

《固定污染源废气 二氧化硫的测定
便携式非分散红外吸收法（征求意见稿）》
编制说明

《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法》

标准编制组

二〇二五年四月

项目名称：固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法

项目统一编号：2021-18

承担单位：江苏省南京环境监测中心、中国环境监测总站、四川省生态环境监测总站

编制组主要成员：武中林、秦承华、陆芝伟、马光军、吴虹霁、刘通浩、陈 苗、邓猛、任向、聂新龙

中国环境监测总站技术管理负责人：吴静

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司项目管理负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	二氧化硫的环境危害	2
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	3
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	5
3	国内外相关分析方法研究	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2	国内相关分析方法研究	10
3.3	文献资料研究	13
4	标准制修订的基本原则和技术路线	14
4.1	标准制修订的基本原则	14
4.2	标准制修订的技术路线	14
5	方法研究报告	17
5.1	方法研究的目标	17
5.2	术语和定义	18
5.3	方法原理	19
5.4	干扰和消除	19
5.5	试剂与材料	26
5.6	仪器和设备	27
5.7	样品	29
5.8	分析步骤	29
5.9	结果计算与表示	30
5.10	质量保证和质量控制	31
5.11	注意事项	36
6	方法比对	37
6.1	比对过程	37
6.2	比对结果	38
6.3	结果分析	41
7	方法验证	41
7.1	方法验证方案	41
7.2	方法验证过程及结论	43
8	与开题报告的差异说明	45
9	标准实施建议	45
10	参考文献	45

附件一 48

《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散 红外吸收法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2021年7月，生态环境部发布了《关于开展2021年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2021〕312号），下达《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）标准修订项目。该项目由江苏省南京环境监测中心承担，中国环境监测总站、四川省生态环境监测总站作为协作单位，项目统一编号为：2021-18。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2021年7月接到标准修订任务后，项目承担单位按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号），与协作单位中国环境监测总站、四川省生态环境监测总站有关人员联合组成了标准编制组。标准编制组由具有丰富现场监测经验、多年从事污染源现场监测的同志组成。

1.2.2 资料查询和方法调研

2021年7月~10月，标准编制组分别收集国家和各省市对二氧化硫管控的法律法规和部门文件，主要是关于固定污染源废气中二氧化硫的大气污染物排放标准，以及国内外有关二氧化硫采样与分析的方法标准和文献资料。通过对二氧化硫管控的相关政策要求、排放标准和方法的比较分析，找出当前固定污染源废气二氧化硫监测技术体系中存在的疑点和难点问题，并确认本标准与其他标准之间的相互关系。

标准编制组选择了上海、河北、辽宁、四川等20家监测机构和目前市场上普遍应用的10家仪器生产厂商，以问卷调查形式了解现行标准《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）发布至今在生态环境监测行业内的使用情况，得到回复30条，问题重点集中在采用非分散红外吸收法测定二氧化硫过程的干扰因子、样品测定时间、质量控制措施、不同方法的同步比对等方面，并在此基础上征集了合理化建议。

1.2.3 确定标准制修订技术路线，开展初步实验

2021年11~12月，标准编制组通过资料查询和方法调研，梳理了当前非分散红外吸收法测定二氧化硫过程中遇到的问题，根据当前非分散红外吸收法测定固定污染源废气中二氧化硫的监测技术和仪器设备发展情况，拟定出标准修订的基本原则和技术路线。

2022年1~2023年8月，标准编制组开展了初期实验，一是开展非分散红外吸收热湿法测定固定污染源废气中二氧化硫的研究；二是完善干扰和消除内容，实施干扰试验，确定非分散红外吸收法测定二氧化硫的干扰因子；三是开展质控指标测试，明确示值误差、系统偏差、

零点漂移和量程漂移等质控指标，编写完成《固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》标准草案和开题论证报告。

1.2.4 开题论证

2023年9月，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（视频会议）组织召开了标准开题论证会，形成如下修改意见和建议：标准名称修改为《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法》；进一步加强对仪器性能的调研，重点关注冷干法和热湿法对同一源测试数据的比对分析，并强化与其他二氧化硫监测分析方法的比对衔接。

1.2.5 方法研究和方法验证

2023年10月~2024年9月，标准编制组按照计划任务书的要求和开题论证会审查意见，结合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），研究、建立方法特性指标试验方案，制定了具体的方法验证试验内容，并通过实验室内静态实验和现场实验确定了方法的检出限、测定下限、精密度和正确度等方法特性指标。

2024年10月~11月，标准编制组组织了7家有CMA资质的实验室对方法进行静态指标和现场测定的验证试验。2024年12月，标准编制组收回全部的验证报告，进行数据汇总和数理统计分析工作，编制完成《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法》征求意见稿和编制说明（含验证报告）。

1.2.6 技术审查

2025年1月3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（视频会议）组织召开了标准征求意见稿技术审查会，形成如下修改意见和建议：进一步完善标准中的术语定义和质量控制要求，完善水分含量测试及结果表示等要求；进一步细化完善编制说明中标准工作过程等的表述，完善甲烷、丙烷、苯系物的干扰研究内容、相关设备性能要求调研等的表述，完善与原标准的比较以及比对试验等相关内容的表述；按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和HJ 565《环境保护标准编制出版技术指南》对标本文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 二氧化硫的环境危害

2.1.1 二氧化硫的基本理化性质

二氧化硫是最常见、最简单、有刺激性的硫氧化物，化学式SO₂，无色气体，大气主要污染物之一。二氧化硫为无色透明气体，有刺激性臭味，溶于水、乙醇和乙醚。在常温下，潮湿的二氧化硫与硫化氢反应析出硫。在高温及催化剂存在的条件下，可被氢还原成为硫化氢，被一氧化碳还原成硫。强氧化剂可将二氧化硫氧化成三氧化硫，仅在催化剂存在时，氧气才能使

二氧化硫氧化为三氧化硫。具有自燃性，无助燃性，有一定的水溶性，与液态水及气态水作用生成有毒及腐蚀性蒸气。

2.1.2 二氧化硫的来源和环境危害

在自然界中含硫物质及硫元素在燃烧过程中能产生二氧化硫，从而形成大气污染，但造成大气污染的硫氧化物，主要来自有色金属冶炼（例如：铜、锌、铅的粗炼等）和硫酸制造以及化石燃料（煤、石油等）燃烧过程。硫化精矿是有色金属冶炼的主要原料，在冶炼过程中产生大量的含硫氧化物的烟气。冶炼烟气中二氧化硫浓度一般都高于 2%，有时可达 11%~13%之间。钢铁企业排入大气中的二氧化硫主要来自烧结过程产生的二氧化硫，钢铁冶炼的主要原料烧结矿使用的铁矿粉、燃料、溶剂等都含有硫。在烧结过程中，物料中的绝大部分的硫被燃烧生成二氧化硫。烧结机烟气含二氧化硫浓度一般为 500 $\mu\text{mol/mol}$ ~1000 $\mu\text{mol/mol}$ 。我国电力生产以火电为主，在全国发电量中约占 80%左右，燃煤含硫量多在 0.5%~2.5%之间，烟气中二氧化硫浓度在几百至几千 $\mu\text{mol/mol}$ 数量级。二氧化硫构成了污染大气环境的主要污染物之一，是我国实施总量控制的重点污染物。

二氧化硫对人及植物的危害程度与二氧化硫的浓度和暴露时间有关。二氧化硫的浓度越高，与人或植物接触时间越长，人或植物受到的危害越严重。二氧化硫进入血液能破坏酶的活动，损害肝脏。当大气中二氧化硫的浓度为 400 $\mu\text{mol/mol}$ 时会使人呼吸困难，机体免疫受到明显抑制。若随可吸入颗粒物一起吸入二氧化硫，可吸入颗粒物的气溶胶微粒可把二氧化硫带到肺部使毒性增加 3~4 倍，导致肺气肿。大气中的二氧化硫达到一定浓度会使园林植物、紫苜蓿叶等受害。二氧化硫是形成酸雨的主要物质之一，在光合作用下，部分二氧化硫氧化成三氧化硫，三氧化硫溶于气态水生成硫酸，进一步生成硫酸雾和硫酸盐，腐蚀各类建筑物的表面，影响建筑物的美观，并能减少建筑物的寿命。酸雨使土壤酸化，造成农作物减产，使大片的森林死亡等。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 国家有关污染物排放管控要求

二氧化硫是国家和地方的大气污染物综合排放标准和电力行业、建材行业、冶金行业、化工行业、城市公共事业行业（垃圾、危险废物）和燃烧化石燃料工业等排放标准要求监测的主要污染物之一，具体见表 1。

表 1 工业源污染物排放二氧化硫管控要求

标准号	标准名称	条款	标准限 (mg/m^3)	
			最小	最大
GB 16297-1996	大气污染物综合排放标准	6	550	1200
GB 25464-2010	陶瓷工业污染物排放标准	4.2	100	500
GB 25465-2010	铝工业污染物排放标准	4.2	200	850
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准	4.2	400	960
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准	4.2	400	960

标准号	标准名称	条款	标准限 (mg/m ³)	
			最小	最大
GB 25468-2010	镁、钛工业污染物排放标准	4.2	300	800
GB 26132-2010	硫酸工业污染物排放标准	4.2	200	860
GB 13223-2011	火电厂大气污染物排放标准	4.1	35	400
GB 26452-2011	钒工业污染物排放标准	4.2	400	700
GB 26453-2011	平板玻璃工业大气污染物排放标准	4.1	400	600
GB 16171-2012	炼焦化学工业污染物排放标准	4.2	30	200
GB 28662-2012	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准	4	180	600
GB 28663-2012	炼铁工业大气污染物排放标准	4	100	
GB 28665-2012	轧钢工业大气污染物排放标准	4	150	250
GB 29495-2013	电子玻璃工业大气污染物排放标准	4	400	600
GB 4915-2013	水泥工业大气污染物排放标准	4	100	600
GB 13271-2014	锅炉大气污染物排放标准	4.4	50	550
GB 30770-2014	锡、锑、汞工业污染物排放标准	4.2	400	960
GB 18485-2014	生活垃圾焚烧污染控制标准	8	80	100
GB 13801-2015	火葬场大气污染物排放标准	4	30	100
GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准	5	50	400
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准	5	50	100
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	5	50	100
GB 31573-2015	无机化学工业污染物排放标准	4.2	100	400
GB 31574-2015	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	4.2	100	150
GB 15581-2016	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准	4.2	50	100
GB 18484-2020	危险废物焚烧污染控制标准	6.3	80	100
GB 39727-2020	农药制造工业大气污染物排放标准	4.4	200	
GB 39726-2020	铸造工业大气污染物排放标准	4.1	100	200
GB 39728—2020	陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准	4.1	400	800
GB 41618—2022	石灰、电石工业大气污染物排放标准	4.1	50	200
GB 26453—2022	玻璃工业大气污染物排放标准	4.1	200	
GB 41617—2022	矿物棉工业大气污染物排放标准	4.1	200	
GB 16171.1-2024	炼焦化学工业大气污染物排放标准	4.1	30	100
DB 32/3728-2020	工业炉窑大气污染物排放标准（江苏）	4.1	80	
DB 32/4041-2021	大气污染物综合排放标准（江苏）	4.1	200	
DB 32/4148-2021	燃煤电厂大气污染物排放标准（江苏）	4.1	35	
DB 32/4385-2022	锅炉大气污染物排放标准（江苏）	4.1	35	50
DB 32/4386-2022	燃气电厂大气污染物排放标准（江苏）	4.1	35	
DB 46/622-2024	锅炉大气污染物排放标准（海南）	4.2	10	35
DB 11/139-2015	锅炉大气污染物排放标准（北京）	5.3	10	20

标准号	标准名称	条款	标准限 (mg/m ³)	
			最小	最大
DB 11/501-2017	大气污染物综合排放标准 (北京)	4.2	20	100
DB 12/151-2020	锅炉大气污染物排放标准 (天津)			
DB 31/963-2016	燃煤电厂大气污染物排放标准 (上海)	4.1	35	
DB 31/387-2018	锅炉大气污染物排放标准 (上海)	4.1	10	20
DB 31/768-2013	生活垃圾焚烧大气污染物排放标准 (上海)	4.6	50	100
DB 31/860-2014	工业炉窑大气污染物排放标准 (上海)	4.1	100	
DB 37/2374-2018	锅炉大气污染物排放标准 (山东)	4.2	35	100
DB 37/2376-2019	区域性大气污染物综合排放标准 (山东)	4.2	10	100
DB 37/664-2019	火电厂大气污染物排放标准 (山东)	4.3	35	50
DB 37/990-2019	钢铁工业大气污染物排放标准 (山东)	4.1	35	50

2.2.2 生态环境管理重点工作监测要求

《污染源自动监控设施运行管理办法》(环发〔2008〕6号)、《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)等要求用参比方法(仪器法)检验污染源烟气自动监控系统(Continuous Emission Monitoring System, CEMS)的性能和进行比对监测。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。《关于做好钢铁企业超低排放评估监测工作的通知》(环办大气函〔2019〕922号)附件《钢铁企业超低排放评估监测技术指南》中明确要求钢铁企业超低排放有组织监测二氧化硫测试采用非分散红外吸收法,因此修订非分散红外吸收法,是对我国固定污染源废气中二氧化硫监测技术体系的支撑。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

2.3.1 现行环境监测分析方法标准的实施情况

二氧化硫作为环境监测重要的监测项目,其监测方法一直在不断改进和发展,当前现行主要监测分析方法标准有《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 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》(HJ 629-2011)、《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 气态污染物(SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂)的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法》(HJ 1240-2021)。

定电位电解法的优点是测定范围比较广,仪器便携,反应快速,可在现场直接读数记录。但存在交叉干扰组分多、机理复杂,难以适应复杂污染源环境监测的问题,在高湿度条件下交叉干扰严重。一氧化碳、氨、硫化氢、氯化氢、氟化氢、二氧化氮等均会对样品测定产生一定干扰,其中待测气体中的一氧化碳干扰显著,当浓度超过50 μmol/mol时,要进行一氧化碳干扰试验。定电位电解法传感器容易钝化,无法支持长时间连续监测,且具有使用寿命短,更换频率较高等缺点。

紫外吸收法测定固定污染源废气二氧化硫的优点是方法检出限为 2 mg/m^3 ，交叉干扰较少。由于气态水在近紫处区没有吸收，可采用热湿法原理直接对废气进行加热来测定二氧化硫，测试数据更准确。紫外吸收法仪器使用寿命长，预热时间短，适用范围广，可满足不同场景的应用要求。缺点是测定量程范围与气体池光程存在关系，高浓度二氧化硫容易存在饱和吸收，无法准确测量。

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二氧化硫现场监测，方法检出限为 1 mg/m^3 ，低于其他便携式方法。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。

非分散红外吸收法测定二氧化硫的优点是测定范围比较广，成本低，使用寿命长，在各个领域都有广泛应用。在二氧化硫的监测中，非分散红外吸收法多应用于自动监测。与定电位电解法相比，非分散红外吸收法选择性好，灵敏度高，且一氧化碳对非分散红外吸收法不存在干扰，无需进行一氧化碳干扰试验，因此在以高炉煤气和转炉煤气为燃料的固定污染源废气监测中，宜采用非分散红外吸收法。与紫外吸收法相比，非分散红外吸收法是利用二氧化硫在红外光特定波长的吸收原理，当被测气体进入红外吸收池后会对红外光有不同程度的吸收，从而计算出气体浓度，因此非分散红外吸收法是直接测量二氧化硫的浓度。但气态水在一定浓度下对非分散红外吸收法测定结果有负干扰，需要对气体进行除湿处理。同时，甲烷等挥发性有机物对二氧化硫的测定存在一定的干扰，可通过设置窄带干涉滤光片或测定干扰物质，从而减少或消除干扰组分的影响。

2.3.2 现行环境监测分析方法存在问题

根据对问卷调查结果的汇总分析，现行标准《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）在我国省市级生态环境监测机构和第三方环境监测机构中均有普遍应用，但在实施过程发现主要存在以下方面的问题：

（1）现行标准中“直接导入分析仪器中试样气体的温度不高于 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ”此项适用范围不包括非分散红外吸收热湿法。现在非分散红外吸收热湿法技术越来越成熟，能够最大限度地减少过程损失，并且能够测量一些特殊污染物组分，有利于干扰消除；

（2）现行标准仅提出气态水对非分散红外吸收法仪器的干扰，实际监测中烃类化合物、苯系物等气体也会产生一定程度的干扰；

（3）现行标准未明确非分散红外吸收法测量二氧化硫的测试时间；

（4）质量控制中未明确示值误差、系统偏差、零点漂移和量程漂移等质控要求。

因此，对《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）进行修订迫在眉睫。

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

关于固定污染源废气中二氧化硫的监测分析方法，标准编制组对主要国家、地区及国际组织（包括：国际标准化组织、美国环境保护局、美国材料与试验协会、日本标准化组织、欧盟等）已经颁布实施的二氧化硫有关监测标准进行了深入调研，调研对象既包括固定污染源废气排放二氧化硫的监测方法，也包括环境空气中二氧化硫的监测方法；既包括二氧化硫的手工分析方法，也包括二氧化硫的自动监测方法，具体见表2。

通过表2可知，国外固定污染源废气二氧化硫监测方法主要分成手工监测方法和自动监测方法。其中，手工监测方法主要采取现场化学吸收采样、实验室分析的方式，现场化学吸收采样主要是利用过氧化氢吸收溶液，实验室分析以滴定分析和离子色谱法为主。对于自动监测方法，国外主要针对仪器的技术指标要求及其测试方法做出具体的规定，并未建立针对自动监测的分析方法标准。自动监测仪器的分析方法主要有非分散红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法、电导率法、傅立叶红外光谱法等。

从具体应用和发展趋势来看，国外对固定污染源废气排放二氧化硫的监测既有手工监测方法也有自动监测方法。但手工监测方法主要采取的现场吸收采样、实验室分析，这种方法使用逐渐减少，自动监测的使用越来越多，其中使用比较多的分析方法有非分散红外吸收法、紫外吸收法和紫外荧光法。

表2 国外关于固定污染源废气二氧化硫监测方法标准一览表

序号	国家、地区	标准名称	标准号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
1	ISO	Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide-hydrogen peroxide/barium perchlorate/thorin method ^[1]	ISO 7934-1989	现场化学吸收采样	实验室滴定分析（双氧化水/高氯酸钡/钍试剂法）	采样30 min时，测定下限为30 mg/m ³ ；当浓度超过2000 mg/m ³ ，采样体积为30 L
2	ISO	Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulfur dioxide-Ion chromatography method ^[2]	ISO 11632-1998	现场化学吸收采样	实验室分析（离子色谱法）	6 mg/m ³ ~333 mg/m ³
3	ISO	Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulfur dioxide-Performance characteristics of automated measuring methods ^[3]	ISO 7935-1992	抽取测量法或直接测量法	分析方法主要有红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法、干涉分光法和电导率法	对采用自动测量法测定固定污染源排放的二氧化硫质量浓度的方法性能特征做了规定，并给出了测试性能特征的方法和步骤
4	EPA	Determination of sulfur	method 6	现场化学	实验室分析	检出限为3.4 mg/m ³ ；采

序号	国家、地区	标准名称	标准号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
		dioxide emissions from stationary sources ^[4]		吸收采样	(双氧水/高氯酸钡/钍试剂滴定法)	集20 L样气时, 测定浓度上限可达80000 mg/m ³
5	EPA	Determination of sulfur dioxide, moisture, and carbon dioxide emissions from fossil fuel combustion sources ^[5]	method 6A	同上 (EPA method 6)		
6	EPA	Determination of sulfur dioxide and carbon dioxide daily average emissions from fossil fuel combustion sources ^[6]	method 6B	同上 (EPA method 6)		
7	EPA	Determination of Sulfur dioxide emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure) ^[7]	method 6C	抽取测量法或直接测量法	测试方法有紫外吸收法、非分散红外吸收法、荧光法或者其他连续监测方法	此为连续监测的仪器法标准, 其中提到仪器可以设置双量程, 但未给出测定范围
8	EPA	Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources ^[8]	Method 8	现场化学吸收采样	实验室分析 (双氧水/钡盐/钍试剂滴定法)	检出限为1.2 mg/m ³ ; 采用200 ml 3%的双氧水时, 测定上限为12000 mg/m ³
9	EPA	Determination of sulfuric acid vapor or mist and sulfur dioxide emissions from kraft recovery furnaces ^[9]	Method 8A/CTM13	现场化学吸收采样	实验室分析 (乙酸钡滴定法)	当采用200 ml 3%的双氧水时, 测定上限为12500 mg/m ³
10	EPA	Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from combination fuel boilers and recovery furnaces ^[10]	CTM13A	现场化学吸收采样	实验室分析 (双氧水/钡盐/钍试剂滴定法或离子色谱分析)	离子色谱法采样体积为100 L时, 检出限160 µg/m ³ ; 因可稀释采样, 未规定测定上限
11	EPA	Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from combination boilers, recovery furnaces, and thermal oxidizers-isokinetic method ^[11]	CTM13B	现场化学吸收采样	实验室分析 (双氧水/钡盐/钍试剂滴定法或离子色谱分析)	离子色谱进样25 µl时, 硫酸盐检出限0.2 mg/L, 可根据采样体积计算相应的气体浓度
12	EPA	Performance Specification 2 for Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxide ^[12]	Performance Specification 2	此标准对固定污染源二氧化硫和氮氧化物连续自动监测的技术指标及其监测方法作出了明确规定, 并未对二氧化硫的分析方法做规定		
13	ASTM	Standard Test Methods for	ASTM	现场化学	韦斯特-盖	此标准用于作业环境

序号	国家、地区	标准名称	标准号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
		Sulfur Dioxide Content of the Atmosphere (West-Gaeke Method) ^[13]	D2914-2001	吸收采样	克法（分光光度法）	及其周边二氧化硫浓度的测试；采样30 min时，检出限25 g/m ³ ，测试范围可达1000 g/m ³
14	JIS	Automated measuring systems and analyzers for sulfur dioxide in flue gas ^[14]	JIS B7981-2002	抽取测量法或直接测量法	可用溶解电导率法、红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法或干涉分光法	此标准对废气中二氧化硫自动测量系统的方法、技术性能和构造等做了明确规定
15	欧盟	Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulphur dioxide-Reference method ^[15]	BS EN 14791-2005	现场化学吸收采样	实验室分析（离子色谱法或钽试剂法）	双氧水浓度为0.3%时，测定上限为1000 mg/m ³ ，双氧水浓度为3%时，测定上限为2000 mg/m ³
16	英国	Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulphur dioxide-Reference method	EN 14791-2005	同15（欧盟BS EN 14791-2005标准）		
17	英国	Characterization of air quality-Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of sulfur dioxide-Performance characteristics of automated measuring methods ^[16]	BS 6069-4.4	同3（ISO 7935-1992）		
18	英国	Technical Guidance Note (Monitoring) M21 Stationary source emissions-A procedure to use an alternative method for measuring emissions of sulphur dioxide, using Instrumental techniques ^[17]	TGN M21 V1.1-2010	此规范对采用仪器法测试的仪器组成、技术性能指标及其判定做了规定，定电位电解法只是其中一种方法原理；其中并未给出方法的检出限及测定范围，并指出使用此方法作为参考方法必须进行验证，确保其技术性能符合要求		

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法比对研究

我国现阶段对于固定污染源废气中二氧化硫的监测方法主要有《固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法》(HJ/T 56-2000)、《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 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》(HJ 629-2011)、《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 气态污染物(SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂)的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法》(HJ 1240-2021)等。其中,碘量法由于监测周期较长,难以支撑监管和执法监测需求,目前已鲜有应用,常见固定污染源废气二氧化硫监测方法标准详见表3。

表3 国内关于固定污染源废气二氧化硫监测方法标准一览表

标准名称	固定污染源废气二氧化硫的测定定电位电解法 ^[18]	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法 ^[19]	固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法 ^[20]	固定污染源废气 气态污染物(SO ₂ 、NO、NO ₂ 、CO、CO ₂)的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法 ^[21]
标准编号	HJ 57-2017	HJ 629-2011	HJ 1131-2020	HJ 1240-2021
方法原理	抽取样品进入传感器,产生极限扩散电流,测定二氧化硫浓度	二氧化硫在 6.82 μm~9 μm 波长红外光谱具有选择性吸收,波长为 7.3 μm 的红外光通过二氧化硫时,其光通量的衰减与二氧化硫浓度符合朗伯-比尔定律	二氧化硫对紫外光区内 190 nm~230 nm 或 280 nm~320 nm 特征波长光具有选择性吸收,根据朗伯-比尔定律定量测定废气中二氧化硫的浓度。	傅立叶变换红外吸收光谱中二氧化硫的特征吸收峰强度与其浓度遵循朗伯-比尔定律,根据吸收峰强度可对目标化合物进行定量分析。
方法检出限	3 mg/m ³	3 mg/m ³	2 mg/m ³	1 mg/m ³
零点漂移	不超过±3% (校准量程≤200 μmol/mol时,不超过±5%)	无	不超过±3% (校准量程≤100 μmol/mol时,不超过±3 μmol/mol)	在±3%以内
量程漂移	不超过±3% (校准量程≤200 μmol/mol时,不超过±5%)	无	不超过±3% (校准量程≤100 μmol/mol时,不超过±3 μmol/mol)	在±3%以内
示值误差	不超过±5% (标准气体浓度值<100 μmol/mol时,不超过±5 μmol/mol)	精确度: ±1% (满量程)	不超过±3% (校准量程≤100 μmol/mol时,不超过±3 μmol/mol)	不超过±5% (校准量程≤60 μmol/mol时,不超过±3 μmol/mol)
系统偏差	不超过±5%	除湿装置应使除湿后气体中被测二氧化硫损失≤	不超过±5% (校准量程≤60	不超过±5% (校准量程≤60

		5%	$\mu\text{mol/mol}$ 时, 不超过 $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$)	$\mu\text{mol/mol}$ 时, 不超过 $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$)
干扰情况	颗粒物、气态水、三氧化硫、氨、硫化氢、氯化氢、氟化氢、二氧化氮, 通过过滤、吸收、吸附等方法减少干扰一氧化碳干扰显著, 需要进行干扰试验。	颗粒物、气态水对测定结果产生干扰	颗粒物、气态水, 通过过滤器除尘、加热采样管输送气体、冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法, 消除或减少颗粒物、气态水冷凝等对仪器的污染和造成的二氧化硫吸附及溶解损失。	气态水对测定产生干扰, 可通过选择恰当的光谱分析区间, 也可采用内置分析程序, 消除或克服干扰。颗粒物易堵塞采样管路或沾污仪器光学部件, 需安装颗粒物过滤器。

3.2.2 国内常见非分散红外仪器研究

非分散红外吸收法是我国生态环境标准推荐的测定固定污染源废气中二氧化硫的方法之一, 一方面具有仪器便携、操作简单、在现场监测中能更快速地出具数据且测定范围更广的特点, 对比传统碘量法具有明显的优势; 另一方面, 该方法利用二氧化硫对特征波长红外光具有选择性吸收的原理, 可以在测定过程中消除氯化氢、氟化物、二氧化氮等大部分背景气体的干扰, 弥补了定电位电解法的不足。目前市面上有多款成型非分散红外吸收法二氧化硫测定仪(简称: 仪器), 仪器按照烟气预处理的方式不同分为非分散红外吸收冷干法光谱仪和非分散红外吸收热湿法光谱仪, 其主要技术参数详见表 4。

表 4 常见非分散红外吸收光谱仪主要技术参数

仪器厂家	仪器型号	预处理方式	检出限 (mg/m^3)	量程范围 (mg/m^3)	分辨率 (mg/m^3)	示值误差 (mg/m^3)	重复性	稳定性	响应时间 (s)	加热温度 ($^{\circ}\text{C}$)
名优	MGA6 MGA6+	冷干法	1	0~2860	0.1	$\pm 2\%$	1%	1%	60	120~180
雪迪龙	MODEL 3080	冷干法	0.5	0~2860	1	$\pm 1\%$	0.5%	0.5%	100	120~160
众瑞	ZR- 3320	冷干法	2	0~2860	1	$\pm 3\%$	2%	3%	90	120~160
明华	MH 3201	冷干法	1	0~2860	1	$\pm 3\%$	2%	3%	90	120~160
天虹	TH-890 C	冷干法	1	0~2860	1	$\pm 1\%$	0.5%	1%	60	120~160
崂应	LY3026	冷干法	1	0~2860	1	$\pm 2\%$	2%	2%	90	120~180
仪康测控	J2KN	冷干法	2	0~2860	1	$\pm 3\%$	2%	2%	90	120~160

敢为	GW-2030	冷干法	0.5	0~2860	0.1	±1.5%	1%	1%	60	120~180
岛津	NSA-3090	冷干法	2	0~2500	0.1	±1%	1%	1%	120	120~160
昂为	Photon	冷干法	1	0~2860	1	±1%	1%	1%	45	120~160
乐氏	9100 HIR	热湿法	0.1	0~6000	0.1	±1%	0.2%	0.5%	30	180
福德世	MCA14	热湿法	0.5	0~2500	0.1	±1%	0.2%	0.5%	30	185
拾亿生态	SE6800	热湿法	0.8	0~5000	0.1	±1%	0.5%	1%	40	180
德图	Testo 370	热湿法	1	0~2500	1	±2%	2%	2%	60	180

注：热湿法是指废气不经过冷凝除水而直接测定高温湿态废气浓度的方法。

3.2.2.1 非分散红外吸收冷干法光谱仪

非分散红外吸收冷干法采用非分散红外吸收冷干法光谱仪，传统的仪器测试系统一般由光源、调制器、滤波器和探测器组成，该设备在工作时采用宽波长范围的红外光源，光源发射出特定波长的红外光经调制器调制之后分别通过参比气室和测量气室，当测量气室中不含待测气体时，通过两气室的光能量相等，当存在待测气体时，测量室的红外光谱强度发生变化。通过将测量气室测定出的光能量与参比室测得的光能量进行比较，得出光通量的衰减值，进一步计算出待测气体的质量浓度。对于特定的化合物，其在红外波段的红外特征吸收带都是标准规定，二氧化硫气体红外光谱的特征吸收波长范围为 6.8 μm~9.0 μm。本方法采用波长为 7.3 μm 的红外光照射二氧化硫气体，当光通过二氧化硫气体时，其光通量的衰减值与二氧化硫的浓度符合朗伯-比尔定律，最终可以计算出二氧化硫质量浓度值。

3.2.2.2 非分散红外吸收热湿法光谱仪

非分散红外吸收热湿法采用非分散红外吸收热湿法光谱仪，属于原态分析方法，实现污染源大气污染物的快速、无损、原态的高精度测量。整个分析全程高温取样、高温过滤、高温快速分析，无需气体干燥、稀释、冷却等前处理，直接分析样品，最大限度地减少了过程损失，测量结果更加真实可靠。采用高温测量法，废气全程不低于 180 °C，避免了消除气态水过程中低浓度二氧化硫气体的溶解，尤其适合脱硫脱硝后低浓度二氧化硫的测量。通过设备配备的数据交叉干扰补偿及测量系统，保障分析仪在测量过程中数据的真实性与准确性。

水分含量的测量按照 GB/T16157、HJ/T397、HJ 836 规定的重量法、冷凝法、干湿球法及仪器法同步进行测量。

3.3 文献资料研究

3.3.1 非分散红外吸收法的研究进展

非分散红外吸收法具有灵敏度高、稳定性好、抗背景气体干扰能力强等特点，是一种方便可靠的测定二氧化硫混合气体的方法，目前在污染源监测领域具有较广泛的应用，国内很多学者对非分散红外吸收法测定二氧化硫的方法开展了深入研究（表5）。当烟气含湿量过高时，由于烟气进入取样管路后与管壁接触，气体温度迅速下降而在管路中产生冷凝水，冷凝水会吸收烟气中的二氧化硫，导致最终进入传感器的二氧化硫质量浓度降低，使监测结果偏低。因此，在实际的监测过程中，遇到烟气含湿量较高的情况需采用除湿装置对气体样品进行处理，保证采样管路的相对干燥。目前，除湿装置通常采用烟气冷凝、排出冷凝水的方式进行除湿，一般仪器自带的装置使用效果并不理想，必要时需额外配置更高除湿效率的预处理设备，或通过采取其他加热措施减少气态水凝结^[22-23]，以确保在预处理过程中能够完全去除气态水。

另外一种测量方法无需采用除湿装置对气体样品进行处理，即热湿法，该方法全程高温加热、高温取样、高温过滤、高温快速分析，无需气体干燥、稀释、冷却等前处理，直接分析样品，最大限度地减少了过程损失，尤其适合高湿低硫气体的测量。另外，高温红外分析仪可多组分监测，配备了数据交叉干扰补偿及测量系统，保障分析仪在测量过程中数据的真实性与准确性。

3.3.2 干扰气体的研究进展

非分散红外吸收法是利用不同气体分子对不同频率光子具有选择性吸收的特性，最终得到待测气体特征红外吸收光谱的原理，从而消除其他气体对二氧化硫的干扰，在很大程度上解决了以往使用定电位电解法测定二氧化硫过程中，受背景干扰气体影响的问题^[24-25]，但很多研究表明，气态水、碳氢化合物等会对二氧化硫的测定产生显著影响^[26-27]。

气态水与排放污染物气体成分中的二氧化硫对于红外线的吸收峰存在交叉重叠，且气态水的吸收特征波段范围比较长，对超净排放分析监测，交叉干扰所占据数据的比重相对较大，从而影响真实测量数据。当烟气中存在碳氢化合物时，其红外吸收峰与二氧化硫的吸收峰有明显的重叠，因此采用非分散红外吸收法测定二氧化硫仍然存在干扰。通过实验论证，甲烷对二氧化硫的影响较大，且随着烟气成分中甲烷含量的增加，对二氧化硫的影响更大。刘通浩等发现在波长为 7.3 μm 的红外光区，高浓度的甲烷将显著影响二氧化硫测定的准确性。在浓度低于 2500 $\mu\text{mol/mol}$ 时，甲烷对二氧化硫的干扰呈现良好的线性关系，正干扰响应约为 5%。

表 5 相关文献的研究结果

作者	文献名称	研究结论
刘通浩	甲烷对非分散红外吸收法测定固定污染源废气中二氧化硫的干扰 ^[28]	甲烷将对二氧化硫的测定引入 5% 左右的正干扰。对于含有高浓度甲烷的焦化废气，非分散红外吸收法测定二氧化硫结果显著偏高，经过数值修正后与其他方法可比。
胡体宝	SO ₂ 红外线气体分析仪的抗干扰措施 ^[29]	气态水在二氧化硫的 3 个吸收峰（8.7 μm 、7.35 μm 和 4.0 μm ）上都有吸收；甲烷在 7.6 μm 附近有较多的吸收峰，且峰宽较宽，峰高较高；在实际的测量中，上述 2 种气体对二氧化硫较大的影响。

作者	文献名称	研究结论
陈秋兰	定电位电解法与非分散红外法测定烟气中二氧化硫和氮氧化物的结果比对分析 ^[30]	当烟气含湿量过高时，由于烟气进入取样管路后与管壁接触，气体温度迅速下降而在管路中产生冷凝水，冷凝水会吸收烟气中的二氧化硫，导致最终进入非分散红外吸收法传感器的二氧化硫质量浓度降低，监测结果偏低。
凌慧娇	非分散红外法测定烟气中二氧化硫常见问题的探讨 ^[31]	甲烷分子的4个固有振动会相应产生4个基频，波长分别为3.43 μm、6.53 μm、3.31 μm、7.66 μm，全部处于红外波段，并且其中一个7.66 μm的波长就在二氧化硫吸收的范围内，与方法特征波长7.30 μm相近，导致甲烷在该波段也会吸收红外光。因此，当烟气中存在较高质量浓度的甲烷时，会对二氧化硫的测定产生正干扰。
杨锐明	便携式烟气分析仪的现状和环境监测中的应用 ^[32]	气态水在红外光区具有宽广的吸收波段，和待测组分的特征光谱形成重叠，干扰测定，虽经多种算法校正，但不能从根本上解决。
乔支卫	基于不同原理的低浓度二氧化硫分析仪性能研究 ^[33]	甲烷对基于非分散红外吸收法的二氧化硫分析仪具有较大幅度的正干扰（约2%），因为二氧化硫和甲烷的红外吸收波长分别为7.4 μm和7.6 μm，二者的波长带重叠产生干涉。

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

本标准按照《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）等的要求，在参考国内外相关文献资料的基础上，明确标准制修订的基本原则如下：

- （1）方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求；
- （2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- （3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

（1）收集污染物排放管控和重点管理工作要求，查阅国内外相关分析方法标准和文献资料，调查现行标准在生态环境监测行业内的使用情况，征集合理化建议。

（2）开展初步实验，完成标准草案和开题论证报告，组织开题论证，确定标准制修订技术方案；

（3）根据开题论证会专家意见，修改完善研究技术路线，开展实验室内技术参数条件的研究和确认、方法特性指标试验和固定污染源现场的方法验证；

（4）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），编制标准文本和编制说明的征求意见稿，召开标准技术审查会；

（5）根据标准征求意见稿技术审查会专家意见，修改完善标准文本和编制说明，公开征求意见；

(6) 对征求意见进行汇总分析，修改完善形成标准文本和编制说明的送审稿，召开标准审委会；

(7) 按照审委会专家意见，修改完善形成标准文本和编制说明的报批稿，经行政审查合格后正式发布。

标准制修订技术路线如图 1 所示。

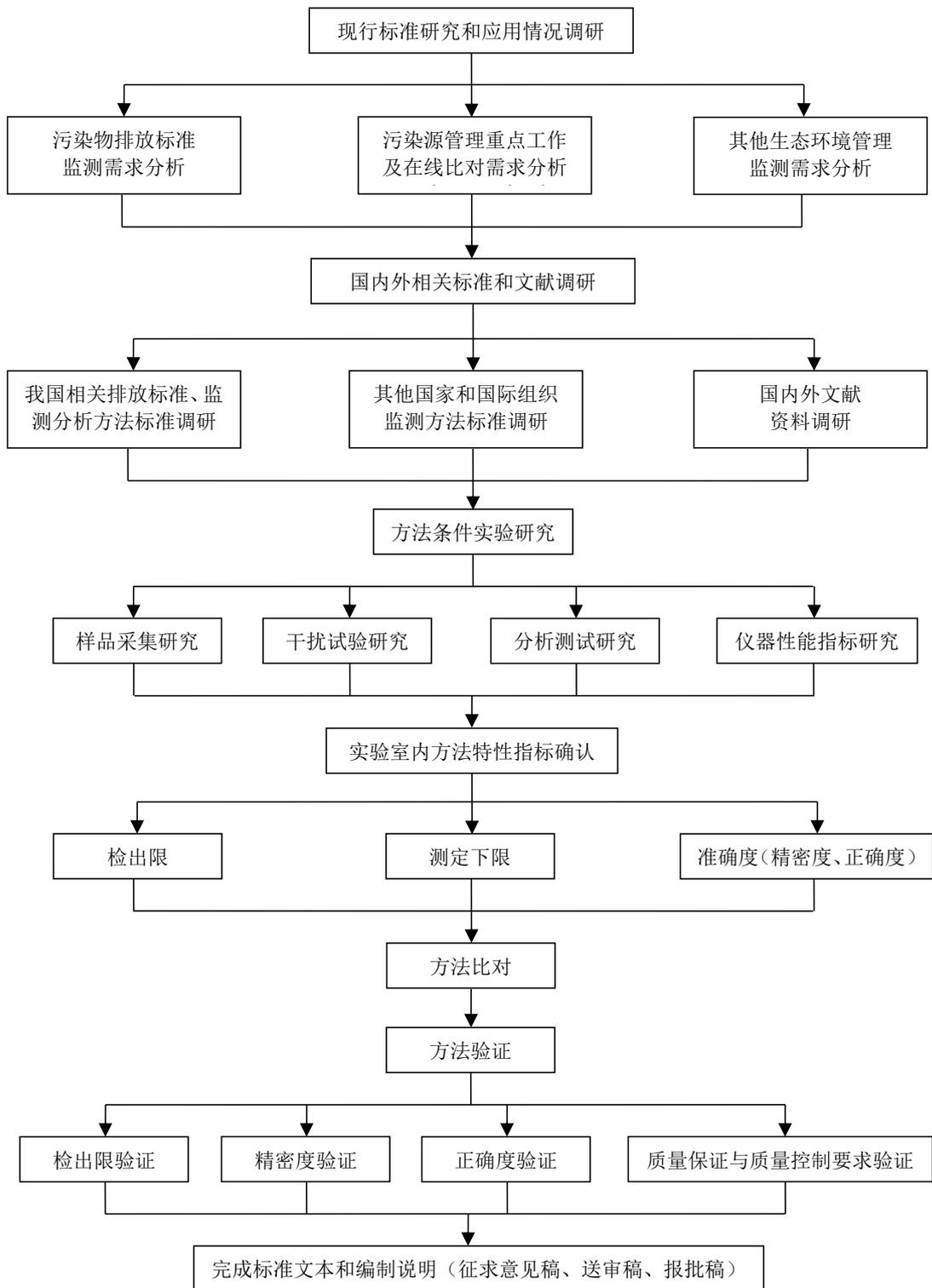


图1 标准制修订技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准主要是结合新的环境监测技术规范、标准制订技术导则等文件，对现行《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）的第一次修订。标准文本的编制和章节排列依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）及《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的相关要求重新编辑，其主要修订内容为：标准仪器类型增加非分散红外吸收热湿法；重新确定了方法检出限和测定下限；进一步完善了仪器的质控指标，补充示值误差、系统偏差、零点漂移和量程漂移等技术要求；细化了样品测定的具体操作步骤，明确测试时间；补充完善了质量保证和质量控制、注意事项等，详见表 6。

表 6 标准修订内容一览表

原标准章节	本标准章节	修订内容	主要原因
标准名称	标准名称	修订为《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法》	与新发布的紫外、傅立叶红外等标准保持一致
1 适用范围	1 适用范围	修订为“本标准适用于测定固定污染源废气中二氧化硫的非分散红外吸收法。”	与新发布的紫外、傅立叶红外等标准保持一致
2 规范性引用文件	2 规范性引用文件	删除 HJ/T 47，增加了 HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范。	修订后未引用 HJ/T 47
/	3 术语和定义	增加了校准、调整、校准量程、示值误差、系统偏差、零点漂移和量程漂移等定义	依据 HJ 168 相关要求
3 方法原理	4 方法原理	/	/
4 干扰及消除	5 干扰和消除	增加颗粒物、气态水、甲烷干扰和消除；增加气态水可通过加热采样管和导气管、快速除湿装置或测定热湿废气样品等方法，消除或减少干扰	颗粒物和甲烷干扰测定，气态水干扰也可以通过热湿法消除
5 试剂和材料	6 试剂和材料	增加了配气装置性能要求	便于现场质控实际操作
6 仪器和设备	7 仪器和设备	明确了仪器组成和热湿法同步测定废气中含湿量要求，增加了仪器性能要求	明确非分散红外吸收热湿法也同时适用
/	8 样品	增加采样位置及采样点确认，采集样品要求	依据 HJ 168 相关要求
7 分析步骤	9 分析步骤	增加气密性检查、样品测定时间等要求	细化分析步骤内容
8 结果计算与表示	10 结果计算与表示	删除排放速率计算，增加了湿基浓度计算，修改结果表示	根据标准制订内容和有效数字保留要求修改
9 精密度和准确度	11 准确度	精密度试验采用有证标准气体样品和固定污染源样品测定	依据 HJ 168 相关要求
10 质量控制和质量保证	12 质量控制和质量保证	完善示值误差、系统偏差、零点漂移和量程漂移等质量控制指标的要求	依据 HJ 168 相关要求
11 注意事项	13 注意事项	完善注意事项的内容	依据 HJ 168 相关要求

5.2 术语和定义

依据 HJ 168 的规定，“术语和定义”是标准的可选要素。为便于本标准的阅读和使用，结合本标准内容，增加了“术语和定义”要素，具体包括：校准、调整、校准量程、示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移。这些定义参考了国内现行 HJ 57-2017、HJ 1131-2020、HJ 1240-2021、JJF 1001-2011 等标准的相关内容。

《通用计量术语及定义》（JJF 1001-2011）对校准的定义为“指在规定条件下的一组操作，其第一步是确定由测量标准提供的量值与相应示值之间的关系，第二步则是用此信息确定由示值获得测量结果的关系，通常只把上述定义中的第一步认为校准。”对调整的定义为“为使测量系统提供相应于给定被测量值的指定示值，在测量系统上进行的一组操作。”根据 JJF 1001-2011 的定义，校准与调整是两个概念，在测量过程中也是两个操作，校准是调整的先决条件，调整是校准后对仪器进行的校正操作。

为与 JJF 1001-2011 标准相衔接，本标准结合生态环境监测工作实际情况，对校准和调整进行了定义，将校准定义为“在规定条件下测定测量标准，确定测量标准提供的量值与相应示值之间的关系。”将调整定义为“为使仪器提供相应于给定被测量值的指定示值，在仪器上进行的一组操作。”

校准量程：HJ 1131 等标准将校准量程定义为“校准用标准气体浓度值（以下用 C.S.表示），校准量程应小于或者等于仪器的满量程。”本标准定义与其基本一致，为表达更加准确，同时与 EPA M7E 衔接，最终定义为“仪器校准的浓度上限，由校准所用最高浓度标准气体的标准值确定，应小于或等于仪器的满量程。”

示值误差：HJ 1131 将示值误差定义为“标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体浓度值之间的绝对误差或相对误差。”为使术语的内涵同时适用于系统示值误差和分析仪示值误差，本标准将示值误差定义为“标准气体直接导入分析仪（直接测定模式）或由采样管导入分析仪（系统测定模式）的测定结果与标准气体标准值之间的绝对误差或相对误差。”

系统偏差：HJ 1131、HJ1240 等标准关于系统测定准确度给出了系统误差的定义，定义为“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。”本标准稍作调整，将系统误差改为系统偏差，对其定义为“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差值或差值与校准量程的百分比。”

零点漂移、量程漂移：HJ 1131 将零点漂移定义为“样品测定前后，仪器对同一零点气的测定结果的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。”量程漂移定义为“样品测定前后，仪器对同一校准量程点标准气体的测定结果的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。”本标准零点漂移和量程漂移定义基本与 HJ 1131 意思保持一致，略作调整，将零点漂移定义为“样品测定前、后，仪器对同一零点气的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比。”将量程漂移定义为“样品测定前、后，仪器对同一校准量程标准气体的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比。”

5.3 方法原理

二氧化硫气体在 6.8 μm~9.0 μm 波长红外光谱具有选择性吸收。恒定波长为 7.3 μm 的红外光通过二氧化硫气体时，其光通量的衰减与二氧化硫的浓度关系符合朗伯-比尔定律，根据吸收峰强度可对二氧化硫进行定量分析。

5.4 干扰和消除

废气中的颗粒物易堵塞采样管路或沾污仪器光学部件，应在采样单元安装颗粒物过滤器。废气中的气态水在采样过程中遇冷产生冷凝水会吸收废气中的二氧化硫，导致测试结果偏低，应通过加热采样管和导气管、冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法，消除或减少废气中水汽冷凝等对仪器的污染和造成的二氧化硫吸附及溶解损失。废气中的甲烷浓度超过 400 μmol/mol 时对二氧化硫的测定产生显著干扰，可以通过气体滤波或甲烷滤除等方式，消除或减少其干扰影响。

5.4.1 研究设备选型

目前，我国很多厂家开展了非分散红外吸收光谱仪的研制和应用，国内省、市监测中心及科研单位均有配置，地市、区县监测站和第三方检测单位也逐步配置到位。目前市面上有多款成型非分散红外吸收光谱仪，按照烟气预处理的方式不同分为非分散红外吸收冷干法光谱仪和非分散红外吸收热湿法光谱仪，国内常见非分散红外仪器研究详见 3.2.2 章节。综合考虑仪器性能差异性，编制组选择了 2 台非分散红外吸收冷干法光谱仪，型号分别为 MODEL3080 型和 MGA6+型，其中 MGA6+型具备甲烷干扰消除功能，选择 1 台非分散红外吸收热湿法光谱仪型号为 9100HIR 型，作为方法研究的主要仪器设备。

5.4.2 水分干扰研究试验

气态水与二氧化硫存在红外吸收光谱交叉重叠，易对二氧化硫的测定产生干扰，在定量计算时，可通过选择恰当的光谱分析区间，也可采用内置分析程序，消除或减少干扰，保证测定结果的准确性。为确定水分对 SO₂ 的干扰影响，编制组开展了水分干扰试验。

试验方案为：将高温标准湿度发生校准装置与分析仪连接，确保气路连接不漏气，待仪器开机稳定后，通入标准气体，通过调节高温标准湿度发生校准装置控制水分含量，待示值稳定后读取标准气体示值，按公式（1）计算示值误差，调节湿度发生校准装置形成不同梯度的水分含量，按照相同的步骤完成测试。

$$C_e = \frac{\bar{A} - C.S.}{C.S.} \times 100\% \quad (1)$$

式中：C_e——示值误差，%；

\bar{A} ——标准气体测定结果的平均值，μmol/mol；

C.S.——标准气体浓度值，μmol/mol。

在水分含量分别为 5%、10%、15%、20%和 25%的条件下，使用三种不同仪器设备采用系统测定模式分别通入浓度为 50.0 μmol/mol 和 200 μmol/mol 的 SO₂ 标准气体，待示值稳定后读取示值，按公式（1）计算仪器示值误差，测定结果见表 7。试验结果表明：水分含量在不超过

25%时,对不同浓度的 SO₂ 标准气体干扰产生的示值误差均在±3%或±3 μmol/mol 以内,仪器具备较好的抗水分干扰能力。

表 7 水分干扰试验结果表

仪器型号	标准值 (μmol/mol)	不同水分含量下测定值 (μmol/mol)				
		5%	10%	15%	20%	25%
MODEL3080	50.0	50.2	49.8	48.5	47.4	47.2
	示值误差 (μmol/mol)	0.2	-0.2	-1.5	-2.6	-2.8
	200	200.8	198.9	196.1	195.6	194.9
	示值误差 (%)	0.40%	-0.55%	-2.0%	-2.2%	-2.6%
MGA6+	50.0	50.9	50.3	50.4	48.9	47.2
	示值误差 (μmol/mol)	0.9	0.3	0.4	-1.1	-2.8
	200	199.2	198.2	196.9	195.5	194.0
	示值误差 (%)	-0.40%	-0.90%	-1.6%	-2.3%	-3.0%
9100HIR	50.0	48.6	49.3	49.3	48.9	48.6
	示值误差 (μmol/mol)	-1.4	-0.7	-0.7	-1.1	-1.4
	200	199.5	199.2	197.8	196.0	198.1
	示值误差 (%)	-0.25%	-0.42%	-1.1%	-2.0%	-0.95%

5.4.2 红外吸收光谱定量区间有重叠时的干扰试验

烟气中常见组分 CO₂、NO₂、NO、CO、O₂ 和 NH₃ 与二氧化硫的主要吸收波段 (7.28 μm~7.62 μm) 不存在重叠,因此不干扰二氧化硫的测定,详见图 2 和表 8。甲烷的吸收峰与二氧化硫的主要吸收波段存在较大交叉重叠,可以通过气体滤波或甲烷滤除等方式,消除或减少其干扰影响。苯、甲苯、二甲苯和硫化氢的次要吸收峰也与二氧化硫的吸收峰存在部分交叉重叠,均可能干扰二氧化硫的测定。

编制组选取主要污染物开展了干扰验证试验,试验过程为:使用三种不同仪器设备,采用系统测定模式分别通入浓度为 50.0 μmol/mol 和 200 μmol/mol 的 SO₂ 标准气体。根据干扰气体排放标准限值和典型污染源排放浓度水平,选定甲烷在 0 μmol/mol~1000 μmol/mol 浓度范围进行干扰气体试验;选定丙烷在 40 μmol/mol~400 μmol/mol 浓度范围进行干扰气体试验;查阅了《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)、《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015,含 2024 修改单)等 12 项涉及 SO₂ 及苯系物排放控制要求的标准,苯系物排放控制范围约 4 mg/m³~70mg/m³(1 μmol/mol~20 μmol/mol),选定苯、甲苯、二甲苯在 0 μmol/mol~20 μmol/mol 浓度范围进行干扰气体试验;查阅了《炼焦化学工业大气污染物排放标准》(GB 16171.1-2024)等 7 项涉及硫化氢排放控制要求的标准,硫化氢排放控制范围为 3 mg/m³~10mg/m³ (2 μmol/mol~7 μmol/mol),选定硫化氢在 0 μmol/mol~20 μmol/mol 浓度范围进行干扰气体试验。试验结果见表 9~表 14。

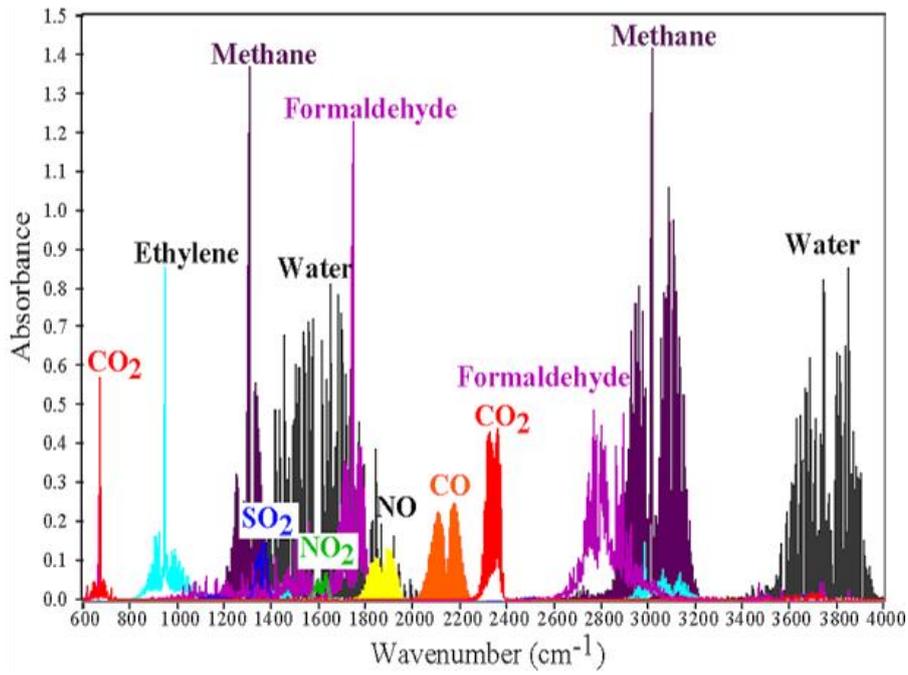
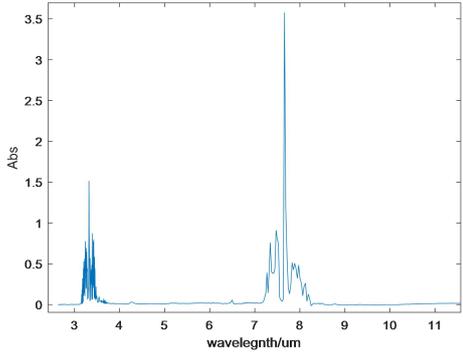
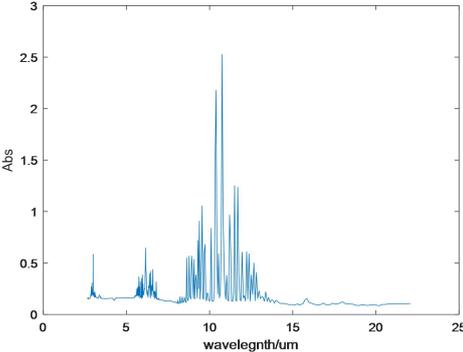
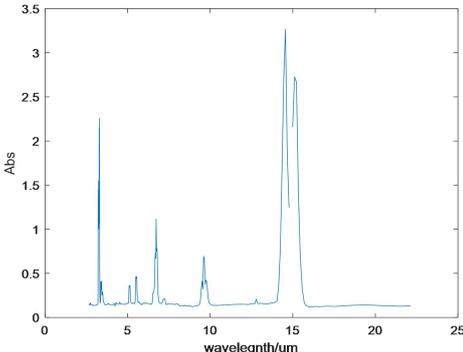
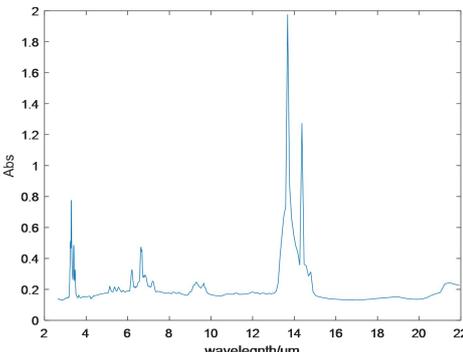


图 2 烟气中常见组分非分散红外吸收光谱图

表 8 烟气中常见组分的红外光区吸收光谱图

序号	化合物名称	吸收波段 (μm)	吸收光谱	是否存在 吸收干扰
1	二氧化硫 (SO_2)	7.1~7.6		/
2	气态水 (H_2O)	2.4~3.5 4.49~8.58 15~24		是

序号	化合物名称	吸收波段 (μm)	吸收光谱	是否存在 吸收干扰
3	甲烷 (CH_4)	3.10~3.57 7.15~8.30		是
4	氨 (NH_3)	2.84~3.15 5.47~6.9 8.5~13.9		否
5	苯 (C_6H_6)	3.10~3.65 5.0~5.2 5.4~5.6 7.06~7.40 13.76~15.70		是
6	甲苯 (C_7H_8)	3.18~3.70 6.0~7.4 8.85~9.85 13.14~14.90		是

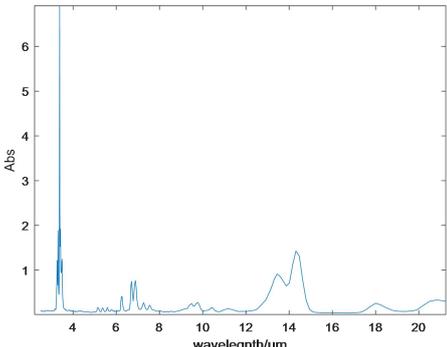
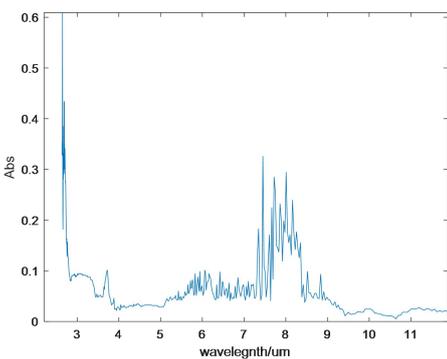
序号	化合物名称	吸收波段 (μm)	吸收光谱	是否存在 吸收干扰
7	二甲苯 (C_8H_{10})	3.16~3.56 5.1~7.7 12.45~14.95		是
8	硫化氢 (H_2S)	2.65~2.86 3.57~3.86 5.13~9.14		是

表 9 甲烷干扰试验结果表

仪器型号	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	不同甲烷含量下测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)					
		100	200	400	600	800	1000
MODEL3080	50.0	50.5	51.4	52.9	55.7	57.5	60.5
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.5	1.4	2.9	5.7	7.5	10.5
	200	201.5	203.4	205.6	207.8	209.8	211.8
	示值误差 (%)	0.75%	1.7%	2.8%	3.9%	4.9%	5.9%
MGA6+	50.0	49.5	48.8	49.0	48.6	48.2	47.8
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	-0.5	-1.2	-1.0	-1.4	-1.8	-2.2
	200	199.2	198.9	197.4	196.8	195.3	194.1
	示值误差 (%)	-0.40%	-0.55%	-1.3%	-1.6%	-2.3%	-3.0%
9100HIR	50.0	50.2	50.8	51.2	51.0	51.5	51.9
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.2	0.8	1.2	1.0	1.5	1.9
	200	200.6	200.9	202.5	203.0	202.9	203.4
	示值误差 (%)	0.30%	0.45%	1.3%	1.5%	1.5%	1.7%

甲烷干扰试验结果表明：甲烷对非分散红外吸收法测定 SO_2 产生正干扰 (MODEL3080)，甲烷浓度升高时 SO_2 干扰响应值也升高，呈现出良好的相关性，甲烷浓度在 $100 \mu\text{mol/mol} \sim 1000 \mu\text{mol/mol}$ 时，低、高浓度 SO_2 示值误差分别在 $0.5 \mu\text{mol/mol} \sim 10.5 \mu\text{mol/mol}$ 和 $0.75\% \sim 5.9\%$ 。

MGA6+、9100HIR 仪器同步监测甲烷浓度，通过建立干扰模型消除或减少甲烷干扰，甲烷浓度在 100 $\mu\text{mol/mol}$ ~1000 $\mu\text{mol/mol}$ 时，低、高浓度 SO_2 示值误差分别在-2.2 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.9 $\mu\text{mol/mol}$ 和-3.0%~1.7%，均在 $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$ 或 $\pm 3\%$ 以内。

表 10 丙烷干扰测试结果

仪器型号	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	不同丙烷含量下测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)					
		40	120	160	200	300	400
MODEL3080	50.0	50.9	53.0	53.9	55.0	56.5	60.1
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.9	3.0	3.9	5.0	6.5	10.1
	200	200.9	202.7	203.6	205.1	207.0	209.6
	示值误差 (%)	0.45%	1.3%	1.8%	2.5%	3.5%	4.8%
MGA6+	50.0	51.0	52.3	53.3	54.4	56.2	59.1
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	1.0	2.3	3.3	4.4	6.2	9.1
	200	200.8	202.6	203.7	204.3	206.9	208.7
	示值误差 (%)	0.40%	1.3%	1.8%	2.6%	3.4%	4.3%
9100HIR	50.0	50.1	51.0	52.7	53.1	54.2	55.0
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.1	1.0	2.7	3.1	4.2	5.0
	200	200.0	200.9	201.9	203.0	204.0	205.1
	示值误差 (%)	0.00%	0.45%	0.9%	1.5%	2.0%	2.5%

丙烷干扰试验的结果表明：丙烷对非分散红外吸收法测试二氧化硫产生正干扰，丙烷浓度升高时 SO_2 干扰响应值也升高，呈现出良好的相关性，丙烷浓度在 40 $\mu\text{mol/mol}$ ~400 $\mu\text{mol/mol}$ 时，低、高浓度 SO_2 示值误差分别在 0.9 $\mu\text{mol/mol}$ ~10.1 $\mu\text{mol/mol}$ 和 0.00%~4.8%。

冷干法设备 (MODEL3080、MGA6+)，当丙烷浓度大于 120 $\mu\text{mol/mol}$ ，低浓度二氧化硫干扰响应大于 3 $\mu\text{mol/mol}$ 时，当丙烷浓度大于 300 $\mu\text{mol/mol}$ 时，高浓度二氧化硫干扰响应大于 3.0%；热湿法设备 (9100HIR) 也产生显著干扰，当丙烷浓度大于 200 $\mu\text{mol/mol}$ 时，低浓度二氧化硫干扰响应大于 3 $\mu\text{mol/mol}$ ，当丙烷浓度小于 400 $\mu\text{mol/mol}$ 时，高浓度二氧化硫干扰响应始终小于 3.0%。

表 11 苯干扰试验结果表

仪器型号	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	不同苯含量下测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)			
		5 $\mu\text{mol/mol}$	10 $\mu\text{mol/mol}$	15 $\mu\text{mol/mol}$	20 $\mu\text{mol/mol}$
MODEL3080	50.0	50.7	49.9	50.7	50.5
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.7	-0.1	0.7	0.5
	200	201.5	201.1	200.8	201.4
	示值误差 (%)	0.75%	0.55%	0.40%	0.70%
MGA6+	50.0	50.3	51.0	51.1	50.9
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.3	1.0	1.1	0.9
	200	201.2	200.9	200.6	200.4
	示值误差 (%)	0.58%	0.46%	0.31%	0.22%
9100HIR	50.0	50.0	50.2	49.8	49.7

	示值误差 (μmol/mol)	0.0	0.2	-0.2	-0.3
	200	201.2	201.0	201.1	201.2
	示值误差 (%)	0.58%	0.51%	0.56%	0.62%

苯干扰试验结果表明：苯浓度在 5μmol/mol~20 μmol/mol 时，SO₂ 浓度在 50μmol/mol 时，苯对非分散红外吸收法测定 SO₂ 干扰示值误差范围为-0.3μmol/mol~1.1 μmol/mol；SO₂ 浓度在 200μmol/mol 时，苯对非分散红外吸收法测定 SO₂ 干扰示值误差范围为 0.22%~0.75%。苯对非分散红外吸收法测试 SO₂ 干扰响应均在 ±3 μmol/mol 或 ±3% 以内，故苯对非分散红外吸收法测试 SO₂ 未产生显著干扰。

表 12 甲苯干扰试验结果表

仪器型号	标准值 (μmol/mol)	不同甲苯含量下测定值 (μmol/mol)			
		5 μmol/mol	10 μmol/mol	15 μmol/mol	20 μmol/mol
MODEL3080	50.0	50.0	50.6	50.7	50.3
	示值误差 (μmol/mol)	0.0	0.6	0.7	0.3
	200	201.5	201.9	201.7	202.0
	示值误差 (%)	0.75%	0.95%	0.85%	1.0%
MGA6+	50.0	50.3	51.0	50.8	51.3
	示值误差 (μmol/mol)	0.3	1.0	0.8	1.3
	200	200.4	200.5	200.5	200.2
	示值误差 (%)	0.20%	0.22%	0.27%	0.10%
9100HIR	50.0	49.7	49.7	49.8	49.5
	示值误差 (μmol/mol)	-0.3	-0.3	-0.2	-0.5
	200	200.0	200.1	200.2	200.1
	示值误差 (%)	0.02%	0.07%	0.09%	0.05%

甲苯干扰试验结果表明：甲苯浓度在 5μmol/mol~20 μmol/mol 时，SO₂ 浓度在 50μmol/mol 时，甲苯对非分散红外吸收法测定 SO₂ 干扰示值误差范围为-0.5μmol/mol~1.3 μmol/mol；SO₂ 浓度在 200μmol/mol 时，甲苯对非分散红外吸收法测定 SO₂ 干扰示值误差范围为 0.02%~1.0%。甲苯对非分散红外吸收法测试 SO₂ 干扰响应均在 ±3 μmol/mol 或 ±3% 以内，故甲苯对非分散红外吸收法测试 SO₂ 未产生显著干扰。

表 13 二甲苯干扰试验结果表

仪器型号	标准值 (μmol/mol)	不同二甲苯含量下测定值 (μmol/mol)			
		5 μmol/mol	10 μmol/mol	15 μmol/mol	20 μmol/mol
MODEL3080	50.0	50.7	50.5	50.6	50.6
	示值误差 (μmol/mol)	0.7	0.5	0.6	0.6
	200	201.0	200.7	200.6	200.8
	示值误差 (%)	0.50%	0.35%	0.30%	0.40%
MGA6+	50.0	49.2	50.0	49.7	49.8
	示值误差 (μmol/mol)	-0.8	0.0	-0.3	-0.2
	200	199.9	200.2	200.2	200.5

	示值误差 (%)	-0.04%	0.10%	0.11%	0.27%
9100HIR	50.0	49.7	50.0	49.9	49.9
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	-0.3	0.0	-0.1	-0.1
	200	200.1	200.5	200.6	200.8
	示值误差 (%)	0.05%	0.23%	0.28%	0.39%

二甲苯干扰试验结果表明：二甲苯浓度在 $5\mu\text{mol/mol}$ ~ $20\mu\text{mol/mol}$ 时， SO_2 浓度在 $50\mu\text{mol/mol}$ 时，二甲苯对非分散红外吸收法测定 SO_2 干扰示值误差范围为 $-0.8\mu\text{mol/mol}$ ~ $0.7\mu\text{mol/mol}$ ； SO_2 浓度在 $200\mu\text{mol/mol}$ 时，二甲苯对非分散红外吸收法测定 SO_2 干扰示值误差范围为 -0.04% ~ 0.5% 。二甲苯对非分散红外吸收法测试 SO_2 干扰响应均在 $\pm 3\mu\text{mol/mol}$ 或 $\pm 3\%$ 以内，故二甲苯对非分散红外吸收法测试 SO_2 未产生显著干扰。

表 14 硫化氢干扰试验结果表

仪器型号	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	不同硫化氢含量下测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)			
		$5\mu\text{mol/mol}$	$10\mu\text{mol/mol}$	$15\mu\text{mol/mol}$	$20\mu\text{mol/mol}$
MODEL3080	50.0	49.6	49.7	50.1	49.5
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	-0.4	-0.3	0.1	-0.5
	200	202.9	202.2	202.1	201.6
	示值误差 (%)	1.5%	1.1%	1.1%	0.80%
MGA6+	50.0	49.4	49.8	49.5	49.5
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	-0.6	-0.2	-0.5	-0.5
	200	201.6	200.5	200.2	199.8
	示值误差 (%)	0.81%	0.23%	0.08%	-0.11%
9100HIR	50.0	50.6	50.3	50.6	50.5
	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.6	0.3	0.6	0.5
	200	199.3	199.3	199.0	199.0
	示值误差 (%)	-0.37%	-0.37%	-0.48%	-0.51%

硫化氢干扰试验结果表明：硫化氢浓度在 $5\mu\text{mol/mol}$ ~ $20\mu\text{mol/mol}$ 时， SO_2 浓度在 $50\mu\text{mol/mol}$ 时，硫化氢对非分散红外吸收法测定 SO_2 干扰示值误差范围为 $-0.6\mu\text{mol/mol}$ ~ $0.6\mu\text{mol/mol}$ ； SO_2 浓度在 $200\mu\text{mol/mol}$ 时，硫化氢对非分散红外吸收法测定 SO_2 干扰示值误差范围为 -0.51% ~ 1.5% 。硫化氢对非分散红外吸收法测试 SO_2 干扰响应均在 $\pm 3\mu\text{mol/mol}$ 或 $\pm 3\%$ 以内，故硫化氢对非分散红外吸收法测试 SO_2 未产生显著干扰。

5.5 试剂与材料

本标准在实施过程中所应用到的试剂与材料包括二氧化硫标准气体及零点气，标准气体质量对监测分析数据质量起到至关重要的作用，市面上在售的标准气体质量差异较大，要保证监测数据准确性，需要采用质量满足要求的标准气体，标准组通过市场调研与测试分析，了解标准气体市场情况，对标准气体及零点气质量做出明确规定，具体为：

(1) 二氧化硫标准气体

市售有证标准气体，以氮气为平衡气，相对扩展不确定度 $\leq 2\%$ ；或用符合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) 零点气

氮气（纯度 $\geq 99.99\%$ ），或不干扰二氧化硫测定的清洁空气。

(3) 配气装置

最大输出流量 $\geq 5 \text{ L/min}$ 。流量计应满足：当流量 $<$ 满量程 50%时，流量最大允许误差在满量程的 $\pm 0.5\%$ 以内；当流量 \geq 满量程 50%时，流量最大允许误差在设定流量的 $\pm 1.0\%$ 以内。配气装置气路系统等材质应防腐蚀、避免与二氧化硫发生物理吸附或化学反应，如聚四氟乙烯等材质。

5.6 仪器和设备

5.6.1 非分散红外吸收光谱仪的组成

非分散红外吸收光谱仪一般由采样单元、预处理单元、分析仪和数据处理单元四部分组成。

(1) 采样单元

采样单元包括采样管、导气管、流量控制装置和抽气泵等。其中，采样管是仪器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堵塞采样管及进入分析仪污染光路；加热装置是对采样管和导气管路进行加热的设备，防止气体样品中的水分在采样管路中冷凝吸收二氧化硫。导气管是连接采样管、抽气泵和仪器主机的管路，应选用对二氧化硫不产生影响的惰性材料，如聚四氟乙烯等材质。

(2) 预处理单元

预处理单元包括颗粒物过滤器、除湿装置、加热和保温装置。除采样管前段安装的颗粒物过滤器外，通常设备后段还需安装一级颗粒物过滤器，以进一步去除废气中颗粒物。对于加热和保温装置，英国环保署 TGN M22 附件 B 介绍三种典型的样品预处理系统：热湿法、冷凝制冷法、渗透干燥法，根据不同现场工况，选择合适的预处理方式。目前市场上供应的非分散红外吸收光谱仪大多采用冷凝除湿。近几年出现了部分非分散红外吸收热湿法仪器，采用全程高温加热，直接分析样品，最大限度地减少了过程损失，尤其适合高湿低硫气体的测量。采用热湿法测定废气样品的仪器应配置测定废气中水分含量的检测器，无需配置除湿装置，但应当同步测定废气中水分含量。

(3) 分析仪

样品分析单元包括光源、检测器、样品室及控制单元等关键部件组成，并配置由厂家开发的数据处理单元。样品室是放置样品的空间单元，样品室材料应有防腐涂层，样品室窗口材料应具有非分散红外高透明性。检测器应具有响应速度快、灵敏度高、线性好等特点。

(4) 数据处理单元

数据处理单元功能是对仪器实施控制，实现数据采集和数据处理，包括计算机和实施仪器控制、数据处理的系统软件及标准光谱等。

5.6.2 性能要求

编制组通过调研我国典型行业固定污染源排放废气中二氧化硫的排放浓度，结合污染源监测的管理要求和非分散红外吸收光谱仪的技术条件现状，参考同类监测分析方法《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）对相关性能指标的控制要求，具体的仪器性能指标要求为：

a) 样品流量控制：含控制阀及流量计的装置，采样流量波动控制应在±10%以内，采样流量误差应在±2.5%以内，具有采样流量显示功能。

b) 采样管加热及保温温度：冷干法仪器温度控制在120℃~160℃范围内可设、可调；热湿法仪器温度控制应大于等于180℃。

c) 颗粒物过滤器：在采样管路内和分析仪内应设置二级过滤，采样管路内过滤器应至少能过滤5 μm粒径的颗粒物，分析仪内过滤器应至少能过滤2 μm粒径的颗粒物。颗粒物过滤器可采用硼砂、石英棉、无碱玻璃纤维等不吸附二氧化硫的材料制造。

5.6.3 其他配置要求

二氧化硫化学性质比较活泼，易被氧化或还原，且比较容易被吸附，对监测分析中使用到的钢瓶及连接管路均需提出一定的要求。标准气体钢瓶应配置专用的可调式防腐材质减压阀、可调式转子流量计及导气管，各部件材质应避免与二氧化硫发生物理吸附或化学反应。所有连接管路应使用不吸附且不与二氧化硫发生反应的材质。

5.6.4 仪器负载误差试验

编制组采用MODEL3080、MGA6+、9100HIR三种不同仪器设备，在压差分别为10 kPa、20 kPa、30 kPa和40 kPa的条件下，采用系统测定模式分别通入浓度为50.0 μmol/mol和202 μmol/mol的SO₂标准气体，待示值稳定后读取示值，按公式（2）计算仪器负载误差。

$$L_e = \frac{\overline{c_i} - \overline{c_n}}{\overline{c_n}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： L_e ——负载误差，%

$\overline{c_i}$ ——施加阻力时测量标准气体浓度平均值，μmol/mol；

$\overline{c_n}$ ——空载时测量标准气体浓度平均值，μmol/mol。

三种品牌仪器负载误差试验测定结果见表14。测定结果表明：在最大负载阻力为40 kPa时，三台设备负载误差均在±3%或±3 μmol/mol以内。

表 14 仪器负载试验结果表

仪器型号	标准值 (μmol/mol)	空载时测定值 (μmol/mol)	不同负载压差下测定值 (μmol/mol)			
			10 kPa	20 kPa	30 kPa	40 kPa
MODEL3080	50.0	50.4	51.6	51.5	50.5	50.1
		负载误差 (μmol/mol)	1.2	1.1	0.1	-0.3
	202	203.0	203.8	203.2	201.3	200.2
		负载误差 (%)	0.39%	0.10%	-0.84%	-1.4%

MGA6+	50.0	50.4	50.4	50.5	49.9	49.3
		负载误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.0	0.1	-0.5	-1.1
	202	201.5	202.1	201.6	201.1	196.3
		负载误差 (%)	0.30%	0.05%	-0.20%	-2.6%
9100HIR	50.0	51.1	51.2	51.1	50.9	50.3
		负载误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.8	0.7	0.5	-0.1
	202	202.5	201.0	199.5	198.4	196.8
		负载误差 (%)	-0.74%	-1.5%	-2.0%	-2.8%

5.6.5 不同品牌仪器的验证试验

为了比较不同品牌仪器监测数据可比性,编制组将 MODEL3080、MGA6+、9100HIR 三种品牌设备作为独立的验证实验室,对精密度验证试验数据进行分析,计算实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限,试验结果见表 15。

试验结果表明:不同品牌仪器的实验室内和实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限等各项参数均在可接受的范围内,无明显异常。因此,本标准对不同品牌的便携式非分散红外吸收光谱仪具有普遍的适用性。

表 15 不同品牌仪器的方法精密度统计结果

序号	样品浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 ($\mu\text{mol/mol}$)	再现性限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	6.0	0.95~2.4	5.9	0.3	1.0
2	30.0	0.40~1.1	2.1	0.7	1.8
3	160	0.1~1.6	0.87	4.2	5.2
4	604	0.04~0.08	0.09	1.1	1.7

5.7 样品

按照 GB/T 16157、HJ 75、HJ/T 373、HJ/T 397、HJ1405 等有关规定,确定采样位置及采样点,采集样品。

5.8 分析步骤

非分散红外吸收光谱法测定二氧化硫包括测试准备、仪器核查和样品测定三个步骤。测试准备主要是按照仪器使用说明书连接分析仪、采样管、导气管等部分,开启仪器电源,使仪器预热稳定后,按照 GB/T 16157、HJ/T 397 及有关技术规定的要求进行系统气密性检查。若检查不合格,应查漏和维护,直至检查合格。

仪器核查包括零点核查、量程校准和调整两方面工作。零点检查的步骤为:仪器运行稳定后,以仪器规定的采样流量将零点气导入分析仪,充分吹扫样品室,按照仪器使用说明书规定的步骤做零点核查。量程校准和调整步骤为:以仪器规定的采样流量通入并测定二氧化硫标准

气体。若示值误差满足要求（校准量程 $>100\ \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差在 $\pm 3\%$ 以内；校准量程 $\leq 100\ \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差在 $\pm 3\ \mu\text{mol/mol}$ 以内），仪器可用；若不满足要求，需按照仪器使用说明书规定的步骤进行调整，使仪器满足测定要求。

根据非分散红外吸收光谱仪性能和现场监测技术要求，样品测定步骤为：

- （1）将采样管前端置于排气筒中并尽量靠近中心位置，严密封堵采样孔。
- （2）启动抽气泵，以仪器规定的采样流量取样测定，待仪器运行稳定后开始按分钟保存测定数据，连续测定 $5\ \text{min}\sim 15\ \text{min}$ ，取平均值作为一次测定值。
- （3）同一点位样品测定结束后，用零点气清洗采样单元、预处理单元和分析仪样品室，使仪器示值回到零点附近，再进行下一个点位的测定。
- （4）全部样品测定后，用零点气清洗仪器，使仪器示值回到零点附近并保持稳定，关闭电源，断开仪器各部分连接，结束测定。

对于固定污染源废气中水分含量的测定，GB/T 16157 规定了干湿球法、重量法、冷凝法，HJ 836 在此基础上推荐了仪器法测湿度的方法。

基于对二氧化硫的干扰补偿和干基浓度转换，非分散红外吸收热湿法光谱仪需具备测定废气中水分的功能，标准文本在 7.1.1 补充了“采用热湿法测定废气样品的仪器应配置测定废气中水分含量的检测器，无需配置除湿装置，但应当同步测定废气中水分含量。”的要求，并在“13 注意事项”中规定“热湿法仪器每年至少进行 1 次水分核查，或根据仪器使用频次适当增加核查次数，并根据核查结果适时校准。”以保证热湿法非分散红外吸收光谱仪水分含量测定的准确性。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

二氧化硫的测定结果以标准状态（273.15 K，101.325 kPa）下干基废气的质量浓度表示，干基废气是指废气经过加热冷凝除水后的废气，湿基废气是指废气不经过冷凝除水在高温下直接测量的废气。计算公式为：

- 1) 测试得到干基浓度的，由体积分数转换为标准状态下的质量浓度，按照公式（3）计算。

$$\rho = 2.86 \times x \quad (3)$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中二氧化硫的质量浓度， mg/m^3 ；

2.86——二氧化硫摩尔分数和质量浓度转换系数， g/L ；

x ——干基废气中二氧化硫的摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ 。

- 2) 测试得到湿基浓度的，由体积分数转换为标准状态下的质量浓度，按照公式（4）计算。

$$\rho = 2.86 \times x' \times \frac{1}{1-\varphi_{sw}} \quad (4)$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中二氧化硫的质量浓度， mg/m^3 ；

2.86——二氧化硫摩尔分数和质量浓度转换系数， g/L ；

x' ——湿基废气中二氧化硫的摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

φ_{sw} ——废气中水分含量，%。

5.9.2 结果表示

二氧化硫的浓度结果小于 100 mg/m³ 时，保留至整数位；二氧化硫的浓度结果大于等于 100 mg/m³ 时，保留 3 位有效数字。

5.10 质量保证和质量控制

根据HJ 168-2020的规定，“质量保证和质量控制”是标准的必备要素，是保证数据质量的必要措施。针对非分散红外吸收光谱仪的特点，参考现行的HJ 57、HJ 692、HJ 693、HJ 870、HJ 973、HJ 1131、HJ 1132、HJ 1240、HJ 1330等便携式气体分析方法标准的质控内容，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手段以及仪器校准和核查等。

为保证测定结果的准确性，也为了确认并减少采样管、导气管、抽气泵等采样系统对测定结果的影响，本标准提出了仪器性能指标要求，包括示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移。

5.10.1 示值误差

编制组选用市场上常见的 7 种品牌型号仪器设备，对标气浓度分别为 6.0 μmol/mol、10.2 μmol/mol、50.0 μmol/mol、202 μmol/mol、997 μmol/mol 的 SO₂ 进行示值误差测试。在样品测定前和测定后，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）进行测定，按公式（5）计算分析仪示值误差和全系统示值误差。

$$C_e = \frac{\bar{A} - C.S.}{C.S.} \times 100\% \quad (5)$$

式中： C_e ——示值误差，%；

\bar{A} ——标准气体测定结果的平均值，μmol/mol；

C.S.——标准气体浓度值，μmol/mol。

当校准量程（C.S.）≤100 μmol/mol 时，示值误差以绝对误差表示，即： $C_e = \bar{A} - C.S.$ 。

不同品牌型号仪器性能试验分析仪示值误差和全系统示值误差测试结果见表16。

表 16 分析仪和全系统示值误差试验结果

仪器型号	标准值 (μmol/mol)	分析仪示值误差				全系统示值误差			
		测定前		测定后		测定前		测定后	
		测定值 (μmol/mol)	示值误差 (μmol/mol)	测定值 (μmol/mol)	示值误差 (μmol/mol)	测定值 (μmol/mol)	示值误差 (μmol/mol)	测定值 (μmol/mol)	示值误差 (μmol/mol)
MGA6	6.0	6.2	0.2	6.1	0.1	6.1	0.1	5.7	-0.3
	10.2	9.5	-0.7	9.5	-0.7	10.1	-0.1	9.7	-0.5
	50.0	50.2	0.2	49.7	-0.3	50.4	0.4	50.1	0.1
	202	202.2	0.10%	202.0	0.00%	201.2	-0.40%	201.6	-0.20%
	997	996.5	-0.05%	997.4	0.04%	996.6	-0.04%	996.7	-0.03%

MODEL 3080	6.0	6.3	0.3	6.9	0.9	6.1	0.1	6.8	0.8
	10.2	10.3	0.1	10.3	0.1	9.9	-0.3	9.8	-0.4
	50.0	50.5	0.5	48.4	-1.6	49.7	-0.3	47.7	-2.3
	202	199.9	-1.04%	199.6	-1.19%	199.6	-1.19%	198.5	-1.73%
	997	997.0	0.00%	1014.4	1.75%	999.4	0.24%	1005.4	0.84%
ZR-3220	6.0	6.7	0.7	6.4	0.4	6.5	0.5	6.5	0.5
	10.2	10.0	-0.2	10.2	0.0	10.5	0.3	9.7	-0.5
	50.0	49.6	-0.4	49.5	-0.5	50.4	0.4	50.6	0.6
	202	202.2	0.10%	200.6	-0.69%	201.8	-0.10%	196.6	-2.67%
	997	1008.6	1.16%	1008.0	1.10%	1001.3	0.43%	1001.5	0.45%
MGA6+	6.0	6.3	0.3	6.1	0.1	6.0	0.0	6.1	0.1
	10.2	9.5	-0.7	9.5	-0.7	9.9	-0.3	9.5	-0.7
	50.0	49.7	-0.3	49.6	-0.4	49.7	-0.3	49.4	-0.6
	202	201.1	-0.45%	205.8	1.88%	200.6	-0.69%	204.4	1.19%
	997	997.1	0.01%	1001.8	0.48%	997.5	0.05%	1002.6	0.56%
TH-890C	6.0	6.3	0.3	5.2	-0.8	6.1	0.1	5.4	-0.6
	10.2	9.4	-0.8	9.8	-0.4	9.3	-0.9	10.1	-0.1
	50.0	50.3	0.3	48.3	-1.7	49.4	-0.6	48.4	-1.6
	202	201.2	-0.40%	201.3	-0.35%	201.3	-0.35%	196.0	-2.97%
	997	996.8	-0.02%	1000.8	0.38%	996.4	-0.06%	995.4	-0.16%
9100HIR	6.0	5.9	-0.1	6.0	0.0	6.0	0.0	5.9	-0.1
	10.2	9.9	-0.3	10.4	0.2	10.1	-0.1	10.4	0.2
	50.0	49.8	-0.2	49.5	-0.5	49.7	-0.3	49.4	-0.6
	202	202.0	0.00%	200.3	-0.84%	201.4	-0.30%	200.9	-0.54%
	997	996.2	-0.08%	996.5	-0.05%	996.7	-0.03%	995.7	-0.13%
SE6800	6.0	6.1	0.1	6.1	0.1	6.0	0.0	5.9	-0.1
	10.2	10.3	0.1	10.5	0.3	10.3	0.1	10.3	0.1
	50.0	50.1	0.1	51.1	1.1	49.3	-0.7	50.9	0.9
	202	200.1	-0.94%	203.1	0.54%	200.8	-0.59%	203.3	0.64%
	997	995.8	-0.12%	990.9	-0.61%	996.7	-0.03%	998.5	0.15%

注：标准气体标准值 $>100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，示值误差以相对误差表示；标准气体标准值 $\leq 100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，示值误差以绝对误差表示。

分析仪示值误差测试结果表明：高浓度 SO_2 标准气体（ $>100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ ）测定前、后的分析仪示值误差范围为-1.2%~1.9%，均在 $\pm 3\%$ 以内；低浓度 SO_2 标准气体（ $\leq 100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ ）测定前、后的示值误差范围为-1.7 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ~1.1 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ，均在 $\pm 3\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 以内。

全系统示值误差测试结果表明：高浓度 SO_2 标准气体（ $>100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ ）测定前、后的全系统示值误差范围为-3.0%~1.2%，均在 $\pm 3\%$ 以内；低浓度 SO_2 标准气体（ $\leq 100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ ）测定前、后的示值误差范围为-2.3 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ~0.9 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ，均在 $\pm 3\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 以内。

5.10.2 系统偏差

编制组选用市场上常见的7种品牌型号仪器设备，对标气浓度分别为6.0 μmol/mol、10.2 μmol/mol、50.0 μmol/mol、202 μmol/mol、997 μmol/mol的SO₂进行系统偏差测试。在样品测定前和测定后，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）进行测定，按公式（6）计算系统偏差。

$$S_b = \frac{\bar{B} - \bar{A}}{C.S.} \times 100\% \quad (6)$$

式中： S_b ——系统偏差，%；

\bar{A} ——标准气体直接导入分析仪测定结果的平均值，μmol/mol；

\bar{B} ——标准气体由采样管端导入分析仪测定结果的平均值，μmol/mol；

C.S.——标准气体浓度值，μmol/mol。

当校准量程（C.S.）≤100 μmol/mol时，系统偏差以绝对差值表示，即： $S_b = \bar{B} - \bar{A}$ 。

不同品牌型号仪器系统偏差测试结果见表17。

表 17 系统偏差试验结果

仪器型号	标准值 (μmol/mol)	测定前			测定后		
		分析仪测定值 (μmol/mol)	全系统测定值 (μmol/mol)	系统偏差 (μmol/mol)	分析仪测定值 (μmol/mol)	全系统测定值 (μmol/mol)	系统偏差 (μmol/mol)
MGA6	6.0	6.2	6.1	-0.1	6.1	5.7	-0.4
	10.2	9.5	10.1	0.6	9.5	9.7	0.2
	50.0	50.2	50.4	0.2	49.7	50.1	0.4
	202	202.2	201.2	-0.50%	202.0	201.6	-0.20%
	997	996.5	996.6	0.01%	997.4	996.7	-0.07%
MODEL 3080	6.0	6.3	6.1	-0.2	6.9	6.8	-0.1
	10.2	10.3	9.9	-0.4	10.3	9.8	-0.5
	50.0	50.5	49.7	-0.8	48.4	47.7	-0.7
	202	199.9	199.6	-0.15%	199.6	198.5	-0.54%
	997	997.0	999.4	0.24%	1014.4	1005.4	-0.90%
ZR-3220	6.0	6.7	6.5	-0.2	6.4	6.5	0.1
	10.2	10.0	10.5	0.5	10.2	9.7	-0.5
	50.0	49.6	50.4	0.8	49.5	50.6	1.1
	202	202.2	201.8	-0.20%	200.6	196.6	-1.98%
	997	1008.6	1001.3	-0.73%	1008.0	1001.5	-0.65%
MGA6+	6.0	6.3	6.0	-0.3	6.1	6.1	0.0
	10.2	9.5	9.9	0.4	9.5	9.5	0.0
	50.0	49.7	49.7	0.0	49.6	49.4	-0.2
	202	201.1	200.6	-0.25%	205.8	204.4	-0.69%
	997	997.1	997.5	0.04%	1001.8	1002.6	0.08%
TH-890C	6.0	6.3	6.1	-0.2	5.2	5.4	0.2

	10.2	9.4	9.3	-0.1	9.8	10.1	0.3
	50.0	50.3	49.4	-0.9	48.3	48.4	0.1
	202	201.2	201.3	0.05%	201.3	196.0	-2.62%
	997	996.8	996.4	-0.04%	1000.8	995.4	-0.54%
9100HIR	6.0	5.9	6.0	0.1	6.0	5.9	-0.1
	10.2	9.9	10.1	0.2	10.4	10.4	0.0
	50.0	49.8	49.7	-0.1	49.5	49.4	-0.1
	202	202.0	201.4	-0.30%	200.3	200.9	0.30%
	997	996.2	996.7	0.05%	996.5	995.7	-0.08%
SE6800	6.0	6.1	6.0	-0.1	6.1	5.9	-0.2
	10.2	10.3	10.3	0.0	10.5	10.3	-0.2
	50.0	50.1	49.3	-0.8	51.1	50.9	-0.2
	202	200.1	200.8	0.35%	203.1	203.3	0.10%
	997	995.8	996.7	0.09%	990.9	998.5	0.76%
注：标准气体标准值>100 μmol/mol时，系统偏差以相对误差表示；标准气体标准值≤100 μmol/mol时，系统偏差以绝对误差表示。							

系统偏差测试结果表明：高浓度SO₂标准气体（>100μmol/mol）测定前、后的系统偏差范围为-2.6%~0.76%，均在±3%以内；低浓度SO₂标准气体（≤100 μmol/mol）测定前、后的系统偏差范围为-0.9 μmol/mol~1.1 μmol/mol，均在±3 μmol/mol以内。

5.10.3 零点漂移和量程漂移

编制组选用市场上常见的7种品牌型号仪器设备，对标气浓度分别为6.0 μmol/mol、10.2 μmol/mol、50.0 μmol/mol、202 μmol/mol、997 μmol/mol的SO₂进行零点漂移和量程漂移测试。在样品测定前和测定后（测定时间至少保持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（7）和（8）分别计算零点漂移和量程漂移。

$$Z_d = \frac{Z_i - Z_0}{C.S.} \times 100\% \quad (7)$$

式中： Z_d ——零点漂移，%；

Z_0 ——测定前零点气直接导入分析仪的测定结果，μmol/mol；

Z_i ——测定后零点气直接导入分析仪的测定结果，μmol/mol；

C.S.——标准气体浓度值，μmol/mol。

当校准量程（C.S.）≤100 μmol/mol时，零点漂移以绝对差值表示，即： $Z_d=Z_i-Z_0$ 。

$$S_d = \frac{S_i - S_0}{C.S.} \times 100\% \quad (8)$$

式中： S_d ——量程漂移，%；

S_0 ——测定前标准气体直接导入分析仪的测定结果，μmol/mol；

S_i ——测定后标准气体直接导入分析仪的测定结果，μmol/mol；

C.S.——标准气体浓度值，μmol/mol。

当校准量程 (C.S.) $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时, 量程漂移以绝对差值表示, 即: $S_d=S_i-S_o$ 。

不同品牌型号仪器性能试验零点漂移和量程漂移测试结果见表 18。

表 18 零点漂移和量程漂移试验结果

仪器型号	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	零点漂移			量程漂移		
		起始值 ($\mu\text{mol/mol}$)	最终值 ($\mu\text{mol/mol}$)	零点漂移 ($\mu\text{mol/mol}$)	起始值 ($\mu\text{mol/mol}$)	最终值 ($\mu\text{mol/mol}$)	量程漂移 ($\mu\text{mol/mol}$)
MGA6	6.0	0.2	0.0	-0.2	6.2	6.1	-0.1
	10.2	0.0	1.1	1.1	9.5	9.5	0.0
	50.0	0.0	0.0	0.0	50.2	49.7	-0.5
	202	0.0	1.1	0.54%	202.2	202.0	-0.10%
	997	1.0	0.9	-0.01%	996.5	997.4	0.09%
MODEL 3080	6.0	0.0	0.0	0.0	6.3	6.9	0.6
	10.2	0.0	0.0	0.0	10.3	10.3	0.0
	50.0	0.0	2.1	2.1	50.5	48.4	-2.1
	202	0.1	2.0	0.94%	199.9	199.6	-0.15%
	997	0.5	0.1	-0.04%	997.0	1014.4	1.75%
ZR-3220	6.0	0.8	0.0	-0.8	6.7	6.4	-0.3
	10.2	0.0	0.0	0.0	10.0	10.2	0.2
	50.0	0.0	0.0	0.0	49.6	49.5	-0.1
	202	0.0	0.0	0.00%	202.2	200.6	-0.79%
	997	0.0	0.0	0.00%	1008.6	1008.0	-0.06%
MGA6+	6.0	0.0	0.0	0.0	6.3	6.1	-0.2
	10.2	0.0	0.0	0.0	9.5	9.5	0.0
	50.0	0.0	0.0	0.0	49.7	49.6	-0.1
	202	0.0	0.0	0.00%	201.1	205.8	2.33%
	997	0.2	0.2	0.00%	997.1	1001.8	0.47%
TH-890C	6.0	0.2	-0.2	-0.4	6.3	5.2	-1.1
	10.2	0.1	0.2	0.1	9.4	9.8	0.4
	50.0	0.2	0.1	-0.1	50.3	48.3	-2.0
	202	0.2	0.1	-0.05%	201.2	201.3	0.05%
	997	-0.1	0.3	0.04%	996.8	1000.8	0.40%
9100HIR	6.0	0.0	0.0	0.0	5.9	6.0	0.1
	10.2	0.0	0.0	0.0	9.9	10.4	0.5
	50.0	0.0	0.0	0.0	49.8	49.5	-0.3
	202	0.0	0.0	0.00%	202.0	200.3	-0.84%
	997	0.0	0.0	0.00%	996.2	996.5	0.03%
SE6800	6.0	0.0	0.0	0.0	6.1	6.1	0.0
	10.2	0.0	0.0	0.0	10.3	10.5	0.2
	50.0	0.0	0.0	0.0	50.1	51.1	1.0
	202	0.0	0.0	0.00%	200.1	203.1	1.49%

	997	0.0	0.0	0.00%	995.8	990.9	-0.49%
注：标准气体标准值 $>100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，系统偏差以相对误差表示；标准气体标准值 $\leq 100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，系统偏差以绝对误差表示。							

零点漂移和量程漂移测试结果表明：校准量程 $>100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，零点漂移和量程漂移范围为 $-0.05\% \sim 0.94\%$ 和 $-0.84\% \sim 2.3\%$ ，均在 $\pm 3\%$ 以内；校准量程 $\leq 100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，零点漂移、量程漂移范围为 $-0.8\ \mu\text{mol}/\text{mol} \sim 2.1\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 $-2.1\ \mu\text{mol}/\text{mol} \sim 1.0\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ ，均在 $\pm 3\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 以内。

因此，本标准质量保证和质量控制要求具体为：

(1) 样品测定前后，应核查示值误差和系统偏差，核查结果应满足以下要求。若样品测定前不满足要求，应维护或修复仪器，直至满足要求方可测定样品；若全部样品测定后不满足要求，则样品测定结果无效。

- a) 标准气体浓度值 $>100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，相对误差和相对偏差应在 $\pm 3\%$ 以内；
- b) 标准气体浓度值 $\leq 100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，绝对误差和绝对偏差应在 $\pm 3\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 以内。

注：可采取包括采样管、导气管、预处理装置和分析仪在内的系统测定模式的示值误差核查代替分析仪示值误差和系统偏差的核查，检查结果应满足质控要求。

(2) 样品测定结果应处于分析仪校准量程的 $20\% \sim 100\%$ 之间，否则应重新选择量程并用标准气体进行校准。若样品测定结果 $< 10\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ ，应不超过仪器校准量程且仪器校准量程应在 $10\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 左右，否则应重新选择校准量程。

(3) 仪器使用期间，每半年至少核查1次零点漂移、量程漂移，对于长期未使用的仪器（超过半年），应当在下次使用前核查零点漂移、量程漂移，核查结果应满足以下要求，否则应及时维护或修复仪器。当仪器使用频次较高，或者现场监测条件较为恶劣时，应适当缩短核查周期，增加核查次数。

- a) 校准量程 $>100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，零点漂移和量程漂移应在 $\pm 3\%$ 以内；
- b) 校准量程 $\leq 100\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时，零点漂移和量程漂移应在 $\pm 3\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ 以内。

5.11 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，结合便携式非分散红外吸收光谱仪的操作规程和仪器特性，提出以下注意事项：

(1) 仪器使用过程中应保证分析仪的光源强度、样品室温度等各项参数稳定，并在仪器使用说明书规定的环境温度和湿度条件下使用。

(2) 使用前应检查颗粒物过滤器，若有沾污，应及时清洁或更换滤芯，防止阻塞气路。

(3) 测定前应检查加热系统是否正常工作，采样管和导气管是否加热到预设温度，仪器应充分预热。

(4) 如有除湿装置，连接管路宜尽可能短，测定前应确保正常运行，测定全过程应注意观察冷凝水，及时排出，防止影响测定结果。除湿装置应使除湿后气体中被测二氧化硫的损失不大于 5% 。

(5) 热湿法仪器每年至少进行1次水分核查，或根据仪器使用频次适当增加核查次数，并

根据核查结果适时校准。

(6) 应选用抗负压能力大于排气筒负压的采样系统，保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

(7) 测定过程中应采取必要的安全防护措施。

6 方法比对

6.1 比对过程

根据 HJ 168 方法比对原则，修订标准除与原标准比对外，还需选择技术原理相近的方法作为比对方法标准，故选择《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)，以及常用的《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》(HJ 57-2017)和在线仪器进行现场比对测试。编制组通过对常见固定污染源废气调查(表 19)，综合分析污染源二氧化硫的浓度范围、主要干扰特征污染物、烟气湿度情况等方面，选择燃煤电厂排口、燃煤电厂脱硫塔进口、钢铁行业烧结进口作为方法比对的典型污染源，开展方法比对测试。

表 19 典型污染源调查

序号	污染源	治理设施	二氧化硫浓度范围 (mg/m ³)	特征因子	湿度范围	温度范围
1	钢铁行业烧结进口	静电除尘、半干法脱硫、选择性催化还原法脱硝	400~1300	甲烷、氟化物	5%~20%	120℃~160℃
2	钢铁行业烧结出口		9~20	甲烷、氟化物、氨	6%~25%	110℃~160℃
2	钢铁行业焦炉出口	活性炭基催化法脱硫、SCR 脱硝	1~20	甲烷、氨	1%~5%	120℃~180℃
3	火电行业锅炉进口	石灰石-石膏法脱硫、低氮燃烧器、选择性催化还原法脱硝、电袋除尘	1000~3000	汞及其化合物	5%~6%	110℃~160℃
4	火电行业锅炉出口		6~35	汞及其化合物、氨	9%~16%	50℃~140℃
5	水泥行业窑尾出口	烟气脱硝 SNCR 系统、低氮脱硝设施、高效过滤式袋除尘器	1~15	氟化物、汞及其化合物、氨	2%~7%	50℃~120℃
6	石油化学行业裂解炉出口	低氮燃烧	1~6	碳氢化合物	10%~22%	120℃~240℃
7	化工行业硫磺车间出口	斯科特尾气处理、尾气焚烧、后碱洗	1~20	三氧化硫	9%~12%	80℃~340℃
8	生活垃圾焚烧排口	湿电除尘、碱洗塔、活性炭	10~30	氯化氢、重金属	15%~25%	150℃~200℃
9	农药制造行业 RTO 排口	催化氧化、活性炭吸附	5~15	氮氧化物、二噁英类	2%~15%	30℃~80℃
10	石油炼制行业工艺加热炉	低氮燃烧、钠碱洗涤除尘脱硫	4~20	氮氧化物	4%~25%	110℃~200℃

11	陶瓷行业窑炉 废气排口	烟气脱硝 SNCR 系统、 湿法脱硫、湿电除尘	2~20	氯化氢、重 金属	2%~10%	50℃~ 120℃
----	----------------	----------------------------	------	-------------	--------	--------------

6.2 比对结果

采用置信度 95%时的 t 检验法判定不同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 (9), t 检验结果见表 20~表 23。

$$t_{(n-1,0.95)} = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} \quad (9)$$

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 ——配对差值的标准偏差;

n ——样本数。

表 20 本标准热湿法与冷干法比对监测结果

污染源名称	样品数量	本标准热湿法测定值 (mg/m ³)	原标准冷干法测定值 (mg/m ³)	配对差值 (mg/m ³)
燃煤电厂 排口	1	26.4	21.0	5.4
	2	28.9	24.3	4.6
	3	29.1	23.2	5.9
	4	25.0	26.3	-1.3
	5	22.6	21.3	1.3
	6	22.3	20.6	1.7
	7	19.5	20.6	-1.1
	\bar{d}	2.4		
	S_d	2.99		
	$ t $	2.084		
燃煤电厂 脱硫塔进口	1	1804	1748	56
	2	1798	1758	40
	3	1777	1787	-10
	4	1766	1720	46
	5	1775	1702	73
	6	1796	1738	58
	7	1748	1783	-35
	\bar{d}	32.6		
	S_d	39.7		
	$ t $	2.172		
钢铁行业 烧结进口	1	371.9	373.5	-1.6
	2	391.9	408.8	-16.9

	3	438.7	420.4	18.3
	4	428.7	417.8	10.9
	5	430.8	498.0	-67.2
	6	462.0	512.2	-50.2
	7	533.4	498.8	34.6
	\bar{d}	-10.3		
	S_d	37.0		
	$ t $	0.736		

表 21 本标准与紫外吸收法比对监测结果

污染源名称	样品数量	本标准测定值 (mg/m ³)	紫外法测定值 (mg/m ³)	配对差值 (mg/m ³)
燃煤电厂 排口	1	21.0	19.8	1.2
	2	24.3	27.3	-3.0
	3	23.2	20.7	2.5
	4	26.3	24.7	1.6
	5	21.3	22.9	-1.6
	6	20.6	29.2	-8.6
	7	20.6	23.1	-2.5
	\bar{d}	-1.5		
	S_d	3.80		
	$ t $	1.035		
燃煤电厂 脱硫塔进口	1	1748	1793	-45
	2	1758	1787	-29
	3	1787	1828	-41
	4	1720	1757	-37
	5	1702	1688	14
	6	1738	1709	29
	7	1783	1837	-54
	\bar{d}	-23.3		
	S_d	31.8		
	$ t $	1.936		
钢铁行业 烧结进口	1	373.5	409.3	-35.8
	2	408.8	432.2	-23.4
	3	420.4	441.2	-20.8
	4	417.8	461.5	-43.7
	5	498.0	467.0	31.0
	6	512.2	478.8	33.4

	7	498.8	474.2	24.6
	\bar{d}	-5.0		
	S_d	33.4		
	$ t $	0.393		

表 22 本标准与定电位电解法比对监测结果

污染源名称	样品数量	本标准测定值 (mg/m ³)	定电位电解法测定值 (mg/m ³)	配对差值 (mg/m ³)
燃煤电厂 排口	1	21.0	20.0	1.0
	2	24.3	25.7	-1.4
	3	23.2	25.7	-2.5
	4	26.3	20.0	6.3
	5	21.3	20.0	1.3
	6	20.6	22.9	-2.3
	7	20.6	22.9	-2.3
	\bar{d}	0.01		
	S_d	3.19		
	$ t $	0.012		
燃煤电厂 脱硫塔进口	1	1748	1709	39
	2	1758	1755	3
	3	1787	1728	59
	4	1720	1705	15
	5	1702	1718	-16
	6	1738	1705	33
	7	1783	1776	7
	\bar{d}	20.0		
	S_d	25.3		
	$ t $	2.094		
钢铁行业 烧结进口	1	373.5	346.1	27.4
	2	408.8	351.8	57.0
	3	420.4	466.2	-45.8
	4	417.8	449.0	-31.2
	5	498.0	443.3	54.7
	6	512.2	449.0	63.2
	7	498.8	491.8	7.0
	\bar{d}	18.9		
	S_d	44.0		
	$ t $	1.137		

表 23 便携式非分散红外吸收光谱仪与在线仪器（红外法）比对测试表

样品数量	本方法测定值 (mg/m ³)	在线仪器测定值 (mg/m ³)	配对差值 (mg/m ³)
1	21.0	21.6	-0.6
2	24.3	22.6	1.7
3	23.2	27.5	-4.3
4	26.3	24.1	2.2
5	21.3	19.4	1.9
6	20.6	19.0	1.6
7	20.6	19.0	1.6
\bar{d}	0.6		
S_d	2.34		
$ t $	0.662		

6.3 结果分析

当自由度 $n-1=6$ 时, $T=2.447$ ($\alpha=0.05$, 双侧), 从表 20~表 23 可以看出, 本标准热湿法与原标准冷干法比对监测结果 $|t|$ 分别为 2.084、2.172、0.736, 无显著差异; 本标准与紫外吸收法比对监测结果 $|t|$ 分别为 1.035、1.936、0.393, 无显著差异; 本标准与定电位电解法比对监测结果 $|t|$ 分别为 0.012、2.094、1.137, 无显著差异; 本标准与在线仪器比对监测结果 $|t|$ 为 0.662, 无显著差异。通过 2 家企业 3 个废气点位方法比对监测结果, 本标准冷干法与热湿法、紫外吸收法、定电位电解法和红外法在线仪器可比性均较好。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 验证实验室的选择

编制组按照 HJ 168 要求组织 7 家实验室开展了实验室静态试验和现场验证。参与验证的实验室选择尽可能覆盖不同地理区域, 代表不同经济发展和能力水平区域特点, 同时兼顾全国环境监测机构的不同水平, 最终选择了辽宁、四川宜宾、陕西榆林、广东广州、江苏泰州姜堰等省市监测站, 以及山东微谱检测技术有限公司、上海金艺检测技术有限公司南京分公司共 7 家实验室。在仪器设备选择方面, 覆盖了目前市场上的主要国产和进口仪器类型, 以及冷干法和热湿法仪器, 包括名优 MGA6、雪迪龙 MODEL3080、众瑞 ZR-3220、名优 MGA6+、天虹 TH-890C、乐氏 9100HIR 和拾亿 SE6800。参与验证的 7 家实验室及人员情况见表 24。

表 24 参加验证的实验室及人员情况

实验室编号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
实验室 1	江苏省泰州市姜堰生态环境监测站	杨景	男	36	工程师	化学工程与工艺	14
		吴艳	女	48	工程师	应用化学	29
实验室 2	四川省宜宾生态环境监测中心站	杨军	男	39	高级工程师	应用化学	17
实验室 3	山东微谱检测技术有限公司	孙学明	男	41	高级工程师	环境工程	16
		马伟壮	男	27	助理工程师	应用化工技术	5
实验室 4	陕西省榆林市环境监测总站	赵明	男	37	助理工程师	环境工程	14
		常峰	男	42	工程师	环境工程	21
实验室 5	上海金艺检测技术有限公司南京分公司	倪飞	男	31	助理工程师	能源化学工程	9
		肖远征	男	49	高级工程师	环境工程	15
实验室 6	辽宁省生态环境监测中心	蒋洋	男	43	工程师	物流管理	17
实验室 7	广东省广州生态环境监测中心站	王煜亮	男	32	工程师	环境工程	9
		陈俊文	男	32	工程师	电气工程及其自动化	9

7.1.2 检出限、测定下限验证方案

按照 HJ 168 的有关规定，采用标准编制组配制的 $2 \mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 11 次平行测定，计算平均值、标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。最终方法检出限为各验证实验室确定的方法检出限的最高值。

7.1.3 精密度验证方案

按照 HJ 168 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。

标准物质测定：各验证实验室对 4 个不同浓度水平的二氧化硫标准样品 $6.0 \mu\text{mol/mol}$ 、 $30.0 \mu\text{mol/mol}$ 、 $160 \mu\text{mol/mol}$ 、 $604 \mu\text{mol/mol}$ 进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

实际样品测定：选择某焦化炉排口、燃煤电厂排口、钢铁厂烧结进口和燃煤电厂脱硫塔进口为典型排放源进行测定。各验证实验室对实际样品同步进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

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

7.1.4 正确度验证方案

对标准编制组提供的 4 个不同浓度水平的二氧化硫标准样品 6.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、30.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、160 $\mu\text{mol/mol}$ 、604 $\mu\text{mol/mol}$ ，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度水平标准样品的相对误差。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 仪器使用情况

表 25 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
便携式非分散红外吸收光谱仪	MGA6	064742	灵敏度：1 mg/m^3 量程范围：0 $\text{mg/m}^3 \sim 2860 \text{mg/m}^3$	实验室 1
	MODEL3080	3080-1015-054	灵敏度：0.5 mg/m^3 量程范围：0 $\text{mg/m}^3 \sim 2860 \text{mg/m}^3$	实验室 2
	ZR-3220	3220A20012247	灵敏度：2 mg/m^3 量程范围：0 $\text{mg/m}^3 \sim 2860 \text{mg/m}^3$	实验室 3
	MGA6+	064697	灵敏度：1 mg/m^3 量程范围：0 $\text{mg/m}^3 \sim 2860 \text{mg/m}^3$	实验室 4
	TH-890C	471805013	灵敏度：1 mg/m^3 量程范围：0 $\text{mg/m}^3 \sim 2860 \text{mg/m}^3$	实验室 5
	9100HIR	18031	灵敏度：0.1 mg/m^3 量程范围：0 $\text{mg/m}^3 \sim 6000 \text{mg/m}^3$	实验室 6
	SE6800	19011	灵敏度：0.8 mg/m^3 量程范围：0 $\text{mg/m}^3 \sim 5000 \text{mg/m}^3$	实验室 7

选择仪器代表性的说明：

方法验证前，编制组对市售便携式非分散红外吸收光谱仪进行了调查统计，见表 4。为保证方法验证结论的普适性，使用的仪器应具有代表性，经抽样调查，验证实验所用仪器占到了 75%以上。因此，方法验证所用仪器具有代表性。

7.2.2 标准气体使用情况

表 26 使用标准气体情况登记表

序号	名称	生产厂家、规格	备注
1	氮气中二氧化硫	红健气体：8L 钢瓶，10MPa，5.0 $\mu\text{mol/mol}$	
2	氮气中二氧化硫	红健气体：8L 钢瓶，10MPa，6.0 $\mu\text{mol/mol}$	
2	氮气中二氧化硫	红健气体：8L 钢瓶，10MPa，10.2 $\mu\text{mol/mol}$	
3	氮气中二氧化硫	红健气体：8L 钢瓶，10MPa，50.0 $\mu\text{mol/mol}$	
4	氮气中二氧化硫	红健气体：8L 钢瓶，10MPa，202 $\mu\text{mol/mol}$	
5	氮气中二氧化硫	红健气体：8L 钢瓶，10MPa，604 $\mu\text{mol/mol}$	
6	氮气中二氧化硫	红健气体：8L 钢瓶，10MPa，997 $\mu\text{mol/mol}$	
7	氮气	红健气体：8L 钢瓶，10MPa，纯度 $\geq 99.99\%$	

8	便携式配气仪	木达公司：MUD 系列	
---	--------	-------------	--

7.2.3 方法检出限、测定下限验证

① 配气

编制组采用精密型配气仪。以 5.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的 SO_2 标准气体为气源，以纯氮为稀释气，分别配制 2.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的 SO_2 气体。

② 测定

按照实验方案，7 家实验室人员按照 HJ 168 的有关规定，采用标准编制组配制的 2.0 $\mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 11 次平行测定。

③ 测定结果

7 家验证实验室二氧化硫检出限范围为 1.2 mg/m^3 ~2.0 mg/m^3 ，测定下限在 4.8 mg/m^3 ~8.0 mg/m^3 之间。

④ 方法检出限和检测下限的确定

通过 7 家验证实验室的验证实验结果，本标准应将方法检出限定为 2 mg/m^3 ，测定下限为 8 mg/m^3 。

7.2.4 方法精密度验证

① 标准物质测定

7 家实验室分别对浓度为 6.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、30.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、160 $\mu\text{mol/mol}$ 、604 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体样品进行 6 次重复测定。

测定结果：

实验室内相对标准偏差分别为：0.88%~8.5%、0.40%~3.4%、0.12%~1.6%、0.04%~0.49%；

实验室间相对标准偏差分别为：5.8%、2.2%、0.83%、0.38%；

重复性限分别为：0.6 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.3 $\mu\text{mol/mol}$ 、3.1 $\mu\text{mol/mol}$ 、3.7 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：1.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、4.7 $\mu\text{mol/mol}$ 、7.3 $\mu\text{mol/mol}$ 。

② 实际样品测定

7 家实验室分别对焦炉排口（平均浓度 9.3 mg/m^3 ）、电厂排口（平均浓度 21.9 mg/m^3 ）、烧结进口（平均浓度 417.8 mg/m^3 ）、电厂进口（平均浓度 1764 mg/m^3 ）实际样品进行 6 次重复测定。

测定结果：

实验室内相对标准偏差分别为：18%~42%、6.3%~16%、7.8%~18%、0.86%~6.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：24%、20%、7.8%、3.7%；

重复性限分别为：6.8 mg/m^3 、6.6 mg/m^3 、134 mg/m^3 、190 mg/m^3 ；

再现性限分别为：9.0 mg/m^3 、13.8 mg/m^3 、154 mg/m^3 、253 mg/m^3 。

7.2.5 方法正确度验证

7 家实验室分别对浓度为 6.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、30.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、160 $\mu\text{mol/mol}$ 、604 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体样品进行 6 次重复测定。

测定结果：

相对误差分别为：0.83%~13%、0.22%~4.3%、0.11%~1.8%、0.02%~1.0%；

相对误差最终值分别为：4.5%±8.8%、2.0%±3.2%、0.58%±1.2%、0.26%±0.74%。

验证结果表明，本方法具有较好的重复性和再现性，方法检出限、精密度和正确度各项特性指标达到预期要求。

8 与开题报告的差异说明

与当初任务下达时的项目名称相比，本标准名称由“固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法”改为“固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法”，以便与其他已发布的标准名称的用词和格式保持一致。

9 标准实施建议

本标准规定的便携式非分散红外吸收光谱法适用于固定污染源废气中SO₂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不同浓度条件下SO₂的监测需求。

10 参考文献

- [1] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide thorn methods [S]. ISO 7934:1989.
- [2] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide ion Chromatography methods [S]. ISO 11632:1998.
- [3] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide-performance characteristics of automated measuring methods [S]. ISO7935:1992.
- [4] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60-Method 6 Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources [S]. Air Emission Measurement Center. 2017.
- [5] 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 [S]. Air Emission Measurement Center, 2017.
- [6] 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 [S]. Air Emission Measurement Center, 2017.
- [7] 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) [S]. Air Emission Measurement Center, 2017.
- [8] U.S.Environment Protection Agency. Method 8 Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources [S]. Air Emission Measurement Center, 2019.

- [9] U.S.Environment Protection Agency. Method 8A Determination of sulfuric acid vapor or mist and sulfur dioxide emissions from kraft recovery furnaces [S]. NCASI Southern Regional Center, 1996.
- [10] U.S.Environment Protection Agency. CTM-013A Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from combination fuel boilers and recovery furnaces [S]. Air Emission Measurement Center, 2020.
- [11] U.S.Environment Protection Agency. CTM-013B Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from combination boilers, recovery furnaces, and thermal oxidizers-isokinetic method [S]. Air Emission Measurement Center, 2020.
- [12] U.S Environment Protection Agency.Performance Specification 2 for Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxide [S]. Air Emission Measurement Center, 2019.
- [13] U.S.ASTM International. ASTM D2914-2001 Standard Test Methods for Sulfur Dioxide Content of the Atmosphere (West-Gaeke Method) [S]. American Society of Testing Materials, 2021.
- [14] Automated measuring systems and analyzers for sulfur dioxide in flue gas [S]. JIS B7981-2002.
- [15] British Standards.BS EN 14791: 2005 Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulphur dioxide-Reference method [S]. British Standards Institution, 2006.
- [16] British Standards Institution. Characterization of air quality-Stationary source emissions-Determination of the mass concentration of sulfur dioxide-Performance characteristics of automated measuring methods [S]. BS 6069-4.4-1993.
- [17] UK Environment Agency. Technical Guidance Note (Monitoring) M21 Stationary source emissions-A procedure to use an alternative method for measuring emissions of sulphur dioxide, using Instrumental techniques [S]. Version 1.1, January 2010.
- [18] 环境保护部. 固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法: HJ 57-2017[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2017.
- [19] 环境保护部. 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[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [20] 生态环境部. 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[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- [21] 生态环境部. 固定污染源废气 气态污染物 (SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂) 的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法: HJ 1240-2021[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021.
- [22] 陆立群, 宋钊, 张晖等. 便携式 NDIR 烟气分析仪在烧结炉 CEMS 二氧化硫比对测试中的应用研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(6): 172~176.
- [23] 倪广乐, 郑强强, 李馥星. 固定污染源废气二氧化硫 4 种监测方法对比[J]. 河南科技, 2019(26): 147~149.
- [24] 徐庆利, 兰国华. 废气监测二氧化硫过程中遇到的问题及解决方法[J]. 环境保护前沿, 2014(4): 162~165.
- [25] 凡传明, 李杰鸿. 固定污染源 SO₂ 现场测定方法的适用分析与研究[J]. 环境与发展, 2019, 31(3): 135~136, 138.

- [26] 付志军, 傅凯文, 温颖星等. 焦炉煤气中二氧化硫含量检测方法的确定[J]. 江西冶金, 2018, 38(6): 43~47.
- [27] 徐家清, 解光武. 便携式红外烟气分析仪在污染源二氧化硫监测的探讨[J]. 广东化工, 2014, 41(8): 145~146.
- [28] 刘通浩, 张守斌, 敬红等. 甲烷对非分散红外吸收法测定固定污染源废气中二氧化硫的干扰[J]. 中国环境监测, 2020, 36(6): 143~149.
- [29] 胡体宝, 罗中昌. SO₂ 红外线气体分析仪的抗干扰措施[J]. 分析仪器, 2018, 6: 124~129.
- [30] 陈秋兰. 定电位电解法与非分散红外法测定烟气中二氧化硫和氮氧化物的结果比对分析[J]. 环保科技, 2018, 24(6): 43~47.
- [31] 凌慧娇, 陶胜康, 林雨倩等. 非分散红外法测定烟气中二氧化硫常见问题的探讨[J]. 现代盐化工, 2020, 3: 27~28.
- [32] 杨锐明. 便携式烟气分析仪的现状和在环境监测中的应用[J], 分析仪器, 2018, 5: 144~147.
- [33] 乔支卫, 王安琪, 张振欣等. 基于不同原理的低浓度二氧化硫分析仪性能研究[J], 环境监控与预警, 2017, 9(6): 29~32.

附件一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法

项目主编单位：江苏省南京环境监测中心、中国环境监测总站、四川省生态环境监测总站

验证单位：江苏省泰州市姜堰生态环境监测站、四川省宜宾生态环境监测中心站、山东微谱检测技术有限公司、陕西省榆林市环境监测总站、上海金艺检测技术有限公司南京分公司、辽宁省生态环境监测中心、广东省广州生态环境监测中心站

项目负责人及职称：杨正标 高级工程师

通讯地址：江苏省南京市建邺区中和路 98 号 电话：025-83336915

报告编写人及职称：杨正标 高级工程师

报告日期：2024 年 12 月 30 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	验证实验室	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关工作年限
实验室 1	江苏省泰州市姜堰生态环境监测站	杨景	男	36	工程师	化学工程与工艺	14
		吴艳	女	48	工程师	应用化学	29
实验室 2	四川省宜宾生态环境监测中心站	杨军	男	39	高级工程师	应用化学	17
实验室 3	山东微谱检测技术有限公司	孙学明	男	41	高级工程师	环境工程	16
		马伟壮	男	27	助理工程师	应用化工技术	5
实验室 4	陕西省榆林市环境监测总站	赵明	男	37	助理工程师	环境工程	14
		常峰	男	42	工程师	环境工程	21
实验室 5	上海金艺检测技术有限公司南京分公司	倪飞	男	31	助理工程师	能源化学工程	9
		肖远征	男	49	高级工程师	环境工程	15
实验室 6	辽宁省生态环境监测中心	蒋洋	男	43	工程师	物流管理	17
实验室 7	广东省广州生态环境监测中心站	王煜亮	男	32	工程师	环境工程	9
		陈俊文	男	32	工程师	电气工程及其自动化	9

表 1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
便携式非分散红外吸收光谱仪	MGA6	064742	灵敏度: 1 mg/m ³ 量程范围: 0 mg/m ³ ~2860 mg/m ³	实验室 1
	MODEL3080	3080-1015-054	灵敏度: 0.5 mg/m ³ 量程范围: 0 mg/m ³ ~2860 mg/m ³	实验室 2
	ZR-3220	3220A20012247	灵敏度: 2 mg/m ³ 量程范围: 0 mg/m ³ ~2860 mg/m ³	实验室 3
	MGA6+	064697	灵敏度: 1 mg/m ³ 量程范围: 0 mg/m ³ ~2860 mg/m ³	实验室 4
	TH-890C	471805013	灵敏度: 1 mg/m ³ 量程范围: 0 mg/m ³ ~2860 mg/m ³	实验室 5

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
	9100HIR	18031	灵敏度: 0.1 mg/m ³ 量程范围: 0 mg/m ³ ~6000 mg/m ³	实验室 6
	SE6800	19011	灵敏度: 0.8 mg/m ³ 量程范围: 0 mg/m ³ ~5000 mg/m ³	实验室 7

表 1-3 使用标准气体情况登记表

序号	名称	生产厂家、规格	备注
1	氮气中二氧化硫	红健气体: 8L 钢瓶, 10MPa, 5.0 μmol/mol	
2	氮气中二氧化硫	红健气体: 8L 钢瓶, 10MPa, 6.0 μmol/mol	
2	氮气中二氧化硫	红健气体: 8L 钢瓶, 10MPa, 10.2 μmol/mol	
3	氮气中二氧化硫	红健气体: 8L 钢瓶, 10MPa, 50.0 μmol/mol	
4	氮气中二氧化硫	红健气体: 8L 钢瓶, 10MPa, 202 μmol/mol	
5	氮气中二氧化硫	红健气体: 8L 钢瓶, 10MPa, 604 μmol/mol	
6	氮气中二氧化硫	红健气体: 8L 钢瓶, 10MPa, 997 μmol/mol	
7	氮气	红健气体: 8L 钢瓶, 10MPa, 纯度≥99.99%	
8	便携式配气仪	木达公司: MUD 系列	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

按照 HJ 168 的有关规定, 采用标准编制组配制的 2 μmol/mol 左右的标准气体, 按本方法操作步骤及流程进行 11 次平行测定, 计算平均值、标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。最终方法检出限为各验证实验室确定的方法检出限的最高值。

表 1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 实验室 1

测试日期: 2024.10.09

平行样编号	试样	备注
测定结果 (μmol/mol)	1	1.9
	2	2.5
	3	2.1
	4	2.2
	5	2.2
	6	2.4
	7	2.1
	8	1.9
	9	2.2
	10	2.0
	11	1.9
平均值 \bar{x} (μmol/mol)	2.13	

标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.20	
t 值	2.764	
计算的方法检出限 (mg/m^3)	1.6	
仪器检出限 (mg/m^3)	1.0	
方法检出限 (mg/m^3)	1.6	
测定下限 (mg/m^3)	6.4	

表 1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 实验室2

测试日期: 2024.10.09

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	1.4	
	2	1.5	
	3	1.6	
	4	1.6	
	5	1.6	
	6	1.7	
	7	1.7	
	8	1.9	
	9	1.8	
	10	1.6	
	11	1.4	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	1.62		
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.15		
t 值	2.764		
计算的方法检出限 (mg/m^3)	1.2		
仪器检出限 (mg/m^3)	0.5		
方法检出限 (mg/m^3)	1.2		
测定下限 (mg/m^3)	4.8		

表 1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 实验室3

测试日期: 2024.10.09

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	1.4	
	2	1.9	
	3	1.5	
	4	1.6	

	5	1.2	
	6	1.6	
	7	1.5	
	8	1.8	
	9	1.5	
	10	1.7	
	11	1.6	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		1.57	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.19	
t 值		2.764	
计算的方法检出限 (mg/m^3)		1.5	
仪器检出限 (mg/m^3)		2.0	
方法检出限 (mg/m^3)		2.0	
测定下限 (mg/m^3)		8.0	

表 1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 实验室4

测试日期: 2024.10.09

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	1.3	
	2	1.3	
	3	1.5	
	4	1.3	
	5	1.5	
	6	1.4	
	7	1.1	
	8	1.2	
	9	1.1	
	10	1.1	
	11	1.2	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		1.27	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.15	
t 值		2.764	
计算的方法检出限 (mg/m^3)		1.2	
仪器检出限 (mg/m^3)		1.0	
方法检出限 (mg/m^3)		1.2	
测定下限 (mg/m^3)		4.8	

表 1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 实验室5

测试日期： 2024.10.09

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	2.5	
	2	2.4	
	3	2.5	
	4	2.6	
	5	3.1	
	6	2.3	
	7	2.4	
	8	2.3	
	9	2.3	
	10	2.4	
	11	2.4	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	2.47		
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.23		
t 值	2.764		
计算的方法检出限 (mg/m^3)	1.8		
仪器检出限 (mg/m^3)	1.0		
方法检出限 (mg/m^3)	1.8		
测定下限 (mg/m^3)	7.2		

表 1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 实验室6

测试日期： 2024.10.15

平行样编号	试样	备注	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	1.9	
	2	1.6	
	3	1.6	
	4	1.6	
	5	1.6	
	6	1.8	
	7	1.7	
	8	1.9	
	9	2.0	
	10	1.6	
	11	2.0	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	1.75		
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.17		

t 值	2.764	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	1.3	
仪器检出限 (mg/m ³)	0.1	
方法检出限 (mg/m ³)	1.3	
测定下限 (mg/m ³)	5.2	

表 1-10 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 实验室7

测试日期： 2024.10.15

平行样编号	试样	备注
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	1.5
	2	1.6
	3	1.4
	4	1.7
	5	1.6
	6	1.5
	7	1.5
	8	1.9
	9	1.8
	10	1.6
	11	1.7
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	1.62	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.15	
t 值	2.764	
计算的方法检出限 (mg/m ³)	1.2	
仪器检出限 (mg/m ³)	0.8	
方法检出限 (mg/m ³)	1.2	
测定下限 (mg/m ³)	4.8	

1.3 方法精密度测试数据

1.3.1 标准气体测试

表 1-11 标准气体精密度测试数据

验证单位： 实验室1

测试日期： 2024.10.10

平行样编号	试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注
	浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	6.7	30.4	158.9	604.3
	2	6.7	30.2	159.3	603.0

	3	6.7	30.2	160.5	604.0	
	4	6.8	29.9	158.0	603.7	
	5	6.9	29.7	159.7	604.4	
	6	6.8	30.0	159.8	603.4	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.8	30.1	159.4	603.8	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.08	0.25	0.86	0.54	
相对标准偏差 RSD (%)		1.2	0.83	0.54	0.09	

表 1-12 标准气体精密度测试数据

验证单位： 实验室2

测试日期： 2024.10.10

平行样编号	试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注	
	浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)		
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	6.4	29.7	157.2	603.5	
	2	6.5	29.2	157.1	604.2	
	3	6.5	28.8	157.4	604.7	
	4	6.4	29.1	157.8	604.2	
	5	6.4	28.9	156.8	603.7	
	6	6.6	29.3	156.7	604.4	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.5	29.2	157.2	604.1	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.08	0.32	0.40	0.44	
相对标准偏差 RSD (%)		1.3	1.1	0.26	0.07	

表 1-13 标准气体精密度测试数据

验证单位： 实验室3

测试日期： 2024.10.10

平行样编号	试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注	
	浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)		
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	5.2	29.2	162.0	602.0	
	2	5.7	30.4	162.6	601.9	
	3	6.2	28.5	162.6	603.0	
	4	6.4	28.1	160.8	600.9	
	5	6.2	28.3	160.6	600.0	
	6	6.6	27.7	161.1	598.7	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.1	28.7	161.6	601.1	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.51	0.97	0.90	1.55	
相对标准偏差 RSD (%)		8.5	3.4	0.56	0.26	

表 1-14 标准气体精密度测试数据

验证单位： 实验室4

测试日期： 2024.10.10

平行样编号		试样 (μmol/mol)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 (μmol/mol)	1	5.8	29.7	159.0	602.3	
	2	5.7	29.5	158.6	603.5	
	3	5.7	29.6	158.3	603.3	
	4	5.8	29.2	159.4	603.4	
	5	5.8	29.2	157.3	602.7	
	6	5.7	29.3	164.5	603.2	
平均值 \bar{x} (μmol/mol)		5.8	29.4	159.5	603.1	
标准偏差S (μmol/mol)		0.05	0.21	2.54	0.47	
相对标准偏差RSD (%)		1.0	0.73	1.6	0.08	

表 1-15 标准气体精密度测试数据

验证单位： 实验室5

测试日期： 2024.10.10

平行样编号		试样 (μmol/mol)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 (μmol/mol)	1	5.8	29.7	159.8	597.2	
	2	5.7	29.3	158.9	600.4	
	3	6.0	29.2	160.4	599.4	
	4	6.1	28.4	160.0	592.3	
	5	6.1	28.5	159.6	598.4	
	6	6.0	28.3	160.2	599.5	
平均值 \bar{x} (μmol/mol)		6.0	28.9	159.8	597.9	
标准偏差S (μmol/mol)		0.16	0.58	0.53	2.94	
相对标准偏差RSD (%)		2.8	2.0	0.33	0.49	

表 1-16 标准气体精密度测试数据

验证单位： 实验室6

测试日期： 2024.10.16

平行样编号		试样 (μmol/mol)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 (μmol/mol)	1	6.0	30.3	159.6	603.8	
	2	6.1	30.3	159.3	603.6	
	3	6.1	30.3	159.6	603.2	

	4	6.3	30.5	159.7	603.3	
	5	6.2	30.2	159.9	603.4	
	6	6.4	30.5	159.6	603.4	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.2	30.4	159.6	603.5	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.15	0.12	0.19	0.22	
相对标准偏差 RSD (%)		2.4	0.40	0.12	0.04	

表 1-17 标准气体精密度测试数据

验证单位： 实验室7

测试日期： 2024.10.16

平行样编号		试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	5.9	29.9	160.3	603.7	
	2	5.9	29.9	159.9	604.3	
	3	5.9	30.2	160.1	604.1	
	4	5.9	30.1	160.7	604.4	
	5	5.8	30.2	160.5	604.6	
	6	5.8	30.1	160.6	604.6	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		5.9	30.1	160.4	604.3	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.05	0.14	0.31	0.34	
相对标准偏差 RSD (%)		0.88	0.45	0.19	0.06	

1.3.2 实际样品测试

表 1-18 实际样品精密度测试数据

验证单位： 实验室1

测试日期： 2024.10.11~14

平行样编号		试样				备注
		浓度1 (焦炉排口)	浓度2 (电厂排口)	浓度3 (烧结进口)	浓度4 (电厂进口)	
测定结果 (mg/m^3)	1	10.9	17.6	479.2	1704	
	2	9.1	16.4	395.5	1719	
	3	7.5	19.1	370.4	1716	
	4	8.1	19.3	492.4	1644	
	5	11.9	21.1	495.7	1652	
	6	10.5	18.8	491.8	1662	
平均值 \bar{x} (mg/m^3)		9.7	18.7	454.2	1683	
标准偏差 S (mg/m^3)		1.71	1.60	56.0	33.9	
相对标准偏差 RSD (%)		18	8.5	12	2.0	

表 1-19 实际样品精密度测试数据

验证单位： 实验室2

测试日期： 2024.10.11~14

平行样编号		试 样				备 注
		浓度1 (焦炉排口)	浓度2 (电厂排口)	浓度3 (烧结进口)	浓度4 (电厂进口)	
测定结果 (mg/m ³)	1	3.4	13.0	457.4	1913	
	2	4.3	17.7	378.7	1878	
	3	5.9	18.3	395.0	1807	
	4	5.7	12.6	401.0	1709	
	5	3.8	16.2	473.7	1780	
	6	3.8	15.1	459.6	1824	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		4.5	15.5	427.6	1819	
标准偏差S (mg/m ³)		1.06	2.37	40.5	72.3	
相对标准偏差RSD (%)		24	15	9.5	4.0	

表 1-20 实际样品精密度测试数据

验证单位： 实验室3

测试日期： 2024.10.11~14

平行样编号		试 样				备 注
		浓度1 (焦炉排口)	浓度2 (电厂排口)	浓度3 (烧结进口)	浓度4 (电厂进口)	
测定结果 (mg/m ³)	1	12.3	26.4	455.2	1624	
	2	6.7	23.9	383.8	1578	
	3	5.2	24.8	391.9	1648	
	4	9.3	28.6	490.2	1650	
	5	11.1	26.5	458.0	1753	
	6	17.2	26.7	450.4	1878	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		10.3	26.2	438.3	1689	
标准偏差S (mg/m ³)		4.29	1.64	41.6	109.0	
相对标准偏差RSD (%)		42	6.3	9.5	6.5	

表 1-21 实际样品精密度测试数据

验证单位： 实验室4

测试日期： 2024.10.11~14

平行样编号		试 样				备 注
		浓度1 (焦炉排口)	浓度2 (电厂排口)	浓度3 (烧结进口)	浓度4 (电厂进口)	

测定结果 (mg/m ³)	1	11.4	21.0	373.5	1748	
	2	7.1	24.3	408.8	1758	
	3	9.1	23.2	420.4	1787	
	4	6.9	26.3	417.8	1720	
	5	11.9	21.3	498.0	1702	
	6	8.8	20.6	512.2	1738	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		9.2	22.8	438.5	1742	
标准偏差 S (mg/m ³)		2.10	2.24	54.5	29.7	
相对标准偏差 RSD (%)		23	9.8	12	1.7	

表 1-22 实际样品精密度测试数据

验证单位： 实验室5

测试日期： 2024.10.11~14

平行样编号		试 样				备 注
		浓度1 (焦炉排口)	浓度2 (电厂排口)	浓度3 (烧结进口)	浓度4 (电厂进口)	
测定结果 (mg/m ³)	1	14.6	14.0	415.6	1642	
	2	13.4	17.6	439.4	1645	
	3	9.8	18.2	350.0	1816	
	4	11.4	23.0	286.4	1806	
	5	10.8	19.4	305.4	1878	
	6	7.8	17.0	434.0	1861	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		11.3	18.2	371.8	1775	
标准偏差 S (mg/m ³)		2.45	2.96	67.1	105.1	
相对标准偏差 RSD (%)		22	16	18	5.9	

表 1-23 实际样品精密度测试数据

验证单位： 实验室6

测试日期： 2024.10.11~14

平行样编号		试 样				备 注
		浓度1 (焦炉排口)	浓度2 (电厂排口)	浓度3 (烧结进口)	浓度4 (电厂进口)	
测定结果 (mg/m ³)	1	9.2	26.4	371.9	1804	
	2	12.4	28.9	391.9	1798	
	3	9.6	29.1	438.7	1777	
	4	8.3	25.0	428.7	1766	
	5	11.4	22.6	430.8	1775	
	6	14.2	22.3	462.0	1796	
平均值 \bar{x} (mg/m ³)		10.9	25.7	420.7	1786	

标准偏差 S (mg/m^3)	2.22	2.96	32.9	15.3	
相对标准偏差 RSD (%)	20	12	7.8	0.86	

表 1-24 实际样品精密度测试数据

验证单位： 实验室7

测试日期： 2024.10.11~14

平行样编号		试 样				备 注
		浓度1 (焦炉排口)	浓度2 (电厂排口)	浓度3 (烧结进口)	浓度4 (电厂进口)	
测定结果 (mg/m^3)	1	10.2	28.2	391.5	1906	
	2	11.2	28.5	404.7	1874	
	3	10.7	27.6	385.7	1875	
	4	7.3	25.3	349.7	1806	
	5	6.9	23.9	326.0	1887	
	6	11.4	23.4	385.0	1802	
平均值 \bar{x} (mg/m^3)		9.6	26.2	373.8	1858	
标准偏差 S (mg/m^3)		2.00	2.24	29.7	43.7	
相对标准偏差 RSD (%)		21	8.6	7.9	2.3	

1.4 方法正确度测试数据

表 1-25 标准气体正确度测试数据

验证单位： 实验室1

测试日期： 2024.10.10

平行样编号		试 样 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)				备 注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	6.7	30.4	158.9	604.3	
	2	6.7	30.2	159.3	603.0	
	3	6.7	30.2	160.5	604.0	
	4	6.8	29.9	158.0	603.7	
	5	6.9	29.7	159.7	604.4	
	6	6.8	30.0	159.8	603.4	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		6.8	30.1	159.4	603.8	
标准气体浓度 μ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		6.0	30.0	160	604	
相对误差 RE (%)		13	0.22	0.40	0.03	

表 1-26 标准气体正确度测试数据

验证单位： 实验室2

测试日期： 2024.10.10

平行样编号		试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	6.4	29.7	157.2	603.5	
	2	6.5	29.2	157.1	604.2	
	3	6.5	28.8	157.4	604.7	
	4	6.4	29.1	157.8	604.2	
	5	6.4	28.9	156.8	603.7	
	6	6.6	29.3	156.7	604.4	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.5	29.2	157.2	604.1	
标准气体浓度 μ ($\mu\text{mol/mol}$)		6.0	30.0	160	604	
相对误差 RE (%)		7.8	2.8	1.8	0.02	

表 1-27 标准气体正确度测试数据

验证单位: 实验室3

测试日期: 2024.10.10

平行样编号		试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	5.2	29.2	162.0	602.0	
	2	5.7	30.4	162.6	601.9	
	3	6.2	28.5	162.6	603.0	
	4	6.4	28.1	160.8	600.9	
	5	6.2	28.3	160.6	600.0	
	6	6.6	27.7	161.1	598.7	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.1	28.7	161.6	601.1	
标准气体浓度 μ ($\mu\text{mol/mol}$)		6.0	30.0	160	604	
相对误差 RE (%)		0.83	4.3	1.0	0.48	

表 1-28 标准气体正确度测试数据

验证单位: 实验室4

测试日期: 2024.10.10

平行样编号		试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	5.8	29.7	159.0	602.3	
	2	5.7	29.5	158.6	603.5	
	3	5.7	29.6	158.3	603.3	
	4	5.8	29.2	159.4	603.4	
	5	5.8	29.2	157.3	602.7	
	6	5.7	29.3	164.5	603.2	

平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	5.8	29.4	159.5	603.1	
标准气体浓度 μ ($\mu\text{mol/mol}$)	6.0	30.0	160	604	
相对误差 RE (%)	4.2	1.9	0.30	0.15	

表 1-29 标准气体正确度测试数据

验证单位： 实验室5

测试日期： 2024.10.10

平行样编号		试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	5.8	29.7	159.8	597.2	
	2	5.7	29.3	158.9	600.4	
	3	6.0	29.2	160.4	599.4	
	4	6.1	28.4	160.0	592.3	
	5	6.1	28.5	159.6	598.4	
	6	6.0	28.3	160.2	599.5	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.0	28.9	159.8	597.9	
标准气体浓度 μ ($\mu\text{mol/mol}$)		6.0	30.0	160	604	
相对误差 RE (%)		0.83	3.7	0.11	1.0	

表 1-30 标准气体正确度测试数据

验证单位： 实验室6

测试日期： 2024.10.16

平行样编号		试样 ($\mu\text{mol/mol}$)				备注
		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	6.0	30.3	159.6	603.8	
	2	6.1	30.3	159.3	603.6	
	3	6.1	30.3	159.6	603.2	
	4	6.3	30.5	159.7	603.3	
	5	6.2	30.2	159.9	603.4	
	6	6.4	30.5	159.6	603.4	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.2	30.4	159.6	603.5	
标准气体浓度 μ ($\mu\text{mol/mol}$)		6.0	30.0	160	604	
相对误差 RE (%)		3.1	1.2	0.24	0.09	

表 1-31 标准气体正确度测试数据

验证单位： 实验室7

测试日期： 2024.10.16

平行样编号	试样 ($\mu\text{mol/mol}$)	备注
-------	----------------------------	----

		浓度1 (6.0)	浓度2 (30.0)	浓度3 (160)	浓度4 (604)	
测定结果 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	1	5.9	29.9	160.3	603.7	
	2	5.9	29.9	159.9	604.3	
	3	5.9	30.2	160.1	604.1	
	4	5.9	30.1	160.7	604.4	
	5	5.8	30.2	160.5	604.6	
	6	5.8	30.1	160.6	604.6	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		5.9	30.1	160.4	604.3	
标准气体浓度 μ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		6.0	30.0	160	604	
相对误差 RE (%)		2.2	0.22	0.22	0.05	

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

7家实验室的方法检出限和测定下限结果见表 1-32。

表1-32 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/m^3)	测定下限 (mg/m^3)
实验室 1	1.6	6.4
实验室 2	1.2	4.8
实验室 3	2.0	8.0
实验室 4	1.2	4.8
实验室 5	1.8	7.2
实验室 6	1.3	5.2
实验室 7	1.2	4.8

结论：7家实验室的方法检出限 $1.2 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 2.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 之间，测定下限在 $4.8 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 8.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 之间。

2.2 方法精密度数据汇总

7家实验室分别对低、中、高 4 种不同浓度的标准气体进行了 6 次重复测定，精密度汇总数据见表 1-33。

表1-33 标准气体精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 ($6.0 \mu\text{mol}/\text{mol}$)			浓度 2 ($30.0 \mu\text{mol}/\text{mol}$)			浓度 3 ($160 \mu\text{mol}/\text{mol}$)			浓度 4 ($604 \mu\text{mol}/\text{mol}$)		
	\bar{x}_i ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	S_i ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	S_i ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	S_i ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	RSD_i (%)	\bar{x}_i ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	S_i ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	RSD_i (%)
实验室 1	6.8	0.08	1.2	30.1	0.25	0.83	159.4	0.86	0.54	603.8	0.54	0.09

实验室 2	6.5	0.08	1.3	29.2	0.32	1.1	157.2	0.40	0.26	604.1	0.44	0.07
实验室 3	6.1	0.51	8.5	28.7	0.97	3.4	161.6	0.90	0.56	601.1	1.55	0.26
实验室 4	5.8	0.05	1.0	29.4	0.21	0.73	159.5	2.54	1.6	603.1	0.47	0.08
实验室 5	6.0	0.16	2.8	28.9	0.58	2.0	159.8	0.53	0.33	597.9	2.94	0.49
实验室 6	6.2	0.15	2.4	30.4	0.12	0.40	159.6	0.19	0.12	603.5	0.22	0.04
实验室 7	5.9	0.05	0.88	30.1	0.14	0.45	160.4	0.31	0.19	604.3	0.34	0.06
=	6.1			29.5			159.6			602.5		
S' ($\mu\text{mol/mol}$)	0.36			0.64			1.33			2.32		
RSD' (%)	5.8			2.2			0.83			0.38		
重复性限 r ($\mu\text{mol/mol}$)	0.6			1.3			3.1			3.7		
再现性限 R ($\mu\text{mol/mol}$)	1.2			2.2			4.7			7.3		

结论：7家实验室分别对浓度为 6.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、30.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、160 $\mu\text{mol/mol}$ 、604 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体样品的测试数据统计显示：实验室内相对标准偏差分别为 0.88%~8.5%、0.40%~3.4%、0.12%~1.6%、0.04%~0.49%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、2.2%、0.83%、0.38%；重复性限分别为 0.6 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.3 $\mu\text{mol/mol}$ 、3.1 $\mu\text{mol/mol}$ 、3.7 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限分别为 1.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、4.7 $\mu\text{mol/mol}$ 、7.3 $\mu\text{mol/mol}$ 。

7家实验室分别对焦炉排口、电厂排口、烧结进口和电厂进口实际样品进行了 6 次重复测定，精密度汇总数据见表 1-34。

表1-34 实际样品精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度1（焦炉排口）			浓度2（电厂排口）			浓度3（烧结进口）			浓度4（电厂进口）		
	\bar{x}_i (mg/m^3)	S_i (mg/m^3)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m^3)	S_i (mg/m^3)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m^3)	S_i (mg/m^3)	RSD_i (%)	\bar{x}_i (mg/m^3)	S_i (mg/m^3)	RSD_i (%)
实验室 1	9.7	1.71	18	18.7	1.60	8.5	454.2	56.0	12	1683	33.9	2.0
实验室 2	4.5	1.06	24	15.5	2.37	15	427.6	40.5	9.5	1819	72.3	4.0
实验室 3	10.3	4.29	42	26.2	1.64	6.3	438.3	41.6	9.5	1689	109.0	6.5
实验室 4	9.2	2.10	23	22.8	2.24	9.8	438.5	54.5	12	1742	29.7	1.7
实验室 5	11.3	2.45	22	18.2	2.96	16	371.8	67.1	18	1775	105.1	5.9
实验室 6	10.9	2.22	20	25.7	2.96	12	420.7	32.9	7.8	1786	15.3	0.86
实验室 7	9.6	2.00	21	26.2	2.24	8.6	373.8	29.7	7.9	1858	43.7	2.3
=	9.3			21.9			417.8			1764		
S' (mg/m^3)	2.27			4.41			32.47			64.85		
RSD' (%)	24			20			7.8			3.7		
重复性限 r (mg/m^3)	6.8			6.6			134			190		
再现性限 R (mg/m^3)	9.0			13.8			154			253		

结论：7家实验室分别对焦炉排口（平均浓度 9.3 mg/m³）、电厂排口（平均浓度 21.9 mg/m³）、烧结进口（平均浓度 417.8 mg/m³）、电厂进口（平均浓度 1764 mg/m³）实际样品的测试数据统计显示：实验室内相对标准偏差分别为 18%~42%、6.3%~16%、7.8%~18%、0.86%~6.5%；实验室间相对标准偏差分别为 24%、20%、7.8%、3.7%；重复性限分别为 6.8 mg/m³、6.6 mg/m³、134 mg/m³、190 mg/m³；再现性限分别为 9.0 mg/m³、13.8 mg/m³、154 mg/m³、253 mg/m³。

2.3 方法正确度数据汇总

使用有证标准气体或通过有证标准气体稀释配气测试所得方法正确度汇总统计数据见表 1-35。

表 1-35 标准气体测试数据汇总表

实验室号	浓度1 (6.0 μmol/mol)		浓度2 (30.0 μmol/mol)		浓度3 (160 μmol/mol)		浓度4 (604 μmol/mol)	
	\bar{x}_i (μmol/mol)	RE_i (%)						
实验室 1	6.8	13	30.1	0.22	159.4	0.40	603.8	0.03
实验室 2	6.5	7.8	29.2	2.8	157.2	1.8	604.1	0.02
实验室 3	6.1	0.83	28.7	4.3	161.6	1.0	601.1	0.48
实验室 4	5.8	4.2	29.4	1.9	159.5	0.30	603.1	0.15
实验室 5	6.0	0.83	28.9	3.7	159.8	0.11	597.9	1.0
实验室 6	6.2	3.1	30.4	1.2	159.6	0.24	603.5	0.09
实验室 7	5.9	2.2	30.1	0.22	160.4	0.22	604.3	0.05
相对误差均值 (%)	4.5		2.0		0.58		0.26	
相对误差的标准偏差 (%)	4.4		1.6		0.60		0.37	
相对误差最终值 (%)	4.5±8.7		2.0±3.2		0.58±1.2		0.26±0.74	

结论：7家实验室分别对浓度为 6.0 μmol/mol、30.0 μmol/mol、160 μmol/mol、604 μmol/mol 的标准气体样品的测试数据统计显示：相对误差分别为 0.83%~13%、0.22%~4.3%、0.11%~1.8%、0.02%~1.0%；相对误差最终值分别为 4.5%±8.8%、2.0%±3.2%、0.58%±1.2%、0.26%±0.74%。

3 方法验证结论

3.1 方法检出限、测定下限

对 7 家实验室检出限测定结果取测量数据的最高值进行修约，得到方法的检出限和测定下限。

方法检出限：2 mg/m³，测定下限：8 mg/m³。

3.2 精密度

7家实验室分别对浓度为6.0 μmol/mol、30.0 μmol/mol、160 μmol/mol、604 μmol/mol的标准气体样品进行6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为0.88%~8.5%、0.40%~3.4%、0.12%~1.6%、0.04%~0.49%;实验室间相对标准偏差分别为5.8%、2.2%、0.83%、0.38%;重复性限分别为0.6 μmol/mol、1.3 μmol/mol、3.1 μmol/mol、3.7 μmol/mol;再现性限分别为1.2 μmol/mol、2.2 μmol/mol、4.7 μmol/mol、7.3 μmol/mol。

7家实验室分别对焦炉排口(平均浓度9.3 mg/m³)、电厂排口(平均浓度21.9 mg/m³)、烧结进口(平均浓度417.8 mg/m³)、电厂进口(平均浓度1764 mg/m³)实际样品进行6次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为18%~42%、6.3%~16%、7.8%~18%、0.86%~6.5%;实验室间相对标准偏差分别为24%、20%、7.8%、3.7%;重复性限分别为6.8 mg/m³、6.6 mg/m³、134 mg/m³、190 mg/m³;再现性限分别为9.0 mg/m³、13.8 mg/m³、154 mg/m³、253 mg/m³。

3.3 正确度

7家实验室分别对浓度为6.0 μmol/mol、30.0 μmol/mol、160 μmol/mol、604 μmol/mol的标准气体样品进行6次重复测定,相对误差分别为0.83%~13%、0.22%~4.3%、0.11%~1.8%、0.02%~1.0%;相对误差最终值分别为4.5%±8.8%、2.0%±3.2%、0.58%±1.2%、0.26%±0.74%。

验证结果表明,本方法具有较好的重复性和再现性,方法检出限、精密度和正确度各项特性指标达到预期要求。