

附件三：

**《固定污染源废气 二氧化硫的测定 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 非分散红外吸收法》**

**标准编制组**

**二〇一〇年六月**

# 目 录

<b>1 项目背景</b>	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
<b>2 标准制修订的必要性分析</b>	1
2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害	1
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	2
2.3 污染物分析方法的最新进展	2
<b>3 国内外相关分析方法研究</b>	4
3.1 相关分析方法研究	4
3.2 国外相关分析方法研究	5
3.3 国内相关分析方法研究	6
<b>4 标准制修订的基本原则和技术路线</b>	6
4.1 标准制订的基本原则	6
4.2 标准的适用范围和主要技术内容	7
4.3 标准制修订的技术路线	7
<b>5 方法研究报告</b>	9
5.1 方法研究的目的	9
5.2 方法原理	9
5.3 试剂和材料	11
5.4 仪器和设备	11
5.5 样品	11
5.6 分析步骤	12
5.7 结果计算	12
<b>6 方法验证</b>	13
6.1 方法验证方案	13
6.2 方法验证过程	13
<b>7 标准主要技术内容的解释</b>	14
<b>8 相关分析方法</b>	15
<b>9 对实施本标准的建议</b>	15

# 《固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

为配套环境保护部“三大体系”能力建设工作的开展，完善分析方法标准体系，环境保护部 2008 年环办函[2008]44 号下达了制定《废气中二氧化硫的测定 非分散红外法》（项目统一编号：1207.16）分析方法标准的任务，由中日友好环境保护中心环保部标准样品研究所承担标准制订工作。

### 1.2 工作过程

《废气中二氧化硫的测定 非分散红外法》分析方法标准项目计划下达后，中日友好环境保护中心环保部标准样品研究所成立了标准编制组，并立即开展了前期调研工作。标准编制组主要调查了废气中二氧化硫非分散红外法的国内外发展情况，结合国内环境大气监测需求初步确定方法适用范围、方法测量范围等，与相关单位进行了合作意向的商讨。在此基础上，编写了标准的开通论证报告和标准草案。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

#### （1）污染物项目的基本理化性质

二氧化硫(SO<sub>2</sub>)是具有辛辣及窒息性气体的无色气体，是空气中最重要的一种含硫污染物，熔点-72.7℃，在水中的溶解度为 8.5%（25℃）。空气中的 SO<sub>2</sub>除来自微生物、火山活动等自然因素外，主要人为来源是煤炭、石油的燃烧，其次是金属冶炼和含硫工业生产过程。我国煤的含硫量为 0.5%-6.0%，燃烧产生的 SO<sub>2</sub>约占总排放量的 80%，是构成空气煤烟型污染的主要污染物。

#### （2）污染物项目的环境危害

二氧化硫的环境危害主要表现在对植物、人体健康、生态环境的等的侵害，形成的酸雨危害森林、土壤、农作物及建筑物。对植物危害主要通过气孔进入植物内部，导致叶片褪绿或叶脉间出现褐色斑块，损害植物的正常生长和造成减产。二氧化硫对人体的危害与毒理作用更突出，二氧化硫及其衍生物对人体呼吸器官及其他多种器官均有毒理作用，是一种具有多种毒理作用的全身性毒物。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。急性中毒：轻度中毒时，发生流泪、畏光、咳嗽，咽、喉灼痛等；严重中毒可在数小时内发生肺水肿；极高浓度吸入可引起反射性声门痉挛而致窒息。皮肤或眼接触发生炎症或灼伤。慢性影响：长期低浓度接触，可有头痛、头昏、乏力等全身症状以及慢性鼻炎、咽喉炎、支气管炎、嗅觉及味觉减退等，部分人群还会出现牙齿酸蚀症。

大量科研结果表明，空气污染与儿童及成年人呼吸健康在统计上有显著相关性，同时与儿童肺功能指标的异常率增大密切相关。其中儿童哮喘与二氧化硫污染呈显著正相关，严重的空气污染可使儿童肺功能发育等产生不良影响。二氧化硫易溶于水并且会形成亚硫酸，这反应物会刺激眼和鼻粘膜，而且具有腐蚀性，所以它对人体呼吸道有很大的危害，重者呼吸功能会严重受损。

二氧化硫在一定的条件下可被氧化成硫酸雾，并且它是形成酸雨的主要原因，而酸雨会危害人体健康、腐蚀建筑材料、破坏生态系统，对社会经济造成的巨大损失，是我国空气污染危害的一个重要方面。目前我国酸雨呈急速蔓延之势，成为继欧洲、北美之后世界第三重酸雨区。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

环境监测是环境保护工作的基础，环境监测数据是制定环境标准、编制法规、评定效益、对环境进行综合整治、实行宏观调控和管理的重要依据，目前，我国已将二氧化硫作为污染源减排考核指标，因此，固定污染源排气中二氧化硫指标监测数据的准确性显得尤为重要。

《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)共规定了 33 种大气污染物的排放浓度限值，二氧化硫作为主要控制指标，在新污染源二氧化硫排放限值的最高允许排放浓度为  $960\text{mg/m}^3$  (硫、二氧化硫、硫酸和其它含硫化合物生产)， $550\text{ mg/m}^3$  (硫、二氧化硫、硫酸和其它含硫化合物使用)；《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271-2001)规定了燃气锅炉的二氧化硫排放限值的最高允许排放浓度为  $100\text{ mg/m}^3$ ，燃油锅炉（轻柴油、煤油）的二氧化硫排放限值的最高允许排放浓度为  $500\text{ mg/m}^3$ ，燃煤锅炉的二氧化硫排放限值的最高允许排放浓度为  $900\text{ mg/m}^3$ ；现行的各行业大气污染物排放标准都对二氧化硫的排放限值作出了规定。

## 2.3 污染物分析方法的最新进展

二氧化硫的分析测量可分为两种：短期测定和连续测定。短期测定反映二氧化硫短时间的排放状态，主要应用于环境监测部门的污染源监督性监测、环境应急和预警监测；连续测定是对二氧化硫作长期、连续在线的监测，反映二氧化硫在某段期间的排放状况，目前主要应用于国家实施总量控制项目的重点污染源的排放监测以及工业实施在线检测过程中。在短期测试中使用的仪器设备主要有采样器、恒电位电解法二氧化硫测定仪、电导率法二氧化硫浓度测试仪、碘量法二氧化硫浓度测试仪。在长期测试使用的测量仪器设备主要有：热管采样直接测试烟气中二氧化硫浓度连续监测系统、稀释采样测定稀释后气体中二氧化硫浓度连

续监测系统、直接将检测探头插入被测介质中测试二氧化硫浓度连续监测系统。

#### (1) 定电位电解法二氧化硫浓度测量仪

便携式定电位电解法二氧化硫浓度测量仪是一种小型、轻便、便于携带的快速测试二氧化硫浓度的仪器。仪器核心部件是二氧化硫传感器，当待测气体介质进入传感器气室，通过渗透膜进入电解槽，使在电解液中被扩散吸收的二氧化硫在规定的氧化电位下进行定电位电解，根据电解电流求出二氧化硫浓度，当工作电极达到规定的电位时，被电解质吸收的二氧化硫发生氧化反应，产生电解电流，在一定范围内其大小与二氧化硫浓度成正比。由于定电位电解法二氧化硫测试仪具有小型、轻便、快捷等优点，在我国应用较多。但我国二氧化硫测试仪中传感器还不过关（主要是精度、寿命、设计、工艺水平、规格等）大部分需引进进口传感器，所以二氧化硫传感器的研制仍是科技开发人员的一个课题。

#### (2) 电导率法二氧化硫浓度测试仪。

电导率法二氧化硫浓度测量仪的工作原理是利用溶液在温度恒定时，有与其浓度相对应的电导率。当该种溶液吸收气体或与气体发生反应时，其电导率发生变化，测出电导率从而求出气体浓度二氧化硫测试仪所用溶液为硫酸酸性双氧水溶液或碘溶液，吸收气体介质中的二氧化硫，二氧化硫被双氧水或碘氧化成硫酸，然后由标准电极（铂电极）和工作电极测出溶液增加的电导率从而求出二氧化硫浓度。该种仪器的电极可长期使用，仪器出厂前，需用二氧化硫标准气体进行标定，但不能一标永逸，凡是当吸收液的电导率与标定时吸收液的电导率相差较大时，必须重新标定，且采样管必须加热使用。自 1997 年，仪器在小型化、自动化、智能方面取得很大的进展，实现了自动加液、自动清洗电极和吸收瓶、自动采样，具有显示二氧化硫浓度测量结果和数据存储的功能。

#### (3) 碘量法二氧化硫浓度测量仪

碘量法二氧化硫浓度测量仪是在采样前把淀粉指示剂加入碘标准溶液中，采样过程中生成  $\text{SO}_3^{2-}$  与碘发生反应，使溶液由蓝色变成无色，达到反应终点。通过控制吸收液的温度和气体介质中二氧化硫与吸收液中碘的反应时间（3~6min）以及采样气体流量，防止碘挥发损失，保证准确的测量结果。另外采样器是利用间接碘量法，利用溶液吸收二氧化硫，然后加淀粉指示剂，最后由碘标准溶液滴定至蓝色终点。

#### (4) 非分散红外二氧化硫分析仪

利用二氧化硫在红外区域（ $7.3\mu\text{m}$ ）四周的光吸收进行浓度测量，当一束恒定的  $6.82\sim 9\mu\text{m}$  的红外光通过含有二氧化硫气体的介质时，被二氧化硫吸收，光通量被衰减，测出衰减光速能量，即可求出二氧化硫的浓度。测量时应注重影响测量精度的干扰因素，应除去待测样品中二氧化碳气体和水蒸气。这种仪器的特点是直接测量二氧化硫的浓度，对样品气体加热保温、多级除尘、多级除湿，方法不会受排气取样流量的影响，但样品气体输送距离不能太长，否则影响测量精度。

#### (5) 紫外荧光二氧化硫分析仪

该方法测量二氧化硫的原理是当 220nm 的紫外光照射到二氧化硫气体后，二氧化硫分子吸收紫外光的能量受激发从高能级返回基态时发出荧光，荧光强度的大小反映出二氧化硫的浓度。当 220nm 的紫外光强恒定时，通过测量荧光强度的大小即可求出被测气体介质中二氧化硫的含量。这种方法可长距离输送气体介质，不用加热保温，易于维护治理，技术要害点是如何保证 220nm 的紫外光强恒定。另外，防止微尘堵塞以及衡释比发生变化。这种产品在国内具有较高的开发价值。

#### (6) 非分散红外和紫外跨烟道在线二氧化硫分析仪

此方法工作原理是由二氧化硫在  $7.3\ \mu\text{m}$  的红外光或 280nm~320nm 的紫外光吸收定量，其主要干扰是烟气中对红外或紫外光有吸收的气体，防止光学探头污染，其特点是非接触测量，无须用标准气体对仪器进行校正。

测定结果表明，直接碘量法、间接碘量法、定电位电解法、电导率法之间不存在系统误差。二氧化硫连续监测仪的测量原理有以下几种：溶解电导率法、非分散红外吸收法、紫外吸收法、紫外脉冲荧光法、火焰光度检测法、定电位电解法。目前普遍应用的有非分散红外吸收法、紫外脉冲荧光法和紫外吸收法。

对被测量含有二氧化硫气体介质的处理方法有三种：热管抽气采样法、稀释采样法、在线法。第一种方法适用于非分散红外吸收法，直接测量气体介质中二氧化硫的浓度被测气体介质被除尘，通过加热保温采样管，加热温度高于  $120^{\circ}\text{C}$ ，防止水气结露造成二氧化硫的损失，经多级除湿，进入检测器进行测量；第二种方法是将纯净的空气（不含粉尘、颗粒物  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和水蒸气）由空气压缩机送到探头，与进入探头的气体介质按一定的比例进行衡释混合，稀释比例为 10:1~300:1。稀释后样品的露点温度很低，即使是严冬气体也不会结露，不需加热保温。在线法是将一束红外或紫外光直接照射被测气体介质，利用二氧化硫的特征吸收光谱进行测量。第一种方法日本采用，后两种欧、美多采用，我国尚未见成型产品。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 相关分析方法研究

目前，国内外测定废气中二氧化硫的浓度的分析方法主要包括碘量法、溶液电导率法、紫外荧光法、非色散红外线吸收法、库化滴定法、火焰光度检测法等六种方法，其方法的原理和特定比较见表 1 所示。

## 1 国内外二氧化硫分析方法的比较

方 法	原 理	特 点	测定范围 (mg/m <sup>3</sup> )
碘量法	烟气中的二氧化硫被氨基磺酸铵混合溶液吸收,用碘标准溶液滴定	准确可靠,已广泛应用,但是操作复杂,H <sub>2</sub> S等还原性物质对测定结果影响比较大,分析样品的时间比较长	100~6000
溶液电导率法	以一定比例使废气和吸收液(硫酸酸性的H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 溶液)接触,测定吸收液的电导率变化,连续的测定废气中的二氧化硫浓度	设备费较低,易于推广,抗干扰性能较差,日常维护管理较麻烦	5~2000
非色散红外吸收法	将试样气体导入气体池,用选择性检测器测定SO <sub>2</sub> ,在7.3μm附近的红外线吸收,即可连续地测定SO <sub>2</sub> 的浓度	此法不需要配置溶液,维护管理简单,适用于水分和CO <sub>2</sub> 影响可以忽略的场合	6~11200
紫外荧光法	将试样气体导入气体池,在280~320nm附近对SO <sub>2</sub> 的紫外吸收量变化进行光电测定,即可连续地求得SO <sub>2</sub> 的浓度	此法系干法操作,维护方便,但需消除NO <sub>2</sub> 干扰。	15~3000
火焰光度检测法	将试样气体导入富氢火焰中,SO <sub>x</sub> 将在394nm附近产生特征波长的光,测定它的发光强度,即可连续的测得SO <sub>2</sub> 的浓度	此法检测灵敏度很高,不仅可测SO <sub>2</sub> 浓度,也可测SO <sub>x</sub> 的总量和H <sub>2</sub> S等,除磷氧化物外其它物质几乎不干扰	10~1500
定电位电解法	将试样气体导入电解池,对电解液中扩散吸收的SO <sub>2</sub> 进行定比电位电解,测定其电解电流,即可连续地求得SO <sub>2</sub> 的浓度	此法装置便于携带,但具有湿法操作在维护管理上方便。H <sub>2</sub> S、NO <sub>2</sub> 浓度高时有干扰,当其可忽略或可消除影响时,可用此法	15~11440

## 3.2 国外相关分析方法研究

固定污染源排气中二氧化硫非色散红外分析方法是污染源在线监测的一种,国际标准化组织、英国、日本等国家、地区和国际组织制定了相关的标准或法规,见表2。

表2 国外相关分析方法标准或法规

国家、地区或组织	法规或标准名称	法规或标准编号	适用范围	主要内容
国家标准化组织(ISO)	固定污染源-二氧化硫浓度的测定-自动测量方法	ISO 7935-1992	燃煤、燃油垃圾焚烧、硫酸回收等烟气中二氧化硫的测定	非色散红外法是自动测量方法的其中一种,规定了气体分析仪的检出限、方法原理、干扰物质的影响、仪器性能指标等内容
英国	固定污染源-二氧化硫浓度的测定-自动测量方法	BS 6069-4.4: 1993		
日本	自动监测系统和分析检测烟气中二氧化硫	JIS B 7981:2002		
美国	固定污染源排放气中二氧化硫的测定-仪器分析仪	40 CFR, Part 60, Appendix A, Method 6C, 2004.		
法国	二氧化硫排放气体的定量分析 非色散红外吸收法	NF X20-351-1975	本方法适用于烟气排放管道中二氧	标准中包括适用范围、干扰、设备及材料、采样与保存、

中国台湾	排放管道中二氧化硫抽取式自动检测方法—非分散性红外光法、紫外光法、萤光法	中华民国 94 年 11 月 2 日环署检字第 0940088132 号公告	化硫的测定	步骤等内容
------	--------------------------------------	--	-------	-------

### 3.3 国内相关分析方法研究

固定污染源排气中二氧化硫的测定,国内已发布《固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法》(HJ/T 56-2000)和《固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法》(HJ/T 57-2000)两个标准方法。

表 3 国内相关分析方法标准

标准名称	标准编号	适用范围	主要内容
固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法	HJ/T 56-2000	本标准制定了碘量法测定固定污染源中二氧化硫浓度以及测定二氧化硫排放速率的方法	标准中包括方法原理、测定范围、影响因素、采样、测定步骤等内容
固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法	HJ/T 57-2000	本标准制定了定电位电解法测定固定污染源排气中二氧化硫浓度及其排放总量的测定方法。制定过程中,参考了国内、外有关测试仪器的技术指标及企业标准	标准中包括方法原理、测定范围、仪器测定的操作步骤等内容

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

我国环境保护标准制修订管理办法规定了标准制修订工作遵循的基本原则:以科学发展观为指导,以实现经济、社会的可持续发展为目标,以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据,通过制定和实施标准,促进环境效益、经济效益和社会效益的统一;有利于保护生活环境、生态环境和人体健康;有利于形成完整、协调的环境保护标准体系;有利于相关法律、法规和规范性文件的实施;与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应,具有科学性和可实施性,促进环境质量改善;以科学研究成果和实践经验为依据,内容科学、合理、可行;根据本国实际情况,可参照采用国外相关标准、技术法规;制订过程和技术内容应公开、公平、公正。

本标准的制定以《空气和废气监测分析方法》(第四版)中二氧化硫的非分散红外分析方法为基础,针对该方法存在的缺陷和不足,通过实验室验证和多个实验室之间的数据比对,制订符合我国现阶段分析能力的二氧化硫分析方法,满足环境管理对二氧化硫监测工作的需要。



本标准在遵循上述原则基础上还满足下列要求：

(1) 符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》要求；

(2) 符合《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的规定；

(3) 符合《环境检测分析方法标准制定技术导则》（HJ/T 168-2010）的要求；

(4) 制定订后的标准方法应满足相关环境保护标准要求。参考《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）及重点行业污染物排放标准规定的二氧化硫浓度限值，本标准的检出限应能够满足环境污染物二氧化硫排放监测工作的需要。

## 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于火电、锅炉、钢铁等行业固定污染源废气有组织排放的二氧化硫非分散红外测定法，还适用于固定污染源废气有组织排放中二氧化硫的应急监测和在线监测。

本标准采用采样管采集废气，然后再通过烟尘过滤器、汽水分离器进行预处理，由泵抽入二氧化硫非分散红外分析仪进行定量分析。

## 4.3 标准制修订的技术路线

(1) 查阅期刊文献、国内和国际标准化组织的标准文本。

(2) 完成标准的开题报告提交环境保护部科技标准司，组织专家论证会，确定标准存在的主要问题，对比国际标准与现有国家标准的具体内容，确定标准的内容；

(3) 参照有关的基础标准或者规范技术要求，编制国家标准文本草案，同时编制标准文本制订的说明。提交标准文本和编制说明的征求意见稿；

(4) 征求意见稿上报环境保护部科技标准司，向国务院有关部门、环境保护相关机构、科研院所、大专院校等公开征求意见；

(5) 汇总回复意见，针对意见对草案文本和编制说明进行完善。提交标准文本和编制说明的送审稿；

(6) 召开标准审议会，进行技术和格式审查。

(7) 按照审议会专家意见修改，形成标准和编制说明报批稿，经行政审查合格后正式发布。

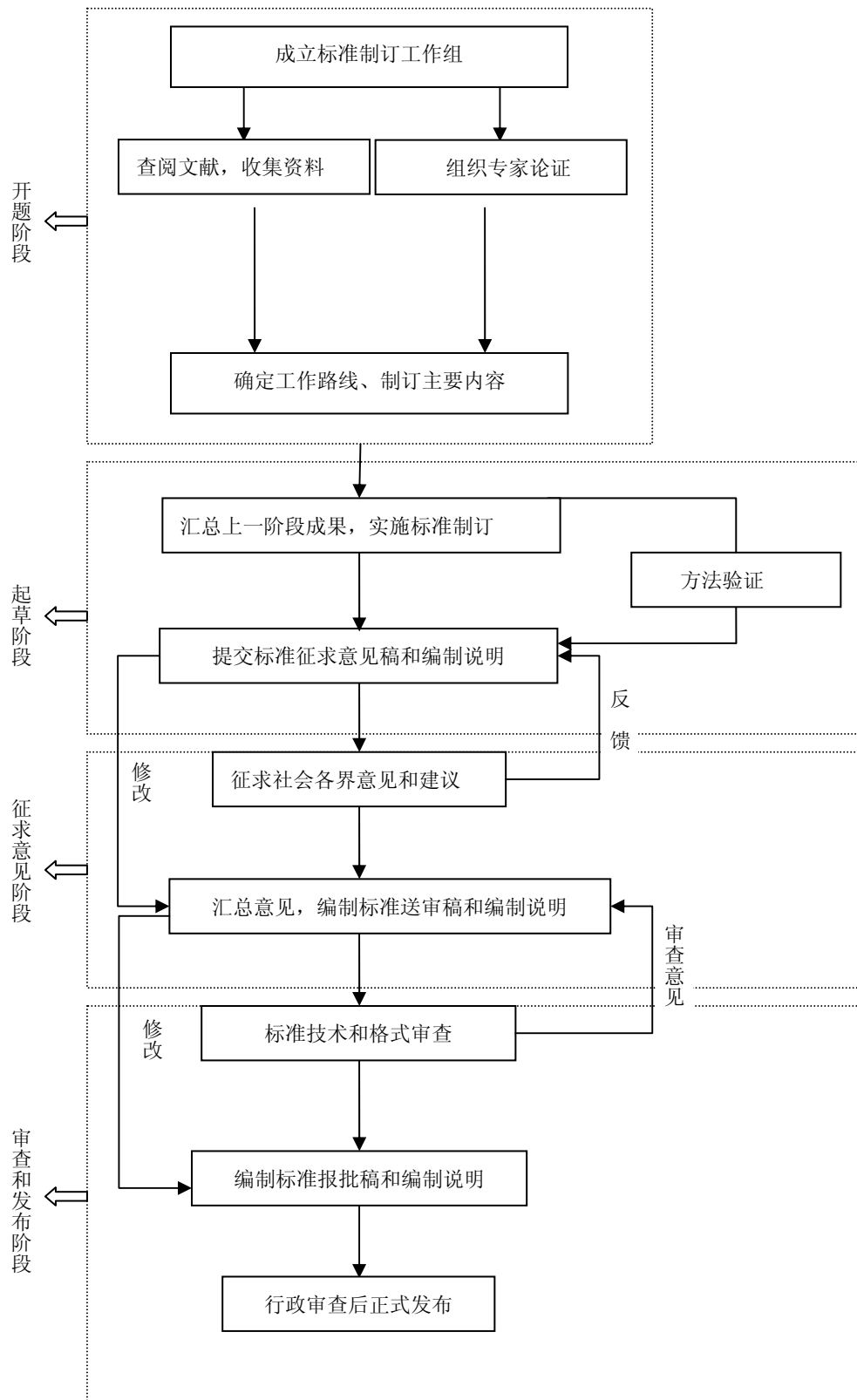


图 1 标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目的

(1) 本标准规定了固定污染源废气中有组织排放的二氧化硫非分散红外测定法，还适用于大气固定污染源有组织排放中二氧化硫的应急监测和在线监测。

(2) 通过本标准的制订，使监测方法的检出限、精密度、准确度等满足污染物排放标准中二氧化硫的测定要求。

我国《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)对“新污染源大气污染物排放限值 二氧化硫最高允许排放浓度为 $960\text{mg/m}^3$  (硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物生产)， $550\text{mg/m}^3$  (硫、二氧化硫、硫酸和其他含硫化合物使用)”，正在修订的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2003)对“火力发电锅炉二氧化硫排放浓度规定的排放限值为 $35\text{--}400\text{mg/m}^3$ ”，其他行业的污染物排放标准固定污染源排气中二氧化硫规定的浓度限值也大致在 $35\text{--}960\text{mg/m}^3$ 范围内。对于固定源排气中二氧化硫非色散红外法目前国外已有相应的标准方法，国内《空气和废气监测分析方法》(第四版)中为B类方法。

### 5.2 方法原理

(1) 二氧化硫气体对红外光谱具有选择性的吸收，尤其是在 $6.82\sim 9\mu\text{m}$ 范围内，吸收关系遵循朗伯—比尔定律(Lambert—Beer)定律。当一束光强为 $I_0$ 的平行红外光入射到气体介质时，由于二氧化硫气体的选择性吸收，其出射光的光强衰减为 $I$ ，吸收关系用公式表示为：

$$\ln I = -KCL \ln I_0$$

式中： $I$ 表示红外光被气体吸收后的光强度； $I_0$ 表示红外光入射光强度； $C$ 表示气体的浓度； $L$ 表示红外光通过气室的长度； $K$ 表示气体的吸收常数。

当仪器气室长度 $L$ 为一定值时，从公式可以看出，光强度 $I$ 的对数 $\ln I$ 与气体浓度 $C$ 成正比关系。

(2) 二氧化硫非色散红外气体分析仪检测仪由光源、光学过滤器、样气检测腔、比较检测腔、检测器、放大器以及显示器组成。

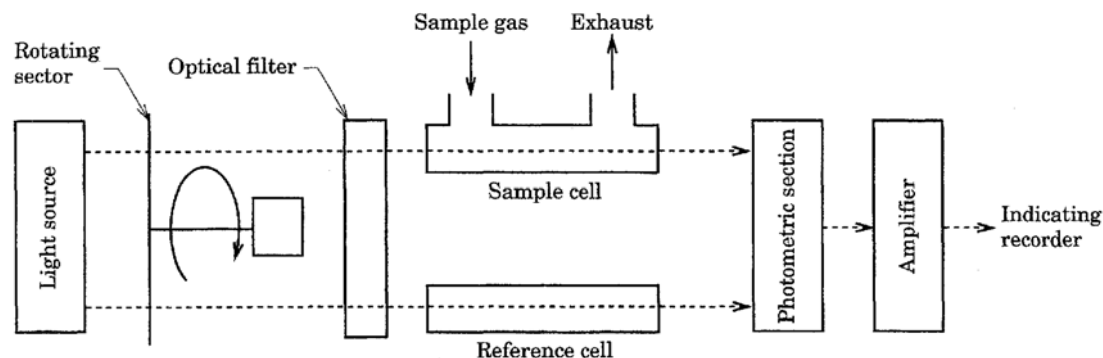


图2 双光束型非色散红外气体分析仪

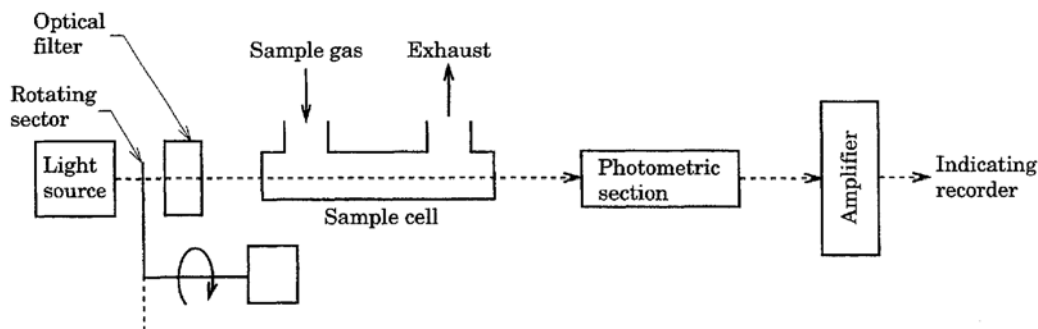


图3 单光束型非色散红外气体分析仪

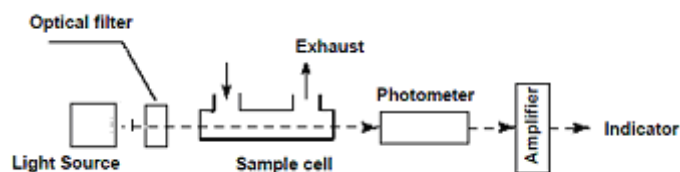


图4 流体调制方式的检测仪

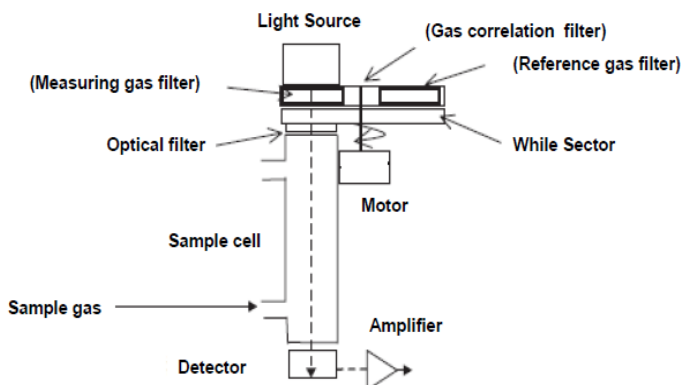


图5 气体过滤器相关法的构造

- (1) 光源：原则为镍铬电热丝、碳化硅等电阻通过电流而加热发光的物体。
- (2) 旋转板：旋转板是将样气光束和比较光束按一定周期予以遮断，进行光学调制，以交互遮断或同时遮断的形式实施。还有在同一检测腔内交替通入样气和比较气体的流体调制方法来代替带有旋转板的光学调制方法。此外尚有如图2所示，旋转封存有样气和比较气体的腔体，利用光束通过样气过滤器和比较气体过滤器信号的差值来进行检测的方法。
- (3) 光学过滤器：光学过滤器是气体过滤器和固定过滤器中的任意一种或者是利用组合方式的器件。
- (4) 样气检测腔：样气检测腔具有通入样气并由两端的透明窗透过光束的结构器件。
- (5) 比较检测腔：与样气检测腔具有同样结构的，并在腔内封入氩气或氮气的器件。需要注意的是单光束检测仪不用比较检测腔。
- (6) 检测器：接受通过检测腔的光束，根据样气中检测成分的浓度而产生信号。选择

性检测器或者是光学过滤器和非选择性检测器组合的器件。干涉影响的补偿检测器是必要的。（选择性检测器：用适当气压封入检测成分或者是可替换气体的气动检测器，有电容式传感器或者是热式流量计等。非选择性检测器：有热敏电阻辐射计、热电型等热检测素子或者是硫化铅，硒化铅等半导体型检测素子。）

（7）放大器：将来自检测器的微弱信号放大，使得显示计动作，或者是必须将信号放大到可以传送的水平。

（8）显示器：将输出信号或检测成分的浓度显示出来。

### 5.3 试剂和材料

（1）高纯氮气作为非色散红外气体分析仪零点校准的零气，应满足GB 8979的要求，氮气的含量应大于99.99%，氮气中二氧化硫的含量不超过 $0.3\text{mg/m}^3$ ，以防止对分析结果的影响。

（2）二氧化硫标准气体用于校正仪器，应为国家认证的环境气体标准样品，不确定度小于2%，以满足分析结果精度和准确度的要求。使用的二氧化硫标准气体浓度应达到仪器满量程的40~60%，也可使用通过校准的气体稀释器对高浓度的二氧化硫气体标准样品进行配制。

### 5.4 仪器和设备

（1）非分散红外法二氧化硫气体分析仪：抗干扰：对CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO等杂质的干扰误差应小于满刻度的±2%；精确度：±1%（满刻度）；其他仪器性能指标应符合HJ/T 75和HJ/T 76的有关要求。

（2）采样管：采样管可用硬质玻璃、聚四氟乙烯等材质的管料。采样管在使用时应加热以防止样品中水分冷凝。

（3）样品传输管线：可用聚四氟乙烯等材质的管料。

（4）抽气泵：密封隔膜泵或具有同等效果的其他泵。

（5）样品流量控制：含控制阀及浮子流量计或相当的装置，采样流量固定在±10%以内。

（6）除湿装置：通常采用气体吸收瓶中填装玻璃棉，依靠烟气冷却凝结水分除湿，也可采用以空气冷却、电子冷却、半透膜等原理的除湿装置除湿。

（7）颗粒物过滤器：为防止颗粒物进入测量系统，延长仪器的使用寿命，在管路内或在除湿装置后联接的过滤器。颗粒物过滤器可采用硼砂、石英棉、玻璃纤维等材料制造。

### 5.5 样品

按GB/T 16157-2001的要求，设置采样位置和采样点，将采样探头插入排气筒采样点位置，以仪器规定的采样流量自动采样，用排气筒中的气体清洗采样管2~3次，再通过采样预处理器的烟尘过滤器、汽水分离器。通入仪器的气体应是经过预处理的气体，以保障仪器的测量精度和使用寿命。抽取烟气进行测定，待仪器读数稳定后即可读数。

采样管及除湿装置在采样前应加热至 120℃ 以上，防止样品中的水分在采样管路中遇冷冷凝。样品气体在进入分析仪前应进行过滤，以除去样品气中的颗粒物。

## 5.6 分析步骤

### (1) 仪器零点的校准

开启仪器泵电源开关，预热，将高纯氮气（4.1）经相应的减压阀和流量调节器，以仪器规定的流量，通入仪器的进气口，待仪器指示稳定后，进行仪器的零点校准。如果测量浓度较高的气体样品时，可用新鲜的空气进行零点的校准。

### (2) 仪器的校准

以一定浓度的二氧化硫标准气体（4.2）为基准，对仪器的各量程范围进行校准，校准气浓度应选择在满量程的 40~60% 范围内，非色散红外法二氧化硫分析仪灵敏度随时间变化，为保证测试精度，仪器每三个月校准一次。

### (3) 样品的测定

连接带加热和除湿装置的采样管与仪器进气孔，把采样管插入烟道采样点位，开动抽气泵，以仪器规定的采样流量连续自动采样，用烟气清洗采样管道，抽取烟气进行测定，待仪器读数稳定后即可记录分析仪读数，同一工况下应连续测定三次，取平均值作为测量结果。按照 GB/T 16157-1996 中 7.1~7.5 的规定测定排气流速。

## 5.7 结果计算

### (1) 排气流量的测定与计算

按照 GB/T 16157-1996 中 7.6 的规定计算标准状况下干排气流量  $Q_{8n}$  ( $m^3/h$ )。

### (2) 大气固定污染源有组织排放中二氧化硫的浓度 ( $mg/m^3$ ) 按下式计算：

$$\rho (SO_2, mg/m^3) = 2.86 \times C$$

式中：  $\rho$  ——标准状况下干烟气二氧化硫浓度， $mg/m^3$ ；

$C$  ——被测气体中二氧化硫浓度， $\mu mol/mol$ ；

2.86 ——二氧化硫浓度换算为标准状态下质量浓度的换算系数。

计算结果保留三位有效数字。

### (3) 二氧化硫排放速率的计算

$$G (SO_2, kg/h) = \rho \times Q_{8n} \times 10^{-6}$$

式中：  $G$  ——二氧化硫排放速率， $kg/h$ ；

$\rho$  ——干排气中二氧化硫浓度， $mg/m^3$ ；

$Q_{8n}$ ——标准状况下干排气流量， $m^3/h$ 。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 方法验证实验室的基本情况

《固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外法》方法验证参加单位有国家环境分析测试中心、北京市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、上海市宝山区环境监测站、北京化工大学、环境保护部标准样品研究所。协作验证实验样品、标准样品由环境保护部标准样品研究所提供。

#### 6.1.2 方法验证的方案

根据 ISO 7935-1992，废气中二氧化硫的质量浓度是随着时间变化、废气管道中的废气转移至气瓶等容器时，废气不可能保持原有的性质等因素，在重复的工况条件下测定一台非色散红外二氧化硫气体分析仪的相对标准偏差是不可能的，尽管商业二氧化硫标准气体作为校准气不可能包括实际气体中所有物质，也不可能包含所有可能得影响物质，但本验证时实验采用模拟烟气的标准样品及氮气中二氧化硫标准样品进行方法验证。

在本方法验证过程中，本标准的方法验证方案主要包括三个方面：

(1) 根据 ISO 7935-1992 和 HJ/T 168 的有关要求，本标准采用高纯氮气（零气）和浓度为  $0.38\mu\text{mol/mol}$  样品进行平行测定 30 次，统计分析方法的检出限及测定下限。

(2) 根据 ISO 7935-1992 的要求，配制了三瓶不同浓度水平的模拟烟气，组分主要包括一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳等，在每个验证实验室进行测定，根据测量结果对分析方法精密度的统计。

(3) 本标准为了考察方法的准确度，配制了三个不同浓度水平的氮气中二氧化硫标准样品，根据每个验证实验室的检测数据计算相对标准偏差。

### 6.2 方法验证过程

(1) 方法检出限和测定下限采用两种方法进行评价，一是按照 ISO 7935-1992，仪器方法检出限为  $0.57\sim 3.5\text{ mg/m}^3$ ，测定下限为  $3\sim 10\text{ mg/m}^3$ ；二是按照 HJ 168-2010，仪器方法检出限为  $0.77\sim 1.3\text{ mg/m}^3$ ，测定下限为  $4\sim 6\text{ mg/m}^3$ 。通过实验，本标准将非色散红外吸收方法的检出限为  $3\text{ mg/m}^3$ ，测定下限为  $10\text{ mg/m}^3$ 。

(2) 6 个实验室对浓度水平为  $20\mu\text{mol/mol}$ 、 $40\mu\text{mol/mol}$ 、 $100\mu\text{mol/mol}$  的统一模拟烟气体样品进行了平行 6 次的精密度测试，测定平均值分别为  $22.4\mu\text{mol/mol}$ 、 $40.6\mu\text{g/L}$ 、 $93.6\mu\text{g/L}$ ；实验室内相对标准偏差分别为：0.4%-3.4%，0.3%-1.8%，0.11%-0.81%；实验室间相对标准偏差分别为 2.99%、1.01%、0.28%；重复性限  $r$  分别为  $0.94\mu\text{mol/mol}$ 、 $0.97\mu\text{mol/mol}$ 、 $1.06\mu\text{mol/mol}$ ；再现性  $R$  分别为  $2.06\mu\text{mol/mol}$ 、 $1.46\mu\text{mol/mol}$ 、 $1.24\mu\text{mol/mol}$ 。

(3) 6 个实验室对浓度水平为  $51.05\mu\text{mol/mol}$ 、 $222.24\mu\text{mol/mol}$ 、 $490.42\mu\text{mol/mol}$  的国

家标准样品进行测定，相对误差分别为：0~1.47%、0.05~0.86%、0.10~0.66%；相对误差的最终值为：0.51%±1.08%、0.43%±0.62%、0.31%±0.44%。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。

## 7 标准主要技术内容的解释

### (1) 干扰及消除

标准编制组考察了烟气中各种干扰物质的红外吸收，如图 6。

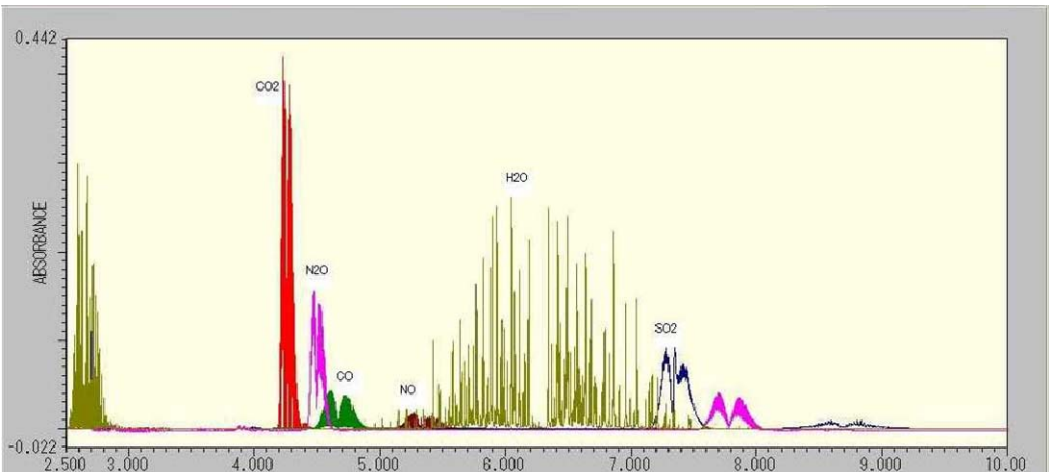


图 6 烟气中部分气体物质的红外吸收光谱图

从图中可知，非色散红外吸收法烟气中的二氧化碳、一氧化碳、氮氧化合物对二氧化硫的测定干扰是比较小的，并通过了实验室验证。而烟气中的水含量是影响二氧化硫测定的主要干扰物。

表 4 便携式光学烟气分析仪在低浓度 SO<sub>2</sub> 高湿度样气条件下的测试系统误差

采样方式 (加热/非加热)	烟气条件 SO <sub>2</sub> 浓度	湿度 10%	湿度 20%	湿度 30%
		模拟一般燃烧烟气	模拟湿法脱硫装置出口	模拟液体喷淋脱硫装置出口
加热采样 (使用前处理单元 3 级冷却除湿)	10μmol/mol	1.50%	1.8~1.9%	2.0~2.5%
	20μmol/mol	1.0~1.1%	1.7~1.8%	2.0~2.2%
非加热采样 (1 级冷却除湿)	10μmol/mol	1.2~1.5%	2.0~2.7%	3.4~4.5%
	20μmol/mol	1.5~1.8%	2.3~3.4%	4.3~4.5%

室温下样品中的含水量低于饱和湿度时对测定结果无干扰，但更高的含湿量对测定结果有负干扰，采取除湿装置和电子冷却器对气体样品进行除湿处理是可以消除高湿度对测定结果的干扰。

(2) 应采用烟尘过滤器将气体试样中的灰尘完全过滤，若烟尘堵塞会影响采用气体的流速，采气流速的变化直接影响仪器的测试读数。

(3) 试样气体中含有三氧化硫等气雾时，应采用滤雾器及冷凝器将气雾过滤。

(4) 试样气体的温度为 0~50℃，不得将高温气体直接导入仪器中。



## 8 相关分析方法

2006 年 12 月，环保部标准样品研究所配合中国合格评定国家认可委员会开展了空气中二氧化硫检测能力验证计划（CNAL T0268）。此次能力验证计划共有 59 个实验室报告了监测结果，其中环境监测站的实验室共 52 个，采用了非色散红外法、紫外荧光法、气相色谱法、定电位电解法等方法。本标准还采用标准样品对碘量法进行了方法比较，各种分析方法的比对结果见表 4，从表 4 中可以知非色散红外法与其他方法是可以比对的。

表 4 相关分析方法的比对

分析方法	检测结果	标准值	相对标准偏差(%)
非色散红外法	34.5 $\mu$ mol/mol	34.6 $\mu$ mol/mol	0.3%
定电位电解法	31.8 $\mu$ mol/mol	31.7 $\mu$ mol/mol	0.4%
紫外荧光法	31.3 $\mu$ mol/mol	31.7 $\mu$ mol/mol	1.3%
气相色谱法	31.4 $\mu$ mol/mol	31.7 $\mu$ mol/mol	0.9%
碘量法	1.978%	1.986%	0.4%

## 9 对实施本标准的建议

（1）本标准方法的最低检测浓度偏高，建议在制定各个行业的排放标准时，选择本方法标准时应注意排放限值的规定。

（2）随着非色散红外仪器的逐步发展，方法检测限、水含量的干扰等因素都会得到一定改进，建议及时对该方法标准进行修订。

（3）非色散红外气体分析仪在日本、美国、欧盟等国家已经广泛应用，许多国家在研制上都拥有专利，而目前国内对于非色散红外气体分析仪还没有独立、成熟的技术，都是引进国外先进的核心技术进行组装，建议开展非色散红外气体分析仪的研制，为该标准的实施提供保障。

# 方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 二氧化硫的测定  
非分散红外吸收法

项目承担单位： 中日友好环境保护中心

项目负责人及职称： 刘 涛 工程师

通讯地址： 北京市朝阳区育慧南路 1 号 8 信箱 100029

联系电话： 010-84628432 手 机： 13641000132

报告编写人及职称： 刘 涛 工程师

报告日期： 2010 年 4 月 15 日

## 目 录

1 方法验证方案.....	18
1.1 参与方法验证的实验室的基本情况 .....	18
1.2 方法验证的方案 .....	18
2 验证实验室基本情况 .....	19
2.1 实验室及人员情况 .....	19
2.2 仪器使用情况.....	19
2.3 标准气体及稀释气体使用情况 .....	20
3 方法检出限测试数据 .....	20
4 方法精密度测试数据 .....	25
5 方法准确度测试数据 .....	26
6 方法验证结论.....	27

# 《固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》 分析 方法标准验证报告

## 1 方法验证方案

### 1.1 参与方法验证的实验室的基本情况

《固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》方法验证参加单位有国家环境分析测试中心、北京市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、上海市宝山区环境监测站、北京化工大学、环境保护部标准样品研究所。协作验证实验样品、标准样品由环境保护部标准样品研究所提供。

### 1.2 方法验证的方案

根据 ISO 7935-1992，废气中二氧化硫的质量浓度是随着时间变化、废气管道中的废气转移至气瓶等容器时，废气不可能保持原有的性质等因素，在重复的工况条件下测定一台非色散红外二氧化硫气体分析仪的相对标准偏差是不可能的，尽管二氧化硫标准气体作为校准气不可能包括实际气体中所有物质，也不可能包含所有可能得影响物质，但本验证时实验采用仿烟气的标准样品及氮气中二氧化硫标准样品进行方法验证。

在本方法验证过程中，本课题的方法验证方案主要包括三个方面：

（1）根据 ISO 7935-1992 和 HJ/T 168 的有关要求，本课题采用高纯氮气（零气）和浓度为  $0.38\mu\text{mol/mol}$  样品进行平行测定 30 次，统计分析方法的检出限及测定下限。

（2）根据 ISO 7935-1992 的要求，配制了三瓶不同浓度水平的仿烟气，组分主要包括一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳等，在每个验证实验室进行测定，根据测量结果对分析方法精密度的统计。

（3）本课题为了考察方法的准确度，配制了三个不同浓度水平的氮气中二氧化硫标准样品，根据每个验证实验室的检测数据计算相对标准偏差。

## 2 验证实验室基本情况

### 2.1 实验室及人员情况

表 1 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
国家环境分析测试中心	1	李玉武	研究员	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		杨勇杰	工程师	
北京市环境监测中心	2	王铮	工程师	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		霍昱	助理工程师	
沈阳市环境监测中心站	3	李相力	高级工程师	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		赵智	助理工程师	
		柳平庸	助理工程师	
上海市宝山区环境监测站	4	施捷	教授级高工	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		杨李	技术员	
北京化工大学	5	杜振霞	教授	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		郭巧珍	硕士	
环境保护部标准样品研究所	6	刘涛	工程师	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		樊强	高级工程师	
		王帅斌	助理工程师	

### 2.2 仪器使用情况

表 2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况	备 注
国家环境分析测试中心	NDIR 多组份气体分析仪	Thermo Model 60i	正常	
北京市环境监测中心	NDIR 多组份气体分析仪	Thermo Model 60i	正常	
沈阳市环境监测中心站	便携式红外线烟气分析仪	雪迪龙 3080	正常	
上海市宝山区环境监测站	便携式气体分析仪	Horiba PG-250	正常	
北京化工大学	便携式气体分析仪	Horiba PG-250	正常	

## 2.3 标准气体及稀释气体使用情况

表 3 使用仪器情况登记表

验证实验室	名称	厂家、规格	备 注
国家环境分析测试中心	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 51.5 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 205.7 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 515.1 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
北京市环境监测中心	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 51.5 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 205.7 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 515.1 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
沈阳市环境监测中心站	氮气中二氧化硫	大连安瑞森特种气体化工有限公司 51.5 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家二级标准物质
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 199.8 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	大连安瑞森特种气体化工有限公司 514.4 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家二级标准物质
上海市宝山区环境监测站	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 53.6 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	国家标准物质研究中心 352 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家一级标准物质
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 536.8 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
北京化工大学	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 53.91 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 202.1 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 538.6 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品

## 3 方法检出限测试数据

方法检出限采用两种方法进行评价，一是按照 ISO 7935-1992 的有关规定，采用标准编制组提供的高纯氮气（零气），确定方法仪器的检出限，计算平均值、标准偏差、检出限及

测定下限等各项参数；二是按照 HJ 168-2010 的有关规定，采用标准编制组提供的浓度为 0.38 $\mu\text{mol/mol}$  标准样品，按方法操作步骤及流程进行不少于 30 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。

表 4 实验室 1 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu\text{mol/mol}$ 试样	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	0.0	0.3	
	2	0.1	0.4	
	3	0.1	0.4	
	4	0.1	0.4	
	5	0.2	0.5	
	6	0.1	0.5	
	7	0.3	0.5	
	8	0.3	0.5	
	9	0.3	0.5	
	10	0.3	0.6	
	11	0.3	0.5	
	12	0.3	0.6	
	13	0.3	0.6	
	14	0.3	0.6	
	15	0.3	0.6	
	16	0.3	0.6	
	17	0.3	0.5	
	18	0.3	0.6	
	19	0.3	0.6	
	20	0.3	0.5	
	21	0.3	0.6	
	22	0.3	0.5	
	23	0.3	0.6	
	24	0.3	0.6	
	25	0.3	0.5	
	26	0.3	0.6	
	27	0.4	0.6	
	28	0.3	0.6	
	29	0.3	0.6	
	30	0.3	0.6	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.26	0.54	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.09	0.08	
检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )		1.2	0.77	
测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )		6.0	4.0	

表 5 实验室 2 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu\text{mol/mol}$ 试样	
测定结果	1	0.0	0.4	
	2	0.0	0.4	

(μmol/mol)	3	0.0	0.4	
	4	0.0	0.4	
	5	-0.1	0.4	
	6	-0.1	0.4	
	7	-0.1	0.4	
	8	-0.1	0.4	
	9	-0.1	0.4	
	10	-0.1	0.4	
	11	-0.1	0.5	
	12	-0.1	0.5	
	13	-0.1	0.5	
	14	-0.1	0.5	
	15	-0.1	0.4	
	16	-0.1	0.4	
	17	-0.1	0.5	
	18	-0.1	0.5	
	19	-0.1	0.5	
	20	-0.1	0.5	
	21	-0.1	0.5	
	22	-0.1	0.5	
	23	-0.1	0.6	
	24	-0.1	0.6	
	25	-0.1	0.6	
	26	-0.1	0.6	
	27	-0.1	0.6	
	28	-0.2	0.6	
	29	-0.2	0.6	
	30	-0.2	0.6	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		-0.10	0.49	
标准偏差 $S$ (μmol/mol)		0.05	0.08	
检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.57	0.77	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		3.0	4.0	

表 6 实验室 3 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气 (μmol/mol)	0.38μmol/mol 试样 (mg/m <sup>3</sup> )	
测定结果	1	0	1	
	2	0	1	
	3	0	1	
	4	0	1	
	5	0	1	
	6	0	1	
	7	0	2	
	8	0	1	
	9	1	2	
	10	1	2	
	11	1	2	



	12	1	1	
	13	1	1	
	14	0	1	
	15	0	1	
	16	0	1	
	17	1	1	
	18	0	2	
	19	1	2	
	20	0	2	
	21	0	1	
	22	1	1	
	23	1	1	
	24	0	1	
	25	0	1	
	26	0	1	
	27	0	1	
	28	0	1	
	29	0	1	
	30	0	1	
平均值 $\bar{x}$		0.3 $\mu$ mol/mol	1.2 mg/m <sup>3</sup>	
标准偏差 $S$		0.47 $\mu$ mol/mol	0.4 mg/m <sup>3</sup>	
检出限		3.5 mg/m <sup>3</sup>	1.2 mg/m <sup>3</sup>	
测定下限		10 mg/m <sup>3</sup>	6 mg/m <sup>3</sup>	

表 7 实验室 4 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu$ mol/mol 试样	
测定结果 ( $\mu$ mol/mol)	1	0.0	0.5	
	2	0.0	0.5	
	3	0.0	0.6	
	4	0.2	0.7	
	5	0.0	0.5	
	6	0.1	0.6	
	7	0.0	0.7	
	8	-0.1	0.6	
	9	-0.2	0.8	
	10	-0.1	0.8	
	11	-0.2	0.8	
	12	-0.1	0.8	
	13	0.0	0.6	
	14	-0.1	0.8	
	15	-0.5	0.9	
	16	-0.3	0.9	
	17	-0.5	0.8	
	18	-0.6	0.5	
	19	-0.6	0.6	
	20	-0.5	0.6	
	21	-0.6	0.9	
	22	-0.7	0.9	

	23	-0.5	0.9	
	24	-0.4	0.8	
	25	-0.6	0.9	
	26	-0.6	0.8	
	27	-0.7	0.8	
	28	-0.6	0.8	
	29	-1.0	1.0	
	30	-0.9	1.0	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		-0.34	0.75	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.32	0.15	
检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )		2.8	1.3	
测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )		10	6	

表 8 实验室 5 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu\text{mol/mol}$ 试样	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	-0.2	0.1	
	2	-0.1	0.2	
	3	0.0	0.4	
	4	0.1	0.4	
	5	-0.2	0.2	
	6	-0.1	0.2	
	7	-0.2	0.1	
	8	0.0	0.3	
	9	-0.1	0.2	
	10	-0.2	0.2	
	11	-0.3	0.0	
	12	0.1	0.4	
	13	0.2	0.4	
	14	0.0	0.4	
	15	-0.1	0.3	
	16	-0.3	0.1	
	17	0.1	0.4	
	18	0.0	0.4	
	19	-0.1	0.2	
	20	-0.4	0.1	
	21	-0.1	0.2	
	22	-0.3	0.1	
	23	0.1	0.4	
	24	-0.2	0.2	
	25	-0.2	0.1	
	26	-0.1	0.3	
	27	-0.4	0.1	
	28	-0.3	0.0	
	29	-0.1	0.3	
	30	0.0	0.3	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		-0.11	0.23	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.15	0.13	
检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )		1.2	1.1	

测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )	6.0	5.0	
---------------------------	-----	-----	--

表 9 实验室 6 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38μmol/mol 试样	
测定结果 (μmol/mol)	1	0.0	0.3	
	2	0.1	0.4	
	3	0.2	0.2	
	4	0.3	0.4	
	5	0.1	0.4	
	6	0.0	0.4	
	7	0.0	0.2	
	8	0.0	0.1	
	9	-0.1	0.2	
	10	-0.2	0.3	
	11	-0.2	0.4	
	12	-0.2	0.4	
	13	-0.1	0.5	
	14	0.1	0.5	
	15	0.0	0.5	
	16	0.0	0.4	
	17	0.0	0.3	
	18	0.1	0.3	
	19	0.1	0.3	
	20	0.0	0.3	
	21	-0.1	0.2	
	22	-0.2	0.4	
	23	-0.4	0.4	
	24	-0.2	0.4	
	25	0.0	0.5	
	26	0.0	0.5	
	27	-0.1	0.3	
	28	-0.1	0.2	
	29	-0.1	0.2	
	30	-0.2	0.3	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		-0.04	0.34	
标准偏差 $S$ (μmol/mol)		0.14	0.11	
检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.90	0.92	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		5.0	5.0	

结论: 方法一按照 ISO 7935-1992, 仪器方法检出限为 0.57~3.5 mg/m<sup>3</sup>, 测定下限为 3~10 mg/m<sup>3</sup>  
方法二按照 HJ 168-2010, 仪器方法检出限为 0.77~1.3mg/m<sup>3</sup>, 测定下限为 4~6 mg/m<sup>3</sup>

#### 4 方法精密度测试数据

方法精密度采用三个浓度水平仿烟气标准样品进行测定, 根据 HJ 168-2010 的有关统计

方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表 10 20 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	23.1	22.9	23.0	22.9	23.1	23.0	6	0.09	23.0	0.39%
实验室 2	21.1	21.3	21.2	21.6	21.5	21.3	6	0.19	21.3	0.87%
实验室 3	22	21	22	22	23	23	6	0.75	22.2	3.38%
实验室 4	22.6	23.0	23.0	22.8	22.8	22.8	6	0.15	22.8	0.66%
实验室 5	22.9	23.3	22.9	22.8	23.1	23.0	6	0.18	23.0	0.78%
实验室 6	21.9	22.0	21.9	22.2	22.0	22.1	6	0.12	22.0	0.53%

实验室内相对标准偏差：0.4%-3.4%

实验室间相对标准偏差：2.99%

重现性为：0.94 $\mu\text{mol/mol}$  再现性为：2.06 $\mu\text{mol/mol}$

表 11 40 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

表实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	40.7	41.1	40.9	40.8	41.0	40.9	6	0.14	40.9	0.34%
实验室 2	39.8	39.8	39.7	39.9	40.2	40.1	6	0.19	39.9	0.49%
实验室 3	40	41	41	41	42	40	6	0.75	40.8	1.83%
实验室 4	40.3	40.2	40.6	40.5	40.3	40.0	6	0.21	40.3	0.53%
实验室 5	41.1	40.9	40.8	41.1	40.8	41.3	6	0.20	41.0	0.48%
实验室 6	40.5	40.6	40.5	40.3	40.5	40.6	6	0.11	40.5	0.27%

实验室内相对标准偏差：0.3%-1.8%

实验室间相对标准偏差：1.01%

重现性为：0.97 $\mu\text{mol/mol}$  再现性为：1.46 $\mu\text{mol/mol}$

表 12 100 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	93.9	93.8	94.0	93.7	93.8	93.7	6	0.12	93.8	0.13%
实验室 2	93.0	93.4	92.9	93.9	94.0	93.5	6	0.45	93.5	0.51%
实验室 3	93	94	94	93	92	93	6	0.75	93.2	0.81%
实验室 4	93.9	93.7	93.9	93.8	94.0	93.8	6	0.12	93.8	0.13%
实验室 5	93.9	93.8	93.8	93.7	94.0	93.8	6	0.10	93.8	0.11%
实验室 6	93.6	93.4	93.7	93.1	93.4	93.7	6	0.23	93.5	0.24%

实验室内相对标准偏差：0.11%-0.81%

实验室间相对标准偏差：0.28%

重现性为：1.06 $\mu\text{mol/mol}$  再现性为：1.24 $\mu\text{mol/mol}$

## 5 方法准确度测试数据

方法准确度采用三个浓度水平气体标准样品进行测定，根据 HJ168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表 13 50 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对误差 $RE$ (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	51.0	50.7	50.9	51.1	51.1	51.1	6	51.0	51.05	0.30%
实验室 2	50.9	51.1	51.4	51.0	51.1	51.0	6	51.1		0.06%
实验室 3	50	51	50	51	50	50	6	50.3		1.47%
实验室 4	51.0	51.0	51.0	50.9	51.1	51.3	6	51.1		0.00%
实验室 5	50.5	50.6	50.8	50.7	50.8	50.7	6	50.7		0.72%
实验室 6	50.7	50.8	50.8	51.0	50.8	50.7	6	50.8		0.49%

相对误差为：0~1.47%      相对误差最终值：0.51% $\pm$ 1.08%

表 14 200 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对误差 $RE$ (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	220	221	220	220	220	220	6	220.2	222.24	0.2%
实验室 2	222	220	221	223	224	220	6	221.7		0.26%
实验室 3	220	221	222	221	220	222	6	221.0		0.56%
实验室 4	220.6	220.4	220.2	220.2	220.6	220.1	6	220.4		0.86%
实验室 5	221.6	222.4	222.3	221.9	222.3	222.3	6	222.1		0.05%
实验室 6	220	221	221	220	221	222	6	220.8		0.65%

相对误差为：0.05~0.86%      相对误差最终值：0.43% $\pm$ 0.62%

表 15 500 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对误差 $RE$ (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	488	489	489	490	489	489	6	489.0	490.42	0.10%
实验室 2	489	489	488	488	488	487	6	488.2		0.46%
实验室 3	489	488	490	491	489	489	6	489.3		0.23%
实验室 4	489	488	487	487	486	486	6	487.2		0.66%
实验室 5	486	489	492	490	488	488	6	488.8		0.32%
实验室 6	490	489	490	492	491	489	6	490.1		0.10%

相对误差为：0.10~0.66%      相对误差最终值：0.31% $\pm$ 0.44%

## 6 方法验证结论

(1) 方法检出限和测定下限采用两种方法进行评价，一是按照 ISO 7935-1992，仪器方法检出限为 0.57~3.5  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为 3~10  $\text{mg/m}^3$ ；二是按照 HJ 168-2010，仪器方法检出限为 0.77~1.3 $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为 4~6  $\text{mg/m}^3$ 。通过实验，本课题将非色散红外吸收方法的检出限为 3  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为 10  $\text{mg/m}^3$ 。

(2) 6 个实验室对浓度水平为 20 $\mu\text{mol/mol}$ 、40 $\mu\text{mol/mol}$ 、100 $\mu\text{mol/mol}$  的统一仿烟气气体样品进行了平行 6 次的精密度测试, 测定平均值分别为 22.4 $\mu\text{mol/mol}$ 、40.6 $\mu\text{g/L}$ 、93.6 $\mu\text{g/L}$ ; 实验室内相对标准偏差分别为: 0.4%-3.4%, 0.3%-1.8%, 0.11%-0.81%; 实验室间相对标准偏差分别为 2.99%、1.01%、0.28%; 重复性限  $r$  分别为 0.94 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.97 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.06 $\mu\text{mol/mol}$ ; 再现性  $R$  分别为 2.06 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.46 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.24 $\mu\text{mol/mol}$ 。

(3) 6 个实验室对浓度为 51.05 $\mu\text{mol/mol}$ 、222.24 $\mu\text{mol/mol}$ 、490.42 $\mu\text{mol/mol}$  的国家标准样品进行测定, 相对误差分别为: 0~1.47%、0.05~0.86%、0.10~0.66%; 相对误差的最终值为: 0.51% $\pm$ 1.08%、0.43% $\pm$ 0.62%、0.31% $\pm$ 0.44%。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。

# 方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 二氧化硫的测定  
非分散红外吸收法

项目承担单位： 中日友好环境保护中心

项目负责人及职称： 刘 涛 工程师

通讯地址： 北京市朝阳区育慧南路 1 号 8 信箱 100029

联系电话： 010-84628432 手 机： 13641000132

报告编写人及职称： 刘 涛 工程师

报告日期： 2010 年 4 月 15 日

## 目 录

1 方法验证方案.....	18
1.1 参与方法验证的实验室的基本情况 .....	18
1.2 方法验证的方案.....	18
2 验证实验室基本情况.....	19
2.1 实验室及人员情况 .....	19
2.2 仪器使用情况.....	19
2.3 标准气体及稀释气体使用情况 .....	20
3 方法检出限测试数据.....	20
4 方法精密度测试数据.....	25
5 方法准确度测试数据.....	26
6 方法验证结论.....	27



# 《固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》 分析 方法标准验证报告

## 1 方法验证方案

### 1.1 参与方法验证的实验室的基本情况

《固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》方法验证参加单位有国家环境分析测试中心、北京市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、上海市宝山区环境监测站、北京化工大学、环境保护部标准样品研究所。协作验证实验样品、标准样品由环境保护部标准样品研究所提供。

### 1.2 方法验证的方案

根据 ISO 7935-1992，废气中二氧化硫的质量浓度是随着时间变化、废气管道中的废气转移至气瓶等容器时，废气不可能保持原有的性质等因素，在重复的工况条件下测定一台非色散红外二氧化硫气体分析仪的相对标准偏差是不可能的，尽管二氧化硫标准气体作为校准气不可能包括实际气体中所有物质，也不可能包含所有可能得影响物质，但本验证时实验采用仿烟气的标准样品及氮气中二氧化硫标准样品进行方法验证。

在本方法验证过程中，本课题的方法验证方案主要包括三个方面：

（1）根据 ISO 7935-1992 和 HJ/T 168 的有关要求，本课题采用高纯氮气（零气）和浓度为  $0.38\mu\text{mol/mol}$  样品进行平行测定 30 次，统计分析方法的检出限及测定下限。

（2）根据 ISO 7935-1992 的要求，配制了三瓶不同浓度水平的仿烟气，组分主要包括一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳等，在每个验证实验室进行测定，根据测量结果对分析方法精密度的统计。

（3）本课题为了考察方法的准确度，配制了三个不同浓度水平的氮气中二氧化硫标准样品，根据每个验证实验室的检测数据计算相对标准偏差。

## 2 验证实验室基本情况

### 2.1 实验室及人员情况

表 1 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
国家环境分析测试中心	1	李玉武	研究员	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		杨勇杰	工程师	
北京市环境监测中心	2	王铮	工程师	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		霍昱	助理工程师	
沈阳市环境监测中心站	3	李相力	高级工程师	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		赵智	助理工程师	
		柳平庸	助理工程师	
上海市宝山区环境监测站	4	施捷	教授级高工	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		杨李	技术员	
北京化工大学	5	杜振霞	教授	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		郭巧珍	硕士	
环境保护部标准样品研究所	6	刘涛	工程师	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
		樊强	高级工程师	
		王帅斌	助理工程师	

### 2.2 仪器使用情况

表 2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况	备 注
国家环境分析测试中心	NDIR 多组份气体分析仪	Thermo Model 60i	正常	
北京市环境监测中心	NDIR 多组份气体分析仪	Thermo Model 60i	正常	
沈阳市环境监测中心站	便携式红外线烟气分析仪	雪迪龙 3080	正常	
上海市宝山区环境监测站	便携式气体分析仪	Horiba PG-250	正常	
北京化工大学	便携式气体分析仪	Horiba PG-250	正常	

## 2.3 标准气体及稀释气体使用情况

表 3 使用仪器情况登记表

验证实验室	名称	厂家、规格	备 注
国家环境分析测试中心	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 51.5 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 205.7 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 515.1 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
北京市环境监测中心	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 51.5 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 205.7 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 515.1 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
沈阳市环境监测中心站	氮气中二氧化硫	大连安瑞森特种气体化工有限公司 51.5 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家二级标准物质
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 199.8 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	大连安瑞森特种气体化工有限公司 514.4 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家二级标准物质
上海市宝山区环境监测站	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 53.6 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	国家标准物质研究中心 352 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家一级标准物质
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 536.8 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
北京化工大学	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 53.91 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 202.1 $\mu\text{mol/mol}$ 4L	国家标准样品
	氮气中二氧化硫	环保部标准样品研究所 538.6 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品

## 3 方法检出限测试数据

方法检出限采用两种方法进行评价，一是按照 ISO 7935-1992 的有关规定，采用标准编制组提供的高纯氮气（零气），确定方法仪器的检出限，计算平均值、标准偏差、检出限及

测定下限等各项参数；二是按照 HJ 168-2010 的有关规定，采用标准编制组提供的浓度为 0.38 $\mu\text{mol/mol}$  标准样品，按方法操作步骤及流程进行不少于 30 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。

表 4 实验室 1 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu\text{mol/mol}$ 试样	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	0.0	0.3	
	2	0.1	0.4	
	3	0.1	0.4	
	4	0.1	0.4	
	5	0.2	0.5	
	6	0.1	0.5	
	7	0.3	0.5	
	8	0.3	0.5	
	9	0.3	0.5	
	10	0.3	0.6	
	11	0.3	0.5	
	12	0.3	0.6	
	13	0.3	0.6	
	14	0.3	0.6	
	15	0.3	0.6	
	16	0.3	0.6	
	17	0.3	0.5	
	18	0.3	0.6	
	19	0.3	0.6	
	20	0.3	0.5	
	21	0.3	0.6	
	22	0.3	0.5	
	23	0.3	0.6	
	24	0.3	0.6	
	25	0.3	0.5	
	26	0.3	0.6	
	27	0.4	0.6	
	28	0.3	0.6	
	29	0.3	0.6	
	30	0.3	0.6	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.26	0.54	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.09	0.08	
检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )		1.2	0.77	
测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )		6.0	4.0	

表 5 实验室 2 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu\text{mol/mol}$ 试样	
测定结果	1	0.0	0.4	
	2	0.0	0.4	

(μmol/mol)	3	0.0	0.4	
	4	0.0	0.4	
	5	-0.1	0.4	
	6	-0.1	0.4	
	7	-0.1	0.4	
	8	-0.1	0.4	
	9	-0.1	0.4	
	10	-0.1	0.4	
	11	-0.1	0.5	
	12	-0.1	0.5	
	13	-0.1	0.5	
	14	-0.1	0.5	
	15	-0.1	0.4	
	16	-0.1	0.4	
	17	-0.1	0.5	
	18	-0.1	0.5	
	19	-0.1	0.5	
	20	-0.1	0.5	
	21	-0.1	0.5	
	22	-0.1	0.5	
	23	-0.1	0.6	
	24	-0.1	0.6	
	25	-0.1	0.6	
	26	-0.1	0.6	
	27	-0.1	0.6	
	28	-0.2	0.6	
	29	-0.2	0.6	
	30	-0.2	0.6	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		-0.10	0.49	
标准偏差 $S$ (μmol/mol)		0.05	0.08	
检出限 (mg/m <sup>3</sup> )		0.57	0.77	
测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )		3.0	4.0	

表 6 实验室 3 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气 (μmol/mol)	0.38μmol/mol 试样 (mg/m <sup>3</sup> )	
测定结果	1	0	1	
	2	0	1	
	3	0	1	
	4	0	1	
	5	0	1	
	6	0	1	
	7	0	2	
	8	0	1	
	9	1	2	
	10	1	2	
	11	1	2	

	12	1	1	
	13	1	1	
	14	0	1	
	15	0	1	
	16	0	1	
	17	1	1	
	18	0	2	
	19	1	2	
	20	0	2	
	21	0	1	
	22	1	1	
	23	1	1	
	24	0	1	
	25	0	1	
	26	0	1	
	27	0	1	
	28	0	1	
	29	0	1	
	30	0	1	
平均值 $\bar{x}$		0.3 $\mu$ mol/mol	1.2 mg/m <sup>3</sup>	
标准偏差 $S$		0.47 $\mu$ mol/mol	0.4 mg/m <sup>3</sup>	
检出限		3.5 mg/m <sup>3</sup>	1.2 mg/m <sup>3</sup>	
测定下限		10 mg/m <sup>3</sup>	6 mg/m <sup>3</sup>	

表 7 实验室 4 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu$ mol/mol 试样	
测定结果 ( $\mu$ mol/mol)	1	0.0	0.5	
	2	0.0	0.5	
	3	0.0	0.6	
	4	0.2	0.7	
	5	0.0	0.5	
	6	0.1	0.6	
	7	0.0	0.7	
	8	-0.1	0.6	
	9	-0.2	0.8	
	10	-0.1	0.8	
	11	-0.2	0.8	
	12	-0.1	0.8	
	13	0.0	0.6	
	14	-0.1	0.8	
	15	-0.5	0.9	
	16	-0.3	0.9	
	17	-0.5	0.8	
	18	-0.6	0.5	
	19	-0.6	0.6	
	20	-0.5	0.6	
	21	-0.6	0.9	
	22	-0.7	0.9	

	23	-0.5	0.9	
	24	-0.4	0.8	
	25	-0.6	0.9	
	26	-0.6	0.8	
	27	-0.7	0.8	
	28	-0.6	0.8	
	29	-1.0	1.0	
	30	-0.9	1.0	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		-0.34	0.75	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.32	0.15	
检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )		2.8	1.3	
测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )		10	6	

表 8 实验室 5 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu\text{mol/mol}$ 试样	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	-0.2	0.1	
	2	-0.1	0.2	
	3	0.0	0.4	
	4	0.1	0.4	
	5	-0.2	0.2	
	6	-0.1	0.2	
	7	-0.2	0.1	
	8	0.0	0.3	
	9	-0.1	0.2	
	10	-0.2	0.2	
	11	-0.3	0.0	
	12	0.1	0.4	
	13	0.2	0.4	
	14	0.0	0.4	
	15	-0.1	0.3	
	16	-0.3	0.1	
	17	0.1	0.4	
	18	0.0	0.4	
	19	-0.1	0.2	
	20	-0.4	0.1	
	21	-0.1	0.2	
	22	-0.3	0.1	
	23	0.1	0.4	
	24	-0.2	0.2	
	25	-0.2	0.1	
	26	-0.1	0.3	
	27	-0.4	0.1	
	28	-0.3	0.0	
	29	-0.1	0.3	
	30	0.0	0.3	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		-0.11	0.23	

标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.15	0.13	
检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )	1.2	1.1	
测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )	6.0	5.0	

表 9 实验室 6 方法检出限统计表

平行号		试 样		备注
		零 气	0.38 $\mu\text{mol/mol}$ 试样	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	0.0	0.3	
	2	0.1	0.4	
	3	0.2	0.2	
	4	0.3	0.4	
	5	0.1	0.4	
	6	0.0	0.4	
	7	0.0	0.2	
	8	0.0	0.1	
	9	-0.1	0.2	
	10	-0.2	0.3	
	11	-0.2	0.4	
	12	-0.2	0.4	
	13	-0.1	0.5	
	14	0.1	0.5	
	15	0.0	0.5	
	16	0.0	0.4	
	17	0.0	0.3	
	18	0.1	0.3	
	19	0.1	0.3	
	20	0.0	0.3	
	21	-0.1	0.2	
	22	-0.2	0.4	
	23	-0.4	0.4	
	24	-0.2	0.4	
	25	0.0	0.5	
	26	0.0	0.5	
	27	-0.1	0.3	
	28	-0.1	0.2	
	29	-0.1	0.2	
	30	-0.2	0.3	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		-0.04	0.34	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.14	0.11	
检出限 ( $\text{mg/m}^3$ )		0.90	0.92	
测定下限 ( $\text{mg/m}^3$ )		5.0	5.0	

结论: 方法一按照 ISO 7935-1992, 仪器方法检出限为 0.57~3.5  $\text{mg/m}^3$ , 测定下限为 3~10  $\text{mg/m}^3$   
方法二按照 HJ 168-2010, 仪器方法检出限为 0.77~1.3 $\text{mg/m}^3$ , 测定下限为 4~6  $\text{mg/m}^3$

#### 4 方法精密度测试数据



方法精密度采用三个浓度水平仿烟气标准样品进行测定，根据 HJ 168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表 10 20 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	23.1	22.9	23.0	22.9	23.1	23.0	6	0.09	23.0	0.39%
实验室 2	21.1	21.3	21.2	21.6	21.5	21.3	6	0.19	21.3	0.87%
实验室 3	22	21	22	22	23	23	6	0.75	22.2	3.38%
实验室 4	22.6	23.0	23.0	22.8	22.8	22.8	6	0.15	22.8	0.66%
实验室 5	22.9	23.3	22.9	22.8	23.1	23.0	6	0.18	23.0	0.78%
实验室 6	21.9	22.0	21.9	22.2	22.0	22.1	6	0.12	22.0	0.53%

实验室内相对标准偏差：0.4%-3.4%

实验室间相对标准偏差：2.99%

重现性为：0.94 $\mu\text{mol/mol}$  再现性为：2.06 $\mu\text{mol/mol}$

表 11 40 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

表实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	40.7	41.1	40.9	40.8	41.0	40.9	6	0.14	40.9	0.34%
实验室 2	39.8	39.8	39.7	39.9	40.2	40.1	6	0.19	39.9	0.49%
实验室 3	40	41	41	41	42	40	6	0.75	40.8	1.83%
实验室 4	40.3	40.2	40.6	40.5	40.3	40.0	6	0.21	40.3	0.53%
实验室 5	41.1	40.9	40.8	41.1	40.8	41.3	6	0.20	41.0	0.48%
实验室 6	40.5	40.6	40.5	40.3	40.5	40.6	6	0.11	40.5	0.27%

实验室内相对标准偏差：0.3%-1.8%

实验室间相对标准偏差：1.01%

重现性为：0.97 $\mu\text{mol/mol}$  再现性为：1.46 $\mu\text{mol/mol}$

表 12 100 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对标准偏差 RSD (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	93.9	93.8	94.0	93.7	93.8	93.7	6	0.12	93.8	0.13%
实验室 2	93.0	93.4	92.9	93.9	94.0	93.5	6	0.45	93.5	0.51%
实验室 3	93	94	94	93	92	93	6	0.75	93.2	0.81%
实验室 4	93.9	93.7	93.9	93.8	94.0	93.8	6	0.12	93.8	0.13%
实验室 5	93.9	93.8	93.8	93.7	94.0	93.8	6	0.10	93.8	0.11%
实验室 6	93.6	93.4	93.7	93.1	93.4	93.7	6	0.23	93.5	0.24%

实验室内相对标准偏差：0.11%-0.81%

实验室间相对标准偏差：0.28%

重现性为：1.06 $\mu\text{mol/mol}$  再现性为：1.24 $\mu\text{mol/mol}$

## 5 方法准确度测试数据

方法准确度采用三个浓度水平气体标准样品进行测定，根据 HJ168-2010 的有关统计方

法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表 13 50 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对误差 $RE$ (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	51.0	50.7	50.9	51.1	51.1	51.1	6	51.0	51.05	0.30%
实验室 2	50.9	51.1	51.4	51.0	51.1	51.0	6	51.1		0.06%
实验室 3	50	51	50	51	50	50	6	50.3		1.47%
实验室 4	51.0	51.0	51.0	50.9	51.1	51.3	6	51.1		0.00%
实验室 5	50.5	50.6	50.8	50.7	50.8	50.7	6	50.7		0.72%
实验室 6	50.7	50.8	50.8	51.0	50.8	50.7	6	50.8		0.49%

相对误差为：0~1.47%      相对误差最终值：0.51% $\pm$ 1.08%

表 14 200 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对误差 $RE$ (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	220	221	220	220	220	220	6	220.2	222.24	0.2%
实验室 2	222	220	221	223	224	220	6	221.7		0.26%
实验室 3	220	221	222	221	220	222	6	221.0		0.56%
实验室 4	220.6	220.4	220.2	220.2	220.6	220.1	6	220.4		0.86%
实验室 5	221.6	222.4	222.3	221.9	222.3	222.3	6	222.1		0.05%
实验室 6	220	221	221	220	221	222	6	220.8		0.65%

相对误差为：0.05~0.86%      相对误差最终值：0.43% $\pm$ 0.62%

表 15 500 $\mu\text{mol/mol}$  浓度水平仿烟气标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	相对误差 $RE$ (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	488	489	489	490	489	489	6	489.0	490.42	0.10%
实验室 2	489	489	488	488	488	487	6	488.2		0.46%
实验室 3	489	488	490	491	489	489	6	489.3		0.23%
实验室 4	489	488	487	487	486	486	6	487.2		0.66%
实验室 5	486	489	492	490	488	488	6	488.8		0.32%
实验室 6	490	489	490	492	491	489	6	490.1		0.10%

相对误差为：0.10~0.66%      相对误差最终值：0.31% $\pm$ 0.44%

## 6 方法验证结论

(1) 方法检出限和测定下限采用两种方法进行评价，一是按照 ISO 7935-1992，仪器方法检出限为 0.57~3.5  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为 3~10  $\text{mg/m}^3$ ；二是按照 HJ 168-2010，仪器方法检出限为 0.77~1.3 $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为 4~6  $\text{mg/m}^3$ 。通过实验，本课题将非色散红外吸收方法

的检出限为  $3 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为  $10 \text{ mg/m}^3$ 。

(2) 6 个实验室对浓度水平为  $20 \mu\text{mol/mol}$ 、 $40 \mu\text{mol/mol}$ 、 $100 \mu\text{mol/mol}$  的统一仿烟气气体样品进行了平行 6 次的精密度测试，测定平均值分别为  $22.4 \mu\text{mol/mol}$ 、 $40.6 \mu\text{g/L}$ 、 $93.6 \mu\text{g/L}$ ；实验室内相对标准偏差分别为：0.4%-3.4%，0.3%-1.8%，0.11%-0.81%；实验室间相对标准偏差分别为 2.99%、1.01%、0.28%；重复性限  $r$  分别为  $0.94 \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.97 \mu\text{mol/mol}$ 、 $1.06 \mu\text{mol/mol}$ ；再现性  $R$  分别为  $2.06 \mu\text{mol/mol}$ 、 $1.46 \mu\text{mol/mol}$ 、 $1.24 \mu\text{mol/mol}$ 。

(3) 6 个实验室对浓度为  $51.05 \mu\text{mol/mol}$ 、 $222.24 \mu\text{mol/mol}$ 、 $490.42 \mu\text{mol/mol}$  的国家标准样品进行测定，相对误差分别为：0~1.47%、0.05~0.86%、0.10~0.66%；相对误差的最终值为： $0.51\% \pm 1.08\%$ 、 $0.43\% \pm 0.62\%$ 、 $0.31\% \pm 0.44\%$ 。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。