

DB61

陕 西 省 地 方 标 准

DB 61/T 1294—2019

固定污染源废气 低浓度二氧化硫的测定 分子筛吸附采样—离子色谱法

Fixed pollution source waste gas Determination of Low Concentration Sulfur
Dioxide Molecular sieve adsorption tube sampling—Ion Chromatography

2019 – 11 – 27 发布

2019 – 12 – 27 实施

陕西省市场监督管理局

发 布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 方法原理..... 1

5 试剂和材料..... 1

6 仪器和设备..... 2

7 样品..... 3

8 分析步骤..... 5

9 结果计算..... 5

10 质量保证和质量控制..... 6

11 其他要求..... 6

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009和HJ 168—2010给出的规则起草。

本标准由陕西省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：陕西省环境监测中心站。

本标准主要起草人：陶亚南、罗克强、贾佳、许锋、张淳、王林、李永庆、何延新、杜微、陈静。

本标准由陕西省环境监测中心站负责解释。

本标准首次发布。

联系信息如下：

单位：陕西省环境监测中心站

电话：029-85429135

地址：陕西省西安市雁塔区西影路106号

邮编：710054

固定污染源废气 低浓度二氧化硫的测定 分子筛吸附管采样—离子色谱法

1 范围

本标准规定了固定污染源废气低浓度二氧化硫分子筛吸附管采样—离子色谱测定的方法。

本标准适用于各类燃煤、燃油、燃气锅炉、工业炉窑，以及其它固定污染源废气中低浓度二氧化硫的测定。

本标准适用于当采气体积为15L时，方法检出限为0.2mg/m³，测定下限为0.8mg/m³。方法测定浓度范围为0.8mg/m³~50mg/m³。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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/T 47 烟气采样器技术条件

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 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件

3.1

分子筛 molecular sieve

由硅氧四面体或铝氧四面体通过氧桥键相连而形成分子尺寸大小的孔道和空腔体系。

4 方法原理

通过采样管将含一定量二氧化硫废气抽取到装有分子筛吸附剂的吸附管中，采集的样品用氢氧化钠及过氧化氢溶液浸提，通过离子色谱法测定浸提液中的硫酸根，依据采样时抽取的废气体积，计算出废气中二氧化硫的浓度。

5 试剂和材料

5.1 试剂要求

除非另有说明，分析试剂均采用符合GB/T 603化学试剂试验方法中所用制剂及制品的制备的分析纯试剂；同时应采用符合GB/T 6682分析实验室用水规格和试验方法中一级要求的去离子水。

5.2 4g/L, 氢氧化钠 (NaOH)

称取0.4g NaOH 溶于水中，稀释至100ml。

5.3 30.00%过氧化氢

市售优级纯过氧化氢溶液，直接使用。

5.4 淋洗贮备液

根据仪器型号及色谱柱使用条件进行配制。于0℃~4℃冷藏、密封可保存3个月。

5.5 淋洗液

将淋洗贮备液稀释得到淋洗液，临用现配。如仪器型号具备自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。淋洗液使用前应进行脱气处理，避免气泡进入离子色谱系统。

5.6 硫酸钾

称取5.0g硫酸钾基准试剂于瓷坩埚中，放入烘箱于105℃烘2h，置于干燥器内冷却至室温后保存，备用。

5.7 1000mg/L 硫酸根标准贮备溶液

称取1.8140g硫酸钾基准试剂，用水溶解并定容至1000ml容量瓶，摇匀，于4℃冷藏密封保存，可保存3个月。

5.8 100mg/L 硫酸根标准使用溶液

吸取10.00ml硫酸根标准贮备溶液于100ml容量瓶中，用水定容，摇匀，于4℃冷藏密封保存，可保存1个月。

5.9 分子筛

球形4A分子筛，分析纯 4目~8目（球径3mm~5mm）或8目-12目（球径1.6mm~2.4mm）。

6 仪器和设备

6.1 烟气采样器

采样流量0L/min~1L/min，其它性能和技术指标应符合HJ/T 47的规定。

6.2 采样管

6.2.1 采用硬质玻璃或聚四氟乙烯材质，内径应>6mm，并应附有可加热至120℃以上的保温夹套。

6.2.2 采用烟气采样器自带可加热至120℃以上的加热采样管。

6.3 连接管

聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，采用内接外套法连接。

6.4 吸附管

采用玻璃或有机玻璃双侧进气干燥管，分子筛填装量均 $\geq 20\text{g}$ 。

6.5 脱脂棉

采用医用脱脂棉。

6.6 封口膜

采用实验室专用聚乙烯柔性膜。

6.7 自封袋

采用自封口塑料袋

6.8 离子色谱分析系统

应包括离子色谱仪、操作软件及所需附件。

6.9 一次性水系微孔滤膜及针筒过滤器

孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 。

6.10 一次性注射器

采用规格 $\leq 10\text{ml}$ 注射器。

6.11 振荡器

采用 $0\text{r/min} \sim 400\text{r/min}$ 水平振荡器。

6.12 分析天平

采用精度为 0.1mg 的天平。

6.13 具塞锥形瓶

采用 250ml 具塞锥形瓶。

6.14 比色管

采用 50ml 具塞比色管。

6.15 载气

采用高纯氮气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7 样品

7.1 分子筛预处理

分子筛预处理要求具体如下：

- a) 将分子筛放入具塞锥形瓶中，用去离子水浸泡 12h ；

- b) 经浸泡后的分子筛加入适量去离子水，用振荡器以 200r/min 清洗（不可用超声清洗），每次清洗应 $\geq 20\text{min}$ ，反复多次，直至清洗水不再浑浊；
- c) 放入烘箱烘干，温度 120°C ，时间 ≥ 3 小时，自然冷却备用；
- d) 将处理好的分子筛进行空白值的测试，满足空白值限值要求方可使用。

7.2 分子筛吸附管制备

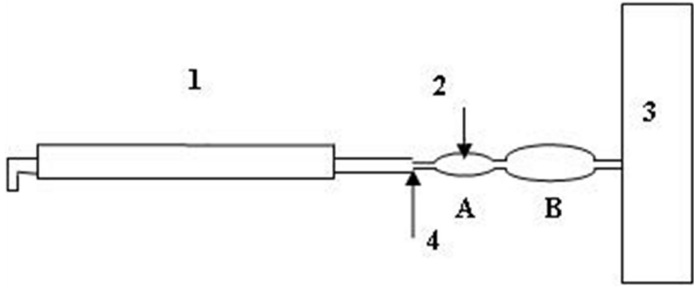
称取预处理后的分子筛20g装入吸附管，用适量脱脂棉填充入吸附管两端。

7.3 样品采集

应符合GB/T 16157的相关规定外，还应满足以下要求。

7.3.1 采样装置连接

将装有分子筛的吸附管与采样器及采样管连接，连接管应尽可能短，并检查系统的气密性和可靠性。采样装置连接见图1。



说明：

- 1 加热采样管
- 2 分子筛
- 3 烟气采样器
- 4 聚四氟连接管
- 5 A/B-为分子筛的两段

图1 采样装置示意图

7.3.2 废气采样要求

废气采样要求具体如下：

- a) 将采样管伸入排气筒内近中心点处采样，采样过程中，采样管加热温度 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ 。以 0.5L/min 的采样流量，1 小时内等时间间隔采集 3 个~4 个样品，或依据排放浓度选择采集时间 $15\text{min}\sim 30\text{min/个样品}$ ；
- b) 测定温度、压力、氧量、含湿量等烟气参数；
- c) 采样完毕后，将分子筛吸附管断开连接管，用封口膜封闭吸附管两端，放入自封袋保存。

7.3.3 全程序空白样品

每批样品需采集至少一个全程序空白样。将与实际样品同批次的分子筛吸附管带至采样现场监测环境，除不与采样器连接采集废气外，其它操作与实际样品操作完全相同，采样结束后带回实验室与样品同步分析。

7.4 样品保存

样品采集后迅速将吸附管两端进、出气口用封口膜封堵，用自封袋独立包装后，送回实验室分析。样品应常温存放，保存期不超过6d。

8 分析步骤

8.1 色谱使用条件

仪器条件可参照仪器使用说明进行选择。

8.2 标准曲线的绘制

标准曲线的绘制具体如下：

- a) 取 7 个 50ml 比色管，分别加入 0.00ml、0.50ml、2.50ml、5.00ml、7.50ml、10.00ml、20.00ml 硫酸根标准使用溶液，采用去离子水定容至 50ml，其所对应的硫酸根浓度分别为 0.00mg/L、1.00mg/L、5.00mg/L、10.00mg/L、15.00mg/L、20.00mg/L、40.00mg/L；
- b) 分别将 7 个标准溶液转移至具塞锥形瓶中，加入 0.5ml 氢氧化钠、0.5ml 双氧水浸提，振荡器以 200r/min 振摇 10min 后取下，用带有水系微孔滤膜针筒过滤器的一次性注射器进样测定。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

8.3 样品测定

将废气采样所得吸附管内分子筛样品，倒入具塞锥形瓶中，加入 50ml 去离子水，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件和分析步骤，将样品注入离子色谱仪测定硫酸根浓度，以保留时间定性，仪器响应值定量。若待测样品的浓度超出标准曲线，测试样与实验室空白应稀释相同倍数后测定，并记录稀释倍数。

8.4 空白实验

8.4.1 全程序空白

用带入现场的空白样品，按样品测定相同步骤制备全程序空白。

8.4.2 实验室空白

用同批次处理后的分子筛，按样品测定相同步骤制备实验室空白。

9 结果计算

9.1 计算公式

固定污染源废气中低浓度二氧化硫浓度，采用公式（1）计算：

$$p(\text{SO}_2) = \frac{(P_1 - P_0) \times V_t}{V_{nd}} \times \frac{64.06}{96.06} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

p ——有组织排放废气中二氧化硫的浓度。mg/m³；

P_1 ——测定的样品中硫酸根（SO₄²⁻）的浓度，mg/L；

P_0 ——测定的实验室空白试样中硫酸根 (SO_4^{2-}) 浓度, mg/L;

V_t ——待测试样的体积, ml;

V_{nd} ——标准状态下(101.325KPa, 273K)的采样体积, L;

64.06—— SO_2 的摩尔质量, g/mol;

96.06—— SO_4^{2-} 的摩尔质量, g/mol。

9.2 结果表示

结果保留至小数点后1位。

10 质量保证和质量控制

10.1 精密度要求实验室内及实验室间相对标准偏差均 $\leq 20\%$ 。

10.2 准确度要求实验室样品回收率范围应为 85%~120%之间。

10.3 每次测试应带同批次全程序空白样品及实验室空白样品。

10.4 分子筛预处理后空白值 $\leq 3.0\text{mg/L}$ (以硫酸根计)。

10.5 离子色谱标准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 。

10.6 离子色谱仪每测定 20 个样品应带一个标准曲线中间浓度校核点, 中间浓度校核点测量值与其标准溶液浓度值的相对误差应 $\leq 10\%$, 否则, 应重新绘制标准曲线。

10.7 样品采集的质量保证与质量控制按照 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)中废气监测质量保证和质量控制技术执行。

10.8 分子筛吸附管的吸附效率应 $\geq 85\%$ 。图 1 B 段吸附管所收集的组分应 $< A$ 段的 25%, 否则应调整流量或采样时间, 重新采样。

11 其他要求

11.1 分子筛含硫化物和硫酸盐, 且各批次不同, 干扰物含量各不相同, 不能直接使用, 必须预先处理降低空白, 用纯水反复振荡清洗至澄清, 烘干, 备用。

11.2 每次分析样品结束后, 应用淋洗液清洗仪器管路, 实验结束后用去离子水清洗仪器泵及抑制器, 以免其受到淋洗液腐蚀。

11.3 如出现仪器分析精度下降, 应检查阴离子柱柱效及抑制器工作状态, 必要时进行更换, 以确保测定结果的准确性。

11.4 实验所用器具均不可用硫酸浸泡清洗, 避免空白值较高。

11.5 实验中产生的废液和废弃物应集中收集, 妥善保管, 委托有资质的单位进行处理。