

附件二

ICS

Z



中华人民共和国国家标准

GB□□□□□-2009

硫酸工业污染物排放标准

Emission standards of pollutants for sulfuric acid industry

(征求意见稿)

2009-□□-□□发布

2009-□□-□□实施

环 境 保 护 部
国家质量监督检验检疫总局 发布

目 次

前 言.....	I
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	2
4 污染物排放控制要求.....	3
5 污染物监测要求.....	7
6 实施与监督.....	8
附 录 A	9
附 录 B	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《中华人民共和国海洋环境保护法》、《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》等法律、法规和《国务院关于编制全国主体功能区规划的意见》，保护环境，防治污染，促进硫酸工业生产工艺和污染治理技术的进步，制定本标准。

本标准规定了硫酸工业企业水和大气污染物排放限值、监测和监控要求。为促进区域经济与环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式的转变，引导工业生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了水、大气污染物特别排放限值。

本标准中的污染物排放浓度均为质量浓度。

硫酸工业企业排放恶臭污染物、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

本标准首次发布。

自本标准实施之日起，硫酸工业企业水和大气污染物排放控制按本标准的规定执行，不再执行《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）和《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中的相关规定。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：青岛科技大学、中国硫酸工业协会、南化集团研究院。

本标准环境保护部 200□年□□月□□日批准。

本标准自200□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

硫酸工业污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了硫酸工业企业水和大气污染物的排放限值、监测和监控要求，以及标准的实施与监督等相关规定。

本标准适用于现有硫酸工业企业水和大气污染物排放管理。

本标准适用于对硫酸工业企业建设项目的环评影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水、大气污染物排放管理。

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《中华人民共和国水污染防治法》、《中华人民共和国大气污染防治法》、《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》、《中华人民共和国放射性污染防治法》、《中华人民共和国环境影响评价法》等法律、法规、规章的相关规定执行。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业向环境水体的排放行为。

企业向设置污水处理厂的城镇排水系统排放废水时，其排放控制要求由企业与企业与城镇污水处理厂根据其污水处理能力商定或执行相关标准，并报当地环境保护主管部门备案；城镇污水处理厂应保证排放污染物达到相关排放标准要求。

建设项目拟向设置污水处理厂的城镇排水系统排放废水时，由建设单位与城镇污水处理厂按前款的规定执行。

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。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6920-1986	水质 pH值的测定 玻璃电极法
GB/T 7478-1987	水质 铵的测定 蒸馏和滴定法
GB/T 7479-1987	水质 铵的测定 纳氏试剂比色法
GB/T 7481-1987	水质 铵的测定 水杨酸分光光度法
GB/T 7470-1987	水质 铅的测定 双硫脲分光光度法
GB/T 7472-1987	水质 锌的测定 双硫脲分光光度法
GB/T 7473-1987	水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法
GB/T 7474-1987	水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法
GB/T 7475-1987	水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
GB/T 7483-1987	水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法
GB/T 7484-1987	水质 氟化物的测定 离子选择电极法

GB/T 7485-1987	水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法
GB/T 11893-1989	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
GB/T 11894-1989	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
GB/T 11901-1989	水质 悬浮物的测定 重量法
GB/T 11914-1989	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
GB/T 15262-1994	环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法
GB/T 15432-1995	环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法
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
GB/T 16488-1996	水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法
GB/T 16489-1996	水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法
HJ/T 56-2000	固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法
HJ/T 57-2000	固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法
HJ/T 60-2000	水质 硫化物的测定 碘量法
HJ/T 84-2001	水质 无机阴离子的测定 离子色谱法
HJ/T 195-2005	水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法
HJ/T 199-2005	水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法
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
HJ/T 55	大气污染物无组织排放监测技术导则
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 397	固定源废气监测技术规范

《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令 第28号）

《环境监测管理办法》（国家环境保护总局令 第39号）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 硫酸工业

指以硫磺和硫铁矿为原料制取SO₂炉气，经SO₂转化和SO₃吸收制得硫酸产品的工业企业，硫铁矿包括磷石膏和硫化氢。

3.2 现有企业

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硫酸工业企业或生产设施。

3.3 新建企业

指本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建硫酸工业建设项目。

3.4 排水量

指生产设施或企业向企业法定边界以外排放的废水的量，包括与生产有直接或间接关系的各种外排废水（如厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站排水等）。

3.5 单位产品基准排水量

指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位硫酸（100%）产品的废水排放量上限值。

3.6 硫酸工业尾气

指吸收塔顶部或经进一步脱硫后由排气筒连续排放的尾气，主要含有二氧化硫（SO₂）和硫酸雾。

3.7 标准状态

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限值均以标准状态下的干气体为基准。

3.8 排气量

指生产设施或企业通过排气筒向环境排放的工艺废气的量。

3.9 单位产品基准排气量

指用于核定废气污染物排放浓度而规定的生产单位产品的废气排放量上限值。

3.10 企业边界

指硫酸工业企业的法定边界。若无法定边界，则指企业的实际边界。

4 污染物排放控制要求

4.1 水污染物排放控制要求

4.1.1 自2010年7月1日起至2011年12月31日止，现有企业执行表1规定的水污染物排放限值。

表1 现有企业水污染物排放限值 单位：mg/L（pH值除外）

序号	污染物项目	生产工艺	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH 值	硫磺制酸及 硫铁矿制酸	6~9	企业废水总排放口
2	化学需氧量（COD _{Cr} ）		60	
3	悬浮物		50	
4	石油类		5	
5	氨氮		10	
6	总氮		15	
7	总磷		20	
8	硫化物	硫铁矿制酸	1.0	车间或生产装置排放口
9	氟化物		15	
10	总铜		0.5	
11	总锌		1.5	
12	总砷		0.5	
13	总铅		1.0	

4.1.2 自2012年1月1日起，现有企业执行表2规定的水污染物排放限值。

4.1.3 自2010年1月1日起，新建企业执行表2规定的水污染物排放限值。

表2 新建企业水污染物排放限值 单位：mg/L (pH值除外)

序号	污染物项目	生产工艺	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH 值	硫磺制酸及 硫铁矿制酸	6~9	企业废水总排放口
2	化学需氧量 (COD _{Cr})		60	
3	悬浮物		20	
4	石油类		3	
5	氨氮		10	
6	总氮		15	
7	总磷		10	
8	硫化物	硫铁矿制酸	1.0	车间或生产装置排放口
9	氟化物		10	
10	总铜		0.3	
11	总锌		1.0	
12	总砷		0.5	
13	总铅		0.5	

4.1.4 根据环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或水环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重水环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染排放行为，在上述地区的企业执行表3规定的水污染物特别排放限值。

执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间，由国务院环境保护主管部门或省级人民政府规定。

表3 现有和新建企业水污染物特别排放限值 单位：mg/L (pH值除外)

序号	污染物项目	生产工艺	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH 值	硫磺制酸及 硫铁矿制酸	6~9	企业废水总排放口
2	化学需氧量 (COD _{Cr})		50	
3	悬浮物		10	
4	石油类		1	
5	氨氮		5	
6	总氮		10	
7	总磷		0.5	
8	硫化物	硫铁矿制酸	0.5	车间或生产装置排放口
9	氟化物		10	
10	总铜		0.2	
11	总锌		0.5	
12	总砷		0.1	
13	总铅		0.1	

4.1.5 水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按公式（1）将实测水污染物浓度换算为水污染物基准排水量排放浓度，并以水污染物基准排水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

在企业的生产设施同时生产两种以上产品、可适用不同排放控制要求或不同行业国家污染物排放标准，且生产设施产生的污水混合处理排放的情况下，应执行排放标准中规定的最严格的浓度限值，并按公式（1）换算水污染物基准排水量排放浓度。

$$C_{基} = \frac{Q_{总}}{\sum Y_i Q_{i基}} \times C_{实} \quad (1)$$

式中：

$C_{基}$ ——水污染物基准排水量排放浓度，mg/L；

$Q_{总}$ ——实测排水总量，m³；

Y_i ——第i种产品产量，t；

$Q_{i基}$ ——第i种产品的单位产品基准排水量，m³/t；

$C_{实}$ ——实测水污染物浓度，mg/L。

若 $Q_{总}$ 与 $\sum Y_i Q_{i基}$ 的比值小于1，则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

4.1.6 现有企业和新建企业单位产品基准排水量执行表4规定的排放限值。

表4 现有企业和新建企业单位产品基准排水量 单位：m³/t 产品

序号	适用范围	现有企业	新建企业和执行特别排放限值企业	污染物排放监控位置
1	硫磺制酸	0.3	0.2	排水量计量位置与污染物排放监控位置相同
2	硫铁矿制酸	1.5	1.0	

4.2 大气污染物排放控制要求

4.2.1 自2010年7月1日起至2011年12月31日止，现有企业执行表5规定的大气污染物排放限值。

表5 现有企业大气污染物排放浓度限值 单位：mg/m³

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	二氧化硫	960	硫酸工业尾气排放口
2	硫酸雾	45	
3	颗粒物	50	原料破碎、干燥工段净化设施排放口

4.2.2 自2012年1月1日起，现有企业执行表6规定的大气污染物排放限值。

4.2.3 自2010年1月1日起，新建企业执行表6规定的大气污染物排放限值。

表6 新建企业大气污染物排放浓度限值

单位: mg/m³

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	二氧化硫	860	硫酸工业尾气排放口
2	硫酸雾	40	
3	颗粒物	50	原料破碎、干燥工段净化设施排放口

4.2.4 根据环境保护工作的要求,在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱,或大气环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重大气环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,应严格控制企业的污染排放行为,在上述地区的企业执行表7规定的大气污染物特别排放限值。

执行大气污染物特别排放限值的地域范围、时间,由国务院环境保护主管部门或省级人民政府规定。

表7 现有和新建企业大气污染物特别排放限值

单位: mg/m³

序号	污染物项目	排放限值	污染物排放监控位置
1	二氧化硫	350	硫酸工业尾气排放口
2	硫酸雾	35	
3	颗粒物	40	原料破碎、干燥工段净化设施排放口

4.2.5 现有企业和新建企业单位产品基准排气量执行表8规定的排放限值。

表8 现有企业和新建企业单位产品基准排气量

单位: m³/t 产品

序号	生产工艺	单位产品基准排气量	污染物排放监控位置	
1	硫磺制酸	2300	硫酸工业尾气排放口(排气量计量位置与污染物排放监控位置相同)	
2	硫铁矿制酸	硫铁矿		2800
		磷石膏		4300
		硫化氢		3000

4.2.6 企业边界大气污染物任何1小时平均浓度执行表9规定的限值。

表9 现有企业和新建企业边界大气污染物浓度限值

单位: mg/m³

序号	污染物项目	最高浓度限值	监控点
1	二氧化硫	0.5	企业边界
2	硫酸雾	0.3	
3	颗粒物	0.9	

4.2.7 硫酸工业尾气排气筒高度不得低于40m;硫铁矿制酸的原料破碎和干燥工段应将工段的废气收集并净化达到本标准规定的排放浓度限值后由排气筒排放,排气筒高度不得低于15m。

排气筒高度应高出周围200m半径范围的建筑（企业界内生产设施除外）3m以上；不能达到以上要求的排气筒，应按排放浓度限值的50%执行。

4.2.8 大气污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排气量不高于单位产品基准排气量的情况。若单位产品实际排气量超过单位产品基准排气量，须将实测大气污染物浓度换算为大气污染物基准排气量排放浓度，并以大气污染物基准排气量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。大气污染物基准排气量排放浓度的换算，可参照采用水污染物基准排水量排放浓度的计算公式。

产品产量和排气量统计周期为一个工作日。

5 污染物监测要求

5.1 污染物监测的一般要求

5.1.1 对企业排放的废水和废气的采样，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。有废水、废气处理设施的，应在该设施后监控。在污染物排放监控位置须设置永久性排污口标志。

5.1.2 新建设施应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，与环保部门的监控中心联网，并保证设备正常运行。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。

5.1.3 对企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

5.1.4 企业产品产量的核定，以法定报表为依据。

5.1.5 企业应按照有关法律和《环境监测管理办法》的规定，对排污状况进行监测，并保存原始监测记录。

5.2 水污染物监测要求

5.2.1 采样点的设置与采样方法按HJ/T 91的规定执行。

5.2.2 对企业排放水污染物浓度的测定采用表10所列的方法标准。

表 10 水污染物浓度测定方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	pH 值	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920-1986
2	化学需氧量 (COD _{Cr})	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB/T 11914-1989
3	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901-1989
4	石油类	石油类和动植物的测定 红外光度法	GB/T 16488-1996
5	氨氮	水质 铵的测定 蒸馏和滴定法	GB/T 7478-1987
		水质 铵的测定 纳氏试剂比色法	GB/T 7479-1987
		水质 铵的测定 水杨酸分光光度法	GB/T 7481-1987
		水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 195-2005

6	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	GB/T 11894-1989
		水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 199-2005
7	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893-1989
8	硫化物	水质 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法	GB/T 16489-1996
		水质 硫化物的测定 碘量法	HJ/T 60-2000
9	氟化物	水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法	GB/T 7483-1987
		水质 氟化物的测定 离子选择电极法	GB/T 7484-1987
		水质 无机阴离子的测定 离子色谱法	HJ/T 84-2001
10	总铜	水质 铜的测定 2,9-二甲基-1,10-菲罗啉分光光度法	GB/T 7473-1987
		水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法	GB/T 7474-1987
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987
11	总锌	水质 锌的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7472-1987
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987
12	总铅	水质 铅的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7470-1987
		水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987
13	总砷	水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	GB/T 7485-1987

5.3 大气污染物监测要求

5.3.1 采样点的设置与采样方法按 GB/T 16157 和 HJ/T 397、HJ/T 55 的规定执行。

5.3.2 对企业排放大气污染物浓度的测定采用表11所列的方法标准。

表 11 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	方法标准编号
1	二氧化硫	环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法	GB/T 15262-1994
		固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法	HJ/T 56-2000
		固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法	HJ/T 57-2000
2	硫酸雾	废气中硫酸雾的测定 铬酸钡分光光度法	见附录 A
		废气中硫酸雾的测定 离子色谱法	见附录 B
3	颗粒物	环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法	GB/T 15432-1995
		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 16157-1996

6 实施与监督

6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护主管部门负责监督实施。

6.2 在任何情况下，企业均应遵守本标准的污染物排放控制要求，采取必要措施保证污染防治措施正常运行。各级环保部门在对企业进行监督性检查时，可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否符合排放标准以及实施相关环境保护管理措施的依据。在发现设施耗水或排水量、排气量有异常变化的情况下，应核定设施的实际产品产量、排水量和排气量，按本标准的规定，换算水污染物基准排水量排放浓度和大气污染物基准排气量排放浓度。

附录 A

(规范性附录)

废气中硫酸雾的测定 铬酸钡分光光度法

A.1 方法原理

用去离子水浸取采集的硫酸雾样品，除去阳离子。在弱酸性溶液中，硫酸根离子与铬酸钡悬浊液发生以下交换反应：



在氨-乙醇溶液中，分离除去硫酸钡及过量的铬酸钡，反应释放出的黄色铬酸根离子与硫酸根浓度成正比，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

A.2 试剂与材料

①玻璃纤维滤筒。

②阳离子交换树脂（732型等均可）200g。

③氢氧化铵溶液 $C(\text{NH}_4\text{OH}) = 6.0\text{mol/L}$ ：量取160ml浓氨水，用水稀释至400ml。

④氯化钙-氨溶液：称取1.1g氯化钙，用少量1mol/L盐酸溶液溶解后，加6.0mol/L氢氧化铵溶液至400ml。若浑浊应过滤。

⑤酸性铬酸钡悬浊液：称取0.50g铬酸钡于200ml含有0.42ml浓盐酸和14.7ml冰乙酸的水中，得悬浊液。贮存于聚乙烯塑料瓶中，使用前充分摇匀。

⑥硫酸钾标准溶液：称取1.778g 硫酸钾（优级纯，105~110℃烘干2h），溶解于水，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升相当于含1000μg硫酸。临用时，用水稀释成每毫升含100.0μg硫酸的标准溶液。

⑦偶氮胂III指示剂：称取0.40g偶氮胂III，溶解于100ml水中，放置过夜后取上清液贮于棕色瓶中，在冷暗处保存，可使用一个月。

⑧过氯乙烯滤膜、中速定量滤纸、慢速定量滤纸。

⑨铬酸钡的精制：称取5.0g氯化钡，3.0g重铬酸钾，分别溶解于50ml水中，混合，生成铬酸钡沉淀。加浓盐酸16.7ml，再加水至500ml，加热到70~80℃，使之溶解。加0.1%溴代百里酚蓝指示剂3滴，用2mol/L氢氧化铵中和至溶液呈蓝色，沉淀析出。以倾注法用温热的水洗涤沉淀2~3次，再用冷水洗涤2~3次，经0.45μm微孔滤膜抽滤。在105~110℃干燥2h，于研钵中研细，在广口瓶中保存。

A.3 仪器与设备

①酸式滴定管：25ml。

②玻璃漏斗：直径60mm。

③玻璃棉。

④电炉或电热板。

⑤烟尘采样器。

⑥紫外或近紫外分光光度计。

A.4 干扰及消除

样品中有钙、锶、镁、铅、钍等金属阳离子共存时对测定有干扰，通过阳离子树脂柱交换处理后可除去干扰。

测定范围：5~120mg/m³。

A.5 样品

(1) 采集与保存

按国家有关污染源监测技术规范规定的采样方法，用玻璃纤维滤筒，等速采样5~30min。

(2) 试样的制备

将采样后的滤筒撕碎放入250ml锥形瓶中，加100ml水浸没，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约30min后取下，冷却后将浸出液用中速定量滤纸滤入250ml容量瓶中，用20~30ml水洗涤锥形瓶及滤筒残渣3~4次，洗涤液并入容量瓶中，用pH试纸试验，加1.0或0.10mol/L氢氧化钠溶液中和至溶液pH7~9，再用水稀释至标线。

A.6 分析步骤

(1) 空白滤筒溶液的制备

另取与采样用同批滤筒2~3个，撕碎放入250ml锥形瓶中，同上法制备空白滤筒溶液。

(2) 阳离子树脂柱的制备及样品处理

①将25ml酸性滴定管洗净，在底层加入5~10mm高的玻璃棉，再放入经洗净处理好的阳离子交换树脂，高度150~200mm。水面应略高于树脂，防止气泡进入而降低柱效。先用去离子水洗涤一下，在上口端放一小玻璃漏斗，下端放1个50ml小烧杯，即可自上端加入样品溶液进行交换处理，最初流出的30ml溶液弃去不用，然后将滤液收集在容量瓶中待测。

②同法处理空白滤筒溶液。

(3) 标准曲线的绘制

取八支25ml具塞比色管，按表A6-1配置标准系列。

表A6-1 硫酸钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
硫酸钾标准溶液 (ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00
水 (ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00	4.00
硫酸含量 (μg)	0	50	100	200	300	400	500	600

向各管中分别加入铬酸钡悬浊液2.0 ml，混匀，再加氯化钙-氨溶液1.00ml混匀，加95%乙醇10.0ml，混匀，立即放入15℃以下冷水浴中冷却10min，取出用一层慢速定量滤纸（上层）和一层过氯乙烯滤膜（下层）过滤（或用两层慢速定量滤纸过滤）弃去2~3ml初滤液，然后将滤液收集在比色管中。于波长372（或370）nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对硫酸含量（μg），绘制标准曲线。

(4) 样品测定

吸取适量经处理的样品溶液（浓度低时取10.00ml，浓度高时，取2~5ml），置于25ml具塞比色管中，加水至10.00ml，以下步骤同标准曲线的绘制。

另取经处理的空白滤筒溶液10.00ml，同法测定，计算出每个滤筒所含硫酸的量（ μg ）。

A.7 结果计算

$$\text{硫酸雾 (H}_2\text{SO}_4, \text{ mg/m}^3) = [W \times V_t / V_a - d] / V_{nd}$$

式中：W—测定时所取样品溶液中硫酸含量， 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；

d—每个空白滤筒所含硫酸的量， μg ；

V_{nd} —标准状态下干气的采样体积，L。

A.8 注意事项

①实验表明，当硫酸雾浓度高、含湿量大时，须进行等速采样。例如硫酸雾浓度在100~400 mg/m^3 范围内，烟气含湿量在25%以上，采样速度（采样嘴流速）超过烟道气流速30%时，所得结果比等速采样时偏低20%，和烟尘等速采样规律一致。在经多级净化之后，硫酸雾浓度在10 mg/m^3 以下，烟气含湿量在20%以下时，等速采样与以二倍于烟气流速的流速采样，所得结果无明显差异。在已知排气中硫酸雾和含湿量都不高时，以15~25L/min流量恒流采样即可。因样品中硫酸浓度不高，可用分光光度法或离子色谱法测定。

②实验表明，在滤筒后串联两个内装吸收液的冲击式吸收瓶采集硫酸雾，一般情况下吸收液中均检不出硫酸。当烟气中硫酸雾在1000 mg/m^3 以上，含湿量在30%以上时，采取强制冷却收集冷凝水进行测定的方法，水中硫酸雾的含量，最高时相当于23 mg/m^3 ，这时滤筒的阻留效率在98%左右。浓度低、含湿量低时，阻留效率高，一般在99%以上，低浓度时接近100%。因此，在高浓度、高温、高湿度情况下，采样时可采取强制冷却收集冷凝水测定和滤筒阻留量相加的办法，提高采样效率。在一般情况下，单用超细玻璃纤维滤筒阻留，可达到较好的效果，而不必用其他滤料多级捕集。

③在溶液中加入氯化钙—氨溶液、乙醇，并在冷水中冷却10min，可降低硫酸钡及铬酸钡的溶解度，使方法的重现性好，试剂空白值低而且稳定。

④在测定吸光度前，采用上层用慢速定量滤纸、下层用过氯乙烯滤膜过滤，速度快、效果好、试剂空白值低，方法重现性好。也可采用0.45 μm 微孔滤膜抽气过滤。

⑤在本法中，不可往样品溶液中加入酚酞指示剂，可用pH试纸试验，用氢氧化钠中和样品溶液至pH7~9后定容至250ml。因酚酞在氢氧化铵溶液中为红色，妨碍分光光度法测定铬酸根离子。

附录 B

(规范性附录)

废气中硫酸雾的测定 离子色谱法

B.1 方法原理

用玻璃纤维滤筒进行等速采样，用水浸取，除去阳离子。样品溶液注入离子色谱仪，基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子交换树脂（交换柱）的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子随淋洗液流经强酸性阳离子树脂（抑制柱）时，被转换为高电导的酸型，淋洗液组分（ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaHCO}_3$ ）则转变成电导率很低的碳酸（清除背景电导），用电导检测器测定转变为相应酸型的阴离子，与标准溶液比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

B.2 试剂和材料

- ①玻璃纤维滤筒。
- ②阳离子交换树脂（732 型等均可）200g。
- ③去离子水电导小于 $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 。凡进入离子色谱仪的水，须经过 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤。
- ④淋洗贮备液，碳酸钠溶液 $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.400\text{mol/L}$ ：称取 21.198g 无水碳酸钠（优级纯），溶解于水，移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。
- ⑤淋洗液，碳酸钠溶液 $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.00400\text{mol/L}$ ：临用时，用水将贮备液稀释 100 倍。
- ⑥硫酸钾标准溶液：称取 1.814g 硫酸钾（优级纯， $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含 $1000\mu\text{g}$ 硫酸根离子。临用时，用淋洗液（ 0.004 mol/L 碳酸钠溶液）稀释成每毫升含 $100.0\mu\text{g}$ 硫酸根离子的中间贮备液，然后吸取 25.00ml 此溶液，置于 100ml 容量瓶中，用 0.004 mol/L 碳酸钠溶液稀释至标线，摇匀。此溶液为每毫升含 $25.0\mu\text{g}$ 硫酸根离子的标准使用溶液。
- ⑦再生液：按仪器使用说明书规定的方法配制。

B.3 仪器和设备

- ①酸式滴定管：25ml。
- ②玻璃漏斗：直径60mm。
- ③中性定量滤纸。
- ④玻璃棉。
- ⑤电炉或电热板。
- ⑥烟尘采样器。
- ⑦抽气过滤装置及 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜。
- ⑧玻璃或聚乙烯塑料注射器：1ml。
- ⑨离子色谱仪。

B.4 干扰及消除

样品中有钙、锶、镁、铅、钍、铜、铁等金属阳离子共存时对测定有干扰，通过阳离子树脂柱交换处理后可除去干扰。

测定范围：0.3~500mg/m³。

B.5 样品

按国家有关污染源监测技术规范规定的采样方法，用玻璃纤维滤筒，等速采样5~30min。

B.6 分析步骤

(1) 样品溶液的制备

将采样后的滤筒撕碎放入250ml锥形瓶中，加100ml水浸没，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约30min后取下，冷却后将浸出液用中速定量滤纸滤入250ml容量瓶中，用20~30ml水洗涤锥形瓶及滤筒残渣3~4次，洗涤液并入容量瓶中，用pH试纸试验，加1.0或0.10mol/L氢氧化钠溶液中和至溶液pH7~9，再用水稀释至标线。

(2) 空白滤筒溶液的制备

另取与采样用同批滤筒2~3个，撕碎放入250ml锥形瓶中，同上法制备空白滤筒溶液。

(3) 阳离子树脂柱的制备及样品处理

①将25ml酸式滴定管洗净，在底层加入5~10mm高的玻璃棉，再放入经洗净处理好的阳离子交换树脂，高度150~200mm。水面应略高于树脂，防止气泡进入而降低柱效。先用去离子水洗涤一下，在上口端放一小玻璃漏斗，下端放1个50ml小烧杯，即可自上端加入样品溶液进行交换处理，最初流出的30ml溶液弃去不用，然后将滤液收集在容量瓶中待测。

②同法处理空白滤筒溶液。

(4) 色谱条件

淋洗液：0.004mol/L 碳酸钠溶液；流速：2ml/min；纸速：4mm/min；柱温：室温（不低于18℃）±0.5℃；进样体积：100μl。

(5) 标准曲线的绘制

取六个10ml容量瓶，按表B6-1 配制标准系列。

表B6-1 硫酸钾标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
25.0μg/ml标准使用溶液 (ml)	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
硫酸根离子浓度 (μg/ml)	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0

用淋洗液稀释至10ml标线，摇匀，注入离子色谱仪，测量保留时间和峰面积。以峰面积对硫酸根离子浓度 (μg/ml)，绘制标准曲线。

(6) 样品测定

将样品溶液用0.45μm微孔滤膜抽气过滤，滤液注入离子色谱仪，在与绘制标准曲线相同的条件下测定。

用0.45 μm 微孔滤膜抽气过滤空白滤筒溶液，同法测定，计算出每个空白滤筒所含硫酸根离子的量 (μg)。

B.7 结果计算

$$\text{硫酸雾 (H}_2\text{SO}_4, \text{ mg/m}^3) = (C \times V_t - d) / V_{\text{nd}} \times 98.08/96.06$$

式中： C —样品溶液中硫酸钾离子浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V_t —样品溶液总体积， ml ；

d — 每个空白滤筒所含硫酸根离子的质量， μg ；

V_{nd} — 标准状态下干气的采样体积， L 。

当用外标法定量时， C 由下式计算：

$$C = K \times S$$

式中： K —校正因子，即标准溶液中硫酸根离子浓度与峰面积或者峰高的比值， $\mu\text{g}/(\text{ml} \cdot \text{mm}^2)$ 或者 $\mu\text{g}/(\text{ml} \cdot \text{mm})$ ；

S —样品溶液峰面积或者峰高， mm^2 或者 mm 。

B.8 注意事项

①实验表明，当硫酸雾浓度高、含湿量大时，须进行等速采样。例如硫酸雾浓度在100~400 mg/m^3 范围内，烟气含湿量在25%以上，采样速度（采样嘴流速）超过烟道气流速30%时，所得结果比等速采样时偏低20%，和烟尘等速采样规律一致。在经多级净化之后，硫酸雾浓度在10 mg/m^3 以下，烟气含湿量在20%以下时，等速采样与以二倍于烟气流速的流速采样，所得结果无明显差异。在已知排气中硫酸雾和含湿量都不高时，以15~25 L/min 流量恒流采样即可。因样品中硫酸浓度不高，可用分光光度法或离子色谱法测定。

②实验表明，在滤筒后串联两个内装吸收液的冲击式吸收瓶采集硫酸雾，一般情况下吸收液中均检不出硫酸。当烟气中硫酸雾在1000 mg/m^3 以上，含湿量在30%以上时，采取强制冷却收集冷凝水进行测定的方法，水中硫酸雾的含量，最高时相当于23 mg/m^3 ，这时滤筒的阻留效率在98%左右。浓度低、含湿量低时，阻留效率高，一般在99%以上，低浓度时接近100%。

③用外标法定量时，所用标准溶液浓度应与被测样品溶液浓度相近，否则测定误差较大。