

附件 5

《固定污染源废气 碱雾的测定
等离子体发射光谱法（征求意见稿）》
编制说明

《固定污染源废气 碱雾的测定 等离子体发射光谱法》

标准编制组

二〇一八年三月

项目名称：固定污染源废气 碱雾的测定 等离子体发射光谱法

项目统一编号：2014-16

承担单位：哈尔滨市环境监测中心站

编制组主要成员：王晓燕、赵淑芳、张佳雨、颜焱、王宇新、马倩、
赵淑敏

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司统计处项目负责人：张宗祥

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 碱雾的基本理化性质、来源及环境危害.....	2
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3 当前碱雾的主要分析方法.....	3
3 国内外相关分析方法研究.....	3
3.1 国外相关分析方法研究.....	3
3.2 国内相关分析方法研究和存在的问题.....	6
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1 标准制订的基本原则.....	7
4.2 标准制订的技术路线.....	8
5 方法研究报告.....	11
5.1 方法研究的目标.....	11
5.2 碱雾定义、产生及处理工艺.....	11
5.3 方法原理.....	13
5.4 试剂和材料.....	13
5.5 仪器和设备.....	14
5.6 样品.....	14
5.7 分析步骤.....	25
5.8 结果计算与表示.....	26
5.9 质量保证和质量控制.....	26
5.10 注意事项.....	27
5.11 方法性能指标.....	27
6 方法验证.....	30
6.1 方法验证方案.....	30
6.2 方法验证过程.....	30
7 开题报告专家意见.....	31
8 函审意见.....	32
9 参考文献.....	32
附一：方法验证报告.....	34

《固定污染源废气 碱雾的测定 等离子体发射光谱法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

(1) 为进一步完善国家环境保护标准体系,给环境保护执法和监督管理提供依据,国家环境保护部发布了《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函〔2014〕411号),按照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(环保总局公告2006年第41号)的有关要求,下达了《固定污染源废气 碱雾的测定 等离子体发射光谱法》标准制修订项目计划及相关技术性工作,项目统一编号为:2014-16。

(2) 任务承担单位为哈尔滨市环境监测中心站。参加验证单位有黑龙江省环境监测中心站、国家环境分析测试中心、北京市环境保护监测中心、天津市环境监测中心、杭州市环境监测中心站、长春市环境监测中心站。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

2014年8月,哈尔滨市环境监测中心站接到国家环境保护部下发的环办函〔2014〕411号《关于开展2014年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》的任务后,成立了标准编制小组。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料,结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线,编写了标准开题论证报告。

1.2.2 开题论证会

2015年7月16日由国家环境保护部环境标准研究所组织召开了《固定污染源废气 碱雾的测定 等离子体发射光谱法》的开题论证会。论证委员会通过了该标准的开题论证,并提出应按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作,进一步补充国内外有关碱雾的标准和文献、进一步确定方法适用范围、增加采样前后氢氧根离子和钠离子含量的相关性研究。2017年5月20日召开专家研讨会确认方法验证方案等。

1.2.3 实验室内研究工作和组织 6 家实验室进行方法验证

2017年1月—2017年5月,标准编制组依据开题论证会议意见和建议,完善了标准制定的技术路线,制定了合理的实验方案,开展了大量的实验工作。编制了方法验证方案,召开了研讨会,按照专家意见进一步完善了方法验证方案,并组织6家实验室进行方法验证。

1.2.4 编写编制说明

2017年6月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）等相关要求，编写完成编制说明。

1.2.5 征求意见稿技术审查会

2017年8月24日，由环境保护部环境监测司组织召开了《固定污染源废气 碱雾的测定 等离子体发射光谱法》的征求意见稿技术审查会。专家组给出意见，删除无组织排放及全程序空白的相关内容，进一步确认方法检出限及测定下限，并确认样品的保存时间，增加废气颗粒物中钠盐的干扰内容，并完善精密度与准确度的单位表述。会后，编制组依据专家组的意见进行的修改和完善。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 碱雾的基本理化性质、来源及环境危害

2.1.1 碱雾的基本理化性质

本标准测定的碱雾包括氢氧化钠、碳酸钠及碳酸氢钠等液态和固态碱性颗粒。氢氧化钠，化学式为NaOH，CAS号1310-73-2，密度2.130 g/cm³，熔点318.4℃，沸点1390℃，俗称烧碱、火碱、苛性钠，为一种具有强腐蚀性的碱，易溶于水并形成碱性溶液，另有潮解性，易吸取空气中的水蒸气和二氧化碳形成碳酸钠、碳酸氢钠。碳酸钠，化学式为Na₂CO₃，密度2.532 g/cm³，熔点851℃，沸点1600℃，常温下为白色无气味的粉末或颗粒，有吸水性，露置空气中逐渐吸收水分。碳酸氢钠，化学式NaHCO₃，密度2.159 g/cm³，熔点270℃，常温下为白色无气味的粉末或颗粒。有吸水性，露置空气中逐渐吸收水分，其水溶液因水解而呈微碱性。

2.1.2 碱雾的来源

我国碱雾排放主要集中在钢铁行业等生产过程中，如热镀锌机组、连退机组、脱脂等设备的碱洗槽、漂洗槽，钝化板坯加热、磨辊作业、钢卷精整、酸再生下料等车间厂房。

2.1.3 碱雾的环境危害

随着钢铁等行业的发展，碱雾在环境中的积累会造成一定程度的危害，威胁人类的健康。吸入碱雾时，可引起化学性上呼吸道感染；皮肤接触可引起灼伤；口服后，口腔、食管、胃部灼烧痛、腹绞痛、血性腹泻。有时发生声哑、吞咽困难、休克、消化道穿孔；碱雾进入眼内，可发生结膜炎、结膜水肿、结膜和角膜坏死，严重者可致失明，碱雾能够侵蚀几乎所有的金属表面。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

我国目前气体污染物排放标准中涉及碱雾的排放标准，有《轧钢工业大气污染物排放标准》（GB 28665-2012）、山东省《钢铁工业大气污染物排放标准》（DB 37/990—2013）、

河北省《钢铁工业大气污染物排放标准》(DB 13/2169-2015)和《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ 2.1-2007)等。碱雾相关排放标准限值见表1。

目前我国尚没有碱雾的监测分析方法标准,为配合相关排放标准的实施,制定碱雾的监测分析方法标准势在必行。碱雾监测分析方法标准的制定,可为环境监测部门提供技术依据,对环境保护工作具有重要意义。

表 1 国内外相关环保标准中碱雾的标准限值

标准名称	标准编号	最高允许浓度限值(单位: mg/m ³)
《轧钢工业大气污染物排放标准》	GB 28665-2012	10(待国家污染物监测方法标准发布后实施)
《钢铁工业污染物排放标准》	DB 37/990-2013	10(待国家污染物监测方法标准发布后实施)
《钢铁工业大气污染物排放标准》	DB 13/2169-2015	10(待国家污染物监测方法标准发布后实施)

2.3 当前碱雾的主要分析方法

《建设项目竣工环境保护验收技术规范 黑色金属冶炼及延压加工》(HJ/T 404-2007)表6轧钢生产主要环保设施现场勘察内容一览表中污染物碱雾的测定方法为《车间空气中氢氧化钠的酸碱滴定测定方法》(GB/T 16106-1995),该方法已于2004年12月1日废止,还没有现行有效的代替标准。同年,中华人民共和国国家职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定钠及化合物》(GBZ/T 160.18-2004)实施,代替《车间空气中氢氧化钠的火焰光度测定方法》(GB/T 16107-1995),用于监测工作场所空气中钠及其化合物(包括氢氧化钠和碳酸钠等的浓度)。2012年10月1日,《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)正式实施,该标准第一次提到了碱雾的排放限值,但目前环保行业还没有关于碱雾的监测分析方法标准,标明待国家污染物监测方法标准发布后实施。

目前气体中氢氧化钠的分析方法主要为滴定法、钠及其化合物的分析方法有原子吸收光谱法,测定空气和废气颗粒物中金属元素(包含钠)采用等离子体发射光谱法等。

(1) 滴定法:滤膜采集样品后溶于水,加过量盐酸,以甲基红为指示剂,加热煮沸,冷却后,用四硼酸钠标准溶液反滴定过量的盐酸,计算出氢氧化钠的浓度。

(2) 原子吸收光谱法:滤膜采集样品后,经水洗脱,在590 nm下测定洗脱液中钠的浓度,换算成NaOH的浓度。

(3) 等离子体发射光谱法:滤膜采集样品后,经微波或电热板消解,在589 nm下测定消解液中钠的浓度。

目前国内测定碱雾一般参照职业卫生标准委员会颁布的《工作场所空气有毒物质测定钠及化合物》(GBZ/T 160.18-2004)。该标准中规定的方法是滤膜吸附采样后,经水洗脱,在590 nm波长下用火焰原子吸收光度法测定洗脱液中钠的浓度,然后换算成NaOH的浓度。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

国外没有碱雾的污染物排放标准，也没有单独碱雾的采集和测定方法，可供参考的为工作场所、环境空气及水中钠及其化合物的采集测定相关方法。如工作场所的美国国立职业安全与卫生研究所的标准NIOSH方法NAMA7302、NAMA7304，环境空气颗粒物中金属元素的测定美国EPA标准 IO-3.4（1999）及国家方法环境索引NEMI水中金属元素的测定方法等。

(1) 美国 EPA 标准 IO-3.4(1999)《Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma spectroscopy》（环境空气大气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法）

其使用等离子体发射光谱的方法测定环境空气颗粒物中的金属元素（包含钠），该方法采用玻璃纤维滤膜采集样品，经微波消解法和热酸提取法处理后进行测定。

微波消解法：将滤膜剪成带状转移到离心管中，添加10 ml硝酸提取液，酸完全浸没滤膜。向每个离心管中加入3 ml的实验用水。以输出功率486 W微波消解样品23 min。在自来水中冷却10 min，称量核实样品损失，应小于0.1 g，精确到0.01 g，每个离心管添加10 ml去离子的蒸馏水。拧紧离心管，离心提取2~3 min。反复操作得到10 ml的提取液。定容体积20 ml，待测试样的硝酸浓度为3%。

热酸提取法：将滤膜剪成带状，加入酸提取液浸没带状的滤膜，在电热板上加热30 min，润洗，静置30 min，转移，冷却，离心，定容体积20 ml，待测试样的硝酸浓度为3%。钠标准曲线的最大点80 $\mu\text{g/ml}$ 。曲线校正采用曲线中间点浓度小于25 $\mu\text{g/ml}$ 的标液，每20个样品做一个实验室质控样品，每20个样品做一个加标回收，标准样品需在消解前加入，每40个样品运行一个试剂空白。

(2) NIOSH美国国立职业安全与卫生研究所的标准NMAM 7302

该方法标准用于分析在工作场所中金属和非金属粉尘中金属元素（包含钠）的测定，采用硝酸酸化微波消解，等离子体发射光谱仪测定。

该方法提到用直径为37 mm，孔径0.8 μm 的混合纤维滤膜采集样品，流速设定为1~4 L/min，采样体积13~2000 L，每张滤膜的样品采集总重量不要超过2 mg。每批样品带2~10个全程空白。将滤膜转移到100 ml聚四氟乙烯消解容器，加1:1硝酸10 ml，盖上盖子。微波消解程序采用20 min逐步升温到150 $^{\circ}\text{C}$ ，215 $^{\circ}\text{C}$ 保持10 min，至少冷却5 min。将样品冷却到室温，转移到25 ml的烧杯中。进一步提取、稀释样品，待测。等离子体发射光谱仪采用仪器厂家特定的仪器参考分析条件测定，波长589 nm，检出限4 μg 每个样品，测定范围12.5~3750 μg 每个样品，低浓度样品37.5 μg 每个样品，平行测定6次的精密度RSD=0.823%，高浓度样品3750 μg 每个样品，平行测定6次的精密度RSD=0.457%，标准曲线配制采用20%硝酸体系。

(3) NIOSH美国国立职业安全与卫生研究所的标准NMAM 7304

该方法提到用直径为37 mm，孔径5.0 μm 的混合纤维滤膜采集样品（注：PVC滤膜中有氯离子游离出来，使钠不能在硝酸体系中形成稳定溶液，有沉淀析出），流速设定为1~4 L/min，采样体积13~2000 L，每张滤膜的样品采集总重量不要超过2 mg。每批样品带2~10个全程空白。将滤膜转移到100 ml聚四氟乙烯消解容器，加5:1硝酸10 ml，盖上盖子。微波消解程序采用20 min逐步升温到215 $^{\circ}\text{C}$ ，并保持10 min，至少冷却5 min。将样品冷

却到室温，转移到 50 ml 的烧杯中。进一步提取、稀释样品，待测。等离子体发射光谱仪采用仪器厂家特定的仪器参考分析条件测定，波长 589 nm，检出限 5 μg 每个样品，测定范围 25.12~7500 μg 每个样品，低浓度样品 75.0 μg 每个样品，平行测定 6 次的精密度 $S_r=0.00859$ ，高浓度样品 7500 μg 每个样品，平行测定 6 次的精密度 $S_r=0.00248$ ，标准曲线配制采用 20% 硝酸体系。

(4) ISO 15202-3(2004) Workplace air—Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry—Part 3: Analysis (工作场所空气—悬浮颗粒物中金属和非金属的测定电感耦合等离子体发射光谱法，第 3 部分：分析测试)

用电感耦合等离子体发射光谱法测定大气颗粒物中的金属和非金属。其特点是标准给出了建立方法的原则，实验室有更多自主权建立测试方法。

表 2 国外钠元素相关分析方法标准汇总表

标准编号	标准名称	样品采集	样品前处理	样品测定
美国 EPA IO-3.4 (1999)	环境空气大气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法	采用玻璃纤维滤膜采集样品。	玻璃纤维滤膜样品经热酸或微波消解提取，待测。	采用 3% 硝酸体系，等离子体发射光谱测定。
NAMA7302	等离子体发射光谱法元素的测定（微波消解）	采用直径为 37 mm，孔径 0.8 μm 的混合纤维滤膜采集样品，流速设定为 1~4 L/min，采样体积 13~2000 L。	将滤膜转移到 100 ml 聚四氟乙烯消解容器，加硝酸 10 ml，盖上盖子。微波消解，采用 20 min 逐步升温到 150 $^{\circ}\text{C}$ ，215 $^{\circ}\text{C}$ 保持 10 min，至少 5 min 冷却至室温，转移到 25 ml 的烧杯中。提取、稀释样品。	方法检出限 4 μg 每个样品，测定范围 12.5~3750 μg 每个样品，低浓度样品 37.5 μg 每个样品的精密度 $RSD=0.823\%$ ，高浓度样品 3750 μg 每个样品的精密度 $RSD=0.457\%$ 。
NAMA 7304	等离子体发射光谱法元素的测定（微波消解）	采用直径为 37 mm，孔径 5.0 μm 的混合纤维滤膜采集样品，流速设定为 1~4 L/min，采样体积 13~2000 L。	将滤膜转移到 100 ml 聚四氟乙烯消解容器，加硝酸 10 ml，盖上盖子。采用 20 min 逐步升温到 215 $^{\circ}\text{C}$ ，并保持 10 min，至少 5 min 冷却至室温，转移到 50 ml 的烧杯中提取、稀释样品。	方法检出限 5 μg 每个样品，测定范围 25~127500 μg 每个样品，低浓度样品 75.0 μg 每个样品的精密度 $S_r=0.00859$ ，高浓度样品 7500 μg 每个样品精密度 $S_r=0.0024$ 。

3.2 国内相关分析方法研究和存在的问题

国内碱雾相关的分析方法主要有化学分析法和仪器分析法。化学分析法主要是容量法，仪器分析法为原子吸收法。还有包括钠元素的空气和废气颗粒物金属元素测定的等离子体发射光谱法。

化学分析法是以酸碱中和滴定分析为基础的容量法，用滤膜采集氢氧化钠后溶于水，加入过量的盐酸，以甲基红为指示剂，加热煮沸，冷却后，用四硼酸钠标准溶液反滴定过量的盐酸，计算出氢氧化钠的浓度。但因为这种方法步骤繁琐，测定周期长，消耗试剂多，容易带来污染和损失，不能满足大批量快速检测的要求，该方法现已废止。

仪器分析法包括原子吸收分光光度法、等离子体发射光谱法。

原子吸收分光光度法是基于物质所产生的原子蒸气对特定谱线（通常是待测元素的特征谱线）的吸收作用来进行定量分析的一种方法。该方法具有较高的灵敏度和准确度。火焰原子吸收光谱法虽然能分析金属元素，但线性范围窄，多元素共存容易相互干扰。并且原子吸收光谱法测定钠时，钠在高温火焰中易发生电离干扰现象，需要加入消电离剂硝酸铯或氯化铯，实际操作麻烦。

电感耦合等离子体发射光谱法，是以电感耦合等离子炬为激发光源的一类光谱分析方法。由于具有检出限低、准确度及精密度高、分析速度快、线性范围宽、干扰小等特点，因此在国内外已发展成为一种极为普遍、适用范围广的常规分析方法，并已广泛用于环境、岩石、矿物、生物医学、食品、金属与合金试样中70多种元素的测定。电感耦合等离子体发射光谱法在分析大气颗粒物样品中金属元素也得到广泛应用。对钠的测定等离子体发射光谱能够从仪器灵敏度和检测范围等方面能够满足碱雾排放标准的要求。

水中钠无论是样品预处理还是测定方法都很成熟，环境空气和废气颗粒物中钠元素的测定方法已在使用。通过研究国内外相关方法和进展，结合本单位实际工作经验和实验条件，本标准制定重点放在样品的采集、采集后样品的前处理条件、质量保证和质量控制等方面，再根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）中相应要求，进行编制经验证确认的标准分析方法。各种相关分析方法见表3。

表3 碱雾及钠元素相关分析方法标准汇总表

方法名称	标准名称	采样方法	样品前处理	样品测定
GBZ/T 160.18-2004	工作场所空气有毒物质测定钠及化合物	按照 GBZ 159-2004，用微孔滤膜的采集样品，以 5 L/min 流量采集 15 min 空气样品。	采集后的样品用实验用水 10 ml 洗脱滤膜 10 min。	最低检出浓度为 0.003 mg/m ³ （以采集 75 L 空气样品计）测定范围 0.02~10 μg/ml，相对标准偏差为 1.6%~2.4%。

方法名称	标准名称	采样方法	样品前处理	样品测定
HJ 777-2015	空气和废气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法	本标准测定空气和废气颗粒物中钠元素,采用滤膜采集气体至少 10 m ³ (标准状态),污染源滤筒采集烟尘样品至少 0.6 m ³ (标准状态干烟气)。	采用微波消解电热板赶酸或电热板硝酸-盐酸体系消解样品,等离子体发射光谱法测定。	标准曲线范围 0~10 mg/L,微波消解方法检出限 0.05 μg/m ³ ,检出下限 0.17 μg/m ³ 电热板消解方法检出限 0.03 μg/m ³ ,检出下限 0.096 μg/m ³ 。
HJ 776-2015	水质 32 种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法	本标准适用于地表水、地下水、生活污水及工业废水中钠元素的测定。	水样经 0.45 μm 滤膜过滤后,加入硝酸,使硝酸含量达到 1%。	标准曲线范围 0~10 mg/L,水平检出限 0.03 mg/L,测定下限 0.11 mg/L,垂直检出限 0.12 mg/L,测定下限 0.47 mg/L。干扰因素主要有钴、铅、钼。
HJ 781-2016	固体废物 22 种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法	本标准适用于固体废物及固体废物浸出液中钠的测定。	采用微波消解电热板赶酸或电热板消解样品,等离子体发射光谱法测定。	曲线配制 0~25 mg/L 硝酸体系,该方法标准固体废物钠的检出限 7.8 mg/kg,测定下限 31.2 mg/kg,固体废物浸出液钠的检出限 0.2 mg/L,测定下限 0.8 mg/L。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

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;有利于加快环境管理制度创新,构建绿色低碳协同发展的环境监管体系;标准的制定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,参照采用国外相关标准、技术法规;制订过程和技术内容公开、公平、公正。

(1) 本方法制修订过程中严格遵守《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010);

(2) 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;

(3) 环境监测分析方法标准的制订符合《标准编写规则第4部分：化学分析方法》(GB/T 20001.4-2001)；

(4) 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。根据现行标准，碱雾至少应满足 10 mg/m^3 ；

(5) 方法准确可靠，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。本方法使用的仪器设备均为目前国内环境检测及相关实验室具备的主要分析仪器，因此本方法具有广泛的可使用性和易推广性。

4.2 标准制订的技术路线

本标准的制修订是在查阅国内外文献资料的基础上，通过实验，进一步优化样品采集、保存和分析条件，确定精密度、准确度及检出限等技术特性指标，完善质量保证、质量控制内容。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。标准制修订工作程序见图1，工作路线图见图2，具体实验内容安排见表4。

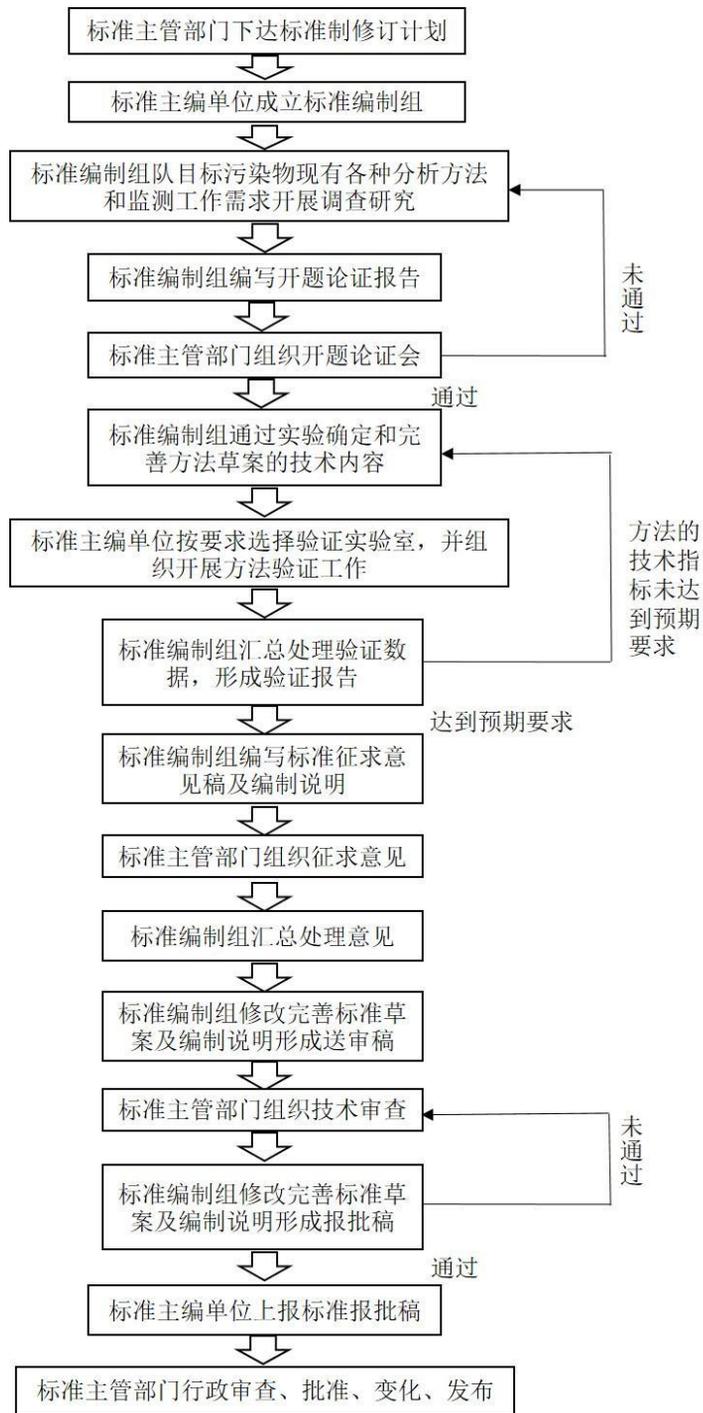


图1 标准制定的工作程序图

标准制修订工作路线图：

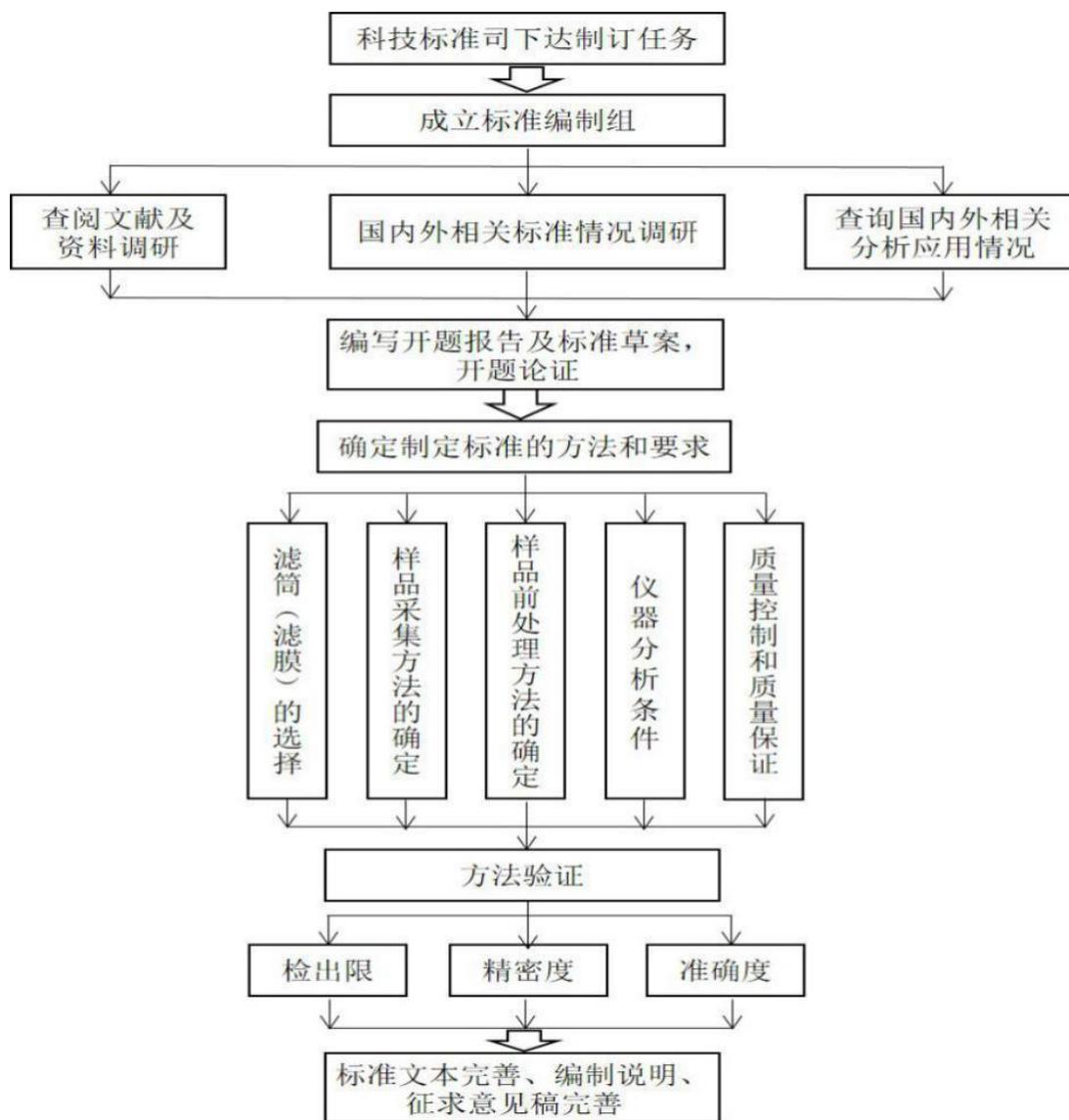


图2 工作路线图

具体实验内容安排下表:

表 4 条件实验项目内容表

实验项目	实验目的	实验内容
1、样品采集实验: 采样方法选择	参考国内外标准进行采样,明确碱雾测定方法,从中优选出合适采样方式。	等速采样: 滤筒进行采样。参考 GB/T 16157-1996 及 EPA 方法 29。
2、样品采集实验: 滤筒材料的选取	经实验确定具有使用方便、空白浓度低、吸收效率高、干扰少的滤筒。	进行多批次空白石英纤维滤筒和空白玻璃纤维滤筒钠含量比较,平行性及加标回收率比较。
3、样品保存实验	确定样品的保存时间。	对空白石英纤维滤筒进行不同钠浓度加标,测定样品目标物含量随时间变化实验。

实验项目	实验目的	实验内容
4、样品前处理实验	1. 加热浸出法	通过对比该 2 种前处理方法在不同实验条件下分析结果，确定最佳分析条件。
	2. 超声波提取法	
5、仪器分析条件选用	仪器参数的确定	根据仪器厂家推荐仪器参考分析条件确定仪器分析条件。
6、方法特性指标实验		通过实验确定方法的精密度，准确度及检出限等。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 本标准适用固定污染源废气中碱雾的测定。

(2) 通过本标准的制订，使监测方法的检出限、精密度及准确度等满足污染物排放标准中碱雾的测定要求。我国《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)(碱雾：待国家污染物监测方法标准发布后实施)等标准中固定污染源废气碱雾最高允许排放浓度为 10 mg/m^3 ，无组织排放最高允许排放浓度没有要求。对于固定污染源废气碱雾的测定目前国内没有相应的监测方法标准。

5.2 碱雾定义、产生及处理工艺

5.2.1 碱雾定义

本标准测定的碱雾包括氢氧化钠、碳酸钠及碳酸氢钠等液态和固态碱性颗粒。

我国碱雾排放源主要集中在工艺过程，如热镀锌机组、连退机组、脱脂等设备的碱洗槽、漂洗槽，钝化板坯加热、磨辊作业、钢卷精整、酸再生下料等车间厂房会产生大量的碱雾，一般采用碱雾风机和碱雾洗涤塔等环保措施处理后外排。

通过对广泛调查得知，工业生产中脱脂碱洗、漂洗等工艺使用的碱均为工业氢氧化钠。工业氢氧化钾由于成本较高，在其他行业里多用作生产原料。故碱雾测定的目标化合物为钠，结果以 NaOH 计。

目前固定污染源只有钢铁行业有碱雾的排放标准。

5.2.2 碱雾的产生及处理工艺

以生产冷轧硅钢的钢铁企业为例，轧钢表面脱脂处理采用工业碱原料跟水按一定比例配成一定浓度的碱液，蒸汽加热，用泵将碱液泵到碱刷洗槽，喷射带钢表面，刷洗槽的刷辊将带钢表面清洗干净，这个过程中因为有蒸汽加热、碱液喷射带钢表面而产生碱雾。

碱雾采用的环保处理措施为碱雾洗涤塔，以生产冷轧硅钢的钢铁企业为例，整个机组产生碱雾的部位有：碱液喷洗槽、碱液刷洗槽、电解清洗槽等，碱雾处理系统由碱雾风机、洗涤塔及其循环泵、排气烟囱等组成。机组排放的碱雾风机将这些碱雾和细小颗粒送到碱

雾洗涤塔，从洗涤塔底部进入，水从塔顶喷淋而下，在塔内碱雾与水逆流接触，部分碱雾被吸收，随废液从塔底排出，由管道排到废液站中和处理，通过洗涤塔和鲍耳填料过滤后的碱雾则从塔顶的排放管排入大气，根据碱雾的去除效率选择是否进行二级喷淋。

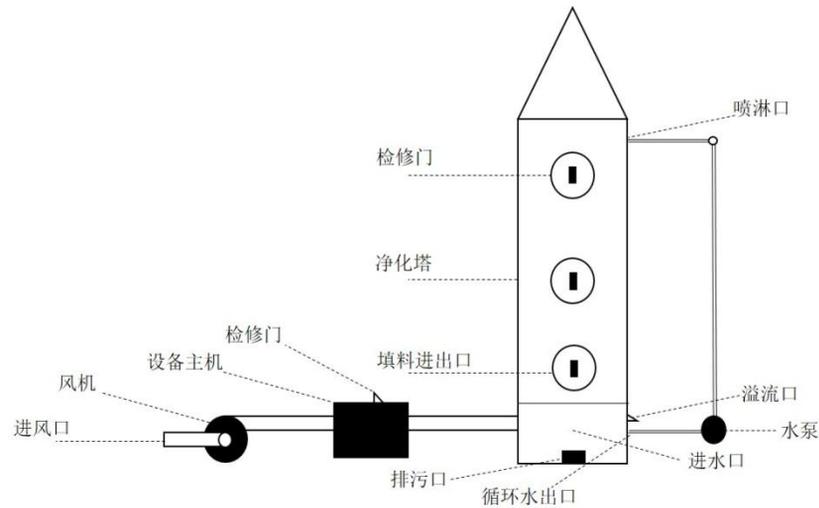


图3 碱雾洗涤塔

5.2.3 采样前后钠离子与氢氧根离子含量相关性研究

采样前，将随机抽选的不同批次中多个空白石英纤维滤筒经前处理后定容至 100 ml (不加硝酸)，用酸碱滴定法确认溶液中均不含有氢氧根离子。用等离子体发射光谱法确认钠浓度为 0.029 ~0.034 mmol/L，测定结果见表 5。

表5 采样前氢氧根离子与钠离子相关性研究

序号	氢氧根离子浓度 (mmol/L)	钠离子浓度 (mmol/L)
1	未检出	0.034
2	未检出	0.029
3	未检出	0.033
4	未检出	0.031
5	未检出	0.030
6	未检出	0.032
7	未检出	0.029
8	未检出	0.031

采集多个不同浓度的样品，将样品经前处理后定容至 100 ml (不加硝酸)，用酸碱滴定法确认溶液氢氧根离子浓度，用等离子体发射光谱法确认钠浓度。结果见表 6。

表6 采样后氢氧根离子与钠离子相关性研究

样品 编号	氢氧根 离子浓度 (mmol/L)	钠离子浓度 (扣除空白后) (mmol/L)	废气氢氧 化钠浓度 (mg/m ³)
1	未检出	0.010	0.06
2	未检出	0.017	0.11
3	未检出	0.025	0.17
4	0.035	0.036	0.24
5	0.36	0.39	2.59
6	0.85	0.89	5.90
7	1.50	1.60	10.6
8	3.00	3.08	20.4

实验表明, 采样前石英纤维滤筒氢氧根离子均未检出, 钠浓度为 0.029 ~0.034 mmol/L, 为滤筒空白本底值范围; 采样后, 较低浓度碱雾样品的氢氧根离子均未检出 (见表 6 样品编号 1~3)。较高浓度碱雾样品 (见表 6 样品编号 4~8), 随着碱雾浓度的升高, 氢氧根离子与钠离子浓度变化趋势基本相同。

5.3 方法原理

以等速采样的方式, 使固定污染源排气通过采样管收集于石英纤维滤筒上。采集后的碱雾样品用实验用水提取后, 用等离子体发射光谱仪对钠进行测定, 结果以 NaOH 计。

5.4 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。实验用水为电阻率 ≥ 18 M Ω ·cm 的去离子水。

5.4.1 氯化钠(NaCl): 基准试剂。

5.4.2 硝酸: 优级纯, ρ (HNO₃) =1.42 g/ml。

5.4.3 氯化钠贮备液: ρ (Na⁺) =1000 mg/L。

在 400 °C~450 °C 灼烧至恒重后, 称取 2.5421 g 氯化钠 (5.4.1), 用实验用水溶解并定容至 1000 ml 容量瓶中, 混匀。转入聚乙烯瓶中, 于 4 °C 下冷藏, 密封可保存 3 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

5.4.4 氯化钠标准使用液: ρ (Na⁺) =100 mg/L。

移取 10.00 ml 氯化钠贮备液 (5.4.3), 用实验用水稀释定容至 100 ml 容量瓶中, 混匀, 临用现配。

5.4.5 硝酸溶液: 1+1。

于 400 ml 实验用水中加入 500 ml 硝酸 (5.4.2), 用实验用水稀释并定容至 1000 ml。

5.4.6 石英纤维滤筒：滤筒对粒径大于 0.5 μm 的颗粒物阻隔效率不低于 99.9%。

5.4.7 0.45 μm 微孔滤膜，用于过滤制备的样品。

5.5 仪器和设备

5.5.1 烟尘采样器：性能和技术指标应符合 HJ/T 48 的规定。

5.5.2 等离子体发射光谱仪。

5.5.3 分析天平：感量 0.1 mg。

5.5.4 超声波清洗器：超声频率范围为 40 kHz~100 kHz，超声功率范围为 100 W~600 W。

5.5.5 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 滤筒的选择

常用的滤筒主要有玻璃纤维滤筒和石英纤维滤筒。

根据 GB/T 16157 的要求，选择对粒径大于 0.5 μm 的颗粒物阻隔效率不低于 99.9% 的玻璃纤维滤筒和石英纤维滤筒。

玻璃纤维滤筒：用于固定污染源气体中颗粒物或气溶胶的过滤。它们具有很好的耐高温性能，化学惰性也很好。

石英纤维滤筒：比玻璃纤维滤筒具有更好的化学稳定性，杂质更少。可用于高温(高达 900 $^{\circ}\text{C}$)时排放物的分析。

采用超声波提取法，对 3 个批次玻璃纤维滤筒进行实验室空白分析。将滤筒和清洗采样嘴、弯管内壁的洗液一并移入 100 ml 具塞比色管中，用适量的实验用水浸没滤筒，加塞，将比色管放入超声波清洗器中，超声波提取 10 min。将滤筒提取液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后，加入硝酸溶液（5.4.5）2 ml，定容至 100 ml 容量瓶中。

采用加热浸出法，对 3 个批次玻璃纤维滤筒进行实验室空白分析。将滤筒和清洗采样嘴、弯管内壁的洗液一并移入 150 ml 锥形瓶中，用适量的实验用水浸没滤筒，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约 10 min 后取下，冷却至室温。将滤筒浸出液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后，加入硝酸溶液（5.4.5）2 ml，定容至 100 ml 容量瓶中。

表7 第1批次超声波提取法滤筒空白试验数据表

序号	石英纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)	玻璃纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)
1	0.0698	0.202	0.5065	1.47
2	0.0687	0.199	0.7621	2.21
3	0.0678	0.196	0.5201	1.51
4	0.0708	0.205	0.9781	2.84
5	0.0708	0.205	0.5758	1.67
6	0.0761	0.221	0.8996	2.61
7	0.0721	0.209	0.9289	2.69
均值	0.0709	0.21	0.7387	2.14
RSD (%)	3.8	3.8	27.5	27.5

表8 第1批次加热浸出法滤筒空白试验数据表

序号	石英纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)	玻璃纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)
1	0.0718	0.208	0.5584	1.62
2	0.0734	0.213	0.5193	1.51
3	0.0690	0.200	0.7016	2.03
4	0.0704	0.204	0.4832	1.40
5	0.0761	0.221	0.6996	2.03
6	0.0774	0.224	0.4003	1.16
7	0.0715	0.207	0.6577	1.91
均值	0.0728	0.21	0.5743	1.66
RSD (%)	4.2	4.2	20.2	20.2

表9 第2批次超声波提取法滤筒空白试验数据表

序号	石英纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)	玻璃纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)
1	0.0683	0.198	0.9525	2.76
2	0.0687	0.199	0.7622	2.21
3	0.0707	0.205	0.9874	2.86
4	0.0745	0.216	0.4411	1.28
5	0.0705	0.204	0.7000	2.03
6	0.0731	0.212	0.9583	2.78
7	0.0770	0.223	0.9384	2.72
均值	0.0718	0.21	0.8200	2.38
RSD (%)	4.4	4.4	24.4	24.4

表10 第2批次加热浸出法滤筒空白试验数据表

序号	石英纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)	玻璃纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)
1	0.0691	0.200	0.7729	2.24
2	0.0673	0.195	0.5860	1.70
3	0.0673	0.195	0.7153	2.07
4	0.0761	0.221	0.5539	1.61
5	0.0748	0.217	1.0143	2.94
6	0.0761	0.221	1.0047	2.91
7	0.0706	0.205	0.5793	1.68
均值	0.0716	0.21	0.7466	2.16
RSD (%)	5.6	5.6	26.3	26.3

表11 第3批次超声波提取法滤筒空白试验数据表

序号	石英纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)	玻璃纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)
1	0.0761	0.221	1.0093	2.93
2	0.0720	0.209	0.5425	1.57
3	0.0701	0.203	0.7644	2.22
4	0.0671	0.194	0.4572	1.33
5	0.0692	0.201	0.9301	2.70
6	0.0707	0.205	0.7399	2.14
7	0.0765	0.222	1.0110	2.93
均值	0.0717	0.21	0.7792	2.26
RSD (%)	4.9	4.9	28.3	28.3

表12 第3批次加热浸出法滤筒空白试验数据表

序号	石英纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)	玻璃纤维滤筒 (mg)	结果 (mg/m ³)
1	0.0681	0.198	0.3666	1.06
2	0.0683	0.198	0.9465	2.74
3	0.0744	0.216	0.7913	2.29
4	0.0675	0.196	0.6261	1.81
5	0.0713	0.207	0.6906	2.00
6	0.0742	0.215	0.6227	1.81
7	0.0668	0.194	0.9172	2.66
均值	0.0701	0.20	0.7087	2.05
RSD (%)	4.6	4.6	28.1	28.1

经实验比对，3个批次石英纤维滤筒较玻璃纤维滤筒的空白低，平行性好，3个批次空白玻璃纤维滤筒经超声波提取法和加热浸出法前处理后的测定结果（以NaOH计）大于排放限值的1/10（1 mg/m³），不能使用。由于玻璃纤维滤筒的主要成分为硅酸钠，本底较高，且同批次玻璃纤维空白滤筒钠含量相差较大，会影响实验室空白的测定结果而影响整个实验准确度。因此，玻璃纤维滤筒不适用于碱雾样品的采集，故选用石英纤维滤筒。

5.6.2 样品采集

(1) 采样方式

根据国内外标准方法及文献调研结果，目前固定污染源酸雾与颗粒物中金属元素的采集方法有滤筒采样和滤筒后串接吸收液采样2种方式，各种方法所采集的污染物不同，采集效率也存在差异。为了找出适合碱雾的方法，拟采用2种方法分别进行样品采集。采样方法见表13。

表13 采样方法一览表

方案名称	采样装置	采样速率 (L/min)
方案一《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157）	滤筒	等速，≤30
方案二《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）	滤筒后串联冲击式吸收瓶	等速，≤30

方案一：

采样前进行资料收集和现场调查，确认采样现场符合采样基本要求。按照HJ/T 397选取采样位置、开设采样孔，确定采样点位置和数目。石英纤维滤筒密封保存带至现场。

将采样管插入排气筒，测定排气参数，选择合适的采样嘴，计算各采样点等速采样流量。

安装采样嘴，按照GB/T 16157进行采样系统气密性检查。

设定每个采样点的采样时间，将采样管插入排气筒，密封采样孔，使采样嘴及皮托管全压测孔正对气流，位于第一个采样点。启动采样泵，开始采样。第一点采样结束，移至第二个采样点继续，按照顺序依次在各点采样。采样过程中仪器自动调节流量保持等速采样。根据碱雾浓度选择适当的采样时间，连续1h采样获取平均值，或在1h内，以等时间间隔采集3~4个样品，并计算平均值，采样体积不少于0.6 m³。采样结束，抽出采样管，取出石英纤维滤筒，将滤筒封口向内折叠，竖直放回原采样套筒中密封保存。记录排气参数（温度、动压、静压等），采样时间和采样的标况体积。

方案二：

参照《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2016）采集样品，将滤筒装入采样器头部的滤筒夹内，在烟尘采样器后串联1支内装50 ml吸收液冲击式吸收瓶，

然后再与空瓶及干燥器连接。连接管应尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。将装有滤筒的采样器伸入排气筒内的采样点等速采样，采样过程中，烟枪加热温度不低于烟气温度。根据碱雾浓度选择适当的采样时间，同时测定温度、压力等参数。采样完毕后，用镊子小心取出滤筒放入旋盖式广口聚乙烯密封管中，用少量实验用水冲洗采样嘴及弯管内壁，洗涤液并入密封管中，盖好瓶塞。将吸收瓶用聚乙烯管密封好待测。

(2) 采样方式的确认

按照采样方案二采集某钢铁企业固定污染源排放的碱雾样品，测定结果（以 NaOH 计）见表 14：

表14 有组织排放废气采样效率测定结果

样品名称	前处理方法	滤筒浓度 (mg/L)	吸收液浓度 (mg/L)
样本 1	超声波	4.55	0.00
样本 2	超声波	7.82	0.01
样本 3	超声波	2.74	0.00
样本 4	加热	6.71	0.00
样本 5	加热	0.94	0.00
样本 6	加热	2.32	0.00

由表 14 可见，吸收液中待测目标物钠（以 NaOH 计）基本检不出。说明固定污染源废气中碱雾主要以颗粒态存在，而不是以气态形式存在，故选用滤筒等速采样法作为碱雾采样方法，可满足采样要求。

5.6.3 样品保存

在同批次空白石英纤维滤筒上分别加入浓度为 1000 mg/L 的钠标准溶液 0.50 ml、1 ml、1.5 ml(加标量为 500 μg、1000 μg、1500 μg)，静置晾干后，采用加热浸出法或超声波提取法进行前处理。按高、中、低浓度各分成 2 组，每天测定 1 个样品，测定 7 d，测定结果见表 15。

表 15 样品浓度数据表

保存时间	0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
第一组(μg)	498	491	489	473	469	465	461	457
第一组(μg)	497	499	496	469	465	460	457	453
第二组(μg)	1009	998	989	971	958	939	926	914
第二组(μg)	999	1002	992	983	962	941	930	916
第三组(μg)	1510	1502	1467	1459	1430	1409	1393	1381
第三组(μg)	1516	1498	1456	1433	1395	1388	1382	1373

由表 15 数据看出，高、中、低三种浓度的空白石英纤维滤筒加标样品在 7 d 的保存时间内，目标物测定含量都能达到原含量的 90% 以上，确定 7 d 作为保存期限可满足样品保

存的要求。

滤筒样品采集后将封口向内折叠，竖直放回原采样套筒中密封保存，7 d 内完成测定。

5.6.4 前处理方法的选择

(1) 前处理方法的选择

在滤筒上加入浓度为 1000 mg/L 的钠标准溶液 0.50 ml(加标量为 500 µg)静置晾干后再对其进行前处理，比较加热浸出法和超声波提取法的回收率，找出最佳前处理方式。测定 6 个平行样品进行数据结果的比较及计算。

① 热浸出法

将采样后的滤筒（5.4.6）移入 150 ml 锥形瓶中，用适量的实验用水浸没滤筒，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约 10 min 后取下，冷却至室温。将滤筒浸出液经 0.45 µm 微孔滤膜过滤后，加入硝酸溶液（5.4.5）2 ml，定容至 100 ml 容量瓶中。

② 声波提取法

将采样后的滤筒（5.4.6）移入 100 ml 具塞比色管中，用适量的实验用水浸没滤筒，加塞，将比色管放入超声波清洗器中，超声提取 10 min。将滤筒提取液经 0.45 µm 微孔滤膜过滤后，加入硝酸溶液（5.4.5）2 ml，定容至 100 ml 容量瓶中。

(2) 前处理方法的比较

对空白加标石英纤维滤筒进行加热浸出法、超声波提取法两种前处理方法的比较，实验结果见表 16 和表 17：

① 热浸出法

表16 加热浸出法实验结果

序号	富集方式	处理时间	定容体积	加标量	实测含量	回收率
		min	ml	µg	µg	%
1	滤筒	10	100	500	547	95
2	滤筒	10	100	500	584	102
3	滤筒	10	100	500	589	103
4	滤筒	10	100	500	551	95
5	滤筒	10	100	500	579	101
6	滤筒	10	100	500	570	99
	平均值		RSD (%)	3.05	570	99

②超声波提取法

测试结果见表 17。

表17 超声波提取法实验结果

序号	富集方式	处理时间	定容体积	加标量	实测含量	回收率
		min	ml	µg	µg	%

序号	富集方式	处理时间	定容体积	加标量	实测含量	回收率
		min	ml	μg	μg	%
1	滤筒	10	100	500	592	104
2	滤筒	10	100	500	550	95
3	滤筒	10	100	500	586	102
4	滤筒	10	100	500	568	99
5	滤筒	10	100	500	583	102
6	滤筒	10	100	500	559	97
	平均值	10	RSD (%)	2.91	573	100

由上述数据看出，同批次滤筒超声波提取法平行性及回收率均较好，可以采用此方法进行样品前处理。

对 2 家稳定生产的钢铁行业的固定污染源排放口分别连续采集 12 个样品，分成 2 组，分别采用加热浸出法和超声提取法进行前处理，得出测定结果见表 18 和表 19：

表 18 低浓度实际样品前处理结果

样品序号	结果 (mg/m ³) (超声波提取)	样品序号	结果 (mg/m ³) (加热浸出)
1	2.55	2	2.62
3	2.43	4	2.59
5	2.59	6	2.49
7	2.56	8	2.53
9	2.52	10	2.61
11	2.41	12	2.43
平均值	2.51	平均值	2.55
RSD(%)	2.93	RSD(%)	2.96

表 19 高浓度实际样品前处理结果

样品序号	结果 (mg/m ³) (超声波提取)	样品序号	结果 (mg/m ³) (加热浸出)
1	6.88	2	6.99
3	6.92	4	6.82
5	6.64	6	6.76
7	6.39	8	6.59
9	6.78	10	6.84
11	6.75	12	6.43
平均值	6.72	平均值	6.74
RSD(%)	2.86	RSD(%)	2.95

由上述数据看出，实际样品的 2 种不同的前处理方式处理效率吻合度较高。

(3) 前处理时间的选择

在滤筒上加入 1000 mg/L 的钠标准溶液 0.50 ml(加标量为 500 μg)静置晾干。

① 热浸出时间的选择

分别浸出5 min、8 min、10 min、20 min和30 min五个不同的时间段进行实验，选取最佳前处理时间。每组实验4个平行样品。滤筒定容体积为100 ml。

表20 滤筒加热浸出时间的选取实验

序号	时间 (min)	结果 (μg)	回收率(%)	平均回收率(%)
1	5	525	90	90
2		516	88	
3		520	89	
4		528	91	
5	8	567	99	100
6		575	100	
7		566	98	
8		592	104	
9	10	573	100	100
10		578	101	
11		571	99	
12		565	98	
13	20	589	103	101
14		573	100	
15		567	99	
16		585	102	
17	30	588	103	103
18		567	99	
19		591	103	
20		583	102	

滤筒加热浸出时间与回收率变化曲线见图4。

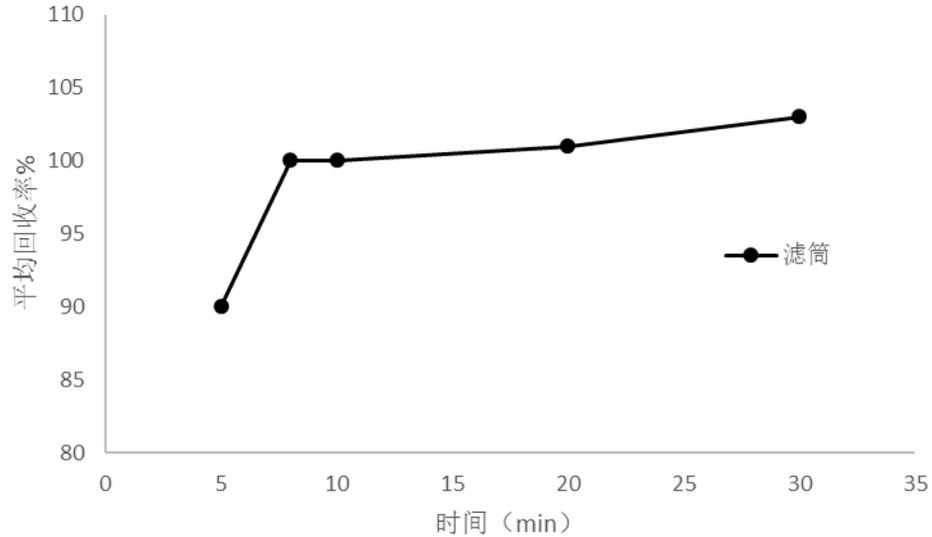


图4 滤筒加热浸出时间与回收率变化曲线

由表 19 及图 4 得出，滤筒加热浸出时间的改变对碱雾的测定结果有明显影响，为保证结果可靠且在较短的实验时间内得到较高的浸出效率，结合实验结果得出选取 10 min 为石英纤维滤筒加热浸出时间。

① 超声波提取时间的选择

分别提取5 min、8 min、10 min、20 min和30 min五个不同时间段进行实验，选取最佳前处理时间。每组实验均4个平行样品。滤筒定容体积为100 ml。

表21 滤筒超声波提取时间的选取实验

序号	时间 (min)	结果(μg)	回收率(%)	平均回收率(%)
1	5	531	91	92
2		537	93	
3		524	90	
4		544	94	
5	8	584	102	100
6		572	100	
7		570	99	
8		564	98	
9	10	575	100	100
10		569	99	
11		564	98	
12		579	101	
13	20	587	103	102
14		587	103	
15		569	99	
16		592	104	

序号	时间 (min)	结果(μg)	回收率(%)	平均回收率(%)
17	30	583	102	101
18		581	102	
19		566	98	
20		582	102	

滤筒超声波提取时间与回收率变化曲线见图5。

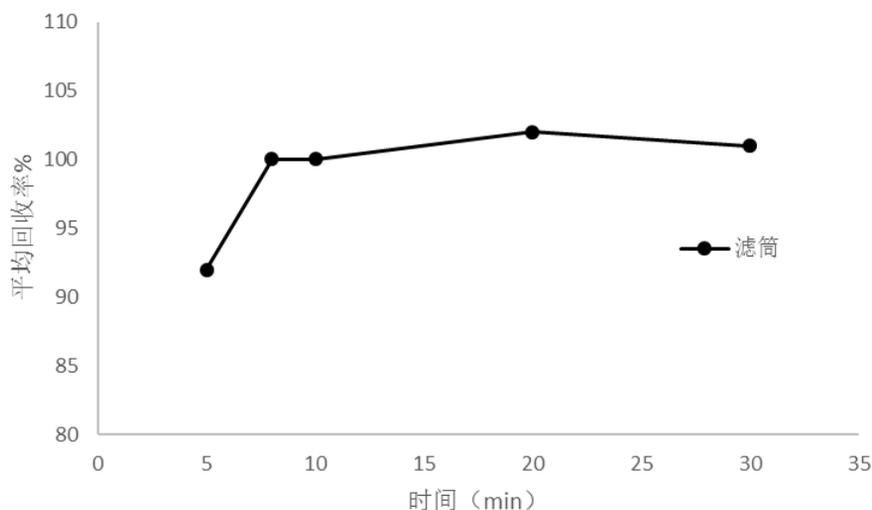


图5 滤筒超声波提取时间与回收率变化曲线

由表 20 及图 5 得出，滤筒超声波提取时间的改变对碱雾的测定结果有明显影响，为保证结果可靠且在较短的实验时间内得到较高的提取效率，结合实验结果得出选取 10 min 为石英纤维滤筒超声波提取时间。

(4) 结论

最终确定试样制备方法如下：二者可任选其一。

① 热浸出法：

将采样后的滤筒（5.4.6）和清洗采样嘴、弯管内壁的洗液一并移入150 ml锥形瓶中，用适量的实验用水浸没滤筒，瓶口上放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约10 min后取下，冷却至室温。将滤筒浸出液经0.45 μm微孔滤膜过滤后，加入硝酸溶液（5.4.5）2 ml，定容至100 ml容量瓶中。

② 超声波提取法：

将采样后的滤筒（5.4.6）和清洗采样嘴、弯管内壁的洗液一并移入100 ml具塞比色管中，用适量的实验用水浸没滤筒，加塞，将比色管放入超声波清洗器中，超声提取10 min。将滤筒提取液经0.45 μm微孔滤膜过滤后，加入硝酸溶液（5.4.5）2 ml，定容至100 ml容量瓶中。

5.6.5 实验室空白试样制备

取与采样用同批次滤筒，按与试样制备相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

5.6.6 干扰及消除

5.6.6.1 废气颗粒物中的钠盐会干扰测定，不能消除。

5.6.6.2 等离子体原子发射光谱法测定的干扰较少，存在的干扰大致可分为两类：一类是光谱干扰，另一类是非光谱干扰。

光谱干扰主要包括连续背景和谱线重叠干扰。通过选择正确的分析线，采用直接干扰校正法扣除背景干扰可以获得满意的结果。非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰及去溶剂干扰等。

选取一组 6 个有代表性的碱雾实际样品做逐次稀释以确定是否有非光谱干扰存在，试样中分析元素的浓度至少为检出限的 25 倍。测定未稀释试样的浓度，将试样稀释 5 倍后再进行比较分析。

表22 分析数据表

序号	原始浓度(mg/L)	稀释倍数	测定结果(mg/L)	相对误差 (%)
1	0.289	5	0.053	-8.3
2	0.345	5	0.064	-7.2
3	0.587	5	0.118	0.5
4	0.679	5	0.131	-3.5
5	0.822	5	0.162	-1.5
6	1.25	5	0.241	-3.6

由表 22 得出，稀释 5 倍的试样测定结果与未稀释试样无显著差异。结果表明，等离子体发射光谱法测定钠，非光谱干扰可以忽略不计。

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器参考条件

采用浓度为 8.55 mg/L 的钠标准样品，通过改变仪器条件，来确定实验用仪器条件。结果见表 23。

表23 不同仪器参考条件结果表

序号	等离子体流量 (L/min)	载气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)	结果 (mg/L)
1	1.5	0.55	0.22	8.55
2	1.2	0.54	0.21	8.52
3	1.4	0.53	0.20	8.51
4	1.2	0.55	0.21	8.51
5	1.3	0.52	0.22	8.53
6	1.5	0.54	0.19	8.54

上述条件试验表明，在仪器推荐条件的可选范围内，标准样品测定值没有显著差别。实验选用采用仪器使用说明书推荐的仪器工作参数。表 24 给出了测量参考分析条件。

表24 等离子体发射光谱仪参考条件表

等离子体流量 (L/min)	载气流量 (L/min)	辅助气流量 (L/min)	进样量 (ml/min)	高功率 (kW)	观测距离 (mm)
-------------------	-----------------	------------------	-----------------	-------------	--------------

1.5	0.55	0.22	1.0	1.4	15
-----	------	------	-----	-----	----

5.7.2 标准曲线的绘制

分别准确移取 0.00 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml 和 20.0 ml 氯化钠标准使用液（5.4.4）置于一组 100 ml 容量瓶中，加入硝酸溶液（5.4.5）2 ml，用实验用水定容并混匀。配制成浓度分别为 0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L 和 20.0 mg/L 的钠标准系列。用等离子体发射光谱仪进行测定，以目标物质量浓度为横坐标，响应值为纵坐标，绘制标准曲线。

5.7.3 试样的测定

按照与绘制标准曲线相同的仪器条件（5.7.1）和分析步骤（5.7.2）。

注：若钠浓度超出标准曲线，则试样应稀释后测定，并记录稀释倍数（ DF ）。

5.7.4 实验室空白测定

按照与绘制标准曲线相同的仪器条件（5.7.1）和分析步骤（5.7.2），进行实验室空白试样测定。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 废气中碱雾浓度按下式计算：

$$\rho = \frac{(\rho_l - \rho_0) \times V_t}{1000V_{nd}} \times DF \times 1.73 \quad (1)$$

式中： ρ ——废气中碱雾的浓度(以NaOH计)， mg/m^3 ；

ρ_l ——试样中钠（ Na^+ ）浓度， mg/L ；

ρ_0 ——实验室空白试样中钠（ Na^+ ）浓度平均值， mg/L ；

V_t ——试样定容体积， ml ；

V_{nd} ——标准状态（101.325 kPa，273.15 K）下干烟气的采样体积， m^3 ；

DF ——试样稀释倍数；

1.73——NaOH的摩尔质量/ Na^+ 的摩尔质量。

5.8.2 结果表示

当测定浓度大于或等于 $1.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；当小于 $1.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留至小数点后2位。

5.9 质量保证和质量控制

本标准依据HJ 168的要求，结合《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》（HJ/T 373）中对结果质量保证及质量控制的相关要求，给出了以下质量控制措施。

5.9.1 样品采集

5.9.1.1 定期对流量计、皮托管、温度传感器等进行校准。

5.9.1.2 采样嘴背向气流方向插入排气管道，采样时对准气流方向，偏差不超过 10 度，气体进入采样嘴的速度与测点的气流流速的相对误差应在±10%以内。

5.9.1.3 等速采样的跟踪率要求达到 1.0 ± 0.1 。

5.9.2 实验室空白

为减小同一批次实验室空白滤筒的差异，每批样品应至少分析同批次实验室空白样品2个。

实验室空白试样包括试剂空白和滤筒空白。试剂空白中钠（以NaOH计）的测定值应小于方法测定下限。

实验室空白滤筒超声提取液或加热浸出液的钠（以NaOH计）的测定值应小于排放限值的1/10（ 1 mg/m^3 ），否则不能使用。

5.9.3 校准曲线

每批样品测定前均要求建立标准曲线，其相关系数大于 0.999。以其他来源的标准物质配制接近校准曲线中间浓度的标准溶液进行分析确认时，其相对误差应控制在 10% 以内。等离子体发射光谱仪每测定 10~20 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在 10% 以内。否则，应重新绘制标准曲线。

5.10 注意事项

5.10.1 因钠的来源广泛，在采样过程、前处理过程及分析过程中均应避免钠的污染。

5.10.2 各种型号仪器的测量条件不尽相同，应根据仪器说明书选择合适的测量条件。

5.11 方法性能指标

5.11.1 检出限和测定下限

（1）方法检出限的确定方法

根据HJ 168的规定，连续分析7个实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S_i ， $t(6,0.99)=3.143$ ，方法检出限 $MDL=3.143 \times S_i$ ，测定下限为检出限的4倍。

（2）实验室内方法检出限的测定结果

配制含量为0.09 mg目标物（以NaOH计）的空白加标样品，进行7次平行测定。废气采样体积以 0.6 m^3 计。结合采样体积，方法检出限见表25。

表25 有组织排放废气方法检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号	有组织试样	备注
测定结果 (以 NaOH 计, mg/m ³)	1	0.130
	2	0.142
	3	0.162
	4	0.154
	5	0.130
	6	0.142
	7	0.157
平均值 \bar{x}_i (以 NaOH 计, mg/m ³)	0.145	
标准偏差 S_i (以 NaOH 计, mg/m ³)	0.013	
t 值	3.143	
检出限(以 NaOH 计, mg/m ³)	0.040	
测定下限(以 NaOH 计, mg/m ³)	0.158	

5.11.2 方法精密度

选用浓度分别为 0.50 mg、1.50 mg 和 3.40 mg (以 NaOH 计) 的空白加标石英滤筒, 进行精密度测定。按照样品分析的全部步骤, 平行测定 6 组数据, 计算其相对标准偏差。废气采样体积以 0.6 m³ 计。结合采样体积, 实验室精密度见表 26。

表26 方法精密度测试数据

平行号		试样 (mg/m ³)			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.75	2.43	5.18	
	2	0.80	2.60	6.43	
	3	0.88	2.38	5.25	
	4	0.84	2.57	5.92	
	5	0.73	2.58	5.42	
	6	0.77	2.38	5.65	
平均值 \bar{x}_i		0.79	2.49	5.64	
标准偏差 S_i		0.06	0.10	0.47	
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.0	4.1	8.4	
注：1、试样浓度 1<浓度 2<浓度 3。 2、 i 为实验室编号。					

实验室精密度满足要求。

5.11.3 方法准确度

选取 3 组不同含量的样品进行实际样品加标回收率的测定，每一组 6 个，石英滤筒加标含量分别为 0.35 mg、1.00 mg 和 1.40 mg（以 NaOH 计），计算平均值和加标回收率。废气采样体积以 0.6 m³ 计。结合采样体积，加标回收率见表 27。

$$P_i\% = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\% \quad (2)$$

$$\bar{P}\% = \frac{\sum_{i=1}^l P_i\%}{l} \quad (3)$$

$$S_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i\% - \bar{P}\%)^2}{l-1}} \quad (4)$$

加标回收率最终值： $\bar{P}\% \pm 2S_p$

式中： \bar{x}_i ——第 i 个实验室对某一浓度(含量)水平样品测试的平均值；

\bar{y}_i ——第 i 个实验室对加标样品测试的平均值；

μ ——加标量；

$\bar{P}\%$ ——第 i 个实验室的加标回收率。

表 27 加标回收率实验数据

平行号		实际样品						备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (mg/m^3)	1	0.05	0.59	2.57	5.02	3.17	5.17	
	2	0.06	0.69	2.53	4.78	3.37	5.37	
	3	0.07	0.58	2.58	5.02	3.17	5.30	
	4	0.06	0.55	2.53	4.90	3.68	5.50	
	5	0.06	0.68	2.57	4.98	3.62	5.42	
	6	0.05	0.60	2.62	5.17	3.42	5.05	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m^3)		0.06	0.62	2.57	4.98	3.40	5.30	
加标量 μ (mg)		0.35		1.4		1.0		
加标回收率 P_i (%)		95.7		103		114		

实验加标回收率满足要求。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

本方法验证单位通过筛选确定，参与方法验证的实验室有黑龙江省环境监测中心站、国家分析测试中心、北京市环境保护监测中心、天津市环境监测中心、杭州市环境监测中心站、长春市环境监测中心站，以上实验室在领域和水平上有代表性，分析人员均具有中等以上操作水平和实验室经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照技术内容，并依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数学统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度等。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准

草案、标准溶液、标准样品、滤筒样品和验证报告格式。召集参加验证全体人员会议，将方法原理、操作步骤、流程及注意事项进行了详细讲解，验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成验证实验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容。

6.2.2 方法验证结论

(1) 检出限、检测下限：

取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即：当采样体积为 0.6 m^3 ，将滤筒制备成 100 ml 试样时，检出限为 0.04 mg/m^3 ，测定下限为 0.16 mg/m^3 。

(2) 精密度：

6家实验室分别对浓度为 0.50 mg 、 1.50 mg 和 3.40 mg （以NaOH计）的统一空白滤筒加标样品，进行了6次平行测定。实验室内相对标准偏差分别为 $1.67\% \sim 4.96\%$ 、 $0.80\% \sim 3.70\%$ 和 $1.36\% \sim 4.35\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 7.10% 、 4.45% 和 3.04% ；重复性限 r 为： 0.05 mg/m^3 、 0.10 mg/m^3 和 0.24 mg/m^3 ；再现性限 R 分别为： 0.11 mg/m^3 、 0.20 mg/m^3 和 0.36 mg/m^3 。

(3) 准确度：

6家实验室分别对 0.35 mg 、 1.00 mg 和 1.40 mg （以NaOH计）的统一实际样品进行了加标回收率的测定。加标回收率分别为 $82.5\% \sim 96.5\%$ 、 $90.1\% \sim 108\%$ 和 $95\% \sim 105\%$ ；加标回收率最终值分别为 $91.2\% \pm 10\%$ 、 $98.2\% \pm 14\%$ 和 $102\% \pm 8\%$ 。

以上各项指标达到预期要求。

6.2.3 方法验证遇到的问题和建议

测试实际样品时，为减小同一批次空白滤筒的差异，建议取 2 张或 2 张以上滤筒进行空白分析，取其均值作为空白滤筒值进行计算。

7 开题报告专家意见

开题论证会中专家提出“进一步调研，补充国外固定污染源废气中碱雾的分析方法；补充钢铁等相关行业排放碱雾的生产工艺和来源，根据调研情况确定方法的适用范围；鉴于钠的来源广泛，建议增加采样前后氢氧根离子的变化与钠离子含量的相关性研究。在方法验证之前召开研讨会确认方法验证方案。”

根据专家的意见，本标准制修订过程中，进一步查阅国外资料并给 EPA 官网发邮件，确认了国外没有碱雾的环境污染物排放标准，也没有单独碱雾的采集和测定方法，可供参考的为工作场所、环境空气及水中钠及其化合物的采集测定相关方法。如美国国立职业安全与卫生研究所的标准 NIOSH 方法 NAMA 7302、NAMA 7304，环境空气颗粒物中金属元素的测定美国 EPA 标准 IO-3.4（1999）等。

在 5.2.2 增加及明确了碱雾的产生过程及处理工艺的部分。对钢铁行业进行了大量的调

研，确定了碱雾的主要成分，确认了方法的适用范围。在 5.2.3 增加了空白滤筒采样前与采样后氢氧根离子的变化与钠离子含量的相关性研究。

2017 年 5 月，在方法验证进行之前，邀请本领域三位专家召开了研讨会，并按照专家意见进一步修改和完善了方法验证方案及文本与编制说明的主体内容。

8 函审意见

(1) 进一步明确碱雾的定义及本标准的适用范围。

已采纳。修改如下：本标准测定的碱雾包括氢氧化钠、碳酸钠及碳酸氢钠等液态和固态碱性颗粒。本标准适用于钢铁行业等固定污染源废气中碱雾的测定。

(2) 有组织采样过程中是否考虑过后面串接吸收液的方式。

已采纳。在采样方法确认的过程中，方案二采用滤筒和吸收液串接的方式，实验结果表明，吸收液中基本没有目标物，目标物以颗粒物的形式存在。

9 参考文献

- [1] GB 28665-2012, 《轧钢工业大气污染物排放标准》 [S].
- [2] DB 37/990—2013, 《钢铁工业污染物排放标准》 [S].
- [3] DB 13/2169-2015, 《钢铁工业大气污染物排放标准》 [S].
- [4] GBZ 2.1-2007, 《工作场所有害因素职业接触限值》 [S].
- [5] EPA 450/3-88-002, 《Sodium hydroxide preliminary source assessment》 [S].
- [6] GB/T 16106-1995, 《车间空气中氢氧化钠的酸碱滴定测定方法》 [S].
- [7] ISO 15202-3 (2004), 《Workplace air — Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry — Part 3: Analysis》 (工作场所空气-悬浮颗粒物中金属和类金属的测定电感耦合等离子体发射光谱法, 第 3 部分: 分析测试) [S].
- [8] NMAM 7302, 《ELEMENTS by ICP (Microwave Digestion)》 [S].
- [9] NMAM 7304, 《ELEMENTS by ICP (Microwave Digestion)》 [S].
- [10] 美国 EPA 标准 IO-3.4 (1999), 《Determination of metals in ambient particulate matter using inductively coupled plasma spectroscopy》 (环境空气大气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法) [S].
- [11] Marvin J. Fishman and Linda C. Friedman. 《Methods for the Determination of Inorganic Substances in Water and Fluvial Sediments, Techniques of Water-Resources Investigations of the

United States Geological Survey》[M].

[12]GBZ/T 160.18-2004,《工作场所空气有毒物质测定钠及化合物》[S].

[13]HJ 777-2015,《空气和废气颗粒物中金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》[S].

[14] HJ 776-2015,《水质 32 种元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》[S].

[15]HJ 781-2016,《固体废物 22 种金属元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法》[S].

[16]魏复盛,《空气和废气监测分析方法》[M].北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[17]魏复盛,《水和废水监测分析方法》[M].北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[18]HJ 168-2010,《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》[S].

[19]GB/T 16157-1996,《固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法》[S].

[20]EPA 方法 29 ,《DETERMINATION OF METALS EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES》[S].

[21] GB/T 15432-1995,《环境空气总悬浮颗粒的测定》[S].

[22]HJ 544-2016,《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》[S].

[23]HJ/T 55-2000,《大气污染物无组织排放监测技术导则》[S].

[24]HJ/T 397-2007,《固定源废气监测技术规范》[S].

[25]HJ/T 373-2007,《固定污染源采样操作规范性的要求》(试行)[S].

[26]HJ/T 404-2007,《建设项目竣工环境保护验收技术规范黑色金属冶炼及延压加工》[S].

附一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 碱雾的测定 等离子体发射光谱法

项目主编单位：哈尔滨市环境监测中心站

项目负责人及职称：王晓燕 高级工程师

通讯地址：哈尔滨市道里区建国街 68 号 电话：0451-55587119

报告编写人及职称：颜焱 高级工程师

报告日期：2017年7月4日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织6家有资质的实验室进行验证。参加验证的实验室包括:(1)黑龙江省环境监测中心站(2)杭州市环境监测中心站(3)国家环境分析测试中心(4)北京市环境保护监测中心(5)长春市环境监测中心站(6)天津市环境监测中心。

1 原始测试数据

1.1. 实验室基本情况

附表1-1-1 参加验证人员登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工 作用年份
1	黑龙江省环境监测中心站	贾立明	男	37	高级工程师	应用化学	13年
		魏庆彬	男	34	工程师	无机化学	10年
2	国家环境分析测试中心	狄一安	女	54	正高工程师	环境化学	31年
		任立军	男	37	工程师	分析化学	14年
3	北京市环境保护监测中心	杨懂艳	女	38	高级工程师	环境工程	13年
		姜洋	女	29	工程师	化学工程与技术	2年
4	天津市环境监测中心	赵一	男	36	工程师	环境工程	13年
		林冬	女	32	工程师	分析化学	6年
5	杭州市环境监测中心站	张宝锋	男	29	助理工程师	环境工程	1年
		叶依颖	女	23	实验员	环境监测与治理技术	1年
6	长春市环境监测中心站	王永芝	女	51	研究员	化学	51年
		李仁声	男	35	工程师	环境科学	9年

附表1-1-2 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
黑龙江省环境监测中心站	等离子体发射光谱仪	Optima8000	正常
国家环境分析测试中心	等离子体发射光谱仪	Optima8000	正常
北京市环境保护监测中心	等离子体发射光谱仪	Agilent ICP-OES 720	正常
天津市环境监测中心	等离子体发射光谱仪	PE 8300	正常
杭州市环境监测中心站	等离子体发射光谱仪	Optima 7300 DV	正常
长春市环境监测中心站	等离子体发射光谱仪	Thermo 7400	正常

附表1-1-3 使用试剂登记表

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化方法
天津市环境监测中心	硝酸	天津风船化学试剂	无
杭州市环境监测中心站	硝酸	国药集团	无
黑龙江省环境监测中心站	氯化钠基准试剂	科密欧, 100g	灼烧
	硝酸	科密欧, 500ml	无
国家环境分析测试中心	氯化钠基准试剂	科密欧, 100g	灼烧
	硝酸	Fisher, 500ml	无
北京市环境保护监测中心	氯化钠基准试剂	科密欧, 100g	灼烧
	硝酸	科密欧, 500ml	无
长春市环境监测中心站	氯化钠基准试剂	科密欧, 100g	灼烧
	硝酸	科密欧, 500ml	无

1.2 方法检出限、测定下限测试据

以编制组统一寄送的标准溶液, 配制含量为 0.09 mg 目标物 (以 NaOH 计) 的空白加标样品进行检出限测定。废气采样体积以 0.6 m³ 计。

附表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 黑龙江省环境监测中心站

测试日期: 2017年6月7日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (以 NaOH 计, mg/m ³)	1	0.153	
	2	0.132	
	3	0.139	
	4	0.148	
	5	0.158	
	6	0.136	
	7	0.130	
平均值 \bar{x}_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.142	
标准偏差 S_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.011	

平行样品编号	试样	备注
t 值	3.143	
检出限(以 NaOH 计, mg/m ³)	0.034	
测定下限(以 NaOH 计, mg/m ³)	0.136	

附表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：杭州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月 8 日

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (以 NaOH 计, mg/m ³)	1	0.147
	2	0.151
	3	0.152
	4	0.153
	5	0.151
	6	0.148
	7	0.149
平均值 \bar{x}_i (以 NaOH 计, mg/m ³)	0.150	
标准偏差 S_i (以 NaOH 计, mg/m ³)	0.002	
t 值	3.143	
检出限(以 NaOH 计, mg/m ³)	0.007	
测定下限(以 NaOH 计, mg/m ³)	0.028	

附表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2017 年 6 月 9 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (以 NaOH 计, mg/m ³)	1	0.137	
	2	0.132	
	3	0.130	
	4	0.134	
	5	0.141	
	6	0.127	
	7	0.129	
平均值 \bar{x}_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.133	
标准偏差 S_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.005	
t 值		3.143	
检出限(以 NaOH 计, mg/m ³)		0.015	
测定下限(以 NaOH 计, mg/m ³)		0.062	

附表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2017 年 6 月 10 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (以 NaOH 计, mg/m ³)	1	0.151	
	2	0.159	
	3	0.155	
	4	0.170	
	5	0.170	
	6	0.153	
	7	0.152	
平均值 \bar{x}_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.158	
标准偏差 S_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.0083	
t 值		3.143	
检出限(以 NaOH 计, mg/m ³)		0.026	
测定下限(以 NaOH 计, mg/m ³)		0.104	

附表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：长春市环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月 11 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (以 NaOH 计, mg/m ³)	1	0.151	
	2	0.156	
	3	0.164	
	4	0.149	
	5	0.157	
	6	0.146	
	7	0.153	
平均值 \bar{x}_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.154	
标准偏差 S_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.0059	
t 值		3.143	
检出限(以 NaOH 计, mg/m ³)		0.019	
测定下限(以 NaOH 计, mg/m ³)		0.075	

附表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017 年 6 月 12 日

平行样品编号		试样	备注
测定结果 (以 NaOH 计, mg/m ³)	1	0.183	
	2	0.186	
	3	0.180	
	4	0.183	
	5	0.180	
	6	0.188	
	7	0.171	
平均值 \bar{x}_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.181	
标准偏差 S_i (以 NaOH 计, mg/m ³)		0.006	
t 值		3.143	
检出限(以 NaOH 计, mg/m ³)		0.017	
测定下限(以 NaOH 计, mg/m ³)		0.068	

1.3 方法精密度测试数据

以编制组寄送含量为 0.5 mg、1.5 mg、3.4 mg(以 NaOH 计)的统一滤筒样品进行精密度测定。

附表 1-3-1 方法精密度测试数据

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月 7 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定 结果 (mg/m ³)	1	0.84	2.42	5.62	
	2	0.77	2.40	5.77	
	3	0.81	2.52	5.48	
	4	0.86	2.52	6.00	
	5	0.78	2.45	6.08	
	6	0.86	2.32	5.53	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.82	2.44	5.75	
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.04	0.08	0.25	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.96	3.06	4.35	
注：1、试样浓度 1<浓度 2<浓度 3。 2、 i 为实验室编号。					

附表 1-3-2 方法精密度测试数据

验证单位：杭州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月 8 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m^3)	1	0.94	2.68	5.62	
	2	1.04	2.67	5.73	
	3	0.93	2.68	5.60	
	4	1.00	2.65	5.65	
	5	0.93	2.67	5.60	
	6	0.93	2.70	5.50	
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)		0.96	2.68	5.62	
标准偏差 S_i (mg/m^3)		0.05	0.02	0.08	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.72	0.80	1.36	
注：1、试样浓度 1<浓度 2<浓度 3。					
2、 i 为实验室编号。					

附表 1-3-3 方法精密度测试数据

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2017 年 6 月 9 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.79	2.32	5.45	
	2	0.84	2.38	5.38	
	3	0.83	2.45	5.57	
	4	0.81	2.48	5.45	
	5	0.77	2.50	5.65	
	6	0.81	2.57	5.33	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.81	2.45	5.47	
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.02	0.09	0.12	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.88	3.70	2.12	
注：1、试样浓度 1<浓度 2<浓度 3。 2、 i 为实验室编号。					

附表 1-3-4 方法精密度测试数据

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2017年6月10日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.95	2.67	5.80	
	2	0.93	2.67	5.68	
	3	0.94	2.65	5.83	
	4	0.95	2.65	6.15	
	5	0.96	2.65	5.88	
	6	0.91	2.83	6.05	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.94	2.69	5.90	
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.02	0.07	0.17	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.67	2.76	2.93	
注：1、试样浓度 1<浓度 2<浓度 3。 2、 i 为实验室编号。					

附表 1-3-5 方法精密度测试数据

验证单位：长春市环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月 11 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.95	2.52	5.45	
	2	0.92	2.55	5.33	
	3	0.90	2.43	5.57	
	4	0.89	2.52	5.45	
	5	0.90	2.45	5.53	
	6	0.88	2.40	5.45	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.90	2.48	5.46	
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.03	0.06	0.08	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.00	2.28	1.49	
注：1、试样浓度 1<浓度 2<浓度 3。 2、 i 为实验室编号。					

附表 1-3-6 方法精密度测试数据

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017 年 6 月 12 日

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.89	2.47	5.57	
	2	0.85	2.53	5.45	
	3	0.92	2.55	5.72	
	4	0.87	2.45	5.88	
	5	0.89	2.52	5.68	
	6	0.88	2.52	5.68	
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.88	2.51	5.66	
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.02	0.04	0.15	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.65	1.61	2.58	
注：1、试样浓度 1<浓度 2<浓度 3。					
2、 i 为实验室编号。					

1.4 方法准确度测试数据

6 家实验室分别对三种不同浓度的统一实际样品进行了加标回收率的测定。

附表 1-4-1 实际样品加标测试数据

验证单位：黑龙江省环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月 7 日

平行号		实际样品						备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (mg/m ³)	1	0.06	0.60	2.5	4.9	3.6	4.9	
	2	0.04	0.65	2.6	5.2	3.4	5.3	
	3	0.05	0.58	2.5	5.1	3.6	5.1	
	4	0.06	0.61	2.6	5.0	3.7	5.6	
	5	0.07	0.67	2.5	5.1	3.6	5.5	
	6	0.05	0.60	2.6	5.1	3.7	5.1	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		0.06	0.62	2.54	5.06	3.60	5.23	
加标量 μ (mg)		0.35		1.4		1.0		
加标回收率 P_i (%)		96.2		108		97.8		

附表 1-4-2 实际样品加标测试数据

验证单位：杭州市环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月 8 日

平行号		实际样品						备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.01	0.55	2.45	4.67	3.42	5.15	
	2	0.01	0.56	2.55	4.78	3.50	5.22	
	3	0.02	0.57	2.53	4.85	3.45	5.37	
	4	0.01	0.56	2.47	4.82	3.63	5.30	
	5	0.01	0.57	2.55	4.87	3.50	5.48	
	6	0.01	0.56	2.55	4.82	3.72	5.22	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		0.01	0.56	2.52	4.80	3.54	5.29	
加标量 μ (mg)		0.35		1.4		1.0		
加标回收率 P_i (%)		94.2		97.9		105		

附表 1-4-3 实际样品加标测试数据

验证单位：国家环境分析测试中心

测试日期：2017年6月9日

平行号		实际样品						备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (mg/m^3)	1	0.06	0.56	2.60	4.78	3.45	5.10	
	2	0.07	0.58	2.40	4.70	3.30	5.13	
	3	0.07	0.59	2.47	4.72	3.42	5.22	
	4	0.06	0.58	2.52	4.62	3.52	5.10	
	5	0.07	0.58	2.40	4.63	3.42	5.30	
	6	0.06	0.55	2.45	4.75	3.57	5.25	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m^3)		0.06	0.57	2.47	4.70	3.44	5.18	
加标量 μ (mg)		0.35		1.4		1.0		
加标回收率 P_i (%)		87.7		95.5		104		

附表 1-4-4 实际样品加标测试数据

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2017 年 6 月 10 日

平行号		实际样品						备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m ³)	1	0.06	0.57	2.52	5.08	3.60	5.20	
	2	0.03	0.58	2.57	4.93	3.60	5.38	
	3	0.04	0.57	2.53	4.95	3.60	5.30	
	4	0.04	0.57	2.55	4.98	3.57	5.37	
	5	0.04	0.56	2.53	4.95	3.57	5.33	
	6	0.06	0.58	2.57	4.92	3.57	5.18	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m ³)		0.04	0.57	2.54	4.97	3.58	5.29	
加标量 μ (mg)		0.35		1.4		1.0		
加标回收率 P_i (%)		90.1		104		103		

附表 1-4-5 实际样品加标测试数据

验证单位：长春市环境监测中心站

测试日期：2017 年 6 月 11 日

平行号		实际样品						备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/m^3)	1	0.003	0.552	2.52	4.72	3.62	5.25	
	2	0.002	0.595	2.57	4.82	3.45	5.13	
	3	0.002	0.568	2.60	4.75	3.53	5.22	
	4	0.003	0.572	2.62	4.78	3.63	5.57	
	5	0.002	0.542	2.57	4.83	3.75	5.62	
	6	0.003	0.565	2.63	4.70	3.48	5.18	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m^3)		0.003	0.566	2.58	4.77	3.58	5.33	
加标量 μ (mg)		0.35		1.4		1.0		
加标回收率 P_i (%)		96.5		93.7		105		

附表 1-4-6 实际样品加标测试数据

验证单位：天津市环境监测中心

测试日期：2017 年 6 月 12 日

平行号		实际样品						备注
		样品 1		样品 2		样品 3		
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定 结果 (mg/m^3)	1	0.05	0.49	2.40	4.63	3.13	4.67	
	2	0.05	0.55	2.35	4.63	3.02	4.78	
	3	0.05	0.53	2.47	4.38	3.05	4.62	
	4	0.05	0.53	2.32	4.32	3.25	4.72	
	5	0.05	0.53	2.18	4.38	3.07	4.53	
	6	0.05	0.55	2.40	4.38	3.07	4.77	
平均值 \bar{x}_i 、 \bar{y}_i (mg/m^3)		0.05	0.53	2.35	4.46	3.10	4.68	
加标量 μ (mg)		0.35		1.4		1.0		
加标回收率 $P_i(\%)$		82.5		90.1		95.0		

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

6 家验证单位进行检出限的验证工作，按照方法分析条件平行测定 7 次，计算出方法检出限及测定下限，数据汇总见附表 2-1-1。

附表2-1-1 方法检出限、检出下限汇总表

实验室号	试样 (采样体积为 0.6m^3)	
	检出限 (mg/m^3)	测定下限 (mg/m^3)
1	0.04	0.16
2	0.007	0.028

3	0.02	0.08
4	0.03	0.12
5	0.02	0.08
6	0.02	0.08

结论：取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，当采样体积为 0.6 m³，检出限为 0.04 mg/m³，测定下限为 0.16 mg/m³。

2.2 方法精密度数据汇总

6 家验证单位进行了方法精密度验证工作，对空白石英滤筒分别加入低、中、高 3 种不同含量的标准样品进行测定。分析结果见附表 2-1-2。

附表2-1-2 方法精密度数据汇总表

实验室号	低含量			中含量			高含量		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i	\bar{x}_i	S_i	RSD_i
1	0.82	0.02	4.96	2.43	0.04	3.06	5.73	0.14	4.35
2	0.96	0.03	4.72	2.68	0.01	0.80	5.62	0.04	1.36
3	0.81	0.01	2.88	2.45	0.05	3.70	5.48	0.07	2.12
4	0.94	0.01	1.67	2.68	0.04	2.76	5.92	0.10	2.93
5	0.91	0.02	3.00	2.48	0.03	2.28	5.45	0.05	1.49
6	0.88	0.01	2.65	2.50	0.02	1.61	5.65	0.08	2.58
总平均值 (mg/m ³)	0.88			2.54			5.64		
实验室间相对标准偏差 (%)	7.10			4.45			3.04		
重复性限 r (mg/m ³)	0.05			0.10			0.24		
再现性限 R (mg/m ³)	0.11			0.20			0.36		

结论：6 家实验室分别对浓度为 0.50 mg、1.50 mg 和 3.40 mg 的空白加标石英滤筒进行精密度测定。石英滤筒实验室内相对标准偏差分别为：1.67%~4.96%、0.80%~3.70%和 1.36%~4.35%；实验室间相对标准偏差为：7.10%、4.45%和 3.04%；重复性限 r 为：0.05mg/m³、0.10 mg/m³ 和 0.24 mg/m³；再现性限 R 分别为：0.11 mg/m³、0.20 mg/m³ 和 0.36 mg/m³。

2.3 方法准确度数据汇总

6 家验证单位进行了实际样品加标回收率验证工作，对石英滤筒样品及其加标样品进行测定。分析结果见附表 2-1-3。

附表 2-1-3 样品加标回收率汇总表

实验 室号	石英滤筒		
	加标 1	加标 2	加标 3
1	96.2	108	97.8
2	94.2	97.9	105
3	87.7	95.5	104
4	90.1	104	103
5	96.5	93.7	105
6	82.5	90.1	95
$\bar{P}\%$	91.2	98.2	102
$S_{\bar{P}}$	5	7	4

结论：6 家实验室分别对实际样品进行了三种不同浓度的加标回收率测定，实验室内加标回收率分别为：82.5%~96.5%、90.1%~108%和 95%~105%。实验室间加标回收率最终值分别为：91.2%±10%、98.2%±14%和 102%±8%。