

附件 7

# 《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》编制组

二〇一五年一月

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：1207.40

承担单位：北京市环境保护监测中心

编制组主要成员：陈圆圆、杨懂艳、华蕾、邹本东、丁萌萌

标准所技术管理承办人：邹兰

标准处项目负责人：于勇 雷晶 吴文晖

# 目 录

<b>1</b>	<b>项目背景</b> .....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
<b>2</b>	<b>标准制修订的必要性分析</b> .....	2
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	4
<b>3</b>	<b>国内外相关分析方法研究</b> .....	4
3.1	国外相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	7
<b>4</b>	<b>标准制修订的基本原则和技术路线</b> .....	7
4.1	标准制修订的基本原则.....	7
4.2	标准制修订的技术路线.....	8
<b>5</b>	<b>方法研究报告</b> .....	11
5.1	方法研究的目标.....	11
5.2	硫酸雾定义.....	11
5.3	方法原理.....	12
5.4	试剂和材料.....	12
5.5	仪器和设备.....	13
5.6	样品.....	13
5.7	分析步骤.....	25
5.8	结果计算与表示.....	25
5.9	方法性能指标.....	26
<b>6</b>	<b>方法验证</b> .....	31
6.1	方法验证方案.....	31
6.2	方法验证过程.....	32
<b>7</b>	<b>与开题报告的差异说明</b> .....	33
<b>8</b>	<b>函审意见回馈</b> .....	40
<b>9</b>	<b>参考文献</b> .....	45
<b>附一</b>	<b>方法验证报告</b> .....	46

# 《固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

(1) 2010年5月国家环保部发布了《关于开展2010年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2010]486号),下达了“固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法(修订暂行标准)”的项目计划,项目统一编号为1207.40。

(2) 北京市环境保护监测中心承担了该标准的编制工作。参加单位有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。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

北京市环境保护监测中心于2009年11月承担了《固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法(暂行)》(HJ544-2009)标准编制工作,该暂行标准已于2009年12月30日颁布实施。在暂行标准编制过程中对该方法进行了文献调研,规范了标准文字。接到《固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法(暂行)》(HJ544-2009)标准方法制修订的任务后,立即成立了标准编制组,召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料,结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线,编写了标准开题论证报告。

#### 1.2.2 开题论证会

2010年10月,由环境保护部环境标准研究所组织召开了《固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法》(修订暂行方法)的开题论证会。论证委员会通过该标准的开题论证,并提出应按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作,进一步筛选最佳实验条件、完善方法干扰和消除内容,补充完善质量保证和质量控制等内容。

#### 1.2.3 实验室内研究工作和组织5家实验室进行方法验证

2010年10月—2012年06月,标准编制组依据开题论证会议意见和建议,完善了标准制定的技术路线,制定了合理的实验方案,开展了大量的实验工作。形成了标准草案和编制说明,以及方法验证方案,并组织5家实验室进行了方法验证。

#### 1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2012年10月,标准编制组在标准草案基础上,按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关要求,编写完成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 被测对象(污染物项目)的环境危害

#### 2.1.1 硫酸雾的基本理化性质

硫酸雾定义为大量密集的硫酸微粒在大气中弥漫,形成硫酸气溶胶。硫酸密度为1.84g/m<sup>3</sup>,熔点10.4℃,沸点315-338℃。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。

#### 2.1.2 硫酸雾的来源

硫酸雾来源于直接生产或使用硫酸的工厂,也来自以煤、石油或重油为原料及燃料的工厂排烟。排烟中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

硫酸雾排放到环境中会造成大气污染,它是酸雨形成的主要原因。硫酸雾对皮肤、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。

### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

对于环境空气质量硫酸雾的评价标准,96年颁布的中华人民共和国国家标准《环境空气质量标准 GB 3095-2012(代替 GB 3095-1996)》<sup>[1]</sup>并没有将硫酸雾列入城市区域环境空气的常规监测中。硫酸雾的污染源排放标准见表 2.2.1。

表 2.2.1 硫酸雾污染源排放标准一览表

标准编号	标准名称	排放限值
TJ36-1997	《工业企业设计卫生标准》 <sup>[2]</sup>	居住区大气中有害物质的最高容许浓度 一次值不大于 0.30mg/m <sup>3</sup> ; 日均值不大于 0.10mg/m <sup>3</sup>
GBZ 2.1-2007	《工作场所有害因素职业接触限值》 <sup>[3]</sup>	时间加权平均容许浓度为 1 mg/m <sup>3</sup> (8 小时); 短时间接触容许浓度为 2 mg/m <sup>3</sup> (15 分钟)。
GB16297-1996	《大气污染物综合排放标准》 <sup>[4]</sup>	现有(1997年前建立)污染源硫酸雾最高允许排放浓度为 70mg/m <sup>3</sup> , 无组织排放浓度限值为 1.5mg /m <sup>3</sup> ; 对新污染源(1997年后新、扩、改建)硫酸雾

		最高允许排放浓度为 45mg/m <sup>3</sup> ， 无组织排放浓度限值为 1.2mg /m <sup>3</sup> 。
GB28665-2012	《轧钢工业大气污染物排放标准》 <sup>[5]</sup>	2012 年 10 月 1 日至 2014 年 12 月 31 日，现有轧钢企业硫酸雾排放标准为 20mg/Nm <sup>3</sup> ，2015 年 1 月 1 日对现有企业，2012 年 10 月 1 日起对新建轧钢企业排放标准为 10mg/Nm <sup>3</sup> 。无组织排放浓度限值为 1.2mg /m <sup>3</sup> 。
GB25466-2010	《铅、锌工业污染物排放标准》 <sup>[6]</sup>	2011 年 1 月 1 日至 2011 年 12 月 31 日，现有企业大气污染物排放浓度限值 35 mg/m <sup>3</sup> ；2012 年 1 月 1 日对现有企业，2011 年 10 月 1 日起新建企业大气污染物排放浓度限值 20 mg/m <sup>3</sup> ； 现有和新建企业边界大气污染物浓度限值 0.3 mg/m <sup>3</sup> （一小时平均浓度）。
GB25467-2010	《铜、镍、钴工业污染物排放标准》 <sup>[7]</sup>	2011 年 1 月 1 日至 2011 年 12 月 31 日，现有企业大气污染物排放浓度限值 45 mg/m <sup>3</sup> ；2012 年 1 月 1 日对现有企业，2011 年 10 月 1 日起新建企业大气污染物排放浓度限值 40 mg/m <sup>3</sup> ； 现有和新建企业边界大气污染物浓度限值 0.3 mg/m <sup>3</sup> （一小时平均浓度）。
GB26132-2010	《硫酸工业污染物排放标准》	2011 年 10 月 1 日至 2013 年 9 月 30 日，现有企业大气污染物排放浓度限值 45 mg/m <sup>3</sup> ；2011 年 10 月 1 日起现有企业以及 2011 年 3 月 1 日起新建企业大气污染物排放浓度限值 30 mg/m <sup>3</sup> ； 需特别保护地区大气污染物特别排放限值 5 mg/m <sup>3</sup> ； 企业边界大气污染物无组织排放限值 0.3 mg/m <sup>3</sup> （一小时平均浓度）。
GB26451-2011	《稀土工业污染物排放标准》	2012 年 1 月 1 日至 2013 年 12 月 31 日，现有企业大气污染物排放浓度限值 45 mg/m <sup>3</sup> ；2014 年 1 月 1 日起现有企业以及 2011 年 10 月 1 日起新建企业大气污染物排放浓度限值 35 mg/m <sup>3</sup> ； 企业边界大气污染物无组织排放限值 1.2 mg/m <sup>3</sup> （一小时平均浓度）。
GB26452-2011	《矾工业污染物排放标准》	2012 年 1 月 1 日至 2012 年 12 月 31 日，现有企业大气污染物排放浓度限值 35 mg/m <sup>3</sup> ；2013 年 1 月 1 日起现有企业以及 2011 年 10 月 1 日起新建企业大气污染物排放浓度限值 35 mg/m <sup>3</sup> ； 企业边界大气污染物无组织排放限值 0.3 mg/m <sup>3</sup> （一小时平均浓度）。

为规范固定污染源废气硫酸雾的测定方法，满足相关环保标准和环保执法工作的需要，环境保护部于 2009 年 12 月组织编写组，依据离子色谱法，编制并发布了环境保护暂行方法

标准。

## 2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

目前，国标颁布的硫酸雾分析方法是 GB 4920-85 铬酸钡比色法，在《空气和废气监测分析方法》（第四版）<sup>[8]</sup>中加入了离子色谱法。这两种方法的采样方式相同，均为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。两种方法的实施情况如下：

铬酸钡比色法是国家标准方法，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 100-30000mg/m<sup>3</sup>，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。

离子色谱法（《固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法（暂行）》（HJ544-2009）<sup>[9]</sup>等同《空气和废气监测分析方法》第四版）<sup>[8]</sup>是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。

对于硫酸雾的采样方法，我国国标方法与美国环保署 EPA 标准方法存在差异。采集方法不同对应的所测定物质的形态也不相同，使得两种方法对于硫酸雾的定义存在差别。

环境保护部 2009 年 12 月发布了《固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法（暂行）》（HJ544-2009）<sup>[9]</sup>，由于原暂行标准编制过程时间紧迫，只规范了标准文本，未通过实验验证，因此需要对原暂行标准进一步修改、完善。原暂行标准首次发布于 2009 年，本次为第一次修订，本次修订主要对硫酸雾的定义、方法的适用范围、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器设备、样品采集和保存、试样制备及分析步骤等内容重新进行了规定，增加了术语和定义、方法的精密度和准确度，补充了方法的质量保证和质量控制等内容。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 国外相关分析方法研究

目前，国外针对硫酸雾的测定方法有 EPA、ASTM、OSHA 及 ISO 的方法。标准中选取的采样方式主要分为两大类，一类是用冲击式吸收瓶进行等速采样，另一类采用滤膜进行定速采样。分析方法为滴定法及离子色谱法。各方法具体内容如下：

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

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 3.1.1。该方法规定采样速率不得超过  $0.03 \text{ m}^3/\text{min}$  ( $30\text{L}/\text{min}$ )，样品的最小检出限  $\text{SO}_3$  为  $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ ， $\text{SO}_2$  为  $1.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。采样系统为一系列串联的冲击式吸收瓶且置于  $1^\circ\text{C}$  冰水浴中，采样器有加热功能，加热温度为  $120 \pm 14^\circ\text{C}$ 。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 100ml，80%的异丙醇，用于测定硫酸雾；第二支吸收瓶前加一滤膜过滤装置以便收集从吸收液中逃逸出的可滤颗粒物。第二、三支吸收瓶装 30%的双氧水，用于测定二氧化硫；后串联一装有 200g 硅胶的装置，用于吸除气体中的水分。测定硫酸雾含量时将第一个吸收瓶中的吸收液以及采样器、第一个吸收瓶以及第二个吸收瓶前所有连接装置的冲洗液（用 80%异丙醇冲洗）一并收集于 250mL 量杯中定容密封保存。于实验室用钡-索林滴定法测定硫酸雾含量。样品采集过程中需检查采样前后有无样品泄漏或穿透现象。

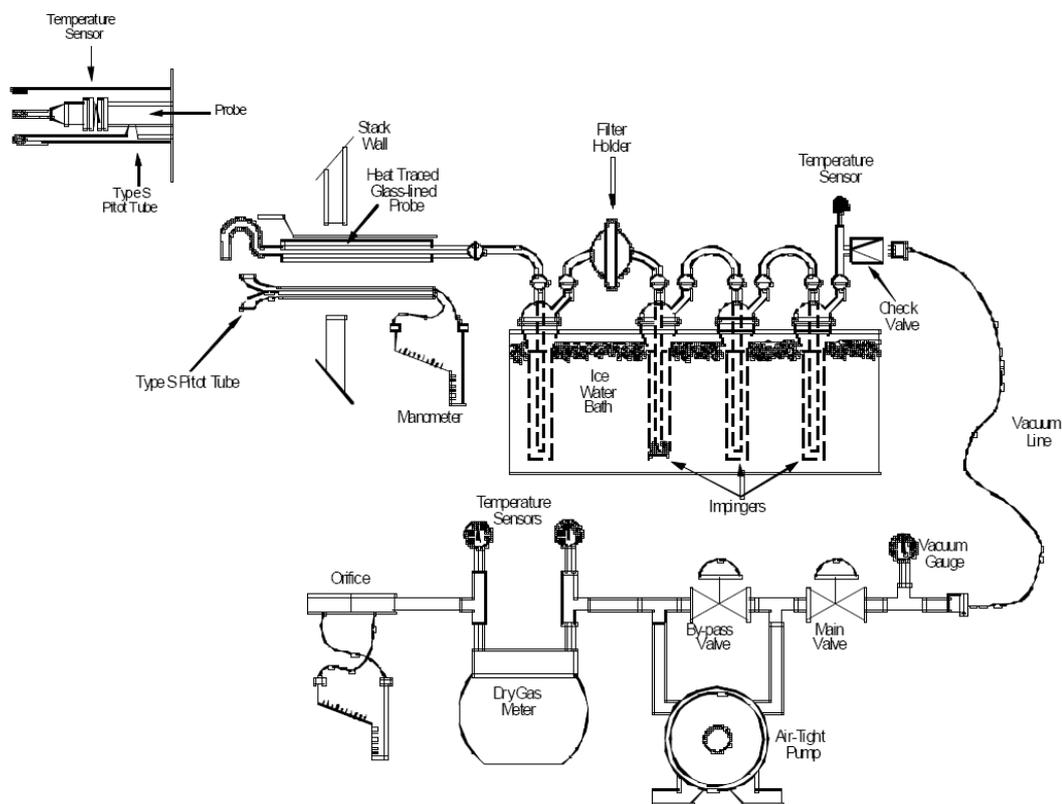


图 3.1.1 EPA METHOD 8 采样装置图

### 3.1.2 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)<sup>[11]</sup>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 1L/min，采样体积为 60L 时，该方法的测定下限为 0.017 mg/m<sup>3</sup>。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 37mm 孔径为 0.8um 的纤维素酯膜以 1L/min 的流速采集样品，采样体积不得少于 40L，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 10ml 纯水移入聚乙烯瓶中盖好盖子振摇溶解硫酸雾，静至 10min 后用无灰多孔滤膜过滤样品，收集 2-3ml 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。

### 3.1.3 美国职业安全与健康标准 OSHA ID-165SG Acid Mist In Workplace Atmospheres<sup>[12]</sup>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 0.8um 的玻璃纤维滤膜用于收集颗粒物样品，第二部分为 150g 硅胶用于收集酸雾，第三部分为 75g 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 96L，最小采样体积为 10L，推荐流速 0.2L/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 10ml，进样体积为 100μl，且满足 t 检验为 95%置信区间时方法检出限为 0.25μg。

### 3.1.4 美国职业安全与健康标准 OSHA ID-113 SULFURIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES<sup>[13]</sup>工作场所空气中硫酸的测定

OSHA ID-113 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 0.8μm 直径 37mm 滤膜采集样品，推荐采样体积为 480L，推荐流速 2L/min，采样结束立即密封样品运回实验室待测，用 10ml 淋洗液溶解样品膜，离子色谱法进行分析，测定范围 0.01-10.0mg/m<sup>3</sup>。

### 3.1.5 国家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)<sup>[14]</sup>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）

ISO 21438-1 方法规定工作场所空气中硫酸雾采用孔径小于或等于 5μm 的滤膜采样，

空气采样器定速采集样品  $1\text{m}^3$ ，采样时间不得少于 2 小时，推荐采样时间为 8 小时，然后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  $1\text{m}^3$ ，方法测定范围是  $0.005\text{mg}/\text{m}^3$  至  $2.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。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

目前国内测定硫酸雾的方法主要有铬酸钡比色法及离子色谱法<sup>[15-28]</sup>。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<sup>[15]</sup>和福州铁路卫生防疫站实验员<sup>[16]</sup>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<sup>[17]</sup>、祁红娟<sup>[18]</sup>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。

对于固定污染源气体样品的采集，王莉<sup>[18]</sup>、龙素群<sup>[17]</sup>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。而陈勇<sup>[21]</sup>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。他提出用两只串联的吸收管采集气体样品，通过对比得出该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，但与滤筒采样相比其结果普遍偏低，作者认为结果偏低的原因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测定，龙素群等人<sup>[17-20、25]</sup>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。

## 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《空气和废气监测分析方法》（第四版）中硫酸雾的离子色谱分析方法为基础，针对该方法存在的缺陷和不足，参考国内外标准及文献方法，对各种采样及前处理方法进行实验，选取最优方案，通过实验室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》（HJ168-2010）<sup>[29]</sup>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制要求；
- （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

### 4.2.1 标准制订技术路线

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 4.2.1，工作路线见图 4.2.2，具体实验内容安排见表 4.2.1。

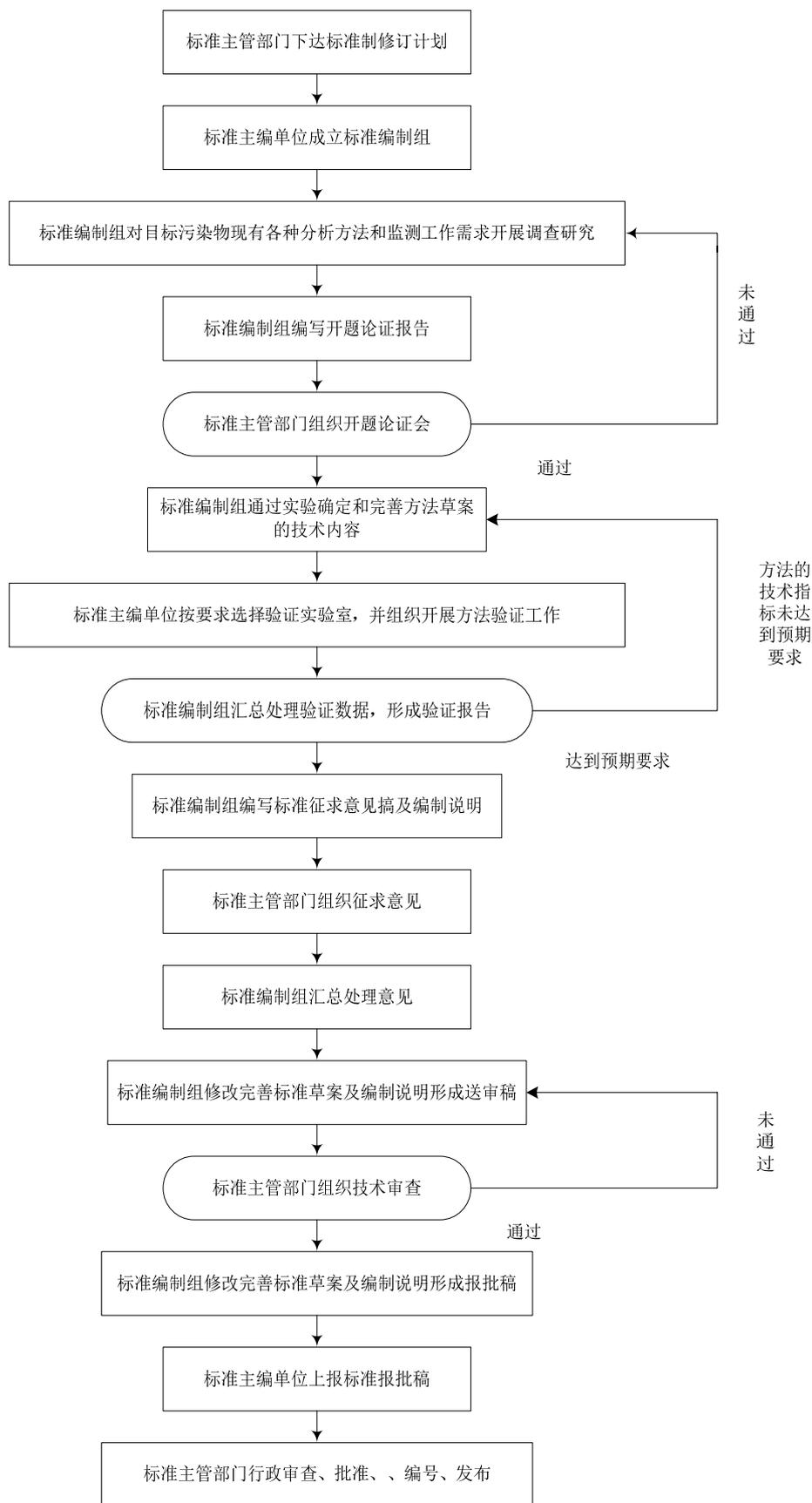


图 4.2.1 工作程序图

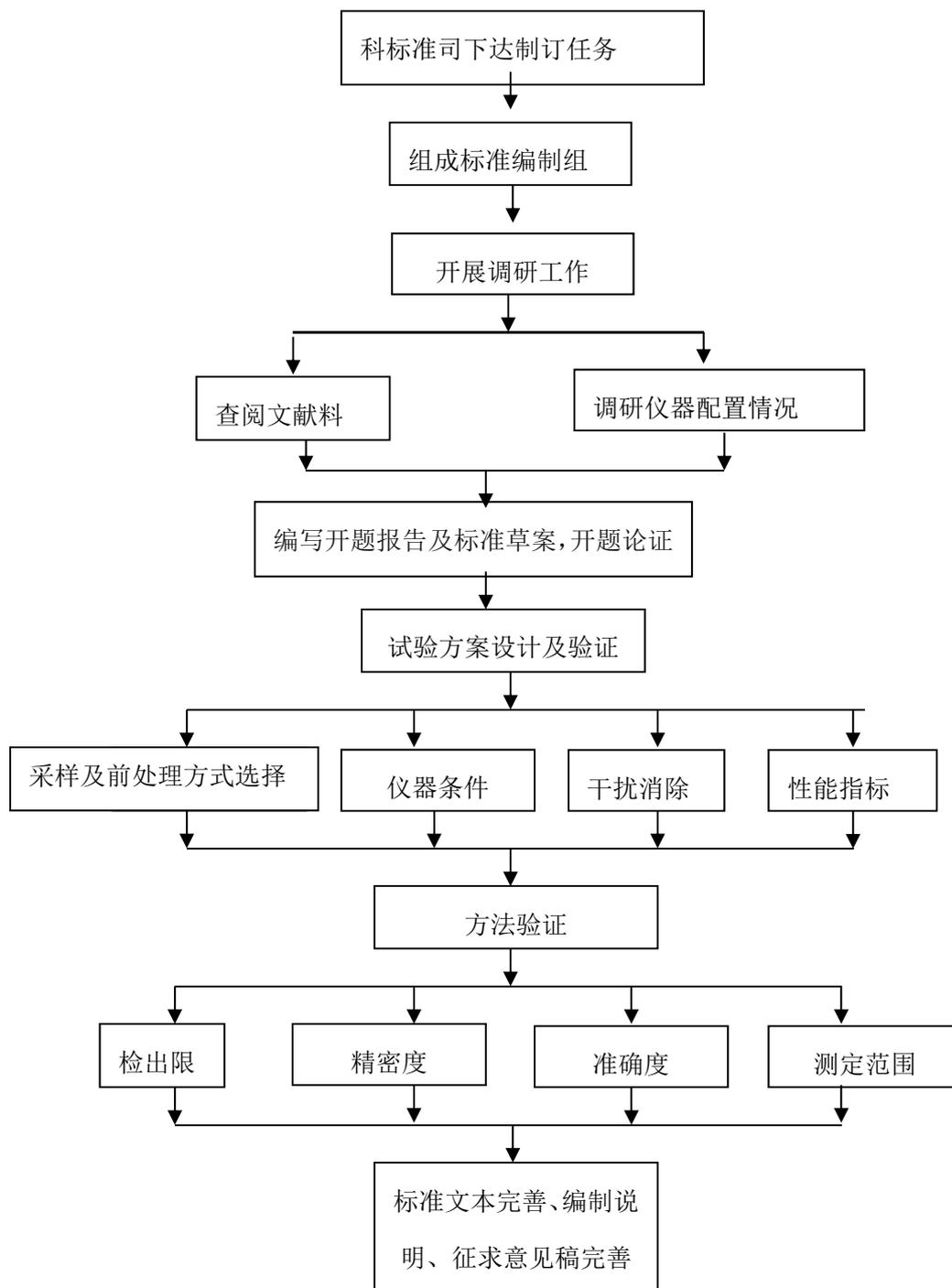


图 4.2.2 工作路线图

表 4.2.1 条件实验项目内容表

实验项目	实验目的	现场采样实验内容
1、样品采集实验： 有组织采样方法选择	参考国内外标准进行采样，明确硫酸雾测定定义，从中优选出适合我国国情的采样方式：	等速采样：滤筒后串联两支冲击式吸收瓶进行采样。参考 GB 4920-85 及《空气和废气监测分析方法》（第四版） 定速采样：串联两支冲击式吸收瓶进行采样。参考 EPA METHOD 8
2、样品采集实验：	参考国内外标准进行采样，从中优选出适合	定速采样：中流量采样器采集样品。参考：环境空气 总悬浮颗粒物采样方法 GB/T 15432 ；

无组织采样方法选择	我国国情的采样方式：	ANSI/ASTM D 4856；ISO21438-1；OSHA ID-165SG 定速采样：串联两支冲击式吸收瓶进行采样。
3、样品采集实验： 滤膜/滤筒材料的选取	本实验确定一种使用方便、空白浓度低、吸收效率高、干扰少的滤筒/滤膜。	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。
		石英纤维滤筒：用于高温（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、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。	实验室制备已知含量的硫酸根滤筒/滤膜，用已经确认的方法对试样进行分期测定，确定其保存条件及保存时间。
5、样品前处理实验	1. 加热浸取法	通过对比不同前处理方法的优缺点，选取最佳前处理方法。
	2. 超声波浸取法	
	3. 微波浸取法	
	4. 微波消解法	
	5. 振荡滤膜浸出法	
6、干扰及消除实验	1. 消除硫化物 2. 消除二氧化硫	查阅文献与实验相结合优化实验条件消除干扰，如无法消除考虑将其一并算入硫酸雾中，并在硫酸雾定义中加入相应说明。
7、仪器性能指标实验	1. 色谱柱的选择	确定仪器参数、优化实验条件。
	2. 仪器参数的优化	
8、方法特性指标实验		通过实验确定方法的精密度，准确度，检出限及测定范围。

## 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) 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》(GB16297-1996)中对现有污染源大气污染物硫酸雾最高允许排放浓度为  $70\text{mg}/\text{m}^3$ ，无组织排放监控浓度限值为  $1.5\text{mg}/\text{m}^3$ ；对新污染源大气污染物硫酸雾最高允许排放浓度为  $45\text{mg}/\text{m}^3$ ，无组织排放监控浓度限值为  $1.2\text{mg}/\text{m}^3$  的监测要求。同时也满足《轧钢工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)中对现有轧钢企业大气污染物硫酸雾排放标准为  $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，对新建轧钢企业大气污染物排放标准为硫酸雾  $10\text{mg}/\text{Nm}^3$  的要求。对于固定源废气硫酸雾的测定离子色谱法目前国外已有相应的标准方法，国内《空气和废气监测分析方法》(第四版)中为 B 类方法。

### 5.2 硫酸雾定义

《大气综合排放标准编制说明》中规定：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 微米。调查发现我国硫酸雾排放

源大部分为硫酸使用企业，在生产过程中硫酸液滴进入空气中，易吸附在颗粒物上形成硫酸盐。由此可见，我国的硫酸雾应为硫酸液滴、三氧化硫气体和反应生成的硫酸盐。

大气综合排放标准制定的硫酸雾排放指标，基础数据是采用《空气和废气监测分析方法》硫酸雾滤筒采样法得到（资料显示，滤筒对 0.5 $\mu\text{m}$  以上的颗粒物阻留效率达 99.9%），此方法采集到的样品为硫酸液滴及颗粒物中可溶性硫酸盐。

为了验证定义的准确性和方法的可行性，我们采取三套采样方案，对定义进行验证，实验数据见 5.6 样品，从实验数据发现废气中的硫酸基本吸附在颗粒物中，以三氧化硫形式存在的很少。为避免漏测三氧化硫气体，本标准在《空气和废气监测分析方法》—硫酸雾采样方法的基础上，串联了一支冲击式吸收瓶吸收三氧化硫，以此加严对污染物的控制。因此本标准将硫酸雾定义为：硫酸液滴、三氧化硫及颗粒物中可溶性硫酸盐。

### 5.3 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。

### 5.4 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。

5.4.1 甲醇。

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

称取 1.814g 硫酸钾（ $\text{K}_2\text{SO}_4$  基准试剂，105~110 $^{\circ}\text{C}$  烘 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，硫酸钾贮备液于 0~4 $^{\circ}\text{C}$  密封可保存 3 个月。也可直接购买市售有证标准溶液。

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

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

5.4.4 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 200~300mM/L。

5.4.5 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 20~30mM/L。

5.4.6 吸收液：用淋洗液作吸收液，临用现配。

5.4.7 孔径为 0.45 $\mu\text{m}$  的微孔滤膜。

5.4.8 孔径为 0.45 $\mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤器。

5.4.9 一次性注射器。

## 5.5 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

5.5.1 烟尘采样器：（5~50）L/min。

5.5.2 中流量颗粒物采样器：（80~130）L/min。

5.5.3 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。

5.5.4 超声波清洗器：功率范围：（100~600）W。

5.5.5 电炉或电热板。

5.5.6 冲击式吸收瓶，50mL。

5.5.7 玻璃漏斗：直径 60mm。

5.5.8 具塞磨口锥形瓶：250ml。

5.5.9 旋盖式聚乙烯密封管：50ml。

5.5.10 水性抽气过滤装置。

5.5.11 具塞比色管：50ml，100ml。

5.5.12 预处理柱：C<sub>18</sub> 小柱、离子交换柱（H 柱）。

5.5.13 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 10min，然后测定浸泡水的电导率，电导率值应小于 0.15mS/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。

5.5.14 石英纤维滤膜：直径 90mm。

## 5.6 样品

### 5.6.1 滤筒/滤膜的选择

玻璃纤维滤筒/滤膜：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。

石英纤维滤筒/滤膜：用于高温（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。

经实验比对，玻璃纤维滤筒机械性能好于石英纤维滤筒，但玻璃纤维滤筒的空白较高，如选择此材质的滤筒应对其进行前处理，处理方法见 5.6.4。如用石英滤筒采样无需前处理。滤膜选取石英滤膜。

## 5.6.2 样品采集

### （1）有组织排放废气

#### ①采样方法的选择

根据国内外标准方法及文献调研结果，目前硫酸雾的采集方法有三种，各种方法所采集的污染物不同，采集效率也存在差异。为了比较各种采样方法间的差异，找出适合我国国情的方法，拟采用三种方法进行样品采集。采样方法见表 5.6.1。具体要求如下：

表 5.6.1 采样方法一览表

方案名称	采样装置	采样速率 L/min
方案一：改进后烟尘采样法	滤筒后串联冲击式吸收瓶	等速，≤30
方案二：烟气采样法	串联冲击式吸收瓶	定速，0.5-1.0
方案一：EPA 采样法（改变吸收液）	滤膜串联冲击式吸收瓶	等速，≤30

方案一：按 GB/T 16157《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》采集样品，在烟尘采样管后串联两支 50ml 吸收液的大型气泡吸收管采集硫酸雾。采样前要彻底清洗采样管的采样嘴和弯管，并吹干。将滤筒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，采样管具备保温功能，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，并用少量蒸馏水冲洗采样嘴及弯管，洗涤液并入密封管中，盖好盖子，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。

方案二：采样应按照《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》（GB/T 16157）中的有关规定执行。在采样装置上串联装有 50ml 吸收液的大型气泡吸收管，按照气态污染物采集方法，以（0.5~1.0）L/min 流量采样（15~30）min。在采气过程中，保持采样管保温夹套温度在 120±14℃，以避免水汽于吸收管之前凝结。

方案三：EPA 改进法（由于本方法用离子色谱仪进行分析，故将吸收液改为 NaOH 吸收

液)，使用具有加热功能的烟尘采样器，加热温度为 120±14℃。在采样器与第一支吸收瓶间安装石英纤维滤膜以便去除颗粒物干扰。第一支吸收瓶中装 100mlNaOH 吸收液，用于测定硫酸雾；第一支和第二支吸收瓶间加装一石英滤膜，看有无逃逸的颗粒物或三氧化硫；第二支吸收瓶装有 100ml, 30%双氧水的 NaOH 吸收液，用于测定二氧化硫；第四支吸收瓶装有 200g 硅胶，用于吸除气体中的水分。实验室分别测定滤膜及吸收液，以此判断硫酸雾存在形态。

### ②采样效率研究

按照采样方案一、方案二同步采集医疗垃圾焚烧炉废气及使用硫酸企业废气，测定后发现方案二定速采样时吸收液中未检出样品，即未捕捉到硫酸雾，其原因可能为硫酸雾吸附于颗粒物中定速采样流速远远小于烟道内烟气流速，不能将目标组分抽进吸收瓶中，因此定速采样法不适用于硫酸雾采集，去除方案二。方案一测定结果如表 5.5.1(采样体积参与计算)：

表 5.5.1 等速采样测定结果

序号	滤筒浓度 mg/m <sup>3</sup>	滤筒吸收 效率%	1#瓶浓度 mg/m <sup>3</sup>	1#瓶 吸收效率%	2#瓶浓度 mg/m <sup>3</sup>	2#瓶 吸收效率%
焚烧炉 1#	3.71	92.5	0.28	6.9	0.02	0.6
焚烧炉 2#	1.53	96.2	0.05	2.9	0.01	0.9
焚烧炉 3#	0.18	98.5	0.001	0.9	0.001	0.6
焚烧炉均值	---	95.7	---	3.6	---	0.7
序号	滤筒浓度 mg/m <sup>3</sup>	滤筒吸收 效率%	1#瓶浓度 mg/m <sup>3</sup>	1#瓶 吸收效率%	2#瓶浓度 mg/m <sup>3</sup>	2#瓶 吸收效率%
使用企业 1#	0.50	56.6	0.38	43.4	0	0
使用企业 2#	0.19	55.8	0.15	44.2	0	0
使用企业 3#	0.14	68.4	0.06	31.6	0	0
使用企业 4#	0.27	55.7	0.22	44.3	0	0
企业均值	---	59.1	---	40.9	---	0

由上表可见，滤筒后串联一支冲击式吸收瓶时吸收效率可达 99.3%，可满足采样要求，因此本方法采用滤筒串联一支冲击式吸收瓶的等速采样法作为硫酸雾采样方法。上述数据可以得出对于焚烧炉夹杂颗粒物较多的废气，滤筒吸收效率可达 95%，而硫酸使用企业排放废气中夹杂颗粒物较少，滤筒采样效率稍低约为 60%。由此可见，三氧化硫及硫酸极易吸附在颗粒物上。

③补充实验：根据专家函审意见，考虑国内外标准采样方法所导致的测量物种差异，建议本标准方法增加滤筒采样（方案一）和 EPA 采样方法（方案三）比对实验。按照专家要求，我们采用两种采样方式对山东东营一家铅酸电池生产厂处理设施前废气进行同时同步同点采样，比较两种方法测定结果差异，分析两种采样方法的适用性。具体采样方法比较见表 5.5.2，数据结果见表 5.5.3。

表 5.5.2 EPA 与国标采样方法比较表

	采样流速 L/min	1#吸收瓶前	1#吸收瓶	吸收瓶间 滤膜	2#吸收瓶
方案一	≤30L/min	石英滤筒	100ml, 30mmol/L NaOH 测硫酸雾	无	100ml, 30mmol/L NaOH 看有无穿透
方案三	≤30L/min	石英滤膜 1#	100ml, 30mmol/L NaOH 测硫酸雾	石英滤膜 2#	100ml, 30mmol/L NaOH, 30%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 测定二氧化硫

表 5.5.3 方法比对试验数据

方案三	加热滤膜 1# mg/m <sup>3</sup>	1#吸收瓶 mg/m <sup>3</sup>	滤膜 2# mg/m <sup>3</sup>	2#吸收瓶 mg/m <sup>3</sup>
1	1.89	0.10	0.04	0.00
2	1.81	0.12	0.02	0.06
3	3.07	0.51	0.17	0.09
4	2.37	0.06	0.23	0.00
5	2.64	0.06	0.11	0.00
6	2.56	0.05	0.14	0.00
	此部分 EPA 认定为干扰	此部分为 EPA 测定物质		测定二氧化硫
方案一	滤筒 mg/m <sup>3</sup>	吸收瓶 mg/m <sup>3</sup>	方案三/方案一 % (包括颗粒物中硫酸盐)	
1	4.82	0.00	42	
2	5.58	0.00	36	
3	3.42	0.00	111	
4	3.88	0.00	68	
5	4.64	0.00	60	
6	5.69	0.00	48	

按照 EPA 规定测定硫酸雾浓度应为第一支吸收瓶加上 2#滤膜中的浓度，此次采样发现这部分硫酸浓度极低，大部分硫酸吸附于颗粒物，被截留在第一张滤膜上，如果按照 EPA 方法进行分析，大部分物质在第一张滤膜上未测定。而我国的排放标准基础数据是依据滤筒采样得来，包括颗粒物中可溶性硫酸盐。我国环境空气本底颗粒物浓度较高，三氧化硫气体及硫酸小液滴易附着在颗粒物上形成硫酸盐，而环境空气本底颗粒物中硫酸盐经测算均不到 0.1mg/m<sup>3</sup>，对于有组织排放废气带来的干扰可忽略不计。本次比对实验还可说明我国使用的滤筒采样装置其采集效率不低于美国 EPA 采样装置。

本次采样位置在处理设施前开口，滤筒及滤膜测定结果均未超过排放标准要求。为了严

格控制污染物排放,本标准中硫酸雾定义为硫酸小液滴、三氧化硫及颗粒物中可溶性硫酸盐。采样方法确定为滤筒后串联冲击式吸收瓶等速采集废气样品。

## (2) 无组织排放废气

### ① 采样方法

采样流量和时间的选择主要依据 HJ/T 55《大气污染物无组织排放监测技术导则》和《环境空气质量手工监测技术规范》，同时还需要考虑硫酸雾的控制限值决定采样的总体积，使方法的检出限达到监测的要求。

采样方案一：滤膜采样。采样器一般有中流量采样器（100L/min）和大流量采样器（1.05m<sup>3</sup>/min）。根据仪器检出限计算使用上述两种采样器的方法检出限分别为 0.001mg/m<sup>3</sup> 和 0.0001mg/m<sup>3</sup>，无组织排放硫酸雾的控制限值最低为 0.2mg/m<sup>3</sup>，由此可见使用中流量采样器（100L/min）即可远远满足监测的要求。另外，大流量采样更容易发生穿透而造成采集效率下降，故本方法选用中流量采样器，采集流速为 100L/min。因此，无组织排放废气采样用配有滤膜的中流量颗粒物采样器以 100L/min 流量采集颗粒物样品 30min。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。

采样方案二：吸收液采样。串联两支各装 10mL 吸收液的冲击式吸收瓶，用空气采样器以（0.5~1.0）L/min 流量，至少采气 45min。

### ② 采样效率研究

按照上述两种采样方案同步采集实验室模拟酸雾样品，在中流量采样器排气口处放置一支冲击式吸收瓶，定速采集（1L/min）经滤膜过滤后废气中硫酸雾浓度，以便查看滤膜采样效率。测定结果见表 5.5.3

表 5.5.4 无组织模拟采样试验数据

	采样方式	编号	采样时间	流速 L/min	标态体积 L	硫酸雾浓度 mg/m <sup>3</sup>	吸收率 %	吸收瓶 /滤膜
高浓度	串联吸收瓶	1-1	30	1	26.7	14.6	96.8	58%
		1-2	30	1	26.7	0.49	3.2	
	滤膜串联吸收瓶	滤膜	30	100	2500	23.4	90.5	
		1#瓶	30	1	26.7	2.45	9.5	
中浓度	串联吸收瓶	2-1	30	1	26.7	0.40	87.1	59%
		2-2	30	1	26.7	0.06	12.9	
	滤膜串联吸收瓶	滤膜	30	100	2500	0.73	93.7	
		2#瓶	30	1	26.7	0.05	6.3	
低	串联吸收瓶	3-1	30	1	26.4	0.011	60.0	55%

浓度		3-2	30	1	26.4	0.007	40.0
	滤膜串联吸收瓶	滤膜	30	100	2500	0.031	93.2
		3#瓶	30	1	26.4	0.002	6.8

由上述数据可见，无组织排放样品串联吸收瓶采集到的硫酸雾约占滤膜采集到的 60% 左右，滤膜捕获率高，硫酸雾样品采集更加充分；滤膜后串联吸收瓶采样时，滤膜中硫酸雾含量占 90% 以上，吸收效率高，满足废气采样要求。因此无组织排放废气采样方式采取中流量采样器 100L/min 滤膜采样。

### ③穿透试验

配置 100  $\mu\text{g/mL}$  的硫酸加标溶液，分别取 1.00ml 进行空白膜加标，使用两台采样器同时同条件进行采样，采集流速为 100L/min，采集时间为 30min，同时测定一个空白样品，测定采样膜上加标硫酸盐剩余量，计算穿透效率，结果见表 5.5.4。

表 5.5.5 定速采样测定结果（扣除空白）

序号	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	穿透效率
1#	100	105	-6%
2#	100	108	

由表可见，中流量采样器采集无组织排放滤膜样品，采样效率较好，可满足实际需要。

### 5.6.3 样品保存

(1)保存方法：滤筒样品采集后放入旋盖式密封管中，吸收管采集的样品 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。

(2)硫酸根稳定性实验：将配置好的硫酸根标准样品(12.0 $\pm$ 0.6mg/L)置于 4℃ 保存，恢复室温后于不同时间进行测定，每次均测定 6 次平行样品，得到结果如下：

表 5.5.6 样品保存实验

分析时间	硫酸根测定值 (mg/L)			均值 (mg/L)	RSD%	准确度
第一天	12.1	12.1	12.2	12.2	0.7	1.01
	12.3	12.1	12.1			
第二天	12.2	12.1	12.2	12.2	0.7	1.01
	12.1	12.3	12.1			
第五天	12.3	12.1	12.4	12.2	1.0	1.02
	12.2	12.3	12.1			
第十天	12.3	12.2	12.4	12.3	0.7	1.03
	12.3	12.4	12.4			
第二十天	12.0	12.1	12.2	12.1	1.0	1.01
	12.1	12.0	12.3			
第三十天	12.2	12.4	12.5	12.3	1.3	1.02
	12.3	12.1	12.1			

由上述数据可得硫酸盐 4℃ 保存条件下稳定性良好，至少可保存 1 个月。

### 5.6.4 试样制备

(1)前处理方法的选择：待选前处理方法如下

①加热浸取法②超声波浸取法③微波浸取法④微波消解法⑤滤膜浸出法

在滤膜/滤筒上加入  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 500\text{mg/L}$  的标准溶液 1.00ml (加标量为 500ug)，静置晾干后再对其进行前处理，比较各种方法的回收率，找出最佳前处理方式。每次测定每种前处理方法均做多个平行样品，以便数据结果的比较及计算。(滤膜及滤筒样品采用同样的前处理方法)

①加热浸取法：(空气及废气监测分析方法第四版)

样品滤筒或滤膜：将采样所得样品剪碎（切勿使尘粒抖落）放入 250ml 锥形瓶中，加 100ml 水浸没，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约 30min 后取下，冷却后将浸出液用  $0.45\mu\text{m}$  滤膜滤入 100ml 容量瓶中（滤筒样品）/滤入 50ml 容量瓶中（滤膜样品），用少量水洗涤锥形瓶及样品残渣 3~4 次，洗涤液并入容量瓶中,再用水稀释至标线。

②超声波浸取法：

方案一（后定容）：

样品滤筒或滤膜：将采样所得样品剪碎（切勿使尘粒抖落），置于 50ml 旋盖密封管中，加适量去离子水浸泡样品，将烧杯放入超声波清洗器中，密闭超声 xx 分钟后取下，冷却。将浸出液经  $0.45\mu\text{m}$  滤膜滤入 100ml 容量瓶中，用少量去离子水洗涤过滤瓶及样品残渣 3~4 次，洗涤液并入 100ml 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）：

样品滤筒或滤膜：将采样所得样品剪碎（切勿使尘粒抖落），置于旋盖密封管中，加 50ml 去离子水浸泡样品，将密封瓶放入超声波清洗器中，超声 xx 分钟后取下，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微波浸取法

采用微波炉对样品进行提取，此方法与微波消解法原理相同，而微波炉在使用过程中无法控制样品溶液温度，容易产生爆沸现象，从实验室安全角度出发在此不考虑此方法。

④微波消解法

将采样所得样品剪碎（切勿使尘粒抖落），置于微波消解器皿中（消解罐最大允许容量为 30ml），加 30ml 去离子水不能将滤筒完全浸泡，不符合消解器使用规范，无法保证消解过程安全。因此此方法不适用于滤筒样品的前处理。

⑤震荡浸出法

将采样所得样品剪碎（切勿使尘粒抖落），置于旋盖密闭管中，加适量去离子水作提取溶液，将密封管震荡数次，过 xx 小时后震荡混匀溶液。将浸出液经  $0.45\mu\text{m}$  滤膜滤入 100ml

容量瓶中，用少量去离子水洗涤过滤瓶及样品残渣 3~4 次，洗涤液并入 100ml 容量瓶中并稀释至刻线。由于密闭管较小，实验室震荡器对其固定不稳，容易造成液体倾倒移洒，在此不对其进行深入实验。

(2)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：

①加热浸取法：(空气及废气监测分析方法第四版)

表 5.5.7 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 ug	实测浓度 mg/L	回收率 %
1	加热浸取滤筒	30	100	500	5.30	106
2	加热浸取滤筒	30	100	500	4.80	96
3	加热浸取滤筒	30	100	500	5.08	102
4	加热浸取滤筒	30	100	500	4.85	97
5	加热浸取滤筒	30	100	500	4.72	94
6	加热浸取滤筒	30	100	500	4.90	98
滤筒平均回收率%		98.8	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
6	加热浸取滤膜	30	50.0	500	10.3	103
滤膜平均回收率%		95.6	相对标准偏差%		5.1	

由上述数据看出，加热浸取法平行型及回收率均较好，可以采用此方法进行样品前处理。

②超声波浸取法

先定容/后定容比较实验：

取加标滤筒 6 支编号 1#~6#，放入密封管中加入 50ml 去离子水，超声波浸取 60min 后，1~3#先定容，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。4~6#后定容，将浸出液经 0.45 $\mu$ m 滤膜滤入 100ml 容量瓶中，用少量去离子水洗涤过滤瓶及样品残渣 3~4 次，洗涤液并入 100ml 容量瓶中并稀释至刻线。测试结果如下：

表 5.5.8 先定容/后定容方法实验结果

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	超声波	60	50.0	500	10.19	99
2	超声波	60	50.0	500	10.33	100
3	超声波	60	50.0	500	10.26	100
4	超声波	60	100	500	5.21	101
5	超声波	60	100	500	5.22	101
6	超声波	60	100	500	5.18	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。

### (3)浸取液的选择

实验采用与淋洗液浓度和组分一致的 NaOH 溶液（30mM/L）作为硫酸雾样品前处理的浸取液，与采用去离子水作为浸取液做比较，实验条件超声 30min，先定容，得到结果如下：

表 5.5.9 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
纯水浸取 mg/L	9.48	9.30	9.22	9.33	1.4

由此可见，两种浸取液所得结果无明显差异，均可选取。本实验室采用纯水作提取液进行后续实验。

### (4)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。

t(min):10、20、30、45、60、75。每组实验均设 4 个平行样品。

表 5.5.10 滤筒超声波浸取时间的选取实验

序号	超声时间 min	定容体积 ml	浓度 mg/L		加标量 ug	减空白后回收率%		平均回收率%	
			玻璃纤维	石英纤维		玻璃纤维	石英纤维	玻璃纤维	石英纤维
1	10	100	8.3	--	1000	80	--	80	--
2			8.15	--	1000	79	--		
3			8.5	--	1000	82	--		
4			8.2	--	1000	79	--		
5	20	100	8.71	--	1000	84	--	85	--
6			8.9	--	1000	86	--		
7			8.92	--	1000	86	--		
8			8.8	--	1000	85	--		
9	30	100	9.35	7.41	1000	91	68	91	72
10			9.28	8.00	1000	90	74		
11			9.5	8.05	1000	92	75		
12			9.85	7.68	1000	96	71		
13	45	100	9.20	8.55	1000	89	80	96	85
14			10.0	8.70	1000	97	81		
15			10.2	9.16	1000	99	86		
16			10.3	9.67	1000	100	91		
17	60	100	10.3	10.0	1000	100	94	102	96
18			10.4	10.3	1000	101	97		
19			10.5	9.94	1000	102	93		
20			10.6	10.5	1000	103	99		
21	70	100	10.4	--	1000	101	--	102	--

22			10.5	--	1000	102	--		
23			10.3	--	1000	100	--		
24			10.6	--	1000	103	--		
25	75	100	--	10.0	1000	--	94	--	96
26			--	10.1	1000	--	95		
27			--	10.2	1000	--	96		
28			--	10.3	1000	--	97		
29	90	100	--	10.2	1000	--	96	--	98
30			--	10.3	1000	--	97		
31			--	10.6	1000	--	100		
32			--	10.4	1000	--	98		

滤筒超声浸取时间与回收率变化曲线见图 5.5.1

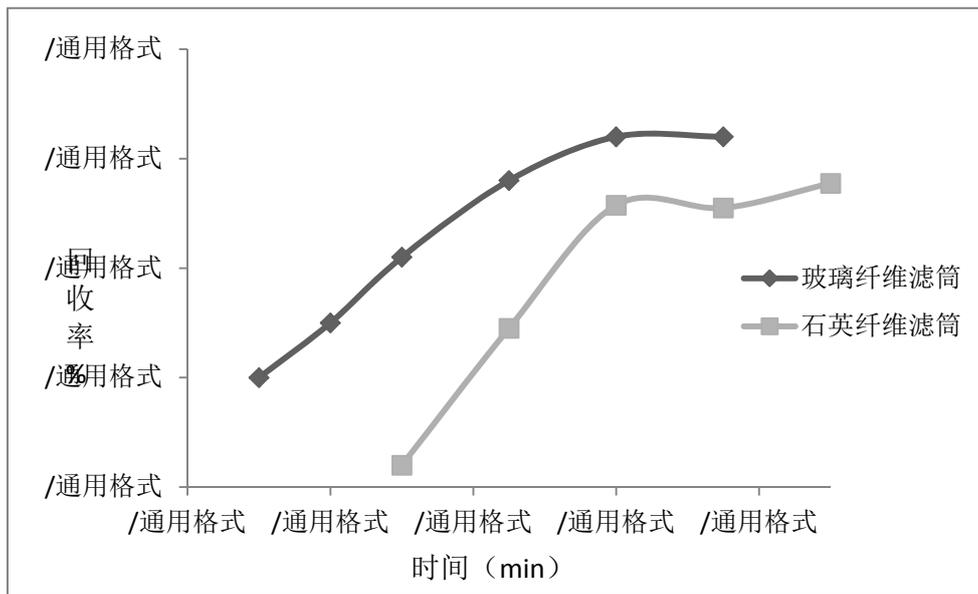


图 5.5.1 滤筒超声浸取时间与回收率变化曲线

由表 5.5.10 及图 5.5.1 得出，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 45min 为玻璃纤维滤筒超声浸取时间，60min 为石英纤维滤筒超声浸取时间。

②滤膜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。

t(min):10、20、30、45、60、75。每组实验均设 3 个平行样品。

表 5.5.11 滤膜超声波浸取时间的选取实验

序号	时间 min	定容体积 ml	测定浓度 mg/L	加标量 ug	减空白后回收率%	平均回收率%
1	30	50	8.30	500	78	76
2			8.02	500	75	
3			8.21	500	77	
4			7.95	500	74	
5	45	50	8.71	500	82	89

6			9.35	500	88	
7			9.67	500	91	
8			9.88	500	94	
9	60	50	10.6	500	101	101
10			11.0	500	105	
11			10.4	500	99	
12			10.8	500	102	
13	75	50	11.3	500	108	105
14			11.1	500	106	
15			10.9	500	104	
16			10.9	500	104	

滤膜超声浸取时间与回收率变化曲线见图 5.5.2

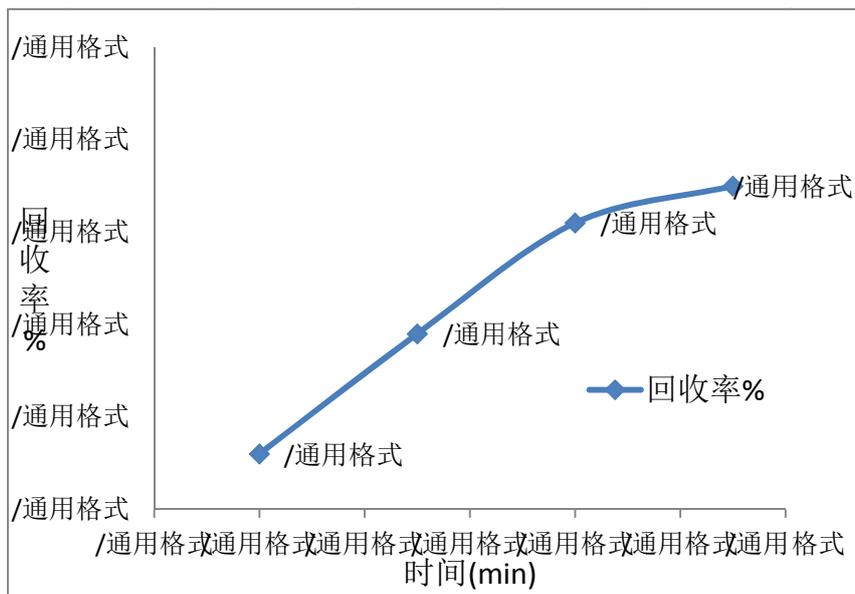


图 5.5.2 滤膜超声浸取时间与回收率变化曲线

由表 5.5.11 及图 5.5.2 得出，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，结合实验结果得出选取 60min 为滤膜超声浸取时间，即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)最终确定试样制备方法如下：二者任选其一

#### ①加热浸出法

有组织排放废气采样后：将采样所得样品全部移入 250ml 锥形瓶中，用去离子水洗涤旋盖式密封管及吸收瓶内壁，洗涤液一并移入锥形瓶，加约 100ml 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 30min 后取下，冷却后将浸出液经微孔滤膜滤入 100ml 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：将采样所得滤膜移入 250ml 锥形瓶中，加约 50ml 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 30min 后取下，冷却后将浸出液经微孔滤膜滤入 50ml 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。

#### ②超声波萃取法

有组织排放废气采样后：将采样所得样品全部移入 100ml 具塞比色管中，用去离子水洗涤旋盖式密封管及吸收瓶内壁，洗涤液一并移入比色管中，然后定容。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，将浸出液经微孔滤膜过滤器滤入分析瓶中待测。

无组织排放废气采样后：将采样所得滤膜放入 50ml 旋盖式密封管中，加入 50ml 去离子水，旋紧旋盖放入超声波清洗器中，超声 60 分钟，冷却后混匀。将浸出液经微孔滤膜过滤器滤入分析瓶中待测。

### 5.6.5 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。

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。

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。

③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。

④有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用 C<sub>18</sub> 小柱去除有机碳化合物、芳烃染料等有机物干扰。

⑤用一次性注射器（5.3.9）抽取前处理后的样品，在注射器前端套上预处理柱，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。

### 5.6.6 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（5.5.3 及 5.5.4），制备成空白试料。

### 5.6.7 干扰及消除实验

(1)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。

(2)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。

(3)有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用 C<sub>18</sub> 小柱去除有机碳化合物、芳烃染料

等有机物干扰。

(4)用一次性注射器(5.3.9)抽取前处理后的样品,在注射器前端套上预处理柱,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。

## 5.7 分析步骤

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

### 5.7.1 仪器调试与校准

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

制备硫酸根(以  $\text{SO}_4^{2-}$  计)质量浓度为 1.00mg/L,2.00mg/L,5.00mg/L,10.0mg/L,20.0mg/L 的标准系列,移取约 10ml 标准系列溶液分别置于样品瓶中,从低浓度到高浓度依次取样分析,得到不同浓度硫酸根的信号值(峰面积)。以信号值(峰面积)为纵坐标,对应的硫酸根质量浓度(以  $\text{SO}_4^{2-}$  计, mg/L)为横坐标,绘制校准曲线。实验室内绘制校准曲线的实验数据见表 5.7.1。

表 5.7.1 硫酸根校准曲线的绘制

序号	1	2	3	4	5
浓度 (mg/L)	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
峰面积 us*min	0.164	0.324	0.951	1.952	3.961
相关系数	r=0.9999		校准曲线	Y=0.2X-0.055	

### 5.7.2 测定

选取仪器的最佳测试参数,进行校准曲线的测定,建立校准曲线后,进行样品的测定。

## 5.8 结果计算与表示

5.8.1 固定污染源废气中硫酸雾浓度按下式计算:

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

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

$\rho_1$ —试料中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

$\rho_0$ —空白试料  $\text{SO}_4^{2-}$  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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的摩尔质量，g/mol；

96.06—SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的摩尔质量，g/mol。

5.8.2 无组织排放废气中硫酸雾浓度按下式计算：

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

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<sup>3</sup>；

$\rho_1$ —试料中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度，μg/ml；

$\rho_0$ —环境背景滤膜试料中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度，μg/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；

5.8.3 结果表示：

当样品含量小于 1 mg/m<sup>3</sup> 时，结果保留到小数点后三位；当样品含量大于等于 1 mg/m<sup>3</sup> 时，结果保留三位有效数字。

## 5.9 方法性能指标

### 5.9.1 方法检出限、测定下限

#### (1) 方法检出限的确定方法

按照 HJ168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 7 次平行测定。方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$\text{MDL} = t \times S$$

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。

#### (2) 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在去离子水中加入适量的标准溶液配置空白加标样品，进行 7 次平行测定，实验室内方法检出限，结合采样体积，计算方法检出限见下表。

表 5.9.1 实验室内检出限、测定下限

平行样品编号	试样 (0.50mg/L)	备注
测定结果 (mg)	1	0.619
	2	0.566
	3	0.617
	4	0.623
	5	0.614

	6	0.578	
	7	0.639	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg)		0.608	
标准偏差 $S_i$ (mg)		0.026	
t 值		3.143	
仪器检出限 (mg/L)		0.08	
方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	<p>对于有组织排放废气，当采样体积为 400L，将滤筒制备成 100ml 试样时，检出限为：</p> $0.08\text{mg/L} \times \frac{100\text{mL}}{400\text{L}} = 0.02\text{mg/m}^3$ <p>测定下限为 0.08 mg/m<sup>3</sup>；</p> <p>对于无组织排放废气，当采样体积为 3m<sup>3</sup>，将滤膜制备成 50.0ml 试样时，检出限为：</p> $0.08\text{mg/L} \times \frac{50\text{mL}}{3\text{m}^3} = 0.001\text{mg/m}^3$ <p>测定下限为 0.004mg/m<sup>3</sup></p>		

### 5.9.2 方法精密度

各验证实验室分别选用硫酸根含量为 201920 (70.2±2.3mg/L)、201924 (111±5mg/L) 和 201923 (160±7mg/L) 的标准样品（由北京市环境保护监测中心提供，国家标准样品研究所生产），按照样品分析的全部步骤，平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其相对标准偏差。

对某一水平浓度的样品在第  $i$  个实验室内进行  $n$  次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

式中：  $x_k$  —— 第  $i$  个实验室内对某一浓度水平样品进行的第  $k$  次测试结果；

$\bar{x}_i$  —— 第  $i$  个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

$S_i$  —— 第  $i$  个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

$RSD_i$ ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

表 5.9.2 精密度测试数据（石英滤筒）

平行号		试样			备注
减空白后 测定结果 (mg)		浓度 1 编号 201920	浓度 2 编号 201924	浓度 3 编号 201923	
	1	6.82	11.8	16.1	
	2	7.45	11.0	16.0	
	3	7.20	11.6	15.3	
	4	7.14	11.3	15.6	
	5	7.25	10.8	15.5	
	6	7.22	11.1	15.3	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg)		7.18	11.3	15.6	
标准偏差 $S_i$ (mg)		0.21	0.38	0.34	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		2.9	3.3	2.2	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

表 5.9.3 精密度测试数据（玻璃纤维滤筒）

平行号		试样			备注
减空白后 测定结果 (mg)		浓度 1 编号 201920	浓度 2 编号 201924	浓度 3 编号 201923	
	1	6.8	10.6	16.5	
	2	7.25	11.7	16.8	
	3	7.06	11.3	16.5	
	4	7.28	11.4	16.7	
	5	7.35	11.3	16.2	
	6	7.42	11.8	16	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg)		7.19	11.4	16.5	
标准偏差 $S_i$ (mg)		0.23	0.42	0.30	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)		3.2	3.7	1.8	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

表 5.9.4 精密度测试数据（石英滤膜）

平行号		试样			备注
减空白后 测定结果 (mg)		浓度 1 编号 201920	浓度 2 编号 201924	浓度 3 编号 201923	
	1	7.05	11.4	16.2	
	2	6.85	11.1	15.0	
	3	7.1	11.4	16.0	
	4	6.88	11.2	15.4	
	5	6.8	10.5	15.7	
	6	6.91	10.7	16.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg)		6.93	11.0	15.8	

标准偏差 $S_i$ (mg)	0.12	0.37	0.52	
相对标准偏差 $RSD_i$ (%)	1.7	3.4	3.3	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。				
注 2: $i$ 为实验室编号。				

实验室精密度满足要求。

### 5.9.3 方法准确度

各验证实验室分别选用硫酸根含量为 201920 (70.2 ± 2.3 mg/L)、201924 (111 ± 5 mg/L) 和 201923 (160 ± 7 mg/L) 的标准样品 (由北京市环境保护监测中心提供, 国家标准样品研究所生产), 按照样品分析的全部步骤, 平行测定 8 组数据, 取其中 6 组计算其相对误差。

测定 3 组含量不同的样品, 相对误差按如下公式进行计算:

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

式中:  $\bar{x}_i$  —— 第  $i$  个实验室对某一浓度 (含量) 水平标准物质测试的平均值;

$\mu$  —— 标准物质的浓度 (含量);

$RE_i \%$  —— 第  $i$  个实验室对某一浓度 (含量) 水平标准物质测试的相对误差

表 5.9.5 准确度实验数据 (石英滤筒)

平行号		标准溶液			备注
		浓度 1 编号 201920	浓度 2 编号 201924	浓度 3 编号 201923	
减空白后 测定结果 (mg)	1	6.82	11.8	16.1	
	2	7.45	11.0	16.0	
	3	7.20	11.6	15.3	
	4	7.14	11.3	15.6	
	5	7.25	10.8	15.5	
	6	7.22	11.1	15.3	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg)		7.18	11.3	15.6	
标准溶液 浓度 (含量) (mg/L)		7.02 ± 0.23	11.1 ± 0.5	16.0 ± 0.7	
相对误差 $RE_i$ (%)		2.3	1.8	-2.5	
注: $i$ 为实验室编号。					

表 5.9.6 准确度实验数据 (玻璃纤维滤筒)

平行号		标准溶液			备注
		浓度 1 编号 201920	浓度 2 编号 201924	浓度 3 编号 201923	
减空白后	1	6.80	10.6	16.5	
	2	7.25	11.7	16.8	

测定结果 (mg)	3	7.06	11.3	16.5	
	4	7.28	11.4	16.7	
	5	7.35	11.3	16.2	
	6	7.42	11.8	16.0	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg)		7.19	11.4	16.5	
标准溶液 浓度 (含量) (mg/L)		7.02±0.23	11.1±0.5	16.0±0.7	
相对误差 RE <sub>i</sub> (%)		2.5	2.3	2.8	
注: i 为实验室编号。					

表 5.9.7 准确度实验数据 (石英滤膜)

平行号		标准溶液			备注
		浓度 1 编号 201920	浓度 2 编号 201924	浓度 3 编号 201923	
减空白后 测定结果 (mg)	1	7.05	11.4	16.2	
	2	6.85	11.1	15.0	
	3	7.10	11.4	16.0	
	4	6.88	11.2	15.4	
	5	6.80	10.5	15.7	
	6	6.91	10.7	16.4	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg)		6.93	11.0	15.8	
标准溶液 浓度 (含量) (mg/L)		7.02±0.23	11.1±0.5	16.0±0.7	
相对误差 RE <sub>i</sub> (%)		-1.3	0.2	-1.5	
注: i 为实验室编号。					

实验室准确度满足要求。

#### 5.9.4 加标回收率

各验证实验室分别选用硫酸根含量为 201920 (70.2±2.3mg/L)、201924 (111±5mg/L) 和 201923 (160±7mg/L) 的标准样品 (由北京市环境保护监测中心提供, 国家标准样品研究所生产), 对空白样品进行加标, 按照样品分析的全部步骤, 平行测定 8 组数据, 取其中 6 组计算加标回收率。计算公式如下:

$$P_i \% = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\%$$

$$\bar{P}\% = \frac{\sum_{i=1}^l P_i \%}{l}$$

$$S_{\bar{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i\% - \bar{P}\%)^2}{l-1}}$$

加标回收率最终值： $\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$

式中： $\bar{x}_i$ ——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平样品测试的平均值；

$\bar{y}_i$ ——第*i*个实验室对加标样品测试的平均值；

$\mu$ ——加标量；

$P_i\%$ ——第*i*个实验室的加标回收率；

加标回收率实验数据见表 5.9.8。

5.9.8 加标回收率实验数据

编号	石英滤筒样品			玻璃纤维滤筒样品			石英滤膜样品			
	加标 1	加标 2	加标 3	加标 1	加标 2	加标 3	加标 1	加标 2	加标 3	
测定结果 (mg/L)	1	6.82	11.8	16.1	6.8	10.6	16.5	7.05	11.4	16.2
	2	7.45	11.0	16.0	7.25	11.7	16.8	6.85	11.1	15.0
	3	7.20	11.6	15.3	7.06	11.3	16.5	7.1	11.4	16.0
	4	7.14	11.3	15.6	7.28	11.4	16.7	6.88	11.2	15.4
	5	7.25	10.8	15.5	7.35	11.3	16.2	6.8	10.5	15.7
	6	7.22	11.1	15.3	7.42	11.8	16	6.91	10.7	16.4
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ (mg/L)	7.18	11.3	15.6	7.19	11.4	16.5	6.93	11.0	15.8	
加标量 $\mu$ (mg/L)	7.02	11.1	16.0	7.02	11.1	16.0	7.02	11.1	16.0	
加标回收率 $P_i$	102	102	97.5	102	103	103	98.7	99.1	98.7	
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: i 为实验室编号。										

实验加标回收率满足要求。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

本方法验证单位通过筛选确定,参与方法验证的实验室有: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,在领域和水平上有代表性,以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验室经验,实验设备符合方法要求。

## 6.1.2 方法验证方案

按照技术内容，并依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数学统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度、加标回收率等。

## 6.2 方法验证过程

### 6.2.1 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、滤膜滤筒、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，专门召集参加验证全体人员会议，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。

### 6.2.2 方法验证结论

#### (1) 检出限、检测下限：

取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即：

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

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

#### (2) 精密度：

6 家实验室分别对加入  $7.02 \pm 0.23\text{mg/L}$ 、 $11.1 \pm 0.5\text{mg/L}$  和  $16.0 \pm 0.7\text{mg/L}$  三种浓度的石英滤筒、玻璃纤维滤筒和石英滤膜进行了 6 次平行测试，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： $0.03 \text{ mg/L}$ 、 $0.13 \text{ mg/L}$ 、 $0.10 \text{ mg/L}$ ；再现性  $R$  分别为： $0.53 \text{ mg/L}$ 、 $0.75 \text{ mg/L}$ 、 $0.89 \text{ mg/L}$ 。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： $0.04 \text{ mg/L}$ 、 $0.17 \text{ mg/L}$ 、 $0.13 \text{ mg/L}$ ；再现性  $R$  分别为： $0.56 \text{ mg/L}$ 、 $0.84 \text{ mg/L}$ 、 $0.76 \text{ mg/L}$ 。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： $0.02 \text{ mg/L}$ 、

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。

(3)准确度：

6家实验室分别对3种浓度的统一标准有证样品进行了6次平行测试，石英滤筒实验室内相对误差分别为-3.4%~2.4%、-2.1%~2.3%、-2.3%~1.9%；相对误差最终值分别为：0.25%±2.4%、0.73%±1.6%、0.42%±1.6%。玻璃纤维滤筒实验室内相对误差分别为-2.6%~3%、-2.7%~2.3%、0%~2.8%；相对误差最终值分别为：-0.15%±2.4%、0.18%±1.6%、1.6%±1.2%。石英滤膜实验室内相对误差分别为-1.6%~2.1%、-2.7%~2.4%、-1.5%~1.9%；相对误差最终值分别为：0.02%±1.3%、0.38%±1.8%、0.26%±1.1%。

(4)加标回收率：

6家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含量（7.02±0.23mg/L、11.1±0.5mg/L和16.0±0.7mg/L）统一标样的6次加标平行测试，实验室内加标回收率分别为：石英滤筒96%~102%、97%~102%、97%~102%；玻璃纤维滤筒97%~103%、97%~102%、100%~103%；石英滤膜98%~102%、96%~102%、98%~102%。实验室间加标回收率最终值分别为：石英滤筒100%±2.2%、101%±1.6%、100%±1.6%；玻璃纤维滤筒99.8%±2.3%、100%±1.7%、102%±1.3%；石英滤膜99.9%±1.3%、100%±2%、100%±1.2%。

以上各项指标达到预期要求。

### 6.2.3 方法验证遇到的问题和建议

(1) 验证用玻璃纤维滤筒在使用前需按照 5.4.3 所述方法进行前处理，以降低空白滤筒中硫酸根含量。

(2) 测试实际样品时，为避免同一批次空白滤膜、滤筒的不同，验证单位建议取两张或两张以上空白滤膜、滤筒进行空白分析，取其均值作为空白滤膜值进行计算。

## 7 与开题报告的差异说明

### 7.1 方法检出限的改动

考虑到目前环境监测系统测定颗粒物的方法，使用的小流量采样器非常少见，规范方法使用中流量采样器或大流量采样器，根据专家的意见，本标准使用中流量采样器。为了前处理过程更加简便快捷，本标准修订了试样的定容体积，由原先的 250ml 改为 100ml。根据方法验证得到了新的方法检出限、测定下限，因此原暂行标准中适用范围部分“对于有组织排放废气，将滤筒制备成 250ml 试样时，本方法检出限为 0.12μg/ml，当采样体积为 400L，检

出限为  $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定上限为  $500\text{mg}/\text{m}^3$ 。对于无组织排放废气，将滤膜制备成  $250\text{ml}$  试样时，本方法检出限为  $0.12\mu\text{g}/\text{ml}$ ，当采样体积为  $3\text{m}^3$ ，检出限为  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ 。”改为“对于有组织排放废气，当采样体积为  $400\text{L}$ ，将滤筒制备成  $100\text{ml}$  试样时，仪器检出限为  $0.08\mu\text{g}/\text{ml}$ ，方法检出限为  $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.08\text{mg}/\text{m}^3$ ；对于无组织排放废气，当采样体积为  $3\text{m}^3$ ，将滤膜制备成  $50.0\text{ml}$  试样时，仪器检出限为  $0.08\mu\text{g}/\text{ml}$ ，方法检出限为  $0.002\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.008\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 7.2增加了术语及定义

为明确本标准方法所测定物质，增加了“增加了术语及定义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。”

## 7.3方法原理的改动

修订后的标准方法将固定污染源废气采样改为串联采样因此方法原理也有相应修改，原方法原理为“本方法采用玻璃纤维滤筒或石英纤维滤筒采集有组织排放中颗粒物样品，用超细玻璃纤维滤膜或石英纤维滤膜采集无组织排放中颗粒物样品，用水浸取，利用预处理柱除去金属阳离子后，将试样注入离子色谱仪，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。”修订为“本方法采用玻璃纤维滤筒（或石英纤维滤筒）后串联一支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，用去离子水浸取滤筒或滤膜样品再进行前处理操作，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”。

## 7.4干扰和消除部分的改动

采用快捷便利的前处理方法对样品进行干扰消除，对原暂行方法的干扰和消除部分进行了完善和补充。原暂行标准中干扰和消除部分“样品中有钙、锶、镁、锆、钍、铜、铁等金属阳离子共存时对测定有干扰，通过预处理柱处理后可去除干扰。”修改为“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  $\text{C}_{18}$  小柱去除有机碳化合物、芳烃染料等有机物干扰。”

## 7.5试剂和材料的改动

7.5.1 修订后的标准方法用不到阳离子交换树脂，故将其删除。

7.5.2 由于采用方式修改为滤筒和吸收瓶串联采样，因此增加了吸收液的配置方法“6.3 吸收液：用淋洗液作吸收液，临用现配”。

7.5.3 为方便标准曲线的配置，将硫酸钾标准使用液的浓度进行修订，由原暂行标准中“5.5 硫酸钾标准使用液： $\rho(\text{SO}_4^{2-})=25.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 。吸取  $5.00\text{ml}$  硫酸钾贮备液（5.4），置于  $200\text{ml}$  容量瓶中稀释至标线，摇匀，临用现配。”修改为“6.5 硫酸钾标准使用液： $\rho(\text{SO}_4^{2-})=100\mu\text{g}$

/ml。吸取 10.0ml 硫酸钾贮备液(5.4)，置于 100ml 容量瓶中稀释至标线，摇匀，临用现配”。

7.5.4 前处理中应用的 C<sub>18</sub>柱需要甲醇活化，故增加了“6.6 甲醇”。

7.5.5 前处理过程优化后不再使用滤纸过滤而是采用一次性滤膜过滤，因此去除原暂行标准中“5.6 孔径为 0.45μm 的中速定量滤纸。5.7 玻璃棉。”修订为“6.7 孔径为 0.45μm 的微孔滤膜。6.8 孔径为 0.45μm 的微孔滤膜过滤器。6.9 一次性注射器。”

## 7. 6仪器和设备的改动

7.6.1 修订后的标准不使用玻璃纤维滤膜，原标准中“6.4 0.45μm 超细玻璃纤维滤膜或石英纤维滤膜。”修订为“7.4 石英纤维滤膜：直径 90mm。”同时将玻璃纤维滤膜的前处理过程去除。

7.6.2 修订后的标准不使用预处理柱，故删除“6.5 预处理柱：将 25ml 酸式滴定管洗净，在底层加入(5~10)mm 高的玻璃棉，再放入经洗净处理好的阳离子交换树脂(5.1)，高度(150~200)mm。水面应略高于树脂，防止气泡进入而降低柱效。也可采购有相同功能的预处理柱。”

7.6.3 完善了离子色谱仪的描述说明，由原暂行标准中“6.8 离子色谱仪：具电导检测器及阴离子色谱柱。”修订为“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。”

7.6.4 将 0.45μm 微孔滤膜移至 4.7，原暂行标准中“6.9 水性抽气过滤装置及 0.45μm 微孔滤膜。”修改为“7.8 水性抽气过滤装置。”

7.6.5 修订后的标准增加了“7.11 旋盖式聚乙烯密封管：50ml。7.12 冲击式吸收瓶，50mL。

7.13 具塞比色管：50ml,100ml。7.14 预处理柱：C18 小柱、离子交换柱（H 柱）。”

## 7. 7样品部分的改动

7.7.1 在有组织采样过程中发现对于夹杂颗粒物较少的样品滤筒截留效率不高，应在其后面串联一支冲击式吸收瓶以满足采样要求，故修订后的标准增加了“在烟尘采样管后串联一支内装 50ml 吸收液的冲击式吸收瓶（7.12）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（7.3）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(7.11)，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(7.12)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个滤筒样品，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。”

7.7.2 由于修订后标准采样部分有所改动，样品保存也作相应调整，同时增加了试样的保存时间，原暂行标准由“7.2 样品保存滤筒样品采集后放入具塞磨口锥形瓶中，滤膜样品采集后对折放入干净纸袋中保存。”修订为“8.2 样品保存滤筒样品采集后放入旋盖式密封管中

(7.11), 冲击式吸收瓶 (7.12) 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。”

7.7.3 根据方法研制条件实验得出的结论, 细化完善样品的前处理过程, 增加了无组织排放样品的前处理过程。将原暂行标准“7.3.1 超声波萃取法将 (7.1) 采样所得样品剪碎 (切勿使尘粒抖落), 于 250ml 具塞磨口锥形瓶中, 加 150ml 去离子水浸泡样品, 将锥形瓶放入超声波清洗器中, 超声 30 分钟后取下。冷却, 将浸出液经中速定量滤纸 (5.6) 滤入 250ml 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, 加 1.0mol/L 或 0.10mol/L 氢氧化钠溶液中和至溶液 pH7~9, 用水稀释至标线。7.3.2 加热浸出法将 (7.1) 采样所得样品剪碎 (切勿使尘粒抖落) 放入 250ml 具塞磨口锥形瓶中, 加 150ml 水浸没, 瓶口上放一玻璃漏斗, 于电炉或电热板上加热近沸, 约 30min 后取下, 冷却后将浸出液用中速定量滤纸 (5.6) 滤入 250ml 容量瓶中, 用 (20~30) ml 水洗涤锥形瓶及样品残渣 (3~4) 次, 洗涤液并入容量瓶中, 加 1.0mol/L 或 0.10mol/L 氢氧化钠溶液中和至溶液 pH7~9, 用水稀释至标线。”

#### 修订为“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 100ml 具塞比色管中, 用去离子水洗涤旋盖式密封管 (7.11) 及吸收瓶 (7.12) 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 50ml 旋盖式密封管中 (7.11), 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 250ml 锥形瓶中, 用去离子水洗涤旋盖式密封管 (7.11) 及吸收瓶 (7.12) 内壁, 洗涤液一并移入锥形瓶, 加约 100ml 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 30min 后取下, 冷却后将浸出液经微孔滤膜 (6.7) 滤入 100ml 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 250ml 锥形瓶中, 加约 50ml 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 30min 后取下, 冷却后将浸出液经微孔滤膜 (6.7) 滤入 50ml 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。”

7.7.4 增加了试料的制备部分以及干扰及杂质的去除方法, 修订为“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 C<sub>18</sub> 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。”

## 7.8 分析步骤的改动

7.8.1 修改了原暂行标准中标准曲线的绘制，原暂行标准使用如下方法进行绘制标准曲线：取 6 个 10ml 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
25.0μg/ml 标准使用溶液(5.5) (ml)	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/ml)	0.00	5.00	10.0	15.0	20.0	25.0

考虑到暂行标准中使用 10ml 容量瓶体积过小，不容易操作。本标准对标准曲线绘制部分进行修正，如下：

取 5 个 100ml 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
100μg/ml 标准使用溶液(5.5) (ml)	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 浓度 (μg/ml)	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0

7.8.2 由于不使用填充柱进行前处理故简化了分析步骤，原暂行标准使用如下方法“8.3 试料测定 8.3.1 先用去离子水洗涤预处理柱，然后加入试样（7.3）进行交换处理，最初流出的 30ml 溶液弃去不用，然后将滤液用 0.45μm 微孔滤膜过滤后得到试料，将其注入离子色谱仪，在与绘制标准曲线相同的条件下测定。8.3.2 空白试样（7.4）同（8.3.1）处理，并计算每个空白试料的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度（μg/ml）。”修订为“9.3 测定按照与绘制校准曲线相同测定条件，测定试料。”

## 7.9 精密度、准确度部分的改动

根据方法验证得到了固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法关于精密度和准确度的数据。标准新增加了该部分内容：

精密度：

6家实验室分别对加入  $7.02 \pm 0.23 \text{ mg/L}$ 、 $11.1 \pm 0.5 \text{ mg/L}$  和  $16.0 \pm 0.7 \text{ mg/L}$  三种浓度的石英滤筒、玻璃纤维滤筒和石英滤膜进行了6次平行测试,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:  $0.03 \text{ mg/L}$ 、 $0.13 \text{ mg/L}$ 、 $0.10 \text{ mg/L}$ ; 再现性  $R$  分别为:  $0.53 \text{ mg/L}$ 、 $0.75 \text{ mg/L}$ 、 $0.89 \text{ mg/L}$ 。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:  $0.04 \text{ mg/L}$ 、 $0.17 \text{ mg/L}$ 、 $0.13 \text{ mg/L}$ ; 再现性  $R$  分别为:  $0.56 \text{ mg/L}$ 、 $0.84 \text{ mg/L}$ 、 $0.76 \text{ mg/L}$ 。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:  $0.02 \text{ mg/L}$ 、 $0.13 \text{ mg/L}$ 、 $0.18 \text{ mg/L}$ ; 再现性  $R$  分别为:  $0.32 \text{ mg/L}$ 、 $0.83 \text{ mg/L}$ 、 $0.79 \text{ mg/L}$ 。

准确度:

6家实验室分别对3种浓度的统一标准有证样品进行了6次平行测试,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:  $0.02\% \pm 1.3\%$ 、 $0.38\% \pm 1.8\%$ 、 $0.26\% \pm 1.1\%$ 。

加标回收率:

6家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含量( $7.02$ 、 $11.1$ 、 $16.0 \text{ mg/L}$ )统一标样的6次加标平行测试,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  $99.9\% \pm 1.3\%$ 、 $100\% \pm 2\%$ 、 $100\% \pm 1.2\%$ 。

## 7.10 增加了质量保证和质量控制内容

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±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。

## 7.11 注意事项的改动

7.11.1 由于方法实验过程有所变动，注意事项也作相应修订，去除原标准中注意事项“在滤筒后串联两个内装吸收液的冲击式吸收瓶采集硫酸雾，一般情况下吸收液均检不出硫酸。当烟气中硫酸雾在 1000mg/m<sup>3</sup> 以上，含湿量在 30% 以上时，采取强制冷却收集冷凝水进行测定的方法，水中硫酸雾的含量，最高时相当于 23mg/m<sup>3</sup>，这时滤筒的阻留效率在 98% 左右。浓度低、含湿量低时，阻留效率高，一般在 99% 以上，低浓度时接近 100%。因此，在高浓度、高温度、高湿度情况下，采样时可采取强制冷却收集冷凝水测定和滤筒阻留量相加的方法，提高采样效率。在一般情况下，单用超细玻璃纤维滤筒阻留，可达到较好的效果，而不必用其他滤料多级捕集。”修订为“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。”

7.11.2 增加了采样及分析过程中需要注意的几项内容，增加内容为“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<sub>18</sub> 柱使用前需进行活化，其活化过程为：用注射器分别量取 10ml 甲醇(5.6)和 15ml 去离子水，轻推过柱，将小柱平放约 30min，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。”

## 7.12 开题报告中建议意见

2010 年 10 月，由环境保护部环境标准研究所组织召开了《固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法》(修订暂行方法)的开题论证会。论证委员会通过该标准的开题论证，并提出应按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作，进一步筛选最佳实验条件、完善方法干扰和消除内容，补充完善质量保证和质量控制等内容。

根据专家的意见，本标准制修订过程中，分别对采样材质(滤筒滤膜)的选择、采样方式的选择、采样效率、样品保存条件、样品保存时间、前处理方法的筛选、前处理浸取时间的筛选、浸取液的选择等进行了优化实验并得出最佳的条件；针对本标准测定过程中主要污染物：金属离子、有机物、不溶性颗粒物进行干扰研究并确定了主要的去除办法；另外，按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求修订了方法的检出限、

增加了方法的精密度和准确度，并完善了质量保证和质量控制等内容。

## 8 函审意见回馈

8.1 意见 1: 封面 HJ 等格式有问题，HJ565 中的格式。

--未采纳，原因是排版时统一修订。

8.2 意见 2: 适用范围中仪器检出限可删除

—未采纳，原因是本标准检出限是基于 6 家验证单位中的仪器检出限最大值，根据采样体积及溶液定容体积计算出来的方法检出限，不去除是为了在标准使用时明了其由来，方便用户计算方法检出限，如果去掉可能会产生疑问。

8.3 意见 3: 方法原理需重新编制，不是写操作的过程是写原理

—已采纳，修改如下：

原文“本方法采用玻璃纤维滤筒（或石英纤维滤筒）后串联一支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，用去离子水浸取滤筒或滤膜样品再进行前处理操作，将制备好的试料注入离子色谱仪根据保留时间定性，仪器响应值定量，测定硫酸根离子的浓度。”

修订后“本方法采用玻璃纤维滤筒（或石英纤维滤筒）后串联一支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，用去离子水浸取滤筒或滤膜样品再进行前处理操作，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。”

8.4 意见 4: 干扰与消除应写明如何消除即金属用何柱，有机物用何柱？而具体操作过程在 7.4 写清楚，第一、二字可删除。

--已采纳。

8.5 意见 5: 硫酸钾贮备液的配制这一小节书写上有问题，再看一下最近发布的标准。化学物质请补上分子式. 请将你做方法的淋洗液如何配制写上去，最后可加上根据不同的仪器淋洗液配制不同。

--已采纳，化学式已补充，参考总氮-碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 HJ636-2012 修改，淋洗液不同仪器配置方法不同，我们用的是只加水系统，无需手工配置淋洗液，在线生成。现在大多仪器也是这个系统。修改后“5.4 硫酸钾贮备液： $\rho(\text{SO}_4^{2-})=1000\mu\text{g}/\text{ml}$ 。称取 1.814g 硫酸钾（ $\text{K}_2\text{SO}_4$  基准试剂， $105\sim 110^\circ\text{C}$  烘 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，硫酸钾贮备液于  $0\sim 4^\circ\text{C}$  密封可保存 3 个月。也可直接购买

市售有证标准溶液。”

8.6 意见 6: 6.3 不用写注, 直接就写滤筒的前处理要求.从使用前开始写上去

--已采纳, 修改为“6.3 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 10min, 然后测定浸泡水的电导率, 电导率值应小于 0.15mS/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。”

8.7 意见 7: 6.13 后二句话不用写.这里是写要求.可以干扰消除中写.

--已采纳, 此处删除, 补充在试样的制备中, 消除干扰方法。修改为“7.4 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。

7.4.1 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。

7.4.2 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 (5.9) 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。”

8.8 意见 8: 按 GB/T 16157《固定污染源排气中颗粒物测定和大气污染物采样方法》采集样品是否可以写到具体的章节.

--未修改, 原因为 GB/T 16157 中用于此方法的采样章节很多, 需要注意的方面也比较零散, 这里就没有列出具体章节。

8.9 意见 9: 7.1.1 第二行串联一支冲击式吸收管采集三氧化硫气体等编制说明中干扰试验如果湿度较大情况下, 烟气穿过滤筒后, 在采样管内部可能会有部分残留和溶解, 这部分如何考虑收集? 串联多大的吸收瓶, 用什么吸收液, 多少 ml?

--未修改, 原因为: 在采样管内部可能会有部分残留和溶解, 这部分收集如下: 7.1.1 采样完毕后, 小心取出滤筒, 放入旋盖式聚乙烯密封管中, 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。

串联多大的吸收瓶，用什么吸收液，多少 ml?

--已采纳，修改为“串联 50ml 吸收瓶，吸收液 50ml”

8.10 意见 10: 第 9 结果计算中缺少结果表示即位数的规定. 公式中的罗马字 P 应写成罗马字 W(参照最新发布的 HJ 标准编写)

--未修改，在环保部网址上查看最新标准文本好像对此部分没有特殊规定。

8.11 意见 11: 7.1.1 第四行根据硫酸雾浓度适当选择采样时间,如何界定适当的采样时间? 判断的依据是什么? 在烟尘采样管后串联一只冲击式吸收管采集三氧化硫气体等,未说明加的量。

--已采纳，修改为：采回的样品测定后才能判断污染物浓度高低，如果浓度过高需进行重新测定 50ml 的吸收瓶内装 50ml 吸收液。

8.12 意见 12: 7.1.1 最后一行每次采样至少采集三个滤筒样品，取其平均值。该内容应该取决于所执行的排放标准要求. 7.2 样品保存应加入样品采集后的保存时间及条件

--已修改，排放标准中没有规定采样频次，此处修订为。“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。”增加了采样后样品保存时间是 24 小时，

8.13 意见 13: 质量保证和质量控制中 HJ/T 373 具体要求写入,采样有采样的要求,离子色谱有离子色谱的要求,请细化. 样品制备是否要将采样所得样品剪碎（切勿使尘粒抖落）

--做部分修改，原因为 HJ/T 373 中对于采样及仪器分析的要求在 5 中逐条列出，涉及诸多过程且内容较多，这里就不一一陈述，只写出参照条款名称---“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的要求”执行”。

增加了：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。“

样品制备时无需剪碎，标准规定（滤筒需被浸没），浸没情况下剪碎与否的制备提取效率相当。

8.14 意见 14: 质量保证和质量控制中缺少绘制校准曲线的要求

--已采纳，增加了“12.4 绘制成的标准曲线相关系数应大于 0.999。”

8.15 意见 15: 编制说明的验收报告中缺少:使用仪器情况表、使用试剂及溶剂表、分别列出各家实验室检出限、精密度、准确度等数据。验证结果的文字说明等编制说明中还需加入这次函审的情况。意见汇总等。请按 HJ565 格式和 HJ168 的要求进行修改。标准文本的描述

需修改。请参照最新发布的 HJ 标准进行修改。

--增加了各家实验室检出限等部分内容。这次函审的情况说明，已加入此编制说明。

8.16 意见 16：增加了“HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法”

--已采纳，增加了此内容。

8.17 意见 17：滤膜之后不用吸收液吸收？

根据专家意见，我们进行了补充实验如下：

实验室模拟采样用以说明无组织排放为何选取滤膜采样以及滤膜之后不加吸收瓶的原因。采取两种采样方案同步采集实验室模拟酸雾样品。

方案一：串联两支冲击式吸收瓶以 1L/min 采集样品；

方案二：中流量采样器内装滤膜以 100L/min 采集样品，并在排气口处放置一支冲击式吸收瓶以 1L/min 采集经滤膜过滤后废气中的硫酸雾。测定结果见表 5.5.3

表 5.5.3 无组织模拟采样试验数据

	采样方式	编号	采样时间	流速 L/min	标态体积 L	硫酸雾浓度 mg/m <sup>3</sup>	吸收率 %	吸收瓶/滤膜
高浓度	串联吸收瓶	1-1	30	1	26.7	14.6	96.8	58%
		1-2	30	1	26.7	0.49	3.2	
	滤膜串联吸收瓶	滤膜	30	100	2500	23.4	90.5	
		1#瓶	30	1	26.7	2.45	9.5	
中浓度	串联吸收瓶	2-1	30	1	26.7	0.40	87.1	59%
		2-2	30	1	26.7	0.06	12.9	
	滤膜串联吸收瓶	滤膜	30	100	2500	0.73	93.7	
		2#瓶	30	1	26.7	0.05	6.3	
低浓度	串联吸收瓶	3-1	30	1	26.4	0.011	60.0	55%
		3-2	30	1	26.4	0.007	40.0	
	滤膜串联吸收瓶	滤膜	30	100	2500	0.031	93.2	
		3#瓶	30	1	26.4	0.002	6.8	

由上述数据可见，无组织排放样品采样方案一采集到的硫酸雾约占方案二的 60%左右，方案二捕获率高，硫酸雾样品采集更加充分。方案二滤膜后串联吸收瓶采样时，滤膜中硫酸雾含量占 90%以上，吸收瓶中约占 10%，滤膜截留效率大于 90%可满足废气采样要求。因此无组织排放废气采样方式采取中流量采样器 100L/min 滤膜采样。

8.18 意见 18：加硫酸雾定义，说明到底含不含有颗粒物，是否为硫酸和三氧化硫，如果不含颗粒物，整个方法均要改变。按 EPA 方法 8，采样时采样枪为 275 摄氏度，说明硫酸及三氧化硫全部通过滤膜，进入吸收液。你们最好补充试验，实验室内产生硫酸雾，用现有方法采样，看在不同采样枪温度下，滤筒中硫酸根到底留下多少，串联的吸收液中硫酸根多少。

如果是无组织采样，滤膜上颗粒物中硫酸盐产生干扰，是否滤膜也要加热，用吸收液吸收。这样对采样器材就要有明确要求，如滤膜或滤筒的加热温度。

--部分采纳，在修改后的标准文本及编制说明中增加“术语和定义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。”由于目前我们测定硫酸雾的方法是参照【空气及废气监测分析方法第四版】它采用滤筒采样，对硫酸雾描述如下“滤筒测定的是硫酸根离子，不能分别测定硫酸雾及颗粒物中的可溶性硫酸盐”。同时我们咨询了制定排放标准的专家，排放标准中并没有明确给出硫酸雾的定义，制定标准时的基础数据是滤筒采样得到的，专家建议测定时不要限于元素的化合物形式，会引入污染就应该包含进来（南昌有色金属设计研究院胡奔流）。国外标准中 EPA 是将颗粒物去除后测定，但 ISO、ASTM 及 OSHA 将颗粒物中的硫酸盐也一并计入硫酸雾中。为此我们进行了 EPA 采样方法和本国标方法的比对实验，见 5.6.2 样品采集章节，此次采样发现按照 EPA 方法采集硫酸雾时（不包括颗粒物）样品浓度极低，大部分硫酸吸附于颗粒物被截留在滤膜上，而我国的排放标准基础数据是依据滤筒采样得来，包括颗粒物中可溶性硫酸盐。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，我们在此标准方法中规定了硫酸雾所包含的物质及形态，定义为硫酸小液滴、三氧化硫及颗粒物中可溶性硫酸盐。

8.19 意见 19：EPA method8 规定加热枪温度 275 摄氏度，标准中加以说明

--部分采纳，由于部分酸洗工艺废气（如半导体）排气温度 30-50 摄氏度，如果采样枪加热温度过高会发生二次反应（EPA 规定温度为  $120 \pm 14^\circ\text{C}$ ），我们采用温度自动跟踪补偿功能，滤筒夹全程跟踪伴热。修订为“按 GB/T 16157《固定污染源排气中颗粒物测定和気态污染物采样方法》采集样品。在烟尘采样管后串联一支冲击式吸收管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，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个滤筒样品，取其平均值。”

8.20 意见 20：编制说明意见：“2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题中”说明采样方法。

--已采纳，修改为“目前，国标颁布的硫酸雾分析方法是 GB 4920-85 铬酸钡比色法，在《空

气和废气监测分析方法》(第四版)[8]中加入了离子色谱法。这两种方法的采样方式相同,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。”

## 9 参考文献

- [1] GB 3095—2012《环境空气质量标准 (代替 GB 3095—1996)》.
- [2] TJ36-1997《工业企业设计卫生标准》.
- [3] GBZ 2-2002《工作场所有害因素职业接触限值》.
- [4] GB16297-1996《大气污染物综合排放标准》.
- [5] GB28665-2012《轧钢工业大气污染物排放标准》.
- [6] GB25466-2010《铅、锌工业污染物排放标准》
- [7] GB25467-2010《铜、镍、钴工业污染物排放标准》
- [8]《空气和废气监测分析方法》(第四版),中国环境科学出版社.2003:481-485.
- [9]HJ544-2009《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法(暂行)》.
- [10]EPA METHOD 8《DETERMINATION OF SULFURIC ACID MIST AND SULFUR DIOXIDE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES》.
- [11] ANSI/ASTM D 4856-2001《TEST METHOD FOR DETERMINATION OF SULFURIC ACID MIST IN THE WORKPLACE ATMOSPHERE (ION CHROMATOGRAPHIC)》.
- [12] OSHA ID-165SG Acid Mist In Workplace Atmospheres.
- [13] OSHA ID-113 SULFURIC ACID IN WORKPLACE ATMOSPHERES
- [14] ISO 21438-1 Workplace atmospheres-Determination of inorganic acids by ion chromatography—Part 1:Non-volatile acids(sulfuric acid and phosphoric acid).
- [15] 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.
- [16] 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.1974,3:276-278.
- [17]龙素群等.微波消解--离子色谱法测定气态污染物中的硫酸雾 [J].化学研究与应用.2009,21(9):1301-1308.
- [18]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.2006,3:30-31.

- [19]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.
- [20]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.
- [21]陈勇.验收监测中硫酸雾监测方法探讨[J].科技创新导报.2009.4: 5-7.
- [22]刘献英、王余萍.车间空气中硫酸雾的测定方法[J].河南预防医学杂志.2002.13(2): 110-111.
- [23]李安平、王德生.车间空气中硫酸雾含量的测定[J].Chin J Prev Med.1997.31(5): 318.
- [24]徐洪波等.废气中硫酸雾的测定[J].环境保护科学.1999.25(5): 42-44.
- [25]郭宏等.空气中硫酸雾的离子色谱测定法[J].环境与健康杂志.2007.24(12): 992-994.
- [26]冯进祥、侯素青.氯碱工业中硫酸雾测定方法研究[J].氯碱工业.2001.1: 34-37.
- [27]何志毅等.在环境影响评价中对氯化氢、硫酸雾等气体的监测[J].环境监测管理与技术.2005.17(5): 42-43.
- [28]冷琳、李明.作业场所空气中硫酸雾测定的两种方法比较[J].工业卫生与职业病.2007.33(6): 367-369.
- [29]HJ168-2010《环境监测分析方法标准制订技术导则》.

附一：

## 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

项目主编单位：北京市环境保护监测中心

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、北京市环境保护监测中心

项目负责人及职称：陈圆圆 工程师

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号电话：010-68717226

报告编写人及职称：陈圆圆 工程师

报告日期：2012 年 12 月 20 日

1 实验室基本情况:

附表 1-1 参加验证人员登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	北京市理化分析测试中心	郎爽	女	37	副研究员	环境工程	14 年
		范筱京	女	53	助理研究员	分析化学	28 年
		冯海静	女	27	研究实习员	食品科学与工程	5 年
		冯月超	女	34	助理研究员	食品科学	11 年
2	北京大学环境工程实验室	孙卫玲	女	38	副教授	环境工程	10 年
		陈倩	女	29	工程师	环境工程	4 年
		朝晖	女	43	工程师	分析化学	20 年
3	江苏省环境监测中心	李媛	女	31	工程师	环境监测	10 年
		严葵	女	30	工程师	环境工程	7 年
4	北京市房山区环境监测站	安美静	女	28	科员	工商管理	4 年
		郑迪凯	男	26	助理工程师	环境工程	4 年
		许海凤	女	25	科员	环境科学	2 年
5	北京市海淀区环境保护局监测站	刘爱华	女	42	工程师	环境管理	8 年
		蒋建勇	男	39	工程师	环境监测	18 年
6	北京市环境保护监测中心	陈圆圆	女	31	工程师	应用化学	9 年
		杨懂艳	女	33	工程师	环境工程	9 年

附表 1-2 使用仪器登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
北京市理化分析测试中心	离子色谱仪	ICS-1500	正常
北京大学环境工程实验室	离子色谱仪	ICS-2500	正常
江苏省环境监测中心	离子色谱仪	ICS-1100	正常
北京市房山区环境监测站	离子色谱仪	883	正常
北京市海淀区环境保护局监测站	离子色谱仪	ICS-2000	正常
北京市环境保护监测中心	离子色谱仪	ICS-3000	正常

附表 1-3 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化方法
北京市理化分析测试中心	碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司分析纯	无
	碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司分析纯	无
北京大学环境工程实验室	氢氧化钠	ACROS MW=40.0 25mL	无
江苏省环境监测中心	无水碳酸钠	南京化学试剂有限公司	无
	碳酸氢钠	南京化学试剂有限公司	无
北京市房山区环境监测站	碳酸氢钠	北京化学试剂厂, 优级纯	无
	碳酸钠	北京化学试剂厂, 优级纯	无
北京市海淀区环境保护局监测站	氢氧化钠	北京化学试剂厂, 优级纯	无

北京市环境保护监测中心	氢氧化钠	北京化学试剂厂，优级纯	无
-------------	------	-------------	---

## 2.方法验证数据汇总：

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

6家验证单位进行检出限的验证工作，按照方法分析条件平行测定七次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表 2-1,2-2。

附表 2-1 方法检出限、检出下限汇总表（有组织排放废气）

实验室号	试样（采样体积为 400L）	
	检出限（mg / m <sup>3</sup> ）	测定下限（mg / m <sup>3</sup> ）
1	0.02	0.08
2	0.02	0.08
3	0.005	0.02
4	0.005	0.02
5	0.015	0.06
6	0.02	0.08
L	6	

附表 2-2 方法检出限、检出下限汇总表（无组织排放废气）

实验室号	试样（采样体积为 3 m <sup>3</sup> ）	
	检出限（mg / m <sup>3</sup> ）	测定下限（mg / m <sup>3</sup> ）
1	0.002	0.008
2	0.001	0.004
3	0.00025	0.001
4	0.00025	0.001
5	0.00075	0.003
6	0.001	0.004
L	6	

结论：取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，对于有组织排放废气，采样体积为 400L，将滤筒制备成 100ml 试样时，检出限为 0.02mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.08mg/m<sup>3</sup>。对于无组织排放废气，当采样体积为 3m<sup>3</sup>，将滤膜制备成 50.0ml 试样时，检出限为 0.002mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.008mg/m<sup>3</sup>。

### 2.2 方法精密度汇总

6家验证单位进行了方法精密度验证工作，对石英滤筒、玻璃纤维滤筒、石英滤膜加 3 种不同浓度的标准物质进行测定。分析结果见附表 2-3 至 2-5。

附表 2-3 方法精密度数据汇总表（石英滤筒）

实验室号	浓度 1	浓度 2	浓度 3
------	------	------	------

	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$
1	7.07	0.03	0.5	10.9	0.05	0.5	16.0	0.08	0.5
2	7.18	0.21	2.9	11.3	0.38	3.4	15.6	0.34	2.2
3	6.78	0.04	0.5	11.4	0.05	0.5	16.0	0.21	1.3
4	6.89	0.08	1.1	11.1	0.15	1.3	16.3	0.15	1.0
5	7.12	0.06	0.9	11.3	0.06	0.5	16.3	0.05	0.3
6	7.19	0.02	0.3	11.2	0.33	2.9	16.2	0.16	1.0
L	6			6			6		
$\bar{x}$	7.04			11.2			16.1		
$S'$	0.17			0.18			0.27		
$RSD'$	2.4			1.6			1.7		
重复性限 r	0.03			0.13			0.10		
再现性限 R	0.53			0.75			0.89		

附表 2-4 方法精密度数据汇总表（玻璃纤维滤筒）

实验室号	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$
1	7.00	0.12	1.7	11.2	0.09	0.8	16.4	0.05	0.3
2	7.19	0.23	3.2	11.4	0.42	3.7	16.5	0.30	1.8
3	6.84	0.08	1.1	11.2	0.16	1.5	16.2	0.36	2.2
4	6.84	0.04	0.6	10.8	0.12	1.1	16.0	0.15	0.9
5	6.96	0.08	1.1	11.1	0.17	1.5	16.4	0.05	0.3
6	7.23	0.03	0.4	11.1	0.33	3.0	16.2	0.19	1.2
L	6			6			6		
$\bar{x}$	7.01			11.1			16.3		
$S'$	0.17			0.20			0.18		
$RSD'$	2.4			1.8			1.1		
重复性限 r	0.04			0.17			0.13		
再现性限 R	0.56			0.84			0.76		

附表 2-5 方法精密度数据汇总表（石英滤膜）

实验室号	浓度 1			浓度 2			浓度 3		
	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$	$\bar{x}$	$S_i$	$RSD_i$
1	7.04	0.01	0.2	11.4	0.20	1.7	16.1	0.08	0.5
2	6.93	0.12	1.7	11.0	0.37	3.4	15.8	0.52	3.3
3	7.04	0.06	0.8	11.2	0.21	1.8	16.0	0.05	0.3
4	6.91	0.06	0.8	10.8	0.10	1.0	16.0	0.13	0.8
5	7.17	0.05	0.7	11.2	0.09	0.8	16.3	0.05	0.3
6	7.05	0.09	1.3	11.3	0.22	2.0	16.1	0.29	1.8
L	6			6			6		
$\bar{x}$	7.02			11.2			16.1		
$S'$	0.09			0.22			0.16		
$RSD'$	1.3			1.9			1.0		
重复性限 r	0.02			0.13			0.18		
再现性限 R	0.32			0.83			0.79		

结论：6 家实验室分别对加入  $7.02 \pm 0.23 \text{mg/L}$ 、 $11.1 \pm 0.5 \text{mg/L}$  和  $16.0 \pm 0.7 \text{mg/L}$  三种浓度的石英滤筒、玻璃纤维滤筒和石英滤膜进行了 6 次平行测试，石英滤筒实验室内标准偏差分别为：0.02~0.21、0.05~0.38、0.05~0.34；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：0.03~0.23、0.09~0.42、0.05~0.36；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：0.01~0.12、0.09~0.37、0.05~0.52；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。

### 2.3 方法准确度汇总

6 家验证单位进行了方法准确度验证工作，对石英滤筒、玻璃纤维滤筒、石英滤膜加 3 种不同浓度的标准物质进行测定。分析结果见附表 2-6 至 2-8。

附表 2-6 方法准确度数据汇总表(石英滤筒)

实验室号	7.02±0.23mg/L		11.1±0.5mg/L		16.0±0.7mg/L	
		RE <sub>i</sub> %		RE <sub>i</sub> %		RE <sub>i</sub> %
1	7.07	0.7	10.9	-2.1	16.0	-0.1
2	7.18	2.3	11.3	1.5	15.6	-2.3
3	6.78	-3.4	11.4	2.3	16.0	-0.1
4	6.89	-1.9	11.1	0.0	16.3	1.9
5	7.12	1.4	11.3	1.8	16.3	1.9
6	7.19	2.4	11.2	0.9	16.2	1.2
L	6		6		6	
$\overline{RE}$	0.25 %		0.73 %		0.42 %	
$S_{\overline{RE}}$	2.4 %		1.6 %		1.6 %	

附表 2-7 方法准确度数据汇总表(玻璃纤维滤筒)

实验室号	7.02±0.23mg/L		11.1±0.5mg/L		16.0±0.7mg/L	
		RE <sub>i</sub> %		RE <sub>i</sub> %		RE <sub>i</sub> %
1	7	-0.3	11.2	0.9	16.4	2.7
2	7.19	2.5	11.4	2.3	16.5	2.8
3	6.84	-2.6	11.2	0.6	16.2	1.3
4	6.84	-2.6	10.8	-2.7	16	0
5	6.96	-0.9	11.1	0	16.4	2.5
6	7.23	3	11.1	0	16.2	0.6
L	6		6		6	
$\overline{RE}$	-0.15%		0.18 %		1.65 %	
$S_{\overline{RE}}$	2.4 %		1.6 %		1.2 %	

附表 2-8 方法准确度数据汇总表(石英滤膜)

实验	7.02±0.23mg/L	11.1±0.5mg/L	16.0±0.7mg/L
----	---------------	--------------	--------------

室号		RE <sub>i</sub> %		RE <sub>i</sub> %		RE <sub>i</sub> %
1	7.04	0.3	11.4	2.4	16.1	0.73
2	6.93	-1.3	11	-0.7	15.8	-1.5
3	7.04	0.2	11.2	0.6	16	-0.2
4	6.91	-1.6	10.8	-2.7	16	0
5	7.17	2.1	11.2	0.9	16.3	1.9
6	7.05	0.4	11.3	1.8	16.1	0.6
L	6		6		6	
$\overline{RE}$	0.02 %		0.38 %		0.26 %	
$S_{\overline{RE}}$	1.3 %		1.8 %		1.1 %	

结论：6家实验室分别对3种浓度的统一标准有证样品进行了6次平行测试，石英滤筒实验室内相对误差分别为-3.4%~2.4%、-2.1%~2.3%、-2.3%~1.9%；相对误差最终值分别为：0.25%±2.4%、0.73%±1.6%、0.42%±1.6%。玻璃纤维滤筒实验室内相对误差分别为-2.6%~3%、-2.7%~2.3%、0%~2.8%；相对误差最终值分别为：-0.15%±2.4%、0.18%±1.6%、1.65%±1.2%。石英滤膜实验室内相对误差分别为-1.6%~2.1%、-2.7%~2.4%、-1.5%~1.9%；相对误差最终值分别为：0.02%±1.3%、0.38%±1.8%、0.26%±1.1%。

#### 2.4 方法回收率数据汇总

6家验证单位进行了方法回收率验证工作，对石英滤筒、玻璃纤维滤筒、石英滤膜加3种不同浓度的标准物质进行测定。分析结果见附表2-9。

附表2-9 样品加标测试数据汇总表

实验室号	石英滤筒			玻璃纤维滤筒			石英滤膜		
	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
1	101	97.9	100	100	101	103	100	102	101
2	102	102	97.7	102	102	103	98.7	99.3	98.5
3	96.6	102	100	97.4	101	101	100	101	100
4	98.1	100	102	97.4	97.0	100	98.4	96.8	100
5	101	102	102	99.2	100	103	102	101	102
6	102	101	101	103	100	101	100	102	100
L	6	6	6	6	6	6	6	6	6
$\overline{p}$	100	101	100	99.8	100	102	99.9	100	100
$S_p$	2.2	1.6	1.6	2.3	1.7	1.3	1.3	2.0	1.2

结论：6家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含量（7.02、11.1、16.0mg/L）统一标样的6次加标平行测试，实验室内加标回收率分别为：石英滤筒96%~102%、97%~102%、97%~102%；玻璃纤维滤筒97%~103%、97%~102%、

100%~103%；石英滤膜 98%~102%、96%~102%、98%~102%。实验室内加标回收率最终值分别为：石英滤筒 100%±2.2%、101%±1.6%、100%±1.6%；玻璃纤维滤筒 99.8%±2.3%、100%±1.7%、102%±1.3%；石英滤膜 99.9%±1.3%、100%±2%、100%±1.2%。

### 3.方法验证原始数据：

精密度、准确度测试数据汇总

附表 3-1 精密度、准确度测试数据汇总表（石英滤筒 7.02±0.23mg/L）（原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSDi %	REi %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
1	7.10	7.03	7.10	7.06	7.03	7.08	7.07	0.03	0.5	0.7
2	6.82	7.45	7.20	7.14	7.25	7.22	7.18	0.21	2.9	2.3
3	6.75	6.76	6.76	6.76	6.84	6.81	6.78	0.04	0.5	-3.4
4	6.95	6.98	6.82	6.93	6.78	6.87	6.89	0.08	1.1	-1.9
5	7.13	7.21	7.15	7.14	7.07	7.03	7.12	0.06	0.9	1.4
6	7.22	7.17	7.17	7.19	7.2	7.17	7.19	0.02	0.3	2.4

附表 3-2 精密度、准确度测试数据汇总表（玻璃纤维滤筒 7.02±0.23mg/L）（原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSDi %	REi %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
1	7.06	7.1	6.79	7.08	7.04	6.91	7.00	0.12	1.7	-0.3
2	6.8	7.25	7.06	7.28	7.35	7.42	7.19	0.23	3.2	2.5
3	6.91	6.76	6.95	6.85	6.79	6.77	6.84	0.08	1.1	-2.6
4	6.82	6.85	6.91	6.81	6.84	6.81	6.84	0.04	0.6	-2.6
5	7.01	6.93	7.03	7.03	6.81	6.96	6.96	0.08	1.1	-0.9
6	7.26	7.24	7.22	7.21	7.19	7.25	7.23	0.03	0.4	3.0

附表 3-3 精密度、准确度测试数据汇总表（石英滤膜 7.02±0.23mg/L）（原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSDi %	REi %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
1	7.06	7.02	7.04	7.04	7.05	7.10	7.04	0.01	0.2	0.3
2	7.05	6.85	7.1	6.88	6.8	6.91	6.93	0.12	1.7	-1.3
3	7.01	6.98	7.08	7.12	6.98	7.05	7.04	0.06	0.8	0.2
4	6.99	6.89	6.82	6.95	6.91	6.89	6.91	0.06	0.8	-1.6

5	7.12	7.12	7.23	7.19	7.21	7.14	7.17	0.05	0.7	2.1
6	7.08	6.94	6.99	7.17	7.12	6.98	7.05	0.09	1.3	0.4

附表 3-4 精密度、准确度测试数据汇总表（石英滤筒  $11.1 \pm 0.5 \text{mg/L}$ ）（原始数据）

单位：mg/L

实验室号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSDi %	REi %
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$				
1	10.8	10.9	10.9	10.8	10.9	10.9	10.9	0.05	0.5	-2.1
2	11.8	11	11.6	11.3	10.8	11.1	11.3	0.38	3.4	1.5
3	11.4	11.3	11.3	11.4	11.4	11.3	11.4	0.05	0.5	2.3
4	11.3	11.0	10.9	11.0	11.2	11.1	11.1	0.15	1.3	0.0
5	11.2	11.3	11.3	11.3	11.3	11.4	11.3	0.06	0.5	1.8
6	10.8	11.6	11.4	11.1	10.8	11.3	11.2	0.33	2.9	0.9

附表 3-5 精密度、准确度测试数据汇总表（玻璃纤维滤筒  $11.1 \pm 0.5 \text{mg/L}$ ）（原始数据）

单位：mg/L

实验室号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSDi %	REi %
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$				
1	11.1	11.3	11.2	11.1	11.3	11.2	11.2	0.09	0.8	0.9
2	10.6	11.7	11.3	11.4	11.3	11.8	11.4	0.42	3.7	2.3
3	11.2	11.1	11.2	11.2	11.4	10.9	11.2	0.16	1.5	0.6
4	10.6	10.7	10.7	10.9	10.8	10.9	10.8	0.12	1.1	-2.7
5	11.0	11.4	11.1	10.9	11.1	11.1	11.1	0.17	1.5	0
6	11.1	10.9	11.5	11.1	10.6	11.4	11.1	0.33	3.0	0

附表 3-6 精密度、准确度测试数据汇总表（石英滤膜  $11.1 \pm 0.5 \text{mg/L}$ ）（原始数据）

单位：mg/L

实验室号	测定值						$\bar{x}_i$	$S_i$	RSDi %	REi %
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$				
1	11.3	11.2	11.5	11.5	11.1	11.6	11.4	0.20	1.7	2.4
2	11.4	11.1	11.4	11.2	10.5	10.7	11.0	0.37	3.4	-0.7
3	10.9	11.0	11.1	11.2	11.4	11.4	11.2	0.21	1.8	0.6
4	10.8	10.6	10.7	10.9	10.7	10.8	10.8	0.10	1.0	-2.7
5	11.3	11.3	11.2	11.2	11.1	11.1	11.2	0.09	0.8	0.9
6	11.2	11.6	11.5	11.2	11.2	11.0	11.3	0.22	2.0	1.8

附表 3-7 精密度、准确度测试数据汇总表（石英滤筒  $16.0 \pm 0.7 \text{mg/L}$ ）（原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	Si	RSDi %	REi %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
1	16.0	16.1	15.9	15.9	16.0	16.0	16.0	0.08	0.5	-0.1
2	16.1	16.0	15.3	15.6	15.5	15.3	15.6	0.34	2.2	-2.3
3	15.8	15.7	15.9	16.2	16.2	16.1	16.0	0.21	1.3	-0.1
4	16.4	16.3	16.0	16.3	16.4	16.4	16.3	0.15	1.0	1.9
5	16.2	16.3	16.3	16.3	16.2	16.3	16.3	0.05	0.3	1.9
6	16.1	16.3	16.0	16.4	16.4	16.2	16.2	0.16	1.0	1.2

附表 3-8 精密度、准确度测试数据汇总表（玻璃纤维滤筒 16.0±0.7mg/L）（原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSDi %	REi %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
1	16.5	16.4	16.4	16.4	16.5	16.4	16.4	0.05	0.3	2.7
2	16.5	16.8	16.5	16.7	16.2	16	16.5	0.30	1.8	2.8
3	16	16.1	16	15.8	16.7	16.6	16.2	0.36	2.2	1.3
4	16.1	15.9	16.1	15.7	16	16	16.0	0.15	0.9	0.0
5	16.4	16.4	16.4	16.5	16.5	16.5	16.4	0.05	0.3	2.5
6	16	16.3	15.9	16.4	16.2	16.1	16.2	0.19	1.2	0.6

附表 3-9 精密度、准确度测试数据汇总表（石英滤膜 16.0±0.7mg/L）（原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSDi %	REi %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
1	16.2	16.1	16.1	16.2	16.0	16.1	16.1	0.08	0.5	0.73
2	16.2	15.0	16.0	15.4	15.7	16.4	15.8	0.52	3.3	-1.5
3	15.9	15.9	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	0.05	0.3	-0.2
4	16.0	16.2	16.0	16.0	15.8	16.0	16.0	0.13	0.8	0.0
5	16.2	16.2	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	0.05	0.3	1.9
6	16.2	16.4	16.3	15.6	16.0	15.9	16.1	0.29	1.8	0.6

附表 3-10 空白石英滤筒加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	μ/mg	P <sub>i</sub> /%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	7.10	7.03	7.10	7.06	7.03	7.08	7.07	7.02	101
2	6.82	7.45	7.20	7.14	7.25	7.22	7.18	7.02	102
3	6.75	6.76	6.76	6.76	6.84	6.81	6.78	7.02	96.6
4	6.95	6.98	6.82	6.93	6.78	6.87	6.89	7.02	98.1

5	7.13	7.21	7.15	7.14	7.07	7.03	7.12	7.02	101
6	7.22	7.17	7.17	7.19	7.2	7.17	7.19	7.02	102

附表 3-11 空白石英滤筒加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	$\mu$ /mg	$P_i$ %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	10.8	10.9	10.9	10.8	10.9	10.9	10.9	11.1	97.9
2	11.8	11	11.6	11.3	10.8	11.1	11.3	11.1	102
3	11.4	11.3	11.3	11.4	11.4	11.3	11.4	11.1	102
4	11.3	11.0	10.9	11.0	11.2	11.1	11.1	11.1	100
5	11.2	11.3	11.3	11.3	11.3	11.4	11.3	11.1	102
6	10.8	11.6	11.4	11.1	10.8	11.3	11.2	11.1	101

附表 3-12 空白石英滤筒加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	$\mu$ /mg	$P_i$ %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	16.0	16.1	15.9	15.9	16.0	16.0	16.0	16.0	97.9
2	16.1	16.0	15.3	15.6	15.5	15.3	15.6	16.0	102
3	15.8	15.7	15.9	16.2	16.2	16.1	16.0	16.0	102
4	16.4	16.3	16.0	16.3	16.4	16.4	16.3	16.0	100
5	16.2	16.3	16.3	16.3	16.2	16.3	16.3	16.0	102
6	16.1	16.3	16.0	16.4	16.4	16.2	16.2	16.0	101

附表 3-13 空白玻璃纤维滤筒加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	$\mu$ /mg	$P_i$ %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	7.06	7.1	6.79	7.08	7.04	6.91	7.00	7.02	100
2	6.8	7.25	7.06	7.28	7.35	7.42	7.19	7.02	102
3	6.91	6.76	6.95	6.85	6.79	6.77	6.84	7.02	97.4
4	6.82	6.85	6.91	6.81	6.84	6.81	6.84	7.02	97.4
5	7.01	6.93	7.03	7.03	6.81	6.96	6.96	7.02	99.2
6	7.26	7.24	7.22	7.21	7.19	7.25	7.23	7.02	103

附表 3-14 空白玻璃纤维滤筒加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	$\mu$ /mg	$P_i$ %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	11.1	11.3	11.2	11.1	11.3	11.2	11.2	11.1	101
2	10.6	11.7	11.3	11.4	11.3	11.8	11.4	11.1	102
3	11.2	11.1	11.2	11.2	11.4	10.9	11.2	11.1	101

4	10.6	10.7	10.7	10.9	10.8	10.9	10.8	11.1	97.0
5	11	11.4	11.1	10.9	11.1	11.1	11.1	11.1	100
6	11.1	10.9	11.5	11.1	10.6	11.4	11.1	11.1	100

附表 3-15 空白玻璃纤维滤筒加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	$\mu$ /mg	$P_i$ /%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	16.5	16.4	16.4	16.4	16.5	16.4	16.4	16.0	103
2	16.5	16.8	16.5	16.7	16.2	16	16.5	16.0	103
3	16.0	16.1	16.0	15.8	16.7	16.6	16.2	16.0	101
4	16.1	15.9	16.1	15.7	16.0	16.0	16.0	16.0	100
5	16.4	16.4	16.4	16.5	16.5	16.5	16.4	16.0	103
6	16.0	16.3	15.9	16.4	16.2	16.1	16.2	16.0	101

附表 3-16 空白石英滤膜加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	$\mu$ /mg	$P_i$ /%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	7.06	7.02	7.04	7.04	7.05	7.10	7.04	7.02	100
2	7.05	6.85	7.1	6.88	6.8	6.91	6.93	7.02	98.7
3	7.01	6.98	7.08	7.12	6.98	7.05	7.04	7.02	100
4	6.99	6.89	6.82	6.95	6.91	6.89	6.91	7.02	98.4
5	7.12	7.12	7.23	7.19	7.21	7.14	7.17	7.02	102
6	7.08	6.94	6.99	7.17	7.12	6.98	7.05	7.02	100

附表 3-17 空白石英滤膜加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	$\mu$ /mg	$P_i$ /%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	11.3	11.2	11.5	11.5	11.1	11.6	11.4	11.1	102
2	11.4	11.1	11.4	11.2	10.5	10.7	11.0	11.1	99.3
3	10.9	11.0	11.1	11.2	11.4	11.4	11.2	11.1	101
4	10.8	10.6	10.7	10.9	10.7	10.8	10.8	11.1	96.8
5	11.3	11.3	11.2	11.2	11.1	11.1	11.2	11.1	101
6	11.2	11.6	11.5	11.2	11.2	11.0	11.3	11.1	102

附表 3-18 空白石英滤膜加标测试数据汇总表（原始数据）单位：mg/L

实验 室号	测定值/mg						$\bar{x}_i$ /mg	$\mu$ /mg	$P_i$ /%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	16.2	16.1	16.1	16.2	16.0	16.1	16.1	16.0	101
2	16.2	15.0	16.0	15.4	15.7	16.4	15.8	16.0	98.5

3	15.9	15.9	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	100
4	16.0	16.2	16.0	16.0	15.8	16.0	16.0	16.0	100
5	16.2	16.2	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.0	102
6	16.2	16.4	16.3	15.6	16.0	15.9	16.1	16.0	100