



空气质量自动监测系统差分光学吸收光谱

DOAS仪器原理及应用

二零零七年四月

天津市环境监测中心 冯剑秋 祁国伟

汇报提纲

- 一、**DOAS**系统发展与现状
- 二、**DOAS**测量方法简介
- 三、常用**DOAS**仪器结构组成
- 四、**DOAS**监测仪器的校准检验
- 五、故障及排除

一、DOAS系统发展与现状



一、DOAS系统发展与现状

•1、什么是DOAS系统

差分光学吸收光谱技术，简称DOAS技术 (Differential Optical Absorption Spectroscopy)) 在20世纪70年代由PLATT等人提出,该方法是利用光线在大气中传输时,大气中各种气体分子在不同的波段对其有不同的差分吸收的特性来反演这些微量气体在大气中的浓度。

到20世纪80年代末，DOAS技术作为一种空气监测系统在欧盟范围内得到了广泛的认可。

一、DOAS系统发展与现状

•2、差分吸收光谱方法具有以下优点：

①差分吸收光谱系统的监测范围很广,所测得的气体浓度是沿几百米到几公里长的光路上的气体浓度的均值,可以消除某些污染排放源对测量的干扰,所以测量结果更具有代表性。

②由于该方法是非接触性测量,因而可以避免一些误差源的影响,比如检测对象的化学变化、采样器壁的吸附损失等,这特别适合于测量一些性质比较活泼的气体分子和离子的质量浓度。

③差分吸收光谱方法的测量周期短、响应快,并且仪器可实现紫外到可见光谱区的扫描,从而用一台仪器可实时检测多种不同气体的质量浓度。

④DOAS系统采用光学仪器比较稳定,因此,维护量小,运行费用低。

此外,差分吸收光谱技术可对光谱反演算法中剩余光谱成分的分析,在揭示空气中尚未发现的成分方面有很大的潜力。

一、DOAS系统发展与现状

- 3、差分吸收光谱方法具有一些不足：

DOAS系统也存在一些不足，比如对环境的要求比较高，在浓雾、大雨、沙尘暴天气,信号被大幅度衰减，而使接收端得不到足够的光强信号时，该仪器不能正常运行。



二、DOAS测量方法简介



中国网通

北京2008年奥运会合作伙伴
OFFICIAL PARTNER OF THE BEIJING 2008 OLYMPIC GAMES

二、DOAS测量方法简介

• (一) DOAS测量原理

根据朗伯-比尔定律,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:

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

如果知道了 $I(\lambda)$ 、 $I_0(\lambda)$ 、 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。

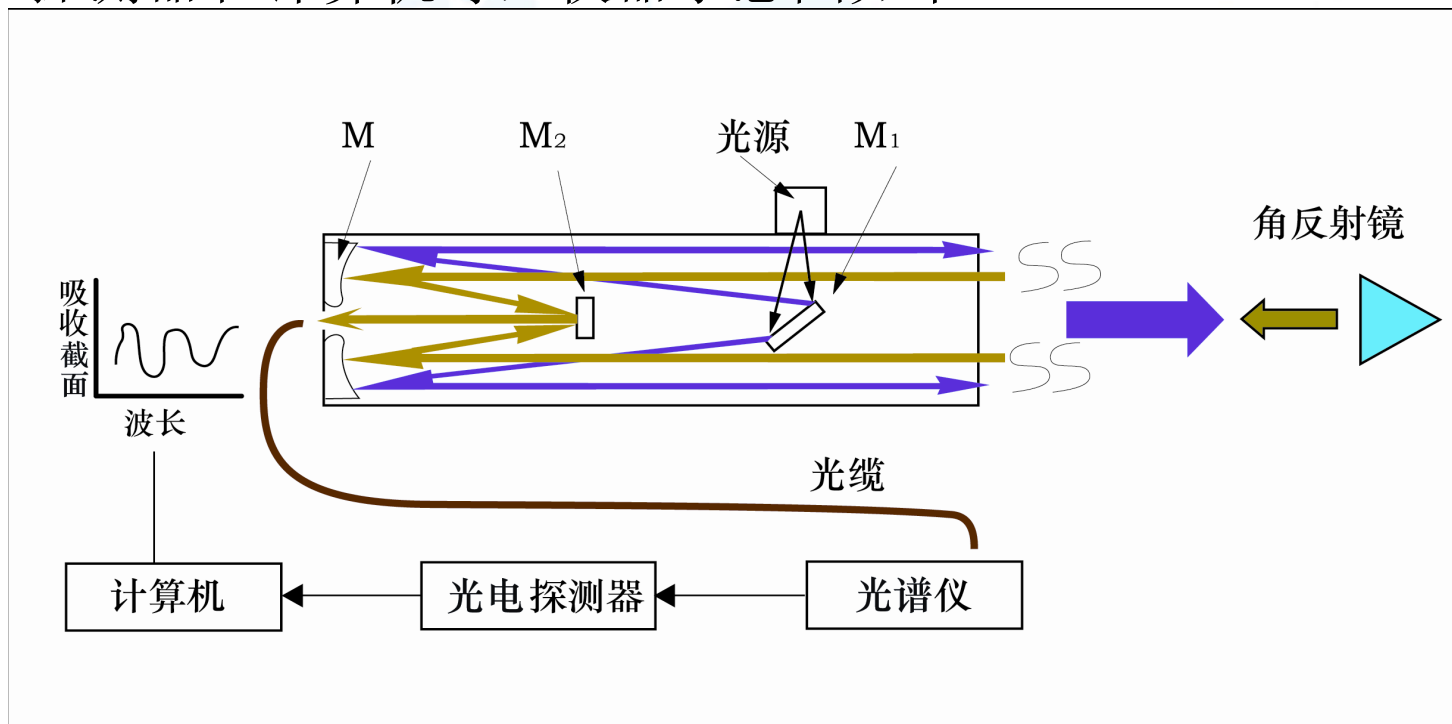
实际上在光程较长时,我们通常采用差分吸收光谱法。

差分吸收光谱系统的基本原理是利用气体分子对光线的差分吸收。在紫外和近紫外附近,分子的吸收光谱主要是由分子或原子的电子跃迁引起的,该吸收光谱包括慢变的宽带吸收和快变的窄带吸收,去除宽带吸收剩下窄带吸收后,通常称这个窄带吸收为差分吸收,对应的吸收截面为差分吸收截面。比较被测气体的差分吸收光谱和差分吸收截面,用最小二乘法拟合,可以计算出被测气体的浓度。1

二、DOAS测量方法简介

- (二) DOAS仪器基本装置

DOAS整套仪器主要包括:光源、发射和接收系统、角反射镜(发射和接收系统如不在同一侧,不需角反射镜)、光缆、单色仪、CCD 探测器和计算机等, 仪器示意图如下: 2



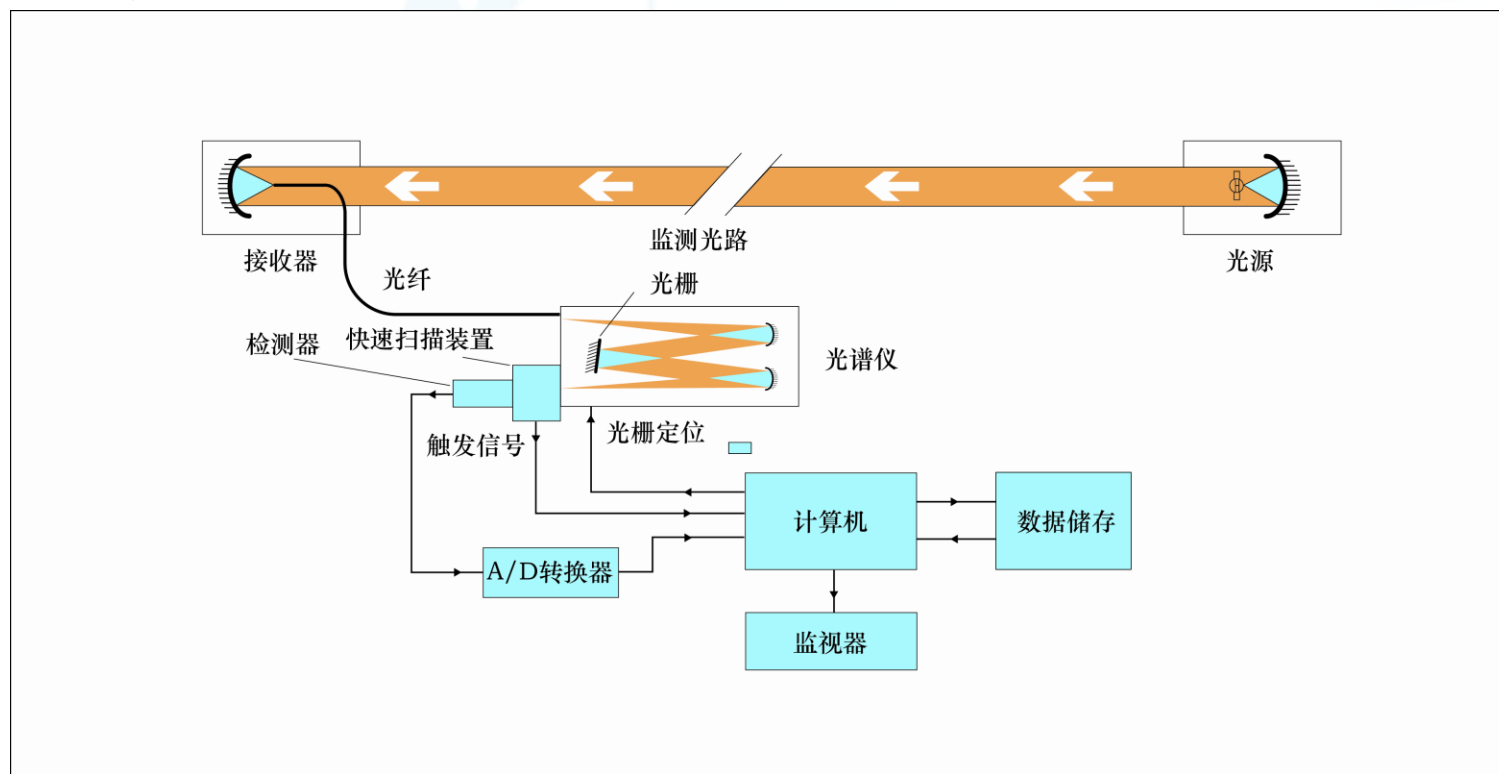
三、常用DOAS仪器结构组成



三、常用DOAS仪器结构组成

- （一）瑞典OPSIS公司AR500系统

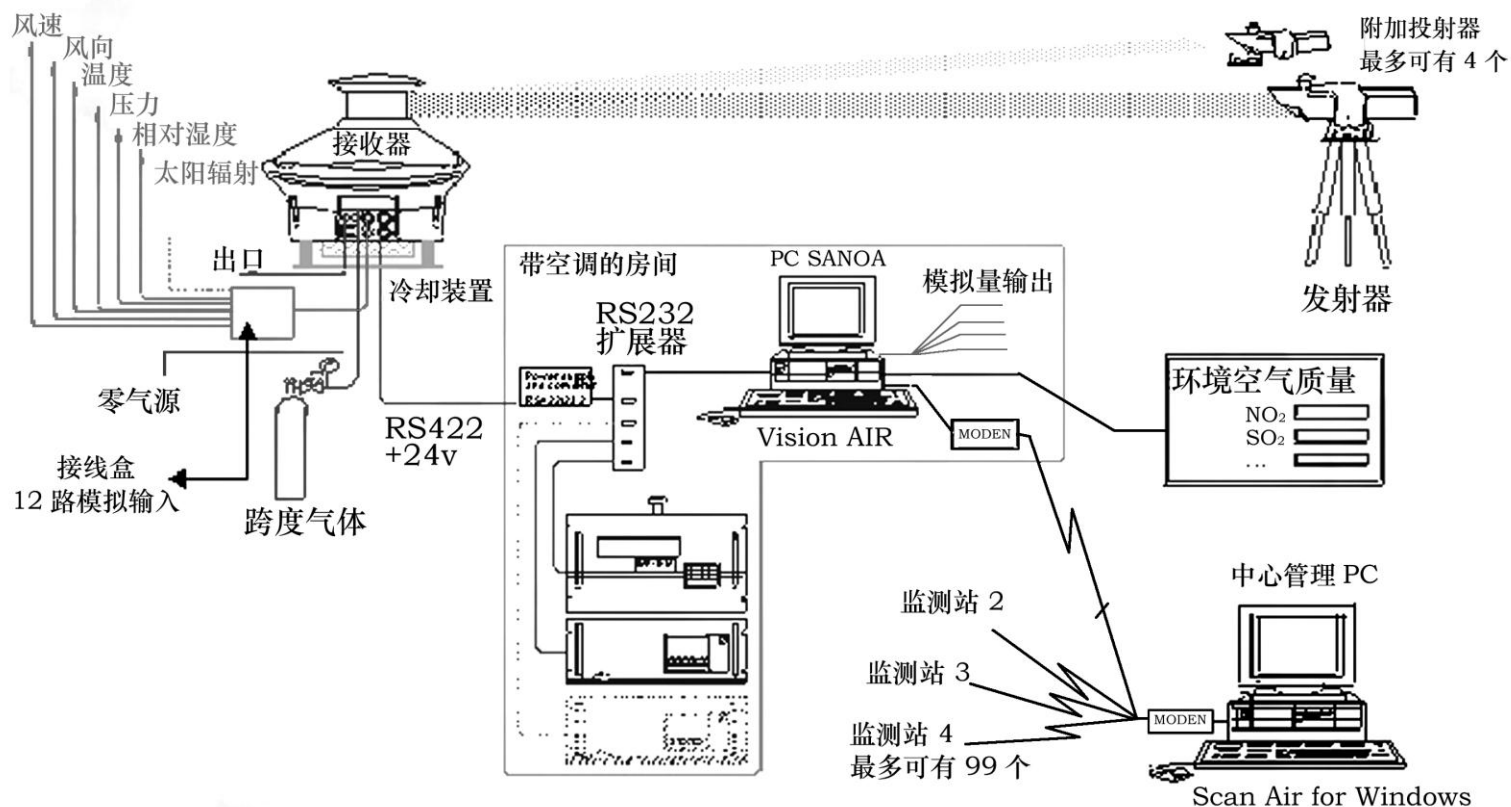
OPSIS公司AR500系统主要包括发射、接收器和分析仪（光谱仪与计算机）。下图为AR500系统结构图：



三、常用DOAS仪器结构组成

- （二）法国Environment公司 SANOA 10C系统

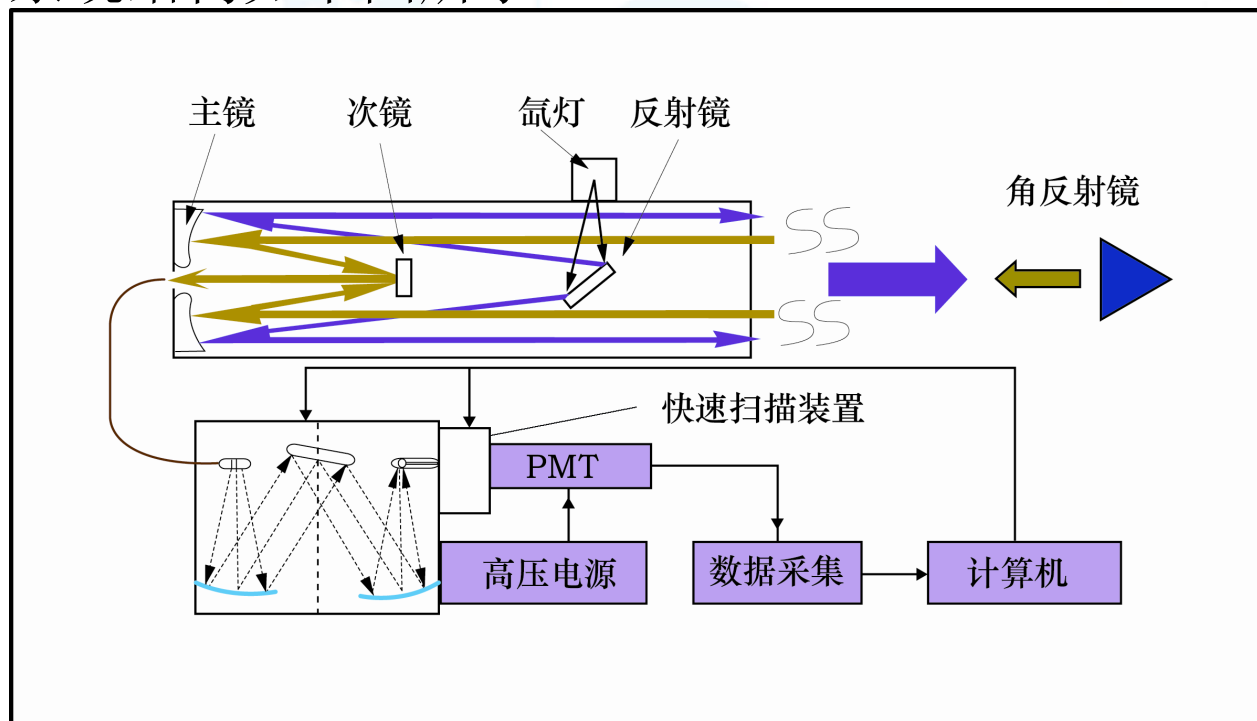
SANOA 10C DOAS系统主要包括：望远镜发射器和一体化接收器。4



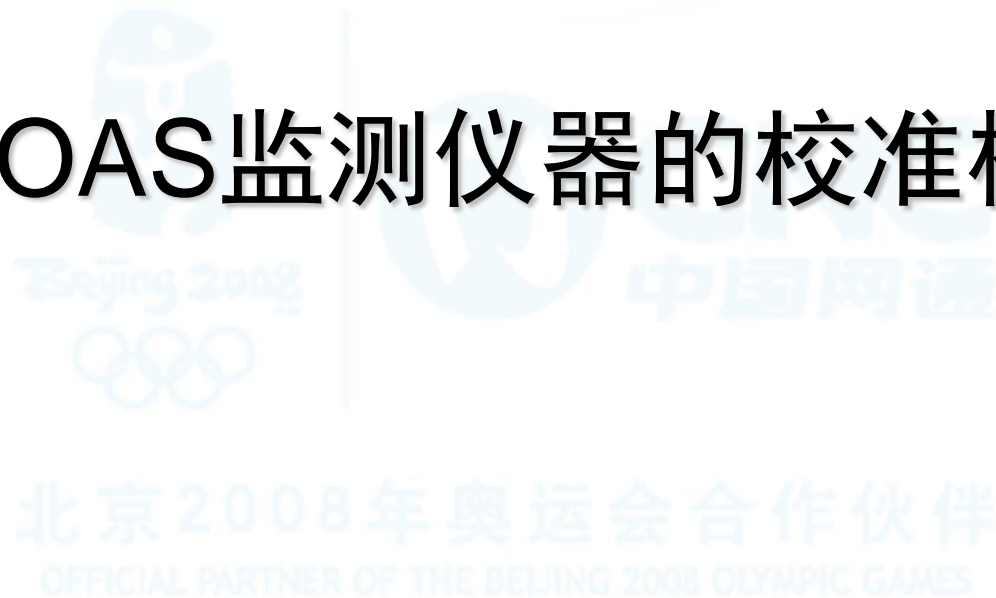
三、常用DOAS仪器结构组成

- （三）蓝盾LGH-01 DOAS 系统

LGH-01型 DOAS系统主要包括发射与接收单元、测量单元（光谱仪与快速扫描装置）数据采集与处理单元（AD采集卡和计算机）。系统结构如下图所示：5



四、DOAS监测仪器的校准检验



四、DOAS监测仪器的校准检验

•DOAS监测仪器的校准要求：

- ①系统在安装调试期间,应对监测仪器精密度检查和准确度检查。
- ②系统更换机械运动部件、光学部件、检测传感器和光源等主要部件，必须进行精密度检查。
- ③系统运行中每个月需用汞灯对光谱仪波长进行一次标定，每3个月进行一次单点检查（选择1个项目用等效浓度为满量程10%到20%的标气），每年进行一次多点校准（等效浓度）。

•DOAS监测仪器校准方法有两种：

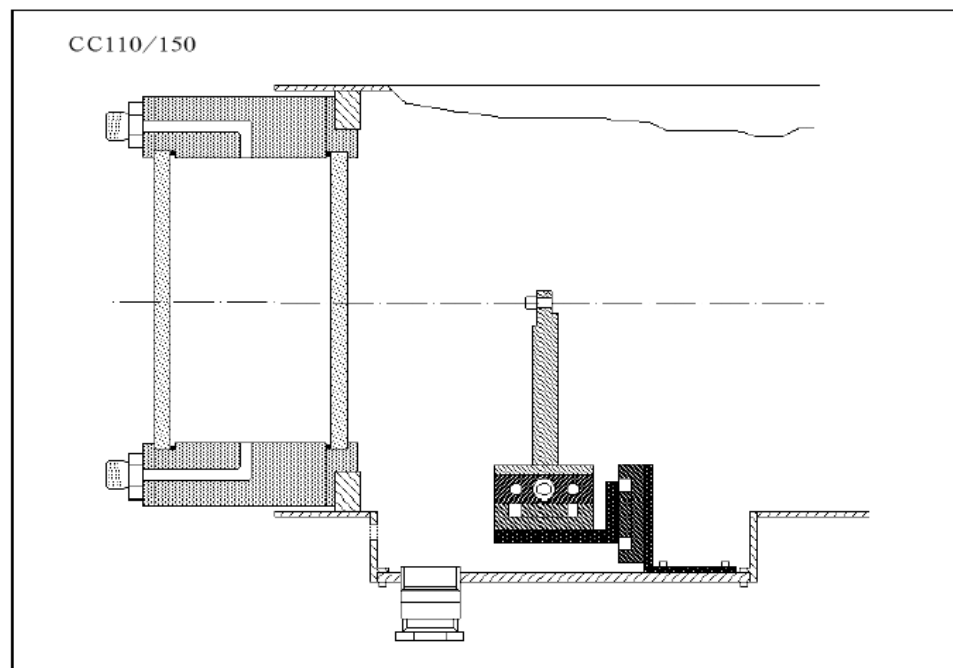
一种是在原光程上叠加一个校准池，通入标准气体，进行校准。另一种是采用一个与实际监测相同的氙灯源和一个短光程，通过调节短光程中吸收池的长度和通入的标气浓度，进行校准。

四、DOAS监测仪器的校准检验

•DOAS监测仪器校准方法一：

1、叠加一个校准池，进行精密度（Precision）检查

在每个测量光程配备一个校准池，直接放置于接收器前窗。校准池通常是永久固定式的。下图为OPSIS AR500系统CC150装置，该装置固定于ER150接收器前窗。在没有气象因数干扰的情况下进行。向校准池通标气，待其稳定后方可开始测量。



OPSIS AR500系统CC150装置

四、DOAS监测仪器的校准检验

•DOAS监测仪器校准方法一：

2、叠加一个校准池，进行准确度（Accuracy）检查

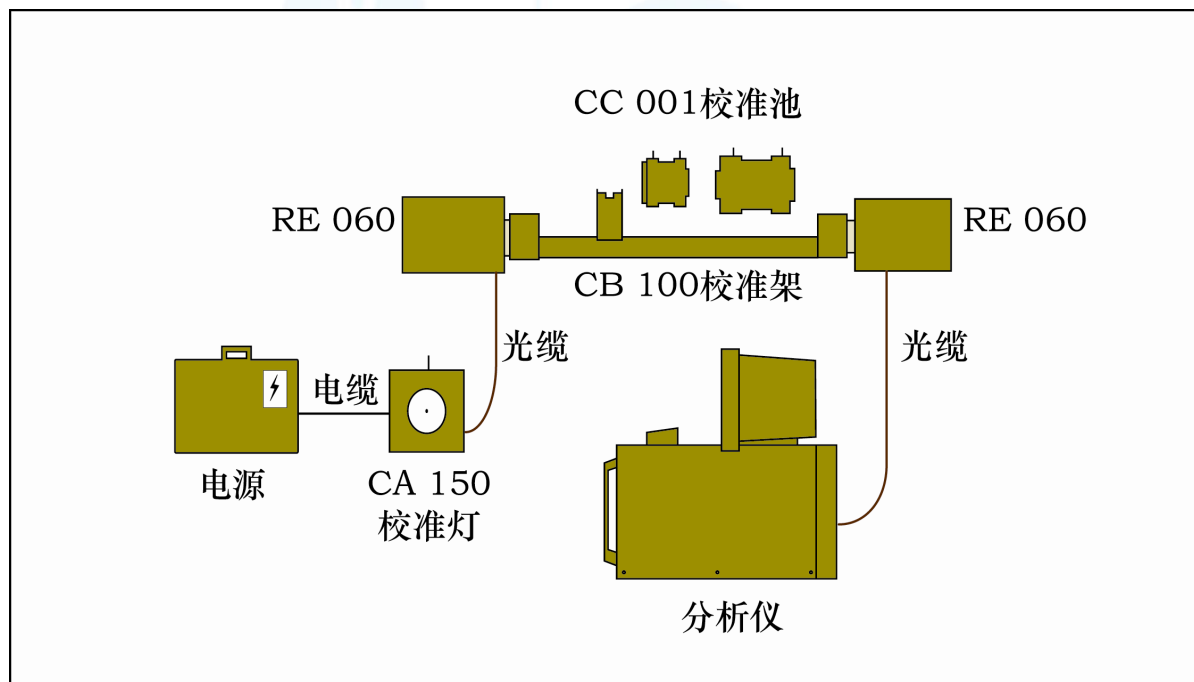
通过采用改变钢瓶标准气的浓度，得到满量程范围3~8%、15~20%、35~45%和80~90%等测点的等效浓度值，向分析仪器校准池分别注入标气，待各点读数稳定后分别记录各点的响应值。按多点校准评价步骤做校准曲线的评价。

通过对校准曲线进行评价，可以判断仪器设备工作情况，校准曲线的截距反映了监测仪器的零点漂移情况，斜率反映了仪器的线性指标，相关系数反映了所得的直线与各校准数据点相吻合的程度。

四、DOAS监测仪器的校准检验

•DOAS监测仪器校准方法二：

选用厂家提供的专用校准装置，通过改变校准池长度的方法进行精密度（Precision）检查和准确度（Accuracy）检查。通过不同长度吸收池CC001的组合，而改变吸收池的长度，进行精密度（Precision）检查和准确度（Accuracy）检查。见下图：



CA150校准单元及CB100装置进行校准的示意图

四、DOAS监测仪器的校准检验

•校准步骤:

由于各厂商DOAS系统结构与组成不尽相同,在校准时具体步骤也略有不同,用户可根据有关资料与说明进行。下面以蓝盾LGH-01 DOAS 系统为例介绍其校准过程:

1、校准的方法

关闭光程,在零光路的短光程上叠加一校准池,通入标准气体,使其光程等效浓度达到要求;

2、校准用设备

- ① 低压笔形汞灯: 根据汞灯特征谱与实际测量谱的比对,系统利用汞灯的296.73nm和302.15nm两点的特征峰进行标定,确定测量系统的标定系数。
- ② 校准用气体标准物: SO_2 、 NO_2 标准气,应在一级标准并确认在有效期内。
- ③ 校准池: 专用校准装置。
- ④ 质量流量控制器: 控制标准气流量。
- ⑤ 对被测气体无吸附的连接管线。

四、DOAS监测仪器的校准检验

•校准步骤:

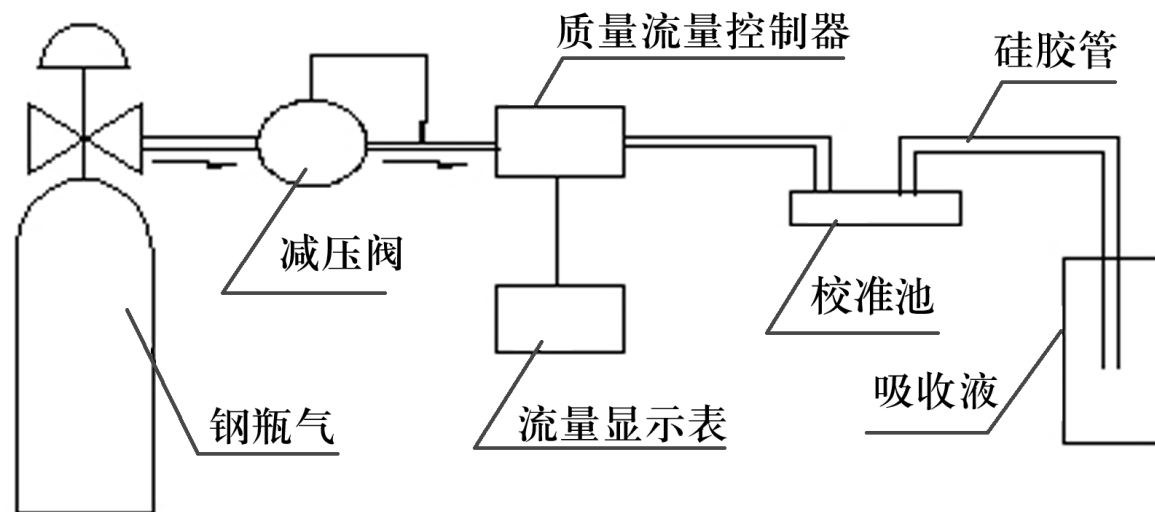
3、校准的准备及气路连接

步骤1：用汞灯的296.73nm和302.15nm两点的特征峰对仪器进行标定，方法见扫描装置的校准调试（汞灯标定）。

步骤2：通过光程切换将光不经过大气传输直接返回（放下遮光板），称之为“零光路”。

步骤3：仔细擦净每个校准池两端的透光玻璃，并精确测量校准池的长度，按下图所示连接气路，将校准池叠加到光程中。

步骤4：



四、DOAS监测仪器的校准检验

4、监测仪器的检验

1) 精密度检查

步骤1:选择另一种不同浓度的标准钢瓶气, 如上图所示连接气路, 给校准池中通入标气并保证气体流量稳定不变。

步骤2:启动系统数据采集与分析, 观察仪器的响应值, 待响应值稳定后, 记录一组数据 S_1 、 $S_2 \dots S_n$, 根据公式 $C_c = 1/n \sum S_i$ 计算这一组数据的平均值。

步骤3: 用右边的公式可确定光程等效浓度值 $C_c \times L_c / L$

式中: C_c 为光程等效浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$); C_t 为钢瓶标准气体浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

L 为监测光程长度(m); L_c 为加入监测光束中校准池长度(m);

步骤4: 用右边公式 计算仪器的读数误差; $\varepsilon = (C_c - C_e) / C_e \times 100 \%$

式中: ε 为监测仪器的读数误差(%); C_e 为等效浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

C_c 为加标气到校准池后, 仪器的响应值($\mu\text{g}/\text{m}^3$);

步骤5: 要求监测仪器的读数误差 ε 在5% 以内, 如超过, 则需要对仪器进行参数修正或仪器性能检查。

2) 准确度检查

步骤1:按上述精密度检查步骤1到3的方法, 通过采用改变钢瓶气的浓度或选用厂家提供的专用校准装置通过改变样品池长度, 得到满量程范围的3%~10%、20%~30%、40%~50%、60%~70%和80%~90%等测点的不同等效浓度值 C_e , 仪器的响应值 C_c ,向仪器检查池分别通入样气, 记录各测点仪器的响应值 C_c 。

步骤2: 用最小二乘法绘制校准曲线。

步骤3: 对仪器作出性能评价。

五、故障及排除



北京2008年奥运会合作伙伴
OFFICIAL PARTNER OF THE BEIJING 2008 OLYMPIC GAMES

五、故障及排除

1. 常见故障处理1:

(1) 基座缓慢移动，造成光径偏移。如果出现所有气体的光强同时下降的现象，一般是发生了此类故障。这种变化是由于基座结构的缓慢移动造成的，而该移动则是因温度变化或地面下沉造成的。正常情况下，每年要进行一项或少数几项调节。如果调节频率达到每月一次，则应考虑重新定位发射器或接收器。

(2) 灯老化，光强缓慢变化。通常是指数据数周或数月后逐渐发生光强变化，通常为光强下降。下降的原因可能是灯老化。灯老化后，发射器光谱的高紫外光谱区部分的光强将开始下降。此时，将发现NO、烃类，如苯和甲苯等等具有高紫外光谱区的气体的光强值下降幅度较大，而SO₂或NO₂等具有正常紫外线或可见光谱的气体的光强值下降幅度较小。这时应更换灯。换灯的步骤请参见各公司产品手册，按规定程序进行。

(3) 灰尘及其他污染问题。窗口和反光镜等暴露于周围环境中的光学部件可能多种方式的的老化。在子站巡检中应检查这些部件的状态。按照建议检查时间间隔进行常规保养。

五、故障及排除

2. 常见故障处理2（以蓝盾LGH-01为例说明）：

故障现象	可能的故障原因	处理方法
通讯故障	①控制端口设置不正确 ②望远镜底部定标电机没有初始化结束 ③RS232-RS485转接模块故障 ④RS485信号箝位 ⑤线路连接不良	①将软件主界面右上角控制端口设置成COM1或COM2 ②等初始化结束重新启动CNDOAS软件 ③更换RS232-RS485转接模块 ④断开与PM10、气象仪的通讯连接，重新启动CNDOAS软件。 ⑤检查通讯部件之间的线缆连接。
氙灯点不亮或熄灭	①氙灯电源故障 ②氙灯电源过热或过压、欠压保护 ③氙灯老化	①点氙灯时，可以听到点火声，如果听不到声音或听到吱吱声，联系厂家； ②等氙灯电源冷却下来在打开氙灯电源，检查电源电压及氙灯电源内部风扇； ③更换氙灯。
极少或没有反射光	①没有对准 ②光路被遮挡 ③反射镜窗口或角反射镜表面被污染	①调整望远镜粗调旋钮（参见说明书光路调整部分） ②移开遮挡物。 ③清洗窗口或角反射镜表面。
信号强度太低	①光路偏移 ②灯老化或使用时间过久 ③气候状况(如雨，雾，雪)	①（见上）。 ②更换氙灯 ③不是故障，让仪器正常运行，继续采集数据。

五、故障及排除

2. 常见故障处理2（以蓝盾LGH-01为例说明）：

故障现象	可能的故障原因	处理方法
没有信号光产生	①光纤没有安装到位； ②光纤故障； ③PMT高压是否加上； 连线松 ④A/D采集卡板故障； ⑤光谱仪入射狭缝关闭	①安装好光纤(参见说明书光学调整部分)； 咨询厂家； ②检查PMT高压模块是否有直流电压； ③检查高压线、ADC信号线的连接； ④在零光路状态下，调整好光路，在CNDOAS控制软件下选择自由触发状态，观察光信号； ⑤ 打开光谱仪入射狭缝。
分析结果不正常	①光谱仪光栅偏移； ②灯谱文件没有更新； ③灯老化； ④数据库被破坏； ⑤滤光片没有转动到位； ⑥滤光片表面有脏。	①手动或自动校准波长，用汞灯去标定； ②正确更新灯谱文件； ③更换氙灯； ④重新安装应用软件； ⑤见滤光片没有转动到位故障； ⑥用玻璃纸擦拭。
DOAS不进行分析	①灯谱文件测量不正确 ②灯谱文件没有更新	①正确测量灯谱文件； ②正确更新灯谱文件；
扫描圆盘不能启动	①通讯不正常； ②圆盘电机驱动器电压没加上； ③连线松； ④电路板坏； ⑤步进电机驱动电流偏小或偏大； ⑥步进电机驱动器坏； ⑦步进电机坏。	①见通讯故障处理； ②检查控制箱圆盘驱动器24V电压是否加上； ③检查圆盘驱动电路连线； ④检查控制器电路板。 ⑤调整步进电机驱动器电流； ⑥更换步进电机驱动器； ⑦更换步进电机。

五、故障及排除

2. 常见故障处理2（以蓝盾LGH-01为例说明）：

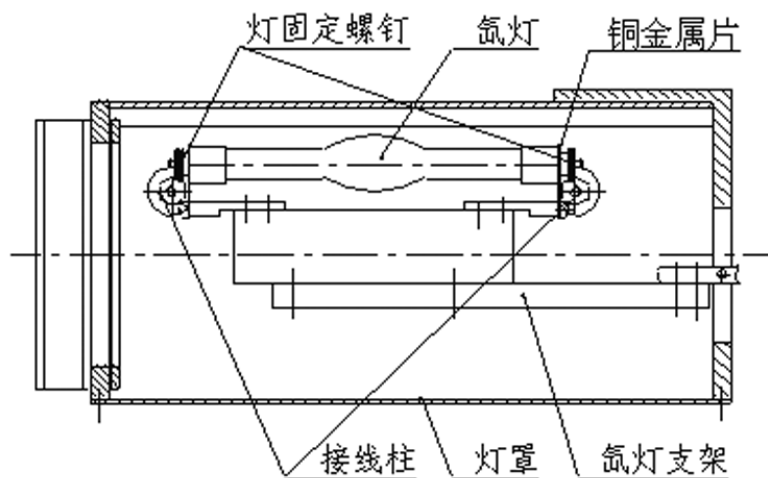
故障现象	可能的故障原因	处理方法
无触发信号	①ADC采集卡接头松动； ②转盘触发光耦坏； ③控制板坏； ④圆盘没有启动； ⑤未启动数据采集命令； ⑥ADC采集卡坏。	①将接头接牢； ②更换转盘触发光耦； ③检查控制器电路板触发电路； ④用CNDOAS软件启动圆盘； ⑤用CNDOAS软件启动数据采集命令； ⑥更换ADC采集卡。
滤光片转不到位	①接头松动； ②滤光片光耦坏； ③滤光片电机驱动器12V电压没加上； ④电路板坏； ⑤步进电机驱动电流不合要求； ⑥步进电机驱动器坏； ⑦步进电机坏。	①将接头接牢； ②更换光耦； ③检查滤光片电机驱动器12V电压； ④检查控制器电路板； ⑤正确设置驱动电路； ⑥更换步进电机驱动器； ⑦更换步进电机。

五、故障及排除

3. 仪器维护及检查（以蓝盾仪器为例）：

氙灯的注意事项：

- ① 灯两端的固定要接触良好；
- ② 必须保持氙灯表面的清洁,安装之前用酒精擦拭干净；
- ③ 氙灯安装必须带手套操作,严禁用物或反复使用过的不洁手套触及泡体；
- ④ 切不可在未封闭状态下点灯；
- ⑤ 密切注意氙灯冷却风扇的运行情况,一旦风扇不转,应立即关断氙灯电源；
- ⑥ 氙灯安装时要注意电源极性,极性为上正下负,切不可装错。



五、故障及排除

4、日常维护:

为能使仪器长期可靠运转，应对系统定期检查及维护.下表中的检查周期只是参考，请用户根据实际使用情况进行调整。

氙灯	每6个月更换一次
望远镜前窗玻璃	每3个月用酒精将表面擦洗一次
角反射镜	每3个月用酒精将表面擦洗一次
氙灯风扇	每周检查一次
光谱仪	每1年给光谱仪运动丝杠加润滑油
汞灯波长校准	每1个月手动校准一次
计算机硬盘	每1个月进行一次磁盘扫描清理

谢谢

