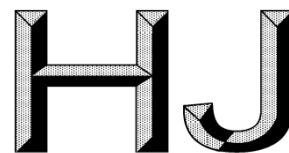


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外吸收法

Stationary source emission—Determination of sulphur dioxide

—Ultraviolet absorption method

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算与表示.....	4
11 精密度和准确度.....	5
12 质量保证和质量控制.....	5
13 注意事项.....	6
附录 A（资料性附录）监测前后仪器性能审核结果表	7

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紫外吸收法。

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：中国环境监测总站、山东省生态环境监测中心。

本标准验证单位：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、辽宁省沈阳生态环境监测中心、山东省滨州生态环境监测中心和贵阳市环境监测中心站。

本标准生态环境部2022年01月01日批准。

本标准自2022年01月01日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外吸收法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫的紫外吸收法。

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 2 mg/m^3 ，测定下限为 8 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 75 固定污染源烟气（ SO_2 、 NO_x 、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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

校准量程 calibration span

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

3.2

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绝对误差或与校准量程的百分比。

3.3

零点漂移 zero drift

在测定前后，仪器对同一零气的测定结果的绝对误差或与校准量程的百分比。

3.4

量程漂移 span drift

在测定前后，仪器对同一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。

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。

4 方法原理

二氧化硫对紫外光区内 190~230nm 或 280~320nm 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二氧化硫的浓度。

5 干扰和消除

5.1 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二氧化硫发生物理吸附或化学反应。过滤器应至少能过滤 5 μm 以上粒径的颗粒物。

5.2 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硫, 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。

5.3 废气中的 NO_2 对 SO_2 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。

6 试剂和材料

6.1 二氧化硫标准气体: 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。

6.2 配气装置: 市售稀释配气装置, 最大输出流量不低于 5 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%。

6.3 零气: 纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或不干扰测定的环境空气。

7 仪器和设备

7.1 紫外吸收法二氧化硫测定仪

7.1.1 组成

紫外吸收法二氧化硫测定仪 (简称: 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。

7.1.2 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

60 $\mu\text{mol/mol}$ 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) 具有采样流量显示功能；
- f) 采样管加热及保温温度： $120^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 内可设、可调；
- g) 其他性能应符合 HJ □□ 的要求。

7.2 标准气体钢瓶：配可调式减压阀、流量调节装置及导气管。

7.3 集气袋：用于气袋法校准测定仪器，内衬材料应选用聚氟乙烯膜、铝塑复合膜等不影响被测成分的惰性材料。

8 样品

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，采集二氧化硫样品进行分析。

9 分析步骤

9.1 仪器的气密性检查

- a) 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；
- b) 密封仪器采样管入口；
- c) 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；
- d) 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）；
- e) 符合 d) 的技术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；
- f) 关闭采样泵，仪器气密性检查结束。

9.2 仪器校准

将零气和二氧化硫标准气体依次导入仪器，按照仪器说明书校准仪器零点和校准量程。通入零气和二氧化硫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气，反复三次，再充满后在 6 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 SO_2 的浓度应不超过 100

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。

9.3 样品测定

把采样管插入采样点位，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。

9.4 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二氧化硫标准气体，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二氧化硫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。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

按下式计算标准状态（273 K, 101.325 kPa）下废气中的二氧化硫质量浓度：

- a) 测试得到干基浓度的，由体积分数转换为标准状态下的质量浓度，按式（1）计算：

$$\rho = 2.86 \times \varphi \dots\dots\dots (1)$$

式中： ρ ——标准状态下干基废气中二氧化硫的质量浓度，mg/m³；

2.86——二氧化硫体积分数和质量浓度转换系数，g/L；

φ ——干基废气中二氧化硫的体积分数，μmol/mol。

- b) 测试得到湿基浓度的，由体积分数转换为标准状态下的质量浓度，按式（2）计算：

$$\rho = 2.86 \times \hat{\varphi} \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \dots\dots\dots (2)$$

式中： $\hat{\varphi}$ ——湿基废气中二氧化硫的体积分数，μmol/mol；

X_{sw} ——废气中含湿量，%。

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

10.2 结果表示

二氧化硫的浓度计算结果保留至整数位，浓度 $\geq 1000\text{mg/m}^3$ 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

六家实验室对含二氧化硫浓度为 28 mg/m^3 、 148 mg/m^3 、 289 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 0.5%~3.1%、0.1%~1.0% 和 0.3%~0.8%；实验室间相对标准偏差分别为 3.3%、1.2% 和 1.7%；重复性限为 1 mg/m^3 、 1 mg/m^3 和 2 mg/m^3 ；再现性限为 3 mg/m^3 、 5 mg/m^3 和 13 mg/m^3 。

六家实验室对某烧结机和电厂排放烟气中的二氧化硫浓度进行了同步测定，烧结机烟气中二氧化硫浓度为 $74\text{ mg/m}^3\sim 86\text{ mg/m}^3$ ，平均值为 77 mg/m^3 ；电厂烟气中二氧化硫浓度为 $4\text{ mg/m}^3\sim 23\text{ mg/m}^3$ ，平均值为 15 mg/m^3 。实验室内相对标准偏差分别为 6.5%~8.5% 和 7.7%~45.0%；实验室间相对标准偏差分别为 5.9% 和 46.3%；重复性限 2mg/m^3 和 7 mg/m^3 ；再现性限为 13 mg/m^3 和 21 mg/m^3 。

11.2 准确度

六家实验室对含二氧化硫浓度为 28 mg/m^3 、 148 mg/m^3 、 289 mg/m^3 的二氧化硫标准气体进行测定：

相对误差分别为 -6.2%~1.0%、-1.9%~0.4%、-3.4%~0.3%；相对误差最终值为 $-1.6\%\pm 6.5\%$ 、 $-0.5\%\pm 2.4\%$ 、 $-1.3\%\pm 3.3\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品测定后按 9.4 条测定零气和二氧化硫标准气体，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。

12.2 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。

12.3 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。

12.4 当测定结果不满足 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。

13 注意事项

- 13.1 仪器应在其规定的环境温度、环境湿度等条件下工作。
- 13.2 测定前应确保除湿冷却装置（如有）正常运行，输气管路畅通，并清洁颗粒物过滤装置，必要时更换滤料。
- 13.3 测定前应检查采样管加热系统是否正常工作，采样管是否加热到预设温度，仪器必须充分地预热。
- 13.4 测定全过程应注意观察除湿冷却装置（如有）的冷凝水，及时排出，防止影响测定结果。
- 13.5 当监测点位负压过大时，容易导致仪器无法正常采集烟气，影响测试结果准确性。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。

附录 A

(资料性附录)

监测前后仪器性能审核结果表

监测单位_____测定地点_____

仪器生产厂_____仪器型号、编号_____原理_____

仪器量程 (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 ($\text{RH}\%$) _____

校准气体生产单位_____SO₂ 标准气体有效截止日期_____

测试人员_____测定时段____年____月____日~____年____月____日

表 A.1 示值误差

标准气体		监测前			监测后		
名称	浓度 A	测定值 A_i	平均值 \bar{A}_i	示值误差	测定值 A_i	平均值 \bar{A}_i	示值误差
SO ₂							

表 A.2 系统偏差

校准气体		监测前				监测后			
名称	浓度 c	测定值 A	测定值 B	平均值之差 $A - B$	系统偏差	测定值 A	测定值 B	平均值之差 $A - B$	系统偏差
零气									
SO ₂									

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

表 A.3 零点漂移和量程漂移

校准气体		日期	零点漂移				量程漂移			
			零点读数		零点漂移 绝对误差	零点漂移 相对误差	校准气体 读数		量程漂移 绝对误差	量程漂移 相对误差
名称	浓度		起始 (Z_0)	最终 (Z_i)	$\Delta Z=Z_i-Z_0$	$\Delta Z / C. S.$	起始 (S_0)	最终 (S_i)	$\Delta S=S_i-S_0$	$\Delta S / C. S.$
SO ₂										
注：起始表示测定前，最终表示测定后。										