

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 46—1999

定电位电解法二氧化硫 测定仪技术条件

Technical conditions of detector of sulphur dioxide concentration
for constant potential electrolysis method

1999-08-18 批准

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

本标准为满足测定烟道、烟囱及排气筒等固定污染源排气中二氧化硫浓度的便携式定电位电解法二氧化硫测定仪（以下简称仪器）的研制、生产及认定而制定。标准中规定了仪器的技术要求，检测项目及试验方法，在起草过程中参考了国内、国外部分厂家生产仪器的技术指标及企业标准。

凡研制、生产、在用的仪器需满足本标准。

国家环境保护总局标准

定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件

Technical conditions of detector of sulphur dioxide
concentration for constant potential electrolysis method

HJ/T 46—1999

1 范围

本标准规定了仪器的技术要求、检测项目、试验方法。
本标准适用于测量固定源排气中二氧化硫浓度的仪器。

2 引用标准

下列标准所含条文，在本标准中引用即构成本标准的条文，与本标准同效。

GB 6593—86 电子测量仪器质量检验规则

GB 6587.7—86 电子测量仪器基本安全要求

JJG 816—93 二氧化硫气体报警器检定规程

ZBY 120—83 工业自动化仪表工作条件 温度、湿度和大气压力

ZBY 247—84 工业自动化仪表 术语

当上述标准被修订时，应使用其最新版本。

3 仪器组成

仪器由采样管、导气管、除湿装置、流量控制装置、抽气泵、二氧化硫传感器等部分组成。

4 技术要求

4.1 基本要求

4.1.1 仪器应符合本标准的要求，并按规定程序批准的图样及技术条件制造。

4.1.2 外观

4.1.2.1 仪器应有制造计量器具 CMC 标志和产品铭牌，铭牌上应有仪器名称、型号、生产单位、出厂编号、制造日期。

4.1.2.2 仪器外观应完好无损，各调节器应转动灵活，操作键、钮定位正确，各零部件连接可靠，不应有锈蚀及损伤，仪器通电稳定后，数字显示完整清晰。

4.1.3 采样管

4.1.3.1 采样管可制造成以下两种型式，见图 1。

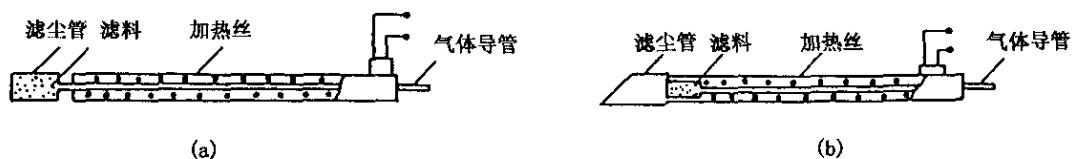


图 1 加热式烟气采样管

4.1.3.1.1 a型采样管：适用于不含水雾的气态污染物的采样。

4.1.3.1.2 b型采样管：在气体入口处装有斜切口的套管，同时装滤料的滤尘管也进行加热，套管的作用是防止排气中水滴进入采样管内，滤尘管加热是防止近饱和状态的排气将滤料浸湿，影响采样。

4.1.3.2 采样管的材料应选用耐高温、耐腐蚀和不吸附二氧化硫的材料。

4.1.3.3 采样管前端要有便于更换滤料或清洗的颗粒物过滤装置，以防烟尘沾污热电偶（阻）、采样管和导气管。

4.1.3.4 采样管应设有加热、保温装置，整体温度控制在120~160℃范围内，加热电源电压一般应取36V安全电压，若用高电压做加热电源，则应设有漏电保护装置，防止人身触电。

4.1.3.5 采样管中的气体导管内径应不小于6 mm，长度一般不宜短于800 mm。

4.1.4 导气管

4.1.4.1 除湿装置离采样管出口较远的仪器，应采用加热式导气管连接采样管出口与除湿装置。加热式导气管的内管应选用耐热、耐腐蚀和不吸附二氧化硫的材料，管的内径应不小于6 mm，管外包裹绝缘保温材料，外管用绝缘性、柔软性好的材料。导气管整体应设有加热、保温装置，整体温度控制在120℃以上，长度一般不宜短于200 mm。

4.1.4.2 除湿装置紧靠采样管出口的仪器，直接用不吸附二氧化硫的软管连接采样管出口与除湿装置。管的内径应不小于6 mm，长度应不超过100 mm。

4.1.5 除湿装置

除湿装置应选用不吸附二氧化硫的材料制作，应便于更换不吸附二氧化硫的除湿剂或具有快速冷凝分离水汽的功能或具有渗透干燥功能，经除湿后进入传感器气体温度应不大于40℃，装置应便于拆装及排放冷凝水。

4.1.6 过滤器

为防止颗粒物污染二氧化硫传感器，在排气进入传感器之前必须经再过滤，过滤材料应不吸附二氧化硫。

4.1.7 流量控制装置

4.1.7.1 仪器采用转子流量计控制流量时，转子流量计的量程范围0~1.5 L/min，精确度应不低于2.5%；要求流量调节阀操作灵活，对流量控制均匀，流量波动保持在±10%以内。

4.1.7.2 仪器采用恒流装置控制流量时，要求对流量控制均匀，流量波动保持在±10%以内。

4.1.8 抽气泵

抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力并保证足够的抽气量。当采样系统负载阻力为10kPa时，通过流量控制装置调节流量应能达到用标准气体校准仪器时的流量或抽气流量变化引起二氧化硫测定值下降应不超过5%。

4.1.9 电源

仪器除采样管、导气管加热电源外应采用充电器（220 V±10%，50 Hz）充电，蓄电池供电或干电池等直流供电的方式。

4.2 性能要求

4.2.1 测量范围和显示浓度

测量范围应不低于0~2000 mol/mol，应能显示质量浓度 mg/m³。

4.2.2 传感器寿命

传感器寿命应不低于2年。

4.2.3 示值误差

在0%~20%满量程范围内应不超过±3%，在>20%~60%满量程范围内应不超过±4%，在>60%~100%满量程范围内应不超过±5%。

4.2.4 重复性

在相同的测量条件下，对同一被测标准气体进行连续 6 次测量，其重复性应不超过 2%。

4.2.5 响应时间

达到稳定值 90% 时所需要的时间应不大于 60 s。

4.2.6 回复时间

回复到原稳定值 10% 所需要的时间应不大于 60 s。

4.2.7 稳定度

4.2.7.1 零点漂移

仪器零点漂移在 3 h 内应不超过满量程的 $\pm 0.5\%$ 。

4.2.7.2 量程漂移

仪器连续测定 3 h，其量程漂移应不超过满量程的 $\pm 2\%$ 。

4.3 气密性

仪器的整个气路应有良好的气密性。对抽气泵前气路的气密性要求是按 5.3.6.1 条的方法检测，当系统负压为 6.7 kPa 时，在 30 s 内负压下降不超过 0.2 kPa。对抽气泵后气路的气密性要求是按 5.3.6.2 条的方法检测，当对泵后气路施加 2 kPa 正压时，1 min 内压力不变。

4.4 负载误差

采样系统负载阻力为 10 kPa 时，测定值下降应不超过 5%。

4.5 除湿后损失

排气经除湿装置除湿后二氧化硫损失应不超过 5%。

4.6 安全要求

在 10~35°C，相对湿度 $\leq 85\%$ 条件下，仪器电源引入线与机壳及采样管外壳之间的绝缘电阻应不小于 20 M Ω 。

4.7 工作环境

仪器在以下环境中应能正常工作。

- a. 工作温度：5~40°C。
- b. 相对湿度： $\leq 85\%$ 。
- c. 大气压力：86~106 kPa。

5 认定检测项目的试验方法

5.1 检测条件

5.1.1 检测时环境要求

- a. 环境温度：15~30°C。
- b. 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

5.1.2 供电电压

AC 220 V $\pm 10\%$ ，频率 50 Hz。

5.2 检测用设备和材料

5.2.1 二氧化硫标准气体

二氧化硫标准气体用合金铝瓶标准气体，其不确定度不超过 $\pm 2.0\%$ 。检定用的标准气体必须采用国家标准样品。

5.2.2 零点校准气：氮气（99.99%）或纯净干空气。

5.2.3 皂膜流量计：精确度应不低于 1%。

5.2.4 秒表：最小分度值应不大于 0.2 s。

5.2.5 精密温度计：0~50°C，最小分度值应不大于 0.1°C。

5.2.6 热电偶或热电阻温度计：-50~400°C，示值偏差应不大于 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

- 5.2.7 电压表：精确度应不低于 1.5%。
- 5.2.8 气压表：80~106.5 kPa，最小分度值应不大于 0.1 kPa。
- 5.2.9 通风式干湿表：测量范围 10%~100%，温度读数最小分度值应不大于 0.2℃。
- 5.2.10 兆欧表：电压 500 V，0~500 MΩ。
- 5.2.11 气路及接头材料：聚乙烯、聚四氟乙烯等对二氧化硫气体不吸附不反应的材料。
- 5.2.12 U 型压力计：最小分度值应不大于 10 Pa。
- 5.2.13 湿气发生装置：取 5 只容积为 3000 ml 的三角玻璃瓶，分别装入 100 ml 水温为 60℃ 左右的蒸馏水。瓶口塞入耐热胶塞，胶塞上开有两个通孔，分别插入内径不小于 6 mm 的玻璃管，一支玻璃管的一端插入水中，另一支玻璃管的一端插入胶塞的深度约等于孔深。用耐热橡皮管将三角瓶的短玻璃管与另一只三角瓶的长玻璃管连接起来，串联好 5 只三角瓶后，再将最后一只三角瓶胶塞上的短玻璃管与一根长耐热橡皮管相连。
- 5.3 检测
- 5.3.1 外观
用目视和手动检查。
- 5.3.2 采样管
- 5.3.2.1 外观、结构用目视和手动检查。
- 5.3.2.2 加热保温装置
将采样管加热到 4.1.3.4 条中规定的控制温度，用热电偶（阻）温度计，测量采样管前端过滤器后 15~20 cm 处，加热段中部，采样管出口前 15~20 cm 处温度。用电压表测量加热电源电压。
- 5.3.3 导气管
- 5.3.3.1 外观、结构用目视和手动检查。
- 5.3.3.2 加热保温装置的温度检定与采样管相同。
- 5.3.4 除湿装置
用目视和手动检查。
- 5.3.5 过滤器
用目视检查。
- 5.3.6 气密性
- 5.3.6.1 泵前气路气密性检测：将连有缓冲瓶的 U 型压力计连接在仪器采样管和主机之间，U 型压力计的一端与大气相通，堵严采样管进气口，启动抽气泵，至系统负压指示为 6.7 kPa，关闭抽气泵进气口，观察 30 s 内负压指示下降值。
- 5.3.6.2 泵后气路气密性检测：在泵出口接一个三通管，一端接 U 型压力计，另一端接橡皮管，切断抽气泵的进口通路，由三通的橡皮管端压入空气使 U 型压力计水柱压差上升到 2 kPa，堵住橡皮管进口，记录 1 min 内 U 型压力计中液面差的变化。
- 5.3.7 校准
- 5.3.7.1 仪器开机稳定后，通入零点校准气调整仪器的零点，使指示值为零。
- 5.3.7.2 对仪器进行校准，以量程上限 50%~60% 浓度标准气体作为校准气体，通入校准气，使仪器示值与标准气体浓度值一致，连续重复测定 3 次。
- 5.3.8 示值误差
仪器经校准后，分别通入量程上限的 10%~20%，50%~60%，80%~90% 三种浓度标准气体，待示值稳定后记录仪器示值，每种浓度连续重复测定 3 次，取平均值。按式（1）计算示值误差 δ_i 。

$$\delta_i = \frac{\bar{c}_a - c_s}{c_s} \times 100\%$$

式中： \bar{c}_a ——测量标准气体浓度平均值；

c_a ——标准气体浓度值；
 i ——第 i 种浓度的标准气体。

5.3.9 重复性

重复性用相对标准偏差 S_a 表示。

当仪器稳定后调零，通入浓度为量程上限 50%~60% 的标准气体，待读数指示稳定后，读取数值，然后回零，上述步骤重复 6 次。按式 (2) 计算重复性 S_a 。

$$S_a = \frac{1}{\bar{c}_a} \times \left[\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c}_a)^2}{n-1} \right]^{1/2} \times 100\% \quad (2)$$

式中： c_i ——第 i 次测量标准气体浓度值；
 n ——重复测量次数。

5.3.10 响应时间

仪器稳定后调零，通入浓度为量程上限 80%~90% 的标准气体。同时用秒表测定从瞬时变化至指示值达到稳定值 90% 的时间，连续重复测定 3 次，取平均值作为响应时间。

5.3.11 回复时间

仪器稳定后调零，通入浓度为量程上限 80%~90% 的标准气体。当示值达到稳定后，停止进样，再通入零点校准气，同时用秒表测定下降到稳定值 10% 的时间，连续重复测定 3 次，取平均值作为回复时间。

5.3.12 稳定度

仪器稳定后调零，通入零点校准气，记录读数为 Z_0 ，然后通入浓度为量程上限 80%~90% 的标准气体，稳定后读取示值 I_0 ，接着仪器继续通入零点校准气，每隔 1 h 读取零点示值 Z_i ，再向仪器通入同一浓度的标准气体，稳定后读取示值 I_i ，共做 3 h。按式 (3) 和式 (4) 计算量程 S_0 和 S_i 。

$$S_0 = I_0 - Z_0 \quad (3)$$

$$S_i = I_i - Z_i \quad (4)$$

式中： Z_0 ——零位读数初始值；
 Z_i ——第 i 次零位读数值；
 I_0 ——通入标准气体初始测量浓度值；
 I_i ——第 i 次通入标准气体测量浓度值；
 S_0 ——量程测量初始浓度值；
 S_i ——第 i 次量程测量浓度值。

按式 (5) 计算零点漂移偏差 ΔZ ，取其中最大 ΔZ_{\max} 值，并按式 (6) 计算仪器零点漂移 Z_d 。

$$\Delta Z = Z_i - Z_0 \quad (5)$$

$$Z_d = \Delta Z_{\max} / R \times 100\% \quad (6)$$

式中： R ——量程上限。

按式 (7) 计算量程漂移偏差 ΔS ，取其中最大 ΔS_{\max} 值，并按式 (8) 计算仪器的量程漂移 S_d 。

$$\Delta S = S_i - S_0 \quad (7)$$

$$S_d = \Delta S_{\max} / R \times 100\% \quad (8)$$

5.3.13 负载误差

按阻力调节装置、连有缓冲瓶的 U 型压力计、仪器的顺序连接，U 型压力计的一端与大气相通，确保气路连接不漏气。仪器开机稳定后，在不施加阻力和调节阻力调节装置至 U 型压力计水柱压差为 10 kPa 条件下，分别通入量程上限 50%~60% 浓度的标准气体，待读数指示稳定后，读取数值，连续重复测定 3 次，取平均值。按式 (9) 计算负载误差 L_e 。

$$L_e = \frac{\bar{c}_1 - \bar{c}_n}{\bar{c}_n} \times 100\% \quad (9)$$

式中： \bar{c}_1 ——施加阻力时测量标准气体浓度平均值；

\bar{c}_n ——空载时测量标准气体浓度平均值。

5.3.14 除湿后损失

5.3.14.1 除湿前的测定

连接好测量系统，待仪器工作稳定后，通入量程上限5%~20%浓度的标准气体。从仪器读数开始变化时起记时，到达响应时间后读数，连续重复测定3次，取平均值作为除湿前的测量值。

5.3.14.2 除湿后的测定

- 将湿气发生装置放入烘箱内，把耐热橡皮管引出烘箱。
- 烘箱升温至60℃，并保持恒温。待湿气发生装置在60℃条件下加热30 min后，开始进行测定。
- 仪器开机，将采样管的进气口与橡皮管相连。采气5 min，停止抽气，断开橡皮管与采样管的连接。
- 立即通入同一浓度的标准气体，从仪器读数开始变化时起记时，到达响应时间后读数。
- 连续重复步骤c、d测定3次，取平均值作为除湿后的测量值。
- 按式(10)计算除湿后的损失 E_e 。

$$E_e = \frac{\bar{c}_{af} - \bar{c}_{be}}{\bar{c}_{be}} \times 100\% \quad (10)$$

式中： \bar{c}_{be} ——除湿前测量标准气体浓度平均值；

\bar{c}_{af} ——除湿后测量标准气体浓度平均值。

5.3.15 绝缘电阻

在符合检测要求的环境条件下，仪器不通电，用500 V (DC) 兆欧表的一端接至电源插头的相、中联线上；另一端接到仪器机壳的接地端上，加上500 V 直流电压，打开电源开关，持续5 s后，测量绝缘电阻。用相同的方法将兆欧表的另一端接到采样管外壳上，测量绝缘电阻。

6 认定检测项目

认定检测项目列表1。

表1 认证检测项目

| 项 目 | | 指 标 | 试 验 方 法 |
|---------------------|-----------------|---|----------|
| 外观、采样管、导气管、除湿装置、过滤器 | | 合格 | 见5.3.1~5 |
| 加热、保温装置 | 采样管 | 120~160℃ | 见5.3.2.2 |
| | 导气管 | 120℃以上 | 见5.3.3.2 |
| 气密性 | | 负压6.7 kPa, 30 s内下降 ≤0.2 kPa; 正压2 kPa, 1 min内 压力不变 | 见5.3.6 |
| 示值误差 % | 0~20%满量程范围内 | ≤±3% | 见5.3.8 |
| | >20%~60%满量程范围内 | ≤±4% | |
| | >60%~100%满量程范围内 | ≤±5% | |
| 重复性,% | | ≤2% | 见5.3.9 |

续表

| 项 目 | | 指 标 | 试 验 方 法 |
|------------------|-------------|------------------|----------|
| 响应时间, s | | ≤ 60 | 见 5.3.10 |
| 回复时间, s | | ≤ 60 | 见 5.3.11 |
| 稳定度 (3h) | 零点漂移 (%满量程) | $\leq \pm 0.5\%$ | 见 5.3.12 |
| | 量程漂移 (%满量程) | $\leq \pm 2\%$ | 见 5.3.12 |
| 负载误差, % | | $\leq 5\%$ | 见 5.3.13 |
| 除湿后损失, % | | $\leq 5\%$ | 见 5.3.14 |
| 绝缘电阻, M Ω | | ≥ 20 | 见 5.3.15 |

附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准主要起草人: 易江。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。