



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法

Stationary source emission—Determination of nitrogen oxides

—Ultraviolet absorption 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.....	2
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.....	4
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	7
13 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录）监测前后仪器性能审核结果表.....	8

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，规范固定污染源废气中氮氧化物的测定方法，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紫外吸收法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、湖北省环境监测中心站、秦皇岛市环境监控中心、辽宁省沈阳生态环境监测中心、山东省滨州生态环境监测中心和贵阳市环境监测中心站。

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。

固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法

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紫外吸收法。

本标准适用于固定污染源废气中氮氧化物的测定。

一氧化氮的方法检出限为 2 mg/m^3 （以 NO_2 计），测定下限为 8 mg/m^3 （以 NO_2 计）；
二氧化氮的方法检出限为 2 mg/m^3 ，测定下限为 8 mg/m^3 。

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。

- GB/T 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 75 固定污染源烟气（ SO_2 、 NO_x 、颗粒物）排放连续监测技术规范
- 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
- HJ □□□ 便携式二氧化硫和氮氧化物紫外吸收法测量仪器技术要求及检测方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

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（ NO_2 ）形式存在的氮的氧化物。

3.2

校准量程 calibration span

校准所用标准气体的浓度值（进行多点校准时，为校准所用标准气体的最高浓度值），校准量程（以下用C.S.表示）应小于或等于仪器的满量程。

3.3

示值误差 calibration error

标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体浓度值之间的绝对误差或与校准量程的百分比。

3.4

零点漂移 zero drift

在测定前后，仪器对同一零气的测定结果的绝对误差或与校准量程的百分比。

3.5

量程漂移 span drift

在测定前后，仪器对同一校准量程气体的测定结果的绝对误差或与校准量程的百分比。

3.6

系统偏差 system bias

标准气体直接导入仪器主机进气口（直接测定模式）得到的测定结果与标准气体由采样管导入仪器（系统测定模式）得到的测量结果之间的绝对误差或与校准量程的百分比。

4 方法原理

一氧化氮对紫外光区内 200~235 nm 特征波长光，二氧化氮对紫外光区内 220~250 nm 或 350~500 nm 特征波长光具有选择性吸收，根据朗伯—比尔定律定量测定废气中一氧化氮和二氧化氮的浓度。

5 干扰和消除

5.1 废气中的颗粒物容易污染吸收池，应通过高效过滤器除尘等方法消除或减少废气中颗粒物对仪器的污染，过滤器滤料的材质应不与氮氧化物发生物理吸附或化学反应。过滤器应至少能过滤 5 μm 以上粒径的颗粒物。

5.2 废气中的水蒸气在采样过程中遇冷产生冷凝水会吸收烟气中的二氧化氮，导致测试结果偏低，应通过加热采样管和导气管、冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法消除或减少废气中水汽冷凝。

5.3 废气中的 SO₂、NO₂、NH₃ 对 NO 的测试产生正干扰，应采用选取不同吸收波段、提取差分信号计算等方法消除其干扰影响。

6 试剂和材料

6.1 一氧化氮、二氧化氮标准气体：市售有证标准气体，扩展不确定度≤2%；或用 6.2 中的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体获得的适宜浓度气体。

6.2 配气装置：市售稀释配气装置，最大输出流量不低于 5 L/min，所有的输入、输出流量计流量精度应满足：当流量小于 50% 的满量程时，流量精度优于满量程的 0.5%；当流量不小于 50% 的满量程时，流量精度优于设定流量的 1.0%。

6.3 零气：纯度≥99.99%的氮气或不干扰测定的环境空气。

7 仪器和设备

7.1 紫外吸收法氮氧化物测定仪

7.1.1 组成

紫外吸收法氮氧化物测定仪（简称：仪器）组成：分析仪（含气体流量计和控制单元、抽气泵、光源、检测器、吸收池等）、采样管（含滤尘装置、加热及保温装置）、导气管、除湿装置、内置打印机或外置便携式打印机等。

注：采用热湿法测定废气样品的仪器应配置测定废气样品含湿量的检测器，无需配置除湿装置。热湿法是指废气不经过冷凝除水而是直接测定高温湿态废气浓度的方法。

7.1.2 性能要求

- a) 示值误差：校准量程 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 3\%$ ；校准量程 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 3.0 \mu\text{mol/mol}$ ；
- b) 系统偏差：校准量程 $> 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 5\%$ ；校准量程 $\leq 20 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 3.0 \mu\text{mol/mol}$ ；
- c) 零点漂移：校准量程 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 3\%$ ；校准量程 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 3.0 \mu\text{mol/mol}$ ；
- d) 量程漂移：校准量程 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 3\%$ ；校准量程 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 3.0 \mu\text{mol/mol}$ ；
- e) 具有消除干扰的功能；
- f) 具有采样流量显示功能；
- g) 采样管加热及保温温度： $120^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 内可设、可调；
- h) 其他性能应符合 HJ □□ 的要求。

7.2 标准气体钢瓶：配可调式减压阀、流量调节装置及导气管。

7.3 集气袋：用于气袋法校准测定仪仪器，内衬材料应选用聚氟乙烯膜、聚全氟乙丙烯膜等不影响被测组分或对被测组分影响小的惰性材料。

8 样品

按 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ/T 373、HJ 75 及有关规定，确定采样位置、采样点及频次，采集一氧化氮、二氧化氮样品进行分析。

9 分析步骤

9.1 仪器的气密性检查

- a) 按仪器使用说明书，正确连接分析仪、采样管、导气管等，开启仪器电源，使仪器预热稳定，达到仪器工作条件；
- b) 密封仪器采样管入口；
- c) 启动仪器采样泵开始抽气，同时观察仪器气路中的压力传感器或流量传感器的显示值；
- d) 当流量传感器显示进气流量接近 0 时，记录压力传感器显示的负压值并开始计时，保持抽气 30 s，压力传感器负压下降应不超过 0.2 kPa（该过程可以设置由仪器自动记录完成）；
- e) 符合 d) 的技术要求则气密性检查通过。否则需检查仪器是否有连接漏气，确认无误后需重新进行气密性检查直至通过；若检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格；

f) 关闭采样泵，仪器气密性检查结束。

9.2 仪器校准

将零气、一氧化氮标准气体、二氧化氮标准气体依次导入仪器，按照仪器说明书校准仪器零点、一氧化氮校准量程、二氧化氮校准量程。通入零气和标准气体的方法如下：

- a) 气袋法：先检查用气体流量计校准仪器的采样流量。用标准气体将洁净的集气袋充满后放空，反复三次，再充满后在 3 小时内使用。按仪器使用说明中规定的校准步骤进行校准。使用气袋法校准仪器时，通入气袋的 NO 和 NO₂ 的浓度均不应超过 50 μmol/mol。如本次测定需要测定零点漂移、量程漂移，记录零点、校准量程点仪器示数。
- b) 钢瓶法：先检查用气体流量计校准仪器的采样流量。将配有流量调节装置及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节流量调节装置，以仪器规定的流量，将标准气体通入仪器的进气口。注意各连接处不得漏气。按仪器使用说明中规定的校准步骤进行校准。如本次测定需要测定零点漂移、量程漂移，记录零点、校准量程点仪器示数。

9.3 样品测定

把采样管插入采样点位，以仪器规定的采样流量连续自动采样，待仪器读数稳定后即可记录读数，每分钟至少记录一次监测结果。监测时长按照 HJ/T 397 规定执行。

9.4 质量检查和关机

测定结束后，按照如下步骤进行：

- a) 将采样管置于零气中，待仪器示值稳定；
- b) 如需开展零点漂移检查则记录此时的仪器示值，并计算零点漂移，否则直接进入下一步；
- c) 分别从仪器进气口和采样管通入一氧化氮、二氧化氮标准气体，待仪器示数稳定后，计算示值误差和系统偏差；或直接从采样管通入一氧化氮、二氧化氮标准气体进行全系统示值误差检查；
- d) 如需开展量程漂移检查，记录此时的仪器示值，计算量程漂移，否则直接进入下一步；
- e) 若 b)、c)、d) 的结果满足 7.1.2 要求，测试结果有效，否则测试结果无效；
- f) 将采样管置于零气中，待仪器示数稳定后，关闭仪器和预处理器电源，断开仪器各部分连接，整理好仪器装箱，测试结束。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

氮氧化物浓度以二氧化氮计，按下式计算标准状态（273 K，101.325 kPa）下废气中的

氮氧化物质量浓度:

a) 测试得到干基浓度的, 由一氧化氮和二氧化氮的体积浓度转换为氮氧化物的质量浓度, 按式(1)计算:

$$\rho = 2.05 \times (\varphi_{NO} + \varphi_{NO_2}) \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——标准状态下干基废气中氮氧化物的质量浓度, mg/m^3 ;

φ_{NO} ——干基废气中一氧化氮的体积浓度, $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

φ_{NO_2} ——干基废气中二氧化氮的体积浓度, $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

2.05——氮氧化物体积分数换算为标准状态下烟气中的质量浓度(以 NO_2 计)的系数, g/L

b) 测试得到干基浓度的, 由一氧化氮和二氧化氮的质量浓度转换为氮氧化物的质量浓度按式(2)计算:

$$\rho = 1.53 \times \rho_{NO} + \rho_{NO_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

ρ_{NO} ——干基废气中一氧化氮的质量浓度, mg/m^3 ;

ρ_{NO_2} ——干基废气中二氧化氮的质量浓度, mg/m^3 ;

1.53——NO与 NO_2 质量浓度换算系数, 无量纲。

c) 测试得到湿基浓度的, 由一氧化氮和二氧化氮的体积浓度转换为氮氧化物的质量浓度按式(3)计算:

$$\rho = 2.05 \times \left(\hat{\varphi}_{NO} + \hat{\varphi}_{NO_2} \right) \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$\hat{\varphi}_{NO}$ ——湿基废气中一氧化氮的体积浓度, $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

$\hat{\varphi}_{NO_2}$ ——湿基废气中二氧化氮的体积浓度, $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

X_{sw} ——废气中含湿量, %。

d) 测试得到湿基浓度的, 由一氧化氮和二氧化氮的质量浓度转换为氮氧化物的质量浓度按式(4)计算:

$$\rho = (1.53 \times \hat{\rho}_{NO} + \hat{\rho}_{NO_2}) \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ρ ——标准状态下干基废气中氮氧化物的质量浓度, mg/m^3 ;

$\hat{\rho}_{NO}$ ——湿基废气中一氧化氮的质量浓度, mg/m^3 ;

$\hat{\rho}_{NO_2}$ ——湿基废气中二氧化氮的质量浓度， mg/m^3 ；

X_{sw} ——废气中含湿量，%。

注：干基废气是指废气经过加热冷凝除水后的废气，湿基废气是指废气不经过冷凝除水在高温下直接测量的废气。

10.2 结果表示

氮氧化物的浓度计算结果保留至整数位，浓度 $\geq 1000mg/m^3$ 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室分别对含一氧化氮浓度为 $14 mg/m^3$ 、 $65 mg/m^3$ 、 $134 mg/m^3$ 的统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 0.8%~3.2%、0.3%~1.1% 和 0.5%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为 4.3%、1.7% 和 3.1%；重复性限为 $0 mg/m^3$ 、 $0 mg/m^3$ 和 $2 mg/m^3$ ；再现性限为 $2 mg/m^3$ 、 $3 mg/m^3$ 和 $12 mg/m^3$ 。

六家实验室分别对含二氧化氮浓度为 $23 mg/m^3$ 、 $105 mg/m^3$ 、 $200 mg/m^3$ 的统一样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.3%~4.3%、0.3%~1.1% 和 0.2%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为 6.8%、2.0% 和 5.6%；重复性限为 $1 mg/m^3$ 、 $1 mg/m^3$ 和 $5 mg/m^3$ ；再现性限为 $4 mg/m^3$ 、 $6 mg/m^3$ 和 $31 mg/m^3$ 。

六家实验室某烧结机排放口、某电厂排放口、某化工企业烟气中的氮氧化物浓度进行了同步测定，其中，烧结机排放口烟气中一氧化氮浓度为 $4 mg/m^3 \sim 13 mg/m^3$ ，平均值为 $8 mg/m^3$ ，二氧化氮浓度未检出；电厂锅炉排放口烟气中一氧化氮浓度为 $13 mg/m^3 \sim 22 mg/m^3$ ，平均值为 $18 mg/m^3$ ，二氧化氮浓度未检出；化工企业烟气中一氧化氮浓度为 $205 mg/m^3 \sim 233 mg/m^3$ ，平均值为 $222 mg/m^3$ ，二氧化氮浓度为 $44 mg/m^3 \sim 74 mg/m^3$ ，平均值为 $62 mg/m^3$ 。测试一氧化氮实验室内相对标准偏差分别为：3.9%~25.0%，26.4%~41.7% 和 28.7%~36.7%；实验室间相对标准偏差分别为 39.7%，16.7% 和 4.6%；重复性限为 $1 mg/m^3$ ， $2 mg/m^3$ 和 $15 mg/m^3$ ；再现性限为 $9 mg/m^3$ ， $9 mg/m^3$ 和 $32 mg/m^3$ 。测试二氧化氮实验室内相对标准偏差为 15.8%~22.4%；实验室间相对标准偏差为 15.9%；重复性限为 $7 mg/m^3$ ；再现性限为 $29 mg/m^3$ （烧结机、电厂锅炉排口未检出）。

11.2 准确度

六家实验室分别对浓度为 $14 mg/m^3$ 、 $65 mg/m^3$ 、 $134 mg/m^3$ 的一氧化氮标准气体进行测定：

相对误差分别为 -5.7%~4.7%、-1.2%~3.7% 和 -7.2%~-1.5%；相对误差最终值分别为 $-0.2\% \pm 8.6\%$ 、 $0.7\% \pm 3.5\%$ 、 $-1.2\% \pm 6.1\%$ 。

六家实验室分别对浓度为 $23 mg/m^3$ 、 $105 mg/m^3$ 、 $200 mg/m^3$ 的二氧化氮标准气体进行测定：

相对误差分别为 -11.8%~6.4%、-4.5%~0.0% 和 -8.9%~5.6%；相对误差最终值分别为

-1.1% ± 13.4%、-1.9% ± 3.9%、-1.8% ± 11.0%。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品测定后按 9.4 条测定零气、一氧化氮和二氧化氮标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差，应满足 7.1.2 条 a) 和 b) 的要求。也可采取包括采样管、导气管、除湿装置等全系统示值误差的检查，其评价执行 7.1.2 条 a) 的要求。

12.2 样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100%之间，否则应重新选择校准量程；如测定结果小于测定下限，则不受本条限制。

12.3 仪器使用期间，每个月至少进行一次零点漂移、量程漂移检查，如仪器长期未使用（超过 1 个月），在下次使用时应当进行一次零点漂移、量程漂移检查。检查结果应符合 7.1.2 条 c) 和 d) 的要求。

12.4 当测定结果不满足 12.1、12.2、12.3 任意一条的要求时，测试结果无效，应当重新选择校准量程、维护修复仪器后重新测试。

13 注意事项

13.1 仪器应在其规定的环境温度、环境湿度等条件下工作。

13.2 测定前应确保除湿冷却装置（如有）正常运行，输气管路畅通，并清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。

13.3 测定前应检查采样管加热系统是否正常工作，采样管是否加热到预设温度，仪器必须充分地预热。

13.4 测定全过程应注意观察除湿冷却装置（如有）的冷凝水，及时排出，防止影响测定结果。

13.5 当监测点位负压过大时，容易导致仪器无法正常采集烟气，影响测试结果准确性。应选择抗负压能力大于烟道负压的仪器或将负压烟道气引出到平衡装置中，然后进行测定。测定过程中做好随时监控。

附录 A

(资料性附录)

监测前后仪器性能审核结果表

监测单位_____测定地点_____

仪器生产厂_____仪器型号、编号_____原理_____

仪器量程 (mg/m³) _____气体流量 (L/min) _____

环境温度 (°C) _____环境压力 (kPa) _____相对湿度 (RH%) _____

校准气体生产单位_____NO 有效截止日期_____NO₂ 有效截止日期_____

测试人员_____测定时段____年____月____日~____年____月____日

表 A.1 示值误差

标准气体		监测前			监测后		
名称	浓度 A	测定值 A_i	平均值 \bar{A}_i	示值误差	测定值 A_i	平均值 \bar{A}_i	示值误差
NO							
NO ₂							

表 A.2 系统偏差

校准气体		监测前				监测后			
名称	浓度 c	测定值 A	测定值 B	平均值之差 $A - B$	系统偏差	测定值 A	测定值 B	平均值之差 $A - B$	系统偏差
零气									
NO									
NO ₂									

注 1: 测定值 A 是指标准气体直接导入分析仪的测定结果。

注 2: 测定值 B 是指标准气体经采样管导入分析仪的测定结果。

表 A.3 零点漂移和量程漂移

校准气体		日期	零点漂移				量程漂移			
			零点读数		零点漂移 绝对误差	零点漂移 相对误差	校准气体 读数		量程漂移 绝对误差	量程漂移 相对误差
名称	浓度		起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	$\Delta Z = Z_i - Z_0$	$\Delta Z / C.S.$	起始 (S_0)	最终 (S_i)	$\Delta S = S_i - S_0$	$\Delta S / C.S.$
NO										
NO ₂										