



中华人民共和国国家环境保护标准

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

Stationary source emission-Determination of nitrogen oxides-

Non-dispersive infrared absorption method

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-2-7发布

2014-4-15实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

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

前 言

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

本标准规定了测定固定污染源废气中氮氧化物的非分散红外吸收法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

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

本标准验证单位：河北省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、湖北省环境监测中心站、贵阳市环境监测中心站、天津市环境监测中心、秦皇岛市环境监测保护站

本标准环境保护部 2014 年 2 月 7 日批准。

本标准自 2014 年 4 月 15 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氮氧化物的非分散红外吸收法。

本标准适用于固定污染源废气中氮氧化物的测定。

本方法一氧化氮（以 NO_2 计）的检出限为 3mg/m^3 ，测定下限为 12mg/m^3 。

2 规范性引用文件

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

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 75 固定污染源烟气排放连续监测技术规范（试行）

HJ/T 76 固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法（试行）

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

3.1 氮氧化物 nitrogen oxides

指固定污染源废气中以一氧化氮（NO）和二氧化氮（ NO_2 ）形式存在的氮的氧化物。

3.2 校准量程 calibration span

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

3.3 零点漂移 zero drift

在测定前后，仪器对相同零气的测定结果的偏差与校准量程的百分比。

3.4 量程漂移 span drift

在测定前后，仪器对相同标准气体的测定结果的偏差与校准量程的百分比。

3.5 系统偏差 system bias

标准气体直接导入仪器主机进气口（直接测定模式）得到的测定结果与标准气体由采样管端导入仪器（系统测定模式）得到的测定结果的偏差与校准量程的百分比或绝对误差。

4 方法原理

利用NO气体对红外光谱区，特别是 $5.3\mu\text{m}$ 波长光的选择性吸收，由朗伯—比尔定律定量废气中NO和废气中的 NO_2 通过转换器还原为NO后的浓度。

5 干扰和消除

本方法可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。废气中的颗粒物和水气的干扰，以及废气温度对测定的影响，通过过滤器除尘、除湿冷却装置快速除水和废气降温消除或减少干扰至可接受的程度。

6 试剂和材料

6.1 一氧化氮、二氧化氮标准气体

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

6.2 氮气

纯度大于99.99%。

7 仪器和设备

7.1 非分散红外吸收法氮氧化物测定仪

7.1.1 组成

非分散红外吸收法氮氧化物测定仪（以下简称：仪器）的组成有：主机（含流量控制装置、抽气泵、检测器等）、NO₂转换器、采样管（含滤尘装置和加热装置）、导气管、除湿冷却装置等。

7.1.2 要求

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

7.2 气体流量计

用于测定仪器的采样流量，测定范围和精度满足仪器采样流量要求。

7.3 标准气体钢瓶

配可调式减压阀、可调式转子流量计及导气管。

7.4 集气袋

用于气袋法校准仪器。

容积4 L~8 L，内衬材料应选用对被测成分影响小的惰性材料。

8 采样位置和采样点

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

9 分析步骤

9.1 量程校准

仪器按照本标准 9.2 条的步骤测定 NO 标准气体，若示值误差符合 7.1.2 条(2)的要求，仪器可用。否则，需校准。

校准方法：

- (1) 气袋法：先用气体流量计校准仪器的采样流量。用标准气体将洁净的集气袋充满后排空，反复三次，再充满后备用。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。
- (2) 钢瓶法：将配有减压阀、可调式转子流量计及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节转子流量计，以仪器规定的流量，通入仪器的进气口。注意各连接处不得漏气。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

9.2 测定

9.2.1 零点校准

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

9.2.2 样品测定

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，用废气清洗采样管，抽取废气进行测定，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。

9.3 测定结束

测定结束后，将采样管置于清洁的环境空气或高纯氮气中，使仪器示值回到零点后关机。

9.4 NO₂至NO转化率测定方法

将一定浓度的 NO₂ 标准气体通入转换器后再进入仪器进行测定，测定结果与标准气体的浓度比值即为 NO₂ 至 NO 转化率。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

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

$$\rho_{\text{NO}_x} = \frac{46\rho_{\text{NO}_x}}{22.4} \quad (1)$$

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

ρ_{NO_x} ——干废气中 NO_x 体积浓度，μmol/mol。

10.2 NO₂至NO转换效率的计算

$$E_{\text{NO}_2} = \frac{\rho_d}{\rho_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中： E_{NO_2} ——NO₂ 至 NO 转换效率，%；

ρ_d ——直接测定模式下测定标准气体的浓度，μmol/mol；

ρ_s ——NO₂ 标准气体的浓度，μmol/mol。

10.3 结果表示

氮氧化物的浓度计算结果只保留整数位，当浓度计算结果较高时，保留四位有效数字。

11 精密度和准确度

精密度和准确度测定中 NO 浓度均以 NO₂ 计。

11.1 方法的精密度

6 家实验室对某电厂排放废气中的 NO 浓度进行了同步测定。其中一台机组废气中浓度为 588mg/m³~609mg/m³，平均值 592mg/m³；另一台机组废气中浓度为 187mg/m³~201mg/m³，平均值 195mg/m³。实验室内相对标准偏差分别为：2.5%~3.6%、1.4%~4.2%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.4%、2.4%；

重复性限为：55mg/m³、17mg/m³；

再现性限为：7.4mg/m³、12mg/m³。

6家实验室对浓度水平为100mg/m³、396mg/m³、1.02×10³mg/m³的NO标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0~1.0%、0~0.6%、0~0.4%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.9%、1.2%、0.4%；

重复性限为：2.1mg/m³、3.7mg/m³、5.1mg/m³；

再现性限为：4.9mg/m³、12mg/m³、9.6mg/m³。

11.2 方法的准确度

6家实验室对浓度水平为100mg/m³、396mg/m³、1019mg/m³的NO标准气体进行测定：

相对误差分别为：-0.3%~3.4%、-0.8%~2.0%、0.4%~1.4%；

相对误差的最终值为：1.2%±2.7%、0.4%±2.2%、0.8%±0.7%。

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器及部分辅助设备如大气压计、温度计等必须经有关计量检定单位检定合格，且在检定有效期内。

12.2 仪器抗负压能力应大于烟道负压，避免仪器采样流量减少，导致测定结果偏低或无法测出。

12.3 仪器的各组成部分应连接牢固，测定前后应按要求检查仪器的气密性，可堵紧进气口，若仪器的采样流量示值在2min内降至零，表明气密性合格。

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

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

12.6 每个月至少进行一次测定前后的零点漂移、量程漂移检查。零点漂移、量程漂移的绝对值均应小于3%C.S.（当校准量程≤200μmol/mol时，应小于5.0%C.S.）。否则，应及时对仪器进行校准维护。

12.7 测定完毕在关机之前，按照仪器说明书的要求通入清洁的环境空气或高纯氮气冲洗仪器。

12.8 每半年至少进行一次用低（<20%C.S.）、中（40%~60%C.S.）、高（80%~100%C.S.）浓度的标准气体对仪器线性校准，测定值与标准气体浓度值的相对误差或绝对误差应符合7.1.2条(2)的要求。

12.9 每半年至少进行一次NO₂至NO转换效率的测定，若转化效率低于85%，建议更换还原剂。

13 注意事项

13.1 测定前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。

13.2 测定前应检查采样管加热系统是否正常工作。

13.3 及时排空除湿冷却装置的冷凝水，防止影响测定结果。

13.4 采气流速的变化直接影响仪器的测定读数，测定过程中做好随时监控。

13.5 测定结果应处于仪器校准量程的20%~100%之间。

13.6 过高浓度的NO₂会影响转换器的正常工作，建议进入转换器的NO₂浓度不大于200μmol/mol。

附录 A
(资料性附录)
测定前后仪器性能审核表

实验室名称_____测定地点_____

仪器生产厂_____仪器型号、编号_____原理_____

校准量程 (C.S.) ($\mu\text{mol/mol}$, mg/m^3) _____气体流量 (L/min) _____

环境温度 ($^{\circ}\text{C}$) _____环境压力 (kPa) _____相对湿度 ($\text{RH}\%$) _____

标准气体生产单位_____测定污染物名称_____

测试人员_____测定日期_____年_____月_____日

附表 A-1 示值误差

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

注：测定值 A_i 是指标准气体在直接测定模式下得到的测定结果

附表 A-2 系统偏差

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

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

附表 A-3 零点漂移和量程漂移

| 标准气体 | | 日期 | 时间 | 零点漂移 | | | | 量程漂移 | | | |
|--------------------|----|----|----|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| | | | | 零点读数 | | 零点漂移 绝对误差 | % 校准 量程 | 标准气体 读数 | | 量程漂移 绝对误差 | % 校准 量程 |
| 名称 | 浓度 | | | 起始 (Z ₀) | 最终 (Z _i) | ΔZ=Z _i -Z ₀ | $\frac{\Delta Z}{C.S.}$ | 起始 (S ₀) | 最终 (S _i) | ΔS=S _i -S ₀ | $\frac{\Delta S}{C.S.}$ |
| NO | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| 注：起始表示测定前，最终表示测定后。 | | | | | | | | | | | |

附表 A-4 NO₂ 至 NO 转换效率

| 标准气体 | | 测定结果 | | |
|-----------------|------|------------|------------------|--------------------------|
| 名称 | 浓度/A | 测定值/ A_i | 平均值/ \bar{A}_i | 转换效率/% (\bar{A}_i/A) |
| NO ₂ | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

注：测定值 A_i 是指 NO₂ 标准气体经转换器还原为 NO 后，在直接测定模式下得到的 NO 测定结果。