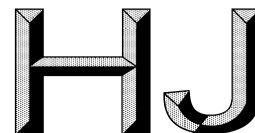


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-202□

固定污染源废气 气态污染物（SO₂、NO、 NO₂、CO、CO₂）的测定 便携式傅里叶变 换红外光谱法

Stationary source emission—Determination of gaseous pollutants (SO₂, NO, NO₂, CO,
CO₂) -Portable fourier transform infrared spectroscopy method

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生 态 环 境 部 发 布

目 次

1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语及定义.....	1
4 方法原理.....	2
5 干扰及消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 采样和测定.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 注意事项.....	6
附录 A（规范性附录） 方法的检出限和测定下限.....	7
附录 B（资料性附录） 精密度和准确度.....	8
附录 C（资料性附录） 现场测试前后仪器性能审查结果.....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范固定污染源中气态污染物的便携式仪器测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫、一氧化氮和二氧化氮（总称为氮氧化物）、一氧化碳、二氧化碳5种气态污染物的便携式傅里叶变换红外光谱法。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心、上海市黄浦区环境监测站、上海市宝山区环境监测站、上海市松江区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站。

本标准生态环境部 202□年□□月□□日批准。

本标准自 202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 气态污染物 (SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂) 的测定

便携式傅里叶变换红外光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫、一氧化氮和二氧化氮(总称为氮氧化物)、一氧化碳、二氧化碳 5 种气态污染物的便携式傅里叶变换红外光谱法。

本标准适用于固定污染源废气中二氧化硫、一氧化氮和二氧化氮(总称为氮氧化物)、一氧化碳、二氧化碳的测定。

本方法检出限和测定下限见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件,其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ 75 固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测技术规范

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 1011 环境空气和废气 挥发性有机物组分 便携式傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法

3 术语及定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

校准量程 calibration span

校准用标准气体浓度值,校准量程(以下用C.S.表示)应小于或等于分析仪内存标准谱图对应的最高浓度点。

3.2

示值误差 error of indication

标准气体直接导入分析仪的测定结果与标准气体浓度值之间的绝对误差或相对误差。

3.3

系统偏差 systematic bias

标准气体直接导入分析仪（直接测定模式）得到的测定结果与标准气体由采样管导入分析仪（系统测定模式）得到的测定结果之间的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。

3.4

零点漂移 zero drift

在测试前、后，分析仪对同一零点气的测定结果的差值与校准量程的百分比。

3.5

量程漂移 span drift

在测试前、后，分析仪对同一校准量程点标准气体的测定结果的差值与校准量程的百分比。

4 方法原理

当波长连续的红外光照射被测物质的分子时，与分子固有振动频率相同的红外光被吸收，得到以波数为横坐标、吸光度为纵坐标的红外吸收光谱。不同物质对红外光的吸收不同，表现为特征吸收峰的波数不同。通过比对气体样品的红外吸收光谱与标准谱图库中标准物质的红外吸收光谱，可对样品进行定性分析。在一定条件下，红外吸收光谱中目标化合物的特征吸收峰强度与其浓度遵循朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律，根据吸收峰强度可对目标化合物进行定量分析。

5 干扰及消除

5.1 由于气态水与目标化合物的红外吸收光谱存在交叉重叠，气体样品中的水分易对目标化合物的测定产生干扰。可使用恒温加热装置，自采样管到分析仪样品室对含湿气体进行全程加热处理，加热温度不低于 180℃，并在定量计算时用内置分析算法自动扣除水分。当化合物的红外吸收光谱存在相互交叉重叠干扰时，可通过选择恰当的光谱分析区间或用内置分析算法加以消除或克服。

5.2 气体样品中的颗粒物易堵塞采样管路或者沾污仪器光学部件，须在采样系统安装滤尘装置。

6 试剂和材料

6.1 标准气体：二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳，以氮气为平衡气，相对扩展不确定度 $U_r \leq 2\%$ ($k=2$)；或用符合 6.2 要求的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体获得的适宜浓度气体。

6.2 配气装置：最大输出流量不低于 5 L/min。流量计应满足：当流量小于满量程 50%时，流量最大允许误差绝对值不超过满量程的 0.5%；当流量大于等于满量程 50%时，流量最大允许误差绝对值不超过设定流量的 1.0%。

6.3 零点气：高纯氮气（纯度 $\geq 99.99\%$ ）或不干扰目标化合物测定的清洁空气。

6.4 防尘滤芯：可选用玻璃纤维、不锈钢、陶瓷或聚四氟乙烯等耐高温、不吸附、不易与目标化合物发生反应的惰性材质，过滤粒径符合 HJ 1011 中相关规定。

7 仪器和设备

7.1 傅里叶变换红外气体分析系统

7.1.1 系统组成

傅里叶变换红外气体分析系统一般由采样单元、预处理装置、分析仪和数据处理单元等部分组成。其中，采样单元包括采样管（含滤尘装置、加热和保温装置）、导气管、抽气泵等；预处理装置可选用加热温度不低于180℃的恒温加热装置；分析仪由红外光源、干涉仪、样品室及检测器等组成；数据处理单元包括电脑、分析软件及参考光谱等。导气管和预处理装置的材料应选用对待测的目标化合物不产生影响的惰性材料，如聚四氟乙烯等材质。

7.1.2 性能要求

- a) 示值误差绝对值：二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳在校准量程 $>60 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过5%；校准量程 $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $3 \mu\text{mol/mol}$ ；二氧化碳相对误差均不超过5%；
- b) 系统偏差绝对值：二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳在校准量程 $>60 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过5%；校准量程 $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $3 \mu\text{mol/mol}$ ；二氧化碳相对误差均不超过5%；
- c) 零点漂移绝对值：不超过3%；
- d) 量程漂移绝对值：不超过3%；
- e) 分析仪：波数范围需至少包括 $900 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ；光程总长度应满足本标准各目标化合物最低检出限要求；光谱分辨率应保证能将气体样品中的目标化合物与其他共存物质的红外吸收峰分开；
- f) 其他性能应符合HJ 1011中表1对II型仪器的性能指标要求。

7.2 标准气体钢瓶

配置可调式减压阀、可调式转子流量计及聚四氟乙烯材质的导气管，各部件材质应避免与目标化合物发生物理吸附或化学反应。

8 采样和测定

8.1 采样点和采样频次的确定

按照GB/T 16157、HJ 75、HJ/T 373、HJ/T 397等标准规定，确定采样位置、采样点及采样频次。

8.2 气密性检查

依据仪器使用说明书连接分析仪、采样管、导气管、预处理装置等部分，开启仪器，在采样单元、预处理装置和分析仪均达到仪器使用说明书规定的工作状态后，按照GB/T 16157的规定进行系统气密性检查。如果检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格。

8.3 仪器校准

8.3.1 零点检查

待测仪器运行稳定后，将高纯氮气导入分析仪，对样品室进行充分吹扫，待仪器示值稳定后，按照仪器使用说明书规定的步骤进行零点检查。

8.3.2 量程校准

将待测目标化合物的标准气体导入分析仪进行测定，若示值误差满足7.1.2 a) 的要求，分析仪可用；否则需进行量程校准。校准方法为：将标准气体以仪器规定的流量导入分析仪，按仪器使用说明书中规定的步骤进行校准。

8.4 样品测定

8.4.1 将采样管前端置于排气筒中并尽量靠近中心位置，堵严采样孔，使之不漏气。

8.4.2 启动抽气泵，以仪器规定的采样流量取样测定，待仪器示值稳定后，按分钟保存测定数据，连续测定（5~15）分钟，取平均值作为1次测量值。

8.4.3 同一点位的样品测定结束后，按照仪器使用说明书规定的步骤，用零点气清洗分析系统，使仪器示值回到零点附近并保持稳定。

8.5 测定结束

8.5.1 所有点位的样品测定结束后，用零点气清洗分析系统，使仪器示值回到零点附近并保持稳定。

8.5.2 先关闭抽气泵，再关闭分析仪和预处理装置，断开分析系统各部分连接，结束测定。

9 结果计算与表示

9.1 排放浓度的计算

目标化合物的定量结果以标准状态（273 K，101.325 kPa）下干基废气的质量浓度表示。其中，氮氧化物的质量浓度以二氧化氮计。各目标化合物定量结果的计算公式为：

a) 当仪器示值以体积比浓度（ $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ，二氧化碳为%）表示时，二氧化硫、一氧化碳和二氧化碳按式（1）转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ （ mg/m^3 ，二氧化碳为 g/m^3 ）：

$$\rho = \frac{M}{22.4} \times \omega' \times \frac{1}{1 - X_{\text{sw}}} \quad (1)$$

式中： ρ ——目标化合物的质量浓度， mg/m^3 （二氧化碳为 g/m^3 ）；

ω' ——湿基废气中目标化合物的体积比浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ （二氧化碳为%）；

M ——目标化合物的摩尔质量， g/mol ；

X_{sw} ——废气中的水分含量，%；

22.4 ——标准状态下气态分子的摩尔体积，L/mol。

b) 当仪器示值以体积比浓度 ($\mu\text{mol/mol}$) 表示时，氮氧化物按式 (2) 转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ_{NO_x} (mg/m^3)：

$$\rho_{NO_x} = 2.05 \times (\omega_{NO}' + \omega_{NO_2}') \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \quad (2)$$

式中： ρ_{NO_x} ——氮氧化物的质量浓度， mg/m^3 ；

ω_{NO}' ——湿基废气中一氧化氮的体积比浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)；

ω_{NO_2}' ——湿基废气中二氧化氮的体积比浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)；

X_{sw} ——废气中的水分含量，%；

2.05 ——以二氧化氮计的氮氧化物体积比浓度换算为标准状态下干气体质量浓度的换算系数，g/L。

c) 当仪器示值以质量浓度 (mg/m^3 ， CO_2 为 g/m^3) 表示时，二氧化硫、一氧化碳和二氧化碳按式 (3) 转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ (mg/m^3 ，二氧化碳为 g/m^3)

$$\rho = \rho' \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \quad (3)$$

式中： ρ ——目标化合物的质量浓度， mg/m^3 (二氧化碳为 g/m^3)；

ρ' ——湿基废气中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 (二氧化碳为 g/m^3)；

X_{sw} ——废气中的水分含量，%；

d) 当仪器示值以质量浓度 (mg/m^3) 表示时，氮氧化物按式 (4) 转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ_{NO_x} (mg/m^3)：

$$\rho_{NO_x} = (1.53 \times \rho_{NO}' + \rho_{NO_2}') \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \quad (4)$$

式中： ρ_{NO_x} ——氮氧化物的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ_{NO}' ——湿基废气中一氧化氮的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ_{NO_2}' ——湿基废气中二氧化氮的质量浓度， mg/m^3 ；

X_{sw} ——废气中的水分含量，%；

1.53 ——一氧化氮与二氧化氮质量浓度换算系数，无量纲。

9.2 结果表示

当二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳的浓度结果小于 100 mg/m^3 时，保留至整数位，大于等于 100 mg/m^3 时，保留3位有效数字。当二氧化碳的浓度结果小于 10.0 g/m^3 时，保留至小数点后1位，大于等于 10.0 g/m^3 时，保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

6 个实验室分别对低、中、高 3 个区间 4 个浓度水平的 5 种单组分标准气体样品以及含有 5 种目标化合物的实际气体样品进行了测定，实验室内和实验室间及实际样品的精密度和

准确度结果详见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 样品测定前，先测定零点气和标准气体，计算示值误差、系统偏差，并满足 7.1.2 a) 和 7.1.2 b) 的要求，否则应查找原因并进行相应的校准、维护或维修，直至满足要求方可开展样品测定。

11.2 全部样品测定后，再次测定零点气和标准气体，计算示值误差、系统偏差，并满足 7.1.2 a) 和 7.1.2 b) 的要求，可判定样品测定结果有效；否则，判定样品测定结果无效。

注：可采取包括采样管、导气管、预处理装置和分析仪在内的全系统示值误差检查代替分析仪示值误差和系统偏差的检查，检查结果应满足 7.1.2 a) 的要求。

11.3 样品测定结果应处于分析仪校准量程的 20%~100%之间，否则应重新选择量程并用标准气体进行校准。如果测定结果小于本方法测定下限，则不受本条限制。

11.4 校准和期间核查

每半年至少进行 1 次零点漂移、量程漂移的检查，对于长期未使用的仪器（超过半年），应当在下次使用前进行零点漂移、量程漂移检查，检查结果应满足 7.1.2 c) 和 7.1.2 d) 的要求，否则应及时对分析系统进行维护或修复。当仪器使用频次较高，或者现场监测条件较为恶劣时，应适当缩短检查周期，增加检查次数。

每年对分析仪进行至少 1 次的水分检查，或根据仪器使用频次适当增加检查次数，并根据检查结果适时进行水分校准。

注：零点漂移、量程漂移检查的测试时间需至少保持 1 小时。

11.5 当仪器重要零部件经过维修或更换后，应对分析系统进行性能指标检查，并满足 7.1.2 的各项性能要求。

12 注意事项

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

12.2 若开机后发现分析仪的干涉图性能要求低于仪器说明书的要求，宜使用零点气对检测器和样品室进行清洗。

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

12.4 使用前应检查滤尘装置，若有沾污应及时清洁或更换滤芯，防止阻塞气路。

12.5 采样分析过程中要保证电源连续稳定供应。

12.6 当管道负压较大时，会使测定结果产生偏差，应选用抗负压能力大于排气筒负压的采样系统，保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

12.7 若被测气体中含有无法识别的组分，并对目标化合物的红外吸收光谱有交叉重叠干扰时，应当慎用本标准相关测定结果。

附录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表 A.1 给出了各目标化合物的检出限和测定下限。

表 A.1 方法检出限和测定下限

化合物名称		单位	检出限	测定下限
二氧化硫		mg/m ³	1	4
氮氧化物	一氧化氮	mg/m ³	1	4
	二氧化氮	mg/m ³	3	12
一氧化碳		mg/m ³	1	4
二氧化碳		g/m ³	1	4

附录 B

(资料性附录)

精密度和准确度

表 B.1 和表 B.2 给出了各目标化合物的精密度和准确度。

表 B.1 方法精密度和准确度 (标准气体样品)

序号	化合物名称	样品浓度 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
1	二氧化硫	14.3	0.346~0.844	9.51	0.263	4.05	-8.98~15.1	6.06±20.2
		22.9	0.256~0.583	3.94	0.272	2.58	-3.95~5.60	1.48±7.94
		1406	0.151~0.295	2.04	8.07	79.6	-3.46~1.05	-1.35±4.02
		4229	0.107~0.288	1.42	22.0	168	-2.08~1.00	-0.73±2.82
2	一氧化氮	6.70	0.530~4.26	9.13	0.568	1.86	-10.0~14.5	3.12±18.2
		10.7	1.24~3.15	6.65	0.730	2.15	-8.78~9.85	2.84±13.5
		1004	0.219~0.350	0.715	7.91	21.2	-1.73~0.02	-0.98±1.42
		2759	0.020~0.113	1.25	5.59	96.9	-1.12~1.84	0.33±2.50
3	二氧化氮	9.86	0.861~6.21	4.75	1.05	1.72	1.77~15.2	9.22±10.4
		17.0	1.15~3.76	6.06	1.13	3.00	-10.1~2.89	-2.15±10.4
		101	0.498~1.36	3.10	2.37	8.46	-10.1~-2.17	-6.50±5.80
		411	0.200~0.540	1.51	3.79	17.8	-1.83~1.92	0.19±3.04
4	一氧化碳	6.25	0.922~1.83	13.3	0.225	2.34	-18.3~14.7	-0.44±27.0
		10.0	0.305~1.54	5.32	0.264	1.51	-8.60~4.74	-0.10±10.2
		89.4	0.141~0.362	1.07	0.618	2.81	1.02~-3.81	2.72±2.20
		238	0~0.381	1.57	1.67	10.8	0.26~4.12	2.68±3.22
5	二氧化碳	4.40	0.837~5.19	1.64	0.429	0.442	-0.70~4.26	1.46±3.32
		9.81	0.409~2.37	4.76	0.462	1.37	-6.34~6.08	-0.34±9.50
		58.9	0.186~0.856	2.58	0.826	4.29	-3.28~3.61	-0.67±5.12
		161	0.062~0.143	1.77	0.544	8.05	-1.00~3.44	0.69±3.56

注：二氧化碳的浓度单位为 g/m³。

表 B.2 方法精密度 (实际气体样品)

序号	化合物名称	样品浓度 (mg/m ³)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对标 准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i> (mg/m ³)	再现性限 <i>R</i> (mg/m ³)
1	二氧化硫	7.99	2.20~9.42	26.4	0.938	5.97
2	一氧化氮	22.4	2.83~4.48	8.38	2.35	5.67
3	二氧化氮	20.9	2.62~14.0	10.5	4.62	7.46
4	一氧化碳	747	2.10~4.53	3.33	77.8	99.4
5	二氧化碳	244	0.347~1.39	9.40	5.26	64.3

注：二氧化碳的浓度单位为 g/m³。

附录 C

(资料性附录)

测试前后仪器性能审查结果

实验室名称_____测试地点_____

仪器生产厂_____仪器型号、编号_____原理_____

仪器量程 (mg/m³) _____气体流量 (L/min) _____

环境温度 (°C) _____环境压力 (kPa) _____环境湿度 (RH%) _____

标准气体生产单位_____化合物名称_____有效截止日期_____

测试人员_____测定时段____年____月____日~____年____月____日____

表 C.1 示值误差试验结果记录表

单位: μmol/mol (CO₂为%)

标准气体		测定前			测定后		
名称	浓度 C.S.	测定值 A_i	平均值 \bar{A}	示值误差 C_e ($\bar{A} - C.S.$)/ C.S.	测定值 A_i	平均值 \bar{A}	示值误差 C_e ($\bar{A} - C.S.$)/ C.S.

注：测定值 A 是标准气体直接导入分析仪的测定结果； $C.S.$ 是标准气体的标称值。
 校准量程 ≤ 60 μmol/mol 时，示值误差以绝对误差表示，即： $C_e = \bar{A} - C.S.$ 。

表 C.2 系统偏差试验结果记录表

单位: $\mu\text{mol/mol}$ (CO_2 为%)

标准气体		测定前				测定后					
名称	浓度 C.S.	测定值				系统偏差 S_b $(\bar{B} - \bar{A})/C.S.$	测定值				系统偏差 S_b $(\bar{B} - \bar{A})/C.S.$
		A_i	\bar{A}	B_i	\bar{B}		A_i	\bar{A}	B_i	\bar{B}	

注: 测定值 A 是标准气体直接导入分析仪的测定结果; 测定值 B 是标准气体经采样管导入分析仪的测定结果; C.S 是标准气体的标称值。
校准量程 $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时, 系统偏差以绝对误差表示, 即: $S_b = \bar{B} - \bar{A}$ 。

表 C.3 零点漂移和量程漂移试验结果记录表

单位: $\mu\text{mol/mol}$ (CO_2 为%)

标准气体		起始日期和时间	最终日期和时间	零点漂移				量程漂移			
名称	浓度 c			零点气测定值		零点漂移量	零点漂移 Z_d $\Delta Z/C.S.$	标气测定值		量程漂移量	量程漂移 S_d $\Delta S/C.S.$
		起始(Z_0)	最终(Z_i)	$\Delta Z = Z_i - Z_0$	起始(S_0)	最终(S_i)		$\Delta S = S_i - S_0$			
零点气											

注: 起始表示测试前, 最终表示测试后。