

# DB3502

## 福建省厦门市地方标准

DB3502/T 145—2024

### 环境空气和废气 硫化氢等气态污染物的测定 开放光程紫外吸收光谱法

Ambient air and waste gas -Determination of gaseous pollutants such as sulfureted hydrogen etc Open-Path ultraviolet absorption spectrometry

2024 - 10 - 12 发布

2024 - 10 - 12 实施

## 目 次

前 言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 方法原理 .....	2
5 干扰与消除 .....	2
6 试剂和材料 .....	2
7 仪器和设备 .....	2
8 测量步骤 .....	3
9 结果计算与表示 .....	4
10 精密度与准确度 .....	4
11 质量控制和质量保证 .....	4
12 注意事项 .....	4
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限 .....	5
附录 B（规范性附录）点位布设技术要求 .....	6
附录 C（资料性附录）19 种气态污染物的特征吸收波段 .....	9
附录 D（资料性附录）19 种气态污染物的特征吸收光谱 .....	10

## 前 言

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

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由厦门市环境监测站提出。

本文件由厦门市生态环境局归口。

本文件起草单位：厦门市环境监测站、青岛博睿光电科技有限公司、厦门元甲电子科技有限公司

本文件主要起草人：黄全佳、林国辉、郭振铎、林汉龙、张学敏、黄飞扬、叶荣森、黄冬伟、王树德。

# 环境空气和废气 硫化氢等气态污染物的测定 开放光程紫外吸收光谱法

## 1 范围

本文件规定了环境空气和废气中硫化氢等气态污染物的开放光程紫外吸收光谱法。

本文件适用于环境空气和废气中硫化氢、氨、甲胺、二甲胺、三甲胺、二甲二硫醚、甲硫醇、甲硫醚、二硫化碳、苯乙烯、甲醛、苯、甲苯、二甲苯、苯酚、苯胺、硝基苯、1,3-丁二烯、异戊二烯等 19 种气态污染物的测定，其他气态污染物若通过验证也可用本方法测定。

本文件检出限和测定下限见附录 A。

## 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/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 589 突发环境事件应急监测技术规范

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**测量光程** Measuring Optical Path

由光源发射端到接收端所经过的路径长度。

### 3.2

**开放光程** Open Optical Path

仪器测量污染物的光程处在开放的环境中。

### 3.3

**开放光程分析仪器** Open Optical Analyzers

采用发射端发射光束经开放环境到接收端的方法来测定该开放光程上气态污染物平均浓度的仪器。

### 3.4

#### 零气 Zero Gas

不含待测气态污染物的气体，使用纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气。

### 3.5

#### 测量光谱 Measurement Spectra

待测目标物经开放光程分析仪器测得的光谱。

### 3.6

#### 标准光谱 Standard Spectrum

从化学库或标准文献中获得的单一气体的标准吸收光谱。

### 3.7

#### 等效浓度 Equivalent Concentration

在开放光程分析仪器测量光路中放置校准池，通入标准气体，根据测量光程与校准池长度的比例将标准气体浓度值转化为实际校准浓度值。

## 4 方法原理

开放光程分析仪器（以下简称分析仪器）发射端发射光束经开放环境到接收端，该开放光程上气态污染物吸收与之对应特征吸收峰的紫外光获得测量光谱，通过比对测量光谱与分析仪器中标准物质的标准光谱，由朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律进行定量分析，得出气态污染物的浓度。

## 5 干扰与消除

5.1 两种或多种气态污染物紫外光谱吸收峰重叠时，影响测定结果，应内置相关污染物标准光谱，通过选取不同波段光谱或者多元分析等方式去除干扰。

5.2 空气中大气分子、气溶胶粒子等影响测定结果，应通过滤波等方式去除干扰。

## 6 试剂和材料

6.1 氮气（ $N_2$ ）：纯度 $\geq 99.99\%$ ；

6.2 标准气体：标定、校准分析仪器的有证标准气体，不确定度 $\leq 5\%$ ，氮气做平衡气。

## 7 仪器和设备

### 7.1 气体监测系统配置

图1和图2给出了一个开放光程气体分析仪的两种基本配置。

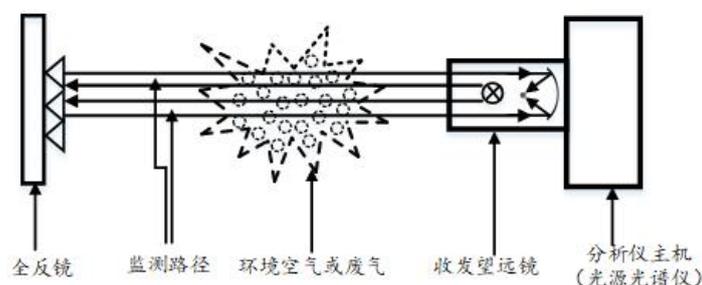


图1. 光源和探测器在同一光学测量路径两端的结构示意图

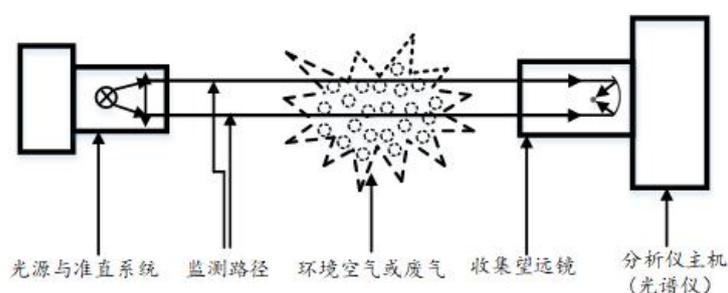


图2. 光源和探测器在同一光学测量路径一端的结构示意图

## 7.2 辅助设备

7.2.1 温度计：测量环境温度，测量范围（-30~50）℃，精度±0.5℃。

7.2.2 大气压计：测量环境大气压，测量范围（50~107）kPa，精度±0.1 kPa。

7.2.3 湿度计：测量环境湿度，测量范围（0~100）%RH，精度±5%。

## 8 测量步骤

8.1 按照相关监测技术规范的要求，进行点位布设，详见附录B。

8.2 启动分析仪器，按照分析仪器使用说明进行光路调节。

8.3 记录测量光程的距离，精确到测量光程的1%。

8.4 预热稳定后，用氮气（6.1）或按照仪器使用说明进行系统调零。

8.5 开始测量，测量结果应取至少1 min的平均值。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 定性结果

通过工作软件对气体中目标化合物和标准谱图库中的定量标准物质吸收光谱图进行自动匹配，根据匹配结果拟合度的高低，进一步进行人工谱图分析比对，最终得出定性分析结果。

硫化氢等19种气态污染物的特征吸收波段见附录C，特征吸收光谱见附录D。

### 9.2 定量结果

根据样品谱图定性分析结果，可通过工作软件自动计算目标化合物的定量结果。分析仪器测量结果

以参比状态下的质量浓度表示。当分析仪器显示单位为 nmol/mol 时，按式(9.1) 换算成参比状态(298.15 K, 101.325 kPa) 下的质量浓度。

$$C_M = C_V \times \frac{M}{24.5} \quad (9.1)$$

式中：  $C_M$ ——目标化合物质量浓度，  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$C_V$ ——目标化合物体积比浓度， nmol/mol；

$M$ ——目标化合物的分子量， g/mol；

24.5——参比状态 (298.15 K, 101.325 kPa) 下， 气态污染物的摩尔体积， L/mol。

### 9.3 结果表示

结果的小数点后位数与方法检出限一致， 最多保留3位有效数字。

## 10 精密度与准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室分别对浓度为  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  的统一标准样品分别进行了 6 次重复测定， 实验室内相对标准偏差分别为 1.4%~12%、1.2%~12%、1.2%~13%； 实验室间相对标准偏差分别为 3.4%~8.8%、4.5%~13%、2.2%~14%； 重复性限分别为  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $12 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ； 再现性限分别为  $4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $13 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

### 10.2 准确度

6 家实验室对  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  的统一样品进行了 6 次重复测定， 平均空白加标回收率范围分别为： 95.4%~104%、96.1%~101%、96.3%~102%。

## 11 质量控制和质量保证

为保证测量结果的准确性， 使用标准物质进行量值溯源； 每半年对仪器性能进行1次校准； 当仪器重要零部件经过维修或更换后， 需进行重新标定。

## 12 注意事项

12.1 测量路径内不得存在障碍物， 当障碍物不可避免时， 其遮挡光束的能量损失不能超过 10%。

12.2 测量时应保证分析仪器的供电、光强等参数稳定， 同时确认环境的湿度、雨雾、沙尘等条件是否符合要求。

12.3 本标准用于应急监测时， 监测人员应采取必要的防护措施。

12.4 测量结果应处于有效测量光程量程内。

12.5 测量时分析仪器的光学接收系统应避免太阳直射， 可背对太阳或使用遮阳板。

12.6 测量时应避免光学收发系统震动。

## 附录 A

(规范性附录)

## 方法检出限和测定下限

本方法的检出限和测定下限如表 A.1 所示。

表 A.1 方法检出限和测定下限 (200 m 光程)

单位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 

化合物名称	分子式	检出限	测定下限
硫化氢	$\text{H}_2\text{S}$	5	20
氨气	$\text{NH}_3$	4	16
甲胺	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	3	12
二甲胺	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3	12
三甲胺	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	6	24
二甲二硫醚	$\text{CH}_3\text{SSCH}_3$	5	20
甲硫醇	$\text{CH}_3\text{SH}$	4	16
甲硫醚	$\text{CH}_3\text{SCH}_3$	3	12
二硫化碳	$\text{CS}_2$	1	4
苯乙烯	$\text{C}_8\text{H}_8$	4	16
甲醛	$\text{CH}_2\text{O}$	4	20
苯	$\text{C}_6\text{H}_6$	3	12
甲苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	3	12
对二甲苯	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	5	20
苯酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	5	20
苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4	16
硝基苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	5	20
1,3-丁二烯	$\text{C}_4\text{H}_6$	5	20
异戊二烯	$\text{C}_5\text{H}_8$	4	16

**附录 B**  
**(规范性附录)**  
**点位布设技术要求**

**B.1 环境空气监测**

**B.1.1 一般原则**

**B.1.1.1** 采样点位应根据监测任务的目的、要求布设，必要时进行现场踏勘后确定。

**B.1.1.2** 所选点位应具有较好的代表性，监测数据能客观反映一定空间范围内空气质量水平或空气中所测污染物浓度水平。

**B.1.1.3** 监测点位的布设和数量应满足监测目的及任务要求。

**B.1.2 监测点位布设技术要求**

**B.1.2.1** 监测点应地处相对安全、交通便利、电源和防火措施有保障的地方。

**B.1.2.2** 监测点采样口周围水平面应保证有 270° 以上的捕集空间，不能有阻碍空气流动的高大建筑、树木或其他障碍物。

**B.1.2.3** 如果采样口一侧靠近建筑，采样口周围水平面应有 180° 以上的自由空间。

**B.1.2.4** 从采样口到附近最高障碍物之间的水平距离，应为该障碍物与采样口高度差的两倍以上，或从采样口到建筑物顶部与地平线的夹角小于 30°。

**B.1.2.5** 样口距地面高度在 1.5~15 m 范围内，距支撑物表面 1 m 以上。有特殊监测要求时，应根据监测目的进行调整。

**B.1.3 采样口位置应符合下列要求**

**B.1.3.1** 对于手工间断采样，其采样口离地面的高度应在 1.5~15 米范围内。

**B.1.3.2** 对于自动监测，其采样口或监测光束离地面的高度应在 3~15 米范围内。

**B.1.3.3** 针对道路交通的污染监控点，其采样口离地面的高度应在 2~5 米范围内。

**B.1.3.4** 在保证监测点具有空间代表性的前提下，若所选点位周围半径 300~500 米范围内建筑物平均高度在 20 米以上，无法按满足 1.3.1、1.3.2 条的高度要求设置时，其采样口高度可以在 15~25 米范围内选取。

**B.1.3.5** 在建筑物上安装监测仪器时，监测仪器的采样口离建筑物墙壁、屋顶等支撑物表面的距离应大于 1 米。

**B.1.3.6** 使用开放光程监测仪器进行空气质量监测时，在监测光束能完全通过的情况下，允许监测光束从日平均机动车流量少于 10,000 辆的道路上空、对监测结果影响不大的小污染源和少量未达到间隔距离要求的树木或建筑物上空穿过，穿过的合计距离，不能超过监测光束总光程长度的 10%；

**B.1.3.7** 污染监控点的具体设置原则根据监测目的由地方环境保护行政主管部门确定。针对道路交通的污染监控点，采样口距道路边缘距离不得超过 20 米；

**B.1.3.8** 开放光程监测仪器发射端到接收端之间的监测光束仰角不应超过 15°。

**B.2 废气监测**

**B.2.1 采样位置**

**B.2.1.1** 避开对测试人员操作有危险的场所。

**B.2.1.2** 采样位置悠闲选择在垂直管段，避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。

**B.2.1.3** 采样位置设在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径，和距上述部件上游不小于 3 倍直径处。

B.2.1.4 采样断面的气流速度最好在 5m/s 以上。

B.2.1.5 如很难满足上述要求，但采样断面与弯头距离至少是烟道直径的 1.5 倍，适当增加测点数量和采样频次。

B.2.1.6 避开涡流区

B.2.1.7 采样平台：不小于 1.5m<sup>2</sup>，1.1m 的护栏和 10cm 的脚部挡板，承重 200kg/m<sup>2</sup>，采样孔距平台面为 1.2~1.3m。

B.2.2 采样孔

B.2.2.1 采样口内径不小于 80mm，采样孔管长不大于 50mm。

B.2.2.2 仅用于气态污染的采样孔，内径不小于 40mm。

B.2.2.3 对正压下输送高温或有毒气体的烟道，应采用带有闸板阀的密封采样孔。

B.2.3 采样点

B.2.3.1 圆形烟道：将烟道分成适当数量的等面积同心环，各测点在各环等面积中心线与呈垂直相交的两条直径线的交点上，其中一条直径线应在预期浓度变化最大的平面内。

B.2.3.2 矩形或方形烟道：将烟道断面分成适当数量的等面积小块，各块中心即为测点，原则上测点不超过 20 个。

B.3 无组织排放监测

B.3.1 单位周界监控点的设置方法

B.3.1.1 单位周界监控点的设置原则

a) 一般应设于排放源下风向的单位周界外 10m 范围内，但若现场条件不允许（例如周界沿河岸分布），可将监控点移至周界内侧。

b) 监控点应设于周界浓度最高点。

c) 若经估算预测，无组织排放的最大落地浓度区域超出 10m 范围之外，将监控点设置在该区域之内。

d) 为了确定浓度的最高点，实际监控点最多可设置 4 个。

e) 设点高度范围为 1.5m 至 15m。

B.3.1.2 设点示意图

a. 当具有明显风向和风速时，可参考图 B.1 设点。

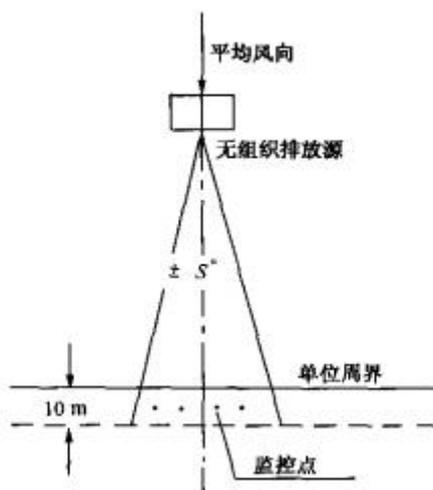


图 B.1 一般情况下单位周界的监控点设置示意图

b. 当无明显风向和风速时，可根据情况于可能的浓度最高处设置 4 个点。

c. 由 4 个监控点分别测得的结果，以其中的浓度最高点计值。

**B.3.2** 在排放源上、下风向分别设置参照点和监控点的方法

**B.3.2.1** 下列各点为必须遵循的原则：

a) 于无组织排放源的上风向设参照点，下风向设监控点。

b) 监控点应设于排放源下风向的浓度最高点，不受单位周界的限制。

c) 为了确定浓度最高点，监控点最多可设 4 个。

d) 参照点应以不受被测无组织排放源影响，可以代表监控点的背景浓度为原则。参照点只设 1 个。

e) 监控点和参照点距无组织排放最近不应小于 2m。

**B.3.2.2** 当具有明显风向和风速时，可参考图 B.2 设点。

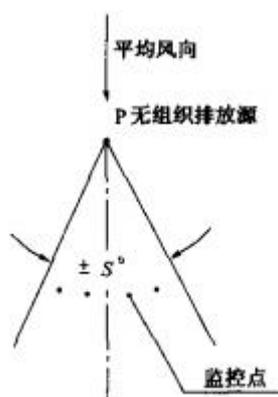


图 B.2 一般情况下排放源上、下风向的监控点设置示意图

**B.3.2.3** 以 4 个监控点中的浓度最高点测值与参照点浓度之差计值。

## 附录 C

## (资料性附录)

## 19 种气态污染物的特征吸收波段

表 C.1 中给出了 19 种气态污染物的特征吸收波段。

表 C.1 19 种气态污染物的特征吸收波段

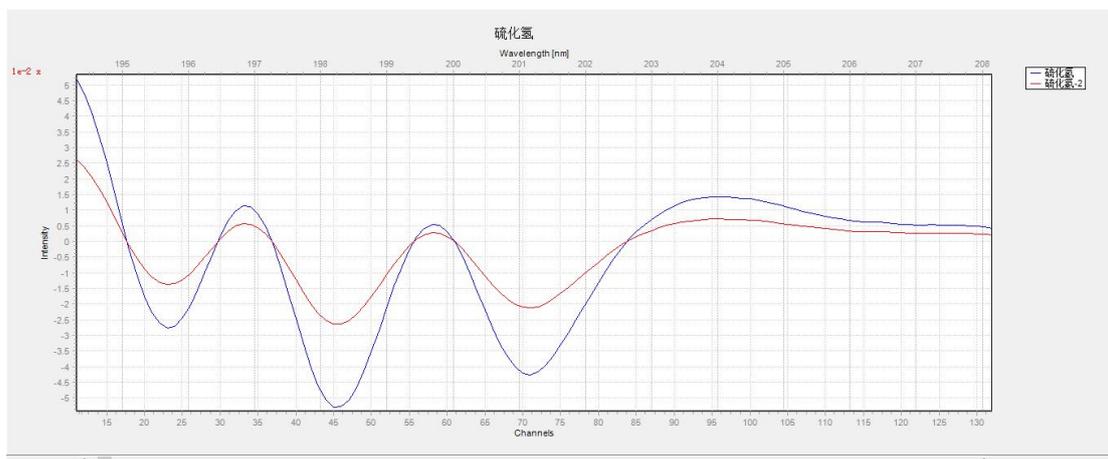
化合物名称	分子式	吸收波段
硫化氢	H <sub>2</sub> S	(185-230) nm
氨	NH <sub>3</sub>	(185-220) nm
甲胺	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	(190-230) nm
二甲胺	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(190-210) nm
三甲胺	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	(185-280) nm
二甲二硫	CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	(185-230) nm
甲硫醇	CH <sub>3</sub> SH	(180-240) nm
甲硫醚	CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	(185-270) nm
二硫化碳	CS <sub>2</sub>	(185-220) nm, (310-350) nm
苯乙烯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	(185-280) nm
甲醛	CH <sub>2</sub> O	(260-340) nm
苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(185-210) nm, (240-280) nm
甲苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	(240-280) nm
对二甲苯	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	(200-270) nm
苯酚	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	(200-280) nm
苯胺	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	(205-295) nm
硝基苯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	(190-210) nm
1,3-丁二烯	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	(190-220) nm
异戊二烯	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	(190-220) nm

## 附录 D

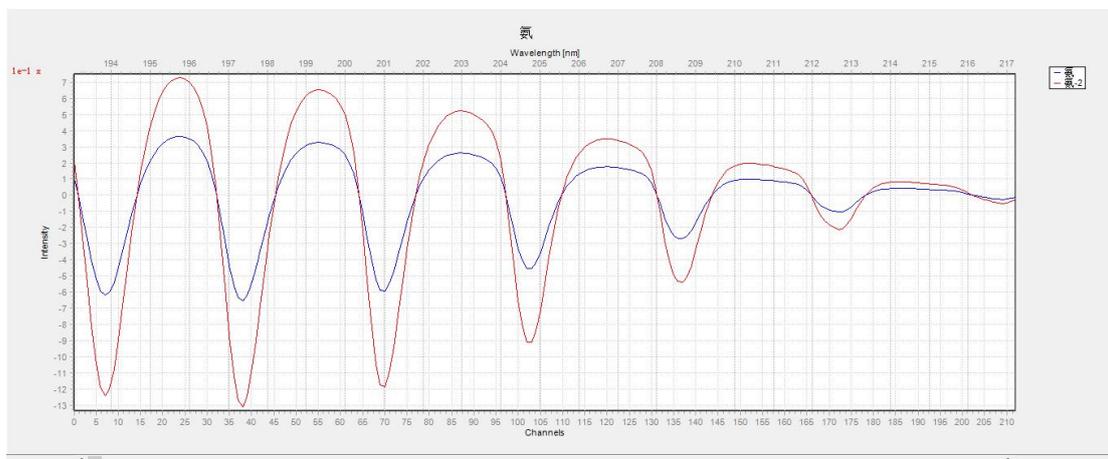
(资料性附录)

## 19 种气态污染物的特征吸收光谱

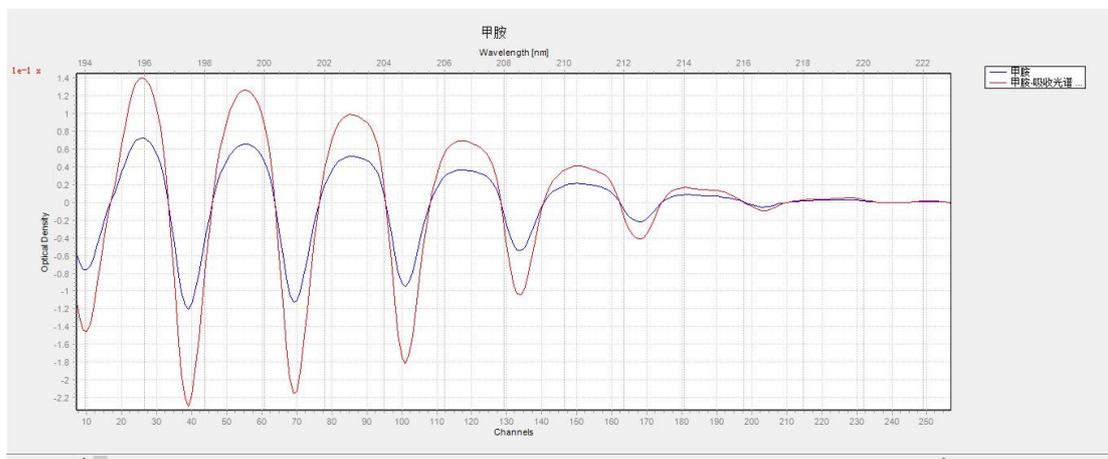
图 D.1-D.19 中给出了 19 种气态污染物的特征吸收光谱。（光源：氘灯，测量光程：12 米）



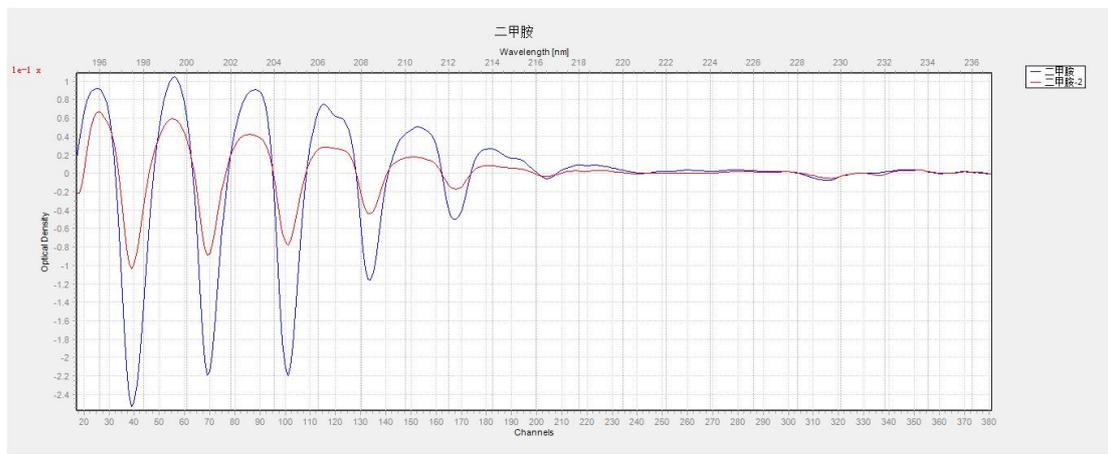
图D.1 不同浓度标准物质硫化氢的特征吸收光谱



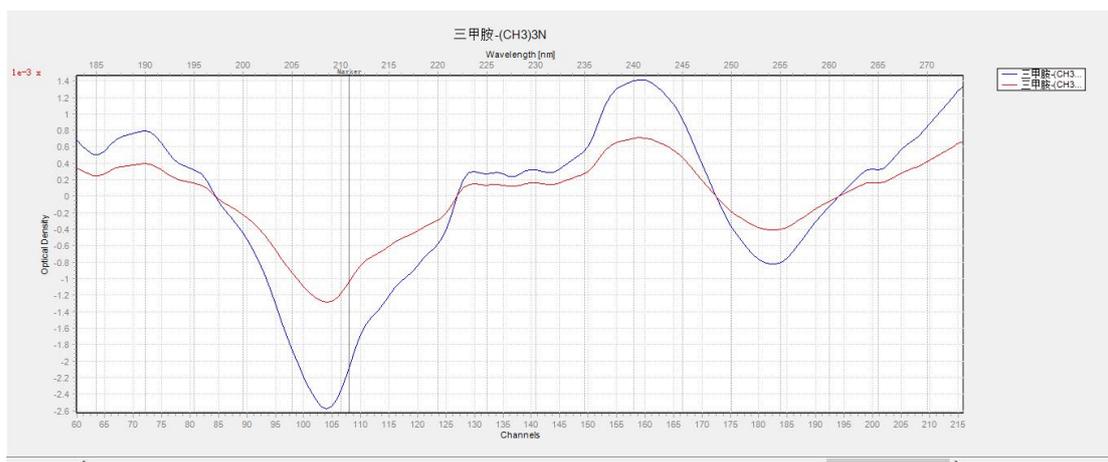
图D.2 不同浓度标准物质氨的特征吸收光谱



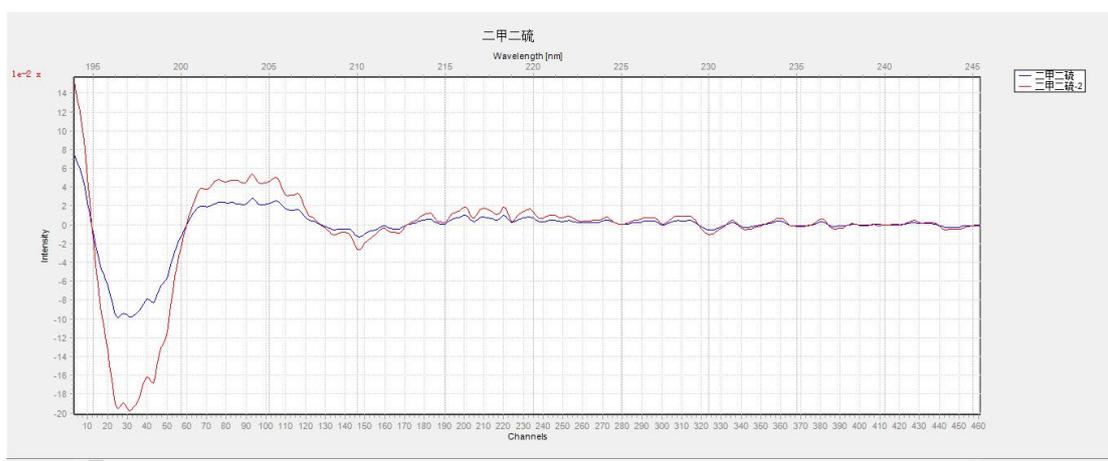
图D.3 不同浓度标准物质甲胺的特征吸收光谱



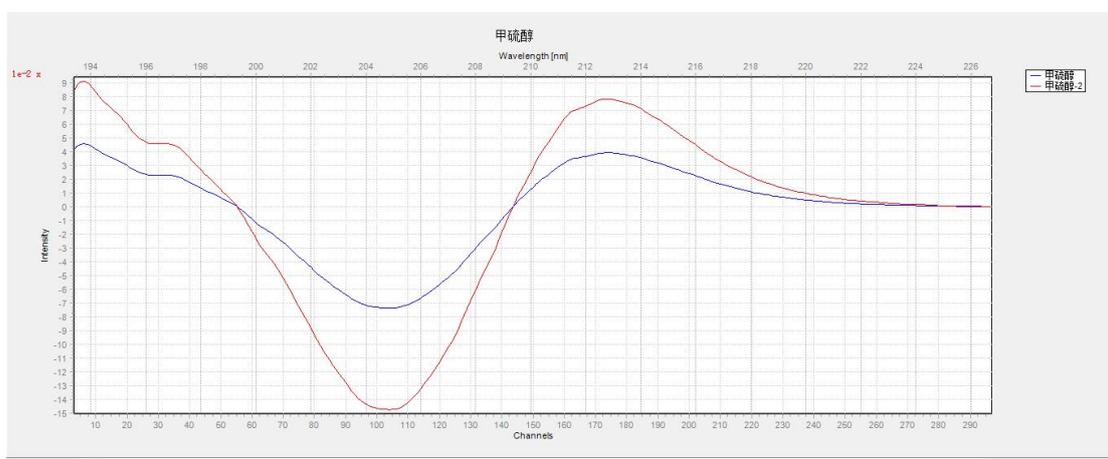
图D.4 不同浓度标准物质二甲胺的特征吸收光谱



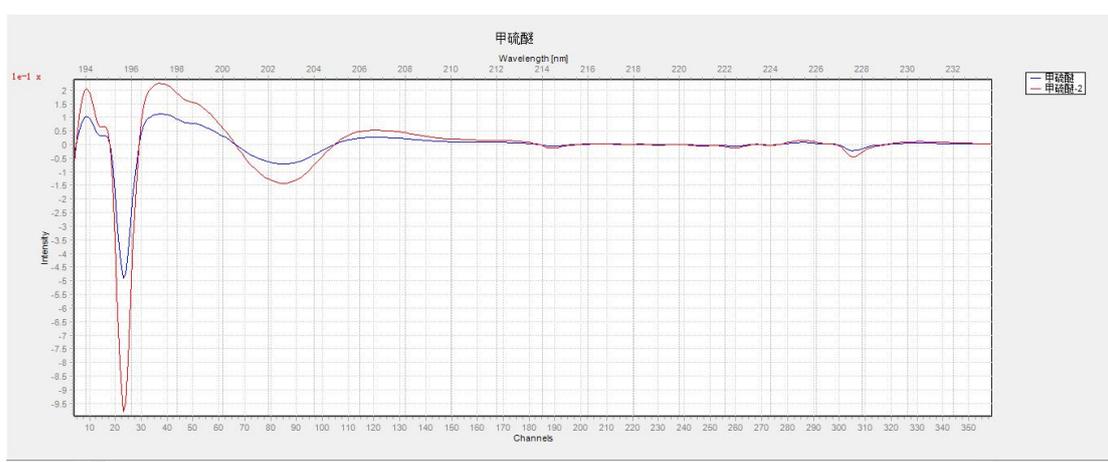
图D.5 不同浓度标准物质三甲胺的特征吸收光谱



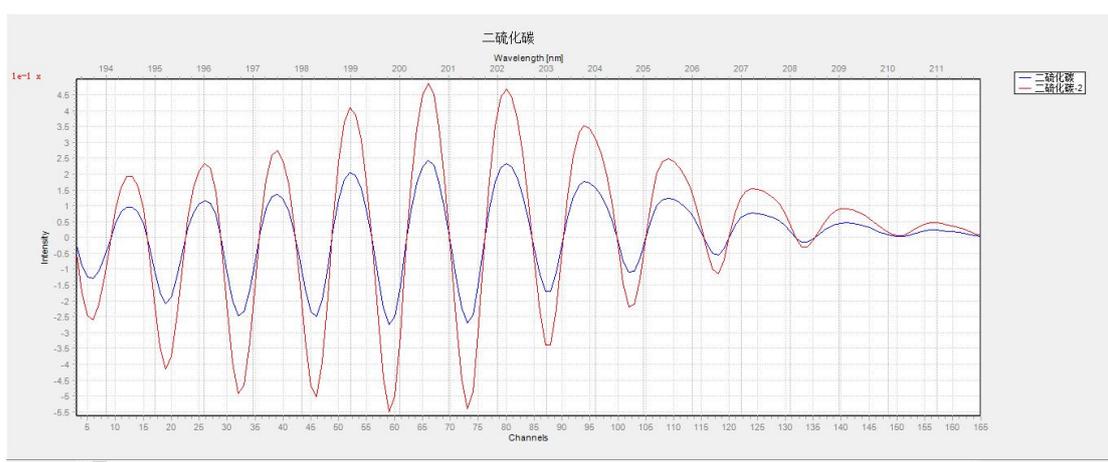
图D.6 不同浓度标准物质二甲二硫的特征吸收光谱



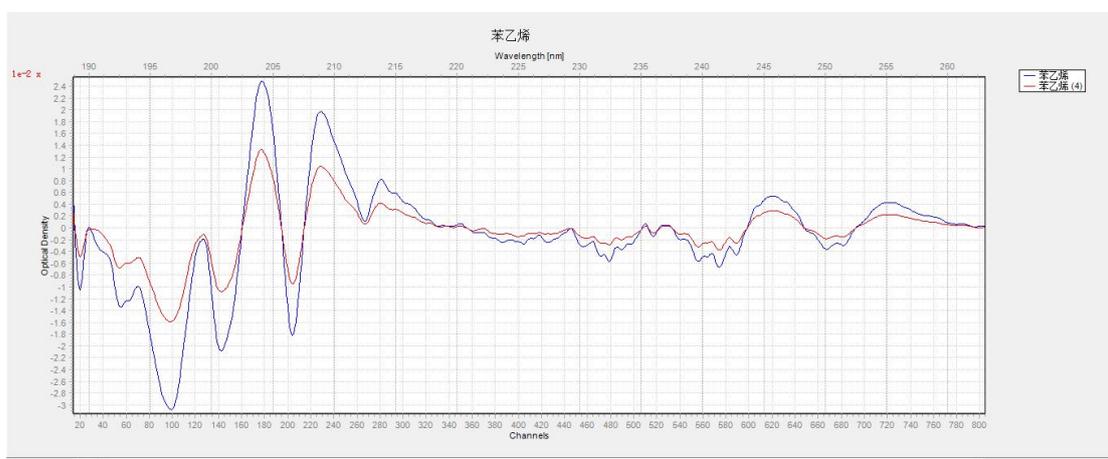
图D.7 不同浓度标准物质甲硫醇的特征吸收光谱



图D.8 不同浓度标准物质甲硫醚的特征吸收光谱



图D.9 不同浓度标准物质二硫化碳的特征吸收光谱



图D.10 不同浓度标准物质苯乙烯的特征吸收光谱

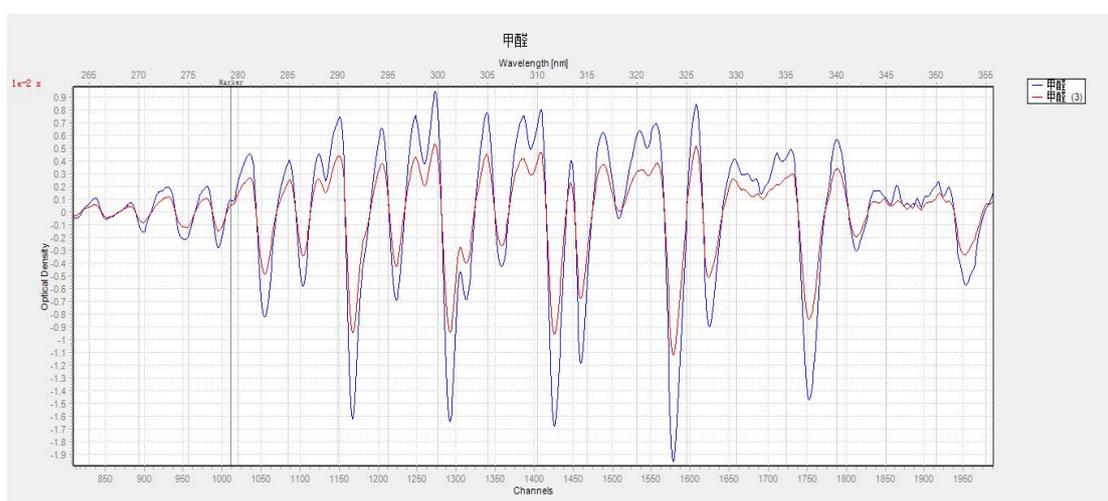


图 D.11 不同浓度标准物质甲醛的特征吸收光谱

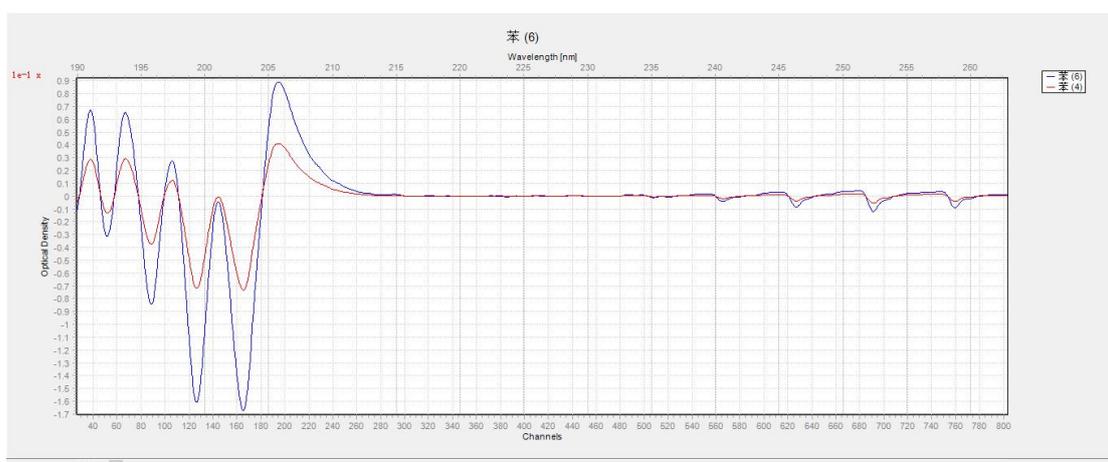


图 D.12 不同浓度标准物质苯的特征吸收光谱

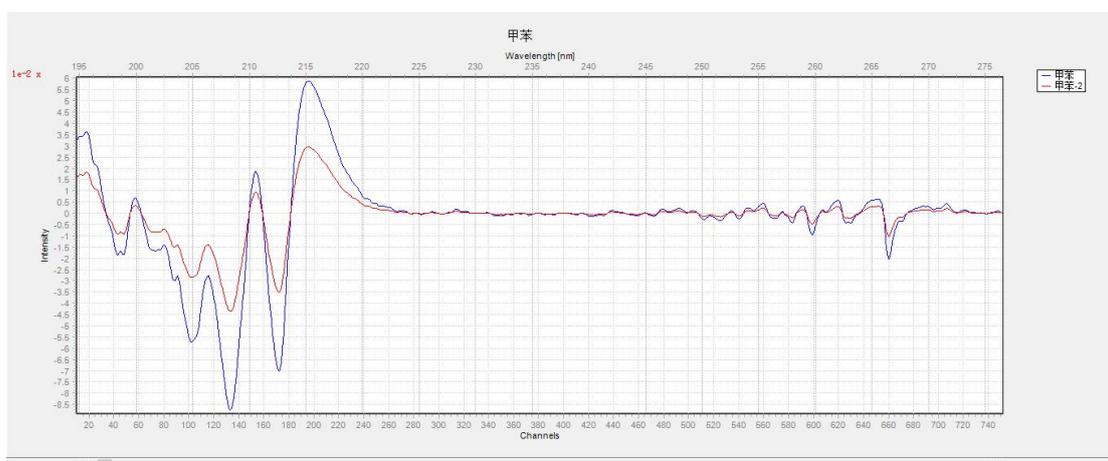


图 D.13 不同浓度标准物质甲苯的特征吸收光谱

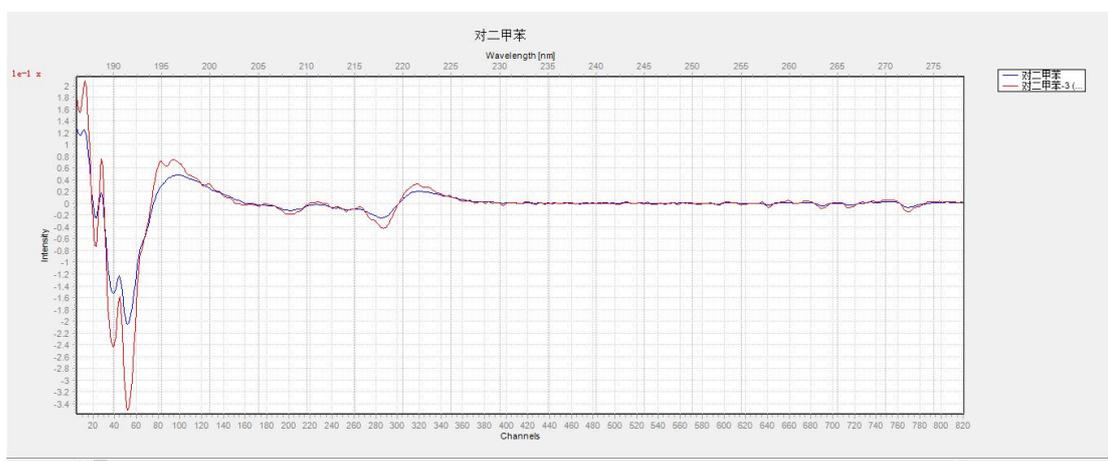


图 D.14 不同浓度标准物质对二甲苯的特征吸收光谱

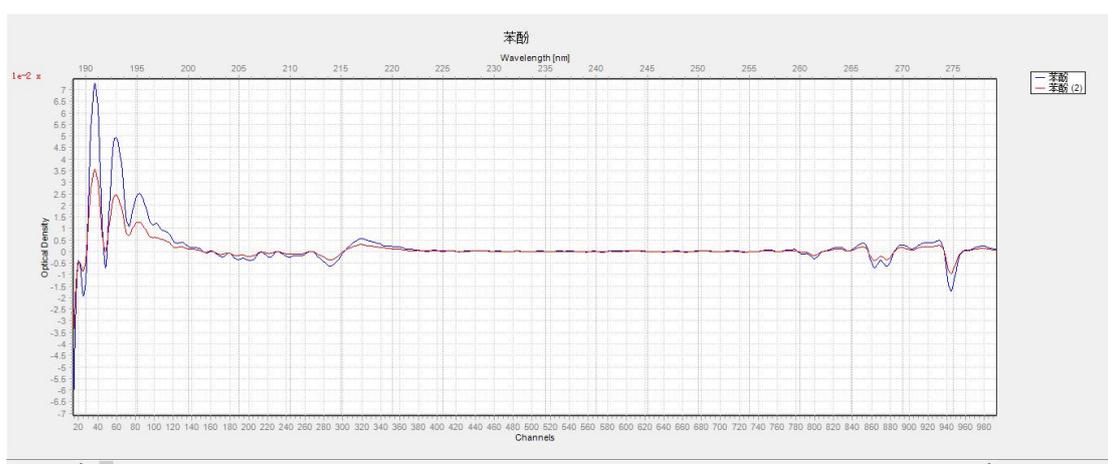


图 D.15 不同浓度标准物质苯酚的特征吸收光谱

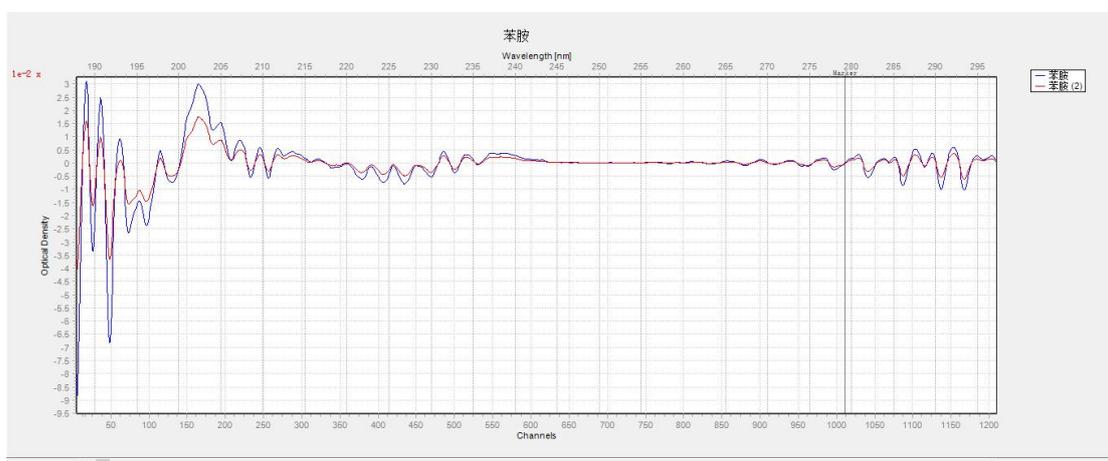


图 D.16 不同浓度标准物质苯胺的特征吸收光谱

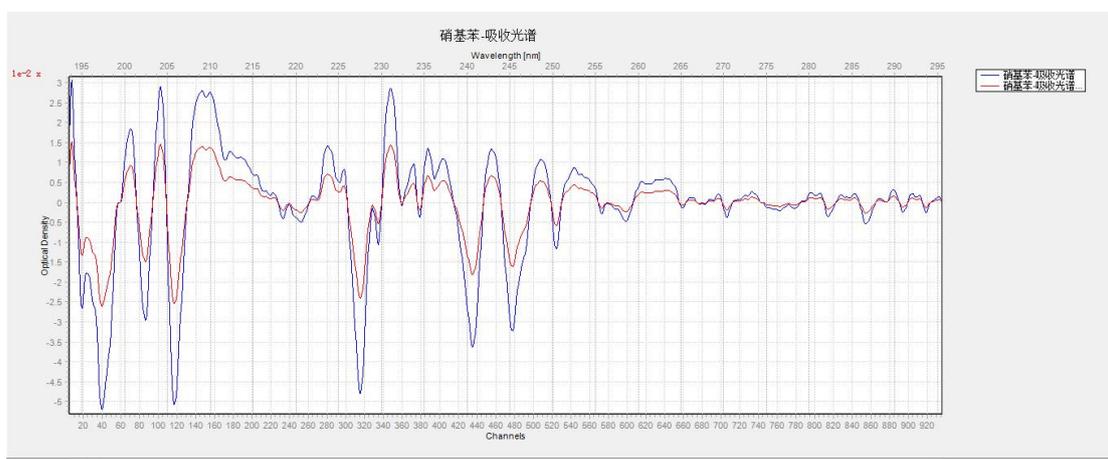


图 D.17 不同浓度标准物质硝基苯的特征吸收光谱



图 D.18 不同浓度标准物质 1,3-丁二烯的特征吸收光谱

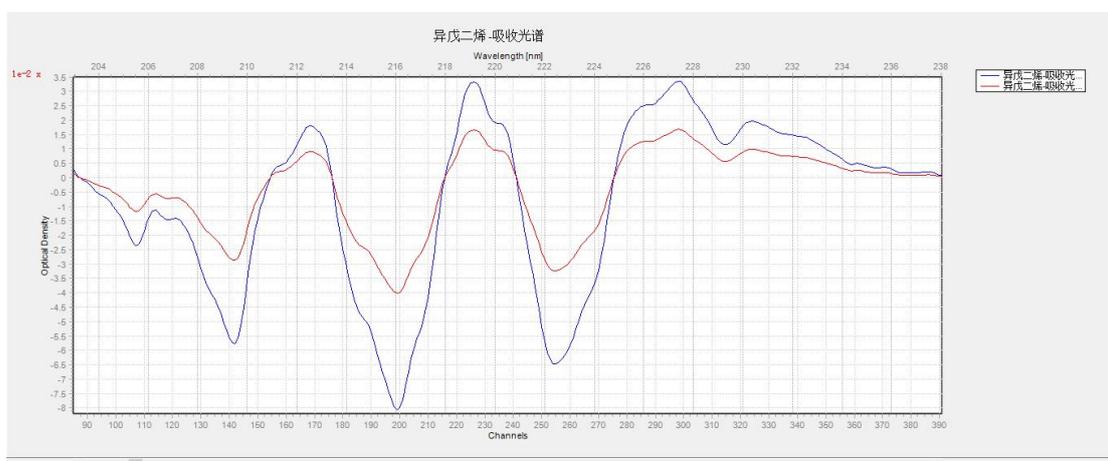


图 D.19 不同浓度标准物质异戊二烯的特征吸收光谱