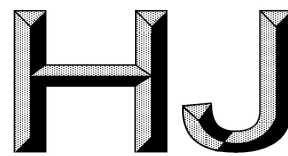


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法

Ambient air—Determination of nitrogen oxides

Chemiluminescence method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 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 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 注意事项.....	8
附录 A（规范性附录）转化效率检查.....	9

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》，保护生态环境，保障人体健康，规范环境空气中氮氧化物的连续自动测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中氮氧化物的化学发光法。

本标准的附录A规范性附录。

本标准首次发布。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：大连市环境监测中心。

本标准验证单位：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和青岛市环境监测中心站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

环境空气 氮氧化物的测定 化学发光法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中氮氧化物的化学发光法。

本标准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。

当使用仪器量程为(0~500) nmol/mol时,本方法仪器检出限为1 nmol/mol,测定下限为4 nmol/mol。

2 规范性引用文件

本标准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。

HJ 193 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 654 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 818 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

量程 span

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。

3.2

氮氧化物 nitrogen oxides

空气中以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮的氧化物。

4 方法原理

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 干扰和消除

5.1 在测定过程中，转换器除了将二氧化氮转化为一氧化氮，也将氨、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）等氮化合物部分或完全转化为一氧化氮，硫化物和羰基化合物会引起转化器中毒，影响测定结果。

5.2 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。

6 试剂和材料

6.1 零气：零气由零气发生装置产生，也可由零气钢瓶提供，零气的性能指标应符合 HJ 654 附录 A 的要求。如果使用合成空气，其中氧的浓度应为合成空气的 $(20.9 \pm 2)\%$ 。

6.2 标准气体：标准气体为国家有证标准物质，应在有效期内使用。

6.3 颗粒物滤膜：颗粒物滤膜为孔径 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤膜。

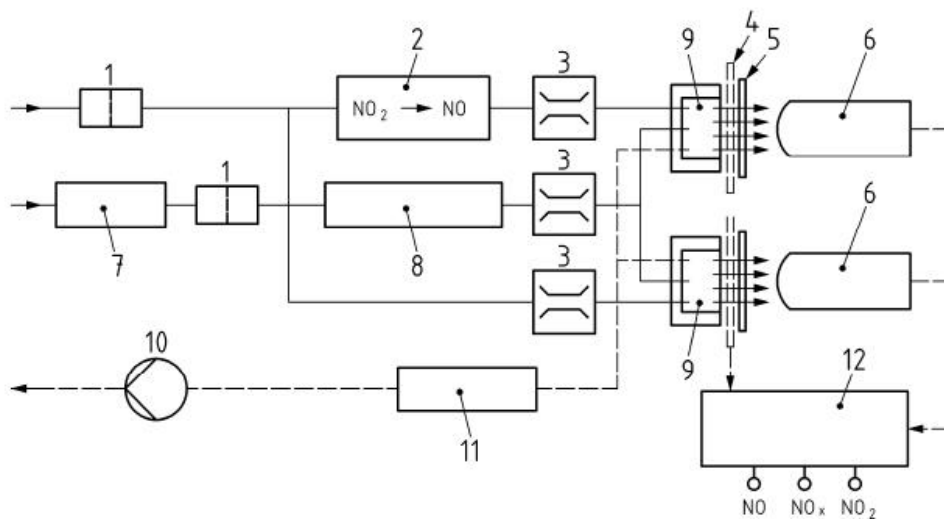
7 仪器和设备

7.1 采样系统：采样系统应包括进样口、颗粒物过滤器和抽气泵。

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，对被测一氧化氮、二氧化氮浓度影响应小于 2.0%。

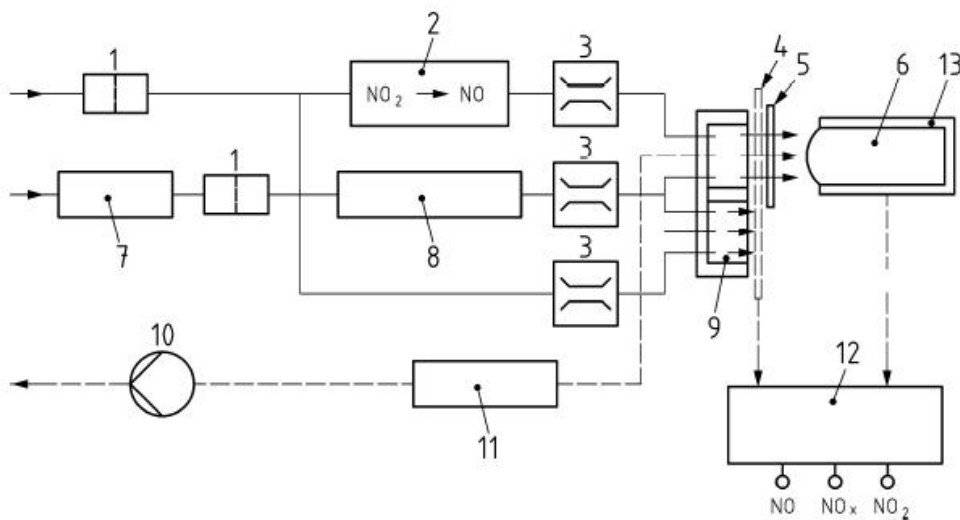
7.1.2 颗粒物过滤器：颗粒物过滤器安装在采样管与仪器进样口之间。过滤器除滤膜外的其他部分为聚四氟乙烯、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等材质，不与氮氧化物发生化学反应。仪器如有内置颗粒物过滤器，则不需要外置颗粒物过滤器。

7.2 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，其系统组成分别见图 1、图 2 和图 3。其性能指标应符合 HJ 654 的要求。



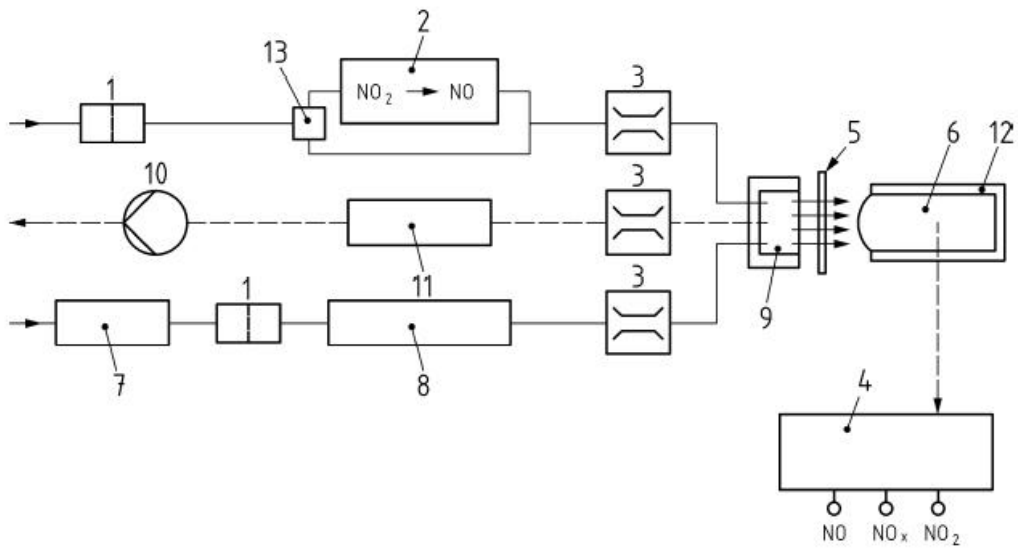
1—颗粒物过滤器；2—转化器；3—流量控制器；4—斩光器；5—滤光器；6—光电倍增管；7—干燥器；
8—臭氧发生器；9—反应室；10—采样泵；11—臭氧去除器；12—数据同步输出。

图 1 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；
8—臭氧发生器；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 2 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3 单反应室单检测器型氮氧化物仪器示意图

8 分析步骤

8.1 仪器的安装调试

按照 HJ 193 的要求安装调试仪器，依据操作手册设置各项参数。

8.2 校准

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。

8.2.2 校准步骤

8.2.2.1 将零气通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于零。

8.2.2.2 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。

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。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

一氧化氮、二氧化氮和氮氧化物的质量浓度，分别按照公式（1）、（2）、（3）进行计算：

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

式中： $\rho_{(NO)}$ ——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 ；

$C_{(NO)}$ ——一氧化氮浓度， nmol/mol 。

$$\rho_{(NO_2)} = \frac{46}{22.4} \times \left(\frac{C_{(NO_x)} - C_{(NO)}}{\eta} \right) \quad (2)$$

式中： $\rho_{(NO_2)}$ ——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 ；

$C_{(NO_x)}$ ——氮氧化物浓度， nmol/mol ；

$C_{(NO)}$ ——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。

$$\rho_{(NO_x)} = \frac{46}{22.4} \times C_{(NO_x)} \quad (3)$$

式中： $\rho_{(NO_x)}$ ——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 ；

$C_{(NO_x)}$ ——氮氧化物浓度， nmol/mol 。

9.2 结果表示

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。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对浓度为 $4 \text{ nmol}/\text{mol}$ 、 $97.4 \text{ nmol}/\text{mol}$ 和 $450 \text{ nmol}/\text{mol}$ 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；再现性限为1 nmol/mol、4 nmol/mol和7 nmol/mol。

10.2 准确度

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%。

11 质量保证和质量控制

11.1 零点和量程的检查与校准

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。

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（4）计算跨度漂移量：

$$SD(\%) = (S' - ZD - S) / S \times 100 \quad (4)$$

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。

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（5）。

$$SD(\%) = (S' - S) / S \times 100 \quad (5)$$

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。

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。

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。

11.2 线性检查

11.2.1 在确保气体动态校准仪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。

11.2.2 用最小二乘法绘制仪器校准曲线，最小二乘法的计算公式见表 1。

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 满量程 $\pm 1\%$ 。若其中任何一项指标不满足要求，则需对监测仪器进行保养、检修、零跨校准后重新进行多点校准，直至检验指标符合要求。

表 1 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_X 为 X 变量的标准偏差； S_Y 为 Y 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。	

11.3 转换效率检查

至少每半年对 NO_2 - NO 转换效率进行测试（见附录 A），若转换效率小于等于 96%，则应对仪器进行检修。

11.4 流量检查

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 $\pm 10\%$ 时，应及时进行校准。

11.5 仪器维护

11.5.1 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。

11.5.2 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。

11.5.3 采样支管每半年至少清洁 1 次，必要时更换。

11.5.4 颗粒物过滤器每半年至少清洁 1 次。

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。

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。

附录 A
(规范性附录)
转化效率检查

转化效率测试可采用以下两种方式进行：

A.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_{NO₂}。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 。

$$\eta = \frac{\overline{C_{NO_2}}}{C_0} \times 100\% \quad (A.1)$$

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；

C₀—NO₂标准气体浓度值，nmol/mol。

A.2 如果仪器使用NO标准气体进行校准，则转化效率测试过程如下：

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 $[NO_2]$ 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（A.2）计算待测分析仪器转换效率 η 。

$$\eta = \frac{([NO_x]_{rem} - [NO]_{rem}) - ([NO_x]_{orig} - [NO]_{orig})}{[NO]_{orig} - [NO]_{rem}} \times 100\% \quad (A.2)$$

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。