

便携式烟气预处理器校准规范

编制说明

上海市计量测试研究院

上海市环境监测中心

中国环境监测总站

2021年10月

《便携式烟气预处理器校准规范》编制说明

一、任务来源

根据《全国生态环境监管专用计量测试技术委员会（MTC41）关于2021年国家计量技术规范制修订计划的通知》要求，《便携式烟气预处理器校准规范》制定的项目列入2021年计划，归口单位为全国生态环境监管专用计量测试技术委员会。起草单位为上海市计量测试研究院、上海市环境监测中心、中国环境监测总站，参与起草单位为青岛崂应环境科技有限公司、南京埃森环境技术股份有限公司。

二、编制规范的目的和意义

便携式烟气预处理器是生态环境监测专用仪器设备，是用于生态环境固定污染源废气现场监测必备的设备，为了减少烟气中的污染物（如二氧化硫、氮氧化物等）溶解于水中造成的损失，同时避免水分对分析仪器测量产生干扰等，需通过便携式烟气预处理器对现场监测过程中抽取的废气进行加热保温和冷凝除湿后将干烟气通入分析仪进行分析，从而最大程度还原烟气中污染物的真实浓度。随着国家对固定污染源超低排放改造的实施，废气排放呈现出“两低一高”的特点，即烟气温度高、污染物浓度低和湿度较高的特点，这些都对污染物的监测带来了极大的挑战。

便携式烟气预处理器不是严格意义上的计量器具，是保证计量器具（分析仪）准确性的关键部分，目前我国已经有近十家企业自主开发、生产了十几个不同型号的便携式烟气预处理器，但由于缺少对便携式烟气预处理器的计量校准方法，使得便携式烟气预处理的性能参差不齐，严重影响了气态污染物监测结果的准确性和代表性。为保证便携式烟气预处理器技术指标判定的统一，正确引导企业研发生产符合要求的烟气预处理器，提高气态污染物的监测结果的质量，为环境管理和环境监测服务，急需制定相应的校准规范。

便携式烟气预处理器校准规范制定完成后，可以从量值源头保障监测数据的准确，规范现有各类便携式烟气预处理器的技术要求，保障生态环境执法监测、企业自行监测等重点监测数据的量值统一。

三、国内外相关法规研究

便携式烟气预处理涉及的国内外相关标准如表1所示。

表 1 国内外相关标准

序号	标准名称	技术要求
1	USEPA Method 7E—Determination of Nitrogen Oxides emissions from stationary Sources (instrumental analyzer procedure)	目标化合物损失率<5%
2	GB/T 16157-1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法	1) 污染物损失率≤5%； 2) 取样管加热温度 120℃~160℃。
3	HJ/T 46-1999 定电位电解法二氧化硫测定技术条件	污染物损失率≤5%
4	HJ 629-2011 固定污染源废气二氧化硫的测定 非分散红外吸收法	1) 露点温度<5℃； 2) 二氧化硫损失率≤5%； 3) 取样管加热温度>120℃。
5	HJ 1045-2019 固定污染源烟气(二氧化硫和氮氧化物)便携式紫外吸收法测量仪器技术要求及检测方法	1)设备出口烟气露点温度应≤4℃； 2)取样管加热温度>120℃； 3)脱水率 湿度在(5%~10%)时,脱水率≥85%； 湿度在(10%~15%)时,脱水率≥90%； 湿度>15%时,脱水率≥95%。 4) SO ₂ 丢失率 浓度≥250μmol/mol, 丢失率≤5%， 浓度在(50~250) μmol/mol, 丢失率≤8% 浓度<50μmol/mol, 丢失率≤5μmol/mol。

由上述标准可以看出，对于烟气预处理的技术要求经历了逐步细化和完善的过程，目前主要以取样管加热温度、制冷装置冷凝温度、露点温度、水分脱水率和目标化合物丢失率为主要参数指标。

四、便携式烟气预处理器工作原理

便携式烟气预处理器根据除湿原理不同，分为烟气冷却除湿法和 Nafion 干燥法。

烟气冷却除湿一般分为压缩机制冷和电子制冷 2 种方式，由于便携式烟气预处理器要求便携的局限性，基本上采用的都是电子制冷器，即半导体制冷器。电子制冷器通过

改变电流的大小即可控制制冷温度，因此电子制冷器具有容易控温、无机械转动部件、无工作噪声、无制冷剂的腐蚀和污染、可小型化等特点。

将电子制冷器的冷端与圆柱形薄壁热交换器外罩紧密接触，通过制冷器降低热交换器外壳的温度至设定值，烟气流经热交换器时被迅速降温，烟气中的水蒸气即被冷凝析出于热交换器的内壁上，并从内壁滑落，通过蠕动泵从排水口排出，从而达到“除湿”的目的。电子制冷器除湿后烟气的极限露点约为 2~5 °C。

Nafion 管为烟气 Nafion 干燥法的核心部件。Nafion 管的干燥原理完全不同于多微孔膜材料，没有物理意义上的小孔，且不会基于气体分子的大小来迁移气体。相反，Nafion 管中气体的迁移以其对磺酸基的化学亲和力为基础。由于磺酸基具有很高的亲水性，所以 Nafion 管壁吸收的气态水分子，会从一个磺酸基向另一个磺酸基传递，直至到达另一侧的管壁，然后被干燥的反吹气带走。反吹气由空气干燥管抽取环境空气进行干燥制得。




因此，Nafion 管除湿的驱动力是管内外的湿度差。只要管内外湿度差存在，水分子的迁移就可以进行，因此 Nafion 的“除湿”过程，没有任何机械传动，无能量耗损，具有除湿反应快速等特点。Nafion 管除湿后烟气的露点突破了电子制冷器的极限，到达 0 °C 乃至 -15 °C。

便携式 Nafion 干燥预处理器可以处理含水量 40% 左右的烟气，至出口露点约 -5~0 °C，除湿率约为 98%~99%，并且受外部环境温度影响较小，尤其适用于“高湿低硫”烟气的监测。尽管 Nafion 便携式预处理器的除湿性能优于冷凝便携式预处理器，但是 Nafion 材质的特性对其使用还有着些许限制。当 Nafion 管内附着大量颗粒污染物或油类聚集时，将导致除湿性能的急速衰减；虽然 Nafion 可以快速地迁移水分子，但是对于液态水却无法迅速排出从而造成 SO₂ 组分丢失；此外，氨气会导致 Nafion 管不可逆的破坏，因此 Nafion 管无法使用在氨法脱硫场合。

五、国内生产厂家设备调研

国内外便携式烟气预处理器设备情况如表 2 所示。

厂家	型号名称	工作原理	是否有动力	技术指标	照片
青岛精诚仪器仪表有限公司	JH-3602 烟气预处理器	半导体+Nafion	有 最大流量 2.5L/min	加热温度：默认 140℃， ±1℃； 制冷温度：0℃，±1℃； 出口露点：≤4℃	
青岛环控设备有限公司	GHK 1052 便携式烟气预处理系统	压缩机制冷	有 最大流量 1.5L/min	加热温度：默认 120℃， ±2℃； 制冷温度：2℃，±2℃； 出口露点：≤4℃	
美国博纯有限责任公司	GASS-35 便携式烟气分析预处理系统	Nafion 干燥管	有 最大流量 1.5L/min	加热温度：150℃~180℃； 出口露点：≤5℃	

厂家	型号名称	工作原理	是否有动力	技术指标	照片
青岛崂应环境科技有限公司	崂应 1030 型烟气预处理系统	半导体制冷	有 最大流量 2.5L/min	加热温度：默认 130℃， 80℃~180℃； 制冷温度：（0~9）℃，默认 2℃； 出口露点：≤5℃	
	崂应 1032 型烟气预处理系统	半导体制冷	无	加热温度：默认 130℃， 80℃~180℃； 制冷温度：（0~9）℃，默认 2℃； 出口露点：≤5℃	
南京埃森环境技术股份有限公司	便携式预处理箱 PCS-C	半导体制冷	有 流量范围 0.17~1.7L/min	制冷温度：默认 5℃ 出口露点：≤5℃ 温度波动范围：2±0.5℃	
青岛众瑞智能仪器股份有限公司	ZR-D05C 烟气预处理器	膜式干燥管	有 最大流量 4L/min	/	

厂家	型号名称	工作原理	是否有动力	技术指标	照片
青岛众瑞智能仪器股份有限公司	ZR-D05BT 型烟气预处理器	半导体制冷	/	出口露点温度：4℃	
青岛明华电子仪器有限公司	MH 3010 型烟气预处理器	半导体制冷	/	加热温度：100℃~200℃； 制冷温度：（2~10）℃； 脱水效率：≥90%。	
	MH 3010-N 型便携式烟气预处理器	膜式干燥管	有 最大流量 1.3L/min	加热温度：120℃~160℃； 露点温度：<5℃ 目标气体损失率： NO ₂ 、SO ₂ <2% NO、CO、CO ₂ 、O ₂ <1%	

通过对国内外便携式烟气预处理器调研发现，绝大部分产品的性能指标集中在加热温度、制冷温度、出口露点温度，部分产品还列出了脱水效率和目标气体损失率。另外，半导体制冷原理的便携式烟气预处理器均没有安装露点温度传感器，在技术指标中也只列了出口露点温度范围（<4℃或<5℃）。

六、校准规范编写依据

GB/T 16157-1996 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 46-1999 定电位电解法二氧化硫测定技术条件

HJ 629-2011 固定污染源废气二氧化硫的测定 非分散红外吸收法

HJ 1045-2019 固定污染源烟气（二氧化硫和氮氧化物）便携式紫外吸收法测量仪器技术要求及检测方法

JF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

七、规范制订的主要里程碑节点

根据任务要求，制定了规范的里程碑节点，如表 3 所示。

表 3 规范制订的里程碑节点

时间节点	进度安排
2021.8-2021.10	项目立项，国内外相关标准和产品调研
2021.10-2021.11	召开开题论证会议，制定验证方案
2021.11-2022.3	开展产品验证试验
2022.3-2022.6	整理试验数据，编写标准文本和编制说明
2022.6-2022.8	标准公开征求意见
2022.9-2022.11	召开标准审查会议
2022.12	形成报批稿

八、规范的主要内容及技术关键

1 范围

本规范适用于固定污染源烟气采集或分析使用的便携式烟气预处理器的校准。

2 计量特性

2.1 加热温度示值误差

固定污染源烟气采集或分析时，通常采取抽取方法，将烟气抽取到吸收瓶或分析仪，为了避免气态污染物在传输过程中因冷凝造成损失，烟气预处理器采样管部分需要加热处理。不同标准对采样管加热要求如表 4 所示。

表 4 采样管加热温度要求

标准编号	加热温度范围要求	加热精度要求
GB/T 16157	120℃~160℃	/
HJ/T 46	120℃~160℃	/
HJ/T 47	130℃±10℃、150℃±10℃	/

HJ 57	120℃~160℃	/
HJ 629	>120℃	/
HJ 732	120℃（±5℃）	/

由表 4 可以看出，现有环境监测标准中对取样管加热温度没有明确精度要求，只要满足 120℃~160℃范围即可，但是作为预处理的技术参数，必须有明确的计量性能要求，结合各生产厂家出厂检验要求统计，初步将加热温度示值误差精度要求不超过±5℃。校准的加热温度为预处理器出厂默认的加热温度。

2.2 制冷温度示值误差

对于冷却除湿法预处理器，主要依靠半导体制冷使烟气冷凝脱水，其制冷温度直接影响制冷效果和脱水效率，通常各厂家出厂默认制冷温度在 2℃，且在显示单元进行显示，理应对制冷温度的准确性进行明确要求。由于制冷腔式结构复杂，无法将精密数字式温度计插入到制冷腔内，测量温度点与制冷温度传感器不在同一位置，造成测量结果存在较大偏差。因考虑制冷的最终目的是使出口露点温度达到要求，因此本规范中不再对制冷温度进行性能要求。

2.3 露点温度示值误差

露点温度直接反映了预处理器脱水效果，是预处理器核心参数指标，由表 1 国内外标准调研情况来看，只是对预处理出口露点温度范围做了要求（如露点温度<4℃或<5℃等），未规定露点温度的精度。通过对现有的预处理设备调研发现，对于冷却除湿法的预处理均没有露点温度传感器，不显示露点温度。而 Nafion 干燥法预处理均有露点温度显示。露点温度作为中间量，为了增加本规范的适用性，本规范对露点温度不再单独要求，只对最终参数除湿效率评价。

2.4 除湿效率

除湿效率是评价预处理器性能的主要参数，直接影响分析单元的准确性，但预处理本身没有测量除湿效率的功能，需要借助外部设备进行测试，因此校准规范对湿度发生装置和湿度测量设备进行明确要求，在此基础上，对预处理器的除湿效率进行评价。

预处理器分为有动力源和无动力源两种情况，在进行露点温度示值误差测量时，对于无动力源的预处理器需要外接带流量显示的抽气泵，目前烟气分析采样流量一般为 1.0L/min，因此在露点温度示值误差校准时，采样流量控制在 1.0L/min。

目前根据污染物处理工艺不同，工况湿度也各不相同，大部分工况湿度在 25% 以下，因此，表征除湿效率选择了 8%、14% 和 20% 附近的三个湿度点，基本能满足绝大多数工

况条件。对 5 个厂家的 9 种预处理器进行了除湿效率的测试，测试结果如表 5、表 6 和表 7 所示。通过测试数据发现，对于 8% 和 14% 两种湿度下，半导体制冷、压缩机制冷和 Nafion 管基本都能满足要求。当湿度为 20% 时，Nafion 管的除湿效果明显优于半导体制冷和压缩机制冷。

表 5 湿度 8% 时除湿效率

厂家名称	产品型号	原理	除湿效率	校准规范要求 除湿效率	合格率
青岛崂应	1030	半导体制冷	89.76%	≥85%	85.7%
	1080D	半导体制冷	87.03%		
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	87.11%		
	ZR-D05D	半导体制冷	89.84%		
青岛明华	MH3010-N	Nafion 管	96.15%		
	MR-01	半导体制冷	70.06%		
博纯	GASS-35	Nafion 管	99.20%		
青岛环控	GHK 1052	压缩机制冷	/		有故障
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	/		有故障

表 6 湿度 14% 时除湿效率

厂家名称	产品型号	原理	除湿效率	校准规范要求 除湿效率	合格率
青岛崂应	1030	半导体制冷	93.81%	≥90%	85.7%
	1080D	半导体制冷	92.01%		
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	91.56%		
	ZR-D05D	半导体制冷	94.07%		
青岛明华	MH3010-N	Nafion 管	97.8%		
	MR-01	半导体制冷	81.04%		
博纯	GASS-35	Nafion 管	99.55%		
青岛环控	GHK 1052	压缩机制冷	/		有故障
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	/		有故障

表 7 湿度 20%时除湿效率

厂家名称	产品型号	原理	除湿效率	校准规范要求 除湿效率	合格率	
青岛崂应	1030	半导体制冷	95.09%	≥95%	57.1%	
	1080D	半导体制冷	94.48%			
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	93.20%			
	ZR-D05D	半导体制冷	95.64%			
青岛明华	MH3010-N	Nafion 管	98.47%			
	MR-01	半导体制冷	85.64%			
博纯	GASS-35	Nafion 管	99.65%			
青岛环控	GHK 1052	压缩机制冷	/			有故障
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	/			有故障

2.5SO₂ 损失率

预处理器作为分析气态污染物的采集和预处理单元，可以应用于各种气态污染物的处理，例如 SO₂、NO、NO₂、CO₂、CO、O₂、NH₃ 等。从气态污染特性角度，NH₃ 极易溶于水，其次 SO₂ 易溶于水，其次是 NO₂。而 NO、CO₂、CO、O₂ 不易溶于水，冷凝除湿时不会造成损失。

固定污染源氨的监测采取全程高温加热方式采集，然后进入分析分析单元，避免除湿造成氨的损失。例如《固定污染源废气 NH₃、HCl 的测定 便携式傅里叶变换红外光谱法》（征求意见稿）要求预处理装置选用加热温度 ≥180℃。

在 HJ 1045-2019《固定污染源烟气（二氧化硫和氮氧化物）便携式紫外吸收法测量仪器技术要求及检测方法》附录 B 中明确规定了除湿设备 SO₂ 组分丢失率。

固定污染源废气中 NO₂ 浓度较低，并且在 HJ 629《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外法》中对于预处理器没有损失率的要求。因此，校准规范中只针对 SO₂ 气体进行损失率的评价。

SO₂ 的标准气体选择了 10μmol/mol、100μmol/mol 和 200μmol/mol 三个浓度，对 5 个厂家的 9 种预处理器进行了 SO₂ 损失率的测试，测试结果如表 8、表 9 和表 10 所示。通过测试数据发现，对于 10μmol/mol 和 100μmol/mol，预处理器均能满足校准规范的要求。当浓度为 200μmol/mol 时，有一台仪器测试数据不满足要求。从 SO₂ 损失率测试数据可以看出，Nafion 管的损失率比较低。

表 8 浓度为 10 $\mu\text{mol/mol}$ 时损失率

厂家名称	产品型号	原理	损失率 $\mu\text{mol/mol}$	校准规范要求 损失率	合格率	
青岛崂应	1030	半导体制冷	1.7	$\leq 5\mu\text{mol/mol}$	100%	
	1080D	半导体制冷	3.3			
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	0.63			
	ZR-D05D	半导体制冷	1.83			
青岛明华	MH3010-N	Nafion 管	0.2			
	MR-01	半导体制冷	2.0			
博纯	GASS-35	Nafion 管	0.22			
青岛环控	GHK 1052	压缩机制冷	/			有故障
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	/			有故障

表 9 浓度为 100 $\mu\text{mol/mol}$ 时损失率

厂家名称	产品型号	原理	损失率 %	校准规范要求 损失率	合格率	
青岛崂应	1030	半导体制冷	2.02	$\leq 8\%$	100%	
	1080D	半导体制冷	5.55			
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	1.82			
	ZR-D05D	半导体制冷	2.14			
青岛明华	MH3010-N	Nafion 管	0.43			
	MR-01	半导体制冷	7.5			
博纯	GASS-35	Nafion 管	0.24			
青岛环控	GHK 1052	压缩机制冷	/			有故障
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	/			有故障

表 10 浓度为 200 μ mol/mol 时损失率

厂家名称	产品型号	原理	损失率 %	校准规范要求 损失率	合格率	
青岛崂应	1030	半导体制冷	2.17	$\leq 5\%$	85.7%	
	1080D	半导体制冷	5.23			
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	1.25			
	ZR-D05D	半导体制冷	1.90			
青岛明华	MH3010-N	Nafion 管	0.21			
	MR-01	半导体制冷	3.68			
博纯	GASS-35	Nafion 管	0.22			
青岛环控	GHK 1052	压缩机制冷	/			有故障
青岛众瑞	ZR-D05G	压缩机制冷	/			有故障

九、总结

在本规范的制定过程中，编制小组以技术资料及相关标准、试验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，并结合不同行业领域专家的意见和建议，严格依据 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》编写，制定了便携式烟气预处理器校准规范。经过试验证明，本规范校准项目和校准方法适用于便携式烟气预处理器的校准，操作性强，建议的技术指标符合预处理器技术要求以及用户需求。