



中华人民共和国国家标准

GB/T 38309—2019

火灾烟气流毒性组分测试 FTIR 分析火灾烟气中气体组分的指南

Toxicity testing of fire effluents—
Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis

(ISO 19702:2015,MOD)

2019-12-10 发布

2020-04-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	2
5 采样系统	2
5.1 一般规定	2
5.2 火灾试验模型	2
5.3 采样系统温度要求	2
5.4 过滤器	2
5.5 采样头	2
5.6 采样管线	3
5.7 采样泵	4
5.8 气体池	4
5.9 系统响应时间	4
6 FTIR 光谱仪	4
6.1 安装环境	4
6.2 检测器	4
6.3 红外光源	4
6.4 棱镜的定位	4
6.5 吹扫	4
6.6 光谱范围	5
6.7 分辨率	5
7 校正	5
7.1 背景噪音	5
7.2 最低检测限(L_D)和最低定量限(L_Q)	5
7.3 定量方法的建立	5
8 试验方法	6
8.1 一般规定	6
8.2 日常检查	6
8.3 采样系统的准备	6
8.4 系统初始化	6
8.5 样品测试	6
8.6 测试结束	7
8.7 数据处理	7

9 试验报告	7
附录 A (资料性附录) 本标准与 ISO 19702:2015 相比的结构变化情况	8
附录 B (资料性附录) 本标准与 ISO 19702:2015 的技术性差异及其原因	12
附录 C (资料性附录) FTIR 采样系统	14
附录 D (规范性附录) 滤芯及采样管对气体吸附的测定方法	16
附录 E (规范性附录) 测定 FTIR 气体池和采样系统响应时间的方法	17
附录 F (资料性附录) 光谱参数	19
附录 G (资料性附录) 校正气体配制方法	21
附录 H (资料性附录) 校正光谱	24
附录 I (资料性附录) 正确度与精密度	27
参考文献	28

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 19702:2015《火灾烟气流毒性组分测试 FTIR 分析火灾烟气中气体组分的指南》。本标准与 ISO 19702:2015 相比在结构上有较多调整,附录 A 中列出了本标准与 ISO 19702:2015 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 19702:2015 相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线(∟)进行了标示,附录 B 中给出了本标准与 ISO 19702:2015 的技术性差异及原因一览表。

本标准还做了下列编辑性修改:

——删除了参考文献;

——增加了资料性附录 A、资料性附录 B。

本标准由中华人民共和国应急管理部提出。

本标准由全国消防标准化技术委员会(SAC/TC 113)归口。

本标准起草单位:应急管理部四川消防研究所、江苏省消防救援总队、北京市消防救援总队。

本标准主要起草人:刘军军、何瑾、甘子琼、朱亚明、李云浩、刘玉波、舒畅、谭远林。

引 言

火灾烟气成分复杂,相互间易发生化学反应,其浓度在短时间内随时空变化较大,因此在进行火灾烟气成分分析时,要求其测试手段需具有较高的灵敏度和选择性。

傅里叶变换红外光谱气体分析法(FTIR)具有以下与其他技术不同的特点:

- 可检测多种气体成分;
- 能监测火灾过程中烟气组分浓度随时间的变化;
- 如果在试验测试中发现对毒性起重要作用的新组分时,能从历史记录中采集该组分的光谱信息。

本标准规定了在小尺寸、中尺寸和大尺寸火灾试验中采用 FTIR 分析法分析火灾烟气组分时采样系统的构成、光谱分辨率、光谱的采集和校正要求,同时给出了分析方法的适用范围。

火灾烟气流毒性组分测试

FTIR 分析火灾烟气中气体组分的指南

1 范围

本标准规定了采用傅里叶变换红外光谱气体分析技术(FTIR)分析火灾烟气中一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、氰化氢(HCN)、氯化氢(HCl)、溴化氢(HBr)、一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO₂)和丙烯醛(CH₂CHCHO)等气体组分的方法。

本标准适用于火灾烟气中各类气体组分的浓度分析,也适用于可采用 FTIR 技术分析的其他气体,包括氟化氢(HF)和二氧化硫(SO₂)。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

ISO 19701:2013 火灾烟气采样和分析方法(Methods for sampling and analysis of fire effluents)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

傅里叶变换红外光谱气体分析法 **Fourier transform infra-red spectroscopy gas analysis; FTIR**
使用数学计算傅里叶变换法来测量多组分气体浓度的红外光谱技术。

3.2

分辨率 **resolution**

光谱仪分辨两个相邻频率(或波数)的能力,要求两条谱带之间的间隔最少要为其中一条谱带强度的二分之一。

3.3

波数 **wave number**

波长的倒数。

注:单位为每厘米(cm⁻¹)。

3.4

最低检测限 **limit of detection**

L_D

在给定的可靠程度内可以从样品中检测待测物质的最小浓度。

注:单位为微升每升(μL/L)。

3.5

最低定量限 **limit of quantification**

L_Q

样品中被测物质能被定量测定的最低浓度。

注:单位为微升每升(μL/L)。

4 原理

用于分析火灾烟气中气体组分的 FTIR 系统包括采样系统、气体池、红外光源、干涉仪、检测器以及用于数据处理的软件。

从采样系统(如烟道)取样或直接抽取被测烟气,烟气样品不断从加热的采样管线输送到加热的 FTIR 光谱仪气体池。红外光源发出的光束经过迈克尔逊干涉仪调制后形成干涉光束,干涉光束直接穿过气体池到达检测器,得到选定光谱范围内的干涉图,并通过傅里叶变换将干涉图转换为光谱图。对光谱进行分析计算可得到气体的浓度,连续采集谱图并进行分析计算就可得到被测气体的时间-浓度曲线。

5 采样系统

5.1 一般规定

本标准规定的采样系统同时适用于小尺寸、中尺寸和大尺寸火灾试验模型。附录 C 例举了两种典型的采样系统。

为避免人员中毒或污染仪器,从 FTIR 仪气体池排出的火灾烟气应通过安全途径排放。

5.2 火灾试验模型

选定的火灾试验模型应能反映火灾的特定阶段及场景。火灾试验模型的重现性和再现性符合相关试验要求。火灾试验模型包括:

- 小尺寸火灾试验模型,例如管式炉材料产烟毒性评价试验;
- 中尺寸火灾试验模型,例如建筑材料或制品的单体燃烧试验(SBI 试验);
- 大尺寸火灾试验模型,例如墙角火试验。

5.3 采样系统温度要求

应保持采样系统的温度不低于 150 °C 且不高于 190 °C。

整个采样系统温度应保持相同且不得高于气体池温度。

5.4 过滤器

5.4.1 过滤器可放置在采样头和采样管线之间,也可放置在采样管线之后。过滤器应放置在加热部件中,工作温度不低于 150 °C。宜选用圆柱形过滤器,不宜选用平面过滤器。

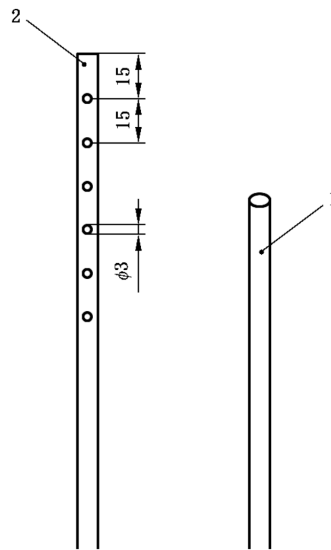
5.4.2 酸性气体会被滤芯吸附,在酸性气体浓度很低时吸附作用会严重影响测试结果。需测定被滤芯吸附的酸性气体的量用于校正测试结果,测定方法见附录 D。当需要计算燃烧中产生的气体的总浓度时,应将滤芯吸附的酸性气体量也加入进去。

5.4.3 当需要清洗滤芯来测量氯化氢的总浓度时需考虑有些滤芯本身含有氯。

5.5 采样头

5.5.1 一般规定

应按尽可能采集到有代表性的气体样品的原则选择采样头。可选择多孔和单孔采样头。不同类型采样头的样式见图 1。



说明:

1——单孔采样头;

2——多孔采样头。

注: 内径为 4 mm 的单孔采样头采样效果较好。

图 1 火灾烟气采样头示意图

采样头应使用防腐蚀、防污染、不与烟气发生化学反应的材料制成。
应定期清洗采样头以防止采样孔堵塞。

5.5.2 单孔采样头

当火灾烟气流混合均匀时可使用单孔采样头。

对于有一定流速载气流通过的火灾试验模型(如 GB/T 20285 管式炉火灾试验模型),采样头抽取的烟气只占总烟气流的很小一部分,此种情况可使用单孔采样头。

单孔采样头的内径不得小于 3 mm。

5.5.3 多孔采样头

在火灾烟气流有分层现象出现时,应选择多孔采样头(如 GB/T 20284 建筑材料或制品的单体燃烧试验)。采样头的安装方向应与烟气流方向垂直,孔与烟气的流动方向相对。

推荐使用孔径不小于 3 mm 的多孔采样头。

5.5.4 采样头安装

为了避免扰动烟气流,采样体积应远少于烟气流总体积(<25%)或采集全部烟气。

在小尺寸火灾试验模型中,宜采用单孔采样头。单孔采样头应安装在烟气混合均匀且没有湍流现象出现的地方。

在中、大尺寸火灾试验模型中宜采用多孔采样头,采样头应放置在与烟气流交叉的位置。

5.6 采样管线

采样管线应选用不与被测烟气发生化学反应的材料。宜选择聚四氟乙烯管(PTFE)、四氟乙烯——全氟烷氧基乙烯基醚共聚物管(PFA)和衬四氟不锈钢波纹管作为采样管线。

宜选用可便捷更换的采样管线。

采样管线应定期清洗。可使用 150 psi(1 psi=6 895 Pa)的氮气或空气采用反吹的方式清洗采样管。若采样管堵塞,可使用鲁尔巴注射器向管内注射清洗剂清洗采样管。具体步骤为:

- a) 向管内注射去离子水并至少浸泡 1 min;
- b) 用去离子水清洁;
- c) 50%的乙醇水溶液进行第二次清洁;
- d) 50%的丙酮水溶液进行第三次清洁;
- e) 用氮气或空气干燥采样管。

采样管线应加热至 150 °C~190 °C。

5.7 采样泵

采样泵可放置于气体池前,也可放置于气体池后。

采样速率应根据测试系统的特性和火灾实验模型的特性来选择,宜选用 3.5 L/min。

5.8 气体池

宜选用小体积气体池,推荐使用 160 mL(光程长 4 m)、90 mL(光程长 2 m)的气体池。

气体池的内部材料应选择不会与被测量的火灾烟气组分发生化学反应的惰性材料(如铝镀镍或人造硅),并保证镀层的有效厚度。

气体池应选用硒化锌(ZnSe)窗片,不应选用溴化钾(KBr)窗片。

气体池加热温度应不低于 150 °C。

5.9 系统响应时间

应测试采样系统响应时间,测试方法见附录 E。

6 FTIR 光谱仪

6.1 安装环境

光谱仪应安装在没有震动,且仪器说明书允许的使用环境中。仪器的安装应避免日光直射,保持电源的电压、频率稳定。

6.2 检测器

可使用不同的检测器如甘氨酸盐氧化检测器(DTGS)或汞-镉碲化物检测器(MCT)。

6.3 红外光源

宜选用“能斯特”(Nernst)或“硅碳棒”(Globar)光源。

6.4 棱镜的定位

棱镜应精确定位。有红外光束通过的棱镜和窗片应保持清洁并处于良好的环境中。

6.5 吹扫

光谱仪应使用氮气进行吹扫。

6.6 光谱范围

光谱范围宜为 $4\ 500\ \text{cm}^{-1} \sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。采集校正光谱和样品光谱时应使用同样的光谱范围。

6.7 分辨率

宜使用 $0.5\ \text{cm}^{-1} \sim 4\ \text{cm}^{-1}$ 的分辨率。

7 校正

7.1 背景噪音

应记录仪器的背景噪音。附录 F 例举了测量背景噪音的方法。

7.2 最低检测限(L_D)和最低定量限(L_Q)

应记录仪器的最低检测限和最低定量限。

7.3 定量方法的建立

7.3.1 一般规定

采集校正光谱时应尽量避免未知物质的干扰。校准气应为干燥、无污染的气体。已知浓度的混合气体在校正中可作为参考气体用于衡量仪器的稳定性。校正气体通常由以氮气为底气的单一或两种气体混合而成。校正气体也参照附录 G 的方法配制而成。多种混合气体的校正应使用更精密的计算方法,如多元分析法。

应使用同一设备采集校准光谱和样品光谱。

在火灾烟气的测试中,使用红外光谱的特征吸收峰来定性,由光谱吸收的强度(吸光度)来定量。定性和定量的精密度和准确性直接依赖于分析方法识别和分离干扰光谱的能力。附录 H 例举了火灾烟气中主要气体组分的红外吸收范围。

当校正光谱采集完成后,根据分析方法的不同,使用适当的计算方法来建立校准模型。可采用一元和多元的方法来进行 FTIR 光谱数据处理。在实际使用时由于火灾烟气组分的复杂性,应结合一元和多元方法来进行定量。

7.3.2 一元方法

一元方法所用的参数为“峰高”和“峰面积”。

在选定定量气体特征吸收峰时应避免其他气体组分的干扰。在将火灾烟气光谱与定量气体的校正光谱进行比较时有必要选择多个特征吸收范围,并将干扰组分的吸收从火灾烟气光谱中扣除,之后选定一个或多个峰,通过峰高或峰面积,用非线性校准法计算定量气体的吸光度来进行火灾烟气中指定气体组分的定量。

注:该方法仅适用于烟气组分相对简单,各烟气组分之间干扰很少的情况。

在有复杂混合气体存在的情况下使用一元法常会带来较大的误差。为避免一元法的误差,在定量时应注意尽量选用无干扰的特征光谱范围。

7.3.3 多元方法

当火灾烟气组分较复杂时,烟气组分间可能产生较大的干扰,此时宜采用多元分析的方法进行定量。多元分析方法包括以下几种:

- 多元线性回归(MLR)；
- 经典最小二乘法(CLS)；
- 岭回归(RR)；
- 偏最小二乘法(PLS)；
- 隐式非线性潜在回归；
- 目标因子分析(TFA)。

7.3.4 定量方法的验证

应测定方法的重现性和再现性,附录 I 为方法重现性和再现性的示例。可使用其他替代方法验证 FTIR 法定量的准确性,其他替代方法参见 ISO 19701。

8 试验方法

8.1 一般规定

方法的最低检测限和最低定量限应低于被测物质的最低浓度。开始测试前应使用氮气吹扫光路,宜提前 1 h~2 h 开始吹扫,确保系统中的水及二氧化碳含量降至最低。

8.2 日常检查

8.2.1 一般规定

每次测试前都应对仪器进行检查,保证仪器的设置与建立校正方法时的设置完全相同。开始测试前,应将采样系统和气体池加热到规定的工作温度。如果使用 MCT 检测器则应确保检测器冷却到规定的温度。应确保整个采样系统的温度稳定。

8.2.2 光谱仪校准

须使用校正气体对光谱仪进行日常光谱仪校准。校正气体的浓度精度应不低于 1%。应使用经认证的钢瓶气作为校正气体,宜使用 CO、CO₂、C₂H₄、CH₄ 的混合气体作为日常验证的校正气。

8.2.3 光谱仪灵敏度

若信号衰减至原始信号的 50%,则应清洗反射镜。若清洗后信号仍未增强则应检查并更换窗片。若信号仍未增强则应检查仪器硬件。

8.2.4 采样系统测试

应检查采样系统是否出现泄漏。

8.3 采样系统的准备

每三次试验后或测试不同的样品前应更换滤芯。若气体池的流量达不到规定要求也应更换滤芯。

8.4 系统初始化

试验前应先采集背景光谱。应使用不低于 30 次的扫描来采集背景光谱。应使用非红外吸收气体如干燥的氮气进行背景光谱的采集。系统中水含量降到最低前禁止进行背景光谱的采集。

8.5 样品测试

背景光谱采集完毕后开始采集样品光谱,并记录开始采样的时间。在测试过程中应监控和记录气

体池压力和温度。

8.6 测试结束

试验结束停止采样后应使用空气或氮气吹扫整个采样管线不少于 5 min。

8.7 数据处理

使用仪器自带的软件进行数据处理,在烟气中有干扰组分存在的情况下,应检查数据的可靠性。

9 试验报告

试验报告中应至少包含下列参数:

- 操作者姓名;
- 测试开始时间;
- 测试过程中采样系统、数据采集系统情况;
- 光谱参数:分辨率、增益、动镜速度;
- FTIR 气体池参数:光程长、温度、压力、体积;
- 检测器类型;
- 背景扫描次数;
- 校正方法;
- 光谱扫描次数;
- 光谱范围内发生重叠的气体情况;
- 背景噪音、最低检测限、最低定量限;
- 火灾试验模型、试验条件。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 19702:2015 相比的结构变化情况

表 A.1 给出了本标准章条编号与 ISO 17902:2015 章条编号对照一览表。

表 A.1 本标准与 ISO 17902:2015 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应 ISO 标准章条编号
—	前言
前言	—
—	引言
引言	—
1	第 1 章的第二、三段
2	2
3	3
3.1	—
—	3.1
3.2	3.3
—	3.2
3.3	3.6
3.4	—
—	3.4
3.5	—
—	3.5
—	3.7
4	4
5	5
5.1	5.1 的第一、六段
5.2	—
5.3	5.2
5.4	5.3
—	5.3.1
5.4.1	5.3.2、5.3.4、5.3.5 和 5.3.6
5.4.2	5.3.7
5.4.3	5.3.8
5.5	5.4
5.5.1	5.4.1

表 A.1 (续)

本标准章条编号	对应 ISO 标准章条编号
5.5.2	5.4.2
5.5.3	5.4.3
5.5.4	5.4.4
5.6	5.5
5.7	5.6.1 和 5.6.2
5.8	5.7.1、5.8.1、5.8.2、5.8.3、5.8.4
5.9	5.7.2
6	6
6.1	6.1
6.2	6.2
6.3	6.3
6.4	6.4
6.5	6.5
6.6	6.6
6.7	6.7
7	7
7.1	7.1
7.2	7.2.2
7.3	7.3
7.3.1	J.1
7.3.2	J.3.2
7.3.3	J.3.3
7.3.4	J.3.4
—	7.4
8	8
8.1	8.1
8.2	8.2
8.2.1	8.2.1
8.2.2	8.2.2
8.2.3	8.2.3
8.2.4	8.2.4
—	8.2.5
8.3	8.3
—	8.3.1

表 A.1 (续)

本标准章条编号	对应 ISO 标准章条编号
—	8.3.2
8.4	8.4
8.5	8.5
8.6	8.6
8.7	8.7
9	9
—	10
—	附录 A
附录 A	—
附录 B	—
附录 C	附录 B
附录 D	附录 C
D.3	—
附录 E	附录 D
—	D.1
—	D.2
—	附录 E
—	附录 F
附录 F	附录 G
F.1	G.1
—	G.2
—	G.3
—	G.4
—	G.5.2
F.2	G.5.3
F.3	G.5.1
—	附录 H
附录 G	附录 I
G.1	I.1 的第一段到第五段
G.2	I.1 的第六段到第九段
—	I.2
—	附录 J
附录 H	附录 K
H.1	K.1

表 A.1 (续)

本标准章条编号	对应 ISO 标准章条编号
H.2	K.2
H.3	K.3
附录 I	附录 L
I.1	10.3
I.2	附录 L
—	附录 M

附 录 B
(资料性附录)

本标准与 ISO 19702:2015 的技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与 ISO 19702:2015 的技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与 ISO 19702:2015 的技术性差异及其原因

本标准章条编号	技术性差异	原因
1	删除第一、四、五、六、七、八段	为符合我国标准制定习惯,将国际标准中本方法的优势、免责声明删除
2	关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中,具体调整如下: ——删除了 ISO 6286、ISO 6955、ISO 12828-1、ISO 13344、ISO 13571、ISO 13943	属于资料性引用与本标准内容无关
3	增加术语傅里叶变换红外光谱气体分析法、最低检测限、最低定量限	界定术语的名称定义,使其后的内容更清晰
3	删除术语光谱仪、波长准确度、零点校正	不是术语
3.3	删除 3.6 注 1 中的计算公式	属于解释说明内容,不影响标准技术
5	修改了 ISO 19702:2015 的第 5 章	精炼语言、便于理解
5.1	删除 5.1 第二、三、四、五、七段、注	为符合我国标准制定习惯,删除对后文描述的语句
5.2	增加了火灾试验模型(见 5.2)	界定火灾试验模型一般采样系统的选择
6	删除 ISO 19702:2015 的第 6 章所有注	精炼语言
6.7	光谱分辨率改为 $0.5 \text{ cm}^{-1} \sim 4 \text{ cm}^{-1}$	增加可操作性
7	修改了 ISO 19702:2015 的第 7 章和附录 J	精炼语言,增加可操作性
8	修改了 ISO 19702:2015 的第 8 章,并删除所有注	精炼语言
8.1	增加对吹扫时间的规定	增加可操作性
9	修改了 ISO 19702:2015 的第 9 章试验报告参数	符合我国国情
—	删除 ISO 19702:2015 的第 10 章	与第 7 章及附录 I 内容重复
附录	删除 ISO 19702:2015 的附录 A、附录 E、附录 F、附录 H、附录 M	日常检测不需要此步骤、增加可操作性
附录 C	删除 ISO 19702:2015 的图 B.2、图 B.4	增加可操作性
附录 D	增加修正总浓度(见 D.3)	增加使用方法
附录 E	修改了 ISO 19702:2015 的附录 E	增加可操作性

表 B.1 (续)

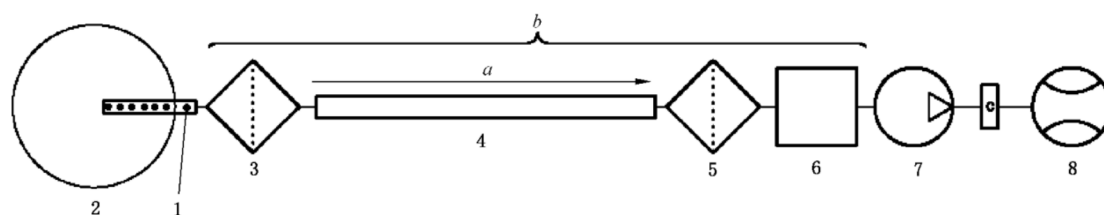
本标准条款编号	技术性差异	原因
附录 F	修改了 ISO 19702:2015 的附录 G,增加最低检测限计算方法,删除红外光源机械性能、光谱分辨率计算方法	增加可操作性,原理说明性属于资料性内容故删除
附录 G	修改了 ISO 19702:2015 的附录 I,删除图 I.3,删除水的校正过程	增加可操作性
附录 H	删除 ISO 19702:2015 的表 K.3	内容与图 H.1 重复

附 录 C
(资料性附录)
FTIR 采样系统

C.1 采样泵放置在气体池后的采样系统

采样泵放置在气体池后的采样系统应满足以下要求：

- 烟气的采样系统应放置于不被气流干扰的地方。
- 燃烧区域和采样头之间的距离应尽可能短,以避免沉降。
- 过滤器放置在采样头和传输管线之间,另一过滤器可放置于管线和气体池之间,以保护气体池免受烟尘的污染。
- 流量计应安装在泵的后方。在泵和流量计之间宜使用干燥器。
- 过滤器、采样管线和气体池之间的温度应尽可能保持一致。



说明：

- 1——采样头；
- 2——排气管；
- 3——过滤器 1；
- 4——传输管线；
- 5——过滤器 2；
- 6——FTIR 气体池；
- 7——泵；
- 8——流量计。

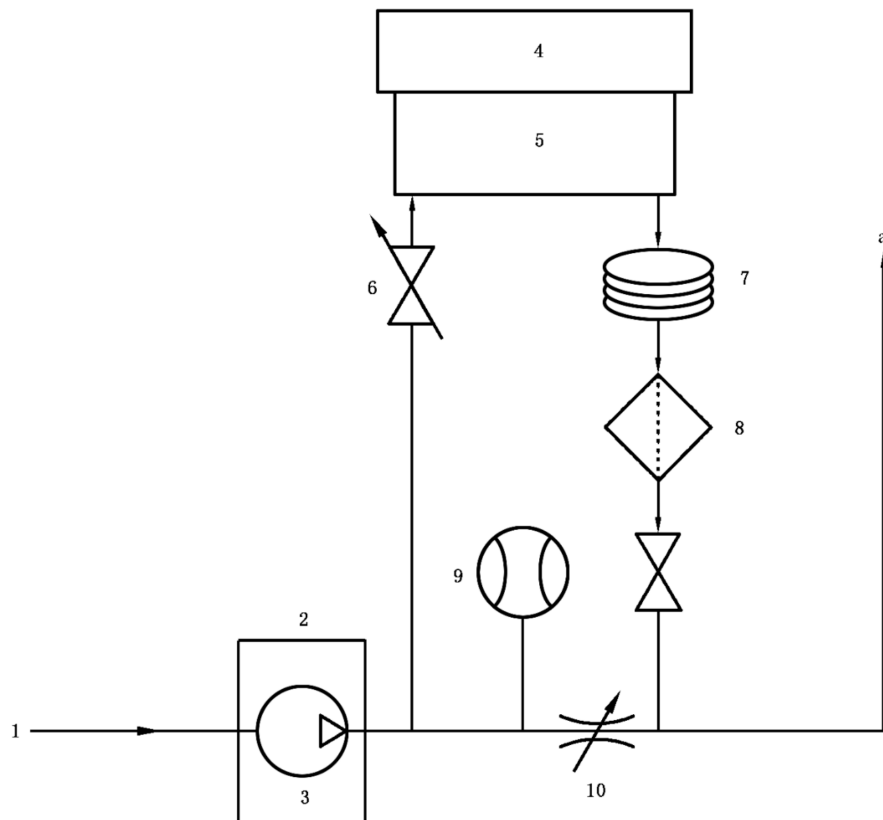
注：a 表示箭头指示气体流动方向,最低流速为 3.5 L/min；

b 表示该部分的采样系统温度不低于 150 °C。

图 C.1 采样泵放置在气体池后的采样系统示意图

C.2 采样泵放置在气体池前的采样系统

在气体池前设置真空泵,并在光谱仪进气口处分别设置背压阀和针型阀使气体池保持恒压(见图 C.2)。应在气体池后安放一外径 0.6 cm(1/4 in)的蛇形冷却管,蛇形冷却管后设置过滤器保护流量计避免冷凝物的污染。孔径 0.3 μm、过滤面积 625 cm² 的过滤器对小分子有机气体有高效的捕获能力,较大表面积的过滤器能在不影响气体池压力的情况下增加过滤器的寿命。



说明：

- 1 ——加热的采样管线；
- 2 ——加热部件(内含过滤器)；
- 3 ——泵头；
- 4 ——FTIR；
- 5 ——加热的气体池；
- 6 ——针形阀；
- 7 ——冷却管；
- 8 ——过滤器；
- 9 ——流量计；
- 10——背压阀。
- a ——出气口。

图 C.2 采样泵放置在气体池前的采样系统示意图

附录 D

(规范性附录)

滤芯及采样管对气体吸附的测定方法

D.1 滤芯的冲洗程序

酸性气体会被滤芯上的烟尘所吸附。当需要检测某种酸性气体的总量时,应将滤芯中吸附的酸性气体的量加入气体总量中。

滤芯的清洗程序如下:

a) 清洗方法一:

- 每次测试之后,将滤芯取出并放置于能够淹没滤芯的最少量分析级纯水当中;
- 将溶液(水和滤芯)放入超声波清洗器超声至少 10 min;
- 将溶液定容至已知体积,并进行定量分析。定量方法应符合 ISO 19701:2013 的规定。

b) 清洗方法二:

- 将滤芯在索氏抽提器中用热水冲洗大约 20 min,将溶液定容至已知体积,并进行定量分析(可使用滴定法或离子色谱法来定量分析)。

可使用清洗方法二清洗新的滤芯。在使用前应对滤芯进行干燥(可在 250 °C 下烘干)。

D.2 采样管线和采样头的清洗方法

采样管线和采样头应采用分析级纯水冲洗。冲洗之前,应使系统温度降至 70 °C,以避免水的蒸发。采样系统前部的清洗液都应收集于容量瓶中,并在分析前定容至已知体积,方法见 D.1a)。

D.3 修正总浓度

当需要测量燃烧产生的气体总浓度时,应在 FTIR 测试出的气体总浓度(时间-浓度曲线的积分面积)中加入滤芯吸附的气体的量。

附录 E
(规范性附录)

测定 FTIR 气体池和采样系统响应时间的方法

将 CO₂ 的输出压力调节到约 0.1 MPa(1 bar)。在采集谱图时应保持气体流量恒定,如因更换流速需停止供气,应使用钳子将 A 管关小而不是关闭气瓶的减压阀。A 管(从瓶到三通)和 B 管(从三通到加热的采样管线入口)的长度应尽可能短。使用三通将 CO₂ 通入加热的采样管线,CO₂ 的浓度变化对测试无影响。

当 FTIR 装置达到温度、压力和流速平衡时,开始采集谱图。采集背景谱图至少 1 min 后,将气体导入加热的采样管线(见图 E.1)。采集样品谱图至少 3 min 后关闭 CO₂ 气瓶的减压阀切断 CO₂ 的供应,在切断 CO₂ 供应后至少再采集样品谱图 2 min。

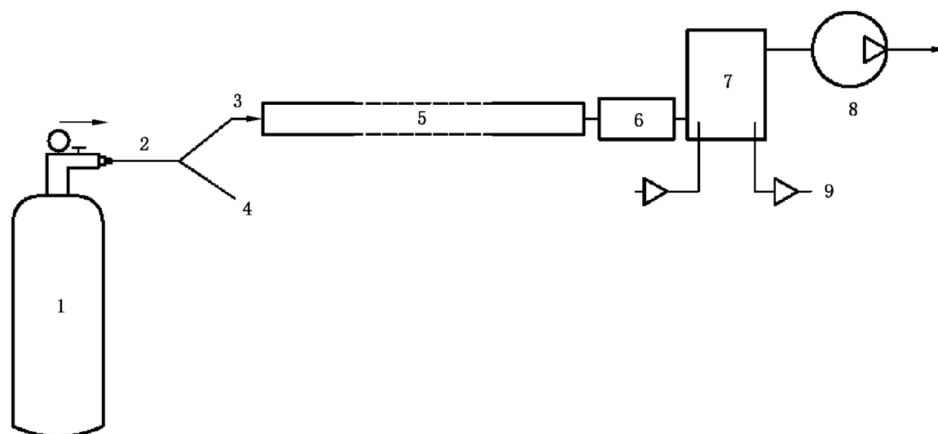
CO₂ 的红外吸收范围为 710 cm⁻¹~725 cm⁻¹,绘制时间-浓度曲线,在曲线的稳定状态处确定 CO₂ 的平均浓度。

使用下列方法计算 90% 上升时间($t_{90\%,up}$)和 10% 下降时间($t_{10\%,down}$):

$t_{90\%,up}$ 为曲线上升至 90% 稳定浓度所需的时间减去曲线开始时最后一个 0 浓度点的时间。

$t_{10\%,down}$ 为曲线下降至 10% 稳定浓度所需的时间减去最后一个稳定浓度的时间。

响应时间的测定见图 E.2。



说明:

- 1——CO₂ 气瓶;
- 2——气瓶与“三通”之间的连接管;
- 3——从“三通”到被加热管线入口的连接管;
- 4——外界空气;
- 5——加热的采样管线;
- 6——过滤器;
- 7——气体池;
- 8——泵,最低流速为 8 L/min;
- 9——红外光束。

图 E.1 测定系统响应时间的装置示意图

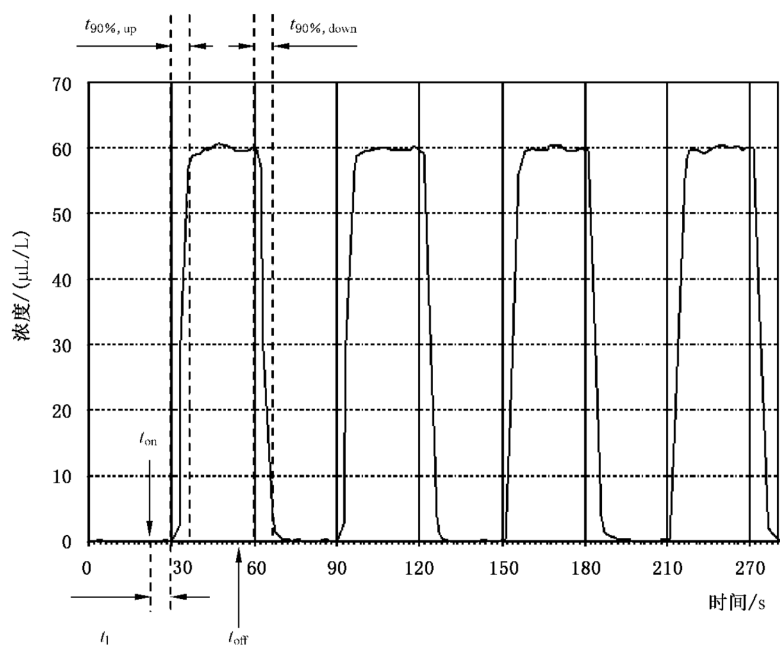


图 E.2 FTIR 响应时间测试示意图

附录 F
(资料性附录)
光谱参数

F.1 检测器

在 FTIR 测量中常使用两种检测器,第一种是甘氨酸盐氰化检测器(DTGS),该检测器可在室温下操作。另一种是汞—镉碲化物检测器(MCT),MCT 检测器具有超灵敏的信噪比,其缺点是需要液氮来冷却,且稳定时所需的时间较长。两种检测器都可用于烟气分析。

F.2 最低检测限

光程长和信噪比决定最低检测限(L_D)。为了评价特定气体成分的 L_D ,首先假设当它达到噪音水平时谱线能被检测出来,并且假设吸光度和浓度的线性关系在低浓度时存在。在以上假设前提下,可使用下列程序检测 L_D :

- a) 对于至少有 10 种不同气体的光谱图,在没有峰的区域测量谱峰的峰峰噪音,计算平均 \bar{x}_{pp} ;
- b) 采集校正气体最小浓度(c)的光谱图并在建立校正模型时使用的光谱范围内测量最大吸光度值 α_{max} ;
- c) 最低检测限 L_D 为峰峰噪音平均值与校正气体最小浓度所对应的最大吸光度值的比再乘以校正气体的最小浓度值,见式(F.1)

$$L_D = \frac{\bar{x}_{pp}}{\alpha_{max}} c \quad \dots\dots\dots (F.1)$$

式中:

L_D ——最低检测限,单位为微升每升($\mu\text{L/L}$);

\bar{x}_{pp} ——峰峰噪音的平均值;

c ——可测得的校正气体最小浓度值;

α_{max} ——校正气体最小浓度所对应的最大吸光度值。

扫描次数越多,信噪比越大。这将影响光谱仪对不同气体的灵敏度。分辨率和扫描次数对测试组分的最低检测限有影响。分辨率和扫描次数对 CO 最低检测限的影响见表 F.1。

注:峰峰噪音指该噪音区间中最高噪音峰与最低噪音峰之差。

表 F.1 分辨率和扫描次数对 CO 最低检测限(L_D)的影响

分辨率 cm^{-1}	扫描次数	L_D $\mu\text{L/L}$
1	1	16
	4	8
4	1	15
	4	7

注:最低检测限为测试 CO 单一组分时的结果,若在同样的出峰位置有其他成分干扰,则被测组分的最低检测限可能降低。

F.3 背景噪音

背景噪音应至少每六个月检测一次,仪器维修后也应检测背景噪音。按以下方法检测背景噪音:

——检查分辨率并设置适合的扫描次数,记录光栅孔径、检测器增益、动镜速度;

——将光谱仪设置为“单光束”透射模式;

——采集透射光谱,在以下光谱区域内记录最大和最小透光率:3 950 cm^{-1} ~4 050 cm^{-1} ;1 950 cm^{-1} ~2 050 cm^{-1} ;溴化钾窗片 450 cm^{-1} ~550 cm^{-1} ;硒化锌窗片 600 cm^{-1} ~4 500 cm^{-1} 。

附录 G
(资料性附录)
校正气体配制方法

G.1 “扩散瓶”法

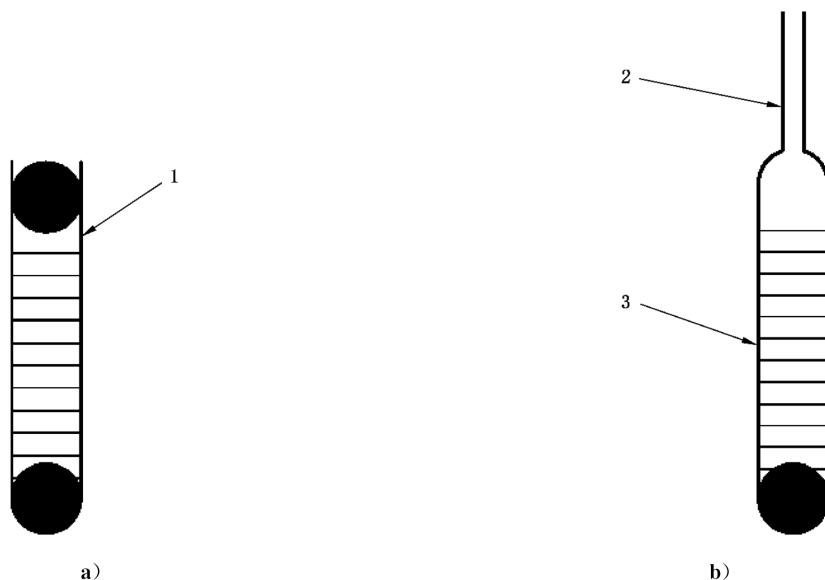
校正气体可采用以下方法制备：

- a) 可购买装在气瓶中的混合校正气体,包括水。可用适当仪器将校正气体进一步混合或稀释以扩大校正范围。

注：经验表明对于活性气体,商家提供的浓度有时并不可信。

- b) 可使用渗透或扩散瓶这类动态装置来配制一系列的校正气体浓度(见图 G.1)。气体浓度通过渗透瓶或扩散瓶的质量损失来计算,必要时还需进行定量分析来确认浓度。

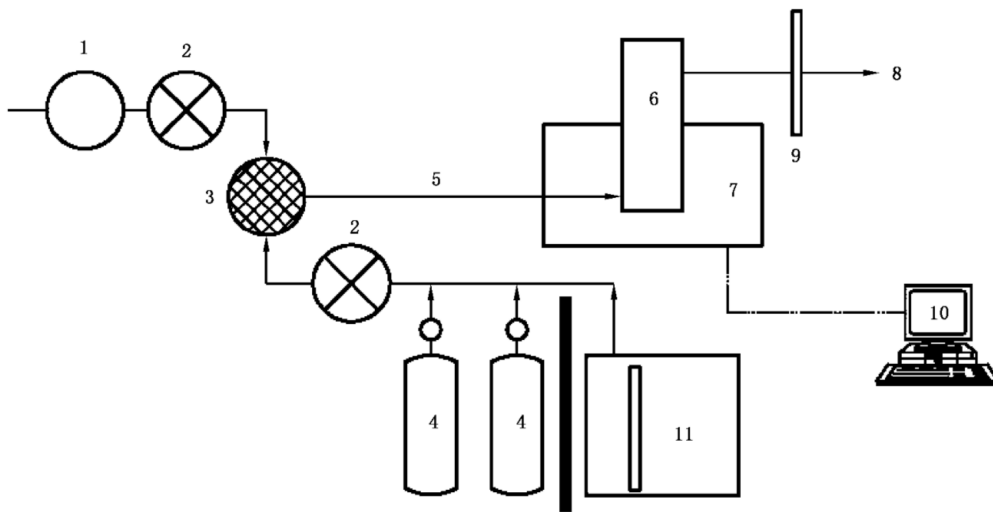
使用钢瓶气或扩散瓶采集校正谱图的系统示意图见图 G.2。



说明：

- 1——聚四氟乙烯管；
2——毛细管；
3——玻璃管。

图 G.1 渗透瓶 a)和扩散瓶 b)示意图



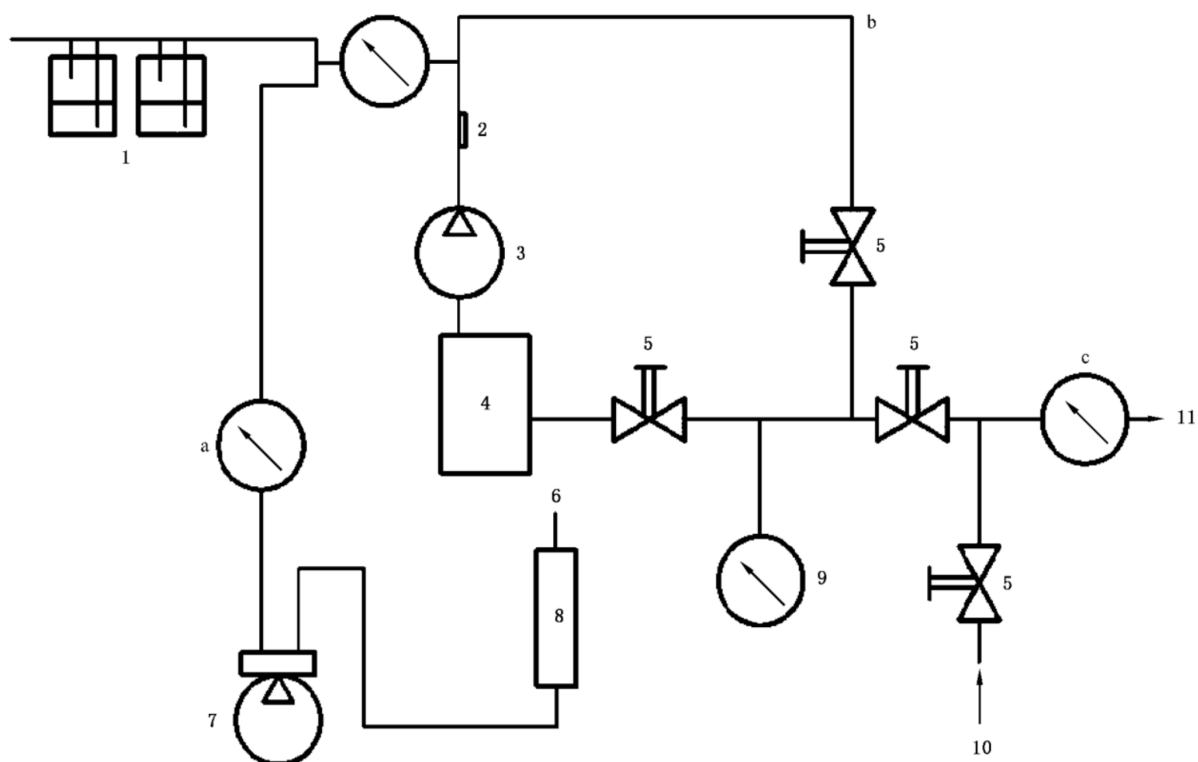
说明：

- 1 —— 稀释气体；
- 2 —— 流量计；
- 3 —— 混合器；
- 4 —— 用钢瓶装的校正气；
- 5 —— 加热采样管线；
- 6 —— 加热气体池；
- 7 —— FTIR；
- 8 —— 流出；
- 9 —— 总流量；
- 10 —— 日期设定系统；
- 11 —— 渗透瓶或扩散瓶。

图 G.2 使用钢瓶气或扩散瓶采集校正谱图的示意图

G.2 “封闭环”法

也可使用带有加热装置和泵的封闭环形系统产生已知浓度的气体来作为校正气体，该系统直接与 FTIR 气体池相连。如果该系统的体积已知，则注射已知总量的物质就可得到已知浓度的校正气体（见图 G.3）。在获得校正谱图后，气体池和封闭环内的物质应被吹扫干净并用合适的介质收集，以用于确定校正气体浓度。



说明：

- 1 —— 扩散器；
- 2 —— 隔膜；
- 3 —— 泵；
- 4 —— FTIR 气体池；
- 5 —— 开/关阀；
- 6 —— 排气口；
- 7 —— 泵；
- 8 —— 转子流量计；
- 9 —— 压力计；
- 10 —— 吹扫空气；
- 11 —— FTIR 采样管线；
- a —— 控制气体池流量、压力的 6 mm 不锈钢波纹管阀；
- b —— 校正系统；
- c —— 控制气体池流量、压力的 6 mm 不锈钢波纹管阀。

图 G.3 封闭环校正系统的流路示意图

附 录 H
(资料性附录)
校 正 光 谱

H.1 校正气体的光谱特征

以下几种气体 H₂O、CO₂、CO、NO、NO₂、HCN、HBr、HCl 和 CH₂CHCHO 都有特定的 FTIR 光谱图,表现为有特征的吸收峰。表 H.1 归纳了吸收峰的光谱范围,并用最大吸光度表征该区域的重要性。

这些值是在光谱仪设置的特定条件下采集谱图得到的。这些值在本附录提出是为了表明不同红外吸收之间的关系。特征峰的数量与所选的光谱分辨率、气体池、光程长、检测器等有关。

表 H.1 观察到的特征吸收峰总表

校正气体	浓度 μL/L	光谱范围 cm ⁻¹		最大吸光度
		开始	终止	
H ₂ O	12 000	4 000	3 400	
		2 000	1 170	
		500	—	
CO ₂	15 100	3 764	3 480	0.63
		2 400	2 200	>6.00
		800	520	2.46
CO	3 005	2 264	1 975	0.17
CH ₂ CHCHO	322	3 457	3 374	0.01
		3 160	2 600	0.08
		1 783	1 584	0.55
		1 452	1 336	0.04
		1 200	1 100	0.08
		1 054	872	0.12
		670	500	0.02
NO	510	2 000	1 775	0.05
NO ₂	470	2 939	2 815	0.08
HCl	5 420	3 150	2 500	0.28
HBr	1 000	2 744	2 290	0.04
HF	148	4 200	4 000	0.01

表 H.1 (续)

校正气体	浓度 $\mu\text{L/L}$	光谱范围 cm^{-1}		最大吸光度
		开始	终止	
SO_2	960	1 667	1 518	1.16
		2 525	2 442	0.04
		1 410	1 290	1.50
		1 253	1 029	0.13
		640	437	0.14
HCN	566	3 400	3 200	0.11
		1 550	1 300	0.04
		833	533	>6.00

H.2 校正光谱的采集

校正曲线通常由不同浓度的单一组分标准气体的一系列校正光谱得到。

获得可靠校正曲线所必需的气体浓度数量取决于吸光度和浓度的线性程度(朗伯比尔定律)。当吸光度-浓度呈线性时理论上只需要 2 个点,但本附录推荐使用 3 个点。当吸光度和浓度间存在明显的非线性特征时,推荐使用 5 个点。

当校正气体浓度较高时,应选择吸收度较小的光谱区域作为定量区域。当使用 MCT 检测器检测宽浓度范围的 CO 、 CO_2 和 HCN 时应注意该问题。建立校正模型推荐的浓度点数见表 H.2。

表 H.2 建立校正模型推荐的浓度点数

校正气体	推荐的浓度点数	最小浓度 $\mu\text{L/L}$	最大浓度 $\mu\text{L/L}$
CO_2	5	50	40 000
CO	5	50	5 000
SO_2	2~3	20	1 000
CH_2CHCHO	2~3	20	300
NO	3	10	500
NO_2	3	20	500
HCl	5	50	10 000
HCN	4	10	1 000
HBr	4	50	1 000
HF	4	50	1 000

H.3 气体特征吸收峰的重叠情况

图 H.1 更清晰地反映出特定气体的光谱信息。图中横坐标为波数,纵坐标为光谱吸收区域。图 H.1 还显示了气体特征吸收峰的重叠情况。

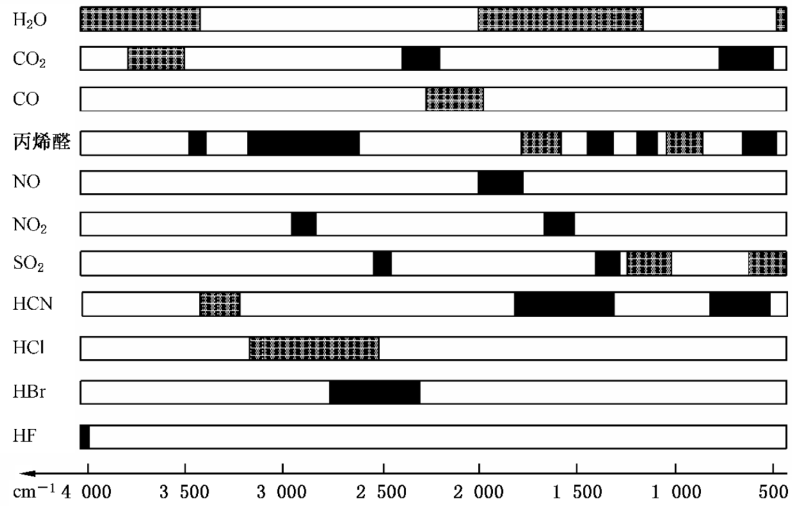


图 H.1 不同气体的吸收范围

附录 I
(资料性附录)
正确度与精密度

I.1 一般规定

FTIR 分析数据的精度受多种因素影响,这些影响因素包括气体流速和气体池内压力、采样系统的温度、过滤器及校正模型的准确度。应根据 GB/T 6379 的要求计算 FTIR 的正确度和精密度。

I.2 正确度和精密度

采用标准偏差来表征(S_r 和 S_R , 分别表征正确度和精密度)。表 I.1 为采用锥形量热计模型(见 GB/T 16172—2007)对 FTIR 测试火灾烟气浓度的正确度和精密度示例。定量气体组分为 CO_2 、 CO 、 HCl 和 HCN , 浓度为试验中测得的最大浓度, 结果见表 I.1。

表 I.1 FTIR 法定量的正确度和精密度相对偏差的范围和平均值示例

定量气体组分	S_r 的范围	S_r 的平均值	S_R 的范围	S_R 的平均值
$\text{CO}_{2,\text{max}}^{\text{a}}$	4.9%~16.2%	9.2%	14.9%~23.8%	19.7%
$\text{CO}_{2,\text{yield}}^{\text{b}}$	3.8%~15.6%	8.3%	15.6%~39.1%	24.2%
$\text{CO}_{,\text{max}}$	9.9%~16.5%	13.8%	19.8%~29.8%	25.3%
$\text{CO}_{,\text{yield}}$	5.7%~17.0%	12.2%	34.0%~46.7%	38.8%
$\text{HCl}_{,\text{max}}^{\text{c}}$	—	13.0%	—	28.5%
$\text{HCl}_{,\text{yield}}^{\text{c}}$	—	8.6%	—	26.0%
$\text{HCN}_{,\text{max}}^{\text{c}}$	—	11.7%	—	39.3%
$\text{HCN}_{,\text{yield}}^{\text{c}}$	—	12.2%	—	28.7%

^a $\text{CO}_{2,\text{max}}$ 指 CO_2 的最高浓度。
^b $\text{CO}_{2,\text{yield}}$ 指 CO_2 的生成量。
^c HCl 和 HCN 分析结果的统计数据仅来自于一种样品, 因此 HCl 和 HCN 的正确度和精密度数据被记录在平均值一栏。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379 测试方法与结果的准确度(正确度与精密度)
 - [2] GB/T 16172—2007 建筑材料热释放速率试验方法
 - [3] GB/T 20284 建筑材料或制品的单体燃烧试验
 - [4] GB/T 20285 材料产烟毒性危险分级
-