

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 973-2018

固定污染源废气 一氧化碳的测定 定电位电解法

Stationary source emission — Determination of carbon monoxide

— Fixed potential by electrolysis method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-11-13 发布

2019-03-01 实施

生态环境部 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..... | 2 |
| 5 干扰和消除..... | 2 |
| 6 试剂和材料..... | 2 |
| 7 仪器和设备..... | 2 |
| 8 采样和测定..... | 3 |
| 9 结果计算与表示..... | 4 |
| 10 精密度和准确度..... | 4 |
| 11 质量保证和质量控制..... | 5 |
| 12 注意事项..... | 5 |
| 附录 A（资料性附录）测试前后仪器性能审核结果..... | 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》，保护生态环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中一氧化碳的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中一氧化碳的定电位电解法。

本标准中的浓度泛指质量浓度或体积分数。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：山东省环境监测中心站、山东大学。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、河北省环境监测中心、南京市环境监测中心站、济南市环境监测中心站、聊城市环境监测中心、邹平县环境监测站。

本标准生态环境部2018年11月13日批准。

本标准自2019年3月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 一氧化碳的测定 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一氧化碳的定电位电解法。

本标准适用于固定污染源废气中一氧化碳的测定。

本标准的方法检出限为 3 mg/m^3 ，测定下限为 12 mg/m^3 。

2 规范性引用文件

本标准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 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

零气 zero gas

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

3.2

校准量程 calibration span

仪器的校准上限，为校准所用标准气体的浓度值（进行多点校准时，为校准所用标准气体的最高质量浓度值），校准量程（以下用 C.S.表示）应小于或等于仪器的满量程。

3.3

示值误差 calibration error

标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体浓度值之间的误差。

3.4

系统偏差 system bias

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

3.5

零点漂移 zero drift

在测试前、后，测定仪对相同零气测量结果的差值，占校准量程的百分比。

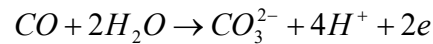
3.6

量程漂移 span drift

在测试前、后，测定仪对相同浓度标准气体测量结果的差值，占校准量程的百分比。

4 方法原理

抽取样品进入主要由电解槽、电解液和电极（敏感电极、参比电极和对电极）组成的传感器。一氧化碳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：



由此产生极限扩散电流（ i ）。在规定工作条件下，电子转移数（ Z ）、法拉第常数（ F ）、气体扩散面积（ S ）、扩散系数（ D ）和扩散层厚度（ δ ）均为常数，在一定范围内极限扩散电流（ i ）的大小与一氧化碳浓度（ c ）成正比，所以可由极限扩散电流（ i ）来测定一氧化碳浓度（ c ）。

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times c \quad (1)$$

5 干扰和消除

- 5.1 待测气体中的颗粒物、水分等易在传感器渗透膜表面凝结并造成传感器损坏，影响一氧化碳测定；应采用滤尘装置、除湿装置等进行滤除，消除影响。
- 5.2 氢气对一氧化碳测定干扰显著，测定仪安装的一氧化碳传感器应具有抗氢气干扰功能。
- 5.3 酸性气体对样品测定有干扰，测定仪应内置化学过滤器将其滤除，消除影响。
- 5.4 乙烯对样品测定有干扰，当测定含乙烯浓度超过 100 $\mu\text{mol/mol}$ 的样品气体时，应慎用本标准。

6 试剂和材料

6.1 一氧化碳标准气体

市售有证标准气体，不确定度 $\leq 2\%$ 。

6.2 零气

纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或不干扰测定的清洁空气。

7 仪器和设备

7.1 定电位电解法一氧化碳测定仪

7.1.1 组成

定电位电解法一氧化碳测定仪（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（含滤尘装置等）、导气管、除湿装置、便携式打印机等。

7.1.2 性能要求

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

7.2 标准气体钢瓶

配可调式减压阀、可调式转子流量计及导气管。

7.3 集气袋

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

8 采样和测定

8.1 采样点和采样频次的确定

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

8.2 测定仪气密性检查

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

8.3 测定仪校准

8.3.1 零点校准

将零气导入测定仪，校准仪器零点。

8.3.2 量程校准

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

a) 气袋法：用标准气体（6.1）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。

b) 钢瓶法：将标准气体（6.1）钢瓶与测定仪采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节减压阀和转子流量计，以测定仪规定的流量，将标准气体导入测定仪。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。

8.4 样品测定

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

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

8.4.3 一次测量结束后，依照仪器说明书的规定用零气（6.2）清洗仪器。

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

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

一氧化碳的浓度结果，应以标准状态下干烟气中的质量浓度表示。

如果仪器示值以体积分数表示时，应按下式进行换算：

$$\rho = 1.25x \quad (2)$$

式中： ρ ——标准状态下干烟气中一氧化碳的质量浓度， mg/m^3 ；

x ——被测气体中一氧化碳的体积分数， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

1.25——一氧化碳体积比浓度换算为标准状态下烟气中质量浓度的系数， g/L 。

9.2 结果表示

一氧化碳浓度结果应保留整数位，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家验证实验室对浓度水平为 $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $125 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $378 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的一氧化碳标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：0%~2.6%、0.5%~2.2%和0.2%~0.6%；

实验室间相对标准偏差分别为：1.5%、1.5%和1.3%；

重复性限分别为： $2 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $4 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $4 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；

再现性限分别为： $3 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $6 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $14 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

6家验证实验室对某发电厂燃煤锅炉、某生活垃圾焚烧厂焚烧炉、某水泥厂回转窑排放烟气中一氧化碳浓度进行同步测定。燃煤锅炉烟气中一氧化碳浓度为 $11 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 15 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，平均值 $13 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；焚烧炉烟气中一氧化碳浓度为 $86 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 109 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，平均值 $96 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；

回转窑窑尾烟气中一氧化碳浓度为 $264\text{ mg/m}^3\sim 329\text{ mg/m}^3$ ，平均值 298 mg/m^3 。

实验室内相对标准偏差分别为： $4.4\%\sim 11.5\%$ 、 $4.5\%\sim 7.7\%$ 和 $2.2\%\sim 3.9\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： 7.2% 、 1.7% 和 6.1% ；

重复性限分别为： 3 mg/m^3 、 16 mg/m^3 和 24 mg/m^3 ；

再现性限分别为： 4 mg/m^3 、 16 mg/m^3 和 55 mg/m^3 。

10.2 准确度

6家验证实验室对浓度水平为 50 mg/m^3 、 125 mg/m^3 和 378 mg/m^3 的一氧化碳标准气体进行测定：

相对误差分别为： $-4.7\%\sim -0.5\%$ 、 $-2.5\%\sim 1.5\%$ 和 $-1.5\%\sim 2.2\%$ ；

相对误差最终值分别为： $-2.5\%\pm 3.0\%$ 、 $-0.3\%\pm 3.0\%$ 和 $0.8\%\pm 2.6\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 监测前，测定零气（6.2）和一氧化碳标准气体（6.1），计算示值误差、系统偏差，以附录 A 表格形式进行记录。若示值误差和/或系统偏差不符合 7.1.2 条 a) 和 b) 的要求，应查找原因，进行仪器维护或修复，直至满足要求。

11.2 监测后，再次测定零气（6.2）和一氧化碳标准气体（6.1），计算示值误差、系统偏差，以附录 A 表格形式进行记录。若示值误差和系统偏差符合 7.1.2 条 a) 和 b) 的要求，判定样品测定结果有效；否则，判定样品测定结果无效。

注：测试前后，可采取包括采样管、导气管、除湿装置等全系统示值误差的检查代替分析仪示值误差和系统偏差的检查[其评价执行 7.1.2 条 a) 的要求]。

11.3 样品测定结果应处于仪器校准量程的 $20\%\sim 100\%$ 之间，否则应重新选择校准量程；若样品测定结果不大于测定下限，则无需重新选择校准量程。

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

11.5 定电位电解法传感器的使用寿命一般不超过 2 年，到期后应及时更换。校准传感器时，若发现其动态范围变小，测量上限达不到满量程值，或在复检仪器校准量程时，示值误差超过 7.1.2 条 a) 的要求，表明传感器已失效，应及时更换。

12 注意事项

12.1 测定仪应在其规定的环境温度、环境湿度等条件下工作。

12.2 进入定电位电解法传感器的废气温度应不高于 40°C 。

12.3 测定仪应具有抗负压能力，保证采样流量不低于其规定的流量范围。

12.4 测定仪应装有可充电电池，能自动显示剩余电量，且使用中应保证有足够电量；测定仪长期不用时，每月应至少通电开机运行一次，以保持传感器的极化条件。

12.5 应及时清洁测定仪滤尘装置，防止阻塞气路。

12.6 当与其他目标污染物同时测定时，可根据需要，选用加热采样管。

附录 A
(资料性附录)
测试前后仪器性能审核结果

实验室名称_____测试地点_____

仪器生产厂_____仪器型号、编号_____原理_____

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

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

标准气体生产单位_____污染物名称及有效截止日期_____

测试人员_____测量日期_____年_____月_____日

附表 A.1 示值误差

| 标准气体 | | 测试前 | | | 测试后 | | |
|------|--------|-----------|-----------------|----------------------------|-----------|-----------------|----------------------------|
| 名称 | 浓度 A | 测定值 A_i | 平均值 \bar{A}_i | 示值误差 ($A_i - A$)/ A | 测定值 A_i | 平均值 \bar{A}_i | 示值误差 ($A_i - A$)/ A |
| CO | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |

注：测定值 A_i 是指标准气体直接导入分析仪的测量结果。

附表 A.2 系统偏差

| 标准气体 | | 测试前 | | | | | 测试后 | | | | |
|------|-----------|-----|-----------|-----|-----------|---|-----|-----------|-----|-----------|---|
| 名称 | 浓度 c | 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 | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| CO | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

注：1.测定值 A 是指标准气体直接导入分析仪的测量结果；
2.测定值 B 是指标准气体经采样管导入分析仪的测量结果。

表 A.3 零点漂移和量程漂移

| 校准气体 | | 零点漂移 | | | | 量程漂移 | | | |
|------|-----------|-------------|-------------|---------------------------------|-------------------------|-------------|-------------|---------------------------------|-------------------------|
| | | 零气测定值 | | 零点漂移量 $\Delta Z = Z_i - Z_0$ | 零点漂移 $\Delta Z/C.S.$ | 标准气体测定值 | | 量程漂移量 $\Delta S = S_i - S_0$ | 量程漂移 $\Delta S/C.S.$ |
| 名称 | 浓度 c | 起始 Z_0 | 最终 Z_i | | | 起始 S_0 | 最终 S_i | | |
| 零气 | | | | | | | | | |
| CO | | | | | | | | | |

注：起始表示测试前，最终表示测试后。