

以 DOAS 为基础的环境自动监测技术与仪器进展 Developments of Techniques and Instruments of Automatic Environmental Monitoring Based on DOAS

何 莉^{1,2}

HE Li^{1,2}

(1. 广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004; 2. 南宁市环境保护监测站, 广西南宁 530012)

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Nanning Environmental Protection Monitoring Station, Nanning, Guangxi, 530012, China)

摘要:评述以差分吸收光谱(DOAS)为基础的环境自动监测的技术原理、发展现状和存在的问题,重点讨论其在环境空气质量在线监测、大气污染源排放在线监测、机动车尾气在线监测和远程检测方面的应用。

关键词:差分吸收光谱 自动监测 大气污染源 尾气

中图分类号:O657.3;X83 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2006)S0-0491-03

Abstract:Based on the working theory of Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), the article describes the features, developments and problems of automatic environmental monitoring. We focus on on-line and long-range applications in air quality, atmospheric source emission, vehicle exhaust monitoring.

Key words:DOAS, automatic monitoring, atmospheric source, exhaust

对于环境污染监测,光学和光谱遥感技术提供了许多有效测量手段。其中差分吸收光谱(Differential Optical Absorption Spectroscopy 简称 DOAS)技术是其中最常用且很有发展潜力的技术之一。DOAS 技术广泛应用在环境空气质量在线监测、大气污染源排放在线监测、机动车尾气在线监测、气溶胶在线检测和远程检测等方面,部分应用已形成性能可靠的环境污染监测仪器。

1 差分光学吸收光谱(DOAS)技术

差分吸收光谱方法最早由德国 Heidelberg 大学环境物理研究所的 Ulrich Platt 和 D. Perner 教授提出^[1]。该技术利用空气中气体分子的窄带吸收特性来鉴别气体成份,并根据窄带吸收强度反演出微量气体浓度。其关键是通过 DOAS 方法的计算区分缓

慢变化光谱(由于光源光谱和散射引起),快速变化光谱(污染物吸收光谱),及噪声(光电子噪声,和不感兴趣的窄带吸收特征)为几部分。主要适用在紫外和可见波段有特征吸收的气体分子,如 SO₂、NO₂、NO₃ 和芳香族有机物苯、甲苯、二甲苯、甲醛等污染物^[1]。近年来在红外波段也有所应用^[1,2]。长光程开路式 DOAS 系统主要部分的方框图如图 1 所示。

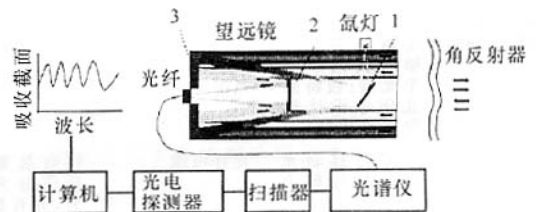


图 1 长程 DOAS 系统的主要部分

1, 2, 3 为反射镜面。

应用 DOAS 技术可测出光程平均浓度,其探测极限很低(<ppb),并且能同时监测多种气体成分。

收稿日期:2006-08-05

作者简介:何 莉(1976-),女,广西象州人,工程师,主要从事大气物理与大气环境研究。

2 以 DOAS 为基础的环境自动监测技术与仪器进展

2.1 DOAS 环境空气质量监测系统

长光程 DOAS 技术已发展成为环境空气质量监测的主流技术。20 世纪 80 年代以来,美国、德国、瑞典、法国等国均研制成功基于常规光源的长光程吸收光谱仪器,目前发展成熟已形成商品化产品,并相继用于本国城市大气污染常规监测中。近年中国深圳、厦门等城市引进了瑞典 OPSIS 公司、美国 TE 公司或法国 ESA 公司的基于差分光谱法(也称长光程法)原理的设备来代替 SO_2 、 NO_2 、 O_3 等参数的测量。这类设备除了能够分时测量以上 3 个主要参数外还能同一台设备测量出 THC、 CH_4 、NMHC、BTX 等有机污染参数。这些设备的性能比较见表 1。

中国环境监测总站将瑞典 OPSIS 的 DOAS 方法与国内普及的干法和 20 世纪 80 年代常用的化学法(湿法)进行对比实验结果表明:OPIS DOAS 方法与其它两种方法监测 SO_2 、 NO_2 、 O_3 、苯和甲苯结果之间具有良好的相关性;DOAS 法的 O_3 测量值比干法测量值偏高一个常数,但基本变化趋势一致;DOAS 法与化学法测量甲醛的结果没有相关性,但前者甲醛检测数据更合理^[3,4]。

我国在 1998 年以后才自主发展 DOAS 环境空气质量监测系统技术。中国科学院安徽光学精密机械研究所于 2002 年开发了长程差分吸收光谱环境空气质量监测系统,上海精密科学仪器有限公司于 2001~2002 年和某大学联合开发一种可用于监测空气污染的 DOAS 微分光学大气分析仪。这些仪器表 1 长光程法空气质量自动监测系统的性能比较^[3]

公司简称	光谱仪	光学通道	处理单元	接收器与操作单元之距离	发射器与接收器之距离	使用两个或以上的发射器做多通道测量	软件功能
法国 SANOACD	独特的平域点像高质量光栅;无活动部分能够一次记录整个光谱;独特的几何学设计消除零点反射	反射镜和机械装置,机械装置用以自动对准发射器或第二光源	PC386 微处理器及数字副处理器,另有子站计算机管理分析仪	无限制	100~500 m	可能,不需增添附件	具干法软件之设计经验、采用 WINDOWS 平台下开放式设计,界面友好
美国 TE	以平行移动光栅来扫描整个光谱,线性较好	光纤电缆	接收装置与分析仪分为两部分,另有数据采集器管理其它仪器		接收与发射安装在同一装置内,发射端只用无源反射镜即可,距离可缩短一倍有同样效果		界面已汉化,使用者较多
瑞典 OPSIS	以转动磁盘和活光栅来扫描整个光谱;使用紫外线滤光器减少因反射作用的影响	光纤电缆	接收装置与分析仪分为两部分,分析仪兼管其它参数,独立性较差	NO 检测器用 2~10 m 光缆电缆连接,其它检测器用 5~25 m 光缆电缆连接	NO 检测器 100~200 m,其它检测器 300~800 m	可能需要增添多路传输系统和第 2 个接收器	软件与其它设备通讯在 MS-DOS 平台下,界面设计较粗糙

中,长程差分吸收光谱环境空气质量监测系统目前能够对 8 种有害气体,二氧化硫、臭氧、二氧化氮、苯、甲苯、甲醛、氨气、一氧化氮,实时监测其测量下限分别为 0.5~1ppb,测量上限分别为 500~1000ppb^[5]。目前这些国产仪器已试用于广西南宁、桂林、北海市,湖南怀化市,安徽铜陵市,江苏张家港市等城市空气质量自动站监测。

2.2 DOAS 烟气污染物在线监测系统

目前,国内所使用污染源排气自动监测系统(CEMS)中, SO_2 在线监测有非分散红外吸收法、稀释紫外荧光法、电导法和恒电位电解法; NO_x 在线监测有红外吸收法、稀释—化学发光法、恒电位电解法等^[3]。

DOAS 技术也是国家环保总局及美国环境保护组织推荐测量烟气使用的技术,它不但可以克服恶劣环境造成的影响,还能在准确测量的同时实现无人值守。例如,美国 AIM 公司目前拥有非发散红外测量和发散紫外 DOAS 测量技术,包括开路式、探头式和抽取式烟道气分析仪,开路式仪器透射仪和反射镜分别安装在烟道的两侧,适用于粉尘浓度较低的烟道,具有无采样和预处理系统,维护量低、同时测量多种气体等特点,但也存在安装复杂、可能受烟道变形或震动缺点影响。

国内由铜陵蓝盾有限公司、安徽光机研究开发的紫外差分吸收光谱法烟道 SO_2 在线监测系统,是运用光电技术、光机电相结合的方法,采用紫外差分吸收光谱法,研制出的烟道排放 SO_2 在线自动监测仪产品^[6]。目前该产品已实现产业化,2004 年已在云南、山东、安徽等省市地区安装 70 多套。此外,天

津市蓝宇科工贸有限公司自主研发了 FB 系列烟气颗粒物排放连续监测系统,其核心技术也是采用紫外差分吸收光谱法(DOAS)来测量 SO_2 、 NO_x 的浓度等等。

2.3 DOAS 技术机动车尾气遥测系统

针对机动车尾气排放污染日益严重的趋势,我国北京、广州、杭州等大城市已经先后引进和使用机动车尾气遥测系统。例如,杭州市的机动车尾气遥测系统生产于美国热电子公司,其检测原理是运用了可调二极管激光技术来检测 CO 、 CO_2 以及紫外光测量 HC 、 NO_x 四种有害物质^[7,8]。但目前国外进口仪器价格较为昂贵,一台路边尾气监测仪需耗费外汇 15~20 万美元,还不包括每年的运行费用。

目前,中国首套具有自主知识产权的机动车尾气排放道边在线监测系统是由中科院安徽光机所主持开发的“可调谐红外激光差分吸收汽车尾气道边监测技术与系统研究”^[9],该系统采用了可调谐红外激光二极管差分吸收光谱技术、紫外差分吸收光谱技术、微弱信号监测技术及计算机软硬件技术,结合机动车辆自动识别技术,是一种移动式可置于道路两侧对行驶车辆的尾气进行实时在线遥测的监测装置。该系统采用的紫外差分吸收光谱技术在线分析尾气中 HC 和 NO 的浓度,所选用的工作波段对水汽和其它气体几乎没有吸收,使系统有较好的选择性。该系统经过简单分解组合,可实现对特定目标进行某专项功能的实时在线遥测,如监测机动车速度、加速度、车辆牌照、尾气组分、确定超标排放等。

2.4 其它研究应用实例

DOAS 技术的另一重要应用领域是对大气平流层、对流层中的痕量气体的监测。国外已经开展了多项地基、机载、星载的 DOAS 技术研究。目前,DOAS 技术其它应用实例主要包括:对流层中活性卤素物种(RHS)的外场观测^[10];对大气中自由基(OH 、 NO_3 、 BrO 、 IO)运输和短波能量沉积进行研究^[11];对哈龙-氧化物-自由基(BrO 、 IO 、 ClO 、 OCIO)对平流层(臭氧)的破坏化学进行研究^[10];借助于气球携带的 DOAS 对对流层 NO_2 、 O_3 、 BrO 、 CH_2O 的垂直分布进行确定^[10];借助于卫星设备(GOME, SCIAMCHY)对对流层(O_3 、 NO_2 、 BrO 、 OCIO)和平流层(NO_2 、 SO_2 、 HCHO 、 BrO)痕量气体的全球分布进行确定^[10];借助于卫星设备对痕量气体(NO_2 、 BrO)来源强度进行确定^[11];对云和雾中光子一路径长度和路径长度分布进行确定^[2];对市区空 HONO

一雾的形成和芳香族碳氢化合物的排放与降解进行研究^[7];借助于顶点散光 DOAS 开展基于地面的对流层(和平流层)痕量气体研究^[10]等等。

3 结束语

DOAS 技术及系统、设备具有非接触、大范围、多组分、连续实时监测、灵敏度高的优点;测量范围可从 100m 到数公里,反映一个区域的平均污染程度,比单点监测更具有代表性;系统易于升级,增加新监测项目不改变硬件,运行费用低。因而,DOAS 技术在环境空气自动监测方面的技术应用成熟,在大气污染源排放、机动车尾气等在线监测应用有优势,在揭示大气中尚未发现的成分方面亦具很大的潜力,是当前环境自动监测发展方向和技术主流。

但是,DOAS 系统也表现出在点位选取时要求较为苛刻,安装复杂等缺陷。国内对 DOAS 技术及系统研究开发目前仅局限在较少数单位。随着技术的发展及系统设备的完善,DOAS 技术仍具有巨大经济价值和社会效益前景。

参考文献:

- [1] BUCHWITZ M, ROZANOV V V, BURROWS J P. A near infrared optimized DOAS method for the fast global retrieval of atmospheric CH_4 , CO , CO_2 , H_2O and N_2O total column amounts from SCIAMACHY/ENVISAT-1 nadir radiances[J]. Geophys Res, 2000, 105, 15, 247-15, 261.
- [2] WINKLMAYR W, REISCHL G P, LINDE A O. et al. A new electromobility spectrometer for the measurements of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm[J]. Aerosol Sci, 1991, 22: 289-296.
- [3] 李国刚. 环境自动监测技术与设备的发展动态[C]. // 第二届环境监测仪器与现代控制技术在环境治理工程中的应用研讨会论文集, 北京: 中国环境监测总站, 2003.
- [4] 付强, 谢品华, 王瑞斌. DOAS 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): 26-28.
- [5] 刘文清, 魏庆农, 张玉钧, 等. 长程差分吸收光谱气体污染监测装置[P]. 中国发明专利, 01266677. 7, 2002-08-28.
- [6] 魏庆农, 刘文清, 宋炳超, 等. 烟道二氧化硫/氮氧化物(SO_2/NO_x)在线连续监测仪[P]. 中国发明专利, 01273055. 6, 2002-09-25.

“Sheet1”统计表中寻找是否已存在该检测人员姓名。如果已存在该检测人员姓名,系统就在该检测人名下追加新的统计信息,如果不存在该检测人员姓名,系统自动新建立该检测人员的统计区域。每个检测人员的统计区域与相邻的区会以不同的颜色区分,每个区域占 5 列,分别记录不同的统计信息,最上面两行为个人质量累计信息。这些累计数据的单元格中都含有公式,它随着统计信息的增加,其累计数据也在不断更新。由于工作表的列(256 列)有限制,最多可以排列(统计)51 名检测人员的姓名。工作表行数为 65536 行,除了表头和累计栏目占 4 行,可统计 65532 批次的样品检测结果的合格率信息。这一容量能满足一般实验室的要求。

6 结束语

本系统建立在 Excel 基础之上,其优点是容易学习和掌握。现在实验室化管人员对 Excel 一般不会陌生,只要熟悉本软件的专用菜单和几个命令按钮的使用,就可以掌握了。另外本系统数据格式通用,它与数据来源——分析仪器数据格式以及分析

报告输出格式,都是同一种文件格式,所以容易实现数据转移。本系统能够在 Excel 2000 或在 Excel 2003 上可靠运行。在岩矿分析日常质量管理工作中能省工省时,取得了预期的效果。

关于 Excel 表格对统计容量的限制,还可以做进一步改进,如果改用 Access 作为后端数据库,记录统计信息就可以不受上述容量不足的限制。如果实验室建立了局域网,也可以与 SQL sever 链接,实现与实验室信息管理系统(LIMS)集成使用,有利于多机协同工作和数据查询,进一步提高实验室管理效率。

参考文献:

- [1] Bill Jelen, Tracy Syrstad, 著. 王军, 等译. 巧学巧用 Excel 2003 VBA 与宏[M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [2] 张培新, 江冶, 高孝礼. Excel97 在多目标地球化学调查分析质量管理中的应用[J]. 岩矿测试, 2002, 23 (3): 207-211.
- [3] DZ. 0130. 1—0130. 13-94. 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].

(上接第 493 页)

- [7] JACK MICHAEL D, BAHAN TROY P, HANSON JEFFREY L, et al. Optical sensing apparatus for remotely measuring exhaust gas composition of moving motor vehicles [P]. United States Patent, 5591975, 1997-1-7.
- [8] ROBBINS. Apparatus for use in an optical system, including a movable shutter providing an aperture, preferably for use in differential optical absorption spectroscopy (DOAS) [P]. United States Patent, 5764053, 1998-06-09.
- [9] 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 等. 机动车尾气多污染组份实时遥测方法和装置[P]. 中国发明专利, 03112747. 9, 2003-09-03.
- [10] 王炜罡, 姚立, 葛茂发, 等. 对流层活性卤素化学: 充满机遇和挑战的研究领域[J]. 地球科学进展, 2005, 20 (11): 1199-1209.