

《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法
(征求意见稿)》编制说明

《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》

标准编制组

二〇二四年十二月

项目名称：固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法

项目统一编号：2020-L-8

承担单位：北京市生态环境监测中心

编制组主要成员：陈圆圆、周健楠、常淼、马召辉、李珺琪、刘思铭、
赵坤、沈秀娥、邹本东、丁萌萌

中国环境监测总站技术管理负责人：张慧兰

环境标准研究所技术管理负责人：雷晶

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	3
2.1	硫酸雾的环境危害	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要	4
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题	6
3	国内外相关分析方法研究	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2	国内相关分析方法研究	13
3.3	文献资料研究	14
3.4	本标准与国内外相关标准的关系	15
4	标准制修订的基本原则和技术路线	15
4.1	标准制修订的基本原则	15
4.2	标准制修订的技术路线	16
5	方法研究报告	19
5.1	方法研究的目标	19
5.2	方法原理	20
5.3	干扰和消除	21
5.4	试剂和材料	25
5.5	仪器和设备	27
5.6	样品	27
5.7	分析步骤	49
5.8	结果计算与表示	51
5.9	方法性能指标	53
6	方法比对	59
7	方法验证	61
8	标准的实施与建议	66
9	参考文献	66

《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法（征求意见稿）》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2020年4月国家生态环境部发布了关于开展《河流水生态环境质量监测与评价技术指南》等28项标准规范制修订工作的通知（监测函〔2020〕4号），下达了《固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法（修订HJ 544-2016）》的项目计划，项目承担单位为北京市生态环境监测中心，项目统一编号为2020-L-8。标准验证单位有新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站、江苏省南京环境监测中心、吉林省生态环境监测中心、贵阳市第五片区环境监测站、中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司、四川微谱检测技术有限公司和河北华测检测服务有限公司。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

北京市生态环境监测中心接到标准制修订任务后，立即组织并成立了标准编制组，由原标准制定的技术骨干及具有丰富采样经验、多年从事环境监测分析工作的同志组成。

1.2.2 查询资料

编制组检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，对现有分析方法和监测工作需求进行了调研，初步确定了拟采用的工作方案和技术路线。

1.2.3 确定技术路线

2016年5月1日原国家环保部颁布实施了《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）。本次修订工作将原标准在执行过程中存在的问题及难点作为重点研究对象，通过查阅国内外相关标准文献资料、技术咨询、专家讨论的方式确定初步解决方案，再结合我国环境监测的实际情况确定了相关技术指标及标准修订技术路线。

由于绿色通道项目直接从征求意见稿审查阶段开始进行制修订，因此在技术路线形成后便立即开展了各项实验工作。

1.2.4 实验室内研究

2020年5月~2022年12月，标准制修订组根据技术路线制定了合理的实验方案，开展了大量的实验工作。包括：采样方式的筛选、吸收效率的验证、滤筒及滤膜的选择、二氧化硫干扰消除、吸收液的筛选优化、标准溶液及样品保存实验、离子色谱分析方法优化等。在实验室进行模拟实验，研究硫酸雾定义、固定污染源废气及无组织排放监控点空气中硫酸雾的采样方式。根据实验结果形成了标准草案和编制说明。

1.2.5 典型污染源研究

2020年11月~2022年7月，根据技术路线的设计，标准编制组对硫酸雾污染源进行筛选，分别赴我国东西南北中六个省市——江苏、云南、贵州、新疆、吉林、河北，对不同类型企业进行实地调研及污染源样品采集，结合实验室研究结果，不断优化采样方案，最终确定固定污染源废气中硫酸雾测定的实验参数。

1.2.6 专家研讨会

（1）技术问题专家研讨会

2020年11月，编制组邀请了2位环境领域标准制修订专家及4位现场监测专家组成专家委员会，对标准方法技术问题进行探讨。研讨内容包括：技术路线、样品采集方法、污染源实地采样方案、比对方案等，专家组对硫酸雾的定义、干扰消除、与排放标准的衔接情况进行了质询和讨论。专家组认为标准编制组对国内外相关标准及文献进行了充分调研，技术路线清晰、条件实验及采样方案科学合理，建议尽快按照技术路线开展相关实验。

标准编制组根据确定的技术路线及专家的建议，于2020年11月赴河北某硫酸生产企业调研硫酸生产工艺和废气排放特征，并进行实际样品采集及二氧化硫干扰消除的实验研究；同时在实验室多次模拟二氧化硫排放，干扰及消除实验。经过大量实验研究，获得明确的实验结论后，于2021年3月及2021年10月、11月，赴河北某钢铁厂、云南某化工企业、石油冶炼企业进行实际样品采集，再次确认采样方法的适宜性。

（2）“硫酸雾”定义确定专家研讨会

2021年5月20日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）监测标准有关问题研讨会，针对标准中目标污染物的定义、监测标准与排放标准的衔接，以及排放标准实施和监测执法的可能影响等问题进行讨论。会上明确了硫酸雾的定义：包括硫酸、三氧化硫和颗粒物中可溶性硫酸盐。同时会议提出建议固定污染源废气硫酸雾的测定标准需要解决二氧化硫干扰问题。按照会议的意见，标准编制组继续进行二氧化硫干扰消除实验研究。在实验室内及现场实际采样研究的基础上，2021年10月~2022年7月分别在云南某化工企业、河北某硫酸企业、吉林某石油化工企业、新疆某金属冶炼企业，再次对前期研究成果进行不同类型污染源实地采样论证。

（3）标准验证方案专家研讨会

2023年3月15日，北京市生态环境监测中心组织召开了《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》方法验证方案专家研讨会，会议对采样条件、仪器分析条件、试剂的配制、样品的保存、干扰与消除等各个环节的研究结论进行汇报，并提出方法验证方案。专家组审核并认可了方法验证实验室名单及方法验证方案，讨论了该方法的重点难点问题，最终形成3条结论：一是，标准编制单位提供的材料齐全、内容详实完整；二是，标准主编单位依据国内外排放限值、分析方法、典型固定污染源废气中硫酸雾的测试数据结果及实际测试情况给出的硫酸雾的测定方法符合已确定的硫酸雾定义；三是，该方法与现有标准方法、技术规范以及排放标准进行了衔接，能够满足相关污染物排放标准控制的监测需要。会议提出3条具体修改建议：一是方法验证方案中各实验室自行选取符合条件的滤筒/滤膜进行方法验证，对于正确度验证各实验室可采取实验室内采样后实验室内加标方式进行；二是在编制说

明中进一步完善标准中改进措施的确定依据；三是按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）进一步完善标准草案和编制说明。

1.2.7 编写标准文本征求意见稿及编制说明

2021年5月至今，编制组按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关要求对《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（修订 HJ544-2016）征求意见稿和编制说明进行编写。

1.2.8 方法验证

2023年5月10日，编制组组织了7家有资质的实验室召开方法验证方案宣贯会，会上统一了方法验证工作要求，明确工作内容、注意事项、工作时限等，7家实验室于2023年5月至2023年10月开展验证工作，并编写完成了《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》的验证报告。编制组汇总方法验证数据，完善标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 硫酸雾的环境危害

2.1.1 硫酸雾的基本理化性质

硫酸雾一般指硫酸形成的气溶胶，由废气中的二氧化硫部分转化成三氧化硫后，吸收空气中的水分而形成的雾状液体微粒。硫酸为高沸点难挥发强酸，沸点 330 °C，熔点 10.5 °C，酸露点 140 °C左右。三氧化硫是一种极易吸湿的物质，当烟气温度低于硫酸蒸汽的露点（Dew point）温度时，硫酸蒸汽冷凝形成硫酸液滴。理论上不会有气态硫酸蒸汽存在。加热至 177 °C以上转换为三氧化硫，加热 230 °C三氧化硫吸附解析可达到平衡^[1-2]。0.5~3.0 μm 小粒径的硫酸液滴会形成硫酸气溶胶，导致硫酸酸雾的出现，而粒径超过 10 μm 较大的硫酸液滴，则会吸附在飞灰颗粒上^[3-4]。

2.1.2 硫酸雾的来源

硫酸雾来源于直接生产硫酸的工厂以及使用硫酸为酸洗工艺原料的工厂。排放的二氧化硫及三氧化硫气体进入大气环境后，二氧化硫进一步氧化生成毒性更强的三氧化硫，再与空气中的水蒸汽结合即生成硫酸雾。

2.1.3 硫酸雾的环境危害

硫酸雾中的气液态硫酸是大气中的二次污染物之一，它的毒性比二氧化硫约高 10 倍。对生态环境、人体健康及金属、建筑材料等都有较大的危害，是酸雨形成的主要原因。对皮肤、粘膜等组织有强烈的刺激和腐蚀作用，可引起结膜炎、水肿，角膜混浊，以致失明；引起呼吸道刺激症状，重者发生呼吸困难和肺水肿；高浓度引起喉痉挛或声门水肿而死亡。慢性影响有牙齿酸蚀症、慢性支气管炎、肺气肿和肝硬变等。人对硫酸雾的嗅觉阈为 1 mg/m³，

当吸入 6~8 mg/m³ 五分钟即可引起严重呛咳，吸入高浓度硫酸雾可发生上呼吸道刺激症状。

硫酸雾中的硫酸盐在大气中形成的气溶胶对材料有腐蚀破坏作用，增加大气颗粒物浓度，使得空气质量下降，危害人类及动植物健康，且有催化作用，加重硫酸雾毒性。随降水到达地面以后，破坏土壤结构，降低土壤肥力，对地表水系统也有不利影响。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

对于环境空气质量评价标准，没有对硫酸雾浓度进行限定。

对于工作场所及污染源排放标准，硫酸雾的限值见表 2-1。

表 2-1 硫酸雾污染源排放标准一览表

序号	标准编号	标准名称	排放限值
1	GBZ 2.1-2019	《工作场所有害因素职业接触限值》 ^[5]	时间加权平均容许浓度为 1 mg/m ³ （8 小时）；短时间接触容许浓度为 2 mg/m ³ （15 分钟）。
2	GB 16297-1996	《大气污染物综合排放标准》 ^[6]	对新污染源（1997 年后新、扩、改建）硫酸雾最高允许排放浓度为 45 mg/m ³ ，无组织排放浓度限值为 1.2 mg/m ³ 。
3	GB 28665-2012	《轧钢工业大气污染物排放标准》 ^[7]	轧钢企业排放标准为 10 mg/m ³ 。无组织排放浓度限值为 1.2 mg/m ³ 。
4	GB 25466-2010	《铅、锌工业污染物排放标准》 ^[8]	排放浓度限值 20 mg/m ³ ；企业边界大气污染物浓度限值 0.3 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
5	GB 25467-2010	《铜、镍、钴工业污染物排放标准》 ^[9]	排放浓度限值 40 mg/m ³ ；企业边界大气污染物浓度限值 0.3 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
6	GB 26132-2010	《硫酸工业污染物排放标准》 ^[10]	排放浓度限值 30 mg/m ³ ；需特别保护地区大气污染物特别排放限值 5 mg/m ³ ；企业边界大气污染物无组织排放限值 0.3 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
7	GB 26451-2011	《稀土工业污染物排放标准》 ^[11]	排放浓度限值 35 mg/m ³ （车间或生产设施排气筒）；企业边界大气污染物无组织排放限值 1.2 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
8	GB 26452-2011	《钒工业污染物排放标准》 ^[12]	排放浓度限值 20 mg/Nm ³ ；企业边界大气污染物无组织排放限值 0.3 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
9	GB 30484-2013	《电池工业污染物排放标准》 ^[13]	铅蓄电池企业大气污染物排放浓度限值 5 mg/m ³ （车间或生产设施排气筒）；企业边界大气污染物无组织排放限值 0.3 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
10	GB 30770-2014	《锡、锑、汞工业污染物排放标准》 ^[14]	排放浓度限值 20 mg/m ³ ；需要采取特别保护措施的地区大气污染物排

序号	标准编号	标准名称	排放限值
			放浓度限值 10 mg/m ³ ； 企业边界大气污染物无组织排放限值 0.3 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
11	GB 31573-2015	《无机化学工业污染物排放标准》 ^[15]	排放浓度限值 20 mg/m ³ ； 需要采取特别保护措施的地区大气污染物排放浓度限值 10 mg/m ³ ； 企业边界大气污染物无组织排放限值 0.3 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
12	GB 31574-2015	《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》 ^[16]	排放浓度限值 20 mg/m ³ ； 需要采取特别保护措施的地区大气污染物排放浓度限值 10 mg/m ³ ； 企业边界大气污染物无组织排放限值 0.3 mg/m ³ （一小时平均浓度）。
13	GB 31570-2015	《石油炼制工业污染物排放标准》 ^[17]	排放浓度限值 30 mg/m ³ ； 需要采取特别保护措施的地区大气污染物排放浓度限值 5 mg/m ³ 。

对上表中涉及硫酸雾的排放标准及其编制说明进行查阅，总结得出硫酸雾的排放来自两类源，一类为制酸企业，一类为用酸企业，各类排放源归纳总结见表 2-2：

表 2-2 硫酸雾污染源生产及除酸工艺及特征污染物

行业类型	产生酸雾工艺	去除酸雾工艺	主要污染物
铅锌冶炼	烟气制酸（两转两吸）	纤维除雾器（二级塔顶）	硫酸雾
铜镍钴	烟气制酸、金属电解	丝网除沫器、纤维除雾器、碱液洗涤塔	硫酸雾、颗粒物、氮氧化物、二氧化硫、氟化物
锡铋汞工业	烟气制酸	未提及	硫酸雾、氟化物、重金属及其化合物
硫酸工业	硫磺制酸、硫铁矿制酸	丝网除雾器、纤维除雾器、碱液洗涤处理	硫酸雾、颗粒物、二氧化硫
轧钢、无机	冷轧工艺（酸洗、涂机组）	酸雾洗涤系统	铬酸雾、盐酸雾、硫酸雾、硝酸雾、氟化物、（氯化氢）
稀土工业	稀土分解提取环节	三级喷淋净化或酸回收净化	硫酸雾、颗粒物、氢氟酸
电池工业	铅酸蓄电池，极板化成	物理捕集过滤法和化学喷淋吸收法	硫酸雾、颗粒物、铅及其化合物
矾工业	酸性铵盐沉淀法使用硫酸调节酸碱度	用碱液淋洗塔进行吸收净化	硫酸雾
石油炼制	酸性气回收装置（生产硫酸）、烷基化废酸再生（使用硫酸）	碱液综合处理	硫酸雾、氮氧化物、二氧化硫

注：《工作场所有害因素职业接触限值》、《再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准》排放标准编制说明未查到。

2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

2016年3月29日原环保部发布《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016)^[18]。该方法采用玻璃纤维滤筒后串联两支冲击式吸收瓶的方法进行等速采样,采样结束后用水超声浸取,过滤后将试样注入离子色谱仪,利用色谱柱进行分离,根据保留时间定性,仪器响应值定量,测定硫酸根离子的浓度。随着分析仪器的普及和发展,离子色谱法测定硫酸雾因其灵敏度较高、检出限低、选择性好、准确度高,得到更加广泛的应用。

该方法指出:本标准测定的硫酸雾包括硫酸小液滴、三氧化硫及颗粒物中可溶性硫酸盐,将可溶性硫酸盐纳入酸雾的范畴。为此,中国硫酸工业协会于2016年12月对《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016)标准方法提出两点建议,一是明确硫酸雾的定义,其只包括硫酸小液滴及三氧化硫,不包括可溶性硫酸盐,硫酸尾气的酸雾测定方法可采用原化工部颁布的《硫酸雾测定方法碘钠法》。二是如需对硫酸尾气的可溶性硫酸盐加以控制,可在《硫酸工业污染物排放标准》中新增对尾气中可溶性硫酸盐的限定值。2017年2月,江苏省环境保护厅《关于污染源废气中硫酸雾监测相关问题的请示》中对于《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132-2010)和《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016)关于硫酸雾的定义有一定出入且存在疑惑。

针对“硫酸雾”定义,本标准制定依据及理由如下:依据一,从排放标准看,硫酸雾排放限值制定时测定物质都包括硫酸盐。国家层面涉及硫酸雾的排放标准一共13项,其中只有《大气污染物综合排放标准》编制说明中提到硫酸雾的含义:硫酸雾为废气中的二氧化硫转化为三氧化硫后,吸收空气中的水分而形成的雾状液体微粒,粒径一般小于 $3\mu\text{m}$ 。但是,《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)中硫酸雾排放指标制定的基础数据是采用《空气和废气监测分析方法》(第四版)^[42]硫酸雾滤筒采样法得到。同时,查阅13个国家层面硫酸雾污染源排放标准(表2-1)及其编制说明,发现排放限值制定时采用的监测方法均为HJ 544(暂行),该方法利用滤筒采样、离子色谱法分析,其实质测定的物质包括:硫酸液滴及颗粒物中可溶性硫酸盐。由此可见,排放标准硫酸雾指标获取基础数据时测定的物质包括可溶性硫酸盐。这也是硫酸雾字面定义与实测物质不一致引发争议的历史遗留问题。依据二:从监测方法看,国内现有仪器设备的采样条件很难有效分离硫酸及硫酸盐。从字面意义解释硫酸雾时,颗粒物中的硫酸盐理论上为干扰物,但在实际应用时,此干扰物质在国内现有设备及技术条件下很难分离。依据三:硫酸盐作为大气颗粒物中主要组分其大气环境影响不容忽视,在我国环境保护由末端治理向全过程控制转移,由浓度控制逐步向总量控制转变的今天,为了严格控制污染物排放,延续我国的排放标准及方法标准,本监测方法将颗粒物中可溶性硫酸盐一并计入硫酸雾含量中,以此提高现有执行标准可操作性。

同时,原环境保护部环境监测司于2017年7月组织召开了专家研讨会,对《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016)配套《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132-2010)实施中有关硫酸雾的定义、采样方法、测定方法的科学性和可操作性等问题进行了充分讨论和研究,提出如下建议:1、《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016)测定的硫酸雾包括硫酸小液滴、三氧化硫及颗粒物中的可溶性硫酸盐,方

法测定目标物质与该定义一致。2、《硫酸工业污染物排放标准》（GB 26132-2010）规定的硫酸雾主要为硫酸小液滴、三氧化硫，不包括目前硫酸工业通常采用氨法、钠法等方式脱硫产生的可溶性硫酸盐。3、在现有监测技术条件下测定硫酸工业排气时，无法在采样、测定等环节去除细颗粒物中可溶性硫酸盐对硫酸小液滴、三氧化硫测定结果的干扰，即无法测定 GB 26132-2010 中定义的硫酸雾。4、鉴于执行《硫酸工业污染物排放标准》（GB 26132-2010）时，出现的硫酸雾超标主要由细颗粒物中可溶性硫酸盐引起，建议在标准执行中根据硫酸装置氨法、钠法等脱硫工艺，考虑采取适当措施扣除硫酸盐对硫酸雾测定结果的影响，并考虑控制尾气排放口细颗粒物的排放。5、与硫酸雾相关的其他污染物排放标准执行中硫酸雾的测定问题一并考虑。

近年来实践表明《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）方法在实施过程中存在局限性，为了适应硫酸工业生产和环境保护的需要，依据硫酸工业尾气的特点，充分考虑适宜的尾气采样方法，有效收集硫酸雾并避免二氧化硫的干扰，修订硫酸雾测定标准已成为当务之急。

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

在国外，很多组织机构颁布过硫酸雾的测定方法，包括 USEPA、ASTM、CTM、OSHA 及 ISO。针对固定污染源有组织排放废气的测定，有美国国家环境保护局(USEPA)的 Method 8、Method 8A、ASTM 的 D3226-73T、CTM 的 013、013A、013B。近年来，对于烟气中硫酸雾监测方法的研究仍在不断深入，但主要集中在采样后的分析技术，采样方法本身仍无更多进展。国内外固定源的监测方法由于采样方式不同造成所测物质的形态存在差异，致使各种方法测定的硫酸雾有所区别。针对固定污染源无组织排放监控点空气的测定，有 ASTM、OSHA 及 ISO 方法，这些均是针对工作场所中硫酸雾的测定方法，与国内方法的设计思路一致，测定的目标物一致。下面具体介绍国外各监测方法：

3.1.1 美国国家环境保护局方法 US EPA method 8

Determination of sulfuric acid mist and sulfur dioxide emissions form stationary sources^[19]
固定污染源废气硫酸雾及二氧化硫的测定方法。该方法采用钡-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，采样装置见图 3-1。该方法规定采样速率不得超过 0.03 m³/min（30 L/min），样品的最小检出限三氧化硫为 0.05 mg/m³，二氧化硫为 1.2 mg/m³。采样系统为一系列串联的冲击式吸收瓶且置于 1 °C 冰水浴中，采样器有加热功能，加热温度为 120±14 °C。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 100 ml、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过滤颗粒物。第二、三支吸收瓶装有 3%的双氧水，用于测定二氧化硫；后串联一支装有 200 g 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%异丙醇冲洗）一并收集于 250 ml 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。本方法测定中颗粒物中的硫酸盐为主要干扰物，且无法避免。

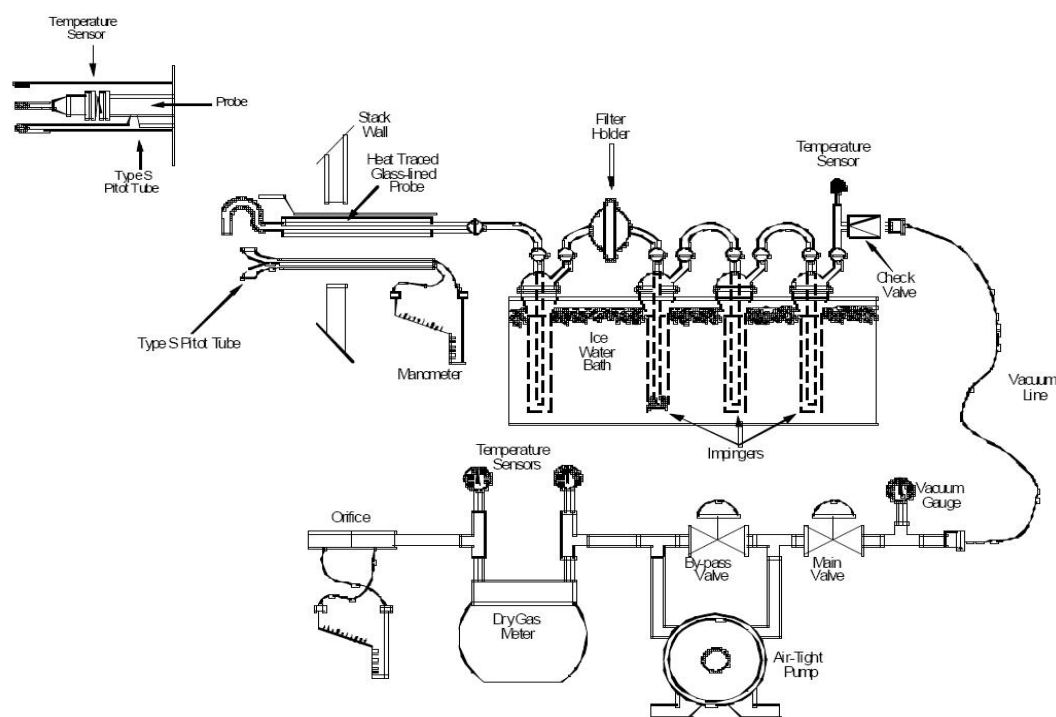


图 3-1 EPA method 8 采样装置图

3.1.2 美国国家环境保护局方法 EPA Method 8A (CTM-013)

Determination of Sulfuric Acid Vapor or Mist and Sulfur Dioxide Emissions from Kraft Recovery Furnaces 碱回收炉排放气中硫酸蒸汽或硫酸雾及二氧化硫的测定。该方法采用钡-索林滴定分析硫酸雾及二氧化硫，采样装置见图 3-2。该方法规定采样速率约 10.0 L/min，最少采样时间为 30 min，并至少每 5 min 记录一次数据（流量计流量，采样管、过滤器及冷凝器的温度）。样品最低检出限三氧化硫为 0.05 mg/m³，该方法未注明测定上限。采样管具有加热功能，前面加装有石英玻璃衬头，加热温度不低于 177 °C。采样管后串联颗粒物去除装置，该装置内放石英滤膜过滤器并加热至 260 °C，在此温度下硫酸蒸汽和气态三氧化硫能通过石英过滤器，而其他颗粒物如 PM 粒子过滤除掉。后续串联蛇形控温冷凝器，该冷凝器温度维持在 75 °C~85 °C，低于硫酸露点而高于水露点，硫酸蒸汽和三氧化硫被选择性地冷凝捕捉下来。之后串联一系列冲击式吸收瓶且置于冰水浴中，第一、第二支吸收瓶装 100 ml，3% 的双氧水，用于测定二氧化硫；第三支吸收瓶装 100 ml 蒸馏水。测定硫酸雾含量时将冷凝器中的液体及其冲洗液合并存放，记录液体水平线并密封保存。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。

Method 8A 为 Method 8 的替代方法，由 EPA 在 1996 年 12 月批准使用，适用于检测碱回收炉排放的硫酸蒸汽、硫酸雾（含三氧化硫和其他颗粒物）和二氧化硫，为控制冷凝的非等动力采样。这种方法主要应用于欧美国家，该法结果较准确且重复性好，是目前最常用的检测三氧化硫的方法，也被称为“控制冷却采样法（controlled condensation method, CCM）”。

与 ASTM 在 1995 年出台的 D3226-73T 法的原理基本一致。

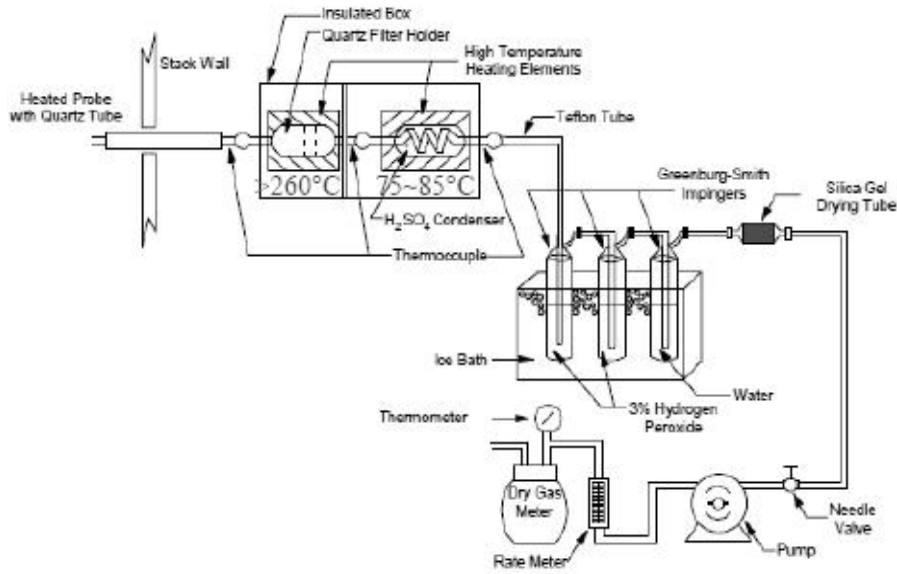


图 3-2 EPA Method 8A 的采样装置

3.1.3 美国国家环境保护局方法 EPA CTM-013A

Determination of Sulfuric Acid and Sulfur Dioxide Emissions from Combination Fuel Boilers and Recovery Furnaces 混合燃料锅炉和回收炉排放的硫酸及二氧化硫的测定，采样装置见图 3-3。该方法结合了 Method 8A 的加热采样头和石英过滤器部分以及 Method 8 的冲击吸收部分，去除掉 8A 中的控制冷凝器，可高效分离颗粒物。后续于冰水浴中串联一系列冲击式吸收瓶，第一支吸收瓶装有 80% 异丙醇，吸收硫酸雾。第一支与第二支吸收瓶中间放置一不加热滤膜，用以截留逃逸的硫酸雾。第二支吸收瓶为空瓶，第三、四支吸收瓶装 3% 的双氧水，用于测定二氧化硫。本方法采用定速模式，采样速率控制在 1.0~1.1 L/min，采样时间为 60~90 min。如排放源湿度高时可采用等速采样方式。用离子色谱法或钡-钍滴定法测定 SO_4^{2-} ，采样体积为 100 L 时，检出限为 0.2 mg/L。采样装置示意图如下图所示。

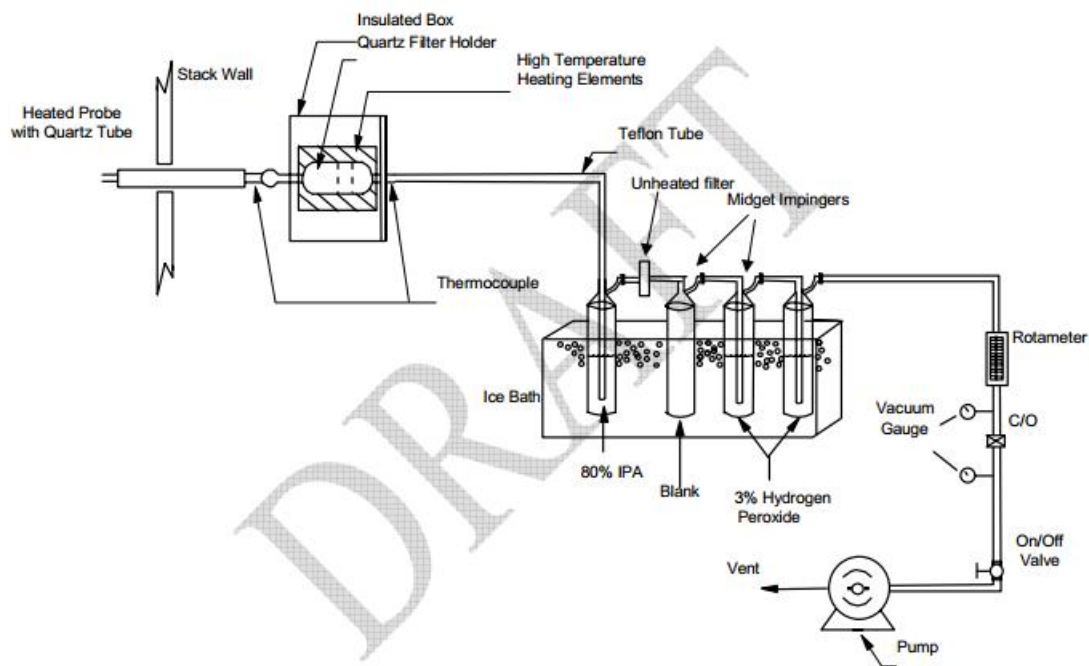


Figure 1. Sulfuric Acid / SO₂ Sampling Train

图 3-3 EPA CTM-013A 的采样装置

3.1.4 美国国家环境保护局方法 EPA CTM-013B

Determination of Sulfuric Acid and Sulfur Dioxide Emissions from Combination Boilers, Recovery Furnaces, and Thermal Oxidizers - Isokinetic Method 混合燃料锅炉、回收炉和热氧化炉排放的硫酸及二氧化硫测定方法——等速法，采样装置见图 3-4。该方法与 Method 8 相比，在检测硫酸雾前用加热的过滤设施去除颗粒物。CTM-013B 与 CTM-013A 相比，适用于湿烟气，采用等速采样模式，串联 2 个 100%异丙醇溶液的格林柏格-史密斯型撞击吸收瓶代替 1 个 80%异丙醇溶液的吸收瓶，减少湿气造成二氧化硫对硫酸雾测定结果的干扰。第三、四支吸收瓶装有 3%的双氧水，用于测定二氧化硫。第五支吸收瓶装硅胶。用离子色谱法或钡-钛滴定法测定 SO₄²⁻，当用离子色谱法测定时，进样量为 25 μl 时，检出限为 0.2 mg/L。采样装置示意图如下图所示。

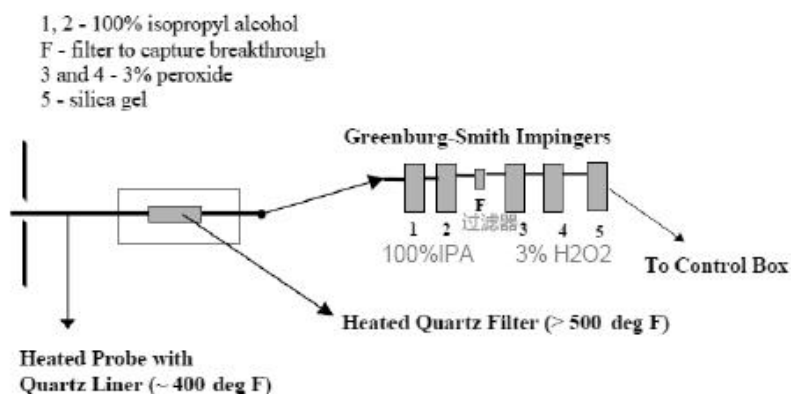


图 3-4 EPA CTM-013B 的采样装置

3.1.5 孟莫克公司方法 MECS Method-104

接触法制酸工厂布林克除雾器性能的测定方法，采样装置见图 3-5。MECS Method-104 与 Method 8 相比，在采样头后安装了一个 Andersen 取样器，不用加热采样头，没有皮托管，取消了过氧化氢吸收瓶（不测二氧化硫）。Andersen 取样器中收集的硫酸雾采用氢氧化钠滴定法，冲击式采样瓶中吸收的三氧化硫和硫酸蒸汽、二氧化硫采用钡-钍滴定法。该方法的采样装置示意图如下图所示。

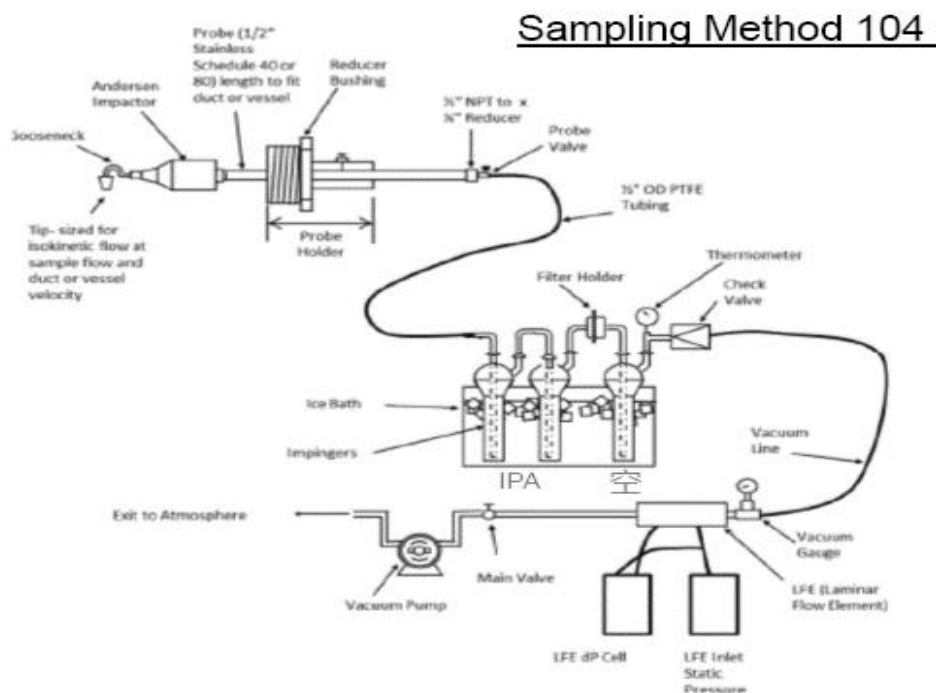


图 3-5 MECS Method-104 的采样装置

3.1.6 日本工业标准 JIS Z 8808+

日本于 1995 年制定日本工业标准 JIS Z 8808 《烟气中粉尘浓度的测量方法》，在此标准的基础上进行改进，加装螺旋管进行三氧化硫的测量，形成 JIS Z8808+螺旋管法，采样装置见图 3-6。改进后的测定方法并没有列为日本官方标准，但螺旋管法在日本应用多，美国也有所应用。其主要原理、步骤与 Method 8A 控制冷凝法大致相同，不同之处在于过滤材料不同、冷凝部分采用的是螺旋管。

有研究表明，在湿烟气情况下玻璃纤维过滤材料会吸收一定含量的二氧化硫和三氧化硫，对测试结果影响较大，在 JIS Z8808+中建议采用硅或者石英类材料作为过滤材料，提高测量的准确度。在冷凝部位，当烟气通过冰水浴中的螺旋管时，三氧化硫气体和酸雾都可以冷凝在螺旋管的内表面，而二氧化硫其他并没有冷凝也没有被捕集，直接通过了螺旋管，因此可减少二氧化硫对测量的干扰，保证更为精确的三氧化硫测量值。后续用电导率法测溶液中 SO_4^{2-} 的含量。

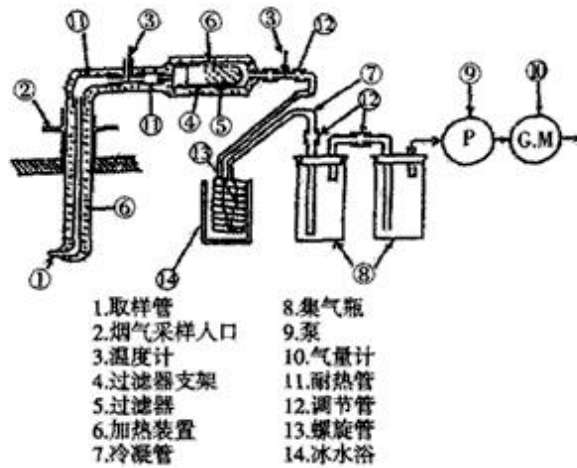


图 3-6 JIS Z 8808+的采样装置

3.1.7 美国材料与试验协会方法 ANSI/ASTM D 4856-2001

TEST METHOD FOR DETERMINATION OF SULFURIC ACID MIST IN THE WORKPLACE ATMOSPHERE (ION CHROMATOGRAPHIC)^[20]工作场所中硫酸雾的测定方法（离子色谱法）。方法采用离子色谱仪分析工作场所环境空气中的硫酸雾。当采样流速为 1 L/min，采样体积为 60 L 时，该方法的测定下限为 0.017 mg/m³。此测定方法干扰因素很少，唯一可知的干扰物是可溶或部分可溶的硫酸盐。该方法采用直径为 37 mm 孔径为 0.8 μm 的纤维素酯膜以 1 L/min 的流速采集样品，采样体积不得少于 40 L，然后将采样膜转移至有螺旋帽的聚乙烯瓶中带回实验室待测。实验分析时将 10 ml 纯水移入聚乙烯瓶中盖好盖子振摇溶解硫酸雾，静置 10 min 后用无灰多孔滤膜过滤样品，收集 2~3 ml 滤出液于离子色谱进样瓶中进行分析测定。采用此方法时应注意实验分析所用材料均需是非金属材质。样品采集方面的规定见 D1357 及 D1605。

3.1.8 美国职业安全与健康标准 OSHA ID-165SG

Acid Mist In Workplace Atmospheres^[21]工作场所中酸雾的测定方法，OSHAID-165SG 为职业安全与健康机构的方法，规定工作场所空气中的酸雾-离子色谱法分析测定无机酸（硝酸、氢溴酸、硫酸、磷酸）。该方法采样管路分为三部分，第一部分为孔径为 0.8 μm 的玻璃纤维滤膜用于收集颗粒物样品，第二部分为 150 g 硅胶用于收集酸雾，第三部分为 75 g 硅胶收集第二部分未收集完全的酸雾。测定硫酸雾时只需分析第一部分玻璃纤维滤膜。推荐采样体积为 96 L，最小采样体积为 10 L，推荐流速 0.2 L/min。采样结束立即密封样品运回实验室待测，分析方法为离子色谱法，当分析体积为 10 ml，进样体积为 100 μl，且满足 t 检验为 95%置信区间时，方法检出限为 0.25 μg。

3.1.9 美国职业安全与健康标准 OSHA ID-113

SULFURIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES^[22]工作场所空气中硫酸的测定，该方法规定工作场所空气中的硫酸-离子色谱法分析测定。该方法采用孔径为 0.8 μm、直径 37 mm 滤膜采集样品，推荐采样体积为 480 L，推荐流速 2 L/min，采样结束立即密封样品

运回实验室待测，用 10 ml 淋洗液溶解样品膜，离子色谱法进行分析，测定范围 0.01-10.0 mg/m³。

3.1.10 国际标准化组织制定标准 ISO 21438-1

Workplace atmospheres-Determination of inorganic acids by ion chromatography—Part 1:Non-volatile acids(sulfuric acid and phosphoric acid)^[23]离子色谱法测定工作场所空气中无机酸—第一部分：非挥发酸（硫酸及磷酸），该方法规定工作场所空气中硫酸雾采用孔径小于或等于 5 μm 的滤膜采样，空气采样器定速采集样品 1 m³，采样时间不得少于 2 h，推荐采样时间为 8 h，然后用实验用水或者淋洗液溶解样品中的硫酸，再用离子色谱进行分析。当采样体积为 1 m³，方法测定范围是 0.005 mg/m³ 至 2.0 mg/m³。该方法不适用于三氧化硫的测定，方法测定结果包括硫酸及硫酸盐份。

3.2 国内相关分析方法研究

目前，国标颁布的硫酸雾分析方法是《硫酸浓缩尾气硫酸雾的测定 铬酸钡比色法》（GB 4920-85）、《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）、《火电厂烟气中 SO₃ 测试方法控制冷凝法》（DL/T 1990-2019）、《硫酸工业尾气硫酸雾的测定方法》（GB/T 38685-2020）。

《硫酸浓缩尾气硫酸雾的测定 铬酸钡比色法》（GB 4920-85）是将装有玻璃纤维滤筒的烟尘采样器插入烟道中，按颗粒物采样方法进行等速采样，采样结束后用水浸取，除去阳离子后进行测定。该方法适用于火炸药厂硫酸浓缩尾气中硫酸雾的分析，测试范围为 100~30000 mg/m³，它是利用硫酸根离子与铬酸钡悬浊液发生反应产生硫酸钡沉淀，然后除去硫酸钡及过量的铬酸钡，反应释放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。该方法存在操作复杂，灵敏度低，线性不理想，重现性差等缺点。

《火电厂烟气中 SO₃ 测试方法控制冷凝法》（DL/T 1990-2019）是电力行业测定火电厂烟气中三氧化硫的方法，方法检出限 0.30 mg/m³，该方法采用加热采样管抽取一定量的烟气，采样管控制温度保持在 240 °C~260 °C 之间，采样管后串联加热过滤器，温度控制在 200±10 °C，过滤粗颗粒物，之后串联加热连接管，温度控制在 130±10 °C，使进入控制冷凝管的气体温度保持在 130 °C。然后通过温度维持在 50~90 °C 之间的控制冷凝装置，三氧化硫冷凝形成硫酸雾，在惯性碰撞作用下被捕集；未能被捕集的硫酸雾通过二级过滤器收集。采样结束用异丙醇溶液冲洗控制冷凝管以及二级过滤器并收集冲洗液。用高氯酸钡-钍试剂滴定分析冲洗液中的 SO₄²⁻ 浓度，并结合采样体积计算得出烟气中三氧化硫浓度。该方法采样设备目前没有国产化，只能利用进口设备采样，成本较高普及率低。

《硫酸工业尾气硫酸雾的测定方法》（GB/T 38685-2020）该标准适用于硫酸生产企业固定污染源排放尾气中硫酸雾的测定，该方法是用玻璃纤维滤筒或石英滤筒串联内装异丙醇溶液的吸收瓶，采集固定污染源排放尾气中的硫酸雾。采样滤筒捕集硫酸小液滴，用酸碱滴定法测定其中的硫酸含量，折算为硫酸雾含量 p₁；用串联的异丙醇溶液捕集穿透滤筒的三氧化硫气体、细小液滴，以钍试剂为指示剂，用高氯酸钡标准滴定溶液滴定生成的硫酸根，计算出吸收液中的硫酸雾含量 p₂；将采样滤筒和异丙醇吸收液中的硫酸雾含量相加，计算出尾气中的硫酸雾含量（ρ=p₁+p₂）。该方法要求采样管加热采样，温度控制在 120 °C~130 °C，

采集到的滤筒利用酸碱滴定法测定硫酸浓度，异丙醇吸收液的分析方法与 EPA method 8 一致。该方法适用于硫酸工业尾气，测定物质不包括硫酸盐。

《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016)^[18]是采用玻璃纤维滤筒后串联两支冲击式吸收瓶，按颗粒物采样方法进行等速采样，采样结束后用水超声浸取，过滤后将试样注入离子色谱仪，利用离子色谱柱进行分离，根据保留时间定性，仪器响应值定量，测定硫酸根离子的浓度。该方法准确度高，选择性好，且可以连续进样。近年来随着分析仪器的普及和发展，离子色谱法测定硫酸雾因其灵敏度较高，检出限低得到更加广泛的应用。

3.3 文献资料研究

我国监测人员在实际操作过程中，对现行的这两种方法提出了一些修改建议。

对于环境空气中硫酸雾的测定，马兰^[24]和福州铁路卫生防疫站实验员^[25]做了大量对比实验验证得出采样前在滤膜表面用刷子均匀刷一层 50%甘油（现场完成）然后采用铬酸钡比色法进行测定可以提高该方法的准确度和重现性。龙素群^[26]、祁红娟^[27]提出用滤膜采样再用离子色谱法代替铬酸钡比色法来测定环境空气中硫酸雾含量，通过实验证明两种方法测定结果无显著差异，但离子色谱法提高了方法灵敏度、拓展了测定样品的线性范围，更能满足实际需要。杨品^[28]采用碱性滤膜采集空气样品中氯化氢、硫酸雾，以去离子水超声解析，经阴离子交换色谱柱分离，电导检测器检测。用氢氧化钠处理后的滤膜吸收效率明显变高，该方法检出限为 0.40 mg/L，最低检出浓度为 0.014 mg/m³。李剑^[29]提出滤膜的选择至关重要，玻璃纤维滤膜需要进行浸泡前处理，费时费力且处理后的数据偏差很大；石英滤膜不需要前处理，但价格昂贵；聚丙烯纤维滤膜价格适中，且不需要进行前处理。通过对实际样品测定效果进行对比，表明聚丙烯纤维滤膜完全可以取代玻璃纤维滤膜和石英滤膜。

对于固定污染源气体样品的采集，陈圆圆^[30]通过实验进行了二氧化硫干扰物确认及消除方式研究。实验结果表明，采用加入 1%甲醛的改进吸收液采集硫酸雾可有效防止二氧化硫引入正干扰且对硫酸雾测定结果无影响。刘志平^[31]对标准方法的分析过程及原理进行了现场调查分析，发现监测误差的影响因素主要来自烟气中二氧化硫的影响、分析过程误差、滤料的选择和前处理的影响，并提出相应的处理措施，从而提高硫酸雾监测数据的精确性。邱爱玲^[32]研究了用玻璃纤维滤筒和异丙醇溶液进行采集，用氢氧化钠或盐酸滴定滤筒中的硫酸雾、用高氯酸钡滴定异丙醇溶液中硫酸雾，两部分加和作为硫酸工业尾气中的硫酸雾质量浓度的方法，同时对不同的吸收液影响、异丙醇溶液对二氧化硫的吸收率和氧化率、方法的灵敏度和精密度进行了考察。结果表明：滤筒拦截的颗粒物中可溶性硫酸盐含量较高，硫酸雾含量较少，置于冰水浴的异丙醇溶液具有抑制二氧化硫氧化的作用。该方法可有效减少颗粒物中的硫酸盐和二氧化硫对硫酸工业尾气中硫酸雾质量浓度测定的干扰，为环境监测提供更为科学有效的数据。而陈勇^[33]认为滤筒/膜的吸附效率低，前处理过程复杂并且会引入硫酸盐颗粒物等正干扰物质，影响测定结果的准确性。他提出不使用滤筒采集硫酸雾，而是采用串联两支吸收瓶的方式采集气体样品，通过与国标方法进行对比得出吸收瓶采样方法缩短了采样时间、吸收完全、省略洗脱工序，方法简便易行无需其他专用仪器，但与国标方法相比其结果普遍偏低，作者认为结果偏低的原因为硫酸盐颗粒物产生的正干扰。

对于固定污染源气体样品的前处理操作,王莉^[34]、龙素群^[26]采用滤筒采样,对国标前处理方法进行改进,分别采用微波提取法以及微波消解法进行试样提取,较原加热浸出法更加快速、简便、灵敏、回收率高。刘洁^[35]通过对比几种不同的前处理的方法,对空白玻璃纤维滤筒、滤膜进行浸泡,从而选定了最优的前处理方法,以降低空白中硫酸根含量。刘燕^[36]研究不同厂家的玻璃纤维滤筒和玻璃纤维滤膜进行预处理前后空白值检测实验,实验结果表明玻璃纤维滤筒预处理前后空白值变化不大,因此无需预处理,满足硫酸雾分析标准要求即可使用;玻璃纤维滤膜预处理效果明显,空白值大的玻璃纤维滤膜可用实验用水反复超声清洗的方法进行预处理,起到降低空白值、提高工作效率、替代石英滤膜降低成本的目的。

对于固定污染源气体样品的测定,卢金华^[37]借鉴盐酸中硫酸根测定方法,用硫酸钡比浊法测定硫酸生产尾气中的硫酸雾含量,测定结果与环保在线监测数据吻合,准确度高,精密性好,操作简单、快速。龙素群等人^[26-28,33,38,39]推荐采用离子色谱法测定硫酸雾含量,文中提到铬酸钡光度法虽是国家标准方法但实验所需试剂繁多,操作步骤繁琐,重现性差,线性不理想,而离子色谱法准确度高,选择性好,线性范围宽且可以连续进样。因此,在有条件的地区应采用离子色谱法进行硫酸雾的监测分析。宋祖华^[40]建立了异丙醇吸收-分光光度法测试固定污染源中三氧化硫的方法。测试结果表明,方法的准确度和精密度较好。方法检出限为 0.1 mg/m^3 ,测定下限为 0.4 mg/m^3 。二氧化硫、一氧化碳、氮氧化物、硫化氢、含湿量、烟尘等因素对方法的干扰较小,方法适用于现场测试。

3.4 本标准与国内外相关标准的关系

本标准研究旨在建立一项与涉及硫酸雾排放标准控制目标相匹配,在技术手段上适应我国国情的监测方法。综合比较国内外相关标准和文献资料,对于固定污染源有组织排放废气样品,采样参考《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016),采用采样管内置石英滤筒,而后串联一支冲击式吸收瓶采集硫酸雾;对于无组织排放监控点空气样品,采样参考《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016)和 ISO 21438-1,采用石英滤膜采样。采用离子色谱仪分离,电导检测器检测,根据保留时间定性,峰面积或峰高定量,进而测定硫酸雾含量。研制过程中通过实地测定选取最优方案,制订符合我国现阶段监测能力的硫酸雾分析方法,力求在稳定性、可靠性和实用性的基础上,达到国际先进水平,以满足环境管理对硫酸雾监测工作的需要。

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

我国环境保护标准制修订管理办法规定了标准制修订工作遵循的基本原则: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。

本标准的制定以《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）为基础，针对该方法存在的不足，参考国内外标准及文献方法，已研究拟订多项实验方案，分别对样品采集方法、吸收液筛选优化、干扰物排除、样品保存、样品前处理方法、稳定性分析及离子色谱分析方法分别进行筛选改进，选取最优方案，同时在实验室进行全流程样品采集分析模拟实验。通过污染源实地验证和多个实验室之间的数据比对，制订符合我国现阶段分析能力的硫酸雾分析方法，满足环境管理对硫酸雾监测工作的需要。本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）^[41]的要求，遵循以下基本原则：

- （1）本标准能满足相关排放标准排放限值要求；
- （2）本标准要与其它环境保护标准相衔接；
- （3）标准方法稳定可靠，具有科学性、合理性和适用性；
- （4）标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准的修订是在查阅国内外文献资料的基础上，通过实验进一步优化样品采集、保存和分析条件，确定精密度、准确度、检出限和测定范围等技术特性指标，完善质量保证质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。标准制修订工作程序见图 4-1，工作路线见图 4-2，具体实验内容安排见表 4-1。

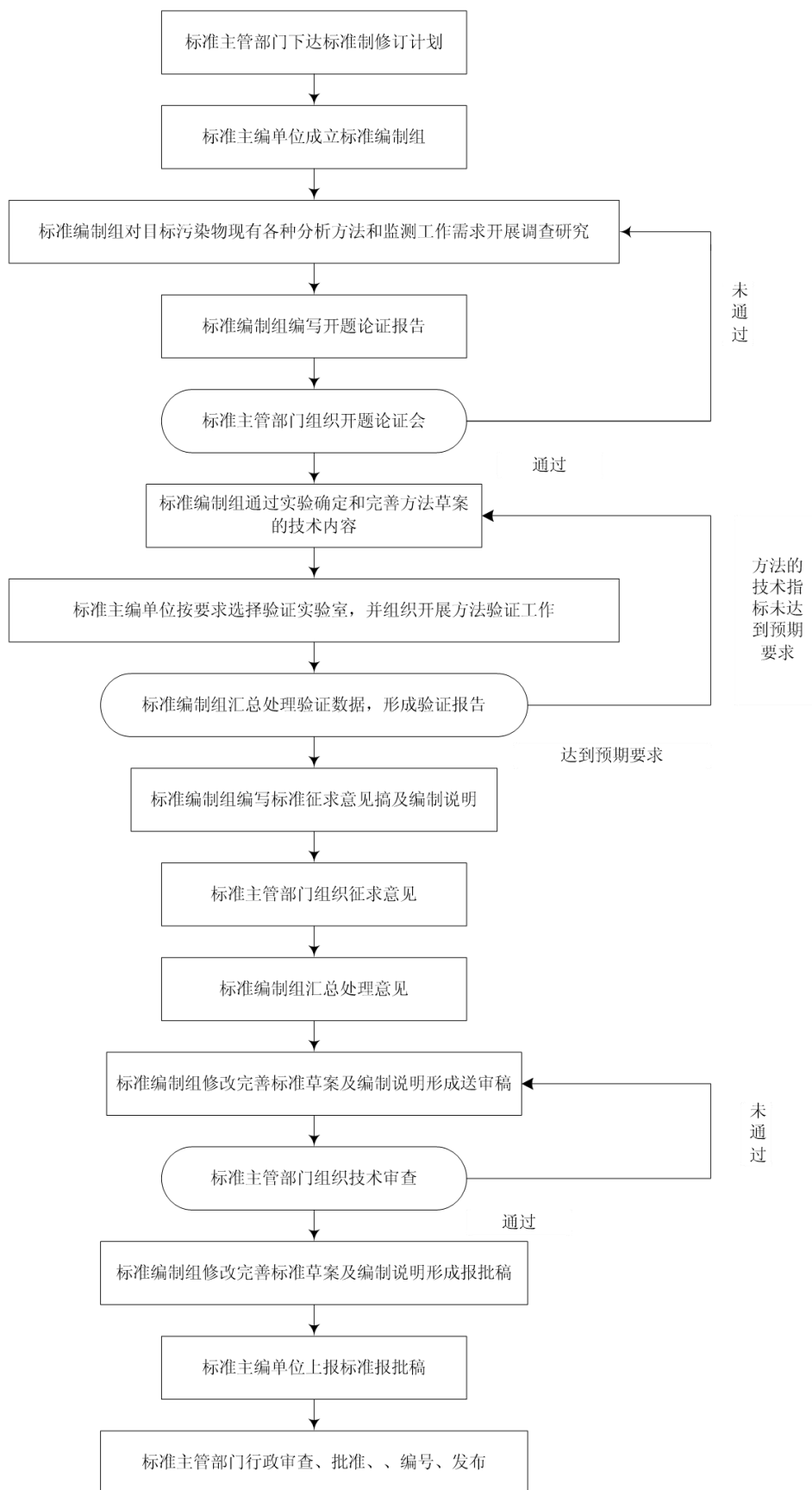


图 4-1 标准制修订技术路线图

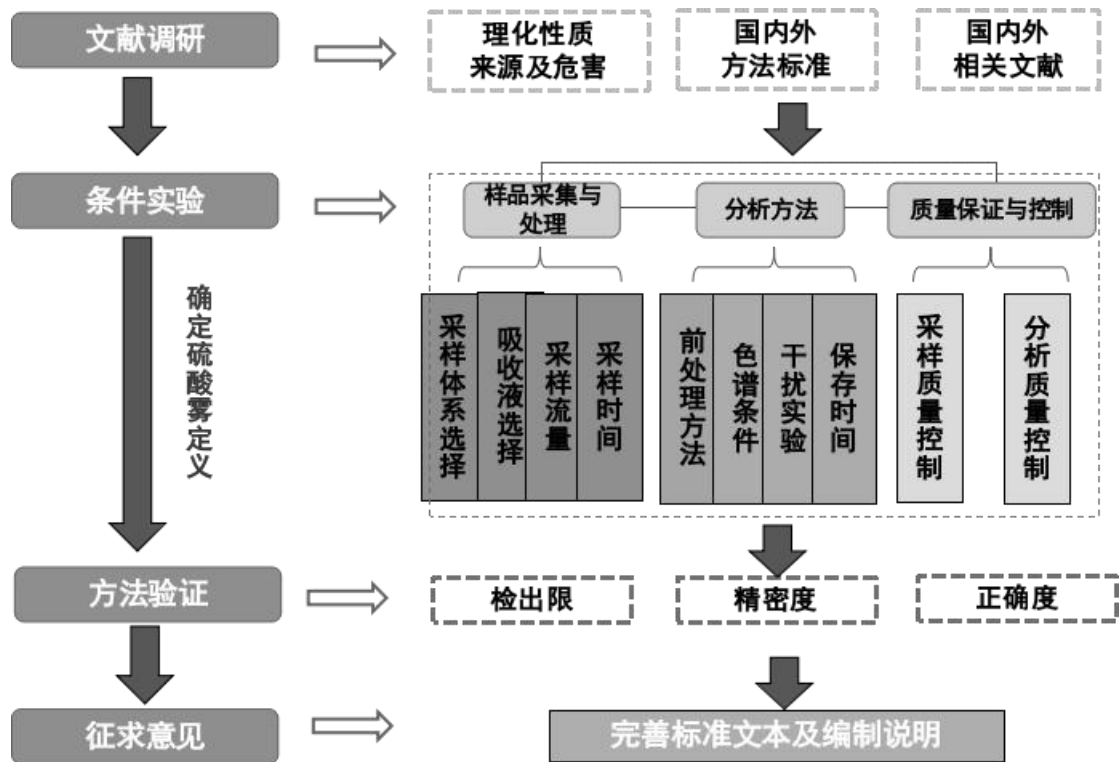


图 4-2 工作程序图

表 4-1 条件实验项目列表

实验项目	实验目的	现场采样实验内容
1、采样方式选择 (有组织排放源)	参考国内外标准方法进行采样，从中优选出适合我国国情的采样方式。	1、等速采样（参考 HJ 544—2016）：采样管内装滤筒采取伴热方式等速采样，后串联两支冲击式吸收瓶。主要参考：《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）。 2、等速采样（参考 HJ 544—2016 修订）：采样管内装滤筒加热 120 °C 等速采样，后串联 1 支冲击式吸收瓶。主要参考：《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）。 3、等速采样（参考 EPA method 8A）：采样管温度保持在 177 °C 以上，后加装石英玻璃过滤衬头温度保持在 260 °C 以上，然后串联控温冷凝器，冷凝温度低于硫酸露点而高于水露点。 4、等速采样（参考 CTM—013A）：采样管温度保持在 204 °C 以上，后加装石英玻璃过滤衬头温度保持在 260 °C 以上，然后串联冲击式吸收瓶，收集硫酸雾样品。
2、采样方式选择 (无组织排放监控点空气)	调研国内无组织采样方式，延续原国标方法采样。	定速采样： HJ 544—2016 中流量采样器采集样品。参考：大气污染物无组织排放监测技术导则 HJ/T 55。
3、滤膜/滤筒材料 选取	根据采样方式，筛选适宜的采样滤膜/滤筒。 选取原则：使用方便、空白浓度低、吸收效率高、干扰少。	1、玻璃纤维滤筒：用于环境大气、污染源气体排放物中颗粒物或气溶胶的过滤。它们具有很好的耐高温性能，化学惰性也很好。2、石英滤筒：用

实验项目	实验目的	现场采样实验内容
		于高温（高达 900 °C）时排放物的分析。比玻璃纤维滤筒具有更好的化学稳定性，可以用来分析酸性气体。
4、吸收瓶的选取	1、根据等速采样特点筛选适宜的吸收瓶。 2、根据实际采样结果确定吸收瓶数量	1、冲击式吸收瓶；2、玻板式吸收瓶
5、吸收液的选取	确定一种或多种吸收液，有效吸收硫酸雾且可以避免二氧化硫等物质的干扰。	1、碱性吸收液；2、碱性吸收液+保存剂；3、异丙醇
6、样品保存实验	确定样品稳定存在时的保存条件及保存时间。	1、保存条件验证实验；2、保存时间验证实验
7、样品前处理实验	1、HJ 544-2016 前处理方法包括加热浸取法和超声波浸取法。 2、提取时间实验	1、加热浸取法；2、超声波浸取法
8、干扰及消除实验	判断存在的干扰物质，并进行合理化消除。	1、二氧化硫；2、硫化氢
9、仪器性能指标实验	确定仪器参数、优化实验条件。	1、色谱柱的选择；2、仪器参数的优化
10、方法特性指标实验		1、检出限；2、精密度；3、正确度；4、测定范围

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

（1）本标准适用于固定污染源废气中硫酸雾的采样及测定。

（2）本标准方法测定的硫酸雾包含：硫酸、三氧化硫和颗粒物中可溶性硫酸盐。依据及理由如下：

依据一：从排放标准看，硫酸雾限值制定时测定物质都包括硫酸盐。国家层面涉及硫酸雾的排放标准一共 14 项，其中只有《大气污染物综合排放标准》编制说明中提到硫酸雾的含义：硫酸雾为废气中的二氧化硫转化为三氧化硫后，吸收空气中的水分而形成的雾状液体微粒，粒径一般小于 3 μm。但是，《大气污染物综合排放标准》中硫酸雾排放指标的基础数据是采用《空气和废气监测分析方法》（第四版）^[42]硫酸雾滤筒采样法得到。同时，查阅 13 个国家层面硫酸雾污染源排放标准（表 2-1）及其编制说明，发现排放限值制定时采用的监测方法均为《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法（暂行）》（HJ 544-2009），该方法利用滤筒采样，离子色谱法分析，其实质测定的物质包括：硫酸液滴及颗粒物中可溶性硫酸盐。由此可见，排放标准硫酸雾指标获取基础数据时测定的物质包括可溶性硫酸盐。这也是硫酸雾字面定义与实测物质不一致引发争议的历史遗留问题。

依据二：从监测方法看，国内现有仪器设备的采样条件很难有效分离硫酸及硫酸盐。从字面意义解释硫酸雾时，颗粒物中的硫酸盐理论上为干扰物，但在应用离子色谱法分析时，

此干扰物质在国内现有设备及技术条件下很难与目标物分离。

依据三：硫酸盐作为大气颗粒物中主要组分其含量不容忽视，在我国环境保护由末端治理向全过程控制转变、由浓度控制逐步向总量控制转变的今天，为了严格控制污染物排放，延续我国的排放标准及方法标准，本监测方法将颗粒物中可溶性硫酸盐一并计入硫酸雾含量中，以此提高现有执行标准可操作性。

同时，为解决酸雾的定义问题，2021年5月20日，生态环境监测司在北京组织召开了《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》等三个酸雾标准的问题研讨会，会上针对标准中目标污染物的定义、监测标准与排放标准的衔接进行讨论。本次会议经专家讨论研究，最终确定了酸雾的组成及其定义，因此本标准方法硫酸雾测定物质包含：硫酸、三氧化硫和颗粒物中可溶性硫酸盐，以 H_2SO_4 计。

(3) 通过本标准的制订，使监测方法的检出限、精密度、准确度等满足污染物排放标准中硫酸雾的测定要求。我国《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中对现有污染源大气污染物硫酸雾最高允许排放浓度为 70 mg/m^3 ，无组织排放监控浓度限值为 1.5 mg/m^3 ；对新污染源大气污染物硫酸雾最高允许排放浓度为 45 mg/m^3 ，无组织排放监控浓度限值为 1.2 mg/m^3 的监测要求。同时也满足各行业污染物排放标准中对硫酸雾有组织排放最低限值 5 mg/m^3 、无组织排放最低限值 0.3 mg/m^3 的要求。

(4) 本标准与《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）相比，主要差异如下：

- 根据验证实验结果修订了方法检出限；
- 根据条件实验及方法验证修改方法原理；
- 根据条件实验修改了干扰和消除，改变了吸收液的配制方法，有效避免二氧化硫等气体对目标化合物的干扰；
- 根据实验所需调整了试剂和材料、仪器和设备；
- 根据条件实验及方法验证结果调整了样品采集要求，采样管加热温度由伴热模式调整为加热 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，吸收瓶由串联两支冲击式吸收瓶调整为保留串联一支吸收瓶；采样完毕后取出滤筒放入旋盖式聚乙烯密封管中盖好瓶盖即可，不再要求用少量实验用水冲洗采样嘴及弯管内壁；仅保留石英滤筒作为采样滤筒；
- 根据条件实验增加了样品保存的时限；
- 根据条件实验及方法验证修改了试样制备环节，调整了滤筒及滤膜前处理时间，删除了“加热浸出”前处理方法；
- 根据目标化合物的特点修改了分析步骤的仪器分析条件；
- 根据实验过程修改了结果计算与表示中的计算公式及结果表示方式；
- 根据实验要求调整了质量保证与质量控制环节。

5.2 方法原理

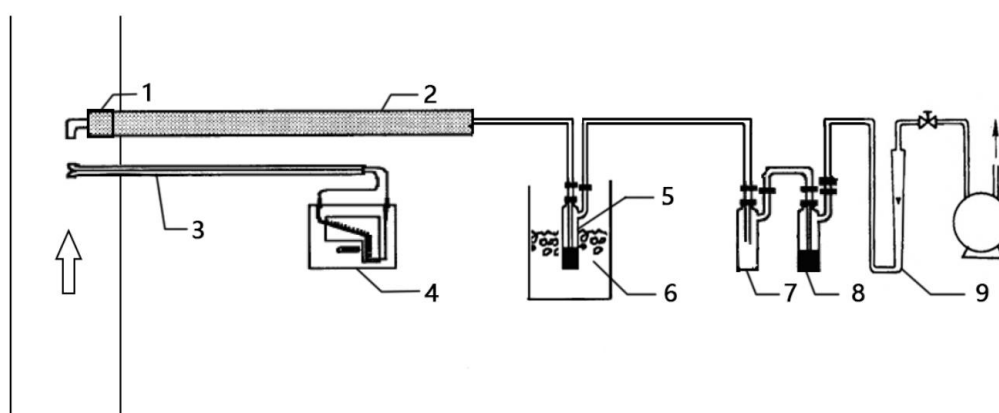
对于固定污染源有组织排放废气样品，由于硫酸雾包括气态、液态和颗粒态三种状态，采样参考《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）和 ISO 21438-1，采用石英滤筒采集，后串联一支冲击式吸收瓶，使用实验用水提取硫酸根，采用离子色谱仪

分离，电导检测器检测，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量，进而测定固定污染源有组织排放废气中硫酸雾含量。

对于无组织排放监控点空气样品，参考 ISO 21438-1，采用石英滤膜采集，使用实验用水提取硫酸根，采用离子色谱仪分离，电导检测器检测，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量，进而测定无组织排放监控点空气中硫酸雾的含量。

原方法原理为：用玻璃纤维滤筒（或石英滤筒）串联内装 50 ml 吸收液的吸收瓶，采集固定污染源有组织排放废气样品中硫酸雾样品；用石英滤膜采集无组织排放监控点空气中硫酸雾样品。采集到的样品经前处理后，用离子色谱仪对硫酸根进行分离测定，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

修订后方法原理为：固定污染源有组织排放废气中的硫酸雾用石英滤筒串联碱性吸收液捕集，无组织排放监控点空气中的硫酸雾用石英滤膜捕集，采集到的样品经前处理后，经离子色谱柱分离，以电导检测器检测，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。



1——滤筒夹套；2——具备加热功能的烟尘采样管；3——皮托管；4——压力、温湿度传感器；
5——吸收瓶；6——冰浴冷却装置；7——空瓶；8——干燥器；9——流量计及控制装置。

图 1 固

定污染源有组织排放废气采样装置示意图

5.3 干扰和消除

试样中的有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用预处理柱去除。硫酸雾试样中普遍存在氟离子、氯离子、硝酸根离子和亚硫酸根离子，本标准参考色谱条件可有效分离上述离子，对硫酸根的测定不产生干扰。

为避免二氧化硫气体的干扰，可采用在吸收液中加入 1% 甲醛溶液的方式予以消除。

5.3.1 二氧化硫对硫酸雾干扰验证实验

为验证二氧化硫是否对硫酸雾产生干扰，采用 HJ 544-2016 中碱性吸收液进行不同类型二氧化硫标准气体吸收能力测试。串联 2 支冲击式吸收瓶，以 0.5~1.0 L/min 速率采集 45 min，频次为 3 次，利用离子色谱法进行分析，采样方案见表 5-1。二氧化硫标准气体分别由 N₂ 及合成空气配制而成，质量浓度为 47 mg/m³、48 mg/m³ 及 85 mg/m³。为确认其稳定性，采样前用《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》（HJ 57-2017）测定标准气体

浓度，结果显示，实测浓度与定制浓度相差不超过 5%，未发生明显变化，可正常使用，标气浓度见表 5-2。二氧化硫干扰验证及干扰消除实验结果见 5-3 及 5-4。

表 5-1 二氧化硫干扰验证采样方案

序号	二氧化硫标准气体	采样装置	采样速率 (L/min)	采样时间 (min)	频次
1	氮气基底	定速采样，串联 2 支冲击式吸收瓶	定速 0.5~1.0	45	3
2	空气基底				

表 5-2 标气浓度表

二氧化硫标准气体	定制浓度	29.7 ppm=85 mg/m ³	16.8 ppm=48 mg/m ³	16.5 ppm=47 mg/m ³
	实测浓度	29.7 ppm 不确定度±2%	16.8 ppm 不确定度±5%	16.5 ppm 不确定度±5%

表 5-3 干扰验证实验结果一览表

二氧化硫标气	频次	1#吸收瓶浓度 (mg/L)	2#吸收瓶浓度 (mg/L)
氮气基底	1	SO ₄ ²⁻ ≤ND	SO ₄ ²⁻ ≤ND
	2	SO ₄ ²⁻ ≤ND	SO ₄ ²⁻ ≤ND
	3	SO ₄ ²⁻ ≤ND	SO ₄ ²⁻ ≤ND
空气基底	1	SO ₄ ²⁻ =42.7 (立即测定)~67.9 (第 7 天)， SO ₃ ²⁻ =105 (立即测定)~85 (第 7 天)	SO ₄ ²⁻ =0.05, SO ₃ ²⁻ ≤ND
	2	SO ₄ ²⁻ =45 (立即测定)~68 (第 7 天)， SO ₃ ²⁻ =109 (立即测定)~90 (第 7 天)	SO ₄ ²⁻ =0.05, SO ₃ ²⁻ ≤ND
	3	SO ₄ ²⁻ =40 (立即测定)~65 (第 7 天)， SO ₃ ²⁻ =105 (立即测定)~81 (第 7 天)	SO ₄ ²⁻ =0.05, SO ₃ ²⁻ ≤ND

干扰验证实验表明，使用 HJ 544-2016 吸收液采集二氧化硫标准气体（氮气基底），串联的 2 支吸收瓶中均未检测到 SO₄²⁻存在。采集二氧化硫标准气体（空气基底），吸收液中检测到 SO₄²⁻与 SO₃²⁻共存，1#吸收瓶含量占两支总量的 99%以上，随着时间推移，吸收液中 SO₃²⁻浓度降低，SO₄²⁻浓度升高，反映出 SO₃²⁻向 SO₄²⁻转化，约 7 d 达到稳定平衡。由此可见，采集二氧化硫标准气体（氮气基底），即在无氧气存在条件下，碱性吸收液中未检出 SO₄²⁻，二氧化硫不会引入正干扰；而采集二氧化硫标准气体（空气基底），即有氧气条件下，碱性吸收液中存在二氧化硫吸收氧化最终转化为 SO₄²⁻，证实二氧化硫可引入正干扰。

5.3.2 二氧化硫干扰消除实验

利用不同吸收液的特性，研究二氧化硫干扰消除方法，选取 2 种吸收液对二氧化硫标准气体（空气基底）进行实验，采样方法详见 5-4。吸收液选取原则从 2 个方面考虑：一是虽会吸收二氧化硫，但其稳定存在于吸收液中而不转为 SO₄²⁻，不影响 SO₄²⁻测定。二是选择性

好，只吸收硫酸而不吸收二氧化硫。按照上述原则筛选出吸收液 II 及吸收液 III，利用离子色谱法进行分析。

吸收液II为 30 mmol/L，NaOH 或 30 mmol/L，KOH 的碱性吸收液中加入 1%甲醛。调查发现市售有证的亚硫酸根标准溶液中加入 0.1%~1%甲醛作为固定剂，以保证亚硫酸根的稳定性。假设甲醛可作为二氧化硫固定剂，当二氧化硫被吸收后可形成亚硫酸根稳定存在。

吸收液III采用 EPA method8 及 GB/T 38685-2020 中使用的异丙醇吸收液。本研究将其作为吸收液，利用离子色谱法进行分析。

表 5-4 二氧化硫干扰消除实验采样方案

吸收液	标准气体	采样装置	采样速率 L/min	采样时间 min	频次
II	二氧化硫标准气体（空气基底）48 mg/m ³	定速采样，串联 2支冲击式吸 收瓶	0.5~1.0	45	3
	二氧化硫标准气体（空气基底）85 mg/m ³				6
III	二氧化硫标准气体（空气基底）85 mg/m ³				3

注：①吸收液 II 为 30 mmol/L，NaOH 或 30 mmol/L，KOH 的碱性吸收液中加入 1%甲醛。调查发现市售有证的亚硫酸根标准溶液中加入 0.1%~1%甲醛作为固定剂，以保证亚硫酸根的稳定性。假设甲醛可作为二氧化硫固定剂，当二氧化硫被吸收后可形成亚硫酸根稳定存在。
②吸收液 III 采用 EPA method8 及 GB/T 38685-2020 中使用的异丙醇吸收液，利用滴定方法分析异丙醇吸收液中的硫酸雾含量，本研究将其作为吸收液，利用离子色谱法进行分析。实验证明滴定分析与离子色谱法分析的硫酸根含量无明显差异。

表 5-5 二氧化硫干扰消除实验结果一览表

吸收液	二氧化硫标准气体 （空气基底）	序号	1#吸收瓶质量浓度（mg/L）	2#吸收瓶质量浓度（mg/L）
II	低浓度 48 mg/m ³	1	SO ₄ ²⁻ =0.21, SO ₃ ²⁻ =303	SO ₄ ²⁻ =0.16, SO ₃ ²⁻ =0.91
		2	SO ₄ ²⁻ =0.11, SO ₃ ²⁻ =224	SO ₄ ²⁻ =0.14, SO ₃ ²⁻ =0.74
		3	SO ₄ ²⁻ =0.07, SO ₃ ²⁻ =233	SO ₄ ²⁻ =0.14, SO ₃ ²⁻ =0.78
II	中浓度 85 mg/m ³	4	SO ₄ ²⁻ =0.06, SO ₃ ²⁻ =603	SO ₄ ²⁻ =0.05, SO ₃ ²⁻ =0.34
		5	SO ₄ ²⁻ =0.10, SO ₃ ²⁻ =585	SO ₄ ²⁻ =0.04, SO ₃ ²⁻ =0.10
		6	SO ₄ ²⁻ =0.08, SO ₃ ²⁻ =488	SO ₄ ²⁻ =0.05, SO ₃ ²⁻ =0.17
		7	SO ₄ ²⁻ =0.12, SO ₃ ²⁻ =548	SO ₄ ²⁻ =0.05, SO ₃ ²⁻ =1.49
		8	SO ₄ ²⁻ =0.09, SO ₃ ²⁻ =715	SO ₄ ²⁻ =0.06, SO ₃ ²⁻ =3.12
		9	SO ₄ ²⁻ =0.03, SO ₃ ²⁻ =639	SO ₄ ²⁻ =0.02, SO ₃ ²⁻ =0.64
III	中浓度 85 mg/m ³	1	SO ₄ ²⁻ =3.81, SO ₃ ²⁻ =0.67	SO ₄ ²⁻ =4.58, SO ₃ ²⁻ =0.66
		2	SO ₄ ²⁻ =3.87, SO ₃ ²⁻ =0.64	SO ₄ ²⁻ =3.86, SO ₃ ²⁻ =0.64
		3	SO ₄ ²⁻ =3.69, SO ₃ ²⁻ =0.65	SO ₄ ²⁻ =3.80, SO ₃ ²⁻ =0.64

二氧化硫干扰消除实验结果表明, 采用吸收液 II 时, 吸收瓶中 SO_4^{2-} 含量极低, 浓度在 $0.02\sim 0.21 \text{ mg/L}$ 。同时测定的 SO_3^{2-} 在第一支吸收瓶中浓度高, 占吸收总量的 99% 以上, 而第二支吸收瓶中浓度很低。由此可见, 吸收液 II 可吸收二氧化硫, 且使二氧化硫以 SO_3^{2-} 形式稳定存在于吸收液中, 不引入二氧化硫的干扰。因此, 在原标准方法的碱性吸收液中加入 1% 甲醛固定剂, 既保证原标准方法中硫酸雾的有效吸收, 又可使二氧化硫以 SO_3^{2-} 形式稳定存在于吸收液中, 且几乎不转化为 SO_4^{2-} , 有效消除二氧化硫的干扰。

采用吸收液 III 时, 可检测到 SO_4^{2-} 且其含量相对稳定, 而空白吸收液中未检出 SO_4^{2-} , 其原因可能是吸收液 III 含有痕量过氧化类的氧化性杂质, 可将二氧化硫催化氧化为三氧化硫, 使 SO_4^{2-} 的测定结果偏高。同时发现异丙醇为易挥发有机溶剂, 在 45 min 定速采样过程中出现 10%~20% 挥发损失。异丙醇吸收液易挥发, 其中含有痕量过氧化类的氧化性杂质, 引入部分干扰。

综合上述实验结果, 为避免二氧化硫的干扰, 可采用在吸收液中加入 1% 甲醛溶液的方式予以消除。

5.3.3 H_2S 对硫酸雾干扰验证实验

为验证 H_2S 是否对硫酸雾产生干扰, 采用吸收液 II 进行不同类型 H_2S 标准气体吸收能力测试。串联 2 支内装 10.0 ml 吸收液 II 的冲击式吸收瓶, 以 $0.5\sim 1.0 \text{ L/min}$ 速率采集 30 min, 频次为 3 次, 利用离子色谱法进行分析, 采样方案见表 5-6。 H_2S 标准气体以 N_2 为基底, 质量浓度为 5 mg/m^3 。为确认 H_2S 在有氧环境中是否会转化或与吸收液反应生成硫酸根, 将 H_2S 标准气体充入 8 只大体积采样袋中, 其中 1~3# 充入氧气, 4~6# 充入空气, 气体充分混合后进行采样测定, 结果如下表。

表 5-6 H_2S 干扰验证采样方案

序号	H_2S 标准气体	采样装置	采样速率 L/min	采样时间 min	频次
1	氮气基底 5 mg/m^3	定速采样, 串联 2 支冲击式吸收瓶	定速 $0.5\sim 1.0$	30	3
2	与空气混合后样品				

表 5-7 干扰验证实验结果一览表

H_2S 标准气体	频次	1# 吸收瓶质量浓度 (mg/L)	2# 吸收瓶质量浓度 (mg/L)
氮气基底	1	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$
	2	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$
	3	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$
氧气混合	1	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$
	2	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$
	3	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$	$\text{SO}_4^{2-} \leq \text{ND}$

空气混合	4	SO ₄ ²⁻ ≤ND	SO ₄ ²⁻ ≤ND
	5	SO ₄ ²⁻ ≤ND	SO ₄ ²⁻ ≤ND
	6	SO ₄ ²⁻ ≤ND	SO ₄ ²⁻ ≤ND

干扰验证实验表明,使用吸收液 II 采集 H₂S 标准气体以及与空气混合的 H₂S 气体,串联的 2 支吸收瓶中均未检测到 SO₄²⁻存在。由此可见,H₂S 气体在吸收液 II 中不会转化为 SO₄²⁻,证实 H₂S 气体不会引入正干扰。

5.4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为电阻率≥18 MΩ·cm (25 °C) 的去离子水。

5.4.1 甲醇 (CH₃OH): ρ=0.79 g/ml。

5.4.2 甲醛 (CH₂O): w=36%~40%。

5.4.3 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

5.4.4 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

5.4.5 碳酸钠 (Na₂CO₃): 优级纯。

使用前在 105 °C±5 °C 下干燥 2 h,置于干燥器中保存。

5.4.6 碳酸氢钠 (NaHCO₃): 优级纯。

使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

5.4.7 硫酸钾 (K₂SO₄): 基准试剂。

使用前应于 105 °C±5 °C 烘干 2 h,冷却至室温后置于干燥器内保存。

5.4.8 硫酸根贮备液: ρ (SO₄²⁻)=1000 mg/L。

准确称取 1.814 g (精确至±0.0001 g) 硫酸钾 (5.4.7),溶于适量水中,全量转入 1000 ml 容量瓶,用水定容至标线,混匀。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 12 个月,使用时应恢复至室温,并摇匀。亦可购买市售有证标准物质,其保存条件参照产品说明。

5.4.9 硫酸根标准使用液: ρ (SO₄²⁻)=100 mg/L。

准确移取 10.00 ml 硫酸钾贮备液 (5.4.8) 于 100 ml 容量瓶中,用水定容至标线,摇匀。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 12 个月,使用时应恢复至室温,并摇匀。

5.4.10 吸收液: c(OH⁻)=30 mmol/L。

称取 1.68 g 氢氧化钾 (5.4.3),溶于适量水中,全量转入 1000 ml 容量瓶,加入 10 ml 甲醛 (5.4.2),用水定容至标线,混匀。或称取 1.20 g 氢氧化钠 (5.4.4),溶于适量水中,全量转入 1000 ml 容量瓶,加入 10 ml 甲醛 (5.4.2),用水定容至标线,混匀。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 3 个月,使用时应恢复至室温,并摇匀。

5.4.11 淋洗液: 根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件配制。下列淋洗液种类和浓度供参考。

5.4.11.1 氢氧根体系淋洗液 I: 由淋洗液在线发生装置自动生成所需浓度。

5.4.11.2 氢氧根体系淋洗液 II: 氢氧化钾或氢氧化钠淋洗液, c(OH⁻)=30 mmol/L。称取 1.68 g 氢氧化钾 (5.4.3),溶于适量水中,全量转入 1000 ml 容量瓶,用水定容至标线,

混匀。或称取 1.20 g 氢氧化钠 (5.4.4)，溶于适量水中，全量转入 1000 ml 容量瓶，用水定容至标线，混匀。

5.4.11.3 碳酸盐淋洗液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。分别称取 0.68 g 碳酸钠 (5.4.5) 和 0.17 g 碳酸氢钠 (5.4.6)，溶于适量水中，全量转入 2000 ml 容量瓶，用水定容至标线，混匀。

注：5.4.11.2 和 5.4.11.3 中的淋洗液在使用前应该经超声脱气、过滤并加氮气保护。

5.4.12 滤筒：石英材质，对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99%。

5.4.13 滤膜：石英材质，直径 90 mm，对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99%。

5.4.12 试剂保存条件实验

5.4.12.1 硫酸根贮备液 $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1000 \text{ mg/L}$ 保存条件实验及其结果：

将贮备液冷藏密封于 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ ，每月将其稀释 100 倍配制成 10.0 mg/L 的溶液进行测定，每次测定时均使用市售有证标准溶液配制标准曲线，核定贮备液稀释后浓度，从而判断贮备液的稳定性。结果如下图。从数据结果可以看出，在 13 个月内，贮备液在 0.02% 范围内波动，稳定性好，考虑到溶液的日常消耗本标准规定储备液保存期限为 12 个月。

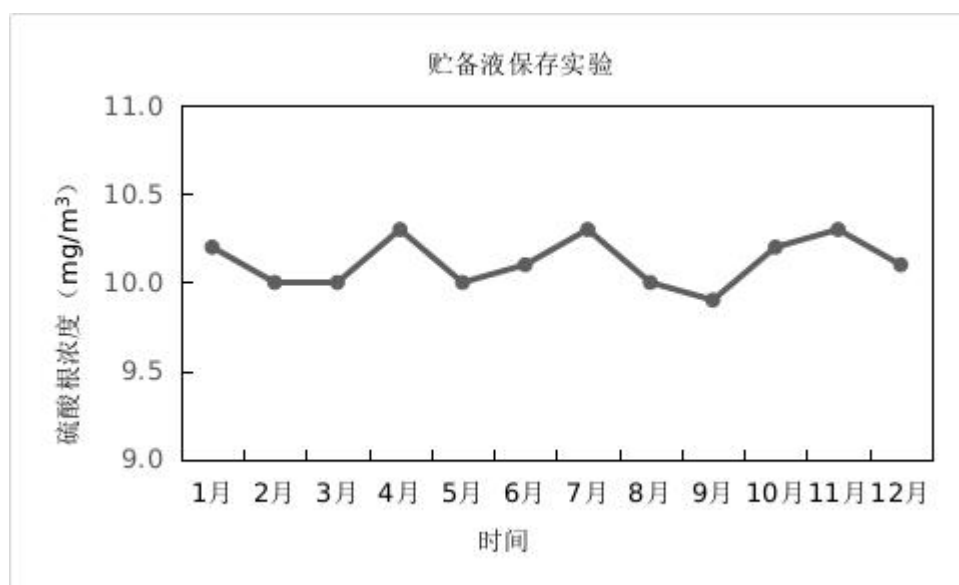


图 5-1 贮备液保存实验

5.4.12.2 硫酸根使用液 $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 100 \text{ mg/L}$ 保存条件实验及其结果：

将使用液冷藏密封于 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ ，每月将其稀释 10 倍配制成 10.0 mg/L 的溶液进行测定，每次测定时均使用市售有证标准溶液配制标准曲线，核定使用液稀释后浓度，结果如下图。从数据结果可以看出，在 13 个月内，贮备液在 0.2% 范围内波动，稳定性好，考虑到溶液的日常消耗本标准规定储备液保存期限为 12 个月。



图 5-2 使用液保存实验

5.5 仪器和设备

5.5.1 烟尘采样器：5 L/min~60 L/min，采样管应为耐腐蚀、耐热材质，采样头可安装配套滤筒采样管且具备加热和保温功能，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 48 规定。

5.5.2 总悬浮颗粒物采样器：采样流量 80 L/min~130 L/min，采样头带聚乙烯网垫，可支撑滤膜，其他性能和指标应符合 HJ/T 374 的规定。

5.5.3 离子色谱仪：由离子色谱主机、抑制器、电导检测器及所需附件组成的分析系统，可用于硫酸根的检测。

5.5.4 色谱柱：阴离子色谱柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷基醇季铵功能团的亲水性、高容量色谱柱），配阴离子保护柱。

5.5.5 超声波清洗机：频率 40 kHz~60 kHz。

5.5.6 预处理柱：以硅胶为基质的键合 C₁₈ 柱或同类净化柱。使用前应活化，用注射器分别移取 10 ml 甲醇和 15 ml 水，依次轻推过柱，将小柱平放约 30 min，即可使用。

5.5.7 采样冷却装置：冰浴箱或等效装置。

5.5.8 冲击式吸收瓶：容积大于 200 ml。

5.5.9 样品管：聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）或聚四氟乙烯（PTFE）材质，50 ml~100 ml，广口，具螺旋盖。

5.5.10 水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径 0.45 μm。

5.5.11 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。

5.5.12 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

本章节通过筛选采样介质、选择适宜的采样方法、优化采样条件、确认保存条件，最终确定了样品的采样及保存方式。

5.6.1 滤筒和滤膜材料的选择

5.6.1.1 常见的滤筒/滤膜材质列表如下。

表 5-8 滤筒/滤膜材质列表

	优缺点
滤筒	1、玻璃纤维：白色多层纤维结构，其工业纯度不及石英。用于环境大气、污染源气体排放物中颗粒物或气溶胶的过滤。它们具有很好的耐高温性能，化学惰性也很好。但玻璃纤维材质中会含有金属，如钡，会与含硫的酸性物质发生反应，生成不溶的硫酸盐，因此不建议采用。（ISO-21438-11-2007，7.1.2）同时实验室对不同品牌的玻璃纤维滤筒进行本底检测，结果见下表 5-9。
	2、石英：比玻璃纤维滤筒具有更好的化学稳定性，可以用来分析酸性气体，也可用于高温（高达 900℃）时排放物的分析。同时实验室对不同品牌的玻璃纤维滤筒进行本底检测，结果见下表 5-10。
滤膜	1、玻璃纤维：同滤筒
	2、石英：同滤筒
	3、聚四氟乙烯（PTFE）：也称特氟龙滤膜，采用聚四氟乙烯乳液制备而成，聚四氟乙烯结合了化学惰性和优异的绝缘稳定性等优点。其疏水性和透气性，在空气湿度大时也能使气体顺利穿过从而均匀采集样品，适宜大气颗粒物的采集，常用于测量 PM _{2.5} 的质量浓度，也可应用于水溶性离子和元素的测定，但其成本较高，不适宜大批量检测工作。另一方面，当温度大于 70℃ 时，聚四氟乙烯膜会发生卷边现象。结合以上两方面原因，兼顾与滤筒材质一致性，故本实验不选取聚四氟乙烯滤膜作为参选滤膜。

5.6.1.2 滤筒的选取：

对于硫酸雾监测方法，采样滤筒的选择直接影响采样效率及监测结果，是学者们关注的重点^[31,35,36,43]。文献调研发现对于滤筒材质的研究，学者们得出的结论不一致甚至出现相背离的情况，且缺乏最新的研究结果。为了解当前滤筒现状，本次实验对滤筒本底浓度及品质稳定度进行全面分析，以求获得最新的研究结论。实验选取 6 种不同品牌不同材质的滤筒进行空白检验，分别是 2 种国产品牌玻璃纤维滤筒、2 种国产品牌石英滤筒、2 种国外品牌石英滤筒。实验设计为每品牌随机选取 7 只滤筒，各滤筒单独浸泡于 50.0 ml 具塞密封管中，超声 10 min 测定提取液，代表滤筒本底浓度，然后清洗 1 次再单独浸泡超声 10 min 测定第一次清洗后结果，之后清洗第 2 次再单独浸泡超声 10 min 测定第二次清洗结果。

合并清洗目的是减小滤筒间的差异，单独浸泡目的是查看每个滤筒的 SO₄²⁻浓度。

此项实验是为查看滤筒本底浓度及品质稳定度，结果见下表 5-9 和表 5-10。

表 5-9 玻璃纤维滤筒本底及清洗后电导率、SO₄²⁻测定结果

品牌	测定对象	测定项目	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	均值	RSD%
国产 T 品牌	滤筒本底	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	7.52	11.3	10.4	3.22	4.35	4.05	4.75	6.51	50
		电导率/(μs/cm)	36.0	40.7	113	35.9	14.5	23.7	39.0	43.3	74
	清洗 1 次	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.800	0.833	0.921	0.810	0.785	0.893	0.952	0.856	7.6
		电导率/(μs/cm)	5.35	5.93	6.08	4.81	4.59	5.26	5.77	5.40	10
	清洗 2 次	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.571	0.552	0.514	0.558	0.503	0.494	0.586	0.540	6.6
		电导率/(μs/cm)	0.762	0.503	0.691	0.598	0.684	0.674	0.697	0.658	13
国产 Z 品牌	滤筒本底	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	14.0	14.3	10.5	9.94	9.94	12.1	12.4	11.9	15
		电导率/(μs/cm)	277	320	282	288	298	309	302	297	5.2
	清洗 1 次	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	1.43	1.39	1.19	1.20	1.24	1.35	1.18	1.28	8.1
		电导率/(μs/cm)	60.6	58.3	58.2	58.1	59.8	60.4	58.9	59.2	1.8
	清洗 2 次	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.261	0.205	0.225	0.214	0.263	0.258	0.233	0.237	10
		电导率/(μs/cm)	23.9	20.7	23.5	22.4	23.4	24.6	22.7	23.0	5.5

表 5-10 石英滤筒本底及清洗后电导率、SO₄²⁻测定结果

品牌	测定对象	测定项目	滤筒序号							均值	RSD%
			1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#		
国产 J 品牌	滤筒本底	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.0601	0.0774	0.0813	0.0802	0.0600	0.0641	0.0540	0.0682	16
		电导率/(μs/cm)	4.00	1.80	1.66	1.08	1.55	1.39	1.81	1.90	51
	清洗 1 次	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.0297	0.0310	0.0330	0.0471	0.0370	0.0282	0.0320	0.0346	19
		电导率/(μs/cm)	2.85	1.54	1.42	1.01	1.02	0.950	1.62	1.49	44
	清洗 2 次	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.0230	0.0261	0.0244	0.0288	0.0189	0.0152	0.0263	0.0232	20
		电导率/(μs/cm)	1.59	1.30	1.27	0.842	0.478	0.543	1.02	1.01	41
国产 Z 品牌	滤筒本底	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.143	0.141	0.121	0.0936	0.0879	0.113	0.140	0.120	19
		电导率/(μs/cm)	1.64	1.61	1.78	1.16	0.56	1.21	2.03	1.43	34
	清洗 1 次	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.0389	0.0344	0.0356	0.0353	0.0248	0.0225	0.0323	0.0320	19
		电导率/(μs/cm)	0.450	0.778	0.476	0.705	0.412	0.606	0.610	0.577	24
	清洗 2 次	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.0183	0.0256	0.0180	0.0305	0.0163	0.0210	0.0231	0.0218	23
		电导率/(μs/cm)	0.354	0.462	0.401	0.389	0.204	0.320	0.356	0.355	23
国外 W 品牌	滤筒本底	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.0878	0.0823	0.114	0.0921	0.0810	0.0673	0.0691	0.0848	19
		电导率/(μs/cm)	1.34	1.12	1.25	1.37	1.23	1.07	1.02	1.20	11
国外 M 品牌	滤筒本底	SO ₄ ²⁻ 浓度/(mg/L)	0.0265	0.0272	0.0289	0.0284	0.0296	0.0257	0.0315	0.0283	7.0

滤筒本底实验发现,对于玻璃纤维滤筒,2种国产品牌滤筒 SO_4^{2-} 本底浓度均很高,T品牌及Z品牌 SO_4^{2-} 本底浓度均值分别为 6.51 mg/L、11.9 mg/L,品牌间相差近一倍。同一品牌中,滤筒间的本底差异大小不一,T品牌滤筒 SO_4^{2-} 本底浓度在 (3.22~11.3) mg/L 范围间,极差达到 8.08 mg/L,相对标准偏差 50%,本底差异较大。Z品牌滤筒 SO_4^{2-} 本底浓度测定范围在 (9.94~14.3) mg/L,极差达到 4.36 mg/L,相对标准偏差为 15%,本底差异较小。对于本底高且差异大的滤筒需要进行前处理清洗,实验结果显示采用清洗处理可有效降低本底浓度。对于T品牌清洗 1 次后电导率小于 30 $\mu\text{s}/\text{cm}$,即达到 HJ 544-2016 使用要求。清洗两次后 SO_4^{2-} 浓度在 (0.494~0.586) mg/L 范围内,相对标准偏差为 6.6%。而Z品牌本底高,需要清洗 2 次电导率才能小于 30 $\mu\text{s}/\text{cm}$,达到国标使用要求,此时滤筒中 SO_4^{2-} 浓度范围在 (0.205~0.263) mg/L,相对标准偏差为 10%。由此可见,对于玻璃纤维滤筒由于其材质为多层纤维结构,原材料纯度不高,本底电导率及 SO_4^{2-} 浓度均很高,同品牌玻纤滤筒间差异较大,如选取其作为采样材质需要进行前处理清洗后再使用,清洗方法按照 HJ 544—2016 进行,一般清洗两次即可达到电导率小于 30 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的要求,此时待测滤筒间 SO_4^{2-} 浓度相对偏差小于 20%,说明处理后滤筒间差异降低,一致性较好,可满足方法的使用要求。但清洗晾干后的滤筒需进行外观检查,如变形严重不能贴合采样管内壁,易造成采样损失,不适宜使用。

对于国产石英滤筒,2种国产品牌本底电导率均低于 30 $\mu\text{s}/\text{cm}$,且 SO_4^{2-} 本底浓度较低,J品牌 SO_4^{2-} 本底浓度均值为 0.0682 mg/L,Z品牌为 0.120 mg/L。同一品牌中,滤筒间 SO_4^{2-} 本底差异较小,J品牌滤筒 SO_4^{2-} 本底浓度测定范围在 (0.0540~0.0813) mg/L,相对标准偏差为 16%。Z品牌滤筒 SO_4^{2-} 本底浓度测定范围在 (0.0879~0.143) mg/L,相对标准偏差为 19%。两种国产品牌石英滤筒本底电导率及 SO_4^{2-} 浓度符合标准使用要求,无需清洗即可使用。为深入了解国产石英滤筒性能,本研究继续进行清洗实验。结果显示,清洗后滤筒电导率及 SO_4^{2-} 浓度有所降低,清洗一次后的 SO_4^{2-} 浓度在 0.03 mg/L 左右,相对标准偏差均在 20%以内。清洗两次后 SO_4^{2-} 浓度在仪器检出限 0.018 mg/L 附近,数值极低,造成数据间的相对标准偏差增加,但检出限附近数据波动造成的差异可忽略。同时发现清洗晾干后的国产石英滤筒形状无变化,机械性能良好,如需降低本底清洗实验可行。

对于国外品牌石英滤筒,2种品牌本底电导率及 SO_4^{2-} 浓度均较低,W品牌 SO_4^{2-} 本底浓度均值为 0.0848 mg/L,M品牌 SO_4^{2-} 本底浓度均值为 0.0283 mg/L。W品牌滤筒 SO_4^{2-} 本底浓度测定范围在 (0.0673~0.114) mg/L,相对标准偏差为 19%,本底差异较小。M品牌滤筒 SO_4^{2-} 本底浓度测定范围在 (0.0265~0.0315) mg/L,相对标准偏差为 7%,滤筒间差异小,该品牌滤筒质量最好。

调研发现国内实验机构石英滤筒普及率高,本实验室以及 8 家验证单位石英滤筒本底一般在 (0.05~2.02) mg/L,浓度较玻纤滤筒低,且各实验室内 7 支滤筒的相对偏差在 0.8%~17% 之间,相对偏差控制在 20%以内,可满足日常采样要求。在征求意见稿审查会上,经专家讨论,最终确定对于空白的要求为满足不大于测定下限并对数据结果取整修约。由实验室空白小于测定下限,倒推到提取溶液中的浓度即为 1.92mg/L,结合上述 9 家实验室空白测定结果,最终规定实验室空白小于 2mg/L。

5.6.1.3 滤膜的选取:

根据材质适用性、普及程度，滤膜选取玻璃纤维及石英材质。市场上购置 2 种滤膜比对测试，一种国产滤膜一种进口滤膜，由于滤膜较薄，不适宜清洗后使用，因此只对原样品进行本底测试，结果如下。

表 5-11 滤膜本底检测结果

品牌	SO ₄ ²⁻ 浓度 (mg/L)	品牌	SO ₄ ²⁻ 浓度 (mg/L)	品牌	SO ₄ ²⁻ 浓度 (mg/L)
L 品牌玻纤滤膜-1	34.1	W 品牌石英滤膜-1	0.0241	M 品牌石英滤膜-1	0.0184
L 品牌玻纤滤膜-2	33.4	W 品牌石英滤膜-2	0.0208	M 品牌石英滤膜-2	0.0142
L 品牌玻纤滤膜-3	37.3	W 品牌石英滤膜-3	0.0179	M 品牌石英滤膜-3	0.0112
L 品牌玻纤滤膜-4	34.7	W 品牌石英滤膜-4	0.0133	M 品牌石英滤膜-4	0.016
L 品牌玻纤滤膜-5	33.6	W 品牌石英滤膜-5	0.0020	M 品牌石英滤膜-5	0.0126
L 品牌玻纤滤膜-6	36.2	W 品牌石英滤膜-6	0.0087	M 品牌石英滤膜-6	0.0147
L 品牌玻纤滤膜-7	35.1	W 品牌石英滤膜-7	0.0053	M 品牌石英滤膜-7	0.0145
均值	34.9	均值	0.0132	均值	0.015
S 标准偏差	1.43	S 标准偏差	0.008	S 标准偏差	0.002

两种材质物品 2022 年市场价格调研如下表。

表 5-12 市场价格调研

规格	玻纤价格	国产石英价格	进口石英价格
滤筒 28*70 mm	3-15 元/支	45-60 元/支	60-80 元/支
滤膜 90 mm	0.5-1.5 元/片	5-10 元/片	15-25 元/片

滤膜实验发现玻纤滤膜本底 SO₄²⁻含量过高均值达到 34.9 mg/L，因此不选去玻纤滤膜作为采样材质。调研发现国内实验机构石英滤膜普及率高，本实验室以及 8 家验证单位石英滤膜本底一般在 (0.02~1.51) mg/L，浓度较玻纤滤膜低，且各实验室内 7 张滤膜的相对偏差在 1.3%~12%之间，相对偏差小于 20%，满足日常实验要求，因此滤膜可选取石英材质。在征求意见稿审查会上，经专家讨论，最终确定：实验室空白不大于测定下限并对数据进行取整修约，倒推到提取溶液中的浓度即为 1.92mg/L,结合上述 9 家实验室空白测定结果，最终规定实验室空白小于 2mg/L。

滤筒和滤膜选取实验得出，选取石英材质用于硫酸雾采样分析，每批次样品应至少分析 1 个全程序空白和 2 个实验室空白样品。空白样品中硫酸雾浓度均应不大于 2mg/L，否则，应查找原因并重新采集样品。

注：如空白样品达不到上述要求，可将滤筒(滤膜)装入盛有实验用水的大烧杯，用封口膜或

表面皿盖好烧杯，放入超声波清洗器中清洗 10 min，然后测定浸泡水的电导率，电导率值应小于 3.0 mS/m，否则重复上述步骤。将洗涤完毕的滤筒（滤膜）放于洁净器皿中晾干，干燥后放入滤筒（滤膜）盒中备用。

5.6.2 样品保存实验

5.6.2.1 样品保存实验在保存剂甲醛存在条件下，验证 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 的稳定性。分别对标准样品、滤筒/滤膜加标样品、模拟采集吸收液样品及污染源实际样品进行保存实验验证。实验方案如下：

(1) 标准样品保存：标准样品密封保存于 4℃ 冰箱中，分别测定 4 h、8 h、12 h、1d、2d、3d、5d、7d、10d、15d、20d、30d 样品浓度，确定样品稳定存在时限和保存条件。结果见表 5-13。

(2) 滤筒/滤膜样品保存：实验室滤筒加标样品按照加标后不进行样品前处理，室温保存至测定日期再提取测定。以及加标后先提取再密封保存于 4℃ 冰箱至测定日期两种方式进行。结果见表 5-14。

(3) 吸收液样品保存：实验室模拟采集样品，来源于吸收液选取时采集到的样品，密封保存于 4℃ 冰箱中待测，结果见表 5-15。

(4) 实际样品保存实验，利用云南采集实际污染源样品进行为期 30 d 的测定，确定样品的保存时限。结果见表 5-16。

表 5-13 标准样品稳定性实验 (mg/L)

吸收液	目标物	浓度	4 h	8 h	2d	3 d	5 d	7 d	10 d	15 d	20 d	30 d
碱性吸收液 +1%甲醛	SO_3^{2-}	10.0	10.0	9.90	10.2	10.2	9.96	9.90	10.1	10.0	9.93	9.95
	SO_4^{2-}	10.0	9.95	9.92	9.93	10.0	9.99	9.92	10.0	9.95	9.97	9.96

表 5-14 滤筒/滤膜加标样品稳定性实验 (mg/L)

提取方式	目标物	浓度	1d	2d	3d	5d	7d	10d	15d	20d	30 d
滤膜样品											
保存至测定日期再提取	SO_3^{2-}	5.00	5.01	5.00	5.02	5.01	4.99	5.00	5.02	5.00	4.99
	SO_4^{2-}	5.00	5.02	5.06	5.05	5.03	5.00	5.03	5.01	5.02	5.02
先提取再保存	SO_3^{2-}	5.00	5.01	4.95	4.98	5.01	5.00	5.01	4.96	5.02	4.97
	SO_4^{2-}	5.00	5.03	5.01	5.00	5.05	5.02	5.03	5.00	5.01	5.00
滤筒样品											
保存至测定日期再提取	SO_3^{2-}	5.00	4.96	4.98	4.95	4.92	4.90	4.92	4.90	4.92	4.93
	SO_4^{2-}	5.00	4.88	4.95	4.85	4.92	4.89	4.96	4.86	4.92	4.85
先提取再	SO_3^{2-}	5.00	4.98	4.95	5.02	4.99	5.00	4.95	4.83	4.80	4.82

保存	SO ₄ ²⁻	5.00	4.92	4.93	4.95	4.97	4.95	4.92	4.96	4.90	4.88
----	-------------------------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

表 5-15 实验室模拟采集样品稳定性实验 (mg/L)

吸收液	待测物	瓶号	4h	8h	1d	2d	3d	5d	7d	10d	15d	20d	30d	
碱性吸收液+1%甲醛, 低浓度二氧化硫 16.8 ppm	1#瓶 SO ₃ ²⁻	C1-1	306	304	300	296	299	302	304	305	308	306	303	
		C2-1	214	222	215	209	222	229	226	239	224	237	235	
		C3-1	240	231	226	224	231	230	233	241	233	244	240	
	2#瓶 SO ₃ ²⁻	C1-2	0.93	0.94	0.94	0.93	0.89	0.91	0.88	0.87	0.89	0.91	0.91	
		C2-2	0.76	0.74	0.74	0.75	0.75	0.77	0.74	0.71	0.74	0.69	0.74	
		C3-2	0.80	0.81	0.79	0.80	0.81	0.77	0.78	0.78	0.71	0.78	0.76	
	1#瓶 SO ₄ ²⁻	C1-1	0.20	0.19	0.18	0.21	0.20	0.20	0.20	0.20	0.25	0.24	0.25	0.24
		C2-1	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.12	0.12	0.11	0.13	0.14	0.14	0.12
		C3-1	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
	2#瓶 SO ₄ ²⁻	C1-2	0.16	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.14	0.14	0.15	0.15
		C2-2	0.11	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.14	0.14	0.14	0.14	0.13	0.14
		C3-2	0.13	0.16	0.15	0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
碱性吸收液+1%甲醛, 中浓度二氧化硫 29.7 ppm	1#瓶 SO ₃ ²⁻	E1-1	--	--	609	604	598	601	--	601	--	602	--	
		E2-1	--	--	581	585	588	587	--	584	--	586	--	
		E3-1	--	--	473	472	487	501	--	499	--	498	--	
	2#瓶 SO ₃ ²⁻	E1-2	--	--	0.35	0.30	0.30	0.36	--	0.37	--	0.35	--	
		E2-2	--	--	0.10	0.09	0.09	0.12	--	0.10	--	0.11	--	
		E3-2	--	--	0.14	0.15	0.17	0.18	--	0.20	--	0.19	--	
	1#瓶 SO ₄ ²⁻	E1-1	--	--	0.06	0.06	0.09	0.05	--	0.06	--	0.06	--	
		E2-1	--	--	0.08	0.09	0.10	0.10	--	0.11	--	0.10	--	
		E3-1	--	--	0.10	0.08	0.07	0.07	--	0.09	--	0.08	--	
	2#瓶 SO ₄ ²⁻	E1-2	--	--	0.05	0.05	0.05	0.05	--	0.06	--	0.05	--	
		E2-2	--	--	0.03	0.04	0.04	0.04	--	0.04	--	0.04	--	
		E3-2	--	--	0.04	0.06	0.05	0.06	--	0.06	--	0.06	--	
碱性吸收液+1%甲醛, 中浓度二氧化硫 29.7 ppm	1#瓶 SO ₃ ²⁻	F1-1	--	--	554	531	539	553	--	556	--	554	--	
		F2-1	--	--	714	699	712	723	--	719	--	720	--	
		F3-1	--	--	536	535	552	564	--	559	--	561	--	
	2#瓶 SO ₃ ²⁻	F1-2	--	--	1.29	1.39	1.48	1.57	--	1.60	--	1.63	--	
		F2-2	--	--	2.85	3.00	3.11	3.23	--	3.20	--	3.34	--	

吸收液	待测物	瓶号	4h	8h	1d	2d	3d	5d	7d	10d	15d	20d	30d
		F3-2	--	--	0.58	0.58	0.64	0.66	--	0.67	--	0.68	--
	1#瓶 SO ₄ ²⁻	F1-1	--	--	0.12	0.09	0.09	0.08	--	0.20	--	0.13	--
		F2-1	--	--	0.10	0.06	0.10	0.10	--	0.08	--	0.08	--
		F3-1	--	--	0.02	0.02	0.05	0.03	--	0.03	--	0.04	--
	2#瓶 SO ₄ ²⁻	F1-2	--	--	0.05	0.06	0.05	0.03	--	0.04	--	0.06	--
		F2-2	--	--	0.06	0.06	0.06	0.05	--	0.06	--	0.06	--
		F3-2	--	--	0.02	0.02	0.02	0.02	--	0.02	--	0.02	--

注：

实验室模拟样品稳定性实验，来源于吸收液选取时采集到的样品。

定速采样方式，流量为 1 L/min，采样时间为 45 min，采样时串联两支内装 10 ml 吸收液的小型冲击式吸收瓶，采样后分别测定两支吸收瓶中样品浓度。

由于实验室流量控制不稳定，各组样品数据不做平行性分析。

表 5-16 实际样品稳定性实验 (mg/L)

吸收液	待测物	瓶号	5d	15d	20d	25d	30d
碱性吸收液	SO ₄ ²⁻ 浓度 (mg/L)	滤筒	160	159	159	159	160
		B1-1	527	542	545	546	552
		B1-2	38.2	36.3	36.8	36.8	37.7
	SO ₃ ²⁻ 浓度 (mg/L)	滤筒	0.82	ND	ND	ND	ND
		B1-1	30.4	12.7	11.9	11.1	10.6
		B1-2	2.61	2.50	2.43	2.25	2.21
碱性吸收液+1% 甲醛固定剂	SO ₄ ²⁻ 浓度 (mg/L)	滤筒	91.9	90.9	90.9	90.5	91.0
		E2-1	1.46	1.36	1.39	1.40	1.40
		E2-2	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09
	SO ₃ ²⁻ 浓度 (mg/L)	滤筒	ND	ND	ND	ND	ND
		E2-1	563	557	560	584	599
		E2-2	46.9	45.0	45.0	46.9	48.6

以上图表可以看出：

1、标准样品稳定性实验结果显示：混合标准溶液中加入甲醛固定剂使得 SO₃²⁻、SO₄²⁻ 在 4℃保存条件下稳定性良好，至少可保存 1 个月。

2、滤筒/滤膜样品保存实验结果显示：实验室滤筒加标样品按照加标后不进行样品前处理，室温保存至测定日期再提取测定；加标后先提取再密封，保存于 4℃冰箱至测定日期再

进行测定，两种方式进行。在 30d 内测定波动范围在 4%以内，第 30d 波动在 3.6%范围内，因此无论采样后直接保存还是提取后保存，滤筒/滤膜均可保存 1 个月。

3、实验室模拟采样实验结果显示：添加 1%甲醛固定剂的碱性吸收液，二氧化硫被吸收生成的 SO_3^{2-} 稳定存在，几乎不会转化为其他形态硫的化合物，至少可保存 1 个月。

4、实际样品保存实验结果显示，样品进行前处理后滤筒及吸收瓶中的样品常温保存 30d 波动小于 10%，可见样品可稳定保存 1 个月。

5.6.3 样品前处理实验

5.6.3.1 前处理方法的选择：HJ 544—2016 前处理方法包括加热浸取法和超声波浸取法。目前超声波普及率高，通过对比不同前处理方法的优缺点，选取最佳前处理方法。

(1) 加热浸取法：将采样所得的滤筒或滤膜样品剪碎（切勿使尘粒抖落）放入 250 ml 锥形瓶中，加 100 ml 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 30 min 后取下，冷却后将浸出液用 0.45 μm 滤膜滤入 50 ml 容量瓶中，用少量水洗涤锥形瓶及样品残渣 3~4 次，洗涤液经微孔滤膜后一并滤入容量瓶中，再用水稀释至标线。

(2) 超声波浸取法：包括后定容及先定容两类。

方案一（后定容）：将采样所得的滤筒或滤膜置于 50 ml~100 ml 带盖容器中，加适量实验用水浸泡样品，将烧杯放入超声波清洗器中，密闭超声 60 min 后取下，冷却。将浸出液经 0.45 μm 滤膜滤入 50 ml 容量瓶中，用少量水洗涤过滤瓶及样品残渣 3~4 次，洗涤液并入 50 ml 容量瓶中并稀释至刻线。摇匀后倒入分析瓶中待测。

方案二（先定容）：将采样所得的滤筒或滤膜置于具有 50 ml~100 ml 刻线的带盖容器中，加入 50 ml 实验用水浸泡样品，将密封瓶放入超声波清洗器中，超声 60 min 后取下，冷却。搅拌混匀后的浸出液用针头过滤器滤入样品分析瓶中待测，初滤液应弃去不用。

(3) 前处理方法比较

对滤筒/滤膜进行加热浸取法、超声波浸取法两种前处理方法的比较，实验结果如下：

表 5-17 加热浸取法实验结果（扣除空白）

序号	处理方法	处理时间 (min)	定容体积 (ml)	加标量 (μg)	实测浓度 (mg/L)	回收率 (%)
1	加热浸取滤筒	30	50.0	250	5.30	106
2	加热浸取滤筒	30	50.0	250	4.80	96.0
3	加热浸取滤筒	30	50.0	250	5.08	102
4	加热浸取滤筒	30	50.0	250	4.85	97.0
5	加热浸取滤筒	30	50.0	250	4.72	94.4
6	加热浸取滤筒	30	50.0	250	4.90	98.0
滤筒平均回收率%: 98.8				滤筒相对标准偏差%: 4.4		
1	加热浸取滤膜	30	50.0	500	9.41	94.1
2	加热浸取滤膜	30	50.0	500	9.13	91.3

3	加热浸取滤膜	30	50.0	500	9.88	98.8
4	加热浸取滤膜	30	50.0	500	9.74	97.4
5	加热浸取滤膜	30	50.0	500	8.90	89.0
6	加热浸取滤膜	30	50.0	500	10.3	103
滤膜平均回收率%: 95.6				滤膜相对标准偏差%: 5.1		

由上述数据看出，加热浸取法平行性及回收率均较好，可选此方法进行样品前处理。

表 5-18 先定容/后定容方法实验结果（扣除空白）

序号	处理方法	处理时间 (min)	定容体积 (ml)	加标量 (ug)	实测浓度(mg/L)	回收率 (%)
1	超声（先定容）	60	50.0	250	4.95	99
2	超声（先定容）	60	50.0	250	5.02	100
3	超声（先定容）	60	50.0	250	5.01	100
4	超声（先定容）	60	50.0	250	5.05	101
5	超声（先定容）	60	50.0	250	5.07	101
6	超声（先定容）	60	50.0	250	5.03	101

由上表可见，先/后定容方法测定结果无显著差异，本实验室采用简便快捷的先定容法进行后续实验。

滤膜/滤筒的前处理方法结论为：加热浸取法和超声波浸取法均可作为前处理方法。两个方法的加标回收率均达到 90%~110%。但加热法难以操作，超声法普及率高，因此新标准方法仅保留超声浸出法。

5.6.3.2 浸取液的选择

采用实验用水以及与吸收液浓度和组分一致的溶液作为硫酸雾样品前处理的浸取液，对加标浓度 10.0 mg/L 滤筒进行提取，超声 60 min，先定容得到结果如下：

表 5-19 浸取液选取实验结果

	1#	2#	3#	均值	相对标准偏差%
淋洗液浸取 mg/L	9.28	9.22	9.52	9.34	1.7
水浸取 mg/L	9.35	9.23	9.47	9.35	1.3

由上表可见，浸取液的选择对测定结果无显著影响，本实验可选择淋洗液或实验用水提取样品。

5.6.3.3 超声波浸取时间的选择

(1) 滤筒超声波浸取时间的选择：

分别在如下几个时间段进行实验，选取最佳前处理时间。每组实验均设 4 个平行样品。

表 5-20 滤筒超声波浸取时间的选取实验

石英滤筒，加标 10.0mg/L									
浸泡 30 min 再超声	1-1	1-2	1-3	1-4	直接超声	2-1	2-2	2-3	2-4
泡 30 min 超 10 min	9.01	9.38	9.34	9.49	超 30 min	8.13	8.47	8.96	8.38
泡 30 min 超 20 min	9.52	9.50	9.76	9.80	超 45 min	9.22	9.58	9.07	9.44
泡 30 min 超 30 min	9.83	9.82	9.91	9.98	超 60 min	9.56	9.96	9.36	9.68
泡 30 min 超 45 min	9.85	9.92	9.94	9.90	超 75 min	9.62	9.90	9.38	9.54
玻纤滤筒，加标 10.0mg/L									
浸泡 30 min 再超声	1-1	1-2	1-3	1-4	直接超声	2-1	2-2	2-3	2-4
泡 30 min 超 10 min	9.22	9.76	9.37	9.16	超 30 min	8.83	8.95	9.09	9.24
泡 30 min 超 20 min	9.53	9.91	9.95	9.75	超 45 min	9.42	9.40	9.56	9.49
泡 30 min 超 30 min	9.98	9.98	10.00	9.92	超 60 min	9.69	9.9	9.74	9.81
泡 30 min 超 45 min	9.81	10.00	9.84	9.95	超 75 min	9.73	10.1	9.65	9.79

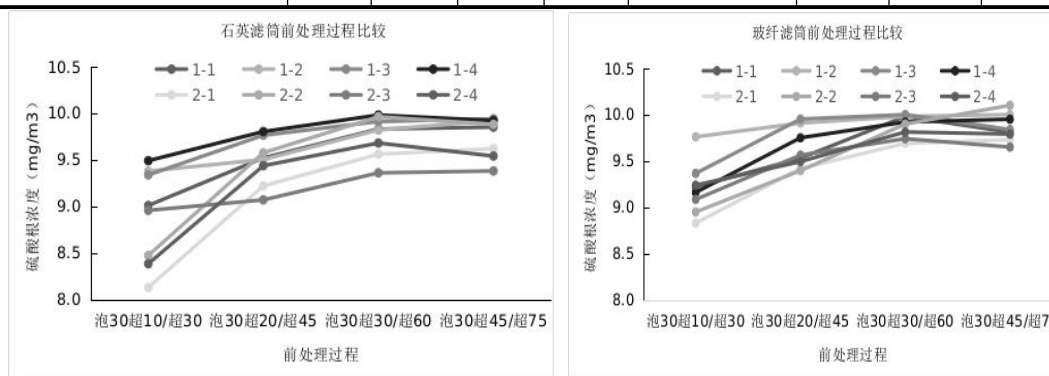


图 5-3 滤筒超声浸取时间与回收率变化曲线

由表 5-20 可见，滤筒超声波浸取时间的改变对硫酸雾的测定结果有明显影响，为保证结果可靠且在较短的实验时间内得到较高的回收率，结合实验结果得出选取浸泡 30 min 再超声 30 min 作为滤筒浸取时间。

(2) 滤膜超声波浸取时间的选择：

参考滤筒先浸泡 30 min，再进行超声浸取，从中选取最佳前处理时间，每组做 4 个平行样品。

表 5-21 滤膜超声波浸取时间的选取实验

浸泡 30 min 后超声	超声时间 min
---------------	----------

		10	20	30	40	50	60	70
石英滤膜，加标 2 mg/L	1	1.78	1.77	1.97	1.77	1.89	1.93	1.95
	2	1.69	1.82	1.92	1.98	1.86	1.94	1.94
	3	1.81	1.95	2.00	1.98	1.95	1.97	1.99
	4	1.89	1.90	1.94	1.96	1.94	1.94	1.94

实验表明，浸泡 30 min 后，滤膜超声波浸取时间的改变对硫酸雾的测定结果有明显影响，结合实验结果得出浸泡 30 min 再超声 30 min 为滤膜浸取时间，既可保证结果可靠，又能在较短的实验时间内得到较高的回收率。

5.6.3.4 最终确定样品前处理方法如下

固定污染源有组织排放废气样品：向采集到的样品管中加入 50 ml 实验用水浸没滤筒，盖紧盖子后浸泡 30 min，再放入超声波清洗机中超声 30 min 后取出，冷却混匀。提取液经水系微孔滤膜针筒过滤器过滤后，待测。

无组织排放监控点空气样品：向采集到的样品管中加入 50 ml 实验用水浸没滤筒，盖紧盖子后浸泡 30 min，再放入超声波清洗机中超声 30 min 后取出，冷却混匀。提取液经水系微孔滤膜针筒过滤器过滤后，待测。

5.6.4 采样方法的选择

5.6.4.1 固定污染源有组织排放废气样品的采样方式：

硫酸雾的特性决定有组织采样方式为等速采样，根据国内外标准方法调研，备选采样方式分四类。分别是：HJ 544-2016、HJ 544-2016 修订（采样等同于 GB/T 38586）、EPA method 8A、CTM-013A，为验证方法应用情况，选取企业进行实地测试，比较各种方法优劣。由于待比较的方法较多，采取分批比对的形式。首先在云南和贵州 2 家企业对原标准 HJ 544-2016 及 HJ 544-2016 修订方法进行对比，二者选择优势测定方法后，与 EPA method 8A、CTM-013A 对比，各种采样方式实验数据如下。

表 5-22 采样方式列表

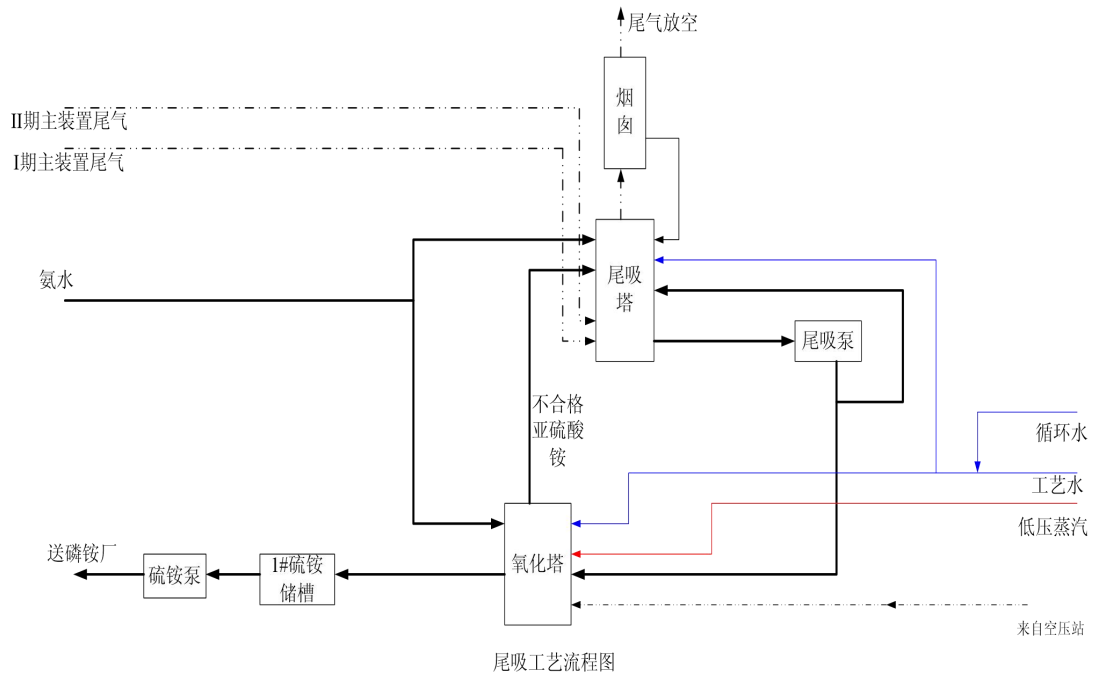
参考标准	采样方式	优缺点
1、HJ 544-2016	采样管内装滤筒采取伴热方式等速采样，串联两支冲击式吸收瓶	适用于 HJ 544-2016 的采样设备，商品化程度高，普及率高，较易搬运操作。本研究使用符合 HJ 544-2016 设计要求的国内崂应及众瑞公司仪器。
2、HJ 544-2016 修订	采样管内装滤筒采取加热至 120℃等速采样，串联两支冲击式吸收瓶（内装改进后吸收液，排除二氧化硫干扰）。 改进吸收液：在原碱性吸收液中	采样管温度保持在 120℃以上可行，目前市场上大部分采样管具备此条件。本研究使用符合 HJ 544-2016 设计要求的国内崂应及众瑞公司仪器。

参考标准	采样方式	优缺点
	加入 1%甲醛。	
3、USEPA method 8A	采样管温度保持在 177 °C 以上 10 L/min 采样，后加装石英玻璃过滤衬头温度保持在 260°C 以上，然后串联控温冷凝器，冷凝温度低于硫酸露点而高于水露点。	通过实际使用发现 EPA method 8A 采样装置包含部件多，仪器过于庞大，石英材质采样管易损坏，整套仪器价格较高，广泛应用的可行性不高。本研究使用符合 EPA method 8A 设计要求的美国 ES 公司仪器。
4、CTM-013A	采样管温度保持在 204 °C 以上，后加装石英玻璃过滤衬头温度保持在 260 °C 以上，然后串联冲击式吸收瓶，收集硫酸雾样品。	此方法取消了 EPA method 8A 中的控制冷凝器，取而代之以吸收瓶采集硫酸雾样品。目前国内没有在用仪器，本研究使用采样公司定制组装的仪器进行实际样品的采集。采样管加热至 170 °C 以上，后加装石英玻璃过滤衬头温度保持在 260 °C 以上。

(1) HJ 544-2016 及其修订方法比较

首先进行原标准 HJ 544-2016 及其修订方法的对比分析。选择云南及贵州 2 家采用硫磺制酸、氨法脱硫的硫酸生产企业，年产量分别为 80 万吨和 40 万吨。在 2 家企业各选一套生产线进行等速跟踪采样，首先进行原标准采样，1 套采样装置采样；然后进行修订方法的采样，2 套采样装置同时采样，1 套采样管伴热另 1 套采样管加热 120 °C，作为摸索采样条件的比对实验。企业 1 烟温 25 °C~30 °C，含湿量 10%，采用纤维除雾。企业 2 烟温 22 °C~25 °C，含湿量 2%，采用等离子除雾。样品采集后冷藏运回北京市生态环境监测中心实验室分析，分析方法选择 HJ 84-2016 方法，可对硫酸根、亚硫酸根进行分离和测定。

硫酸生产原理：外来硫磺经熔硫除去杂质后变为液硫，液硫经硫磺泵打入焚硫炉燃烧生产二氧化硫（硫铁矿制酸则是硫铁矿经焚烧炉燃烧产生二氧化硫）；二氧化硫在转化器里二氧化硫在催化剂的作用下生成三氧化硫；三氧化硫在吸收塔内用浓 H₂SO₄ 吸收后产生产品 H₂SO₄，同时硫酸尾气经除雾器后通过风机引入脱硫设备脱硫后经排气筒排放。硫酸生产线采用氨法脱硫工艺：来自硫磺制酸装置含二氧化硫尾气引入尾吸系统，气体中的二氧化硫与吸收塔内吸收剂反应被脱出。氨法脱硫技术流程见下图。



5-4 氨法脱硫技术流程

表 5-23 云南、贵州数据结果列表

受测单位	方法	采样频次	采样管温度	滤筒质量含量/(mg)		1# 吸收瓶含量/(mg)		2# 吸收瓶含量/(mg)		硫酸雾质量浓度/(mg/m ³)	SO ₃ ²⁻ 质量浓度/(mg/m ³)
				SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻		
企业 1 云南	原标准	1	伴热	8.01	未检出	2.62	30.4	0.191	0.38	28.2	80.2
		2	伴热	8.93	未检出	2.75	26.2	0.204	0.87	30.7	69.1
	修订标准	1	伴热	5.12	未检出	0.100	24.3	0.060	3.48	13.8	72.4
		2	伴热	4.59	未检出	0.090	28.2	0.060	2.34	12.0	77.1
		3	伴热	5.25	未检出	0.020	31.9	未检出	2.76	13.9	91.1
		4	120 °C	9.52	未检出	未检出	31.5	未检出	3.05	22.2	80.0
		5	120 °C	11.2	未检出	未检出	36.6	未检出	3.36	27.7	99.0
6	120 °C	10.7	未检出	未检出	36.7	未检出	2.24	27.1	98.0		
企业 2 贵州	原标准	1	伴热	3.19	未检出	2.49	10.7	1.71	1.02	25.1	39.8
		2	伴热	4.19	未检出	2.82	8.58	0.71	0.894	26.2	32.3
		3	伴热	3.69	未检出	2.66	12.1	1.21	1.45	25.6	46.2
	修订	1	伴热	1.63	未检出	0.153	9.30	0.086	0.989	6.38	35.2
		2	伴热	1.92	未检出	0.096	9.17	0.035	1.86	7.02	37.8

标准	3	伴热	1.72	未检出	0.094	9.02	0.034	1.92	6.35	37.5
	4	120 °C	2.79	未检出	0.097	13.8	0.025	0.989	9.92	50.2
	5	120 °C	2.62	未检出	0.086	12.9	0.028	1.30	9.32	48.4
	6	120 °C	2.97	未检出	0.108	11.9	0.022	0.563	10.5	42.3

由以上数据可以看出：

1)各采样点位数据平行性较好，说明企业工况稳定、采样仪器状态良好且污染物捕集效率较高。

2)对于硫酸雾 HJ 544-2016 方法测定的结果均高于 HJ 544-2016 修订法。HJ 544-2016 方法测定数值高可能是因为碱性吸收液吸收部分二氧化硫气体引入正干扰所致。同时发现，HJ 544-2016 方法采集的 SO_3^{2-} ，在滤筒中含量很低，1#吸收瓶中含量最高，其次是 2#吸收瓶。因此可以判定二氧化硫气体不被滤筒截留，穿过滤筒被吸收液吸收形成 SO_3^{2-} ，同时 SO_3^{2-} 在有氧条件下被氧化形成 SO_4^{2-} ， SO_3^{2-} 与 SO_4^{2-} 的浓度是随时间变化的。由于采样当地不具备分析条件，本部分实验数据反映采集 6 d 后的样品状态。由此可见，HJ 544-2016 方法对于硫酸生产企业，在二氧化硫排放浓度高且有氧环境下，标准方法中采用的碱性吸收液会吸收部分二氧化硫气体，引入正干扰。

3)HJ 544-2016 修订方法各组数据表明，硫酸雾测定结果不超过排放标准限值。其中滤筒中硫酸雾含量最高，截留效率达到 96%以上，2 支吸收液中硫酸雾总量不足 4%，可见三氧化硫气体含量极少。同时发现， SO_3^{2-} 主要存在于 1#吸收瓶中，占比为 85%~92%，此处也证实二氧化硫气体几乎不被滤筒吸收。

4)HJ 544-2016 修订方法采用了不同的采样管加热温度，可以比较不同温度下的采样效率。从两组实验结果可见，采样管加热至 120 °C，采集到的硫酸雾含量高于 HJ 544-2016 标准中的采样管伴温模式。在之后的方法比对实验中可以再次对该实验条件进行验证。

5)本部分实验结论为，HJ 544-2016 修订法避免引入二氧化硫正干扰。

(2) HJ 544-2016 修订方法与国外方法比较

本次实验采用 HJ 544-2016 修订方法与国外方法进行对比测试，选择河北硫酸生产企业实地验证。该企业采用四转四吸工艺制酸、氨法脱硫后加装电除雾设备。在企业选一套生产线进行三种采样方法的对比实验。由于 EPA 8A、CTM-013A 采样管尺寸大，无法进行两种方法同时采样比对，故采取三种方法交叉采样，共采样 3 天。样品采集后冷藏运回北京市生态环境监测中心实验室分析。

表 5-24 河北数据结果列表 (mg/m^3)

采样方法	1	2	3	4	5	6	7
修订方法硫酸雾质量浓度	1.15	1.22	1.41	1.28	1.68	1.48	1.46
USEPA 8A 硫酸雾质量浓度	0.32	0.33	1.49	1.17	1.42	1.54	1.43
CTM-013A 硫酸雾质量浓度	0.52	0.87	0.92	0.82	0.77	0.79	0.84

由以上数据可以看出：

1) 各方法测定数据平行性较好, 说明企业工况稳定、采样仪器状态良好。EPA 8A 第 1 次、第 2 次采样时赶上企业停工检修, 处于停工前不稳定排放状态, 故监测数据较其他结果低。

2) 该企业执行标准限值为《硫酸工业污染物排放标准》中需特别保护地区大气污染物特别排放限值 5 mg/m^3 。本次测定三种方法监测结果均为合格排放。

3) 对于 EPA 8A 采样仪器, 本研究使用符合 EPA 8A 设计要求的美国 ES 公司仪器生产的仪器, 该仪器已在欧美国家推广使用。通过实际应用发现 EPA 8A 采样装置包含部件多, 仪器过于庞大, 整套仪器价格较高, 广泛应用的可行性不高。同时石英材质采样管易损坏, 在本次采样过程中发生过一次采样管石英内衬震裂导致更换内衬的情况。

4) CTM-013A 的方法取消了 EPA 8A 中的控制冷凝器, 取而代之用吸收瓶采集硫酸雾样品。目前国内没有国外产品供试验测试, 本研究利用采样公司定制组装的仪器进行测试。本次实验数据结果普遍低于修订方法及 EPA 8A 方法的测定结果, 分析其原因可能是由于采样损失造成, 包括: 前端颗粒物高温过滤装置及整体连接部件的损失。同时发现国内现有元器件及组装技术整体达不到采样要求。尤其是前端高温过滤装置需要加热至 $260 \text{ }^\circ\text{C}$, 国内现有管路及连接部件耐高温能力不足, 本轮测试后发现连接衬垫等部件产生不同程度的变形损耗。由以上几点得出, 鉴于国内仪器组装技术及材料未能达到高温测试要求, 将不再考虑此类采样装置。

本部分实验结论为, EPA 8A 及 CTM-013A 的采样方法均有不适宜之处, HJ 544-2016 修订法是在原 HJ 544-2016 基础上稍作改动, 延续了原有的采样装置, 通过改进吸收液的配制, 有效避免二氧化硫正干扰, 同时在企业实际应用过程中采样稳定性及采样效率均较高, 可进行条件优化后继续作为硫酸雾的采样方法。

5.6.4.2 无组织排放监控点的采样方式

无组织排放监控点空气的采样方式延续原 HJ 544-2016 的采样方法, 即采用中流量采样器进行采样。此方法是国内针对无组织排放监控点空气中颗粒物样品普遍采取的采样方法。具体如下: 无组织排放监控点布点应符合 HJ/T 55 中的相关规定。用配有石英滤膜的中流量颗粒物采样器以 100 L/min 恒定流量采集样品, 连续 1 小时采样, 或在 1 小时内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品计算平均值, 如浓度偏低可适当延长采样时间。采集样品后的滤膜应对折放入干净纸袋或滤膜盒中保存。以下是方法延续的证明材料。

(1) 滤膜采样截留试验

实验 1: 实验室于通风橱中加热 1:1 硫酸作为排放源, 利用中流量采样器进行采样, 在采样器中放置两张滤膜, 中间用滤膜托隔开, 采集流量为 100 L/min , 采集时间为 30 min , 分别测定两张滤膜上硫酸雾含量, 计算截留效率, 三台采样器同时同条件进行采样。结果见下表。

表 5-25 滤膜采样测定结果 (扣除空白)

		1#滤膜质量浓度 mg/L	2#滤膜质量浓度 mg/L	1#滤膜截留效率%
1	第一组	69.2	0.14	99.8
2	第二组	80.5	0.39	99.5
3	第三组	71.3	0.16	99.8

以上数据说明，无组织采样时，第一张滤膜截留效率占比高于 99.5 %，截留效果良好，可满足采样要求。

(2) 滤膜采样穿透试验

实验 2：配制 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的硫酸标准溶液，分别取 1.00 ml 进行空白膜加标，采集流量为 100 L/min，采集时间为 30 min，测定加标滤膜的硫酸盐含量，计算穿透效率，使用两台采样器同时同条件进行采样。结果见下表。

表 5-26 滤膜采样测定结果（扣除空白）

序号	加标量 (μg)	测定结果 (μg)	穿透率
1#	100	105	-6%
2#	100	108	

以上数据说明，无组织采样时，单张滤膜采样几乎无穿透，可满足采样要求。

综合以上滤膜采样实验结果得出，中流量采样器采集无组织排放监控点空气滤膜样品，采样效率较好，可满足实际工作需要。

5.6.5 采样条件优化

采样方法经过 5.6.4 的初步筛选，确认基本延续 HJ 544-2016 的方式。对于有组织排放废气采样条件优化包括：吸收瓶的优化、吸收瓶数量的优化、吸收液种类、吸收液体积及采样管加热温度五方面。对于无组织排放监控点空气采样适用性及实用性均良好，继续沿用 HJ 544-2016 国标方法。

5.6.5.1 吸收瓶的优化选取：对于吸收瓶的选择，GB/T 38685-2020^[44]标准中推荐玻板式吸收瓶，而 HJ 544-2016^[18]采用冲击式吸收瓶，目前文献中未见关于吸收瓶的选型研究，本研究根据等速采样特点筛选废气监测方法常用的三种吸收瓶，包括：直筒状冲击式吸收瓶、细腿状冲击式吸收瓶、玻板式吸收瓶，根据实验室模拟采样及污染源实地验证查看各类吸收瓶的适用性及采样效率。

为初步探索不同类别吸收瓶间差异，首先在实验室内进行等速模拟采样，选择污染源采样常用的冲击式吸收瓶和玻板式吸收瓶，流量设定约为 20 L/min。实验发现，冲击式吸收瓶在此流量下吸收液湍流明显但液体体积无损失。而玻板式吸收瓶当流量接近 20 L/min 时玻板阻力明显加大，采样气泵无法长时间大负荷运转，不太适宜等速采样。因此在企业实地采样时不考虑玻板式吸收瓶。调研发现目前市场上在售的冲击式吸收瓶主要有 2 种，分别为细腿状、直筒状，本次实验验证将 GB/T 38685-2020 推荐使用的玻板式吸收瓶的玻板改为冲击式出气口，共计三种吸收瓶用于污染源企业实地验证。

企业采样分为四组，第一、第二组采样地点为贵州，采用 L 品牌全套采样装备，吸收瓶为细腿状。第三、第四组采样地点为云南，第三组用 Z 品牌全套采样设备，吸收瓶为直筒状，第四组采用 Z 品牌采样管后串联 GB/T 38685-2020 方法推荐吸收瓶（出气口由玻板改为冲击口）。监测发现，4 组实验中 90% 以上的硫酸雾被滤筒收集，吸收瓶中硫酸雾含量很低，不能很好反映

出吸收瓶的吸收效率。因此选取气态二氧化硫为研究对象，二氧化硫在加入 1%甲醛的碱性吸收液中以 SO_3^{2-} 的形式固定下来，利用 SO_3^{2-} 的浓度间接查看吸收瓶对气态污染物的采样效率。实验结果如下：

表 5-27 吸收瓶优化实验结果

组别	序号	吸收瓶样式	SO_3^{2-} 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$		2#吸收瓶占比 /%
			1#吸收瓶	2#吸收瓶	
第一组（贵州）	1#	细腿状	63.4	9.10	12.6
	2#		71.1	5.90	7.66
	3#		84.0	7.30	8.00
第二组（贵州）	1#	细腿状	143	10.2	6.66
	2#		116	11.0	8.66
	3#		92.4	5.60	5.71
第三组（云南）	1#	直筒状	13.2	1.20	8.33
	2#		13.1	1.10	7.75
	3#		12.4	1.00	7.46
第四组（云南）	1#	GB/T 38685-2020 改 为冲击式排气 口	12.0	0.81	6.32
	2#		16.3	1.10	6.32
	3#		13.4	1.00	6.94

由以上数据得出：第一，对于串联的吸收瓶，第二支吸收占比在 6%~10%以内（1#样品为 12.6%，为可疑数据），可以满足串联吸收的设计需求即第二支吸收量在总量的 10%范围内，说明吸收瓶吸收效率均达到使用要求。第二，分析组间差别，由于前两组不在同一时段内采样因此不具可比性。第三组、第四组是在同一日期处于连续采样的状态，均采用 Z 品牌采样管，可进行比较。两组 SO_3^{2-} 总质量浓度范围在（12.0~16.3） mg/m^3 ，数据平行性较好，两种吸收瓶采样差异较小，吸收效率可比。

综上所述，吸收瓶优化选取实验表明：硫酸雾采样建议选用冲击式吸收瓶。市场上正规品牌的细腿状或直筒状吸收瓶吸收效果良好，均可满足标准采样要求。

5.6.5.2 吸收瓶数量优化：

利用实地测试结果对吸收瓶数量进行优化选取，企业 1、企业 2 为云南及贵州。

表 5-28 吸收瓶数量优化实验结果

受测单位	采样频次	采样管温度	滤筒含量	1#吸收瓶含量	2#吸收瓶含量	硫酸雾质量浓度/ (mg/m^3)	1#吸收瓶占比%	2#吸收瓶占比%
			/mg	/mg	/mg			
			SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}			

受测单位	采样频次	采样管温度	滤筒含量	1#吸收瓶含量	2#吸收瓶含量	硫酸雾质量浓度/ (mg/m ³)	1#吸收瓶占比%	2#吸收瓶占比%
			/mg	/mg	/mg			
			SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻			
企业1 (云南)	1	120 °C	9.52	未检出	未检出	22.2	0.0	0.0
	2	120 °C	11.2	未检出	未检出	27.7	0.0	0.0
	3	120 °C	10.7	未检出	未检出	27.1	0.0	0.0
企业2 (贵州)	1	120 °C	2.79	0.097	0.025	9.92	3.4	0.9
	2	120 °C	2.62	0.086	0.028	9.32	3.2	1.0
	3	120 °C	2.97	0.108	0.022	10.5	3.5	0.7

由以上数据得出：第一，对于硫酸雾的结果，串联的第二支吸收瓶占总量的0%~1.0%，占比极低，即一支吸收瓶即可满足采样要求，因此本次方法修订为滤筒采样后面串联一支吸收瓶。

5.6.5.3 吸收液种类的优化选取

吸收液种类选择同 5.3 干扰消除章节中内容，实验结论为采用原碱性吸收液中加入 1% 甲醛作为改进吸收液。

5.6.5.4 吸收液体积的优化选取

等速采样时选取的吸收液体积对废气的采样吸收效率有直接影响，目前鲜有研究涉及吸收液体积的选取优化。本次修订结合固定污染源采样常用的吸收液体积，同时考虑该体积碱性吸收液理论上足以中和所吸收的酸性气体，结合以上两点本实验选取 50.0 ml 和 100 ml 两种吸收液体积，在两家企业分别进行同步比对，各采集 7 组样品。两家企业分别为新疆金属冶炼企业 3 和吉林石化企业 4。新疆企业排放烟温约 40°C，含湿量 10%。吉林企业排放烟温约 26°C，含湿量 2.5%。

两家硫酸雾排放企业均采用 50.0 ml 和 100 ml 两种吸收液体积进行平行测定，每个采样点获得 7 组配对测定数据，实验结果如下：

表 5-29 吸收液体积优化实验结果

企业编号	序号	硫酸雾质量浓度/mg·m ⁻³				配对差值 S _d	t	相对偏差%	是否存在差异
		50ml 吸收液	100ml 吸收液	配对差值	配对差值均值				
企业3 (新疆)	1	3.16	2.21	0.95	0.95	1.06	2.36	18%	无差异
	2	1.86	1.70	0.15				4%	
	3	4.77	1.60	3.17				50%	
	4	5.33	4.24	1.09				11%	
	5	4.56	3.80	0.76				9%	
	6	4.60	4.05	0.54				6%	

企业编号	序号	硫酸雾质量浓度/mg·m ⁻³				配对差值 S _d	t	相对偏差%	是否存在差异
		50ml 吸收液	100ml 吸收液	配对差值	配对差值均值				
	7	4.04	4.09	-0.04				-1%	
企业 4 (吉林)	1	0.241	0.352	-0.111	0.03	0.16	0.58	-19%	无差异
	2	0.167	0.275	-0.108				-24%	
	3	0.317	0.403	-0.086				-12%	
	4	0.19	0.029	0.161				74%	
	5	0.263	0.0329	0.230				78%	
	6	0.251	0.0543	0.197				64%	
	7	0.233	0.283	-0.050				-10%	

结果表明，两家企业 t 检验结果均小于 $t_{7-1} \leq 2.37$ ，表明 50.0 ml 和 100 ml 两种吸收液体积进行采样时没有显著差别，具有可比性。对于企业 3，两种吸收液采样时硫酸雾质量浓度均值分别为 4.05 mg/m³、3.10 mg/m³，7 次采样间相对标准偏差分别为 29%及 39%。对于企业 4，采用两种吸收液采样时硫酸雾质量浓度均值分别为 0.239 mg/m³、0.204 mg/m³，7 次采样间相对标准偏差分别为 21%及 79%。由此可见，吸收液体积选取 50.0 ml 时的测定结果普遍高于 100 ml 吸收液，说明采集效率更高。同时，选取 50.0 ml 吸收液时 7 次测定的相对标准偏差低于 100 ml 吸收液，说明 50.0 ml 吸收液的采样平行性更好，采样系统更加稳定。因此，采用 50.0 ml 和 100 ml 两种吸收液体积进行方法比对时，方法间 t 检验结果显示两种吸收液体积采样时实验结果无显著性差异。但比较各组数据发现，当选取 50.0 ml 吸收液体积时方法整体的采样效率、采样平行性及稳定度均较高，本次标准修订依旧延续 HJ 544-2016 标准方法中的吸收液体积。

5.6.5.5 采样管加热温度的优化选取

本次标准修订同时开展了针对采样管加热温度对采样效率影响的研究。将采样管加热温度分别设定为标准方法中的伴温模式及 120 °C 加热模式进行比对。温度选取依据一是参照标准方法中的温度要求，二是针对湿度大的样品为避免水汽凝结于采样管造成损失而将设定加热温度为 120 °C，同时此温度也是固定污染源采样常用的采样管加热温度。实验采取实际样品比对测试，选取云南 2 家及贵州 1 家硫酸雾排放企业。云南企业 1 采取同点位、同时段两种加热温度比对采样 7 次，贵州企业 2 和云南企业 5 由于采样条件限制，采取同点位、同时段各采集比对样品 3 组。

表 5-30 采样管加热温度优化实验结果

企业编号	序号	硫酸雾质量浓度/ mg·m ⁻³				加热与伴温结果比值	t	相对偏差%	是否存在差异
		加热 120°C	伴温模式	配对差值	配对差值 S _d				
企业	1	9.47	6.00	3.48	0.86	1.6	9.74	22%	有差异

企业编号	序号	硫酸雾质量浓度/ mg·m ⁻³				加热与伴温结果比值	t	相对偏差%	是否存在差异
		加热 120℃	伴温模式	配对差值	配对差值 S _d				
1 (云南)	2	11.3	6.97	4.37		1.6		24%	
	3	9.38	5.43	3.95		1.7		27%	
	4	8.17	5.54	2.63		1.5		19%	
	5	6.75	3.44	3.32		2.0		33%	
	6	6.57	3.91	2.66		1.7		25%	
	7	5.23	3.39	1.84		1.5		21%	
	均值	8.12	4.95	3.18	--	1.7	--	24	--
	RSD%	26	28	27	--	10	--	19	--
企业 2 (贵州)	1	22.2	13.8			1.6		23%	
	2	27.7	12.0			2.3		40%	
	3	27.1	13.9	--	--	1.9	--	32%	--
	均值	25.7	13.2			2.0		32%	
	RSD%	12	8			18		26	
企业 5 (云南)	1	9.92	6.38			1.6		22%	
	2	9.32	7.02			1.3		14%	
	3	10.5	6.35	--	--	1.7	--	25%	--
	均值	9.91	6.58			1.5		20	
	RSD%	6	6			11		27	

以上数据可发现，对于企业 1 同步比对测定 7 次，t 检验结果为 9.74 ($\alpha=0.05$)， $t_{7-1} > 2.37$ ，表明有显著差别，采样管加热 120℃与伴温模式两种采样方法不具备可比性。对于加热 120℃的采样方法，硫酸雾质量浓度的测定均值为 8.12 mg/m³，7 次测定的相对标准偏差为 26%。对于伴温模式采样方法，硫酸雾质量浓度测定均值为 4.95 mg/m³，7 次测定的相对标准偏差为 28%。两种加热温度实验的精密度基本一致，但加热 120℃测定结果均高于伴温模式。对于企业 2 及企业 5 均进行了三组比对实验。同种方法比较，两个企业采样管加热 120℃时硫酸雾质量浓度的测定均值分别为 25.7 mg/m³ 及 9.91 mg/m³，3 次测定的相对标准偏差为 12%及 6%，方法平行性较好。两个企业采样管伴温模式采样时硫酸雾的测定均值分别为 13.2 mg/m³ 及 6.58 mg/m³，3 次测定的相对标准偏差为 8%及 6%，方法平行性很好。实验证实，三家企业比对结果均为采样管加热 120℃时采集的硫酸雾浓度高于伴温模式，加热 120℃可避免水汽在采样管凝结，对于硫酸雾的采样效果更好。

根据 5.6.1 滤筒材质选取实验结果表明，对于玻璃纤维滤筒由于原材料纯度不高，本底电导率及 SO₄²⁻浓度均很高，同品牌滤筒间差异较大，如选取其作为采样材质需要进行前处理清洗后

再使用，清洗方法按照 HJ 544-2016 进行，一般清洗两次即可达到电导率小于 30 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 的要求，此时待测滤筒 SO_4^{2-} 浓度相对偏差小于 20%，说明处理后滤筒间差异性降低，可满足方法的使用要求。对于石英滤筒国内外品牌本底电导率及 SO_4^{2-} 浓度均较低，且同品牌滤筒 SO_4^{2-} 浓度相对偏差在 20% 以内，无需清洗处理即可满足方法的使用要求。但不同品牌间略有差异，建议对每批次石英滤筒进行供应品检验，如发现空白滤筒相对偏差大于 20%，则需要清洗晾干后再使用。

硫酸雾采样条件实验得出，吸收瓶数量由原标准方法的 2 支优化为 1 支，吸收瓶种类与吸收液的体积与原标准方法一致，仍为装有 50.0 ml 吸收液的冲击式吸收瓶，此时方法的采样效率、采样平行性及稳定度均较高。采样管加热温度由原先的伴热模式改为加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ ，此温度可避免水汽在采样管凝结而引起采样损失，采样效果更好。

5.7 分析步骤

5.7.1 离子色谱参数选择

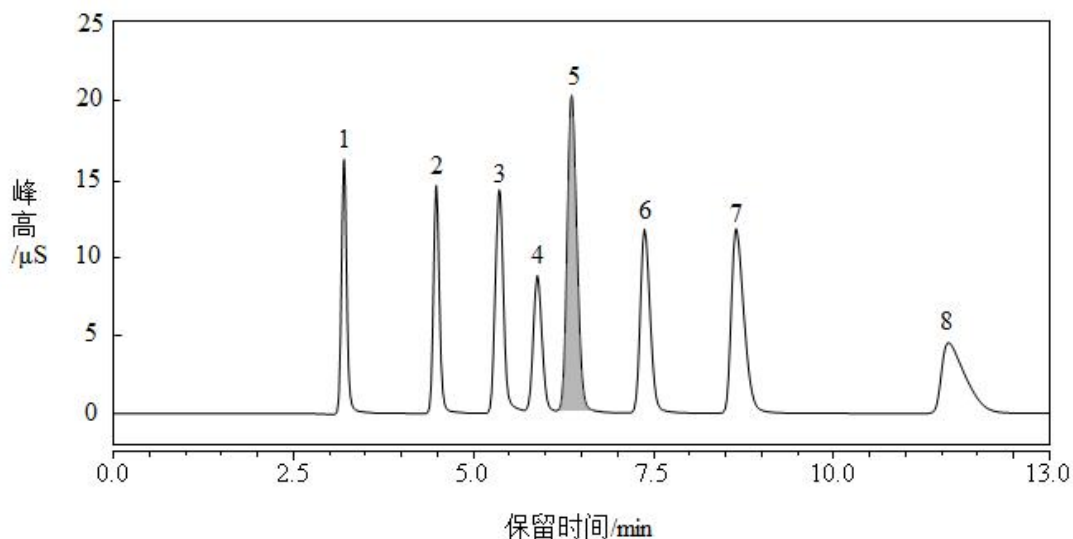
目前，使用离子色谱法测定硫酸根主要有氢氧化钾体系和碳酸盐/碳酸氢盐体系两种体系。

《水质 无机阴离子的测定（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）离子色谱法》（HJ 84-2016）和《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）采用两种淋洗液体系，其中氢氧化钾淋洗液采用梯度淋洗、1.2 ml/min 流速，进样量 25 μl 的测试条件，可对 8 种阴离子进行有效分离；也可采用碳酸盐淋洗液 I（ Na_2CO_3 浓度 6.0 mmol/L、 NaHCO_3 浓度 5.0 mmol/L）体系，等度淋洗、1.0 ml/min 流速，进样量 25 μl 的测试条件对 8 种阴离子进行有效分离；或采用碳酸盐淋洗液 II（ Na_2CO_3 浓度 3.2 mmol/L、 NaHCO_3 浓度 1.0 mmol/L）体系，等度淋洗、0.7 ml/min 流速，进样量 25 μl 的测试条件对 8 种阴离子进行有效分离。三种淋洗液条件下硫酸根浓度范围为 0 mg/L ~ 40 mg/L，相关系数 $r \geq 0.995$ 。

对国内外仪器设备厂商的仪器条件进行了调研并确认，目前硫酸根的分析方法很成熟且等度淋洗即可有效分离 8 种常规阴离子。不同厂商及色谱淋洗条件有所差异，但均能较好分离，根据最新测试结果确定离子色谱参考条件如下：

参考条件 1

氢氧根淋洗液，等度淋洗，流速：1.00 ml/min，柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。电导检测器，配备抑制器。进样体积：25 μl 。此参考条件下硫酸根及其他共存离子标准溶液色谱图参见图 5-5。

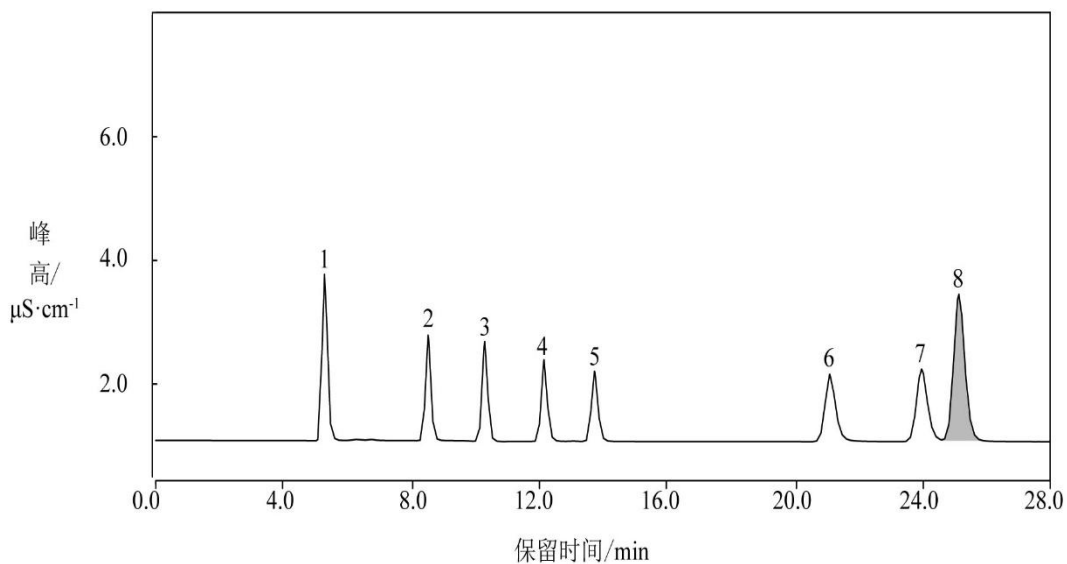


1— F^- ; 2— Cl^- ; 3— NO_2^- ; 4— SO_3^{2-} ; 5— SO_4^{2-} ; 6— Br^- ; 7— NO_3^- ; 8— PO_4^{3-} 。

图 5-5 标准溶液色谱图（氢氧根淋洗液体系， $\rho(SO_4^{2-}) = 5.0 \text{ mg/L}$ ）

参考条件 2

碳酸盐淋洗液，等度淋洗，流速：0.70 ml/min，柱温：30 °C。电导检测器，配备抑制器。进样体积：25 μl 。此参考条件下硫酸根及其他共存离子标准溶液色谱图参见图 5-6。



1— F^- ; 2— Cl^- ; 3— NO_2^- ; 4— Br^- ; 5— NO_3^- ; 6— PO_4^{3-} ; 7— SO_3^{2-} ; 8— SO_4^{2-} 。

图 5-6 标准溶液色谱图（碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液体系， $\rho(SO_4^{2-}) = 10.0 \text{ mg/L}$ ）

5.7.2 标准曲线的建立

本次修订标准曲线的浓度选取原则为，根据排放限值的控制数值倒推标准曲线的最高浓度点，再确定标准曲线的范围。各实验室也可根据日常监测经验适当调整标曲范围。

对于固定污染源有组织排放标准中，多数行业排放限值为 10 mg/m^3 ，倒推 50.0 ml 试样浓度为 80 mg/L ，由此制定标曲最高浓度点为 100 mg/L 。在所有排放标准中有组织排放限值最低为 5 mg/m^3 ，倒推 50.0 ml 试样浓度为 40 mg/L ，以此确定标曲大致中间浓度为 40 mg/L 。大气综排为最高排放限值为 30 mg/m^3 ，倒推 50.0 ml 试样中的浓度为 240 mg/L ，此浓度太高，企业高浓度排放较少，如遇高浓度样品，用实验用水稀释至曲线范围内再进行测定即可。

对于无组织排放监控点最高排放限值为 1.2 mg/m^3 ，倒推试样浓度为 72 mg/L ，标曲最高浓度为 100 mg/L ，此浓度在标曲浓度范围内。无组织排放监控点最低排放限值为 0.3 mg/m^3 ，倒推试样浓度为 18 mg/L ，此浓度也在标曲浓度范围内。综合以上因素，本方法建议标曲浓度范围及配制方法如下：

分别准确移取 0 ml 、 2.00 ml 、 4.00 ml 、 10.00 ml 、 20.00 ml 、 40.0 ml 硫酸根标准使用液置于 6 支 100 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。配制成浓度分别为 0 mg/L 、 2.00 mg/L 、 4.00 mg/L 、 10.0 mg/L 、 20.0 mg/L 、 40.0 mg/L 、 100 mg/L 的标准系列。可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。按由低到高浓度顺序依次进样，以硫酸根质量浓度为横坐标，对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。

5.7.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立相同分析条件测定试样。试样中硫酸根的质量浓度超出标准曲线范围时，应用水稀释后重新测定，同时记录稀释倍数 D 。

5.7.4 空白试验

按照与试样的测定相同的分析条件，测定空白试样。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 结果计算

固定污染源有组织排放废气样品中硫酸雾的质量浓度按照公式（1）计算：

$$\rho(H_2SO_4) = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - \rho_0) \times V_t \times D}{1000 \times V_{nd}} \times \frac{99.08}{96.06} \quad (1)$$

式中： $\rho(H_2SO_4)$ —样品中硫酸雾的质量浓度,mg/m³;

ρ_1 —滤筒试样中硫酸根的质量浓度,mg/L;

ρ_2 —吸收瓶试样中硫酸根的质量浓度,mg/L;

ρ_0 —实验室空白试样中硫酸根质量浓度平均值,mg/L, 计算方法见公式(2);

V_t —试样体积, ml;

V_{nd} —根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积, m³;

D —试样稀释倍数;

98.08— H_2SO_4 的摩尔质量,g/mol;

96.06— SO_4^{2-} 的摩尔质量,g/mol。

$$\rho_0 = \frac{(\rho_{1-1} + \rho_{1-2} + \rho_{2-1} + \rho_{2-2}) / 2}{2} \quad (2)$$

式中： ρ_0 —实验室空白试样中硫酸根质量浓度平均值,mg/L;

ρ_{1-1} —空白滤筒试样1中硫酸根的质量浓度,mg/L;

ρ_{1-2} —空白滤筒试样2中硫酸根的质量浓度,mg/L;

ρ_{2-1} —空白吸收瓶试样1中硫酸根的质量浓度,mg/L;

ρ_{2-2} —空白吸收瓶试样2中硫酸根的质量浓度,mg/L。

无组织排放监控点空气样品中硫酸雾的质量浓度按照公式(3)计算:

$$\rho(H_2SO_4) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_t \times D}{1000 \times V_{nd}} \times \frac{98.08}{96.06} \quad (3)$$

式中： $\rho(H_2SO_4)$ —无组织排放监控点空气样品中硫酸雾的质量浓度,mg/m³;

ρ_1 —滤膜试样中硫酸根的质量浓度,mg/L;

ρ_0 —实验室空白试样中硫酸根质量浓度平均值,mg/L, 计算方法见公式(4);

V_t —试样体积, ml;

V_{nd} —根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积, m³;

D —试样稀释倍数;

98.08— H_2SO_4 的摩尔质量,g/mol;

96.06— SO_4^{2-} 的摩尔质量,g/mol。

式中： ρ_0 —实验室空白试样中硫酸根质量浓度平均值,mg/L;

5.8.2 结果表示

测定结果的小数点后位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

5.9 方法性能指标

5.9.1 方法检出限、测定下限

(1) 实验室内方法检出限的确定方法

按照 HJ168 附录 A 中的规定，按照样品分析的全部步骤，重复 $n(n \geq 7)$ 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 n 次平行测定的标准偏差，方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$MDL = t \times S$$

其中：“ t ”表示研究值的 99% 可信度和采用 $n-1$ 自由度估计的标准偏差，7 次重复测量时 $t=3.143$ ；“ S ”表示重复测定 7 次的标准偏差。

对于有组织排放样品，按照样品分析的全部步骤在实验室内进行 7 组空白试验，每组为滤筒串联吸收瓶方式采样并测定结果，共得到 7 组结果，计算有组织方法检出限。

对于无组织排放样品，按照样品分析的全部步骤在实验室内进行 7 组空白试验，计算无组织方法检出限。

(2) 方法检出限和测定下限

表 5-31 有组织排放方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒 硫酸根浓度 mg/L	吸收液 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³	
测定结果	1	0.4	0.164	0.0654	0.0293
	2	0.4	0.148	0.0319	0.0229
	3	0.4	0.184	0.0592	0.0310
	4	0.4	0.136	0.0301	0.0212
	5	0.4	0.0884	0.0355	0.0158
	6	0.4	0.175	0.0150	0.0242
	7	0.4	0.122	0.0498	0.0220
平均值 \bar{x}_i	---	0.145	0.0410	0.0238	
标准偏差 S_i	---	0.033	0.018	0.0051	
t 值	---	---	---	3.143	
计算的方法检出限 mg/m ³	---	---	---	0.016	
仪器检出限 mg/L				0.010	
方法检出限 mg/m ³				0.02	
测定下限 mg/m ³	---	---	---	0.08	

表 5-32 无组织排放方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		标况体积 m ³	滤膜硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
测定结果	1	3.0	0.108	0.00184
	2	3.0	0.0908	0.00155
	3	3.0	0.140	0.00239
	4	3.0	0.233	0.00396
	5	3.0	0.195	0.00331
	6	3.0	0.0288	0.00049
	7	3.0	0.156	0.00266
平均值 \bar{x}_i		---	0.136	0.0023
标准偏差 S _i		---	0.068	0.0012
t 值		---	---	3.143
计算的方法检出限 mg/m ³		---	---	0.004
仪器检出限 mg/L		---	---	0.016
方法检出限 mg/m ³				0.004
测定下限 mg/m ³				0.016

从表 5-31 可以看出,对于固定污染源有组织排放废气,将滤筒和串联吸收瓶中的吸收液各制备成 50ml 试样,采用离子色谱法分别测定硫酸雾,二者之和作为检出浓度,数值为 0.02 mg/m³,远远低于 5.0mg/m³ 的排放限值要求,可以满足固定污染源有组织排放废气中硫酸雾检测的需要。

从表 5-32 可以看出,对于无组织排放监控点空气,将滤膜制备成 50 ml 试样,采用离子色谱法测定硫酸雾,其最低检出浓度为 0.004mg/m³,远远低于 0.3 mg/m³ 的排放限值要求,可以满足无组织排放监控点空气中硫酸雾检测的需求。

5.9.2 方法精密度

1、有证标准物质的测定

采取空白加标的方式进行验证,每个浓度制成加标样品 6 个,按全程序每个样品至少平行测定 6 次,分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。三个浓度分别为:高浓度选取校准曲线线性范围 90%的浓度值,即浓度为 90 mg/L、中浓度选取校准曲线线性范围 50%的浓度值,即中间点浓度为 50 mg/L、低浓度选取校准曲线测定下限附近,浓度为 0.50 mg/L。

表 5-33 有证标准物质精密度测定加标参数

序号	浓度	标样浓度 mg/L	加标体积 ml	定容体积 ml
1	标曲低浓度 0.50 mg/L	500	0.05	50.0
2	标曲中浓度 50.0 mg/L	5000	0.50	50.0
3	标曲高浓度 90.0 mg/L	5000	0.90	50.0

表 5-34 精密度测试数据（石英滤筒 Z 品牌）

平行号		试样			备注
减空白后 测定结果 (mg/L)		浓度 1 0.50 mg/L	浓度 2 50 mg/L	浓度 3 90 mg/L	
	1	0.456	47.5	90.0	
	2	0.443	50.5	90.0	
	3	0.493	48.5	91.3	
	4	0.487	46.0	98.5	
	5	0.471	47.0	89.0	
	6	0.428	48.0	91.3	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.463	47.9	91.7	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.03	1.5	3.5	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.5	3.2	3.8	

表 5-35 精密度测试数据（石英滤膜 W 品牌）

平行号		试样			备注
减空白后 测定结果 (mg/L)		浓度 1 0.50 mg/L	浓度 2 50 mg/L	浓度 3 90 mg/L	
	1	0.505	49.0	89.2	
	2	0.520	49.5	87.9	
	3	0.480	47.8	86.9	
	4	0.550	50.0	87.4	
	5	0.495	49.0	91.5	
	6	0.485	47.5	93.3	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.506	48.8	89.4	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.03	0.98	2.5	
相对标准偏差 RSD_i (%)		5.1	2.0	2.8	

2、实际样品的测定

(1) 根据企业实际排放硫酸雾的浓度选择 2 家企业，进行实际样品采集，推荐硫酸生产工艺企业和硫酸使用企业各 1 家进行采样。

(2) 同一企业分别对有组织废气和无组织废气进行样品采集测定。每类采样 6 组，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

表 5-36 实际样品精密度测试数据（石英滤筒 W 品牌）

		企业 4（吉林）	企业 3（新疆）	企业 1（云南）
硫酸雾	1	3.16	0.241	9.47

		企业 4 (吉林)	企业 3 (新疆)	企业 1 (云南)
测定结果 (mg/m ³)	2	4.04	0.233	5.23
	3	4.77	0.317	9.38
	4	5.33	0.190	8.17
	5	4.56	0.263	6.75
	6	4.6	0.251	6.57
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		4.41	0.249	7.60
标准偏差 S _i (mg/m ³)		0.7	0.03	1.7
相对标准偏差 RSD _i (%)		17	17	22

表 5-37 实际样品精密度测试数据 (石英滤膜 M 品牌)

		实验室无组织 1	实验室无组织 2	无组织 (吉林)	无组织 (新疆)
硫酸雾浓度 (mg/m ³)	1	0.008	0.577	0.0096	0.0062
	2	0.011	0.671	0.0095	0.0081
	3	0.007	0.594	0.0096	0.0086
	4	0.010	0.655	0.0091	0.011
	5	0.011	0.468	0.0057	0.012
	6	0.009	0.528	0.0060	0.010
平均值		0.01	0.6	0.0083	0.010
标准偏差 S _i (mg/L)		0.00	0.1	0.0018	0.002
相对标准偏差 RSD _i (%)		16	13	23	23

5.9.3 方法正确度

1、有证标准物质的测定

采取空白加标的方式进行验证, 每个浓度制成加标样品 6 个, 按全程序每个样品至少平行测定 6 次, 分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。三个浓度选取依据为: 高浓度选取校准曲线线性范围 90% 的浓度值, 即浓度为 90 mg/L、中浓度选取校准曲线线性范围 50% 的浓度值, 即中间点浓度为 50 mg/L、低浓度选取校准曲线测定下限附近, 浓度为 0.50 mg/L。

表 5-38 有证标准物质正确度测定加标参数

序号	浓度	标样浓度 mg/L	加标体积 ml	定容体积 ml
1	标曲低浓度 0.50 mg/L	500	0.05	50.0
2	标曲中浓度 50.0 mg/L	5000	0.50	50.0
3	标曲高浓度 90.0 mg/L	5000	0.90	50.0

表 5-39 正确度测试数据（石英滤筒 Z 品牌）

平行号		试样			备注
减空白后 测定结果 (mg/L)		浓度 1 0.50 mg/L	浓度 2 50 mg/L	浓度 3 90 mg/L	
	1	0.456	47.5	90.0	
	2	0.443	50.5	90.0	
	3	0.493	48.5	91.3	
	4	0.487	46.0	98.5	
	5	0.471	47.0	89.0	
	6	0.428	48.0	91.3	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.463	47.9	91.7	
标准溶液浓度 (mg/L)		0.5	50	90	
相对误差 RE _i (%)		7.4	4.2	1.9	

表 5-40 正确度测试数据（石英滤膜 W 品牌）

平行号		试样			备注
减空白后 测定结果 (mg/L)		浓度 1 0.50 mg/L	浓度 2 50 mg/L	浓度 3 90 mg/L	
	1	0.505	49.0	89.2	
	2	0.520	49.5	87.9	
	3	0.480	47.8	86.9	
	4	0.550	50.0	87.4	
	5	0.495	49.0	91.5	
	6	0.485	47.5	93.3	
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.506	48.8	89.4	
标准溶液浓度 (mg/L)		0.5	50.0	90.0	
相对误差 RE _i (%)		1.2	2.4	0.7	

2、实际样品的测定

根据表 5-36 实际样品精密度测试数据发现，企业排放的废气相对标准偏差在 17%~23%，排放不稳定性，无法获得 6 个可比的底浓度，影响正确度测定结果。本次验证采用滤筒和滤膜加标并晾干后，在实验室内模拟现场采样方式，按照现场采样全过程进行样品采集在分析测定，分别计算加标回收率，以此作为实际样品的正确度验证结果。选取高中低三个浓度进行加标，三个浓度选取依据及加标量见下表。

表 5-41 正确度测定加标参数

	序号	浓度 mg/m ³	选取依据	50 ml 提取液浓度 mg/L	标物浓度 mg/L	加标体积 ml	加标后浓度 mg/L
滤筒	1	0.10	测定下限附近	0.8	500	0.08	0.8
	2	5.0	最严排放限值	40	5000	0.40	40
	3	10.0	一般排放限值	80	5000	0.80	80
	序号	浓度 mg/m ³	选取依据	50ml 提取液浓度 mg/L	标物浓度 mg/L	加标体积 mL	加标后浓度 mg/L
滤膜	4	0.02	测定下限附近	2.4	500	0.24	2.4
	5	0.30	最严排放限值	36	5000	0.36	36
	6	1.2	一般排放限值	144	5000	1.44	144

表 5-42 实际样品正确度测试数据（石英滤筒 M 品牌）

	序号	浓度 I (0.10) mg/m ³	回收率 %	浓度 II (5.00) mg/m ³	回收率 %	浓度 III (10.0) mg/m ³	回收率 %
有组织 排放硫 酸雾	1	0.10	100	4.91	98.2	9.74	97.4
	2	0.10	100	4.43	88.6	9.51	95.1
	3	0.10	100	4.77	95.4	9.11	91.1
	4	0.09	90	5.19	104	9.77	97.7
	5	0.09	90	4.69	93.8	9.19	91.9
	6	0.09	90	4.34	86.8	10.2	102
均值及回收率 范围%		0.10	90~100	4.72	86.8~98.2	9.59	91.1~ 102

表 5-43 实际样品正确度测试数据（石英滤膜 M 品牌）

		浓度 I (0.02) mg/m ³	回收率 %	浓度 II (0.30) mg/m ³	回收率 %	浓度 III (1.2) mg/m ³	回收率 %
无组 织排 放硫 酸雾	1	0.017	85	0.280	93.3	1.21	101
	2	0.018	90	0.299	99.7	1.19	99.2
	3	0.022	110	0.282	94.0	1.16	96.7
	4	0.016	80	0.303	101	1.23	103
	5	0.019	95	0.293	97.7	1.18	98.3
	6	0.018	90	0.311	104	1.25	104
均值及回收率 范围%		0.018	80~110	0.295	93.3~104	1.20	96.7~ 104

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 修订标准与原标准进行比对

根据 HJ 168-2020 要求，修订方法需要与原标准方法进行比对，同时 HJ 168-2020 要求，应对适用的每类环境介质至少采集两种不同污染源的 actual 样品开展方法比对。本标准选取硫酸生产企业、金属冶炼企业（使用硫酸）两种不同污染源企业进行实地采样，每种污染企业同点位、同时段进行两种方法的同时采样，比对采样 7 次。采样后样品采取避光冷藏保温的方式当日发出，邮寄至北京市生态环境监测中心，由监测中心进行样品前处理及分析测定。比对方案如下。

表 6-1 方法比对方案

比对标准	污染源种类	采样频次
1、HJ 544-2016	1、硫酸生产企业	每类污染源两种比对方法同点位同时段采样 7 次。
2、HJ 544-2016 修订	2、金属冶炼企业（使用硫酸）	

6.1.2 修订标准与其他标准方法进行比对

根据 HJ 168-2020 要求，修订方法需要与现行标准进行比对。如具有多个现行标准的，综合考虑，选择 1 个标准作为比对方法标准。经综合考虑，《硫酸工业尾气硫酸雾的测定方法》（GB/T 38685-2020）颁布较新，测定范围适合现有企业排放浓度，标准方法基本符合筛选条件，因此选择《硫酸工业尾气硫酸雾的测定方法》进行比对测试。同时，根据 HJ 168-2020 要求，应对适用的每类环境介质至少采集两种不同污染源的 actual 样品开展方法比对。本标准选取硫酸生产企业、石油化工企业两类不同污染源企业进行实地验证，每种污染企业同点位、同时段进行两种方法的同时采样，比对采样 7 次。样品采取避光冷藏保温的方式当日发出，邮寄至北京市生态环境监测中心，由监测中心进行样品前处理及分析测定。比对方案如下。

表 6-2 方法比对方案

比对标准	污染源种类	采样频次
1、GB/T 38685-2020	1、硫酸生产企业	每类污染源两种比对方法同点位同时段采样 7 次。
2、HJ 544-2016 修订	2、石油化工企业	

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 修订标准与原标准比对过程及结论

两家企业比对分析结果见下表。

表 6-3 修订标准与原标准比对结果

污染源	样本数量	HJ544-2016 修订法	HJ544-2016	配对差值	配对差值平均值	S _d	t	相对偏差%	是否存在差异
		硫酸雾 (mg/m ³)	硫酸雾 (mg/m ³)						
硫酸生产企业 (吉林)	1	1.87	1.57	0.30	0.4	-0.4	-2.6	8.9%	有差异
	2	1.50	2.24	-0.73				-20%	
	3	1.25	2.06	-0.81				-24%	
	4	1.28	2.10	-0.83				-24%	
	5	1.46	1.79	-0.34				-10%	
	6	1.49	2.01	-0.52				-15%	
	7	1.88	1.90	-0.02				-0.6%	
金属冶炼企业 (新疆)	1	0.12	0.12	0.00	-0.01	0.04	-0.66	0.8%	无差异
	2	0.12	0.10	0.02				6.8%	
	3	0.11	0.10	0.01				6.0%	
	4	0.09	0.12	-0.03				-14%	
	5	0.07	0.15	-0.08				-36%	
	6	0.09	0.09	0.00				0.5%	
	7	0.09	0.07	0.02				11%	

选取硫酸生产企业、金属冶炼企业两种不同污染源企业进行实地采样，两家企业每种方法 7 次采样，数据平行性较好，说明企业工况稳定、采样仪器状态良好且污染物捕集效率较高。对于硫酸生产企业有组织排放废气，二氧化硫原标准与修订标准测定结果有差异，两种方法不可比。对于金属冶炼企业（使用硫酸），原标准方法与修订方法无明显差异，二者可比。

6.2.2 修订标准与其他标准比对过程及结论

两家企业分析结果见下表。

表 6-4 修订标准与 GB/T 38685—2020 比对结果

污染源	样本数量	HJ544-2016 修订法	GB/T 38685-2020	配对差值	配对差值平均值	S _d	t	相对偏差%	是否存在差异
		硫酸雾 (mg/m ³)	硫酸雾 (mg/m ³)						
硫酸生产企业	1	6.38	7.72	-1.34	0.25	1.90	0.35	-9.5	无差异
	2	7.02	8.12	-1.10				-7.3	
	3	6.35	4.06	2.29				22	
	4	9.92	9.90	0.02				0.083	
	5	9.32	12.2	-2.88				-10	
	6	10.5	7.07	3.43				14	

污染源	样本数量	HJ544-2016 修订法	GB/T 38685-2020	配对 差值	配对差 值平均 值	S _d	t	相对偏 差 %	是否存 在差异
		硫酸雾 (mg/m ³)	硫酸雾 (mg/m ³)						
贵州	7	9.20	8.63	0.57				10	
石油 化 工 企 业 云 南	1	13.6	8.67	4.96	3.47	1.32	6.97	22	有差异
	2	11.6	8.34	3.28				16	
	3	11.4	8.36	3.05				15	
	4	10.0	5.44	4.56				30	
	5	9.34	5.05	4.29				30	
	6	8.02	4.93	3.09				24	
	7	9.63	8.60	1.03				5.7	

以上数据可发现：

(1) 两家企业利用不同的方法采集的样品，同种方法 7 次采样数据有些许波动，说明企业工况基本稳定。

(2) 对于硫酸生产企业 HJ544-2016 修订法与 GB/T 38685-2020 滴定方法测定的结果均未超出《硫酸工业污染物排放标准》限值 30 mg/m³，方法比对无明显差异。

(3) 对于石油化工企业，两种方法测定的硫酸雾排放量均未超出《石油炼制工业污染物排放标准》限值 30 mg/m³，但是存在修订法比 GB/T 38685-2020 滴定方法测定结果偏高的现象。两种方法存在差异。其原因可能是由于修订法将可溶性硫酸盐计入硫酸雾总量中。

修订标准与 GB/T 38685-2020 滴定方法比对结果表明，对于颗粒物含量高的废气，修订标准与 GB/T 38685-2020 不可比。对于颗粒物含量较低的废气，修订标准与 GB/T 38685-2020 无差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求，组织 7 家覆盖全国东南西北中不同地域不同类型且有丰富实践经验的单位进行验证工作。参与方法验证的实验室分别是新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站、江苏省南京环境监测中心、吉林省生态环境监测中心、贵阳市第五片区环境监测站、中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司、四川微谱检测技术有限公司和河北华测检测服务有限公司。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 7-1。

表 7-1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年长
新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站	刘燧	女	38	副高级工程师	自然地理学	13
	曾荣	女	52	副高级工程师	环境工程	31
	冷冰冰	女	35	副高级工程师	环境科学	8
	夏铭飞	男	38	副高级工程师	仪器	15
	张小华	男	48	工程师	通信工程	24
	杨蓬春	男	30	助理工程师	应用化学	5
江苏省南京环境监测中心	严瑾	女	38	高级工程师	化学	14
	王佳莲	女	36	高级工程师	土木	1
	叶兵	男	53	高级工程师	审计	26
吉林省生态环境监测中心	刘贺	女	39	工程师	分析化学	12
	宋金洪	男	40	工程师	环境工程	11
	丰叶	女	29	工程师	环境工程	7
	王鹤	男	40	高级工程师	环境工程	13
	温建军	男	36	技术工四级 (中级工)	环境工程	2
	齐月圆	女	33	工程师	林学	3
贵阳市第五片区环境监测站	欧腾	女	35	工程师	环境科学	8
	林玲	女	28	助理工程师	环境科学	5
	代方丽	女	27	助理工程师	生物科学	2
	李恩尧	男	38	工程师	环境科学	10
	季怀亮	男	29	助理工程师	环境工程	3
	蒋泽涛	男	31	助理工程师	采矿工程	4
中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司	李建苹	女	43	高级工程师	环境工程	17
	徐本景	女	23	助理工程师	环境监测与控制技术	2
	袁晨	女	24	助理工程师	环境生态工程	2
	桑海涛	男	36	工程师	环境工程	12
	吴婷婷	女	32	工程师	化学工程与工艺	8
四川微谱检测技术有限公司	李登飞	男	34	采样主管	应用化学	10
	李奇	男	30	检测工程师	环境工程	8
	刘明聪	男	26	采样工程师	高分子材料与工程	3
河北华测检测服务有限公司	马叶纯	女	33	工程师	环境科学	9
	皇改革	女	29	工程师	环境工程	8
	刘志英	女	40	工程师	化学工程与工艺	10
	李国旗	男	39	工程师	环境工程	13
	刘海龙	男	25	技术员	现代农业技术	3
	张博雅	男	32	技术员	电厂化学	8

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 7 家实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，完善方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括：

1、检出限

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，按照样品分析的全部步骤，重复 7 次空白试验，将各测定结果换算为样品中的浓度或含量，计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。本次验证要求如下：

（1）固定污染源有组织排放废气：各验证实验室按照样品分析的全部步骤进行 7 组空白试验，本标准采用在实验室内采样，每组为滤筒串联吸收瓶方式采样并测定结果，共得到 7 组结果，计算有组织方法检出限。

（2）无组织排放监控点空气：各验证实验室按照样品分析的全部步骤进行 7 组空白试验，本标准采用在实验室内以 100L/min 流量采样并测定滤膜结果，计算无组织方法检出限。

2、精密度

（1）有证标准物质

固定污染源有组织排放废气及无组织排放监控点空气均采用空白加标的方式进行验证，每个浓度制成加标样品 6 个，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。三个浓度分别为：高浓度选取校准曲线线性范围 90% 的浓度值，即浓度为 90 mg/L；中浓度选取校准曲线线性范围 50% 的浓度值，即中间点浓度为 50 mg/L；低浓度选取校准曲线测定下限附近，浓度为 0.50 mg/L。

（2）实际样品

HJ168-2020 要求“各验证实验室应对适用范围内每个样品类型的 1~3 个浓度的样品，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各类型样品中各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。”本次验证采用滤筒和滤膜加标并晾干后，在实验室内模拟现场采样方式，按照现场采样全过程进行样品采集再分析测定，加标浓度选取排放限值范围内低中高三个浓度，每个浓度制备 6 组样品，分别计算平均值、标准偏差、相对标准偏差。

3、正确度

（1）有证标准物质

固定污染源有组织排放废气及无组织排放监控点空气均采用空白加标的方式进行验证，每个浓度制成加标样品 6 个，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。三个浓度分别为：高浓度选取校准曲线线性范围 90% 的浓度值，即浓度为 90.0 mg/L；中浓度选取校准曲线线性范围 50% 的浓度值，即中间点浓度为 50.0 mg/L；低浓度选取校准曲线测定下限附近，浓度为 0.50 mg/L。

（2）实际样品

本次验证采用滤筒和滤膜加标并晾干后，在实验室内模拟现场采样方式，按照现场采样全过程进行样品采集再分析测定，分别计算加标回收率，以此作为实际样品的正确度验证结果。

选取高中低三个浓度进行加标，三个浓度选取依据及加标量见下表。

表 7-2 正确度测定加标参数

样品分类	采样器具	序号	浓度 mg/m ³	选取依据	50 ml 提取液浓度 mg/L
有组织排放废气	滤筒	1	0.10	测定下限附近	0.80
		2	5.00	最严排放限值	40.0
		3	10.0	一般排放限值	80.0
无组织排放监控点空气	滤膜	4	0.02	测定下限附近	2.40
		5	0.30	最严排放限值	36.0
		6	1.20	一般排放限值	144

7.2 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、标准溶液、滤筒/滤膜、部分实验用具和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容，在方法验证前，专门建立微信工作群召开验证全体人员会议，将方法原理、操作步骤、流程及注意事项进行了详细讲解，以方便参加验证实验的操作人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合相关要求。

7.3 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将 7 家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- (3) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7.4 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

7.4.1 检出限及测定下限的验证

对于固定污染源有组织排放废气，通过 7 家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总，当采样体积为 0.4 m³ 时（标准状态下的干排气），将滤筒制备成 50 ml 试样，串联吸收瓶制成 50 ml 吸收液试样，计算出检出限为 0.06 mg/m³，测定下限为 0.24 mg/m³，方法检出限满足《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996 和《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 中对于固定污染源废气中硫酸雾的限值规定。

对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 6 m³ 时（标准状态下的干排气），将滤膜制备成 50 ml 试样，计算出检出限为 0.004 mg/m³，测定下限为 0.016 mg/m³。方法检出限满足《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996 和《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 对于

无组织排放废气中硫酸雾的限值规定。

7.4.2 精密度的验证

(1) 有证标准物质的精密度

固定污染源有组织排放废气：7家实验室分别对空白加标量为 0.50 mg/L、50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 的滤筒样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.4%~13%，0.21%~3.1%，0.49%~5.7%；

实验室间相对标准偏差分别为：15%，6.8%，11%；

重复性限分别为：0.09 mg/L，2 mg/L，6 mg/L；

再现性限分别为：0.2 mg/L，9 mg/L，26 mg/L。

无组织排放监控点空气：7家实验室分别对空白加标量为 0.50 mg/L、50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 的滤膜样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~5.5%，0.11%~2.5%，0.16%~2.8%；

实验室间相对标准偏差分别为：12%，5.6%，2.3%；

重复性限分别为：0.04 mg/L，2 mg/L，4 mg/L；

再现性限分别为：0.2 mg/L，8 mg/L，7 mg/L。

(2) 实际样品的精密度

固定污染源有组织排放废气：7家实验室分别进行有组织排放废气加标模拟采样，按全程序每个样品至少平行测定 6 次，硫酸雾的加标浓度约为 0.10 mg/m³、5.0 mg/m³ 和 10.0 mg/m³。

实验室内相对标准偏差分别为：0.0%~13%，0.65%~15%，0.51%~10%；

实验室间相对标准偏差分别为：22%，22%，24%；

重复性限分别为：0.02 mg/m³，0.8 mg/m³，1 mg/m³；

再现性限分别为：0.06 mg/m³，3 mg/m³，6 mg/m³。

无组织排放监控点空气：7家实验室分别进行无组织排放监控点空气加标模拟采样，按全程序每个样品至少平行测定 6 次：硫酸雾的加标浓度约为 0.02 mg/m³、0.30 mg/m³ 和 1.2 mg/m³。

实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~9.6%，0.72%~5.5%，1.1%~12%；

实验室间相对标准偏差分别为：22%，21%，20%；

重复性限分别为：0.003 mg/m³，0.03 mg/m³，0.2 mg/m³；

再现性限分别为：0.01 mg/m³，0.2 mg/m³，0.6 mg/m³。

方法具有良好的精密度。

7.4.3 正确度的验证：

(1) 有证标准物质的正确度

固定污染源有组织排放废气：7家实验室分别对空白加标量为 0.50 mg/L、50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 的滤筒样品进行了 6 次重复测定：

实验室内相对误差分别为：-26%~16%、-19%~-0.50%和-26%~2.4%；

实验室间相对误差均值分别为：-3.6%、-7.4%和-4.2%；

实验室间相对误差标准偏差分别为：15%、6.3%和 10%。

无组织排放监控点空气：7家实验室分别对空白加标量为0.50 mg/L、50.0 mg/L和90.0 mg/L的滤膜样品进行了6次重复测定：

实验室内相对误差分别为：-24%~7.8%、-13%~1.2%和-4.3%~3.1%；

实验室间相对误差均值分别为：-7.1%、-4.9%和-0.23%；

实验室间相对误差标准偏差分别为：10.9%、5.3%和2.3%。

(2) 实际样品的正确度

固定污染源有组织排放废气：7家实验室分别进行有组织排放废气加标模拟采样，按全程序每个样品至少平行测定6次，硫酸雾的加标浓度约为0.10 mg/m³、5.0 mg/m³和10.0 mg/m³。

加标样品回收率分别为：72.0%~112%，69.2%~110%，71.6%~101%；

加标回收率最终值分别为：93.5%±14.7%，94.9%±12.8%，94.5%±10.6%。

无组织排放监控点空气：7家实验室分别进行无组织排放监控点空气加标模拟采样，按全程序每个样品至少平行测定6次：硫酸雾的加标浓度约为0.02 mg/m³、0.30 mg/m³和1.2 mg/m³。

加标样品回收率分别为：78.3%~115%，90.9%~112%，89.6%~104%；

加标回收率最终值分别为：96.1%±14.2%，101%±8.29%，96.6%±4.98%。

方法具有良好的正确度。

方法各项特性指标达到预期要求，准确度良好，具体见附件《方法验证报告》。

8 标准的实施与建议

采样滤筒或滤膜应选用含硫酸根低且数值稳定的产品。每批次滤筒/滤膜应进行实验室空白检验，空白滤筒/滤膜的硫酸根含量应小于方法检出限。

9 参考文献

- [1] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 环境空气质量标准: GB 3095-2012[S]. 北京:中国环境科学出版社, 2012[2016-01-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqhjzlbz/201203/t20120302_224165.shtml.
- [2] 肖雨亭, 贾曼, 徐莉, 等. 烟气中三氧化硫及硫酸雾滴的分析方法[J]. 环境科技, 2012,25(05):43-48.
- [3] HARDMAN R, STACY R, DISMUKES E. Estimating sulfuric acid aerosol emission from coal-fired power plants[R]. Washington DC:US Department of Energy-FETC, 1998:1-11.
- [4] DENE C, HIMES R. Continuous measurement technologies for SO₃ and H₂SO₄ in coal-fired power plants[R]. California: EPRI, 2004:1-84.
- [5] 中华人民共和国卫生部. 工作场所有害因素职业接触限值: GBZ 2-2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [6] 国家环境保护局. 大气污染物综合排放标准: GB 16297-1996[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996[1997-01-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/199701/t19970101_67504.shtml.

- [7] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 轧钢工业大气污染物排放标准: GB 28665-2012 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012[2012-10-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201207/t20120731_234143.shtml.
- [8] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 铅、锌工业污染物排放标准: GB 25466-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010[2010-10-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201010/t20101009_195340.shtml.
- [9] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 铜、镍、钴工业污染物排放标准: GB 25467-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010[2010-10-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201010/t20101009_195341.shtml.
- [10] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 硫酸工业污染物排放标准: GB 26132-2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010[2011-03-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201103/t20110304_201457.shtml.
- [11] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 稀土工业污染物排放标准: GB 26451-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011[2011-10-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201102/t20110210_200521.shtml.
- [12] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 钒工业污染物排放标准: GB 26452-2011[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011[2011-10-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/shjbh/swrwpfbz/201104/t20110420_209476.shtml.
- [13] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 电池工业污染物排放标准: GB 30484-2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013[2014-03-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201312/t20131227_265768.shtml.
- [14] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 锡、锑、汞工业污染物排放标准: GB 30770-2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014[2014-07-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201405/t20140530_276308.shtml.
- [15] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 无机化学工业污染物排放标准: GB 31573-2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015[2015-07-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/t20150506_300910.shtml.
- [16] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准: GB 31574-2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015[2015-07-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/t20150505_300588.shtml.
- [17] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局. 石油炼制工业污染物排放标准: GB 31570-2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015[2015-07-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/dqhjbh/dqgdwrywrwpfbz/201505/t20150505_300609.shtml.
- [18] 环境保护部. HJ 544-2009 固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法(试行)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.

- [19] U.S. Environmental Protection Agency. EPA Method 8: Determination of Sulfuric Acid Mist and Sulfur Dioxide Emissions from Stationary Sources[S]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, (Year of Publication or Last Revision).
- [20] ASTM International. ANSI/ASTM D 4856-2001: Test Method for Determination of Sulfuric Acid Mist in the Workplace Atmosphere (Ion Chromatographic) [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2001.
- [21] Occupational Safety and Health Administration (OSHA). ID-165SG Acid Mist In Workplace Atmospheres [S]. Washington, D.C.: U.S. Department of Labor, (Year of Publication or Last Revision).
- [22] Occupational Safety and Health Administration (OSHA). ID-113 SULFURIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES [S]. Washington, D.C.: U.S. Department of Labor, (Year of Publication or Last Revision).
- [23] International Organization for Standardization. ISO 21438-1:2007 Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 1: Non-volatile acids (sulfuric acid and phosphoric acid) [S]. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization, 2007.
- [24] 马兰. 环境空气中的硫酸雾测定方法探讨[J]. 环境研究与监测, 2005,18(4):33-34.
- [25] 福州铁路卫生防疫站检验科. 滤纸采样用于空气中硫酸雾的测定[J]. 卫生研究, 1974(03):86-88.
- [26] 龙素群, 钟志京, 林涛, 等. 微波消解-离子色谱法测定气态污染物中硫酸雾[J]. 化学研究与应用, 2009,21(09):1304-1308.
- [27] 祁红娟. 离子色谱法测定环境空气中的硫酸雾[J]. 仪器仪表与分析监测, 2006(03):30+37.
- [28] 杨品, 韦桂欢, 龙庆云, 等. 碱性滤膜采样-离子色谱法测定密闭环境空气中氯化氢、硫酸雾[J]. 舰船科学技术, 2020,42(01):80-82.
- [29] 李剑, 栾玲玉, 赵艳荣, 等. 不同材质滤膜对硫酸雾测定的影响[J]. 现代农业科技, 2018(20):173-174.
- [30] 陈圆圆, 刘保献, 周健楠, 等. 二氧化硫对硫酸雾干扰及其消除研究[J]. 中国环境监测, 2021,37(05):103-107.
- [31] 刘志平. 硫酸雾监测过程中的影响分析及处理措施[J]. 铜业工程, 2021(02):67-69.
- [32] 邱爱玲, 邹惠玲, 范晓明, 等. 硫酸工业尾气硫酸雾的测定[J]. 硫酸工业, 2019(12):25-28+32.
- [33] 陈勇. 验收监测中硫酸雾监测方法探讨[J]. 科技创新导报, 2009(04):5+7.
- [34] 王莉, 王金英, 刘凤侠. 微波提取—离子色谱法测定气态污染物中的硫酸雾[J]. 城市环境与城市生态, 2004,17(3):10-11.
- [35] 刘洁, 张静, 高帅鹏. 降低硫酸雾玻璃纤维滤筒空白值的方法探究[J]. 河南化工, 2017,34(07):54-55.

- [36] 刘燕, 黄维民, 吴晴晴, 等. 离子色谱法测定废气中硫酸雾耗材选择及降低空白值方法[J]. 环境科技, 2017,30(04):62-64.
- [37] 卢金华, 伊根生, 郑丽宏. 硫酸生产尾气中硫酸雾含量测定方法改进[J]. 磷肥与复肥, 2021,36(04):36-38.
- [38] 麦爱华. 离子色谱法测定废气中的硫酸雾[J]. 化工之友, 2006(11):23.
- [39] 郭虹, 雷凯, 王凯, 等. 空气中硫酸雾的离子色谱测定法[J]. 环境与健康杂志, 2007(12):992-994.
- [40] 宋祖华. 固定污染源废气中三氧化硫测试方法初探[J]. 环境监控与预警, 2019,11(02):34-37.
- [41] 生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168-2020[S]. 北京: 中国环境出版社, 2020[2021-04-01]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/other/qt/202012/t20201230_815527.shtml.
- [42] 国家环境保护局《空气和废气监测分析方法》编写组. 空气和废气监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [43] 陈圆圆, 杨懂艳, 刘保献, 等. 滤筒材质对硫酸雾测定影响的研究[J]. 分析实验室, 2015,34(01):108-110.
- [44] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 硫酸工业尾气硫酸雾的测定方法: GB/T 38685-2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020[2021-02-01]. <https://std.samr.gov.cn/gb/search/gbDetailed?id=A24AF19F414E5C2EE05397BE0A0A5E0D>.

附件：

方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法

项目承担单位： 北京市生态环境监测中心

验证单位： 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站、江苏省南京环境监测中心、吉林省生态环境监测中心、贵阳市第五片区环境监测站、中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司、四川微谱检测技术有限公司和河北华测检测服务有限公司

项目负责人及职称： 陈圆圆（高级工程师）

通讯地址及电话： 北京海淀区车公庄西路 14 号 电话： 010-68717248

报告编写人及职称： 周健楠、陈圆圆（高级工程师）

报告日期： 2022 年 12 月 11 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 7 家有资质的实验室对《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》进行方法验证，其中实验室编号 1 为新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站、编号 2 为江苏省南京环境监测中心、编号 3 为吉林省生态环境监测中心、编号 4 为贵阳市第五片区环境监测站、编号 5 为中国国检测控股集团青岛京诚有限公司、编号 6 为四川微谱检测技术有限公司，编号 7 为河北华测检测服务有限公司。对本标准进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年长
新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站	刘焱	女	38	副高级工程师	自然地理学	13
	曾荣	女	52	副高级工程师	环境工程	31
	冷冰冰	女	35	副高级工程师	环境科学	8
	夏铭飞	男	38	副高级工程师	仪器	15
	张小华	男	48	工程师	通信工程	24
	杨蓬春	男	30	助理工程师	应用化学	5
江苏省南京环境监测中心	严瑾	女	38	高级工程师	化学	14
	王佳莲	女	36	高级工程师	土木	1
	叶兵	男	53	高级工程师	审计	26
吉林省生态环境监测中心	刘贺	女	39	工程师	分析化学	12
	宋金洪	男	40	工程师	环境工程	11
	丰叶	女	29	工程师	环境工程	7
	王鹤	男	40	高级工程师	环境工程	13
	温建军	男	36	技术工四级(中级工)	环境工程	2
	齐月圆	女	33	工程师	林学	3
贵阳市第五片区环境监测站	欧腾	女	35	工程师	环境科学	8
	林玲	女	28	助理工程师	环境科学	5
	代方丽	女	27	助理工程师	生物科学	2
	李恩尧	男	38	工程师	环境科学	10
	季怀亮	男	29	助理工程师	环境工程	3
	蒋泽涛	男	31	助理工程师	采矿工程	4
中国国检测控股集团青岛京诚有限公司	李建苹	女	43	高级工程师	环境工程	17
	徐本景	女	23	技术员	环境监测与控制技术	2
	袁晨	女	24	助理工程师	环境生态工程	2
	桑海涛	男	36	工程师	环境工程	12

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年长
	吴婷婷	女	32	工程师	化学工程与工艺	8
四川微谱检测技术有限公司	李登飞	男	34	采样主管	应用化学	10
	李奇	男	30	检测工程师	环境工程	8
	刘明聪	男	26	采样工程师	高分子材料与工程	3
河北华测检测服务有限公司	马叶纯	女	33	工程师	环境科学	9
	皇改革	女	29	工程师	环境工程	8
	刘志英	女	40	工程师	化学工程与工艺	10
	李国旗	男	39	工程师	环境工程	13
	刘海龙	男	25	技术员	现代农业技术	3
	张博雅	男	32	技术员	电厂化学	8

附表 1-1-2 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	Metrohm 883	1883000129144	校准通过, 在有效期内使用	新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站
超声波清洗器	AS20500A	AS00801	自检通过, 在有效期内使用	
空气/智能 TSP 综合采样器	崂应 2050	Q31083906	校准通过, 在有效期内使用	
便携式大流量低浓度烟尘自动测试仪	崂应 3012H-D	A09013531D	校准通过, 在有效期内使用	
废气多功能采样管	崂应 1089A	A08002800X	校准通过, 在有效期内使用	
离子色谱仪	930	1930200032128	校准通过, 在有效期内使用	江苏省南京环境监测中心
超声波清洗器	ELMA S300H	4020020900002 25	自检通过, 在有效期内使用	
自动烟尘(气)测试仪(新 08 代)	崂应 3012H 型	A08535983X	校准通过, 在有效期内使用	
空气/智能 TSP 综合采样器(02 代)	崂应 2050 型	Q31173138	校准通过, 在有效期内使用	
离子色谱仪	ICS-5000	15122606	校准通过, 在有效期内使用	吉林省生态环境监测中心
中流量颗粒物采样器	1108A-1	1108A-1ZT108 8053	校准通过, 在有效期内使用	
烟尘采样器	崂应 3012H	A08438924X	校准通过, 在有效期内使用	
超声波仪	KQ-250DB	仪 0954	自检通过, 在有效期内使用	
离子色谱仪	DIONEX AQUION	171222376	校准通过, 在有效期内使用	贵阳市第五片区环境监测站
大流量低浓度烟尘/气测试仪	崂应 3012H-D 型	1A13147409	校准通过, 在有效期内使用	

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
大流量低浓度烟尘/气测试仪	崂应 3012H-D 型	1A13143833	校准通过, 在有效期内使用	
多路恒温智能空气/TSP 采样仪	崂应 2071B 型	3L02005596	校准通过, 在有效期内使用	
超声波清洗机	YM-060S	86800711194	自检通过, 在有效期内使用	
盛瀚离子色谱仪	CIC-D120	D1217S127	校准通过, 在有效期内使用	中国国检测试控股集团青岛 京诚有限公司
自动烟尘烟气综合测试仪	ZR-3260 型	3260A2107714 3	校准通过, 在有效期内使用	
环境空气颗粒物综合采样器	ZR-3922 型	3922D2107233 9	校准通过, 在有效期内使用	
环境空气颗粒物综合采样器	ZR-3922 型	3922D2107210 1	校准通过, 在有效期内使用	
环境空气颗粒物综合采样器	ZR-3922 型	3922D2107209 6	校准通过, 在有效期内使用	
双频数控超声波清洗器	KQ-500VDB 型	/	自检通过, 在有效期内使用	
离子色谱仪	PIC-10A	190228	校准通过, 在有效期内使用	四川微谱检测技术有限公司
环境空气颗粒物综合采样器	ZR-3922	3922B2006621 2	校准通过, 在有效期内使用	
环境空气颗粒物综合采样器	ZR-3924	3924C5002613 7	校准通过, 在有效期内使用	
自动烟尘烟气综合测试仪	ZR-3260	3260A2007541 5、 3260A2204813 9	校准通过, 在有效期内使用	
超声波清洗仪	KQ5200DE	2019704293	自检通过, 在有效期内使用	
离子色谱仪	OIC-600	TTE20200095	校准通过, 在有效期内使用	
超声波清洗机	KQ-500B	2016110320	自检通过, 在有效期内使用	河北华测检测服务有限公司
环境空气颗粒物综合采样器	ZR-3924	3924A2212237 3	校准通过, 在有效期内使用	
环境空气颗粒物综合采样器	ZR-3924	3924A2212238 1	校准通过, 在有效期内使用	
环境空气颗粒物综合采样器	ZR-3924	3924A2208157 7	校准通过, 在有效期内使用	
大流量低浓度烟尘气测试仪	崂应 3012H-D 型 (21 款)	1A14033936	校准通过, 在有效期内使用	
自动烟尘(气)测试仪	崂应 3012H	A08789624X	校准通过, 在有效期内使用	

附表 1-1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
国家标准物质(NCRM)	中国计量科学研究院	无		新疆维吾尔自治区

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
GBW(E)080266 21051 水中硫酸根离子溶液标准物质	1000 ug/ mL 20mL			乌鲁木齐市生态环境 监测站
标准物质 (RM) BW20096-500-50 B22070197 水中硫酸根 标准物质 (RM) BW20096-5000-50 B22030343 水中硫酸根	坛墨质检-标准物质中心 500 mg/L 50 mL 坛墨质检-标准物质中心 5000mg/L 50 mL	无 无		
无水亚硫酸钠	天津市光复科技发展有限公 司 优级纯 500 g	无		
无水碳酸钠	天津市光复科技发展有限公 司 优级纯 500 g	无		
碳酸氢钠	天津市光复科技发展有限公 司 优级纯 500 g	无		
氢氧化钾	国药集团化学试剂有限公司 优级纯 500 g	无		
硫酸	成都市科隆化学品有限公司 优级纯 500 mL	无	含量: 95.0% -98.0%	
甲醛溶液	成都市科隆化学品有限公司 优级纯 500 mL	无	含量: 37.0% -40.0%	
硫酸盐溶液	生态环境部标准样品研究所 5000 mg/L	/		
碳酸钠	国药集团化学试剂有限 公司 分析纯 500 g	/		
碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司 分析纯 500 g	/		
硫酸	南京化学试剂股份有限公司 500mL	/		
亚硫酸盐溶液标准物质	北京北方伟业计量技术研 究院 1000 mg/L	/		
丙酮	国药集团化学试剂有限 公司 高效液相色谱淋洗液 4 L	/		
无水硫酸钠	天津市福晨化学试剂厂 500 g	优级纯		吉林省生态环境监 测中心
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司	分析纯		

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
	500 g			
甲醛溶液	天津市鑫铂特化工有限公司 500 ml	分析纯		
甲醛溶液	生产厂家：罗恩试剂，色谱级，批号：RH474663	无		贵阳市第五片区环境监测站
亚硫酸盐溶液标准物质	生产厂家：北京北方伟业计量技术研究院； BWB2112-2016；批次：20221222；标准值 1000 mg/L。	无		
水质 硫酸盐标准样品	生产厂家：坛墨质检科技股份有限公司；编号：BY400033；生产批号：B2204107；标准值：5.09 mg/L；扩展不确定度（k=2）：0.24 mg/L。	无		
硫酸根	生产厂家：国家有色金属及电子材料分析测试中心；编号：GSB 04-1773-2004（a）；唯一标识：223026-4；浓度：1000 μg/mL。	无		
硫酸盐溶液	生产厂家：生态环境部环境发展中心；编号：GSB 07-1268-2000；生产批号：101916；标准值：500 mg/L；扩展不确定度（k=2）：2%。	无		
水质 硫酸盐标准样品	生产厂家：坛墨质检科技股份有限公司；编号：BY400033；生产批号：B21080199；标准值：19.5 mg/L；扩展不确定度（k=2）：0.9 mg/L。	无		
超纯水	默克密理博制 UP 水	无		
碳酸钠	天津市光复科技发展有限公司	/		中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司
碳酸氢钠	麦克林	/		
硫酸盐标准溶液	生态环境部环境发展中心环境标准样品研究所	/		
亚硫酸盐标准溶液	微标标物	/		
亚硫酸根离子标准溶液	四川众创众睿质检技术有限公司/1000 mg/L	/		四川微谱检测技术有限公司

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	备注	验证单位
硫酸根离子标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心/1000 mg/L	/		
氢氧化钠	成都力信和化工有限责任公司/GR	/		
纯水	/	超纯水		
甲醛溶液	成都市科隆化学品有限公司/AR 500 mL	/		
标准物质 GSB04-1773-2004(a) 233024-4 水中硫酸根	国家有色金属 1000mg/L 50 ml	无	/	河北华测检测服务有限公司
标准物质 GNM-SSO4-001-2013 22D41049 水中硫酸根	国家有色金属 10.00 mg/mL 50 ml	无	/	
标准物质 (RM) BW20035-1000-W-20 B22110114 水中亚硫酸根	坛墨质检 1000 mg/L 20 mL	无	/	
碳酸钠	科密欧 PT 100 g	无	/	
碳酸氢钠	科密欧 PT 100 g	无	/	
氢氧化钠	浙江天诺化学有限公司优级纯 500 g	无	/	
硫酸	国药集团化学试剂有限公司优级纯 500 mL	无	95.0%-98.0%	
甲醛溶液	天津津料精细化工研究所分析纯 500 mL	无	37.0%-40.0%	

1.2 方法检出限、测定下限原始数据

对 7 家实验室测定《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》中目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总，见附表 1-2-1~附表 1-2-14。

附表 1-2-1 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市生态环境监测站

测试日期：2023. 6. 25-2023. 6. 26

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒	吸收液	硫酸雾浓度	
		硫酸根浓度 mg/L	硫酸根浓度 mg/L	mg/m ³	
测定结果	1	0.72	0.318	0.569	0.0632
	2	0.72	0.296	0.509	0.0573
	3	0.72	0.289	0.516	0.0574

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒	吸收液	硫酸雾浓度
		硫酸根浓度 mg/L	硫酸根浓度 mg/L	mg/m ³
4	0.72	0.257	0.521	0.0548
5	0.72	0.324	0.502	0.0584
6	0.72	0.258	0.543	0.0568
7	0.72	0.273	0.746	0.0725
平均值 \bar{x}_i	---	0.288	0.558	0.0600
标准偏差 Si	---			0.0061
t 值	---	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	---	0.02
方法检出限				0.019
测定下限	---	---	---	0.08

附表 1-2-2 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2023. 6. 25-2023. 6. 26

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜	硫酸雾浓度
		硫酸根浓度 mg/L	mg/m ³
1	4.87	0.601	0.0063
2	4.73	0.499	0.0054
3	4.80	0.489	0.0052
4	4.86	0.562	0.0059
5	4.82	0.568	0.0060
6	4.81	0.512	0.0054
7	4.81	0.583	0.0062
平均值 \bar{x}_i	---	0.545	0.0058

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
标准偏差 Si	---		0.0004
t 值	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	0.001
方法检出限			0.001
测定下限			0.004

附表 1-2-3 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 6. 20

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒 硫酸根浓度 mg/L	吸收液 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³	
测定 结果	1	0.7	0.027	0.111	0.0107
	2	0.5	0.012	0.026	0.0037
	3	0.5	0.016	0.015	0.0033
	4	0.5	0.012	0.005	0.0018
	5	0.5	0.010	0.055	0.0072
	6	0.5	0.013	0.017	0.0033
	7	0.4	0.017	0.053	0.0081
平均值 \bar{x}_i	---	0.015	0.0153	0.0054	
标准偏差 Si	---			0.003	
t 值	---	---	---	3.143	
计算的方法检出限	---	---	---	0.02	
方法检出限	---	---	---	0.010	
测定下限	---	---	---	0.08	

附表 1-2-4 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 6. 20

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
1	7.2	0.500	0.0036
2	7.2	0.524	0.0037
3	7.2	0.592	0.0042
4	6.4	0.630	0.0050
5	6.2	0.512	0.0042
6	6.2	0.518	0.0043
7	6.2	0.520	0.0043
平均值 \bar{x}_i	---	0.542	0.0042
标准偏差 Si	---		0.0005
t 值	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	0.002
方法检出限	---	---	0.002
测定下限	---	---	0.008

附表 1-2-5 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 5. 24

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒硫酸根浓度 mg/L	吸收液硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
1	0.4	0.150	0.0217	0.0219
2	0.4	0.157	0.0136	0.0217
3	0.4	0.145	0.0237	0.0215

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒硫酸根浓度 mg/L	吸收液硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
4	0.4	0.157	0.0171	0.0222
5	0.4	0.226	0.0303	0.0327
6	0.4	0.224	0.0159	0.0306
7	0.4	0.139	0.0147	0.0196
— 平均值 \bar{x}_i	---	0.171	0.0196	0.0243
标准偏差 S _i	---			0.0051
t 值	---	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	---	0.02
方法检出限	---	---	---	0.02
测定下限	---	---	---	0.08

附表 1-2-6 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 5. 24

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
1	6.0	0.3296	0.0023
2	6.0	0.2426	0.0016
3	6.0	0.1654	0.0009
4	6.0	0.1288	0.0006
5	6.0	0.0666	0.0001
6	6.0	0.0954	0.0003
7	6.0	0.3692	0.0027
— 平均值 \bar{x}_i	---	0.1736	0.0012
标准偏差 S _i	---		0.0010

t 值	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	0.004
方法检出限	---	---	0.004
测定下限	---	---	0.016

附表 1-2-7 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位: 贵阳市第五片区环境监测站

测试日期: 2023. 6. 5~2023. 6. 9

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒	吸收液	硫酸雾浓度	
		硫酸根浓度 mg/L	硫酸根浓度 mg/L	mg/m ³	
测 定 结 果	1	0.36	0.881	1.13	0.282
	2	0.36	0.861	0.978	0.258
	3	0.36	0.864	1.04	0.267
	4	0.36	0.863	1.01	0.263
	5	0.36	0.866	1.24	0.296
	6	0.36	0.862	0.992	0.260
	7	0.36	0.860	1.12	0.279
— 平均值 \bar{x}_i	---	0.865	1.07	0.272	
标准偏差 Si	---			0.0140	
t 值	---	---	---	3.143	
计算的方法检出 限	---	---	---	0.05	
方法检出限	---	---	---	0.044	
测定下限	---	---	---	0.20	

附表 1-2-8 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位: 贵阳市第五片区环境监测站

测试日期: 2023. 6. 5~2023. 6. 9

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
1	4.88	2.40	0.0251
2	4.84	2.44	0.0257
3	4.84	2.40	0.0253
4	4.84	2.46	0.0259
5	4.84	2.40	0.0253
6	4.82	2.36	0.0249
7	4.84	2.38	0.0250
平均值 \bar{x}_i	#VALUE!	2.40	0.0253
标准偏差 Si	---		0.0004
t 值	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	0.002
方法检出限	---	---	0.002
测定下限	---	---	0.008

附表 1-2-9 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2023.05.26

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒 硫酸根浓度 mg/L	吸收液 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³	
测定 结果	1	0.37	1.15	1.30	0.337
	2	0.37	1.19	1.28	0.337
	3	0.42	1.51	1.19	0.330
	4	0.42	1.55	1.23	0.337
	5	0.37	1.13	1.31	0.333
	6	0.37	1.13	1.38	0.346

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒 硫酸根浓度 mg/L	吸收液 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
7	0.40	1.46	1.26	0.347
平均值 \bar{x}_i	---	1.31	1.28	0.338
标准偏差 Si	---			0.0062
t 值	---	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	---	0.02
方法检出限	---	---	---	0.02
测定下限	---	---	---	0.08

附表 1-2-10 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2023.05.26

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
1	6.4	2.74	0.022
2	6.4	2.82	0.023
3	6.4	2.82	0.023
4	6.4	3.04	0.024
5	6.4	2.84	0.023
6	6.4	2.64	0.021
7	6.4	2.98	0.024
平均值 \bar{x}_i	---	2.84	0.023
标准偏差 Si	---		0.001
t 值	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	0.004
方法检出限	---	---	0.004

测定下限	---	---	0.016
------	-----	-----	-------

附表 1-2-11 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：四川微谱检测技术有限公司

测试日期：2023. 6. 13~6. 18

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒	吸收液	硫酸雾浓度	
		硫酸根浓度 mg/L	硫酸根浓度 mg/L	mg/m ³	
测定 结果	1	0.4	1.73	1.02	0.351
	2	0.4	1.66	0.932	0.330
	3	0.4	1.90	0.993	0.369
	4	0.4	1.95	0.953	0.370
	5	0.4	1.96	0.999	0.377
	6	0.4	2.00	0.964	0.378
	7	0.4	2.02	0.840	0.364
平均值 \bar{x}_i	---	1.89	0.957	0.363	
标准偏差 Si	---			0.016	
t 值	---	---	---	3.143	
计算的方法检出限	---	---	---	0.050	
方法检出限	---	---	---	0.050	
测定下限	---	---	---	0.20	

附表 1-2-12 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：四川微谱检测技术有限公司

测试日期：2023. 6. 13~6. 18

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜	硫酸雾浓度
		硫酸根浓度 mg/L	mg/m ³
1	6.0	1.65	0.014

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
2	6.0	1.65	0.014
3	6.0	1.67	0.014
4	6.0	1.68	0.014
5	6.0	1.68	0.014
6	6.0	1.72	0.015
7	6.0	1.89	0.016
平均值 \bar{x}_i	---	1.71	0.014
标准偏差 Si	---		0.0008
t 值	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	0.002
方法检出限	---	---	0.002
测定下限	---	---	0.008

附表 1-2-13 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：河北华测检测服务有限公司

测试日期：2023.10.13

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒 硫酸根浓度 mg/L	吸收液 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³	
测定 结果	1	0.40	0.823	0.000	0.103
	2	0.41	0.818	0.000	0.103
	3	0.41	0.898	0.000	0.113
	4	0.41	0.889	0.000	0.112
	5	0.40	0.897	0.000	0.113
	6	0.40	0.886	0.000	0.112
	7	0.41	0.882	0.000	0.111

平行样品编号	标况体积 m ³	滤筒 硫酸根浓度 mg/L	吸收液 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
平均值 \bar{x}_i	---	0.870	0.000	0.110
标准偏差 Si	---			0.005
t 值	---	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	---	0.02
方法检出限	---	---	---	0.014
测定下限	---	---	---	0.08

附表 1-2-14 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：河北华测检测服务有限公司

测试日期：2023.10.13

平行样品编号	标况体积 m ³	滤膜 硫酸根浓度 mg/L	硫酸雾浓度 mg/m ³
1	6.0	1.03	0.0087
2	6.0	0.958	0.0082
3	6.0	1.00	0.0085
4	6.0	0.842	0.0072
5	6.0	0.912	0.0078
6	6.0	1.00	0.0085
7	6.0	1.08	0.0092
平均值 \bar{x}_i	---	0.976	0.0083
标准偏差 Si	---		0.0007
t 值	---	---	3.143
计算的方法检出限	---	---	0.002
方法检出限	---	---	0.002
测定下限	---	---	0.008

1.3 精密度原始数据

7家验证实验室固定污染源废气和无组织排放监控点空气精密度测试原始数据见附表1-3-1至附表1-3-28。

附表 1-3-1 固定污染源废气空白加标精密度测试数据

验证单位: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期: 2023.6.28

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.454	50.0	0.476	0.015	3.1
	2	0.490				
	3	0.488				
	4	0.486				
	5	0.464				
	6	0.476				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	49.3	50.0	48.6	0.41	0.84
	2	48.4				
	3	48.6				
	4	48.3				
	5	48.0				
	6	49.2				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	87.7	50.0	86.9	1.7	2.0
	2	87.8				
	3	87.0				
	4	87.8				
	5	83.4				
	6	87.5				

附表 1-3-2 无组织排放监控点空气空白加标精密度测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测
站

测试日期：2023. 6. 29

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.460	50.0	0.457	0.0096	2.1
	2	0.470				
	3	0.462				
	4	0.444				
	5	0.458				
	6	0.448				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	50.1	50.0	50.4	0.50	1.0
	2	49.7				
	3	50.6				
	4	50.1				
	5	51.1				
	6	50.6				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	89.5	50.0	89.8	1.2	1.3
	2	90.1				
	3	87.8				
	4	89.9				
	5	91.4				
	6	90.3				

附表 1-3-3 固定污染源废气空白加标精密度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 6. 20

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.410	50.0	0.405	0.026	6.3
	2	0.379				
	3	0.452				
	4	0.388				
	5	0.403				
	6	0.397				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	44.6	50.0	43.6	1.3	3.1
	2	45.7				
	3	43.5				
	4	42.8				
	5	41.9				
	6	43.4				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	71.5	50.0	66.5	3.8	5.7
	2	70.3				
	3	66.8				
	4	63.5				
	5	64.7				
	6	62.1				

附表 1-3-4 无组织排放监控点空气空白加标精密度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 5. 23

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %	
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.422	50.0	0.414	0.01	2.4
	2	0.428				
	3	0.409				
	4	0.411				
	5	0.400				
	6	0.415				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	45.3	50.0	45.8	0.31	0.7
	2	45.9				
	3	45.7				
	4	46.0				
	5	45.8				
	6	46.2				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	84.8	50.0	86.1	1.2	1.3
	2	85.7				
	3	85.6				
	4	85.8				
	5	86.7				
	6	88.1				

附表 1-3-5 固定污染源废气空白加标精密度测试数据

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 5. 25

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
------	--------------	----------------	-------------	--------------	---------------------------------

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.566	50.0	0.578	0.014	2.4
	2	0.564				
	3	0.593				
	4	0.569				
	5	0.596				
	6	0.581				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	49.0	50.0	49.8	0.56	1.1
	2	49.1				
	3	50.2				
	4	50.3				
	5	49.9				
	6	50.0				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	87.1	50.0	87.3	0.42	0.5
	2	86.9				
	3	86.9				
	4	88.0				
	5	87.4				
	6	87.5				

附表 1-3-6 无组织排放监控点空气空白加标精密度测试数据

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 5. 25

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
------	--	--------------	----------------	-------------	--------------	---------------------------------

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %	
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.458	50.0	0.457	0.0067	1.5
	2	0.465				
	3	0.458				
	4	0.464				
	5	0.449				
	6	0.450				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	50.3	50.0	50.6	0.60	1.2
	2	50.3				
	3	50.4				
	4	50.5				
	5	50.2				
	6	51.8				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	88.0	50.0	88.8	0.57	0.6
	2	89.4				
	3	89.1				
	4	88.1				
	5	88.9				
	6	89.0				

附表 1-3-7 固定污染源废气空白加标精密度测试数据

验证单位：贵阳市第五片区环境监测站

测试日期：2023. 6. 5~2023. 7. 11

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
------	--------------	----------------	-------------	--------------	---------------------------------

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.629	50.0	0.513	0.064	13
	2	0.518				
	3	0.524				
	4	0.500				
	5	0.457				
	6	0.451				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	46.5	50.0	46.4	0.31	0.7
	2	46.6				
	3	46.5				
	4	46.1				
	5	46.9				
	6	46.1				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	87.6	50.0	87.0	0.59	0.67
	2	86.2				
	3	86.5				
	4	87.1				
	5	86.9				
	6	87.7				

附表 1-3-8 无组织排放监控点空气空白加标精密度测试数据

验证单位: 贵阳市第五片区环境监测站

测试日期: 2023. 6. 7

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
------	--------------	----------------	-------------	--------------	---------------------------------

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD; %	
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.390	50.0	0.382	0.015	3.7
	2	0.361				
	3	0.368				
	4	0.389				
	5	0.402				
	6	0.382				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	48.9	50.0	49	0.052	0.11
	2	49.0				
	3	49.0				
	4	48.9				
	5	49.0				
	6	49.0				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	89.7	50.0	89.6	0.15	0.17
	2	89.6				
	3	89.8				
	4	89.7				
	5	89.5				
	6	89.4				

附表 1-3-9 固定污染源废气空白加标精密度测试数据

验证单位: 中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期: 2023.06.12

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD; %
------	--------------	----------------	-------------	--------------	---------------------

低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.527	50.0	0.525	0.027	5.1
	2	0.477				
	3	0.542				
	4	0.515				
	5	0.541				
	6	0.549				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	46.1	50.0	47.7	0.84	1.8
	2	47.4				
	3	48.3				
	4	48.2				
	5	47.8				
	6	48.1				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	90.9	50.0	92.1	3.1	3.3
	2	89.5				
	3	94.1				
	4	92.1				
	5	88.8				
	6	97.1				

附表 1-3-10 无组织排放监控点空气空白加标精密度测试数据

验证单位：中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期：2023.06.12

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.542	50.0	0.539	0.009	1.6
	2	0.549				
	3	0.538				

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
	4	0.534				
	5	0.525				
	6	0.546				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	47.3	50.0	47.6	0.31	0.65
	2	47.4				
	3	47.8				
	4	48.1				
	5	47.4				
	6	47.8				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	93.9	50.0	91.2	2.5	2.8
	2	88.6				
	3	89.6				
	4	91.2				
	5	94.5				
	6	89.1				

附表 1-3-11 固定污染源废气空白加标精密度测试数据

验证单位: 四川微谱检测技术有限公司

测试日期: 2023. 6. 13~6. 18

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.523	50.0	0.508	0.030	5.9
	2	0.487				
	3	0.522				

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
	4	0.507				
	5	0.462				
	6	0.546				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	47.2	50.0	47.3	0.090	0.19
	2	47.2				
	3	47.3				
	4	47.4				
	5	47.4				
	6	47.4				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	88.3	50.0	91.8	2.0	2.2
	2	90.8				
	3	92.6				
	4	92.6				
	5	92.8				
	6	93.8				

表 1-3-12 无组织排放监控点空气空白加标精密度测试数据

验证单位: 四川微谱检测技术有限公司

测试日期: 2023. 6. 13~6. 18

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.503	50.0	0.493	0.027	5.5
	2	0.489				
	3	0.458				

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
	4	0.475				
	5	0.492				
	6	0.538				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	44.6	50.0	46.4	1.2	2.5
	2	45.8				
	3	46.1				
	4	46.6				
	5	47.4				
	6	47.8				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	86.5	50.0	90.3	2.0	2.2
	2	91.0				
	3	91.8				
	4	91.3				
	5	89.7				
	6	91.5				

附表 1-3-13 固定污染源废气空白加标精密度测试数据

验证单位: 河北华测检测服务有限公司

测试日期: 2023. 6. 11~2023. 6. 13

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.364	50.0	0.369	0.015	4.1
	2	0.364				
	3	0.352				

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
	4	0.393				
	5	0.362				
	6	0.381				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	41.1	50.0	40.7	0.28	0.69
	2	40.4				
	3	40.7				
	4	40.4				
	5	40.9				
	6	40.7				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	91.2	50.0	92.2	1.8	1.9
	2	92.3				
	3	91.1				
	4	91.7				
	5	91.1				
	6	95.7				

附表 1-3-14 无组织排放监控点空气空白加标精密度测试数据

验证单位: 河北华测检测服务有限公司

测试日期: 2023. 6. 10

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.503	50.0	0.510	0.015	2.9
	2	0.501				
	3	0.494				

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	标准偏差 mg/L	相对标准偏差 RSD _i %
	4	0.533				
	5	0.505				
	6	0.522				
中浓度加标 50.0 mg/L	1	42.6	50.0	43.3	0.60	1.4
	2	43.6				
	3	42.8				
	4	43.8				
	5	42.8				
	6	44.0				
高浓度加标 90.0 mg/L	1	91.5	50.0	92.8	1.1	1.2
	2	93.2				
	3	92.1				
	4	94.1				
	5	91.7				
	6	93.9				

附表 1-3-15 固定污染源废气样品加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位:新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测
站

测试日期: 2023. 7. 4~2023. 7. 8

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.06 mg/m ³	1	50.0	0.7	0.052	0.059	0.008	13
	2		0.7	0.064			
	3		0.7	0.070			

	4		0.7	0.063			
	5		0.7	0.051			
	6		0.7	0.053			
中浓度加标 2.8 mg/m ³	1	50.0	0.7	2.97	2.8	0.22	8.0
	2		0.7	2.79			
	3		0.7	2.34			
	4		0.7	2.84			
	5		0.7	2.90			
	6		0.7	2.82			
高浓度加标 5.6 mg/m ³	1	50.0	0.7	4.66	5.1	0.25	4.8
	2		0.7	5.01			
	3		0.7	5.26			
	4		0.7	5.25			
	5		0.7	5.27			
	6		0.73	5.27			

附表 1-3-16 无组织排放监控点空气加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测
站

测试日期：2023.7.4~2023.7.8

测试结果	定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %	
低浓度加标 0.013 mg/m ³	1	50.0	4.9	0.011	0.011	0.0003	2.4
	2		4.8	0.011			
	3		4.8	0.011			
	4		4.8	0.011			
	5		4.8	0.011			
	6		4.7	0.011			
中浓度加标	1	50.0	4.8	0.196	0.194	0.0011	0.58

0.213 mg/m ³	2	50.0	4.8	0.193	0.698	0.040	5.7
	3		4.8	0.194			
	4		4.8	0.194			
	5		4.8	0.196			
	6		4.8	0.194			
高浓度加标 0.744 mg/m ³	1	50.0	4.9	0.657	0.698	0.040	5.7
	2		4.8	0.631			
	3		4.8	0.735			
	4		4.8	0.737			
	5		4.8	0.720			
	6		4.8	0.706			

附表 1-3-17 固定污染源废气样品加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 6. 28

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.064	0.072	0.009	12
	2		0.4	0.064			
	3		0.4	0.072			
	4		0.4	0.068			
	5		0.4	0.078			
	6		0.4	0.086			
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	3.12	3.5	0.52	15
	2		0.4	3.31			
	3		0.4	3.08			
	4		0.4	4.38			

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
	5		0.4	3.12			
	6		0.4	3.74			
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	7.38	6.3	1.0	16
	2		0.4	6.48			
	3		0.4	5.22			
	4		0.4	5.53			
	5		0.4	7.54			
	6		0.4	5.62			

附表 1-3-18 无组织排放监控点空气加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 6. 28

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.023	0.023	0.002	6.7
	2		6	0.022			
	3		6	0.021			
	4		6	0.023			
	5		6	0.024			
	6		6	0.025			
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.326	0.328	0.0025	0.78
	2		6	0.330			
	3		6	0.331			
	4		6	0.325			
	5		6	0.331			

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
	6		6	0.326			
高浓度加标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.05	1.08	0.025	2.3
	2		6	1.08			
	3		6	1.10			
	4		6	1.07			
	5		6	1.11			
	6		6	1.04			

附表 1-3-19 固定污染源废气样品加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 6. 27~2023. 6. 29

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.11	0.110	0.000	0.0
	2		0.4	0.11			
	3		0.4	0.11			
	4		0.4	0.11			
	5		0.4	0.11			
	6		0.4	0.11			
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	5.55	5.3	0.23	4.4
	2		0.4	5.55			
	3		0.4	5.32			
	4		0.4	5.11			
	5		0.4	5.11			
	6		0.4	5.03			

高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	10.1	10.1	0.05	0.50
	2		0.4	10.1			
	3		0.4	10.1			
	4		0.4	10.1			
	5		0.4	10.2			
	6		0.4	10.2			

表 1-3-20 无组织排放监控点空气加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 6. 27~2023. 6. 29

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.022	0.023	0.00076	3.4
	2		6	0.022			
	3		6	0.022			
	4		6	0.024			
	5		6	0.023			
	6		6	0.022			
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.349	0.350	0.0038	1.4
	2		6	0.351			
	3		6	0.345			
	4		6	0.344			
	5		6	0.359			
	6		6	0.351			
高浓度加标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.23	1.24	0.010	0.81
	2		6	1.27			
	3		6	1.24			

	4		6	1.24			
	5		6	1.24			
	6		6	1.22			

附表 1-3-21 固定污染源废气样品加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位: 贵阳市第五片区环境监测站

测试日期: 2023. 7. 9~2023. 9. 28

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.113	0.093	0.010	11
	2		0.4	0.090			
	3		0.4	0.089			
	4		0.4	0.094			
	5		0.4	0.086			
	6		0.4	0.085			
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	5.11	5.15	0.031	0.59
	2		0.4	5.16			
	3		0.4	5.20			
	4		0.4	5.14			
	5		0.4	5.12			
	6		0.4	5.17			
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	11.5	11.4	0.12	1.0
	2		0.4	11.2			
	3		0.4	11.4			
	4		0.4	11.5			
	5		0.4	11.3			
	6		0.4	11.4			

附表 1-3-22 无组织排放监控点空气加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位: 贵阳市第五片区环境监测站

测试日期: 2023. 7. 9~2023. 9. 28

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.020	0.019	0.0005	2.6
	2		6	0.020			
	3		6	0.019			
	4		6	0.019			
	5		6	0.019			
	6		6	0.020			
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.403	0.408	0.0056	1.4
	2		6	0.410			
	3		6	0.417			
	4		6	0.412			
	5		6	0.404			
	6		6	0.401			
高浓度加标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.43	1.43	0.014	0.96
	2		6	1.43			
	3		6	1.43			
	4		6	1.45			
	5		6	1.45			
	6		6	1.41			

附表 1-3-23 固定污染源废气样品加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位: 中国国检测试控股集团青岛京诚有限公

司

测试日期: 2023.06.25

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.103	0.112	0.007	6.3
	2		0.4	0.118			
	3		0.4	0.106			
	4		0.4	0.117			
	5		0.4	0.108			

	6		0.4	0.119			
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	5.10	5.5	0.28	5.1
	2		0.4	5.40			
	3		0.4	5.26			
	4		0.4	5.63			
	5		0.4	5.65			
	6		0.4	5.84			
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	9.72	9.9	0.17	1.7
	2		0.4	9.91			
	3		0.4	9.83			
	4		0.4	10.2			
	5		0.4	9.90			
	6		0.4	10.1			

附表 1-3-24 无组织排放监控点空气加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位: 中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期: 2023.06.25

测试结果	定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %	
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.018	0.017	0.000	2.0
	2		6	0.018			
	3		6	0.017			
	4		6	0.017			
	5		6	0.017			
	6		6	0.017			
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.319	0.306	0.015	5.0
	2		6	0.322			
	3		6	0.324			
	4		6	0.292			
	5		6	0.291			
	6		6	0.290			
高浓度加标 1.2	50.0	6	1.26	1.1	0.13	12	

mg/m ³	2		6	1.00			
	3		6	1.28			
	4		6	1.03			
	5		6	1.00			
	6		6	1.03			

附表 1-3-25 固定污染源废气样品加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位: 四川微谱检测技术有限公司

测试日期: 2023.8.31~2023.9.1

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.093	0.099	0.003	3.4
	2		0.4	0.099			
	3		0.4	0.098			
	4		0.4	0.101			
	5		0.4	0.099			
	6		0.4	0.103			
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	5.30	4.9	0.31	6.4
	2		0.4	5.24			
	3		0.4	4.63			
	4		0.4	4.64			
	5		0.4	4.71			
	6		0.4	4.71			
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	9.01	9.8	0.48	4.8
	2		0.4	9.53			
	3		0.4	9.98			
	4		0.4	10.1			
	5		0.4	10.2			
	6		0.4	10.2			

附表 1-3-26 无组织排放监控点空气加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位: 四川微谱检测技术有限公司

测试日期: 2023. 8. 31~2023. 9. 1

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.019	0.021	0.0011	5.3
	2		6	0.020			
	3		6	0.020			
	4		6	0.021			
	5		6	0.022			
	6		6	0.022			
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.325	0.336	0.014	4.3
	2		6	0.319			
	3		6	0.332			
	4		6	0.335			
	5		6	0.345			
	6		6	0.363			
高浓度加标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.14	1.18	0.029	2.5
	2		6	1.14			
	3		6	1.18			
	4		6	1.19			
	5		6	1.21			
	6		6	1.21			

附表 1-3-27 固定污染源废气样品加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位: 河北华测检测服务有限公司

测试日期: 2023. 10. 12~2023. 11. 21

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.084	0.079	0.0056	7.1
	2		0.4	0.076			
	3		0.4	0.088			
	4		0.4	0.080			

	5		0.4	0.074			
	6		0.4	0.072			
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	4.94	4.7	0.17	3.6
	2		0.4	4.81			
	3		0.4	4.71			
	4		0.4	4.76			
	5		0.4	4.46			
	6		0.4	4.62			
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	9.91	10.1	0.23	2.3
	2		0.4	9.88			
	3		0.4	10.4			
	4		0.4	10.2			
	5		0.4	9.87			
	6		0.4	10.3			

附表 1-3-28 无组织排放监控点空气加标后模拟采样精密度测试数据

验证单位：河北华测检测服务有限公司

测试日期：2023. 10. 12~2023. 11. 21

测试结果	定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %	
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.015	0.016	0.0014	8.8
	2		6	0.013			
	3		6	0.017			
	4		6	0.016			
	5		6	0.016			
	6		6	0.017			
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.265	0.272	0.0088	3.2
	2		6	0.257			
	3		6	0.280			
	4		6	0.278			
	5		6	0.275			
	6		6	0.281			

高浓度加标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.19	1.19	0.040	3.3
	2		6	1.16			
	3		6	1.24			
	4		6	1.24			
	5		6	1.13			
	6		6	1.19			

1.4 正确度原始数据

7家验证实验室对固定污染源废气和无组织排放监控点空气正确度测试原始数据见附表1-4-1至附表1-4-28。

附表 1-4-1 固定污染源废气空白加标正确度测试数据

验证单位：新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测站

测试日期：2023.6.28

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差%
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.454	50.0	0.476	-4.7
	2	0.490			
	3	0.488			
	4	0.486			
	5	0.464			
	6	0.476			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	49.3	50.0	48.6	-2.8
	2	48.4			
	3	48.6			
	4	48.3			
	5	48.0			
	6	49.2			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	87.7	50.0	86.9	-3.4

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差%
	2	87.8			
	3	87.0			
	4	87.8			
	5	83.4			
	6	87.5			

附表 1-4-2 无组织排放监控点空气空白加标正确度测试数据

验证单位:新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测
站

测试日期: 2023. 6. 29

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.460	50.0	0.457	-8.6
	2	0.470			
	3	0.462			
	4	0.444			
	5	0.458			
	6	0.448			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	50.1	50.0	50.4	0.80
	2	49.7			
	3	50.6			
	4	50.1			
	5	51.1			
	6	50.6			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
高浓度加标 90.0 mg/L	1	89.5	50.0	89.8	-0.20
	2	90.1			
	3	87.8			
	4	89.9			
	5	91.4			
	6	90.3			

附表 1-4-3 固定污染源废气空白加标正确度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 6. 20

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.410	50.0	0.405	-19
	2	0.379			
	3	0.452			
	4	0.388			
	5	0.403			
	6	0.397			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	44.6	50.0	43.6	-13
	2	45.7			
	3	43.5			
	4	42.8			
	5	41.9			
	6	43.4			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
高浓度加标 90.0 mg/L	1	71.5	50.0	66.5	-26
	2	70.3			
	3	66.8			
	4	63.5			
	5	64.7			
	6	62.1			

附表 1-4-4 无组织排放监控点空气空白加标正确度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 5. 23

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.422	50.0	0.414	-17
	2	0.428			
	3	0.409			
	4	0.411			
	5	0.400			
	6	0.415			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	45.3	50.0	45.8	-8.4
	2	45.9			
	3	45.7			
	4	46.0			
	5	45.8			
	6	46.2			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
高浓度加标 90.0 mg/L	1	84.8	50.0	86.1	-4.3
	2	85.7			
	3	85.6			
	4	85.8			
	5	86.7			
	6	88.1			

附表 1-4-5 固定污染源废气空白加标正确度测试数据

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 5. 25

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.566	50.0	0.578	16
	2	0.564			
	3	0.593			
	4	0.569			
	5	0.596			
	6	0.581			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	49.0	50.0	49.8	-0.40
	2	49.1			
	3	50.2			
	4	50.3			
	5	49.9			
	6	50.0			

高浓度加标 90.0 mg/L	1	87.1	50.0	87.3	-3.0
	2	86.9			
	3	86.9			
	4	88.0			
	5	87.4			
	6	87.5			

附表 1-4-6 无组织排放监控点空气空白加标正确度测试数据

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 5. 25

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.458	50.0	0.457	-8.6
	2	0.465			
	3	0.458			
	4	0.464			
	5	0.449			
	6	0.450			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	50.3	50.0	50.6	1.2
	2	50.3			
	3	50.4			
	4	50.5			
	5	50.2			
	6	51.8			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	88.0	50.0	88.8	-1.3
	2	89.4			
	3	89.1			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
	4	88.1			
	5	88.9			
	6	89.0			

附表 1-4-7 固定污染源废气空白加标正确度测试数据

验证单位：贵阳市第五片区环境监测站

测试日期：2023.6.5~2023.7.11

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.629	50.0	0.513	2.6
	2	0.518			
	3	0.524			
	4	0.500			
	5	0.457			
	6	0.451			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	46.5	50.0	46.4	-7.2
	2	46.6			
	3	46.5			
	4	46.1			
	5	46.9			
	6	46.1			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	87.6	50.0	87	-3.3
	2	86.2			
	3	86.5			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
	4	87.1			
	5	86.9			
	6	87.7			

附表 1-4-8 无组织排放监控点空气空白加标正确度测试数据

验证单位: 贵阳市第五片区环境监测站

测试日期: 2023. 6. 7

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.390	50.0	0.382	-24
	2	0.361			
	3	0.368			
	4	0.389			
	5	0.402			
	6	0.382			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	48.9	50.0	49.0	-2.0
	2	49.0			
	3	49.0			
	4	48.9			
	5	49.0			
	6	49.0			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	89.7	50.0	89.6	-0.40
	2	89.6			
	3	89.8			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
	4	89.7			
	5	89.5			
	6	89.4			

附表 1-4-9 固定污染源废气空白加标正确度测试数据

验证单位: 中国国检测试控股集团青岛京诚有限公
司

测试日期: 2023.06.12

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.542	50.0	0.539	5.0
	2	0.549			
	3	0.538			
	4	0.534			
	5	0.525			
	6	0.546			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	46.1	50.0	47.6	-4.7
	2	47.4			
	3	48.3			
	4	48.2			
	5	47.8			
	6	48.1			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	90.9	50.0	92.1	2.3
	2	89.5			

	3	94.1			
	4	92.1			
	5	88.8			
	6	97.1			

附表 1-4-10 无组织排放监控点空气空白加标正确度测试数据

验证单位: 中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期: 2023.06.12

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.527	50.0	0.525	5.0
	2	0.477			
	3	0.542			
	4	0.515			
	5	0.541			
	6	0.549			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	47.3	50.0	47.6	4.8
	2	47.4			
	3	47.8			
	4	48.1			
	5	47.4			
	6	47.8			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	93.9	50.0	91.2	1.3
	2	88.6			
	3	89.6			
	4	91.2			
	5	94.5			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
	6	89.1			

附表 1-4-11 固定污染源废气空白加标正确度测试数据

验证单位: 四川微谱检测技术有限公司

测试日期: 2023. 6. 13~6. 18

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.523	50.0	0.508	1.6
	2	0.487			
	3	0.522			
	4	0.507			
	5	0.462			
	6	0.546			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	47.2	50.0	47.3	5.4
	2	47.2			
	3	47.3			
	4	47.4			
	5	47.4			
	6	47.4			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	88.3	50.0	91.8	2.0
	2	90.8			
	3	92.6			
	4	92.6			
	5	92.8			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
	6	93.8			

附表 1-4-12 无组织排放监控点空气空白加标正确度测试数据

验证单位: 四川微谱检测技术有限公司

测试日期: 2023. 6. 13~6. 18

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.503	50.0	0.493	1.5
	2	0.489			
	3	0.458			
	4	0.475			
	5	0.492			
	6	0.538			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	44.6	50.0	46.4	7.2
	2	45.8			
	3	46.1			
	4	46.6			
	5	47.4			
	6	47.8			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	86.5	50.0	90.3	0.3
	2	91.0			
	3	91.8			
	4	91.3			
	5	89.7			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
	6	91.5			

附表 1-4-13 固定污染源废气空白加标正确度测试数据

验证单位: 河北华测检测服务有限公司

测试日期: 2023.6.11~2023.6.13

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.364	50.0	0.369	-26
	2	0.364			
	3	0.352			
	4	0.393			
	5	0.362			
	6	0.381			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	41.1	50.0	40.7	-19
	2	40.4			
	3	40.7			
	4	40.4			
	5	40.9			
	6	40.7			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	91.2	50.0	92.2	2.4
	2	92.3			
	3	91.1			
	4	91.7			
	5	91.1			

	6	95.7			
--	---	------	--	--	--

附表 1-4-14 无组织排放监控点空气空白加标正确度测试数据

验证单位: 河北华测检测服务有限公司

测试日期: 2023. 6. 10

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	平均值 mg/L	相对误差 %
低浓度加标 0.5 mg/L	1	0.503	50.0	0.51	2.0
	2	0.501			
	3	0.494			
	4	0.533			
	5	0.505			
	6	0.522			
中浓度加标 50.0 mg/L	1	42.6	50.0	43.3	-13
	2	43.6			
	3	42.8			
	4	43.8			
	5	42.8			
	6	44.0			
高浓度加标 90.0 mg/L	1	91.5	50.0	92.8	3.1
	2	93.2			
	3	92.1			
	4	94.1			
	5	91.7			
	6	93.9			

附表 1-4-15 固定污染源废气样品加标正确度测试数据

验证单位:新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测
站

测试日期: 2023. 7. 4~2023. 7. 8

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.06 mg/m ³	1	50.0	0.73	0.052	86.7
	2		0.73	0.064	107
	3		0.73	0.070	117
	4		0.72	0.063	105
	5		0.71	0.051	85.0
	6		0.72	0.053	88.3
中浓度加标 2.8 mg/m ³	1	50.0	0.73	2.97	106
	2		0.73	2.79	100
	3		0.73	2.34	83.6
	4		0.73	2.84	101
	5		0.73	2.90	104
	6		0.73	2.82	101
高浓度加标 5.6 mg/m ³	1	50.0	0.72	4.66	83.3
	2		0.73	5.01	89.4
	3		0.73	5.26	93.9
	4		0.73	5.25	93.8
	5		0.72	5.27	94.1
	6		0.73	5.27	94.0

附表 1-4-16 无组织排放监控点空气实际加标正确度测试数据

验证单位:新疆维吾尔自治区乌鲁木齐生态环境监测
站

测试日期：2023.7.4~2023.7.8

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.013 mg/m ³	1	50.0	4.89	0.012	88.5
	2		4.84	0.011	83.8
	3		4.83	0.011	84.6
	4		4.81	0.011	86.9
	5		4.79	0.011	84.6
	6		4.72	0.012	88.5
中浓度加标 0.213 mg/m ³	1	50.0	4.80	0.196	91.9
	2		4.80	0.193	90.5
	3		4.83	0.194	90.9
	4		4.84	0.194	90.9
	5		4.84	0.196	92.2
	6		4.84	0.194	91.3
高浓度加标 0.744 mg/m ³	1	50.0	4.88	0.657	88.3
	2		4.85	0.631	84.8
	3		4.84	0.735	98.8
	4		4.83	0.737	99.1
	5		4.82	0.720	96.8
	6		4.81	0.706	94.9

附表 1-4-17 固定污染源废气样品加标正确度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023.6.28

测试结果	定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
------	----------------	-------------------------------	--------------------------	----------

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.064	63.7
	2		0.4	0.065	64.6
	3		0.4	0.072	71.6
	4		0.4	0.068	68.2
	5		0.4	0.078	77.5
	6		0.4	0.086	86.1
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	3.12	62.3
	2		0.4	3.31	66.2
	3		0.4	3.08	61.6
	4		0.4	4.38	87.7
	5		0.4	3.12	62.5
	6		0.4	3.74	74.9
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	7.38	73.8
	2		0.4	6.48	64.8
	3		0.4	7.08	70.8
	4		0.4	6.29	62.9
	5		0.4	7.54	75.4
	6		0.4	8.19	81.9

附表 1-4-18 无组织排放监控点空气实际加标正确度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2023. 6. 28

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标	1	50.0	6	0.023	115

0.02 mg/m ³	2	50.0	6	0.022	108
	3		6	0.021	105
	4		6	0.023	117
	5		6	0.024	119
	6		6	0.025	126
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.326	109
	2		6	0.330	110
	3		6	0.331	110
	4		6	0.325	108
	5		6	0.331	110
	6		6	0.326	109
高浓度加标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.06	87.9
	2		6	1.08	90.2
	3		6	1.10	91.8
	4		6	1.07	89.5
	5		6	1.10	92.1
	6		6	1.03	86.2

附表 1-4-19 固定污染源废气样品加标正确度测试数据

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 6. 27~2023. 6. 29

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.11	108
	2		0.4	0.11	108
	3		0.4	0.11	108
	4		0.4	0.11	108

	5		0.4	0.11	108
	6		0.4	0.11	108
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	5.55	109
	2		0.4	5.55	109
	3		0.4	5.32	104
	4		0.4	5.11	100
	5		0.4	5.11	100
	6		0.4	5.03	98.4
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	10.1	99.0
	2		0.4	10.1	99.0
	3		0.4	10.1	99.0
	4		0.4	10.1	99.0
	5		0.4	10.2	100
	6		0.4	10.2	100

附表 1-4-20 无组织排放监控点空气实际加标正确度测试数据

验证单位：吉林省生态环境监测中心

测试日期：2023. 6. 27~2023. 6. 29

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.022	110
	2		6	0.022	110
	3		6	0.022	110
	4		6	0.024	120
	5		6	0.023	115
	6		6	0.022	110
中浓度加标	1	50.0	6	0.349	116

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
0.3 mg/m ³	2	50.0	6	0.351	117
	3		6	0.345	115
	4		6	0.344	115
	5		6	0.359	120
	6		6	0.351	117
高浓度加标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.23	103
	2		6	1.27	107
	3		6	1.24	104
	4		6	1.24	104
	5		6	1.24	104
	6		6	1.22	103

附表 1-4-21 固定污染源废气样品加标正确度测试数据

验证单位: 贵阳市第五片区环境监测站

测试日期: 2023. 7. 9~2023. 9. 28

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.113	113
	2		0.4	0.090	90.0
	3		0.4	0.089	89.0
	4		0.4	0.094	94.0
	5		0.4	0.086	86.0
	6		0.4	0.085	85.0
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	5.11	102
	2		0.4	5.16	103
	3		0.4	5.20	104

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
	4		0.4	5.14	103
	5		0.4	5.12	102
	6		0.4	5.17	103
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	11.5	115
	2		0.4	11.2	112
	3		0.4	11.4	114
	4		0.4	11.5	115
	5		0.4	11.3	113
	6		0.4	11.4	114

附表 1-4-22 无组织排放监控点空气实际加标正确度测试数据

验证单位: 贵阳市第五片区环境监测站

测试日期: 2023. 7. 9~2023. 9. 28

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.020	96.5
	2		6	0.020	85.8
	3		6	0.018	87.7
	4		6	0.019	90.5
	5		6	0.019	88.3
	6		6	0.020	92.0
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.290	96.5
	2		6	0.292	97.4
	3		6	0.297	99.0
	4		6	0.294	98.0
	5		6	0.288	96.0
	6		6	0.285	94.9
高浓度加标	1	50.0	6	1.17	97.5

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
1.2 mg/m ³	2		6	1.16	96.7
	3		6	1.15	96.2
	4		6	1.18	98.1
	5		6	1.17	97.4
	6		6	1.14	95.1

附表 1-4-23 固定污染源废气样品加标正确度测试数据

验证单位: 中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期: 2023.06.25

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体 积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.102	103
	2		0.4	0.118	118
	3		0.4	0.106	106
	4		0.4	0.117	117
	5		0.4	0.108	108
	6		0.4	0.119	119
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	5.10	102
	2		0.4	5.39	108
	3		0.4	5.26	105
	4		0.4	5.62	112
	5		0.4	5.65	113
	6		0.4	5.84	117
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	9.72	97.2
	2		0.4	9.91	99.1
	3		0.4	9.83	98.3
	4		0.4	10.2	102

	5		0.4	9.90	99.0
	6		0.4	10.1	101

附表 1-4-24 无组织排放监控点空气实际加标正确度测试数据

验证单位: 中国国检测试控股集团青岛京诚有限公司

测试日期: 2023.06.25

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体 积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加 标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.018	89.2
	2		6	0.018	89.6
	3		6	0.017	87.0
	4		6	0.017	86.5
	5		6	0.017	84.9
	6		6	0.017	86.5
中浓度加 标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.319	106
	2		6	0.322	107
	3		6	0.324	108
	4		6	0.292	97.3
	5		6	0.291	97.1
	6		6	0.290	96.6
高浓度加 标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.26	105
	2		6	1.00	83.5
	3		6	1.28	106
	4		6	1.03	85.5
	5		6	1.00	83.2
	6		6	1.03	85.5

附表 1-4-25 固定污染源废气样品加标正确度测试数据

验证单位: 四川微谱检测技术有限公司

测试日期：2023.8.31~2023.9.1

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.093	93.0
	2		0.4	0.099	99.0
	3		0.4	0.098	98.0
	4		0.4	0.101	101
	5		0.4	0.099	99.0
	6		0.4	0.103	103
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	5.30	106
	2		0.4	5.24	105
	3		0.4	4.63	92.6
	4		0.4	4.64	92.8
	5		0.4	4.71	94.2
	6		0.4	4.71	94.2
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	9.01	90.1
	2		0.4	9.53	95.3
	3		0.4	9.98	99.8
	4		0.4	10.1	101
	5		0.4	10.2	102
	6		0.4	10.2	102

附表 1-4-26 无组织排放监控点空气实际加标正确度测试数据

验证单位：四川微谱检测技术有限公司

测试日期：2023.8.31~2023.9.1

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.019	95.0
	2		6	0.020	100
	3		6	0.020	100

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
	4		6	0.021	105
	5		6	0.022	110
	6		6	0.022	110
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.325	108
	2		6	0.319	106
	3		6	0.332	111
	4		6	0.335	112
	5		6	0.345	115
	6		6	0.363	121
高浓度加标 1.2 mg/m ³	1	50.0	6	1.14	95.1
	2		6	1.14	95.1
	3		6	1.18	98.3
	4		6	1.19	99.2
	5		6	1.21	101
	6		6	1.21	101

附表 1-4-27 固定污染源废气样品加标正确度测试数据

验证单位: 河北华测检测服务有限公司

测试日期: 2023. 10. 12~2023. 10. 21

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.1 mg/m ³	1	50.0	0.4	0.084	84.5
	2		0.4	0.076	76.5
	3		0.4	0.088	88.5
	4		0.4	0.080	79.5
	5		0.4	0.074	74.5
	6		0.4	0.072	72.5
中浓度加标 5.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	4.94	98.9
	2		0.4	4.81	96.2
	3		0.4	4.71	94.2

测试结果		定容 体积 ml	标况下 采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
	4		0.4	4.76	95.1
	5		0.4	4.46	89.1
	6		0.4	4.62	92.3
高浓度加标 10.0 mg/m ³	1	50.0	0.4	9.91	99.1
	2		0.4	9.88	98.8
	3		0.4	10.4	104
	4		0.4	10.2	102
	5		0.4	9.87	98.7
	6		0.4	10.3	103

附表 1-4-28 无组织排放监控点空气实际加标正确度测试数据

验证单位: 河北华测检测服务有限公司

测试日期: 2023. 10. 12~2023. 10. 21

测试结果		定容 体积 ml	标况下采样体积 m ³	测定值 mg/m ³	回收率 %
低浓度加标 0.02 mg/m ³	1	50.0	6	0.015	75.0
	2		6	0.013	65.0
	3		6	0.017	85.0
	4		6	0.016	80.0
	5		6	0.016	80.0
	6		6	0.017	85.0
中浓度加标 0.3 mg/m ³	1	50.0	6	0.265	88.3
	2		6	0.257	85.7
	3		6	0.280	93.3
	4		6	0.278	92.7
	5		6	0.275	91.7
	6		6	0.281	93.7
高浓度加标	1	50.0	6	1.19	99.4

1.2 mg/m ³	2		6	1.16	96.3
	3		6	1.24	103
	4		6	1.24	104
	5		6	1.13	94.3
	6		6	1.19	98.9

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

下表为7家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总,其结果见附表2-1-1和附表2-1-2。

附表 2-1-1 固定污染源废气方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号		1 新疆	2 南京	3 吉林	4 贵阳	5 京诚	6 四川	7 华测
测定值 (mg/m ³)	第一次	0.063	0.011	0.022	0.282	0.338	0.351	0.103
	第二次	0.057	0.004	0.022	0.258	0.338	0.330	0.103
	第三次	0.057	0.003	0.022	0.267	0.331	0.369	0.113
	第四次	0.055	0.002	0.022	0.263	0.338	0.370	0.112
	第五次	0.058	0.007	0.033	0.296	0.333	0.377	0.113
	第六次	0.057	0.003	0.031	0.260	0.346	0.378	0.112
	第七次	0.073	0.008	0.020	0.279	0.348	0.364	0.111
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.060	0.005	0.024	0.272	0.339	0.363	0.110
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.0061	0.0033	0.0051	0.0140	0.0062	0.0170	0.0045
t 值		3.142	3.142	3.142	3.142	3.142	3.142	3.142
采样体积 (L)		719	514	400	363	390	400	405
方法检出限 (mg/m ³)		0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.06	0.02
测定下限 (mg/m ³)		0.08	0.08	0.08	0.20	0.08	0.24	0.08

附表 2-1-2 无组织排放监控点空气检出限、测定下限汇总表

实验室编号	1 新疆	2 南京	3 吉林	4 贵阳	5 京诚	6 四川	7 华测
-------	------	------	------	------	------	------	------

实验室编号	1 新疆	2 南京	3 吉林	4 贵阳	5 京诚	6 四川	7 华测	
测定值 (mg/m ³)	第一次	0.0063	0.0036	0.0023	0.0251	0.0221	0.0140	0.0087
	第二次	0.0054	0.0037	0.0016	0.0257	0.0227	0.0140	0.0082
	第三次	0.0052	0.0042	0.0009	0.0253	0.0227	0.0140	0.0085
	第四次	0.0059	0.0050	0.0006	0.0259	0.0245	0.0140	0.0072
	第五次	0.0060	0.0042	0.0001	0.0253	0.0229	0.0140	0.0078
	第六次	0.0054	0.0043	0.0003	0.0249	0.0212	0.0150	0.0085
	第七次	0.0062	0.0043	0.0026	0.0250	0.0241	0.0160	0.0092
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)	0.0058	0.0042	0.0012	0.0253	0.0229	0.0144	0.0083	
标准偏差 S_i (mg/m ³)	0.0004	0.0005	0.0010	0.0004	0.0011	0.0008	0.0007	
t 值	3.142	3.142	3.142	3.142	3.142	3.142	3.142	
采样体积 (L)	4814	3329	3000	2425	3168	3000	3000	
方法检出限 (mg/m ³)	0.002	0.002	0.004	0.002	0.004	0.003	0.003	
测定下限 (mg/m ³)	0.008	0.008	0.016	0.008	0.016	0.012	0.012	

结论：对于固定污染源废气，通过对 7 家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总，当采样体积为 0.4 m³ 时，将滤筒制备成 50 ml 试样串联 50 ml 吸收液时，检出限为 0.06 mg/m³，测定下限为 0.24 mg/m³，方法检出限满足《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996 和《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 中对于固定污染源废气中硫酸雾的限值规定。

对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 6 m³ 左右，将滤膜制备成 50 ml 试样时，检出限为 0.004 mg/m³，测定下限为 0.016 mg/m³。方法检出限满足《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996 和《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 对于无组织排放废气中硫酸雾的限值规定。

2.2 精密度数据汇总

7 家实验室对本标准中目标化合物精密度数据进行汇总，其结果见附表 2-2-1 和附表 2-2-4。

附表 2-2-1 实验室间固定污染源废气空白加标测定精密度验证数据汇总表 单位：mg/L

实验室号	浓度 1 (0.50 mg/L)	浓度 2 (50.0 mg/L)	浓度 3 (90.0 mg/L)
------	------------------	------------------	------------------

	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 新疆	0.476	0.015	3.1	48.6	0.52	1.1	86.9	1.7	2.0
2 南京	0.405	0.026	6.3	43.7	1.3	3.1	66.5	3.8	5.7
3 吉林	0.578	0.014	2.4	49.8	0.56	1.1	87.3	0.42	0.48
4 贵阳	0.513	0.064	13	46.5	0.31	0.7	87.0	0.59	0.68
5 京诚	0.525	0.027	5.1	47.7	0.84	1.8	92.1	3.1	3.3
6 四川	0.508	0.030	5.9	47.3	0.10	0.2	91.8	2.0	2.2
7 华测	0.369	0.015	4.0	40.7	0.28	0.7	92.2	1.8	1.9
平均值 \bar{x}	0.48			46.3			86.3		
标准偏差 S'	0.072			3.1			9.1		
相对标准偏差 RSD' (%)	15			6.8			11		
重复性限 r	0.09			2			6		
再现性限 R	0.2			9			26		

附表 2-2-2 实验室间无组织排放监控点空气空白加标测定精密度验证数据汇总表 单

位: mg/L

实验室号	浓度 1 (0.50 mg/L)			浓度 2 (50.0 mg/L)			浓度 3 (90.0 mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 新疆	0.457	0.01	2.1	50.4	0.51	1.0	89.8	1.17	1.3
2 南京	0.414	0.01	2.4	45.8	0.31	0.7	86.1	1.14	1.3
3 吉林	0.457	0.01	1.5	50.6	0.61	1.2	88.8	0.57	0.6
4 贵阳	0.382	0.02	4.0	49.0	0.05	0.1	89.6	0.15	0.2
5 京诚	0.539	0.01	1.6	47.6	0.31	0.6	91.2	2.53	2.8

实验室号	浓度 1 (0.50 mg/L)			浓度 2 (50.0 mg/L)			浓度 3 (90.0 mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
6 四川	0.493	0.03	5.5	46.4	1.16	2.5	90.3	1.99	2.2
7 华测	0.510	0.02	2.9	43.3	0.60	1.4	92.8	1.13	1.2
平均值 \bar{x}	0.465			47.6			89.8		
标准偏差 S'	0.055			2.6			2.1		
相对标准偏差 RSD' (%)	12			5.6			2.3		
重复性限 r	0.04			2			4		
再现性限 R	0.2			8			7		

附表 2-2-3 实验室间固定污染源废气实际样品加标测定精密度验证数据汇总表 单位:

mg/m^3

实验室号	浓度 1 (0.10 mg/m^3)			浓度 2 (5.0 mg/m^3)			浓度 3 (10.0 mg/m^3)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1 新疆	0.059	0.01	13	2.8	0.2	8.0	5.1	0.2	4.8
2 南京	0.072	0.01	12	3.5	0.5	15	6.3	1.0	16
3 吉林	0.110	0.00	0.0	5.3	0.2	4.4	10.1	0.1	0.5
4 贵阳	0.093	0.01	11	5.2	0.0	0.6	11.4	0.1	1.0
5 京诚	0.112	0.01	6.3	5.5	0.3	5.1	9.9	0.2	1.7
6 四川	0.099	0.00	3.4	4.9	0.3	6.4	9.8	0.5	4.8
7 华测	0.079	0.0	7.8	4.7	0.2	3.6	10.1	0.2	2.3
平均值 \bar{x}	0.09			4.5			9.1		

实验室号	浓度 1 (0.10 mg/m ³)			浓度 2 (5.0 mg/m ³)			浓度 3 (10.0 mg/m ³)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
标准偏差 S'	0.020			1.0			2.2		
相对标准偏差 RSD' (%)	22			22			24		
重复性限 r	0.02			0.8			1		
再现性限 R	0.06			3			6		

附表 2-2-4 实验室间无组织排放监控点空气实际样品加标测定精密度验证数据汇总表

单位: mg/m³

实验室号	浓度 1 (0.02 mg/L)			浓度 2 (0.30 mg/L)			浓度 3 (1.2 mg/L)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1 新疆	0.011	0.000	2.4	0.19	0.00	0.7	0.70	0.04	6.3
2 南京	0.023	0.002	6.7	0.33	0.00	0.8	1.08	0.03	2.5
3 吉林	0.023	0.001	3.7	0.35	0.01	1.5	1.24	0.02	1.3
4 贵阳	0.019	0.001	3.0	0.41	0.01	1.5	1.43	0.02	1.1
5 京诚	0.017	0.000	2.0	0.31	0.02	5.5	1.10	0.13	12
6 四川	0.021	0.001	5.9	0.34	0.02	4.7	1.18	0.03	2.7
7 华测	0.016	0.002	9.6	0.27	0.01	3.5	1.19	0.04	3.7
平均值 \bar{x}	0.019			0.3			1.1		
标准偏差 S'	0.004			0.1			0.2		
相对标准偏差 RSD' (%)	22			21			20		

重复性限 r	0.003	0.03	0.2
再现性限 R	0.01	0.2	0.6

结论:

(1) 有证标准物质的精密度

固定污染源有组织排放废气: 7家实验室分别对空白加标量为 0.50 mg/L、50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 的滤筒样品进行了 6次重复测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 2.4%~13%, 0.21%~3.1%, 0.49%~5.7%;

实验室间相对标准偏差分别为: 15%, 6.8%, 11%;

重复性限分别为: 0.09 mg/L, 2 mg/L, 6 mg/L;

再现性限分别为: 0.2 mg/L, 9 mg/L, 26 mg/L。

无组织排放监控点空气: 7家实验室分别对空白加标量为 0.50 mg/L、50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 的滤膜样品进行了 6次重复测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 1.5%~5.5%, 0.11%~2.5%, 0.16%~2.8%;

实验室间相对标准偏差分别为: 12%, 5.6%, 2.3%;

重复性限分别为: 0.04 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L;

再现性限分别为: 0.2 mg/L, 8 mg/L, 7 mg/L。

(2) 实际样品的精密度

7家实验室分别根据当地企业情况, 选取不同排放浓度的企业 2~3家进行精密度测试, 有组织废气及无组织空气监控点经测定排放浓度不稳定, 不适宜进行精密度统计。故选择对空白加标后再进行模拟采样进行精密度测试。7家实验室分别进行有组织排放废气加标模拟采样, 按全程序每个样品至少平行测定 6次, 硫酸雾的加标浓度约为 0.10 mg/m³、5.0 mg/m³ 和 10.0 mg/m³。

实验室内相对标准偏差分别为: 0.0%~13%, 0.65%~15%, 0.51%~10%;

实验室间相对标准偏差分别为: 22%, 22%, 24%;

重复性限分别为: 0.02 mg/m³, 0.8 mg/m³, 1 mg/m³;

再现性限分别为: 0.06 mg/m³, 3 mg/m³, 6 mg/m³。

无组织排放监控点空气: 7家实验室分别进行无组织排放监控点空气加标模拟采样, 按全程序每个样品至少平行测定 6次: 硫酸雾的加标浓度约为 0.02 mg/m³、0.30 mg/m³ 和 1.2 mg/m³。

实验室内相对标准偏差分别为: 2.0%~9.6%, 0.72%~5.5%, 1.1%~12%;

实验室间相对标准偏差分别为: 22%, 21%, 20%;

重复性限分别为: 0.003 mg/m³, 0.03 mg/m³, 0.2 mg/m³;

再现性限分别为: 0.01 mg/m³, 0.2 mg/m³, 0.6 mg/m³。

方法具有良好的精密度。

2.3 正确度数据汇总

对 7 家验证实验室方法验证结果中正确度的统计，其结果如下附表 2-3-1~附表 2-3-4:

附表 2-3-1 实验室间固定污染源废气空白加标正确度验证数据汇总表，单位：mg/L

实验室号	浓度 1 (0.50 mg/L)	浓度 2 (50.0 mg/L)	浓度 3 (90.0 mg/L)
	RE _i (%)	RE _i (%)	RE _i (%)
1 新疆	-4.8	-2.7	-3.5
2 南京	-19	-13	-26
3 吉林	16	-0.5	-3.0
4 贵阳	2.6	-7.1	-3.3
5 京诚	5.0	-4.7	2.3
6 四川	1.6	-5.4	2.0
7 华测	-26	-19	2.4
相对误差均值 \overline{RE} (%)	-3.6	-7.4	-4.2
相对误差标准偏差 S_{RE} (%)	14	6.3	10

附表 2-3-2 实验室间无组织排放监控点空气空白加标正确度验证数据汇总表，单位：mg/L

实验室号	浓度 1 (0.50 mg/L)	浓度 2 (50.0 mg/L)	浓度 3 (90.0 mg/L)
	RE _i (%)	RE _i (%)	RE _i (%)
1 新疆	-8.6	0.7	-0.2
2 南京	-17	-8.4	-4.3
3 吉林	-8.5	1.2	-1.4
4 贵阳	-24	-2.1	-0.4
5 京诚	7.8	-4.8	1.3
6 四川	-1.5	-7.2	0.3
7 华测	1.9	-13	3.1

相对误差均值 \overline{RE} (%)	-7.1	-4.9	-0.2
相对误差标准偏差 S_{RE} (%)	11	5.3	2.3

附表 2-3-3 实验室间固定污染源废气实际样品加标测定正确度验证数据汇总表 单位：
mg/m³

实验室号	浓度 1 (0.10 mg/m ³)	浓度 2 (5.0 mg/m ³)	浓度 3 (10.0 mg/m ³)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1 新疆	98.1	99.2	91.4
2 南京	72.0	69.2	62.9
3 吉林	108	103	99.3
4 贵阳	87.0	91.7	101
5 京诚	112	110	99.4
6 四川	98.8	97.4	98.4
7 华测	79.3	94.3	101
m ³	0.4	0.4	0.4
加标回收率均值 \overline{P} (%)	93.5	94.9	94.5
加标回收率标准偏差 $S_{\overline{P}}$ (%)	14.7	12.8	10.6

附表 2-3-4 实验室间无组织排放监控点空气实际样品加标测定准确度验证数据汇总表
单位：mg/m³

实验室号	浓度 1 (0.02 mg/m ³)	浓度 2 (0.30 mg/m ³)	浓度 3 (1.2 mg/m ³)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1 新疆	86.2	91.3	93.8
2 南京	115	109	89.6
3 吉林	113	103	104
4 贵阳	90.1	97.0	96.8

实验室号	浓度 1 (0.02 mg/m ³)	浓度 2 (0.30 mg/m ³)	浓度 3 (1.2 mg/m ³)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
5 京诚	87.3	102	91.5
6 四川	103	112	98.2
7 华测	78.3	90.9	99.3
m ³	3	3	3
加标回收率均值 \bar{P} (%)	96.6	101	96.6
加标回收率标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	14.2	8.3	5.0

结论:

(1) 有证标准物质的正确度

固定污染源有组织排放废气: 7 家实验室分别对空白加标量为 0.50 mg/L、50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 的滤筒样品进行了 6 次重复测定:

实验室内相对误差分别为: -26%~16%、-19%~-0.50%和-26%~2.4%;

实验室间相对误差均值分别为: -3.6%、-7.4%和-4.2%;

实验室间相对误差标准偏差分别为: 15%、6.3%和 10%。

无组织排放监控点空气: 7 家实验室分别对空白加标量为 0.50 mg/L、50.0 mg/L 和 90.0 mg/L 的滤膜样品进行了 6 次重复测定:

实验室内相对误差分别为: -24%~7.8%、-13%~1.2%和-4.3%~3.1%;

实验室间相对误差均值分别为: -7.1%、-4.9%和-0.23%;

实验室间相对误差标准偏差分别为: 10.9%、5.3%和 2.3%。

(2) 实际样品的正确度

固定污染源有组织排放废气: 7 家实验室分别进行有组织排放废气加标模拟采样, 按全程序每个样品至少平行测定 6 次, 硫酸雾的加标浓度约为 0.10 mg/m³、5.0 mg/m³ 和 10.0 mg/m³。

加标样品回收率分别为: 72.0%~112%, 69.2%~110%, 71.6%~101%;

加标回收率最终值分别为: 93.5%±14.7%, 94.9%±12.8%, 94.5%±10.6%。

无组织排放监控点空气: 7 家实验室分别进行无组织排放监控点空气加标模拟采样, 按全程序每个样品至少平行测定 6 次: 硫酸雾的加标浓度约为 0.02 mg/m³、0.30 mg/m³ 和 1.2 mg/m³。

加标样品回收率分别为: 78.3%~115%, 90.9%~112%, 89.6%~104%;

加标回收率最终值分别为: 96.1%±14.2%, 101%±8.3%, 97.0%±6.0%。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

7家验证实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：

对于固定污染源废气，通过对7家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总，当采样体积为0.4 m³时，将滤筒制备成50 ml试样串联50 ml吸收液时，检出限为0.06 mg/m³，测定下限为0.24 mg/m³，方法检出限满足《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996和《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012中对于固定污染源废气中硫酸雾的限值规定。

对于无组织排放监控点空气，当采样体积为6 m³左右，将滤膜制备成50 ml试样时，检出限为0.004 mg/m³，测定下限为0.016 mg/m³。方法检出限满足《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996和《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012对于无组织排放废气中硫酸雾的限值规定。

(2) 精密度：

①有证标准物质的精密度

固定污染源有组织排放废气：7家实验室分别对空白加标量为0.50 mg/L、50.0 mg/L和90.0 mg/L的滤筒样品进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.4%~13%，0.21%~3.1%，0.49%~5.7%；

实验室间相对标准偏差分别为：15%，6.8%，11%；

重复性限分别为：0.09 mg/L，2 mg/L，6 mg/L；

再现性限分别为：0.2 mg/L，9 mg/L，26 mg/L。

无组织排放监控点空气：7家实验室分别对空白加标量为0.50 mg/L、50.0 mg/L和90.0 mg/L的滤膜样品进行了6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.5%~5.5%，0.11%~2.5%，0.16%~2.8%；

实验室间相对标准偏差分别为：12%，5.6%，2.3%；

重复性限分别为：0.04 mg/L，2 mg/L，4 mg/L；

再现性限分别为：0.2 mg/L，8 mg/L，7 mg/L。

②实际样品的精密度

固定污染源有组织排放废气：7家实验室分别进行有组织排放废气加标模拟采样，按全程序每个样品至少平行测定6次，硫酸雾的加标浓度约为0.10 mg/m³、5.0 mg/m³和10.0 mg/m³。

实验室内相对标准偏差分别为：0.0%~13%，0.65%~15%，0.51%~10%；

实验室间相对标准偏差分别为：22%，22%，24%；

重复性限分别为：0.02 mg/m³，0.8 mg/m³，1 mg/m³；

再现性限分别为：0.06 mg/m³，3 mg/m³，6 mg/m³。

无组织排放监控点空气：7家实验室分别进行无组织排放监控点空气加标模拟采样，按全程序每个样品至少平行测定6次：硫酸雾的加标浓度约为0.02 mg/m³、0.30 mg/m³和1.2 mg/m³。

实验室内相对标准偏差分别为：2.0%~9.6%，0.72%~5.5%，1.1%~12%；

实验室间相对标准偏差分别为：22%，21%，20%；

重复性限分别为：0.003 mg/m³，0.03 mg/m³，0.2 mg/m³；

再现性限分别为：0.01 mg/m³，0.2 mg/m³，0.6 mg/m³。

方法具有良好的精密度。

(3) 正确度的验证：

①有证标准物质的正确度

固定污染源有组织排放废气：7家实验室分别对空白加标量为0.50 mg/L、50.0 mg/L和90.0 mg/L的滤筒样品进行了6次重复测定：

实验室内相对误差分别为：-26%~16%、-19%~-0.50%和-26%~2.4%；

实验室间相对误差均值分别为：-3.6%、-7.4%和-4.2%；

实验室间相对误差标准偏差分别为：15%、6.3%和10%。

无组织排放监控点空气：7家实验室分别对空白加标量为0.50 mg/L、50.0 mg/L和90.0 mg/L的滤膜样品进行了6次重复测定：

实验室内相对误差分别为：-24%~7.8%、-13%~1.2%和-4.3%~3.1%；

实验室间相对误差均值分别为：-7.1%、-4.9%和-0.23%；

实验室间相对误差标准偏差分别为：10.9%、5.3%和2.3%。

②实际样品的正确度

固定污染源有组织排放废气：7家实验室分别进行有组织排放废气加标模拟采样，按全程序每个样品至少平行测定6次，硫酸雾的加标浓度约为0.10 mg/m³、5.0 mg/m³和10.0 mg/m³。

加标样品回收率分别为：72.0%~112%，69.2%~110%，71.6%~101%；

加标回收率最终值分别为：93.5%±14.7%，94.9%±12.8%，94.5%±10.6%。

无组织排放监控点空气：7家实验室分别进行无组织排放监控点空气加标模拟采样，按全程序每个样品至少平行测定6次：硫酸雾的加标浓度约为0.02 mg/m³、0.30 mg/m³和1.2 mg/m³。

加标样品回收率分别为：78.3%~115%，90.9%~112%，89.6%~104%；

加标回收率最终值分别为：96.1%±14.2%，101%±8.29%，96.6%±4.98%。

方法具有良好的正确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。