

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0561-04

大气污染监测中的 DOAS 技术*

朱 孟 于 意 仲 陈 进 姚 建 铨

(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 激光与光电子研究所, 教育部光电信息技术科学重点实验室, 天津 300072)

摘要 从传统大气污染监测手段的局限性入手, 简要介绍先进的光谱大气监测技术, 并对紫外及可见光的差分吸收光谱技术(DOAS)进行详细的理论分析, 建立该系统的结构框架, 并设计 DOAS 系统, 给出实验数据, 准确地反映出真实污染。

关键词 DOAS, 大气监测, 开路监测

中图分类号 TN249 文献标识码 A

DOAS Technology in Air Pollution Monitoring

ZHU Meng YU Yi-zhong CHEN Jin YAO Jian-quan

(Institute of Laser and Optoelectronics, Optoelectronic Information Science and Technology Laboratory,
College of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Compared with the limitation of traditional monitoring methods, the advanced spectral monitoring system is summarized after deeply expound the UV/VIS DOAS system theory. DOAS system model is setup and experiment data which may accurately measure the real pollution is given.

Key words DOAS, air monitoring, open-path monitoring

1 大气污染监测的重要意义

在当前高度工业化的世界发展氛围中, 空气质量的下降已经成为一个主要的环境问题, 它在世界范围内困扰着许多城市和工业区及其周边区域, 并且日益受到各国政府及民间组织的重视。空气污染现象是复杂的, 一旦有污染物被释放进大气, 它将被风力、湍流及扩散作用所传播。当前对空气污染的研究已成为一个重大课题。

2 大气污染监测的主要方法

对大气污染物的监测方法可分为三类: 传统的湿法及干法和新的光谱方法。

湿法系指通过富集吸收待测样品, 再经液态试剂类(多为水溶液)化学反应获取样品浓度的方法。检测周期长, 精度及检测极限都较差, 已越来越不适应真实大气环境中极微量有机分子的监测, 并且试剂多有环境毒性。

干法指通过富集吸收待测样品, 再经各类激发通过测量特征谱线获取样品浓度的方法。同样存在检测周期长等缺点。

传统的湿法及干法均为取点孤立测量方式, 无法得到污染物在区域范围内连续变化的数据, 并且一套设备只能测量一种污染物。

而光谱技术则无接触, 不取样, 监测周期以分钟为单位, 可大范围、高精度、连续同时监测多种大气污染物, 监测精度高达 10^{-12} , 是各国正在加速研究的课题。

本文简要介绍紫外及可见光光谱的 DOAS 技术(以下简称 DOAS 技术)。

DOAS 技术最初由 J. F. Noxon^[1] 于 1975 年及 U. Platt 和 D. Perner^[2,3] 在实验室发展起来的分子吸收光谱技术, DOAS 为 Differential Optic Absorption Spectroscopy 的缩写。经过 20 多年的发展与完善, 已经成为重要的大气监测手段, 应用非常广泛。可监测基本污染物: 二氧化氮(NO_2), 二氧化硫(SO_2)和臭氧(O_3), 也可以同时及连续测量一系列其他重要的痕量分子, 如 NO , NH_3 , HCHO , BTEX

* 激光技术国家重点实验室部分资助课题。

(苯, 甲苯, 乙基苯, 二甲苯) 和其他单环芳香烃 (MAH), 硝酸等^[4-8], 而这些混合物用其他技术难以测量。对于其他在紫外及可见光谱范围内有较明显吸收峰的各类气体及气态物质从理论上讲都可以测量。DOAS 以远优于点测量的空间分辨能力和时间响应能力而大量用来测量非标准污染物, 并且易于操作, 费用低廉, 比点监测系统有极高的优越性。另外 DOAS 技术是基于几百米至几千米范围的光路长度上的气体光学吸收, 因此给出的是相对大尺度区域的污染气体平均浓度, 从而避免了点测量方式中所遇到的巨大的小区域扰动问题。在光化学事件中, DOAS 系统提供了理想的数据库, 用来与中尺度欧拉空气质量模型的计算结果比较, 比较该模型与实测的空间分辨率, 同时由于测量时间足够短, 也可有效地比较时间分辨率, 因此 DOAS 是预测及估量不同降低空气污染的措施在空气污染事件中所产生的影响的最有效监测工具。

3 DOAS 技术理论分析

根据 Beer-Lambert 定律:

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

式中, I_0 为发射光强, I 为接收光强, L 为光程长度, σ 为气体的吸收截面, c 为气体的路径平均浓度。

当这些量都确定后, 气体浓度 c 就可以求解出来:

$$c = \frac{\log[I_0(\lambda)/I(\lambda)]}{\sigma(\lambda)L} \quad (2)$$

定义 D 为光密度:

$$D = \log[I_0(\lambda)/I(\lambda)] \quad (3)$$

代入(2)式, 得出新的浓度表达式:

$$c = D/[\sigma(\lambda)L] \quad (4)$$

DOAS 作为光谱监测技术, 依据改进的差分 Beer-Lambert 定律, 来确定光通过的路径上大气痕量气体的平均浓度。当光(无论是自然光或是人造光源)穿过气体时, 会发生以下几种光衰减的现象: 气体分子(O_2 及 N_2 等分子)产生的瑞利散射[其消光截面为 $\sigma_{\text{Ray}}(\lambda)$, 消光系数为 $\epsilon_{\text{Ray}}(\lambda)$], 空气中气溶胶、尘埃及飘尘引起的米氏散射[其消光截面为 $\sigma_{\text{Mie}}(\lambda)$, 消光系数为 $\epsilon_{\text{Mie}}(\lambda)$], 紊流[$T(\lambda)$]以及各种痕量气体由于其吸收截面[$\sigma_i(\lambda)$]和浓度(c_i)所决定的吸收。

在通常情况下, 瑞利散射及米氏散射的现象远比分子吸收强得多, 因此, 观测到的原始光谱数据就

包含了分子吸收及所有发生的其他光衰减过程。从原理上讲, 这使 B-L 定律无法应用于吸收光谱测量大气污染物的浓度, 然而, 利用数学处理方法, 可以将光谱中分子吸收所产生的突变曲线分离出来。这种分离的依据是米氏散射及瑞利散射所产生的光衰减通常情况下对光波长依赖性不大, 即它们的作用体现在光谱线的平滑渐变趋势; 而分子吸收完全依赖于波长, 它产生光谱曲线上的大小尖峰。因此可以分离出“纯”分子吸收光谱, 这就可以和实验室参考光谱相拟合, 从而求解出观测大气中存在的不同污染物的浓度。

考虑所有影响, B-L 定律可表示为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-L\left[\sum_i \sigma_i(\lambda)c_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right]\right\} \quad (5)$$

式中, λ 为波长, ϵ_R 为瑞利散射系数, ϵ_M 为米氏散射系数, σ_i 为第 i 种气体的吸收截面, c_i 为第 i 种气体的路径平均浓度。

与实验室相比, 在开放大气环境中几乎无法确定背景光谱。各种分析大气的光谱技术的目的就是分离这些影响以获取各种痕量气体的浓度。DOAS 技术通过特殊的数值处理手段成功地分离出各种痕量气体的吸收量。接收谱中包含低频和高频两个部分, 这需要去除光路中对痕量气体吸收的各种影响。要解决此难题, 就要从开路接收光谱强度 $I(\lambda)$ 曲线部分中分离出窄带的分子吸收曲线。为此, 吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 可以分成两个部分:

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (6)$$

其中 $\sigma_{i0}(\lambda)$ 表示渐变趋势(低频), $\sigma'_i(\lambda)$ 即差分吸收截面表示各个突变(高频)。

把(6)式代入(5)式可得:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-L\sum_i [\sigma'_i(\lambda)c_i]\right\} \times \exp\left\{-L\left[\sum_i \sigma_{i0}(\lambda)c_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right]\right\} A(\lambda) \quad (7)$$

式中, $A(\lambda)$ 为系统传输函数(光学系统依赖于波长的传输函数)。

其中前一个指数函数解释了吸收光谱中的高频信号部分(即大气污染气体的吸收, 它形成窄带吸收结构)。而后一个指数函数解释了吸收谱中的低频信号部分(即衰减和扰动影响, 它形成宽带吸收结构)。

而且瑞利散射和米氏散射的消光因子及系统传输函数 $A(\lambda)$ 随波长只作缓慢变化。从理论角度讲,

这种分离可以从开路大气接收光谱 $I(\lambda)$ 中去除灯的发散函数。

这个结果可以表示为差分的 BLB 定律。

$$D' = \log \left[\frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = L \sum_i [\sigma'_i(\lambda) c_i] \quad (8)$$

DOAS 技术正是通过这种窄带吸收来确定痕量气体的浓度。通过计算差分吸收值,可以得出第 i 种痕量气体的浓度 c_i 。有时不同痕量气体的特征吸收区相近或相同,例如 HONO 和 NO_2 ,则需要进一步的数字手段来分离它们。依据差分 B-L 定律,第 i 种气体可以 DOAS 测量出的前提条件是该气体在一给定波长内,它对均方根的差分光强度贡献大于最小可测量的差分光强度,其中测量依赖于:光源的稳定性、光谱仪的接收光强、分析时间及光探系统的噪声。

4 DOAS 系统实验

典型的长程 DOAS 系统工作过程可以描述为: Xe 弧光灯发出的光被准直成平行光束,通过大气传输,到达石英角反射镜列阵后,被反射入一个望远镜,由双牛顿望远系统中心聚焦到石英光纤中,石英光纤的另一端对应着光栅光谱仪的狭缝输入窗,用光电倍增管阵列接收光谱并存储到一台电脑中。

我们计算后设计出新型的发射、准直和接收三位一体的光学单元,图 1 为其示意图。

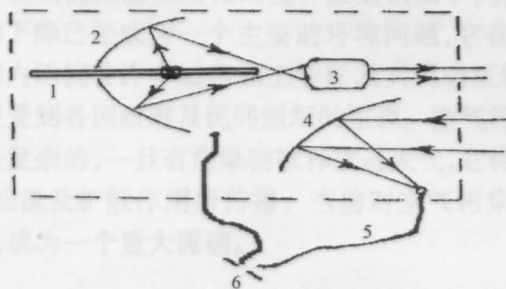


图 1 DOAS 系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of DOAS system

图中,1 为高压短弧氙灯,2 为球面反射镜发射器,3 为准直透镜组,4 为球面反射镜接收器,5 为消背景光纤,6 为光谱仪入射狭缝。

对于发射器,在其背部增设半导体制冷器,以降低发热导致的反射镜形变,而影响光束发射效率。同时利用自己研制的消背景光纤,可以消除背景光对系统测量的影响。

我们使用 WGD-8 型组合式多功能光栅光谱仪,波长范围在 200~900 nm,波长精度 ± 0.4 nm,

波长重复性 0.2 nm,分辨率 < 0.1 nm,杂散光 $\leq 10^{-3}$,可以对二氧化硫和二氧化氮进行准确测量。

5 SO_2 的测量实验

使用 0.5 m 石英玻璃管样品池,由天津市环境监测站提供标准样品气体,我们多次测量了样品: $\text{SO}_2: 36 \times 10^{-6}; 52 \times 10^{-6}; 10 \times 10^{-6}$ (1 atm, 25 $^\circ\text{C}$)。

1) 第一次测量 $\text{SO}_2: 36 \times 10^{-6}$,观测到在灯的光谱曲线上 SO_2 的特征吸收峰。

2) 第二次测量 $\text{SO}_2: 52 \times 10^{-6}$,观测到在灯的光谱曲线上 SO_2 的特征吸收峰。

利用我们编制的数学处理软件,分离出 SO_2 的吸收,其相对吸收如图 2,图 3 所示。

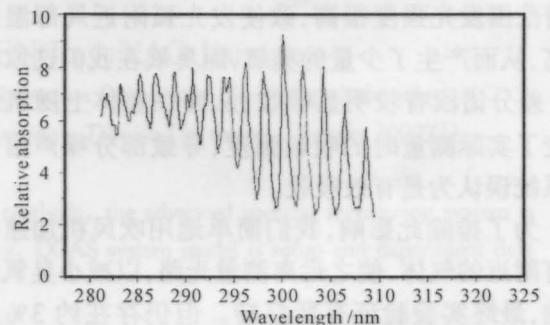


图 2 测量 $\text{SO}_2(36 \times 10^{-6})$ 相对吸收

Fig. 2 Relative absorption of $\text{SO}_2(36 \times 10^{-6})$

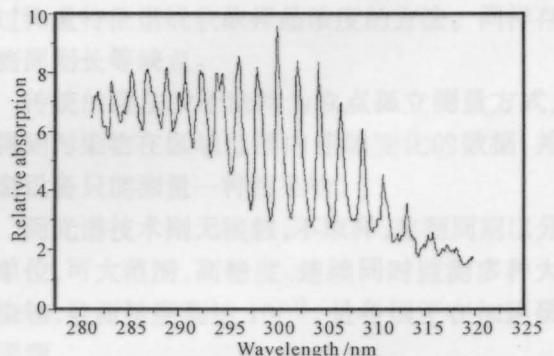


图 3 测量 $\text{SO}_2(52 \times 10^{-6})$ 相对吸收

Fig. 3 Relative absorption of $\text{SO}_2(52 \times 10^{-6})$

比较图 2 和图 3 可以看出相对吸收的强弱变化。由这两种不同浓度的各自吸收,可以确定本系统的线性系数。

3) 再由此线性系数,测量了另外一个标准样品 (SO_2 已知浓度为 10×10^{-6}),经曲线拟合,求出其测量浓度为 9.3×10^{-6} ,测量的线性度为 93%。

4) 重复实验,先测量 $\text{SO}_2: 52 \times 10^{-6}$,然后利用此数据确定系统线性系数。反过来我们验证实际浓

度为 36×10^{-6} 的 SO_2 的实验测量浓度。由此线性系数,经曲线拟合,最后计算出浓度为 34.2×10^{-6} ; 从而可以确定系统的线性系数为 95%。

5) 再次重复实验,先测量 $\text{SO}_2: 36 \times 10^{-6}; 10 \times 10^{-6}$, 然后利用此数据确定系统线性系数。反过来我们验证实际浓度为 52×10^{-6} 的 SO_2 的实验测量浓度。由此线性系数,经曲线拟合,最后计算出浓度为 55×10^{-6} , 从而可以确定系统的线性系数为 106%。

经过反复验证,我们发现,系统的互相标定值与实际浓度相比,在误差允许范围内,外推出的浓度与实际浓度有时偏大有时偏小。分析确定为以下原因影响:

由于系统在短光程模拟实际光路,而灯在紫外光谱范围发光强度很高,致使发光弧附近局部温度很高,从而产生了少量的臭氧,而臭氧在我们选取的 SO_2 差分谱段有较明显吸收,从而在整体上随机地改变了实际测量时的吸收强度,导致部分噪声信号被系统误认为是有效吸收。

为了排除此影响,我们简单地用吹风机加速吹走灯附近的气体,使之远离测量光路,以减小臭氧的影响,最终实验验证有所好转。但仍存在约 3% 的

无法消除误差,基本上是系统的总体误差。

参 考 文 献

- 1 J. F. Noxon. Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy. *Science*, 1975, **189**:547~549
- 2 D. Perner, U. Platt. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, 1979, **6**:917~920
- 3 U. Platt, D. Perner D, H. Patz. Simultaneous measurement of atmospheric CH_2O , O_3 , and NO_2 by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.*, 1979, **84**:6329~6335
- 4 B. Alicke, K. Hebestreit, J. Stutz *et al.*. Detection of iodine oxide in the marine boundary layer. *Scientific Correspondence to Nature*, 1999, **397**:572~573
- 5 B. J. Allan, G. McFiggans, J. M. C. Plane. Observation of iodine monoxide in the remote marine boundary layer. *J. Geophys. Res.*, 2000, **105**:14363~14369
- 6 U. Platt. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS). *Chem. Anal. Series*, 1994, **127**:27~83
- 7 T. Etkorn, B. Klotz, S. Sorensen *et al.*. Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges. *Atoms. Environ.*, 1999, **33**:525~540
- 8 G. Barrefors. Monitoring of benzene, toluene and *p*-xylene in urban air with differential optical absorption spectroscopy technique. *Elsevier Science*, 1996, **189 190**:287~292

