



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 544-20□□

代替HJ 544-2009

固定污染源废气 硫酸雾的测定

离子色谱法

Stationary source emission-Determination of sulfuric acid mist-Ion
chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰及消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	2
8 样品	3
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	6
11 精密度和准确度.....	7
12 质量保证和质量控制.....	8
13 注意事项.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规定固定污染源废气中硫酸雾的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中硫酸雾的离子色谱法。

本标准是对《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（暂行）（HJ 544-2009）的修订。

本标准首次发布于 2009 年，本次为第一次修订，修订的主要内容有：

----修订了方法的检出限、试剂和材料、仪器和设备、样品采集及分析步骤条款。

----补充完善了方法原理、干扰和消除及质量保证和质量控制部分内容。

----增加了术语及定义、精密度与准确度条款。

自本标准实施之日起《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（暂行）（HJ 544-2009）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准验证单位：北京市理化分析测试中心、北京大学环境工程实验室、江苏省环境监测中心、北京市海淀区环境保护监测站、北京市房山区环境保护监测站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中硫酸雾的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中硫酸雾的测定。

对于有组织排放废气，当采样体积为 400 L，将滤筒制备成 100ml 试样时，仪器检出限为 0.09 $\mu\text{g/ml}$ ，方法检出限为 0.02 mg/m^3 ，测定下限为 0.08 mg/m^3 。

对于无组织排放废气，当采样体积为 3 m^3 ，将滤膜制备成 50.0 ml 试样时，仪器检出限为 0.09 $\mu\text{g/ml}$ ，方法检出限为 0.002 mg/m^3 ，测定下限为 0.008 mg/m^3 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

硫酸雾 sulfuric acid mist

本标准所测定的硫酸雾为硫酸小液滴、三氧化硫及颗粒物中可溶性硫酸盐。

4 方法原理

本方法采用玻璃纤维滤筒（或石英纤维滤筒）后串联一支内装 50ml 吸收液的冲击式吸收瓶采集有组织排放废气中硫酸雾样品；用石英纤维滤膜采集无组织排放废气中硫酸雾样品。滤筒（滤膜）样品与吸收瓶中样品合并定容后再进行前处理操作，将制备好的试料注入离子色谱仪，分离出硫酸根离子，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。

即可计算出硫酸雾浓度。

5 干扰及消除

某些金属离子如钙、铅等会影响硫酸盐的测定，可采用离子交换柱（H 柱）去除阳离子。

有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用 C18 小柱去除有机碳化合物、芳烃染料等有机物干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，去离子水，GB/T 6682，二级。

6.1 甲醇。

6.2 硫酸钾贮备液： $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

称取 1.814 g 硫酸钾（ K_2SO_4 基准试剂，105~110℃烘 2h），溶解于水，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，硫酸钾贮备液于 0~4℃密封可保存 3 个月。也可直接购买市售有证标准溶液。

6.3 硫酸钾标准使用液： $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

吸取 10.0 ml 硫酸钾贮备液（6.2），置于 100 ml 容量瓶中稀释至标线，摇匀，临用现配。

6.4 淋洗贮备液：根据仪器型号及色谱柱使用条件进行配置。一般配置浓度为 200~300 mm/L。

6.5 淋洗液：将淋洗贮备液（6.4）稀释得到淋洗液，临用现配。一般配置浓度为 20~30 mm/L。

6.6 吸收液：用淋洗液作吸收液，临用现配。

6.7 孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜。

6.8 孔径为 0.45 μm 的微孔滤膜过滤器。

6.9 一次性注射器。

7 仪器和设备

7.1 烟尘采样器：（5~50）L/min。

7.2 中流量颗粒物采样器：（80~130）L/min。

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

7.4 超声波清洗器：功率范围：（100~600）W。

- 7.5 电炉或电热板。
- 7.6 冲击式吸收瓶，50 ml。
- 7.7 玻璃漏斗：直径 60 mm。
- 7.8 具塞磨口锥形瓶：250 ml。
- 7.9 旋盖式聚乙烯密封管：50 ml。
- 7.10 水性抽气过滤装置。
- 7.11 具塞比色管：50 ml，100 ml。
- 7.12 预处理柱：C18 小柱、离子交换柱（H 柱）。
- 7.13 玻璃纤维滤筒或石英纤维滤筒。

玻璃纤维滤筒空白值较高，使用前需对其进行前处理，方法为：用去离子水浸没滤筒，将杯口用封口膜封好或用表面皿盖好后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 0.15 mS/m，否则重复上述步骤。将洗涤完毕的滤筒放在滤筒架上，置于干燥箱中，干燥后放入滤筒盒中备用。石英纤维滤筒无需前处理。

- 7.14 石英纤维滤膜：直径 90 mm。

8 样品

8.1 采集与保存

8.1.1 有组织排放废气

按 GB/T 16157《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》采集样品。在烟尘采样管后串联一支内装 50ml 吸收液的冲击式吸收瓶（7.6）采集三氧化硫气体等。采样前要彻底清洗采样管的采样嘴和弯管，并吹干。将滤筒（7.13）装入采样管头部的滤筒夹内，连接管要尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。将装有滤筒的采样管伸入排气筒内的采样点等速采样，滤筒夹具备温度自动跟踪补偿功能可全程跟踪伴热，根据硫酸雾浓度适当选择采样时间，同时测定必要的温度、压力等参数。采样完毕后，小心取出滤筒，放入旋盖式聚乙烯密封管中（7.9），并用少量蒸馏水冲洗采样嘴及弯管，洗涤液并入密封管中，盖好瓶塞，冲击式吸收瓶用聚乙烯管密封好带回实验室待测。采样嘴用棉签擦干，弯管用吸球吹干后备用。每次采样至少采集三组样品，取其平均值，如遇特殊情况根据 HJ/T 397《固定源废气监测技术规范》中“10.2 采样频次及采样时间”规定进行样品采集。

8.1.2 无组织排放废气

按 HJ/T 55《大气污染物无组织排放监测技术导则》执行。用配有石英纤维滤膜（7.14）的中流量颗粒物采样器以 100 L/min 流量采集颗粒物样品 30 min。如硫酸雾浓度过低，可适当延长采样时间。为排除环境空气中本底硫酸盐的影响，应在无组织排放上风向处设置参照点，同时、同条件采集环境背景样品，同时详细记录采样条件。

8.2 样品的保存

滤筒样品采集后放入旋盖式密封管中（7.9），冲击式吸收瓶（7.6）采集的样品 4℃ 密封保存，滤膜样品采集后对折放入干净纸袋或滤膜盒中保存。硫酸雾样品采集后应在 24 小时内制备成试样，试样于 4℃ 密封条件下可保存 1 个月。

8.3 试样的制备

下述试样制备方法任选其一。

8.3.1 超声波萃取法

有组织排放废气采样后：将（8.1.1）采样所得样品全部移入 100 ml 具塞比色管中（7.11），用去离子水洗涤旋盖式密封管（7.9）及吸收瓶（7.6）内壁，洗涤液一并移入比色管中，然后定容（滤筒需被浸没）。将具塞比色管放入超声波清洗器中，超声 45 分钟（玻璃纤维滤筒）/60 分钟（石英纤维滤筒）后取下。冷却混匀，将浸出液吸入一次性注射器后（6.9）经微孔滤膜过滤器（6.8）滤入进样瓶中待测。

无组织排放废气采样后：将（8.1.2）采样所得滤膜放入 50 ml 旋盖式密封管中（7.9），加入 50ml 去离子水（滤膜需被浸没），旋紧旋盖放入超声波清洗器中，超声 60 分钟，冷却后混匀。将浸出液吸入一次性注射器后（6.9）经微孔滤膜过滤器（6.8）滤入进样瓶中待测。

8.3.2 加热浸出法

有组织排放废气采样后：将（8.1.1）采样所得样品全部移入 250 ml 锥形瓶中，用去离子水洗涤旋盖式密封管（7.9）及吸收瓶（7.6）内壁，洗涤液一并移入锥形瓶，加约 100 ml 水浸没滤筒，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，冷却后将浸出液经微孔滤膜（6.7）滤入 100 ml 容量瓶中，用少量去离子水洗涤锥形瓶及样品残渣（3~4）次，洗涤液并入容量瓶中，定容待测。

无组织排放废气采样后：将（8.1.2）采样所得滤膜移入 250 ml 锥形瓶中，加约 50 ml 水浸没滤膜，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

浸出液经微孔滤膜（6.7）滤入 50 ml 容量瓶中，用少量去离子水洗涤锥形瓶及样品残渣（3~4）次，洗涤液并入容量瓶中，定容待测。

8.4 试料的制备

对于未知浓度的样品，在分析前先稀释 100 倍后进样分析，再根据所得结果选择适当的稀释倍数重新分析。

8.4.1 经前处理后较清澈，无重金属、有机物等干扰的试样，可直接进样。

8.4.2 经前处理后污染严重、成分复杂的试样，还需用预处理柱以去除干扰物质。

某些金属离子如钙、铅等会影响硫酸盐的测定，可采用离子交换柱（H 柱）去除阳离子。

有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用 C₁₈ 小柱去除有机碳化合物、芳烃染料等有机物干扰。

用一次性注射器（6.9）抽取前处理后的样品，在注射器前端套上预处理柱（预处理柱可串联一起使用，也可单独使用），轻推过柱。此过程应弃去初始的 3ml 试液，收集剩余的过柱洗脱液，待测。

8.5 空白试料制备

取与样品同批次滤筒或滤膜（2~3）个，按试样处理步骤（8.3 及 8.4），制备成空白试料。

9 分析步骤

9.1 色谱条件

仪器条件可参照说明书进行选择，以下所列条件和参数仅供参考。

淋洗液流速：1.00 ml/min；柱温：室温（不低于 18±0.5℃）；进样体积：100 μl。

9.2 标准曲线的绘制

9.2.1 取 5 个 100 ml 容量瓶，按表 1 配制标准系列。

表 1 硫酸钾标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
100 μg/ml 标准使用溶液(6.3) (ml)	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
SO ₄ ²⁻ 浓度 (μg/ml)	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0

9.2.2 用去离子水稀释至标线，摇匀，注入离子色谱仪，测量保留时间和仪器响应值。以仪器响应值对 SO₄²⁻浓度 (μg/ml)，绘制标准曲线。

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，测定试料。

10 结果计算与表示

10.1 固定污染源废气中硫酸雾浓度按下式计算：

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_t}{V_{nd}} \times \frac{98.08}{96.06} \quad (1)$$

式中： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —固定污染源废气中硫酸雾的含量， mg/m^3 ；

ρ_1 —试料中 SO_4^{2-} 浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

ρ_0 —空白试料 SO_4^{2-} 浓度平均值， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V_t —试样总体积， ml ；

V_{nd} —标准状态(101.325kPa，273K)下干气的采样体积， L ；

98.08— H_2SO_4 的摩尔质量， g/mol ；

96.06— SO_4^{2-} 的摩尔质量， g/mol 。

10.2 无组织排放废气中硫酸雾浓度按下式计算：

$$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_t}{V_n} \times \frac{98.08}{96.06} \quad (2)$$

式中： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)$ —无组织排放废气中硫酸雾的含量， mg/m^3 ；

ρ_1 —试料中 SO_4^{2-} 浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

ρ_0 —环境背景滤膜试料中 SO_4^{2-} 浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V_t —试样总体积， ml ；

V_n —标准状态(101.325kPa，273K)下的采样体积， L ；

10.3 结果表示：

当样品含量小于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留到小数点后三位；当样品含量大于等于 $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度:

6个实验室对含 SO_4^{2-} 浓度为 $7.02 \pm 0.23 \text{ mg/L}$ 、 $11.1 \pm 0.5 \text{ mg/L}$ 和 $16.0 \pm 0.7 \text{ mg/L}$ 的统一样品（石英滤筒、玻璃纤维滤筒和石英滤膜）进行测定。

石英滤筒实验室内标准偏差分别为： $0.02 \sim 0.21$ 、 $0.05 \sim 0.38$ 、 $0.05 \sim 0.34$ ；实验室间标准偏差为： 0.17 、 0.18 、 0.27 ；重复性 r 为： 0.03 mg/L 、 0.13 mg/L 、 0.10 mg/L ；再现性 R 分别为： 0.53 mg/L 、 0.75 mg/L 、 0.89 mg/L 。

玻璃纤维滤筒实验室内标准偏差分别为： $0.03 \sim 0.23$ 、 $0.09 \sim 0.42$ 、 $0.05 \sim 0.36$ ；实验室间标准偏差为： 0.17 、 0.20 、 0.18 ；重复性 r 为： 0.04 mg/L 、 0.17 mg/L 、 0.13 mg/L ；再现性 R 分别为： 0.56 mg/L 、 0.84 mg/L 、 0.76 mg/L 。

石英滤膜实验室内标准偏差分别为： $0.01 \sim 0.12$ 、 $0.09 \sim 0.37$ 、 $0.05 \sim 0.52$ ；实验室间标准偏差为： 0.09 、 0.22 、 0.16 ；重复性 r 为： 0.02 mg/L 、 0.13 mg/L 、 0.18 mg/L ；再现性 R 分别为： 0.32 mg/L 、 0.83 mg/L 、 0.79 mg/L 。

11.2 准确度:

6个实验室对含 SO_4^{2-} 浓度为 $7.02 \pm 0.23 \text{ mg/L}$ 、 $11.1 \pm 0.5 \text{ mg/L}$ 以及 $16.0 \pm 0.7 \text{ mg/L}$ 的有证标准样品进行测定。

石英滤筒实验室内相对误差分别为 $-3.4\% \sim 2.4\%$ 、 $-2.1\% \sim 2.3\%$ 、 $-2.3\% \sim 1.9\%$ ；相对误差最终值分别为： $0.25\% \pm 2.4\%$ 、 $0.73\% \pm 1.6\%$ 、 $0.42\% \pm 1.6\%$ 。

玻璃纤维滤筒实验室内相对误差分别为 $-2.6\% \sim 3\%$ 、 $-2.7\% \sim 2.3\%$ 、 $0\% \sim 2.8\%$ ；相对误差最终值分别为： $-0.15\% \pm 2.4\%$ 、 $0.18\% \pm 1.6\%$ 、 $1.6\% \pm 1.2\%$ 。

石英滤膜实验室内相对误差分别为 $-1.6\% \sim 2.1\%$ 、 $-2.7\% \sim 2.4\%$ 、 $-1.5\% \sim 1.9\%$ ；相对误差最终值分别为： $0.02\% \pm 1.3\%$ 、 $0.38\% \pm 1.8\%$ 、 $0.26\% \pm 1.1\%$ 。

11.3 加标回收率:

6个实验室分别对空白石英滤筒、玻璃纤维滤筒和石英滤膜样品进行了高中低 SO_4^{2-} 含量（ $7.02 \pm 0.23 \text{ mg/L}$ 、 $11.1 \pm 0.5 \text{ mg/L}$ 和 $16.0 \pm 0.7 \text{ mg/L}$ ）的标样进行加标测试。

实验室内加标回收率分别为：石英滤筒 $96\% \sim 102\%$ 、 $97\% \sim 102\%$ 、 $97\% \sim 102\%$ ；玻璃纤维滤筒 $97\% \sim 103\%$ 、 $97\% \sim 102\%$ 、 $100\% \sim 103\%$ ；石英滤膜 $98\% \sim 102\%$ 、 $96\% \sim 102\%$ 、 $98\% \sim$

102%。

实验室间加标回收率最终值分别为：石英滤筒 $100\% \pm 2.2\%$ 、 $101\% \pm 1.6\%$ 、 $100\% \pm 1.6\%$ ；玻璃纤维滤筒 $99.8\% \pm 2.3\%$ 、 $100\% \pm 1.7\%$ 、 $102\% \pm 1.3\%$ ；石英滤膜 $99.9\% \pm 1.3\%$ 、 $100\% \pm 2\%$ 、 $100\% \pm 1.2\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 质量控制与质量保证参照 HJ/T 373 中“5 废气监测质量保证和质量控制技术要求”执行。

12.2 采样滤筒或滤膜应选用含硫酸盐低且数值稳定的产品。

12.3 每个工作日或淋洗液改变以及分析 20 个样品后，均需对标准曲线进行校准，如果任何一个离子的响应值或保留时间大于预期值的 $\pm 10\%$ 时，必须用新的标准样品重新测定。如果重新测定结果仍大于 $\pm 10\%$ ，则需要重新绘制该离子的标准曲线。

12.4 绘制成的标准曲线相关系数应大于 0.999。

13 注意事项

13.1 在滤筒后串联两个内装吸收液的冲击式吸收瓶采集硫酸雾，一般情况下第二支吸收液检不出硫酸，如无特殊需要只需串联一支吸收瓶。

13.2 注意在进行仪器分析时整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。

13.3 C_{18} 柱使用前需进行活化，其活化过程为：用注射器分别量取 10 ml 甲醇（6.6）和 15 ml 去离子水，轻推过柱，将小柱平放约 30 min，即可开始使用。

13.4 应注意流路系统保养，每次样品分析结束后，要用淋洗液清洗管路。实验结束后用去离子水清洗泵及抑制器，以免其受到淋洗液腐蚀。

13.5 如出现仪器分析精度下降，应检查柱效及抑制器工作状态，必要时进行更换，以确保分析数据的准确性。