

文章编号: 1674-991X(2011)01-0038-08

# DOAS 方法在连续排放污染源及过程气体 在线监测中的实现

SVANTE Wallin<sup>1</sup>, 黄兆开<sup>2</sup>, 范海华<sup>2</sup>

1 瑞典 OPSIS 公司, 瑞典 马尔默 SE-244 66

2 广州嵘烨生环保产品有限公司, 广东 广州 510115

**摘要:** 分析 DOAS 原理和 DOAS 系统设计表明, DOAS 系统可以监测从紫外 (UV) 波段到红外 (IR) 波段的多种气体浓度。经 TÜV 认证机构测试, DOAS 系统性能符合监测标准, 适用于普通固定污染源和垃圾焚烧厂烟气排放连续监测, 尤其在监测 H<sub>2</sub>、HCl、NH<sub>3</sub> 和 HF 等气体时有明显优势。采用多通道技术可以只使用一台主机同时监测多个测点。DOAS 系统可以在高温、腐蚀性强和含尘量高的环境中正常工作, 使过程工艺气体在线监测得以实现。DOAS 系统还可以监测不同位置不同浓度的气体。无需采样、反应速度快、多组分多通道的特点为 DOAS 系统有更广阔的应用奠定了基础。

**关键词:** 差分吸收光谱法 (DOAS); 在线监测; 固定污染源烟气排放连续监测; 过程气体

中图分类号: X831 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1674-991X.2011.01.007

## Using Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) for Continuous Emission Monitoring and Process Gases

SVANTE Wallin<sup>1</sup>, HUANG Zhao-kai<sup>2</sup>, FAN Hai-hua<sup>2</sup>

1 OPSIS AB, Maho SE-244 66, Sweden

2 A. Johnson Environmental Technical Co., LTD., Guangzhou 510115, China

**Abstract** The principle and system design of DOAS indicated the system could monitor multi-gas from UV wavelength to IR wavelength. After a series of test and identification from TÜV, the DOAS system had proven to have a good performance on continuous emission monitoring in stationary pollution source and waste incineration, especially to monitor H<sub>2</sub>, HCl, NH<sub>3</sub> and HF. The DOAS system could monitor different concentrations of process gas with several paths using one analyzer and work well where was corrosive, high temperature and high level dust, which made it possible to monitor process gases. The system also could monitor different concentrations of gases in different places. No extract sample system, faster response speed, multi-component and multi-path monitoring by one analyzer laid foundation for the DOAS a good competition on the market.

**Key words** Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS); in-situ monitoring; continuous emission monitoring in stationary pollution source; process gases

连续排放污染源及过程气体的监测, 经历了从无到有, 从手动到半自动最后到全自动的发展过程, 监测分析方法和技术也得到了长足的发展。20 世纪 70 年代以前人们采用手工采样再回到实验室分

析的方法; 70—80 年代开始应用气体样品和分析仪器直接连接的模式, 经历了由稀释采样系统到直接抽取采样系统 (包括湿热采样和干采样), 再到 2 种系统 (统称抽取采样监测系统) 并存的发展路径。

收稿日期: 2010-11-09

作者简介: SVANTE Wallin(1960-), 男, 博士, 研究领域为气体在线监测, svante.wallin@opsis.se

而抽取采样监测系统固有的特点,如采样分析周期长、漂移较大,需定期频繁校准等,以及一些明显的缺点,如采样管线故障维护难(老化、腐蚀、堵塞、结晶等),样气变化(稀释、结露、除水等)导致结果偏差等,促使人们推动现场在线(即无需抽气采样而直接在烟囱烟道或管道内进行)监测分析方法和技术的发展。随着计算机和光电技术的发展,20世纪90年代初期,在线非抽取式监测系统(包括探头式和贯穿式)得到发展和应用<sup>[1]</sup>。

表 1 是监测系统类型的比较。虽然在线监测系统得到了发展和认可,并体现了很多的优越性,但也有一些待改善和克服的地方,如如何保证高尘、高温湿度以及高腐蚀的条件下传感器或前端单元的稳定可靠,如何避免恶劣环境对分析系统的影响,如何排除水汽或其他组分对测量的干扰等。

表 1 抽取采样监测系统和在线监测系统的比较

Table 1 Comparison of extractive and in situ monitoring system

监测系统	抗腐蚀和结晶	反应时间	升级	维护量	稳定性
抽取 直接采样	差	慢	难	很高	低
采样 稀释采样	差	慢	难	高	低
在线 探头式	差	快	一般	一般	中
监测 贯穿式	好	快	一般	低	高

抽取采样监测系统和在线监测系统各有特点,在不同的应用领域都有各自优点和不足。采用不同的监测分析方法和技术,监测系统体现的优点和受限制条件也不一样。目前应用比较广泛的方法和技术有紫外吸收、紫外荧光、化学发光、非分散红外、气体过滤相关分析、傅里叶变换红外光谱和差分吸收光谱法(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)等。

笔者通过对 DOAS 原理以及 DOAS 系统设计进行分析,阐述如何解决上述在线监测系统有待改善和克服的地方,重点说明 DOAS 方法在连续排放污染源及过程气体在线监测系统中如何实现,总结 DOAS 系统的应用特点,以期提升当前连续排放污染源及过程气体在线监测的技术水平。

## 1 DOAS 原理及系统设计

### 1.1 DOAS 综述

20 世纪 70 年代 DOAS 已经被用来测量同温层的 NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub><sup>[2]</sup>; 70 年代末和 80 年代 Platt 等<sup>[3-4]</sup>

将 DOAS 技术应用于大气测量并发挥了该技术的优越性; 80 年代末,由 DOAS 方法建立起来的系统(简称 DOAS 系统)开始商业化,并用来测量环境空气质量、工厂连续排放污染源和过程工艺气体。

在环境空气质量监测方面,由于 DOAS 系统利用一束长光来测量各种空气污染物,因此该技术也被称为“开放式光路”和“长光程监测”技术,并具有无需采样、代表性强、自动实时在线、多种气体成分同时监测、高时间分辨率及低检测限等特点<sup>[5]</sup>。该技术在应用于环境空气质量监测初期,很多机构针对 DOAS 系统和传统点式采样系统的相关性进行了监测及试验,结果表明 2 种方法的相关性很好<sup>[6-8]</sup>。1995 年,美国国家环境保护局(US EPA)<sup>[9]</sup>认可了利用开放式 DOAS 作为测量环境空气质量的技术方法,随后也被德国的 TÜV<sup>[10]</sup>和英国的 MCERTS<sup>[11]</sup>认可。如今,DOAS 技术已经广泛应用于全世界的空气质量监测中,大量的监测数据如 NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 和苯系物的污染浓度,可以作为环境执法的依据。

DOAS 系统在连续排放污染源及过程气体在线监测上也得到了同样的发展。如今 DOAS 系统已经成为固定污染源烟气排放连续监测的主要解决方案之一。

### 1.2 DOAS 原理

吸收光辐射是物质的一般属性,每种气体都具有自己独特的吸收光谱,称之为特征吸收光谱。当一束光穿过监测空间(大气、烟囱烟道、被测气体样品池等)时,光会被该空间中的分子特征吸收,此时光强及光谱发生变化,通过分析接收到的光谱,可以定性和定量分析该空间中的物质组分及其含量。光吸收关系可由比尔-朗伯光吸收定律(Beer-Lambert's Absorption Law)来描述:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp[-L \times \sigma(\lambda) \times C] \quad (1)$$

式中,  $I(\lambda)$  为测量的光强;  $I_0(\lambda)$  为光源所发出的原始光强(真空中);  $L$  为所测光程长度(测量距离);  $\sigma(\lambda)$  为不同波长下的吸收系数;  $C$  为气体浓度。

由式(1)可见,可以由光在气体中被吸收的程度来决定气体的浓度,这是吸收光谱的原理基础。

而在实际应用中,光强的衰减不仅是由于被测气体的吸收而衰减,尘粒、未知物质和太阳光等因素也会影响光强光谱,因此不能直接用绝对吸收光谱的方法,而是采用差分吸收光谱的方法<sup>[12-13]</sup>。差分吸收光谱可通过以下两步获取: 1) 扣除系统参考光

谱,该光谱是在没有气体吸收时的光谱,并取决于光源和系统的光学部件(如光纤、探测器等);2)通过一个多项式(通常选择 5 阶)将窄带光谱分离出来(散射等影响体现为宽带光谱,分子吸收体现为窄带光谱)。被分离出的差分吸收光谱与各气体参考光谱(具体需要多少种单个分子谱线,由计算机模拟判定)通过最小二乘法进行拟合,从而计算出需要监测气体的浓度(C)。

当然,拟合结果会存在一些偏差,这些偏差主要来自于未知物质影响或交叉干扰、光学精度及计算机误差等,因此如何将该误差限定在检测精度的要求之内是 DOAS 技术的关键。检测出的每个气体浓度都有与之相对应的偏差值和光强值,所以在系统设计时应该要求显示三位一体的浓度值、偏差值和光强值,以准确判定每个数值的关联及准确度。

### 1.3 DOAS 系统设计

DOAS 系统设计需要满足以下几方面功能:发出一束稳定的光(需满足所需要的光强和波段);有效接收已经过监测空间的光束;将光传输给 DOAS 分析仪;DOAS 分析仪准确分析光谱,并快速得出结果。

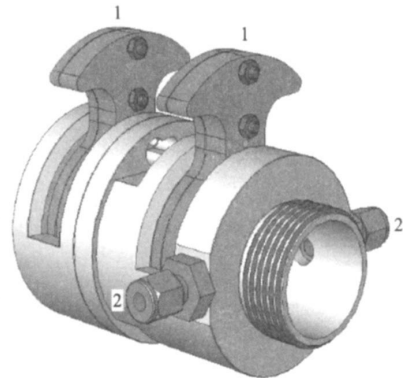
在光源的选择上,因高压氙灯具有强度高,发光区域小(接近点光源)而易于准直,使用寿命长等特点,且氙灯产生的光可覆盖 UV(180 nm)到 R(4 000 nm)的波段,在很多波段范围内稳定且平滑,尤其是紫外波段(如 200~450 nm),所以目前市场上一般使用氙灯作为光源。

在发射接收光束和分析仪结构设计上可以有多种方案,如发射、接收光束单元和分析部分均集成在一起置于一端,光路以探头的形式插入监测空间,形成探头式在线监测系统,或发射和接收光束单元集成于一端,另一端放置反光镜等。然而,这样的结构存在一些问题,如难以确保有足够的有效光强,难以维护监测探头,难以避免恶劣环境对分析部分的影响等。

目前典型而且广泛应用的设计思路和方案是:置于发射器中的光源氙灯发光,通过一个抛物面镜将光反射并准直出来成为一条光路。一般应用于环境空气中,光路可以从 100 m 到数 km 不等,而应用于监测污染源排放或过程气体中,光路长度一般为 0.5~10 m。置于另一端的接收器中抛物面镜将捕捉到的光汇聚到光纤点上,通过光纤将光传送至分析仪。

在污染源排放或过程气体监测应用中,在发射器和接收器前端要设有吹扫及卡座装置(图 1),运行时通入干净压缩空气避免监测空间中的污染物

与发射接收器接触,可有效防止腐蚀、堵塞、结晶等,并便于维护。另外,设计了使用光纤将光从接收器传输到分析仪,分析仪可以根据现场需要远离恶劣环境,并置于空调机柜中。



1-保护镜;2-压缩空气入口。

图 1 吹扫及卡座装置

Fig 1 The purge air cassette

针对不同气体所在的不同波段(图 2),其分光原理也是不同的,所以一般将 DOAS 系统分为 UV-DOAS(Ultraviolet DOAS,紫外差分吸收光谱)系统和 R-DOAS(Infrared DOAS,红外差分吸收光谱)系统。

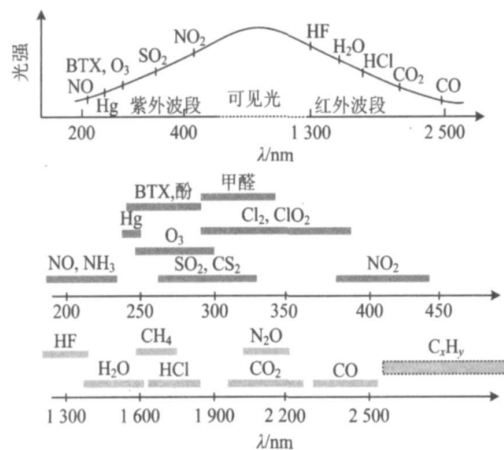


图 2 一些气体强烈吸收波段示意图

Fig 2 Flat diagram of some gases absorption spectra

当波段覆盖在 180~1 500 nm 时,使用 UV/VIS/R-DOAS 分光计;当波段覆盖在 800~4 000 nm,使用 IR-DOAS 干涉计。

#### 1.3.1 UV-DOAS 系统

如图 3 所示,在 UV/VIS/R-DOAS 分光计内使用光学光栅,可将光分成很窄的波段。它可以通过自动调整各种角度,选取最适宜的波段范围,一般间隔为 10~40 nm 并且光分辨率可达 0.01~0.04

$m_0$ 。一个有狭缝的切光轮会在检测器中高速旋转,同时记录在相关波段范围内大量光谱图片的瞬时值,这种扫描以每秒钟几百次的方式进行,记录下的光谱保存在计算机中等待计算。

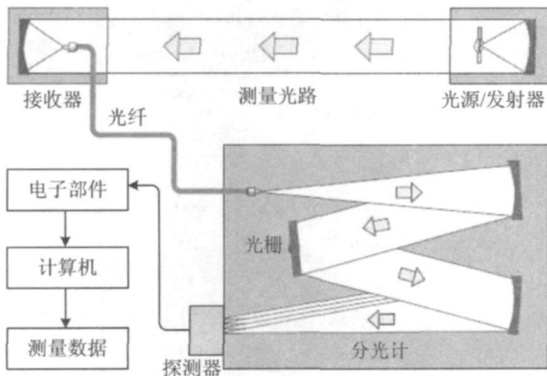


图 3 典型的 UV-DOAS 系统设计图

Fig 3 Typical UV-DOAS system layout

有助于消除交叉干扰的方法: 通过一个可移动的光栅, 来选择一个吸收特征强/交叉干扰弱的波段区域; 采用高分辨率的分光计对分离各种吸收光谱也大有帮助; 在分析仪计算期间, 利用先进的计算方法最终排除余留的交叉干扰。

在测量  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{HF}$ , 苯, 甲苯, 二甲苯, 甲醛和苯酚等气体时, 可使用 UV-DOAS 系统。

### 1.3.2 R-DOAS 系统

使用红外分析仪来监测分布在红外波段区域内的气体, 使得监测更具有针对性。

如图 4 所示, 干涉计中的光束分离器将一束光分离成两束光并射向两面可移动的反光镜上, 从而形成了一个干涉模型, 经过干涉的光最后被聚焦在红外探测器上, 通过不断移动两面反光镜, 使得该部分光谱产生重叠, 并让探测器获得大量的波长信号。

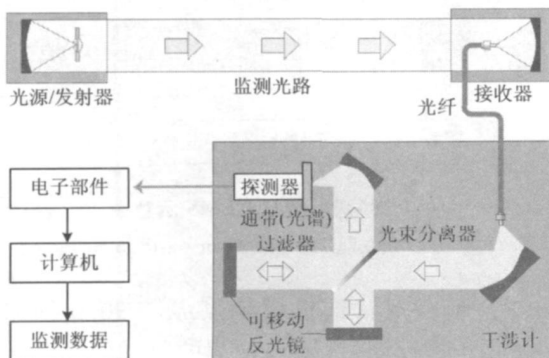


图 4 典型的 IR-DOAS 系统设计图

Fig 4 Typical R-DOAS system layout

在测量  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (水汽, 绝对湿度),  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{THC}$  (总碳氢),  $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_3$  等气体时, 可使用 R-DOAS 系统。

不同的应用需要不同的分析系统, 可以单独使用 UV-DOAS 系统, 也可以单独使用 R-DOAS 系统, 还可以将 UV-DOAS 系统和 IR-DOAS 系统联合在一起使用, 共用一个发射接收器, 这样可以同时监测 UV 和 R 波段上的气体。

## 2 DOAS 在烟气排放连续在线监测中的应用

### 2.1 普通固定污染源

普通固定污染源主要是连续排放  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  等常规污染物的固定排放源, 如燃煤电厂、钢铁厂、水泥厂和冶炼厂等企业的烟气排放口。由于环境污染日益严峻, 各国政府都在逐步出台关于  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  排放控制及自动监测的规范。20 多年前, DOAS 系统已经用于燃煤电厂烟气排放的连续在线监测。自 1990 年开始, 第三方权威机构 TÜV 对 DOAS 系统进行对比试验, 结果表明, DOAS 系统能满足 TÜV 要求<sup>[14]</sup>, 即完全可以满足这些固定污染源排放烟气连续监测的要求, 而且可以分别直接测量  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  (算出  $\text{NO}_x$  浓度值, 区别于只测  $\text{NO}$  的一些方法)。

一般使用图 5(a) 即可监测固定污染源中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  等属于紫外波段的组分。增加流速及颗粒物的监测, 即可组成完整的烟气连续排放监测系统 (Continuous Emission Monitoring System, CEMS)。

根据不同的应用以及用户的需要, DOAS 系统只需通过升级软件即可实现在原有的系统上增加测量组分, 如增测单质汞  $[\text{Hg}^{(0)}]$ 。1993 年 11 月—1994 年 2 月, TÜV 对 DOAS 系统在垃圾焚烧厂进行  $\text{Hg}^{(0)}$  在线监测的测试, 结果表明, DOAS 系统测量  $\text{Hg}^{(0)}$  的最小测量范围为  $0 \sim 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 可在  $0 \sim 10\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$  内设定, 监测限为  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 零漂 < 量程的 2%<sup>[15]</sup>。

单质汞只是汞排放的一部分, 另外还有 20% ~ 80% 的汞是以其他形式排放的<sup>[16]</sup>, 如  $\text{HgCl}_2$ , 氧化汞和富存于颗粒物中的  $\text{Hg}$  等, 要想真正了解污染源汞的排放量, 需要对总汞  $[\text{Hg}^{(\text{To})}]$  进行监测。而 DOAS 系统只能测单质汞, 因此可以按图 5(b) 将光路进行改造, 通过转换炉将烟气中的价态汞转换为单质汞, 再进入 DOAS 系统进行测量。如果需要同时监测  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{Hg}^{(0)}$  和  $\text{Hg}^{(\text{To})}$ , 则图 5(a), (b) 光

路都需要配置。

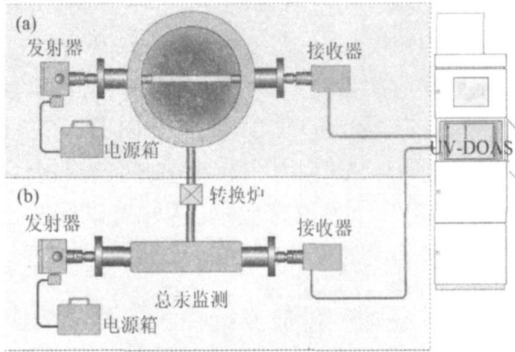


图 5 UV-DOAS在常规气体和汞监测的应用

Fig 5 UV-DOAS to monitor common gases and Hg

TÜV 的测试指出,如果同时监测 SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 和 Hg<sup>(0)</sup> 6 种气体,则 DOAS 系统最短的测量时间为 28 s。系统无需抽取采样,测量时间短,因此可实现多通道技术,即用一台主分析仪,通过一个多路器将多个测点上的光学信号传输至分析仪,实现对多个烟道测点进行监测。这是抽取采样监测系统无法比拟的,从经济应用上来讲,这大大降低了监测成本。图 6 是香港中华电力使用的一拖四的 DOAS 监测系统。

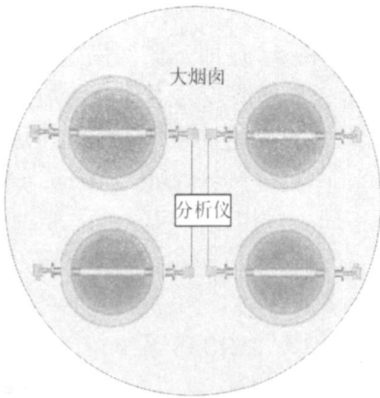


图 6 香港中华电力一拖四方案应用

Fig 6 Multipath application in HongKong power plant

### 2.2 垃圾焚烧厂

垃圾焚烧烟气中污染物的种类和浓度受垃圾成分和燃烧条件等多种因素的影响。以生活垃圾为例,焚烧产生的烟气中除了无害的二氧化碳和水外,还含有烟尘, HCl, HF, 硫氧化物 (SO<sub>2</sub> 等), NO<sub>x</sub>, Hg, Cr, Pb, Cd 等金属气溶胶以及二恶英等有害成分<sup>[17]</sup>。

从 2002 年 12 月开始,欧盟开始执行新的法规,以控制垃圾焚烧厂污染物排放。2001 年中国颁布

了新的 GB 18485—2001《生活垃圾焚烧污染控制标准》。欧盟和中国在垃圾焚烧厂上现行的污染物排放标准见表 2。

表 2 欧盟和中国垃圾焚烧厂的污染物排放标准

Table 2 Regulation limits of waste incinerator in EU and China

序号	污染物	单位	欧盟 2000 年标准 <sup>[18]</sup>	中国 2001 年标准 <sup>[19]</sup>
1	SO <sub>2</sub>	m g/m <sup>3</sup>	50	260
2	NO <sub>x</sub>	m g/m <sup>3</sup>	200	400
3	HCl	m g/m <sup>3</sup>	10	75
4	HF	m g/m <sup>3</sup>	1	—
5	CO	m g/m <sup>3</sup>	50	150
6	TOC	m g/m <sup>3</sup>	10	—
7	Hg	m g/m <sup>3</sup>	0.05	0.2
8	Cd	m g/Nm <sup>3</sup>	0.05	0.1
9	Pb	m g/m <sup>3</sup>	≤ 0.5	1.6
10	二恶英	ng/m <sup>3</sup> (以 TEQ 计)	0.1	1
11	烟尘	m g/m <sup>3</sup>	10	80

表 2 中的 1~7 项,均可由 DOAS 系统实现在线监测。H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的吸收光谱覆盖了 1~5 μm 的波段,如果使用基于红外吸收光谱的系统来测量 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub>,将会受到交叉干扰的影响。通过将 UV-DOAS 和 IR-DOAS 组合,利用 UV-DOAS 测量 UV 波段的 NO, NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>, IR-DOAS 测量其他气体 (如 CO, CO<sub>2</sub>, HCl, HF, TOC 和 H<sub>2</sub>O 等),可以有效排除或降低交叉干扰。如图 7 所示, DOAS 系统中配置测氧气、温度、压力和流速的传感器,以及烟尘监测仪,就组成了完整的用于垃圾焚烧厂的 CEMS 系统。



图 7 垃圾焚烧厂 CEMS 示意图

Fig 7 Flat diagram of CEM system in waste incinerator plant

独立的权威认证机构 TÜV 从 1990 年开始对 DOAS 系统进行测试,要求检测的每种气体都要分别通过实验室测试和现场 3 个月运行测试,而现场测试需要 2 套相同的系统安装在同一地点,并同时

与采样参比方法对比。测试项目除了数据获取率、漂移、重现性,还有环境以及其他气体对检测气体及系统的干扰情况,测试报告会特别注明维护和校准周期是否符合规范。UV-DOAS 分别通过了 1991 年  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ <sup>[14]</sup>, 1992 年  $\text{NH}_3$ <sup>[20]</sup>, 1993 年  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[21]</sup>, 1994 年  $\text{Hg}^{(0)}$ <sup>[15]</sup>, 1994 年甲醛、苯酚<sup>[22]</sup>的 TÜV 认证, R-DOAS 分别通过了 1996 年  $\text{HCl}$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[23]</sup>的 TÜV 认证。表 4 的最小测量范围可以说明 DOAS 系统性能稳定、数据可靠。

表 4 DOAS 系统的测量范围及时间

Table 4 Measurement range and circle time of DOAS system

污染物	DOAS 系统	TÜV 认证的 DOAS	TÜV 认证的
	最大测量范围 <sup>1)</sup> / ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	系统最小测量 范围 / ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	DOAS 系统 测量时间 / s
$\text{SO}_2$	0~5 000	0~80	3
$\text{NO}$	0~2 000	0~150	10
$\text{NO}_2$	0~2 000	0~20	5
$\text{HCl}$	0~10 000	0~15	30
$\text{HF}$	0~1 000	—	—
$\text{CO}$	0~10 000	0~75	30
$\text{TOC}$	0~5 000	—	—
$\text{NH}_3$	0~1 000	0~10	10
$\text{Hg}$	0~10	0~0.15	10
$\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>	0~100%	0~30%	10
甲醛	0~1 000	0~20	30
苯酚	0~5 000	0~20	10

1) 1 m 光路下; 2) 以体积计。

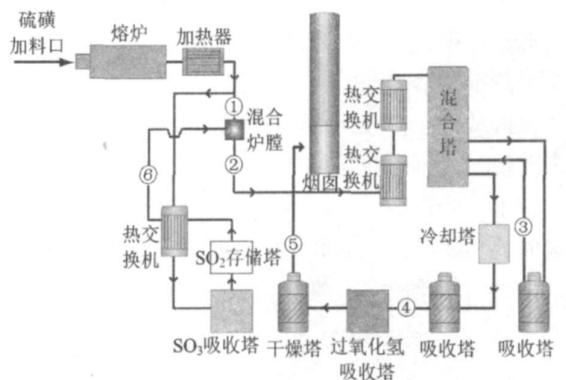
### 3 DOAS 在过程气体在线监测中的应用

在工业处理过程中,很多测点是高腐蚀、高温和高尘环境,这对许多分析仪是个挑战。对于高温和高腐蚀性,在 DOAS 系统中,由于是光贯穿于管道并设计有吹扫及卡座装置,从而避免了气体与发射接收器接触,所以只需对光路上的法兰进行防酸耐高温处理。当然高温会加宽吸收光谱,因此分析仪会根据实时传过来的温度压力信息自动进行补偿。高浓度的尘会导致光强下降,只要满足测量对光强的最低要求,DOAS 系统就不受影响。但如果光强太低,测量结果的杂讯就会增加,偏差值会增大。此时可以结合氙灯的特性,通过使用适当的抛物反射镜组合(甚至有时候可使用离轴镜)以产生强烈的光束穿透尘埃,当然也可以用缩短测量光路的方法来解决。经 TÜV 测试并得以证实,DOAS 系统在 1 m 测量光路 烟尘达  $5 \text{ g}/\text{m}^3$  以下可正常工作 测量结

果良好。

烟气中含高粉尘的典型应用包括:测量燃煤发电厂燃煤后的气体,通常需要在脱硝系统前后测量  $\text{NO}$  和  $\text{NH}_3$  (包括氨的逃逸率);在采矿冶炼工业,对冶炼转化过程中产生的  $\text{SO}_2$  进行控制,对尾气的  $\text{SO}_2$  含量进行测量。

图 8 为某硫酸厂在工艺气体过程控制及监测的设计,要求测量几个阶段的  $\text{SO}_2$  浓度,测量范围从  $10^{-2}$  级(通常是 1%~20%)到最终烟囱排放出去时的  $10^{-6}$  级。在该硫酸厂中,DOAS 用不同的波长监测同一种气体,在强吸收波段带是用于监测低浓度的  $\text{SO}_2$ ,弱吸收波段带用于监测高浓度的  $\text{SO}_2$ 。这使得分析仪能够在浓度范围很广的情况下工作,同时一台分析仪可用于测量不同测点和不同级别的浓度。



监测点  $\text{SO}_2$  浓度: 1, 2—0~20%; 3—0~2%;

4—0~2 500 × 10<sup>-6</sup>; 5—1 000 × 10<sup>-6</sup> ( $\text{NO}$  浓度为  
0~500 × 10<sup>-6</sup>,  $\text{NO}_2$  浓度为 0~100 × 10<sup>-6</sup>); 6—0~20%。

图 8 硫酸厂工艺流程及二氧化硫监测点位图解

Fig 8 A schematic drawing of a sulphuric acid production plant including the  $\text{SO}_2$  measurement spots

由于接收器与分析仪之间采用的是光纤传输,为保证传输的光不受影响,光纤的长度因不同气体而有不同极限长度要求,如  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  在 200 m 内,  $\text{HCl}$  和  $\text{HF}$  在 50 m 内等。另外,有些烟道或管道很小,难以安装发射接收器,而且光路距离直接影响的是 DOAS 测量法的检测限(监测距离越短,相对检测限越高)。在一些场合,测点到分析仪放置点超过光纤长度极限或不便于安装发射接收器,则采用 Fast loop 方案即得以解决(图 9)。

此外,DOAS 系统可以增加防爆功能,可对各部件增加仪表风,形成内部正压,除防爆外,还可以防止腐蚀空气的进入,更加有效地保证光学设备的性能

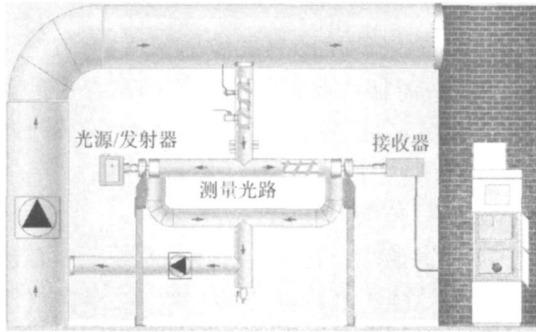


图 9 典型的 Fast loop 解决方案

Fig 9 Typical solution about Fast loop

### 4 校准及维护

用户的需求以及标准的规定都要求分析仪能准 确地进行测量。对于大多数气体分析仪来说，主要 是通过标准物质(如标准气体)来核实。通常包括 零点校准，同时用标准气体进行跨度校准来确认分 析仪的线性。由于 DOAS 系统无需抽取采样，因此 需要使用有别于传统的将标气注入分析仪的方式进 行校准。当进行 DOAS 系统零点、多点以及跨度校 准时，可采用在线校准方式(图 10)，也可以使用独 立的外置校准设备校准分析仪(图 11)。

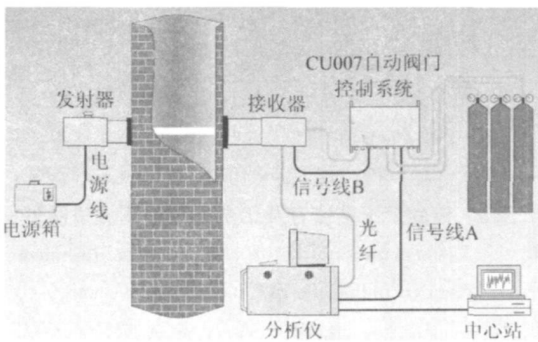


图 10 DOAS 系统在线校准

Fig. 10 DOAS system calibration on-line

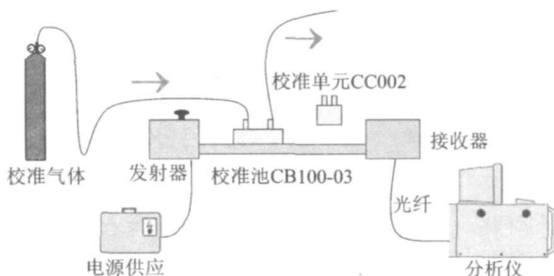


图 11 独立外置校准设备

Fig. 11 External calibration equipment

除校准外，一般 DOAS 系统还需要按照质量控 制和质量保证要求进行其他检查工作，如用来对连 续工作的分光计/干涉计性能检查的自动系统检查， 定期到现场巡查并维护吹扫及卡座装置等。

DOAS 系统数据显示功能同样也包括参数的质 量控制，如用来测量的光强和标准偏差以及波长通 道数的偏差，同时分析仪软件应可以对光强、偏差以 及信噪比的数据进行有效性检查，这样可以确保分 析数据的准确性。

2004 年欧盟针对固定污染源排放自动监测仪 器质量保证出台并执行了更加严厉的标准——EN 14181，要求进行质量保证程序以确保监测仪器符合 要求，同时提出需通过权威机构(如 TÜV, MCERTS 等)认证。根据 TÜV 的检测和建议，DOAS 系统应 用于固定污染源烟气排放连续监测时，每 4 周需到 现场进行一次巡检，观察吹扫及卡座装置中的玻璃 是否受到污染，如果光强低于 25%，则需要擦拭玻 璃；零点和参考校准可以延长到 6 个月做一次(1991 年测试确定的是 3 个月)<sup>[23]</sup>。

### 5 总结和展望

(1) 根据上述介绍和分析，可以总结出 DOAS 系统具有以下特点：1) 无需抽取采样，监测光路可 贯穿整个监测空间，获取光路上的气体平均浓度，监 测分析数据较点式取样更具代表性，同时有效克服 了高温、高尘和高腐蚀性环境对系统的影响，确保系 统稳定可靠而且较长寿命的运行。2) 多组分在线 监测，可监测从紫外光波段、可见光波段到红外光波 段的气体，有效处理部分气体产生的交叉干扰；系统 升级简单，容易实现增加减少监测组分。3) 多通道 多浓度监测，光纤传输光信号，系统反应快。4) 维 护量小，运营成本低，一般 6 个月更换一次氙灯，每 6 个月进行一次零点和参考校准即可。

(2) 在固定污染源烟气排放连续监测的应用， DOAS 系统搭配灵活，可以针对不同污染源类型监 测不同的参数，如电厂监测 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub>，以及未来增 加监测的 Hg 等；垃圾焚烧厂监测 SO<sub>2</sub>，NO<sub>x</sub>，HC1， HF，CO，H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 等；在石化化工厂监测 HC1， HF，NH<sub>3</sub>，HCN，H<sub>2</sub>S，TOC，BTX 和 C<sub>1</sub> 等。

(3) DOAS 系统在过程工艺气体监测中具有更 强的实用性，能快速实时反馈工艺气体浓度，以实现 过程控制，同时适用于高温、高尘和腐蚀性强的环 境，并可进行防爆处理，如在硫酸厂/冶炼厂监测工 艺多个环节不同浓度的 SO<sub>2</sub>；在玻璃厂/棉毛厂监测

甲醛和苯酚; 电厂脱硝前后监测 NO 和 NH<sub>3</sub> 等。

(4) 在监测一些温室气体如 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O 时只需要一台覆盖光谱波段很宽的 IR-DOAS 系统就可以实现, 并且能避免传统仪器测量时所面临的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 交叉干扰问题。DOAS 系统不仅可以测量大气环境空气, 如垃圾充填区, 也可以用于污染源监测。这些都满足了将来对温室气体的监测要求。

全球正在发展低碳排放的发电厂, 目的是减少大量工业上 CO<sub>2</sub> 排放的污染。其生产过程基本上通过 3 种方法来减排: 制冷氨法、胺洗涤法和催化燃烧法。DOAS 系统被认为是目前用来监测制冷氨法和胺洗涤法的最适合、最有效的工具。这是由于 DOAS 系统可以快速监测氨、二氧化碳以及各种胺化法的转化过程, 并提供转变过程的阶段值, 在不需要任何的采样和稀释系统下, 测量值甚至可以达到很低的水平 (10<sup>-6</sup> 数量级)。随着发电厂要完善配置, DOAS 系统监测有可能会成为发电厂生产过程中必需的有效监控工具。

## 参考文献

- [ 1 ] TARODO J. Continuous emission monitoring [ M ]. World Cement 2003, 34: 67-72.
- [ 2 ] NOXON J.F. Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measurement by ground-based absorption spectroscopy [ J ]. Science 1975, 189: 547-549.
- [ 3 ] PLATT U, PERNER D, PÄTZ H.W. Simultaneous measurements of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> by differential optical absorption [ J ]. Geophys Res 1979, 84: 6329-6335.
- [ 4 ] PLATT U, PERNER D. Measurements of atmospheric trace gases by long path differential UV/visible absorption spectroscopy, optical and laser remote sensing (A83-47766 23-35) [ R ]. Berlin Springer Verlag 1983: 97-105.
- [ 5 ] 王东东, 朱彬, 王静. 利用差分吸收光谱系统对 O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的监测分析 [ J ]. 环境科学研究, 2009, 22(6): 650-655.
- [ 6 ] GRABER W.K., AUBENBERGER R.T. Atmospheric trace gas measurements by Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS): intercomparison with conventional techniques (TM-52-89-01) [ R ]. Swiss Paul Scherrer Institute 1989.
- [ 7 ] SANDRONI S., CERUTTI C., NORIEGA A., et al. Air quality measurements in Brussels (1993-1994) [ R ]. European Commission Report EUR 16091EN.
- [ 8 ] 付强, 谢品华, 王瑞斌. 大气环境质量监测系统与传统点式采样监测法可比性研究 [ J ]. 中国环境监测, 2003, 19(2): 27-28.
- [ 9 ] US EPA. Ambient air monitoring reference and equivalent methods equivalent method designations [ S/OL ]. Federal Register 1995 60(2): 21518 [ 2008-12-23 ]. <http://www.epa.gov/ttn/ant/criteria.html>
- [ 10 ] Institute for Environmental Protection and Power Technology Report on the suitability tests of the OPSIS AR 500 measuring system for ozone marketed by Opsis AB, Fumund NO. 936/807014/B [ R ]. Cologne, Germany: TÜV Rheinland 1999.
- [ 11 ] MCERTS. Sira Certification Service Product conformity certificate-AR500 open path monitor Sira MC 040048/00 [ R ]. England MCERTS, 2004.
- [ 12 ] PLATT U, PERNER D. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption [ J ]. Geophys Res 1979, 6: 917.
- [ 13 ] EDNER H., SUNESSON A., WALLIN S., et al. Differential optical absorption spectroscopy system used for atmospheric mercury monitoring [ J ]. Appl Opt 1986, 25: 403.
- [ 14 ] Institute for Environmental Protection and Power Technology. Report on the suitability test of the AR 602 Z multi constituent measuring system for SO<sub>2</sub>, NO and NO<sub>2</sub> marketed by OPSIS AB Fumund/Sweden. No 936/800009 [ R ]. Cologne, Germany: TÜV Rheinland 1991.
- [ 15 ] Institute for Environmental Protection and Power Technology. Report on the exemplary performance test of the multi component emission measuring system OPSIS AR602Z of OPSIS AB, Fumund/Sweden for metallic mercury. No 936/804002/Hg [ R ]. Cologne, Germany: TÜV Rheinland 1994.
- [ 16 ] LINDQVIST O., SCHAGER P. Continuous measurements of mercury in flue gases from waste incinerators and combustion plants [ R ]. VDI BERICHT 838 1990 401-421.
- [ 17 ] 建设部人事教育司, 建设部科学技术司, 建设部科技发展促进中心. 城市生活垃圾焚烧处理技术 [ M ]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003: 44.
- [ 18 ] Official Journal of the European Communities Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste [ S ]. EU. L 332 28 12. 2000 91, 109.
- [ 19 ] 国家环境保护总局. GB 18485—2001 生活垃圾焚烧污染控制标准 [ S ]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [ 20 ] Institute for Environmental Protection and Power Technology. Report on the suitability test of the AR 602 Z multi constituent measuring system for NH<sub>3</sub> marketed by OPSIS AB, Fumund/Sweden. No 936/800010 [ R ]. Cologne, Germany: TÜV Rheinland 1992.
- [ 21 ] Institut für Umweltschutz und Energietechnik. Bericht über die eignungsprüfung der Meßkomponenten einer Emissionseinrichtung OPSIS AR 602 Z der Firma OPSIS AB, Fumund Sweden zur messungen des feuchtegehaltes. Nr 936/800010/2 [ R ]. Deutschland: TÜV Köln, 1993.
- [ 22 ] Institut für Umweltschutz und Energietechnik. Bericht über die modellhafte Eignungsprüfung der Meßkomponenten einer Emissionseinrichtung OPSIS AR 602 Z der Firma OPSIS AB, Fumund/Schweden, für Phenol und Formaldehyd. Nr 936/802011 [ R ]. Deutschland: TÜV Köln, 1994.
- [ 23 ] Institute for Environmental Protection and Power Technology. Supplementary tests AR602Z for NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>, AR650 for HCl, H<sub>2</sub>O and CO. OPSIS AB Fumund/Sweden. No 936/807024/A [ R ]. Cologne, Germany: TÜV 1999. ▷