

附件3

**《固定污染源废气 二氧化碳的测定
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碳的测定非分散红外吸收法》

编制组

二〇一六年二月

目 录

1.项目背景	1
1.1 任务来源	1
1.2 工作过程	1
2. 标准制（修）订的必要性分析	2
2.1 二氧化碳的环境危害	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要	2
3. 国内外相关分析方法研究	3
3.1 二氧化碳的主要分析方法及原理	3
3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	4
3.3 国内固定污染源二氧化碳的标准方法研究动态	6
3.4 与本方法标准的关系	7
4. 标准制修订的基本原则和技术路线	8
4.1 准制修订的基本原则	8
4.2 标准的适用范围和主要技术内容	8
4.3 标准制修订的技术路线	8
5 方法研究报告	10
5.1 方法研究的目的	10
5.2 方法原理	10
5.3 干扰及消除	12
5.4 试剂和材料	13
5.5 仪器和设备	13
5.6 采样位置和采样点	15
5.7 分析步骤	15
5.8 结果计算与表示	16
5.9 精密度和准确度	16
5.10 方法间的比对实验	17
5.11 质量保证和质量控制	17
6 方法验证	18
6.1 方法验证方案的制订	18
6.2 方法验证实验室的基本情况	18
6.3 方法验证方案的内容	18
6.4 方法验证过程	19
6.5 方法验证报告	20
7 与开题报告的差异说明	20
8 标准实施建议	20
9 参考文献	24
附件 1 方法验证报告	24

《固定污染源废气二氧化碳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

为完善监测分析方法标准体系，环境保护部根据《关于开展 2013 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2013〕154 号）的相关要求，下达了《固定污染源废气二氧化碳的测定非分散红外吸收法》（项目统一编号为：2013-28）监测分析方法标准的任务。由中国环境监测总站承担该标准制定工作，浙江省环境监测中心作为本项目协作单位。

1.2 工作过程

（1）成立标准编制小组

2013 年 1 月，中国环境监测总站接到环境保护部编制《固定污染源废气二氧化碳的测定非分散红外吸收法》任务，于 2013 年 3 月成立标准编制小组，并根据需要对组内成员进行分工。小组成员为从事多年环境监测的高级工程师及工程师，具有从事多种气体现场监测和实验室分析的相关工作经验及完成该课题的能力。

（2）查询国内外相关标准和文献资料

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，对现有各种方法和监测工作需求开展广泛而深入的调查研究，对比、筛选后初步提出工作方案和标准研究技术路线，编写开题论证报告，同时参考 EPA 方法 3A—固定源中氧气和二氧化碳浓度的测定（仪器分析步骤）和 ISO 标准方法《固定源排放.固定安装的监测系统自动测定气体排放浓度的抽样 ISO 10396:2007(E)》等，结合我国的实验室仪器水平和分析研究试验条件等，初步编写标准草案。

（3）召开标准开题论证会

2014 年 2 月，环保部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会。论证委员会听取了标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成的论证意见主要有：

1) 补充二氧化碳的测定对于相关环保标准和环保工作的需要及典型行业二氧化碳排放情况数据。

2) 补充国内外主要仪器厂商 NDIR 检测仪的性能指标及其差异。

3) 补充国内外现有方法与本方法标准的关系，说明现有方法及主要参考方法与本方法之间的差异和参考的主要内容。

4) 细化干扰和消除的实验验证方法，结合现有标准、文献资料及典型行业实际烟气排放的特征干扰物选择干扰因子。

5) 应参考美国 EPA method 7E 等的最新规定，在系统偏差、零点漂移、量程漂移等测定时使用校准量程的概念和方法。

（4）开展方法验证预实验

标准编制组按照专家提出的意见和建议对标准方法草案和实验方案进行了修正，于 2014 年 5-6 月，在浙江省杭州市和江苏省南京市进行了方法验证预实验。方法验证预实验

是方法验证实验的预备实验，目的是检验方法草案的内容，选择仪器，发现实验过程中存在的问题，为正式形成方法文本和开展方法验证实验打好基础。

(5) 开展方法验证实验

2014年7月21-25日，标准编制组和方法验证单位，在浙江省杭州市正式开展了方法验证实验，形成方法验证实验报告。

(6) 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）

2015年9月，标准编制组完成了标准方法文本及编制说明的征求意见稿，待公开征求意见。

2. 标准制（修）订的必要性分析

2.1 二氧化碳的环境危害

(1) 二氧化碳的基本理化性质

二氧化碳（carbon dioxide，分子量44），又称碳酸酐，化学式为 CO_2 。常温常压下为无色无臭气体，密度 1.977g/cm^3 ，比空气大，能溶于水、烃类等多数有机溶剂。

(2) 二氧化碳的环境危害

二氧化碳的环境危害主要体现在导致全球变暖、冰川融化、促使海平面上升、引起气候反常、导致土地沙漠化以及影响农业生产等方面。水稻、小麦等植物过多的吸收二氧化碳，虽然会使产量有一定程度的增加，但是会导致粮食里面的营养成分如人体所需的蛋白质、氨基酸及微量元素铁、锌等含量下降。另外，一定浓度的二氧化碳还会对人体的健康产生危害。一般环境空气中二氧化碳的含量超过1%时，人即有轻度的头晕反应；超过3%时，开始出现呼吸困难；超过6%时，就会重度缺氧窒息甚至死亡。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

二氧化碳是《京都议定书》规定的6种温室气体（分别是二氧化碳 CO_2 、甲烷 CH_4 、氧化亚氮 N_2O 、六氟化硫 SF_6 、氢氟碳化物 HFCs 、全氟化碳 PFCs 等）之一，二氧化碳作为生命活动的代谢产物和工业副产品存在于自然界中，主要来源于火力发电、建材、钢铁、化工、汽车尾气及天然二氧化碳气田，它是造成“温室效应”的主要气体。中国科学院公布的首份按行业估算的2010年二氧化碳排放量名单显示，排在前五位的产业部门及其占二氧化碳排放总量的比例分别是：电力、热力的生产和供应业，40.1%；石油加工、炼焦及核燃料加工业，15.7%；黑色金属冶炼及压延加工业，7.3%；非金属矿物制品业，6.7%；化学原料及化学制品制造业，6%。上述行业固定源中二氧化碳的主要排放浓度相对较高，实测结果如下：大型燃煤发电厂脱硫脱硝后净烟气排放口的 CO_2 排放浓度约为9~15%；采用新型干法回转窑的水泥厂窑尾废气排放口的 CO_2 排放浓度约为14~25%；大型钢铁厂烧结机窑头废气总排放口 CO_2 排放浓度约为4~9%。可见，二氧化碳在大气中的含量对于气候发展趋势、大气环境影响的研究非常重要，准确监测固定污染源排放废气中二氧化碳浓度及来源，能够为二氧化碳的减排控制提供重要的依据。

环境统计数据显示，中国是世界上最大的温室气体排放国，也是世界上二氧化碳排放量增长最快的国家之一。2008年中国二氧化碳排放总量约65.5亿吨，占当年全球排放总量的22.29%；预计到2030年，中国的温室气体排放量将达到128亿吨碳当量，占世界总量的比例

将达到 30.5%。我国面临着温室气体减排的巨大压力，为了更好地促进碳减排，抑制全球气候变暖，我国已经启动碳排放权交易，而碳排放权的核算是交易的前提，二者均应以准确的测定为基础。

由于我国尚未全面控制二氧化碳指标的排放，现行标准、规范中较少涉及二氧化碳排放标准，但国外已经就固定源二氧化碳的排放制定了严格的标准，如美国环保局将于 2014 年正式执行新的化石燃料电厂排放标准，要求所有新建电厂，包括燃煤电厂，遵守《清洁空气法案》，以达到二氧化碳排放量 1000 磅（约合 454 kg）/ 兆瓦时的标准，这与天然气电厂的平均排放标准相当；欧盟委员会(EC) 2013 年发布的欧洲钢铁工业温室气体排放新草案标准，每吨铁水二氧化碳排放标准提高至 1.328t，焦炭和烧结矿的CO₂排放基准水平也应该分别提高至 0.333t和 0.191t。在碳排放权交易的实施以及碳减排的国际大背景下，我国针对主要行业制定二氧化碳排放标准是可以预见的。另外，二氧化碳浓度在现行标准和工作中偶有应用，如：《危险废物焚烧污染控制标准》(GB18484-2001) [1]中“3.9 燃烧效率(CE)”规定：危险废物焚烧炉的燃烧效率“指烟道排出气体中二氧化碳浓度与二氧化碳和一氧化碳浓度之和的百分比。”可见，采用简易、方便的方法准确的测定固定源排气中二氧化碳浓度将为现行标准、规范的有效实施及将来二氧化碳相关排放标准的制定提供技术基础。

目前，国内对于固定污染源排放二氧化碳的仪器测定方法标准仍属空白，建立起固定排放源废气中二氧化碳的仪器测定标准方法十分必要。非分散红外吸收方法（NDIR）已经趋于成熟，依据非分散红外分析方法原理开发的测定二氧化碳的仪器已经在国内得到了较为广泛的利用，且可与二氧化硫、氮氧化物的测定同属一体仪器，与先前的化学类方法比较它选择性好，寿命长，灵敏度高，方便各个监测站在日常监测中携带使用。但是国内还没有制定非分散红外吸收方法测定二氧化碳的标准，为实现非分散红外吸收法测定固定污染源排气中二氧化碳监测数据的合法应用，开展此类方法的标准制定是十分必要的。

3. 国内外相关分析方法研究

3.1 二氧化碳的主要分析方法及原理

对于二氧化碳气体的测定，目前国内外已公布的方法为非分散红外吸收法（在线和便携式）、傅里叶变换红外光谱法（FTIR）、气敏电极法、化学吸收法（奥氏气体分析仪）、气相色谱法及容量滴定法，以上方法的分析原理及特点如表 1 所示。其中，可用于固定污染源废气监测的方法有非分散红外吸收法、傅里叶变换红外光谱法、气相色谱法和化学吸收法。非分散红外吸收法和傅里叶变换红外光谱法可用于固定污染源废气现场监测。

表1 二氧化碳相关分析方法及原理

序号	方法	原理	特点
1	非分散红外吸收法	CO ₂ 对波长为 4.26μm的红外辐射具有选择性吸收，在一定波长范围内，吸收值与CO ₂ 浓度呈线性关系（遵循朗伯—比尔定律），根据吸收值确定样品中CO ₂ 的浓度。	仪器测量范围一般为（0~50.0）% vol。目前国内仪器量程一般有 5.0%vol、20.0% vol、30.0% vol等，精度可达满量程的±1.5%。理论上，因为CO ₂ 吸收峰值大，最大量程可达 100% vol。根据仪器量程不同最低检出限可达 0.2ppm。 优点：便携和可实现连续监测，红外传感器抗中毒性好、量程范围

			广、反应灵敏。 缺点：需要定期进行校准，水分等对测定有干扰。
2	傅里叶变换红外光谱法	在一定条件下，CO ₂ 对红外线辐射有选择性吸收，吸收系数为一常数，吸收强度与CO ₂ 浓度有关。傅里叶变换红外光谱法是利用迈克尔逊的光干涉原理，得到干涉光。干涉光在分束器会合后通过样品池，通过样品后含有样品信息的干涉光到达检测器，然后通过傅里叶变换对信号进行处理，最终得到透过率或吸光度随波数或波长的红外吸收光谱图。并与CO ₂ 标准图谱相比较，对CO ₂ 气体进行定量和定性分析。	信噪比一般为 5000~40000:1，根据仪器量程不同CO ₂ 测量下限最低达 0.4ppm。 优点：信噪比高，分辨率高，分析速度快，可同时分析多种气体，可现场连续测量，研究的光谱范围广，无需定期校准。 缺点：仪器价格昂贵，气体池表面容易受到水分、粉尘、腐蚀性气体等影响，不易携带。
3	气相色谱法 ^[2]	含有CO ₂ 气体的样品由载气带入气相色谱柱，经热导检测器（TCD）检测，得到样品的色谱峰。根据标准气体样品色谱峰的保留时间进行定性，根据色谱峰面积外标法定量。	检出限：0.01%vol；测定浓度范围 0~10.0%vol，CO ₂ 高浓度气样需稀释后测量。 优点：能定性定量测定混合气体，分离效果好，灵敏度高。 缺点：操作复杂，不易携带。
4	化学吸收法（奥氏气体分析仪） ^[3]	利用不同的溶液来相继吸收气体试样中的不同组分，用 40%的氢氧化钠吸收试样中的二氧化碳；用焦性没食子酸钾溶液吸收试样中的氧气；用氨性氯化亚铜溶液来吸收试样中的一氧化碳。然后根据吸收前后试样体积的变化来计算各组分的含量。CH ₄ 和H ₂ 用爆炸燃烧法测定，剩余气体为N ₂ 。	测量浓度范围：体积浓度 0.5%-100%vol。 测量检出限：100ml 量筒为 0.5%vol。 优点：奥氏气体分析仪结构简单、价格便宜、维修容易。 缺点：操作较烦琐，精度低、速度慢，必须对气体进行人工取样，不能实现在线分析，适应不了生产发展的需要等。
5	气敏电极法	二氧化碳气体通过气透膜进入溶液中，用敏感膜电极测量溶液变化的pH计算CO ₂ 的量。化学反应为：CO ₂ +H ₂ O→HCO ₃ ⁻ +H ⁺ 。气敏电极内充液为HCO ₃ ⁻ ，且是酸碱平衡的。所用的敏感膜电极是pH电极，样品溶液中溶解的CO ₂ 气体，通过气透膜扩散进入离子敏感膜表面与气透膜之间的极薄液层内，直到试剂和极薄液层内CO ₂ 气体的分压相等，薄层内的离子活度的变化可由复合电极检出。	适用于空气和溶液中二氧化碳含量测定。测量浓度范围：采样体积为 1.6L 时，浓度 0.0015%-0.7719%vol。 测量检出限：采样体积为 1.6L 时，检出限为 0.0008%vol。 测量重复性：正负 2% 本法测量结果准确，方法简便。不适用于测量二氧化碳含量较高的工业燃烧废气。
6	容量滴定法	空气中的二氧化碳被过量的氢氧化钡溶液吸收，生成碳酸钡沉淀，剩余的氢氧化钡溶液用标准草酸溶液滴定至酚酞试剂红色刚褪。由容量法滴定结果和所采集的空气体积，计算空气中二氧化碳的浓度。	当采样体积为 5L 时，二氧化碳浓度范围为 0.001%~0.5%vol。

3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

ISO 国际化标准组织、JIS 日本工业标准调查会、美国 EPA、英国标准组织 BS 以及台湾环保署均制定了固定污染源排气中二氧化碳测定的相关标准或法规，测定方法以非分散红外吸收法为主，还包括经典的化学吸收法（奥氏气体分析仪）、傅里叶红外吸收法、气相色谱法、重量分析法等，详见表 2。

表2 固定污染源排气中二氧化碳的测定方法

地区	测定方法	标准名称和编号	适用范围	主要内容
国际标准化组	非分散红外吸	ISO 12039:2001(E)	该标准适用于固定源烟	是一种连续测量方法，该标
		固定源排放一氧化碳、二	气中一氧化碳、二氧化	准规定了自动测量系统的主

织 ISO	收法	氧化碳和氧气的测定自动测量系统的性能特征和校准 ^[4]	碳和氧气含量的测定。	要性能特征和参数，测量方法和范围等内容。
		ISO 10396:2007(E) 固定源排放.固定安装的监测系统自动测定气体排放浓度的抽样 ^[5]	该标准规定了烟气高活性组分存在、高温高压、湿度大、流速波动大、气体浓度低等燃烧过程和情形不适用本标准。	该标准规定了其适用范围以及用于测定烟气中O ₂ 、CO ₂ 、CO、SO ₂ 、NO、NO ₂ 、NO _x 的典型采样步骤和对仪器的要求。
	傅里叶红外吸收法	ISO 19702:2006 燃烧废物的毒性试验 --FTIR气体分析法分析燃烧废物中气体及蒸汽的指南 ^[6]	该标准适用于大多数能够使用红外光谱分析技术测定的气态物质。	该标准规定了使用傅立叶变换红外气体分析仪分析火灾烟气气体和蒸气（CO、CO ₂ 、HCN、HCL、NO、NO ₂ 、HF、SO ₂ 等气体）的方法。
日本 JIS	非分散红外吸收法	JIS B 7986:2006 废气中的二氧化碳用连续分析仪 ^[7]	适用于工厂及各种制造过程中产生的废气的排气筒中二氧化碳的浓度。	该标准规定了分析仪的种类及对应的测量范围，明确了其操作原理等内容。
美国 EPA	仪器分析法	方法 3A—固定源中氧气和二氧化碳浓度的测定（仪器分析步骤） ^[8]	适用于标准、制度等实施时对固定污染源排放的O ₂ 和CO ₂ 的测量。	是自动测量的一种方法，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。方法灵敏度<2%校准量程。
	气相色谱法	方法 3C-固定源中二氧化碳、甲烷、氮气和氧气的测定 ^[9]	市政固体废物填埋场及其他指定固定污染源。	规定了该检测方法的原理和方法，检出限、干扰物质的影响以及仪器性能指标等内容。检出限至 ppm 级，范围 10ppm~10%vol。
	重量分析法	方法 6A-化石燃料燃烧源中二氧化硫、湿度和二氧化碳的测定 ^[10]	化石燃料燃烧源。	该方法规定了采样、样品的处理和分析方法，适用范围，干扰物质的影响、仪器性能指标等内容。
		方法 6B-测定化石燃料燃烧源中二氧化硫和二氧化碳的日平均排放量 ^[11]	化石燃料燃烧源。	包括方法介绍、适用范围、采样方法和注意事项、干扰物的影响、数据有效性分析、仪器指标等内容。
	不限	方法 20-固定式燃气轮机排气样品中氮氧化物、二氧化硫和氧气等的测定 ^[12]	同方法 3A。主要适合固定的燃气轮机样品中CO ₂ 等气体的测定。干扰响应<±2%量程。	
	傅里叶红外吸收法	方法320-测定气相萃取的有机和无机排放量傅里叶变换红外光谱(红外光谱) ^[13]	适用于在中红外光谱范围(25~2.5μm)气相有机或无机化合物的测定。	方法的灵敏度取决于分析物对波段的吸收率，仪器的结构，收集数据的参数和气流的分。干扰分为背景干扰和光谱干扰。
英国 BS	非分散红外吸收法	BS ISO 10396:2007 固定源排放.固定安装的监测系统自动测定气体排放浓度的抽样	该标准参照 ISO 10396:2007(E)	
台湾环 保署	非分散红外吸收法	环署检字第 0960067332 号公告排放管道中二氧化碳自动检测方法—(NDIR) 法 ^[14]	该标准参照 EPA 方法 3A	

由于国外对于固定源二氧化碳的测定方法更倾向用于烟气在线监测系统，因而，美国、日本等国家制定的标准主要侧重分析仪的技术要求，包括测定步骤、测定范围和数据的有效性分析，同时对采样步骤也有明确的规定，而且发展趋势也是侧重基于方法原理的仪器相关技术指标研发。

目前二氧化碳非分散红外分析方法在国外已经得到了较为广泛的应用，如日本富士（FUJI）红外线分析仪采用非分散型红外吸收法测定NO_x、SO₂、CO、CO₂、CH₄，其采用单光束式，可进行自动校正、上下限浓度报警以及远程量程切换等，几乎不受水分的干涉影响。国外NDIR分析仪及其主要性能指标见表3。

表3 国外 NDIR 检测仪及其性能指标

a) 便携式检测仪

制造商	国家	仪器型号	CO ₂ 量程范围	分辨率
HORIBA	日本	PG250/PG300/PG350	10/20/30 vol%	-
岛津	日本	CGT-7000	5/10/25 vol%	-
富士机电	日本	ZSVF	0-2000ppm/0-100%	-
KANE	英国	KM9106/KM9106E	0-20 vol%/0-50%	0.01%
约克	德国	MGA5	0-20 vol%	0.01%
德图	德国	Testo360	0-50 vol%	0.01%

b) 污染源在线监测仪器

制造商	国家	仪器型号	CO ₂ 量程范围	检出限
赛默飞世尔	美国	60i	0-5,扩展 0-25 vol%	500ppm
美国热电	美国	410i-D 型	0-200,500,1000,2000,5000,10000ppm	0.2ppm
		410i-E 型	0-0.05,1,2,5,20,25%	20ppm
岛津	日本	NAS3080	0-5/0-20 vol%	-
富士机电	日本	ZSU	0-5/0-20 vol%	-

3.3 国内固定污染源二氧化碳的标准方法研究动态

目前与二氧化碳有关的国内标准有：《公共场所空气中二氧化碳测定方法》（GB/T 18204.24-2000）^[15]、《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）^[16]，详见表4。其中适用于固定污染源的二氧化碳监测方法为《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（BG/T 16157-1996）。

表4 国内二氧化碳相关分析方法

标准名称	方法名称	测量范围	检出下限
GB/T16157-1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法	奥氏气体分析仪	0.1%以上	100ml 量筒为 0.1%
GB/T18204.24-2000 公共场所空气中二氧化碳测定方法	非分散红外吸收法	0-0.5% 0-1.5%	检出下限 0.01%
	气相色谱法	进样 3mL 时，测定范围是 0.02%-0.6%	进样 3mL 时，检出下限 0.014%
	容量滴定法	当采样体积为 5L 时，可测浓度范围 0.001%-0.5%	当采样体积为 5L 时，检出浓度下限 0.001%
ZHJZ/JF110 固定污染源排气中二氧化碳的测定—非分散红外吸收法（浙江省环境监测中心内部标准） ^[17]	非分散红外吸收法	0-20.0%	检出下限 0.1%

由表4可知，适用于固定污染源排气中二氧化碳的国家标准测定方法为GB/T16157-1996，该方法采用奥氏气体分析仪测定二氧化碳，原理为利用不同的溶液来相继吸收气体试样中的不同组分，用40%的氢氧化钠吸收试样中的二氧化碳；用焦性没食子酸钾溶液吸收试样中的氧气；用氨性氯化亚铜溶液来吸收试样中的一氧化碳。然后根据吸收前后试样体积的变化来计算各组分的含量。该方法是二氧化碳测定的经典方法，但由于其特点很难用于现场监测和连续监测，操作步骤繁琐，对高浓度气体样品需经稀释后测定，准确

度相对较低。相比之下亟需制定便携、准确的固定污染源废气中二氧化碳仪器测定国家标准方法。

从表 2 国外相关标准方法情况可知,非分散红外吸收法已经成为测定固定污染源有组织排放废气中二氧化碳的主流方法。该方法具有量程范围广、选择性好、仪器寿命长、灵敏度高、抗中毒性好、操作简便、价格适中、便携性强等优点,非常适用于固定污染源的现场检测和连续检测。我国现行非分散红外吸收法测定固定源废气的国家标准有《固定污染源废气二氧化硫的测定非分散红外吸收法》(HJ/629-2011)^[18]和《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)^[19]。国内环境检测机构也大量采用了该方法测定二氧化碳,例如浙江省环境监测中心已经对该方法制定了内部标准:固定污染源排气中二氧化碳的测定—非分散红外吸收法(ZHJZ/JF110)。但由于我国市场上的烟气分析仪,无论是进口还是国产,原理基本均参照国外标准,因而国外标准中的方法原理将成为本标准的重要依据,其它技术指标和要求将结合我国实际情况制订。目前国内的北京雪迪龙科技股份有限公司开发的Model 3080 便携式红外烟气气体分析仪、武汉四方光电科技有限公司的Gasboard-3800P 便携红外烟气分析仪以及南京埃森环境技术有限公司研发的PAS X6 便携式智能烟气分析仪等(详见表 5)均采用非分散红外吸收检测技术测定烟气中二氧化碳的浓度,此类仪器具有优良的稳定性、选择性、高灵敏度,测定范围较广,最高量程可达 25%,可以广泛用于锅炉、电厂烟道气及冶金工业等领域,也可用于实验室分析。

表5 国内 NDIR 检测仪及其性能指标

制造商	仪器型号	CO ₂ 量程范围	分辨率
北京雪迪龙	MODEL 3080	0~2%至 0~20%	-
南京埃森	PAS X6	0~20%	0.01%
青岛博睿光科	博睿 3040	5/10/25 vol%	0.01%
青岛雷博	雷博 3020	0-5/10/20 vol%	0.01%
青岛崂山	3022	0~20%	0.01%
武汉四方光电	Gasboard-3800P	0-10-25%	0.01%

3.4 与本方法标准的关系

本标准的制定过程主要参见国外标准 EPA 方法 3A—固定源中氧气和二氧化碳浓度的测定(仪器分析步骤)和 ISO 10396:2007(E)—固定源排放。固定安装的监测系统自动测定气体排放浓度的抽样,主要的参考内容为方法原理、测量范围、对仪器的要求以及干扰物的种类及消除等。由于国外相关标准主要针对特殊行业、以及二氧化碳红外在线仪器提出,而不同国家之间在线仪器技术指标及规范存在着较大的差异,因此本标准在制定过程中只能以国外的相关标准为参考,必须以国内的实际情况为基础。

与国外标准不同的是本标准需要根据国内采样技术要求、质量保证与质量控制(如:加热保温要求,采样管、连接管和滤料的材质要求等)制定,具体参见《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)^[20],《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T16157-1996)^[21],《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(试行)(HJ/T373-2007)^[22]等。本标准在制定过程中主要参见国内标准《固定污染源废气二氧化硫的测定非分散红外吸收》(HJ 629-2011)、《污染源废气氮氧化物的测定非分散红外吸收法》(HJ/692-2014),主要参考了以上两标准的方法原理、仪器和设备、分析步骤、质量保证与质量控制措施等。另外,本标准参考了《公共场所空气中二氧化碳测定方法》(GB/T18204.24-2000)中“第一法不分散红外气体分析法”中的试剂与材料、仪器与设备、

测定方法、干扰及消除等。由于测量对象不同，导致本标准与GB/T18204.24-2000 的测量CO₂浓度范围不同，标准方法中检出限、检定下限、方法精密度、准确度等均需要进行大量现场和实验室测试及分析得出。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准制订工作遵循的基本原则如下：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；有利于加快环境管理制度创新，构建绿色低碳协同发展的环境监管体系；有利于促进气候变化与环境保护的有机结合，引导经济活动减缓和适应气候变化并防范引起的环境风险；标准的制定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。

本标准在遵循上述原则基础上还满足下列要求：

- (1) 方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》要求；
- (2) 环境监测分析方法标准的制订符合《标准编写规则第4部分：化学分析方法》(GB/T20001.4-2001)^[23]；
- (3) 方法标准的制订符合《环境监测分析方法标准制定技术导则》(HJ/T168-2010)^[24]的要求；
- (4) 方法的检出限和测定范围能够满足相关环保标准和环保工作的要求。

4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中二氧化碳的非分散红外分析法。适用于火电、水泥、钢铁等行业固定污染源废气中二氧化碳的测定。

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

本标准规定了非分散红外吸收法测量二氧化碳的方法原理、分析步骤、结果计算、精密度和准确度、质量保证和质量控制措施等内容。

4.3 标准制修订的技术路线

本标准制定的技术路线如下：

- (1) 查阅期刊文献、国内和国际标准化组织的标准文本。
- (2) 选择用于方法验证实验的二氧化碳烟气分析仪。选择在我国有广泛应用的、有代表性的国内外仪器，为保证验证实验的代表性，参加验证的6家实验室至少使用4种品牌的仪器，其中至少3台为国产仪器。
- (3) 进行干扰和消除实验。干扰因子及浓度参照国内外文献、标准并结合主要行业二氧化碳固定源排放源的烟气成分进行选择。实验采用的模拟干扰气尽量选择标准气体。
- (4) 制订出方法草案和验证实验方案，组织专家论证。方法草案的编制主要参照有关的技

术文献和基础标准。验证实验的主要内容是方法检出限、测定下限、精密度和准确度的确定实验，依据 HJ168 附录 A《方法特征指标确定方法》规定编制实验方案。为准确测定方法精密度、使方法与固定源现场监测工作更加贴合，在测定方法精密度时同时选择标准气体样品和实际烟气样品（电力、水泥、钢铁等重点行业废气排放口烟气）进行测定。

(5) 开展方法验证实验，形成验证报告。当方法草案中的技术指标未达到预期要求时，修正方法草案内容，并再次验证，直至达到预期要求。

(6) 形成征求意见稿及编制说明，上报环保部科技标准司。

(7) 根据意见征求结果和技术审查意见分别形成标准送审稿和报批稿及相应编制说明。技术路线图如图 1 所示。

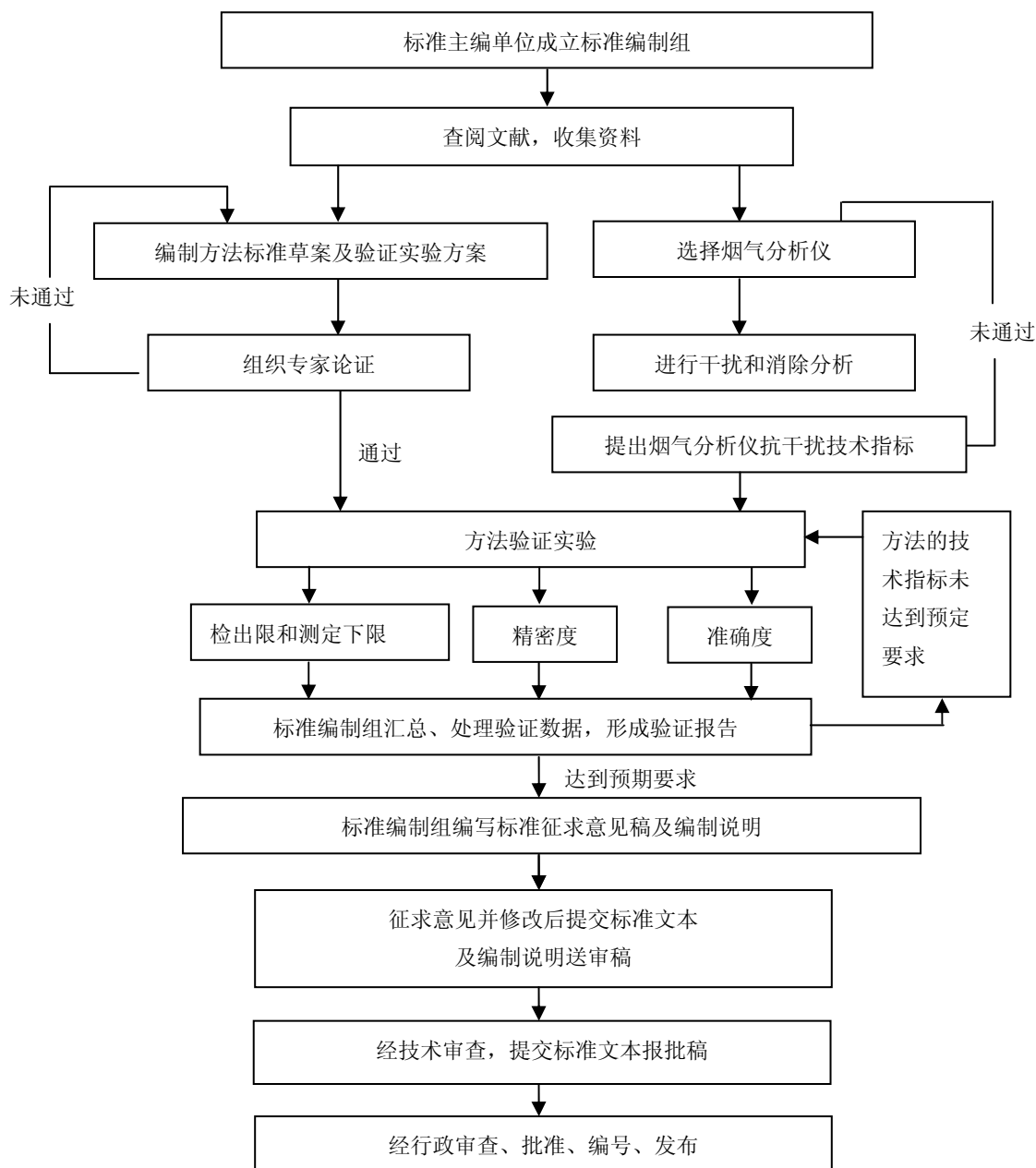


图 1 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目的

本方法研究目标是制定测定固定污染源废气中二氧化碳的非分散红外吸收测定法。方法适用于固定污染源废气中二氧化碳的测定。

本标准对“校准量程”的定义参照了美国EPA method 7E—Determination of Nitrogen Oxides Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure)^[25]第3.4条的规定：“仪器的校准上限，为校准标准气体浓度值（若多点校准则为最高校准标准气体浓度值）。校准量程的选择要适当，所测气态污染物平均浓度应在校准量程的20%~100%之间，不得超过校准量程。当测定低浓度的样品时，为实现数据质量目标，不要选择过高的校准量程。校准量程应小于或等于仪器的满量程。”

本标准对“零点漂移、量程漂移”的定义参照了美国EPA method 7E第3.9条的规定。其规定“零点漂移”定义为“在测量前后，测定仪对相同零气的测量结果的偏差与量程值的百分比。”；其规定“量程漂移”定义为“在测量前后，测定仪对相同标准气体的测量结果的偏差与标准气体浓度的百分比。”

本标准对“采样管路系统偏差系统偏差”的定义参照了美国EPA 7E第3.16条的规定，为：“标准气体直接通入测定仪主机进气口得到的测量结果与标准气体由采样管端通入测定系统得到的测量结果的偏差与标准气体实际浓度的百分比。”

通过研究和实验验证，本标准明确了监测方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等，满足我国现行的关于固定污染源排放二氧化碳标准的测定要求。

本标准二氧化碳检出限为0.03% (0.6 g/m³)，测定下限为0.12% (2.4 g/m³)。

5.2 方法原理

(1) 二氧化碳气体对红外光谱具有选择性的吸收，尤其是在4.26μm，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，由于二氧化碳气体的选择性吸收，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) 二氧化碳非分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。

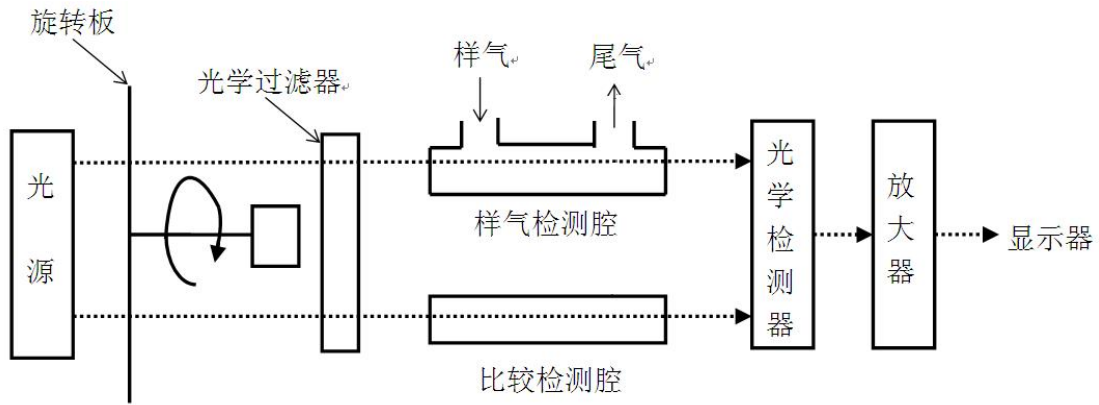


图 2 双光束型非分散红外气体分析仪

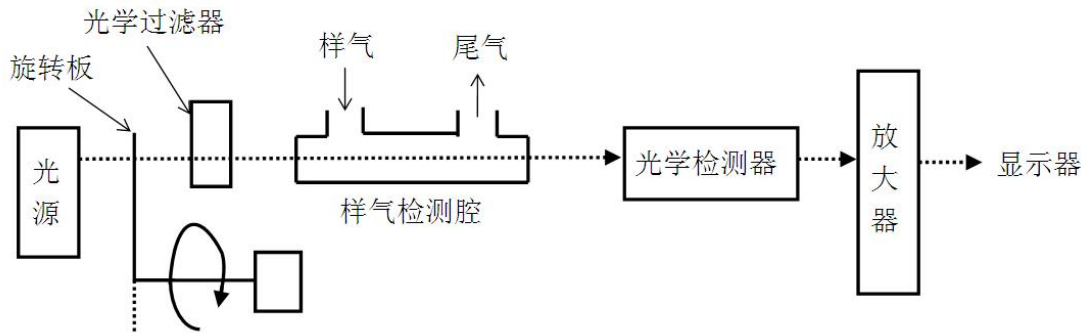


图 3 单光束型非分散红外气体分析仪

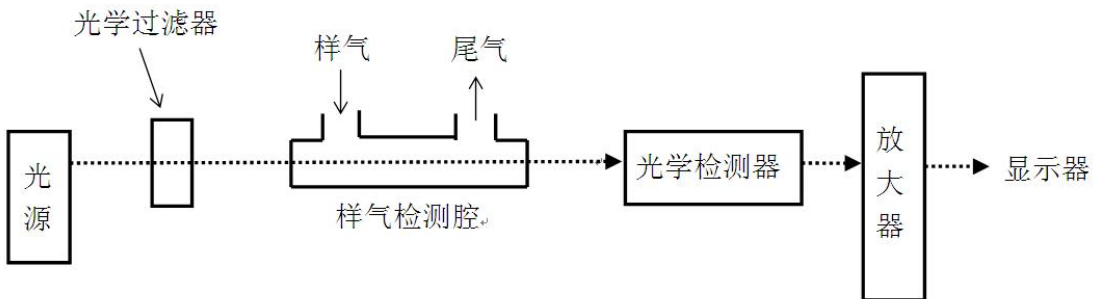


图 4 流体调制方式的检测仪

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，旋转封存于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 干扰及消除

(1) 干扰因子

参考EPA方法 7E“7.2 干扰检查”和“表 7E-3 典型干扰气体种类及浓度”，同时考察了烟气中若干种干扰物质的红外吸收光谱（如图 5），结合主要行业特征干扰物（电力行业烟气中主要干扰物质有水汽、SO₂和NO_x等；钢铁行业烧结机烟气中主要干扰物质有水汽、CO、SO₂和NO_x等；水泥行业回转窑烟气中的主要干扰物质有水汽、NO_x和CO等），选取水汽、CO（4.5μm）、NO（5.3μm）、SO₂（6.85~9μm）为非分散红外吸收法测定CO₂干扰因子。

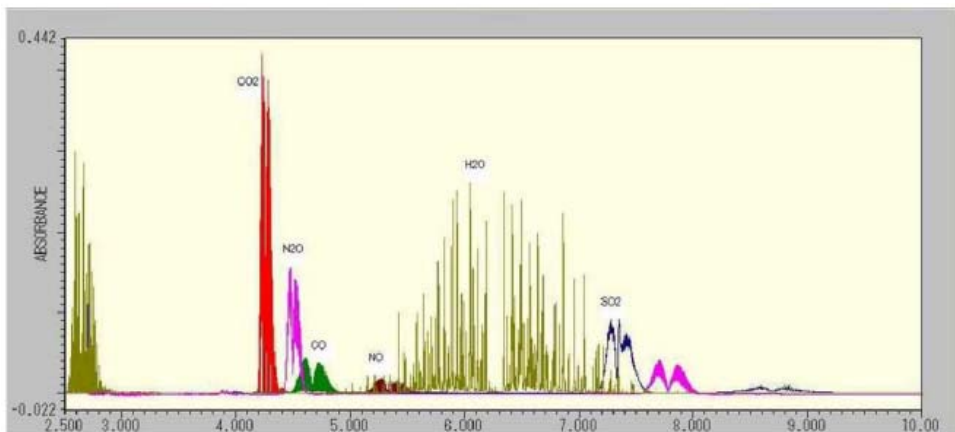


图 5 烟气中部分气体物质的红外吸收光谱图

(2) 干扰消除实验

实验仪器：

非分散红外吸收法多组分烟气测定仪（约克 MGA5，自带水汽冷凝系统，其中高湿度水汽干扰实验需加热采样）

实验方法：

1) 零点干扰：分别采用不同浓度CO、NO、SO₂标准气体通入仪器测定CO₂气体浓度，通过计算示值对于仪器CO₂的测定量程的相对误差考察干扰气体对CO₂零点的干扰。

2) 浓度干扰：选用质量流量计将CO₂标准气体与高纯氮气混合配制一定浓度的CO₂稀释气体，通入仪器测定CO₂稀释气浓度。保持质量流量计开度不变，将高纯氮气更换为一定浓度的CO、NO、SO₂标准气体，配制混合气，再将混合气通入仪器测定CO₂浓度，通过计算混合气CO₂浓度对CO₂稀释气CO₂浓度的相对误差考察干扰气体对CO₂浓度测定的干扰。

3) 水汽干扰：采用一定浓度的CO₂标准气体通过一盛水的U型气体采样管（自制增湿器）增湿，将增湿器置于控温水浴中，通过调节水浴温度改变CO₂标准气体中的水汽浓度，采用

湿度计测定样气湿度，并将增湿后的样气通入CO₂非分散红外测定仪测定CO₂浓度（需对增湿后的气体实施加热采样），通过计算测定值与CO₂标准气体浓度的相对误差考察水汽对CO₂浓度测定的干扰。

实验结果：

干扰实验结果如表 6 所示。实验结果显示：一定浓度的水汽、CO、NO和SO₂对CO₂样品的测定结果相对误差均小于 5%。

非分散红外吸收法多组分烟气测定仪需配备水汽冷凝预处理系统，可有效去除样气中的水汽，消除水汽对非分散红外吸收法测定CO₂气体结果的干扰；仪器自带滤波片及滤波气室等可消除SO₂、CO、NO等气体对CO₂测定的波谱干扰。

表 6 约克 MGA5 多组分烟气测定仪对不同干扰气体对CO₂的干扰测试结果

（以相对误差%表示）

CO ₂ 浓度 烟气条件	0	5.01%	9.94%	13.9%	29.9%
湿度3.1%	-	0.2%	0.06%	-	-0.03%
湿度6.5%	-	0	0.20%	-	0.03%
湿度27.4%	-	-0.2%	-0.29%	-	0.03%
CO=300ppm	-0.30%	-	-0.10%	-0.10%	-
CO=950ppm	-0.25%	-	-0.60%	0%	-
CO=1667ppm	-	-	-	0%	-
NO=280ppm	-	-	-0.10%	-0.60%	-
NO=420ppm	0%	-	-0.30%	1.10%	-
SO ₂ =200ppm	-	-	-0.10%	0.30%	-
SO ₂ =402ppm	-0.35%	-	-	-	-

5.4 试剂和材料

（1）氮气

作为非分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%。

说明：作为固定污染源现场测试的分析仪器，为满足现场监测的需要，某些仪器厂商将零点校准的气体规定为清洁空气，具体以仪器使用说明为准。

（2）二氧化碳标准气体

用于校正仪器，应为有证国家认证的环境气体标准样品，不确定度小于 2%或目前所能达到的不确定度。检查示值误差和系统偏差标准气体的浓度为 40%~60%校准量程（C.S.）或等于 C.S.。

说明：

本标准中的标准气体主要用于校准仪器，应为国家有证环境标准气体样品，不确定度小于2%，以满足分析结果精确度和准确度的要求。

5.5 仪器和设备

（1）非分散红外吸收法二氧化碳气体分析仪或者带有该功能的多组分气体分析仪（以下简

称：仪器）。

仪器的组成有：主机（含流量控制装置、抽气泵、检测器等）、采样管（含滤尘装置和加热装置）、导气管、除湿冷却装置等。

说明：

该规定符合 HJ397-2007 和 GB/T16157-1996 中“仪器直接测试法采样系统”中规定，其规定为“仪器直接测试法采样系统由采样管、颗粒物过滤器、除湿器、抽气泵、测定仪和校正用气瓶组成。”

主机是测定仪的测定主体。不同品牌的仪器，其内部组成不同，但主要组成应有流量控制装置、抽气泵和检测器。测定仪必须保证标气校准时的进气流量和实际样品测试时的进气流量一致，流量控制装置保证了进气流量的一致性，同时该装置的材料应选用不对被测成分产生影响的惰性材料。抽气泵为主机抽气提供动力，并尽量减少系统的响应时间，由内置电池或外接电源供电。

采样管是测定仪抽取样气的最前端部分，应当有滤尘装置和加热装置。滤尘装置可防止样气中的颗粒物进入测定仪，保护主机性能，延长使用寿命；加热装置，是将采样管和导气管路进行加热，加热温度应高于 120℃，防止高湿样气中的水汽在管路中凝结，影响仪器性能，在样气湿度过高时可做为备用。

导气管是连接采样管、除湿冷却装置、主机的管路。导气管材料应选用不对被测成分产生影响的惰性材料，如聚四氟乙烯等材质的管料。

除湿冷却装置是对样气进入主机检测器前进行除湿冷却的装置，也可位于主机内部。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。由于高湿样气会对非分散红外检测器造成损害，不得将高温高湿气体直接导入检测器中，测定高湿样气必须通过水汽冷凝预处理系统去除样气中的水汽，同时消除水汽对CO₂测定的干扰。

要求测定仪具备以下功能：

- 1) 具有采样流量显示功能；
- 2) 示值误差绝对值：≤5%（相对误差）；
- 3) 系统偏差绝对值：≤5% C.S.；
- 4) 具有消除干扰的功能。

说明：

测定仪采样流量应符合使用说明书中的规定值，并保持稳定。无论是校准，还是实际样品测量，测定仪均应保持采样流量稳定一致。这是保证测定仪准确度的关键性能要求。当采样流量与规定值不符时，表明仪器采样流量未能与校准时流量保持一致，数据无效。因而观察采样流量是分析步骤中重要环节。

本标准“7. 仪器和设备”部分内容参考《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）“7. 仪器和设备”。与HJ/692-2014 不同的是：“7.1.2 要求中的 2) 示值误差绝对值：≤5%”，由于本标准适用固定污染源废气的测定，CO₂测定量程一般设为 20% 左右，不会出现测量CO₂浓度极小（如浓度<0.01%）的情况，故本标准并未另外规定测量浓度极小条件下的示值误差的范围。为避免“≤5%”单位同CO₂浓度单位“%”（百分比）混淆，特注明“相对误差”。

（2）气体流量计

用于测定仪器采样流量，测量范围和精度满足测定仪采样流量要求。

（3）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。

(4) 集气袋

用于气袋法校准仪器。容积4 L~8 L，内衬材料应选用对被测成分影响小的惰性材料，如铝塑复合膜、聚四氟乙烯膜等。

5.6 采样位置和采样点

采样位置和采样点的设置符合HJ/T76、HJ/T373和GB/T16157的规定。仪器的采样管前端尽量靠近排气筒中心位置或具有代表性的位置。

5.7 分析步骤

(1) 系统气密性检查

仪器的各组成部分应连接牢固，测试前后应按照要求检查仪器的气密性，可堵紧进气口，若仪器的采样流量示值在2min内降至零，表明气密性合格。

(2) 量程校准

仪器按本标准9.3条的步骤测定标准气体，若示值误差符合7.1.2条(2)的要求，仪器可用。否则，需校准。

校准方法：

1) 气袋法：先用气体流量计校准仪器的采样流量。用标准气体将洁净的集气袋充满后放空，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。

2) 钢瓶法：先用气体流量计校准仪器的采样流量。将配有减压阀、可调式转子流量计及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节转子流量计，以仪器规定的流量，通入仪器的进气口，仪器采样流量示值与规定值应保持一致。注意各连接处不得漏气。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

(3) 测定

零点校准

1) 按仪器使用说明书，正确连接仪器的主机、采样管（含滤尘装置和加热装置）、导气管、除湿冷却装置，以及其它装置。

说明：该条要求先正确连接后，再通电源开机。不能先开主机，再连接管路。既是安全要求，又是设备保护要求。

2) 将加热装置（必要时）、除湿冷却装置及其它装置等接通电源，达到仪器使用说明书中规定的条件。

说明：开机前，要先将加热装置（必要时）、除湿及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。

3) 打开主机电源，以清洁的环境空气或氮气为零气，进行仪器零点校准。

说明：该过程一般由仪器按程序自动进行。当使用环境空气为零气校正气时，尽量保证仪器所处环境的清洁，不能受被测气体影响。

样品的测定

把采样管插入烟道采样点位，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。采样时间以及采样频次参

照GB/T16157、HJ/T75及HJ/T397的有关规定执行。

(4) 测定结束、关机

测量结束后,将采样管置于清洁的环境空气或高纯氮气中,使仪器示值回到零点后关机。

说明:本标准“9. 分析步骤”部分内容参考 HJ/692-2014“9. 分析步骤”。

5.8 结果计算与表示

(1) 结果计算

1) 排气流量的计算

按照GB/T 16157中7.1~7.5的规定测定排气流速,按照GB/T 16157中7.6的规定计算标准状态下干排气流量 Q_{snd} (m^3/h)。

2) 二氧化碳排放浓度计算

固定污染源废气中二氧化碳的浓度 (g/m^3) 按下式计算:

$$\rho(CO_2, g/m^3) = \frac{44}{22.4} \times \omega \times 10$$

式中: ρ —标准状态 (273K, 101.325kPa) 下干烟气二氧化碳浓度, g/m^3 ;

ω —监测仪器显示的被测气体中二氧化碳浓度, %;

3) 二氧化碳排放速率的计算

$$G(CO_2, kg/h) = \rho \times Q_{snd} \times 10^{-3}$$

式中: G —二氧化碳排放速率, kg/h ;

ρ —干排气中二氧化碳浓度, g/m^3 ;

Q_{snd} —标准状态 (273K, 101.325kPa) 下干排气流量, m^3/h 。

(2) 结果表示

当二氧化碳浓度小于 $10 g/m^3$ 时,结果保留至小数点后1位,大于等于 $10 g/m^3$ 时,保留3位有效数字。

5.9 精密度和准确度

本标准的精密度:

6家实验室分别对萧山发电厂1[#]、2[#]机组净烟气排放口、浙江水泥厂回转窑窑尾总排放口和杭州钢铁厂烧结分厂窑头废气总排放口中烟气的二氧化碳浓度进行了同步测定。其中电厂总排口排放烟气二氧化碳浓度为12.9%-14.1% ($253g/m^3 \sim 277g/m^3$), 平均值13.2% ($259g/m^3$); 水泥厂回转窑窑尾排放烟气二氧化碳浓度为17.1%-18.0% ($336g/m^3 \sim 354g/m^3$), 平均值17.7% ($348 g/m^3$); 钢铁厂烧结机窑头排放烟气二氧化碳浓度为5.66%-6.10% ($111g/m^3 \sim 120 g/m^3$), 平均值5.88% ($116 g/m^3$)。

实验室内相对标准偏差分别为: 0.05%-0.12%, 0.01%-0.20%、0.04%-0.13%;

实验室间相对标准偏差分别为: 3.4%、2.1%、3.2%;

重复性限为: 0.037% ($0.73 g/m^3$)、0.058% ($1.14g/m^3$)、0.016% ($0.31 g/m^3$);

再现性限为: 1.26% ($24.7 g/m^3$)、1.04% ($20.4 g/m^3$)、0.521% ($10.2 g/m^3$)。

6家验证实验室对浓度水平为1.02% ($20 g/m^3$)、9.94% ($195 g/m^3$)、20.0% ($393 g/m^3$) 的二氧化碳有证标准气体进行了6次重复测定:

实验室内相对标准偏差分别为：0.368%-0.927%，0.037%-0.144%，0.019%-0.107%；

实验室间相对标准偏差分别为：0.96%、2.6%、0.04%；

重复性限为：0.016%（0.3 g/m³）、0.020%（0.4 g/m³）、0.033%（0.6mg/m³）；

再现性限为：0.031%（0.6 g/m³）、0.724%（14.2 g/m³）、0.038%（0.7g/m³）。

本标准的准确度：

6家实验室对二氧化碳浓度分别为5.01%（98.4 g/m³）、15.1%（297 g/m³）、20.0%（393 g/m³）的有证标准气体进行测定：

相对误差分别为：-1.9%-2.0%，-1.4%-1.7%，-0.08%-0.06%；

相对误差最终值为：-0.17%±2.6%，-0.10%±2.1%，0.02%±0.10%。

5.10 方法间的比对实验

采用本方法与气相色谱法对水泥行业、火电行业污染源排放烟气中的二氧化碳进行了同步比对测定，目的是验证方法间的准确度。

（1）分析方法

气相色谱法采用ZHJZ/JF404《固定污染源温室气体二氧化碳的测定气相色谱法》^[26]标准；非分散红外吸收法采用ZHJZ/JF110《固定污染源排气中二氧化碳的测定非分散红外吸收法》。

（2）实验方法

选取南方水泥1[#]回转窑尾气、绍兴滨海热电2[#]炉总出口、萧山电厂1[#]、2[#]炉总出口为试点，采用约克 MGA5非分散红外吸收法多组分烟气测定仪进行现场测试，同步采气袋样品至实验室进行气象色谱法分析，通过计算非分散红外吸收法与气相色谱法测定结果的相对偏差考察方法间的准确度。

（3）实验结果

如表7所示，非分散红外吸收法与气相色谱法二氧化碳测定结果的相对偏差为-6.6%~2.9%。

表 7 二氧化碳方法间准确度测定结果

样品名称	所属行业	气相色谱法 (%)	非分散红外吸收法 (%)	相对偏差 (%)
南方水泥1 [#] 回转窑尾气	水泥行业	22.6	22.2	-0.7
滨海热电2 [#] 炉总出口	火电行业	15.1	14.1	-6.6
萧山电厂1 [#] 、2 [#] 炉总出口	火电行业	10.3	10.6	2.9

5.11 质量保证和质量控制

（1）仪器及部分辅助仪器设备如大气压计、温度计等必须经有关计量检定单位检定合格，且在检定有效期内。

说明：GB/T16157中规定“测定仪器应定期送计量部门检定。”HJ/T397规定“测定仪应按期送国家授权的计量部门进行检定。”

（2）仪器抗负压能力应大于烟道负压，避免仪器采样流量减少，导致测试结果偏低或无法测出。若二氧化碳测定仪器本身无法克服烟道负压，则需用另一台功率较大的泵将烟气抽出，从旁路采样。

(3) 测定前按本标准9.3条的步骤测定零气和CO₂标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差，若示值误差和/或系统偏差不符合7.1.2条(2)和(3)的要求，应查找原因，并进行相应的修复维护，直至满足要求后方可开展监测。

(4) 测定后按本标准9.3条的步骤测定零气和CO₂标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差，若示值误差和系统偏差符合7.1.2条(2)和(3)的要求，判定本次样品的测定结果有效；否则，判定本次样品的测定结果无效。

(5) 每个月至少进行一次测定前后的零点漂移、量程漂移检查。零点漂移、量程漂移的绝对值均应小于3%C.S.。否则，应及时对仪器进行校准维护。

(6) 每半年至少进行一次用低(<20%C.S.)、中(40~60%C.S.)、高(80~100%C.S.)浓度的标准气体对仪器线性校准，测定值与标准气体浓度值的相对误差或绝对误差应符合7.1.2条(2)的要求。

说明：

本条规定依据美国EPA method 7E、HJ/T76-2007^[27]和HJ/692-2014规定。

EPA method 7E规定：“8.5运行后系统偏移和漂移评估。零点漂移和量程漂移均应处于校准量程值的±3%之内（当校准量程值≤200μmol/mol时，为校准量程值的±5%）；系统偏差应处于仪器校准量程值的±5%之内。当漂移要求不满足时，若示值误差满足±5%要求，测量结果仍为有效，但应当在下一次测量前校准维护仪器。”HJ/T76-2007规定“测量前后，均需对测定仪进行校准”。HJ/692-2014中关于“12.1-12.8”的内容可与本标准通用。由于本标准适用固定污染源废气的测定，不适用于环境空气中CO₂的测定，CO₂测定量程一般设为20%左右，不会出现校准量程极小（如<0.01%）的情况，故本标准并未另外规定校准量程极小条件下零点漂移、量程漂移的范围。

6 方法验证

6.1 方法验证方案的制订

2014年3月，标准编制组按照开题论证会专家提出的意见和建议，依据HJ168-2010的要求，对方法验证实验方案进行了编制。2014年4-6月浙江省环境监测中心组织内部人员使用约克MAG5多组分烟气测定仪在中心实验室及相关现场进行了方法验证预实验，并赴南京埃森环境技术有限公司进行了干扰和消除实验，通过预实验结果及分析选择合适的样品浓度、实验条件并尽可能发现和解决实验过程中存在的问题，在此基础上最终于2014年7月形成方法文本和方法验证实验方案。

6.2 方法验证实验室的基本情况

《固定污染源废气二氧化碳的测定非分散红外吸收法》方法验证参加单位有上海市环境监测中心、天津市环境监测中心、山东省环境监测中心站、四川省环境监测中心站、广西壮族自治区环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站。

6.3 方法验证方案的内容

(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

(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气体标准样品。分别为二氧化碳浓度0.40% (7.86g/m³)、0.50% (9.82g/m³)、1.02% (20 g/m³)、5.01% (98.4 g/m³)、9.94% (195g/m³)、15.1% (297 g/m³)、20.0% (393 g/m³)。

2) 零气：高纯氮气或清洁空气（根据仪器使用说明选择）。

3) 实际样品

选择锅炉、工业炉窑为典型排放源，测定排放烟气中的二氧化碳浓度：萧山发电厂1[#]、2[#]机组净烟气排放口、浙江水泥厂回转窑窑尾总排放口、杭州钢铁厂烧结分厂窑头废气总排放口。

(3) 验证实验室

选取6家实验室参与方法验证：上海市环境监测中心、天津市环境监测中心、山东省环境监测中心站、四川省环境监测中心站、广西壮族自治区环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站。参加方法验证的实验人员均须符合HJ373规定。

(4) 检出限及测定下限的验证方案

按照HJ168-2010的有关规定，对标准编制组提供的浓度为0.40%和0.50%的二氧化碳标准气体，按本方法操作步骤及流程进行21次平行测定，统计分析方法的检出限及测定下限。

(5) 精密度验证方案

按照HJ168-2010的有关规定，分别对二氧化碳国家标准物质和实际样品进行测定。

有证标准物质/标准样品的测定：各验证实验室采用浓度为1.02%、9.94%和20.0%的3种不同含量水平的有证标准样品，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同浓度或含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。验证实验在浙江省环境监测中心实验室进行。

实际样品的测定：选定萧山发电厂1[#]、2[#]机组净烟气排放口、浙江水泥厂回转窑窑尾总排放口、杭州钢铁厂烧结分厂窑头废气总排放口三个实际排放点位进行实际样品的方法精密度实验。各验证实验室分别对3个实际样品进行现场分析测试，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

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

(6) 准确度验证方案

根据HJ/T 168 的有关规定，对标准编制组提供的5.01%、15.1%和20.0%三个不同浓度水平的有证标准物质/标准样品进行测定，按全程序每个有证标准物质/标准样品平行测定6次，分别计算不同浓度或含量水平有证标准物质/标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

6.4 方法验证过程

(1) 方法检出限和测定下限

按照HJ168-2010的有关规定，对标准编制组提供的浓度为0.40% (7.86g/m³) 和0.50%

(9.82g/m³) 的标准气体, 按本方法操作步骤及流程进行21次平行测定, 二氧化碳仪器方法检出限为0.004%~0.024%, 测定下限为0.016%~0.096%。本标准将非分散红外吸收法测定二氧化碳的检出限定为0.03% (0.6 g/m³), 测定下限为0.12% (2.4 g/m³)。

(2) 方法精密度

6家验证实验室对二氧化碳平均浓度13.2% (259g/m³)、17.7% (348 g/m³) 和5.88% (116 g/m³) 的实际烟气气体样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 0.05%-0.12%, 0.01%-0.20%、0.04%-0.13%; 实验室间相对标准偏差分别为: 3.4%、2.1%、3.2%; 重复性限为: 0.037%(0.73 g/m³)、0.058%(1.14g/m³)、0.016%(0.31 g/m³); 再现性限为: 1.26%(24.7 g/m³)、1.04%(20.4 g/m³)、0.521%(10.2 g/m³)。

6家验证实验室对浓度水平为1.02% (20 g/m³)、9.94% (195 g/m³)、20.0% (393 g/m³) 的二氧化碳国家标准样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 0.368%-0.927%, 0.037%-0.144%, 0.019%-0.107%; 实验室间相对标准偏差分别为: 0.96%、2.6%、0.04%; 重复性限为: 0.016% (0.3 g/m³)、0.020% (0.4 g/m³)、0.033% (0.6mg/m³); 再现性限为: 0.031% (0.6 g/m³)、0.724% (14.2 g/m³)、0.038% (0.7g/m³)。

(3) 方法准确度

6家实验室对浓度水平为5.01% (98.4 g/m³)、15.1% (297 g/m³)、20.0% (393 g/m³) 的二氧化碳国家标准样品进行测定, 相对误差分别为: -1.9%-2.0%, -1.4%-1.7%, -0.08%-0.06%; 相对误差的最终值为: -0.17%±2.6%, -0.10%±2.1%, 0.02%±0.10%。

6.5 方法验证报告

具体验证报告详见附件1。

7 与开题报告的差异说明

(1) 开题报告设想高浓度水汽的存在对非分散红外法二氧化碳的测定会产生较大影响, 譬如二氧化碳在水中的溶解作用等, 故要求采样系统必须加热保温。通过干扰实验及验证实验结果表明, 湿度30%以下的水汽对浓度30%以下的二氧化碳测定结果的相对误差均远小于5%, 采样管是否加热对测定结果也无明显影响, 但为避免高浓度水汽在采样管中凝结造成采样管堵塞影响气体采样流速, 建议采样系统采取保温措施。

(2) 开题报告设想本方法使用的零气必须为高纯氮气, 根据实验验证过程及结果证实本标准方法的零气可为高纯氮气或清洁空气, 这是由于某些仪器厂商为了满足现场便携式采样的需要, 将仪器设置为清洁空气为零气进行零点校准, 具体参考仪器使用说明。

8 标准实施建议

(1) 随着非分散红外方法和仪器的不断发展, 方法检测限、干扰及消除方法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。

(2) 非分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, 而目前国内对于非分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, 建议开展非分散红外气体分析仪的研制, 为该标准的实施提供

保障。

9 参考文献

- [1] 《危险废物焚烧污染控制标准》(GB18484-2001)
- [2] ASTM D1946-90 (Reapproved 2011), Standard Practice for Analysis of Reformed Gas by Gas Chromatography.
- [3] 《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.
- [4] ISO 12039-2001(E): Stationary source emissions-Determination of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen—Performance characteristics and calibration of automated measuring systems.
- [5] ISO 10396:2007(E): Stationary source emissions-Sampling for the automated determination of gas emission concentrations for permanently-installed monitoring systems.
- [6] ISO 10396:2006: Toxicity testing of fire effluents-Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis.
- [7] 日本标准 JIS B7986-2006 《废气中二氧化碳连续分析》(译).
- [8] EPA Method 3A: Determination of Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations in Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure).
- [9] EPA Method 3C: Determination of Carbon Dioxide, Methane, Nitrogen, and Oxygen From Stationary Sources.
- [10] EPA Method 6A: Determination of Sulfur Dioxide, Moisture, and Carbon Dioxide From Fossil Fuel Combustion Sources.
- [11] EPA Method 6B: Determination of Sulfur Dioxide and Carbon Dioxide Daily Average Emissions From Fossil Fuel Combustion Sources.
- [12] EPA Method 20: Determination of nitrogen oxides, sulfur dioxide and oxygen emissions from stationary gas turbines.
- [13] EPA Method 320: Determination of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy.
- [14] 台湾环保署, 环署检字第 0960067332 号公告: 排放管道中二氧化碳自动检测方法—非分散红外 (NDIR) 法.
- [15] 《公共场所空气中二氧化碳测定方法》(GB/T 18204.24-2000)
- [16] 《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)
- [17] 《固定污染源排气中二氧化碳的测定—非分散红外吸收法》(ZHJZ/JF110)
- [18] 《固定污染源废气二氧化硫的测定非分散红外吸收法》(HJ/629-2011)
- [19] 《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)
- [20] 《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)
- [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/T16157-1996)
- [22] 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范(试行)》(HJ/T373-2007)
- [23] 《标准编写规则第4部分: 化学分析方法》(GB/T20001.4-2001)
- [24] 《环境监测分析方法标准制订导则》(HJ 168-2010)
- [25] EPA method 7E: Determination of Nitrogen Oxides Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure).

- [26] 《固定污染源温室气体二氧化碳的测定气相色谱法》 ZHJZ/JF404
- [27] 《固定污染源烟气排放连续监测技术规范（试行）》 (HJ/T76-2007)

附件 1:

方法验证报告

方法名称: 固定污染源废气二氧化碳的测定非分散红外吸收法

项目主编单位: 中国环境监测总站、浙江省环境监测中心

验证单位: 上海市环境监测中心、天津市环境监测中心、山东省环境监测中心、
四川省环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心、沈阳市环境监测中心站

项目负责人及职称: 万婷婷工程师

通讯地址: 北京市朝阳区安外大羊坊 8 号 (乙) 电话: 010-84943155

报告编写人及职称: 康颖高级工程师沈庆舟工程师

报告日期: 2014 年 8 月 18 日

《固定污染源废气二氧化碳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 实验基本情况

(1) 实验内容

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

(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气体标准样品。其中，二氧化碳 7 个浓度水平的标准样品：0.40%、0.50%、1.02%、5.01%、9.94%、15.1%、20.0%。

②零气：高纯氮气或清洁空气。

③实际样品

选择锅炉、工业炉窑为典型排放源，测定排放烟气：萧山发电厂 1[#]、2[#]机组净烟气排放口、浙江水泥厂回转窑窑尾总排放口、杭州钢铁厂烧结分厂窑头废气总排放口。

(3) 验证实验室

选取6家实验室参与方法验证：《固定污染源废气二氧化碳的测定非分散红外吸收法》方法验证参加单位有上海市环境监测中心、天津市环境监测中心、山东省环境监测中心、四川省环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心和沈阳市环境监测中心站。

1.2 方法验证的方案

(1) 检出限及测定下限的验证实验方案

按照 HJ168-2010 的有关规定，对标准编制组提供的浓度为 0.40%和 0.50%的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 21 次平行测定，计算平均值、方差、组合标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

(2) 精密度的验证实验方案

按照HJ168-2010 的有关规定，分别对CO₂国家标准物质和实际样品进行测定。

实际样品选取萧山发电厂 1[#]、2[#]机组净烟气排放口、浙江水泥厂回转窑窑尾总排放口、杭州钢铁厂烧结分厂窑头废气总排放口进行测定。

各验证实验室对 3 个不同浓度水平的二氧化碳标准样品和实际样品同步进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

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

(3) 准确度的验证实验方案

对标准编制组提供的3个不同浓度水平的二氧化碳标准样品，每个验证实验室按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

2、验证实验室基本情况

2.1 实验室及人员情况

表 1 参加验证的人员情况

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
上海市环境监测中心	1	邓继	工程师	固定污染源排气二氧化碳的测定非分散红外吸收法
天津市环境监测中心	2	陈曼丁	工程师	
山东省环境监测中心	3	谷树茂	工程师	
四川省环境监测中心	4	吴虹霁	工程师	
		钟果	工程师	
广西壮族自治区环境监测中心	5	王云龙	工程师	
沈阳市环境监测中心站	6	张霄	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	仪器出厂编号	性能状况	备注
上海市环境监测中心	便携式红外烟气分析仪	PG-350	ATWLED4A	正常	
天津市环境监测中心	便携式红外烟气分析仪	Model 3080-15	3080-SY012	正常	
山东省环境监测中心	便携式红外烟气分析仪	PAS X6	GC116220140027	正常	
四川省环境监测中心	便携式红外烟气分析仪	PG-350	WISDSOD7	正常	
广西壮族自治区环境监测中心	便携式红外烟气分析仪	Gasboard-3800P	112010422041 31321185	正常	
沈阳市环境监测中心站	便携式红外烟气分析仪	Model 3080-15	3080-SY011	正常	

2.3 标准气体使用情况

表 3 使用标准样品情况登记表

验证实验室	标准气体名称	厂家、规格	备注
上海市环境监测中心	氮气中二氧化碳	上海伟创标准气体有限公司 0.40% (9N04103)	国家标准样品
天津市环境监测中心			
山东省环境监测中心			

验证实验室	标准气体名称	厂家、规格	备注
四川省环境监测中心	碳	上海伟创标准气体有限公司 1.02% (40401133)	
广西壮族自治区环境监测中心		上海伟创标准气体有限公司 5.01% (32502143)	
沈阳市环境监测中心站		上海伟创标准气体有限公司 9.94% (32502056)	
		上海伟创标准气体有限公司 15.1% (32113090)	
		上海伟创标准气体有限公司 20.0% (32502059)	

3、方法检出限测试数据

按照HJ168-2010的有关规定，分别采用0.40% (7.86g/m³) 和0.50% (9.82g/m³) 的标准气体，按方法操作步骤及流程进行21次平行测定，计算平均值、方差、组合标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。

表4 实验室1对二氧化碳的方法检出限统计表

平行号		试样	试样	备注
		0.50%	0.40%	
CO ₂ 测定值 (%)	1	0.539	0.421	
	2	0.536	0.423	
	3	0.536	0.420	
	4	0.536	0.418	
	5	0.535	0.417	
	6	0.537	0.420	
	7	0.539	0.419	
	8	0.536	0.421	
	9	0.536	0.420	
	10	0.537	0.419	
	11	0.537	0.419	
	12	0.540	0.420	
	13	0.539	0.418	
	14	0.532	0.417	
	15	0.534	0.418	
	16	0.536	0.419	
	17	0.538	0.420	
	18	0.538	0.420	
	19	0.539	0.423	
	20	0.538	0.420	
	21	0.539	0.421	
平均值 \bar{x} (%)		0.537	0.420	
方差 (%)		3.9×10^{-6}	2.7×10^{-6}	
组合标准偏差 S (%)		1.8×10^{-3}		
检出限 (%)		0.004		
测定下限 (%)		0.016		

表5 实验室2对二氧化碳的方法检出限统计表

平行号		试样	试样	备注
		0.50%	0.40%	
CO ₂ 测定值 (%)	1	0.44	0.43	
	2	0.44	0.43	
	3	0.45	0.44	
	4	0.45	0.43	
	5	0.45	0.43	

	6	0.44	0.43	
	7	0.45	0.44	
	8	0.45	0.43	
	9	0.45	0.43	
	10	0.45	0.43	
	11	0.44	0.43	
	12	0.44	0.44	
	13	0.45	0.43	
	14	0.44	0.44	
	15	0.45	0.43	
	16	0.45	0.43	
	17	0.45	0.43	
	18	0.44	0.43	
	19	0.45	0.43	
	20	0.45	0.43	
	21	0.45	0.44	
平均值 \bar{x} (%)		0.45	0.43	
方差 (%)		2.3×10^{-5}	1.9×10^{-5}	
组合标准偏差 S (%)		4.6×10^{-3}		
检出限 (%)		0.011		
测定下限 (%)		0.044		

表6 实验室3对二氧化碳的方法检出限统计表

平行号		试样	试样	备注
		0.50%	0.40%	
CO ₂ 测定值 (%)	1	0.56	0.45	
	2	0.56	0.44	
	3	0.56	0.45	
	4	0.55	0.45	
	5	0.56	0.44	
	6	0.56	0.45	
	7	0.56	0.45	
	8	0.55	0.45	
	9	0.55	0.44	
	10	0.55	0.45	
	11	0.56	0.45	
	12	0.56	0.45	
	13	0.55	0.44	
	14	0.55	0.45	
	15	0.56	0.45	
	16	0.55	0.45	
	17	0.55	0.44	
	18	0.55	0.45	
	19	0.56	0.45	
	20	0.56	0.44	
	21	0.55	0.45	
平均值 \bar{x} (%)		0.56	0.45	
方差 (%)		2.6×10^{-5}	2.1×10^{-5}	
组合标准偏差 S (%)		4.9×10^{-3}		
检出限 (%)		0.012		
测定下限 (%)		0.048		

表7 实验室4对二氧化碳的方法检出限统计表

平行号		试样	试样	备注
		0.50%	0.40%	
CO ₂ 测定值 (%)	1	0.532	0.418	
	2	0.532	0.421	
	3	0.518	0.418	

	4	0.523	0.421	
	5	0.526	0.424	
	6	0.529	0.421	
	7	0.530	0.422	
	8	0.529	0.424	
	9	0.529	0.424	
	10	0.530	0.426	
	11	0.531	0.428	
	12	0.531	0.423	
	13	0.531	0.423	
	14	0.532	0.426	
	15	0.533	0.424	
	16	0.534	0.425	
	17	0.533	0.423	
	18	0.531	0.425	
	19	0.529	0.422	
	20	0.529	0.425	
	21	0.529	0.418	
平均值 \bar{x} (%)		0.530	0.423	
方差 (%)		1.3×10^{-5}	6.2×10^{-6}	
组合标准偏差 S (%)		3.1×10^{-3}		
检出限 (%)		0.008		
测定下限 (%)		0.032		

表8 实验室5对二氧化碳的方法检出限统计表

平行号		试样	试样	备注
		0.50%	0.40%	
CO ₂ 测定值 (%)	1	0.69	0.57	
	2	0.68	0.58	
	3	0.68	0.57	
	4	0.67	0.57	
	5	0.66	0.56	
	6	0.65	0.55	
	7	0.66	0.54	
	8	0.66	0.54	
	9	0.67	0.55	
	10	0.68	0.56	
	11	0.67	0.56	
	12	0.66	0.57	
	13	0.67	0.56	
	14	0.67	0.55	
	15	0.68	0.55	
	16	0.67	0.56	
	17	0.67	0.55	
	18	0.66	0.55	
	19	0.67	0.55	
	20	0.68	0.54	
	21	0.67	0.57	
平均值 \bar{x} (%)		0.67	0.56	
方差 (%)		9.0×10^{-5}	1.2×10^{-4}	
组合标准偏差 S (%)		0.010		
检出限 (%)		0.024		
测定下限 (%)		0.096		

表9 实验室6对二氧化碳的方法检出限统计表

平行号		试样	试样	备注
		0.50%	0.40%	
CO ₂ 测定值	1	0.44	0.40	

	2	0.45	0.41	
	3	0.45	0.40	
	4	0.46	0.40	
	5	0.45	0.41	
	6	0.47	0.40	
	7	0.45	0.40	
	8	0.45	0.40	
	9	0.44	0.40	
	10	0.45	0.40	
	11	0.44	0.41	
	12	0.44	0.41	
	13	0.45	0.41	
	14	0.45	0.40	
	15	0.44	0.40	
	16	0.45	0.40	
	17	0.44	0.40	
	18	0.46	0.41	
	19	0.44	0.40	
	20	0.44	0.41	
	21	0.45	0.40	
平均值 \bar{x} (%)		0.45	0.40	
方差 (%)		6.6×10^{-5}	2.3×10^{-5}	
组合标准偏差 S (%)		6.7×10^{-3}		
检出限 (%)		0.016		
测定下限 (%)		0.064		

4、方法精密度测试数据

选择3个二氧化碳排放源，开展方法精密度实验：选取萧山发电厂1#、2#机组净烟气排放口、浙江水泥厂回转窑窑尾总排放口、杭州钢铁厂烧结分厂窑头废气总排放口进行测试。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10萧山发电厂1#、2#机组总排放口二氧化碳测定结果（单位%）

实验室号	平行号						N	标准偏差 S (%)	平均值 \bar{x} (%)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	13.02	13.03	13.00	12.99	12.99	13.00	6	0.016	13.00	0.12
实验室 2	12.99	12.99	13.00	13.01	13.01	13.01	6	0.011	13.00	0.08
实验室 3	13.14	13.13	13.12	13.11	13.10	13.11	6	0.012	13.12	0.09
实验室 4	13.04	13.05	13.05	13.04	13.04	13.04	6	0.007	13.04	0.05
实验室 5	14.07	14.10	14.12	14.12	14.11	14.11	6	0.017	14.10	0.12
实验室 6	12.87	12.88	12.90	12.90	12.91	12.90	6	0.013	12.89	0.10

表11 浙江水泥厂回转窑窑尾总排放口二氧化碳测定结果（单位%）

实验室号	平行号						N	标准偏差 S (%)	平均值 \bar{x} (%)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	17.10	17.13	17.15	17.14	17.14	17.11	6	0.019	17.13	0.11
实验室 2	17.92	17.92	17.92	17.92	17.92	17.92	6	0.002	17.92	0.01
实验室 3	17.83	17.85	17.88	17.87	17.78	17.86	6	0.035	17.85	0.20

实验室 4	17.23	17.22	17.24	17.26	17.27	17.26	6	0.018	17.25	0.10
实验室 5	17.99	17.97	17.99	18.02	18.03	18.03	6	0.026	18.00	0.14
实验室 6	17.79	17.79	17.78	17.79	17.79	17.79	6	0.003	17.79	0.017

表12 杭钢烧结分厂窑头废气总排放口二氧化碳测定结果（单位%）

实验室号	平行号						N	标准偏差 S (%)	平均值 \bar{x} (%)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	5.66	5.67	5.67	5.67	5.67	5.68	6	0.006	5.67	0.11
实验室 2	6.08	6.08	6.09	6.08	6.09	6.10	6	0.008	6.09	0.13
实验室 3	6.09	6.09	6.08	6.08	6.08	6.08	6	0.005	6.08	0.08
实验室 4	5.67	5.67	5.67	5.67	5.68	5.68	6	0.005	5.67	0.09
实验室 5	5.85	5.85	5.84	5.84	5.84	5.85	6	0.005	5.85	0.10
实验室 6	5.90	5.89	5.89	5.89	5.89	5.89	6	0.002	5.89	0.04

采用三个浓度水平国家标准样品进行测定，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131.02%浓度二氧化碳国家标准样品测定结果（单位%）

实验室号	平行号						N	标准偏差 S (%)	平均值 \bar{x} (%)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	1.02	1.03	1.03	1.02	1.02	1.03	6	0.005	1.03	0.53
实验室 2	1.02	1.03	1.02	1.03	1.03	1.03	6	0.005	1.03	0.50
实验室 3	1.01	1.01	1.01	1.01	1.02	1.01	6	0.004	1.01	0.37
实验室 4	1.02	1.03	1.03	1.02	1.02	1.03	6	0.005	1.03	0.53
实验室 5	1.02	1.03	1.02	1.00	1.02	1.01	6	0.009	1.02	0.93
实验室 6	1.01	1.01	1.02	1.02	1.01	1.01	6	0.005	1.01	0.51

表149.94%浓度二氧化碳国家标准样品测定结果（单位%）

实验室号	平行号						N	标准偏差 S (%)	平均值 \bar{x} (%)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	10.22	10.23	10.23	10.23	10.23	10.23	6	0.004	10.2	0.04
实验室 2	9.90	9.89	9.89	9.89	9.89	9.88	6	0.006	9.9	0.06
实验室 3	10.04	10.04	10.04	10.05	10.04	10.04	6	0.004	10.0	0.04
实验室 4	9.45	9.44	9.45	9.44	9.45	9.44	6	0.005	9.4	0.06
实验室 5	9.82	9.85	9.86	9.86	9.85	9.86	6	0.014	9.8	0.14
实验室 6	9.93	9.93	9.92	9.93	9.92	9.93	6	0.005	9.9	0.05

表15 20.0%浓度二氧化碳国家标准样品测定结果（单位%）

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差
------	-----	--	--	--	--	--	---	--------	---------------	--------

	1	2	3	4	5	6	6	%	%	%
实验室 1	20.01	20.02	20.00	19.99	20.00	20.00	6	0.010	20.00	0.052
实验室 2	19.99	20.00	20.00	20.05	20.02	20.01	6	0.021	20.01	0.107
实验室 3	20.00	20.01	20.01	20.01	20.01	20.01	6	0.004	20.01	0.019
实验室 4	20.03	19.99	20.00	20.01	20.01	20.02	6	0.014	20.01	0.071
实验室 5	19.99	20.00	20.01	20.01	20.01	20.00	6	0.007	20.00	0.037
实验室 6	19.98	19.99	19.98	19.99	19.98	19.99	6	0.005	19.99	0.027

5、方法准确度测试数据

方法准确度采用三个浓度水平国家标准样品进行测定，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16 5.01% ($9.84 \times 10^4 \text{mg/m}^3$) 浓度二氧化碳国家标准样品测定结果 (单位%)

实验室号	平行号						N	平均值 \bar{x}	标准样品 浓度 μ	相对 误差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	5.11	5.10	5.11	5.11	5.11	5.11	6	5.11	5.01	2.0
实验室 2	5.02	5.01	5.01	5.02	5.01	5.01	6	5.01		0.067
实验室 3	4.95	4.96	4.96	4.95	4.97	4.96	6	4.96		-1.0
实验室 4	4.91	4.92	4.93	4.90	4.91	4.91	6	4.91		-1.9
实验室 5	5.02	5.03	5.02	5.04	5.02	5.03	6	5.03		0.33
实验室 6	5.01	5.00	5.00	4.99	4.99	4.98	6	4.99		-0.40

表17 15.1% ($2.97 \times 10^5 \text{mg/m}^3$) 浓度二氧化碳国家标准样品测定结果 (单位%)

实验室号	平行号						N	平均值 \bar{x}	标准样品 浓度 μ	相对 误差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	15.38	15.31	15.35	15.37	15.38	15.38	6	15.36	15.1	1.7
实验室 2	15.10	15.11	15.10	15.11	15.12	15.11	6	15.11		0.055
实验室 3	15.03	15.03	15.04	15.04	15.04	15.04	6	15.04		-0.42
实验室 4	14.86	14.88	14.89	14.89	14.89	14.90	6	14.89		-1.4
实验室 5	15.00	14.99	14.98	14.99	15.00	14.99	6	14.99		-0.72
实验室 6	15.13	15.12	15.12	15.12	15.13	15.12	6	15.12		0.16

表18 20.0% ($3.93 \times 10^5 \text{mg/m}^3$) 浓度二氧化碳国家标准样品测定结果 (单位%)

实验室号	平行号						N	平均值 \bar{x}	标准样品 浓度 μ	相对 误差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	20.01	20.02	20.00	19.99	20.00	20.00	6	20.00	20.0	0.017
实验室 2	19.99	20.00	20.00	20.05	20.02	20.01	6	20.01		0.058
实验室 3	20.00	20.01	20.01	20.01	20.01	20.01	6	20.01		0.042
实验室 4	20.03	19.99	20.00	20.01	20.01	20.02	6	20.01		0.050
实验室 5	19.99	20.00	20.01	20.01	20.01	20.00	6	20.00		0.017

实验室 6	19.98	19.99	19.98	19.99	19.98	19.99	6	19.99		-0.075
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	---	-------	--	--------

6、方法验证数据汇总

6.1 方法检出限、测定下限汇总

表 19 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 (%)
1	0.004	0.02
2	0.011	0.044
3	0.012	0.048
4	0.008	0.032
5	0.024	0.096
6	0.016	0.064

结论：二氧化碳仪器方法检出限为 0.004%~0.024%，测定下限为 0.016%~0.096%。

6.2 方法精密度数据汇总

表 20 精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室号	浓度 1（13.2% 萧山发电厂 1#、2#机组净烟气排放口）			浓度 2（17.7% 浙江水泥厂回转窑窑尾总排放口）			浓度 3（5.88% 杭州钢铁厂烧结分厂窑头废气总排放口）		
	\bar{x}_i (%)	S_i	RSD _i	\bar{x}_i (%)	S_i	RSD _i	\bar{x}_i (%)	S_i	RSD _i
1	13.00	0.016	0.123	17.13	0.019	0.112	5.67	0.006	0.112
2	13.00	0.011	0.084	17.92	0.002	0.012	6.09	0.008	0.134
3	13.12	0.012	0.093	17.85	0.035	0.197	6.08	0.005	0.085
4	13.04	0.007	0.051	17.25	0.018	0.103	5.67	0.005	0.091
5	14.10	0.017	0.120	18.00	0.026	0.145	5.85	0.005	0.094
6	12.89	0.013	0.100	17.79	0.003	0.017	5.89	0.002	0.036
\bar{x}	13.19			17.65			5.88		
S'	0.45			0.37			0.19		
RSD'	3.4%			2.1%			3.2%		
重复性限 r	0.037%			0.058%			0.016%		
再现性限 R	1.26%			1.04%			0.521%		

结论：6 家验证实验室对二氧化碳浓度 13.2%（259g/m³）、17.7%（348g/m³）、5.88%（116g/m³）的实际烟气体样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.05%~0.12%，0.01%~0.20%，0.04%~0.13%；实验室间相对标准偏差分别为：3.4%，2.1%，3.2%；重复性限为：0.037%（0.73g/m³）、0.058%（1.14g/m³）、0.016%（0.31g/m³）；再现性限为：1.26%（2.47g/m³）、1.04%（20.4g/m³）、0.521%（10.2g/m³）。

表 21 精密度测试数据汇总表（有证标准样品）

实验室号	浓度 1 (1.02%)			浓度 2 (9.94%)			浓度 3 (20.0%)			
	(%)	\bar{x}_i (%)	S_i	RSD_i	\bar{x}_i (%)	S_i	RSD_i	\bar{x}_i (%)	S_i	RSD_i
1		1.03	0.005	0.534	10.23	0.004	0.040	20.00	0.010	0.052
2		1.03	0.005	0.503	9.89	0.006	0.064	20.01	0.021	0.107
3		1.01	0.004	0.368	10.04	0.004	0.037	20.01	0.004	0.019
4		1.03	0.005	0.534	9.45	0.005	0.058	20.01	0.014	0.071
5		1.02	0.009	0.927	9.85	0.014	0.144	20.00	0.007	0.037
6		1.01	0.005	0.510	9.93	0.005	0.052	19.99	0.005	0.027
\bar{x}		1.02			9.89			20.0		
S'		0.01			0.26			0.008		
RSD'		0.96%			2.6%			0.04%		
重复性限 r		0.016%			0.020%			0.033%		
再现性限 R		0.031%			0.72%			0.038%		

结论：6家验证实验室对浓度水平为 1.02%(20g/m³)、9.94%(195g/m³)、20.0%(393g/m³)的二氧化碳国家标准样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.37%~0.93%，0.037%~0.14%，0.019%~0.11%；实验室内相对标准偏差分别为：0.96%、2.6%、0.041%；重复性限为：0.016% (0.3 g/m³)、0.020% (0.4 g/m³)、0.033% (0.6 g/m³)；再现性限为：0.031% (0.6 g/m³)、0.724% (14.2 g/m³)、0.038% (0.7g/m³)。

6.3 方法准确度数据汇总

表 22 有证标准物质样品/标准样品测试数据汇总表

	浓度 1 (5.01%)		浓度 2 (15.1%)		浓度 3 (20.0%)	
	\bar{x}_i (%)	RE_i	\bar{x}_i (%)	RE_i	\bar{x}_i (%)	RE_i
1	5.11	1.96	15.36	1.73	20.00	0.017
2	5.01	0.067	15.11	0.055	20.01	0.058
3	4.96	-1.03	15.04	-0.419	20.01	0.042
4	4.91	-1.93	14.89	-1.42	20.01	0.050
5	5.03	0.333	14.99	-0.717	20.00	0.017
6	4.99	-0.399	15.12	0.155	19.99	-0.075
\overline{RE}	-0.166%		-0.103%		0.018%	
$S_{\overline{RE}}$	2.6%		2.1%		0.10%	

结论：6家实验室对浓度水平为5.01% (98.4g/m³)、15.1% (297g/m³)、20.0% (393g/m³)的二氧化碳国家标准样品进行测定，相对误差分别为：-1.9%-2.0%，-1.4%-1.7%，-0.08%-0.06%；相对误差最终值为：-0.17%±2.6%，-0.10%±2.1%，0.02%±0.10%。

7 方法验证结论

(1) 方法验证实验中对于方法检出限、精密度、方法准确度的11组测试数据6家实验室均得到了多于正式报告结果的3倍的测试结果，根据GB/T6379.2-2004判断未发现异常值、离群值和离群实验室，故本报告从这些测试结果中随机抽取原定数量的数据用于分析。

(2) 方法检出限和测定下限

按照HJ168-2010的有关规定，对标准编制组提供的浓度为0.40% (7.86g/m³) 和0.50% (9.82g/m³) 的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行21次平行测定，二氧化碳仪器方法检出限为0.004%~0.024%，测定下限为0.016%~0.096%。本标准将非分散红外吸收法测定二氧化碳的检出限定为0.03% (0.6 g/m³)，测定下限为0.12% (2.4 g/m³)。

(3) 方法精密度

6家验证实验室对二氧化碳浓度13.2% (259 g/m³)、17.7% (348 g/m³)、5.88% (116g/m³) 的实际烟气气体样品进行测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.05%-0.12%，0.01%-0.20%、0.04%-0.13%；实验室间相对标准偏差分别为：3.4%、2.1%、3.2%；重复性限为：0.037% (0.73 g/m³)、0.058% (1.14g/m³)、0.016% (0.31 g/m³)；再现性限为：1.26% (24.7 g/m³)、1.04% (20.4 g/m³)、0.521% (10.2 g/m³)。

6家验证实验室对浓度水平为1.02% (20g/m³)、9.94% (195g/m³)、20.0% (393g/m³) 的二氧化碳国家标准样品进行测定：实验室内相对标准偏差分别为：0.37%-0.93%，0.04%-0.14%，0.02%-0.11%；实验室间相对标准偏差分别为：0.96%、2.6%、0.04%；重复性限为：0.016% (0.3 g/m³)、0.020% (0.4 g/m³)、0.033% (0.6mg/m³)；再现性限为：0.031% (0.6 g/m³)、0.724% (14.2 g/m³)、0.038% (0.7g/m³)。

(4) 方法准确度

6家实验室对浓度水平为5.01% (98.4g/m³)、15.1% (297g/m³)、20.0% (393g/m³) 的二氧化碳国家标准样品进行测定，相对误差分别为：-1.9%-2.0%，-1.4%-1.7%，-0.08%-0.06%；相对误差最终值为：-0.17%±2.6%，-0.10%±2.1%，0.02%±0.10%。

(5) 方法各项特性指标达到预期要求。