

DOAS:一种全新的空气监测仪器

王晓熊

(杭州市环境监测中心站, 杭州 310007)

摘要 DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy 差分吸收光谱仪)作为一种非接触性监测仪,具有传统的点式监测仪器所没有的优点。它的出现引起了世界各地研究机构和空气监测部门的广泛关注,DOAS 按监测对象分空气监测仪器和污染源监测仪器两大类,能对 20 多种无机和有机气态污染物作实时在线监测。按光谱范围分有紫外—可见光和可见光—红外两大类。DOAS 是一种很有前途的气态污染物实时监测仪器。

关键词 DOAS 空气监测 仪器

70 年代末, Platt 和 Perner 研制了 DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy 差分吸收光谱仪)用于监测空气中的气态污染物。近 20 年来,这种仪器在硬件和软件两个方面都有了很大的进步,并在全世界数百个空气监测点得到应用。美国 EPA 曾对瑞典 OPSIS 公司生产的 DOAS 和传统的点式监测仪器进行了对比试验,结果证明,这两种不同的监测仪所得到的数据之间的相关系数非常接近于 1。

目前世界上较大的 DOAS 生产厂家有瑞典的 OPSIS 公司、法国的 E.S.A 公司和美国的 TE 公司,其中瑞典 OPSIS 公司的 DOAS 已通过美国 EPA 的认证,该公司也是最早生产 DOAS 的厂家。

国内现在已有深圳和厦门两个城市的大气自动监测系统装备了 DOAS 系统。杭州也准备引进 DOAS 系统。

1 差分吸收光谱法基本原理

众所周知,每种物质都有其各自的特征吸收光谱,物质的吸收特性常用吸收系数来表示,吸收系数是辐射波长的函数,我们用 $\sigma(\lambda)$ 来表示物质的吸收系数。

根据 Beer-Lambert 定律,处在某一长度为 L 的光程中的某种气体的浓度 N 和发射端发出的光强 $I_0(\lambda)$ 及接收端接收到的光强 $I(\lambda)$ 有以下关系:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-LN\sigma(\lambda)}$$

知道了 $I(\lambda)$ 、 $I_0(\lambda)$ 、 L 、 $\sigma(\lambda)$ 的大小,就可以

确定被测气体的浓度 N , 这种分析方法称为绝对吸收光谱法。

实际上,在光程较长时,光强的衰减不仅是由于被测气体的吸收而衰减,被尘粒所衰减的光强也不少,此时用绝对吸收光谱法是不合适的。所以在光程较长时,我们通常采用差分吸收光谱法。

在差分吸收光谱法中,我们把吸收系数曲线 $\sigma(\lambda)$ 分解为两部分:

$$\sigma(\lambda) = \phi(\lambda) + \Delta\sigma(\lambda)$$

其中 $\Delta\sigma(\lambda)$ 保留了吸收系数曲线 $\sigma(\lambda)$ 的特征结构,我们称之为差分吸收系数。

对于实际大气监测所获得的吸收光谱可用同样的数值处理方法来获取差分吸收光谱:

$$\Delta S(\lambda) = \Delta \ln(I_0(\lambda) / I(\lambda)) = LN\Delta\sigma(\lambda)$$

比较被测气体的差分吸收光谱和差分吸收系数曲线,用最小二乘法拟合,可以计算出被测气体的浓度 N 。

2 DOAS 的工作原理

以 OPSIS 公司的 AR500 型 DOAS 为例,从发射端的高压氙灯发出的光经抛物面反射镜会聚成一束平行光,通过数百米的光程后达到接收端,接收端的抛物面反射镜将这束平行光会聚在处于其焦点位置的光纤一端,通过光纤这束光被传送到光谱仪内,光谱仪内有一个受步进马达控制的精密光栅,步进马达根据电

作者: 王晓熊,男,1946 年生,1968 年毕业于浙江大学光仪系。高级工程师。

脑的指令将精密光栅的位置定在特定的位置上,以便经过精密光栅的分光得到单色性极好的(带宽约40 nm)被测物质的特征吸收光,这束单色光又经过一个凹面镜的反射,射向位于该凹面镜焦平面上的一个快速旋转的园盘,园盘上沿径向均匀分布着20条完全一样的狭缝,狭缝宽约0.4 mm,位于园盘后的检测器(光电倍增管PMT)接收到通过狭缝传过来的单色光后,产生相应的电信号,电子线路据此产生相应的吸收光谱,此吸收光谱经电脑进行去干扰处理和数值处理后,最终得到被测物质的浓度。园盘的转速为300 r/min,于是每分钟可得到 $300 \times 20 = 6000$ 个吸收光谱,也就是说,产生一个吸收光谱的时间为1/100秒了。这样高的采样频率可以去除一些低频的干扰成份,研究表明,来自大气的干扰成份,其频率约为10Hz。

3 DOAS 和传统的点式仪器的比较

3.1 代表性

在某一监测区域内,DOAS的取样来自一条线,而传统点式仪器的取样来自一个点,相比之下DOAS的代表性好。在空气均匀性较好时,两者的代表性相近。

3.2 检出限

就单个参数而言,DOAS的检出限优于传统点式仪器。但DOAS的检出限和其光程有关,光程长一些对改善检出限指标是有好处的。要同时测几个参数时,光程长度的确定就得兼顾各参数的要求,如果监测的项目有NO,光程长度一般确定在200~300 m范围内,这时候DOAS的检出限略优于传统的点式仪器。

3.3 精度

从两者的出厂指标来看,这项指标是差不多的。但由于传统的点式仪器是接触性监测仪器,在连续工作一段时间以后,其精度指标会下降,而DOAS是一种非接触性监测仪器,不存在这个问题。

3.4 漂移

DOAS的跨漂比传统的点式仪器要小得多。两者的零漂差不多。

3.5 校准

对于DOAS来说,校零每三月一次,校跨每年一次。而对于传统的点式仪器来说,校零和校跨每周至少一次。由于校准仪器时会丢失数据,因此DOAS的数据获取率要高于传统的点式仪器。

3.6 维护

对于传统的点式仪器,需要定期更换滤膜、泵膜、

活性炭、干燥剂等易耗品,要定期清洁采样管道和仪器的气路,维护量大。而且此类仪器故障率高,耗费的人力、物力和财力较多。

而DOAS,只需清洁发射端和接收端暴露在空气中的玻璃镜面,每6个月更换一次发射端的高压氙灯,每5年更换一次镀膜反射镜,维护量小。DOAS的故障率也是极低的。

3.7 升级换代

DOAS的升级换代可以通过软件的更新来实现,而传统的点式仪器需要重新购置硬件和相应的软件来实现。

3.8 其他

DOAS的一大特色是能对一些有机污染物作实时监测,并在一个200s的测量周期中给出6个参数的值。而传统的点式仪器做不到这一点。

用DOAS组成的大气自动监测系统一般不需要备份仪器,而用传统的点式仪器组成的大气自动监测系统则需要备份仪器,如果是出日报,需要的备份仪器还要多一些。

用DOAS组成的大气自动监测系统一次性投资较大,但运行和维护的费用较小。而用传统的点式仪器组成的大气自动监测系统的一次性投资较小,运行和维护的费用较大。

DOAS测臭氧时,如果臭氧浓度较大,空气中的苯会对臭氧的监测造成干扰。这是一个不足的方面。

4 结论

20年来,传统的点式仪器在硬件方面使用了各种传感器和微处理器,在软件方面则提供了良好的人机界面,但在原理和结构方面并没有大的实质性的改进。尤其是各种型号的氮氧化物分析仪,构造复杂、故障率高。

由于DOAS是一种非接触性监测仪器,故障率相当低,其各项技术指标又优于传统的点式仪器,因此自问世以来,引起了广泛的注意,除了美国EPA以外,世界各地的许多科研机构 and 空气监测部门对DOAS作了大量的试验和研究,发表论文100多篇。从笔者查阅到的一些国内外论文和资料(其中多数是DOAS和传统的点式仪器对比试验)来看,普遍认为DOAS是一种非常有前途的空气监测仪器。笔者也持这种观点,并认为DOAS是一种比传统的点式仪器更有前途的空气监测仪器。