

OP SIS DOAS 大气环境质量监测系统  
与传统点式采样监测法监测可比性研究报告

中国环境监测总站

二〇〇〇年八月二十七日

## 第一部分（中文版）

OPSIS DOAS 大气环境质量监测系统  
与传统点式采样监测法监测可比性研究技术报告

中国环境监测总站

二〇〇〇年八月

业务专用章

## 一. 前言

DOAS 大气环境质量监测系统 (Differential Optical Absorption Spectroscopy) 是一种长光程空气质量监测手段, 方法广泛用于大气成分研究, 作为光学遥测技术, 其用100米到几千米长光程代替了传统实验室中的小取样池, 采用发射一束光通过测量气体, 在另一端接收(单站或双站方式), 发射端与接收端的距离确定了光程, 是所谓开路 (open-path) 结构。测量原理基于 Beer-Lambert-Bouguer (BLB) 定律。

$$I(\lambda)/I_0(\lambda) = \exp(-A(\lambda)) \quad (1)$$

$$A(\lambda) = \sigma(\lambda)CL \quad (2)$$

其中,  $I_0(\lambda)$  为发射的光强度,  $I(\lambda)$  为经过大气的透过光强度,  $I/I_0$  定义为透过率,  $A(\lambda)$  为吸收率,  $L$  表示光程长度,  $C$  是吸收物质的浓度,  $\sigma(\lambda)$  是在标准气体状态下, 与测量仪器无关的摩尔吸收系数,  $\lambda$  表示工作波长。

DOAS 系统光路结构见图1, 采用高压 Xe 灯作光源, 由抛物反射镜准直成平行光出射, 经过100m甚至于1km的长光程, 由接收端抛物反射镜将光会聚耦合进入光纤, 通过光纤导入分光系统, 分光系统采用光栅光谱仪, 在出射狭缝处用光电倍增管探测, 得到吸收光谱。吸收光谱中包含了大量来自大气分子、气溶胶的散射, 灯光谱起伏、反射镜的光谱选

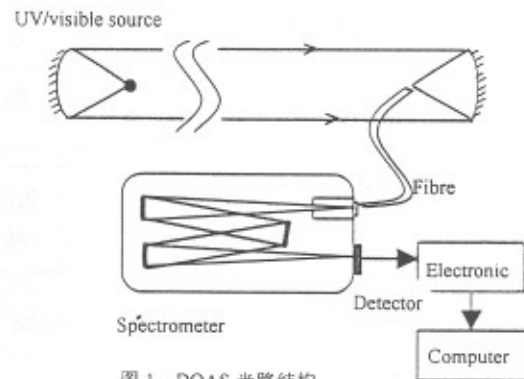


图1 DOAS 光路结构

择性等造成的宽光谱结构, 通过对吸收光谱进行高阶多项式拟合, 用原吸收光谱除以多项式拟合曲线获得吸收分子的特征差分光谱, 去除宽带成分影响, 将差分吸收光谱与实验室获得的标准浓度的参考光谱进行拟合, 计算出浓度。由于该系

由于该系统采用线采样, 采样代表性较传统点式有较大改善, 方法于90年代初开始用于空气质量监测, 目前在欧洲得到了较为广泛的应用。

受瑞典荣生(中国)有限公司委托, 中国环境监测总站于1999年10月至2000年1月开展OP SIS DOAS 系统与传统点式采样监测法性能比较研究, 对比监测项目为SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、甲醛、苯和甲苯。在测试结果的基础上, 编制本对比测试报告。

## 二. 测试方案及质量控制

### 2.1 测试方案

#### (1) 测试项目

环境空气中的 SO<sub>2</sub> NO<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 苯 甲苯 甲醛

#### (2) 监测点位

采用 OP SIS DOAS 系统, 与中国环境监测总站的地面自动监测站、大气自动监测车(干法), 以及实验室化学分析方法对北京空气质量同时进行监测(见下图)。

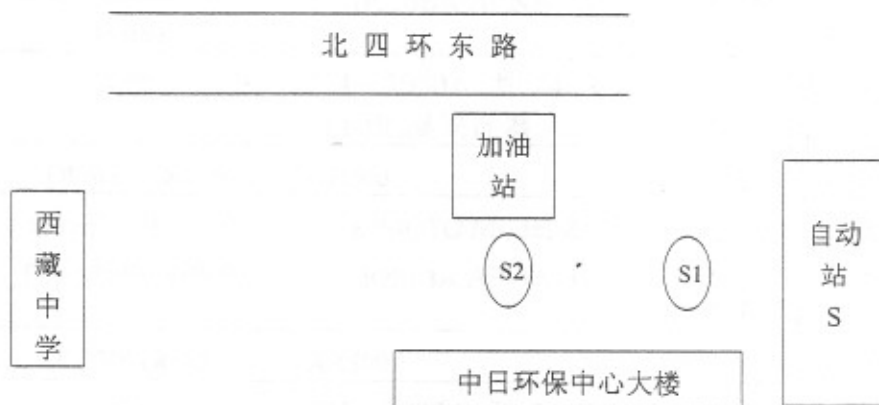


图2 OP SIS DOAS 对比测试现场图

其中, 自动站上安装 OP SIS 接收端, 西藏中学安装发射端, 传统法采样点分别在 S1、S2 点。

在对比测试过程中, 大气监测车在 DOAS 仪器发射端到接收端的光径下方选取两个对比点位, 分别距离接收端 5 米和 50 米, 大气车先在第一点位测量, 后移至第二点位。国标化学法同时设两个采样点, 在 DOAS 发射端到接收端的光径下方, 分别距离接收端 5 米和 50 米, 与大气监测车相同 (见图 2)。

从现场点位看, 加油站和公路是主要的污染源, 中日环保中心大楼对风向影响较大。

### (3) 测试仪器及方法

本次实验采用三种监测方法进行测量: DOAS 方法、光电法为基础的干法自动监测法和以化学法为基础的湿法监测法 (详见下表)。

表 1 干法仪器监测方法一览表

项目	监测分析方法	使用仪器	原理
SO <sub>2</sub>	紫外荧光法, UV-fluorescence method	1) KIMOTO Model-367P 2) HORIBA APSA-350E	利用 SO <sub>2</sub> 分子在紫外光激发下产生荧光的性质, 通过对荧光的测量来确定 SO <sub>2</sub> 浓度。
	化学法	TH-3000A 型 24 小时连续恒温采样器	吸收液吸收, 四氯汞钾-副玫瑰苯胺比色法
	OP SIS DOAS	AR 500	长光程差分光学吸收光谱法
NO <sub>2</sub>	化学发光法, Chemiluminescence method	1) KIMOTO Model-267P 2) HORIBA APNA-350E	通过将 NO <sub>2</sub> 还原为 NO, 测量 NO 浓度, 进而确定 NO <sub>2</sub> 浓度
	化学法	TH-3000A 型 24 小时连续恒温采样器	吸收液采样, 盐酸萘乙二胺比色法
	OP SIS DOAS	AR500	差分光学吸收光谱法
O <sub>3</sub>	紫外荧光法, UV photometric method	1) KIMOTO Model-847P 2) HORIBA APOA-350E	通过测量 O <sub>3</sub> 对紫外光 (汞灯 254nm) 的吸收量来确定其浓度。
	OP SIS DOAS	AR500	差分光学吸收光谱法
甲醛	化学法	TH-3000A 型 24 小时连续恒温采样器	
	OP SIS DOAS	AR500	差分光学吸收光谱法
苯和甲苯	化学法	TH-3000A 型 24 小时连续恒温采样器	活性炭管采样, 气相色谱法
	OP SIS DOAS	AR500	差分光学吸收光谱法

#### (4) 测量频次

三种测量方法以小时均值进行比较, DOAS 与地面站每日 24 小时监测, 除去断电、仪器调整、故障等影响, 有效测量数据不少于 2160 小时 (90 天) 均值, 实际监测时间从 1999 年 10 月 1 日到 1 月 29 日。监测车分别在两个点位必须获取 240 个小时 (10 天) 的有效均值, 实际监测时间 10 月 1 日到 11 月 19 日。化学法, 每个点位共需测量 50 个小时平均值。实际监测时间 1999 年 10 月至 2000 年 1 月。

## 2.2 一般比较测试过程

整个对比实验从 1999 年 10 月 1 日开始到 2000 年 1 月 28 日结束。各个监测项目的具体监测时间见下表。

表 2. 各监测项目的时间

监测项目	OPSIS	KIMOTO	HORIBA (第 1 点位)	HORIBA (第 2 点位)	化学法
SO <sub>2</sub>	1999.10.1- 2000.1.28	1999.10.1 -2000.1.28	1999.10.19 -1999.10.27	1999.11.1 -2000.1.28	1999.11.12 -1999.12.11
NO <sub>2</sub>	1999.10.1- 2000.1.28	1999.10.1 -1999.12.29	1999.10.19 -1999.10.27	1999.11.1 -2000.1.28	1999.11.12 -1999.12.11
O <sub>3</sub>	1999.10.1- 2000.1.28	1999.10.1 -2000.1.28	1999.10.19 -1999.10.27	1999.11.1 -2000.1.28	-----
苯	1999.10.1- 2000.1.28	-----	-----	-----	1999.11.1 -1999.12.10
甲苯	1999.10.1- 2000.1.28	-----	-----	-----	1999.11.1 -1999.12.10
甲醛	1999.10.1- 2000.1.28	-----	-----	-----	1999.12.23 -2000.1.10

为了保证监测数据的分析结果可靠, 在进行数据对比分析前, 应对监测结果的异常现象进行分析处理。对于校准过程、调整过程、停电和仪器故障时间的数据进行删除, 同时其它仪器对应时间的数据也应剔除。

## 四. OPSIS DOAS 系统的总体性能评估

### 4.1 对比测试结论

- ☐ 对比测试结果表明, 在传统点式采样法与 OPSIS DOAS 测量法之间,  $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、苯和甲苯有较好的相关性, 数据可比性较好。
- ☐ 与传统干法监测结果相比,  $\text{O}_3$  监测结果高出一个常数, 但总体趋势是一致的。
- ☐ 与传统化学法相比, 甲醛的结果没有相关性, 这与传统法较低的灵敏度有关, 值得注意的是, OPSIS 甲醛监测数据与  $\text{NO}$ 、 $\text{O}_3$  等光化学反应物质的监测数据有较好的相关性, 这从另一侧面表现出 OPSIS 甲醛监测数据的合理性。
- ☐ 本系统在选择测试点位时, 需要有一定的开放范围, 这给本系统在城市的应用, 提出了一些特殊的要求。
- ☐ 由于本系统采用开放式光路测量, 故对光程有阻挡的情况将直接影响测量结果 (如重雾、雪等)。
- ☐ 作为本系统关键部件的氙灯, 它质量的优劣对系统的稳定运行造成直接影响, 所以, 设备应选用符合质量要求的氙灯。
- ☐ 关于系统校准, 由于各地环境千差万别, 在特定地方应考虑加密校准周期, 特别是应考虑在线校准。

### 4.2 OPSIS DOAS 系统可操作性评估

- ☐ 由于 OPSIS DOAS 监测方法采用线采样, 较传统的点采样监测方法, 样品的代表性有明显提高, 有利于对空气质量的表征。
- ☐ 设备升级简便快捷, 便于满足未来的环境管理监测要求。
- ☐ 从现场监测结果看, 本系统只需从中央控制室直接调用各站点的数据, 即可知道整个污染情况。系统软件操作方便, 能够满足连续监测和实时处理的要求, 通过 Enviman 或 Report 软件方便地进行小时均值、日均值、月均值和年均值的统计分析和监测报告, 整个系统具有较强的可操

作性。

- ☐ 系统能够进行远程登录，远程维护，远程控制和分析仪参数调整，并实现局域网内数据共享。
- ☐ 仪器维护方便。
- ☐ 仪器工作耗电少，整机运行费用低。

#### 4.3 适用范围

本套设备适用于环境空气质量监测领域，并具有较为广阔的应用前景。

#### 附录 监测数据