

《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
（征求意见稿）》编制说明

《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》

标准编制组

二〇二〇年十二月

项目名称：《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》

项目统一编号：883

承担单位：上海市环境监测中心

编制组主要成员：王向明、徐宏、杨喆麟、居力、杨文雨

标准所技术管理负责人：李旭华、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

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 气态污染物的理化性质与环境危害.....	3
2.2 国家有关污染物排放控制和在线监测比对工作的需求.....	4
2.3 碳排放权交易以及碳减排等环保工作的需求.....	4
2.4 傅里叶变换红外光谱法仪器研究的最新进展.....	4
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法研究.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	8
4.1 标准制修订的基本原则.....	8
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	8
4.3 标准制修订的技术路线.....	9
5 方法研究报告.....	10
5.1 方法研究目标.....	10
5.2 方法原理.....	10
5.3 干扰和消除.....	15
5.4 试剂与材料.....	15
5.5 仪器和设备.....	16
5.6 采样和测定.....	18
5.7 结果计算与表示.....	20
5.8 质量保证和质量控制.....	21
5.9 注意事项.....	22
6 方法验证.....	23
6.1 方法验证方案.....	23
6.2 验证单位.....	32
6.3 方法验证过程.....	32
7 与开题报告的差异明.....	49
8 标准实施建议.....	49
9 参考文献.....	50
附件 1: 方法验证报告.....	52

《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(征求意见稿)》

1 项目背景

1.1 任务来源

2009年,原国家环境保护总局发布了《关于开展2009年度国家环境保护标准制(修)订项目工作的通知》(环办函(2009)(163)号),上海市环境监测中心承担了《固定源排气态污染物的傅里叶红外监测方法》标准编制任务,项目统一编号为883。

本标准编制单位为上海市环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制小组

本项目下达后,承担单位组织成立了标准编制组。标准编制组成员及时查阅国内外相关资料,拟定了方法标准制订的基本原则和技术路线,并严格按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求开展标准研究工作。

1.2.2 查询相关标准和文献资料

承担单位上海市环境监测中心曾于2008年承担了原上海市环境保护局《固定污染源中低浓度二氧化硫的测定 傅里叶变换红外光谱法》课题,该课题于2009年结题。结合该课题应用便携式傅里叶变换红外气体分析仪测定上海市典型固定污染源废气中二氧化硫的经验,编制组查阅了国内外对固定污染源废气中主要气态污染物以仪器分析为主的相关方法标准和文献资料,重点收集整理其他国家和地区基于傅里叶变换红外光谱法原理测定固定污染源废气的相关方法标准。经对国内外相关分析方法标准,以及对国内外固定污染源废气排放标准和政策的研究与分析,参考已发布的目标气态污染物的相关方法标准、仪器技术要求及检测方法标准,以及与固定污染源废气现场监测相关的技术规范,确定本标准的适用范围、研究对象和标准制订技术路线,并对确定的技术指标和仪器操作规程进行测试、比对,验证其可行性,形成本编制说明报告及方法验证报告。

1.2.3 开题论证,确定标准制订技术路线

2013年6月24日,原环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准开题论证会。专家委员会听取了标准开题论证报告和标准草案的内容介绍,经质询、讨论,以会议纪要形式提出具体修改意见和建议如下:

1) 进一步深入研究国内外相关标准,通过试验,确定本方法定量测定二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、二氧化碳等目标化合物的可行性与适用性,确定方法验证方案;

2) 按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的要求,补充完善开题报告;

3) 研究确定标准的名称。

1.2.4 组织开展方法验证研究

根据开题论证会的会议纪要，编制组在后续研究中重点确定了方法验证方案，开展了方法验证工作，包括对仪器的各项技术参数和测试条件等进行优化，组织了中国环境监测总站、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等 6 个已配备用于固定污染源废气监测的便携式傅里叶变换红外气体分析仪的实验室作为方法验证单位，在现场验证阶段又增补了河南省信阳生态环境监测中心作为方法验证单位（参与二氧化氮的现场验证），对各项参数的方法特性指标进行实验室内的静态试验和现场实际气体样品的比对验证试验。与开题报告相比，编制组在后续研究中补充开展了以下试验：

1) 开题报告中提出“无法进行废气中水分对仪器测定的干扰试验”。鉴于中国环境监测总站已经建成湿度发生装置，经与中国环境监测总站联系，编制组于 2016 年 4 月完成了水分对本方法测定二氧化硫的干扰验证试验；

2) 开题报告中提出“无法配制稳定的二氧化氮标准气体，在对氮氧化物进行各项指标试验时，只能使用一氧化氮标准气体”。经多方调研，目前中国计量科学院研究院标准物质研究中心、北京氮普北分气体工业有限公司等单位已经可以研制扩展不确定度满足要求的二氧化氮标准气体，故编制组决定将二氧化氮增补到本标准适用范围内，于 2015 年 5 月对二氧化氮补充开展了检出限、精密度、准确度等方法特性指标的方法验证试验；

3) 由于化合物之间如一氧化氮、一氧化碳与二氧化碳的红外吸收光谱也存在交叉重叠，也可能对测定结果产生干扰，故编制组于 2017 年 4 月补充开展化合物红外光谱定量区间有重叠时的干扰试验，以确认当目标化合物红外光谱的特征振动频率区间有部分重叠时，相互之间的干扰程度以及对定量测定结果的影响；

4) 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则（修订 HJ 168-2010）》（公开征求意见稿）中新增了方法比对的内容，要求新方法标准的目标化合物已有现行环境监测分析方法标准的，应将新方法标准与现行标准进行比对。鉴于方法比对在实际监测工作中的必要性，故编制组于 2020 年 6 月补充开展方法比对试验，以确认本方法与现行的非分散红外吸收法与紫外吸收法的测定结果是否存在差异；

5) 由于本标准立项和开题时市场上仅有芬兰 GASMET 公司生产的 Dx4000 型一种便携式傅里叶变换红外气体分析仪，2018 年后英国 Protea 公司生产的 AtmosFIR 型、杭州谱育科技发展有限公司（以下简称杭州谱育）研发的 EXPEC 1630 型和北京雪迪龙科技股份有限公司（以下简称北京雪迪龙）研发的 MODEL 3080FT 型等不同品牌的便携式傅里叶变换红外光气体分析仪先后进入市场，故编制组于 2020 年 6 月和 11 月补充开展不同品牌仪器尤其是国产仪器和进口仪器的验证试验，包括实验室内模拟含湿废气的验证试验和典型固定污染源的现场验证试验，以确认本方法对于不同品牌的仪器是否具有普遍的适用性；

6) 近年来中国环境监测总站以便携式傅里叶变换红外气体分析仪作为比对仪器，对国内垃圾焚烧发电等具有代表性的排污单位基于傅里叶变换红外原理的固定污染源废气在线监测设备开展了适用性认证检测。基于总站提供的数据，编制组进行了便携式傅里叶变换红外气体分析仪与在线傅里叶变换红外监测设备的数据比对和统计分析，以确认两者的测定结果是否存在差异。

1.2.5 征求意见稿技术审查

2020年10月19日，生态环境部环境标准研究所受生态环境部生态环境监测司委托在北京组织专家召开征求意见稿技术审查会，标准征求意见稿通过技术审查，专家委员会提出以下建议：标准名称修改为《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》；补充国产仪器与进口仪器的现场比对，并对方法性能指标做必要的核实；按照 HJ 168-2010 和 HJ 565-2010 要求对标准文本和编制说明进行编辑性修改。编制组按以上要求对标准征求意见稿和编制说明进行补充和修改，提交标准公开征求意见稿和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 气态污染物的理化性质与环境危害

随着工业及交通运输等事业的迅速发展，特别是煤和石油的广泛使用，二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳等有害气体被大量排放到大气中，当其浓度超过环境可承受极限并持续一定时间后，就会改变空气的正常组分，破坏自然界的物理、化学和生态平衡体系，从而危害人们的生活、工作和健康。

本标准的研究对象二氧化硫、一氧化氮和二氧化氮（总称为氮氧化物）、一氧化碳、二氧化碳等气态污染物的理化性质、环境危害及来源见表 1。

表 1 二氧化硫等主要气态污染物的理化性质、环境危害及来源分析

污染物	基本理化性质	环境危害及来源
二氧化硫	又名亚硫酸酐，具有窒息性特臭，分子量 64.06，饱和蒸气压 338.42 kPa（21.1℃），熔点 -75.5℃，沸点 -10℃，溶于水和乙醇，相对密度（水=1）1.43，相对密度（空气=1）2.26。	不燃，若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。易被湿润的粘膜表面吸收生成亚硫酸、硫酸，对眼及呼吸道粘膜有强烈的刺激作用。大量吸入可引起肺水肿、喉水肿、声带痉挛而致窒息。在大气中 SO ₂ 经阳光照射以及某些金属粉尘（如工业烟尘中氧化铁）的催化作用，容易氧化成 SO ₃ ，与空气中水蒸气结合即成硫酸雾，严重腐蚀金属制品及建筑物，并使土壤和江河湖泊日趋酸化。环境中的 SO ₂ 主要来源于含硫金属矿的冶炼、含硫煤和石油燃烧所排放的废气。
一氧化氮	分子量 30.01，熔点 -163.6℃，沸点 -151℃，微溶于水，相对密度（水=1）1.27。	NO 为无色、无臭、微溶于水的气体，不稳定；NO ₂ 为黄褐色液体或棕红色气体，具有强刺激性臭味，可引起支气管炎等呼吸道疾病。大气中的氮氧化物和挥发性有机物（VOCs）达到一定浓度后，在太阳光照射下经过一系列复杂的光化学反应，就会产生以高浓度臭氧（O ₃ ）和细颗粒物为特征的光化学烟雾，成为高温季节影响城市空气质量的主要污染物。氮氧化物主要来源于化石燃料的高温燃烧和硝酸、化肥等生产排放的废气，以及汽车排气，并在空气中很快转变为 NO ₂ 。
二氧化氮	分子量 46.01，饱和蒸气压 101.32 kPa（22℃），熔点 -9.3℃，沸点 22.4℃，溶于水，相对密度（水=1）1.45，相对密度（空气=1）3.2。	
一氧化碳	分子量 28.01，饱和蒸气压 309 kPa（-180℃），闪点：<-50℃，熔点 -199.1℃，沸点 -191.4℃，微溶于水，溶于乙醇和苯等多种有机溶剂，相对密度（水=1）0.79，相对密度（空气=1）0.97。	是一种无色、无味的有毒气体，燃烧时呈淡蓝色火焰。CO 易燃易爆，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。CO 易与人体血液中的血红蛋白结合，形成碳氧血红蛋白，使血液输送氧的能力降低，造成缺氧症。中毒较轻时，会出现头痛、疲倦、恶心、头晕等感觉；中毒严重时，则会发生心悸亢进、昏睡、窒息而造成死亡。CO 主要来源于石油、煤炭燃烧的不充分和汽车排气。
二氧化碳	分子量 44.01，饱和蒸气压	常温下为无色无味气体，密度比空气略大，能溶于水，并生

污染物	基本理化性质	环境危害及来源
	1013.25 kPa (-39℃), 熔点 -56.6℃, 沸点: -78.5℃/升华, 溶于水、烃类等多数有机溶剂, 相对密度(水=1) 1.56, 相对密度(空气=1) 1.53。	成碳酸, 是《京都议定书》规定的 6 种温室气体之一。CO ₂ 在低浓度时对呼吸中枢有兴奋作用, 高浓度时则产生抑制甚至麻痹作用, 中毒机制中还兼有缺氧的因素。CO ₂ 主要来源于火力发电、建材、钢铁、化工、汽车尾气及天然二氧化碳气田。

2.2 国家有关污染物排放控制和在线监测比对工作的需求

(1) 根据原环境保护部、国家发展改革委和国家能源局关于印发《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》(环发〔2015〕164号)的通知,到2020年,全国所有具备改造条件的燃煤电厂力争实现超低排放(即在基准氧含量6%的条件下,二氧化硫、氮氧化物排放浓度分别不高于35 mg/m³、50 mg/m³)。

(2) 根据原环境保护部《污染源自动监控设施运行管理办法》(环发〔2008〕6号文)、《固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测技术规范》(HJ 75-2017)、《固定污染源烟气(SO₂、NO_x、颗粒物)排放连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 76-2017),以及2019年10月发布并自2020年1月1日起实施的《生活垃圾焚烧发电厂自动监测数据应用管理规定》(生态环境部令第10号)等相关标准和部令的要求,用参比方法(仪器法)检验烟气自动监控系统(Continuous Emission Monitoring System, CEMS)的性能和进行比对监测是一项非常重要且急迫的工作,需要有更加可靠的适用于固定污染源监测的便携式仪器方法标准作为在线监测的技术依据。

(3) 与现行的定电位电解法、非分散红外吸收法和紫外吸收法相比,便携式傅里叶变换红外光谱法采用自采样管至主机全程加热180℃方式,具有高温原态采样、无损快速、分析精度高、抗干扰能力强等优势,尤其适合固定污染源废气中湿度高而浓度较低的气态污染物的现场监测,对我国固定污染源废气超低排放监测技术体系是一个良好补充。因此,制订《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》标准具有现实的必要性。

2.3 碳排放权交易以及碳减排等环保工作的需求

虽然我国尚未全面控制二氧化碳指标的排放,现行标准或规范中也较少涉及二氧化碳排放标准,但美国和欧盟等发达国家和地区已针对固定污染源中二氧化碳的排放制定了相关标准,如美国环保署2014年实施的化石燃料电厂排放标准中,要求所有新建电厂(含燃煤电厂)达到1000磅(约合454 kg)/兆瓦时的标准。中国是世界上二氧化碳排放量增长较快的国家,同样面临温室气体减排的巨大压力。为了更好促进碳减排,抑制全球气候变暖,我国已经启动了碳排放权交易,而碳排放权的核算是交易的前提,两者均需要以准确的排放浓度测定为基础。在碳排放权交易以及实施碳减排的大背景下,在不久的将来,我国针对主要行业制定二氧化碳排放标准限值是可以预见的,因此本标准也将二氧化碳列为研究对象。

2.4 便携式傅里叶变换红外光谱法仪器研究的最新进展

当前,固定污染源废气中气态污染物的分析测试技术一直在不断推陈出新。便携式傅里叶变换红外气体分析仪便是一种用于固定污染源气态污染物现场监测分析的新型气体分析

仪。它能根据分析对象和应用的不同,采用不同的干涉仪、样品池和检测器,以达到理想的测试效果。傅里叶变换红外气体分析仪可同时分析所有在中红外光谱区有红外吸收的气体,通过选择不同的量程范围,使用仪器的分析软件和定量光谱库,既可定性鉴别未知气体组分,又可对已确定的气体组分进行定量分析,具有多组分同时快速测定、抗干扰性强等特点。生态环境部于2018年先后发布了《环境空气应急监测 无机有害气体的测定 便携式傅里叶红外仪法》(HJ 920-2017)和《环境空气 挥发性有机物的测定 便携式傅里叶红外仪法》(HJ 919-2017) 2项标准,以及《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》(HJ 1011-2018),《固定污染源废气 氨、氯化氢的测定 傅里叶红外吸收法》也已立项,正在开展标准研究。山东省于2015年发布地方标准《固定污染源废气低浓度排放监测技术规范》(DB37/T 2706-2015),其中的附录D(规范性附录)为《傅立叶变换红外光谱法二氧化硫、氮氧化物监测技术导则》;浙江省于2018年发布地方标准《燃煤电厂大气污染物排放标准》(DB33/2147-2018)及《燃煤电厂固定污染源废气低浓度排放监测技术规范》(DB33/T 2167-2018),2个标准的附录A(规范性附录)均为《固定污染源废气 二氧化硫、氮氧化物的测定 傅立叶变换红外光谱法》。上述方法标准和仪器技术要求及检测方法的标准出台或立项,有力推动了傅里叶变换红外光谱法在气态污染物现场监测分析应用中的标准化进程。在傅里叶变换红外光谱仪的市场供应方面,当前有芬兰GASMET公司生产的Dx4000型、英国Protea公司生产的AtmosFIR型、杭州谱育公司研发的EXPEC 1630型和北京雪迪龙公司研发的MODEL 3080FT型等4种型号可用于固定污染源废气分析的傅里叶变换红外气体分析仪;而用于污染源在线监测的则有瑞士ABB公司和德国西门子公司出品的傅里叶变换红外光谱仪。此外,目前还有武汉宇虹环保产业发展有限公司、清华大学已承担了科技部重大仪器专项,正在研发基于傅里叶变换红外原理的固定污染源废气监测仪器。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

编制组对国际标准化组织、美国、英国和我国台湾地区已经颁布实施的有关傅里叶变换红外光谱法测定气态污染物的方法标准进行了收集和研究,经梳理归纳为以下6个组织颁布的8项标准或规范,详见表2。

(1) 国际标准化组织(ISO): ISO 19702:2006《使用傅里叶变换红外气体分析仪分析火灾气体和蒸气的指导》;

(2) 美国国家环保署: US EPA 318《FTIR法测试矿物棉和玻璃纤维棉制造企业的气体排放污染物》、US EPA 320《抽提式傅里叶变换红外光谱(FTIR)法测量有机和无机气体污染物的排放》、US EPA 321《普通水泥窑中氯化氢排放气体的测定—傅里叶变换红外光谱法》;

(3) 美国材料和试验协会: ASTM D 6348《直接抽取式傅里叶变换红外光谱技术测定气体化合物的试验方法》;

(4) 美国国家职业安全与健康研究院(US. NIOSH): Method 3800《抽取式(采掘)傅里叶变换红外分析有机与无机气体分析方法》;

(5) 英国环保署: M22《使用 FTIR 仪器测量废气排放技术指南》;

(6) 台湾地区环保署：环署检字第 0920081263 号公告《空气中气相化合物检测方法—抽气式霍氏 (FTIR) 红外光谱分析法》(2003 年 11 月发布)。

表 2 国外傅里叶变换红外光谱法的方法标准汇总

方法编号	发布组织	分析对象	适用行业
Method 318	美国环保署 EPA	气态 CO、CS ₂ 、甲醛、甲醇、苯酚等污染物	石棉矿及工业
Method 320	美国环保署 EPA	气态有机、无机污染物	污染物排放
Method 321	美国环保局 EPA	气态 HCl	硅酸盐水泥工业
ASTM 6348	美国材料和实验协会	气态污染物+气态水	固定污染源排放
M22	英国环境署	气态：H ₂ O、CO ₂ 、SO ₂ 、NO _x 、HF、NH ₃ 、HCl 等污染物	废气排放，包括垃圾焚烧
NIOSH 3800	美国全国职业安全健康研究所	气态有机、无机污染物	室内劳动场所环境
ISO 19702	国际标准化组织	气态：CO、CO ₂ 、NO、NO ₂ 、HCN、HCL、SO ₂ 、HF、HBr、丙烯醛等污染物	火灾现场
环署检字第 0920081263 号公告	台湾地区环保署	气态：SO ₂ 、N ₂ O、NH ₃ 、CS ₂ 、HF、苯、甲苯、二甲苯、氯苯、甲醇、甲醛等	环境空气

本标准制定过程中，主要参考了 US EPA 318、US EPA 320、M22、ASTM6348 等涉及固定污染源废气中气态污染物测定的傅里叶变换红外光谱法系列方法标准。

3.2 国内相关分析方法研究

我国已发布且现行有效的关于固定污染源二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳和二氧化碳等气态污染物的便携式仪器现场测定方法标准主要基于定电位电解法、非分散红外吸收法、紫外吸收法 3 种原理。用于固定污染源废气中气态污染物现场测定的方法标准的适用性和技术特点见表 3。

表 3 固定污染源废气便携式仪器现场测定方法标准的对比分析

序号	方法名称	方法编号	主要技术指标	特点
1	固定污染源废气二氧化硫的测定 定电位电解法	HJ 57-2017	检出限 3 mg/m ³ 测定下限 12 mg/m ³ 示值误差绝对值：≤5% (浓度 < 100 μmol/mol 时，≤5 μmol/mol) 系统偏差绝对值：≤5% C.S.	优点：装置较轻，便携，无需预热，维护方便，快速响应，现场直读等优势。 缺点：交叉干扰的影响较复杂，传感器容易毒化，无法支持长时间连续监测，且更换频率较高。

序号	方法名称	方法编号	主要技术指标	特点
2	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法	HJ 629-2011	检出限：3 mg/m ³ 测定下限：10 mg/m ³ 精确度：±1%（满量程）	优点：可现场连续显示测量值。测量精度高。 缺点：预热时间较长，水和有机物干扰，受外界温度波动的影响较大。
3	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	HJ 693-2014	检出限：一氧化氮（以 NO ₂ 计）3 mg/m ³ ，二氧化氮 3 mg/m ³ 测定下限：一氧化氮（以 NO ₂ 计）12 mg/m ³ ，二氧化氮 12 mg/m ³ 示值误差绝对值：≤5%（浓度 < 100 μmol/mol 时，≤5 μmol/mol） 系统偏差绝对值：≤5% C.S.	优点：装置较轻，便携，开机稳定时间短，维护方便，可现场连续显示测量值，效率高。 缺点：交叉干扰的影响较复杂，测量精度相对较低。
4	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	HJ 692-2014	检出限：3 mg/m ³ 测定下限：12 mg/m ³ 示值误差绝对值：≤5%（浓度 < 100 μmol/mol 时，≤5 μmol/mol） 系统偏差绝对值：≤5% C.S.	优点：可现场连续显示测量值。测量精度高。 缺点：开机时间较长。非分散红外吸收法须将 NO ₂ 转换为 NO 后再测定 NO 的浓度，由于转换效率受多种因素的影响效率不高，特别是废气中 NO ₂ 浓度高时，测定结果可靠性较差。
5	固定污染源废气 一氧化碳的测定 定电位电解法	HJ 973-2018	检出限：3 mg/m ³ 测定下限：12 mg/m ³ 示值误差绝对值：≤5%（浓度 < 100 μmol/mol 时，≤5 μmol/mol） 系统偏差绝对值：≤5% C.S.	优点：装置较轻，便携，无需预热，维护方便，快速响应，现场直读等优势。 缺点：交叉干扰的影响较复杂，传感器容易毒化，无法支持长时间连续监测，且更换频率较高。
6	固定污染源排气中一氧化碳的测定 非色散红外吸收法	HJ/T 44-1999	检出限：20 mg/m ³ 定量范围：60~15×10 ⁴ mg/m ³ 精确度：3%（满刻度）	优点：便携、可连续测试，量程范围广。 缺点：低浓度检测时的精度较差。
7	固定污染源废气 二氧化碳的测定 非分散红外吸收法	HJ 870-2017	检出限：0.6 g/m ³ 测定下限：2.4 g/m ³ 示值误差绝对值：≤5%（相对误差） 系统偏差绝对值：≤5% C.S.	优点：便携和可实现连续监测，红外传感器抗中毒性好、量程范围广、反应灵敏。 缺点：需要定期进行校准，水分等对测定结果有干扰。
8	固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法	HJ 1131-2020	检出限：2 mg/m ³ 测定下限：8 mg/m ³ 示值误差绝对值：≤3%；（校准量程≤100 μmol/mol 时，≤3.0 μmol/mol） 系统误差绝对值：≤5% C.S.；（校准量程≤60 μmol/mol.时，≤3.0 μmol/mol）	优点：测量中气体交叉干扰少，测试精度较高。 缺点：受到部分有机物的干扰。冷干法测定时，测定结果受预处理设备性能的影响较大。

序号	方法名称	方法编号	主要技术指标	特点
9	固定污染源废气氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法	HJ 1132-2020	一氧化氮检出限: 1 mg/m ³ 测定下限: 4 mg/m ³ 二氧化氮检出限: 2 mg/m ³ 测定下限: 8 mg/m ³ 示值误差绝对值: ≤3%; (校准量程≤100 μmol/mol 时, ≤3.0 μmol/mol) 系统误差绝对值: ≤5% C.S; (校准量程≤60 μmol/mol.时, ≤3.0 μmol/mol)	优点: 测量中气体交叉干扰少, 测试精度较高, 可直接测定二氧化氮 缺点: 受到部分有机物的干扰。冷干法测定时, 测定结果受预处理设备性能的影响较大。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(1) 方法标准制订过程符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制订导则》(HJ 168-2010) 的相关规定;

(2) 方法检出限和测定范围等方法特性指标满足当前相关环境保护标准和环境管理要求;

(3) 充分借鉴国外相关标准方法中的先进内容, 结合当前便携式傅里叶变换红外气体分析仪的市场供应情况, 使标准具有普遍适用性, 易于推广应用。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1 适用范围

本标准适用于以便携式傅里叶变换红外气体分析仪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 种气态污染物浓度, 尤其适合于高湿度、低浓度废气中气态污染物的测定。

4.2.2 主要技术内容

(1) 方法特性指标的验证试验

确定 6 个已配备便携式傅里叶变换红外气体分析仪的验证实验室, 分别对低、中、高 3 个区间 4 个浓度水平的二氧化硫、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 种单组分标准气体样品进行方法验证试验, 验证内容包括: 方法检出限、测定下限、实验室内和实验室间精密度和准确度等方法特性指标(以实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 、相对误差和相对误差最终值等参数表征), 并根据傅里叶变换红外法的特点, 重点开展了水分干扰试验、化合物红外光谱定量区间有重叠时的干扰试验、仪器在不同负载下的误差试验和仪器其他性能指标验证试验等工作。

(2) 实际样品的方法精密度试验

6 个验证实验室在具备现场比对试验条件的固定污染源(发电厂某机组和石油炼制厂加热炉)废气排口, 使用便携式傅里叶变换红外气体分析仪进行实际样品的方法精密度试验(以

实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 等参数表征)。

(3) 同类仪器的比对试验

根据适用于固定污染源废气现场测定的便携式傅里叶变换红外气体分析仪的市场供应情况,编制组于 2020 年 6 月增补英国 Protea AtmosFIR 型、杭州谱育 EXPEC1630 型、北京雪迪龙 MODEL 3080FT 型 3 个品牌的便携式傅里叶变换红外气体分析仪,用水分与标准气体样品混合作为模拟废气,进行同类仪器不同品牌的比对试验。根据 2020 年 10 月召开的技术审查会的专家意见,编制组于 2020 年 11 月,使用国产仪器(杭州谱育 EXPEC1630 型、北京雪迪龙 MODEL 3080FT 型)与进口仪器(芬兰 GASMET 公司 Dx4000 型),分别在垃圾焚烧厂(资源再生利用企业)焚烧炉排口、钢铁厂退火炉排口和烧结排口,补充开展了国产仪器与进口仪器对实际污染源废气的现场比对试验。

(4) 不同方法的比对试验

根据《环境监测 分析方法标准制订导则》(HJ 168-2010)的相关规定,编制组针对现行的用于固定污染源废气中气态污染物测定的现场监测方法标准进行不同方法比对试验。由于定电位电解法在高湿度低浓度废气条件下测试过程中所受干扰因素较多,因此编制组着重针对傅里叶变换红外光谱法与同样基于光学原理的并且已有现行标准的非分散红外法和紫外法进行方法比对试验。

4.3 标准制修订的技术路线

(1)查阅国内外关于傅里叶变换红外法测定固定污染源废气中气态污染物的文献资料,确定本项目的研究内容、技术路线及关键环节,编写“项目研究可行性方案”。

(2)对国内便携式傅里叶变换红外气体分析仪的市场供应情况和生态环境监测系统仪器配置状况等进行调研,确定仪器品牌型号和验证实验室等内容;

(3)组织专家论证,确定技术路线,拟定方法特性指标的试验方案;召开课题开题论证会;

(4)根据开题论证会的专家意见,修改完善研究技术路线,开展实验室内和固定污染源现场的方法验证;

(5)根据研究资料和验证试验结果,按照《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010),同时参照《标准化工作导则 第 1 部分:标准化文件的结构和起草规则》(GB/T 1.1-2020),起草标准和编制说明的征求意见稿,召开标准技术审查会;

(6)对征求意见稿进行汇总分析,修改完善形成标准和编制说明的送审稿;

(7)送审稿经审查合格后,提交标准和编制说明的报批稿;

(8)标准发布。

标准制定技术路线如图 1 所示。

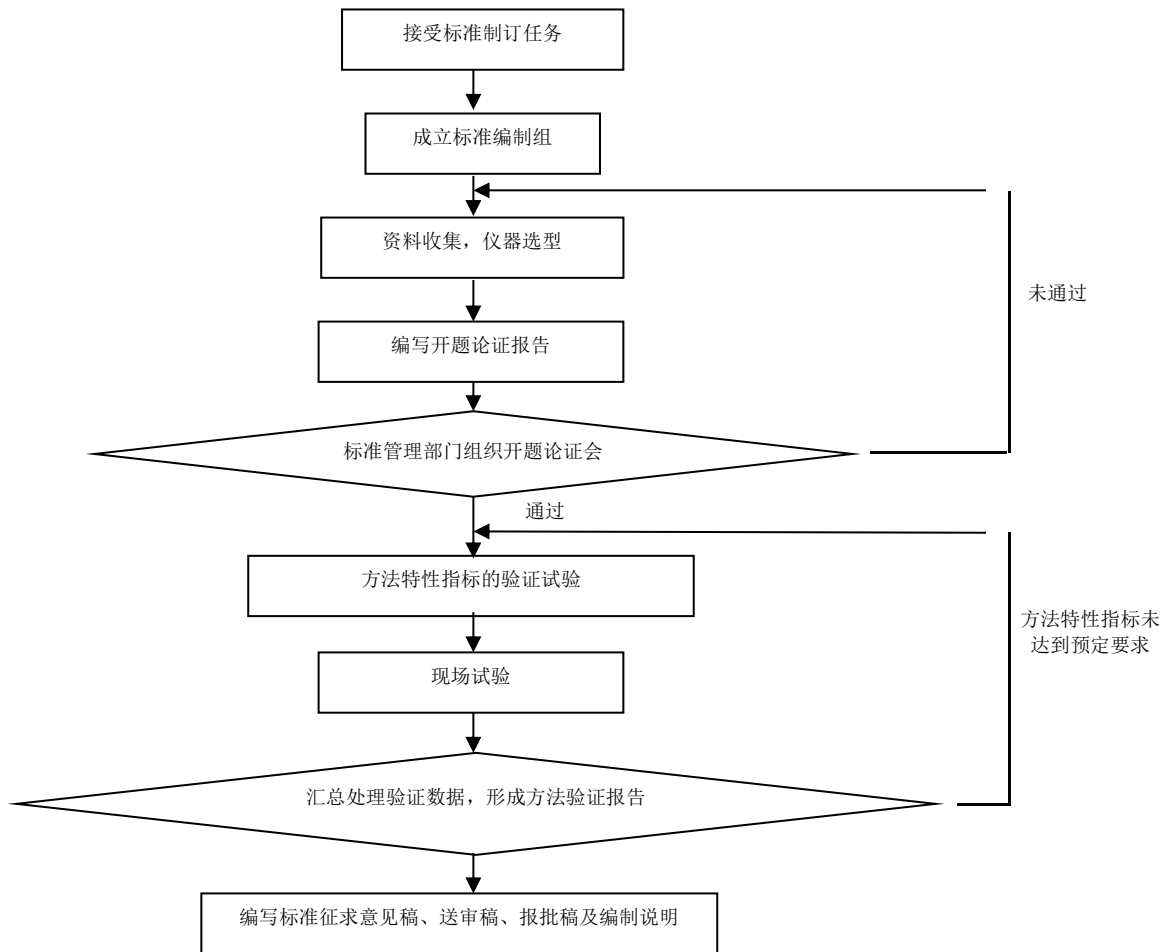


图 1 标准制定技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

本标准研究目标是制定基于傅里叶变换红外光谱法原理,可应用便携式傅里叶变换红外气体分析仪测定固定污染源废气中二氧化硫、氮氧化物等常见气态污染物的方法。该方法适用于固定污染源废气中二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、二氧化碳 5 种气态污染物的现场监测。其中,氮氧化物沿用了《环境空气 氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 479-2009)的定义,即:“指空气中以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮氧化物(以二氧化氮计)。”

按照《环境监测 分析方法标准制订导则》(HJ 168-2010)有关规定开展方法验证试验,方法检出限、测定下限、精密度、准确度等方法特性指标应满足我国现行排放标准的要求。

5.2 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（见公式 1）。

$$A_i = a_i \cdot b \cdot c_i \quad (1)$$

式中： A_i ——第 i 个样品组分的吸收峰强度；

a_i ——第 i 个样品的吸收系数；

b ——吸收池的路径长度；

c_i ——第 i 个样品组分的浓度。

目前得到广泛应用的红外光谱仪主要有色散型红外光谱仪和傅里叶变换型红外（FT-IR）光谱仪 2 种。傅里叶变换红外光谱仪的基本原理与色散型红外光谱仪截然不同，其特点是仪器首先把红外光源的光经干涉仪变成干涉光，再用干涉光照射被测样品，检测器得到的是红外干涉图，根据傅里叶变换函数的特征，由计算机进行傅里叶变换的数学处理，将干涉图还原成光谱图。傅里叶变换红外光谱仪的核心部分是干涉仪，当前所有傅里叶变换红外光谱仪的干涉仪均由迈克尔逊（Michelson）干涉仪发展而来，其原理见图 2 和图 3。

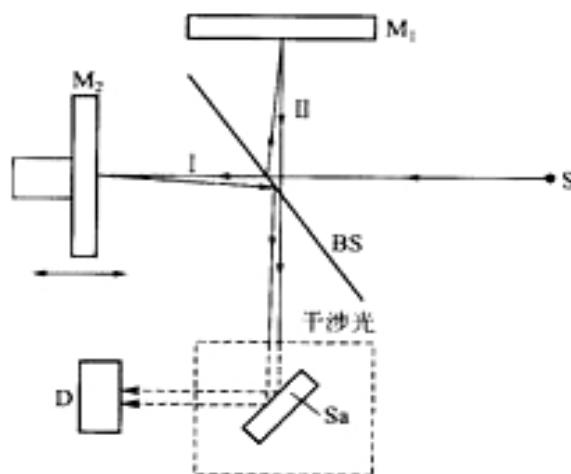


图 2 迈克尔逊干涉仪原理图

迈克尔逊干涉仪主要由光源 S、固定反射镜 M_1 、移动反射镜 M_2 、分束器 BS、样品室 Sa 和检测器 D 组成。 M_1 和 M_2 为 2 块相互垂直的平面镜， M_1 固定不动，称为固定反射镜， M_2 则可沿图示方向作微小的移动，称为动镜。在 M_1 和 M_2 之间放置一个呈 45° 角的半透膜分束器 BS，它能将来自光源的光（波长为 λ ）分为相等的 2 部分（光束 I 和光束 II）。检测器可以是 TGS（硫酸三甘肽）或 MCT（汞镉碲）。光束 I 穿过 BS 被 M_2 反射，沿原路回到 BS 并被反射到达检测器 D；光束 II 则反射到固定镜 M_1 ，再由 M_1 沿原路反射回来通过 BS 到达检测器 D。这样，在检测器 D 上所得到的的是光束 I 和光束 II 的相干光。开始时，由于 M_1 和 M_2 与 BS 的距离相等，光束 I 和光束 II 到达检测器时位相相同，发生相长干涉，亮度大。当 M_2 移动 $\lambda/4$ 时，则光束 I 的光程变化 $\lambda/2$ ，在检测器上 2 束光的位相差为 180° ，则发生相消干涉，亮度小。当 2 束光的光程差为半波长 $\lambda/2$ 的奇数倍时，都会发生这种相消干涉。同样，当 2 光束的光程差为半波长 $\lambda/2$ 的偶数倍时，会发生相长干涉，而部分相消干涉则发

生在上述 2 种位移之间。如果反射镜 M_2 连续移动，在检测器 D 上将得到一个强度为余弦变化的信号。如光源为单色光，其数学表达式为公式 (2)：

$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi x\nu) \quad (2)$$

式中： $I(x)$ ——干涉图的强度，是光程差 x 的函数；

$B(\nu)$ ——光源（被测对象）的强度，是光源波长的函数；

ν ——频率。

若是复合光的干涉图，则将上式进行积分，数学表达式为公式 (3)：

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi x\nu) d\nu \quad (3)$$

根据傅里叶变换的可逆性，就可以计算出光源的光谱分布，见公式 (4)。

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x\nu) dx \quad (4)$$

公式 (4) 是傅里叶变换光谱学的基本方程，由它记录干涉图并做出傅里叶余弦变换，就可得到任何波数的光强，这一复杂变换处理工作由仪器内置的定量分析软件完成。

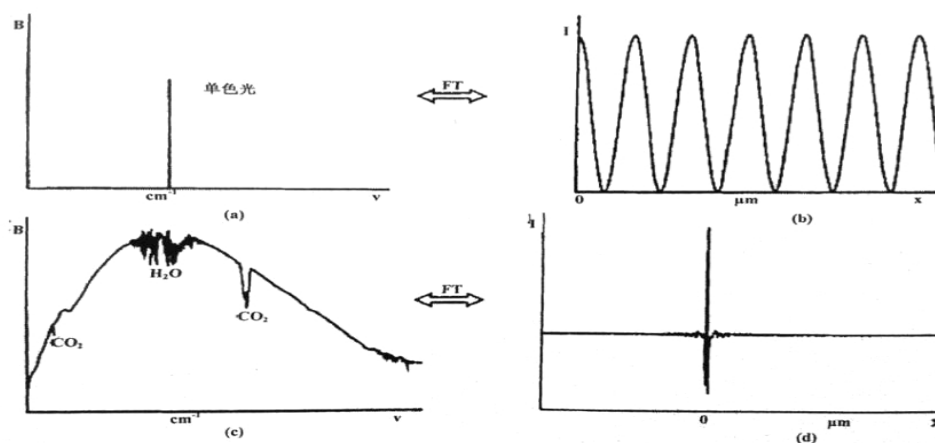


图 3 光谱和干涉图的关系示意图

图 3 是光谱和干涉图的关系示意图。(a) 和 (b) 分别是单色光的红外光谱及干涉图；(c) 和 (d) 分别是光源 S 的红外光谱（叠加有最大气吸收峰）。

分别插入待测样品 S 和参考样品 R 时（通常插在 BS 和 D 之间）可分别得到 2 个样品的光源强度 $B_S(\nu)$ 和 $B_R(\nu)$ 。待测样品相对于参考样品的透过率谱 $T(\nu)$ （即红外吸收峰）为：

$$T(\nu) = \frac{B_S(\nu)}{B_R(\nu)} \times 100\% \quad (5)$$

通过分析样品各组分红外吸收峰 $T(\nu)$ ，可得知样品各组分的浓度。傅里叶变换红外气体分析仪自带定量分析软件，通过比对待测样品的红外光谱与仪器存储的标准谱图库中已定量标准物质的红外光谱特征振动频率区间（波数范围）的吸收峰及其强度，可分别对目标化合物进行定性和定量分析。

本标准中涉及的目标化合物的红外光谱特征振动频率区间（波数范围）如表 4 所示，标准光谱见图 4~图 8。

表 4 目标化合物的红外特征振动频率（波数范围）

化合物名称		特征振动频率 (cm ⁻¹)
二氧化硫		1050~1366
氮氧化物	一氧化氮	1875~2138
	二氧化氮	2700~2950
一氧化碳		2000~2200, 2540~2590
二氧化碳		926~1150, 2000~2223, 3400~3800

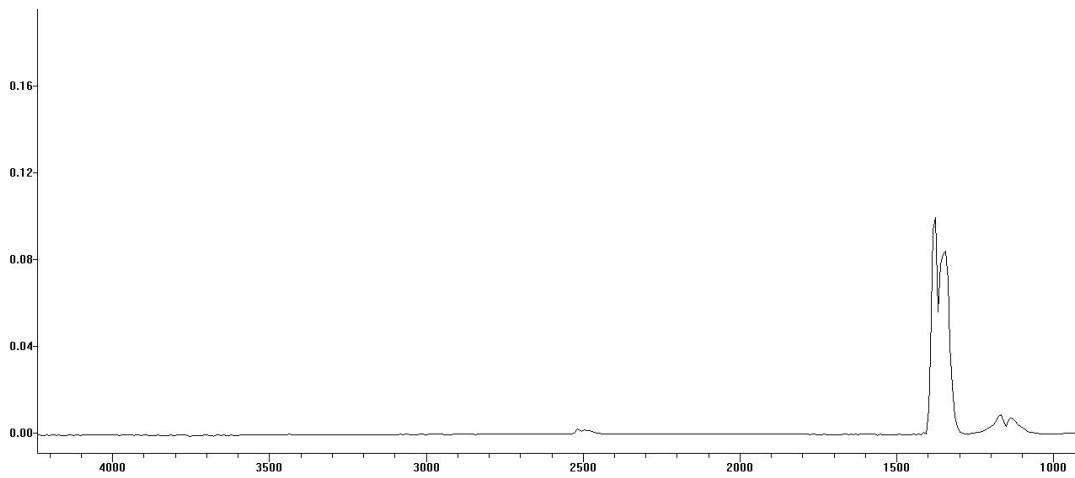


图4 二氧化硫标准光谱（浓度50 μmol/mol）

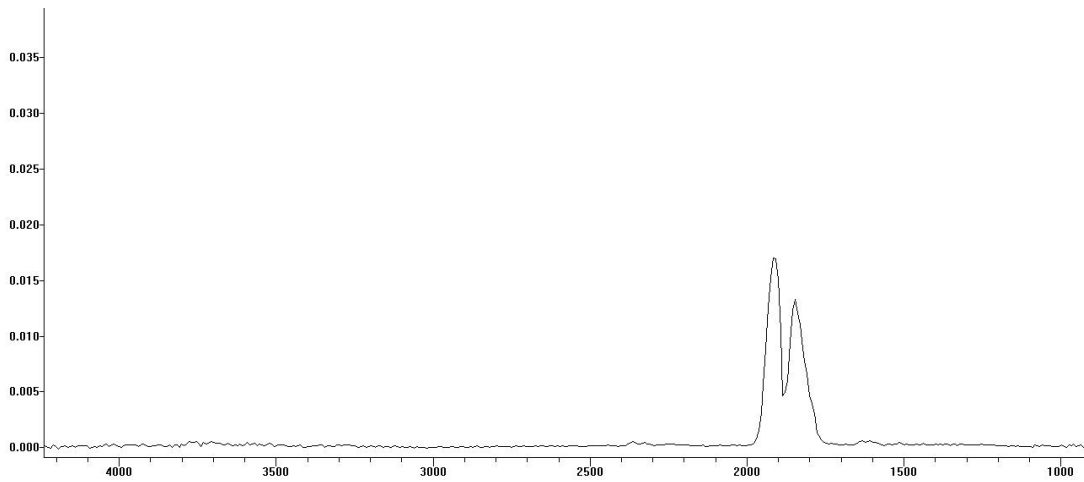


图5 一氧化氮标准光谱（浓度 101 μmol/mol）

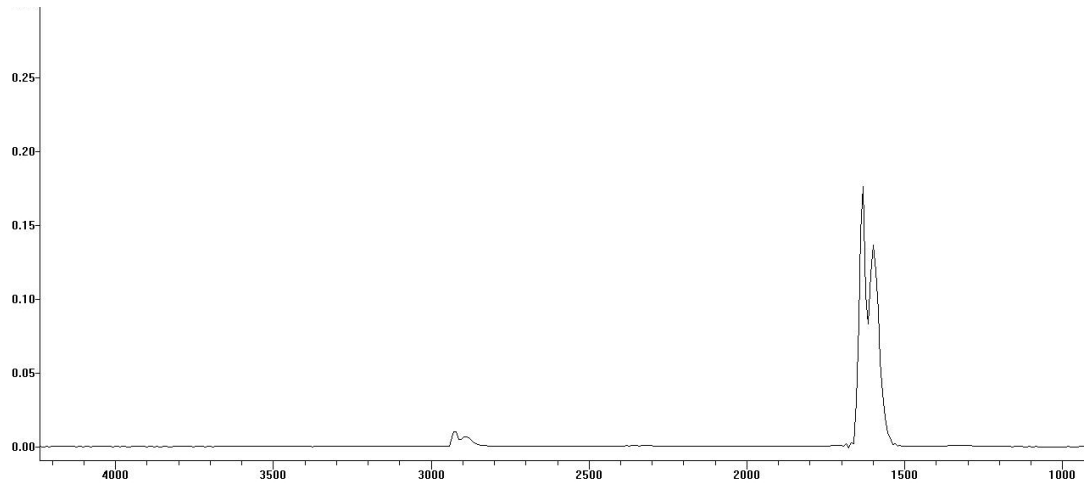


图6 二氧化氮标准光谱（浓度50 $\mu\text{mol/mol}$ ）

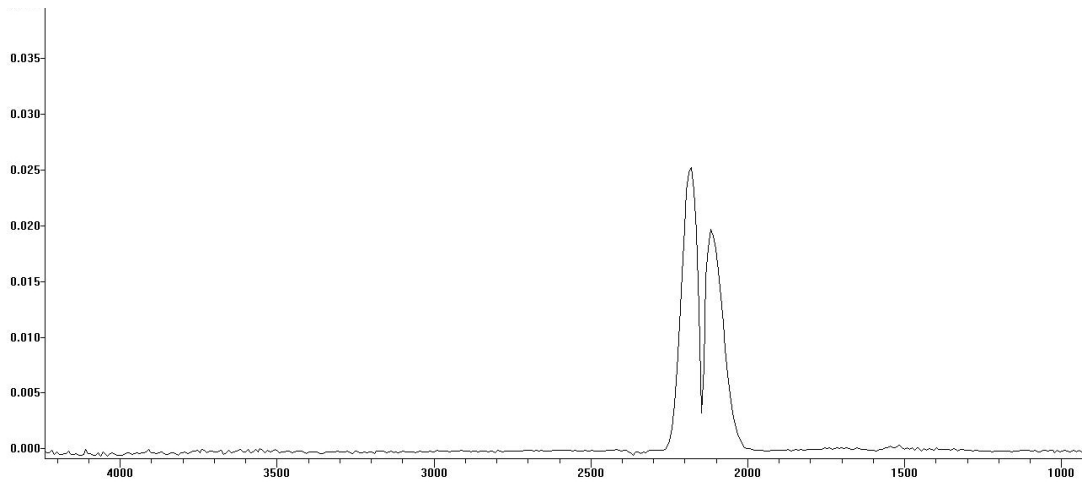


图7 一氧化碳标准光谱（浓度100 $\mu\text{mol/mol}$ ）

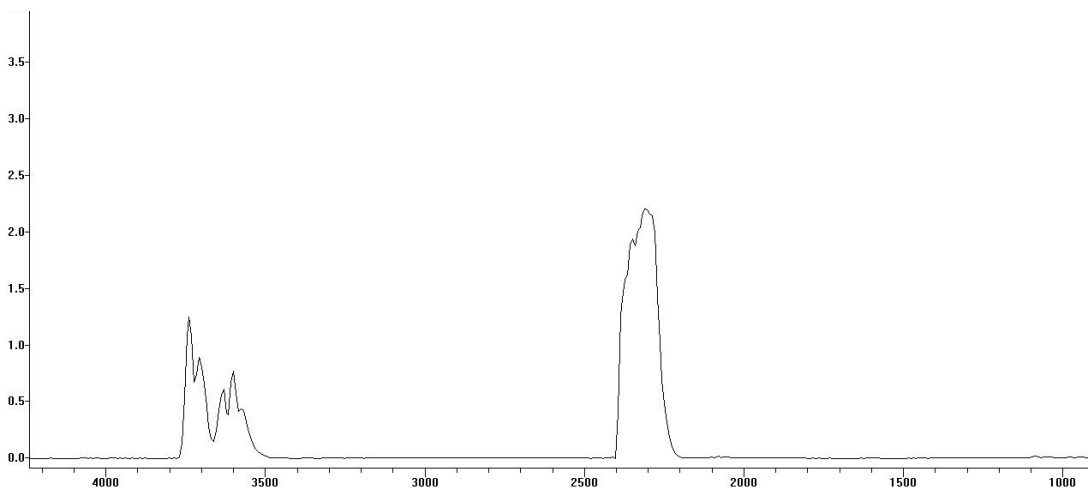


图8 二氧化碳标准光谱（浓度3%）

5.3 干扰和消除

(1) 物质的红外吸收光谱特征振动频率（即波数范围）在部分区间可能存在交叉重叠，如水分具有很强的红外光谱，特征振动频率区间较宽，是红外光谱分析方法中最常见的可与目标化合物红外吸收光谱存在交叉重叠干扰的物质，并且相对于目标化合物而言，通常会以较高浓度存在于样品中。对于气态水的红外吸收光谱干扰问题，目前通常采用恒温加热装置，自采样管到分析仪样品室对含湿气体进行全程加热处理（即热湿法测定），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（即水分补偿）。

(2) 部分待测目标化合物的红外光谱特征振动频率部分区间也存在交叉重叠干扰现象：如二氧化硫与二氧化碳在 1050 cm⁻¹~1150 cm⁻¹、一氧化氮与二氧化碳在 2000 cm⁻¹~2138 cm⁻¹、一氧化碳与二氧化碳在 2000 cm⁻¹~2200 cm⁻¹、一氧化氮与一氧化碳在 2000 cm⁻¹~2138 cm⁻¹ 等特征振动频率区间均存在一定的交叉重叠。对此，通过选择恰当的红外光谱特征振动频率区间，可消除不同目标化合物的红外吸收光谱特征振动频率相互交叉重叠干扰，也可使用厂家提供的仪器内置分析算法加以克服。

(3) 本标准 5 种目标化合物与其他一些常见大气污染物的红外光谱特征振动频率也有交叉重叠干扰现象，表 5 以《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）为例，列举了中与本标准目标化合物存在红外光谱特征振动频率交叉重叠而可能产生干扰的部分气态污染物。然而，由于化合物的红外光谱特征振动频率区间一般都有 2 个以上甚至更多，只要在傅里叶变换红外气体分析仪中事先存储常见大气污染物的红外光谱谱图，就完全可通过选择恰当的光谱分析区间或用内置分析算法，消除或克服这些化合物对于待测目标化合物的干扰。

当然，由于傅里叶变换红外法可测的化合物还有很多种，如果在现场监测时发现废气中存在与待测目标化合物的红外光谱特征振动频率有交叉重叠的未知干扰物，而分析仪又无法同时对该物质进行定性和定量分析，则干扰物有可能会对目标化合物测定结果产生影响，此时建议采用其他原理分析方法进行比对验证，并应慎用本标准相关测定结果。

(4) 为防止废气中的颗粒物堵塞采样管路或者沾污仪器光学部件，须在采样系统前端安装滤尘装置。

表 5 与本标准目标化合物红外光谱特征振动频率有交叉重叠的部分大气污染物

目标化合物	红外光谱特征振动频率有交叉重叠的部分大气污染物
二氧化硫	苯、苯酚、甲醛、丙烯腈、甲醇、苯胺、氯苯、硝基苯、氯乙烯、甲烷、氨
一氧化氮	乙醛、丙烯醛
二氧化氮	氯化氢、甲苯、二甲苯、甲醛、乙醛、甲醇、甲烷
一氧化碳	光气
二氧化碳	氟化氢、苯、苯酚、甲醛、丙烯腈、丙烯醛、甲醇、氯苯、氯乙烯、氨

5.4 试剂与材料

(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。

(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%。

(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。

(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、不易与待测目标化合物发生反应的惰性材质，过滤粒径符合《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》（HJ 1011-2018）中相关规定。

5.5 仪器和设备

5.5.1 傅里叶变换红外气体分析系统的组成

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。

(1) 采样单元

包括采样管（含滤尘装置、加热及保温装置）、导气管、抽气泵等。其中：

采样管：是分析仪抽取气体样品的前端部分，应装有滤尘装置和加热装置。滤尘装置可防止气体样品中的颗粒物进入分析仪，保护主机的光路不被污染；加热装置是对采样管和导气管路进行加热，加热温度应不低于 180℃，防止气体样品中的水分在采样管路中冷凝。

导气管：是连接采样管、抽气泵和分析仪主机的管路。导气管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。

(2) 预处理装置

目前市场上供应的傅里叶变换红外气体分析仪均采用加热温度不低于 180℃ 的全程加热装置，即采用热湿法原理，不需要进行冷凝除湿。

(3) 分析仪和数据处理单元

傅里叶变换红外气体分析仪由光源、干涉仪、样品室及检测器等关键部件组成，并配置由厂家开发的数据处理单元（见图 9）。

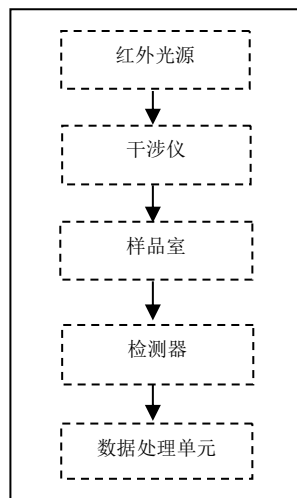


图 9 傅里叶变换红外气体分析仪示意图

图中：

红外光源：由红外发光元件（如碳化硅）等电阻通过电流而加热发光的物体。

干涉仪：通常采用迈克尔逊干涉仪，由一组反射镜和分束器组成，是傅里叶变换红外光谱仪最重要的组成部分。

样品室：放置样品的空间单元。样品室窗口材料应具有红外高透明性。如果分析的物质有腐蚀性，样品室应有防腐涂层。

检测器：傅里叶变换红外气体分析仪要求检测器灵敏度高，响应速度快，测量波段宽，具有较好的检测线性。可配置的检测器主要有：光电导型和光伏型检测器，即碲镉汞检测器（简称为 MCT 检测器），其响应速度快，检测灵敏度较高，适用于快速扫描测量和联机检测使用，但必须在液氮或半导体制冷的低温条件下工作。热释电型检测器有三甘氨酸硫酸酯（TGS）及氘代三甘氨酸硫酸酯（DTGS）检测器，其中 DTGS 检测器更适用于中、远红外波段，在室温下即可工作，使用成本较低，因此也有广泛应用。目前，便携式傅里叶变换红外分析仪所用的检测器通常有 MCT 检测器或 DTGS 检测器。

数据处理单元：包括电脑和实施仪器控制、数据处理的系统软件，是傅里叶变换红外气体分析仪的重要组成部分，它的功能是对仪器实施控制，采集数据和数据处理。

5.5.2 性能要求

本标准规定了示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移等主要性能指标控制要求。

根据编制组已开展的验证试验结果，结合我国对污染源监测的管理要求和傅里叶变换红外气体分析仪的技术条件现状，同时参考现行的定电位电解方法、非分散红外方法和紫外吸收法对相关性能指标的控制要求，以及《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》（HJ 1011-2018）对 II 型仪器的性能指标要求，编制组提出，便携式傅里叶变换红外气体分析仪性能指标的控制要求为：

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) 仪器对环境温度变化、进样流量变化、供电电压变化、振动等因素的影响，以及仪器的响应时间和水分影响等其他性能应符合 HJ 1011 中表 1 对 II 型仪器的性能指标要求。

在此，需要特别说明的是，在《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法》（HJ 1131-2020）和《固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法》（HJ 1132-2020）之前发布的所有固定污染源废气便携式仪器现场测定方法标准，如《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》（HJ 57-2017）、《固定污染源废气 二氧化碳的

测定 非分散红外吸收法》(HJ 870-2017)、《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》(HJ 692-2014)、《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》(HJ 693-2014)等标准的术语及定义中,对于“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”均称为“系统偏差(systematic bias)”,唯有《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法》(HJ 1131-2020)和《固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法》(HJ 1132-2020)将该术语改为“系统误差(systematic error)”。然而,根据《通用计量术语及定义技术规范》(JJF 1001-2011)，“系统误差”的术语及定义来自 VIM2.17 “国际计量学词汇——基础通用的概念和相关术语”，表述为“在重复测量中保持不变或按可预见方式变化的测量误差的分量。”鉴于“系统误差”术语在计量学中具有重要地位,以及在实际工作中该术语及定义已被普遍接受和广泛使用,为保持计量学词汇的统一性和规范性,编制组认为,应继续使用“系统偏差”表述更妥。

5.5.3 其他配置要求

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。

5.6 采样和测定

5.6.1 采样点和采样频次的确定

本标准测定对象为固定污染源排放废气,在现场监测时,需按照 GB/T 16157、HJ 75、HJ/T 373、HJ/T 397 等相关标准的规定,确定采样位置、采样点及采样频次。

5.6.2 气密性检查

正式开展现场测试前,需按仪器使用说明书的规定,正确连接分析仪、采样管、导气管、预处理装置等部分,开启仪器电源,使分析仪预热稳定,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 的规定进行气密性检查,如果检查不合格,应查漏和维护,直至检查合格。

5.6.3 仪器校准

(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。

(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。校准方法如下: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。

5.6.4 样品测定

(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。

(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。

(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。

5.6.5 仪器清洗和关机

(1) 在完成全部点位样品测定后，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。

(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。

不同品牌的便携式傅里叶变换红外气体分析仪的操作步骤可能会略有差别，使用时应严格按照使用仪器说明书规定的操作步骤进行。

便携式傅里叶变换红外气体分析仪的测试过程分为前置加热泵和后置加热泵 2 种方式，如图 10 和图 11 所示。

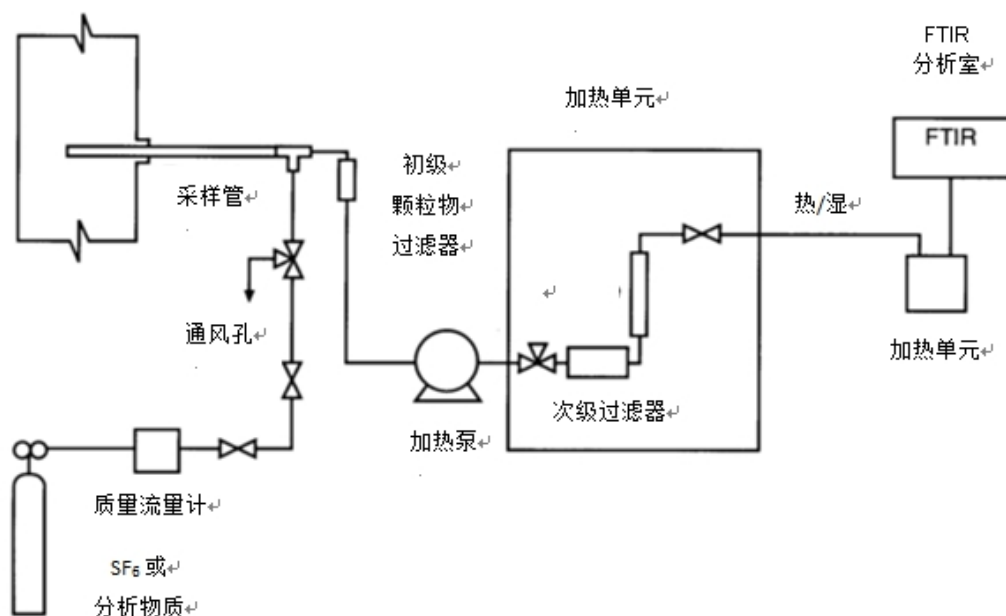


图 10 便携式傅里叶变换红外气体分析仪测试过程示意图（前置加热泵）

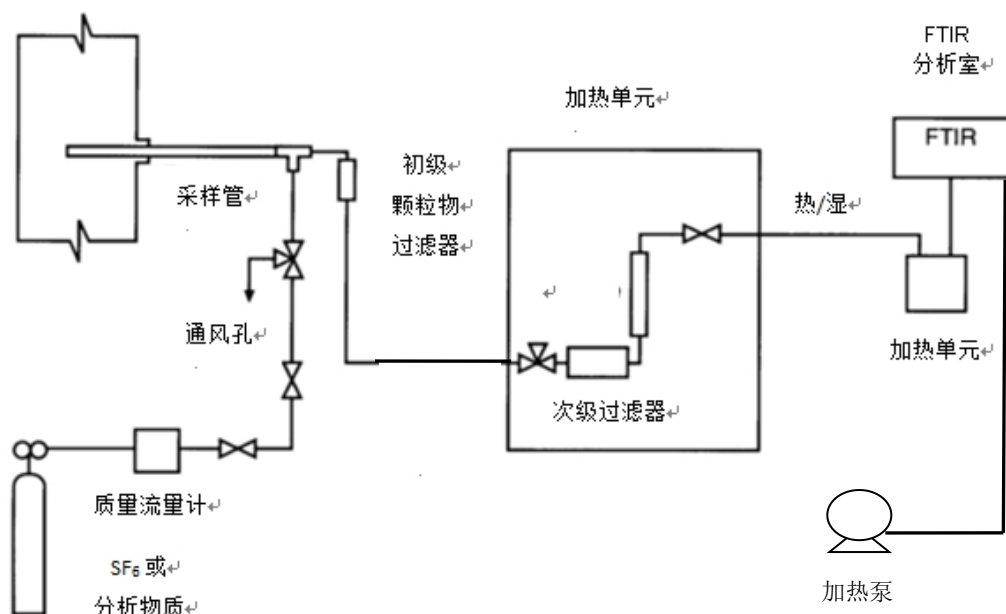


图 11 便携式傅里叶变换红外气体分析仪测试过程示意图（后置加热泵）

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

目标化合物的浓度结果以标准状态（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。各目标化合物浓度结果的计算公式为：

（1）当仪器示值以体积比浓度（ $\mu\text{mol/mol}$ ，二氧化碳为%）表示时，二氧化硫、一氧化碳和二氧化碳按公式（6）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 ）：

$$\rho = \frac{M}{22.4} \times \omega' \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \quad (6)$$

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， $\mu\text{mol/mol}$ （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 。

（2）当仪器示值以体积比浓度（ $\mu\text{mol/mol}$ ）表示时，氮氧化物按公式（7）转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ_{NO_x} （ mg/m^3 ）：

$$\rho_{NO_x} = 2.05 \times (\omega'_{NO} + \omega'_{NO_2}) \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \quad (7)$$

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。

(3) 当仪器示值以质量浓度 (mg/m^3 ，二氧化碳为 g/m^3) 表示时，二氧化硫、一氧化碳和二氧化碳按公式 (8) 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)：

$$\rho = \rho' \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \quad (8)$$

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，%；

(4) 当仪器示值以质量浓度 (mg/m^3) 表示时，氮氧化物按公式 (9) 转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ_{NO_x} (mg/m^3)：

$$\rho_{NO_x} = (1.53 \times \rho'_{NO} + \rho'_{NO_2}) \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \quad (9)$$

式中： ρ_{NO_x} ——氮氧化物的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ'_{NO} ——干基废气中一氧化氮的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ'_{NO_2} ——干基废气中二氧化氮的质量浓度， mg/m^3 ；

X_{sw} ——气体样品的水分含量，%；

1.53 ——一氧化氮与二氧化氮质量浓度换算系数，无量纲。

5.7.2 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 $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留至整数位，大于等于 $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留3位有效数字。当二氧化碳的浓度结果小于 $10.0 \text{ g}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后1位，大于等于 $10.0 \text{ g}/\text{m}^3$ 时，保留3位有效数字。

5.8 质量保证和质量控制

根据 HJ 168 的规定，“质量保证和质量控制”是标准的必备要素。针对傅里叶变换红外气体分析仪的特点，参考现行 HJ 57、HJ 692、HJ 693、HJ 870、HJ 973 等便携式气体分析方法标准的质控内容，以及 M 22 等国外有关傅里叶变换红外方法标准的质控指标，本标准规定了示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移等可量化的质控内容。具体为：

(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，并满足标准规定的相关要求，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。

(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，并满足标准规定的相关要求，可判定样品测定结果有效；否则，判定样品测定结果无效。

注：可采取简化的包括采样管、导气管、预处理装置和分析仪在内的全系统示值误差的检查方式代替分析仪示值误差和系统偏差的检查，检查结果应满足标准要求。

(3) 样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100% 之间，否则应重新选择标准气

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。

注：对于当前固定污染源二氧化硫等部分气态污染物浓度超低排放的现状，在监测现场可能难以找到浓度与之匹配的待测组分标准气体，此时适度放宽对监测的质量控制要求也不会影响对排污单位的环境管理需求。故本标准规定，如果目标化合物测定结果小于方法测定下限，则不受样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100%之间的限制。

(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，检查结果应满足标准规定的相关要求，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 1：零点漂移、量程漂移检查的测试时间需至少保持 1 小时。

注 2：应当对水分检查结果进行确认，并根据仪器使用说明书的规定，或根据仪器供应商的建议，确定是否需要进行水分校准。

(5) 当仪器重要零部件经过维修或更换后，需对各目标化合物进行性能指标检查，并应满足标准规定的各项性能要求。

5.9 注意事项

本标准根据固定污染源废气现场监测质量保证和质量控制相关技术规范的各项要求，结合便携式傅里叶变换红外气体分析仪的操作规程，提出以下 7 点注意事项：

(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。

(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。

(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。

(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。

(5) 采样分析中要保证电源连续稳定供应。

(6) 当管道负压较大时，会使测定结果产生偏差，应选择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。

(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。

此外，在每个涉及零点检查和零点清洗的环节，如果发现在用零点气进行反复清洗后，仪器示值仍然无法回到零点附近，应及时查找原因，必要时应考虑返厂维修。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 确定标准研究范围

根据开题会议，确定本标准研究的目标化合物为：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。

编制组收集了截止 2019 年底国家及北京、山东、上海等省市现行有效的固定污染源大气污染物排放标准共 34 个（见表 6），系统比较了二氧化硫、氮氧化物（以二氧化氮计）、一氧化碳等气态污染物排放限值（小时均值）的高限值和低限值区间（二氧化碳尚无排放标准限值规定）。通过对国家、行业和部分地方大气污染物排放标准中气态污染物种类和排放限值的梳理，对已掌握的固定污染源废气相关气态污染物监测数据进行分析，结合便携式傅里叶变换红外气体分析仪的最佳量程范围和标准气体配制供应等实际情况，确定本标准各目标化合物方法特性指标试验的标准气体浓度范围（见表 6）。

表 6 34 个大气污染物排放控制标准及气态污染物排放浓度极值区间

序号	排放标准名称	标准号	排放浓度极值区间 (mg/m ³)					
			二氧化硫		氮氧化物 (以二氧化氮计)		一氧化碳	
			低限值	高限值	低限值	高限值	低限值	高限值
1	生活垃圾焚烧污染控制标准	GB 18485-2014	80	100	250	300	80	100
2	锅炉大气污染物排放标准	GB 13271-2014	50	550	150	400		
3	水泥工业大气污染物排放标准	GB 4915-2013	100	600	300	400		
4	电子玻璃工业大气污染物排放标准	GB 29495-2013	400		700			
5	砖瓦工业大气污染物排放标准	GB 29620-2013	300		200			
6	火葬场大气污染物排放标准	GB 13801-2015	30	100	200	300	150	200
7	石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015	50	400	100	200		
8	石油化学工业污染物排放标准	GB 31571-2015	50	100	100	180		
9	合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015	50	100	100	180		
10	无机化工工业污染物排放标准	GB 31573-2015	100		100			
11	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	GB 31574-2015	100	150	100	200		
12	炼焦化学工业污染物排放标准	GB 16171-2012	30	100	150	500		
13	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准	GB 28662-2012	180	200	300			

序号	排放标准名称	标准号	排放浓度极值区间 (mg/m ³)					
			二氧化硫		氮氧化物 (以二氧化氮计)		一氧化碳	
			低限值	高限值	低限值	高限值	低限值	高限值
14	轧钢工业大气污染物排放标准	GB 28665-2012	150		300			
15	炼铁工业大气污染物排放标准	GB 28663-2012	100		300			
16	火电厂大气污染物排放标准	GB 13223-2011	35	400	50	200		
17	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准	GB 15581-2016	50	100	120	200		
18	稀土工业污染物排放标准	GB 26451-2011	300		160	200		
19	平板玻璃工业大气污染物排放标准	GB 26453-2011	400		700			
20	陶瓷工业污染物排放标准	GB 25464-2010	100	300	240	450		
21	铝工业污染物排放标准	GB 25465-2010	200	400				
22	硝酸工业污染物排放标准	GB 26131-2010			200	300		
23	电镀污染物排放标准	GB 21900-2008			200			
24	危险废物焚烧污染控制标准	GB 18484-2001	200	400	500		80	100
25	大气污染物综合排放标准	GB 16297-1996	550	1200	240	1700		
26	工业炉窑大气污染物排放标准	GB 9078-1996	850	2860				
27	北京市大气污染物综合排放标准	DB11/501-2017	20	100	100		200	
28	北京市锅炉大气污染物排放标准	DB11/139-2015	10	20	30	150		
29	山东省火电厂大气污染物排放标准	DB37/664-2013	35	100	50	200		
30	上海市危险废物焚烧大气污染物排放标准	DB31/767-2013	50	100	250	400	50	
31	上海市生活垃圾焚烧大气污染物排放标准	DB31/768-2013	50	100	200	250	50	100
32	上海市工业炉窑大气污染物排放标准	DB31/860-2014	100		200			
33	上海市燃煤电厂大气污染物排放标准	DB31/963-2016	35		50			
34	上海市锅炉大气污染物排放标准	DB31/387-2018	10	100	50	150	100	

表 7 目标化合物方法特性指标试验的标准气体浓度范围

气态污染物	最低值		最高值	
	(mg/m ³)	(μmol/mol)	(mg/m ³)	(μmol/mol)
二氧化硫 (SO ₂)	15	5	5000	1750
氮氧化物 (以 NO ₂ 计)	11	5	5330	2600
一氧化碳 (CO)	6	5	300	240
气态污染物	最低值		最高值	
	(mg/m ³)	(%)	(g/m ³)	(%)
二氧化碳 (CO ₂)	3.92	0.2	196	10

6.1.2 标准气体来源

经比较确定，优先考虑由生态环境部环境标准样品研究所、中国计量院标准物质研究中心和北京氮普北分气体工业有限公司 3 个有资质的标准气体供应单位提供如表 8 所示的低、中、高 3 个区间浓度的标准气体，若无法及时获得以上单位供应的标准气体，再选择其他标准气体供应单位。若无法在低浓度范围内直接获得标准气体，则考虑用配气装置（质量流量计）对高浓度标准气体进行稀释配气，以获得满足本标准研究所需的低浓度标准气体。表 9 为标样公司配制的标准气体浓度。

表 8 实验室内标准气体测试理论计算浓度范围

序号	气态污染物	研究范围最大值	低浓度	中浓度	高浓度	单位
1	二氧化硫 (SO ₂)	1750	5	525	1400	μmol/mol
2	氮氧化物 (NO _x)	2600	5	780	2080	μmol/mol
3	一氧化碳 (CO)	240	5	72	192	μmol/mol
4	二氧化碳 (CO ₂)	10	0.2	3	8	%

表 9 实际使用的标准气体浓度范围

序号	标气类型	标气组分	标准气体浓度				单位
			低浓度 1	低浓度 2	中浓度	高浓度	
1	单组分气体	二氧化硫	5.00	8.01	492	1480	μmol/mol
2	单组分气体	一氧化氮	5.01	7.99	750	2060	μmol/mol
3	单组分气体	二氧化氮	4.80	8.28	49	101	μmol/mol
4	单组分气体	一氧化碳	5.00	8.00	71.5	190	μmol/mol
5	单组分气体	二氧化碳	0.22	0.50	3	8.19	%

注：二氧化硫、一氧化氮、一氧化碳和二氧化碳的低浓度 1 和低浓度 2 标准气体为通过稀释配气获得，中浓度和高浓度标准气体为从有资质的标样公司直接购买；二氧化氮 4 个浓度的标准气体均为从有资质的标样公司直接购买。

6.1.3 标准气体量值准确度的确认方法

为确保标准气体量值的准确性，保证本标准各关键技术指标测定结果的可靠性，使用配气装置（质量流量计）对高浓度标准气体进行稀释配气，获得较低浓度标准气体进行方法验证试验，验证试验按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）规定的各项要求进行。

6.1.4 关键技术指标的测定

6.1.4.1 方法检出限

（1）空白试验中检测出目标物质

按照样品分析的全部步骤，重复 n ($n \geq 7$) 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度和含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式（10）计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (10)$$

式中： MDL ——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布（单侧）；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 10 取值。

表 10 置信度为 99% 时的 t 值分布表

平行测定次数 (n)	自由度 ($n-1$)	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
12	11	2.681

如果空白试验的测定值过高，或变动较大时，无法计算检出限。因此，本标准中计算的检出限以下述条件为前提：任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值 ± 估计检出限的 1/2” 以内。

（2）空白试验中未检测出目标物质

按照样品分析全部步骤，对浓度值或含量为预估计的方法检出限值 2~5 倍的样品进行 n ($n \geq 7$) 次平行测定。计算 n ($n \geq 7$) 次平行测定的标准偏差，按公式（11）计算方法检出限，方法检出限计算后需判断其合理性。

对于针对单一组分的分析方法，如果样品浓度超过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。重新测定后，将前一批测定的方差（即 S^2 ）与本次测定的方差相比较，较大者记为 S^2_A ，较小者记为 S^2_B 。若 $S^2_A/S^2_B > 3.05$ ，则将本批次测定的方差标记为前一批测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。

若 $S_A^2/S_B^2 < 3.05$ ，则按公式（10）计算方法检出限：

$$S_p = \sqrt{\frac{v_A S_A^2 + v_B S_B^2}{v_A + v_B}} \quad (11)$$

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \times S_p$$

式中： v_A ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

v_B ——方差较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

S_p ——组合标准偏差；

t ——自由度为 $v_A + v_B$ ，置信度为 99% 时的 t 分布。

对于多组分的分析方法，一般要求至少有 50% 的被分析物样品在 3~5 倍计算出的方法检出限的范围内，同时，至少 90% 的被分析物样品浓度在 1~10 倍计算出的方法检出限的范围内，其余不多于 10% 的被分析物样品浓度不应超过 20 倍计算出的方法检出限。若满足上述条件，说明用于测定 MDL 的初次样品浓度比较合适。对于初次加标样品测定平均值与 MDL 比值不在 3~5 之间的化合物，要增加或减少浓度，重新进行平行分析，直至比值在 3~5 之间。选择比值在 3~5 之间的 MDL 作为该化合物的 MDL。

6.1.4.2 方法测定下限

以 4 倍检出限作为测定下限。

6.1.4.3 方法精密度

(1) 实验室内相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内相对标准偏差按公式（12）进行计算：

$$\left. \begin{aligned} \bar{x}_i &= \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \\ S_i &= \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \\ RSD_i &= \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

式中： x_k ——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测定结果；

\bar{x}_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测定结果的平均值；

S_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测定结果的标准偏差；

RSD_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测定结果的相对标准偏差。

(2) 实验室间相对标准偏差

对某一水平浓度的样品在 l 个实验室内进行测定，实验室间相对标准偏差按公式（13）进行计算：

$$\left. \begin{aligned}
 \bar{x} &= \frac{\sum_{i=1}^l \bar{x}_i}{l} \\
 S' &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{l-1}} \\
 RSD' &= \frac{S'}{\bar{x}} \times 100\%
 \end{aligned} \right\} (13)$$

式中： \bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测定结果的平均值；

\bar{x} ——*l*个实验室对某一浓度水平样品测定结果的平均值；

S' ——实验室间标准偏差；

RSD' ——实验室间相对标准偏差。

(3) 重复性 *r* 和再现性 *R*

对某一水平浓度的样品进行*l*个实验室的验证试验，每个实验室平行测定*n*次，按公式

(14) 进行重复性 *r* 和再现性 *R* 的计算：

$$\left. \begin{aligned}
 S_r &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l S_i^2}{l}} \\
 S_L &= \sqrt{\frac{l \sum_{i=1}^l \bar{x}_i^2 - \left(\sum_{i=1}^l \bar{x}_i\right)^2}{l(l-1)} - \frac{S_r^2}{n}} \\
 S_R &= \sqrt{S_L^2 + S_r^2} \\
 r &= 2.8\sqrt{S_r^2} \\
 R &= 2.8\sqrt{S_R^2}
 \end{aligned} \right\} (14)$$

式中： \bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测定结果的平均值；

S_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测定结果的标准偏差；

S_r ——重复性限标准差；

S_R ——再现性限标准差；

S_L ——实验室间标准差；

l——参加验证试验的实验室总数；

n——每个实验室对某一浓度水平样品进行平行测定的次数，*n*=6；

r——重复性限；

R——再现性限。

6.1.4.4 方法准确度

方法准确度以实验室对某一浓度或含量水平标准物质的测定结果与标准物质给定值之

间的相对误差表示，计算公式见（15）：

$$\left. \begin{aligned} RE_i &= \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \\ \overline{RE} &= \frac{\sum_{i=1}^l RE_i}{l} \\ S_{\overline{RE}} &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

式中： \bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测定结果的平均值；

μ ——标准物质的浓度或含量；

RE_i ——第*i*个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测定结果的相对误差；

\overline{RE} ——*l*个验证单位的相对误差均值；

$S_{\overline{RE}}$ ——*l*个验证单位的相对误差的标准偏差。

相对误差最终值为： $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$ 。

6.1.4.5 仪器性能要求

(1) 示值误差和系统偏差

为保证测定结果的准确性，也为了确认并减少采样管（含滤尘装置、加热和保温装置）、导气管、抽气泵等组成的采样系统对测定结果的影响，本标准规定，在现场测定过程中，应在样品测定前和全部样品测定后，将标准气体直接导入分析仪（直接测定模式）和由采样管端导入分析仪（系统测定模式），分别连续重复测定至少3次，按公式（16）和（17）计算示值误差和系统偏差。

$$C_e = \frac{\overline{A} - C.S.}{C.S.} \times 100\% \quad (16)$$

式中： C_e ——示值误差（%）；

\overline{A} ——标准气体测定结果的平均值；

$C.S.$ ——标准气体的标称值。

当 $C.S. \leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，示值误差以绝对误差表示，即： $C_e = \overline{A} - C.S.$ 。

$$S_b = \frac{\overline{B} - \overline{A}}{C.S.} \times 100\% \quad (17)$$

式中： S_b ——系统偏差（%）；

\overline{A} ——标准气体直接导入分析仪的测定结果的平均值；

\overline{B} ——标准气体由采样管端导入分析仪的测定结果的平均值；

$C.S.$ ——标准气体的标称值。

当 $C.S. \leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，示值误差以绝对误差表示，即： $S_b = \overline{B} - \overline{A}$ 。

(2) 零点漂移和量程漂移的检查

本标准规定，每半年至少进行一次零点漂移、量程漂移检查。具体步骤为：在测试前

和测试后（测试时间至少保持 1 小时），分别将零点气和标准气体依次导入分析仪中，按公式（18）和（19）分别计算零点漂移和量程漂移。

$$Z_d = \frac{Z_i - Z_0}{C.S.} \times 100\% \quad (18)$$

式中： Z_d ——零点漂移（%）；

Z_0 ——测试前零点气直接导入分析仪的测定结果；

Z_i ——测试后零点气直接导入分析仪的测定结果；

$C.S.$ ——标准气体的标称值。

$$S_d = \frac{S_i - S_0}{C.S.} \times 100\% \quad (19)$$

式中： S_d ——量程漂移（%）；

S_0 ——测试前标准气体直接导入分析仪的测定结果；

S_i ——测试后标准气体直接导入分析仪的测定结果；

$C.S.$ ——标准气体的标称值。

6.1.4.6 仪器负载误差试验

参考其他固定污染源气态污染物分析方法中有关抗负压能力的要求，本标准开展了仪器负载误差试验。由于使用同一采样器和样品池，所以只选择二氧化硫进行负载误差试验。试验方法为：将阻力调节装置和真空压力计按顺序与仪器连接，真空压力计的一端与大气相通，确保气路连接不漏气。仪器开机稳定后，在不施加阻力及调节阻力调节装置至真空压力计的压差为（2~8）kPa 的条件下，通入中等浓度的二氧化硫标准气体，待示值稳定后读取，连续重复测定 6 次，取平均值，按公式（20）计算负载误差 L_e 。

$$L_e = \frac{\overline{c_i} - \overline{c_n}}{\overline{c_n}} \times 100\% \quad (20)$$

式中： $\overline{c_i}$ ——施加阻力时测量标准气体浓度平均值；

$\overline{c_n}$ ——空载时测量标准气体浓度平均值。

6.1.4.7 水分干扰试验

为确认水分对目标化合物的干扰情况，本标准在研究过程中开展了水分干扰试验。由于目标化合物使用同一采样器和样品池，所以只进行水分对二氧化硫标准气体的干扰试验。试验方法为：将高温标准湿度发生校准装置与仪器连接，确保气路连接不漏气。待仪器开机稳定后，调节高温标准湿度发生校准装置，在设置标准湿度分别为 5%、10%、15% 的条件下，通入相同浓度的二氧化硫标准气体，待示值稳定后读取，连续重复测定 6 次，取平均值，按公式（16）计算示值误差。

6.1.4.8 化合物红外光谱定量区间有重叠时的干扰试验

通过一氧化碳与一氧化氮、一氧化碳与二氧化碳等不同化合物相互之间的干扰试验，以确认当化合物红外吸收光谱的特征振动频率区间有部分重叠时，相互之间的干扰程度，包括对定量结果的影响。试验方法为：设定其中一个目标化合物的浓度不变，改变另一个目标化合物的浓度，每组试验均连续重复测定 6 次，取平均值，按公式（16）计算示值误差。

6.1.4.9 方法比对试验

(1) 比对方法的选择

现行的可用于固定污染源废气二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳和二氧化碳等气态污染物现场直接测定的方法标准主要是基于定电位电解法、非分散红外吸收法和紫外法等原理，由于非分散红外吸收法和紫外吸收法与傅里叶变换红外法均基于光学原理的现场监测方法，均适用于高湿度、低浓度废气的测定，在石油炼制、垃圾焚烧发电等复杂固定污染源废气排放场合更能够反映排污单位真实排放情况。因此，编制组以非分散红外吸收法和紫外吸收法作为本标准方法比对试验的主要参比方法。

(2) 比对样品的来源

考虑到在实际工作中，难以找到既能全部包含本标准规定的全部目标化合物，排放浓度又能满足方法比对试验要求的固定污染源排口，编制组决定通过使用水分与标准气体样品混合配气装置，以模拟含湿气体样品开展方法比对试验。

(3) 比对结果的评价

由于现行 HJ 168 标准中对方法比对结果并未明确规定评价方法，编制组参考了 HJ 168（征求意见稿）有关方法比对结果评价规定，即：当新制定的方法标准中涉及的目标化合物已有现行方法标准的，应将新方法标准与现行方法标准进行测定结果的显著性差异检验。本标准采用配对样品 t 检验法，分别判定傅里叶变换红外法与其他方法的测定结果是否具有显著差异。置信度为 95% 时（ $\alpha=0.05$ ，双侧）， t 检验法的计算见公式（21）。

$$t_{(n-1, 0.95)} = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} \quad (21)$$

式中： \bar{d} ——2 种方法单次测定结果的配对差值的算术平均值；

S_d ——配对差值的标准差；

n ——样本数。

6.1.4.10 不同品牌仪器的验证试验

针对目前国内市场上可用于固定污染源废气分析的芬兰 GASMET 公司 Dx4000 型、英国 Protea 公司 AtmosFIR 型、杭州谱育公司 EXPEC 1630 型和北京雪迪龙公司 MODEL3080FT 等 4 种品牌便携式傅里叶变换红外气体分析仪，将不同品牌仪器作为独立的验证实验室，使用水分与标准气体样品混合配气装置，以模拟含湿气体样品开展方法精密度验证试验，分别计算实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 等各项参数。

6.1.4.11 与在线傅里叶变换红外监测设备的数据比对

近年来，作为本标准验证单位之一的中国环境监测总站质检室，以便携式傅里叶变换红外气体分析仪作为比对仪器，对国内垃圾焚烧发电等具有代表性的排污单位基于傅里叶变换红外原理的固定污染源废气在线监测设备开展了适用性认证检测，这也使便携式仪器与在线监测仪器的数据比对更具实用性和必要性。编制组对中国环境监测总站已有的固定污染源在线比对数据进行了收集、汇总和整理，采用置信度 95% 时的 t 检验法（公式 21）判定便携式傅里叶变换红外仪器与在线傅里叶变换红外监测设备的测定结果是否具有显著差异。

6.1.4.12 国产仪器与进口仪器的现场验证试验

根据技术审查会专家意见,编制组在已开展不同品牌仪器在实验室内测试模拟含湿气体样品的比对试验的基础上,补充开展国产仪器(杭州谱育 EXPEC1630 型、北京雪迪龙 MODEL 3080FT 型)与进口仪器(芬兰 GASMET 公司 Dx4000 型)在实际污染源废气排口的现场验证试验。选择了具有代表性的实际污染源有废气含湿量较高的垃圾焚烧厂(资源再生利用企业)焚烧炉排口以及废气成份较为复杂的钢铁企业炉窑排口(退火炉排口和烧结排口),参考 HJ 168(征求意见稿)有关方法比对结果评价的规定,采用配对样品 t 检验法判定国产仪器与进口仪器的测定结果是否具有显著差异。

6.2 验证单位

6 个验证实验室及验证人员的基本情况见表 11。

表 11 参与方法验证的单位及验证人员基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
中国环境监测总站	刘通浩	男	32	工程师	环境工程	2013
	周刚	男	37	高级工程师	环境工程	2008
山东省生态环境监测中心	李恒庆	男	41	高级工程师	化学	2003
	谷树茂	男	37	工程师	环境科学	2009
上海市宝山区环境监测站	盛玮	女	36	工程师	材料物理与化学	2013
上海市宝山区环境监测站	孙逸云	男	30	助理工程师	环境工程	2013
上海市松江区环境监测站	宋强	男	40	副站长/工程师	环境工程	2003
	张翔	男	33	工程师	生物技术	2011
上海市嘉定区环境监测站	许海滨	男	36	工程师	环境工程	2007
	李骏	男	38	工程师	环境工程	2004
上海市黄浦区环境监测站	王玮欣	男	50	工程师	行政管理	1992
	郇晓峰	男	45	工程师	环境工程	2006
河南省信阳生态环境监测中心	尚东	男	51	副站长/高级工程师	化学	1989

6.3 方法验证过程

各验证单位使用的便携式傅里叶变换红外气体分析仪见表 12。

表 12 方法验证使用仪器情况汇总表

验证单位	规格型号	仪器编号	生产厂家
中国环境监测总站	Gasmet Dx4000	142994	芬兰
山东省生态环境监测中心	Gasmet Dx4000	132486	

上海市黄浦区环境监测站	Gasmet Dx4000	091750	
上海市宝山区环境监测站	Gasmet Dx4000	091748	
上海市松江区环境监测站	Gasmet Dx4000	101873	
上海市嘉定区环境监测站	Gasmet Dx4000	101840	
河南省信阳生态环境监测中心	Protea AtmosFIR*	1901	英国
注：河南省信阳生态环境监测中心 Protea AtmosFIR 型傅里叶变换红外气体分析仪参与了实际样品中二氧化氮的方法精密度试验。			

6.3.1 方法检出限和测定下限

编制组以《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)附录 A.1.1 “①空白试验中检测出目标物质检出限确定方法”为首选方法，各验证单位使用统一标准气体样品，按方法操作步骤及流程进行分析操作，计算分析结果的平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限等各项参数。同时，用 2 个较低浓度标准气体的测定结果，以“②空白试验中未检测出目标物质检出限确定方法”进行方法检出限的验证试验，该结果仅作为对用①法得到的方法检出限的辅助证明。方法检出限以各验证单位所得数据的最高值为准。

2013年6月，6个验证实验室使用Gasmet Dx4000型便携式傅里叶变换红外气体分析仪，开展了方法检出限验证试验。编制组分别按照HJ 168-2010附录A.1.1①和② 2种检出限确定方法，对本标准确定的各目标化合物开展了方法检出限的验证试验，以6个验证实验室所得检出限验证试验数据的最高值作为各目标化合物的方法检出限，以4倍方法检出限确定为方法测定下限。同时参考仪器检出限数据，最终确定的检出限值按“只进不舍”的修约规则进行修约，并保留至整数位。方法检出限和测定下限的验证结果见表13。从表13的结果比较可见，2种方法所得的各目标化合物方法检出限基本一致，本标准确定的方法检出限以①法所得结果为准。

表13 用HJ 168附录A. 1. 1的2种方法检出限确定方法所得结果的比较

目标化合物	HJ 168附录A.1.1①方法	HJ 168附录A.1.1②方法
二氧化硫	1	1
一氧化氮	1	1
二氧化氮	3	2
一氧化碳	1	1
二氧化碳	1	1
注：各目标化合物的浓度单位为mg/m ³ （二氧化碳为g/m ³ ）。		

由于在本标准开题报告阶段的方法验证试验中，市场上可用于固定污染源废气监测的便携式傅里叶变换红外气体分析仪只有芬兰Gasmet Dx4000型单一品牌，直至2018年后，国内市场上才陆续出现英国Protea公司AtmosFIR型、杭州谱育公司研发的EXPEC1630型和北京雪

迪龙公司研发的MODEL3080FT型等多款基于同样原理的便携式傅里叶变换红外气体分析仪。因此，编制组向相关仪器供应商索取了相关品牌便携式傅里叶变换红外气体分析仪对5种目标化合物的检出限数据，并与本标准研究结果进行比较（见表14）。从表14可见，虽然本标准在方法验证试验中主要使用了Gasmeter Dx4000型仪器，但对比其他3种品牌傅里叶变换红外气体分析仪对5种目标化合物的检出限，认为不同品牌的便携式傅里叶变换红外气体分析仪均可满足本标准规定的方法检出限。需要指出的是，本标准确定的方法检出限是严格按照HJ 168-2010相关规定，通过对6个验证实验室方法检出限实际测试数据进行统计，对最大值取整后得到的结果，而另外3种仪器的检出限为供应商提供的单台仪器检出限，因而单台仪器检出限值低于本标准方法检出限是可能的。

表14 本标准与其他品牌便携式傅里叶变换红外气体分析仪的检出限比较

仪器型号		本标准	AtmosFIR 型	EXPEC 1630 型	MODEL 3080FT 型
方 法 检 出 限	二氧化硫	1	0.6	0.3	0.3
	一氧化氮	1	0.5	0.5	0.8
	二氧化氮	3	0.6	2	0.3
	一氧化碳	1	0.4	0.3	0.8
	二氧化碳	1	0.2	0.2	0.5
注：各目标化合物的浓度单位为 mg/m ³ （二氧化碳为 g/m ³ ）。					

6.3.2 方法精密度

（1）标准气体样品测定：6个验证实验室采用低、中、高3个区间4个浓度水平（应包括一个在测定下限附近的浓度或含量）的二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳和二氧化碳的单组分标准气体样品，每个样品按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平的实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 、相对误差和相对误差最终值等各项参数。

测定结果为：

二氧化硫：浓度分别为14.3 mg/m³、22.9 mg/m³、1406 mg/m³、4229 mg/m³，实验室内相对标准偏差分别为：0.346%~0.844%、0.256%~0.583%、0.151%~0.295%、0.107%~0.288%；实验室间相对标准偏差分别为：9.51%、3.94%、2.04%、1.42%；重复性限分别为：0.263 mg/m³、0.272 mg/m³、8.07 mg/m³、22.0 mg/m³；再现性限分别为：4.05 mg/m³、2.58 mg/m³、79.6 mg/m³、168 mg/m³。

一氧化氮：浓度分别为6.70 mg/m³、10.7 mg/m³、1004 mg/m³、2759 mg/m³，实验室内相对标准偏差分别为：0.530%~4.26%、1.24%~3.15%、0.219%~0.350%、0.020%~0.113%；实验室间相对标准偏差分别为：9.13%、6.65%、0.715%、1.25%；重复性限分别为：0.568 mg/m³、0.730 mg/m³、7.91 mg/m³、5.59 mg/m³；再现性限分别为：1.86 mg/m³、2.15 mg/m³、21.2 mg/m³、96.9 mg/m³。

二氧化氮：浓度分别为9.86 mg/m³、17.0 mg/m³、101 mg/m³、411 mg/m³，实验室内相对标准偏差分别为：0.861%~6.21%、1.15%~3.76%、0.498%~1.36%、0.200%~0.540%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.75%、6.06%、3.10%、1.51%；重复性限分别为：1.05 mg/m³、1.13 mg/m³、2.37 mg/m³、3.79 mg/m³；再现性限分别为：1.72 mg/m³、3.00 mg/m³、8.46 mg/m³、17.8 mg/m³。

一氧化碳：浓度分别为6.25 mg/m³、10.0 mg/m³、89.4 mg/m³、238 mg/m³，实验室内相对标准偏差分别为：0.922%~1.83%、0.305%~1.54%、0.141%~0.362%、0~0.381%；实验室间相对标准偏差分别为：13.3%、5.32%、1.07%、1.57%；重复性限分别为：0.225 mg/m³、0.264 mg/m³、0.618 mg/m³、1.67 mg/m³；再现性限分别为：2.34 mg/m³、1.51 mg/m³、2.81 mg/m³、10.8 mg/m³。

二氧化碳：浓度分别为4.40 g/m³、9.81 g/m³、58.9 g/m³、161 g/m³，实验室内相对标准偏差分别为：0.837%~5.19%、0.409%~2.37%、0.186%~0.856%、0.062%~0.143%；实验室间相对标准偏差分别为：1.64%、4.76%、2.58%、1.77%；重复性限分别为：0.429 g/m³、0.462 g/m³、0.826 g/m³、0.544 g/m³；再现性限分别为：0.442 g/m³、1.37 g/m³、4.29 g/m³、8.05 g/m³。

(2) 实际样品测定：选择发电厂和石油炼制厂等典型固定污染源废气排口，由6个验证实验室进行实际样品的方法精密度验证，在每个现场对实际样品按全程序平行测定6次，分别计算实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 等各项参数。

6个验证实验室对某发电厂某机组总排口废气中的二氧化硫、一氧化氮、二氧化碳进行了同步测定，各验证实验室均全程序平行测定6次。测定结果为：

废气中二氧化硫浓度为5.05 mg/m³~11.1 mg/m³，平均值7.99 mg/m³，实验室内相对标准偏差2.20%~9.42%；实验室间相对标准偏差26.4%；重复性限0.938 mg/m³；再现性限5.97 mg/m³。

废气中一氧化氮浓度为20.1 mg/m³~26.7 mg/m³，平均值22.4 mg/m³，实验室内相对标准偏差2.83%~4.48%；实验室间相对标准偏差8.38%；重复性限2.35 g/m³；再现性限5.67 g/m³。

废气中二氧化碳浓度为215 g/m³~276 g/m³，平均值244 g/m³，实验室内相对标准偏差0.347%~1.39%；实验室间相对标准偏差9.4%；重复性限5.26 g/m³；再现性限64.3 g/m³。

6个验证实验室对某石油炼制厂加热炉排放口废气中的一氧化碳和二氧化氮进行了同步测定，各验证实验室均按全程序平行测定6次。

废气中一氧化碳浓度为700 mg/m³~769 mg/m³，平均值747 mg/m³，实验室内相对标准偏差2.10%~4.53%；实验室间相对标准偏差3.33%；重复性限77.8 mg/m³；再现性限99.4 mg/m³。

废气中二氧化氮浓度为18.3 mg/m³~23.6 mg/m³，平均值20.9 mg/m³，实验室内相对标准偏差2.62~14.0%；实验室间相对标准偏差10.5%；重复性限4.62 mg/m³；再现性限7.46 mg/m³。

6.3.3 方法准确度

6个验证实验室采用低、中、高3个区间4个浓度水平的统一标准气体样品进行准确度测定，每个样品按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度标准样品的相对误差和相对误差最终值。测定结果为：

浓度为14.3 mg/m³、22.9 mg/m³、1406 mg/m³、4229 mg/m³的二氧化硫标准气体样品：相对误差分别为：-8.98%~15.1%、-3.95%~5.60%、-3.46%~1.05%、-2.08%~1.00%；相对误差的最终值为：6.06±20.2%、1.48±7.94%、-1.35±4.02%、-0.73±2.82%。

浓度为6.70 mg/m³、10.7 mg/m³、1004 mg/m³、2759 mg/m³的一氧化氮标准气体样品：相对误差分别为：-10.0%~14.5%、-8.78%~9.85%、-1.73%~0.02%、-1.12%~1.84%；相对误差的最终值为：3.12±18.2%、2.84±13.5%、-0.98±1.42%、0.33±2.50%。

浓度为9.86 mg/m³、17.0 mg/m³、101 mg/m³、411 mg/m³的二氧化氮标准气体样品：相对误差分别为：1.77%~15.2%、-10.1%~2.89%、-10.1%~-2.17%、-1.83%~1.92%；相对误差的最终值为：9.22±10.4%、-2.15±10.4%、-6.50±5.80%、0.19±3.04%。

浓度为6.25 mg/m³、10.0 mg/m³、89.4 mg/m³、238 mg/m³的一氧化碳标准气体样品：相对误差分别为：-18.3%~14.7%、-8.60%~4.74%、1.02%~-3.81%、0.26%~4.12%；相对误差的最终值为：-0.44±27.0%、-0.10±10.2%、2.72±2.20%、2.68±3.22%。

浓度为4.40 g/m³、9.81 g/m³、58.9 g/m³、161 g/m³的二氧化碳标准气体样品：相对误差分别为：-0.70%~4.26%、-6.34%~6.08%、-3.28%~3.61%、-1.00%~3.44%；相对误差的最终值为：1.46±3.32%、-0.34±9.50%、-0.67±5.12%、0.69±3.56%。

在方法精密度和准确度验证试验中，异常值的剔除方法参考 GB/T 6379 中的相关规定。

6.3.4 仪器性能试验

(1) 示值误差

按照方法验证方案，将每种目标化合物的低浓度和高浓度的单标气体直接导入分析仪，分别连续重复测定3次，待示值稳定后读取，取平均值，计算示值误差。试验结果见表15-1和15-2。试验结果表明：仪器在测定前后的示值误差满足标准要求。

表15-1 示值误差试验结果记录表（低浓度）

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 $(\bar{A} - C.S.) / C.S.$
二氧化硫	20	20.10	20.20	0.20	20.80	20.80	0.80
		20.20			20.90		
		20.30			20.70		
一氧化氮	50	50.30	50.30	0.30	50.80	50.36	0.36
		50.80			50.14		
		49.80			50.14		
二氧化氮	20	20.20	20.20	0.20	20.90	20.71	0.71
		20.13			20.60		
		20.27			20.62		
一氧	50	51.46	51.38	1.38	50.47	50.52	0.52

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 $(\bar{A} - C.S.) / C.S.$
化碳		51.35			50.51		
		51.32			50.58		
二氧化碳	2	2.03	2.03	1.5%	2.01	1.99	-0.5%
		2.08			1.98		
		1.98			1.98		

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。
 $C.S \leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，示值误差以绝对误差表示，即： $C_e = \bar{A} - C.S.$

表15-2 示值误差试验结果记录表（高浓度）

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 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 $(\bar{A} - C.S.) / C.S.$
二氧化硫	100	100.14	100.36	0.36%	100.17	100.30	0.30%
		100.55			100.51		
		100.39			100.22		
一氧化氮	150	149.46	149.77	-0.15%	150.75	151.39	0.93%
		149.87			151.32		
		149.99			152.10		
二氧化氮	100	99.87	99.90	-0.10%	101.29	101.24	1.24%
		99.88			100.95		
		99.95			101.47		
一氧化碳	1500	1500.53	1504.30	0.29%	1486.28	1489.35	-0.71%
		1512.30			1480.14		
		1500.07			1501.62		
二氧化碳	10	9.89	9.89	-1.1%	9.90	9.90	-1.0%
		9.91			9.89		
		9.88			9.90		

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。
 $C.S \leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，示值误差以绝对误差表示，即： $C_e = \bar{A} - C.S.$

(2) 系统偏差

按照方法验证方案，将每种目标化合物的低浓度和高浓度的单标气体按照直接导入分析仪（直接测定模式）和由采样管端导入分析仪（系统测定模式）进行测定，每个模式均连续重复测定3次，待示值稳定后读取，取平均值，计算系统偏差。试验结果见表16-1和16-2。

试验结果表明：仪器在测定前后的系统偏差满足标准要求。

表16-1 系统偏差试验结果记录表（低浓度）

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				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}	
二氧化硫	20	20.10	20.20	20.05	20.03	-0.17	20.80	20.80	20.50	20.50	-0.30
		20.20		20.01			20.90		20.20		
		20.30		20.02			20.70		20.80		
一氧化碳氮	50	50.30	50.30	50.70	50.10	-0.20	50.80	50.36	50.00	50.20	-0.16
		50.80		49.30			50.14		50.50		
		49.80		50.30			50.14		50.10		
二氧化氮	20	20.20	20.20	20.20	20.00	-0.20	20.90	20.71	19.80	20.30	-0.41
		20.13		20.19			20.60		20.60		
		20.27		19.60			20.62		20.50		
一氧化碳	50	51.46	51.38	50.59	50.59	-0.79	50.47	50.52	49.57	49.40	-1.12
		51.35		50.46			50.51		49.19		
		51.32		50.72			50.58		49.45		
二氧化碳	2	2.03	2.03	2.01	2.01	-1%	2.01	1.99	1.98	1.96	-1.5%
		2.08		2.00			1.98		1.95		
		1.98		2.01			1.98		1.95		

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。
C.S ≤ 60 μmol/mol 时，系统偏差以绝对误差表示，即： $S_b = \bar{B} - \bar{A}$ 。

表16-2 系统偏差试验结果记录表（高浓度）

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				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}	
二氧化硫	100	100.14	100.36	98.62	99.02	-1.34%	100.17	100.30	99.46	99.73	---0.57%
		100.55		99.05			100.51		99.97		
		100.39		99.39			100.22		99.75		

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}	
一氧化氮	150	149.46	149.77	148.85	148.91	-0.57%	150.75	151.39	150.68	150.51	-0.59%
		149.87		148.87			151.32		150.51		
		149.99		149.02			152.10		150.34		
二氧化氮	100	99.87	99.90	100.09	100.21	0.31%	101.29	101.24	100.89	100.93	-0.31%
		99.88		100.32			100.95		101.14		
		99.95		100.22			101.47		100.76		
一氧化碳	1500	1500.53	1504.30	1520.26	1515.14	0.72%	1486.28	1489.35	1484.60	1486.09	-0.22%
		1512.30		1502.83			1480.14		1486.11		
		1500.07		1522.32			1501.62		1487.55		
二氧化碳	10	9.89	9.89	9.96	9.95	0.6%	9.90	9.90	9.98	9.98	0.8%
		9.91		9.97			9.89		9.97		
		9.88		9.93			9.90		9.99		

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。
 $C.S \leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，系统偏差以绝对误差表示，即： $S_b = \bar{B} - \bar{A}$ 。

(3) 零点漂移和量程漂移

按照方法验证方案，在样品测定前和全部样品测定后，分别将零点气（纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气）和标准气体依次导入分析仪中，测试时间至少保持1小时，以分析仪对同一零点气或同一校准量程点的标准气体测定结果的绝对误差与校准量程的百分比计算零点漂移和量程漂移，试验结果见表17。试验结果表明：仪器在测定前后的零点漂移和量程漂移满足标准要求。

表 17 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		零点漂移				量程漂移			
		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 $\Delta S/C.S.$
名称	浓度 c	起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	$\Delta Z = Z_i - Z_0$		起始 (S_0)	最终 (S_i)	$\Delta S = S_i - S_0$	
二氧化硫	20	0	0	0	0	20.20	20.80	0.60	3%
一氧化氮	50	0	0.01	0.01	0.02%	50.30	50.36	0.06	0.12%
二氧化氮	20	0	0.02	0.02	0.1%	20.20	20.71	0.51	2.55%
一氧化碳	100	0	0	0	0	99.90	98.90	-1.00	-1%
二氧化碳	2	0.02	0.01	-0.01	-0.5%	2.03	1.99	-0.04	2%

注：起始表示测试前，最终表示测试后。

6.3.5 仪器负载误差试验

按照方法验证方案，在压差分别为 10 kPa、20 kPa、50 kPa 的条件下，通入浓度为 534 $\mu\text{mol/mol}$ 的二氧化硫标准气体，连续重复测定 6 次，待示值稳定后读取，取平均值，计算仪器负载误差，试验结果见表 18。试验结果表明：仪器抗负压能力满足标准要求。

表 18 用二氧化硫标准气体进行仪器负载试验结果汇总表

单位： $\mu\text{mol/mol}$

序号	空载时标气测定值 \bar{c}_n	不同负载压差下标气测定值		
		10 kPa	20 kPa	50 kPa
		\bar{c}_i	\bar{c}_i	\bar{c}_i
1	534	535	532	525
2	534	534	533	524
3	534	532	535	523
4	535	535	530	524
5	535	534	533	525
6	535	535	534	527
平均值	534.5	534.2	532.8	524.7
负载误差 (%)		-0.056	-0.318	-1.8

6.3.6 水分对测定二氧化硫的干扰试验

按照方法验证方案，在中国环境监测总站兴寿基地，利用南京埃森环境技术股份有限公司生产的高温标准湿度发生校准装置（型号 HRHG508）和高温模拟废气混合装置（型号 HRHG408），在 3 个水分设定值条件下对二氧化硫标准气体设定值进行测定。连续重复测定 6 次，待示值稳定后读取，取平均值，分别计算示值绝对误差和示值相对误差，试验结果见表 19。试验结果表明：仪器抗水分干扰能力满足标准要求。

表 19 不同水分浓度对二氧化硫标准气体的干扰试验结果汇总表

SO ₂ 设定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	SO ₂ 实测值 ($\mu\text{mol/mol}$)	SO ₂ 平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值相对误差 (%)	H ₂ O 设定值 (%)
50	53.05	53.08	3.08	6.16	5
	52.98				
	53.01				
	53.22				
	53.21				
	53.01				
50	54.98	54.88	4.88	9.76	10
	54.98				

SO ₂ 设定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	SO ₂ 实测值 ($\mu\text{mol/mol}$)	SO ₂ 平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值相对误差 (%)	H ₂ O 设定值 (%)
	54.80				
	54.77				
	54.90				
	54.85				
50	50.99	50.90	0.9	1.80	15
	51.17				
	51.23				
	50.34				
	50.73				
	50.95				

6.3.7 化合物红外光谱定量区间有重叠时的干扰试验

按照方法验证方案,将一氧化碳与一氧化氮设为一组,一氧化碳与二氧化碳设为另一组。第一组干扰试验方法为:在混合标气中,先保持一氧化氮浓度相对固定,改变一氧化碳浓度,然后再改为保持一氧化碳浓度相对固定,改变一氧化氮浓度,分别计算浓度相对固定的那个组分的示值误差。由于在固定污染源废气中,二氧化碳浓度始终高于一氧化碳浓度,故第2组干扰试验方法为:在混合标气中,保持一氧化碳浓度相对固定,仅改变二氧化碳浓度,计算一氧化碳的示值误差。具体试验过程为:待仪器开机稳定后,分别通入混合标气,连续重复测定6次,待示值稳定后读取,取平均值,计算示值误差。组分干扰示值误差试验结果见表20-1~表20-3。结果表明:通过选择恰当的光谱分析区间,在不同浓度水平下,红外吸收光谱区间有重叠的一氧化碳与一氧化氮、一氧化碳与二氧化碳的相互干扰影响较小。

表 20-1 一氧化碳对一氧化氮干扰试验结果汇总表

一氧化碳 标气值 ($\mu\text{mol/mol}$)	一氧化氮				
	标气值 ($\mu\text{mol/mol}$)	实测值 ($\mu\text{mol/mol}$)	平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值相对误差 (%)
1020	29.4	29.85	29.46	0.06	0.20
		29.31			
		28.88			
		29.86			
		29.53			
		29.30			
500.7	28.1	28.2	28.81	0.7	2.49
		28.43			
		28.74			
		29.35			
		29.14			

		28.99			
--	--	-------	--	--	--

表 20-2 一氧化氮对一氧化碳干扰试验结果汇总表

一氧化氮 标气值 ($\mu\text{mol/mol}$)	一氧化碳				
	标气值 ($\mu\text{mol/mol}$)	实测值 ($\mu\text{mol/mol}$)	平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值相对误差 (%)
100	100	101.06	101.43	1.43	1.43
		101.37			
		101.43			
		101.62			
		101.49			
		101.61			
200	100	100.87	100.85	0.85	0.85
		100.84			
		100.61			
		100.92			
		100.81			
		101.03			

表 20-3 二氧化碳对一氧化碳干扰试验结果汇总表

二氧化碳 标气值 (%)	一氧化碳				
	标气值 ($\mu\text{mol/mol}$)	实测值 ($\mu\text{mol/mol}$)	平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值绝对误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值相对误差 (%)
2	100	102.75	102.58	2.58	2.58
		102.64			
		102.56			
		102.24			
		102.48			
		102.81			
5	100	99.01	97.98	-2.02	-2.02
		98.54			
		97.99			
		97.58			
		97.33			
		97.45			

6.3.8 不同方法比对试验

按照方法验证方案，分别使用杭州谱育公司 D-1000A 型和北京雪迪龙公司 SDL 205 型水分与标准气体样品混合配气装置，在低浓度和高浓度 2 个浓度水平下，以含水量约为 10%~12% 的模拟含湿气体样品开展傅里叶变换红外法与非分散红外吸收法（针对一氧化碳和二氧化碳）和紫外吸收法（针对二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮）的方法比对试验。配制

的低浓度模拟含湿气体样品中，各组分浓度约为 11%水分、14.1 $\mu\text{mol/mol}$ 二氧化硫、39.2 $\mu\text{mol/mol}$ 一氧化氮、15.4 $\mu\text{mol/mol}$ 二氧化氮、56.8 $\mu\text{mol/mol}$ 一氧化碳、1.10%二氧化碳；配制的高浓度模拟含湿气体样品中，各组分浓度约为 11%水分、56.7 $\mu\text{mol/mol}$ 二氧化硫、1087 $\mu\text{mol/mol}$ 一氧化碳、103 $\mu\text{mol/mol}$ 一氧化氮、56.4 $\mu\text{mol/mol}$ 二氧化氮、4.30%二氧化碳。采用配对样品 t 检验法判定 2 种方法的测定结果是否具有显著差异。对于每个浓度水平的每个目标化合物，分别采集 7 组分钟均值数据，比对结果见表 21-1~表 21-4。当自由度 $n-1=6$ 时， $T=2.447$ ($\alpha=0.05$, 双侧)，各目标化合物的比对结果均有 $|t| < T(2.447)$, $P > \alpha=0.05$ 。

比对结果表明：对于本标准规定的 5 种气态污染物，傅里叶变换红外法与非分散红外吸收法和紫外吸收法的测定结果无显著差异，不同方法之间具有可比性。

表 21-1 傅里叶变换红外法与非分散红外吸收法配对测定结果记录表
(低浓度含湿气体)

样本数量 (n)	一氧化碳 ($\mu\text{mol/mol}$)			二氧化碳 (%)		
	本方法 (A)	非分散红外 吸收法 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	本方法 (A)	非分散红外 吸收法 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	53.00	53	0	1.061	1.06	0.001
2	52.96	52	0.96	1.047	1.05	-0.003
3	52.79	53	-0.21	1.043	1.04	0.003
4	52.24	53	-0.76	1.040	1.05	-0.010
5	52.26	53	-0.74	1.047	1.05	-0.003
6	52.40	52	0.40	1.045	1.05	-0.005
7	51.87	53	-1.13	1.040	1.05	-0.010
\bar{d}	-0.21			-0.0039		
S_d	0.73			0.0050		
$ t $	0.76			2.05		

表 21-2 傅里叶变换红外法与非分散红外吸收法配对测定结果记录表
(高浓度含湿气体)

样本数量 (n)	一氧化碳 ($\mu\text{mol/mol}$)			二氧化碳 (%)		
	本方法 (A)	非分散红外 吸收法 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	本方法 (A)	非分散红外 吸收法 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	1086.20	1086	0.20	4.08	4.09	-0.01
2	1090.25	1086	4.25	4.08	4.11	-0.03
3	1087.56	1088	-0.44	4.03	4.13	-0.10
4	1087.98	1088	-0.02	4.15	4.12	0.03
5	1086.82	1088	-1.18	4.70	4.14	0.56
6	1085.60	1089	-3.40	4.65	4.10	0.55
7	1085.11	1089	-3.89	4.43	4.13	0.30
\bar{d}	-0.64			0.19		
S_d	2.69			0.28		
$ t $	0.63			1.74		

表 21-3 傅里叶变换红外法与紫外吸收法配对测定结果记录表（低浓度含湿气体）

样本数量 (n)	二氧化硫 (μmol/mol)			一氧化氮 (μmol/mol)			二氧化氮 (μmol/mol)		
	本方法 (A)	紫外 吸收法 (B)	配对差值 (d=A-B)	本方法 (A)	紫外 吸收法 (B)	配对差值 (d=A-B)	本方法 (A)	紫外 吸收法 (B)	配对差值 (d=A-B)
1	13.82	11.0	2.82	37.67	37.1	0.57	14.75	14.4	0.35
2	11.61	11.9	-0.29	39.44	38.1	1.34	16.03	14.6	1.43
3	12.16	12.5	-0.34	36.45	37.7	-1.25	14.83	15.1	-0.27
4	12.97	12.1	0.87	40.03	37.5	2.53	15.63	15.7	-0.07
5	12.06	12.1	-0.04	39.14	37.6	1.54	15.85	16.0	-0.15
6	13.16	11.4	1.76	41.37	37.6	3.77	14.50	15.3	-0.80
7	11.82	11.9	-0.08	37.67	37.1	0.57	15.65	17.5	-1.85
\bar{d}	0.67			1.30			-0.19		
S_d	1.22			1.59			1.01		
t	1.46			2.15			0.51		

表 21-4 傅里叶变换红外法与紫外吸收法配对测定结果记录表（高浓度含湿气体）

样本数量 (n)	二氧化硫 (μmol/mol)			一氧化氮 (μmol/mol)			二氧化氮 (μmol/mol)		
	本方法 (A)	紫外 吸收法 (B)	配对差值 (d=A-B)	本方法 (A)	紫外 吸收法 (B)	配对差值 (d=A-B)	本方法 (A)	紫外 吸收法 (B)	配对差值 (d=A-B)
1	56.57	56.5	0.07	98.41	107.0	-8.59	54.26	56.7	-2.44
2	56.54	56.5	0.04	99.82	107.1	-7.28	57.42	56.7	0.72
3	56.35	56.7	-0.35	100.29	106.9	-6.61	56.14	57.3	-1.16
4	56.25	56.6	-0.35	100.00	106.7	-6.70	55.47	57.0	-1.53
5	56.55	56.7	-0.15	100.50	106.8	-6.30	57.21	56.8	0.41
6	56.50	56.6	-0.10	111.04	106.7	4.34	51.59	56.6	-5.01
7	57.08	56.6	0.48	111.42	106.6	4.82	55.78	56.5	-0.72
\bar{d}	-0.05			-3.76			-1.39		
S_d	0.29			5.75			1.93		
t	0.47			1.73			1.90		

6.3.9 不同品牌仪器的验证试验

按照方法验证方案，分别使用杭州谱育公司D-1000A型和北京雪迪龙公司SDL 205型水分与标准气体样品混合配气装置，配制各组分浓度约为11% H₂O、14.1 μmol/mol (40.3 mg/m³) 二氧化硫、39.2 μmol/mol (52.5 mg/m³) 一氧化氮、15.4 μmol/mol (31.7 mg/m³) 二氧化氮、56.8 μmol/mol (71.0 mg/m³) 一氧化碳、1.10% (21.5 g/m³) 二氧化碳的模拟含湿气体样品，对芬兰GASMET公司Dx4000型、英国Protea公司AtmosFIR型、杭州谱育公司EXPEC1630型和北京雪迪龙公司MODEL3080FT型等4种品牌便携式傅里叶变换红外气体分析仪（视作4个独立的验证实验室）进行方法精密验证试验。各品牌仪器的实验室内和实验室间相对标准

偏差、重复性限 r 和再现性限 R 等各项参数计算结果见表22。试验结果表明：与实验室内标准样品和现场实际样品的方法精密度和准确度比较，不同品牌仪器的实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 等各项参数均在可接受的合理变化范围内，无明显异常，因此本标准对不同品牌的便携式傅里叶变换红外气体分析仪具有普遍的适用性。

表22 不同品牌仪器的方法精密度验证结果表

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 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
1	二氧化硫	40.3	0.434~9.03	8.59	5.58	11.0
2	一氧化氮	52.5	0.348~3.05	7.44	2.81	11.2
3	二氧化氮	31.7	0.755~3.30	3.67	1.84	3.66
4	一氧化碳	71.0	0.313~1.67	7.06	1.97	14.2
5	二氧化碳	21.5	0.225~2.99	8.13	0.826	4.95

注：二氧化碳的浓度单位为 g/m³。

6.3.10 与在线傅里叶红外监测设备的数据比对

按照方法验证方案，编制组对中国环境监测总站已有的固定污染源在线监测设备的手工比对数据进行了收集、汇总和整理，选取了排放特征具有代表性的垃圾焚烧企业的便携式傅里叶变换红外气体分析仪与基于傅里叶变换红外原理的在线监测设备的测定结果，涉及二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮和一氧化碳等4个目标化合物（二氧化碳目前暂无在线监测设备），每个组分均使用9组比对数据。采用置信度为95%时的 t 检验法判定便携式傅里叶变换红外气体分析仪与在线傅里叶变换红外监测设备的测定结果是否具有显著差异，比对结果见表23-1~表23-4。当自由度 $n-1=8$ 时， $T=2.306$ ($\alpha=0.05$ ，双侧)，各指标的比对结果均有 $|t| < T$ (2.306)， $P > \alpha = 0.05$ 。结果表明：对于本标准规定的5种气态污染物，便携式傅里叶变换红外仪器与在线傅里叶变换红外监测设备的测定结果无显著差异。

表 23-1 便携式傅里叶变换红外与在线傅里叶变换红外配对测定记录表
(二氧化硫)

样本数量 (n)	本方法测定结果 (A) ($\mu\text{mol/mol}$)	在线监测数据 (B) ($\mu\text{mol/mol}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{mol/mol}$)
1	2.98	4.38	-1.40
2	3.15	3.77	-0.62
3	3.48	7.62	-4.14
4	4.95	9.46	-4.51
5	10.96	13.88	-2.92
6	16.48	18.94	-2.46
7	6.77	7.7	-0.93

样本数量 (n)	本方法测定结果 (A) ($\mu\text{mol/mol}$)	在线监测数据 (B) ($\mu\text{mol/mol}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{mol/mol}$)
8	7.36	8.56	-1.20
9	9.76	6.4	3.36
\bar{d}	-1.65		
S_d	2.33		
$ t $	2.12		

表 23-2 便携式傅里叶变换红外与在线傅里叶变换红外配对测定记录表

(一氧化氮)

样本数量 (n)	本方法测定结果 (A) ($\mu\text{mol/mol}$)	在线监测数据 (B) ($\mu\text{mol/mol}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{mol/mol}$)
1	200.45	205.72	-5.27
2	197.55	206.01	-8.46
3	211.25	214.10	-2.85
4	208.56	206.28	2.28
5	177.61	171.4	6.21
6	194.12	201.66	-7.54
7	222.93	225.02	-2.09
8	223.26	232.74	-9.48
9	217.4	221.01	-3.61
\bar{d}	-3.42		
S_d	5.12		
$ t $	2.01		

表 23-3 便携式傅里叶变换红外与在线傅里叶变换红外配对测定记录表

(二氧化氮)

样本数量 (n)	本方法测定结果 (A) ($\mu\text{mol/mol}$)	在线监测数据 (B) ($\mu\text{mol/mol}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{mol/mol}$)
1	3.31	2.62	0.69
2	3.12	2.05	1.07
3	2.91	2.1	0.81
4	3.42	1.31	2.11
5	3.55	0.79	2.76
6	3.53	2.32	1.21
7	3.11	1.63	1.48
8	2.6	2.97	-0.37
9	1.92	3.45	-1.53

样本数量 (n)	本方法测定结果 (A) ($\mu\text{mol/mol}$)	在线监测数据 (B) ($\mu\text{mol/mol}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{mol/mol}$)
\bar{d}	0.91		
S_d	1.27		
$ t $	2.16		

表 23-4 便携式傅里叶变换红外与在线傅里叶变换红外配对测定记录表

(一氧化碳) 样本 数量 (n)	本方法测定结果 (A) ($\mu\text{mol/mol}$)	在线监测数据 (B) ($\mu\text{mol/mol}$)	配对差值 ($d=A-B$) ($\mu\text{mol/mol}$)
1	34.62	29.58	5.04
2	28.65	26.72	1.93
3	21.29	28.13	-6.84
4	12.82	19.15	-6.33
5	20.91	17.63	3.28
6	26.09	18.45	7.64
7	18.79	18.34	0.45
8	9.66	14.45	-4.79
9	12.28	18.48	-6.20
\bar{d}	-0.65		
S_d	5.51		
$ t $	0.35		

6.3.11 国产仪器与进口仪器的数据比对

按照方法验证方案，分别使用芬兰 GASMET 公司 Dx4000 型（以下简称进口仪器）、杭州谱育公司 EXPEC1630 型和北京雪迪龙公司 MODEL3080FT 型（以下简称国产仪器）3 个品牌的便携式傅里叶变换红外气体分析仪，在含湿量约为 25%~30% 的某垃圾焚烧厂（资源再生利用企业）焚烧炉排口开展二氧化硫、一氧化氮和二氧化碳的比对试验，在某钢铁厂退火炉排口开展一氧化氮、一氧化碳（较低浓度）和二氧化碳的比对试验，在某钢铁厂的烧结排口开展一氧化氮、二氧化氮和一氧化碳（较高浓度）的比对试验。采用配对样品 t 检验法判定国产仪器与进口仪器的测定结果是否具有显著差异。对于每个目标化合物，各品牌仪器分别采集 7 组 5 分钟测量值均值数据，比对结果见表 24-1~表 24-3。当自由度 $n-1=6$ 时， $T=2.447$ ($\alpha=0.05$ ，双侧)，各目标化合物的比对结果均有 $|t| < T$ (2.447)， $P > \alpha=0.05$ 。

比对结果表明：对于本标准规定的 5 种气态污染物，国产仪器和进口仪器的测定结果无显著差异。

表 24-1 国产仪器与进口仪器配对测定结果记录表（某垃圾焚烧厂焚烧炉排口）

样本数量 (n)	二氧化硫 ($\mu\text{mol/mol}$)			一氧化氮 ($\mu\text{mol/mol}$)			二氧化碳 (%)		
	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)

1	7.25	5.84	1.41	61.54	51.06	10.48	10.97	11.44	-0.47
2	17.24	20.34	-3.10	77.23	87.61	-10.38	11.93	12.67	-0.74
3	15.53	21.74	-6.21	86.94	79.02	7.92	11.1	11.78	-0.68
4	8.86	12.14	-3.28	69.67	83.83	-14.16	10.8	11.97	-1.17
5	10.59	6.99	3.60	88.10	77.5	10.60	10.3	10.45	-0.15
6	4.02	10.62	-6.60	71.26	71.61	-0.35	10.75	10.66	0.09
7	13.54	12.99	0.55	78.00	71.38	6.62	11.14	10.9	0.24
\bar{d}	1.95			1.53			-0.41		
S_d	3.90			10.17			0.50		
$ t $	1.32			0.40			2.17		

表 24-2 国产仪器与进口仪器配对测定结果记录表（某钢铁厂退火炉排口）

样本数量 (n)	一氧化氮 ($\mu\text{mol/mol}$)			一氧化碳 ($\mu\text{mol/mol}$)			二氧化碳 (%)		
	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	12.31	16.65	-4.34	6.09	10.32	-4.23	4.47	4.51	-0.04
2	13.78	15.82	-2.04	4.42	2.10	2.32	4.73	4.65	0.08
3	18.41	16.93	1.48	16.56	11.69	4.87	5.93	5.76	0.17
4	14.18	16.84	-2.66	67.97	61.11	6.86	7.08	6.83	0.25
5	15.1	16.05	-0.95	83.61	85.04	-1.43	7.27	7.04	0.23
6	12.93	16.11	-3.18	118.04	106.04	12.00	7.4	7.55	-0.15
7	17.35	16.48	0.87	92.53	101.02	-8.49	6.54	6.57	-0.03
\bar{d}	-1.55			1.70			0.07		
S_d	2.13			6.98			0.15		
$ t $	1.92			0.64			1.27		

表 24-3 国产仪器与进口仪器配对测定结果记录表（某钢铁厂烧结排口）

样本数量 (n)	一氧化氮 ($\mu\text{mol/mol}$)			二氧化氮 ($\mu\text{mol/mol}$)			一氧化碳 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)	国产仪器 (A)	进口仪器 (B)	配对差值 ($d=A-B$)
1	15.18	11.90	3.28	2.46	1.09	1.37	6012.41	5709.03	303.38
2	15.84	12.40	3.44	1.16	1.24	-0.08	5471.97	5279.59	192.38
3	18.21	11.15	7.06	1.28	1.11	0.17	5734.51	5217.52	516.99
4	16.66	12.27	4.39	1.01	1.03	-0.02	5748.99	5299.37	449.62
5	11.67	12.98	-1.31	1.81	1.08	0.73	6174.11	5712.33	461.78
6	12.45	12.27	0.18	1.17	1.09	0.08	6756.04	6226.32	529.72
7	10.50	10.00	0.50	2.30	1.00	1.30	4943.60	5389.10	-445.50
\bar{d}	2.51			0.51			286.91		
S_d	2.88			0.62			345.10		
$ t $	2.30			2.15			2.20		

7 与开题报告的差异说明

本标准在开题会议后开展研究的内容与开题报告的差异主要体现在：研究的目标化合物种类减少，对比说明如下：

开题报告中确定本方法研究的目标化合物为：二氧化硫、二氧化碳、氮氧化物、一氧化碳、苯、甲苯、二甲苯（邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯）共 9 种气态污染物。在方法研究过程中，受到固定污染源废气现场验证试验条件限制，同时因苯系物标准气体研制的局限性，经开题会专家审查，最终选取了二氧化硫、一氧化氮和二氧化氮（总称为氮氧化物）、一氧化碳、二氧化碳共 5 种具有代表性的固定污染源气态污染物。

与当初任务下达时的项目名称相比，本标准名称做以下改变：“固定污染源排气”改为“固定污染源废气”；“傅利叶红外光谱法”改为“便携式傅里叶变换红外光谱法”，以便与其他已发布的标准名称的用词保持一致。

8 标准实施建议

本标准规定的便携式傅里叶变换红外光谱法适用于固定污染源废气中低浓度气态污染物的现场监测，具有良好的灵敏度和较好的精密度，可以满足我国主要大气污染物排放标准，以及当前环境管理对于固定污染源废气中低浓度气态污染物的监测需求。通过本标准的制定和实施，为固定污染源废气中气态污染物现场监测增加了新的技术手段，满足对固定污染源废气中低浓度气态污染物的监测需求，从而推动我国固定污染源废气监测技术的发展。

9 参考文献

- [1] 原环境保护部《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技(1)号)
- [2] GB/T20001.4-2001 标准编写规则 第4部分:化学分析方法[S], 2001
- [3] HJ168-2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则
- [4] HJ57-2017 固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法
- [5] HJ629-2011 固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
- [6] HJ692-2014 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法
- [7] HJ693-2014 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法
- [8] HJ870-2017 固定污染源废气 二氧化碳的测定 非分散红外吸收法
- [9] HJ973-2018 固定污染源废气 一氧化碳的测定 定电位电解法
- [10] HJ/T44-1999 固定污染源排气中一氧化碳的测定 非色散红外吸收法
- [11] DB37/T 2706-2015 固定污染源废气低浓度排放监测技术规范
- [12] DB33/2147-2018 燃煤电厂大气污染物排放标准
- [13] DB33/T 2167-2018 燃煤电厂固定污染源废气低浓度排放监测技术规范
- [14] HJ1011-2018 空气和废气便携式VOCs 傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法
- [15] JY/T001-1996 傅里叶变换红外光谱方法通则
- [16] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 6 Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources.
- [17] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 6A Determination of sulfur dioxide, moisture, and carbon dioxide emissions from fossil fuel combustion sources.
- [18] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 6B Determination of sulfur dioxide and carbon dioxide daily average emissions from fossil fuel combustion sources.
- [19] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 6C Determination of Sulfur dioxide emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure) .
- [20] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 7 Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources.
- [21] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 7A Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources—Ion chromatographic method.
- [22] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 7B Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources (Ultraviolet spectrophotometry).
- [23] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 7C Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources(Alkaline-permanganate/colorimetric method).

- [24]U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 7D Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources—Alkaline-permanganate/ion chromatographic method.
- [25] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 7E Determination of nitrogen oxides emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure) .
- [26] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 10 Determination of carbon monoxide emissions from stationary sources (instrumental analyzer procedure).
- [27]U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 10A Determination of carbon monoxide emissions in certifying continuous emission monitoring systems at petroleum refineries.
- [28] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 10B Determination of carbon monoxide emissions from stationary sources.
- [29]U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60—Method 318 Extractive FTIR Method for the Measurement of Emissions From the Mineral Wool and Wool Fiberglass Industries.
- [30] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60 — Method 320 Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive Fourier Transform Infrared .
- [31]American Society of Testing Materials. ASTM D6348-12e1 Standard Test Method for Determination of Gaseous Compounds by Extractive Direct Interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.
- [32]UK Environment Agency. Technical Guidance Note (Monitoring) M22-Measuring stack gas emissions using FTIR instruments.
- [33] 《环境监测实用技术》中国环境科学出版社，2006年

附件 1：方法验证报告

方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：上海市环境监测中心

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、河南省信阳生态环境监测中心

项目负责人及职称：王向明（教授级高工）

通讯地址：上海市三江路 55 号 电话：13918987592

报告编写人及职称：徐宏（工程师），杨喆麟（工程师），杨文雨（助理工程师），居力（高级工程师）

报告日期：2020 年 8 月 18 日

1 方法验证方案

1.1 基本情况

(1) 实验内容

- ① 确定方法的检出限及测定下限
- ② 确定方法精密度
- ③ 确定方法正确度

(2) 试剂和材料

- ① 标准气体样品

选用经国家认证的具有资质的标样公司生产的单组分标准气体样品，浓度范围见附表3。其中，二氧化氮的4个浓度标准气体样品均为直接购买的有证标准样品，其他组分的2个低浓度标准气体是使用配气装置，以高纯氮气为稀释气，将直接购买的中浓度和高浓度有证标准样品稀释配制得到，并用非分散红外法或定电位电解法的气体分析仪对配制后的低浓度标准气体样品进行了浓度确认。

- ② 零点气：纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或不干扰测定的清洁空气。

- ③ 实际气体样品

二氧化硫、一氧化氮、二氧化碳：某发电厂机组总排放口；一氧化碳、二氧化氮：某石油炼制厂加热炉排放口。

(3) 验证实验室

6个验证实验室：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。河南省信阳生态环境监测中心的 Protea AtmosFIR 型傅里叶变换红外气体分析仪参与了二氧化氮实际样品的方法精密度试验。

1.2 方法验证方案

(1) 检出限及测定下限的验证试验方案

6个验证实验室按照 HJ 168-2010 的有关规定，采用 $5 \mu\text{mol/mol}$ 的单组分标准气体，按本标准操作步骤及流程平行测定7次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

(2) 精密度的验证试验方案

6个验证实验室按照 HJ 168-2010 的有关规定，对标准物质和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

- ① 标准物质测定

6个验证实验室对低、中、高3个浓度区间4个浓度水平的二氧化硫、一氧化氮和二氧化氮、二氧化碳、一氧化碳的单组分标准气体样品进行分析测试，每个样品按全程序平行测定7次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

- ② 实际样品测定

二氧化硫、一氧化氮、二氧化碳：某发电厂机组总排放口；一氧化碳和二氧化氮：某石油炼制厂加热炉排放口。

6个验证实验室对实际样品同步进行分析测试，每个排放口的气体全程序平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

编制组对各验证单位的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限r和再现性限R。

(3) 准确度的验证试验方案

6个验证实验室对4个浓度的二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳的单组分标准气体样品，每个验证实验室按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

2 验证实验室基本情况

2.1 实验室及参与人员情况

附表1 参加验证的人员情况

验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
中国环境监测总站	刘通浩	男	32	工程师	环境工程	2013
	周刚	男	37	高级工程师	环境工程	2008
山东省生态环境监测中心	李恒庆	男	41	高级工程师	化学	2003
	谷树茂	男	37	工程师	环境科学	2009
上海市宝山区环境监测站	盛玮	女	36	工程师	材料物理与化学	2013
	孙逸云	男	30	助理工程师	环境工程	2013
上海市松江区环境监测站	宋强	男	40	副站长/工程师	环境工程	2003
	张翔	男	33	工程师	生物技术	2011
上海市嘉定区环境监测站	许海滨	男	36	工程师	环境工程	2007
	李骏	男	38	工程师	环境工程	2004
上海市黄浦区环境监测站	王玮欣	男	50	工程师	行政管理	1992
	酆晓峰	男	45	工程师	环境工程	2006
河南省信阳生态环境监测中心	尚东	男	51	副站长/高级工程师	化学	1989

2.2 仪器使用情况

附表2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号
中国环境监测总站	便携式傅里叶变换红外气体分析仪	Gasmet Dx4000	142994

验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号
山东省生态环境监测中心		Gasmet Dx4000	132486
上海市宝山区环境监测站		Gasmet Dx4000	091748
上海市松江区环境监测站		Gasmet Dx4000	101873
上海市嘉定区环境监测站		Gasmet Dx4000	101840
上海市黄浦区环境监测站		Gasmet Dx4000	091750
河南省信阳生态环境监测中心		Protea AtmosFIR*	1901

注：河南省信阳生态环境监测中心的 Protea AtmosFIR 型傅里叶变换红外气体分析仪参与了二氧化氮实际样品的方法精密度试验。

2.3 标准气体及稀释配制情况

附表3 使用标准气体样品情况登记表

序号	标气类型	标气组分	标气浓度				单位
			低浓度1	低浓度2	中浓度	高浓度	
1	单组分气体	二氧化硫	5.00	8.01	492	1480	μmol/mol
2	单组分气体	一氧化氮	5.01	7.99	750	2060	μmol/mol
3	单组分气体	二氧化氮	4.80	8.28	49	101	μmol/mol
4	单组分气体	一氧化碳	5.00	8.00	71.5	190	μmol/mol
5	单组分气体	二氧化碳	0.22	0.50	3	8.19	%

注：二氧化硫、一氧化氮、一氧化碳和二氧化碳的低浓度1和低浓度2标准气体为通过稀释配气获得，中浓度和高浓度标准气体为从有资质的标样公司直接购买；二氧化氮4个浓度的标准气体均为从有资质的标样公司直接购买。

3 方法检出限测试数据

6个验证实验室按照HJ 168-2010的有关规定，二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳采用浓度为5 μmol/mol（二氧化碳浓度为0.2%）的单组分标准气体样品，按本标准操作步骤全程序平行测定7次。按照HJ 168-2010的有关统计方法，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、方法检出限及测定下限等各项参数。

6个验证实验室的方法检出限测试结果见附表4~附表9。

附表4 方法检出限、测定下限测试数据（中国环境监测总站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气				
		SO ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂
		14.3	6.74	9.86	6.29	4.40
测定结果	1	16.4	7.11	10.6	5.04	4.17
	2	16.2	7.14	10.8	5.10	4.29
	3	16.3	7.39	10.5	5.26	4.78
	4	16.3	7.49	10.7	5.16	4.17
	5	16.3	6.95	10.7	5.10	4.44
	6	16.3	7.47	10.6	5.16	4.37
	7	16.5	7.86	11.0	5.10	4.27
平均值 \bar{x}_i		16.3	7.35	10.7	5.13	4.36
标准偏差 S_i		7.86E-02	0.305	0.177	7.00E-02	0.210
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.247	0.959	0.555	0.226	0.661
测定下限		0.988	3.83	2.22	0.902	2.65
注： 1) 检出限计算公式： $MDL=3.143S_i$ 。式中： MDL 为检出限， S_i 为标准偏差； 2) 测定下限计算公式： $RQL=K \times MDL$ 。式中： RQL 为测定下限浓度， MDL 为方法检出限， K 为系数（表中化合物均取4）； 3) 附表5~附表9中各项参数计算方法同附表4。						

附表5 方法检出限、测定下限测试数据（山东省生态环境监测中心）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气				
		SO ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂
		14.3	6.79	9.86	6.35	4.40
测定结果	1	16.5	6.86	10.2	6.55	4.57
	2	16.4	6.74	10.4	6.53	4.52
	3	16.4	7.31	9.94	6.55	4.63
	4	16.5	7.37	10.5	6.64	4.62
	5	16.4	7.17	10.5	6.70	4.59
	6	16.6	7.41	10.4	6.59	4.59
	7	16.4	6.86	10.4	6.59	4.55
平均值 \bar{x}_i		16.5	7.10	10.3	6.59	4.58
标准偏差 S_i		6.77E-02	0.278	0.189	0.060	3.79E-02
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.213	0.874	0.593	0.189	0.119
测定下限		0.851	3.50	2.37	0.758	0.476

附表6 方法检出限、测定下限测试数据（上海市黄浦区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气				
		SO ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂
		14.3	6.79	9.86	6.33	4.40
测定结果	1	13.2	7.22	9.18	5.43	4.50
	2	13.0	7.89	10.5	5.30	4.63
	3	12.9	7.86	9.59	5.24	4.48
	4	13.1	7.65	11.0	5.38	4.67
	5	13.0	7.79	9.38	5.36	4.32
	6	13.0	8.22	10.8	5.16	4.38
	7	13.1	7.73	9.18	5.11	4.44
平均值 \bar{x}_i		13.0	7.77	10.0	5.28	4.49
标准偏差 S_i		0.101	0.302	0.802	0.116	0.125
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.317	0.951	2.52	0.365	0.393
测定下限		1.27	3.80	10.1	1.46	1.57

附表7 方法检出限、测定下限测试数据（上海市宝山区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气				
		SO ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂
		14.3	6.82	9.86	6.26	4.40
测定结果	1	16.1	7.23	11.0	7.10	4.50
	2	15.8	7.25	10.4	7.10	4.40
	3	16.0	7.31	10.9	7.08	4.49
	4	15.8	7.33	10.4	7.29	4.38
	5	15.7	7.30	11.5	7.30	4.63
	6	15.9	7.26	11.4	7.25	4.26
	7	16.0	7.42	11.0	7.13	4.43
平均值 \bar{x}_i		15.9	7.30	10.9	7.18	4.44
标准偏差 S_i		0.126	6.38E-02	0.423	9.80E-02	0.114
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.397	0.200	1.33	0.308	0.359
测定下限		1.59	0.802	5.32	1.23	1.44

附表8 方法检出限、测定下限测试数据（上海市松江区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气				
		SO ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂
		14.3	6.74	9.86	6.24	4.40
测定结果	1	13.8	5.97	11.2	6.54	4.39
	2	13.6	6.16	11.6	6.61	4.22
	3	13.7	6.03	11.8	6.61	4.51
	4	13.8	6.03	11.1	6.60	4.44
	5	13.7	6.04	10.8	6.73	4.55
	6	13.8	6.13	11.0	6.64	4.50
	7	13.8	5.95	10.6	6.64	4.46
平均值 \bar{x}_i		13.7	6.04	11.1	6.62	4.44
标准偏差 S_i		7.32E-02	7.84E-02	0.441	5.61E-02	0.109
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.230	0.246	1.387	0.176	0.344
测定下限		0.921	0.985	5.55	0.705	1.38

附表9 方法检出限、测定下限测试数据（上海市嘉定区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气				
		SO ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂
		14.3	6.74	9.86	6.26	4.40
测定结果	1	15.5	6.35	11.2	6.68	4.29
	2	15.6	6.40	11.8	6.68	4.43
	3	15.7	6.33	11.6	6.78	4.25
	4	15.7	6.32	11.3	6.70	4.37
	5	15.7	6.46	11.1	6.60	4.70
	6	15.8	6.39	11.2	6.78	4.70
	7	15.7	6.27	11.5	6.69	4.45
平均值 \bar{x}_i		15.7	6.36	11.4	6.70	4.46
标准偏差 S_i		9.25E-02	6.11E-02	0.253	6.14E-02	0.182
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限		0.291	0.192	0.794	0.193	0.571
测定下限		1.16	0.768	3.18	0.772	2.28

4 方法精密度测试数据

4.1 标准气体测试

分别选择低、中、高3个区间4个浓度水平的标准气体样品，由6个验证实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组按照HJ 168-2010的有关统计方法，对使用标准物质的

方法精密度验证数据进行统计。

4个浓度水平标准气体样品浓度为：

二氧化硫浓度为14.3 mg/m³、22.9 mg/m³、1406 mg/m³、4229 mg/m³；

一氧化氮浓度为6.70 mg/m³、10.7 mg/m³、1004 mg/m³、2759 mg/m³；

二氧化氮浓度为9.86 mg/m³、17.0 mg/m³、101 mg/m³、411 mg/m³；

一氧化碳浓度为6.25 mg/m³、10.0 mg/m³、89.4 mg/m³、238 mg/m³；

二氧化碳浓度为4.40 g/m³、9.81 g/m³、58.9 g/m³、161 g/m³。

6个验证实验室的测试结果见附表10~附表15。

附表 10 精密度测试数据（中国环境监测总站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.74	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定结果	1	16.4	24.0	1389	4206	7.11	11.4	983	2731	10.6	15.6	99.0	405
	2	16.2	24.3	1394	4217	7.14	11.2	990	2731	10.8	15.2	97.5	407
	3	16.3	24.1	1397	4226	7.39	12.1	986	2732	10.5	15.2	97.8	407
	4	16.3	24.3	1397	4229	7.49	12.0	990	2733	10.7	15.8	98.4	407
	5	16.3	24.3	1397	4237	6.95	11.9	988	2735	10.7	15.3	98.4	407
	6	16.3	24.3	1397	4237	7.47	12.0	992	2732	10.6	15.1	99.6	409
平均值 \bar{x}_i		16.3	24.2	1395	4225	7.26	11.8	988	2732	10.6	15.3	98.4	406.6
标准偏差 S_i		5.64E-02	0.141	3.46	12.2	0.222	0.371	3.33	1.57	0.118	0.282	0.785	1.30
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.346	0.583	0.248	0.288	3.06	3.15	0.337	5.73E-02	1.11	1.84	0.797	0.319
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.29	9.94	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定结果	1	5.04	9.14	91.5	249	4.17	9.04	59.3	159				
	2	5.10	9.14	91.4	248	4.29	9.28	58.9	159				
	3	5.26	9.15	91.3	248	4.78	8.88	58.5	159				
	4	5.16	9.16	91.0	246	4.17	9.20	58.5	159				
	5	5.10	9.16	90.9	246	4.44	9.50	58.7	159				
	6	5.16	9.09	91.0	248	4.37	9.21	58.9	160				
平均值 \bar{x}_i		5.14	9.14	91.2	247	4.3	9.19	58.8	159				
标准偏差 S_i		7.71E-02	2.79E-02	0.264	0.941	0.227	0.212	0.298	0.148				
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.50	0.305	0.290	0.381	5.19	2.31	0.506	9.28E-02				

附表 11 精密度测试数据（山东省生态环境监测中心）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	23.0	1406	4229	6.79	10.6	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定结果	1	16.5	23.5	1417	4251	6.86	11.0	996	2760	10.2	16.1	91.8	413
	2	16.4	23.4	1420	4240	6.74	11.5	996	2756	10.4	15.5	91.0	417
	3	16.4	23.5	1420	4251	7.31	11.4	996	2751	10.5	15.8	91.8	417
	4	16.5	23.5	1420	4260	7.37	11.5	999	2755	10.5	14.8	91.4	417
	5	16.4	23.6	1423	4260	7.17	11.8	999	2756	10.3	14.9	92.5	419
	6	16.6	23.5	1423	4266	7.41	11.8	1002	2758	10.4	14.8	94.4	419
平均值 \bar{x}_i		16.5	23.5	1420	4255	7.14	11.5	998	2756	10.4	15.3	92.1	417
标准偏差 S_i		$\frac{7.10E-0}{2}$	$\frac{6.11E-0}{2}$	2.15	9.11	0.281	0.310	2.19	3.10	$\frac{8.94E-0}{2}$	0.576	1.20	2.250
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.431	0.260	0.151	0.214	3.94	2.70	0.219	0.113	0.861	3.76	1.31	0.540
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.35	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定结果	1	6.55	10.4	92.6	238	4.57	10.2	61.1	164				
	2	6.53	10.4	92.6	238	4.52	10.2	61.1	164				
	3	6.55	10.4	92.1	239	4.63	10.3	60.9	165				
	4	6.64	10.3	92.4	239	4.62	10.3	60.9	164				
	5	6.70	10.4	92.1	239	4.59	10.7	61.1	165				
	6	6.59	10.4	92.2	238	4.59	10.8	61.3	164				
平均值 \bar{x}_i		6.59	10.4	92.3	238	4.59	10.4	61.1	164				
标准偏差 S_i		$\frac{6.60E-0}{2}$	$\frac{5.74E-0}{2}$	0.224	0.685	$\frac{3.84E-0}{2}$	0.246	0.148	0.101				
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.00	0.553	0.243	0.288	0.837	2.37	0.242	$\frac{6.17E-0}{2}$				

附表 12 精密度测试数据（上海市黄浦区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.79	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定结果	1	13.2	22.1	1414	4263	7.22	11.8	1000	2799	9.47	18.1	89.0	419
	2	13.0	22.3	1417	4269	7.89	11.1	1004	2796	10.5	18.1	89.3	419
	3	12.9	22.4	1417	4274	7.86	11.3	1006	2796	9.59	17.5	91.0	419
	4	13.1	22.4	1417	4274	7.65	11.6	1006	2799	10.4	17.7	90.6	419
	5	13.0	22.5	1420	4271	7.79	11.0	1007	2799	9.38	16.9	90.4	417
	6	13.0	22.5	1420	4274	8.22	11.3	1004	2804	10.8	17.0	92.4	419
平均值 \bar{x}_i		13.0	22.4	1418	4271	7.77	11.4	1005	2799	10.0	17.5	90.4	419
标准偏差 S_i		0.110	0.130	2.15	4.58	0.331	0.314	2.31	2.93	0.623	0.511	1.23	0.838
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.844	0.581	0.152	0.107	4.26	2.77	0.230	0.105	6.21	2.91	1.36	0.200

平行号		标准气							
		CO				CO ₂			
		6.33	9.95	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161
测定结果	1	5.43	9.39	92.2	241	4.50	9.42	57.0	160
	2	5.30	9.54	91.4	240	4.63	9.49	57.2	159
	3	5.24	9.60	91.3	240	4.48	9.12	57.0	160
	4	5.38	9.73	91.6	240	4.67	9.19	57.4	159
	5	5.36	9.81	91.4	240	4.32	9.19	57.8	160
	6	5.16	9.60	91.5	240	4.38	9.34	57.4	159
平均值 \bar{x}_i		5.31	9.61	91.6	240	4.50	9.29	57.3	159
标准偏差 S_i		$\frac{9.73E-0}{2}$	0.148	0.332	0.510	0.135	0.147	0.298	0.206
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.83	1.54	0.362	0.212	3.00	1.58	0.520	0.129

附表 13 精密度测试数据（上海市宝山区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.82	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定结果	1	16.1	24.2	1360	4134	7.23	10.6	982	2808	11.0	17.0	95.8	415
	2	15.8	24.1	1360	4134	7.25	10.7	986	2810	10.4	17.3	96.6	415
	3	16.0	24.0	1360	4146	7.31	10.8	987	2810	10.9	17.0	95.9	415
	4	15.8	24.2	1360	4146	7.33	10.7	988	2810	10.4	17.7	96.5	415
	5	15.7	24.3	1366	4146	7.30	10.9	990	2808	11.5	16.9	97.1	417
	6	15.9	24.2	1363	4149	7.26	11.0	990	2811	11.4	17.9	96.6	415
平均值 \bar{x}_i		15.9	24.1	1361	4142	7.28	10.8	987	2810	10.9	17.3	96.4	415
标准偏差 S_i		0.129	$\frac{9.46E-0}{2}$	2.39	6.37	$\frac{3.86E-02}{2}$	0.134	3.05	1.01	0.464	0.407	0.480	0.838
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.810	0.392	0.176	0.154	0.530	1.24	0.309	$\frac{3.59E-0}{2}$	4.24	2.35	0.498	0.202

平行号		标准气							
		CO				CO ₂			
		6.26	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161
测定结果	1	7.10	10.4	92.5	248	4.50	10.2	59.3	166
	2	7.10	10.1	92.8	248	4.40	10.0	59.3	166
	3	7.08	10.3	92.8	248	4.49	10.1	58.7	166
	4	7.29	10.3	92.9	248	4.38	10.1	59.1	167
	5	7.30	10.3	92.8	248	4.63	10.1	59.5	166
	6	7.25	10.4	92.8	246	4.26	10.1	59.3	167
平均值 \bar{x}_i		7.19	10.3	92.8	247	4.44	10.1	59.2	166
标准偏差 S_i		0.104	0.103	0.131	0.510	0.125	$\frac{4.12E-02}{2}$	0.271	0.230
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.45	1.00	0.141	0.206	2.81	0.409	0.457	0.138

附表 14 精密度测试数据（上海市松江区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.74	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定结果	1	13.8	22.0	1354	4143	5.97	11.0	1000	2728	11.2	17.8	93.5	409
	2	13.6	21.9	1354	4149	6.16	10.8	996	2728	11.6	17.3	93.3	407
	3	13.7	22.0	1357	4154	6.03	11.0	996	2728	11.8	17.3	94.0	409
	4	13.8	22.0	1360	4157	6.03	11.1	1000	2728	11.1	16.8	94.4	409
	5	13.7	22.0	1357	4157	6.04	10.6	1002	2727	10.8	17.1	94.5	409
	6	13.8	21.9	1360	4157	6.13	10.7	1000	2728	11.0	17.2	94.3	411
平均值 \bar{x}_i		13.7	22.0	1357	4153	6.06	10.88	999	2728	11.2	17.2	94.0	409
标准偏差 S_i		7.82E-02	5.62E-02	2.56	5.92	7.17E-02	0.206	2.31	0.547	0.389	0.315	0.486	1.30
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.570	0.256	0.188	0.143	1.18	1.90	0.231	2.00E-02	3.46	1.83	0.517	0.318
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.24	10.1	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定结果	1	6.54	10.6	93.0	245	4.39	10.1	57.8	161				
	2	6.61	10.5	92.7	245	4.22	9.85	57.9	161				
	3	6.61	10.5	92.8	245	4.51	10.0	57.8	161				
	4	6.60	10.4	92.6	245	4.44	9.89	57.9	161				
	5	6.73	10.7	92.7	245	4.55	9.67	57.9	161				
	6	6.64	10.6	92.6	245	4.50	9.85	57.8	161				
平均值 \bar{x}_i		6.62	10.5	92.7	245	4.43	9.89	57.8	161				
标准偏差 S_i		6.11E-02	8.82E-02	0.155	0	0.119	0.149	0.108	0.230				
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.922	0.837	0.167	0	2.69	1.51	0.186	0.143				

附表15 精密度测试数据（上海市嘉定区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.74	10.6	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定结果	1	15.5	23.3	1363	4131	6.35	9.83	986	2782	11.2	17.1	92.2	403
	2	15.6	23.3	1366	4134	6.40	9.56	987	2784	11.8	16.9	93.2	405
	3	15.7	23.4	1369	4140	6.33	9.72	990	2786	11.6	16.6	93.4	405
	4	15.7	23.3	1369	4143	6.32	9.66	992	2783	11.3	16.7	93.2	403
	5	15.7	23.4	1371	4146	6.46	9.88	994	2784	11.1	16.8	92.9	403
	6	15.8	23.4	1374	4149	6.39	9.62	994	2784	11.2	16.6	93.7	403
平均值 \bar{x}_i		15.7	23.4	1369	4140	6.38	9.71	990	2784	11.4	16.8	93.1	403
标准偏差 S_i		0.100	6.43E-02	4.04	6.62	5.01E-02	0.125	3.47	1.38	0.268	0.192	0.517	1.06
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.638	0.275	0.295	0.160	0.786	1.29	0.350	4.97E-02	2.36	1.15	0.555	0.263
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.26	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定结果	1	6.68	10.1	90.4	245	4.29	9.79	56.8	161				
	2	6.68	10.2	90.4	245	4.43	9.85	57.0	161				
	3	6.78	10.0	90.3	245	4.25	9.63	56.8	161				
	4	6.70	9.9	90.1	246	4.37	9.81	56.6	161				
	5	6.60	10.1	90.4	245	4.70	9.96	57.0	162				
	6	6.78	10.0	90.2	245	4.70	9.76	57.9	161				
平均值 \bar{x}_i		6.70	10.0	90.3	245	4.46	9.80	57.0	161				
标准偏差 S_i		6.71E-02	9.47E-02	0.147	0.510	0.199	0.110	0.488	0.215				
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.00	0.943	0.163	0.208	4.46	1.12	0.856	0.133				

4.2 实际样品测试

选择发电厂、石油炼制厂等固定污染源废气排放口，6个验证实验室同步开展实际样品的的方法精密度试验，每个实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组按照HJ 168-2010有关统计方法，对实际样品的方法精密度验证数据进行统计。

6个验证实验室对实际样品中5个目标化合物的测试结果见附表16~附表20。

附表16 某发电厂总排放口二氧化硫测定结果

实验室 \ 测试结果	平行号						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
中国环境监测总站	9.43	9.46	10.0	9.86	9.69	9.80	9.70	0.227	2.34
山东省生态环境监测中心	7.37	6.77	6.89	7.00	7.37	7.23	7.10	0.256	3.60
上海市黄浦区环境监测站	7.57	7.37	8.06	7.43	6.97	6.80	7.37	0.447	6.07
上海市宝山区环境监测站	7.69	7.51	8.11	7.46	7.40	7.80	7.66	0.267	3.49
上海市松江区环境监测站	11.4	11.2	11.1	10.8	10.7	11.1	11.1	0.243	2.20
上海市嘉定区环境监测站	5.14	4.91	5.17	5.14	5.69	4.23	5.05	0.475	9.42

附表17 某发电厂总排放口一氧化氮测定结果

实验室 \ 测试结果	平行号						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
中国环境监测总站	20.1	19.5	19.8	21.5	21.5	21.4	20.7	0.926	4.48
山东省生态环境监测中心	22.0	21.9	21.4	22.7	23.8	23.0	22.5	0.868	3.87
上海市黄浦区环境监测站	22.4	22.8	22.1	22.4	24.2	23.7	22.9	0.832	3.63
上海市宝山区环境监测站	24.8	24.1	25.3	26.7	25.9	25.4	25.4	0.903	3.56
上海市松江区环境监测站	19.8	19.4	19.6	20.7	20.6	20.5	20.1	0.570	2.83
上海市嘉定区环境监测站	21.7	22.1	22.2	22.8	23.8	23.6	22.7	0.878	3.87

附表18 某发电厂总排放口二氧化碳测定结果

实验室 \ 测试结果	平行号						平均值 \bar{x}_i (g/m ³)	标准偏差 S_i (g/m ³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
中国环境监测总站	221	221	222	224	223	222	222	1.19	0.533
山东省生态环境监测中心	274	274	276	277	277	275	276	1.39	0.505
上海市黄浦区环境监测站	254	255	255	256	259	257	256	1.74	0.679
上海市宝山区环境监测站	210	213	215	217	217	216	215	2.98	1.39
上海市松江区环境监测站	237	238	239	240	239	238	238	0.828	0.347
上海市嘉定区环境监测站	252	253	254	257	258	257	255	2.30	0.902

附表 19 某石油炼制厂加热炉排放口一氧化碳测定结果

实验室 \ 测试结果	平行号						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
中国环境监测总站	710	764	781	745	775	747	753	26.0	3.45
山东省生态环境监测中心	698	719	725	700	710	674	700	28.2	4.02
上海市黄浦区环境监测站	746	794	762	757	773	693	754	34.2	4.53
上海市宝山区环境监测站	728	753	759	729	750	723	740	15.5	2.10
上海市松江区环境监测站	706	775	792	753	784	763	762	30.9	4.06
上海市嘉定区环境监测站	762	810	758	786	773	726	769	28.2	3.67

附表 20 某石油炼制厂加热炉排放口二氧化氮测定结果

实验室 \ 测试结果	平行号						平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	标准偏差 S_i (mg/m ³)	相对标准偏差 RSD_i (%)
	1	2	3	4	5	6			
山东省生态环境监测中心	17.7	16.7	20.2	17.2	19.8	17.9	18.3	1.44	7.91
上海市黄浦区环境监测站	21.7	21.4	24.6	22.5	23.8	20.9	22.5	1.46	6.49
上海市宝山区环境监测站	23.5	22.5	23.3	24.2	23.7	24.1	23.6	0.617	2.62
上海市松江区环境监测站	19.3	19.9	22.1	18.8	21.4	17.9	19.9	1.60	8.05
上海市嘉定区环境监测站	23.9	21.7	22.3	24.7	21.2	21.2	22.5	1.47	6.54
河南省信阳生态环境监测中心	22.9	16.7	20.2	19.3	15.4	18.9	18.9	2.65	14.0

5 方法准确度测试数据

分别选择低、中、高3个区间4个浓度水平的标准气体样品，由6个验证实验室按本标准操作步骤全程序平行测定6次。编制组按照HJ 168-2010有关统计方法，对方法准确度验证数据进行统计。

4个浓度水平标准气体样品浓度为：

二氧化硫浓度为14.3 mg/m³、22.9 mg/m³、1406 mg/m³、4229 mg/m³；

一氧化氮浓度为6.70 mg/m³、10.7 mg/m³、1004 mg/m³、2759 mg/m³；

二氧化氮浓度为9.86 mg/m³、17.0 mg/m³、101 mg/m³、411 mg/m³；

一氧化碳浓度为6.25 mg/m³、10.0 mg/m³、89.4 mg/m³、238 mg/m³；

二氧化碳浓度为4.40 g/m³、9.81 g/m³、58.9 g/m³、161 g/m³。

6个验证实验室的测试结果见附表21~附表26。

附表21 标准物质测试数据 (中国环境监测总站)

单位: mg/m³ (CO₂为g/m³)

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.74	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定 结果	1	16.4	24.0	1389	4206	7.11	11.4	983	2731	10.6	15.6	99.0	405
	2	16.2	24.3	1394	4217	7.14	11.2	990	2731	10.8	15.2	97.5	407
	3	16.3	24.1	1397	4226	7.39	12.1	986	2732	10.5	15.2	97.8	407
	4	16.3	24.3	1397	4229	7.49	12.0	990	2733	10.7	15.8	98.4	407
	5	16.3	24.3	1397	4237	6.95	11.9	988	2735	10.7	15.3	98.4	407
	6	16.3	24.3	1397	4237	7.47	12.0	992	2732	10.6	15.1	99.6	409
平均值 \bar{x}_i		16.3	24.2	1395	4225	7.26	11.8	988	2732	10.6	15.3	98.4	406.6
标准物质浓度 μ		14.3	22.9	1406	4229	6.7	10.7	1004	2759	9.9	17.0	100.6	410.7
相对误差 RE_i (%)		13.9	5.60	-0.745	-7.88E-02	7.75	9.85	-1.62	-0.963	7.92	-10.0	-2.17	-1.00
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.29	9.94	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定 结果	1	5.04	9.14	91.5	249	4.17	9.04	59.3	159				
	2	5.10	9.14	91.4	248	4.29	9.28	58.9	159				
	3	5.26	9.15	91.3	248	4.78	8.88	58.5	159				
	4	5.16	9.16	91.0	246	4.17	9.20	58.5	159				
	5	5.10	9.16	90.9	246	4.44	9.50	58.7	159				
	6	5.16	9.09	91.0	248	4.37	9.21	58.9	160				
平均值 \bar{x}_i		5.14	9.14	91.2	247	4.37	9.19	58.8	159				
标准物质浓度 μ		6.3	9.9	89.4	237.5	4.40	9.81	58.9	161				
相对误差 RE_i (%)		-18.3	-8.03	2.01	4.12	-0.699	-6.34	-0.167	-1.00				

附表22 标准物质测试数据（山东省生态环境监测中心）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	23.0	1406	4229	6.79	10.6	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定 结果	1	16.5	23.5	1417	4251	6.86	11.0	996	2760	10.2	16.1	91.8	413
	2	16.4	23.4	1420	4240	6.74	11.5	996	2756	10.4	15.5	91.0	417
	3	16.4	23.5	1420	4251	7.31	11.4	996	2751	10.5	15.8	91.8	417
	4	16.5	23.5	1420	4260	7.37	11.5	999	2755	10.5	14.8	91.4	417
	5	16.4	23.6	1423	4260	7.17	11.8	999	2756	10.3	14.9	92.5	419
	6	16.6	23.5	1423	4266	7.41	11.8	1002	2758	10.4	14.8	94.4	419
平均值 \bar{x}_i		16.5	23.5	1420	4255	7.14	11.5	998	2756	10.4	15.3	92.1	417
标准物质浓度 μ		14.3	23.0	1406	4229	6.79	10.6	1004	2759	9.86	17.0	101	411
相对误差 RE_i (%)		15.1	2.34	1.05	0.619	5.16	7.95	-0.622	-0.105	5.38	-10.1	-8.46	1.50
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.35	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定 结果	1	6.55	10.4	92.6	238	4.57	10.2	61.1	164				
	2	6.53	10.4	92.6	238	4.52	10.2	61.1	164				
	3	6.55	10.4	92.1	239	4.63	10.3	60.9	165				
	4	6.64	10.3	92.4	239	4.62	10.3	60.9	164				
	5	6.70	10.4	92.1	239	4.59	10.7	61.1	165				
	6	6.59	10.4	92.2	238	4.59	10.8	61.3	164				
平均值 \bar{x}_i		6.59	10.4	92.3	238	4.59	10.4	61.1	164				
标准物质浓度 μ		6.35	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
相对误差 RE_i (%)		3.81	3.79	3.29	0.263	4.26	6.08	3.61	2.24				

附表23 标准物质测试数据（上海市黄浦区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.79	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定 结果	1	13.2	22.1	1414	4263	7.22	11.8	1000	2799	9.47	18.1	89.0	419
	2	13.0	22.3	1417	4269	7.89	11.1	1004	2796	10.5	18.1	89.3	419
	3	12.9	22.4	1417	4274	7.86	11.3	1006	2796	9.59	17.5	91.0	419
	4	13.1	22.4	1417	4274	7.65	11.6	1006	2799	10.4	17.7	90.6	419
	5	13.0	22.5	1420	4271	7.79	11.0	1007	2799	9.38	16.9	90.4	417
	6	13.0	22.5	1420	4274	8.22	11.3	1004	2804	10.8	17.0	92.4	419
平均值 \bar{x}_i		13.0	22.4	1418	4271	7.77	11.4	1005	2799	10.0	17.5	90.4	419
标准物质浓度 μ		14.3	22.9	1406	4229	6.79	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
相对误差 RE_i (%)		-8.98	-2.43	0.847	1.00	14.5	5.96	2.22E-02	1.46	1.77	2.89	-10.1	1.92
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.33	9.95	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定 结果	1	5.43	9.39	92.2	241	4.50	9.42	57.0	160				
	2	5.30	9.54	91.4	240	4.63	9.49	57.2	159				
	3	5.24	9.60	91.3	240	4.48	9.12	57.0	160				
	4	5.38	9.73	91.6	240	4.67	9.19	57.4	159				
	5	5.36	9.81	91.4	240	4.32	9.19	57.8	160				
	6	5.16	9.60	91.5	240	4.38	9.34	57.4	159				
平均值 \bar{x}_i		5.31	9.61	91.6	240	4.50	9.29	57.3	159				
标准物质浓度 μ		6.33	9.95	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
相对误差 RE_i (%)		-16.0	-3.41	2.46	1.14	2.19	-5.28	-2.83	-0.916				

附表24 标准物质测试数据（上海市宝山区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.82	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定 结果	1	16.1	24.2	1360	4134	7.23	10.6	982	2808	11.0	17.0	95.8	415
	2	15.8	24.1	1360	4134	7.25	10.7	986	2810	10.4	17.3	96.6	415
	3	16.0	24.0	1360	4146	7.31	10.8	987	2810	10.9	17.0	95.9	415
	4	15.8	24.2	1360	4146	7.33	10.7	988	2810	10.4	17.7	96.5	415
	5	15.7	24.3	1366	4146	7.30	10.9	990	2808	11.5	16.9	97.1	417
	6	15.9	24.2	1363	4149	7.26	11.0	990	2811	11.4	17.9	96.6	415
平均值 \bar{x}_i		15.9	24.1	1361	4142	7.28	10.8	987	2810	10.9	17.3	96.4	415
标准物质浓度 μ		14.3	22.9	1406	4229	6.82	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
相对误差 RE_i (%)		10.9	5.51	-3.15	-2.04	6.78	0.792	-1.73	1.84	11.0	1.53	-4.18	1.08
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.26	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定 结果	1	7.10	10.4	92.5	248	4.50	10.2	59.3	166				
	2	7.10	10.1	92.8	248	4.40	10.0	59.3	166				
	3	7.08	10.3	92.8	248	4.49	10.1	58.7	166				
	4	7.29	10.3	92.9	248	4.38	10.1	59.1	167				
	5	7.30	10.3	92.8	248	4.63	10.1	59.5	166				
	6	7.25	10.4	92.8	246	4.26	10.1	59.3	167				
平均值 \bar{x}_i		7.19	10.3	92.8	247	4.44	10.1	59.2	166				
标准物质浓度 μ		6.26	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
相对误差 RE_i (%)		14.7	2.55	3.81	4.12	0.990	2.73	0.500	3.44				

附表25 标准物质测试数据（上海市松江区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.74	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定结果	1	13.8	22.0	1354	4143	5.97	11.0	1000	2728	11.2	17.8	93.5	409
	2	13.6	21.9	1354	4149	6.16	10.8	996	2728	11.6	17.3	93.3	407
	3	13.7	22.0	1357	4154	6.03	11.0	996	2728	11.8	17.3	94.0	409
	4	13.8	22.0	1360	4157	6.03	11.1	1000	2728	11.1	16.8	94.4	409
	5	13.7	22.0	1357	4157	6.04	10.6	1002	2727	10.8	17.1	94.5	409
	6	13.8	21.9	1360	4157	6.13	10.7	1000	2728	11.0	17.2	94.3	411
平均值 \bar{x}_i		13.7	22.0	1357	4153	6.06	10.88	999	2728	11.2	17.2	94.0	409
标准物质浓度 μ		14.3	22.9	1406	4229	6.74	10.7	1004	2759	9.86	17.0	101	411
相对误差 RE_i (%)		-4.09	-3.95	-3.46	-1.79	-10.0	1.25	-0.511	-1.12	14.1	1.12	-6.57	-0.500
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.24	10.1	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定结果	1	6.54	10.6	93.0	245	4.39	10.1	57.8	161				
	2	6.61	10.5	92.7	245	4.22	9.85	57.9	161				
	3	6.61	10.5	92.8	245	4.51	10.0	57.8	161				
	4	6.60	10.4	92.6	245	4.44	9.89	57.9	161				
	5	6.73	10.7	92.7	245	4.55	9.67	57.9	161				
	6	6.64	10.6	92.6	245	4.50	9.85	57.8	161				
平均值 \bar{x}_i		6.62	10.5	92.7	245	4.43	9.89	57.8	161				
标准物质浓度 μ		6.24	10.1	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
相对误差 RE_i (%)		6.15	4.74	3.75	3.16	0.729	0.861	-1.83	0.102				

附表26 标准物质测试数据（上海市嘉定区环境监测站）

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

平行号		标准气											
		SO ₂				NO				NO ₂			
		14.3	22.9	1406	4229	6.74	10.6	1004	2759	9.86	17.0	101	411
测定结果	1	15.5	23.3	1363	4131	6.35	9.83	986	2782	11.2	17.1	92.2	403
	2	15.6	23.3	1366	4134	6.40	9.56	987	2784	11.8	16.9	93.2	405
	3	15.7	23.4	1369	4140	6.33	9.72	990	2786	11.6	16.6	93.4	405
	4	15.7	23.3	1369	4143	6.32	9.66	992	2783	11.3	16.7	93.2	403
	5	15.7	23.4	1371	4146	6.46	9.88	994	2784	11.1	16.8	92.9	403
	6	15.8	23.4	1374	4149	6.39	9.62	994	2784	11.2	16.6	93.7	403
平均值 \bar{x}_i		15.7	23.4	1369	4140	6.38	9.71	990	2784	11.4	16.8	93.1	403
标准物质浓度 μ		14.3	22.9	1406	4229	6.74	10.6	1004	2759	9.86	17.0	101	411
相对误差 RE_i (%)		9.51	1.78	-2.64	-2.08	-5.37	-8.78	-1.40	0.906	15.2	-1.63	-7.48	-1.83
平行号		标准气											
		CO				CO ₂							
		6.26	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
测定结果	1	6.68	10.1	90.4	245	4.29	9.79	56.8	161				
	2	6.68	10.2	90.4	245	4.43	9.85	57.0	161				
	3	6.78	10.0	90.3	245	4.25	9.63	56.8	161				
	4	6.70	9.9	90.1	246	4.37	9.81	56.6	161				
	5	6.60	10.1	90.4	245	4.70	9.96	57.0	162				
	6	6.78	10.0	90.2	245	4.70	9.76	57.9	161				
平均值 \bar{x}_i		6.70	10.0	90.3	245	4.46	9.80	57.0	161				
标准物质浓度 μ		6.26	10.0	89.4	238	4.40	9.81	58.9	161				
相对误差 RE_i (%)		6.99	0.354	1.02	3.25	1.32	-8.01E-02	-3.28	0.244				

6 方法验证结论

6.1 方法检出限和测定下限

方法检出限和测定下限汇总统计结果见附表 27。

附表27 方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/m³（CO₂为g/m³）

实验室	测试结果	SO ₂		NO		NO ₂		CO		CO ₂	
		检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
中国环境监测总站		0.247	0.988	0.959	3.83	0.555	2.22	0.226	0.902	0.661	2.65
山东省生态环境监测中心		0.213	0.851	0.874	3.50	0.593	2.37	0.189	0.758	0.119	0.476
上海市黄浦区环境监测站		0.317	1.27	0.951	3.80	2.52	10.1	0.365	1.46	0.393	1.57
上海市宝山区环境监测站		0.397	1.59	0.200	0.802	1.33	5.32	0.308	1.23	0.359	1.44
上海市嘉定区环境监测站		0.291	1.16	0.192	0.768	0.794	3.18	0.193	0.772	0.571	2.28
上海市松江区环境监测站		0.230	0.921	0.246	0.985	1.39	5.55	0.176	0.705	0.344	1.38
l (进行统计的实验室数量)		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
统计值		0.397	1.59	0.959	3.83	2.52	10.1	0.365	1.46	0.661	2.65

结论：以6个验证实验室所得检出限最高值作为本次验证的方法检出限，结果为：二氧化硫0.397 mg/m³，一氧化氮0.959 mg/m³，二氧化氮2.52 mg/m³，一氧化碳0.365 mg/m³，二氧化碳0.661 g/m³；测定下限：二氧化硫1.59 mg/m³，一氧化氮3.83 mg/m³，二氧化氮10.1 mg/m³，一氧化碳1.46 mg/m³，二氧化碳2.65 g/m³。

因此，本标准将便携式傅里叶变换红外光谱法测定二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳的检出限确定为：1 mg/m³，1 mg/m³，3 mg/m³，1 mg/m³，1 g/m³；测定下限为4 mg/m³，4 mg/m³，12 mg/m³，4 mg/m³，4 g/m³。

6.2 使用标准物质的方法精密度

汇总统计结果见附表 28~附表 32。

附表28 精密度测试数据汇总表（二氧化硫）

单位：mg/m³

实验室 \ 测试结果	14.3			22.9			1406			4229		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
中国环境监测总站	16.3	5.64E-02	0.346	24.2	0.141	0.583	1395	3.46	0.248	4225	12.2	0.288
山东省生态环境监测中心	16.5	7.10E-02	0.431	23.5	6.11E-02	0.260	1420	2.15	0.151	4255	9.11	0.214
上海市黄浦区环境监测站	13.0	0.110	0.844	22.4	0.130	0.581	1418	2.15	0.152	4271	4.58	0.107
上海市宝山区环境监测站	15.9	0.129	0.810	24.1	9.46E-02	0.392	1361	2.39	0.176	4142	6.37	0.154
上海市松江区环境监测站	13.7	7.82E-02	0.570	22.0	5.62E-02	0.256	1357	2.56	0.188	4153	5.92	0.143
上海市嘉定区环境监测站	15.7	0.100	0.638	23.4	6.43E-02	0.275	1369	4.04	0.295	4140	6.62	0.160
<i>l</i> (进行统计的实验室数量)	6			6			6			6		
\bar{x}_i	15.2			23.3			1387			4198		
S_i	1.44			0.916			28.3			59.5		
RSD_i (%)	9.51			3.94			2.04			1.42		
重复性限 <i>r</i>	0.263			0.272			8.07			22.0		
再现性限 <i>R</i>	4.05			2.58			79.6			168		

结论：根据 6 个实验室对浓度为 14.3 mg/m³、22.9 mg/m³、1406 mg/m³、4229 mg/m³ 的二氧化硫标准气体样品的测试数据统计：实验室内相对标准偏差分别为：0.346%~0.844%、0.256%~0.583%、0.151%~0.295%、0.107%~0.288%；实验室间相对标准偏差分别为：9.51%、3.94%、2.04%、1.42%；重复性限分别为：0.263 mg/m³、0.272 mg/m³、8.07 mg/m³、22.0 mg/m³；再现性限分别为：4.05 mg/m³、2.58 mg/m³、79.6 mg/m³、168 mg/m³。

附表29 精密度测试数据汇总表（一氧化氮）

单位：mg/m³

实验室 \ 测试结果	6.70			10.7			1004			2759		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
中国环境监测总站	7.26	0.222	3.06	11.8	0.371	3.15	988	3.33	0.337	2732	1.57	5.73E-02
山东省生态环境监测中心	7.14	0.281	3.94	11.5	0.310	2.70	998	2.19	0.219	2756	3.10	0.113
上海市黄浦区环境监测站	7.77	0.331	4.26	11.4	0.314	2.77	1005	2.31	0.230	2799	2.93	0.105
上海市宝山区环境监测站	7.28	3.86E-02	0.530	10.8	0.134	1.24	987	3.05	0.309	2810	1.01	3.59E-02

实验室 \ 测试结果	6.70			10.7			1004			2759		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
上海市松江区环境监测站	6.06	7.17E-02	1.18	10.9	0.206	1.90	999	2.31	0.231	2728	0.547	2.00E-02
上海市嘉定区环境监测站	6.38	5.01E-02	0.786	9.71	0.125	1.29	990	3.47	0.350	2784	1.38	4.97E-02
l (进行统计的实验室数量)	6			6			6			6		
\bar{x}_i	6.98			11.0			995			2768		
S^{\cdot}	0.638			0.732			7.11			34.6		
RSD^{\cdot} (%)	9.13			6.65			0.715			1.25		
重复性限 r	0.568			0.730			7.91			5.59		
再现性限 R	1.86			2.15			21.2			96.9		

结论：根据 6 个实验室对浓度为 6.70 mg/m³、10.7 mg/m³、1004 mg/m³、2759 mg/m³ 的一氧化氮标准气体样品的测试数据统计：实验室内相对标准偏差分别为：0.530%~4.26%、1.24%~3.15%、0.219%~0.350%、0.020%~0.113%；实验室间相对标准偏差分别为：9.13%、6.65%、0.715%、1.25%；重复性限分别为：0.568 mg/m³、0.730 mg/m³、7.91 mg/m³、5.59 mg/m³；再现性限分别为：1.86 mg/m³、2.15 mg/m³、21.2 mg/m³、96.9 mg/m³。

附表30 精密度测试数据汇总表（二氧化氮）

单位：mg/m³

实验室 \ 测试结果	9.86			17.0			101			411		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
中国环境监测总站	10.6	0.118	1.11	15.3	0.282	1.84	98.4	0.785	0.797	407	1.30	0.319
山东省生态环境监测中心	10.4	8.94E-02	0.861	15.3	0.576	3.76	92.1	1.20	1.31	417	2.25	0.540
上海市黄浦区环境监测站	10.0	0.623	6.21	17.5	0.511	2.91	90.4	1.23	1.36	419	0.838	0.200
上海市宝山区环境监测站	10.9	0.464	4.24	17.3	0.407	2.35	96.4	0.480	0.498	415	0.838	0.202
上海市松江区环境监测站	11.2	0.389	3.46	17.2	0.315	1.83	94.0	0.486	0.517	409	1.30	0.318
上海市嘉定区环境监测站	11.4	0.268	2.36	16.8	0.192	1.15	93.1	0.517	0.555	403	1.06	0.263
l (进行统计的实验室数量)	6			6			6			6		
\bar{x}_i	10.8			16.6			94.1			412		
S^{\cdot}	0.512			1.01			2.92			6.22		
RSD^{\cdot} (%)	4.75			6.06			3.10			1.51		
重复性限 r	1.05			1.13			2.37			3.79		
再现性限 R	1.72			3.00			8.46			17.8		

结论：根据6个实验室对浓度为9.86 mg/m³、17.0 mg/m³、101 mg/m³、411 mg/m³ 的二氧化氮标准气体样品的测试数据统计：实验室内相对标准偏差分别为：0.861%~6.21%、1.15%~3.76%、0.498%~1.36%、0.200%~0.540%；实验室间相对标准偏差分别为：4.75%、6.06%、3.10%、1.51%；重复性限分别为：1.05 mg/m³、1.13 mg/m³、2.37 mg/m³、3.79 mg/m³；再现性限分别为：1.72 mg/m³、3.00 mg/m³、8.46 mg/m³、17.8 mg/m³。

附表31 精密度测试数据汇总表（一氧化碳）

单位：mg/m³

实验室	测试结果			6.25			10.0			89.4			238		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
中国环境监测总站	5.14	7.71E-02	1.50	9.14	2.79E-02	0.305	91.2	0.264	0.290	247	0.941	0.381			
山东省生态环境监测中心	6.59	6.60E-02	1.00	10.4	5.74E-02	0.553	92.3	0.224	0.243	238	0.685	0.288			
上海市黄浦区环境监测站	5.31	9.73E-02	1.83	9.61	0.148	1.54	91.6	0.332	0.362	240	0.510	0.212			
上海市宝山区环境监测站	7.19	0.104	1.45	10.3	0.103	1.00	92.8	0.131	0.141	247	0.510	0.206			
上海市松江区环境监测站	6.62	6.11E-02	0.922	10.5	8.82E-02	0.837	92.7	0.155	0.167	245	0	0			
上海市嘉定区环境监测站	6.70	6.71E-02	1.00	10.0	9.47E-02	0.943	90.3	0.147	0.163	245	0.510	0.208			
l (进行统计的实验室数量)	6			6			6			6					
\bar{x}_i	6.26			10.0			91.8			244					
S'	0.831			0.532			0.982			3.82					
RSD' (%)	13.3			5.32			1.07			1.57					
重复性限 r	0.225			0.264			0.618			1.67					
再现性限 R	2.34			1.51			2.81			10.8					

结论：根据6个实验室对浓度为6.25 mg/m³、10.0 mg/m³、89.4 mg/m³、238 mg/m³的一氧化碳标准气体样品的测试数据统计，实验室内相对标准偏差分别为：0.922%~1.83%、0.305%~1.54%、0.141%~0.362%、0~0.381%；实验室间相对标准偏差分别为：13.3%、5.32%、1.07%、1.57%；重复性限分别为：0.225 mg/m³、0.264 mg/m³、0.618 mg/m³、1.67 mg/m³；再现性限分别为：2.34 mg/m³、1.51 mg/m³、2.81 mg/m³、10.8 mg/m³。

附表32 精密度测试数据汇总表（二氧化碳）

单位：g/m³

实验室	测试结果			4.40			9.81			58.9			161		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
中国环境监测总站	4.37	0.227	5.19	9.19	0.212	2.31	58.8	0.298	0.506	159	148	0.093			
山东省生态环境监测中心	4.59	3.84E-02	0.837	10.4	0.246	2.37	61.1	0.148	0.242	164	101	0.062			
上海市黄浦区环境监测站	4.50	0.135	3.00	9.29	0.147	1.58	57.3	0.298	0.520	159	206	0.129			
上海市宝山区环境监测站	4.44	0.125	2.81	10.1	4.12E-02	0.409	59.2	0.271	0.457	166	230	0.138			
上海市松江区环境监测站	4.43	0.119	2.69	9.89	0.149	1.51	57.8	0.108	0.186	161	230	0.143			
上海市嘉定区环境监测站	4.46	0.199	4.46	9.80	0.110	1.12	57.0	0.488	0.856	161	215	0.133			
l (进行统计的实验室数量)	6			6			6			6					
\bar{x}_i	4.46			9.78			58.5			162					
S'	7.31E-02			0.466			1.51			2.87					
RSD' (%)	1.64			4.76			2.58			1.77					
重复性限 r	0.429			0.462			0.826			0.544					
再现性限 R	0.442			1.37			4.29			8.05					

结论：根据6个实验室对浓度为4.40 g/m³、9.81 g/m³、58.9 g/m³、161 g/m³的二氧化碳标准气体样品的测试数据统计，实验室内相对标准偏差分别为：0.837%~5.19%、0.409%~2.37%、0.186%~0.856%、0.062%~0.143%；实验室间相对标准偏差分别为：1.64%、4.76%、

2.58%、1.77%；重复性限分别为：0.429 g/m³、0.462 g/m³、0.826 g/m³、0.544 g/m³；再现性限分别为：0.442 g/m³、1.37 g/m³、4.29 g/m³、8.05 g/m³。

6.3 实际样品测定的方法精密度

汇总统计结果见附表 33~附表 37。

附表 33 实际气体样品精密度测试数据汇总表（某发电厂总排放口二氧化硫）

实验室	测试结果	浓度 (mg/m ³)		
		\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
中国环境监测总站		9.70	0.227	2.34
山东省生态环境监测中心		7.10	0.256	3.60
上海市黄浦区环境监测站		7.37	0.447	6.07
上海市宝山区环境监测站		7.66	0.267	3.49
上海市松江区环境监测站		11.1	0.243	2.20
上海市嘉定区环境监测站		5.05	0.475	9.42
l (进行统计的实验室数量)		6		
\bar{x}_i		7.99		
S'		2.11		
RSD' (%)		26.4		
重复性限 r		0.938		
再现性限 R		5.97		

结论：根据6个实验室对浓度为7.99 mg/m³的二氧化硫实际气体样品的测试数据统计，实验室内相对标准偏差为：2.20%~9.42%；实验室间相对标准偏差为：26.4%；重复性限为：0.938 mg/m³；再现性限为：5.97 mg/m³。

附表 34 实际气体样品精密度测试数据汇总表（某发电厂总排放口一氧化氮）

实验室	测试结果	浓度 (mg/m ³)		
		\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
中国环境监测总站		20.7	0.926	4.48
山东省生态环境监测中心		22.5	0.868	3.87
上海市黄浦区环境监测站		22.9	0.832	3.63
上海市宝山区环境监测站		25.4	0.903	3.56
上海市松江区环境监测站		20.1	0.570	2.83
上海市嘉定区环境监测站		22.7	0.878	3.87
l (进行统计的实验室数量)		6		
\bar{x}_i		22.4		
S'		1.87		
RSD' (%)		8.38		
重复性限 r		2.35		
再现性限 R		5.67		

结论：根据6个实验室对浓度为22.4 mg/m³的一氧化氮实际气体样品的测试数据统计，实验室内相对标准偏差为：2.83%~4.48%；实验室间相对标准偏差为：8.38%；重复性限为：2.35 mg/m³；再现性限为：5.67 mg/m³。

附表 35 实际气体样品精密度测试数据汇总表（某发电厂总排放口二氧化碳）

实验室	测试结果	浓度 (g/m ³)		
		\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
中国环境监测总站		222	1.19	0.533
山东省生态环境监测中心		276	1.39	0.505
上海市黄浦区环境监测站		256	1.74	0.679
上海市宝山区环境监测站		215	2.98	1.39
上海市松江区环境监测站		238	0.828	0.347
上海市嘉定区环境监测站		255	2.30	0.902
l (进行统计的实验室数量)		6		
\bar{x}_i		244		
S'		22.9		
RSD' (%)		9.40		
重复性限 r		5.26		
再现性限 R		64.3		

结论：根据6个实验室对浓度为244 g/m³的二氧化碳实际气体样品的测试数据统计，实验室内相对标准偏差为：0.347%~1.39%；实验室间相对标准偏差为：9.40%；重复性限为：5.26 g/m³；再现性限为：64.3 g/m³。

附表 36 实际气体样品精密度测试数据汇总表（某石油炼制厂加热炉排放口一氧化碳）

实验室	测试结果	浓度 (mg/m ³)		
		\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
中国环境监测总站		753	26.0	3.45
山东省生态环境监测中心		700	28.2	4.02
上海市黄浦区环境监测站		754	34.2	4.53
上海市宝山区环境监测站		740	15.5	2.10
上海市松江区环境监测站		762	30.9	4.06
上海市嘉定区环境监测站		769	28.2	3.67
l (进行统计的实验室数量)		6		
\bar{x}_i		747		
S'		24.8		
RSD' (%)		3.33		
重复性限 r		77.8		
再现性限 R		99.4		

结论：根据6个实验室的测试数据统计，浓度为747 mg/m³的一氧化碳实际气体样品，实验室内相对标准偏差为：2.10%~4.53%；实验室间相对标准偏差为：3.33%；重复性限为：77.8 mg/m³；再现性限为：99.4 mg/m³。

附表 37 实际气体样品精密度测试数据汇总表（某石油炼制厂加热炉排放口二氧化氮）

实验室	测试结果	浓度 (mg/m ³)		
		\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
山东省生态环境监测中心		18.3	1.44	7.91
上海市黄浦区环境监测站		22.5	1.46	6.49
上海市宝山区环境监测站		23.6	0.617	2.62
上海市松江区环境监测站		19.9	1.60	8.05
上海市嘉定区环境监测站		22.5	1.47	6.54
河南省信阳生态环境监测中心		18.9	2.65	14.0
l (进行统计的实验室数量)		6		
\bar{x}_i		20.9		
S		2.20		
RSD (%)		10.5		
重复性限 r		4.62		
再现性限 R		7.46		

结论：根据6个实验室对浓度为20.9 mg/m³的二氧化氮实际气体样品的测试数据统计，实验室内相对标准偏差：2.62%~14.0%；实验室间相对标准偏差：10.5%；重现性限为：4.62 mg/m³；再现性限为：7.46 mg/m³。

6.4 方法准确度

汇总统计结果见附表 38~附表 42。

附表38 标准物质测试数据汇总表（二氧化硫）

单位：mg/m³

实验室	测试结果	14.3		22.9		1406		4289	
		\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
中国环境监测总站		16.3	13.9	24.2	5.60	1395	-0.75	4225	-0.08
山东省生态环境监测中心		16.5	15.1	23.5	2.34	1420	1.05	4255	0.62
上海市黄浦区环境监测站		13.0	-8.98	22.4	-2.43	1418	0.85	4271	1.00
上海市宝山区环境监测站		15.9	10.9	24.1	5.51	1361	-3.15	4142	-2.04
上海市松江区环境监测站		13.7	-4.09	22.0	-3.95	1357	-3.46	4153	-1.79
上海市嘉定区环境监测站		15.7	9.51	23.4	1.78	1369	-2.64	4140	-2.08
l (进行统计的实验室数量)		6		6		6		6	
\overline{RE} (%)		6.06		1.48		-1.35		-0.73	
S_{RE} (%)		10.1		3.97		2.01		1.41	

结论：根据6个实验室对浓度为14.3 mg/m³、22.9 mg/m³、1406 mg/m³、4289 mg/m³的二氧化硫标准气体样品的测试数据统计，相对误差分别为：-8.98%~15.1%、-3.95%~5.60%、-3.46%~1.05%、-2.08%~1.00%；相对误差的最终值为：6.06±20.2%、1.48±7.94%、-1.35±4.02%、-0.73±2.82%。

附表39 标准物质测试数据汇总表（一氧化氮）

单位：mg/m³

实验室 \ 测试结果	6.70		10.7		1004		2759	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
中国环境监测总站	7.26	7.75	11.0	9.85	1000	-1.62	2728	-0.96
山东省生态环境监测中心	7.14	5.16	11.0	7.95	996	-0.62	2728	-0.11
上海市黄浦区环境监测站	7.77	14.5	10.8	5.96	996	0.02	2728	1.46
上海市宝山区环境监测站	7.28	6.78	11.1	0.79	1000	-1.73	2728	1.84
上海市松江区环境监测站	6.06	-10.0	10.7	1.25	1000	-0.51	2728	-1.12
上海市嘉定区环境监测站	6.38	-5.37	10.6	-8.78	1002	-1.40	2727	0.91
<i>l</i> (进行统计的实验室数量)	6		6		6		6	
\overline{RE} (%)	3.12		2.84		-0.98		0.33	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	9.09		6.74		0.71		1.25	

结论：根据6个实验室对浓度为6.70 mg/m³、10.7 mg/m³、1004 mg/m³、2759 mg/m³的一氧化氮标准气体样品的测试数据统计，相对误差分别为：-10.0%~14.5%、-8.78%~9.85%、-1.73%~0.02%、-1.12%~1.84%；相对误差的最终值为：3.12±18.2%、2.84±13.5%、-0.98±1.42%、0.33±2.50%。

附表40 标准物质测试数据汇总表（二氧化氮）

单位：mg/m³

实验室 \ 测试结果	9.86		17.0		101		411	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
中国环境监测总站	10.6	7.92	15.3	-10.02	98.4	-2.17	407	-1.00
山东省生态环境监测中心	10.4	5.38	15.3	-10.1	92.1	-8.46	417	1.50
上海市黄浦区环境监测站	10.0	1.77	17.5	2.89	90.4	-10.1	419	1.92
上海市宝山区环境监测站	10.9	11.0	17.3	1.53	96.4	-4.18	415	1.08
上海市松江区环境监测站	11.2	14.1	17.2	1.12	94.0	-6.57	409	-0.50
上海市嘉定区环境监测站	11.4	15.2	16.8	-1.63	93.1	-7.48	403	-1.83
<i>l</i> (进行统计的实验室数量)	6		6		6		6	
\overline{RE} (%)	9.22		-2.71		-6.50		0.19	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	5.19		5.90		2.90		1.52	

结论：根据6个实验室对浓度为9.86 mg/m³、17.0 mg/m³、101 mg/m³、411 mg/m³的二氧化氮标准气体样品的测试数据统计，相对误差分别为：1.77%~15.2%、-10.1%~2.89%、-10.1%~-2.17%、-1.83%~1.92%；相对误差的最终值为：9.22±10.4%、-2.15±10.4%、-6.50±5.80%、0.19±3.04%。

附表41 标准物质测试数据汇总表（一氧化碳）

单位：mg/m³

实验室 \ 测试结果	6.25		10.0		89.4		238	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
中国环境监测总站	5.14	-18.3	9.14	-8.03	91.2	2.01	247	4.12
山东省生态环境监测中心	6.59	3.81	10.4	3.79	92.3	3.29	238	0.26
上海市黄浦区环境监测站	5.31	-16.0	9.61	-3.41	91.6	2.46	240	1.14
上海市宝山区环境监测站	7.19	14.7	10.3	2.55	92.8	3.81	247	4.12
上海市松江区环境监测站	6.62	6.15	10.5	4.74	92.7	3.75	245	3.16
上海市嘉定区环境监测站	6.70	6.99	10.0	0.35	90.3	1.02	245	3.25
<i>l</i> (进行统计的实验室数量)	6		6		6		6	
RE (%)	-0.44		-3.81E-04		2.72		2.68	
S_{RE} (%)	13.5		4.89		1.10		1.61	

结论：根据6个实验室对浓度为6.25 mg/m³、10.0 mg/m³、89.4 mg/m³、238 mg/m³的一氧化碳标准气体样品的测试数据统计，相对误差分别为：-18.3%~14.7%、-8.60%~4.74%、1.02%~-3.81%、0.26%~4.12%；相对误差的最终值为：-0.44±27.0%、-0.10±10.2%、2.72±2.20%、2.68±3.22%。

附表42 标准物质测试数据汇总表（二氧化碳）

单位：g/m³

实验室 \ 测试结果	4.40		9.81		58.9		161	
	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i	\bar{x}_i	RE_i
中国环境监测总站	4.37	-0.70	9.19	-6.34	58.8	-0.17	159	-1.00
山东省生态环境监测中心	4.59	4.26	10.4	6.08	61.1	3.61	164	2.24
上海市黄浦区环境监测站	4.50	2.19	9.29	-5.28	57.3	-2.83	159	-0.92
上海市宝山区环境监测站	4.44	0.99	10.1	2.73	59.2	0.50	166	3.44
上海市松江区环境监测站	4.43	0.73	9.89	0.86	57.8	-1.83	161	0.10
上海市嘉定区环境监测站	4.46	1.32	9.80	-0.08	57.0	-3.28	161	0.24
<i>l</i> (进行统计的实验室数量)	6		6		6		6	
RE (%)	1.46		-0.34		-0.67		0.69	
S_{RE} (%)	1.66		4.75		2.56		1.78	

结论：根据6个实验室的测试数据统计，浓度为4.40 g/m³、9.81 g/m³、58.9 g/m³、161 g/m³的二氧化碳标准气体样品。

相对误差分别为：-0.70%~4.26%、-6.34%~6.08%、-3.28%~3.61%、-1.00%~3.44%；对误差的最终值为：1.46±3.32%、-0.34±9.50%、-0.67±5.12%、0.69±3.56%。

6.5 方法验证结论

6.5.1 本标准确定的方法检出限为：二氧化硫 1 mg/m³，一氧化氮 1 mg/m³，二氧化氮 3 mg/m³，一氧化碳 1 mg/m³，二氧化碳 1 g/m³。

6.5.2 本次验证试验确定的方法测定下限为：二氧化硫 4 mg/m³，一氧化氮 4 mg/m³，二氧化氮 12 mg/m³，一氧化碳 4 mg/m³，二氧化碳 4 g/m³。

6.5.3 精密度结论

6.5.3.1 浓度为 14.3 mg/m³、22.9 mg/m³、1406 mg/m³、4229 mg/m³ 的二氧化硫标准气体样品，实验室内相对标准偏差分别为：0.346%~0.844%、0.256%~0.583%、0.151%~0.295%、0.107%~0.288%；实验室间相对标准偏差分别为：9.51%、3.94%、2.04%、1.42%；重复性限分别为：0.263 mg/m³、0.272 mg/m³、8.07 mg/m³、22.0 mg/m³；再现性限分别为：4.05 mg/m³、2.58 mg/m³、79.6 mg/m³、168 mg/m³。

6.5.3.2 浓度为 6.70 mg/m³、10.7 mg/m³、1004 mg/m³、2759 mg/m³ 的一氧化氮标准气体样品，实验室内相对标准偏差分别为：0.530%~4.26%、1.24%~3.15%、0.219%~0.350%、0.020%~0.113%；实验室间相对标准偏差分别为 9.13%、6.65%、0.715%、1.25%；重复性限分别为：0.568 mg/m³、0.730 mg/m³、7.91 mg/m³、5.59 mg/m³；再现性限分别为：1.86 mg/m³、2.15 mg/m³、21.2 mg/m³、96.9 mg/m³。

6.5.3.3 浓度为 9.86 mg/m³、17.0 mg/m³、101 mg/m³、411 mg/m³ 的二氧化氮标准气体样品，实验室内相对标准偏差分别为：0.861%~6.21%、1.15%~3.76%、0.498%~1.36%、0.200%~0.540%；实验室间相对标准偏差分别为：4.75%、6.06%、3.10%、1.51%；重复性限分别为：1.05 mg/m³、1.13 mg/m³、2.37 mg/m³、3.79 mg/m³；再现性限分别为：1.72 mg/m³、3.00 mg/m³、8.46 mg/m³、17.8 mg/m³。

6.5.3.4 浓度为 6.25 mg/m³、10.0 mg/m³、89.4 mg/m³、238 mg/m³ 的一氧化碳标准气体样品，实验室内相对标准偏差分别为：0.922%~1.83%、0.305%~1.54%、0.141%~0.362%、0~0.381%；实验室间相对标准偏差分别为：13.3%、5.32%、1.07%、1.57%；重复性限分别为：0.225 mg/m³、0.264 mg/m³、0.618 mg/m³、1.67 mg/m³；再现性限分别为：2.34 mg/m³、1.51 mg/m³、2.81 mg/m³、10.8 mg/m³。

6.5.3.5 浓度为 4.40 g/m³、9.81 g/m³、58.9 g/m³、161 g/m³ 的二氧化碳标准气体样品，实验室内相对标准偏差分别为：0.837%~5.19%、0.409%~2.37%、0.186%~0.856%、0.062%~0.143%；实验室间相对标准偏差分别为：1.64%、4.76%、2.58%、1.77%；重复性限分别为：0.429 g/m³、0.462 g/m³、0.826 g/m³、0.544 g/m³；再现性限分别为：0.442 g/m³、1.37 g/m³、4.29 g/m³、8.05 g/m³。

6.5.3.6 浓度为 7.99 mg/m³ 的二氧化硫实际气体样品、22.4 mg/m³ 的一氧化氮实际气体样品、244 g/m³ 的二氧化碳实际气体样品、747 mg/m³ 的一氧化碳、20.9 mg/m³ 的二氧化氮实际气体样品，实验室内相对标准偏差分别为：2.20%~9.42%、2.83%~4.48%、0.347%~1.39%、2.10%~4.53%、2.62%~14.0%；实验室间相对标准偏差分别为：26.4%、8.38%、9.40%、3.33%、10.5%；重复性限分别为：0.938 mg/m³、2.35 mg/m³、5.26 g/m³、77.8 mg/m³、4.62 mg/m³；再现性限分别为：5.97 mg/m³、5.67 mg/m³、64.3 g/m³、99.4 mg/m³、7.46 mg/m³。

6.5.4 准确度结论

6.5.4.1 浓度为 14.3 mg/m³、22.9 mg/m³、1406 mg/m³、4289 mg/m³ 的二氧化硫标准气体样品，相对误差分别为：-8.98%~15.1%、-3.95%~5.60%、-3.46%~1.05%、-2.08%~1.00%；相对

误差的最终值分别为： $6.06 \pm 20.2\%$ 、 $1.48 \pm 7.94\%$ 、 $-1.35 \pm 4.02\%$ 、 $-0.73 \pm 2.82\%$ 。

6.5.4.2 浓度为 6.70 mg/m^3 、 10.7 mg/m^3 、 1004 mg/m^3 、 2759 mg/m^3 的一氧化氮标准气体样品，相对误差分别为： $-10.0\% \sim 14.5\%$ 、 $-8.78\% \sim 9.85\%$ 、 $-1.73\% \sim 0.02\%$ 、 $-1.12\% \sim 1.84\%$ ；相对误差的最终值分别为： $3.12 \pm 18.2\%$ 、 $2.84 \pm 13.5\%$ 、 $-0.98 \pm 1.42\%$ 、 $0.33 \pm 2.50\%$ 。

6.5.4.3 浓度为 9.86 mg/m^3 、 17.0 mg/m^3 、 101 mg/m^3 、 411 mg/m^3 的二氧化氮标准气体样品，相对误差分别为： $1.77\% \sim 15.2\%$ 、 $-10.1\% \sim 2.89\%$ 、 $-10.1\% \sim -2.17\%$ 、 $-1.83\% \sim 1.92\%$ ；相对误差的最终值分别为： $9.22 \pm 10.4\%$ 、 $-2.15 \pm 10.4\%$ 、 $-6.50 \pm 5.80\%$ 、 $0.19 \pm 3.04\%$ 。

6.5.4.4 浓度为 6.25 mg/m^3 、 10.0 mg/m^3 、 89.4 mg/m^3 、 238 mg/m^3 的一氧化碳标准气体样品，相对误差分别为： $-18.3\% \sim 14.7\%$ 、 $-8.60\% \sim 4.74\%$ 、 $1.02\% \sim -3.81\%$ 、 $0.26\% \sim 4.12\%$ ；相对误差的最终值分别为： $-0.44 \pm 27.0\%$ 、 $-0.10 \pm 10.2\%$ 、 $2.72 \pm 2.20\%$ 、 $2.68 \pm 3.22\%$ 。

6.5.4.5 浓度为 4.40 g/m^3 、 9.81 g/m^3 、 58.9 g/m^3 、 161 g/m^3 的二氧化碳标准气体样品，相对误差分别为： $-0.70\% \sim 4.26\%$ 、 $-6.34\% \sim 6.08\%$ 、 $-3.28\% \sim 3.61\%$ 、 $-1.00\% \sim 3.44\%$ ；相对误差的最终值分别为： $1.46 \pm 3.32\%$ 、 $-0.34 \pm 9.50\%$ 、 $-0.67 \pm 5.12\%$ 、 $0.69 \pm 3.56\%$ 。

6.6 方法各项特性指标达到预期要求。