**《固定污染源废气 低浓度二氧化硫测定 分子筛吸附管采样—离子色谱法（征求意见稿）》**

**编制说明**

**《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》标准编制组**

  **二O一九年二月**

**项目名称：固定污染源 低浓度二氧化硫的测定 分子筛吸附管采样—离子色谱法**

**项目统一编号：SDBXM28-2017**

**承担单位：陕西省环境监测中心站**

**编制组主要成员： 陶亚南 罗克强 贾佳 许锋 张淳 王林**

**目 次**

[1项目背景 5](#_Toc5838768)

[1.1任务来源 5](#_Toc5838769)

[1.2工作过程 5](#_Toc5838770)

[2标准制订的必要性分析 7](#_Toc5838771)

[2.1二氧化硫的危害 7](#_Toc5838772)

[2.2相关环保标准和环境保护工作的需要 7](#_Toc5838773)

[2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题 10](#_Toc5838774)

[3国内外相关分析方法研究 11](#_Toc5838775)

[3.1主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究 11](#_Toc5838776)

[3.2国内相关分析方法研究 13](#_Toc5838777)

[3.3 与本标准的关系 14](#_Toc5838778)

[4标准制修订的基本原则和技术路线 14](#_Toc5838779)

[4.1 标准制修订的基本原则 14](#_Toc5838780)

[4.2 标准的适用范围和主要技术内容 15](#_Toc5838781)

[5 方法研究报告 18](#_Toc5838782)

[5.1 方法研究的目标 18](#_Toc5838783)

[5.2 方法原理 18](#_Toc5838784)

[5.3 术语和定义 18](#_Toc5838785)

[5.4试剂和材料 19](#_Toc5838786)

[5.5 仪器和设备 20](#_Toc5838787)

[5.6 样品 22](#_Toc5838788)

[5.7分析步骤 24](#_Toc5838789)

[5.8 结果计算 26](#_Toc5838790)

[5.9 精密度和准确度 26](#_Toc5838791)

[5.10质量保证和质量控制 27](#_Toc5838792)

[5.11废物处理 27](#_Toc5838793)

[5.12 注意事项 27](#_Toc5838794)

[6方法验证 28](#_Toc5838795)

[6.1 验证方案的制定 28](#_Toc5838796)

[6.2 方法验证方案内容 28](#_Toc5838797)

[6.3 方法验证过程 30](#_Toc5838798)

[6.4 方法验证报告 32](#_Toc5838799)

[7 与开题报告的差异说明 32](#_Toc5838800)

[8 标准实施建议 33](#_Toc5838801)

[9 标准征求意见稿技术审查会情况 33](#_Toc5838802)

[10 参考文献 33](#_Toc5838803)

**《固定污染源 低浓度二氧化硫的测定 分子筛吸附管采样—离子色谱法》**

# 1项目背景

## 1.1任务来源

陕西省环境监测中心站接到原陕西省质量技术监督局[陕西省质量技术监督局办公室关于下达2017年第一批地方标准制修订项目计划的通知]（陕质监办法[2017]132号）承担《固定污染源 低浓度二氧化硫的测定 分子筛吸附管采样—离子色谱法》的标准制订任务，项目编号SDBXM28-2017 。

## 1.2工作过程

1.2.1成立标准编制组

陕西省环境监测中心站接到制定《固定污染源 低浓度二氧化硫的测定 分子筛吸附管采样—离子色谱法》标准的任务后，成立了标准编制组。

1.2.2查阅国内外标准及文献,编写实施方案

标准编制组成立后，迅速展开相关的调查工作，收集国内外关于离子色谱法测定空气、废气中二氧化硫的分析方法，及相关的标准方法，在广泛阅读，认真研究相关资料的基础上，结合二氧化硫分析相关的实验室质量保证、实验室的器具、样品的制备、样品的采集、保存和储藏、及实际工作中遇到的问题和总结的经验，制定了实施方案。

1.2.3开题论证，制定标准制定的技术路线

 2017年6月，在陕西省环境监测中心站召开标准开题论证会，标准编制人员向技术专家介绍了标准制定的工作内容，经质询、讨论，认为该标准定位准确，适用范围合理，主要内容及编制标准技术路线可行。论证意见如下：

 （1）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168-2010）和《国家环境污染物监测方法制修订工作暂行要求》（环科函[2019]10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；

（2）细化原始数据及报告的具体内容及要求；

（3）细化操作过程及操作过程中的干扰因素；

（4）根据样品采集与测试特点，提出有针对性的质量控制质量保证要求。

1.2.4开展实验室研究工作，组织方法验证

 2017年6月至2019年1月，编制组根据研讨会确定的技术方案和论证意见，结合《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T168-2010），开展方法研究工作。编制组根据开题论证会确定的技术方案和论证意见，开展课题实验研究工作。优化方法各项技术参数和条件，确定具体的技术内容及检出限、测定下限、实验室内的精密度等方法特性指标，在此基础上编写方法标准草案和编制说明。2019年3月组织6家有资质的实验室对方法进行验证，完成了方法验证报告的编写。

1.2.5编写标准征求意见稿和编制说明

 2019年3月，编制组完成《固定污染源 低浓度二氧化硫的测定

分子筛吸附管采样—离子色谱法》征求意见稿及编制说明的编制。

1.2.6征求意见稿技术审查

2019年4月19日，由陕西省生态环境厅陕西省生态环境厅法规与标准处组织召开了《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（征求意见稿）》技术审查会。

# 2标准制订的必要性分析

## 2.1二氧化硫的危害

近年来雾霾天气频发，特别是随着秋冬季节来临，雾霾天气越来越严重。2016年12月16-22日，我国京津冀及陕西关中地区遭遇一次最严重的雾霾覆盖，27个城市启动红色预警，企业停产限产、工地停工、机动车限行。环保部遥感监测数据显示，全国空气质量日均值达到重度及以上污染的城市共有90个。雾霾已严重影响到我国经济发展及人民群众的身心健康。

雾霾主要由[二氧化硫](http://baike.baidu.com/view/27248.htm)、[氮氧化物](http://baike.baidu.com/view/139082.htm)、[颗粒物](http://baike.baidu.com/view/489133.htm)（PM10和PM2.5）以及有机碳氢化合物等这四项污染因子组成，它们与雾气结合在一起，让[天空](http://baike.baidu.com/subview/7788/5244785.htm)瞬间变得阴沉灰暗。从源头控制污染物的排放是遏制雾霾天气形成的最直接有效的途径。

根据北京市2014年发布的北京PM2.5源解析结果来看，其组成成分主要有：有机污染物(占26%)、硝酸盐(占17%)、硫酸盐(占16%)，分别占据PM2.5前三位。由此可以看出二氧化硫和氮氧化物所形成的二次污染物细颗粒（前体物）是PM2.5成分的主要来源。

## 2.2相关环保标准和环境保护工作的需要

目前，我国现行有效的29项标准将二氧化硫列为约束性指标，对二氧化硫的控制标准做出了明确规定，针对不同的条件，提出了不同的限值要求（具体详见表1）。

环境监测是环境保护工作的基础，环境监测数据是制定环境标准、编制法规、评定效益、对环境进行综合整治、实行宏观调控和管理的重要依据。随着国家治污力度的加大，一批超低排放新技术、新工艺已经在工业生产和燃煤（气）电厂的尾气治理中得到应用，迫切需要与之相适应的监测标准方法，为环境管理提供技术支持。

 表1 我国现行相关标准中二氧化硫的控制限值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准名称 | 标准号 | 二氧化硫排放限值（mg/m3） |  |
| 1 | 危险废物焚烧污染控制标准 | GB 18484-2001 | 焚烧容量≤300Kg/h 的焚烧炉－400焚烧容量为 300-2500Kg/h 的焚烧炉－300焚烧容量≥2500Kg/h 的焚烧炉－200 |  |
| 2 | 生活垃圾焚烧污染控 | GB 18485-2001 |  | 260 |  |
| 3 | 大气污染物综合排放标准 | GB 16297-1996 | 硫 、二氧化硫、硫酸和其它含硫化合物生产（现有企业-1200；新建企业-960）硫 、二氧化硫、硫酸和其它含硫化合物使用（现有企业-700；新建企业-550） |  |
| 4 | [工业炉窑大气污染物排放标准](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/199701/t19970101_67499.htm) | GB 9078-1996 | 有色金属冶炼（现有企业：一类区-850，二类区-1430，三类区-4300；新建企业：一类区-禁排，二类区-850，三类区-1430）烧煤（油）炉窑（现有企业：一类区-1200，二类区-1430，三类区-1800；新建企业：一类区-禁排，二类区-850，三类区-1200） |  |
| 5 | 锅炉大气污染物排放标准 | GB 13271-2014 | 在用锅炉（燃煤锅炉-400；燃油锅炉-300；燃气锅炉-100）新建锅炉（燃煤锅炉-300；燃油锅炉-200；燃气锅炉-500）特别排放限值（燃煤锅炉-200；燃油锅炉-100；燃气锅炉-50） |  |
| 6 | 水泥工业大气污染物排放标准 | GB 4915-2013 | 水泥窑及窑尾余热利用系统（现有和新建企业-200；特别排放限值-100）烘干机、烘干磨、煤磨及冷却机（现有和新建企业-600；特别排放限值-400） |  |
| 7 | 陶瓷工业污染物排放标准 | GB 25464-2010 | 以水煤浆为燃料-300以油、气为燃料-100 |  |
| 8 | 铝工业污染物排放标准 | GB 25465-2010 | 氧化铝厂（熟料烧成窑－400；氢氧化铝焙烧炉、石灰炉（窑）-400）电解铝厂（电解槽烟气净化-200）铝用碳素厂（阴焙烧炉－400；石油焦煅烧炉（窑）-400） |  |
| 9 | 铅、锌工业污染物排放标准 | GB 25466-2010 | 400 |  |
| 10 | 铜、镍、钴工业污染物 | GB 25467-2010 | 400 |  |
| 11 | 镁、钛工业污染物排放标准 | GB 25468-2010 | 400 |  |
| 12 | 硫酸工业污染物排放标准 | GB 26132-2010 | 400 |  |
| 13 | 稀土工业污染物排放标准 | GB 26451-2011 | 现有企业－500新建企业－300 |  |

 续表1 我国现行相关标准中二氧化硫的控制限值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准名称排放标准 | 标准号 | 二氧化硫排放限值（mg/m3） |  |
| 14 | 钒工业污染物排放标 | GB 26452-2011 | 400 |  |
| 15 | 平板玻璃工业大气污染物排放标准 | GB 26453-2011 | 现有企业－600新建企业－400 |  |
| 16 | 火电厂大气污染物排放标准 | GB 13223-2011 | 燃煤锅炉（现有锅炉-200；新建锅炉－100）现有燃油锅炉及燃气轮机组－200新建燃油锅炉及燃气轮机组－100天然气锅炉及燃气轮机组－35其他气体燃料锅炉及燃气轮机组－100 |  |
| 17 | 钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准 | GB 28662-2012 | 现有企业-烧结机、球团焙烧设备-600新建企业-烧结机、球团焙烧设备-200特别排放限值-烧结机、球团焙烧设备-180 |  |
| 18 | 炼铁工业大气污染物排放标准 | GB 28663-2012 | 100 |  |
| 19 | 轧钢工业大气污染物排放标准 | GB 28665-2012 | 现有企业－250新建企业－150 |  |
| 20 | 炼焦化学工业污染物排放标准 | GB 16171-2012 | 现有企业（装煤－150；推焦－100；机焦、半焦炉焦炉烟囱－100；热回收焦炉烟囱－200；干法熄焦－150；粗苯管式炉、半焦烘干和氨分解炉等燃用焦炉煤气的设施-100）新建企业（装煤－100；推焦－50；机焦、半焦炉焦炉烟囱－50；热回收焦炉烟囱－100；干法熄焦－100；粗苯管式炉、半焦烘干和氨分解炉等燃用焦炉煤气的设施-50） |  |
| 21 | 电子玻璃工业大气污染物排放标准 | GB 29495-2013 | 现有企业－600新建企业－400 |  |
| 22 | 砖瓦工业大气污染物排放标准 | GB 29620-2013 | 现有企业（以煤矸石为原料的人工干燥及焙烧－850；其它原料的人工干燥及焙烧－400）新建企业－人工干燥及焙烧－300 |  |
| 23 | [锡、锑、汞工业污染物排放标准](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201405/t20140530_276308.htm) | GB 30770-2014 | 现有企业（锡冶炼、锑冶炼、汞冶炼－750；烟气制酸－960）新建企业（锡冶炼、锑冶炼、汞冶炼、烟气制酸－400） |  |
| 24 | 无机化学工业污染物排放标准 | [GB 31573-2015](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506392976571440.pdf) | 现有企业（硫化合物及硫酸盐工业、重金属无机化合物工业－400；其它－100）注：2017 年 7 月 1 日起执行新建企业（硫化合物及硫酸盐工业、重金属无机化合物工业－400；其它－100）特别排放限值－所有－100 |  |
| 25 | [再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506394069081584.pdf) | GB 31574-2015 | 现有企业－再生有色金属企业－150 注：2017 年 1 月 1日起执行新建企业－再生有色金属企业－150特别排放限值－再生有色金属企业－100 |  |
| 26 | [火葬场大气污染物排放标准](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506397727447619.pdf) | GB 13801-2015 | 现有单位遗体火化－60新建单位遗体火化－30遗物祭品焚烧－100 |  |
| 27 | [石油炼制工业污染物排放标准](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506396388086123.pdf) | GB 31570-2015 | 现有企业（工艺加热炉、催化裂化催化剂再生烟气－100；酸性气回收装置－400）注：2017 年 7 月 1 日起执行新建企业（工艺加热炉、催化裂化催化剂再生烟气－100；酸性气回收装置－400）特别排放限值（工艺加热炉、催化裂化催化剂再生烟气－50；酸性气回收装置－100） |  |
| 28 | [石油化学工业污染物排放标准](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506394632230539.pdf) | GB 31571-2015 | 现有企业－工艺加热炉－100 注：2017 年 1 月 1 日起执行新建企业－工艺加热炉－100特别排放限值－工艺加热炉－50 |  |
| 29 | [合成树脂工业污染物排放标准](http://kjs.mep.gov.cn/hjbhbz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/W020150506393371746579.pdf) | GB 31572-2015 | 现有企业－聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂－100 注：2017 年 1 月 1 日起执行新建企业－聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂－100特别排放限值－工聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂－50 |  |

## 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

 工业生产和社会生活中的燃煤是大气污染物二氧化硫的主要成因，现有的监测方法只适用于高、中、低浓度的检测。碘量法-化学法对人员的操作要求高，采样和分析过程操作复杂，较易产生人为误差，测试周期长，效率低。非分散红外吸收法具有操作简便、现场出数、烟气中其他气体对二氧化硫测试结果干扰较小等优点，缺点是带前处理装置的仪器体积较大、较重，不易携带，稳定时间较长，仪器购买价格较高,维修费用高且配件更换时间周期较长，其检出限为3mg/m3，测定下限为12mg/m3。定电位电解法技术成熟，缺点是面对高湿度、低浓度的烟气及一氧化碳浓度较高的烟气，应用此方法来测试二氧化硫往往测试结果严重偏低甚至无法检出，其监测结果不能满足监测要求。定电位电解法的检出限为3mg/m3，测定下限为12mg/m3。

随着国家治污力度的加大，一批超低排放新技术、新工艺已经在工业生产和燃煤电厂的尾气治理中得到应用，迫切需要与之相适应的检测方法，为环境管理提供技术支持。制定该标准方法，解决了固定污染源废气中超低浓度二氧化硫测定问题，对于治理雾霾，为环境管理决策提供技术支持，具有十分重要的意义。

随着改革开放的不断深入，更多的外资企业进入国内，环境监测单位（机构）在对外资企业的监测工作中，监测分析方法的不足已多次成为影响工作进度的绊脚石，外资企业因我们的方法检出限过高，无法准确的监测该企业的排放浓度，而多次向环境保护管理部门提出质疑，为日常管理工作带来的诸多困难，故而我们作为省环境监测技术的核心单位，确定了固定污染源废气中超低浓度二氧化硫测定方法的制定工作。

## 2.4本标准方法制定的必要性

 目前，国内现场监测工作中, 非分散红外吸收法和定电位电解法

作为主要和广泛使用的固定污染源废气二氧化硫的监测方法，这两个方法的检出限为3mg/m3，测定下限为12mg/m3。那么也就是说0~12 mg/m3这个区间的二氧化硫精准定量浓度监测是空白区域。而现有的许多企业都进行了超低排放改造，经过改造后二氧化硫实际排放多数在十几以下，在我们现场实验及调查过程中，甚至有些在线数据显示在1 mg/m3以下。《固定污染源 低浓度二氧化硫的测定分子筛吸附管采样—离子色谱法》就是针对现在的超低排放情况而制定。本方法利用三、四级环境监测部门或监测机构实验室现有的烟气采样器和离子色谱仪,不用添加仪器设备。开展监测只需购买样品耗材,分子筛吸附管的价格低廉（经核算分子筛吸附管仅7元/支）,方法简单易掌握，样品保存期长，干扰少。本方法的制定更好的促进了二氧化硫超低排放污染源的排放监测的准确度。

# 3国内外相关分析方法研究

## 3.1主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

编制组对主要国家、地区及国际组织（包括：国际标准化组织、美国环境保护局、美国材料与试验协会、日本标准化组织、欧盟等）已经颁布实施的二氧化硫有关监测标准进行了深入调研，调研对象既包括针对固定污染源排放二氧化硫的监测方法，也包括针对环境空气

中二氧化硫的监测方法；既包括二氧化硫的手工/参比分析方法，也包括二氧化硫的自动监测方法。

 经调研得到国外二氧化硫监测方法标准共计20 项，其中，针对

固定污染源排放二氧化硫（及相关参数）的监测方法标准15项（见表2）。从具体应用和发展趋势来看，国外对固定污染源排放二氧化硫的监测同时采用手工监测方法和自动监测方法。其中，手工监测方法主要采取现场吸收采样、实验室分析的方法，自动监测使用的越来越多，常见的主要分析方法有非分散红外吸收法、紫外吸收法和紫外荧光法，但是目前针对二氧化硫分析方法的发展趋势仅是发展和完善自动监测系统的技术指标要求及其检测方法，没有针对手工监测方法本身建立标准。

3.1.1 美国环保署方法EPA METHOD 8 - DETERMINATION OF SULFURIC ACID MIST AND SULFUR DIOXIDE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES [10]固定污染源废气硫酸雾及二氧化硫的测定方法（2017）

方法采用钡-索林滴定分析固定污染源排气中的硫酸雾及二氧化硫气体，该方法规定采样速率不得超过0.03m3/min（30L/min），样品的最小检出限 SO3/H2SO4为0.05mg/m3，SO2为1.2mg/m3。采样系统为一系列串联的冲击式吸收瓶且置于1℃冰水浴中，采样器有加热功能，加热温度为 120±14℃。在第一支吸收瓶前安装玻璃纤维过滤装置以便去除颗粒物干扰。第一个吸收瓶中装 100ml，80%的异丙醇，

用于测定硫酸雾；第二支吸收瓶前加一滤膜过滤装置以便收集从吸收液中逃逸出的可滤颗粒物。第二、三支吸收瓶装有30%的双氧水，用于测定二氧化硫；后串联一装有 200g 硅胶的装置，用于吸除气体中的水分。测定硫酸雾含量时将第一个吸收瓶中的吸收液以及采样器、

第一个吸收瓶以及第二个吸收瓶前所有连接装置的冲洗液（用 80%

 表2 国外现行相关二氧化硫监测标准调研结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **国家、****地区** | **标准名称** | **方法编号** | **特点及应用情况** |  |
| **采样方法** | **分析方法** | **测定范围及应用** |
| 1 | ISO | 固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 双氧水/高氯酸钡/钍试剂法 | ISO 7934-1989 | 现场化学吸收采样 | 实验室滴定分析（双氧水/高氯酸钡/钍试剂法） | 采样 30min时，测定下限为 30 ㎎/m3；当浓度超过2000 ㎎/m3，采样体积为30L |  |
| 2 | ISO | 固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 离子色谱法 | ISO11632-1998 | 现场化学采样 | 实验室分析（离子色谱法） | 6－333 ㎎/m3 |  |
| 3 | ISO | 固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 自动监测方法的性能特征 | ISO7935-1992 | 抽取测量法或直接测量法 | 分析方法主要有红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法、干涉分光法和电导率法 | 对采用自动测量法测定固定源排放的SO2质量浓度的方法性能特征做了规定，并给出了测试性能特征的方法和步骤 |  |
| 4 | EPA | 固定污染源废气 二氧化硫质量浓度的测定 | method 6 | 现场化学吸收采样 | 实验室分析（双氧水 / 高氯酸钡 /钍试剂滴定法） | 检出限为 3.4 mg/m3；以3％的双氧水采集 20L 样气时，测定上限可达80000mg/m3 |  |
| 5 | EPA | 化石燃料燃烧废气 二氧化硫、湿度和二氧化碳浓度的测定化石燃料燃烧废 | method 6A | 同 6（EPA method 6） |  |
| 6 | EPA | 化石燃料燃烧废气 二氧化硫日均浓度的测定 | method 6B | 同 6（EPA method 6） |  |
| 7 | EPA | 固定污染源废气二氧化硫质量浓度测定（仪器分析法） | method 6C | 抽取测量法或直接测量法 | 测试方法有紫外法、非分散红外法、荧光法或者其它连续监测方法 | 此为连续监测的仪器法标准，其中提到仪器可以设置双量程，但未给出测定范围检出限为 1.2 mg/m3； |  |
| 8 | EPA | 固定污染源废气硫酸和二氧化硫浓度测定 | Method 8 | 现场化学吸收采样 | 实验室分析（双剂滴定法）氧水/钡盐/钍试 | 采用 200mL3％的双氧水时，测定上限为12000mg/m3 |  |
| 9 | EPA | 熔炉废气 气态硫酸和二氧化硫浓度的测定 | Method8A/CTM13 | 现场化学吸收采样 | 实验室分析（乙酸钡滴定法） | 当采用 200mL3％的双氧水 时 ， 测 定 上 限 为12500mg/m3 |  |
| 10 | EPA | 燃烧炉和熔炉废气硫酸和二氧化硫浓度的测定 | CTM13A | 现场化学吸收采样 | 实验室分析（双剂滴定法或离子色谱分析） | 离子色谱法采样体积为100L 时 ， 检 出 限 160μg/m3；因可稀释采样，未规定测定上限 |  |
| 11 | EPA | 化炉废气 硫酸和二氧化硫浓度的测定（等速采样法） | CTM13B | 收采样 | 水/钡盐/钍试剂滴定法或离子色谱分析） | 硫酸盐检出限 0.2 mg/L，可根据采样体积计算相应的气体浓度 |  |
|  |
| 12 | ASTM | 作业环境中二氧化硫含量的标准试验方法(韦斯特-盖克法) | ASTMD2914-2001 | 现场化学吸收采样 | 韦斯特 - 盖克法（分光光度法） | 此标准用于作业环境及其周边SO2浓度的测试；采样 30min时，检出限25g/m3 ，测试范围可达1000g/m3 |  |
| 13 | JIS | 烟道废气中二氧化硫的自动测量系统和分析仪 | JIS B7981-2002 | 抽取测量法或直接测量法 | 可用溶解电导率法、红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法或干涉分光法 | 此标准对废气中SO2自动测量系统的方法、技术性能和构造等做了明确规定 |  |
| 14 | 欧盟 | 固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 参照法 | BS EN14791-2005 | 现场化学吸收采样 | 实验室分析（离子色谱法或钍试剂法） | 双氧水浓度为 0.3%时，测定上限为 1000mg/m3，双氧水浓度为 3%时，测定上限为 2000mg /m3 |  |
| 15 | 英国 | 固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 参照法 | EN14791-2005 | 同 17（欧盟 BS EN 14791-2005 标准） |  |

异丙醇冲洗）一并收集于250mL量杯中定容密封保存。于实验室用钡-索林滴定法测定硫酸雾含量。样品采集过程中需检查采样前后有无样品泄漏或穿透现象。

3.1.2 国际标准化组织ISO方法Determination of mass concentration of sulphur dioxide in the exhaust gas of fixed pollution source by ion chromatography固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 离子色谱法（1998）

 这一国际标准规定了测定燃烧设施和技术过程中排放的二氧化硫质量浓度的方法，并确定了最重要的性能特点。这一国际标准中，二氧化硫浓度范围为6mg/m3~333 mg/m3，取样时间为30分钟。方法是在分析前对样品溶液进行适当稀释，或使用较大体积的吸收溶液，以及延长取样期，使二氧化硫浓度低于这一范围。这一国际标准适用于对含有少量三氧化硫和挥发性硫酸盐的样品进行分析。

3.1.2美国环保署方法EPA CTM13A DETERMINATION OF SULFURIC ACID AND SULFUR DIOXIDE EMISSIONS FROM COMBINATION FUEL BOILERS AND RECOVERY FURNACES燃烧炉和熔炉废气硫酸和二氧化硫浓度的测定（1996年）

 从烟囱上的取样点提取烟囱气体样品。微粒被石英过滤器捕获。（SO3/H2SO4）和SO2通过过滤器，分别被异丙醇和3%过氧化氢捕获。量化这两种硫酸盐级，分别使用被抑制的离子色谱法（icc）或贝瑞辛滴定法。

 这种方法适用于所配备的燃烧源带有干燥颗粒控制装置，并在取样时使用小型撞击装置,流速范围为1至1.1L/min。此方法适用于存在其他颗粒物质时SO3/ H2SO4的测定。二氧化硫也可以通过分析过氧化物中的硫酸盐含量来定量目标物。离子色谱分析表明异丙醇和过氧化物基质中硫酸根离子的检测限为0.2mg/L。

## 3.2国内相关分析方法研究

 目前，我国已颁布实施的二氧化硫相关监测标准共 6 项，其中针对固定污染源废气二氧化硫监测的方法标准共 4 项（见表 3），

 表 3 我国现行相关二氧化硫监测标准调研结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **标准名称** | **标准编号** | **特点及应用情况** |  |
| **采样方法** | **分析方法** | **测定范围及应用** |  |
| 1 | 定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件 | HJ/T 46-1999 | 此标准属于仪器性能指标标准，主要对定电位电解法二氧化硫测定仪的技术要求、认证检测项目及检测方法等做了规定。 |  |
| 2 | 固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法 | HJ/T 56-2000 | 现场化学吸收采样（氨基磺酸 铵 混 合 溶液） | 实验室分析（碘标准溶液滴定） | 测 定 范 围 为 100－6000mg/m3；目前，污染源监测中已较少使用 |  |
| 3 | 固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法 | HJ/T 57-2017 | 现场采样 | 定电位电解法现场即时分析 | 检出限 3mg/m3，是目前我国主要使用的污染源二氧化硫监测方法。 |  |
| 4 | 固定污染源废气二氧化硫的测定非分散红外吸收法 | HJ 629-2011 | 现场采样 | 非分散红外吸收法现场即时分析 | 检出限 3mg/m3 ，测定下限10mg/m3。因此方法的仪器体积大、怕震动、预热时间长等，目前我国污染源监测中使用不如定电位电解法广泛。 |  |

 化学法对人员的操作要求高、投入少，不足之处在于采样和分析过程操作复杂，较易产生人为误差，测试周期长，效率低。非分散红外法具有操作简便、现场出数、烟气中其他气体对二氧化硫测试结果干扰较小等优点，缺点是带前处理装置的仪器体积较大、较重，不易携带，稳定时间较长，仪器购买价格较高,维修费用高且配件更换时间周期较长。定电位电解法技术成熟，仪器稳定，适应多种恶劣工作环境，缺点是面对高湿度、低浓度的烟气及一氧化碳浓度较高的烟气，应用此方法来测试二氧化硫往往测试结果严重偏低甚至无法检出。

## 3.3 与本标准的关系

根据国内外情况调研结果可知，国外发布的固定污染源排放二氧化硫监测中，离子色谱分析方法标准均为吸收液吸附-离子色谱法。这些标准最晚的制定时间是1998年。目前，在我国的环境保护标准体系中没有离子色谱法测定固定源废气中二氧化硫的标准方法。本方法采用分子筛吸附管采样，离子色谱法分析。分子筛吸附管吸附与吸收液吸收比较，分子筛吸附管不论是采样前还是采样后，样品保存时间长，稳定性好；分子筛吸附管对于实验人员来说，减少了吸收液试剂的使用，在一定程度上减少了工作量；分子筛吸附管样品的成本低、制作简便，适合各级（类）实验室。本方法主要针对固定污染源废气高湿度、低浓度烟气中二氧化硫的测定。通过现场监测工作的经验总结，通过优化实验条件，对本方法开展制订研究工作。

# 4标准制修订的基本原则和技术路线

## 4.1 标准制修订的基本原则

本标准的制修订工作遵循我国《国家环境保护标准制修订工作管理办法》规定的基本原则：以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；有利于保护生活环境、生态环境和人体健康；有利于形成完整、协调的环境保护标准体系；有利于相关法律、法规和规范性文件的实施；与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；以科学研究成果和实践经验为依据，内容科学、合理、可行；根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规; 制订过程和技术内容应公开、公平、公正。

此外，本标准的制修订工作将达到如下要求和目标：

（1）方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》要求。

（2）方法标准的制订符合 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制订导则》要求。

（3）方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

（4）方法切合我国实际情况，为我国环境监测、环境管理、环

保产业服务。

（5）方法经过验证，准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

（6）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

## 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

4.2.1标准的适用范围

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低（超低）浓度二氧化硫的测定。

4.2.2标准的主要技术内容

本方法采用将烟道内废气，通过烟气采样器将废气采集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。

根据《环境监测分析方法标准制订导则》（HJ 168-2010）的有关要求，确定修订后的标准包括13部分内容：适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、注意事项。

4.2.3进行干扰性实验和干扰消除实验

 干扰因子参照国内外文献和标准，重点选择与二氧化硫在烟气中

共同存在或排放的气态因子，如：二氧化氮、一氧化碳、氯化氢等。本方法选择的4A分子筛为主要针对二氧化硫的选择性吸附剂,对二氧化氮、一氧化碳、氯化氢等共同存在或排放的气态因子均不吸附。因其的选择性特质，对二氧化硫造成干扰的因子在本方法中忽略不计。

4.2.4开展方法验证实验，形成验证报告

 正式开展方法验证实验前，编制组首先确定方法验证实验方案，

明确了参加验证实验的仪器、标准气体、实际样品等情况。正式组织 6 家验证单位开展方法验证实验。在验证过程中技术指标未达到预期要求的实验，编制组通过全过程的追踪和分析，发现参与验证实验室的具体问题，并再次进行验证，直至达到预期要求。具体验证报告详见附件。

4.2.5形成征求意见稿及编制说明，上报省生态环境厅及省市场监督管理局。制订此标准时，技术路线图如图 1 所示。

标准主管单位下达制订任务

标准主编单位成立标准编制组

开展调研工作

查阅文献资料

确定标准内容和方法

编写开题报告及标准草案，开题论证

试验方案设计及验证

采样及前处理方式选择

仪器条件

干扰消除

性能指标

方法验证

精密度

准确度

测定范围

 编制标准文本和编制说明

检出限

**图1标准制定的技术路线图**

# 5 方法研究报告

## 5.1 方法研究的目标

本标准适用于固定污染源废气中低浓度二氧化硫的测定。

本方法研究目标是制定测定固定污染源废气中低浓度二氧化硫。通过研究实验和验证实验，本标准明确了监测方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等，满足我国现行的有关固定污染源排放标准中二氧化硫的测定要求。

本标准的方法检出限为0.2mg/m3，测定下限为0.8mg/m3。方法浓度测定范围为0.8~50 mg/m3。

## 5.2 方法原理

本方法采用烟道内废气化学法采样，通过采样管将含一定量二氧化硫废气抽取到装有固体吸附剂（分子筛）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。

## 5.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

5.3.1固定污染源 stationary source

燃煤、燃油、燃气锅炉、工业炉窑锅炉，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。

5.3.2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。

5.3.3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。

5.3.4采样平面 sampling piane

采样点正交于烟道中心线的平面。圆形烟道示意见图2。

 

 图2 圆形烟道示意图

5.3.5全程序空白 overall 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。

## 5.4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/T6682-2008中二级要求。

标准组方法研究时，使用符合GB/T6682-2008中二级要求的去离子水。使用的试剂均为同一厂家优级纯试剂。

5.4.1氢氧化钠（NaOH）：*ρ*（NaOH）=4g/L

称取0.4g NaOH溶于水中，稀释至100ml，待用。

5.4.2过氧化氢：*ρ*（H2O2）=30.00%。

5.4.3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。标准组方法研究时，使用的是具有自动在线生成氢氧化钾淋洗液功能的离子色谱仪，故不存在淋洗液贮备液。

5.4.4淋洗液

将淋洗液贮备液（5.4.3）稀释得到淋洗液，临用现配。标准组仪器型号具备自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。淋洗液使用前进行了脱气处理，避免气泡进入离子色谱系统。

5.4.5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。

5.4.6硫酸根标准贮备溶液：*ρ*（SO42-）=1000mg/L

准确称取1.8140g硫酸钾（5.4.5），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。标准组方法研究时，使用市售有证标准溶液(GSB 07-1268-2000)。

5.4.7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（5.4.6）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。

5.4.8分子筛：4A分子筛。

 球形4A分子筛，主要有两种规格，4-8目（球径3~5mm）、8-12目（球径1.6~2.4mm）。经试验测试两种规格对方法结果没有影响，均可用于本方法。

## 5.5 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。

5.5.1 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。

5.5.2 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。

5.5.3 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。

5.5.4吸附管

玻璃或有机玻璃双侧进气干燥管，填装量不少于20g直筒型或双球型。

5.5.5 脱脂棉：医用脱脂棉。

5.5.6封口膜：实验室专用柔性膜。

5.5.7自封袋：自封口塑料袋。

5.5.8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。

5.5.9 水系微孔滤膜：孔径0.45µm。

5.5.10一次性水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径0.45µm。

5.5.11 一次性注射器：1~10ml。

5.5.12振荡器：0~400r/min水平振荡器。

5.5.13 分析天平：精度为0.1mg的天平。

5.5.14具塞锥形瓶：250ml。

5.5.15 50ml比色管。

5.5.16载气：高纯氮气，纯度≥99.99%。

## 5.6 样品

5.6.1 分子筛的选择

 分子筛用于污染源废气体排放二氧化硫的吸附剂。它具有很好的高温、高湿、高效、高速（吸附速率）吸附性能，分子筛对于气态化合物可逆吸附及脱附。4A分子筛低浓度下的吸附相对于其他吸附剂都高。分子筛内部空腔和通道形成无比高的内表面积，以及选择性吸附的特性，使其成为精良的吸附剂。

 标准组方法研究分别使用了国产4A分子筛和进口4A分子筛。前期使用的国产4-8目分子筛，实验中、后期使用的进口8-12目分子筛。在前期的实验中发现4-8目国产分子筛在样品处理过程中易破碎，且空白变化较大。根据实验情况调整了分子筛的规格及品牌，

选择8-12目进口分子筛后，样品处理基本没有破碎，且吸附效率没

有降低。

5.6.2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。

5.6.3样品（分子筛吸附管）制备

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

（1）分子筛填装量的选择

 标准编制组通过查阅国内、外资料，在相关或类似的监测方法中，使用分子筛（或其它吸附剂）吸附剂的填装量区间为200mg~800mg。并结合长时间现场监测工作经验，确定了15g和20g的填装量。吸附管的分子筛填装量试验结果统计见表4、表5。

 表4 吸附管的分子筛填装量实验

|  |  |
| --- | --- |
| 采样日期 | 某电厂7#机组脱硫出口二氧化硫监测结果统计表  |
| **样品****编号** | **时间段** | **采样流量（L/min）** | **采样时间（min）** | **标况采体（L）** | **浓度****（mg/L）** | **含量****（µg）** | **样品浓度（mg/m3）** | **样品填装量**(g) |
| 1# | 10:35~10:55 | 0.5 | 20 | 9.21 | 7.11 | 156.5 | 11.9 | 15 |
| 2# | 11:00~11:20 | 0.5 | 20 | 9.20 | 7.33 | 167.5 | 12.7 |
| 3# | 11:30~11:50 | 0.5 | 20 | 9.20 | 7.18 | 160.0 | 12.2 |
| 4# | 12:00~12:20 | 0.5 | 20 | 9.20 | 7.32 | 167.0 | 12.7 |
| 5# | 16:30~16:50 | 0.5 | 20 | 9.09 | 8.66 | 175.5 | 13.5 | 20 |
| 6# | 16:30~16:50 | 0.5 | 20 | 9.08 | 8.97 | 191.0 | 14.7 |
| 7# | 16:55~17:15 | 0.5 | 20 | 9.08 | 7.83 | 134.0 | 10.3 |
| 8# | 16:55~17:15 | 0.5 | 20 | 9.07 | 8.26 | 155.5 | 12.0 |

 注：因监测断面平台限制，两组实验分上、下午进行。

 表5 吸附管的分子筛填装量实验

|  |  |
| --- | --- |
| 采样时间 | 某电厂2#机组脱硫出口二氧化硫监测结果统计表  |
| **样品****编号** | **时间段** | **采样流量（L/min）** | **采样时间（min）** | **标况采体（L）** | **浓度****（mg/L）** | **含量****（µg）** | **样品浓度（mg/m3）** | **样品填装量**(g) |
| 1# | 14:02~14:17 | 0.5 | 15 | 6.96 | 3.39 | 75.5 | 7.6 | 15 |
| 2# | 0.5 | 15 | 6.95 | 3.41 | 76.5 | 7.7 | 20 |
| 3# | 14:55~15:15 | 0.5 | 20 | 9.27 | 3.57 | 84.5 | 6.4 | 15 |
| 4# | 0.5 | 20 | 9.27 | 3.57 | 84.5 | 6.4 | 20 |
| 采样时间 | 某发电有限公司4#机组脱硫出口二氧化硫监测结果统计表 |
| 5# | 12:00~12:15 | 1.0 | 15 | 13.82 | 5.35 | 267.5 | 13.5 | 15 |
| 6# | 1.0 | 15 | 13.82 | 5.23 | 261.5 | 13.2 | 20 |

 通过多次实验，分子筛填装量15g和20g在相同条件下的吸收浓度基本一致。考虑到废气排放源的不同，以及可能出现的不稳定排放因素，决定将分子筛的填装量定为20g。

（2）分子筛吸附管的吸收容量的确定

用两支分子筛吸附管串联吸收二氧化硫标气，以确定分子筛吸附管的吸收容量。二氧化硫在13～42.9mg/m3范围内第二支吸附管中无

二氧化硫检出。气体体积分别为2.5～15升。分子筛吸附管的吸收容

量统计结果见表6。

 表6 分子筛吸附管的吸收容量

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 流量L/min | 时间min | 体积L | 标准浓度mg/m3 |
| 13 | 42.9 |
| 1 | 1ʹ | 2 | 2ʹ |
| 1 | 0.5 | 5 | 2.5 | 11.8 | n.a. | 36.9 | n.a. |
| 2 | 0.5 | 10 | 5.0 | 12.6 | n.a. | 36.9 | n.a. |
| 3 | 0.5 | 20 | 10.0 | 12.9 | n.a. | 38.9 | n.a. |
| 4 | 0.5 | 25 | 12.5 | 13.1 | n.a. | 38.0 | n.a. |
| 5 | 0.5 | 30 | 15.0 | 15.9 | n.a. | 41.1 | n.a. |

注： 表中“n.a.”表示未检出。

5.6.4样品采集

 本标准所指样品为固定污染源废气，采集样品时采样位置和采样

点的设置应符合GB/T16157、HJ/T373和HJ/T47的规定。仪器的采

样管前端尽量靠近排气筒中心位置。

**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3 采样系统连接图示分子筛

 将装有分子筛的分子筛吸附管与采样器及采样管连接，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℃。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后，用封口膜

封闭吸附管两端，放入自封袋保存。

每次样品需采集至少带一个全程序空白样品，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。

采样流量依然参照化学法《固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法》(HJ/T 56-2000)和《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》(HJ 482-2009)中使用的0.5L/min。环境空气和废气中二氧化硫监测采样细则统计见表7。

表7 环境空气和废气中二氧化硫监测采样细则

| 项目 | 性质 | 分析标准 | 样品采集方式 | 备注 |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 二氧化硫 | 污染源废气 | 《固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法》HJ/T 56-2000 | 浓度＜1000mg/m3，0.5L/min采气20~30min；浓度≥1000mg/m3，采气13~15min；串联两支各装30-40ml吸收液的多孔玻板吸收瓶 | 采样后应立即滴定，样品放置时间不应超过1h。 |
| 环境空气 | 《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》HJ 482-2009 | 短时间采样：采用内装10 ml吸收液的多孔玻板吸收管，以0.5 L/min的流量采气45～60 min。24 h连续采样：用内装50 ml吸收液的多孔玻板吸收瓶，以0.2 L/min的流量连续采样24 h。 | 吸收液温度保持在23～29℃的范围, 样品采集、运输和贮存过程中应避免阳光照射。 |

5.6.5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。

 （1）分子筛吸附管保留时间

 分子筛吸附管采集浓度为42.9 mg/m3二氧化硫标气后，立即将两端以封口膜封闭，将样品分成两批，分别放置于室温下的干燥器内和4℃冷藏冰箱中。统计结果见表8。

 表8 分子筛吸附管的保留时间及分析结果统计

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 时间（天） | 冷藏实测值mg/m3 | 损失% | 室温实测值mg/m3 | 损失% |
| 1 | 0 | 42.3 | 0.0 | 42.3 | 0.0 |
| 2 | 1 | 42.3 | 0.0 | 42.3 | 0.0 |
| 3 | 2 | 42.3 | 0.0 | 42.3 | 0.0 |
| 4 | 3 | 42.3 | 0.0 | 42.3 | 0.0 |
| 5 | 7 | 41.4 | 1.2 | 41.3 | 4.7 |
| 6 | 14 | 40.4 | 4.5 | 40.3 | 4.7 |

 从实验结果可以看出，14天内二氧化硫的损失少于5%。分子筛吸附管样品在室温和冷藏两种方式存放，存放条件对数据影响不大，所以本标准选择在常温下保存样品。样品的浓度值从第7天开始变化，所以本标准选择常温下保存最长6天。

## 5.7分析步骤

本标准按照HJ168-2010的要求确定分析步骤，包括仪器调试与校准、测定，空白试验。

5.7.1 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。

5.7.2仪器调试与校准

按照仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器调试。仪器开机待系统压力达到规定范围后进行基线测试，检查整个分析流路的密闭性及各分析元件的工作状态。待基线稳定后，开始校准和测定试验。

5.7.2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(5.4.1)，0.5ml双氧水(5.4.2)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（5.5.10）的一次性注射器（5.5.11）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。校准曲线图见图4，曲线色谱图见图5。

标准曲线见表9。

表9 硫酸根校准曲线的绘制

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 取样量（mL） | 0.00 | 0.50 | 2.50 | 5.00 | 7.50 | 10.00 | 20.00 |
| 浓度（mg/L） | 0.00 | 1.00 | 5.00 | 10.00 | 15.00 | 20.00 | 40.00 |
| 峰值us\*min | 0 | 0.191 | 1.171 | 2.330 | 3.543 | 4.667 | 9.400 |
| 相关系数 | r=0.9998 | 标准曲线 | Y=0.2335X-0.0105 |

 图4 校准曲线图



 图5 校准曲线色谱图

5.7.3样品测定

 将废气采样所得的分子筛吸附管样品分子筛倒入具塞锥形瓶中，加入50ml去离子水，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件（5.7.1）和分析步骤（5.7.2），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（DF）。

（1）解吸用水量实验

 将吸附管样品中分子筛倒入250ml具塞锥形瓶中，加入不同体积的解吸水,上机测试。结果见表10。

表10 解吸用水量实验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ml | A | mg/L(SO42-) | ug(SO42-) | ug(SO2) |
| 20 | 26.318 | 112.756 | 2255.118 | 1503.88 |
| 30 | 18.82 | 80.645 | 2419.336 | 1613.39 |
| 50 | 11.792 | 50.546 | 2527.302 | 1685.39 |
| 100 | 5.907 | 25.343 | 2534.261 | 1690.04 |
| 200 | 3.009 | 12.931 | 2586.296 | 1724.74 |

 从图7中可以看出，当解吸水量达到50ml后，已满足本实验目标物解吸需要。

 图7 解吸用水量线性图

（2）分子筛吸附管样品吸附率见表11。

 表11 方法解析率实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 组别 | 样品个数 | 标准值mg/m3 | 测得值 mg/m3 | 吸附率%（解析率） |
| 低浓度 | 6 | 6.5 | 6.3 | 96.92 |
| 中浓度 | 6 | 13.0 | 12.9 | 99.23 |
| 高浓度 | 6 | 42.9 | 41.1 | 95.80 |

5.7.4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。

5.7.5分析方法检出限的确定

 编制组根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168

 -2010）附录A中要求，首先通过实验确认了空白样品中可检出目标物。

 取7支分子筛吸附管，按照样品分析步骤制备：将空白样品分

子筛倒入具塞锥形瓶中，加入50ml去离子水，分别加入0.5ml氢氧化钠(5.4.1)，0.5ml双氧水(5.4.2)，振荡器振摇10min后取下，立即用带有水系微孔滤膜针筒过滤器（5.5.10）的一次性注射器（5.5.11）进样测定。测定结果为样品中硫酸根的浓度，根据5.8.1的公式计算分子筛中二氧化硫的浓度，按下面公式计算检出限。

 MDL=*t*(*n*-1,0.99)×*S*

式中：MDL—方法检出限；

*n*—样品的平行测定次数；

 *t*—自由度为*n*-1，置信度为99%时的*t*分布；

 S—*n*次平行测定的标准偏差。

 对分子筛吸附管空白样品，按本标准方法步骤及流程进行7次平行测定结果见表12。

表 12 方法检出限、测定下限统计表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 平均值 mg/m3 | 标准偏差s^2 | t值 | 方法检出限mg/m3 | 测定下限mg/m3 |
| 1# | 4.36 | 4.39 | 0.038 | 3.143 | 0.1 | 0.4 |
| 2# | 4.44 |
| 3# | 4.43 |
| 4# | 4.37 |
| 5# | 4.36 |
| 6# | 4.42 |
| 7# | 4.36 |

 根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168 -2010）附录A要求：任意测定值之间可允许的差异范围为“空白试验测定值的均值±估计检出限的二分之一”。本方法所得检出限符合标准要求。

5.7.6方法精密度

 精密度空白样品加标准气体的方法测定，标气低浓度：7.15 mg/m3，

中浓度：13.0mg/m3，高浓度：42.9 mg/m3。精密度实际样品加标的方

法测定，按照标准方法的分析步骤平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差。实验结果见表13、14。

表13 标准物质精密度测试数据统计表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 平行号 | 试样 | 备注 |
| A | B | C |  |
| 测定结果（mg/m3） | 1 | 8.2 | 14.6 | 42.8 |  |
| 2 | 6.5 | 13.3 | 45.2 |  |
| 3 | 7.1 | 16.1 | 42.9 |  |
| 4 | 5.6 | 11.1 | 44.1 |  |
| 5 | 6.9 | 14.4 | 47.8 |  |
| 6 | 6.5 | 14.9 | 40.6 |  |
| 平均值（mg/m3） | 6.8 | 14.1 | 43.9 |  |
| 标准偏差 | 0.847 | 1.71 | 2.48 |  |
| 相对标准偏差RSD% | 12.5% | 12.2% | 5.6% |  |

 表13实验结果表明，标准物质二氧化硫浓度测试的相对标准偏差范围在5.6%～12.5%，方法的精密度良好。

表14 实验室6实际样品精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| H1 | H2 | H3 |  |
| 1 | 26.0 | 25.4 | 25.6 |  |
| 2 | 26.2 | 26.0 | 31.8 |  |
| 3 | 26.8 | 27.5 | 31.1 |  |
| 4 | 25.6 | 27.3 | 30.9 |  |
| 5 | 26.1 | 28.7 | 30.6 |  |
| 6 | 27.5 | 26.1 | 29.1 |  |
| 平均值（mg/m3） | 26.4 | 26.8 | 29.9 |  |
| 标准偏差 | 0.688 | 1.22 | 2.28 |  |
| 相对标准偏差RSD | 2.6% | 4.6% | 7.6% |  |

 表14实验结果表明，实际样品二氧化硫浓度测试的相对标准偏差范围在2.6%～7.6%，方法的精密度良好。

5.7.7方法准确度

（1）方法准确度测试一

分别选用二氧化硫标气含量为861485（7.15mg/m3）、55009199（13.0 mg/m3）和710505102（42.9 mg/m3）的标准样品（由保定华威气体科技有限公司生产），按照样品分析的全部步骤，平行测定6组数据，计算其相对误差。实验结果见表15。

 表15 标准物质方法准确度测试数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | 有证标准物质 861485 | 有证标准物质 55009199 | 有证标准物质 710505102 |
| 测定结果（mg/m3） | 1 | 8.2  | 14.6  | 42.8  |
| 2 | 6.5  | 13.3  | 45.2  |
| 3 | 7.1  | 16.1  | 42.9  |
| 4 | 5.6  | 11.1  | 44.1  |
| 5 | 6.9  | 14.4  | 47.8  |
| 6 | 6.5  | 14.9  | 40.6  |
| 平均值 | 6.8  | 14.1  | 43.9  |
|  标准值与不确定度 | 7.15 | 13.0 | 42.9 |
| 相对误差REi（%） | -5.0% | 8.1% | 2.3% |

 表15实验结果表明，标准物质二氧化硫浓度测试的相对标准偏差范围在-5.0%～8.1%，方法的精密度良好。

（2）方法准确度测试二

 在已知浓度样品中加入三种浓度标准物质进行测定，分别测定低浓度、中浓度和高浓度三种不同浓度下的回收率。以加标前后样品的绝对量（μg）进行计算。按照标准方法的分析步骤进行测定，分别测定6次，计算其平均值及加标回收率。实验结果见表16。

 表16 方法实际样品准确度加标回收测试数据表

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实际样品 |
| H1 | H2 | H3 |
| 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果（μg,以SO42-计） | 1 | 161  | 506  | 161  | 488  | 161  | 491  |
| 2 | 170  | 509  | 170  | 500  | 170  | 611  |
| 3 | 338  | 521  | 338  | 529  | 338  | 597  |
| 4 | 132  | 497  | 132  | 524  | 132  | 592  |
| 5 | 140  | 507  | 140  | 552  | 140  | 588  |
| 6 | 133  | 535  | 133  | 502  | 133  | 559  |
| 平均值、（μg,以SO42-计） | 179 | 513  | 179 | 516  | 179 | 573  |
| 加标量（μg） | 300 | 350 | 400 |
| 加标回收率 | 111.2% | 96.2% | 98.5% |

实验结果表明，低浓度样品（300µg）、中等浓度样品（350µg）

和高浓度样品（400µg），样品中各组分的加标回收率范围分别为

111.2%、96.2% 和98.5%。

5.7.8实际样品监测

 在通过实验室实验确定了本标准方法后，应用本标准方法对多家

企业进行实际样品测试。某电厂测试结果见表17。从表17可以看出，监测结果与企业的CIMS结果基本一致。不同的采样方式对结果影响不大。

表17 陕西渭河发电某有限公司4#机组脱硫出口二氧化硫监测结果对比统计表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 采样日期 | 2018年10月24日 | 分析日期 | 2018年10月27日 |
| 样品编号 | 时间段 | 采样流量（L/min） | 采样时间（min） | 标况采体（L） | 浓度（mg/L） | 含量（µg） | 样品浓度（mg/m3） | CIMS监测浓度（mg/m3） |
| 1# | 10:30~11:00 | 0.5 | 30 | 13.83 | 4.57 | 228.5 | 11.6 | 8.93 |
| 2# | 11:00~11:30 | 0.5 | 30 | 13.82 | 5.62 | 281 | 14.2 | 13.22 |
| 3# | 11:45~12:00 | 1.0 | 15 | 13.82 | 5.35 | 267.5 | 13.5 | 15.49 |
| 4# | 12:00~12:15 | 1.0 | 15 | 13.82 | 5.23 | 261.5 | 13.2 | 15.25 |
| 5# | 12:15~12:30 | 1.0 | 15 | 13.82 | 6.74 | 337 | 17.1 | 16.83 |

 **注：表中CIMS监测浓度均为该时段平均值。**

## 5.8 结果计算

5.8.1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；

 *V*t--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。

5.8.2结果表示

结果保留至小数点后1位。

## 5.9质量保证和质量控制

5.9.1每次测试应带同批次全程序空白样品及实验室空白样品。

5.9.2分子筛预处理后空白值不得高于3.0mg/L（以硫酸根计）。

5.9.3离子色谱标准曲线的相关系数应≥0.999。

5.9.4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。

5.9.5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。

5.9.6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。

## 5.10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。

## 5.11 注意事项

5.11.1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。

5.11.2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。

5.11.3 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。

5.11.4 实验所用器具均不可用硫酸浸泡清洗，避免空白值较高。

# 6方法验证

## 6.1 验证方案的制定

 编制组按照开题论证会意见和建议以及技术研讨会的意见和建议，依据HJ 168-2010的要求，制定方法验证实验方案，并组织验证实验室开展方法验证实验。

## 6.2 方法验证方案内容

6.2.1 实验内容

 确定方法的检出限及测定下限；确定方法精密度；确定方法准确

度。

6.2.2 试剂和材料

 选用环境保护部标准物质研究所生产的硫酸根离子标准溶液。标准气体由保定华威气体科技有限公司生产。其它为标准中规定的试剂和材料。

6.2.3 验证实验室及人员要求

 选取6家验证实验室参与方法验证，分别为： 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、商洛市绿宝环境科技有限公司、陕西省环境监测中心站。 6.2.4 检出限及测定下限的验证实验方案

 按照HJ 168-2010的有关规定，各验证实验室按本标准操作步骤和流程，平行测定7次空白样品，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

 最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

6.2.5 精密度的验证实验方案

 标准物质测定：采用空白样品加标的方法模拟采样过程后进行测定。用二氧化硫标准气体低、中、高3种不同浓度。二氧化硫标准气体浓度分别为7.15mg/m3、13.0mg/m3、42.9mg/m3。用分子筛吸附管分别以上述浓度标准气体模拟有组织废气采样，采样流量0.5L/min，采样时间30min。采样体积均为15L，按照本标准方法的分析步骤平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

 实际样品测定：对某电厂脱硫装置出口断面进行实际样品采集，在经处理的样品浸提液中加入浓度300µg、350µg和400µg(以硫酸根计)标准溶液。按照本标准方法的分析步骤平行测定6次，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限r和再现性限R等各项参数。

6.2.6 准确度的验证实验方案

 标准物质测定：对由保定华威气体科技有限公司所生产的二氧化硫标准物质（编号为861485，标准值为7.15 mg/m3、55009199，标准值为13.0 mg/m3和710505102，标准值为42.9 mg/m3）进行6次平行测量，计算平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

 加标回收测定：对某电厂脱硫装置出口断面采集的实际样品进行加标回收测定。在50mL样品洗脱液里加入二氧化硫标准溶液，加入量分别为300μg、350μg和400μg（以硫酸根计）。按照标准方法的分析步骤平行测定6次，计算其平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

## 6.3 方法验证过程

6.3.1 仪器使用情况

 验证实验室仪器使用情况见附件1方法验证报告中1.2。

6.3.2 试剂使用情况

 验证实验室试剂使用情况见附件1方法验证报告中1.3。

6.3.3 方法检出限和测定下限实验

 按照实验方案，6家验证实验室按照HJ 168-2010的有关规定，对分子筛吸附管空白样品进行了7次平行测定。对于固定污染源废气，当采样体积为15L时，方法检出限为0.2mg/m3，测定下限为0.8mg/m3。

本标准规定：对于固定污染源废气，当采样体积为15L，定容体积为50ml时，方法检出限为 0.2 mg/m3，测定下限范围为 0.8mg/m3

6.3.4 方法精密度实验

（1）标准物质测定

 6家验证实验室分别对以模拟采样过程采集二氧化硫标准浓度为

7.15mg/m3、13.0mg/m3、42.9mg/m3的分子筛吸附管，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：0.15 mg/m3、0.65 mg/m3、1.40 mg/m3。

（2）实际样品测定

6家验证实验室分别对某电厂脱硫装置出口断面采集的实际样品，进行6次平行测定：

 实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~14.6%、2.7%~9.4%、1.3%~12.0%；

 实验室间相对标准偏差分别为：1.9%、3.6%、4.2%；

 重复性限分别为：6.2mg/m3、4.8mg/m3、6.2mg/m3；

 再现性限分别为：5.8mg/m3、5.1mg/m3、6.6mg/m3。

6.3.5 方法准确度实验

（1）标准物质测定

6 家验证实验室分别对含二氧化硫的统一标准样品（标准值为 7.15 mg/m3）进 行 6 次平行测定：

相对误差分别为：-3.3%～1.5%；

相对误差的最终值为：-1.7%±9.8%、9.9%±4.2%、7.0%±4.6%。（2）加标回收测定

6 家验证实验室分别对某电厂脱硫装置出口断面采集的实际样

品进行加标，加标量为300µg,、350µg和400µg（以硫酸根计），进行回收测定：

 加标回收率分别为：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%。

## 6.4 方法验证报告

详见附件1。

# 7 与开题报告的差异说明

 本标准的主要技术内容与开题报告中的计划内容有差异，主要为对污染物吸收介质的改变。开题报告中制定技术路线针对低浓度二氧化硫采用吸收液吸收，离子色谱法定量测定。2017年5月制定实施方案确定了5种吸收液，吸收液分别为：

 1、NaOH吸收液；

 2、Na2CO3-NaHCO3吸收液；

 3、H2O2- Na2CO3-NaHCO3吸收液；

 4、EDTA- Na2CO3-NaHCO3吸收液；

 5、H2O2吸收液；

 经过多次试（实）验全部不成功，吸收效率比较差，吸收效率区间在20%~50%之间。其中2、3、4种吸收液，又分别配置了多梯度浓度的吸收液，实验效果均不理想。在实验过程中发现，这些吸收液吸收效率较差的同时，样品上机后发现色谱图中有干扰峰及异常拖尾峰，严重的情况已将样品峰值掩蔽。因为实验环境条件均为比较单一的源，不会存在大量干扰结果的其他污染因子，经编制组研究后决定在吸收介质上做调整和改进。经编制组查阅资料，多方调查后，重新确定了污染物吸收介质。

# 8 标准实施建议

 （1）使用本标准时，需要注意严格按照标准的要求开展工作。

 （2）随着污染治理技术的不断进步和环境监管的需求，建议及时对本标准进行修订。

# 9 标准征求意见稿技术审查会情况

 审查委员会听取了标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成审查意见有： 一、标准编制单位提供的材料齐全、内容完整；二、标准编制单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。标准文本符合GB/T1.1-2009、HJ168-2010的要求，审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。同时提出修改意见和建议：一、细化标准的适用范围，核实“工业炉窑、生物质燃料锅炉”等是否适用于本标准；明确本方法测定范围，需要将其写入标准编制说明和标准文本中；二、“4.方法原理”表述部分稍显冗长，简洁精炼为主；三、8.3细化样品测定步骤；四、11.1明确分子筛预处理后合格空白值；五、在编制说明中补充本方法的运行成本，突出表述该方法的创新性与优势；“4.2.3”中说明该方法的干扰因子和分子筛如何消除干扰，补充分子筛的型号和目数选择理由；六、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行修改。

 编制组按照2019年4月19日征求意见稿技术审查会提出的意见，对文本和编制说明进行了修改和完善，包括：

 第一：细化标准的适用范围，核实“工业炉窑、生物质燃料锅炉”

等是否适用于本标准；明确本方法测定范围，需要将其写入标准编制

说明和标准文本中；

--已采纳。核实了适用范围，删除生物质锅炉；在标准文本和编制说明中增加测定范围。

第二、“4.方法原理”表述部分稍显冗长，简洁精炼为主；

--已采纳。将方法原理中多余的表述删除。

第三、8.3细化样品测定步骤；

--已采纳。8.3的测定步骤补充了浸提的内容。

第四、11.1明确分子筛预处理后合格空白值；

--已采纳。在11.2中明确了空白值要求。

第五、在编制说明中补充本方法的运行成本，突出表述该方法的创新性与优势；“4.2.3”中说明该方法的干扰因子和分子筛如何消除干扰，补充分子筛的型号和目数选择理由；

--已采纳。本方法的运行成本，突出表述该方法的创新性与优势补充至2.4；根据分子筛的特性说明了干扰的消除，分子筛的型号及选择补充至5.4。

第六、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行修改。

--已采纳。按相关标准对标准文本和编制说明进行修改。

# 10 参考文献

[1] HJ168-2010，《环境监测分析方法标准制订技术导则》[S]

[2] HJ/T 397，《固定污染源废气监测技术规范》[S]

[3] HJ/T 47，《烟气采样器技术条件》[S]

[4] 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》[S]

[5] 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)》[S]

[6] Black,M.S.et al.,Anal.chem.50(7),848(1978)

[7] Sawicki.E.et al.,Ion chromatographic Analysis of Environm ental Pollutants.pp.23-40.Ann Arbor Science,Ann Arbor.Mich.

[8] Vinggmoorl,D.V.and Chiaur-Sun ling,Anal.chem.,53(11),1689(1981)

[9] Dionex,Technical note 14,LPN 32249 10/82.

[10] 牟世芬，刘克纳.固体吸收管携带式采样-离子色谱法测定大气中SO2和NO2[J]. 环境化学, 第3卷(3), 1984.

[11] 吴川，杨展鸿，戎伟丰，等.固体吸附管采样-离子色谱法测定工作场所空气中二氧化硫[J].中国职业医学，2018,45（1）：95-98.

[12] EPA METHOD 8《determination of sulfuric acid mist and sulfur dioxide emissions from stationary sources》[S]

[13] National Institute for Occupational Safety and Health． NIOSH manual of analytical methods ( NMAM): Sulfur dioxide 6004［EB/OL］(1994-08-15)［2017-12-28].https: / /www.cdc.gov /niosh / docs/2003-154

/pdfs /6004.pdf．

 [14] THOMASMD,LVIEJO．Automatic apparatus for the determination of small concentrations of sulfur dioxide in air［J］.Ind Eng Chem Anal Ed，2002，23 (2):143-155.

[15] 王书涛, 王志芳, 刘铭化,等．基于光谱吸收法和荧光法的甲烷和二氧化硫检测系统的研究［J］．光谱学与光谱分析，2016，36(1):

287-291．

[16] 胡晓宇, 吴婷, 刘浏, 等．测定工作场所中二氧化硫的离子色谱法［J］.职业与健康，2014,30(2):3210－3212．

[17] 苏青青. 固体吸收剂吸附低浓度二氧化硫气体试验研究[D], 武汉大学

# 附件一

方法验证报告

方法名称：《固定污染源 低浓度二氧化硫的测定 分子筛附管采样—离子色谱法》

项目主编单位： 陕西省环境监测中心站

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

 商洛市绿宝环境科技有限公司、陕西省环境监测中心站

项目负责人及职称： 陶亚南 高级工程师

通讯地址： 西安市雁塔区西影路106号环保大厦 电话：15929306818

报告编写人及职称： 陶亚南 高级工程师 贾佳 高级工程师

报告日期： 2019 年 03 月 30 日

# 1实验室基本情况

1.1 实验室及参与人员情况

 参加验证人员具体情况见表1。

 表1 参加验证的人员情况登记表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 姓名 | 性别 | 年龄 | 职务或职称 | 所学专业 | 从事相关分析工作年限 | 验证单位 |
| 李静 | 女 | 38 | 工程师 | 化学专业 | 18 | 宝鸡市环境监测站 |
| 强琳 | 女 | 35 | 工程师 | 环境工程 | 9 |
| 张颖 | 女 | 37 | 工程师 | 电子信息工程 | 5 |
| 李崇德 | 男 | 47 | 工程师 | 环境工程 | 14 | 渭南市环境监测站 |
| 席粉鹊 | 女 | 30 | 工程师 | 环境科学与工程 | 6 |
| 马凡凡 | 女 | 31 | 工程师 | 环境工程 | 6 |
| 李 丹 | 男 | 37 | 高级工程师 | 环境工程 | 11 | 商洛市环境 监测站 |
| 刘 鹏 | 男 | 33 | 工程师 | 环境工程 | 10 |
| 徐姜凡 | 女 | 26 | 助理工程师 | 化 学 | 3 |
| 杜微 | 女 | 34 | 高级工程师 | 资源环境科学 | 11 | 华信检测技术有限公司 |
| 陈 洋 | 女 | 25 | 助工 | 化学 | 3 |
| 孙亚琴 | 女 | 28 | 助工 | 应用化学 | 4 |
| 杨慧英 | 女 | 49 | 工程师 | 化工分析 | 28 | 商洛绿宝环境科技有限公司 |
| 李 彤 | 女 | 27 | 助理工程师 | 化学工程与工艺 | 3 |
| 李新华 | 男 | 28 | 助理工程师 | 化学工程与工艺 | 2 |
| 贾佳 | 女 | 35 | 高级工程师 | 生物 | 10 | 陕西省环境监测中心站 |
| 罗克强 | 男 | 50 | 工程师 | 汉语言文学 | 29 |
| 陶亚南 | 女 | 44 | 高级工程师 | 环境工程 | 22 |

1.2 仪器使用情况

 验证实验室仪器使用情况见表2。

 表2 使用仪器情况登记表

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 仪器名称 | 规格型号 | 仪器出厂编号 | 性能状况 | 验证单位 |
| 离子色谱仪 | ICS-900 | 15032294 | 良好 | 宝鸡市环境监测站 |
| 离子色谱仪 | CIC-200 | 10135 | 良好 | 渭南市环境监测站 |
| 离子色谱仪 | CIC-D160青岛盛瀚色谱技术有限公司 | S16456 | 良好 | 商洛市环境监测站 |
| 离子色谱仪 | IC-2800北京东西分析仪器有限公司 | 18023802 | 良好 | 商洛绿宝环境科技有限公司 |
| 离子色谱仪 | IC-2800 | 17023801 | 良好 | 华信检测技术有限公司 |
| 水平振荡器 | ZD-85A | 2014030726 | 良好 |
| 烟气采样器 | 崂应3072型 | H02201942 | 良好 |
| 烟气预处理器 | 崂应1080D型 | 1017031310 | 良好 |
| 纯水机 | EU-K1-20TY | 180912099 | 良好 |
| 离子色谱仪 | ICS-2100 | 15111601 | 良好 | 陕西省环境监测中心站 |
| 水平振荡器 | ZP-400 | 201206072 | 良好 |
| 烟气采样器 | YQ—2 | 1209056 | 良好 |
| 纯水机 | H20-1-1-UV-T | 32507704 | 良好 |

1.3 试剂使用情况

验证实验室试剂使用情况见表3。

表3 使用试剂及溶剂登记表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 试剂名称 | 生产厂家、规格 | 级别 | 验证单位 |
| 4A分子筛 | SIGMA-ALDFICH 250g | 8-12目 | 所有验证单位 |
| 硫酸盐标准溶液 | 102008（5000mg/L）国家标准样品研究所 | 国家标准样品 | 宝鸡 |
| 硫酸盐标准样品 | 201929（80.2±3mg/L国家标准样品研究所） | 国家标准样品 |
| 氢氧化钠 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500mg | 优级纯 |
| 过氧化氢 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500mL | 优级纯 |
| 硫酸根标准样品 | 1000ug/ml国家有色金属及电子材料分析测试中心  | 国家标准样品 | 渭南 |
| 碳酸氢钠 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500g | 优级纯 |
| 无水碳酸钠 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500g | 优级纯 |
| 碳酸氢钠 | 天津市滨海科迪化学试剂有限公司 | 分析纯 | 商洛市环境监测站 |
| 无水碳酸钠 | 天津市滨海科迪化学试剂有限公司 | 分析纯 |
| 氢氧化钠 | 天津市滨海科迪化学试剂有限公500mg | 分析纯 |
| 过氧化氢 | 天津市滨海科迪化学试剂有限公500mL | 分析纯 |
| 氢氧化钠 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500g  | 优级纯 | 华信检测 |
| 过氧化氢 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500ml  | 优级纯 |
| 硫酸根标准样品 | 100ml国家有色金属及电子材料分析测试中心 | 国家标准样品 |
| 碳酸氢钠 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500g | 优级纯 |
| 无水碳酸钠 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500g | 优级纯 |
| 碳酸氢钠 | 天津市光复科技发展有限公司500g | 优级纯 | 绿宝检测 |
| 无水碳酸钠 | 天津市光复科技发展有限公司500g | 优级纯 |
| 氢氧化钠 | 天津市光复科技发展有限公司500mg | 分析纯 |
| 过氧化氢 | 天津市光复科技发展有限公司500mL | 分析纯 |
| 硫酸根标准样品 | GSB 07-1268-2000 （1000ml）国家标准样品研究所 | 国家标准样品 | 陕西省环境监测中心站 |
| 氢氧化钾 |  |  |
| 氢氧化钠 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500g | 优级纯 |
| 过氧化氢 | 天津市科密欧化学试剂有限公司500mL | 优级纯 |

# 2 方法检出限、测定下限验证数据

 按照HJ168-2010的有关规定，对分子筛吸附管空白样品，按本标准方法步骤及流程进行7次平行测定。依据HJ168-2010的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表 4 实验室 1 方法检出限、测定下限统计表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 平均值 mg/m3 | 标准偏差s^2 | t值 | 方法检出限mg/m3 | 测定下限mg/m3 |
| 1# | 4.04 | 4.08 | 0.073 | 3.143 | 0.2 | 0.8 |
| 2# | 4.09 |
| 3# | 4.04 |
| 4# | 4.18 |
| 5# | 3.95 |
| 6# | 4.14 |
| 7# | 4.09 |

表 5 实验室 2 方法检出限、测定下限统计表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/L | 平均值 mg/L | 标准偏差s^2 | t值 | 方法检出限mg/m3 | 测定下限mg/m3 |
| 1# | 3.82 | 3.84 | 0.043 | 3.143 | 0.1 | 0.4 |
| 2# | 3.90 |
| 3# | 3.85 |
| 4# | 3.78 |
| 5# | 3.89 |
| 6# | 3.81 |
| 7# | 3.83 |

表 6 实验室 3方法检出限、测定下限统计表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 平均值 mg/m3 | 标准偏差s^2 | t值 | 方法检出限mg/m3 | 测定下限mg/m3 |
| 1# | 5.24 | 5.20 | 0.044 | 3.143 | 0.1 | 0.4 |
| 2# | 5.15 |
| 3# | 5.23 |
| 4# | 5.24 |
| 5# | 5.14 |
| 6# | 5.21 |
| 7# | 5.17 |

表 7 实验室 4 方法检出限、测定下限统计表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 平均值 mg/m3 | 标准偏差s^2 | t值 | 方法检出限mg/m3 | 测定下限mg/m3 |
| 1# | 5.65 | 5.60 | 0.041 | 3.143 | 0.1 | 0.4 |
| 2# | 5.59 |
| 3# | 5.52 |
| 4# | 5.59 |
| 5# | 5.61 |
| 6# | 5.62 |
| 7# | 5.60 |

表 8 实验室 5方法检出限、测定下限统计表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 平均值 mg/m3 | 标准偏差s^2 | t值 | 方法检出限mg/m3 | 测定下限mg/m3 |
| 1# | 10.8 | 10.8 | 0.037 | 3.143 | 0.1 | 0.4 |
| 2# | 10.8 |
| 3# | 10.9 |
| 4# | 10.9 |
| 5# | 10.8 |
| 6# | 10.8 |
| 7# | 10.8 |

表 9 实验室 6方法检出限、测定下限统计表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 平均值 mg/m3 | 标准偏差s^2 | t值 | 方法检出限mg/m3 | 测定下限mg/m3 |
| 1# | 4.36 | 4.39 | 0.038 | 3.143 | 0.1 | 0.4 |
| 2# | 4.44 |
| 3# | 4.43 |
| 4# | 4.37 |
| 5# | 4.36 |
| 6# | 4.42 |
| 7# | 4.36 |

# 方法精密度验证数据

3.1 标准物质测定

精密度采用空白样品加标准气体的方法测定，标气低浓度：7.15 mg/m3，中浓度：13.0mg/m3，高浓度：42.9 mg/m3，按照标准方法的分析步骤平行测定6次。根据HJ168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表10 实验室 1精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| 7.15 | 13.0 | 42.9 |  |
| 1 | 8.4 | 16.0 | 45.2 |  |
| 2 | 8.7 | 12.8 | 46.2 |  |
| 3 | 5.4 | 13.9 | 44.5 |  |
| 4 | 7.0 | 15.6 | 46.8 |  |
| 5 | 7.4 | 14.1 | 51.6 |  |
| 6 | 7.3 | 14.4 | 44.9 |  |
| 平均值（mg/m3） | 7.4 | 14.5 | 46.5 |  |
| 标准偏差 | 1.07  | 1.07  | 2.40 |  |
| 相对标准偏差RSD | 14.5% | 7.4% | 5.2% |  |

表11 实验室 2精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| 7.15 | 13.0 | 42.9 |  |
| 1 | 7.1 | 15.9 | 45.1 |  |
| 2 | 7.7 | 14.2 | 47.2 |  |
| 3 | 5.4 | 14.8 | 44.4 |  |
| 4 | 7.0 | 11.6 | 46.8 |  |
| 5 | 6.8 | 14.7 | 51.5 |  |
| 6 | 6.3 | 13.5 | 43.9 |  |
| 平均值（mg/m3） | 6.7 | 14.1 | 46.5 |  |
| 标准偏差 | 0.792 | 1.46 | 2.75 |  |
| 相对标准偏差RSD | 11.8% | 10.4% | 5.9% |  |

表12 实验室 3精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| 7.15 | 13.0 | 42.9 |  |
| 1 | 6.4 | 13.4 | 37.8 |  |
| 2 | 6.2 | 15.6 | 46.0 |  |
| 3 | 5.2 | 15.6 | 45.0 |  |
| 4 | 8.4 | 12.4 | 47.2 |  |
| 5 | 7.4 | 15.9 | 54.5 |  |
| 6 | 6.6 | 15.6 | 45.5 |  |
| 平均值（mg/m3） | 6.7 | 14.7 | 46.0 |  |
| 标准偏差 | 1.11 | 1.48 | 5.33 |  |
| 相对标准偏差RSD | 16.5% | 10.1% | 11.6% |  |

表13 实验室 4精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| 7.15 | 13.0 | 42.9 |  |
| 1 | 7.3 | 14.5 | 39.2 |  |
| 2 | 6.4 | 16.0 | 47.2 |  |
| 3 | 5.3 | 11.3 | 45.9 |  |
| 4 | 8.6 | 13.0 | 48.7 |  |
| 5 | 7.8 | 16.5 | 48.2 |  |
| 6 | 6.9 | 14.0 | 46.9 |  |
| 平均值（mg/m3） | 7.1 | 14.3 | 46.0 |  |
| 标准偏差 | 1.13 | 1.93 | 3.47 |  |
| 相对标准偏差RSD | 16.0% | 13.6% | 7.5% |  |

表14 实验室 5精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| 7.15 | 13.0 | 42.9 |  |
| 1 | 8.5 | 16.4 | 43.7 |  |
| 2 | 7.9 | 11.8 | 55.1 |  |
| 3 | 5.6 | 11.4 | 50.0 |  |
| 4 | 8.9 | 17.7 | 49.2 |  |
| 5 | 8.4 | 10.8 | 36.8 |  |
| 6 | 5.7 | 16.4 | 43.7 |  |
| 平均值（mg/m3） | 7.5 | 14.1 | 46.4 |  |
| 标准偏差 | 1.47 | 3.06 | 6.36 |  |
| 相对标准偏差RSD | 19.6% | 21.7% | 13.7% |  |

表15 实验室6精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| 7.15 | 13.0 | 42.9 |  |
| 1 | 8.2 | 14.6 | 42.8 |  |
| 2 | 6.5 | 13.3 | 45.2 |  |
| 3 | 7.1 | 16.1 | 42.9 |  |
| 4 | 5.6 | 11.1 | 44.1 |  |
| 5 | 6.9 | 14.4 | 47.8 |  |
| 6 | 6.5 | 14.9 | 40.6 |  |
| 平均值（mg/m3） | 6.8 | 14.1 | 43.9 |  |
| 标准偏差 | 0.847 | 1.71 | 2.48 |  |
| 相对标准偏差RSD% | 12.5% | 12.2% | 5.6% |  |

3.2 实际样品测定

选取某发电厂2#机组脱硫塔排放口采集样品。根据HJ168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据。

表16 实验室1实际样品精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| H1 | H2 | H3 |  |
| 1 | 26.6 | 25.3 | 31.2 |  |
| 2 | 25.0 | 29.1 | 28.9 |  |
| 3 | 24.7 | 29.2 | 31.6 |  |
| 4 | 27.0 | 27.7 | 21.9 |  |
| 5 | 28.3 | 25.2 | 31.7 |  |
| 6 | 28.2 | 29.9 | 31.8 |  |
| 平均值（mg/m3） | 26.6 | 27.7 | 29.5 |  |
| 标准偏差 | 1.38 | 1.86 | 3.55 |  |
| 相对标准偏差RSD | 5.2% | 6.7% | 12.0% |  |

表17 实验室2实际样品精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| H1 | H2 | H3 |  |
| 1 | 25.8 | 25.1 | 28.1 |  |
| 2 | 25.5 | 24.3 | 27.7 |  |
| 3 | 26.0 | 26.2 | 28.3 |  |
| 4 | 26.2 | 26.0 | 27.3 |  |
| 5 | 26.5 | 25.5 | 27.8 |  |
| 6 | 26.4 | 25.7 | 28.0 |  |
| 平均值（mg/m3） | 26.1 | 25.5 | 27.9 |  |
| 标准偏差 | 0.393 | 0.694 | 0.371 |  |
| 相对标准偏差RSD | 1.5% | 2.7% | 1.3% |  |

表18 实验室3实际样品精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| H1 | H2 | H3 |  |
| 1 | 26.0 | 29.4 | 26.0 |  |
| 2 | 28.3 | 27.0 | 26.6 |  |
| 3 | 18.5 | 22.6 | 27.4 |  |
| 4 | 28.3 | 27.3 | 23.7 |  |
| 5 | 27.3 | 29.1 | 31.8 |  |
| 6 | 24.4 | 27.3 | 26.0 |  |
| 平均值（mg/m3） | 25.5 | 27.1 | 26.9 |  |
| 标准偏差 | 3.71 | 2.43 | 2.68 |  |
| 相对标准偏差RSD | 14.6% | 8.9% | 9.9% |  |

表19 实验室4实际样品精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| H1 | H2 | H3 |  |
| 1 | 25.8 | 26.6 | 27.5 |  |
| 2 | 29.9 | 21.9 | 28.5 |  |
| 3 | 26.1 | 27.7 | 29.8 |  |
| 4 | 28.9 | 26.6 | 25.1 |  |
| 5 | 20.2 | 27.1 | 27.5 |  |
| 6 | 25.0 | 23.0 | 25.6 |  |
| 平均值（mg/m3） | 26.0 | 25.5 | 27.3 |  |
| 标准偏差 | 3.43 | 2.40 | 1.75 |  |
| 相对标准偏差RSD | 13.2% | 9.4% | 6.4% |  |

表20 实验室5实际样品精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| H1 | H2 | H3 |  |
| 1 | 25.8 | 24.7 | 26.4 |  |
| 2 | 25.8 | 26.5 | 28.6 |  |
| 3 | 26.5 | 26.3 | 27.9 |  |
| 4 | 25.9 | 25.5 | 29.0 |  |
| 5 | 23.4 | 25.7 | 29.3 |  |
| 6 | 24.9 | 26.4 | 27.9 |  |
| 平均值（mg/m3） | 25.4 | 25.9 | 28.2 |  |
| 标准偏差 | 1.10 | 0.694 | 1.06 |  |
| 相对标准偏差RSD | 4.3% | 2.7% | 3.8% |  |

表21 实验室6实际样品精密度测试数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值mg/m3 | 备注 |
| H1 | H2 | H3 |  |
| 1 | 26.0 | 25.4 | 25.6 |  |
| 2 | 26.2 | 26.0 | 31.8 |  |
| 3 | 26.8 | 27.5 | 31.1 |  |
| 4 | 25.6 | 27.3 | 30.9 |  |
| 5 | 26.1 | 28.7 | 30.6 |  |
| 6 | 27.5 | 26.1 | 29.1 |  |
| 平均值（mg/m3） | 26.4 | 26.8 | 29.9 |  |
| 标准偏差 | 0.688 | 1.22 | 2.28 |  |
| 相对标准偏差RSD | 2.6% | 4.6% | 7.6% |  |

# 4 方法准确度验证数据

4.1 标准物质测定

分别选用二氧化硫标气含量为861485（7.15mg/m3）、55009199（13.0 mg/m3）和710505102（42.9 mg/m3）的标准样品（由保定华威气体科技有限公司生产），模拟废气采样后，进行6次平行测定。根据HJ168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

 表22 实验室 1方法准确度测试数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | 有证标准物质 861485 | 有证标准物质 55009199 | 有证标准物质 710505102 |
| 测定结果（mg/m3） | 1 | 8.4 | 16.0 | 45.2 |
| 2 | 8.7 | 12.8 | 46.2 |
| 3 | 5.4 | 13.9 | 44.5 |
| 4 | 7.0 | 15.6 | 46.8 |
| 5 | 7.4 | 14.1 | 51.6 |
| 6 | 7.3 | 14.4 | 44.9 |
| 平均值 | 7.4 | 14.5 | 46.5 |
| 相对误差REi（%） | 3.2 | 11.2 | 8.5 |

 表23 实验室 2方法准确度测试数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | 有证标准物质 861485 | 有证标准物质 55009199 | 有证标准物质 710505102 |
| 测定结果（mg/m3） | 1 | 7.1  | 15.9  | 45.1  |
| 2 | 7.7  | 14.2  | 47.2  |
| 3 | 5.4  | 14.8  | 44.4  |
| 4 | 7.0  | 11.6  | 46.8  |
| 5 | 6.8  | 14.7  | 51.5  |
| 6 | 6.3  | 13.5  | 43.9  |
| 平均值 | 6.7  | 14.1  | 46.5  |
| 相对误差REi（%） | -6.0% | 8.5% | 8.3% |

表24 实验室 3方法准确度测试数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | 有证标准物质 861485 | 有证标准物质 55009199 | 有证标准物质 710505102 |
| 测定结果（mg/m3） | 1 | 6.4  | 13.4  | 37.8  |
| 2 | 6.2  | 15.6  | 46.0  |
| 3 | 5.2  | 15.6  | 45.0  |
| 4 | 8.4  | 12.4  | 47.2  |
| 5 | 7.4  | 15.9  | 54.5  |
| 6 | 6.6  | 15.6  | 45.5  |
| 平均值 | 6.7  | 14.7  | 46.0  |
| 相对误差REi（%） | -6.4% | 13.4% | 7.2% |

 表25 实验室 4方法准确度测试数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | 有证标准物质 861485 | 有证标准物质 55009199 | 有证标准物质 710505102 |
| 测定结果（mg/m3） | 1 | 7.3  | 14.5  | 39.2  |
| 2 | 6.4  | 16.0  | 47.2  |
| 3 | 5.3  | 11.3  | 45.9  |
| 4 | 8.6  | 13.0  | 48.7  |
| 5 | 7.8  | 16.5  | 48.2  |
| 6 | 6.9  | 14.0  | 46.9  |
| 平均值 | 7.1  | 14.3  | 46.0  |
| 相对误差REi（%） | -1.3% | 9.6% | 7.2% |

表26 实验室 5方法准确度测试数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | 有证标准物质 861485 | 有证标准物质 55009199 | 有证标准物质 710505102 |
| 测定结果（mg/m3） | 1 | 8.5  | 16.4  | 43.7  |
| 2 | 7.9  | 11.8  | 55.1  |
| 3 | 5.6  | 11.4  | 50.0  |
| 4 | 8.9  | 17.7  | 49.2  |
| 5 | 8.4  | 10.8  | 36.8  |
| 6 | 5.7  | 16.4  | 43.7  |
| 平均值 | 7.5  | 14.1  | 46.4  |
| 相对误差REi（%） | 5.0% | 8.4% | 8.2% |

 表27 实验室 6方法准确度测试数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 平行号 | 有证标准物质 861485 | 有证标准物质 55009199 | 有证标准物质 710505102 |
| 测定结果（mg/m3） | 1 | 8.2  | 14.6  | 42.8  |
| 2 | 6.5  | 13.3  | 45.2  |
| 3 | 7.1  | 16.1  | 42.9  |
| 4 | 5.6  | 11.1  | 44.1  |
| 5 | 6.9  | 14.4  | 47.8  |
| 6 | 6.5  | 14.9  | 40.6  |
| 平均值 | 6.8  | 14.1  | 43.9  |
|  标准值与不确定度 | 7.15 | 13.0 | 42.9 |
| 相对误差REi（%） | -5.0% | 8.1% | 2.3% |

4.2加标回收测定

在某发电厂2#机组脱硫塔排放口采集的样品中加入300µg、350µg、400µg硫酸根标准物质进行测定，分别测定低浓度、中浓度和高浓度三种不同浓度下的回收率。以加标前后样品的绝对量（μg）进行计算。按照标准方法的分析步骤进行测定，分别测定6次，计算其平均值、相对误差及加标回收率。根HJ168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

 表28 实验室 1方法实际样品准确度加标回收测试数据表

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实际样品 |
| H1 | H2 | H3 |
| 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果（μg,以SO42-计） | 1 | 161  | 518  | 161  | 486  | 161  | 599  |
| 2 | 170  | 486  | 170  | 559  | 170  | 555  |
| 3 | 338  | 481  | 338  | 560  | 338  | 606  |
| 4 | 132  | 526  | 132  | 533  | 132  | 420  |
| 5 | 140  | 550  | 140  | 485  | 140  | 608  |
| 6 | 133  | 548  | 133  | 575  | 133  | 610  |
| 平均值、（μg,以SO42-计） | 179 | 518  | 179 | 533  | 179 | 566  |
| 加标量（μg） | 300 | 350 | 400 |
| 加标回收率 | 113.0% | 101.1% | 96.8% |

 表29 实验室 2方法实际样品准确度加标回收测试数据表

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实际样品 |
| H1 | H2 | H3 |
| 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果（μg,以SO42-计） | 1 | 161  | 502  | 161  | 483  | 161  | 539  |
| 2 | 170  | 495  | 170  | 466  | 170  | 531  |
| 3 | 338  | 506  | 338  | 504  | 338  | 544  |
| 4 | 132  | 510  | 132  | 499  | 132  | 523  |
| 5 | 140  | 516  | 140  | 490  | 140  | 535  |
| 6 | 133  | 514  | 133  | 494  | 133  | 538  |
| 平均值、（μg,以SO42-计） | 179 | 507  | 179 | 489  | 179 | 535  |
| 加标量（μg） | 300 | 350 | 400 |
| 加标回收率 | 109.4% | 88.7% | 88.9% |

表30 实验室 3方法实际样品准确度加标回收测试数据表

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实际样品 |
| H1 | H2 | H3 |
| 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果（μg,以SO42-计） | 1 | 161  | 505  | 161  | 565  | 161  | 500  |
| 2 | 170  | 550  | 170  | 520  | 170  | 510  |
| 3 | 338  | 360  | 338  | 435  | 338  | 525  |
| 4 | 132  | 550  | 132  | 525  | 132  | 455  |
| 5 | 140  | 530  | 140  | 560  | 140  | 610  |
| 6 | 133  | 475  | 133  | 525  | 133  | 500  |
| 平均值、（μg,以SO42-计） | 179 | 495  | 179 | 522  | 179 | 517  |
| 加标量（μg） | 300 | 350 | 400 |
| 加标回收率 | 105.3% | 97.9% | 84.4% |

 表31 实验室 4方法实际样品准确度加标回收测试数据表

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实际样品 |
| H1 | H2 | H3 |
| 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果（μg,以SO42-计） | 1 | 161  | 502  | 161  | 512  | 161  | 527  |
| 2 | 170  | 582  | 170  | 422  | 170  | 547  |
| 3 | 338  | 507  | 338  | 532  | 338  | 572  |
| 4 | 132  | 562  | 132  | 512  | 132  | 482  |
| 5 | 140  | 392  | 140  | 522  | 140  | 527  |
| 6 | 133  | 487  | 133  | 442  | 133  | 492  |
| 平均值、（μg,以SO42-计） | 179 | 505  | 179 | 490  | 179 | 524  |
| 加标量（μg） | 300 | 350 | 400 |
| 加标回收率 | 108.7% | 88.9% | 86.3% |

 表32 实验室 5方法实际样品准确度加标回收测试数据表

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实际样品 |
| H1 | H2 | H3 |
| 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果（μg,以SO42-计） | 1 | 161  | 502  | 161  | 475  | 161  | 507  |
| 2 | 170  | 502  | 170  | 510  | 170  | 550  |
| 3 | 338  | 515  | 338  | 506  | 338  | 535  |
| 4 | 132  | 504  | 132  | 491  | 132  | 557  |
| 5 | 140  | 455  | 140  | 495  | 140  | 563  |
| 6 | 133  | 484  | 133  | 507  | 133  | 535  |
| 平均值、（μg,以SO42-计） | 179 | 494  | 179 | 497  | 179 | 541  |
| 加标量（μg） | 300 | 350 | 400 |
| 加标回收率 | 104.9% | 90.9% | 90.6% |

 表33 实验室 6方法实际样品准确度加标回收测试数据表

|  |  |
| --- | --- |
| 编号 | 实际样品 |
| H1 | H2 | H3 |
| 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 | 样品 | 加标样品 |
| 测定结果（μg,以SO42-计） | 1 | 161  | 506  | 161  | 488  | 161  | 491  |
| 2 | 170  | 509  | 170  | 500  | 170  | 611  |
| 3 | 338  | 521  | 338  | 529  | 338  | 597  |
| 4 | 132  | 497  | 132  | 524  | 132  | 592  |
| 5 | 140  | 507  | 140  | 552  | 140  | 588  |
| 6 | 133  | 535  | 133  | 502  | 133  | 559  |
| 平均值、（μg,以SO42-计） | 179 | 513  | 179 | 516  | 179 | 573  |
| 加标量（μg） | 300 | 350 | 400 |
| 加标回收率 | 111.2% | 96.2% | 98.5% |

# 5 方法验证数据汇总

5.1方法检出限、测定下限汇总表。

 表 34 方法检出限、测定下限汇总表 单位：mg/m 3

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 试样 | 试样 |
| 检出限 | 测定下限 |
| 实验室1 | 0.2 | 0.8 |
| 实验室2 | 0.1 | 0.4 |
| 实验室3 | 0.1 | 0.4 |
| 实验室4 | 0.1 | 0.4 |
| 实验室5 | 0.1 | 0.4 |
| 实验室6 | 0.1 | 0.4 |

结论：对于固定污染源废气，当采样体积为15L时，方法检出限为0.1 ~0.2mg/m3，测定下限为0.4~0.8 mg/m3。

所以本标准规定：对于固定污染源废气，当采样体积为15L（标准状态），定容体积为50ml时，方法检出限为 0.2 mg/m3，测定下限为 0.8mg/m3。

5.2 方法精密度验证数据汇总

表 35 有证标准物质精密度测试数据汇总表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 7.15 mg/m3(A) | 13.0 mg/m3(B) | 42.9 mg/m3(C) |
| mg/m3 | Si | RSDi | mg/m3 | Si | RSDi | mg/m3 | Si | RSDi |
| 1 | 7.4 | 1.07 | 14.5% | 14.5 | 1.07 | 7.4% | 46.5 | 2.4 | 5.2% |
| 2 | 6.7 | 0.792 | 11.8% | 14.1 | 1.46 | 10.4% | 46.5 | 2.75 | 5.9% |
| 3 | 6.7 | 1.11 | 16.5% | 14.7 | 1.48 | 10.1% | 46.0 | 5.33 | 11.6% |
| 4 | 7.1 | 1.13 | 16.0% | 14.3 | 1.93 | 13.6% | 46.0 | 3.47 | 7.5% |
| 5 | 7.5 | 1.47 | 19.6% | 14.1 | 3.06 | 21.7% | 46.4 | 6.36 | 13.7% |
| 6 | 6.8 | 0.847 | 12.5% | 14.1 | 1.71 | 12.2% | 43.9 | 2.48 | 5.6% |
|  (mg/m3) | 7.0 | 14.3 | 45.9 |
| Si | 0.351 | 0.269 | 1.00 |
| RSDi | 5.0% | 1.9% | 2.2% |
| 重复性限r (mg/m3) | 3.1  | 5.3  | 11.5  |
| 再现性限R(mg/m3) | 3.0  | 4.9 | 10.9  |

表 36 实际样品精密度测试数据汇总表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | H1 | H2 | H3 |
| mg/m3 | Si | RSDi | mg/m3 | Si | RSDi | mg/m3 | Si | RSDi |
| 1 | 26.6 | 1.38 | 5.2% | 27.7 | 1.86 | 6.7% | 29.5 | 3.55 | 12.0% |
| 2 | 26.1 | 0.393 | 1.5% | 25.5 | 0.694 | 2.7% | 27.9 | 0.371 | 1.3% |
| 3 | 25.5 | 3.71 | 14.6% | 27.1 | 2.43 | 8.9% | 26.9 | 2.68 | 9.9% |
| 4 | 26.0 | 3.43 | 13.2% | 25.5 | 2.40 | 9.4% | 27.3 | 1.75 | 6.4% |
| 5 | 25.4 | 1.10 | 4.3% | 25.9 | 0.694 | 2.7% | 28.2 | 1.06 | 3.8% |
| 6 | 26.4 | 0.688 | 2.6% | 26.8 | 1.22 | 4.6% | 29.9 | 2.28 | 7.6% |
|  (mg/m3) | 26.0  | 26.4  | 28.3  |
| Si | 0.493  | 0.945  | 1.176  |
| RSDi | 1.9% | 3.6% | 4.2% |
| 重复性限r (mg/m3) | 6.2  | 4.8  | 6.2  |
| 再现性限R(mg/m3) | 5.8  | 5.1  | 6.6  |

结论：6家实验室分析有证标准物质，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。

6家实验室分析实际样品，实验室内相对标准偏差分别为1.5%~14.6%、2.7%~9.4%、1.3%~12.0%；实验室间相对标准偏差分别为1.9%、3.6%、4.2%；重复性限分别为6.2mg/m3、4.8mg/m3、6.2mg/m3；再现性限分别为5.8mg/m3、5.1mg/m3、6.6mg/m3。

5.3方法准确度验证数据

表 36 有证标物测试数据汇总表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 实验室编号 | 7.15 mg/m3 | 13.0 mg/m3 | 42.9 mg/m3 |
|  | REi% |  | REi% |  | REi% |
| 1 | 7.4 | 3.2% | 14.5 | 11.2% | 46.5 | 8.5% |
| 2 | 6.7 | -6.0% | 14.1 | 8.5% | 46.5 | 8.3% |
| 3 | 6.7 | -6.4% | 14.7 | 13.4% | 46.0 | 7.2% |
| 4 | 7.1 | -1.3% | 14.3 | 9.6% | 46.0 | 7.2% |
| 5 | 7.5 | 5.0% | 14.1 | 8.4% | 46.4 | 8.2% |
| 6 | 6.8 | -5.0% | 14.1 | 8.1% | 43.9 | 2.3% |
|  | -1.7% | 9.9% | 7.0% |
|  | 0.049 | 0.021 | 0.023 |
| 相对误差最终值 | -1.7%±9.8% | 9.9%±4.2% | 7.0%±4.6% |

结论：3种标准物质实验室间相对误差范围分别为-6.4%~5.0%、8.1%~13.4%、2.3%~8.5%；相对误差最终值分别为-1.7%±9.8%、9.9%±4.2%、7.0%±4.6%。

表 37 实际样品加标测试数据汇总表

|  |  |
| --- | --- |
| 实验室编号 | 回收率（Pi） |
| H1 | H2 | H3 |
| 1 | 113.0% | 101.1% | 96.8% |
| 2 | 109.4% | 88.7% | 88.9% |
| 3 | 105.3% | 97.9% | 84.4% |
| 4 | 108.7% | 88.9% | 86.3% |
| 5 | 104.9% | 90.9% | 90.6% |
| 6 | 111.2% | 96.2% | 98.5% |
|  | 108.8% | 94.0% | 90.9% |
|  | 0.032 | 0.052 | 0.057 |
| 加标回收率最终值 | 108.8%±6.4% | 94.0%±10.4% | 90.9%±11.4% |

结论：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%。

# 6 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

（1）方法检出限和测定下限

对于固定污染源废气，当采样体积为15L（标准状态），定容体积为50ml 时，方法检出限为 0.2 mg/m3，测定下限为 0.8mg/m3。

（2）方法精密度

 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。

6家实验室分别对分子筛吸附管实际样品进行分析，实验室内相对标准偏差分别为1.5%~14.6%、2.7%~9.4%、1.3%~12.0%；实验室间相对标准偏差分别为1.9%、3.6%、4.2%；重复性限分别为6.2mg/m3、4.8mg/m3、6.2mg/m3；再现性限分别为5.8mg/m3、5.1mg/m3、6.6mg/m3。

（3）方法准确度

 6 家验证实验室分别对含二氧化硫标准物质浓度为 7.15 mg/m3、13.0mg/m3、42.9 mg/m3的分子筛吸附管进行 6 次平行测定：3种标准物质实验室间相对误差范围分别为-6.4%~5.0%、8.1%~13.4%、2.3%~8.5%；相对误差最终值分别为-1.7%±9.8%、9.9%±4.2%、7.0%±4.6%。

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%。

 （4）方法各项特性指标达到预期要求。