

附件 5

《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法
(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法》

标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法》

项目统一编号：859

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：纪德钰、刘顺、姜峰、张慧丽、邢巍巍

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司项目负责人：李江

目 录

1. 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2. 标准制定的必要性分析.....	3
2.1 环境空气中氮氧化物的危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3. 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2 国内相关分析方法研究.....	6
3.3 主要化学发光法氮氧化物仪器调研情况.....	7
4. 标准制定的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制定的基本原则.....	7
4.2 标准制定的技术路线和工作路线.....	8
5. 方法研究报告.....	9
5.1 方法研究的目标.....	9
5.2 规范性引用文件.....	9
5.3 术语和定义.....	9
5.4 方法原理.....	9
5.5 干扰和消除.....	10
5.6 试剂和材料.....	10
5.7 仪器和设备.....	11
5.8 分析步骤.....	13
5.9 结果计算与表示.....	14
5.10 实验室内方法性能指标.....	15
5.11 质量保证和质量控制.....	18
5.12 附录 A.....	21
6. 方法验证.....	22
6.1 方法验证方案.....	22
6.2 方法验证过程.....	22
6.3 方法验证结论.....	22
7. 与开题报告的差异说明.....	23
8. 参考文献.....	23
附一 方法验证报告.....	25

《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法》

编制说明

1. 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护部下发的《2009 年度国家环境保护标准制修订项目计划》，确定《环境空气 NO₂、O₃ 的测定—化学发光法》标准的制定工作由大连市环境监测中心负责完成。项目统一编号为 859。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

大连市环境监测中心在接到制定《环境空气 NO₂、O₃ 的测定 化学发光法》的任务后，成立了标准编制小组，小组成员包括由多年从事环境空气自动监测工作，具有丰富研究经验的同志组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2009 年 9 月~2011 年 8 月，本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006 年，第 41 号公告）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，明确了标准中需要解决的主要问题，建立了建立新标准的指导思想，确定了制定建立新标准的技术路线，形成了开题报告和标准草案，并制定了初步的实验方案。

1.2.3 组织专家进行开题论证，开展方法研究

2011 年 9 月，由原环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，会议纪要如下：标准编制小组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献调研充分；标准制定的指导思想和技术路线合理、可行，论证委员会通过了该标准的开题论证。专家还提出如下修改意见：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）（以下简称 HJ 168—2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；鉴于《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀ 的自动采样—连续自动分析方法》（项目统一编号 864）和

《环境空气 NO₂、O₃的测定—化学发光法》(项目统一编号 859) NO₂、O₃等内容重复,建议将《环境空气 NO₂、O₃的测定—化学发光法》内容做相应调整,标准名称确定为《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法》和《环境空气 臭氧的测定 化学发光法》2个方法;完善开题报告中技术路线和研究内容;在项目实施过程中加强仪器设备及性能指标的调研,方法标准中技术指标和质控措施要和国内的监测技术水平相匹配。

开题之后,我单位进行了相关资料的查询,包括《空气质量 定义和确定自动测量方法的性能特性》(ISO 9169:2006)(以下简称 ISO 9169:2006)和《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法》(ISO 7996:1985 (E))(以下简称 ISO 7996:1985 (E)),因为 HJ 168—2010 中没有自动监测方法的性能指标验证方法,因此我单位按照 ISO 9169:2006 进行方法的实验室内部验证。但 ISO 9169:2006 是确定仪器性能指标的方法,而不是确定检测方法的性能指标的确定方法。为此我单位组织了专家讨论会,就方法的检出限、精密度和准确度如何确定咨询了专家意见,但会议未给出明确意见。2013 年《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654—2013)(以下简称 HJ 654—2013)颁布后,我单位确定按照 HJ 654—2013 确定方法指标,并进行了方法的实验室内部验证。因 ISO 7996:1985 (E) 发布时间较早,落后于仪器发展现状,与实际操作有诸多不符,我单位查询到英国标准《环境空气 一氧化氮和二氧化氮的测定 化学发光法》(BS EN 14211:2012)(以下简称 BS EN 14211:2012),该标准技术内容符合现有仪器要求,内容详细,科学合理,我单位又参考 BS EN 14211:2012 进行了文本和编制说明的修改。因为 BS EN 14211:2012 规定了仪器性能验证标准,也没有方法性能的验证标准,因此我们沿用 HJ 654—2013 验证方法的性能指标。

2016 年 9 月 17 日大连市环境监测中心在大连组织了专家讨论会,会议上讨论了文本、编制说明和验证方案(单独材料),讨论会意见如下:

建议将方法的适用范围改为空气中一氧化氮、二氧化氮和氮氧化物的连续自动监测;编制说明中补充方法验证方案,方法验证按照 HJ 168—2010 进行;精密度和准确度验证低浓度点浓度改为 4 nmol/mol;氮氧化物计量单位用毫克/立方米表示;定义中增加零空气;删除文本中方法测量上限及多支管的相关内容。

1.2.4 组织方法验证

2016 年 10 月~12 月,我单位组织了哈尔滨市环境监测中心站,杭州市环境监测中心站,鞍山市环境监测中心站,广州市环境监测中心站,沈阳市环境监测中心站,青岛市环

境监测中心站进行了本方法的实验室间验证，各单位在 2017 年 1 月 22 日前提提供了方法验证报告。

1.2.5 完善标准征求意见稿和编制说明

在六家验证报告基础上对标准文本和编制说明进行了补充和修改，形成了标准征求意见稿和编制说明，在 2017 年 1 月 25 日向标准研究所进行提交。

1.2.6 组织专家召开技术审查会

2017 年 3 月 15 日，在北京召开了《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法》(864) 征求意见稿技术审查会。会议由原环境保护部监测司主持，会议纪要如下：方法术语和定义中删除注中的内容；文本 6.2 和 6.3 中内容移至 8.2 和 11.3 中；线性检查方法引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范》中附录 B 中的相关内容；质量保证和质量控制中的分析仪维护频次应参考《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范》中的相关内容。

我单位根据征求意见稿技术审查会修改意见和建议，对标准文本和编制说明进行了完善和修改。

2. 标准制定的必要性分析

2.1 环境空气中氮氧化物的危害

氮氧化物包括多种化合物，如一氧化二氮 (N₂O)、一氧化氮 (NO)、二氧化氮 (NO₂)、三氧化二氮 (N₂O₃)、四氧化二氮 (N₂O₄) 和五氧化二氮 (N₂O₅) 等。除二氧化氮以外，其他氮氧化物均极不稳定，遇光、湿或热变成二氧化氮及一氧化氮，一氧化氮又变为二氧化氮。

氮氧化物作为一次污染物，本身会对人体健康产生危害，它可刺激人的眼、鼻、喉和肺部，容易造成呼吸系统疾病，例如引起导致支气管炎和肺炎的流行性感，诱发肺细胞癌变；对儿童来说，氮氧化物可能会造成肺部发育受损。NO 对血红蛋白的亲合力非常强，是氧的数十万倍。一旦 NO 进入血液中，就从氧化血红蛋白中将氧驱赶出来，与血红蛋白牢固地结合在一起。长时间暴露在 1~1.5 mg/L 的 NO 环境中较易引起支气管炎和肺气肿等病变。这些毒害作用还会促使早衰、支气管上皮细胞发生淋巴组织增生，甚至是肺癌等症

状的产生。

氮氧化物还会产生多种二次污染。它是生成臭氧的重要物质之一，与臭氧浓度和光化学污染紧密相关。臭氧将刺激人的眼睛和呼吸道，导致农业减产、损坏文物等。由于臭氧及形成臭氧的物质容易在大气中输送、扩散，使得光化学烟雾往往成为一个区域性环境问题，其覆盖范围可达几十甚至数百公里以上，而且郊区和农村地区的臭氧浓度往往比城区还高。氮氧化物也是酸雨的主要成因之一，酸雨主要成因是排入大气中的二氧化硫和氮氧化物。氮氧化物还通过雨水落在江河湖泊、海洋中，进入地下水，造成水体的富营养化。据悉，在北欧，由于氮氧化物的沉降，使得水体中氮成分大大增加，引起了海水的赤潮等问题。富营养化问题还能引起土壤化学成分的改变，即土壤的酸化以及生态系统的失衡。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准对氮氧化物项目监测要求

标准编制组对现行的环境空气质量标准及污染物相关标准进行了查阅，涉及氮氧化物指标的主要有《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）（以下简称 GB 3095—2012）中规定环境空气中氮氧化物的浓度限值见表 1 和表 2。《室内空气质量标准》（GB T 18883—2002）中规定环境空气中氮氧化物浓度限值见表 3。《食用农产品产地环境质量评价标准》（HJ T332-2006）浓度限值为 0.12mg/m³。

表 1 环境空气质量评价标准限值

项目	级别	取值时间	浓度限值			浓度单位
			一级标准	二级标准	三级标准	
氮氧化物		1小时平均	0.15	0.15	0.30	mg/m ³ (标准状态)
		日平均	0.10	0.10	0.15	
		年平均	0.05	0.05	0.10	

表 2 新环境空气质量评价标准限值

项目	级别	取值时间	浓度限值		浓度单位
			一级标准	二级标准	
二氧化氮		1小时平均	200	200	μg/m ³ (标准状态)
		24小时平均	80	80	
		年平均	40	40	

表 3 室内空气质量标准

项目 \ 级别	取值时间	浓度限值	浓度单位
二氧化氮	1小时平均	0.24	mg/m ³ (标准状态)

2.2.2 环境保护重点工作涉及的环境空气中氮氧化物的监测要求

2012 年全国环境保护工作会议上曾对我国环境空气中 PM_{2.5}、NO₂、O₃、CO 等六项指标的监测工作提出三步走、分步实施的明确要求，要求 2012 年在京津冀、长三角、珠三角等重点区域及直辖市和省会城市开展 PM_{2.5} 和 O₃ 监测，2013 年在 113 个环保重点城市和环保模范城市开展监测，2015 年在所有地级以上城市开展监测。

2012 年 3 月，原环保部印发《关于加强环境空气质量监测能力建设的意见》，要求各地充分认识加强环境空气质量监测能力建设的重要性和紧迫性，加强城市环境空气自动监测系统能力建设。各省、地市级监测站及环境空气监测点位，应建立健全数据传输与网络化监控平台，进一步加强各省区城市空气自动监测的质量控制。

2012 年 5 月，原环保部印发《关于印发<空气质量新标准第一阶段监测实施方案>的通知》，要求 2012 年底前，第一批包括直辖市、省会城市、计划单列市和京津冀、长三角、珠三角区域其它地级以上城市在内的 74 个城市，应完成所在辖区共计 496 个国家环境空气监测网监测点位的 PM_{2.5}、O₃、CO 等新增项目能力建设并实现监测数据的实时发布，包含氮氧化物。其余城市将按照环保部确定的实施新标准的“三步走”方案逐渐实现监测数据的实时发布。

3. 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

化学发光法和差分吸收光谱法（DOAS）是国际公认的测定环境空气中氮氧化物的连续自动监测方法。

3.1.1 化学发光法

目前，发达国家和地区，如美国、欧盟都已经建立了较为成熟的环境空气中氮氧化物的化学发光自动监测方法，如 ISO7996:1985（E）；美国 EPA 标准《大气中二氧化氮参考测量原理和校准程序（化学发光法）》（EPA 40CFR Part50 Appendix C）和英国标准 BS EN

14211:2012。

国外相关分析方法标准规定的氮氧化物自动监测情况，见表4。

表 4 国外相关分析方法

标准号	方法名称	检出限	适用范围	应用领域
ISO7996:1985 (E)	环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法	—	NO:12.5 mg/m ³ NO ₂ :19 mg/m ³	环境空气
BS EN 14211:2012	环境空气质量 一氧化氮和二氧化氮的测定 化学发光法	—	NO:1200 μg/m ³ NO ₂ :500 μg/m ³	环境空气
EPA 40CFR Part50 Appendix C	大气中二氧化氮参考测量原理和校准程序 (化学发光法)	—	—	环境空气

以上 3 种国外氮氧化物的自动监测方法均采用化学发光法来测量氮氧化物的浓度，适用于环境空气中氮氧化物的测量。化学发光法测量氮氧化物具有测量准确、受气候条件影响小等优点。

3.1.2 差分吸收光谱法

差分吸收光谱法的方法原理为：基于分子对光辐射的吸收，当一束光穿过大气或被测气体的样品池，光会被其中的分子选择性吸收，使其在强度和结构上都会发生变化，与光源发出的光谱进行比较就可得出吸收光谱。通过分析某一波段的吸收光谱不但可以定性的确定某些成分的存在，而且还可以定量的分析这些物质的含量，从而得到相应气体在大气中的浓度。

差分吸收光谱法具有一台仪器可以同时测量多种污染物的优点，而且检出限比较低；缺点是受气候条件影响很大，如在大雾或大雨天气时，有时不能正确分析出污染物浓度。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内没有环境空气中氮氧化物自动监测的相关方法标准。

目前国内手工监测氮氧化物的主要方法有：《环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ 479—2009）（以下简称 HJ 479—2009），方法原理是空气中的二氧化氮，与串联的第一支吸收瓶中的吸收液反应生成粉红色偶氮染料。空气中的一氧化氮不与吸收液反应，通过酸性高锰酸钾溶液氧化管被氧化为二氧化氮后，与串联的第二支吸收瓶中的吸收液反应生成粉红色偶氮染料。与波长 540 nm 处分别测定第一支和第二支吸收瓶中样品的吸光度。

方法检出限为 0.12 µg/10 ml。当吸收液体积为 10 ml，采样体积为 24 L 时，氮氧化物（以二氧化氮计）的最低检出浓度为 0.005 mg/m³。

3.3 主要化学发光法氮氧化物仪器调研情况

分别对 ECOTECH、API、ThermoFisher SCIENTIFIC、ENVIRONNEMENT、先河、天虹和聚光等生产厂家的 7 种型号的化学发光法氮氧化物仪器进行调研，主要的仪器性能指标见表 5。

表 5 化学发光法氮氧化物仪器调研情况

生产厂家	型号	测量范围	仪器检出限	零点噪声	80%量程精密度	示值误差
ECOTECH	9841	自动量程 0-20 ppm	0.4 ppb 或 读数值的 1%，取更大 值	0.2 ppb 或 读数值的 0.1%	<0.4 ppb	<读数的 1%
API	T100	自动量程 0-20 ppm	0.4 ppb	0.2 ppb (RMS)	<0.5 ppb	<读数的 0.5%
ThermoFisher SCIENTIFIC	42i	自动量程 0-100 ppm	0.4 ppb	0.2 ppb (RMS)	<0.4 ppbRMS	±1%满量 程
ENVIRONNEMENT	AC32M	自动量程 0-20 ppm	0.4 ppb	0.4 ppb	<0.5 ppb	<读数的 0.5%
先河	XHN2000	自动量程 0-20 ppm	1 ppb	0.5 ppb	≤2 ppb	≤5 ppb
天虹 TH-2000	TH-2001	自动量程 0-20 ppm	1 ppb	0.5 ppb	±3 ppb	±5 ppb
聚光	AQMS-500	自动量程 0-20 ppm	0.5 ppb	≤0.25 ppb (RMS)	<1.0 ppb	±1%满量 程

3.4 与本方法标准的关系

本方法的主要技术内容参考 BS EN 14211:2012 和 ISO7996:1985 (E)，质量保证和质量控制参考环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范 (HJ XX) 最新版本，零气的要求参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590—2010) (以下简称 HJ 590—2010)。

4. 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

4.1.1 编制符合 HJ 168—2010 的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性；

4.1.2 方法的检出限、准确度和精密度满足相关环保标准和环保工作的要求；

4.1.3 方法准确可靠，满足各项方法特性指标要求；

4.1.4 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线和工作路线

4.2.1 技术路线

主要内容按 BS EN 14211:2012 进行转化，同时补充和参考 ISO 7996:1985 (E)、HJ 654—2013 和《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(征求意见稿) 的相关内容，按照 HJ 168—2010 和 HJ 654—2013 进行六家实验室的方法检出限、精密度和准确度的验证。本标准制定的具体技术路线见图 1。

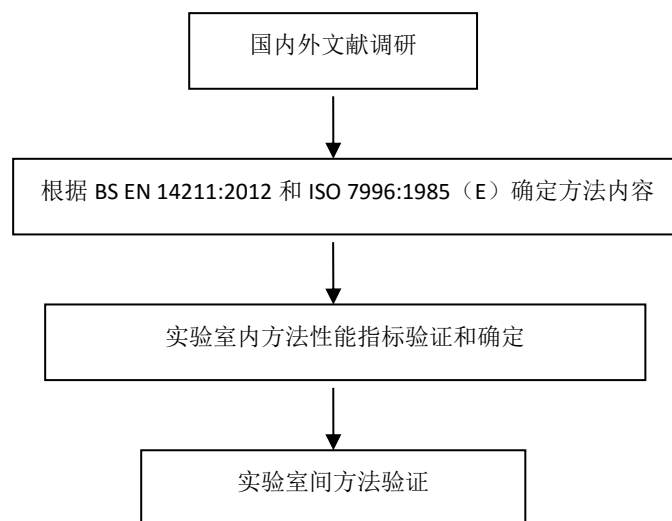


图 1 标准制定技术路线图

4.2.2 工作路线

4.2.2.1 查询资料进行实验，确定方法的检出限、准确度和精密度指标；在进行标准编制工作的同时，对国内环境空气自动监测子站所用的氮氧化物仪器进行调研，对其性能参数进行逐一统计，并与实验所得结果对比，在此基础上对标准进行修改并逐步完善；

4.2.2.2 组织专家讨论会确定方法的验证方案

4.2.2.3 编制标准文本征求意见稿和编制说明；

4.2.2.4 对征求的意见进行汇总，编制标准文本的送审稿和编制说明；

4.2.2.5 送审稿经审查合格后，提交标准文本的报批稿和编制说明；

4.2.2.6 报批稿经审查后标准发布，本标准制定的具体工作路线见图 1。

5. 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围

本标准适用范围与 ISO7996:1985 (E) 和 BS EN 14211:2012 一致, 适用于环境空气中一氧化氮、二氧化氮和氮氧化物的连续自动测定。

现有氮氧化物仪器都有若干量程, 本方法仪器检出限、精密度和准确度性能指标以 HJ 654—2013 表 4 规定的测量范围 (0~500) nmol/mol 的量程确定。

5.1.2 本标准拟达到的性能指标

本方法仪器检出限应小于 GB 3095—2012 表 1 中二氧化氮年平均值一级标准 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (19.5 nmol/mol) 的十分之一 4 nmol/mol 和 HJ 654—2013 表 4 中规定的 2 nmol/mol, 其它性能指标也应符合 HJ 654—2013 表 4 中相关规定。

5.2 规范性引用文件

本标准引用了 HJ 654—2013、《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统安装验收技术规范》(HJ 193—2013) 以下简称 (HJ 193—2013) 和《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》最新版本中相关规定。

5.3 术语和定义

本标准规定了 2 个定义, 分别为量程 (span) 和氮氧化物 (nitrogen oxides)

量程的定义引自《通用计量名词与定义》(JJF 1001—2011), 即当测量仪器或测量系统调节到特定位置时获得并用于指明该位置的、化整或近似的极限示值所界定的一组量值。

氮氧化物的定义引自 HJ 479—2009, 即空气中以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮的氧化物。

5.4 方法原理

本标准方法原理参考 BS EN 14211:2012, 原理简化如下: 样品空气以恒定的流量通过颗粒物过滤器进入仪器反应室, 与过量的臭氧混合, 一氧化氮分子被过量臭氧氧化形成激发态的二氧化氮分子, 返回基态过程中发光, 光强度与一氧化氮的浓度成正比。

样品空气中一氧化氮和二氧化氮通过钼炉，二氧化氮转化为一氧化氮，测量一氧化氮总量得到氮氧化物浓度。

二氧化氮的浓度通过氮氧化物和一氧化氮的浓度差值进行计算。

5.5 干扰和消除

本标准干扰参考 ISO7996:1985 (E) 中 6.6 规定。

氮氧化物的测定可能会受到高温影响，在高温条件下，转换器除了将二氧化氮转化为一氧化氮，也将氮化合物（氨、胺、硝酸、一些有机和无机亚硝酸盐、硝酸盐以及硝酸过氧化乙酰（PAN））部分或完全转化为一氧化氮，硫化物和羰基化合物引起转化器中催化剂中毒，影响监测结果。

仪器的负压环境可以降低反应室的压力变化和水蒸气的冷凝效应对测定结果的影响。

5.6 试剂和材料

5.6.1 零气

参考 HJ 590—2010 中 5.3，可以由零气发生装置产生，也可以由零气钢瓶提供，如果使用合成空气，其中氧的含量应为合成空气的 $(20.9 \pm 2)\%$ 。零气的性能指标应符合表 7 中规定的要求，表 6 引用 HJ 654—2013 中附录 A。

表 6 零气的性能指标

序号	项目	浓度
1	SO ₂	<0.5 ppb
2	NO	<0.5 ppb
3	NO ₂	<0.5 ppb
4	O ₃	<0.5 ppb
5	CO	<20 ppb
6	HC 化合物	不含

5.6.2 标准气体

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本表 1 中规定，标准气体为国家有证标准物质，应在有效期内使用。

5.6.3 颗粒物滤膜

引用 HJ 654—2013 中 5.1.4.1 规定，颗粒物滤膜为孔径 $\leq 5\ \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤膜。

5.7 仪器和设备

5.7.1 采样系统

参考 BS EN 14211:2012 中 6.3 规定，采样系统应包括进样口、颗粒物过滤器和抽气泵。

5.7.1.1 进样口

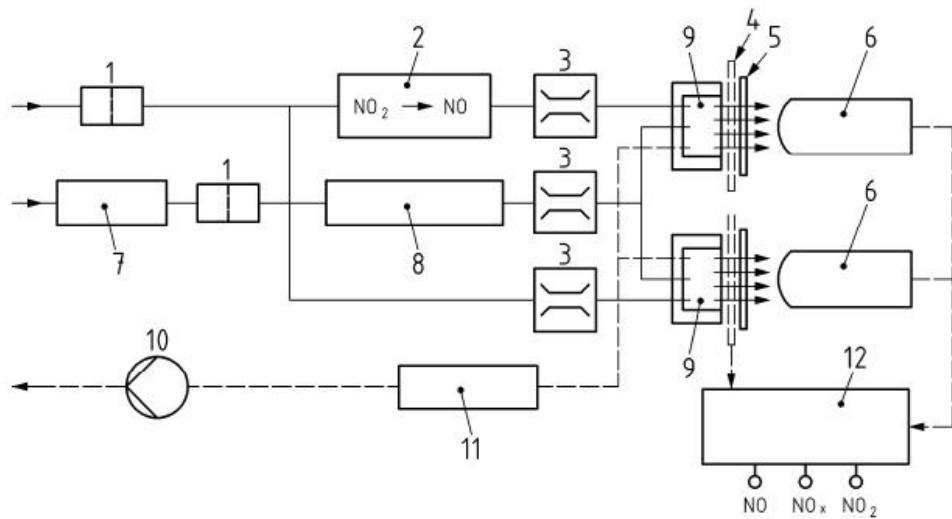
进样口为聚四氟乙烯、氟化聚乙烯丙烯、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等材质，不与氮氧化物发生化学反应，如对被测一氧化氮、二氧化氮浓度影响应小于 2.0%。

5.7.1.2 颗粒物过滤器

颗粒物过滤器安装在采样管与仪器进样口之间。过滤器除滤膜外的其他部分为聚四氟乙烯、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等材质，不与氮氧化物发生化学反应。仪器如有内置颗粒物过滤器，则不需要外置颗粒物过滤器。

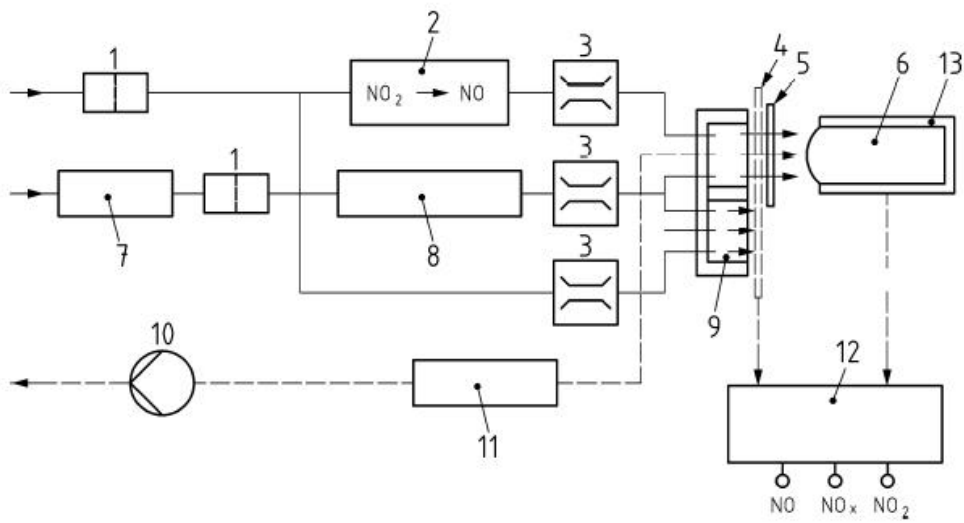
5.7.2 化学发光法氮氧化物仪器

参考 BS EN 14211:2012 附录 C，其系统组成分别见图 2、图 3 和图 4。化学发光法氮氧化物仪器分为双反应室双检测器型、双反应室单检测器型和单反应室单检测器型。其性能指标应符合 HJ 654—2013 的要求。



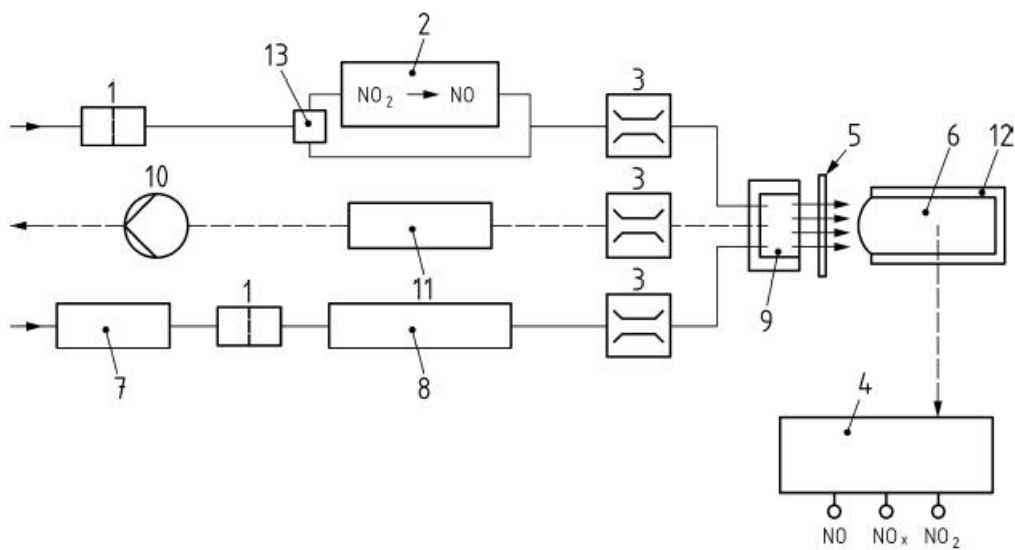
1—颗粒物过滤器；2—转化器；3—流量控制器；4—斩光器；5—滤光器；6—光电倍增管；7—干燥器；
8—臭氧发生器；9—反应室；10—采样泵；11—臭氧去除器；12—数据同步输出。

图2 双反应室双检测器型氮氧化物仪器示意图



1—颗粒物过滤器；2—转化器；3—流量控制器；4—斩光器；5—滤光器；6—光电倍增管；7—干燥器；
；9—双反应室；10—采样泵；11—臭氧去除器；12—数据同步输出；13—制冷壳。

图3 双反应室单检测器型氮氧化物仪器示意图



1—颗粒物过滤器；2—转化器；3—流量控制器；4—NO-NO_x循环控制；5—滤光器；6—光电倍增管；7—干燥器；8—臭氧发生器；9—反应室；10—采样泵；11—臭氧去除器；12—制冷壳；13—顺序控制器。

图4 单反应室单检测器型氮氧化物仪器示意图

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器的安装调试

按照 HJ 193—2013 中 5.3 的要求安装和调试仪器，依据操作手册设置各项参数。

5.8.2 校准

5.8.2.1 确定仪器量程

仪器量程应根据当地不同季节氮氧化物实际浓度水平来确定，当氮氧化物浓度低于量程的 20% 时，应选择更低的量程。

5.8.2.2 校准步骤

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》最新版本附录 B 确定校准步骤：

- 1) 将零气通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于零。
- 2) 将浓度为量程 80% 的标准气体通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于标准气体浓度值。

5.8.3 样品的测定

将样品空气通入仪器，记录一氧化氮、二氧化氮和氮氧化物的浓度。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

参考 HJ 654—2013 附录 B 确定一氧化氮、二氧化氮和氮氧化物质量浓度的计算公式。

$$\rho_{(\text{NO})} = \frac{30}{22.4} \times C_{V(\text{NO})} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(\text{NO})}$ ——一氧化氮质量浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

30——一氧化氮摩尔质量， g/mol ；

22.4——一氧化氮摩尔体积， L/mol ；

$C_{(\text{NO})}$ ——一氧化氮浓度， nmol/mol 。

$$\rho_{(\text{NO}_2)} = \frac{46}{22.4} \times \left(\frac{C_{(\text{NO}_x)} - C_{(\text{NO})}}{\eta} \right) \quad (2)$$

式中： $\rho_{(\text{NO}_2)}$ ——二氧化氮质量浓度， mg/m^3 ；

46——二氧化氮摩尔质量， g/mol ；

22.4——一氧化氮摩尔体积， L/mol ；

$C_{(\text{NO}_x)}$ ——氮氧化物浓度， nmol/mol ；

$C_{(\text{NO})}$ ——一氧化氮浓度， nmol/mol ；

η ——二氧化氮的转换效率（见附录 A），当 $\eta \geq 98\%$ 时， $\eta=1$ ；当 $\eta < 98\%$ 时， η 为实际的转换效率。

$$\rho_{(\text{NO}_x)} = \frac{46}{22.4} \times C_{(\text{NO}_x)} \quad (3)$$

式中： $\rho_{(\text{NO}_x)}$ ——氮氧化物质量浓度， mg/m^3 ，以二氧化氮计；

46——二氧化氮摩尔质量， g/mol ；

22.4——氮氧化物摩尔体积， L/mol ；

$C_{(\text{NO}_x)}$ ——氮氧化物浓度， nmol/mol 。

5.9.2 结果表示

HJ 654—2013 附录 B 中要求二氧化氮的小数位数为 1 位，《环境空气质量评价技术规范》（HJ 663—2013）（以下简称 HJ 663—2013）表 3 中规定，二氧化氮污染物的浓度单位和保留小数位数要求为整数位。六家实验室验证结果检出限范围为 0.3 nmol/mol ~0.6

nmol/mol，本标准确定仪器检出限为 1 nmol/mol。因此规定：当测定结果小于 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留至整数位，当测定结果大于等于 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，保留三位有效数字。

5.10 实验室内方法性能指标

5.10.1 检出限

参考 HJ 654—2013 中 7.1 规定，待仪器稳定后，通入零气，每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据，共获取至少 25 个数据，按公式（4）计算所得数据的标准偏差 S_0 ，即为该仪器的零点噪声。

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中： S_0 —仪器零点噪声，nmol/mol；

x_i —第 i 次测量值，nmol/mol；

\bar{x} —测量值的平均值，nmol/mol；

n —测量次数。

检出限按 $R=2S_0$ 计算，具体测定结果和检出限见表 7。

表 7 实验室内测定结果和检出限

零气平行测定次数	测定值 (nmol/mol)
1	0.3
2	0.5
3	0.4
4	0.1
5	0.5
6	0.4
7	0.2
8	0.3
9	0.5
10	0.3
11	0.5
12	0.2
13	0.1
14	0.1
15	0.2
16	0.5
17	0.6
18	0.3
19	0.3
20	0.3
21	0.5
22	0.2
23	0.1
24	0.4
25	0.3
仪器零点噪声 S_0	0.16
检出限 R	0.4
测定下限 4R	1.6

5.10.2 精密度

根据 GB 3095—2012 及专家意见确定本方法精密度验证的浓度，精密度实验样品气体浓度选择约 4 倍的检出限浓度 4 nmol/mol、GB 3095—2012 中规定的二氧化氮 1 小时平均浓度限值 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (94.4 nmol/mol) 和 90%量程的浓度点 450 nmol/mol。参考 HJ 654—2013 中的相关规定来进行精密度的验证。

仪器稳定后，通入零气，读数稳定后，分别将浓度为 4 nmol/mol、94.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的一氧化氮标准气体通入仪器（必要时可采取二级稀释），每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据，共获取 6 组数据，按公式（5）计算精密度。精密度测试数据见表 8。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (5)$$

式中：S—标准偏差，nmol/mol；

x_i —第 i 次测量值, nmol/mol;

\bar{x} —测量值的平均值, nmol/mol;

N —测量次数。

表 8 实验室内精密度测定结果

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	4	97.4	450
1	4.0	97.5	452
2	4.1	97.8	456
3	4.2	98.0	457
4	4.1	98.5	451
5	4.1	97.9	457
6	4.3	97.8	452
标准偏差 S	0.1	0.3	2.8
相对标准偏差 %	2.5	0.4	0.7

5.10.3 准确度

根据 GB 3095—2012 及专家意见确定本方法准确度验证的浓度, 准确度实验样品气体浓度选择约 4 倍的检出限浓度 4 nmol/mol、GB 3095—2012 中规定的二氧化氮 1 小时平均浓度限值 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (94.4 nmol/mol) 和 90%量程的浓度点 450 nmol/mol。根据 HJ 168—2010 中的相关规定来进行准确度的验证。

仪器稳定后, 通入零气, 读数稳定后, 分别将浓度为 4 nmol/mol、94.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的一氧化氮标准气体通入仪器 (必要时可采取二级稀释) 读数稳定后记录仪器响应值, 然后通入零空气, 根据 HJ 168—2010 的要求重复测定 6 次; 按公式 (6) 计算示值误差, 准确度测定结果见表 9。

$$RE_i = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (6)$$

式中: RE_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的相对误差, %;

μ —标准物质的浓度或含量, nmol/mol;

\bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的平均值, nmol/mol。

表 9 实验室内准确度测定结果

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	4	97.4	450
1	4.0	97.5	452
2	4.1	97.8	456
3	4.2	98.0	457
4	4.1	98.5	451
5	4.1	97.9	457
6	4.3	97.8	452
平均值 \bar{x}_i	4.2	98.0	454.2
相对误差 (%)	5.0	0.7	1.0

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 零点和量程的检查与校准

引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》最新版本附录 B 中相关规定。

5.11.1.1 向监测仪器通入零气，待稳定后，记录仪器响应值 ZD，即零点漂移量。

5.11.1.2 向监测仪器通入满量程 80%浓度的标气（标气浓度也可以根据不同地区、不同季节环境中污染物实际浓度水平来确定，但应高于相应污染物小时浓度的最高值）。用公式（7）计算跨度漂移量：

$$SD(\%) = (S' - ZD - S) / S \times 100 \quad (7)$$

式中：SD——跨度漂移量，%；

S'——监测仪器不做零调节对该标气的响应值，nmol/mol；

ZD——零点漂移量，nmol/mol；

S——通入标气的浓度值，nmol/mol。

5.11.1.3 当监测仪器零点漂移超过调节控制限，需要对仪器进行重新调零时，调零后的跨度漂移计算公式可以简化为公式（8）。

$$SD(\%) = (S' - S) / S \times 100 \quad (8)$$

式中：SD——跨度漂移量，%；

S' —监测仪器对标气的响应值, nmol/mol;

S —规定检查用气体的浓度值, nmol/mol。

5.11.1.4 当确认零气源和标气源(或动态校准仪)正常, $|ZD| \leq 10$ nmol/mol 时, 不需对仪器进行零点校准; 10 nmol/mol $< |ZD| \leq 25$ nmol/mol 时, 需对仪器进行检查并进行零点校准; $|ZD| > 25$ nmol/mol 时, 数据无效, 需对仪器进行维修并重新进行零点校准。

5.11.1.5 当确认零气源和标气源(或动态校准仪)正常, $|SD| \leq 5\%$ 时, 不需对仪器进行量程校准; $5\% < |SD| \leq 10\%$ 时, 需对仪器进行检查并进行量程校准; $|SD| > 10\%$ 时, 数据无效, 需对仪器进行维修并重新进行量程校准。

5.11.2 线性检查

引用《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行与质控技术规范》最新要求附录 B 中相关规定。

5.11.2.1 在确保气体动态校准经检验仪器性能完全符合要求的情况下, 向监测仪器分别通入该仪器满量程 0%、10%、20%、40%、60% 和 80% 浓度的标气, 待各点读数稳定后分别记录各点的响应值。

5.11.2.2 用最小二乘法绘制曲线, 计算公式见表 10。

5.11.2.3 线性检查曲线的检验指标应符合以下要求: 相关系数 (r) > 0.999 ; $0.95 \leq$ 斜率 (a) ≤ 1.05 ; 截距 (b) \leq 量程 $\pm 1\%$ 。若其中任何一项指标不满足要求, 则需对监测仪器进行维护、检修、校准后重新进行线性检查, 直至获得满意结果。

表 10 最小二乘法计算公式 ($Y = aX + b$)

$\bar{X} = (\sum X) / N$	$r = aS_X / S_Y$
$\bar{Y} = (\sum Y) / N$	$S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}$
$a = \frac{\sum XY - (\sum X \sum Y) / N}{\sum X^2 - (\sum X)^2 / N}$	$S_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
$b = \bar{Y} - a\bar{X}$	

式中： \bar{X} 为 X 变量的平均值； \bar{Y} 为 Y 变量的平均值； s_y 为 Y 变量的标准偏差； s_x 为变量的标准偏差； n 为测量次数； a 为斜率； b 为截距， r 为相关系数。

5.11.3 转化效率检查

BS EN 14211:2012 表 6 规定，至少每年对 NO₂-NO 转换效率进行一次测试，而《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范（征求意见稿）》中规定每半年进行一次。所以本标准规定，每半年进行一次转换效率测试。

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范（征求意见稿）》中附录 B.4 规定，如果转换效率低于 96%，则应对仪器进行检修；转换效率检测按照附录 B 可以采用以下两种方式进行。

5.11.3.1 如果仪器使用 NO₂ 标准气体进行校准，待测分析仪器运行稳定后，通入

（20%~60%）量程 NO₂ 标准气体，读数稳定后记录待测分析仪器显示值 C_{NO_2} 。重复测试 3 次，计算平均值 $\overline{C_{NO_2}}$ 按式（A.1）计算待测分析仪器转换效率 η 。

如果仪器使用 NO₂ 标准气体进行校准，待测分析仪器运行稳定后，通入（20%~60%）量程 NO₂ 标准气体，读数稳定后记录待测分析仪器显示值 C_{NO_2} 。重复测试 3 次，计算平均值 $\overline{C_{NO_2}}$ 按式（8）计算待测分析仪器转换效率 η 。

$$\eta = \frac{\overline{C_{NO_2}}}{C_0} \times 100\% \quad (8)$$

式中： η —待测仪器转换效率，%；

$\overline{C_{NO_2}}$ —NO₂ 标准气体 3 次测量平均值，nmol/mol；

C_0 —NO₂ 标准气体浓度值，nmol/mol。

5.11.3.2 如果仪器使用 NO 标准气体进行校准，则转换效率测试过程如下：

a) 待测仪器运行稳定后，通入 80% 量程 NO 标准气体，分别记录待测分析仪器 NO 和 NO_x 稳定读数；重复操作 3 次，分别计算 NO 和 NO_x 读数的平均值 [NO]_{orig} 和 [NO_x]_{orig}；

b) 启动动态校准仪中的臭氧发生器，产生一定浓度的臭氧，在相同实验条件下通入与 a) 中同一浓度的 NO 标准气体，分别记录待测分析仪器 NO 和 NO_x 稳定读数；重复操作 3 次，计算 NO 和 NO_x 读数的平均值 [NO]_{rem} 和 [NO_x]_{rem}；

生成的 NO₂ 气体的标准浓度值 [NO₂] 等于 [NO]_{orig} 与 [NO]_{rem} 的差值，浓度范围应控制在（20%~60%）满量程。

c) 按公式（9）计算待测分析仪器转换效率 η 。

$$\eta = \frac{([NO_x]_{rem} - [NO]_{rem}) - ([NO_x]_{orig} - [NO]_{orig})}{[NO]_{orig} - [NO]_{rem}} \times 100\% \quad (9)$$

式中： η —待测仪器转换效率，%；

$[NO]_{orig}$ —未启动臭氧发生器时通入 NO 标准气体 NO 测量平均值，nmol/mol；

$[NO_x]_{orig}$ —未启动臭氧发生器时通入 NO 标准气体 NO_x 测量平均值，nmol/mol；

$[NO]_{rem}$ —启动臭氧发生器后通入 NO 标准气体 NO 测量平均值，nmol/mol；

$[NO_x]_{rem}$ —启动臭氧发生器后通入 NO 标准气体 NO_x 测量平均值，nmol/mol。

5.11.4 流量检查

引用《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本中 6.2.1 规定，对于监测仪器的采样流量，至少每月进行 1 次检查，当流量误差超过±10%时，应及时进行校准。

5.11.5 仪器维护

5.11.5.1 参考 BS EN 14211:2012 中 6.3.4，更换新的采样系统部件和颗粒物滤膜时，为避免样品空气中氮氧化物浓度暂时降低，应使仪器以正常流量采集至少 30 分钟样品空气，进行饱和和吸附处理，期间产生的测定数据不作为有效数据。该处理过程也可在实验室内进行。

5.11.5.2 引用《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本中 5.2.2 规定，颗粒物滤膜一般情况下每两周更换 1 次，颗粒物浓度较高地区或浓度较高季节，应视滤膜实际污染情况加大更换频次。

5.11.5.3 引用《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本中 5.2.2 规定，采样支管每半年至少清洁 1 次，必要时更换。

5.11.5.4 参考 BS EN 14211:2012 中 6.3.2，颗粒物过滤器每半年至少清洁 1 次。

5.11.5.5 根据仪器说明书要求及时更换其他耗材并进行例行维护。

5.12 注意事项

若使用进口仪器，当选择仪器的输出结果为质量浓度时，应注意仪器对标况的定义，与中国标况不一致时应对结果进行换算。

5.13 附录 A

参考 HJ 654—2013 增加了转换效率检查的相关规定。

6. 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证单位和人员

由于自动监测子站已遍布全国各地，所以选择典型子站进行方法验证。方法验证单位应该选择有资质的实验室。实验室人员应具有仪器的使用和维护经验。

目前国产仪器的性能指标与进口仪器基本一致，都在中国环境监测总站发布的环境空气自动监测系统认证检测合格产品名录中，仪器的性能指标不低于国外产品，由于国产仪器使用较少，因此未选取国产仪器进行方法验证。

6.1.2 验证的样品

精密度和准确度的验证样品为同浓度的标准气体，浓度分别为 4 nmol/mol、97.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol，样品由各单位自用标准气体通过气体动态校准仪稀释获得。

6.1.3 方法检出限、测定下限、精密度、准确度测试

各实验室按照 5.10 的内容进行方法检出限、测定下限、精密度和准确度测试。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备试验用品，与验证单位确定验证时间。参加验证的操作人员均熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。六家验证实验室依据 6.1 验证方案，进行检出限、精密度和准确度验证实验。

《方法验证报告》见附件。

6.3 方法验证结论

六家实验室对方法检出限进行了验证，结果在 0.3 nmol/mol ~0.8 nmol/mol 之间，HJ 663—2013 表 3 中规定，二氧化氮的浓度单位和保留小数位数要求为整数位，因此本方法仪器检出限确定为 1 nmol/mol。根据 HJ 168—2010 中规定以 4 倍检出限作为测定下限，因此本方法测定下限确定为 4 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 4 nmol/mol、97.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的一氧化氮标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~4.1%、0.1%~1.9%和 0.1%~

0.5%；实验室间相对标准偏差分别为 2.8%、0.9%和 0.4%；重复性限为 1 nmol/mol、3 nmol/mol 和 5 nmol/mol；再现性限分别 1 nmol/mol、4 nmol/mol 和 7 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 4 nmol/mol、97.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的一氧化氮标准气体进行了 6 次重复测定：相对误差分别为-0.1%~3.0%、-1.4%~0.9%和-0.7%~0.8%；相对误差最终值为 1.2%±2.8%、-0.4%±2.2 %和 0.3%±1.4%。

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

7. 与开题报告的差异说明

本标准原标题为《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀ 的自动采样 连续自动分析方法》，在 2011 年 9 月标准开题论证会上将名称改为《环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法》。

8. 参考文献

- [1] Arbaugh M J, Miller P R, Carroll J J, et al. Relationships of ozone exposure to pine injury in the Sierra Nevada San Bernardino Mountains of California, USA [J]. Environmental Pollution, 1998, 101:291-301.
- [2] Burnett R T, Brook J R, Yung W T, et al. Association between ozone and hospitalization for respiratory diseases in 16 canadian cities[J]. Environmental Research, 1997, 72:24-31.
- [3] Kim S Y, Lee J T, Hong Y C, et al. Determining the threshold effect of ozone on daily mortality: an analysis of ozone and mortality in Seoul, Korea, 1955-1999[J]. Environmental Research, 2004, 94:113-119.
- [4] Manning W J. Detecting plant effects is necessary to give biological significance to ambient ozone monitoring data and predictive ozone standards [J]. Environmental Pollution, 2003, 126:375-379.
- [5] Musselman R C, Minnick T G. Nocturnal stomatal conductance and ambient air quality standards for ozone [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34:719-733.
- [6] Rabl A, Eyre N. An estimate of regional and global O₃ damage from precursor NO_x and VOC emissions [J]. Environment International, 1998, 24:835-850.

- [7] 朱根逸编著, 1986, 环境质量标准总论, 北京, 中国标准出版社, 130.
- [8] 《环境空气质量标准》(GB 3095-1996)
- [9] 《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)
- [10] 《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》
(HJ 654-2013)
- [11] Ambient air - Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence9 (BS EN 14211:2012)

附一

方法验证报告

方法名称：环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站、杭州市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、广州市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站

项目负责人及职称：纪德钰 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号 电话：0411-84671146

报告编写人及职称：纪德钰 工程师

报告日期 2017 年 1 月 19 日

按照 HJ 168—2010 的规定，组织六家有资质的实验室进行验证。其中实验室 1 为哈尔滨市环境监测中心站，实验室 2 为杭州市环境监测中心站，实验室 3 为鞍山市环境监测中心站，实验室 4 为广州市环境监测中心站，实验室 5 为沈阳市环境监测中心站，实验室 6 为青岛市环境监测中心站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证的人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
哈尔滨市环境监测中心站	腾世长	男	36	高级工程师	应用化学	13
哈尔滨市环境监测中心站	李雷	男	36	室主任	自动化	13
杭州市环境监测中心站	许凯儿	女	30	助理工程师	测控技术与仪器	4
鞍山市环境监测中心站	常乐	女	41	副高级	计算机及应用	13
广州市环境监测中心站	梁永健	男	32	高级工程师	测控技术与仪器	10
沈阳市环境监测中心站	杜毅明	男	35	工程师	大气科学	12
青岛市环境监测中心站	方渊	男	33	工程师	环境工程	11

附表 2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	生产厂家	运行状态
哈尔滨市环境监测中心站	氮氧化物仪器	AC32M	04-1915	ESA	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14300037	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	2010	12100613	Sabio Instruments	良好
	零气发生器	8301LC	10-011	ECOTECH	良好
	零气发生器	111	CM16150062	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
杭州市环境监测中心站	氮氧化物监测仪	42i	1152890047	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146C	64857-345	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	2010	18900416	Sabio Instruments	良好
	零气发生器	111	0529813398	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	2020	04850416	Sabio Instruments	良好
鞍山市环境监测中心站	氮氧化物仪器	48i	CM13310026	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	生产厂家	运行状态
	多气体动态校准仪	146i	CM14080070	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14080068	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14190037	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14190036	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
广州市环境监测中心站	氮氧化物监测仪	42C	58970-321	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	0906935210	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14300034	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	73593	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14310062	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
沈阳市环境监测中心站	氮氧化物监测仪	42i	CM08450046	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM11100035	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM16090019	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM13500039	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14310064	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
青岛市环境监测中心站	氮氧化物监测仪	M200E	4504	API	良好
	多气体动态校准仪	Model170 OE	1264	API	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM16090025	Thermo Fisher SCIENTIFIC	良好
	零气发生器	Model170 1	4786	API	良好
	零气发生器	111	CM14310061	ECOTECH	良好

附表3 使用标准物质登记表

方法验证单位名称	名称	批号	定值日期	有效期限	标准值	相对扩展不确定度	生产厂家
哈尔滨市环境监测中心站	氮气中一氧化氮	0316037	2016年5月	2017年4月	53.6ppm	2%	环境保护部标准样品研究所
杭州市环境监测中心站	氮气中一氧化氮	0316341	2016年10月	2017年9月	62.3ppm	2%	中国计量研究院国家标准物质研究中心
鞍山市环境监测中心站	氮气中一氧化氮	0316037	2016年5月	2017年4月	53.6ppm	2%	环境保护部标准样品研究所
广州市环境监测中心站	氮气中一氧化氮	0316001	2016年3月	2017年2月	46.2ppm	2%	环境保护部标准样品研究所
沈阳市环	氮气中一	0316119	2016年4月	2017年3月	65.3	2%	环境保护部标准

方法验证单位名称	名称	批号	定值日期	有效期限	标准值	相对扩展不确定度	生产厂家
环境监测中心站	氧化氮				ppm		样品研究所
青岛市环境监测中心站	氮气中一氧化氮	036126	2016年8月5日	2017年8月4日	59.1ppm l	2%	济南德洋特种气体有限公司

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

验证单位：1.哈尔滨市环境监测中心站 测试日期：2016-10-28

验证单位：2.杭州市环境监测中心站 测试日期：2016-11-23

验证单位：3.鞍山市环境监测中心站 测试日期：2016-11-17

验证单位：4.广州市环境监测中心站 测试日期：2016-11-22

验证单位：5.沈阳市环境监测中心站 测试日期：2016-12-14

验证单位：6.青岛市环境监测中心站 测试日期：2016-11-22

附表4 方法检出限、测定下限测试数据表

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)
1	0.2	0.1	0.0	-2.4	0.1	-0.8
2	0.1	0.5	0.0	-2	-0.1	-0.7
3	0.2	0.2	0.1	-2.5	-0.3	-0.8
4	0.8	0.4	0.1	-2.6	0.0	-0.9
5	0.1	0.3	0.1	-2.7	-0.2	-0.8
6	0.2	0.8	0.3	-2.4	0.0	-0.8
7	0.1	0.9	0.1	-2.4	-0.1	-0.6
8	0.2	0.7	0.2	-2.3	-0.3	-0.4
9	1.1	0.5	0.1	-2.3	-0.2	-0.3
10	0.1	0.3	0.1	-2.4	-0.2	0.0
11	0.9	0.0	0.5	-2	-0.3	0.0
12	0.2	-0.1	0.1	-2.7	-0.3	0.0
13	0.9	0.4	0.9	-2.7	-0.1	-0.1
14	0.8	0.3	0.6	-1.8	0.0	-0.3
15	0.9	0.1	1.1	-2.7	0.0	-0.3
16	1.1	0.3	0.3	-2.6	-0.2	-0.2
17	0.8	0.6	0.6	-2	-0.1	-0.2
18	0.2	0.6	0.4	-2	0.0	0.0
19	0.1	0.8	0.4	-2.1	-0.1	-0.1
20	0.1	0.6	0.1	-3	-0.1	0.0
21	0.1	0.8	0.5	-2.5	0.0	-0.3
22	0.2	0.8	1.1	-2.5	-0.2	-0.4

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)	测定值 (nmol/mol)
23	0.1	0.8	0.7	-2.9	0.1	-0.3
24	0.1	0.7	0.9	-2.7	0.0	-0.4
25	0.1	0.5	0.1	-2.9	0.1	-0.3
仪器零点噪声 S_0	0.38	0.28	0.34	0.32	0.13	0.00
检出限 R	0.8	0.6	0.7	0.7	0.3	0.6
测定下限 4R	3.2	2.4	2.8	2.8	1.2	2.4

1.3 方法精密度测试数据

附表 5 方法精密度测试数据表

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

测试日期：2016-10-28

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	4	97.4	450
1	3.8	96.1	451
2	4.1	95.2	453
3	4.2	98.7	450
4	4.0	99.4	452
5	3.9	98.6	451
6	4.2	99.5	449
平均值	4.03	97.92	451.0
标准偏差 S	0.16	1.81	1.4
相对标准偏差 (%)	4.1	1.9	0.3

附表 6 方法精密度测试数据表

验证单位：杭州市环境监测中心站

测试日期：2016-11-23

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	4.0	97.4	450
1	4.0	97.0	452
2	3.9	96.2	452
3	4.1	96.8	453
4	4.2	96.8	452
5	4.0	96.0	453
6	4.1	96.4	452
平均值	4.05	96.53	452.3

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
		4.0	97.4
标准偏差 S	0.10	0.39	0.5
相对标准偏差 (%)	2.6	0.4	0.1

附表 7 方法精密度测试数据表

验证单位: 鞍山市环境监测中心站

测试日期: 2016-11-17

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
		4.0	97.4
1	4.2	98.6	453
2	4.1	99.2	453
3	4.2	96.5	452
4	4.1	98.9	448
5	4.1	96.3	449
6	4.0	98.7	452
平均值	4.10	98.03	451.0
标准偏差 S	0.08	1.28	2.1
相对标准偏差 (%)	1.8	1.3	0.5

附表 8 方法精密度测试数据表

验证单位: 广州市环境监测中心站

测试日期: 2016-11-22

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
		4.0	97.4
1	3.8	96.0	452
2	3.9	98.0	452
3	3.9	96.3	454
4	3.9	96.0	453
5	3.9	96.6	454
6	4.1	95.4	456
平均值	3.92	96.38	453.5
标准偏差 S	0.10	0.89	1.5
相对标准偏差 (%)	2.5	0.9	0.3

附表 9 方法精密度测试数据表

验证单位: 沈阳市环境监测中心站

测试日期: 2016-12-14

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)
--------	----------------

	4.0	97.4	450
1	3.9	96.2	449
2	4.2	96.0	452
3	4.3	96.1	449
4	4.5	96.2	447
5	4.1	96.4	449
6	4.3	96.1	446
平均值	4.22	96.17	448.7
标准偏差 s	0.20	0.14	2.1
相对标准偏差 (%)	1.9	0.1	0.5

附表 10 方法精密度测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2016-12-14

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
		4.0	97.4
1	3.9	96.2	449
2	3.9	96.1	449
3	4.0	96.1	449
4	3.9	96.2	448
5	3.8	96.4	450
6	4.0	96.1	449
平均值	3.92	96.18	449.0
标准偏差	0.08	0.12	0.6
相对标准偏差 (%)	2.2	0.1	0.1

1.4 方法准确度测试数据

附表 11 方法准确度测试数据表

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

测试日期：2016-10-28

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
		4.0	97.4
1	3.8	96.1	451
2	4.1	95.2	453
3	4.2	98.7	450
4	4.0	99.4	452
5	3.9	98.6	451
6	4.2	99.5	449
平均值	4.03	97.92	451.0
相对误差 (%)	0.8	0.6	0.3

附表 12 方法准确度测试数据表

验证单位：杭州市环境监测中心站

测试日期：2016-10-28

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	4.0	97.4	450
1	4.2	95.7	454
2	3.8	96.1	452
3	3.9	96.4	453
4	4.2	95.9	455
5	4.0	96.2	452
6	4.1	96.0	455
平均值	4.03	96.05	453.5
相对误差 (%)	0.8	-1.4	0.8

附表 13 方法准确度测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2016-11-17

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	4.0	97.4	450
1	4.1	98.6	453
2	4.1	98.9	454
3	4.2	98.9	454
4	4.2	99.1	449
5	4.1	96.9	454
6	4.0	97.3	453
平均值	4.12	98.28	452.8
相对误差 (%)	3.0	0.9	0.7

附表 14 方法准确度测试数据表

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2016-11-22

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	4.0	97.4	450
1	3.8	96.0	452
2	3.9	98.0	452
3	3.9	96.3	454
4	3.9	96.0	453
5	3.9	96.6	454
6	4.1	95.4	456
平均值	3.92	96.38	453.5
相对误差 (%)	-0.1	-1.1	0.8

附表 15 方法准确度测试数据表

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2016-12-14

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)
--------	----------------

	4.0	97.4	450
1	3.7	98.0	446
2	4.2	98.2	448
3	4.0	97.9	449
4	4.3	97.2	446
5	4.2	97.3	447
6	4.2	96.9	446
平均值	4.10	97.58	447.0
相对误差 (%)	2.5	0.2	-0.7

附表 16 方法准确度测试数据表

验证单位：青岛市环境监测中心站

测试日期：2016-12-14

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	4.0	97.4	450
1	3.9	96.2	449
2	3.9	96.1	449
3	4.0	96.1	449
4	3.9	96.2	448
5	3.8	96.4	450
6	4.0	96.1	449
平均值	3.92	96.18	449.0
相对误差 (%)	-0.1	-1.3	-0.3

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限汇总

附表 17 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (nmol/mol)	测定下限 (nmol/mol)
1	0.8	3.2
2	0.6	2.4
3	0.7	2.8
4	0.7	2.8
5	0.3	5.2
6	0.6	2.4

结论：六家实验室验证结果表明，本方法检出限范围为：0.3 nmol/mol~0.8 nmol/mol，取其中最高值，HJ 663—2013 表 3 中规定，氮氧化物的浓度单位和保留小数位数要求为整数位，因此将检出限定为：1 nmol/mol，测定下限为 4 nmol/mol。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 18 方法精密度汇总表

单位：nmol/mol

实验室号	4.0			97.4			450		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1	4.03	0.16	4.1	97.92	1.81	1.9	451.0	1.4	0.3
2	4.05	0.01	2.6	96.53	0.39	0.4	452.3	0.5	0.1
3	4.10	0.08	1.8	98.03	1.28	1.3	451.0	2.1	0.5
4	3.92	0.10	2.5	96.38	0.89	0.9	453.5	1.5	0.3
5	4.22	0.20	1.9	96.17	0.14	0.1	448.7	2.1	0.5
6	3.92	0.08	2.2	96.18	0.12	0.1	449.0	0.6	0.1
\bar{x}	4.04			96.87			450.92		
S'	0.11			0.87			1.85		
RSD' (%)	2.8			0.9			0.4		
重复性限 r	1			3			5		
再现性限 R	1			4			7		

结论：六家实验室对浓度为 4 nmol/mol、97.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的标准气体进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~4.1%，0.1%~1.9%，0.1%~0.5%；实验室间相对标准偏差分别为 2.8%，0.9%，0.4%，重复性限分别为 1 nmol/mol、3 nmol/mol 和 5 nmol/mol，再现性限分别为 1 nmol/mol、4 nmol/mol 和 7 nmol/mol。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 19 方法准确度汇总表

单位：nmol/mol

实验室号	4.0		97.4		450	
	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)	\bar{x}_i	RE_i (%)
1	4.03	0.8	97.92	0.6	451.0	0.3
2	4.03	0.8	96.05	-1.4	453.5	0.8
3	4.12	3.0	98.28	0.9	452.8	0.7

4	3.92	-0.1	96.38	-1.1	453.5	0.8
5	4.10	2.5	97.58	0.2	447.0	-0.7
6	3.92	-0.1	96.18	-1.3	449.0	-0.3
\overline{RE} (%)	1.2		-0.4		0.3	
S_{RE} (%)	1.4		1.1		0.7	

结论：六家实验室对浓度为 4 nmol/mol、97.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的标准气体进行测定，相对误差分别为-0.1%~3.0%、-1.4%~0.9%和-0.7%~0.8%；相对误差最终值为 1.2%±2.8%、-0.4%±2.2%和 0.3%±1.4%。

3 方法验证结论

六家实验室验证结果表明：

本方法检出限范围为：0.3 nmol/mol~0.8 nmol/mol，HJ 663—2013 表 3 中规定，氮氧化物的浓度单位和保留小数位数要求为整数位，因此将检出限定为：1 nmol/mol，测定下限为 4 nmol/mol。

6 家实验室对浓度为 4 nmol/mol、97.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的标准气体进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.8%~4.1%，0.1%~1.9%，0.1%~0.5%；实验室间相对标准偏差分别为 2.8%，0.9%，0.4%，重复性限分别为 1 nmol/mol，3 nmol/mol，5 nmol/mol，再现性限分别为 1 nmol/mol，4 nmol/mol，7 nmol/mol。

6 家实验室对浓度为 4 nmol/mol、97.4 nmol/mol 和 450 nmol/mol 的标准气体进行测定，相对误差分别为-0.1%~3.0%，-1.4%~0.9%，-0.7%~0.8%；相对误差最终值为 1.2%±2.8%，-0.4%±2.2%，0.3%±1.4%。

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。