



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 629—202□

代替 HJ 629—2011

固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法

Stationary source emission—Determination of sulphur dioxide

—Portable non-dispersive infrared absorption method

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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	4
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） 监测质控审核结果表	7

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二氧化硫的便携式测定方法，修订本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫的便携式非分散红外吸收法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准是对《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）的修订，本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

- 增加非分散红外吸收热湿法；
- 增加了甲烷干扰及消除的内容；
- 完善了样品测定的操作步骤
- 修订了方法检出限和测定下限；
- 完善了质量保证和质量控制、注意事项等内容；
- 增加附录A 样品测定前后仪器性能核查记录表。

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：江苏省南京环境监测中心、中国环境监测总站、四川省生态环境监测总站。

本标准验证单位：江苏省泰州市姜堰生态环境监测站、四川省宜宾生态环境监测中心站、山东微谱检测技术有限公司、陕西省榆林市环境监测总站、上海金艺检测技术有限公司南京分公司、辽宁省生态环境监测中心、广东省广州生态环境监测中心站。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式非分散红外吸收法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫的便携式非分散红外吸收法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中二氧化硫的测定。

方法检出限为 2 mg/m^3 ，测定下限为 8 mg/m^3 。

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标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

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
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范
HJ 1405	排污单位污染物排放口监测点位设置技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

校准 calibration

在规定条件下测定测量标准，确定测量标准提供的量值与相应示值之间的关系。

3.2

调整 adjustment

为使仪器提供相应于给定被测量值的指定示值，在仪器上进行的一组操作。

3.3

校准量程 calibration span (C. S.)

仪器校准的浓度上限，由校准所用最高浓度标准气体的标准值确定，应小于或等于仪器的满量程。

3.4

示值误差 error of indication

标准气体直接导入分析仪（直接测定模式）或由采样管导入分析仪（系统测定模式）的测定结果与标准气体标准值之间的绝对误差或相对误差。

3.5

系统偏差 system bias

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差值或差值与校准量程的百分比。

3.6

零点漂移 zero drift

样品测定前、后,仪器对同一零点气的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比。

3.7

量程漂移 span drift

样品测定前、后,仪器对同一校准量程标准气体的测定结果之间的差值或差值与校准量程的百分比。

4 方法原理

二氧化硫气体在 $6.8\ \mu\text{m}\sim 9.0\ \mu\text{m}$ 波长红外光谱具有选择性吸收。恒定波长为 $7.3\ \mu\text{m}$ 的红外光通过二氧化硫气体时,其光通量的衰减与二氧化硫的浓度关系符合朗伯-比尔定律,根据吸收峰强度可对二氧化硫进行定量分析。

5 干扰和消除

5.1 废气中的颗粒物易堵塞采样管路或沾污仪器光学部件,应在采样单元安装颗粒物过滤器。

5.2 废气中的水蒸气在采样过程中遇冷产生冷凝水会吸收样品中的二氧化硫,导致测试结果偏低,应通过加热采样管和导气管、冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法,消除或减少废气中水汽冷凝等对仪器的污染和造成的二氧化硫吸附及溶解损失。

5.3 废气中的甲烷浓度超过 $400\ \mu\text{mol/mol}$ 时对二氧化硫的测定产生显著干扰,可以通过气体滤波或甲烷滤除等方式,消除或减少其干扰影响。

6 试剂和材料

6.1 二氧化硫标准气体:市售有证标准气体,以氮气为平衡气,相对扩展不确定度 $\leq 2\%$;或用符合 6.3 要求的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体获得的适宜浓度气体。

6.2 零点气:氮气(纯度 $\geq 99.99\%$),或不干扰二氧化硫测定的清洁空气。

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,流量最大允许误差在设定流量的 $\pm 1.0\%$ 以内。配气装置气路系统等材质应防腐蚀、避免与二氧化硫发生物理吸附或化学反应,如聚四氟乙烯等材质。

7 仪器和设备

7.1 便携式非分散红外吸收光谱仪

7.1.1 仪器组成

便携式非分散红外吸收光谱仪一般由采样单元、预处理单元、分析仪和数据处理单元组成。采样单元包括采样管和导气管（具备加热和保温功能）、流量控制装置和抽气泵等；预处理单元包括颗粒物过滤器、除湿装置、加热和保温装置；分析仪包括光源、检测器、样品室及控制单元等；数据处理单元包括计算机、分析软件及标准光谱等。

采用热湿法测定废气样品的仪器应配置测定废气中水分含量的检测器，无需配置除湿装置，但应当同步测定废气中水分含量。

注：热湿法是指废气不经过冷凝除水而直接测定高温湿态废气浓度的方法。

7.1.2 性能要求

7.1.2.1 样品流量控制：含控制阀及流量计的装置，采样流量波动控制应在±10%以内，采样流量误差应在±2.5%以内，具有采样流量显示功能。

7.1.2.2 采样管加热及保温温度：冷干法仪器温度控制在120℃~160℃范围内可设、可调；热湿法仪器温度控制应大于等于180℃。

7.1.2.3 颗粒物过滤器：在采样管路内和分析仪内应设置二级过滤，采样管路内过滤器应至少能过滤5μm粒径的颗粒物，分析仪内过滤器应至少能过滤2μm粒径的颗粒物。颗粒物过滤器可采用硼砂、石英棉、无碱玻璃纤维等不吸附二氧化硫的材料制造。

7.2 标准气体钢瓶

配置可调式减压阀、流量控制器及导气管。各部件材质应避免与二氧化硫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、HJ 1405等有关规定，确定采样位置及采样点，采集二氧化硫样品进行分析。

9 分析步骤

9.1 测试准备

按照仪器使用说明书连接分析仪、采样管、导气管等部分，开启仪器电源，仪器预热稳定后，按照GB/T 16157、HJ/T 397及有关技术规定的要求进行系统气密性检查。若检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格。

9.2 仪器核查

9.2.1 零点核查

仪器运行稳定后，以仪器规定的采样流量将零点气（6.2）导入分析仪，充分吹扫样品室，按照仪器使用说明书规定的步骤做零点核查。

9.2.2 量程校准和调整

以仪器规定的采样流量通入并测定二氧化硫标准气体（6.1），若示值误差满足 12.1 的要求，仪器可用；若不满足要求，需按照仪器使用说明书规定的步骤进行调整，使仪器满足测定要求。

9.3 样品测定

9.3.1 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。

9.3.2 启动抽气泵，以仪器规定的采样流量取样测定，待仪器运行稳定后开始按分钟保存测定数据，连续测定 5 min~15 min，取平均值作为一次测定值。

9.3.3 同一点位样品测定结束后，用零点气清洗采样单元、预处理单元和分析仪样品室，使仪器示值回到零点附近，再进行下一个点位的测定。

9.3.4 全部样品测定后，用零点气清洗仪器，使仪器示值回到零点附近并保持稳定，关闭电源，断开仪器各部分连接，结束测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

二氧化硫的测定结果以标准状态（273.15 K，101.325 kPa）下干基废气的质量浓度表示。

a) 测试得到干基浓度的，由体积分数转换为标准状态下的质量浓度，按照公式（1）计算。

$$\rho = 2.86 \times x \quad (1)$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中二氧化硫的质量浓度，mg/m³；

2.86——二氧化硫摩尔分数和质量浓度转换系数，g/L；

x ——干基废气中二氧化硫的摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ 。

b) 测试得到湿基浓度的，由体积分数转换为标准状态下的质量浓度，按照公式（2）计算。

$$\rho = 2.86 \times x' \times \frac{1}{1 - \varphi_{sw}} \quad (2)$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中二氧化硫的质量浓度，mg/m³；

2.86——二氧化硫摩尔分数和质量浓度转换系数，g/L；

x' ——湿基废气中二氧化硫的摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

φ_{sw} ——废气中水分含量，%。

注：干基废气是指废气经过加热冷凝除水后的废气，湿基废气是指废气不经过冷凝除水在高温下直接测量的废气。

10.2 结果表示

二氧化硫的浓度结果小于 100 mg/m³ 时，保留至整数位；二氧化硫的浓度结果大于等于 100 mg/m³ 时，保留 3 位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

7家实验室分别对浓度为 17 mg/m^3 、 86 mg/m^3 、 458 mg/m^3 、 1727 mg/m^3 的标准气体样品重复测定6次,实验室内相对标准偏差分别为 $0.88\%\sim 8.5\%$ 、 $0.40\%\sim 3.4\%$ 、 $0.12\%\sim 1.6\%$ 、 $0.04\%\sim 0.49\%$;实验室间相对标准偏差分别为 5.8% 、 2.2% 、 0.83% 、 0.38% ;重复性限分别为 2 mg/m^3 、 4 mg/m^3 、 9 mg/m^3 、 11 mg/m^3 ;再现性限分别为 3 mg/m^3 、 6 mg/m^3 、 13 mg/m^3 、 21 mg/m^3 。

7家实验室对二氧化硫平均浓度水平分别为 9.3 mg/m^3 、 21.9 mg/m^3 、 417.8 mg/m^3 、 1764 mg/m^3 的焦炉行业、火电行业和烧结行业实际样品重复测定6次,实验室内相对标准偏差分别为 $18\%\sim 42\%$ 、 $6.3\%\sim 16\%$ 、 $7.8\%\sim 18\%$ 、 $0.86\%\sim 6.5\%$;实验室间相对标准偏差分别为 24% 、 20% 、 7.8% 、 3.7% ;重复性限分别为 6.8 mg/m^3 、 6.6 mg/m^3 、 134 mg/m^3 、 190 mg/m^3 ;再现性限分别为 9.0 mg/m^3 、 13.8 mg/m^3 、 154 mg/m^3 、 253 mg/m^3 。

11.2 正确度

7家实验室分别对浓度为 17 mg/m^3 、 86 mg/m^3 、 458 mg/m^3 、 1727 mg/m^3 的标准气体样品进行6次重复测定,相对误差范围分别为 $0.83\%\sim 13\%$ 、 $0.22\%\sim 4.3\%$ 、 $0.11\%\sim 1.8\%$ 、 $0.02\%\sim 1.0\%$;相对误差最终值分别为 $4.5\%\pm 8.8\%$ 、 $2.0\%\pm 3.2\%$ 、 $0.58\%\pm 1.2\%$ 、 $0.26\%\pm 0.74\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品测定前后,应核查示值误差和系统偏差,核查结果应满足以下要求。若样品测定前不满足要求,应维护或修复仪器,直至满足要求方可测定样品;若全部样品测定后不满足要求,则样品测定结果无效。

- a) 标准气体浓度值 $>100\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 时,相对误差和相对偏差应在 $\pm 3\%$ 以内;
- b) 标准气体浓度值 $\leq 100\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 时,绝对误差和绝对偏差应在 $\pm 3\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 以内。

注:可采取包括采样管、导气管、预处理装置和分析仪在内的系统测定模式的示值误差核查代替分析仪示值误差和系统偏差的核查,检查结果应满足上述要求。

12.2 样品测定结果应处于分析仪校准量程的 $20\%\sim 100\%$ 之间,否则应重新选择量程。若样品测定结果 $<10\text{ }\mu\text{mol/mol}$,应不超过仪器校准量程且仪器校准量程应在 $10\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 左右,否则应重新选择校准量程。

12.3 仪器使用期间,每半年至少核查1次零点漂移、量程漂移,对于长期未使用的仪器(超过半年),使用前也应核查零点漂移、量程漂移。当仪器使用频次较高,或者现场监测条件较为恶劣时,应适当缩短核查周期,增加核查次数。核查结果应满足以下要求,否则应及时维护或修复仪器。

- a) 校准量程 $>100\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 时,零点漂移和量程漂移应在 $\pm 3\%$ 以内;
- b) 校准量程 $\leq 100\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 时,零点漂移和量程漂移应在 $\pm 3\text{ }\mu\text{mol/mol}$ 以内。

注:零点漂移、量程漂移核查的测定时间均应至少保持1h。

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、样品室温度等各项参数稳定，并在仪器使用说明书规定的环境温度和湿度条件下使用。

13.2 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。

13.3 测定前应检查加热系统是否正常工作，采样管和导气管是否加热到预设温度，仪器应充分预热。

13.4 如有除湿装置，连接管路宜尽可能短，测定前应确保正常运行，测定全过程应注意观察冷凝水，及时排出，防止影响测定结果。除湿装置应使除湿后气体中被测二氧化硫的损失不大于 5%。

13.5 热湿法仪器每年至少进行 1 次水分核查，或根据仪器使用频次适当增加核查次数，并根据核查结果适时进行水分校准。

13.6 应选用抗负压能力大于排气筒负压的采样系统，保证采样流量不低于仪器规定的流量下限。

13.7 测定过程中应采取必要的安全防护措施。

附录 A

(资料性附录)

样品测定前后仪器性能核查记录表

监测单位：_____ 测定地点：_____

仪器生产厂：_____ 仪器型号、编号：_____ 测试方法：_____

仪器量程 ($\mu\text{mol/mol}$, mg/m^3)：_____ 气体流量 (L/min)：_____

环境温度 ($^{\circ}\text{C}$)：_____ 环境压力 (kPa)：_____ 相对湿度 ($\text{RH}\%$)：_____

标准气体生产单位：_____ 二氧化硫标准气体编号：_____ 有效截止日期：_____

测试人员：_____ 测定时段：_____ 年 _____ 月 _____ 日 ~ _____ 年 _____ 月 _____ 日

表 A.1 示值误差测定结果记录表

浓度单位： $\mu\text{mol/mol}$

标准气体		测定前			测定后		
名称	标准值 x	测定值 x_i	平均值 \bar{x}_i	示值误差	测定值 x_i	平均值 \bar{x}_i	示值误差
SO ₂							
注 1: 测定模式: <input type="checkbox"/> 直接测定模式 <input type="checkbox"/> 系统测定模式; 注 2: 示值误差计算公式: <input type="checkbox"/> $\bar{x}_i - x$ <input type="checkbox"/> $(\bar{x}_i - x) / x \times 100\%$ 。							

表 A.2 系统偏差测定结果记录表

浓度单位: $\mu\text{mol/mol}$

标准气体		测定前				测定后					
名称	标准值 x	测定值				系统偏差	测定值				系统偏差
		x_1	\bar{x}_1	x_2	\bar{x}_2		x_1	\bar{x}_1	x_2	\bar{x}_2	
SO ₂											

注 1: 测定值 x_1 是标准气体直接导入分析仪的测定结果; 测定值 x_2 是标准气体经采样管导入分析仪的测定结果;
 注 2: 系统偏差计算公式: $\square \bar{x}_1 - \bar{x}_2$ $\square (\bar{x}_1 - \bar{x}_2) / \text{C.S.} \times 100\%$ 。C.S.为校准量程。

表 A.3 零点漂移和量程漂移测定结果记录表

浓度单位: $\mu\text{mol/mol}$

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			
名称	标准值 x			零点气测定值		零点漂移 绝对量	零点漂移 $\Delta x_1 / \text{C.S.}$	标气测定值		量程漂移 绝对量	量程漂移 $\Delta x_2 / \text{C.S.}$
				起始 ($x_{i,0}$)	最终 (x_i)	$\Delta x_1 = x_i - x_{i,0}$		起始 ($x_{j,0}$)	最终 (x_j)	$\Delta x_2 = x_j - x_{j,0}$	
SO ₂											

注 1: 起始表示样品测定前, 最终表示样品测定后。
 注 2: C.S.为校准量程。
