

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 544—2009

固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法(暂行)

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

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-12-30 发布

2010-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算.....	4
10 质量保证和质量控制.....	4
11 注意事项.....	5

前 言

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

本标准规定了测定固定污染源废气中硫酸雾的离子色谱法。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部于 2009 年 12 月 30 日批准。

本标准自 2010 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法（暂行）

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中硫酸雾的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中硫酸雾的测定。

对于有组织排放废气，将滤筒制备成 250ml 试样时，本方法检出限为 0.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，当采样体积为 400L，检出限为 0.08 mg/m^3 ，测定下限为 0.3 mg/m^3 ，测定上限为 500 mg/m^3 。

对于无组织排放废气，将滤膜制备成 250ml 试样时，本方法检出限为 0.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，当采样体积为 3 m^3 ，检出限为 0.01 mg/m^3 ，测定下限为 0.04 mg/m^3 。

2 规范性引用文件

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

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

3 方法原理

本方法采用玻璃纤维滤筒或石英纤维滤筒采集有组织排放中颗粒物样品，用超细玻璃纤维滤膜或石英纤维滤膜采集无组织排放中颗粒物样品，用水浸取，利用预处理柱除去金属阳离子后，将试样注入离子色谱仪，根据保留时间定性，仪器响应值定量，测定硫酸根离子的浓度。

4 干扰和消除

样品中有钙、锶、镁、铅、钍、铜、铁等金属阳离子共存时对测定有干扰，通过预处理柱处理后可去除干扰。

5 试剂和材料

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

5.1 阳离子交换树脂。

5.2 淋洗贮备液：根据仪器型号及色谱柱使用条件进行配置。

5.3 淋洗液：将淋洗贮备液（5.2）稀释得到淋洗液，临用现配。

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

称取 1.814g 硫酸钾（基准试剂，（105~110）℃烘 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。也可使用有证标准溶液进行配置。硫酸钾贮备液于（0~4）℃密封可保存 3 个月。

5.5 硫酸钾标准使用液： ρ （ SO_4^{2-} ）=25.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

吸取 5.00ml 硫酸钾贮备液（5.4），置于 200ml 容量瓶中稀释至标线，摇匀，临用现配。

5.6 孔径为 0.45 μm 的中速定量滤纸。

5.7 玻璃棉。

6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

6.1 烟尘采样器：（5~50）L/min。

6.2 中流量颗粒物采样器：（80~130）L/min。

6.3 玻璃纤维滤筒或石英纤维滤筒。

6.4 0.45 μm 超细玻璃纤维滤膜或石英纤维滤膜。

注：为降低滤筒或滤膜（6.3、6.4）空白值，使用前可先用去离子水浸没滤筒或滤膜，将杯口用封口膜封好后放入超声波清洗器中清洗 10min，然后测定浸泡水的电导率，电导率值应小于 0.15mS/m，否则重复上述步骤。将洗涤完毕的滤筒或滤膜放在滤筒或滤膜架上，置于干燥箱中，干燥后放入滤筒或滤膜盒中备用。

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

6.6 超声波清洗器：功率范围：（100~600）W。

6.7 电炉或电热板。

6.8 离子色谱仪：具电导检测器及阴离子色谱柱。

6.9 水性抽气过滤装置及 0.45 μm 微孔滤膜。

6.10 玻璃漏斗：直径 60mm。

6.11 具塞磨口锥形瓶：250ml。

6.12 酸式滴定管：25ml。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 有组织排放废气

按 GB/T 16157《固定污染源排气中颗粒物测定和気态污染物采样方法》采集样品。采样前要彻底清洗采样管的采样嘴和弯管，并吹干。将滤筒装入采样管头部的滤筒夹内，连接管要尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。将装有滤筒的采样管伸入排气筒内的采样点等

速采样，根据硫酸雾浓度适当选择采样时间，同时测定必要的温度、压力等参数。采样完毕后，小心取出滤筒，放入 250ml 具塞磨口锥形瓶中，并用少量蒸馏水冲洗采样嘴及弯管，洗涤液并入锥形瓶中，盖好瓶塞，带回实验室。采样嘴用棉签擦干，弯管用吸球吹干后备用。每次采样至少采集三个滤筒样品，取其平均值。

7.1.2 无组织排放废气

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

7.2 样品保存

滤筒样品采集后放入具塞磨口锥形瓶中，滤膜样品采集后对折放入干净纸袋中保存。

7.3 试样制备

下述试样制备方法任选其一。

7.3.1 超声波萃取法

将(7.1)采样所得样品剪碎(切勿使尘粒抖落)，于 250ml 具塞磨口锥形瓶中，加 150ml 去离子水浸泡样品，将锥形瓶放入超声波清洗器中，超声 30 分钟后取下。冷却，将浸出液经中速定量滤纸(5.6)滤入 250ml 容量瓶中，用少量去离子水洗涤锥形瓶及样品残渣(3~4)次，洗涤液并入容量瓶中，加 1.0mol/L 或 0.10mol/L 氢氧化钠溶液中和至溶液 pH7~9，用水稀释至标线。

7.3.2 加热浸出法

将(7.1)采样所得样品剪碎(切勿使尘粒抖落)放入 250ml 具塞磨口锥形瓶中，加 150ml 水浸没，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约 30min 后取下，冷却后将浸出液用中速定量滤纸(5.6)滤入 250ml 容量瓶中，用(20~30) ml 水洗涤锥形瓶及样品残渣(3~4)次，洗涤液并入容量瓶中，加 1.0mol/L 或 0.10mol/L 氢氧化钠溶液中和至溶液 pH7~9，用水稀释至标线。

7.4 空白试样制备

取与样品同批次滤筒或滤膜(2~3)个，按试样处理步骤(7.3)，制备成空白试样。

8 分析步骤

8.1 色谱条件

仪器条件可参照说明书进行选择，以下所列条件和参数仅供参考。

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

8.2 标准曲线的绘制

8.2.1 取 6 个 10ml 容量瓶，按表 1 配制标准系列。

表 1 硫酸钾标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
25.0μg/ml 标准使用溶液(5.5) (ml)	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.0
SO ₄ ²⁻ 浓度 (μg/ml)	0.00	5.00	10.0	15.0	20.0	25.0

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

8.3 试料测定

8.3.1 先用去离子水洗涤预处理柱，然后加入试样 (7.3) 进行交换处理，最初流出的 30ml 溶液弃去不用，然后将滤液用 0.45μm 微孔滤膜过滤后得到试料，将其注入离子色谱仪，在与绘制标准曲线相同的条件下测定。

8.3.2 空白试样 (7.4) 同 (8.3.1) 处理，并计算每个空白试料的 SO₄²⁻浓度 (μg/ml)。

9 结果计算

9.1 固定污染源废气中硫酸雾浓度按下式计算：

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

式中：ρ(H₂SO₄)—固定污染源废气中硫酸雾的含量，mg/m³；

ρ₁—试料中 SO₄²⁻浓度，μg/ml；

ρ₀—空白试料 SO₄²⁻浓度平均值，μg/ml；

V_t—试样总体积，ml；

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

98.08—H₂SO₄的摩尔质量，g/mol；

96.06—SO₄²⁻的摩尔质量，g/mol。

9.2 无组织排放废气中硫酸雾浓度按下式计算：

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

式中：ρ(H₂SO₄)—无组织排放废气中硫酸雾的含量，mg/m³；

ρ₁—试料中 SO₄²⁻浓度，μg/ml；

ρ₀—环境背景滤膜试料中 SO₄²⁻浓度，μg/ml；

V_t—试样总体积，ml；

V_n—标准状态(101.325kPa，273K)下的采样体积，L；

10 质量保证和质量控制

10.1 质量控制与质量保证参照 HJ/T 373 执行。

10.2 采样滤筒或滤膜应选用含硫酸盐低且数值稳定的产品。

11 注意事项

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