

DB21

辽宁省地方标准

DB21/T 3359—2021

环境空气中二氧化硫测定 被动式吸收采样-离子色谱法 监测技术规范

Determination of sulphur dioxide in Ambient air

Technical specification for Monitoring of

Passive diffusion tube sampling-Ion chromatography method

2021 - 01 - 30 发布

2021 - 03 - 02 实施

辽宁省市场监督管理局 发布

目 次

前言 II

1 适用范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法原理 2

5 试剂和材料 2

6 仪器和设备 3

7 样品 4

8 分析步骤 5

9 结果计算与表示 6

10 精密度和准确度 7

11 质量保证和质量控制 7

12 废物处理 8

13 注意事项 8

附录 A（规范性）采样管及其使用..... 9

地方标准信息服务平台

前 言

本标准按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草。

本标准由辽宁省生态环境厅提出并归口。

本标准起草单位：辽宁省生态环境监测中心。

本标准主要起草人：李艳红、胥学鹏、孙书晶、刘畅、付友生、廖楠、苑芷茜、王溪睿、郭一冰、刘畅、黄婷婷

本标准发布实施后，任何单位和个人如有问题和意见建议，均可以通过来电和来函等方式进行反馈，我们将及时答复并认真处理，根据实际情况依法进行评估和复审。

归口管理部门通讯地址和联系电话：辽宁省沈阳市浑南区双园路30甲 024-62788591

标准起草单位通讯地址和联系电话：辽宁省沈阳市浑南区双园路30甲-3号 024-62780383

地方标准信息服务平台

环境空气中二氧化硫测定

被动式吸收采样-离子色谱法监测技术规范

1 适用范围

本标准规定了被动式吸收采样-离子色谱法测定环境空气中二氧化硫的方法原理、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、废物处理以及注意事项。

本标准适用于区域性环境空气质量调查或查找污染热点时空气中二氧化硫浓度的测定。当进样量为25 μl 时，本标准检出限为0.09 mg/L（以硫酸根计）；当采样时间为3周（以21天计即为504小时），检出限为8.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为33.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

HJ 194 《环境空气质量手工监测技术规范》

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

被动式吸收采样 passive sampling

是指采用特定材质、尺寸的管，一端盛有装吸收液的网片，通过空气中待测气体分子的扩散作用来采集样品的过程。

3.2

扩散 diffusion

是指当流体内部存在某一组分的浓度(或分压)差时,凭借分子的无规则热运动使该组分由高浓处向低浓处迁移的过程,称为分子扩散或分子传质,简称扩散。

3.3

分子扩散系数 molecule diffusion factor

分子扩散系数(一般以D表示)为物质的物性常数之一,其物理意义表示单位浓度梯度下物质的扩散通量,表明一种物质在另一种物质中的扩散能力。

4 方法原理

环境空气中的二氧化硫遵循分子扩散原理向被动扩散管中扩散,被碱性吸收液吸收形成亚硫酸盐,在实验室内,亚硫酸盐被过氧化氢氧化成硫酸盐,用离子色谱分析硫酸根含量,通过二氧化硫在环境空气中扩散系数、被动扩散采样时间等参数计算出环境空气中二氧化硫的浓度。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂,实验用水电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25℃),并经过0.45 μm 微孔滤膜过滤。

5.1 氢氧化钾(KOH)

优级纯。

5.2 无水硫酸钠(Na_2SO_4)

优级纯,使用前应于105℃ $\pm$ 5℃干燥恒重后,置于干燥器中保存。

5.3 丙三醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)

$\omega(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \geq 99\%$ (v/v)。

5.4 过氧化氢(H_2O_2)

$\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ (v/v)。

5.5 吸收液

5.5.1 吸收液贮备液 1: $c(\text{KOH}) = 0.1\text{ mol/L}$ 。

称取 0.56 g 氢氧化钾 (5.1) 溶于少量水中，定容至 100 ml，于 0℃~4℃ 冷藏和密封可保存 1 个月。

5.5.2 吸收液贮备液 2: $\omega(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)=10\%$ (v/v)。

取 5.0 ml 丙三醇 (5.3) 至 50 ml 容量瓶，少量加水摇匀，加水至刻度，于 0℃~4℃ 冷藏和密封可保存 1 个月。

5.5.3 吸收液工作液

吸收液储备液 1 (5.5.1) 与吸收液储备液 2 (5.5.2) 按照 1.5:1 混合均匀，临用现配。

5.6 淋洗液贮备液

根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。于 0℃~4℃ 冷藏、密封可保存 3 个月。

5.7 淋洗液

将淋洗液储备液 (5.6) 稀释得到淋洗液，临用现配。

注：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。

5.8 标准使用液

5.8.1 硫酸根标准贮备液: $\rho(\text{SO}_4^{2-})=1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.4792 g 无水硫酸钠 (5.2) 溶于适量水中，全量转入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。转移至聚乙烯瓶中，于 0℃~4℃ 冷藏、避光和密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质。

5.8.2 硫酸根标准使用液: $\rho(\text{SO}_4^{2-})=100 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 硫酸根标准贮备液 (5.8.1)，于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀，临用现配。

5.9 过氧化氢溶液: $\omega(\text{H}_2\text{O}_2)=0.03\%$ (v/v)。

取 1.0 ml 过氧化氢 (5.4) 溶于 1000 ml 水中，临用现配。

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 离子色谱仪

由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。配备阴离子分离柱和保护柱、阴离子抑制器及电导检测器。

6.2 超声波清洗器

功率可调。

6.3 分析天平

精度为 0.0001 g。

6.4 采样管及附件

包括柱形采样管、端帽、环帽、网片、膜片及套管。详见附录 A。

6.5 水平振荡器

振荡频次 0~360 次。

6.6 一般实验室常用仪器和设备

7 样品

7.1 采样前的准备工作

7.1.1 管件清洗

在自来水中清洗管、网片、管帽、套帽和膜片，然后在超声波水浴中超声洗涤 30 min，再用水清洗 3 次。然后将部件于 45℃±2℃干燥至少 2 h，冷却至室温，存放于干燥器中备用。

7.1.2 管件制备

在每支管的一端放置一片膜片，光滑面朝上，然后盖上环帽。将 2~3 张网片放入扩散管端帽，用微量加样器将 30 μl 吸收液工作液（5.5.3）滴到网片中央，轻轻振动管帽以使吸收液均匀分布在网片上，轻轻将另一端盖有膜片环帽的管推进此端帽里。放入套管中，盖紧套管盖，备用。0℃~4℃冷藏保存，可保存 5 天。

7.2 样品采集

样品采集应符合 HJ 194 中的相关规定。采样时，将扩散管从套管中取出，将带有环帽端向下，垂直挂管采样，管与附着物间需有 20 cm 以上间隔，采样周期为 1 周~3 周，采样高度为距地面 3 m~5 m。采样的管件和采样图，见附录 A。

7.3 样品保存

采样后，将环帽和膜片取下，换上端帽，装于套管中，并用自封袋封存，0℃~4℃冷藏避光保存，可保存 2 个月，但建议尽快测定。

7.4 试样制备

将被动扩散管带有网片的一端向下，取下上端端帽，向管中添加 4.0 ml H_2O_2 溶液（5.4）到网片上，振荡 30 min，放置 1 h。

7.5 空白试样制备

采样用扩散管在挂管和摘管过程中携带，其它时间 0℃~4℃冷藏避光保存。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

按照仪器说明书操作仪器，仪器工作参考条件如下：淋洗液为 20 mmol/L 的氢氧化钾溶液，流速为 1.00 ml/min，抑制器电流为 75 mA，检测器温度为 30℃，柱温为室温（不低于 18℃），进样体积为 25 μ l。

8.2 标准曲线的绘制

分别准确移取 0.00 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml 标准使用液（5.8.2），置于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。配制成浓度为 0.00 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、3.00 mg/L、4.00 mg/L 的标准系列，可根据被测样品的浓度和仪器性能确定合适的标准系列浓度范围。按其浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，记录峰面积（或峰高）。以质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。硫酸根离子的色谱图见图 1。

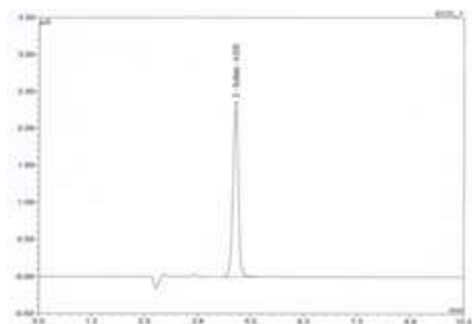


图 1 硫酸根离子色谱图

8.3 试样测定

按照与绘制标准曲线相同的色谱条件（8.1）和步骤（8.2），将试样注入离子色谱仪测定硫酸根浓度，以仪器响应值定量。

8.4 空白试验

按照（8.3）的步骤进行空白试样的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

$$SO_2(\mu g/m^3) = \frac{(C_s - C_b) \times \frac{64}{96} \times 4 \times L}{D \times S \times t} \times 10^6$$

式中： C_s ——样品采样管中硫酸根浓度值，单位为微克每毫升（ $\mu g/ml$ ）；

C_b ——空白采样管中硫酸根浓度值，单位为微克每毫升（ $\mu g/ml$ ）；

$\frac{64}{96}$ ——硫酸根转化为二氧化硫的转化系数；

4——样品体积，即加入过氧化氢的量，单位为毫升（ ml ）；

L ——扩散长度，单位为厘米（ cm ）；

D ——二氧化硫的分子扩散系数， $D=421.2$ ，单位为平方厘米每小时（ cm^2/h ）；

S ——截面面积，单位为平方厘米（ cm^2 ）；

t ——采样时间，单位为小时（ h ）。

9.2 结果表示

当测定结果小于 $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留到小数点后1位；大于等于 $100\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留3位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对二氧化硫浓度分别为 $23.2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $82.4\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的同批次采集的实际样品进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 $3.7\%\sim 39.6\%$ 、 $9.3\%\sim 18.0\%$ ；实验室间相对标准偏差为 24.1% 和 6.3% ；重复性限 r 为 $16.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $32.5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；再现性限 R 为 $21.7\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $33.1\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10.2 准确度

六家实验室对二氧化硫浓度分别为 $23.2\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $82.4\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的同一批次的实际样品进行加标分析测定，加标量分别为 $1.0\text{ }\mu\text{g}$ 和 $5.0\text{ }\mu\text{g}$ ，加标回收率分别为 $81\%\sim 118\%$ 和 $95\%\sim 107\%$ 。加标回收率最终值 $94\%\pm 29.4\%$ 和 $99\%\pm 9.0\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每批样品应至少分析 2 个空白试样，其测定结果应低于测定下限。

11.2 相关性检验

标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应重新绘制标准曲线。

11.3 连续校准

每批次（ ≤ 20 个）样品，应分析一个标准曲线中间点浓度的标准溶液，其测定结果与标准曲线该点浓度之间的相对误差应 $\leq 10\%$ ，否则，需重新绘制标准曲线。

11.4 精密度控制

每批次（ ≤ 20 个）样品，应至少采集和测定 10%的平行双样，样品数量小于 10 时，至少测定一个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应 $\leq 25\%$ 。

11.5 准确度控制

每批次（ ≤ 20 个）样品应至少测定 10% 的加标样品，样品数量少于 10 时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 70%~130% 之间。

12 废物处理

废液中含有一定浓度的过氧化氢溶液，建议单独收集放置 24 小时以上，自行分解后，再倒入废液桶，其他废物处理按相关规定执行。

13 注意事项

13.1 样品采集

采样时，采样管应保持垂直，开口端朝下，采样管曝露后取管之前，应检查管是否垂直，若因挂管时管未固定紧，或支撑物变动等原因引起管偏斜（与垂线夹角超过 15° ）时，应废弃。采样后进行实验室分析前，应检查管件，发现有管帽破裂的，也应废弃。采集平行样时平行管间隔需在 5 cm 以上。

13.2 样品分析

为避免过氧化氢对色谱柱的影响，样品处理后应放置一段时间（大于 1h，令剩余过氧化氢自行分解），同时每次使用仪器后，应以水进样 2~3 次，用以吹洗色谱柱。

13.3 异常值标记

对特殊气象条件如大风（ 5 m/s 以上）、相对湿度较大（80 % 以上）、气温较高（ 35°C 以上）的数据应做标记。

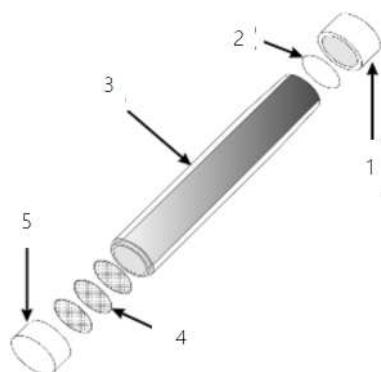
附录 A (规范性) 采样管及其使用

A.1 暴露采样时间

此种圆柱形被动采样管一般暴露采样时间为 1 周~3 周，时间的长短要依环境中二氧化硫浓度高低而做适当调整。

A.2 管件

采样管包含扩散管为圆柱形管，长 7.1 cm，内径 1.1 cm，材质为丙烯酸（也可为聚四氟乙烯和玻璃），采样时封闭的端帽中盛有已添加吸收液的不锈钢网片（2 片或 3 片），另一端为环帽，其中盛有膜片，管件见图 A.1。端帽和环帽的材质为聚乙烯，网片材质为不锈钢，直径：12.5 mm；网孔 $100.0 \times 100.0 \mu\text{m}$ ；膜片材质为聚四氟乙烯，直径：12.25 mm，孔径：1.2 μm 。



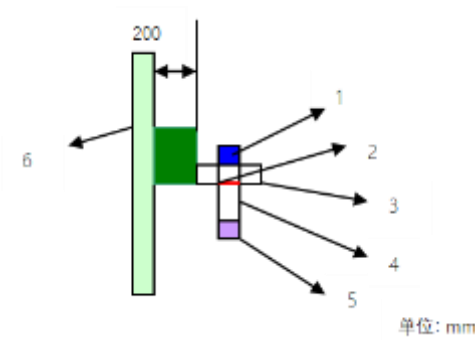
1—端（环）帽，采样时摘掉，换上环形帽；2—膜片，采样时放在环帽中；3—采样管；
4—网片，采样时滴加或浸润吸收液；5—端帽，盛装采样用网片。

图 A.1 采样用管件

A.3 挂管

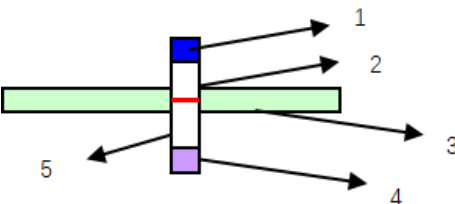
采样时垂直挂管，端帽在上，环帽在下。首先选择或安装支撑物，垂直支撑物上挂管时，需有间隔物，使管下端进气口与支撑物之间间隔在 20 cm 以上，见图 A.2。在水平支撑物上挂管方法见图 A.3。

挂管后，管件需严格保持垂直，并牢固稳定，不可倾斜。



1—端帽，内盛附着吸收液的网片；2—丝带类捆绑用绳；3—卡子；4—扩散管；5—环帽，盛有膜片；6—电线竿、墙壁等附着物。

图 A.2 垂直支撑物上挂管方法



1—端帽，内盛附着吸收液的网片；2—丝带类捆绑用绳；3—水平栏杆等附着物；4—环帽，盛有膜片；5—扩散管。

图 A.3 水平支撑物上挂管方法

A.4 采样管准备、保存和运输

按照 7.1.2 准备好的采样管应放置在套管中备用，套管材质为普通塑料，见图 A.4。冷藏避光，放于自封袋中保存。若非马上采样，采用端帽替代环帽保存。



图 A.4 采样的管件及保护用套管实物图