

附件 3

《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法（征求意见稿）》编制说明

《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》

标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外》

项目统一编号：864

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：刘顺、纪德钰、张慧丽、姜峰、邢巍巍

标准所技术管理负责人：

监测司统计处项目负责人：

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.....	3
2.1	环境空气中一氧化碳的危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
3.3	非分散红外法一氧化碳仪器调研情况.....	7
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	7
4.1	标准制定的基本原则.....	7
4.2	标准制定的技术路线和工作路线.....	8
5	方法研究报告.....	9
5.1	方法研究目标.....	9
5.2	规范性引用文件.....	9
5.3	术语和定义.....	9
5.4	方法原理.....	9
5.5	干扰和消除.....	10
5.6	试剂和材料.....	11
5.7	仪器和设备.....	11
5.8	分析步骤.....	12
5.9	结果计算与表示.....	13
5.10	实验室内方法性能指标.....	13
5.11	质量保证和质量控制.....	16
6	方法验证.....	19
6.1	方法验证方案.....	19
6.2	方法验证过程.....	19
6.3	方法验证结论.....	20
7	与开题报告的差异说明.....	20
8	参考文献.....	20
附一	方法验证报告.....	22

《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护部下发的《2009年度国家环境保护标准制修订项目计划》，确定《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀的自动采样—连续自动分析方法》标准的制定工作由大连市环境监测中心承担。项目编号为 864。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

大连市环境监测中心接到制定《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀的自动采样—连续自动分析方法》的任务后，成立了标准编制小组，小组成员包括由多年从事环境空气自动监测工作，具有丰富研究经验的同志组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2009年9月~2011年8月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006年，第41号公告）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，明确了标准需要解决的主要问题，建立了制定新标准的指导思想，确定了制定新标准的技术路线，形成了开题报告和标准草案，并制定了初步的实验方案。

1.2.3 组织专家进行开题论证，开展方法研究

2011年9月，由原环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，会议纪要如下：标准编制小组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献调研充分；标准制定的指导思想和技术路线合理、可行，论证委员会通过了该标准的开题论证。专家还提出如下修改意见：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）（以下简称 HJ 168—2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；鉴于《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀的自动采样—连续自动分析方法》（项目统一编号

864)和《环境空气 NO₂、O₃的测定—化学发光法》(项目统一编号 859)NO₂、O₃等内容重复,建议将项目名称改为《环境空气 SO₂、CO、颗粒物的自动采样—连续自动分析方法》,内容做相应调整;标准名称确定为《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》、《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》、《环境空气 颗粒物的测定 β射线法》;完善开题报告中技术路线和研究内容;在项目实施过程中加强仪器设备及性能指标的调研,方法标准中技术指标和质控措施要和国内的监测技术水平相匹配。

开题之后,我单位进行了相关资料的查询,包括《空气质量 定义和确定自动测量方法的性能特性》(ISO 9169:2006)(以下简称 ISO 9169:2006)和《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》(ISO 4224:2000 (E))(以下简称 ISO 4224:2000 (E)),因为 HJ 168—2010 没有自动监测方法的性能指标验证方法,因此我单位按照 ISO 9169:2006 进行方法的实验室内部验证。但 ISO 9169:2006 是确定仪器性能指标的方法,而不是确定检测方法性能指标的方法。为此我单位组织了专家讨论会,就方法的检出限、精密度和准确度如何确定咨询了专家意见,但会议未给出明确意见。2013 年《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654—2013)(以下简称 HJ 654—2013)颁布,我单位确定按照 HJ 654—2013 确定方法的性能指标,并进行了方法的实验室内部验证。因 ISO 4224:2000 (E)发布时间较早,落后于仪器发展现状,与实际操作有诸多不符,我单位查询到英国标准《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》(BS EN 14626:2012)(以下简称 BS EN 14626:2012),该标准技术内容符合现有仪器的要求,内容详细,科学合理,我单位又参考 BS EN 14626:2012 进行了文本和编制说明的修改。因为 BS EN 14626:2012 规定了仪器性能验证标准,也没有方法性能的验证标准,因此我们参考 HJ 654—2013 来验证方法的性能指标。

2016 年 9 月 17 日大连市环境监测中心在大连组织了专家讨论会,会议上讨论了文本、编制说明和验证方案(单独材料),讨论会意见如下:

建议将方法的适用范围改为空气中一氧化碳的连续自动监测;编制说明中补充方法验证方案,方法验证按照 HJ 168—2010 进行;一氧化碳计量单位用毫克/立方米表示,定义中增加零空气;删除文本中方法测量上限及多支管的相关内容。

1.2.4 组织方法验证

2016 年 10 月~12 月,我单位组织了哈尔滨市环境监测中心站、杭州市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、广州市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站和青岛市环

境监测中心站进行了本方法的实验室间验证，各单位在 2017 年 1 月 22 日前提供了方法验证报告。

1.2.5 完善标准征求意见稿和编制说明

在 6 家验证报告的基础上对标准文本和编制说明进行了补充和修改，补充了干扰实验，形成了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2017 年 3 月 15 日，在北京召开了《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》(864) 征求意见稿技术审查会。会议由原环境保护部环境监测司主持，会议纪要如下：方法术语和定义中删除注中的内容；文本 6.2 和 6.3 中内容移至 8.2 和 11.3 中；线性检查方法引用《环境空气 气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》中附录 B 中的相关内容；质量保证和质量控制中的分析仪维护频次应参考《环境空气 气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》中的相关内容。

我单位根据征求意见稿技术审查会修改意见和建议，对标准文本和编制说明进行了完善和修改。

2 标准制定的必要性分析

2.1 环境空气中一氧化碳的危害

一氧化碳是无色、无臭、无刺激性的气体，属易燃易爆气体，与空气混合能形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸；与空气混合物爆炸限 12%~75%。同时，一氧化碳是大气中分布最广和数量最多的污染物，也是燃烧过程中生成的重要污染物之一，煤、石油燃料在燃烧时，由于氧气不充足就会生成一氧化碳。

一氧化碳是环境空气中的主要污染物之一，是一种数量大、累积性强的有毒气体，随空气进入人体的一氧化碳，经肺泡进入血循环后，能与血液中的血红蛋白、肌肉中的肌红蛋白和含二价铁的细胞呼吸酶等形成可逆性结合。一氧化碳与血红蛋白的亲合力比氧与血红蛋白的亲合力大 200~300 倍，因此，一氧化碳侵入机体，便会很快与血红蛋白结合成碳氧血红蛋白，从而阻碍氧与血红蛋白结合成氧合血红蛋白。但碳氧血红蛋白的解离速度只是氧合血红蛋白的 1/3600，因而延长了碳氧血红蛋白的解离时间和加剧了一氧化碳的毒作

用。一氧化碳中毒的轻重，呈现出明显的剂量—反应关系。吸入的一氧化碳浓度越高，碳氧血红蛋白的饱和度（碳氧血红蛋白占总血红蛋白的百分比）也越高，达到饱和时间就越短。有实验表明：吸入浓度为 0.01% 的一氧化碳，过 8 小时后，碳氧血红蛋白的饱和度约为 10%，无明显中毒症状；但当吸入浓度为 0.5% 的一氧化碳，只要 20~30 分钟，碳氧血红蛋白饱和度就可达到 70% 左右，便会引起中毒，导致机体组织因缺氧而坏死，严重者则可能危及人的生命。

一氧化碳对人体的影响与其浓度成正比，空气中不同浓度的一氧化碳对人体的影响情况见表 1。

表 1 不同浓度的一氧化碳对人体影响情况

一氧化碳浓度($\mu\text{mol/mol}$)	对人体的影响
50	允许的暴露浓度，可暴露 8 小时（OSHA）。
200	2 至 3 小时内可能会导致轻微的前额头痛。
400	1 至 2 小时后前额头痛并呕吐，2.2 至 3.5 小时后眩晕。
800	45 分钟内头痛、头晕、呕吐。2 小时内昏迷，可能死亡。
1600	20 分钟内头痛、头晕、呕吐。1 小时内昏迷并死亡。
3200	5 至 10 分钟内头痛、30 分钟无知觉，有死亡危险。
6400	1 至 2 分钟内头痛、头晕。10 至 15 分钟无知觉，有死亡危险
12800	马上无知觉。1 至 3 分钟内有死亡危险。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准对一氧化碳项目监测要求

标准编制组对现行的环境空气质量标准进行了查阅，涉及一氧化碳指标的主要有《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）（以下简称 GB 3095—2012）中规定环境空气中一氧化碳的小时浓度限值为：一级和二级标准 10 mg/m^3 ，《室内空气质量标准》（GB/T 18883—2002）中规定室内空气一氧化碳的小时浓度限值为 10 mg/m^3 。

2018 年 7 月 3 日，国务院印发《国务院关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知》

(国发〔2018〕22号),其中明确要求“修改《环境空气质量标准》中关于监测状态的有关规定,实现与国际接轨”。按照该部署,生态环境部启动了对配套《环境空气质量标准》实施的环境监测类标准中的监测状态进行了修改,因此,本标准中一氧化碳质量浓度计算中采用了参比状态下(298.15 K, 101.325kPa)的摩尔体积。

2.2.2 环境保护重点工作涉及的环境空气中一氧化碳的监测要求

2011年12月20日,中共中央政治局常委、国务院副总理李克强在第七次全国环境保护大会中指出:要抓紧制定和发布环境空气质量标准,改进空气质量评价方法。

2012年全国环境保护工作会议上,原环境保护部对我国环境空气中PM_{2.5}、O₃、CO等指标的监测工作提出三步走、分步实施的明确要求,要求2012年在京津冀、长三角、珠三角等重点区域及直辖市和省会城市开展PM_{2.5}和O₃监测,2013年在113个环保重点城市和环保模范城市开展监测,2015年在所有地级以上城市开展监测。

2012年3月,原环境保护部印发《关于加强环境空气质量监测能力建设的意见》,要求各地充分认识加强环境空气质量监测能力建设的重要性和紧迫性,加强城市环境空气自动监测系统能力建设。各省级、地市级监测站及环境空气监测点位,应建立健全数据传输与网络化监控平台,进一步加强各省区城市空气自动监测的质量控制。

2012年5月,原环境保护部印发《关于印发<空气质量新标准第一阶段监测实施方案>的通知》,要求2012年底前第一批包括直辖市、省会城市、计划单列市和京津冀、长三角、珠三角区域其它地级以上城市在内的74个城市,应完成所在辖区共计496个国家环境空气质量监测网监测点位的PM_{2.5}、O₃、CO等新增项目能力建设并实现监测数据的实时发布。其余城市将按环境保护部确定的实施新标准的“三步走”方案逐渐实现监测数据的实时发布。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

非分散红外法是国际公认的测定环境空气中一氧化碳的监测方法。

3.1.1 非分散红外法

目前,发达国家和地区,如美国、欧盟都已经建立了较为成熟的环境空气中一氧化碳的非分散红外自动监测方法,如国际标准ISO 4224:2000(E);美国EPA标准《大气中一

氧化碳参考测量原理和校准程序（非分散红外光度法）》（EPA 40CFR Part50 Appendix C）；英国标准 BS EN 14626:2012。

国外相关分析方法标准规定了环境空气一氧化碳的自动监测情况，见表2。

表 2 国外相关分析方法

标准号	方法名称	检出限	适用范围	应用领域
ISO 4224:2004 (E)	环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法	0.06 mg/m ³	0.6~115 mg/m ³	环境空气
BS EN 14626:2012	环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法	—	0.6~100 mg/m ³	环境空气
EPA 40CFR Part50 Appendix C	大气中一氧化碳参考测量原理和校准程序（非分散红外光谱法）	—	—	环境空气

以上 3 种国外一氧化碳的自动监测方法均采用非分散红外法来测量一氧化碳的浓度，适用于环境空气中一氧化碳的测量。非分散红外法测量一氧化碳具有测量准确、受气候条件影响小等优点。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内没有环境空气中一氧化碳自动监测的相关方法标准。

现行的测量一氧化碳浓度的手工方法有《空气质量 一氧化碳的测定 非分散红外法》（GB 9801—88）和《公共场所卫生检验方法第 2 部分：化学污染物》（GB/T 18204.2—2014）。

《空气质量 一氧化碳的测定 非分散红外法》（GB 9801—88）方法原理为：样品气体进入仪器，在前吸收室吸收 4.67 μm 谱线中心的红外辐射能量，在后吸收室吸收其他辐射能量。两室因吸收能量不同，破坏了原吸收室内气体受热产生相同振幅的压力脉冲，变化后的压力脉冲通过毛细管加在差动式薄膜微音器上，被转化为电容量的变化，通过放大器再转变为与浓度成比例的直流测量值。方法检出限为 0.3 mg/m³，测定范围为 0~62.5 mg/m³。

《公共场所卫生检验方法第 2 部分：化学污染物》（GB/T 18204.2—2014）包含 2 种一氧化碳测定方法。

不分光红外分析法原理为：一氧化碳对红外线具有选择性的吸收。在一定范围内，吸收值与一氧化碳浓度呈线性关系，根据吸收值可以确定样品中一氧化碳的浓度。测量范围为 0.125 mg/m³~62.5 mg/m³；

气相色谱法原理为：一氧化碳在色谱柱中与空气的其他成分完全分离后，进入转化炉，在 360℃ 镍触媒催化作用下，与氢气反应，生成甲烷，用氢火焰离子化检测器测定。

该方法在进样 1 mL 时，最低检出质量浓度为 0.50 mg/m³，测量范围为 0.50~50.0 mg/m³；

3.3 非分散红外法一氧化碳仪器调研情况

分别对 ECOTECH、API、ThermoFisher SCIENTIFIC、ENVIRONMENT、先河、天虹和聚光等生产厂家的 7 种型号的非分散红外法一氧化碳仪器进行调研，主要的仪器性能指标见表 3。

表 3 非分散红外法一氧化碳仪器调研情况

生产厂家	型号	测量范围	仪器检出限	80%量程精密度	示值误差
ECOTECH	9830	自动量程 0-200ppm	0.05 ppm	< 100ppb	<0.5%读数
API	T300	自动量程 0-1000ppm	0.1 ppm	<0.1 ppm	<0.5%读数
ThermoFisher SCIENTIFIC	48i	自动量程 0-10000ppm	0.04 ppm	<0.1 ppm	±1%量程
ENVIRONMENT	CO12M	0-200ppm	0.05 ppm	<0.1 ppm	<读数的 1%
先河	XHCO2000	自动量程 0-100ppm	0.05 ppm	±0.5 ppm	<读数的 1%
天虹 TH-2000	Th2004	自动量程 0-50ppm	0.05 ppm	±1 ppm/24 小时	±1 ppm/24 小时
聚光	AQMS-400	自动量程 0-1000ppm	0.04ppm	<1.0 ppm	<1%量程

3.4 与本方法标准的关系

本方法的主要技术内容参考 BS EN 14626:2012 和 ISO 4224:2004 (E)，质量保证和质量控制参考《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX)，零气的要求参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590-2010) (以下简称 HJ 590-2010)。

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

4.1.1 编制符合 HJ 168—2010 的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作

性；

4.1.2 方法的检出限、准确度和精密度满足相关环保标准和环保工作的要求；

4.1.3 方法准确可靠，满足各项方法特性指标要求；

4.1.4 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和工作路线

4.2.1 技术路线

主要内容按 BS EN 14626:2012 进行转化，同时补充和参考 ISO 4224:2000 (E)、HJ 654—2013 和《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本的相关内容，按照 HJ 654—2013 进行二氧化碳、甲烷对一氧化碳的干扰实验，按照 HJ 168—2010 和 HJ 654—2013 进行六家实验室的方法检出限、精密度和准确度的验证。本标准制定的具体技术路线见图 1。

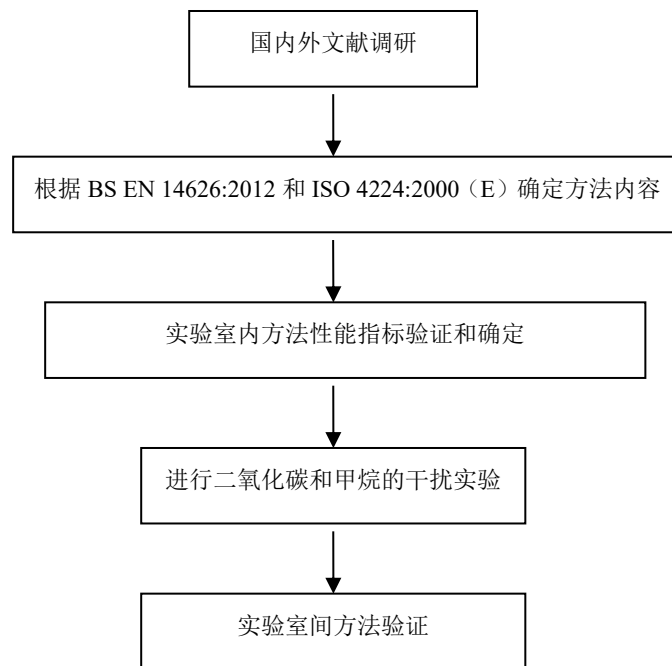


图 1 标准制定技术路线图

4.2.2 工作路线

4.2.2.1 查询资料进行实验，确定方法的检出限、准确度和精密度指标；在进行标准编制工作的同时，对国内环境空气自动监测子站所用的一氧化碳仪器进行调研，对其性能参数进行逐一统计，并与实验所得结果对比，在此基础上对标准进行修改并逐步完善；

4.2.2.2 组织专家讨论会确定方法的验证方案；

- 4.2.2.3 编制标准文本征求意见稿和编制说明；
- 4.2.2.4 对征求的意见进行汇总，编制标准文本的送审稿和编制说明；
- 4.2.2.5 送审稿经审查合格后，提交标准文本的报批稿和编制说明；
- 4.2.2.6 报批稿经审查后标准发布。

5 方法研究报告

5.1 方法研究目标

5.1.1 适用范围

本标准适用范围与 ISO 4224:2000 (E) 和 BS EN 14626:2012 一致，适用于环境空气中一氧化碳的连续自动测定。

现有一氧化碳仪器都有若干量程，本方法仪器检出限、精密度和准确度性能指标以 HJ 654—2013 表 4 规定的测量范围 (0~50) $\mu\text{mol/mol}$ 的量程确定。

5.1.2 本标准拟达到的性能指标

本方法仪器检出限应小于 GB 3095—2012 表 1 中一氧化碳 24 小时平均值一级标准 4 mg/m^3 ($3.2\ \mu\text{mol/mol}$) 的十分之一 $0.3\ \mu\text{mol/mol}$ 和 HJ 654 表 4 中规定的 $0.5\ \mu\text{mol/mol}$ 。其他性能指标也应符合 HJ 654—2013 中相关规定。

5.2 规范性引用文件

本标准引用了 HJ 654—2013、《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统安装验收技术规范》(HJ 193—2013) 和《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本中相关规定。

5.3 术语和定义

本标准规定了 1 个定义，为量程 (span)。量程的定义引自《通用计量名词与定义》(JJF 1001—2011)，即当测量仪器或测量系统调节到特定位置时获得并用于指明该位置的、化整或近似的极限示值所界定的一组量值。

5.4 方法原理

本标准方法原理参考 BS EN 14626:2012 和 ISO 4224:2000 (E)，原理简化如下：样品

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

5.5 干扰和消除

本标准干扰和消除参考英国标准 BS EN 14626:2012 中 7.2 相关内容。按照 HJ 654—2013 中 7.1.11 进行干扰成分的影响实验。

5.5.1 水蒸气会对测定过程产生干扰，目前商业化的仪器通过冷却或窄带滤光器去除干扰。

5.5.2 ISO 4224:2000 (E) 中规定：当环境空气中二氧化碳浓度为 340 μmol/mol 时，产生的干扰相当于 0.2 μmol/mol 一氧化碳。本实验室进行干扰实验表明：环境空气中二氧化碳的浓度在 700 μmol/mol，产生的干扰不大于 0.2 μmol/mol，详见表 4。为保险起见，本标准参考 ISO 4224:2000 (E) 中的表述。GB 3095—2012 中一氧化碳的 24 小时平均浓度限值为 4 mg/m³，0.2 μmol/mol 的一氧化碳无需进行消除。

表 4 二氧化碳对非分散红外法一氧化碳测量的影响

序号	二氧化碳浓度 (μmol/mol)	对一氧化碳测定的干扰 (μmol/mol)				环境条件
		第一次	第二次	第三次	平均值	
1	0	0.05	0.07	0.07	0.06	温度：25℃ 湿度：55%
2	150	0.10	0.09	0.09	0.091	
3	340	0.12	0.12	0.13	0.123	
4	700	0.20	0.20	0.20	0.20	
5	1000	0.31	0.32	0.32	0.317	

5.5.3 环境空气中正常浓度的碳氢化合物对一氧化碳测定无干扰。当环境空气中甲烷浓度为 500 μmol/mol 时，产生的干扰相当于 0.5 μmol/mol 一氧化碳。

表 5 甲烷对非分散红外法一氧化碳测量的影响

序号	甲烷浓度 (μmol/mol)	对一氧化碳测定的干扰 (μmol/mol)				环境条件
		第一次	第二次	第三次	平均值	
1	0	0.03	0.05	0.05	0.04	温度：25℃ 湿度：55%
2	300	0.19	0.19	0.19	0.19	
3	500	0.42	0.41	0.41	0.413	
4	1000	0.52	0.52	0.53	0.523	

5	3000	0.69	0.71	0.71	0.703	
---	------	------	------	------	-------	--

5.6 试剂和材料

5.6.1 零气

参考 HJ 590—2010 中 5.3，可以由零气发生装置产生，也可以由零气钢瓶提供，如果使用合成空气，其中氧的含量应为合成空气的（20.9±2）%。零气的性能指标应符合表 6 中规定的要求，表 6 引用 HJ 654—2013 中附录 A。

表 6 零气的性能指标

序号	项目	浓度
1	SO ₂	<0.5 ppb
2	NO	<0.5 ppb
3	NO ₂	<0.5 ppb
4	O ₃	<0.5 ppb
5	CO	<20 ppb
6	HC 化合物	不含

5.6.2 标准气体

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本表 1 中规定，标准气体为国家有证标准物质，应在有效期内使用。

5.6.3 颗粒物滤膜

引用 HJ 654—2013 中 5.1.4.1 规定，颗粒物滤膜为孔径≤5 μm 的聚四氟乙烯滤膜。

5.7 仪器和设备

5.7.1 采样系统

参考 BS EN 14626:2012 中 6.3 规定，采样系统应包括进样口、颗粒物过滤器和抽气泵。

5.7.1.1 进样口

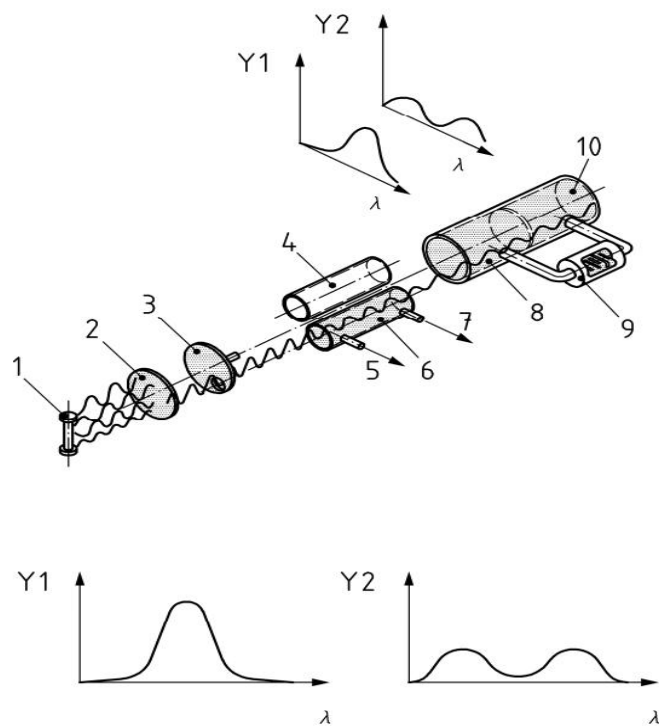
进样口为聚四氟乙烯、氟化聚乙烯丙烯、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等材质，不与一氧化碳发生化学反应，对被测一氧化碳浓度影响应小于 2.0%。

5.7.1.2 颗粒物过滤器

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

5.7.2 非分散红外法一氧化碳仪器

参考 BS EN 14626:2012 附录 C，非分散红外法一氧化碳仪器示意图见图 2，其性能指标应符合 HJ 654—2013 的要求。



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

图 2 非分散红外法一氧化碳仪器示意图

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器的安装调试

按照 HJ 193—2013 的要求安装调试仪器，依据操作手册设置各项参数。

5.8.2 校准

5.8.2.1 确定仪器量程

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

5.8.2.2 校准步骤

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本附录 B 确定校准步骤：

1) 将零气通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于零。

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

5.8.3 样品的测定

将样品空气通入仪器，记录一氧化碳浓度。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

参考 HJ 654—2013 附录 B 确定一氧化碳质量浓度的计算公式。

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

式中： ρ —一氧化碳质量浓度，mg/m³；

28—一氧化碳摩尔质量，g/mol；

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

C —一氧化碳浓度， $\mu\text{mol/mol}$ 。

5.9.2 结果表示

HJ 654—2013 附录 B 监测系统数据采集和处理中要求一氧化碳的小数位数为 1 位，《环境空气质量评价技术规范》（HJ 663—2013）表 3 中规定，一氧化碳污染物的浓度单位和保留小数位数要求为 1 位。因此规定：当测定结果小于 100 mg/m³ 时，保留至小数点后一位，当测定结果大于等于 100 mg/m³ 时，保留三位有效数字。

5.10 实验室内方法性能指标

5.10.1 检出限

参考 HJ 654—2013 中 7.1 规定，待仪器稳定后，通入零气，每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据，共获取至少 25 个数据，按公式（2）计算所得数据的标准偏差 S_0 ，即为该仪器的零点噪声。

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中： S_0 —仪器零点噪声， $\mu\text{mol/mol}$ ；

r_i —第 i 次测量值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{r} —测量值的平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

n —测量次数。

检出限按 $R=2S_0$ 计算，具体测定结果和检出限见表 7。

表 7 实验室内测定结果和检出限

零气平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	0.04
2	0.01
3	-0.02
4	0.02
5	0.05
6	0.03
7	0.02
8	-0.03
9	0.04
10	0.03
11	0.02
12	0.06
13	0.05
14	0.01
15	-0.02
16	0.01
17	0.04
18	0.03
19	0.04
20	0.05
21	0.05
22	0.06
23	0.04
24	0.05
25	0.01
仪器零点噪声 S_0	0.024
检出限 R ($\mu\text{mol/mol}$)	0.05
测定下限 $4R$ ($\mu\text{mol/mol}$)	0.20

5.10.2 精密度

根据 GB 3095—2012 及专家意见确定本方法精密度验证的浓度，精密度实验样品气体

浓度选择约 4 倍的检出限浓度 0.20 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、GB 3095—2012 中规定的一氧化碳 1 小时平均浓度限值 10 mg/m^3 (8.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$) 和 90%量程的浓度点 45.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。参考 HJ 654—2013 中的相关规定来进行精密度的验证。

仪器稳定后，通入零气，读数稳定后分别将浓度为 0.20 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、8.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 45.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的一氧化碳标准气体通入仪器（必要时可采取二级稀释），每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据，共获取 6 组数据，按公式（3）计算精密度。精密度测试数据见表 8。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中：S—标准偏差， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

r_i —第 i 次测量值， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

\bar{r} —测量值的平均值， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

n—测量次数。

表 8 实验室内精密度测定结果

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.22	8.05	45.15
2	0.21	8.01	45.23
3	0.22	8.03	45.18
4	0.20	8.03	45.30
5	0.21	8.03	45.28
6	0.20	8.04	45.16
平均值	0.21	8.03	45.22
标准偏差 S	0.009	0.013	0.063
相对标准偏差%	4.3	0.2	0.2

5.10.3 准确度

根据 GB 3095—2012 及专家意见确定本方法准确度验证的浓度，准确度实验样品气体浓度选择约 4 倍的检出限浓度 0.20 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、GB 3095—2012 中规定的一氧化碳 1 小时平均浓度限值 10 mg/m^3 (8.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$) 和 90%量程的浓度点 45.00 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。根据 HJ

168—2010 中 8.2.3 的相关规定进行准确度的验证。

仪器稳定后，通入零气，读数稳定后分别将浓度为 0.20 μmol/mol、8.00 μmol/mol 和 45.00 μmol/mol 的一氧化碳标准气体通入仪器（必要时可采取二级稀释），读数稳定后记录仪器响应值，然后通入零气，重复测定 6 次，按公式（4）计算相对误差，准确度测试数据见表 9。

$$RE_i = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (4)$$

式中：RE_i—第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的相对误差，%；

μ—标准物质的浓度或含量，μmol/mol；

\bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的平均值，μmol/mol。

表 9 实验室内准确度测定结果

平行测定次数	测定值 (μmol/mol)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.22	8.05	45.15
2	0.21	8.01	45.23
3	0.22	8.03	45.18
4	0.20	8.03	45.30
5	0.21	8.03	45.28
6	0.20	8.04	45.16
平均值 \bar{x}_i	0.21	8.03	45.22
相对误差(%)	0.1	0.1	0.5

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 零点和量程的检查与校准

引用《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本附录 B 中相关规定。

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

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

(5) 计算跨度漂移量。

$$SD(\%) = (S' - ZD - S) / S \times 100 \quad (5)$$

式中：SD—跨度漂移量，%；

S'—监测仪器不做零调节对标气的响应值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

ZD—零点漂移量， $\mu\text{mol/mol}$ ；

S—通入标气的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

5.11.1.3 当监测仪器零点漂移超过调节控制限，需要对仪器进行重新调零时，调零后的跨度漂移计算公式可以简化为公式(6)。

$$SD(\%) = (S' - S) / S \times 100 \quad (6)$$

式中：SD—跨度漂移量，%；

S'—监测仪器对标气的响应值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

S—规定检查用标气的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

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

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

5.11.2 线性检查

引用《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本附录 B 中相关规定。

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

5.11.2.2 用最小二乘法绘制仪器校准曲线，最小二乘法的计算公式见表 10。

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

表 10 最小二乘法计算公式 ($Y = aX + b$)

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

5.11.3 流量检查

引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本中 6.2.1 规定，对于监测仪器的采样流量，至少每月进行 1 次检查，当流量误差超过±10%时，应及时进行校准。

5.11.4 仪器维护

5.11.4.1 参考 BS EN 14626:2012 中 6.3.4，更换新的采样系统部件和颗粒物滤膜时，为避免样品空气中一氧化碳浓度暂时降低，应使仪器以正常流量采集至少 30 分钟样品空气，进行饱和吸附处理，期间产生的测定数据不作为有效数据。该处理过程也可在实验室内进行。

5.11.4.2 引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本中 5.2.2 规定，颗粒物滤膜一般情况下每两周更换 1 次，颗粒物浓度较高地区或浓度较高季节，应视滤膜实际污染情况加大更换频次。

5.11.4.3 引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本中 5.2.2 规定，采样支管每半年至少清洁 1 次，必要时

更换。

5.11.4.4 参考 BS EN 14626:2012 中 6.3.2, 颗粒物过滤器每半年至少清洁 1 次。

5.11.4.5 根据仪器说明书要求及时更换其他耗材并进行例行维护。

5.12 注意事项

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

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证单位和人员

由于自动监测子站已遍布全国各地, 所以选择典型子站进行方法验证。方法验证单位应选择有资质的实验室, 实验室人员应具有仪器的使用和维护经验。

目前国产仪器的性能指标与进口仪器基本一致, 都在中国环境监测总站发布的环境空气自动监测系统认证检测合格产品名录中, 仪器的性能指标不低于国外产品, 由于国产仪器使用较少, 因此未选取国产仪器进行方法验证。

6.1.2 验证的样品

精密度和准确度的验证样品为同浓度的标准气体, 浓度分别为 0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 、8.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 45.00 $\mu\text{mol/mol}$, 样品由各单位自用标准气体通过气体动态校准仪稀释获得。

6.1.3 方法检出限、测定下限、精密度和准确度测试

各实验室按照 5.10 的内容进行方法检出限、测定下限、精密度和准确度测试。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备试验用品, 与验证单位确定验证时间。参加验证的操作人员均熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。六家验证实验室依据 6.1 验证方案进行检出限、精密度、准确度验证实验。

《方法验证报告》见附件。

6.3 方法验证结论

六家实验室对方法检出限进行了验证，结果在 0.02 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.06 $\mu\text{mol/mol}$ 之间，HJ 663—2013 表 3 中规定，一氧化碳污染物的浓度单位和保留小数位数要求为 1 位，因此本方法仪器检出限确定为 0.06 $\mu\text{mol/mol}$ 。HJ 168—2010 规定以 4 倍检出限作为测定下限，因此本方法测定下限确定为 0.24 $\mu\text{mol/mol}$ 。

六家实验室对浓度为 0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 、8.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 45.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的一氧化碳标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.3%~7.6%、0.0%~1.8%和 0.0%~1.3%；实验室间相对标准偏差分别为 6.0%、1.2%和 1.5%；重复性限为 0.03 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.31 $\mu\text{mol/mol}$ 和 0.89 $\mu\text{mol/mol}$ ，再现性限为 0.04 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.40 $\mu\text{mol/mol}$ 和 2.05 $\mu\text{mol/mol}$ 。

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

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

本标准原标题为《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀ 的自动采样—连续自动分析方法》，在 2011 年 9 月标准开题论证会上将名称改为《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》。

8 参考文献

- [1] HJ 168-2010, 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 [S] .
- [2] ISO 4224:2000(E), Ambient air – Determination of carbon monoxide – Non-dispersive infrared spectrometry method [S] .
- [3] HJ 654-2013, 环境空气 气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法 [S] .
- [4] BS EN 14626:2012, Ambient air quality – Standard method for the measurement of the

concentration of carbon monoxide by nondispersive infrared spectroscopy [S] .

[5] GB 3095-2012, 环境空气质量标准 [S] .

[6] GB/T 18883-2002, 室内空气质量标准 [S] .

[7] EPA 40CFR Part50, Reference Measurement principle and Calibration Procedure for the Measurement of Carbon monoxide in the Atmosphere(Non—Dispersive Infrared Photometry)

[8] GB 9801-88, 空气质量 一氧化碳的测定 非分散红外法 [S] .

[9] GB/T 18204.23-2000, 公共场所空气中一氧化碳测定方法 [S] .

[10] HJ 193-2013, 环境空气 气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统安装验收技术规范 [S] .

[11] JJF 1001-2011, 通用计量名词与定义 [S] .

[12] HJ 590-2010, 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法 [S] .

[13] HJ 663-2013, 环境空气质量评价技术规范 [S] .

附一

方法验证报告

方法名称：环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法

项目主编单位：大连市环境监测中心

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

项目负责人及职称：刘顺 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号 电话：0411—84671146

报告编写人及职称：刘顺 工程师

报告日期 2017 年 1 月 19 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的规定,组织 6 家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为哈尔滨市环境监测中心站,实验室 2 为杭州市环境监测中心站,实验室 3 为鞍山市环境监测中心站,实验室 4 为广州市环境监测中心站,实验室 5 为沈阳市环境监测中心站,实验室 6 为青岛市环境监测中心站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证人员情况登记表

方法验证单位名称	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
哈尔滨市环境监测中心站	腾世长	男	36	高级工程师	应用化学	13
哈尔滨市环境监测中心站	李雷	男	36	室主任	自动化	13
杭州市环境监测中心站	许凯儿	女	30	助理工程师	测控技术与仪器	4
鞍山市环境监测中心站	常乐	女	41	副高级	计算机及应用	13
广州市环境监测中心站	梁永健	男	32	高级工程师	测控技术与仪器	10
沈阳市环境监测中心站	杜毅明	男	35	工程师	大气科学	12
青岛市环境监测中心站	方渊	男	33	工程师	环境工程	11

附表 2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	生产厂家	运行状态
哈尔滨市环境监测中心站	一氧化碳仪器	CO12M	1131	法国 ESA 公司	正常
	多气体动态校准仪	146i	CM14300037	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	2010	12100613	Sabio Instruments	良好
	零气发生器	8301LC	10-011	ECOTECH	良好
	零气发生器	111	CM16150062	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
杭州市环境监测中心站	一氧化碳监测仪	48i	115280055	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146C	64857-345	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	2010	18900416	Sabio Instruments	良好
	零气发生器	111	0529813398	ThermoFisher	良好

				SCIENTIFIC	
	零气发生器	2020	04850416	Sabio Instruments	良好
鞍山市环境监测中心站	一氧化碳仪器	48i	CM13310026	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14080070	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14080068	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14190037	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14190036	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
广州市环境监测中心站	一氧化碳监测仪	48i	1004340563	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	0906935210	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14300034	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	73593	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14310062	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
沈阳市环境监测中心站	一氧化碳监测仪	48i	CM12420061	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM11100035	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM16090019	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM13500039	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14310064	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
青岛市环境监测中心站	一氧化碳监测仪	M300E	3158	API	良好
	多气体动态校准仪	Model1700 E	1264	API	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM16090025	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	Model1701	4786	API	良好
	零气发生器	111	CM14310061	ThermoFisher SCIENTIFIC	良好

附表3 使用标准物质登记表

方法验证单位名称	名称	批号	定值日期	有效期限	标准值	相对扩展不确定度	生产厂家
哈尔滨市环境监测中心站	氮气中一氧化碳	0516299	2016年5月	2017年4月	1070 $\mu\text{mol/mol}$	2%	环境保护部标准样品研究所
杭州市环境监测中心站	氮气中一氧化碳	L1427081 90	2016年10月	2017年9月	5040 $\mu\text{mol/mol}$	1%	中国计量研究院国家标准物质研究中心
鞍山市环境监测中心站	氮气中一氧化碳	0516299	2016年5月	2017年4月	1070 $\mu\text{mol/mol}$	2%	环境保护部标准样品研究所
广州市环境监测中心站	氮气中一氧化碳	0516102	2016年3月	2017年2月	3000 $\mu\text{mol/mol}$	1%	环境保护部标准样品研究所
沈阳市环境监测中心站	氮气中一氧化碳	051624	2016年7月	2017年6月	4180 $\mu\text{mol/mol}$	1%	环境保护部标准样品研究所
青岛市环境监测中心站	氮气中一氧化碳	532002	2016年8月4日	2017年8月3日	4819 $\mu\text{mol/mol}$	-	济南德洋特种气体有限公司

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表4 方法检出限、测定下限测试数据表

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)					
	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
1	0.02	0.00	0.01	0.01	0.05	-0.01
2	0.05	-0.01	0.00	0.01	0.06	-0.00
3	0.03	0.00	0.01	0.00	0.06	-0.03
4	0.02	0.00	0.04	0.00	0.06	-0.02
5	0.04	-0.02	0.01	0.00	0.06	-0.02
6	0.06	-0.01	0.07	0.01	0.06	-0.03
7	0.07	0.01	0.04	0.01	0.07	-0.04
8	0.04	0.00	0.02	0.01	0.06	-0.03
9	0.01	0.01	0.00	0.01	0.06	-0.05

10	0.02	0.00	0.04	0.00	0.06	-0.03
11	0.04	0.01	0.02	0.01	0.07	-0.03
12	0.02	0.00	0.01	0.00	0.08	-0.04
13	0.04	-0.01	0.07	0.00	0.08	-0.04
14	0.02	-0.02	0.00	0.00	0.07	-0.03
15	0.04	0.00	0.06	0.00	0.07	-0.04
16	0.04	0.01	0.00	0.01	0.07	-0.03
17	0.02	-0.01	0.00	0.01	0.06	-0.04
18	0.06	-0.02	0.07	0.01	0.06	-0.03
19	0.08	-0.02	0.07	0.02	0.06	-0.04
20	0.03	0.00	0.00	0.02	0.06	-0.04
21	0.05	0.01	0.01	0.02	0.07	-0.03
22	0.04	0.02	0.00	0.04	0.06	-0.04
23	0.04	0.01	0.01	0.03	0.06	-0.06
24	0.06	0.01	0.01	0.03	0.07	-0.04
25	0.04	-0.01	0.00	0.02	0.07	-0.04
仪器零点噪声 S_0	0.02	0.011	0.03	0.011	0.01	0.012
检出限 R	0.04	0.03	0.06	0.03	0.02	0.03
测定下限 4R	0.16	0.12	0.24	0.12	0.08	0.12

1.3 方法精密度测试数据

附表 5 方法精密度测试数据表

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

测试日期：2016-10-28

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.21	8.21	45.68
2	0.21	8.11	44.56
3	0.21	7.94	45.79
4	0.23	7.89	45.89
5	0.23	8.16	45.21

6	0.21	8.12	45.36
平均值	0.217	8.072	45.415
标准偏差 S	0.010	0.127	0.492
相对标准偏差 (%)	4.8	1.6	1.1

附表 6 方法精密度测试数据表

验证单位：杭州市环境监测中心站

测试日期：2016-11-23

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.20	8.05	45.00
2	0.21	8.12	45.00
3	0.19	8.20	45.10
4	0.20	7.82	45.10
5	0.20	7.98	45.10
6	0.20	8.21	45.00
平均值	0.200	8.063	45.050
标准偏差 S	0.006	0.148	0.055
相对标准偏差 (%)	0	1.8	0.1

附表 7 方法精密度测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2016-11-17

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.21	8.21	46.25
2	0.21	8.17	46.31
3	0.19	8.19	45.89
4	0.20	8.22	45.55
5	0.22	7.98	44.82
6	0.21	7.97	46.36
平均值	0.207	8.123	45.863
标准偏差 S	0.010	0.16	0.597

相对标准偏差 (%)	5.0	1.4	1.3
------------	-----	-----	-----

附表 8 方法精密度测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2016-11-22

平行测定次数	测定值 (μmol/mol)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.24	8.18	45.7
2	0.23	8.16	45.8
3	0.23	8.18	45.7
4	0.24	8.19	45.7
5	0.24	8.17	45.8
6	0.24	8.18	45.8
平均值	0.237	8.177	45.750
标准偏差 S	0.005	0.103	0.055
相对标准偏差 (%)	2.2	0.1	0.1

附表 9 方法精密度测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2016-12-14

平行测定次数	测定值 (μmol/mol)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.19	8.31	44.90
2	0.22	8.33	45.00
3	0.23	8.34	45.00
4	0.22	8.35	45.00
5	0.24	8.33	45.00
6	0.22	8.34	45.00
平均值	0.220	8.333	44.983
标准偏差	0.017	0.014	0.041
相对标准偏差 (%)	7.6	0.2	0.1

附表 10 方法精密度测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2016-11-24

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.23	8.21	44.00
2	0.22	8.21	44.00
3	0.21	8.21	44.00
4	0.22	8.21	44.02
5	0.22	8.21	44.02
6	0.22	8.21	44.00
平均值	0.220	8.210	44.007
标准偏差	0.006	0.000	0.010
相对标准偏差 (%)	2.9	0.0	0.0

1.4 方法准确度测试数据

附表 11 方法准确度测试数据表

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

测试日期：2016-10-28

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.21	8.21	45.68
2	0.21	8.11	44.56
3	0.21	7.94	45.79
4	0.23	7.89	45.89
5	0.23	8.16	45.21
6	0.21	8.12	45.36
平均值 \bar{x}_i	0.217	8.027	45.415
相对误差 (%)	8.5	0.3	0.9

附表 12 方法准确度测试数据表

验证单位：杭州市环境监测中心站

测试日期：2016-10-28

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.21	8.15	45.00
2	0.20	7.85	45.10
3	0.20	8.04	45.00
4	0.20	7.95	45.00
5	0.21	8.13	45.10
6	0.19	8.12	45.10
平均值 \bar{x}_i	0.202	8.040	45.05
相对误差 (%)	1.0	0.5	0.1

附表 13 方法准确度测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2016-11-17

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.21	8.16	46.12
2	0.21	8.18	46.18
3	0.19	8.21	45.26
4	0.20	8.19	45.68
5	0.22	7.98	45.21
6	0.21	8.18	45.16
平均值 \bar{x}_i	0.207	8.150	45.602
相对误差 (%)	3.5	1.9	1.3

附表 14 方法准确度测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2016-11-22

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.24	8.18	45.70
2	0.23	8.16	45.80
3	0.23	8.18	45.70
4	0.24	8.19	45.70
5	0.24	8.17	45.80
6	0.24	8.18	45.80
平均值 \bar{x}_i	0.237	8.177	45.750
相对误差 (%)	18.5	2.2	1.7

附表 15 方法准确度测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2016-12-14

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.19	8.34	45.0
2	0.22	8.35	45.1
3	0.23	8.36	45.0
4	0.22	8.32	45.0
5	0.24	8.36	44.9
6	0.22	8.34	45.0
平均值 \bar{x}_i	0.220	8.345	45.000
相对误差 (%)	10.0	4.3	0.0

附表 16 方法准确度测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2016-11-24

平行测定次数	测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)		
	0.20	8.00	45.00
1	0.23	8.21	44.00
2	0.22	8.21	44.00
3	0.21	8.21	43.99
4	0.22	8.21	44.02
5	0.22	8.21	44.02
6	0.22	8.21	44.00
平均值 \bar{x}_i	0.220	8.210	44.005
相对误差 (%)	10.0	2.6	-2.2

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限汇总

附表 17 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)	测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)
1	0.04	0.16
2	0.03	0.12
3	0.06	0.24
4	0.03	0.12
5	0.02	0.08
6	0.03	0.12

结论：6家实验室验证结果表明，本方法检出限范围为：0.02 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.06 $\mu\text{mol/mol}$ ，取其中最高值，将检出限定为：0.06 $\mu\text{mol/mol}$ ，测定下限为 0.24 $\mu\text{mol/mol}$ 。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 18 方法精密度汇总表

单位: $\mu\text{mol/mol}$

实验室号	0.20			8.00			45.00		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	0.217	0.010	4.6	8.072	0.127	1.6	45.415	0.492	1.1
2	0.200	0.006	0.3	8.06	0.148	1.8	45.050	0.055	0.1
3	0.207	0.010	4.8	8.123	0.16	1.4	45.860	0.597	1.3
4	0.237	0.005	2.1	8.177	0.103	0.1	45.750	0.055	0.1
5	0.220	0.017	7.7	8.333	0.014	0.2	44.983	0.041	0.1
6	0.220	0.006	2.7	8.210	0.000	0.0	44.007	0.010	0.0
\bar{x}	0.217			8.163			45.178		
S'	0.013			0.102			0.674		
RSD' (%)	6.0			1.2			1.5		
重复性限 r	0.03			0.31			0.89		
再现性限 R	0.04			0.40			2.05		

结论: 六家实验室对浓度为 0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 、8.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 45.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的一氧化碳标准气体进行了 6 次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为 0.3%~7.6%、0.0%~1.8%和 0.0%~1.3%; 实验室间相对标准偏差分别为 6.0%、1.2%和 1.5%; 重复性限为 0.03 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.31 $\mu\text{mol/mol}$ 和 0.89 $\mu\text{mol/mol}$, 再现性限为 0.04 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.40 $\mu\text{mol/mol}$ 和 2.05 $\mu\text{mol/mol}$ 。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 19 方法准确度汇总表

单位: $\mu\text{mol/mol}$

实验室号	0.20		8.00		45.00	
	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)
1	0.217	8.5	8.027	0.3	45.415	0.9
2	0.202	1.0	8.040	0.5	45.050	0.1

3	0.207	3.5	8.150	1.9	45.602	1.3
4	0.237	18.5	8.177	2.2	45.750	1.7
5	0.220	10.0	8.345	4.3	45.000	0.0
6	0.220	10.0	8.210	2.6	44.005	-2.2
\overline{RE} (%)	8.6		2.0		1.4	
S_{RE} (%)	6.1		1.5		4.6	

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

3 方法验证结论

六家实验室验证结果表明，本标准的检出限为 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 、测定下限为 0.4 $\mu\text{mol/mol}$ 。

六家实验室对浓度为 0.20 $\mu\text{mol/mol}$ 、8.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和 45.00 $\mu\text{mol/mol}$ 的一氧化碳标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.3%~7.6%、0.0%~1.8%和 0.0%~1.3%；实验室间相对标准偏差分别为 6.0%、1.2%和 1.5%；重复性限为 0.03 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.31 $\mu\text{mol/mol}$ 和 0.89 $\mu\text{mol/mol}$ ，再现性限为 0.04 $\mu\text{mol/mol}$ 、0.40 $\mu\text{mol/mol}$ 和 2.05 $\mu\text{mol/mol}$ 。

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

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。