

附件 5

《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测技术规范（征求意见稿）》  
编制说明

《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测技术规范》

标准编制组

二〇二四年三月

项目名称：环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测技术规范

项目统一编号：2014-50

项目承担单位：中国环境监测总站、上海市环境监测中心

标准编制组主要成员：钟 琪、薛 瑞、张 杨、王 强、李跃武、  
赵瑞峰、高 松、李铭焯、梁国平、金 丹

环境标准研究所技术管理负责人：曹 宇

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

# 目 次

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	氨、硫化氢的环境危害.....	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	国内外氨、硫化氢监测技术及安装、验收、运行和质控研究进展.....	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.....	15
4.3	标准制订的技术路线.....	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	安装.....	18
5.6	调试.....	20
5.7	试运行.....	33
5.8	验收.....	34
5.9	系统日常运行维护.....	37
5.10	质量保证和质量控制.....	39
5.11	数据有效性判断.....	42
6	方法验证.....	43
6.1	方法验证的方案.....	43
6.2	方法验证过程.....	43
7	标准实施建议.....	43
8	标准开题论证情况.....	43
9	标准征求意见稿技术审查情况.....	44
9.1	征求意见稿站内审议会.....	44
9.2	征求意见稿专家集中审查会.....	44

9.3 征求意见稿技术审查会.....	45
10 参考文献.....	45
附件 方法验证报告.....	48

# 《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测技术规范（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）连续自动监测系统安装、验收、运行和质控技术规范》被列入 2014 年标准制定项目，项目编号为 2014-50。

项目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）连续自动监测系统安装、验收、运行和质控技术规范》的标准编制工作。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（ $\text{NH}_3$ ）和硫化氢（ $\text{H}_2\text{S}$ ）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、运维质控要求、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，认为编制组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献进行了充分调研；标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。同时提出具体修改意见。论证意见主要有：

1、将标准名称改为：环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统安装和验收技术规范；

2、由于目前系统安装数量及运行数据量不足，有关运行和质控的相关技术规范延期另行制订；

3、注意与相关质量标准、排放标准的衔接。

编制组按照开题论证会的专家意见，将原标准拆分为《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统安装和验收技术规范》与《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统运行和质控技术规范》，分别逐步开展研究工作；并按照要求对标准内容进行修改。

#### 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。通过实验室测试和对环境空气长时间的自动监测，编制组梳理了实验室技术指标测试数据、环境空气样品监测数据和运行质控记录，结合我国环境空气质量监测网相关仪器运行维护规范等要求，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）连续自动监测系统安装和验收技术规范》与《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统运行和质控技术规范》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）连续自动监测系统安装和验收技术规范》与《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统运行和质控技术规范》的征求意见稿及编制说明进行了审议，并提出以下意见：

- 1、在一个标准中规范安装、验收、运行和质控的技术要求；
- 2、按照 HJ 565 进一步规范文本格式；
- 3、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；
- 4、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，将《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统安装和验收技术规范》的征求意见稿与《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统运行和质控技术规范》的征求意见稿内容合并为《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统安装、验收、运行和质控技术规范》征求意见稿，并将编制说明

的内容合并。编制组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）连续自动监测系统安装、验收、运行和质控技术规范》的征求意见稿及编制说明进行了审议，并提出以下意见：

1、标准名称修改为《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测技术规范》；

2、规范性附录 A 内容调整至标准文本正文；

3、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技术审查会的专家意见，修改标准名称，将附录 A 内容调整至标准文本正文，并对标准及编制说明的内容和格式进行了修改完善。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 氨、硫化氢的环境危害

#### 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  $9.7 \times 10^6$  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<sup>[1]</sup>。

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<sup>[2]</sup>。硫化氢是一种重要的化学原料，用于合成荧光粉、电放光、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，甚至会引发重大人员伤亡事件。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/m<sup>3</sup>。

### 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<sup>[3]</sup>。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（NH<sub>4</sub><sup>+</sup>），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。硫化氢具有较大的水溶性，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<sub>2.5</sub>）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<sup>[4]</sup>，这些铵盐能有效促进PM<sub>2.5</sub>的形成，稳定在PM<sub>2.5</sub>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<sup>[5]</sup>等对武汉市PM<sub>2.5</sub>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%，其来源主要有工业及机动车排放，扬尘的影响也不容忽视；肖致美<sup>[6]</sup>等对2017年~2019年天津市PM<sub>2.5</sub>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<sup>[7]</sup>等对邯郸市PM<sub>2.5</sub>化学组分进行分析，发现以铵盐为代表的二次无机盐是PM<sub>2.5</sub>的关键成分，在污染中起重要作用；金丹<sup>[8]</sup>等人研究发现，铵盐在上海超过PM<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>中，铵化二次气溶胶的质量分数分别为42%和58%；Horvath<sup>[9]</sup>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<sub>2</sub>O）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，严重时可引发炎症<sup>[10,11]</sup>。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。有研究表明，长期接触由氨形成的 PM<sub>2.5</sub> 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环境管理工作的需要

我国 PM<sub>2.5</sub> 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，生态环境部印发的《“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》<sup>[12]</sup>，针对 PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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。

氨和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）<sup>[13]</sup> 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）<sup>[14]</sup> 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》（GBZ 2-2019）

<sup>[15]</sup>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/m<sup>3</sup>，硫化氢最高容许浓度为 10 mg/m<sup>3</sup>；《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2022）<sup>[16]</sup>规定，室内空气中氨小时浓度均值不得超过 0.2 mg/m<sup>3</sup>；《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2013）<sup>[17]</sup>规定，水泥窑利用氨水、尿素等含氨污染物质作为还原剂，去除烟气中氮氧化物，新建项目有组织排放氨限值为 10 mg/m<sup>3</sup>，厂界氨限值为 1.0 mg/m<sup>3</sup>；《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171-2012）<sup>[18]</sup>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/m<sup>3</sup>，厂界氨限值为 0.2 mg/m<sup>3</sup>，厂界硫化氢气体限值为 0.01 mg/m<sup>3</sup>。

### 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 我国氨和硫化氢主要监测/分析方法

标准号	标准名称	方法原理	适用范围
HJ 1262-2022 <sup>[19]</sup>	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	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，参考 GB/T 14675-93	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 <sup>[22]</sup>	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 <sup>[23]</sup>	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 <sup>[24]</sup>	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的含量成正比，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 <sup>[25]</sup>	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 <sup>[26]</sup>	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 <sup>[27]</sup>	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	硫化氢被氢氧化镉悬浮液吸收，在硫酸溶液中与对氨基二甲基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 <sup>[28]</sup>	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	天然气中硫化氢

《空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法》（HJ 1262-2022）<sup>[19]</sup>和《恶臭污染环境监测技术规范》（HJ 905-2017）<sup>[20]</sup>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<sup>[21]</sup>，且这些方法不能够实时、在线监测氨和硫化氢气体浓度。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连续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。在“十四五”期间全国将会有大量环境空气氨和硫化氢连续自动监测系统安装，为规范环境空气氨和硫化氢连续自动监测系统的安装、验收、运行和质控等，保证连续自动监测系统的准确性、可靠性，保证设备的有效运行，必须对环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统安装、验收、运行和质控进行统一规范。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国家生态环境保护工作提供技术支持，完善国家生态环境保护标准体系。

### 3 国内外氨、硫化氢监测技术及安装、验收、运行和质控研究进展

#### 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，还有基于传感器原理的电化学传感器、电子鼻等技术方法<sup>[29]</sup>，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过程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<sup>[29]</sup>，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二氧化氮连续自动监测仪的监测原理。二氧化氮监测仪的监测原理是，二氧化氮被氧化后转化为激发态的二氧化氮（ $\text{NO}_2^*$ ），激发态的二氧化氮分子跃迁回基态时会发光，光信号强度与二氧化氮浓度呈线性关系，通过测量光信号强度，可以计算得到二氧化氮浓度。化学发光法氨监测仪设置两条通道：一般称为总氮（用  $\text{TN}_x$  或  $\text{N}_t$  表示）通道和氮氧化物（ $\text{NO}_x$ ）通道，总氮通道设置有高温催化转换炉和高温钨转换炉，将含氮物质（ $\text{NH}_3$  和  $\text{NO}_x$ ）都转换为二氧化氮；氮氧化物通道设置有高温钨转换炉，将氮氧化物转换为二氧化氮。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<sup>[29]</sup>。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<sup>[4,29,30]</sup>。

#### 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<sup>[29]</sup>。

#### 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<sup>[29]</sup>。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<sup>[31]</sup>。

#### 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<sup>[29]</sup>。

### 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<sup>[32,33,34]</sup>。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检测硫化氢的浓度。
- 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, 国外在氨和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和硫化氢连续自动监测系统, 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环境空气, 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, 安装和验收, 运行和质控等一系列标准, 无法保证稳定、准确的监测数据。亟需开展研究, 建立环境空气氨和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环境空气硫化氢连续自动监测系统清单, 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 国内外环境空气氨监测系统主要厂家及信息

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 <sub>3</sub>	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 <sup>3</sup>	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	1s	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	1s	紫外差分吸收光谱法 (10~30 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	0.1s	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监测系统主要厂家及信息

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 国外氨、硫化氢连续自动监测系统安装、验收、运行和质控技术标准研究

美国：美国环保署（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）<sup>[35]</sup>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分析仪以及 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 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和硫化氢进行规定；Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement System Volume II 40CFR PART58（2015）<sup>[36]</sup>中，对环境空气质量监测点位设置、采样头位置、采样管材质及监测路径的选址及质控提出了具体的要求，但仅是针对气态污染物二氧化硫、氮氧化物、臭氧、一氧化碳、挥发性有机物、PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 监测设备及所在点位提出的要求，未对其他气态污染物如氨和硫化氢进行规定。

欧洲：欧盟 BS EN 14626-2005、BS EN 14211-2005 在一些方法标准中也对气态污染物二氧化硫、氮氧化物、臭氧、一氧化碳监测设备提出安装、运行内容的标准要求，但均未对其他气态污染物如氨和硫化氢进行规定。

综上，国外对环境空气氨和硫化氢连续自动监测系统的安装、验收、运行和质控缺乏统一的规范。

表4 国外环境空气气态污染物（二氧化硫、氮氧化物、臭氧、一氧化碳）

连续自动监测技术规范主要内容

国家	监测系统	监测系统质量控制要求
美国	对监测子站进行日常检查，主要包括：清洁地面、机柜检查、空调维修、滤膜更换、杂草清除、房顶维护、整体清洁、采样管清洗、风机润滑、干燥剂更换、电路检查、安全检查。检查频次为每月1次。	在下列情况下需对监测系统进行校准：1、初次安装；2、更换点位；3、可能影响校准的维修后；4、中断运行一段时间后；5、有故障迹象时；6、在例行间隔内。仪器校准主要包括零点校准和跨度校准。仪器校准频次要综合考虑多种因素，包括仪器本身的稳定性、当前条件（温度、压力、电压等）、监测点位、花费和繁琐程度、测量准确度需求、错误数据的风险等。初次安装后，零跨检查应每天1次或者每周3次，随着技术进步，可以实现每天进行质控检查，然而质控检查的频次要求仅仅是每2周一次。许多新技术能够实现自动校准，但是EPA认为可以采用自动校准，但是不建议进行自动80%量程校准，除非仪器80%量程示值误差超限。因为，为了获得更准确的结果而进行频繁的校准，反而会带来更大的误差。
英国	仪器维护包括预防性维护和设备检修，主要内容为：1、检查更换滤膜；2、检查采样系统；3、检查流量；4、零点、跨度检查；5、数据采集系统检查等。	气态监测仪器校准主要包括：1、零点、跨度检查；2、常规两点零点跨度校准，校准频次至少两周一次；3、多点校准频次要求为初次安装后、重大维护、移动后，至少6个月一次。

### 3.3.2 国内氨、硫化氢连续自动监测系统安装、验收、运行和质控技术标准研究

我国常规大气污染物自动监测系统的安装、验收、运行和质控有较为成熟的体系文件《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)<sup>[37]</sup>和《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)<sup>[38]</sup>,其中规定了连续监测系统需由采样装置、分析仪器、校准设备和数据采集和传输设备等组成,且规定了监测站点关于选点、一般性建设要求、配电和辅助设施等的要求,还从安装角度明确了监测系统关于采样装置、光路、设备安装和数据采集传输等方面的技术要求。此外,标准中还明确了仪器调试、验收的具体技术指标测试方法和要求,包括调试过程中需开展零点噪声、最低检出限、量程噪声、示值误差、量程精密度、24 h 零点漂移和量程漂移等技术指标测试,并需要试运行 60 d 以上;验收过程中需要开展示值误差和 24 h 漂移性能指标验收、联网验收、机制及档案验收等,全面规范了监测系统从选点到验收的各个环节。《环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 664-2013)<sup>[39]</sup>中,对环境空气质量监测点位的规划、设立、建设与维护等管理也有相关要求。

《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)<sup>[40]</sup>对上述气态污染物连续自动监测系统的构成与要求、日常运行维护要求、质量保证和质量控制、数据有效性判断等进行了规定,要求系统由空气质量监测子站、中心计算机室、质量保证实验室和系统支持实验室构成。

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,本标准基于《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)<sup>[37]</sup>、《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)<sup>[38]</sup>、《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)<sup>[41]</sup>和《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)<sup>[40]</sup>的整体架构要求,结合其他技术标准规范的工作基础进行编制。标准规定了监测系统的组成、安装、验收、运行和质控的相关要求,包括系统原理与组成、安装、调试、试运行与验收、系统日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等。

## 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。

编制组调研了国内外氨、硫化氢自动监测站点安装、验收和运行现状,结合国家环境空气氨、硫化氢监测发展的需求,不断深入研究和完善,确保规范规定的安装、验收、运行和质控要求满足相关环境管理工作的需求,主要功能、指标和检测方法能够体现现有技术水平,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安装、验

收、运行和质控提供技术支撑。

## 4.2 标准制定的主要技术内容和依据

本标准基于《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 193-2013）<sup>[37]</sup>和《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）<sup>[40]</sup>的整体架构要求，结合其他技术标准规范的工作基础进行编制。标准规定了监测系统的组成、安装、验收、运行和质控的相关要求，包括原理与组成、安装、调试、试运行、验收、日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等。

针对氨、硫化氢特有的物理化学性质，在安装、调试、试运行和验收等方面所涉及的技术指标提出具体要求。目前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、傅立叶变换红外光谱法、可调谐激光吸收光谱法和光声光谱法等；硫化氢连续自动监测技术主要包括紫外荧光法、差分吸收光谱法、可调谐激光吸收光谱法、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，本标准的适用范围规定为：

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、安装、调试、试运行、验收、日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等技术要求。

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安装、调试、试运行、验收、日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等。

## 4.3 标准制订的技术路线

### 4.3.1 标准制订技术路线

标准制订技术路线见图 1。

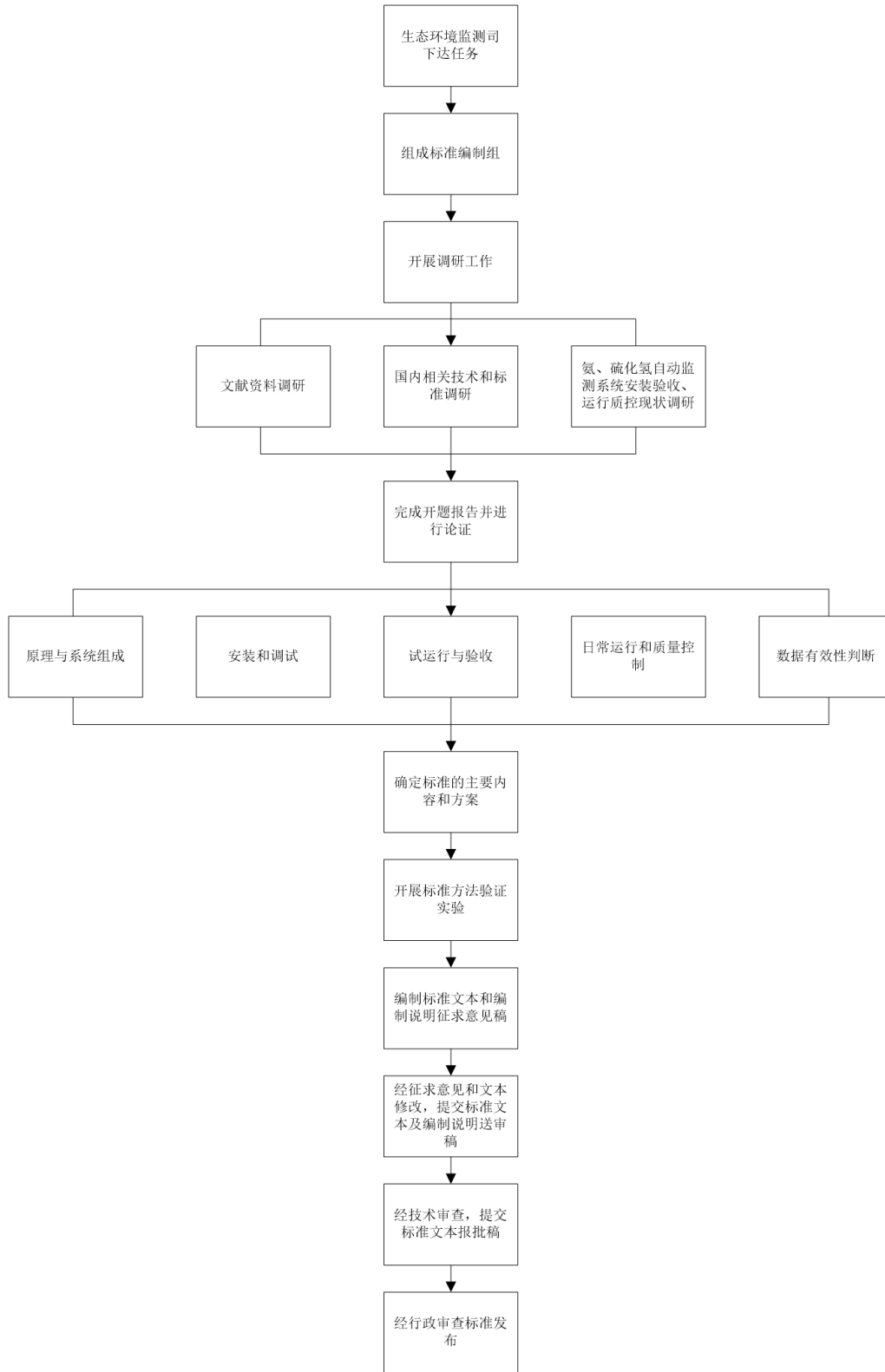


图1 标准制订技术路线图

#### 4.3.2 标准制订工作方法

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。

编制组首先对氨和硫化氢自身的物理化学性质、主要污染来源和环境危害开展文献调研，系统梳理国内外氨和硫化氢自动监测技术方法、安装和验收、运行质控标准现状，结合我国空气质量监测网相关标准规范，初步拟定技术规范；在此基础上建立验证测试平台，开展多种型号监测系统的实验室性能测试和自动运行，对监测系统关键技术指标进行验证测试，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、安装、调试、试运行、验收、日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断的技术要求。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安装、调试、试运行、验收、日常运行维护、质量保证和质量控制、数据有效性判断等。

### 5.2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

HJ 193 环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装验收技术规范

HJ 664 环境空气质量监测点位布设技术规范

HJ 818 环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范

### 5.3 术语和定义

本标准共列举了4项术语和定义，参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 193-2013）<sup>[37]</sup>定义了点式监测系统、开放光程监测系统、零光程和等效浓度。

### 5.4 系统原理与组成

#### 5.4.1 系统原理

近年来，环境空气氨和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（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》（HJ 654-2013）<sup>[42]</sup>，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，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5所示。

表5 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 系统组成

系统组成部分针对点式监测系统和开放光程监测系统分别提出要求，与《环境空气（氨、硫化氢）连续自动监测系统技术要求与检测方法》<sup>[44]</sup>中要求保持一致。

规定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。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，开放光程监测系统无需采样单元。

#### 5.5 安装

##### 5.5.1 监测点位

标准文本 5.1 部分针对监测点位，提出 8 条要求。

其中标准中的 5.1.1~5.1.7，参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装验收技术规范》（HJ 193-2013）<sup>[37]</sup>中的相关规定，从选点、点位周边环境、安全和防火、电力供应和交通等方面提出相应的要求，以确保监测点位长期、稳定且具有代表性，保证监测的连续性和可比性。

另外，结合上海市等其他地区氨和硫化氢监测点位长期监测经验，氨和硫化氢的监测数据容易受到临近污染源的影响，包括存在厌氧环节的污水池、发酵池等，以及具有明显排放的厕所等，这些影响因素极易产生高浓度的氨和硫化氢，无法反映实际环境空气的污染物浓度情况。因此，提出“5.1.8 监测点周围不宜存在污水池、垃圾场等明显污染源。”

根据 2023 年 7 月 18 日征求意见稿技术审查会意见：环境空气质量管理不再提出“功能监测点”的概念。编制组删除对“功能监测点”的相关描述。

##### 5.5.2 监测站房及辅助设施

###### 5.5.2.1 站房要求

标准文本中 5.2.1 部分针对氨和硫化氢自动监测站房，提出 10 条要求。

对于站房的要求，与常规气态四参数仪器的站房要求基本一致。参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 193-2013）<sup>[37]</sup>的 5.2 中对站房的相关规定，本标准中 5.2.1.1~5.2.1.9 从站房结构、材料、高度、承重、楼梯、防水、隔热、保温、防雷、防干扰和配套设计（采样孔、排风口等）等方面提出相应的要求。在此基础上，对语言文字进行了重新调整。

在站房的环境温度要求上，本标准与 HJ 193 有所不同。HJ 193 中要求站房内部环境温度应在 15℃~35℃，在实际监测过程中，温度快速大幅度变化时，会引起监测结果的异

常波动,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,本标准结合实际测试的结果和现阶段站点运行的经验,规定:5.2.1.10 站房内部温度应控制在 20 °C~30 °C 范围内,加严站房内部环境温度的要求。

#### 5.5.2.2 配电要求

标准文本中 5.2.2 部分,针对站房配电提出要求。

参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)<sup>[37]</sup>中 5.2 的相关技术规定,本标准规定:站房供电系统应配有电源过压、过载保护装置,电源电压波动不超过 AC 220 V±22 V,频率波动不超过 50 Hz±1 Hz。站房应采用三相五线供电,入室处装有配电箱,配电箱内连接入室引线应分别装有三个单相 15 A 空气开关作为三相电源的总开关,且分相使用。站房灯具安装应保证操作人员工作时有足够的亮度,开关位置应方便使用。站房应依照电工规范中的要求制作保护地线,用于机柜、仪器外壳等的接地保护,接地电阻应小于 4 Ω。站房的线路应走线美观,布线应加装线槽。

#### 5.5.2.3 辅助设施

标准文本中 5.2.3 部分,针对站房辅助设施提出要求。

参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)<sup>[37]</sup>中相关技术规定,本标准规定:站房内应安装空调,安装的冷暖式空调机出风口不能正对分析仪器和采样总管,且应具有来电自启动功能。站房应配备自动灭火装置,且安装带防尘百叶窗的排气风扇。

#### 5.5.3 点式监测系统样品采集单元安装要求

标准文本中 5.3 部分,针对点式监测系统样品采集单元的安装,参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)<sup>[37]</sup>的相关技术要求,从采样总管的安装、采样口位置的选择等方面提出 11 条要求,与 HJ 193 内容基本一致。

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,本标准在采样总管的加热温度控制上与 HJ 193 存在差异。HJ 193 要求气态污染物监测采样总管伴热温度一般控制在 30 °C~50 °C。编制组采用伴热管线缠绕采样总管的方式评估了总管温度对氨和硫化氢测量效果的影响,测试发现,加热器温度 40 °C 以上时,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<sup>[43]</sup>,T>325 K (51.85 °C) 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 5.3.5 规定总管伴热温度一般控制在为 40 °C~50 °C,在采样总管的加热温度控制上加严了要求。

#### 5.5.4 开放光程监测系统光路要求

标准文本中 5.4 部分,针对开放光程监测系统光路的安装提出要求。标准中的 5.4.1~5.4.3,参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技

术规范》(HJ 193-2013)<sup>[37]</sup>中的相关规定,从光路高度、周边环境等方面应提出要求。

除此之外,结合开放光程监测系统的原理,为了防止光路光源的干扰,额外增加了“5.4.4 监测光束测量光路下方或附近不宜存在茂密林带、河流、池塘等易干扰光路稳定性的因素。”的要求。

### 5.5.5 分析仪器安装要求

标准文本中 5.5 部分,针对分析仪器的安装提出要求,分为一般要求、点式监测系统分析仪器安装要求和开放光程监测系统分析仪器安装要求。

本标准与《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)<sup>[37]</sup>中 5.5 的相关规定基本保持一致。在此基础上,结合多年的仪器运行经验和现状,进行了两处调整:

①明确仪器操作维护空间。HJ 193-2013 5.5.3 中,仅规定了开放光程监测系统安装后,仪器后方要预留 0.8 m 的操作维护空间,并未在点式监测系统中体现该要求。在实际操作中,点式监测系统较开放光程监测系统维护频率更高,气路更复杂,因此也应保证充足的操作空间。基于上述原因,本标准在一般要求中,规定了“分析仪器应水平安装在机柜内或平台上,有必要的防震措施,同时确保仪器后方有 0.8 m 以上的操作维护空间”,对点式和开放光程监测系统同时做出要求。

②提高开放光程测量精度的要求。HJ 193-2013 5.5.3 (3)对开放光程测量精度的要求是,“分析仪器光程大于等于 200 m 时,光程误差应不超过±3 m;当光程小于 200 m 时,光程误差应不超过±1.5%。”由于开放光程采用等效浓度原理,光程会参与污染物浓度计算,因此本标准对光程提出了更高的准确度和精度要求,即“监测系统光程测定误差应在 1 m 以内,光程最小显示单位应不大于 0.1 m。”

### 5.6 调试

标准文本第 6 部分,对于安装完成的监测系统,提出了调试的一般要求和调试的性能指标要求,并给出相应的检测方法。

参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)<sup>[37]</sup>中 6.1 的相关规定,本标准的 6.1 部分对调试工作的开展条件、责任方、特殊情况处理等方面提出了一般要求,规定:监测系统在现场安装并连续运行 168 h 后,进行调试检测。调试检测可由系统制造者、供应者、用户或受委托的有检测能力的机构承担。如果因系统故障、断电等原因造成调试检测中断,则应重新进行调试检测。调试检测时,量程一般为 200 nmol/mol,可根据监测点实际浓度情况进行调整。点式监测系统与开放光程监测系统的性能指标和检测方法相同,检测时开放光程仪器应处于零光程状态。调试检测后编制安装调试报告,安装调试报告格式参见附录 A。

调试检测时,量程一般为 200 nmol/mol,这与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<sup>[44]</sup>要求一致。但实际情况下,不同地区浓度可能存在差异,有的点位常年浓度均偏低,该量程并不适用每个点位。因此,调试时可根据监测点位实际的浓度情况进行调整。

标准文本的 6.2 部分,针对调试工作需要开展的性能指标和检测方法提出明确要求。在



《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》<sup>[44]</sup>中从仪器的准确性、重复性、稳定性和干扰等各个方面进行评价，共提出 12 项全面的性能指标。然而，仪器标准中设置的指标需要不同的测试条件和专用的测试装置，编制组结合调试现场条件，以具备可操作性且能反映仪器的工作状态为目的，设置了零点噪声、检出限、线性度、精密度、24 h 漂移和转换效率 6 个指标。其中，线性度指标为调试检测专有指标，《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》<sup>[44]</sup>中没有该指标。

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自动监测设备，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。相关仪器的情况见表 6、表 7。下文对各项技术指标进行详细阐述。

表6 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7 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

### 5.6.1 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、检出限的性能指标要求和检测方法与《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》<sup>[44]</sup>一致。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。对于开放光程监测系统，将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 8、图 2 和图 3（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零点结果和零点噪声结果都符合标准限值要求。

表8 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

序号	仪器型号	仪器原理	零点噪声 (nmol/mol)	检出限 (nmol/mol)
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9 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

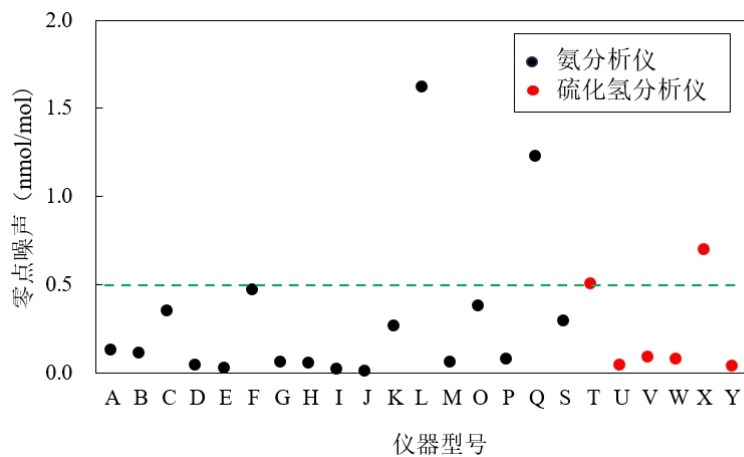


图2 氨、硫化氢监测系统零点噪声测试结果

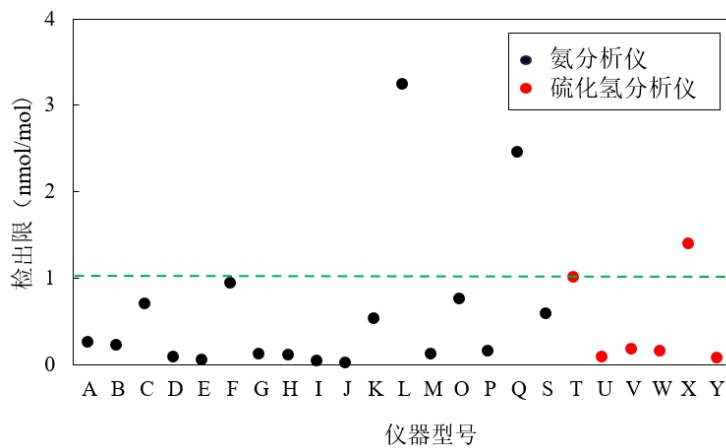


图3 氨、硫化氢监测系统检出限测试结果

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9、图2和图3（红色圆点）所示。可以看出，除T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。

### 5.6.2 线性度

仪器的线性度反映在整个量程范围内仪器读数偏离真实浓度的程度，是仪器最重要的性能指标之一。

对于仪器准确性的评价指标和评价方法比较多。《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》<sup>[44]</sup>中，使用20%量程和80%量程两个点的示值误差评价仪器的准确性。调试时，一方面要验证仪器单点的准确性，另一方面要使用科学的方法评估仪器达到准确测量状态。而线性度指标可以通过拟合的斜率、截距和相关系数来综合评价仪器的工作状态，因此调试时采用“线性度”这一指标。

该指标的检测方法如下：待测分析仪器运行稳定后，将零气、10%量程、20%量程、40%量程、60%量程和80%量程标准气体依次通入待测分析仪器，待读数稳定后，记录待测分析仪器5 min数据的平均值，作为该浓度点测量值。以标准气体浓度值为横坐标，测量值为纵坐标，用最小二乘法进行拟合，计算回归曲线的相关系数、斜率和截距。开放光程监测系统采用等效浓度方法，通过改变气体池长度或发生不同浓度标气，得到零气、10%量程、20%量程、40%量程、60%量程和80%量程浓度的标准气体测量值，计算方法与点式监测系统一致。

验证实验时，18个型号的氨分析仪器参与线性度测试，测试结果如表10所示，可以看出，1个型号线性相关系数在0.999以下，未达到指标限值；3个型号仪器截距超过指标限值要求。除此之外，18个型号仪器的回归曲线斜率均在0.95~1.05范围内，满足指标限值要求，大部分型号能够满足线性度指标限值要求。

表10 氨监测系统线性度测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	相关系数 $r$	斜率 $k$	截距 $b$ (nmol/mol)
1	A	化学发光法	0.9998	1.00	-0.56
2	B	化学发光法	0.9998	1.00	1.30
3	C	化学发光法	0.9997	0.97	1.73
4	D	化学发光法	0.9995	1.00	-0.25
5	E	化学发光法	1.0000	1.00	0.23
6	F	化学发光法	0.9997	1.01	-0.27
7	G	化学发光法	0.9995	1.00	-0.89
8	H	化学发光法	1.0000	1.00	0.69
9	I	光腔衰荡光谱法	1.0000	0.97	0.34
10	J	光腔衰荡光谱法	0.9999	0.97	0.30
11	K	离轴积分腔输出光谱法	0.9998	0.99	3.24
12	M	紫外差分吸收光谱法	0.9999	1.00	0.11
13	N	可调谐激光吸收光谱法	0.9940	0.97	12.49
14	O	紫外差分吸收光谱法	0.9996	1.00	1.09
15	P	紫外差分吸收光谱法	0.9999	1.00	-1.00
16	Q	紫外差分吸收光谱法	0.9997	1.00	1.29
17	R	可调谐激光吸收光谱法	1.0000	1.00	0.70
18	S	量子级联激光吸收光谱法	0.9998	0.98	4.16
指标限值			$\geq 0.999$	$1 \pm 0.05$	$\pm 2.0$
不合格型号个数			1	0	3

5个型号硫化氢分析仪器参与线性度测试，测试结果如表11所示，1个型号仪器线性相关系数未达到在0.999以上，1个型号仪器斜率未在0.95~1.05范围内；1个型号仪器截距超过2.0 nmol/mol，未达到标准限值要求。除此之外，大部分型号能满足指标限值要求。

表11 硫化氢监测系统线性度测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	相关系数 $r$	斜率 $k$	截距 $b$ (nmol/mol)
1	T	紫外荧光法	0.9999	0.99	1.43
2	U	紫外荧光法	0.9999	1.01	-2.65
3	V	紫外荧光法	1.0000	0.99	1.22
4	W	紫外荧光法	0.9999	0.99	0.83
5	X	离轴积分腔输出光谱法	0.9803	-1.31	1.00

序号	仪器型号	仪器原理	相关系数 $r$	斜率 $k$	截距 $b$ (nmol/mol)
指标限值			$\geq 0.999$	$1 \pm 0.05$	$\pm 2.0$
不合格型号个数			1	1	1

### 5.6.3 精密度

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。精密度的性能指标要求和检测方法与《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》<sup>[44]</sup>一致。

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。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。对于开放光程监测系统，将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%量程精密度测试。测试结果如表 12 和图 4（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 12 和图 5（黑色圆）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。

表12 氨监测系统精密度测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	20%量程精密度	80%量程精密度
1	A	化学发光法	3.3%	0.4%
2	B	化学发光法	1.5%	0.7%
3	C	化学发光法	2.5%	1.6%
4	D	化学发光法	1.5%	0.4%
5	E	化学发光法	1.7%	0.2%
6	F	化学发光法	0.8%	0.0%
7	G	化学发光法	1.3%	/
8	H	化学发光法	2.0%	/
9	I	光腔衰荡光谱法	0.5%	0.2%
10	J	光腔衰荡光谱法	0.5%	0.1%
11	K	离轴积分腔输出光谱法	1.1%	/
12	L	紫外差分吸收光谱法	2.7%	/
13	M	紫外差分吸收光谱法	3.9%	/
14	N	可调谐激光吸收光谱法	6.4%	/

15	O	紫外差分吸收光谱法	1.0%	/
16	P	紫外差分吸收光谱法	0.2%	/
17	Q	紫外差分吸收光谱法	1.3%	/
18	R	可调谐激光吸收光谱法	0.5%	0.1%
19	S	量子级联激光吸收光谱法	2.0%	/
标准限值			5%	3%
不合格型号数			1	0

表13 硫化氢监测系统精密度测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	20%量程精密度	80%量程精密度
1	T	紫外荧光法	2.0%	0.5%
2	U	紫外荧光法	0.7%	0.9%
3	V	紫外荧光法	0.7%	0.5%
4	W	紫外荧光法	1.1%	0.6%
5	X	离轴积分腔输出光谱法	1.7%	2.5%
6	Y	紫外荧光法	0.7%	0.4%
标准限值			5%	3%
不合格型号个数			0	0

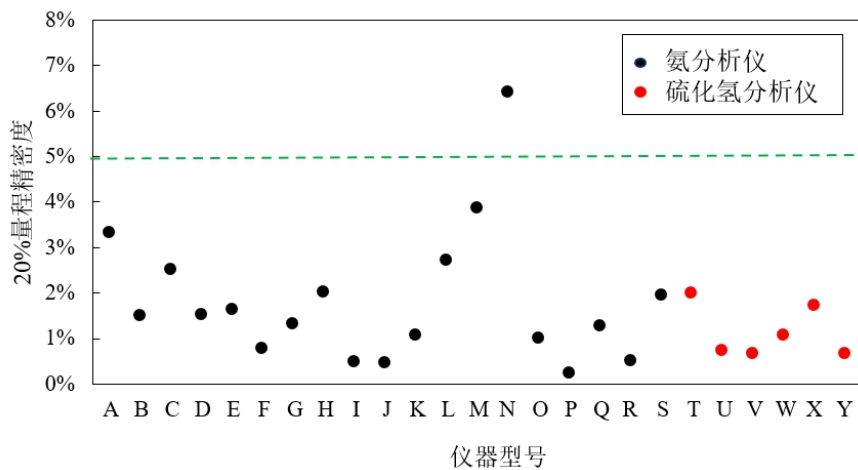


图4 氨、硫化氢监测系统20%量程精密度测试结果

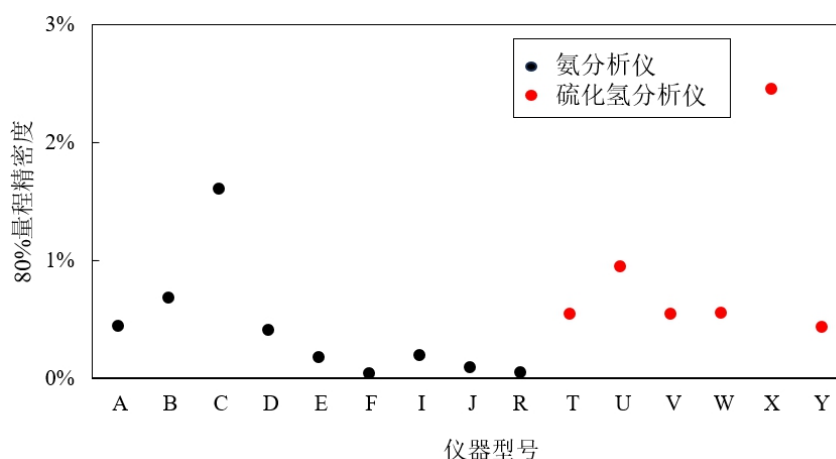


图5 氨、硫化氢监测系统80%量程精密度测试结果

6个型号硫化氢分析仪器参与20%量程精密度测试。测试结果如表13和图4(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13和图5(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。

#### 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。

24 h 漂移的性能指标要求和检测方法与《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》<sup>[44]</sup>一致。

具体测试方法如下: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14、图6、图7和图8(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 $\pm 2.0$  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 $\pm 3.0$  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 $\pm 5.0$  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14 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
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15 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

序号	仪器型号	仪器原理	24 h 漂移 (nmol/mol)		
			零点	20%量程	80%量程
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

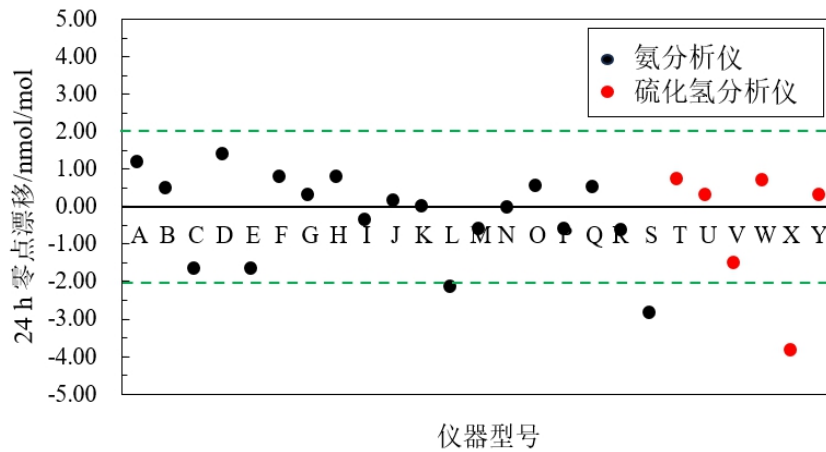


图6 氨、硫化氢监测系统24 h零点漂移测试结果

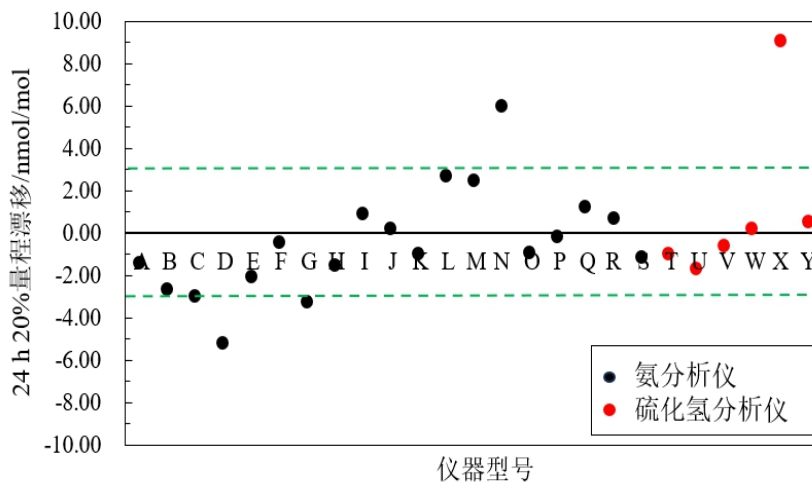


图7 氨、硫化氢监测系统24 h 20%量程漂移测试结果

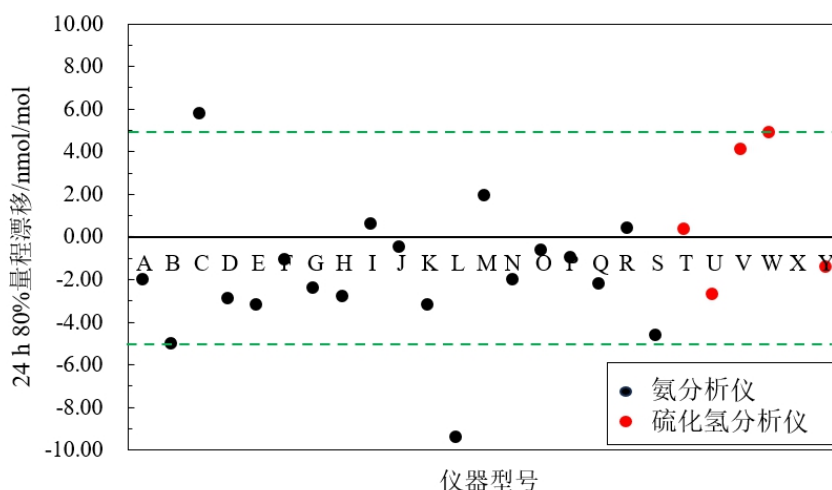


图8 氨、硫化氢监测系统24 h 80%量程漂移测试结果

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15、图6、图7和图8（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8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。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。

### 5.6.5 转换效率

转换效率测试仅针对化学发光法的氨分析仪器和紫外荧光法的硫化氢分析仪器，对仪器高温转换炉的性能进行评价。当仪器高温转换炉转换效率不足时，样品的测试结果会产生较大误差，响应时间也会大大增加。国内外氨和硫化氢监测仪相关标准中并未设置该指标，但仪器说明书中会出现该指标的测试方法，编制组在对国内外仪器进行调研后制定了本检测方法。

转换效率的性能指标要求和检测方法与《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》<sup>[44]</sup>一致。具体如下：

针对化学发光法的待测氨分析仪器，测试前用一氧化氮标准气体对待测氨分析仪器各测量通道（如一氧化氮测量通道、氮氧化物测量通道、氨和氮氧化物混合气体测量通道）进行校准。校准完成后，将160 nmol/mol氨标准气体通入分析仪器，读数稳定后，记录分析仪器氨5 min数据的平均值；然后将160 nmol/mol一氧化氮标准气体通入分析仪器，读数稳定后，记录分析仪器一氧化氮5 min数据的平均值；最后将零气通入分析仪器，使仪器读数下降至3 nmol/mol以下。计算每次测试中氨测量值与一氧化氮测量值的比值。重复测试3次，3次比值的平均值即为氨分析仪器转换效率的判定值。

针对紫外荧光法的硫化氢分析仪器，测试前应将分析仪器内置的二氧化硫气体涤除器取

下（若有），用二氧化硫标准气体对硫化氢分析仪器各测量通道（如二氧化硫测量通道、硫化氢测量通道或二氧化硫和硫化氢混合气体测量通道）进行校准。校准完成后，将160 nmol/mol 硫化氢标准气体通入分析仪器，读数稳定后，记录分析仪器硫化氢5 min数据的平均值 $x_i$ ；然后将160 nmol/mol二氧化硫标准气体通入分析仪器，读数稳定后，记录分析仪器二氧化硫5 min数据的平均值 $x_{s,i}$ ；最后将零气通入分析仪器，使仪器读数下降至3 nmol/mol以下。计算每次测试中硫化氢测量值与二氧化硫测量值的比值。重复测试3次，3次比值的平均值即为硫化氢分析仪器转换效率的判定值。

开展转换效率测试时，首先要保证各通道使用相同的校准曲线，才能避免由于对氨测量通道或硫化氢测量通道单独校正而导致的转换效率结果比实际值偏高的情况发生。市面上部分紫外荧光法原理的硫化氢监测仪，其硫化氢测量通道前端都设置有二氧化硫气体涤除器，在开展转换效率测试前需将涤除器去除。

根据2023年7月18日征求意见稿技术审查会的意见，编制组将氨转换效率和硫化氢转换效率的检测方法分别描述，条理更加清晰。

5个型号化学发光法氨分析仪器参与了转换效率的影响测试。测试结果如表16和图9（黑色圆点）所示，可以看出，1个型号的氨分析仪器的转换效率结果未达到85%，其他型号的转换效率测试结果都在指标限值之内。

表16 氨监测系统转换效率测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	转换效率
1	A	化学发光法	92.1%
2	B	化学发光法	87.1%
3	C	化学发光法	90.3%
4	D	化学发光法	79.5%
5	F	化学发光法	90.3%
标准限值			≥85%
不合格型号数			1

表17 硫化氢监测系统转换效率测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	转换效率
1	T	紫外荧光法	98.0%
2	U	紫外荧光法	84.6%
3	V	紫外荧光法	96.1%
4	W	紫外荧光法	94.9%
5	X	紫外荧光法	94.9%
6	Y	紫外荧光法	97.9%
标准限值			≥90%
不合格型号数			1

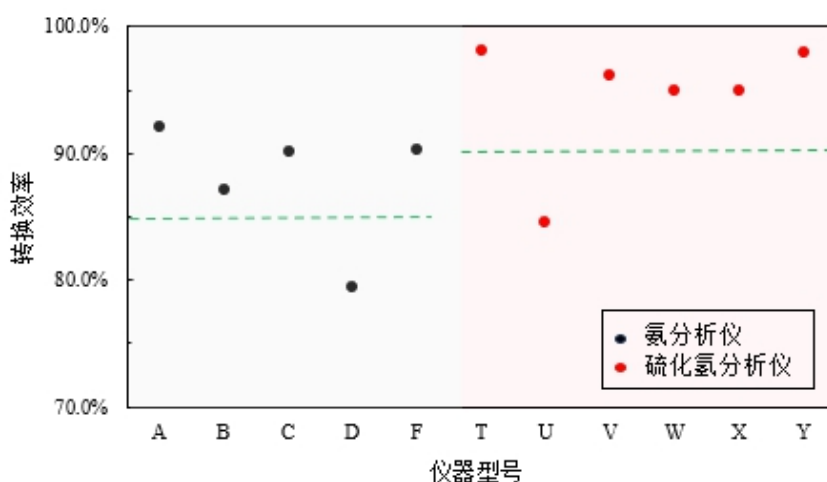


图9 氨、硫化氢监测系统转换效率测试结果

6个型号紫外荧光法硫化氢分析仪器参与了转换效率的测试。测试结果如表 17 和图 9（红色圆点）所示，可以看出，1个型号的硫化氢分析仪器的转换效率结果未达到 90%，其他型号的转换效率测试结果都在指标限值之内。

### 5.7 试运行

标准文本中第 7 部分，为试运行要求。

参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 193-2013）<sup>[37]</sup>中的第 7 部分的相关规定，提出试运行的要求。

14 台仪器参与了数据获取率测试。测试结果如表 18 所示，可以看出，除 2 个型号外，其余型号数据获取率均能够符合标准限值要求。

表18 数据获取率测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	数据获取率
1	A	化学发光法	90.3%
2	B	化学发光法	91.3%
3	C	化学发光法	84.0%
4	D	化学发光法	91.4%
5	E	化学发光法	91.4%
6	F	化学发光法	90.1%
7	G	化学发光法	90.7%
8	H	化学发光法	91.1%
9	I	光腔衰荡光谱法	90.9%
10	J	光腔衰荡光谱法	91.4%
11	K	离轴积分腔输出光谱法	91.4%

序号	仪器型号	仪器原理	数据获取率
12	O	紫外差分吸收光谱法	76.6%
13	P	紫外差分吸收光谱法	97.0%
14	Q	紫外差分吸收光谱法	96.6%
标准限值			≥90%
不合格型号数			2

## 5.8 验收

标准文本中第 8 部分，对验收条件、验收内容和验收报告分别提出要求。

### 5.8.1 验收条件

参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统安装和验收技术规范》（HJ 193-2013）<sup>[37]</sup>中的 8.1 相关规定，提出验收的基本要求、准备和申请。

根据 2023 年 7 月 18 日征求意见稿技术审查会意见，本标准规定：在申请验收前应满足以下验收条件：

- a) 监测系统应符合《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》（HJ XXXX）要求，并具备相关证明材料；
- b) 完成安装、调试及试运行，具备监测系统安装调试报告、试运行报告和联网证明；
- c) 监测系统已至少连续稳定运行 60 d，数据获取率应≥90%；
- d) 具备质量保证和质量控制计划文档；
- e) 具备完整的监测系统技术档案。

### 5.8.2 性能指标验收

验收检测时，点式监测系统与开放光程监测系统的性能指标和检测方法相同，开放光程监测系统应处于零光程状态，验收时的检测量程应与调试时检测量程保持一致。

在性能指标验收中，性能指标为零点噪声、检出限、示值误差、精密度、24 h 漂移 5 个指标，其指标要求和检测方法均与《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》<sup>[44]</sup>一致。较调试时，减少了“转换效率”指标，并将“线性度”指标调整为“示值误差”指标。

零点噪声、检出限、精密度和 24 h 漂移的测试情况见上文调试部分。

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。示值误差的性能指标要求和检测方法均与《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》<sup>[44]</sup>一致。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%量程示值误差。对于开放光程监测系统，将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19和图10(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±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19和图11(黑色圆点)所示,可以看出,全部型号测试结果均在±5%内,符合标准限值要求。因此,本标准结合实际测量的结果,要求监测系统20%量程示值误差应控制在±5%范围内,80%量程示值误差应控制在±5%范围内,大部分分析仪器的性能可满足该指标要求。

表19 氨监测系统示值误差测试结果

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

表20 硫化氢监测系统示值误差测试结果

序号	仪器型号	仪器原理	20%量程示值误差	80%量程示值误差
1	T	紫外荧光法	-3.6%	0.2%
2	U	紫外荧光法	-11.8%	-3.5%
3	V	紫外荧光法	7.6%	0.2%
4	W	紫外荧光法	7.5%	1.8%
5	X	离轴积分腔输出光谱法	-4.5%	-1.9%
6	Y	紫外荧光法	1.3%	0.6%
标准限值			5%	5%
不合格型号个数			3	0

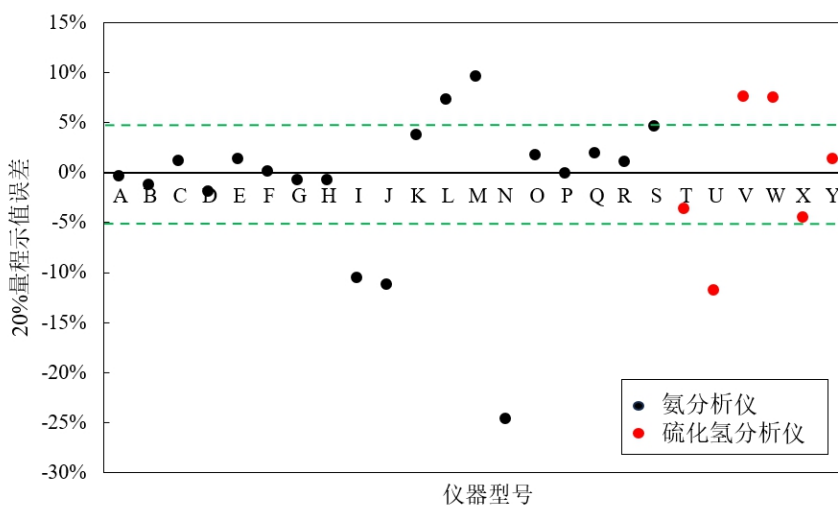


图10 氨、硫化氢监测系统20%量程示值误差测试结果

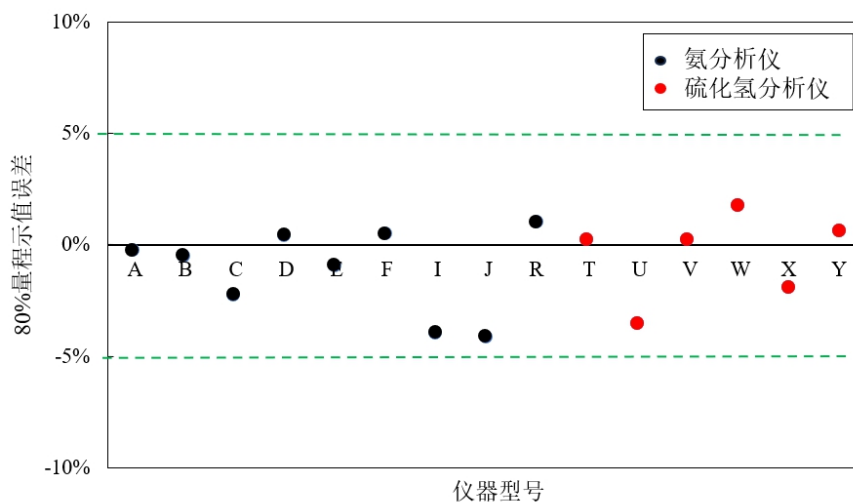


图11 氨、硫化氢监测系统80%量程示值误差测试结果



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 20 和图 10（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±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 19 和图 11（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±5%内，符合限值要求。

## 5.9 系统日常运行维护

标准文本中第9部分，针对监测系统日常运行维护提出要求，包括：基本要求、日运行维护内容、周运行维护内容、月运行维护内容、季度运行维护内容、半年运行维护内容、年运行维护内容和故障检修。

参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）<sup>[40]</sup>中的5.1日常运行维护基本要求相关规定，提出系统运行的基本要求，将运行中断的响应时间由3 d（72 h）缩短为48 h，为进一步提高数据连续性提供保证。

《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）<sup>[40]</sup>中的 5.2 日常运行维护部分规定了查看仪器工作状态量、更换干燥剂、清洁过滤装置、清洁采样总管和采样支管、对采样支管和仪器气路气密性检查、清洁前窗玻璃镜、更换氙灯等维护操作及频率，但对光电倍增管、转换炉等关键零部件的维护频率并未进行规定，只是规定按说明书的要求定期更换和清洁。为了便于开展监测系统的运行维护，编制组结合对氨和硫化氢监测系统的实际运维的经验，在标准文本中细化了维护操作的内容和频率，在标准结构上按照不同的维护频率，划分为日运行维护内容、周运行维护内容、月运行维护内容、季度运行维护内容、半年运行维护内容及年运行维护内容，使内容更加条理清晰。

标准 9.2 规定了日运行维护内容：每日可通过远程或现场检查方式检查监测系统数据，查看是否出现系统报警、数据中断、数据连续异常及通讯中断等情况，以确保监测系统处于稳定运行状态，监测数据处于稳定上传状态。目前国家及地方空气质量监测站点、颗粒物及光化学组分监测站点及其他类型的站点连续运行现状表明，受环境或仪器本身故障导致的仪器报警，受数据采集和传输系统异常导致的数据异常或中断，以及受网络通信故障导致的数据中断是监测系统数据缺失的主要原因，此类问题简明易查，核查工作量少，且能通过远程方式快速确认，应提高维护频率，至少每日一次开展系统检查。同时检查监测系统运行状态，检查点式监测系统进样流量、转换炉炉温、转换系数、腔室温度、腔室压力等参数是否异常；检查开放光程监测系统光强度等参数是否异常。监测系统运行状态是否正常是决定监测数据是否有效的先决条件，也是开展其他运行维护、质控校准工作的基础。监测系统运行状态是否良好可以通过多种状态参数进行判断，包括连续稳定的参数数据，周期性变化的状态参数，以及在一定范围内波动变化的状态参数，这些参数发生根本性变化、偶发性突变或超出合格范围时，会导致监测数据质量下降甚至无效。此类问题与监测系统运行和数据传输检查相似，可通过远程方式快速确认，应至少每日一次开展系统检查。若发现异常，应前往站点检查，必要时对相关部件进行维护或更换。

标准 9.3 规定了周运行维护内容：每周至少对监测站房及辅助设施、监测系统现场检查 1 次，以确保氨和硫化氢监测的全流程正常稳定运行，系统的硬件状态良好。一是保证监测

站点外部环境安全稳定，判断是否有安全隐患、排放影响、采样遮挡、房屋漏雨等外部环境异常影响正常监测；二是保证监测系统站房内部环境稳定且环境条件适宜，主要内容包括监测点内部温度、湿度、气压、电力、安全、排风等环境状态参数的核查；三是保证采样系统正常运行，采样代表性强。包括采样总管、支管、过滤等单元的清洁、通畅检查，保证大气样品能够自外部环境经采样气路匀速稳定地进入分析系统；四是保证监测系统处于稳定运行状态，保证仪器正常和稳定运行。包括各项参数是否正常，分析周期能否正常完成以及关键配件耗材的损耗情况等；五是保证配套设施满足监测要求，包括检查校准使用的标准气体、零气发生器、动态校准仪、流量计等配套设施是否稳定可靠，检查系统运行所需前处理、排气等配套设施是否满足要求等；六是保证监测数据能准确、稳定地采集和传输。包括对仪器、数采仪，传输网络、内存等检查。

标准 9.3.1，参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）<sup>[40]</sup> 5.2 日常维护中的相关规定，对监测站房及辅助设施的周运行维护内容提出相关要求。主要包括：检查监测站房内部环境条件，实验室测试结果表明，当站房温度、压强快速变化时，监测数据波动十分明显，尤其夏季和冬季，开关门导致的温度差异和压强变化可导致监测数据出现短时间超过 100% 的偏差，因此需要每周检查站房内部环境是否稳定。同时还应检查站房供电及网络通讯是否正常；检查站房排气风扇工作是否正常；检查空调运行状况是否正常，检查站房空调机的过滤网是否清洁，必要时进行清洗。检查标气钢瓶减压调节阀是否漏气；检查标气有效期和压力，气瓶压力低于 2 MPa（或监测系统相关要求值）前应更换；检查各种运维工具、系统耗材、备件是否完好齐全；检查自动灭火装置是否完好齐全；对站房周围的杂草和积水应及时清除；对影响采样或监测光路的遮挡物如树枝等应及时处理。编制组根据自动监测中的实际经验，发现当光路中存在积水时，会受到水汽蒸腾的影响，特别是在早晨，导致光谱质量变差，影响数据准确性。此外，还应检查避雷设施是否正常，站点房屋是否有漏雨现象，气象杆是否损坏。

标准 9.3.2，参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）<sup>[40]</sup> 5.2 日常维护中的相关规定，对监测系统提出要求：检查监测系统全流程分析过程，检查分析过程中各主要技术参数及其变化是否在仪器设定的合理范围内，并做记录。因环境空气氨、硫化氢浓度相对较低，监测数据统计为小时平均时难以发现异常，因此本标准建议每周进行 1 次分析过程的全环节运行检查，保证仪器运转正常。按照监测系统运行说明书要求检查监测系统关键配件。检查点式监测系统样品采集单元及进气过滤器滤膜。检查监测系统零气发生器及动态校准仪。在 HJ 818 的要求基础上，本标准新增要求：检查监测系统数据处理单元情况，出现数据中断、通讯故障等异常情况时，应及时进行维护。检查监测系统时间、数采仪时间和北京时间是否同步，当与北京时间偏差超过 1 min 时，应校准调整。

参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）<sup>[40]</sup> 5.2 日常维护中的相关规定，标准 9.4 规定月运行维护内容：对点式监测系统开展气密性检查。此外，还增加了整理当月运行维护、检修记录表单，上报监测站点管理部门存档的要求。

参考《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术

规范》(HJ 818-2018)<sup>[40]</sup> 5.2 日常维护中的相关规定, 标准 9.5 规定季度运行维护内容。其中, 清洁开放光程监测系统发射装置和接受装置的前窗玻璃窗镜和反射镜, 清洁时应避免损坏镜头表面的镀膜的频率与 HJ 818 的要求一致。HJ 818 中, 对采样总管的清洁频率为每年 1 次, 对支管的清洁频率为每半年 1 次, 为了减少管路积灰或黏附物释放氨或者吸附氨, 本标准调整为每季度 1 次。且增加每季度更换 1 次抽取式光谱法(如光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法等)监测系统的内置过滤器的要求。

参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)<sup>[40]</sup> 5.2 日常维护中的相关规定, 标准 9.6 规定半年运行维护内容: 每半年检查监测系统内存, 当内存容量不足以存储半年以上有效数据时, 应对数据及时备份和清理。检查开放光程监测系统基座稳定性, 发现异常时做加固或维修; 检查开放光程监测系统光源性能, 使用氙灯等为光源的仪器, 光源寿命较短, 宜半年更换 1 次光源,; 超过半年后, 应每月评估光源性能变化, 最长更换周期不应超过 1 年; 更换后应对仪器重新进行校准, 并进行仪器性能测试。红外光谱法仪器光源较为稳定, 可依据光源性能变化进行更换, 最长更换周期不应超过 5 年。

参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)<sup>[40]</sup> 5.2 日常维护中的相关规定, 标准 9.7 规定年运行维护内容: 对站房内外部环境及辅助设施进行系统检查和维护; 对站房配套气象参数监测设备做检查和校准; 对监测系统开展预防性维护, 检查监测系统光电倍增管、转换炉等关键零部件是否需要更换, 如需更换, 更换后应对仪器重新进行校准, 并进行仪器性能测试; 对站房运行维护结果形成年报上报监测站点管理部门, 内容包括运行状况, 维修情况、故障统计、质控结果、有效数据率等。

参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)<sup>[40]</sup> 5.2 日常维护中的相关规定, 标准 9.8 规定故障维修内容: 根据仪器制造商提供的维修手册要求, 开展故障判断和检修; 对于现场能够明确诊断, 可以通过简单更换备件解决的故障, 应及时检修并尽快恢复正常运行; 对于原因无法确定或不能及时完成故障检修的监测系统, 应及时送修; 对抽气泵膜、散热风扇、气路接头或接插件等普通易损零部件进行维修或更换后, 进行零点和 80%量程校准; 对机械部件、光学部件、检测部件和信号处理部件等关键部件进行维修或更换后, 应进行系统零点和 80%量程校准(或多点校准), 并进行性能测试, 测试合格后, 方可投入使用; 每次故障检修完成后, 应对检修、校准和测试结果应进行记录并存档。

## 5.10 质量保证和质量控制

监测系统质量保证和质量控制内容参考《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)<sup>[40]</sup> 6 质量保证和质量控制的内容。

### 5.10.1 监测系统校准和性能检查

基本要求参照《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)<sup>[40]</sup> 质量保证和质量控制中监测仪器的校准内容。由于该部分不仅包括对监测系统的校准, 还包括对监测系统的性能测试, 因此, 将该部分改为校准和性

能检查，并对点式监测系统和开放光程监测系统分开进行要求。

点式监测系统：①至少每周进行 1 次零点检查，零点读数超出 $\pm 2.0$  nmol/mol 控制限时，应及时对监测系统进行校准。零点是评估仪器基线和低浓度监测时准确性的重要因素，也是点式监测系统易出现漂移变化的指标，监测系统受光源变化、水汽波动、温度压力变化、内部管路变化等的影响，有可能出现零点漂移的现象。因此至少每周进行 1 次零点的检查。

②至少每周按照 8.2.1.2.3 进行 1 次 80%量程示值误差检查，若不满足要求应及时对监测系统进行校准。80%量程示值误差检查，可以检查和评估监测系统定量基准是否准确，是评估仪器高浓度监测时可靠性的重要评价指标，也是多数仪器开展校准的测试内容。80%量程示值容易受仪器性能衰减、内外环境等影响，出现漂移的现象，因此，应每周进行核查。

③至少每月进行 1 次监测系统采样流量检查，当流量误差超过 $\pm 10\%$ ，应及时对监测系统进行校准。许多点式监测仪器的分析定量是基于采样体积与信号之间的线性关系，因此采样流量的稳定直接影响分析结果的准确性。监测仪器采样一般使用采样泵和流量控制单元联用的方式进行。通常情况下，监测系统采样流量较为稳定，能稳定运行数月至一年不等，然而，氨和硫化氢点式监测系统采样过程存在较多的切换过程，为了保证仪器性能的稳定和监测数据的准确，本标准将监测系统采样流量检查周期定为每月一次。

④至少每季度按照 6.2.1.4 进行 1 次精密度检查，若不满足要求应及时对监测系统进行校准。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。每季度开展 1 次监测系统精密度的检查，能综合评估采样、分析、运行和校准等环节的稳定性。

⑤至少每季度按照 6.2.1.6 进行 1 次转换效率检查，若不满足要求应及时对监测系统进行维修或更换。转换效率针对化学发光法的氨分析仪器和紫外荧光法的硫化氢分析仪器，对仪器高温转换炉的性能进行评价。当转换效率不能满足要求时，一方面会影响测量结果的准确性，另一方面会影响氨仪器响应的的时间。编制组对两台化学发光法氨监测仪器开展了转换效率测试，测试结果如图 12 所示，当监测系统连续运行两周后，转换效率变化幅度不超过 2%。在实际测试中，化学发光法的氨分析仪器和紫外荧光法的硫化氢分析仪器转换效率能维持 6 个月以上。本标准结合监测系统运行结果和各仪器厂家测试经验，同时参考 HJ 818 关于二氧化氮转换效率的质量控制规定，要求至少每季度进行一次转换效率检查。

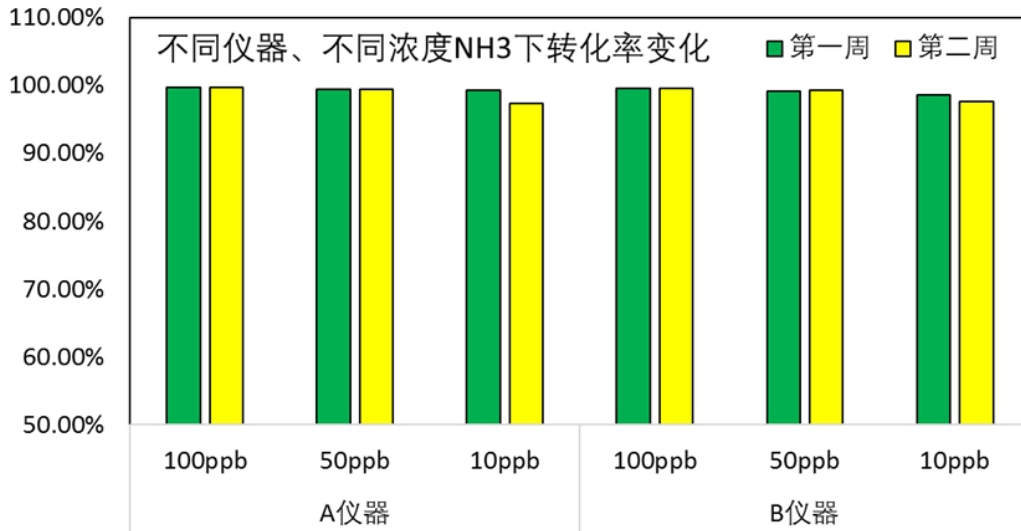


图12 化学发光法氨监测系统转换效率

⑥至少每半年按照 6.2.1.3 进行 1 次线性度检查，若不满足要求应及时对监测系统进行多点校准。线性度是评估仪器响应线性与否的指标，也是监测仪器定量的基准，决定了监测数据的准确性。在实际运行过程中，当监测系统正常运行时，线性度可以稳定在标准限值内至少半年以上，编制组结合实际运维结果，参考 HJ 818 气态污染物关于多点校准曲线的质量控制规定，要求在实际运行维护过程中每半年进行 1 次线性检查。

开放光程监测系统：①每季度至少进行 1 次波长的校准。②每半年至少进行 1 次零点检查，零点读数超出±2.0 nmol/mol 控制限时，应及时对监测系统进行校准。③每半年至少按照 8.2.1.2.3 进行 1 次示值误差检查，若不满足要求应及时对监测系统进行校准。④每半年至少按照 6.2.1.4 进行 1 次精密度检查，若不满足要求应及时对监测系统进行校准。⑤每半年至少对标准参考光谱进行 1 次校准。⑥每半年至少按照 6.2.1.3 进行 1 次线性度检查，若不满足要求应及时对监测系统进行多点校准。与点式监测系统相比，开放光程监测系统没有采样环节，分析环节也不存在因气路吸附、化学转化而导致的损耗，因此，开放光程监测系统的运维间隔大于点式监测系统，其质控内容除了常规的性能指标外，还包含对光源的稳定性的检查。

### 5.10.2 量值溯源

基本要求参照《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）<sup>[40]</sup>质量保证和质量控制中量值溯源和传递要求。由于本标准不涉及传递工作，故没有传递工作的相关内容。

a) 量值溯源一般要求如下：

- 1) 用于测量的计量器具、如流量计、气压表、压力计、温度计等，每年应采用计量检定、计量校准等形式进行量值溯源。
- 2) 校准和性能检查时所用标准气体应为不确定度不超过±2%的有证标准气体，并在有效期内使用。

- b) 标准气体要求如下：
- 1) 标气钢瓶应放置在监测站点内温度和湿度适宜的位置，并使用钢瓶柜或钢瓶架固定，以防碰倒或剧烈震动。
  - 2) 标气钢瓶每次装上减压调节阀，连接气路后，应检查气路是否漏气。
  - 3) 每周检查并记录标气消耗情况，若气瓶压力低于 2 MPa（或监测系统相关要求值）前应及时更换。
  - 4) 标气钢瓶连接的减压调节阀、接头、管路等部件宜经过惰性化处理。
- c) 零气发生器要求如下：
- 1) 应每月检查零气发生器的温度控制和压力是否正常，气路是否漏气，零气泵是否运行正常。
  - 2) 温度控制器出现故障报警维修更换后，应对监测系统进行重新校准。
  - 3) 应定期检查并排空空气压缩机储气瓶中的积水。
  - 4) 按仪器说明书的要求，对零气发生器中的分子筛、氧化剂、活性炭等气体净化材料进行定期更换，净化材料每半年至少更换 1 次。若发现零点检查等指标测试结果的误差明显增大，应查明原因，必要时更换净化材料。
- d) 动态校准仪要求如下：
- 1) 对动态校准仪中的流量控制器，每季度至少使用标准流量计进行 1 次单点检查，性能指标要求和检测方法与《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》<sup>[44]</sup>中动态校准仪流量误差检测方法一致，检查的流量点应在流量控制器（20%~80%）满量程范围内，流量误差应不超过±1%，否则应及时对动态校准仪进行流量校准。
  - 2) 使用动态校准仪对标气进行稀释时，宜将标气持续通入动态校准仪至浓度稳定后再开展相关指标的测试。宜使用内部管路经惰性化处理，并能快速置换和平衡的动态校准仪。

## 5.11 数据有效性判断

参照《环境空气气态污染物（SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》（HJ 818-2018）<sup>[40]</sup>数据有效性内容，增加了有效数据率的内容。

我国环境空气质量评价网络对常规污染物（二氧化硫、氮氧化物、颗粒物等）提出了数据有效性的要求，GB 3095-2012 标准规定这些污染物每日至少有 20 个小时平均浓度值，每年至少有 324 个日平均浓度值，每月至少有 27 个日平均浓度值（二月至少有 25 个日平均浓度值）。由于氨和硫化氢的连续自动监测存在粘附性，校准环节相对复杂，耗时较长，且日常监测中易出现数据缺失等情况，有效数据率受影响的因素较常规污染物更多。参考在上海开展的连续外场实测结果，结合氨、硫化氢监测的难度，为保证监测的有效率，本标准中要求 30 d 有效数据率应≥85%。

此外，还规定了在监测系统零点控制限（±2.0 nmol/mol）内的零值或负值，应采用修正后的值参与统计，修正值与《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》<sup>[44]</sup>中监测系统检出限指标限制一致，为 1.0 nmol/mol。在监测系统故障、运行不稳定或其他监测数据质量不受控情况下出现的零值或负值为无效数据，不参与统计。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证的方案

本标准验证单位由编制单位组织,分别在中国环境监测总站北京昌平兴寿检测基地和上海金艺检测技术有限公司实验室进行了 19 个型号环境空气氨连续监测系统和 6 个型号的环境空气硫化氢连续监测系统的安装和实验室测试。

参与测试的环境空气氨连续监测系统包含了点式监测系统和开放光程监测系统,原理可分为化学发光法、光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法、紫外差分吸收光谱法、可调谐激光吸收光谱法和量子级联激光吸收光谱法;环境空气硫化氢连续监测系统为点式监测系统,原理有紫外荧光法和离轴积分腔输出光谱法。由于开放光程原理的环境空气硫化氢监测系统在实际应用较少,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系统,故硫化氢测试数据未包含开放光程原理数据。验证测试采用的氨标准气体为法国液空公司生产的 31.0  $\mu\text{mol/mol}$  标准气体,硫化氢标准气体为杭州新世纪公司生产的 20.5  $\mu\text{mol/mol}$  标准气体。

本标准验证测试方案如下:首先调研国内外氨、硫化氢自动监测站点安装、验收和运行现状,结合国家环境空气氨、硫化氢监测发展的需求,初步确定仪器的技术要求、性能指标和检测方法等。然后按照技术要求对仪器进行检查,按照检测方法对仪器进行性能测试,同时开展环境样品连续监测;最后根据性能测试数据和运行维护结果,进一步调整文本内容,确保规范中安装、验收、运行和质控要求满足相关环境管理工作的需求,主要功能、指标和检测方法能够体现现有技术水平,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安装、验收、运行和质控提供技术支撑。

### 6.2 方法验证过程

方法验证工作主要由标准编制单位组织,以集中验证的方式完成。测试时,各型号设备的实验条件及测试时使用的仪器和设备均保持一致。编制组按照规范文本中的仪器技术指标和检测方法开展了多型号仪器的验证测试,得到了大量的仪器测试基础数据,在此基础上汇总形成了《方法验证报告》。

编制组对 19 个型号的环境空气氨连续监测系统和 6 个型号的环境空气硫化氢连续监测系统共验证技术指标 8 项,绝大部分仪器符合标准中的指标限值要求。

## 7 标准实施建议

为切实加强本标准的实施,规范我国环境空气气态污染物(氨、硫化氢)连续自动监测系统的安装、验收、运行和质控,服务环境管理需求,系统制造者、供应者、用户或受委托的有检测能力的机构在安装、调试氨、硫化氢连续自动监测系统时应严格执行本标准,验收单位在验收氨、硫化氢连续自动监测系统时应严格执行本标准。

## 8 标准开题论证情况

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,

认为编制组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献进行了充分调研；标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。同时提出具体修改意见。论证意见主要有：

- 1、将标准名称改为：环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统安装和验收技术规范；

- 2、由于目前系统安装数量及运行数据量不足，有关运行和质控的相关技术规范延期另行制订；

- 3、注意与相关质量标准、排放标准的衔接。

编制组按照开题论证会的专家意见，将原标准拆分为《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统安装和验收技术规范》与《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统运行和质控技术规范》，分别逐步开展研究工作；并按照要求对标准内容进行修改。

## 9 标准征求意见稿技术审查情况

### 9.1 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）连续自动监测系统安装和验收技术规范》与《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统运行和质控技术规范》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。

### 9.2 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）连续自动监测系统安装和验收技术规范》与《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统运行和质控技术规范》的征求意见稿及编制说明进行了审议，并提出以下意见：

- 1、在一个标准中规范安装、验收、运行和质控的技术要求；

- 2、按照 HJ 565 进一步规范文本格式；

- 3、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；

- 4、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，将《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统安装和验收技术规范》的征求意见稿与《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测系统运行和质控技术规范》的征求意见稿内容合并为《环境空气气态污染物（氨、



硫化氢)连续自动监测系统安装、验收、运行和质控技术规范》征求意见稿,并将编制说明的内容合并。编制组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。

### 9.3 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)连续自动监测系统安装、验收、运行和质控技术规范》的征求意见稿及编制说明进行了审议,并提出以下意见:

- 1、标准名称修改为《环境空气气态污染物(氨、硫化氢)连续自动监测技术规范》;
- 2、规范性附录 A 内容调整至标准文本正文;
- 3、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技术审查会的专家意见,修改标准名称,将附录 A 内容调整至标准文本正文,并对标准及编制说明的内容和格式进行了修改完善。

## 10 参考文献

- [1] 周炎博. 中国典型地区氨气浓度时空分布研究[D]. 南京信息工程大学, 2017.
- [2] 陈明, 赵向阳. 硫化氢气体检测方法及安全防范措施[J]. 油气田环境保护, 2011, 21(01): 44-46.
- [3] 马儒龙, 王章玮, 张晓山. 城市绿化林中大气氨浓度垂直分布观测[J]. 环境化学, 2021, 40(07): 2028-2034.
- [4] 程刚, 李金香, 王欣, 李云婷, 张大伟. 北京市交通环境春季大气氨污染水平分析[J]. 环境科学学报, 2016, 36(08): 2803-2810.
- [5] 张会涛, 田瑛泽, 刘宝双, 等. 武汉化学组分时空分布及聚类分析[J]. 环境科学, 2019, 40(11): 4764-4773.
- [6] 肖致美, 徐虹, 李立伟, 等. 基于在线观测的天津市 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及来源解析[J]. 环境科学, 2020, 41(10): 4355-4363.
- [7] 谭静瑶, 王丽涛, 刘振通, 等. 邯郸市 NH<sub>3</sub> 污染特征及其在 PM<sub>2.5</sub> 形成中的作用[J]. 环境化学, 2021, 40(7): 2035-2046.
- [8] 金丹, 高松, 崔虎熊, 等. 大气恶臭污染物氨在线监测方法研究和比对分析[A]. 第五届全国恶臭污染测试与控制技术研讨会论文集[C], 2014.
- [9] Horvath H. Effects on visibility, weather and climate. In atmospheric acidity: sources, consequences and abatement [M]. London: Elsevier Applied Science, 1992.
- [10] 薛俊红. 浅谈环境空气中氨的来源及污染现状[J]. 山西科技, 2017, 32(1): 139-141.
- [11] 董婧, 孙长虹, 王永刚, 王旭, 李明蔚, 伍娟丽. 北京市典型农业区域大气环境氨浓度动态变化分析[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(03): 262-267.
- [12] 《“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》(环办监测函〔2021〕

218 号)

- [13] 《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)
- [14] 《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)
- [15] 《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)
- [16] 《室内空气质量标准》(GB/T 18883-2022)
- [17] 《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915-2013)
- [18] 《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)
- [19] 《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》(HJ 1262-2022)
- [20] 《恶臭污染环境监测技术规范》(HJ 905-2017)
- [21] 胡小玲. 亚甲基蓝分光光度法测定空气中硫化氢不确定度评定[J]. 北方环境, 2010, (03): 91-93.
- [22] 《空气质量 氨的测定 离子选择电极法》(GB/T 14669-93)
- [23] 《环境空气 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法》(HJ 534-2009)
- [24] 《环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 533-2009)
- [25] 《环境空气 氨、甲胺、二甲胺和三甲胺的测定 离子色谱法》(HJ 1076-2019)
- [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》(GB/T 14678-93)
- [27] 《居住区大气中硫化氢卫生检验标准方法 亚甲基蓝分光光度法》(GB 11742-89)
- [28] 《天然气 含硫化合物的测定》(GB/T 11060-2017)
- [29] 张佳薇, 王云龙, 等. 大气环境中先进与实用 NH<sub>3</sub> 测量技术进展[J]. 传感器与微系统, 2013, 32 (12): 10-14
- [30] 程刚, 段俊, 李金香, 秦敏, 王欣, 李云婷, 张大伟. 北京市交通环境大气氨污染水平分析[J]. 大气与环境光学学报, 2018, 13(03): 193-207.
- [31] 汤媛媛, 刘文清, 阚瑞峰, 等. 采用量子级联激光器测量汽油车和柴油车尾气中的 CO 和 NO 含量[A]. 中国光学学会 2010 年光学大会论文集[C], 2010.
- [32] 张杨, 范颖, 王哲, 陈文亮. 基于可调谐激光吸收光谱技术的硫化氢检测方法研究[J]. 电子测量与仪器学报, 2017, 31(12): 1943-1947.
- [33] 曾永达, 黄国家, 李悦. 硫化氢气体检测方法及其传感器研究发展现状[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(07):827-832.
- [34] 邹芸芸, 蔡小舒, 赵琴, 孟国鑫. 紫外吸收光谱法监测硫化氢浓度的实验研究[J]. 环境工程, 2009, 27(01): 89-92.
- [35] EPA Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement System Volume II 40CFR PART53 (2015)
- [36] EPA Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement System Volume II 40CFR PART58 (2015)
- [37] 《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 193-2013)
- [38] 《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统安装和验收技术规范》(HJ 655-2013)
- [39] 《环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 664-2013)

- [40] 《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 818-2018)
- [41] 《环境空气颗粒物(PM<sub>10</sub>和PM<sub>2.5</sub>)连续自动监测系统运行和质控技术规范》(HJ 817-2018)
- [42] 《环境空气气态污染物(SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654-2013)
- [43] Kristina von Bobrutski, et al. Field Intercomparison of Eleven Atmospheric Ammonia Measurement Techniques, Atmos. Meas. Tech., 3, 91-112, 2010
- [44] 《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》(HJ XXX)

附件

# 方法验证报告

方法名称：环境空气氨和硫化氢连续自动监测系统  
调试、验收检测

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：中国环境监测总站、上海市环境监测中心

项目负责人及职称：钟琪 / 高级工程师

通讯地址：北京市朝阳区安外大羊坊八号院乙

联系电话：010-84943139

报告编写人及职称：薛瑞 / 工程师、李跃武 / 工程师

报告日期：2022 年 2 月 16 日

## 1 验证测试依据

《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测技术规范（征求意见稿）》。

## 2 验证测试地点及时间

2020年11月~2022年6月，验证测试地点为北京昌平兴寿检测基地、上海金艺检测技术有限公司实验室。

## 3 验证测试方法

选取19个型号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，对《环境空气气态污染物（氨、硫化氢）连续自动监测技术规范（征求意见稿）》“6 调试”和“8 验收”中零点噪声等8项指标开展性能检测，具体步骤如下：

按征求意见稿“6.2.2 调试检测方法”和“8.2.1.2 验收检测方法”中各项指标的检测方法开展测试，以仪器每个检测周期自动记录的最终结果作为每次测试的测定值，并按检测方法中的公式计算每台仪器每项性能指标的检测结果。每项性能指标检测期间，若某台仪器出现故障无法继续完成测试，则终止该台仪器的测试。

## 4 验证仪器基本情况

本标准验证测试共有19个型号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参加。环境空气氨监测系统包含了点式分析仪器和开放光程分析仪器，原理有化学发光法、光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法、紫外差分吸收光谱法、可调谐激光吸收光谱法和量子级联激光吸收光谱法；环境空气硫化氢监测系统为点式监测系统，原理有紫外荧光法和离轴积分腔输出光谱法。由于开放光程原理的环境空气硫化氢监测系统在实际应用较少，编制组未能联系到可参与本次验证测试的开放光程监测系统，故测试数据未能包含开放光程原理数据。选择验证测试的仪器的原则为：（1）基本能够覆盖目前市场上环境空气氨监测系统和环境空气硫化氢监测系统主要测试原理；（2）生产厂家能够配合完成验证测试工作。

## 5 仪器验证数据汇总

环境空气氨监测系统验证数据汇总表见附表1，环境空气硫化氢监测系统验证数据汇总表见附表2。

附表1 氨监测系统指标验证数据汇总

指标名称		本标准指标	验证结果								备注
			型号 A	型号 B	型号 C	型号 D	型号 E	型号 F	型号 G	型号 H	
线性度	相关系数	$\geq 0.999$	0.9998	0.9998	0.9997	0.9995	1.0000	0.9997	0.9995	1.0000	
	斜率	$1 \pm 0.05$	1.00	1.00	0.97	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	
	截距/nmol/mol	$\pm 2.0$	-0.56	1.30	1.73	-0.25	0.23	-0.27	-0.89	0.69	
零点噪声/nmol/mol		$\leq 0.5$	0.13	0.11	0.36	0.05	0.03	0.48	0.07	0.06	
检出限/nmol/mol		$\leq 1.0$	0.27	0.23	0.72	0.10	0.06	0.95	0.13	0.12	
示值误差	20%量程	$\pm 5\%$	-0.3%	-1.2%	1.3%	-1.9%	1.4%	0.1%	-0.7%	-0.7%	
	80%量程	$\pm 5\%$	-0.2%	-0.5%	-2.2%	0.5%	-0.9%	0.5%	/	/	
精密度	20%量程	$\leq 5\%$	3.3%	1.5%	2.5%	1.5%	1.7%	0.8%	1.3%	2.0%	
	80%量程	$\leq 3\%$	0.4%	0.7%	1.6%	0.4%	0.2%	0.0%	/	/	
24 h 漂移	零点/nmol/mol	$\pm 2.0$	1.20	0.51	-1.63	1.43	-1.64	0.80	0.34	0.8	
	20%量程/nmol/mol	$\pm 3.0$	-1.42	-2.66	-2.97	-5.18	-2.07	-0.44	-3.26	-1.53	2 台超标
	80%量程/nmol/mol	$\pm 5.0$	-1.98	-5.00	5.83	-2.87	-3.16	-1.02	-2.35	-2.75	1 台超标
转换效率		$\geq 85\%$	92.1%	87.1%	90.3%	79.5%	/	90.3%	/	/	1 台超标
动态校准仪流量误差		$\pm 1\%$	0.1%	-0.3%	0.3%	-0.3%	-0.4%	-0.1%	0.7%	-0.9%	

续表

指标名称		本标准指标	验证结果						备注
			型号 I	型号 J	型号 K	型号 L	型号 M	型号 N	
线性度	相关系数	$\geq 0.999$	1.0000	0.9999	0.9998	/	0.9999	0.9940	1 台超标
	斜率	$1 \pm 0.05$	0.97	0.97	0.99	/	1.00	0.97	
	截距/nmol/mol	$\pm 2.0$	0.34	0.30	3.24	/	0.11	12.49	2 台超标
零点噪声/nmol/mol		$\leq 0.5$	0.03	0.02	0.27	1.63	0.07	/	1 台超标
检出限/nmol/mol		$\leq 1.0$	0.06	0.03	0.55	3.25	0.14	/	1 台超标
示值误差	20%量程	$\pm 5\%$	-10.5%	-11.2%	3.8%	7.3%	9.7%	-24.6%	5 台超标
	80%量程	$\pm 5\%$	-3.9%	-4.1%	/	/	/	/	
精密度	20%量程	$\leq 5\%$	0.5%	0.5%	1.1%	2.7%	3.9%	6.4%	1 台超标
	80%量程	$\leq 3\%$	0.2%	0.1%	0.0%	0.0%	0.0%	/	
24 h 漂移	零点/nmol/mol	$\pm 2.0$	-0.33	0.18	0.04	-2.13	-0.57	0.00	1 台超标
	20%量程/nmol/mol	$\pm 3.0$	0.92	0.24	-0.96	2.70	2.48	6.00	1 台超标
	80%量程/nmol/mol	$\pm 5.0$	0.65	-0.43	-3.16	-9.40	1.99	-2.00	1 台超标
转换效率		$\geq 85\%$	/	/	/	/	/	/	不适用
动态校准仪流量误差		$\pm 1\%$	/	/	/	/	/	/	

续表

指标名称		本标准指标	验证结果					备注
			型号 O	型号 P	型号 Q	型号 R	型号 S	
线性度	相关系数	$\geq 0.999$	0.9996	0.9999	0.9997	1.0000	0.9998	
	斜率	$1 \pm 0.05$	1.00	1.00	1.00	1.00	0.98	
	截距/nmol/mol	$\pm 2.0$	1.09	-1.00	1.29	0.70	4.16	1 台超标
零点噪声/nmol/mol		$\leq 0.5$	0.38	0.08	1.23	/	0.30	1 台超标
检出限/nmol/mol		$\leq 1.0$	0.77	0.16	2.46	/	0.60	1 台超标
示值误差	20%量程	$\pm 5\%$	1.7%	-0.1%	2.0%	1.1%	4.6%	
	80%量程	$\pm 5\%$	/	/	/	1.0%	/	
精密度	20%量程	$\leq 5\%$	1.0%	0.2%	1.3%	0.5%	2.0%	
	80%量程	$\leq 3\%$	/	/	/	0.1%	/	
24 h 漂移	零点/nmol/mol	$\pm 2.0$	0.58	-0.58	0.54	-0.61	-2.83	1 台超标
	20%量程/nmol/mol	$\pm 3.0$	-0.90	-0.15	1.27	0.72	-1.13	
	80%量程/nmol/mol	$\pm 5.0$	-0.60	-0.92	-2.18	0.46	-4.57	
转换效率		$\geq 85\%$	/	/	/	/	/	不适用
动态校准仪流量误差		$\pm 1\%$	/	/	/	/	/	



附表2 硫化氢监测系统指标验证数据汇总

指标名称		本标准指标	验证结果						备注
			型号 T	型号 U	型号 V	型号 W	型号 X	型号 Y	
线性度	相关系数	$\geq 0.999$	0.9999	0.9999	1.0000	0.9999	0.9803	/	1 台超标
	斜率	$1 \pm 0.05$	0.99	1.01	0.99	0.99	-1.31	/	1 台超标
	截距/nmol/mol	$\pm 2.0$	1.43	-2.65	1.22	0.83	1.00	/	1 台超标
零点噪声/nmol/mol		$\leq 0.5$	0.51	0.04	0.09	0.08	0.70	0.04	2 台超标
检出限/nmol/mol		$\leq 1.0$	1.01	0.09	0.18	0.17	1.40	0.08	2 台超标
示值误差	20%量程	$\pm 5\%$	-3.6%	-11.8%	7.6%	7.5%	-4.5%	1.3%	3 台超标
	80%量程	$\pm 5\%$	0.2%	-3.5%	0.2%	1.8%	-1.9%	0.6%	
精密度	20%量程	$\leq 5\%$	2.0%	0.7%	0.7%	1.1%	1.7%	0.7%	
	80%量程	$\leq 3\%$	0.5%	0.9%	0.5%	0.6%	2.5%	0.4%	
24 h 漂移	零点/nmol/mol	$\pm 2.0$	0.74	0.30	-1.50	0.71	-3.84	0.30	1 台超标
	20%量程/nmol/mol	$\pm 3.0$	-1.00	-1.70	-0.60	0.20	9.07	0.50	1 台超标
	80%量程/nmol/mol	$\pm 5.0$	0.37	-2.70	4.10	4.90	-29.79	-1.40	1 台超标
转换效率		$\geq 90\%$	98.0%	84.6%	96.1%	94.9%	94.9%	97.9%	1 台超标
动态校准仪流量误差		$\pm 1\%$	-0.5%	0.5%	0.0%	/	/	0.0%	

## 6 仪器验证原始数据

### 6.1 线性度

附表3 氨监测系统线性度原始数据表

型号 A		型号 B		型号 C		型号 D		型号 E		型号 F		型号 G		型号 H		型号 I	
标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol
0	0.00	0	0.02	0	1.90	0	2.30	0	0.02	0	1.50	0	-0.11	0	0.90	0	0.00
30	31.30	30	33.60	30	30.50	30	30.60	30	29.68	30	30.20	30	29.36	30	31.30	30	29.87
60	58.90	60	61.30	60	62.10	60	57.90	60	60.99	60	57.60	60	61.20	60	59.80	60	58.83
90	87.30	90	90.50	90	86.50	90	86.50	90	90.45	90	91.50	90	85.00	90	90.80	90	86.66
120	117.30	120	121.60	120	119.70	120	119.50	120	119.70	120	119.40	120	117.90	120	121.10	120	116.27
150	148.60	150	152.10	150	146.60	150	150.60	150	150.20	150	151.50	150	150.10	150	150.70	150	145.42
180	179.20	180	179.30	180	176.10	180	181.20	180	179.70	180	182.00	180	177.00	180	181.10	180	174.03
<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	0.97	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	1.01	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	0.97
<i>b</i> /nmol/ mol	-0.56	<i>b</i> /nmol/ mol	1.30	<i>b</i> /nmol/ mol	1.73	<i>b</i> /nmol/ mol	-0.25	<i>b</i> /nmol/ mol	0.23	<i>b</i> /nmol/ mol	-0.27	<i>b</i> /nmol/ mol	-0.89	<i>b</i> /nmol/ mol	0.69	<i>b</i> /nmol/ mol	0.34
<i>r</i>	0.9998	<i>r</i>	0.9998	<i>r</i>	0.9997	<i>r</i>	0.9995	<i>r</i>	1.0000	<i>r</i>	0.9997	<i>r</i>	0.9995	<i>r</i>	1.0000	<i>r</i>	1.0000

续表

型号 J		型号 K		型号 M		型号 N		型号 O		型号 P		型号 Q		型号 R		型号 S	
标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol	标气 /nmol/ mol	读数 /nmol/ mol
0	1.00	0	0.57	0	0.29	0	0.00	0	0.00	0	-0.14	0.0	-0.30	0	0.08	0	3.60
30	29.73	30	33.65	30	29.87	30	41.00	19.8	20.20	30	29.32	41.3	43.00	30	30.70	30	33.90
60	58.15	60	64.24	60	59.76	60	84.00	39.7	43.00	60	57.54	82.7	87.20	60	61.00	60	63.94
90	85.85	90	93.17	90	89.51	90	105.00	59.5	62.70	90	89.85	124.0	124.00	90	90.94	90	89.85
120	116.26	120	123.46	120	121.24	120	131.00	99.8	99.70	120	118.36	165.3	168.70	120	121.99	120	122.84
150	146.10	150	152.86	150	151.47	150	158.00	119.6	119.50	150	149.42	206.7	207.30	150	151.50	150	152.40
180	175.50	180	181.53	180	179.55	180	184.00	139.5	141.10	180	178.92	/	/	180	181.02	180	181.29
<i>k</i>	0.97	<i>k</i>	0.99	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	0.97	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	1.00	<i>k</i>	0.98
<i>b</i> /nmol/ mol	0.30	<i>b</i> /nmol/ mol	3.24	<i>b</i> /nmol/ mol	0.11	<i>b</i> /nmol/ mol	12.49	<i>b</i> /nmol/ mol	1.09	<i>b</i> /nmol/ mol	-1.00	<i>b</i> /nmol/ mol	1.29	<i>b</i> /nmol/ mol	0.70	<i>b</i> /nmol/ mol	4.16
<i>r</i>	0.9999	<i>r</i>	0.9998	<i>r</i>	0.9999	<i>r</i>	0.9940	<i>r</i>	0.9996	<i>r</i>	0.9999	<i>r</i>	0.9997	<i>r</i>	1.0000	<i>r</i>	0.9998

附表4 硫化氢监测系统线性度原始数据表

型号 T		型号 U		型号 V		型号 W		型号 X	
标气/nmol/mol	读数/nmol/mol	标气/nmol/mol	读数/nmol/mol	标气/nmol/mol	读数/nmol/mol	标气/nmol/mol	读数/nmol/mol	标气/nmol/mol	读数/nmol/mol
0	1.71	0		0	1.59	0	1.70	0	2.01
30	31.16	30	28.90	30	30.32	30	30.10	40	35.12
60	59.35	60	56.70	60	60.76	60	60.89	80	74.10
90	92.16	90	87.80	90	90.49	90	89.10	120	117.43
120	121.27	120	117.20	120	121.60	120	119.50	160	156.91
150	151.10	150	148.80	150	150.56	150	151.00	/	/
180	179.37	180	179.30	180	179.48	180	180.00	/	/
<i>k</i>	0.99	<i>k</i>	1.01	<i>k</i>	0.99	<i>k</i>	0.99	<i>k</i>	0.98
<i>b</i> /nmol/mol	1.43	<i>b</i> /nmol/mol	-2.65	<i>b</i> /nmol/mol	1.22	<i>b</i> /nmol/mol	0.83	<i>b</i> /nmol/mol	-1.31
<i>r</i>	0.9999	<i>r</i>	0.9999	<i>r</i>	1.0000	<i>r</i>	0.9999	<i>r</i>	0.9990

## 6.2 零点噪声和检出限

附表5 氨监测系统零点噪声和检出限原始数据表

单位: nmol/mol

数据序号	读数																
	型号 A	型号 B	型号 C	型号 D	型号 E	型号 F	型号 G	型号 H	型号 I	型号 J	型号 K	型号 L	型号 M	型号 O	型号 P	型号 Q	型号 S
1	-0.51	0.20	0.70	0.62	-1.52	0.48	0.03	0.90	0.29	0.10	0.11	3.32	0.33	0.12	-0.04	0.25	-0.09
2	-0.53	0.20	0.90	0.62	-1.54	0.48	0.04	0.90	0.31	0.12	0.78	3.99	0.33	-0.23	0.12	-1.16	0.01
3	-0.58	0.30	0.90	0.62	-1.57	1.75	0.04	0.90	0.35	0.10	0.61	3.85	0.30	-0.02	0.10	0.01	0.24
4	-0.64	0.30	1.00	0.62	-1.58	0.79	0.05	0.80	0.31	0.13	0.27	1.83	0.27	-0.09	0.11	1.96	0.22
5	-0.62	0.30	1.20	0.62	-1.57	0.32	0.05	0.85	0.32	0.14	0.35	1.81	0.22	-0.21	0.03	-0.42	0.04
6	-0.47	0.30	1.30	0.61	-1.56	0.15	0.06	0.90	0.30	0.13	0.62	6.02	0.19	-0.33	0.05	0.49	0.14
7	-0.44	0.30	1.10	0.62	-1.56	0.99	0.11	0.90	0.30	0.12	0.53	6.09	0.16	-0.28	-0.07	-1.04	0.15
8	-0.48	0.40	1.20	0.63	-1.54	1.85	0.13	0.90	0.32	0.13	0.97	4.29	0.13	-0.27	-0.06	-0.28	0.24
9	-0.57	0.50	1.00	0.69	-1.53	0.84	0.22	0.90	0.34	0.13	0.48	2.07	0.12	-0.48	-0.18	0.05	-0.09
10	-0.62	0.50	1.00	0.72	-1.54	-0.06	0.15	0.85	0.33	0.11	0.18	4.27	0.11	-0.17	-0.01	0.11	0.35
11	-0.61	0.60	0.90	0.72	-1.53	-0.12	0.22	0.80	0.31	0.12	0.08	7.01	0.13	-0.46	-0.02	0.59	-0.02
12	-0.58	0.60	0.70	0.72	-1.54	0.23	0.26	0.80	0.26	0.15	0.14	5.87	0.15	0.50	-0.03	-3.71	0.09
13	-0.51	0.50	0.70	0.71	-1.52	0.16	0.22	0.80	0.36	0.13	0.93	3.60	0.17	0.18	0.05	-0.45	0.04
14	-0.57	0.50	0.50	0.71	-1.52	0.20	0.08	0.80	0.36	0.14	0.57	5.28	0.21	0.32	-0.05	-1.38	-0.01
15	-0.52	0.50	0.20	0.71	-1.53	0.23	0.11	0.80	0.31	0.13	0.75	6.22	0.23	0.48	-0.02	1.83	-0.29
16	-0.67	0.50	0.10	0.70	-1.52	0.28	0.14	0.72	0.29	0.14	0.28	5.66	0.21	-0.35	-0.14	1.53	-0.48
17	-0.53	0.50	0.10	0.73	-1.49	0.23	0.16	0.70	0.36	0.11	0.61	5.18	0.21	-0.04	-0.10	-1.21	-0.58
18	-0.61	0.50	0.40	0.73	-1.47	0.23	0.09	0.77	0.31	0.10	0.62	6.93	0.23	0.25	-0.17	-0.96	-0.24
19	-0.52	0.50	0.30	0.74	-1.49	0.28	0.09	0.80	0.35	0.14	0.55	7.83	0.24	0.67	-0.04	-0.07	-0.19
20	-0.63	0.50	0.30	0.74	-1.51	0.25	0.06	0.80	0.31	0.12	0.61	5.80	0.25	0.12	-0.01	0.30	-0.19

数据序号	读数																
	型号 A	型号 B	型号 C	型号 D	型号 E	型号 F	型号 G	型号 H	型号 I	型号 J	型号 K	型号 L	型号 M	型号 O	型号 P	型号 Q	型号 S
21	-0.72	0.50	0.30	0.75	-1.52	0.31	0.04	0.80	0.31	0.11	0.28	5.05	0.26	0.10	-0.13	-1.52	-0.59
22	-0.65	0.40	0.60	0.74	-1.54	0.32	0.08	0.80	0.31	0.12	0.11	3.75	0.29	0.78	-0.04	0.15	-0.55
23	-0.62	0.40	0.80	0.73	-1.57	0.29	0.07	0.80	0.33	0.16	0.03	3.48	0.31	0.83	-0.12	-0.80	-0.54
24	-0.56	0.50	0.90	0.72	-1.57	0.30	0.07	0.90	0.26	0.11	0.13	4.68	0.30	0.29	-0.06	-0.98	-0.50
25	-0.57	0.50	0.90	0.71	-1.59	0.30	0.09	0.90	0.35	0.12	0.39	1.81	0.28	0.66	-0.03	-2.07	-0.49
零点噪声	0.13	0.11	0.36	0.05	0.03	0.48	0.07	0.06	0.03	0.02	0.27	1.63	0.07	0.38	0.08	1.23	0.30
检出限	0.27	0.23	0.72	0.10	0.06	0.95	0.13	0.12	0.06	0.03	0.55	3.25	0.14	0.77	0.16	2.46	0.60

附表6 硫化氢监测系统零点噪声和检出限原始数据表

单位: nmol/mol

数据序号	读数					
	型号 T	型号 U	型号 V	型号 W	型号 X	型号 Y
1	0.21	0.10	0.65	0.62	5.75	0.12
2	0.23	0.10	0.59	0.65	6.18	0.11
3	0.59	0.10	0.53	0.59	5.10	0.14
4	0.60	0.10	0.56	0.53	5.26	0.05
5	0.54	0.10	0.50	0.56	6.15	0.07
6	0.45	0.10	0.44	0.50	5.21	0.10
7	-0.21	0.10	0.45	0.44	5.79	0.00
8	-0.33	0.20	0.40	0.45	5.33	0.02
9	0.32	0.10	0.39	0.40	5.64	0.06
10	0.30	0.10	0.49	0.39	5.36	0.07
11	0.30	0.10	0.49	0.49	5.99	0.13
12	0.04	0.10	0.41	0.49	6.38	0.13
13	0.05	0.10	0.50	0.41	4.92	0.07
14	0.45	0.20	0.46	0.50	5.35	0.03
15	0.56	0.20	0.41	0.46	6.51	0.00
16	0.11	0.20	0.49	0.41	6.34	0.03
17	0.35	0.20	0.53	0.49	5.97	0.02
18	0.74	0.10	0.51	0.53	5.84	0.01
19	0.70	0.10	0.54	0.51	6.35	0.01
20	0.80	0.10	0.56	0.54	7.23	0.02
21	-0.10	0.10	0.51	0.56	6.39	0.05

数据序号	读数					
	型号 T	型号 U	型号 V	型号 W	型号 X	型号 Y
22	-0.88	0.20	0.54	0.51	6.71	0.05
23	-0.89	0.10	0.65	0.54	7.17	0.07
24	-0.67	0.10	0.72	0.65	7.45	0.05
25	-0.73	0.10	0.72	0.72	6.88	0.08
零点噪声	0.51	0.04	0.09	0.08	0.70	0.04
检出限	1.01	0.09	0.18	0.17	1.40	0.08



### 6.3 示值误差和精密度

附表7 氨监测系统20%量程示值误差和精密度原始数据表

单位: nmol/mol

数据序号	型号 A	型号 B	型号 C	型号 D	型号 E	型号 F	型号 G	型号 H	型号 I	型号 J	型号 K	型号 L	型号 M	型号 N	型号 O	型号 P	型号 Q	型号 R	型号 S
1	39.07	39.96	42.03	39.99	41.04	39.88	39.88	39.53	35.95	35.65	41.38	56.00	46.67	32.00	41.12	39.86	42.10	50.25	42.25
2	39.28	40.27	40.67	39.76	41.00	40.27	39.70	39.55	35.52	35.32	42.28	54.24	44.66	33.00	40.44	39.86	41.29	50.18	42.39
3	42.40	39.70	39.28	38.65	40.24	39.89	39.13	39.82	35.69	35.40	41.14	51.62	43.93	30.00	40.12	40.02	42.24	50.58	42.27
4	40.29	38.59	41.26	38.51	41.20	39.71	39.03	38.51	35.97	35.72	41.82	53.79	43.48	28.00	40.54	40.02	41.67	50.70	42.51
5	39.17	39.14	39.73	39.52	40.40	39.98	40.20	41.04	35.90	35.68	41.47	52.79	42.73	29.00	41.22	40.11	41.38	50.83	40.52
6	38.97	39.56	40.04	39.13	39.42	40.59	40.30	39.77	35.72	35.46	41.08	53.51	41.74	29.00	40.75	39.96	42.67	50.74	41.08
平均值	39.86	39.54	40.50	39.26	40.55	40.05	39.71	39.70	35.79	35.54	41.53	53.66	43.87	30.17	40.70	39.97	41.89	50.55	41.84
标气浓度	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	50	40	40	40	40	41.07	50	40
示值误差	-0.3%	-1.2%	1.3%	-1.9%	1.4%	0.1%	-0.7%	-0.7%	-10.5%	-11.2%	3.8%	7.3%	9.7%	-24.6%	1.7%	-0.1%	2.0%	1.1%	4.6%
精密度	3.3%	1.5%	2.5%	1.5%	1.7%	0.8%	1.3%	2.0%	0.5%	0.5%	1.1%	2.7%	3.9%	6.4%	1.0%	0.2%	1.3%	0.5%	2.0%

附表8 氨监测系统80%量程示值误差和精密度原始数据表

单位：nmol/mol

数据序号	型号 A	型号 B	型号 C	型号 D	型号 E	型号 F	型号 I	型号 J	型号 R
1	159.35	160.98	158.14	159.67	158.03	160.76	154.09	153.51	161.50
2	159.07	159.50	156.52	160.42	158.42	160.88	153.45	153.38	161.71
3	158.78	159.26	154.44	160.97	158.70	160.85	153.49	153.31	161.63
4	159.74	157.58	153.06	160.75	158.61	160.92	153.98	153.66	161.70
5	159.98	159.02	156.50	160.89	158.86	160.79	153.84	153.53	161.73
6	160.78	159.04	160.10	161.65	158.53	160.71	153.37	153.30	161.73
平均值	159.62	159.23	156.46	160.73	158.53	160.82	153.70	153.45	161.67
标气浓度	160	160	160	160	160	160	160	160	160
示值误差	-0.2%	-0.5%	-2.2%	0.5%	-0.9%	0.5%	-3.9%	-4.1%	1.0%
精密度	0.4%	0.7%	1.6%	0.4%	0.2%	0.0%	0.2%	0.1%	0.1%

附表9 硫化氢监测系统20%量程示值误差和精密度原始数据表

单位：nmol/mol

数据序号	型号 T	型号 U	型号 V	型号 W	型号 X	型号 Y
1	39.66	35.50	42.82	42.80	37.93	40.90
2	38.08	35.50	42.68	42.46	37.85	40.52
3	38.31	35.40	42.94	42.90	37.59	40.28
4	38.56	35.30	43.16	43.44	38.02	40.30
5	37.55	35.20	43.14	42.70	38.39	40.33
6	39.22	34.80	43.50	43.68	39.44	40.83
平均值	38.56	35.28	43.04	43.00	38.20	40.53
标气浓度	40	40	40	40	40	40
示值误差	-3.6%	-11.8%	7.6%	7.5%	-4.5%	1.3%
精密度	2.0%	0.7%	0.7%	1.1%	1.7%	0.7%

附表10 硫化氢监测系统80%量程示值误差和精密度原始数据表

单位：nmol/mol

数据序号	型号 T	型号 U	型号 V	型号 W	型号 X	型号 Y
1	160.28	152.40	160.28	163.30	159.40	159.69
2	160.77	153.14	160.77	161.80	160.20	161.34
3	159.79	154.18	159.79	162.00	159.85	161.14
4	159.04	154.76	159.04	163.20	157.99	161.42
5	161.29	155.74	161.29	164.18	152.65	161.62
6	161.18	156.14	161.18	162.50	151.50	160.93
平均值	160.39	154.39	160.39	162.83	156.93	161.03
标气浓度	160	160	160	160	160	160
示值误差	0.2%	-3.5%	0.2%	1.8%	-1.9%	0.6%
精密度	0.5%	0.9%	0.5%	0.6%	2.5%	0.4%

## 6.4 24 h 漂移

附表11 氨监测系统24 h漂移原始数据表

单位: nmol/mol

型号	序号	24 h 漂移前			24 h 漂移后			24 h 漂移		
		零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程
型号 A	1	-1.71	41.54	162.61	-0.54	40.12	160.63	1.17	-1.42	-1.98
	2	-1.70	40.06	162.06	-0.50	40.08	161.64	1.20	0.02	-0.42
	3	-1.72	39.71	162.32	-0.58	38.96	162.29	1.14	-0.75	-0.03
								1.20	-1.42	-1.98
型号 B	1	0.00	41.80	165.20	0.40	39.14	160.90	0.40	-2.66	-4.30
	2	0.03	40.20	160.10	0.32	39.56	155.10	0.29	-0.64	-5.00
	3	-0.03	38.60	160.70	0.48	40.02	158.47	0.51	1.42	-2.23
								0.51	-2.66	-5.00
型号 C	1	0.81	42.7	163.93	0.00	39.73	162.74	-0.81	-2.97	-1.19
	2	0.83	41.66	160.50	-0.80	40.04	160.32	-1.63	-1.62	-0.18
	3	0.84	39.1	159.30	-0.40	39.76	165.13	-1.24	0.66	5.83
								-1.63	-2.97	5.83
型号 D	1	0.20	44.70	162.40	1.20	39.52	164.50	1.00	-5.18	2.10
	2	-0.21	41.80	161.00	1.22	39.13	159.80	1.43	-2.67	-1.20
	3	0.50	39.20	162.60	1.18	39.54	159.73	0.68	0.34	-2.87
								1.43	-5.18	-2.87
型号 E	1	0.02	42.47	161.95	-1.54	40.4	158.79	-1.56	-2.07	-3.16
	2	0.02	39.95	159.63	-1.62	39.42	161.89	-1.64	-0.53	2.26
	3	0.01	38.77	160.26	-1.52	39.32	161.63	-1.53	0.55	1.37
								-1.64	-2.07	-3.16

型号	序号	24 h 漂移前			24 h 漂移后			24 h 漂移		
		零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程
型号 F	1	0.201411	40.21	160.85	1.00	39.88	159.83	0.80	-0.33	-1.02
	2	0.62	40.02	160.41	0.54	40.27	161.39	-0.08	0.25	0.97
	3	0.79	40.32	161.39	0.25	39.89	161.39	-0.54	-0.44	0.00
								0.80	-0.44	-1.02
型号 G	1	0.01	41.20	161.01	0.04	40.20	160.97	0.03	-1.00	-0.04
	2	0.12	43.56	160.67	0.46	40.30	159.70	0.34	-3.26	-0.97
	3	0.33	39.41	162.74	0.04	40.40	160.39	-0.29	0.99	-2.35
								0.34	-3.26	-2.35
型号 H	1	0.10	41.24	161.45	0.90	39.77	158.70	0.80	-1.47	-2.75
	2	0.12	40.53	160.88	0.18	39.00	159.32	0.06	-1.53	-1.56
	3	0.22	40.04	160.14	0.56	39.81	160.39	0.34	-0.23	0.25
								0.80	-1.53	-2.75
型号 I	1	0.62	35.90	153.84	0.29	35.76	153.33	-0.33	-0.13	-0.51
	2	0.59	35.72	153.37	0.31	35.50	153.00	-0.28	-0.22	-0.37
	3	0.58	35.88	153.24	0.35	36.80	153.89	-0.23	0.92	0.65
								-0.33	0.92	0.65
型号 J	1	0.12	35.68	153.53	0.28	35.46	153.10	0.16	-0.22	-0.43
	2	0.16	35.46	153.30	0.29	35.70	153.20	0.12	0.24	-0.10
	3	0.11	35.60	153.21	0.29	35.62	153.01	0.18	0.02	-0.20
								0.18	0.24	-0.43
型号 K	1	0.50	41.7	161.47	0.51	41.38	161.65	0.01	-0.32	0.18
	2	0.46	42.9	163.60	0.50	42.28	164.21	0.04	-0.62	0.61
	3	0.53	42.1	166.07	0.52	41.14	162.91	-0.01	-0.96	-3.16

型号	序号	24 h 漂移前			24 h 漂移后			24 h 漂移		
		零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程
								0.04	-0.96	-3.16
型号 L	1	3.69	39.83	168.53	1.63	42.53	160.36	-2.06	2.70	-8.17
	2	3.72	39.43	163.74	1.64	39.61	157.99	-2.08	0.18	-5.75
	3	3.74	41.42	165.50	1.61	39.03	156.10	-2.13	-2.39	-9.40
								-2.13	2.70	-9.40
型号 M	1	0.26	40.28	161.67	-0.29	42.66	163.12	-0.55	2.38	1.45
	2	0.29	40.23	161.71	-0.27	42.64	163.20	-0.56	2.41	1.49
	3	0.31	40.16	161.28	-0.26	42.64	163.27	-0.57	2.48	1.99
								-0.57	2.48	1.99
型号 N	1	0.00	29.00	157.00	0.00	32.00	155.00	0.00	3.00	-2.00
	2	0.00	28.00	157.00	0.00	33.00	155.00	0.00	5.00	-2.00
	3	0.00	24.00	158.00	0.00	30.00	157.00	0.00	6.00	-1.00
								0.00	6.00	-2.00
型号 O	1	-0.62	40.8	160.9	-0.04	39.9	160.50	0.58	-0.90	-0.40
	2	-0.59	40.5	160.30	-0.02	40.2	159.70	0.57	-0.30	-0.60
	3	-0.63	40.9	159.80	-0.06	40.3	160.10	0.57	-0.60	0.30
								0.58	-0.90	-0.60
型号 P	1	0.63	40.1	159.96	0.06	40.11	160.62	-0.57	0.01	0.66
	2	0.62	40.1	159.98	0.04	39.96	160.79	-0.58	-0.14	0.81
	3	0.63	40.18	160.40	0.08	40.03	159.48	-0.55	-0.15	-0.92
								-0.58	-0.15	-0.92
型号 Q	1	-0.01	41.46	164.32	0.19	41.38	165.88	0.20	-0.08	1.56
	2	-0.05	41.4	165.47	0.25	42.67	166.24	0.30	1.27	0.77

型号	序号	24 h 漂移前			24 h 漂移后			24 h 漂移		
		零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程
	3	-0.30	41.76	164.64	0.24	41.2	162.46	0.54	-0.56	-2.18
								0.54	1.27	-2.18
型号 R	1	0.56	40.23	161.71	0.00	40.95	161.97	-0.56	0.72	0.26
	2	0.61	40.14	161.63	0.00	40.73	161.94	-0.61	0.59	0.31
	3	0.53	40.2	161.70	0.00	40.81	162.16	-0.53	0.61	0.46
								-0.61	0.72	0.46
型号 S	1	2.87	43.38	158.67	0.06	42.25	154.10	-2.81	-1.13	-4.57
	2	2.85	42.25	160.18	0.06	42.39	157.27	-2.79	0.14	-2.91
	3	2.88	41.26	162.13	0.05	42.27	158.24	-2.83	1.01	-3.89
								-2.83	-1.13	-4.57



附表12 硫化氢监测系统24 h漂移原始数据表

单位: nmol/mol

型号	序号	24 h 漂移前			24 h 漂移后			24 h 漂移		
		零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程
型号 T	1	0.84	40.39	159.93	0.33	39.39	160.13	-0.51	-1.00	0.20
	2	0.96	40.46	160.50	1.01	39.55	160.63	0.05	-0.91	0.13
	3	0.44	40.57	160.50	1.18	40.58	160.87	0.74	0.01	0.37
								0.74	-1.00	0.37
型号 U	1	0.1	37.1	161.2	0.3	35.4	158.90	0.20	-1.70	-2.30
	2	0.20	36.9	160.70	0.20	35.2	159.80	0.00	-1.70	-0.90
	3	0.10	36.9	159.90	0.40	35.4	157.20	0.30	-1.50	-2.70
								0.30	-1.70	-2.70
型号 V	1	0.4	41.4	160.2	-0.5	41.8	164.30	-0.90	0.40	4.10
	2	0.90	41.3	162.20	-0.60	41.7	164.50	-1.50	0.40	2.30
	3	0.60	42.2	161.50	-0.60	41.6	165.10	-1.20	-0.60	3.60
								-1.50	-0.60	4.10
型号 W	1	0.11	41.8	161.3	0.12	41.7	165.10	0.01	-0.10	3.80
	2	0.19	41.7	161.40	0.90	41.8	166.20	0.71	0.10	4.80
	3	0.30	41.4	161.80	0.77	41.6	166.70	0.47	0.20	4.90
								0.71	0.20	4.90
型号 X	1	5.99	35.12	156.91	2.15	30.52	127.12	-3.84	-4.60	-29.79
	2	2.15	30.52	127.12	4.35	33.47	153.60	2.20	2.95	26.49
	3	4.35	32.15	220.33	5.04	41.22	225.78	0.68	9.07	5.45
								-3.84	9.07	-29.79
型号 Y	1	0.30	40.20	160.30	0.60	40.40	160.60	0.30	0.20	0.30
	2	0.40	40.40	159.80	0.50	40.60	159.30	0.10	0.20	-0.50

型号	序号	24 h 漂移前			24 h 漂移后			24 h 漂移		
		零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程	零点	20%量程	80%量程
	3	0.30	40.90	158.40	0.20	41.40	157.00	-0.10	0.50	-1.40
								0.30	0.50	-1.40

## 6.5 转换效率

附表13 氨监测系统转换效率原始数据表

型号	80%量程氨读数/nmol/mol	160 nmol/mol 一氧化氮读数 /nmol/mol	氨/一氧化氮	转换效率
型号 A	151.36	162.05	93.4%	92.1%
	148.26	162.82	91.1%	
	149.51	162.63	91.9%	
型号 B	140.16	160.85	87.1%	87.1%
	136.80	160.25	85.4%	
	141.32	159.02	88.9%	
型号 C	149.88	161.01	93.1%	90.3%
	146.28	160.55	91.1%	
	138.54	160.01	86.6%	
型号 D	126.96	160.44	79.1%	79.5%
	127.28	159.46	79.8%	
	127.50	159.98	79.7%	
型号 F	144.22	160.31	90.0%	90.3%
	144.59	159.51	90.6%	
	144.43	159.80	90.4%	
	155.07	157.97	98.2%	
	155.37	158.32	98.1%	

附表14 硫化氢监测系统转换效率原始数据表

型号	80%量程硫化氢读数/nmol/mol	160 nmol/mol 二氧化硫读数 /nmol/mol	硫化氢/二氧化硫	转换效率
型号 T	154.47	159.27	97.0%	98.0%
	156.22	158.61	98.5%	
	157.87	160.14	98.6%	
型号 U	135.12	160.32	84.3%	84.6%
	134.00	158.10	84.8%	
	135.50	160.10	84.6%	
型号 V	154.00	160.10	96.2%	96.1%
	153.51	160.04	95.9%	
	153.84	160.11	96.1%	
型号 W	152.30	160.10	95.1%	94.9%
	152.38	160.33	95.0%	
	151.62	160.21	94.6%	
型号 X	152.30	160.10	95.1%	94.9%
	152.38	160.33	95.0%	
	151.62	160.21	94.6%	
型号 Y	154.30	158.53	97.3%	97.9%
	155.07	157.97	98.2%	
	155.37	158.32	98.1%	

## 6.6 动态校准仪流量误差

附表15 氨、硫化氢监测系统动态校准仪流量误差原始数据表

型号 A	大流量质量流量计			小流量质量流量计			型号 G	大流量质量流量计			小流量质量流量计		
	发生流量：50%满量程 5 L			发生流量：50%满量程 25 mL				发生流量：50%满量程 5 L			发生流量：50%满量程 50 mL		
测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差	测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差
1	1.994	1.999	0.22%	79.8	79.9	0.13%	1	5	5	0.00%	50.3	50	0.60%
2	1.996	1.998	0.11%	79.8	79.9	0.13%	2	5	5	0.00%	50.4	50	0.80%
3	1.996	1.997	0.03%	79.8	79.9	0.13%	3	5	5	0.00%	50.4	50	0.80%
平均值			0.12%	平均值		0.13%	平均值			0.00%	平均值		0.70%
型号 B	大流量质量流量计			小流量质量流量计			型号 H	大流量质量流量计			小流量质量流量计		
	发生流量：50%满量程 5 L			发生流量：50%满量程 50 mL				发生流量：80%满量程 3 L			发生流量：80%满量程 500 mL		
测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差	测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差
1	5	5	0.00%	50.2	50	-0.40%1	1	2.40	2.4	0.00%	402.8	400	-0.70%
2	5	5	0.00%	50.2	50	-0.40%	2	2.42	2.4	-0.10%	403.6	400	-0.90%
3	5	5	0.00%	50.1	50	-0.20%	3	2.40	2.4	0.00%	401.4	400	-0.40%
平均值			0.00%	平均值		-0.30%	平均值			-0.10%	平均值		-0.90%

续表

型号 C	大流量质量流量计			小流量质量流量计			型号 T	大流量质量流量计			小流量质量流量计		
	发生流量: 50%满量程 5 L			发生流量: 50%满量程 50 mL				发生流量: 50%满量程 5 L			发生流量: 50%满量程 50 mL		
测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差	测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差
1	5	5	0.00%	50.1	50	0.20%	1	2.0033	1.9950	-0.40%	20.2	20.2	0.00%
2	5	5	0.00%	50.1	50	0.20%	2	2.0021	1.9950	-0.40%	20.2	20.2	0.00%
3	5	5	0.00%	50.2	50	0.40%	3	2.0084	1.9950	-0.70%	20.1	20.1	0.00%
平均值			0.00%	平均值		0.30%	平均值			-0.50%	平均值		0.00%
型号 D	大流量质量流量计			小流量质量流量计			型号 U	大流量质量流量计			小流量质量流量计		
	发生流量: 50%满量程 5 L			发生流量: 25%满量程 25 mL				发生流量: 50%满量程 5 L			发生流量: 50%满量程 50 mL		
测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差	测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差
1	5	5	0.00%	25.0	25	0.00%	1	5	5	0.00%	50	50.2	0.40%
2	5	5	0.00%	25.1	25	-0.40%	2	5	5	0.00%	50	50.3	0.60%
3	5	5	0.00%	25.1	25	-0.40%	3	5	5	0.00%	50	50.3	0.60%
平均值			0.00%	平均值		-0.30%	平均值			0.00%	平均值		0.50%

续表

型号 E	大流量质量流量计			小流量质量流量计			型号 V	大流量质量流量计			小流量质量流量计		
	发生流量: 50%满量程 5 L			发生流量: 50%满量程 25 mL				发生流量: 50%满量程 5 L			发生流量: 50%满量程 50 mL		
测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差	测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差
1	4.99	5	0.20%	24.9	25	-0.40%	1	5	5	0.00%	50	50	0.00%
2	4.99	5	0.20%	24.9	25	-0.40%	2	5	5	0.00%	50	50	0.00%
3	4.98	5	0.40%	24.9	25	-0.40%	3	5	5	0.00%	50	50	0.00%
平均值			0.30%	平均值		-0.40%	平均值			0.00%	平均值		0.00%
型号 F	大流量质量流量计			小流量质量流量计			型号 Y	大流量质量流量计			小流量质量流量计		
	发生流量: 50%满量程 5 L			发生流量: 50%满量程 50 mL				发生流量: 50%满量程 5 L			发生流量: 50%满量程 50 mL		
测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差	测试序号	标准流量 计读数/L	动态校准 仪读数/L	相对误差	标准流量 计读数 /ml	动态校准 仪读数 /ml	相对误差
1	5	5	0.00%	50.0	50	0.00%	1	5	5	0.00%	50	50	0.00%
2	5	5	0.00%	50.1	50	-0.20%	2	5	5	0.00%	50	50	0.00%
3	5	5	0.00%	50.1	50	-0.20%	3	5	5	0.00%	50	50	0.00%
平均值			0.00%	平均值		-0.10%	平均值			0.00%	平均值		0.00%