

T/AHEPI

安徽省环境保护产业协会团体标准

T/AHEPI 0002—2024

五种废气恶臭污染物氨气、三甲胺、二硫化碳、苯乙烯、甲硫醚的测定 便携式紫外差分吸收法

Determination of five kinds of exhaust gas odor pollutants ammonia, trimethylamine, carbon disulfide, styrene, methyl sulfide portable ultraviolet differential absorption method

2024 - 04 - 24 发布

2024 - 05 - 24 实施

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	4
6.3 环境要求	5
7 材料和试剂	5
7.1 标准气体	5
7.2 零点气	5
7.3 配气装置	5
8 样品	5
9 测量分析	6
9.1 仪器的气密性检查	6
9.2 仪器校准	6
9.3 测量实施	6
9.4 质量检查和关机	6
9.5 结果计算与表示	6
10 精密度和正确度	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 注意事项	7
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	8
A.1 系统响应时间的调试检测	8
A.2 示值误差技术指标的调试检测	8
A.3 零点漂移、量程漂移技术指标的调试检测	8
附录 B (资料性) 精密度和正确度	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：安徽蜀峰环境科技发展有限公司、合肥琪锋光电科技有限公司、安徽海峰分析测试科技有限公司、合肥综合性科学中心环境研究院、安徽大学、皖西学院。

本文件主要起草人：胡文杰、李传新、张勇、王界、夏建东、马娜、高亚萍、尹淇淋、胡媛媛、章翔、许婷婷。

五种废气恶臭污染物氨气、三甲胺、二硫化碳、苯乙烯、甲硫醚的测定 便携式紫外差分吸收法

1 范围

本文件规定了五种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氨气、三甲胺、二硫化碳、苯乙烯、甲硫醚五种恶臭污染气体的便携式现场监测。

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。

GB/T 5274.1 气体分析 校准用混合气体的制备 第1部分：称量法制备一级混合气体

GB/T 27418 测量不确定度评定和表示

GB/T 33360 气体分析 痕量分析用气体纯化技术导则

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

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 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。差分吸收光谱法是将随波长变化的光谱分离出来，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。

4.2 五种恶臭污染物的特征吸收波段见表1。

表1 五种恶臭污染物的特征吸收波段

序号	恶臭污染物名称	分子式	吸收波段 nm
1	氨气	NH ₃	185-220
2	三甲胺	(CH ₃) ₃ N	185-250
3	二硫化碳	CS ₂	185-220 310-350
4	苯乙烯	C ₈ H ₈	185-290
5	甲硫醚	CH ₃ SCH ₃	185-230

5 干扰与消除

5.1 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。

5.2 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包括预处理模块、紫外差分吸收光谱检测模块、主控模块三部分，如图1所示：

- 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；
- 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；
- 主控模块：负责系统气路控制，包括抽取气、标定气路切换、采集温度传感器、压力传感器、流量传感器信息及将监测数据进行分析、汇总、显示与存储；
- 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。

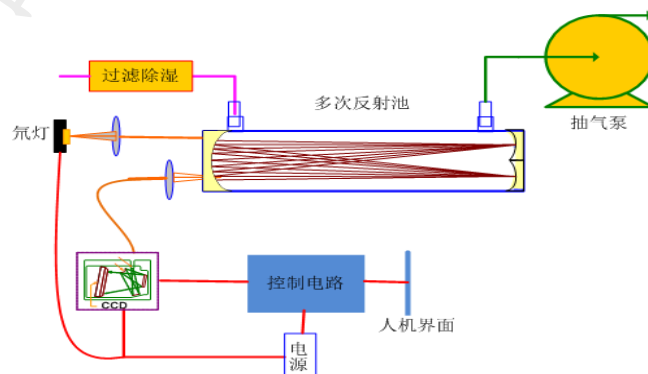


图1 便携式恶臭污染物监测仪测量原理图

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2 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 检出限：0.01mg/m ³
苯乙烯	测量范围：5 nmol/mol~2000 nmol/mol 分辨率：≤5 nmol/mol 检出限：0.03mg/m ³
氨气	测量范围：2 nmol/mol~4000 nmol/mol 分辨率：≤2 nmol/mol 检出限：0.002mg/m ³
二硫化碳	测量范围：1 nmol/mol~1000 nmol/mol 分辨率：≤1 nmol/mol 检出限：0.004mg/m ³
甲硫醚	测量范围：1 nmol/mol~5000 nmol/mol 分辨率：≤10 nmol/mol 检出限：0.03mg/m ³
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：

- 环境温度：-5℃~45℃；
- 环境湿度：≤85%；
- 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7.3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：

- 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；
- 密封仪器采样管入口；
- 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；
- 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；
- 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；
- 关闭采样泵，仪器气密性检查结束。

9.2 仪器校准

将零点气和氨标准气体依次导入仪器，按照仪器说明书校准仪器零点和校准量程。通入零点气和标准气体的方法如下：将配有流量控制器及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节流量控制器，以仪器规定的流量将标准气体通入仪器的进气口。注意各连接处不得漏气。对于仪器内置抽气泵的，应适当增大钢瓶供气流量，并采用旁路泄压方式，保证气路内没有负压且分析仪进气量不会过大。按仪器使用说明中规定的校准步骤进行校准。

9.3 测量实施

测量实施应满足如下要求：

- 正确安装仪器及采样系统，开启仪器；
- 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；
- 当仪器示值稳定时，读取气体含量值。

9.4 质量检查和关机

测定结束后，应按照如下步骤进行：

- 将采样管置于零点气中，待仪器示值稳定；
- 如需开展零点漂移检查则记录此时的仪器示值，并计算零点漂移，否则直接进入下一步；
- 分别从仪器进气口和采样管通入标准气体，待仪器示数稳定后，计算示值误差和系统误差，或直接从采样管通入标准气体进行全系统示值误差检查；
- 如需开展量程漂移检查，从采样管通入浓度为校准量程的标准气体，待示数稳定后记录仪器示值，计算量程漂移，否则直接进入下一步；
- 若 b)、c)、d) 的结果满足 6.2 要求，测试结果有效，否则测试结果无效；
- 将采样管置于零点气中，待仪器示数稳定后，关闭仪器和预处理器电源，断开仪器各部分连接，整理好仪器装箱，测试结束。

9.5 结果计算与表示

9.5.1 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。

9.5.2 结果表示

恶臭污染物监测结果应最多保留3位有效数字。

9.5.3 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 分别对3种不同浓度水平的氨气、三甲胺、二硫化碳、苯乙烯、甲硫醚标准气体进行了实验室等效测定,精密度和正确度结果详见附录B。

10.2 不确定度评价

按 GB/T 27418 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 6.2 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范、日常运行维护与质量控制规范、维修记录、校准记录等。

11.5 样品测定结果应处于校准量程的 20%~100% 之间,否则应重新选择量程并用标准气体进行校准。

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) 可由计量检定机构进行校准;
- 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 注意事项

12.2.1 仪器使用过程中应保证分析仪的光源强度、干涉图性能及样品室温度等各项参数稳定,并在仪器说明书规定的环境温度和湿度条件下使用。

12.2.2 若开机预热完成后发现分析仪的干涉图性能未达到仪器说明书的要求,需使用零点气按照仪器规定的流量对检测器和样品室进行清洗。

12.2.3 若被测气体中含有 NH₃ 或 HCl 等水溶性较强的腐蚀性气体,需在测定后立即用零点气对采样单元的管路和样品室进行充分清洗,确保仪器示值回到零点附近并保持稳定。

12.2.4 使用前应检查颗粒物过滤器,若有沾污应及时清洁或更换滤芯,防止阻塞气路。

12.2.5 应选用抗负压能力大于排气筒负压的采样系统,并注意避开涡流区,保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

12.2.6 采样分析过程中要保证电源连续稳定供应。

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6.2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6.2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。

附录 B
(资料性)
精密度和正确度

实验室校准状态下分别对三种不同浓度的氨气、甲硫醚、苯乙烯、三甲胺、二硫化碳五种标准气样进行了等效测定，重复性限和再现性限等精密度和准确度指标见表B.1。

表B.1 实验室等效测量方法精密度和正确度

污染物名称	样品浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	相对标准偏差 %	重复性限r $\mu\text{g}/\text{m}^3$	再现性限R $\mu\text{g}/\text{m}^3$	相对误差 %	相对误差的最终值 %
氨气 (NH_3)	9.12	3.29~5.37	1.11	1.38	-5.7~2.58	-2.72±7.33
	1000	0.07~0.98	16.32	34.5	-1.62~0.82	-0.15±2.22
	1604	0.11~0.34	11.1	29.5	-0.99~0.5	-0.14±1.24
甲硫醚 (CH_3SCH_3)	16.4	2.94~7.87	2.68	2.71	-3.05~3.05	0.44±5.03
	584.4	0.06~1.67	15.2	20.9	-0.29~2.55	0.95±1.92
	988	0.08~1.17	17.6	30.0	-1.49~0.98	-0.24±1.83
苯乙烯 (C_8H_8)	37.2	2.61~3.88	3.57	3.83	-1.79~4.03	0.96±3.84
	1188	0.04~0.59	10.6	24.5	-1~0.97	-0.05±1.35
	1920	0.04~0.47	17.3	37.7	-0.37~1.37	0.21±1.27
三甲胺 ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$)	21.6	2.69~7.48	2.59	2.60	-2.47~2.22	-1.06±3.59
	396	0.05~1.88	12.5	13.6	0.02~1.72	0.44±1.31
	638	0.04~2	17.6	22.7	-1.99~0.41	-0.66±1.8
二硫化碳 (CS_2)	6.4	2.86~6.38	0.92	0.93	-0.73~4.43	1.7±4.36
	200	0.13~2.26	7.17	11.0	-1.63~2.72	0.07±3.14
	320	0.12~2.06	10.2	13.2	-1.72~1.58	-0.17±2.1

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.
-

全国团体标准信息平台