

# DB42

## 湖北省地方标准

DB42/T551—2009

### 固定污染源排气中二氧化硫、氮氧化物 连续监测—差分光学吸收光谱法

Stationary source emissions of sulfur dioxide and nitrogen oxide  
continuous monitoring—differential optical absorption spectroscopy

地方标准信息服务平台

2009-07-14 发布

2009-08-01 实施

湖北省质量技术监督局发布

## 目 次

前 言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语 .....	1
4 测量原理 .....	2
5 系统组成 .....	3
6 安装和测量方法 .....	4
7 仪器调试检验、校准 .....	5
8 结果报告表述 .....	7
附录 A（资料性附录） .....	8
附录 B（资料性附录） .....	9
附录 C（资料性附录） .....	10
附录 D（资料性附录） .....	11

地方标准信息服务平台

## 前 言

本标准的附录A、附录B、附录C、附录D为资料性附录。

本标准由湖北省环境监测中心站提出。

本标准起草单位：湖北省环境监测中心站、聚光科技（杭州）有限公司、湖北盘古环保工程技术有限公司。

本标准主要起草人：田一平、李亮、罗军、李秀东、全继宏、王国贵、罗四国、曾强、徐荣华。

地方标准信息服务平台

# 固定污染源排气中二氧化硫、氮氧化物 连续监测—差分光学吸收光谱法

## 1 范围

本标准规定了差分光学吸收光谱法连续监测固定污染源排气中二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的测量原理、系统组成、测量方法、设备安装调试、主要技术指标以及连续监测的技术要求。

本标准适用于固定污染源排气中二氧化硫(SO<sub>2</sub>)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)排放浓度和排放总量的连续监测。利用差分光学吸收光谱法对固定污染源排气中其它污染物的连续在线监测亦可参照使用。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

- GB 4915—2004 水泥厂大气污染物排放标准
- GB 9078—1996 工业炉窑大气污染物排放标准
- GB 13223—2003 火电厂大气污染物排放标准
- GB 13271—2001 锅炉大气污染物排放标准
- GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准
- GB 18484—2001 危险废物焚烧污染控制标准
- GB 18485—2001 生活垃圾焚烧污染控制标准
- 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/T 75 固定污染源烟气排放连续监测技术规范
- HJ/T 76 固定污染源排放烟气连续监测系统技术要求及检测方法
- 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)

## 3 术语

下列术语和定义适用于本标准。

### 3.1

**差分光学吸收光谱法** differential optical absorption spectroscopy

指利用待测气体分子的窄带吸收特性来鉴别气体分子，并根据窄带吸收强度反演出气体分子浓度的一种技术。

### 3.2

**排气固定污染源** exhaust stationary source

指以固体、液体和气体为燃料或原料的工业或民用锅(窑)炉在生产和生活中，向大气环境排放气态污染物的固定装置。

### 3.3

**排气连续监测** exhaust continuous monitoring

指对固定污染源排放的气态污染物浓度和排放率进行连续地、实时地跟踪测定，每小时的测定时间不得低于45min。

3.4

排气连续监测系统 exhaust continuous monitoring system

指通过对某一固定污染源现场直接测量烟气中污染物的浓度，同时测量烟气温度、压力、流速、含氧量、烟气流量等参数，并送至数据采集和处理单元计算出烟气污染物的排放浓度、排放速率、排放总量，由计算机显示和打印各个参数、图表并通过数据传输系统上传至数据终端的在线自动连续监测的设备。本标准所指的排气连续监测系统由排气组分监测子系统(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等)、相关排气参数监测子系统(温度、动压、静压、流速、含氧量等)、数据采集处理系统以及数据通讯系统等组成。

3.5

参比方法 reference method

指国家或行业发布的标准方法。

4 测量原理

光束穿过长度为L的被测气体时，由于气体对光的吸收作用，光能量将发生衰减。被测气体在波长λ处对光强的吸收，可用Beer-Lambert关系表述：

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\{-L[\sum_{i=1}^m \sigma_i(\lambda)C_i + \varepsilon(\lambda)]\} \dots\dots\dots (1)$$

- 式中：
- $I(\lambda)$ ——出射光在波长λ处相对强度；
  - $I_0(\lambda)$ ——入射光在波长λ处相对强度；
  - L——光程；
  - $C_i$ ——第i种气体浓度；
  - $\sigma_i(\lambda)$ ——第i种气体的吸收系数；
  - $\varepsilon(\lambda)$ ——粒子散射等因素导致的消光系数。

由式(1)可见，普通的算法无法区分光衰减是气体吸收引起的，还是粒子散射等非吸收引起的。

而差分吸收光谱法是将气体的吸收分解为两部分：其中 $\sigma_{i,r}(\lambda)$ 是随波长快变化的部分， $\sigma_{i,s}(\lambda)$ 是随波长慢变化的部分。仪器的光源起伏、光学元件透过率变化、探测器光谱响应变化引起的光谱变化和光路中干扰物散射(如粉尘干扰)引起的光谱变化均为缓慢变化光谱，而污染物的吸收光谱为快速变化光谱，从而使差分吸收光谱算法在抗漂移和抗干扰能力方面优势明显，有效克服恶劣环境造成的影响，尤其适合无人值守下的连续监测应用。差分吸收光谱法吸收分解图见图1。

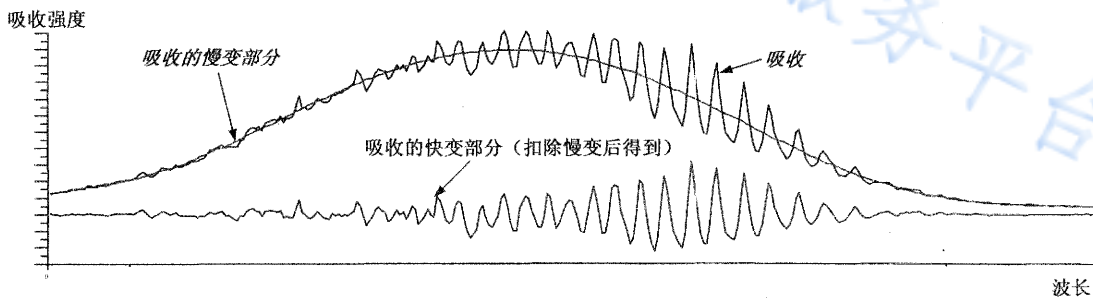


图1 差分吸收光谱法吸收分解图

## 5 系统组成

排气污染物浓度测量系统由预处理单元、分析单元和参数测量单元组成。其中预处理单元由采样探头、取样部件和伴热装置组成，分析单元由差分吸收光学光谱分析仪（检测主机、校准装置）、数据处理与传输单元组成；排气参数测量子系统由温度、压力、流速、湿度测量单元组成。

### 5.1 预处理单元

#### 5.1.1 全加热未除湿完全抽取式采样

将经过粗滤、加热、保温、细滤的烟气送入检测部件中进行分析，保证所有流经样气的管路和部件不低于120℃，以防止烟气中水或碳氢化合物冷凝造成被测污染物浓度的变化。

#### 5.1.2 取样部件

探头：材质应能承受300~400℃温度的不锈钢或陶瓷材料。

探头滤芯：用在探头中，便于反吹除去聚集在滤芯上的颗粒物。

采样管线：聚四氟乙烯或既不吸附又不与测定气体反应的其他材料。

### 5.2 分析单元：

#### 5.2.1 差分吸收光学光谱分析仪

差分吸收光学光谱分析仪主要包括光源、形成光程的光学系统和检测系统等。

5.2.1.1 光源：光源要求光强 $I_0(\lambda)$ 随波长缓慢变化。对光源的选择依据是光谱强度和波长区间。光源为氙灯、氦灯。

5.2.1.2 形成光程的光学系统：光源到光谱仪的光路中配备样气进出的测量室，光程选择依据是透光量与气体吸收截面。

5.2.1.3 检测系统：检测系统通常由高分辨率的光谱仪、数据采集装置与处理单元构成。结构图见图2所示。

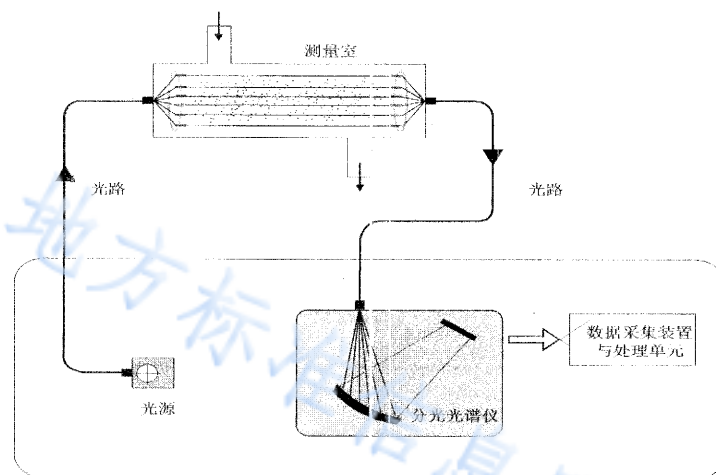


图2 检测系统结构图

#### 5.2.2 校准装置

具有手动和自动校准功能，可校准零点漂移、量程漂移和计算示值误差。

#### 5.2.3 校准气体

——零气：零气中二氧化硫（SO<sub>2</sub>）和氮氧化物（NO<sub>x</sub>）含量应不超过0.5 μg/m<sup>3</sup>。

——标准气体：不确定度不超过±2%在有效期内的国家标准气体。其中低浓度标准气体为20~30%满量程值；中浓度标准气体为50~60%满量程值；高浓度标准气体为80~100%满量程值。

### 5.3 数据采集、处理和传输系统

实时采集监测数据并进行统计处理、保存和传输。可实时监测在线数据、生成曲线和图谱以及各种数据报表（班、日、月、季和年报表）；可通过远程通讯实时监控污染物的排放状况，也可通过本地或远程通讯进行系统参数诊断或设置；系统应有污染物浓度和总量排污超标自动报警和自动记录功能。

## 6 安装和测量方法

### 6.1 安装和测定位置要求

#### 6.1.1 一般要求

6.1.1.1 取样点位于气态污染物混合均匀的位置，该处测得的气态污染物浓度和排放量能代表固定污染源的排放。在不影响参比方法取样前提下，尽可能靠近参比方法取样孔，便于本方法与手工比对监测结果的同一与可比。其他要求执行 HJ/T76 和 GB/T16157。

6.1.1.2 安装位置应易于接近，有足够的空间，便于日常维护、清洁探头和更换部件等。

#### 6.1.2 安装位置

6.1.2.1 应设置在主烟道或管道上，其上游应有不小于四倍烟道或管道直径的直管段。

6.1.2.2 离烟气排口或下游不小于两倍烟道或管道直径的直管段。

#### 6.1.3 测定位置

应符合离烟（管）道内壁距离不小于1m或尽可能接近烟（管）道中心区。

### 6.2 气态污染物测定

#### 6.2.1 系统校准

校准前检查系统连接与气路密闭性，校准气体由标准气瓶或配气装置提供。按表1所列校准系列进行校准，№. 5对应的浓度值为满量程气体浓度值。其标准气体浓度的扩展不确定度应不大于2% (k=3)。校准时依次将№. 1、№. 2、№. 3、№. 4、№. 5校准气体通入分析测量室，待显示稳定后，记录测试值。

表1 校准气体的浓度系列表

校准序列号	№. 1	№. 2	№. 3	№. 4	№. 5
待测组分相对浓度	零气	低量程气	中量程气	高量程气	满量程气
注：校准气的流量和压力应该符合产品的规定。					

#### 6.2.2 测量方法

##### 6.2.2.1 测量时间的要求

对排放的气态污染物（包括烟气参数）进行连续地、实时地跟踪测定，应能每分钟更新测量实时数据。

##### 6.2.2.2 排气参数的测量方法

排气参数（温度、压力、流速、湿度和含氧量）的测量执行HJ/T75、HJ/T76。

##### 6.2.2.3 气态污染物的测量方法

仪器通电后，待采样探头、伴热装置和取样部件分别预热达到设置的温度后，取样部分进行取样，差分吸收光学光谱分析仪进行测量，测量结果通过数据传输上传至数据处理与传输单元。

### 6.3 主要技术指标

气态污染物连续监测系统主要技术指标要求：

——测量范围：二氧化硫（SO<sub>2</sub>）1~5000μmol/mol（可根据现场使用工况调节）；氮氧化物（NO<sub>x</sub>）1~5000μmol/mol（可根据现场使用工况调节）

——线性误差：≤±1%F.S.

——零点漂移：≤±1%F.S.

——量程漂移：≤±1%F.S.

——准确度：排放浓度≤50μmol/mol时，绝对误差≤15μmol/mol；排放浓度<250μmol/mol时，绝对误差≤20μmol/mol；排放浓度>250μmol/mol时，相对准确度≤10%

——响应时间： $\leq 30\text{s}$

——环境温度： $-20\sim+45\text{°C}$

——最大烟气温度： $260\text{°C}$

排气监测子系统主要技术指标执行HJ/T75和HJ/T76。

#### 6.4 质量保证和质量控制

执行HJ/T75、HJ/T76、HJ/T373的规定。

### 7 仪器调试检验、校准

#### 7.1 一般要求

7.1.1 现场按仪器出厂说明书的要求完成安装、初调后，仪器连续运行时间不得小于168小时。仪器连续运行168小时后，可进入调试检测阶段，调试检测周期为72小时，在调试检测期间，不允许计划外的检修和调试仪器。

7.1.2 如果因仪器故障等原因造成调试检测中断，在上述因素恢复正常后，应重新开始为期72小时的调试检测。系统恢复正常后，重新开始168小时的运行调试。

#### 7.2 仪器调试检测技术指标要求

仪器调试检测技术指标限值要求见表2。

表1 仪器调试检测技术指标限值要求

二氧化硫 (SO <sub>2</sub> ) 氮氧化物 (NO <sub>x</sub> )	检测 期间	零点漂移	$\leq \pm 1.0\% \text{F.S.}$
		量程漂移	$\leq \pm 1.0\% \text{F.S.}$
		线性误差	$\leq \pm 1\% \text{F.S.}$
		响应时间	$\leq 30\text{s}$
		准确度	排放浓度 $\leq 50 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差 $\leq 15 \mu\text{mol/mol}$ 排放浓度 $< 250 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差 $\leq 20 \mu\text{mol/mol}$ 排放浓度 $> 250 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对准确度 $\leq 10\%$
注：F.S.为满量程的英文缩写 线性误差的计算取三种浓度误差的最大值			

#### 7.3 仪器调试检测方法

##### 7.3.1 零点漂移、量程漂移指标调试检测

7.3.1.1 零点漂移：仪器通入零气，校准仪器至零点，记录 $Z_0$ 。24h后，再通入零气，待读数稳定后记录零点读数 $Z_i$ ，按调零键，仪器调零，连续操作3天，按式(2)、式(3)计算零点漂移 $Z_d$ 。

$$\Delta Z = Z_i - Z_0 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$Z_d = \Delta Z_{\max} / R \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中： $Z_0$ —零点读数初始值；

$Z_i$ —第*i*次零点读数值；

$Z_d$ —零点漂移；

$\Delta Z$ —零点漂移绝对误差；

$\Delta Z_{\max}$ —零点漂移绝对误差最大值；

R—仪器满量程值。

7.3.1.2 量程漂移：仪器通入50~100%满量程标准气体，待仪器读数稳定后，记录 $S_0$ 。24h后，再通入同一标准气体，待读数稳定后记录标准气体读数 $S_i$ ，按校准键，校准仪器。连续操作3天，按式(4)、式(5)计算量程漂移 $S_d$ 。

$$\Delta S = S_i - S_0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$S_d = \Delta S_{\max} / R \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中： $S_0$ —跨度读数初始值；



- $S_i$ —第  $i$  次跨度读数值;
- $S_d$ —跨度漂移;
- $\Delta S$ —跨度漂移绝对误差;
- $\Delta S_{\max}$ —跨度漂移绝对误差最大值。

7.3.2 线性误差指标调试检测

- 仪器通入零气, 调节仪器零点。
- 对仪器进行校准, 以中浓度标准气体作为校准气体, 通入校准气体, 使仪器显示值与标准气体浓度值一致。
- 仪器经校准后, 分别通入低浓度标准气体和高浓度标准气体, 待示值稳定后读取测定结果。
- 零气和每种标准气体交替使用, 重复测定 3 次, 取平均值。按式 (6) 计算线性误差:

$$L_{oi} = (C_{di} - C_{si}) / C_{si} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

- 式中:  $L_{oi}$ —线性误差;
- $C_{di}$ —测定标准气体浓度平均值;
- $C_{si}$ —标准气体浓度值;
- $i$ —第  $i$  种浓度的标准气体。

7.3.3 响应时间指标调试检测

仪器通入中浓度标准气体, 用秒表测定仪器显示值从起始达到终点值 90% 的时间, 取平均值作为响应时间。

7.3.4 准确度指标调试检测

仪器与参比方法同步测定, 由数据采集器每分钟记录 1 个累积平均值, 连续记录至参比方法测试结束, 取与参比方法同时间区间值的平均值。

取参比方法与被测仪器同时间区间测定值组合一个数据对, 确保参比方法与被测仪器测量值在同一条件下 (温度、压力、湿度和含氧量), 每天获取 9 个以上数据对, 连续进行 3 天。按式 (7) 计算相对准确度。

$$RA = \frac{|d| + |cc|}{RM} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

- 式中:  $RA$ —相对准确度。

$$\overline{RM} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n RM_i \dots\dots\dots (8)$$

- 式中:  $n$ —数据对的个数;
- $RM_i$ —第  $i$  个数据对中的参比方法测定值。

$$\overline{d}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \dots\dots\dots (9)$$

$$d_i = RM_i - DOAS_i \dots\dots\dots (10)$$

- 式中:  $d_i$ —每个数据对之差;
- $DOAS_i$ —第  $i$  个数据对中的本方法测定值。

注: 在计算数据对差的和时, 保留差值的正、负号

其中: 置信系数 ( $cc$ ) 由  $t$  表查得的统计值和数据对差的标准偏差表示:

$$cc = \pm t_{f, 0.95} \frac{S_d}{\sqrt{n}} \dots\dots\dots (11)$$

式中： $t_{f,0.95}$ —由t表查得， $f=n-1$ （t值表见附录A）；

$S_d$ —参比方法与CEMS法测定值数据对的差的标准偏差。

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - \bar{d}_i)^2}{n-1}} \dots\dots\dots (12)$$

式中： $S_d$ —参比方法与CEMS测定值数据对的差的标准偏差。

#### 7.4 仪器校准

测定期间仪器的校准或校验应满足以下要求：

- 每7天至少自动校准一次仪器的零点和量程，此期间的零点和量程漂移应符合6.3条要求；
- 每3个月至少进行一次全系统的校准，要求零气和标准气体与样品气体通过的路径一致，进行零点和量程、线性误差和响应时间的检测，其指标应符合6.3条的要求；
- 每6个月至少进行一次相对准确度测试，相对准确度应符合本标准6.3

### 8 结果报告表述

#### 8.1 结果计算

烟气参数、气态污染物的计算执行HJ/T75、HJ/T76标准。

#### 8.2 结果报告

结果报告格式参见附录B、附录C、附录D。

地方标准信息服务平台

## 附录 A

(资料性附录)

计算置信区间和允许区间参数表

$f$	$t_f$	$v_f$	$n'$	$u_{n'}(75)$
7	2.365	1.7972	7	1.233
8	2.306	1.7110	8	1.233
9	2.262	1.6452	9	1.214
10	2.228	1.5931	10	1.208
11	2.201	1.5506	11	1.203
12	2.179	1.5153	12	1.199
13	2.160	1.4854	13	1.195
14	2.145	1.4597	14	1.192
15	2.131	1.4373	15	1.189
16	2.120	1.4176	16	1.187
17	2.110	1.4001	17	1.185
18	2.101	1.3845	18	1.183
19	2.093	1.3704	19	1.181
20	2.086	1.3576	20	1.179
21	2.080	1.3460	21	1.178
22	2.074	1.3353	22	1.177
23	2.069	1.3255	23	1.175
24	2.064	1.3165	24	1.174
25	2.060	1.3081	25	1.173
30	2.042	1.2737	30	1.170
35	2.030	1.2482	35	1.167
40	2.021	1.2284	40	1.165
45	2.014	1.2125	45	1.163
50	2.009	1.1993	50	1.162

## 附录 B

(资料性附录)

烟气排放连续监测小时平均值日报表

排放源名称: \_\_\_\_\_

排放源编号: \_\_\_\_\_

监测日期: \_\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日

时间	颗粒物			SO <sub>2</sub>			NO <sub>x</sub>			流量 m <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> %	温度 v	水分 含量 %	负荷 %	备注
	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	kg/h	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	kg/h	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	kg/h						
00-01															
01-02															
02-03															
03-04															
04-05															
05-06															
06-07															
07-08															
08-09															
09-10															
10-11															
11-12															
12-13															
13-14															
14-15															
15-16															
16-17															
17-18															
18-19															
19-20															
20-21															
21-22															
22-23															
23-24															
平均值															
最大值															
最小值															
样本数															
日排放量 总量(t)															

烟气日排放总量单位:  $\times 10^4 \text{m}^3/\text{日}$ 。

附录 C

(资料性附录)

烟气排放连续监测日平均值月报表

排放源名称: \_\_\_\_\_

排放源编号: \_\_\_\_\_ 监测月份: \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月

日期	颗粒物			SO <sub>2</sub>			NO <sub>x</sub>			流量 ×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /d	O <sub>2</sub> %	温度 ℃	水分 含量 %	负荷 %	备注
	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	t/d	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	t/d	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	t/d						
1日															
2日															
3日															
4日															
5日															
6日															
7日															
8日															
9日															
10日															
11日															
12日															
13日															
14日															
15日															
16日															
17日															
18日															
19日															
20日															
21日															
22日															
23日															
24日															
25日															
26日															
27日															
28日															
29日															
30日															
31日															
平均值															
最大值															
最小值															
样本数															
月排放 总量 (t)	—			—			—							—	

烟气月排放总量单位: ×10<sup>4</sup>m<sup>3</sup>/月。

上报单位(盖章): \_\_\_\_\_ 负责人: \_\_\_\_\_ 报告人: \_\_\_\_\_ 报告日期: \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日

## 附录 D

(资料性附录)

## 烟气排放连续监测月平均值年报表

排放源名称: \_\_\_\_\_

排放源编号: \_\_\_\_\_ 监测年份: \_\_\_\_\_ 年

时间	颗粒物			SO <sub>2</sub>			NO <sub>x</sub>			流量 ×10 <sup>4</sup> m <sup>3</sup> /m	O <sub>2</sub> %	温度 ℃	水分 含量 %	负荷 %	备注
	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	t/m	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	t/m	mg/m <sup>3</sup>	折算 mg/m <sup>3</sup>	t/m						
1月															
2月															
3月															
4月															
5月															
6月															
7月															
8月															
9月															
10月															
11月															
12月															
平均值															
最大值															
最小值															
样本数															
年排放 总量 (t)	—			—			—						—		

烟气年排放总量单位: ×10<sup>4</sup>m<sup>3</sup>/年。

上报单位(盖章): \_\_\_\_\_ 单位负责人: \_\_\_\_\_ 报告人: \_\_\_\_\_ 报告日期: \_\_\_\_\_ 年 月 日