 401147, China)

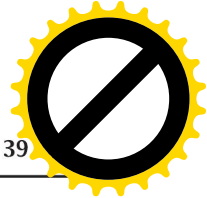
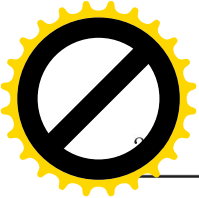
Abstract: The fast analysis of SO₂ from stationary sources in different humidity condition and concentration of carbon monoxide (CO) by three kinds of method which were the method of handy Fourier transform infrared (FITR), Non-dispersive Infrared (NDIR) and constant potential electrolysis were discussed. By different humidity condition experiments, concluded that the performance of FITR was best and the methods of NDIR and constant potential electrolysis had less performance, due to poor behavior of heating /condensing system on the sampling tube. By CO interference experiment, concluded that the interference of CO on the method of constant potential electrolysis was positive and little effect on FITR and NDIR. In addition, the performance of portable FITR, NDIR and constant potential electrolysis were compared on-the-spot field testing, with high moisture and CO concentration in smoke from sintering furnace. The results show that it caused the high results detected by constant potential electrolysis method and the interferences can be effectively removed by FITR and NDIR.

Key words: FITR; NDIR; humidity; CO; SO₂

“十二五”以来, 随着节能减排工作的不断深入, 固定污染源烟气排放主要污染物二氧化硫的排放浓度逐步下降, 从几百 mg/m³ 到几 mg/m³ 不等^[1], 便携烟气分析仪作为目前各级环境监测部门在污染源废气排放监督性监测和验收监测过程中广泛使用的现场监测仪器, 这种低浓度的排放现状对其仪器灵敏度、检测限、准确度等指标提出了更高要求。目前常用的方法有定电位电解法、非分散红外 (NDIR) 及傅里叶红外光谱法 (FITR)。

定电位电解法由于技术成熟, 具有仪器便携, 操

作灵活, 成本较低等优势, 在国内外应用十分广泛, 但是使用定电位电解法对含有高含湿量和高 CO 浓度烟气进行测定时, 易受干扰^[2-6]。其中一种情况是测定结果往往远低于预期结果, 甚至有低于检出限的异常情况。究其原因, 主要是在使用该方法现场测定时, 由于烟气湿度较高而在测定管路中生成冷凝水, 导致被大量吸收湿度越大, 冷凝水量就越大, 吸收的越多, 测定值就越小; 另一种情况是测定结果远远大于预期结果, 不符合理论值。究其原因是 CO 干扰的影响, CO 浓度越高, 测定值就越大。这 2 种情况均无法真实反



映排放情况。经调查,全国绝大多数省份均出现过同类问题,可见该问题具有一定的普遍性,目前已成为现场测定十分棘手的难题。

非分散红外吸收法便携烟气分析仪以其灵敏度高、检出限低抗干扰能力强和与烟气排放连续监测系统(CEMS)原理一致或接近等特点在固定污染源监督性监测中越来越发挥出优势^[7-9]。便携式傅里叶红外分析仪简称红外光谱仪,是综合红外光谱原理和迈克尔干涉仪技术和傅里叶变换数学方法的一种现代分析仪,可在高湿、高热的恶劣环境中对有组织排放气体进行实时分析,可定量监测有组织排放气体中包括 NO_x 、 SO_2 、 O_2 和 NH_3 等几十种组分。该仪器具有操作简单,可实时连续分析和分析时间短等优点^[10-12]。

本文就定电位电解法、NDIR及FTR 3种方法在测定有高含湿量和高CO浓度的特殊环境下的表现,得出针对不同污染源监测 SO_2 过程中,如何选择合适的监测仪器。

1 实验部分

1.1 仪器设备及试剂

参与现场固定污染源测试的3种便携式烟气 SO_2 分析仪的仪器设备型号及性能等基本情况见表1。

SO_2 标准气体、CO标准气体-a、CO标准气体-b生产厂家为环境保护部标准样品研究所。含湿量由南京吉纳波HMS545P便携式烟气水分仪测试,该仪器采用湿度传感器(阻容原理),可实现现场快速可靠的测量。

表1 参与测试的 SO_2 便携烟气分析仪基本情况

序号	监测原理	仪器型号	预处理单元	辅助单元
方式1	定电位电解法-A	KM9106	/	/
方式2	定电位电解法-B	KM9106	加热烟枪-冷凝脱水	手动排水
方式3	NDIR	雪迪龙3080	加热烟枪-冷凝脱水	蠕动泵自动排水
方式4	FTR	DX4000	烟枪不加热,其余全程180℃,包括检测器。	/

1.2 实验对象选择

含湿量变化情况的影响:选取了含湿量从0%~18%变化的3种不同条件下进行测量;CO浓度的影响:分别选取了实验室不同CO浓度的干扰试验和现场天然气锅炉测试的比较;高含湿量&高一氧化碳浓度的交叉影响则选取了某钢铁厂烧结炉脱硫出口,见表2。

1.3 质量保证

测定前对仪器外观进行检查,保证清洁无污染;

表2 监测地点和环境条件

影响因子	序号	监测地点	环境条件	
			含湿量	CO浓度
含湿量	实验1	SO_2 标准气体(286 mg/m ³)	<2	
	实验2	某水泥厂窑尾	10	/
	实验3	某火电厂脱硫出口	18	
CO浓度	实验4	CO标准气体-a		62
	实验5	CO标准气体-b	/	2 512
	实验6	某天然气锅炉		4 000
高含湿量 & 高CO浓度	实验7	某钢铁厂烧结炉脱硫出口	15	5 000

测定前,用标准气体标定,标定流量与采样流量应一致;测定中,仪器一次开机直至测试完毕,中途不能关机重新启动,以免仪器零点变化;在环保设备运行稳定时测定,选择同一测试点,相同时间内进行比对,按照相关测定规范进行测定。

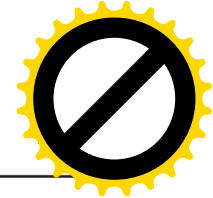
2 结果与讨论

2.1 含湿量的影响

含湿量影响实验结果见表3。从实验1(即烟气含湿量较小时)4种方式测得 SO_2 浓度差别不大;从实验2(即烟气含湿量约为10%时)4种方式测得 SO_2 浓度的顺序为:定电位电解法-A<定电位电解法-B<NDIR<FTR;从实验3(即烟气含湿量约为18%时)4种方式测得 SO_2 浓度的顺序依然为:电位电解法-A<定电位电解法-B<NDIR<FTR,而且这种差别更为明显。

出现这种现象归结于冷凝水的影响,采用抽取法测定时,烟气沿仪器采样枪和导气管被抽至暴露在环境空气中的传感器这一过程中由于温度和压力的变化,烟气中的水蒸汽形成水珠附着在导气管壁上形成冷凝水极易溶于水,管路中产生的冷凝水会大量吸收烟气中从而使进入电化学传感器中的急剧减少,最终影响测定结果,这一问题在烟气湿度高、烟道内外温差大时尤为明显。测定时如保持对采样枪和导气管加热到大于120℃,使烟气始终保持气态并在进入电化学传感器前快速制冷,将冷凝水排出,损失将大大降低,但实测中很难达到以上要求,特别是烟气含湿量大,烟气温度与环境温度差异大时,冷凝水量大大增加,使本已浓度很低的 SO_2 又被大量吸收,从而导致定电位电解法和NDIR法测试结果偏低。可以通过提高改进加热/冷凝预处理和传输系统,强化除水效果,来提高测试准确性。

FTR可以做到从连接管线到检测器全程180℃加热,可有效避免冷凝水的出现。因此在高含湿量的



环境下,采用傅里叶红外光谱法进行监测具有更好的准确性。

表3 含湿量对不同二氧化硫分析仪的影响

序号	实验1 (286 mg/m ³)		实验2		实验3	
	SO ₂ 测试值/mg·m ⁻³	相对误差/%	SO ₂ 测试值/mg·m ⁻³	相对误差/%	SO ₂ 测试值/mg·m ⁻³	相对误差/%
方式1	280	-2.14	1.20×10 ²	-11.1	1.40×10 ²	-51.7
方式2	281	-1.75	1.27×10 ²	-5.93	2.64×10 ²	-8.97
方式3	282	-1.40	1.30×10 ²	-3.70	2.80×10 ²	-3.45
方式4	285	-0.35	1.35×10 ²	/	2.90×10 ²	/
备注	以标气浓度结果为准		以方式4结果为准			

2.2 一氧化碳的影响

表4是CO浓度体对不同二氧化硫分析仪的影响。实验4和实验5是不同质量浓度CO标准气体对不同SO₂仪器示值的影响。可以看出CO标准气体对NDIR和FTR基本没有干扰,而对方法定电位电解法有一定的正干扰,且随着CO浓度的增大,干扰越大。实验6是实测某天然气锅炉,通过定电位电解法测得的结果比NDIR和FTR的结果大得多,很明显是受CO正干扰的影响。电化学传感器通过设置不同的电极电位,使得传感器对应某一特定气体产生响应信号,从而达到测定的目的。对于电极电位相似的气体或化学活性强的物质,对定电位电解传感器产生干扰。研究表明手工监测常用的定电位电解法监测设备,其抗干扰能力差,易受一氧化碳等气体的干扰^[5]。

一般测试过程中,CO的排放浓度与燃烧的工况有关。正常情况下,锅炉测试中CO浓度的差别值非常大,在很短时间从内零到几千mg/m³进行波动。定电位方法易受干扰。因此建议在测试锅炉、水泥窑、烧结机烟气时,考虑用NDIR和FTR进行测试。

表4 CO浓度体对不同二氧化硫分析仪的影响

序号	实验4	实验5	实验6
	SO ₂ 示值/mg·m ⁻³	SO ₂ 示值/mg·m ⁻³	SO ₂ 示值/mg·m ⁻³
方式2	2	90	2.14×10 ²
方式3	0	2	6
方式4	0	2	4

2.3 高含湿量和高一氧化碳浓度的交叉影响

钢铁烧结脱硫工序中,其含湿量通常大于10%,而且一氧化碳含量也在3000mg/m³以上,水蒸气及高浓度的一氧化碳对电化学测量二氧化硫影响非常大,烧结烟气中高浓度CO和高含湿量对SO₂测定会产生交叉干扰。监测结果见表5,3种方法测得SO₂浓度的顺序为:定电位电解法-B>FTR>NDIR,很显然,在这种情况下,CO对定电位电解法的正干扰占主导因素。NDIR测试的结果略偏小,应该是高含湿量导致的冷凝水的影响,但相对误差均小于5%。在此种情况,建议用NDIR和FTR进行测试。

3 结论

表5 高一氧化碳浓度和高含湿量烟气对不同二氧化硫分析仪的影响

序号	实验7(第1次)		实验7(第2次)	
	SO ₂ 示值/mg·m ⁻³	相对误差/%	SO ₂ 示值/mg·m ⁻³	相对误差/%
方式2	1.95×10 ²	39.3	2.01×10 ²	38.6
方式3	1.36×10 ²	-2.86	1.38×10 ²	-4.83
方式4	1.40×10 ²	/	1.45×10 ²	/
备注	以方式4结果为准。			

本文针对实验室及现场监测的不同的情况,进行了3种便携式SO₂分析仪器性能的比较,得出以下结论:

(1) 在高含湿量的环境下,FTR具有更好的准确性。

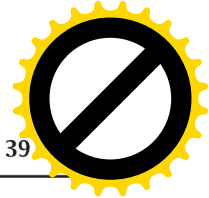
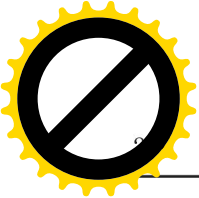
(2) CO对定电位电解法干扰很大,在CO浓度很高的情况下,建议采用FTR和NDIR进行测试。

(3) 在高含湿量和高CO浓度的情况下,对定电位电解法来说,受交叉干扰,测得数据偏高。此时,建议采用FTR和NDIR进行测试。

在进行固定污染源监测SO₂过程中,应针对不同的环境条件,合理选择适应的仪器设备。

【参考文献】

- [1] 曾贤刚,倪宏宏,陈果.我国工业SO₂排放趋势及影响因素分析[J].中国环保产业,2009(10):19-23.
Zeng Xiangang, Ni Honghong, Chen Guo. Analysis on SO₂ emission trend and impact factor in China industry [J]. China Environment Protection Industry, 2009 (10): 19-23. (in Chinese)
- [2] 谢馨,柏松.定电位电解法测定烟气中SO₂的干扰问题及解决方法[J].环境监控与预警,2010,2(5):25-26.
Xie Xin, Bai Song. Problems and solution on the interference in sulfur dioxide analysis with fixed-potential electrolysis[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2010,2(5):25-26. (in Chinese)
- [3] 汪楠,王同健,许亮.定电位电解法测定烟道气SO₂过程中的干扰和对策[J].城市环境与城市生态,2009,22(4):41-47.
Wang Nan, Wang Tongjian, Xu Liang, et al. Countermeasures against interference in measurement of sulfur dioxide in flue gases by using fixed-potential electrolysis method [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2009, 22(4): 41-47. (in Chinese)



- nese)
- [4] 国家环境保护总局. 空气与废气监测分析方法 [M]. 第 4 版, 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 423-426.
State Environmental Protection Administration of China. Monitoring and analytic methods of Air and Waste Gas[M]. 4th ed. Beijing: Environmental Science Press of China, 2003: 423-426. (in Chinese)
- [5] 张迪生, 谢馨. CO 对定电位电解法测定 SO₂ 的影响及对策探讨[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(2): 60-62.
Zhang Disheng, Xie Xin. Influence of carbon monoxide on the determination of sulfur dioxide by constant potential electrolysis method and countermeasure research [J]. Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26(2): 60-62. (in Chinese)
- [6] 张玉龙, 张炳宏, 孟江红, 等. 定电位电解法测定活化炉烟气二氧化硫存在问题的探讨 [J]. 石油化工应用, 2012, 31(5): 55-58.
Zhang Yulong, Zhang Binghong, Meng Jianghong, et al. Some problems of the determination of sulfur dioxide that detected by fix-potential electrolysis method in flue gas activation furnace of the coal-based activated carbon[J]. Petrochemical Industry Application, 2012, 31(5): 55-58. (in Chinese)
- [7] 王强, 钟琪, 周刚, 等. NDIR 法便携烟气 SO₂ 分析仪技术性能及现场应用比较[J]. 中国环境监测, 2014, 30(3): 149-153.
Wang Qiang, Zhong Qi, Zhou Gang, et al. The comparison of performance and application for portable type sulfur dioxide flue gas analyzer by non-dispersive infrared method[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, 30(3): 149-153. (in Chinese)
- [8] 陆立群, 宋钊, 张晖, 等. 便携式 NDIR 烟气分析仪在烧结炉 CEMS 二氧化硫比对测试中的应用研究 [J]. 环境科学与管理, 2013, 38(6): 172-176.
Lu Liquan, Song Zhao, Zhang Hui, et al. Application of portable NDIR gas analyzer in sintering furnace CEMS sulfur dioxide comparison testing [J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(6): 172-176. (in Chinese)
- [9] 徐家清, 解光武. 便携式红外烟气分析仪在污染源二氧化硫监测的探讨[J]. 广东化工, 2014, 41(8): 145-146.
Xu Jiaqing, Xie Guangwu. Portable infrared gas analyzer in the pollution sources discussion on sulfur dioxide monitoring [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(8): 145-146. (in Chinese)
- [10] 连晨舟, 吕子安, 徐旭常. 典型毒害气体的 FTIR 吸收光谱分析[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 17-20.
Lian Chenzhou, Lyu Zian, Xu Xuchang. FTIR spectroscopic analysis of the exit gas in industry[J]. Environmental Monitoring in China, 2004, 20(2): 17-20. (in Chinese)
- [11] 边归国. 开放通道傅立叶变换红外光谱法在环境监测中的应用[J]. 中国环境监测, 2003, 19(4): 52-55.
Bian Guiguo. Application of open-path FTIR on environmental monitoring [J]. Environmental Monitoring in China, 2003, 19(4): 52-55. (in Chinese)
- [12] 马战宇, 庞晓露, 高亮, 等. 便携式傅立叶红外快速检测环境中气态污染物[J]. 中国环境监测, 2007, 23(4): 44-47.
Ma Zhanyu, Pang Xiaolu, Gao Liang, et al. Effect of humidity on the fast analysis of gaseous pollutant in environment by handy transform fourier infrared spectrometer [J]. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(4): 44-47. (in Chinese)
- (上接第 202 页)
- 究: 基于灰色水足迹核算分析[J]. 改革与战略, 2014(11): 88-93.
Li Yuwen, Cheng Huaiwen. The study on water resources scarcity for pollution and water security of Qiantang River basin from grey water footprint [J]. Transformation and Strategy, 2014(11): 88-93. (in Chinese)
- [11] Wetzel R G. Limnology: Lake and River Ecosystems[M]. Gulf Professional Publishing, 2001.
- [12] Nguyen M L, Westerhoff P, Baker L, et al. Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon [J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131 (11): 1574-1582.
- [13] Hong H, Qian L, Xiong Y, Xiao Z, Lin H. and Yu H. Use multiple regression models to evaluate the formation of halonitromethane via chlorination/chloramination of water collected from Tai Lake and Qiantang River [J]. China Chemosphere, 2015, 119: 540-546.
- [14] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [S]. 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, USA. 1998.
- [15] Hua G, Reckhow D A. Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants[J]. Water Research, 2007, 41(8): 1667-1678.
- [16] 刘晓琳. 饮用水中 THMs, HAAs, 含氮类和卤代酮类消毒副产物检测识别与风险评估[D]. 上海: 复旦大学, 2013.
Liu Xiaolin. Determination and Risk Assessment of THMs, HAAs, Nitrogen-containing DBPs and Haloketones in Drinking Water [D]. Shanghai: Fudan University, 2013. (in Chinese)
- [17] Xie Y F. Disinfection Byproducts in Drinking Water: formation, Analysis and Control[M]. Lewis Publishers, Boca Raton. 2004.
- [18] Yang X, Shang C, Westerhoff P. Factors affecting formation of haloacetonitriles, haloketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination[J]. Water Research, 2007, 41(6): 1193-1200.
- [19] Sohn J, Amy G, Cho J, et al. Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products [J]. Water Research, 2004, 38(10): 2461-2478.