

附件 5

《固定污染源废气 二氧化硫的测定  
紫外吸收法（征求意见稿）》  
编制说明

《固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外吸收法》

标准编制组

二〇一九年八月

项目名称：固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外吸收法

项目统一编号：2017-10

承担单位：中国环境监测总站、山东省环境监测中心

编制组主要成员：刘通浩、张守斌、秦承华、敬红、唐桂刚、潘光、  
李恒庆、周成、潘齐、谷树茂

标准所技术管理负责人：郭敏、顾闫悦

质管处项目负责人：滕曼

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	3
2.1 二氧化硫的环境危害.....	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 测定 SO <sub>2</sub> 的仪器分析方法.....	5
3.2 紫外吸收法测定 SO <sub>2</sub> 的干扰物质分析.....	6
3.3 国外紫外吸收法测定 SO <sub>2</sub> 的应用.....	10
3.4 国内外测定 SO <sub>2</sub> 相关分析方法的研究.....	12
3.5 国内常见紫外仪器技术参数.....	19
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	20
4.1 标准制修订的基本原则.....	20
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	20
4.3 标准制修订的技术路线.....	21
5 方法研究报告.....	21
5.1 方法研究的目标.....	21
5.2 适用范围.....	22
5.3 规范性引用文件.....	22
5.4 术语和定义.....	22
5.5 方法原理.....	23
5.6 干扰和消除.....	23
5.7 试剂和材料.....	24
5.8 仪器和设备.....	25
5.9 样品.....	26
5.10 分析步骤.....	27
5.11 结果计算与表示.....	28
5.12 精密度和准确度.....	29
5.13 质量保证和质量控制.....	30
5.14 注意事项.....	30
5.15 附录.....	31
6 方法验证.....	31
6.1 方法验证方案的编制.....	31
6.2 方法验证方案内容.....	31
6.3 方法验证过程.....	32
6.4 方法验证报告.....	34
7 与现行国标方法比对情况.....	34
8 与开题报告的差异说明.....	36
9 标准实施建议.....	36
10 参考文献.....	36
附 1：方法验证报告.....	40

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

为适应我国经济社会发展和环境保护工作需要，进一步完善环境保护标准体系，增强节能减排和环境监管的科学依据。原环境保护部办公厅《关于开展 2017 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函〔2017〕413 号），下达了《固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外吸收法》的项目计划，项目统一编号为 2017-10；由中国环境监测总站承担本标准的制订任务，协作单位为山东省环境监测中心。天津市、湖北省、秦皇岛市、沈阳市、滨州市、贵阳市环境监测中心（站）作为方法验证单位，共同参与项目的研究及验证工作。

## 1.2 工作过程

### （1）成立标准编制组

本任务下达后，中国环境监测总站牵头成立标准编制组，明确了编制组成员的分工和职责，标准编制组按时完成了项目任务书、合同的填报及签署。本项目选择山东省环境监测中心作为协作单位参与研究工作，选取天津市、湖北省、秦皇岛市、沈阳市、滨州市、贵阳市环境监测中心（站）6 家地方环境监测站作为本项目的验证实验室，筛选了国内 6 家厂家的紫外吸收法分析仪，以及非分散红外吸收法烟气分析仪分别作为试验仪器和参比仪器开展了研究试验及方法验证。

### （2）文献资料调研

标准编制组开展的调研工作主要有：查阅国内外相关排放标准控制要求；查阅国内外相关仪器与方法标准；梳理国内外相关文献及研究成果；调研紫外吸收法有关仪器设备的研发和使用情况。

### （3）开题论证

在广泛调研、初步研究的基础上，结合国内环境监测站对此方法及相关仪器设备的使用情况及国内污染源废气监测的现实需求，初步确定了方法的主要技术内容和制修订的技术路线，并编写了开题论证报告和标准草案。

2017 年 11 月 14 日，中国环境监测总站在北京组织召开了本标准开题预审会，与会专家听取了标准编制单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容的介绍，经质询、讨论，建议在开题报告中增加国内外主要仪器设备的调研情况、国内外方法标准性能指标的比对，细化研究内容和验证方案。

2018 年 1 月 26 日，原环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准的开题论证会，

论证委员会听取了标准编制单位所作的标准开题论证报告和标准草稿内容的介绍，经质询、讨论，形成以下论证意见：一、标准编制单位提供的材料齐全、内容较完整；二、标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。论证委员会通过该标准的开题论证。建议按照以下意见修改完善：1、进一步调研国内外现有紫外吸收法测定二氧化硫的技术现状及方法原理，明确方法原理的定义；2、通过资料调研或实验，确定主要干扰物及其消除方法，明确方法适用性；3、开展与定电位电解法和非分散红外法的方法比对研究；4、进一步完善标准开题报告。

(4) 开展具体研究工作，组织方法验证按照开题论证会确定的研究内容和技术路线，标准编制组修改完善了方法开题报告，开展了方法研究实验，确定和完善了标准草案的各项技术内容，编制了方法验证方案草案。

2018年4月3日，标准编制组在北京组织召开了本标准的验证方案研讨会。专家组听取了标准编制单位所作的标准开题论证报告和标准草稿内容的介绍，重点在开题后的修改内容，经质询、讨论，建议按照以下意见修改完善：1、在开题论证报告中细化国内外相关标准方法的主要技术内容及参数；2、进一步细化现场实验方案，增加现场工况记录表格。

2018年7月~8月，标准编制组组织6家方法验证单位，在山东省济南市开展了方法验证实验，并对验证实验数据进行了汇总、整理和研讨；根据各实验室的验证实验结果，编制完成了方法验证报告。

#### (5) 编制提交标准征求意见稿和编制说明

根据研究实验和验证实验的结果，标准编制组不断修改、完善方法草本的各项技术内容，编制完成了征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

2018年11月16日，标准编制组在北京组织召开了本标准的征求意见稿研讨会。专家组听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿和编制说明的介绍，经质询、讨论，建议按照以下意见修改完善：1、进一步完善干扰消除内容，补充干扰消除效果的相关信息；2、在标准文本中，完善方法原理表述，规范统一目标化合物的计量单位，规范有效数字的保留。3、在编制说明中补充本方法与现行定电位电解法、非分散红外法的比对数据，补充验证仪器代表性说明。

2018年12月19日，中国环境监测总站在北京组织召开了本标准征求意见稿的站内预审会。专家组听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿和编制说明的介绍，经质询、讨论，建议进一步完善标准文本和编制说明，尽快提交生态环境部环境标准研究所。

2019年4月9日，生态环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会。

审查委员会听取了标准编制单位所作的标准征求意见稿主要技术内容、编制工作过程的汇报，经质询、讨论，形成以下审查意见：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；二、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足固定污染源废气二氧化硫测定的需要。审查委员会通过该标准的审议，提出的修改意见和建议如下：1、基于操作步骤，调整和完善标准中分析步骤、质量保证和质量控制、注意事项等内容；2、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。会后，标准编制组根据审查委员会要求，对标准文本和编制说明征求意见稿进行了修改完善，并提交标准所。

## 2 标准制订的必要性分析

### 2.1 二氧化硫的环境危害

在自然界中含硫物质及硫元素在燃烧过程中都能产生二氧化硫（ $\text{SO}_2$ ）形成大气污染，但与自然源相比，造成大气污染的硫氧化物，主要来自有色金属冶炼（例如：铜、锌、铅的粗炼等）和硫酸制造以及化石燃料（煤、石油等）燃烧过程等人为排放。硫化精矿是有色金属冶炼的主要原料，在冶炼过程中产生大量的含硫氧化物的烟气。冶炼烟气中  $\text{SO}_2$  浓度一般都高于 2%，有时可达 11%~13% 以上。钢铁企业排入大气中的  $\text{SO}_2$  主要来自烧结过程产生的  $\text{SO}_2$ ，钢铁冶炼的主要原料烧结矿使用的铁矿粉、燃料、溶剂等都含有硫。在烧结过程中，物料中的绝大部分的硫被燃烧生成  $\text{SO}_2$ 。烧结机烟气含  $\text{SO}_2$  浓度一般为  $500\mu\text{mol/mol}$ ~ $1000\mu\text{mol/mol}$ 。以火电为主的我国电力生产，在全国发电量中约占 80% 左右，燃煤含硫量多在 0.5%~2.5% 范围，原烟气含  $\text{SO}_2$  在几百至几千  $\mu\text{mol/mol}$  数量级。化工行业的硫酸生产排空尾气中  $\text{SO}_2$  浓度可达上百  $\mu\text{mol/mol}$ 。我国有几十万台工业和民用锅炉，以燃煤为主，我国能源的 70% 来源于燃煤，燃煤释放的  $\text{SO}_2$  构成了污染大气环境的首要污染物。 $\text{SO}_2$  为我国实施总量控制的重点污染物。

$\text{SO}_2$  对人及植物的危害很大，其危害程度与  $\text{SO}_2$  的浓度和暴露时间有关。 $\text{SO}_2$  的浓度越高，与人或植物接触时间越长，人或植物受到的危害愈严重。 $\text{SO}_2$  进入血液能破坏酶的活动，损害肝脏。当大气中  $\text{SO}_2$  的浓度为  $400\mu\text{mol/mol}$  时会使人呼吸困难，机体免疫受到明显抑制。若随可吸入颗粒物一起吸入  $\text{SO}_2$ ，可吸入颗粒物的气溶胶微粒可把  $\text{SO}_2$  带到肺部使毒性增加 3 倍~4 倍，导致肺气肿。 $\text{SO}_2$  还可以加强致癌物苯并（a）芘的致癌作用。大气中的  $\text{SO}_2$  达到一定浓度会使园林植物、紫苜蓿叶等受害。 $\text{SO}_2$  是形成酸雨的主要物质之一，在光合作用下，部分  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$ ， $\text{SO}_3$  溶于空气中的水生成硫酸，进一步生成硫酸雾和硫酸盐，腐

蚀各类建筑物的表面，影响建筑物的美观，并能减少建筑物的寿命。酸雨能使土壤酸化，造成农作物减产，使大片的森林死亡等。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

### 2.2.1 SO<sub>2</sub>是我国实行总量控制的大气污染物之一

SO<sub>2</sub>是国家大气污染物综合排放标准、电力行业、建材行业、冶金行业、化工行业、城市公共事业行业（垃圾、危险废物）和燃烧化石燃料的工业以及取暖锅炉等要求监测的污染物，详见表 1、表 2。

表 1 工业源污染物排放标准要求监测排放废气中的 SO<sub>2</sub>

标准编号	标准名称	条款
GB 9078-1996	工业炉窑大气污染物排放标准	第4.5条
GB16297-1996	大气污染物综合排放标准	第6条
GB 18484-2001	危险废物焚烧污染控制标准	第5条
GB 25464—2010	陶瓷工业污染物排放标准	第4.2条
GB 25465-2010	铝工业污染物排放标准	第4.2条
GB 25466-2010	铅、锌工业污染物排放标准	第4.2条
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准	第4.2条
GB 25468-2010	镁、钛工业污染物排放标准	第4.2条
GB 26132-2010	硫酸工业污染物排放标准	第4.2条
GB 13223-2011	火电厂大气污染物排放标准	第4.1条
GB 26452-2011	矾工业污染物排放标准	第4.2条
GB 26451-2011	稀土工业污染物排放标准	第4.2条
GB26453-2011	平板玻璃工业大气污染物排放标准	第4.1条
GB16171-2012	炼焦化学工业污染物排放标准	第4.2条
GB28662-2012	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准	第4条
GB28663-2012	炼铁工业大气污染物排放标准	第4条
GB28665-2012	轧钢工业大气污染物排放标准	第4条
GB4915-2013	水泥工业大气污染物排放标准	第4条
GB29495-2013	电子玻璃工业大气污染物排放标准	第4条
GB 29620-2013	砖瓦工业大气污染物排放标准	第4条
GB13271-2014	锅炉大气污染物排放标准	第4.4条
GB18485-2014	生活垃圾焚烧污染控制标准	第8条
GB30770-2014	锡、锑、汞工业污染物排放标准	第4.2条
GB 13801-2015	火葬场大气污染物排放标准	第4条
GB 31570-2015	石油炼制工业污染物排放标准	第5条
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准	第5条
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准	第5条
GB 31573-2015	无机化学工业污染物排放标准	第4.2条
GB 31574-2015	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	第4.2条

GB 15581-2016	烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准	第4.2条
---------------	------------------	-------

表 2 我国控制排放源排气中 SO<sub>2</sub> 的排放限值

排放 限值	排放源及燃料									
	水泥窑	焚烧炉		锅炉			火电厂			工业窑
		危险	垃圾	固体	液体	气体	固体	液体	气体	
低限值	200/70	200/70	100/35	300/105	200/70	50/17.5	100/35	100/35	35/12.2	100/35
高限值	600/210	400/140	100/35	550/190	300/105	100/35	400/140	200/70	100/35	600/210
特别 排放	100/35	—	—	200/70	100/35	50/17.5	50/17.5	50/17.5	35/12.2	30/10.5
	400/140									180/63

注：低限值和高原值，通常分别指新建企业或锅炉和现有企业或锅炉污染物排放浓度限值；排放限值单位为 (mg/m<sup>3</sup>) / (μmol/mol)。

### 2.2.2 规范性文件要求监测 SO<sub>2</sub>

环发[2008]6 号文《污染源自动监控设施运行管理办法》、《固定污染源排放烟气 (SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物) 连续监测系统技术要求及检测方法》(HJ 76-2017)、《固定污染源烟气 (SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物) 排放连续监测技术规范》(HJ 75-2017) 等要求用参比方法 (仪器法) 检验 CEMS 的性能和进行比对监测。

与现行有效的定电位电解和非分散红外吸收方法相比，紫外吸收法具有预热时间快、分析精度高、抗干扰能力强等优势，对我国固定污染源中二氧化硫测定的技术体系是一个良好的补充，因此，建议制订《固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外吸收法》方法标准。

## 3 国内外相关分析方法研究

### 3.1 测定 SO<sub>2</sub> 的仪器分析方法

测定固定污染源排放废气中 SO<sub>2</sub> 的仪器分析方法，目前采用的分析技术主要有：紫外吸收法、非分散红外吸收法、化学发光法和定电位电解法等，见表 3。

表 3 测定 SO<sub>2</sub> 仪器分析方法的主要原理及其仪器类型

	测定原理	仪器类型
紫外法	非分散紫外吸收	PMS/CEMS
	差分吸收	PMS/CEMS
	气体过滤相关非分散吸收	CEMS
	傅里叶变换紫外吸收	CEMS
红外法	简单非分散吸收	PMS/CEMS



	Luft检测器非分散吸收	PMS/CEMS
	光声检测器非分散吸收	CEMS
	气体过滤相关非分散吸收	CEMS
	傅里叶变换红外吸收	PMS/CEMS
	滤光轮-非分散红外吸收	PMS/CEMS
	紫外荧光	CEMS
	定电位电解法	PMS
	火焰光度计	PMS
	化学发光法	PMS/CEMS
	电导率法	PMS
PMS: 便携式测量仪器; CEMS: 连续排放监测系统。		

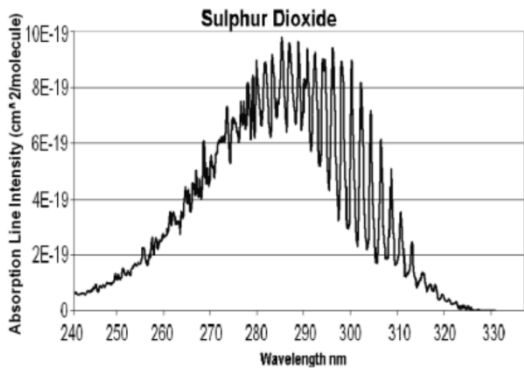
### 3.2 紫外吸收法测定 SO<sub>2</sub> 的干扰物质分析

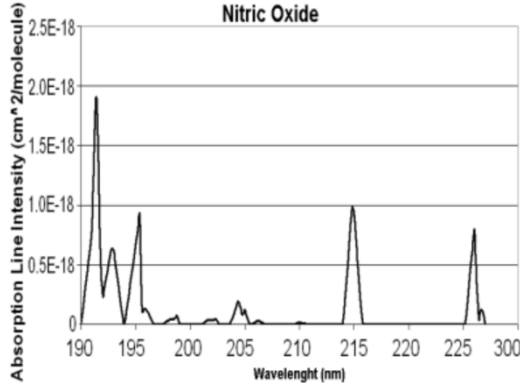
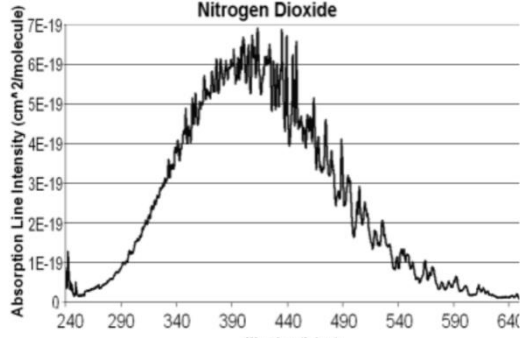
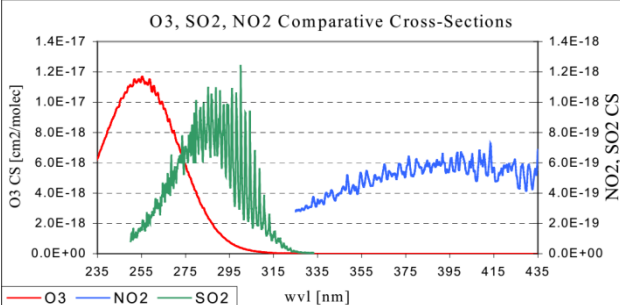
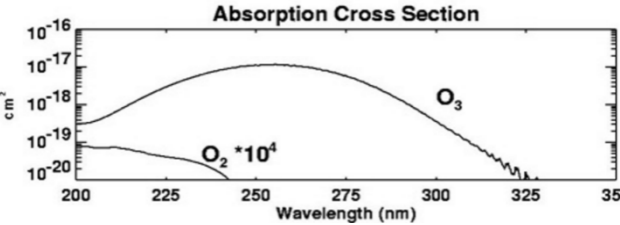
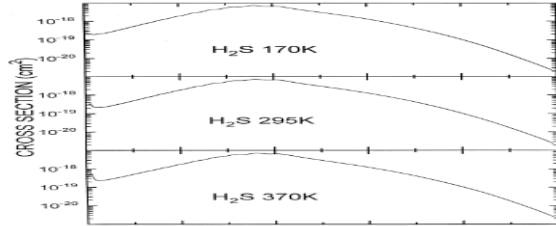
紫外吸收法测定 SO<sub>2</sub> 的突出优点在于除 NO<sub>2</sub> 外, 绝大部分污染源废气中常见气体对测试无干扰。

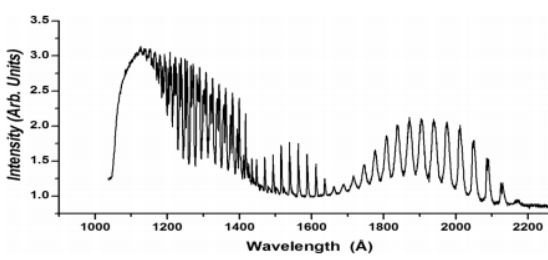
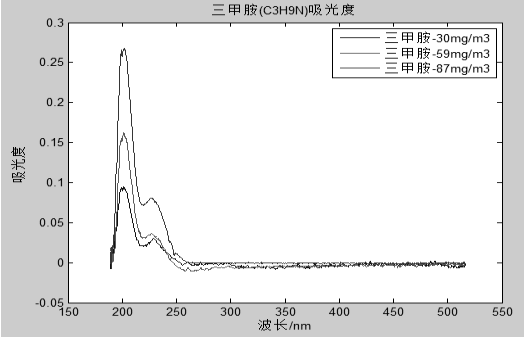
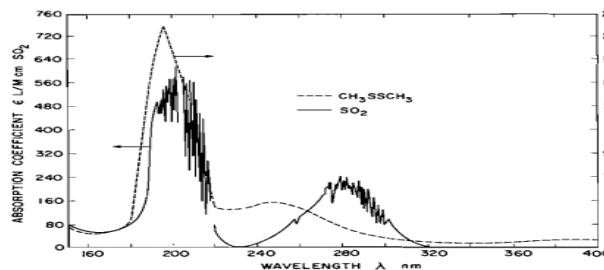
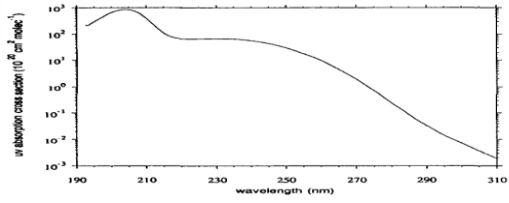
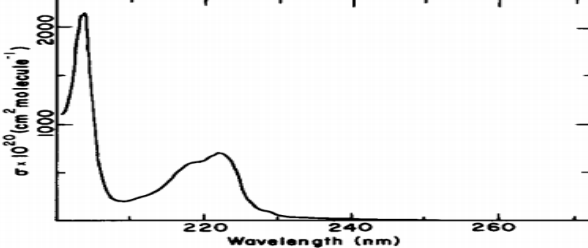
#### 3.2.1 废气中常见组分干扰分析

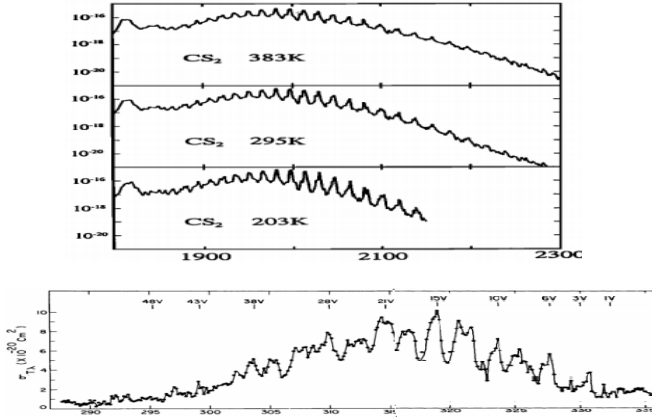
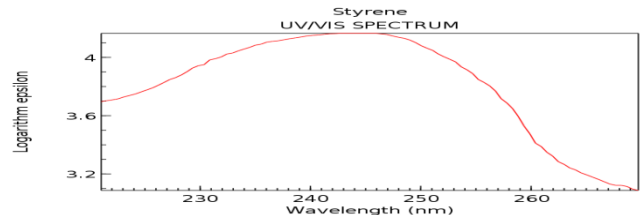
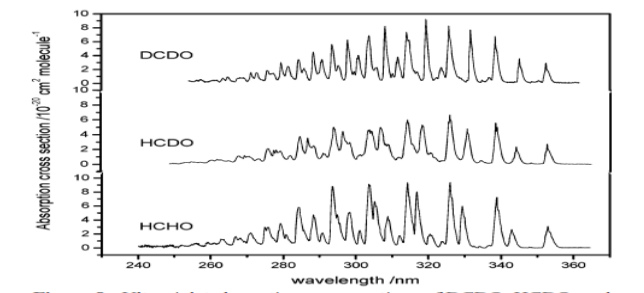
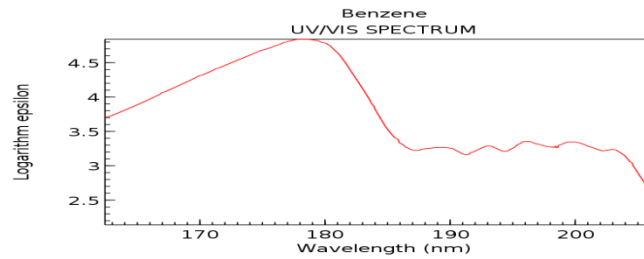
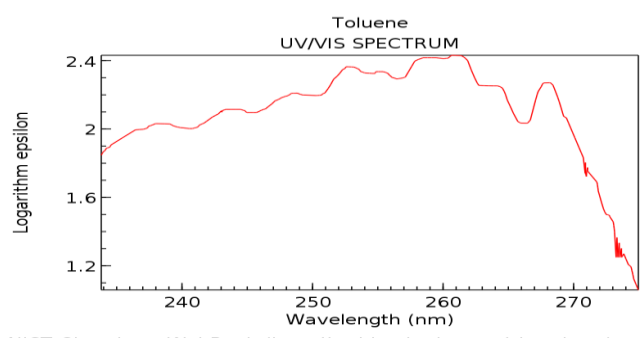
烟气中常见组分的紫外光区吸收情况如表 4 所示。可见, 在二氧化硫的主要吸收波段 (660~327nm, 为消除干扰, 可选择 290~310nm 附近) 处仅有 NO<sub>2</sub>、臭氧、二硫化碳、甲醛对其存在干扰, 其中臭氧、二硫化碳、甲醛均能够通过提取差分吸收信号避免干扰, 因此仅有 NO<sub>2</sub> 的干扰需要通过数学方法去除。

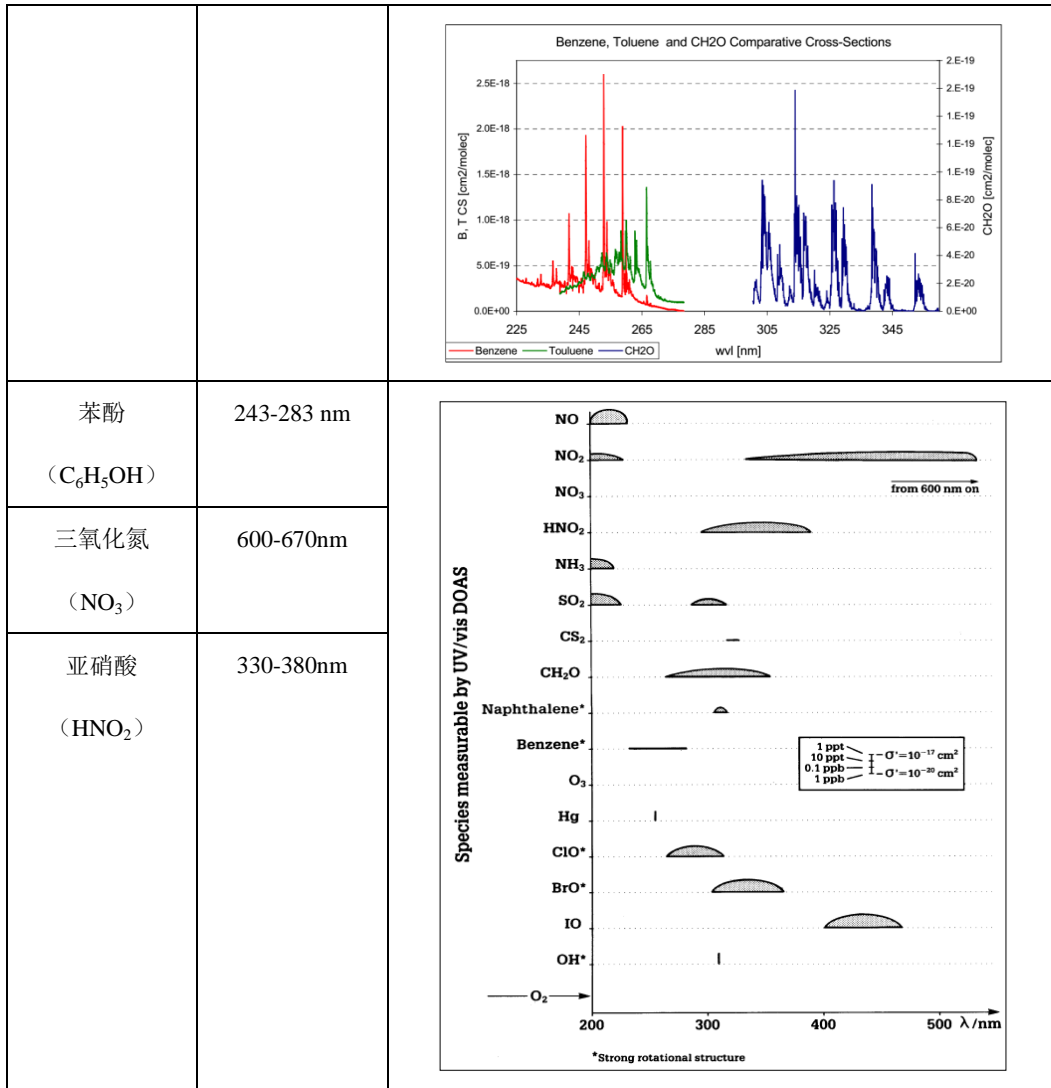
表 4 烟气中常见组分的紫外光区吸收光谱图

化合物名称	吸收波段	紫外吸收光谱
二氧化硫 (SO <sub>2</sub> )	190-230 nm  260-310 nm	 <p>The figure is a line graph titled "Sulphur Dioxide" showing the absorption spectrum. The y-axis is labeled "Absorption Line Intensity (cm²/molecule)" and ranges from 0 to 10E-19 with major ticks every 2E-19. The x-axis is labeled "Wavelength nm" and ranges from 240 to 330 with major ticks every 10 nm. The curve shows a broad absorption band starting around 240 nm, rising to a peak of approximately 10E-19 between 280 nm and 300 nm, and then gradually decreasing towards 330 nm. The curve exhibits some fine structure or oscillations within the main absorption band.</p>

<p>一氧化氮 (NO)</p>	<p>185-230 nm</p>	
<p>二氧化氮 (NO<sub>2</sub>)</p>	<p>185-240 nm 320-500 nm</p>	
<p>臭氧 (O<sub>3</sub>)</p>	<p>200-330nm</p>	
<p>氧气 (O<sub>2</sub>)</p>	<p>200-240nm</p>	
<p>硫化氢 (H<sub>2</sub>S)</p>	<p>185-230 nm</p>	

氨 (NH <sub>3</sub> )	185-220 nm	
三甲胺 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	185-280 nm	
二甲二硫醚 (CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub> )	185-230 nm	 <p data-bbox="694 1153 1300 1187"> <b>FIG. 1.</b> The polychromatic absorption coefficients for CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>.         </p>
甲硫醇 (CH <sub>3</sub> SH)	180-240 nm	
甲硫醚 (CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> )	185-270 nm	 <p data-bbox="742 1724 1332 1758"> <b>Fig. 2.</b> Absorption cross-section vs wavelength for diethyl sulfide.         </p>

二硫化碳 (CS <sub>2</sub> )	185-220 nm  310-350 nm	
苯乙烯 (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	185-280 nm	 <p>NIST Chemistry WebBook (<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry">http://webbook.nist.gov/chemistry</a>)</p>
甲醛 (CH <sub>2</sub> O)	290-360 nm	 <p><b>Figure 8.</b> Ultraviolet absorption-cross sections of DCDO, HCDO, and HCHO (resolution: 0.18 nm).</p>
苯 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	185-210nm  240-280 nm	 <p>NIST Chemistry WebBook (<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry">http://webbook.nist.gov/chemistry</a>)</p>
甲苯 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> )	185-220nm  240-280 nm	 <p>NIST Chemistry WebBook (<a href="http://webbook.nist.gov/chemistry">http://webbook.nist.gov/chemistry</a>)</p>



德国 TÜV 认证检测 AR 602 Z UV DOAS (紫外差分) 测量系统 (检测报告编号: 936/800009) 测定 SO<sub>2</sub> (80mg/m<sup>3</sup>) 时对于干扰气体的响应, 结果如表 5, 表明对其他气体的响应为 0, 测定不受干扰。

表 5 测定 SO<sub>2</sub> (80mg/m<sup>3</sup>) 时对于干扰气体的响应

干扰物	CO	CO <sub>2</sub>	NO	NH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	干扰响应之和	
浓度	300mg/m <sup>3</sup>	15 vol%	300mg/m <sup>3</sup>	20mg/m <sup>3</sup>	30mg/m <sup>3</sup>	正	负
SO <sub>2</sub> /80 mg/m <sup>3</sup>	0	0	0	0	0	0	0

### 3.3 国外紫外吸收法测定 SO<sub>2</sub> 的应用

#### 3.3.1 测定 SO<sub>2</sub> 的参比方法

美国环境技术认证中心在便携式多气体分析仪通用认证协议的 6.2 条参比仪器中规定将

商品紫外吸收分析仪作为基于EPA方法6C测定SO<sub>2</sub>的参比方法的仪器(“Generic Verification Protocol for Portable Multi-gas Analyzers”, 6.2 Reference Instruments “SO<sub>2</sub> reference measurements shall be performed based on EPA Method 6C using a commercially available UV monitor.”)。

### 3.3.2 对照离子色谱法测定模拟废气中的SO<sub>2</sub>

#### (1) 测定的准确度

英国环境局在烟道模拟器中模拟燃料燃烧或垃圾焚烧产生的污染性气体, 即SO<sub>2</sub>、CO和NO<sub>x</sub>, 为评估基体可能对测定SO<sub>2</sub>的干扰, 模拟气体中引入了CO<sub>2</sub>、NO、碳氢化合物和关键的干扰物水蒸汽, H<sub>2</sub>O气含量约12%。参比方法(BS EN14791)为双氧水吸收离子色谱法, 与紫外吸收法进行比对监测。用于测试的SO<sub>2</sub>浓度分别为: 150ppm, 250ppm, 3ppm, 20ppm和零。

将含湿气的校准气体通过仪器使用的冷却装置后进入仪器进行一系列测试。试验结果表明, 校准气体通过冷却装置后SO<sub>2</sub>的平均损失为10%。对照参比方法, 紫外吸收法的测定结果如表6。

表6 紫外吸收法对照参比方法的测定结果

测试序号	测试用SO <sub>2</sub> 气体浓度/A	测试结果/ppm					
		参比方法			紫外吸收法		
1	零气	0.0	平均值/B	相对误差/% (B-A)/A	-0.3	平均值/B	相对误差/% (B-A)/A
2	150	146.4	151.0	0.7%	143.4	147.6	1.6%
3	150	139.3			146.7		
4	150	155.9			148.3		
5	150	162.2			151.9		
6	250	245.6	246.2	-1.5%	254.5	261.2	4.5%
7	250	238.4			258.2		
8	250+C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	246.2			265.9		
9	250+C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	254.8			266.3		
10	3	3.3	3.2	0.2 (绝对误差)	2.6	2.1	-0.9 (绝对误差)
11*	3	7.6			0.0		
12	3+15CO	2.8			1.8		
13	3+15CO	3.4			1.9		
14	3+CO <sub>2</sub>	3.3			2.1		
15	零气	0.0	-	-	0.3	-	-
16	25	25.0	24.4	4.0%	23.3	23.5	6.0%
17	25	24.5			23.4		
18	25	21.9			23.5		
19	25	26.1			23.9		

\*Grubbs检验为离群值, 舍去。

表6表明, SO<sub>2</sub>浓度为25ppm至250ppm, 参比方法和紫外吸收法测定结果的相对误差

分别 $\leq 4.0\%$ 和 $\leq 6.0\%$ ； $\text{SO}_2$ 浓度为 3ppm 时，参比方法和紫外吸收法测定结果的绝对误差分别为 0.2ppm 和-0.9ppm。参比方法和紫外吸收法测定结果基本一致，紫外吸收法能够准确地测定 3ppm 至 250ppm 的  $\text{SO}_2$  浓度。

## (2) 方法的相关性

方法的相关性要求参比方法和紫外吸收法测定结果的回归拟合曲线的相关系数  $r > 0.97$ 。回归拟合曲线如图 1 所示， $r=0.998 > 0.97$ ，表明紫外吸收法的测定结果是可以接受的。

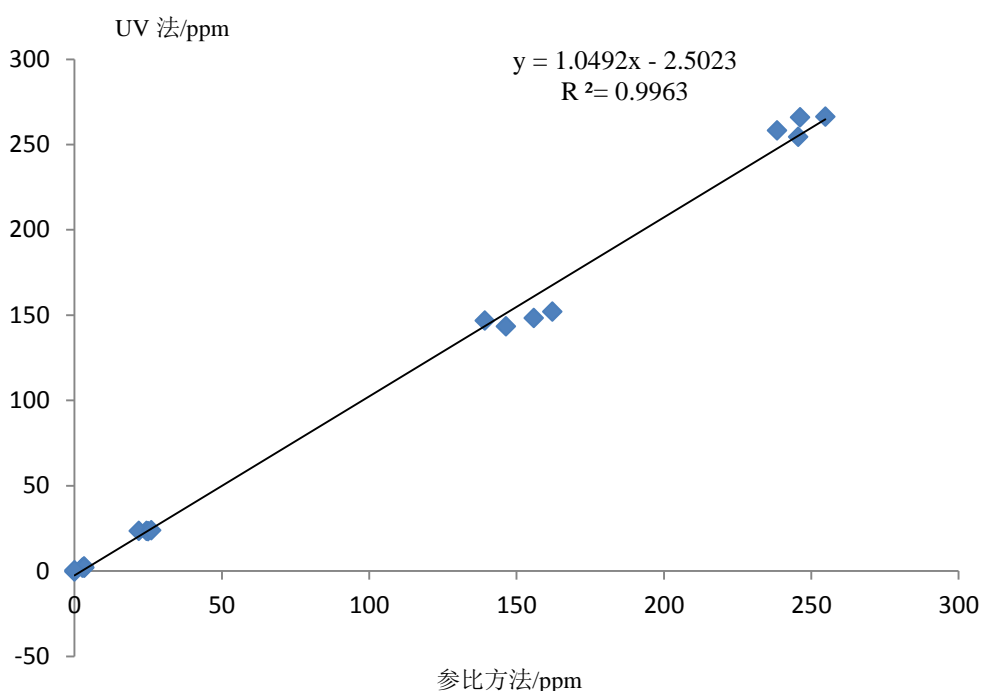


图 1 参比方法与紫外吸收法测定  $\text{SO}_2$  的拟合曲线

## 3.4 国内外测定 $\text{SO}_2$ 相关分析方法的研究

### 3.4.1 国内测定 $\text{SO}_2$ 相关分析方法的研究

我国现阶段对于固定污染源二氧化硫的分析方法主要有《固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法》(HJ/T 56-2000)、《固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法》(HJ 57-2017)、《固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法》(HJ 629-2011)等。其中，碘量法由于监测周期较长，难以支撑监管和执法需求，目前已鲜有应用。

目前，我国污染源废气中二氧化硫的监测主要采用定电位电解法。定电位电解法具有无需预热、快速响应、现场直读等优势，在我国市场上，国产的和进口的定电位电解法原理的仪器被我国各级环境监测站广泛应用于日常开展污染源监测，主要品牌有 Testo、Kane、

Wohler、青岛崂应、武汉天虹等。但是，定电位电解法也存在交叉干扰组分多、机理复杂，难以适应复杂污染源环境监测；传感器容易毒化，无法支持长时间连续监测，且更换频率较高等缺点。

非分散红外分析是一种用于排放气体现场监测分析的技术，与定电位电解法相比，具有选择性好，寿命长，灵敏度高优势。仪器主要由红外光源、红外吸收池、红外接收器、气体管路、温度传感器等组成。它是利用各种元素对某个特定波长的吸收原理，当被测气体进入红外吸收池后会对红外光有不同程度的吸收，从而计算出气体含量。然而，非分散红外法也存在预热时间长、浓度响应较慢、受外界温度波动影响较大等缺点，同时烟气中可能存在的有机物也对二氧化硫等测定存在一定的干扰，其中，常见的甲烷对测试可引入约 5%的正干扰，如图 2 所示。

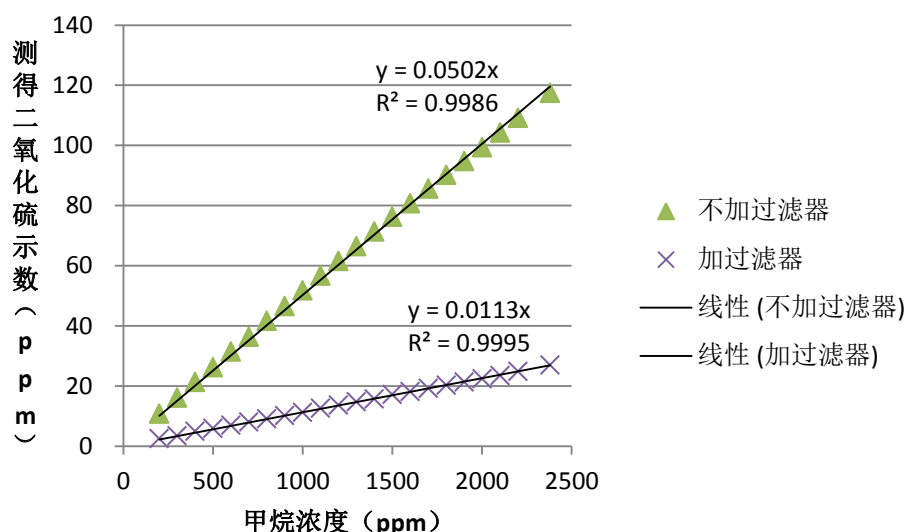


图 2 甲烷对非分散红外法测定二氧化硫的正干扰

与这两种方法相比，紫外法具备气体交叉干扰少，预热时间较短，维护方便等优点，不仅便携式紫外吸收烟气分析仪在各地监测部门的研究性工作中已经得到了广泛的应用，而且大量在线监测设备也已经被企业所认可，得到广泛的安装和使用。

西安鼎研科技股份有限公司等单位编制了《气体分析 二氧化硫和氮氧化物的测定 紫外差分吸收光谱分析法》(GB/T 37186-2018)，对紫外吸收法测定标准气体、工业气体和环境空气中的二氧化硫进行了规范。此外，辽宁省、黑龙江省和山东省也已经分别制订了紫外吸收法测试污染源废气中二氧化硫的地方标准。

表 7 二氧化硫的测定国家和地方标准情况

标准	固定污染源废气 二氧化硫	固定污染源废气 二氧化硫	气体分析 二氧化硫和氮氧化物的	固定污染源废气 二氧化硫	固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外	固定污染源废气 二氧化硫
----	--------------	--------------	-----------------	--------------	--------------------	--------------



名称	化硫的测定 定电位电解 法	氧化硫的 测定 非分 散红外吸 收法	测定 紫外差分吸 收光谱分析法	化硫的测定 紫外吸收法	吸收法	硫的测定 紫 外吸收法
标准 编 号	HJ 57-2017	HJ 629-2011	GB/T37186-2018	DB 21/T 3073-2018	黑龙江省地方标准, 已报批, 尚未发布	DB 37/T 2705-2015
方 法 原 理	抽取样品进 入传感器, 产生极限扩 散电流, 测 定二氧化硫 浓度	SO <sub>2</sub> 在 6.82~9 μ m 波长红外 光谱具有 选择性吸 收, 波长为 7.3 μ m 的 红外光通 过SO <sub>2</sub> 时, 其光通量 的衰减与 SO <sub>2</sub> 浓度符 合朗伯-比 尔定律	SO <sub>2</sub> 在紫外波段具 有特征吸收光谱, 紫外光经过气体 室被吸收后进入 光谱仪。通过对光 谱信息的处理和 计算, 得到SO <sub>2</sub> 含 量	SO <sub>2</sub> 对 240 nm ~ 330 nm 内特征 波长的紫外 光具有选择 性吸收, 由 朗伯-比尔 定律定量 SO <sub>2</sub> 浓度。	利用二氧化硫吸收紫 外 光 区 (200nm~400nm) 内 特征波长的光, 由朗 伯-比尔定律定量废 气中二氧化硫的浓 度。	利用二氧化 硫吸收紫外 光区内特征 波长的光, 由 朗伯-比尔 定律定量废 气中二氧化 硫的浓度。
检 出 限	3mg/m <sup>3</sup>	3mg/m <sup>3</sup>	0.2mg/m <sup>3</sup>	3mg/m <sup>3</sup>	2mg/m <sup>3</sup>	2mg/m <sup>3</sup>
零 点 漂 移	不超过 ± 3% (校准量 程 ≤ 200 μ mol/mol 时,	无	无	不超过 ± 3% (校准量 程 ≤ 200 μ mol/mol 时,	不超过 ±3% (校准量 程 ≤ 200 μ mol/mol 时, 不超过 ±5%)	不超过 ±3% (校准量程 ≤ 200 μ mol/mol 时,

	不超过±5%)			不超过±5%)		不超过±5%)
量程漂移	不超过±3% (校准量程 ≤ 200 μmol/mol时, 不超过±5%)	无	无	不超过±3% (校准量程 ≤ 200 μmol/mol时, 不超过±5%)	不超过±3% (校准量程 ≤ 200 μmol/mol时, 不超过±5%)	不超过±3% (校准量程 ≤ 200 μmol/mol时, 不超过±5%)
示值误差	不超过±5% (标准气体浓度值 < 100 μmol/mol时, 不超过±5 μmol/mol)	精确度: ±1% (满量程)	无	不超过±5% (标准气体浓度值 < 100 μmol/mol时, 不超过±5 μmol/mol)	不超过±5% (标准气体浓度值 < 100 μmol/mol时, 不超过±5 μmol/mol)	不超过±5% (标准气体浓度值 < 100 μmol/mol时, 不超过±5 μmol/mol)
系统偏差	不超过±5%	除湿装置应使除湿后气体中被测二氧化硫损失 ≤ 5%	无	不超过±5%	不超过±5%	不超过±5%
干扰情况	颗粒物、水分、三氧化硫、氨、硫化氢、氯化氢、氟化氢、二氧化氮, 通过过滤、吸收、吸附	CO <sub>2</sub> 、CO、H <sub>2</sub> O、NO <sub>2</sub> 、NO等含水量或水蒸气对测定结果有负干扰, 需采用除	无	颗粒物、水分等易冷凝造成仪器污染; 应采用过滤器除尘、加热采样管和气室、直接测定热湿废气样品的方法消除影响。	a) 通过选取不同吸收波段等方法消除其他气体的干扰影响; b) 通过过滤器除尘、加热采样管输送气体、冷凝装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法, 消除或	采用选取不同吸收波段等方法消除其他气体的干扰影响。通过过滤器除尘、加热采样管输送气

等方法减少干扰 一氧化碳干扰显著，需要进行干扰试验	湿装置对气体进行除湿处理		二氧化氮存在干扰，浓度高时，需采用数学运算的方法消除其影响。	减少废气中颗粒物、水汽冷凝等对仪器的污染和造成的二氧化硫吸附及溶解损失。	体、冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法，消除或减少颗粒物、水汽冷凝等对仪器的污染和造成的SO <sub>2</sub> 吸附及溶解损失。
------------------------------	--------------	--	--------------------------------	--------------------------------------	---

### 3.4.2 国外测定 SO<sub>2</sub> 相关分析方法的研究

编制组对主要国家、地区及国际组织（包括：国际标准化组织、美国环境保护局、美国材料与试验协会、日本标准化组织、欧盟等）已经颁布实施的二氧化硫有关监测标准进行了深入调研，调研对象既包括针对固定污染源排放二氧化硫的监测方法，也包括针对环境空气中二氧化硫的监测方法；既包括二氧化硫的手工/参比分析方法，也包括二氧化硫的自动监测方法。

经过梳理，共调研得到国外二氧化硫监测标准 20 项，其中，针对固定污染源排放二氧化硫的监测标准 16 项，针对环境空气中二氧化硫的监测标准 4 项；二氧化硫的手工/参比分析方法标准 11 项，二氧化硫的自动监测标准 9 项。

关于二氧化硫的分析方法，国外也主要分成手工/参比监测方法和自动监测方法；其中，手工/参比监测方法主要采取现场化学吸收采样、实验室分析的方式，现场化学吸收采样主要是利用过氧化氢吸收溶液，实验室分析以滴定分析和离子色谱法为主。对于自动监测方法，国外主要针对仪器的技术指标要求及其测试方法做出具体的规定，并未建立针对自动监测的分析方法标准；自动监测仪器的分析方法主要有红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法、电导率法、傅里叶红外法等。

从具体应用和发展趋势来看，国外对固定污染源排放二氧化硫的监测也在同时采用手工监测方法和自动监测方法。其中，手工监测方法主要采取现场吸收采样、实验室分析的方法，

自动监测的使用越来越多，其中使用比较多的分析方法有非分散红外吸收法、紫外吸收法和紫外荧光法；但是其二氧化硫分析方法的发展趋势还是发展和完善对自动监测系统的技术指标要求及其检测方法，不针对分析方法本身建立标准。

表 8 国外现行相关二氧化硫监测标准调研结果

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
1	ISO	固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 双氧水/高氯酸钡/钍试剂法	ISO 7934-1989	现场化学吸收采样	实验室滴定分析（双氧水/高氯酸钡/钍试剂法）	采样30min时，测定下限为30mg/m <sup>3</sup> ；当浓度超过2000 mg/m <sup>3</sup> ，采样体积为30L
2	ISO	固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 离子色谱法	ISO 11632-1998	现场化学吸收采样	实验室分析（离子色谱法）	6—333mg/m <sup>3</sup>
3	ISO	固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 自动监测方法的性能特征	ISO 7935-1992	抽取测量法或 直接测量法	分析方法主要有红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法、干涉分光法和电导率法	对采用自动测量法测定固定源排放的SO <sub>2</sub> 质量浓度的方法性能特征做了规定，并给出了测试性能特征的方法和步骤
4	ISO	环境空气 二氧化硫质量浓度的测定 四氯汞钾(TCM)/副品红分光光度法	ISO 6767-1990	现场化学吸收采样	实验室分析（四氯汞钾(TCM)/副品红分光光度法）；样品须在5℃条件下冷藏，24h完成分析	用于空气质量的方法；采样时长为30—60min，范围为20—500μg/m <sup>3</sup> ；采样时长超过60min时，检测上限可达2000mg/m <sup>3</sup>
5	ISO	环境空气 二氧化硫的测定 紫外荧光法	ISO 10498—2004	抽取测量法	紫外荧光法	针对空气质量的自动分析方法；测量范围为几个μg/m <sup>3</sup> 到几个mg/m <sup>3</sup> （体积浓度为几个ppb到几个ppm）
6	EPA	固定污染源废气 二氧化硫质量浓度的测定	method 6	现场化学吸收采样	实验室分析（双氧水/高氯酸钡/钍试剂滴定法）	检出限为3.4 mg/m <sup>3</sup> ；以3%的双氧水采集20L样气时，测定上限可达80000mg/m <sup>3</sup>
7	EPA	化石燃料燃烧废气 二氧化硫、湿度	method 6A	同6（EPA method 6）		

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
		和二氧化碳浓度的测定				
8	EPA	化石燃料燃烧废气 二氧化硫日均浓度的测定	method 6B	同6 (EPA method 6)		
9	EPA	固定污染源废气 二氧化硫质量浓度测定 (仪器分析法)	method 6C	抽取测量法或直接测量法	测试方法有紫外法、非分散红外法、荧光法或者其他连续监测方法	此为连续监测的仪器法标准, 其中提到仪器可以设置双量程, 但未给出测定范围
10	EPA	固定污染源废气 硫酸和二氧化硫浓度测定	Method 8	现场化学吸收采样	实验室分析 (双氧水/钡盐/钼试剂滴定法)	检出限为1.2 mg/m <sup>3</sup> ; 采用200mL3%的双氧水时, 测定上限为12000mg/m <sup>3</sup>
11	EPA	熔炉废气 气态硫酸和二氧化硫浓度的测定	Method 8A/CTM13	现场化学吸收采样	实验室分析 (乙酸钡滴定法)	当采用200mL3%的双氧水时, 测定上限为12500mg/m <sup>3</sup>
12	EPA	燃烧炉和熔炉废气 硫酸和二氧化硫浓度的测定	CTM13A	现场化学吸收采样	实验室分析 (双氧水/钡盐/钼试剂滴定法或离子色谱分析)	离子色谱法采样体积为100L时, 检出限160 μg/m <sup>3</sup> ; 因可稀释采样, 未规定测定上限
13	EPA	燃烧炉、熔炉和氧化炉废气 硫酸和二氧化硫浓度的测定 (等速采样法)	CTM13B	现场化学吸收采样	实验室分析 (双氧水/钡盐/钼试剂滴定法或离子色谱分析)	离子色谱进样25 μL时, 硫酸盐检出限0.2 mg/L, 可根据采样体积计算相应的气体浓度
14	EPA	固定源二氧化硫和氮氧化物连续自动监测技术指标和检测方法	Performance Specification 2	此标准对固定源SO <sub>2</sub> 和NO <sub>x</sub> 连续自动监测的技术指标及其检测方法做出了明确规定, 并未对SO <sub>2</sub> 的分析方法做规定		
15	ASTM	作业环境中二氧化硫含量的标准试验方法 (韦斯特-盖克法)	ASTM D2914-2001	现场化学吸收采样	韦斯特-盖克法 (分光光度法)	此标准用于作业环境及其周边SO <sub>2</sub> 浓度的测试; 采样30min时, 检出限25g/m <sup>3</sup> , 测试范围可达1000 g/m <sup>3</sup>
16	JIS	烟道废气中二氧化	JIS B7981-2002	抽取测	可用溶解电导率	此标准对废气中SO <sub>2</sub> 自动

序号	国家、地区	标准名称	方法编号	特点及应用情况		
				采样方法	分析方法	测定范围及应用
		硫的自动测量系统和分析仪		量法或直接测量法	法、红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法或干涉分光法	测量系统的方法、技术性能和构造等做了明确规定
17	欧盟	固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 参照法	BS EN 14791-2005	现场化学吸收采样	实验室分析（离子色谱法或钽试剂法）	双氧水浓度为0.3%时，测定上限为1000mg/m <sup>3</sup> ，双氧水浓度为3%时，测定上限为2000mg /m <sup>3</sup>
18	英国	固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 参照法	EN 14791-2005	同17（欧盟BS EN 14791-2005标准）		
19	英国	固定污染源废气二氧化硫质量浓度的测定 自动监测方法的性能特征	BS 6069—4.4:1993	同3（ISO 7935-1992）		
20	英国	固定污染源废气二氧化硫浓度测定的可选方法（仪器法）规范	TGN M21 V1.1-2010	此规范对采用仪器法测试的仪器组成、技术性能指标及其判定做了规定，定电位电解法只是其中一种方法原理；其中并未给出方法的检出限及测定范围，并指出使用此方法作为参考方法必须进行验证，确保其技术性能符合要求		

### 3.5 国内常见紫外仪器技术参数

由于紫外法具备气体交叉干扰少，预热时间较短，维护方便等优点，目前我国污染源现场研究方面已经得到了广泛的应用，市面上也有多款成型仪器，其主要技术参数详见表9。

表9 市场上主要紫外仪器技术参数

仪器厂家	仪器型号	检出限	量程范围	分辨率	示值误差	重复性	稳定性	响应时间
崂应	3023	1 mg/m <sup>3</sup>	0~860~4300 mg/m <sup>3</sup>	0.1 mg/m <sup>3</sup>	≤±5% (<100 mg/m <sup>3</sup> ≤±5 mg/m <sup>3</sup> )	2%	5%	60s
博睿	3040	4 mg/m <sup>3</sup>	0~100μmol/mol	1 mg/m <sup>3</sup>	±2.5%	1%	1%	30s

明华	3200	1 mg/m <sup>3</sup>	0~200μmol/mol	0.1 μmol/mol	±5%	1%	1%	30s
众瑞	3211	1 mg/m <sup>3</sup>	0~200 mg/m <sup>3</sup>	0.1mg/m <sup>3</sup>	±5%	2%	5%	20s
埃森	PAS X6	2 μmol/mol	0~200μmol/mol	0.1 μmol/mol	±2%	2%	/	12s
雪迪龙	3080-UV	0.5 mg/m <sup>3</sup>	(0-100) mg/m <sup>3</sup>	0.01 mg/m <sup>3</sup>	±2%	1%	2%	90s
天虹	890-D	2 μmol/mol	0~200μmol/mol	0.1 μmol/mol	±5%	2%	5%	120s
南京国电	ASP-3000	0.5mg/m <sup>3</sup>	0~75mg/m <sup>3</sup>	0.1	±2%	1%	1%	60s
益康	J2KN-TEC H	0.1 μmol/mol	0-200μmol/mol	0.1	±2ppm	1%	2ppm	40s
福德仕	UVA 17m	0.17μmol/mol	0-200μmol/mol	0.01	±1ppm	1%	1ppm	40s

## 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

环境监测分析方法标准的制订应：

- (1) 满足原环境保护总局发布的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的要求；
- (2) 符合国标《标准化工作导则 第1部分:标准的结构和编写》(GB/T 1.1-2009)的规定；
- (3) 遵循原环保部发布的《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的原则；
- (4) 制订本标准首先考虑符合我国的有关法律和法规；方法标准使用的紫外分析仪立足国内生产的仪器；方法的检出限、测定下限、测量范围与我国固定污染源排放 SO<sub>2</sub> 浓度相适应，方法具备强的抗干扰能力；参考工业发达国家制订的相关标准；确保制订的分析方法标准科学、合理、严谨，满足相关环保大气污染物排放标准和环境监测工作对测定 SO<sub>2</sub> 浓度的要求。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

本标准适用于监测固定污染源（以下简称固定源）废气中 SO<sub>2</sub> 浓度的紫外吸收法。主要用于：（1）环境监测部门监督固定源排放的 SO<sub>2</sub>；（2）检验控制设施治理 SO<sub>2</sub> 的效果；（3）监测固定源 SO<sub>2</sub> 排放总量；（4）验收 SO<sub>2</sub> 连续排放监测系统（CEMS）（包括 CEMS 的用户进行验收）；（5）企业自行监测固定源排放的 SO<sub>2</sub>（6）固定源排放 SO<sub>2</sub> 的内部控制等。

本标准的主要内容包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、采样位置和采样点、分析步骤、结果计算和表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、注意事项、附录 A（资料性附录）监测前后仪器性能审核表等。

### 4.3 标准制修订的技术路线

技术路线图如图 3 所示。

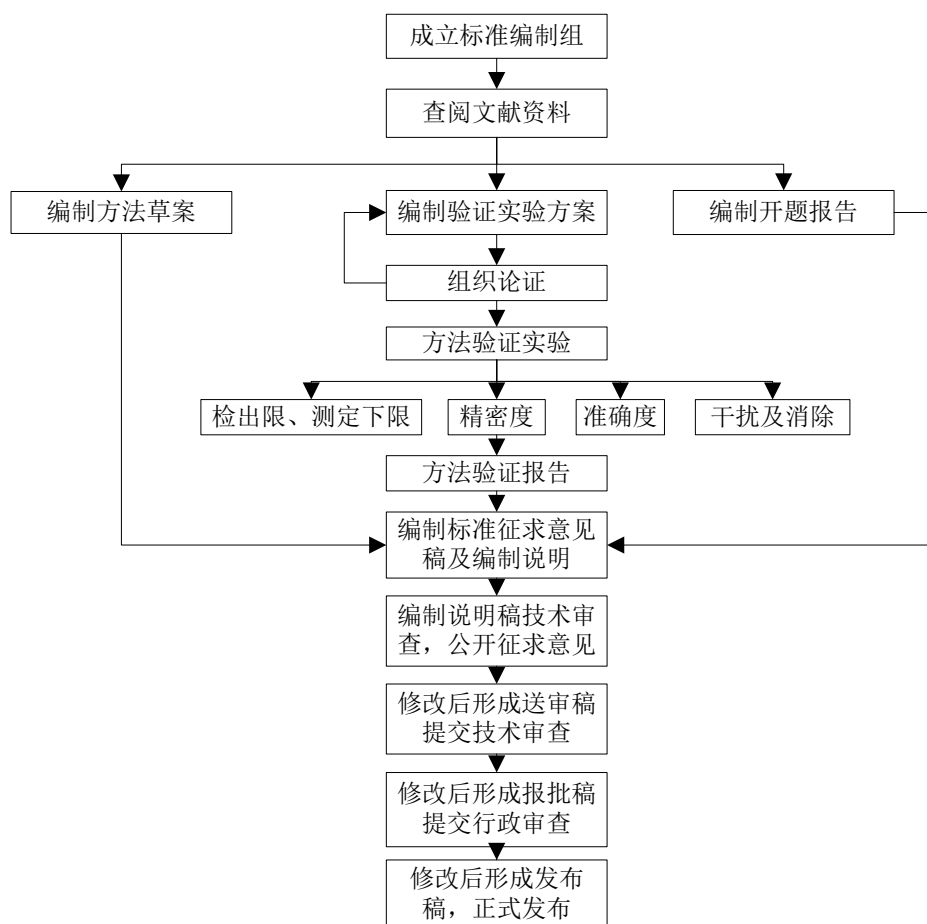


图 3 标准制订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本方法研究的目标是制订测定固定污染源废气中二氧化硫的紫外吸收法。

标准修订过程中，严格按照开题论证确定的技术路线开展研究，达到了既定的目标。



为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限。

为了能够获得准确、可靠的监测数据，标准修订过程中加强质控技术研究，明确了质量保证和质量控制要求，规定了注意事项等。

## 5.2 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫的紫外吸收法。

本标准适用于固定污染源废气中二氧化硫的测定。

本标准测定的二氧化硫的方法检出限为 $2\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $8\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 制订原因/依据：

根据HJ 168第7.6条的规定（适用范围中应说明该标准适用的环境监测要素，被分析对象名称以及分析方法），因此，本标准中规定“本标准规定了测定固定污染源废气中二氧化硫的紫外吸收法”。

此部分内容的标题为“适用范围”，同时也参照HJ 57、HJ 629等的规定，在此部分规定“本标准适用于固定污染源废气中二氧化硫的测定”。

根据HJ 168第7.6条的规定（适用范围中应说明被分析对象的检出限、测定下限和测定上限（必要时）或测定范围），验证结果显示6家实验室验证数据计算得到检出限最大值为 $1.54\text{mg}/\text{m}^3$ ，据此做出规定：“本标准的方法检出限为 $2\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $8\text{mg}/\text{m}^3$ ”。由于光程长度等设计原因均会影响测试范围，使用不同的仪器时方法的测定上限可能会高低不同，所以在此不对方法的测定上限或测定范围做出规定。

## 5.3 规范性引用文件

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

HJ 75 固定污染源烟气（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、颗粒物）排放连续监测技术规范

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ □□□ 便携式二氧化硫和氮氧化物紫外吸收法测量仪器技术要求及检测方法

### 制订原因/依据：

依据标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，在规范性引用文件中列明。紫外吸收法仪器技术要求和检测方法标准尚未正式发布，待发布后列入引用文件。

## 5.4 术语和定义

列出了校准量程、示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移 5 个术语和定义。

### 制订原因/依据：

依据 HJ 168 的规定，“术语和定义”是标准的可选要素。

为便于本标准的阅读和使用，结合本标准内容，增加“术语和定义”要素，具体包括 5 个术语和定义：校准量程、示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移。由于 HJ 629-2011 中没有明确给出术语和定义，这些定义参考了国内现行 HJ 57-2017 等相关内容。

HJ 57 将校准量程定义为“仪器的校准上限，为校准所用标准气体的浓度值（进行多点校准时，为校准所用标准气体的最高浓度值），校准量程（以下用 C.S.表示）应小于或者等于仪器的满量程。”本标准定义与其基本一致，唯一的修改在于为了避免误读，删除了“仪

器的校准上限”这一表述。

EPA method 7e 提出了 Analyzer calibration error 的概念，我国 HJ 57 标准在引用的过程中并未将其直译为“分析仪校准误差”，而是翻译为“示值误差 calibration error”，导致中英文含义不完全匹配，但示值误差的定义在国内其他标准中也得到了普遍应用，如 HJ 75、HJ 76 中虽未明确规定示值误差的术语定义，但计算方法与 EPA method 7e 和 HJ 57 均完全一致，我国多个省份的紫外吸收法测二氧化硫地方标准也都引用了示值误差的定义。因此，为保持标准的延续性和统一性，避免引起误读，仍然将示值误差的英文编写为“calibration error”。HJ 57 将示值误差定义为“标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体浓度值之间的误差”。由于误差一词不够具体，本标准将示值误差定义细化为“标准气体直接导入分析仪的测量结果与标准气体浓度值之间的绝对误差或与校准量程的百分比”。

HJ 57 将零点漂移、量程漂移定义为“在测试前、后，测定仪对相同零气/浓度标准气体测量结果的差值，占校准量程的百分比”。由于本标准中零点漂移和量程漂移的评价不仅限于相对误差，还包括绝对误差，因此仅采用百分比的定义不准确，故本标准的定义中将其调整为“在测定前后，仪器对同一零气/校准量程气体的测定结果的绝对误差或与校准量程的百分比。”

HJ 57 将系统偏差定义为“标准气体直接导入分析仪与标准气体由采样管导入仪器的测定结果之间的差值，占校准量程的百分比”。本标准在 HJ 57 基础上进行了细化，定义为“标准气体直接导入仪器主机进气口（直接测定模式）得到的测定结果与标准气体由采样管导入仪器（系统测定模式）得到的测量结果之间的绝对误差或与校准量程的百分比”。

## 5.5 方法原理

二氧化硫对紫外光区内190~230nm或280~320nm特征波长光具有选择性吸收，根据朗伯—比尔定律定量测定废气中二氧化硫的浓度。

### 制订原因/依据：

参考HJ 629-2011标准对于光学方法测试原理的描述。研究结果显示，方法原理描述中的紫外光波长段能够覆盖目前紫外吸收法仪器应用范围。紫外吸收法对于测量的浓度范围没有限制，当确定了待检气体的浓度范围，仪器设计时可以设计合适的光程使待测气体的吸光度落在理想的范围内，同时，由于侧脸的是连续波长的光谱，还可以通过选择吸收大小合适的波长来计算浓度，最终使得浓度的反演精准度最高。

## 5.6 干扰和消除

废气中的颗粒物容易污染吸收池，应通过高效过滤器除尘等方法消除或减少废气中颗粒物对仪器的污染，过滤器滤料的材质应不与二氧化硫发生物理吸附或化学反应。过滤器应至少能过滤5 过高以上粒径的颗粒物。

废气中的水蒸气在采样过程中预冷产生冷凝水会吸收烟气中的二氧化硫，导致测试结果偏低，应通过加热采样管和导气管、冷却装置快速除湿或测定热湿废气样品等方法消除或减少废气中水汽冷凝等对仪器的污染和造成的二氧化硫吸附及溶解损失。

废气中的NO<sub>2</sub>对SO<sub>2</sub>的测试产生正干扰，应采用选取不同吸收波段、提取差分信号计算等方法消除其干扰影响。

#### 制订依据/原因:

废气中的颗粒物可能污染吸收池,应当通过过滤手段去除影响。

废气中的水蒸气冷凝会导致对NO<sub>2</sub>的吸收,影响测试结果的准确性,应通过高效除湿或测定热湿废气等方式减小干扰。

与现行国标中载明的定电位电解法、非分散红外法相比,紫外吸收法在抗干扰方面具有显著的优势,烟气中常见的二氧化碳、一氧化碳、水蒸气、氯化氢、氟化氢、氨气等组分在二氧化硫的紫外吸收波段均无明显吸收。

二氧化氮在二氧化硫的紫外吸收波段具有一定吸收,目前市售紫外吸收法仪器均通过差分吸收等原理去除其干扰,取得了较好的效果。

由于在实际应用中发现紫外吸收法仪器抗干扰性能较好,根据验证实验方案,标准编制组组织开展干扰实验验证了目标气体为200μmol/mol的二氧化硫时,不同仪器设备对50μmol/mol的NO<sub>2</sub>的干扰响应,这个浓度范围基本能够代表典型污染源现场的排放情况。结果显示,误差范围为-2.3%~1.1%,误差干扰较小,能够满足标准要求。

此外,在280~320nm吸收波段O<sub>3</sub>、二硫化碳、甲醛对SO<sub>2</sub>的测试会引进正干扰,而在190nm~230nm吸收波段O<sub>3</sub>会引进负干扰,但由于废气现场极少存在高浓度的这些气体,且多数仪器厂家已经通过差分吸收方法进行了干扰消除,故在标准正文中无明确体现,也未开展相应指标的干扰验证实验。

### 5.7 试剂和材料

二氧化硫标准气体:市售有证标准气体,扩展不确定度≤2%;或用 6.2 中的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体获得的适宜浓度气体。

配气装置:市售稀释配气装置,最大输出流量不低于 5L/min,所有的输入、输出流量计流量精度应满足:当流量小于 50%的满量程时,流量精度优于满量程的 0.5%;当流量不小于 50%的满量程时,流量精度优于设定流量的 1.0%。

零气:纯度≥99.99%的氮气或不干扰测定的环境空气。

#### 制订依据/原因:

1) 依据 HJ 168,“试剂和材料”是标准的必备要素。

2) 目前,市场上有较多的标准气体生产厂家,但产品质量有高有低。标准气体主要用于校准或检查仪器,为了保证效结果可靠,有必要对其提出质量要求。扩展不确定度不大于2%也是 EPA Method 6C 的要求。此外,随着技术进步,已有市售便携式稀释配气装置,能够实现对高浓度标气的准确稀释定量,便于现场质控工作。因此,将二氧化硫标准气体定义为:市售有证标准气体,扩展不确定度≤2%;或用 6.2 中的配气装置以氮气稀释高浓度市售有证标准气体获得的适宜浓度气体。

3) HJ 57 附录 A 要求稀释配气装置至少具备 3 个输入通道,1 个输出通道,输入通道质量流量计量程不低于 5L/min,输出通道质量流量计量程不低于 10L/min,精度达到或优于±2%。根据调研,现有紫外吸收法仪器采样流量均低于 5L/min,因此只需要规定其输出流量不低于 5L/min。另外,由于缺少配气精度的概念、计算方法和评价标准,目前计量部门未对配气仪的配气精度进行检定,难以保证配气仪配置的标准气体浓度准确,因此,本标准对配气仪所有的所有输入、输出流量计的流量精度提出控制要求,参考 JJG 897-1995 中对

质量流量计准确度为 1 时的控制要求，确定控制指标，保证配气的准确性。

4) 为保证结果可靠，本标准中规定了零点校准、零点漂移检查等要求，此时需要用到零气，定义为：纯度 $\geq 99.99\%$ 的氮气或不干扰测定的环境空气。

## 5.8 仪器和设备

紫外吸收法二氧化硫测定仪

组成

紫外吸收法二氧化硫测定仪（简称：仪器）组成：分析仪（含气体流量计和控制单元、抽气泵、光源、检测器、吸收池等）、采样管（含滤尘装置、加热及保温装置）、导气管、除湿装置、内置或便携式打印机等。

注：采用热湿法测定废气样品的仪器应配置测定废气样品含湿量的检测器，无需配置除湿装置。热湿法是指废气不经过冷凝除水而是直接测定高温湿态废气浓度的方法。

性能要求

- a) 示值误差：校准量程 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 3\%$ ；校准量程 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 3.0 \mu\text{mol/mol}$ ；
- b) 系统偏差：校准量程 $> 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 5\%$ ；校准量程 $\leq 60 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 3.0 \mu\text{mol/mol}$ ；
- c) 零点漂移：校准量程 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 3\%$ ；校准量程 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 3.0 \mu\text{mol/mol}$ ；
- d) 量程漂移：校准量程 $> 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，相对误差不超过 $\pm 3\%$ ；校准量程 $\leq 100 \mu\text{mol/mol}$ 时，绝对误差不超过 $\pm 3.0 \mu\text{mol/mol}$ ；
- e) 具有采样流量显示功能；
- f) 采样管加热及保温温度： $120^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 内可设、可调；
- g) 其他性能应符合 HJ □□□的要求

标准气体钢瓶：配可调式减压阀、流量调节装置及导气管。

集气袋：用于气袋法校准测定仪仪器，内衬材料应选用聚氟乙烯膜、铝塑复合膜等不影响被测成分的惰性材料。

**制订依据/原因：**

1) 依据 HJ 168，“仪器和设备”是标准的必备要素。

2) 测定仪的设备组成及性能要求

### ① 测定仪的设备组成

紫外吸收法二氧化硫测定仪（简称：测定仪或仪器）组成：分析仪（含气体流量计和控制单元、抽气泵、光源、检测器、吸收池等）、采样管（含滤尘装置、加热及保温装置）、导气管、除湿装置、内置打印机或便携式打印机等。

说明：该规定参考了 GB/T 16157 和 HJ 397 中仪器直接测试法的系统组成：其采样系统由采样管、颗粒物过滤器、除湿器等组成。

分析仪是仪器的主体。不同品牌的仪器，其内部组成不同，但主要组成应包含气体流量计和控制单元、抽气泵、光源、检测器、吸收池等。

采样管是测定仪抽取样气的采样探针。

导气管是连接采样管、除湿装置、分析仪等的管路。

除湿装置是对进入分析仪或传感器前的样气进行水分去除的装置，防止其在导气管内凝结，影响测量结果和传感器寿命。目前，市场上的仪器有的除湿装置与分析仪集成在一起，有的是独立的配件，有的是与采样管集成在一起。根据除湿原理不同，有的除湿装置是通过采样管前端加热和后端快速冷凝及气水分离实现，有的除湿装置是通过材料的分离除水而实现。因此，本标准中将除湿装置列为测定仪的组成部分。但是，由于目前市面上也有部分产品采用热湿法的测试原理，不需要进行冷凝除湿，因此标准中通过注释的方式对这种情形加以说明。

便携式打印机，可供监测现场直接打印、记录监测数据。

## ② 性能要求

本标准规定了示值误差、系统偏差、零点漂移、量程漂移作为主要的性能指标控制要求，基于以下几点考虑

- a. 定电位电解方法和非分散红外方法均对这些指标提出了控制要求，即示值误差不超过 $\pm 5\%$ 或 $\pm 5\text{ppm}$ ，系统误差不超过 $\pm 5\%$ ，零点漂移和量程漂移不超过 $\pm 5\%$ 或 $\pm 3\%$ ；
- b. EPA Method 6C 对固定源二氧化硫测试的仪器法提出了统一的质控要求，其中，对示值误差的要求是相对误差 $\leq \pm 5\%$ 或绝对误差 $\leq \pm 0.5\text{ppm}$ ，零点和量程漂移 $\leq \pm 3\%$ 或 $\pm 0.5\text{ppm}$ ，系统偏差 $\leq \pm 5\%$ 。
- c. 开展验证试验时，对零点漂移和量程漂移均开展了测试，实验结果显示仪器的零点漂移和量程漂移分别在 $-0.25\% \sim 0.24\%$ 和 $-1.05\% \sim 1.37\%$ ；对三个不同浓度点的标准气体进行了测试，测试结果在标准验证报告中列出。
- d. 综合以上考虑，结合我国对污染源监测的管理要求和技术现状，建议取现行国标方法和 EPA Method 6C 对示值误差、零点漂移和量程漂移的误差范围的均值，将相应指标定为 $\pm 3\mu\text{mol/mol}$ 。
- e. 测定过程中采样流量与仪器规定的采样流量范围不符或偏离较大时，测试结果的准确性会无法保障；监测过程中采样流量的波动变化太大也会直接影响测试读数的准确性。因此，有必要规定测定仪应具有采样流量显示功能。由于紫外法仪器安装的流量计测试原理与电化学方法类似，因此借鉴相关要求，测定采样流量的气体流量计的准确性、稳定性等应符合 HJ/T 46 第 4.1.7 条的要求。
- f. 采样管加热及保温温度是防止二氧化硫溶解损失的重要措施，借鉴相关要求，温度控制的具体要求依据 HJ/T 46 第 4.1.3 条的要求进行规定。
- g. 与本标准配套的仪器技术条件标准尚未发布，测定仪的重复性、响应时间、回复时间、除湿后损失等性能应符合其要求。对仪器的相关要求应满足技术条件标准。

校准时可用钢瓶法或气袋法开展，因此，有必要在此部分增列对“标准气体钢瓶”和“集气袋”的相关要求。

## 5.9 样品

按 GB/T 16157、HJ/T 397、HJ/T 373、HJ 75 及有关规定，确定采样位置、采样点及频次，采集二氧化硫样品进行分析。

## 制订依据

本部分给出了现场采样时确定采样位置、采样点及采样频次需要参考的主要标准，为现场采样工作提供指导。该部分表述方式与HJ 57、HJ 629相同。

### 5.10 分析步骤

#### 仪器的气密性检查

(1) 按仪器使用说明书，正确连接分析仪、采样管、导气管等，开启仪器电源，使仪器预热稳定，达到仪器工作条件；

(2) 密封仪器采样管入口；

(3) 启动仪器采样泵开始抽气，同时观察仪器气路中的压力传感器或流量传感器的显示值；

(4) 当流量传感器显示进气流量接近0时，记录压力传感器显示的负压值并开始计时，保持抽气30s，压力传感器负压下降应不超过0.2kPa（该过程可以设置由仪器自动记录完成）；

(5) 符合技术要求则气密性检查通过。否则需检查仪器是否有连接漏气，确认无误后需重新进行气密性检查直至通过；若检查不合格，应查漏和维护，直至检查合格；

(6) 关闭采样泵，仪器气密性检查结束。

#### 仪器校准

将零气和二氧化硫标准气体依次导入仪器，按照仪器说明书校准仪器零点和校准量程。通入零气和二氧化硫标准气体的方法如下：

气袋法：先检查用气体流量计校准仪器的采样流量。用标准气体将洁净的集气袋充满后放空，反复三次，再充满后在6小时内使用。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。使用气袋法校准仪器时，通入气袋的SO<sub>2</sub>的浓度应不超过100μmol/mol。如本次测定需要测定零点漂移、量程漂移，记录零点、校准量程点仪器示数。

钢瓶法：先检查用气体流量计校准仪器的采样流量。将配有流量调节装置及导气管的标准气体钢瓶与采样管连接，打开钢瓶气阀门，调节流量调节装置，以仪器规定的流量，将标准气体通入仪器的进气口。注意各连接处不得漏气。按仪器使用说明书中规定的校准步骤进行校准。如本次测定需要测定零点漂移、量程漂移，记录零点、校准量程点仪器示数。

#### 样品测定

把采样管插入烟道采样点位，以仪器规定的采样流量连续自动采样，待仪器读数稳定后即可记录读数，每分钟至少记录一次监测结果。监测时长按照HJ/T 397规定执行。

#### 质量检查和关机

测定结束后，按照如下步骤进行：

a) 将采样管置于清洁的环境空气或氮气零气中，待仪器示值回到零点稳定；

b) 如需开展零点漂移检查则记录后关机。此时的仪器示值，并计算零点漂移，否则直接进入下一步；

c) 分别从仪器进气口和采样管通入二氧化硫标准气体，待仪器示数稳定后，计算示值误差和系统偏差；或直接从采样管通入二氧化硫标准气体进行全系统示值误差检查；

d) 如需开展量程漂移检查，记录此时的仪器示值，计算量程漂移，否则直接进入下一步；

e) 若b)、c)、d)的结果满足7.1.2要求,测试结果有效,否则测试结果无效;

f) 将采样管置于零气中,待仪器示数稳定后,关闭仪器和预处理器电源,断开仪器各部分连接,整理好仪器装箱,测试结束。

**制订依据:**

本部分根据污染源现场监测情况,明确了紫外吸收法仪器现场监测的步骤和程序,包括气密性检查,仪器校准、样品测定、质量检查和关机四个步骤,从全过程规范测试要求。

为研究不同材质气袋对二氧化硫的吸附,课题组组织开展了气袋保存测定气体性能验证实验,经编制组内部讨论,并询多家监测站,PVF、FEP、铝塑材质气袋较为常见,基本能代表各地常用气袋材质,故使用这三种材质气袋开展实验研究。结果如表10所示。

**表 10 常用气袋性能实验结果, 单位 ppm**

		PVF		FEP		铝塑	
		电化学	紫 外	电化学	紫 外	电化学	紫 外
实时测定 结果	低浓度 (10)	10	9.6	10	9.8	9	9.1
	中浓度 (50)	50	49.6	50	49.7	49	48.5
	高浓度 (98.95)	99	98.1	99	98.2	97	98.1
3h后测定 结果	低浓度 (10)	9	9.6	9	9.7	9	9.4
	中浓度 (50)	49	49.7	49	48.8	48	48.1
	高浓度 (98.95)	98	97.7	96	95.6	97	97.2
6h后测定 结果	低浓度 (10)	9	9.6	9	9.5	9	9.1
	中浓度 (50)	49	49.3	47	47.6	47	47.8
	高浓度 (98.95)	97	96.7	92	92.1	97	97.7
12h后测 定结果	低浓度 (10)	9	9.4	9	9.1	7	7.2
	中浓度 (50)	47	47.6	45	45.1	44	44.5
	高浓度 (98.95)	93	94.1	89	90.0	88	89.2
24h后测 定结果	低浓度 (10)	9	8.9	9.2	8.9	7	6.7
	中浓度 (50)	47	47.1	43	44.2	43	43.1
	高浓度 (98.95)	93	93.2	84	84.9	88	88.1
48h后测 定结果	低浓度 (10)	9	8.4	8	7.4	7	6.2
	中浓度 (50)	46	45.6	37	36.8	42	41.5
	高浓度 (98.95)	91	91.1	70	70.1	86	85.5

根据实验结果,对于低、中、高三个浓度的二氧化硫标准气体,聚氟乙烯膜(PVF)和铝塑复合膜的3小时绝对损失为0-1ppm,6小时绝对损失为0-2ppm,能够满足本标准7.1.2中的性能要求;聚全氟乙丙烯膜(FEP)的3小时绝对损失为0.1-3ppm,6小时绝对损失为0.3-7ppm,不能满足本标准7.1.2中的性能要求。当标准气体在气袋中保存更长时间(12小时以上)时,气体损失更大,不宜再用于校准仪表。因此,在实际使用过程中,若需要使用气袋法校准仪器,必须保证在充气后6小时内完成校准工作,否则不能满足标准的质控要求。

**5.11 结果计算与表示**

(1) 结果计算

按下式计算标准状态(273 K, 101.325 kPa)下废气中的二氧化硫质量浓度:

a) 测试得到干基浓度的, 由体积分数转换为标准状态下的质量浓度, 按式(1)计算:

$$\rho = 2.86 \times \varphi \dots\dots\dots(1)$$

式中:  $\rho$ ——标准状态下干废气中二氧化硫的质量浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

2.86——二氧化硫体积分数和质量浓度转换系数,  $\text{g}/\text{L}$ ;

$\varphi$ ——干废气中二氧化硫的体积分数,  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

b) 测试得到湿基浓度的, 由体积分数转换为标准状态下的质量浓度, 按式(2)计算:

$$\rho = 2.86 \times \hat{\varphi} \times \frac{1}{1 - X_{sw}} \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $\hat{\varphi}$ ——湿废气中二氧化硫的体积分数,  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ;

$X_{sw}$ ——废气中含湿量, %。

注: 干废气是指废气经过加热冷凝除水后的废气, 湿废气是指废气不经过冷凝除水在高温下直接测量的废气。

#### (2) 结果表示

二氧化硫的浓度计算结果保留至整数位, 浓度 $\geq 1000\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 保留三位有效数字。

#### 制订依据:

本部分规定了(1)结果计算方法, 即干态、湿态废气中不同单位之间的数学换算关系; (2)结果表示方法, 综合方法检出限和测试精度, 以及环境管理要求, 确定结果表示的有效测试位数。

### 5.12 精密度和准确度

#### 精密度

六家验证实验室对含二氧化硫浓度为  $28\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $148\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $289\text{ mg}/\text{m}^3$  的统一样品进行了6次重复测定: 实验室内相对标准偏差分别为  $0.5\% \sim 3.1\%$ 、 $0.1\% \sim 1.0\%$  和  $0.3\% \sim 0.8\%$ ; 实验室间相对标准偏差分别为  $3.3\%$ 、 $1.2\%$  和  $1.7\%$ ; 重复性限为  $1\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $1\text{ mg}/\text{m}^3$  和  $2\text{ mg}/\text{m}^3$ ; 再现性限为  $3\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $5\text{ mg}/\text{m}^3$  和  $13\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

六家验证实验室对某烧结机和电厂锅炉排放烟气中的二氧化硫浓度进行了同步测定, 烧结机烟气中二氧化硫浓度为  $74\text{ mg}/\text{m}^3 \sim 86\text{ mg}/\text{m}^3$ , 平均值为  $77\text{ mg}/\text{m}^3$ ; 电厂烟气中二氧化硫浓度为  $4\text{ mg}/\text{m}^3 \sim 23\text{ mg}/\text{m}^3$ , 平均值为  $15\text{ mg}/\text{m}^3$ 。实验室内相对标准偏差分别为  $6.5\% \sim 8.5\%$  和  $7.7\% \sim 45.0\%$ ; 实验室间相对标准偏差分别为  $5.9\%$  和  $46.3\%$ ; 重复性限  $2\text{mg}/\text{m}^3$  和  $7\text{ mg}/\text{m}^3$ ; 再现性限为  $13\text{ mg}/\text{m}^3$  和  $21\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

#### 准确度

六家实验室对含二氧化硫浓度为  $28\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $148\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $289\text{ mg}/\text{m}^3$  的二氧化硫标准气体进行测定:

相对误差分别为  $-6.2\% \sim 1.0\%$ 、 $-1.9\% \sim 0.4\%$ 、 $-3.4\% \sim 0.3\%$ ; 相对误差最终值为  $-1.6\% \pm 6.5\%$ 、 $-0.5\% \pm 2.4\%$ 、 $-1.3\% \pm 3.3\%$ 。

#### 制订依据:

依据 HJ 168, “精密度和准确度”是标准的必备要素。根据要求, 标准编制组组织开展了方法验证, 此部分列出了验证结果。



### 5.13 质量保证和质量控制

样品测定后按 9.4 条测定零气和二氧化硫标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差，应满足 7.1.2 条 a) 和 b) 的要求。也可采取包括采样管、导气管、除湿装置等全系统示值误差的检查，其评价执行 7.1.2 条 a) 的要求。

样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100% 之间，否则应重新选择校准量程；如测定结果小于测定下限，则不受本条限制。

仪器使用期间，每个月至少进行一次零点漂移、量程漂移检查，如仪器长期未使用（超过 1 个月），在下次使用时应当进行一次零点漂移、量程漂移检查。检查结果应符合 7.1.2 条 c) 和 d) 的要求。

当测定结果不满足 12.1、12.2、12.3 任意一条的要求时，测试结果无效，应当重新选择校准量程、维护修复仪器后重新测试。

#### 制订依据：

(1) 依据 HJ 168，“质量保证和质量控制”是标准的必备要素。本标准中，此部分从可量化的质控要求方面，规定了漂移、示值误差、系统偏差、校准量程等质控内容。

(2) 监测后示值误差和系统偏差检查的质控内容，参照了美国 EPA method 6C 质控表中的要求（测试后示值误差和系统偏差检查属于 2 个法定的质控指标，测试后的示值误差和系统偏差若不受控，则测试结果无效）；此规定同 HJ 57、HJ 629 的质控内容也是保持一致的。考虑到示值误差和系统偏差检查的工作量，同时为了通过质控措施确保数据质量，规定可通过简化的测定全系统示值误差的检查代替分析仪示值误差和系统偏差的检查。

(3) 样品测定结果超过仪器的校准量程时，测定结果的可靠性和准确性不易受控；同时，为了保证测定结果的准确性，宜采用仪器的最佳线性范围，故规定样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100% 之间（这同美国 EPA method 6C 的规定也是保持一致的）；超过时，应重新选择校准量程进行监测。但是，对于二氧化硫浓度非常低的污染源现场，难以找到浓度与之相匹配的二氧化硫标准气体，此时适度放宽对监测的质量控制要求也不会影响对企业的环境管理需求，因此规定如测定结果小于测定下限，则不受样品测定结果应处于仪器校准量程的 20%~100% 之间的限制。

(4) 为保证测定过程受控和测试结果可靠，参照 EPA method 6C 的规定（测试后，应进行系统偏差和漂移评估），对零点漂移、量程漂移的检查做出规定。本标准中提出的零点漂移、量程漂移是仪器经过现场实际样品测试前后发生的漂移，是从方法应用的角度规定的质控措施。考虑到日常监测和仪器使用等实际情况，也为了不增加太多工作量，规定每个月至少进行一次零点漂移、量程漂移的检查；其结果应符合标准中 7.1.2 条 c) 和 d) 的要求。当漂移检查结果不满足要求时，应及时对仪器进行校准维护。这同 HJ 57、HJ 629 的规定也是保持一致的。对于长期未使用的仪器，应当在下次使用时进行零点漂移、量程漂移的检查。

### 5.14 注意事项

测定仪应在其规定的环境温度、环境湿度等条件下工作。

测定前应确保除湿冷却装置（如有）正常运行，输气管路畅通，并清洁颗粒物过滤装置，

必要时更换滤料。

测定前应检查采样管加热系统是否正常工作，采样管是否加热到预设温度，仪器必须充分地预热。

测定全过程应注意观察除湿冷却装置（如有）的冷凝水，及时排出，防止影响测定结果。

当监测点位负压过大时，容易导致仪器无法正常采集烟气，影响测试结果准确性。应选择抗负压能力大于烟道负压的仪器或将负压烟道气引出到平衡装置中，然后进行测定。测定过程中做好随时监控。

#### **制订依据：**

依据 HJ 168，“注意事项”是标准的可选要素。

要获得准确可靠的监测结果，使用本标准时存在一些不可量化的质控要求，如环境温度、湿度、除湿装置、预热情况、冷凝水、负压等，在此部分进行规定。

### **5.15 附录**

附录 A：测量前后仪器性能审核结果

#### **制订依据：**

为获得准确、可靠的监测结果，本标准中规定了示值误差、系统偏差、漂移等质控要求，以资料性附录 A 的形式明确了质控结果的记录和处理，也是为了便于标准的操作和使用。

## **6 方法验证**

### **6.1 方法验证方案的编制**

2018 年 3 月，标准编制组按照依据 HJ 168-2010 的要求，编制了方法验证实验方案；2018 年 4 月 3 日，标准编制组组织召开了方法验证实验方案技术研讨会，会后根据专家意见完善了验证实验方案；2018 年 7 月~8 月，编制组依据验证实验方案，在山东省环境监测中心及济南市周边组织开展了方法验证工作。

### **6.2 方法验证方案内容**

#### **6.2.1 实验内容**

- ① 确定方法的检出限及测定下限
- ② 确定方法精密度
- ③ 确定方法准确度

#### **6.2.2 试剂和材料**

- ① 标准样品

选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品，并经等比例稀释获得。3 个浓度水平的标准样品分别为 9.7  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.7  $\mu\text{mol/mol}$ 、101  $\mu\text{mol/mol}$ 。

- ② 低浓度标准气体

标准编制组通过配气装置，以纯氮为稀释气，配制 3  $\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；利用傅里叶红外法烟气分析仪（Gasmeter GX 4000），对配制的标准气体样品进行浓度确认。

③ 零气：纯氮。

④ 实际样品

选择某钢铁厂、发电厂为典型排放源，测定实际烟气。

### 6.2.3 验证实验室及人员要求

选取 6 家实验室参与方法验证：天津市生态环境监测中心、湖北省环境监测中心站、秦皇岛市环境监控中心、原沈阳市环境监测中心站、原滨州市环境保护监测站、贵阳市环境监测中心站。参加方法验证的实验人员均须符合 HJ/T 373 规定。

### 6.2.4 检出限及检定下限的验证实验方案

按照 HJ 168-2010 的有关规定，采用标准编制组配制的  $3 \mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 11 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

### 6.2.5 精密度的验证实验方案

按照 HJ 168 的有关规定，对标准物质和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

标准物质测定：各验证实验室对 3 个不同浓度水平的二氧化硫标准样品（ $9.7 \mu\text{mol/mol}$ 、 $51.7 \mu\text{mol/mol}$ 、 $101 \mu\text{mol/mol}$ ）进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实际样品测定：选择某钢铁厂、发电厂为典型排放源，进行测定。各验证实验室对实际样品同步进行分析测试，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

### 6.2.6 准确度的验证实验方案

对标准编制组提供的 3 个不同浓度水平的二氧化硫标准样品（ $9.7 \mu\text{mol/mol}$ 、 $51.7 \mu\text{mol/mol}$ 、 $101 \mu\text{mol/mol}$ ），每个验证实验室按全程序平行测定 6 次，分别计算不同浓度水平标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

## 6.3 方法验证过程

### 6.3.1 仪器使用情况

表 11 仪器使用情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	出厂编号	性能状况	备注
天津市生态环境监测中心	综合烟气分析仪	3040-A	1609064	正常	
湖北省环境监测中心站	综合烟气分析仪	PAS-X6	XCB03403968470	正常	
秦皇岛市环境监控中心	综合烟气分析仪	Model 3080UV	18005	正常	
原沈阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	ZR 3211	321118050580	正常	
原滨州市环境保护监测站	综合烟气分析仪	3023	2B01043308	正常	

贵阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	MH 3200	V151180606	正常	
------------	---------	---------	------------	----	--

选择仪器代表性的说明：

方法验证前，编制组对市售紫外吸收法二氧化硫测定仪进行了调查统计，见表9。为保证方法验证结论的普适性，使用的仪器应具有代表性。由于尚未有国标方法发布，社会化检测机构多数未配备紫外吸收法设备。经抽样调查，从省级和地市级监测站的用户购置使用情况看，验证实验所用仪器占到了80%以上。因此，方法验证所用仪器具有代表性。

### 6.3.2 标准气体使用情况

表 12 标准气体信息表

名称	生产厂家、规格	备注
氮气中二氧化硫	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 199 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中二氧化硫	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 101 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 纯度 $\geq 99.99\%$	
氮气中一氧化氮	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 200 $\mu\text{mol/mol}$	
氮气中二氧化氮	济南德洋特种气体有限公司；8L 钢瓶,10MPa, 50 $\mu\text{mol/mol}$	
便携式智能配气仪	北京承天示优科技有限公司；GMX.3	

### 6.3.3 方法检出限和检测下限实验

#### ① 配气

编制组采用精密型配气仪。以101  $\mu\text{mol/mol}$ 的SO<sub>2</sub>标准气体为气源，以纯氮为稀释气，分别配制3  $\mu\text{mol/mol}$ 的SO<sub>2</sub>气体，以傅里叶红外法仪器进行定值。

#### ② 测定

按照实验方案，6家实验室人员按照HJ 168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的3  $\mu\text{mol/mol}$ 左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行了11次平行测定。

#### ③ 测定结果

6家验证实验室二氧化硫检出限范围为0.12  $\mu\text{mol/mol}$ ~0.54  $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.34  $\text{mg/m}^3$ ~1.54  $\text{mg/m}^3$ ；测定下限范围为0.48  $\mu\text{mol/mol}$ ~2.16  $\mu\text{mol/mol}$ ，即1.37  $\text{mg/m}^3$ ~6.18  $\text{mg/m}^3$ 。

#### ④ 方法检出限和检测下限的确定

通过6家验证实验室的验证实验结果，本标准应将方法检出限定为2  $\text{mg/m}^3$ ，则测定下限为8  $\text{mg/m}^3$ 。

### 6.3.4 方法精密度实验

#### ① 标准物质测定

6家验证实验室分别对浓度水平为9.7  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.7  $\mu\text{mol/mol}$ 、101  $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫标准气体进行测定，每个样品测定6次。

测定结果：

实验室内相对标准偏差分别为：0.45%~3.13%、0.05%~0.99%和 0.28%~0.82%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.29%、1.17%和1.66%；

重复性限分别为：0.28  $\mu\text{mol/mol}$ 、0.45  $\mu\text{mol/mol}$ 和0.58  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：0.92  $\mu\text{mol/mol}$ 、1.74  $\mu\text{mol/mol}$ 和4.65  $\mu\text{mol/mol}$ 。

## ② 实际样品测定

6家验证实验室对某烧结机和电厂锅炉排放烟气中的二氧化硫浓度进行了同步测定。其中，烧结机烟气中二氧化硫浓度为25.9  $\mu\text{mol/mol}$ ~30.0  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为27.0  $\mu\text{mol/mol}$ ；电厂烟气中二氧化硫浓度为1.3  $\mu\text{mol/mol}$ ~8.1  $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为5.4  $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为：6.54%~8.49%和7.69%~45.0%；

实验室间相对标准偏差分别为：5.88%和46.3%；

重复性限分别为：0.58  $\mu\text{mol/mol}$ 和2.41  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：4.47  $\mu\text{mol/mol}$ 和7.31  $\mu\text{mol/mol}$ 。

### 6.3.5 方法准确度实验

6家验证实验室分别对浓度水平为9.7  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.7  $\mu\text{mol/mol}$ 、101  $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫标准气体样品进行测定：

相对误差分别为：-6.2%~1.0%、-1.9%~0.4%、-3.4%~-0.3%；

相对误差的最终值分别为：-1.57% $\pm$ 6.50%、-0.50% $\pm$ 2.36%、-1.27% $\pm$ 3.30%。

### 6.4 方法验证报告

汇总6家验证实验室的方法验证试验结果，编制形成方法验证报告，详见附1。

## 7 与现行国标方法比对情况

由于现行标准体系中尚无对不同原理的仪器进行误差比较的方法和评价依据，在标准编制过程中，参考HJ 75对手工和在线监测设备比对监测的误差范围要求，具体如下：

(1) 当烟气中二氧化硫排放浓度： $<20\mu\text{mol/mol}$  ( $57\text{mg/m}^3$ ) 时，若两种比对方法测试结果绝对误差（绝对值） $\leq 6\mu\text{mol/mol}$  ( $17\text{mg/m}^3$ ) 的数据量 $\geq 90\%$ ，认为现场比对测试结果一致，测量结果无显著差异；

(2) 当烟气中二氧化硫排放浓度： $\geq 20\mu\text{mol/mol}$  ( $57\text{mg/m}^3$ ) $\sim <50\mu\text{mol/mol}$  ( $143\text{mg/m}^3$ ) 时，若两种比对方法测试结果相对偏差 $\leq 30\%$ 的数据量 $\geq 90\%$ ，认为现场比对测试结果一致，测量结果无显著差异；

(3) 当烟气中二氧化硫排放浓度： $\geq 50\mu\text{mol/mol}$  ( $143\text{mg/m}^3$ ) $\sim <250\mu\text{mol/mol}$  ( $715\text{mg/m}^3$ ) 时，若两种比对方法测试结果绝对误差（绝对值） $\leq 20\mu\text{mol/mol}$  的数据量 $\geq 90\%$ ，认为现场比对测试结果一致，测量结果无显著差异；

(4) 当烟气中二氧化硫排放浓度： $\geq 250\mu\text{mol/mol}$  ( $715\text{mg/m}^3$ ) 时，若两种比对方法测试结果相对偏差 $\leq 15\%$ 的数据量 $\geq 90\%$ ，认为现场比对测试结果一致，测量结果无显著差异；

(5) 不符合以上测试结果评判标准的，则认为两种比对方法测试结果不一致。

与定电位电解法相比，由于非分散红外吸收法受到烟气组分的交叉干扰影响较小，在钢

铁烧结烟气等复杂现场更能够反映企业真实排放情况，因此编制组在开展标准验证的过程中，采用非分散红外吸收法作为参比方法，在某超低排放电厂、某钢铁烧结机排放口开展了二氧化硫测试结果的比对，每个点位连续监测半小时，获得 30 组分钟均值进行比较，结果如表 13 所示。

表 13 与非分散红外吸收法比对情况（编制组）

监测点位	紫外浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	红外浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	评价标准	比对结果 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	合格率(%)
某超低排放电厂	10~30	7~29	绝对误差不超过 $\pm 17\text{mg}/\text{m}^3$	-3~7	100
某钢铁烧结机	66~87	70~99	相对偏差不超过 $\pm 30\%$	-10.8~1.6	100

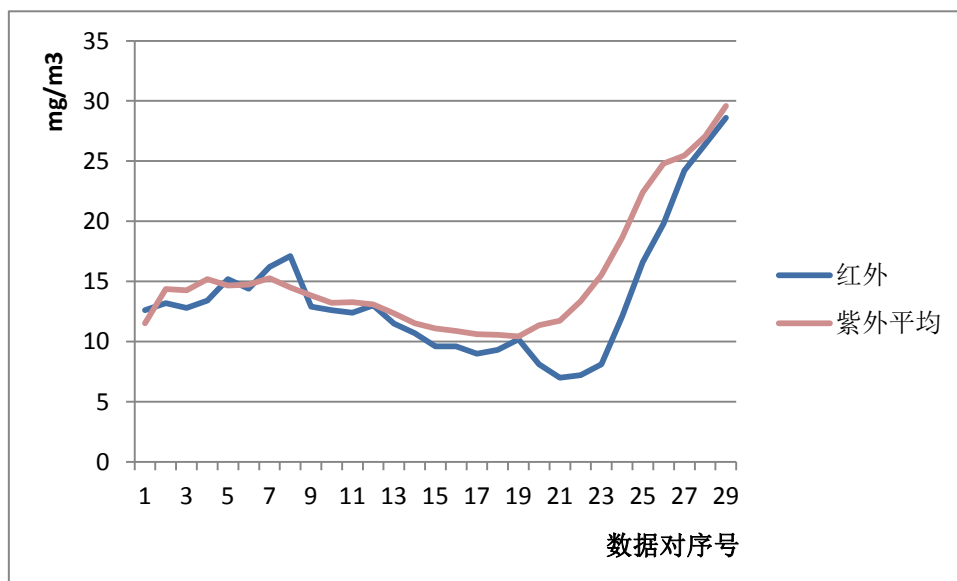


图 4 超低排放电厂比对情况

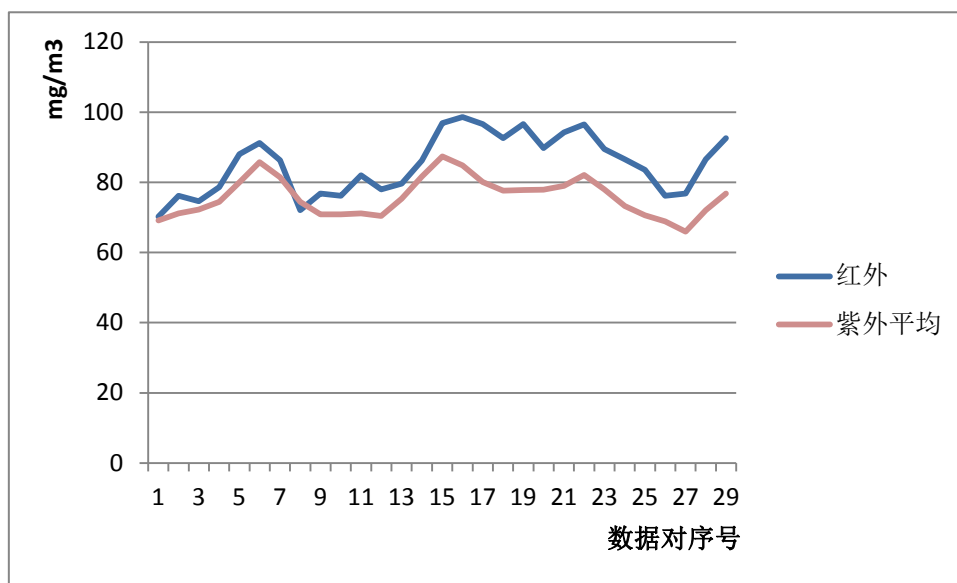


图 5 钢铁烧结机排口比对情况

比对结果显示,对于两个污染源现场,两种方法原理的二氧化硫测试结果均无显著差异。

## 8 与开题报告的差异说明

本标准的主要技术内容与开题报告中的计划内容保持一致,无差异。

## 9 标准实施建议

与现行有效的定电位电解法、非分散红外吸收法相比,紫外吸收法具有测试精度高,抗干扰能力强,预热时间短等优势,目前,我国已有多家仪器厂商有成型的紫外吸收法仪器,且具有一定的市场占有率。建议尽快发布实施本标准。

与定电位电解法、非分散红外法相比,本方法在方法检出限和仪器性能要求上有所收严,标准使用者应当予以关注。

## 10 参考文献

- [1] 国家环境保护总局.《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(2006年41号公告).
- [2] 环境保护部.HJ168—2010 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S].北京:中国环境出版,2010.
- [3] 国家环境保护总局. HJ/T56-2000 固定污染源排气中二氧化硫的测定—碘量法[S].北京:中国环境出版社,2000
- [4] 国家环境保护总局. HJ 57-2017 固定污染源排气中二氧化硫的测定—定电位电解法[S].北京:中国环境出版社,2017
- [5] 国家环境保护部. HJ629-2011 固定污染源废气 二氧化硫的测定 非分散红外吸收法[S].北京:中国环境出版社,2011
- [6] 机械工业部.JB/T6240-92 二氧化硫分析器技术条件[S].北京:中国机械工业部出版社,1992.易江,梁永,李红杰主编
- [7] 固定源排放废气连续自动监测(第二版)[M].北京:中国标准出版社,2010.肖雪,段静波,刘文清等.
- [8] 烟道污染气体 SO<sub>2</sub> 的差分光学吸收光谱测量[J].大气与环境光学学报.第3卷第2

- 期.2008.3. 陈振兴, 孙静珉, 王笠, 邓引引译.
- [9] 公害防治大气篇[M].北京: 化学工业出版社, 1990. 李虎主编.
- [10] 环境自动连续监测技术[M].北京: 化学工业出版社, 2008.
- [11] U. Platt, J. Stutz. Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Application [M]. Springer.com
- [12] James A. Jahnke. Continuous Emission Monitoring[M]. Second edition, U.S.2000.
- [13] U.S. South Coast air Quality Management District .Method 100.1 Instrumental Analyzer Procedures for Continuous Gaseous Emission Sampling (SO<sub>2</sub>, Ultra-Violet or Non-Dispersive 5Ultra-Violet Absorption Photometry) [S]. Office of Operations Technical Services Division. March 1989.
- [14] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60—Method 6 Determination of sulfur dioxide emissions from stationary sources.
- [15] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60—Method 6A Determination of sulfur dioxide, moisture, and carbon dioxide emissions from fossil fuel combustion sources.
- [16] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60—Method 6B Determination of sulfur dioxide and carbon dioxide daily average emissions from fossil fuel combustion sources.
- [17] U.S. Environment Protection Agency. 40 CFR Appendix A of Part 60—Method 6C Determination of Sulfur dioxide emissions from stationary sources (Instrumental analyzer procedure) .Stationary source emissions-Determination of mass concentration of sulphur dioxide-Reference method.EN 14791: 2005.
- [18] Stationary source emissions - Determination of mass concentration of sulphur dioxide - Reference method; German version EN 14791:2005.
- [19] UK Environment Agency. Technical Guidance Note (Monitoring) M21 Stationary source emissions — A procedure to use an alternative method for measuring emissions of sulphur dioxide, using Instrumental techniques. Version 1.1, January 2010.
- [20] Methods for determination of sulfur oxides in flue Gas. JIS K0103-2005.
- [21] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide thorin methods.ISO 7934:1989.
- [22] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide ion Chromatography methods. ISO 11632:1998.
- [23] Stationary source emissions-determination of the mass concentration of sulfur dioxide-performance characteristics of automated measuring methods. ISO7935-1992.
- [24] Nathan petersen. Department of chemical and fuels engineering the university of utah.Measurement of sulfur dioxide a black liquor recovery boiler. May 2006.
- [25] Thomas A. Dunder and David A. Leighty David A. Leighty. Comparison of thermoelectric and permeation dryers for sulfur dioxide removal during sample conditioning of wet gas streams. June 8-13, 1997.
- [26] Gerard Dooly, Elfed Lewis and Colin Fitzpatrick. Optical fibre sensors research centre, electronic and computer engineering department, university of limerick, limerick, ireland. On-board monitoring of vehicle exhaust emissions using an ultra-violet optical fibre based sensor.
- [27] Jie Wang, Pinhua Xie, Ang Lia. Key laboratory of environmental optics & Technique



- measurement of ammonia by a portable UV-DOAS gas sensor based on multi-pass cell.
- [28] Simultaneous determination of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> concentrations by ultraviolet spectrophotometry-ISATECH  
1997.[www.globalspec.com/industrial-directory/UVAnalyzer](http://www.globalspec.com/industrial-directory/UVAnalyzer).
- [29] VU university faculty of exact sciences department of analytical chemistry & applied spectroscopy. Analytical techniques for the determination of sulphur components in flue gas, fuel gas and natural gas. August 2009.
- [30] NPL report as 26. Quality of life division national physical laboratory and source testing association. validation of an alternative method for the measurement of SO<sub>2</sub> emissions using instrumental methods. June 2008.
- [31] Frank Imbrogno and Phil Harris. Ultraviolet Absorption Analyzers for CEM Applications. April 1996. <http://www.haritec.com/papers/CEMS>.
- [32] Phil Harris and Hamish Adam. The Design and Practical Application of UV Process Photometers. February, 1996. <http://www.haritec.com/papers/Design1>.
- [33] Phil Harris and Hamish Adam. The Design and Practical Application of UV Process Photometers Part II. April, 1996. <http://www.haritec.com/papers/Design2>.
- [34] Phil Harris. Simultaneous Determination of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> Concentrations by Ultraviolet Spectrophotometry. April, 1997. <http://www.haritec.com/papers/SO2NOx>.
- [35] Schulz, C., Jeffries, J. B., Davidson, F., Koch, J. D., Wolfrum, J., Hanson, R. K. Impact of UV absorption by CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on NO LIF in high-pressure combustion applications. Proceedings of the Combustion Institute 2002, 29, 2735-2742.
- [36] U.S. Environment Protection Agency. Control of Gaseous Emissions Student Manual. APTI Course 415 Third Edition. January 2000.
- [37] Thirteenth Ordinance on the Implementation of the Federal Immission Control Act (Ordinance on Large Combustion Plants and Gas Turbine Plants – 13. BImSchV)\* of 20 July 2004 (Federal Law Gazette I p. 1717) corrected on 27 January 2009 (Federal Law Gazette I p. 129).
- [38] Australian Standard EPA 3.02–Determination of sulfuric acid mist and/or sulfuric trioxide. [www.epa.sa.gov.au/xstd\\_files/Air/.../emission\\_manual](http://www.epa.sa.gov.au/xstd_files/Air/.../emission_manual).

附1:

# 方法验证报告

方法名称: 固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外吸收法

项目主编单位: 中国环境监测总站

项目协作单位: 山东省环境监测中心

验证单位: 天津市、湖北省、秦皇岛市、沈阳市、滨州市、贵阳市环境监测中心  
(站)

项目负责人及职称: 秦承华 高级工程师

通讯地址: 北京朝阳安外大羊坊 8 号(乙) 电话: 15010307549

报告编写人及职称: 刘通浩 工程师

报告日期: 2018 年 10 月 20 日

# 《固定污染源废气 二氧化硫的测定 紫外吸收法》 方法验证报告

## 1 方法验证方案

### 1.1 实验基本情况

#### (1) 实验内容

- ① 确定方法的检出限及测定下限
- ② 确定方法精密度
- ③ 确定方法准确度

#### (2) 试剂和材料

- ① 标准样品

选用经国家认证的具有资质的公司生产的气体标准样品经等比例稀释获得。

- ② 低浓度标准气体

标准编制组通过配气装置，以纯氮为稀释气，配制  $3\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；利用傅里叶红外法烟气分析仪（Gasmeter GX 4000），对配制的标准气体样品进行浓度确认。

- ③ 零气：纯氮。

- ④ 实际样品

选择某钢铁厂、发电厂为典型排放源，测定实际烟气。

#### (3) 验证实验室

选取 6 家实验室参与方法验证：天津市生态环境监测中心、湖北省环境监测中心站、秦皇岛市环境监控中心、原沈阳市环境监测中心站、原滨州市环境保护监测站、贵阳市环境监测中心站。

### 1.2 方法验证方案

#### (1) 检出限及测定下限的验证实验方案

按照 HJ 168-2010 的有关规定，采用标准编制组配制的  $3\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 11 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

#### (2) 精密度的验证实验方案

按照 HJ 168-2010 的有关规定，对标准样品和实际样品进行实验室内和实验室间的方法精密度测定。

**标准样品测定：**各验证实验室对 3 个不同浓度水平的二氧化硫标准样品进行分析测试，

按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

**实际样品测定：**选择某钢铁厂、发电厂为典型排放源，进行测定。各验证实验室对实际样品同步进行分析测试，按全程序每个样品平行测定6次，分别计算不同样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限。

### (3) 准确度的验证实验方案

对标准编制组提供的3个不同浓度水平的二氧化硫标准样品，每个验证实验室按全程序平行测定6次，分别计算不同浓度水平标准样品的平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

## 2 验证实验室基本情况

### 2.1 实验室及参与人员情况

附表 1 参加验证人员情况

验证实验室	实验室号	姓名	性别	年龄	职务/职称	所学专业	从事相关工作年限
天津市生态环境监测中心	1	郑涛	男	39	高级工程师	环境工程	17
		翟浩杰	男	37	助理工程师	环境工程	2
湖北省环境监测中心站	2	陶骏	男	33	工程师	自动化	9
		宋洪冰	男	24	助理工程师	化学工程与工艺	1
秦皇岛市环境监控中心	3	于宁	男	33	工程师	化学工艺	7
		陈佳文	男	29	助理工程师	环境工程	7
原沈阳市环境监测中心站	4	陈溪瀛	男	28	助理工程师	环境工程	4
		周兴	男	56	教授级高工	环境保护	34
原滨州市环境保护监测站	5	宋勃	男	46	工程师	环境工程	27
		于涛	男	49	高级工程师	环境工程	21
贵阳市环境监测中心站	6	余洪	男	40	副科长	环境工程	17

### 2.2 仪器使用情况

附表 2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况	备注
天津市生态环境监测中心	综合烟气分析仪	3040-A	正常	
湖北省环境监测中心站	综合烟气分析仪	PAS-X6	正常	
秦皇岛市环境监控中心	综合烟气分析仪	Model 3080UV	正常	
原沈阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	ZR 3211	正常	

原滨州市环境保护监测站	综合烟气分析仪	3023	正常	
贵阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	MH 3200	正常	

选择仪器代表性的说明:

方法验证前, 编制组对市售紫外吸收法二氧化硫测定仪进行了调查统计, 见表8。为保证方法验证结论的普适性, 使用的仪器应具有代表性。由于尚未有国标方法发布, 社会化检测机构多数未配备紫外吸收法设备。经抽样调查, 从省级和地市级监测站的用户购置使用情况看, 验证实验所用仪器占到了80%以上。因此, 方法验证所用仪器具有代表性。

### 2.3 标准气体和配气装置使用情况

附表 3 使用标准气体情况表

名称	生产厂家、规格	备注
氮气中二氧化硫	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶, 10MPa, 199 $\mu$ mol/mol	
氮气中二氧化硫	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶, 10MPa, 101 $\mu$ mol/mol	
氮气	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶, 10MPa, 纯度 $\geq$ 99.99%	
氮气中一氧化氮	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶, 10MPa, 200 $\mu$ mol/mol	
氮气中二氧化氮	济南德洋特种气体有限公司; 8L 钢瓶, 10MPa, 50 $\mu$ mol/mol	
便携式智能配气仪	北京承天示优科技有限公司; GMX.3	

## 3 方法检出限测试数据

按照HJ168-2010的有关规定, 采用配制的3 $\mu$ mol/mol的标准气体, 按方法操作步骤及流程进行11次平行测定, 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。

附表 4 实验室 1 对 SO<sub>2</sub> 的方法检出限统计表

验证单位: 天津市生态环境监测中心

测试日期: 2018年7月30日

平行号	试样	备注
	3 $\mu$ mol/mol	
SO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu$ mol/mol)	1	3.25
	2	3.30
	3	2.91
	4	2.97
	5	2.87
	6	2.84
	7	2.77
	8	2.78
	9	2.85

平行号	试样		备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	
	10	2.77	
	11	2.92	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		2.93	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.183	
t 值		2.764	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.50	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		2.00	

附表 5 实验室 2 对  $\text{SO}_2$  的方法检出限统计表

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2018年7月30日

平行号	试样		备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	
$\text{SO}_2$ 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	1.7	
	2	1.9	
	3	1.7	
	4	1.4	
	5	1.5	
	6	1.6	
	7	1.5	
	8	1.6	
	9	1.6	
	10	1.8	
	11	1.5	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.62	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.147	
t 值		2.764	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.41	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.64	

附表 6 实验室 3 对  $\text{SO}_2$  的方法检出限统计表

验证单位：秦皇岛市环境监控中心

测试日期：2018年7月30日

平行号	试样		备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	
$\text{SO}_2$ 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	2.80	
	2	2.82	
	3	2.75	
	4	2.73	
	5	2.70	

平行号		试样	备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	
	6	2.77	
	7	2.74	
	8	2.71	
	9	2.73	
	10	2.71	
	11	2.68	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		2.74	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.043	
t 值		2.764	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.12	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.48	

附表 7 实验室 4 对  $\text{SO}_2$  的方法检出限统计表

验证单位：原沈阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月30日

平行号		试样	备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	
$\text{SO}_2$ 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	2.0	
	2	1.9	
	3	2.2	
	4	2.3	
	5	2.0	
	6	2.0	
	7	2.0	
	8	1.9	
	9	2.0	
	10	2.1	
	11	1.9	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		2.03	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.127	
t 值		2.764	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.35	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.40	

附表 8 实验室 5 对  $\text{SO}_2$  的方法检出限统计表

验证单位：原滨州市环境保护监测站

测试日期：2018年7月30日

平行号		试样	备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	
$\text{SO}_2$ 测定值	1	2.8	

平行号 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	试样		备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	
	2	2.8	
	3	2.8	
	4	2.8	
	5	2.9	
	6	2.8	
	7	2.8	
	8	2.8	
	9	2.6	
	10	2.7	
	11	2.7	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	2.77		
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.079		
t 值	2.764		
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.22		
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.88		

附表 9 实验室 6 对  $\text{SO}_2$  的方法检出限统计表

验证单位：贵阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月30日

平行号	试样		备注
		3 $\mu\text{mol/mol}$	
$\text{SO}_2$ 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	2.6	
	2	2.2	
	3	2.5	
	4	2.3	
	5	2.2	
	6	2.5	
	7	2.5	
	8	2.8	
	9	2.4	
	10	2.6	
	11	2.7	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	2.48		
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.194		
t 值	2.764		
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.54		
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	2.16		



## 4 方法精密度测试数据

### 4.1 标准样品测试

分别选择9.7  $\mu\text{mol/mol}$ 、51.7  $\mu\text{mol/mol}$ 、101  $\mu\text{mol/mol}$ 等 3个浓度的标准样品开展方法精密度实验，根据HJ168-2010规定的统计方法对6家验证实验室的验证数据进行统计。

附表10 实验室1方法精密度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 ( 9.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 ( 51.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (101 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	9.6	50.7	100.6	
	2	9.5	50.7	100.4	
	3	9.6	50.7	100.3	
	4	9.7	50.7	100.7	
	5	9.7	50.8	100.8	
	6	9.7	50.8	99.8	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	50.7	100.43	
标准偏差 S		0.077	0.027	0.36	
相对标准偏差 (%)		0.79	0.05	0.36	

附表11 实验室2方法精密度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 ( 9.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 ( 51.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (101 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	8.9	51.9	97.3	
	2	9.3	51.9	97.7	
	3	9.0	51.8	98	
	4	9.1	51.9	99.7	
	5	9.4	51.9	98.4	
	6	8.8	51.9	98	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.1	51.9	97.58	
标准偏差 S		0.27	0.04	0.75	
相对标准偏差 (%)		3.01	0.08	0.77	

附表12 实验室3方法精密度测试数据

验证单位：秦皇岛市环境监控中心  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 ( 9.7 μmol/mol)	浓度 2 ( 51.7 μmol/mol)	浓度 3 (101μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	9.8	51.6	100.5	
	2	9.8	51.6	100.1	
	3	9.8	51.8	100.3	
	4	9.8	51.6	100.1	
	5	9.8	51.7	100.6	
	6	9.9	51.6	100.8	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		9.8	51.6	100.4	
标准偏差 S		0.044	0.078	0.28	
相对标准偏差 (%)		0.45	0.15	0.28	

附表13 实验室4方法精密度测试数据

验证单位：原沈阳市环境监测中心站  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 ( 9.7 μmol/mol)	浓度 2 ( 51.7 μmol/mol)	浓度 3 (101μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	9.7	51.6	100.8	
	2	9.6	51.8	100.1	
	3	9.6	51.8	101.1	
	4	9.8	51.9	101.2	
	5	10.0	52.0	101.0	
	6	9.8	52.0	101.6	
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)		9.8	51.9	101.26	
标准偏差 S		0.15	0.16	0.54	
相对标准偏差 (%)		1.51	0.31	0.54	

附表14 实验室5方法精密度测试数据

验证单位：原滨州市环境保护监测站  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 ( 9.7 μmol/mol)	浓度 2 ( 51.7 μmol/mol)	浓度 3 (101μmol/mol)	
测定结果 (μmol/mol)	1	9.7	52.4	100.6	
	2	9.6	52.4	100.8	
	3	9.7	52.1	100.9	
	4	9.6	52.3	101.4	
	5	9.7	52.2	101.1	

	6	9.7	52.1	101.3	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	52.3	101.02	
标准偏差 S		0.057	0.12	0.31	
相对标准偏差 (%)		0.59	0.23	0.30	

附表15 实验室6方法精密度测试数据

验证单位：贵阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (9.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (51.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (101 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	9.6	50.5	99.2	
	2	9.3	51.7	97.2	
	3	9.2	51.4	98.5	
	4	8.7	50.5	97.6	
	5	9.0	50.6	97.8	
	6	9.1	51.3	97.6	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.2	51.0	97.67	
标准偏差 S		0.29	0.50	0.80	
相对标准偏差 (%)		3.13	0.99	0.82	

#### 4.2 实际样品测试

选择2个污染源现场，开展方法精密度实验：选取某钢铁烧结机排放口、超低排放电厂总排放口开展实际样品测试。

根据HJ 168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

附表 16 6家实验室方法精密度测试数据(某钢铁烧结机排放口)

测试日期：2018年8月1日

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
1	24.4	27.6	24.4	23.9	23.6	21.3
2	24.9	28.5	24.45	24.7	24.5	22.1
3	24.8	28.7	25.07	25.6	24.8	22.6
4	26.1	29.8	25.73	26.0	25.2	23.3
5	28.3	31.7	26.99	28.2	27.0	25.7
6	30.7	33.8	28.83	29.7	29.1	27.8
7	27.2	32.6	29	28.8	28.4	24.9
8	24.3	30.3	26.89	26.1	25.7	22.7
9	23.6	29.4	25.08	24.5	24.7	21.3

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol
10	24.5	29	24.09	24.7	24.1	22.2
11	24.8	28.3	24.54	24.7	24.9	22.1
12	24.1	28.1	24.21	24.7	24.6	22.1
13	25.4	29.2	24.47	26.5	29.0	23.6
14	28.8	31.9	26.47	29.2	28.4	26.5
15	30.3	34.3	28.56	31.0	31.4	27.7
16	27.9	33.9	29.16	30.0	31.3	25.7
17	26.7	31.6	28.3	27.6	29.8	24.1
18	27.3	30.9	26.5	26.7	27.4	24.1
19	26.6	30.9	26.4	27.1	28.1	24.1
20	26.3	31.1	26.14	26.9	29.3	23.7
21	27.1	30.6	26.27	27.0	30.0	24.8
22	28.0	31.1	27.44	28.7	31.3	25.7
23	24.9	32.5	27.16	26.1	29.5	23.4
24	23.6	30.1	26.46	24.2	27.9	21.4
25	22.6	28.2	25.23	23.7	27.4	21.1
26	23.1	26.8	24.08	23.3	27.1	20.1
27	21.9	26	22.79	22.1	26.0	19.6
28	26.5	25	23.53	24.8	27.8	23.5
29	25.9	27.6	26.62	26.3	30.5	24.2
N	29	29	29	29	29	29
平均值 $\bar{x}$ (μmol/mol)	25.9	30.0	26.0	26.3	27.5	23.5
标准偏差S (μmol/mol)	2.2	2.3	1.7	2.2	2.3	2.1
相对标准偏差 RSD (%)	8.49	7.67	6.54	8.37	8.36	8.94

附表 17 6 家实验室方法精密度测试数据(某发电厂排放口)

测试日期: 2018 年 8 月 2 日

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol	μmol/mol
1	6.4	1.2	4.42	6.2	3.1	2.9

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
2	8.5	1.1	4.88	7.1	3.5	5.0
3	7.8	1.1	5.28	6.9	4.0	4.8
4	8.5	1.2	5.41	7.6	3.9	5.2
5	7.9	1.1	5.82	6.8	3.9	5.2
6	8.1	1.1	5.64	7.2	3.9	5.0
7	8.3	1.2	5.7	7.3	4.3	5.2
8	7.9	1.2	5.8	6.2	4.2	5.1
9	7.3	1.3	5.5	5.9	4.1	4.9
10	6.9	1.3	5.28	6	3.8	4.5
11	6.9	1.3	5.1	6.4	3.5	4.7
12	6.5	1.3	4.99	6.6	3.6	4.5
13	6.5	1.3	4.85	5.6	3.3	4.3
14	5.8	1.3	4.7	5.4	3.1	3.8
15	5.7	1.3	4.56	5.1	2.9	3.7
16	5.6	1.3	4.29	5.3	2.5	3.8
17	5.6	1.2	4.06	5.1	2.6	3.7
18	5.5	1.2	3.94	5	2.7	3.7
19	5.0	1.2	3.72	5.3	2.8	3.8
20	6.5	1.2	3.46	6	2.1	4.5
21	6.5	1.2	3.78	6.4	2.0	4.8
22	7.0	1.2	4.37	7.4	2.4	5.6
23	8.3	1.2	5.36	8.8	2.7	6.3
24	10.0	1.2	6.49	10.1	3.8	7.5
25	12.4	1.3	7.87	11.5	5.0	8.8
26	12.8	1.4	9.21	12.6	6.3	9.7
27	11.6	1.5	10.12	12.7	8.0	9.5
28	13.0	1.6	10.51	13	8.2	10.5
29	14.9	1.7	11.3	14.1	8.7	11.3
N	29	29	29	29	29	29
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	8.1	1.3	5.7	7.6	4.0	5.6
标准偏差S	2.6	0.1	2.1	2.7	1.8	2.2

实验室号	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	实验室5	实验室6
平行号	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$	$\mu\text{mol/mol}$
( $\mu\text{mol/mol}$ )						
相对标准偏差 RSD (%)	32.10	7.69	36.84	35.52	45.00	39.29

## 5 方法准确度测试数据

方法准确度采用三个浓度水平国家标准样品进行测定，根据HJ 168-2010的方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

附表18 实验室1方法准确度测试数据

验证单位：天津市生态环境监测中心  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度1 ( $9.7\mu\text{mol/mol}$ )	浓度2 ( $51.7\mu\text{mol/mol}$ )	浓度3 ( $101\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	9.6	50.7	100.6	
	2	9.5	50.7	100.4	
	3	9.6	50.7	100.3	
	4	9.7	50.7	100.7	
	5	9.7	50.8	100.8	
	6	9.7	50.8	99.8	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	50.7	100.4	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	51.7	101	
相对误差 $RE_1$ (%)		0	-1.9	-0.6	

附表19 实验室2方法准确度测试数据

验证单位：湖北省环境监测中心站  
测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 ( $9.7\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 ( $51.7\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 ( $101\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	8.9	51.9	97.3	
	2	9.3	51.9	97.7	
	3	9.0	51.8	98	

	4	9.1	51.9	99.7	
	5	9.4	51.9	98.4	
	6	8.8	51.9	98	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.1	51.9	97.6	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	51.7	101	
相对误差 $RE_1$ (%)		-6.2	0.4	-3.4	

附表20 实验室3方法准确度测试数据

验证单位：秦皇岛市环境监控中心

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (9.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (51.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (101 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	9.8	51.6	100.5	
	2	9.8	51.6	100.1	
	3	9.8	51.8	100.3	
	4	9.8	51.6	100.1	
	5	9.8	51.7	100.6	
	6	9.9	51.6	100.8	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.8	51.6	100.4	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	51.7	101	
相对误差 $RE_1$ (%)		1.0	-0.2	-0.6	

附表21 实验室4方法准确度测试数据

验证单位：原沈阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 (9.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 (51.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (101 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	9.7	51.6	100.8	
	2	9.6	51.8	100.1	
	3	9.6	51.8	101.1	
	4	9.8	51.9	101.2	
	5	10.0	52.0	101.0	
	6	9.8	52.0	101.6	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.8	51.9	101.3	

标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	9.7	51.7	101	
相对误差 $RE_1$ (%)	1.0	0.4	0.3	

附表22 实验室5方法准确度测试数据

验证单位：原滨州市环境保护监测站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 ( 9.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 ( 51.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (101 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	9.7	52.4	100.6	
	2	9.6	52.4	100.8	
	3	9.7	52.1	100.9	
	4	9.6	52.3	101.4	
	5	9.7	52.2	101.1	
	6	9.7	52.1	101.3	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	52.3	101.0	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	51.7	101	
相对误差 $RE_1$ (%)		0	1.2	0	

附表23 实验室6方法准确度测试数据

验证单位：贵阳市环境监测中心站

测试日期：2018年7月31日

平行号		标准样品			备注
		浓度 1 ( 9.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 2 ( 51.7 $\mu\text{mol/mol}$ )	浓度 3 (101 $\mu\text{mol/mol}$ )	
测定结果 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	9.6	50.5	99.2	
	2	9.3	51.7	97.2	
	3	9.2	51.4	98.5	
	4	8.7	50.5	97.6	
	5	9.0	50.6	97.8	
	6	9.1	51.3	97.6	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.2	51.0	97.7	
标准样品浓度 $\mu$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		9.7	51.7	101	
相对误差 $RE_1$ (%)		-5.2	-1.4	-3.3	



## 6 方法验证数据汇总

### 6.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 24 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样	
	检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )
1	0.50	2.00
2	0.41	1.64
3	0.12	0.48
4	0.35	1.40
5	0.22	0.88
6	0.54	2.16

结论：方法检出限为 $0.12\mu\text{mol/mol}\sim 0.54\mu\text{mol/mol}$ ，即 $0.34\text{ mg/m}^3\sim 1.54\text{mg/m}^3$ ；测定下限为 $0.48\mu\text{mol/mol}\sim 2.16\mu\text{mol/mol}$ ，即 $1.37\text{mg/m}^3\sim 6.18\text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将方法的检出限定为 $2\text{ mg/m}^3$ ，测定下限为 $8\text{ mg/m}^3$ 。

### 6.2 方法精密度数据汇总

附表 25 精密度测试数据汇总表（标准样品）

实验室号	浓度 1 ( $9.7\mu\text{mol/mol}$ )			浓度 2 ( $51.7\mu\text{mol/mol}$ )			浓度 3 ( $101\mu\text{mol/mol}$ )		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	9.7	0.077	0.79	50.7	0.027	0.05	100.4	0.36	0.36
2	9.1	0.27	3.01	51.9	0.04	0.08	97.6	0.75	0.77
3	9.8	0.044	0.45	51.6	0.078	0.15	100.4	0.28	0.28
4	9.8	0.15	1.51	51.9	0.16	0.31	101.3	0.54	0.54
5	9.7	0.057	0.59	52.3	0.12	0.23	101.0	0.31	0.30
6	9.2	0.29	3.13	51.0	0.50	0.99	97.7	0.80	0.82
$\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	9.6			51.6			99.7		
$S'$	0.31			0.61			1.65		
$RSD'$ (%)	3.29			1.17			1.66		
重复性限 $r$	0.28			0.45			0.58		
再现性限 $R$	0.92			1.74			4.65		

结论：

实验室内相对标准偏差分别为：0.45%~3.13%、0.05%~0.99%和 0.28%~0.82%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.29%、1.17%和 1.66%；

重复性限分别为：0.28  $\mu\text{mol/mol}$ 、0.45  $\mu\text{mol/mol}$  和 0.58  $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：0.92  $\mu\text{mol/mol}$ 、1.74  $\mu\text{mol/mol}$  和 4.65  $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 26 精密度测试数据汇总表（实际样品）

实验室号	浓度 1			浓度 2		
	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	$RSD_i$ (%)	$\bar{x}_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$S_i$	$RSD_i$ (%)
1	25.9	2.2	8.49	8.1	2.6	32.10
2	30.0	2.3	7.67	1.3	0.1	7.69
3	26.0	1.7	6.54	5.7	2.1	36.84
4	26.3	2.2	8.37	7.6	2.7	35.52
5	27.5	2.3	8.36	4.0	1.8	45.00
6	26.2	2.2	8.39	5.6	2.1	38.89
$\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	27.0			5.4		
$S'$	1.59			2.49		
$RSD'$ (%)	5.88			46.27		
重复性限 $r$	0.58			2.41		
再现性限 $R$	4.47			7.31		

结论:

实验室内相对标准偏差分别为: 6.54%~8.49%和 7.69%~45.00%;

实验室间相对标准偏差分别为: 5.88%和 46.27%;

重复性限分别为: 0.58  $\mu\text{mol/mol}$  和 2.41  $\mu\text{mol/mol}$ ;

再现性限分别为: 4.47  $\mu\text{mol/mol}$  和 7.31  $\mu\text{mol/mol}$ 。

### 6.3 方法准确度汇总

附表 27 标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度1 (9.7 $\mu\text{mol/mol}$ )		浓度2 (51.7 $\mu\text{mol/mol}$ )		浓度3 (101 $\mu\text{mol/mol}$ )	
	$x_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$RE_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$RE_i$ (%)	$x_i$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	$RE_i$ (%)
1	9.7	0	50.7	-1.9	100.4	-0.6
2	9.1	-6.2	51.9	0.4	97.6	-3.4
3	9.8	1.0	51.6	-0.2	100.4	-0.6
4	9.8	1.0	51.9	0.4	101.3	0.3
5	9.7	0	52.3	1.2	101.0	0
6	9.2	-5.2	51.0	-1.4	97.7	-3.3
$\overline{RE}$ (%)	-1.57		-0.25		-1.27	
$S_{\overline{RE}}$	3.25		1.18		1.65	

结论:

相对误差分别为: -6.2%~1.0%、-1.9%~0.4%、-3.4%~-0.3%;

相对误差的最终值分别为: -1.57% $\pm$ 6.50%、-0.50% $\pm$ 2.36%、-1.27% $\pm$ 3.30%。

## 7 干扰响应实验

干扰零点的检测。首先仪器导入没有干扰物的零气, 即高纯氮气 ( $\text{N}_2$ ), 记录仪器显示

的读数。然后仪器分别导入干扰检查气体（气体基质为高纯N<sub>2</sub>），分别记录仪器显示的读数。

干扰量程点的检测。首先仪器导入没有干扰物的量程点校准气体（200 μmol/mol，气体基质为高纯N<sub>2</sub>），记录仪器显示的读数。然后仪器分别导入干扰检查气体的量程点校准气体，分别记录仪器显示的读数。为减少稀释产生的误差，零气和干扰气体分别以相同的稀释比稀释标准气体，获得含有适合浓度干扰气体的零气和量程点校准气体。

根据紫外吸收光谱分析结果，选择200 μmol/mol的NO、50 μmol/mol的NO<sub>2</sub>为主要的干扰气体进行干扰响应实验。通过比较零气和量程点气体中有和没有干扰物，仪器显示读数差值的和（零点和量程点各有一个正误差的和，及负误差的和），与仪器校准量程的比，确定干扰的影响程度。实验结果如下：

附表 28 干扰响应数据汇总表

干扰气体		实验室号	测定均值 (μmol/mol)				干扰误差 (%)	
名称	浓度 (μmol/mol)		无干扰 零气	无干扰 量程气体	有干扰 零气	有干扰 量程气体	零点	量程
NO	200	1	0	199.8	0	201.3	0	0.8
		2	0	196.3	0	202.3	0	3.1
		3	0	198.4	0	196.3	0	-1.1
		4	0	198.3	0	201.3	0	1.5
		5	0	198.4	0	196.3	0	-1.1
		6	0	196.0	0	192.4	0	-1.8
NO <sub>2</sub>	50	1	0	199.8	0	198.0	0	-0.9
		2	0	196.3	0	198.5	0	1.1
		3	0	198.4	0	195.8	0	-1.3
		4	0	198.3	0	198.5	0	0.1
		5	0	198.4	0	195.8	0	-1.3
		6	0	196.0	0	191.4	0	-2.3

结论：

当目标气体为二氧化硫时，6家实验室通入200 μmol/mol NO的零点干扰误差均为零，量程误差为-1.8%~3.1%；通入50 μmol/mol NO<sub>2</sub>的零点干扰误差均为零，量程误差为-2.3%~1.1%。

## 8 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

### (1) 方法检出限和检测下限

按照HJ 168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的3 μmol/mol的标准气体，按本方法

操作步骤及流程进行11次平行测定：

二氧化硫检出限为 $0.12\ \mu\text{mol/mol}\sim 0.54\ \mu\text{mol/mol}$ ，即 $0.34\ \text{mg/m}^3\sim 1.54\ \text{mg/m}^3$ ；测定下限为 $0.48\ \mu\text{mol/mol}\sim 2.16\ \mu\text{mol/mol}$ ，即 $1.37\ \text{mg/m}^3\sim 6.18\ \text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将方法的检出限定为 $2\ \text{mg/m}^3$ ，测定下限为 $8\ \text{mg/m}^3$ 。

### (2) 方法精密度

6家验证实验室分别对浓度水平为 $9.7\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $51.7\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $101\ \mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫标准气体进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为： $0.45\%\sim 3.13\%$ 、 $0.05\%\sim 0.99\%$ 和 $0.28\%\sim 0.82\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $3.29\%$ 、 $1.17\%$ 和 $1.66\%$ ；

重复性限分别为： $0.28\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $0.45\ \mu\text{mol/mol}$ 和 $0.58\ \mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为： $0.92\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $1.74\ \mu\text{mol/mol}$ 和 $4.65\ \mu\text{mol/mol}$ 。

6家验证实验室对某烧结机和电厂锅炉排放烟气中的二氧化硫浓度进行了同步测定。其中，烧结机烟气中二氧化硫浓度为 $25.9\ \mu\text{mol/mol}\sim 30.0\ \mu\text{mol/mol}$ ，平均值为 $27.0\ \mu\text{mol/mol}$ ；电厂烟气中二氧化硫浓度为 $1.3\ \mu\text{mol/mol}\sim 8.1\ \mu\text{mol/mol}$ ，平均值为 $5.4\ \mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为： $6.54\%\sim 8.49\%$ 和 $7.69\%\sim 45.0\%$ ；

实验室间相对标准偏差分别为： $5.88\%$ 和 $46.3\%$ ；

重复性限分别为： $0.58\ \mu\text{mol/mol}$ 和 $2.41\ \mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为： $4.47\ \mu\text{mol/mol}$ 和 $7.31\ \mu\text{mol/mol}$ 。

### (3) 方法准确度

6家验证实验室分别对浓度水平为 $9.7\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $51.7\ \mu\text{mol/mol}$ 、 $101\ \mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫标准气体样品进行测定：

相对误差分别为： $-6.2\%\sim 1.0\%$ 、 $-1.9\%\sim 0.4\%$ 、 $-3.4\%\sim -0.3\%$ ；

相对误差的最终值分别为： $-1.57\%\pm 6.50\%$ 、 $-0.50\%\pm 2.36\%$ 、 $-1.27\%\pm 3.30\%$ 。

### (4) 干扰响应

6家实验室通入 $200\ \mu\text{mol/mol}$  NO 的零点干扰误差均为零，量程误差为 $-1.8\%\sim 3.1\%$ ；通入 $50\ \mu\text{mol/mol}$  NO<sub>2</sub> 的零点干扰误差均为零，量程误差为 $-2.3\%\sim 1.1\%$ 。

方法各项特性指标达到预期要求。