

附件 7

# 《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》编制说明

(征求意见稿)

《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》标准编

制组

二〇一三年九月

项目名称：2011年度国家环境保护标准制修订项目

项目统一编号：2011-3

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：唐桂刚 孙毅 秦承华 李莉娜 邓继 黄嘉雷 周刚

宋文波 陈敏敏 景立新

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目负责人：雷 晶、李月英

# 目录

<b>1 项目背景</b> .....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
<b>2 标准制修订的必要性分析</b> .....	2
2.1 氮氧化物的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 氮氧化物分析方法的最新进展.....	6
<b>3 国内外相关分析方法研究</b> .....	6
3.1 国外相关标准分析方法的特点、应用情况.....	6
3.2 国内相关分析方法研究.....	7
3.3 国内外标准与本方法关系.....	7
<b>4 标准制修订的基本原则和技术路线</b> .....	8
4.1 标准制修订的基本原则.....	8
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	8
4.3 标准制修订的技术路线.....	9
<b>5 方法研究报告</b> .....	9
5.1 方法研究的目标.....	9
5.2 方法原理.....	11
5.3 干扰和消除.....	11
5.4 试剂和材料.....	12
5.5 仪器和设备.....	13
5.6 样品 .....	14
5.7 分析步骤.....	14
5.8 结果计算.....	14
5.9 质量保证和质量控制.....	15
<b>6 方法验证</b> .....	16
6.1 方法验证方案的制订.....	16
6.2 方法验证方案内容.....	16
6.3 方法验证过程.....	17
6.4 方法验证报告.....	18
<b>7 与开题报告的差异说明</b> .....	18
<b>8 对实施本标准的建议</b> .....	19
<b>9 参考文献</b> .....	19
<b>附件：方法验证报告</b> .....	21

# 《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

2011年3月，国家环保部办公厅公布了《关于开展2011年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2011]312号），下达了《固定源排气中氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》标准制订任务，该项目为2011年度国家环境保护标准制修订项目之一，项目承担单位为：中国环境监测总站，项目统一编号为：2011-3。

#### 1.2 工作过程

第一阶段：成立标准编制小组。

本项目任务下达后，我站立即着手成立标准编制小组，经研究，我站选择上海市环境监测中心、河北省环境监测中心站作为协助单位参与研究工作，同时选择了6家地方环境监测站作为本项目方法草本的验证实验室，从而成立了标准编制小组。同时，标准编制小组完成了项目任务书和合同的填报。

第二阶段：查询国内外相关标准和文献资料。

标准编制小组成立后，随即展开相关资料和标准的调研工作，主要有：国内外相关标准的查阅；国内外相关企业标准查阅；国内外相关文献及研究成果；拟订标准方法在国内使用情况调研。

第三阶段：开题论证，确定标准制订的技术路线。

在广泛查阅、调研、实验研究的基础上，结合国内的使用情况，结合国内环境大气监测需求，初步确定了方法适用范围、方法测定范围等，并在此基础上编写了开题论证报告和初步的标准草案。

2012年7月，环保部科技标准司在北京组织召开了本标准的开题论证会。论证委员会听取了标准开题论证报告和标准初稿内容介绍，经质询、讨论，形成了论证意见主要有：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容较为详实、格式较规范；二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；三、本标准适用范围，主要内容及编制标准的技术路线较合理可行。论证委员会通过了该标准的开题论证，并提出了具体修改意见和建议。

第四阶段：开展实验研究工作，组织方法验证。

按照开题报告会确定的研究内容和技术路线，标准编制小组开展了方法研究实验，确定和完善了标准草案初稿的各项技术内容。

2012年7月，标准编制小组在河北省秦皇岛市进行了方法验证预实验。方法验证预实验是方法验证实验的预备实验，目的是检验方法草本的内容，选择仪器，发现实验过程中存在的问题，为正式形成方法文本和开展方法验证实验打好基础。

2012年11月，标准编制组邀请了国内相关专家和验证实验单位人员在上海召开了方法研讨会，讨论了方法验证预实验报告、修订后的方法文本及方法验证实验方案。会后，标准编制组依照研讨会成果，经进一步修正，确定了方法文本和方法验证实验方案。

2013年3月，标准编制组组织方法验证单位，在河北省秦皇岛市正式开展了方法验证实验；根据各实验室的验证结果，编制完成了方法验证报告。

第五阶段：编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

在研究实验和验证实验的基础上，标准编制组不断补充和完善方法草本的各项内容，编制完成了初步的征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。2013年7月，标准编制组将标准方法文本及编制说明的征求意见稿报送环境保护部环境标准研究所。随后，根据反馈意见，标准编制组对征求意见稿材料进行了修改和完善。按照程序，对修改完善后的征求意见稿邀请了两位业内专家进行函审。针对函审专家提出的意见，标准编制组对征求意见稿材料做了进一步的修改和完善。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 氮氧化物的环境危害

随着工业及交通运输等事业的迅速发展，特别是煤和石油的大量使用，将产生的大量有害物质如二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳等排放到大气中，当其浓度超过环境所能允许的极限并持续一定时间后，就会改变大气特别是空气的正常组成，破坏自然的物理、化学和生态平衡体系，从而危害人们的生活、工作和健康。

氮氧化物是通常公认的三种主要的大气污染物之一（即烟尘、二氧化硫、氮氧化物），它的危害程度比二氧化硫有过之而无不及，甚至更为深广，因此受到人们的高度关注。

氮氧化物主要以一氧化氮和二氧化氮形式存在。一氧化氮为无色、无臭，微溶于水的气体，不稳定，在空气中很快转变为二氧化氮产生刺激作用。二氧化氮为棕红色气体，具有强刺激性臭味，是引起支气管炎等呼吸道疾病的有害物质。大气中的氮氧化物主要来源于石化燃料高温燃烧和硝酸、化肥等生产排放的废气，以及汽车排气。大气中氮氧化物和挥发性有

机物 VOC 达到一定浓度后,在太阳光照射下经过一系列复杂的光化学反应,就会产生以高浓度 O<sub>3</sub> 和细颗粒物为特征的光化学烟雾,形成了夏季城市天空经常出现的蓝色烟雾(光化学烟雾)。光化学烟雾的成分非常复杂,人和动物受到主要伤害是眼睛和粘膜受刺激、头痛、呼吸障碍、慢性呼吸道疾病恶化、儿童肺功能异常等。

目前非分散红外吸收方法已经趋于成熟,依据非分散红外吸收分析方法原理开发的测定氮氧化物的仪器已经在国内得到了较为广泛的利用,与先前的化学类方法比较它选择性好,寿命长,灵敏度高,方便各个监测站在日常监测中携带使用。但是国内还没有制定非分散红外吸收方法的标准,针对目前的情况开展此类方法的标准制定是十分必要的。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

环境统计数据显示,我国固定污染源排放氮氧化物的总量较大,由此带来的环境危害日益突出。《国民经济和社会发展第十二个五年规划》要求“十二五”期间氮氧化物排放总量下降 10%,作为“十二五”必须完成的约束性指标,开展固定污染源排放氮氧化物的监测工作已成为环境监测工作的重点之一。完善和补充现有测试方法标准体系,对于开展氮氧化物监测、做好总量核算意义重大。

在我国现行的环境污染物排放控制标准中,涉及本课题所研究的氮氧化物的标准及对应排放限值有:

(1) 《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)<sup>[1]</sup>规定: 现有污染源氮氧化物最高允许排放浓度限值为 1700mg/m<sup>3</sup>; 新污染源氮氧化物最高允许排放浓度限值分别为 1400 mg/m<sup>3</sup>。

(2) 《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2001)<sup>[2]</sup>规定: 氮氧化物最高允许排放浓度限制为 400mg/m<sup>3</sup>。

(3) 《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271-2001)<sup>[3]</sup>规定: 按照不同锅炉类型、不同时段段的锅炉最高允许排放浓度限值氮氧化物为 400 mg/m<sup>3</sup>。

(4) 《火电厂大气污染物排放标准》<sup>[4]</sup>(GB 13223-2003)规定: 按照不同锅炉类型、不同时段段的锅炉最高允许排放浓度限值范围氮氧化物为 80~1500 mg/m<sup>3</sup>。

最新发布火电厂大气污染物排放标准(GB 13223-2011)规定的氮氧化物浓度限值范围为 50~200mg/m<sup>3</sup>。

另外还有针对部分行业的排放标准以及北京、上海、重庆、广东、山东等省市制定的地方标准。此类标准的氮氧化物浓度限值范围均在 100~400mg/m<sup>3</sup>。<sup>[6]-[8]</sup>

表1 我国现行相关排放标准中氮氧化物的控制限值

序号	标准名称	标准号	氮氧化物控制限值 (mg/m <sup>3</sup> )
1	大气污染物综合排放标准	GB 16297-1996	现有污染源：1700 新污染源：1400
2	生活垃圾焚烧污染控制标准	GB 18485-2001	400
3	锅炉大气污染物排放标准	GB 13271-2001	400
4	火电厂大气污染物排放标准	GB 13223-2003	80、150、200、400、450、650、1100、1300、 1500
5	火电厂大气污染物排放标准	GB 13223-2011	50、100、120、200
6	危险废物焚烧污染控制标准	GB 18484-2001	500
7	生活垃圾焚烧污染控制标准	GB 18485-2001	通常条件下：400 特殊条件下：200
8	水泥工业大气污染物排放标准	GB 4915-2004	800
9	电镀污染物排放标准	GB 21900-2008	现有企业：240 新建企业：200
10	陶瓷工业污染物排放标准	GB 25464-2010	现有企业—喷雾干燥塔：240 现有企业—辊道窑、隧道窑、梭式窑（水煤浆为燃料）：650 现有企业—辊道窑、隧道窑、梭式窑（油、气为燃料）：400 新建企业—喷雾干燥塔：240 新建企业—辊道窑、隧道窑、梭式窑（水煤浆为燃料）：450 新建企业—辊道窑、隧道窑、梭式窑（油、气为燃料）：300
11	硝酸工业污染物排放标准	GB 26131-2010	现有企业：500 新建企业：300
12	稀土工业污染物排放标准	GB 26451-2011	现有企业：240 新建企业：200
13	平板玻璃工业大气污染物排放	GB 26453-2011	700

序号	标准名称	标准号	氮氧化物控制限值 (mg/m <sup>3</sup> )
	标准		
14	炼焦化学工业污染物排放标准	GB 16171-2012	现有企业—焦炉烟囱（机焦、半焦炉）：800 现有企业—焦炉烟囱（机热回收焦炉、燃用焦炉煤气的设施）：240 新建企业—焦炉烟囱（机焦、半焦炉）：500 新建企业—焦炉烟囱（机热回收焦炉、燃用焦炉煤气的设施）：200
15	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准	GB 28662-2012	现有企业：500 新建企业：300
16	炼铁工业大气污染物排放标准	GB 28663-2012	300
17	电子玻璃工业大气污染物排放标准	GB 29495-2013	700

目前，我国已颁布执行的固定污染源排气中氮氧化物的测定方法标准有两项，即《固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ/T 43-1999）和《固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法》（HJ/T 42-1999）。这两项方法均是采用现场化学吸收采样——实验室分析。两项标准的不足在于采样和分析过程操作难度大，较易产生人为误差，测试周期长，效率低。面对大量的氮氧化物监测任务，环境监测部门急需快速、简便的分析方法。

非分散红外吸收法是利用非分散红外吸收法气体分析仪，在现场直接测试并显示测试结果的方法。与实验室化学分析法相比，具有快速、简便、高效的特点。

该方法测试二氧化硫、氮氧化物等项目已被美国、欧洲、日本等国家认可，并广泛使用。在我国，非分散红外吸收法测试氮氧化物的方法标准一直未颁布，但收录在了《空气和废气监测技术方法》（第三版）、（第四版）和（第四版增补版）中 B 类方法。该方法仪器成熟，被广泛应用在我国固定污染源排气的连续自动监测中，且由于非分散红外吸收法便携式仪器的逐步推广，各级监测站在固定污染源排气的监督性监测中也逐步得到了广泛应用<sup>[9]-[10]</sup>。

为实现非分散红外吸收法测定固定污染源排气中氮氧化物监测数据的合法应用，确保

“十二五”期间氮氧化物监测工作的顺利完成，研究制订《固定污染源排气中氮氧化物的测定—非分散红外吸收法》是十分必要的。

### 2.3 氮氧化物分析方法的最新进展

我国现阶段对于固定污染源氮氧化物的分析方法主要有《固定污染源排气中氮氧化物的测定—盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ/T 43-1999)<sup>[11]</sup>、《固定污染源排气中氮氧化物的测定—紫外分光光度法》(HJ/T 42-1999)<sup>[12]</sup>、《空气质量 氮氧化物的测定—盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969-1988)<sup>[13]</sup>、非分散红外吸收法《空气和废气监测分析方法(第四版)》和定点电位电解法《空气和废气监测分析方法(第四版)》等。

随着自动化技术的发展，对于烟气成分的分析测试技术也在不断更新和创造。非分散红外吸收分析技术便是一种用于排放气体现场监测分析的，它选择性好，寿命长，灵敏度高。仪器主要由红外光源、红外吸收池、红外接收器、气体管路、温度传感器等组成。它是利用各种元素对某个特定波长的吸收原理，当被测气体进入红外吸收池后会对红外光有不同程度的吸收，从而计算出气体含量。红外传感器具有抗中毒性好、量程范围广、反应灵敏等特点。但受外界温度波动影响较大，由于被分析气体成分复杂，具有一定的腐蚀性，如 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等，长时间使用后气室易被污染，影响测量精度。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 国外相关标准分析方法的特点、应用情况

固定污染源排气中氮氧化物非分散红外吸收分析方法是污染源在线监测方法的一种，目前也普遍应用于便携式现场监测仪。通过查阅相关文献，国际化标准组织、DIN 德国标准化学会以及美国 EPA 制定了相关的标准或法规，见表 2。由于我国与国外存在不同的环境差异，不可能完全照搬国外的相关方法标准，本标准是建立在对国外此类方法标准参考的基础上建立起来的，更加符合我国固定源排气测定的相关条件。

目前氮氧化物非分散红外吸收分析方法在国外已经得到了较为广泛的应用，日本富士(FUJI)红外线分析仪采用非分散型红外线吸收法测定 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>，其采用单光束式，可进行自动校正、上下限浓度报警以及远程量程切换等，几乎不受水分的干涉影响。日本岛津(SHIMADZU)NSA-3080 气体分析仪采用非分散红外吸收分析方法，在国内部分污染源的在线监测系统中也得到较为广泛的应用。

表2 国外相关分析方法标准或法规

国家、地区或组织	法规、标准或方法名称	法规、标准或方法编号	适用范围	主要内容
国家标准化组织 (ISO)	固定源排放 氮氧化物质量浓度的测定 自动监测系统工作特性	ISO 10849-1996	燃煤、燃油垃圾焚烧等烟气中氮氧化物的测定	非分散红外法是自动测量方法的其中一种,规定了气体分析仪的检出限、方法原理、干扰物质的影响、仪器性能指标等内容
德国	固定源排放.测定氮氧化物 (NO<(Index)x>)的质量浓度.参照法	DIN EN14792-2006		
美国 EPA	固定源排放氮氧化物的测定	方法 7E		

### 3.2 国内相关分析方法研究

目前与氮氧化物分析方法有关的国内标准方法有:

- 1) HJ/T43-1999 《固定污染源排气中氮氧化物的测定—盐酸萘乙二胺分光光度法》
- 2) HJ/T42-1999 《固定污染源排气中氮氧化物的测定—紫外分光光度法》
- 3) 定电位电解法《空气和废气监测分析方法》(第四版) 国家环保总局 (2003)
- 4) 非分散红外吸收法《空气和废气监测分析方法》(第四版) 国家环保总局 (2003)
- 5) HJ/T 75-2007 《固定污染源烟气排放连续监测技术规范(试行)》<sup>[14]</sup>
- 6) GB/T16157-1996 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》<sup>[15]</sup>

目前国内的北京雪迪龙科技股份有限公司开发的 Model 3080 便携式红外烟气气体分析仪、武汉四方光电科技有限公司的 Gasboard-3800P 便携红外烟气分析仪以及南京埃森环境技术有限公司研发的 PAS X6 便携式智能烟气分析仪等国内仪器均采用非分散红外吸收检测技术测定烟气中氮氧化物的浓度,此类仪器具有优良的稳定性、选择性、高灵敏度,测定范围较广,可达到 5000mg/m<sup>3</sup>,可以广泛用于锅炉、电厂烟道气等 CEMS 系统及冶金工业等领域,也可用于实验室分析。

### 3.3 国内外标准与本方法关系

国内相关标准为本标准的制订提供了基础,GB/T16157-1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》提供了在氮氧化物烟气采样方面的相关要求,HJ/T 75-2007《固定污染源烟气排放连续监测技术规范(试行)》提供了在线仪器监测氮氧化物的相关技术指标规范,HJ/T42-1999《固定污染源排气中氮氧化物的测定—紫外分光光度法》等提供了便携式氮氧化物测定仪器的相关参数等资料。

由于国外相关标准主要针对特殊行业、以及氮氧化物红外在线仪器提出，而不同国家之间在线仪器技术指标及规范存在着较大的差异<sup>[16]-[18]</sup>，因此本标准在制定过程中只能以国外的相关标准为参考，必须以国内的实际情况为基础。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

我国《国家环境保护标准制修订工作管理办法》<sup>[19]</sup>规定了标准制修订工作遵循的基本原则：以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；有利于保护生活环境、生态环境和人体健康；有利于形成完整、协调的环境保护标准体系；有利于相关法律、法规和规范性文件的实施；与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；以科学研究成果和实践经验为依据，内容科学、合理、可行；根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规；制订过程和技术内容应公开、公平、公正。

本标准的制定遵循了下列原则要求：

(1) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》；

(2) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合 GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》<sup>[20]</sup>；

(3) 环境监测分析方法标准的制（修）订应符合 HJ 168-2009《环境监测分析方法标准制订导则》<sup>[21]</sup>；

(4) 引用国外相关标准分析方法中的先进内容，结合国情，使制定后的标准方法能够满足相关环保标准和环保工作的要求，满足相关实验室的要求，确保方法标准的科学性、先进性和普遍适用性。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于火电、锅炉、钢铁等行业固定污染源废气有组织排放的氮氧化物非分散红外吸收测定法，还适用于固定污染源废气有组织排放中氮氧化物的瞬时监测和在线监测。

本标准采用采样管采集废气，然后再通过预处理器（含烟尘过滤器、汽水分离器等）进行预处理，由泵抽入氮氧化物非分散红外吸收分析仪进行定量分析。

### 4.3 标准制修订的技术路线

- (1) 查阅期刊文献、国内和国际标准化组织的标准文本。
- (2) 完成标准的开题报告提交环境保护部科技标准司，组织专家论证，确定技术路线，拟定实验方案；
- (3) 参照有关的基础标准或者规范技术要求，编制国家标准文本草案，同时编制标准文本制订的说明。提交标准文本和编制说明的征求意见稿；
- (4) 征求意见稿上报环境保护部科技标准司，向国务院有关部门、环境保护相关机构、科研院所、大专院校等公开征求意见；
- (5) 对征求的意见进行汇总，编制标准的送审稿和编制说明；
- (6) 送审稿经审查合格后，提交标准的报批稿和编制说明；
- (7) 报批稿经审查合格后发布。

其中分析测试技术路线图如图 1 所示

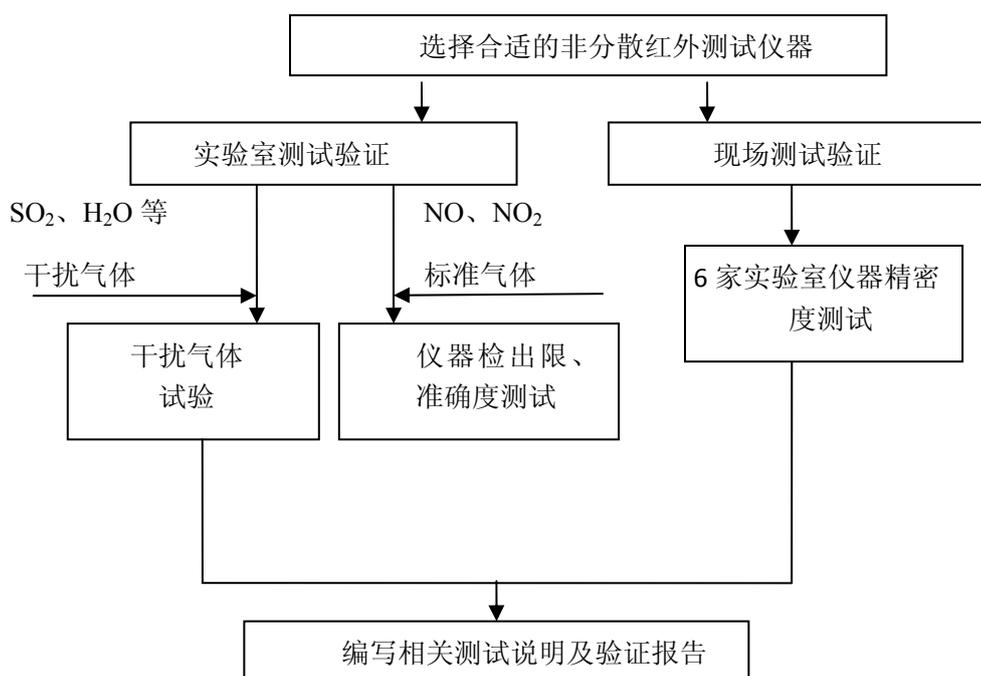


图1 分析测试技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本方法研究目标是制定测定固定污染源排气中氮氧化物的非分散红外吸收法。方法适用于固定污染源排气中氮氧化物的瞬时监测和连续在线监测。

本标准中氮氧化物的定义是“指固定污染源废气中以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮的氧化物（以NO<sub>2</sub>计）”。本定义参照了HJ497—2009的规定，氮氧化物的定义为“指空气中以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮的氧化物（以NO<sub>2</sub>计）。”

按照HJ168-2010的有关规定，通过研究和实验验证，本标准明确了监测方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等，满足我国现行的关于固定污染源排放氮氧化物标准的测定要求。

本方法一氧化氮的检出限为 3mg/m<sup>3</sup>（以 NO<sub>2</sub> 计），测定下限为 12mg/m<sup>3</sup>（以 NO<sub>2</sub> 计）。

本标准的精密度：

6家实验室对某电厂排放烟气中的一氧化氮浓度进行了同步测定。其中一台机组烟气中一氧化氮浓度为287μmol/mol~297μmol/mol，平均值289μmol/mol；另一台机组为91μmol/mol~98μmol/mol，平均值95μmol/mol。实验室内相对标准偏差分别为：2.53%~3.64%，1.35%~4.21%；实验室间相对标准偏差分别为：1.38%、2.41%；重复性限为：26.8μmol/mol、8.52μmol/mol；再现性限为：3.65μmol/mol、5.87μmol/mol。

6家验证实验室对浓度水平为49μmol/mol、193.1μmol/mol、497μmol/mol 的一氧化氮国家标准样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.00%~1.01%，0.00%~0.63%，0.01%~0.39%；实验室间相对标准偏差分别为：1.90%、1.17、0.37%；重复性限为：1.03μmol/mol、1.80μmol/mol、2.47μmol/mol；再现性限为：2.37μmol/mol、5.79μmol/mol、4.69μmol/mol。

本标准的准确度：

6家验证实验室对浓度水平为49μmol/mol、193.1μmol/mol、497μmol/mol 的一氧化氮国家标准样品进行测定：

相对误差分别为：-0.34%~3.4%、-0.84%~2.02%、0.40%~1.37%；相对误差的最终值为：1.20%±2.74%、0.42%±2.15%、0.81%±0.74%。

使用选定的转换器对不同浓度水平的 NO<sub>2</sub> 测定结果得出 NO<sub>2</sub> 转换效率为：86%~93%，对于浓度较高的 NO<sub>2</sub> 气体转换效率也相对较高，对于较低浓度的 NO<sub>2</sub> 气体的转换效率也可以达到 85%以上。

在我国现行的环境污染物排放控制标准中，固定污染源排放氮氧化物的标准及对应排放限值有：

(1)《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)规定：现有污染源氮氧化物最高允许排放浓度限值为 1700mg/m<sup>3</sup>；新污染源氮氧化物最高允许排放浓度限值分别为 1400 mg/m<sup>3</sup>。

(2)《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2001)规定:氮氧化物最高允许排放浓度限制为 400mg/m<sup>3</sup>。

(3)《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271-2001)规定:按照不同锅炉类型、不同时段  
的锅炉最高允许排放浓度限值氮氧化物为 400 mg/m<sup>3</sup>。

(4)《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2011)规定的氮氧化物浓度限值范围为  
50~200mg/m<sup>3</sup>。

(5)部分行业的排放标准以及我国部分地方标准的氮氧化物浓度限值范围均在  
100~800mg/m<sup>3</sup>。

本标准适用于上述全部标准限值的测定。本标准在国外已有相关的标准方法,该方法也  
已收录在国内《空气和废气监测分析方法》(第四版)中为 B 类方法。

## 5.2 方法原理

利用不同气体对不同波长的红外线具有选择性吸收的特性,具有不对称结构的双原子或  
多原子气体分子,在某些波长范围内(1~25μm)吸收红外线,具有各自的特征吸收波长,  
吸收关系遵循朗伯—比尔定律(Lambert—Beer)定律。

当一束光强为I<sub>0</sub>的平行红外光入射到气体介质时,由于氮氧化物气体的选择性吸收,其  
出射光的光强衰减为I,吸收关系用公式表示为:

$$\ln I = -KCL \ln I_0$$

式中: I 表示红外光被气体吸收后的光强度; I<sub>0</sub>表示红外光入射光强度; C表示气体的  
浓度; L 表示红外光通过气室的长度; K表示气体的吸收常数。

NO<sub>2</sub>通过转换器还原为NO后进行测定。

## 5.3 干扰和消除

烟气中的水含量是影响氮氧化物测定的主要干扰物质,需要通过实验考察预处理(除湿、  
冷却)装置是否能够消除高湿度对测定结果的干扰。

经过预处理装置稳定通入 20 分钟不同湿度氮气,观察仪表零点变化。

表3 不同湿度氮气经过预处理后对红外仪器 NO 零点的干扰

湿度	NO ppm
5%	0
10%	0
15%	0

湿度	NO ppm
20%	1
25%	1
30%	0
35%	-1
40%	-1

通过实验发现预处理装置可以消除高湿度对测定结果的干扰,因此红外仪器必须配有预处理装置以消除水分对测定的影响。

另外利用雪迪龙 SDL 比例稀释器将 NO 标准气体分别与高纯氮气以及 SO<sub>2</sub> 等干扰气体进行稀释后通入预处理器再进入分析仪器读数观察其干扰。

表4 干扰气体实验结果值

NO 标准气体浓度 (ppm)	通入 1:1 稀释气种类	理论值 (ppm)	仪器读数 (ppm)
49	高纯 N <sub>2</sub>	24.5	25
	500ppmSO <sub>2</sub>		25
	2010ppmCO		24
	98.5ppmCH <sub>4</sub>		24
200	高纯 N <sub>2</sub>	100	100
	500ppmSO <sub>2</sub>		99
	2010ppmCO		100
	98.5ppmCH <sub>4</sub>		100
500	高纯 N <sub>2</sub>	250	250
	500ppmSO <sub>2</sub>		250
	2010ppmCO		249
	98.5ppmCH <sub>4</sub>		251

结合表 4 结果考察烟气中一氧化氮的各种干扰物质的红外吸收图谱, SO<sub>2</sub>(6.85~9μm)、CO (4.5μm)、CH<sub>4</sub> (3.3μm, 7.7μm) 等都与 NO (5.3μm) 气体存在较小的波谱干扰, 通过滤波片及滤波气室等消除干扰后通过了实验室验证。

#### 5.4 试剂和材料

##### (1) 一氧化氮、二氧化氮标准气体

应为国家认证的环境气体标准样品, 不确定度小于 2%, 浓度与待测气体的浓度相近, 用于校验和校准仪器。

##### (2) 高纯氮气

作为非分散红外吸收测定仪零点校准的零气, 应满足 GB 8979 的要求, 氮气的纯度应

大于 99.99%。

## 5.5 仪器和设备

### (1) 氮氧化物非分散红外吸收法分析测定仪

用于连续在线监测仪器性能指标应该符合 HJ/T 76 的有关要求。

### (2) NO<sub>2</sub> 转换器

将选用的转换器分别连接北京雪迪龙 Model 3080 烟气分析仪以及武汉四方的 Gasboard-3800P 烟气分析仪，测定不同浓度水平的 NO<sub>2</sub> 标准气体浓度，计算其转化效率。

表5 NO<sub>2</sub> 转化效率测试结果

分析仪器	NO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	NO <sub>2</sub> 标气浓度 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	转化效率(%)
Model 3080	171	183.3	93
	92	100	92
	44	50	88
Gasboard-3800P	166	183.3	91
	91	100	91
	43	50	86

使用选定的转换器对不同浓度水平的 NO<sub>2</sub> 测定结果得出 NO<sub>2</sub> 转化效率为：86%~93%，对于浓度较高的 NO<sub>2</sub> 气体转化效率也相对较高，对于较低浓度的 NO<sub>2</sub> 气体的转化效率也可以达到 85%以上。参考 HJ/T 76 的有关要求，NO<sub>2</sub> 转化效率一般应不低于 85%。

### (3) 气体流量计

测量范围和精度满足测定仪抽气流量要求

### (4) 采样管

带加热装置以防止样品中的水分冷凝

### (5) 样品传输管线

可用聚四氟乙烯等材质的管料

### (6) 预处理装置

包含烟尘过滤器以及除湿装置等

### (7) 标准气体钢瓶

配可调式减压阀、可调式转子流量计及导气管。

### (8) 集气袋

容积 4 L~8 L，内衬材料应选用聚氟乙烯等对被测成分影响小的惰性材料。

## 5.6 样品

为固定污染源废气。将测定仪的采样管前端置于排气管中进行抽气测量，气体样品需先经预处理器后进入检测装置。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》要求，设置采样位置和采样点，将采样探头插入排气筒采样点位置，以仪器规定的采样流量自动采样，用排气筒中的气体清洗采样管 2~3 次，再通过采样预处理器的烟尘过滤器、汽水分离器。通入仪器的气体应是经过预处理的气体，以保障仪器的测量精度和使用寿命。抽取烟气进行测定，待仪器读数稳定后即可读数。采样管及除湿装置在采样前应加热至 120℃ 以上，防止样品中的水分在采样管路中遇冷冷凝。样品气体在进入分析仪前应进行过滤，以除去样品气中的颗粒物。

## 5.7 分析步骤

### (1) 仪器零点的校准

按仪器说明书，正确连接测定仪、采样管线及预处理装置，开启仪器泵电源开关，预热，可用高纯氮气或较洁净的环境空气进行零点校准。

### (2) 仪器量程的校准

用氮氧化物标准气体按照仪器说明书规定的校准程序对仪器的测定量程进行校准，非分散红外吸收法氮氧化物分析仪灵敏度随时间变化，为保证测试精度，仪器应按照说明书规定的时间频次严格进行校准，在使用频次较高的情况下，应适当增加校准次数。

### (3) 样品的测定

把采样管插入烟道采样点位，以仪器规定的采样流量连续自动采样，用烟气清洗采样管道，抽取烟气进行测定，待仪器读数稳定后即可记录分析仪读数。采样位置、采样点的设置、采样时间以及采样频次参照 GB/T16157 和 HJ/T397 的有关规定执行。

### (4) 测定结束、关机

测量结果后，将采样管置于清洁的环境空气或高纯氮气中，使仪器示值回到零点后关机。

## 5.8 结果计算

仪器对氮氧化物浓度的测试结果，应为一氧化氮的浓度 ( $\rho_{NO}$ ) 与二氧化氮经转换器转化得到的一氧化氮的浓度 ( $\rho_{NO转}$ ) 之和，应以标准状态下的以二氧化氮计的质量浓度表示。

$$\rho_{NO_x} = (\rho_{NO} + \rho_{NO转})$$

式中：

$\rho_{NO_x}$  ——标准状态下的干烟气氮氧化物质量浓度（以  $NO_2$  计， $mg/m^3$ ）；

$\rho_{NO}$  ——标准状态下的干烟气一氧化氮质量浓度（以  $NO_2$  计， $mg/m^3$ ）；

$\rho_{NO转}$  ——二氧化氮经转换得到的标准状态下的干烟气一氧化氮质量浓度（以  $NO_2$  计， $mg/m^3$ ）。

如果仪器示值以体积浓度（ $\mu mol/mol$ ）表示时，应按下式换算为标准状态下的质量浓度：

$$\rho_{NO_x} = \frac{46(\rho_{NO'} + \rho_{NO转'})}{22.4}$$

式中：

$\rho_{NO'}$  ——标准状态下干烟气一氧化氮体积浓度（ $\mu mol/mol$ ）；

$\rho_{NO转'}$  ——二氧化氮经转换得到的标准状态下干烟气一氧化氮体积浓度（ $\mu mol/mol$ ）。

$NO_2 \rightarrow NO$  转换效率的计算

$$E_{NO_2} = \frac{\rho_d}{\rho_s} \times 100\%$$

式中：

$E_{NO_2}$  —— $NO_2 \rightarrow NO$  转换效率，%；

$\rho_d$  ——直接校准模式下测定校准气体的浓度， $\mu mol/mol$ ；

$\rho_s$  ——校准气体的浓度， $\mu mol/mol$ 。

氮氧化物的浓度计算结果应只保留整数位，当浓度计算结果较高时，保留三位有效数字。

## 5.9 质量保证和质量控制

- (1) 分析测定仪必须经有关计量检定单位检定合格，且在检定有效期内。
- (2) 分析测定仪抗负压能力应大于烟道负压，避免仪器采样流量减少，导致测试结果偏低或无法测出。
- (3) 测定仪的各组成部分应连接牢固，测试前后应按要求检查仪器的气密性。
- (4) 测定仪开机进行设备调零时，应当以较洁净的环境空气或高纯氮气为零气校正气。
- (5) 仪器校准方法

气袋法：先用气体流量计校准测定仪的采样流量。用标准气体将洁净的铝箔集气袋充满后放空，反复三次，再充满后备用。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

钢瓶法：将配有减压阀、可调式转子流量计及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节转子流量计，以仪器规定的流量，通入仪器的进气口。注意各连接处不得漏气。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

(6) 应选用合适的量程进行测定，使被测氮氧化物浓度尽可能在选用量程的 20%~80% 范围内。

(7) 测定完毕在关机之前，应按照仪器说明书的要求通入较洁净的环境空气或高纯氮气冲洗仪器。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案的制订

2012 年 7 月，标准编制组按照开题论证会专家提出的意见和建议，依据 HJ168-2010 的要求，对方法验证实验方案进行了编制。

7 月下旬，编制组组织了相关单位在河北省秦皇岛市进行了方法验证预实验，并形成方法验证预实验报告。方法验证预实验是方法验证实验的预备实验，目的是检验方法草本的内容，选择仪器，发现实验过程中存在的问题，为正式形成方法文本和开展方法验证实验打好基础。

2012 年 11 月，标准编制组邀请了国内相关专家和验证实验单位人员在上海召开了方法编制研讨会，讨论了方法验证预实验报告、修订后的方法文本及方法验证实验方案。会后，标准编制组依照研讨会成果，经进一步修正，确定了方法文本和方法验证实验方案。

### 6.2 方法验证方案内容

#### (1) 实验内容

- ① 确定方法的检出限及测定下限
- ② 确定方法精密度
- ③ 确定方法准确度
- ④ NO<sub>2</sub> 转化效率

#### (2) 试剂和材料

##### ① 标准样品

选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品。其中，一氧化氮 3 个浓度水平的标准样品：49 $\mu$ mol/mol、193.1 $\mu$ mol/mol、497 $\mu$ mol/mol 左右；二氧化氮 3 个浓度水平的标准样品：183.3 $\mu$ mol/mol、100 $\mu$ mol/mol、50 $\mu$ mol/mol。

##### ② 低浓度标准气体

标准编制组通过配气装置，以高纯氮气为稀释气，配制 5 $\mu$ mol/mol 左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；用化学发光法或紫外差分烟气分析仪对配制的标准气体样品进行浓度确认。

③ 零气：高纯氮气。

④ 实际样品

选择锅炉、工业炉窑为典型排放源，测定排放烟气：秦皇岛发电厂 4<sup>#</sup>机组总排放口、6<sup>#</sup>机组总排放口。

(3) 验证实验室

选取 6 家实验室参与方法验证：河北省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、贵阳市环境监测中心站、天津市环境监测中心、秦皇岛市环境保护监测站。参加方法验证的实验人员均须符合 HJ373 规定。

(4) 检出限及测定下限的验证方案：按照HJ168-2010的有关规定，用稀释配气装置以高纯氮气为稀释气配制5 $\mu\text{mol/mol}$ 标准气体，并用紫外差分或化学发光法烟气分析仪确定其浓度。根据HJ/T 168的有关要求，采用之前配得的浓度为5 $\mu\text{mol/mol}$  样品进行平行测定21次，统计分析方法的检出限及测定下限。

(5) 精密度验证方案：按照HJ168-2010的有关规定，分别对NO国家标准物质和实际样品进行测定。

实际样品选取秦皇岛发电厂4<sup>#</sup>机组总排放口、6<sup>#</sup>机组总排放口进行测定。

各验证实验室对3个不同浓度水平的氮氧化物标准样品和实际样品同步进行分析测试，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 $r$ 和再现性限 $R$ 。

(6) 准确度验证方案：根据HJ/T 168 的有关规定，采用 1~3个不同含量水平的有证标准物质/标准样品进行测定，按全程序每个有证标准物质/标准样品平行测定6 次，分别计算不同浓度或含量水平有证标准物质/标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

(7) NO<sub>2</sub>转化效率验证方案：采用选定的转换器通入不同浓度的NO<sub>2</sub>标准气体进行转化效率实验，计算其转化效率。

### 6.3 方法验证过程

(1) 方法检出限和检测下限

按照HJ168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的5 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行21次平行测定，一氧化氮检出限为0.76 $\mu\text{mol/mol}$ ~ 1.22 $\mu\text{mol/mol}$ ，测定下限为3.04 $\mu\text{mol/mol}$ ~4.88 $\mu\text{mol/mol}$ 。本标准将非分散红外吸收法测定一氧化氮的检出限定

为 $3\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## (2) 方法精密度

6家实验室对该电厂排放烟气中的一氧化氮浓度进行了同步测定。其中一台机组烟气中一氧化氮浓度为 $287\mu\text{mol}/\text{mol}\sim 297\mu\text{mol}/\text{mol}$ ，平均值 $289\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；另一台机组为 $91\mu\text{mol}/\text{mol}\sim 98\mu\text{mol}/\text{mol}$ ，平均值 $95\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为：2.5%~3.6%，1.35%~4.2%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.4%、2.4%；

重复性限为： $27\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $8.5\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

再现性限为： $3.6\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $5.9\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

6家验证实验室对浓度水平为 $49\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $193.1\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $497\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的一氧化氮国家标准样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0%~1.01%，0%~0.63%，0.01%~0.39%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.9%、1.2、0.37%；

重复性限为： $1.0\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $1.8\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $2.5\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

再现性限为： $2.4\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $5.8\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $4.7\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

## (3) 方法准确度

6个实验室对浓度水平为 $49\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $193.1\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、 $497\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的一氧化氮国家标准样品和国家标准样品的稀释气进行测定。

相对误差分别为： $-0.34\%\sim 3.4\%$ 、 $-0.84\%\sim 2.0\%$ 、 $0.40\%\sim 1.4\%$ ；

相对误差的最终值为： $1.2\%\pm 2.7\%$ 、 $0.42\%\pm 2.2\%$ 、 $0.81\%\pm 0.74\%$ 。

## (4) NO<sub>2</sub>转换效率

使用选定的转换器对不同浓度水平的NO<sub>2</sub>测定结果得出NO<sub>2</sub>转换效率为：86%~93%，对于浓度较高的NO<sub>2</sub>气体转换效率也相对较高，对于较低浓度的NO<sub>2</sub>气体的转换效率也可以达到85%以上。

## 6.4 方法验证报告

具体验证报告详见附件。

## 7 与开题报告的差异说明

开题报告中，对于方法的验证实验未将NO<sub>2</sub>转换效率纳入实验范围，在对本方法的研究过程中发现NO<sub>2</sub>转换效率是保证仪器测试准确的一项重要指标，故将其纳入验证实验之

中。

## 8 对实施本标准的建议

(1) 本标准方法的最低检测浓度偏高, 建议在制定各个行业的排放标准时, 选择本方法标准时应注意排放限值的规定。

(2) 水分对非分散红外吸收分析方法有着明显的干扰, 仪器实际运行使用中对预处理装置的除水效果提出了较高的要求。

(3) NO<sub>2</sub> 的转换效率是直接由转换器的性能所决定的, 而目前国内对于 NO<sub>2</sub> 转换器还没有独立、成熟的技术, 都是直接引进国外先进的核心技术, 建议国内开展 NO<sub>2</sub> 转换器的研制, 提高 NO<sub>2</sub> 的转换效率为该标准的实施提供保障。

## 9 参考文献

- [1] 《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)
- [2] 《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)
- [3] 《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB18485-2001)
- [4] 《锅炉大气污染物排放标准》(GB13271-2001)
- [5] 《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2003)
- [6] 《水泥工业大气污染物排放标准》(GB4915-2004)
- [7] 上海市《锅炉大气污染物排放标准》(DB31/387—2007)
- [8] 上海市《工业炉窑大气污染物排放标准》(待批准)
- [9] 空气和废气监测分析方法 (第四版)
- [10] 空气和废气监测分析方法指南 (上册)
- [11] 《固定污染源排气中氮氧化物的测定—盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ/T43-1999)
- [12] 《固定污染源排气中氮氧化物的测定—紫外分光光度法》(HJ/T42-1999)
- [13] 《空气质量 氮氧化物的测定—盐酸萘乙二胺比色法》(GB 8969-1988)
- [14] 《固定污染源烟气排放连续监测技术规范(试行)》(HJ/T 75-2007)
- [15] 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T16157-1996)
- [16] Determination of Nitrogen Oxides Emissions From Stationary Sources (Instrumental Analyzer Procedure). EPA, Method 7E.
- [17] Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides - Performance characteristics of automated measuring systems. ISO/DIS 10849-1994.

[18] Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO<(Index)x>) - Reference method: Chemiluminescence. English version of DIN EN 14792:2006-04

[19] 国家环境保护标准制修订工作管理办法

[20]GB/T20001.4-2001 标准编写规则 第4部分：化学分析方法

[21] 《环境监测分析方法标准制订导则》(HJ 168-2009)

附件：方法验证报告

# 方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法

项目主编单位：中国环境监测总站

验证单位：河北省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、贵阳市环境监测中心站、天津市环境监测中心、秦皇岛市环境保护监测站

项目负责人及职称：唐桂刚 高级工程师

通讯地址：北京朝阳安外大羊坊 8 号(乙) 电话：13522016991

报告编写人及职称：孙毅 工程师、秦承华 工程师

报告日期：2013 年 4 月 2 日

# 《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》 方法验证报告

## 1 方法验证方案

### 1.1 实验基本情况

#### (1) 实验内容

- ① 确定方法的检出限及测定下限
- ② 确定方法精密度
- ③ 确定方法准确度
- ④ NO<sub>2</sub>转化效率

#### (2) 试剂和材料

##### ① 标准样品

选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品。其中，一氧化氮 3 个浓度水平的标准样品：49 $\mu$ mol/mol、193.1 $\mu$ mol/mol、497 $\mu$ mol/mol 左右；二氧化氮 3 个浓度水平的标准样品：183.3 $\mu$ mol/mol、100 $\mu$ mol/mol、50 $\mu$ mol/mol。

##### ② 低浓度标准气体

标准编制组通过配气装置，以高纯氮气为稀释气，配制 5 $\mu$ mol/mol 左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；用化学发光法或紫外差分烟气分析仪对配制的标准气体样品进行浓度确认。

##### ③ 零气：高纯氮气。

##### ④ 实际样品

选择锅炉、工业炉窑为典型排放源，测定排放烟气：秦皇岛发电厂 4<sup>#</sup>机组总排放口、6<sup>#</sup>机组总排放口。

#### (3) 验证实验室

选取 6 家实验室参与方法验证：河北省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、贵阳市环境监测中心站、天津市环境监测中心、秦皇岛市环境保护监测站。参加方法验证的实验人员均须符合 HJ373 规定。

### 1.2 方法验证方案

### (1) 检出限及检定下限的验证实验方案

按照 HJ168-2010 的有关规定，采用标准编制组配制的 5 $\mu\text{mol/mol}$  的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 21 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

### (2) 精密度的验证实验方案

按照 HJ168-2010 的有关规定，分别对 NO 国家标准物质和实际样品进行测定。

实际样品选取秦皇岛发电厂 4#机组总排放口、6#机组总排放口进行测定。

各验证实验室对3个不同浓度水平的氮氧化物标准样品和实际样品同步进行分析测试，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 $r$ 和再现性限 $R$ 。

### (3) 准确度的验证实验方案

对标准编制组提供的3个不同浓度水平的氮氧化物标准样品，每个验证实验室按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

### (4) NO<sub>2</sub>转换效率实验

将选用的转化器分别连接北京雪迪龙Model 3080烟气分析仪以及武汉四方的Gasboard-3800P烟气分析仪，测定不同浓度水平的NO<sub>2</sub>标准气体浓度，计算其转化效率。

## 2 验证实验室基本情况

### 2.1 实验室及参与人员情况

表 1 参加验证的人员情况

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
河北省环境监测中心站	1	李根利	工程师	固定污染源排气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法
		王辉	工程师	
沈阳市环境监测中心站	2	鹿杰	副总工	非分散红外吸收法
		张霄	工程师	
		赵智	工程师	

湖北省环境监测中心站	3	陶骏	助工
		刘志	助工
贵阳市环境监测中心站	4	许龙	科员
		余洪	科员
天津市环境监测中心	5	张骥	污染源监 控部副部 长
		陈曼丁	工程师
秦皇岛市环境保护监测站	6	郭海川	工程师
		李扬	工程师

## 2.2 仪器使用情况

表 2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况	备注
河北省环境监测中心站	便携式红外烟气分 析仪	Gasboard-3800P	正常	
沈阳市环境监测中心站	便携式红外烟气分 析仪	Gasboard-3800P	正常	
湖北省环境监测中心站	便携式红外烟气分 析仪	Model 3080	正常	
贵阳市环境监测中心站	便携式红外烟气分 析仪	Gasboard-3800P	正常	
天津市环境监测中心	便携式红外烟气分 析仪	Model 3080	正常	
秦皇岛市环境保护监测站	便携式红外烟气分 析仪	Model 3080	正常	

## 2.3 标准气体及稀释气体使用情况

表 3 使用标准样品情况登记表

验证实验室	标准气体名称	厂家、规格	备注
河北省环境监 测中心站	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 49 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司	国家标准样品

验证实验室	标准气体名称	厂家、规格	备注
		193.1 $\mu$ mol/mol 8L	
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 497 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
沈阳市环境监 测中心站	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 49 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 193.1 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 497 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
湖北省环境监 测中心站	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 49 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 193.1 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 497 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
贵阳市环境监 测中心站	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 49 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 193.1 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 497 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
天津市环境监 测中心	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 49 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 193.1 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 497 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
秦皇岛市环境 保护监测站	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 49 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 193.1 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 497 $\mu$ mol/mol 8L	国家标准样品

### 3 方法检出限测试数据

按照HJ168-2010的有关规定，采用配制的5 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，按方法操作步骤及流程进行21次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。

表4 实验室1对NO的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		5 $\mu\text{mol/mol}$	
NO 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	6	
	2	6	
	3	6	
	4	6	
	5	6	
	6	6	
	7	6	
	8	6	
	9	6	
	10	5	
	11	6	
	12	6	
	13	6	
	14	5	
	15	5	
	16	5	
	17	6	
	18	6	
	19	6	
	20	5	
	21	5	
平均值 $\bar{\chi}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		5.714	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.463	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.170	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		4.681	

表5 实验室2对NO的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		5 $\mu\text{mol/mol}$	
NO 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	6	
	2	5	
	3	5	
	4	6	

平行号		试样	备注
		5 $\mu\text{mol/mol}$	
	5	5	
	6	5	
	7	5	
	8	5	
	9	5	
	10	5	
	11	5	
	12	5	
	13	5	
	14	5	
	15	5	
	16	5	
	17	5	
	18	5	
	19	5	
	20	5	
	21	5	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		5.095	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.301	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.760	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		3.042	

表6 实验室3对NO的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		5 $\mu\text{mol/mol}$	
NO 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	5	
	2	5	
	3	4	
	4	5	
	5	5	
	6	4	
	7	5	
	8	4	
	9	4	
	10	4	
	11	4	
	12	4	
	13	4	
	14	4	
	15	4	
	16	4	

平行号	试样	备注
	5 $\mu\text{mol/mol}$	
17	4	
18	4	
19	4	
20	4	
21	4	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		4.238
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.436
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.103
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		4.413

表7 实验室4对NO的方法检出限统计表

平行号	试样	备注	
	5 $\mu\text{mol/mol}$		
NO 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	5.2	
	2	5.2	
	3	4.2	
	4	4.2	
	5	4.2	
	6	4.2	
	7	4.2	
	8	4.2	
	9	5.2	
	10	5.2	
	11	5.2	
	12	5.2	
	13	5.2	
	14	4.2	
	15	4.2	
	16	4.2	
	17	4.2	
	18	4.2	
	19	4.2	
	20	4.2	
	21	4.2	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		4.533	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.483	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.221	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		4.885	

表8 实验室5对NO的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		5 $\mu\text{mol/mol}$	
NO 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	4.2	
	2	4.2	
	3	4.2	
	4	4.2	
	5	4.2	
	6	4.2	
	7	4.2	
	8	4.2	
	9	4.2	
	10	4.2	
	11	4.2	
	12	4.2	
	13	4.2	
	14	4.2	
	15	4.2	
	16	4.2	
	17	4.2	
	18	4.2	
	19	5.2	
	20	5.2	
	21	4.2	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		4.295	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.301	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.760	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		3.042	

表9 实验室6对NO的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		5 $\mu\text{mol/mol}$	
NO 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	4.2	
	2	4.2	
	3	5.2	
	4	5.2	
	5	5.2	
	6	4.2	
	7	4.2	
	8	4.2	
	9	4.2	
	10	4.2	
	11	4.2	

平行号	试样	备注
	5 $\mu\text{mol/mol}$	
12	4.2	
13	4.2	
14	4.2	
15	4.2	
16	4.2	
17	4.2	
18	4.2	
19	4.2	
20	3.1	
21	4.2	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	4.290	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.449	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1.136	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	4.544	

结论：一氧化氮仪器方法检出限为0.76 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.22 $\mu\text{mol/mol}$ ，测定下限为3.04 $\mu\text{mol/mol}$ ~4.88 $\mu\text{mol/mol}$ 。

#### 4 方法精密度测试数据

选择2个氮氧化物排放源，开展方法精密度实验：选取秦皇岛发电厂4#机组总排放口、6#机组总排放口进行测试。根据HJ168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表10 秦皇岛发电厂4#机组总排放口一氧化氮测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	298	294	269	285	293	287	6	10.31	288	3.58
实验室 2	297	293	269	281	293	288	6	10.32	287	3.60
实验室 3	297	292	269	286	293	286	6	9.87	287	3.44
实验室 4	301.2	297.4	273.5	283.8	286.8	280.3	6	10.46	287.2	3.64
实验室 5	306.6	303.6	282.4	293.7	301.4	294.5	6	8.78	297.0	2.96
实验室 6	300.8	295.8	279.5	288.3	290.6	287.5	6	7.33	290.4	2.53

实验室内相对标准偏差：2.53%~3.64%；实验室间相对标准偏差：1.38%。

重复性为：26.8 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性为：3.65 $\mu\text{mol/mol}$ 。

表11 秦皇岛发电厂6#机组总排放口一氧化氮测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	94	94	94	95	98	102	6	3.25	96	3.39
实验室 2	95	96	95	95	98	102	6	2.79	97	2.87
实验室 3	94	94	94	94	97	101	6	2.88	96	2.99
实验室 4	94.3	94.4	94.6	97.3	100.2	104.5	6	4.11	97.6	4.21
实验室 5	91.8	90.8	91.3	89.3	91.7	93.0	6	1.23	91.3	1.35
实验室 6	93.5	90.9	91.5	92.2	95.1	99.7	6	3.25	93.8	3.47

实验室内相对标准偏差：1.35%~4.21%；实验室间相对标准偏差：2.41%。

重复性为：8.52 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性为：5.87 $\mu\text{mol/mol}$ 。

采用三个浓度水平国家标准样品进行测定，根据HJ 168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表12 49 $\mu\text{mol/mol}$  浓度一氧化氮国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	48	49	49	49	49	49	6	0.41	49	0.83
实验室 2	51	51	51	50	51	50	6	0.52	51	1.01
实验室 3	49	49	49	49	49	49	6	0.00	49	0.00
实验室 4	49.3	48.6	49.6	49.6	49.6	49.6	6	0.40	49.4	0.81
实验室 5	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	50.2	6	0.24	49.7	0.49
实验室 6	49.6	49.6	49.8	49.8	50.2	50.6	6	0.39	49.9	0.79

实验室内相对标准偏差：0.00%~1.01%；实验室间相对标准偏差：1.90%。

重复性为：1.03 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性为：2.37 $\mu\text{mol/mol}$ 。

表13 193.1 $\mu\text{mol/mol}$  浓度一氧化氮国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	195	195	195	196	196	196	6	0.55	196	0.28
实验室 2	197	197	197	197	197	197	6	0.00	197	0.00
实验室 3	194	194	194	195	194	195	6	0.52	194	0.27
实验室 4	191.5	191.5	190.4	191.5	191.5	192.5	6	0.66	191.5	0.35
实验室 5	192.5	192.5	192.5	192.5	192.5	192.5	6	0.00	192.5	0.00
实验室 6	191.5	191.5	192.5	192.5	193.6	194.6	6	1.21	192.7	0.63

实验室内相对标准偏差：0.00%~0.63%；实验室间相对标准偏差：1.17%。

重复性为：1.80 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性为：5.79 $\mu\text{mol/mol}$ 。

表14 497 $\mu\text{mol/mol}$  浓度一氧化氮国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	501	502	502	502	502	502	6	0.41	502	0.08
实验室 2	504	503	504	504	504	504	6	0.41	504	0.08
实验室 3	498	499	499	499	499	500	6	0.63	499	0.13
实验室 4	497.8	498.2	497.9	499.5	501.7	502.1	6	1.94	499.5	0.39
实验室 5	502.5	502.1	502.1	501.4	501.4	502.1	6	0.44	501.9	0.09
实验室 6	500.0	499.9	500.0	499.9	499.9	500.0	6	0.05	500.0	0.01

实验室内相对标准偏差：0.01%~0.39%；实验室间相对标准偏差：1.17%。

重复性为：1.80 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性为：5.79 $\mu\text{mol/mol}$ 。

## 5 方法准确度测试数据

方法准确度采用三个浓度水平国家标准样品进行测定，根据HJ 168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表15 49 $\mu\text{mol/mol}$  浓度一氧化氮国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$	标准样品浓度 $\mu$	相对误差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	48	49	49	49	49	49	6	49	49	-0.34
实验室 2	51	51	51	50	51	50	6	51		3.40
实验室 3	49	49	49	49	49	49	6	49		0.00
实验室 4	49.3	48.6	49.6	49.6	49.6	49.6	6	49.4		0.78
实验室 5	49.6	49.6	49.6	49.6	49.6	50.2	6	49.7		1.43
实验室 6	49.6	49.6	49.8	49.8	50.2	50.6	6	49.9		1.90

相对误差：-0.34~3.40%；相对误差最终值：1.20% $\pm$ 2.74%。

表16 193.1 $\mu\text{mol/mol}$  浓度一氧化氮国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$	标准样品浓度 $\mu$	相对误差
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	195	195	195	196	196	196	6	196	193.1	1.24
实验室 2	197	197	197	197	197	197	6	197		2.02
实验室 3	194	194	194	195	194	195	6	194		0.64
实验室 4	191.5	191.5	190.4	191.5	191.5	192.5	6	191.5		-0.84
实验室 5	192.5	192.5	192.5	192.5	192.5	192.5	6	192.5		-0.31
实验室 6	191.5	191.5	192.5	192.5	193.6	194.6	6	192.7		-0.21

相对误差：-0.84%~2.02%；相对误差最终值：0.42% $\pm$ 2.15%。

表17 497 $\mu\text{mol/mol}$  浓度一氧化氮国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值	标准样	相对误差
	1	2	3	4	5	6		$\bar{x}$	品浓度 $\mu$	
实验室 1	501	502	502	502	502	502	6	$\mu\text{mol/mol}$ 502	497	0.97
实验室 2	504	503	504	504	504	504	6	504		1.37
实验室 3	498	499	499	499	499	500	6	499		0.40
实验室 4	497.8	498.2	497.9	499.5	501.7	502.1	6	499.5		0.51
实验室 5	502.5	502.1	502.1	501.4	501.4	502.1	6	501.9		0.99
实验室 6	500.0	499.9	500.0	499.9	499.9	500.0	6	500.0		0.59

相对误差：0.40%~1.37%；相对误差最终值：0.81% $\pm$ 0.74%。

## 6 NO<sub>2</sub> 转化效率测试数据

将选用的转化器分别连接北京雪迪龙 Model 3080 烟气分析仪以及武汉四方的 Gasboard-3800P 烟气分析仪，测定不同浓度水平的 NO<sub>2</sub> 标准气体浓度，计算其转化效率。

表 18 NO<sub>2</sub> 转化效率测定结果

分析仪器	NO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	NO <sub>2</sub> 标气浓度 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	转化效率(%)
Model 3080	171	183.3	93
	92	100	92
	44	50	88
Gasboard-3800P	166	183.3	91
	91	100	91
	43	50	86

NO<sub>2</sub> 转换效率：86%~93%

## 7 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

### (1) 方法检出限和检测下限

按照HJ168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的5 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行21次平行测定，一氧化氮检出限为0.76 $\mu\text{mol/mol}$ ~ 1.22 $\mu\text{mol/mol}$ ，测定下限为3.04 $\mu\text{mol/mol}$ ~4.88 $\mu\text{mol/mol}$ 。本标准将非分散红外法测定一氧化氮的检出限定为3 $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为12 $\text{mg/m}^3$ 。

### (2) 方法精密度

6家验证实验室对一氧化氮浓度 289 $\mu\text{mol/mol}$ 、95 $\mu\text{mol/mol}$  的实际烟气体样品进行测

定:

实验室内相对标准偏差分别为: 2.53%~3.64%, 1.35%~4.21%; 实验室间相对标准偏差分别为: 1.38%、2.41%; 重复性限为: 26.8 $\mu\text{mol/mol}$ 、8.52 $\mu\text{mol/mol}$ ; 再现性限为: 3.65 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.87 $\mu\text{mol/mol}$ 。

6家验证实验室对浓度水平为49 $\mu\text{mol/mol}$ 、193.1 $\mu\text{mol/mol}$ 、497 $\mu\text{mol/mol}$ 的一氧化氮国家标准样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 0.00%~1.01%, 0.00%~0.63%, 0.01%~0.39%; 实验室间相对标准偏差分别为: 1.90%、1.17%、0.37%; 重复性限为: 1.03 $\mu\text{mol/mol}$ 、1.80 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.47 $\mu\text{mol/mol}$ ; 再现性限为: 2.37 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.79 $\mu\text{mol/mol}$ 、4.69 $\mu\text{mol/mol}$ 。

### (3) 方法准确度

6个实验室对浓度水平为49 $\mu\text{mol/mol}$ 、193.1 $\mu\text{mol/mol}$ 、497 $\mu\text{mol/mol}$ 的一氧化氮国家标准样品和国家标准样品的稀释气进行测定, 相对误差分别为: -0.34%~3.4%、-0.84%~2.02%、0.40%~1.37%; 相对误差的最终值为: 1.20% $\pm$ 2.74%、0.42% $\pm$ 2.15%、0.81% $\pm$ 0.74%。

### (4) NO<sub>2</sub>转换效率

使用选定的转换器对不同浓度水平的NO<sub>2</sub>测定结果得出NO<sub>2</sub>转换效率为: 86%~93%, 对于浓度较高的NO<sub>2</sub>气体转换效率也相对较高, 对于较低浓度的NO<sub>2</sub>气体的转换效率也可以达到85%以上。

### (5) 方法各项特性指标达到预期要求。