

团 体 标 准

T/CES XXX-XXXX

固定污染源废气 温室气体 (N₂O、CO₂、CH₄)
的测定 便携式高温非分散红外吸收法

Stationary source emission- determination of greenhouse gases (N₂O、CO₂、CH₄)-
Portable non- dispersive infrared absorption method

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中国生态文明研究与促进会 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 仪器与设备	2
8 采样与测试	3
9 计算与结果显示	4
10 精密度.....	4
11 质量保证和质量控制	5
12 注意事项	5
附录 A（规范性附录） 方法的参数及条件	6
附录 B（规范性附录） 气体的红外震动频率	7
附录 C（资料性附录） 方法的精密度	8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构与起草规则》的规定起草。

本标准规定了测定固定污染源废气温室气体（N₂O、CO₂、CH₄）的便携式高温非分散红外吸收法。

本标准为首次发布。

本标准由中国生态文明研究与促进会提出并归口。

本标准起草单位：北京乐氏联创科技有限公司、中国环境科学研究院、辽宁省生态环境监测中心、四川省生态环境监测总站、新疆维吾尔自治区生态环境监测总站、甘肃省环境监测中心站、黑龙江省生态环境监测中心、吉林省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、云南省生态环境监测中心、中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司、湖南省计量检测研究院、江苏省计量科学研究院（江苏省能源计量数据中心）、山东省计量科学研究院、内蒙古自治区生态环境低碳发展中心、内蒙古自治区计量测试研究院、苏州市计量测试院有限公司、重庆市计量质量检测研究院、深圳市计量质量检测研究院、招商新疆计量测试技术研究院有限公司、新疆八一钢铁股份有限公司、北京市丰台区生态环境监测站、北京市顺义区生态环境监测站、辽宁省沈阳生态环境监测中心、重庆市合川区生态环境监测站、重庆市北碚区生态环境局、上海大学、北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所、中国石油天然气股份有限公司重庆储运分公司、拾亿生态技术（北京）有限公司、中环测联（北京）科技有限公司、安徽省环境检测行业协会。

本标准主要起草人：孙利红、杨文、耿春梅、王静、张霄、廖翀、马超、赵玉龙、韩旭、卢查根、张政、黄云、徐炳科、任昀、刘毅、张建、赵荣、姚依国、王嫣然、刘楠、陈龙、蒋建林、包亚东、龚伟、刘亚辉、林娜、常新春、厉勇军、鞠东、李昊轩、赵全、黄飞、陈杰、韩璐蓬、梁全明、范张川、朱豪杰、肖颖、牛俊。

固定污染源废气 温室气体（N₂O、CO₂、CH₄）的测定 便携式高温非分散红外吸收法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中温室气体（N₂O、CO₂、CH₄）的便携式高温非分散红外吸收法。

本标准适用于固定污染源废气中温室气体（N₂O、CO₂、CH₄）的测定。

N₂O 和 CH₄ 的方法检出限均为 1 mg/m³，测定下限为 4 mg/m³；CO₂ 的方法检出限为 1 g/m³，测定下限为 4g/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

GB/T 32150 工业企业温室气体排放核算和报告通则

HJ 75 固定污染源烟气（SO₂、NO_x、颗粒物）排放连续监测技术规范

HJ 692 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法

HJ 870 固定污染源废气 二氧化碳的测定 非分散红外吸收法

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证和与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定污染源监测技术规范

3 术语及定义

GB/T 20000.1 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

温室气体 green house gas

大气层中自然存在的和由于人类活动产生的能够吸收和散发地球表面、大气层和云层所产生的、波长在红外光谱内辐射的气态成分。

注：本标准涉及的温室气体包括氧化亚氮（N₂O）、二氧化碳（CO₂）和甲烷（CH₄）。

3.3

校准量程 calibration span

标准气体浓度值，校准量程（以下用 C.S.）应小于或等于分析仪的满量程。

3.4 示值误差 calibration error

标准气体直接导入分析仪的测试结果与标准气体浓度之间的误差。

3.5

系统偏差 system error

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。

3.6

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。

3.7

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

通过加热伴热的方式连续抽取样品导入仪器，进入高温分析系统进行分析，在气体的红外吸收光谱中，非单元素的极性分子在中红外波段（ $2.5\sim 25\ \mu\text{m}$ ）存在分子振动能级的基频吸收谱线——特征吸收谱线。非分散红外气体分析仪的检测是基于被测气体对中红外光的特征光谱吸收。当红外线波长与被测气体的特征吸收谱线相吻合时，红外能量被吸收，红外穿过被测气体后的光强衰减满足朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律，可对目标化合物进行定量分析。

5 干扰和消除

5.1 由于气态水与目标化合物的红外吸收光谱存在交叉重叠，气态样品中的水分易对目标化合物的测量产生干扰。另外，当化合物的红外吸收光谱存在相互干扰重叠时，也会对目标化合物的测定产生干扰。应采取选用不同波段，提取特征信号计算等方法消除其干扰影响，也可采用量程范围区间内的内置分析程序多点动态矩阵补偿技术消除干扰，保证测试结果的准确性。

5.2 为防止分析过程中易冷凝损失和二次反应被测样品损失问题，分析仪从采样到分析整个过程保持加热温度不低于 180°C ，减少溶于水的化合物随除水而损失。

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

6 试剂和材料

6.1 市售有证标准气体：

甲烷、氧化亚氮、二氧化碳等以氮气为平衡气的标准气体，相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}\leq 2\%$ ($k=2$) 或采用符合 6.2 要求的装置配置所需浓度的气体。

6.2 零点气：

高纯氮气（纯度 $>99.999\%$ ），也可以使用不影响测量目标化合物的清洁空气。

6.3 防尘滤芯：

宜选用玻璃纤维材质、不锈钢、陶瓷等耐高温材料、不吸附不与目标化合物反应的材质。

6.4 配气装置：

最大输出量应 $\geq 5\text{L}/\text{min}$ 。流量计应满足：当流量小于满量程的 50% 时，流量最大允许误差绝对值应不超过满量程的 $\pm 0.5\%$ ；当流量大于等于满量程的 50% 时，流量最大允许误差绝对值应不超过设定量程的 $\pm 1\%$ 。

7 仪器与设备

7.1 系统组成

便携式高温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，仪器采用高温热湿法进行分析，温度控制 $\geq 180^{\circ}\text{C}$ ；采样单元包括采样管（含颗粒过滤器、具备加热和保温功能）、导气管、抽气泵等；预处理装置可选加热温度 $\geq 180^{\circ}\text{C}$ 恒温加热装置；分析仪由红外光源、高温测量池、检测器、滤光元件及电子控制器等构成；温度数据控制单元包括计算机、分析软件及参考光谱等。

7.2 性能要求

7.2.1 示值误差

针对 N_2O 和 CH_4 ，当校准量程 $> 60\mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 5\%$ ；校准量程 $\leq 60\mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $3\mu\text{mol/mol}$ ； CO_2 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内。

7.2.2 系统偏差

针对 N_2O 和 CH_4 ，当校准量程 $> 60\mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 5\%$ ；校准量程 $\leq 60\mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $3\mu\text{mol/mol}$ ； CO_2 相对误差在 $\pm 5\%$ 以内。

7.2.3 零点漂移

不超过 $\pm 2\%$ 。

7.2.4 量程漂移

不超过 $\pm 2\%$ 。

7.2.5 仪器的响应时间

$\leq 120\text{ s}$ 。

7.3 分析仪

针对 N_2O 、 CO_2 、 CH_4 ，光程总长度应满足本标准各目标化合物最低检出限要求；仪器所有待测气体的红外光谱区，满足涵盖其响应的选择性吸收波长。

8 采样与测试

8.1 采样点及测试频率的测定

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

8.2 气密性检查

测试前，需按照仪器使用说明书的规定正确连接分析仪、采样管、导气管、预处理装置等部分，开启仪器电源，按照 GB/T 16157 的规定进行气密性检测。如果检测不合格，应查漏和维护，直至检查合格。

8.3 仪器校准

8.3.1 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。

8.3.2 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 7.2.1 的要求，分析仪可用；否则，应按仪器使用说明书中规定的步骤进行量程校准。

8.4 样品测定

8.4.1 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。

8.4.2 启动仪器，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。

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

8.4.4 关机前，用零点气清洗分析仪，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的连接，结束测定。

8.5 显示与数据传输

数据通过蓝牙、九针串口线、网线等方式与仪器控制电脑、外置平板或是内置显示屏进行连接，并进行数据传输。

9 计算结果与表示

9.1 结果计算

9.1.1 N₂O、CH₄和 CO₂排放浓度计算

固定污染源排放废气中 N₂O、CH₄ 的浓度(mg/m³)按下式计算:

$$\rho(\text{N}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{mg/m}^3) = \frac{M}{22.4} \times C \quad (1)$$

式中:

ρ ——标准状况(273K, 101.325kPa)下温室气体目标化合物浓度, mg/m³;

C ——被测气体中目标化合物体积比浓度, $\mu\text{mol/mol}$;

M ——目标化合物摩尔质量, g/mol;

22.4——标况下 1 mol 理想气体的体积 (L/mol)

固定污染源排放废气中 CO₂ 的浓度 (g/m³) 按下式计算:

$$\rho(\text{CO}_2, \text{g/m}^3) = \frac{M}{22.4} \times \omega \quad (2)$$

式中:

ρ ——标准状况 (273K, 101.325kPa) 下温室气体目标化合物浓度, g/m³;

M ——目标化合物摩尔质量, g/mol;

22.4——标况下 1 mol 理想气体的体积 (L/mol)

ω ——仪器测得的被测废气中二氧化碳体积浓度, %。

9.2 结果表示

列出检测物质的名称和浓度值。定量测试结果 $\leq 100\text{mg/m}^3$ 时，保留至整数位； $\geq 100\text{mg/m}^3$ 时，取三位有效数字。

10 精密度

对实验室内 3 个不同品牌设备分别对 4 个浓度水平的含 N_2O 、 CO_2 、 CH_4 的单组分统一有证标准气体样品以及含 N_2O 、 CO_2 、 CH_4 的实际气体样品进行了 6 次重复测定，实验室内和设备间的相对标准偏差，以及重复性限和再现性限参见附录 C。

11 质量保证和质量控制

11.1 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偏差，应满足 7.2.1 和 7.2.2 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。

11.2 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偏差，若满足 7.2.1 和 7.2.2 的要求，可判定样品测定结果有效；否则，判定无效。

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 7.2 的要求。

11.3 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。

11.4 校准和期间核查。每半年应至少进行 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 7.2.3 和 7.2.4 的要求，否则应及时对分析系统进行维护或维修。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。

每年应对分析仪进行至少 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。

11.5 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 7.2 的各项性能要求。

12 注意事项

12.1 采样分析时，保持仪器样品室温度及其他各项参数稳定，同时确认待测采样气体的浓度、温度以及含尘量等条件是否符合要求。

12.2 若开机后发现仪器在没有通入待测样品前有待检测气体的数据，应用氮气或环境空气对检测器进行冲洗，待仪器各个待测气体归零后可进入检测状态。

12.3 样品采集前后采样管路和样品室需要用氮气清洗，尤其是监测浓度较高或具有腐蚀性的气体要进行充分的清洗。

12.4 防尘滤芯每次使用应更换，防止交叉污染。

12.5 样品采集过程中要保证电源连续稳定供电。

附 录 A
(规范性附录)
方法的参数及条件

A.1 方法的检出限和测定下限

表 A.1 中给出了 3 种目标化合物的检出限和测定下限

表A.1 方法的检出限和测定下限

组分	单位	检出限	测定下限
N ₂ O	mg/m ³	1	4
CO ₂	g/m ³	1	4
CH ₄	mg/m ³	1	4

附 录 B
(规范性附录)
气体的红外特征振动频率

B.1 气体的红外特征振动频率

表 B.1 中给出了 3 种温室气体的红外特征振动频率

表B.1 气体的红外特征振动频率

化合物	红外特征吸收频率 (cm^{-1})
N_2O	1200~1350;2000~2300;2400~2600
CO_2	2363,2339
CH_4	2843~3000

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度

C.1 方法的精密度

表 C.1 分别给出了 3 种温室气体的方法精密度

表C.1 方法精密度

化合物	样品浓度 (mg/m ³ CO ₂ : %)	比对设备数 量 (个)	实验室内相 对标准偏差 (%)	设备间相对 标准偏差 (%)	重复性 r (mg/m ³)	再现性 R (mg/m ³)
N ₂ O	59.87	3	0.80~1.04	0.19	1.99	3.96
	198.87		0.17~0.59	0.08	2.73	4.62
	298.55		0.42~0.49	0.08	3.23	5.04
	599.33		0.14~0.22	0.04	2.92	4.78
CH ₄	59.87	3	0.81~1.62	0.49	2.54	4.50
	198.87		0.42~0.71	0.45	3.03	4.90
	298.55		0.60~0.70	0.03	3.94	5.56
	599.33		0.21~0.30	0.05	3.58	5.30
CO ₂	9.98	3	2.40~3.27	0.75	1.53	3.66
	19.89		2.15~3.09	0.66	1.99	4.05
	29.15		2.45~3.54	0.86	2.63	4.66
	39.18		1.21~2.12	0.41	2.36	4.34

注：CO₂ 样品气体浓度单位为 vol%，其他样品气体浓度为 mg/m³。