

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

代替 HJ/T 57—2000

## 固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法

Stationary source emission—Determination of sulphur dioxide—

Fixed potential by electrolysis method

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 干扰及消除 .....	2
6 试剂和材料 .....	2
7 仪器和设备 .....	2
8 样品 .....	2
9 分析步骤 .....	3
10 结果计算与表示 .....	3
11 精密度和准确度 .....	4
12 质量保证和质量控制 .....	4
13 注意事项 .....	5
附录 A .....	6

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人民身体健康，规范固定污染源废气中二氧化硫的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫的定电位电解法。

本标准是对《固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法》(HJ/T 57—2000)的修订。

本标准首次发布于 2000 年，原标准起草单位为中国环境监测总站。本次为第 1 次修订。修订的主要内容如下：

- 列出了有关的术语和定义；
- 修改了方法原理，使其更清楚明确；
- 修改了干扰和消除，明确了干扰物质及其消除方法；
- 明确了试剂和材料、仪器和设备的具体要求；
- 增加了采样及样品的具体要求；
- 删除了排放速率的计算方法，保留了二氧化硫浓度的结果计算与表示；
- 开展了方法验证实验，增加了精密度和准确度的内容；
- 增加了质量保证和质量控制的内容，提出了应用此方法的注意事项。

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、扬州市环境监测中心站。

本标准验证单位：山东省环境监测中心站、河南省环境监测中心、四川省环境监测总站、天津市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、广西壮族自治区环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法

## 1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫的定电位电解法。

本标准适用于固定污染源废气中二氧化硫的测定，方法检出限为3 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为12 mg/m<sup>3</sup>。

本标准不适用于钢铁烧结机头、高炉煤气锅炉等一氧化碳浓度较高的固定污染源废气。

## 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 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 76 固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法（试行）

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

## 3 术语和定义

### 3.1 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.。当测定低浓度的二氧化硫（SO<sub>2</sub>）时，为实现数据质量目标，不要选择过高的C.S.。C.S.应小于或等于仪器的满量程。

### 3.2 零点漂移 zero drift

在测定前后，仪器对相同零气的测量结果的偏差与校准量程的百分比。

### 3.3 量程漂移 span drift

在测定前后，仪器对相同标准气体的测量结果的偏差与校准量程的百分比。

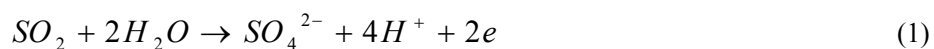
### 3.4 系统偏差 system bias

标准气体直接导入测定仪主机进气口（直接测定模式）得到的测量结果与标准气体由采样管端导入仪器（系统测定模式）得到的测量结果的偏差与校准量程的百分比。

## 4 方法原理

抽取废气样品进入主要由电解槽、电解液和电极（包括三个电极，分别称为敏感电极、参比电极和对电极）组成的传感器。SO<sub>2</sub>通过渗透膜扩散到敏感电极表面，在敏感电极上发生氧化反应。

反应式如下：



与此同时产生极限扩散电流*i*。在一定的工作条件下，电子转移数*Z*、法拉常数*F*、气体扩散面积*S*、扩散常数*D*和扩散层厚度  $\delta$  均为常数，因此在一定范围内极限扩散电流*i*的大小与SO<sub>2</sub>浓度（*C*）成正比。

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C \quad (2)$$

## 5 干扰及消除

待测气体中的颗粒物和水分易在传感器渗透膜表面凝结，影响测定。因而，使用本方法时应采用滤尘装置、除湿冷却装置等对被测气体中的颗粒物和水分进行预处理，去除影响。

CO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、HCl等气体会对定电位电解传感器产生不同程度的干扰，对于干扰显著的，应在仪器的计算程序中修正。

## 6 试剂和材料

### 6.1 二氧化硫标准气体

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

纯度应大于99.99%。

## 7 仪器和设备

### 7.1 定电位电解法二氧化硫测定仪

#### 7.1.1 组成

定电位电解法二氧化硫测定仪（以下简称：测定仪）的组成有：主机（含流量控制装置、抽气泵、二氧化硫传感器等）、采样管（含滤尘装置和加热装置）、导气管、除湿冷却装置，以及便携式打印机等。

#### 7.1.2 要求

- 1) 具有采样流量显示功能；
- 2) 示值误差绝对值：≤5%（浓度<100 μmol/mol时，≤5 μmol/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

用于测定测定仪的采样流量，测量范围和精度满足测定仪采样流量要求。

### 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

用于气袋法校准测定仪。

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 样品

采样位置和采样点的设置应符合GB/T 16157、HJ/T 397、HJ/T 373和HJ/T 76的规定。仪器的采样管前端置于排气筒中，进行样品采集。

## 9 分析步骤

### 9.1 仪器校准

#### 9.1.1 零点校准

- 1) 按仪器使用说明书，正确连接测定仪的主机、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，达到仪器说明书中规定的条件。
- 3) 打开主机电源，以较洁净的环境空气或氮气为零气校正气，进行仪器零点校准。

#### 9.1.2 量程校准

零点校准结束后，将适宜浓度的二氧化硫标准气体通入仪器进行测定，若示值误差符合7.1.2条2)的要求，仪器可用；否则，需校准。校准方法如下：

- 1) 气袋法：先用气体流量计校准测定仪的采样流量。用标准气体将洁净的集气袋充满后排气，反复三次，再充满后备用。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。
- 2) 钢瓶法：先用气体流量计校准测定仪的采样流量。将配有减压阀、可调式转子流量计及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节转子流量计，以仪器规定的流量，通入仪器的进气口，仪器采样流量示值与规定值应保持一致。注意各连接处不得漏气。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

### 9.2 样品测定

仪器校准完毕后，将测定仪的采样管前端置于排气筒中，将采样孔堵严，使之不漏气。待仪器示值稳定后，记录示值，每分钟至少记录一次监测结果。取5~15分钟平均值作为一次测量值。测定期间内，为保护传感器，应每测量一段时间后，依照仪器说明书用清洁环境空气或氮气清洗传感器。

### 9.3 测定结束

- 9.3.1 取得测量结果后，将采样管置于清洁的环境空气或氮气中，使仪器示值回到零点附近。
- 9.3.2 关机，切断电源，拆卸测定仪的各部分连接，结束测定。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

对二氧化硫浓度的测试结果，以标准状态下干烟气中的质量浓度表示。

如果仪器示值以体积浓度（ $\mu\text{mol/mol}$ ）表示时，应按下式进行换算：

$$\rho(\text{SO}_2, \text{mg/m}^3) = 2.86 \times C \quad (3)$$

式中： $\rho$ ——标准状况（273 K，101.325 kPa）下干烟气中二氧化硫的质量浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

$C$ ——被测气体中二氧化硫的体积浓度， $\mu\text{mol/mol}$ ；

2.86——二氧化硫体积浓度换算为标准状态下干烟气中质量浓度的换算系数。

### 10.2 结果表示

二氧化硫的浓度结果应只保留整数位。当浓度结果较高时，保留三位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

6家验证实验室对浓度水平为 20.2  $\mu\text{mol/mol}$ 、176  $\mu\text{mol/mol}$ 、447.4  $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫国家标准样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0.0%~2.5%、0.1%~0.9%和 0~0.9%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.3 %、1.1%和 0.7%；

重复性限为：2.5  $\mu\text{mol/mol}$ 、2.3  $\mu\text{mol/mol}$  和 6.9  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为：3.4  $\mu\text{mol/mol}$ 、2.0  $\mu\text{mol/mol}$  和 10.9  $\mu\text{mol/mol}$ 。

6家实验室对某电厂4号机组锅炉排放烟气中的二氧化硫浓度进行了同步测定。其中脱硫塔入口烟气中二氧化硫浓度为 272  $\mu\text{mol/mol}$  ~287.5  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为 280.7  $\mu\text{mol/mol}$ ；脱硫塔出口烟气中二氧化硫浓度为 18.7  $\mu\text{mol/mol}$  ~22.9  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为 21.2  $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~3.8%和 5.5%~9.3%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.2%和 8.0%；

重复性限分别为：18.0  $\mu\text{mol/mol}$  和 3.9  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：24.6  $\mu\text{mol/mol}$  和 6.2  $\mu\text{mol/mol}$ 。

### 11.2 准确度

六个实验室对浓度水平为 20.2  $\mu\text{mol/mol}$ 、176  $\mu\text{mol/mol}$ 、447.4  $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫标准气体样品进行测定：

相对误差分别为：-4.7%~8.9%、-1.8%~1.4%、-2.4%~-0.1%；

相对误差的最终值为：2.5% $\pm$ 8.8%、-0.4% $\pm$ 2.1%、-1.2% $\pm$ 2.6%。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 测定仪应按期送国家授权的计量部门进行检定。

12.2 测定仪的各组成部分应连接牢固，测定前后应检查气密性，可堵塞进气口，若测定仪的采样流量降至零，表明气密性合格。

12.3 样品测定前测定零气和SO<sub>2</sub>标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差。若示值误差和/或系统偏差不符合 7.1.2 条 2) 和 3) 的要求，应查找原因，并进行相应的修复维护，直至满足要求后方可开展监测。

12.4 样品测定后再次测定零气和SO<sub>2</sub>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，判定本次样品的测量结果有效；否则，判定本次样品的测量结果无效。

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

12.6 进入定电位电解法传感器的气体温度不高于 40℃。

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

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

### 13 注意事项

13.1 被测烟气温度应不高于仪器说明书的规定或加热冷却装置的温度上限。

13.2 监测结果应处于仪器校准量程的 20%~100%之间。

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

13.4 及时排空除湿装置的冷凝水，防止影响测定结果。

13.5 及时清洁滤尘装置，防止阻塞气路。



附录 A  
(资料性附录)  
测量前后仪器性能审核结果

实验室名称\_\_\_\_\_测定地点\_\_\_\_\_

仪器生产厂\_\_\_\_\_仪器型号、编号\_\_\_\_\_原理\_\_\_\_\_

仪器量程 (R) ( $\mu\text{mol/mol}$ ,  $\text{mg/m}^3$ ) \_\_\_\_\_ 气体流量 ( $\text{L/min}$ ) \_\_\_\_\_

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

校准气体生产单位\_\_\_\_\_测定污染物名称\_\_\_\_\_

测试人员\_\_\_\_\_测定时段\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日 — \_\_\_\_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/ $\bar{A}_i$ 错误! 未找到引用源。	示值误差/% $(\bar{A}_i - A) / A$	测定值 $/ A_i$	平均值/ $\bar{A}_i$ 错误! 未找到引用源。	示值误差/% $(\bar{A}_i - A) / A$
SO <sub>2</sub>							

注：测定值**错误! 未找到引用源。**是指标准气体在直接测定模式下得到的测量结果。

附表 A-2 系统偏差

校准气体		测试前				测试后			
名称	浓度 C	测定值 A	测定值 B	平均值 的差 $A - B$	系统偏差% $\frac{(A - B)}{\text{C.S.}}$	测定值 A	测定值 B	平均值 的差 $A - B$	系统偏差% $\frac{(A - B)}{\text{C.S.}}$
SO <sub>2</sub>									

注：1、测定值 A 是指标准气体在直接测量模式下得到的测量结果。  
2、测定值 B 是指标准气体在系统测量模式下得到的测量结果。

附表 A-3 零点漂移和量程漂移

校准气体		日期	时间	零点漂移				量程漂移			
				零气测量值		漂移量	零点 漂移 % $\frac{\Delta Z}{C.S.}$	标准气体测量 值		漂移量	量程 漂移 % $\frac{\Delta S}{C.S.}$
名称	浓度 $C$			起始 ( $Z_0$ )	最终 ( $Z_i$ )	$\Delta Z = Z_i - Z_0$		起始 ( $S_0$ )	最终 ( $S_i$ )	$\Delta S = S_i - S_0$	
SO <sub>2</sub>											

注：起始表示测试前，最终表示测试后。