

附件 7

《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法
(征求意见稿)》
编制说明

《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》

标准编制组

二〇一八年七月

项目名称：《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》

项目统一编号：864

承担单位：大连市环境监测中心

编制组主要成员：张慧丽、纪德钰、刘顺、姜峰、邢巍巍

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司项目负责人：赵国华

目 次

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制定的必要性分析.....	3
2.1	二氧化硫对人体健康和环境的危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	4
3	国内外相关分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法.....	5
3.2	国内相关分析方法.....	6
3.3	紫外荧光法二氧化硫分析仪调研情况.....	7
3.4	与本方法标准的关系.....	8
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	8
4.1	标准制定的基本原则.....	8
4.2	标准制定的技术路线和工作路线.....	9
5	方法研究报告.....	10
5.1	方法研究的目标.....	10
5.2	规范性引用文件.....	10
5.3	术语和定义.....	10
5.4	方法原理.....	10
5.5	干扰和消除.....	10
5.6	试剂和材料.....	12
5.7	仪器和设备.....	12
5.8	分析步骤.....	13
5.9	结果计算与表示.....	14
5.10	实验室内方法性能指标.....	14
5.11	质量保证和质量控制.....	17
5.12	注意事项.....	20
6	方法验证.....	20
6.1	方法验证方案.....	20
6.2	方法验证过程.....	20
6.3	方法验证结论.....	20
7	与开题报告的差异说明.....	21
8	参考文献.....	21
附一	方法验证报告.....	23

《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原国家环境保护部下发的《2009年度国家环境保护标准制修订项目计划》，确定《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀和PM_{2.5}自动采样—连续自动分析方法》标准的制定工作由大连市环境监测中心承担。项目编号为864。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

大连市环境监测中心接到制定《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀和PM_{2.5}自动采样—连续自动分析方法》的任务后，成立了标准编制小组，编制小组成员包括由多年从事环境空气自动监测工作，具有丰富研究经验的同志组成。

1.2.2 查询国内外相关标准和文献资料

2009年9月~2011年8月本标准编制组成员根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（2006年，第41号公告）的相关规定，查询和收集国内外相关标准和文献资料，明确了标准需要解决的主要问题，建立了制定新标准的指导思想，确定了制定新标准的技术路线，形成了开题报告和标准草案，并制定了初步的验证方案。

1.2.3 组织专家进行开题论证，开展方法研究

2011年9月，由原环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，会议纪要如下：标准编制小组提供的材料齐全、内容详实完整；对国内外相关标准及文献调研充分；标准制定的指导思想和技术路线合理、可行，论证委员会通过了该标准的开题论证。专家还提出如下修改意见：按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）（以下简称HJ 168—2010）和《国家环境污染物监测方法标准制定工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；鉴于《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀的自动采样—连续自动分析方法》（项目统一编号864）和《环境空气 NO₂、O₃

的测定—化学发光法》(项目统一编号 859) NO₂、O₃等内容重复,建议将项目名称改为《环境空气 SO₂、CO、颗粒物的自动采样—连续自动分析方法》,内容做相应调整;标准名称确定为《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》、《环境空气 一氧化碳的测定 非分散红外法》、《环境空气 颗粒物的测定 β射线法》;完善开题报告中技术路线和研究内容;在项目实施过程中加强仪器设备及性能指标的调研,方法标准中技术指标和质控措施要和国内的监测技术水平相匹配。

开题之后,我单位进行了相关资料的查询,包括《空气质量 定义和确定自动测量方法的性能特性》(ISO 9169:2006)(以下简称 ISO 9169:2006)和《环境空气 二氧化硫测定 紫外荧光法》(ISO 10498:2004(E))(以下简称 ISO 10498:2004(E)),因为 HJ 168—2010 没有自动监测方法的性能指标验证方法,因此我单位按照 ISO 9169:2006 进行方法的实验室内部验证。但 ISO 9169:2006 是确定仪器性能指标的方法,而不是确定检测方法性能指标的方法。为此我单位组织了专家讨论会,就方法的检出限、精密度和准确度如何确定咨询了专家意见,但会议未给出明确意见。2013 年《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 654—2013)(以下简称 HJ 654—2013)颁布,我单位确定按照 HJ 654—2013 确定方法的性能指标,并进行了方法的实验室内部验证,因 ISO 10498:2004(E)发布时间较早,落后于仪器发展的现状,与实际操作有诸多不符,我单位查询到了《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》(BS EN 14212:2012)(以下简称 BS EN 14212:2012)标准,该标准技术内容符合现有仪器要求,内容详细,科学合理,我单位又参考 BS EN 14212:2012 进行了文本和编制说明的修改。因为 BS EN 14212:2012 规定了仪器性能的验证标准,也没有方法性能的验证标准,因此我们沿用 HJ 654—2013 验证方法的性能指标。

2016 年 9 月 17 日大连市环境监测中心组织了专家讨论会,会上讨论了文本、编制说明和验证方案(单独材料),讨论会意见如下:

建议将方法的适用范围改为空气中二氧化硫的连续自动监测;编制说明中补充方法验证方案,方法验证按照 HJ 168—2010 进行;二氧化硫计量单位用微克/立方米表示,定义中增加零空气;删除文本中方法测量上限及多支管的相关内容。

1.2.4 组织方法验证

2016 年 10 月~12 月我单位组织了哈尔滨市环境监测中心站、杭州市环境监测中心站、鞍山市环境监测中心站、广州市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、青岛市环境监测

中心站进行了本方法实验室间验证，各单位在 2017 年 12 月 22 日前提提供了方法验证报告。

1.2.5 完善标准征求意见稿和编制说明

在 6 家验证报告基础上，对标准文本和编制说明进行了补充和修改，形成了标准征求意见稿和编制说明，在 2017 年 1 月 25 日向标准研究所进行了提交。

1.2.6 召开征求意见稿技术审查会

2017 年 3 月 15 日，在北京召开了《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》（864）征求意见稿技术审查会。会议由原环境保护部环境监测司主持，会议纪要如下：方法术语和定义中删除注中的内容；文本 6.2 和 6.3 中内容移至 8.2 和 11.3 中；线性检查方法引用《环境空气 气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》中附录 B 中的相关内容；质量保证和质量控制中的分析仪维护频次应参考《环境空气 气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行和质控技术规范》中的相关内容。

我单位根据征求意见稿技术审查会修改意见和建议，对标准文本和编制说明进行了完善和修改。

2 标准制定的必要性分析

2.1 二氧化硫对人体健康和环境的危害

二氧化硫在常温下为无色有刺激性气味的有毒气体，微溶于水（1:40），密度比空气大，易液化（-10℃）；二氧化硫具有酸性氧化物的通性、弱漂白性、氧化性和还原性。

二氧化硫进入人体呼吸道后，因易溶于水，故大部分被阻滞在上呼吸道，在湿润的粘膜上生成具有腐蚀性的亚硫酸，硫酸和硫酸盐，使刺激作用增强，当浓度达到（10~15）ppm 时，呼吸道纤毛运动和粘膜的分泌功能受到抑制，浓度达到 20 ppm 时引起咳嗽，浓度达到 100 ppm 时，支气管和肺部将出现明显的刺激症状，使肺部组织受损，浓度达到 400 ppm 时，使人产生呼吸困难。

二氧化硫与飘尘一起被吸入，飘尘气溶胶微粒可把二氧化硫带到肺部使毒性增加 3 到 4 倍。若飘尘表面吸附金属微粒，在其催化作用下，使二氧化硫氧化为硫酸雾，其刺激作用比二氧化硫增强约 1 倍。长期生活在大气污染的环境中，由于二氧化硫和飘尘的联合作用，可促使肺泡壁纤维增生，如果增生范围波及广泛，形成肺纤维性变，发展下去可使纤维断裂形成肺气肿。二氧化硫可以增强致癌物苯并（a）芘的致癌作用。据动物试验，在二氧化硫和苯并（a）芘的联合作用下，动物肺癌的发病率高于单个因子的发病率，在短期内即可诱发

肺部扁平细胞癌。因此，二氧化硫具有促癌作用。

二氧化硫是大气主要污染物之一，二氧化硫在空气中经日光照射以及某些金属粉尘的催化作用，很容易进一步氧化成三氧化硫，经与水蒸气结合而形成酸雾和酸雨，对生态环境和工业生产都会造成严重的危害，长期的酸雨作用还将对土壤和水质产生不可估量的损失。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准对二氧化硫项目监测要求

标准编制组对现行的各类环境质量标准和污染物相关标准进行了查阅，在我国现行标准中，涉及二氧化硫指标的主要有《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）（以下简称 GB 3095—2012），其中规定一级标准二氧化硫小时浓度限值为 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，二级标准二氧化硫小时浓度限值为 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；室内空气质量标准（GB/T 18883—2002）（以下简称 GB/T 18883—2002），其中规定二氧化硫一小时浓度均值限值为 0.50 mg/m^3 。

2.2.2 环境保护重点工作涉及的环境空气中二氧化硫的监测要求

2011 年 12 月 20 日，中共中央政治局常委、国务院副总理李克强在第七次全国环境保护大会中指出：要抓紧制订和发布环境空气质量标准，改进空气质量评价方法，依据各地空气污染特征、经济发展水平和空气质量要求分期实施，逐步与国际标准接轨，使评价结果与人民群众切身感受相一致。

2012 年全国环境保护工作会议上，原环境保护部周生贤部长对我国环境空气中 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 、 CO 等指标的监测工作提出三步走、分步实施的明确要求，要求 2012 年在京津冀、长三角、珠三角等重点区域及直辖市和省会城市开展 $\text{PM}_{2.5}$ 和 O_3 监测，2013 年在 113 个环保重点城市和环保模范城市开展监测，2015 年在所有地级以上城市开展监测。

2012 年 3 月，原环境保护部印发《关于加强环境空气质量监测能力建设的意见》，要求各地充分认识加强环境空气质量监测能力建设的重要性和紧迫性，加强城市环境空气自动监测系统能力建设。各省、地市级监测站及环境空气监测点位，应建立健全数据传输与网络化监控平台，进一步加强各省区城市空气自动监测的质量控制。

2012 年 5 月，原环境保护部印发《关于印发〈空气质量新标准第一阶段监测实施方案〉的通知》，要求 2012 年底前，第一批包括直辖市、省会城市、计划单列市和京津冀、长三角、珠三角区域及其它地级以上城市在内的 74 个城市，应完成所在辖区共计 496 个国家环境空气监测网监测点位的 $\text{PM}_{2.5}$ 、 O_3 、 CO 等新增项目能力建设并实现监测数据的实时发布

(包含 SO₂ 和 NO₂)。其余城市将按照环保部确定的实施新标准的“三步走”方案逐渐实现监测数据的实时发布。

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

目前环境空气中二氧化硫的自动监测方法有紫外荧光法和差分吸收光谱法 (DOAS)。

3.1.1 紫外荧光法

目前,发达国家和地区,如美国、欧盟都已经建立了较为成熟的环境空气中二氧化硫的紫外荧光自动监测方法,如国际标准 ISO 10498:2004 (E);美国 EPA 标准《大气中二氧化硫测定参考测量原理和校准程序(紫外荧光法)》(EPA 40CFR Part50 Appendix A-1)(以下简称 EPA 40CFR Part50 Appendix A-1);欧盟标准 BS EN 14212:2012 国外相关分析方法标准规定了二氧化硫的自动监测情况,见表 1。

表 1 国外相关分析方法对比情况

标准号	方法名称	检出限	测量范围	应用领域
ISO 10498: 2004 (E)	环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法	-	-	环境空气
BS EN 14212: 2012	环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法	-	0~1000 μg/m ³	环境空气
EPA 40CFR Part50 Appendix A-1	大气中二氧化硫测定参考测量原理和校准程序(紫外荧光法)	-	-	环境空气

3.1.1.1 国际标准 ISO 10498:2004 (E): 规定了使用紫外荧光法采集和测定环境空气中的二氧化硫浓度。该方法适用于测定环境空气中二氧化硫浓度。方法原理是波长为 200 nm~220 nm 的紫外光激发二氧化硫分子使其处于激发态,二氧化硫分子从激发态衰减返回基态时产生 240 nm~420 nm 的荧光,荧光强度被带滤光片的光电倍增管测得,荧光强度与二氧化硫浓度成正比,根据荧光强度确定二氧化硫浓度。测定二氧化硫质量浓度范围为几微克/立方米到几毫克/立方米,或用体积分数表示范围为几微升/立方米到几毫升/立方米。

3.1.1.2 国际标准 BS EN 14212: 2012: 规定了用紫外荧光法连续测定环境空气中二氧化硫浓度。本标准给出了紫外荧光分析仪特定部件以及其采样系统的具体要求,适用于测定环境空气中二氧化硫浓度。方法原理是波长为 200 nm~220 nm 的紫外光激发二氧化硫分子使

其处于激发态，二氧化硫分子从激发态衰减返回基态时产生 240 nm~420 nm 的荧光，荧光强度被带滤光片的光电倍增管测得，荧光强度与二氧化硫浓度成正比，根据荧光强度确定二氧化硫浓度。测定范围为 0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

3.1.1.3 EPA 40CFR Part50 Appendix A-1: 规定了紫外荧光法测定环境空气中的二氧化硫浓度。该方法适用于连续采样测定环境空气中二氧化硫浓度。

以上 3 种国外二氧化硫的自动监测方法均采用紫外荧光法测量二氧化硫的浓度,适用于环境空气中二氧化硫的测定。紫外荧光法测量二氧化硫具有测量准确、受气候条件影响小等优点。

3.1.2 差分吸收光谱法

差分吸收光谱法的方法原理为：基于分子对光辐射的吸收，当一束光穿过大气或被测气体的样品池，光纤会被其中的分子选择性吸收，使其在强度和结构上都会发生变化，与光源发出的光谱进行比较就可得出吸收光谱。通过分析某一波段的吸收光谱不但可以定性的确定某些成分的存在，而且还可以定量的分析这些物质的含量，从而得到相应气体在大气中的浓度。

差分吸收光谱法具有一台分析仪可以同时测量多种污染物的优点，而且检出限比较低；缺点是受气候条件影响很大，如在大雾或大雨天气时，有时不能正确分析出污染物浓度。

3.2 国内相关分析方法

目前国内没有环境空气中二氧化硫自动监测的相关方法标准。

目前国内手工测定二氧化硫主要方法有：《环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(A) (HJ 482—2009) (以下简称 HJ 482—2009)，《环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法》(HJ 483—2009) (以下简称 HJ 483—2009)。

国内相关分析方法标准规定了二氧化硫的自动监测情况，见表 2。

表 2 国内相关分析方法对比情况

标准号	方法名称	检出限	测定上限	测定下限	应用领域
HJ 482—2009	环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法	0.004 mg/m ³	0.014 mg/ m ³	10 ml 吸收液采体积 30 L 时 0.667 mg/ m ³ 50 ml 吸收液采样体积 288 L 试份 10 ml 时 0.347 mg/ m ³	环境空气
HJ 483—2009	环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐-副玫瑰苯胺分光光度法	0.005 mg/m ³	0.020 mg/ m ³	5 ml 吸收液采样体积 30 L 时 0.18 mg/ m ³ 50 ml 吸收液采样体积 288 L 时 0.19 mg/ m ³	环境空气

3.2.1 国内手工方法 HJ 482—2009：方法原理是二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后，生成稳定的羟基甲磺酸加成化合物。在样品溶液中加入氢氧化钠使加成化合物分解，释放出的二氧化硫与盐酸副玫瑰苯胺、甲醛作用，生成紫红色化合物，根据颜色深浅，用分光光度计在 577 nm 处测量吸光度。当用 10 ml 吸收液，采样体积为 30 L 时，测定空气中二氧化硫的检出限为 0.004 mg/m³，测定下限为 0.014 mg/m³，测定上限为 0.667 mg/m³；当使用 50 ml 吸收液，采样体积为 288 L，试份为 10 ml 时，测定空气中二氧化硫的检出限为 0.004 mg/m³，测定下限为 0.014 mg/m³，测定上限为 0.347 mg/m³。

3.2.2 国内手工方法 HJ 483—2009：方法原理是二氧化硫被四氯汞钾溶液吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用，生成紫红色络合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。当使用 5 ml 吸收液，采样体积为 30 L 时，测定空气中二氧化硫的检出限为 0.005 mg/m³，测定下限为 0.020mg/m³测定上限为 0.18 mg/m³。当使用 50 ml 吸收液，采样体积为 288 L 时，测定空气中二氧化硫的检出限为 0.005 mg/m³，测定下限为 0.020 mg/m³，测定上限为 0.19 mg/m³。

3.3 紫外荧光法二氧化硫分析仪调研情况

分别对 ECOTECH、API、ThermoFisher SCIENTIFIC、ENVIRONMENT、先河、天虹和聚光等生产厂家的 7 种型号的紫外荧光法二氧化硫仪器进行调研，仪器主要性能指标见表 3。

表 3 紫外荧光法二氧化硫仪器调研情况

生产厂家	型号	测量范围	仪器检出限	零点噪声	80%量程精密度	示值误差
ECOTECH	9850	自动量程 (0~20) ppm	0.4 ppb 或读数值的 1%,取 更大值	0.2 ppb 或读数值的 0.1 %	<0.4 ppb	<读数的 1 %
API	T100	自动量程 (0~20) ppm	0.4 ppb	<0.2 ppb (RMS)	<0.5 ppb	<读数的 0.5 %
ThermoFisher SCIENTIFIC	43i	自动量程 (0~10) ppm	1.0 ppb	0.5 ppb (RMS)	<1.0 ppb (RMS)	±0.5 %满量 程
ENVIRONMENT	AF22M	自动量程 (0~20) ppm	0.4 ppb	0.2 ppb	<0.5 ppb/24 小时	<读数的 0.5 %/24 小时
先河	XHN2000	自动量程 (0~20) ppm	1 ppb	0.5 ppb	≤2 ppb	≤5 ppb
天虹 TH-2000	TH-2002	自动量程 (0~20) ppm	1 ppb	0.5 ppb	±3 ppb	±5 ppb
聚光	AQMS-50 0	自动量程(0~ 20) ppm	0.5 ppb	≤0.25 ppb (RMS)	<1.0 ppb	±1 %满量程

3.4 与本方法标准的关系

本方法的主要技术内容参考 BS EN 14212:2012 和 ISO 10498:2004(E), 质量保证和质量控制参考环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范 (HJ XX) 最新版本, 零气的要求参考《环境空气 臭氧的测定 紫外光度法》(HJ 590—2010) (以下简称 HJ 590—2010)。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

- 4.1.1 编制符合HJ 168—2010的要求, 确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。
- 4.1.2 方法的检出限、准确度和精密度满足相关环保标准和环保工作的要求。
- 4.1.3 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标要求。
- 4.1.4 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线和工作路线

4.2.1 技术路线

主要内容按 BS EN 14212:2012 进行转化，同时补充和参考 ISO 10498:2004 (E)、HJ 654—2013 和《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本的相关内容，按照 HJ 654—2013 进行甲烷、硫化氢和一氧化氮对二氧化硫的干扰实验，按照 HJ 168—2010 和 HJ 654—2013 进行六家实验室的方法检出限、精密度和准确度的验证。本标准制定的具体技术路线见图 1。

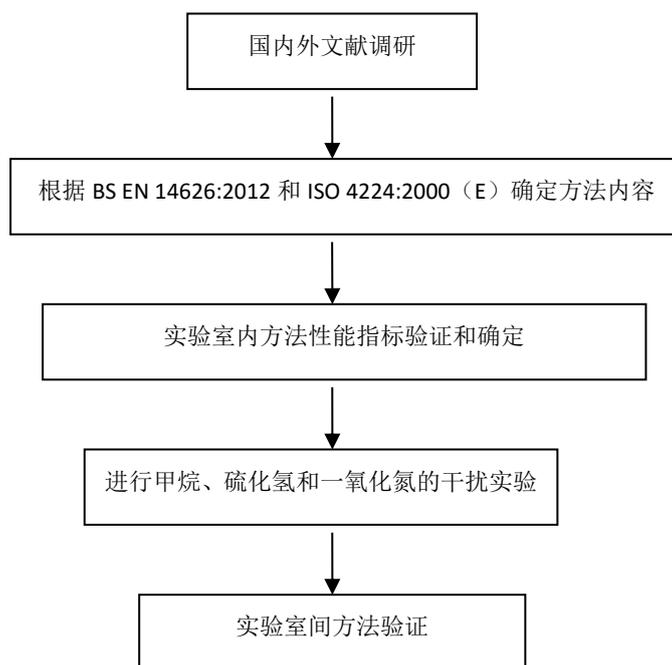


图 1 标准制定技术路线图

4.2.2 工作路线

4.2.2.1 查询资料进行实验，确定方法的检出限、准确度和精密度指标；在进行标准编制工作的同时，对国内环境空气自动监测子站所用的二氧化硫仪器进行调研，对其性能参数进行逐一统计，并与实验所得结果对比，在此基础上对标准进行修改并逐步完善；

4.2.2.2 组织专家讨论会确定方法的验证方案；

4.2.2.3 编制标准文本征求意见稿和编制说明；

4.2.2.4 对征求的意见进行汇总，编制标准文本的送审稿和编制说明；

4.2.2.5 送审稿经审查合格后，提交标准文本的报批稿和编制说明；

4.2.2.6 报批稿经审查后标准发布。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围

本标准适用范围与 ISO 10498:2004 (E)和 BS EN 14212:2012 一致,适用于环境空气中二氧化硫的连续自动测定。

现有二氧化硫仪器都有若干量程,本方法仪器检出限、精密度和准确度性能指标以 HJ 654 中表 4 规定的测量范围 (0~500) nmol/mol 的量程确定。

5.1.2 本标准拟达到的性能指标

本方法仪器检出限应小于 GB 3095—2012 表 1 中二氧化硫年均值一级标准 $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($7 \text{ nmol}/\text{mol}$) 的五分之一和 HJ 654—2013 表 4 中规定的 $2 \text{ nmol}/\text{mol}$,其他性能指标也应符合 HJ 654—2013 中相关规定。

5.2 规范性引用文件

本标准引用了 HJ 654—2013 和 HJ 193—2013 和《环境空气气态污染物 (SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ 818) 最新版本中相关规定。

5.3 术语和定义

本标准规定了 1 个定义,为量程 (span),量程的定义引自《通用计量名词与定义》(JJF 1001—2011) (以下简称 JJF 1001—2011),即当测量仪器或测量系统调节到特定位置时获得并用于指明该位置的、化整或近似的极限示值所界定的一组量值。

5.4 方法原理

本标准方法原理参考 BS EN 14212:2012,原理简化如下:样品空气以恒定的流量通过颗粒物过滤器进入仪器反应室,用波长 $200 \text{ nm} \sim 220 \text{ nm}$ 之间的紫外线照射样品空气,二氧化硫分子受紫外线照射后产生激发态二氧化硫分子,返回基态过程中发出波长 $240 \text{ nm} \sim 420 \text{ nm}$ 的荧光,荧光强度与二氧化硫浓度成正比。

5.5 干扰和消除

本标准干扰和消除参考 ISO 10498:2004 (E) 附录 A 中相关内容。按照 HJ 654—2013 中

7.1.11 进行干扰成分的影响实验。

5.5.1 样品空气中含有 3300 nmol/mol 甲烷时,对二氧化硫测定结果产生 1 nmol/mol 影响。

表 4 甲烷对紫外荧光法二氧化硫测量的影响

序号	甲烷浓度 (nmol/mol)	对二氧化硫测定的干扰 (nmol/mol)				环境条件
		第一次	第二次	第三次	平均值	
1	0	0.4	0.4	0.3	0.4	温度: 25℃ 湿度: 55%
2	2000	0.5	0.5	0.5	0.5	
3	3300	1.1	1.2	1.1	1.1	

5.5.2 样品空气中含有硫化氢时对二氧化硫测定结果产生 1 nmol/mol 影响,硫化氢通过去除管后,影响可以忽略不计。

表 5 硫化氢对紫外荧光法二氧化硫测量的影响

序号	硫化氢浓度 (nmol/mol)	对二氧化硫测定的干扰 (nmol/mol)				环境条件
		第一次	第二次	第三次	平均值	
1	0	0.3	0.3	0.4	0.3	温度: 25℃ 湿度: 55%
2	500	0.5	0.5	0.5	0.5	
3	1000	0.9	0.9	1.0	0.9	

5.5.3 样品空气中含有水蒸气时,对二氧化硫测定结果产生 1 nmol/mol 影响,目前商品化仪器通过制冷片去除水蒸气的干扰。

5.5.4 样品空气中含有 100 nmol/mol 一氧化氮时,对二氧化硫测定结果产生 1 nmol/mol 影响。

表 6 一氧化氮对紫外荧光法二氧化硫测量的影响

序号	一氧化氮浓度 (nmol/mol)	对二氧化硫测定的干扰 (nmol/mol)				环境条件
		第一次	第二次	第三次	平均值	
1	0	0.2	0.3	0.3	0.3	温度: 25℃ 湿度: 55%
2	50	0.4	0.5	0.5	0.5	
3	100	0.9	0.9	1.0	0.9	

5.5.5 样品空气中含有芳香烃时，对二氧化硫测定结果产生影响，目前商品化仪器通过过滤管去除芳香烃的干扰。

5.6 试剂和材料

5.6.1 零气

参考简称 HJ 590—2010 中 5.3 规定，可以由零气发生装置产生，也可以由零气钢瓶提供。如果使用合成空气，其中氧的含量应为合成空气的 $(20.9 \pm 2)\%$ 。零气的性能指标应符合表 7 中规定的要求，表 7 来源于 HJ 654—2013 中附录 A。

表 7 零气的性能指标

序号	项目	性能指标
1	SO ₂	<0.5 ppb
2	NO	<0.5 ppb
3	NO ₂	<0.5 ppb
4	O ₃	<0.5 ppb
5	CO	<20 ppb
6	HC 化合物	不含

5.6.2 标准气体

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本表 1 中规定，标准气体为国家有证标准物质，应在有效期内使用。

5.6.3 颗粒物滤膜

引用 HJ 654—2013 中 5.1.4.1 规定，颗粒物滤膜为孔径 ≤ 5 μm 的聚四氟乙烯滤膜。

5.7 仪器和设备

5.7.1 采样系统

参考英国标准 BS EN 14212:2012 中 6.3 规定，采样系统应包括进样口、颗粒物过滤器和抽气泵。

5.7.1.1 进样口

进样口为聚四氟乙烯、氟化聚乙烯丙烯、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等材质，不与二氧化硫发生化学反应，对被测二氧化硫浓度影响应小于 2.0%。

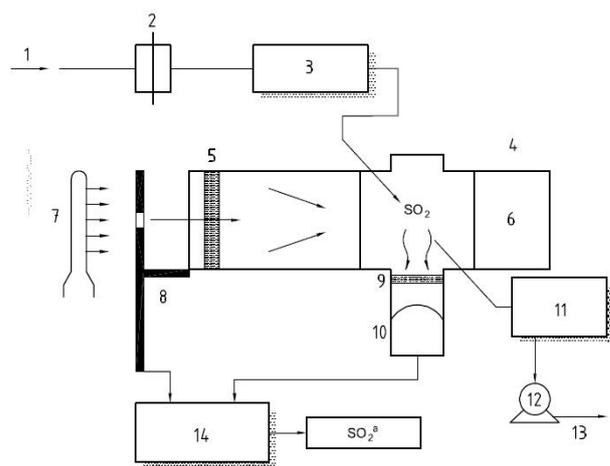
5.7.1.2 颗粒物过滤器

颗粒物过滤器安装在采样管与仪器进样口之间。过滤器除滤膜外的其他部分为聚四氟乙

烯、不锈钢或硼硅酸盐玻璃等材质，不与二氧化硫发生化学反应。仪器如有内置颗粒物过滤器，则不需要外置颗粒物过滤器。

5.7.2 紫外荧光法二氧化硫仪器

参考 ISO10498:2004 (E) 中 5.3，紫外荧光法二氧化硫仪器示意图见图 2，其性能指标应符合 HJ 654—2013 的要求。



1—样品空气；2—颗粒物过滤器；3—干扰物质去除管；4—反应室；5—光学滤波器；6—光线捕集器；7—紫外灯；8—调幅器；9—光学滤波器；10—光电倍增管；11—流量控制器和流量计；12—抽气泵；13—废气；14—放大器

图 2 紫外荧光法二氧化硫仪器示意图

5.8 分析步骤

5.8.1 仪器的安装调试

按照 HJ 193—2013 的要求安装调试仪器，依据操作手册设置各项参数。

5.8.2 校准

5.8.2.1 确定仪器量程

仪器量程应根据当地不同季节二氧化硫实际浓度水平来确定。当二氧化硫浓度低于量程的 20% 时，应选择更低量程。

5.8.2.2 校准步骤

参考《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本附录 B 确定校准步骤。

1) 将零气通入仪器，读数稳定后，调整仪器输出值等于零。

2) 将浓度为量程 80% 的标准气体通入仪器, 读数稳定后, 调整仪器输出值等于标准气体浓度值。

5.8.3 样品的测定

将样品空气通入仪器, 记录二氧化硫浓度。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

参考 HJ 654—2013 附录 B 确定二氧化硫质量浓度的计算公式。

$$\rho = \frac{64}{22.4} \times C \quad (1)$$

式中: ρ ——二氧化硫质量浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

64——二氧化硫摩尔质量, g/mol ;

22.4——二氧化硫摩尔体积, L/mol ;

C ——二氧化硫浓度, nmol/mol 。

5.9.2 结果表示

HJ 654—2013 附录 B 监测系统数据采集和处理要求中要求二氧化硫的小数位数为 1 位, 《环境空气质量评价技术规范》(HJ 663—2013) (以下简称 HJ 663—2013) 中表 3 规定, 二氧化硫污染物的浓度单位和保留小数位要求为整数位。六家实验室验证结果检出限范围为 0.5 nmol/mol ~0.8 nmol/mol , 本标准确定检出限为 1 nmol/mol , 测定下限为 4 nmol/mol 。因此规定: 当测定结果小于 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 保留至整数位, 当测定结果大于 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 保留三位有效数字。

5.10 实验室内方法性能指标

5.10.1 检出限

参考 HJ 654—2013 中 7.1 规定, 待仪器稳定后, 通入零气, 每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据, 共获取至少 25 个数据, 按公式 (2) 计算所得数据的标准偏差 S_0 , 即为该仪器的零点噪声。

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中： S_0 ——仪器零点噪声，nmol/mol；

r_i ——第 i 次测量值，nmol/mol；

\bar{r} ——测量值的平均值，nmol/mol；

n ——测量次数。

检出限按 $R=2S_0$ 计算，具体测定结果见表 8。

表 8 实验室内测定结果和检出限

单位：nmol/mol

零空气平行测定次数	测定值 (nmol/mol)
1	0.0
2	0.0
3	0.0
4	0.1
5	0.1
6	0.1
7	0.0
8	0.1
9	0.2
10	0.1
11	0.2
12	0.2
13	0.2
14	0.1
15	0.7
16	0.7
17	0.6
18	0.2
19	0.2
20	0.1
21	0.5
22	0.6
23	0.3
24	0.2
25	0.4
仪器零点噪声 S_0	0.22
检出限 R	0.5
测定下限 $4R$	2.0

5.10.2 精密度

根据 GB 3095—2012 及专家意见确定本方法精密度验证的浓度，精密度实验样品气体浓度选择为 7 nmol/mol (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 环境空气质量一级标准平均值)、52.5 nmol/mol (150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 环境空气质量二级标准日均值) 和 300 nmol/mol。参考 HJ 654—2013 中相关规定进行精密度验证。

仪器稳定后，通入零气，读数稳定后分别将浓度为 7 nmol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol 的二氧化硫标准气体通入仪器（必要时可采取二级稀释），每 2 min 读取该时间段的平均值记为 1 个数据，共获取 6 组数据，按公式（3）计算精密度。精密度测试数据见表 9。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中：S—标准偏差，nmol/mol；

r_i —第 i 次量值，nmol/mol；

\bar{r} —测量值的平均值，nmol/mol；

n—测量次数。

表 9 实验室内精密度测定结果

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	7.0	51.2	302
2	7.3	51.4	297
3	6.9	51.3	305
4	6.9	53.5	306
5	7.1	52.6	298
6	7.2	52.4	296
平均值	7.07	52.07	300.7
标准偏差 S	0.16	0.92	4.27
相对标准偏差%	2.3	1.8	1.4

5.10.3 准确度

根据 GB 3095—2012 及专家意见确定本方法准确度验证的浓度，准确度实验样品气体浓度的选择为 7 nmol/mol (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 环境空气质量一级标准平均值)、52.5 nmol/mol (150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 环境空气质量二级标准日均值) 和 300 nmol/mol。根据 HJ 168—2010 中相关规定进行准确度的验证。

仪器稳定后，通入零气，读数稳定后分别将浓度为 7 nmol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol 的标准气体通入仪器（必要时可采取二级稀释），读数稳定后记录仪器响应值，然后通入零气，重复测定 6 次，按公式（4）计算相对误差，准确度测试数据见表 10。

$$RE_i = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (4)$$

式中： RE_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的相对误差，%；

μ —标准物质的浓度或含量，nmol/mol；

\bar{x}_i —第 i 个实验室对某一浓度或含量水平标准物质测试的平均值，nmol/mol。

表 10 实验室内准确度测定结果

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	7.2	53.6	302
2	7.4	54.2	303
3	7.6	55.6	304
4	6.9	55.4	299
5	7.2	51.8	298
6	6.5	49.6	296
平均值	7.13	53.37	300.3
相对误差 (%)	1.9	1.7	0.1

5.11 质量保证和质量控制

5.11.1 零点和量程的检查与校准

引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本附录 B 中相关规定。

5.11.1.1 向监测仪器通入零气，待稳定后，记录仪器响应值 ZD ，即零点漂移量。

5.11.1.2 向监测仪器通入满量程 80% 浓度的标准气体 (标气浓度也可以根据不同地区不同季节环境中污染物实际浓度水平来确定，但应高于相应污染物小时浓度的最高值)，用公式 (5) 计算跨度漂移量。

$$SD(\%) = (S' - ZD - S) / S \times 100 \quad (5)$$

式中： SD —跨度漂移量，%；

S' —监测仪器不做零调节对该标气的响应值，nmol/mol；

ZD —零点漂移，nmol/mol；

S —通入标气的浓度值，nmol/mol。

5.11.1.3 当监测仪器零点漂移超过调节控制限，需要对仪器进行重新调零时，调零后的跨度漂移计算公式可以简化为公式 (6)。

$$SD(\%) = (S' - S) / S \times 100 \quad (6)$$

式中： SD ——跨度漂移量，%；

S' ——监测仪器对标气的响应值， nmol/mol ；

S ——规定检查用标气的浓度值， nmol/mol 。

5.11.1.4 当确认零气源和标气源（或动态校准仪）正常， $|ZD| \leq 10 \text{ nmol/mol}$ 时，不需对仪器进行零点校准； $10 \text{ nmol/mol} < |ZD| \leq 25 \text{ nmol/mol}$ 时，需对仪器进行检查并进行零点校准； $|ZD| > 25 \text{ nmol/mol}$ 时，数据无效，需对仪器进行维修并重新进行零点校准。

5.11.1.5 当确认零气源和标气源（或动态校准仪）正常， $|SD| \leq 5\%$ 时，不需对仪器进行量程校准； $5\% < |SD| \leq 10\%$ 时，需对仪器进行检查并进行量程校准； $|SD| > 10\%$ 时，数据无效，需对仪器进行维修并重新进行量程校准。

5.11.2 线性检查

引用《环境空气气态污染物（ SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 CO ）连续自动监测系统运行与质控技术规范》（HJ XX）最新版本附录 B 中相关规定。

5.11.2.1 确保气体动态校准仪经检验仪器性能完全符合要求的情况下，向监测仪器分别通入该仪器满量程 0%、10%、20%、40%、60%和 80%浓度的标气，待各点读数稳定后分别记录各点的响应值。

5.11.2.2 最小二乘法绘制仪器校准曲线，最小二乘法的计算公式见表 11。

5.11.2.3 线性检查曲线的检验指标应符合以下要求：相关系数（ r ） > 0.999 ； $0.95 \leq$ 斜率（ a ） ≤ 1.05 ；截距（ b ） \leq 量程 $\pm 1\%$ 。若其中任何一项指标不满足要求，则需对监测仪器进行保养、检修、零跨校准后重新进行多点校准，直至检验指标符合要求。

表 11 最小二乘法计算公式 ($Y = aX + b$)

$\bar{X} = (\sum X) / n$	$r = aS_X / S_Y$
$\bar{Y} = (\sum Y) / n$	$S_Y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}}$
$a = \frac{\sum XY - (\sum X \sum Y) / n}{\sum X^2 - (\sum X)^2 / n}$	$S_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$
$b = \bar{Y} - a\bar{X}$	
<p>式中：\bar{X} 为 X 变量的平均值；\bar{Y} 为 Y 变量的平均值；S_X 为 X 变量的标准偏差；S_Y 为 Y 变量的标准偏差；n 为测量次数；a 为斜率；b 为截距，r 为相关系数。</p>	

5.11.3 流量检查

引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本中 6.2.1 规定，对于监测仪器的采样流量，至少每月进行 1 次检查，当流量误差超过 ±10% 时，应及时进行校准。

5.11.4 仪器维护

5.11.4.1 参考 BS EN 14626:2012 中 6.3.4，更换新的采样系统部件和颗粒物滤膜时，为避免样品空气中二氧化硫浓度暂时降低，应使分析仪以正常流量采集至少 30 分钟样品空气，进行饱和吸附处理，期间产生的测定数据不作为有效数据。该处理过程也可在实验室内进行。

5.11.4.2 引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本中 5.2.2 规定，颗粒物滤膜一般情况下每两周更换 1 次，颗粒物浓度较高地区或浓度较高季节，应视滤膜实际污染情况加大更换频次。

5.11.4.3 引用《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行与质控技术规范》(HJ XX) 最新版本中 5.2.2 规定，采样支管每半年至少清洁 1 次，必要时更换。

5.11.4.4 参考 BS EN 14626:2012 中 6.3.2，颗粒物过滤器每半年至少清洁 1 次。

5.11.4.5 根据仪器说明书要求及时更换其他耗材并进行例行维护。

5.12 注意事项

若使用进口仪器，当选择仪器的输出结果为质量浓度时，应注意仪器对标况的定义，与中国标况不一致时应对结果进行换算。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证单位和人员

由于自动监测子站已遍布全国各地，所以选择典型子站进行方法验证。方法验证单位应选择有资质的实验室，实验室人员应具有仪器的使用和维护经验。

目前国产仪器的性能指标与进口仪器基本一致，都在中国环境监测总站发布的环境空气自动监测系统认证检测合格产品名录中，仪器的性能指标不低于国外产品，由于国产仪器使用较少，因此未选取国产仪器进行方法验证。

6.1.2 验证的样品

精密度和准确度的验证样品为同浓度的标准气体，浓度分别为 7 mol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol，样品由各单位自用标准气体通过气体动态校准仪稀释获得。

6.1.3 方法检出限、测定下限、精密度和准确度测试

各实验室按照 5.10 的内容进行方法检出限、测定下限、精密度和准确度测试。

6.2 方法验证过程

通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备试验用品，与验证单位确定验证时间。参加验证的操作人员均熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。六家验证实验室依据 6.1 验证方案进行检出限、精密度、准确度验证实验。

《方法验证报告》见附件。

6.3 方法验证结论

六家实验室对方法检出限进行了验证，结果在 0.5~0.8 nmol/mol 之间，HJ 663—2013 表 3 中规定，二氧化硫污染物的浓度单位和保留小数位数要求为整数位，因此本方法仪器检出限确定为 1 nmol/mol，HJ 168—2010 规定以 4 倍检出限作为测定下限，因此本方法测定下限确定为 4 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 7 nmol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol 的二氧化硫标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~3.3%，0.6%~3.3%和 0.3%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0%，2.3%和 0.8%；重复性限为 1 nmol/mol，3 nmol/mol 和 6 nmol/mol；再现性限为 1 nmol/mol，4 nmol/mol 和 9 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 7 nmol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol 的二氧化硫标准气体进行了 6 次重复测定：相对误差分别为-6.0%~2.4%，-4.3%~1.6%和 0.3%~1.7%；相对误差最终值为-0.3%±6.2%，-0.6%±5.2%和 0.9%±1.2%。

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

本标准原标题为《环境空气 SO₂、CO、O₃、NO、NO₂、PM₁₀ 的自动采样—连续自动分析方法》，在 2011 年 9 月标准开题论证会上将名称改为《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》。

8 参考文献

- [1] HJ 168-2010, 环境监测 分析方法标准制修订技术导则 [S].
- [2] ISO 10498:2004 (E), Ambient air – Determination of sulfur dioxide – Ultraviolet fluorescence method [S].
- [3] HJ 654-2013, 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统技术要求及检测方法 [S].
- [4] BS EN 14212:2012, Ambient air – Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence [S].
- [5] GB 3095-2012, 环境空气质量标准 [S].
- [6] GB/T 18883-2002, 室内空气质量标准 [S].
- [7] EPA 40CFR Part50, Reference Measurement principle and Calibration Procedure for the Measurement of sulphur dioxide in the Atmosphere(Non-Dispersive Infrared Photometry)
- [8] HJ 482-2009, 空气质量 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 [S].
- [9] HJ 482-2009, 环境空气 二氧化硫的测定 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法 [S].
- [10] HJ 193-2013, 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统安装验收技术规范 [S].

[11] JJF 1001-1998, 通用计量名词与定义 [S] .

[12] HJ 590-2010, 环境空气 臭氧的测定 紫外光度法 [S] .

[13] HJ 663-2013, 环境空气质量评价技术规范 [S] .

附一

方法验证报告

方法名称：环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法

项目主编单位：大连市环境监测中心

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站、杭州市环境监测中心站、
鞍山市环境监测中心站、广州市环境监测中心站、沈阳市环境监
测中心站、青岛市环境监测中心站

项目负责人及职称：张慧丽 工程师

通讯地址：大连市沙河口区连山街 58 号 电话：13942666890

报告编写人及职称：张慧丽 工程师

报告日期：2017 年 1 月 22 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）的规定，大连市环境监测中心组织 6 家有资质的实验室对《环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法》进行验证。其中实验室 1 为哈尔滨市环境监测中心站，实验室 2 为杭州市环境监测中心站，实验室 3 为鞍山市环境监测中心站，实验室 4 为广州市环境监测中心站，实验室 5 为沈阳市环境监测中心站，实验室 6 为青岛市环境监测中心站。

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1 参加验证人员情况登记表

方法验证单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
哈尔滨市环境监测中心站	腾世长	男	36	高级工程师	应用化学	13
	李雷	男	36	高级工程师	自动化	13
杭州市环境监测中心站	许凯儿	女	30	助理工程师	测控技术与仪器	4
鞍山市环境监测中心站	常乐	女	41	副高级工程师	计算机及应用	13
	侯喜程	男	34	工程师	自动化	9
	周兆兴	男	29	工程师	控制工程	2
广州市环境监测中心站	梁永健	男	32	高级工程师	测控技术与仪器	10
沈阳市环境监测中心站	杜毅明	男	35	工程师	大气科学	12
青岛市环境监测中心站	方渊	男	33	工程师	环境工程	11

附表 2 使用仪器情况登记表

方法验证单位名称	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	生产厂家	运行状态
哈尔滨市环境监测中心站	二氧化硫分析仪	AF22M	1513	法国 ESA 公司	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14300037	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	2010	12100613	Sabio Instruments	良好
	零气发生器	8301LC	10-011	ECOTECH	良好
	零气发生器	111	CM16150062	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
杭州市环境监测中心站	二氧化硫分析仪	43i	1152890052	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146C	64857-345	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	2010	18900416	Sabio Instruments	良好
	零气发生器	111	0529813398	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	零气发生器	2020	04850416	Sabio Instruments	良好

鞍山市环境监测中心站	二氧化硫分析仪	43i	CM12470025	Thermo SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14080070	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14080068	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14190037	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14190036	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
广州市环境监测中心站	二氧化硫分析仪	43i	0923937153	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM0906935210	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM14300034	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	73593	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14310062	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
沈阳市环境监测中心站	二氧化硫分析仪	43i	CM12390018	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM11100035	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM16090019	Sabio Instruments	良好
	零气发生器	111	CM13500039	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	零气发生器	111	CM14310064	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
青岛市环境监测中心站	二氧化硫监测仪	43i	CM14420032	Thermo SCIENTIFIC	良好
	多气体动态校准仪	Model1700E	1264	API	良好
	多气体动态校准仪	146i	CM16090025	ThermofisherSCIENTIFIC	良好
	零气发生器	Model1701	4786	API	良好
	零气发生器	111	CM14310061	ThermofisherSCIENTIFIC	良好

附表3 使用标准物质登记表

方法验证单位名称	名称	批号	定值日期	有效期限	标准值	相对扩展不确定度	生产厂家
哈尔滨市环境监测中心站	氮气中二氧化硫	0116248	2016年10月	2017年9月	49.8 μmol/mo l	2%	环境保护部标准样品研究所
杭州市环境监测中心站	氮气中二氧化硫	0116436	2016年10月	2017年9月	61.9 μmol/mo l	2%	环境保护部标准样品研究所
鞍山市环境监测中心站	氮气中二氧化硫	0116248	2016年5月	2017年4月	49.8 μmol/mo l	2%	环境保护部标准样品研究所
广州市环境监测中心站	氮气中二氧化硫	0115867	2016年3月	2017年2月	60.4 μmol/mo l	2%	环境保护部标准样品研究所
沈阳市环境监测中心站	氮气中二氧化硫	0116267	2016年7月	2017年6月	51.8 μmol/mo l	2%	环保部标准样品研究所
青岛市环境监测中心站	氮气中二氧化硫	383169	2016年8月	2017年2月	60.4 μmol/mo l	—	济南德阳特种气体有限公司

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 4 方法检出限、测定下限测试数据表

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值(nmol/mol)					
	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
1	0.2	0.8	0.1	-0.1	-0.1	1.7
2	0.1	0.7	0.2	-0.1	0.1	2.1
3	0.1	1.0	0.0	-0.2	-0.2	2.4
4	0.2	0.9	0.0	-0.4	0.3	1.9
5	0.1	1.2	0.2	-0.3	0.4	2.1
6	0.1	1.0	0.2	-0.6	0.7	1.7
7	0.2	0.0	0.1	-0.5	0.9	1.8
8	0.2	0.3	0.1	-0.4	0.6	2.3
9	0.1	0.4	0.2	-0.5	0.3	2.3
10	0.6	0.5	0.3	-0.6	0.1	2.0
11	0.8	0.4	0.6	-0.5	-0.3	1.9
12	1.2	0.8	0.2	-0.6	0.1	2.0
13	0.7	1.0	0.9	-0.8	0.0	2.3
14	0.9	1.1	1.0	-0.8	0.1	2.0
15	0.1	0.9	1.1	-0.9	0.0	1.9
16	0.1	0.9	0.1	-0.5	-0.2	2.3
17	0.9	0.5	0.7	-0.7	0.2	2.0
18	0.2	0.7	0.3	-0.6	0.5	1.6
19	0.2	0.5	0.3	-0.8	0.9	1.5
20	0.1	0.6	0.2	-0.6	0.5	2.0
21	0.8	0.6	0.9	-0.6	0.4	1.3
22	0.1	0.5	1.3	-0.7	0.1	2.1
23	0.7	0.9	0.6	-0.7	-0.2	1.8
24	0.8	1.0	0.9	-0.7	0.0	1.8
25	0.1	0.4	0.1	-0.7	0.3	1.7

仪器零点噪声 S_0	0.35	0.29	0.39	0.21	0.34	0.27
检出限 R	0.7	0.6	0.8	0.5	0.7	0.6
测定下限 $4R$	2.8	2.4	3.2	2.0	2.8	2.4

1.3 方法精密度测试数据

附表 5 精密度测试数据

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站

测试日期：2016年10月28日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.8	50.8	300
2	7.1	50.2	302
3	7.3	50.4	301
4	7.2	50.6	301
5	7.3	50.6	301
6	7.2	50.1	302
平均值	7.15	50.45	301.2
标准偏差	0.19	0.27	0.75
相对标准偏差 (%)	2.7	0.6	0.3

附表 6 精密度测试数据

验证单位：杭州市环境监测中心站

测试日期：2016年11月23日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.9	53.8	302
2	7.3	53.5	301
3	7.2	53.1	299
4	7.0	53.6	299
5	7.2	52.8	301
6	7.1	53.3	303
平均值	7.12	53.35	300.8
标准偏差	0.15	0.36	1.60
相对标准偏差 (%)	2.2	0.7	0.6

附表 7 精密度测试数据

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2016年11月16日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	7.2	53.5	297
2	7.3	54.7	303
3	7.2	54.2	305
4	6.7	52.2	301
5	7.3	50.5	302
6	7.3	51.1	296
平均值	7.17	52.70	300.1
标准偏差	0.23	1.69	3.50
相对标准偏差 (%)	3.3	3.3	1.2

附表 8 精密度测试数据

验证单位: 广州市环境监测中心站

测试日期: 2016年11月22日

单位: nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.8	51.5	304
2	6.9	50.7	302
3	6.9	50.6	303
4	6.9	50.1	304
5	7.0	50.6	304
6	7.0	50.8	304
平均值	6.92	50.72	303.5
标准偏差	0.08	0.45	0.84
相对标准偏差 (%)	1.2	0.9	0.3

附表 9 精密度测试数据

验证单位: 沈阳市环境监测中心站

测试日期: 2016年12月13日

单位: nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.5	52.4	298
2	6.3	52.0	297
3	6.7	52.8	296
4	6.3	52.5	299
5	6.2	52.3	300
6	6.6	53.7	298
平均值	6.43	52.62	298.0
标准偏差	0.20	0.59	1.41
相对标准偏差 (%)	3.2	1.2	0.5

附表 10 精密度测试数据

验证单位：青岛市环境监测中心站测试日期：2016年11月24日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.9	52.1	301
2	7.2	52.8	304
3	7.1	52.6	303
4	7.1	53.2	306
5	7.0	53.0	308
6	7.1	52.6	308
平均值	7.07	52.72	305.0
标准偏差	0.10	0.38	2.83
标准偏差 S	1.5	0.8	1.0

1.4 方法准确度测试数据

附表 11 准确度测试数据

验证单位：哈尔滨市环境监测中心站测试日期：2016年10月28日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.9	53.8	302
2	7.3	53.5	301
3	7.2	53.1	299
4	7.0	53.6	299
5	7.2	52.8	301
6	7.1	53.3	303
平均值	7.12	53.35	300.8
相对误差 (%)	1.7	1.6	0.3

附表 12 准确度测试数据

验证单位：杭州市环境监测中心站测试日期：2016年11月23日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	7.0	50.6	302
2	6.9	50.3	300
3	7.2	50.0	305
4	7.2	50.6	304

5	7.4	49.8	304
6	7.3	50.2	303
平均值	7.17	50.25	303.0
相对误差 (%)	2.4	-4.3	1.0

附表 13 准确度测试数据

验证单位：鞍山市环境监测中心站

测试日期：2016年11月16日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	7.2	54.6	303
2	7.2	53.1	303
3	7.1	52.7	298
4	6.7	53.5	297
5	6.8	53.7	304
6	7.2	51.6	302
平均值	7.0	53.20	301.2
相对误差 (%)	0.0	1.3	0.4

附表 14 准确度测试数据

验证单位：广州市环境监测中心站

测试日期：2016年11月22日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.8	51.5	304
2	6.9	50.7	302
3	6.9	50.6	303
4	6.9	50.1	304
5	7.0	50.6	304
6	7.0	50.8	304
平均值	6.92	50.72	303.5
相对误差 (%)	-1.1	-3.4	1.2

附表 15 准确度测试数据

验证单位：沈阳市环境监测中心站

测试日期：2016年12月13日

单位：nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.6	52.6	301
2	6.3	52.9	302
3	6.5	53.5	303

4	6.7	53.0	302
5	6.4	52.9	304
6	6.7	53.5	301
平均值	6.58	53.07	302.2
相对误差 (%)	-6.0	1.1	0.7

附表 16 准确度测试数据

验证单位： 青岛市环境监测中心站

测试日期： 2016 年 11 月 24 日

单位： nmol/mol

平行测定次数	测定值 (nmol/mol)		
	7	52.5	300
1	6.9	52.1	301
2	7.2	52.8	304
3	7.1	52.6	303
4	7.1	53.2	306
5	7.0	53.0	308
6	7.1	52.6	308
平均值	7.07	52.72	305.0
相对误差 (%)	1.0	0.4	1.7

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限和测定下限汇总

附表 17 方法检出限、测定下限汇总表

单位： nmol/mol

实验室号	检出限	测定下限
1	0.7	2.8
2	0.6	2.4
3	0.8	3.2
4	0.5	2.0
5	0.7	2.8
6	0.6	2.4

结论：六家实验室验证结果表明，本方法检出限范围为：0.5~0.8 nmol/mol，《环境空气质量评价技术规范》(HJ 663—2013)表 3 中规定，二氧化硫污染物的浓度单位和保留小数位数要求为整数位，因此本标准的检出限确定为 1 nmol/mol，测定下限为 4 nmol/mol。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 精密度测试数据汇总

附表 18 标准样品精密度测试数据汇总表

实验室号	7			52.5			300		
	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD _i (%)
1	7.15	0.19	2.7	50.45	0.27	0.6	301.2	0.75	0.3
2	7.12	0.15	2.2	53.35	0.36	0.7	300.8	1.60	0.6
3	7.17	0.23	3.3	52.70	1.69	3.3	300.1	3.50	1.2
4	6.92	0.08	1.2	50.72	0.45	0.9	303.5	0.84	0.3
5	6.43	0.20	3.2	52.62	0.59	1.2	298.0	1.41	0.5
6	7.07	0.10	1.5	52.72	0.38	0.8	305.0	2.83	1.0
\bar{x}	6.98			52.09			301.43		
S'	0.28			1.20			2.49		
RSD' (%)	4.0			2.3			0.8		
重复性限 r'	1			3			6		
再现性限 R	1			4			9		

结论：六家实验室对浓度为 7 nmol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol 的二氧化硫标准气体进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~3.3%，0.6%~3.3%和 0.3%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0%，2.3%和 0.8%；重复性限为 1 nmol/mol，3 nmol/mol 和 6 nmol/mol，再现性限为 1 nmol/mol，4 nmol/mol 和 9 nmol/mol。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 19 标准气体准确度测试数据汇总表

单位：nmol/mol

实验室号	7		52.5		300	
	\bar{x}_i	RE _i (%)	\bar{x}_i	RE _i (%)	\bar{x}_i	RE _i (%)
1	7.15	1.7	50.45	1.6	301.2	0.3
2	7.12	2.4	53.35	-4.3	300.8	1.0
3	7.17	0.0	52.70	1.3	300.1	0.4
4	6.92	-1.1	50.72	-3.4	303.5	1.2
5	6.43	-6.0	52.62	1.1	298.0	0.7
6	7.07	1.0	52.72	0.4	305.0	1.7

\overline{RE} (%)	-0.3	-0.6	0.9
$S_{\overline{RE}}$ (%)	3.1	2.6	0.6

结论：六家实验室对浓度为 7 nmol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol 的二氧化硫标准气体进行了 6 次重复测定：相对误差分别为-6.0%~2.4%，-4.3%~1.6%和 0.3%~1.7%；相对误差最终值为-0.3%±6.2%，-0.6%±5.2%和 0.9%±1.2%。

3 方法验证结论

六家实验室验证结果表明，本方法检出限范围为：0.5~0.8 nmol/mol，《环境空气质量评价技术规范》(HJ 663—2013)表 3 中规定，二氧化硫污染物的浓度单位和保留小数位数要求为整数位，因此本标准的检出限确定为 1 nmol/mol，测定下限为 4 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 7 nmol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol 的二氧化硫标准气体进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~3.3%，0.6%~3.3%和 0.3%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为 4.0%，2.3%和 0.8%；重复性限为 1 nmol/mol，3 nmol/mol 和 6 nmol/mol，再现性限为 1 nmol/mol，4 nmol/mol 和 9 nmol/mol。

六家实验室对浓度为 7 nmol/mol、52.5 nmol/mol 和 300 nmol/mol 的二氧化硫标准气体进行了 6 次重复测定，相对误差分别为-6.0%~2.4%，-4.3%~1.6%和 0.3%~1.7%；相对误差最终值为-0.3%±6.2%，-0.6%±5.2%和 0.9%±1.2%。

方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。