

DB12

天 津 市 地 方 标 准

DB12/ 764—2018

铸锻工业大气污染物排放标准

Emission standard of air pollutants for casting and forging industry

2018 -01 - 30 发布

2018- 02 - 01 实施

天 津 市 环 境 保 护 局 发 布
天 津 市 市 场 和 质 量 监 督 管 理 委 员 会

目 次

前言 I

1 适用范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语与定义 2

4 时段划分 3

5 大气污染物排放控制要求 3

6 技术与管理要求 4

7 大气污染物监测要求 4

8 实施与监督 6

附录 A 7

附录 B 8

附录 C 15

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》和《天津市大气污染防治条例》等法律、法规，保护环境，防治污染，加强对铸锻工业污染物排放的控制和管理，促进铸锻工业生产工艺和污染治理技术的进步，制定本标准。

本标准全文强制性标准。

自本标准实施之日起，天津市铸锻工业大气污染物排放控制按本标准的规定执行，不再执行《工业炉窑大气污染物排放标准》（DB12/ 556-2015）和《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）。国家相关标准严于本标准时，执行国家相关标准。环境影响评价和排污许可文件要求严于本标准时，按照批复的文件执行。

本标准由天津市环境保护局提出并归口。

本标准起草单位：天津市环境保护科学研究院、天津环科环境咨询有限公司。

本标准主要起草人：康磊、张宁、汪楠、张芮、陈瑞、王文美、张余、陈颖、邓春雨、高文旭。

本标准由天津市人民政府于2018年1月批准。

本标准自2018年2月1日起实施。

本标准首次发布。

铸锻工业大气污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了铸锻工业大气污染物排放限值、监测及控制要求，以及标准实施与监督等相关规定。

本标准适用于天津市辖区内含铸造、锻造工序企业大气污染物的排放管理，以及新建、改建、扩建项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可证核发及其建成投产后的大气污染物排放管理。冶炼、合金生产工序大气污染物排放应执行国家及地方相应排放标准。

铸锻企业涂装工序大气污染物排放执行《工业企业挥发性有机物排放控制标准》(DB12/ 524)，臭气浓度执行《恶臭污染物排放标准》(DB12/ 059)。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为。新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国大气污染防治法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》《中华人民共和国环境影响评价法》《天津市大气污染防治条例》等法律、法规、规章的相关规定执行。

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。凡是注明日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本文件。

GB/T 15432	环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法
GB/T 15516	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法
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
GBZ 160.69	工作场所空气有毒物质测定 脂肪族胺类化合物
HJ 629	固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法
HJ 692	固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法
HJ 693	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法
HJ/T 32	固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法
HJ/T 38	固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法
HJ/T 42	固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法
HJ/T 43	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 44	固定污染源排气中一氧化碳的测定 非色散红外吸收法
HJ/T 55	大气污染物无组织排放监测技术导则
HJ/T 57	固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法
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
HJ/T 398	固定污染源排放烟气黑度的测定 林格曼烟气黑度图法

DB12/ 059 恶臭污染物排放标准

DB12/ 524 工业企业挥发性有机物排放控制标准

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 铸造 casting

熔炼金属，制造铸型（含芯），并将熔融金属浇入铸型，凝固后获得具有一定形状、尺寸和性能金属零件毛坯的成形方法。

3.2 锻造 forging

在加压设备及工（模）具的作用下，使坯料、铸锭产生局部或全部的塑性变形，以获得一定几何尺寸、形状和质量的锻件的加工方法。

3.3 造型/制芯 molding/coremaking

用各种工艺装备及材料制造型腔及型芯的方法和过程。

3.4 金属熔炼 metal melting

通过加热使固体金属转变为液态，并通过冶金反应等措施去除金属液中的杂质和气体，保证温度和成分达到规定要求的过程和操作。

3.5 浇注 pouring

将熔融金属注入铸型的操作。

3.6 落砂 shakeout

用手工或机械方法使铸件与型（芯）砂分离的操作。可带砂箱落砂或在捅型后再落砂。

3.7 砂制备 sand preparation

根据工艺要求对造型用砂进行配料和混制的过程。包括对原砂的烘干和对旧砂的处理。

3.8 砂再生 sand reclamation

用焚烧、风选、气力冲击、水洗或机械磨擦等方式进行处理，使其能代替新砂使用的过程。

3.9 清理 cleaning

落砂后从铸件上清除表面粘砂、型砂、多余金属（包括浇冒口、飞翅和氧化皮）等过程的总称。

3.10 现有企业 existing facility

指本标准实施之日前已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的企业或设施。

3.11 新建企业 new facility

指本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建、扩建项目。

3.12 标准状态 standard condition

指温度为 273.15K，压力为 101325Pa 时的状态，简称“标态”。本标准规定的大气污染物排放浓度均指标准状态下干烟气中的数值。

3.13 排气筒高度 stack height

指自排气筒（或其主体建筑构造）所在的地平面至排气筒出口计的高度。

3.14 氧含量 O₂ content

燃料燃烧后，烟气中含有的多余的自由氧，通常以干基容积百分数来表示。

3.15 挥发性有机物 volatile organic compounds

在293.15K条件下蒸气压大于或等于10Pa，或者特定适用条件下具有相应挥发性的全部有机化合物（不包括甲烷），简称VOCs。

注：本标准针对排气筒排放废气中的VOCs，以“非甲烷总烃”和特定的单项物质作为控制指标；针对厂界环境空气中的VOCs，以“非甲烷总烃”作为控制指标。

3.16 非甲烷总烃 non-methane hydrocarbon

采用规定的监测方法，检测器有明显响应的除甲烷外的碳氢化合物的总称（以碳计）。

注：本标准使用“非甲烷总烃”作为排气筒及无组织VOCs排放的综合控制指标。

4 时段划分

新建企业自本标准实施之日起执行。现有企业自 2019 年 1 月 1 日起执行。

5 大气污染物排放控制要求

5.1 有组织大气污染物排放限值

表 1 大气污染物排放限值

受控工艺 或设备		排放限值（mg/m ³ ，烟气黑度除外）								
		颗粒物	二氧化 化硫	氮氧化 化物	一氧 化碳	甲醛	酚类 ^a	非甲烷 总烃	三乙胺 ^b	烟气黑度 （林格曼，级）
铸造	砂再生 /砂制备	15	/	/	/	/	/	20	/	/
	造型/制芯	15	/	/	/	5	20	20	5	/
	金属 熔 炼	冲天炉	15	20	100	800	/	/	20	/
		电炉	15	/	/	/	/	20	/	/
		其他熔炼炉	15	20	100	/	/	20	/	1
	浇注	15	/	/	/	5	20	20	/	/

受控工艺 或设备	排放限值 (mg/m ³ , 烟气黑度除外)								
	颗粒物	二氧化 化硫	氮氧 化物	一氧 化碳	甲醛	酚类 ^a	非甲烷 总烃	三乙胺 ^b	烟气黑度 (林格曼, 级)
落砂	15	/	/	/	/	/	/	/	/
清理	15	/	/	/	/	/	/	/	/
干燥炉/焙烧炉/ 热处理炉	15	20	100	/	/	/	20	/	1
锻造	加热炉/热处理炉	15	20	100	/	/	/	/	1
	加热炉/热处理炉 (电炉)	15	/	/	/	/	/	/	/
	清理	15	/	/	/	/	/	/	/
a 指酚类化合物总量; b 适用于冷芯盒法制芯工序。									

5.2 无组织大气污染物排放限值

表 2 无组织大气污染物排放限值

无组织排放监控点	浓度限值 (mg/m ³)	
	颗粒物	非甲烷总烃 ^a
厂界	0.5	2.0
车间界 ^b	1.0	2.0
a 适用于铸造企业; b 指厂区内封闭式或半封闭式作业场所的边界。		

注: 当同一车间内存在冶炼、合金、涂装等非本标准执行范围内的其他工序产生混合排放时, 无组织排放监控从严执行。

6 技术与管理要求

6.1 排气筒高度

排气筒高度不应低于 15m, 具体高度按批复的环境影响评价及排污许可文件从严确定。

6.2 污染控制要求

6.2.1 禁止新建燃用高污染燃料的工业炉窑。

6.2.2 粉料类原料储存于封闭料仓或封闭式建筑物中; 物料堆存、传输、装卸等环节应采取污染控制措施。

6.2.3 砂再生/砂制备、造型/制芯、熔炼、浇注、落砂、清理等主要生产工序均应设置有效集气系统, 变无组织逸散为有组织排放。

7 大气污染物监测要求

7.1 一般要求

7.1.1 对企业排放废气的采样, 应根据监测污染物的种类, 在规定的污染物排放监控位置进行, 有烟气净化设施的, 应在该设施后监控。企业应按照环境监测管理规定和技术规范的要求, 设计、建设、维

护永久性采样口、采样测试平台和排污口标志。

7.1.2 企业应按照有关法律、法规的规定，建立企业监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及其周边环境质量的影响开展自行监测，保存原始监测记录，并公布监测结果。

7.2 监测要求

7.2.1 对企业污染物排放情况进行监测的采样点位置、采样时间和监测频次等要求，按 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ/T 55 等国家有关污染源监测技术规范的规定执行；车间界监控点的设置方法执行附录 A。

7.2.2 对企业排放大气污染物浓度的测定采用表 3 所列的方法标准；待国家发布与本标准附录中污染物测定方法相关标准后，按新发布的国家环境保护标准的规定实施监测。

表 3 大气污染物浓度测定方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	标准编号
1	颗粒物	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法	GB/T 16157
		环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法	GB/T 15432
2	二氧化硫	固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法	HJ/T 57
		固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法	HJ 629
		固定污染源废气 二氧化硫的测定 甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法	附录 B
3	氮氧化物	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
		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
		固定污染源废气 氮氧化物的测定 非分散红外吸收法	HJ 692
		固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法	HJ 693
4	非甲烷总烃	固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ/T 38
5	甲醛	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	GB/T 15516
6	酚类	固定污染源排气中酚类化合物的测定 4-氨基安替比林分光光度法	HJ/T 32
7	一氧化碳	固定污染源排气中一氧化碳的测定 非色散红外吸收法	HJ/T 44
		固定污染源排气中一氧化碳的测定 定电位电解法	附录 C
8	三乙胺	工作场所空气有毒物质测定 脂肪族胺类化合物	GBZ 160.69
9	烟气黑度	固定污染源排放烟气黑度的测定 林格曼烟气黑度图法	HJ/T 398

7.2.3 工业炉窑实测污染物浓度，应按照规定的基准氧含量进行换算。各类工业炉窑的基准氧含量按表 4 的规定执行。

$$\text{换算公式: } c = c' \times \frac{21 - O_2}{21 - O_2'}$$

式中： c ——大气污染物基准氧含量排放浓度， mg/m^3 ；

c' ——实测的大气污染物排放浓度， mg/m^3 ；

O_2 ——基准氧含量，%；

O_2' ——实测的氧含量，%。

表 4 基准氧含量

炉窑类型	基准氧含量（ O_2 ）%	备注
冲天炉	15	冷风炉，鼓风温度 $\leq 400^{\circ}\text{C}$
	12	热风炉，鼓风温度 $> 400^{\circ}\text{C}$
其他燃料炉窑	3.5	——
电炉	按实测计	——

7.3 质量保证和质量控制

铸锻工业大气污染物的监测以及监测质量保证和质量控制应按照HJ/T 397和HJ/T 373规定的要求进行。

8 实施与监督

8.1 本标准由市和区环境保护行政主管部门负责监督实施。

8.2 各级环保部门进行监督性检查时，可以现场即时监测结果作为判定排污行为是否符合排放标准及实施相关环境保护管理措施的依据。

附录 A

（规范性附录）

车间界无组织排放监控点的设置

A.1 由于无组织排放的实际情况是多种多样的，故本附录仅对无组织排放监控点的设置进行原则性指导，实际监测时应根据情况因地制宜设置。

A.2 无组织排放监测点通常设置在无组织排放源所在车间门窗排放口处，并选浓度最大值。露天作业场所选在距离排放源下风向 5m、最低高度 1.5m 处任意点，监控点的数量不少于 3 个，并选取浓度最大值。

A.3 当无法按照 2 设置监控点时，监控点应设于排放源下风向的 0~10m 范围内。由现场监测人员自行判断将监控点设于预计浓度最高点，监控点不少于 3 个，并选浓度最大值。如图 A.1 所示：

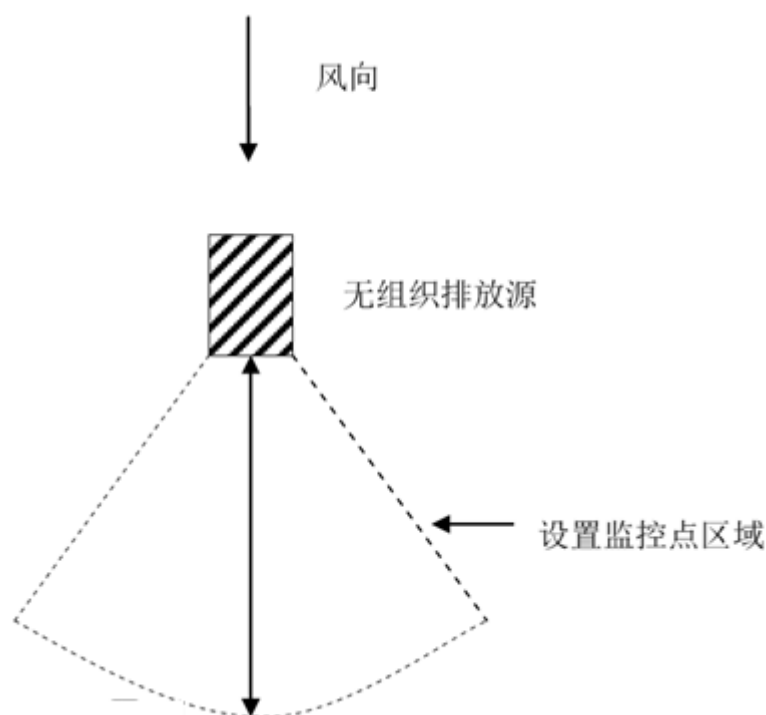


图 A.1 车间界无组织排放监控点位设置示意图

附录 B

(规范性附录)

固定污染源废气 二氧化硫的测定 甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

B.1 原理

二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后,生成稳定的羟基甲磺酸加成化合物。在样品溶液中加入氢氧化钠使加成化合物分解,释放出的二氧化硫与盐酸副玫瑰苯胺、甲醛作用,生成紫红色化合物,根据颜色深浅,用分光光度计在 577nm 处进行测定。

本方法的主要干扰物为氮氧化物、臭氧及某些重金属元素。加入氨基磺酸钠可消除氮氧化物的干扰;采样后放置一段时间可使臭氧自行分解;加入磷酸及环己二胺四乙酸二钠盐可以消除或减少某些金属离子的干扰。在 10ml 样品中存在 50 μ g Ca、Mg、Fe、Ni、Mn、Cu 等离子及 5 μ g 二价锰离子时不干扰测定。

测定范围: 2.5~500mg/m³。

B.2 仪器

- (1) 多孔筛板吸收瓶: 125ml。
- (2) 具塞比色管: 25ml。
- (3) 采样管。
- (4) 恒温水浴。
- (5) 烟气采样器。
- (6) 分光光度计。

B.3 试剂

(1) 试验用蒸馏水及其制备: 水质应符合实验室用水质量二级水(或三级水)的指标。可用蒸馏、反渗透或离子交换方法制备。

(2) 环己二胺四乙酸二钠溶液 C(CDTA-2Na)=0.050mol/L, 加入 1.50mol/L: 称取 1.82g 反式-1,2-环己二胺四乙酸((trans-1, 2-Cyclohexylenedinitrilo) tetraacetic acid, 简称 CDTA), 加入 1.50mol/L 的氢氧化钠溶液 6.5ml, 溶解后用水稀释至 100ml。

(3) 吸收液: 临用时, 取吸收液贮备液 10.0ml, 用水稀释至 200ml。此溶液每毫升含 1.0mg 甲醛。

(4) 氢氧化钠溶液 C(NaOH)=1.5mol/L。

(5) 0.60% (m/V) 氨基磺酸钠溶液: 称取 0.60g 氨基磺酸(H₂NSO₃H)于烧杯中, 加入 1.50mol/L 氢氧化钠溶液 4.0ml, 搅拌至完全溶解后稀释至 100ml, 摇匀。此溶液密封保存可使用 10d。

(6) 碘贮备液 C(1/2I₂)=0.10mol/L: 称取 12.7g 碘(I₂)于烧杯中, 加入 40g 碘化钾和 25ml 水, 搅拌至完全溶解后, 用水稀释至 1000ml, 贮于细口瓶中。

(7) 碘使用液 C(1/2I₂)=0.05mol/L: 量取碘贮备液 250ml, 用水稀释至 500ml, 贮于棕色细口瓶中。

(8) 0.5% (m/V) 淀粉溶液: 称取 0.5g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 100ml 沸水中, 继续煮沸至溶液澄清, 冷却后贮于试剂瓶中。临用现配。

(9) 碘酸钾标准溶液 C(1/6KIO₃)=0.1000mol/L: 称取 3.5667g 碘酸钾(KIO₃, 优级纯, 经 110℃ 干燥 2h) 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

(10) 盐酸溶液 (1+9)。

(11) 硫代硫酸钠贮备液 $C(Na_2S_2O_3) = 0.10 \text{ mol/L}$: 称取 25.0g 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), 溶解于 1000ml 新煮沸并已冷却的水中, 加入 0.20g 无水碳酸钠 (Na_2CO_3), 贮于棕色细口瓶中, 放置一周后备用。如溶液呈现混浊, 必须过滤。

(12) 硫代硫酸钠标准溶液 $C(Na_2S_2O_3) = 0.05 \text{ mol/L}$: 取 250.0ml 硫代硫酸钠贮备液, 置于 500ml 容量瓶中, 用新煮沸并已冷却的水稀释至标线, 摇匀。

标定方法: 吸取三分 0.1000mol/L 碘酸钾标准溶液 10.00ml 分别置于 250ml 碘量瓶中, 加入 70ml 新煮沸并已冷却的水, 加入 1g 碘化钾, 摇匀至完全溶解后, 加入 (1+9) 盐酸溶液 10ml, 立即盖好瓶塞, 摇匀。于暗处放置 5min 后, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色, 加入 2ml 溶液溶液, 继续滴定溶液至蓝色刚好褪去为终点。硫代硫酸钠标准溶液的浓度按下式计算:

$$C = \frac{0.1000 \times 10.00}{V}$$

式中: C —硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

V —滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml。

(13) 0.05% (m/V) 己二胺四乙酸二钠盐 (Na_2EDTA) 溶液: 称取 0.25g Na_2EDTA ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$), 溶解于 500ml 新煮沸但已冷却的水中, 临用现配。

(14) 二氧化硫标准溶液: 称取 0.200g 亚硫酸钠 (Na_2SO_3), 溶解于 200ml Na_2EDTA 溶液中, 缓缓摇匀以防充氧, 使其溶解。放置 2~3h 后标定。此溶液每毫升相当于 320~400 μg 二氧化硫。

标定方法: 吸取三份 20.00ml 二氧化硫标准溶液, 分别置于 250ml 碘量瓶中, 加入 50ml 新煮沸但已冷却的水, 20.00ml 碘使用液及 1ml 冰乙酸, 盖塞, 摇匀。于暗处放置 5min 后, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液至浅黄色, 加入 2ml 淀粉溶液, 继续滴定至溶液蓝色刚好褪去为终点。记录滴定硫代硫酸钠标准溶液的体积 V 。

另取三份 Na_2EDTA 溶液 20.00ml, 用同法进行空白试验。记录滴定硫代硫酸钠标准溶液的体积 V_0 。

平行样滴定所耗硫代硫酸钠体积之差不应大于 0.04ml, 取其平均值。二氧化硫标准溶液的浓度按下式计算:

$$C = \frac{(V_0 - V) \times C(Na_2S_2O_3) \times 32.02}{20.00} \times 1000$$

式中: C ——二氧化硫标准溶液的浓度, $\mu\text{g/ml}$;

V_0 ——空白滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

V ——二氧化硫标准溶液滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

$C(Na_2S_2O_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

32.02——二氧化硫 ($1/2SO_2$) 的摩尔质量。

其中亚硫酸钠溶液标定出准确浓度之后, 立即用吸收液稀释为每毫升含 10.00 μg 二氧化硫的标准溶液。此溶液可使用 6 个月。

(15) 0.025% 盐酸副玫瑰苯胺 (PRA) 使用溶液: 称取 0.125g 盐酸副玫瑰苯胺 (Pararosaniline Hydrochloride, PRA), 溶解于 1.0mol/L 盐酸溶液 50ml, 移入 500ml 容量瓶, 加入 85% 磷酸 250ml, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 24h 后使用。室温下可保存 9 个月。

B.4 采样

串联两个内装 50ml 吸收液的多孔筛板吸收瓶, 以 0.5L/min 流量, 采样 5~15L。

(1) 采样系统

采样系统由采样管、连接导管、吸收瓶、流量计量箱和抽气泵等部分组成，见图 B.1。当流量计量箱放在抽气泵出口时，抽气泵应严密不漏气。

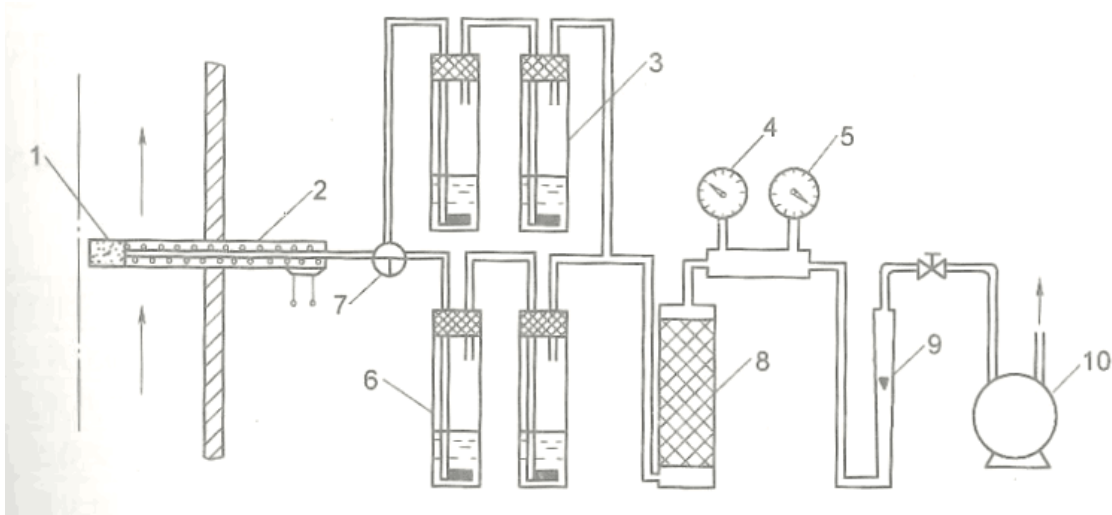


图 B.1 烟气采样系统

1-烟道；2-加热采样管；3-旁路吸收瓶；4-温度计；5-真空压力计；
6-吸收瓶；7-三通阀；8-干燥器；9-流量计；10-抽气泵

(2) 采样装置

1) 采样管

采样管常用样式见图 B.2。入口处滤尘管可防止烟尘进入试样干扰测定。滤料一般选用金刚砂、无碱玻璃棉或硅酸铝纤维。为保证采气流量、机械强度和便于清洗，采样管内径应大于 6mm，长度应能插到所需的采样点处，一般不小于 800mm；为了防止采集的气体中的水分在采集管内冷凝，避免待测污染物溶于水中产生误差，需将采样管加热，加热温度范围为 120℃~160℃。使用电加热时，为安全起见，宜采用低压电源，并有良好的绝缘性能。

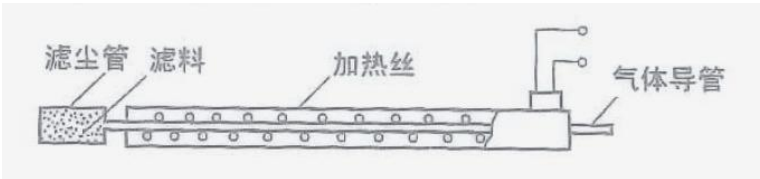


图 B.2 采样管样式

2) 连接管

连接管适用材质为硅橡胶；为了避免采样气体中水分在连接管中冷凝，从采样管到吸收瓶或从采样管到除湿器之间要进行保温，保温材料可用伴热带，连接管线较长时要进行加热。连接管内径应大于 6mm，管长应尽可能短。

3) 吸收瓶

选用多孔筛板吸收瓶，鼓泡要均匀，在流量为 0.5L/min 时，其阻力应在 5kPa±0.7kPa。

4) 流量计量装置

用于控制和计量采样流量，主要部件应包括：

①干燥器：为了保护流量计和抽气泵，并使气体干燥。干燥器容积应不少于 200ml，干燥剂可用变色硅胶或其他相应的干燥剂。

②温度计：测量通过转子流量计或累计流量计的气体温度，可用水银温度计或其他形式温度计，其精确度应不低于 2.5%，温度测量范围上限应不大于 60℃，最小分度值应不大于 2℃。

③真空压力表：测量通过转子流量计或累积流量计气体压力，其精确度应不低于 4%。

④转子流量计：控制和计量采气流量，当用多孔筛板吸收瓶时，流量范围为 0~1.5L/min，当用其他型式吸收瓶时，流量计流量范围要与吸收瓶最佳采样流量相匹配，精确度应不低于 2.5%。

⑤累积流量计：用以计量总的采气体积，精确度应不低于 2.5%。

⑥流量调节装置：用针形阀或其他相应阀门调节采样流量，流量波动应保持在±10%以内。

5) 抽气泵

采样动力，可用隔膜泵或旋片式抽气泵，抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。当流量计量装置挡在抽气泵出口段时，抽气泵应不漏气。

(3) 采样步骤

1) 采样管的准备与安装

①清洗采样管，使用前清洗采样管内部，干燥后再用。

②更换滤料，当充填无碱玻璃面或其他滤料时，充填长度为 20~40mm。

③采样管插入烟道近中心位置，进口与排气流动方向成直角。

④采样管固定在采样孔上，应不漏气

⑤在不采样时，采样控要用管堵或法兰封闭。

2) 吸收瓶与采样管、流量计量箱的连接

①吸收瓶、吸收液与吸收瓶贮存，按实验室化学分析操作要求进行准备，并用记号笔记上顺序号。

②按图 B.1 所示用连接管将采样管、流量计量箱和抽气泵连接，连接管尽可能短。

③采样管与吸收瓶和流量计量箱连接，应使用球形接头或锥形接头连接。

④准备一定量的吸收瓶，各装入规定量的吸收液，其中两个作为旁路吸收瓶使用。

⑤为防止吸收瓶磨口处漏气，可以用硅密封胶涂抹。

⑥吸收瓶和旁路吸收瓶在入口处用玻璃三通阀连接。

⑦吸收瓶应尽量靠近采样管出口处，当吸收液温度较高而对吸收效率有影响时，应将吸收瓶放入冷水槽内冷却。

⑧采样管出口至吸收瓶之间连接管要用保温材料保温，当管线长时，须采取加热保温措施。

3) 漏气试验

①将各部位按图 B.1 连接。

②关上采样管出口三通阀，打开抽气泵抽气，使真空压力表负压上升到 13kPa，关闭抽气泵一侧阀

门,如压力计压力在 1min 内下降不超过 0.15kPa,则视为系统不漏气。

③如发现漏气,要重新检查、安装,再次检漏,确认系统不漏气后方可采样。

4) 采样操作

①预热采样管。打开采样管加热电源,将采样管加热到所需温度。

②置换吸收瓶前采样管路内的空气。正式采样前令排气通过旁路吸收瓶,采样 5min,将吸收瓶前管路内的空气置换干净。

③采样。接通采样管路,调节采样流量至所需流量,采样期间应保持流量恒定,波动应不大于±10%。

④采样时间。视待测污染物浓度而定,但每个样品采样时间一般不少于 10min。

⑤采样结束。切断采样流量至所需流量,防止烟道负压将吸收液与空气抽入采样管。

⑥样品贮存。采集的样品应放在不与被测物产生化学反应的玻璃或者其他容器内,容器要密封并注明样品号。

5) 采样时应详细记录采样时工况条件、环境条件和样品采集数据。

6) 采样后应再次进行漏气检查,如发现漏气,应重新取样。

7) 在样品贮存过程中,如污染物随时间衰减时,应在现场随时进行分析。

(4) 采样体积的计算

1) 使用转子流量计时的体积计算

①当转子流量计前装有干燥器时,标准状态下干采气体积按下式计算:

$$V_{nd}=0.27Q_r'\sqrt{\frac{B_a+P_r}{M_{sd}(273+t_r)}}\cdot t$$

式中:

V_{nd} ——标准状态下采气体积, L;

Q_r' ——采样流量, L/min;

B_a ——大气压力, Pa;

M_{sd} ——干排气气体分子量, kg/kmol;

P_r ——转子流量计前气体压力, Pa;

t_r ——转子流量计前气体温度, °C;

t ——采样时间, min。

②当被测气体的干气体分子量近似于空气时,标准状态下干气体体积按下式计算:

$$V_{nd}=0.05Q_r'\sqrt{\frac{B_a+P_r}{273+t_r}}\cdot t$$

2) 使用干式累计流量计时的体积计算

使用干式累计流量计时,流量计前装有干燥器,标准状态下干采气体体积按下式计算:

$$V_{nd}=K(V_2-V_1)\frac{273}{273+t_d}\cdot\frac{B_a+P_d}{101325}$$

式中：

- $V_1、V_2$ ——采样前后累计流量计的度数，L；
- t_d ——流量计前气体温度，℃；
- P_d ——流量计前气体压力，Pa；
- K ——流量计的修正系数。

3) 使用湿式累计流量计时的体积计算

使用湿式累计流量计，流量计前装有干燥器，标准状态下干采气体积按下式计算：

$$V_{nd}=K(V_2-V_1)\frac{273}{273+t_w}\cdot\frac{B_a+P_w-P_{wv}}{101325}$$

式中：

- t_w ——流量计前气体温度，℃；
- P_w ——流量计前气体压力，Pa；
- P_{wv} ——温度为 t_w 时饱和水蒸气的压力，Pa。

B.5 步骤

(1) 标准曲线的绘制

取 12 支 25ml 具塞比色管，分 A、B 两组，每组各六支，对应编号。A 组按表 B.1 配置标准系列。

表 B.1 亚硫酸钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
10.00μg/ml 标准溶液 (ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00
吸收液 (ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	7.00	5.00
二氧化硫含量 (μg)	0	5.0	10.0	20.0	30.0	50.0

B 组各管加入 0.025% 盐酸副玫瑰苯胺使用溶液 4.00ml。A 组各管分别加入 0.60% 氨磺酸钠溶液 1.00ml 和 1.50mol/L 氢氧化钠溶液 1.00ml，混匀。再逐管倒入对应的盛有 PRA 溶液的 B 管中，用水稀释至 25ml 标线，立即混匀放入恒温水浴中显色。显色温度与室温之差应不超过 3℃。可根据不同季节室温选择显色温度和时间，见表 B.2。

B.2 二氧化硫显色温度与时间对照表

显色温度 (℃)	10	15	20	25	30
显色时间 (min)	40	25	20	15	5
稳定时间 (min)	35	25	20	15	10
试剂空白吸光度 (A_0)	0.030	0.035	0.040	0.050	0.060

于波长 580nm 处，用 0.5 或 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对二氧化硫含量 (μg)，绘制标准曲线。

(2) 样品测定

用吸收瓶采样后，将第二吸收瓶中样品溶液倒入第一吸收瓶，用少量吸收液洗涤第二吸收瓶，洗涤液并入第一吸收瓶中，加吸收液至 125ml 标线，摇匀，即为样品溶液。

吸取适量样品溶液（根据废气中二氧化硫浓度高低而定），置于 25ml 具塞比色管中，加吸收液至 10.00ml，加 0.60% 氨磺酸钠溶液 1.00ml，混匀。放置 10min 以除去氮氧化物的干扰，以下步骤同标准曲线的绘制。

B. 6 计算

$$\text{二氧化硫 (SO}_2\text{, mg/m}^3\text{)} = \frac{W}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}}$$

式中：W——测定时所取样品溶液中二氧化硫含量，μg；

V_{t} ——样品溶液总体积，ml；

V_{a} ——测定时所取样品溶液体积，ml；

V_{nd} ——标准状态下干气的采样体积，L。

B. 7 说明

①多孔筛板吸收瓶的阻力应为 $60.\text{kPa} \pm 0.6\text{kPa}$ ($45\text{mmHg} \pm 5\text{mmHg}$)。要求筛板 2/3 面积上发泡微细而且均匀，边缘无气泡逸出（若筛板与管壁连接处未封闭完全，边缘处会逸出大气泡）。

②采样时应注意检查采样系统的气密性、流量、恒温温度，及时更换干燥剂及限流孔前的过滤膜，用皂膜流量计校准流量，做好采样记录。

③显色温度、显色时间的选择及操作时间的掌握是本实验成败的关键。应根据实验室条件、不同季节的室温选择适宜的显色温度及时间。操作中严格控制各反应条件。当在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 显色时，不要超过颜色的稳定时间，以免测定结果偏低。

④显色反应需在酸性溶液中进行，应将含样品（或标准）溶液、吸收液的 A 组管溶液迅速倒入装有强酸性的 PRA 使用液的 B 组管中，使混合液在瞬间呈酸性，以利反应的进行，倒完控干片刻，以免影响测定的精密度。

⑤氢氧化钠固体试剂及溶液易吸收空气中二氧化硫，使试剂空白值升高，应密封保存。显色用各试剂溶液配制后最好分装成小瓶使用，操作中注意保护各溶液的纯净，防止“交叉污染”。

⑥废气中二氧化硫浓度高，不一定要求很低的试剂空白值，可以使用未经提纯的 PRA 配置溶液。

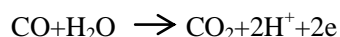
附录 C

（规范性附录）

固定污染源排气中一氧化碳的测定 定电位电解法

C.1 原理

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成。传感器的三个电极分别称为敏感电极(sensing electrode)、参比电极(reference electrode)和对电极(counter electrode)，简称 S、R、C。传感器的工作过程为：被测气体由进气孔通过渗透膜扩散到敏感电极表面，在敏感电极、电解液、对电极之间进行氧化反应，参比电极在传感器中不暴露在被分析气体之中，用来为电解液中的工作电极提供恒定的电化学电位。被测气体通过渗透膜进入电解槽，传感器电解液中扩散吸收的一氧化碳发生以下氧化反应：



与此同时产生对应的极限扩散电流 i ，在一定范围内其大小与一氧化碳浓度成正比，即：

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C$$

式中：Z—电子转移数；

F—法拉第常数；

S—气体扩散面积；

D—扩散常数；

δ —扩散层厚度

C—一氧化碳浓度

在一定工作条件下，Z、F、S、D 和 δ 均为常数。因此，电化学反应中流向工作电极的极限扩散电流 i 与被测的一氧化碳浓度 C 成正比。

被测气体中的尘和水分容易在渗透膜表面凝结，影响其透气性。在使用本方法时应应对被测气体中的尘和水分进行预处理。

本方法测定分辨下限：1.25mg/m³；

测定范围：1.25~5000mg/m³。

C.2 仪器

（1）定电位电解法一氧化碳测试仪。

仪器技术指标：

测量量程上限：1250mg/m³；2500mg/m³；5000mg/m³。

测量分辨下限：1.25mg/m³。

稳定度（3h）：零点漂移 ≤ ±0.2%F.S.；量程漂移 ≤ ±2%F.S.。

示值误差：≤ ±5%。

重复性：≤ ±2%。

响应时间：≤ 60s。

回复时间：≤ 60s。

负载误差：≤ 5%。

- (2) 采样管及样气预处理器。
- (3) 不同浓度一氧化碳标准气体或一氧化碳配气系统。

C.3 试剂

一氧化碳标准气体，浓度为仪器量程的 50% 左右。

C.4 采样

采样前应对仪器进行标定或校准。

(1) 仪器标定

- 1) 检查并清洁采样预处理器的烟尘过滤器、气水分离器及输气管路。
- 2) 按使用说明书连接采样预处理器与定电位电解法一氧化碳测试仪的气路和电路，确认无误后，按规定顺序接通电源。
- 3) 用一氧化碳标准气将气袋清洗三次，然后将标准气注入气袋备用。
- 4) 将流量计与一氧化碳测试仪连接（带有流量自动控制的仪器可不接流量计），在环境空气中启动仪器，调节流量计流量，使其达到仪器说明书规定流量，当仪器完成倒计时自检校准零点后，操作仪器进入标定状态。
- 5) 将装有标准器的气袋与流量计进口气连接，执行仪器测试操作。标定操作结束后，取下气袋，使仪器抽入空气，清洗传感器。当仪器显示值达到 20mg/m^3 以下时，关闭仪器。

(2) 仪器的校准

- 1) ~4) 与 (1) 仪器标定中 1) ~4) 中内容相同。
- 5) 将装有标准器的气袋与流量计进口气连接，执行仪器测试操作，同时开始用秒表计时。当仪器读数达到标准气浓度的 90% 时（即 t_{90} ），读取秒表时间。当仪器示值稳定后，读取并记录测试值，取下气袋，使仪器抽入空气，清洗传感器。计算示值误差和重复性误差。
- 6) 将阻力调节阀、U 型压力计与一氧化碳测试仪连接，U 型压力计的一端与大气相通。仪器开机进入测试功能后，调节阻力调节阀至 U 型压力计水柱压差为 10kPa 条件下，通入上述标准气，待仪器示值稳定后，读取并记录测试值，计算负载误差。当仪器显示值达到 20mg/m^3 以下时，关闭仪器。

C.5 步骤

- (1) 按使用说明书连接采样预处理器与定电位电解法一氧化碳测试仪的气路和电路，确认无误后，按规定顺序接通电源。
- (2) 在环境空气中开机自检校准零点，当仪器进入测试功能后，将采样枪放进采样孔并用棉布塞紧使之不漏气（有条件时应检测并调节仪器抽气流量，使其与标定流量一致）。
- (3) 当仪器测试显示浓度值变化趋于稳定后，记录（打印）测试数据。
- (4) 读数完毕将采样枪取出，置于环境空气中，清洗传感器至仪器读数在 20mg/m^3 以下时，将采样管放进采样孔进行第二次测试。
- (5) 重复 (2) ~ (4) 步骤，直至测试完毕。
- (6) 关闭仪器，切断电源。

C.6 计算

- (1) 示值误差：

$$\delta_i = \frac{\bar{C}_a - C_s}{C_s} \times 100\%$$

式中： $\overline{C_a}$ —测量标准气体浓度平均值；

C_s —标准气体浓度值；

i —第 i 浓度的标准气体。

(2) 重复性误差：

$$S_a = \frac{1}{\overline{C_a}} \times \left[\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \overline{C_a})^2}{(n-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \times 100\%$$

式中： C_i —第 i 次测量标准气体浓度值；

n —重复测量次。

(3) 负载误差：

$$L_e = \frac{\overline{C_1} - \overline{C_n}}{\overline{C_n}} \times 100\%$$

式中： $\overline{C_1}$ —施加阻力时测量标准气体浓度平均值；

$\overline{C_n}$ —空载时测量标准气体浓度平均值。

(4) 仪器对一氧化碳测试的结果，应以质量浓度表示。如果仪器显示一氧化碳值以 ppm 表示浓度时，应按下列换算为标准状态下的质量浓度：

$$\text{一氧化碳 (CO, mg/m}^3\text{)} = 1.25C$$

式中： C —仪器指示值，ppm；

1.25—换算系数。

C.7 说明

(1) 在校准过程中，若 t_{90} 大于 60s 时，应检查仪器气路是否漏气或传感器灵敏度是否降低，若传感器灵敏度降低，应考虑更换仪器传感器。

(2) 在测试过程中，仪器应该一次开机直至测试完毕，中途不能关机重新启动，以免仪器零点变化，影响测试准确性。

(3) 在测试过程中，仪器采样流量应与标定校准流量一致，采样流量的变化将影响测试准确性。

(4) 对烟道一氧化碳的测试，应选择抗负压能力大于烟道负压的仪器，否则会使仪器采样流量减小，测试浓度值将低于烟道一氧化碳实际浓度值。

(5) 进入传感器的烟气温度不得大于 40℃。