陕西省市场监督管理局 发布

××××-××-××实施

××××-××-××发布

固定污染源废气 低浓度二氧化硫的测定

分子筛吸附管采样—离子色谱法

Fixed pollution source waste gas Determination of Low Concentration

Sulfur Dioxide Molecular sieve adsorption tube sampling - Ion Chromatography

（征求意见稿）

DB61/T ××××—××××

DB61

陕 西 省 地 方 标 准

ICS

目 次

[前 言 I](#_Toc6482702)

[1 范围 - 1 -](#_Toc6482703)

[2 规范性引用文件 - 1 -](#_Toc6482704)

[3 定义和术语 - 1 -](#_Toc6482705)

[4 方法原理 - 2 -](#_Toc6482718)

[5 试剂和材料 - 2 -](#_Toc6482719)

[6 仪器和设备 - 3 -](#_Toc6482720)

[7 样品 - 4 -](#_Toc6482722)

[8 分析步骤 - 4 -](#_Toc6482723)

[9 结果计算 - 5 -](#_Toc6482724)

[10 精密度和准确度 - 5 -](#_Toc6482725)

[11质量保证与质量控制 - 6 -](#_Toc6482726)

[12废物处理 - 6 -](#_Toc6482728)

[13 注意事项 - 6 -](#_Toc6482729)

1. 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》，治污降霾，保障人体健康，制定本标准。

本标准依据GB/T 1.1-2009和HJ168-2010给出的规则起草。

本标准由陕西省环境监测中心站和陕西省生态环境厅提出。

本标准由陕西省生态环境厅归口。

本标准起草单位：陕西省环境监测中心站。

本标准主要起草人：陶亚南、罗克强、贾佳、许锋、张淳、王林、李永庆、何延新、杜微。

本标准验证单位：宝鸡市环境监测中心站、渭南市环境监测站、商洛市环境监测站、陕西华信检测技术有限公司、商洛绿宝检测有限公司、陕西省环境监测中心站。

本标准由陕西省环境监测中心站负责解释。

本标准为首次发布。

联系信息如下：

单位：陕西省环境监测中心站

电话：029-85429135

地址：陕西省西安市雁塔区西影路106号

邮编：710054

固定污染源废气 低浓度二氧化硫的测定

分子筛吸附管采样-离子色谱法

1 范围

本标准规定了测定固定污染源废气低浓度二氧化硫的分子筛吸附管采样-离子色谱法。

本标准适用于各类燃煤、燃油、燃气锅炉、工业炉窑，以及其它固定污染源废气中低浓度二氧化硫的测定。

当采气体积为15L时，方法检出限为0.2mg/m3，测定下限为0.8 mg/m3。方法测定浓度范围为0.8~50 mg/m3。

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 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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 固定污染源废气监测技术规范

HJ/T47 烟气采样器技术条件

3 定义和术语

下列术语和定义适用于本文件

3.1固定污染源 stationary source

燃煤、燃油、燃气锅炉、工业炉窑，以及其它生产过程中通过排气筒向空气中排放废气的污染源。

3.2分子筛 molecular sieve

分子筛是指具有均匀的微孔，其孔径与一般分子大小相当的一类选择性吸附剂物质。常用分子筛为结晶态的硅酸盐或硅铝酸盐，是由[硅氧四面体](https://www.baidu.com/s?wd=%E7%A1%85%E6%B0%A7%E5%9B%9B%E9%9D%A2%E4%BD%93&tn=SE_PcZhidaonwhc_ngpagmjz&rsv_dl=gh_pc_zhidao" \t "_blank)或铝氧四面体通过氧桥键相连而形成分子尺寸大小的孔道和空腔体系，因吸附分子大小和形状不同而具有筛分大小不同的流体分子的能力。

3.3标准状态下干废气 dry waste gas of standard conditions

温度为273.15K，压力为101325Pa条件下不含水分的废气，除非另有说明，本标准所指体积和浓度均为标准状态下干废气体积和浓度。

3.4采样平面 sampling plane

采样点正交于烟道中心线的平面。

3.5全程序空白 Full program blank

将与实际样品同批次的分子筛吸附管带至采样现场监测环境，不与采样器连接采集，获得的样品。

4 方法原理

通过采样管将含一定量二氧化硫废气抽取到装有分子筛吸附剂的吸附管中，采集的样品用氢氧化钠及过氧化氢溶液㓎提，通过离子色谱法测定㓎提液中的硫酸根，依据采样时抽取的废气体积，计算出废气中二氧化硫的浓度。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均用符合国家标准的分析纯试剂。去离子水，符合GB/T 6682-2008中二级要求。

5.1 氢氧化钠（NaOH）：ρ（NaOH）=4g/L

称取0.4g NaOH 溶于水中，稀释至100ml，浸提使用液。

5.2 过氧化氢：ρ（H2O2）=30.00%，优级纯，浸提使用液。

5.3 淋洗液贮备液

根据仪器型号及色谱柱使用条件进行配制。于0℃~4℃冷藏、密封可保存3个月。

5.4 淋洗液

将淋洗液贮备液（5.3）稀释得到淋洗液，临用现配。如仪器型号具备自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。淋洗液使用前应进行脱气处理，避免气泡进入离子色谱系统。

5.5 硫酸钾：基准试剂。

称取5.0g硫酸钾于瓷坩埚中，放入烘箱于105℃烘2h，冷却至室温后置于干燥器内保存，备用。

5.6硫酸根标准贮备溶液：ρ（SO42-）=1000mg/L

准确称取1.8140g硫酸钾（5.5），用水溶解并定容至1000ml容量瓶，摇匀，于4℃冷藏密封保存，可保存3个月。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.7 硫酸根标准使用溶液：ρ（SO42-）=100mg/L

准确吸取10.00ml硫酸根标准贮备溶液（5.6）于100ml容量瓶中，用水定容，摇匀，于4℃冷藏密封保存，可保存1个月。

5.8分子筛：4A分子筛

球形4A分子筛，分析纯 4-8目（球径3~5mm）或8-12目（球径1.6~2.4mm）。

6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级的玻璃量器。

6.1 烟气采样器

采样流量0 L/min ~1L/min，其它性能和技术指标应符合HJ/T47-1999的规定。

6.2 采样管

以下两种采样管可选择使用

（1）硬质玻璃或聚四氟乙烯材质，内径应大于6mm，并应附有可加热至120℃以上的保温夹套。

（2）烟气采样器自带可加热至120℃以上的加热采样管。

6.3 连接管

聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，连接方法即内接外套法连接。

6.4吸附管

玻璃或有机玻璃双侧进气干燥管，分子筛填装量不少于20g直筒型或双球型。

6.5 脱脂棉：医用脱脂棉。

6.6 封口膜：实验室专用柔性膜。

6.7 自封袋：自封口塑料袋。

6.8 离子色谱仪

由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。所配备的阴离子分离柱和阴离子保护柱、检测器等测定设备适用于硫酸根的检测。

6.9 水系微孔滤膜：孔径0.45μm。

6.10一次性水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径0.45μm。

6.11 一次性注射器：1~10ml。

6.12振荡器：0~400r/min水平振荡器。

6.13 分析天平

精度为0. 1mg的天平。

6.14具塞锥形瓶：250ml。

6.15比色管：50ml。

6.16载气：高纯氮气，纯度≥99.99%。

7 样品

7.1分子筛预处理

将分子筛放入具塞锥形瓶中（6.14），用去离子水浸泡12小时。经浸泡后的分子筛加入适量去离子水，用振荡器以200r/min清洗（不可用超声清洗），每次大于20min，反复多次，再用去离子水洗净至不再浑浊，放入烘箱于120℃烘干不少于3小时，冷却备用。

将处理好的分子筛进行空白值的测试，满足空白值限值要求方可使用。

7.2分子筛吸附管制备

称取预处理后的分子筛20g装入吸附管（6.4），用适量脱脂棉（6.5）填充入吸附管两端，待用。

7.3样品采集

废气采样应符合GB/T 16157-1996的相关规定采集样品。

**3**

**2**

**1**

**4**

1-带加热装置采样管 2-分子筛 3-烟气采样器 4-聚四氟连接管

图1 废气采样装置示意

将装有分子筛的吸附管与采样器及采样管连接，连接方式见图1。连接管应尽可能短，并检查系统的气密性和可靠性。将采样管伸入排气筒内近中心点处采样，采样过程中，采样管加热温度不低于120℃。以0.5L/min的采样流量，1小时内等时间间隔采集3～4个样品，或依据排放浓度选择采集时间15~30min/个样品。同时测定温度、压力、氧量、含湿量等参数。采样完毕后，将分子筛吸附管断开连接管，用封口膜封闭吸附管两端，放入自封袋保存。

每批样品需采集至少一个全程序空白样。将同批次的分子筛吸附管带至采样现场，不与采样器连接，采样结束后带回实验室与样品同步分析。

7.4样品保存

样品采集后立即将吸附管两端进、出气口用封口膜封堵，用自封袋单样包装后，送回实验室分析。常温保存，样品保存期不超过6天。

8 分析步骤

8.1 色谱参考条件

仪器条件可参照仪器使用说明进行选择。下列所列条件及参数仅供参考：淋洗液为30mmol/L氢氧化钾溶液，等度淋洗。色谱柱：AS11+AG11阴离子交换柱，流速为1.00ml/min，电导检测器，抑制器电流为75mA，进样体积25µl。

8.2标准曲线的绘制

在7个50ml比色管（6.15）中，分别加入0.00、0.50、2.50、5.00、7.50、10.00、20.00ml硫酸根标准溶液（5.8），去离子水定容至50ml，其所对应的硫酸根浓度分别为0.00、1.00、5.00、10.00、15.00、20.00、40.00mg/L。

将7个标准溶液转移至具塞锥形瓶中，分别加入0.5ml氢氧化钠(5.2)，0.5ml双氧水(5.3)浸提，振荡器以200r/min振摇10min后取下，立即用带有水系微孔滤膜针筒过滤器（6.10）的一次性注射器（6.11）进样测定。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高)为纵坐标，绘制标准曲线。

8.3样品测定

将废气采样所得吸附管内分子筛样品，倒入具塞锥形瓶中，加入50ml去离子水，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件（8.1）和分析步骤（8.2），将样品注入离子色谱仪测定硫酸根浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。

若待测样品的浓度超出标准曲线，测试样与实验室空白应稀释相同倍数后测定，并记录稀释倍数。

8.4空白实验

用带入现场的空白样品，按样品测定相同的步骤分析。

9 结果计算

9.1固定污染源废气中低浓度二氧化硫浓度按下式计算

--有组织排放废气中二氧化硫的浓度。mg/m3；

1--测定的样品中硫酸根（SO42-）的浓度，mg/L；

0--测定的实验室空白试样中硫酸根（SO42-）浓度，mg/L；

Vt--待测试样的体积，ml；

Vnd--标准状态下(101.325KPa，273K)的采样体积，L；

64.06—SO2的摩尔质量，g/mol；

96.06—SO42-的摩尔质量，g/mol。

9.2结果表示

结果保留至小数点后1位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家验证实验室分别对二氧化硫加标浓度为 7.15 mg/m3、13.0mg/m3、42.9 mg/m3的分子筛

吸附管模拟采样过程后进行 6 次平行测定：实验室内相对标准偏差分别为11.8%~19.6%、

7.4%~21.7%、5.2%~13.7%；实验室间相对标准偏差分别为5.0%、1.9%、2.2%；重复性限分别为

3.1mg/m3、5.3mg/m3、11.5mg/m3；再现性限分别为3.0mg/m3、4.9mg/m3、10.9mg/m3。

10.2 准确度

6 家验证实验室分别对分子筛吸附管实际采集样品进行加标，加标量（以硫酸根计）分别为300μg,、350μg 和 400 μg：样品回收率范围分别为104.9%~113.0%、88.7%~101.1%、84.4%~98.5%；加标回收率最终值分别为108.8%±6.4%、94.0%±10.4%、90.9%±11.4%。

11质量保证和质量控制

11.1每次测试应带同批次全程序空白样品及实验室空白样品。

11.2分子筛预处理后空白值不得高于3.0mg/L（以硫酸根计）。

11.3离子色谱标准曲线的相关系数应≥0.999。

11.4 离子色谱仪每测定20个样品应带一个标准曲线中间浓度校核点，中间浓度校核点测量值与其标准溶液浓度值的相对误差应≤10%。否则，应重新绘制标准曲线。

11.5样品采集的质量保证与质量控制按照HJ/T373-2007中“5废气监测质量保证和质量控制技术要求”执行。

11.6分子筛吸附管的吸附效率应在85%以上。B段吸附管所收集的组分应小于A段的25%，否则应调整流量或采样时间，重新采样。

12废物处理

实验中产生的废液和废弃物应集中收集，妥善保管，委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1分子筛含硫化物和硫酸盐，且各批次不同，干扰物含量各不相同，不能直接使用，必须预先处理降低空白，用纯水反复振荡清洗至澄清，烘干，备用。

13.2每次分析样品结束后，应用淋洗液清洗仪器管路。实验结束后用实验室用水清洗仪器泵及抑制器，以免其受到淋洗液腐蚀。

13.3 如出现仪器分析精度下降，应检查柱效及抑制器工作状态，必要时进行更换，以确保测定结果的准确性。

13.4 实验所用器具均不可用硫酸浸泡清洗，避免空白值较高。