

长光程与传统点式污染气体监测技术对比

李月清¹ 朱彬¹ 安俊琳¹

摘要

结合2类大气成分观测仪器的技术特点,对 OPSIS AB DOAS 系统和 Thermo Scientific EMS 系统分别监测的南京郊区 2009 年冬季和 2010 年春季 O_3 、 NO_2 、 SO_2 质量浓度数据进行了质量控制和分析对比,简要分析了这3种气体浓度的季节变化特征.对 2009 年秋季分别采用2种仪器观测的南京城区和郊区的污染情况进行了对比,分析了城郊差异.结果表明:2套系统对相同气体的测量结果相关性较好,DOAS 系统的测量值受大气中水汽和气溶胶影响较大,普遍高于 EMS 系统,绝对值相差范围在 14% ~ 25% 之间;南京郊区冬季大气中 SO_2 和 NO_2 质量浓度较高, O_3 质量浓度较低,春季反之; NO_2 质量浓度曲线与 O_3 呈负相关;秋季城区 NO_2 质量浓度较高,日变化呈双峰型,郊区呈单峰型;城郊 O_3 日变化均呈单峰型,城区日变化幅度较大; SO_2 日变化在城区呈单峰型,在郊区呈双峰型.

关键词

DOAS 系统;EMS 系统;质量控制;对比分析

中图分类号 X851

文献标志码 A

收稿日期 2011-01-16

资助项目 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB426313);国家自然科学基金(4087-5078);教育部博士点基金(20093228110003)

作者简介

李月清,男,硕士生. li.yue.ching@gmail.com
朱彬(通信作者),男,博士,教授,主要从事大气化学和大气环境研究. binzhu@nuist.edu.cn

0 引言

有效、可靠的实验数据是科学研究的重要基础.在具体的观测实验中,由于仪器本身性能、精度的局限和实验人员在操作中产生的误差,所得到的原始数据必须经过适当处理后才能用于进一步研究.因此,对观测实验数据采取严格有效的质量控制手段在科学研究中必不可少.国家质量技术监督局 1999 年发布了《测量不确定度评定与表示》^[1],对测量中的数据误差和处理方法进行了规范.在测量不确定度的评估与处理方面,前人也进行了一些研究^[2-3],但对质量控制的具体处理方法和过程的介绍较为笼统.

本文对瑞典 OPSIS AB 公司的 DOAS 系统和美国 Thermo Scientific 公司的 EMS 系统监测数据进行质量控制,对处理结果进行对比分析,并利用多点观测资料进行验证.在前人工作的基础上,着重研究以下 2 个问题:

1) 2 套系统在不同季节共同测量的多种污染气体(NO_2 、 O_3 、 SO_2)浓度的原始数据(5 min 1 次)而非统计平均数据(小时平均、日平均)是否具有可比性;

2) 分析 2 套系统测量值的线性关系,利用多仪器多点外场观测资料进行验证和对比分析.

1 观测仪器及质量控制

1.1 仪器简介

观测采用 2 套系统,一套为瑞典 OPSIS AB 公司的双光路 DOAS AQM 系统——AR500 系统,另一套为美国 Thermo Scientific 公司的 EMS 系统(包括 42i 化学发光 NO - NO_2 - NO_x 分析仪、49i 紫外发光 O_3 分析仪、43i 脉冲荧光 SO_2 分析仪).仪器主要参数如表 1 所示.

DOAS 系统(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS),利用气体分子对光能产生吸收的基本原理来测量大气中所含气体分子的种类及浓度^[6],由德国 Herdelberg 大学的 Plat 等^[7-8]首次将其应用到对大气痕量气体的观测中.DOAS 系统测量的是一段光程气体的平均浓度,测量误差与标准物质的标准值相关^[9].EMS 系统采用的是传统的点式监测方法,分别采用化学发光法、紫外发光法和脉冲荧光法测量大气中的 NO_x 、 O_3 、 SO_2 浓度,该方法对仪器内部温度的依赖性较强^[10].

¹ 南京信息工程大学 中国气象局大气物理与大气环境重点开放实验室,南京,210044

表1 DOAS系统和EMS系统主要参数^[4-5]

Table 1 Main parameters of DOAS system and EMS system

仪器名称	最低检测限	零点漂移	跨度漂移
42i 化学发光 NO-NO ₂ -NO _x 分析仪	0.4 × 10 ⁻⁹	<0.4 × 10 ⁻⁹ /d	±1%/d
EMS 系统	49i 紫外发光 O ₃ 分析仪	0.5 × 10 ⁻⁹	<1.0 × 10 ⁻⁹ /d <1%/mon
	43i 脉冲荧光 SO ₂ 分析仪	0.5 × 10 ⁻⁹	<1.0 × 10 ⁻⁹ /d ±1%/d
DOAS 系统	NO	2 μg/m ³	±4 μg·m ⁻³ /d ±2%/mon
	NO ₂	1 μg/m ³	±2 μg·m ⁻³ /d ±2%/mon
	O ₃	2 μg/m ³	±4 μg·m ⁻³ /d ±2%/mon
	SO ₂	1 μg/m ³	±2 μg·m ⁻³ /d ±2%/mon

1.2 监测点

监测点位于南京浦口高新区的南京信息工程大学内,东邻交通繁忙的宁六公路,东北部约3~6 km处是大型工业区,南、北部是居民生活区和农田.该地区工业废气、烟尘、生活废气及汽车尾气排放量较大,SO₂、CO、NO₂污染较为严重,并与人类活动排放的挥发性有机物(VOCs)发生光化学反应产生O₃^[11].

EMS系统放置在东校区的气象楼顶楼实验室内,海拔62 m,北纬32°12',东经118°42'01",进气管通向室外,室内保持恒温;DOAS系统接收端安装在实验室同一位置,角反射镜阵列安装在另一建筑楼顶,光程为324 m.

1.3 仪器校准

为保证仪器的正常运转和实验数据的有效性、可靠性,必须定期对DOAS系统和EMS系统进行检查、校准.本文研究的2次阶段观测实验前后均对2套系统的参数进行了检查,对DOAS系统进行了多点校准,对EMS系统进行了零跨校准,确保仪器各个部件运转正常.在实验过程中,定期对2套系统进行常规检查.检查的内容如表2所示.

表2 DOAS系统和EMS系统常规检查

Table 2 Routine examination of DOAS system and EMS system

仪器	检查项目	检查周期
DOAS 系统	系统检查;光强数据、偏差值是否正常	每周
	发射器、接收器、光纤等光学检查;硬盘数据备份	每月
	参比校准、跨度校准、波长精确度测试	每年
EMS 系统	室温、进气口气体流量、背景值、系数是否正常	每天
	更换进气口滤膜;零跨校准	每周
	观测数据下载、备份	每月

1.4 可能的误差来源

实验数据可能的误差主要包括以下3个部分.

1) 仪器本身的误差.原始观测值序列中存在部分短时间内产生突变的野点,这部分误差主要是由于仪器本身的不稳定性造成的.

2) 人员记录和操作产生的误差.由于EMS系统需要定期进行零跨校准,实验人员在记录校准时间、调整仪器背景值及系数过程中会产生一定误差.

3) 单位转换中产生的误差.由于2套系统所使用的单位不同,必须转换成统一的单位才能作进一步的对比分析,而转换公式中包括观测点气温、气压等气象要素,这些数据的测量误差会反馈到对比分析中.

2 数据质量控制与对比分析

2.1 数据质量控制

对比实验数据选用2009年冬季(2009-12-01—2010-01-30)和2010年春季(2010-04-01—2010-04-20),2套系统同步监测的每5 min监测数据共计137 798组.

由于EMS系统每周进行1次零跨校准,必须根据标定记录对原始数据进行修正.校准的数学表达式可表示为

$$Y = kX + b. \quad (1)$$

式(1)中 Y 为响应体积分数,斜率 k 为标定系数, X 为等效标准气体体积分数,截距 b 为标定背景值.

相邻2次时间 t_1 、 t_2 的标定系数分别表示为 k_1 、 k_2 ;背景值表示为 b_1 、 b_2 .某时刻 t 未修正的响应体积分数和等效标准气体体积分数分别记为 y_0 、 x_0 ;修正后记为 y 、 x .则有

$$x_0 = \frac{y_0 - b_1}{k_1}, \quad (2)$$

$$k = \frac{t - t_1}{t_2 - t_1}(k_2 - k_1) + k_1, \quad (3)$$

$$b = \frac{t - t_1}{t_2 - t_1}(b_2 - b_1) + b_1. \quad (4)$$

将上述3式代入式(1)中,得

$$y = \left[\frac{t - t_1}{t_2 - t_1}(k_2 - k_1) + k_1 \right] \frac{y_0 - b_1}{k_1} + \frac{t - t_1}{t_2 - t_1}(b_2 - b_1) + b_1. \quad (5)$$

得到修正后的 y 、 x 后,再根据仪器参数和维护记录对数据进行筛选,剔除低于仪器最低检测限和维护时间段的记录^[12],得到128 686组数据,占原始

数据量的 93.4%.

对上述得到的数据使用假定高斯分布法^[13]进行距平分析. 每 3 h 测得的污染气体浓度值记为 x_1, x_2, \dots, x_i , 其标准差记为 σ . 以 $\pm 3\sigma$ 为界限, 将距平超过 $\pm 3\sigma$ 的值视为野点予以剔除, 得到数据共计 128 197 组, 占修正、剔除后数据量的 99.6%.

由于 2 套系统测量值的单位不同(EMS 系统采用体积分数单位 10^{-9} ; DOAS 系统采用质量浓度单位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 为了便于进一步比较分析, 本文统一采用质量浓度单位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示污染气体浓度, 对 EMS 系统测量的数据进行单位转换. 转换公式如下:

$$C_M = \frac{M}{22.4} C_V \frac{273.15}{273.15 + T} \frac{p}{1013.25}. \quad (6)$$

式(6)中: C_M 为污染气体质量浓度; M 为气体相对分子质量; C_V 为测定的污染气体体积分数; T 为温度; p 为气压. 其中, T, p 为实测值, 数据来源于中国气象局综合观测培训实习基地(位于南京信息工程大学西校区, 距观测点约 1.5 km) 常规气象资料.

根据《环境空气质量自动监测技术规范》^[14] 对各项污染物数据统计的有效性规定, 剔除每小时少于 45 min 采样的数据后算得小时平均数据共计 11 446 组; 剔除每日少于 18 h 采样的数据算得日平

均数据共计 449 组.

表 3 剔除及统计平均后的数据量

Table 3 The amount of data after eliminating and statistical averaging

时间	剔除数据/组 (总数据/组)		小时平均 数据/组		日平均 数据/组	
	DOAS	EMS	DOAS	EMS	DOAS	EMS
2009 年冬	950(52 485)	2 442(50 765)	3 716	3 984	135	162
2010 年春	798(17 268)	411(17 280)	1 348	1 392	53	58

2.2 仪器初步对比及污染特征分析

图 1 所示为 DOAS 系统与 EMS 系统测量的 NO_2 、 O_3 和 SO_2 小时平均质量浓度.

从图 1 中可以看出, 经过简单的统计方法(小时平均)处理后, NO_2 、 O_3 和 SO_2 浓度曲线拟合较好, DOAS 系统的测量值普遍比 EMS 系统高.

城市低层大气中的 NO_2 主要来源于汽车尾气的排放, O_3 由人类活动排放的 VOCs、 NO_x 和 CO 在太阳光的作用下经过一系列复杂的光化学反应生成, SO_2 来源于含硫矿物燃料、生物质的燃烧和土壤排放^[15]. 图 2 所示为 3 种污染气体的日平均质量浓度. 可以看出: 冬季由于人为燃烧采暖活动频繁, 大

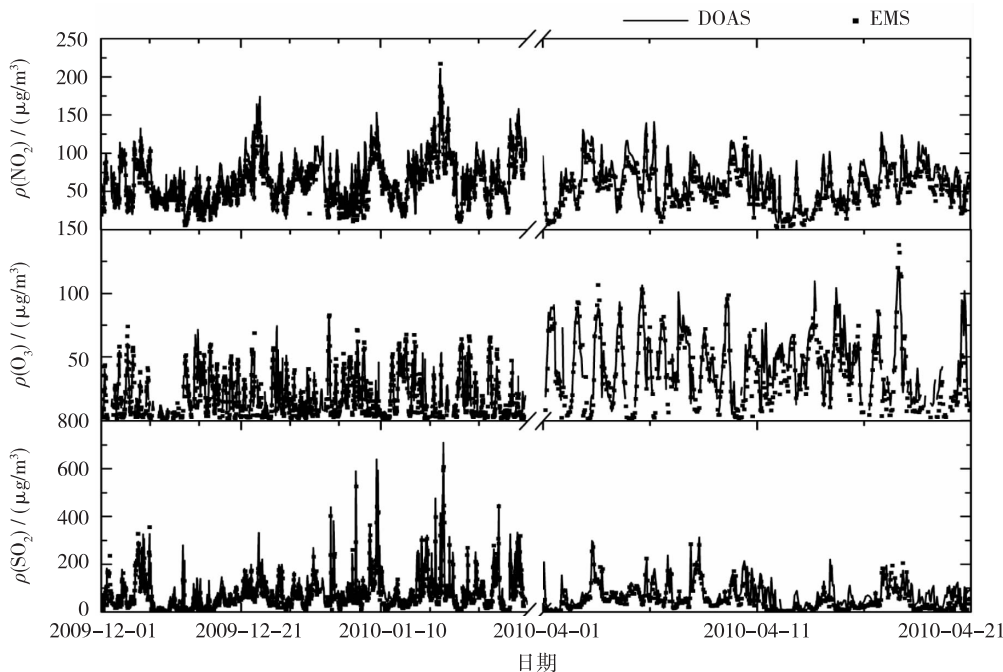


图 1 2 套系统测量的污染气体小时平均质量浓度

Fig. 1 Hourly average concentration of atmospheric pollutants measured by the two systems

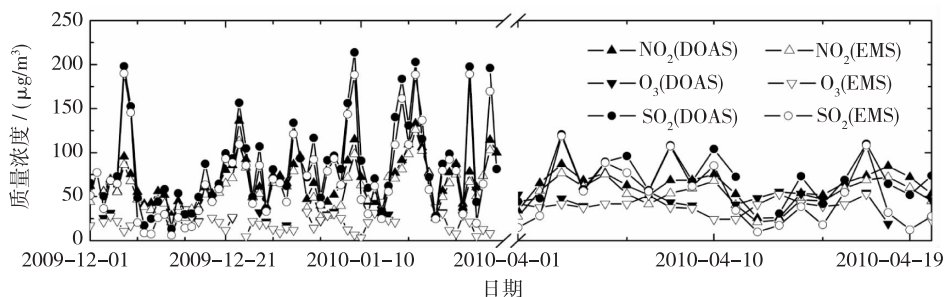


图2 2套系统测量的污染气体日平均质量浓度

Fig. 2 Daily average concentration of atmospheric pollutants measured by the two systems

气中 SO_2 质量浓度较高, 太阳辐射较弱, O_3 的光化学生成速率较小; 春季随着采暖活动的减少和太阳辐射的增强, SO_2 质量浓度较低, O_3 质量浓度较高; NO_2 质量浓度与 O_3 呈负相关, 冬季较高, 春季较低.

2.3 统计分析^[16-17]及仪器对比

为了分析2套系统的原始测量数据是否具有可比性, 利用统计分析软件 SPSS^[18] 对两者的共同记录进行对比分析.

2.3.1 相关分析

相关分析是为了找出2组数据之间是否存在显著的相关关系.

利用 SPSS 软件对2套系统的测量数据进行两两相关分析. 结果如表4所示.

从表4中可以看出: 2009年冬季和2010年春季, 2套系统测量的3种污染气体浓度数据, 相关系数均大于0.7, NO_2 数据的相关系数更是达到0.85以上; 总数据的相关系数均在0.75以上; 相关性检验的结果均为0, 表明2套系统的测量值具有较好的相关性.

表4 相关分析及显著性检验

Table 4 Correlation analysis and significance testing

相关分析		NO_2	O_3	SO_2
相关系数	2009年冬	0.907	0.705	0.755
	2010年春	0.857	0.732	0.718
	2009年冬和2010年春	0.896	0.757	0.752
显著性水平	2009年冬	0	0	0
	2010年春	0	0	0
	2009年冬和2010年春	0	0	0

2.3.2 回归分析

回归分析的目的是为了找出样本 X 和 Y 之间具体的线性表达式, 即回归方程. 回归方程的两个重要指标是判决系数 R^2 和显著性水平. R^2 越接近1表示回归方程与样本值拟合得越好; 显著性水平小于给定检验的显著性水平(一般取0.05或0.01)时, 接受回归方程近似代表变量 X 和 Y 之间的关系.

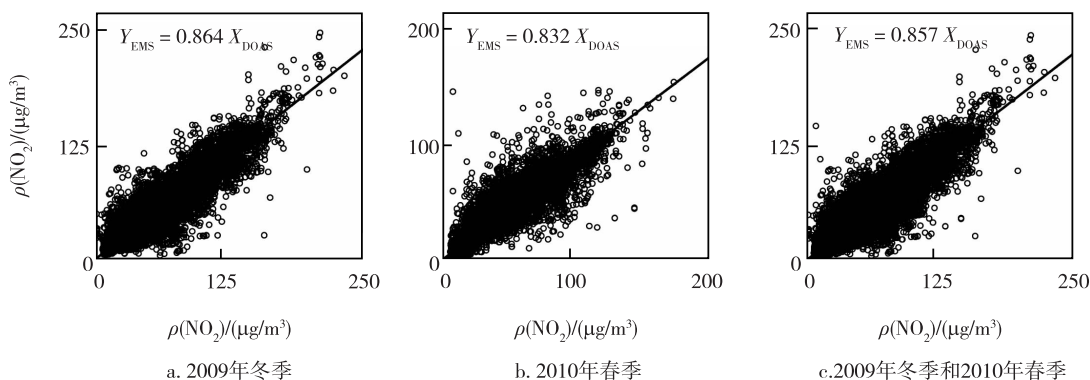
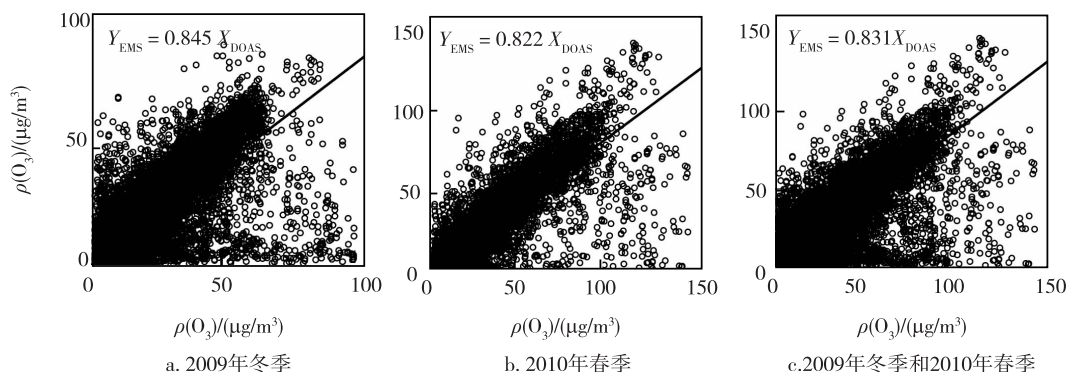
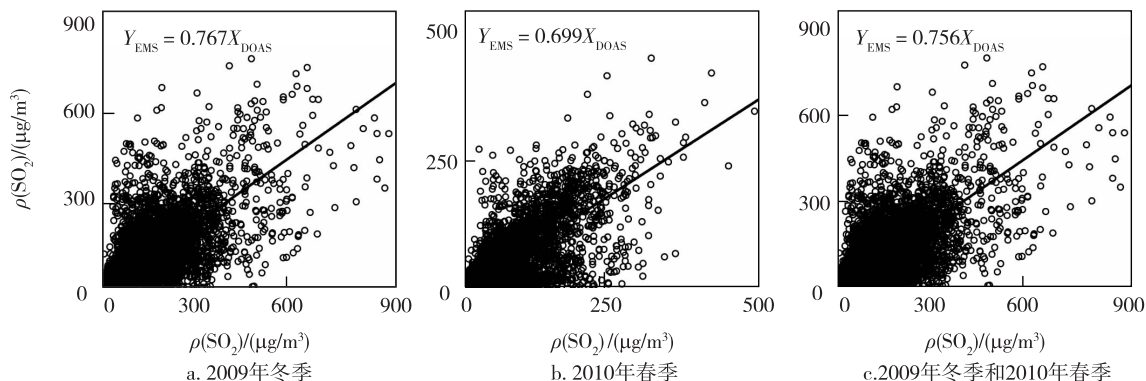
利用 SPSS 软件对2套系统的原始测量数据进行回归分析. 结果如表5所示.

将 DOAS 系统和 EMS 系统的原始测量值分别

表5 回归分析及显著性检验

Table 5 Regression analysis and significance testing

回归分析		NO_2	O_3	SO_2
回归方程	2009年冬	$Y_{\text{EMS}} = 0.864X_{\text{DOAS}}$	$Y_{\text{EMS}} = 0.845X_{\text{DOAS}}$	$Y_{\text{EMS}} = 0.767X_{\text{DOAS}}$
	2010年春	$Y_{\text{EMS}} = 0.832X_{\text{DOAS}}$	$Y_{\text{EMS}} = 0.822X_{\text{DOAS}}$	$Y_{\text{EMS}} = 0.699X_{\text{DOAS}}$
	2009年冬, 2010年春	$Y_{\text{EMS}} = 0.857X_{\text{DOAS}}$	$Y_{\text{EMS}} = 0.831X_{\text{DOAS}}$	$Y_{\text{EMS}} = 0.756X_{\text{DOAS}}$
判决系数 R^2	2009年冬	0.964	0.793	0.766
	2010年春	0.945	0.846	0.748
	2009年冬, 2010年春	0.960	0.822	0.763
显著性水平	2009年冬	0	0	0
	2010年春	0	0	0
	2009年冬, 2010年春	0	0	0

图3 2套系统 NO₂ 质量浓度测量值相关关系(横坐标为 DOAS 系统测量值、纵坐标为 EMS 系统测量值)Fig. 3 Scatter plots for NO₂ concentration图4 2套系统 O₃ 质量浓度测量值相关关系(横、纵坐标分别为 DOAS、EMS 系统测量值)Fig. 4 Scatter plots for O₃ concentration图5 2套系统 SO₂ 质量浓度测量值相关关系(横、纵坐标分别为 DOAS、EMS 系统测量值)Fig. 5 Scatter plots for SO₂ concentration

作为横坐标和纵坐标,绘制两套系统对3种污染气体质量浓度测量值的相关图,如图3—5所示。

由图3可知,2009年冬季2套系统对NO₂浓度的测量值呈0.864倍的线性关系,2010年春季的测量值呈0.832倍的线性关系,回归方程的判决系数分别为0.964和0.945,显著性水平均为0.2套系统

不同季节的测量值具有显著的线性关系。从总数据的相关图示来看,原始测量数据集中分布在斜率为0.857的直线及其两边,表明DOAS系统对NO₂质量浓度的测量值比EMS系统高14.3%左右。

O₃质量浓度对比如图4所示。2套系统2009年冬季测量值的线性系数为0.845,2010年春季为

0.822, 判决系数分别为 0.793 和 0.846. 总数据的回归方程系数为 0.831, 判决系数为 0.822. 所有回归方程的显著性水平均为 0, 表明线性方程对测量值的拟合较好. 由于 DOAS 系统采用 200 ~ 400 nm 的光谱反演紫外波段的气体浓度, 该波长范围内的 O_3 浓度受 SO_2 等的影响, 数据精确度不高, 所以对于 O_3 浓度较低的部分, 2 套系统测量值存在一定差异, 如图 4 中斜线右下方接近横坐标轴部分所示. 对于 O_3 浓度较高部分, 2 套系统测量值相关性较好. 两者的绝对值相差约 16.9%.

图 5 给出了 2 套系统对 SO_2 质量浓度测量值的对比结果. 3 个回归方程的系数分别为 0.767、0.699、0.756, 判决系数分别为 0.766、0.748、0.763, 显著性水平均为 0, 回归方程与测量值拟合较好, 与前人的研究结果一致^[19], 不同的是, 其相关性不如 NO_2 和 O_3 , 在 SO_2 浓度较低部分差异较大, 浓度较高部分拟合较好^[20-21]. 两者的绝对值相差约 24.4%.

从回归分析的结果来看, 对 3 种污染气体浓度的测量, 2 套系统的测量值均存在显著的线性关系, 具有可比性. DOAS 系统的测量值普遍高于 EMS 系统, 绝对值相差范围在 14% ~ 25% 之间. 造成这种差别的原因, 主要是 DOAS 系统采用开放式结构, 测量光程内吸收光辐射的除了污染气体, 还有水汽和气溶胶, 因此在反演污染气体浓度时, 其值比真实值偏

高, 而 EMS 系统内部的化学反应室会去除样品中的水汽和气溶胶, 测量结果受这部分影响较小.

3 多点外场观测资料分析

根据上述分析, 利用 2 种仪器对污染气体浓度测量的线性关系, 对 2009 年秋季 (2009-10-16—2010-11-18) 多点观测资料进行分析. 此次实验有 2 个监测点: DOAS 系统仍安装在南京信息工程大学内, 测量数据代表南京郊区污染情况; EMS 系统安装在南京大学鼓楼校区知行楼顶 (海拔 31.5 m, 北纬 $32^{\circ}3'25''$, 东经 $118^{\circ}46'27''$), 测量南京市区的污染气体浓度.

对测量数据进行质量控制的过程如表 6 所示.

表 6 剔除及统计平均后的数据量

Table 6 The amount of data after eliminating and statistical averaging

仪器	剔除数据/组 (总数据/组)	小时平均数据/组	日平均数据/组
DOAS	432(29 376)	2 404	100
EMS	662(28 381)	2 284	98

根据上述线性关系对处理后的数据进行转换, 分析南京秋季大气污染特征的城郊差异.

图 6、7 所示分别为 2009 年秋季南京城郊污染

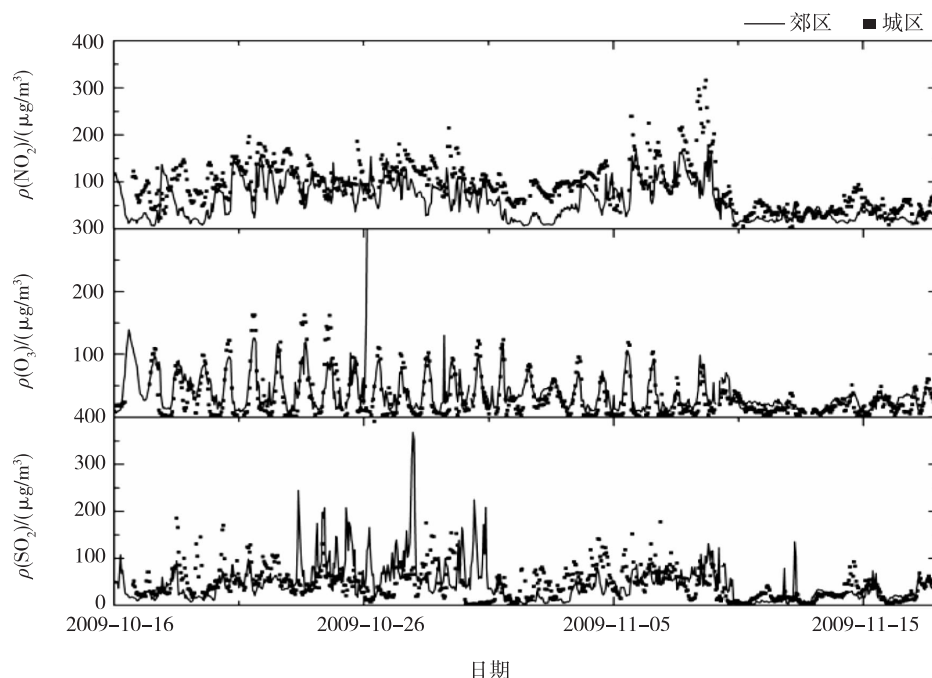


图 6 城郊污染气体小时平均浓度

Fig. 6 Hourly average concentration of atmospheric pollutants in urban and rural atmosphere

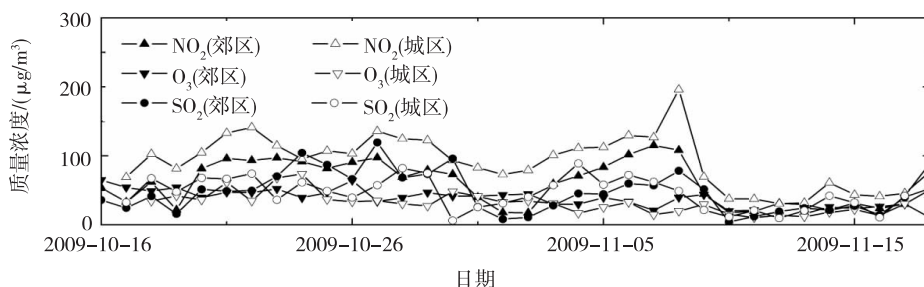


图7 城郊污染气体日平均质量浓度

Fig. 7 Daily average concentration of atmospheric pollutants in urban and rural atmosphere

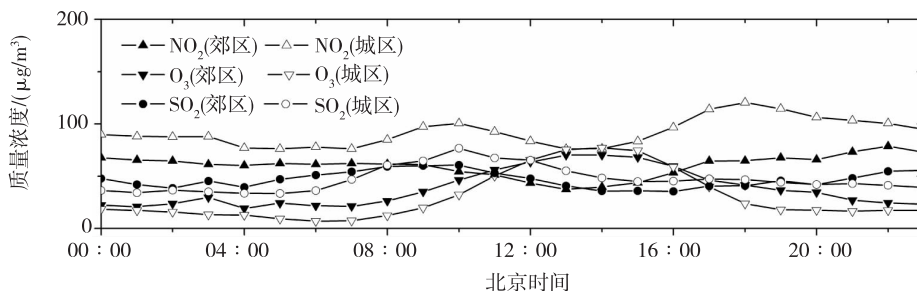


图8 城郊污染气体质量浓度日变化

Fig. 8 Concentration diurnal variation of atmospheric pollutants in urban and rural areas

气体小时平均和日平均质量浓度对比.从图中可以看出:城区交通繁忙,汽车尾气排放较重,大气中 NO_2 浓度较高;城郊 O_3 浓度变化曲线一致,由于城区 NO 浓度较高,抑制了 O_3 的生成,导致其 O_3 浓度日均值比郊区低;郊区观测点邻近工业区, SO_2 排放较为严重,其浓度普遍比城区高,但由于接近冬季,人为燃烧采暖活动的加剧,出现部分时间段内城区 SO_2 浓度比郊区高的现象(如11月1日—11月7日).

图8所示为2009年秋季南京城郊污染气体的日变化曲线.从图8中可以看出: NO_2 日变化城郊差异较为明显^[22],城区呈双峰型,在10:00和18:00前后各出现一个峰值,对应上下班高峰期,极小值分别出现在4:00—6:00和13:00—14:00前后;郊区呈单峰型,峰值出现在22:00,是夜间污染物累积造成的结果,极小值出现在13:00—14:00前后.城区 NO_2 浓度普遍比郊区高. O_3 日变化城郊基本一致,都呈明显的单峰型,于14:00前后出现峰值,与 NO_2 极小值出现时间相吻合,说明此时正是太阳辐射最强、光化学反应最剧烈的时候.城区 O_3 日变化幅度比郊区大.城区 SO_2 呈单峰型日变化,于10:00前后出现峰值;郊区呈双峰型,分别于10:00和23:00前后出现峰值.由于早晨人为燃烧采暖活动导致的排

放源增加, SO_2 在大气中积累10:00出现第1次峰值,之后由于大气的扩散稀释作用,于午后15:00前后出现极小值.这之后由于气温降低,风速下降,气象条件开始不利于污染物的扩散, SO_2 在大气中累积,到23:00到达第2次峰值.

4 结论

DOAS系统采用光学差分吸收光谱技术,通过分析污染气体对大气的吸收光束来反演污染物的浓度;EMS系统采用传统的点式自动监测方法测量污染物浓度.两者原理不同,监测结果具有可比性.

1)根据DOAS系统和EMS系统自身特点,对2009年冬季和2010年春季南京江北大气中 NO_2 、 O_3 、 SO_2 的浓度观测数据进行了严格的质量控制,得到128 197组数据,点总观测数据量的93.0%.

2)DOAS系统和EMS系统在同一观测点测量的 NO_2 、 O_3 、 SO_2 浓度曲线吻合较好,具有较好的可比性.DOAS系统的测量值受大气中水汽和气溶胶影响较大,普遍高于EMS系统,绝对值相差范围在14%~25%之间.

3)南京郊区冬季大气中 SO_2 和 NO_2 浓度较高, O_3 浓度较低;春季大气中 SO_2 和 NO_2 浓度较低, O_3

浓度较高. NO_2 浓度曲线与 O_3 呈负相关. 秋季, 城区 NO_2 浓度较高, 日变化呈双峰型, 于 10:00 和 18:00 出现峰值; 郊区 NO_2 日变化呈单峰型, 于 22:00 出现峰值. 城郊 O_3 日变化均呈单峰型, 于 14:00 出现峰值, 城区日变化幅度较大. 城区 SO_2 日变化呈单峰型, 于 10:00 出现峰值; 郊区呈双峰型, 于 10:00 和 23:00 出现峰值.

参考文献

References

- [1] 国家质量技术监督局计量司. 测量不确定度评定与表示[M]. 北京: 中国计量出版社, 2000
The State Bureau of Quality and Technical Supervision. The evaluation and expression of uncertainty in measurement [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2000
- [2] 但德忠. 环境监测中仪器分析方法不确定度的评估(I)[J]. 四川环境, 2007, 26(2): 42-48
DAN Dezhong. Evaluation on uncertainty of instrumental analysis method in environmental monitoring (I)[J]. Sichuan Environment, 2007, 26(2): 42-48
- [3] 杨小宁, 郭靓, 但德忠. 环境监测中仪器分析方法不确定度的评估(II): 原子吸收光谱分析中的测量不确定度[J]. 四川环境, 2007, 26(5): 24-29
YANG Xiaoning, GUO Liang, DAN Dezhong. Evaluation on uncertainty of instrumental analysis method in environmental monitoring (II): Evaluation on measurement uncertainty for atomic absorption spectrometry [J]. Sichuan Environment, 2007, 26(5): 24-29
- [4] Opsis AB. Quality assurance and quality control using Opsis analysers for air quality monitoring (Version 1.4) [M]. Sweden: Opsis AB, 2003: 9-69
- [5] Thermo Electron Corporation. iPort instruction manual [M]. USA: Thermo Electron Corporation, 2005: 30-45
- [6] Stutz, Platt U. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods[J]. Appl Optics, 1996, 30: 6041-6053
- [7] Platt U, Perner D. Simultaneous measurements of atmospheric CH_2O , O_3 and NO_2 by differential optical absorption[J]. J Geophys Res, 1979, 84: 6329-6335
- [8] Platt U, Perner D. Detection of NO_3 in the polluted troposphere by differential optical absorption[J]. Geophys Res Lett, 1980, 7: 89-92
- [9] 魏启兵. AR500 差分光谱仪不确定度分析与评定[J]. 仪器仪表与分析监测, 2008(2): 39-44
WEI Qibing. Evolution and Analysis of AR500 DOAS [J]. Instrumentation Analysis Monitoring, 2008(2): 39-44
- [10] 陈代胜, 张莉君, 鲍建国. 化学发光法和 DOAS 测定 NO_x 的对比研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(9): 50-53
CHEN Daisheng, ZHANG Lijun, BAO Jianguo. Comparative study on using chemiluminescence and DOAS to determine Nitric Oxides in environment [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(9): 50-53
- [11] 朱彬, 孙照渤, 安俊岭. 对流层氮氧化物光化学转化特征研究[J]. 大气科学, 2002, 26(4): 487-495
Zhu Bin, SUN Zhaobo, AN Junling. A Research of photochemical transformation of NO_x in troposphere [J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 2002, 26(4): 487-495
- [12] 魏复盛. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003, 100-112
WEI Fusheng. Measurement and analysis of air and waste gas [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2003, 100-112.
- [13] 黄嘉佑. 气象统计分析与预报方法[M]. 北京: 气象出版社, 1990, 4-6
HUANG Youjia. Statistical tests and prediction methods of meteorology [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1990, 4-6
- [14] 国家环境保护局. 环境空气质量自动监测技术规范 HJ/T193-2005[S]. 2005
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Ambient air quality standard HJ/T193-2005 [S]. 2005
- [15] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2006
TANG Xiaoyan, ZHANG Yuanhang, SHAO Min. Atmospheric environmental chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006
- [16] Alvinc R. Methods of multivariate analysis [M]. 2nd ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2002
- [17] 李静萍, 谢邦昌. 多元统计分析方法与应用[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2008
LI Jingping, XIE Bangchang. The application of multivariate statistical analysis [M]. Beijing: China Renmin University Press, 2008
- [18] 卢纹岱. SPSS for Windows 统计分析[M]. 3 版. 北京: 电子工业出版社, 2006
LU Wendai. Statistical analysis of SPSS for windows [M]. 3rd ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2006
- [19] 杨丽萍. 差分吸收光谱法(DOAS)与紫外荧光法自动测量空气中 SO_2 的对比[J]. 城市环境与生态, 2005, 18(3): 29-30
YANG Liping. The contrast research for auto monitoring SO_2 between differential optical absorption spectroscopy (DOAS) and UV fluorescence [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2005, 18(3): 29-30
- [20] XIE Pinhua, LIU Wenqing, FU Qiang, et al. Intercomparison of NO_x , SO_2 , O_3 and aromatic hydrocarbons measured by a commercial DOAS system and traditional point monitoring techniques [J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2004, 21(2): 211-219
- [21] 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): 25-28
FU Qiang, XIE Pinhua, WANG Ruibin. The comparison test with DOAS and traditional sampler for air quality monitoring methods [J]. Environmental Monitoring In Chi-

na, 2003, 19(2): 25-28

- [22] 王东东, 朱彬, 王静. 利用差分吸收光谱系统对 O_3 , SO_2 和 NO_2 的监测分析[J]. 环境科学研究, 2009, 22(6): 650-655

WANG Dongdong, ZHU Bin, WANG Jing. Observational analysis of O_3 , SO_2 and NO_2 with DOAS system[J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(6): 650-655

A comparative of long-path and traditional point atmospheric pollutants monitoring techniques

LI Yueqing¹ ZHU Bin¹ AN Junlin¹

¹ Open Key Laboratory for Atmospheric Physics & Environment of China Meteorological Administration, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract Observation of concentration of pollutants in atmosphere by OPSIS AB DOAS system and Thermo SCIENTIFIC EMS system was performed in rural areas of Nanjing during the winter of 2009 and the spring of 2010. Based on technical characteristics of the two systems, quality control of the observation data and comparison of the two systems were carried. The characteristics of seasonal variations of mass concentration of NO_2 , O_3 and SO_2 were analyzed. The comparison of pollution characteristics between urban and rural areas measured by the two different systems during the autumn of 2009 was also carried. Quite good correlation can be established between the observation data of the two systems. The observation data of DOAS system are influenced by water vapor and aerosols in atmosphere, so they are generally higher than that of EMS system, with a rate from 14% to 25%. The concentration of SO_2 and NO_2 are higher in winter, while that of O_3 is lower, however, quite the reverse is true in spring. There is negative correlation between the curve of NO_2 and O_3 . The concentration of NO_2 in urban areas is higher than that in rural areas, and the diurnal variation shows two peaks, while that shows one peak in rural areas. The diurnal variation of O_3 shows one peak in both urban and rural areas, but the former has a bigger variation range. The diurnal variation of SO_2 shows one peak in urban areas and two peaks in rural areas.

Key words DOAS system; EMS system; quality control; comparison