

HJ

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1240—2021

固定污染源废气 气态污染物 (SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂) 的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法

Stationary source emission—Determination of gaseous pollutants (SO₂, NO, NO₂, CO, CO₂) —Portable Fourier transform infrared spectroscopy method

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2021-12-30 发布

2022-06-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	2
8 样品	3
9 分析步骤	3
10 结果计算与表示.....	4
11 准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 注意事项	6
附录 A（资料性附录） 方法准确度.....	7
附录 B（资料性附录） 测定前后仪器性能审核结果.....	9



前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气中气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）的便携式傅立叶变换红外光谱法。

本标准的附录 A 和附录 B 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心、上海市黄浦区环境监测站、上海市宝山区环境监测站、上海市松江区环境监测站、上海市嘉定区环境监测站和河南省信阳生态环境监测中心。

本标准生态环境部 2021 年 12 月 30 日批准。

本标准自 2022 年 6 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）的便携式傅立叶变换红外光谱法。

本标准适用于固定污染源废气中气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）的测定。

SO₂、NO、CO的方法检出限均为1 mg/m³，测定下限均为4 mg/m³；NO₂的方法检出限为3 mg/m³，测定下限为12 mg/m³；CO₂的方法检出限为1 g/m³，测定下限为4 g/m³。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

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 75	固定污染源烟气（SO ₂ 、NO _x 、颗粒物）排放连续监测技术规范
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
HJ 1011	环境空气和废气 挥发性有机物组分便携式傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

校准量程 calibration span

校准用标准气体浓度值(以下用C.S.表示),应小于或等于分析仪内存标准谱图对应的最高浓度点。

3.2

示值误差 error of indication

标准气体直接导入分析仪的测定结果与标准气体参考浓度值之间的绝对误差或相对误差。

3.3

系统误差 systematic error

标准气体直接导入分析仪（直接测定模式）得到的测定结果与标准气体由采样管导入分析仪（系统测定模式）得到的测定结果之间的绝对误差或绝对误差与校准量程的百分比。

3.4

零点漂移 zero drift

在测定前后，分析仪对同一零点气的测定结果的差值与校准量程的百分比。

3.5

量程漂移 span drift

在测定前后，分析仪对同一校准量程浓度点标准气体的测定结果的差值与校准量程的百分比。

4 方法原理

当波长连续的红外光照射被测物质的分子时，与分子固有振动频率相同的红外光被吸收，得到以波数为横坐标、吸光度为纵坐标的红外吸收光谱。不同物质对红外光的吸收不同，表现为特征吸收峰的波数不同。傅立叶变换红外光谱法是把红外光源发出的光经迈克尔逊干涉仪转变为干涉光，再用干涉光照射气体样品，得到红外干涉图，由计算机系统经傅立叶变换处理后得到红外吸收光谱图。通过比对气体样品的红外吸收光谱与标准谱图库中标准物质的红外吸收光谱，可对样品进行定性分析。在一定条件下，红外吸收光谱中目标化合物的特征吸收峰强度与其浓度遵循朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律，根据吸收峰强度可对目标化合物进行定量分析。

5 干扰和消除

5.1 当气态水与目标化合物以及不同化合物之间的红外吸收光谱存在交叉重叠时，易对目标化合物的测定产生干扰。在定量计算时，可通过选择恰当的光谱分析区间，也可采用基于最小二乘法或偏最小二乘法算法的内置分析程序，消除或克服干扰，保证测定结果的准确性。

5.2 气体样品中颗粒物易堵塞采样管路或沾污仪器光学部件，需在采样系统安装颗粒物过滤器。

6 试剂和材料

6.1 市售有证标准气体： SO_2 、 NO 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 ，以 N_2 为平衡气，相对扩展不确定度 $U_r \leq 2\%$ ($k=2$)；或用符合 6.3 要求的配气装置配制所需浓度气体。

6.2 零点气：氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ），或不干扰目标化合物测定的清洁空气。

6.3 配气装置：最大输出流量 $\geq 5 \text{ L/min}$ 。流量计应满足：当流量小于满量程 50% 时，流量最大允许误差在满量程的 $\pm 0.5\%$ 以内；当流量大于等于满量程 50% 时，流量最大允许误差应在设定流量的 $\pm 1.0\%$ 以内。

7 仪器和设备

7.1 傅立叶变换红外气体分析系统

7.1.1 系统组成

傅立叶变换红外气体分析系统一般由采样单元、预处理装置、分析仪和数据处理单元等部分组成。其中，采样单元包括采样管（含颗粒物过滤器，具备加热和保温功能）、导气管、抽气泵等；预处理装置可选用加热温度 $\geq 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温加热装置；分析仪由红外光源、干涉仪、样品室及检测器等组成；数据处理单元包括计算机、分析软件及参考光谱等。

7.1.2 性能要求

7.1.2.1 示值误差： SO_2 、 NO 、 NO_2 、 CO 在校准量程 $>60\ \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差在 $\pm 5\%$ 以内；校准量程 $\leq 60\ \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差在 $\pm 3\ \mu\text{mol/mol}$ 以内； CO_2 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内。

7.1.2.2 系统误差： SO_2 、 NO 、 NO_2 、 CO 在校准量程 $>60\ \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差在 $\pm 5\%$ 以内；校准量程 $\leq 60\ \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差在 $\pm 3\ \mu\text{mol/mol}$ 以内； CO_2 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内。

7.1.2.3 零点漂移：在 $\pm 3\%$ 以内。

7.1.2.4 量程漂移：在 $\pm 3\%$ 以内。

7.1.2.5 分析仪：波数范围需至少包括 $900\ \text{cm}^{-1}\sim 4000\ \text{cm}^{-1}$ ；光程总长度应满足本标准各目标化合物最低检出限要求；光谱分辨率应保证能将气体样品中的目标化合物与其他共存物质的红外吸收峰分开。

7.1.2.6 颗粒物过滤器及仪器其他性能应符合HJ 1011对II型仪器的技术要求。导气管和预处理装置的材料应选用耐高温、防腐蚀和不吸附、不与目标化合物发生反应的材料。

7.2 标准气体钢瓶

配置可调式减压阀、可调式转子流量计及聚四氟乙烯材质的导气管，各部件材质应避免与目标化合物发生物理吸附或化学反应。

8 样品

按照GB/T 16157、HJ 75、HJ/T 373、HJ/T 397的相关规定，确定采样位置、采样点及采样频次，采集样品。

9 分析步骤

9.1 一般要求

便携式傅立叶变换红外光谱法现场测定包括仪器调试与校准、样品测定等步骤。

9.2 仪器调试

依据仪器使用说明书连接分析仪、采样管、导气管、预处理装置等部分，开启仪器，在采样单元、预处理装置和分析仪均达到仪器使用说明书规定的工作状态后，按照GB/T 16157的规定进行系统气密性检查。如果检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格。

9.3 校准

9.3.1 零点检查

待仪器运行稳定后，将零点气导入分析仪，对样品室进行充分吹扫，按照仪器使用说明书规定的步骤进行零点检查。

9.3.2 量程校准

将待测目标化合物的标准气体以仪器规定的流量导入分析仪进行测定，若示值误差满足7.1.2.1的要求，分析仪可用；否则，需按仪器使用说明书中规定的步骤进行量程校准。

9.4 样品测定

9.4.1 将采样管前端置于排气筒中并尽量靠近中心位置，严密封堵采样孔周围缝隙，使之不漏气。

9.4.2 启动抽气泵，以仪器规定的采样流量取样测定，待仪器示值稳定后，按分钟保存测定数据，连续测定5 min~15 min，取平均值作为1次测定值。

9.4.3 同一点位的样品测定结束后，用零点气清洗分析系统，使仪器示值回到零点附近并保持稳定。

9.4.4 关机前，用零点气清洗分析系统，使仪器示值回到零点附近并保持稳定，然后先关闭抽气泵，再关闭分析仪和预处理装置，最后断开分析系统各部分连接，结束测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

目标化合物的测定结果以标准状态（273 K，101.325 kPa）下干基废气的质量浓度表示。其中，NO_x浓度以NO₂计。各目标化合物质量浓度的计算公式为：

- a) 当仪器示值以摩尔分数（μmol/mol，CO₂为%）表示时，SO₂、CO和CO₂按照公式（1）转换为标准状态下干基废气的质量浓度ρ（mg/m³，CO₂为g/m³）：

$$\rho = \frac{M}{22.4} \times x' \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}} \quad (1)$$

式中：ρ——目标化合物的质量浓度，mg/m³（CO₂为g/m³）；

M——目标化合物的摩尔质量，g/mol；

22.4——标准状态下气态分子的摩尔体积，L/mol；

x'——湿基废气中目标化合物的摩尔分数，μmol/mol（CO₂为%）；

φ_{sw}——废气中水分的体积分数，%。

- b) 当仪器示值以摩尔分数（μmol/mol）表示时，NO_x按照公式（2）转换为标准状态下干基废气的质量浓度ρ_{NO_x}（mg/m³）：

$$\rho_{NO_x} = 2.05 \times (x'_{NO} + x'_{NO_2}) \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}} \quad (2)$$

式中：ρ_{NO_x}——NO_x的质量浓度，mg/m³；

2.05——以NO₂计的NO_x摩尔分数换算为标准状态下干基废气质量浓度的换算系数，g/L；

x'_{NO}——湿基废气中NO的摩尔分数，μmol/mol；

x'_{NO₂}——湿基废气中NO₂的摩尔分数，μmol/mol；

φ_{sw}——废气中水分的体积分数，%。

- c) 当仪器示值以质量浓度（mg/m³，CO₂为g/m³）表示时，SO₂、CO和CO₂按照公式（3）转换为标准状态下干基废气的质量浓度ρ（mg/m³，CO₂为g/m³）：

$$\rho = \rho' \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}} \quad (3)$$

式中：ρ——目标化合物的质量浓度，mg/m³（CO₂为g/m³）；

ρ'——湿基废气中目标化合物的质量浓度，mg/m³（CO₂为g/m³）；

φ_{sw}——废气中水分的体积分数，%。

- d) 当仪器示值以质量浓度 (mg/m^3) 表示时, NO_x 按照公式 (4) 转换为标准状态下干基废气的质量浓度 ρ_{NO_x} (mg/m^3):

$$\rho_{\text{NO}_x} = (1.53 \times \rho'_{\text{NO}} + \rho'_{\text{NO}_2}) \times \frac{1}{1 - \varphi_{\text{sw}}} \quad (4)$$

式中: ρ_{NO_x} —— NO_x 的质量浓度, mg/m^3 ;
 1.53 —— NO 与 NO_2 质量浓度换算系数;
 ρ'_{NO} —— 湿基废气中 NO 的质量浓度, mg/m^3 ;
 ρ'_{NO_2} —— 湿基废气中 NO_2 的质量浓度, mg/m^3 ;
 φ_{sw} —— 废气中水分的体积分数, %。

10.2 结果表示

当 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 CO 的浓度结果 $<100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 保留至整数位; 当 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 CO 的浓度结果 $\geq 100 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时, 保留3位有效数字。当 CO_2 的浓度结果 $<10.0 \text{ g}/\text{m}^3$ 时, 保留至小数点后1位; 当 CO_2 的浓度结果 $\geq 10.0 \text{ g}/\text{m}^3$ 时, 保留3位有效数字。当 NO_2 的浓度结果高于方法检出限低于测定下限时, 应参与 NO_x 浓度结果计算。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对4个浓度水平的含 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 的单组分统一有证标准气体样品以及含 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 的实际气体样品进行了6次重复测定, 实验室内和实验室间的相对标准偏差, 以及重复性限和再现性限参见附录A。

11.2 正确度

6家实验室分别对4个浓度水平的含 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 的单组分统一有证标准气体样品进行了6次重复测定, 相对误差和相对误差最终值参见附录A。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品测定前, 先测定零点气和标准气体, 计算示值误差和系统误差, 应满足 7.1.2.1 和 7.1.2.2 的要求, 否则应查找原因并进行相应的校准、维护或维修, 直至满足要求方可开展样品测定。

12.2 全部样品测定后, 再次测定零点气和标准气体, 计算示值误差和系统误差, 若满足7.1.2.1和7.1.2.2的要求, 可判定样品测定结果有效; 否则, 判定样品测定结果无效。

注: 可采取包括采样管、导气管、预处理装置和分析仪在内的全系统示值误差检查代替分析仪示值误差和系统误差的检查, 检查结果应满足 7.1.2.1 的要求。

12.3 样品测定结果应处于分析仪校准量程的 20%~100%之间, 否则应重新选择量程并用标准气体进行校准。如果样品测定结果小于本方法测定下限, 则不受本条限制。

12.4 校准和期间核查。每半年至少进行 1 次零点漂移和量程漂移检查, 对于半年以上未使用的仪器, 应当在下次使用前进行零点漂移和量程漂移检查, 检查结果应满足 7.1.2.3 和 7.1.2.4 的要求, 否则应及时对分析系统进行维护或修复。当仪器使用频次较高时, 应适当缩短检查周期, 增加检查次数。

每年对分析仪进行至少 1 次水分检查，或根据仪器使用频次适当增加检查次数，并根据检查结果适时进行水分校准。

注：零点漂移和量程漂移检查的测定时间需至少保持 1 h。

12.5 当仪器重要零部件维修或更换后，应重新进行计量校准和水分校准，使用前还应对分析系统进行性能指标检查，满足 7.1.2 的各项性能要求。

13 注意事项

13.1 仪器使用过程中应保证分析仪的光源强度、干涉图性能及样品室温度等各项参数稳定，并在仪器说明书规定的环境温度和湿度条件下使用。

13.2 若开机预热完成后发现分析仪的干涉图性能未达到仪器说明书的要求，需使用零点气按仪器规定的流量对检测器和样品室进行清洗。

13.3 若被测气体中含有 NH_3 或 HCl 等水溶性较强的腐蚀性气体，需在测定后立即用零点气对采样单元的管路和样品室进行充分清洗，确保仪器示值回到零点附近并保持稳定。

13.4 使用前应检查颗粒物过滤器，若有沾污应及时清洁或更换滤芯，防止阻塞气路。

13.5 应选用抗负压能力大于排气筒负压的采样系统，并注意避开涡流区，保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

13.6 采样分析过程中要保证电源连续稳定供应。

附录 A
(资料性附录)
方法准确度

6家验证实验室使用标准气体样品测得的各目标化合物的方法精密度和正确度见表 A.1, 使用实际气体样品测得的方法精密度见表 A.2。

表 A.1 方法精密度和正确度 (标准气体样品)

序号	化合物名称	样品浓度/ (mg/m ³)	实验室内相对 标准偏差/ (%)	实验室间相对 标准偏差/ (%)	重复性限/ (mg/m ³)	再现性限/ (mg/m ³)	相对误差/ (%)	相对误差 最终值/(%)
1	SO ₂	14.3	0.35~0.84	9.5	0.3	4	-8.8~15	6.3±20
		22.9	0.26~0.58	3.9	0.3	3	-4.0~5.9	1.7±8.0
		1406	0.15~0.30	2.0	8	80	-3.5~1.0	-1.4±4.0
		4229	0.11~0.29	1.4	22	168	-2.1~1.0	-0.73±2.8
2	NO	6.70	0.53~4.3	9.1	0.6	2	-9.7~16	4.0±19
		10.7	1.2~3.2	6.6	0.7	2	-9.2~10	2.8±14
		1004	0.22~0.35	0.72	8	21	-1.7~0.020	-0.98±1.4
		2759	0.020~0.11	1.2	6	97	-1.1~1.8	0.33±2.5
3	NO ₂	9.86	0.86~6.2	4.8	1	2	1.8~15	9.2±10
		17.0	1.2~3.8	6.1	1	3	-10~2.9	-2.7±12
		101	0.50~1.4	3.1	2	8	-10~-2.2	-6.5±5.8
		411	0.20~0.54	1.5	4	18	-1.8~1.9	0.19±3.0
4	CO	6.25	0.92~1.8	13	0.2	2	-18~15	-0.12±26
		10.0	0.30~1.5	5.3	0.3	2	-8.6~5.4	0.000035±11
		89.4	0.14~0.36	1.1	0.6	3	1.0~3.8	2.7±2.2
		238	0~0.38	1.6	2	11	0.26~4.1	2.7±3.2
5	CO ₂	4.40	0.84~5.2	1.6	0.4	0.4	-0.70~4.3	1.5±3.3
		9.81	0.41~2.4	4.8	0.5	1	-6.3~6.1	-0.34±9.5
		58.9	0.19~0.86	2.6	0.8	4	-3.3~3.6	-0.67±5.1
		161	0.062~0.14	1.8	0.5	8	-1.0~3.4	0.69±3.6

注：CO₂ 的浓度单位为 g/m³。

表 A.2 方法精密度（实际气体样品）

序号	化合物名称	样品浓度/ (mg/m ³)	实验室内相对 标准偏差/(%)	实验室间相对 标准偏差/(%)	重复性限/ (mg/m ³)	再现性限/ (mg/m ³)
1	SO ₂	7.99	2.2~9.4	26	0.9	6
2	NO	22.4	2.8~4.5	8.4	2	6
3	NO ₂	20.9	2.6~14	10	5	7
4	CO	747	2.1~4.5	3.3	78	99
5	CO ₂	244	0.35~1.4	9.4	5	64

注：CO₂ 的浓度单位为 g/m³。



附录 B
(资料性附录)
测定前后仪器性能审核结果

实验室名称 _____ 测定地点 _____
仪器生产厂 _____ 仪器型号、编号 _____ 原理 _____
仪器量程 ($\mu\text{mol/mol}$ 或 %) _____ 气体流量 (L/min) _____
环境温度 ($^\circ\text{C}$) _____ 环境压力 (kPa) _____ 环境湿度 (RH%) _____
标准气体生产单位 _____ 化合物名称 _____ 有效截止日期 _____
测定时段 ____年__月__日__时 ~ ____年__月__日__时 测定人员 _____

表 B.1 示值误差试验结果记录表

浓度单位: $\mu\text{mol/mol}$ (CO_2 为%)

标准气体		测定前			测定后		
名称	浓度 C.S.	测定值 A_i	平均值 \bar{A}	示值误差 $C_e = (\bar{A} - \text{C.S.}) / \text{C.S.}$	测定值 A_i	平均值 \bar{A}	示值误差 $C_e = (\bar{A} - \text{C.S.}) / \text{C.S.}$

注 1: 测定值 A 是标准气体直接导入分析仪的测定结果; C.S.是标准气体浓度值。
注 2: 校准量程 (C.S.) $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时, 示值误差以绝对误差表示, 即: $C_e = \bar{A} - \text{C.S.}$ 。

表 B.2 系统误差试验结果记录表

浓度单位: $\mu\text{mol}/\text{mol}$ (CO_2 为%)

标准气体		测定前					测定后				
名称	浓度 C.S.	测定值				系统误差 $S_b = \frac{\overline{B} - \overline{A}}{\text{C.S.}}$	测定值				系统误差 $S_b = \frac{\overline{B} - \overline{A}}{\text{C.S.}}$
		A_i	\overline{A}	B_i	\overline{B}		A_i	\overline{A}	B_i	\overline{B}	
零点气											

注 1: 测定值 A 是标准气体直接导入分析仪的测定结果; 测定值 B 是标准气体经采样管导入分析仪的测定结果; C.S. 是标准气体浓度值。

注 2: 校准量程 (C.S.) $\leq 60 \mu\text{mol}/\text{mol}$ 时, 系统误差以绝对误差表示, 即: $S_b = \overline{B} - \overline{A}$ 。

表 B.3 零点漂移和量程漂移试验结果记录表

浓度单位: $\mu\text{mol/mol}$ (CO_2 为%)

标准气体		起始日期和时间	最终日期和时间	零点漂移			量程漂移			
				零点气测定值		零点漂移量	零点漂移 $Z_d = \Delta Z / \text{C.S.}$	标准气体测定值		量程漂移量
名称	浓度 C.S.		起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	$\Delta Z = Z_i - Z_0$	起始 (S_0)		最终 (S_i)	$\Delta S = S_i - S_0$	

注 1: 起始表示测定前, 最终表示测定后。
注 2: C.S.是标准气体浓度值。