

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

---

## 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法

Stationary source emission—Determination of nitrogen oxides—

Fixed potential by electrolysis method

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

---

环 境 保 护 部 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 .....	1
5 干扰和消除 .....	2
6 试剂和材料 .....	2
7 仪器和设备 .....	2
8 样品 .....	3
9 分析步骤 .....	3
10 结果计算与表示 .....	3
11 精密度和准确度 .....	4
12 质量保证和质量控制 .....	5
13 注意事项 .....	5

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人民身体健康，规范固定污染源废气中氮氧化物的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中氮氧化物的定电位电解法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、河北省环境监测中心站、上海市环境监测中心。

本标准验证单位：上海市环境监测中心、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。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法

## 1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氮氧化物的定电位电解法。

本标准适用于固定污染源废气中氮氧化物的测定。

本标准的方法检出限为一氧化氮 $3\text{mg}/\text{m}^3$ （以 $\text{NO}_2$ 计），二氧化氮 $3\text{mg}/\text{m}^3$ （以 $\text{NO}_2$ 计）；测定下限为一氧化氮 $12\text{mg}/\text{m}^3$ （以 $\text{NO}_2$ 计），二氧化氮 $12\text{mg}/\text{m}^3$ （以 $\text{NO}_2$ 计）。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 8979 纯氮

GB 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 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

JJG 968 烟气分析仪

## 3 术语和定义

氮氧化物 Nitrogen oxides

指固定污染源废气中以一氧化氮（NO）和二氧化氮（ $\text{NO}_2$ ）形式存在的氮元素氧化物（以 $\text{NO}_2$ 计）。

## 4 方法原理

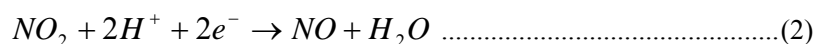
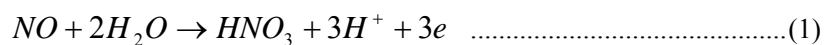
抽取气体样品，送入定电位电解传感器，利用氮氧化物与传感器电解槽中的电解液发生电化学反应产生电解电流的大小定量氮氧化物的浓度。

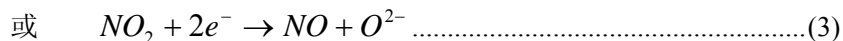
定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成，传感器的三个电极分别称为敏感电极（sensing electrode）、参比电极（reference electrode）和对电极（counter electrode），简称S、R、C。定电位电解传感器结构如图1所示。

传感器的工作过程为：

被测气体由进气孔通过渗透膜扩散到敏感电极表面。在敏感电极、电解液、对电极之间进行反应，参比电极在传感器中不暴露在被分析气体之中，用来为电解液中的工作电极提供恒定的定电位电解法电位。被测气体通过渗透膜进入电解槽，传感器电解液中扩散吸收的一氧化氮或二氧化氮发生化学反应，与此同时产生的极限扩散电流*i*，在一定范围内其大小与一氧化氮或二氧化氮的浓度成正比。

反应式如下：

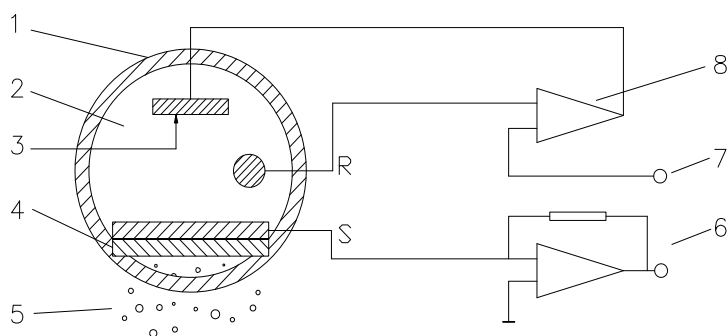




$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C \text{ .....(4)}$$

式中：

- Z —— 电子转移数；
- F —— 法拉第常数；
- S —— 气体扩散面积；
- D —— 扩散常数；
- $\delta$  —— 扩散层厚度；
- C —— NO 或 NO<sub>2</sub> 浓度。



1—电解槽；2—电解液；3—电极；4—过滤层；  
5—被测气体；6—信号输出；7—基准电位；8—放大器

图 1 定电位电解传感器结构图

## 5 干扰和消除

待测气体中的颗粒物和水分易在传感器渗透膜表面凝结，影响测定。因而，使用本方法时应对待测气体中的颗粒物和水分进行预处理，去除影响。

CO、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、HCl、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等气体会对定电位电解传感器产生不同程度的干扰，对于干扰显著的，应在仪器的计算程序中修正。

## 6 试剂和材料

### 6.1 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。

### 6.2 高纯氮气

应满足GB8979的要求，氮气的纯度应大于99.99%。

## 7 仪器和设备

### 7.1 定电位电解法氮氧化物测定仪

#### 7.1.1 组成

定电位电解法氮氧化物测定仪（以下简称：测定仪）的组成有：主机（含流量控制装置、抽气泵、一氧化氮传感器和二氧化氮传感器等）、采样管（含滤尘装置和加热装置）、导气

管、除湿冷却装置，以及便携式打印机等。

#### 7.1.2 要求

- 1) 应具有采样流量显示功能；
- 2) 示值误差：符合HJ/T373和JJG968中的规定。

#### 7.2 气体流量计

- 1) 用于测定测定仪的采样流量。
- 2) 测量范围和精度满足测定仪采样流量要求。

#### 7.3 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。

#### 7.4 集气袋

用于集气袋法校准测定仪。

容积4 L~8 L，内衬材料应选用对被测成分影响小的惰性材料。

### 8 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，尽量靠近排气管中心位置。采样位置和采样点的设置符合GB/T16157和HJ/T397的规定。

### 9 分析步骤

#### 9.1 仪器校准

##### 9.1.1 零点校准

- 1) 按仪器使用说明书，正确连接测定仪的主机、采样管（含滤尘装置和加热装置）、导气管、除湿冷却装置，以及其它装置。
- 2) 将加热装置、除湿冷却装置及其它装置等接通电源，达到测定仪使用说明书中规定的条件。
- 3) 打开主机电源，以较洁净的环境空气或高纯氮气为零气校正气，进行仪器零点校正。

##### 9.1.2 量程校准

按照HJ/T373中的规定，对测定仪进行校准。

#### 9.2 测定

将测定仪的采样管前端置于排气管中，将采样孔堵严，使之不漏气。待仪器示值稳定后，记录示值。同一工况下，至少重复测量三次，取平均值作为一个测量值。当测量较高浓度样品时，为保护定电位电解法传感器，应每测量一段时间后，用清洁环境空气或高纯氮气对定电位电解法传感器进行一次清洗，每次清洗时间不低于3分钟，清洁方法依照仪器使用说明书。

#### 9.3 测定结束

9.3.1 取得测量结果后，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附近。

9.3.2 关机 切断电源，拆卸测定仪的各部分连接，测定结束。

### 10 结果计算与表示

#### 10.1 结果计算

仪器对一氧化氮和二氧化氮浓度的测试结果，应以标准状态下的以二氧化氮计的质量浓度表示。

$$\rho_{NO_x} = \rho_{NO} + \rho_{NO_2} \dots\dots\dots(5)$$

式中：

$\rho_{NO_x}$  ——标准状态(273K, 101.325kPa, 下同)下干烟气氮氧化物质量浓度（以NO<sub>2</sub>计，mg/m<sup>3</sup>）；

$\rho_{NO}$  ——标准状态下干烟气一氧化氮质量浓度（以NO<sub>2</sub>计，mg/m<sup>3</sup>）；

$\rho_{NO_2}$  ——标准状态下干烟气二氧化氮质量浓度（以NO<sub>2</sub>计，mg/m<sup>3</sup>）。

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

$$\rho_{NO_x} = \frac{46(\rho_{NO}' + \rho_{NO_2}')}{22.4} \dots\dots\dots(6)$$

式中：

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

$\rho_{NO_2}'$  ——标准状态下干烟气二氧化氮体积浓度（ $\mu\text{mol/mol}$ ）。

## 10.2 结果表示

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。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

- 1) 六个实验室对浓度水平为49 $\mu\text{mol/mol}$ 、192.6 $\mu\text{mol/mol}$ 、498 $\mu\text{mol/mol}$  的一氧化氮标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为： 0%~1.7%， 0.27%~1.4%， 0.1%~0.74%；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.2%、2.0%、1.3%；

重复性限分别为： 1.3 $\mu\text{mol/mol}$ 、4.5 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.8 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为： 4.1 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、17.1 $\mu\text{mol/mol}$ 。

- 2) 六个实验室对浓度水平为48 $\mu\text{mol/mol}$ 、98 $\mu\text{mol/mol}$ 、204 $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化氮标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为： 0%~1.6%， 0%~2.0%， 0.20%~1.1%；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.5%、2.6%、1.8%；

重复性限分别为： 1.3 $\mu\text{mol/mol}$ 、3.1 $\mu\text{mol/mol}$ 、4.0 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为： 4.1 $\mu\text{mol/mol}$ 、6.7 $\mu\text{mol/mol}$ 、9.6 $\mu\text{mol/mol}$ 。

- 3) 六个实验室对某发电厂4#、6#机组排放烟气中的一氧化氮浓度进行了同步测定。4#机组烟气中一氧化氮浓度为298 $\mu\text{mol/mol}$  ~315 $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值308 $\mu\text{mol/mol}$ ；6#机组为82 $\mu\text{mol/mol}$  ~94 $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值87 $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为： 0.81%~2.4%， 1.6%~4.3%；

实验室间相对标准偏差分别为： 2.1%、4.9%；

重复性限分别为： 17.3 $\mu\text{mol/mol}$ 、7.9 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：16.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、10.8 $\mu\text{mol/mol}$ 。

- 4) 六个实验室对某集团2#玻璃窑排放烟气中的二氧化氮浓度进行了同步测定。烟气中二氧化氮为83 $\mu\text{mol/mol}$ ~97 $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值89 $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差为：3.6%~13%；

实验室间相对标准偏差为：6.5%；

重复性限为：16.2 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为：14.8 $\mu\text{mol/mol}$ 。

## 11.2 准确度

- 1) 六家实验室分别对含一氧化氮浓度为49 $\mu\text{mol/mol}$ 、192.6 $\mu\text{mol/mol}$ 、498 $\mu\text{mol/mol}$ 标准气体进行了测定：

相对误差分别为：-4.1%~4.8%、-1.1%~3.2%、-1.4%~2.1%；

相对误差最终值分别为：2.5% $\pm$ 3.5%、1.6% $\pm$ 2.0%、1.1% $\pm$ 1.3%。

- 2) 六家实验室分别对含二氧化氮浓度为48 $\mu\text{mol/mol}$ 、98 $\mu\text{mol/mol}$ 、204 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体进行了测定：

相对误差分别为：-4.1%~0%、-1.5%~3.7%、-2.6%~2.0%；

相对误差最终值分别为：2.7% $\pm$ 3.1%、2.2% $\pm$ 2.3%、1.5% $\pm$ 1.8%。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 测定仪的检定需符合 GB16157 和 HJ/T397 的规定。

12.2 测定仪的各组成部分应连接牢固，测定前后应检查气密性。

12.3 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。

### 12.4 仪器校准

采用与待测气体浓度相近，且高于待测气体浓度的标准气体进行校准。

- 1) 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。

- 2) 钢瓶法：先用气体流量计校准测定仪的采样流量。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，观察仪器采样流量示值与规定值应保持一致。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。

12.5 进入定电位电解法传感器的气体温度不可高于 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

## 13 注意事项

13.1 当被测气体温度过高时，应当启用冷却装置。

13.2 测定过程中，当测定仪采样流量低于仪器规定值时，可采用外加抽气泵的方式解决。

13.3 及时排空除湿装置的冷凝水，防止影响测定结果。

13.4 及时清洁滤尘装置，防止阻塞气路。