

固定污染源废气 氮氧化物的测定 化学发光法

Stationary source emission-Determination of nitrogen oxides
—Chemiluminescence method

2019-12-24 发布

2020-01-24 实施

山东省市场监督管理局 发布

目 次

前言.....	II
1 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 采样和测定.....	3
9 结果计算与表示.....	4
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 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

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省生态环境厅提出并组织实施。

本标准由山东省环保标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山东省生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、北京希望世纪有限公司。

本标准主要起草人：邹康、谷树茂、王婷、潘齐、由希华、高文彪、吕岩、朱永超、刘文凯、潘光、周成。

固定污染源废气 氮氧化物的测定 化学发光法

1 范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氮氧化物的化学发光法。
本标准适用于固定污染源废气中氮氧化物的测定。
本方法氮氧化物（以NO₂计）的检出限为1 mg/m³，测定下限为4 mg/m³。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

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 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

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（NO₂）形式存在的氮的氧化物。

3.2

零气 zero gas

不存在测量组分或小于规定值、其它组分浓度不干扰测量组分结果或产生的测量组分干扰可忽略不计的气体。

3.3

校准量程 calibration span

仪器的校准上限，为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。

3.4

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误差。

3.5

系统偏差 system bias

标准气体直接导入分析仪与经采样管导入分析仪的测量结果之间的差值，占校准量程的百分比。

3.6

零点漂移 zero drift

在测试前、后，测定仪对相同零气测量结果的差值，占校准量程的百分比。

3.7

量程漂移 span drift

在测试前、后，测定仪对相同浓度标准气体测量结果的差值，占校准量程的百分比。

4 方法原理

废气中的一氧化氮与臭氧反应生成激发态二氧化氮，激发态的二氧化氮返回基态的过程中会发出荧光，其发光强度与一氧化氮浓度成比例关系，通过检测器测量发光强度计算一氧化氮浓度，得到氮氧化物浓度。当废气中含有二氧化氮时，二氧化氮转化炉将其转化为一氧化氮，通过测定废气中所有一氧化氮浓度得到氮氧化物浓度。

5 干扰和消除

5.1 待测气体中的颗粒物、水分等易在仪器内凝结，造成管路堵塞、污染检测系统，影响氮氧化物的测定；应采用滤尘装置、除湿装置等进行滤除，消除影响。

5.2 卤素离子、重金属离子、硝基化合物等易造成荧光淬灭，影响氮氧化物的测定；应采用稀释等方法消除影响。

5.3 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）等含氮化合物经转化炉后，可部分或全部转化为一氧化氮，影响测定；应采取滤除措施消除影响。

5.4 硫化物和羰基化合物会引起转化器中毒，影响测定；应采取滤除措施消除影响。

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，不确定度 $\leq 2\%$ 。

6.2 零气

纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或不干扰测定的清洁空气。

7 仪器和设备

7.1 化学发光法测定仪

7.1.1 组成

化学发光法氮氧化物测定仪（简称：测定仪或仪器）组成：分析仪（含气体流量计和控制单元、抽

气泵、二氧化氮转化器、空气净化器、臭氧发生器、臭氧分解器、分析检测单元等)、采样管(含滤尘装置和加热装置)、导气管、除湿装置、便携式打印机等。

7.1.2 性能要求

测定仪应具有以下性能要求:

- a) 示值误差: 不超过 $\pm 5\%$ (标准气体浓度值 $<100 \mu\text{mol/mol}$ 时, 不超过 $\pm 5 \mu\text{mol/mol}$);
- b) 系统偏差: 不超过 $\pm 5\%$;
- c) 零点漂移: 不超过 $\pm 3\%$ (校准量程 $\leq 200 \mu\text{mol/mol}$ 时, 不超过 $\pm 5\%$);
- d) 量程漂移: 不超过 $\pm 3\%$ (校准量程 $\leq 200 \mu\text{mol/mol}$ 时, 不超过 $\pm 5\%$);
- e) 具有采样流量显示功能。

7.2 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。

7.3 集气袋

用于气袋法校准测定仪。容积不小于4 L, 内衬材料应选用对被测成分影响小的铝塑复合膜、聚四氟乙烯膜等惰性材料。

8 采样和测定

8.1 采样点和采样频次的确定

按GB/T 16157、HJ/T 373和HJ/T 397及有关规定, 确定采样位置、采样点及频次。

8.2 测定仪气密性检查

按仪器使用说明书, 正确连接分析仪、采样管、除湿装置、导气管等, 达到仪器工作条件后按GB/T 16157检查气密性。若检查不合格, 应查漏和维护, 直至检查合格。

8.3 测定仪校准

8.3.1 零点校准

将零气(6.2)导入测定仪, 校准仪器零点。

8.3.2 量程校准

预估待测气体浓度, 设置校准量程。将一氧化氮标准气体(6.1)通入测定仪进行测定, 示值误差应符合7.1.2条a)的要求, 否则, 需要校准。校准方法如下:

- a) 气袋法: 用一氧化氮标准气体(6.1)将洁净的集气袋充满后排气, 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;
- b) 钢瓶法: 将一氧化氮标准气体(6.1)钢瓶与测定仪采样管连接, 打开钢瓶气阀门, 调节减压阀和转子流量计, 以测定仪规定的流量, 将标准气体导入测定仪。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

8.4 样品测定

8.4.1 将测定仪采样管前端置于排气筒中采样点上, 堵严采样孔, 使之不漏气。

8.4.2 启动抽气泵，以测定仪规定的采样流量连续取样测定，待测定仪稳定后，按分钟保存测定数据，取连续5分钟~15分钟测定数据的平均值，作为一次测量值。

8.4.3 全部测试结束后，用零气（6.2）清洗测定仪；待其示值回到零点附近后，关机断电，结束测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

氮氧化物的浓度结果，应以标准状态下干烟气中的质量浓度表示。

如果仪器示值以体积分数表示时，氮氧化物（NO_x）浓度等于一氧化氮（NO）与二氧化氮（NO₂）转化得到的NO浓度之和，应按下式进行换算：

$$\rho = 2.05x \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ ——标准状态下干烟气中氮氧化物的质量浓度，mg/m³；

x ——被测气体中氮氧化物的体积分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

2.05——氮氧化物体积比浓度换算为标准状态下烟气中质量浓度的系数，g/L。

9.2 NO₂至NO转化效率的计算

按下式计算NO₂至NO转化效率：

$$E = \frac{x_d}{x_s} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

E ——NO₂至NO转化效率，%；

x_d ——直接测定模式下NO₂标准气体浓度测定值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

x_s ——NO₂标准气体浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

9.3 结果表示

氮氧化物的浓度结果应保留整数位，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 方法的精密度

6家实验室对浓度水平为66 mg/m³、132 mg/m³、264 mg/m³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：0.99%~1.90%，0.21%~0.66%，0.13%~0.47%。

实验室间相对标准偏差分别为：1.5%、0.4%、0.6%。

重复性限分别为：2.6 mg/m³、1.7 mg/m³、2.5 mg/m³。

再现性限分别为：3.6 mg/m³、2.1 mg/m³、5.1 mg/m³。

6家实验室对某燃气电厂排放废气中的一氧化氮浓度进行了同步测定。废气中一氧化氮浓度为9 mg/m³~13 mg/m³，平均值11 mg/m³。

实验室内相对标准偏差为：0.55%~1.65%。

实验室间相对标准偏差为：1.8%。

重复性限为：0.5 mg/m³。

再现性限为：0.5 mg/m³。

6家实验室对某化工厂排放废气中的一氧化氮浓度进行了同步测定。通过调整工况将浓度控制在高、低两个浓度范围，高浓度废气中一氧化氮浓度为82 mg/m³~101 mg/m³，平均值94 mg/m³；低浓度废气中一氧化氮浓度为20 mg/m³~34 mg/m³，平均值27 mg/m³。

实验室内相对标准偏差为：1.29%~4.67%，0.69%~2.19%。

实验室间相对标准偏差为：1.9%，0.8%。

重复性限为：1.4 mg/m³，2.7 mg/m³。

再现性限为：1.3 mg/m³，2.3 mg/m³。

6家实验室对某钢厂排放废气中的一氧化氮浓度进行了同步测定。废气中一氧化氮浓度为4 mg/m³~8 mg/m³，平均值6 mg/m³。

实验室内相对标准偏差为：0.61%~2.87%。

实验室间相对标准偏差为：1.56%。

重复性限为：0.1 mg/m³。

再现性限为：0.3 mg/m³。

10.2 方法的精密度

6家实验室对浓度水平为66 mg/m³、132 mg/m³、264 mg/m³的一氧化氮标准气体进行测定。

相对误差分别为：-1.99%~-1.92%、-1.45%~-0.45%、0.88%~2.44%。

相对误差最终值为：-0.24%±3.0%、-0.81%±0.8%、-0.10%±1.2%。

11 质量保证和质量控制

11.1 测试前，测定零气和一氧化氮标准气体（6.1），计算示值误差、系统偏差，参考附录 A 表格形式进行记录。若示值误差和/或系统偏差不符合 7.1.2 条 a) 和 b) 的要求，应查找原因，进行仪器维护或修复，直至满足要求。

11.2 测试后，再次测定零气和一氧化氮标准气体（6.1），计算示值误差、系统偏差，参考附录 A 表格形式进行记录。若示值误差和系统偏差符合 7.1.2 条 a) 和 b) 的要求，判定样品测定结果有效；否则，判定样品测定结果无效。

注：测试前后，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代替分析仪示值误差和系统偏差的检查[其评价执行 7.1.2 条 a) 的要求]。

11.3 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；若样品测定结果不大于测定下限，则无需重新选择校准量程。

11.4 每个季度至少进行一次零点漂移、量程漂移检查，参考附录 A 表格形式进行记录。若零点漂移和量程漂移不符合 7.1.2 条 c) 和 d) 的要求，应及时维护或修复仪器。

11.5 每半年至少进行一次 NO₂ 至 NO 转化效率的测定，若转化效率低于 85%，应及时更换还原剂。

12 注意事项

12.1 测定前应检查除湿冷却装置和输气管路，并清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。

12.2 测定前应检查采样管加热系统是否正常工作，仪器必须充分预热。

12.3 应及时排空除湿冷却装置的冷凝水，防止影响测定结果。

12.4 测定仪应具有抗负压能力，保证采样流量不低于其规定的流量范围。

附 录 A
(资料性附录)
测定前后仪器性能审核表

测定前后仪器性能审核表见表A.1、A.2、A.3。

实验室名称_____测试地点_____

仪器生产厂_____仪器型号、编号_____原理_____

仪器量程 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$, 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 ($\text{RH}\%$) _____

标准气体生产单位_____污染物名称及有效截止日期_____

测试人员_____测量日期_____年_____月_____日

表 A.1 示值误差

校准气体		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							

注：测定值 A_i 是指校准气体在直接测定模式下得到的测定结果。

表 A.2 系统偏差

校准气体		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											

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

表 A.3 零点漂移和量程漂移

校准气体		零点漂移				量程漂移			
		零气测定值		零点漂移量	零点漂移 $\Delta Z/C.S.$	标准气体测定值		量程漂移量	量程漂移 $\Delta S/C.S.$
名称	浓度	起始 Z_0	最终 Z_1	$\Delta Z=Z_1-Z_0$		起始 S_0	最终 S_1	$\Delta S=S_1-S_0$	
零气									
NO									

注：起始表示测试前，最终表示测试后。

山东省地方标准

固定污染源废气 氮氧化物的
测定化学发光法

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 0.83 千字

2019年12月第一版 2019年12月第一次印刷

版权专有 不得翻印