

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 693-2014

固定污染源废气 氮氧化物的测定
定电位电解法

Stationary source emission-Determination of nitrogen oxides-
Fixed potential by electrolysis method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-2-7发布

2014-4-15实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	1
5 干扰和消除	2
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	2
8 采样位置和采样点	2
9 分析步骤	2
10 结果计算与表示	3
11 精密度和准确度	4
12 质量保证和质量控制	5
13 注意事项	5
附录 A（资料性附录）测定前后仪器性能审核表	6

前 言

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

本标准规定了测定固定污染源废气中氮氧化物的定电位电解法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

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

本标准验证单位：上海市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、贵阳市环境监测中心站、天津市环境监测中心、秦皇岛市环境保护监测站。

本标准环境保护部 2014 年 2 月 7 日批准。

本标准自 2014 年 4 月 15 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氮氧化物的定电位电解法。

本标准适用于固定污染源废气中氮氧化物的测定。

本标准的方法检出限为一氧化氮 $3\text{mg}/\text{m}^3$ （以 NO_2 计），二氧化氮 $3\text{mg}/\text{m}^3$ ；测定下限为一氧化氮 $12\text{mg}/\text{m}^3$ （以 NO_2 计），二氧化氮 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

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

GB/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/T 76 固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法（试行）

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

3 术语和定义

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 ）形式存在的氮氧化物。

3.2 校准量程 calibration span

仪器的校准上限，为校准用标准气体浓度值（若多点校准则为校准用最高标准气体浓度值）。校准量程（以下用C.S.表示）的选择要适当，所测气态污染物平均浓度应在C.S.的20%~100%之间，不得超过C.S.。当测定低浓度的氮氧化物（ NO_x ）时，为实现数据质量目标，不要选择过高的C.S.。C.S.应小于或等于仪器的满量程。

3.3 零点漂移 zero drift

在测定前后，仪器对相同零气的测定结果的偏差与校准量程的百分比。

3.4 量程漂移 span drift

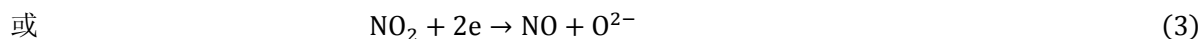
在测定前后，仪器对相同标准气体的测定结果的偏差与校准量程的百分比。

3.5 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端导入仪器（系统测定模式）得到的测定结果的偏差与校准量程的百分比。

4 方法原理

抽取废气样品进入主要由电解槽、电解液和电极（包括三个电极，分别称为敏感电极、参比电极和对电极）组成的传感器。NO或 NO_2 通过渗透膜扩散到敏感电极表面，在敏感电极上发生氧化或还原反应，在对电极上发生还原或氧化反应。反应式如下：



与此同时产生极限扩散电流*i*。在一定的工作条件下，电子转移数*Z*、法拉常数*F*、气体扩散面积*S*、扩散常数*D*和扩散层厚度*δ*均为常数，因此在一定范围内极限扩散电流*i*的大小与NO或NO₂的浓度（*ρ*）成正比。

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

5 干扰和消除

测定废气中的颗粒物和水分易在传感器渗透膜表面凝结，影响NO和NO₂的测定。因而，本方法采用滤尘装置、除湿冷却装置等对废气中的颗粒物和水分进行预处理，去除影响。

CO₂、NH₃、CO、SO₂、H₂、HCl、CH₄、C₂H₄等气体会对NO和NO₂的测定产生不同程度的干扰，NO和NO₂之间也会产生相互干扰，干扰显著的，应在仪器的计算程序中修正。

6 试剂和材料

6.1 一氧化氮、二氧化氮标准气体

有证环境标准气体，不确定度不大于2%，或目前所能达到的不确定度。检查示值误差和系统偏差标准气体的浓度为40%~60% C.S.或等于C.S.。

6.2 氮气

纯度大于99.99%。

7 仪器和设备

7.1 定电位电解法氮氧化物测定仪

7.1.1 组成

定电位电解法氮氧化物测定仪（以下简称：仪器）的组成有：主机（含流量控制装置、抽气泵、NO和NO₂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、便携式打印机等。

7.1.2 要求

- (1) 具有显示采样流量的功能；
- (2) 示值误差绝对值：≤5%（浓度<100μmol/mol时，≤5μmol/mol）；
- (3) 系统偏差绝对值：≤5% C.S.；
- (4) 具有消除干扰的功能。

7.2 气体流量计

用于测定仪器的采样流量，测定范围和精度满足仪器采样流量要求。

7.3 标准气体钢瓶

配可调式减压阀、可调式转子流量计及导气管。

7.4 集气袋

用于气袋法校准仪器。

容积4 L~8 L，内衬材料应选用对被测成分影响小的惰性材料。

8 采样位置和采样点

采样位置和采样点的设置符合GB/T 16157、HJ/T 373和HJ/T 76的规定。仪器的采样管前端尽量靠近

排气筒中心位置。

9 分析步骤

9.1 量程校准

仪器按本标准 9.2 条的步骤测定标准气体，若示值误差符合 7.1.2 条 (2) 的要求，仪器可用。否则，需校准。

校准方法：

(1) 气袋法：先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排空，反复三次，再充满后备用。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

(2) 钢瓶法：先用气体流量计校准仪器的采样流量。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。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

9.2 测定

9.2.1 零点校准

- (1) 按仪器使用说明书，正确连接仪器的主机、采样管（含滤尘装置和加热装置）、导气管、除湿冷却装置，以及其它装置。
- (2) 将加热装置、除湿冷却装置及其它装置等接通电源，达到仪器使用说明书中规定的条件。
- (3) 打开主机电源，以清洁的环境空气或氮气为零气，进行仪器零点校准。

9.2.2 样品测定

零点校准完毕后，将仪器的采样管前端置于排气筒中，堵严采样孔，使之不漏气。待仪器示值稳定后，记录示值，每分钟至少记录一次监测结果。取 5min~15min 平均值作为一次测定值。测定期间内，为保护传感器，应每测定一段时间后，依照仪器使用说明书用清洁的环境空气或氮气清洗传感器。

9.3 测定结束

9.3.1 取得测定结果后，将采样管置于清洁的环境空气或氮气中，使仪器示值回到零点附近。

9.3.2 关机，切断电源，拆卸仪器的各部分连接，测定结束。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

NO_x浓度等于NO浓度与NO₂浓度之和，按下式计算以NO₂计的标准状态（273K，101.325kPa）下的质量浓度。

仪器示值以质量浓度表示时：

$$\rho_{\text{NO}_x} = \frac{46}{30} \times \rho_{\text{NO}} + \rho_{\text{NO}_2} \quad (5)$$

式中： ρ_{NO_x} ——标准状态下干废气中NO_x质量浓度，mg/m³；

ρ_{NO} ——标准状态下干废气中NO质量浓度，mg/m³；

ρ_{NO_2} ——标准状态下干废气中NO₂质量浓度，mg/m³。

仪器示值以体积浓度表示时：

$$\rho_{\text{NO}_x} = \frac{46(\rho'_{\text{NO}} + \rho'_{\text{NO}_2})}{22.4} \quad (6)$$

式中： ρ_{NO} ——干废气中NO体积浓度， $\mu\text{mol/mol}$ ；

ρ_{NO_2} ——干废气中NO₂体积浓度， $\mu\text{mol/mol}$ 。

10.2 结果表示

氮氧化物的浓度计算结果只保留整数位。当浓度计算结果较高时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

精密度和准确度测定中NO浓度均以NO₂计。

11.1 精密度

- (1) 六个实验室对浓度水平为100mg/m³、395mg/m³、1.02×10³mg/m³的NO标准气体进行测定：
实验室内相对标准偏差分别为：0~1.7%，0.3%~1.4%，0.1%~0.7%；
实验室间相对标准偏差分别为：3.2%、2.0%、1.3%；
重复性限分别为：2.7mg/m³、9.2mg/m³、11.9mg/m³；
再现性限分别为：8.4mg/m³、20.5mg/m³、35.1mg/m³。
- (2) 六个实验室对浓度水平为99mg/m³、201mg/m³、419mg/m³的NO₂标准气体进行测定：
实验室内相对标准偏差分别为：0~1.6%，0~2.0%，0.2%~1.1%；
实验室间相对标准偏差分别为：3.5%、2.6%、1.8%；
重复性限分别为：2.7mg/m³、6.4mg/m³、8.2mg/m³；
再现性限分别为：8.4mg/m³、13.8mg/m³、19.7mg/m³。
- (3) 六个实验室对某发电厂4#、6#机组排放废气中的NO浓度进行了同步测定。4#机组废气中NO浓度为611mg/m³~646mg/m³，平均值631mg/m³；6#机组废气中为168mg/m³~193mg/m³，平均值178mg/m³。
实验室内相对标准偏差分别为：0.8%~2.4%，1.6%~4.3%；
实验室间相对标准偏差分别为：2.1%、4.9%；
重复性限分别为：35.5mg/m³、16.2mg/m³；
再现性限分别为：33.3mg/m³、22.2mg/m³。
- (4) 六个实验室对某玻璃窑排放废气中的NO₂浓度进行了同步测定。废气中NO₂为170mg/m³~199mg/m³，平均值183mg/m³。
实验室内相对标准偏差为：3.6%~12.8%；
实验室间相对标准偏差为：6.5%；
重复性限为：33.3mg/m³；
再现性限为：30.4mg/m³。

11.2 准确度

- (1) 六家实验室分别对浓度水平为100mg/m³、395mg/m³、1.02×10³mg/m³的NO标准气体进行了测定：
相对误差分别为：-4.1%~4.8%、-1.1%~3.2%、-1.4%~2.1%；
相对误差最终值分别为：2.5%±3.5%、1.6%±2.0%、1.1%±1.3%。
- (2) 六家实验室分别对浓度水平为99mg/m³、201mg/m³、419mg/m³的NO₂标准气体进行了测定：
相对误差分别为：-4.1%~0、-1.5%~3.7%、-2.6%~2.0%；
相对误差最终值分别为：2.7%±3.1%、2.2%±2.3%、1.5%±1.8%。

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器应按期送国家授权的计量部门进行检定。

12.2 仪器的各组成部分应连接牢固，测定前后应检查气密性，可堵紧进气口，若仪器的采样流量示值 2min 内降至零，表明气密性合格。

12.3 测定前按本标准 9.2 条的步骤测定零气和 NO/NO₂ 标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差，若示值误差和/或系统偏差不符合 7.1.2 条（2）和（3）的要求，应查找原因，并进行相应的修复维护，直至满足要求后方可开展监测。

12.4 测定后按本标准 9.2 条的步骤测定零气和 NO 标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差。若示值误差和系统偏差符合 7.1.2 条（2）和（3）的要求，判定本次样品的测定结果有效；否则，判定本次样品的测定结果无效。

12.5 每个月至少进行一次测定前后的零点漂移、量程漂移检查。零点漂移、量程漂移均应处于±3%C.S. 之内（当校准量程≤200μmol/mol 时，应处于±5.0%C.S.之内）。否则，应及时对仪器进行校准维护。

12.6 进入定电位电解法传感器的气体温度不高于 40℃。

12.7 应选择抗负压能力大于排气筒负压的仪器，避免仪器采样流量减少，导致测试结果偏低或无法测出。

12.8 定电位电解传感器的使用寿命一般为 1~2 年，到期后应及时更换。在校准传感器时，若发现其动态范围变小，测定上限达不到满度值，或在复检仪器校准量程时，示值误差超过 7.1.2 条（2）的指标，表明传感器已失效，应及时更换，重新检定后方可使用。

13 注意事项

13.1 被测废气温度应不高于仪器说明书的规定或加热冷却装置的温度上限。

13.2 测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100%之间。

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

13.4 及时排空除湿冷却装置的冷凝水，防止影响测定结果。

13.5 及时清洁滤尘装置，防止阻塞气路。

附录 A

(资料性附录)

测定前后仪器性能审核表

实验室名称 _____ 测定地点 _____
 仪器生产厂 _____ 仪器型号、编号 _____ 原理 _____
 校准量程 (C.S.) ($\mu\text{mol/mol}$, mg/m^3) _____ 气体流量 (L/min) _____
 环境温度 ($^{\circ}\text{C}$) _____ 环境压力 (kPa) _____ 相对湿度 (RH%) _____
 标准气体生产单位 _____ 测定污染物名称 _____
 测试人员 _____ 测定日期 _____ 年 _____ 月 _____ 日

附表 A-1 示值误差

标准气体		测定前			测定后		
名称	浓度/A	测定值/ A_i	平均值/ \bar{A}_i	示值误差/% $(\bar{A}_i - A)/A$	测定值/ A_i	平均值/ \bar{A}_i	示值误差/% $(\bar{A}_i - A)/A$
NO							
NO ₂							

注：测定值 A_i 是指标准气体在直接测定模式下得到的测定结果。

附表 A-2 系统偏差

标准气体		测定前					测定后				
名称	浓度	测定值				系统偏差 $(\bar{B} - \bar{A})/C.S.$	测定值				系统偏差 $(\bar{B} - \bar{A})/C.S.$
		A	\bar{A}	B	\bar{B}		A	\bar{A}	B	\bar{B}	
零气											
NO											
NO ₂											

注：1. 测定值 A 是指标准气体在直接测定模式下得到的测定结果；2. 测定值 B 是指标准气体在系统测定模式下得到的测定结果。

附表 A-3 零点漂移和量程漂移

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

注：起始表示测定前，最终表示测定后。