

中国磷复肥工业协会标准

T/CPFIA 0001—2020

复合肥料高塔造粒工艺 尾气检测技术规范

The standard of tower prilling emission determination for compound fertilizer

2020-12-28 发布

2021-05-01 实施

中国磷复肥工业协会发布

目 录

前 言	2
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 污染物的分类	3
5 监测	4
6 质量保证和质量控制	15

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本文件由中国磷复肥工业协会提出。

本文件由中国磷复肥工业协会归口。

本文件起草单位：史丹利农业集团股份有限公司、上海化工研究院有限公司、贵州芭田生态工程有限公司、新洋丰农业科技股份有限公司、成都云图控股股份有限公司、河北冀衡赛瑞化工有限公司。

本文件起草人：徐勤政、陈明良、赵国军、叶坤国、黄亦、李庆青。

本文件为首次发布。

复合肥料高塔造粒工艺尾气检测技术规范

1 范围

本文件规定了复合肥料高塔造粒工艺尾气检测的术语和定义、污染物的分类、监测方法。

本文件适用于高塔造粒工艺中高塔主体尾气排放污染物的检测。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16157-1996	固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法
GBZ/T 192.1-2007	工作场所空气中粉尘测定 第1部分：总粉尘浓度
JJG 1036-2008	电子天平检定规程
HJ/T 48-1999	烟尘采样器技术条件
HJ/T 397-2007	固定源废气监测技术规范
HJ 479-2009	环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法
HJ 533-2009	环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法
HJ 693-2014	固定污染源废气 氮氧化物的测定 定电位电解法
HJ 836-2017	固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 有组织排放 **Organized discharge**

指污染物通过固定的排放口有规律的排放到大气中，是固定的排放方式和排放源。

3.2 尿基高塔复合肥 **Urea-based Tower process compound fertilizer**

指在熔融尿素中添加磷、钾等肥料，经高塔喷淋造粒而成的一种肥料。

3.3 硝基高塔复合肥 **Nitro-based Tower process compound fertilizer**

指在熔融硝态氮肥料中添加磷、钾等肥料，经高塔喷淋造粒而成的一种肥料。

3.4 高塔造粒 **Prilling Tower process**

指将加热后形成流动性良好的氮、磷、钾混合料浆，通过高塔造粒喷头进行喷洒，液滴遇到从塔底上升的冷空气冷却形成颗粒的生产工艺。

3.5 最高允许排放速率 Maximum allowable emission rate

指一定高度的排气筒任何 1 h 排放污染物的质量不得超过的限值。

4 污染物的分类

根据高塔复合肥工艺的不同，分为尿基复合肥污染物和硝基复合肥污染物。

4.1 尿基复合肥污染物

尿基复合肥污染物为造粒过程中产生的颗粒物、尿素熔融过程中产生的氨气。

4.2 硝基复合肥污染物

硝基复合肥污染物为造粒过程中产生的颗粒物、硝态氮肥料熔融过程中产生的氨气、氮氧化物。

5 监测

复合肥料高塔工艺尾气主要监测污染物的浓度及排放速率，具体监测方法如下：

5.1 布点

根据高塔（如图 1 所示）塔顶结构的不同，制定不同的取样方式。

5.1.1 塔顶矩形的排放口

塔顶尾气排放口为矩形，将排放口进行等分，取中间点进行检测，取样点位置在排放口下方，距离排放口 $1.0\text{ m} \pm 0.1\text{ m}$ 的位置（如图 2 所示）。

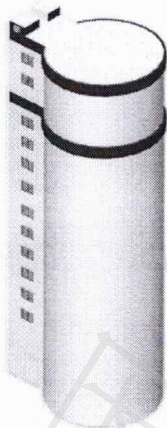


图 1 高塔结构图

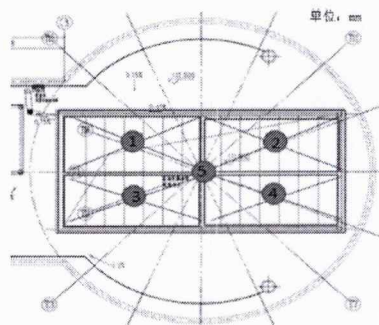


图 2 矩形排放口布点图

5.1.2 塔顶半环形的排放口

塔顶尾气排放口为半环形时（如图 3 所示），取样点位置为半环形内，距离操作台 $1.0\text{ m} \pm 0.1\text{ m}$ 的位置。

5.1.3 塔顶两半圆形的排放口

塔顶尾气排放口为两半圆形时（如图 4、图 5、图 6 所示），取样点位置为半圆形内，距离操作台 $1.0\text{ m} \pm 0.1\text{ m}$ 的位置。

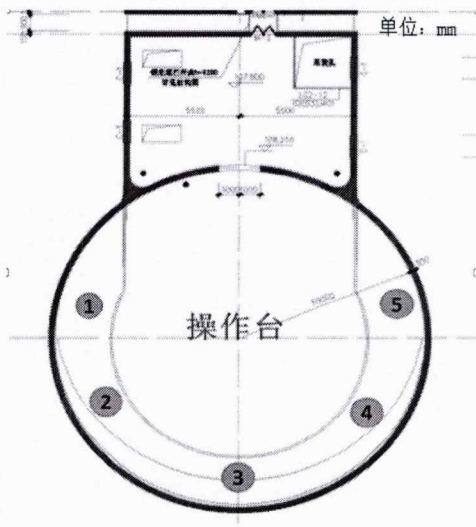


图 3 半环形排放口布点图

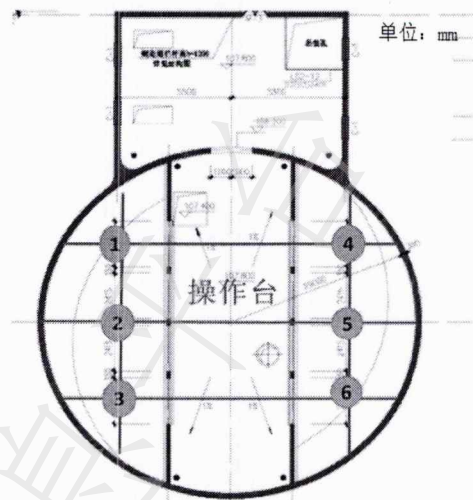


图 4 两半圆形排放口布点图

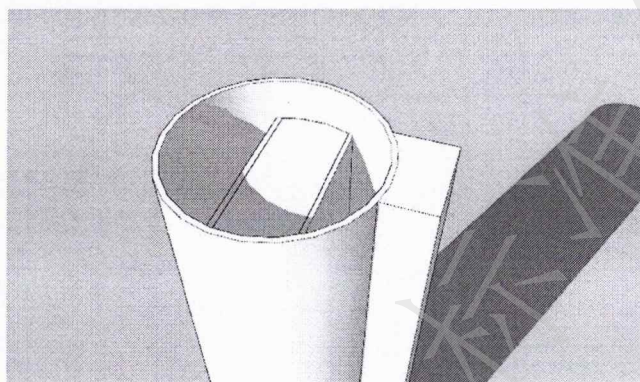


图 5 两半圆形排放口立体图

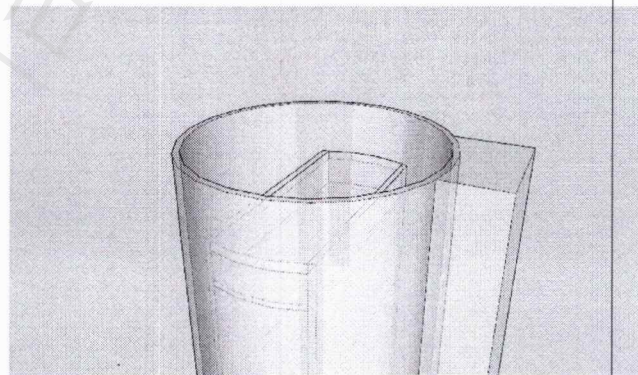


图 6 两半圆形排放口透视图

5.2 颗粒物浓度的测定

5.2.1 方法原理

本方法采用排气筒内过滤的方法，使用包含过滤介质的低浓度采样头，将颗粒物采样管由采样孔插入排气筒中，利用等速采样原理抽取一定量的含颗粒物的废气，根据采样头上所捕集到的颗粒物量和同时抽取的废气体积，计算出废气中颗粒物浓度。

5.2.2 试剂和材料

5.2.2.1 丙酮

干残留量 ≤ 10 mg/L, $\rho(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0.788\text{g/ml}$ 。

5.2.2.2 滤膜

滤膜直径为 (47 ± 0.25) mm，应满足如下要求：

- 1) 最大期望流速下，对于直径为 $0.3 \mu\text{m}$ 的标准粒子，滤膜的捕集效率应大于 99.5%；对于直径

为 $0.6\ \mu\text{m}$ 的标准粒子，滤膜的捕集效率应大于 99.9%。

2) 选择石英材质或聚四氟乙烯材质滤膜，滤膜材质不应吸收或与废气中的气态化合物发生化学反应。在最大的采样温度下应保持热稳定，并避免质量损失。

5.2.3 仪器和设备

5.2.3.1 废气水分含量的测定装置

5.2.3.1.1 冷凝法和重量法测定装置

冷凝法和重量法测定装置应分别符合 GB/T 16157 中冷凝法和重量法废气中水分含量测定装置的要求。

5.2.3.1.2 仪器法测定装置

仪器法测定装置通常由采样单元、湿度分析单元和数据处理与记录等单元构成，应具备湿度校准功能。

5.2.3.2 废气温度、压力、流速的测定装置

废气温度测定装置应符合 GB/T 16157 中废气温度测定装置的要求，废气压力、流速测定装置应符合 GB/T 16157 中废气压力、流速测定装置的要求。

5.2.3.3 废气颗粒物的采样装置

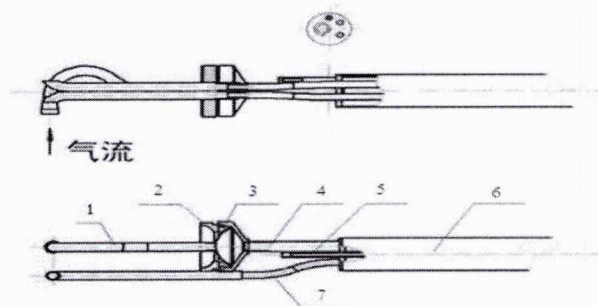
5.2.3.3.1 采样装置的构成

颗粒物采样装置由组合式采样管、冷却和干燥系统、抽气泵单元和气体计量系统以及连接管线组成。除组合式采样管中由低浓度采样头及采样头固定装置代替滤筒及滤筒采样管外，采样装置其余均应符合 HJ/T 48 中采样装置的要求。本文件列举了一种常见的颗粒物采样管和采样头结构。

5.2.3.3.2 采样管

采样管应由耐腐蚀、耐热材料制造。采样管应有足够的强度和长度，并有刻度标志，以便在合适的点位上采样。组合式采样管示例图见图 7。采样头由采样头固定装置上部装入使用采样头压盖旋紧固定，当烟温超过 260°C 时，应采用金属密封垫圈。为保证在湿度较高、烟温较低的情况下正常采样，应选择具备加热采样头固定装置功能的采样管；为避免静电对采样器的影响，采样器应配有接地线。

采样管部件孔径的任何变化均应平滑过渡，避免突变。



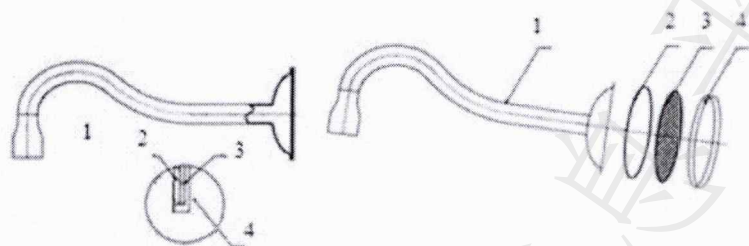
1-采样头；2-采样头压盖；3-密封垫圈；4-抽气管；5-测温元件；6-保护套管；7-S 型皮托管

图 7 组合式采样管示例图

5.2.3.3.3 采样头

采样头由前弯管（含采样嘴）、滤膜、不锈钢托网、密封铝圈组成。前弯管应由钛或不锈钢等高强度材质制成，采样嘴的弯管半径大于等于内径 1.5 倍。前弯管、滤膜及不锈钢托网通过密封铝圈装配在一起。采样头上应有唯一编号，以保证采样的记录。采样头的前弯管表面应平滑，连接点应尽可能少，内表面应方便清洁。每个采样头在运输和存储过程中应单独存储，避免污染。

采样头在装配好后，整体应密封良好。采样头结构图见图 8。



1-前弯管；2-滤膜（ $\phi 47$ ）；3-不锈钢托网（ $\phi 47$ ）；4-密封铝圈

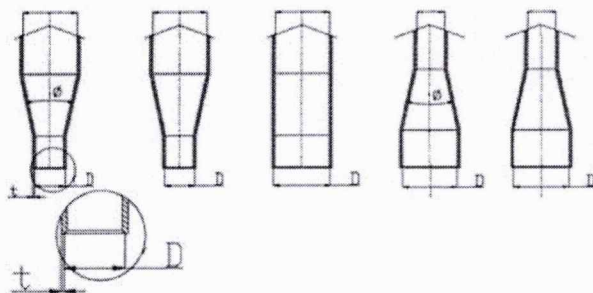
图 8 采样头结构图

5.2.3.3.4 采样嘴

采样嘴入口角度应不大于 45° ，采样嘴入口边缘厚度应不大于 0.2 mm，入口直径 D 应至少包括 4.0 mm、5.0 mm、6.0 mm、8.0 mm、10.0 mm、12.0 mm 几种，偏差应不大于 ± 0.1 mm。采样嘴要求见图 9。

采样嘴应满足以下要求：

- a) 采样嘴应选择耐腐蚀、耐高温、不易变形的材质；
- b) 采样嘴的设计应避免造成采样嘴附近气流的湍动；
- c) 采样嘴应有恒定的内径，采样嘴最小长度应为采样嘴内径，或至少为 10 mm（取两者较大的尺寸）；
- d) 距离采样嘴顶端 50 mm 以内，采样设备部件外径的任何变化均应以锥形平滑过渡；
- e) 采样嘴上游不得有任何零部件；
- f) 采样嘴下游或一侧允许有其它零部件，但应避免零部件对采样口的气流产生扰动；
- g) 采样嘴堵套宜采用聚四氟乙烯等无静电吸附、耐腐蚀、易清洗的材质。



注：采样嘴要求： $t \leq 0.2 \text{ mm}$ ， $\phi \leq 45^\circ$

图 9 采样嘴要求

5.2.3.4 分析称重设备

5.2.3.4.1 烘箱、马弗炉。精度： $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.3.4.2 恒温恒湿设备。应符合HJ 656中恒温恒湿设备的要求，温度控制（15~30） $^{\circ}\text{C}$ 任意一点，控温精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度应控制在（50 $\pm$ 5）%RH 范围内。

5.2.3.4.3 电子天平。分辨率为 0.01mg，天平量程应与被称重部件的质量相符，性能指标应符合JJG 1036 的要求。

5.2.3.4.4 温度计。测量范围（-30~50） $^{\circ}\text{C}$ ，精度： $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.3.4.5 湿度计。测量范围（10%~100%）RH，精度： $\pm 5\%$ RH。

5.2.4 样品

5.2.4.1 采样准备

5.2.4.1.1 采样前，应根据采样平面的基本情况和监测要求，确定现场的测量系列、采样时间和采样嘴直径。

5.2.4.1.2 根据需要采集的样品数量准备采样头。将称量好的采样头采样嘴用聚四氟乙烯材质堵套塞好后装入防静电密封袋或密封盒内，放入样品箱。

5.2.4.1.3 按照HJ/T 48中流量准确度的要求对颗粒物采样装置瞬时流量准确度、累计流量准确度进行校准。对于组合式采样管皮托管系数，应保证每半年校准一次，当皮托管外形发生明显变化时，应及时检查校准或更换。

5.2.4.1.4 准备监测所需采样仪器、安全设备及记录表格等。

5.2.4.2 样品采集

5.2.4.2.1 记录现场基本情况，并清理采样孔处的积灰。

5.2.4.2.2 将采样头装入组合式采样管，固定，记录采样头编号。

5.2.4.2.3 检查系统是否漏气，检漏应符合GB/T 16157中系统现场检漏的要求。

5.2.4.2.4 开始采样，采样步骤参照GB/T 16157中采样步骤的要求，或按照相应仪器操作方法使用微电脑平行自动采样。采样过程中采样嘴的吸气速度与测点处的气流速度应基本相等，相对误差小于 10%。当烟气中水分影响采样正常进行时，应开启采样管上采样头固定装置的加热功能。加热应保证采样顺利进行，温度不应超过110 $^{\circ}\text{C}$ 。采样数量参照GB/T 16157要求，采样数量为10~20个，原则上不超过20个。

5.2.4.2.5 结束采样后，取下采样头，用聚四氟乙烯材质堵套塞好采样嘴，将采样头放入防静电的盒或密封袋内，再放入样品箱。

5.2.4.2.6 采集全程序空白。采样过程中，采样嘴应背对废气气流方向，采样管在排气筒中放置时间和移动方式与实际采样相同。全程序空白应在每次测量系列过程中进行一次，并保证至少一天一次。为防止在采集全程序空白过程中空气或废气进入采样系统，必须断开采样管与采样器主机的连接，密封采样管末端接口。

5.2.4.3 样品保存

样品应妥善保存，避免污染。

5.2.5 分析步骤

5.2.5.1 废气水分、温度、压力、流速的测定步骤

冷凝法和重量法测定废气中水分的步骤应符合GB/T 16157中冷凝法和重量法测定废气中水分的规定，仪器法测定废气中水分的步骤可参照HJ 76中附录D。废气温度的测量应符合GB/T 16157中废气温度测定的规定，废气压力、流速的测定应符合GB/T 16157中废气压力、流速测定的规定。

5.2.5.2 废气颗粒物的测定步骤

5.2.5.2.1 采样前处理

采样前，在去离子水介质中用超声波清洗前弯管、密封铝圈和不锈钢托网，清洗5 min后再用去离子水冲洗干净，以去除各部件上可能吸附的颗粒物。

将上述部件放置在烘箱内烘干，烘干温度105-110℃，烘干至少1 h。

石英材质滤膜应烘焙1 h，烘焙温度为180℃或大于烟温20℃（取两者较高的温度）。

冷却后，将滤膜和不锈钢托网用密封铝圈同前弯管封装在一起，放入恒温恒湿设备平衡至少24 h。

5.2.5.2.2 采样前称重

选定已按5.2.5.1.1处理平衡后的采样头，在恒温恒湿设备内用天平称重，每个样品称量2次，每次称量间隔应大于1 h，2次称量结果间最大偏差应在0.20 mg以内。记录称量结果，以2次称量的平均值作为称量结果。当同一采样头2次称量中的质量差大于0.20 mg时，可将相应采样头再平衡至少24 h后称量；如果第二次平衡后称量的质量同上次称量的质量差仍大于0.20 mg，可将相应采样头再平衡至少24 h后称量；如果第三次平衡后称量的质量同上次称量的质量差仍大于0.20 mg，在确认平衡称量仪器和操作正确后，此样品作废。

5.2.5.2.3 采样后处理

将按5.2.4.3采样后的采样头运回实验室后，用蘸有丙酮的石英棉对采样头外表面进行擦拭清洗，清洗过程应在通风橱中进行。清洗后，在烘箱内烘烤采样头，烘烤温度为105-110℃，时间1 h。待采样头干燥冷却后放入恒温恒湿设备平衡至少24 h。应保证采样前后的恒温恒湿设备平衡条件不变。

5.2.5.2.4 采样后称重

将按5.2.5.1.3处理平衡后的采样头，在恒温恒湿设备内用天平称重，称重步骤和要求同5.2.5.1.2。采样前后采样头重量之差，即为所取的颗粒物量。

应对称重后的采样头进行检查，检查是否存在滤膜破损或其他异常情况，若存在异常情况，则样品无效。

5.2.6 结果计算与表示

5.2.6.1 结果计算

颗粒物浓度按式（1）计算：

$$C_{nd} = \frac{m}{V_{nd}} \times 10^6 \dots\dots\dots(1)$$

式中：

C_{nd} ——颗粒物浓度， mg/m^3 ；

m ——样品所得颗粒物量， g ；

V_{nd} ——标准状态下干采气体积， L 。

5.2.6.2 结果表示

颗粒物的浓度计算结果保留到小数点后一位。

5.3 氨浓度的测定

5.3.1 方法原理

用稀硫酸溶液吸收空气中的氨，生成的铵离子与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物，该络合物的吸光度与氨的含量成正比，在420 nm波长处测量吸光度，根据吸光度计算空气中氨的含量。

5.3.2 干扰及消除

样品中含有三价铁等金属离子、硫化物和有机物时干扰测定，可通过下列方法消除：

5.3.2.1 三价铁等金属离子

分析时加入0.50 mL酒石酸钾钠溶液（5.3.3.6）络合掩蔽，可消除三价铁等金属离子的干扰。

5.3.2.2 硫化物

若样品因产生异色而引起干扰（如硫化物存在时为绿色）时，可在样品溶液中加入稀盐酸去除干扰。

5.3.2.3 有机物

某些有机物质（如甲醛）生成沉淀干扰测定，可在比色前用0.1 mol/L 的盐酸溶液（5.3.3.7）将吸收液酸化到 $pH \leq 2$ 后煮沸除之。

5.3.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时所用试剂均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为按5.3.3.1制备的水，使用经过检定的容量器皿和量器。

5.3.3.1 无氨水，用市售纯水器直接制备。

5.3.3.2 硫酸， $\rho(H_2SO_4) = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

5.3.3.3 盐酸， $\rho(HCl) = 1.18 \text{ g/mL}$ 。

5.3.3.4 硫酸吸收液, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=0.01 \text{ mol/L}$ 。

量取2.7 mL硫酸(5.3.3.2)加入水中,并稀释至1 L,配得0.1 mol/L的贮备液。临用时再稀释10倍。

5.3.3.5 纳氏试剂

称取12 g氢氧化钠(NaOH)溶于60 mL水中,冷却;

称取1.7 g二氯化汞(HgCl_2)溶解在30 mL水中;

称取3.5 g碘化钾(KI)于10 mL水中,在搅拌下将上述二氯化汞溶液慢慢加入碘化钾溶液中,直至形成的红色沉淀不再溶解为止;

在搅拌下,将冷却至室温的氢氧化钠溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中,再加入剩余的二氯化汞溶液,混匀后于暗处静置24 h,倾出上清液,储于棕色瓶中,用橡皮塞塞紧,2 °C~5 °C可保存30 d。

5.3.3.6 酒石酸钾钠溶液, $\rho=500 \text{ g/L}$ 。

称取50 g酒石酸钾钠($\text{KNaC}_4\text{H}_6\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)溶于100 mL水中,加热煮沸以驱除氨,冷却后定容至100 mL。

5.3.3.7 盐酸溶液, $c(\text{HCl})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

取8.5 mL盐酸(5.3.3.3),加入一定量的水中,定容至1000 mL。

5.3.3.8 氨标准贮备液, $\rho(\text{NH}_3)=1000 \mu\text{g/mL}$ 。

称取0.7855 g氯化铵(NH_4Cl ,优级纯,在100 °C~105 °C干燥2 h)溶解于水,移入250 mL容量瓶中,用水稀释到标线。

5.3.3.9 氨标准使用溶液, $\rho(\text{NH}_3)=20 \mu\text{g/mL}$ 。

吸取5.00 mL 氨标准贮备液(5.3.3.8)于250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。临用前配制。

5.3.4 仪器和设备

5.3.4.1 气体采样装置:流量范围为0.1 L/min~1.0 L/min。

5.3.4.2 玻板吸收管或大气冲击式吸收管:125 mL、50 mL 或 10 mL。

5.3.4.3 具塞比色管:10 mL。

5.3.4.4 分光光度计:配10 mm光程比色皿。

5.3.4.5 玻璃容器:经检定的容量瓶、移液管。

5.3.4.6 聚四氟乙烯管(或玻璃管):内径6 mm~7 mm。

5.3.4.7 干燥管(或缓冲管):内装变色硅胶或玻璃棉。

5.3.5 样品

5.3.5.1 采样管的准备

应选择气密性好、阻力和吸收效率合格的吸收管清洗干净并烘干备用。在采样前装入吸收液并密封避光保存。

5.3.5.2 样品采集

采样系统由采样管、干燥管和气体采样泵组成。采样时应带采样全程空白吸收管。

用50 mL 吸收管，以0.5 L/min~1 L/min的流量采集，采气时间20 min。

5.3.5.3 样品保存

采样后应尽快分析，以防止吸收空气中的氨。若不能立即分析，2℃~5℃可保存7 d。

5.3.6 分析步骤

5.3.6.1 绘制校准曲线

取7支10 mL具塞比色管，按表1制备标准系列。

表 1 标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液, mL	0.00	0.10	0.30	0.50	1.00	1.50	2.00
水, mL	10.00	9.90	9.70	9.50	9.00	8.50	8.00
氨含量, μg	0	2	6	10	20	30	40

按表 1 准确移取相应体积的标准使用液（5.3.3.9），加水至10 mL，在各管中分别加入0.50 mL酒石酸钾钠溶液（5.3.3.6），摇匀，再加入0.50 mL纳氏试剂（5.3.3.5），摇匀。放置10 min后，在波长420 nm下，用10 mm比色皿，以水作参比，测定吸光度。以氨含量（μg）为横坐标，扣除试剂空白的吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

5.3.6.2 样品测定

取一定量样品溶液（吸取量视样品浓度而定）于10 mL比色管中，用吸收液（5.3.3.4）稀释至10 mL。加入0.50 mL酒石酸钾钠溶液（5.3.3.6），摇匀，再加入0.50 mL纳氏试剂（5.3.3.5），摇匀，放置10 min后，在波长420 nm，用10 mm比色皿，以水作参比，测定吸光度。

5.3.6.3 空白实验

5.3.6.3.1 吸收液空白：以与样品同批配制的吸收液代替样品，按照 5.3.6.2 测定吸光度。

5.3.6.3.2 采样全程空白：即在采样管中加入与样品同批配制的相应体积的吸收液，带到采样现场、未经采样的吸收液，按照5.3.6.2 测定吸光度。

5.3.7 结果计算

氨的含量由式（2）计算：

$$\rho_{NH3} = \frac{(A-A_0-a) \times V_s \times D}{b \times V_{nd} \times V_0} \dots\dots\dots (2)$$

式中：ρ_{NH3}——氨含量，mg/m³；

A——样品溶液的吸光度；

A₀——与样品同批配制的吸收液空白的吸光度；

a——校准曲线截距;

b——校准曲线斜率;

V_s——样品吸收液总体积, mL;

V₀——分析时所取吸收液体积, mL;

V_{nd}——所采气样标准体积 (101.325 kPa, 273 K), L;

D——稀释因子。

气样标准体积 V_{nd} 由式 (3) 计算:

$$V_{nd} = \frac{V \times P \times 273}{101.325 \times (273 + t)} \dots\dots\dots (3)$$

式中: V——采样体积, L;

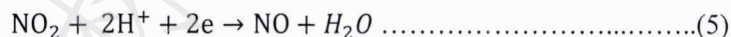
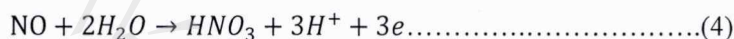
P——采样时大气压, kPa;

t——采样温度, °C。

5.4 氮氧化物浓度的测定

5.4.1 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。NO或NO₂ 通过渗透膜扩散到敏感电极表面, 在敏感电极上发生氧化或还原反应, 在对电极上发生还原或氧化反应。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 δ 均为常数, 因此在一定范围内极限扩散电流*i*的大小与NO或NO₂的浓度 (ρ) 成正比。

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times \rho \dots\dots\dots (7)$$

5.4.2 干扰和消除

测定废气中的颗粒物和水分易在传感器渗透膜表面凝结, 影响NO和NO₂的测定。因而, 本方法采用滤尘装置、除湿冷却装置等对废气中的颗粒物和水分进行预处理, 去除影响。

CO₂、NH₃、CO、SO₂、H₂、HCl、CH₄、C₂H₄ 等气体会对NO和NO₂的测定产生不同程度的干扰, NO和NO₂之间也会产生相互干扰, 干扰显著的, 应在仪器的计算程序中修正。

5.4.3 试剂和材料

5.4.3.1 一氧化氮、二氧化氮标准气体

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.。

5.4.3.2 氮气

纯度大于99.99%。

5.4.4 仪器和设备

5.4.4.1 定电位电解法氮氧化物测定仪

5.4.4.1.1 组成

定电位电解法氮氧化物测定仪（以下简称：仪器）的组成有：主机（含流量控制装置、抽气泵、NO和NO₂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、便携式打印机等。

5.4.4.1.2 要求

- a) 具有显示采样流量的功能；
- b) 示值误差绝对值： $\leq 5\%$ （浓度 $< 100 \mu\text{mol/mol}$ 时， $\leq 5 \mu\text{mol/mol}$ ）；
- c) 系统偏差绝对值： $\leq 5\% \text{ C.S.}$ ；
- d) 具有消除干扰的功能。

5.4.4.2 气体流量计

用于测定仪器的采样流量，测定范围和精度满足仪器采样流量要求。

5.4.4.3 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。

5.4.4.4 集气袋

用于气袋法校准仪器。

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。

5.4.5 分析步骤

5.4.5.1 测定

5.4.5.1.1 零点校准

- a) 按仪器使用说明书，正确连接仪器的主机、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。
- b) 将加热装置、除湿冷却装置及其它装置等接通电源，达到仪器使用说明书中规定的条件。
- c) 打开主机电源，以清洁的环境空气或氮气为零气，进行仪器零点校准。

5.4.5.1.2 样品测定

零点校准完毕后,将仪器的采样管前端置于排气筒中,堵严采样孔,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 min~15 min平均值作为一次测定值。测定期间内,为保护传感器,应每测定一段时间后,依照仪器使用说明书用清洁的环境空气或氮气清洗传感器。

5.4.5.2 测定结束

5.4.5.2.1 取得测定结果后,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。

5.4.5.2.2 关机,切断电源,拆卸仪器的各部分连接,测定结束。

5.4.6 结果计算与表示

5.4.6.1 结果计算

NO_x浓度等于NO浓度与NO₂浓度之和,按下式计算以NO₂计的标准状态(273 K, 101.325 kPa)下的质量浓度。

仪器示值以质量浓度表示时:

$$\rho NO_x = \frac{46}{30} \times \rho NO + \rho NO_2 \dots\dots\dots (8)$$

式中: ρNO_x ——标准状态下干废气中NO_x质量浓度, mg/m³;

ρNO ——标准状态下干废气中NO质量浓度, mg/m³;

ρNO_2 ——标准状态下干废气中NO₂质量浓度, mg/m³。

仪器示值以体积浓度表示时:

$$\rho NO_x = \frac{46(\rho NO + \rho NO_2)}{22.4} \dots\dots\dots (9)$$

式中: ρNO ——干废气中NO体积浓度, μ mol/mol;

ρNO_2 ——干废气中NO₂体积浓度, μ mol/mol。

5.4.6.2 结果表示

氮氧化物的浓度计算结果只保留整数位。当浓度计算结果较高时,保留三位有效数字。

5.5 污染物排放速率计算

$$G = C \cdot Q_{sn} \times 10^{-6} \dots\dots\dots (10)$$

式中: G——污染物排放速率, kg/h;

C——污染物浓度, mg/m³;

Q_{sn} ——标准状态下干排气流量, m³/h。

6 质量保证和质量控制

6.1 属于国家强制检定目录内的工作计量器具,必须按期送计量部门检定,检定合格,取得检定证书后方可用于检测工作。

6.2 排气温度测量仪表、空盒大气压力计、真空压力表（压力计）、转子流量计、干湿累计流量计、采样管加热温度、分析天平、采样管、采样嘴、采样头等至少半年自行校正一次。校正方法按GB/T16157-1996中的第12章执行。

6.3 分析用的各种试剂和纯水的质量必须符合分析方法的要求。

6.4 送实验室的样品应及时分析，否则必须按各项项目的要求保存，并在规定的期限内分析完毕。每批样品至少应做一个全程空白样。