

《长程差分吸收光谱（DOAS）空气
质量监测仪技术要求》（征求意见稿）
编制说明

《长程差分吸收光谱（DOAS）空气质量监测仪技术要求》

编制组

二〇一一年九月

项目名称：长程差分吸收光谱（DOAS）空气质量监测仪技术要求

项目统一编号：1479.3

承担单位：安徽省环境监测中心站

编制组主要成员：

安徽省环境监测中心站 张敏、朱余、张付海

中国科学院安徽光学精密机械研究所 刘文清 刘建国 谢品华 张玉
钧 王锋平 司福祺 窦科

标准所技术管理承办人：戴天有

标准处项目负责人：何俊

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1. 任务来源.....	1
1.2. 工作过程.....	1
2. 标准制订的必要性分析.....	1
2.1. 待测污染物的理化性质和环境危害.....	1
2.2. 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3. 国内外相关标准研究.....	3
3.1. 发达国家相关的环境标准体系.....	3
3.2. 国内外环境监测技术规范 and 标准制定情况.....	4
4. 标准制定的基本原则和技术路线.....	6
4.1. 制定标准的基本原则.....	6
4.2. 标准制定的技术路线.....	6
5. 标准主要技术内容解释.....	6
5.1. 本标准的前言.....	6
5.2. 本标准的适用范围.....	6
5.3. 规范性引用文件.....	6
5.4. 术语和定义.....	6
5.5. 测定范围.....	7
5.6. 工作电压与频率.....	7
5.7. 仪器性能要求.....	7
5.8. 仪器构造及基本原理.....	8
5.9. 检验方法.....	10
5.10. 标识.....	16
5.11. 操作说明书.....	17
5.12. 校验.....	17
5.13. 说明.....	18
6. 标准实施的建议.....	18
7. 参考文献.....	18

《长程差分吸收光谱（DOAS）空气质量监测仪技术要求》

编制说明

1. 项目背景

1.1. 任务来源

环境保护行业标准《长程差分吸收光谱（DOAS）空气质量监测仪技术要求》的制定任务，来源于原国家环境保护总局 2008 年下达的编制任务，项目编号为 1479.3，项目承担单位为安徽省环境监测中心站。

1.2. 工作过程

承担单位接到标准任务后，成立了编制组，针对目前已广泛应用于全国环境空气质量监测站的长程差分吸收光谱（DOAS）自动监测系统的现状，开展了以下工作：

- 1) 对全国范围内目前使用的包括国内外同类产品的 DOAS 系统进行广泛调查研究，收集相关各类产品的相关文献，以及试验与测试的方法。
- 2) 查询并参照 HJ/T193-2005《环境空气质量自动监测技术规范》、GB3095-1996《环境空气质量标准》以及相关的企业标准等。
- 3) 对标准给出的技术指标，进行实验论证。
- 4) 依据各类产品现有的试验与测试方法和使用单位的意见，编写出与实际相符合并具有指导意义的 DOAS 系统标准，并撰写出编制说明。

2. 标准制订的必要性分析

2.1. 待测污染物的理化性质和环境危害

DOAS 仪器主要是对大气中二氧化硫、二氧化氮和臭氧进行实时监测。

二氧化硫是一种无色不可燃的有毒气体，具有强烈的辛辣、刺激性气味。二氧化硫主要来自燃烧含硫燃料。空气中的二氧化硫很大部分来自发电过程及工业生产。吸入二氧化硫可使呼吸系统功能受损，加重已有的呼吸系统疾病(尤其是支气管炎及心血管病)。对于容易受影响的人，除肺部功能改变处，还伴有一些明显症状如喘气、气促、咳嗽等。二氧化硫亦会导致死亡率上升，尤其是在悬浮粒子协同作用下。最易受二氧化硫影响的人士包括患有哮喘病、心血管或慢性肺病(例如支气管炎或肺气肿)者，儿童及老年人。

二氧化氮是一种棕红色有刺激性臭味的气体。主要来自于车辆废气、火力发电站和其他

工业的燃料燃烧及硝酸、氮肥、炸药的工业生产过程，具有腐蚀性和生理刺激作用，呼吸系统有问题的人士如哮喘患者，较易受二氧化氮的影响。对儿童来说，可能会造成肺部发育受损。研究指出长期吸入会导致肺部构造改变。二氧化氮是形成光化学烟雾的主要因素之一，也是酸雨的来源之一。

臭氧是一种带有鱼腥味的强氧化剂。其比重为空气的 1.66 倍，常集聚在办公室的下层空间。臭氧强烈刺激人的呼吸道，造成咽喉肿痛、胸闷咳嗽、引发支气管炎和肺气肿；臭氧会造成人的神经中毒，头晕头痛、视力下降、记忆力衰退；臭氧会对人体皮肤中的维生素 E 起到破坏作用，致使人的皮肤起皱、出现黑斑；臭氧还会破坏人体的免疫机能，诱发淋巴细胞染色体病变，加速衰老，致使孕妇生畸形儿，而墨粉发热产生的有机废气更是一种强致癌物质，它会引发各类癌症和心血管疾病。

长程差分吸收光谱（DOAS）空气质量监测仪是近年来发展的大气环境污染监测和分析的一项高新技术。它是以空气中的痕量污染成份对紫外及可见光波段的特征差分吸收光谱特性为基础，通过特征差分吸收光谱鉴别环境空气中污染物气体的类型和浓度，可以同时得到多种气体的监测结果，实现了大气环境污染的完全非接触在线自动监测，避免了由于采样带来的不准确性，能完全真实反映大气的污染状况。适用各级环保监测站和科研机构，是环境保护和有关科学研究的重要仪器。

2.2. 相关环保标准和环保工作的需要

本标准是为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国大气污染防治法》，防治大气环境污染、改善环境质量、保护人类健康和维持生态平衡，对长程差分吸收光谱（DOAS）空气质量监测仪的有关技术要求所做的统一规定，它在我国环保工作中有着极其重要的意义和不可替代的作用。具体体现在：

第一，规范国产 DOAS 空气质量监测仪生产和使用。我国环境空气自动监测系统中，国产 DOAS 系统占有较大的比重。为了满足 DOAS 系统产品的科研生产、用户使用和监督管理的需要，规范 DOAS 系统的产品国家技术标准,编制规范 DOAS 系统产品技术标准具有重要的意义。

第二、检验和控制引进 DOAS 空气质量监测仪质量。长期以来，我国对引进系统缺乏必要的许可检验认证，更缺乏进行许可认证的技术依据。

本仪器主要监测大气中二氧化硫、二氧化氮和臭氧，其对应的国家标准为《环境空气质量标准》（GB3095-96），限值如下表所示：

表 1 《环境空气质量标准》浓度限值

污染物名称	取值时间	浓度限值			浓度单位
		一级标准	二级标准	三级标准	
二氧化硫	年平均	0.02	0.06	0.10	mg/m ³ (标准状态)
	日平均	0.05	0.15	0.25	
	1 小时平均	0.15	0.50	0.70	
二氧化氮	年平均	0.04	0.04	0.08	
	日平均	0.08	0.08	0.12	
	1 小时平均	0.12	0.12	0.24	
臭氧	1 小时平均	0.12	0.16	0.20	

3. 国内外相关标准研究

3.1. 发达国家相关的环境标准体系

当今，随着环境恶化程度的逐步加深和人们对自身健康的关注，环境问题俨然成了各国政府高度关注的焦点问题。作为发达国家的美国，已经立法授权美国国家环保局（EPA）保护国家的空气，水和陆地资源。在国家环境法律的授权之下，EPA 力图去形成和执行一系列可相互包容的动作，用来平衡和协调人类的活动和支持人类生活的自然系统之间的关系。为此，该局制定了环境技术鉴定计划（ETV）来鉴定有创新发明的环境技术的行为特征，并向所有的媒体和大众报告这个详细的信息，从而来充分加速环境技术产品对市场的准入。目前，ETV 已经包含了 12 个环境技术领域的各种技术，并且每种技术都有其详细的数据信息和技术标准。此外在发达国家中，英国环保局也指定了监测标准计划（MCERTS）来帮助高质量的环境测量，其在对 SO₂、NO₂、O₃、颗粒物、金属、苯等的监测方面都给出了详细的标准：如 BS EN 15483-2008 环境空气质量.使用 FTIR 光谱法测量近地面大气环境、BS EN 14211-2005 环境空气质量.利用化学发光测量二氧化氮和一氧化氮浓度的标准方法、BS EN 14212-2005 环境空气质量.利用紫外线荧光测量二氧化硫浓度的标准方法、BS EN 14625-2005 环境空气质量.用紫外线光度测量法测量臭氧浓度的标准方法、BS EN 14626-2005 环境空气质量.用非色散红外线光谱法测量一氧化碳浓度的标准方法、BS EN 14902-2005 环境空气质量.测量悬浮颗粒物 PM 10 成分中 Pb、Cd、As 和 Ni 的标准方法

等。美国和英国同时各自均有针对采用 DOAS 技术仪器的标准；美国标准为《Environmental Technology Verification (ETV) Program Case Studies: Demonstrating Program Outcomes National Risk Management Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio》；英国标准为《Performance Standards for Open Path Ambient Air Quality Monitoring Systems using Differential Optical Absorption Spectrometry (DOAS)》。（源自英美环保局官方网站）

3.2. 国内外环境监测技术规范 and 标准制定情况

美国国家环保局的 ETV 计划总目标是寻求在环境技术中的设计、销售、许可认定、购买，以及使用过程中提供高质量和可互相评价的数据，加快对先进高效的技术进行吸收和利用的速度，达到更好的为环境保护服务的目的。它制定了针对先进环境监测技术的鉴定测试和质量保证大纲，大量环境光学监测技术如长程差分吸收光谱技术(DOAS)、调谐半导体激光光谱技术(TDLAS)、开放光路傅立叶红外光谱技术(OP-FTIR)、激光诱导荧光技术(LIF)等被认证为环境监测的等效方法和参考方法。英国环保局的环境监测计划旨在帮助高质量的环境监测，其在对 SO₂、NO₂、O₃、颗粒物、金属、苯等的监测方面都给出了详细的标准。

在这些监测方法中，由于 DOAS 监测方法是在线实时监测，测量结果是大范围的平均浓度，监测结果更具有区域代表性，更有利于空气质量的表征；另外能够进行远程登录、远程维护、远程控制 and 测量分析参数的调整，在测量过程中无需采样，维护成本低。所以，这种仪器在国内外得到迅速推广和运用。

上世纪 90 年代以来，瑞典，美国等一些公司相继推出了 DOAS 产品，并且有的 DOAS 产品已获得 EPA 的认证，分别在最小检测限、光源强度的线性、浓度的线性、准确度、精度和外界干扰上给出了具体的标准数据。例如 Opsi 公司的产品 AR-500 紫外长程监测系统，采用了 DOAS 技术，被 EPA 认证为 SO₂、O₃、NO₂ 监测的参考方法和等效方法，认证的等效方法编号为别对应为：EQSA-0495-101、EQNA-0495-102、EQOA-0495-103。500m 光程时，监测范围指标，在 500m 光程时，NO₂ 为 0-2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，SO₂ 为 0-5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，O₃ 为 0-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。探测限指标，在 500m 光程、1 分钟积分时间时，NO₂ 为 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，SO₂ 为 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，O₃ 为 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。零位漂移指标，在 500m 光程、时间为 1 个月时，NO₂ 为 $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，SO₂ 为 $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，O₃ 为 $\pm 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。量程漂移指标，时间为 1 个月时，NO₂ 优于 $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，SO₂ 优于 $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，O₃ 优于 $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。量程漂移指标，时间为 1 年时，NO₂ 优于 $\pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，SO₂ 优于 $\pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，O₃ 优于 $\pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。线性误差指标，在监测范围内时，NO₂ 优于 $\pm 1\%$ ，

SO₂ 优于±1%，O₃ 优于±1%。

英国环保局则制定了更为详细、更多气体成分的 DOAS 标准数据。其对 SO₂、NO_x、O₃、CO、氨、甲醛、苯、甲烷等气体进行测试，分别给出了不同气体在响应时间、重复精度、线性度、零位漂移、量程漂移、与环境温度的相关性、与供电电压的相关性、气体干扰等方面给出了具体的标准数值。具体数据见表 2、表 3。Opsis 公司的 AR-500 监测系统也获得了英国 MCERTS 标准的认证，认证号为：Sira MC 040048/01

表 2 对不同监测通道的 DOAS 系统性能指标（外场测量）

性能参数	性能标准							
	SO ₂	NO,NO ₂	O ₃	CO	氨	甲醛	苯	甲烷
维护周期	14 天-3 个月	14 天-3 个月	14 天-3 个月	14 天-3 个月	14 天-3 个月	14 天-3 个月	14 天-3 个月	14 天-3 个月
零点漂移 (超过维护周期)	≤极限值的 5%	≤极限值的 5%	≤极限值的 5%	≤极限值的 5%	≤检定范围的 5%	≤检定范围的 5%	≤检定范围的 5%	≤检定范围的 5%
量程漂移 (超过维护周期)	≤极限值的 5%	≤极限值的 5%	≤极限值的 5%	≤极限值的 5%	≤检定范围的 5%	≤检定范围的 5%	≤检定范围的 5%	≤检定范围的 5%
外场重复精度	≤3 个月平均值 的 5%	≤3 个月平均值的 5%	≤3 个月平均值的 5%	≤3 个月平均值的 5%	≤3 个月平均值的 5%	≤3 个月平均值的 5%	≤3 个月平均值的 5%	≤3 个月平均值的 5%
数据有效率	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%

以上可见发达国家已经建立了相当完善的环境标准，针对具体仪器已经给出了详细的标准数值，监测技术与方法体系，领先优势十分明显。

在上世纪九十年代本世纪初，我国已经成功开发出了长光程差分光学吸收光谱空气质量自动监测系统，但由于我国起步较晚，目前虽然建立《环境空气自动监测技术规范》，对保证自动监测数据质量起到技术指导作用，但至今还没有系统的关于 DOAS 系统的产品的国家技术标准。

4. 标准制定的基本原则和技术路线

4.1. 制定标准的基本原则

- 1、依据国家对环境空气质量自动监测技术发展的要求；
- 2、综合国内外 DOAS 空气质量监测仪现状和发展趋势，考虑与国际技术、产品接轨。

4.2. 标准制定的技术路线

在调研国内外大量同类产品的基础上，参照国家城市空气质量监测子站规范，调研用户的实际需求而制定。有关技术要求和基本参数的制定依据 HJ/T193-2005《环境空气质量自动监测技术规范》、GB3095-1996《环境空气质量标准》等有关标准制定。

5. 标准主要技术内容解释

5.1. 本标准的前言

依照环保总局 2006 年第 41 号文件中有关环境保护标准前言的编写规定，并根据 GB/T 1.1 的要求，编写本标准的前言。

5.2. 本标准的适用范围

本标准规定了采用长程差分吸收光谱（DOAS）系统进行空气质量监测的各类国内外仪器的技术性能要求和性能试验方法，适用于该类仪器的研制生产和性能检验。

5.3. 规范性引用文件

本标准引用的标准及条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

5.4. 术语和定义

列举本标准的术语并对其进行定义。如：气态污染物、零点漂移、量程漂移、等效程长、长程差分吸收光谱技术、光程、示值跨度、标准浓度气体等。

气态污染物：气态污染物 包括气体和蒸汽。气体是某些物质在常温、常压下所形成的气态形式。常见的气态污染物有：CO、SO₂、NO₂、NH₃、H₂S 等。蒸汽是某些固态或液态物质受热后，引起固体升华或液体挥发而形成的气态物质。例如：汞蒸汽、

苯、硫酸蒸汽等。蒸汽遇冷，仍能逐渐恢复原有的固体或液体状态。

零点漂移：监测系统在连续 24h 内不做调节，测量没有经过大气吸收并无待测污染物时系统所显示的浓度示值的变化情况，用浓度示值变化的极大值表示。

量程漂移：监测系统在连续 24h 内不做调节，采用等效程长方法，对等效浓度为满量程 80%的污染物分时进行检测，得到的浓度变化情况，用浓度变化的最大偏差表示。

等效程长法：根据光谱吸收定理 $A=KCL$ ，气态污染物的浓度 C 和吸收光程长度 L 对测量结果的贡献具有等价性，采用较短的样品池和输入较高浓度的气态污染物，达到长光程下对低浓度气态污染物进行测量的等效方法。

长程差分吸收光谱技术：采用差分吸收光谱(Differential Optical Absorption Spectroscopy, 简称 DOAS) 方法进行基于长程吸收的大气监测技术。

光程：DOAS 监测系统发出的光在大气中穿过的距离和大气平均折射率的乘积。本标准中的光程是指 DOAS 监测系统发出的光经直射或/和反射后达到检测系统所经过的空间距离。

零点漂移、量程漂移、标准气体等术语含义与 HJ/T193-2005 环境空气质量自动监测技术规范相同。

5.5. 测定范围

标准规定了 DOAS 的测量光程范围和测量光谱范围。

DOAS 的典型测量气体以及测量范围见表 3：

表 3：典型测量气体以及测量范围

气体名称	化学式	光谱范围 (nm)	测量下限 Cmin		测量上限 Cmax	
			测量光程 L(m)	浓度 (v/v)	测量光程 L(m)	浓度 (v/v)
二氧化氮	NO ₂	220-450	1000	2×10 ⁻⁹	1000	500×10 ⁻⁹
二氧化硫	SO ₂		1000	2×10 ⁻⁹	1000	500×10 ⁻⁹
臭氧	O ₃		1000	2×10 ⁻⁹	1000	500×10 ⁻⁹
注：对任意光程 La,测量上限 Cmax(La)=Cmax(L)L/La						

5.6. 工作电压与频率

按常规电压和频率的波动范围规定了仪器工作的工作电压和频率范围要求。

工作电压为 220V±10%，频率为 50Hz±2%的交流电。

5.7. 仪器性能要求

DOAS 技术在大气痕量污染气体监测中，通过特征吸收光谱鉴别大气痕量污染气体的类

型和浓度，因此适用于在该波段有特征吸收的气体分子。如 SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 HCHO 、芳香族有机物、苯、甲苯、二甲苯等。而作为基于长程差分吸收光谱方法的环境空气质量监测系统必须满足 3 种常规气体 SO_2 、 NO_2 和 O_3 的监测。由于差分吸收光谱方法反演气体浓度与光谱分辨率和差分吸收信号强度有关，因此，可以利用性能稳定的 SO_2 标准浓度气体对仪器进行定标。依据 HJ/T193-2005《环境空气质量自动监测技术规范》对环境空气质量自动监测技术的要求，GB3095-1996《环境空气质量标准》对环境空气质量最高等级的标准限值的规定，结合综合国内外同类仪器性能指标规定了 DOAS 系统应满足的指标要求。

表 4 性能测试指标

序号	测量原理	差分光学吸收光谱法(DOAS) (1000m 光程)		
	测量成份	二氧化硫(SO_2)	二氧化氮(NO_2)	臭氧(O_3)
1	量程(V/V)	500×10^{-9}	500×10^{-9}	500×10^{-9}
2	最低检测限(V/V)	2×10^{-9}	2×10^{-9}	2×10^{-9}
3	零点漂移(V/V)	$\pm 5 \times 10^{-9}/24\text{h}$	$\pm 5 \times 10^{-9}/24\text{h}$	$\pm 5 \times 10^{-9}/24\text{h}$
4	20%满量程漂移(V/V)	$\pm 5 \times 10^{-9}/24\text{h}$	$\pm 5 \times 10^{-9}/24\text{h}$	$\pm 5 \times 10^{-9}/24\text{h}$
	80%满量程漂移(V/V)	$\pm 10 \times 10^{-9}/24\text{h}$	$\pm 10 \times 10^{-9}/24\text{h}$	$\pm 10 \times 10^{-9}/24\text{h}$
5	20%满量程示值误差(V/V)	$\pm 5 \times 10^{-9}$	$\pm 5 \times 10^{-9}$	$\pm 5 \times 10^{-9}$
	80%满量程示值误差(V/V)	$\pm 10 \times 10^{-9}$	$\pm 10 \times 10^{-9}$	$\pm 10 \times 10^{-9}$
6	响应时间 (s)	≤ 240	≤ 240	≤ 360
7	电压变化的影响	$\leq$ 测量范围的 3%	$\leq$ 测量范围的 3%	$\leq$ 测量范围的 3%
8	温度变化的影响	$\leq$ 测量范围的 3%	$\leq$ 测量范围的 3%	$\leq$ 测量范围的 3%

5.8. 仪器构造及基本原理

5.8.1 仪器构造

DOAS 系统通用结构主要包括光学收发单元、光谱仪单元、仪器控制单元系统、数据采集处理单元四个部分。同时必须满足 GB/T 191-2000 和 GB 4943-2001 中的内容。

a) 光学收发单元：

光源包括：氙灯和氙灯电源。

望远镜包括：望远镜框、镜筒、主球面镜（中间有孔以光纤通过）、水平和垂调节支架。

通过转动望远镜的平面镜将氙灯光反射到主镜内环光纤入口，光纤将光传输到光谱仪。

b) 光谱仪单元：

对接收光信号进行分光 and 光电转换的部分。

c) 仪器控制单元:

对光源、波长校准、光谱仪等工作状态进行控制的电路与软件部分。

d) 数据采集处理系统:

获取光谱仪中的光电转换光谱信号, 采用差分吸收光谱技术计算污染气体浓度的部分。

5.8.2 基本原理

DOAS 系统采用差分光谱吸收的原理, 通过特征差分吸收光谱鉴别环境空气中污染物气体的类型和浓度。

根据朗伯-比尔定律, 光在大气中传输遵从下列方程:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-L\left(\sum \sigma_i(\lambda)c_i + k\sigma_0\right)\right] \quad (1)$$

式中: $I(\lambda)$ —— 光在经过大气传输后, 测量得到的光谱强度;

$I_0(\lambda)$ —— 光源发出的光谱强度;

L —— 光程;

$\sigma_i(\lambda)$ —— 不同种类污染气体的吸收系数;

c_i —— 不同种类污染气体的浓度;

k —— 与大气米散射和瑞利散射相关的系数;

σ_0 —— 大气米散射和瑞利散射的综合吸收系数。

由于不同污染气体所对应的吸收光谱不同, 针对特定组份, 式(1)可归结为式(2):

$$I = I_0 \exp\left[-L(\sigma_s \cdot c_s + k\sigma_0)\right] \quad (2)$$

式中: σ_s —— 特定气体组份的标准吸收系数;

c_s —— 特定气体的浓度。

$$\ln \frac{I}{I_0} = -L\sigma_s c_s - Lk\sigma_0 \quad (3)$$

式3中, 右边第二项 $LK\sigma_0$ 是由于米散射和瑞利散射引起的综合吸收, 不具有光谱吸收的特征, 相对于第一项 $L\sigma_s c_s$ 是一缓慢变化量。通过多项式拟合的方法, 可以将式3中的缓慢变化量消除, 这样余下部分的光衰减就全部是由污染气体的光谱吸收造成的。实际计算污染物浓度是利用式4来完成的

$$c_s = \frac{1}{L\sigma_s} \ln \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

由于各种不同的污染气体吸收波段不同, 因此可以对气态污染物组分分别进行检测。系统在对各组分进行检测时其处理方式是一致的。

5.9. 检验方法

根据光谱吸收定理 $A=KCL$, 气态污染物的浓度 C 和吸收光程长度 L 对测量结果的贡献具有等价性, 采用较短的样品池和输入较高浓度的气态污染物, 达到长光程下对低浓度气态污染物进行测量的等效方法。因此, 对 DOAS 仪器的检测采用等效光程长度的方法。

本节依据 HJ/T193-2005 环境空气质量自动监测技术规范中附录 B (环境空气自动监测系统仪器验收办法) 所规定的, 对 DOAS 系统具有的性能指标进行全面的检验和实验的方法, 包括对实验用仪器、设备、试验条件等的规定, 并对主要性能检验方法和步骤进行了说明。如: 量程、最低检测限、零点漂移、量程漂移、噪声、示值误差等。

本标准在试验过程中采用的主要仪器设备:

DOAS 系统的操作条件

测量不能在大气悬浮物多和浓雾的环境下进行。

DOAS 的望远镜、光源、点控制单元等设施所在封闭的房间要满足以下条件, 环境温度: $0^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$, 相对湿度: $45\% \sim 75\%$, 大气压力: $50.0\text{kPa} \sim 106.0\text{kPa}$, 电源: $220\text{V} \pm 10\%$, $50\text{Hz} \pm 2\%$ 。

测量上限的确定

DOAS 系统是依据线性朗伯比耳定律, $I = I_0 e^{-\sigma NL}$, 其中 I 和 I_0 分别是有吸收气体和无吸收气体时的光强值, σ 是待测气体的吸收截面, N 是粒子数密度, L 是光程, 该定律满足线性的范围是 $\ln \frac{I_0}{I} \leq 0.7$, 因此, $N_{\max} = \frac{0.7}{\sigma L}$ 。在确定系统的上检测限时, 要对目标气体进行稀释, 配比得到不少于 10 个不同浓度值的稀释气体通入样品池中进行测量, 测量值和标准值浓度值进行比较, 当绝对误差超过 $\pm 10 \times 10^{-9} (\text{V/V})$ 即可认作浓度超出仪器的测量上限。

仪器噪声

在 DOAS 系统中, 系统噪声主要来源于电噪声和光噪声, 电噪声一般是由探测器本身的噪声, 以及信号在线路中的传输和数据采集电路等因素引起的, 而光噪声则由光谱仪本身的杂散光以及实际测量时进入光学系统的空气中杂散光引起的, 系统噪声对测量结果的影响起主导作用。

仪器噪声的试验是在在零光程时, 调节仪器至测量状态, 待仪器充分预热稳定后, 每隔 4min 测量一组数据, 共取 30 组, 分别表示为 $r_1 \cdots r_{30}$, 按下列公式计算的标准偏差即为

仪器对测定 SO₂、NO₂、O₃ 的测量噪声。

$$N = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{30} (r_i)^2 - \frac{1}{30} \left(\sum_{i=1}^{30} r_i \right)^2}{29}} \quad (10^{-9} \text{V/V})$$

标准未对噪声值进行规定，主要是考虑到 3 倍仪器噪声水平为最低检测限，因此通过对最低检测限值的限定，也就限定了仪器的噪声最大值。

最低检测限的测量

采用通用的 3 倍仪器噪声水平作为最低检测限。

量程

DOAS 系统的量程是指按上述过程确定的上下检测限的差值。

零点漂移

调整监测仪至零光程状态，校零后每间隔 30min 测量一组数据，连续运行 24 小时。记录系统对 SO₂、NO₂、O₃ 等待测气体的零点响应，它是由系统的系统噪声和稳定性共同作用的结果。

量程漂移

选用连续 24 小时通一定浓度的标准气或者固定放置等效量程浓度的密封样品池的方法进行。

《环境空气质量自动监测技术规范》(HJ/T193-2005) 中对环境空气质量自动监测仪器的量程漂移测量方法是“连续 24 小时通量程浓度的标准气”进行的，由于需要连续 24 小时通量程浓度的标准气，会消耗掉大量的标准气体，同时也会对环境产生污染。另一方面，“量程漂移”指标不是考察仪器测量的准确性，而是考察仪器测量的稳定性，所以检查仪器的样品浓度一定要稳定是关键。试验在石英样品池内充入一定浓度的标准气体（二氧化硫）后，密封石英样品池。结果证明，虽然存在着样品池内壁的吸附作用，但当吸附达到饱和状态后，样品池内的气体浓度就趋于稳定。试验采用在石英样品池中密封高浓度的监测标准气体，使稳定的等效浓度接近 20% 和 80% 的量程浓度，这样的样品池可以进行 20% 和 80% 的量程漂移试验，见表 5。

由于 DOAS 仪器的测定波长在 220nm~450nm 之间，光源为氙灯，紫外和可见光之间无需灯光源切换，所以在测定波长范围内选定一种测定气体进行量程漂移测定，就可确定仪器的稳定性。而二氧化硫标准气体比较稳定，所以本标准确定采用二氧化硫标准气体进行仪器量程漂移测定，而没有要求对二氧化氮和臭氧也进行仪器量程漂移测定。

表 5

最低检测限指标测试

单位: ($\times 10^{-9}$ (v/v))

SO ₂										最低检测限
1.8	0.9	1.0	1.4	1.3	1.7	0.7	0.7	0.8	0.9	D _L =0.84
1.1	0.9	1.2	1.4	1.1	1.3	1.3	1.3	1.1	1.1	
1.2	1.6	1.3	1.5	1.2	0.8	0.9	1.2	1.1	1.3	
NO ₂										最低检测限
1.3	1.4	1.2	1.2	1.1	1.1	1.5	1.2	1.0	0.9	D _L =0.6
1.0	1.4	1.4	1.1	0.8	1.3	1.2	1.0	1.4	1.5	
1.3	1.2	1.1	0.7	1.0	0.9	1.2	1.3	1.1	1.3	
O ₃										最低检测限
0.4	1.1	1.8	2.2	0.1	0.7	0.0	0.1	0.2	0.3	D _L =1.71
0.7	2.3	0.1	1.1	0.9	0.8	0.1	0.2	0.1	0.4	
0.7	0.2	0.8	0.8	1.0	1.0	0.5	0.4	0.4	0.5	

表 6

零点漂移指标测试

单位: ($\times 10^{-9}$ (v/v))

SO ₂										零点漂移
0.8	1.9	1.2	1.3	1.3	1.6	0.7	0.9	0.8	0.9	ZD=2.9
1.9	2.9	1.2	1.6	1.1	1.8	1.0	1.3	1.5	1.3	
1.2	1.4	1.1	1.0	1.6	1.8	3.0	2.8	2.1	1.7	
1.6	2.0	2.2	2.3	0.6	1.2	1.5	1.7	1.9	2.0	
2.4	2.0	1.1	1.0	1.5	0.9	1.7	1.8			
NO ₂										零点漂移
1.3	2.4	1.2	1.9	1.7	1.1	1.5	1.2	1.0	1.9	ZD=4.1
1.0	1.9	3.4	2.1	2.8	2.3	1.2	1.0	1.9	1.0	
1.3	1.5	1.1	1.7	1.9	0.9	1.2	1.3	1.8	1.3	
2.0	1.6	2.3	2.8	4.1	2.4	2.7	3.0	2.1	1.9	
3.4	2.4	2.1	1.9	0.5	1.4	1.9				
O ₃										零点漂移
2.1	2.2	2.1	2.1	2.0	2.1	2.1	2.1	1.9	1.7	ZD=2.2
1.2	1.0	0.8	1.2	1.3	0.9	1.6	0.9	0.6	1.1	
1.0	0.9	0.8	0.6	0.5	0.1	0.2	0.4	0.1	0.1	
0.4	0.3	0.5	0.7	0.8	1.4	1.2	2.1	1.7	1.8	
2.0	2.1	2.1	2.2	2.1	2.3	2.2	1.0			

表 7 20%跨度漂移指标测试 (SO₂)

时间	实测浓度值(ug/m ³)					
第 1 小时	300.2	300.6	301.4	301	301.5	301.1
	300.1	300.9	301.3	301.1	301.4	300
第 3 小时	299.8	299.3	299.0	299.5	298.6	298.8
	297.7	296.8	296.5	296.8	297.2	296.8
第 6 小时	294.9	295.1	295.3	295	295.2	294.8
	297.7	298.5	298.3	297.5	298.4	298.6
第 12 小时	299.9	299.9	300.5	300.8	300.7	299.3
	299.8	301	301.1	300.7	299.8	300.4
第 24 小时	301.7	301.5	301.6	301.8	301.3	301.8
	300.2	300.8	301	301.1	299.1	300.5
漂移	SD=301.8-2.9-297.2=1.7 ug/m ³ =5.95×10 ⁻¹⁰ (v/v)<5×10 ⁻⁹ (v/v)					
试验条件	光程：282 米，量程 0.5×10 ⁻⁶ (v/v)，20%满量程：0.5×10 ⁻⁶ (v/v)×20%×2.86=286 ug/m ³ 。 采用 50mm 的密封样品池，充入气体浓度 576 ug/m ³ ，根据等效程长法计算其等效浓度值为 297.2 ug/m ³ ，满足满量程 20%的气体浓度要求。					

表 8 80%跨度漂移指标测试 (SO₂)

时间	实测浓度值(ug/m ³)					
第 1 小时	1122.3	1123.2	1123.5	1122.7	1122.1	1123.5
	1121.4	1121.2	1122.5	1121	1120.3	1121.0
第 3 小时	1120.3	1121.1	1120	1120.3	1121.1	1120
	1120.1	1120.5	1119.5	1121.6	1121	1121.5
第 6 小时	1120.7	1120	1118.4	1119.5	1118.6	1119.7
	1119.2	1119.4	1118.3	1116.2	1119.4	1118.3
第 12 小时	1116	1116.9	1115.3	1115.4	1115.8	1116.3
	1115.9	1116	1116.4	1116.9	1116.4	1116.6
第 24 小时	1119.4	1119.7	1119	1118.6	1118.2	1118.4
	1117.8	1117.4	1117.2	1117.2	1116.4	1116.6
漂移	ZD=1123.5-2.9-1144=-17.6 (ug/m ³)=7×10 ⁻¹⁰ (v/v)<10×10 ⁻⁹ (v/v)					
试验条件	光程：282 米，量程 0.5，80%满量程：0.5×10 ⁻⁶ (v/v)×80%×2.86=1144ug/m ³ 。 采用 2 个 50mm+一个 mm 100 的密封样品池，充入气体浓度等效浓度分别是 536 ug/m ³ 、292 ug/m ³ 、295 ug/m ³ ，合计 1123 ug/m ³ ，可以满足满量程 80%的气体浓度要求。					

表 9 20%跨度示值误差测试 (SO₂)

时间	实测浓度值(ug/m ³)					
2010 年 9 月 14 日	300.2	300.6	301.4	301	301.5	301.1
	300.1	300.9				
示值误差	$\delta = 301.5 - 297.2 = 4.3 \text{ ug/m}^3 = 1.5 \times 10^{-9} (\text{v/v}) < 5 \times 10^{-9} (\text{v/v})$					
试验条件	光程: 282 米, 量程 $0.5 \times 10^{-6} (\text{v/v})$, 20%满量程: $0.5 \times 10^{-6} (\text{v/v}) \times 20\% \times 2.86 = 286 \text{ ug/m}^3$ 。 采用 50mm 的密封样品池, 充入气体浓度 576 ug/m ³ , 根据等效程长法计算其等效浓度值为 297.2 ug/m ³ , 满足满量程 20%的气体浓度要求。					

表 10 80%跨度示值误差测试 (SO₂)

时间	实测浓度值(ug/m ³)					
2010 年 9 月 15 日	1122.3	1123.2	1123.5	1122.7	1122.1	1123.5
	1121.4	1121.2				
示值误差	$\delta = 1123.5 - 1123 = -0.5 (\text{ug/m}^3) = 0.17 \times 10^{-9} (\text{v/v}) < 10 \times 10^{-9} (\text{v/v})$					
试验条件	光程: 282 米, 量程 $0.5 \times 10^{-6} (\text{v/v})$, 80%满量程: $0.5 \times 10^{-6} (\text{v/v}) \times 80\% \times 2.86 = 1144 \text{ ug/m}^3$ 。 采用 2 个 50mm 和 1 个 100 mm 的密封样品池, 充入气体浓度等效浓度分别是 536 ug/m ³ 、292 ug/m ³ 、295 ug/m ³ , 合计 1123 ug/m ³ , 满足满量程 80%的气体浓度要求。					

表 11 20%跨度漂移指标测试 (NO₂)

时间	实测浓度值(ug/m ³)				
第 1 小时	253.4	256.9	255.2	259.9	259.7
	259.4	258.3	258.4	254.9	254.8
第 3 小时	261.4	261.4	261.3	261.5	261.6
	261.7	261.6	262.0	262.2	262.2
第 6 小时	253.1	252.9	253.2	253.2	254.4
	261.9	261.9	261.2	262.0	261.8
第 12 小时	262.4	261.7	262.2	260.3	261.5
	261.6	260.6	260.5	260.6	262.3
第 24 小时	247.5	248.4	248.7	249.2	249.1
	249.1	249.0	248.8	248.5	248.7
漂移	$ZD = 247.5 - 4.1 - 262.8 = 19.5 (\text{ug/m}^3) = 9.50 \times 10^{-9} (\text{v/v}) < 10 \times 10^{-9} (\text{v/v})$				
试验条件	光程: 282 米, 量程 $0.5 \times 10^{-6} (\text{v/v})$, 20%满量程: $0.5 \times 10^{-6} (\text{v/v}) \times 20\% \times 2.05 = 205 \text{ ug/m}^3$ 。 采用 200mm 和样品池, 充入气体浓度为 $196 \times 10^{-6} (\text{v/v})$ 的标准气体, 等效浓度为 262.8 ug/m ³				

表 12

80%跨度漂移指标测试 (NO₂)

时间	实测浓度值(ug/m ³)				
第 1 小时	574.9	572.6	573.3	567.2	569.7
	554.1	551.6	553.7	558.1	552.1
第 3 小时	573.5	474.5	575.6	574.6	570.4
	568.2	571.9	568.4	570.4	571.9
第 6 小时	574.5	572.9	572.8	574.2	573.0
	573.4	572.2	570.0	572.5	573.3
第 12 小时	576.8	575.7	575.7	576.0	584.0
	581.1	581.1	578.5	577.5	577.6
第 24 小时	576.5	577.7	580.0	572.9	573.2
	574.7	573.9	577.8	579.9	577.4
漂移	ZD= 551.6-4.1-568.2 =20.7(ug/m ³)=10.1×10 ⁻⁹ (v/v)=10×10 ⁻⁹ (v/v)				
试验条件	光程：282 米，量程 0.5×10 ⁻⁶ (v/v)，80%满量程：0.5×10 ⁻⁶ (v/v)×80%×2.05=820ug/m ³ 。 采用 200mm 和样品池，充入气体浓度为 425×10 ⁻⁶ (v/v)的标准气体，等效浓度为 568.2 ug/m ³				

表 13

20%跨度示值误差测试 (NO₂)

时间	实测浓度值(ug/m ³)					
2011 年 4 月 16 日	282.3	281.6	281.1	280.9	282.1	283.1
	282.1	283.4				
示值误差	$\delta = 282.1 - 284.1 = -2.0 \text{ ug/m}^3 = 9.7 \times 10^{-10} (\text{v/v}) < 5 \times 10^{-9} (\text{v/v})$					
试验条件	光程：282 米，量程 0.5×10 ⁻⁶ (v/v)，20%满量程：0.5×10 ⁻⁶ (v/v)×20%×2.86=286 ug/m ³ 。 采用 100mm 的样品池，充入气体浓度 425×10 ⁻⁶ (v/v)，根据等效程长法计算其等效浓度值为 284.1 ug/m ³ ，满足满量程 20%的气体浓度要求。					

表 14

80%跨度示值误差测试 (NO₂)

时间	实测浓度值(ug/m ³)					
2011 年 4 月 16 日	558.4	555.3	555.1	556.3	557.2	556.9
	556.8	555.1				
示值误差	$\delta = 556.8 - 568.2 = -11.4 (\text{ug/m}^3) = 5.55 \times 10^{-10} (\text{v/v}) < 10 \times 10^{-9} (\text{v/v})$					
试验条件	光程：282 米，量程 0.5×10 ⁻⁶ (v/v)，80%满量程：0.5×10 ⁻⁶ (v/v)×80%×2.05=820ug/m ³ 。 采用 1 个 200 mm 的样品池，充入气体浓度是 425×10 ⁻⁶ (v/v)，满足满量根据等效程长法计算其等效浓度值为 568.2ug/m ³ ，程 80%的气体浓度要求。					

响应时间

响应时间也当被考虑为性能测试的一部分。响应时间的计算是在单一气体操作模式下所计算出的。在参考文献 Performance Standards for Open Path Ambient Air Quality Monitoring Systems using Differential Optical Absorption Spectrometry (DOAS)中规定了最低的性能要求是响应时间要低于所要求的平均时间 25%，并提供了在英国收集到的环境大气质量信息中的平均时间的样本见表 11。

表 15 在英国的取样和报道中所使用的平均时间

污染气体	典型的平均时间 (T _a)	响应时间 (s)
苯	1 小时	≤900
一氧化碳	15 分钟	≤225
二氧化氮	15 分钟	≤225
臭氧	15 分钟	≤225
二氧化硫	15 分钟	≤225
氨	未指定	
甲醛	未指定	
甲苯	未指定	
二甲苯	未指定	
甲烷	未指定	

本技术要求参考国外要求并结合国内仪器现状给出了不同单一气体模式下的响应时间。

电压及温度变化的影响

在 DOAS 系统运行期间，突然变化的电压和温度会对测量结果造成一定的影响。英国 MCERTS 认证的标准中规定了电压和温度对测量结果的影响百分比均规定小于测量范围的 2%。本技术要求则结合国内电压正常电压的波动范围和室内温度可控的条件以及国内仪器规定了不同变化下的影响百分比。

5.10. 标识

本标准对系统具有的标识进行规定，要求符合国家的 GB/T 191-2000 包装储运图示标志、GB/T 2423.1-2001 电工电子产品基本环境试验规程、GB/T 2423.2-2001 电工电子产品基本环境试验规程、GB/T 2423.3-1993 电工电子产品基本环境试验规程的有关规定。

5.11. 操作说明书

规定了操作说明书中至少必须说明的有关事项。

仪器工作在 $220\text{V}\pm 10\%$ ， $(50\pm 2)\text{Hz}$ 的交流电，装置最大电消耗不大于 0.6kW 。

系统设备应保证接地，必须先关断电源才可以进行单色仪、氙灯、电源以及测量系统的移动。

当调整、预调和操作 DOAS 时，不可移动氙灯的保护罩，并且在调整时，不可以直接看光源，需戴墨镜，避免氙灯产生的紫外线对人眼的伤害。

不要把 DOAS 与化学活动性强的物品接触。

供暖设备离 DOAS 的距离大于 1.5m

工作室里必须保证有一个 $400\text{mm}\times 400\text{mm}$ 的窗户，以保证安装望远镜可以进行测量。

工作室里必须保证没有高浓度的 O_3

安装与装配 DOAS

如果冬天运输 DOAS，不能马上打开包装，必须在 24h 后方可打开，还要保证无外部的运输中对设备的机械损害。

按如下程序安装 DOAS：装配望远镜，安装测量系统，连接电缆线，调整与校准。

5.12. 校验

校验分为日常校验和监督校验两种方式。

日常校验：

示值误差、零点漂移每月至少进行一次现场校验。

每周要检查光强数据，标准偏差；

每两周要做一次精度测试；

每个月要对发射器，接收器，光览等做一次光学检查；硬盘数据备份；参比较准；

每三个月做一次校标；

每一年做一次准确度检查，对所有的标气做一次重新鉴定；

以上要求在《环境空气质量自动监测技术规范》（HJ/T193-2005）有规定，所以本标准规定日常校验按《环境空气质量自动监测技术规范》（HJ/T193-2005）要求进行

监督校验：安装的连续监测系统必须进行定期校验，并将定期校验结果报送环保行政主管部门，定期校验由具有相应资质的监督机构承担。

5.13. 说明

(1) 在开题报告中, 对于 DOAS 的指标检测规定了 SO_2 、 NO_2 、 O_3 三个参数, 在标准制定过程中将参考国外对该类仪器的要求, 本技术要求中增加了响应时间、电压变化影响和温度变化影响的技术指标要求。

(2) 国内购置的 NO_2 标准气体的稳定性差别非常大, 某一厂家的 NO_2 标准气体根本无法进行试验, 主要表现在检测的结果与理论值偏小数倍, 且检测结果的稳定性极差, 波动无常。国家标准物质中心的 NO_2 标准气体试验结果尚可, 因此 NO_2 标准气体的稳定性对 NO_2 技术指标的检测结果显示影响较大。

(2) NO_2 标准气体不能象 SO_2 一样制成浓度稳定的密封样品池, 检测过程会消耗大量的高浓度 NO_2 标准气体, 污染环境。

(3) 检测 O_3 指标时需要高浓度的 O_3 发生器, 该仪器目前国内不能生产, 需国外采购。

6. 标准实施的建议

本标准为首次制定, 建议在实施过程中先试行一段时间, 根据实际应用情况, 进行进一步的修订完善, 以适应环境保护技术规范制修订工作的发展要求。

7. 参考文献

- 1、 The Environmental Technology Verification Program
- 2、 Environmental Technology Verification Report Opsis INC. AR-500 Ultraviolet Open-Path Monitor
- 3、 ETV Program Case Studies: Demonstrating Program Outcomes
- 4、 Performance Standards for Open Path Ambient Air Quality Monitoring Systems using Differential Optical Absorption Spectrometry (DOAS)
- 5、 Performance Standards for Indicative Ambient Particulate Monitors
- 6、 Performance Standards for Continuous Ambient Air Quality Monitoring Systems
- 7、 Technical Assistance Document For The National Ambient Air Toxics Trends And Assessment Program
- 8、 Differential Optical Absorption Spectroscopy principles and applications U. Platt. J. Stutz.