

附件 5

《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》编制说明  
(征求意见稿)

《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》

标准编制组

二〇一六年二月

项目名称：固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法

项目统一编号：2013-26

承担单位：中国环境监测总站

编制组主要成员：秦承华 陈谊 陈敏敏 张守斌 汪俊峰 刘通浩 王

亚林 颜杰 唐桂刚 景立新 万婷婷

标准所技术管理负责人：谭玉菲

标准处项目负责人：张 朔

# 目 录

<b>1 项目背景 .....</b>	<b>1</b>
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
<b>2 标准修订的必要性分析.....</b>	<b>2</b>
2.1 二氧化硫（SO <sub>2</sub> ）的环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	3
2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	6
<b>3 国内外相关分析方法研究.....</b>	<b>7</b>
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2 国内相关分析方法研究.....	9
3.3 与本标准的关系.....	10
<b>4 标准制修订的基本原则和技术路线.....</b>	<b>11</b>
4.1 标准制修订的基本原则.....	11
4.2 标准的适用范围和主要技术内容.....	11
<b>5 方法研究报告 .....</b>	<b>12</b>
5.1 方法研究的目标.....	12
5.2 方法原理.....	13
5.3 术语和定义.....	13
5.4 干扰及消除.....	14
5.5 试剂和材料.....	17
5.6 仪器和设备.....	17
5.7 样品.....	18
5.8 分析步骤.....	19
5.9 结果计算与表示.....	20
5.10 质量保证和质量控制.....	20
5.11 精密度和准确度.....	21
5.12 注意事项.....	22
<b>6 方法验证 .....</b>	<b>22</b>
6.1 方法验证方案的编制.....	22
6.2 方法验证方案内容.....	22
6.3 方法验证过程.....	23
6.4 方法验证报告.....	25
<b>7 与开题报告的差异说明.....</b>	<b>25</b>
<b>8 标准实施建议 .....</b>	<b>25</b>
<b>附件 1：方法验证报告 .....</b>	<b>26</b>

# 《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

2013年2月，环境保护部办公厅印发了《关于开展2013年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函[2013]154号），下达了《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》（修订 HJ/T 57-2000）标准制订任务，项目承担单位为中国环境监测总站，协作单位为扬州市环境监测中心站，项目统一编号为：2013-26。

#### 1.2 工作过程

##### （1）成立标准编制小组

本项目任务下达后，中国环境监测总站牵头成立标准编制小组，明确了编制小组成员的分工和职责，标准编制小组按时完成了项目任务书、合同的填报及签署。经研究，选择扬州市环境监测中心站作为协作单位参与研究工作，选取山东省环境监测中心站、四川省环境监测总站、广西壮族自治区环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、河南省环境监测中心、天津市环境监测中心 6 家地方环境监测站作为本项目的验证实验室，筛选了青岛崂应、武汉天虹、广州臻康、德国 Testo、英国凯恩、德国威乐等 6 家厂家的电化学烟气分析仪以及北京雪迪龙、南京埃森、青岛崂应、日本 HORIBA、芬兰 gaset 等厂家的光学原理便携式烟气分析仪分别作为试验仪器和比对仪器开展研究试验及方法验证试验。

##### （2）查询国内外相关标准和文献资料（2013.3—2013.10）

标准编制小组开展的调研工作主要有：查阅国内外相关方法标准；查阅国内外相关企业标准；梳理国内外相关文献及研究成果；调研拟修订标准方法在国内使用情况；调研拟订标准方法有关仪器设备的研发和使用情况。

##### （3）开题论证，确定标准制订的技术路线（2013.10—2014.2）

在广泛查阅、调研、初步研究试验的基础上，结合国内各地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，初步确定了方法适用范围、方法测定范围和修订标准的技术路线，并在此基础上编写了开题论证报告和标准草案。

2014年2月，环保部科技标准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开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成了论证意见主要有：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整；二、标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研；三、标准主要内容及编制标准的技术路线合理、可行。论证委员会通过了该标准的开题论证，并提出了具体修改意见和建议：本次修订主要内容为方法适用范围、质量保证和质量控制等；按照国际通用方法开展干扰消除试验，提出消除干扰的要求；在修订过程中增加主要厂商仪器设备性能差异的研究内容；根据调查情况选择有代表性的典型排放源做方法验证；按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（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。

(4) 开展实验研究工作，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，标准编制小组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。

2014年7—8月，标准编制小组在江苏省南京市进行了方法验证预实验。方法验证预实验是方法验证实验的预备实验，目的是检验方法草本的内容，选择仪器，发现实验过程中存在的问题，为正式形成方法文本和开展方法验证实验打好基础。

2014年9月，标准编制小组组织6家方法验证单位，在江苏省南京市开展了正式的方法验证实验；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) 编写标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

在研究实验和验证实验的基础上，标准编制组不断补充和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），并报送环境保护部环境标准研究所。

## 2 标准修订的必要性分析

### 2.1 二氧化硫（SO<sub>2</sub>）的环境危害

#### 2.1.1 基本理化性质及来源

二氧化硫(SO<sub>2</sub>)是无色、具有强烈刺激性、易溶于水的有毒气体，是空气中最重要的一种含硫污染物，熔点-72.7℃，沸点-10℃，在水中的溶解度为8.5%（25℃）。空气中的SO<sub>2</sub>除来自微生物、火山活动等自然因素外，主要人为来源是煤炭、石油的燃烧，其次是金属冶炼和含硫工业生产过程。我国煤的含硫量为0.5%-6.0%，燃烧产生的SO<sub>2</sub>约占总排放量的80%，是构成空气煤烟型污染的主要污染物。

#### 2.1.2 二氧化硫的环境危害

二氧化硫是通常公认的三种主要的大气污染物之一（即烟尘、二氧化硫、氮氧化物），在大气中会通过两种形式降落地面。一是干沉降、二是湿沉降。二氧化硫的环境危害主要表现在对植物、人体健康、生态环境的等的侵害，形成的酸雨危害森林、土壤、农作物及建筑物。对植物危害主要通过气孔进入植物内部，导致叶片褪绿或叶脉间出现褐色斑块，损害植物的正常生长和造成减产。

二氧化硫对人体的危害与毒理作用更突出，二氧化硫及其衍生物对人体呼吸器官及其他多种器官均有毒理作用，是一种具有多种毒理作用的全身性毒物。大气中二氧化硫浓度在0.5ppm以上对人体已有潜在影响；在1~3ppm时多数人开始感到刺激；在400~500ppm时人会出现溃疡和肺水肿直至窒息死亡。二氧化硫与大气中的烟尘有协同作用。当大气中二氧化硫浓度为0.21ppm，烟尘浓度大于0.3mg/L，可使呼吸道疾病发病率增高，慢性病患者的病情迅速恶化。如伦敦烟雾事件、马斯河谷事件和多诺拉等烟雾事件，都是这种协同作用造成的危害。

二氧化硫易被湿润的粘膜表面吸收生成亚硫酸、硫酸，对眼及呼吸道粘膜有强烈的刺激作用。大量吸入可引起肺水肿、喉水肿、声带痉挛而致窒息。大量科研结果表明，空气污染

与儿童及成年人呼吸健康在统计上有显著相关性,同时与儿童肺功能指标的异常率增大密切相关,其中儿童哮喘与二氧化硫污染呈显著正相关,严重的空气污染可使儿童肺功能发育等产生不良影响。二氧化硫易溶于水并且会形成亚硫酸,反应物会刺激眼和鼻粘膜,而且具有腐蚀性,所以它对人体呼吸道有很大的危害,重者呼吸功能会严重受损。

二氧化硫还可被人体吸收进入血液,对全身产生毒性作用,它能破坏酶的活力,影响人体新陈代谢,对肝脏造成一定的损害。对动物的慢性毒性试验显示,二氧化硫有全身性毒性作用,出现免疫反应受抑制的现象,故长期接触者可能会有呼吸道疾病发病率增加或感冒后不易痊愈,除由于SO<sub>2</sub>的直接刺激作用外,尚可能与免疫反应受抑制有关。

对曾经长期接触二氧化硫人员发现,慢性鼻炎的患病率较高,主要表现为鼻粘膜肥厚或萎缩,鼻甲肥大,或嗅觉迟钝等;其次患牙齿酸蚀症;脑通气功能明显改变,时间肺活量及最大通气量的均值降低;肝功能检查与正常组比较有显著差异。

二氧化硫还具有促癌性。动物试验结果表明 10mg/m<sup>3</sup> 的SO<sub>2</sub> 可以加强苯并(a) 芘致癌作用,这种联合作用的结果,使癌症发病率高于单致癌因子的发病率。

二氧化硫可引发急性中毒:轻度中毒时,发生流泪、畏光、咳嗽,咽、喉灼痛等;严重中毒可在数小时内发生肺水肿;极高浓度吸入可引起反射性声门痉挛而致窒息,皮肤或眼接触发生炎症或灼伤。慢性影响:长期低浓度接触,可有头痛、头昏、乏力等全身症状以及慢性鼻炎、咽喉炎、支气管炎、嗅觉及味觉减退等,部分人群还会出现牙齿酸蚀症。

大气中,二氧化硫会氧化而成硫酸雾或硫酸盐气溶胶,是环境酸化重要前驱物。二氧化硫在一定的条件下可被氧化成硫酸雾,并且它是形成酸雨的主要原因,而酸雨会危害人体健康、腐蚀建筑材料、破坏生态系统,对社会经济造成的巨大损失,是我国空气污染危害的一个重要方面。目前,我国酸雨呈急速蔓延之势,成为继欧洲、北美之后世界第三重酸雨区。

## 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前,我国现行有效的 30 项标准将二氧化硫列为约束性指标,对二氧化硫的控制标准做出了明确规定,针对不同的条件,提出了不同的限值要求(具体详见表 1)。其中,质量标准 1 项,固体废物污染控制标准 2 项,固定污染源污染物排放标准 27 项。新颁布的《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)分别针对一类区、二类区的二氧化硫小时均值、24 小时均值、年度均值等给出了控制限值,但是二氧化硫的监测方法只能采用甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法、四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法,定电位电解法是不适用的。两项固体废物污染控制标准——《危险废物焚烧污染控制标准》(GB 18484-2001)、《生活垃圾焚烧污染控制标准》(GB 18485-2001)也对二氧化硫提出了排放控制要求,其对二氧化硫的监测只规定了甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法。除《大气污染物综合排放标准》、《工业炉窑大气污染物排放标准》、《锅炉大气污染物排放标准》3 项较早颁布实施的大气固定源污染物排放标准外,其它新颁布实施的 24 项均将《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》(HJ/T 57—2000)列为监测二氧化硫的标准分析方法。为了更好地适应各项排放标准的需要,同时随着污染治理技术的不断进步以及污染源废气二氧化硫排放情况的不断变化,特别是目前有些企业已经完成了超低排放改造并投入运行使二氧化硫维持在较低的排放水平,2000 年颁布实施的《固定污染源废气 二氧化硫的测定 定电位电解法》

(HJ/T 57—2000) 目前看来出现了一些不能满足环境管理需要的地方, 因此, 对其开展修订是必要的。

环境监测是环境保护工作的基础, 环境监测数据是制定环境标准、编制法规、评定效益、对环境进行综合整治、实行宏观调控和管理的重要依据。自“十一五”以来, 国家一直将二氧化硫作为经济社会发展的一项约束性指标, 组织实施了主要污染物排放总量减排工作; 《国家环境保护“十一五”规划》(国发〔2007〕37号) 中提出了全国2010年二氧化硫排放总量比2005年减少10%的目标, 《国家环境保护“十二五”规划》(国发〔2011〕42号) 中提出了全国2015年二氧化硫排放总量比2010年减少8%的目标。如何确定或判断全国及各地区二氧化硫总量减排的成效, 开展减排监测是十分必要的, 而开展二氧化硫减排监测需要有监测标准方法作为保障。

表1 我国现行相关标准中二氧化硫的控制限值

序号	标准名称	标准号	二氧化硫排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )
1	环境空气质量标准	GB 3095-2012	一类区: 0.15 二类区: 0.50
2	危险废物焚烧污染控制标准	GB 18484-2001	焚烧容量≤300Kg/h的焚烧炉—400 焚烧容量为300-2500Kg/h的焚烧炉—300 焚烧容量≥2500Kg/h的焚烧炉—200
3	生活垃圾焚烧污染控制标准	GB 18485-2001	260
4	大气污染物综合排放标准	GB 16297-1996	硫、二氧化硫、硫酸和其它含硫化合物生产(现有企业-1200; 新建企业-960) 硫、二氧化硫、硫酸和其它含硫化合物使用(现有企业-700; 新建企业-550)
5	工业炉窑大气污染物排放标准	GB 9078-1996	有色金属冶炼(现有企业: 一类区-850, 二类区-1430, 三类区-4300; 新建企业: 一类区-禁排, 二类区-850, 三类区-1430) 烧煤(油)炉窑(现有企业: 一类区-1200, 二类区-1430, 三类区-1800; 新建企业: 一类区-禁排, 二类区-850, 三类区-1200)
6	锅炉大气污染物排放标准	GB 13271-2014	在用锅炉(燃煤锅炉-400; 燃油锅炉-300; 燃气锅炉-100) 新建锅炉(燃煤锅炉-300; 燃油锅炉-200; 燃气锅炉-500) 特别排放限值(燃煤锅炉-200; 燃油锅炉-100; 燃气锅炉-50)
7	水泥工业大气污染物排放标准	GB 4915-2013	水泥窑及窑尾余热利用系统(现有和新建企业-200; 特别排放限值-100) 烘干机、烘干磨、煤磨及冷却机(现有和新建企业-600; 特别排放限值-400)
8	陶瓷工业污染物排放标准	GB 25464-2010	以水煤浆为燃料-300 以油、气为燃料-100
9	铝工业污染物排放标准	GB 25465-2010	氧化铝厂(熟料烧成窑—400; 氢氧化铝焙烧炉、石灰炉(窑)—400) 电解铝厂(电解槽烟气净化-200) 铝用碳素厂(阴极焙烧炉—400; 石油焦煅烧炉(窑)—400)
10	铅、锌工业污染物排放标准	GB 25466-2010	400
11	铜、镍、钴工业污染物	GB 25467-2010	400

序号	标准名称	标准号	二氧化硫排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )
	排放标准		
12	镁、钛工业污染物排放标准	GB 25468-2010	400
13	硫酸工业污染物排放标准	GB 26132-2010	400
14	稀土工业污染物排放标准	GB 26451-2011	现有企业—500 新建企业—300
15	钒工业污染物排放标准	GB 26452-2011	400
16	平板玻璃工业大气污染物排放标准	GB 26453-2011	现有企业—600 新建企业—400
17	火电厂大气污染物排放标准	GB 13223-2011	燃煤锅炉（现有锅炉-200；新建锅炉—100） 现有燃油锅炉及燃气轮机组—200 新建燃油锅炉及燃气轮机组—100 天然气锅炉及燃气轮机组—35 其他气体燃料锅炉及燃气轮机组—100
18	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准	GB 28662-2012	现有企业-烧结机、球团焙烧设备-600 新建企业-烧结机、球团焙烧设备-200 特别排放限值-烧结机、球团焙烧设备-180
19	炼铁工业大气污染物排放标准	GB 28663-2012	100
20	轧钢工业大气污染物排放标准	GB 28665-2012	现有企业—250 新建企业—150
21	炼焦化学工业污染物排放标准	GB 16171-2012	现有企业（装煤—150；推焦—100；机焦、半焦炉焦炉烟囱—100；热回收焦炉烟囱—200；干法熄焦—150；粗苯管式炉、半焦烘干和氨分解炉等燃用焦炉煤气的设施-100） 新建企业（装煤—100；推焦—50；机焦、半焦炉焦炉烟囱—50；热回收焦炉烟囱—100；干法熄焦—100；粗苯管式炉、半焦烘干和氨分解炉等燃用焦炉煤气的设施-50）
22	电子玻璃工业大气污染物排放标准	GB 29495-2013	现有企业—600 新建企业—400
23	砖瓦工业大气污染物排放标准	GB 29620-2013	现有企业（以煤矸石为原料的人工干燥及焙烧—850；其它原料的人工干燥及焙烧—400） 新建企业—人工干燥及焙烧—300
24	锡、锑、汞工业污染物排放标准	GB 30770-2014	现有企业（锡冶炼、锑冶炼、汞冶炼—750；烟气制酸—960） 新建企业（锡冶炼、锑冶炼、汞冶炼、烟气制酸—400）
25	无机化学工业污染物排放标准	GB 31573-2015	现有企业（硫化物及硫酸盐工业、重金属无机化合物工业—400；其它—100）注：2017年7月1日起执行 新建企业（硫化物及硫酸盐工业、重金属无机化合物工业—400；其它—100） 特别排放限值—所有—100
26	再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	GB 31574-2015	现有企业—再生有色金属企业—150注：2017年1月1日起执行 新建企业—再生有色金属企业—150 特别排放限值—再生有色金属企业—100
27	火葬场大气污染物排放标准	GB 13801-2015	现有单位遗体火化—60 新建单位遗体火化—30 遗物祭品焚烧—100
28	石油炼制工业污染物排放标准	GB 31570-2015	现有企业（工艺加热炉、催化裂化催化剂再生烟气—100；酸性气回收装置—400）注：2017年7月1日起



序号	标准名称	标准号	二氧化硫排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )
			执行 新建企业（工艺加热炉、催化裂化催化剂再生烟气—100；酸性气回收装置—400） 特别排放限值（工艺加热炉、催化裂化催化剂再生烟气—50；酸性气回收装置—100）
29	石油化学工业污染物排放标准	GB 31571-2015	现有企业—工艺加热炉—100 注：2017年1月1日起执行 新建企业—工艺加热炉—100 特别排放限值—工艺加热炉—50
30	合成树脂工业污染物排放标准	GB 31572-2015	现有企业—聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂—100 注：2017年1月1日起执行 新建企业—聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂—100 特别排放限值—工聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂—50

## 2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

### （1）现行方法标准的实施情况

目前，《固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法》（HJ/T 57—2000）是我国各级环境监测站开展污染源监测时所采用的主要方法，有多家厂家都已有一些成型的产品并得到广泛应用。

特别是“十一五”以来，国控重点污染源监督性监测任务越来越重，各级环境监测站普遍面临任务重、人员少的形势。在这种条件下，为按时完成任务，各级环境监测站普遍采用这种操作简便、仪器便携、测试快速的方法来开展固定污染源废气二氧化硫监测工作。

此方法不仅被各级环保部门用来对企业的二氧化硫排放情况进行监测，而且被用来对连续自动监测设备开展比对监测工作；因为此方法与连续自动监测设备的方法原理不一样，可以避免采用相同测试方法带来的系统误差。

### （2）存在的问题

此方法在实际应用过程中具有方便操作等优点，但是也存在一些问题，主要有：

① 根据 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制订导则》的要求,此标准缺少 3 个必备要素内容，包括：样品、精密度和准确度、质量保证和质量控制。本次修订将研究和补充这 3 部分内容。

② 多种气体成分易对二氧化硫的测试结果产生干扰。现场采样时，烟气中的CO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、HCl等气体均会对SO<sub>2</sub>的测试结果产生影响；特别是CO，当达到一定浓度时，会对二氧化硫的测试结果形成严重的正干扰。因此，本次修订将开展干扰研究试验，提出干扰的消除方法和措施，或者根据干扰消除结果明确方法的适用范围。

③ 面对高湿度、低浓度的烟气，应用此方法来测试二氧化硫往往测试结果严重偏低甚至检不出。在脱硫方法普遍采用湿法脱硫、企业优先选用低硫煤作为入炉煤、二氧化硫排放标准日趋严格的形势下，此问题尤为突出。因此，本次修订将提出消除水分干扰的要求。

④ 此方法标准制订时间较早，当时未开展方法验证工作，方法中未明确方法的检出限和测定下限，没有方法验证结论，这与现行有效的 HJ 168-2010《环境监测分析方法标准制

订导则》的要求还有一定距离。本次修订将组织开展方法验证工作，提出方法的检出限和测定下限。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

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方法标准共计 20 项（见表 2），其中，针对固定污染源排放二氧化硫的监测方法标准 16 项，针对环境空气中二氧化硫的监测方法标准 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方法标准 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：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；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，自动监测使用得越来越多，自动监测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仅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，没有针对监测方法本身建立标准。

定电位电解法监测固定污染源排放废气中二氧化硫是使待测气体通过定电位电解式二氧化硫传感器，SO<sub>2</sub>通过渗透膜扩散到敏感电极表面，在敏感电极上发生氧化反应，在一定的工作条件下和一定范围内，所产生的极限扩散电流大小与SO<sub>2</sub>浓度成正比，从而实现SO<sub>2</sub>浓度的定量分析。

目前，定电位电解法监测固定污染源排放废气中二氧化硫在部分欧洲国家有一些应用，其它国家和地区应用较少；国外二氧化硫相关监测方法标准对本标准的修订工作具有参考和借鉴意义，修订本标准将会完善二氧化硫监测方法体系。

表 2 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 30 mg/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	ISO	现场化学吸	实验室分析（离	6—333 mg/m <sup>3</sup>

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
		二氧化硫质量浓度的测定 离子色谱法	11632-1998	收采样	子色谱法)	
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2000μg/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		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/高氯酸钼/钼试剂滴定法)	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8000mg/m <sup>3</sup>
7	EPA	化石燃料燃烧废气 二氧化硫、湿度和二氧化碳浓度的测定	method 6A	同6(EPA method 6)		
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、荧光法或者其它连续监测方法	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/钼盐/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(乙酸钼滴定法)	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/钼盐/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	CTM13B	现场化学吸收采样	实验室分析(双氧水/钼盐/钼试剂滴定法或离子色	离子色谱法采样25 μL时,硫酸盐检出限0.2 mg/L,可根据采样体积计算相

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
		定（等速采样法）			谱分析）	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 1000g/m <sup>3</sup>
16	JIS	烟道废气中二氧化硫的自动测量系统和分析仪	JIS B7981-2002	抽取测量法或直接测量法	可用溶解电导率法、红外吸收法、紫外吸收法、紫外荧光法或干涉分光法	此标准对废气中SO <sub>2</sub> 自动测量系统的方法、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（离子色谱法或钼试剂法）	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		

### 3.2 国内相关分析方法研究

目前，我国已颁布实施的二氧化硫相关监测标准共 6 项（见表 3），其中针对固定污染源废气二氧化硫监测的方法标准共 4 项，针对环境空气二氧化硫监测的方法标准 2 项。化学法优点是对人员的操作要求高、投入少，不足之处在于采样和分析过程操作复杂，较易产生人为误差，测试周期长，效率低。非分散红外法具有操作简便、现场出数、烟气中其他气体对二氧化硫测试结果干扰较小等优点，缺点是带前处理装置的仪器体积较大、较重，不易携带，稳定时间较长，价格较高。定电位电解法技术成熟，仪器稳定，适应多种恶劣工作环境，已被全国各级监测站广泛应用二十多年，是固定污染源废气中测定二氧化硫使用率最高的方法，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、青岛崂应、武汉天虹等。

目前，在我国的环境保护标准体系中，针对定电位电解法测定固定污染源废气中二氧化硫已颁布实施的方法标准有两项，分别是 1999 年首次颁布实施的《定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件》（HJ/T 46-1999）、2000 年首次颁布实施的《固定污染源排气中二氧化硫

的测定 定电位电解法》（HJ/T 57-2000）。尽管应用比较广泛和普遍，但定电位电解法方法标准中存在缺少检出限、测定下限、精密度、准确度等方法的关键参数、干扰的消除和相关质控要求不完善等问题。为进一步完善定电位电解法测定固定污染源排气中二氧化硫标准方法，确保监测数据真实可信，修订《固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法》（HJ/T 57-2000）是十分必要的。

表 3 我国现行相关二氧化硫监测标准调研结果

序号	标准名称	标准编号	特点及应用情况		
			采样方法	分析方法	测定范围及应用
1	定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件	HJ/T 46-1999	此标准属于仪器性能指标标准，主要对定电位电解法二氧化硫测定仪的技术要求、认证检测项目及检测方法等做了规定。		
2	固定污染源排气中二氧化硫的测定 碘量法	HJ/T 56-2000	现场化学吸收采样（氨基磺酸铵混合溶液）	实验室分析（碘标准溶液滴定）	测定范围为 100—6000mg/m <sup>3</sup> ；目前，污染源监测中已较少使用。
3	固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法	HJ/T 57-2000	现场采样	定电位电解法现场即时分析	测定范围15—14300mg/m <sup>3</sup> 。此为拟修订标准，是目前我国主要使用的污染源二氧化硫监测方法。
4	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	现场采样	非分散红外吸收法现场即时分析	检出限 3mg/m <sup>3</sup> ，测定下限 10mg/m <sup>3</sup> 。因此方法的仪器体积大、怕震动、预热时间长等，目前我国污染源监测中使用不如定电位电解法广泛。
5	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	HJ 482-2009	现场化学吸收采样（甲醛吸收溶液）	实验室分析（副玫瑰苯胺分光光度法）	此方法只适用于环境空气中二氧化硫的测定。
6	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	现场化学吸收采样（四氯汞盐吸收溶液）	实验室分析（副玫瑰苯胺分光光度法）	此方法只适用于环境空气中二氧化硫的测定。

### 3.3 与本标准的关系

根据国内外情况调研结果可知，国外对污染源排放二氧化硫的监测上未发布定电位电解分析方法标准，仅英国的 TGN M21（V1.1-2010）中提到了定电位电解法可以作为一种可选方法，但其主要从整体上来说明各种可选方法的仪器组成、技术性能指标及其判定；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。

国内已发布的《定电位电解法二氧化硫测定仪技术条件》（HJ/T 46-1999）、《固定污染源排气中二氧化硫的测定 定电位电解法》（HJ/T 57-2000）分别从仪器和方法的角度对定电位电解法测定污染源废气中二氧化硫做了规定。

本修订标准将针对国内的这 2 项既有标准，同时结合 HJ 168-2010 的有关规定，来开展修订研究工作。

定电位电解法是利用定电位电解法气体测定仪，在现场直接测试并显示测试结果的方法。

法，该方法测试二氧化硫、氮氧化物等项目已被欧洲、日本等国家认可并使用。

## 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

本标准的制修订工作遵循我国《国家环境保护标准制修订工作管理办法》规定的基本原则：以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为根据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；有利于保护生活环境、生态环境和人体健康；有利于形成完整、协调的环境保护标准体系；有利于相关法律、法规和规范性文件的实施；与经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；以科学研究成果和实践经验为依据，内容科学、合理、可行；根据本国实际情况，可参照采用国外相关标准、技术法规；制订过程和技术内容应公开、公平、公正。

此外，本标准的制修订工作将达到如下要求和目标：

- (1) 方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》要求。
- (2) 方法标准的制订符合 HJ 168-2009《环境监测分析方法标准制订导则》要求。
- (3) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (4) 方法切合我国实际情况，为我国环境监测、环境管理、环保产业服务。
- (5) 方法经过验证，准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- (6) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

### 4.2 标准的适用范围和主要技术内容

#### (1) 标准的适用范围

本标准适用于锅炉、炉窑等固定污染源排放废气中二氧化硫的定电位电解法测定。

本标准可以应用于日常开展污染源监测，也可以作为参比测试方法用来开展对自动监测设备的比对监测。

#### (2) 标准的主要技术内容

本方法主要采用采样管采集废气，通过烟尘过滤器、汽水分离器进行烟气预处理，由泵抽入二氧化硫定电位电解分析仪进行定量分析。

根据《环境监测分析方法标准制订导则》（HJ 168-2010）的有关要求，确定修订后的标准包括 13 部分内容：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、样品、分析步骤、结果计算与表示、精密度和准确度、质量保证和质量控制、注意事项。

#### (3) 进行干扰性实验和干扰消除实验

干扰因子参照国内外文献和标准，重点选择与二氧化硫在烟气中共同存在或排放的气态因子，如：二氧化氮、一氧化碳、硫化氢、氯化氢等。对烟气分析仪提出抗干扰指标要求，满足或经过消除干扰后满足抗干扰指标的烟气分析仪方可在实验中使用。

#### (4) 开展方法验证实验，形成验证报告

正式开展方法验证实验前，编制组首先编制方法验证实验方案，明确了参加验证实验的仪器、标准气体、典型现场及实际样品等情况。正式组织 6 家验证单位开展方法验证实验，

若方法草案中的技术指标未达到预期要求时，要修正方法草案内容，并再次进行验证，直至达到预期要求。具体验证报告详见附件。

(5) 形成征求意见稿及编制说明，上报环保部标准所及环保部科技标准司修订此标准时，技术路线图如图 1 所示。

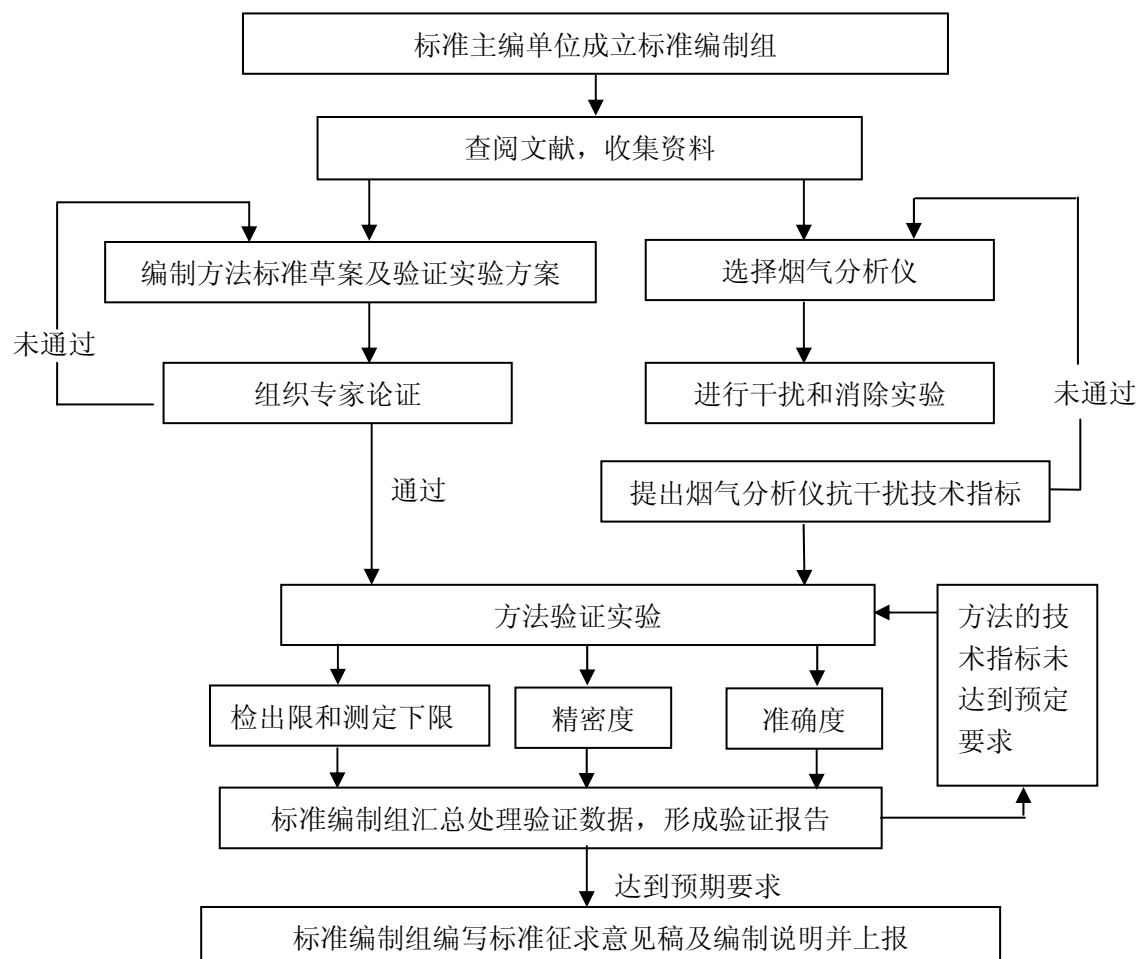


图1 标准制订技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本方法研究目标是修订和完善测定固定污染源废气中二氧化硫的定电位电解法。

通过研究实验和验证实验，本标准明确了监测方法的检出限、测定下限、精密度、准确度等，满足我国现行的有关固定污染源排放标准中二氧化硫的测定要求。

本标准的方法检出限为 $3\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本标准适用于固定污染源废气中二氧化硫的测定。但是，对于钢铁烧生机头、高炉煤气锅炉等一氧化碳浓度较高的固定污染源废气，建议不采用本方法。

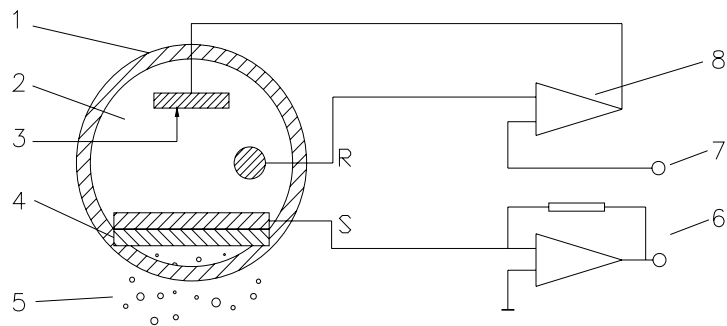
在方法修订过程中，编制组通过组织国内市场上多个厂家的仪器进行一氧化碳干扰消除方法的验证试验，包括标气干扰消除试验和钢铁烧结、高炉煤气等现场干扰消除试验，目前，

一氧化碳的干扰消除尚未有厂家提出行之有效、经得起现场检验的方法。为保证使用本方法获得的监测结果准确可靠，因此提出上述建议。

## 5.2 方法原理

国内外主要仪器生产厂家的分析仪，其核心原理均为定电位电解传感器测定。

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成，传感器的三个电极分别称为敏感电极（sensing electrode）、参比电极（reference electrode）和对电极（counter electrode），简称 S、R、C。定电位电解传感器结构如图 2 所示。



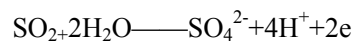
注：1—电解槽；2—电解液；3—电极；4—过滤层；  
5—被测气体；6—信号输出；7—基准电位；8—放大器

图2 定电位电解传感器结构图

传感器的工作过程为：

被测气体由进气孔通过渗透膜扩散到敏感电极表面。在敏感电极、电解液、对电极之间进行反应，参比电极在传感器中不暴露在被分析气体之中，用来为电解液中的工作电极提供恒定的定电位电解法电位。被测气体通过渗透膜进入电解槽，传感器电解液中扩散吸收的二氧化硫发生化学反应，与此同时产生的极限扩散电流*i*，在一定范围内其大小与二氧化硫的浓度成正比。

反应式如下：



$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C$$

## 5.3 术语和定义

为了便于内容理解，标准增加了术语和定义部分，具体包括：校准量程、零点漂移、量程漂移、系统偏差。

本标准对“校准量程”的定义参照了美国 EPA method 7E 第 3.4 条的规定，其规定“仪器的校准上限，为校准用标准气体浓度值（若多点校准则为校准用最高标准气体浓度值）。校准量程（以下用 C.S.表示）的选择要适当，所测气态污染物平均浓度应在 C.S.的 20%~100%之间，不得超过 C.S.。当测定低浓度的氮氧化物（NO<sub>x</sub>）时，为实现数据质量目标，不要选择



过高的 C.S.。C.S.应小于或等于仪器的满量程。”

本标准对“零点漂移、量程漂移”的定义参照了美国 EPA method 7E 第 3.9 条的规定。其规定“零点漂移”定义为“在测量前后，测定仪对相同零气的测量结果的偏差与校准量程的百分比。”；其规定“量程漂移”定义为“在测量前后，测定仪对相同标准气体的测量结果的偏差与校准量程的百分比。”

本标准中定义了“系统偏差”的定义，参照了美国EPA 7E第3.16条的规定，为“标准气体直接通入测定仪主机进气口得到的测量结果与标准气体由采样管端通入测定系统得到的测量结果的偏差与校准量程的百分比。”

## 5.4 干扰及消除

### 5.4.1 干扰因子

定电位电解传感器一般均存在不同气体之间相互影响测定的“交叉干扰”问题。目前，根据欧洲最主要的定电位电解传感器供应商英国CITY公司提供的“交叉干扰”报告显示，二氧化硫和一氧化碳传感器均可能受烟气组分的交叉干扰，具体情况如表4。

表 4 英国 CITY 公司定电位电解传感器交叉反应参考值 (%)

干扰气	CO	H <sub>2</sub> S	NO	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	HCl	SO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
SO <sub>2</sub> 传感器	<3.5	0	0	≈-125	<3	0	/	<50
CO传感器	/	0	0	0	<60	0	0	<20

我国《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）中，列出了二氧化硫定电位电解传感器受烟气组分的交叉干扰情况，具体干扰情况如表5。

表 5 《空气和废气监测分析方法》中定电位电解传感器交叉反应参考值 (%)

干扰气	CO	H <sub>2</sub> S	NO	NO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	HCL	HCN
SO <sub>2</sub> 传感器	<3	正干扰	0	-5以下	0	0	<5

上述资料显示，二氧化硫定电位电解传感器的主要干扰因子包括CO、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、HCl、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、HCN、H<sub>2</sub>等。

### 5.4.2 干扰实验及结果

针对固定污染源烟气中与二氧化硫共存的常见组分，标准编制组选择了抗干扰能力相对较强的崂应3012H和Testo350烟气综合分析仪，进行了干扰实验；具体干扰组分包括：NO<sub>2</sub>、NO、CO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、HCl。

实验方法：参照美国ICAC CTM-34标准中干扰响应的测定程序，首先用高纯氮气对仪器零点进行校准，利用二氧化硫标准气体进行仪器校准，然后向三通道稀释配气装置中分别通入二氧化硫标准气体、高纯氮气、干扰组分标准气体，通过各通道气体体积流量的控制调节使二氧化硫分别保持在稳定的浓度水平、同时逐渐提高干扰组分的浓度水平，将配制的混合气体通过烟气分析仪，记录仪器各参数的响应值，计算干扰组分对二氧化硫测定结果的干扰响应情况。

表 6 二氧化硫和干扰组分标准气体定制情况表

序号	项目	浓度 (ppm)	规格	定制数量 (瓶)	厂家	备注
1	SO <sub>2</sub>	60	8L 钢瓶,10MPa	2	北京氦普 北分气体 工业有限 公司	标准样品
		450	8L 钢瓶,10MPa	2		
		2400	8L 钢瓶,10MPa	2		
		13500	8L 钢瓶,10MPa	2		
2	CO	300	8L 钢瓶,10MPa	1		
		1800	8L 钢瓶,10MPa	1		
		7500	8L 钢瓶,10MPa	1		
		30000	8L 钢瓶,10MPa	1		
3	NO <sub>2</sub>	60	8L 钢瓶,10MPa	1		
		300	8L 钢瓶,10MPa	1		
4	HCl	60	8L 钢瓶,10MPa	1		
		300	8L 钢瓶,10MPa	1		
5	H <sub>2</sub> S	60	8L 钢瓶,10MPa	1		
		300	8L 钢瓶,10MPa	1		
6	NH <sub>3</sub>	60	8L 钢瓶,10MPa	1		
		300	8L 钢瓶,10MPa	1		
7	NO	300	8L 钢瓶,10MPa	1		
		1800	8L 钢瓶,10MPa	1		
8	N <sub>2</sub>	高纯	8L 钢瓶,10MPa	8		

表 7—1 CO 干扰实验测定结果汇总表

无干扰SO <sub>2</sub> 浓度值 (ppm)	CO 干扰浓度 (ppm)		
	100—12015		
	绝对误差(ppm)	相对误差(%)	交叉干扰响应值 (%)
20.6	3—112	15—546	5.3—102
133	5.3—102	4—77	0.9—5.3
1116	27—256	2.4—23	2.1—27
3127	93—399	3—13	3.3—93

表 7—2 NO 干扰实验测定结果汇总表

无干扰SO <sub>2</sub> 浓度值 (ppm)	NO 干扰浓度 (ppm)		
	99—1209		
	绝对误差(ppm)	相对误差(%)	交叉干扰响应值 (%)
19.7	-0.9—1.3	-4.6—6.6	-0.1—1.3
2734	-32—38	-1.2—1.4	-3.1—32.4

表 7—3 NO<sub>2</sub>干扰实验测定结果汇总表

无干扰SO <sub>2</sub> 浓度值 (ppm)	NO <sub>2</sub> 干扰浓度 (ppm)		
	99—1209		
	绝对误差(ppm)	相对误差(%)	交叉干扰响应值 (%)
19.9	-1.2—37	-4—128	-6—18
2937	-22—78	-1—3	-11—366

表 7—4 NH<sub>3</sub>干扰实验测定结果汇总表

无干扰SO <sub>2</sub> 浓度值 (ppm)	NH <sub>3</sub> 干扰浓度 (ppm)		
	10—150		
	绝对误差(ppm)	相对误差(%)	交叉干扰响应值 (%)
22	-1.9—2.4	-8.6—10.9	-2.9—18
153	2.1—4.1	1.4—3.6	2.5—39

2930	2—98	0.1—3.3	1.3—860
------	------	---------	---------

表 7—5 H<sub>2</sub>S 干扰实验测定结果汇总表

无干扰SO <sub>2</sub> 浓度 值 (ppm)	H <sub>2</sub> S 干扰浓度 (ppm)		
	12—500		
	绝对误差(ppm)	相对误差(%)	交叉干扰响应值 (%)
19.7	0—0.5	0—2.5	0—1.3
148	0.6—3.4	0.4—2.3	0.6—15

表 7—6 HCl 干扰实验测定结果汇总表

无干扰SO <sub>2</sub> 浓度 值 (ppm)	HCl 干扰浓度 (ppm)		
	12—150		
	绝对误差(ppm)	相对误差(%)	交叉干扰响应值 (%)
20	0—1.5	0—7.5	0—1
148	0.5—2.7	0.3—1.8	1.4—9

实测结果表明：

① 对各干扰气体存在一个比较共同的现象：干扰气体浓度低时，较小的干扰量也易导致较高的交叉干扰响应值；干扰气体浓度高时，较大的干扰量也会因干扰气体浓度较高而交叉干扰响应值相对较低。因此，用交叉干扰响应值评价干扰程度不甚合理、准确，用绝对误差或相对误差来评价干扰程度更合理。

② 用绝对误差或相对误差来评价各干扰组分的干扰程度，各干扰组分对SO<sub>2</sub>的测定均有一定程度的干扰。其中，NO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、HCl对低浓度SO<sub>2</sub>测定的干扰绝对误差均在±5ppm以内，对高浓度SO<sub>2</sub>测定的干扰相对误差均在±5%以内；因此，这4种干扰组分的干扰程度在可接受的范围之内，如果再通过适当的消除干扰措施可以认为这4种组分对SO<sub>2</sub>的测定无干扰。NO<sub>2</sub>对SO<sub>2</sub>测定的干扰程度相对较大，但当NO<sub>2</sub>的浓度在100ppm以内时，对低浓度SO<sub>2</sub>测定的干扰绝对误差在±5ppm以内、对高浓度SO<sub>2</sub>测定的干扰相对误差在±5%以内；由于实际污染源烟气中NO<sub>2</sub>浓度普遍较低，因此NO<sub>2</sub>对SO<sub>2</sub>测定的干扰是可以接受和忽略的。CO对SO<sub>2</sub>测定的干扰程度较大，其对低浓度SO<sub>2</sub>测定的干扰绝对误差较易超过±5ppm，对高浓度SO<sub>2</sub>测定的干扰相对误差较易超过±5%。

综上所述，在烟气常见组分中，CO是定电位电解法测定SO<sub>2</sub>的主要干扰组分。

#### 5.4.3 干扰的消除

目前，对于定电位电解传感器排除干扰气干扰的技术主要有：选用特种催化电极；敏感电极工作电压的控制；选择性使用化学过滤器（已安装于传感器内部）；新电极技术。这些技术都是针对定电位电解传感器内部的技术。

本标准规定“CO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、HCl、HF、H<sub>2</sub>等气体会对定电位电解传感器产生不同程度的干扰，对于干扰显著的，应在仪器的计算程序中修正。”主要基于以下：

①通过文献资料和干扰实验，确定了SO<sub>2</sub>定电位电解传感器的干扰组分；为了获得尽可能准确的监测结果，促进仪器检测技术进步，在实际烟气中出现了任何干扰组分，都应当考虑采取合适的措施或技术消除其干扰。

②美国ICAC CTM-30标准规定“含有定电位电解传感器的设备，确定的NO、NO<sub>2</sub>、CO和O<sub>2</sub>，如有必要，应修正干扰的影响。”目前，国内外主要设备修正干扰的方式为仪器计算程序中修正。例如：设备1采用建立“交叉干扰数学修正模型”方式，该方式基于大量实验数据和现场测试数据的基础上，参照传感器阵列技术和模式识别技术，以嵌入式软件实现。实

测结果表明,对各种干扰气的干扰消除实现了交叉反应值不超过 $\pm 5\%$ 。

③为寻求CO干扰的消除方法和措施,编制组组织了6家仪器厂家针对其CO干扰的消除方法和措施进行了实验室验证和现场验证。实验室验证通过固定不同浓度水平的SO<sub>2</sub>、逐渐调高CO干扰气体的浓度水平的混合标气,分别通入6家仪器厂家的仪器进行测试,验证测试结果的准确性;现场验证选取多个不同CO浓度水平的钢铁烧结机头和高炉煤气锅炉,6家仪器厂家的仪器和非分散红外吸收法仪器对同一个实际烟气进行同步测试,以非分散红外吸收法仪器作为标准分析方法测得的结果作为真值,来判断各仪器厂家仪器测试结果的准确性。通过实验室验证和现场验证发现,当SO<sub>2</sub>浓度较低时,测试结果的绝对误差基本均超过 $\pm 5\text{ppm}$ ;当SO<sub>2</sub>浓度较高时,测试结果的相对误差普遍超过 $\pm 5\%$ 。所以,在目前技术条件下,尚未发现和形成行之有效的CO干扰消除方法和措施。因此,为保证采用本标准获得的测试结果准确可靠,标准中规定“对于钢铁烧结机头、高炉煤气锅炉等一氧化碳浓度较高的固定污染源废气,建议不采用本方法”。

## 5.5 试剂和材料

### 5.5.1 二氧化硫标准气体

本标准规定二氧化硫标准气体应为有证的环境标准气体样品,不确定度不大于2%,或目前所能达到的不确定度;检查示值误差和系统偏差标准气体的浓度为40%~60% C.S.或等于C.S.。

说明:本标准中的标准气体主要用于校准仪器,应为国家有证环境标准气体样品,不确定度小于2%或目前所能达到的更优的不确定度,以保障分析结果的精确度和准确度要求。

“检查示值误差和系统偏差标准气体的浓度为40%~60% C.S.或等于C.S.”参照了美国EPA method 7E第3.4条的规定。

### 5.5.2 高纯氮气

为测定仪校准的零气,应满足GB 8979的要求,氮气的含量应大于99.99%。

## 5.6 仪器和设备

### 5.6.1 定电位电解法二氧化硫测定仪

#### ① 测定仪的设备组成

本标准规定“测定仪主要由主机(含流量控制装置、抽气泵、二氧化硫传感器等)、采样管(含滤尘装置和加热装置)、导气管、除湿冷却装置组成。”

说明:该规定符合GB16157-1996和HJ397-2007中“仪器直接测试法采样系统”中规定,其规定为“仪器直接测试法采样系统由采样管、颗粒物过滤器、除湿器、抽气泵、测定仪和校正用气瓶组成。”

主机是测定仪的测定主体。不同品牌的仪器,其内部组成不同,但主要组成应有流量控制装置、抽气泵、二氧化硫传感器。测定仪必须保证标气校准时的进气流量和实际样品测试时的进气流量一致,流量控制装置保证了进气流量的一致性,同时该装置的材料应选用不对被测成分产生影响的惰性材料。抽气泵为主机抽气提供动力,并尽量减少系统的响应时间,由内置电池或外接电源供电。主机内必须装有二氧化硫传感器,对样气进行测定。

采样管是测定仪抽取样气的最前端部分,应当有滤尘装置和加热装置。滤尘装置可防止

样气中的颗粒物进入测定仪，保护主机性能，延长使用寿命；加热装置是将采样管和导气管路进行加热，防止样气中的水汽在管路中凝结，影响测定。

导气管是连接采样管、除湿冷却装置、主机的管路。导气管材料应选用不对被测成分产生影响的惰性材料。

除湿冷却装置是对样气进入主机前进行除湿冷却的装置，也可位于主机内部。除湿是除去样品中的水汽，防止水汽在主机内部管路凝结，影响测量结果和传感器寿命。进入定电位电解传感器的样气温度要求不高于 40℃，为了保证测量精度，一般要求标气校准时的传感器温度与测量样气时一致。

## ② 要求

本标准规定“测定仪应具有采样流量显示功能”。

说明：测定仪采样流量应符合使用说明书中的规定值，并保持稳定。无论是校准，还是实际样品测量，测定仪均应保持采样流量稳定一致。这是保证测定仪准确度的关键性能要求。当采样流量与规定值不符时，表明仪器采样流量未能与校准时流量保持一致，测试结果可能无效，因而观察采样流量是分析步骤中重要环节。

本标准规定“示值误差绝对值： $\leq 5\%$ （浓度 $< 100\mu\text{mol/mol}$ 时， $\leq 5\mu\text{mol/mol}$ ）”。

说明：《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T373）的规定，规定内容为“定电位电解法（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO）测定仪应在每次使用前校准，采用仪器量程 20%~30%、50%~60%、80%~90%处浓度或与待测物相近浓度的标准气体校准，若仪器示值偏差 $\leq \pm 5\%$ ，测定仪可以使用。”《烟气分析仪》（JJF1968-2022）中“三、计量性能要求”中规定“烟气分析仪示值误差不超过 $\pm 5\%$ ”。

本标准规定“系统偏差绝对值： $\leq 5\%C.S.$ ”。

说明：为确定并减少采样管、颗粒物过滤器、除湿器等采样预处理单元对测试结果的影响，保证影响可控，对仪器提出系统偏差的控制指标；同时参照示值误差的控制，规定系统偏差的量化控制标准。

本标准规定“仪器应具有消除干扰的功能。”

说明：由文献资料及干扰实验可知，NO<sub>2</sub>、CO、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S等烟气组分会干扰二氧化硫测定结果的准确性。因此，为获得准确可靠的测试结果，对仪器提出须具备消除干扰的功能。

## 5.6.2 气体流量计

用于测定仪采样流量的校准，其测量范围和精度应满足测定采样流量要求。

## 5.6.3 标准气体钢瓶

配可调式减压阀、可调式转子流量计及导气管，用于对测定仪进行示值校准。

## 5.6.4 集气袋

用于集气袋法校准测定仪。

容积4 L~8 L，内衬材料应选用对被测成分影响小的惰性材料。

## 5.7 样品

本标准所指样品为固定污染源废气，采集样品时“采样位置和采样点的设置符合 GB/T16157、HJ/T373和HJ/T76的规定。仪器的采样管前端尽量靠近排气筒中心位置。”

说明：GB/T 16157-1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》要求，设置采样位置和采样点，将采样探头插入排气筒采样点位置，以仪器规定的采样流量自动采样，用排气筒中的气体清洗采样管2~3次，再通过采样预处理器的烟尘过滤器、汽水分离器。通入仪器的气体应是经过预处理的气体，以保障仪器的测量精度和使用寿命。抽取烟气进行测定，待仪器读数稳定后即可读数。采样管及除湿装置在采样前应加热至120℃以上，防止样品中的水分在采样管路中遇冷冷凝。样品气体在进入分析仪前应进行过滤，以除去样品气中的颗粒物。

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 仪器校准

① 按仪器使用说明书，正确连接测定仪的主机、采样管（含滤尘装置和加热装置）、导气管、除湿冷却装置，以及其它装置。

说明：该条要求将仪器正确连接后，再通电源开机。不能先开主机，再连接管路，这样做既是安全要求，又是设备保护要求。

② 将加热装置、除湿及冷却装置等接通电源，达到测定仪使用说明书中规定的条件。

说明：开机前，要先将加热装置、除湿及冷却装置等接通电源，使这些预处理装置提前达到正常工作状态。由于主机开机时，抽气泵同时工作，若预处理装置未能提前达到工作状态，热湿的样气可能会直接进入主机，影响测定和主机寿命。

③ 打开测定仪电源，以较洁净的环境空气或高纯氮气为零气校正气，进行仪器零点校正。

说明：该过程一般由仪器按程序自动进行。当使用环境空气为零气校正气时，尽量保证仪器所处环境的清洁，不能受被测气体影响。

④ 按照 HJ/T373-2007 中第 5.2.1 条的规定，对测定仪进行校准。

说明：该条规定参照了HJ/T373-2007《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》中第 5.2.1 条的规定“定电位电解法（SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO）测定仪应在每次使用前校准，采用仪器量程 20~30%、50~60%、80~90%处浓度或与待测物相近浓度的标准气体校准，若仪器示值偏差不高于±5%，测定仪可以使用。”

### 5.8.2 样品测定

仪器校准完毕后，将测定仪的采样管前端置于排气筒中，将采样孔堵严，使之不漏气。待仪器示值稳定后，记录示值，每分钟至少记录一次监测结果。取 5~15 分钟平均值作为一次测量值。测定期间内，为保护传感器，应每测量一段时间后，依照仪器说明书用清洁环境空气或氮气清洗传感器。

① 将测定仪的采样管前端置于排气管中，将采样孔堵严，使之不漏气。

说明：GB/T 16157—1996《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》中第 4.2.1.2条规定“对于气态污染物，由于混合比较均匀，采样位置可不受上述规定限制（第 4.2.1.1），但应避开涡流区。如果同时测量排气流量，采样位置仍按4.2.1.1选取。”第9.1.2条规定“由于气态污染物在采样断面内，一般是混合均匀的，可取靠近烟道中心的一点作为采样点。”HJ/T397—2007《固定源废气监测技术规范》中对采样位置和采样点的设置要求，

与GB/T16157—1996相同。测定时，要将采样孔堵严；若漏气，特别是当采样孔为负压时，外界空气会吸入排气管，影响测定并引起管道流场紊乱。

②待仪器示值稳定后，记录示值，每分钟至少记录一次监测结果。取5~15分钟平均值作为一次测量值。测定期间内，为保护传感器，应每测量一段时间后，依照仪器说明书用清洁环境空气或氮气清洗传感器。

说明：为保证测试结果的准确性和代表性，应待仪器示值稳定后开始记录示值，频次上每分钟至少记录一次监测结果、取5~15分钟平均值作为一次测量值。当连续测量较高浓度样品时，定电位电解法传感器可能会出现故障。测定仪通常要求每隔一定时间，用清洁环境空气或氮气对定电位电解法传感器进行清洗，不同仪器规定的清洗时间不同，通常要求15分钟。部分测定仪还可设定自动清洗。

### 5.8.3 测定结束

①取得测量结果后，将采样管置于清洁的环境空气或高纯氮气中，使仪器示值回到零点附近。

②关机，切断电源，拆卸测定仪的各部分连接，测定结束。

## 5.9 结果计算与表示

### (1) 结果计算

对二氧化硫浓度的测试结果，以标准状态下干烟气中的质量浓度表示。

如果仪器示值以体积浓度（ $\mu\text{mol/mol}$ ）表示时，应按下式进行换算：

$$\rho(\text{SO}_2, \text{mg/m}^3) = 2.86 \times C$$

式中： $\rho$ ——标准状况（273K，101.325kPa）下干烟气中二氧化硫的质量浓度， $\text{mg/m}^3$ ；

$C$ ——被测气体中二氧化硫的体积浓度， $\mu\text{mol/mol}$ ；

2.86——二氧化硫体积浓度换算为标准状态下干烟气中质量浓度的换算系数。

### (2) 结果表示

二氧化硫的浓度计算结果应只保留整数位。当浓度结果较高时，保留三位有效数字。

## 5.10 质量保证和质量控制

(1) 仪器应按期送国家授权的计量部门进行检定。

说明：GB/T16157 中规定“测定仪器应定期送计量部门检定。”HJ/T397 规定“测定仪应按期送国家授权的计量部门进行检定。”

(2) 仪器的各组成部分应连接牢固，测定前后应检查气密性，可堵紧进气口，若仪器的采样流量示值 2min 内降至零，表明气密性合格。

(3) 样品测定前测定零气和 $\text{SO}_2$ 标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差，若示值误差和/或系统偏差不符合 7.1.2 条 2) 和 3) 的要求，应清洁维护采样管、导气管、除湿冷却装置等，直至满足要求。样品测定后再次测定零气和 $\text{SO}_2$ 标准气体，计算测定的示值误差，并检查仪器的系统偏差。若示值误差和系统偏差符合 7.1.2 条 2) 和 3) 的要求，判定本次样品的测量结果有效；否则，判定本次样品的测量结果无效。

(4) 每个月至少进行一次测定前后的零点漂移、量程漂移检查。零点漂移、量程漂移均应处于 $\pm 3\% \text{C.S.}$ 之内(当校准量程 $\leq 200 \mu\text{mol/mol}$ 时,应处于 $\pm 5.0\% \text{C.S.}$ 之内)。否则,应及时对仪器进行校准维护。

说明:本条规定依据美国 EPA method 7E 规定和 HJ/T76—2007《固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法(试行)》规定。

EPA method 7E 规定:“8.5 运行后系统偏移和漂移评估。零点漂移和量程漂移均应处于量程值的 $\pm 3\%$ 之内(当量程值 $\leq 200 \mu\text{mol/mol}$ 时,为量程值的 $\pm 5\%$ ),系统偏差应处于仪器量程值的 $\pm 5\%$ 之内。当漂移要求不满足时,若示值误差满足 $\pm 5\%$ 要求,测量结果仍为有效,但应当在下一次测量前校准维护仪器。”HJ/T76—2007《固定污染源烟气排放连续监测系统技术要求及检测方法(试行)》规定“测量前后,均需对测定仪进行校准”。

考虑到日常监测工作的实际情况,本标准规定每个月至少进行一次 24 小时零点漂移、量程漂移检验。

(5) 进入定电位电解法传感器的气体温度不高于  $40^\circ\text{C}$ 。

(6) 应选择抗负压能力大于排气筒负压的仪器,避免仪器采样流量减少,导致测试结果偏低或无法测出。

(7) 定电位电解传感器的使用寿命一般为 1~2 年,到期后应及时更换。在校准传感器时,若发现其动态范围变小,测量上限达不到满度值,或在复检仪器校准量程时,示值误差超过 7.1.2 条 2) 的指标,表明传感器已失效,应及时更换,重新检定后方可使用。

说明:基本保留原标准的要求。

### 5.11 精密度和准确度

通过组织 6 家实验室开展方法验证工作,得到了本方法的精密度和准确度。

#### 本标准的精密度:

(1) 六个实验室对浓度水平为  $20.2 \mu\text{mol/mol}$ 、 $176 \mu\text{mol/mol}$ 、 $447 \mu\text{mol/mol}$  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:  $0.0\% \sim 2.5\%$ 、 $0.1\% \sim 0.9\%$  和  $0 \sim 0.9\%$ ;

实验室间相对标准偏差分别为:  $4.3\%$ 、 $1.1\%$  和  $0.7\%$ ;

重复性限为:  $2.5 \mu\text{mol/mol}$ 、 $2.3 \mu\text{mol/mol}$  和  $6.9 \mu\text{mol/mol}$ ;

再现性限为:  $3.4 \mu\text{mol/mol}$ 、 $2.0 \mu\text{mol/mol}$  和  $10.9 \mu\text{mol/mol}$ 。

(2) 六个实验室对某发电厂 4# 机组的脱硫塔进口和出口烟气中的二氧化硫浓度分别进行了同步测定。4# 机组脱硫塔进口二氧化硫浓度为  $272 \mu\text{mol/mol} \sim 288 \mu\text{mol/mol}$ , 平均值为  $281 \mu\text{mol/mol}$ ; 4# 机组脱硫塔出口二氧化硫浓度为  $18.7 \mu\text{mol/mol} \sim 22.9 \mu\text{mol/mol}$ , 平均值为  $21.2 \mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为:  $1.0\% \sim 3.8\%$  和  $5.5\% \sim 9.3\%$ ;

实验室间相对标准偏差分别为:  $2.2\%$  和  $8.0\%$ ;

重复性限分别为:  $18.0 \mu\text{mol/mol}$  和  $3.9 \mu\text{mol/mol}$ ;

再现性限分别为:  $24.6 \mu\text{mol/mol}$  和  $6.2 \mu\text{mol/mol}$ 。

#### 本标准的准确度:

六个实验室对浓度水平为  $20.2 \mu\text{mol/mol}$ 、 $176 \mu\text{mol/mol}$ 、 $447 \mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫标准



气体样品进行测定：

相对误差分别为：-4.7%~8.9%、-1.8%~1.4%、-1.6%~-0.1%；

相对误差的最终值为：2.5%±8.8%、-0.4%±2.1%、-1.2%±2.6%。

### 5.12 注意事项

(1)被测烟气温度应不高于仪器说明书的规定或加热冷却装置的温度上限。

(2)监测结果应处于仪器校准量程的 20%~100%之间。

说明：为保证测试结果的可靠性，测试应当使用仪器校准后最佳的线性范围。

(3)测定过程中，当采样流量低于仪器规定值时，可采用外加抽气泵的方式解决。

说明：为保证测试结果准确可靠，若采样流量低时，应通过外加抽气泵等方式使仪器在测试过程中始终保持在规定的采样流量范围内。

(4)及时排空除湿装置的冷凝水，防止影响测定结果。

(5)及时清洁滤尘装置，防止阻塞气路。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案的编制

2014年7月，标准编制组按照开题论证会专家提出的意见和建议，依据 HJ168-2010 的要求，编制了方法验证实验方案；咨询专家意见修改完善后，正式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。其中，二氧化硫 3 个浓度水平的标准样品：20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、176 $\mu\text{mol/mol}$ 、447 $\mu\text{mol/mol}$ 。

- ② 低浓度标准气体

标准编制组通过配气装置，以高纯氮气为稀释气，配制 2.02 $\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；用非分散红外吸收法烟气分析仪对配制的标准气体样品进行浓度确认。

- ③ 零气：高纯氮气。

- ④ 实际样品

选择锅炉为典型排放源，测定锅炉排放烟气。

二氧化硫：某发电厂4#机组脱硫塔进口（中浓度）和总排放口（低浓度）。

#### 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：山东省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、河南省环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、四川省环境监测总站、天津市环境监测中心。参加方法验证的实验人员均须符合 HJ373 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 10 $\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 16 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 HJ168-2010 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：编制组统一购置 3 个不同浓度水平的二氧化硫标准样品，浓度分别为 20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、176 $\mu\text{mol/mol}$ 、447 $\mu\text{mol/mol}$ ；提供给各验证实验室分别进行分析测试，各验证实验室按方法标准的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：编制组选取某发电厂 4# 机组脱硫塔进口（中浓度）和总排放口（低浓度）作为方法精密度实际样品验证的 2 个典型现场；组织各验证实验室对同一实际样品同步同时进行采样和分析测试，按方法标准的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 $r$ 和再现性限 $R$ 。

#### 6.2.6 准确度的验证实验方案

编制组统一购置 3 个不同浓度水平的二氧化硫标准样品，浓度分别为 20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、176 $\mu\text{mol/mol}$ 、447 $\mu\text{mol/mol}$ ；提供给各验证实验室分别进行分析测试，各验证实验室按方法标准的按全程序平行测定 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 8 仪器使用情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况	备注
山东省环境监测中心站	综合烟气分析仪	KM9106	正常	
河南省环境监测中心	综合烟气分析仪	TESTO350	正常	
四川省环境监测总站	综合烟气分析仪	TH-880F	正常	
天津市环境监测中心	综合烟气分析仪	AS2099	正常	
沈阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	F550CI	正常	
广西壮族自治区环境监测中心站	综合烟气分析仪	3012H	正常	

#### 6.3.2 标准气体使用情况

表 9 标准气体信息表

标准气体名称	厂家、规格	备注
氮气中二氧化硫	北京氮普北分气体工业有限公司 20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
氮气中二氧化硫	北京氮普北分气体工业有限公司 176 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品
氮气中二氧化硫	北京氮普北分气体工业有限公司 447 $\mu\text{mol/mol}$ 8L	国家标准样品

### 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。分别以20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 的SO<sub>2</sub>标准气体为气源，以高纯氮气为稀释气，分别配制2.02 $\mu\text{mol/mol}$ 的SO<sub>2</sub>气体，以非分散红外吸收法仪器进行定值。

#### ② 测定

按照实验方案，6家实验室人员按照HJ168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行了16次平行测定。

#### ③ 测定结果

方法二氧化硫检出限为0.24 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.93 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.69 $\text{mg/m}^3$ ~2.66 $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.97 $\mu\text{mol/mol}$ ~3.73 $\mu\text{mol/mol}$ ，即2.77 $\text{mg/m}^3$ ~10.6 $\text{mg/m}^3$ 。

#### ④ 方法检出限和检测下限的确定

本标准将定电位电解法测定二氧化硫的检出限定为3 $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为12 $\text{mg/m}^3$ 。

### 6.3.4 方法精密度实验

#### ① 标准物质测定

6家实验室对浓度水平为20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、176 $\mu\text{mol/mol}$ 、447 $\mu\text{mol/mol}$  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：0.0%~2.5%、0.1%~0.9%和 0~0.9%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.3 %、1.1%和 0.7%；

重复性限为：2.5 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.3 $\mu\text{mol/mol}$  和 6.9 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限为：3.4 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.0 $\mu\text{mol/mol}$ 和10.9 $\mu\text{mol/mol}$ 。

#### ② 实际样品测定

六个实验室对某发电厂4#机组脱硫塔进出口烟气中的二氧化硫浓度分别进行了测定。4#机组脱硫塔进口烟气中二氧化硫浓度为272 $\mu\text{mol/mol}$ ~288 $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值281 $\mu\text{mol/mol}$ ；4#机组排放口烟气中二氧化硫浓度为18.7 $\mu\text{mol/mol}$ ~22.9 $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值21.2 $\mu\text{mol/mol}$ 。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。

测定结果：

实验室内相对标准偏差分别为：1.0%~3.8%和 5.5%~9.3%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.2%和 8.0%；

重复性限分别为：18.0 $\mu\text{mol/mol}$  和 3.9 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：24.6 $\mu\text{mol/mol}$  和 6.2 $\mu\text{mol/mol}$ 。

### 6.3.5 方法准确度实验

六个实验室对浓度水平为 $20.2\mu\text{mol/mol}$ 、 $176\mu\text{mol/mol}$ 、 $447\mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫标准气体样品进行测定，按全程序每个样品平行测定6次。

测定结果：

相对误差分别为： $-4.7\%\sim 8.9\%$ 、 $-1.8\%\sim 1.4\%$ 、 $-2.4\%\sim -0.1\%$ ；

相对误差的最终值为： $2.5\%\pm 8.8\%$ 、 $-0.4\%\pm 2.1\%$ 、 $-1.2\%\pm 2.6\%$ 。

## 6.4 方法验证报告

见附件。

## 7 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。

## 8 标准实施建议

(1) 定电位电解法测定仪在欧盟国家已经广泛应用，许多国家在研制上都拥有专利，而目前国内生产厂家都是引进国外先进的核心技术进行再处理，在预处理装置研制上也相对薄弱，建议制定相关标准，推动定电位电解法烟气分析传感器的研制，为该标准的实施提供保障。

(2) 通过组织国内市场上多个厂家的仪器进行一氧化碳干扰消除方法的验证试验，包括标气干扰消除试验和钢铁烧结、高炉煤气等现场干扰消除试验，一氧化碳的干扰消除尚未有厂家提出行之有效、经得起现场检验的方法，这在一定程度上限制了该方法的应用范围。建议相关部门、厂家等继续开展技术研究和攻关，希望能够解决一氧化碳的干扰问题，再及时对该方法标准进行修订。

附件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 定电位电解法

项目主编单位: 中国环境监测总站

验证单位: 山东省环境监测中心站、河南省环境监测中心、四川省环境监测总站、  
天津市环境监测中心、沈阳市环境监测中心站、广西壮族自治区环境监测中心站

项目负责人及职称: 秦承华 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: 秦承华 工程师、陈谊 高级工程师

报告日期: 2014 年 12 月 25 日

# 《固定污染源废气二氧化硫的测定 定电位电解法》

## 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，二氧化硫 3 个标准样品浓度分别为：20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、176 $\mu\text{mol/mol}$ 、447 $\mu\text{mol/mol}$ 。

###### ② 低浓度标准气体

标准编制组通过配气装置，以高纯氮气为稀释气，配制 2 $\mu\text{mol/mol}$  左右的标准气体，用于方法检出限和检测下限实验；用非分散红外法烟气分析仪对配制的标准气体样品进行浓度确认。

###### ③ 零气：高纯氮气。

###### ④ 实际样品

选择某发电厂 4# 机组脱硫塔进口（中浓度）、出口（低浓度）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：山东省环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、河南省环境监测中心、广西壮族自治区环境监测中心站、四川省环境监测总站、天津市环境监测中心。

#### 1.2 方法验证方案

##### (1) 检出限及检定下限的验证实验方案

按照 HJ168-2010 的有关规定，采用标准编制组配制的 2 $\mu\text{mol/mol}$  的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行 16 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 HJ168-2010 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：选取发电厂4#机组脱硫塔进口（中浓度）、出口（低浓度）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 $r$ 和再现性限 $R$ 。

### （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	职称	验证方法名称
山东省环境监测中心站	1	李恒庆	工程师	固定污染源排气 二氧化硫的测定 定电位电解法
河南省环境监测中心	2	朱泽军	工程师	
四川省环境监测总站	3	邓国海	工程师/主任助理	
		毛本中	工程师	
天津市环境监测中心	4	陈曼丁	工程师	
沈阳市环境监测中心站	5	刘洁敏	工程师	
广西壮族自治区环境监测中心站	6	王云龙	工程师	

### 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
山东省环境监测中心站	综合烟气分析仪	KM9106	正常	
河南省环境监测中心	综合烟气分析仪	TESTO350	正常	
四川省环境监测总站	综合烟气分析仪	TH-880F	正常	
天津市环境监测中心	综合烟气分析仪	AS2099	正常	
沈阳市环境监测中心站	综合烟气分析仪	F550CI	正常	
广西壮族自治区环境监测中	综合烟气分析仪	3012H	正常	

心站				
----	--	--	--	--

### 3 方法检出限测试数据

按照HJ168-2010的有关规定，采用配制的2.02 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，按方法操作步骤及流程进行17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3 实验室1对SO<sub>2</sub>的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		2.02 $\mu\text{mol/mol}$	
SO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	1.75	
	2	2.1	
	3	1.4	
	4	1.4	
	5	1.4	
	6	1.4	
	7	1.75	
	8	1.75	
	9	1.75	
	10	1.75	
	11	1.75	
	12	1.75	
	13	1.75	
	14	1.75	
	15	1.4	
	16	1.4	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.64	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.21	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.55	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		2.19	

附表4 实验室2对SO<sub>2</sub>的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		2.02 $\mu\text{mol/mol}$	
SO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	1.6	
	2	1.4	
	3	1.3	
	4	1.4	
	5	1.4	
	6	1.6	



平行号	试样	备注	
	2.02 $\mu\text{mol/mol}$		
	7	1.5	
	8	1.6	
	9	1.5	
	10	1.5	
	11	1.4	
	12	1.5	
	13	1.6	
	14	1.4	
	15	1.4	
	16	1.5	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.48	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.093	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.24	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.97	

附表 5 实验室 3 对SO<sub>2</sub>的方法检出限统计表

平行号	试样	备注	
	2.02 $\mu\text{mol/mol}$		
SO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	1.75	
	2	1.4	
	3	1.4	
	4	1.75	
	5	1.75	
	6	1.75	
	7	1.75	
	8	1.75	
	9	1.75	
	10	1.75	
	11	1.75	
	12	1.75	
	13	1.75	
	14	1.05	
	15	2.1	
	16	2.1	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.71	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.25	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.65	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		2.62	

附表 6 实验室 4 对SO<sub>2</sub>的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		2.02 $\mu\text{mol/mol}$	
SO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	2.1	
	2	2.1	
	3	2.1	
	4	2.1	
	5	2.1	
	6	1.05	
	7	1.05	
	8	2.1	
	9	2.1	
	10	2.1	
	11	2.1	
	12	2.1	
	13	2.1	
	14	2.1	
	15	2.1	
	16	2.1	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		1.97	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.36	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		0.93	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )		3.73	

附表 7 实验室 5 对SO<sub>2</sub>的方法检出限统计表

平行号		试样	备注
		2.02 $\mu\text{mol/mol}$	
SO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	1.80	
	2	2.17	
	3	2.17	
	4	2.30	
	5	2.10	
	6	2.10	
	7	2.10	
	8	2.10	
	9	2.17	
	10	2.20	
	11	2.04	
	12	2.20	
	13	2.10	
	14	2.20	
	15	2.00	
	16	2.20	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )		2.12	

平行号	试样	备注
	2.02 $\mu\text{mol/mol}$	
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.11	
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.29	
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1.17	

附表 8 实验室 6 对SO<sub>2</sub>的方法检出限统计表

平行号	试样	备注	
	2.02 $\mu\text{mol/mol}$		
SO <sub>2</sub> 测定值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1	2.00	
	2	1.60	
	3	1.40	
	4	1.50	
	5	1.40	
	6	1.40	
	7	1.60	
	8	1.60	
	9	1.50	
	10	1.50	
	11	1.40	
	12	1.60	
	13	1.60	
	14	1.40	
	15	1.50	
	16	1.50	
平均值 $\bar{x}$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1.53		
标准偏差 $S$ ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.15		
检出限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	0.39		
测定下限 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	1.55		

结论：方法二氧化硫检出限为0.24 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.93 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.69 $\text{mg/m}^3$ ~2.66 $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.97 $\mu\text{mol/mol}$ ~3.73 $\mu\text{mol/mol}$ ，即2.77 $\text{mg/m}^3$ ~10.6 $\text{mg/m}^3$ 。因此，本标准将定电位电解法测定二氧化硫的检出限定为3 $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为12 $\text{mg/m}^3$ 。

## 4 方法精密度测试数据

### 4.1 标准样品测试

分别选择20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、176 $\mu\text{mol/mol}$ 、447 $\mu\text{mol/mol}$ 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 9 20.2 $\mu\text{mol/mol}$  浓度二氧化硫精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	22.05	22.05	22.05	22.05	21.7	22.05	6	0.14	21.99	0.65
实验室 2	20.8	20.6	20.9	21.0	20.8	21.0	6	0.15	20.85	0.73
实验室 3	19.25	19.25	19.25	19.25	19.25	19.25	6	0	19.25	0
实验室 4	21	21	20	20	20	20	6	0.52	20.33	2.54
实验室 5	20.1	20.7	20.8	20.8	20.9	21.3	6	0.39	20.77	1.87
实验室 6	21	21	21	21	21	21	6	0	21	0

实验室内相对标准偏差：0.00%~2.54%；实验室间相对标准偏差：4.33 %。

重现性限为：2.51 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：3.40 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 10 176 $\mu\text{mol/mol}$  浓度二氧化硫精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	176.8	175.0	175.4	175.4	175.4	175.4	6	0.62	175.6	0.35
实验室 2	174.8	174.9	175.4	175.2	175.6	176.8	6	0.73	175.6	0.41
实验室 3	179.6	177.8	181.3	177.8	176.8	177.8	6	1.64	178.5	0.92
实验室 4	174	174	174	175	174	175	6	0.52	174.3	0.30
实验室 5	172.6	173.0	172.8	173.0	173.1	172.9	6	0.18	172.9	0.10
实验室 6	175	175	175	175	175	175	6	0	175	0

实验室内相对标准偏差：0~0.92%；实验室间相对标准偏差：1.06%。

重现性限为：2.26 $\mu\text{mol/mol}$ ；再现性限为：2.00 $\mu\text{mol/mol}$ 。

附表 11 447 $\mu\text{mol/mol}$  浓度二氧化硫精密度测定结果

实验室号	平行号						N	标准偏差 $S$	平均值 $\bar{x}$	相对标准偏差 RSD
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	441.7	440.7	440.7	441.0	441.0	440.7	6	0.39	441.0	0.09
实验室 2	446	444	445	446	448	448	6	1.60	446.2	0.55
实验室 3	441.7	443.5	436.5	445.9	437.5	436.5	6	4.00	440.3	0.91
实验室 4	450	451	450	449	451	450	6	0.75	440.2	0.17
实验室 5	450.3	450.1	444.2	445	446.2	445	6	2.71	446.8	0.61
实验室 6	436	436	436	437	437	436	6	0.52	436.3	0.18

实验室内相对标准偏差：0.09%~0.91%；实验室间相对标准偏差：0.72%。

重现性限为：6.87 $\mu$ mol/mol；再现性限为：10.9 $\mu$ mol/mol。

#### 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：选取某发电厂4#机组脱硫塔进口（中浓度）、4#机组总排放口（低浓度）。根据HJ168-2010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 12 某发电厂 4#机组脱硫塔进口二氧化硫测定结果

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	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	273.7	281	270	273	300	280.0
2	273.7	281	270	276	296	283.5
3	279.7	278	270	272	293	288.1
4	279.0	278	269	272	294	288.1
5	277.6	277	271	271	293	284.9
6	276.9	273	264	268	291	282.1
7	277.2	274	266	271	292	280.7
8	277.2	272	265	270	285	283.2
9	277.6	274	267	268	285	280.4
10	277.9	270	264	268	282	279.0
11	275.8	274	267	269	278	278.6
12	279.0	273	266	268	278	280.0
13	279.0	274	264	273	281	282.5
14	279.3	282	263	277	283	280.0
15	279.0	279	271	276	283	278.3
16	283.9	279	269	264	280	279.7
17	284.2	277	268	272	281	281.1
18	284.2	279	270	265	281	282.5
19	284.6	279	269	272	281	281.1
20	284.6	274	265	270	280	281.1
21	284.9	278	269	267	281	287.7
22	281.1	277	270	271	281	283.5
23	281.1	276	268	273	283	283.5
24	280.7	278	272	273	282	283.5
25	280.4	276	269	273	281	283.5
26	281.1	279	273	275	285	283.5

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	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
27	280.7	279	270	274	286	283.5
28	280.7	278	269	274	287	280.7
29	280.7	279	273	272	281	280.7
30	281.4	277	270	271	280	280.7
31	281.4	279	271	272	279	283.5
32	281.1	280	273	276	280	286.3
33	281.4	282	272	276	287	284.9
34	284.6	282	273	275	284	283.2
35	284.6	281	273	273	281	284.9
36	284.9	283	274	274	282	286.0
37	284.9	279	271	275	282	284.9
38	285.3	282	272	277	287	283.5
39	285.3	283	273	277	290	284.9
40	285.3	282	273	279	288	284.9
41	285.3	287	279	278	287	284.9
42	285.3	284	275	277	285	284.9
43	296.8	287	278	278	283	284.9
44	299.6	284	274	277	285	283.5
45	297.9	284	274	277	283	284.9
46	297.9	284	272	273	281	284.9
47	297.9	284	271	275	282	286.3
48	298.2	284	274	277	284	284.9
49	298.2	284	277	279	284	284.9
50	298.2	284	274	277	281	286.3
51	298.6	284	278	280	282	284.9
52	298.2	286	277	285	282	286.3
53	297.9	284	296	295	284	286.3
54	312.6	301	288	288	286	287.7
55	313.3	298	287	288	285	288.8
56	312.6	296	283	285	282	288.8
57	312.9	290	277	279	290	290.2
58	313.3	285	276	280	288	287.7

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	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
59	300.3	287	276	279	287	287.7
60	299.3	284	274	270	286	288.8
N	60	60	60	60	60	60
标准偏差S μmol/mol	10.86	5.86	5.90	5.59	4.55	2.87
平均值 $\bar{x}$ μmol/mol	287.5	281	272	275	285	284
相对标准 偏差 RSD%	3.78	2.09	2.17	2.03	1.60	1.01

实验室内相对标准偏差： 1.01%~3.78%； 实验室间相对标准偏差： 2.16%。

重现性限为： 18.0μmol/mol； 再现性限为： 24.6μmol/mol。

附表 13 某发电厂 4#机组脱硫塔出口二氧化硫(低浓度)测定结果

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	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1	23	17	21.0	18	22	20.7
2	22	20	22.4	19	23	20.7
3	25	20	23.2	19	24	20.7
4	24	20	23.7	20	23	20.7
5	25	21	23.3	19	24	21.7
6	24	19	22.9	19	23	21.7
7	25	19	23.1	19	22	22.8
8	24	19	22.3	19	23	22.8
9	24	19	22.4	19	22	22.8
10	21	20	22.4	18	22	23.8
11	22	18	20.9	18	23	23.8
12	23	19	21.0	19	23	23.8
13	24	18	21.4	20	23	23.5
14	25	18	21.3	20	23	23.5
15	21	17	21.2	20	23	24.5
16	22	14	20.0	20	23	25.2
17	23	12	19.5	20	22	25.6

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	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
18	24	14	20.1	19	23	26.3
19	23	16	20.3	20	22	25.6
20	24	17	21.3	19	23	25.9
21	22	19	20.4	20	23	22.1
22	22	20	20.2	19	21	22.1
23	22	18	19.7	17	20	22.1
24	21	19	19.4	19	20	22.1
25	21	19	20.2	21	21	22.1
26	22	20	20.5	18	22	22.1
27	22	20	21.0	20	22	22.1
28	23	18	21.2	21	23	22.1
29	22	18	20.4	19	22	21.7
30	21	19	20.2	19	22	22.1
31	21	18	20.3	20	21	21.7
32	19	19	20.4	20	22	21.7
33	21	19	20.5	20	22	21.7
34	21	18	20.6	21	22	22.8
35	21	19	20.7	20	22	23.1
36	23	19	20.6	19	22	22.8
37	22	19	20.7	20	22	23.1
38	21	19	19.8	19	21	23.1
39	22	18	20.0	19	21	21.7
40	22	18	20.2	19	21	22.8
41	21	18	19.8	20	21	22.8
42	21	18	19.9	18	21	21.7
43	21	18	19.2	19	20	22.1
44	21	17	19.3	19	20	22.1
45	22	18	19.9	19	20	21.7
46	23	18	20.5	20	22	21.7
47	21	19	20.6	20	22	21.7
48	19	19	21.1	21	22	21.7
49	21	20	20.9	21	22	23.1



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	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
50	22	20	21.7	21	23	23.1
51	24	20	21.9	20	24	23.5
52	24	21	22.2	21	24	24.2
53	24	21	22.3	21	23	24.2
54	23	20	22.0	21	23	24.2
55	26	20	22.6	21	24	24.2
56	24	22	23.4	21	24	24.2
57	24	21	23.8	22	25	23.8
58	25	20	23.1	21	24	23.8
59	23	20	23.0	22	25	25.9
60	24	21	23.7	22	25	25.9
N	60	60	60	60	60	60
标准偏差S μmol/mol	1.53	1.74	1.27	1.09	1.25	1.42
平均值 $\bar{x}$ μmol/mol	22.5	18.7	21.2	19.7	22.4	22.9
相对标准 偏差 RSD%	6.81	9.26	6.0	5.51	5.58	6.17

实验室内相对标准偏差： 5.51%~9.28%； 实验室间相对标准偏差： 8.02%。

重复性限为： 3.92μmol/mol； 再现性限为： 6.15μmol/mol。

## 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 14 20.2μmol/mol 浓度二氧化硫国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$ μmol/mol	标准样品 浓度 μ μmol/mol	相对误差 RE %
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	22.05	22.05	22.05	22.05	21.7	22.05	6	21.99	20.2	8.86
实验室 2	20.8	20.6	20.9	21.0	20.8	21.0	6	20.85		3.22
实验室 3	19.25	19.25	19.25	19.25	19.25	19.25	6	19.25		-4.70

实验室 4	21	21	20	20	20	20	6	20.33		0.64
实验室 5	20.1	20.7	20.8	20.8	20.9	21.3	6	20.77		2.82
实验室 6	21	21	21	21	21	21	6	21		3.96

相对误差：-4.70%~8.86%；相对误差最终值：2.47%±8.83%。

附表 15 176 $\mu\text{mol/mol}$  浓度二氧化硫国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$	标准样品 浓度 $\mu$	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	176.8	175.0	175.4	175.4	175.4	175.4	6	175.6	176	-0.23%
实验室 2	174.8	174.9	175.4	175.2	175.6	176.8	6	175.6		-0.23%
实验室 3	179.6	177.8	181.3	177.8	176.8	177.8	6	178.5		1.42%
实验室 4	174	174	174	175	174	175	6	174.3		-0.97%
实验室 5	172.6	173.0	172.8	173.0	173.1	172.9	6	172.9		-1.76%
实验室 6	175	175	175	175	175	175	6	175		-0.57%

相对误差：-1.76%~1.42%；相对误差最终值：-0.41%±2.11%。

附表 16 447 $\mu\text{mol/mol}$  浓度二氧化硫国家标准样品测定结果

实验室号	平行号						N	平均值 $\bar{x}$	标准样品 浓度 $\mu$	相对误差 RE
	1	2	3	4	5	6				
实验室 1	441.7	440.7	440.7	441.0	441.0	440.7	6	441.0	447	-1.43%
实验室 2	446	444	445	446	448	448	6	446.2		-0.18%
实验室 3	441.7	443.5	436.5	445.9	437.5	436.5	6	440.3		-1.59%
实验室 4	450	451	450	449	451	450	6	440.2		-1.61%
实验室 5	450.3	450.1	444.2	445	446.2	445	6	446.8		-0.13%
实验室 6	436	436	436	437	437	436	6	436.3		-2.39%

相对误差：-2.39%~-0.13%；相对误差最终值：-1.19%±2.63%。

## 6 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HJ168-2010的有关规定，采用标准编制组配制的2.02 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体，按本方法操作步骤及流程进行16次平行测定：

二氧化硫检出限为0.24 $\mu\text{mol/mol}$ ~0.93 $\mu\text{mol/mol}$ ，即0.69 $\text{mg/m}^3$ ~2.66 $\text{mg/m}^3$ ；测定下限为0.97 $\mu\text{mol/mol}$ ~3.73 $\mu\text{mol/mol}$ ，即2.77 $\text{mg/m}^3$ ~10.6 $\text{mg/m}^3$ 。因此本标准将定电位电解法测定二氧化硫的检出限定为3 $\text{mg/m}^3$ ，测定下限为12 $\text{mg/m}^3$ 。

### (2) 方法精密度

六个实验室对浓度水平为20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、176 $\mu\text{mol/mol}$ 、447 $\mu\text{mol/mol}$  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：0.00%~2.54%、0.09%~0.91%和0~0.92%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.33%、1.06%和0.72%；

重复性限分别为：2.51 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.26 $\mu\text{mol/mol}$ 和6.87 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：3.40 $\mu\text{mol/mol}$ 、2.00 $\mu\text{mol/mol}$ 和10.9 $\mu\text{mol/mol}$

六个实验室对某发电厂4#机组的脱硫塔进出口烟气中的二氧化硫浓度进行了同步测定。4#机组烟气进口二氧化硫浓度为272 $\mu\text{mol/mol}$ ~287.5 $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为280.7 $\mu\text{mol/mol}$ ；六个实验室对某发电厂4#机组烟气排放口二氧化硫浓度为18.7 $\mu\text{mol/mol}$ ~22.9 $\mu\text{mol/mol}$ ，平均值为21.2 $\mu\text{mol/mol}$ 。

实验室内相对标准偏差分别为：1.01%~3.78%和5.51%~9.28%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.16%和8.02%；

重复性限分别为：18.0 $\mu\text{mol/mol}$ 和3.92 $\mu\text{mol/mol}$ ；

再现性限分别为：24.6 $\mu\text{mol/mol}$ 和6.15 $\mu\text{mol/mol}$ 。

### **(3) 方法准确度**

六个实验室对浓度水平为20.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、176 $\mu\text{mol/mol}$ 、447 $\mu\text{mol/mol}$  的二氧化硫标准气体样品进行测定：

相对误差分别为：-4.70%~8.86%、-1.76%~1.42%、-2.39%~-0.13%；

相对误差的最终值为：2.47% $\pm$ 8.83%、-0.41% $\pm$ 2.11%、-1.19% $\pm$ 2.63%。

方法各项特性指标达到预期要求。