

T/AHEPI

安徽省环境保护产业协会团体标准

T/AHEPI XXXX—XXXX

废气恶臭污染物测定 便携式紫外差分吸收 法

Determination of odorous pollutant emissions by portable ultraviolet differential
absorption method

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

安徽省环境保护产业协会 发布

目 次

前言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 方法原理	4
5 干扰与消除	4
6 检测系统要求	4
6.1 检测系统组成	4
6.2 性能指标	5
6.3 环境要求	5
7 材料和试剂	6
7.1 标准气体	6
7.2 零点气	6
7.3 配气装置	6
8 样品	6
9 测量分析	6
9.1 仪器的气密性检查	6
9.2 测量实施	6
9.3 结果计算与表示	6
10 精密度和正确度	7
10.1 精密度	7
10.2 正确度	7
10.3 不确定度评价	7
11 质量保证与质量控制	7
12 系统维护要求	7
12.1 系统校准	7
12.2 系统日常维护	8
附录 A（规范性） 恶臭污染物排放检测系统主要技术调试检测要求	9
A.1 系统响应时间的调试检测	9
A.2 示值误差技术指标的调试检测	9
A.3 零点漂移、量程漂移技术指标的调试检测	9
参考文献	10

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由安徽蜀峰环境科技发展有限公司提出。

本文件由安徽省环境保护产业协会归口。

本文件起草单位：。

本文件主要起草人：。

废气恶臭污染物测定 便携式紫外差分吸收法

1 范围

本文件规定了废气恶臭污染物测定便携式紫外差分吸收法的术语和定义、方法原理、干扰与消除、检测系统要求、材料和试剂、样品、测量分析、精密度和正确度、质量保证与质量控制和系统维护要求。

本文件适用于紫外差分吸收法对环境空气中氨气、三甲胺、二硫化碳、苯乙烯、甲硫醚等恶臭污染气体的便携式现场监测、应急监测测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则
- HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范
- HJ 589 突发环境事件应急监测技术规范
- HJ 905 恶臭污染环境监测技术规范
- JJF1059.1 规程测量不确定度评定与表示

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

恶臭气体 odor

一切刺激嗅觉器官引起人们不愉快感觉及损害生活环境的异味气体，主要有氨气、三甲胺、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳、苯乙烯等气体。

3.2

紫外差分吸收光谱法 differential optical absorption spectrum

指利用待测气体分子的窄带吸收特性来鉴别气体分子，并根据窄带吸收强度反演出气体分子浓度的一种技术。

3.3

标准浓度气体 standard concentration gas

成分、浓度和精度具有标称值的气体。

3.4

吸收池 absorption pool

存放取样后被测气体的容器，池体两端为平面窗口镜，池体上侧有进气口和出气口，平面窗口镜可通光。

3.5

校准量程 calibration span

校准所用标准气体的浓度值（进行多点校准时，为校准所用的标准气体的最高浓度值），校准量程（以下用C. S. 表示）应小于或等于仪器的满量程。

3.6

示值误差 error of indication

标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体浓度值之间的绝对误差或相对误差。

3.7

零点漂移 zero drift

在测定前后，仪器对同一零点气的测定结果的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。

4 方法原理

4.1 光束穿过长度为L的被测气体时，由于气体对光的吸收作用，光能量将发生衰减。被测气体在λ处对光强的吸收，可用气体吸收光谱定律的理论基础——Beer-Lambert定律式（1）表述：

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\{-L[\sum_{i=1}^m \sigma_i(\lambda)C_i + \varepsilon(\lambda)]\} \dots \dots \dots (1)$$

式中：

- $I(\lambda)$ —出射光在波长λ处的相对强度；
- $I_0(\lambda)$ —入射光在波长λ处的相对强度；
- L—待测气体吸收光程；
- C_i —第i种气体浓度；
- $\sigma_i(\lambda)$ —第i种气体的吸收系数；
- $\varepsilon(\lambda)$ —粒子散射等因素导致的消光系数。

4.2 差分吸收光谱法是将气体的吸收分解为两部分：其中 $\sigma_{i,r}(\lambda)$ 是随波长快变化的部分， $\sigma_{i,s}(\lambda)$ 是随波长慢变化的部分。由瑞利散射和米氏散射等引起的光学厚度变化随波长缓慢变化，而由于分子吸收特性引起的光学厚度的变化随波长快速变化。散射引起的光谱变化称为“宽带”光谱(低频部分)，分子吸收引起光谱变化称为“窄带”光谱(高频部分)。使用一个高通滤波器可以将随波长快速变化的“窄带”光谱分离出来被分离出来的分子吸收光谱用参考光谱进行拟合，从而计算出待测气体的含量。差分分解可用式（2）表达：

$$\ln(I_0/I) = L \times [\sum_i \sigma_{i,r}(\lambda) \times X_i] + L \times [\sum_i (\sigma_{i,s}(\lambda) \times X_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)] \dots \dots \dots (2)$$

式中：

- $L \times [\sum_i \sigma_{i,r}(\lambda) \times X_i]$ —由分子吸收特性引起的快变化；
- $L \times [\sum_i (\sigma_{i,s}(\lambda) \times X_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]$ —由散射引起的慢变化；
- $\sigma_{i,r}(\lambda)$ —快变化中高频吸收截面；
- $\sigma_{i,s}(\lambda)$ —慢变化中低频吸收截面；
- $\varepsilon_R(\lambda)$ —瑞利散射；
- $\varepsilon_M(\lambda)$ —米氏散射。

4.3 慢变化可以通过对检测到的光谱曲线进行多项式拟合得到，然后进行差分处理。根据得到的差分吸收光谱与被测物质成分的差分吸收截面，以含量反演算法求得被测物质的含量。

5 干扰与消除

5.1 废气中的颗粒物容易污染吸收池，应通过高效过滤器除尘等方法消除或减少废气中颗粒物对仪器的污染，过滤器滤料的材质应避免与待测恶臭气体发生物理吸附或化学反应。

5.2 废气中的水蒸气在采样过程中遇冷产生冷凝水会吸收样品中的待测恶臭气体，导致测试结果偏低，应通过加热采样管和导气管、冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法，消除或减少废气中水汽冷凝等对仪器的污染和造成的待测恶臭气体吸附及溶解损失。

6 检测系统要求

6.1 检测系统组成

便携式恶臭污染物排放测量系统组成应不少于预处理模块、紫外差分吸收光谱检测模块、主控模块三部分，如图1所示：

- a) 预处理模块：通过过滤、除湿处理消除粗颗粒物、细颗粒物和水汽，过滤器滤料的材质应避免与待测气体发生物理吸附或化学反应，保证预处理后的样品气不能失真；
- b) 紫外差分吸收光谱检测模块：主要由光源、检测器及吸收池等部分组成；

- c) 主控模块：首先负责系统气路控制，包括抽取气样、标定气路切换；第二，负责采集温度传感器、压力传感器、流量传感器信息，实现对吸收池的温度控制与压力、流量检测；第三，将上述探测单元回传的数据进行分析、汇总、显示与存储；
- d) 其他模块：可根据需求添加相应模块，如传感器检测其他气体等。

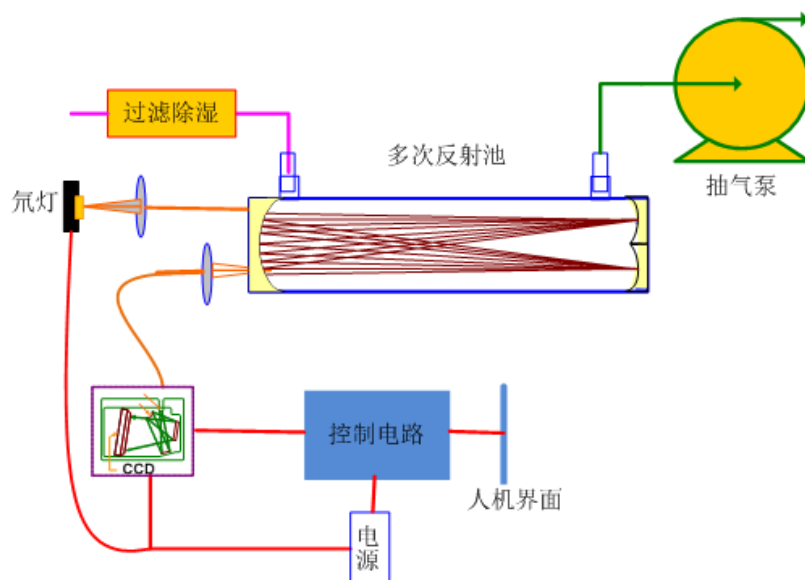


图1 便携式恶臭污染物监测仪测量原理图

6.2 性能指标

便携式恶臭污染物监测仪性能要求如表1所示：

表1 便携式恶臭污染物监测仪性能

监测项目	性能指标
三甲胺	测量范围：5 nmol/mol~10000 nmol/mol 分辨率：≤5 nmol/mol
苯乙烯	测量范围：5 nmol/mol~2000 nmol/mol 分辨率：≤5 nmol/mol
氨气	测量范围：2 nmol/mol~4000 nmol/mol 分辨率：≤2 nmol/mol
二硫化碳	测量范围：1 nmol/mol~1000 nmol/mol 分辨率：≤1 nmol/mol
甲硫醚	测量范围：1 nmol/mol~5000 nmol/mol 分辨率：≤10 nmol/mol
检出限	1 nmol/mol
测量周期	≤2s
示值误差	≤±1%. F. S.
响应时间	≤60s
零点漂移	≤±1.5%F. S/7d
量程漂移	≤±1.5%F. S/7d
进样流量	2L/min~4L/min
体积	≤660mm×275mm×220mm
主机重量	≤20kg
电源需求	AC220V±10%或锂电池 DC24V, 支持电源切换

6.3 环境要求

监测仪工作环境应满足如下要求：

- a) 环境温度：-5℃~45℃；
- b) 环境湿度：≤85%；
- c) 大气压力：86.0kPa~106.0kPa。

7 材料和试剂

7.1 标准气体

市售有证氨气、三甲胺、二硫化碳、苯乙烯、及甲硫醚的5种标准气体，扩展不确定度≤2%；或用6.3中的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体获得的适宜浓度气体。

7.2 零点气

纯度≥99.99%的氮气或不干扰测定的环境空气。

7.3 配气装置

稀释配气装置，最大输出流量不低于5L/min，所有的输入、输出流量计流量精度应满足：当流量小于50%的满量程时，流量精度优于满量程的0.5%；当流量不小于50%的满量程时，流量精度优于设定流量的1.0%。

8 样品

按照 HJ 905、HJ 194、HJ 589 和 HJ/T 55 的相关规定，确定测量位置及频次，采集恶臭气体样品进行现场分析。

9 测量分析

9.1 仪器的气密性检查

仪器的气密性检查应满足如下要求：

- a) 正确连接分析仪、采样管、导气管等，开启仪器电源，使仪器预热稳定，达到仪器工作条件；
- b) 密封仪器采样管入口；
- c) 启动仪器采样泵开始抽气，同时观察仪器气路中的压力传感器或流量传感器的显示值；
- d) 当流量传感器显示进气流量接近 0L/min 时，记录压力传感器显示的负压值并开始计时，保持抽气 30s，压力传感器负压上升应不超过 0.2 kPa；
- e) 符合技术要求则气密性检查通过。否则需检查仪器是否有连接漏气，确认无误后需重新进行气密性检查直至通过；若检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格；
- f) 关闭采样泵，仪器气密性检查结束。

9.2 测量实施

测量实施应满足如下要求：

- a) 正确安装仪器及采样系统，开启仪器；
- b) 调节气体压力和流量，气体压力稳定在<0.2MPa，气路流量稳定在 2L/min~4L/min；
- c) 当仪器示值稳定时，读取气体含量值。

9.3 结果计算与表示

9.3.1 结果计算

分析仪器测量结果以标准状态下的质量浓度表示。当分析仪器显示单位为nmol/mol时，按式（1）换算成标准状态下的质量浓度：

$$\rho = \frac{M}{22.4} \times \varphi \dots\dots\dots (1)$$

式中： ρ —恶臭污染物质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

φ —恶臭污染物体积比浓度, nmol/mol;

M —恶臭污染物分子量, g/mol;

22.4—标准状态 (273.15 K, 101.325 kPa) 下, 污染物的摩尔体积, L/mol。

9.3.2 结果表示

恶臭污染物监测结果应最多保留3位有效数字。

9.3.3 结果储存

数据结果资料应按照检测日期和次序命名, 并保存在系统内部存储卡中, 存储卡中文件目录按照年月日命名, 文件应在24小时内备份在外部存储介质上。

10 精密度和正确度

10.1 精密度

精密度通常用标准偏差或相对标准偏差表示, 精密度与浓度有关, 报告精密度时应指明获得该精密度时分析物的浓度。精密度计算方法如下:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (3)$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{C}} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中: S —标准偏差;

RSD —相对标准偏差;

\bar{C} — n 次重复测定的平均浓度值;

n —重复测定的次数;

C_i —单次测定的浓度值。

10.2 正确度

正确度用绝对误差或相对误差表示。在实际工作中, 用标准物质或标准方法进行对照试验, 或加入待测组分的纯物质进行回收试验来估计正确度。

10.3 不确定度评价

按 JJF 1059.1 中的评定方法和原则进行分析结果测量不确定度的必要评定与表示。

11 质量保证与质量控制

11.1 每次测量前应按要求开展测试检查, 检查结果应符合 5.2 要求。

11.2 每次测量前、测量中、测量后分别对便携式测量系统依次通入标准氮气、待测中间量程标气、待测满量程标气, 通气时间超过 5min 且示值误差小于 2%, 则表明测量数据有效。

11.3 每次检测测试结束后, 检查数据中设备状态信息是否合格。

11.4 建立质量控制文件, 包括但不限于标准操作规程、日常运行维护与质量控制规范、维修记录、校准记录等。

12 系统维护要求

12.1 系统校准

12.1.1 应定期对仪器进行校准。

12.1.2 当出现以下任何一种情况时, 应对仪器进行校准:

- a) 更换、维修传感器或传感器的气室、光谱仪等关键元件后;
- b) 对仪器响应值有任何怀疑时。

12.1.3 应按以下校准方法对仪器进行校准:

- a) 可由国家授权的计量机构进行校准;
- b) 气体标准样品应按照 GB/T 5274.1 或适用的动态法制备。稀释气组分应与待测气体相近应在仪器使用量程内至少对仪器的零点和约 80%量程至满量程的两点进行校准。校准操作按仪器说明书。校准用零点气应符合 GB/T 33360 的要求,其恶臭气体含量应比仪器检出限低至少一个数量级。

12.2 系统日常维护

3个月内检查便携式测量系统和辅助设备运行状态、检测数据和数据文件的完整性,校验检测数据是否异常宜不少于一次;3个月内下载和备份各类检测数据文件宜不少于一次;3个月内对系统维护过程作详细记录宜不少于一次。

附录 A

(规范性)

恶臭污染物排放检测系统主要技术调试检测要求

A.1 系统响应时间的调试检测

待测仪器运行稳定后,抽取测量方式的恶臭污染物检测系统,通入零点气体,待读数稳定后,切换通入量程校准气体,同时用秒表开始计时,观察分析仪器示值,至读数开始跃变止,记录此时间间隔 T_1 ,管线传输时间为 $T_1/2$;继续观察分析仪器示值从开始跃变上升至量程校准气体浓度标称值90%时的时间,记录此时间间隔 T_2 ,为仪表响应时间;系统响应时间(T)为管线传输时间($T_1/2$)和仪表响应时间(T_2)之和。直接测量方式温室气体排放监测系统,通入零点气体,待读数稳定后,切换通入量程校准气体,同时用秒表开始计时,观察分析仪器示值上升至量程校准气体浓度标称值90%时的时间 T ,为系统响应时间。系统响应时间每天测试1次,重复测试3天,平均值应符合5.2的要求。

A.2 示值误差技术指标的调试检测

待测仪器运行稳定后,分别进行零点校准和满量程校准。依次通入低浓度(20%~30%)满量程值、中浓度(50%~60%)满量程值和高浓度(80%~100%)满量程值的标准气体;读数稳定后分别记录各浓度标准气体的显示值;再通入零点气体,重复测试3次,按公式(A.1)计算待测仪器每种浓度标准气体示值误差 L_{ei} ,全部 L_{ei} 均应符合5.2的要求:

$$L_{ei} = \frac{(\overline{C_{di}} - C_{si})}{C_{si}} \times 100\% \dots\dots\dots (A.1)$$

式中: L_{ei} —待测仪器测量第*i*种浓度标准气体的示值误差, %;

C_{si} —第*i*种浓度标准气体浓度标称值, %;

$\overline{C_{di}}$ —第*i*种浓度标准气体3次测量的平均值, %;

i—测量标准气体序号($i=1\sim 3$)。

A.3 零点漂移、量程漂移技术指标的调试检测

在检测期间开始时,仪器通入零气或者标准气体,人工或自动校准仪器零点和量程,记录最初的模拟零点和量程读数。每隔24h测定(人工或自动)和记录一次零点、量程读数,随后校准仪器零点和量程。连续操作3d,按式(A.2)~(A.5)计算零点漂移、量程漂移:

a) 零点漂移:

$$\Delta Z_i = Z_i - Z_{0i} \dots\dots\dots (A.2)$$

$$Z_d = \frac{\Delta Z_{max}}{R} \times 100\% \dots\dots\dots (A.3)$$

式中: Z_{0i} —第*i*次零点读数初始值;

Z_i —第*i*次零点读数值;

Z_d —零点漂移;

ΔZ_i —第*i*次零点测试值的绝对误差;

ΔZ_{max} —零点测试绝对误差最大值;

R —仪器满量程值。

b) 量程漂移:

$$\Delta S_i = S_i - S_{0i} \dots\dots\dots (A.4)$$

$$S_d = \frac{\Delta S_{max}}{R} \times 100\% \dots\dots\dots (A.5)$$

式中: S_{0i} —第*i*次零点读数初始值;

S_i —第*i*次零点读数值;

S_d —零点漂移;

ΔS_i —第*i*次零点测试值的绝对误差;

ΔS_{max} —零点测试绝对误差最大值。

参 考 文 献

- [1] GB/T 37186 气体分析二氧化硫和氮氧化物的测定紫外差分吸收光谱分析法.
[2] DB37/T 2641 便携式紫外吸收法多气体测量系统技术要求及检测方法.
-