

《固定污染源废气 氮氧化物的测定  
紫外吸收法（征求意见稿）》  
编制说明

《固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法》

标准编制组

二〇一九年八月

项目名称：固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法

项目统一编号：2017-11

承担单位：中国环境监测总站、山东省环境监测中心

编制组主要成员：张守斌、刘通浩、唐桂刚、秦承华、敬红、潘光、  
李恒庆、潘齐、谷树茂、周成

标准所技术管理负责人：顾闫悦

质管处项目负责人：滕曼

## 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	3
2.1 氮氧化物（NO <sub>x</sub> ）的理化性质、来源与环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	5
3.1 国内相关分析方法研究.....	5
3.2 国外相关分析方法研究.....	9
3.3 国外相关标准分析方法的特点、应用情况.....	11
3.4 干扰物质分析.....	12
3.5 国内常见紫外仪器技术参数.....	16
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	18
4.1 标准制修订的基本原则.....	18
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	18
4.3 标准制修订的技术路线.....	18
5 方法研究报告.....	19
5.1 方法研究的目标.....	19
5.2 适用范围.....	19
5.3 规范性引用文件.....	20
5.4 术语和定义.....	20
5.5 方法原理.....	21
5.6 干扰和消除.....	21
5.7 试剂和材料.....	22
5.8 仪器和设备.....	23
5.9 采样.....	25
5.10 分析步骤.....	25
5.11 结果计算与表示.....	28
5.12 精密度和准确度.....	29
5.13 质量保证和质量控制.....	30
5.14 注意事项.....	30
5.15 附录.....	31
6 方法验证.....	31
6.1 方法验证方案的编制.....	31
6.2 方法验证方案内容.....	31
6.3 方法验证过程.....	32
6.4 方法验证报告.....	34
7 与现行国标方法比对情况.....	35
8 与开题报告的差异说明.....	36
9 标准实施建议.....	36
10 参考文献.....	37
附 1：方法验证报告.....	39

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

为适应我国经济社会发展和环境保护工作需要，进一步完善环境保护标准体系，增强节能减排和环境监管的科学依据。原环境保护部办公厅《关于开展 2017 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2017〕413 号），下达了“固定污染源废气氮氧化物的测定紫外吸收法”的项目计划，项目统一编号为 2017-11；由中国环境监测总站承担本标准的制订任务，协作单位为山东省环境监测中心。天津市、湖北省、秦皇岛市、沈阳市、滨州市、贵阳市环境监测中心（站）作为方法验证单位，共同参与项目的研究及验证工作。

## 1.2 工作过程

### （1）成立标准编制组

本任务下达后，中国环境监测总站牵头成立标准编制组，明确了编制组成员的分工和职责，标准编制组按时完成了项目任务书、合同的填报及签署。本项目选择山东省环境监测中心作为协作单位参与研究工作，选取天津市、湖北省、秦皇岛市、沈阳市、滨州市、贵阳市环境监测中心（站）6 家地方环境监测站作为本项目的验证实验室，筛选了国内 6 家厂家的紫外吸收法分析仪，以及非分散红外吸收法烟气分析仪分别作为试验仪器和参比仪器开展了研究试验及方法验证。

### （2）文献资料调研

标准编制组开展的调研工作主要有：查阅国内外相关排放标准控制要求；查阅国内外相关仪器与方法标准；梳理国内外相关文献及研究成果；调研紫外吸收法有关仪器设备的研发和使用情况。

### （3）开题论证

在广泛调研、初步研究的基础上，结合国内环境监测站对此方法及相关仪器设备的使用情况及国内污染源废气监测的现实需求，初步确定了方法的主要技术内容和制订的技术路线，并编写了开题论证报告和标准草案。

2017 年 11 月 14 日，中国环境监测总站在北京组织召开了本标准开题预审会，与会专家听取了标准编制单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容的介绍，经质询、讨论，建议在开题报告中增加国内外主要仪器设备的调研情况、国内外方法标准性能指标的对比，细化研究内容和验证方案。

2018 年 1 月 26 日，原环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准的开题论证会，论证委员会听取了标准编制单位所作的标准开题论证报告和标准草稿内容的介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：一、标准编制单位提供的材料齐全、内容较完整；二、标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。论证委员会通过该标准的开题论证。建议按照以下意见修改完善：1、进一步调研国内外现有紫

外吸收法测定氮氧化物的技术现状及方法原理，明确方法原理的定义；2、通过资料调研或实验，确定主要干扰物及其消除方法，明确方法适用性；3、开展与定电位电解法和非分散红外法的方法比对研究；4、进一步完善标准开题报告。

#### （4）开展具体研究工作，组织方法验证

按照开题论证会确定的研究内容和技术路线，标准编制组修改完善了方法开题报告，开展了方法研究实验，确定和完善了标准草案的各项技术内容，编制了方法验证方案草案。

2018年4月3日，标准编制组在北京组织召开了本标准的验证方案研讨会。专家组听取了标准编制单位所作的标准开题论证报告和标准草稿内容的介绍，重点在开题后的修改内容，经质询、讨论，建议按照以下意见修改完善：1、在开题论证报告中细化国内外相关标准方法的主要技术内容及参数；2、进一步细化现场实验方案，增加现场工况记录表格；3、在实验室干扰试验中，增加氨气等的干扰测试。

2018年7月~8月，标准编制组组织6家方法验证单位，在山东省济南市开展了方法验证实验，并对验证实验数据进行了汇总、整理和研讨；根据各实验室的验证实验结果，编制完成了方法验证报告。

#### （5）编制提交标准征求意见稿和编制说明

根据研究实验和验证实验的结果，标准编制组不断修改、完善方法草案的各项技术内容，编制完成了征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

2018年11月16日，标准编制组在北京组织召开了本标准的征求意见稿研讨会。专家组听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿和编制说明的介绍，经质询、讨论，建议按照以下意见修改完善：1、进一步完善干扰消除内容，补充干扰消除效果的相关信息；2、在标准文本中，补充氮氧化物的术语定义，完善方法原理表述，规范统一目标化合物的计量单位，规范有效数字的保留。3、在编制说明中补充本方法与现行定电位电解法、非分散红外法的比对数据，补充验证仪器代表性说明。根据会议要求，编制组补充完善了干扰消除内容，整理了现行标准中对氮氧化物的定义，规范统一文本中的计量单位和有效数字保留要求，并补充了本方法与非分散红外法的比对数据和验证仪器代表性说明内容。

2018年12月19日，中国环境监测总站在北京组织召开了本标准征求意见稿的站内预审会。专家组听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿和编制说明的介绍，经质询、讨论，建议进一步完善标准文本和编制说明，尽快提交生态环境部环境标准研究所。

2019年4月9日，生态环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会。审查委员会听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，形成以下审查意见：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；二、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足固定污染源废气氮氧化物测定的需要。审查委员会通过该标准的审议，提出的修改意见和建议如下：1、基于操作步骤，调整和完善标准中分析步骤、质量保证和质量控制、

注意事项等内容；2、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。会后，标准编制组根据审查委员会要求，对标准文本和编制说明征求意见稿进行了修改完善，并提交标准所。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 氮氧化物（NO<sub>x</sub>）的理化性质、来源与环境危害

随着工业及交通运输等事业的迅速发展，特别是煤和石油的大量使用，将产生的大量有害物质如二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳等排放到大气中，当其浓度超过环境所能允许的极限并持续一定时间后，就会改变大气特别是空气的正常组成，破坏自然的物理、化学和生态平衡体系，从而危害人们的生活、工作和健康。

氮氧化物是通常公认的三种主要的大气污染物之一（即烟尘、二氧化硫、氮氧化物），它的危害程度比二氧化硫有过之而无不及，甚至更为深广，因此受到人们的高度关注。

氮氧化物主要以一氧化氮和二氧化氮形式存在。一氧化氮为无色、无臭，微溶于水的气体，不稳定，在空气中很快转变为二氧化氮产生刺激作用。二氧化氮为棕红色气体，具有强刺激性臭味，是引起支气管炎等呼吸道疾病的有害物质。大气中的氮氧化物主要来源于石化燃料高温燃烧和硝酸、化肥等生产排放的废气，以及汽车排气。大气中氮氧化物和挥发性有机物 VOCs 达到一定浓度后，在太阳光照射下经过一系列复杂的光化学反应，就会产生以高浓度 O<sub>3</sub> 和细颗粒物为特征的光化学烟雾，形成了夏季城市天空经常出现的蓝色烟雾（光化学烟雾）。光化学烟雾的成分非常复杂，人和动物受到伤害主要是眼睛和粘膜受刺激、头痛、呼吸障碍、慢性呼吸道疾病恶化、儿童肺功能异常等。

紫外吸收法能直接测定废气中的 NO<sub>2</sub>，不需要如非分散红外吸收法将 NO<sub>2</sub> 转换为 NO 后再测定 NO 的浓度，由于转换效率受多种因素的影响效率不高，特别是废气中 NO<sub>2</sub> 浓度高时，测定结果可靠性较差；同时在我国，固定污染源安装的 CEMS 需要定期进行比对监测和数据有效性审核。随着各级地方监测能力的提升，各类便携式烟气光学分析仪器的应用逐步广泛，包括紫外吸收法测定 NO<sub>x</sub> 的分析仪器越来越受到使用者的欢迎，需要制订方法标准，以满足现场污染源监督性监测、CEMS 的比对监测和数据有效性审核的需要。因此建议开展该标准的制订工作。

### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

#### 2.2.1 NO<sub>x</sub> 是我国严格监控的约束性大气污染物

NO<sub>x</sub> 是国家大气污染物综合排放标准、电力行业、建材行业、冶金行业、化工行业、城市公共事业行业（垃圾、危险废物）和燃烧化石燃料的工业以及取暖锅炉等要求监测的污染物，见表 1；典型排放限值见表 2。

表 1 污染物排放标准要求监测排放废气中的 NO<sub>x</sub>

序号	标准编号	标准名称	条款
1	GB 16297-1996	大气污染物综合排放标准	第 6 条
2	GB 18484-2001	危险废物焚烧污染控制标准	第 5 条
3	GB 21900-2008	电镀污染物排放标准	第 5 条
4	GB 25464-2010	陶瓷工业污染物排放标准	第 4.2 条
5	GB 26131-2010	硝酸工业污染物排放标准	第 4.2 条
6	GB 13223-2011	火电厂大气污染物排放标准	第 4.4 条
7	GB 26451-2011	稀土工业污染物排放标准	第 4.2 条
8	GB 26453-2011	平板玻璃工业大气污染物排放标准	第 4.1 条
9	GB 16171-2012	炼焦化学工业污染物排放标准	第 4.2 条
10	GB 28662-2012	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准	第 4 条
11	GB 28663-2012	炼铁工业大气污染物排放标准	第 4 条
12	GB 28665-2012	轧钢工业大气污染物排放标准	第 4 条
13	GB 4915-2013	水泥工业大气污染物排放标准	第 4 条
14	GB 29495-2013	电子玻璃工业大气污染物排放标准	第 4 条
15	GB 29620-2013	砖瓦工业大气污染物排放标准	第 4 条
16	GB 30484-2013	电池工业污染物排放标准	第 4 条
17	GB 13271-2014	锅炉大气污染物排放标准	第 4 条
18	GB 18485-2014	生活垃圾焚烧污染控制标准	第 8 条
19	GB 30770-2014	锡、锑、汞工业污染物排放标准	第 4.2 条
20	GB 13801-2015	火葬场大气污染物排放标准	第 4 条
21	GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准	第 5 条
22	GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准	第 5 条
23	GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	第 5 条
24	GB 31573-2015	无机化学工业污染物排放标准	第 4.2 条
25	GB 31574-2015	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	第 4.2 条
26	GB 15581-2016	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准	第 4.2 条
27	GB 25465-2010	铝工业污染物排放标准	修改单，公告 2013 年 第 79 号

28	GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准	修改单, 公告 2013 年 第 79 号
29	GB25467-2010	铜、钴、镍工业污染源排放标准	修改单, 公告 2013 年 第 79 号
30	GB 25468-2010	镁、钛工业污染物排放标准	修改单, 公告 2013 年 第 79 号
31	GB 26452-2011	钒工业污染物排放标准	修改单, 公告 2013 年 第 79 号

以上标准要求监测排放废气中的 NO<sub>x</sub>。

表 2 我国典型控制排放源排气中 NO<sub>x</sub> 的排放限值

排放 限值	排放源及燃料									
	水泥窑	焚烧炉		锅炉			火电厂			工业窑
		危险	垃圾	固体	液体	气体	固体	液体	气体	
低限值	400/195	500/245	300/145	300/145	250/120	200/100	100/50	100/50	50/25	200/100
高限值	400/195	500/245	300/145	400/195	400/195	400/195	200/100	200/100	200/100	800/390
特别排放	300/145	—	—	200/100	200/100	150/75	100/50	100/50	50/25	150/75

注：低限值和g高限值，通常分别指新建企业或锅炉和现有企业或锅炉污染物排放浓度限值；排放限值单位为 (mg/m<sup>3</sup>) / (μmol/mol)。

### 2.2.2 规范性文件要求监测 NO<sub>x</sub>

环发[2008]6 号文《污染源自动监控设施运行管理办法》《固定污染源烟气 (SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物) 排放连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 76-2017)《固定污染源烟气 (SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物) 排放连续监测技术规范》(HJ 75-2017) 等要求用参比方法 (仪器法) 检验 CEMS 的性能和进行比对监测。

与现行有效的定电位电解和非分散红外吸收方法相比，紫外吸收法具有预热时间快、分析精度高、抗干扰能力强等优势，对我国固定污染源中氮氧化物测定的技术体系是一个良好的补充，因此，建议制订《固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法》方法标准。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 国内相关分析方法研究

我国现阶段对于固定污染源氮氧化物的分析方法主要有《固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ/T 43-1999)、《固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法》(HJ/T 42-1999)、《固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法》(HJ 675-2013)、《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》(HJ 692-2014)、《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》(HJ 693-2014) 等。

目前，我国污染源废气中氮氧化物的监测主要采用定电位电解法。定电位电解法具有无需预热、快速响应、现场直读等优势，在我国市场上，国产的和进口的定电位电解法原理的仪器被我国各级环境监测站广泛应用于日常开展污染源监测，主要品牌有 Testo、Kane、Wohler、青岛崂应、武汉天虹等。但是，定电位电解法也存在交叉干扰组分多、机理复杂，难以适应复杂污染源环境监测；传感器容易毒化，无法支持长时间连续监测，且更换频率较高等缺点。

非分散红外分析是一种用于排放气体现场监测分析的技术，与定电位电解法相比，具有选择性好，寿命长，灵敏度高优势。仪器主要由红外光源、红外吸收池、红外接收器、气体管路、温度传感器等组成。它是利用各种元素对某个特定波长的吸收原理，当被测气体进入红外吸收池后会对红外光有不同程度的吸收，从而计算出气体含量。然而，非分散红外法也存在预热时间长、浓度响应较慢、受外界温度波动影响较大等缺点。

与这两种方法相比，紫外法具备气体交叉干扰少，预热时间较短，维护方便等优点，不仅便携式紫外吸收烟气分析仪在各地监测部门的研究性工作中已经得到了广泛的应用，而且大量在线监测设备也已经被企业所认可，得到广泛的安装和使用。

西安鼎研科技股份有限公司等单位编制了《气体分析 二氧化硫和氮氧化物的测定 紫外差分吸收光谱分析法》（GB/T37186-2018），对紫外吸收法测定标准气体、工业气体和环境空气中的氮氧化物进行了规范。此外，辽宁省、黑龙江省和山东省也已经分别发布了紫外吸收法测试污染源废气中氮氧化物的地方标准，具体见表 3。

表 3 氮氧化物的测定国家和地方标准情况

标准名称	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	气体分析 二氧化硫和氮氧化物的测定 紫外差分吸收光谱分析法	固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法	固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法	固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法
标准编号	HJ 693-2014	HJ 692-2014	GB/T37186-2018	DB 21/T 3072-2018	黑龙江省地方标准 已报批，尚未发布	DB 37/T 2704-2015
方法原理	抽取样品进入传感器，产生极限扩散电流，测定 NO 和 NO <sub>2</sub> 浓度	利用 NO 对红外光谱区，特别是 5.3μm 波长光的选择性吸收，由朗伯比尔定律定量废气中的 NO 和废气中 NO <sub>2</sub> 通过转换器还原为 NO 的浓度	SO <sub>2</sub> 在紫外波段具有特征吸收光谱，紫外光经过气室被吸收后进入光谱仪。通过对光谱信息的处理和计算，得到 SO <sub>2</sub> 含量	NO 和 NO <sub>2</sub> 对不同紫外光区内特征波长的光具有选择性吸收，NO 的吸收区间为 200 nm~230 nm，NO <sub>2</sub> 的吸收区间为 380 nm~500 nm，在一定的浓度范围内，气体中 NO 和 NO <sub>2</sub> 的浓度与其在特定波段的紫外吸收值成正比。采用相应的检测仪器，检测紫外光谱在该波段能量的变化，由朗伯—比尔定律分别定量废气中 NO 和 NO <sub>2</sub> 的浓度。	利用 NO 和 NO <sub>2</sub> 吸收紫外光区内（200nm~400nm）特征波长的光，由朗伯—比尔定律定量废气中 NO 和 NO <sub>2</sub> 的浓度	利用 NO 和 NO <sub>2</sub> 吸收紫外光区内特征波长的光，由朗伯—比尔定律定量废气中 NO 和 NO <sub>2</sub> 的浓度。
检出限	3mg/m <sup>3</sup>	3mg/m <sup>3</sup>	0.2mg/m <sup>3</sup>	2mg/m <sup>3</sup>	2mg/m <sup>3</sup>	2mg/m <sup>3</sup>
零点漂移	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）	无	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）
量程漂移	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）	无	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）	不超过±3%（校准量程≤200μmol/mol 时，不超过±5%）
示值误差	不超过±5%（标准气体浓度值 < 100μmol/mol 时，不超过±5μmol/mol）	不超过±5%（标准气体浓度值 < 100μmol/mol 时，不超过±5μmol/mol）	无	不超过±5%（标准气体浓度值 < 100μmol/mol 时，不超过±5μmol/mol）	不超过±5%（标准气体浓度值 < 100μmol/mol 时，不超过±5μmol/mol）	不超过±5%（标准气体浓度值 < 100μmol/mol 时，不超过±5μmol/mol）
系统	不超过±5%	不超过±5%	无	不超过±5%	不超过±5%	不超过±5%

标准名称	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	气体分析 二氧化硫和氮氧化物的测定 紫外差分吸收光谱分析法	固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法	固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法	固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法
偏差						
干扰情况	颗粒物、水分、CO <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 、CO、SO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> 、HCl、CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 等，NO 和 NO <sub>2</sub> 也会相互干扰，通过过滤、冷却、数学计算等方法减少干扰	通过串联型气动检测器或气体滤波相关技术消除干扰气体的干扰 通过过滤器除尘、除湿冷却装置快速出水 和废气降温消除或减少颗粒物、水气和废气温度的影响	无	SO <sub>2</sub> 和 NO <sub>2</sub> 对 NO 有干扰，采用数学运算的方法消除影响。 通过过滤器除尘、加热采样管输送气体，冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法，消除或减少废气中颗粒物、水气冷凝等对气体分析仪的污染和 NO <sub>x</sub> 的溶解损失	通过选取不同吸收波段等方法消除其他气体的干扰影响； 通过过滤器除尘、加热采样管输送气体、冷凝装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法，消除或减少废气中颗粒物、水汽冷凝等对仪器的污染和造成的氮氧化物吸附及溶解损失。	采用选取不同吸收波段等方法消除其他气体的干扰影响。通过过滤器除尘、加热采样管输送气体、冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法，消除或减少废气中颗粒物、水汽冷凝等对仪器的污染和造成的 NO <sub>x</sub> 吸附及溶解损失。

### 3.2 国外相关分析方法研究

编制组对主要国家、地区及国际组织（包括：国际标准化组织、美国环境保护局、日本标准化组织、欧盟等）已经颁布实施的氮氧化物有关监测标准进行了深入调研，调研对象主要针对固定污染源排放氮氧化物的监测方法，包括氮氧化物的手工/参比分析方法和氮氧化物的自动监测方法。

经过梳理，共调研得到国外氮氧化物有关监测标准共计 10 项，其中，氮氧化物自动监测的监测标准 9 项，氮氧化物的手工/参比分析方法标准 1 项（《固定源排放 氮氧化物质量浓度的测定 萘乙二胺分光光度法》（ISO 11564: 1998）），具体见表 4。

国外氮氧化物直接测量方法主要包含以下几种原理：

#### （1）紫外吸收法

紫外光谱技术用于测定紫外光区的光，紫外光的特性是波长短、能量高，当污染物吸收光时，导致其分子的电子发生转移，因为吸收的能量大于红外，容易检测吸收的变化。SO<sub>2</sub> 气体吸收 185 nm~315 nm 区域的紫外光，吸收带的波长在 285 nm，通过测量中心波长的 UV 光，与 578 nm 波长的光比较，得到 SO<sub>2</sub> 测定结果。

紫外吸收法测量气态污染物的主要特点：

##### 1) 烟气中常见组分测量干扰较少

燃烧源排放烟气中主要成分是 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>，这些气体在测量 NO、NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的近 UV 光谱范围（200 nm~400 nm）内没有明显的吸收。使用光源的强度不足以引起样品中气体的光解，因此在 UV 光谱中没有气体基体的影响。通过选择波长很容易实现 NO、NO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的检测。

##### 2) 可直接测量烟气 NO<sub>2</sub>

紫外吸收法能够直接测量 NO<sub>2</sub>，不需要用化学试剂或 NO<sub>x</sub> 转换器将 NO<sub>2</sub> 转换到 NO 后再测量。

#### （2）非分散红外吸收法

非分散红外吸收分析技术便是一种用于排放气体现场监测分析的，它选择性好，寿命长，灵敏度高。仪器主要由红外光源、红外吸收池、红外接收器、气体管路、温度传感器等组成。它是利用各种元素对某个特定波长的吸收原理，当被测气体进入红外吸收池后会对红外光有不同程度的吸收，从而计算出气体含量。红外传感器具有抗中毒性好、量程范围广、反应灵敏等特点。但受外界温度波动影响较大，由于被分析气体成分复杂，具有一定的腐蚀性，如 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> 等，长时间使用后气室易被污染，影响测量精度。

#### （3）定电位电解法(电化学法)

目前，电化学法的应用主要是定电位电解法（本报告中的电化学法均特指定电位电解法）。定电位电解技术已经应用于排放源废气的监测，利用这种技术发展了能够监测 SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、

Cl<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 和 HCl 的电化学传感器。

此方法的主要原理是将待测烟气经过预处理后，进入定电位电解法传感器进行分析。主要质量保证措施是使用已知浓度标准气体进行校准。传感器应用了两项基本技术：①扩散层允许目标污染物分子扩散到电解液中；②气体在工作电极发生氧化反应，在对电极发生还原反应，产生的电流通过外电路成为传感器的输出信号。利用渗透膜，防止传感器电化学池中电解液流出和蒸发，也能利用它的选择性减少干扰组分的影响。

优点：测定范围广，精确度高，仪器方便携带。

缺点：比如说抗干扰能力差、抗负压能力差、稳定性较差等。

#### (4) 化学发光法

化学发光是化学反应导致的光能释放，NO 和 O<sub>3</sub> 发生反应，将产生 500 nm~3000 nm 的红外辐射。

该方法特点检出限低（0.1 ppm），测量范围宽（可达 10000 ppm），响应时间短（几秒）。

表 4 国外 NO<sub>x</sub>测定相关分析方法

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
1	ISO	固定源排放氮氧化物质量浓度的测定 萘乙二胺分光光度法	ISO 11564:1998	现场化学吸收采样	实验室分析（萘乙二胺分光光度法）	采样体积 1000ml 时，测量范围是 5mg/m <sup>3</sup> ~1000mg/m <sup>3</sup>
2	ISO	固定源排放氮氧化物质量浓度的测定 自动测定方法的性能特性	ISO10849:1996	抽取测量法或直接测量法	化学发光、非分散红外、非分散紫外、差分吸收光谱法	此标准规定了技术指标要求，未规定检出限和测试范围
3	美国	固定源排放氮氧化物的测定（仪器分析法，化学发光原理）	Method 7E	抽取测量法或直接测量法	此标准并不限定光学法的分析方法原理，统称为仪器法	此标准规定了技术指标要求，未规定检出限和测试范围
4	美国	测定固定源排放氧、一氧化碳和氮氧化物的定期检测方法（多气体便携式光学仪器）	OTM 13	抽取测量法或直接测量法	便携式光学仪器	测试范围和检出限由仪器设计决定，并规定了示值误差、零点漂移、量程漂移、响应时间等指标要求
5	美国	固定源排放氮氧化物的测定（紫外仪分析法）	Preliminary Method 005	抽取测量法或直接采样法	紫外分析法	此标准规定检出限和测定范围根据仪器设计决定，排放限值应不小于量程的 30%，检出限应小于量程的 2%，并规定了示值误差、系统偏差、零点漂移、校准漂移的指标要求
6	美国	定期监测固定源排放氧、一氧化碳和氮氧化物的	CTM-034	抽取测量法	电化学分析法	此标准规定检出限和测定范围根据仪器设计决定，测试浓度应在校准量程的 25%~150% 之间，检出限应小于量程的 2% 或者 1ppm，

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
		测定（便携式电化学分析法）				并规定了示值误差、零点漂移、量程漂移、响应时间、干扰测试、稳定性检查等指标要求
7	美国	便携式分析仪测定燃烧天然气发动机、锅炉和过程加热炉排放的氮氧化物、一氧化碳和氧	CTM-030	抽取测量法	电化学分析法	此标准规定检出限和测定范围根据电化学电池设计决定,排放限值应不小于量程的 50%,待测气体浓度不小于量程的 25%,且不大于 125%;检出限应小于量程的 2%,并规定了示值误差、零点漂移、量程漂移、响应时间、干扰测试、稳定性检查等指标要求
8	美国	电化学分析仪测定固定燃烧源排放的一氧化氮、二氧化氮和氮氧化物	CTM-022	抽取测量法	电化学分析法	此标准规定检出限和测定范围根据电化学电池设计决定,排放限值应不小于量程的 50%,待测气体浓度不小于量程的 25%,且不大于 125%;检出限应小于量程的 2%,并规定了示值误差、零点漂移、量程漂移、响应时间、干扰测试、稳定性检查等指标要求
9	日本	烟气中氮氧化物含量的测定方法	JIS K0104-2011	现场化学吸收采样	分光光度法、离子色谱法	此标准规定了技术指标要求,未规定检出限和测试范围
10	英国	固定源排放-氮氧化物质量浓度的测定-参比方法:化学发光	EN 14792:2005	抽取测量法	化学发光	测定范围 0~1300mg/m <sup>3</sup>

### 3.3 国外相关标准分析方法的特点、应用情况

20 世纪 90 年代初美国对比研究了紫外吸收法与化学发光法（EPA 方法 7E）测定氮氧化物，结果表明：

#### 3.3.1 方法的相关性

使用 2 台紫外分析仪（A 和 B）与 1 台化学发光分析仪同时测定 7 个不同浓度的压缩瓶装气体，证明方法之间线性相关，获得数据和回归分析结果见表 5。

表 5 测量 NO<sub>x</sub> 的浓度数据和回归分析结果

压缩气瓶编号	保证值	化学发光法	UV <sub>A</sub> 法	UV <sub>B</sub> 法
	NO <sub>x</sub> / (μmol/mol)			
0	0	0.5	-0.1	0.3
1	24.1	24.5	24.2	24.6
2	49.8	49.5	48.6	49.3
3	90.1	88.1	87.5	87.9
4	142.3	143.2	141.4	142.2
5	247	244.3	244.2	244.0
6	380.2	379.6	378.3	378.4

7	449	448.8	448.6	448.9
回归方程系数		斜率	截距	相关系数
化学发光分析仪与紫外吸收法分析仪 A		1.0001	-0.75	≈1
化学发光分析仪与紫外吸收法分析仪 B		0.9992	-0.2304	≈1

### 3.3.2 干扰气体分析

按照 EPA 方法 20 测试不同浓度的 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO 和 SO<sub>2</sub> 对 UV 分析仪测定 NO<sub>x</sub> 信号的干扰。测定结果表明 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CO 和 SO<sub>2</sub> 引起的干扰可忽略不计。由不同浓度的 SO<sub>2</sub> 引起的干扰较小 (<0.5%)。EPA 方法 20 规定总的干扰为 ≤2%，测定结果表明紫外吸收法分析仪可容易地满足或优于规定的干扰气体影响的技术指标。

德国 TÜV 认证检测 AR 602 Z UV DOAS (紫外差分) 测量系统 (检测报告编号: 936/800009) 测定 NO (150 mg/m<sup>3</sup>) 和 NO<sub>2</sub> (20 mg/m<sup>3</sup>) 时对干扰气体的响应, 结果见表 6。表明对其他气体的响应为 0, 测定不受干扰。

表 6 测定 NO (150mg/m<sup>3</sup>) 和 NO<sub>2</sub> (20mg/m<sup>3</sup>) 时对干扰气体的响应

干扰物	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	干扰响应之和	
浓度	30 vol%	300 mg/m <sup>3</sup>	15 vol%	300 mg/m <sup>3</sup>	20 mg/m <sup>3</sup>	1000 mg/m <sup>3</sup>	正	负
NO/150 mg/m <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	0	0	0
NO <sub>2</sub> /20 mg/m <sup>3</sup>	0	0	0	0		0	0	0

## 3.4 干扰物质分析

紫外吸收法测定氮氧化物的突出优点在于除 SO<sub>2</sub> 外, 绝大部分污染源废气中常见气体对测试无干扰。

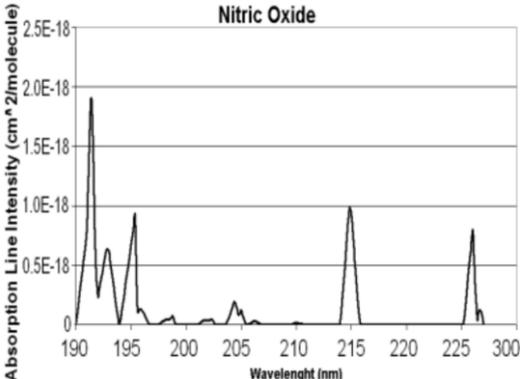
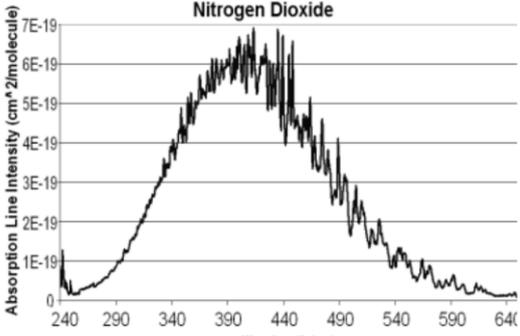
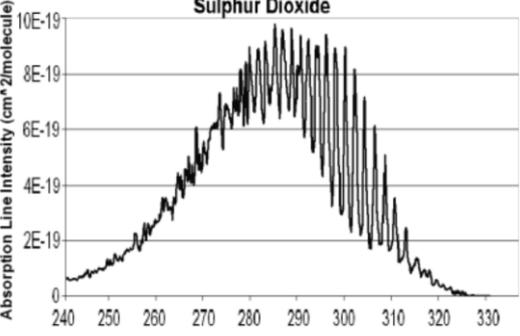
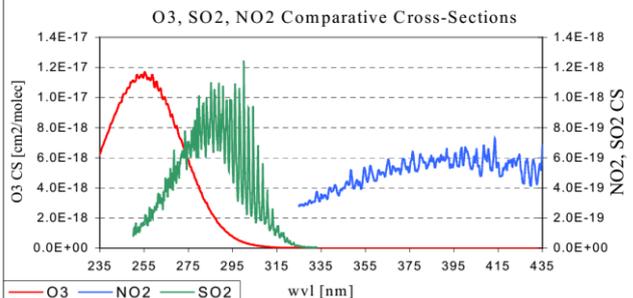
### 3.4.1 废气中常见组分干扰分析

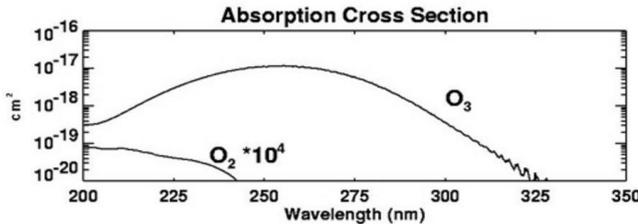
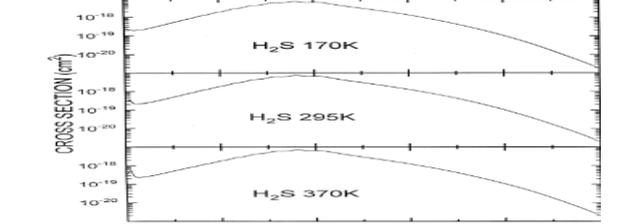
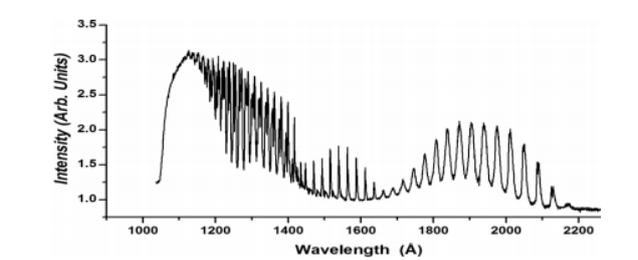
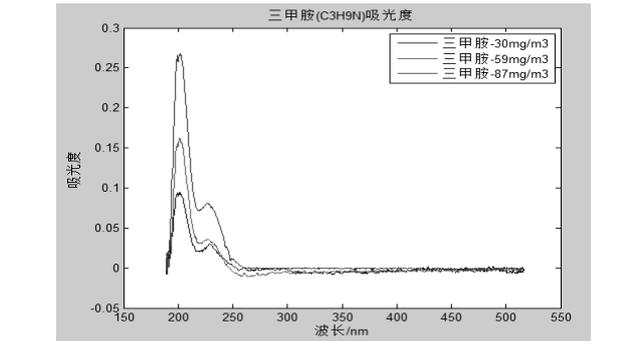
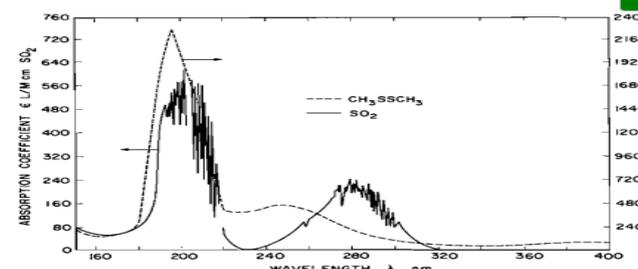
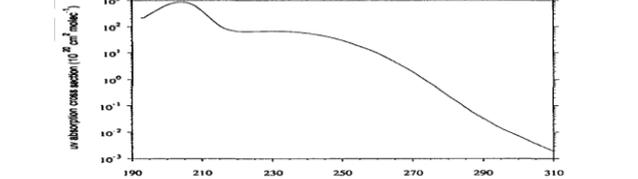
烟气中常见组分的紫外光区吸收情况如表 7 所示。

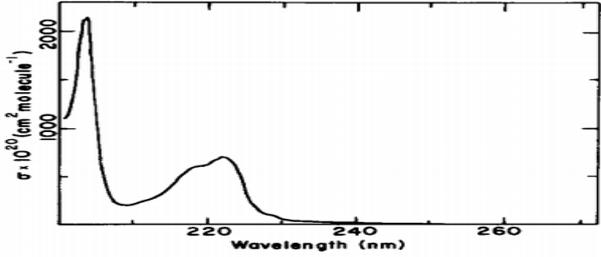
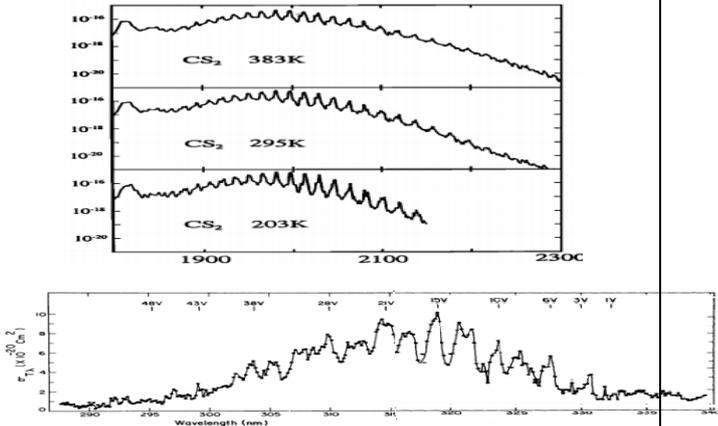
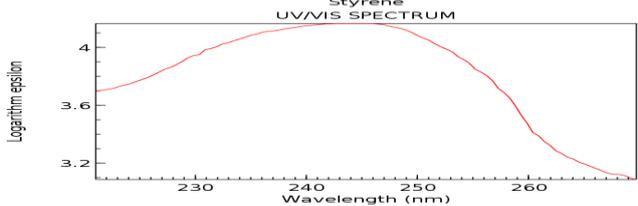
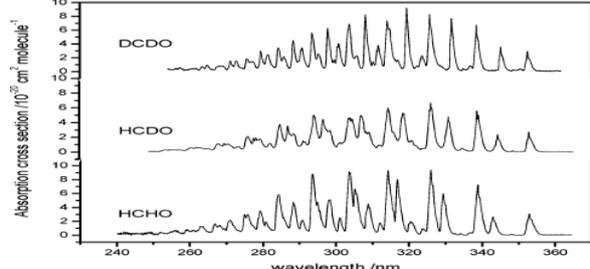
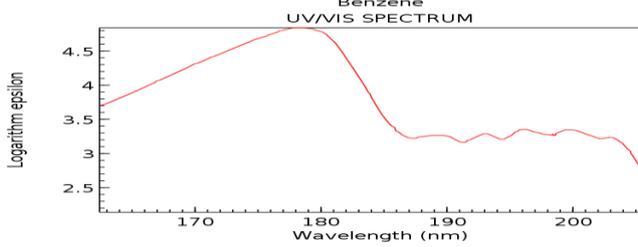
在一氧化氮的主要吸收波段 (185~230 nm, 为消除干扰, 可选择 226 nm 附近) 处有多种物质对其存在干扰, 其中三甲胺、二甲二硫醚、甲硫醇能够通过提取差分吸收信号避免干扰, 而二氧化硫、二氧化氮、氨气对其测定的干扰均需要通过数学方法去除。

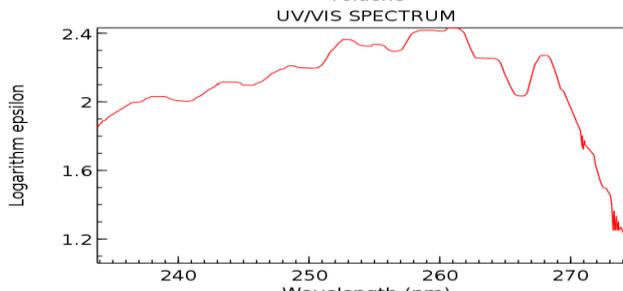
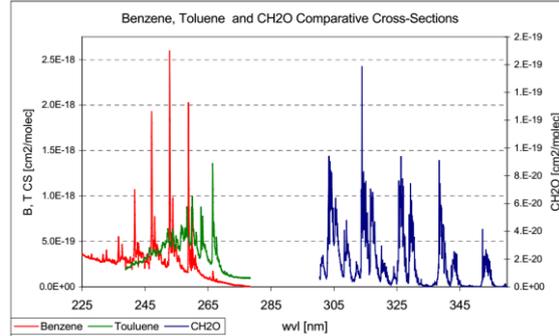
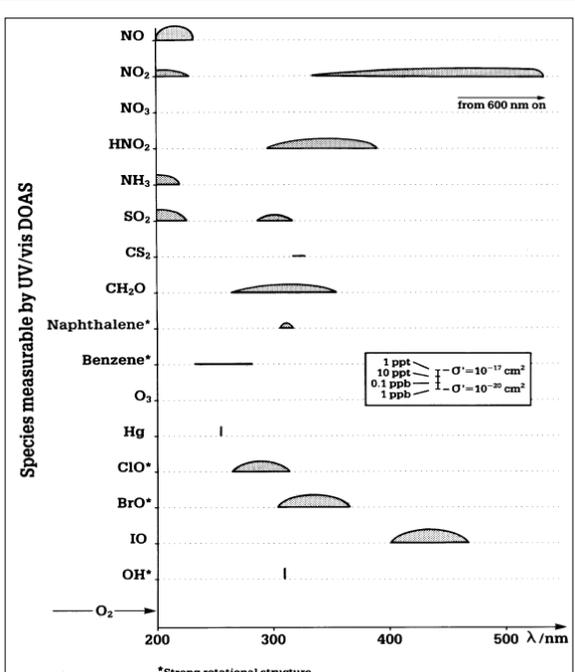
在二氧化氮的主要吸收波段 (330~380 nm, 为消除干扰, 可选择 350~380 nm 附近) 处常见烟气组分对其测定均无显著干扰。

表 7 烟气中常见组分的紫外光区吸收光谱图

化合物名称	吸收波段	紫外吸收光谱
一氧化氮 (NO)	185-230 nm	 <p style="text-align: center;"><b>Nitric Oxide</b></p>
二氧化氮 (NO <sub>2</sub> )	185-240 nm 320-500 nm	 <p style="text-align: center;"><b>Nitrogen Dioxide</b></p>
二氧化硫 (SO <sub>2</sub> )	190-230 nm 260-310 nm	 <p style="text-align: center;"><b>Sulphur Dioxide</b></p>
臭氧 (O <sub>3</sub> )	200-330 nm	 <p style="text-align: center;"><b>O3, SO2, NO2 Comparative Cross-Sections</b></p>

氧气 (O <sub>2</sub> )	<240 nm	
硫化氢 (H <sub>2</sub> S)	185-230 nm	
氨 (NH <sub>3</sub> )	185-220 nm	
三甲胺 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	185-280 nm	
二甲二硫醚 (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub> )	185-230 nm	 <p>FIG. 1. The polychromatic absorption coefficients for CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>.</p>
甲硫醇 (CH <sub>3</sub> SH)	180-240 nm	

甲硫醚 ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )	185-270 nm	 <p>Fig. 2. Absorption cross-section vs wavelength for diethyl sulfide.</p>
二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ )	185-220 nm 310-350 nm	
苯乙烯 ( $\text{C}_8\text{H}_8$ )	185-280 nm	 <p>NIST Chemistry WebBook (<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry">http://webbook.nist.gov/chemistry</a>)</p>
甲醛 ( $\text{CH}_2\text{O}$ )	290-360 nm	 <p>Figure 8. Ultraviolet absorption-cross sections of DCDO, HCDO, and HCHO (resolution: 0.18 nm).</p>
苯 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ )	185-210 nm 240-280 nm	 <p>NIST Chemistry WebBook (<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry">http://webbook.nist.gov/chemistry</a>)</p>

<p>甲苯 (<math>C_6H_5CH_3</math>)</p>	<p>185-220 nm 240-280 nm</p>	<p style="text-align: center;">Toluene UV/VIS SPECTRUM</p>  <p style="text-align: center;">NIST Chemistry WebBook (<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry">http://webbook.nist.gov/chemistry</a>)</p> <p style="text-align: center;">Benzene, Toluene and CH2O Comparative Cross-Sections</p> 
<p>苯酚 (<math>C_6H_5OH</math>)</p>	<p>243-283 nm</p>	<p style="text-align: center;">Species measurable by UV/vis DOAS</p> 
<p>三氧化氮 (<math>NO_3</math>)</p>	<p>600-670 nm</p>	
<p>亚硝酸 (<math>HNO_2</math>)</p>	<p>330-380 nm</p>	

### 3.5 国内常见紫外仪器技术参数

由于紫外法具备气体交叉干扰少, 预热时间较短, 维护方便等优点, 目前我国污染源现场研究方面已经得到了广泛的应用, 市面上也有多款成型仪器, 其主要技术参数详见表 8。

表 8 主要紫外仪器技术参数

仪器厂家	仪器型号	组分	检出限	量程范围	分辨率	示值误差	重复性	稳定性	响应时间
崂应	3023	NO	1 mg/m <sup>3</sup>	0~1340 mg/m <sup>3</sup>	0.1 mg/m <sup>3</sup>	≤±5% (<100 mg/m <sup>3</sup> ≤±5 mg/m <sup>3</sup> )	2%	5%	60s
		NO <sub>2</sub>	2 mg/m <sup>3</sup>	0~1030 mg/m <sup>3</sup>	0.1 mg/m <sup>3</sup>	≤±5% (<100 mg/m <sup>3</sup> ≤±5 mg/m <sup>3</sup> )	2%	5%	60s
博睿	3040	NO	2 mg/m <sup>3</sup>	(0~200) μmol/mol	1 mg/m <sup>3</sup>	±2.0%	2%	5%	60s
		NO <sub>2</sub>	4 mg/m <sup>3</sup>	(0~200) μmol/mol	1 mg/m <sup>3</sup>	±2.0%	2%	5%	60s
明华	3200	NO	1 mg/m <sup>3</sup>	0~200 μmol/mol	0.1 μmol/mol	±5%	2%	5%	90s
		NO <sub>2</sub>	1 mg/m <sup>3</sup>	0~200 μmol/mol	0.1 μmol/mol	±5%	2%	5%	90s
众瑞	3211	NO	0.23 mg/m <sup>3</sup>	0~200 mg/m <sup>3</sup>	0.1 mg/m <sup>3</sup>	±5%	2%	5%	60s
		NO <sub>2</sub>	0.81 mg/m <sup>3</sup>	0~200 mg/m <sup>3</sup>	1 mg/m <sup>3</sup>	±5%	2%	5%	60s
埃森	PAS X6	NO	2 μmol/mol	0~200 μmol/mol	0.1 μmol/mol	±2%	2%	/	12s
		NO <sub>2</sub>	2 μmol/mol	0~200 μmol/mol	0.1 μmol/mol	±2%	2%	/	12s
雪迪龙	3080-UV	NO	0.5 mg/m <sup>3</sup>	(0-100) mg/m <sup>3</sup>	0.01 mg/m <sup>3</sup>	±2%	1%	2%	90s
		NO <sub>2</sub>	1 mg/m <sup>3</sup>	(0-100) mg/m <sup>3</sup>	0.01 mg/m <sup>3</sup>	±4%	1%	2%	90s
天虹	890-D	NO	2 μmol/mol	0~200 μmol/mol	0.1 μmol/mol	±5%	2%	5%	120s
		NO <sub>2</sub>	2 μmol/mol	0~200 μmol/mol	0.1 μmol/mol	±5%	2%	5%	120s

仪器厂家	仪器型号	组分	检出限	量程范围	分辨率	示值误差	重复性	稳定性	响应时间
南京国电	ASP-3000	NO	0.5mg/m <sup>3</sup>	0~100mg/m <sup>3</sup>	0.1	2%	1%	1%	60s
		NO <sub>2</sub>	3mg/m <sup>3</sup>	0~205mg/m <sup>3</sup>	0.1	5%	2%	2%	90s
益康	J2K N-T ECH	NO <sub>2</sub>	0.1	0-200	0.1	±2ppm	1%	2ppm	40s
福德仕	UVA 17m	NO <sub>2</sub>	0.17	0-200	0.01	±1ppm	1%	1ppm	40s

注：益康 J2KN-TECH、福德仕 UVA 17m 测试 NO 原理为定电位电解法，故未在本表格中列出。

## 4 标准制修订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制修订的基本原则

环境监测分析方法标准的制订应：

- (1) 满足原环境保护部发布的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的要求；
- (2) 符合国标《标准化工作导则第 1 部分:标准的结构和编写》(GB/T 1.1-2009) 的规定；
- (3) 遵循原环保部发布的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的原则；
- (4) 制订本标准首先考虑符合我国的有关法律和法规；方法标准使用的紫外分析仪立足国内生产的仪器；方法的检出限、测定下限、测量范围与我国固定污染源排放 NO<sub>x</sub> 浓度相适应，方法具备强的抗干扰能力；参考工业发达国家制订的相关标准；确保制订的分析方法标准科学、合理、严谨，满足相关环保大气污染物排放标准和环境监测工作对测定 NO<sub>x</sub> 浓度的要求。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于监测固定污染源（以下简称固定源）废气中 NO<sub>x</sub> 浓度的紫外吸收法。主要用于：（1）环境监测部门监督污染源排放的 NO<sub>x</sub>；（2）检验控制设施治理 NO<sub>x</sub> 的效果；（3）监测污染源 NO<sub>x</sub> 排放总量；（4）验收 NO<sub>x</sub> 连续排放监测系统（CEMS）（包括 CEMS 的用户进行验收）；（5）CEMS 监测 NO<sub>x</sub> 数据的有效性审核；（6）排放源排放 NO<sub>x</sub> 的内部控制等。

本标准的主要内容包括范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、采样位置和采样点、分析步骤、结果计算和表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、注意事项、附录 A（资料性附录）监测前后仪器性能审核表等。

### 4.3 标准制修订的技术路线

技术路线图如图 1 所示。

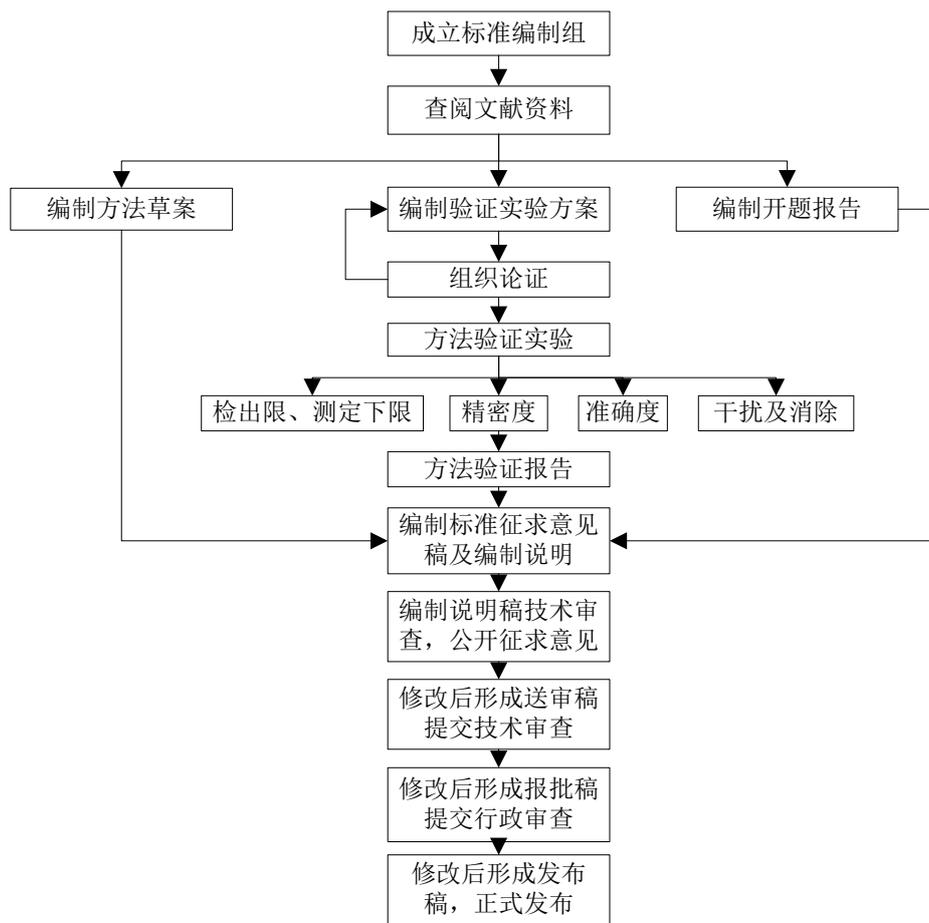


图1 标准制订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本方法研究的目标是制订测定固定污染源废气中氮氧化物的紫外吸收法。

标准修订过程中，严格按照开题论证确定的技术路线开展研究，达到了既定的目标。

为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限。

为了能够获得准确、可靠的监测数据，标准修订过程中加强质控技术研究，明确了质量保证和质量控制要求，规定了注意事项等。

### 5.2 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 $2 \text{ mg/m}^3$ （以 $\text{NO}_2$ 计），测定下限为 $8 \text{ mg/m}^3$ （以 $\text{NO}_2$ 计）；二氧化氮的方法检出限为 $2 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $8 \text{ mg/m}^3$ 。

#### 制订原因/依据：

根据 HJ 168第7.6条的规定（适用范围中应说明该标准适用的环境监测要素，被分析对象名称以及分析方法），因此，本标准中规定“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”。

此部分内容的标题为“适用范围”，同时也参照 HJ 692、HJ 693等的规定，在此部分规定“本标准适用于固定污染源废气中氮氧化物的测定”。

根据 HJ 168第7.6条的规定（适用范围中应说明被分析对象的检出限、测定下限和测定上限（必要时）或测定范围），验证结果显示6家实验室验证数据计算得到的一氧化氮检出限最大值为0.43mg/m<sup>3</sup>，二氧化氮检出限最大值为1.91mg/m<sup>3</sup>，结合 HJ 693中的文本编写体例格式，据此做出规定：“一氧化氮的方法检出限为2 mg/m<sup>3</sup>（以 NO<sub>2</sub>计），测定下限为8 mg/m<sup>3</sup>（以 NO<sub>2</sub>计）；二氧化氮的方法检出限为2 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为8 mg/m<sup>3</sup>。”。由于光程长度等设计原因均会影响测试范围，使用不同的仪器时方法的测定上限可能会高低不同，所以在此不对方法的测定上限或测定范围做出规定。

### 5.3 规范性引用文件

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 75 固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、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

#### 制订原因/依据：

依据标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，在规范性引用文件中列明。紫外吸收法仪器技术要求和检测方法标准尚未正式发布，待发布后列入引用文件。

### 5.4 术语和定义

列出了氮氧化物、校准量程、示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移 6 个术语和定义。

#### 制订原因/依据：

依据 HJ 168 的规定，“术语和定义”是标准的可选要素。

为便于本标准的阅读和使用，结合本标准内容，增加“术语和定义”要素，具体包括 6 个术语和定义：氮氧化物、校准量程、示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移。这些定义参考了国内现行 HJ 692-2014，HJ 693-2014 等标准的相关内容。

学界对氮氧化物的定义主要有两种，一种是氮的氧化物，包括多种化合物，如一氧化二氮、一氧化氮、二氧化氮、三氧化二氮、四氧化二氮和五氧化二氮等；第二种仅包含一氧化氮和二氧化氮。在我国排放标准体系和监测标准体系中，排放标准未对氮氧化物进行定义，但引用了相应的监测方法。

在我国固定污染源监测方法体系中，《固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》（HJ/T 43-1999）将氮氧化物定义为“氮氧化物包括一氧化氮及二氧化氮等”；《固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法》（HJ 693-2014）和《固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法》（HJ 692-2014）均将氮氧化物定义为“固定污染源废气中以一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO<sub>2</sub>）形式存在的氮的氧化物”。《固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法》（HJ/T 42-1999）未对氮氧化物进行定义。

在我国环境空气质量监测方法体系中，《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）将氮氧化物定义为“空气中以一氧化氮和二氧化氮形式存在的氮的氧化物（以 NO<sub>2</sub> 计）”

综上所述，本标准将氮氧化物定义为“固定污染源废气中以一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO<sub>2</sub>）形式存在的氮的氧化物”。

HJ 692 和 HJ 693 将校准量程定义为“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）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<sub>x</sub>）时，为实现数据质量目标，不要选择过高的 C.S.。C.S.应小于或者等于仪器的满量程。”测定污染物平均浓度在 C.S.的 20%~100%之间的要求在 12.4 中已经详述，因此本标准的定义中将其调整为“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。”

HJ 692 和 HJ 693 将零点漂移、量程漂移定义为“在测定前后，仪器对相同零气/标准气体的测定结果的偏差与校准量程的百分比”。由于本标准中零点漂移和量程漂移的评价不仅限于相对误差，还包括绝对误差，因此仅采用百分比的定义不准确，故本标准的定义中将其调整为“在测定前后，仪器对同一零气/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。”

HJ 692 将系统偏差定义为“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）得到的测定结果的偏差与校准量程的百分比”。HJ 693 将系统偏差定义为“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）得到的测定结果的偏差与校准量程的百分比或绝对误差”，增加了绝对误差的表述。本标准中，系统偏差评价包含了绝对误差和相对误差评价，因此采用类似 HJ 693 的表述，即“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”。

EPA method 7E 提出了 Analyzer calibration error 的概念，我国 HJ 57 标准在引用的过程中并未将其直译为“分析仪校准误差”，而是翻译为“示值误差 calibration error”，导致中英文含义不完全匹配，但示值误差的定义在国内其他标准中也得到了普遍应用，如 HJ 75、HJ 76 中虽未明确规定示值误差的术语定义，但计算方法与 EPA method 7E 和 HJ 57 均完全一致，我国多个省份的紫外吸收法测氮氧化物的地方标准也都引用了示值误差的定义。因此，为保持标准的延续性和统一性，避免引起误读，仍然将示值误差的英文编写为“calibration error”。HJ 692 和 HJ 693 中虽然无示值误差的定义，但标准文本中都涉及示值误差的评价。根据本标准中测试方法和评价模式，将示值误差定义为“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。”

## 5.5 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。

### 制订原因/依据：

HJ 692将方法原理表述为“利用NO对红外光谱区，特别是5.3 μm波长光的选择性吸收，由朗伯比尔定律定量废气中的NO和废气中NO<sub>2</sub>通过转换器还原为NO的浓度”。与非分散红外吸收法不同的是，紫外吸收法可以直接测试得到二氧化氮的浓度。研究结果显示，方法原理描述中的紫外光波长段能够覆盖目前紫外吸收法仪器应用范围。紫外吸收法对于测量的浓度范围没有限制，当确定了待检气体的浓度范围，仪器设计时可以设计合适的光程使待测气体的吸光度落在理想的范围内，同时，由于测量的是连续波长的光谱，还可以通过选择吸收大小合适的波长来计算浓度，最终使得浓度的反演精度最高。

## 5.6 干扰和消除

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 $5\mu\text{m}$ 以上粒径的颗粒物。

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。

废气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  对  $\text{NO}$  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。

#### **制订依据/原因：**

废气中的颗粒物可能污染吸收池，应当通过过滤手段去除影响。

废气中的水蒸气冷凝会吸收 $\text{NO}_2$ ，影响测试结果的准确性，应通过高效除湿或测定热湿废气等方式减小干扰。

与现行国标中载明的定电位电解法、非分散红外法相比，紫外吸收法在抗干扰方面具有显著的优势，烟气中常见的二氧化碳、一氧化碳、水蒸气、氯化氢、氟化氢等组分在一氧化氮、二氧化氮的紫外吸收波段均无明显吸收。

二氧化硫、二氧化氮、氨气在一氧化氮的紫外吸收波段具有一定吸收，目前市售紫外吸收法仪器均通过差分吸收等原理去除其干扰，取得了较好的效果。

由于在实际应用中发现紫外吸收法仪器抗干扰性能较好，根据验证实验方案，标准编制组组织开展干扰实验验证了目标气体为 $200\mu\text{mol/mol}$ 的一氧化氮时，不同仪器设备对 $200\mu\text{mol/mol}$ 的 $\text{SO}_2$ 、 $50\mu\text{mol/mol}$ 的 $\text{NH}_3$ 的干扰响应，这个浓度范围基本能够代表典型污染源现场的排放情况。结果显示，误差范围分别为 $-3.4\%\sim 1.9\%$ 和 $-1.5\%\sim -0.1\%$ ，误差干扰较小，能够满足标准要求。

硫化氢、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯等组分在 $200\sim 230\text{nm}$ 处有吸收，对 $\text{NO}$ 测试会产生少量正干扰。目前主流仪器厂商已经通过提取差分吸收信号进行了干扰消除，由于多数污染源现场这些污染物浓度不高，未开展干扰验证实验。

## **5.7 试剂和材料**

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 $\leq 2\%$ ；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。

配气装置：市售稀释配气装置，最大输出流量不低于  $5\text{L/min}$ ，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%。

零气：纯度不低于 99.99%的氮气或不干扰测定的环境空气。

#### **制订依据/原因：**

1) 依据 HJ 168，“试剂和材料”是标准的必备要素。

2) 目前，市场上有较多的标准气体生产厂家，但产品质量有高有低。标准气体主要用于校准或检查仪器，为了保证检测结果可靠，有必要对其提出质量要求。扩展不确定度不大于 2%也是 EPA Method 7E 的要求。此外，随着技术进步，已有市售便携式稀释配气装置，能够实现对高浓度标气的准确稀释定量，便于现场质控工作。因此，将一氧化氮、二氧化氮标准气体定义为：市售有证标准气体，扩展不确定度 $\leq 2\%$ ；或用精度 $\geq 1\%$ 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。

3) HJ 57 附录 A 要求稀释配气装置至少具备 3 个输入通道，1 个输出通道，输入通道质量流量计量程不低于  $5\text{L/min}$ ，输出通道质量流量计量程不低于  $10\text{L/min}$ ，精度达到或优于 $\pm 2\%$ 。根据调研，现

有紫外吸收法仪器采样流量均低于 5L/min，因此只需要规定其输出流量不低于 5L/min。另外，由于缺少配气精度的概念、计算方法和评价标准，目前计量部门未对配气仪的配气精度进行检定，难以保证配气仪配置的标准气体浓度准确，因此，本标准对配气仪所有的所有输入、输出流量计的流量精度提出控制要求，参考 JJG 897-1995 中对质量流量计准确度为 1 时的控制要求，确定控制指标，保证配气的准确性。

4) 为保证结果可靠，本标准中规定了零点校准、零点漂移检查等要求，此时需要用到零气，定义为：纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或不干扰测定的环境空气。

## 5.8 仪器和设备

紫外吸收法氮氧化物测定仪

组成

紫外吸收法氮氧化物测定仪（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、传感器等）、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。

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。

标准气体钢瓶：配可调式减压阀、流量调节装置及导气管。

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成分或对被测成分影响小的惰性材料。

制订依据/原因：

1) 依据 HJ 168，“仪器和设备”是标准的必备要素。

2) 测定仪的设备组成及性能要求

### ① 测定仪的设备组成

紫外吸收法氮氧化物测定仪（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、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、内置或便携式打印机等。

说明:该规定参考了 GB/T 16157 和 HJ 397 中仪器直接测试法的系统组成:其采样系统由采样管、颗粒物过滤器、除湿器、抽气泵、测定仪和校正用气瓶等组成。

分析仪是仪器的主体。不同品牌的仪器,其内部组成不同,但主要组成应包含气体流量计和控制单元、抽气泵、光源、检测器、吸收池等。

采样管是测定仪抽取样气的采样探针。

导气管是连接采样管、除湿装置、分析仪等的管路。

除湿装置是对进入分析仪或传感器前的样气进行水分去除的装置,防止其在导气管内凝结,影响测量结果和传感器寿命。目前,市场上的仪器有的除湿装置与分析仪集成在一起,有的是独立的配件,有的是与采样管集成在一起。根据除湿原理不同,有的除湿装置是通过采样管前端加热和后端快速冷凝及气水分离实现,有的除湿装置是通过材料的分离除水而实现。因此,本标准中将除湿装置列为测定仪的组成部分。但是,由于目前市面上也有部分产品采用热湿法的测试原理,不需要进行冷凝除湿,因此标准中通过注释的方式对这种情形加以说明。

便携式打印机,可供监测现场直接打印、记录监测数据。

## ② 性能要求

本标准规定了示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移作为主要的性能指标控制要求,基于以下几点考虑

- a. 定电位电解方法和非分散红外方法均对这些指标提出了控制要求,即示值误差不超过 $\pm 5\%$ 或 $\pm 5$  ppm,系统误差不超过 $\pm 5\%$ ,零点漂移和量程漂移不超过 $\pm 5\%$ 或 $\pm 3\%$ ;
- b. EPA Method 7E 对固定源氮氧化物测试的仪器法提出了统一的质控要求,其中,对示值误差的要求是相对误差 $\leq \pm 5\%$ 或绝对误差 $\leq \pm 0.5$  ppm,零点和量程漂移 $\leq \pm 3\%$ 或 $\pm 0.5$  ppm,系统偏差 $\leq \pm 5\%$ 。
- c. 开展验证试验时,对零点漂移和量程漂移均开展了测试,实验结果显示,对于 NO,仪器的零点漂移和量程漂移分别在 $-0.09\% \sim 0.73\%$ 和 $-1.54\% \sim 0.67\%$ ;对于 NO<sub>2</sub>,仪器的零点漂移和量程漂移分别在 $-0.90\% \sim 0.12\%$ 和 $0.72\% \sim 2.28\%$ ;对三个不同浓度点的标准气体分别进行了测试,测试结果在标准验证报告中列出。
- d. 综合以上考虑,结合我国对污染源监测的管理要求和技术现状,建议取现行国标方法和 EPA Method 7E 对示值误差、零点漂移和量程漂移的误差范围的均值,将相应指标定为 $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$ 。
- e. 由前述所调研到的文献资料及干扰实验可知,SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub> 等烟气组分会干扰氮氧化物测定结果的准确性。因此,为获得准确可靠的测试结果,对仪器提出应具有消除干扰功能。
- f. 测定过程中采样流量与仪器规定的采样流量范围不符或偏离较大时,测试结果的准确性会无法保障;监测过程中采样流量的波动变化太大也会直接影响测试读数的准确性。因此,有必要规定测定仪应具有采样流量显示功能。由于紫外法仪器安装的流量计测试原理与电化学方法类似,因此借鉴相关要求,测定采样流量的气体流量计的准确性、稳定性等应符合 HJ/T 46 第 4.1.7 条的要求。待紫外吸收法原理仪器技术要求及检测方法标准发布后,从其规定。
- g. 采样管加热及保温温度是防止二氧化硫溶解损失的重要措施,借鉴相关要求,温度控制的具体要求依据 HJ/T 46 第 4.1.3 条的要求进行规定。待紫外吸收法原理仪器技术要求及检测方法标准

发布后，从其规定。

- h. 与本标准配套的仪器技术条件标准尚未发布，测定仪的重复性、响应时间、回复时间、除湿后损失等性能应符合其要求。对仪器的相关要求应满足技术条件标准。

在本标准的“量程校准”中提出了钢瓶法量程校准，因此，有必要在此部分增列“标准气体钢瓶”，并对其组成等提出要求：配可调式减压阀、可调式转子流量计及导气管。

在本标准的“量程校准”中也提出了气袋法量程校准，因此，有必要在此部分增列“集气袋”，并对其材质等提出要求：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。

## 5.9 采样

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。

### 制订依据

本部分给出了现场采样时确定采样位置、采样点及采样频次需要参考的主要标准，为现场采样工作提供指导。

## 5.10 分析步骤

### 仪器的气密性检查

(1) 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；

(2) 密封仪器采样管入口；

(3) 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；

(4) 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）；

(5) 符合上述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；

(6) 关闭采样泵，仪器气密性检查结束。

### 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排空，反复三次，再充满后在3小时内使用。按仪器使用说明书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NO<sub>2</sub>的浓度均应不超过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。按仪器使用说明书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。

## 样品测定

把采样管插入烟道采样点位，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。

## 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。

## 制订依据：

本部分根据污染源现场监测情况，明确了紫外吸收法仪器现场监测的步骤和程序，包括气密性检查，仪器校准、样品测定、质量检查和关机四个步骤，从全过程规范测试要求。

为研究不同材质气袋对一氧化氮、二氧化氮的吸附，课题组组织开展了气袋保存测定气体性能验证实验，经编制组内部讨论，并询多家监测站，PVF、FEP、铝塑材质气袋较为常见，基本能代表各地常用气袋材质，故使用这三种材质气袋开展实验研究。结果如表9和表10所示。

表 9 常用气袋对一氧化氮吸附性能实验结果，单位 ppm

		PVF		FEP		铝塑	
		电化学	紫 外	电化学	紫 外	电化学	紫 外
实时测定 结果	低浓度（10）	9	8.1	9	8.3	9	8.2
	中浓度（50）	49	48.1	46	48.5	49	48.4
	高浓度（88.20）	88	87.1	87	86.6	88	87.8
3h 后测定 结果	低浓度（10）	9	9.1	9	8.9	8	7.4
	中浓度（50）	47	45.6	44	46.2	45	45.4
	高浓度（88.20）	83	82.2	81	82.4	81	82.8
6h 后测定 结果	低浓度（10）	9	9.0	8	7.8	8	7.2
	中浓度（50）	46	45.0	39	38.8	45	45.2
	高浓度（88.20）	82	80.8	75	76.8	80	80.2
12h 后测定 结果	低浓度（10）	9	8.1	7	6.5	9	8.2
	中浓度（50）	46	44.9	22	21.1	47	46.1
	高浓度（88.20）	82	80.9	54	53.2	82	83.1
24h 后测定	低浓度（10）	10	8.9	8	7.8	10	9.1

结果	中浓度 (50)	44	43.1	15	14.1	46	45.2
	高浓度 (88.20)	78	77.6	33	32.4	81	80.5
48h 后测定 结果	低浓度 (10)	9	8.6	4.3	3.7	9	7.8
	中浓度 (50)	42	40.5	6	4.8	45	44.4
	高浓度 (88.20)	73	71.8	11	9.9	79	78.4

表 10 常用气袋对二氧化氮吸附性能实验结果, 单位 ppm

		PVF		FEP		铝塑	
		电化学	紫 外	电化学	紫 外	电化学	紫 外
实时测定 结果	低浓度 (10)	9	8.7	10	9.0	9	8.5
	中浓度 (50)	49	47.8	49	48.8	47	46.3
	高浓度 (98.48)	95	93.7	95	94.2	95	95.9
3h 后测定 结果	低浓度 (10)	9	9.4	9	9.4	9	8.3
	中浓度 (50)	48	47.3	47	46.7	39	37.3
	高浓度 (98.48)	91	89.9	90	88.7	92	90.1
6h 后测定 结果	低浓度 (10)	9	8.3	9	8.2	7	6.5
	中浓度 (50)	46	45.1	45	43.9	32	30.3
	高浓度 (98.48)	86	85.1	85	84.1	86	84.0
12h 后测定 结果	低浓度 (10)	9	8.3	8	7.7	5	4.1
	中浓度 (50)	41	40.3	41	40.8	20	19.1
	高浓度 (98.48)	77	76.5	78	77.5	57	56.2
24h 后测定 结果	低浓度 (10)	8	7.6	7	6.9	3	2.9
	中浓度 (50)	38	36.9	37	36.7	16	15.4
	高浓度 (98.48)	71	69.8	68	67.1	49	49.0
48h 后测定 结果	低浓度 (10)	7	6.5	5	4.8	1	0.9
	中浓度 (50)	31	29.9	26	24.8	11	9.8
	高浓度 (98.48)	57	56.1	42	41.3	36	34.9

根据实验结果, 对于低、中两个浓度的一氧化氮标准气体, 聚氟乙烯膜 (PVF) 和聚全氟乙丙烯膜 (FEP) 的3小时绝对损失为0-2.5ppm, 能够满足本标准7.1.2中的性能要求; 铝塑复合膜的3小时绝对损失为1-4ppm, 不能满足本标准7.1.2中的性能要求。当标准气体在气袋中保存更长时间 (6小时以上) 时, 气体损失更大, 不宜再用于校准仪表。对于更高浓度的一氧化氮 (88.2ppm), 三种材质的气袋损失都较高, 不宜使用气袋法校准仪器。因此, 在实际使用过程中, 若需要使用气袋法校准仪器, 必须保证在充气后3小时内完成校准工作, 且NO浓度不超过50ppm, 否则不能满足标准的质控要求。

根据实验结果, 对于低、中两个浓度的二氧化氮标准气体, 聚氟乙烯膜 (PVF) 和聚全氟乙丙烯膜 (FEP) 的3小时绝对损失为0-2.1ppm, 能够满足本标准7.1.2中的性能要求; 铝塑复合膜的3小时绝对损失为0-9ppm, 不能满足本标准7.1.2中的性能要求。当标准气体在气袋中保存更长时间 (6小时以上) 时, 气体损失更大, 不宜再用于校准仪表。对于更高浓度的二氧化氮 (98.5ppm), 三种材质的气袋损失都

较高，不宜使用气袋法校准仪器。因此，在实际使用过程中，若需要使用气袋法校准仪器，必须保证在充气后3小时内完成校准工作，且NO<sub>2</sub>浓度不超过50ppm，否则不能满足标准的质控要求。

## 5.11 结果计算与表示

### (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：

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

式中：

$\rho$ ——标准状态下干废气中氮氧化物的质量浓度，mg/m<sup>3</sup>；

$\varphi_{NO}$ ——干废气中一氧化氮的体积浓度，μmol/mol；

$\varphi_{NO_2}$ ——干废气中二氧化氮的体积浓度，μmol/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<sub>2</sub>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：

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

式中：

$\rho_{NO}$ ——干废气中一氧化氮的质量浓度，mg/m<sup>3</sup>；

$\rho_{NO_2}$ ——干废气中二氧化氮的质量浓度，mg/m<sup>3</sup>；

1.53——NO与NO<sub>2</sub>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：

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

式中：

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

$\hat{\varphi}_{NO_2}$ ——湿废气中二氧化氮的体积浓度，μmol/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：

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

式中：

$\rho$ ——标准状态下干废气中氮氧化物的质量浓度，mg/m<sup>3</sup>；

$\hat{\rho}_{NO}$ ——湿废气中一氧化氮的质量浓度， $mg/m^3$ ；  
 $\hat{\rho}_{NO_2}$ ——湿废气中二氧化氮的质量浓度， $mg/m^3$ ；  
 $X_{sw}$ ——废气中含湿量，%。

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

## (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。

### 制订依据：

本部分规定了（1）结果计算方法，即干态、湿态废气中不同单位之间的数学换算关系，以及从实际测试结果换算成以二氧化氮计的氮氧化物计算方法；（2）结果表示方法，综合方法检出限和测试精度，以及环境管理要求，确定结果表示的有效测试位数。

## 5.12 精密度和准确度

### 精密度

六家验证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  $0.8\% \sim 3.2\%$ 、 $0.3\% \sim 1.1\%$  和  $0.5\% \sim 1.8\%$ ；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  $12 mg/m^3$ 。

六家验证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  $1.3\% \sim 4.3\%$ 、 $0.3\% \sim 1.1\%$  和  $0.2\% \sim 2.9\%$ ；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  $31 mg/m^3$ 。

六家验证实验室某烧结机排放口、某电厂锅炉排放口、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： $3.9\% \sim 25.0\%$ ， $26.4\% \sim 41.7\%$  和  $28.7\% \sim 36.7\%$ ；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  $15.8\% \sim 22.4\%$ ；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）。

### 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  $-5.7\% \sim 4.7\%$ 、 $-1.2\% \sim 3.7\%$  和  $-7.2\% \sim -1.5\%$ ；相对误差最终值为  $-0.2\% \pm 8.6\%$ 、 $0.7\% \pm 3.5\%$ 、 $-1.2\% \pm 6.1\%$ 。

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%；相对误差最终值为-1.1%±13.4%、-1.9%±3.9%、-1.8%±11.0%。

#### 制订依据：

依据 HJ 168，“精密度和准确度”是标准的必备要素。根据要求，标准编制组组织开展了方法验证，此部分列出了验证结果。

### 5.13 质量保证和质量控制

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。

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。

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。

当测定结果不满足以上 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。

#### 制订依据：

(1) 依据 HJ 168，“质量保证和质量控制”是标准的必备要素。本标准中，此部分从可量化的质控要求方面，规定了漂移、示值误差、系统偏差、校准量程等质控内容。

(2) 监测后示值误差和系统偏差检查的质控内容，参照了美国 EPA method 7E 质控表中的要求（测试后示值误差和系统偏差检查属于 2 个法定的质控指标，测试后的示值误差和系统偏差若不受控，则测试结果无效）；此规定同 HJ 692、HJ 693 的质控内容也是保持一致的。考虑到示值误差和系统偏差检查的工作量，同时为了通过质控措施确保数据质量，规定可通过简化的测定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。

(3) 样品测定结果超过仪器的校准量程时，测定结果的可靠性和准确性不易受控；同时，为了保证测定结果的准确性，宜采用仪器的最佳线性范围，故规定样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100%之间（这同美国 EPA method 7E 第 3.4 条的规定也是保持一致的）；超过时，应重新选择校准量程进行监测。但是，对于一氧化氮、二氧化氮浓度非常低的污染源现场，难以找到浓度与之相匹配的一氧化氮、二氧化氮标准气体，此时适度放宽对监测的质量控制要求也不会影响对企业的环境管理需求，因此规定如测定结果小于测定下限，则不受样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100%之间的限制。

(4) 为保证测定过程受控和测试结果可靠，参照 EPA method 7E 第 8.5 条的规定（测试后，应进行系统偏差和漂移评估），对零点漂移、量程漂移的检查做出规定。本标准中提出的零点漂移、量程漂移是仪器经过现场实际样品测试前后发生的漂移，是从方法应用的角度规定的质控措施。考虑到日常监测和仪器使用等实际情况，也为了不增加太多工作量，规定每个月至少进行一次零点漂移、量程漂移的检查；其结果应符合标准中 7.1.2 条 c) 和 d) 的要求。当漂移检查结果不满足要求时，应及时对仪器进行校准维护。这同 HJ 692、HJ 693 的规定也是保持一致的。对于长期未使用的仪器，应当在下次使用时进行零点漂移、量程漂移的检查。

### 5.14 注意事项

测定仪应在其规定的环境温度、环境湿度等条件下工作。

测定前检查除湿冷却装置（如有）和输气管路，并清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。

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。

应及时排空除湿冷却装置（如有）的冷凝水，防止影响测定结果。

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。

#### **制订依据：**

依据 HJ 168，“注意事项”是标准的可选要素。

要获得准确可靠的监测结果，使用本标准时存在一些不可量化的质控要求，在此部分进行规定。

### **5.15 附录**

附录 A：测量前后仪器性能审核结果

#### **制订依据：**

为获得准确、可靠的监测结果，本标准中规定了示值误差、系统偏差、漂移等质控要求，以资料性附录 A 的形式明确了质控结果的记录和处理，也是为了便于标准的操作和使用。

## **6 方法验证**

### **6.1 方法验证方案的编制**

2018 年 3 月，标准编制组按照依据 HJ 168-2010 的要求，编制了方法验证实验方案；2018 年 4 月 3 日，标准编制组组织召开了方法验证实验方案技术研讨会，会后根据专家意见完善了验证实验方案；2018 年 7 月~8 月，编制组依据验证实验方案，在山东省环境监测中心及济南市周边组织开展了方法验证工作。

### **6.2 方法验证方案内容**

#### **6.2.1 实验内容**

- ① 确定方法的检出限及测定下限
- ② 确定方法精密度
- ③ 确定方法准确度

#### **6.2.2 试剂和材料**

##### **① 标准样品**

选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品，并经等比例稀释获得。NO 的 3 个浓度水平的标准样品分别为 10.6  $\mu\text{mol/mol}$ 、48.8  $\mu\text{mol/mol}$ 、100  $\mu\text{mol/mol}$ ；NO<sub>2</sub> 的 3 个浓度水平的标准样品分别为 11.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、97.5  $\mu\text{mol/mol}$ 。

##### **② 低浓度标准气体**

标准编制组通过配气装置，以纯氮为稀释气，配制 3  $\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；利用傅里叶红外法烟气分析仪（Gasmeter GX 4000），对配制的标准气体样品进行浓度确认。

##### **③ 零气：纯氮。**

##### **④ 实际样品**

选择某钢铁厂、发电厂、化工厂为典型排放源，测定实际烟气。

### 6.2.3 验证实验室及人员要求

选取 6 家实验室参与方法验证：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、原沈阳市环境监测中心站、原滨州市环境保护监测站、贵阳市环境监测中心站。参加方法验证的实验人员均须符合 HJ/T 373 规定。

### 6.2.4 检出限及检定下限的验证实验方案

按照 HJ 168-2010 的有关规定，采用标准编制组配制的 3  $\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 11 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

### 6.2.5 精密度的验证实验方案

按照 HJ 168 的有关规定，对标准物质和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准物质测定：各验证实验室对 3 个不同浓度水平的一氧化氮、二氧化氮标准样品进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品测定：选择某钢铁厂、发电厂、化工厂为典型排放源，进行测定。各验证实验室对实际样品同步进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

### 6.2.6 准确度的验证实验方案

对标准编制组提供的 3 个不同浓度水平的一氧化氮、二氧化氮标准样品，每个验证实验室按全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度水平标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

## 6.3 方法验证过程

### 6.3.1 仪器使用情况

表 11 仪器使用情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能状况	备注
天津市生态环境监测中心	综合烟气分析仪	3040-A	1609064	正常	
湖北省环境监测中心站	综合烟气分析仪	PAS-X6	XCB03403968470	正常	
秦皇岛市环境监控中心	综合烟气分析仪	Model 3080UV	18005	正常	
原沈阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	ZR 3211	321118050580	正常	
原滨州市环境保护监测站	综合烟气分析仪	3023	2B01043308	正常	
贵阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	MH 3200	V151180606	正常	

选择仪器代表性的说明：

方法验证前，编制组对市售紫外吸收法氮氧化物测定仪进行了调查统计，见表 8。为保证方法验证

结论的普适性，使用的仪器应具有代表性。由于尚未有国标方法发布，社会化检测机构多数未配备紫外吸收法设备。经抽样调查，从省级和地市级监测站的用户购置使用情况看，验证实验所用仪器占到了80%以上。因此，方法验证所用仪器具有代表性。

### 6.3.2 标准气体使用情况

表 12 标准气体信息表

名称	生产厂家、规格	备注
氮气中一氧化氮	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 205 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中一氧化氮	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 100 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中二氧化氮	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 167 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中二氧化氮	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 97.6 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 纯度 $\geq 99.99\%$	
氮气中二氧化硫	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 200 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中氨气	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 50 $\mu\text{mol/mol}$	
便携式智能配气仪	北京承天示优科技有限公司；GMX.3	

### 6.3.3 方法检出限和检测下限实验

#### ① 配气

编制组采用精密型配气仪。以100  $\mu\text{mol/mol}$ 的NO和97.6  $\mu\text{mol/mol}$ 的NO<sub>2</sub>标准气体为气源，以纯氮为稀释气，分别配制3  $\mu\text{mol/mol}$ 的NO、NO<sub>2</sub>气体，以傅里叶红外法仪器进行定值。

#### ② 测定

按照实验方案，6家实验室人员按照HJ 168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的3  $\mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行了11次平行测定。

#### ③ 测定结果

6家验证实验室NO检出限为0.00  $\mu\text{mol/mol}$ ~0.32  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.00  $\text{mg/m}^3$ ~0.43  $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.00  $\mu\text{mol/mol}$ ~1.28  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.00  $\text{mg/m}^3$ ~1.72  $\text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将NO方法的检出限定为1  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为4  $\text{mg/m}^3$ 。

NO<sub>2</sub>检出限为0.20  $\mu\text{mol/mol}$ ~0.93  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.41  $\text{mg/m}^3$ ~1.91  $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.80  $\mu\text{mol/mol}$ ~3.72  $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.64  $\text{mg/m}^3$ ~7.63  $\text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将NO<sub>2</sub>方法的检出限定为2  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为8  $\text{mg/m}^3$ 。

#### ④ 方法检出限和检测下限的确定

通过6家验证实验室的验证实验结果，本标准应将方法检出限定为2  $\text{mg/m}^3$ ，则测定下限为8  $\text{mg/m}^3$ 。

### 6.3.4 方法精密度实验

#### ① 标准物质测定

6家验证实验室分别对浓度水平为10.6  $\mu\text{mol/mol}$ 、48.8  $\mu\text{mol/mol}$ 、100  $\mu\text{mol/mol}$  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：0.81%~3.22%、0.30%~1.07%和0.45%~1.78%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.29 %、1.73%和3.10%；

重复性限分别为：0.26  $\mu\text{mol/mol}$ 、0.21  $\mu\text{mol/mol}$ 和1.31  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：1.29  $\mu\text{mol/mol}$ 、2.40  $\mu\text{mol/mol}$ 和8.66  $\mu\text{mol/mol}$ 。

6家验证实验室分别对浓度水平为11.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、97.5  $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化氮标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.34%~4.25%、0.27%~1.14%和0.21%~2.86%；

实验室间相对标准偏差分别为：6.79 %、1.99%和5.61%；

重复性限分别为：0.38  $\mu\text{mol/mol}$ 、0.45  $\mu\text{mol/mol}$ 和2.40  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：2.10  $\mu\text{mol/mol}$ 、2.82  $\mu\text{mol/mol}$ 和15.20  $\mu\text{mol/mol}$ 。

## ② 实际样品测定

6家验证实验室对某烧结机排放口、某电厂锅炉排放口、某化工企业脱硝入口烟气中的一氧化氮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3.1  $\mu\text{mol/mol}$ ~9.5  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为6.1  $\mu\text{mol/mol}$ ；电厂锅炉排放口烟气中一氧化氮浓度为10.0 $\mu\text{mol/mol}$ ~16.6  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为13.4  $\mu\text{mol/mol}$ ；化工企业脱硝入口烟气中一氧化氮浓度为153.3 $\mu\text{mol/mol}$ ~173.9  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为165.8  $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为：3.90%~25.0%，26.43 %~41.66%和28.73%~36.71%；

实验室间相对标准偏差分别为：39.71%，16.73%和4.56%；

重复性限分别为：0.48  $\mu\text{mol/mol}$ ，1.81  $\mu\text{mol/mol}$ 和11.43  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：6.83  $\mu\text{mol/mol}$ ，6.47  $\mu\text{mol/mol}$ 和23.58  $\mu\text{mol/mol}$ 。

6家验证实验室对某烧结机排放口、某电厂锅炉排放口、某化工企业脱硝入口烟气中的二氧化氮浓度进行了同步测定。其中，烧结机排放口烟气中二氧化氮浓度为0.0  $\mu\text{mol/mol}$ ~2.7  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为0.5  $\mu\text{mol/mol}$ ；电厂锅炉排放口烟气中二氧化氮浓度为-0.2  $\mu\text{mol/mol}$ ~2.1  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为0.3  $\mu\text{mol/mol}$ ；化工企业脱硝入口烟气中二氧化氮浓度为21.5  $\mu\text{mol/mol}$ ~35.9  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为30.4  $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为：28.25%~979.81%，-343.88%~222.97%和15.82%~22.37%；

实验室间相对标准偏差分别为：234.61%，277.04%和15.88%；

重复性限分别为：1.09  $\mu\text{mol/mol}$ ，0.74  $\mu\text{mol/mol}$ 和3.64  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：3.22  $\mu\text{mol/mol}$ ，2.55  $\mu\text{mol/mol}$ 和13.93  $\mu\text{mol/mol}$ 。

## 6.3.5 方法准确度实验

6家验证实验室分别对浓度水平为10.6  $\mu\text{mol/mol}$ 、48.8  $\mu\text{mol/mol}$ 、100  $\mu\text{mol/mol}$  的一氧化氮标准气体进行测定：

相对误差分别为：-5.66%~4.72%、-1.23%~3.69%和-7.20%~-1.50%；

相对误差的最终值分别为：-0.16% $\pm$ 8.56%、0.72% $\pm$ 3.50%、-1.22% $\pm$ 6.12%。

6家验证实验室分别对浓度水平为11.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、97.5  $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化氮标准气体进行测定：

相对误差分别为：-11.82%~6.36%、-4.51%~0.00%和-8.92%~5.64%；

相对误差的最终值分别为：-1.06% $\pm$ 13.44%、-1.86% $\pm$ 3.90%、-1.83% $\pm$ 11.02%。

## 6.4方法验证报告

汇总6家验证实验室的方法验证试验结果，编制形成方法验证报告，详见附件1。

## 7 与现行国标方法比对情况

由于现行标准体系中尚无对不同原理的仪器进行误差比较的方法和评价依据，在标准编制过程中，参考 HJ 75 对手工和在线监测设备比对监测的误差范围要求，具体如下：

(1) 当烟气中一氧化氮排放浓度： $<20\mu\text{mol/mol}$  ( $27\text{mg/m}^3$ ) 时，若两种比对方法测试结果绝对误差（绝对值） $\leq 6\mu\text{mol/mol}$  ( $8\text{mg/m}^3$ ) 的数据量 $\geq 90\%$ ，认为现场比对测试结果一致，测量结果无显著差异；

(2) 当烟气中一氧化氮排放浓度： $\geq 20\mu\text{mol/mol}$  ( $27\text{mg/m}^3$ )  $\sim <50\mu\text{mol/mol}$  ( $67\text{mg/m}^3$ ) 时，若两种比对方法测试结果相对偏差 $\leq 30\%$ 的数据量 $\geq 90\%$ ，认为现场比对测试结果一致，测量结果无显著差异；

(3) 当烟气中一氧化氮排放浓度： $\geq 50\mu\text{mol/mol}$  ( $67\text{mg/m}^3$ )  $\sim <250\mu\text{mol/mol}$  ( $335\text{mg/m}^3$ ) 时，若两种比对方法测试结果绝对误差（绝对值） $\leq 20\mu\text{mol/mol}$  的数据量 $\geq 90\%$ ，认为现场比对测试结果一致，测量结果无显著差异；

(4) 当烟气中一氧化氮排放浓度： $\geq 250\mu\text{mol/mol}$  ( $335\text{mg/m}^3$ ) 时，若两种比对方法测试结果相对偏差 $\leq 15\%$ 的数据量 $\geq 90\%$ ，认为现场比对测试结果一致，测量结果无显著差异；

(5) 不符合以上测试结果评判标准的，则认为两种比对方法测试结果不一致。

与定电位电解法相比，由于非分散红外吸收法受到烟气组分的交叉干扰影响较小，在钢铁烧结烟气等复杂现场更能够反映企业真实排放情况，因此编制组在开展标准验证的过程中，采用非分散红外吸收法作为参比方法，在某超低排放电厂、某钢铁烧结机排放口开展了一氧化氮测试结果的比对（二氧化氮均未检出），每个点位连续监测半小时，获得 30 组分钟均值进行比较，结果如表 13 所示。

表 13 与非分散红外吸收法比对情况（编制组）

监测点位	紫外浓度 ( $\text{mg/m}^3$ )	红外浓度 ( $\text{mg/m}^3$ )	样品组数	评价标准	比对结果	合格率 (%)
某超低排放电厂	8~27	6~26	29	绝对误差 ( $\text{mg/m}^3$ )	-3.2~6.3	100
	26	29	1	相对偏差 (%)	-5.6	
某钢铁烧结机	8~9	5~8	30	相对偏差 (%)	0~3	100

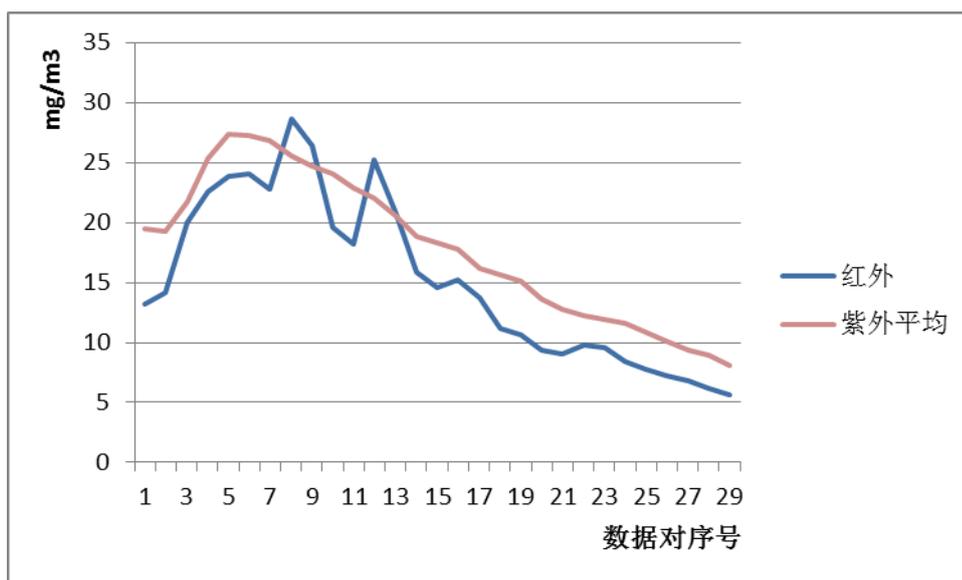


图2 超低排放电厂比对情况

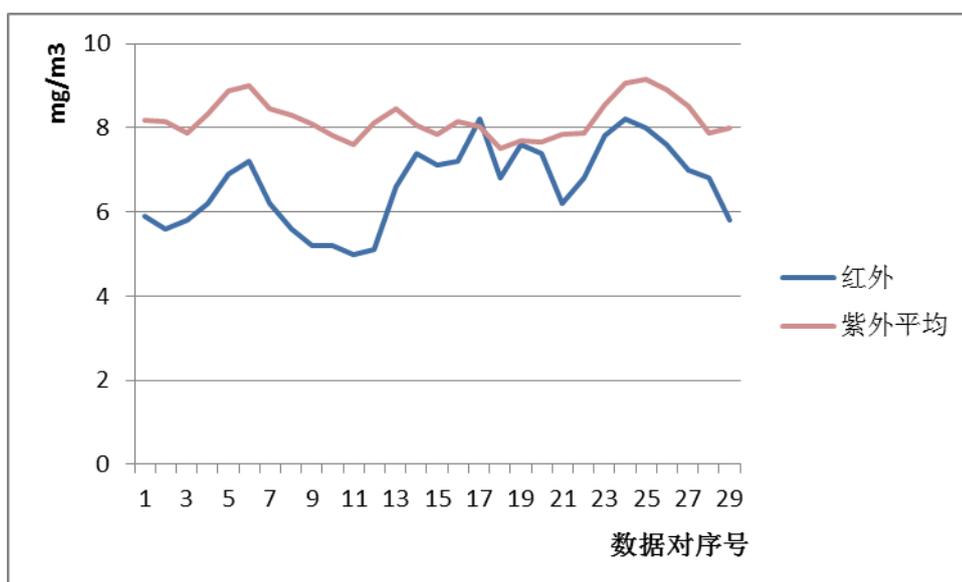


图3 钢铁烧结机排口比对情况

比对结果显示，对于两个污染源现场，两种方法原理的一氧化氮测试结果均无显著差异。

由于非分散红外吸收法无法测试 NO<sub>2</sub>，标准编制过程中未开展 NO<sub>2</sub> 的比对。

## 8 与开题报告的差异说明

本标准的主要技术内容与开题报告中的计划内容保持一致，无差异。

## 9 标准实施建议

与现行有效的定电位电解法、非分散红外吸收法相比，紫外吸收法具有测试精度高，抗干扰能力强，预热时间短等优势，目前，我国已有多家仪器厂商有成型的紫外吸收法仪器，且具有一定的市场占有率。建议尽快发布实施本标准。

与定电位电解法、非分散红外法相比，本方法在方法检出限和仪器性能要求上有所收严，标准使用者应当予以关注。

## 10 参考文献

- [1] 环境保护部.《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技(1)号).
- [2] 国家环境保护部.HJ 168—2010 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S].北京: 中国环境出版, 2010.
- [3] 国家环境保护部.HJ 565—2010 环境保护标准编制出版技术指南[S].北京: 中国环境出版社, 2010.
- [4] 国家环境保护总局. HJ/T 42-1999 固定污染源排气中氮氧化物的测定紫外分光光度法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2000.
- [5] 国家环境保护总局. HJ/T 43-1999 固定污染源排气中氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法[S].北京: 中国环境出版社, 2000.
- [6] 国家环境保护部. HJ 692-2014 固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2014.
- [7] 国家环境保护部. HJ693-2014 固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法[S].北京: 中国环境出版社, 2014.
- [8] 机械工业部.JB/T6240-92 二氧化硫分析器技术条件[S].北京: 中国机械工业部出版社, 1992.
- [9] 易江, 梁永, 李红杰主编.固定源排放废气连续自动监测(第二版)[M].北京: 中国标准出版社, 2010
- [10] 肖雪, 段静波, 刘文清等.烟道污染气体 SO<sub>2</sub> 的差分光学吸收光谱测量[J]. 大气与环境光学学报. 第3卷第2期. 2008.3.
- [11] 陈振兴, 孙静珉, 王笠, 邓引引译.公害防治大气篇[M].北京: 化学工业出版社, 1990.
- [12] 李虎主编.环境自动连续监测技术[M].北京: 化学工业出版社, 2008.
- [13] U. Platt, J. Stutz. Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Application[M].Springer.com.
- [14] James A. Jahnke. Continuous Emission Monitoring[M]. Second edition, U.S.2000.
- [15] U.S. South Coast air Quality Management District .Method 100.1Instrumental Analyzer Procedures for Continuous Gaseous Emission Sampling (NO<sub>x</sub>, chemiluminescent analyzer) [S]. Office of Operations Technical Services Division. March 1989.
- [16] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Part 60 Appendix A Method 7—Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources.
- [17] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Part 60 Appendix A Method 7A—Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources—Ion chromatographic method.
- [18] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Part 60 Appendix A Method 7B—Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources (Ultraviolet spectrophotometry).
- [19] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Part 60 Appendix A Method 7C—Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources—Alkaline-permanganate/colorimetric method.
- [20] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Part 60 Appendix A Method 7D—Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources—Alkaline-permanganate/ion chromatographic method.
- [21] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Part 60 Appendix A Method 7E—Determination of nitrogen oxides emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure) .
- [22] U.S. Environment Protection Agency. Other Test Method 13 (OTM 13) Periodic monitoring test method for measuring oxygen, carbon monoxide and oxides of nitrogen from stationary sources

- (Multi-gas portable optical bench instruments) .
- [23] U.S. Environment Protection Agency. Preliminary Method 005- Determination of nitrogen oxide emissions from stationary sources (Ultraviolet instrumental analyzer procedure) .
  - [24] U.S. Environment Protection Agency. CTM-034. Determination of oxygen, carbon monoxide and oxides of nitrogen from stationary sources for periodic monitoring (Portable electrochemical analyzer procedure). September 8, 1999.
  - [25] U.S. Environment Protection Agency. CTM-030. Determination of nitrogen oxides, carbon monoxide, and oxygen emissions from natural gas-fired engines, boilers and process heaters using portable analyzers. October 13, 1997.
  - [26] U.S. Environment Protection Agency. CTM-022. Determination of nitric oxide, nitrogen dioxide and NO<sub>x</sub> emissions from stationary combustion sources by electrochemical analyzer. May, 1995.
  - [27] Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) - Reference method: Chemiluminescence; German version EN 14792:2005.
  - [28] Stationary source emissions - Determination of mass concentration of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) -Reference method: Chemiluminescence) EN 14792: 2005.
  - [29] Methods for determination of nitrogen oxides in flue Gas. JIS K0104-2000.
  - [30] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of nitrogen oxides naphthylethylenediamine photometric methods. ISO 11564:1998.
  - [31] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of nitrogen oxides -performance characteristics of automated measuring methods. ISO10849:1996.
  - [32] Gerard Dooly, Elfed Lewis and Colin Fitzpatrick. Optical fibre sensors research centre, electronic and computer engineering department, university of limerick, limerick, ireland. On-board monitoring of vehicle exhaust emissions using an ultra-violet optical fibre based sensor.
  - [33] Jie Wang, Pinhua Xie, Ang Lia. Key laboratory of environmental optics & Technique measurement of ammonia by a portable UV-DOAS gas sensor based on multi-pass cell.
  - [34] Phil Harris. Simultaneous determination of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> concentrations by ultraviolet spectrophotometry - ISA TECH ,April ,1997.
  - [35] Frank Imbrogno and Phil Harris.Ultraviolet Absorptiom Analyzers for CEM Applications.April 1996.
  - [36] Phil Harris and Hamish Adam. The Design and Practical Application of UV Process Photometers. February, 1996.
  - [37] Phil Harris and Hamish Adam. The Design and Practical Application of UV Process Photometers Part II . April, 1996.
  - [38] Phi Harris. Simultaneous Determination of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> Concentrations by Ultraviolet Spectrophotometry. April, 1997.
  - [39] Test Method - Determination of Oxygen, Carbon Monoxide and Oxides of Nitrogen from Stationary Sources For Periodic Monitoring (Portable Electrochemical Analyzer Procedure).
  - [40] Australian Standard EPA 3.06–Determinations of nitrogen oxides.
  - [41] Australian Standard EPA 3.14–Continuous measurement of gas concentrations.

附1:

# 方法验证报告

方法名称: 固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法

项目主编单位: 中国环境监测总站

项目协作单位: 山东省环境监测中心

验证单位: 天津市、湖北省、秦皇岛市、沈阳市、滨州市、贵阳市环境监测中心(站)

项目负责人及职称: 唐桂刚 研究员

通讯地址: 北京朝阳安外大羊坊8号(乙) 电话: 13522016991

报告编写人及职称: 刘通浩 工程师

报告日期: 2018 年 10 月 20 日

# 《固定污染源废气 氮氧化物的测定 紫外吸收法》

## 方法验证报告

### 1 方法验证方案

#### 1.1 实验基本情况

##### (1) 实验内容

- ① 确定方法的检出限及测定下限
- ② 确定方法精密度
- ③ 确定方法准确度

##### (2) 试剂和材料

###### ① 标准样品

选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品。

###### ② 低浓度标准气体

标准编制组通过配气装置，以纯氮为稀释气，配制  $3\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；利用傅里叶红外法烟气分析仪（Gasmet GX 4000），对配制的标准气体样品进行浓度确认。

###### ③ 零气：纯氮。

###### ④ 实际样品

选择某钢铁厂、发电厂、化工厂为典型排放源，测定实际烟气。

##### (3) 验证实验室

选取 6 家实验室参与方法验证：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、原沈阳市环境监测中心站、原滨州市环境保护监测站、贵阳市环境监测中心站。

#### 1.2 方法验证方案

##### (1) 检出限及测定下限的验证实验方案

按照 HJ 168-2010 的有关规定，采用标准编制组配制的  $3\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 11 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

##### (2) 精密度的验证实验方案

按照 HJ 168-2010 的有关规定，对标准样品和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

**标准样品测定：**各验证实验室对 3 个不同浓度水平的一氧化氮、二氧化氮标准样品进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

**实际样品测定：**选择某钢铁厂、发电厂、化工厂为典型排放源，进行测定。各验证实验室对实际样品同步进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

### (3) 准确度的验证实验方案

对标准编制组提供的3个不同浓度水平的一氧化氮、二氧化氮标准样品，每个验证实验室按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

## 2 验证实验室基本情况

### 2.1 实验室及参与人员情况

附表 1 参加验证人员情况

验证实验室	实验室号	姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关工作年限
天津市生态环境监测中心	1	郑涛	男	39	高级工程师	环境工程	17
		翟浩杰	男	37	助理工程师	环境工程	2
湖北省环境监测中心站	2	陶骏	男	33	工程师	自动化	9
		宋洪冰	男	24	助理工程师	化学工程与工艺	1
秦皇岛市环境监控中心	3	于宁	男	33	工程师	化学工艺	7
		陈佳文	男	29	助理工程师	环境工程	7
原沈阳市环境监测中心站	4	陈溪瀛	男	28	助理工程师	环境工程	4
		周兴	男	56	教授级高工	环境保护	34
原滨州市环境保护监测站	5	宋勃	男	46	工程师	环境工程	27
		于涛	男	49	高级工程师	环境工程	21
贵阳市环境监测中心站	6	余洪	男	40	副科长	环境工程	17

### 2.2 仪器使用情况

附表 2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况	备注
天津市生态环境监测中心	综合烟气分析仪	3040-A	正常	
湖北省环境监测中心站	综合烟气分析仪	PAS-X6	正常	
秦皇岛市环境监控中心	综合烟气分析仪	Model 3080UV	正常	
原沈阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	ZR 3211	正常	
原滨州市环境保护监测站	综合烟气分析仪	3023	正常	
贵阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	MH 3200	正常	

选择仪器代表性的说明：

方法验证前，编制组对市售紫外吸收法氮氧化物测定仪进行了调查统计，见表8。为保证方法验证结论的普适性，使用的仪器应具有代表性。由于尚未有国标方法发布，社会化检测机构多数未配备紫外

吸收法设备。经抽样调查,从省级和地市级监测站的用户购置使用情况看,验证实验所用仪器占到了80%以上。因此,方法验证所用仪器具有代表性。

### 2.3 标准气体使用情况

附表3 使用标准气体情况表

名称	生产厂家、规格	备注
氮气中一氧化氮	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶,10MPa, 205 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中一氧化氮	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶,10MPa, 100 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中二氧化氮	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶,10MPa, 167 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中二氧化氮	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶,10MPa, 97.6 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶,10MPa, 纯度 $\geq 99.99\%$	
氮气中二氧化硫	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶,10MPa, 200 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中氨气	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶,10MPa, 50 $\mu\text{mol/mol}$	
便携式智能配气仪	北京承天示优科技有限公司; GMX.3	

### 3 方法检出限测试数据

按照HJ168-2010的有关规定,采用配制的3  $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体,按方法操作步骤及流程进行11次平行测定,计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。

附表4 实验室1对NO、NO<sub>2</sub>的方法检出限统计表

验证单位: 天津市生态环境监测中心  
测试日期: 2018年7月30日

平行号		NO	NO <sub>2</sub>	备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	3 $\mu\text{mol/mol}$	
测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	2.99	2.60	
	2	2.99	2.70	
	3	2.99	2.54	
	4	2.99	2.51	
	5	2.99	2.30	
	6	2.99	2.39	
	7	2.99	2.26	
	8	2.99	2.40	
	9	2.99	2.43	
	10	2.99	2.61	
	11	2.99	2.31	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		2.99	2.46	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.000	0.144	
t 值		2.764	2.764	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.00	0.40	

平行号	NO	NO <sub>2</sub>	备注
	3 μmol/mol	3 μmol/mol	
测定下限 (μmol/mol)	0.00	1.60	

附表 5 实验室 2 对 NO、NO<sub>2</sub> 的方法检出限统计表

验证单位：湖北省环境监测中心站  
测试日期：2018年7月30日

平行号		NO	NO <sub>2</sub>	备注
		3 μmol/mol	3 μmol/mol	
测定值 (μmol/mol)	1	3.3	2.1	
	2	3.3	2.2	
	3	3.3	2.1	
	4	3.0	2.3	
	5	3.2	2.2	
	6	3.1	2.3	
	7	3.2	2.1	
	8	3.3	2.3	
	9	3.0	2.2	
	10	3.2	2.3	
	11	3.3	2.2	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		3.2	2.2	
标准偏差 $S$ (μmol/mol)		0.108	0.072	
t 值		2.764	2.764	
检出限 (μmol/mol)		0.30	0.20	
测定下限 (μmol/mol)		1.20	0.80	

附表 6 实验室 3 对 NO、NO<sub>2</sub> 的方法检出限统计表

验证单位：秦皇岛市环境监控中心  
测试日期：2018年7月30日

平行号		NO	NO <sub>2</sub>	备注
		3 μmol/mol	3 μmol/mol	
测定值 (μmol/mol)	1	2.85	1.92	
	2	2.89	1.90	
	3	2.95	2.10	
	4	2.87	2.10	
	5	2.87	1.90	
	6	2.87	2.00	
	7	2.96	1.91	
	8	2.81	1.89	
	9	2.86	1.78	
	10	2.88	1.80	
	11	2.88	1.85	

平行号	NO	NO <sub>2</sub>	备注
	3 μmol/mol	3 μmol/mol	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)	2.88	1.92	
标准偏差 $S$ (μmol/mol)	0.042	0.106	
t 值	2.764	2.764	
检出限 (μmol/mol)	0.12	0.29	
测定下限 (μmol/mol)	0.48	1.16	

附表 7 实验室 4 对 NO、NO<sub>2</sub> 的方法检出限统计表

验证单位：原沈阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月30日

平行号			备注	
	NO	NO <sub>2</sub>		
	3 μmol/mol	3 μmol/mol		
测定值 (μmol/mol)	1	3	3	
	2	3.1	3.2	
	3	3	3.3	
	4	3.1	3.4	
	5	3.1	3.5	
	6	3.1	3.2	
	7	3	3.3	
	8	2.9	3.1	
	9	3	3.0	
	10	3.1	3.1	
	11	3	3.2	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)	3.04	3.21		
标准偏差 $S$ (μmol/mol)	0.067	0.158		
t 值	2.764	2.764		
检出限 (μmol/mol)	0.19	0.44		
测定下限 (μmol/mol)	0.76	1.76		

附表 8 实验室 5 对 NO、NO<sub>2</sub> 的方法检出限统计表

验证单位：原滨州市环境保护监测站

测试日期：2018年7月30日

平行号			备注	
	NO	NO <sub>2</sub>		
	3 μmol/mol	3 μmol/mol		
测定值 (μmol/mol)	1	2.6	4.9	
	2	2.7	4.7	
	3	2.7	4.7	
	4	2.8	4.7	
	5	2.9	4.7	
	6	2.7	5.3	
	7	2.8	5.6	

平行号	NO	NO <sub>2</sub>	备注
	3 μmol/mol	3 μmol/mol	
8	2.6	5.0	
9	2.8	5.4	
10	2.5	5.4	
11	2.8	5.0	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)	2.72	5.04	
标准偏差 $S$ (μmol/mol)	0.117	0.335	
t 值	2.764	2.764	
检出限 (μmol/mol)	0.32	0.93	
测定下限 (μmol/mol)	1.28	3.72	

附表 9 实验室 6 对 NO、NO<sub>2</sub> 的方法检出限统计表

验证单位：贵阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月30日

平行号	NO	NO <sub>2</sub>	备注	
	3 μmol/mol	3 μmol/mol		
测定值 (μmol/mol)	1	2.83	3.37	
	2	2.85	3.21	
	3	2.87	3.11	
	4	2.90	3.42	
	5	2.95	3.50	
	6	2.90	3.45	
	7	2.93	3.39	
	8	2.87	3.58	
	9	2.90	3.53	
	10	2.88	3.33	
	11	2.93	3.38	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)	2.89	3.39		
标准偏差 $S$ (μmol/mol)	0.036	0.137		
t 值	2.764	2.764		
检出限 (μmol/mol)	0.10	0.38		
测定下限 (μmol/mol)	0.40	1.52		

## 4 方法精密度测试数据

### 4.1 标准样品测试

分别选择10.6 μmol/mol、48.8 μmol/mol、100 μmol/mol等3个浓度的NO标准样品开展方法精密度实验，根据HJ 168-2010规定的统计方法对6家验证实验室的验证数据进行统计。

附表10 实验室1对NO方法精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	10.5	48.2	101.5	
	2	10.6	48.4	102.3	
	3	10.4	48.5	102.8	
	4	10.5	48.8	101.2	
	5	10.4	48.7	100.5	
	6	10.4	48.7	100.8	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.5	48.6	101.5	
标准偏差 S		0.084	0.235	0.88	
相对标准偏差 (%)		0.81	0.48	0.87	

附表11 实验室2对NO方法精密度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	11.6	50.2	101.8	
	2	11.3	50.7	102.1	
	3	11.0	50.8	101.9	
	4	11.2	50.8	98.9	
	5	10.7	50.5	99.6	
	6	10.6	50.5	100.7	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.1	50.6	100.0	
标准偏差 S		0.356	0.226	1.16	
相对标准偏差 (%)		3.22	0.45	1.16	

附表12 实验室3对NO方法精密度测试数据

验证单位：秦皇岛市环境监控中心

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	11.3	49.3	99.6	
	2	11.1	49.0	99.4	

	3	11.0	49.5	98.3	
	4	11.0	49.5	99.1	
	5	11.3	49.6	99	
	6	10.9	49.5	98.9	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.1	49.4	99.1	
标准偏差 S (%)		0.163	0.212	0.45	
相对标准偏差 (%)		1.47	0.43	0.45	

附表13 实验室4对NO方法精密度测试数据

验证单位：原沈阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	10.6	48.9	99.7	
	2	10.7	48.6	97.2	
	3	10.6	48.6	100.9	
	4	10.7	48.8	97.3	
	5	10.7	48.8	100.9	
	6	10.5	48.5	100.7	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.6	48.7	99.2	
标准偏差 S		0.087	0.148	1.77	
相对标准偏差 (%)		0.81	0.30	1.78	

附表14 实验室5对NO方法精密度测试数据

验证单位：原滨州市环境保护监测站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	9.9	49.0	100.8	
	2	10.3	49.8	101.2	
	3	10.2	49.4	99.3	
	4	10.0	49.2	100.1	
	5	10.3	49.6	100.1	
	6	10.2	49.2	99.8	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.2	49.4	100.2	
标准偏差 S		0.165	0.284	0.69	
相对标准偏差 (%)		1.63	0.58	0.68	

附表15 实验室6对NO方法精密度测试数据

验证单位：贵阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度1 (10.6 μmol/mol)	浓度2 (48.8 μmol/mol)	浓度3 (100μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	10.2	48.2	94.1	
	2	10.0	48.2	92.8	
	3	10.3	48.1	93.4	
	4	9.8	48.2	90.9	
	5	9.7	48.2	94.8	
	6	10.0	48.1	94.1	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		10.0	48.2	92.8	
标准偏差 S		0.206	0.052	1.57	
相对标准偏差 (%)		2.05	1.07	1.69	

分别选择 11.0 μmol/mol、51.0 μmol/mol、97.5 μmol/mol 等 3 个浓度的 NO<sub>2</sub> 标准样品开展方法精密度实验，根据 HJ168-2010 规定的统计方法对 6 家验证实验室的验证数据进行统计。

附表10 实验室1对NO<sub>2</sub>方法精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度1 (11.0 μmol/mol)	浓度2 (51.0 μmol/mol)	浓度3 (97.5μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	11.1	48.8	97.8	
	2	10.9	48.9	97.7	
	3	10.6	49.2	97.8	
	4	11.0	49.1	97.9	
	5	10.9	49.1	97.7	
	6	11.0	49.1	97.3	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		10.9	49.0	97.7	
标准偏差 S		0.185	0.131	0.21	
相对标准偏差 (%)		1.70	0.27	0.21	

附表11 实验室2对NO<sub>2</sub>方法精密度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度1 (11.0 μmol/mol)	浓度2 (51.0 μmol/mol)	浓度3 (97.5μmol/mol)	

测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	10.0	50.6	106.3	
	2	9.8	50.2	104.7	
	3	9.5	51.2	103.7	
	4	9.6	51.1	102.4	
	5	9.7	51.6	102.3	
	6	9.8	51.4	102.5	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	51.0	103.0	
标准偏差 S		0.193	0.534	1.88	
相对标准偏差 (%)		1.98	1.05	1.83	

附表12 实验室3对NO<sub>2</sub>方法精密度测试数据

验证单位：秦皇岛市环境监测中心  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (51.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (97.5 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	10.3	49.6	87.3	
	2	10.3	49.9	89.4	
	3	10.3	50.0	89.9	
	4	10.5	50.1	88.6	
	5	10.6	50.2	88.6	
	6	10.6	50.1	88.7	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.4	50.0	88.8	
标准偏差 S		0.140	0.216	0.88	
相对标准偏差 (%)		1.34	0.43	0.99	

附表13 实验室4对NO<sub>2</sub>方法精密度测试数据

验证单位：原沈阳市环境监测中心站  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (51.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (97.5 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	10.9	50.8	97.9	
	2	11.0	51.3	95.7	
	3	11.6	51.3	93.4	
	4	11.4	50.9	97.3	
	5	11.1	50.3	94.7	
	6	10.4	51.0	96.9	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.1	50.9	96.2	
标准偏差 S		0.416	0.381	1.64	

相对标准偏差 (%)	3.76	0.75	1.70	
------------	------	------	------	--

附表14 实验室5对NO<sub>2</sub>方法精密度测试数据

验证单位：原滨州市环境保护监测站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 μmol/mol)	浓度 2 (51.0 μmol/mol)	浓度 3 (97.5μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	12.6	50.8	98.0	
	2	11.2	50.5	98.9	
	3	11.8	51.1	98.6	
	4	11.3	50.5	98.5	
	5	11.6	50.9	98.7	
	6	11.9	50.6	98.4	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		11.7	50.7	98.5	
标准偏差 S		0.498	0.235	0.31	
相对标准偏差 (%)		4.25	0.46	0.31	

附表15 实验室6对NO<sub>2</sub>方法精密度测试数据

验证单位：贵阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 μmol/mol)	浓度 2 (51.0 μmol/mol)	浓度 3 (97.5μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	11.9	49.0	89.5	
	2	11.4	47.7	92.5	
	3	11.8	49.0	91.3	
	4	10.8	48.5	93.2	
	5	11.7	49.1	87.6	
	6	11.5	49.3	88.7	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		11.5	48.7	90.1	
标准偏差 S		0.383	0.553	2.57	
相对标准偏差 (%)		3.33	1.14	2.86	

#### 4.2 实际样品测试

选择2个污染源现场，开展方法精密度实验：选取某钢铁厂烧结机排放口，某火电厂排放口，某制硝酸化工企业排放口开展实际样品测试。

根据HJ 168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

附表 16 6家实验室对 NO 方法精密度测试数据(某钢铁烧结机排放口)

测试日期：2018年8月1日

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
1	3.0	7.7	6.73	5.1	4.2	9.9
2	3.0	8	6.73	5.0	4.1	9.6
3	2.2	7.5	6.65	5.2	4.1	9.6
4	3.0	8.3	6.73	5.1	4.3	9.9
5	3.7	8.2	6.99	5.4	4.7	10.8
6	3.0	9.4	7.35	5.2	5.0	10.4
7	3.0	8.3	7.05	4.9	4.7	9.9
8	3.0	7.8	6.96	4.9	4.8	9.7
9	3.0	7.5	6.83	5.1	4.3	9.6
10	2.2	8.1	6.75	4.6	4.2	9.2
11	2.2	7.4	6.57	4.6	4.1	9.2
12	3.0	8.6	6.58	4.3	4.3	9.6
13	3.0	9.1	6.77	4.9	4.4	9.8
14	2.2	8.2	6.85	4.9	4.2	9.7
15	2.2	7.5	6.84	4.7	4.3	9.6
16	3.0	8.4	6.76	4.6	4.3	9.5
17	3.0	7.2	6.79	5.1	4.4	9.5
18	2.2	7.6	6.59	4.7	3.7	8.7
19	3.0	8.5	6.37	4.3	3.8	8.5
20	3.0	7.4	6.44	4.6	4.1	8.9
21	2.2	8.5	6.52	4.6	4.3	9.0
22	3.0	7.5	6.5	4.6	4.0	9.6
23	3.7	7.8	6.58	5.3	4.9	10.0
24	4.5	8.4	6.73	5.6	5.1	10.2
25	5.2	8.6	6.69	5.6	4.9	10.0
26	4.5	9.1	6.45	5.5	4.9	9.6
27	4.5	8.4	6.12	5.1	4.6	9.5
28	3.0	8.7	6.16	4.8	4.2	8.4
29	3.0	8.9	6.29	5.0	3.8	8.8
N	29	29	29	29	29	29
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	3.1	8.2	6.7	4.9	4.4	9.5

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol
标准偏差S (μmol/mol)	0.775	0.586	0.262	0.351	0.373	0.544
相对标准偏 差 RSD (%)	25.0	7.14	3.90	7.16	8.48	5.73

附表 17 6 家实验室方法对 NO 精密度测试数据(某火电厂排口)

测试日期: 2018 年 8 月 2 日

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol
1	11.9	15.6	13.67	13.8	12.6	19.7
2	11.9	15.4	13.91	13.9	12.9	18.4
3	12.7	15.8	15.26	15.7	17.9	19.9
4	15.7	16.2	18.43	19.9	18.8	24.3
5	16.4	21.9	19.48	20.1	19.0	25.4
6	15.7	20.8	20.24	20	19.3	25.9
7	16.4	20.6	20.05	18.8	19.0	25.2
8	14.9	20.5	19.13	18.4	17.8	23.7
9	14.2	19.5	18.62	17.9	17.1	23.2
10	14.2	19.3	18	17.5	16.7	22.2
11	13.4	17	17.35	17.3	16.0	21.5
12	12.7	17.3	16.66	16.3	15.4	20.3
13	11.2	17.2	15.51	15.1	14.3	18.8
14	10.4	15.5	14.22	13.9	13.1	17.2
15	9.7	15.3	13.7	13.8	12.8	16.9
16	9.0	14.6	14.25	13.3	12.2	16.3
17	9.0	11.2	12.55	12.7	11.5	15.4
18	8.2	12.8	11.92	12.1	10.7	14.4
19	9.0	12.7	11.17	11.3	9.9	13.6
20	7.5	12	10.23	10.6	8.7	12.2
21	6.7	11.4	9.57	9.8	8.2	11.6
22	6.0	11.7	9.1	9.3	7.6	11.1
23	6.0	10.8	8.82	9.2	7.5	11.0
24	6.0	10.2	8.66	8.9	7.2	10.7

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
25	5.2	9.8	8.4	8.2	6.9	9.9
26	4.5	10.5	7.6	7.5	6.3	9.1
27	4.5	9.7	7.01	6.8	5.5	8.5
28	3.7	10.5	6.48	6.8	4.9	7.8
29	3.0	9.4	6.03	6.1	4.4	7.4
N	29	29	29	29	29	29
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	10.0	14.7	13.3	13.3	12.2	16.6
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	4.161	3.876	4.498	4.385	4.825	5.899
相对标准偏差 RSD (%)	41.66	26.43	33.79	33.03	39.51	35.52

附表 18 6家实验室方法对 NO 精密度测试数据(某化工厂排口)

测试日期: 2018年8月3日

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
1	149.3	121.0	142.34	135	153.1	130.5
2	150.0	137.7	142.94	136	153.3	132.0
3	150.0	137.3	144.04	135.9	153.2	132.6
4	149.3	138.1	145.24	136.1	154.0	132.1
5	147.8	137.6	144.7	135.9	152.5	131.0
6	144.0	135.1	142.54	134.7	148.8	127.6
7	141.8	133.1	139.97	132.1	146.5	125.9
8	141.0	130.9	138.03	130	144.6	124.3
9	139.6	129.4	136.31	128.4	143.5	122.4
10	137.3	128.4	135.03	126.9	141.2	120.8
11	137.3	127.6	134.23	126	138.7	120.1
12	136.6	127.9	134.26	125.7	137.6	120.7
13	138.8	131.3	139.12	126.7	140.4	123.1
14	141.0	141.0	149.66	133	148.5	129.6
15	153.0	152.3	166.59	141.8	164.3	137.1
16	161.2	168.5	180.82	165.6	182.0	152.1

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
17	178.4	180.4	201.89	190.4	197.1	172.3
18	190.3	211.7	231.97	222.1	225.4	198.8
19	219.4	232.6	257.7	247.5	258.1	221.5
20	250.0	246.3	267.21	275.8	279.2	243.1
21	270.1	244.9	268.78	285.3	280.8	257.2
22	278.4	232.5	254.72	282.5	272.6	261.8
23	285.1	216.5	224.85	270.7	255.1	256.9
24	259.0	180.5	180.82	234.3	218.4	254.3
25	204.5	165.2	142.32	183.3	167.5	248.4
26	197.0	112.5	113.09	139.4	134.1	241.3
27	153.0	93.1	90.84	109.5	102.1	210.4
28	129.9	78.0	78.53	86.2	84.6	171.7
29	111.2	73.7	73.84	78.1	75.4	146.0
N	29	29	29	29	29	29
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	173.9	153.3	162.2	164.0	170.8	170.5
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	49.967	47.261	53.676	60.185	55.466	53.781
相对标准偏差 RSD (%)	28.73	30.83	33.10	36.71	32.48	31.54

附表 19 6 家实验室方法对 NO<sub>2</sub> 精密度测试数据 (某钢铁烧结机排口)

测试日期: 2018 年 8 月 1 日

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
1	0.0	2.5	0.0	0.2	0.0	0.0
2	0.0	2.8	0.0	0.5	0.0	0.0
3	0.0	3	0.0	-0.3	0.0	0.0
4	0.0	3	0.0	0.3	0.0	0.0
5	0.0	2.9	0.0	2.1	0.0	0.0
6	0.0	3.1	0.0	2.0	0.0	0.0
7	0.0	3	0.0	1.4	0.0	0.0
8	0.0	3	0.0	-0.3	0.0	0.0

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol
9	0.0	3.2	0.0	-0.8	0.0	0.0
10	0.0	3.1	0.0	0.2	0.0	0.0
11	0.0	3.2	0.0	-1.0	0.0	0.0
12	0.0	3.3	0.0	-0.7	0.0	0.0
13	0.0	3.3	0.0	-0.2	0.0	0.0
14	0.0	3.5	0.0	-0.5	0.0	0.0
15	0.0	3.3	0.0	1.0	0.0	0.0
16	0.0	3.4	0.0	0.5	0.0	0.0
17	0.0	3.4	0.0	-0.7	0.0	0.0
18	0.0	3.3	0.0	1.6	0.0	0.0
19	0.0	3	0.0	-0.8	0.0	0.0
20	0.0	2.8	0.0	1.3	0.0	0.0
21	0.0	2.8	0.0	0.2	0.0	0.0
22	0.0	3	0.0	-0.1	0.0	0.0
23	0.0	2.8	0.0	-0.1	0.0	0.0
24	0.0	2.6	0.0	-0.5	0.0	0.0
25	0.0	1.8	0.0	-0.6	0.0	0.0
26	0.0	1.3	0.0	-0.4	0.0	0.0
27	0.0	1	0.0	-0.5	0.0	0.0
28	0.0	0.9	0.0	-0.5	0.0	0.0
29	0.0	0.9	0.0	-0.7	0.0	0.0
N	29	29	29	29	29	29
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)	0.0	2.7	0.0	0.1	0.0	0.0
标准偏差S (μmol/mol)	0.000	0.771	0.000	0.878	0.000	0.000
相对标准偏差 RSD (%)	/	28.25	/	979.81	/	/

附表 20 6 家实验室方法对 NO<sub>2</sub> 精密度测试数据(某火电厂排口)

测试日期: 2018 年 8 月 2 日

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
1	0.0	1.9	0.0	-0.9	0.0	0.0
2	0.0	1.9	0.0	-1.1	0.0	0.0
3	0.0	1.9	0.0	-0.9	0.0	0.0
4	0.0	2	0.0	0.1	0.0	0.0
5	0.0	2	0.0	-0.5	0.0	0.0
6	0.0	2	0.0	-0.4	0.0	0.0
7	0.0	2.1	0.0	-0.4	0.0	0.0
8	0.0	2.1	0.0	-0.6	0.0	0.0
9	0.0	2.1	0.0	-0.8	0.0	0.0
10	0.0	2	0.0	-0.3	0.0	0.0
11	0.0	2.12	0.0	-1.5	0.1	0.0
12	0.0	2.1	0.0	-0.7	0.1	0.0
13	0.0	2	0.0	-0.4	0.1	0.0
14	0.0	2.1	0.0	0.1	0.0	0.0
15	0.0	2.1	0.0	0.9	0.0	0.0
16	0.0	2.2	0.0	1.2	0.1	0.0
17	0.0	2.2	0.0	0.4	0.0	0.0
18	0.0	2.2	0.0	0.4	0.0	0.0
19	0.0	2.3	0.0	0.4	0.0	0.0
20	0.0	2.2	0.0	0	0.0	0.0
21	0.0	2.2	0.0	0.8	0.0	0.0
22	0.0	2.3	0.0	0.2	0.0	0.0
23	0.0	2.2	0.0	0.6	0.0	0.0
24	0.0	2.3	0.0	0.6	0.0	0.0
25	0.0	2.4	0.0	0.4	0.1	0.0
26	0.0	2.3	0.0	-0.9	0.0	0.0
27	0.0	2.4	0.0	-0.1	0.0	0.0
28	0.0	2.3	0.0	-1.3	0.0	0.0
29	0.0	2.3	0.0	-1.5	0.0	0.0
N	29	29	29	29	29	29
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.0	2.1	0.0	-0.2	0.0	0.0

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol
标准偏差S (μmol/mol)	0.000	0.145	0.000	0.735	0.038	0.000
相对标准偏差 RSD (%)	/	6.77	/	-343.88	222.97	/

附表 21 6 家实验室方法对 NO<sub>2</sub> 精密度测试数据(某化工厂排口)

测试日期: 2018 年 8 月 3 日

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol
1	29.7	35.8	20.02	30	34.2	26.5
2	29.7	35.3	20.22	29.4	34.3	26.8
3	29.7	35.4	20.48	29.5	34.1	26.6
4	29.7	35.7	20.94	30.2	33.9	26.7
5	29.5	35.4	21.03	30.4	34.1	26.8
6	29.1	34.9	20.86	30.3	33.4	26.1
7	28.8	34.4	20.76	29.9	32.6	25.8
8	28.6	34.1	20.67	29.9	32.0	26.1
9	28.4	33.7	20.55	29.5	32.1	25.8
10	28.1	33.7	20.36	28.8	30.8	25.5
11	28.1	33.9	20.24	28.8	28.3	25.0
12	27.9	34.0	20.18	28.8	28.0	24.9
13	27.9	35.3	20.64	28.7	28.7	25.3
14	28.3	37.6	21.35	29.1	29.9	25.8
15	30.2	39.8	22.61	31.1	32.8	26.7
16	30.8	42.5	23.98	33.2	34.9	29.1
17	32.8	44.1	25.47	35.2	36.3	30.8
18	34.8	47.6	26.7	38.2	38.9	32.8
19	37.1	48.5	28.05	40.7	42.1	35.1
20	39.5	48.4	28.42	42.8	43.1	36.8
21	40.8	47.7	28.47	42.3	42.8	37.9
22	41.1	44.4	27.99	41.1	42.0	37.9
23	40.8	41.2	24.94	39.6	39.7	37.2
24	39.1	34.6	22.77	36.4	36.0	37.0

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
25	34.0	28.3	20.01	31.9	29.5	36.6
26	33.0	23.9	17.1	26.6	25.3	35.7
27	28.1	21.5	14.5	23	20.1	32.4
28	24.9	19.5	12.68	19.7	17.2	27.9
29	22.0	19.2	11.51	17.2	16.2	24.8
N	29	29	29	29	29	29
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	31.5	35.9	21.5	31.5	32.5	29.7
标准偏差S ( $\mu\text{mol/mol}$ )	4.979	8.027	4.254	6.188	6.858	4.860
相对标准偏差 RSD (%)	15.82	22.37	19.78	19.67	21.08	16.34

## 5 方法准确度测试数据

方法准确度采用三个浓度水平国家标准样品进行测定，根据HJ 168-2010 的方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

附表22 实验室1对NO的方法准确度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	10.5	48.2	101.5	
	2	10.6	48.4	102.3	
	3	10.4	48.5	102.8	
	4	10.5	48.8	101.2	
	5	10.4	48.7	100.5	
	6	10.4	48.7	100.8	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.5	48.6	101.5	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.6	48.8	100	
相对误差 $RE_1$ (%)		-0.94	-0.41	1.50	

附表23 实验室2对NO方法准确度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	11.6	50.2	101.8	
	2	11.3	50.7	102.1	
	3	11.0	50.8	101.9	
	4	11.2	50.8	98.9	
	5	10.7	50.5	99.6	
	6	10.6	50.5	100.7	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.1	50.6	100.0	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.6	48.8	100	
相对误差 $RE_1$ (%)		4.72	3.69	0.00	

附表24 实验室3对NO方法准确度测试数据

验证单位：秦皇岛市环境监控中心

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	11.3	49.3	99.6	
	2	11.1	49.0	99.4	
	3	11.0	49.5	98.3	
	4	11.0	49.5	99.1	
	5	11.3	49.6	99	
	6	10.9	49.5	98.9	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.1	49.4	99.0	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.6	48.8	100	
相对误差 $RE_1$ (%)		4.72	1.23	-1.00	

附表25 实验室4对NO方法精密度测试数据

验证单位：原沈阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号	标准样品			备注
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	

		(10.6 μmol/mol)	(48.8 μmol/mol)	(100μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	10.6	48.9	99.7	
	2	10.7	48.6	97.2	
	3	10.6	48.6	100.9	
	4	10.7	48.8	97.3	
	5	10.7	48.8	100.9	
	6	10.5	48.5	100.7	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		10.6	48.7	99.2	
标准样品浓度 $\mu$ (μmol/mol)		10.6	48.8	100	
相对误差 RE <sub>1</sub> (%)		0.00	-0.20	-0.80	

附表26 实验室5对NO方法准确度测试数据

验证单位：原滨州市环境保护监测站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 μmol/mol)	浓度 2 (48.8 μmol/mol)	浓度 3 (100μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	9.9	49.0	100.8	
	2	10.3	49.8	101.2	
	3	10.2	49.4	99.3	
	4	10.0	49.2	100.1	
	5	10.3	49.6	100.1	
	6	10.2	49.2	99.8	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		10.2	49.4	100.2	
标准样品浓度 $\mu$ (μmol/mol)		10.6	48.8	100	
相对误差 RE <sub>1</sub> (%)		-3.77	1.23	0.20	

附表27 实验室6对NO方法准确度测试数据

验证单位：贵阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (10.6 μmol/mol)	浓度 2 (48.8 μmol/mol)	浓度 3 (100μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	10.2	48.2	94.1	
	2	10.0	48.2	92.8	
	3	10.3	48.1	93.4	
	4	9.8	48.2	90.9	
	5	9.7	48.2	94.8	

	6	10.0	48.1	94.1	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.0	48.2	92.8	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.6	48.8	100	
相对误差 $RE_1$ (%)		-5.66	-1.23	-7.20	

附表28 实验室1对NO<sub>2</sub>方法准确度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (51.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (97.5 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	11.1	48.8	97.8	
	2	10.9	48.9	97.7	
	3	10.6	49.2	97.8	
	4	11.0	49.1	97.9	
	5	10.9	49.1	97.7	
	6	11.0	49.1	97.3	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		10.9	49.0	97.7	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.0	51.0	97.5	
相对误差 $RE_1$ (%)		-0.91	-3.92	0.21	

附表29 实验室2对NO<sub>2</sub>方法准确度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心站  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (51.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (97.5 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	10.0	50.6	106.3	
	2	9.8	50.2	104.7	
	3	9.5	51.2	103.7	
	4	9.6	51.1	102.4	
	5	9.7	51.6	102.3	
	6	9.8	51.4	102.5	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	51.0	103.0	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.0	51.0	97.5	
相对误差 $RE_1$ (%)		-11.82	0.00	5.64	

附表30 实验室3对NO<sub>2</sub>方法准确度测试数据

验证单位：秦皇岛市环境监控中心

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 μmol/mol)	浓度 2 (51.0 μmol/mol)	浓度 3 (97.5 μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	10.3	49.6	87.3	
	2	10.3	49.9	89.4	
	3	10.3	50.0	89.9	
	4	10.5	50.1	88.6	
	5	10.6	50.2	88.6	
	6	10.6	50.1	88.7	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		10.4	50.0	88.8	
标准样品浓度 μ (μmol/mol)		11.0	51.0	97.5	
相对误差 RE <sub>1</sub> (%)		-5.45	-1.96	-8.92	

附表31 实验室4对NO<sub>2</sub>方法准确度测试数据

验证单位：原沈阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 μmol/mol)	浓度 2 (51.0 μmol/mol)	浓度 3 (97.5 μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	10.9	50.8	97.9	
	2	11.0	51.3	95.7	
	3	11.6	51.3	93.4	
	4	11.4	50.9	97.3	
	5	11.1	50.3	94.7	
	6	10.4	51.0	96.9	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		11.1	50.9	96.2	
标准样品浓度 μ (μmol/mol)		11.0	51.0	97.5	
相对误差 RE <sub>1</sub> (%)		0.91	-0.20	-1.33	

附表32 实验室5对NO<sub>2</sub>方法准确度测试数据

验证单位：原滨州市环境保护监测站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (11.0 μmol/mol)	浓度 2 (51.0 μmol/mol)	浓度 3 (97.5 μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	12.6	50.8	98.0	
	2	11.2	50.5	98.9	

	3	11.8	51.1	98.6	
	4	11.3	50.5	98.5	
	5	11.6	50.9	98.7	
	6	11.9	50.6	98.4	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.7	50.7	98.5	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.0	51.0	97.5	
相对误差 $RE_1$ (%)		6.36	-0.59	1.03	

附表33 实验室6对NO<sub>2</sub>方法准确度测试数据

验证单位：贵阳市环境监测中心站  
测试日期：2018年7月31日

平行号	标准样品			备注	
	浓度 1 (11.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (51.0 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (97.5 $\mu\text{mol/mol}$ )		
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	11.9	49.0	89.5	
	2	11.4	47.7	92.5	
	3	11.8	49.0	91.3	
	4	10.8	48.5	93.2	
	5	11.7	49.1	87.6	
	6	11.5	49.3	88.7	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.5	48.7	90.1	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		11.0	51.0	97.5	
相对误差 $RE_1$ (%)		4.55	-4.51	-7.59	

## 6 方法验证数据汇总

### 6.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 34 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	NO 试样		NO <sub>2</sub> 试样	
	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	0.00	0.00	0.40	1.60
2	0.30	1.20	0.20	0.80
3	0.12	0.48	0.29	1.16
4	0.19	0.76	0.44	1.76
5	0.32	1.28	0.93	3.72
6	0.10	0.40	0.38	1.52

结论：对于NO，方法检出限为0.00  $\mu\text{mol/mol}$ ~0.32  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.00  $\text{mg/m}^3$ ~0.43  $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.00  $\mu\text{mol/mol}$ ~1.28  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.00  $\text{mg/m}^3$ ~1.72  $\text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将NO方法的检出限定为1  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为4  $\text{mg/m}^3$ 。

对于NO<sub>2</sub>，方法检出限为0.20  $\mu\text{mol/mol}$ ~0.93  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.41  $\text{mg/m}^3$ ~1.91  $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.80  $\mu\text{mol/mol}$ ~3.72  $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.64  $\text{mg/m}^3$ ~7.63  $\text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将NO<sub>2</sub>方法的检出限定为2  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为8  $\text{mg/m}^3$ 。

## 6.2 方法精密度数据汇总

附表 35 NO 精密度测试数据汇总表（标准样品）

实验室号	浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )			浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )			浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	10.5	0.084	0.81	48.6	0.235	0.48	101.5	0.88	0.87
2	11.1	0.356	3.22	50.6	0.226	0.45	100.0	1.16	1.16
3	11.1	0.163	1.47	49.4	0.212	0.43	99.1	0.45	0.45
4	10.6	0.087	0.81	48.7	0.148	0.30	99.2	1.77	1.78
5	10.2	0.165	1.63	49.4	0.284	0.58	100.2	0.69	0.68
6	10.0	0.206	2.05	48.2	0.052	1.07	92.8	1.57	1.69
$\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	10.6			49.2			98.8		
$S'$	0.454			0.852			3.064		
RSD' (%)	4.29			1.73			3.10		
重复性限 $r$	0.26			0.21			1.31		
再现性限 $R$	1.29			2.40			8.66		

附表 36 NO<sub>2</sub> 精密度测试数据汇总表（标准样品）

实验室号	浓度 1 (11.0 $\mu\text{mol/mol}$ )			浓度 2 (51.0 $\mu\text{mol/mol}$ )			浓度 3 (97.5 $\mu\text{mol/mol}$ )		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	RSD <sub>i</sub> (%)
1	10.9	0.185	1.70	49.0	0.131	0.27	97.7	0.21	0.21
2	9.7	0.193	1.98	51.0	0.534	1.05	103.0	1.88	1.83
3	10.4	0.140	1.34	50.0	0.216	0.43	88.8	0.88	0.99
4	11.1	0.416	3.76	50.9	0.381	0.75	96.2	1.64	1.70
5	11.7	0.498	4.25	50.7	0.235	0.46	98.5	0.31	0.31
6	11.5	0.383	3.33	48.7	0.553	1.14	90.1	2.57	2.86
$\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	10.9			50.1			95.7		
$S'$	0.739			0.997			5.373		
RSD' (%)	6.79			1.99			5.61		
重复性限 $r$	0.38			0.45			2.40		
再现性限 $R$	2.10			2.82			15.20		

结论：对于 NO，

实验室内相对标准偏差分别为：0.81%~3.22%、0.30%~1.07%和 0.45%~1.78%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.29 %、1.73%和 3.10%；

重复性限分别为：0.26  $\mu\text{mol/mol}$ 、0.21  $\mu\text{mol/mol}$  和 1.31  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：1.29  $\mu\text{mol/mol}$ 、2.40  $\mu\text{mol/mol}$  和 8.66  $\mu\text{mol/mol}$ 。

结论：对于  $\text{NO}_2$ ，

实验室内相对标准偏差分别为：1.34%~4.25%、0.27%~1.14%和 0.21%~2.86%；

实验室间相对标准偏差分别为：6.79 %、1.99%和 5.61%；

重复性限分别为：0.38  $\mu\text{mol/mol}$ 、0.45  $\mu\text{mol/mol}$  和 2.40  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：2.10  $\mu\text{mol/mol}$ 、2.82  $\mu\text{mol/mol}$  和 15.20  $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 37  $\text{NO}$  精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室号	实际样品 1			实际样品 2			实际样品 3		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	RS $D_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	RS $D_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	RS $D_i$ (%)
1	3.1	0.775	25.0	10.0	4.161	41.66	173.9	49.967	28.73
2	8.2	0.586	7.14	14.7	3.876	26.43	153.3	47.261	30.83
3	6.7	0.262	3.90	13.3	4.498	33.79	162.2	53.676	33.10
4	4.9	0.351	7.16	13.3	4.385	33.03	164.0	60.185	36.71
5	4.4	0.373	8.48	12.2	4.825	39.51	170.8	55.466	32.48
6	9.5	0.544	5.73	16.6	5.899	35.52	170.5	53.781	31.54
$\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	6.1			13.4			165.8		
$S'$	2.435			2.233			7.552		
$RSD'$ (%)	39.71			16.73			4.56		
重复性限 $r$	0.48			1.81			11.43		
再现性限 $R$	6.83			6.47			23.58		

附表 38  $\text{NO}_2$  精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室号	实际样品 1			实际样品 2			实际样品 3		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	RS $D_i$ (%)
1	0.0	0.000	/	0.0	0.000	/	31.5	4.979	15.82
2	2.7	0.771	28.25	2.1	0.145	6.77	35.9	8.027	22.37
3	0.0	0.000	/	0.0	0.000	/	21.5	4.254	19.78
4	0.1	0.878	979.8	-0.2	0.735	-343.8	31.5	6.188	19.6

			1			8			7
5	0.0	0.000	/	0.0	0.038	222.9 7	32.5	6.858	21.0 8
6	0.0	0.000	/	0.0	0.000	/	29.7	4.860	16.3 4
$\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.5			0.3			30.4		
$S'$	1.095			0.877			4.833		
$RSD'$ (%)	234.61			277.04			15.88		
重复性限 $r$	1.09			0.74			3.64		
再现性限 $R$	3.22			2.55			13.93		

结论：对于 NO，

实验室内相对标准偏差分别为：3.90%~25.0%，26.43%~41.66%和 28.73%~36.71%；

实验室间相对标准偏差分别为：39.71%，16.73%和 4.56%；

重复性限分别为：0.48  $\mu\text{mol/mol}$ ，1.81  $\mu\text{mol/mol}$  和 11.43  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：6.83  $\mu\text{mol/mol}$ ，6.47  $\mu\text{mol/mol}$  和 23.58  $\mu\text{mol/mol}$ 。

对于 NO<sub>2</sub>，

实验室内相对标准偏差分别为：28.25%~979.81%，-343.88%~222.97%和 15.82%~22.37%；

实验室间相对标准偏差分别为：234.61%，277.04%和 15.88%；

重复性限分别为：1.09  $\mu\text{mol/mol}$ ，0.74  $\mu\text{mol/mol}$  和 3.64  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：3.22  $\mu\text{mol/mol}$ ，2.55  $\mu\text{mol/mol}$  和 13.93  $\mu\text{mol/mol}$ 。

### 6.3 方法准确度汇总

附表 39 NO 标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (10.6 $\mu\text{mol/mol}$ )		浓度 2 (48.8 $\mu\text{mol/mol}$ )		浓度 3 (100 $\mu\text{mol/mol}$ )	
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$RE_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$RE_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$RE_i$ (%)
1	10.5	-0.94	48.6	-0.41	101.5	1.50
2	11.1	4.72	50.6	3.69	100.0	0.00
3	11.1	4.72	49.4	1.23	99.0	-1.00
4	10.6	0.00	48.7	-0.20	99.2	-0.80
5	10.2	-3.77	49.4	1.23	100.2	0.20
6	10.0	-5.66	48.2	-1.23	92.8	-7.20
$\overline{RE}$ (%)	-0.16		0.72		-1.22	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	4.28		1.75		3.06	

附表 40 NO<sub>2</sub> 标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (11.0 μmol/mol)		浓度 2 (51.0 μmol/mol)		浓度 3 (97.5 μmol/mol)	
	$\bar{x}_i$ (μmol/mol)	$RE_i$ (%)	$\bar{x}_i$ (μmol/mol)	$RE_i$ (%)	$\bar{x}_i$ (μmol/mol)	$RE_i$ (%)
1	10.9	-0.91	49.0	-3.92	97.7	0.21
2	9.7	-11.82	51.0	0.00	103.0	5.64
3	10.4	-5.45	50.0	-1.96	88.8	-8.92
4	11.1	0.91	50.9	-0.20	96.2	-1.33
5	11.7	6.36	50.7	-0.59	98.5	1.03
6	11.5	4.55	48.7	-4.51	90.1	-7.59
$\overline{RE}$ (%)	-1.06		-1.86		-1.83	
$S_{\overline{RE}}$ (%)	6.72		1.95		5.51	

结论：对于 NO，

相对误差分别为：-5.66%~4.72%、-1.23%~3.69%和-7.20%~-1.50%；

相对误差的最终值分别为：-0.16%±8.56%、0.72%±3.50%、-1.22%±6.12%。

对于 NO<sub>2</sub>，

相对误差分别为：-11.82%~6.36%、-4.51%~0.00%和-8.92%~5.64%；

相对误差的最终值分别为：-1.06%±13.44%、-1.86%±3.90%、-1.83%±11.02%。

## 7 干扰响应实验

干扰零点的检测。首先仪器导入没有干扰物的零气，即高纯氮气 (N<sub>2</sub>)，记录仪器显示的读数。然后仪器分别导入干扰检查气体 (气体基质为高纯N<sub>2</sub>)，分别记录仪器显示的读数。

干扰量程点的检测。首先仪器导入没有干扰物的量程点校准气体 (200 μmol/mol的NO或50 μmol/mol的NO<sub>2</sub>，气体基质为高纯N<sub>2</sub>)，记录仪器显示的读数。然后仪器分别导入干扰检查气体的量程点校准气体，分别记录仪器显示的读数。为减少稀释产生的误差，零气和干扰气体分别以相同的稀释比稀释标准气体，获得含有适合浓度干扰气体的零气和量程点校准气体。

目标气体为NO时，根据紫外吸收光谱分析结果，选择200 μmol/mol的SO<sub>2</sub>、50 μmol/mol的NH<sub>3</sub>为主要的干扰气体进行干扰响应实验。通过比较零气和量程点气体中有和没有干扰物，仪器显示读数差值的和 (零点和量程点各有一个正误差的和，及负误差的和)，与仪器校准量程的比，确定干扰的影响程度。实验结果如下：

附表 41 目标气体为 NO 时干扰响应数据汇总表

干扰气体		实验室号	测定均值 (μmol/mol)				干扰误差 (%)	
名称	浓度 (μmol/mol)		无干扰 零气	无干扰 量程气体	有干扰 零气	有干扰 量程气体	零点	量程
SO <sub>2</sub>	200	1	0	199.8	0	201.3	0	0.8

		2	0	199.0	0	202.7	0	1.9
		3	0	203.4	0	196.4	0	-3.4
		4	0	200.5	0	201.1	0	0.3
		5	0	200.6	0	196.9	0	-1.8
		6	0	196.3	0	198.3	0	1.0
NH <sub>3</sub>	50	1	0	199.8	0	198.0	0	-0.9
		2	0	199.0	0	198.7	0	-0.2
		3	0	203.4	0	200.4	0	-1.5
		4	0	200.5	0	197.7	0	-1.4
		5	0	200.6	0	199.8	0	-0.4
		6	0	196.3	0	196.2	0	-0.1

目标气体为NO<sub>2</sub>时，根据紫外吸收光谱分析结果，选择200 μmol/mol的SO<sub>2</sub>为主要的干扰气体进行干扰响应实验。通过比较零气和量程点气体中有和没有干扰物，仪器显示读数差值的和（零点和量程点各有一个正误差的和，及负误差的和），与仪器校准量程的比，确定干扰的影响程度。实验结果如下：

附表 42 目标气体为 NO<sub>2</sub>时干扰响应数据汇总表

干扰气体		实验室号	测定均值 (μmol/mol)				干扰误差 (%)	
名称	浓度 (μmol/mol)		无干扰 零气	无干扰 量程气体	有干扰 零气	有干扰 量程气体	零点	量程
SO <sub>2</sub>	200	1	0	50.1	0	49.4	0	-1.4
		2	0	53.4	0	55.2	0	3.7
		3	0	46.4	0	42.6	0	-7.5
		4	0	47.6	0	48.7	0	2.3
		5	0	50.8	0	50.0	0	-1.6
		6	0	47.4	0	49.4	0	3.9

结论：

当目标气体为二氧化氮时，6家实验室通入200μmol/mol SO<sub>2</sub>的零点干扰误差均为零，量程误差为-7.5%~3.9%。

## 8 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

### (1) 方法检出限和检测下限

按照HJ 168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的3 μmol/mol的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行11次平行测定：

NO检出限为0.00  $\mu\text{mol/mol}$ ~0.32  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.00  $\text{mg/m}^3$ ~0.43  $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.00  $\mu\text{mol/mol}$ ~1.28  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.00  $\text{mg/m}^3$ ~1.72  $\text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将NO方法的检出限定为1  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为4  $\text{mg/m}^3$ 。

NO<sub>2</sub>检出限为0.20  $\mu\text{mol/mol}$ ~0.93  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.41  $\text{mg/m}^3$ ~1.91  $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.80  $\mu\text{mol/mol}$ ~3.72  $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.64  $\text{mg/m}^3$ ~7.63  $\text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将NO<sub>2</sub>方法的检出限定为2  $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为8  $\text{mg/m}^3$ 。

## (2) 方法精密度

6家验证实验室分别对浓度水平为10.6  $\mu\text{mol/mol}$ 、48.8  $\mu\text{mol/mol}$ 、100  $\mu\text{mol/mol}$  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：0.81%~3.22%、0.30%~1.07%和0.45%~1.78%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.29%、1.73%和3.10%；

重复性限分别为：0.26  $\mu\text{mol/mol}$ 、0.21  $\mu\text{mol/mol}$  和 1.31  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：1.29  $\mu\text{mol/mol}$ 、2.40  $\mu\text{mol/mol}$  和 8.66  $\mu\text{mol/mol}$ 。

6家验证实验室分别对浓度水平为11.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、97.5  $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化氮标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.34%~4.25%、0.27%~1.14%和0.21%~2.86%；

实验室间相对标准偏差分别为：6.79%、1.99%和5.61%；

重复性限分别为：0.38  $\mu\text{mol/mol}$ 、0.45  $\mu\text{mol/mol}$  和 2.40  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：2.10  $\mu\text{mol/mol}$ 、2.82  $\mu\text{mol/mol}$  和 15.20  $\mu\text{mol/mol}$ 。

6家验证实验室对某烧结机排放口、某电厂锅炉排放口、某化工企业脱硝入口烟气中的一氧化氮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3.1  $\mu\text{mol/mol}$ ~9.5  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为6.1  $\mu\text{mol/mol}$ ；电厂锅炉排放口烟气中一氧化氮浓度为10.0  $\mu\text{mol/mol}$ ~16.6  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为13.4  $\mu\text{mol/mol}$ ；化工企业脱硝入口烟气中一氧化氮浓度为153.3  $\mu\text{mol/mol}$ ~173.9  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为165.8  $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为：3.90%~25.0%，26.43%~41.66%和28.73%~36.71%；

实验室间相对标准偏差分别为：39.71%，16.73%和4.56%；

重复性限分别为：0.48  $\mu\text{mol/mol}$ ，1.81  $\mu\text{mol/mol}$  和 11.43  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：6.83  $\mu\text{mol/mol}$ ，6.47  $\mu\text{mol/mol}$  和 23.58  $\mu\text{mol/mol}$ 。

6家验证实验室对某烧结机排放口、某电厂锅炉排放口、某化工企业脱硝入口烟气中的二氧化氮浓度进行了同步测定。其中，烧结机排放口烟气中二氧化氮浓度为0.0  $\mu\text{mol/mol}$ ~2.7  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为0.5  $\mu\text{mol/mol}$ ；电厂锅炉排放口烟气中二氧化氮浓度为-0.2  $\mu\text{mol/mol}$ ~2.1  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为0.3  $\mu\text{mol/mol}$ ；化工企业脱硝入口烟气中二氧化氮浓度为21.5  $\mu\text{mol/mol}$ ~35.9  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为30.4  $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为：28.25%~979.81%，-343.88%~222.97%和15.82%~22.37%；

实验室间相对标准偏差分别为：234.61%，277.04%和15.88%；

重复性限分别为：1.09  $\mu\text{mol/mol}$ ，0.74  $\mu\text{mol/mol}$  和 3.64  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：3.22  $\mu\text{mol/mol}$ ，2.55  $\mu\text{mol/mol}$  和 13.93  $\mu\text{mol/mol}$ 。

### (3) 方法准确度

6家验证实验室分别对浓度水平为10.6  $\mu\text{mol/mol}$ 、48.8  $\mu\text{mol/mol}$ 、100  $\mu\text{mol/mol}$  的一氧化氮标准气体进行测定：

相对误差分别为：-5.66%~4.72%、-1.23%~3.69%和-7.20%~-1.50%；

相对误差的最终值分别为：-0.16% $\pm$ 8.56%、0.72% $\pm$ 3.50%、-1.22% $\pm$ 6.12%。

6家验证实验室分别对浓度水平为11.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.0  $\mu\text{mol/mol}$ 、97.5  $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化氮标准气体进行测定：

相对误差分别为：-11.82%~6.36%、-4.51%~0.00%和-8.92%~5.64%；

相对误差的最终值分别为：-1.06% $\pm$ 13.44%、-1.86% $\pm$ 3.90%、-1.83% $\pm$ 11.02%。

方法各项特性指标达到预期要求。