固定污染源废气 便携式傅立叶红外 气体分析仪校准规范 编制说明

一、仟务来源

固定污染源废气 便携式傅里叶红外气体分析仪校准规范,由全国生态环境 监管专用计量测试技术委员会(MCT41)下达。根据环境计量委下达任务,由 中国计量科学研究院、北京市计量检测研究院、浙江省计量科学研究院、杭州谱 育科技发展有限公司、北京雪迪龙科技股份有限公司共同承担制定工作。

二、目的意义

在环境领域建立有效测量和溯源能力是《生态环境监测规划纲要(2020-2035)》中关于监测技术发展目标之一。

傅立叶红外气体分析仪,能同时实现对环境中多种组分气体的实时监测,它 具有扫描速度快、分辨率和灵敏度高、携带方便等优点,已广泛应用于烟气排放 监测、环境应急事故现场监测、半导体行业特气监测、变压器故障气体监测、公 共安全监测以及劳动卫生、商检、消防、防化等领域。

傅立叶变换红外光谱法是把红外光源发出的光经迈克尔逊干涉仪转变为干涉光,再用干涉光照射气体样品,得到红外干涉图,由计算机系统经傅立叶变换处理后得到红外吸收光谱图。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。

随着国家对生态环境保护工作的重视程度不断加强,企业在深入治理后排放出的废气呈现出污染物浓度低、温度低、湿度高的特点,现有的监测方法已经在实际监测中渐现不足,便携式傅立叶红外气体分析仪为固定污染源废气低排放监测及环境应急监测提供了新的技术手段,共同完善对环境空气质量的监测。

便携式傅立叶红外气体分析仪可实现对固定污染源废气中的常规有害气体的监测,可包括 CO、NO、NO₂、SO₂、CO₂、NH₃、HCl等。

研究和制订固定污染源废气测定用便携式傅立叶红外气体分析仪校准规范, 从根本上评价和更好地使用这些仪器监测固定污染源废气排放情况,并使之更加 科学性、准确性,为我国环境监测和无组织排放监测提供计量溯源支持,使测量 结果更具可靠性。

三、编写依据

本规范制定主要参考了以下文件:

JJF 1001-2011 通用计量术语及定义

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

HJ 1240-2021 固定污染源废气 气态污染物(SO_2 、NO、 NO_2 、CO、 CO_2)的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法

HJ 1330-2023 固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外 光谱法

四、制定内容说明

根据调度会专家意见,"原来涵盖内容太多(对标 HJ919, HJ920, HJ1011, HJ1240 的 4 个标准),不好一一兼顾。建议分成多个规范来写。先解决目前紧迫的污染源监测用便携式傅里叶红外光谱仪的校准和溯源问题。将规范的内容缩少,只针对固定污染源高温高湿部分的傅里叶红外气体分析仪。"

专家建议将规范名称由原来的"便携式傅里叶红外气体分析仪校准规范"改为"固定污染源废气 便携式傅里叶红外气体分析仪校准规范",对标 HJ1240-2021 《固定污染源废气 气态污染物的测定 便携式傅里叶红外光谱法》和HJ1330-2023 《固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅里叶变换红外光谱法》。

1. 相关标准情况

未检索到便携式傅立叶红外气体分析仪校准规范的相关国际标准或建议。

2. 范围

本规范适用于固定污染源废气测定用便携式傅立叶红外气体分析仪的校准。规范的范围限定为 HJ 1240-2021、HJ 1330-2023,对应的气体组分为 SO_2 、 NO_2 、 CO_2 Q NH_3 、HCl。

3. 计量特性

3.1 检出限

检出限是评价一个分析方法及测试仪器性能的重要指标,是指某一特定分析方法,在给定的显著性水平内,可以定性地从样品中检出待测物质的最小浓度或

最小量。所谓"检出"是指定性检出,在检出限附近不能进行准确的定量。检出限可分为测量方法检出限和仪器检出限。仪器检出限指分析仪器能够检测的被分析物的最低量或最低浓度。仪器检出限一般用于不同仪器的性能比较。一般通过多次空白试验,求得其背景响应的标准差,将三倍空白标准差(即 38)作为检测限的估计值。也可用已知浓度的样品与空白试验对照,记录测得的被测样品信号强度 S 与噪音(或背景信号)强度 N,以能达到 S/N=2 或 S/N=3 时的样品最低浓度为LOD(Limit of Detection)。如用非仪器分析方法时,通过已知浓度的样品分析来确定可检出的最低水平作为检出限。

本规范的检出限为方法检出限。参考 HJ1240 对固定污染源废气 (CO, CO₂, NO, NO₂, SO₂) 和 HJ1330 对固定污染源废气 (NH₃, HCl) 对污染物的检出限 要求,除 CO₂ (检出限 500ppm) 以外,其余污染物基本在 1ppm 左右。

样机检出限试验结果见表 1。

表 1 检出限试验数据

型号: FT-2000PH; 编号: YYFH0011; 制造厂: 杭州泽天春来科技股份有限公司						
气体组分	NO	SO_2	CO	HC1	NH ₃	单位
标准值	4.00	8.00	4.00	6.00	4.00	mg/m ³
标准偏差	0.17	0.091	0.21	0.53	0.36	mg/m ³
±∕>.11.17⊟	0.51	0.27	0.64	1.59	1.07	mg/m ³
检出限	0.38	0.095	0.51	0.98	1.41	μmol/mol
型号: EXPEC 1	型号: EXPEC 1680Plus; 编号: 464P22C0001; 制造厂: 谱育科技发展有限公司限公司					
气体组分	NO	SO_2	CO	HC1	NH ₃	单位
标准值	1.00	2.00	1.00	/	/	μmol/mol
标准偏差	0.081	0.030	0.12	/	/	μmol/mol
检出限	0.24	0.089	0.36	/	/	μmol/mol
型号: DX4000 编号: 1683 制造厂: GASMET						
气体组分	NO	SO_2	CO	HC1	NH ₃	单位
标准值	1.00	1.00	1.00	/	/	μmol/mol
标准偏差	0.14	0.071	0.10	/	/	μmol/mol
检出限	0.43	0.21	0.30	/	/	μmol/mol

测试了 3 个型号的便携式傅立叶红外气体分析仪,所测试样机组分的检出限,除了 NH_3 为 $1.4\mu mol/mol$, 其他均能满足规范要求。

3.2 示值误差

样机示值误差试验数据结果见表 2。

气体组分	示值误差						
	FT-2000PH	EXPEC 1680 Plus	DX4000	MODEL 3080FT	EXPEC 1680		
SO_2	-2.7%	-3.3%	-2.2%	0.8%	-2.0%		
NO	3.6%	3.2%	-0.6%	1.5%	-0.9%		
CO	-1.7%	-4.1%	-3.4%	1.2%	-4.0%		
NO ₂	3.0%	/	1.5%	1.9%	3.3%		
NH ₃	3.5%	/	3.2%	3.9%	1.9%		
CO ₂	0.7%	/	1.5%	-2.6%	2.3%		
HCl	1.7%	/	/	/	/		

表 2 样机示值误差试验结果

HJ1240 对固定污染源废气(CO,CO₂,NO,NO₂,SO₂)和 HJ1330 对固定污染源废气(NH₃,HCl)对污染物的示值误差要求:绝对误差 \pm 3ppm 或者相对误差 \pm 5%满足其一即可。

根据实验结果, 所测样机组分的示值误差都能满足要求。

3.3 重复性

重复性试验数据结果见表 3。

重复性 气体组分 **EXPEC 1680** MODEL FT-2000PH **EXPEC 1680** DX4000 3080FT Plus SO_2 0.8% 0.1% 0.2% 0.4% 0.4% NO 0.2% 1.5% 0.4% 1.0% 0.2% CO 0.8% 0.2% 0.2% 0.2% 0.2% 0.3% 0.7% NO_2 1.1% 0.5% NH_3 1.0% 0.5% CO_2 0.3% 0.6% 0.2%

表 3 样机重复性试验结果

HJ1240、HJ1330没有提出重复性要求。上述5型样机的24个重复性试验数据中,不大于1.0%的22个占比91.7%,且没有超过1.5%的。根据样机重复性试验结果,并参照其他气体分析仪校准规范,将重复性指标确定为不大于1.5%,既不大也不很小,符合实际实验结果,科学合理。

3.4 响应时间

响应时间试验数据结果见表 4。

表 4 响应时间试验结果

	响应时间						
气体组分	FT-2000PH	EXPEC 1680 Plus	DX4000	MODEL 3080FT	EXPEC 1680		
SO_2	42	23	20	19	97		
NO	36	21	30	21	93		
CO	35	23	20	33	96		
NO ₂	/	/	15	20	95		
NH ₃	/	/	24	23	96		
CO ₂	/	/	18	19	95		

HJ1240、HJ1330 没有提出响应时间的要求。根据规范,响应时间要考虑仪器气路的实际配置,包括带采样管路和预处理系统管路带来的影响,参照 HJ 1011-2018 《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》,将响应时间指标确定为不大于 120s。

上述5型样机的响应时间试验数据中,均能满足要求。

3.5 水分影响、CO2影响

NO

CO

2.1%

1.4%

水分影响、CO₂影响试验数据结果见表 5。

水分影响 气体组分 **EXPEC 1680 MODEL** FT-2000PH **EXPEC 1680** DX4000 Plus 3080FT 0.5% 3.8% -3.8% 7.6% -4.6% SO_2 NO 0.1% 4.6% 0.1% / / / / CO 3.0% 1.5% 2.5% NH_3 / -1.6% -4.5% -1.5% CO2影响 气体组分 **EXPEC 1680 MODEL** FT-2000PH **EXPEC 1680** DX4000 Plus 3080FT SO_2 2.8% / -3.1% /

表 5 水分影响、CO₂影响试验结果

基于傅里叶红外气体分析仪受水分和二氧化碳吸收谱的影响,以及实际测试污染源中通常有一定的水分和二氧化碳含量的情况,提出了水分影响和二氧化碳影响两个指标要求,主要考查仪器在一定水分、CO2含量条件下对被测组分示值的影响。

水分影响和CO₂影响,上述试验数据是对水分和二氧化碳影响进行光谱修正

-1.8%

2.4%

1.5%

-0.2%

后的实验结果,水分影响14个试验数据中有13个不超过±5.0%; CO₂影响数据所有试验数据均不超过±5.0%。

根据上述试验结果,水分影响和CO2影响指标初步定为±5.0%。

3.6 漂移

零点漂移、示值漂移试验数据见表6。

表6 零点漂移、示值漂移试验结果

	零点漂移						
气体组分	FT-2000PH	EXPEC 1680 Plus	DX4000	MODEL 3080FT	EXPEC 1680		
SO_2	0%FS	0%FS	0.4%FS	0.6%FS	0.2%FS		
NO	0%FS	0%FS	0.1%FS	1.2%FS	0.1%FS		
CO	0.5%FS	0.5%FS	-0.1%FS	-0.2%FS	-0.2%FS		
NO_2	/	/	0.5%FS	1.2%FS	1.1%FS		
NH ₃	/	/	0.6%FS	-0.7%FS	-0.7%FS		
CO_2	/	/	0.7%FS	0.7%FS	1.9%FS		
	示值漂移						
气体组分	FT-2000PH	EXPEC 1680 Plus	DX4000	MODEL 3080FT	EXPEC 1680		
SO_2	0.9%FS	0.3%FS	2.3%FS	1.1%FS	0.5%FS		
NO	0.3%FS	0.5%FS	0.6%FS	-1.9%FS	-0.1%FS		
СО	0.5%FS	0.6%FS	0.2%FS	-0.2%FS	0.2%FS		
NO ₂	/	/	-1.8%FS	-1.4%FS	-2.4%FS		
NH ₃	/	/	-1.1%FS	-1.7%FS	1.7%FS		
CO ₂	/	/	1.6%FS	-1.4%FS	-1.8%FS		

HJ1240、HJ1330规定的零点漂移为±3%FS,示值漂移为±3%FS,上述样机漂移数据中,零点漂移大部分不超过±1%FS,示值漂移大部分不超过±2%FS。

零点漂移结果较大幅度优于HJ1240、HJ1330的规定,结合样机试验结果,参考HJ1240、HJ1330,零点漂移确定为±2%FS,示值漂移确定为±3%FS。

4 校准用计量器具及配套设备

4.1 气体标准物质

4.1.1 经查询,目前国内的有证气体标准物质,氮中一氧化碳、氮中一氧化氮、氮中二氧化氮、氮中二氧化硫、氮中氨、氮中氯化氢、氮中二氧化碳,相对扩展不确定度 $U_{rel}=1\%\sim2\%$ ($\emph{k}=2$),满足规范对气体标准物质的要求。表 7 是部分国内一级二级气体标准物质。

表 7 相关气体标准物质

标准物质编号	标准物质编号 物质的量分数		研制单位	
氮中一氧化碳 GBW08759	10.0×10 ⁻⁶ -1×10 ⁻²	0.8%	中国计量科学研究院	
氮中一氧化碳 GBW(E)060064	(10~50)×10 ⁻⁶	2%	中昊光明化工研究设计院有 限公司	
氮中一氧化碳 GBW(E)060956	(30~2000)×10 ⁻⁶	1.5%	中国石油化工股份有限公司 青岛安全工程研究院	
氮中一氧化碳 GBW(E)061205	(45~100)×10 ⁻⁶	1%	林德电子特种气体(苏州) 有限公司	
氮中一氧化氮 GBW080192	(1~25)×10 ⁻⁶	1%	中国计量科学研究院	
氮中一氧化氮 GBW(E)061325	(10~5000)×10 ⁻⁶	1%	四川中测标物科技有限公司	
氮中一氧化氮 GBW(E)084003	(1~10)×10 ⁻⁶ (10~50)×10 ⁻⁶	2% 1%	北京氦普北分气体工业有限 公司	
氮中一氧化氮 GBW(E)062420	(1~25)×10 ⁻⁶	2%	杭州新世纪混合气体有限公司	
氮中二氧化氮 GBW08804	(10~50)×10 ⁻⁶	1.5%	中国计量科学研究院	
氮中二氧化氮 GBW(E)084344	(10~50)×10 ⁻⁶	2%	山东省计量科学研究院	
氮中二氧化氮 GBW(E)062767	(10~500)×10 ⁻⁶	2%	北京市计量检测科学研究院	
氮中二氧化氮 GBW(E)084005	(10~100)×10 ⁻⁶	2%	北京氦普北分气体工业有限 公司	
氮中二氧化硫 GBW08182	(10~100)×10 ⁻⁶	1.5%	中国计量科学研究院	
氮中二氧化硫 GBW(E)061323	(2~30000)×10 ⁻⁶	2%	四川中测标物科技有限公司	
氮中二氧化硫 GBW(E)062552	(10~3000)×10 ⁻⁶	2%	杭州新世纪混合气体有限公司	
氮中二氧化硫 GBW(E)062581	(10~300)×10 ⁻⁶	2%	山西省计量科学研究院	
氮中氨 GBW08179	(50~500)×10 ⁻⁶	2%	中国计量科学研究院	
氮中氨 GBW(E)085710	(10~800)×10 ⁻⁶	2%	河北中宁气体化工有限公司	
氮中氨 GBW(E)083653	(20~600)×10 ⁻⁶	2%	重庆瑞信气体有限公司	
氮中氨 GBW(E)063277	(10~1000)×10 ⁻⁶	2%	广东省计量科学研究院	
氮中氯化氢 GBW(E)062379	(5~1000)×10 ⁻⁶	2%	大连大特气体有限公司	
氮中氯化氢 GBW(E)062832	(10~300)×10 ⁻⁶	2%	重庆瑞信气体有限公司	
氮中氯化氢 GBW(E)062859	(10~100)×10 ⁻⁶	2%	上海伟创标准气体分析技术 有限公司	
氮中二氧化碳 GBW 08760	(10~10000)×10 ⁻	0.8%	中国计量科学研究院	

氮中二氧化碳 GBW(E)060126	(1~10)×10 ⁻²	1%	中国计量科学研究院
氮中二氧化碳 GBW(E)060624	(0.01~10)×10 ⁻²	2%	林德气体(合肥)有限公司
氮中二氧化碳 GBW(E)062623	(0.2~80)×10 ⁻²	1%	济南德洋特种气体有限公司
氮中二氧化碳 GBW(E)062930	(0.01~20)×10 ⁻²	1%	广东省计量科学研究院

4.2 减压器及管路

考虑到部分气体的强吸附性,建议使用吸附性小的减压阀,例如不锈钢减压器,以及不易吸附不影响气体浓度的管路材料,例如聚四氟乙烯管路等,以保证其量值的准确性和稳定性。

五、总结

在本规范的制定过程中,起草小组依据相关标准、相关资料和大量实验数据,本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则,制定完成了固定污染源废气测定用便携式傅立叶红外气体分析仪校准规范。

本规范制定以实际情况为出发点,根据实际试验结果,努力使规范的校准项目、技术要求及校准方法与国家(行业)标准、技术规范相符合,体现了科学性、合理性、实用性。