

T/SDSES

山东环境科学学会团体标准

T/SDSES 032—2025

光腔衰荡光谱法氨气连续自动监测系统 技术要求及检测方法

Specifications and test procedures for continuous automatic monitoring system for ammonia by cavity ring-down spectroscopy

2025 - 01 - 22 发布

2025 - 01 - 22 实施

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 系统原理及组成.....	1
5 技术要求.....	2
6 性能指标.....	4
7 检测方法.....	5
附录 A（规范性）监测系统数据记录和处理要求.....	9
参考文献.....	11

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。

本文件由山东环境科学学会提出并归口。

本文件起草单位：浙江灵析精仪科技发展有限公司、山东省生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、山东省计量科学研究院、山东省农业科学院、北京朋成科技有限公司、通标环境技术（深圳）有限公司。

本文件主要起草人：韦一韬、潘光、韦伟、申东美、王兆军、郭波、付龙云、么欣、刘岩。

本文件为首次发布。

光腔衰荡光谱法氨气连续自动监测系统技术要求及检测方法

1 范围

本文件规定了光腔衰荡光谱法氨气连续自动监测系统的原理与组成、技术要求、性能指标和检测方法。

本文件适用于环境空气氨气连续自动监测系统的设计、生产和检测。

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。

HJ 654 环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法

HJ 1319—2023 环境空气监测臭氧传递标准校准技术规范

RJGF 104—2024 环境空气温室气体（CO₂、CH₄和N₂O）连续自动监测系统环境保护产品认证技术规范

T/HZAEPI 005—2024 环境空气温室气体（CO₂、CH₄、N₂O）光腔衰荡光谱法连续自动监测系统运行和质控技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

光腔衰荡光谱法 cavity ring-down spectroscopy

基于单波长激光光束进入光腔在腔镜之间来回反射振荡，切断光源后其能量随时间而衰减、衰减的速度与光腔自身的损耗（包括透射、散射）和腔内被测组分（介质）吸收相关的原理，特定光腔自身的损耗为常量，光能量的衰减与被测组分的含量成正比，以此定量被测组分含量的方法。

[来源：RJGF 104—2024，3.1]

3.2

标准气体 standard gas

指经过可靠量值溯源程序认可的气体标准物质，主要是以干洁空气或合成空气为底气、被测物种浓度已知的混合气。

[来源：T/HZAEPI 005—2024，3.3]

3.3

零气 zero gas

指不含有待测成分或干扰物质，但可以含有与测定无关的成分。一般使用不含待测成分的高纯氮或清洁空气作为零气。

[来源：HJ 1319—2023，3.12，有修改]

3.4

参比状态 reference state

温度为298.15 K，压力为101.325 kPa时的状态。

3.5

标准状态 standard state

温度为273.15 K，压力为101.325 kPa时的状态。

4 系统原理及组成

4.1 系统原理

待测气体经预处理进入光腔后,光源向光腔发射激光光束,切断光源后,光束在腔镜之间来回反射,其能量随时间衰减,衰减速度仅与腔镜损耗(包括透射、散射)和腔内被测组分(介质)吸收有关,特定光腔自身的损耗为常量,光能量的衰减时间与被测气体的含量成正比。

4.2 系统构成

4.2.1 主要单元

主要由样品采集单元、分析仪器、数据处理单元和校准单元组成,如图1所示。

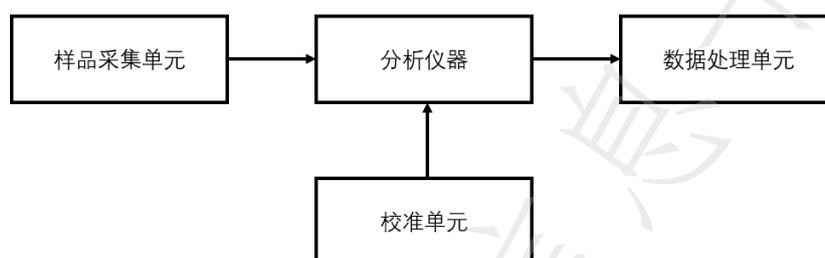


图1 系统构成示意图

4.2.2 样品采集单元单元

样品采集单元主要由采样管路和采样泵组成,对环境空气样品进行连续自动采样。

4.2.3 分析仪器

分析仪器对采集的环境空气样品中的氨气进行测量。主要由气路单元、光学单元、控制与信号处理单元、供电单元等组成。其中气路单元主要包括进气过滤器、进气/出气调节阀、抽气泵和管线;光学单元主要包括激光光源、光腔、高反射镜片、温度传感器、压力传感器和光学检测器;控制与信号处理单元主要包括主板模块、激光控制模块、温度控制模块、压力控制模块和信号采集处理模块;供电单元主要包括交流/直流电滤波器和开关模式电源。

4.2.4 数据处理单元

数据处理单元对数据进行显示、采集、处理、存储和传输。

4.2.5 校准单元

校准单元主要由零气发生器、标准气体及动态校准仪等组成,对分析仪器进行校准及核查。

5 技术要求

5.1 外观要求

- 5.1.1 监测系统应具有产品铭牌,铭牌上应标有仪器名称、型号、监测因子、工作电压、生产单位、出厂编号、制造日期等信息。
- 5.1.2 外观应完好无损,无明显缺陷,各零部件连接可靠,各操作键、按钮灵活有效。
- 5.1.3 主机面板显示清晰,字符、标识易于识别。
- 5.1.4 主机安装尺寸不宜超过 1000*600*600 mm,便于现场安装。

5.2 工作条件

5.2.1 正常工作环境条件

环境温度: 15°C~35°C;
 相对湿度: ≤ 85%;
 大气压: 80 kPa~106 kPa。

5.2.2 正常工作供电电压

供电电压：AC 220 V \pm 22 V；频率：50 Hz \pm 1 Hz。

5.3 安全要求

5.3.1 绝缘电阻

在环境温度为15℃~35℃、相对湿度 \leq 85%条件下，监测系统电源端子对地或机壳的绝缘电阻不小于20 M Ω 。

5.3.2 绝缘强度

在环境温度为15℃~35℃、相对湿度 \leq 85%条件下，仪器在1500 V（有效值）、50 Hz正弦波实验电压下持续1 min，不应出现击穿或飞弧现象。

5.4 功能要求

5.4.1 样品采集单元要求

5.4.1.1 样品采集单元一般包括两种结构，结构示意图参照 HJ 654。

5.4.1.2 样品采集单元应连接紧密，避免漏气。采样总管入口应防止雨水和粗大的颗粒物进入，同时应避免鸟类和大型昆虫进入。采样头的设计应保证采样气流不受风向影响，稳定进入采样总管。分析仪器入口应安装孔径 \leq 5 μ m 便于定期更换的聚四氟乙烯滤膜。

5.4.1.3 样品采集单元的制作材料，应选用不与被监测气体发生化学反应和不释放有干扰物质的材料。采样总管、采样总管与分析仪器连接的管路（简称“支管”）宜为聚四氟乙烯管或内部经过惰性化处理的管路。支管外径宜为 ϕ 1/4 in（1 in=2.54 cm），长度宜尽可能短且不超过 2 m。

5.4.1.4 采样总管内径范围为 1.5 cm~15 cm，采样气体在采样总管内的滞留时间应小于 20 s。采样总管内的气流应保持层流状态，支管应设置于采样总管的层流区域内，支管连接采样总管时应伸向采样总管接近中心的位置。

5.4.1.5 为了防止因室内外空气温度差异造成的采样总管内壁结露，导致采样管路更易吸附氨气，影响分析仪器测量精度和准确性，采样总管应加装加热器，加热温度一般控制在 40℃~50℃。

5.4.1.6 在不使用采样总管时，可直接用管路采样，采样管路应选用不与被监测气体发生化学反应和不释放有干扰物质的材料，宜为聚四氟乙烯管或内部经过惰性化处理的管路，采样气体滞留在采样管路内的时间应小于 20 s。

5.4.2 气路单元要求

气路单元应连接紧密，避免漏气。气体管路内部应做防吸附处理，且能保证光腔压力控制位 18.665kPa \pm 0.0002大气压。

5.4.3 光学单元要求

光学单元应保证激光光源经过气体室后，激光光束与探测器有效探测端面完全耦合，且气体室内总光程 \geq 20km。

5.4.4 控制与信号处理单元要求

控制与信号处理单元应能对光腔温度、光腔压力进行精准调节，控制仪器按需求运行，并且能够将测量信号处理转变成待测气体浓度数值。

5.4.5 供电单元要求

供电单元应与仪器设备的工作电压和电流相匹配，能承受一定的过压、欠压情况；且应提供低噪声的直流电源，以避免对敏感仪器产生不良影响；同时供电单元设计应具备良好的抗干扰能力，以减少外界电磁信号对仪器的干扰。

5.4.6 校准单元要求

5.4.6.1 应具备手动校准功能，宜具备自动校准功能。

5.4.6.2 零气发生器应具备除尘、除水等的功能。

5.4.6.3 校准单元流量控误差应 $\leq \pm 1\%$ 满量程。

5.4.7 数据显示、记录和输出要求

5.4.7.1 监测系统应具备显示、记录和输出分析仪器内部工作状态数据和测量浓度数据的功能，不应修改和删除，数据格式和记录要求见附录 A。

5.4.7.2 监测系统应具备数据的标记功能，应能标记维护、质控、故障或其他异常情况。

5.4.7.3 监测系统应具备系统软件升级自动备份功能，确保原有信息不被覆盖。系统软件应具备中文界面，应能显示软件版本号。

5.4.7.4 监测系统应具备系统日志记录保存功能，日志记录至少包含登录操作、工作状态、参数修改、时间修改、校准维护等信息类别，内容应包含操作权限用户、操作时间、操作内容、数值或状态等前后变化情况。日志不应具有修改、删除功能。日志保存时限不应少于 1 年。

5.4.7.5 监测系统宜具备质量浓度与体积浓度切换功能，换算方式见附录 A.3。

5.4.8 断电恢复功能要求

监测系统断电后，应能自动保存数据；恢复供电后监测系统应自动启动，并恢复正常工作状态。

6 性能指标

6.1 测量范围

NH_3 : 0~10 $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.2 关键性能控制

光腔温度控制精度： $45^\circ\text{C} \pm 0.005^\circ\text{C}$ ；

光腔压力控制精度： $18.665\text{kPa} \pm 0.0002\text{atm}$ 。

6.3 光腔体积大小

光腔衰荡光谱法中，较小的光腔体积能够使光束在光腔内反射次数增加，从而提高检测灵敏度，同时减少光腔体积可以降低基线漂移现象、加速仪表响应时间、减少样品消耗，以及增强光谱分辨率和提高测量稳定性。

光腔体积大小： $\leq 30\text{mL}$ 。

6.4 测量性能指标

表1 光腔衰荡光谱法检测系统性能指标要求

检测项目	技术要求	检测方法
零点噪声	0.1 nmol/mol	7.1
检出限	0.2 nmol/mol	7.2
24 h 零点漂移	0.18 nmol/mol	7.3
7 d 零点漂移	1 nmol/mol	7.4
示值误差	20%量程	7.5
	80%量程	
精密度	20%量程	7.6
	80%量程	

表1 光腔衰荡光谱法检测系统性能指标要求(续)

检测项目	技术要求	检测方法
响应时间	< 2 min	7.7
电压影响测试	±3%F.S.	7.8
动态校准仪流量误差	±1%	7.9
有效数据率	≥90%	7.10

注：F.S.表示满量程。

7 检测方法

7.1 零点噪声

待测分析仪器运行稳定后，通入零气，待读数稳定后，每2 min记录该时间段数据的平均值 x_i （记为1个数据），获得至少25个数据。按公式（1）、（2）计算待测分析仪器的零点噪声。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

\bar{x} —— 待测分析仪器测量值的平均值，nmol/mol；

x_i —— 待测分析仪器第*i*次测量值，nmol/mol；

i —— 记录数据的序号，*i*=1, 2, ...*n*；

n —— 记录数据的总次数，*n* ≥ 25。

$$SD_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

SD_0 —— 待测分析仪器零点噪声（标准偏差），nmol/mol；

\bar{x} —— 待测分析仪器测量值的平均值，nmol/mol；

x_i —— 待测分析仪器第*i*次测量值，nmol/mol；

i —— 记录数据的序号，*i*=1, 2, ...*n*；

n —— 记录数据的总次数，*n* ≥ 25。

7.2 检出限

按公式（3）计算待分析仪器的检出限。

$$IDL = 2SD_0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

SD_0 —— 待测分析仪器零点噪声，nmol/mol；

IDL —— 待测分析仪器检出限，nmol/mol。

7.3 24 h 零点漂移

待测分析仪器运行稳定后，连续通入25h零气，舍去第1h数据用作稳定时间，取后24h数据按每1h时长求取平均值，记录24组平均值最大值为 x_{max} ，记录其最小值为 x_{min} ，按公式（4）计算二者之间的差值（MAX-MIN）即为24h零点漂移结果，测试结果应符合表1的要求。

$$MAX - MIN = x_{max} - x_{min} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$MAX-MIN$ —— 待测分析仪器零点漂移结果，nmol/mol；

x_{\max} —— 待测分析仪器零点漂移最大值, nmol/mol;

x_{\min} —— 待测分析仪器零点漂移最小值, nmol/mol。

7.4 7 d 零点漂移

待测分析仪器运行稳定后, 通入零气, 读数稳定后, 计算待测分析仪 1 h 数据的平均值。通气结束后, 当待测分析仪器连续运行至少 7 d (期间不允许任何维护和校准) 后重复上述操作, 记录测量数据最大值为 x_{\max} , 记录其最小值为 x_{\min} , 按公式 (5) 计算二者之间的差值 (MAX-MIN) 即为 7 d 零点漂移结果, 测试结果应符合表 1 的要求。

$$\text{MAX} - \text{MIN} = x_{\max} - x_{\min} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

MAX-MIN —— 待测分析仪器零点漂移结果, nmol/mol;

x_{\max} —— 待测分析仪器零点漂移最大值, nmol/mol;

x_{\min} —— 待测分析仪器零点漂移最小值, nmol/mol。

7.5 示值误差

待测分析仪器运行稳定后, 通入 20% 量程标准气体, 待读数稳定后, 记录待测分析仪器 5 min 数据的平均值 x_i , 然后通入零气。重复测试 6 次, 按公式 (6) 计算待测分析仪器测量值的平均值; 按公式 (7) 计算待测分析仪器的 20% 量程示值误差。将 20% 量程标准气体更换为 80% 量程标准气体, 重复上述操作, 按公式 (6)、(7) 计算待测分析仪器的 80% 量程示值误差。

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

\bar{x} —— 待测分析仪器测量值的平均值, nmol/mol;

x_i —— 待测分析仪器第 i 次测量值, nmol/mol;

i —— 记录数据的序号, $i=1, 2, \dots, n$;

n —— 记录数据的总次数, $n=6$ 。

$$\text{RE} = \frac{\bar{x} - x_s}{x_s} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

RE —— 待测分析仪器示值误差 (相对误差), %;

\bar{x} —— 待测分析仪器测量值的平均值, nmol/mol;

x_s —— 标准气体浓度标称值, nmol/mol。

7.6 精密度

待测分析仪器运行稳定后, 通入 20% 量程标准气体通入待测分析仪器, 待读数稳定后, 记录待测分析仪器 5 min 数据的平均值 x_i , 然后通入零气。重复测试 6 次, 按公式 (8) 计算待测分析仪器的 20% 量程精密度。将 20% 量程标准气体更换为 80% 量程标准气体, 重复上述操作, 按公式 (8) 计算待测分析仪器的 80% 量程精密度。

$$\text{RSD} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

RSD —— 待测分析仪器精密度 (相对标准偏差), %;

x_i —— 待测分析仪器第 i 次测量值, nmol/mol;

\bar{x} —— 待测分析仪器测量值的平均值, nmol/mol;

i —— 记录数据的序号, $i=1, 2, \dots, n$;

n —— 记录数据的总次数, $n=6$ 。

7.7 响应时间

待测分析仪器运行稳定后，将零气通入待测分析仪器，待读数下降至3 nmol/mol以下，停止通气。然后用动态校准仪发生满量程标准气体，待发生气体浓度稳定后，将标准气体通入待测分析仪器，同时用秒表开始计时；当待测分析仪器读数上升至标准气体浓度标称值90%时，停止计时，记录所用时间即为待测分析仪器的上升时间 x_u 。待满量程标准气体测量读数稳定后，将零气通入待测分析仪器，同时用秒表开始计时，当待测分析仪器读数下降至满量程标准气体浓度标称值10%时，停止计时；记录所用时间即为待测分析仪器的下降时间 x_d 。重复4次，按公式（9）、（10）分别取均值作为上升响应时间、下降响应时间，平均值应符合表1的要求。

$$\bar{x}_u = \frac{\sum_{u=1}^4 x_u}{n} \dots\dots\dots (9)$$

$$\bar{x}_d = \frac{\sum_{d=1}^4 x_d}{n} \dots\dots\dots (10)$$

式中：

- \bar{x}_u —— 待测分析仪器平均上升响应时间，s；
- x_u —— 待测分析仪器第 u 次测量上升响应时间，s；
- \bar{x}_d —— 待测分析仪器平均下降响应时间，s；
- x_d —— 待测分析仪器第 d 次测量下降响应时间，s；
- u —— 上升响应时间测试记录数据序号， $u=1, 2, 3, 4$ ；
- d —— 下降响应时间测试记录数据序号， $d=1, 2, 3, 4$ 。

7.8 电压影响

待测分析仪器运行稳定后，在正常电压条件下，通入80%量程标准气体，待读数稳定后，记录待测分析仪器5 min数据的平均值 x 。调节待测分析仪器电压高于正常电压值10%，通入同一浓度标准气体，待读数稳定后，记录待测分析仪器5 min数据的平均值 x_H ；调节待测分析仪器电压低于正常电压值10%，通入同一浓度标准气体，待读数稳定后，记录待测分析仪器5 min数据的平均值 x_L 。按公式（11）或公式（12）计算待测分析仪器的电压影响。

$$\Delta x = \frac{x_H - x}{R} \times 100\% \dots\dots\dots (11)$$

$$\Delta x = \frac{x_L - x}{R} \times 100\% \dots\dots\dots (12)$$

式中：

- Δx —— 待测分析仪器的电压影响（相对误差），%；
- x_H —— 待测分析仪器在高于正常电压10%条件下的标准气体测量值，nmol/mol；
- x —— 待测分析仪器在正常电压条件下的标准气体测量值，nmol/mol；
- x_L —— 待测分析仪器在低于正常电压10%条件下的标准气体测量值，nmol/mol；
- R —— 待测分析仪器满量程值，nmol/mol。

7.9 动态校准仪流量误差

待测动态校准仪运行稳定后，将标准流量计串联到动态校准仪气路中，使动态校准仪产生流量控制器（20%~80%）满量程流量，分别记录动态校准仪1 min流量平均值 $q_{c,i}$ 和标准流量计1 min流量平均值 $q_{v,i}$ ，按公式（13）计算两者的相对误差；重复测试3次，按公式（14）计算动态校准仪流量误差。

$$RE_{q,i} = \frac{q_{c,i} - q_{v,i}}{q_{v,i}} \times 100\% \dots\dots\dots (13)$$

式中：

- $RE_{q,i}$ —— 第 i 次动态校准仪流量值和标准流量计流量值的相对误差，%；
- $q_{c,i}$ —— 第 i 次动态校准仪流量值，L/min（或ml/min）；
- $q_{v,i}$ —— 第 i 次标准流量计流量值，L/min（或ml/min）；
- i —— 记录数据的序号， $i=1, 2, 3$ 。

$$RE_q = \frac{\sum_{i=1}^3 RE_{q,i}}{n} \dots\dots\dots (14)$$

式中：

- RE_q —— 动态校准仪流量误差，%；
- $RE_{q,i}$ —— 第 i 次动态校准仪流量值和标准流量计流量值的相对误差，%；
- i —— 记录数据的序号， $i=1, 2, 3$ 。

7.10 有效数据率

待测分析仪器开始连续30 d的运行，测试有效数据率。期间对每次维护时间、故障时间及内容进行详细记录。校准、维护保养或故障等非正常监测期间的数据为无效数据，每h正常监测时长少于45 min的数据为无效数据。统计30 d内无效数据个数，按公式（15）计算有效数据率。

$$D = \left(\frac{T-t}{T} \right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (15)$$

式中：

D——有效数据率，%；

T——待测分析仪器应输出的小时数据个数；

t——无效小时数据个数。

T/SDSES

附录 A
(规范性)
监测系统数据记录和处理要求

A.1 数据格式要求

监测系统测量数据的单位和显示值的小数位应符合表 A.1 要求。

表A.1 数据格式一览表

序号	数据名称	单位	小数位
1	氨体积浓度	nmol/mol或ppb	3
2	氨参比状态质量浓度	μg/m ³	3
3	氨标准状态质量浓度	μg/Nm ³	3

A.2 数据记录要求

- A.2.1 监测系统应至少显示氨气的体积浓度和采样流量等实时数据。
- A.2.2 小时数据应至少记录该时间段内氨气的体积浓度的平均值，并且具备 1 年以上数据存储能力。
- A.2.3 分钟数据应至少记录该时间段内氨气的体积浓度的平均值，并且具备 1 年以上数据存储能力。
- A.2.4 应至少每 5 min 记录 1 次分析仪器的内部工作状态数据，如采样流量、内部温度、内部压力等，并且具备 1 年以上数据存储能力。
- A.2.5 应统计并记录当日小时浓度数据的最大值、最小值和日均值，并且具备 1 年以上数据存储能力。

A.3 数据处理要求

- A.3.1 被测气体浓度小时数据按公式 (A.1) 计算：

$$x_l = \frac{\sum_{j=1}^k x_{lj}}{k} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

- x_l ——监测系统第 l h 被测气体浓度，nmol/mol；
- x_{lj} ——监测系统第 l h 第 j min 被测气体浓度浓度，nmol/mol；
- j ——监测系统在该小时内测量分钟序号， $j=1, 2, \dots, k$ ；
- k ——监测系统在该小时内测量时长，min；
- l ——小时序号。

- A.3.2 被测气体浓度日均值数据按公式 (A.2) 计算：

$$\bar{x}_m = \frac{\sum_{o=1}^p x_{m,o}}{p} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

- \bar{x}_m ——监测系统第 m 天被测气体浓度日均值，nmol/mol；
- $x_{m,o}$ ——监测系统的第 m 天第 o h 被测气体浓度，nmol/mol；
- m ——天序号；
- o ——监测系统在该天内测量小时序号， $o=1, 2, \dots, n$ ；
- p ——监测系统在该天内测量时长，h。

- A.3.3 氨气体积浓度与参比状态质量浓度单位按公式 (A.3) 换算：

$$P_R = \frac{M}{24.5} \times X_V \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

- P_R ——氨的参比状态质量浓度，μg/m³；
- M ——氨的摩尔质量，g/mol；
- X_V ——氨的体积浓度，nmol/mol；

24.5——参比状态下的气体摩尔体积，L/mol；

A.3.4 氨气体积浓度与标准状态质量浓度单位按公式（A.4）换算：

$$P_S = \frac{M}{22.4} \times X_V \quad \dots\dots\dots (A.4)$$

式中：

P_S ——氨的标准状态质量浓度， $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ；

M ——氨的摩尔质量， g/mol ；

X_V ——氨的体积浓度， nmol/mol ；

22.4——标准状态下的气体摩尔体积，L/mol；

T/SDSES

参考文献

- [1] 环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统技术要求及检测方法（征求意见稿）
-