

附件 9

《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位 电解法》编制说明

（征求意见稿）

《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》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：2011-4

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：唐桂刚 宋文波 秦承华 李莉娜 王辉 李根利 王强

孙毅 陈敏敏 刘小强 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

1	项目背景	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析	2
2.1	氮氧化物（NO _x ）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3	国内外相关分析方法研究	6
3.1	相关分析方法研究.....	6
3.2	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.3	国内相关分析方法研究.....	8
3.4	国内外标准与本方法标准的关系.....	10
4	标准制修订的基本原则和路线	11
4.1	标准制修订的基本原则.....	11
4.2	标准制修订的技术路线.....	12
5	方法研究报告	14
5.1	方法研究的目标.....	14
5.2	方法原理.....	16
5.3	干扰和消除.....	17
5.4	试剂和材料.....	20
5.5	仪器和设备.....	20
5.6	样品.....	22
5.7	分析步骤.....	22
5.8	结果计算与表示.....	24
5.9	质量保证和质量控制.....	24
6	方法验证	25
6.1	验证方案的制定工作.....	25
6.2	方法验证方案内容.....	25
6.3	方法验证过程.....	27
6.4	方法验证报告.....	30
7	与开题报告的差异说明	30
8	标准实施建议	30
9	参考文献	31
	附件：方法验证报告.....	32

《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》

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《固定源排气氮氧化物的测定——定电位电解法》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：2011-4。

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 标准制订的必要性分析

2.1 氮氧化物（NO_x）的环境危害

2.1.1 基本理化性质

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，在空气中很快会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。呼吸系统有问题的人士如哮喘病患者，会较易受二氧化氮影响。对儿童来说，氮氧化物可能会造成肺部发育受损。一氧化氮还可与血红蛋白结合引起高铁血红蛋白血症。

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。氮氧化物系非可燃性物质，但均能助燃，如二氧化氮遇高温或可燃性物质能引起爆炸。

2.1.2 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。

氮氧化物与二氧化硫一样，在大气中会通过两种形式降落地面。一是干沉降、二是湿沉降。关于酸雨对生态的种种破坏是众所周知的。硝酸型酸雨的危害程度比硫酸型酸雨更强，因为它对水体的酸化、对土壤的淋溶贫化、对作物和森林的灼伤毁坏、对建构筑物和文物的腐蚀损伤等方面丝毫不逊于硫酸酸雨，因此造成的社会经济损失也不会低于硫酸酸雨。大气中的氮氧化物有一部分会进入同温层对臭氧层造成破坏，形成空洞和减薄臭氧层，对人类生存都是不利的。

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 O₃ 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。

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) 规定：现有污染源氮氧化物最高允许排放浓度限值为 1700mg/m³；新污染源氮氧化物最高允许排放浓度限值分别为 1400 mg/m³。
- (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/m³。

(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、不同时段锅炉最高允许排放浓度限值氮氧化物为 400 mg/m³。

(4) 《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2003)规定:按照不同锅炉类型、不同时段锅炉最高允许排放浓度限值范围氮氧化物为 80 mg/m³~1500 mg/m³。

新发布的《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 mg/m³~200 mg/m³。

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 mg/m³~800 mg/m³。

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 ³)
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

序号	标准名称	标准号	氮氧化物控制限值 (mg/m ³)
			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标准	GB 26453-2011	700
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^{5、6},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。

定电位电解法是利用定电位电解法气体测定仪(以下简称:测定仪),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欧洲、日本等国家认可，并广泛使用^{1、2}。在我国，使用定电位电解法也有二十多年的历史，其中定电位电解法测试二氧化硫的方法标准已正式颁布，为《固定污染源排气中二氧化硫的测定——定电位电解法》（HJ/T57-2000）和《定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件》（HJ/T46-1999）。定电位电解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，被全国各级监测站广泛应用，并已成为使用率最高的方法。

为实现定电位电解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——定电位电解法》是十分必要的。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 相关分析方法研究

目前，国内外测定固定污染源排气中氮氧化物的分析方法主要有：盐酸萘乙二胺分光光度法、紫外分光光度法、定电位电解法、非分散红外吸收法、化学发光法、紫外吸收法等。上述方法按分析方式可分为化学分析法和仪器分析法。化学分析法采用试剂吸收后，带回实验室进行化学分析，如盐酸萘乙二胺分光光度法、紫外分光光度法；仪器分析法是由烟气分析仪直接在固定污染源现场进行分析测定，并显示测定值，如定电位电解法、非分散红外吸收法、化学发光法、紫外吸收法。

表1列出了化学分析法和仪器分析法的比较。化学法准确可靠，但操作要求高，较复杂，极易产生人为误差，分析时间长，不能现场出数，效率低。而仪器法最大优势为能够现场显示测定值，效率高。仪器法中的定电位电解法装置较，便携，开机稳定时间短，在我国环境监测部门应用最多；非分散红外吸收法、化学发光法、紫外吸收法除能实现便携外，还广泛应用于固定污染源烟气排放连续监测系统（简称：烟气CEMS），实现长期连续运行，方法精度高，但一般比定电位电解法的仪器重量大，开机稳定时间长。

表2 固定污染源排放氮氧化物测定方法的比较

类别	方法	原理	特点	测定下限 (mg/m ³)
化学 分析法	盐酸萘乙二胺 分光光度法	烟气中氮氧化物被化学试剂吸收后,带回实验室进行化学分析。	准确可靠。但操作要求高,较复杂,极易产生人为误差,分析时间长,不能现场出数,效率低。	2.4
	紫外分光光度法			34
仪器 分析法	定电位电解法	将样气导入电解池,电位电解,测定电解电流,可连续得到氮氧化物浓度。	装置较轻,便携,开机稳定时间短,维护方便,可现场连续显示测量值,效率高。测量精度相对较低。烟气CEMS不适用。	12
	非分散红外吸收法	将样气导入气体池,检测器测定红外线吸收,可连续得到氮氧化物浓度。	装置可便携,也可用于烟气CEMS。可现场连续显示测量值。测量精度高。开机时间较长。	10
	紫外吸收法	将样气导入气体池,检测器测定紫外线吸收,可连续得到氮氧化物浓度。	装置可携带,也可用于烟气CEMS。可现场连续显示测量值。测量精度高。消除干扰后使用。	10
	化学发光法	样气中的NO与O ₃ 生成激发态NO ₂ ,再通过发射光子回到低能态,测定激发态到低能态光强,连续测定NO浓度。测样气中NO ₂ 时,需将NO ₂ 转化为NO。	装置可携带,也可用于烟气CEMS。可现场连续显示测量值。测量精度高。消除干扰后使用。开机时间较长。	10

3.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

目前,查阅到的相关国际标准见表3。

表3 定电位电解法测量固定污染源排气中氮氧化物相关的国际标准^{3,4}

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点
1	欧洲	《测量采暖设备烟气的便携式电子仪器参数设计规范》	prEN 50379	分为三部分:一般标准和要求及

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点
				实验方法；法律条件下的性能要求；非法律条件下的性能要求。
2	日本	《烟气中氮氧化物自动测量系统和测量仪器技术规范》	JIS B7982-2002	规定了分析仪的技术要求。
3	美国 GRI	《测定氮氧化物、一氧化碳和氧的便携烟气分析仪技术规范》	CTM-030	规定了分析仪的组成，测定方法，其中包含定电位电解法。
4	美国 ICAC	《便携定电位电解法测定固定源排放氮氧化物、一氧化碳和氧》	CTM-34	规定了定电位电解法烟气分析仪的构成，测定方法。
5	美国 EPA	未查到	\	\
6	ISO	未查到	\	\

由于定电位电解法测定固定污染源排气中的氮氧化物主要是通过测定仪来实现，因而，美国、欧洲和日本的标准主要侧重测定仪的技术要求，而且发展趋势也是侧重基于方法原理的仪器相关技术指标研发。

目前市场上国外的定电位电解法仪器厂商主要来自欧洲，日本、美国的产品较少。在我国市场占有率较高的国际品牌如：德图、凯恩、德尔格、rbr 等均执行欧洲标准。

此方法的主要原理是将待测烟气经过预处理后，进入定电位电解法传感器进行分析。主要质量保证措施是使用已知浓度标准气体进行校准。

由于我国市场上的测定仪，无论是国外产品还是国内产品，原理基本均参照国外标准，因而，国外标准中的方法原理将成为本标准的重要依据，其它技术指标和要求将结合我国实际情况制定。

3.3 国内相关分析方法研究

固定污染源排气中氮氧化物分析相关的国内标准，见表 4。

HJ/T 43-1999 方法和 HJ/T 42-1999 方法均是采用化学吸收采样——实验室分析。本标准则是在测试现场由烟气分析仪直接测量，并显示测量结果。本方法标准发布后，与上述两项标准是平行的，是对我国现行标准的有力补充。

本方法还将用于 HJ/T 75-2007 中规定的氮氧化物自动测量系统的比对测试。
GB/T16157-1996⁷中规定了固定污染源排气中气态污染物采样方法, 本方法中采样位置、采样流量等内容遵循了该标准。

表4 固定污染源排气中氮氧化物分析相关的国内标准

序号	方法名称	方法来源	测定范围	特点
1	《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	2.4mg/m ³ ~208mg/m ³	均采用现场化学吸收采样, 实验室分析。操作难度大, 易产生人为误差, 测试周期长, 效率低。
2	《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	34mg/m ³ ~730mg/m ³	
3	《固定污染源烟气排放连续监测技术规范(试行)》	HJ/T 75-2007	\	用于固定污染源烟气排放连续监测系统。
4	《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	\	规定了固定污染源排气中气态污染物采样方法。

在我国, 上世纪九十年代后期, 全国各环境监测部门便已开始大量使用定电位电解法仪器测试烟气中二氧化硫、氮氧化物、氧等项目。初期主要使用进口设备, 随着设备的国产化, 及方法被录入《空气和废气监测技术方法》(第三版) 中后, 越来越多的环境监测部门开始选择使用此方法。

氮氧化物包括一氧化氮与二氧化氮。初期, 由于我国市场上仅有一氧化氮标准气体, 没有二氧化氮标准气体, 导致此方法的仪器仅能用于测试一氧化氮, 对于二氧化氮缺少质量保证。

进入二十一世纪, 随着二氧化氮标准气体的研制成功, 此方法已能完全满足氮氧化物测试要求。此方法与化学分析法相比, 优点是快速、操作简便、效率高; 缺点是精确度不如化学分析法高。此方法用于我国固定污染源现状监测是完全满足的。

此方法的仪器最突出的应用于特点是能够与二氧化硫、氧等项目同步测定, 简便、快捷、高效。随着《固定污染源排气中二氧化硫的测定——定电位电解法》(HJ/T57-2000) 和《定

电位电解法二氧化硫测定仪技术条件》(HJ/T46-1999)两个标准的发布,以及被《空气和废气监测技术方法》(第四版)、(第四版增补版)列为B类方法,目前在全国各级环境监测站的固定污染源排气监测工作中,定电位电解法基本取代了化学分析法,成为使用率最高的方法。

我国目前已涌现出一大批定电位电解法仪器生产厂商,各厂商使用的定电位电解法传感器大多选自国外品牌,国内企业标准较欧洲普遍较低,特别是在采样探头、管路方面与欧洲标准要求差距较大。但近年来,国内产品性能正在不断提高,特别在消除干扰、预处理技术研究方面,不断涌现新成果。

3.4 国内外标准与本方法标准的关系

本标准在制定过程中参见了国内外相关标准,具体参照内容及区别如下:

表5 固定污染源排气中氮氧化物参照标准及主要区别

序号	国家	标准名称	方法编号	参照主要内容	主要区别
1	欧洲	《测量采暖设备烟气的便携式电子仪器参数设计规范》	prEN 50379	适用范围;设备组成;实验步骤。	prEN 50379 中只规定了一氧化氮,本标准新增二氧化氮。
2	日本	《烟气中氮氧化物自动测量系统和测量仪器技术规范》	JIS B7982-2002	设备组成;分析仪的技术要求。	新增:应具有采样流量显示功能;示值误差:符合HJ/T373和JJG968中的规定。
3	美国 GRI	《测定氮氧化物、一氧化碳和氧的便携烟气分析仪技术规范》	CTM-030	适用范围;设备组成;仪器指标、实验步骤,质量控制要求。	本标准对仪器指标未进行详细指标规定。
4	美国 ICAC	《便携定电位电解法测定固定源排放氮氧化物、一氧化碳和氧》	CTM-34		
5	中国	《固定污染源烟气排放连续监测技术规范(试行)》	HJ/T 75-2007	适用范围;设备组成;质量控制要求。	HJ/T 75-2007 主要针对烟气排放连续监测系统。本标准中设备组成只引用了预处理装置

序号	国家	标准名称	方法编号	参照主要内容	主要区别
					的部分规定。
6	中国	《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	适用范围；设备组成；仪器指标、实验步骤，质量控制要求。	GB/T16157-1996 标准对适用范围；设备组成；仪器指标、实验步骤，质量控制要求等进行了概括的叙述。本标准针对氮氧化物的测定进行了详细的规定。

4 标准制修订的基本原则和路线

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》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) 方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》要求。
- (2) 方法标准的制订符合 HJ 168-2009《环境监测分析方法标准制订导则》要求。
- (3) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (4) 方法切合我国实际情况，为我国环境监测、环境管理、环保产业服务。
- (5) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 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。

主要参考标准有：

GB16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T42 固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法

HJ/T43 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/T46 定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件

HJ/T47 烟气采样器技术条件

HJ/T373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范

HJ/T397 固定源废气监测技术规范

欧洲标准 prEN 50379 测量采暖设备烟气的便携式电子仪器参数设计规范

日本标准 JIS B7982-2002 烟气中氮氧化物自动测量系统和测量仪器技术规范

美国 GRI CTM-030 测定氮氧化物、一氧化碳和氧的便携烟气分析仪技术规范

美国 ICAC CTM-34 测定固定源排放氮氧化物、一氧化碳和氧的便携式定电位电解法

《空气和废气监测技术方法》（第四版）、（第四版增补版）B类

国内主要生产企业标准

(2) 编制出方法草案和验证实验方案，组织专家论证。

方法草案的编制主要参照有关的技术文献和基础标准。目前，本方法在《空气和废气监测技术方法》（第四版增补版）中被收录。本方法还借鉴《固定污染源排气中二氧化硫的测定——定电位电解法》（HJ/T57-2000）、《定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件》（HJ/T46-1999）、欧洲标准、日本标准、美国标准和国内外生产企业标准的相关内容。验证实验的主要内容是方法检出限、测定下限、精密度和准确度的确定实验，依据 HJ168 附录 A 《方法特征指标确定方法》规定编制实验方案。

(3) 选择用于方法验证实验的氮氧化物烟气分析仪。

选择在我国有广泛应用的、有代表性的国内外定电位电解法仪器。目前，我国应用较广泛的测定仪生产厂家有德国德图、英国凯恩、武汉天虹、青岛崂山仪器总厂、青岛崂山应用研究所、广东臻康等公司。经抗干扰性实验、干扰消除实验和方法验证预实验，选定了用于方法验证实验的测定仪为德国德图 TESTO350、英国凯恩 KM9106、中国广东臻康 AS2099。

(4) 对烟气分析仪进行抗干扰性实验和干扰消除实验。

干扰因子参照国内外文献和标准,重点选择与氮氧化物共同生成或排放的气态因子,如:二氧化硫、二氧化碳、一氧化碳、硫化氢、氯化氢、乙烯等。对烟气分析仪提出抗干扰指标要求,满足或经过消除干扰后满足抗干扰指标的烟气分析仪方可使用。

(5) 开展方法验证实验,形成验证报告。

正式开展方法验证实验前,编制组首先开展了方法验证预实验,形成了实验报告,并组织国内专家、验证单位和主要仪器生产厂家召开了方法验证论证会,明确了参加验证实验的仪器、实际样品,并就实验过程中发现的问题进行讨论,进一步完善了方法草案和方法验证实验方案,初步形成预定指标。

正式组织国内 6 家验证单位开展方法验证实验,当方法草案中的技术指标未达到预期要求时,要修正方法草案内容,并再次验证,直至达到预期要求。具体验证报告详见附件。

(6) 形成征求意见稿及编制说明,上报环保部科技标准司。

技术路线图如图 1 所示。

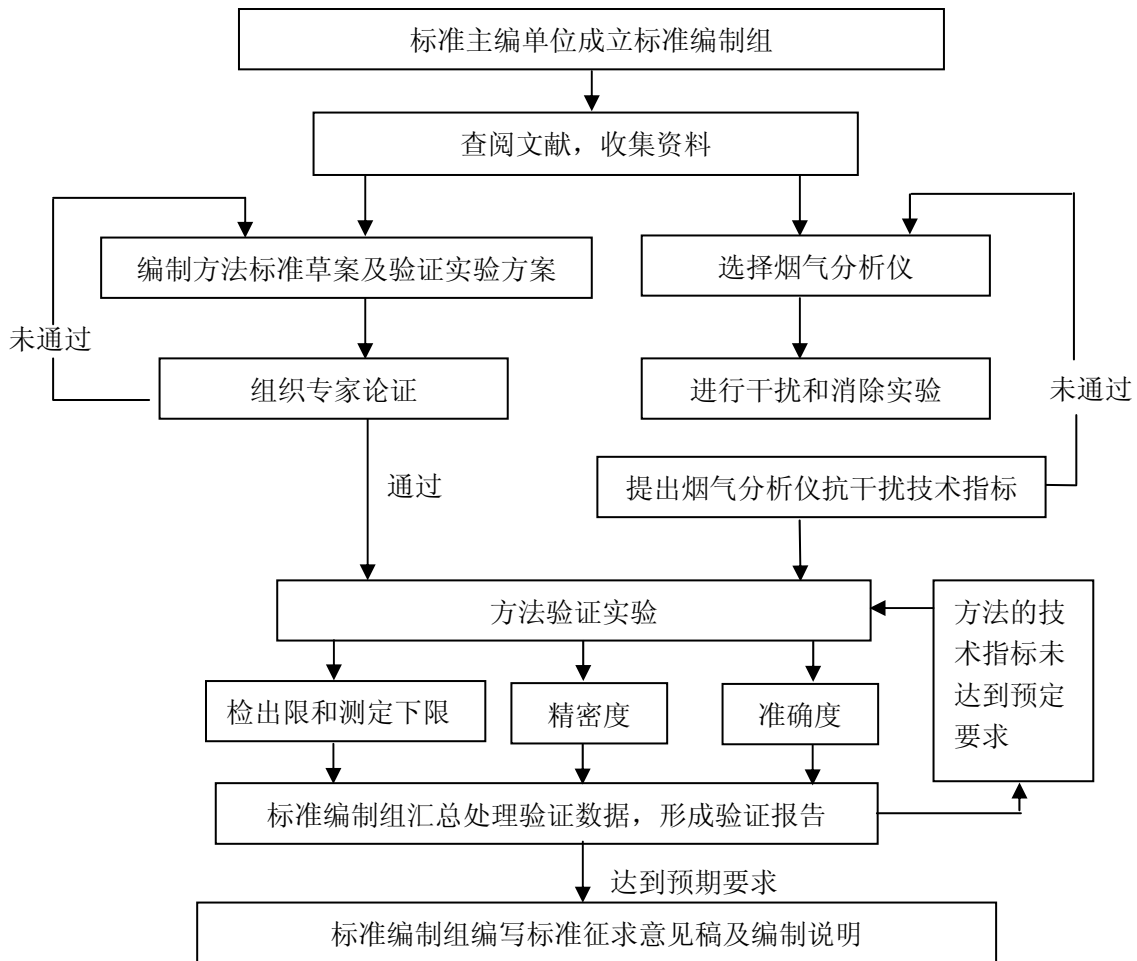


图1 标准制订技术路线图

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废气中氮氧化物的定电位电解法。方法适用于固定污染源废气中氮氧化物的测定。

本标准对氮氧化物的定义是“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NO₂计）”。本定义参照了HJ497-2009的规定，其对氮氧化物的定义为“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NO₂计）。”

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。

本标准的方法检出限为一氧化氮3mg/m³（以NO₂计），二氧化氮3mg/m³（以NO₂计）；测定下限为一氧化氮12mg/m³（以NO₂计），二氧化氮12mg/m³（以NO₂计）。

本标准的精密度：

（1）六个实验室对浓度水平为49μmol/mol、192.6μmol/mol、498μmol/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：0.00%~1.67%，0.27%~1.42%，0.08%~0.74%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.23%、2.02%、1.34%；

重复性限分别为：1.3μmol/mol、4.5μmol/mol、5.8μmol/mol；

再现性限分别为：4.1μmol/mol、10.0μmol/mol、17.1μmol/mol。

（2）六个实验室对浓度水平为48μmol/mol、98μmol/mol、204μmol/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：0.00%~1.57%，0.00%~2.01%，0.20%~1.06%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.45%、2.62%、1.83%；

重复性限分别为：1.3μmol/mol、3.1μmol/mol、4.0μmol/mol；

再现性限分别为：4.1μmol/mol、6.7μmol/mol、9.6μmol/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298μmol/mol~315μmol/mol，平均值308μmol/mol；6#机组为82μmol/mol~94μmol/mol，平均值87μmol/mol。

实验室内相对标准偏差分别为：0.81%~2.35%，1.57%~4.33%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.06%、4.88%；

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) 六个实验室对某玻璃集团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：3.58%~12.8%；

实验室间相对标准偏差为：6.48%；

重复性限为：16.2 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为：14.8 $\mu\text{mol/mol}$ 。

本标准的准确度：

(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：-4.08%~4.76%、-1.09%~3.15%、-1.44%~2.07%；

相对误差最终值分别为：2.49% \pm 3.49%、1.63% \pm 1.96%、1.08% \pm 1.27%。

(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：-4.10%~0、-1.48%~3.74%、-2.61%~2.04%；

相对误差最终值分别为：2.71% \pm 3.13%、2.20% \pm 2.25%、1.47% \pm 1.76%。

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 1700 mg/m^3 ；新污染源氮氧化物最高允许排放浓度限值分别为 1400 mg/m^3 。

(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 400 mg/m^3 。

(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、不同时间段的锅炉最高允许排放浓度限值氮氧化物为 400 mg/m^3 。

(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 50~200 mg/m^3 。

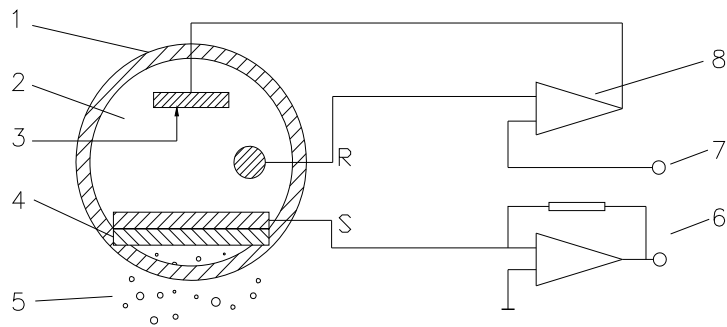
(5) 部分行业的排放标准以及我国部分地方标准的氮氧化物浓度限值范围均在 100~800 mg/m^3 。

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）¹⁰中为B类方法。

5.2 方法原理

国内外主要仪器生产厂家的测定仪，其核心原理均为定电位电解传感器测定。

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2所示。



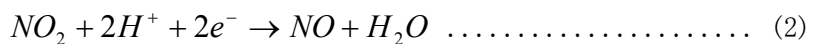
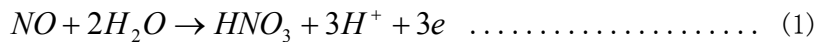
注：1—电解槽；2—电解液；3—电极；4—过滤层；
5—被测气体；6—信号输出；7—基准电位；8—放大器

图2 定电位电解传感器结构图

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：



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

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；
- δ ——扩散层厚度；
- C ——一氧化氮浓度。

依据国内外相关文献，目前全球主要电化学传感器中，一氧化氮传感器电解液中扩散吸收的一氧化氮发生氧化反应（如公式1）；二氧化氮传感器电解液中扩散吸收的二氧化氮有的发生还原反应（如公式2），也有的发生氧化反应（如公式3）。

5.3 干扰和消除

5.3.1 干扰因子

定电位电解传感器一般均存在不同气体之间相互影响测定的“交叉干扰”问题。目前，根据欧洲最主要的定电位电解传感器供应商英国CITY公司提供的“交叉干扰”报告显示，其一氧化氮和二氧化氮传感器的干扰情况如表6。

表6 英国 CITY 公司定电位电解传感器交叉反应参考值 (%) ¹³

干扰气	CO	SO ₂	NO	NO ₂	H ₂	HCL	C ₂ H ₄
NO传感器	0	0	\	<10	0	<5	0
NO ₂ 传感器	<1	-4~0	<1	\	-1~0	-1~0	0

我国《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）中，列出了一氧化氮定电位电解传感器交叉干扰情况如表7。

表7 《空气和废气监测分析方法》中定电位电解传感器交叉反应参考值 (%)

干扰气	CO	SO ₂	NO	NO ₂	H ₂	HCL	C ₂ H ₄
NO传感器	0	<5	\	<10	0	<5	0

上述资料显示，对于一氧化氮和二氧化氮的定电位电解传感器主要干扰因子为CO、SO₂、NO、NO₂、H₂、HCL、C₂H₄等。

5.3.2 干扰实验

针对干扰因子，本标准编制组选择了在我国市场上有代表性的三种测定仪，进行了干扰实验。

实验方法：参照美国ICAC CTM-34标准中干扰响应的测定程序。首先用高纯氮气对仪器零点进行校准，再选择不同浓度国家标准样品作为干扰气通往入测定仪，记录一氧化氮、

二氧化氮的响应值。

干扰评价：以测定仪一氧化氮、二氧化氮的响应值与干扰气浓度的比率作为交叉反应参考值。

干扰气：选择高纯氢气和国家标准样品SO₂、NO、NO₂、CO、HCL、C₂H₄为干扰气。

表8 干扰气情况登记表

标准气体名称	厂家、规格	备注
氮气中二氧化硫	北京氩普北分气体工业有限公司 150μmol/mol 8L	国家标准样品
氮气中一氧化氮	北京氩普北分气体工业有限公司 768μmol/mol 8L	国家标准样品
氮气中二氧化氮	北京氩普北分气体工业有限公司 198μmol/mol 8L	国家标准样品
氮气中一氧化碳	北京氩普北分气体工业有限公司 894.8μmol/mol 8L	国家标准样品
氮气中氯化氢	北京氩普北分气体工业有限公司 477.4μmol/mol 8L	国家标准样品
氮气中乙烯	北京氩普北分气体工业有限公司 500μmol/mol 8L	国家标准样品
氢气	纯度 99.99%	/

干扰实验结果：表8为本次干扰实验测定的交叉反应值。

表9 干扰实验测定交叉反应值 (%)

干扰气	CO	SO ₂	NO	NO ₂	H ₂	HCL	C ₂ H ₄
NO传感器	0	0~1.9	\	1.75~13.7	0	1.84~3.67	0
NO ₂ 传感器	0	0	0.36~2.30	\	0	0~1.02	0~0.89

表10 干扰实验测定结果汇总表

干扰气	仪器 1				仪器 2				仪器 3			
	NO		NO ₂		NO		NO ₂		NO		NO ₂	
	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差
	μmol/mol	%	μmol/mol	%	μmol/mol	%	μmol/mol	%	μmol/mol	%	μmol/mol	%
SO ₂	2.85	1.90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO	/	/	2.85	0.36	/	/	18.1	2.30	/	/	5.69	0.72
NO ₂	3.46	1.75	/	/	27.1	13.7	/	/	16.2	8.16	/	/

干扰气	仪器 1				仪器 2				仪器 3			
	NO		NO ₂		NO		NO ₂		NO		NO ₂	
	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差	响应值	干扰误差
	μmol/mol	%	μmol/mol	%	μmol/mol	%	μmol/mol	%	μmol/mol	%	μmol/mol	%
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	17.5	3.67	4.85	1.02	14.1	2.95	0	0	8.77	1.84	0	0
C ₂ H ₄	0	0	4.46	0.89	0	0	0	0	0	0	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

实测结果表明：

①干扰交叉反应最大值产生在 NO₂ 对 NO 的干扰，达到了 1.75%~13.7%，其他干扰气对 NO 和 NO₂ 产生的干扰均小于 5.0%。

②设备 1 的干扰交叉反应最大值出现在 HCL 对 NO 的干扰，交叉反应值为 3.67%；设备 2 的干扰交叉反应最大值出现在 NO₂ 对 NO 的干扰，交叉反应值为 13.7%，其它均低于 5%；设备 3 的干扰交叉反应最大值出现在 NO₂ 对 NO 的干扰，交叉反应值为 8.16%，其它均低于 5%。

综合干扰实验结果和国内外相关文献^{11、12}，一氧化氮和二氧化氮定电位电解传感器交叉反应参考值如下：

表11 一氧化氮和二氧化氮定电位电解传感器交叉反应参考值 (%)

干扰气	CO	SO ₂	NO	NO ₂	H ₂	HCL	C ₂ H ₄
NO传感器	0	<5	\	<15	0	<5	0
NO ₂ 传感器	<1	-4~0	<3	\	-1~0	-1~2	<1

5.3.3 干扰的消除

英国CITY公司对于定电位电解传感器排除干扰气干扰的技术有：选用特种催化电极；敏感电极工作电压的控制；选择性使用化学过滤器（已安装于传感器内部）；新电极技术。这些技术都是针对定电位电解传感器内部的技术。

本标准规定“对于干扰显著的，可在仪器的计算程序中修正。”主要基于以下：

①美国ICAC CTM-30标准规定“含有定电位电解传感器的设备，确定的NO、NO₂、CO和氧，如有必要，应修正干扰的影响。”

②目前，国内外主要设备修正干扰的方式为仪器计算程序中修正。

例如：设备1 采用建立“交叉干扰数学修正模型”方式，该方式基于大量实验数据和现场

测试数据的基础上，参照传感器阵列技术和模式识别技术，以嵌入式软件实现。实测结果表明，对各种干扰气的干扰消除实现了交叉反应值不超过±5%。

5.4 试剂和材料

5.4.1 一氧化氮和二氧化氮标准气体

本标准规定“一氧化氮和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。”

说明：

本标准中的标准气体主要用于校准仪器，应为国家认证的环境气体标准样品，不确定度小于2%，以满足分析结果精确度和准确度的要求。

“标准气体浓度应与待测气体的浓度相近。”引用了HJ373-2007《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》中5.2.1条规定。

5.4.2 高纯氮气

为测定仪校准的零气，应满足GB 8979的要求，氮气的含量应大于99.99%。

5.5 仪器和设备

5.5.1 定电位电解法氮氧化物测定仪

① 测定仪的设备组成

本标准规定“测定仪主要由主机（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、除湿冷却装置组成。”

说明：

该规定符合 GB16157-1996 和 HJ397-2007⁹ 中“仪器直接测试法采样系统”中规定，其规定为“仪器直接测试法采样系统由采样管、颗粒物过滤器、除湿器、抽气泵、测定仪和校正用气瓶组成。”

主机是测定仪的测定主体。不同品牌的仪器，其内部组成不同，但主要组成应有流量控制装置、抽气泵、一氧化氮传感器和二氧化氮传感器。测定仪必须保证标气校准时的进气流量和实际样品测试时的进气流量一致，流量控制装置保证了进气流量的一致性，同时该装置的材料应选用不对被测成分产生影响的惰性材料。抽气泵为主机抽气提供动力，并尽量减少系统的响应时间，由内置电池或外接电源供电。主机内必须装有一氧化氮传感器和二氧化氮传感器，对样气分别进行测定。

采样管是测定仪抽取样气的最前端部分，应当有滤尘装置和加热装置。滤尘装置可防止

样气中的颗粒物进入测定仪，保护主机性能，延长使用寿命；加热装置是将采样管和导气管路进行加热，防止样气中的水汽在管路中凝结，影响测定。

导气管是连接采样管、除湿冷却装置、主机的管路。导气管材料应选用不对被测成分产生影响的惰性材料。

除湿冷却装置是对样气进入主机前进行除湿冷却的装置，也可位于主机内部。除湿是除去样品中的水汽，防止水汽在主机内部管路凝结，影响测量结果和传感器寿命。进入定电位电解传感器的样气温度要求不高于 40℃，为了保证测量精度，一般要求标气校准时的传感器温度与测量样气时一致。

② 要求

本标准规定“测定仪应具有采样流量显示功能。”为首次提出。

说明：

测定仪采样流量应符合使用说明书中的规定值，并保持稳定。无论是校准，还是实际样品测量，测定仪均应保持采样流量稳定一致。这是保证测定仪准确度的关键性能要求。当采样流量与规定值不符时，表明仪器采样流量未能与校准时流量保持一致，数据无效。因而观察采样流量是分析步骤中重要环节。

本标准规定“测定仪示值误差应符合 HJ/T373 和 JJG968 中的规定。”

说明：

《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T373) 的规定，规定内容为“定电位电解法(SO₂、NO_x、CO)测定仪应在每次使用前校准，采用仪器量程 20%~30%、50%~60%、80%~90%处浓度或与待测物相近浓度的标准气体校准，若仪器示值偏差不高于±5%，测定仪可以使用。”《烟气分析仪》(JJF1968-2022)中“三、计量性能要求”中规定“烟气分析仪示值误差不超过±5%”。

5.5.2 气体流量计

用于测定仪采样流量的校准。其测量范围和精度应满足测定采样流量要求。

5.5.3 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。用于对测定仪进行示值校准。

5.5.4 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。

5.6 样品

本标准所指样品“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。”

说明：

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

5.7.1 仪器校准

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。

说明：该条要求先正确连接后，再通电源开机。不能先开主机，再连接管路。既是安全要求，又是设备保护要求。

② 将加热装置、除湿及冷却装置等接通电源，达到测定仪使用说明书中规定的条件。

说明：开机前，要先将加热装置、除湿及冷却装置等接通电源，使这些预处理装置提前达到正常工作状态。由于主机开机时，抽气泵同时工作，若预处理装置未能提前达到工作状态，热湿的样气可能会直接进入主机，影响测定和主机寿命。

③ 打开测定仪电源，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。

说明：该过程一般由仪器按程序自动进行。当使用环境空气为零气校正气时，尽量保证仪器所处环境的清洁，不能受被测气体影响。

④按照 HJ/T373-2007 中第 5.2.1 条的规定，对测定仪测定氮氧化物进行校准。

说明：

该条规定参照了 HJ/T373-2007《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》中第 5.2.1 条的规定“定电位电解法（SO₂、NO_x、CO）测定仪应在每次使用前校准，采用仪器量

程 20~30%、50~60%、80~90%处浓度或与待测物相近浓度的标准气体校准，若仪器示值偏差不高于±5%，测定仪可以使用。”

5.7.2 测定

① 将测定仪的采样管前端置于排气管中，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—1996 中第 4.2.1.2 条和第 9.1.2 条规定。

说明：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》中第 4.2.1.2 条规定“对于气态污染物，由于混合比较均匀，采样位置可不受上述规定限制（第 4.2.1.1），但应避开涡流区。如果同时测量排气流量，采样位置仍按 4.2.1.1 选取。”第 9.1.2 条规定“由于气态污染物在采样断面内，一般是混合均匀的，可取靠近烟道中心的一点作为采样点。” HJ/T397—2007《固定源废气监测技术规范》中对采样位置和采样点的设置要求，与 GB/T16157—1996 相同。

② 将采样孔堵严，使之不漏气。启动抽气泵，抽气测量，仪器开始显示测量数值。

说明：测定时，要将采样孔堵严。若漏气，特别是当采样孔为负压时，外界空气会吸入排气管，影响测定并引起管道流场紊乱。

③ 至少三分钟后，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。

④ 当测量较高浓度样品时，为保护定电位电解法传感器，应间隔一定时间，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，清洗方法和时间间隔依照仪器使用说明书。

说明：

当连续测量较高浓度样品时，定电位电解法传感器可能会出现故障。测定仪通常要求每隔一定时间，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。不同仪器的规定时间不同，通常要求 15 分钟。部分测定仪还可设定自动清洗。

5.7.3 测定结束

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。

② 关机，切断电源，拆卸测定仪的各部分连接，测定结束。

5.8 结果计算与表示

(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。

$$\rho_{NO_x} = \rho_{NO} + \rho_{NO_2} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

ρ_{NO_x} ——标准状态(273K, 101.325kPa)下干烟气氮氧化物质量浓度（以 NO_2 计， mg/m^3 ）；

ρ_{NO} ——标准状态(273K, 101.325kPa)下干烟气一氧化氮质量浓度（以 NO_2 计， mg/m^3 ）；

ρ_{NO_2} ——标准状态(273K, 101.325kPa)下干烟气二氧化氮质量浓度（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：

$$\rho_{NO_x} = \frac{46(\rho'_{NO} + \rho'_{NO_2})}{22.4} \dots\dots\dots(5)$$

式中：

ρ'_{NO} ——标准状态(273K, 101.325kPa)下干烟气一氧化氮体积浓度（ $\mu mol/mol$ ）；

ρ'_{NO_2} ——标准状态(273K, 101.325kPa)下干烟气二氧化氮体积浓度（ $\mu mol/mol$ ）。

(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。

5.9 质量保证和质量控制

(1) 测定仪的检定需符合 GB16157 和 HJ/T397 的规定。

说明：

GB16157 中规定“测定仪器应定期送计量部门检定。”HJ/T373 规定“应依据标准至少半年自行校准一次。定电位电解法（ SO_2 、 NO_x 、CO）测定仪应在每次使用前校准，采用仪器量程 20%~30%、50%~60%、80%~90%处浓度或与待测物相近浓度的标准气体校准，若

仪器示值偏差不高于±5%，测定仪可以使用。”并规定“更换传感器后应重新检定后方可使用。”

(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。

(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。

(4) 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。采用与待测物相近浓度的标准气体进行校准，用标准气体将洁净的集气袋充满后排空，反复三次，再充满后备用。按仪器使用书名数中规定的校准步骤进行校准。

说明：该方法靠测定仪本身的动力实现抽气校准，与实际测试过程一致。

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，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。按仪器使用书名数中规定的校准步骤进行校准。

说明：该方法依照了美国CTM-30标准的规定。关键点是保证校准时的进气流量与仪器校准后的抽气流量一致。

(5) 进入定电位电解法传感器的气体温度不可高于 40℃。

6 方法验证

6.1 验证方案的制定工作

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

6.2.1 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

6.2.2 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：50 $\mu\text{mol/mol}$ 、200 $\mu\text{mol/mol}$ 、500 $\mu\text{mol/mol}$ 左右；二氧化氮 3 个浓度水平的标准样品：50 $\mu\text{mol/mol}$ 、100 $\mu\text{mol/mol}$ 、200 $\mu\text{mol/mol}$ 左右。

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 10 $\mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；用化学发光法或非分散红外法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。

一氧化氮：某发电厂4#机组总排放口（中浓度）、6#机组总排放口（低浓度）。

二氧化氮：某玻璃集团2#玻璃窑排放口（中浓度）。

6.2.3 验证实验室及人员要求

选取 6 家实验室参与方法验证：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。参加方法验证的实验人员均须符合 HJ373 规定。

6.2.4 检出限及检出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 10 $\mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，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。

6.2.5 精密度的验证实验方案

按照 HJ168-2010 的有关规定，对标准物质和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准物质测定：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。

实际样品测定：一氧化氮选取某发电厂 4#机组总排放口（中浓度）、6#机组总排放口（低浓度）。二氧化氮选取某玻璃集团 2#玻璃窑排放口（中浓度）进行测定。各验证实验室对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。

6.2.6 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。

6.3 方法验证过程

6.3.1 仪器使用情况

表12 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
上海市环境监测中心	烟气分析仪	TESTO350Pro	正常	
沈阳市环境监测中心站	烟气分析仪	TESTO350Pro	正常	
湖北省环境监测中心站	烟气分析仪	KM9106	正常	
贵阳市环境监测中心站	消压式烟气分析仪	AS2099	正常	
天津市环境监测中心	消压式烟气分析仪	AS2099	正常	
秦皇岛市环境保护监测站	烟气分析仪	KM9106	正常	

6.3.2 标准气体使用情况

表13 标准气体登记表

标准气体名称	厂家、规格	备注
氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 49 μ 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 192.6 μ 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 498 μ mol/mol 8L	国家标准样品

氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 204 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 98 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 48 $\mu\text{mol/mol}$ 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 49 $\mu\text{mol/mol}$ 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 192.6 $\mu\text{mol/mol}$ 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 498 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品

6.3.3 方法检出限和检测下限实验

① 配气

编制组采用北京雪迪龙公司MODEL2052型配气仪。分别以49 $\mu\text{mol/mol}$ 的NO标准气体和98 $\mu\text{mol/mol}$ 的NO₂标准气体为气源，以高纯氮气为稀释气，分别配制10 $\mu\text{mol/mol}$ 的NO和NO₂气体，以紫外吸收法和非分散红外吸收法仪器进行定值。

② 测定

按照实验方案，6家实验室人员按照HJ168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的10 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行了21次平行测定。

③ 测定结果

一氧化氮检出限为0.55 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.29 $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.13 mg/m^3 ~2.64 mg/m^3 （以NO₂计）；

二氧化氮检出限为0.23 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.29 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.47 mg/m^3 ~2.64 mg/m^3 （以NO₂计）；

一氧化氮测定下限为2.21 $\mu\text{mol/mol}$ ~5.18 $\mu\text{mol/mol}$ ，即4.53 mg/m^3 ~10.6 mg/m^3 （以NO₂计）；

二氧化氮测定下限为0.92 $\mu\text{mol/mol}$ ~5.18 $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.89 mg/m^3 ~10.6 mg/m^3 （以NO₂计）。

本标准将定电位电解法测定氮氧化物的检出限定为一氧化氮3 mg/m^3 （以NO₂计），二氧化氮3 mg/m^3 （以NO₂计）；测定下限为一氧化氮12 mg/m^3 （以NO₂计），二氧化氮12 mg/m^3 （以NO₂计）。

④ 方法检出限和检测下限的确定

本标准将定电位电解法测定氮氧化物的检出限定为一氧化氮3 mg/m^3 （以NO₂计），二氧化氮3 mg/m^3 （以NO₂计）；测定下限为一氧化氮12 mg/m^3 （以NO₂计），二氧化氮12 mg/m^3 （以NO₂计）。

6.3.4 方法精密度实验

① 标准物质测定

6家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，每个样品测定6次。

测定结果：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.00\%\sim 1.67\%$ ， $0.27\%\sim 1.42\%$ ， $0.08\%\sim 0.74\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.23% 、 2.02% 、 1.34% ；

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： $4.1\mu\text{mol/mol}$ 、 $10.0\mu\text{mol/mol}$ 、 $17.1\mu\text{mol/mol}$ 。

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，每个样品测定6次。

测定结果：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.00\%\sim 1.57\%$ ， $0.00\%\sim 2.01\%$ ， $0.20\%\sim 1.06\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： 3.45% 、 2.62% 、 1.83% ；

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： $4.1\mu\text{mol/mol}$ 、 $6.7\mu\text{mol/mol}$ 、 $9.6\mu\text{mol/mol}$ 。

② 实际样品测定

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 $87\mu\text{mol/mol}$ 。各验证实验室对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。

测定结果：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.81\%\sim 2.35\%$ ， $1.57\%\sim 4.33\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： 2.06% 、 4.88% ；

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： $16.2\mu\text{mol/mol}$ 、 $10.8\mu\text{mol/mol}$ 。

六个实验室对某玻璃集团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 $89\mu\text{mol/mol}$ 。各验证实验室对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。

测定结果：

实验室内相对标准偏差为：3.58%~12.8%；

实验室间相对标准偏差为6.48%；

重复性限为：16.2 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为：14.8 $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.3.5 方法准确度实验

① 一氧化氮标准物质测定

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样品进行测定，按全程序每个样品平行测定6次。

测定结果：

相对误差分别为：-4.08%~4.76%、-1.09%~3.15%、-1.44%~2.07%；

相对误差的最终值为：2.49% \pm 3.49%、1.63% \pm 1.96%、1.08% \pm 1.27%。

② 二氧化氮标准物质测定

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样品进行测定，按全程序每个样品平行测定6次。

测定结果：

相对误差分别为：-4.10%~0、-1.48%~3.74%、-2.61%~2.04%；

相对误差的最终值为：2.71% \pm 3.13%、2.20% \pm 2.25%、1.47% \pm 1.76%。

6.4 方法验证报告

见附件。

7 与开题报告的差异说明

开题报告中，对国外方法的研究只查询到了欧洲和日本的相关标准，美国EPA和ISO标准均未查到。在本标准的研究过程中，课题组新查阅到了美国ICAC和美国GRI的相关标准，并在本报告中详细介绍了两项标准的相关内容，为标准文本的编制提供了更加详实的依据。

8 标准实施建议

(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) 随着定电位电解法测定仪及相关预处理装置的逐步发展，方法检测限、抗干扰等因素都会得到一定改进，建议及时对该方法标准进行修订。

(3) 定电位电解法测定仪在欧盟国家已经广泛应用, 许多国家在研制上都拥有专利, 而目前国内生产厂家都是引进国外先进的核心技术进行生产, 特别是在预处理装置上相对薄弱, 建议制定相关标准, 推动定电位电解法烟气分析仪的研制, 为该标准的实施提供保障。

9 参考文献

- [1] 《Determination of Nitrogen Oxides, Carbon Monoxide, and Oxygen Emissions from Natural Gas-Fired Engines, Boilers and Process Heaters Using Portable Analyzers》, Gas Research Institute Method GRI-96/0008 Revision 7 EMC Conditional Test Method (CTM-030).
- [2] 《Test Method - Determination of Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen from Stationary Sources For Periodic Monitoring (Portable Electrochemical Analyzer Procedure)》, Gas Research Institute Method GRI-96/0008 Revision 7 EMC Conditional Test Method (CTM-030).
- [3] 《Specification for portable electrical apparatus designed to measure combustion flue gas parameters of heating appliances》, EUROPEAN STANDARD prEN 50379 .
- [4] 《Automated measuring systems and analyzers for nitrogen oxides in flue gas》, JIS B7982-2002.
- [5] 《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)。
- [6] 《固定污染源排气中氮氧化物的测定——紫外分光光度法》(HJ/T 75-2007)。
- [7] 《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)。
- [8] 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T373-2007)。
- [9] 《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)。
- [10] 《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版), 中国环境科学出版社, 2002.12。
- [11] 《固定源排放废气连续自动监测》, 易江等, 中国标准出版社, 2012。
- [12] 《An Electrochemical Gas Sensor for Nitrogen Dioxide based on Pt/Nafion[®] Electrode》, Wen-Tung Hung and Kuo-Chuan Ho, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 5, 305-313 (2002)
- [13] 《CITY气体传感器技术手册》, 英国CITY技术公司。

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 定电位电解法

项目主编单位：中国环境监测总站

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

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：宋文波 高级工程师、秦承华 工程师

报告日期：2013 年 4 月 1 日

《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》 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

(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：50 $\mu\text{mol/mol}$ 、200 $\mu\text{mol/mol}$ 、500 $\mu\text{mol/mol}$ 左右；二氧化氮 3 个浓度水平的标准样品：50 $\mu\text{mol/mol}$ 、100 $\mu\text{mol/mol}$ 、200 $\mu\text{mol/mol}$ 左右。

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 10 $\mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；用化学发光法或非分散红外法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。

一氧化氮：某发电厂4#机组总排放口（中浓度）、6#机组总排放口（低浓度）。

二氧化氮：某玻璃集团2#玻璃窑排放口（中浓度）。

(3) 验证实验室

选取 6 家实验室参与方法验证：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。

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 10 $\mu\text{mol/mol}$ 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，对标准物质和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准物质测定：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。

实际样品测定：一氧化氮选取某发电厂 4#机组总排放口（中浓度）、6#机组总排放口（低浓度）。二氧化氮选取某玻璃集团 2#玻璃窑排放口（中浓度）进行测定。各验证实验室对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。

2 验证实验室基本情况

2.1 实验室及参与人员情况

附表 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
上海市环境监测中心	1	邓继	工程师	固定污染源排气 氮氧化物的测定 定电位电解法
		裴冰	工程师	
沈阳市环境监测中心站	2	鹿杰	副总工	
		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	李扬	工程师
		郭海川	工程师

2.2 仪器使用情况

附表 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
上海市环境监测中心	烟气分析仪	TESTO350Pro	正常	
沈阳市环境监测中心站	烟气分析仪	TESTO350 Pro	正常	
湖北省环境监测中心站	烟气分析仪	KM9106	正常	
贵阳市环境监测中心站	消压式烟气分析仪	AS2099	正常	
天津市环境监测中心	消压式烟气分析仪	AS2099	正常	
秦皇岛市环境保护监测站	烟气分析仪	KM9106	正常	

2.3 标准气体及稀释气体使用情况

附表 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
上海市环境监 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 μ 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 192.6 μ 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 498 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 204 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 98 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 48 μ mol/mol 8L	国家标准样品
沈阳市环境监	氮气中一氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 49 μ mol/mol 8L	国家标准样品

验证实验室	标准气体名称	厂家、规格	备注
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 192.6 μ 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 498 μ mol/mol 8L	国家标准样品
沈阳市环境监 测中心站	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 204 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 98 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 48 μ 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 μ 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 192.6 μ 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 498 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 204 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 98 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 48 μ 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 μ 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 192.6 μ 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 498 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 204 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 98 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 48 μ mol/mol 8L	国家标准样品

验证实验室	标准气体名称	厂家、规格	备注
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 μ 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 192.6 μ 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 498 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 204 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 98 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 48 μ 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 μ 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 192.6 μ 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 498 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 204 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 98 μ mol/mol 8L	国家标准样品
	氮气中二氧化氮	北京氮普北分气体工业有限公司 48 μ 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10 μ 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。

附表 4 实验室 1 对 NO 的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
NO 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	8	
	2	7	
	3	8	
	4	8	
	5	7	
	6	8	
	7	7	
	8	8	
	9	8	
	10	8	
	11	8	
	12	8	
	13	7	
	14	8	
	15	8	
	16	7	
	17	8	
	18	8	
	19	8	
	20	7	
	21	8	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		7.7	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.46	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.17	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		4.68	

附表 5 实验室 2 对 NO 的方法检出限统计表

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

平行号	试样		备注
	10 $\mu\text{mol/mol}$		
10	9		
11	9		
12	9		
13	9		
14	9		
15	9		
16	9		
17	9		
18	9		
19	9		
20	10		
21	9		
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)	9.0		
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)	0.32		
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)	0.80		
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)	3.20		

附表 6 实验室 3 对 NO 的方法检出限统计表

平行号	试样		备注
	10 $\mu\text{mol/mol}$		
NO 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	10	
	2	10	
	3	10	
	4	10	
	5	10	
	6	10	
	7	10	
	8	11	
	9	11	
	10	10	
	11	10	
	12	11	
	13	10	
	14	10	
	15	11	
	16	10	
	17	10	
	18	10	
	19	11	
	20	10	

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
	21	10	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		10.2	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.44	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.10	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		4.41	

附表 7 实验室 4 对 NO 的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
NO 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	7	
	2	6	
	3	7	
	4	7	
	5	6	
	6	7	
	7	6	
	8	7	
	9	6	
	10	7	
	11	6	
	12	7	
	13	6	
	14	7	
	15	6	
	16	7	
	17	6	
	18	7	
	19	6	
	20	7	
	21	6	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		6.5	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.51	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.29	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		5.18	

附表 8 实验室 5 对 NO 的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
NO 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	9	
	2	9	

平行号	试样		备注
	10 $\mu\text{mol/mol}$		
	3	10	
	4	9	
	5	9	
	6	9	
	7	9	
	8	9	
	9	9	
	10	9	
	11	9	
	12	9	
	13	9	
	14	9	
	15	9	
	16	9	
	17	9	
	18	9	
	19	9	
	20	9	
	21	9	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		9.1	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.22	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.55	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		2.21	

附表 9 实验室 6 对 NO 的方法检出限统计表

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

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
	14	14	
	15	14	
	16	14	
	17	14	
	18	14	
	19	14	
	20	14	
	21	14	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		13.9	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.30	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.76	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		3.04	

结论：一氧化氮仪器方法检出限为 $0.55\mu\text{mol/mol} \sim 1.29\mu\text{mol/mol}$ ，即 $1.13\text{mg/m}^3 \sim 2.64\text{mg/m}^3$ （以 NO_2 计）；测定下限为 $2.21\mu\text{mol/mol} \sim 5.18\mu\text{mol/mol}$ ，即 $4.53\text{mg/m}^3 \sim 10.6\text{mg/m}^3$ （以 NO_2 计）。因此本标准将定电位电解法测定一氧化氮的检出限定为 3mg/m^3 ，一氧化氮测定下限为 12mg/m^3 。

附表 10 实验室 1 对 NO_2 的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
NO ₂ 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	9.4	
	2	9.4	
	3	9.5	
	4	9.5	
	5	9.5	
	6	9.6	
	7	9.6	
	8	9.5	
	9	9.6	
	10	9.6	
	11	9.6	
	12	9.6	
	13	9.6	
	14	9.7	
	15	9.7	
	16	9.6	
	17	9.6	
	18	9.7	
	19	9.7	
	20	9.6	

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
	21	9.7	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		9.59	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.09	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.23	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.92	

附表 11 实验室 2 对 NO₂ 的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
NO ₂ 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	9.5	
	2	9.6	
	3	9.6	
	4	9.7	
	5	9.7	
	6	9.7	
	7	9.8	
	8	9.7	
	9	9.8	
	10	9.8	
	11	9.8	
	12	9.9	
	13	9.8	
	14	9.9	
	15	9.8	
	16	9.9	
	17	9.8	
	18	9.9	
	19	9.9	
	20	9.9	
	21	9.9	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		9.78	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.12	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.30	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.18	

附表 12 实验室 3 对 NO₂ 的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
NO ₂ 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	11	
	2	11	

平行号	试样		备注
	10 $\mu\text{mol/mol}$		
	3	11	
	4	11	
	5	11	
	6	11	
	7	11	
	8	11	
	9	11	
	10	11	
	11	11	
	12	10	
	13	11	
	14	10	
	15	11	
	16	10	
	17	11	
	18	11	
	19	11	
	20	11	
	21	11	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		10.9	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.36	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		0.91	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		3.63	

附表 13 实验室 4 对 NO₂ 的方法检出限统计表

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

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
	14	7	
	15	8	
	16	7	
	17	8	
	18	7	
	19	7	
	20	8	
	21	7	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		7.5	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.51	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.29	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		5.18	

附表 14 实验室 5 对 NO₂ 的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
NO ₂ 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	8	
	2	9	
	3	9	
	4	8	
	5	9	
	6	8	
	7	9	
	8	8	
	9	9	
	10	9	
	11	8	
	12	9	
	13	8	
	14	9	
	15	8	
	16	9	
	17	9	
	18	8	
	19	9	
	20	9	
	21	8	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		8.6	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.51	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.28	

平行号	试样	备注
	10 $\mu\text{mol/mol}$	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)	5.13	

附表 15 实验室 6 对 NO₂ 的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		10 $\mu\text{mol/mol}$	
NO ₂ 测定值 ($\mu\text{mol/mol}$)	1	9	
	2	10	
	3	10	
	4	10	
	5	10	
	6	10	
	7	10	
	8	10	
	9	9	
	10	10	
	11	10	
	12	10	
	13	10	
	14	10	
	15	9	
	16	10	
	17	10	
	18	10	
	19	10	
	20	11	
	21	10	
平均值 \bar{x} ($\mu\text{mol/mol}$)		9.9	
标准偏差 S ($\mu\text{mol/mol}$)		0.44	
检出限 ($\mu\text{mol/mol}$)		1.10	
测定下限 ($\mu\text{mol/mol}$)		4.41	

结论：二氧化氮仪器方法检出限为0.23 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.29 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.47 mg/m^3 ~2.64 mg/m^3 （以NO₂计）；测定下限为0.92 $\mu\text{mol/mol}$ ~5.18 $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.89 mg/m^3 ~10.6 mg/m^3 （以NO₂计）。因此本标准将定电位电解法测定二氧化氮的检出限定为3 mg/m^3 ，二氧化氮的测定下限为12 mg/m^3 。

4 方法精密度测试数据

4.1 标准样品测试

分别选择3个浓度的标准样品开展方法精密度实验：一氧化氮浓度为49 $\mu\text{mol/mol}$ 、

192.6 $\mu\text{mol/mol}$ 、498 $\mu\text{mol/mol}$ ，二氧化氮浓度为48 $\mu\text{mol/mol}$ 、98 $\mu\text{mol/mol}$ 、204 $\mu\text{mol/mol}$ 进行测定。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。

附表 16 49 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化氮精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	49	49	49	49	49	49	6	0.00	49.0	0.00
实验室 2	49	50	50	50	50	50	6	0.41	49.8	0.83
实验室 3	49	50	50	50	50	50	6	0.41	49.8	0.83
实验室 4	47	47	48	48	48	48	6	0.52	47.7	1.05
实验室 5	47	47	47	47	47	47	6	0.00	47.0	0.00
实验室 6	51	52	52	52	50	51	6	0.82	51.3	1.67

实验室内相对标准偏差：0.00%~1.67%；实验室间相对标准偏差：3.23%。

重现性限为：1.3 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：4.1 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 17 192.6 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化氮精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	191	191	191	192	192	192	6	0.55	191.5	0.28
实验室 2	193	195	196	196	196	197	6	1.38	195.5	0.72
实验室 3	194	197	199	200	201	201	6	2.73	198.7	1.42
实验室 4	190	190	191	191	191	191	6	0.52	190.7	0.27
实验室 5	188	190	191	191	192	191	6	1.38	190.5	0.72
实验室 6	194	196	198	198	199	199	6	1.97	197.3	1.02

实验室内相对标准偏差：0.27%~1.42%；实验室间相对标准偏差：2.02%。

重现性限为：4.5 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：10.0 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 18 498 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度一氧化氮精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	490	491	491	491	491	491	6	0.41	490.8	0.08
实验室 2	495	498	499	500	501	501	6	2.28	499.0	0.46
实验室 3	500	502	502	502	503	503	6	1.10	502.0	0.22
实验室 4	501	503	504	504	505	505	6	1.51	503.7	0.30
实验室 5	503	505	509	509	512	512	6	3.67	508.3	0.74
实验室 6	499	501	502	503	504	504	6	1.94	502.2	0.39

实验室内相对标准偏差：0.08%~0.74%；实验室间相对标准偏差：1.34%。

重现性限为：5.8 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：17.1 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 19 48 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度二氧化氮精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	45.9	45.9	46	46.1	46.1	46.2	6	0.12	46.0	0.25
实验室 2	45.8	46	46.2	46.3	46.3	46.3	6	0.21	46.2	0.43
实验室 3	46	46	46	47	47	47	6	0.55	46.5	1.14
实验室 4	48	48	48	48	48	48	6	0.00	48.0	0.00
实验室 5	47	46	47	46	46	46	6	0.52	46.3	1.08
实验室 6	46	47	47	47	48	48	6	0.75	47.2	1.57

实验室内相对标准偏差：0.00%~1.57%；实验室间相对标准偏差：3.45%。

重现性限为：1.3 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：4.1 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 20 98 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度二氧化氮精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	100.1	100.4	100.6	100.8	101	101	6	0.36	100.7	0.36
实验室 2	94.8	96.1	95.7	97.1	98	97.6	6	1.22	96.6	1.25
实验室 3	99	100	101	103	103	104	6	1.97	101.7	2.01
实验室 4	99	99	99	99	99	99	6	0.00	99.0	0.00
实验室 5	100	101	101	102	101	101	6	0.63	101.0	0.65
实验室 6	95	96	97	97	98	98	6	1.17	96.8	1.19

实验室内相对标准偏差：0.00%~2.01%；实验室间相对标准偏差：2.62%。

重现性限为：3.1 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：6.7 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 21 204 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度二氧化氮精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	204.9	207.2	207.8	208.2	208.6	209.1	6	1.49	207.6	0.73
实验室 2	203.8	204.9	206.6	208.4	208.4	208.9	6	2.11	206.8	1.03
实验室 3	199	201	202	203	204	205	6	2.16	202.3	1.06
实验室 4	198	198	199	199	199	199	6	0.52	198.7	0.25
实验室 5	203	203	204	204	204	204	6	0.52	203.7	0.25
实验室 6	208	209	208	208	208	208	6	0.41	208.2	0.20

实验室内相对标准偏差：0.20%~1.06%；实验室间相对标准偏差：1.83%。

重现性限为：4.0 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：9.6 $\mu\text{mol/mol}$ 。

4.2 实际样品测试

选择3个污染源排放现场，开展方法精密度实验：一氧化氮选取某发电厂4#机组总排放口（中浓度）、6#机组总排放口（低浓度）。二氧化氮选取某玻璃集团2#玻璃窑排放口（中浓度）进行测定。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。

附表 22 某发电厂 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 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	301	304	309	318	316	306	6	$\mu\text{mol/mol}$ 6.75	$\mu\text{mol/mol}$ 309	% 2.19
实验室 2	299	302	305	313	313	301	6	6.12	306	1.99
实验室 3	303	288	291	296	304	305	6	7.25	298	2.35
实验室 4	298	300	304	315	310	303	6	6.39	305	2.07
实验室 5	313	313	317	316	317	311	6	2.51	315	0.81
实验室 6	306	309	315	325	318	312	6	6.79	314	2.21

实验室内相对标准偏差：0.81%~2.35%；实验室间相对标准偏差：2.06%。

重现性限为：17.3 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：16.2 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 23 某发电厂 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 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	95	87	90	89	86	86	6	$\mu\text{mol/mol}$ 3.43	$\mu\text{mol/mol}$ 89	% 3.94
实验室 2	89	80	81	84	80	79	6	3.76	82	4.33
实验室 3	92	85	85	88	85	83	6	3.20	86	3.68
实验室 4	85	81	81	82	85	83	6	1.83	83	2.11
实验室 5	87	84	87	83	90	87	6	2.50	86	2.88
实验室 6	93	94	96	93	92	94	6	1.37	94	1.57

实验室内相对标准偏差：1.57%~4.33%；实验室间相对标准偏差：4.88%。

重现性限为：7.9 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：10.8 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 24 某玻璃集团 2#玻璃窑排放口二氧化氮测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	89	81	86	91	89	87	6	$\mu\text{mol/mol}$ 3.49	$\mu\text{mol/mol}$ 87	% 3.92
实验室 2	87	79	84	89	86	84	6	3.43	85	3.85
实验室 3	81	78	82	87	85	84	6	3.19	83	3.58

实验室号	平行号						N	标准偏差 S	平均值 \bar{x}	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 4	90	77	105	102	105	104	6	11.41	97	12.8
实验室 5	86	98	94	99	99	97	6	5.01	96	5.63
实验室 6	92	83	87	92	91	88	6	3.54	89	3.98

实验室内相对标准偏差：3.58%~12.8%；实验室间相对标准偏差：6.48%。

重现性限为：16.2 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：14.8 $\mu\text{mol/mol}$ 。

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。

附表 25 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 μ	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	49	49	49	49	49	49	6	49.0	49	0
实验室 2	49	50	50	50	50	50	6	49.8		1.70
实验室 3	49	50	50	50	50	50	6	49.8		1.70
实验室 4	47	47	48	48	48	48	6	47.7		-2.72
实验室 5	47	47	47	47	47	47	6	47.0		-4.08
实验室 6	51	52	52	52	50	51	6	51.3		4.76

相对误差：-4.08%~4.76%；相对误差最终值：2.49% \pm 3.49%。

附表 26 192.6 $\mu\text{mol/mol}$ 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 μ	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	191	191	191	192	192	192	6	191.5	192.6	-0.57
实验室 2	193	195	196	196	196	197	6	195.5		1.51
实验室 3	194	197	199	200	201	201	6	198.7		3.15
实验室 4	190	190	191	191	191	191	6	190.7		-1.00
实验室 5	188	190	191	191	192	191	6	190.5		-1.09
实验室 6	194	196	198	198	199	199	6	197.3		2.46

相对误差：-1.09%~3.15%；相对误差最终值：1.63% \pm 1.96%。

附表 27 498 $\mu\text{mol/mol}$ 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 μ	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	490	491	491	491	491	491	6	490.8	498	-1.44
实验室 2	495	498	499	500	501	501	6	499.0		0.20
实验室 3	500	502	502	502	503	503	6	502.0		0.80
实验室 4	501	503	504	504	505	505	6	503.7		1.14
实验室 5	503	505	509	509	512	512	6	508.3		2.07
实验室 6	499	501	502	503	504	504	6	502.2		0.84

相对误差：-1.44%~2.07%；相对误差最终值：1.08%±1.27%。

附表 28 48 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度二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 μ	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	45.9	45.9	46.0	46.1	46.1	46.2	6	46.0	48	-4.10
实验室 2	45.8	46	46.2	46.3	46.3	46.3	6	46.2		-3.85
实验室 3	46	46	46	47	47	47	6	46.5		-3.13
实验室 4	48	48	48	48	48	48	6	48.0		0
实验室 5	47	46	47	46	46	46	6	46.3		-3.47
实验室 6	46	47	47	47	48	48	6	47.2		-1.74

相对误差：-4.10%~0；相对误差最终值：2.71%±3.13%。

附表 29 98 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度二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 μ	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	100.1	100.4	100.6	100.8	101.0	101.0	6	100.7	98	2.70
实验室 2	94.8	96.1	95.7	97.1	98.0	97.6	6	96.6		-1.48
实验室 3	99	100	101	103	103	104	6	101.7		3.74
实验室 4	99	99	99	99	99	99	6	99.0		1.02
实验室 5	100	101	101	102	101	101	6	101.0		3.06
实验室 6	95	96	97	97	98	98	6	96.8		-1.19

相对误差：-1.48%~3.74%；相对误差最终值：2.20%±2.25%。

附表 30 204 $\mu\text{mol/mol}$ 浓度二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 μ	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	204.9	207.2	207.8	208.2	208.6	209.1	6	207.6	204	1.78
实验室 2	203.8	204.9	206.6	208.4	208.4	208.9	6	206.8		1.39
实验室 3	199	201	202	203	204	205	6	202.3		-0.82

实验室号	平行号						N	平均值 \bar{x}	标准样品浓度 μ	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 4	198	198	199	199	199	199	6	198.7		-2.61
实验室 5	203	203	204	204	204	204	6	203.7		-0.16
实验室 6	208	209	208	208	208	208	6	208.2		2.04

相对误差：-2.61%~2.04%；相对误差最终值：1.47%±1.76%。

6 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10 $\mu\text{mol/mol}$ 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0.55 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.29 $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.13 mg/m^3 ~2.64 mg/m^3 （以 NO_2 计）；

二氧化氮检出限为0.23 $\mu\text{mol/mol}$ ~1.29 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.47 mg/m^3 ~2.64 mg/m^3 （以 NO_2 计）；

一氧化氮测定下限为2.21 $\mu\text{mol/mol}$ ~5.18 $\mu\text{mol/mol}$ ，即4.53 mg/m^3 ~10.6 mg/m^3 （以 NO_2 计）；

二氧化氮测定下限为0.92 $\mu\text{mol/mol}$ ~5.18 $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.89 mg/m^3 ~10.6 mg/m^3 （以 NO_2 计）。

本标准将定电位电解法测定氮氧化物的检出限定为一氧化氮3 mg/m^3 （以 NO_2 计），二氧化氮3 mg/m^3 （以 NO_2 计）；测定下限为一氧化氮12 mg/m^3 （以 NO_2 计），二氧化氮12 mg/m^3 （以 NO_2 计）。

(2) 方法精密度

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：0.00%~1.67%，0.27%~1.42%，0.08%~0.74%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.23%、2.02%、1.34%；

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 $\mu\text{mol/mol}$ 。

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：0.00%~1.57%，0.00%~2.01%，0.20%~1.06%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.45%、2.62%、1.83%；

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 $\mu\text{mol/mol}$ 。

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%~2.35%，1.57%~4.33%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.06%、4.88%；

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 $\mu\text{mol/mol}$ 。

六个实验室对某玻璃集团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：3.58%~12.8%；

实验室间相对标准偏差为6.48%；

重复性限为：16.2 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为：14.8 $\mu\text{mol/mol}$ 。

(3) 方法准确度

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样品进行测定：

相对误差分别为：0.00%~4.76%、0.57%~3.15%、0.20%~2.07%；

相对误差的最终值为：2.49% \pm 3.49%、1.63% \pm 1.96%、1.08% \pm 1.27%。

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样品进行测定：

相对误差分别为：0.00%~4.10%、1.02%~3.74%、0.16%~2.61%；

相对误差的最终值为：2.71% \pm 3.13%、2.20% \pm 2.25%、1.47% \pm 1.76%。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。