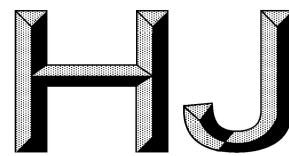


附件 2



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法

Ambient air—Determination of carbon monoxide—

Non-dispersive infrared spectrometry method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	3
11 质量保证和质量控制.....	4
12 注意事项.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范环境空气中一氧化碳的连续自动测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中一氧化碳的非分散红外法。

本标准为首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：哈尔滨市环境监测中心站、杭州市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、广州市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站和青岛市环境监测中心站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中一氧化碳的非分散红外法。

本标准适用于环境空气中一氧化碳的连续自动测定。

当使用仪器量程为(0~50) $\mu\text{mol/mol}$ 时, 本方法仪器检出限为 0.06 $\mu\text{mol/mol}$, 测定下限为 0.24 $\mu\text{mol/mol}$ 。

2 规范性引用文件

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

HJ 193 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统安装验收技术规范

HJ 654 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法

HJ XX 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行与质控技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 量程 span

当测量仪器或测量系统调节到特定位置时获得并用于指明该位置的、化整或近似的极限示值所界定的一组量值。

4 方法原理

样品空气以恒定的流量通过颗粒物过滤器进入仪器反应室, 一氧化碳对红外光源产生 4.7 μm 波长的红外光具有特征吸收, 样品空气中一氧化碳浓度与红外光衰减量成正比。

5 干扰和消除

5.1 水蒸气会对测定产生干扰, 可通过冷却或窄带滤光器去除干扰。

5.2 当环境空气中二氧化碳浓度为 340 $\mu\text{mol/mol}$ 时, 产生的干扰相当于 0.2 $\mu\text{mol/mol}$ 一氧化碳。

5.3 环境空气中正常浓度的碳氢化合物对一氧化碳测定无干扰。当环境空气中甲烷浓度为

500 $\mu\text{mol/mol}$ 时，产生的干扰相当于 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 一氧化碳。

6 试剂和材料

6.1 零气：零气由零气发生装置产生，也可由零气钢瓶提供，零气的性能指标应符合 HJ 654 附录 A 的要求。如果使用合成空气，其中氧的浓度应为合成空气的 $(20.9 \pm 2)\%$ 。

6.2 标准气体：标准气体为国家有证标准物质，应在有效期内使用。

6.3 颗粒物滤膜：颗粒物滤膜为孔径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤膜。

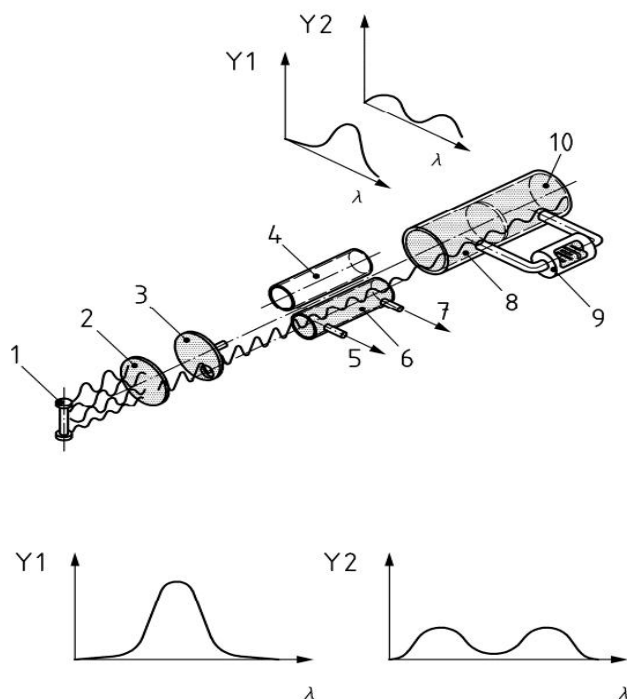
7 仪器和设备

7.1 采样系统：采样系统应包括进样口、颗粒物过滤器和抽气泵。

7.1.1 进样口：进样口为聚四氟乙烯、氟化聚乙烯丙烯、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等材质，不与一氧化碳发生化学反应，对被测一氧化碳浓度影响应小于 2.0%。

7.1.2 颗粒物过滤器：颗粒物过滤器安装在采样管与仪器进样口之间。过滤器除滤膜外的其他部分为聚四氟乙烯、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等材质，不与一氧化碳发生化学反应。仪器如有内置颗粒物过滤器，则不需要外置颗粒物过滤器。

7.2 非分散红外法一氧化碳仪器组成见图 1，其性能指标应符合 HJ 654 的要求。



1——红外光源；2——滤波器；3——斩波器；4——参比室；5——气体出口；6——样气室；7——气体出口；8——第一反应室；9——微流量传感器；10——第二反应室；Y1——第一反应室内光吸收；Y2——第二反应室内光吸收； λ ——波长。

图 1 非分散红外法一氧化碳仪器示意图

8 分析步骤

8.1 仪器的安装调试

按照 HJ 193 的要求安装调试仪器，依据操作手册设置各项参数。

8.2 校准

8.2.1 确定仪器量程

仪器量程应根据当地不同季节一氧化碳实际浓度水平来确定。当一氧化碳浓度低于量程的 20% 时，应选择更低的量程。

8.2.2 校准步骤

8.2.2.1 将零气通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于零。

8.2.2.2 将浓度为量程 80% 的标准气体通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于标准气体浓度值。

8.3 样品的测定

将样品空气通入仪器，记录一氧化碳浓度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

一氧化碳的质量浓度按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{28}{24.5} \times C \quad (1)$$

式中： ρ ——一氧化碳质量浓度， mg/m^3 ；

28——一氧化碳摩尔质量， g/mol ；

24.5——参考状态（298.15K，101.325kPa）下一氧化碳摩尔体积， L/mol ；

C ——一氧化碳浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

9.2 结果表示

当测定结果小于 $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留至小数点后一位；当测定结果大于等于 $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对浓度为 $0.20 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $8.00 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 $45.00 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 的一氧化碳标准

气体进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为0.3%~7.6%、0.0%~1.8%和0.0%~1.3%；实验室间相对标准偏差分别为6.0%、1.2%和1.5%；重复性限为0.03 μmol/mol、0.31 μmol/mol 和 0.89 μmol/mol；再现性限为0.04 μmol/mol、0.40 μmol/mol 和 2.05 μmol/mol。

10.2 准确度

六家实验室对浓度为0.20 μmol/mol、8.00 μmol/mol 和 45.00 μmol/mol 的一氧化碳标准气体进行了6次重复测定：相对误差分别为1.0%~18%、0.3%~4.3%和-2.2%~1.7%；相对误差最终值为8.6%±12%、2.0%±3.0%和1.4%±9.2%。

11 质量保证和质量控制

11.1 零点和量程的检查与校准

11.1.1 向监测仪器通入零气，待稳定后，记录仪器响应值 ZD ，即零点漂移量。

11.1.2 向监测仪器通入满量程80%浓度的标气（标气浓度也可以根据不同地区、不同季节环境中污染物实际浓度水平来确定，但应高于相应污染物小时浓度的最高值）。用公式（2）计算跨度漂移量。

$$SD(\%) = (S' - ZD - S) / S \times 100 \quad (2)$$

式中： SD ——跨度漂移量，%；

S' ——监测仪器不做零调节对该标气的响应值，μmol/mol；

ZD ——零点漂移量，μmol/mol；

S ——通入标气的浓度值，μmol/mol。

11.1.3 当监测仪器零点漂移超过调节控制限，需要对仪器进行重新调零时，调零后的跨度漂移计算公式可以简化为公式（3）。

$$SD(\%) = (S' - S) / S \times 100 \quad (3)$$

式中： SD ——跨度漂移量，%；

S' ——监测仪器对标气的响应值，μmol/mol；

S ——规定检查用标气的浓度值，μmol/mol。

11.1.4 当确认零气源和标气源（或动态校准仪）正常， $|ZD| \leq 1 \mu\text{mol/mol}$ 时，不需对仪器进行零点校准； $1 \mu\text{mol/mol} < |ZD| \leq 2.5 \mu\text{mol/mol}$ 时，需对仪器进行检查并进行零点校准； $|ZD| > 2.5 \mu\text{mol/mol}$ 时，数据无效，需对仪器进行维修并重新进行零点校准。

11.1.5 当确认零气源和标气源（或动态校准仪）正常， $|SD| \leq 5\%$ 时，不需对仪器进行量程校准； $5\% < |SD| \leq 10\%$ 时，需对仪器进行检查并进行量程校准； $|SD| > 10\%$ 时，数据无效，需对仪器进行维修并重新进行量程校准。

11.2 线性检查

11.2.1 在确保气体动态校准仪经检验仪器性能完全符合要求的情况下，向监测仪器分别通入该仪器满量程 0%、10%、20%、40%、60%和 80%浓度的标气，待各点读数稳定后分别记录各点的响应值。

11.2.2 用最小二乘法绘制仪器校准曲线，最小二乘法的计算公式见表 1。

11.2.3 线性检查曲线的检验指标应符合以下要求：相关系数 (r) >0.999 ； $0.95 \leq$ 斜率 (a) ≤ 1.05 ；截距 (b) \leq 满量程 $\pm 1\%$ 。若其中任何一项指标不满足要求，则需对监测仪器进行保养、检修、零跨校准后重新进行多点校准，直至检验指标符合要求。

表 1 最小二乘法计算公式 ($Y = aX + b$)

$\bar{X} = (\sum X) / n$	$r = aS_X / S_Y$
$\bar{Y} = (\sum Y) / n$	$S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}$
$a = \frac{\sum XY - (\sum X \sum Y) / n}{\sum X^2 - (\sum X)^2 / n}$	$S_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
$b = \bar{Y} - a\bar{X}$	
式中： \bar{X} 为 X 变量的平均值； \bar{Y} 为 Y 变量的平均值； S_X 为 X 变量的标准偏差； S_Y 为 Y 变量的标准偏差； n 为测量次数； a 为斜率； b 为截距， r 为相关系数。	

11.3 流量检查

对于监测仪器的采样流量，至少每月进行 1 次检查，当流量误差超过 $\pm 10\%$ 时，应及时进行校准。

11.4 仪器维护

11.4.1 更换新的采样系统部件和颗粒物滤膜时，为避免样品空气中一氧化碳浓度暂时降低，应使仪器以正常流量采集至少 30 分钟样品空气，进行饱和吸附处理，期间产生的测定数据不作为有效数据。该处理过程也可在实验室内进行。

11.4.2 颗粒物滤膜一般情况下每两周更换 1 次，颗粒物浓度较高地区或浓度较高季节，应视滤膜实际污染情况加大更换频次。

11.4.3 采样支管每半年至少清洁 1 次，必要时更换。

11.4.4 颗粒物过滤器每半年至少清洁 1 次。

11.4.5 根据仪器说明书要求及时更换其他耗材并进行例行维护。

12 注意事项

若使用进口仪器，当选择仪器的输出结果为质量浓度时，应注意仪器对标况的定义，与中国标况不一致时应对结果进行换算。
