

附件 3

《固定污染源废气 一氧化碳的测定
定电位电解法（征求意见稿）》
编制说明

《固定污染源废气 一氧化碳的测定 定电位电解法》

标准编制组

二〇一八年三月

项目名称：固定污染源废气 一氧化碳的测定 定电位电解法

项目统一编号：2014-30

项目承担单位：山东省环境监测中心站、山东大学

编制组主要成员：潘光、周成、李恒庆、谷树茂、潘齐、丁君、徐标、
宋毅倩、王鹏、董勇

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司统计处项目负责人：张宗祥

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制定的必要性分析.....	2
2.1	一氧化碳的理化性质、来源及环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
2.3	本标准方法制定的必要性.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	国外相关分析方法研究.....	6
3.2	国内相关分析方法研究.....	8
3.3	本方法和国内外方法的关系.....	12
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	12
4.1	标准制定的基本原则.....	12
4.2	标准制定的技术路线.....	12
5	方法研究报告.....	14
5.1	方法研究的目标.....	14
5.2	适用范围.....	14
5.3	规范性引用文件.....	14
5.4	术语和定义.....	15
5.5	方法原理.....	15
5.6	干扰及消除.....	16
5.7	试剂和材料.....	28
5.8	仪器和设备.....	29
5.9	采样和测定.....	31
5.10	结果计算与表示.....	33
5.11	精密度和准确度.....	34
5.12	质量保证和质量控制.....	34
5.13	注意事项.....	36
5.14	附录.....	36
6	方法验证.....	36
6.1	验证方案的制定工作.....	36
6.2	方法验证方案内容.....	36
6.3	方法验证过程.....	38
6.4	方法验证报告.....	40
7	与开题报告的差异说明.....	40
8	标准实施建议.....	40
9	参考文献.....	41
	附一方法验证报告.....	42

《固定污染源废气 一氧化碳的测定 定位电解法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年4月，环境保护部办公厅印发了《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411号），下达了《固定污染源废气 一氧化碳的测定 定位电解法》的标准制定任务，项目承担单位为山东省环境监测中心站，协作单位为山东大学，项目统一编号为2014-30。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组（2014.4-2014.5）

本项目任务下达后，山东省环境监测中心站与山东大学成立了标准编制组（以下简称“编制组”），编制组由多年从事固定污染源废气监测的技术人员等组成，明确了编制组成员的分工和职责，编制组按时完成了项目任务书、合同的填报及签署。

1.2.2 查询整理国内外相关标准及文献资料（2014.6-2014.10）

编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》^[1]的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，主要集中在一氧化碳的理化性质、来源、行业分布，固定污染源废气中一氧化碳的测定方法比较、标准限值及有关仪器设备的发展与应用情况等方面。

1.2.3 开题论证，确定标准制定的技术路线（2014.11-2015.3）

在广泛调研、初步研究的基础上，结合国内环境监测站对此方法及相关仪器设备的使用情况及国内固定污染源废气监测的现实需求，初步确定了方法的主要技术内容和制定的技术路线，并编写了开题论证报告和标准草案。

2015年3月，环境保护部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会。论证委员会听取了编制组标准开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成的论证意见有：一、主编单位提供的材料齐全、内容较为详实完整、格式较规范；二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；三、本标准适用范围、主要内容及编制标准的技术路线较为合理可行。同时提出具体修改意见和建议：一、补充完善相关环保标准、环保工作的需求和已开展研究工作的内容；二、通过实验确定不同干扰物及浓度对测定结果的影响程度和控制要求；三、开展不同原理方法的比对，仪器测量量程应能满足不同排放标准的要求；四、补充多家实验室验证方案，包括行业代表性、样品浓度范围等，验证单位应代表省、市、县的监测水平。

1.2.4 开展具体研究工作，组织方法验证（2015.4-2017.6）

按照开题论证会确定的研究内容和技术路线，编制组开展了方法研究实验，确定和完善

了标准草案的各项技术内容。选取天津市环境监测中心、河北省环境监测中心、南京市环境监测中心站、济南市环境监测中心站、聊城市环境监测中心、邹平县环境监测站 6 家环境监测站作为本项目的验证实验室,筛选了 6 个厂家的定电位电解法一氧化碳测定仪以及某非分散红外吸收法烟气分析仪分别作为实验仪器和参比仪器开展了方法研究及验证实验。

2016 年 3 月,编制组组织上述 6 家验证实验室对方法进行了现场验证实验。根据验证实验结果,编制完成了方法验证报告。

1.2.5 编写标准征求意见稿和编制说明(2017.7-2018.1)

在研究实验和验证实验的基础上,编制组不断补充和完善方法文本的各项技术内容,编制完成了标准征求意见稿和编制说明(含方法验证报告)。

2017 年 8 月 21 日,编制组将标准征求意见稿和编制说明报送环境保护部环境监测司和环境标准研究所。2017 年 11 月 13 日,环境标准研究所对提交的标准征求意见稿和编制说明进行了意见反馈。2018 年 1 月 10 日,编制组按照反馈意见将标准征求意见稿和编制说明修改完善后,报送环境保护部环境监测司和环境标准研究所。

2018 年 1 月,环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会。审查委员会听取了编制组标准方法研究报告和验证报告的内容介绍,经质询、讨论,形成的审查意见有:一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整;二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研;三、标准定位准确,技术路线合理可行,方法验证内容完善。同时提出具体修改意见和建议:一、在标准文本的干扰及消除章节中增加乙烯干扰说明,进一步完善仪器性能要求的表述;二、根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565)的要求,进一步进行编辑性修改。

2018 年 2 月 6 日,编制组按照技术审查会要求将标准征求意见稿和编制说明修改完善后报送环境保护部监测司和环境标准研究所,待征求意见。

2 标准制定的必要性分析

2.1 一氧化碳的理化性质、来源及环境危害

2.1.1 一氧化碳的理化性质

一氧化碳(Carbon Monoxide,CO)分子量为 28.01,标准状况下为无色、无臭、无刺激性的气体,密度 1.25 g/L,熔点为-207℃,沸点-190℃,极难溶于水。空气混合爆炸极限为 12.5%~74%。一氧化碳具有可燃性,能够在空气中或氧气中燃烧,燃烧时发出蓝色的火焰,放出大量的热,生成二氧化碳。一氧化碳具有还原性,高温或加热时能将许多金属氧化物还原成金属单质,因此常用于金属的冶炼。

2.1.2 一氧化碳的来源

一氧化碳是大气中分布最广和数量最多的污染物之一,是煤、石油等含碳物质不完全燃烧的产物,是燃烧过程中生成的重要污染物之一。大气中的一氧化碳主要来源是内燃机排气,

其次是锅炉中化石燃料的燃烧。由于世界各国交通运输、工矿企业不断发展，煤和石油等燃料的消耗量持续增长，一氧化碳的排放量也随之增多。据环境保护部统计，全国机动车一氧化碳年排放量达到 3417 万吨，成为城市大气日益严重的污染源。一些自然灾害，如火山爆发、森林火灾、矿坑爆炸和地震等灾害事件，也会造成局部地区一氧化碳浓度的增高。吸烟也会造成一氧化碳污染危害。

在许多工业生产中都产生一氧化碳，例如合成氨原料气、黄磷生产尾气以及钢铁工业的高炉气和转炉气。对一氧化碳纯度要求高、需要量不是特别大的场合，往往建立一氧化碳的生产装置，或利用处理成本较低的副产煤气。常用的方法有以下几种：一是焦炭氧气法；二是二氧化碳和木炭还原法；三是合成氨铜洗再生气法。

一氧化碳是合成气和各类煤气的主要组分，是有机化工的重要原料，由它可制造一系列产品（如甲醇、乙酸、光气等），在冶金工业中用作燃料及精炼金属的还原剂。

2.1.3 一氧化碳的环境危害

一氧化碳几乎不溶于水，在空气中不易与其他物质产生化学反应，可在大气中停留 2 年~3 年之久。大气对流层中的一氧化碳本底浓度约为 $0.1 \mu\text{mol/mol}$ ~ $2 \mu\text{mol/mol}$ ，这种含量对人体无害。如局部污染严重，对人群健康有一定危害。

一氧化碳吸入对人体有十分大的伤害，它会结合血红蛋白生成碳氧血红蛋白，碳氧血红蛋白不能提供氧气给身体组织，这种情况被称为血缺氧。浓度至 $667 \mu\text{mol/mol}$ 可能会导致高达人体 50% 的血红蛋白转换为碳氧血红蛋白，可能会导致昏迷和死亡。最常见的一氧化碳中毒症状，如头痛，恶心，呕吐，头晕，疲劳和虚弱的感觉。严重的一氧化碳中毒症状包括视网膜出血，以及异常樱桃红色的血。空气中的一氧化碳浓度达到 $50 \mu\text{mol/mol}$ 时，健康成年人可以承受 8 小时；达到 $200 \mu\text{mol/mol}$ 时，健康成年人 2 小时~3 小时后，轻微头痛、乏力；达到 $400 \mu\text{mol/mol}$ 时，健康成年人 1 小时~2 小时内前额痛，3 小时后威胁生命；到 $800 \mu\text{mol/mol}$ 时，健康成年人 45 分钟内，眼花、恶心、痉挛，2 小时内失去知觉，2 小时~3 小时内死亡；达到 $1600 \mu\text{mol/mol}$ 时，健康成年人 20 分钟内头痛、眼花、恶心，1 小时内死亡；达到 $3200 \mu\text{mol/mol}$ 时，健康成年人 5 分钟~10 分钟内头痛、眼花、恶心，25 分钟~30 分钟内死亡；达到 $6400 \mu\text{mol/mol}$ 时，健康成年人 1 分钟~2 分钟内头痛、眼花、恶心，10 分钟~15 分钟死亡；达到 $12800 \mu\text{mol/mol}$ 时，健康成年人 1 分钟~3 分钟内死亡。

长时间接触低浓度的一氧化碳是否会造成慢性中毒，目前有两种看法：一种认为在血液中形成的碳氧血红蛋白可以逐渐解离，只要脱离接触，一氧化碳的毒作用即可逐渐消除，因而不存在一氧化碳的慢性中毒。另一种认为接触低浓度的一氧化碳能引起慢性中毒。近 5 年来，许多动物实验和流行病学调查都证明，长期接触低浓度一氧化碳对健康是有影响的，主要表现在：一是对心血管系统的影响。当血液中碳氧血红蛋白达 8% 时，静脉血氧张力降低，从而引起心肌摄取氧量减少和促使某些细胞内氧化酶系统停止活动。当血中碳氧血红蛋白达 15% 时，能促使大血管内膜对胆固醇的摄入量增加并促进胆固醇沉积，使原有的动脉硬化症加重，从而影响心肌，使心电图出现异常。二是对神经系统的影响。脑是人体内耗氧最多的器官，也是对缺氧最敏感的器官。动物实验表明，脑组织对一氧化碳的吸收能力明显高于心、肺、肝、肾等。一氧化碳进入人体后，大脑皮层和苍白球受害最为严重。缺氧还会

引起细胞呼吸内窒息，发生软化和坏死，出现视野缩小，听力丧失等；轻者也会出现头痛、头晕、记忆力降低等神经衰弱症候群，并兼有心前区紧迫感和针刺样疼痛。三是造成低氧血症。出现红细胞、血红蛋白等代偿性增加，其症状与缺氧引起的病理变化相似。四是对后代的影响。通过对吸烟和非吸烟孕妇的观察，吸烟孕妇的胎儿，有出生时体重小和智力发育迟缓的趋向。

美国卫生部门把碳氧血红蛋白（COHb）不超过 2% 作为制定空气中的一氧化碳限值标准的依据。人体内正常水平的 COHb 含量为 0.5% 左右，安全阈值约为 10%。当 COHb 含量达到 25%~30% 时，显示中毒症状，几小时后陷入昏迷。当 COHb 含量达到 70% 时，即刻死亡。血液中的 COHb 含量达到 30%~40% 时，血液呈现樱红色，皮肤、指甲、粘膜及口唇部均有显示。同时，还出现头痛、恶心、呕吐、心悸等症状，甚至突然昏倒。深度中毒者出现惊厥，脑与肺部出现水肿，心肌受到损害等症状，如不及时抢救，极易导致死亡

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 国外有关一氧化碳标准限值要求

国外发布的固定污染源废气中一氧化碳排放标准有：

(1) 2016 年美国国家环境保护局颁布的《新建污染源的实施标准和现有排放源排放指南：商业和工业固体废物焚烧单位》（40 CFR Part 60）；

(2) 2010 年欧洲环境机构颁布的《工业排放指令》（Directive 2010/75/EU）；

(3) 2016 年日本环境省颁布的《氟碳回收和销毁法》，具体限值见表 1。

表 1 国外固定污染源废气中一氧化碳标准限值

污染物	标准名称	国家	平均时间	浓度限值/ (mg/m ³)	
一氧化碳	新建污染源的实施标准和现有排放源排放指南：商业和工业固体废物焚烧单位 (40 CFR Part 60)	美国	1 小时均值	原有焚烧单位	196.25
				新建或改造焚烧单位	21.25
				能源回收焚烧单位	43.75
				垃圾焚烧单位	137.5
				偏远地区小型焚烧单位	80
	氟碳回收和销毁法	日本	--	100	
	工业排放指令 (Directive 2010/75/EU)	欧盟	--	燃气锅炉	100
24 小时均值			垃圾焚烧	50	
半小时均值				100	
10 分钟均值				150	

2.2.2 国内有关一氧化碳标准限值要求

目前，国内已发布实施的《危险废物焚烧污染控制标准》（GB 18484-2001）^[3]、《生活垃圾焚烧污染控制标准》（GB 18485-2014）^[4]、《火葬场大气污染物排放标准》（GB 13801-2015）^[5] 和部分省的地方标准中规定了固定污染源废气中一氧化碳的排放限

值要求，具体标准限值见表 2。

表 2 国内固定污染源废气中一氧化碳标准限值

污染物	标准名称	浓度限值 (mg/m ³)		
一氧化碳	生活垃圾焚烧污染物控制标准 (GB 18485-2014)	1 小时均值		100
		24 小时均值		80
	危险废物焚烧污染物控制标准 (GB 18484-2001)	焚烧量 ≤ 300 kg/h		100
		焚烧量 ≥ 300 kg/h		80
	火葬场大气污染物排放标准 (GB 13801-2015)	现有单位遗体火化		300
		新建单位遗体火化		150
		遗物祭品焚烧		200
	上海市《大气污染物综合排放标准》 (DB 31/933-2015)	有组织		1000
	上海市《锅炉大气污染物排放标准》 (DB 31/387-2017)	燃生物质锅炉		100
	上海市《生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 (DB 31/768-2013)	现有焚烧设施	小时均值	100
			日均值	60
		新建焚烧设施	小时均值	100
			日均值	50
	上海市《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 (DB 31/767-2013)	50		
	北京市《大气污染物综合排放标准》 (DB 11/501-2017)	有组织	I 时段	200
			II 时段	200
	北京市《火葬场大气污染物排放标准》 (DB 11/1203-2015)	遗体火化机	I 时段	150
			II 时段	100
		遗物祭品焚烧		200
	北京市《固定式内燃机大气污染物排放标准》 (DB 11/1056-2013)	天然气、人工煤气		800
		沼气等其他气体		1000
	北京市《铸锻工业大气污染物排放标准》 (DB 11/914-2012)	铸造	冲天炉	I 时段 800
				II 时段 800
	北京市《生活垃圾焚烧大气污染物排放标准》 (DB 11/502-2008)	55		
北京市《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 (DB 11/503-2007)	55			
天津市《生物质成型燃料锅炉大气污染物排放标准》 (征求意见稿)	在用锅炉		200	
	新建锅炉		200	
天津市《铸锻工业大气污染物排放标准》 (征求意见稿)	铸造	熔化	800	
广东省《大气污染物排放限值》 (DB 44/27-2001)	有组织		2500	
河北省《固定污染源一氧化碳排放标准》 (DB13/487-2002)	现有污染源		5000	
	新污染源		2000	
河北省《生物质燃烧炉大气污染物排放标准》 (征求意见稿)	锅炉		0.2%	

2.3 本方法标准制定的必要性

2.3.1 现行一氧化碳分析方法标准的实施情况

《固定污染源排气中一氧化碳的测定 非色散红外吸收法》(HJ/T 44-1999)^[8]是国内唯一发布的测定固定污染源废气中一氧化碳的标准方法,是我国各级环境监测站开展污染源一氧化碳监测的主要方法依据。

随着国家环境保护监管力度的不断加强,污染物治理技术的不断进步以及污染源废气一氧化碳排放情况的不断变化,单一的监测方法已不能满足环境监管的需要。

2.3.2 定电位电解法仪器研发和应用情况

目前,定电位电解法仪器已广泛应用于固定污染源废气中二氧化硫和氮氧化物的测定,相关分析方法标准也已颁布实施。据调查统计,国内市场上已有多个成熟的定电位电解法仪器品牌,各品牌又有多种型号。仪器所使用的传感器主要来自某公司,传感器型号也多种多样。各仪器厂家可根据不同测试工况配置不同型号的传感器,从而达到需求。对于定电位电解法测定一氧化碳,只需将一氧化碳传感器集成在现有仪器中即可,有许多厂家已有一些成型的仪器产品问世并得到广泛应用。

我国各级监测系统大多配备了定电位电解法仪器,其相比非分散红外仪器性价比高、普及率高、更便携、现场开机预热时间短,配置各类传感器后,可实现同时测定固定污染源废气中一氧化碳、二氧化硫、氮氧化物等指标。

“十二五”以来,重点污染源监督性监测任务越来越重,各级环境监测站普遍面临任务重、人员少的形势。在这种条件下,为按时完成任务,各级环境监测站普遍采用这种操作简便、仪器便携、测试快速的方法来开展污染源监测工作。定电位电解法测定一氧化碳不仅可以被各级环保部门用来对企业的一氧化碳排放情况进行监测,而且还能用来对连续自动监测设备开展对比监测工作;因为此方法与连续自动监测设备的方法原理不同,可以避免采用相同的测试方法带来的系统误差。

2017年11月28日,环境保护部发布了《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》(HJ 57-2017)^[9]方法标准,并于2018年1月1日实施。该标准主要是通过测定仪内置二氧化硫和一氧化碳传感器,准确测定CO浓度来保障SO₂监测结果的可靠性和受控性,标准要求测定二氧化硫的同时记录一氧化碳数据。为保障HJ 57的实施,急需制定一氧化碳的定电位电解监测分析方法。

综上所述,急需制定一氧化碳的定电位电解监测分析方法,为全国各级环境监测机构应用定电位电解法测定废气中一氧化碳提供依据。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

3.1.1 国外相关分析方法调研

编制组对主要国家、地区及国际组织(包括国际标准化组织、欧盟等)已经发布实施的

一氧化碳测定方法进行了调研，调研对象既包括一氧化碳的手工/参比测定方法，也包括一氧化碳的自动测定方法。其中，ISO 方法为直接测量法，其检测管法、标示卡法、气敏源法等误差大，易适用于应急监测；ISO 红外法预热时间较长，精度高，适用于烟气 CEMS；美国 GRI 与 ICAC 方法为定电位电解法，与本标准方法相同，其主要用于测定以天然气等气体或油为燃料的机组和锅炉外排废气中的一氧化碳；美国 EPA10 方法对采用仪器连续测定一氧化碳进行了规定；EPA10A 方法测定炼油厂排放的 CO，同时作为参比方法对安装在炼油厂的非分散红外（NDIR）CO 连续排放监测系统（CEMS）的相对准确度进行比对测试；EPA10B 方法适用于炼油厂和其他来源的 CO 排放量的测量；日本、英国、德国等国家也分别在家具、汽车等行业发布了相关方法标准。

与本标准方法原理相同的美国 GRI 与 ICAC 方法中采用过滤器消除废气中的颗粒物干扰；采用洗涤装置过滤干扰气体，其作用类似于本标准中一氧化碳传感器内置化学过滤器；规定仪器在必要的情况下，进行干扰校正，且应满足其方法相关要求；规定了仪器需进行干扰检查，并满足方法要求；未对如何去除氢气干扰等情况做出说明。

国外一氧化碳测定方法基本情况详见表 3。

表 3 国外一氧化碳测定方法基本情况

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
1	ISO	检测管、标示卡法	MT67-2006	直接测量	一氧化碳与强氧化剂反应生成有色物质，由颜色变化估算浓度。	误差大，不能连续检测。
2	ISO	半导体气敏元件检测法	MQ	直接测量	一氧化碳燃烧产生的热量使多晶体的电阻发生变化，从而测定浓度。	误差大，多种可燃气体影响。
3	美国 GRI	测定氮氧化物、一氧化碳和氧的便携烟气分析仪技术规范	CTM-030	抽取测量法	将样气导入电解池，电位电解，测定电解电流，可得一氧化碳浓度。	装置便携，稳定时间短，可现场显示测量值。
4	美国 EPA	固定源一氧化碳排放量的测定	EPA 10	抽取测量法或直接测量法	此标准不限定分析方法原理，统称为仪器法。	适用连续仪器分析仪测定固定源排放中的一氧化碳。
5	美国 EPA	认证的连续排放监测系统测定炼油厂排放的一氧化碳	EPA 10A	抽取测量法	分光光度法	测定炼油厂排放的一氧化碳，作为参比方法

表 3 国外一氧化碳测定方法基本情况（续）

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
6	美国 EPA	固定源排放一氧化碳的测定	EPA 10B	抽取测量法	火焰离子化法	适用于石油炼厂和其他来源的 CO 排放量的测量
7	美国 ICAC	便携式电位电解法测定固定源排放氮氧化物、一氧化碳和氧	CTM-34	抽取测量法	将样气导入电解池，电位电解，测定电解电流，可得一氧化碳浓度。	装置便携，稳定时间短，可现场连续显示测量值。
8	美国 NSPS	固定源排放一氧化碳的测定	Method 10	直接测量法	非分散红外吸收法	可现场连续测量
9	ISO	红外吸收法	HJ/T-44	直接测量	将吸收了一定红外能量的待测气体与参比气体比较，形成热量差，改变电容量，间接测量浓度。	开机时间较长，可用于烟气 CEMS，可连续测量，精度高。
10	日本	汽车用筒便式一氧化碳检测器	JIS D8006-1983	直接测量	车辆一氧化碳连续检测。	
11	德国	家庭居室一氧化碳检测用电气设备.选择、安装、使用和维修指南	DIN EN 50292-2002	规定了家居室内一氧化碳检测选用电器标准。		
12	英国	住所中的一氧化碳和燃气设施的燃烧性能.烟雾、气味、燃烧产物溢出/泄露源和一氧化碳检测器的识别和管理指南	BS 7967-1-2005	对一氧化碳检测方法的性能特征做出规定，并给出检测的方法和步骤。		
13	/	汞置换法	/	现场采样	一氧化碳与氧化汞置换出汞蒸汽，汞蒸汽对紫外线具有吸收作用，利用光电转换检测器确定汞蒸汽含量，转换为一氧化碳含量。	灵敏度高，适用于空气中低浓度的测定。
14	/	压电晶体传感元件法	/	直接测量	利用气体和涂料不可逆的交互反应进行检测，其灵敏性依靠气体流速。	选择性好，灵敏度高，响应快，检出限较低，进样过少限制了其对低浓度 CO 的间断检测。

3.1.2 国外相关分析方法技术性能研究

编制组对国外主要相关分析方法技术性能指标进行汇总，包括美国 ICAC（CEM-34）、美国 GRI（CTM-030）、美国 NSPS（Method 10）、美国 EPA 10A、美国 EPA 10B。

(1) 美国 ICAC (CEM-34) -固定源排放 O₂、CO 和 NO_x 的间歇测定 (便携式电化学分析仪法)

适用范围: 方法适用于测定使用燃料, 如天然气、丙酮、丁烷和燃料油未控制和控制排放的燃烧源的氮氧化物 (NO 和 NO₂)、一氧化碳 (CO) 和氧 (O₂) 浓度的测定。方法并不是要成为 EPA 需要的参比方法。由于电化学 (EC) 池固有的交叉敏感性, 方法不适用其他污染物或也不适用没有调查清楚可能干扰分析的排放源, 并需要与其他的 EPA 测试方法进行比较评估。

原理: 从烟道抽取样品气体并输送到 EC 分析仪测定 NO、NO₂、CO 和 O₂ 的浓度。

分析范围: 仪器和 EC 池的设计将确定气体组分的分析范围。通过选择接近烟气组分的最大预期浓度, 或接近由相关管理机构规定的允许水平的量程气体的浓度确定名义上的范围。

灵敏度: 最低检出限取决于电化学池的标称范围和分辨率, 测量系统信号的信噪比。最低检出限应为标称范围的 2% 或 1 μmol/mol, 取大值。

NO、NO₂和CO量程气体: 测试烟气的平均读数应在量程气体浓度的25~150%之间。另一种选择是量程气体的浓度不得超过允许水平的2倍。在样品测试期间的任何时候, 如果实际排放超过量程值的150%, 测试结果无效。

性能技术指标:

零点校准误差: ≤ ±3% 量程气体值或 ±1 μmol/mol。

量程校准误差: ≤ ±5% 量程气体值或 ±1 μmol/mol。

干扰响应: ≤ ±5% 量程气体值或 ±1 μmol/mol。

重复性: ≤ ±3% 量程气体值或 ±1 μmol/mol 除湿系统: 减少样品气体中湿气的含量, 保护 EC 池免受冷凝液破坏性的影响的设备。

(2) 美国GRI (CTM-030) -便携式分析仪测定燃烧天然气发动机、锅炉和工艺加热炉排放的氮氧化物、一氧化碳和氧 (电化学法)

适用范围: 方法适用于测定燃烧天然气的未控制和控制排放的发动机、燃烧涡轮机、锅炉和工艺加热炉排放的氮氧化物 (NO和NO₂)、一氧化碳 (CO) 和氧 (O₂)。由于电化学 (EC) 池固有的交叉敏感性, 方法不适用其他污染物或没有调查清楚可能干扰分析的排放源, 并需要与其他的EPA测试方法进行比较评估。

原理: 从烟道连续抽取样品气体并输送到便携式分析仪测定 NO、NO₂、CO 和用 EC 分析 O₂ 的浓度。

分析范围: 由设计的电化学池确定气体组分的分析范围。一部分分析范围由选择接近烟气浓度的量程气体的浓度来选择。

CO和NO量程气: 选择量程气的浓度使每次烟气检测的平均值大于量程气浓度的25%。另外, 选择量程气不得大于排放标准的2倍。如果在任何时间浓度超过量程气的125%, 则检测结果无效。

NO₂量程气: 选择量程气的浓度使每次烟气检测的平均值大于量程气浓度的25%。另外, 选择量程气的浓度不得大于NO量程气的浓度值。测试人员应清楚通常设计的NO₂池比NO池测量的浓度更低, 因此应这样选择量程气。测试期间的任何时间测量结果的浓度超过量程气

浓度的125%，则本次测试无效。

灵敏度：最小检出限 $<2\%$ 标称范围。

性能技术指标：

零点校准误差： $\leq \pm 3\%$ 量程气体值， $\leq \pm 0.3\% \text{ O}_2$ 。

量程校准误差： $\leq \pm 5\%$ 量程气体值， $\leq \pm 0.5\% \text{ O}_2$ 。

干扰响应： $\leq \pm 5\%$ 平均烟气浓度（CO 和 NO）

线性：零、中浓度和量程气，气体值和仪器响应值之间的绝对值不大于量程气体浓度的2.5%（NO、CO和O₂）和3.0%（NO₂）

响应稳定性：时间30 min，分析仪对CO、NO和NO₂量程气体的响应的变化应不大于量程气体值的2.0%；或时间15 min，不大于量程气体值的1.0%。

（3）美国 NSPS（Method 10）-固定源排放一氧化碳的测定（非分散红外吸收法）

测量范围和灵敏度：0~1000 $\mu\text{mol/mol}$ ，0~1000 $\mu\text{mol/mol}$ 最小可检出浓度 20 $\mu\text{mol/mol}$ 。（最小可检出灵敏度-浓度接近零时，能够检测最小量的输入浓度。）

适用范围：仅当确定遵从新源排放标准指定为检测方法时，本方法适用于测定固定源排放的 CO。检测方法将表明是否使用连续的或综合的样品。

原理：从采样点抽取综合的或连续的气体样品，并由非分散红外分析仪（NDIR）或等同仪器分析 CO 的浓度。

干扰：具有强烈吸收红外线能量的任何物质会有某种程度的干扰。例如，H₂O 和 CO₂。使用硅胶和烧碱石棉会减轻主要的干扰问题。如果使用这些措施必须修正测量的气体体积。

精密度和准确度：

精密度：多数 NDIR 分析仪的精度约为 $\pm 2\%$ 量程。

准确度：校准后的多数 NDIR 分析仪的准确度约为 $\pm 5\%$ 量程。

连续采样：启动装置，确保所有的连接无泄漏。将探头放入烟道中采样点并清洗采样管路。连接分析仪并抽取样品气体进入分析仪。系统稳定 5 min，然后按照检测方法的要求记录分析仪的读数。

（4）美国 EPA 10A -认证的连续排放监测系统测定炼油厂排放的一氧化碳(分光光度法)

灵敏度：3 $\mu\text{mol/mol}$ 。

适用范围：炼油厂排放的 CO。

原理：从烟道抽取综合的气体样品，通过碱性高锰酸盐溶液，以除去硫化物和氮氧化物，并收集在 Tedlar 袋中。利用 CO 与对氨基苯磺酸反应，由分光光度法测定样品中的 CO 浓度。

干扰：SO₂、NO_x 和其他酸性气体干扰比色反应。采集样品气体通过碱性高锰酸钾洗涤液予以去除。SO₂不干扰，但是因为洗涤液而去除，必须单独测定它的浓度，并适当的修正样品气体的采样体积

设备和备件：采样设备组成-探头、样品调节装置、泵、缓冲罐、流量计、软袋、阀、CO₂ 分析仪、体积表、压力表和样品分析仪（分光光度计、比色皿、真空表、泵、气压计、反应球）等。

（5）美国 EPA 10B -固定源排放一氧化碳的测定（火焰离子化法）

灵敏度：未规定。

适用范围：炼油厂和规则的适当子部分规定的其他源排放的 CO。

原理：从采样点抽取综合的气体样品，通过调节系统已去除干扰物，并采集在 Tedlar 袋中。由 GC 从样品中分离 CO 并催化还原为甲烷（CH₄），用火焰离子化检测（FID）测量。

干扰：CO₂ 和有机物可能对分析存在潜在干扰。大多数的 SO₂ 通过高锰酸钾调节系统去除；残留的 CO₂ 和有机物由 GC 从 CO 分离。

3.2 国内相关分析方法研究

国内发布的和相关文献资料中记录的一氧化碳测定方法基本情况见表 4。

表 4 国内一氧化碳测定方法基本情况

序号	来源	名称	方法原理	适用范围
1	GB/T 18204.2-2014	公共场所卫生检验方法 第 2 部分：化学污染物	1) 不分光红外分析法； 2) 气相色谱法	公共场所室内空气中 一氧化碳等污染物
2	HJ/T 44-1999	固定污染源排气中一氧化 碳的测定 非色散红外吸 收法	非色散红外吸收法	固定污染源排气中一 氧化碳
3	GB 9801-1988	空气质量 一氧化碳的测 定 非分散红外法	非分散红外法	空气质量中一氧化碳
4	WS/T 173-1999	作业场所空气中一氧化碳 的气相色谱法	气相色谱法	作业场所空气中一氧 化碳
5	GB 8911-1988	居住区大气中一氧化碳卫 生标准检验方法 汞置换 法	汞置换法	居住区大气中一氧化 碳质量浓度的测定
6	GB/T 31707-2015	气相色谱法本底大气一氧 化碳浓度在线观测数据处 理方法	气相色谱法	本底大气一氧化碳浓 度观测的数据处理
7	GB/T 8984-2008	气体中一氧化碳、二氧化 碳和碳氢化合物的测定 气相色谱法	气相色谱法	适用于氢、氧、氮、氩、 氦和氙等气体中一氧 化碳、二氧化碳和甲烷 组分的分项测定
8	QX/T 273-2015	大气一氧化碳监测方法 红外气体滤光相关法	红外气体滤光相关法	地面固定站点进行一 氧化碳的连续观测
9	仪器仪表学报 第 37 卷 第 10 期	差分式中红外一氧化碳检 测仪的研制	差分式中红外法	矿用一氧化碳浓度检 测
10	安徽电气工程职业 技术学院报刊 第十卷 第三期	电厂烟气一氧化碳检测技 术及应用	1) 红外法；2) 电化 学法；3) 化学法； 4) 气相色谱法	电厂烟气中一氧化碳 的在线检测
11	《空气和废气监测 分析方法》(第四版 增补版)	污染源废气中一氧化碳测 定	1) 非分散红外吸收 法；2) 定电位电解法； 3) 奥式气体分析器 法；4) 检气管法	固定污染源废气中一 氧化碳的测定

3.3 本方法和国内外方法的关系

定电位电解法测定固定污染源废气中一氧化碳浓度在我国和部分欧美国家有一些应用^{[10][11]}，对本标准的制定工作具有参考和借鉴意义。

本标准参考国内外标准及文献资料^{[12][13]}，通过实验确定技术指标、仪器条件、方法干扰、特性指标参数及质量保证和质量控制等内容，建立适用于我国的固定污染源废气中一氧化碳的测定方法，更加准确快捷地测定其浓度，更加有效的控制其排放。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

本标准的制定依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》(GB/T 1.1-2009)^[14]、《标准编写规则 第4部分：实验方法标准》(GB/T 2001.4-2015)^[15]及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[16]等的要求，参考国内外文献，考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准易于推广。标准制定基本原则如下：

- (1) 方法的检出限和测定范围满足环保标准和环保工作的要求；
- (2) 方法稳定可靠，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 标准制定的技术路线

本标准制定在参考国内外文献资料基础上，通过实验确定方法检出限、测定下限、精密度和准确度等方法特性指标，完善质量保证和质量控制内容，并进行方法验证，保证方法的科学性、规范性和可操作性。本标准的制定技术路线见图1。

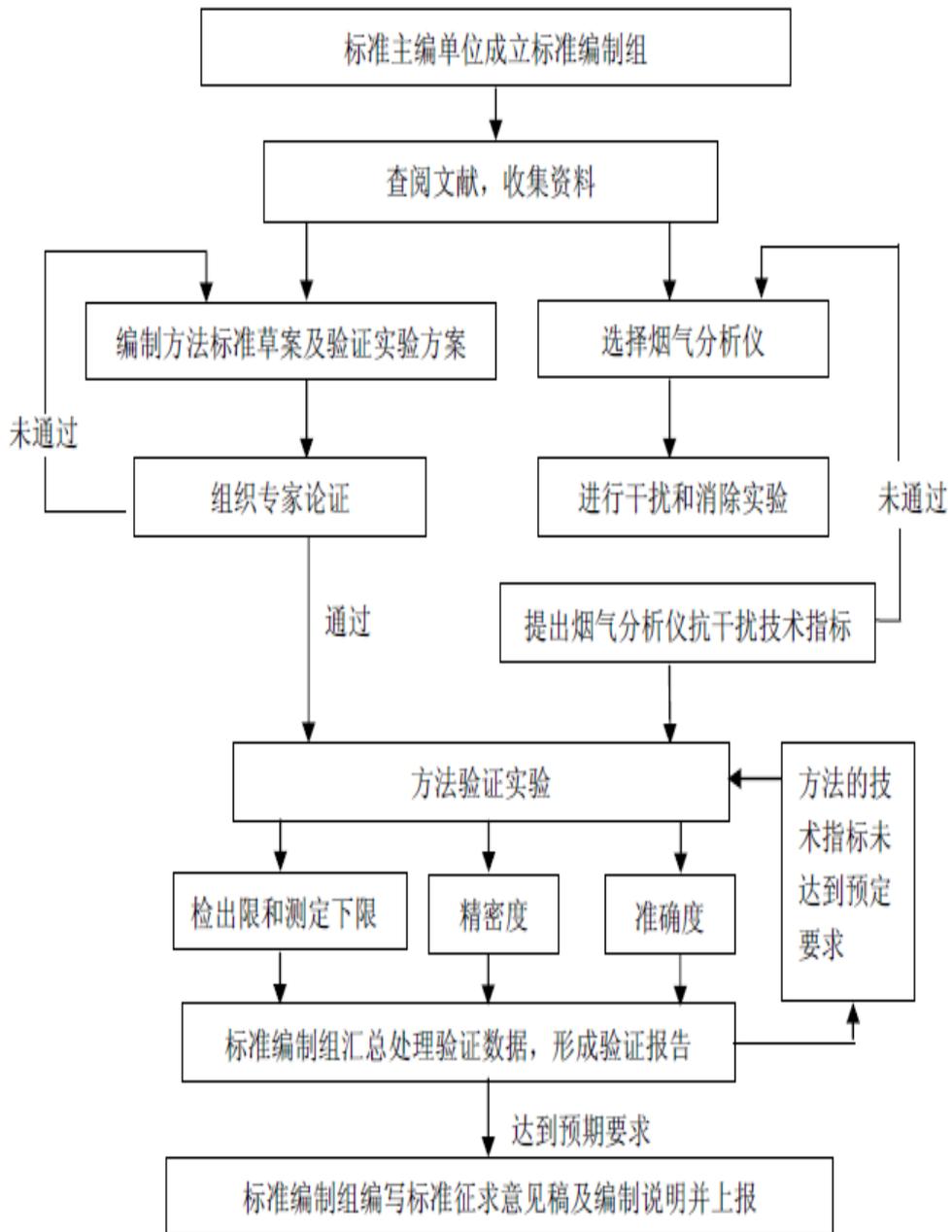


图 1 标准制定技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准研究的目标是制定测定固定污染源废气中一氧化碳的定电位电解法。本标准制定过程中，严格按照开题论证确定的技术路线开展研究，达到了既定的目标。

为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限。

为了能够获得准确、可靠的监测数据，标准制定过程中加强质控技术研究，明确了质量保证和质量控制要求，规定了注意事项等。

标准制定过程中，编制组注重研究和提高方法的适用性，开展了干扰因子调查分析，进行了大量的干扰试验和干扰消除试验，得出了干扰及消除的要求（具体详见本编制说明5.6部分），达到了开题论证时确定的目标。

5.2 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中一氧化碳的定电位电解法。

本标准适用于固定污染源废气中一氧化碳的测定。

本标准的方法检出限为 3 mg/m^3 ，测定下限为 12 mg/m^3 。

说明：

根据 HJ 168第7.6条的规定（适用范围中应说明该标准适用的环境监测要素，被分析对象名称以及分析方法），因此，本标准规定“本标准规定了测定固定污染源废气中一氧化碳的定电位电解法”。

此部分内容的标题为“适用范围”，同时参照《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》（HJ 692-2014）^[17]、《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》（HJ 693-2014）^[18]和 HJ 57等的规定，在此部分规定“本标准适用于固定污染源废气中一氧化碳的测定”。

根据 HJ 168第7.6条的规定（适用范围中应说明被分析对象的检出限、测定下限和测定上限（必要时）或测定范围），因此，本标准根据方法验证的结果做出规定：“本标准的方法检出限为 3 mg/m^3 ，测定下限为 12 mg/m^3 ”。不同的仪器，其传感器量程会有高低不同，有些品牌的仪器通过稀释测量可将测定上限在传感器量程的基础上扩展多倍；因此，使用不同的仪器时方法的测定上限可能会高低不同，所以本标准不对方法的测定上限或测定范围做出规定。

5.3 规范性引用文件

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

说明：

依据制定后标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，在规范性引用文件中列

明。

5.4 术语和定义

为了便于标准内容理解和使用，结合本标准内容，增加了“术语和定义”部分，具体包括：零气、校准量程、示值误差和系统偏差。

说明：

标准的零点校准中用到零气。因此，参照 HJ 57 第 3.1 条对零气的规定，本标准列出零气的术语和定义：不存在测量组分或小于规定值、其他组分浓度不干扰测量组分结果或产生的测量组分干扰可忽略不计的气体。

参照美国 EPA method 7E^[19]第 3.4 条和 HJ 57 第 3.2 条对校准量程的规定，本标准中规定校准量程的含义为：仪器的校准上限，为校准所用标准气体的浓度值（进行多点校准时，为校准所用标准气体的最高浓度值），校准量程（以下用 C.S.表示）应小于或等于仪器的满量程。

本标准“示值误差”的定义参照了美国 EPA method 7E 第 3.1 条和 HJ 57 第 3.3 条的规定，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误差。

本标准规定了“系统偏差”的定义，参照了美国 EPA method 7E 第 3.16 条和 HJ 57 第 3.4 条的规定，为：标准气体直接导入分析仪与经采样管导入仪器的测量结果之间的差值，占校准量程的百分比。

5.5 方法原理

抽取样品进入主要由电解槽、电解液和电极（敏感电极、参比电极和对电极）组成的传感器。一氧化碳通过渗透膜扩散到敏感电极表面，在敏感电极上发生氧化反应：



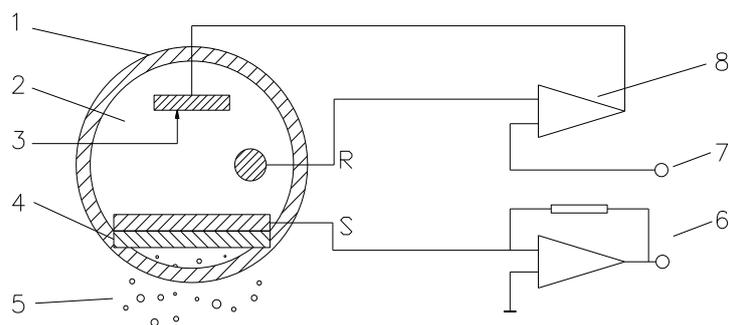
由此产生极限扩散电流（ i ）。在规定工作条件下，电子转移数（ Z ）、法拉第常数（ F ）、气体扩散面积（ S ）、扩散系数（ D ）和扩散层厚度（ δ ）均为常数，在一定范围内极限扩散电流（ i ）的大小与一氧化碳浓度（ c ）成正比，所以可由极限扩散电流（ i ）来测定一氧化碳浓度（ c ）。

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times c$$

说明：

方法的核心原理均为：利用定电位电解传感器测定废气中一氧化碳浓度。

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成，传感器的三个电极分别称为敏感电极（sensing electrode）、参比电极（reference electrode）和对电极（counter electrode），简称 S、R、C。定电位电解传感器结构图见图 2。



注：1—电解槽；2—电解液；3—对电极；4—过滤层；
5—被测气体；6—信号输出；7—基准电位；8—放大器

图 2 定电位电解传感器结构图

为便于标准使用者对标准内容的理解，本标准增加方法工作过程与传感器组成的内容，使方法原理的内容更完整和便于理解：抽取样品进入主要由电解槽、电解液和电极（包括三个电极，分别为敏感电极、参比电极和对电极）组成的传感器。

5.6 干扰及消除

依据开题论证意见，编制组开展了干扰因子调查分析、干扰试验、干扰消除试验等，得出了干扰及消除的要求，具体得出过程如下：

5.6.1 干扰因子

定电位电解传感器均存在不同气体之间相互影响测定的“交叉干扰”问题。目前，根据欧洲最主要的定电位电解传感器供应商某公司提供的“交叉干扰”表显示，现用市售一氧化碳传感器可能受废气组分的交叉干扰，具体情况见表 5。

表 5 某公司定电位电解传感器交叉反应参考值 (%) [20]

干扰气	H ₂ S	NO	NO ₂	H ₂	HCl	SO ₂	C ₂ H ₄
CO 传感器	0	0	0	<60	0	0	<20

上述资料显示，一氧化碳定电位电解传感器主要干扰因子包括 H₂ 和 C₂H₄。

通过对国内固定污染源排放情况、执行标准等调研梳理，控制一氧化碳排放的污染源主要为焚烧炉、燃生物质锅炉、冲天炉等。固定污染源废气中不存在一氧化碳和乙烯共存的情况，只有炼焦炉废气等少数污染源中存在一氧化碳与氢气共存的情况。

炼焦炉废气对一氧化碳排放控制没有要求，但对二氧化硫排放控制有要求，考虑 HJ 57 中提出一氧化碳对二氧化硫测定的干扰因素，所以干扰实验主要针对固定污染源废气中与一氧化碳共存的常见因子（NO、SO₂、NO₂、HCl、H₂S）和氢气开展了干扰实验。同时，根据表 5 资料显示乙烯对一氧化碳干扰显著，为具体了解乙烯对一氧化碳的干扰程度，编制组也对乙烯开展了干扰实验。

5.6.2 定电位电解一氧化碳传感器

定电位电解法一氧化碳测定仪厂家选用的一氧化碳传感器多为某公司研制的系列气体传感器,该系列传感器包含 3 系列、4 系列、5 系列、7 系列、9 系列、MICROcel 系列、Sensoric 系列、MediceL 系列和 Sixth Sense 系列,用于烟气排放、工业安全、医用、汽车等,各系列传感器又分为多种型号。目前,用于烟气中一氧化碳排放测定的传感器主要为 3 系列和 5 系列,均配置化学过滤器。其中 3 系列传感器不具有抗氢气干扰功能;5 系列传感器除敏感电极、参比电极和对电极外,加入了一个辅助电极,可实现消除氢气干扰的功能。同时,传感器内置的化学过滤器可滤除一氧化氮、二氧化氮、硫化氢、二氧化硫等,保证目标气体准确测定。

其他公司一氧化碳传感器多用于工业安全、应急等领域。

5.6.3 抗氢气干扰传感器原理

当一氧化碳和氢气混合气体进入抗氢气干扰的传感器后,一氧化碳和部分氢气在敏感电极上反应,剩余氢气被分流至辅助电极,敏感电极上产生的信号反映的是一氧化碳和氢气两种气体的浓度,而辅助电极上产生的信号只反映了氢气的浓度,根据相关系数,可准确测定一氧化碳浓度。相关系数均由仪器厂家组装烟气分析仪时,通过大量的试验进行确定,以保证结果的准确性。一氧化碳信号的输出表示如下:

$$\begin{aligned} I_S &= a[\text{CO}] + b[\text{H}_2] \\ I_A &= c[\text{CO}] + d[\text{H}_2] \\ [\text{CO}] &= (I_S d - I_A b) / (ad - bc) \end{aligned}$$

式中: I_S ——敏感电极信号;

I_A ——辅助电极信号;

$[\text{CO}]$ ——混合气体中 CO 浓度;

$[\text{H}_2]$ ——混合气体中 H_2 浓度;

a、b、c、d——相关系数。

5.6.4 干扰实验及结果

针对固定污染源废气中与一氧化碳共存的常见组分,结合表 5 中的组分,干扰试验分三部分,第一部分为干扰程度较小的组分(NO 、 SO_2 、 NO_2 、 HCl 、 H_2S)对一氧化碳测定的干扰实验,第二部分为乙烯(C_2H_4)对一氧化碳测定的干扰实验,第三部分为氢气(H_2)对一氧化碳测定的干扰实验。选用的一氧化碳测定仪为厂家 1、厂家 2、厂家 3 和厂家 4 烟气分析仪。

实验方法: 1、用高纯氮气对仪器零点进行校准,用一氧化碳标准气体对仪器进行校准; 2、用配气仪配制不同浓度的干扰气体,通入仪器,记录仪器响应值; 3、用配气仪动态配制不同浓度的一氧化碳和不同浓度的干扰气体的混合气体,通入仪器,记录仪器响应值。通过上述实验计算干扰组分对一氧化碳测定结果的干扰响应情况。本实验所用配气装置为某标准气发生器,用非分散红外法便携式气体分析仪对配制气体浓度进行验证。某标准气发生器具备 3 个输入通道、1 个输出通道,通过各通道气体体积流量的控制调节动态配制稳定浓度的一氧化碳和干扰组分混合气体。一氧化碳和干扰组分标准气体定制情况见表 6。

表 6 一氧化碳和干扰组分标准气体定制情况表

序号	组份	定制浓度 μmol/mol	定值浓度 μmol/mol	规格	定制数量 瓶	厂家	备注
1	CO	1000	1006	4 L 钢瓶, 10 MPa	2	某气体有限公司	标准样品
		1000	1000	4 L 钢瓶, 10 MPa	2		
2	H ₂	1000	1002	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
		1000	1001	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
3	C ₂ H ₄	500	500	4 L 钢瓶, 10 MPa	2		
4	HCl	500	500	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
		500	495	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
5	NO	1000	1000	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
		1000	1005	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
		500	503	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
		500	505	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
6	SO ₂	1000	1008	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
		500	503	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
7	H ₂ S	500	508	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
		500	498	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
8	NO ₂	1000	1062	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
		1000	1060	4 L 钢瓶, 10 MPa	1		
9	N ₂	纯	>99.99%	40L 钢瓶, 10 MPa	2		

5.6.4.1 SO₂、NO、NO₂、HCl、H₂S 气体干扰实验

某公司提供的“交叉干扰”报告显示 SO₂、NO、NO₂、HCl、H₂S 气体对一氧化碳传感器无干扰响应,其主要原因是一氧化碳传感器内置化学过滤器可将上述气体接触感应电极前过滤去除,从而减少了对一氧化碳测定得干扰。为具体了解主流烟气分析仪性能及上述气体对一氧化碳传感器的干扰程度,编制组选用 200 μmol/mol 和 500 μmol/mol 浓度的上述气体对一氧化碳测定仪零点和 315 μmol/mol 浓度点进行干扰实验,实验结果如下:

表 7 SO₂、NO、NO₂、HCl、H₂S 干扰实验结果表 (厂家 1)

干扰气体及 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)				
	0		315		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对误差 %	交叉干扰响应值 %
NO 199	-1	-0.5	0.7	0.2	0.3
NO 503	0	0	1.3	0.4	0.3
SO ₂ 198	0	0	0	0	0
SO ₂ 503	-1	-0.2	0.7	0.2	0.1
NO ₂ 200	0	0	-1.0	-0.3	-0.5
NO ₂ 499	0	0	0.3	0.1	0.1
HCl 194	1	0.5	1.3	0.4	0.7
HCl 495	1	0.2	-1.3	-0.4	-0.3
H ₂ S 197	0	0	1.7	0.5	0.8
H ₂ S 498	0	0	3.0	1.0	0.6

表 8 SO₂、NO、NO₂、HCl、H₂S 干扰实验结果表 (厂家 2)

干扰气体及 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)				
	0		315		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对误差 %	交叉干扰响应值 %
NO 199	0	0	1.4	0.4	0.7
NO 503	0	0	1.3	0.4	0.3
SO ₂ 198	0	0	0.7	0.2	0.3
SO ₂ 503	0	0	0.2	0.1	0
NO ₂ 200	0	0	1.9	0.6	1.0
NO ₂ 499	0	0	2.3	0.7	0.5
HCl 194	0	0	1.3	0.4	0.7
HCl 495	0	0	1.7	0.5	0.3
H ₂ S 197	0	0	1.0	0.3	0.5
H ₂ S 498	0	0	-0.3	-0.1	-0.1

表 9 SO₂、NO、NO₂、HCl、H₂S 干扰实验结果表 (厂家 3)

干扰气体及 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)				
	0		315		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对误差 %	交叉干扰响应值 %
NO 199	0	0	1.0	0.3	0.5
NO 503	0	0	2.0	0.6	0.4
SO ₂ 198	0	0	1.0	0.3	0.5
SO ₂ 503	0	0	1.7	0.5	0.3
NO ₂ 200	0	0	0	0	0
NO ₂ 499	0	0	2.3	0.7	0.5
HCl 194	0	0	1.3	0.4	0.7
HCl 495	1	0.2	1.7	0.5	0.3
H ₂ S 197	0	0	0.7	0.2	0.3
H ₂ S 498	0	0	2.0	0.6	0.4

表 10 SO₂、NO、NO₂、HCl、H₂S 干扰实验结果表 (厂家 4)

干扰气体及 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)				
	0		315		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对误差 %	交叉干扰响应值 %
NO 199	0	0	1.3	0.4	0.7
NO 503	0	0	2.0	0.6	0.4
SO ₂ 198	0	0	0.7	0.2	0.3
SO ₂ 503	0	0	0.7	0.2	0.1
NO ₂ 200	0	0	-0.7	-0.2	-0.3
NO ₂ 499	0	0	0	0	0
HCl 194	0	0	2.0	0.6	1.0
HCl 495	0	0	2.3	0.7	0.5
H ₂ S 197	0	0	1.0	0.3	0.5
H ₂ S 498	0	0	-1.0	-0.3	-0.2

实验结果表明： SO_2 、 NO 、 NO_2 、 HCl 、 H_2S 气体对 CO 零点干扰绝对误差为 $-1 \mu\text{mol/mol} \sim 1 \mu\text{mol/mol}$ ，交叉干扰响应值为 $-0.5\% \sim 0.5\%$ ；对一氧化碳 $315 \mu\text{mol/mol}$ 浓度点干扰绝对误差为 $-1.3 \mu\text{mol/mol} \sim 2.3 \mu\text{mol/mol}$ ，相对误差为 $-0.3\% \sim 0.7\%$ 。测定的干扰绝对误差均在 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ 以内，干扰相对误差均在 $\pm 5\%$ 以内。因此，这 5 种干扰组分的干扰程度在可接受的范围之内。同时，考虑仪器本身的信号漂移，可以认为这 5 种组分对 CO 的测定无干扰。

5.6.4.2 乙烯 (C_2H_4) 气体干扰实验

固定污染源废气中不存在一氧化碳与乙烯共存的情况。根据表 7 显示，乙烯气体对定电位电解法测定一氧化碳存在干扰响应 ($<20\%$)，为具体了解其干扰程度，编制组选用 $50 \mu\text{mol/mol}$ 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 、 $200 \mu\text{mol/mol}$ 、 $300 \mu\text{mol/mol}$ 、 $480 \mu\text{mol/mol}$ 浓度的 C_2H_4 气体分别对 CO 零点、 $50 \mu\text{mol/mol}$ 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 、 $294 \mu\text{mol/mol}$ 和 $496 \mu\text{mol/mol}$ 浓度点进行干扰实验，实验结果如下。

表 11 C₂H₄干扰实验结果表（厂家 1）

C ₂ H ₄ 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)													
	0		50			100			294			496		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰 响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对 误差 %	交叉干扰 响应值 %									
50	2.0	4.0	1.7	3.3	3.3	0.7	0.7	1.3	2.7	0.9	5.3	2.0	0.4	4.0
100	4.0	4.0	3.0	6.0	3.0	2.7	2.7	2.7	4.3	1.5	4.3	3.7	0.7	3.7
200	8.3	4.2	5.7	11.3	2.8	6.7	6.7	3.3	9.0	3.1	4.5	2.7	0.5	1.3
300	11.7	3.9	9.0	18.0	3.0	7.7	7.7	2.6	14.3	4.9	4.8	0.7	0.1	0.2
480	21.0	4.4	14.7	29.3	3.1	11.0	11.0	2.3	9.0	3.1	1.9	3.3	0.7	0.7

表 12 C₂H₄干扰实验结果表（厂家 2）

C ₂ H ₄ 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)													
	0		50			100			294			496		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰 响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对 误差 %	交叉干扰 响应值 %									
50	0	0	3.3	6.5	6.5	0.8	0.8	1.7	0.4	0.1	0.7	1.9	0.4	3.9
100	0	0	2.5	5.1	2.5	3.0	3.0	3.0	2.4	0.8	2.4	4.7	0.9	4.7
200	6.2	3.1	16.0	32.1	8.0	13.2	13.2	6.6	15.5	5.3	7.7	9.3	1.9	4.7
300	8.6	2.9	16.6	33.3	5.5	13.9	13.9	4.6	15.7	5.4	5.2	14.7	3.0	4.9
480	30.1	6.3	27.6	55.2	5.8	23.3	23.3	4.9	16.3	5.5	3.4	24.1	4.9	5.0

表 13 C₂H₄ 干扰实验结果表 (厂家 3)

C ₂ H ₄ 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)													
	0		50			100			294			496		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰 响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对 误差 %	交叉干扰 响应值 %									
50	3.0	6.0	2.3	4.7	4.7	1.7	1.7	3.3	6.0	2.0	12.0	4.3	0.9	8.7
100	4.0	4.0	4.7	9.3	4.7	4.3	4.3	4.3	7.0	2.4	7.0	7.3	1.5	7.3
200	9.0	4.5	9.7	19.3	4.8	10.0	10.0	5.0	12.7	4.3	6.3	7.3	1.5	3.7
300	15.3	5.1	14.7	29.3	4.9	13.3	13.3	4.4	20.0	6.8	6.7	9.7	1.9	3.2
480	26.7	5.6	22.0	44.0	4.6	20.0	20.0	4.2	20.3	6.9	4.2	14.3	2.9	3.0

表 14 C₂H₄ 干扰实验结果表 (厂家 4)

C ₂ H ₄ 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)													
	0		50			100			294			496		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰 响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对 误差 %	交叉干扰 响应值 %									
50	1.3	2.7	0.7	1.3	1.3	1.0	1.0	2.0	1.7	0.6	3.3	0.3	0.1	0.7
100	4.0	4.0	1.3	2.7	1.3	1.3	1.3	1.3	4.0	1.4	4.0	0.7	0.1	0.7
200	6.0	3.0	10.0	20.0	5.0	12.0	12.0	6.0	12.0	4.1	6.0	2.0	0.4	1.0
300	20.0	6.7	14.3	28.7	4.8	15.3	15.3	5.1	23.0	7.8	7.7	3.7	0.7	1.2
480	43.0	9.0	24.3	48.7	5.1	22.3	22.3	4.7	21.0	7.1	4.4	16.0	3.2	3.3

实验结果表明：

(1) C_2H_4 对 CO 存在干扰，干扰气体浓度低时，较小的干扰量也易导致较高的交叉干扰响应值；干扰气体浓度高时，较大的干扰量也会因干扰气体浓度较高而交叉干扰响应值相对较低。

(2) 当 C_2H_4 气体浓度 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时：CO 气体浓度 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时， C_2H_4 气体对 CO 浓度干扰绝对误差为 $0 \mu\text{mol/mol} \sim 4.7 \mu\text{mol/mol}$ ；CO 气体浓度 $\geq 100 \mu\text{mol/mol}$ ， C_2H_4 气体对 CO 浓度干扰相对误差为 $0.1\% \sim 4.3\%$ 。

当 C_2H_4 气体浓度 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时：CO 气体浓度 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时， C_2H_4 气体对 CO 浓度干扰绝对误差为 $5.7 \mu\text{mol/mol} \sim 43.0 \mu\text{mol/mol}$ ；CO 气体浓度 $\geq 100 \mu\text{mol/mol}$ ， C_2H_4 气体对 CO 浓度干扰相对误差为 $0.1\% \sim 23.3\%$ 。

综上所述，当 C_2H_4 浓度 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，其对 CO 干扰程度较小；当 C_2H_4 浓度 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，其对 CO 干扰程度较大。目前，国内排放 CO 的污染源基本没有同时排放 C_2H_4 ，故主流一氧化碳测定仪未针对 C_2H_4 采取消除干扰措施，因此，本标准不考虑 C_2H_4 对定电位电解法测定一氧化碳的干扰。

5.6.4.3 氢气 (H_2) 气体干扰实验

根据表 7 显示，氢气对定电位电解法测定一氧化碳存在干扰响应，且干扰程度显著 ($< 60\%$)，为具体了解其干扰程度及抗氢气干扰传感器的性能，编制组选用厂家 1、厂家 2、厂家 3 和厂家 4 烟气分析仪进行实验室和现场干扰实验，其中厂家 1 和厂家 3 烟气分析仪安装的一氧化碳传感器具有抗氢气干扰功能，针对 H_2 的干扰进行了数据修正；厂家 2 和厂家 4 烟气分析仪无消除氢气干扰功能。同时，编制组采用国标方法非分散红外法仪器与定电位电解法仪器对炼焦炉废气进行同步测定并进行方法比对。

分别向一氧化碳测定仪中通入 $50 \mu\text{mol/mol}$ 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 、 $300 \mu\text{mol/mol}$ 、 $500 \mu\text{mol/mol}$ 、 $800 \mu\text{mol/mol}$ 浓度的 H_2 气体分别对 CO 零点、 $50 \mu\text{mol/mol}$ 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 、 $293 \mu\text{mol/mol}$ 和 $493 \mu\text{mol/mol}$ 浓度点进行实验室干扰实验。

选取某焦化厂 5#炼焦炉废气，使用定电位电解法一氧化碳测定仪和非分散红外法便携式气体分析仪进行现场干扰实验。

实验结果如下。

表 15 H₂ 干扰实验结果表 (厂家 2)

H ₂ 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)													
	0		50			100			293			493		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰 响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对 误差 %	交叉干扰 响应值 %									
50	15.8	31.5	12.9	25.7	25.7	12.2	12.2	24.5	8.8	3.0	17.6	18.9	3.8	37.8
100	19.0	19.0	25.4	50.9	25.4	18.3	18.3	18.3	28.9	9.9	28.9	46.9	9.5	46.9
300	77.3	25.8	82.4	164.7	27.5	94.4	94.4	31.5	114.0	38.9	38.0	140.3	28.5	46.8
500	152.2	30.4	170.9	341.8	34.2	178.0	178.0	35.6	190.2	64.9	38.0	230.8	46.8	46.2
800	283.7	35.5	308.0	616.1	38.5	307.0	307.0	38.4	304.8	104.0	38.1	319.1	64.7	39.9

表 16 H₂ 干扰实验结果表 (厂家 4)

H ₂ 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)													
	0		50			100			293			493		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰 响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对 误差 %	交叉干扰 响应值 %									
50	28.7	57.3	21.0	42.0	42.0	32.0	32.0	64.0	22.3	7.6	44.7	23.3	4.7	46.7
100	53.3	53.3	54.7	109.3	54.7	46.3	46.3	46.3	47.7	16.3	47.7	47.7	9.7	47.7
300	148.7	49.6	139.3	278.7	46.4	151.7	151.7	50.6	161.3	55.1	53.8	170.7	34.6	56.9
500	271.7	54.3	258.0	516.0	51.6	253.3	253.3	50.7	263.7	90.0	52.7	267.0	54.2	53.4
800	420.3	52.5	417.3	834.7	52.2	399.7	399.7	50.0	400.3	136.6	50.0	414.7	84.1	51.8

表 17 H₂ 干扰实验结果表（厂家 1）

H ₂ 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)													
	0		50			100			293			493		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰 响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对 误差 %	交叉干扰 响应值 %									
50	1.0	2.0	0	0	0	-1.0	-1.0	-2.0	3.7	1.3	7.3	3.3	0.7	6.7
100	0	0	0.3	0.7	0.3	0.7	0.7	0.7	4.7	1.6	4.7	2.7	0.5	2.7
300	1.0	0.3	1.3	2.7	0.4	1.0	1.0	0.3	6.7	2.3	2.2	5.7	1.1	1.9
500	3.0	0.6	2.3	4.7	0.5	2.3	2.3	0.5	9.0	3.1	1.8	6.3	1.3	1.3
800	4.3	0.5	2.7	5.3	0.3	4.3	4.3	0.5	1.7	0.6	0.2	-1.3	-0.3	-0.2

表 18 H₂ 干扰实验结果表（厂家 3）

H ₂ 浓度 μmol/mol	CO 浓度值/ (μmol/mol)													
	0		50			100			293			493		
	绝对误差 μmol/mol	交叉干扰 响应值 %	绝对误差 μmol/mol	相对 误差 %	交叉干扰 响应值 %									
50	0	0	0.3	0.7	0.7	-0.7	-0.7	-1.3	4.3	1.5	8.7	7.7	1.6	15.3
100	0	0	0.3	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3	5.3	1.8	5.3	5.7	1.1	5.7
300	0	0	3.0	6.0	1.0	0	0	0	6.7	2.3	2.2	5.3	1.1	1.8
500	0	0	3.3	6.7	0.7	0	0	0	8.0	2.7	1.6	5.7	1.1	1.1
800	0.7	0.1	0.7	1.3	0.1	-3.7	-3.7	-0.5	-5.0	-1.7	-0.6	-8.3	-1.7	-1.0

表 19 某焦化厂 5#炼焦炉废气干扰实验结果表

序号	非分散红外法便携式 气体分析仪	厂家 2		厂家 4		厂家 1		厂家 3	
	CO 浓度值 μmol/mol	CO 浓度值 μmol/mol	相对误差 %						
1	385	1329	245	1560	305	382	-0.8	378	-1.9
2	392	1397	256	1736	343	387	-1.3	388	-1.1
3	402	1409	250	1821	353	402	0	399	-0.7
4	413	1421	244	1956	374	416	0.7	406	-1.7
5	404	1415	250	1830	353	410	1.5	393	-2.7
6	375	1306	249	1577	321	372	-0.7	375	0
均值	395	1380	249	1747	342	395	-0.1	390	-1.3

实验结果表明：

(1) 根据表 17 和表 18 可知， H_2 对定电位电解法测定一氧化碳干扰显著，交叉干扰响应值在 17.6%~64.0%，且干扰气体浓度低时，较小的干扰量也易导致较高的交叉干扰响应值；干扰气体浓度高时，较大的干扰量也会因干扰气体浓度较高而交叉干扰响应值相对较低。因此，用交叉干扰响应值评价干扰程度不甚合理、准确，用绝对误差或相对误差来评价干扰程度更合理。参照 HJ 692、HJ 693 和 HJ 57 中的要求，规定本标准干扰物质的干扰程度或干扰消除措施的接受范围评价标准为：当 CO 浓度 $\geq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差 $\leq \pm 5\%$ ；当 CO 浓度 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差 $\leq \pm 5 \mu\text{mol/mol}$ 。

(2) 烟气分析仪一氧化碳传感器无抗氢气干扰能力情况下，当 CO 浓度 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时， H_2 对 CO 干扰的绝对误差均在 $12.2 \mu\text{mol/mol}$ 以上，且随着 H_2 浓度的升高，干扰程度越大；当 CO 气体浓度 $\geq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时， H_2 对 CO 干扰的相对误差与 H_2 、CO 的浓度变化有很大关系，少则百分之几，多则百分之几百。由此可见 H_2 对 CO 的干扰非常大，其干扰程度远远超出了可接受的范围。

(3) 烟气分析仪一氧化碳传感器具有抗氢气干扰能力，且仪器厂家通过系列实验对仪器信号输出做出修正的情况下，当 CO 气体浓度 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时， H_2 气体对 CO 浓度干扰绝对误差为 $0 \mu\text{mol/mol} \sim 3.3 \mu\text{mol/mol}$ ；当 CO 气体浓度 $\geq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时， H_2 气体对 CO 浓度干扰相对误差为 $-3.7\% \sim 4.3\%$ 。测定结果在可接受范围内。

(4) 某焦化厂 5# 炼焦炉废气测定结果表明，未采取干扰消除措施的仪器测定结果的相对误差为 244%~374%，测定结果超出了可接受的范围；采取干扰消除措施的仪器测定结果的相对误差为 $-2.7\% \sim 1.5\%$ ，测定结果在可接受范围内。

综上所述， H_2 对 CO 的测定干扰显著，未采取干扰消除措施的仪器数据超出了可接受的范围，采取了干扰消除的仪器数据在可接受的范围。通过调研分析，控制一氧化碳排放的污染源不存在与氢气共存的情况，其他污染源中也只有极少数存在一氧化碳和氢气共存的情况，比如炼焦炉废气。炼焦炉废气对一氧化碳排放控制没有要求，但对二氧化硫排放控制有要求，考虑到一氧化碳对二氧化硫测定的干扰，为准确测定炼焦炉废气中的二氧化硫，必须准确测定一氧化碳浓度，故在使用本标准方法进行此类污染源的监测时，必须使用具消除氢气干扰措施的测定仪。

同时，采用国标方法非分散红外法仪器与定电位电解法仪器对炼焦炉废气进行方法比对，测定结果表明非分散红外法和定电位电解法 2 种方法测定的数据无显著性差异。

5.6.5 干扰消除方法及要求

待测气体中的颗粒物、水分等易在传感器渗透膜表面凝结并造成传感器损坏，影响一氧化碳测定；应采用滤尘装置、除湿装置等消除影响。

氢气对样品测定干扰显著，当采用本标准测定含氢气的样品气体时，测定仪安装的一氧化碳传感器应具有抗氢气干扰功能。

酸性气体对样品测定有干扰，一氧化碳传感器内置化学过滤器可将其滤除，消除影响。

乙烯对样品测定有干扰，当测定含乙烯的样品气体时，应慎用本标准。

说明：

(1) 通过资料调研和干扰实验，确定了一氧化碳定电位电解传感器的干扰因子；为了获得尽可能准确的监测结果，促进仪器检测技术进步，在实际烟气中出现了任何干扰因子，都应当考虑采取合适的措施或技术消除其干扰，因此，提出消除干扰的要求。

(2) 由于定电位电解传感器内部结构和工作原理基本一致，故对于颗粒物、水分等因子的干扰消除，参照HJ 57第5.1条和HJ 693第5条的规定，可通过滤尘装置、除湿装置等对其进行滤除，消除影响。

(3) 对于氢气的干扰，部分仪器厂家一氧化碳测定仪采用5系列一氧化碳定电位电解传感器，通过辅助电极上产生的氢气信号，根据相关系数可准确测定一氧化碳浓度。通过干扰实验和相关调查等，目前对氢气的干扰消除均采用上述方式。而未采用5系列一氧化碳定电位电解传感器的仪器，则无法消除氢气的干扰，无法对炼焦炉废气等污染源中一氧化碳浓度进行准确测定。

(4) 对于SO₂、NO、NO₂、HCl、H₂S等酸性气体，市售传感器均配置了化学过滤器，可将其滤除，消除对一氧化碳测定得影响。

(5) 对于乙烯的干扰，固定污染源废气中未发现乙烯与一氧化碳同时排放的情况。由于乙烯特殊的理化性质，目前没有有效的技术可以将其消除。本标准只对其提出原则性要求。

为了获得可靠的测试结果，也鼓励各仪器厂家进行深入的技术研究，提出其他干扰消除的措施，但须满足本标准中提出的消除干扰要求。

美国 EPA method 7E 第 4.0 部分指出，不同的仪器其干扰是不一样的，仪器的具体干扰情况必须通过干扰测试进行评估；其第 8.2.7 部分规定，仪器初次现场使用前，须开展干扰响应测试，若仪器生产者开展了干扰检查并能提供结果报告，也是符合干扰检查要求的；其第 16.1 部分规定，为保证测试数据的有效性，可通过动态混气方法进行具体的矩阵测试来代替干扰检查和测试前后的系统偏差检查。HJ 57 也规定在二氧化硫测定仪初次使用前，应开展一氧化碳干扰试验。

考虑到目前只有炼焦炉废气等极少数污染源中有一氧化碳和氢气共存现象，不同于二氧化硫与一氧化碳共存现象较普遍，且在仪器出厂前仪器厂家已进行了干扰实验，确定了干扰系数，故本标准不再要求用户在初次使用前开展氢气干扰实验，规定当采用本标准测定含氢气的样品气体时，测定仪安装的一氧化碳传感器必须具有抗氢气干扰功能，且应在仪器或说明书中对消除干扰的方法与措施予以明确、公开。

5.7 试剂和材料

5.7.1 一氧化碳标准气体

市售有证标准气体，不确定度 $\leq 2\%$ 。

说明：

目前，市场上有较多的标准气体生产厂家，但产品质量有高有低。标准气体主要用于校准或检查仪器；为了保证测定结果可靠，有必要对其提出质量要求。因此，本标准规定一氧化碳标准气体为：市售有证标准气体，不确定度 $\leq 2\%$ 。

5.7.2 零气

纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或不干扰测定的清洁空气。

说明：

为保证测定结果可靠，本标准中规定了零点校准、零点漂移检查等要求，此时需要用到零气。因此，此部分增列“零气”。为保证零气的质量，需对零气提出质量要求：纯度不低于99.99%的氮气，是可以作为零气使用的。同时，根据HJ 57第3.1条，纯净干空气也可作为零点校准气；为减少空气对测量组分的干扰，规定为：不干扰测定的清洁空气。因此，本标准规定零气为：纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或不干扰测定的清洁空气。

5.8 仪器和设备

5.8.1 定电位电解法一氧化碳测定仪

5.8.1.1 组成

定电位电解法一氧化碳测定仪（简称：测定仪或仪器）组成：分析仪（含气体流量计和控制单元、抽气泵、传感器等）、采样管（含滤尘装置）、导气管、除湿装置、便携式打印机等。

5.8.1.2 性能要求

- a) 示值误差：不超过 $\pm 5\%$ （标准气体浓度值 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，不超过 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ ）；
- b) 系统偏差：不超过 $\pm 5\%$ ；
- c) 具有采样流量显示功能。

5.8.2 标准气体钢瓶

配可调式减压阀、可调式转子流量计及导气管。

5.8.3 集气袋

用于气袋法校准测定仪。容积不小于4 L，内衬材料应选用对被测成分影响小的铝塑复合膜、聚四氟乙烯膜等惰性材料。

说明：

依据HJ 168，“仪器和设备”是标准的必备要素。

为获得可靠的测定结果，保障所用测定仪的受控性，从测定仪的组成及性能要求2个方面做出规定：

（1）测定仪的设备组成

本标准规定“测定仪由分析仪（含气体流量计和控制单元、抽气泵、传感器等）、采样管（含滤尘装置）、导气管、除湿装置、便携式打印机等组成。”该规定参考了GB/T 16157^[21]和HJ 397^[22]中仪器直接测试法的系统组成：其采样系统由采样管、颗粒物过滤器、除湿器、抽气泵和测定仪等组成。

分析仪是仪器的主体。不同品牌的仪器，其内部组成不同，但主要组成应有气体流量计和控制单元、抽气泵、传感器等。

采样管是测定仪抽取样气的采样探针；目前，市场已经出现不加热也可进行采样和除湿

的采样管产品，也有一些品牌仪器的采样管与除湿装置是 2 个独立的配件。

导气管是连接采样管、除湿装置、分析仪等的管路。

除湿装置是对进入分析仪或传感器前的样气进行水分去除的装置，防止其进入仪器影响传感器寿命。目前，市场上的仪器有的除湿装置与分析仪集成在一起，有的是独立的配件，有的是与采样管集成在一起。根据除湿原理不同，有的除湿装置是通过采样管前端加热和后端快速冷凝及气水分离实现，有的除湿装置是通过材料的分离除水而实现。因此，本标准中将除湿装置列为测定仪的组成部分。

便携式打印机，可供监测现场直接打印、记录监测数据。

(2) 性能要求

A. 本标准规定：示值误差：不超过 $\pm 5\%$ （标准气体浓度值 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，不超过 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ ）。

《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）^[23]中规定：定电位电解法（ SO_2 、 NO_x 、 CO ）测定仪应在每次使用前校准，采用仪器量程 20%~30%、50%~60%、80%~90% 处浓度或与待测物相近浓度的标准气体校准，若仪器示值偏差不高于 $\pm 5\%$ ，测定仪可以使用。《烟气分析仪检定规程》（JJG 968-2002）^[24]的“计量性能要求”中规定：烟气分析仪示值误差不超过 $\pm 5\%$ 。

由于 CO 传感器产品的量程主要有 $300 \mu\text{mol/mol}$ 、 $500 \mu\text{mol/mol}$ 、 $1000 \mu\text{mol/mol}$ 、 $2000 \mu\text{mol/mol}$ 、 $4000 \mu\text{mol/mol}$ 等多种，普遍比较高；实际测试中发现，浓度在 $100 \mu\text{mol/mol}$ 以下的 CO 标准气体浓度相对较低，示值误差不超过 $\pm 5\%$ 较难达到，要求过于严格。因此，为进行合理地质控，参照 HJ 692、HJ 693 和 HJ 57 中的要求，规定“标准气体浓度值 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，示值误差不超过 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$ ”。

B. 本标准规定：系统偏差：不超过 $\pm 5\%$ 。

为确定并减少采样管、颗粒物过滤器、除湿装置等采样预处理单元对测试结果的影响，保证影响可控，对仪器提出系统偏差的控制指标；同时参照示值误差的控制，规定系统偏差的量化控制标准；为保证对测量结果的影响尽量小，系统偏差的量化控制限值参照 HJ 692、HJ 693、HJ 57 的要求，即不超过 $\pm 5\%$ 。

C. 本标准规定：测定仪应具有采样流量显示功能。

测定过程中采样流量与仪器规定的采样流量范围不符或偏离较大时，测试结果的准确性会无法保障；监测过程中采样流量的波动变化太大也会直接影响测试读数的准确性。因此，有必要规定测定仪应具有采样流量显示功能。同时，本标准第 8.2 条中规定要按 GB/T 16157 对仪器进行气密性检查，GB/T 16157 有两种气密性检查方式，其中一种方式就是用流量示值来检查。要采取此种方式对仪器进行气密性检查，仪器应具有采样流量显示功能。

(3) 在本标准的“量程校准”中提出了钢瓶法量程校准，因此，有必要在此部分增列“标准气体钢瓶”，并对其组成等提出要求：配可调式减压阀、可调式转子流量计及导气管。

(4) 在本标准的“量程校准”中也提出了气袋法量程校准，因此，有必要在此部分增列“集气袋”，并对其大小、材质等提出要求：容积不小于 4 L，内衬材料应选用对被测成分影响小的铝塑复合膜、聚四氟乙烯膜等惰性材料。

5.9 采样和测定

5.9.1 采样点和采样频次的确定

按GB/T 16157、HJ/T 373和HJ/T 397及有关规定，确定采样位置、采样点及频次。

说明：

测量开始前都要首先确定采样位置和采样点位，则应符合GB/T 16157、HJ/T 397、HJ/T 373的规定。具体的采样频次，应按上述标准或有关规定的要求执行。

5.9.2 测定仪气密性检查

按仪器使用说明书，正确连接分析仪、采样管、导气管等，达到仪器工作条件后按GB/T 16157检查气密性。若检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格。

说明：

开机前，要先将除湿冷却装置等接通电源，使这些预处理装置提前达到正常工作状态。由于主机开机时，抽气泵同时工作，若预处理装置未能提前达到工作状态，热湿的样气可能会直接进入主机，影响测定和主机寿命或由于管路原因造成仪器零点的漂移。

系统气密性是影响采样和测定结果准确性的关键因素，因此，本标准增加测定仪气密性检查的要求。仪器连接好并通电开机后，在进行仪器校准和样品测定前首先应当进行系统的气密性检查，这是保证仪器校准和样品测定结果有效的重要前提。由于污染源监测往往时间紧、测试多，同一台测定仪往往被连续用于多个污染源的监测工作中，为提高现场监测的工作效率和方法的可操作性，可按GB/T 16157第9.4.3.1条规定的简便检漏法进行气密性检查。GB/T 16157给出了两种气密性检查方法：一是在采样管出口接上真空压力表，打开抽气泵，使真空压力表负压上升到13 KPa，关闭抽气泵，如压力计压力在1分钟内下降不超过0.15 KPa，则视为系统不漏气；二是堵住进气口，打开抽气泵抽气，2分钟内流量示值降至0时，可视为不漏气。

5.9.3 测定仪校准

5.9.3.1 零点校准

将零气导入测定仪，校准仪器零点。

5.9.3.2 量程校准

预估待测气体浓度，设置校准量程。将一氧化碳标准气体通入测定仪进行测定，示值误差应符合7.1.2条a)的要求，否则，需要校准。校准方法如下：

a) 气袋法：用标准气体将洁净的集气袋充满后排空，反复三次，再充满后备用。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

b) 钢瓶法：将标准气体钢瓶与测定仪采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节转子流量计，以测定仪规定的流量，将标准气体导入测定仪。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

说明：

系统气密性检查合格后，应进行仪器的零点校准。标准规定，零点校准可用零气（包括不干扰测定的清洁空气）；以不干扰测定的清洁空气校准仪器零点操作便捷、高效、成本低，有利于支撑便捷高效的执法监测需求。

零点校准后，应当进行仪器的量程检查/校准。根据待测污染源的大体浓度水平，选择适宜浓度的一氧化碳标准气体通入仪器，进行测定；若示值误差符合标准 7.1.2 条 a) 的要求，仪器无需校准，可直接开展测试；否则，需校准合格后，方可进行样品测试。

同时，为便于进行量程检查或校准，规定了气袋法、钢瓶法及操作。进行量程检查或校准的标准气体浓度值也可做为新的校准量程。

5.9.4 样品测定

5.9.4.1 将测定仪采样管前端置于排气筒中采样点上，堵严采样孔，使之不漏气。

说明：

GB/T 16157第4.2.1.2条规定“对于气态污染物，由于混合比较均匀，采样位置可不受上述规定限制（第4.2.1.1），但应避开涡流区。如果同时测量排气流量，采样位置仍按4.2.1.1选取。”第9.1.2条规定“由于气态污染物在采样断面内，一般是混合均匀的，可取靠近烟道中心的一点作为采样点。”HJ/T 397中对采样位置和采样点的设置要求，与GB/T 16157相同。测定时，要将采样孔堵严；若漏气，特别是当采样孔为负压时，外界空气会吸入排气管，影响测定并引起管道流场紊乱。

5.9.4.2 启动抽气泵，以测定仪规定的采样流量取样测定，待测定仪稳定后，按分钟保存测定数据，取连续5分钟~15分钟测定数据的平均值，作为一次测量值。

说明：

定电位电解法传感器的响应时间一般不大于60 s。由于定电位电解法一氧化碳测定仪的管路长度较短，气体流速快，在测定仪2倍响应时间左右，测定仪的工作性能便会稳定。因此规定：待测定仪稳定后，按分钟保存测定数据。

标准中明确规定：按分钟保存测定数据。这是为了获得准确、可靠、具有时间代表性的一次测量值（一次测量值为5分钟~15分钟的平均值）。在一次测量过程中，不合理的分钟数据结果应当剔除和舍弃（如采样流量或系统漏气条件下的分钟数据、超过测定仪的一氧化碳浓度最高值等）。因此，为了便于一次测量值的结果复核，有必要规定至少按分钟保存测定数据。

标准中明确规定：以连续5分钟~15分钟的平均值作为一次测量值。这综合考虑了监测目的、定电位电解法传感器情况及污染源排放特点等因素。如监测目的是为了获得污染物的小时浓度进行达标评价、传感器较新且性能稳定、污染源排放工况比较稳定，则宜取15分钟平均值作为一次测量值，按照HJ/T 397“在1小时内等时间间隔采集3~4个样品计算平均值”获得污染物的小时浓度的规定，这样监测更有利于获得具有代表性和准确性的监测结果；如监测目的是为了与CEMS进行比对而需要获得6组污染物浓度结果、或传感器较旧且长时间监测时易发生漂移、或污染源排放工况变化不定时，则宜取5分钟平均值作为一次测量值，更有利于合理高效地获得足够数量的比对数据，也有利于保护传感器不至于长时间连续测量

而发生较大的漂移。因此，规定“取连续5分钟~15分钟平均值作为一次测量值”可实现针对不同的情况进行科学合理的监测操作，更有利于获得具有代表性和准确性的监测结果。

5.9.4.3 一次测量结束后，依照仪器说明书的规定用零气清洗仪器。

说明：

定电位电解法传感器的特点是，当长时间连续测量且污染物较高时，传感器较易发生较大的漂移，甚至可能出现故障。因此，为了保护好传感器，规定：一次测量结束后，依照仪器说明书的规定以零气清洗仪器；不同厂家仪器规定的清洗时间会不同，部分测定仪还可设定自动清洗，因此规定要依照仪器说明书的要求进行清洗操作。

5.9.4.4 全部测量结束后，用零气清洗测定仪；待其示值回到零点附近后，关机断电，结束测定。

说明：

HJ/T 397 中 8.4.3.3 中条 e) 规定测定结束后，将采样管从烟道取出置于环境空气中，抽取干净空气直至仪器示值符合说明书要求后，自动或手动关机。HJ/T 397 第 13.3.3 中 j) 的规定在测试完全结束后，应将仪器置于干净的环境空气中，继续抽气吹扫传感器，直至仪器示值符合说明书要求后再关机。HJ/T 373 中 5.2.2 中规定每次采样结束后，将采样器接通电源通干燥清洁空气 15 min，去除采样路径中可能存在的含湿废气。不同的仪器，操作步骤有差异，应严格按照仪器说明书操作，但总的来说，为延长定电位电解传感器使用寿命，且提高数据的准确性，每次使用完后都必须将仪器连同采样管等用清洁空气或氮气充分清洗干净后方可关机。

5.10 结果计算与表示

5.10.1 结果计算

一氧化碳的浓度结果，应以标准状态下干烟气中的质量浓度表示。

如果仪器示值以体积比浓度 (V/V) 表示时，应按下式进行换算：

$$\rho = 1.25 \times \omega$$

式中： ρ ——标准状态下干烟气中一氧化碳的质量浓度， mg/m^3 ；

ω ——被测气体中一氧化碳的体积比浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

1.25——一氧化碳体积比浓度换算为标准状态下烟气中质量浓度的系数， g/L 。

5.10.2 结果表示

一氧化碳浓度结果应保留整数位。当浓度结果高于 $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留3位有效数字。

说明：

通过方法验证，得出本标准的方法检出限为 $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；为规范结果表示，本标准规定：一氧化碳浓度结果应保留整数位；同时，为实现对浓度较高监测结果进行统一、科学地表示，本标准规定：当高于 $100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，保留3位有效数字。

当浓度结果低于方法检出限时如何进行结果表示,应当按照环境监测报告制度的有关规定执行,此方法标准中无需规定。因此,本标准对浓度结果低于方法检出限时如何进行结果表示,不做规定。

5.11 精密度和准确度

通过组织6家验证实验室开展方法验证工作,得到了本方法的精密度和准确度。

5.11.1 精密度

(1) 6家实验室对浓度水平为 50 mg/m^3 、 125 mg/m^3 、 378 mg/m^3 的一氧化碳标准气体进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: $0\% \sim 2.6\%$, $0.5\% \sim 2.2\%$, $0.2\% \sim 0.6\%$;

实验室间相对标准偏差分别为: 1.5% 、 1.5% 、 1.3% ;

重复性限分别为: 2 mg/m^3 、 4 mg/m^3 、 4 mg/m^3 ;

再现性限分别为: 3 mg/m^3 、 6 mg/m^3 、 14 mg/m^3 。

(2) 6家验证实验室对某发电厂燃煤锅炉、某生活垃圾焚烧厂焚烧炉、某水泥厂回转窑排放烟气中一氧化碳浓度进行测定。燃煤锅炉烟气中一氧化碳浓度为 $11 \text{ mg/m}^3 \sim 15 \text{ mg/m}^3$, 平均值 13 mg/m^3 ; 焚烧炉烟气中一氧化碳浓度为 $86 \text{ mg/m}^3 \sim 109 \text{ mg/m}^3$, 平均值 96 mg/m^3 ; 回转窑窑尾烟气中一氧化碳浓度为 $264 \text{ mg/m}^3 \sim 329 \text{ mg/m}^3$, 平均值 298 mg/m^3 。

实验室内相对标准偏差分别为: $4.4\% \sim 11.5\%$ 、 $4.5\% \sim 7.7\%$ 、 $2.2\% \sim 3.9\%$;

实验室间相对标准偏差分别为: 7.2% 、 1.7% 、 6.1% ;

重复性限分别为: 3 mg/m^3 、 16 mg/m^3 、 24 mg/m^3 ;

再现性限分别为: 4 mg/m^3 、 16 mg/m^3 、 55 mg/m^3 。

5.11.2 准确度

6家验证实验室对浓度水平为 50 mg/m^3 、 125 mg/m^3 、 378 mg/m^3 的一氧化碳标准气体样品进行了测定:

相对误差分别为: $-4.7\% \sim -0.5\%$ 、 $-2.5\% \sim 1.5\%$ 、 $-1.5\% \sim 2.2\%$;

相对误差的最终值为: $-2.5\% \pm 3.0\%$ 、 $-0.3\% \pm 3.0\%$ 、 $0.8\% \pm 2.6\%$ 。

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 仪器应按期送国家授权的计量部门进行检定,并按规定进行期间核查。

说明: GB/T 16157、HJ/T 373 和 HJ/T 397 中均规定测定仪器应送计量部门检定合格后方可使用。同时本标准要求在仪器检定周期内需要进行期间核查。

5.12.2 测量前,测定零气和一氧化碳标准气体,计算示值误差、系统偏差。若示值误差和/或系统偏差不符合 7.1.2 条 a) 和 b) 的要求,应查找原因,进行仪器维护或修复,直至满足要求。

5.12.3 测量后,再次测定零气和一氧化碳标准气体,计算示值误差、系统偏差。若示值误差和系统偏差符合 7.1.2 条 a) 和 b) 的要求,判定样品测定结果有效;否则,判定样品测定

结果无效。

注：测量前后，可采取包括采样管、导气管、除湿装置等全系统示值误差的检验代替测定仪示值误差和系统偏差的检验[其评价执行 7.1.2 条 a) 的要求]。

说明：

HJ/T 373 中规定“定电位电解法（SO₂、NO_x、CO）测定仪应在每次使用前校准，采用仪器量程 20%~30%、50%~60%、80%~90% 处浓度或与待测物相近浓度的标准气体校准，仪器示值偏差不高于±5%，测定仪可以使用。”

在测量过程中，由于不可预知性，烟气工况复杂（湿度大、干扰多）等原因，造成仪器的零点和量程发生较大漂移影响数据的准确性，在测量结束后对用零气和标准气体对仪器示值误差和系统偏差进行检查，增加了现场质控措施，保证数据准确性。

同时，测量前后示值误差和系统偏差检查的质控内容，也参照了美国 EPA method 7E 质控表中的要求（测量前后示值误差和系统偏差检查属于 2 个法定的质控指标，而且每个指标都要用高低不同浓度水平的标气来做；其第 8.5 部分规定：测量后的示值误差和系统偏差若不受控，则测试结果无效）。

此规定同 HJ 692、HJ 693、HJ 57 的质控内容也是保持一致的。

关于测量前后示值误差和系统偏差的检查，可以在实验室实施，也可以在监测现场实施；可以在一个污染源测量前后实施，也可以在一批次多个污染源测量前后实施（此时，测量后的示值误差和系统偏差检查结果，作为本批次所有污染源测定结果的质控措施）。

此外，考虑到示值误差和系统偏差检查的工作量，同时为了通过质控措施确保数据质量，规定可通过简化的测定仪全系统示值误差的检查代替分析仪示值误差和系统偏差的检查[其评价执行 7.1.2 条 a) 的要求]。

5.12.4 样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100% 之间，否则应重新选择校准量程。

说明：

样品测定结果超过仪器的校准量程时，测定结果的可靠性和准确性不易受控；同时，为了保证测定结果的准确性，宜采用仪器的最佳线性范围，故规定样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100% 之间（这同美国 EPA method 7E 第 3.4 条的规定也是保持一致的）；超过时，应重新选择校准量程进行测定。此规定同 HJ 692、HJ 693、HJ 57 的质控内容也是保持一致的。

5.12.5 定电位电解法传感器的使用寿命一般不超过 2 年，到期后应及时更换。在校准传感器时，若发现其动态范围变小，测量上限达不到满度值，或在复检仪器校准量程时，示值误差超过 7.1.2 条 a) 的要求，表明传感器已失效，应及时更换。

说明：

HJ/T 373 第 5.2.1 条和 HJ/T 397 第 13.1.5 条均规定：定电位电解法烟气测定仪的电化学传感器寿命一般为 1 到 2 年，若发现传感器性能明显下降或已失效，必须及时更换传感器，送计量部门重新检定后方可使用。目前，部分厂家对定电定位传感器采取特殊处理后，其使用寿命可达 2 年；另外，仪器使用不频繁或使用的烟气条件不恶劣时，若传感器维护保养得当，其使用寿命也可超过一年。因此，在标准中对传感器的使用寿命做原则性规定（一般不超过 2 年）。

传感器的具体使用寿命以及是否需要更换,在标准中规定通过对传感器动态范围或复检仪器的校准量程来进行判断,这与 HJ 693、HJ 57 的规定保持一致。

5.12.6 应及时清洁测定仪滤尘装置,防止阻塞气路。

说明:

防止滤尘阻塞气路,影响测量过程中的采样流量大小及测量结果的准确性。

5.13 注意事项

5.13.1 测定仪应在其规定的环境温度、环境湿度等条件下工作。

说明:

保证测定仪能正常工作和运行的需要。

5.13.2 进入定电位电解法传感器的废气温度应不高于 40℃。

说明:

定电位电解法传感器中电解质的活性受温度影响较大,温度较高或温度较低时电解池活性均较低,为了保证测量精度,一般要求标气校准时的传感器温度与测量样气时一致。本条与 HJ 693、HJ 57 的规定保持一致,对进入传感性的废气温度进行要求,确保传感器在其稳定工作的烟气温度条件下工作,同时保护电解液的安全。

5.13.3 测定仪应装有可充电电池,能自动显示剩余电量,且使用中应保证有足够电量;测定仪长期不用时,每月应至少通电开机运行一次,以保持传感器的极化条件。

说明:

仪器长期不开机运行,会影响传感器的极化条件,缩短传感器的使用寿命。

5.13.4 与其他目标污染物同时测定时,可根据需要,选用加热采样管。

说明:

定电位电解法仪器可同时测定一氧化碳、二氧化硫、氮氧化物等,采样管在满足测定一氧化碳的同时,应根据需要,同时应满足测定二氧化硫、氮氧化物等的相关标准要求。

5.14 附录

附录 A: 测量前后仪器性能审核表

说明:

为获得准确、可靠的监测结果,本标准中规定了示值误差、系统偏差等质控要求,以资料性附录 A 的形式明确了质控结果的记录和处理,也是为了便于标准的操作和使用。

6 方法验证

6.1 验证方案的制定工作

2016年3月,编制组按照开题论证会专家提出的意见和建议,依据HJ 168的要求,编制完成方法验证实验方案,并组织验证实验室开展方法验证实验。

6.2 方法验证方案内容

6.2.1 实验内容

- (1) 确定方法的检出限及测定下限
- (2) 确定方法精密度
- (3) 确定方法准确度

6.2.2 试剂和材料

- (1) 标准样品

选用经国家认证的具有资质的公司生产的一氧化碳标准气体。

- (2) 零气：纯氮气。
- (3) 实际样品

选择对某发电厂燃煤锅炉（低浓度）、某生活垃圾焚烧厂焚烧炉（中浓度）、某水泥厂回转窑（高浓度）排放烟气中一氧化碳浓度进行同步测定。

6.2.3 验证实验室及人员要求

选取 6 家验证实验室参与方法验证，分别为：天津市环境监测中心、河北省环境监测中心、南京市环境监测中心站、济南市环境监测中心站、聊城市环境监测中心和邹平县环境监测站。参加方法验证的实验人员均符合HJ 373规定。

6.2.4 检出限及测定下限的验证实验方案

按照HJ 168的有关规定，各验证实验室按本方法操作步骤及流程对 $5.5 \mu\text{mol/mol}$ （ 6.9 mg/m^3 ）一氧化碳标准气体进行21次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

6.2.5 精密度的验证实验方案

按照HJ 168的有关规定，对标准气体和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准气体测定：各验证实验室对低、中、高3个不同浓度水平的一氧化碳标准气体（ $39.7 \mu\text{mol/mol}$ 即 50 mg/m^3 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 即 125 mg/m^3 、 $302 \mu\text{mol/mol}$ 即 378 mg/m^3 ）进行测定，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、相对标准偏差等各项参数。

实际样品测定：各验证实验室对低、中、高3个不同浓度实际样品同步进行测定，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、相对标准偏差等各项参数。

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 r 和再现性限 R 。

6.2.6 准确度的验证实验方案

按照HJ 168的有关规定，各验证实验室对低、中、高3个不同浓度水平的一氧化碳标准气体（ $39.7 \mu\text{mol/mol}$ 即 50 mg/m^3 、 $100 \mu\text{mol/mol}$ 即 125 mg/m^3 、 $302 \mu\text{mol/mol}$ 即 378 mg/m^3 ）进

行测定，每个验证实验室按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准气体的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

6.3 方法验证过程

6.3.1 仪器使用情况

表 20 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
天津市环境监测中心	烟气分析仪	仪器 1	正常
河北省环境监测中心	烟气分析仪	仪器 2	正常
南京市环境监测中心站	烟气分析仪	仪器 3	正常
济南市环境监测中心站	烟气测试仪	仪器 4	正常
聊城市环境监测中心	烟气分析仪	仪器 5	正常
邹平县环境监测站	烟气分析仪	仪器 6	正常

6.3.2 标准气体使用情况

本次方法验证实验采用的标气为某气体有限公司生产的一氧化碳标准气体，具体规格及浓度见表 21。

表 21 标准气体登记表

序号	标准气体浓度值/ ($\mu\text{mol/mol}$)	备注
1	5.5	4 L
2	39.7	4 L
3	100	4 L
4	302	4 L
5	497	4 L
6	996	4 L
7	1998	4 L
8	2000	4 L
9	2990	8 L
10	5000	4 L
11	5021	4 L
12	10009	4 L
13	10030	4 L
14	19982	4 L
15	20018	4 L

6.3.3 方法检出限和测定下限实验

按照实验方案,6家验证实验室按照HJ 168的有关规定,对 $5.5\ \mu\text{mol/mol}$ ($6.9\ \text{mg/m}^3$)的标准一氧化碳标准气体进行了21次平行测定。

一氧化碳检出限为 $1.3\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $1.7\ \mu\text{mol/mol}$,即 $1.6\ \text{mg/m}^3$ ~ $2.1\ \text{mg/m}^3$;测定下限为 $5.2\ \mu\text{mol/mol}$ ~ $6.8\ \mu\text{mol/mol}$,即 $6.5\ \text{mg/m}^3$ ~ $8.5\ \text{mg/m}^3$ 。

本标准规定一氧化碳的检出限为 $3\ \text{mg/m}^3$,测定下限为 $12\ \text{mg/m}^3$ 。

6.3.4 方法精密度实验

(1) 标准气体测定

6家验证实验室对浓度水平为 $39.7\ \mu\text{mol/mol}$ ($50\ \text{mg/m}^3$)、 $100\ \mu\text{mol/mol}$ ($125\ \text{mg/m}^3$)、 $302\ \mu\text{mol/mol}$ ($378\ \text{mg/m}^3$)的一氧化碳标准气体进行测定,每个样品测定6次。

测定结果:

实验室内相对标准偏差分别为: 0% ~ 2.6% , 0.5% ~ 2.2% , 0.2% ~ 0.6% ;

实验室间相对标准偏差分别为: 1.5% 、 1.5% 、 1.3% ;

重复性限分别为: $1.6\ \mu\text{mol/mol}$ ($2\ \text{mg/m}^3$)、 $3.3\ \mu\text{mol/mol}$ ($4\ \text{mg/m}^3$)、 $3.4\ \mu\text{mol/mol}$ ($4\ \text{mg/m}^3$)

再现性限分别为: $2.2\ \mu\text{mol/mol}$ ($3\ \text{mg/m}^3$)、 $5.2\ \mu\text{mol/mol}$ ($6\ \text{mg/m}^3$)、 $11.5\ \mu\text{mol/mol}$ ($14\ \text{mg/m}^3$)。

(2) 实际样品测定

6家验证实验室对某发电厂燃煤锅炉、某生活垃圾焚烧厂焚烧炉、某水泥厂回转窑排放烟气中一氧化碳浓度进行测定。燃煤锅炉烟气中一氧化碳浓度为 $9\ \mu\text{mol/mol}$ ($11\ \text{mg/m}^3$)~ $12\ \mu\text{mol/mol}$ ($15\ \text{mg/m}^3$),平均值 $10.5\ \mu\text{mol/mol}$ ($13\ \text{mg/m}^3$);焚烧炉烟气中一氧化碳浓度为 $69\ \mu\text{mol/mol}$ ($86\ \text{mg/m}^3$)~ $87\ \mu\text{mol/mol}$ ($109\ \text{mg/m}^3$),平均值 $76.6\ \mu\text{mol/mol}$ ($96\ \text{mg/m}^3$);回转窑窑尾烟气中一氧化碳浓度为 $211\ \mu\text{mol/mol}$ ($264\ \text{mg/m}^3$)~ $263\ \mu\text{mol/mol}$ ($329\ \text{mg/m}^3$),平均值 $238.2\ \mu\text{mol/mol}$ ($298\ \text{mg/m}^3$);每个样品测定6次。

测定结果:

实验室内相对标准偏差分别为: 4.4% ~ 11.5% 、 4.5% ~ 7.7% 、 2.2% ~ 3.9% ;

实验室间相对标准偏差分别为: 7.2% 、 1.7% 、 6.1% ;

重复性限分别为: $2.3\ \mu\text{mol/mol}$ ($3\ \text{mg/m}^3$)、 $13\ \mu\text{mol/mol}$ ($16\ \text{mg/m}^3$)、 $19\ \mu\text{mol/mol}$ ($24\ \text{mg/m}^3$);

再现性限分别为: $3.0\ \mu\text{mol/mol}$ ($4\ \text{mg/m}^3$)、 $13\ \mu\text{mol/mol}$ ($16\ \text{mg/m}^3$)、 $44\ \mu\text{mol/mol}$ ($55\ \text{mg/m}^3$)。

6.3.5 方法准确度实验

6家验证实验室对浓度水平为 $39.7\ \mu\text{mol/mol}$ ($50\ \text{mg/m}^3$)、 $100\ \mu\text{mol/mol}$ ($125\ \text{mg/m}^3$)、 $302\ \mu\text{mol/mol}$ ($378\ \text{mg/m}^3$)的一氧化碳标准气体样品进行测定,按全程序每个样品平行测定6次。

测定结果:

相对误差分别为：-4.7%~-0.5%、-2.5%~1.5%、-1.5%~2.2%；
相对误差最终值为：-2.5%±3.0%、-0.3%±3.0%、0.8%±2.6%。

6.4 方法验证报告

详见附件。

7 与开题报告的差异说明

本标准的主要技术内容与开题报告中的计划内容保持一致，无差异。

8 标准实施建议

- (1) 使用本标准时，需要注意按其中的规定做好各方面的质控。
- (2) 随着定电位电解法测定仪及相关预处理装置的不断发展，方法检测限、抗干扰等因素都会得到一定改进，建议及时对本标准进行修订。
- (3) 定电位电解法测定仪在欧盟国家已经广泛应用，许多国家在研制上都拥有专利，而目前国内生产厂家都是引进国外先进的核心技术进行生产，建议推动国内定电位电解法传感器的研发，为该标准的实施提供保障。

9 参考文献

- [1] 《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技[2017]1号）。
- [2] 《环境空气质量标准》（GB3095—2012）。
- [3] 《危险废物焚烧污染控制标准》（GB18484—2001）。
- [4] 《生活垃圾焚烧污染控制标准》（GB18485—2014）。
- [5] 《火葬场大气污染物排放标准》（GB 13801—2015）。
- [6] 《室内空气质量标准》（GB/T18883—2002）。
- [7] 《工作场所有害因素职业接触限值第1部分：化学有害因素》（GBZ 2.1—2007）。
- [8] 《固定污染源排气中一氧化碳的测定 非色散红外吸收法》（HJ/T 44—1999）。
- [9] 《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》（HJ 57—2017）。
- [10] 《Determination of Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide, and Oxygen Emissions from Natural Gas-Fired Engines, Boilers and Process Heaters Using Portable Analyzers》，Gas Research Institute Method GRI-96/0008 Revision 7 EMC Conditional Test Method (CTM-030).
- [11] 《Test Method - Determination of Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen from Stationary Sources For Periodic Monitoring (Portable Electrochemical Analyzer Procedure)》，Gas Research Institute Method GRI-96/0008 Revision 7 EMC Conditional Test Method (CTM-034).
- [12] 《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版），中国环境科学出版社，2002.12.
- [13] 《固定源排放废气连续自动监测》，易江等，中国标准出版社，2012.
- [14] 《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》（GB/T 1.1—2009）。
- [15] 《标准编写规则 第4部分：实验方法标准》（GB/T 2001.4—2015）。
- [16] 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）。
- [17] 《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》（HJ 692—2014）。
- [18] 《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》（HJ 693—2014）。
- [19] 《Method 7E—Determination of Nitrogen Oxides Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure)》。
- [20] 《CITY 气体传感器技术手册》，英国 CITY 技术公司。
- [21] 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157—1996）。
- [22] 《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397—2007）。
- [23] 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373—2007）。
- [24] 《烟气分析仪检定规程》（JJG 968—2002）。
- [25] EPA method 6C: DETERMINATION OF SULFUR DIOXIDE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES (INSTRUMENTAL ANALYZER PROCEDURE).

附一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 一氧化碳的测定 定电位电解法

项目主编单位：山东省环境监测中心站、山东大学

验证单位：天津市环境监测中心、河北省环境监测中心、南京市环境监测中心站、济南市环境监测中心站、聊城市环境监测中心、邹平县环境监测站

项目负责人及职称：潘光 研究员

通讯地址：山东省济南市经十路 3377 电话：13969150728

报告编写人及职称：李恒庆 高级工程师 谷树茂 工程师

报告日期：2016 年 12 月 20 日

1 实验室基本情况

1.1 实验室及参与人员情况

参加验证人员具体情况，见表1。

表1 参加验证的人员情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限	所在验证实验室	实验室编号
展先辉	男	28	工程师	化学工程	2	天津市环境监测中心	1
董立鹏	男	36	工程师	环境科学	10	河北省环境监测中心	2
闻欣	男	38	高工	环境工程	16	南京市环境监测中心站	3
叶兵	男	47	工程师	审计	22		
郭龙	男	29	助工	应用化学	3	济南市环境监测中心站	4
魏国栋	男	35	助工	通信工程	10	聊城市环境监测中心	5
耿烨	男	35	高工	环境工程	14	邹平县环境监测站	6

1.2 仪器使用情况

实验室及现场验证仪器使用情况见表2。

表2 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
天津市环境监测中心站	烟气分析仪	仪器 1	正常	
河北省环境监测中心	烟气分析仪	仪器 2	正常	
南京市环境监测中心站	烟气分析仪	仪器 3	正常	
济南市环境监测中心站	烟气测试仪	仪器 4	正常	
聊城市环境监测中心	烟气分析仪	仪器 5	正常	
邹平县环境监测站	烟气分析仪	仪器 6	正常	

1.3 标准气体使用情况

实验室及现场验证标准气体使用情况见表3。

表3 标准气体情况登记表

标准气体名称	标准气体浓度值	生产厂家	备注
氮气中一氧化碳	5.5 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L	某气体有限公司	标准样品
氮气中一氧化碳	39.7 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	100 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	302 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	497 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	996 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	1998 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	2000 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	2990 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	5000 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	5021 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	10009 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	10030 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	19982 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		
氮气中一氧化碳	20018 $\mu\text{mol/mol}$, 4 L		

2 仪器筛选

2.1 零点漂移和量程漂移

分别采用零气和2000 $\mu\text{mol/mol}$ 的一氧化碳标准气体 (C.S.为2000 $\mu\text{mol/mol}$)，每台仪器测试3次，记录零点和量程点的起始值和最终值，计算零点漂移和量程漂移。

表4 实验室1所用仪器零点漂移和量程漂移

序号	日期	时间	零点读数 $\mu\text{mol/mol}$		零点漂移 %	量程点读数 $\mu\text{mol/mol}$		量程漂移 %
			起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	($Z_i - Z_0$)/C.S.	起始 (S_0)	最终 (S_i)	($S_i - S_0$)/ C.S.
1	3.18	14:10	0	1	0.05	2000	1996	-0.20
2		15:15	0	1	0.05	2000	1993	0
3		16:23	0	0	0	2000	1995	-0.25
标准值			--	--	5	--	--	5

表5 实验室2所用仪器零点漂移和量程漂移

序号	日期	时间	零点读数 $\mu\text{mol/mol}$		零点漂移 %	量程点读数 $\mu\text{mol/mol}$		量程漂移 %
			起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	$(Z_i - Z_0)/C.S.$	起始 (S_0)	最终 (S_i)	$(S_i - S_0)/C.S.$
1	3.18	14:15	0	0	0	1994	1996	0.10
2		15:20	0	0	0	1994	1997	0.15
3		16:26	0	0	0	1994	1998	0.20
标准值			--	--	5	--	--	5

表6 实验室3所用仪器零点漂移和量程漂移

序号	日期	时间	零点读数 $\mu\text{mol/mol}$		零点漂移 %	量程点读数 $\mu\text{mol/mol}$		量程漂移 %
			起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	$(Z_i - Z_0)/C.S.$	起始 (S_0)	最终 (S_i)	$(S_i - S_0)/C.S.$
1	3.18	14:18	0	0	0	2005	2004	-0.05
2		15:22	0	0	0	2005	2002	-0.15
3		16:29	0	0	0	2005	2009	0.20
标准值			--	--	5	--	--	5

表7 实验室4所用仪器零点漂移和量程漂移

序号	日期	时间	零点读数 $\mu\text{mol/mol}$		零点漂移 %	量程点读数 $\mu\text{mol/mol}$		量程漂移 %
			起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	$(Z_i - Z_0)/C.S.$	起始 (S_0)	最终 (S_i)	$(S_i - S_0)/C.S.$
1	3.18	14:21	0	0	0	2003	2000	-0.15
2		15:26	0	0	0	2003	2000	-0.15
3		16:33	0	0	0	2003	1997	-0.30
标准值			--	--	5	--	--	5

表8 实验室5所用仪器零点漂移和量程漂移

序号	日期	时间	零点读数 $\mu\text{mol/mol}$		零点漂移 %	量程点读数 $\mu\text{mol/mol}$		量程漂移 %
			起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	$(Z_i - Z_0)/C.S.$	起始 (S_0)	最终 (S_i)	$(S_i - S_0)/C.S.$
1	3.18	14:25	0	0	0	1990	2002	0.60
2		15:29	0	0	0	1990	1995	0.25
3		16:40	0	0	0	1990	1985	-0.25
标准值			--	--	5	--	--	5

表9 实验室6所用仪器零点漂移和量程漂移

序号	日期	时间	零点读数 μmol/mol		零点漂移 %	量程点读数 μmol/mol		量程漂移 %
			起始 (Z ₀)	最终 (Z _i)	(Z _i -Z ₀)/C.S.	起始 (S ₀)	最终 (S _i)	(S _i -S ₀)/C.S.
1	3.18	14:31	0	0	0	1998	2000	0.10
2		15:36	0	0	0	1998	1999	0.05
3		16:45	0	0	0	1998	1996	-0.10
标准值			--	--	5	--	--	5

2.2 示值误差检查

在实验室条件下，测试仪器的0%~20% C.S. (109 μmol/mol)、40%~60% C.S. (996 μmol/mol) 和80%~100% C.S. (1998 μmol/mol) 的一氧化碳气体，检查示值误差。低、中、高浓度的标准气体依次测定。

表10 实验室1所用仪器示值误差

校准气体	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol	校准气体	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol		
零点气	0	0	零点气	0	0		
低浓度	109	105	低浓度	109	105		
零点气	0	0	零点气	0	0		
中浓度	996	987	中浓度	996	979		
零点气	0	0	零点气	0	0		
高浓度	1998	1994	高浓度	1998	1969		
零点气	0	0	低浓度	106	显示值平均值	相对误差%	-2.75%
低浓度	109	108					
零点气	0	0	中浓度	985			-1.10%
中浓度	996	988					
零点气	0	0	高浓度	1985	-0.65%		
高浓度	1998	1992					

表11 实验室2所用仪器示值误差

校准气体 浓度范围	校准气体 浓度 μmol/mol	仪器显示 值 μmol/mol	校准气体 浓度范围	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol			
零点气	0	0	零点气	0	0			
低浓度	109	106	低浓度	109	106			
零点气	0	0	零点气	0	0			
中浓度	996	989	中浓度	996	996			
零点气	0	0	零点气	0	0			
高浓度	1998	1998	高浓度	1998	1997			
零点气	0	0	低浓度	显示值平 均值	相对误 差%	-2.75%		
低浓度	109	106					106	
零点气	0	0	中浓度				993	-0.30%
中浓度	996	993					1998	0%
零点气	0	0	高浓度					
高浓度	1998	1998						

表12 实验室3所用仪器示值误差

校准气体	校准气体 浓度 μmol/mol	仪器显示 值 μmol/mol	校准气体	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol			
零点气	0	0	零点气	0	0			
低浓度	109	107	低浓度	109	107			
零点气	0	0	零点气	0	0			
中浓度	996	1013	中浓度	996	1020			
零点气	0	0	零点气	0	0			
高浓度	1998	2017	高浓度	1998	2019			
零点气	0	0	低浓度	显示值平 均值	相对误 差%	-1.83%		
低浓度	109	106					107	
零点气	0	0	中浓度				1017	2.11%
中浓度	996	1019					2021	1.15%
零点气	0	0	高浓度					
高浓度	1998	2028						

表13 实验室4所用仪器示值误差

校准气体	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol	校准气体	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol			
零点气	0	0	零点气	0	0			
低浓度	109	110	低浓度	109	109			
零点气	0	0	零点气	0	0			
中浓度	996	992	中浓度	996	976			
零点气	0	0	零点气	0	0			
高浓度	1998	2010	高浓度	1998	2011			
零点气	0	2	低浓度	显示值平均值	相对误差%	0%		
低浓度	109	109					109	
零点气	0	0	中浓度				986	-1.00%
中浓度	996	990					2013	0.75%
零点气	0	0	高浓度					
高浓度	1998	2017						

表14 实验室5所用仪器示值误差

校准气体	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol	校准气体	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol			
零点气	0	0	零点气	0	0			
低浓度	109	111	低浓度	109	110			
零点气	0	0	零点气	0	0			
中浓度	996	1000	中浓度	996	995			
零点气	0	0	零点气	0	0			
高浓度	1998	2001	高浓度	1998	1994			
零点气	0	0	低浓度	显示值平均值	相对误差%	0.92%		
低浓度	109	110					110	
零点气	0	0	中浓度				1002	0.60%
中浓度	996	1010					1998	0%
零点气	0	0	高浓度					
高浓度	1998	1999						

表15 实验室6所用仪器示值误差

线性误差/%							
校准气体浓度范围	校准气体浓度 μmol/mol	仪器显示值 μmol/mol	校准气体浓度范围	校准气体浓度 μmol/mol		仪器显示值 μmol/mol	
零点气	0	0	零点气	0		0	
低浓度	109	107	低浓度	109		106	
零点气	0	0	零点气	0		0	
中浓度	996	991	中浓度	996		993	
零点气	0	0	零点气	0		0	
高浓度	1998	1997	高浓度	1998		1995	
零点气	0	0	低浓度	显示值平均值	106	相对误差%	-2.75%
低浓度	109	106					-0.40%
零点气	0	0	中浓度		992		-0.10%
中浓度	996	992			1996		
零点气	0	0	高浓度				
高浓度	1998	1996					

所选仪器零点漂移、量程漂移和示值误差均符合要求。

3 方法检出限、测定下限验证实验

按照HJ 168-2010的有关规定，采用5.5 μmol/mol (6.9 mg/m³) 的标准气体，进行21次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。

表16 实验室对一氧化碳的方法检出限统计表（1-3实验室）

测定次数		试样 5.5 $\mu\text{mol/mol}$		
		实验室 1	实验室 2	实验室 3
CO 测定值 $\mu\text{mol/mol}$	1	5	5	6
	2	4	5	6
	3	5	6	5
	4	4	6	6
	5	4	6	5
	6	5	6	5
	7	5	6	6
	8	5	5	5
	9	5	6	5
	10	4	6	6
	11	5	5	6
	12	5	5	5
	13	4	6	5
	14	4	5	6
	15	5	6	5
	16	4	6	6
	17	5	4	6
	18	5	6	5
	19	5	6	5
	20	4	6	5
	21	5	4	5
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		4.6	5.5	5.4
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.5	0.7	0.5
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.3	1.7	1.3
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		5.2	6.8	5.2

表17 实验室对一氧化碳的方法检出限统计表（4-6实验室）

测定次数		试样 5.5 $\mu\text{mol/mol}$		
		实验室 4	实验室 5	实验室 6
CO 测定值 $\mu\text{mol/mol}$	1	5	4.0	4
	2	6	5.1	5
	3	6	5.5	5
	4	6	5.6	5
	5	5	4.3	4
	6	5	6.0	5
	7	5	5.1	5
	8	4	5.8	5
	9	6	5.9	4
	10	6	4.3	4
	11	5	4.2	5
	12	5	5.0	5
	13	6	4.6	4
	14	6	6.1	5
	15	6	5.2	4
	16	6	4.9	5
	17	4	4.7	4
	18	5	5.7	4
	19	5	4.7	5
	20	6	4.5	4
	21	5	4.6	4
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		5.4	5.0	4.5
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.8	0.6	0.5
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.7	1.6	1.3
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		6.8	6.4	5.2

表18 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样			
	检出限		测定下限	
	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3	$\mu\text{mol/mol}$	mg/m^3
1	1.3	1.6	5.2	6.5
2	1.7	2.1	6.8	8.5
3	1.3	1.6	5.2	6.5
4	1.7	2.1	6.8	8.5
5	1.6	2.0	6.4	8.0
6	1.3	1.6	5.2	6.5

结论：一氧化碳检出限为 $1.3 \mu\text{mol/mol} \sim 1.7 \mu\text{mol/mol}$ ，即 $1.6 \text{mg/m}^3 \sim 2.1 \text{mg/m}^3$ ；测定下限为 $5.2 \mu\text{mol/mol} \sim 6.8 \mu\text{mol/mol}$ ，即 $6.5 \text{mg/m}^3 \sim 8.5 \text{mg/m}^3$ 。本标准规定一氧化碳的检出限为 3mg/m^3 ，测定下限为 12mg/m^3 。

4 方法精密度验证实验

4.1 标准气体测定

分别选择3个浓度的标准气体开展方法精密度实验：一氧化碳浓度为 $39.7 \mu\text{mol/mol}$ (50mg/m^3)、 $100 \mu\text{mol/mol}$ (125mg/m^3)、 $302 \mu\text{mol/mol}$ (378mg/m^3)进行测定。根据HJ 168-2010规定的统计方法对6家实验室的验证数据进行统计。

表19 39.7 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化碳精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	39	38	39	39	39	39	6	0.4	38.8	1.1
实验室 2	38	39	39	39	39	39	6	0.4	38.8	1.1
实验室 3	39	39	39	39	39	39	6	0	39.0	0
实验室 4	38	38	36	38	39	38	6	1.0	37.8	2.6
实验室 5	38.5	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	6	0.1	38.3	0.3
实验室 6	39	41	40	39	39	39	6	0.8	39.5	2.1

实验室内相对标准偏差：0%~2.6%；实验室间相对标准偏差：1.5%。

重复性限为： $1.6 \mu\text{mol/mol}$ (2mg/m^3)；再现性限为： $2.2 \mu\text{mol/mol}$ (3mg/m^3)。

表20 100 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化碳精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	97	98	98	97	97	98	6	0.6	97.5	0.6
实验室 2	101	102	101	100	101	101	6	0.6	101.0	0.6
实验室 3	101	98	101	101	101	98	6	1.6	100.0	1.6
实验室 4	97	97	99	101	101	102	6	2.2	99.5	2.2
实验室 5	98.0	98.0	99.0	98.5	99.0	98.4	6	0.5	98.5	0.5
实验室 6	101	102	101	102	102	101	6	0.6	101.5	0.5

实验室内相对标准偏差：0.5%~2.2%；实验室间相对标准偏差：1.5%。

重复性限为：3.3 $\mu\text{mol/mol}$ （4 mg/m^3 ）；再现性限为：5.2 $\mu\text{mol/mol}$ （6 mg/m^3 ）。

表21 302 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化碳精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	296	297	298	298	298	298	6	0.8	297.5	0.3
实验室 2	302	304	302	304	304	304	6	1.0	303.3	0.3
实验室 3	307	307	307	310	307	307	6	1.2	307.5	0.4
实验室 4	307	306	311	309	309	310	6	1.9	308.7	0.6
实验室 5	302.3	302.9	303.1	303.8	304.2	303.0	6	0.7	303.2	0.2
实验室 6	304	306	305	304	307	306	6	1.2	305.3	0.4

实验室内相对标准偏差：0.2%~0.6%；实验室间相对标准偏差：1.3%。

重复性限为：3.4 $\mu\text{mol/mol}$ （4 mg/m^3 ）；再现性限为：11.5 $\mu\text{mol/mol}$ （14 mg/m^3 ）。

4.2 实际样品测定

对某发电厂燃煤锅炉（低浓度）、某生活垃圾焚烧厂焚烧炉（中浓度）、某水泥厂回转窑（高浓度）排放烟气中一氧化碳浓度进行同步测定。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22 某发电厂燃煤锅炉排放烟气中一氧化碳精密测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	11	11	10	9	10	9	6	0.9	0.89	8.9
实验室 2	9	10	10	9	10	9	6	0.6	0.55	5.8
实验室 3	12	12	12	10	11	9	6	1.3	1.26	11.5
实验室 4	12	11	12	12	12	11	6	0.5	0.52	4.4
实验室 5	10.8	10.4	10.8	10.5	11.1	9.7	6	0.5	0.48	4.6
实验室 6	11	12	10	10	10	10	6	0.8	0.84	8.0

实验室内相对标准偏差：4.4%~11.5%；实验室间相对标准偏差：7.2%。

重复性限为：2.3 $\mu\text{mol/mol}$ (3 mg/m^3)；再现性限为：3.0 $\mu\text{mol/mol}$ (4 mg/m^3)。

表23 某生活垃圾焚烧厂焚烧炉排放烟气中一氧化碳精密测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	71	73	76	79	85	77	6	4.9	76.8	6.4
实验室 2	72	73	75	77	81	73	6	3.4	75.2	4.5
实验室 3	69	70	75	80	83	76	6	5.5	75.5	7.2
实验室 4	72	71	74	78	82	77	6	4.1	75.7	5.5
实验室 5	74.2	76.3	79.1	80.6	85.3	74.5	6	4.3	78.3	5.4
实验室 6	70	73	78	81	87	78	6	6.0	77.8	7.7

实验室内相对标准偏差：4.5%~7.7%；实验室间相对标准偏差：1.7%。

重复性限为：13 $\mu\text{mol/mol}$ (16 mg/m^3)；再现性限为：13 $\mu\text{mol/mol}$ (16 mg/m^3)。

表24 某水泥厂回转窑排放烟气中一氧化碳精密测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	211	218	221	221	220	211	6	4.8	217.0	2.2
实验室 2	240	248	251	251	249	237	6	6.0	246.0	2.4
实验室 3	239	246	251	247	246	235	6	5.9	244.0	2.4
实验室 4	236	250	260	259	263	256	6	9.9	254.0	3.9
实验室 5	216.5	223.7	229.2	228.0	226.2	219.3	6	5.0	223.8	2.2
实验室 6	245	250	253	247	242	231	6	7.7	244.7	3.2

实验室内相对标准偏差：2.2%~3.9%；实验室间相对标准偏差：6.1%。

重复性限为：19 $\mu\text{mol/mol}$ (24 mg/m^3)；再现性限为：44 $\mu\text{mol/mol}$ (55 mg/m^3)。

5 方法准确度验证实验

分别选择3个浓度的标准样品开展方法准确度实验：一氧化碳浓度为39.7 $\mu\text{mol/mol}$ (50 mg/m^3)、100 $\mu\text{mol/mol}$ (125 mg/m^3)、302 $\mu\text{mol/mol}$ (378 mg/m^3) 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25 39.7 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化碳准确度测定结果

实验室号	平行号						平均值 \bar{x}	相对 误差 RE_i	相对误差 均值 \overline{RE}	相对误差 的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$
	1	2	3	4	5	6	$\mu\text{mol/mol}$	%	%	%
实验室 1	39	38	39	39	39	39	38.8	-2.18	-2.5	1.5
实验室 2	38	39	39	39	39	39	38.8	-2.18		
实验室 3	39	39	39	39	39	39	39.0	-1.76		
实验室 4	38	38	36	38	39	38	37.8	-4.70		
实验室 5	38.5	38.2	38.2	38.2	38.2	38.2	38.3	-3.65		
实验室 6	39	41	40	39	39	39	39.5	-0.50		

相对误差偏差：-4.7%~-0.5%；相对误差最终值：-2.5%±3.0%。

表26 100 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化碳准确度测定结果

实验室号	平行号						平均值 \bar{x}	相对 误差 RE_i	相对误差 均值 \overline{RE}	相对误差 的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$
	1	2	3	4	5	6	$\mu\text{mol/mol}$	%	%	%
实验室 1	97	98	98	97	97	98	97.5	-2.50	-0.3	1.5
实验室 2	101	102	101	100	101	101	101.0	1.00		
实验室 3	101	98	101	101	101	98	100.0	0		
实验室 4	97	97	99	101	101	102	99.5	-0.50		
实验室 5	98.0	98.0	99.0	98.5	99.0	98.4	98.5	-1.52		
实验室 6	101	102	101	102	102	101	101.5	1.50		

相对误差偏差：-2.5%~1.5%；相对误差最终值：-0.3%±3.0%。

表27 302 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化碳精密度测定结果

实验室号	平行号						平均值 $\bar{\chi}$	相对 误差 REi	相对误差 均值 \overline{RE}	相对误差 的标准偏差 $S_{\overline{RE}}$
	1	2	3	4	5	6	$\mu\text{mol/mol}$	%	%	%
实验室 1	296	297	298	298	298	298	297.5	-1.49	0.8	1.3
实验室 2	302	304	302	304	304	304	303.3	0.44		
实验室 3	307	307	307	310	307	307	307.5	1.82		
实验室 4	307	306	311	309	309	310	308.7	2.21		
实验室 5	302.3	302.9	303.1	303.8	304.2	303.0	303.2	0.40		
实验室 6	304	306	305	304	307	306	305.3	1.10		

相对误差偏差：-1.5%~2.2%；相对误差最终值：0.8%±2.6%。

6 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

(1) 方法检出限和检测下限

按照HJ 168-2010的有关规定，采用浓度为5.5 $\mu\text{mol/mol}$ （6.9 mg/m^3 ）的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行21次平行测定：

一氧化碳检出限为1.3 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.7 $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.6 mg/m^3 ~2.1 mg/m^3 ；测定下限为5.2 $\mu\text{mol/mol}$ ~6.8 $\mu\text{mol/mol}$ ，即6.5 mg/m^3 ~8.5 mg/m^3 。

本标准规定一氧化碳的检出限为3 mg/m^3 ，测定下限为12 mg/m^3 。

(2) 方法精密度

1) 标准气体测定

6家实验室对浓度水平为39.7 $\mu\text{mol/mol}$ （50 mg/m^3 ）、100 $\mu\text{mol/mol}$ （125 mg/m^3 ）、302 $\mu\text{mol/mol}$ （378 mg/m^3 ）的一氧化碳标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0%~2.6%，0.5%~2.2%，0.2%~0.6%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.5%、1.5%、1.3%；

重复性限分别为：1.6 $\mu\text{mol/mol}$ （2 mg/m^3 ）、3.3 $\mu\text{mol/mol}$ （4 mg/m^3 ）、3.4 $\mu\text{mol/mol}$ （4 mg/m^3 ）

再现性限分别为：2.2 $\mu\text{mol/mol}$ （3 mg/m^3 ）、5.2 $\mu\text{mol/mol}$ （6 mg/m^3 ）、11.5 $\mu\text{mol/mol}$ （14 mg/m^3 ）。

2) 实际样品测定

6家实验室对某发电厂燃煤锅炉、某生活垃圾焚烧厂焚烧炉、某水泥厂回转窑排放烟气中一氧化碳浓度进行测定。燃煤锅炉烟气中一氧化碳浓度为9 $\mu\text{mol/mol}$ （11 mg/m^3 ）~12 $\mu\text{mol/mol}$ （15 mg/m^3 ），平均值10.5 $\mu\text{mol/mol}$ （13 mg/m^3 ）；焚烧炉烟气中一氧化碳浓度为69 $\mu\text{mol/mol}$ （86 mg/m^3 ）~87 $\mu\text{mol/mol}$ （109 mg/m^3 ），平均值76.6 $\mu\text{mol/mol}$ （96 mg/m^3 ）；

回转窑窑尾烟气中一氧化碳浓度为 $211\ \mu\text{mol/mol}$ ($264\ \text{mg/m}^3$) \sim $263\ \mu\text{mol/mol}$ ($329\ \text{mg/m}^3$)，平均值 $238.2\ \mu\text{mol/mol}$ ($298\ \text{mg/m}^3$)。

实验室内相对标准偏差分别为：4.4% \sim 11.5%、4.5% \sim 7.7%、2.2% \sim 3.9%；

实验室间相对标准偏差分别为：7.2%、1.7%、6.1%；

重复性限分别为： $2.3\ \mu\text{mol/mol}$ ($3\ \text{mg/m}^3$)、 $13\ \mu\text{mol/mol}$ ($16\ \text{mg/m}^3$)、 $19\ \mu\text{mol/mol}$ ($24\ \text{mg/m}^3$)；

再现性限分别为： $3.0\ \mu\text{mol/mol}$ ($4\ \text{mg/m}^3$)、 $13\ \mu\text{mol/mol}$ ($16\ \text{mg/m}^3$)、 $44\ \mu\text{mol/mol}$ ($55\ \text{mg/m}^3$)。

(3) 方法准确度

6家实验室对浓度水平为 $39.7\ \mu\text{mol/mol}$ ($50\ \text{mg/m}^3$)、 $100\ \mu\text{mol/mol}$ ($125\ \text{mg/m}^3$)、 $302\ \mu\text{mol/mol}$ ($378\ \text{mg/m}^3$)的一氧化碳标准气体样品进行测定：

相对误差分别为：-4.7% \sim -0.5%、-2.5% \sim 1.5%、-1.5% \sim 2.2%；

相对误差最终值为： $-2.5\% \pm 3.0\%$ 、 $-0.3\% \pm 3.0\%$ 、 $0.8\% \pm 2.6\%$ 。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。