

附件 7

《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）》 编制说明

《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》
标准编制组
二〇二四年三月

目 次

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	3
2.1 氨和硫化氢的来源及危害.....	3
2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....	5
2.3 现行标准实施情况及不足.....	6
3 环境空气氨、硫化氢自动监测现状及国内外相关研究.....	7
3.1 环境空气氨、硫化氢自动监测方法.....	7
3.2 环境空气氨、硫化氢自动监测现状.....	9
3.3 国内外相关技术标准.....	13
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	14
4.1 标准制订的基本原则.....	14
4.2 标准制定的主要技术内容和依据.....	14
4.3 标准制定的技术路线.....	15
5 标准主要技术内容.....	17
5.1 适用范围	17
5.2 规范性引用文件.....	17
5.3 术语和定义.....	17
5.4 系统原理与组成.....	17
5.5 技术要求.....	18
5.6 性能指标和检测方法.....	22
6 方法验证.....	51
6.1 方法验证的方案.....	51
6.2 方法验证过程.....	52
7 标准实施建议.....	52
8 标准开题论证情况.....	52
9 标准征求意见稿技术审查情况.....	52
9.1 征求意见稿站内审议会.....	52
9.2 征求意见稿专家集中审查会.....	53
9.3 征求意见稿技术审查会.....	53
10 参考文献.....	53
附件 方法验证报告.....	56

《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）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

依据原环境保护部办公厅《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411 号）要求，《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》被列入 2014 年标准制定项目，项目编号为 2014-51。

标准制订的承担单位为中国环境监测总站，协作单位为上海市环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

中国环境监测总站于 2014 年 7 月承担了《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》的标准制订工作。接到标准编制工作任务后，中国环境监测总站成立了标准编制组（以下简称“编制组”），按照任务书的要求，制定了标准编制计划与任务分工。

1.2.2 查阅相关资料，调研市场仪器

2014 年～2015 年，根据原国家环境保护总局《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年 41 号公告）、《环境标志产品技术要求编制技术导则》（HJ 454-2009）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关规定，首先查阅氨（ NH_3 ）和硫化氢（ H_2S ）的理化性质、污染来源和环境危害，了解其主要的理化性质和污染特点；然后调研国内外相关标准和文献资料，以及国内外环境空气氨和硫化氢监测的最新研究进展，总结监测原理、技术指标及检测方法等。经分析和讨论，确定了标准制订的原则和技术路线，形成了本标准的开题论证报告、标准初稿草案以及相关技术指标验证测试方案。

1.2.3 开题论证，确定标准制定的技术路线

2015 年 2 月，由原环境保护部科技标准司和监测司在北京组织召开了本标准的开题论证会，与会专家听取了编制组所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，认为本标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准的技术路线可行，同时提出具体修改意见。论证意见主要有：

- 1、标准名称修改为：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；
- 2、注意与相关质量标准、排放标准的衔接；
- 3、注意标准术语的解释和使用；
- 4、明确并细化相关技术要求，加强重要参数及检测方法的论证。

1.2.4 开展实验研究工作，组织方法验证

编制组根据开题论证会确定的技术方案、论证意见和验证测试方案，选取了目前国内使用比较广泛的仪器，于2020年11月~2022年6月在上海、北京开展性能指标的实验室验证测试研究工作。测试完成后，编制组对仪器各项技术参数进行梳理，整理并汇总实验室技术指标测试数据，进一步完善了标准征求意见稿初稿，完成标准编制说明及验证试验报告。

1.2.5 征求意见稿站内审议会

按照《中国环境监测总站环境保护标准制修订工作管理办法》的要求，2022年3月25日，中国环境监测总站科技处组织召开《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》标准征求意见稿的站内审议会，专家对标准征求意见稿及编制说明进行了审议，提出如下审议意见：

- 1、编制组编制的标准文本及编制说明较全面、规范，基本满足征求意见稿的要求；
- 2、按照 HJ 565 等标准编制要求，根据专家意见，对标准文本及编制说明进行进一步规范。

编制组按照征求意见稿站内审议会的专家意见，对标准及编制说明的内容和格式进行了修改完善。

1.2.6 征求意见稿专家集中审查会

2023年4月25日~4月26日，生态环境部生态环境监测司组织召开标准专家集中审查会，对《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》的征求意见稿及编制说明进行了审议，并提出以下意见：

- 1、按照 HJ 565 进一步规范文本格式；
- 2、补充完善国内外仪器设备调研情况，包括主要仪器厂商、品牌、型号及紫外荧光法硫化氢全部仪器的转换效率数据；
- 3、补充完善验证报告数据。

编制组按照专家集中审查会的专家意见，进一步调研国内外仪器设备情况，在编制说明中补充国内外主要仪器厂商、品牌、型号、原理等信息；在编制说明中补充紫外荧光法硫化氢仪器转化效率测试数据，并补充完善验证报告内容；按照 HJ 565 进一步规范了文本格式。

1.2.7 征求意见稿技术审查会

2023年7月18日，生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会，对《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》的征求意见稿及编制说明进行了审议，并提出以下意见：

- 1、进一步确认示值误差、精密度和响应时间等指标的要求；
- 2、按照《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

编制组按照征求意见稿站技术审查会的专家意见，对标准文本及编制说明的内容和格

式进行了修改完善。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 氨和硫化氢的来源及危害

2.1.1 物化特性及来源

常温下氨是一种无色气体，有强烈的刺激气味，它极易溶于水，常温常压下 1 体积水可溶解 700 体积氨，其水溶液被称为氨水。氨有广泛的用途，是世界上产量最多的无机化合物之一，它是制造硝酸、化肥、炸药的重要原料，也是食物和肥料的重要成分，还是许多药物直接或间接的组成物质。环境空气中的氨是一种恶臭污染物，其嗅阈值低、来源广泛，在环境空气中浓度变化较大，工、农业生产和人居生活都存在氨的点源、面源排放。20 世纪初期，合成氨工艺（哈伯-博施）的发明使全球农业生产能力得到大幅提升，从 1950 年至 2000 年，全球粮食产量增长近 3 倍，农业生产能力的大幅提升也引发了其他问题：由于氮素在农业生产中利用效率低下，大量活性氮进入环境中，氨作为重要的活性氮，其浓度也大大提升。农业活动目前是全球大气中氨的最大来源，我国氨排放总量在 2012 年达到 9.7×10^6 t，农业畜牧养殖和氮肥施用分别占 51.9% 和 29.1%。除此之外，氨的主要来源还包括生物质燃烧、海洋和化石燃料等。近年来，工业排放、人类活动等因素的影响在逐步增大，尤其是工业排放的氨，在一定程度上可影响小范围区域的大气质量和环境状态^[1]。

硫化氢是一种无色、有刺激性气味的气体，在标准状态下是一种易燃的酸性气体，低浓度时有臭鸡蛋气味，浓度极低时有硫磺味。硫化氢有剧毒，有较强的水溶性，且易溶于醇类、石油溶剂和原油，是一种易燃危化品，与空气混合能形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸^[2]。硫化氢是一种重要的化学原料，用于合成荧光粉、电致发光、光导体、光电曝光计等，它还可以用于金属精制、农药、医药、催化剂再生及制取各种硫化物。此外，它还能用于制造无机硫化物，开展化学分析（如鉴定金属离子）。硫化氢来源广泛，其产生于天然气净化、石油炼制、煤气制造、制革、制药等，还产生于天然形成、人类活动等。另外，有机物分解、冶炼、废水处理、填埋等过程也是硫化氢的重要产生源。在高含硫油气田开采和加工时，有可能产生大量的硫化氢气体。在炼制过程中产生的硫化氢一旦泄漏，会腐蚀操作设备，造成巨大的财产损失，甚至会引起重大人员伤亡事件。煤炭开采也是如此，随着近年来开采量逐年增加，越来越多的矿井发现有硫化氢异常，浓度异常的硫化氢会对煤矿开采进程和井下工作人员安全健康产生严重影响。与氨一样，硫化氢也是一种恶臭污染物。硫化氢等含硫组分气体是我国生活垃圾填埋场的主要臭气体成分，其在填埋场臭气浓度中约占 4.47%~10.92%；在很多城市垃圾填埋场工作面上方空气中，硫化氢浓度高达 800 mg/m³。

2.1.2 影响水土环境

大量氨进入环境，会对生态系统产生诸多负面影响^[3]。氨在大气中寿命虽然较短，但其极易溶于水，形成较为稳定的铵离子（NH₄⁺），铵离子较长的寿命可实现远距离的输送

迁移。氨会通过大气干、湿沉降回到陆地和水体，引起较广范围的土壤酸化、森林退化和水域富营养化等问题，还可能影响降水变化等。氨进入陆地生态系统，会改变植物群落中物种间的竞争格局：喜氮植物数量增加，限制了其他物种的生长和发展，从而降低了系统的物种多样性。

硫化氢相比环境大气具有更大的比重，因此其沉积效应十分明显。硫化氢存在于大气环境中，除一般的消解反应外，沉积至水体和土壤是重要的迁移转化路径。硫化氢具有较强的水溶性，且其本身为酸性气体，溶于水和土壤时，会造成水体和土壤的弱酸性化，影响水土质量。当硫化氢浓度较高，或长时间持续影响时，会造成水土环境的不可逆变化，导致水土生态被破坏。

2.1.3 影响大气环境

氨是大气细颗粒物（ $PM_{2.5}$ ）形成的重要因素。作为大气环境中唯一能够大量存在的碱性气体，既是大气酸性成分最主要的中和剂，也是大气中第三大含氮化合物。氨是形成二次气溶胶粒子的重要前体物，因其呈碱性，易与大气中的酸性前体物（如二氧化硫和氮氧化物）反应，生成多种铵盐，如硫酸铵、硝酸铵等^[4]，这些铵盐能有效促进 $PM_{2.5}$ 的形成，稳定在 $PM_{2.5}$ 中形成二次无机气溶胶，并显著影响大气能见度，进而诱发雾霾污染，特别是在人口密集的城市。张会涛^[5]等通过对武汉市 $PM_{2.5}$ 化学组分进行分析，发现有机碳、硫酸盐和铵盐质量分数排名前三，总计达到 40%，主要受到工业及机动车排放的影响，扬尘的影响也不容忽视；肖致美^[6]等通过对 2017~2019 年天津市 $PM_{2.5}$ 主要组分进行分析，发现硝酸盐和铵盐质量分数逐年上升；谭静瑶^[7]等通过对邯郸市 $PM_{2.5}$ 化学组分进行分析，发现以铵盐为代表的二次无机盐是 $PM_{2.5}$ 的关键成分，在污染中起重要作用；金丹^[8]等人研究发现，铵盐在上海超过 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 10%，其来源直接指向环境空气中高含量的氨；在纽约夏季和冬季的 $PM_{2.5}$ 中，铵化二次气溶胶的质量分数分别为 42% 和 58%；Horvath^[9]发现铵盐细颗粒物对整个可见光区的消光性远远超过硫酸盐等物质，在大气能见度上影响巨大。此外，氨虽然不是温室气体，但是它能通过不同的氧化反应生成一氧化二氮（ N_2O ）和一氧化氮（ NO ）。一氧化二氮是一种温室效应极强的气体，一氧化氮则会参与一系列大气反应，在对流层中生成臭氧，造成光化学污染。

硫化氢是大气中广泛存在的酸性气体，其迁移传输途径较广，转化途径包括了氧化反应、微生物转化以及其他大气化学反应，可以对大气造成不同类型的影响，如推动酸雨形成、硫酸盐形成、有机硫化物形成和其他含硫化合物的形成等。

2.1.4 危害人体健康

氨的溶解性很高，很容易吸附在皮肤黏膜和眼结膜上，它对接触的组织有腐蚀和刺激作用，会刺激皮肤和眼结膜，严重时可能引发炎症^[10,11]。此外，氨能够吸收组织中的水分，使组织蛋白变性、组织脂肪皂化，从而破坏细胞膜结构，减弱人体对疾病的抵抗力。氨也能使血管松弛，高浓度的氨可导致中枢神经系统紊乱，引发神经功能衰竭甚至昏迷。研究表明，长期接触由氨形成的 $PM_{2.5}$ 是造成心肺等高死亡率疾病的重要原因。

硫化氢的比重比空气大，在环境空气中具有沉积作用，难以扩散，容易造成较大危害。研究表明，硫化氢对人体的健康危害体现在物理、呼吸和神经毒害等方面，硫化氢是一种

强烈的神经毒素，对粘膜有强烈刺激作用，此外，其具有急性剧毒，低浓度的硫化氢会对呼吸道和眼睛有刺激作用，并引起头痛；人体过多接触或吸入硫化氢时，可能产生多方面的健康危害：一是血中高浓度硫化氢可直接刺激颈动脉窦和主动脉区的化学感受器，导致反射性呼吸抑制；二是硫化氢可直接作用于大脑，引起昏迷、呼吸中枢和运动中枢麻痹；硫化氢还是细胞色素氧化酶的强抑制剂，能与线粒体内膜呼吸链中的氧化酶结合，抑制电子传递和氧的利用，引起细胞缺氧，由于脑组织对缺氧最为敏感，最易受到损伤；三是硫化氢可引起呼吸暂停或肺水肿等，导致血氧含量降低，发生多器官功能衰竭。1950年11月墨西哥的波查·里加城工厂发生事故，大量硫化氢从设备泄漏后进入市区，造成320人急性中毒，22人死亡。

2.1.5 异味投诉防控的需要

氨和硫化氢是环境空气中最常见、最典型的无机恶臭污染物，也是产生居民投诉的重要来源之一，异味投诉发生面极广。其在工业园区带来的厂群矛盾和生态环境影响日益突出。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

我国PM_{2.5}浓度整体处于高位，来源解析的复杂性仍然是一大难题。氨是颗粒物形成的重要因素，深入研究其生成机理，是开展科学治污、精准治污、依法治污的支撑，因此，高质量的氨监测数据具有重要意义。

2021年，我国生态环境部下发的《“十四五”全国细颗粒物与臭氧协同控制监测网络能力建设方案》^[12]，针对PM_{2.5}和臭氧复合污染的问题，着力增强监测服务、支撑、保障大气污染防治水平，明确提出了光化学监测网络的建设和PM_{2.5}组分监测的要求。方案中提出，在现有监测网络上进行补充建设，要求在京津冀及周边地区、汾渭平原（北京、天津、河北、山西、山东、河南和陕西等）和PM_{2.5}年均浓度未达标的城市开展颗粒物组分、氨和气溶胶垂直分布等的监测。将氨的在线监测列为重点监测的内容。

氨与硫化氢属于无机恶臭物质，我国现行的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）^[13]中未对氨和硫化氢在环境空气中的浓度限值进行规定。《恶臭污染物排放标准》（GB 14554-93）^[14]中虽然包含了氨和硫化氢，但仅规定了排污单位恶臭污染物的排放限值、监测和监控要求，对于环境空气中氨和硫化氢污染的排放、监测和限值等方面均缺少相应的技术要求和规范。氨的限值在一些行业领域有相应的规定，《工业场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019）^[15]规定工作场所空气中氨的8 h工作日的平均容许接触水平为20 mg/m³，硫化氢最高容许浓度为10 mg/m³；《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2022）^[16]规定，室内空气中氨小时浓度均值不得超过0.2 mg/m³；《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）^[17]规定，水泥窑利用氨水、尿素等含氮污染物作为还原剂，去除烟气中氮氧化物，新建项目有组织排放氨限值为10 mg/m³，厂界氨限值为1.0 mg/m³；《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）^[18]规定，硫氨结晶干燥工段新建项目有组织排放氨限值为30 mg/m³，厂界氨限值为0.2 mg/m³，厂界硫化氢限值为0.01 mg/m³。

2.3 现行标准实施情况及不足

我国现行的涉及环境空气气态污染物氨和硫化氢的主要监测/分析标准见表 1。

表1 我国氨、硫化氢主要监测/分析方法

标准号	标准名称	方法原理	适用范围
HJ 1262-2022 ^[19]	环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法	三只无臭袋中的二只充入无臭空气，另一只充入按比例稀释臭气，供嗅辨员嗅辨	环境空气、无组织排放监控点空气和固定污染源废气样品中臭气的测定
HJ 905-2017 ^[20]	恶臭污染环境监测技术规范	真空瓶/气袋采样，稀释后由嗅辨员进行分析	环境空气、有组织排放源和无组织排放源排放的恶臭
GB/T 14669-93 ^[22]	空气质量 氨的测定 离子选择电极法	氨在溶液中转化为铵离子，铵离子浓度和电极电位呈线性关系	工业废气中的氨
HJ 534-2009 ^[23]	环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法	氨被稀硫酸吸收后，生成硫酸铵。铵离子与水杨酸和次氯酸钠反应生成蓝色络合物，在波长 697 nm 处测定吸光度，吸光度与氨的含量成正比	环境空气、恶臭源厂界空气中的氨
HJ 533-2009 ^[24]	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法	用稀硫酸溶液吸收空气中的氨，生成的铵离子与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物，该络合物的吸光度与氨含量成正比，在 420 nm 波长处测量吸光度	环境空气中氨的测定，也适用于制药、化工、炼焦等工业行业废气中氨的测定
HJ 1076-2019 ^[25]	环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法	环境空气样品经滤膜过滤，目标化合物被稀硫酸吸收后，用阳离子色谱柱交换分离，电导检测器检测，以保留时间定性，外标法定量	环境空气和固定污染源无组织排放监控点空气中氨
GB/T 14678-93 ^[26]	空气质量 硫化氢、甲硫醇、甲硫醚和二甲二硫的测定 气相色谱法	气体进入色谱柱分离，由火焰光度检测器（FPD）对硫化物进行定量分析	恶臭污染源和环境空气中的硫化氢
GB 11742-89 ^[27]	居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲蓝分光光度法	硫化氢被氢氧化铜悬浮液吸收，在硫酸溶液中与对氨基二甲苯胺溶液和三氯化铁溶液作用生成亚甲基蓝，在波长 665 nm 处测定吸光度，吸光度与硫化氢含量成正比	居住区、室内和公共场所空气中的硫化氢
GB/T 11060-2017 ^[28]	天然气 含硫化化合物的测定	碘量法、亚甲蓝法、乙酸铅反应速率双光路检测法等	天然气中硫化氢

《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》（HJ 1262-2022）^[19]和《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017）^[20]标准中规定了环境空气中恶臭污染的监测技术，但该标准仅适用于采用实验室分析方法开展环境空气中的恶臭污染监测，且不区分污染物种类，监测结果仅用无量纲的臭气浓度表示。实验室测试方法中，吸收液容易受到环境影响而变质，采样过程中气体易吸附或氧化从而影响测量准确性^[21]，且这些方法不能够实时、在线监测氨和硫化氢浓度。开展环境空气氨和硫化氢的连续自动监测，可以保证数据连续性，实时监测污染物浓度变化，对于开展污染源解析和污染物预警工作具有更好的指导意义；自动监测方法有较低的检出限，更适用于环境空气氨和硫化氢的监测；自动监测设备相对操作简单，维护较为便利，可以节约人力和时间。

我国目前尚无针对环境空气氨和硫化氢自动监测系统的相关国家标准或行业标准，无法实现对该类仪器生产设计、应用选型和性能检测的规范和指导。目前市场上环境空气氨

和硫化氢连续自动监测系统的产品日趋丰富，但方法原理有较大的差异性。目前在监测技术上，国际上尚未形成统一的监测方法，我国也未开展相关技术选型、技术指标摸索等基础性研究，无法对监测仪器的性能进行评估，制定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的标准，不仅可以对仪器的技术、性能指标进行评估，还可以指导仪器厂家的生产，为科学、准确监测氨和硫化氢提供技术支持；与此同时，还可以填补我国相关方法标准空白，为当前和今后一定时期内我国生态环境保护工作提供技术支持，完善我国生态环境保护标准体系。

3 环境空气氨、硫化氢自动监测现状及国内外相关研究

3.1 环境空气氨、硫化氢自动监测方法

3.1.1 氨、硫化氢监测方法

氨和硫化氢嗅阈值较低，扩散性强，极易造成严重的大气污染，二者具有极强的水溶性和粘附性，监测难度极大。从实验室分析的角度，多数氨监测方法针对废气、排放源等氨浓度较高的场景，包括废气和空气中常用的纳氏试剂分光光度法、次氯酸钠-水杨酸分光光度测定法、氨敏电极法等，其中纳氏试剂分光光度法，以吸收液进行氨的固定，以分光光度法进行测量；次氯酸钠-水杨酸分光光度法适用于恶臭源厂界及环境空气中氨的测定；氨敏电极法适用于工业废气中氨的测定。此外，还有基于传感器的原理的电化学传感器、电子鼻等技术方法^[29]，可以对园区及空气中高浓度氨进行自动监测。硫化氢监测技术按其技术类型划分主要包括化学检测法和物理检测法两大类。按照测量原理，可分为化学方法、色谱法、光谱法、传感器法等。其中依托于实验室进行环境空气硫化氢的测量包括气相色谱法和亚甲基蓝分光光度法等，适用于现场快速分析的包括碘量法和传感器法等。

传统的实验室分析方法，往往无法消除氨和硫化氢在采样和分析过程产生的损失，其时间分辨率也无法有效反映大气环境中污染物的变化趋势和污染特点。随着我国大气环境污染管控加严，精度更高、稳定性更强和时间分辨率更高的监测数据成为现阶段氨和硫化氢监测的主要需求。实时监测环境空气中氨和硫化氢的污染水平，可以为污染源解析及防治工作提供依据，为改善我国大气环境质量提供有力技术支持。

3.1.2 环境空气氨自动监测方法

环境空气氨自动监测技术，主要包括化学发光法、光腔衰荡光谱法（Cavity Ring Down Spectroscopy，CRDS）、离轴积分腔输出光谱法（Off Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy，OA-ICOS）、差分吸收光谱法（DOAS，Differential Optical Absorption Spectroscopy）、傅立叶变换红外光谱法（Fourier Transformation Infrared，FTIR）、可调谐激光吸收光谱法（Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy，TDLAS）、量子级联激光吸收光谱法（QCLAS，Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy）和光声光谱法（Photo Acoustic Spectroscopy，PAS）等^[29]，各种技术方法具有不同的技术特点和应用特性。具体如下：

a) 化学发光法

化学发光法测量氨是基于一氧化氮连续自动监测仪的监测原理。一氧化氮监测仪的监测原理是，一氧化氮被氧化后转化为激发态的二氧化氮 (NO_2^*)，激发态的二氧化氮分子跃迁回基态时会发光，光信号强度与一氧化氮浓度呈线性关系，通过测量光信号强度，可以计算得到一氧化氮浓度。常用的化学发光法氨监测仪设置两条通道：一般称为总氮（用 TN_x 或 N_t 表示）通道和氮氧化物 (NO_x) 通道，总氮通道设置有高温催化转换炉和高温钼转换炉，将含氮物质 (NH_3 和 NO_x) 都转换为一氧化氮；氮氧化物通道设置有高温钼转换炉，将氮氧化物转换为一氧化氮。分别测量两个通道的浓度，相减即得到氨的浓度。

b) 光腔衰荡光谱法

光腔衰荡光谱法是基于密闭腔内激光强度的衰减和时间的关系完成氨的定量^[29]。一台典型的光腔衰荡光谱装置包含激光光源和构成谐振腔的高反射率反射镜。当激光和谐振腔的模式共振时，腔内光强会因相长干涉迅速增强。迅速切断激光，从腔中逸出光强呈指数衰减。在衰减中，光在反射镜间被来回反射了成千上万次，由此带来了几到几十公里的有效吸收光程。吸光物质被放置在谐振腔内时，腔内光子的平均寿命会因被吸收而减少，通过测量光强衰减为之前强度的 $1/e$ 所需要的时间，即“衰荡时间”，可以计算腔内吸光物质的浓度。

c) 离轴积分腔输出光谱法

离轴积分腔输出光谱法类似于光腔衰荡光谱法，但该技术方法是直接通过测量腔的透射光强信号来分析计算腔内介质的吸收光谱，即以氨的吸收强度来完成定量。

d) 差分吸收光谱法

差分吸收光谱法是利用空气中的气体分子的紫外、可见、红外光谱区的窄带吸收特性来鉴别气体成分，并根据吸收强度反演出气体的浓度。利用氙灯等人工光源开展的主动 DOAS 技术不仅可以用于大尺度的区域监测，而且还可以用于污染源的监测，如水泥厂、化工厂以及突发的应急事件等^[4,29,30]。

e) 傅立叶变换红外光谱法

傅立叶变换红外光谱法将红外光准直成平行光出射，传送一段距离后传递到干涉仪上。干涉仪将光束分成两束射到各自的反射镜上，其中一面镜子可前后移动，使两束光产生相位差，具有相位差的两束光干涉产生信号幅度变化，形成干涉图，通过快速傅立叶变换获得气体成分的光谱信息，最终得到待测分子物质的浓度^[29]。

f) 可调谐激光吸收光谱法、量子级联激光吸收光谱法

可调谐激光吸收光谱法以可调谐激光器作为光源，发射出特定波长激光束并穿过待测气体，待测气体中的氨分子吸收激光导致激光光强衰减，探测器接收端将光信号转换成电信号，从而实现高灵敏快速监测空气中氨的浓度^[29]。量子级联激光吸收光谱法基于可调谐红外激光吸收光谱技术，将这种技术与有效的中红外光源相结合，利用氨固有振动能级在中红外波段的基频吸收，获得待测气体的特征吸收光谱，从而对待测气体进行定性和定量分析^[31]。

g) 光声光谱法

光声池内的气体分子吸收入射光能被激发到高能态，通过自发辐射跃迁与无辐射跃迁回到低能态。在后一个过程中，能量转化为气体分子的平动和转动动能，导致气体温度升

高。在气体体积一定的条件下，温度升高，气体压力会增大。如果对入射光进行调制，光声池内的气体温度便会呈现与调制频率相同的变化，进而导致压强的变化，当调制频率在声频范围内时，便产生光声信号，实现气体的测量^[29]。

3.1.3 环境空气硫化氢自动监测方法

环境空气硫化氢自动监测技术，主要包括紫外荧光法、气相色谱法和光腔衰荡光谱法等^[32,33,34]。具体如下：

a) 紫外荧光法

紫外荧光法是目前监测体系中应用最多的技术方法，依赖于成熟的二氧化硫连续自动监测仪分析技术，将硫化氢高温转换为二氧化硫，基于激发态二氧化硫能量跃迁时发射的荧光强度对应目标物浓度实现定量，是一种间接的测量方法。

b) 气相色谱法

气相色谱法通过将采样样品注入色谱分析仪，硫化氢经过色谱柱分离后，通过硫化物专用检测器完成硫化氢的定量。该方法较多应用于实验室条件下，目前对硫化氢的测量存在一定的难度，检出限也相对较高。

c) 光谱吸收法

光谱吸收法主要包括差分吸收光谱法、光腔衰荡光谱法、可调谐激光吸收光谱法、离轴积分腔输出光谱法等技术，基于硫化氢在特征波长光谱吸收的特点，遵循朗伯-比尔定律实现硫化氢的定性定量。

d) 传感器法

传感器法特点是体积小、价格低，适合在一定区域内大量布设安装，但其检测限较高，一般用于报警和较高浓度硫化氢测量，其原理主要分为以下 3 种：

- 1) 电化学硫化氢传感器利用气体与化学电极产生氧化还原反应来释放电荷，根据电流强度与浓度的线性关系监测硫化氢的浓度。
- 2) 金属氧化物硫化氢传感器的原理是，硫化氢进入传感器后，根据气体的吸附特点，硫化氢与气敏材料（半导体）结合，导致电子转移，使传感器中半导体的电导率产生变化，根据硫化氢的浓度大小与阻值变化的关系来实现定量。
- 3) 光学硫化氢传感器利用硫化氢的光学特性对其浓度进行定量。

3.2 环境空气氨、硫化氢自动监测现状

3.2.1 国外环境空气氨、硫化氢自动监测的发展和现状

美国等发达国家在环境空气和工业区边界监测（Fence line Monitoring）中，已开展大量环境空气氨和硫化氢自动监测。如德州休斯敦地区建成了“休斯顿区域监测网”（Houston Regional Monitoring Network, HRM），监测因子包括氨和硫化氢。此外，国外在氨、硫化氢的监测技术上还有许多拓展性研究，如利用空间光学雷达，结合被动传感器，能对全空间内的恶臭气体进行监测，再通过多角度成像光谱，达到对其浓度的实时把控。

3.2.2 国内环境空气氨、硫化氢自动监测的发展和现状

目前，我国许多城市在环境空气监测站和大型产业园区已经配置了氨、硫化氢连续自

动监测仪，建设了自动监测和污染风险监控体系。上海市围绕城市及郊区，建设运行了近 10 套环境空气氨连续自动监测系统；在 10 个产业园区的边界内外、居民敏感区等区域，建设运行了近 70 套氨和硫化氢自动监测系统。浙江和广东等地区也广泛开展了环境空气氨和硫化氢自动监测。

由于当前国内环境空气氨、硫化氢自动监测缺乏仪器技术要求和检测方法，无法保证稳定、准确的监测数据。亟需开展多原理技术研究，建立环境空气氨、硫化氢监测仪器标准体系。

3.2.3 国内外主要环境空气氨、硫化氢自动监测设备

编制组调研了目前国内外环境空气氨、硫化氢自动监测设备的主要厂家，其仪器型号及原理方法等见表 2 和表 3。

表 2 为当前国内外应用较广的环境空气氨连续自动监测系统清单，共计 19 个型号。技术原理上，主要包括化学发光法、光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法、差分吸收光谱法、可调谐激光吸收光谱法、量子级联激光吸收光谱法和光声光谱法等，其中点式分析仪 14 款，开放光程分析仪 5 款。

表 3 为当前国内外应用较广的硫化氢自动监测系统清单，共计 8 个型号。技术原理上，主要包括紫外荧光法、光腔衰荡光谱法和离轴积分腔输出光谱法等。

表2 国内外环境空气氨自动监测设备主要厂家及信息

序号	类别	品牌厂家	型号	量程/ nmol/mol	时间分辨率	技术原理	采样流量	校准方式
1	点式监测系统	赛默飞世尔	17i	0-500	1 min	化学发光法	0.6 L/min	标气校准
2	点式监测系统	河北先河	XHN2100B	0-500	1 min	化学发光法	1 L/min	标气校准
3	点式监测系统	聚光科技	AQMS-600	0-500	1 min	化学发光法	(1±10%) L/min	标气校准
4	点式监测系统	武汉天虹	TH-2001B	0-500	1 min	化学发光法	1 L/min	标气校准
5	点式监测系统	恩威雅	AC32e-NH ₃	0-500	1 min	化学发光法	0.66 L/min	标气校准
6	点式监测系统	雪迪龙	T1200	0-2000	1 min	化学发光法	(1±10%) L/min	标气校准
7	点式监测系统	API	API T201-T501	0-500	1 min	化学发光法	(1±10%) L/min	标气校准
8	点式监测系统	安徽蓝盾光电子	LGH-223	0-500	1 min	化学发光法	(1±10%) L/min	标气校准
9	点式监测系统	杜克泰克	DKG ONE	1-100	30 s	光声光谱法	1 L/min	标气校准
10	点式监测系统	Picarro	G2013	0-500	1 s	光腔衰荡光谱法	>1.5 L/min	标气校准
11	点式监测系统	DUVAS	DV3000	0-250	1 s	紫外差分吸收光谱法	(80~120) L/min	标气校准
12	点式监测系统	ABB	GLA331-EAA	0-10000	1 s	离轴积分腔输出光谱法	(1.4~2.4) L/min	标气校准
13	点式监测系统	南京安荣信	AGA 1000	0-500	1 s	紫外差分吸收光谱法 (内置光路 >92 m)	36 L/min	标气校准
14	点式监测系统	武汉晟诺	eLAS-10A	0-500	1 min	可调谐激光吸收光谱法 (内置光路 100 m)	5 L/min	标气校准
15	开放光程监测系统	OP SIS	OP SIS AR500S	0-200 μg/m ³	1 s	紫外差分吸收光谱法 (>100 m)	被动采样	标气-外置多校准池
16	开放光程监测系统	北京大方	DLGA-5500	0-500	1 s	可调谐激光吸收光谱法 (>100 m)	被动采样	标气-内置单一校准池

序号	类别	品牌厂家	型号	量程/ nmol/mol	时间分辨率	技术原理	采样流量	校准方式
17	开放光程监测系统	杭州春来	OPDOAS-3000	0-200	1 s	紫外差分吸收光谱法 (>100 m)	被动采样	标气-内置单一校准池
18	开放光程监测系统	上海复仪	FY200-A	0-500	1 s	紫外差分吸收光谱法 (10 m~30 m)	被动采样	标气-内置单一校准池
19	开放光程监测系统	宁波海尔欣光	HT-8700E	0-5000	0.1 s	量子级联激光吸收光谱法 (50 m)	被动采样	标气-外置单一校准池

表3 国内外环境空气硫化氢自动监测设备主要厂家及信息

序号	类别	品牌厂家	型号	量程/nmol/mol	时间分辨率	技术原理	采样流量	校准方式
1	点式监测系统	赛默飞世尔	450i	0-500	1 min	紫外荧光法	0.6 L/min	标气校准
2	点式监测系统	雪迪龙	T1100-H2S	0-500	1 min	紫外荧光法	0.6 L/min	标气校准
3	点式监测系统	恩威雅	AF22e	0-1000	1 min	紫外荧光法	0.33 L/min	标气校准
4	点式监测系统	武汉天虹	TH-2002B	0-500	1 min	紫外荧光法	1 L/min	标气校准
5	点式监测系统	API	T101	0-500	1 min	紫外荧光法	(1±10%) L/min	标气校准
6	点式监测系统	先河环保	XHS2100B	0-500	1 min	紫外荧光法	1 L/min	标气校准
7	点式监测系统	Picarro	G2204	0-1000	1 s	光腔衰荡光谱法	>1.5 L/min	标气校准
8	点式监测系统	ABB	GLA331-H2SN	0-10000	1 s	离轴积分腔输出光谱法	(1.4~2.4) L/min	标气校准

3.3 国内外相关技术标准

3.3.1 国外相关技术标准

标准编制组广泛查阅了国外关于环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统的相关标准，并对标准进行了仔细研究，为标准的制订提供了可靠保障。

国外相关技术标准及方法方面，美国环保署（Environment Protection Agency, EPA）发布的《Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement System（空气污染测量系统质量保证手册）Volume II 40CFR PART53（2015）》^[35]中，针对环境空气气态污染物二氧化硫、二氧化氮、臭氧和一氧化碳的气态污染物自动分析仪以及 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 的颗粒物监测仪的性能指标和检测方法进行了规定，但未对其他气态污染物如氨、硫化氢进行规定。国外环境监测仪器设备相关技术标准通常与产品认证相结合，在全球范围内具有广泛影响力的产品认证主要有美国环保署（EPA）的环境技术认证（Environmental Technology Verification, ETV）及英国环境署（Environment Agency, EA）的 MCERTS（Monitoring Certification Scheme, MCERTS）认证。ETV 发布的《Generic Verification Protocol for Optical Open-Path Monitors（2002）》^[36]中针对紫外差分吸收光谱法、傅立叶变换红外光谱法、可调谐激光吸收光谱法等开放光程类的仪器制订了一些常用的性能指标（如最低检测限、准确度、精密度、示值误差、干扰气体）和检测方法，但未给出性能指标的数值。ETV 发布的《Test/QA Plan for Verification of Ambient Ammonia Monitors at Animal Feeding Operations（2003）》^[37]为动物饲养操作中使用的环境空气氨监测仪制定了性能指标（如准确度、精度、线性、干扰测试、零点漂移、量程漂移、响应时间、数据有效性）和检测方法，但未给出性能指标的数值，其原理包括了点式氨监测仪和开放光程氨监测仪。ETV 发布的《Generic Verification Protocol for Ambient Hydrogen Sulfide Analyzers at an Animal Feeding Operation（2005）》^[38]为动物饲养操作中使用的环境空气硫化氢监测仪制定了性能指标（如准确度、精度、线性、干扰测试、零点漂移、量程漂移、响应时间、数据有效性）和检测方法，但未给出性能指标的数值；其原理针对的是点式监测仪，未包含开放光程监测仪。英国环境署（EA）的 MCERTS 发布的《Performance Standards for Continuous Ambient Air Quality Monitoring Systems（2016）》^[39]分别规定了气态污染物二氧化硫、二氧化氮、一氧化氮、臭氧、一氧化碳、苯等自动分析仪的检测指标，但未对其他气态污染物如氨、硫化氢进行规定，且未给出具体的检测方法。MCERTS 发布的《Performance Standards for Open Path Ambient Air Quality Monitoring System using Differential Optical Absorption Spectrometry（DOAS）and FTIR Spectrometry（2017）》^[40]中针对开放光程仪器制定的性能指标较为全面，包括了电压稳定性、环境温度变化的影响、无人值守工作时间、线性偏差、响应时间、检出限、零漂、量漂、校准池长度影响、光源强度影响等检测项目，但未给出详尽的检测方法。

3.3.2 国内相关技术标准

我国在常规气态污染物的技术要求及检测方法、安装验收和运行质控方面有较为成熟的体系文件。《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 654-2013）^[41]规定了系统的原理和组成，点式监测系统由采样装置、校

准设备、分析仪器、数据采集和传输设备等组成；开放光程监测系统由开放测量光路、校准单元、分析仪器、数据采集和传输设备等组成。此外，标准还明确了仪器技术要求及性能指标，包括零点噪声、最低检出限、量程噪声、示值误差、量程精密度、24 h 漂移、响应时间、电压稳定性、环境温度变化的影响、干扰成分的影响等。

我国目前尚无针对环境空气氨和硫化氢自动监测系统的国家标准或行业标准，在环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统监测技术上仍处于摸索和借鉴的阶段，全面性和深入性均有待提升。现阶段我国环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统的检测工作主要参考环境空气气态污染物连续自动监测系统中氮氧化物连续自动监测仪及二氧化硫连续自动监测仪的检测方法。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本次标准制订以科学性、先进性和可操作性为原则，根据《关于开展 2014 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411 号），按照《生态环境标准管理办法》（生态环境部令〔2020〕第 17 号）的有关要求，将标准管理技术化和规范化，在我国现有标准、规范的基础上，编制本标准。标准制订的基本原则如下：

主要功能、指标体现现有技术水平的科学性、先进性，满足相关生态环境标准和生态环境管理工作的要求。

检测方法科学、具有可操作性和普遍适用性，易于推广。

为环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统仪器选型提供技术支撑。

引导仪器生产厂商对仪器性能和功能进行提升与改进。

4.2 标准制定的主要技术内容和依据

标准的资料性概述要素、规范性一般要素、规范性技术要素等技术内容的编排、陈述形式、引导语等遵循《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）中的有关规定，本标准内容重点参考《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 654-2013）^[41]，具体的技术要素与依据如下：

a) 适用范围

在查阅国内外环境空气气态污染物氨、硫化氢连续自动监测系统的技术资料，调查了解用户使用情况 and 环境监测部门需求，以及研究比较国内外环境空气气态污染物氨、硫化氢连续自动监测系统相关标准的基础上，确定本标准适用范围。

b) 系统原理与组成

目前市面上国内外环境空气氨连续自动监测技术，主要包括化学发光法、光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法、差分吸收光谱法、可调谐激光吸收光谱法和光声光谱法等；环境空气硫化氢连续自动监测技术，主要包括紫外荧光法、光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法等。各种技术方法具有不同的技术特点和应用特性，为促进监测技术进步，鼓励技术创新，本标准中环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统的原理涵盖了目前市面上主要产品的原理。从监测形式上可以划分为点式监测系统和开放光程监测系统。

c) 技术要求

主要在外观要求、工作条件、安全要求和功能要求 4 个方面进行规范。主要参考了现行的空气气态污染物和颗粒物自动监测仪器标准《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 654-2013）^[41]和《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2021）^[42]的要求。此外，基于氨和硫化氢的物理性质，对工作条件中的环境温度要求收严，对系统样品采集单元提出了更有针对性的要求；结合当前生态环境管理工作的需要，对数据显示、记录和输出要求更为具体。

d) 性能指标和检测方法

性能指标和检测方法的制定主要参考《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 654-2013）^[41]，同时参考国外标准如美国环保署（EPA）发布的《Test/QA Plan for Verification of Ambient Ammonia Monitors at Animal Feeding Operations（2003）》^[37]、《Generic Verification Protocol for Ambient Hydrogen Sulfide Analyzers at an Animal Feeding Operation（2005）》^[38]及英国环境署（EA）的发布的《Performance Standards for Open Path Ambient Air Quality Monitoring System using Differential Optical Absorption Spectrometry（DOAS）and FTIR Spectrometry（2017）》^[40]的相关内容。通过对多家产品开展验证实验，检验方法的可操作性，综合标准验证测试结果，制定指标限值，除了响应时间指标受气体粘滞性影响设置限值放宽外，其他指标限值均与 HJ 654 保持一致或加以收严。

4.3 标准制定的技术路线

4.3.1 标准制定技术路线图

标准制定技术路线见图 1。

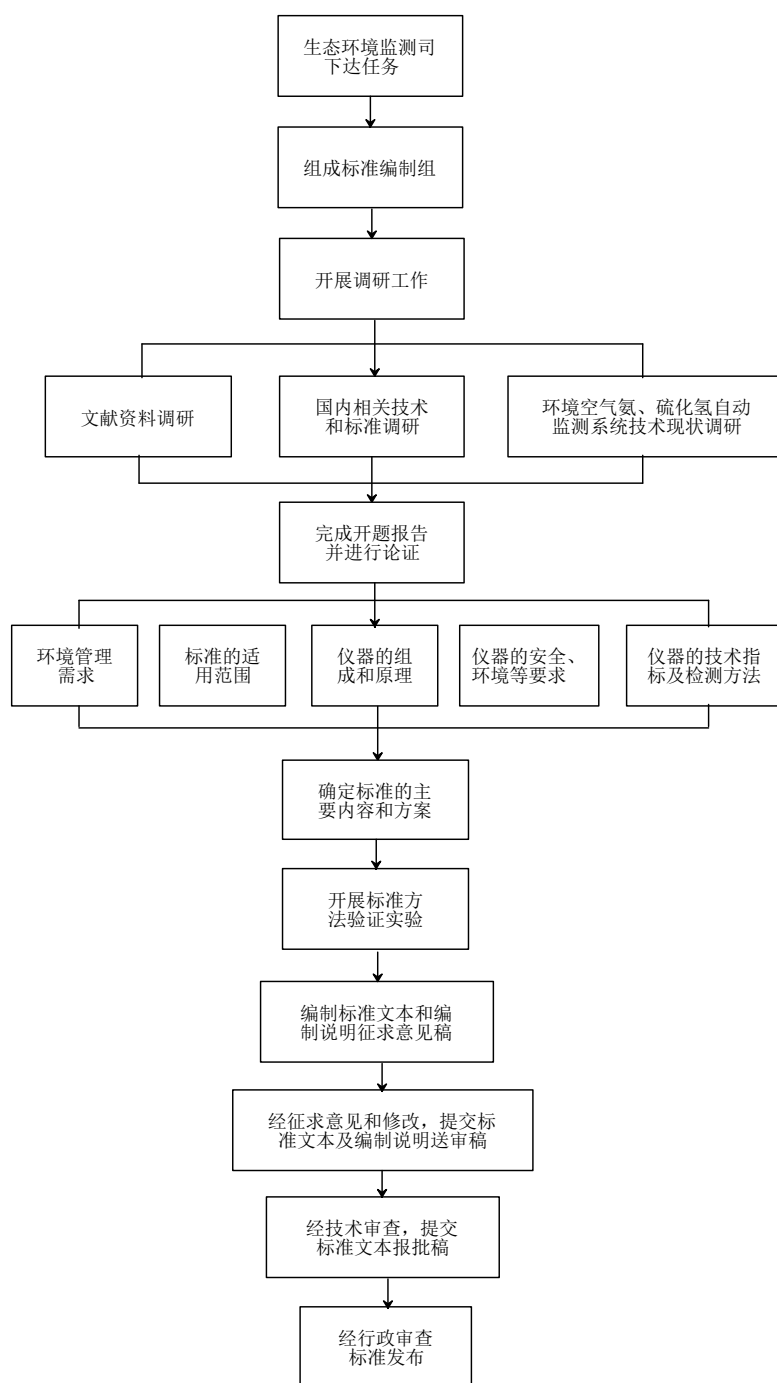


图1 标准制定技术路线图

4.3.2 标准制定工作方法

编制组对于环境空气氨、硫化氢自动监测技术进行了研究，结合国内外的文献标准和本单位编制仪器技术要求及检测方法标准的经验制定本标准。标准制订严格遵守《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的有关要求。

前期调研环境空气氨、硫化氢的理化性质、主要污染来源和环境危害等，查阅相关标准方法，研究国内外氨、硫化氢连续自动监测方法以及仪器设备的最新进展等。

在完成基本资料查询后，开展仪器设备和标准物质的调研，并购置测试所需要的标准气体，调研市场中现有环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统的性能参数和技术情况，初步拟定环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统的技术要求和检测方法。

建立比对测试平台，开展相应检测方法和性能指标的验证试验，进一步确定性能指标、检验方法的可操作性。

5 标准主要技术内容

5.1 适用范围

本标准规定了环境空气气态污染物（氨、硫化氢）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。本标准适用于环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统的设计、生产和检测。

5.2 规范性引用文件

本标准引用标准为《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 654-2013）^[41]及其修改单。具体引用的内容为 HJ 654 中样品采集单元示意图以及数据时间标签的规定。

5.3 术语和定义

本标准规定了点式监测系统、开放光程监测系统、参比状态、标准状态、零光程及等效浓度的术语和定义，内容参考《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 654-2013）^[41]及其修改单。虽然目前环境空气质量标准未规定氨和硫化氢的浓度限值，但一些行业领域对氨和硫化氢的浓度限值做了要求（见“2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要”内容），这些标准中规定的浓度为标准状态浓度。考虑到环境空气氨和硫化氢测量数据可能在这些领域的应用，本标准中要求仪器能够同时输出体积浓度、参比状态质量浓度和标准状态质量浓度。

5.4 系统原理与组成

5.4.1 系统原理

近年来，环境空气氨、硫化氢连续自动监测技术发展迅速，也产生了不同测量原理的仪器设备。参照《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 654-2013）^[41]，从监测形式上划分，环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统分为点式监测系统和开放光程监测系统，按照 HJ 654 的定义描述，点式监测系统是指在固定点上通过采样系统将环境空气吸入并测定空气污染物浓度的监测分析仪器，开放光程监测系统为采用从发射端发射光束经开放环境到接收端的方法测定该光束光程上平均空气污染物浓度的仪器。从监测原理上，氨、硫化氢连续自动监测系统涵盖化学发光法、光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法、差分吸收光谱法、光声光谱法、可调谐激光吸收光谱法、紫外荧光法等，如表 4 所示。

表4 监测系统原理

监测项目	点式监测系统	开放光程监测系统
氨	化学发光法/光腔衰荡光谱法/离轴积分腔输出光谱法/差分吸收光谱法/光声光谱法等	差分吸收光谱法/可调谐激光吸收光谱法/量子级联激光吸收光谱法等
硫化氢	紫外荧光法/光腔衰荡光谱法/离轴积分腔输出光谱法等	可调谐激光吸收光谱法等

5.4.2 点式监测系统组成

点式监测系统由样品采集单元、分析仪器、数据处理单元和校准单元组成。其中，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。分析仪器对采集的环境空气样品中的氨和硫化氢进行测量。数据处理单元对数据进行显示、采集、处理、存储和传输。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。

5.4.3 开放光程监测系统组成

开放光程监测系统由分析仪器、数据处理单元和校准单元组成。与点式监测系统相比，开放光程监测系统为无需采样单元。

开放光程监测系统的分析仪器包括光谱监测单元和分析单元，对开放测量光路上环境空气样品中的氨和硫化氢进行测量。光谱监测单元包括光源信号发射装置和光源信号接收装置，发射装置与接收装置在同一位置时，需配置反射镜。数据处理单元对数据进行显示、采集、处理、存储和传输。

目前市面上开放光程监测系统的校准方法有两种，一种是采用不同长度校准池和标准气体，运用等效浓度原理，通过在测量光路上架设不同长度的校准池，来等效不同浓度的标准气体，对分析仪器进行校准及核查，结构如图 2 所示。另外一种与点式监测系统的校准单元基本一致，由固定长度校准池、零气发生器、标准气体和动态校准仪组成，通过向固定长度校准池中通入不同浓度的标准气体，对分析仪器进行校准及核查。

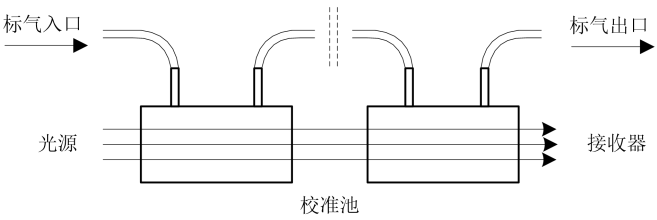


图2 校准单元结构示意图

5.5 技术要求

本标准针对点式监测系统和开放光程监测系统，在外观、工作条件、安全及功能方面

提出了要求。

5.5.1 点式监测系统技术要求

点式监测系统的外观要求、工作条件、安全要求等主要参考《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 654-2013）^[41]、《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2021）^[42]。

工作条件参考《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 654-2013）^[41] 5.1.2 工作条件要求，由于氨和硫化氢具有较强的粘附性，为了减少温度波动对吸附在仪器管路的氨和硫化氢的影响，本标准规定环境温度范围为 20℃～30℃，较 HJ 654 有所缩小。

安全要求参考《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 654-2013）^[41] 5.1.3 安全要求。

功能要求主要参考标准《环境空气颗粒物（PM₁₀和 PM_{2.5}）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 653-2013）^[42]、《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 654-2013）^[41]及系统质控、数据采集等实际工作需求。具体如下：

样品采集单元应符合以下要求：

a) 样品采集单元一般包括两种结构，结构示意图参见《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 654-2013）^[41]。

b) 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。该要求参照《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 654-2013）^[41] 5.1.4.1（2）要求。

c) 样品采集单元的制作材料，应选用不与被监测污染物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 $\phi 1/4$ in（1 in=2.54 cm），长度宜尽可能短且不超过 2 m。

该要求主要参照《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 654-2013）^[41] 5.1.4.1（3）要求。为了测试不同材质、管径和长度的管路受氨吸附性的影响，编制组选取目前监测中使用较多的聚四氟乙烯材质、不锈钢材质和硅烷化镀层材质，及不同长度、管径的管路进行测试。测试方法如下：准备两台零气发生器 A 和 B、两台氨分析仪器 C 和 D 以及不同材质、管径和长度的管路，将管路一端连接动态校准仪 A，一端连接氨分析仪器 C；动态校准仪 A 发生 400 nmol/mol 的氨标准气体，同时开始计时并记录氨分析仪器 C 的读数；待 C 读数上升到 400 nmol/mol 后，停止计时；C 读数稳定后，将动态校准仪 A 更换为洁净的动态校准仪 B，发生零气并对氨分析仪器 C 进行吹扫，吹扫 20 min 后，将氨分析仪器 C 更换为氨分析仪器 D（氨分析仪器 C 和 D 经过统一校准和质控），记录氨分析仪器 D 的读数。更换不同材质、管径的支管重复以上测试。测试结果如表 5 所示。可以看出，长度 1 m 的支管，仪器读数上升时间 < 3 m 的支管，且残留氨浓度较低，说明支管长度应尽量缩短。因此，本标准规定支管长度宜尽可能

短且不超过 2 m。测试不同材质管路对氨响应的影响时，发现受影响程度依次为硅烷化镀层材质<聚四氟乙烯材质<不锈钢材质，因此本标准要求监测系统的采样总管和支管宜选择对污染物吸附性较小的惰性材料或聚四氟乙烯材料。支管管径方面， $\phi 1/4$ in 的管路较 $\phi 1/8$ in 的管路在仪器管路氨残留和响应时间上有一定的优势，然而，考虑到管径的大小需要和仪器的内部构造相匹配，本标准不对支管外径进行强制要求，仅规定宜为 $\phi 1/4$ in（1 in=2.54 cm）。

表5 不同材质、管径和长度的管路受氨吸附性的影响

材质与管径	仪器读数/nmol/mol							管路残留/ nmol/mol	90%浓度 上升时 间/min
	0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min		
$\phi 1/4$ in 聚四氟 乙烯 (3 m)	0.5	313	329	347	360	369	374	2.4	20
$\phi 1/8$ in 聚四氟 乙烯 (3 m)	0.5	286	302	315	327	331	341	1	/
$\phi 1/4$ in 聚四氟 乙烯 (1 m)	1.8	362	360	373	382	389	390	0.8	10
$\phi 1/8$ in 聚四氟 乙烯 (1 m)	1.5	318	341	355	358	366	367	1	20
$\phi 1/4$ in 不锈钢 (1 m)	1.4	68.7	323	359	370	380	385	0.8	15
$\phi 1/8$ in 硅烷化 (1 m)	1.4	329	350	364	370	379	385	0.7	13

d) 采样总管内径范围为 1.5 cm~15 cm，采样气体在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。该要求参照《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 654-2013）^[41] 5.1.4.1（4）和 5.1.4.1（8）要求。

e) 由于氨极易溶于水，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，对氨产生吸收，采样总管应加装加热器。该要求主要参照《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 654-2013）^[41] 5.1.4.1（5）要求。HJ 654 要求气态污染物监测采样总管伴热温度一般控制在 30℃~50℃，编制组在参考该标准建议温度范围的基础上，进行了采样管伴热测试，测试发现，40℃以上温度时，氨和硫化氢的响应速率较快，更适合环境空气的监测要求。然而温度不是越高越好，文献中指出^[43]，T>325 K（51.85℃）时，部分硝酸铵会挥发，导致氨测量出现误差，结合现有监测系统中总管伴热的条件和辅助设施控温的精准度，本标准规定总管伴热温度一般控制在 40℃~50℃。

f) 分析仪器入口应安装孔径≤5 μm 的聚四氟乙烯滤膜。该要求主要参照《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 654-

2013) [41] 5.1.4.1 (7) 要求。

g) 在不使用采样总管时, 可直接用管线采样, 采样管线应选用不与被监测污染物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。该要求主要参照《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 654-2013) [41] 5.1.4.1 (9) 要求, 并在管路材质上提出了额外的要求。

校准单元要求参照《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 654-2013) [41] 校准单元要求, 为了便于实际监测的质控需要, 增加了具备自动核查功能, 可定期自动核查, 且频次可设置的要求。此外, 还规定了校准单元具备手动和自动校准功能, 零气发生器具备除尘、除水、除油、除烃等的功能。

数据显示、记录和输出要求参照《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 654-2013) [41] 和《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021) [42] 要求, 主要包括:

a) 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, 不得修改和删除, 数据格式和记录要求见标准附录 A。在《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 654-2013) [41] 5.1.4.3 (2)、(3)、(4)、(7) 的基础上, 结合监测系统的功能和生态环境管理工作的需要, 提出相应要求。

b) 具备体积浓度、标准状态质量浓度和参比状态质量浓度的切换功能。该要求主要参照《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 654-2013) [41] 5.1.4.3 (7) 及 HJ 654-2013 修改单要求。与 HJ 654 修改单相比, 本标准仍保留了输出标准状态质量浓度的要求, 虽然目前我国现行环境空气质量标准尚未提及氨和硫化氢, 但一些行业标准对氨和硫化氢的浓度限值做了要求 (见 2.2 内容), 且这些标准中规定的浓度为标准状态浓度。考虑到仪器测量数据可能会在这些领域应用, 本标准要求仪器仍能够输出标准状态的质量浓度。

c) 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。参照《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021) [42] 5.1.4.3 要求。

d) 具备系统软件升级自动备份功能, 确保原有信息不被覆盖。系统软件具备中文界面, 应能显示软件版本号。参照《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 654-2013) [41] 5.1.4.3 (6) 和《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021) 5.4.1.4 要求, 结合生态环境管理工作的需要, 提出相应要求。

e) 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。日志不得具有修改、删除功能。日志保存时限不得少于 1 年。参照《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653-2021) [42] 5.4.1.4 要求, 结合生态环境管理工作的需要, 提出相应要求。

f) 断电恢复功能要求参照《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 654-2013）^[41] 5.1.4.3（8）。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。

5.5.2 开放光程监测系统技术要求

开放光程监测系统的外观要求、工作条件和安全要求参考《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 654-2013）^[41]。

工作条件参考《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 654-2013）^[41]，对室内部件和室外部件分别进行了要求。由于氨和硫化氢具有较强的粘附性，为了减少温度波动对吸附在仪器管路的氨和硫化氢的影响，本标准规定室内部件环境温度范围为 20℃～30℃，较 HJ 654 有所缩小。开放光程监测系统的反射镜等部件需要在室外安装，本标准规定室外部件工作温度范围为-30℃～50℃，这一温度范围与 HJ 654 和美国 EPA 40CFR PART53^[35]保持一致。

开放光程监测系统不具备采样单元，其功能要求主要针对校准单元：

a) 针对使用不同长度校准池的校准单元，功能要求参考《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 654-2013）^[41] 5.2.4.1（2）。不同的是，本标准将 HJ 654 中的“高紫外透过率”调整为“高透光率”，这是由于开放光程氨监测系统不仅有差分吸收光谱法原理设备，还有可调谐激光吸收光谱法等原理设备，不仅限于紫外光。

b) 针对使用动态校准仪的校准单元，校准单元功能要求与点式监测系统一致。

数据显示、记录和输出要求及断电恢复功能要求与点式监测系统一致。

5.6 性能指标和检测方法

5.6.1 测量范围说明

本标准规定监测系统测量范围应为 0 nmol/mol～200 nmol/mol。我国现行的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）^[13]中未对氨和硫化氢在环境空气中的浓度限值进行规定，美国 EPA 和英国 EA 也未对环境空气氨、硫化氢的浓度限值进行规定。环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统测量范围依据实际环境空气的浓度数据和现有主流仪器技术水平来制定。

表 6 是不同地区环境大气氨的浓度测量数据，可以看出，环境空气中氨的浓度波动范围较大。北京市城市地区（以中国气象局内的宝联站点为例）平均浓度为 32.5 nmol/mol±20.8 nmol/mol，小时均值浓度范围为 1.8 nmol/mol～198.7 nmol/mol；农村地区（以密云区的上甸子站点为例）平均浓度为 11.6 nmol/mol±10.3 nmol/mol，小时均值浓度范围为 0.1 nmol/mol～55.5 nmol/mol。上海市宝钢监测站小时均值浓度为 10.9 nmol/mol±20.6 nmol/mol，小时均值浓度范围为 0 nmol/mol～353.5 nmol/mol，浓度超过 200 nmol/mol 的数据个数占数据总数的 0.2%。在唐山市开展验证测试时，测得小时浓度均值为 17.2 nmol/mol±7.1 nmol/mol，小时均值浓度范围为 5.0 nmol/mol～56.0 nmol/mol。环境空气硫化氢浓度方面，王晓林^[44]对新乡市空气中硫化氢进行监测，小时均值浓度范围在 0.002 mg/m³～0.018 mg/m³（1.3 nmol/mol～11.9 nmol/mol）。

英国环境署（EA）发布的《Performance Standards for Open Path Ambient Air Quality Monitoring System using Differential Optical Absorption Spectrometry（DOAS）and FTIR

Spectrometry (2017)》^[40]中，环境空气氨的开放光程设备测试量程为 350 nmol/mol，该范围相对实际环境空气浓度偏高。

综合我国环境大气氨和硫化氢浓度范围、环境监测需求及现有设备的监测能力，本标准规定环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统测量范围为 0 nmol/mol~200 nmol/mol。

表6 不同地区环境大气氨的浓度测量数据^[45, 46, 47]

地点	时期	采样频率	浓度 (nmol/mol)				
			数据格式	农村	郊区	城市	交通
北京中国气象局宝联 站点 (中国)	2008.2~2018.12	7 d	平均值±标准差			18.5±13.8	
	2009.1~2009.12	7 d	平均值±标准差			23.5±18.0	
	2010.1~2010.7	7 d	平均值±标准差			16.0±15.7	
	2015.5~2018.8	50 s	平均值±标准差			32.5±20.8	
北京密云上甸子国家 背景站 (中国)	2007.1~2007.12	10 d	平均值±标准差	4.5±4.6			
	2008.1~2008.12	10 d	平均值±标准差	6.6±7.0			
	2009.1~2009.12	10 d	平均值±标准差	7.1±3.5			
	2010.1~2010.7	10 d	平均值±标准差	14.2±10.8			
	2017.9~2018.8	50 s	平均值±标准差	11.6±10.3			
北京顺义 (中国)	2015	6 h	平均值范围	0~158.1 (农田周边)			26.4~144.9
北京海淀圆明园西路 (中国)	2010.4~2011.3	7 d	平均值范围				8.4~42.4
上海宝钢监测站 (中国)	2021.1~2021.5	1 min	平均值±标准差			10.9±20.6	
西安 (中国)	2006.4~2007.4	1 d	平均值		20.3		18.6
香港 (中国)	2000 秋季	/	平均值			3.0	
唐山卑家店镇监测点 (中国)	2022.12~2022.1	30 s	平均值±标准差			17.2±7.1	
廊坊香河 (中国)	2019.1~2019.3	1 h	平均值范围	0~55.9			

地点	时期	采样频率	浓度 (nmol/mol)				
			数据格式	农村	郊区	城市	交通
纽约 (美国)	2016.4~2017.10	1 h	平均值±标准差	1.3±1.2		3.2±2.2	
休斯顿 (美国)	2010.2~2010.3	1 h	平均值±标准差			2.4±1.2	
巴黎 (法国)	2020.1~2020.7	1 h	污染时期平均值范围			0.7~14.7	
法国中部	2014~2015		平均值范围	0.3~57.5			
法国	2007.4		平均值范围	0~36.0			
欧洲	2007~2010	1 mt	平均值	5.0 (作物)			
明斯特 (德国)	2004.3~2004.7	7~8 h	平均值			5.1	
安大略 (加拿大)	2007.6	1 h	平均值	2.5			
多伦多 (加拿大)	2003.7~2011.9	1~2 wk	年均值范围			2.2~3.0	
印度	2012.10~2013.9	8 h	平均值±标准差	68.0±30.0		53.2±22.1	
开罗 (埃及)	2009 夏季	1 d	平均值		59.2		
达喀尔 (塞内加尔)	2008.1~2009.2	14 d	平均值				21.1
巴马科 (马里共和国)	2008.6~2009.2	14 d	平均值				46.6
阿莱因 (阿联酋)	2005.4~2006.4	14 d	平均值±标准差				15.7±7.8

5.6.2 主要性能指标

本标准主要参考《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 654-2013）^[41]，同时参考国外标准如美国环保署（EPA）发布的《Test/QA Plan for Verification of Ambient Ammonia Monitors at Animal Feeding Operations（2003）》^[37]、《Generic Verification Protocol for Ambient Hydrogen Sulfide Analyzers at an Animal Feeding Operation（2005）》^[38]及英国环境署（EA）发布的《Performance Standards for Open Path Ambient Air Quality Monitoring System using Differential Optical Absorption Spectrometry（DOAS）and FTIR Spectrometry（2017）》^[40]的相关内容，结合现有环境空气氨、硫化氢连续自动监测系统特点和生态环境管理工作的需要，重点列出了12项性能指标（见表7和表8），旨在全面反映仪器的性能特点。检测方法具有科学性、可操作性和普遍适用性。

表7 点式监测系统性能指标及要求

检测项目		技术要求	
		氨监测系统	硫化氢监测系统
零点噪声		≤0.5 nmol/mol	≤0.5 nmol/mol
检出限		≤1.0 nmol/mol	≤1.0 nmol/mol
示值误差	20%量程	±5%	±5%
	80%量程	±5%	±5%
精密度	20%量程	≤5%	≤5%
	80%量程	≤3%	≤3%
24 h 漂移	零点	±2.0 nmol/mol	±2.0 nmol/mol
	20%量程	±3.0 nmol/mol	±3.0 nmol/mol
	80%量程	±5.0 nmol/mol	±5.0 nmol/mol
7 d 漂移	零点	±3.0 nmol/mol	±3.0 nmol/mol
	20%量程	±5.0 nmol/mol	±5.0 nmol/mol
	80%量程	±8.0 nmol/mol	±8.0 nmol/mol
响应时间		≤600 s	≤300 s
电压影响		±3% F.S.	±3% F.S.
干扰成分影响		±3% F.S.	±3% F.S.
转换效率		≥85%	≥90%
动态校准仪流量误差		±1%	±1%
有效数据率		≥90%	≥90%
注 1：转换效率仅针对化学发光法的氨监测系统和紫外荧光法的硫化氢监测系统。 注 2：F.S.表示满量程。			

表8 开放光程监测系统性能指标及要求

检测项目		技术要求	
		氨监测系统	硫化氢监测系统
零点噪声		$\leq 0.5 \text{ nmol/mol}$	$\leq 0.5 \text{ nmol/mol}$
检出限		$\leq 1.0 \text{ nmol/mol}$	$\leq 1.0 \text{ nmol/mol}$
示值误差	20%量程	$\pm 5\%$	$\pm 5\%$
	80%量程	$\pm 5\%$	$\pm 5\%$
精密度	20%量程	$\leq 5\%$	$\leq 5\%$
	80%量程	$\leq 3\%$	$\leq 3\%$
24 h 漂移	零点	$\pm 2.0 \text{ nmol/mol}$	$\pm 2.0 \text{ nmol/mol}$
	20%量程	$\pm 3.0 \text{ nmol/mol}$	$\pm 3.0 \text{ nmol/mol}$
	80%量程	$\pm 5.0 \text{ nmol/mol}$	$\pm 5.0 \text{ nmol/mol}$
7 d 漂移	零点	$\pm 3.0 \text{ nmol/mol}$	$\pm 3.0 \text{ nmol/mol}$
	20%量程	$\pm 5.0 \text{ nmol/mol}$	$\pm 5.0 \text{ nmol/mol}$
	80%量程	$\pm 8.0 \text{ nmol/mol}$	$\pm 8.0 \text{ nmol/mol}$
响应时间		$\leq 600 \text{ s}$	$\leq 300 \text{ s}$
电压影响		$\pm 3\% \text{ F.S.}$	$\pm 3\% \text{ F.S.}$
干扰成分影响		$\pm 3\% \text{ F.S.}$	$\pm 3\% \text{ F.S.}$
光源强度影响		$\pm 2\% \text{ F.S.}$	$\pm 2\% \text{ F.S.}$
动态校准仪流量误差		$\pm 1\%$	$\pm 1\%$
有效数据率		$\geq 90\%$	$\geq 90\%$
注 1：动态校准仪流量误差仅针对使用 4.3.4 b) 校准方式的监测系统。			
注 2：F.S.表示满量程。			

在开展性能指标的验证测试时，选择了市面上使用较为成熟的不同仪器厂商的 19 个型号的环境空气氨监测系统和 6 个型号的环境空气硫化氢监测系统。其中，型号 I 和型号 J 是同型号的两台设备，型号 V 和型号 W 是同型号的两台设备。由于开放光程原理的环境空气硫化氢设备在实际应用较少，编制组未能联系到可参与本次验证测试的开放光程连续监测设备，故测试数据未能包括开放光程原理的环境空气硫化氢设备。测试使用的相关仪器的情况见表 9、表 10。

表9 参加验证测试的氨监测系统清单

序号	分类	仪器型号	原理
1	点式监测系统	A	化学发光法
2		B	化学发光法
3		C	化学发光法
4		D	化学发光法
5		E	化学发光法
6		F	化学发光法
7		G	化学发光法
8		H	化学发光法
9		I	光腔衰荡光谱法
10		J	光腔衰荡光谱法
11		K	离轴积分腔输出光谱法
12		L	紫外差分吸收光谱法
13		M	紫外差分吸收光谱法
14		N	可调谐激光吸收光谱法
15	开放光程监测系统	O	紫外差分吸收光谱法
16		P	紫外差分吸收光谱法
17		Q	紫外差分吸收光谱法
18		R	可调谐激光吸收光谱法
19		S	量子级联激光吸收光谱法

表10 参加验证测试的硫化氢监测系统清单

序号	分类	仪器型号	原理
1	点式监测系统	T	紫外荧光法
2		U	紫外荧光法
3		V	紫外荧光法
4		W	紫外荧光法
5		X	离轴积分腔输出光谱法
6		Y	紫外荧光法

5.6.2.1 零点噪声和检出限

零点噪声反映仪器在通入零气后短时间内读数偏离均值的幅度，用标准偏差表示，检

出限是指用特定方法在给定的置信度内能够检出被分析物质的最低浓度。

零点噪声按照《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 654-2013）^[41] 7.1.1 中的规定进行测试，检出限按照《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 654-2013）^[41] 7.1.2 中的规定进行测试。

检测方法如下：待测分析仪器运行稳定后，将零气通入分析仪器，待读数稳定后，每 2 min 记录该时间段数据的平均值作为 1 个数据，取 25 个连续数据的标准偏差为仪器零点噪声，零点噪声的 2 倍为检出限。针对开放光程监测系统，待测分析仪器处于零光程测量状态，其余方法与点式监测系统一致。

17 个型号氨分析仪器参与零点噪声和检出限测试。零点噪声和检出限测试结果如表 11、图 3 和图 4（黑色圆点）所示，可以看出，除 L 和 Q 型号仪器零点噪声和检出限结果超标外，参与测试的大部分氨分析仪器的结果都符合标准限值要求。

表11 氨监测系统零点噪声和检出限测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	零点噪声（nmol/mol）	检出限（nmol/mol）
1	A	化学发光法	0.13	0.27
2	B	化学发光法	0.11	0.23
3	C	化学发光法	0.36	0.72
4	D	化学发光法	0.05	0.10
5	E	化学发光法	0.03	0.06
6	F	化学发光法	0.48	0.95
7	G	化学发光法	0.07	0.13
8	H	化学发光法	0.06	0.12
9	I	光腔衰荡光谱法	0.03	0.06
10	J	光腔衰荡光谱法	0.02	0.03
11	K	离轴积分腔输出光谱法	0.27	0.55
12	L	紫外差分吸收光谱法	1.63	3.25
13	M	紫外差分吸收光谱法	0.07	0.14
14	O	紫外差分吸收光谱法	0.38	0.77
15	P	紫外差分吸收光谱法	0.08	0.16
16	Q	紫外差分吸收光谱法	1.23	2.46
17	S	量子级联激光吸收光谱法	0.30	0.60
指标限值			≤0.5	≤1.0
不合格型号个数			2	2

表12 硫化氢监测系统零点噪声和检出限测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	零点噪声（nmol/mol）	检出限（nmol/mol）
1	T	紫外荧光法	0.51	1.01
2	U	紫外荧光法	0.04	0.09
3	V	紫外荧光法	0.09	0.18
4	W	紫外荧光法	0.08	0.17
5	X	离轴积分腔输出光谱法	0.70	1.40
6	Y	紫外荧光法	0.04	0.08
指标限值			≤0.5	≤1.0
不合格型号个数			2	2

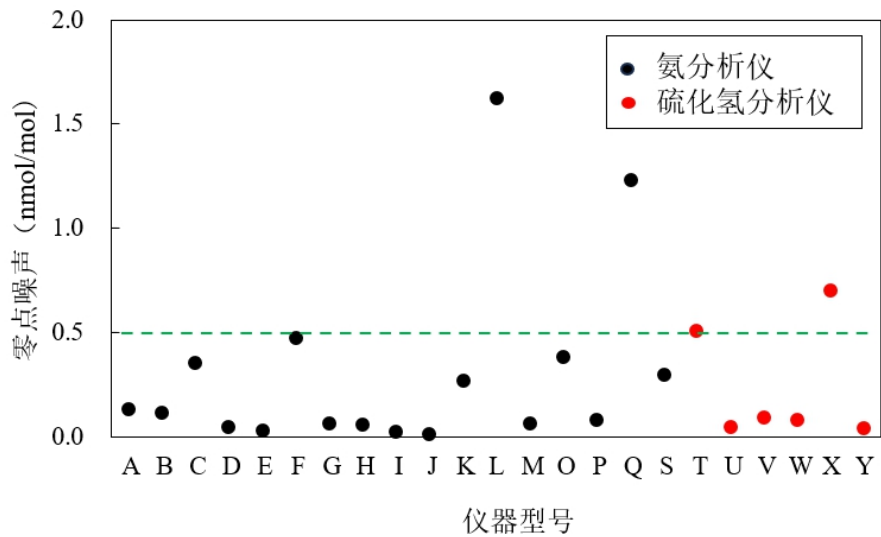


图3 氨、硫化氢监测系统零点噪声测试结果

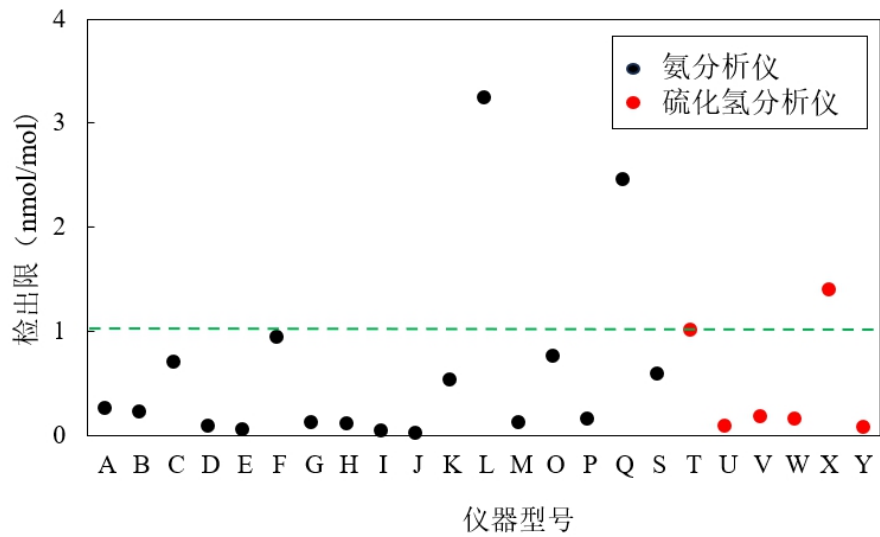


图4 氨、硫化氢监测系统检出限测试结果

6个型号硫化氢分析仪器参与零点噪声和检出限测试。测试结果如表12、图3和图4（红色圆点）所示。可以看出，除T型号和X型号仪器零点噪声和检出限结果超标外，参与测试的大部分硫化氢分析仪器的零点噪声和检出限结果都符合标准限值要求。

因此，结合验证实验的数据，规定零点噪声 ≤ 0.5 nmol/mol，检出限 ≤ 1.0 nmol/mol。

5.6.3 示值误差和精密度

示值误差是指在相同测试条件下，多次重复测定的平均值与参考量值的一致程度。精密度反映的是测量系统随机误差的大小，即在规定的测试条件下，同一个均匀样品，经多次测定所得结果之间的接近程度。

《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 654-2013）^[41]、美国环保署（EPA）的ETV发布的《Test/QA Plan for Verification of Ambient Ammonia Monitors at Animal Feeding Operations（2003）》^[37]与《Generic Verification Protocol for Ambient Hydrogen Sulfide Analyzers at an Animal Feeding Operation（2005）》^[38]中都设定了示值误差和精密度指标。

本标准中示值误差的检测方法基本参照《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 654-2013）^[41] 7.1.4的示值误差和ETV的规范^[37,38]，与HJ 654不同之处在于，本标准示值误差指标的浓度从50%量程调整为20%和80%量程，对低浓度和高浓度都进行了测试；且测试次数从3次调整为6次。在计算公式上，HJ 654的示值误差是测量值的平均值与已知标准气体浓度的偏差，再与仪器量程的比值；本标准示值误差是测量值的平均值与已知标准气体浓度的相对误差，本标准示值误差计算公式与ETV的规范^[37,38]一致。

本标准中精密度的检测方法参考《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 654-2013）^[41] 7.1.5的量程精密度的和ETV的规范^[37,38]。与HJ 654计算方法不同之处在于，本标准精密度是6个测量值的相对标准偏差，HJ 654是6个测量值的标准偏差，本标准精密度计算公式与ETV的规范^[37,38]一致。

本标准示值误差和精密度具体检测方法如下：待测分析仪器运行稳定后，将20%量程标气通入分析仪器，读数稳定后，取5 min数据平均值作为测量值，然后通入零气，重复以上测试得到6个20%量程标气测量值，计算6个测量值相对标准偏差，即为待测仪器的20%量程精密度；计算6个测量值的平均值与已知标准气体浓度的相对误差，即为仪器的20%量程示值误差。将20%量程标气更换为80%量程标气，同样方法得到80%量程精密度和80%量程示值误差。对于开放光程监测系统，除了待测分析仪器处于零光程测量状态，其余方法与点式监测系统一致。

19个型号氨分析仪器参与20%量程示值误差测试，测试结果如表13和图5（黑色圆点）所示，可以看出，20%量程示值误差中，除I、J、L、M和N型号的设备测试结果超标外，其余型号测试结果均在 $\pm 5\%$ 内。9个型号氨分析仪器参与80%量程示值误差测试，测试结果如表13和图6（黑色圆点）所示，可以看出，全部型号测试结果均在 $\pm 5\%$ 内，符合标准限值要求。

表13 氨监测系统示值误差和精密度测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	20%量程示值误差	20%量程精密度	80%量程示值误差	80%量程精密度
1	A	化学发光法	-0.3%	3.3%	-0.2%	0.4%
2	B	化学发光法	-1.2%	1.5%	-0.5%	0.7%
3	C	化学发光法	1.3%	2.5%	-2.2%	1.6%
4	D	化学发光法	-1.9%	1.5%	0.5%	0.4%
5	E	化学发光法	1.4%	1.7%	-0.9%	0.2%
6	F	化学发光法	0.1%	0.8%	0.5%	0.0%
7	G	化学发光法	-0.7%	1.3%	/	/
8	H	化学发光法	-0.7%	2.0%	/	/
9	I	光腔衰荡光谱法	-10.5%	0.5%	-3.9%	0.2%
10	J	光腔衰荡光谱法	-11.2%	0.5%	-4.1%	0.1%
11	K	离轴积分腔输出光谱法	3.8%	1.1%	/	/
12	L	紫外差分吸收光谱法	7.3%	2.7%	/	/
13	M	紫外差分吸收光谱法	9.7%	3.9%	/	/
14	N	可调谐激光吸收光谱法	-24.6%	6.4%	/	/
15	O	紫外差分吸收光谱法	1.7%	1.0%	/	/
16	P	紫外差分吸收光谱法	-0.1%	0.2%	/	/
17	Q	紫外差分吸收光谱法	2.0%	1.3%	/	/
18	R	可调谐激光吸收光谱法	1.1%	0.5%	1.0%	0.1%
19	S	量子级联激光吸收光谱法	4.6%	2.0%	/	/
标准限值			±5%	5%	±5%	3%
不合格型号数			5	1	0	0

表14 硫化氢监测系统示值误差和精密度测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	20%量程示值误差	20%量程精密度	80%量程示值误差	80%量程精密度
1	T	紫外荧光法	-3.6%	2.0%	0.2%	0.5%
2	U	紫外荧光法	-11.8%	0.7%	-3.5%	0.9%
3	V	紫外荧光法	7.6%	0.7%	0.2%	0.5%
4	W	紫外荧光法	7.5%	1.1%	1.8%	0.6%
5	X	离轴积分腔输出光谱法	-4.5%	1.7%	-1.9%	2.5%
6	Y	紫外荧光法	1.3%	0.7%	0.6%	0.4%

序号	仪器型号	仪器原理	20%量程 示值误差	20%量程 精密度	80%量程 示值误差	80%量程 精密度
标准限值			5%	5%	5%	3%
不合格型号个数			3	0	0	0

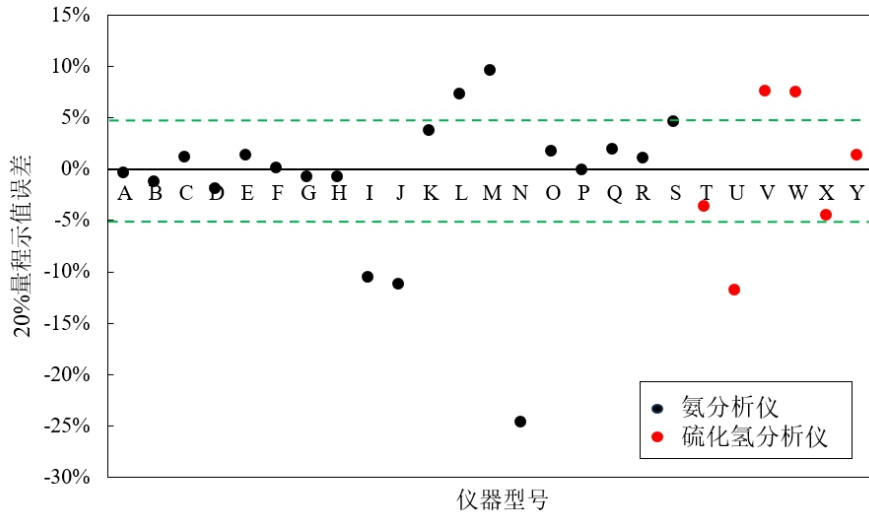


图5 氨、硫化氢监测系统20%量程示值误差测试结果

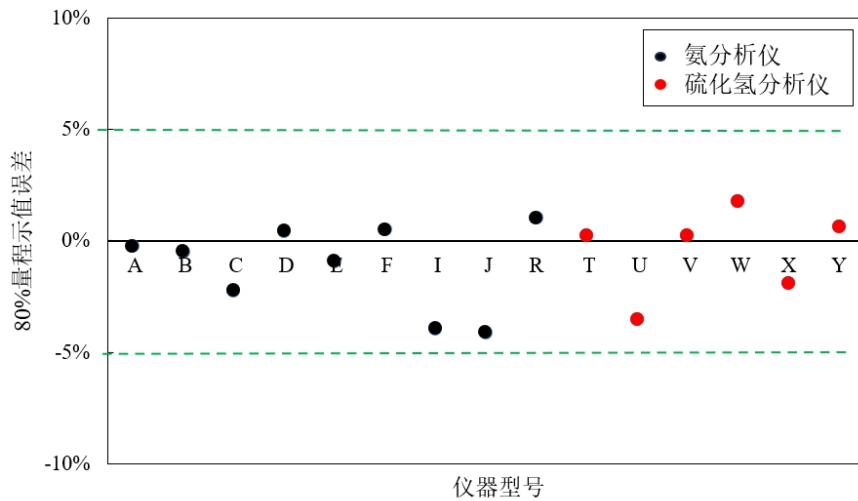


图6 氨、硫化氢监测系统80%量程示值误差测试结果

19个型号氨分析仪器参与20%量程精密度测试。测试结果如表13和图7（黑色圆点）所示，可以看出，20%量程精密度中，除N型号的设备测试结果超标外，其余型号测试结果均在5%内。9个型号氨分析仪器参与80%量程精密度测试，测试结果如表13和图8（黑色圆点）所示，可以看出，参与测试的9台氨分析仪器80%量程精密度测试结果均在3%内，符合标准限值要求。

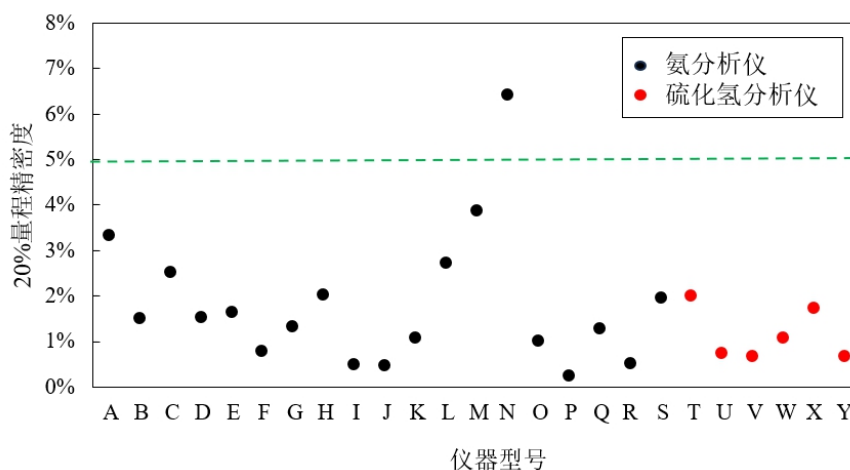


图7 氨、硫化氢监测系统20%量程精密度测试结果

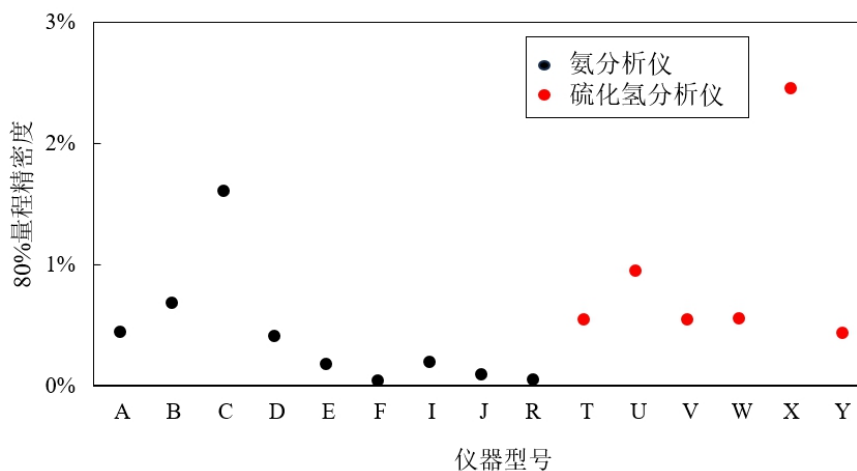


图8 氨、硫化氢监测系统80%量程精密度测试结果

6个型号硫化氢分析仪器参与20%量程示值误差测试。测试结果如表14和图5（红色圆点）所示，可以看出，3个型号的硫化氢分析仪器20%量程示值误差测试结果在 $\pm 5\%$ 内，3个型号的硫化氢分析仪器20%量程示值误差超过标准限值要求。6个型号硫化氢分析仪器参与80%量程示值误差测试。测试结果如表14和图6（红色圆点）所示，可以看出，全部型号的硫化氢分析仪器80%量程示值误差测试结果都在 $\pm 5\%$ 内，符合标准限值要求。

6个型号硫化氢分析仪器参与20%量程精密度测试。测试结果如表14和图7（红色圆点）所示，可以看出，6个型号的硫化氢分析仪器20%量程精密度测试结果均在5%内，符合标准限值要求。6个型号硫化氢分析仪器参与80%量程精密度测试。测试结果如表14和图8（红色圆点）所示，可以看出，全部型号的硫化氢分析仪器80%量程精密度测试结果都在3%内，符合标准限值要求。

因此，结合验证实验的数据，本标准规定20%量程示值误差应控制在 $\pm 5\%$ 范围内，80%量程示值误差应控制在 $\pm 5\%$ 范围内，20%量程精密度应控制在5%范围内，80%量程精

密度应控制在 3%范围内。

5.6.4 24 h 漂移

24 h 漂移指仪器在 24 h 前后测量同一标准气时测量值的变化，体现仪器短时间定量稳定性。

《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 654-2013）^[41]、美国环保署（EPA）的 ETV 发布的《Test/QA Plan for Verification of Ambient Ammonia Monitors at Animal Feeding Operations（2003）》^[37]与《Generic Verification Protocol for Ambient Hydrogen Sulfide Analyzers at an Animal Feeding Operation（2005）》^[38]中都设定了漂移指标。ETV 的规范^[37,38]中未区分 24 h 和 7 d 漂移，仅规定在连续两周的周一、周三、周五各做一次漂移。本标准 24 h 漂移指标与 HJ 654 24 h 漂移指标的测试方法基本一致，不同之处在于，本标准的 24 h 漂移测定的漂移个数为 3 个，而 HJ 654 的漂移个数为 7 个。将漂移个数减少，是由于氨和硫化氢稳定时间较长，每次稳定消耗的标气量较大，3 次 24 h 漂移已经可以反映仪器在 24 h 前后测量同一量程标准气时测量值的变化。

检测方法如下：待测分析仪器运行稳定后，通入零气，读数稳定后，取 5 min 数据平均值作为零气初始测量值；然后通入 20%量程标准气体，读数稳定后，取 5 min 数据平均值作为 20%量程标准气体初始测量值；继续通入 80%量程标准气体，读数稳定后，取 5 min 数据平均值作为 80%量程标准气体初始测量值。通气结束后，待测分析仪器连续运行 24 h（期间不允许任何维护和校准）后重复上述操作，并分别记录稳定后零气、20%量程标准气体和 80%量程标准气体读数，差值即为待测分析仪器的 24 h 零点漂移、24 h 20%量程漂移和 24 h 80%量程漂移结果。可在得到每个漂移数据后对待测仪器进行零点和量程校准。重复测试 3 次，取 3 次漂移的最大值作为判定值。针对开放光程监测系统，除了待测分析仪器处于零光程测量状态，其余方法与点式监测系统一致。

19 个型号氨分析仪器参与了 24 h 漂移测试。测试结果如表 15、图 9、图 10 和图 11（黑色圆点）所示，可以看出，24 h 零点漂移测试，除 L 和 S 型号的设备测试结果超标外，其余型号测试结果均在±2.0 nmol/mol 内；24 h 20%量程漂移测试，除 D、G、N 型号的设备测试结果超标外，其余型号测试结果均在±3.0 nmol/mol 内；24 h 80%量程漂移测试，除 C 和 L 型号的设备测试结果超标外，其余型号测试结果均在±5.0 nmol/mol 内。大部分分析仪器的性能能够满足 24 h 漂移指标要求。

表15 氨监测系统24 h漂移测试结果

序号	仪器 型号	仪器原理	24 h 漂移（nmol/mol）		
			零点	20%量程	80%量程
1	A	化学发光法	1.20	-1.42	-1.98
2	B	化学发光法	0.51	-2.66	-5.00
3	C	化学发光法	-1.63	-2.97	5.83
4	D	化学发光法	1.43	-5.18	-2.87

序号	仪器型号	仪器原理	24 h 漂移 (nmol/mol)		
			零点	20%量程	80%量程
5	E	化学发光法	-1.64	-2.07	-3.16
6	F	化学发光法	0.80	-0.44	-1.02
7	G	化学发光法	0.34	-3.26	-2.35
8	H	化学发光法	0.80	-1.53	-2.75
9	I	光腔衰荡光谱法	-0.33	0.92	0.65
10	J	光腔衰荡光谱法	0.18	0.24	-0.43
11	K	离轴积分腔输出光谱法	0.04	-0.96	-3.16
12	L	紫外差分吸收光谱法	-2.13	2.70	-9.40
13	M	紫外差分吸收光谱法	-0.57	2.48	1.99
14	N	可调谐激光吸收光谱法	0.00	6.00	-2.00
15	O	紫外差分吸收光谱法	0.58	-0.90	-0.60
16	P	紫外差分吸收光谱法	-0.58	-0.15	-0.92
17	Q	紫外差分吸收光谱法	0.54	1.27	-2.18
18	R	可调谐激光吸收光谱法	-0.61	0.72	0.46
19	S	量子级联激光吸收光谱法	-2.83	-1.13	-4.57
标准限值			±2.0	±3.0	±5.0
不合格型号个数			2	3	2

表16 硫化氢监测系统24 h漂移测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	24 h 漂移 (nmol/mol)		
			零点	20%量程	80%量程
1	T	紫外荧光法	0.74	-1.00	0.37
2	U	紫外荧光法	0.30	-1.70	-2.70
3	V	紫外荧光法	-1.50	-0.60	4.10
4	W	紫外荧光法	0.71	0.20	4.90
5	X	离轴积分腔输出光谱法	-3.84	9.07	-29.79
6	Y	紫外荧光法	0.30	0.50	-1.40
标准限值			±2.0	±3.0	±5.0
不合格型号个数			1	1	1

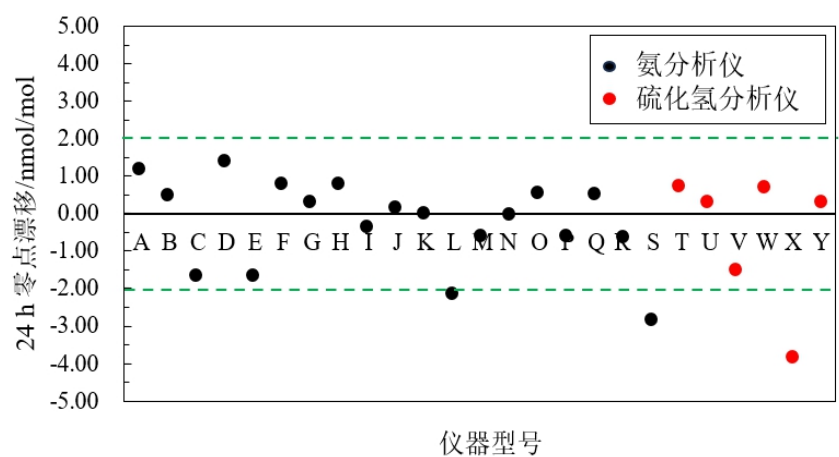


图9 氨、硫化氢监测系统24 h零点漂移测试结果

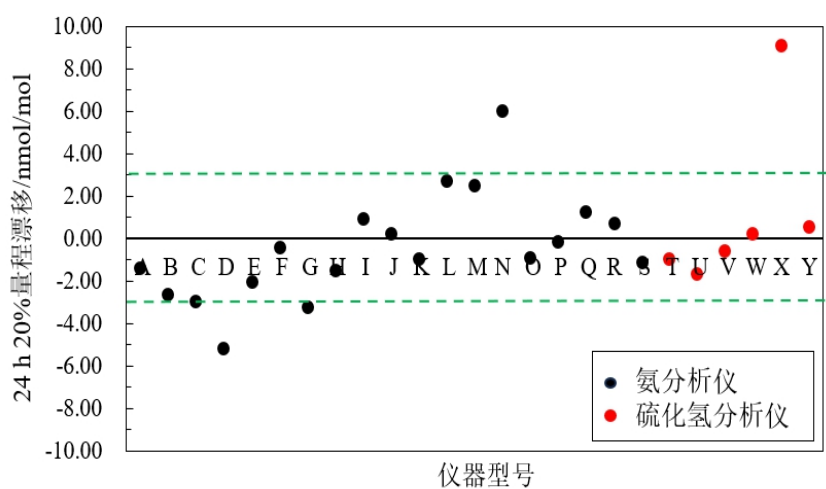


图10 氨、硫化氢监测系统24 h 20%量程漂移测试结果

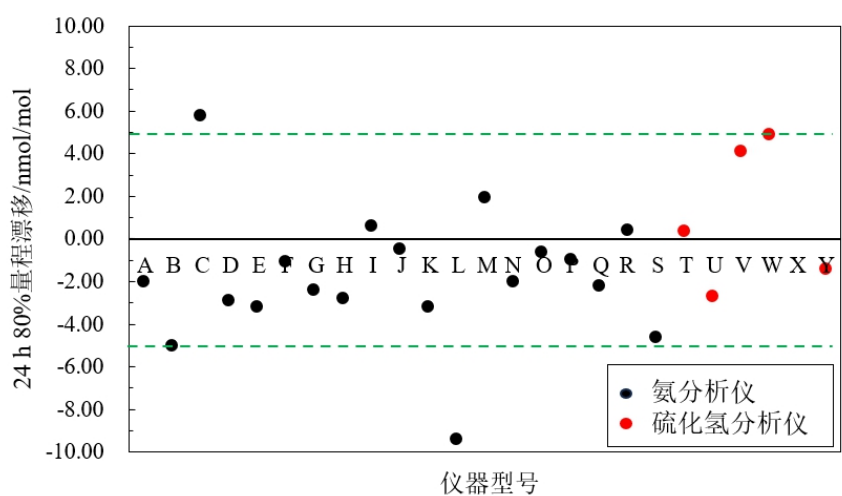


图11 氨、硫化氢监测系统24 h 80%量程漂移测试结果

6 个型号硫化氢分析仪器参与了 24 h 零点漂移、24 h 20%量程漂移和 24 h 80%量程漂移测试。测试结果如表 16、图 9、图 10 和图 11（红色圆点）所示，可以看出，24 h 零点漂移测试中，除型号 X 外，其余型号测试结果均在 ± 2.0 nmol/mol 内；24 h 20%量程漂移测试，除型号 X 外，其余型号测试结果均在 ± 3.0 nmol/mol 内；24 h 80%量程漂移测试，除型号 X 外（该点由于数值过大，未在图 11 中显示），其余型号测试结果均在 ± 5.0 nmol/mol 内。参与测试的大部分分析仪器性能能够满足 24 h 漂移指标要求。X 型号的测试结果过大，不属于正常测试数据，很大可能是由于仪器在运行过程中出现了故障。

因此，结合验证实验的数据，本标准规定 24 h 的零点漂移应控制在 ± 2.0 nmol/mol 范围内，24 h 的 20%量程漂移应控制在 ± 3.0 nmol/mol 范围内，24 h 的 80%量程漂移应控制在 ± 5.0 nmol/mol 范围内。

5.6.5 7 d 漂移

7 d 漂移指仪器在一周前后测量同一量程标准气时测量值的变化，体现仪器长时间定量稳定性。

《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 654-2013）^[41]、美国环保署（EPA）的 ETV 发布的《Test/QA Plan for Verification of Ambient Ammonia Monitors at Animal Feeding Operations（2003）》^[37]与《Generic Verification Protocol for Ambient Hydrogen Sulfide Analyzers at an Animal Feeding Operation（2005）》^[38]中都设定了漂移指标。ETV 的规范^[37,38]中，未区分 24 h 和 7 d 漂移，仅规定在连续两周的周一、周三、周五各做一次漂移。本标准 7 d 漂移指标与 HJ 654 7.1.14 无人值守工作时间中（1）长期漂移测试指标测试方法基本一致。不同之处在于，本标准在 7 d 零点漂移和 80%量程漂移的基础上增加了 7 d 20%量程漂移，对低浓度污染物的长期漂移也进行了考核。本标准的 7 d 漂移测定的漂移个数为 3 个，而 HJ 654 的漂移个数为 7 个。将漂移个数减少，是由于氨和硫化氢稳定时间较长，每次稳定消耗的标气量较大，3 次 7 d 漂移已经可以反映仪器在 7 d 前后测量同一量程标准气时测量值的变化。

本标准中检测方法如下：待测分析仪器运行稳定并后，通入零气，读数稳定后，取 5 min 数据平均值作为零气初始测量值；然后通入 20%量程标准气体，读数稳定后，取 5 min 数据平均值作为 20%量程标准气体初始测量值；继续通入 80%量程标准气体，读数稳定后，取 5 min 数据平均值作为 80%量程标准气体初始测量值。通气结束后，待测分析仪器连续运行 7 d（期间不允许任何维护和校准）后重复上述操作，并分别记录稳定后零气、20%量程标准气体和 80%量程标准气体读数，差值即为待测分析仪器的 7 d 零点漂移、7 d 20%量程漂移和 7 d 80%量程漂移结果。可在得到每个漂移数据后对待测仪器进行校准和维护。重复测试 3 次，取 3 次漂移的最大值作为判定值。针对开放光程监测系统，除了待测分析仪器处于零光程测量状态，其余方法与点式监测系统一致。

5 个型号氨分析仪器参与了 7 d 漂移测试。测试结果如表 17 和图 12 所示，可以看出，全部型号的 7 d 零点漂移、20%量程漂移和 80%量程漂移测试结果均能符合标准限制要求。

表17 氨监测系统7 d漂移测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	7 d 漂移 (nmol/mol)		
			零点	20%量程	80%量程
1	A	化学发光法	-0.30	3.83	-0.55
2	B	化学发光法	0.59	-1.40	-0.51
3	C	化学发光法	2.20	2.70	4.40
4	D	化学发光法	0.49	/	-0.51
5	F	化学发光法	0.30	-1.20	-1.80
标准限值			±3.0	±5.0	±8.0
不合格型号个数			0	0	0

表18 硫化氢监测系统7 d漂移测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	7 d 漂移 (nmol/mol)		
			零点	20%量程	80%量程
1	T	化学发光法	-0.06	-2.33	3.00
2	V	化学发光法	1.00	1.10	-1.40
3	W	紫外荧光法	2.59	1.40	-5.70
4	X	离轴积分腔输出光谱法	8.95	21.94	60.79
标准限值			±3.0	±5.0	±8.0
不合格型号个数			1	1	1

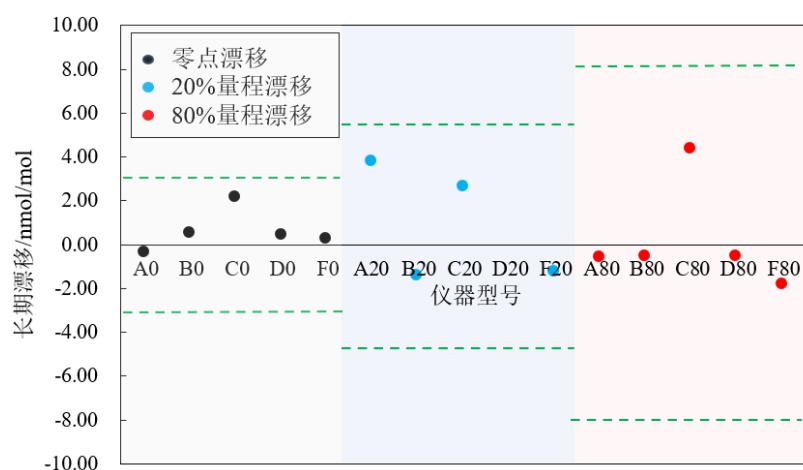


图12 氨监测系统7 d漂移（零点、20%量程、80量程）测试结果

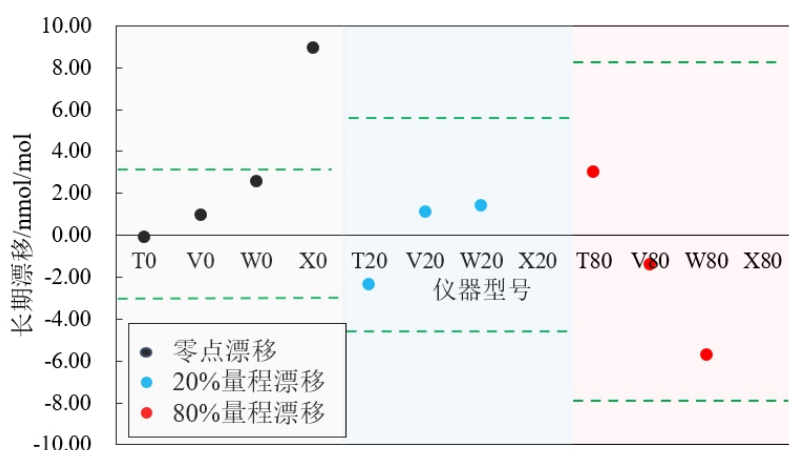


图13 硫化氢监测系统7 d漂移（零点、20%量程、80量程）测试结果

4 个型号硫化氢分析仪器参与了 7 d 漂移测试。测试结果如表 18 和图 13 所示（黑色、蓝色、红色圆点分别表示硫化氢分析仪器 7 d 零点、20%量程、80%量程漂移测试结果），可以看出，除 X 型号 7 d 零点漂移、20%量程漂移和 80%量程漂移测试结果均不能符合标准限值要求外（X 型号 20%量程漂移和 80%量程漂移数值较大，未在图 13 中显示），其余型号均能符合要求。X 型号的测试结果过大，不属于正常测试数据，很大可能是由于仪器在运行过程中出现了故障。

因此，结合验证实验的数据，本标准规定 7 d 的零点漂移应控制在 ± 3.0 nmol/mol 范围内，7 d 的 20%量程漂移应控制在 ± 5.0 nmol/mol 范围内，7 d 的 80%量程漂移应控制在 ± 8.0 nmol/mol 范围内。

5.6.6 响应时间

响应时间是评估仪器能否快速准确响应污染浓度的性能指标。

《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 654-2013）^[41]、美国环保署（EPA）的ETV发布的《Test/QA Plan for Verification of Ambient Ammonia Monitors at Animal Feeding Operations（2003）》^[37]与《Generic Verification Protocol for Ambient Hydrogen Sulfide Analyzers at an Animal Feeding Operation（2005）》^[38]中都设定了响应时间指标，但ETV的规范^[37,38]中，未明确具体的测试方法。本标准响应时间指标基本参照《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 654-2013）^[41] 7.1.7响应时间内容。不同之处在于，HJ 654-2013选择80%量程标准气体进行测试，而本标准选择满量程标准气体进行测试。这是由于本标准测试量程为200 nmol/mol，若按照HJ 654方法使用80%量程标准气体，当达到80%量程标准气体标称值的90%和10%时，数值分别为144 nmol/mol和16 nmol/mol，而使用满量程标准气体，当达到满量程标准气体标称值的90%和10%时，数值分别为180 nmol/mol和20 nmol/mol，后者更利于实际操作。由于氨具有较强的粘附性，在动态校准仪获得稳定氨浓度需要较长时间，为了较为准确地评估仪器的响应时间，需要先保证输入仪器的标气浓度稳定。

检测方法如下：待测分析仪器运行稳定后，通入零气，使待仪器读数下降至3 nmol/mol以下。用动态校准仪发生满量程标准气体，发生气体浓度稳定后（动态校准仪发生浓度稳定的满量程氨的时间约2 h，发生浓度稳定的满量程硫化氢的时间约0.5 h）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满量程标准气体浓度标称值90%时，停止计时，所用时间即为待测分析仪器的上升时间。待满量程标准气体读数稳定后，通入零气，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，所用时间即为待测分析仪器的下降时间。响应时间每天测试1次，重复测试3 d，取平均值作为判定值。针对使用多个校准池校准的开放光程监测系统，检测方法如下：待测分析仪器处于零光程测量状态，向校准池中通入满量程标准气体，待校准池内气体浓度稳定后，将校准池放入仪器光路中，同时用秒表开始计时，待测分析仪器读数上升至满量程标准气体浓度标称值90%时，停止计时，所用时间即为待测分析仪器的上升时间。待标准气体读数稳定后，迅速取下校准池，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，所用时间即为待分析仪器的下降时间。响应时间每天测试1次，重复测试3 d，取平均值作为判定值。

考虑到氨的粘附性和实际监测的需要，结合测试结果，将氨分析仪器响应时间的指标限值定为 600 s。18 个型号氨分析仪器参与了响应时间测试，测试结果如表 19、图 14 和图 15（黑色圆点）所示。其中，O 和 R 型号是使用多个校准池校准的开放光程监测系统，测试时，校准池在标气浓度稳定后再放置在光路中，如果将校准池取下，响应值快速回降至 0，因此下降时间为 0。参与测试的氨分析仪器中，3 个型号的仪器响应时间（上升）超标；1 个型号的仪器响应时间（下降）超标，其余型号测试结果都在 600 s 内。

表19 氨监测系统响应时间测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	上升时间/s	下降时间/s
1	A	化学发光法	60	90
2	B	化学发光法	360	360
3	C	化学发光法	98	183
4	D	化学发光法	90	210
5	E	化学发光法	272	407
6	F	化学发光法	445	256
7	G	化学发光法	180	360
8	H	化学发光法	180	360
9	I	光腔衰荡光谱法	10	6
10	J	光腔衰荡光谱法	5	3
11	K	离轴积分腔输出光谱法	600	480
12	L	紫外差分吸收光谱法	146	153
13	M	紫外差分吸收光谱法	1620	1260
14	N	可调谐激光吸收光谱法	1200	/

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/615240040004011130>