

附件 5

《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》

标准编制组

二〇二一年十月

项目名称：固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法

项目统一编号：2014-27

承担单位：北京市生态环境监测中心

编制组主要成员：丁萌萌、刘保献、沈秀娥、石爱军、常淼、马召辉、
陈圆圆、王小菊、周健楠、李萌

标准所技术管理承办人：郭敏

生态环境监测司质管处项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订的必要性分析.....	3
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害.....	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	6
2.3	现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题.....	8
3	国内外相关分析方法研究.....	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	8
3.2	国内相关分析方法研究.....	9
3.3	本方法和国内外方法关系.....	10
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	11
4.1	标准制订的基本原则.....	11
4.2	标准制订的适用范围.....	11
4.3	标准制订的技术路线.....	11
5	方法研究报告.....	13
5.1	方法研究的目标.....	13
5.2	硝酸雾定义.....	13
5.3	方法原理.....	14
5.4	试剂和材料.....	14
5.5	仪器和设备.....	15
5.6	固定污染源废气.....	15
5.7	无组织排放监控点空气.....	26
5.8	试样制备.....	28
5.9	样品保存时间.....	31
5.10	仪器测试条件.....	31
5.11	结果计算与表示.....	32
5.12	方法性能指标.....	33
5.13	方法比对.....	42
6	方法验证.....	42
6.1	方法验证方案.....	42
6.2	方法验证过程.....	45
6.3	方法验证数据的取舍.....	45
6.4	方法验证结论.....	45
7	与开题报告的差异说明.....	46
8	本标准与排放标准的衔接情况.....	47
9	标准征求意见稿技术审查会及专家研讨会情况.....	47
10	标准实施建议.....	48
11	参考文献.....	48
附件	方法验证报告.....	51

《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据 2014 年 4 月原国家环保部（现更名为“生态环境部”）下达《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）和《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，原北京市环境保护监测中心（现更名为“北京市生态环境监测中心”）承担《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》标准制订项目，项目统一编号为 2014-27。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

北京市生态环境监测中心接到此任务后，于 2014 年 7 月成立了标准编制组，召开了标准制订工作启动会。随后标准编制组开始查阅国内外相关文献资料，查阅的相关文献主要集中在国内外废气中硝酸雾的采样方法、分析方法以及限制标准方面，重点考察了离子色谱法测定硝酸雾的应用情况。同时对该方法的适用范围、检出限、干扰等情况进行分析，并结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线，形成标准开题论证报告，开展初步实验，根据实验结果编写了标准草案。

1.2.2 开题论证会

2015 年 1 月 27 日，根据《国家标准制修订工作管理办法》的相关规定，由原环境保护部科技标准司组织召开了《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》的开题论证会。论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，提出补充如下内容：

- （1）补充典型硝酸雾排放源的调研；
- （2）根据调研结果及实际典型污染源测试结果，确定本方法中所检测硝酸雾定义，并据此确定采样方案；
- （3）按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）^[1]的要求开展实验研究和标准草案的编制工作，进一步筛选最佳实验条件、完善干扰和消除内容，补充完善质量保证和质量控制等内容。

1.2.3 实验室内研究

2015 年~2016 年，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。开发硝酸雾发生器，在实验室进行模拟实验，研究硝酸雾定义、固定污染源废气及无组织排放监控点空气中硝酸雾的采样方式。

1.2.4 典型污染源研究

2016年01月~2017年09月,根据开题论证会意见,标准编制组对硝酸雾污染源进行筛选,分别赴北京市某酸洗车间和太原某钢铁厂电镀车间等地进行实地调研,并对典型样品进行采集,不断优化采样方案。结合实验室研究结果,初步确定硝酸雾的采样方案和硝酸雾定义。

1.2.5 标准文本和编制说明的编写

2017年09月,汇总前期实验室条件实验结果和典型污染源现场研究结果,明确了硝酸雾的定义及采样方案,并按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[1]的相关要求,编写完成标准文本和编制说明。

1.2.6 方法验证

2018年5月~9月,完善标准草案,形成方法验证作业指导书,组织6家实验室进行方法验证工作,汇总方法验证数据,完善标准征求意见稿和编制说明。

1.2.7 专家研讨会

2019年5月28日,编制组邀请了4位环境领域方法标准制修订专家及3位排放标准专家组成专家委员,再次审议了本标准草案和编制说明,专家组重点对硝酸雾的定义及与排放标准的衔接情况进行了质询和讨论,认为标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整;并对国内外相关标准及文献进行了充分调研;标准主编单位对典型排放源进行了调研,并根据调研结果及实际典型污染源测试结果,明确了硝酸雾的定义及采集方法;该方法与现有标准方法、技术规范以及排放标准进行了有效衔接,能够满足硝酸雾排放标准的需要。同时,提出具体修改意见和建议如下:

(1) 根据硝酸雾的理化性质、行业排放特征及监测方法原理,建议硝酸雾的定义为:硝酸雾是指本标准规定条件下测得的气态硝酸、硝酸小液滴及颗粒物中硝酸盐;

(2) 标准文本中明确氮氧化物的干扰;

(3) 标准文本中补充硝酸生产行业及氮肥生产行业的排放特征;

(4) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)^[1]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)进一步完善标准草案和编制说明。

标准编制组采纳了上述专家建议,2019年12月赴河北某化工集团调研硝酸生产和氮肥生产行业生产工艺和废气排放特征,并进行实际样品采集及氮氧化物干扰实验研究;且在实验室模拟氮氧化物排放,重复干扰实验研究。2021年3月,赴河北某钢铁厂进行实际样品采集,再次确认采样方法,2021年1~4月,按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)^[2]的相关要求对标准文本和编制说明进一步修改完善,提请召开征求意见稿技术审查会。

1.2.8 征求意见稿技术审查会

2021年4月27日,生态环境部监测司组织专家进行了征求意见稿技术审查,审查委员会通过征求意见稿技术审查,建议补充国产离子色谱仪实验室内的验证结果、补充质量保证与质量控制要求制定的依据、补充说明硝酸雾定义的科学性,按照《环境监测分析方法标准制修订技术

导则》(HJ 168-2020)^[2]和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)^[3]对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

标准编制组根据专家意见选取了两家典型国产品牌离子色谱仪补充了实验室内的验证结果，并在编制说明中补充完善了质量保证与质量控制、硝酸雾定义说明等内容；说明了实际采样过程中玻璃纤维滤膜在高湿度采样条件实验结果以及本标准和排放标准的衔接性问题；并按照 HJ 168 和 HJ 565 相关要求，完成了对文本和编制说明的格式修改。

1.2.9 国家生态环境保护标准专家研讨会

2021年5月20日，生态环境监测司在北京组织召开了《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》监测标准有关问题研讨会，针对标准中目标污染物的定义、监测标准与排放标准的衔接，以及排放标准实施和监测执法的可能影响等问题进行讨论。会上明确了硝酸雾的定义：指本标准规定条件下测定的硝酸和颗粒物中硝酸盐。

按照会议的意见，标准编制组完善了标准文本和编制说明征求意见稿并提请公开征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

2.1.1 硝酸（雾）的基本理化性质

硝酸雾定义为“指本标准规定条件下测定的硝酸和颗粒物中的硝酸盐。”硝酸(HNO₃)为无机强酸，易挥发，具有强烈的刺激性气味和腐蚀性，是强氧化剂。硝酸的分子量为63.01，密度为1.5129 g/m³，熔点-42℃，沸点86℃。氮氧化物被空气中的雾滴吸收、氧化易生成硝酸雾滴。当空气中相对湿度大于62%或气温高于25℃时，常有硝酸蒸汽存在^[4]。浓硝酸在空气中有“发烟”现象，在空气中与水汽形成硝酸雾。由于大气中硝酸浓度比硫酸要低得多，硝酸雾比硫酸雾较少出现^[5]。

2.1.2 硝酸雾的来源

硝酸雾普遍来源于直接生产或使用硝酸的工厂。根据《硝酸工业污染物排放标准》(GB 26131-2010)编制说明^[5]中的相关统计，2007年硝酸工业排放的主要大气污染物为氮氧化物(NO_x)，排气筒的污染物排放浓度(以NO₂计)基本可控制在600 mg/m³以下，随着近年来氮氧化物脱硝技术的推广，硝酸生产行业氮氧化物排放均可控制在200 mg/m³以下。硝酸行业工艺情况如下所述。

2.1.2.1 稀硝酸生产行业

稀硝酸生产的主要原料是液氨和空气(包括纯氧气)，将氨和空气(或纯氧气)经高温催化制备成氧化氮气体，通常氧化温度为850℃~950℃，氧化氮气体经水吸收制成稀硝酸。稀硝酸生产工艺有常压法、综合法、中压法、高压法、双加压法。稀硝酸生产过程主要包括混合气制备、氨氧化、热回收、吸收、漂白，对于双加压法工艺在吸收塔前还要有压缩，其工艺流程见图2-1。

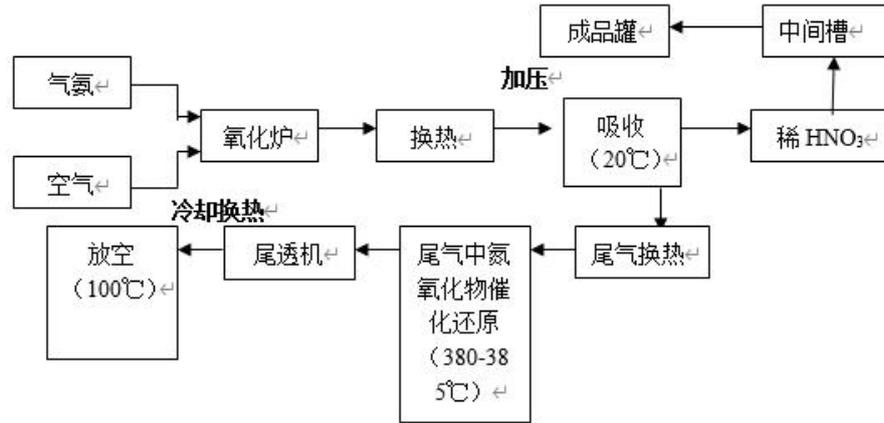


图 2-1 稀硝酸生产工艺流程示意图

稀硝酸工业产生的废气主要是吸收塔顶部或经进一步脱硝后排放的尾气，即硝酸工业尾气，主要污染物为NO和NO₂，统称氮氧化物（NO_x），此外还含有温室气体N₂O；稀硝酸储罐放空气含有NO_x。许多企业将尾气通入盛有氨催化还原剂的反应罐中，利用尾气经四级加热后的温度与定量的氨气迅速反应生成氮气和水，而后经尾气膨胀机做功，经尾气烟囱排空，排放口主要排放污染物为氨和氮氧化物。

2.1.2.2 浓硝酸生产行业

浓硝酸的生产方法分为直硝法和间硝法。直硝法是通过液态N₂O₄、H₂O和O₂直接生产浓硝酸，见图 2-2。直硝法投资高，能耗高，占地面积大，现逐渐被间硝法所代替。间硝法生产浓硝酸是先制得稀硝酸，然后再将稀硝酸在脱水剂硝酸镁的作用下进行蒸馏后得到浓硝酸，90%的浓硝酸生产装置采用该生产工艺，见图2-3。间硝法浓硝酸装置循环吸收槽放空气和浓硝酸储罐放空气含有少量NO_x及硝酸雾。

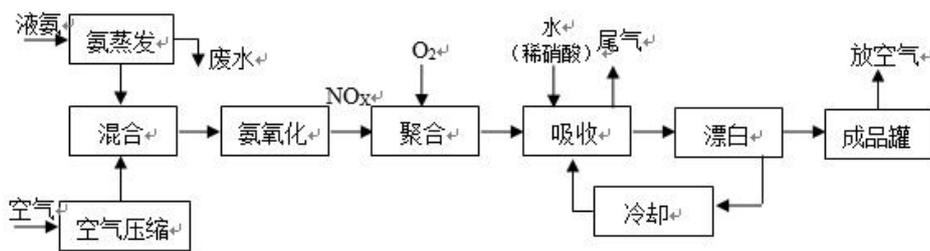


图 2-2 直硝法浓硝酸生产工艺流程

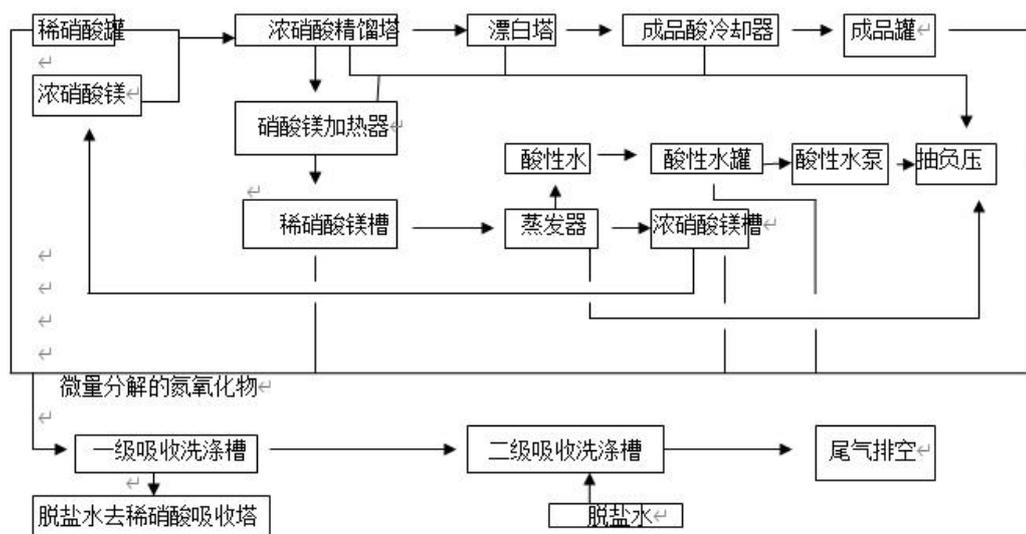


图 2-3 间硝法浓硝酸生产工艺流程

2.1.2.3 硝酸盐生产行业

硝酸盐的生产方法有直接法和尾气法。直接法是指由氨气和空气（纯氧气）在催化剂作用下制备成氧化氮气体，用碱液吸收氮氧化物直接生产硝酸盐，见图2-4；尾气法是用碱液吸收硝酸生产所产生的尾气而得到硝酸盐；一些老旧硝酸生产装置（常压法）采用碱液吸收法处理硝酸尾气生产硝酸盐。硝酸盐生产过程中，有氮氧化物排放。

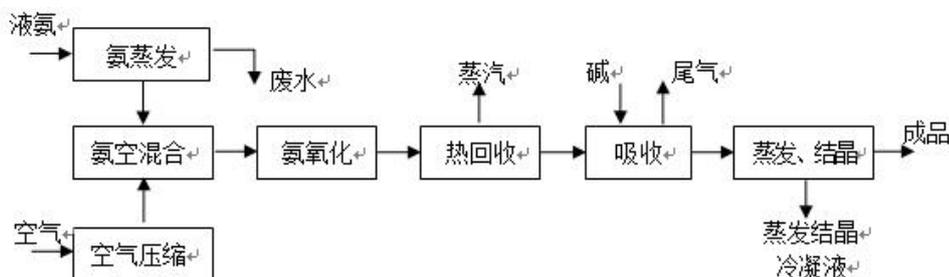


图 2-4 直接法硝酸盐生产工艺流程

其中硝酸铵是主要产品，液态硝酸铵生产方式是硝酸与氨气发生中和反应，生成硝酸铵并放出大量的热，为防止硝酸铵高温分解爆炸，在微负压下，将78%硝酸铵溶液浓缩至99.8%。硝酸铵加压中和装置反应产物为硝酸铵液体，负压下蒸出的碱性蒸汽经冷凝氨回收处理后，工艺水进入废水处理工序，无氨气及氮氧化物外排，无废气排口。颗粒态硝酸铵是硝酸和氨气中和反应生成硝酸铵溶液，提纯后经造粒塔，变成固体颗粒状硝酸铵产品，排出的尾气经干燥器干燥，再经洗涤器洗涤后由风机排入大气，排放废气主要是氨气和硝酸铵粉尘。

2.1.2.4 硝酸使用行业

硝酸溶液广泛应用于酸洗工艺，利用酸溶液去除钢铁表面上的氧化皮和锈蚀物的方法称为酸洗，是清洁金属表面的一种方法。一般将制件浸入酸（硝酸、盐酸）溶液中，以除去金属表

面的氧化物等薄膜。是电镀、轧制等工艺的前处理或中间处理过程。酸洗工艺主要有浸渍酸洗法、喷射酸洗法和酸膏除锈法，一般多用浸渍酸洗法，大批量生产中可采用喷射法。轧钢、电镀和电子元件行业生产过程中，用稀硝酸清洗金属零件或电子元件，主要污染物也为NO_x和硝酸雾^[6]。

综上所述，硝酸生产行业排放的废气有硝酸工业尾气，稀硝酸储罐放空气、浓硝酸装置循环吸收槽和浓硝酸储罐放空气，主要污染物为NO_x，同时含有少量的硝酸雾。另外，工艺设备、储罐的不严密性导致的跑、冒、滴、漏，取样和设备检修等过程会产生NO_x、NH₃和硝酸雾的无组织排放。硝酸盐生产行业排放废气主要是氨气和硝酸铵粉尘。轧钢工业、电镀工业和电子元件生产等硝酸使用行业主要用稀硝酸清洗金属零件或电子元件，污染物也为NO_x和硝酸雾。

2.1.3 硝酸雾的环境危害

硝酸雾排放到环境中会造成大气污染、危害人体健康。硝酸盐是PM_{2.5}的重要组成部分和前体物^[7]，会增加大气细颗粒物的浓度，通过形成霾降低大气能见度以及对区域或全球的气候变化产生影响^[34]。硝酸盐还可直接沉降到地表和海洋中，形成酸雨^[5]。同时，硝酸对皮肤和粘膜有强烈的刺激及腐蚀作用，吸入硝酸烟雾可引起急性中毒，例如可引起结膜炎、水肿、角膜混浊，以致失明；引起呼吸道刺激症状，重者发生呼吸困难和肺水肿；高浓度引起喉痉挛或声门水肿而死亡。慢性影响有牙齿酸蚀症、慢性支气管炎、肺气肿和肝硬变等^[8]。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 国外相关组织硝酸雾限值标准

由于硝酸雾对于环境和人体的危害，国外相关组织提出了硝酸雾的限制浓度。美国联邦政府法规职业安全与健康标准（OSHS-Occupational Safety and Health Standards）^[8]、美国职业安全与健康研究所(NIOSH-National Institute for Occupational Safety and Health)发布的立即威胁生命和健康浓度(IDLH) 25ppm^[11]；美国职业安全与健康机构（OSHA—Occupational Safety&Health Administration）颁布了更详细的硝酸暴露限值及健康影响，见表 2-1。

表 2-1 硝酸雾允许暴露极限及健康影响

允许暴露极限(PEL)	限值标准	健康危害代码	健康危害
普通工业 See 29 CFR 1910.1000 Table Z-1 ^[8] 建筑工业 See 29 CFR 1926.55 Appendix A ^[9] 船舶制造业 See 29 CFR 1915.1000 Table Z-Shipyards ^[10]	2 ppm (5 mg/m ³) TWA (时间加权平均值)	HE3	腐蚀牙齿
		HE10	慢性支气管炎，化学性肺炎
		HE14	刺激眼睛、皮肤及粘膜
美国职业安全与健康研究所 (NIOSH) ^[11]	25 ppm (70 mg/m ³) IDLH	HE3	腐蚀牙齿
		HE4	烧伤口腔及喉咙

允许暴露极限(PEL)	限值标准	健康危害代码	健康危害
	立即威胁生命和健康浓度	HE10	肺水肿 (延迟性), 肺炎, 支气管炎
		HE14	刺激眼睛、皮肤及粘膜
美国政府与工业卫生专家会议 (ACGIH) ^[12] 及职业安全与健康机构 (OSHA) ^[13]	2 ppm (5.2 mg/m ³) TWA 4 ppm (10 mg/m ³) STEL	HE3	腐蚀牙齿
		HE4	失明; 皮肤烧伤, 溃疡, 眼部烧伤
		HE10	阻塞性肺病
		HE11	咳嗽, 恶心, 胸痛, 呼吸困难, 肺水肿
		HE14	眼睛, 皮肤, 粘膜, 呼吸道刺激

注: STEL: Short-Term Exposure Limit, TWA: Time-Weighted Average。

由于氮氧化物是形成硝酸雾的前驱体之一, 前苏联和美国等国家规定了作业环境 (车间) 空气中无机污染物质的允许浓度, 详见表 2-2。

表 2-2 一些国家作业环境 (车间) 空气中 NO₂ 的允许浓度^[14]

污染物质	前苏联	美国	日本	捷克	瑞典	德国
NO ₂ (mg/m ³)	5	9	9	10	9	9

2.2.2 环境空气质量标准对硝酸雾排放标准的限值要求

对于环境空气质量硝酸雾的评价标准, 2012 年颁布的中华人民共和国国家标准《环境空气质量标准》(GB 3095—2012 代替 GB 3095—1996)^[15]并没有将硝酸雾列入城市区域环境空气的常规监测中。但是对氮氧化物的限值提出了要求, 详见表 2-3。

表 2-3 环境空气排放标准一览表

污染物项目	标准名称	平均时间	浓度限值		单位
			一级	二级	
硝酸雾	《环境空气质量标准》GB3095—2012	无	无	无	无
氮氧化物 (NO _x)	《环境空气质量标准》GB3095—2012	年平均	50	50	μg/m ³
		24 小时平均	100	100	
		1 小时平均	250	250	

2.2.3 污染源监测对硝酸雾排放标准的限值要求

对于污染源监测, 《轧钢工业大气污染物排放标准》和上海地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015) 已将硝酸雾列为受控物质, 明确规定了排气筒及厂界大气中的受控限值, 具体见表 2-4。北京市 2007 年颁布的《大气污染物综合排放标准》(DB11/501-2007) 规定了排气筒硝酸雾受控限值为 30mg/m³, 但 2017 年新颁布的《大气污染物综合排放标准》(DB11/501-2017) 删除了对硝酸雾排放限值的要求。

表 2-4 硝酸雾排放标准限值一览表

标准名称	监测对象	监测地点	最高允许排放浓度 (mg/m ³)
《轧钢工业大气污染物排放标准》 GB28665-2012 ^[16]	表 1: 现有企业	酸洗机组及废酸再生	240
	表 2: 新建企业	酸洗机组	150
		废酸再生	240
	表 3: 特别限值	酸洗机组	150
		废酸再生	240
	表 4: 无组织排放监控点	酸洗机组及废酸再生	0.12
表 1: 无组织排放监控点	无	无	
《大气污染物综合排放标准》 DB31-933-2015 ^[17]	表 1: 固定污染源有组织	--	10
《大气污染物综合排放标准》 DB11/501-2017 ^[18]	表 1: 一般污染源大气污染物排放限值	--	--
《无机化学工业污染物排放标准》 GB 31573-2015 ^[19]	表 3: 大气污染物排放限值	--	--

2.3 现行污染物分析方法标准的实施情况和存在的问题

目前，国内标准对于硝酸雾的分析方法处于空白状态。与硝酸雾测定相关的标准有《居住区大气中硝酸盐检验标准方法 镉柱还原-盐酸萘乙二胺分光光度法》(GB12374-90)^[20]、《固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法》(HJ/T42-1999)^[21]、《固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ/T43-1999)^[22]以及《固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法》(HJ675-2013)^[23]。以上标准主要存在的问题有如下两个方面：

(1) 目标污染物为硝酸盐或氮氧化物，不是针对硝酸雾的监测标准，采样方法、前处理方法、保存方法等不适合硝酸雾监测，需要重新建立；

(2) 酸碱滴定法和分光光度法操作过程复杂，检出限高，灵敏度低，需要采用自动化程度高、准确度高、选择性好、检出限低的离子色谱法作为硝酸雾的分析方法。

对于固定污染源废气中硝酸雾的监测方法和仪器的研究主要集中在样品的采样、前处理和部分分析部分。废气中硝酸雾含量普遍偏低，且极易挥发转化成硝酸盐附着在颗粒物上，通过文献调研和实验研究，考虑采用碱浸渍滤膜的采样装置进行采样，离子色谱仪进行分析，并对该方法的适用范围、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、分析步骤、结果计算等内容进行规范，进而制定出适合固定污染源废气中硝酸雾检测的标准分析方法。

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标准分析方法研究

国外对于硝酸雾的标准监测方法集中于工作场所内空气酸雾监测方法，一般是将硝酸、盐酸、氢溴酸三种酸雾同时测量，而且分析方法均为离子色谱法。可见，离子色谱法是酸雾监测方法的主要趋势。国外硝酸雾测定标准方法如表 3-1 所示。

表 3-1 国外硝酸雾测定标准方法

发表单位	方法编号	采样方法	分析方法
美国环境保护署 EPA	Draft 7/12/99 ^[24]	denuder	离子色谱法
国际标准化组织 ISO	21438-2-2009-2 ^[25]	浸渍滤膜	离子色谱法
英国标准学会 BS	21438-2-2009 ^[26]	浸渍滤膜	离子色谱法
法国标准化协会 NF	NF X43-211-2-2010 ^[27]	浸渍滤膜	离子色谱法
职业安全与健康组织 OSHA	ID-165SG ^[13]	冲击式吸收瓶	离子色谱法

EPA Draft 7/12/99^[24]方法将 denuder 放入采样器中采集大气样品, denuder 分高容量和低容量两种。其中高容量 denuder 表面涂布铝和氧化镁, 能暴露在空气中采集样品 1 年甚至更长时间; 低容量 denuder 表面涂布 Na₂CO₃ 溶液, 能暴露在空气中采样几天, 对 0.2 ppm 的 HNO₃ 有 99% 的捕集效率, 可随时检查 denuder 饱和与否, 是否需要更换。采集结束后从采样器中小心取下 denuder, 用超纯水提取吸附在 denuder 上的气体, 将提取的溶液转移到洁净的试剂瓶中, 用离子色谱进行分析。

ISO 21438-2-2009-2^[25]方法采用碱液浸渍的石英滤膜, 采样滤膜直径 25 mm 或 37 mm, 采集工作场所中的硝酸雾样品。当气体中有颗粒物存在时, 可以在采样器前端加装预过滤膜, 用来捕获硝酸盐颗粒。采样后用超纯水或淋洗液提取样品, 用离子色谱进行分析。当采样体积为 240 L 时, 检测范围是 0.1 mg/m³~10.0 mg/m³, 推荐采样时间 8 小时, 最少 2 小时。

OSHA ID-165SG^[13]方法采用硅胶管连接冲击式吸收瓶进行硝酸雾样品的采集, 推荐采样体积为 96 L, 最小采样体积为 10 L, 推荐流速 0.2 L/min, 如只测定气态样品, 在采样管前端安装玻璃纤维滤膜, 可去除硝酸盐及溴化颗粒物的干扰。采样结束立即密封样品运回实验室待测, 分析方法为离子色谱法, 当分析体积为 10 ml, 进样体积为 100 μl, 且满足 t 检验为 95%置信区间时方法检出限为 0.125 μg。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内对于硝酸雾测定的国标方法处于空白状态, 相关标准有《居住区大气中硝酸盐检验标准方法 镉柱还原-盐酸萘乙二胺分光光度法》(GB 12374-90)、《固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法》(HJ/T 42-1999)、《固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ/T 43-1999) 以及《固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法》(HJ 675-2013)。前者是对大气中硝酸盐的测量, 后三个是监测氮氧化物的标准方法。这些国标方法的操作过程较为复杂, 操作过程中部分试剂具有高毒性, 对于监测人员伤害严重, 且干扰因素较多, 检出限较高, 在实际工作中不便实施。

近年来, 随着大家对大气污染的重视, 空气中硝酸和硝酸盐的监测研究逐渐增多, 采样主要有用滤纸、滤膜、吸收液、硅胶管和 denuder 采样器等多种方法, 相应的前处理有超声洗脱、直接上机和加水提取等, 但分析则均采用离子色谱法, 具体见表 3-2 所示。

表 3-2 国内硝酸雾相关分析方法

介质	目标化合物	文献来源	采样方法	前处理	方法指标
工作场所空气及大气	NO ₃ ⁻	杨晓忠等 ^[28] 2007 年	超细玻璃纤维滤纸, 粉尘采样器 20 L/min, 采集 15 min	超声洗脱 10 min	采集 300 L 空气 检出浓度: 0.017 mg/m ³ 采样效率 (穿透): 92.7%~94.6% 样品洗脱效率: 102%~107%
工作场所空气	HNO ₃	陈惠琴等 ^[29] 2007 年	0.2 μm 微孔滤膜, DCY-2A 大气采样器 5 L/min, 采集 15 min	超声洗脱 10 min	采集 75 L 空气 检出浓度: 0.0017 mg/m ³ 样品洗脱效率: 97.8%~104%
工作场所空气	HNO ₃	刘祖强等 ^[30] 2000 年	0.3 μm 微孔滤膜, 滤膜采样夹, 串联 2 支气泡式吸收管, 10 ml 淋洗液, 1 L/min, 采气 10 L~100 L	吸收液直接上机分析	采集 100 L 空气检出浓度: 0.5 μg/m ³ 样品采集效率 95%以上
工作场所空气	NO ₃ ⁻	赵淑岚等 ^[31] 2006 年	硅胶管, 空气采样器 0.5 L/min*15 min 或 0.2 L/min*1 h~4 h	水浴加热 10min 解吸	方法检出限: 0.10 mg/L
环境空气	HNO ₃	汪锡灿等 ^[32] 2003 年	串联 2 支 U 型多孔波板吸收管, 1.0 L/min 抽取 10 L 空气	淋洗液吸收, 直接上机分析	采集 10L 空气检出浓度: 0.01mg/m ³ , 空气中硝酸浓度 0.6~11.8mg/m ³ 时采样效率 100%。
环境空气	HNO ₃	石金辉等 ^[33] 2013 年	涂布 Na ₂ CO ₃ 溶液的 denuder	加水提取 吸附在采样器的气体, 将提取的溶液转移到洁净的试剂瓶中待测。	----

3.3 本方法和国内外方法关系

为配合国家和地方环境保护行政主管部门实施污染物排放标准的需要, 环境监管部门急需建立适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的监测方法, 更加准确快捷地测定其浓度, 有效的控制其排放。结合国内外的分析方法, 离子色谱法已广泛应用于各种介质中硝酸根的检测, 而本标准在采样时主要以《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》(GB 16157)、《烟尘采样器技术条件》(HJ/T 48)、《无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55)、《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397)和《固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法》(HJ 836)为依据, 参考国际标准化组织 (ISO) Method 21438-2 和职业安全与健康组织 (OSHA) ID-165SG 中工作场所硝酸及雾的采集及预处理方法, 制定碱浸渍滤膜为固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾样品的采样方法, 离子色谱法为分析方法。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

我国环境保护标准制修订管理办法规定了标准制修订工作遵循的基本原则：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。

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准化工作导则》(GB/T1.1-2000)、《标准编写规则第4部分：化学分析方法》(GB/T2001.4-2001)及《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168-2020)的要求，以国内外文献为基础而编制。标准制(修)订基本原则如下：

- (1) 本标准应满足固定污染源废气中硝酸雾检测的工作要求，固定污染源废气最小检出限低于 10.0 mg/m^3 ；无组织排放废气最小检出限低于 0.12 mg/m^3 ；
- (2) 本方法能够满足固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾监测任务的开展和实施；
- (3) 本方法能够准确、可靠，能够有效去除干扰物质的影响；
- (4) 本方法能够具有普遍适用性，易于推广，并具有一定的先进性。

4.2 标准制订的适用范围

本标准适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的离子色谱法。上海市《大气污染物综合标准》(DB 31/933-2015)中，固定污染源废气排放限值为 10 mg/m^3 ；《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)中，现有企业酸洗机组及废酸再生工艺最高排放限值为 240 mg/m^3 ，新建企业和特别限值中规定酸洗机组最高排放限值分别为 150 mg/m^3 ，废酸再生工艺最高排放限值为 240 mg/m^3 ，无组织排放监控点空气中酸洗机组及废酸再生工艺硝酸雾最高排放限值为 0.12 mg/m^3 。拟制定标准的技术性能指标应满足上述要求。

4.3 标准制订的技术路线

本标准的制定工作将严格执行《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求，在查阅国内外文献资料的基础上，编制出适用于测定固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的离子色谱法。本标准的制订主要依据国际标准化组织(ISO) Method 21438-2-2009中检测硝酸雾的标准方法，同时根据硝酸雾的理化性质、环境管理需求和实验研究结果确定硝酸雾的定义、样品的采集方法、前处理方法和分析方法条件，并考察方法干扰和消除情况，完成性能指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。具体技术路线见图4-1，具体实验内容安排见表4-1。

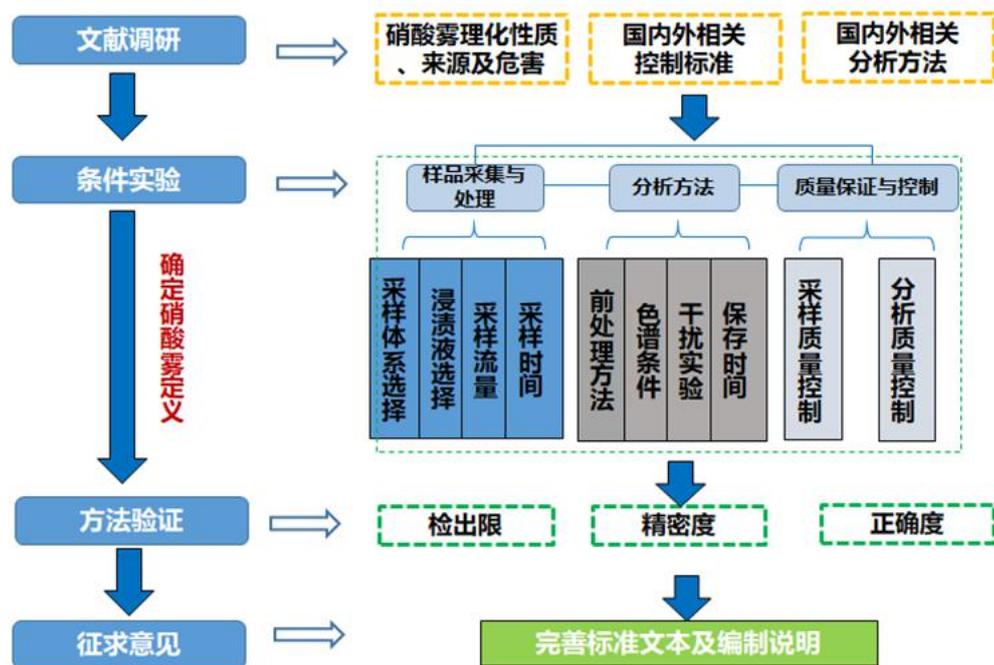


图 4-1 技术路线图

表 4-1 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： 固定污染源废气采样方法选择	参考国内外标准进行采样，明确硝酸雾测定定义，从中优选出适合我国国情的采样方式。	等速采样：滤筒/碱浸渍滤膜后串联两支冲击式吸收瓶进行采样。主要参考：《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）、ISO 21438-2-2009。 恒流采样：串联两支冲击式吸收瓶进行采样。主要参考：《空气和废气监测分析方法》（第四版）、OSHA ID-165SG。
2、样品采集实验： 无组织排放监控点空气采样方法选择	参考国内外标准进行采样，从中优选出适合我国国情的采样方式。	恒流采样：中流量采样器采集样品。参考：环境空气 总悬浮颗粒物采样方法（GB/T 15432）、无组织排放监测技术导则（HJ/T 55）、ISO 21438-2-2009。
3、样品采集实验： 滤膜材料的选取	本实验确定一种使用方便、空白浓度低、吸收效率高、干扰少的滤膜。	玻璃纤维滤膜：用于环境大气、污染源气体排放物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。 石英纤维滤膜：用于高温（高达 900℃）时排放物的分析。比玻璃纤维滤膜具有更好的化学稳定性，可以用来分析酸性气体。
4、碱浸渍浓度的选择	确定碱浸渍溶液及浸渍浓度。	分别选择 0.1、1.0、5.0 mol/L 的碳酸钠溶液，比较不同浸渍浓度下滤膜的形态、负载量和采集效率。
5、样品保存实验	确定样品稳定存在时的保存条件及保存时间。	实验室制备已知含量的硝酸根滤膜，用已经确认的方法对试样进行保存实验研究，确定其保存条件及保存时间。
6、样品前处理实验	1. 加热浸取法 2. 超声波浸取法	通过对比不同前处理方法的优缺点，选取最佳前处理方法。
7、干扰实验	1. NO _x 干扰 2. 碳酸根的干扰	查阅文献、实验室模拟实验及现场干扰实验相结合，考察氮氧化物对硝酸雾的干扰情况；通过安装二氧化碳去除器，考察氢氧化钾淋洗液体系下，碳酸根的干扰的去除情况。

实验项目	实验目的	实验内容
8、样品分析条件	仪器参数条件的确定	1、校准曲线范围的确定。 2、离子色谱仪分析条件的确定。
9、方法性能指标实验	1、检出限及测定下限	1、检出限和测定下限的确定。
	2、精密度和正确度	2、分别对高、中、低不同浓度的样品重复测定6次以上，研究本方法的精密度和正确度。
10、方法验证	1、检出限及测定下限	1、按照 HJ168-2020 给出的测定方法确定方法检出限和测定下限。
	2、精密度和正确度	2、各验证实验室对不同浓度的标准样品和空白加标样品进行精密度实验。 3、各验证实验室对高、中、低三种不同浓度的空白加标样品进行正确度实验。

本方法制定后，其所采用的样品采集及分析测试技术，均与国际发达国家的标准体系接轨，同时也非常适应当前我国环境监测工作开展的需要，且随着离子色谱仪的普遍应用，该方法将在固定污染源废气和无组织排放监控点空气硝酸雾的监测工作中有良好的应用前景。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 本标准适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的测定。

(2) 通过本标准的制订，使检测方法的检出限、精密度、正确度等满足污染物排放标准中硝酸雾的测定要求。需满足上海地标《大气污染物综合标准》(DB 31-933-2015) 中固定污染源有组织排放限值为 10 mg/m³ 的要求；同时也满足《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012) 中对现有企业酸洗机组及废酸再生工艺最高排放限值为 240 mg/m³，新建企业和特别限值中规定酸洗机组最高排放限值分别为 150 mg/m³，废酸再生工艺最高排放限值为 240 mg/m³，无组织排放监控点空气中酸洗机组及废酸再生工艺最高排放限值为 0.12 mg/m³ 的要求。

5.2 硝酸雾定义

《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)^[11] 和上海市《大气污染物综合标准》(DB31/933-2015)^[12] 中均没有对硝酸雾进行明确定义，使得所测目标化合物不统一，对于是否包含硝酸盐及采样方法的选择一直存在争议。

2021年5月20日，生态环境监测司在北京组织召开了《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》监测标准有关问题研讨会，针对标准中目标污染物的定义、监测标准与排放标准的衔接进行了汇报和专家质询，最终确定硝酸雾定义为“指本标准规定条件下测定的硝酸和颗粒物中的硝酸盐。”原因如下：1.相对于其他酸，硝酸性质不稳定，易于挥发和转化后以硝酸盐形式存在。2.上海市《大气污染物综合标准》(DB 31-933-2015) 编制说明虽未明确给出硝酸雾定义，但描述“硝酸雾比硫酸雾较少见，通常以硝酸盐的状态存在”。3.固定污染源废气中硝酸雾最高允许排放浓度为 10 mg/m³~240 mg/m³，均偏高。我国环境空气本底中颗粒物浓度较高，硝酸雾在排放过程中极易吸附在颗粒物上，使得大部分硝酸雾以颗粒态硝酸盐的形式存在，如不控制硝酸盐，容易造成大气颗粒物中硝酸盐大量排放，严重影响空气质量。4.采样过程中无法将

硝酸小液滴与颗粒物中的硝酸盐完全分离。从硝酸理化性质、配套标准编制说明中相关描述、环境管理需求、监测技术可行性等四个方面考虑，确定硝酸雾定义为硝酸和颗粒物中硝酸盐。

5.3 方法原理

采用经碱浸渍的滤膜采集固定污染源废气和无组织排放监控点空气中的样品，用实验用水提取硝酸根，提取液经阴离子色谱柱交换分离，以电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

5.4 试剂和材料

5.4.1 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

5.4.2 碳酸钠 (Na_2CO_3): 优级纯。

使用前应于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

5.4.3 碳酸氢钠 (NaHCO_3): 优级纯。

使用前应于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

5.4.4 硝酸钠 (NaNO_3): 优级纯。

使用前应于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重后，置于干燥器中保存。

5.4.5 碳酸钠浸渍液， $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 106 g 碳酸钠 (5.4.2)，溶于水，移至 1000 ml 容量瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀，转移至聚乙烯瓶中，于 4°C 以下冷藏保存，保存期为 3 个月。

5.4.6 淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。下列淋洗液条件供参考。

5.4.6.1 氢氧根淋洗液： $c(\text{KOH}) = 30 \text{ mmol/L}$ 。

称取 1.68 g 氢氧化钾 (5.4.1)，溶于水，移至 1000 ml 聚乙烯瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀，临用现配。

5.4.6.2 碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.6784 g 碳酸钠 (5.4.2) 和 0.1680 g 碳酸氢钠 (5.4.3)，分别溶于适量水中，全部转移至 2000 ml 容量瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀。

注 1：如仪器具备自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。

注 2：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。

5.4.7 硝酸根贮备溶液， $\rho(\text{NO}_3^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.3708 g 硝酸钠 (5.4.4) 溶于水，移至 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 4°C 以下冷藏保存，保存期为 3 个月；可直接购买市售有证标准溶液，于 4°C 以下冷藏保存，或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并混匀。

5.4.8 硝酸根标准使用液， $\rho(\text{NO}_3^-) = 100 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 硝酸根贮备溶液 (5.4.7) 于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀，于 4°C 以下冷藏，保存期为 1 个月。

5.4.9 滤膜：

石英材质，直径 47 mm 或 90 mm，对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99.5 %。

5.4.10 碳酸钠浸渍滤膜

将滤膜（5.4.9）放入碳酸钠浸渍液（5.4.5）中浸湿后，摊放在干净玻璃板或搪瓷盘上，自然晾干，装入塑料盒（袋）中，密封后放入干燥器中备用。

注：每次用少量浸渍液，以浸没滤膜为准，浸渍 4~5 张滤膜后，更换浸渍液。

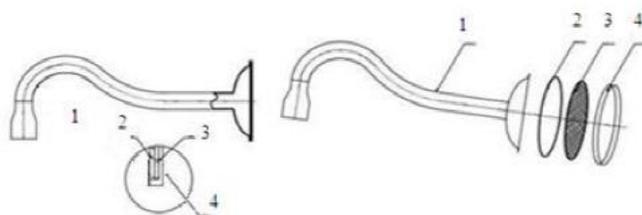
5.4.11 注射器，10 ml。

5.4.12 一次性水系微孔滤膜过滤器：孔径 0.45 μm 。

5.4.13 旋盖式聚乙烯密封管：50 ml。

5.5 仪器和设备

5.5.1 烟尘采样器：采样流量 5 L/min~50 L/min，采样管应由耐腐蚀、耐热材质制造。采样头由弯管（含采样嘴）、滤膜、不锈钢托网、密封铝圈组成。弯管应由不锈钢材质制成，采样嘴的弯管半径大于等于内径 1.5 倍。弯管、滤膜及不锈钢托网通过密封铝圈装配一起。采样头在装配好后，整体应密封良好，结构图见图 1。各部件应符合 HJ/T 48 和 HJ 836 的技术要求。



1-弯管；2-滤膜（ $\phi 47$ ）；3-不锈钢托网（ $\phi 47$ ）；4-密封铝圈

图 5-1 采样头结构图

5.5.2 颗粒物采样器：量程 80 L/min~130L/min，采样头带支撑滤膜（5.4.10）的聚乙烯网垫，其他性能和指标应符合 HJ/T 374 的规定。

5.5.3 离子色谱仪：由离子色谱主机、电导检测器、二氧化碳去除器及所需附件组成的分析系统，用于硝酸根的检测。

5.5.4 色谱柱：阴离子色谱柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷基醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。

5.5.5 超声波清洗仪：频率为 40KHz~60KHz。

5.5.6 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 固定污染源废气

5.6.1 采样体系的选择

依据国内外标准方法、文献调研结果及硝酸理化性质，设计 5 种固定污染源废气中硝酸雾采样方案，为了比较各种采样方法间的差异，拟采用 5 种方案进行实验室模拟样品采集。取体积比为 1: 10 的硝酸溶液 8.0 ml，放入雾化器中，利用污染物发生器在实验室通风厨内发生硝酸雾，模拟有组织排气。5 种方案均使用崂应 3012H 型烟尘采样器采样，采样管加热温度为 $120^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。其中，方案 1：按照 OSHA ID-165SG 采集样品，串联两支吸收瓶。方案 2：按照 ISO 21438-2-2009 采集样品，在采样头第一张采样膜中安装空白石英纤维滤膜以便去除颗粒物干扰，第二张经 1 mol/L Na_2CO_3 溶液浸渍的滤膜用于采集硝酸雾样品，两张滤膜用垫片隔离，以防相互污染。方案 3：ISO 改进法，采样头第一张滤膜和第二张滤膜均装有 1 mol/L Na_2CO_3 溶液浸

渍的滤膜，两张滤膜用垫片隔离，以防相互污染。采样管后串联两支冲击式吸收瓶，内装 50 mL 30 mmol/L NaOH 吸收液，用以检查有无逃逸的硝酸气体。方案 4：按照 HJ 544-2016 采集样品，采样头内放置石英滤筒，后串联串联两支冲击式吸收瓶，内装 50 mL 30mmol/L NaOH 吸收液。方案 5：HJ 544 改进法，采样头内放置经 1 mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍石英滤筒，后串联串联两支冲击式吸收瓶，内装 50 mL 30 mmol/L NaOH 吸收液。5 种方案采样流量均设置为 10.0 L/min，采样时间为 10 min。每种方案平行测定 2~3 组，取平均值。

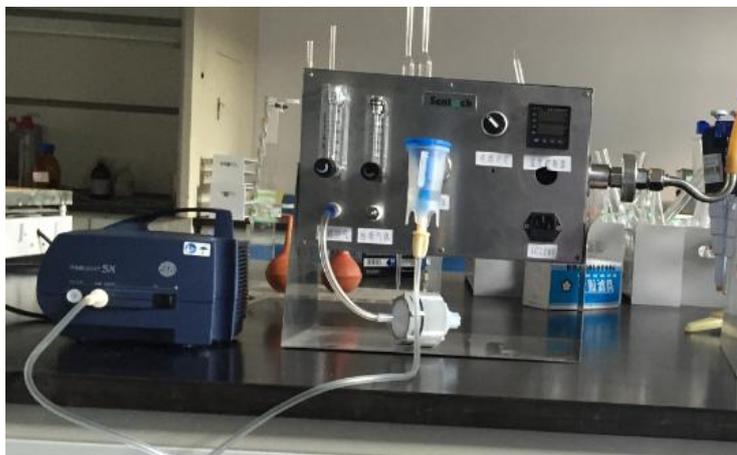


图 5-2 污染物发生装置

表 5-1 不同采样方案及测定结果

采样方案	采样方法	膜 1 mg	膜 2 mg	吸收液 1 mg	吸收液 2 mg	总量 mg	平均值 mg
方案一：OSHA ID-165SG	串联 2 支内装 50mL 30mM NaOH 溶液的吸收管	/	/	1.20	0.21	1.41	1.42
				1.29	0.08	1.37	
				1.25	0.23	1.48	
方案二：ISO 21438 -2- 2009	空白膜+1moL/L Na ₂ CO ₃ 溶液浸渍的滤膜	5.49	1.41	/	/	6.90	6.86
		5.50	1.32			6.82	
		5.47	1.40			6.87	
方案三：浸渍滤膜-烟尘采样法	1moL/L Na ₂ CO ₃ 溶液浸渍的滤膜+1moL/L Na ₂ CO ₃ 溶液浸渍的滤膜+2 支 50 mL 30mM NaOH 吸收管	7.01	0.01	0.01	/	7.03	6.96
		6.72	0.01	0.01		6.74	
		7.10	0.01	0.00		7.11	

表 5-2 滤筒采样方案及测定结果

采样方案	采样方法	滤筒 mg	吸收液 1 mg	吸收液 2 mg	总量 mg	平均值 mg
方案四：滤筒-烟尘采样法	滤筒+2 支 50 mL 30mM NaOH 吸收管	4.24	1.00	0.13	5.37	5.33
		4.01	1.11	0.17	5.29	
方案五：浸渍滤筒-烟尘采样阀	浸渍滤筒+2 支 50 mL 30mM NaOH 吸收管	/	0.45	0.57	/	/

由表 5-1 和 5-2 数据可知，方案 3>方案 2>方案 4>方案 1>方案 5。方案 5 中滤筒经浸渍后，碳酸根浓度过高，除碳装置无法去除其干扰，影响滤筒中硝酸根的定量。方案 1 中，串联吸收液的采样体系实验结果较低，因为吸收液不适合采集包含在颗粒物上的硝酸盐样品。方案 4 中，由于硝酸气体分子较硫酸气体分子小，空白滤筒不能截留全部硝酸雾样品，吸收瓶中穿透高达 24%。方案 2 和方案 3 采样方案最终结果相当，但方案 2（ISO 21438-2-2009），第一张空白膜中捕集的硝酸雾含量高于第二张浸渍膜的含量，捕集效率约为整个采样体系 80%，说明空白膜将颗粒态的硝酸盐和部分硝酸液滴截留下来，而部分气态硝酸穿透第一张滤膜后由第二张膜中的碱性物质截留。而方案 3 采样体系第一张碱浸渍滤膜捕集了全部硝酸雾，捕集效率约为整个采样体系 99%，第二张浸渍膜和吸收液中均没有穿透。通过模拟实验确定使用方案 3 采集固定污染源废气中的硝酸雾，并在实际源采样中对该种采样方案的适用性进行进一步考察。

5.6.2 酸洗工艺

5.6.2.1 电镀酸洗车间

在北京市某电镀车间排气筒内进行测定，崂应 3012H 型烟尘采样器采样，由于无法实现等速跟踪，所以采用恒流采样，采样流量 10 L/min，采样时间 12 min，烟温 27℃±1℃，大气压 100.5 kPa~101.3 kPa。含湿量：3.0%，采样嘴直径 10 mm。用 2 张 1.0 mol/L Na₂CO₃ 浸渍的石英纤维滤膜/玻璃纤维滤膜串联后再串联装有 50 mL 30 mM NaOH 吸收液的吸收管进行采样。在采气过程中，保持采样管保温夹套温度在 120℃±5℃，以避免水汽于吸收管之前凝结。

表 5-3 电镀车间实际采样测试结果

采样体系	膜 1 mg	膜 2 mg	吸收液 mg	总质量 mg	总浓度 mg/m ³
2 张石英浸渍膜+50mL 吸收液	1.84	0.005	0.003	1.85	15.4
2 张玻纤浸渍膜+50mL 吸收液	1.99	0.007	0.006	2.00	16.7
2 张玻纤浸渍膜+50mL 吸收液	1.97	0.008	0.010	1.99	16.6

如表 5-3 所示，该固定污染源排放硝酸雾浓度范围为 15.4 mg/m³~16.7 mg/m³，三次采样平行性良好，玻璃纤维和石英纤维差别不大，且一张碱浸渍滤膜可捕集全部硝酸雾样品，第二张滤膜及吸收液中均未穿透。故可简化为用一张浸渍滤膜采集固定污染源废气中硝酸雾样品。

5.6.2.2 钢铁厂酸洗车间

在河北某钢铁厂酸洗车间排气筒内进行测定，崂应 3012H 型烟尘采样器等速跟踪，采样时间 10 min，流量在 12.4 L/min~14.7 L/min，烟温 230℃~250℃，大气压 94.5 kPa。含湿量：5.0%；采样嘴直径 4.5 mm。用 2 张 1.0 mol/L Na₂CO₃ 浸渍的石英纤维滤膜/玻璃纤维滤膜串联后再串联装有 50mL 30 mM NaOH 吸收液的吸收管进行采样。在采气过程中，保持采样管保温夹套温度在 120℃±5℃，以避免水汽于吸收管之前凝结。

表 5-4 高温源实际采样测试结果

采样体系	采样体积 L	膜 1 mg	膜 2 mg	吸收液 mg	总质量 mg	总浓度 mg/m ³
2 张石英浸渍膜+50mL 吸收液	112	0.20	0.003	0.004	0.21	1.88
2 张玻纤浸渍膜+50mL 吸收液	123	0.19	0.005	0.004	0.20	1.63
2 张玻纤浸渍膜+50mL 吸收液	125	0.22	0.009	0.005	0.23	1.84

由表 5-4 数据可知，该固定污染源排放硝酸雾浓度范围为 1.63 mg/m³~1.88 mg/m³，三次采样平行性良好，且一张碱浸渍滤膜可捕集全部硝酸雾样品，第二张滤膜及吸收液中均未穿透。再次证明采样体系可简化为一张浸渍滤膜。

5.6.3 硝酸生产工艺

5.6.3.1 稀硝酸生产工艺

河北某化工集团稀硝酸生产排口，崂应 3012H 型烟尘采样器定速采样，流量 10.0 L/min，采样时间 20 min，烟温 105℃±1℃，大气压 99.6kPa。含湿量 1.3%，含氧量 2.1%~2.2%，采样嘴直径 4.5 mm。用 2 张 1.0 mol/L Na₂CO₃ 浸渍的玻璃纤维滤膜串联后再串联两支装有 50 mL 30 mM NaOH 吸收液的吸收管进行采样，伴热 120℃±5℃，样品采集结果见表 5-5。

表 5-5 稀硝酸生产排口实际采样测试结果

采样体系	采样体积 L	膜 1 mg	膜 2 mg	吸收液 1 mg	吸收液 2 mg	总浓度 mg/m ³
2 张玻纤浸渍膜 +50mL 吸收液	197	0.31	0.005	0.002	0.002	1.57
2 张玻纤浸渍膜 +50mL 吸收液	196	0.32	0.007	0.003	0.005	1.63

表 5-5 结果表明，该固定污染源排放硝酸雾浓度分别为 1.57 mg/m³ 和 1.63 mg/m³，两次采样平行性良好，串联第二张滤膜及吸收液中均无穿透，采样体系可简化为一张浸渍滤膜。

5.6.3.2 浓硝酸生产工艺排口

河北某化工集团浓硝酸生产排口，崂应 3012H 型烟尘采样器定速采样，流量 10.0 L/min，采样时间 20 min，烟温 18℃ ± 1℃，大气压 99.6 kPa。含湿量 1.3%，含氧量 21%，采样嘴直径 4.5 mm。用 2 张 1.0 mol/L Na₂CO₃ 浸渍的石英纤维滤膜串联后进行采样，伴热 120℃ ± 5℃，样品采集结果见表 5-6。

表 5-6 浓硝酸生产排口实际采样测试结果

采样体系	采样体积 L	膜 1 mg	膜 2 mg	总浓度 mg/m ³
2 张玻纤浸渍膜	199	0.40	0.008	2.00
2 张玻纤浸渍膜	199	0.34	0.01	1.70

表 5-6 结果表明，该固定污染源废气中硝酸雾浓度分别为 2.00 mg/m³ 和 1.70 mg/m³，两次采样平行性良好，第二张滤膜中无穿透。

结合北京某电镀车间、河北某钢铁厂和河北某化工集团稀硝酸和浓硝酸生产排口实际采样结果，固定污染源废气中硝酸雾的最终采样方案为图 5-3 所示，用经碱浸渍滤膜采集有组织废气中的硝酸雾样品。

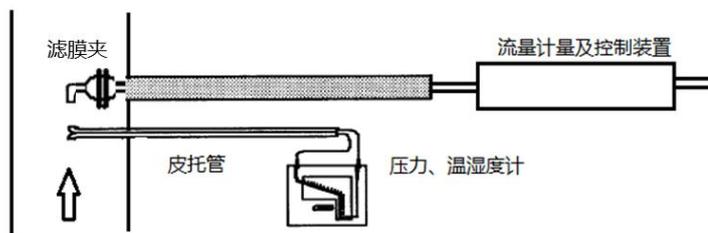


图 5-3 固定污染源废气中硝酸雾的采样示意图

5.6.4 滤膜的选择

目前，市售的滤膜多为尼龙、特氟龙、玻璃纤维和石英纤维材质。经实验，尼龙和特氟龙滤膜材质均为疏水性滤膜，当样品中湿度较大时，容易过载，且滤膜孔径小，阻力大，不适合

硝酸雾的采集。玻璃纤维滤膜：用于环境大气、污染源气体排放物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。石英纤维滤膜：用于高温（高达 900℃）时排放物的分析。比玻璃纤维滤筒具有更好的化学稳定性，可以用来分析酸性气体。本研究主要将玻璃纤维滤膜和石英纤维滤膜作为考察对象进行研究。

5.6.4.1 本底值比较研究

滤膜在加工、运输、保存等过程中可能会沾污少量的无机物和有机酸，会对样品结果带来影响。本研究抽取 Whatman 石英-已烘、Whatman 石英-未烘、Whatman 玻璃纤维-已烘、Whatman 玻璃纤维-未烘、国产玻璃纤维-已烘及国产玻璃纤维-未烘等 6 种空白滤膜。其中滤膜直径均为 46.2 mm，烘烤滤膜均为经马弗炉 500℃ 烘烤 6 h 后，再经干燥皿冷却至室温的滤膜。每种滤膜取 7 张，测定滤膜中硝酸根的本底值，具体数值见图 5-4 所示。

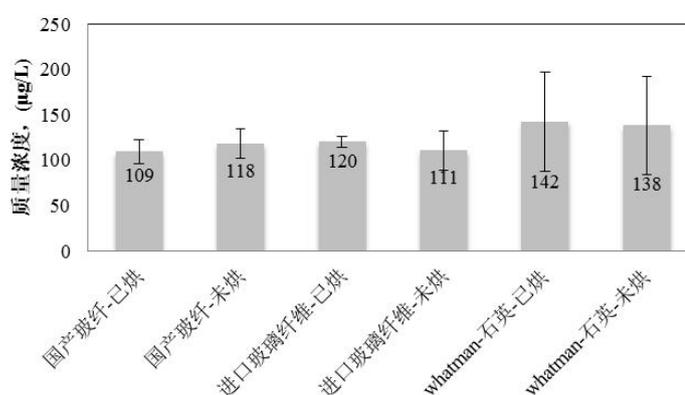


图 5-4 不同滤膜中硝酸根本底值

几种滤膜中硝酸根的本底值均小于 0.02 mg/m³（低于方法检出限 0.05 mg/m³）。玻璃纤维空白滤膜中硝酸根本底值略低于石英纤维滤膜，且平行性较好。国产纤维滤膜和进口纤维滤膜的本底值相差不大，已烘过的滤膜的平行性好于未烘的滤膜，但相差不大。故以上几种滤膜均满足测试要求，建议滤膜可直接使用，不用烘烤。

5.6.4.2 机械性能比较研究

本研究将平衡称重后的滤膜（经 1 mol/L Na₂CO₃ 浸渍）放入滤膜盒中，将该滤膜盒从 60 cm 高处自由跌落到平整的硬表面，重复上述操作 3 次。从滤膜盒中取出测试滤膜，对其称重并记录质量值，跌落测试前后的平均质量变化应少于 20 µg。该测试应控制在 20 min 内完成，确保实验室环境温度和湿度变化对滤膜的影响可以忽略。（石英滤膜和玻璃纤维滤膜各 3 张）

表 5-7 两种浸渍滤膜 60cm 震荡试验数据

滤膜种类	石英滤膜			玻纤滤膜		
	滤膜初始重量 m ₀ (µg)	278	279	282	282	281
跌落后重量 m ₁ /µg	277	279	281	282	281	280
d/µg	-1	0	-1	0	0	0
偏差/%	0.4	0	0.4	0	0	0

表 5-7 数据表明，玻璃纤维滤膜和石英纤维滤膜各方面性能相当，机械性能均满足测试要求。

5.6.4.3 浸渍量比较研究

浸渍量大小可间接代表对硝酸雾化学吸附能力的大小。选取石英纤维滤膜和玻璃纤维滤膜各 6 张，经 1 mol/L Na_2CO_3 溶液浸渍，进行浸渍量的测定（测定空白滤膜重量和浸渍后 4 天的滤膜重量的差值）。表 5-8 中数据显示石英纤维滤膜和玻璃纤维滤膜对 Na_2CO_3 溶液的浸渍量没有显著性差异，石英滤膜的平行性略好于玻璃纤维滤膜，但均能满足硝酸雾的测试需求。

表 5-8 石英滤膜和玻璃纤维滤膜的浸渍量实验

滤膜	1	2	3	4	5	6	平均值	STD %
石英纤维滤膜浸渍量 (μg)	127	125	121	125	127	124	124	3
玻璃纤维滤膜浸渍量 (μg)	131	129	130	141	130	132	132	5

通过对石英-已烘、石英-未烘、玻璃纤维-已烘、玻璃纤维-未烘、国产玻璃纤维-已烘及国产玻璃纤维-未烘等滤膜进行本底值、机械性能和浸渍量的研究，说明以上滤膜均满足测试要求，且为操作方便，可直接使用不经过烘烤的滤膜。

但实际监测过程中发现，当在高湿环境（排气筒内湿度为 90%）下长时间采样时，玻璃纤维滤膜存在破损风险，因此建议使用石英材质滤膜作为采样滤膜。

5.6.4.4 浸渍浓度的选择

考虑 KOH 和 NaOH 溶液为强碱溶液，对 NO_x 等气体吸收能力较强，会产生干扰；且 ISO 21438-2-2009 中选择 Na_2CO_3 溶液作为浸渍液。所以选择弱碱性 Na_2CO_3 溶液作为浸渍液进行条件实验，确定浸渍液的浓度。

选择摩尔浓度为 0.1 mol/L、1.0 mol/L 和 5.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液分别浸渍 6 张滤膜（石英纤维），放在干燥皿中干燥后，经 0.1 mol/L、1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液浸渍的滤膜性状正常，而经 5.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液浸渍的滤膜变硬变脆，很容易折损，见图 5-5。故可排除摩尔浓度为 5.0 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液作为浸渍液。

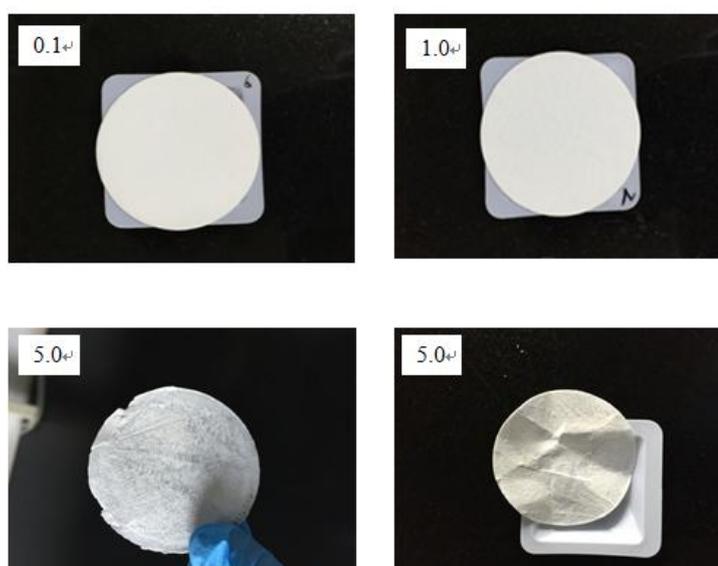


图 5-5 不同浓度浸渍液浸渍后的滤膜

表 5-9 不同浸渍浓度下石英纤维滤膜的浸渍量

滤膜种类	1moL/L Na ₂ CO ₃ 浸渍的滤膜						0.1 moL/L Na ₂ CO ₃ 浸渍的滤膜					
滤膜初始重量 m ₀ (μg)	144	145	145	125	124	124	144	145	144	124	125	126
滤膜初始重量 m ₁ (μg)	278	279	282	265	268	264	156	157	157	136	137	139
浸渍量 m (μg)	134	134	137	140	144	140	12	12	13	12	12	13
平均值 (μg)	135			141			12			12		

由表 5-9 中数据可知，经 1.0 moL/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的滤膜浸渍量是 0.1 moL/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的滤膜的 11 倍，浸渍量越大，滤膜对硝酸雾的捕集能力越强，故在不改变滤膜性状，能满足正常采样的前提下，选择 1.0 moL/L Na₂CO₃ 溶液作为浸渍液。

5.6.5 采样流量

使用硝酸雾发生器在实验室通风厨内模拟产生硝酸雾，使用崂应 3012H 型，烟尘采样器恒流采样，采样流量分别设置为 10.0 L/min、20.0 L/min、30.0 L/min 和 40.0 L/min，采样嘴直径 4.5 mm，均采样 10 min ± 1min，每个流量平行采集 2 次。串联两张 1.0 moL/L Na₂CO₃ 浸渍的石英纤维滤膜和两只冲击式吸收瓶进行采样，伴热 120℃ ± 5℃。采样结果如表 5-10 所示。

表 5-10 采样流量实验结果

采样流量 L/min	10.0		20.0		30.0		40.0	
采样体积/L	94.0	96.7	191	185	291	294	389	392
采样膜 1/mg	1.83	1.95	2.99	2.76	4.94	5.01	6.30	6.16
采样膜 2/mg	0.005	0.006	0.008	0.01	0.01	0.01	0.01	0.009
吸收液/mg	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.004
采样膜 1: 采样膜 2 (m/m)	366: 1	325: 1	373: 1	276: 1	494: 1	500.: 1	630: 1	684: 1

由表 5-10 数据可知：烟尘采样器流量设置在 40.0 L/min 以内时，采样膜和吸收液中硝酸根含量仅为空白值，均无穿透。

5.6.6 采样时间的选择

在北京市某企业电镀车间的排气筒内，使用崂应 3012H 型烟尘采样器恒流采样，流量设定为 10 L/min，采样时间分别为 5 min、10 min、20 min、30 min、40 min，记录标况下采样体积。烟温 20℃ ± 1℃。烟温 27℃ ± 1℃，大气压 100.5 kPa ~ 101.3 kPa。含湿量 3.0%。用 1.0 moL/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的石英纤维滤膜/玻璃纤维滤膜串联 50 mL 30 mM NaOH 吸收液进行采样，伴热 120℃ ± 5℃。

表 5-11 不同采样时间的实验结果

采样时间 (min)	采样体积 (L)	膜 1 (mg)	膜 2 (mg)	吸收液 (mg)	总质量 (mg)	总浓度 (mg/m ³)
5	50.0	0.19	0.01	0.006	0.20	3.35
10	98.0	0.34	0.01	0.005	0.35	3.49
20	202	0.65	0.01	0.007	0.67	3.36
30	296	0.95	0.01	0.004	0.96	3.20
40	405	1.30	0.01	0.005	1.31	3.26

由表 5-11 和图 5-6 可以看出，随着采样时间的变化，采样体积、硝酸雾含量均呈等比例上升趋势，而不同采样时间和采样体积计算出废气中硝酸雾的质量浓度相当，说明在采样体系未穿透的情况下，采样时间对采样结果影响不大。考虑到样品采集的代表性及可操作性，采样时间可定为 10 min~30 min。按照《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) 中颗粒物的采样方法，每点采样时间应不少于 10 min，各点采样时间应相等，每次采样，至少采取三个样品，并取其平均值。

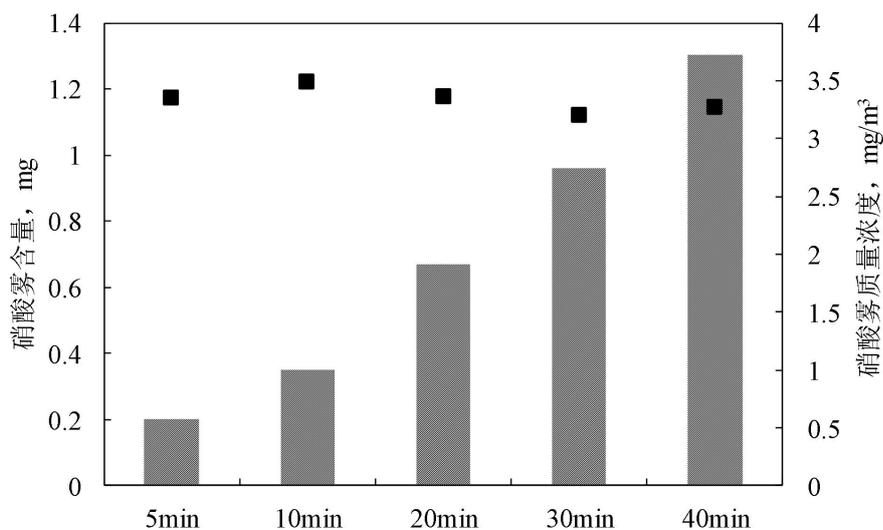


图 5-6 采样时间研究结果

5.6.7 测试上限研究

为考察测试上限，在实验室通风厨内，分别用体积比为 1: 9, 1: 5, 1: 4 的硝酸溶液作为污染源发生硝酸雾，用经 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的 2 张石英纤维滤膜串联采集硝酸雾，采样流量为 10 L/min，分别采样 10 min，伴热 120℃ ± 5℃，记录标况下体积。分析前后滤膜中硝酸雾的含量，结果如表 5-12 所示。

表 5-12 采样浓度上限研究结果

污染源 V/V	采样体积 (L)	膜 1 (mg)	膜 2 (mg)	总质量 (mg)	总浓度 mg/m ³
1: 9	94.7	9.9	0.01	9.9	98.6
1: 5	96.0	60.4	0.03	60.5	604
1: 4	97.3	160	0.02	160	1600

由表 5-12 所示，当用体积比为 1: 4 的硝酸溶液作为污染源，采集样品 10 min 时，第一张膜的硝酸根含量高达 160 mg，换算到空气中的浓度为 1600 mg/m³，远高于《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012) 中规定的最高排放限值 240 mg/m³，而此时第二张采样膜上没有穿透。说明一张经 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的采样膜完全可以满足测试上限要求。

5.6.8 干扰实验研究

5.6.8.1 NO_x 干扰——现场干扰实验

分别在河北某化工集团稀硝酸生产排口和浓硝酸生产排口采集硝酸雾，同时使用定电位电解仪测定氮氧化物（包括 NO 和 NO₂），各排口平行测定 2 次，伴热 120℃ ± 5℃。表 5-13 测定结果表明：当 NO_x 浓度为 111 mg/m³~537 mg/m³ 时，NO₂ 浓度 70.9 mg/m³~136 mg/m³ 时，固定污染源废气中硝酸雾的浓度 1.27 mg/m³~1.81 mg/m³，氮氧化物对测定无明显干扰。

表 5-13 现场干扰实验研究结果

污染源	采样体积 (L)	NO (mg/m ³)	NO ₂ (mg/m ³)	NO _x (mg/m ³)	硝酸雾 (mg/m ³)
稀硝酸排口-1	198	39.8	70.9	111	1.81
稀硝酸排口-2	196	47.6	74.2	122	1.70
浓硝酸排口-1	199	401	136	537	1.27
浓硝酸排口-2	199	379	124	503	1.53

5.6.8.2 NO_x——实验室模拟干扰实验

经调研，氮氧化物排放量较大的硝酸生产和氮肥生产工艺排口中，NO_x 浓度在 200 mg/m³ 以下，大部分浓度水平范围为 140 mg/m³~160 mg/m³。为模拟实际排放源中 NO₂ 对硝酸雾的干扰情况，定制氮气中的 NO₂ 标准气体和空气中的 NO₂ 标准气体，浓度分别为 151 mg/m³ 和 155 mg/m³。将标气导入 150 L 聚四氟乙烯采样袋，连接采样管，使用崂应 3012H 型烟尘采样器采样，恒定流量 10 L/min，采样时间 10 min，含湿量 5.0%，采样嘴直径 6 mm。采样体系：串联 2 张 1.0 mol/L Na₂CO₃ 浸渍的石英纤维滤膜，伴热 120℃ ± 5℃，采样体系见图 5-7，测定结果见表 5-14。NO₂ 转化率为 1.0%~1.6%，可认为本标准方法的采样和分析条件下，氮氧化物对硝酸雾测定无明显干扰。



图 5-7 干扰实验采样体系

表 5-14 实验室模拟干扰实验研究结果

污染源	次数	采样体积 (L)	NO ₂ (mg/m ³)	硝酸雾 mg/m ³	转化率 (%)
NO ₂ -氮气介质	1	99.5	151	1.46	1.0
	2	98.8	151	1.47	1.0
	3	99.5	151	2.30	1.5
NO ₂ -空气介质	1	99.4	155	2.49	1.6
	2	99.9	155	2.11	1.4
	3	99.5	155	2.26	1.5

5.6.8.3 碳酸根干扰

由于采样滤膜经 1mol/L 碳酸钠溶液浸渍，浸提液中含大量碳酸根，会对离子色谱中硝酸根的分​​离产生干扰，图 5-8 为碳酸根干扰去除前后色谱图，安装二氧化碳抑制器之前，硝酸根浓度被碳酸根覆盖，无法有效分离，安装二氧化碳抑制器之后，硝酸雾可与碳酸根完全分离，可准确定量。因此在分析时，为保证硝酸根分离效果及数据准确性，当碳酸盐对体系造成影响时，离子色谱仪需配有除碳装置。

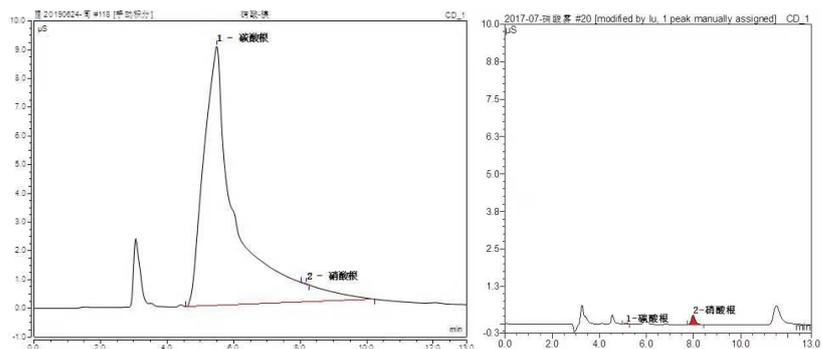


图 5-8 碳酸根干扰去除前、后色谱图

5.7 无组织排放监控点空气

5.7.1 采样方法

采样流量和时间的选择主要依据《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55) 和《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ194-2017), 同时还需要考虑硝酸雾的控制限值决定采样的总体积, 使方法的检出限达到监测的要求。

采样方案: 滤膜采样。采样器一般有中流量采样器 (100 L/min) 和大流量采样器 (1.05 m³/min)。根据仪器检出限计算使用上述两种采样器的方法检出限分别为 0.001 mg/m³ 和 0.0001 mg/m³, 无组织监控点空气中硝酸雾的控制限值最低为 0.12 mg/m³, 使用中流量采样器 (100 L/min) 即可满足监测的要求。另外, 大流量采样更容易发生穿透而造成采集效率下降, 因此, 本标准中无组织排放监控点空气采样用配有碱浸渍滤膜的中流量颗粒物采样器以 100 L/min 流量采集颗粒物。为排除环境空气中本底硝酸盐的影响, 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, 并详细记录采样条件。

5.7.2 采样膜选择

取体积比为 1: 9 的硝酸溶液 8.0 ml, 放入雾化器中, 利用污染物发生器在实验室通风厨内发生硝酸雾, 模拟硝酸雾样品。使用大气颗粒物中流量采样器配套直径 90 mm 石英纤维滤膜, 定速采集 (100L/min) 硝酸雾, 采样滤膜分别使用空白膜、经 0.1mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的滤膜和经 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的滤膜, 每组测定平行样品, 测定结果见表 5-15。

表 5-15 无组织排放监控点模拟采样实验数据

滤膜种类	编号	采样时间 min	流量 L/min	硝酸雾含量 mg	硝酸雾浓度 mg/m ³	平均浓度 mg/m ³	占比
空白膜	1-1	12	100	0.12	0.10	0.12	3%
	1-2	12	100	0.14	0.12		
0.1 mol/L Na ₂ CO ₃	2-1	12	100	3.94	3.28	3.38	81%
	2-2	12	100	4.16	3.47		
1.0 mol/L Na ₂ CO ₃	3-1	12	100	4.98	4.15	4.18	/
	3-2	12	100	5.06	4.21		

由表 5-15 数据可见，无组织排放监控点空气样品采用空白石英纤维滤膜和 0.1 mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的滤膜采集到的硝酸雾分别占 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的滤膜的 3%和 81%，由于硝酸分子直径较小，空白石英纤维滤膜孔径较大，对硝酸雾的捕集效率较低。而浸渍后的滤膜可增加捕集效率，且随浸渍浓度增加，捕集效率也增加。

5.7.3 穿透试验

取体积比为 1: 9 的硝酸溶液 8.0 ml 放入雾化器中，利用污染物发生器在实验室通风厨内发生硝酸雾，模拟硝酸雾样品。在采样头中放入两张经 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的滤膜，中间用隔垫和隔板隔开，以防相互污染，使用中流量采样器定速（100 L/min）采集 10 min。计算穿透效率，结果见表 5-16。

表 5-16 穿透采样实验测定结果（扣除空白）

编号	采样时间 min	流量 L/min	硝酸雾含量 mg	硝酸雾浓度 mg/m ³	穿透效率
1-前	10	100	4.15	4.15	2%
1-后	10	100	0.08	0.08	
2-前	10	100	4.08	4.08	2%
2-后	10	100	0.08	0.08	

由表 5-16 数据可见，中流量采样器采集无组织排放硝酸雾模拟样品，当滤膜浸渍浓度为 1.0 mol/L Na₂CO₃ 时，第二张膜穿透率约 2%，采样效率较好，一张碱浸渍滤膜即可满足实际采样需要。

5.7.4 测试上限研究

取体积比为 1: 9 的硝酸溶液 8.0 ml 放入雾化器中，利用污染物发生器在实验室通风厨内发生硝酸雾，模拟硝酸雾样品。在采样头中放入两张经 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液浸渍的滤膜，中间用隔垫和隔板隔开，使用中流量采样器定速（100 L/min）采集 120 min，平行测定两组，测定结果如表 5-17 所示。

表 5-17 测试上限实验测定结果（扣除空白）

编号	采样时间 min	流量 L/min	硝酸雾含量 mg
1-前	120	100	43.9
1-后	120	100	0.1
2-前	120	100	45.4
2-后	120	100	0.1

当采样时间至 150 min 左右时，由于滤膜中水分逐步增大，出现实际采样流量逐渐下降的情况，为避免采样器过载，即刻停止采样。由上表可知，当硝酸雾含量达 44 mg 左右，第二张膜中尚未穿透。《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 中无组织排放监控点空气中硝酸雾标准限值为 0.12 mg/m³，拟采样流量 100 L/min，采样时间 60 min，硝酸雾含量为 0.72 mg，远小于 44 mg，故一张浸渍滤膜即可满足无组织排放监控点空气中硝酸雾测试要求。

5.7.5 采样流量选择

实验室使用硝酸雾发生器在通风厨内模拟产生硝酸雾，使用中流量颗粒物采样器（采样流量为 80 L/min~130 L/min）恒流采样，采样流量分别设置为 80 L/min、90 L/min、100 L/min、110 L/min 和 120 L/min，采样(10±1) min，实际采样时发现，当设置流量大于 100 L/min(110 L/min 和 120L/min) 时，实际流量也仅能达到 100 L/min。这是石英滤膜经浸渍后，阻力变大的缘故。将 80 L/min、90 L/min 和 100 L/min 流量平行采集 2 次，每次采样 10 min，测试结果见表 5-18。

表 5-18 采样流量试验数据

采样流量 L/min	编号	采样时间 min	硝酸雾含量 mg	硝酸雾浓度 mg/m ³	平均浓度 mg/m ³
80	1-1	10	3.76	4.70	4.58
	1-2	11	3.92	4.46	
90	2-1	10	4.19	4.66	4.72
	2-2	10	4.30	4.78	
100	3-1	10	4.73	4.73	4.57
	3-2	11	4.85	4.41	

由表 5-18 可知，不同采样流量下，采集到硝酸雾浓度相差不大，故实际采样过程中，将中流量采样器的采样流量设置为 80 L/min~100 L/min 均可。

5.7.6 硝酸盐背景值测试

使用《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）测定北京市城市背景点位、城市空气质量评价点位、交通点位、城市下风向传输点位等不同功能区在不同污染级别下，PM_{2.5} 颗粒中的硝酸盐，硝酸盐绝对量范围为 5~1523μg，折算到标态采样体积 24Nm³，硝酸根浓度为 0.0002~0.06 mg/m³，其中最大值（0.06 mg/m³）为无组织排放最低检出限 15 倍，为酸洗机组及废酸再生工艺无组织排放废气中排放限值（0.12 mg/m³）的一半，因此实际监测无组织排放废气时，建议参考 HJ 55/T 中对于监测二氧化硫、氮氧化物、颗粒物和氟化物所作规定，于无组织排放源的下风向设监控点，同时在排放源上风向设参照点，以监控点同参照点的浓度差值不超过规定限值来限制无组织排放。

5.8 试样制备

5.8.1 试样制备方法种类

①加热浸取法：（空气及废气监测分析方法第四版）

在滤膜上加入ρ(HNO₃) = 500 mg/L 的标准溶液 1.00 ml (加标量为 500ug)，静置晾干后再对其进行前处理。

样品滤膜：将采样所得样品剪碎放入 250ml 锥形瓶中，加 100ml 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 0.45μm 滤膜滤入 50ml 容量瓶中，用少量水洗涤锥形瓶及样品残渣 3~4 次，洗涤液经微孔滤膜后一并滤入容量瓶中，再用水稀释至标线。

②超声波浸取法:

样品滤膜: 将采样所得样品剪碎, 置于 50ml 旋盖密封管中, 加 50ml 实验用水浸泡样品, 将密封瓶放入超声波清洗器中, 超声一段时间后取下, 冷却。搅拌混匀后的浸出液用针头过滤器滤入样品分析瓶中待测, 初滤液应弃去不用。

③微波浸取法

采用微波炉对样品进行提取, 此方法与微波消解法原理相同, 而微波炉在使用过程中无法控制样品溶液温度, 容易产生爆沸现象, 从实验室安全角度出发在此不考虑此方法。

④微波消解法

将采样所得样品剪碎(切勿使尘粒抖落), 置于微波消解器皿中(消解罐最大允许容量为 30ml), 加 30ml 实验用水不能将滤膜完全浸泡, 不符合消解器使用规范, 无法保证消解过程安全。因此此方法不适用于滤筒样品的前处理。

⑤震荡浸出法

将采样所得样品剪碎(切勿使尘粒抖落), 置于旋盖密闭管中, 加适量实验用水作提取溶液, 将密封管震荡数次, 经过一段时间后震荡混匀溶液。将浸出液经 0.45 μ m 滤膜滤入 100ml 容量瓶中, 用少量实验用水洗涤过滤瓶及样品残渣 3~4 次, 洗涤液并入 100ml 容量瓶中并稀释至刻线。由于密闭管较小, 实验室震荡器对其固定不稳, 容易造成液体倾倒移洒, 在此不对其进行深入实验。

5.8.2 试样制备方法比较

对滤膜进行加热浸取法、超声波浸取法两种前处理方法的比较, 实验结果如下:

①加热浸取法: (空气及废气监测分析方法第四版)

表 5-19 加热浸取法实验结果(扣除空白)

序号	处理方法	处理时间 min	定容体积 ml	加标量 ug	实测浓度 mg/L	回收率%
1	47mm 滤膜	30	50.0	500	9.21	92.1
2	47mm 滤膜	30	50.0	500	9.40	94.0
3	47mm 滤膜	30	50.0	500	9.13	91.3
4	47mm 滤膜	30	50.0	500	9.04	90.4
5	47mm 滤膜	30	50.0	500	8.45	84.5
6	47mm 滤膜	30	50.0	500	8.89	88.9
47mm 滤膜平均回收率%		90.2	相对标准偏差%		4	
1	90mm 滤膜	30	50.0	500	8.97	85.7
2	90mm 滤膜	30	50.0	500	8.17	88.7
3	90mm 滤膜	30	50.0	500	8.28	82.8
4	90mm 滤膜	30	50.0	500	8.74	87.4
5	90mm 滤膜	30	50.0	500	9.18	81.8
6	90mm 滤膜	30	50.0	500	8.57	86.7
90mm 滤膜平均回收率%		86.5	相对标准偏差%		5	

由上述数据看出, 加热浸取法平行性较好, 回收率在 81.7%~94.0%, 可以采用此方法进行样品前处理。

②超声波浸取法

在 3 张滤膜上加入 $\rho(\text{HNO}_3) = 500 \text{ mg/L}$ 的标准溶液 1.0 ml (加标量为 0.5mg), 在 3 张滤膜中加入 $\rho(\text{HNO}_3) = 5.0 \text{ g/L}$ 的标准溶液 1.0ml (加标量为 5.0mg), 在另外 3 张滤膜中加入 $\rho(\text{HNO}_3) = 50.0 \text{ g/L}$ 的标准溶液 1.0ml (加标量为 50.0mg), 静置晾干后再对其进行前处理。取低、中、高加标滤膜放入密封管中加入 50.0 ml 实验用水, 分别超声波浸取 20、40、60、80min, 超声功率 600W, 并实时记录超声仪中水的温度。为避免超声振荡时间过长导致温度升高, 造成部分水溶性化合物的损失, 在超声振荡过程中放入了适量冰块, 超声提取过程中温度控制在 $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。超声时间与回收率变化曲线图见表 5-20 和图 5-8。

表 5-20 滤膜超声波浸取时间的选取实验

序号	时间 min	定容体积 ml	测定浓度 mg/L	加标量 mg	减空白后回收率%
1	20	50	7.81	0.5	78
2			65.1	5.0	65
3			568	50	57
5	40	50	9.39	0.5	94
6			86.2	5.0	86
7			801	50	80
9	60	50	9.51	0.5	95
10			85.0	5.0	85
12			843	50	84
13	80	50	9.02	0.5	90
14			84.7	5.0	85
15			836	50	84

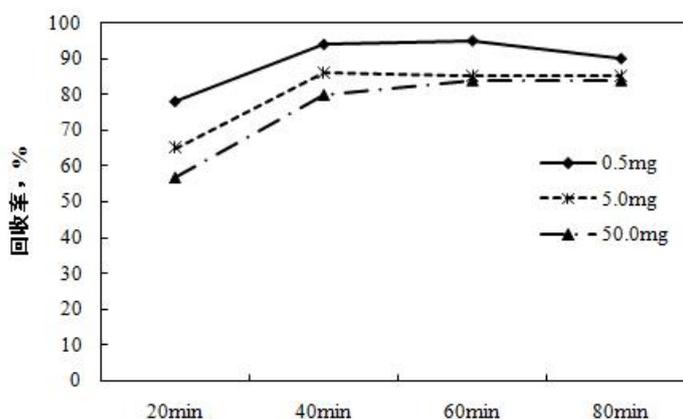


图 5-9 滤膜超声浸出时间与回收率变化曲线

由表 5-20 及图 5-9 可知, 浸提 20min 时, 低、中、高加标回收率分别为 78%、65%和 57%, 随着浸提时间增加, 回收率不断升高, 提取 60min 时回收率达到峰值, 继续超声, 0.5mg 加标滤膜回收率由 95%下降到 90%。因此确定采样膜的超声提取时间为 60min。

目前大部分实验室均具备超声波清洗仪, 且超声浸提有操作简单的明显优势, 最终确定试样制备方法如下:

向装有滤膜样品的聚乙烯密封管中加入适量实验用水, 保证滤膜被浸没, 再用实验用水定

容至 50 ml，旋紧旋盖放入超声波清洗机中超声提取 60 min 后取出，冷却混匀，将提取液经微孔滤膜过滤器过滤，待测。

5.9 样品保存时间

将 6 张空白石英滤膜加标 0.8 ml 硝酸根标准贮备液，稀释定容至 50 mL 密封罐中，置于 4℃ 保存，于当天、7 天、15 天和 30 天后恢复至室温，超声过滤 60 min 后，取上清液经 0.45 μm 滤膜过滤后上机测定，实验结果如表 5-21 所示。

表 5-21 硝酸雾样品保存实验

分析时间	NO ₃ ⁻ 测定值(mg/L)						均值 mg/L	RSD %
	1	2	3	4	5	6		
第 1 天	15.1	15.5	14.6	15.2	15.0	15.1	15.1	1.9
第 7 天	15.2	15.1	14.2	14.5	15.3	15.1	14.9	3.0
第 15 天	15.3	15.1	14.5	15.2	15.3	15.1	15.1	2.0
第 30 天	15.0	15.2	14.6	15.1	15.1	15.2	15.0	1.5

由表 5-21 可知，在合适的保存条件（4℃、聚四氟乙烯密封管）下硝酸根稳定性良好，至少可保存 1 个月。

5.10 仪器测试条件

5.10.1 参考色谱条件

依据《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）设置参考条件 1 和参考条件 2。根据仪器型号及配置优化测量条件或参数，可根据实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。

参考条件 1：氢氧化钾淋洗液（5.4.6.1），等度淋洗，流速：1.00 ml/min，柱温为室温（不低于 18℃）。电导检测器，配备二氧化碳去除器。进样体积：25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见图 5-10。

参考条件 2：碳酸钠/碳酸氢钠淋洗液（5.4.6.2），等度淋洗，流速：0.7 ml/min，柱温为室温（不低于 18℃）。电导检测器。进样体积：25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见图 5-11。

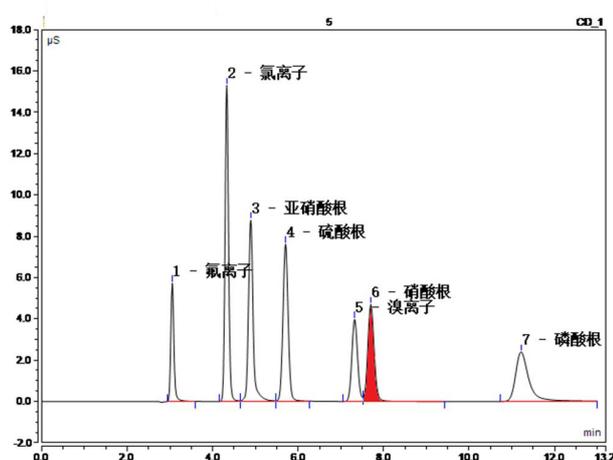


图 5-10 7 种阴离子的标准色谱图（氢氧化钾淋洗液体系， $\rho=5.0$ mg/L）

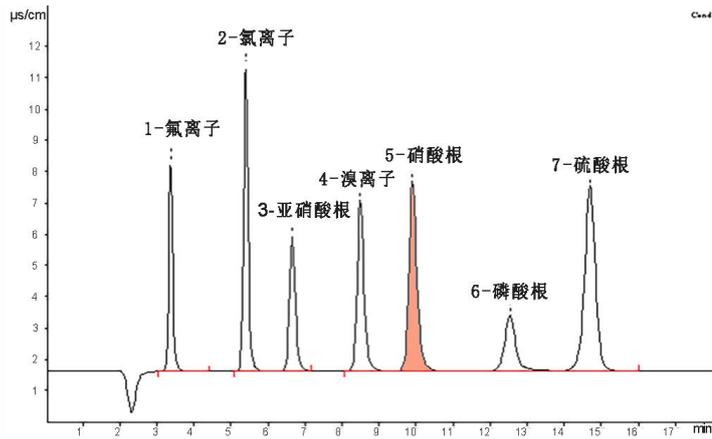


图 5-11 7 种阴离子的标准色谱图（碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液体系， $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ ）

5.10.2 标准曲线的建立

分别移取 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、25.00 ml 硝酸根标准使用液（6.8）置于 6 支 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀，配制成浓度分别为 0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 的标准系列溶液（此为参考浓度）。按照离子色谱参考分析条件，从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定，以硝酸根浓度（以 NO_3^- 计，mg/L）为横坐标，以其对应的峰面积或峰高为纵坐标，建立标准曲线。

表 5-22 硝酸盐离子色谱法标准曲线绘制

标准系列					
NO ₃ ⁻ 浓度 (μg/ml)	2.00	5.00	10.00	20.0	50.0
响应值 (μS*min) KOH 体系	0.0035	0.0316	0.1714	0.9143	3.7261
响应值 (μS*min) 碳酸盐体系	0.286	0.651	3.819	7.956	20.544
一元线性回归方程及相关系数	KOH 体系: $r=0.9999, y=5.3883x-0.0293$ 碳酸盐体系: $r=0.9999, y=0.4142x-0.2252$				

以上结果显示：在参考色谱条件 1 和参考色谱条件 2 下，7 种阴离子均能完全分离，且分离度满足实际测试需求。硝酸盐线性相关系数均大于 0.999，可用于硝酸盐的准确性及定量。

5.11 结果计算与表示

5.11.1 结果计算

固定污染源废气或无组织排放监控点空气样品中硝酸雾浓度，按照公式（1）计算：

$$\rho(HNO_3) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{1000V'} \times \frac{63.01}{62.01} \quad (1)$$

式中： $\rho(HNO_3)$ ——固定污染源废气或无组织排放监控点空气样品中硝酸雾的浓度，mg/m³；

ρ_1 ——试样中硝酸根 (NO_3^-) 质量浓度, mg/L;

ρ_0 ——实验室空白试样中硝酸根 (NO_3^-) 质量浓度平均值, mg/L;

V ——试样定容体积, ml;

D ——试样稀释倍数;

V' ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积, m^3 ;

63.01—— HNO_3 的摩尔质量, g/mol;

62.01—— NO_3^- 的摩尔质量, g/mol。

5.11.2 结果表示

测定结果小数点后位数与检出限一致, 最多保留三位有效数字。

5.12 方法性能指标

5.12.1 方法检出限、测定下限

按照 HJ 168 附录 A 中的规定, 按照样品分析的全部步骤, 重复 $n(n \geq 7)$ 次空白试验 (因空白浸渍滤膜中硝酸根有检出, 因此测定检出限时, 直接测定空白浸渍滤膜, 未进行加标), 将各测定结果换算为样品中的浓度, 计算 n 次平行测定的标准偏差, 方法检出限 MDL 计算公式如下:

$$\text{MDL} = t \times S \quad (2)$$

其中: “ t ”表示研究值的 99% 可信度和采用 $n-1$ 自由度估计的标准偏差, 7 次重复测量时 $t=3.143$; “ S ”表示重复测定 7 次的标准偏差。

具体测试过程:

(1) 固定污染源废气: 各验证实验室分别取同批次 7 个 47 mm 空白石英纤维滤膜, 将各滤膜在 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液中浸渍, 于干燥器中干燥晾干后, 模拟固定污染源废气中硝酸雾实际样品采样过程, 将滤膜带到采样现场, 不连接采样器, 采样结束后取回滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室。用适量实验用水浸泡装有滤膜的聚乙烯密封管, 保证滤膜被浸没, 旋紧旋盖, 放入超声波清洗器中, 超声 60 min 后取下; 冷却混匀后, 定容至 50 ml 刻线, 将浸提液吸入一次性注射器, 经微孔滤膜过滤器滤至进样瓶中, 待测。取 7 次平行测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。当采样体积为 0.4m^3 时, 根据定容体积和浓度, 按 HJ 168 中检出限计算公式计算出固定污染源废气中硝酸雾的检出限。

(2) 无组织排放监控点空气: 各验证实验室分别取同批次 7 个 90 mm 空白石英纤维滤膜, 将各滤膜在 1.0 mol/L Na_2CO_3 溶液中浸渍, 于干燥器中干燥晾干后, 模拟无组织排放监控点空气采样, 采样流量为 100 L/min, 采集 60 min, 采样体积为 6m^3 , 采集后滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室。采样结束后取回滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室。用适量实验用水浸泡装有滤膜的聚乙烯密封管, 保证滤膜被浸没, 旋紧旋盖, 放入超声波清洗器中, 超声 60 min 后取下; 冷却混匀后, 定容至 50 ml 刻线, 将浸提液吸入一次性注射器, 经微孔滤膜过滤器滤至进样瓶中, 待测。取 6 次平行测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。根据采样体积、定容体积和浓度, 按 HJ 168 中检出限计算公式计算出无组织排放监控点空气中硝酸雾的检出限。

表 5-23 固定污染源废气方法检出限和测定下限

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.48	0.5	0.54	0.45	0.4	0.61	0.59
定容体积 (ml)	50						
标况下采样体积 (L)	383	392	371	380	389	390	394
测定结果 (mg/m ³)	0.06	0.06	0.07	0.06	0.05	0.08	0.07
平均值 (mg/m ³)	0.07						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.01						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.04						
测定下限 (mg/m ³)	0.16						

表 5-24 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.64	0.82	0.71	0.77	0.59	0.71	0.69
定容体积 (ml)	50						
标况下采样体积 (L)	5200	5200	5210	5210	5200	5200	5200
测定结果 (mg/m ³)	0.006	0.008	0.007	0.007	0.006	0.007	0.007
平均值 (mg/m ³)	0.007						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.001						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.004						
测定下限 (mg/m ³)	0.016						

如表 5-23 和表 5-24 所示，对于固定污染源废气，采样体积为 0.4m³，将滤膜制备成 50 ml（标准装填）试样时，检出限为 0.04 mg/m³，测定下限为 0.16 mg/m³。对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 6 m³，将滤膜制备成 50.0 ml 试样时，检出限为 0.004 mg/m³，测定下限为 0.016 mg/m³。

5.12.2 方法精密度

(1) 固定污染源废气：各验证实验室对 47 mm 空白浸渍石英纤维滤膜进行加标，加标量分别为 0.05 mg（500 μl 100 mg/L 硝酸盐溶液）、3.10 mg（500 μl 0.1 mol/L 的硝酸溶液）和 62.0mg（1.0 ml 1.0 mol/L 的硝酸溶液，若加标溶液太多，可先加 0.5ml，晾干后再加 0.5ml）。将加标好的滤膜放入干燥器中干燥，模拟固定污染源废气采样，每组 6 个平行样品，3 种加标量的采样

体积分别为 0.8m³、0.8 m³ 和 0.2 m³，采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(2) 无组织排放监控点空气：各验证实验室对 90 mm 空白浸渍石英滤膜进行加标，加标量分别为 0.05 mg (500 μl 100mg/L 硝酸盐溶液)、0.62 mg (100 μl 的 0.1 mol/L 硝酸溶液) 和 6.20 mg (100 μl 的 1.0 mol/L 硝酸溶液)，将加标好的滤膜放入干燥器中干燥，模拟无组织排放监控点空气采样，采样流量为 100L/min，每组 6 个平行样品，采样体积为 6m³、1.5 m³、1.5 m³，同时用空白滤膜采集空气中的实际样品，采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

注：对于加标浓度较高的样品，需进行稀释，满足标准曲线范围，方可测定。

对某一水平浓度的样品在第 *i* 个实验室内进行 *n* 次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (3)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (5)$$

式中： x_k ——第 *i* 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 *k* 次测试结果；

\bar{x}_i ——第 *i* 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第 *i* 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第 *i* 个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

表 5-25 固定污染源废气精密度测试数据

测试结果		测定浓度 (mg/L)	定容体积 (ml)	标况下干气 采样体积 (L)	测定值 (mg/m ³)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏 差 RSD _i (%)
空白滤膜平均值		0.38	50.0	/	/	/	/	/
低浓度 加标 0.05 mg	1	1.56	50.0	804	0.10	0.10	0.005	5.0
	2	1.66		847	0.10			
	3	1.62		841	0.10			
	4	1.53		916	0.09			
	5	1.45		823	0.09			
	6	1.51		884	0.09			
中浓度 加标 3.10 mg	1	51.6	50.0	804	3.21	3.06	0.08	2.7
	2	50.8		847	3.00			
	3	51.2		841	3.04			
	4	54.8		916	2.99			
	5	50.5		823	3.07			
	6	53.8		884	3.04			
高浓度 加标 62.0 mg	1	1037	50.0	193	269	284	15.1	5.4
	2	1125		190	296			
	3	1069		187	286			
	4	1001		188	266			
	5	1101		196	281			
	6	1165		191	305			

表 5-26 无组织排放监控点空气精密度测试数据

测试结果		测定浓度 (mg/L)	定容 体积 (ml)	标况下干气 采样体积 (L)	测定值 (mg/m ³)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏 差 RSD _i (%)
空白滤膜平均值		0.50	50.0	/		/	/	/
空白滤膜采样 60min		1.65	50.0	5200	0.010	/	/	/
空白滤膜采样 15min		0.89	50.0	1200	0.037	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	2.78	50.0	5200	0.027	0.027	0.001	3.8
	2	2.85		5200	0.027			
	3	2.89		5200	0.028			
	4	2.66		5200	0.026			
	5	2.83		5200	0.027			
	6	2.79		5200	0.027			
中浓度加标 0.62 mg	1	13.5	50.0	1200	0.562	0.571	0.03	5.3
	2	14.3		1200	0.596			
	3	14.1		1200	0.588			
	4	12.7		1200	0.529			
	5	13.1		1200	0.546			
	6	14.5		1200	0.604			
中浓度加标 6.20 mg	1	109	50.0	1200	4.54	4.50	0.12	2.7
	2	110		1200	4.58			

测试结果		测定浓度 (mg/L)	定容 体积 (ml)	标况下干气 采样体积 (L)	测定值 (mg/m ³)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏 差 RSD _i (%)
	3	112		1200	4.67			
	4	106		1200	4.42			
	5	107		1200	4.46			
	6	104		1200	4.33			

由上表可知，使用已知浓度标准溶液进行精密度测试时，固定污染源废气实验室内相对偏差在 2.7%~9.0%；无组织排放监控点空气实验室内相对偏差在 2.7%~5.3%，精密度均良好。

5.12.3 方法正确度

5.12.3.1 相对误差

实验室分别对标准物质（验证单位提供：编号为 204722，硝酸盐标准溶液（1.62±0.13）mg/L），进行 6 次平行测定，计算平均值和相对误差等参数。

相对误差按如下公式进行计算：

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (6)$$

式中： \bar{x}_i ——第 i 个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质测试的平均值；

μ ——标准物质的浓度（含量）；

$RE_i \%$ ——第 i 个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质测试的相对误差

表 5-27 准确度数据

项目 编号	标准样品编号 204722					
	1	2	3	4	5	6
测试结果	1.59	1.64	1.50	1.60	1.51	1.55
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	1.56					
标准值与不确定度 (mg/L)	1.62±0.13					
相对误差 Re_i (%)	-3.7%					

标准样品测定值相对误差为-3.7%，且在不不确定度范围内。

5.12.3.2 加标回收率测试

(1) 固定污染源废气：各验证实验室对 47 mm 空白浸渍石英纤维滤膜进行加标，加标量分别为 0.05 mg(500 μ l 的 100mg/L 硝酸盐溶液)、3.10 mg(500 μ l 的 0.1 mol/L 硝酸溶液)和 62.0 mg (1.0 ml 的 1.0 mol/L 硝酸溶液，若加标溶液太多，可先加 0.5 ml，晾干后再加 0.5ml)。将加标好的滤膜放入干燥器中干燥，模拟固定污染源废气采样，每组 6 个平行样品，3 种加标量的采样

体积分别为 0.2 m³、0.8 m³ 和 0.2 m³，采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

(2) 无组织排放监控点空气：各验证实验室对 90 mm 空白浸渍石英滤膜进行加标，加标量分别为 0.05 mg (500 μl 100mg/L 硝酸盐溶液)、0.62 mg (100 μl 0.1 mol/L 的硝酸溶液) 和 6.20 mg (100 μl 1.0 mol/L 硝酸溶液)，将加标好的滤膜放入干燥器中干燥，模拟无组织排放监控点空气采样，采样流量为 100 L/min，每组 6 个平行样品，采样体积分别为 6 m³、1.5 m³ 和 1.5 m³，同时用空白滤膜采集空气中的实际样品，采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

注：对于加标浓度较高的样品，需进行稀释，满足标准曲线范围，方可测定。

回收率计算公式如下：

$$P_i\% = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\% \quad (7)$$

$$\bar{P}\% = \frac{\sum_{i=1}^l P_i\%}{l} \quad (8)$$

$$S_{\bar{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i - \bar{P})^2}{l-1}} \quad (9)$$

式中： \bar{x}_i ——第 i 个实验室对某一浓度或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；

P_i ——第 i 个实验室的加标回收率；

\bar{P} ——l 个验证实验室加标回收率的平均值；

$S_{\bar{P}}$ ——l 个验证实验室加标回收率的标准偏差。

加标回收率实验数据见表 5-28 和表 5-29。

表 5-28 固定污染源废气空白加标测试数据

测试结果	加标量 mg	定容体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定浓 度	样品浓 度	样品 量	回收 率
				mg/L	mg/m ³	mg	%
空白滤膜平均值	0	50.0	/	0.38	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	0.05	50.0	201	1.56	0.29	0.059	118
			212	1.66	0.30	0.064	128
			210	1.62	0.30	0.062	124
			229	1.53	0.25	0.058	115

测试结果		加标量 mg	定容体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定浓 度	样品浓 度	样品 量	回收 率
					mg/L	mg/m ³	mg	%
	5			206	1.45	0.26	0.054	107
	6			221	1.51	0.26	0.057	113
中浓度加标 3.10 mg	1	3.10	50.0	805	51.6	3.19	2.56	82.6
	2			847	50.8	2.98	2.52	81.3
	3			841	51.2	3.02	2.54	82.0
	4			916	54.8	2.97	2.72	87.8
	5			823	50.5	3.04	2.51	80.8
	6			884	53.8	3.02	2.67	86.2
高浓度加标 62.0 mg	1	62.0	50.0	193	1037	269	51.8	83.6
	2			190	1125	296	56.2	90.7
	3			187	1069	286	53.4	86.2
	4			188	1001	266	50.0	80.7
	5			196	1101	281	55.0	88.8
	6			191	1165	305	58.2	93.9

表 5-29 无组织排放监控点空气实际样品加标测试数据

测试结果		加标 量 mg	定容体 积 ml	标准状态下采样体 积 L	测定浓 度 mg/L	样品浓 度 mg/m ³	样品量 mg	回收 率 %
空白滤膜平均值		0	50.0	/	0.50	/	/	/
空白滤膜采样 15 min		0	50.0	1200	0.89	0.037	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	1200	2.78	0.095	0.056	112
	2			1200	2.85	0.098	0.060	120
	3			1200	2.89	0.100	0.062	124
	4			1200	2.66	0.090	0.050	100
	5			1200	2.83	0.097	0.059	118
	6			1200	2.79	0.095	0.057	114
中浓度加标 0.62 mg	1	0.62	50.0	1200	13.5	0.562	0.630	102
	2			1200	14.3	0.596	0.670	108
	3			1200	14.1	0.588	0.660	106
	4			1200	12.7	0.529	0.590	95.2
	5			1200	13.1	0.546	0.610	98.4
	6			1200	14.5	0.604	0.680	110
中浓度加标 6.20 mg	1	6.20	50.0	1200	109	4.54	5.41	87.3
	2			1200	110	4.58	5.46	88.1
	3			1200	112	4.67	5.56	89.7
	4			1200	106	4.42	5.26	84.8
	5			1200	107	4.46	5.31	85.6
	6			1200	104	4.33	5.16	83.2

固定污染源废气空白加标回收率范围为：80.7%~128%；无组织排放监控点空气实际样品加标回收率范围为：83.2%~124%，均满足样品测定要求。

5.12.4 实际样品加标测定

在北京市某电子元件电镀车间进行加标回收率测试。根据测试结果，确定采样滤膜的加标量分别为 0.5 mg 和 1.0 mg（0.5 mL 和 1.0 mL 的标准贮备液）。每个浓度各加标两张，进行加标实验测试。另取两张未加标的空白浸渍滤膜进行实际样品采集，计算环境中硝酸雾的含量。采样情况：崂应 3012H 型烟尘采样器恒流采样，流量 10 L/min，采样时间 10 min，烟温 20℃±1℃，大气压 102.7 kPa。含湿量 8.0%；管道直径 30 cm，采样嘴直径 10 mm。

表 5-30 固定污染源废气实际样品加标回收率测试结果

样品类型	采样体积 (L)	总质量 (mg)	平均值 (mg)	加标量 (mg)	回收率 (%)
实际样品	98.3	1.40	1.34	/	/
	96.5	1.27			
加标样品 1	97.1	1.81	1.77	0.5	86.0
	98.3	1.73			
加标样品 2	94.4	2.28	2.38	1.0	104
	97.0	2.47			

计算回收率时，两个浓度硝酸雾实际样品加标回收率分别为 86.0%和 104%，正确度良好，可以满足实际样品测试需求。加标回收率波动较大，这是由于在加标回收实验采样过程中，固定污染源废气中硝酸雾排放出现波动导致的。

5.12.5 国产设备验证数据

征求意见稿技术审查会中，专家建议补充国产离子色谱仪实验室内的验证结果。根据专家意见选取了青岛普仁仪器有限公司和青岛盛瀚色谱技术有限公司两家典型国产品牌离子色谱仪，按照验证方案 6.1.2，补充了实验室内方法验证，具体验证信息及结果如下。

表 5-31 国产离子色谱仪信息

验证单位	品牌	型号	二氧化碳去除器	淋洗液体系
青岛普仁仪器有限公司	普仁	PIC-10A	否	碳酸钠/碳酸氢钠体系
青岛盛瀚色谱技术有限公司	盛瀚	CIC-D160	是	氢氧根体系

表 5-32 离子色谱分析条件及线性方程

验证单位	分析条件	线性方程	相关系数
青岛普仁仪器有限公司	色谱柱：PRA-12(4.6*250mm)， 流速：0.8 ml/min；柱压：10.3MPa 淋洗液浓度： 3.0mmol/LNa ₂ CO ₃ +1.0mmol/LNaHCO ₃ ， 抑制电流：50mA，柱温：36.0℃ 进样体积：25 μl 时，未安装 CRD	$Y=-3.118*10^4+7.369*10^4X$	0.9995
青岛盛瀚色谱技术有限公司	色谱柱： SH-AC-11(SN:S210107,4.6*250mm) 流速：1.1ml/min 柱压：6.1Mpa 抑制电流：60ma 进样量：25ul 淋洗液浓度：13.0mM (EG)，等度淋洗； 柱温：35 摄氏度。	$Y=-2.75*10^6+8.298*10^6x$	0.9996

表 5-33 国产离子色谱仪固定污染源废气中硝酸雾方法性能指标

验证单位	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	精密度 RSD (%)			正确度 (%)		
			低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
青岛普仁仪器有限公司	0.01	0.04	3.9	6.0	1.7	100~108	106~108	111~115
青岛盛瀚色谱技术有限公司	0.01	0.04	1.4	4.0	2.4	89.3~93.0	99.1~107	102~117

表 5-34 国产离子色谱仪无组织排放监控点空气中硝酸雾方法性能指标

验证单位	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	精密度 RSD (%)			正确度 (%)		
			低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
青岛普仁仪器有限公司	0.001	0.004	2.2	3.8	0.7	99.3~104	98.0~104	101~102
青岛盛瀚色谱技术有限公司	0.001	0.004	2.9	2.2	0.7	97.6~105	113~117	110~112

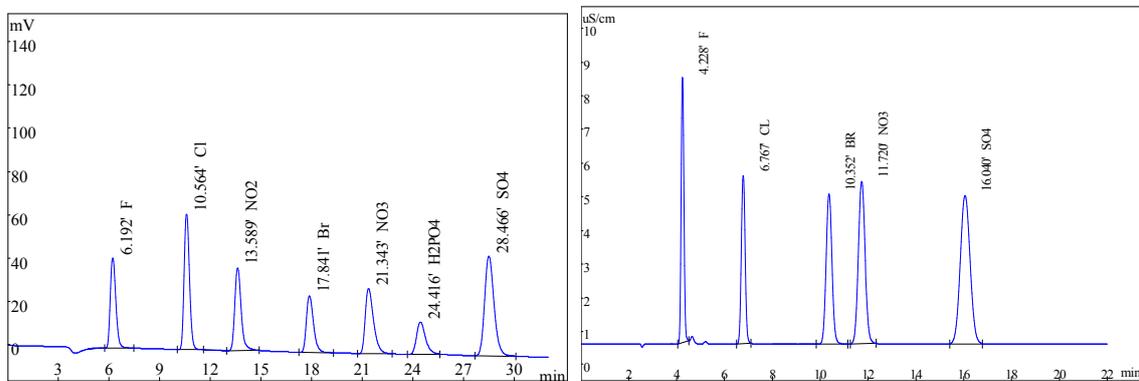


图 5-12 国产离子色谱 5 种阴离子标准色谱图（左：普仁 12mg/L，右：盛瀚 10mg/L）

由表 5-32 和图 5-12 可知，两家公司离子色谱仪均能实现几种阴离子的有效分离，且分离度满足实际测试需求。硝酸盐线性相关系数均大于 0.999。

检出限和测定下限：对于固定污染源废气，当采样体积为 0.4 m³ 时，将滤膜制备成 50 ml 试样时，两家实验室检出限均 0.01 mg/m³，测定下限为 0.04 mg/m³；对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 6 m³ 左右，将滤膜制备成 50 ml 试样时，两家实验室检出限均为 0.001 mg/m³，测定下限为 0.004 mg/m³。方法检出限满足《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 对于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的限值规定。

精密度：对于固定污染源废气，两家实验室分别对硝酸根离子加标量为 0.05 mg、3.10 mg、浓度 62.0 mg 的滤膜（相当于固定污染源废气浓度约为 0.06 mg/m³、3.88 mg/m³、310 mg/m³）进行模拟采样和分析，实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~3.9%，4.0%~6.0%，1.7%~2.4%；对于无组织排放监控点空气，两家实验室分别对硝酸根离子加标量为 0.05 mg、0.62 mg、6.20 mg 的滤膜（相当于无组织排放监控点空气中硝酸雾浓度约为 0.008 mg/m³、0.413 mg/m³、4.13 mg/m³）进行模拟采样和分析，实验室内相对标准偏差分别为：1.4%~3.9%，4.0%~6.0%，1.7%~2.4%，精密度良好。

正确度：两家实验室分别对硝酸根离子加标量为 0.05 mg、3.10 mg、浓度 62.0 mg 的滤膜（相当于固定污染源废气浓度约为 0.062 mg/m³、3.88 mg/m³、310 mg/m³）进行模拟采样和分析，加标样品回收率分别为：89.3%~108%，99.1%~108%，102%~115%；对于无组织排放监控点空气，两家实验室分别对硝酸根离子加标量为 0.05 mg、0.62 mg、6.20 mg 的滤膜（相当于无组织排放监控点空气硝酸雾浓度约为 0.008 mg/m³、0.413 mg/m³、4.13 mg/m³）进行模拟采样和分析，加标样品回收率分别为：97.6%~105%，98.0%~117%，101%~112%，正确度良好。

测试结果说明国产离子色谱可以满足本方法的测试要求。

5.12.6 质量保证与质量控制

5.12.6.1 空白试验

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定 2 个全程序空白和 2 个实验室空白样品。2 个空白样品中硝酸雾浓度的相对标准偏差应在 10%以内，空白样品中硝酸雾浓度均应低于方法测定下限，否则，应查找原因或重新采集样品。

5.12.6.2 校准

每批样品应建立标准曲线，标准曲线至少应有 6 个浓度点（包含零浓度点），其线性相关系数应大于 0.995。

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析 1 次标准曲线的中间浓度点标准溶液，其测定结果与标准值间的相对误差应在 ±10%以内，否则，应重新建立标准曲线。

5.12.6.3 有证标准物质

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定 1 个含有硝酸根的有证标准物质，测定结果应在不确定度范围内。

5.12.6.4 空白加标样品

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少做 1 个空白加标回收试验，样品的加标回收率应在 70%~130%之间。

5.13 方法比对

因本方法标准的目标物中同时包含硝酸和颗粒物中硝酸盐，现行环境监测分析方法标准中没有与之对应的检测方法，因此无需进行方法比对实验。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

本标准依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，组织 6 家使用离子色谱仪较早，有丰富实践经验的单位进行验证工作。参与方法验证的实验室分别是湖南省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、山东省泰安生态环境监测中心、河北省秦皇

岛生态环境监测中心、贵阳环境监测中心和北京中海京诚检测技术有限公司。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表 6-1。

表 6-1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	工作年份
湖南省生态环境监测中心	陈燕	女	33	工程师	环境工程	8 年
	李憬然	女	25	助工	环境工程	3 年
	朱日龙	女	40	正高	应用化学	17 年
辽宁省生态环境监测中心	付友生	男	38	高级工程师	环境工程	13
	高跃	女	33	工程师	分析化学	7
	刘茜	女	33	工程师	化学	9
山东省泰安生态环境监测中心	刘敏	女	45	高级工程师	环境监测	20
	李凯	男	29	工程师	环境监测	4
	崔然	女	31	工程师	环境监测	6
河北省秦皇岛生态环境监测中心	姜成	男	33	工程师	环境科学	10
	张蕾	女	31	工程师	环境工程	6
贵阳生态环境监测中心	石静	女	34	助理工程师	分析化学	8
	刘楠	男	37	助理工程师	有机化学	8
	张广龙	男	35	助理工程师	有机化学	8
北京中海京诚检测技术有限公司	闫振云	女	25	化验员	环境监测与治理技术	3

6.1.2 方法验证方案

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 家实验室进行方法验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求，完善方法验证方案，确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等，验证单位按要求完成方法验证报告。验证内容包括：

6.1.2.1 检出限

(1) 固定污染源废气：各验证实验室分别取同批次 7 个 47 mm 空白浸渍石英滤膜，将各滤膜在 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液中浸渍，于干燥器中干燥晾干后，模拟固定污染源废气中硝酸雾实际样品采样过程，将滤膜带到采样现场，不连接采样器，采样结束后取回滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室。用适量实验用水浸泡装有滤膜的聚乙烯密封管，保证滤膜被浸没，旋紧旋盖，放入超声波清洗器中，超声 60 min 后取下；冷却混匀后，定容至 50 ml 刻线，将浸提液吸入一次性注射器，经微孔滤膜过滤器滤至进样瓶中，待测。取 7 次平行测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。当采样体积为 0.4 m³ 时，根据定容体积和浓度，按 HJ168 中检出限计算公式计算出固定污染源废气中硝酸雾的检出限。

(2) 无组织排放监控点空气：各验证实验室分别取同批次 7 个 90 mm 空白浸渍石英滤膜，将各滤膜在 1.0 mol/L Na₂CO₃ 溶液中浸渍，于干燥器中干燥晾干后，模拟无组织排放监控点空

气，采样流量为 100 L/min，采集 60 min，采样体积为 6 m³，采集后滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室。采样结束后取回滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室。用适量实验用水浸泡装有滤膜的聚乙烯密封管，保证滤膜被浸没，旋紧旋盖，放入超声波清洗器中，超声 60 min 后取下；冷却混匀后，定容至 50 ml 刻线，将浸提液吸入一次性注射器，经微孔滤膜过滤器滤至进样瓶中，待测。取 7 次平行测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。根据采样体积、定容体积和浓度，按 HJ 168 中检出限计算公式计算出无组织排放监控点空气中硝酸雾的检出限。

6.1.2.2 精密度

(1) 固定污染源废气：各验证实验室对 47 mm 空白浸渍石英滤膜进行加标，加标量分别为 0.05 mg（500 μl 100 mg/L 硝酸盐溶液）、3.10 mg（500 μl 0.1 mol/L 的硝酸溶液）和 62.0mg（1.0 ml 1.0 mol/L 的硝酸溶液，若加标溶液太多，可先加 0.5ml，晾干后再加 0.5ml）。将加标好的滤膜放入干燥器中干燥，模拟固定污染源废气采样，每组 6 个平行样品，3 种加标量的采样体积分别为 0.8 m³、0.8 m³、0.2 m³，采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(2) 无组织排放监控点空气：各验证实验室对 90 mm 空白浸渍石英滤膜进行加标，加标量分别为 0.05 mg（500 μl 100 mg/L 硝酸盐溶液）、0.62 mg（100 μl 0.1 mol/L 的硝酸溶液）和 6.20 mg（100 μl 1.0 mol/L 的硝酸溶液），将加标好的滤膜放入干燥器中干燥，模拟无组织排放监控点空气采样，采样流量为 100 L/min，每组 6 个平行样品，采样体积分别为 6 m³、1.5 m³、1.5 m³，同时用空白滤膜采集空气中的实际样品，采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

6.1.2.3 正确度

(1) 相对误差

各验证实验室分别对标准物质（验证单位提供：编号为 204722，硝酸盐标准溶液（1.62±0.13）mg/L），进行 6 次平行测定，计算平均值和相对误差等参数。

(2) 加标回收率

固定污染源废气：各验证实验室对 47 mm 空白浸渍石英滤膜进行加标，加标量分别为 0.05 mg（500 μl 100mg/L 硝酸盐溶液）、3.10 mg（500 μl 0.1 mol/L 的硝酸溶液）和 62.0 mg（1.0 ml 1.0 mol/L 的硝酸溶液，若加标溶液太多，可先加 0.5 mL，晾干后再加 0.5mL）。将加标好的滤膜放入干燥器中干燥，模拟固定污染源废气采样，每组 6 个平行样品，3 种加标量的采样体积分别为 0.8 m³、0.8 m³、0.2 m³（实际计算时可以参考采集硫酸雾时标准状态下干烟气的采样体积），采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

无组织排放监控点空气：各验证实验室对 90 mm 空白浸渍石英滤膜进行加标，加标量分别为 0.05 mg（500 μl 100mg/L 硝酸盐溶液）、0.62 mg（100 μl 0.1 mol/L 的硝酸溶液）和 6.20 mg（100 μl 1.0 mol/L 的硝酸溶液），将加标好的滤膜放入干燥器中干燥，模拟无组织排放监控点空气采样，采样流量为 100 L/min，每组 6 个平行样品，采样体积分别为 6.0 m³、1.5 m³、1.5 m³（实际计算时以实际采样时标准状态下的采样体积计算），同时用空白滤膜采集空气中的实际样品，

采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

6.2 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、滤膜、部分实验用具和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试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，在方法验证前，专门建立微信工作群召开验证全体人员会议，将方法原理、操作步骤、流程及注意事项进行了详细讲解，以方便参加验证实验的操作人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合相关要求。

6.3 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将 6 家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 本课题组在进行数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- (3) 方法精密度和正确度统计结果能满足方法特性指标要求。

6.4 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6 家实验室验证结果表明：

6.4.1 检出限及测定下限

对于固定污染源废气，通过对 6 家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总，当采样体积为 0.4 m^3 时，将滤膜制备成 50 ml 试样时，检出限为 0.05 mg/m^3 ，测定下限为 0.20 mg/m^3 ，方法检出限满足《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 和《大气污染物综合标准》DB31/933-2015 中对于固定污染源废气中硝酸雾的限值规定。

对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 6 m^3 时，将滤膜制备成 50 ml 试样时，检出限为 0.004 mg/m^3 ，测定下限为 0.016 mg/m^3 。方法检出限满足《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 对于无组织排放废气中硝酸雾的限值规定。

6.4.2 准确度

(1) 精密度

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、3.10 mg和62.0 mg的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟固定污染源废气采样，采样体积分别为 0.8 m^3 、 0.8 m^3 、 0.2 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为 0.06 mg/m^3 、 3.88 mg/m^3 和 310 mg/m^3 ；实验室内相对标准偏差分别为 $0.0\% \sim 11.2\%$ ， $1.7\% \sim 9.2\%$ ， $2.1\% \sim 6.3\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 13.7% ， 10.7% ， 13.0% ；重复性限分别为 0.02 mg/m^3 ， 0.47 mg/m^3 ， 32.1 mg/m^3 ；再现性限分别为 0.03 mg/m^3 ， 1.13 mg/m^3 ， 111 mg/m^3 。

6 家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、0.62 mg 和 6.20 mg 的滤膜样品进行了 6 次重复测定，模拟无组织排放监控点空气采样，采样体积分别为 6 m^3 、 1.5 m^3 、 1.5 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为 0.008 mg/m^3 、 0.413 mg/m^3 和 4.13 mg/m^3 ；实验室内相对标准偏差分别为 $1.6\% \sim 5.9\%$ ，

0.0%~3.6%，0.5%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为 14.3%，7.7%，6.7%；重复性限分别为 0.002 mg/m³，0.033 mg/m³，0.467 mg/m³；再现性限分别为 0.008 mg/m³，0.105 mg/m³，0.971 mg/m³。

方法具有良好的精密度。

(2) 正确度：

6 家实验室分别对含有硝酸根离子（以 NO₃⁻）的统一标准样品（标准值为 1.62 mg/L±0.13 mg/L）进行了 6 次平行测试：

相对误差为：-3.1%~4.9%；

相对误差最终值为：0.41%±7.0%。

6 家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、3.10 mg 和 62.0 mg 的滤膜样品进行了 6 次重复测定，模拟固定污染源废气采样，采样体积分别为 0.8 m³、0.8 m³、0.2 m³，相当于硝酸雾加标浓度为 0.06 mg/m³、3.88 mg/m³ 和 310 mg/m³；加标回收率分别为 82.0%~114%，83.6%~104%，85.0%~107%；加标回收率最终值分别为 93.5%±23.6%，83.6%±16.1%，93.3%±16.1%。

6 家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、0.62 mg 和 6.20 mg 的滤膜样品进行了 6 次重复测定，模拟无组织排放监控点空气采样，采样体积分别为 6 m³、1.5 m³、1.5 m³，相当于硝酸雾加标浓度为 0.008 mg/m³、0.413 mg/m³ 和 4.13 mg/m³；加标回收率分别为 86.0%~107%，83.8%~107%，89.8%~116%；加标回收率最终值分别为 97.4%±17.8%，94.9%±15.3%，98.8%±20.2%。

方法具有良好的正确度。

方法各项特性指标达到预期要求，准确度良好，具体见《方法验证报告》中附件一。

7 与开题报告的差异说明

2015 年 1 月，由原环保部环境标准研究所组织召开了《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》的开题论证会，论证委员会听取了标准主编单位所作的开题论证报告和标准草案内容介绍，认为标准主编单位对国内外相关标准及文献进行了充分调研、标准主要内容及编制标准的技术路线基本可行；并提出补充典型排放源污染物的调研、根据调研结果及实际典型污染源测试结果，明确本方法中所检测的硝酸雾的定义。据此确定硝酸雾的采样方法、采样部分应与现有标准方法、技术规范等衔接，并按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168）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。

根据开题论证会专家组的意见，本标准制订过程中，开展实验室内模拟采样实验、并赴北京、河北、山西对 4 种典型的硝酸雾污染源进行实际采样，研究了不同采样方案的合理性，最终确定了硝酸雾的采样方法。同时，标准编制组对滤膜、滤筒的采样效率、浸渍溶液浓度选择、采样时间、采样流量、测试上限、干扰实验和样品保存时间等进行了优化实验并确定了最佳的实验条件。根据征求意见稿技术审查会和专家研讨会意见，最终确定了硝酸雾的定义。本标准与开题报告中差异有以下两点：

(1) 开题报告中提到硝酸雾的定义为：硝酸蒸汽或与其与水蒸汽结合形成的硝酸小液滴。通过从硝酸理化性质、配套标准编制说明中相关描述、环境管理需求和监测技术可行性等 4 个方

面研究及 2021 年 5 月专家研讨会意见，本标准中将硝酸雾的定义更改为“指本标准规定条件下测定的硝酸和颗粒物中的硝酸盐。”

(2) 开题报告中提到“用弱碱性吸收液采集固定污染源排放的硝酸雾”，由于硝酸雾定义的改变和采样实验研究结果，本报告中规定“采用经碱浸渍的滤膜采集固定污染源废气和无组织排放监控点空气硝酸雾样品。”

8 本标准与排放标准的衔接情况

《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)和上海市《大气污染物综合标准》两个控制标准均未对硝酸雾进行明确定义，但通过对其编制说明的调研，上海市《大气污染物综合标准》(DB 31-933-2015)编制说明中描述“硝酸雾比硫酸雾较少见，通常以硝酸盐的状态存在”，说明该地标对目标物的控制与本标准基本一致。而《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)编制说明中虽未给出硝酸雾定义，但明确硝酸雾是以 NO₂ 计，NO₂ 和硝酸雾定义和组成不同，无法达到控制硝酸雾的目的，且会导致对 NO₂ 的重复限制。

本标准中将硝酸雾的定义更改为“指本标准规定条件下测定的硝酸和颗粒物中的硝酸盐。”后，在轧钢、电镀、稀硝酸和浓硝酸生产行业等实际污染源测试过程中，除电镀行业酸洗车间有组织排口浓度高于上海地标排放限值外，轧钢工业酸洗车间、稀硝酸和浓硝酸生产企业排口浓度均低于《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 和上海市《大气污染物综合标准》DB31-933-2015 中排放限值。说明该标准的实施既可以有效地控制硝酸雾排放行业，又不会造成大范围超标现象出现。

9 标准征求意见稿技术审查会及专家研讨会情况

9.1 征求意见稿技术审查情况

2021 年 4 月 27 日，召开征求意见稿技术审查会。审查委员会听取了标准主编单位关于标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程情况的汇报，经质询、讨论，形成如下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；
- 二、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性；
- 三、该方法与现有标准方法、技术规范以及排放标准进行了有效衔接，能够满足相关排放标准的需要。

审查委员会通过该标准的审查，提出的修改意见和建议如下：

- 1、补充国产离子色谱仪实验室内的验证结果；
- 2、从环境危害、监测技术以及相关排放标准限值要求情况，补充说明硝酸雾的定义科学性；
- 3、编制说明中补充质量保证与质量控制要求制定的依据；
- 4、补充条件实验，确认玻璃纤维滤膜高湿度采样条件下的可行性；
- 5、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)^[2]和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)^[3]对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2021 年 5~7 月，编制组根据上述建议补充完善了相关内容。

9.2 标准征求意见稿研讨会

2021年5月20日,生态环境监测司在北京组织召开了《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》监测标准有关问题研讨会,针对标准中目标污染物的定义、监测标准与排放标准的衔接,以及对排放标准实施和监测执法的可能影响等问题进行讨论。形成以下意见。

一、综合考虑现行排放标准实施、执法需要和监测技术的可行性,建议固定污染源废气硝酸雾的定义包含硝酸和颗粒物中硝酸盐。

二、监测标准制修订、排放标准制修订等工作间应做好协调、衔接,排放标准制修订过程中充分考虑实际监测操作性和治污工艺发展,优化设置限值。

10 标准实施建议

本标准适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中硝酸雾的测定,在实际样品采集过程中,应根据实际样品浓度调整采样时间,标准曲线的建立可根据样品浓度的高低分别绘制不同浓度范围的标准曲线,以保证样品测试的准确性。

本标准中硝酸雾的定义中包含硝酸和颗粒物中的硝酸盐,根据不同典型污染源调研结果获悉,某些化工企业(例如颗粒硝酸铵生产企业),固定污染源废气排放中主要为硝酸盐干粉尘,虽硝酸盐浓度较高,但并非以硝酸雾形式存在,建议标准实施时,应根据实际工艺排放特征确定需要限制硝酸雾的排放源。

目前《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012中硝酸雾是以NO₂计,NO₂和硝酸雾定义和组成不同,一方面实际控制限值无法真实反映硝酸雾的浓度水平,无法达到控制硝酸雾的目的;另一方面以“NO₂计”会造成对NO₂的重复控制。建议《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012根据该标准中硝酸雾的定义及计算方法,对轧钢行业中硝酸雾排放水平进行调研,重新设定硝酸雾排放限值。

由于环境空气中硝酸盐本底值较高,建议监测无组织排放监控点空气时,参考HJ 55/T中对于监测二氧化硫、氮氧化物、颗粒物和氟化物所作规定,于无组织排放源的下风向设监控点,同时,在无组织排放源上风向设参照点,以监控点同参照点的浓度差值不超过规定限值来限制无组织排放。

11 参考文献

- [1] HJ168-2010,环境监测分析方法标准制订技术导则[S].
- [2] HJ168-2020,环境监测分析方法标准制订技术导则[S].
- [3] HJ 565-2010,环境保护标准编制出版技术指南[S]
- [4] 苏涛.大气中氮氧化物的形成及防治[J].科学咨询.2009(11):43-44.
- [5] GB 26131-2010,硝酸工业污染物排放标准编制说明.
- [6] GB28665-2012,轧钢工业大气污染物排放标准,编制说明.
- [7] 丁萌萌,周健楠,刘保献等.2015年北京城区大气PM_{2.5}中NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻及其前体气体的污染特征研究[J],环境科学,2017,38(4):1307-1315.
- [8] OSHA. Occupational Safety and Health Standards .See 29 CFR 1910.1000[S].
- [9] OSHA. 29 CFR 1926.55.Occupational Safety and Health Standards[S].
- [10] See 29 CFR 1915.1000 Table Z-Shipyards.

- [11] NIOSH. Manual of Analytical Methods(NMAM),Fouth Edition, Acids,Inorganic:Method 7903[S].
- [12] ACGIH.2013 TLVs and BEIs Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents & Biological Exposure Indices with 7th Edition Docementation CD-ROM.2013[S].
- [13] OSHA .ID-165 SG Acid Mist In Workplace Atmospheres[S].
- [14] 史安洋.国外水和空气质量标准[M].北京:中国建筑工业出版社,1980.
- [15] GB3095-2012,环境空气质量标准[S].
- [16] GB28665-2012,轧钢工业大气污染物排放标准[S].
- [17] DB31-933-2015,大气污染物综合排放标准[S].
- [18] DB11/501-2015,大气污染物综合标准[S]
- [19] GB 31573-2015,《无机化学工业污染物排放标准》 [S]
- [20] GB12374-90,居住区大气中硝酸盐检验标准方法 镉柱还原-盐酸萘乙二胺分光光度法[S].
- [21] HJ/T42-1999,固定污染源排气中氮氧化物的测定紫外分光光度法[S].
- [22] HJ/T43-1999, 固定污染源排气中氮氧化物的测定盐酸萘乙二胺分光光度法 [S].
- [23] HJ675-2013,固定污染源排气 氮氧化物的测定 酸碱滴定法[S].
- [24] EPA Draft 7/12/99.
- [25] ISO 21438-2:2009, Workplace atmospheres-Determination of inorganic acids by ion chromatography-Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid)[S].
- [26] BS ISO 21438-2:2009, Workplace atmospheres. Determination of inorganic acids by ion chromatography Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid)[S].
- [27] NF X43-211-2-2010, Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 2 : volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid)[S].
- [28] 杨晓忠, 郭义曹, 吴邦华, 谢玉璇. 空气中亚硝酸盐和硝酸盐的离子色谱测定方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志. 2007, 17(1):15-17.
- [29] 陈惠琴, 陈建安, 陈惠娟, 张琦. ICS1500 型离子色谱仪在空气检测中的应用[J]. 预防医学论坛. 2007, 13(9):788-791.
- [30] 刘祖强. 离子色谱分析车间空气中 HCl, HNO₃, H₂SO₄[J]. 职业与健康. 2000, 16(8):52-53.
- [31] 赵淑岚, 张健, 李梅莉, 刘俊明, 邢维奕. 工作场所空气中四种阴离子的离子色谱测定法[J]. 中国卫生职业病杂志. 2006, 24(10):617-618.
- [32] 汪锡灿, 陆幽芳. 应用离子色谱法测定空气中硝酸[J]. 江苏预防医学. 2003, 14(1):67-68.
- [33] 李丽萍,石金辉,李非非,姚小红, 高会旺.青岛大气中 HNO₃、HNO₂、NH₃ 及 PM_{2.5} 中氮组分的浓度特征和气-粒平衡关系[J],环境科学学报,2014,34(11):2870-2877.
- [34] 刘保献, 张大伟, 陈添,等. 北京市 PM_{2.5} 主要化学组分浓度水平研究与特征分析[J]. 环境科学学报, 2015(12):4053-4060.

附件：

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法

项目承担单位：北京市生态环境监测中心

验证单位：湖南省生态环境监测中心、辽宁省生态环境监测中心、山东省泰安生态环境监测中心、河北省秦皇岛生态环境监测中心、贵阳生态环境监测中心、北京中海京诚检测技术有限公司

项目负责人及职称：丁萌萌（高级工程师）

通讯地址及电话：北京海淀区车公庄西路 14 号 电话：010-68459232

报告编写人及职称：丁萌萌（高级工程师）

报告日期：2021 年 9 月 14 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的规定,组织 6 家有资质的实验室进行对《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》进行方法验证,其中实验室编号 1 为湖南省生态环境监测中心、编号 2 为辽宁省生态环境监测中心、编号 3 为山东省泰安生态环境监测中心、编号 4 为河北省秦皇岛生态环境监测中心、编号 5 为贵阳环境监测中心、编号 6 为北京中海京诚检测技术有限公司。对本标准进行方法验证的结果进行汇总及统计分析,其结果如下:

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

实验室编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	湖南省生态环境监测中心	陈燕	女	33	工程师	环境工程	8 年
		李憬然	女	25	助工	环境工程	3 年
		朱日龙	女	40	正高	应用化学	17 年
2	辽宁省生态环境监测中心	付友生	男	38	高级工程师	环境工程	13
		高跃	女	33	工程师	分析化学	7
		刘茜	女	33	工程师	化学	9
3	山东省泰安生态环境监测中心	刘敏	女	45	高级工程师	环境监测	20
		李凯	男	29	工程师	环境监测	4
		崔然	女	31	工程师	环境监测	6
4	河北省秦皇岛生态环境监测中心	姜成	男	33	工程师	环境科学	10
		张蕾	女	31	工程师	环境工程	6
5	贵阳环境监测中心	石静	女	34	助理工程师	分析化学	8
		刘楠	男	37	助理工程师	有机化学	8
		张广龙	男	35	助理工程师	有机化学	8
6	北京中海京诚检测技术有限公司	闫振云	女	25	化验员	环境监测与治理技术	3

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱仪	赛默飞 1100	074854-01	良好、计量检定	湖南省生态环境监测中心
超声仪	SB 25-12DT	08-601	良好	
离子色谱	ICS-2000	06010139	良好、计量检定	辽宁省生态环境监测中心
超声波清洗仪	BL22-500C	1305010	良好	
离子色谱仪	瑞士万通 940	1940000008155	良好、计量检定	山东省泰安生态环境监测中

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
超声波清洗仪	KQ-250DB	/	良好	心
离子色谱仪	瑞士万通 850 Professional IC	1850000125122	良好、计量检定	河北省秦皇岛生态环境监测中心
超声波清洗仪	KQ-250DE	/	良好	
离子色谱仪	ICS-900	10010881	良好、计量检定	贵阳环境监测中心
超声波清洗仪	KQ-500DA	/	良好	
离子色谱仪	AQUION	161120656	良好、计量检定	北京中海京诚检测技术有限公司
超声波清洗仪	KQ5200DV	2016100993	良好	

附表 1-1-3 参加验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
无水碳酸钠	天津市福晨化学试剂厂、500g/瓶，优级纯	无	湖南省生态环境监测中心
碳酸氢钠	成都金山化学试剂有限公司、500g/瓶，分析纯	无	
氢氧化钾	天津市化学试剂三厂、500g/瓶，优级纯	无	
碳酸钠	北京化工厂，优级纯	无	辽宁省生态环境监测中心
氢氧化钠	北京化工厂，优级纯	无	
硝酸钠	北京化工厂，优级纯	无	
碳酸钠	北京化工厂，优级纯	无	山东省泰安生态环境监测中心
碳酸氢钠	北京化工厂，优级纯	无	
硝酸钠	北京化工厂，优级纯	无	
碳酸钠	天津市光复精细化工研究所，工作基准试剂	无	河北省秦皇岛生态环境监测中心
碳酸氢钠	天津市光复精细化工研究所，工作基准试剂	无	
硝酸钠	北京化工厂，优级纯	无	
碳酸钠	北京化工厂，优级纯	无	贵阳环境监测中心
氢氧化钠	北京化工厂，优级纯	无	
硝酸钠	北京化工厂，优级纯	无	
碳酸钠	天津市化学试剂研究所 500g	无	北京中海京诚检测技术有限公司
碳酸氢钠	天津市光复科技发展有限公司 500g	无	

1.2 方法检出限、测定下限原始数据

对 6 家实验室测定《固定污染源废气 硝酸雾的测定 离子色谱法》中目标化合物的检出限和测定下限数据进行汇总，见附表 1-2-1~附表 1-2-12。

附表 1-2-1 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 20 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.770	0.647	0.956	0.820	0.792	0.877	0.746
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	400	400	400	400	400	400	400
测定结果 (mg/m ³)	0.10	0.08	0.12	0.10	0.10	0.10	0.09
平均值 (mg/m ³)	0.10						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.013						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.05						
测定下限 (mg/m ³)	0.20						

附表 1-2-2 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 20 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.603	0.831	1.02	0.948	0.903	0.885	0.741
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	6000	6000	6000	6000	6000	6000	6000
测定结果 (mg/m ³)	0.005	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.006
平均值 (mg/m ³)	0.007						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.001						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.004						
测定下限 (mg/m ³)	0.016						

附表 1-2-3 固定污染源废气方法检出限和测定下线的测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 12 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.24	0.32	0.3	0.29	0.22	0.26	0.36
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	383	392	403	398	428	423	416
测定结果 (mg/m ³)	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04
平均值 (mg/m ³)	0.03						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.005						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.02						
测定下限 (mg/m ³)	0.08						

附表 1-2-4 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下线的测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 12 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.594	0.612	0.629	0.638	0.599	0.700	0.698
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	5640	5484	5569	5806	5716	5864	5408
测定结果 (mg/m ³)	0.005	0.006	0.006	0.005	0.005	0.006	0.006
平均值 (mg/m ³)	0.006						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.0005						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.002						
测定下限 (mg/m ³)	0.008						

附表 1-2-5 固定污染源废气方法检出限和测定下线的测试数据表

验证单位：山东省泰安生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 28 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.57	0.56	0.40	0.42	0.53	0.52	0.50
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	360	359	358	360	357	361	362
测定结果 (mg/m ³)	0.08	0.08	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07
平均值 (mg/m ³)	0.07						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.008						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.03						
测定下限 (mg/m ³)	0.12						

附表 1-2-6 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下线的测试数据表

验证单位：山东省泰安生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 28 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.53	0.50	0.43	0.54	0.56	0.39	0.35
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	5400	5400	5400	5400	5400	5400	5400
测定结果 (mg/m ³)	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.004	0.003
平均值 (mg/m ³)	0.005						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.0008						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.003						
测定下限 (mg/m ³)	0.012						

附表 1-2-7 固定污染源废气方法检出限和测定下线的测试数据表

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 21 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.55	0.56	0.55	0.65	0.55	0.55	0.55
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	416	429	410	422	418	413	397
测定结果 (mg/m ³)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
平均值 (mg/m ³)	0.07						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.004						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.02						
测定下限 (mg/m ³)	0.08						

附表 1-2-8 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下线的测试数据表

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 21 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.58	0.57	0.57	0.58	0.57	0.57	0.58
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	5290	5290	5290	5280	5280	5290	5280
测定结果 (mg/m ³)	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.005	0.006
平均值 (mg/m ³)	0.005						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.0005						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.002						
测定下限 (mg/m ³)	0.008						

附表 1-2-9 固定污染源废气方法检出限和测定下线的测试数据表

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018 年 8 月 13 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.46	0.45	0.49	0.49	0.58	0.46	0.46
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	385	394	375	382	359	395	396
测定结果 (mg/m ³)	0.06	0.06	0.07	0.06	0.08	0.06	0.06
平均值 (mg/m ³)	0.06						
标准偏差 Si(mg/m ³)	0.008						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.03						
测定下限 (mg/m ³)	0.12						

附表 1-2-10 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下线的测试数据表

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018 年 8 月 13 日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.79	0.63	0.50	0.49	0.62	0.67	0.63
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	5720	5720	5720	5710	5710	5710	5720
测定结果 (mg/m ³)	0.007	0.006	0.004	0.004	0.005	0.006	0.006
平均值 (mg/m ³)	0.006						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.0008						
t 值	3.412						
方法检出限 (mg/m ³)	0.003						
测定下限 (mg/m ³)	0.012						

附表 1-2-11 固定污染源废气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位:北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期:2018年7月18日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	0.99	0.93	0.85	0.91	0.93	0.94	0.96
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	400	400	400	400	423	418	409
测定结果 (mg/m ³)	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.11	0.12
平均值 (mg/m ³)	0.11						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.005						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.02						
测定下限 (mg/m ³)	0.08						

附表 1-2-12 无组织排放监控点空气方法检出限和测定下限的测试数据表

验证单位:北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期:2018年7月25日

项目	测定结果						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定值 (mg/L)	1.12	0.98	0.97	1.01	1.03	0.98	0.94
定容体积 (ml)	50.0						
标况下采样体积 (L)	5332	5339	5404	5404	5365	5365	5368
测定结果 (mg/m ³)	0.011	0.009	0.009	0.009	0.010	0.009	0.009
平均值 (mg/m ³)	0.009						
标准偏差 Si (mg/m ³)	0.0008						
t 值	3.142						
方法检出限 (mg/m ³)	0.003						
测定下限 (mg/m ³)	0.012						

1.3 精密度原始数据

6 家验证实验室固定污染源废气和无组织排放监控点空气精密度测试原始数据见附表 1-3-1 至附表 1-3-12。

附表 1-3-1 固定污染源废气精密度测试数据

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 20 日

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值	0.28	50.0	/	/	/	/	/
低浓度加 标 0.05 mg	1	50.0	800	0.07	0.07	0.006	8.6
	2		800	0.08			
	3		800	0.07			
	4		800	0.07			
	5		800	0.07			
	6		800	0.06			
中浓度加 标 3.10 mg	1	50.0	800	3.50	3.48	0.06	1.7
	2		800	3.40			
	3		800	3.52			
	4		800	3.58			
	5		800	3.43			
	6		800	3.48			
高浓度加 标 62.0 mg	1	50.0	200	249	264	8.80	3.3
	2		200	274			
	3		200	268			
	4		200	264			
	5		200	259			
	6		200	267			

附表 1-3-2 无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 20 日

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值	0.35	50.0	/	/	/	/	/
空白滤膜采样 60 min	1.10	50.0	6000	0.009	/	/	/
空白滤膜采样 15 min	0.53	50.0	1500	0.018	/	/	/
低浓度加 标 0.05 mg	1	50.0	6000	0.016	0.017	0.001	5.9
	2		6000	0.018			
	3		6000	0.017			
	4		6000	0.017			

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %	
	5	1.98	6000	0.017				
	6	1.84		0.015				
中浓度加标 0.62 mg	1	12.1	50.0	1500	0.400	0.00	0.0	
	2	12.1		1500				0.40
	3	11.9		1500				0.40
	4	12.1		1500				0.40
	5	12.1		1500				0.40
	6	12.1		1500				0.40
高浓度加标 6.20 mg	1	150	50.0	1500	4.82	0.27	5.6	
	2	139		1500				4.64
	3	144		1500				4.81
	4	131		1500				4.37
	5	149		1500				4.98
	6	153		1500				5.11

附表 1-3-3 固定污染源废气精密度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年6月12日

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %	
空白滤膜平均值	0.25	50.0	/	/	/	/	/	
低浓度加标 0.05 mg	1	1.12	50.0	806	0.07	0.00	0.0	
	2	1.11		809				0.07
	3	1.09		815				0.07
	4	1.08		820				0.07
	5	1.12		819				0.07
	6	1.15		803				0.07
中浓度加标 3.1 mg	1	52.6	50.0	810	3.15	0.12	3.8	
	2	52.0		823				3.16
	3	53.8		834				3.23
	4	56.0		865				3.24
	5	51.4		842				3.05
	6	51.6		873				2.96
高浓度加标 62 mg	1	1074	50.0	211	262	6.28	2.4	
	2	1116		212				263
	3	1102		211				261
	4	1126		213				264

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
	5	1078		209	258			
	6	1135		208	273			

附表 1-3-4 无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年6月12日

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值		0.32	50.0	/	/	/	/	/
空白滤膜采样 60 min		1.26	50.0	5224	0.012	/	/	/
空白滤膜采样 15 min		0.62	50.0	1185	0.026	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	2.20	50.0	5233	0.021	0.021	0.001	4.8
	2	2.08		5227	0.020			
	3	2.16		5244	0.021			
	4	2.19		5290	0.021			
	5	2.23		5267	0.021			
	6	2.39		5270	0.023			
中浓度加标 0.62 mg	1	11.2	50.0	1189	0.471	0.471	0.017	3.6
	2	10.7		1168	0.458			
	3	11.4		1206	0.473			
	4	10.8		1164	0.464			
	5	10.7		1174	0.456			
	6	11.3		1123	0.503			
中浓度加标 6.20 mg	1	109	50.0	1163	4.69	5.06	0.23	4.5
	2	123		1175	5.23			
	3	110		1123	4.90			
	4	122		1206	5.06			
	5	124		1185	5.23			
	6	123		1165	5.28			

附表 1-3-5 固定污染源废气精密度测试数据

验证单位：山东省泰安生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 28 日

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值		0.31	50.0	/	/	/	/	/
低浓度加 标 0.05 mg	1	1.47	50.0	740	0.10	0.10	0.004	4.0
	2	1.47		747	0.10			
	3	1.52		742	0.10			
	4	1.50		755	0.10			
	5	1.39		728	0.10			
	6	1.36		735	0.09			
中浓度加 标 3.1 mg	1	52.6	50.0	751	3.50	3.73	0.16	4.3
	2	53.8		743	3.62			
	3	54.5		729	3.74			
	4	54.1		730	3.71			
	5	56.9		721	3.95			
	6	56.6		737	3.84			
高浓度加 标 62 mg	1	1134	50.0	185	306	317	6.77	2.1
	2	1162		180	323			
	3	1156		179	323			
	4	1161		182	319			
	5	1144		184	311			
	6	1139		178	320			

附表 1-3-6 无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：山东省泰安生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 28 日

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准 偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值		0.34	50.0	/	/	/	/	/
空白滤膜采样 60 min		1.05	50.0	5400	0.010	/	/	/
空白滤膜采样 15 min		0.52	50.0	1300	0.020	/	/	/
低浓度加 标 0.05mg	1	2.02	50.0	5400	0.019	0.020	0.0005	2.5
	2	2.16		5400	0.020			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准 偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
	3	2.13		5400	0.020			
	4	2.03		5400	0.019			
	5	2.13		5400	0.020			
	6	2.17		5400	0.020			
中浓度加 标 0.62mg	1	11.6	50.0	1300	0.446	0.455	0.009	2.0
	2	12.2		1300	0.469			
	3	12.0		1300	0.462			
	4	11.8		1300	0.454			
	5	11.6		1300	0.446			
	6	11.8		1300	0.454			
中浓度加 标 6.2mg	1	113	50.0	1300	4.35	4.39	0.04	1.0
	2	114		1300	4.38			
	3	116		1300	4.46			
	4	115		1300	4.42			
	5	114		1300	4.38			
	6	113		1300	4.35			

附表 1-3-7 固定污染源废气精密度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018年6月22日

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值		0.31	50.0	/	/	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	1.34	50.0	826	0.08	0.08	0.009	11.2
	2	1.24		863	0.07			
	3	1.29		805	0.08			
	4	1.35		785	0.09			
	5	1.30		910	0.07			
	6	1.34		773	0.09			
中浓度加标 3.10 mg	1	61.2	50.0	826	3.70	3.72	0.22	5.9
	2	61.5		863	3.56			
	3	60.4		805	3.76			
	4	61.4		785	3.92			
	5	61.6		910	3.40			
	6	61.1		773	3.97			

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
高浓度加标 62.0 mg	1	1205	50.0	193	312	320	9.69	3.1
	2	1208		198	305			
	3	1219		187	326			
	4	1234		191	323			
	5	1226		188	326			
	6	1207		183	330			

附表 1-3-8 无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018年6月23日

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值		0.50	50.0	/	/	/	/	/
空白滤膜采样 60 min		0.97	50.0	5290	0.009	/	/	/
空白滤膜采样 15 min		0.60	50.0	1300	0.023	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	1.95	50.0	5290	0.018	0.019	0.001	5.3
	2	2.13		5290	0.020			
	3	2.11		5290	0.020			
	4	1.93		5290	0.018			
	5	2.12		5290	0.020			
	6	1.99		5290	0.019			
中浓度加标 0.62 mg	1	11.6	50.0	1300	0.446	0.473	0.016	3.4
	2	12.7		1300	0.488			
	3	12.6		1300	0.485			
	4	12.4		1300	0.477			
	5	12.0		1300	0.462			
	6	12.5		1300	0.481			
高浓度加标 6.20 mg	1	116	50.0	1300	4.46	4.53	0.15	3.3
	2	124		1300	4.77			
	3	120		1300	4.62			
	4	119		1300	4.58			
	5	115		1300	4.42			
	6	113		1300	4.35			

附表 1-3-9 固定污染源废气精密度测试数据

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018 年 8 月 14 日

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下采 样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值	0.48	50.0	/	/	/	/	/
低浓度加 标 0.05 mg	1	1.47	814	0.09	0.08	0.008	10.0
	2	1.32	849	0.08			
	3	1.31	844	0.08			
	4	1.31	889	0.07			
	5	1.33	842	0.08			
	6	1.27	868	0.07			
中浓度加 标 3.10 mg	1	64.0	832	3.85	3.76	0.08	2.2
	2	61.4	846	3.63			
	3	64.0	851	3.76			
	4	65.8	862	3.82			
	5	67.6	897	3.77			
	6	66.8	899	3.72			
高浓度加 标 62.0 mg	1	1298	199	326	345	21.4	6.3
	2	1221	196	311			
	3	1350	194	348			
	4	1347	186	362			
	5	1353	187	362			
	6	1401	195	359			

附表 1-3-10 无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018 年 8 月 14 日

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值	0.32	50.0	/		/	/	/
空白滤膜采样 60 min	1.65	50.0	5720	0.014	/	/	/
空白滤膜采样 15 min	0.89	50.0	1430	0.031	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	2.54	5720	0.022	0.022	0.0004	1.9
	2	2.52	5720	0.022			
	3	2.51	5720	0.022			
	4	2.53	5720	0.022			
	5	2.52	5720	0.022			
	6	2.43	5720	0.021			
中浓度加标	13.9	50.0	1422	0.489	0.490	0.009	1.9

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
0.62 mg	2	14.2	50.0	1422	0.499	4.60	0.13	2.9
	3	13.8		1422	0.485			
	4	13.5		1422	0.475			
	5	14.1		1422	0.496			
	6	14.1		1422	0.496			
中浓度加标 6.20 mg	1	134	50.0	1430	4.68	4.60	0.13	2.9
	2	137		1430	4.79			
	3	133		1430	4.65			
	4	131		1430	4.58			
	5	127		1430	4.44			
	6	128		1430	4.48			

附表 1-3-11 固定污染源废气精密度测试数据

验证单位:北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期: 2018年7月18-19日

测试结果		测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
空白滤膜平均值		0.33	50.0	/	/	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	1.32	50.0	801	0.08	0.08	0.005	6.2
	2	1.26		800	0.08			
	3	1.18		799	0.07			
	4	1.24		800	0.08			
	5	1.26		847	0.07			
	6	1.27		837	0.08			
中浓度加标 3.1 mg	1	53.6	50.0	953	2.81	2.85	0.26	9.2
	2	51.9		789	3.29			
	3	51.9		858	3.02			
	4	51.6		935	2.76			
	5	52.6		981	2.68			
	6	51.5		1005	2.56			
高浓度加标 62 mg	1	1054	50.0	216	244	254	8.59	3.4
	2	1111		214	260			
	3	1064		215	247			
	4	1069		214	250			
	5	1140		214	266			
	6	1110		214	259			

附表 1-3-12 无组织排放监控点空气精密度测试数据

验证单位:北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期:2018年7月25日

测试结果	测定浓度 mg/L	定容 体积 ml	标况下 采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %	
空白滤膜平均值	0.40	50.0	/	/	/	/	/	
空白滤膜采样 60 min	1.71	50.0	5325	0.016	/	/	/	
空白滤膜采样 15 min	0.69	50.0	1331	0.026	/	/	/	
低浓度加标 0.05 mg	1	2.63	50.0	5332	0.025	0.0004	1.6	
	2	2.69		5339				0.025
	3	2.68		5404				0.025
	4	2.72		5404				0.025
	5	2.74		5365				0.026
	6	2.69		5365				0.025
中浓度加标 0.62 mg	1	13.0	50.0	1334	0.502	0.012	2.4	
	2	13.0		1334				0.487
	3	13.7		1334				0.513
	4	13.5		1330				0.508
	5	13.4		1330				0.504
	6	13.7		1330				0.515
中浓度加标 6.20 mg	1	112	50.0	1341	4.18	0.02	0.5	
	2	112		1341				4.18
	3	113		1341				4.21
	4	112		1339				4.18
	5	112		1339				4.18
	6	111		1338				4.15

1.4 正确度原始数据

6家验证实验室分别对编号为204722,浓度为(1.62±0.13)mg/L的硝酸盐标准溶液平行测定6次,计算平均值,相对误差等参数,结果见附表1-4-1~附表1-4-6。

附表 1-4-1 准确度数据

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 20 日

项目 编号	标准样品编号 204722					
	1	2	3	4	5	6
测试结果	1.69	1.70	1.67	1.67	1.70	1.68
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	1.68					
标准值与不确定度 (mg/L)	1.62±0.13					
相对误差 Re_i (%)	3.7					

附表 1-4-2 准确度数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 12 日

项目 编号	标准样品编号 204722					
	1	2	3	4	5	6
测试结果	1.58	1.54	1.56	1.56	1.59	1.57
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	1.57					
标准值与不确定度 (mg/L)	1.62±0.13					
相对误差 Re_i (%)	-3.1					

附表 1-4-3 准确度数据

验证单位：山东省泰安生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 28 日

项目 编号	标准样品编号 204722					
	1	2	3	4	5	6
测试结果	1.60	1.61	1.59	1.61	1.58	1.55
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	1.59					
标准值与不确定度 (mg/L)	1.62±0.13					
相对误差 Re_i (%)	-1.9					

附表 1-4-4 正确度数据

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018年6月21日

项目 编号	标准样品编号 204722					
	1	2	3	4	5	6
测试结果	1.71	1.71	1.71	1.70	1.70	1.70
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	1.70					
标准值与不确定度 (mg/L)	1.62±0.13					
相对误差 Rei (%)	4.9					

附表 1-4-5 正确度数据

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018年8月12日

项目 编号	标准样品编号 204722					
	1	2	3	4	5	6
测试结果	1.57	1.58	1.61	1.62	1.55	1.56
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	1.58					
标准值与不确定度 (mg/L)	1.62±0.13					
相对误差 Rei (%)	-2.5					

附表 1-4-6 正确度数据

验证单位：北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期：2018年7月18日

项目 编号	标准样品编号 204722					
	1	2	3	4	5	6
测试结果	1.62	1.64	1.61	1.65	1.63	1.62
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	1.63					
标准值与不确定度 (mg/L)	1.62±0.13					
相对误差 Rei (%)	0.6					

1.5 加标回收测试数据

6 家验证实验室固定污染源废气和无组织排放监控点空气加标回收测试原始数据见附表 1-5-1~附表 1-5-12。

附表 1-5-1 固定污染源废气加标测试数据

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 20 日

测试结果		加标量 mg	定容 体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定浓度 mg/L	样品浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %
空白滤膜平均值		0	50.0	800	0.28	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	800	1.05	0.07	0.038	76.0
	2			800	1.24	0.08	0.048	96.0
	3			800	1.10	0.07	0.041	82.0
	4			800	1.07	0.07	0.040	80.0
	5			800	1.16	0.07	0.044	88.0
	6			800	1.03	0.06	0.037	74.0
中浓度加标 3.10 mg	1	3.10	50.0	800	56.0	3.50	2.79	90.0
	2			800	54.4	3.40	2.71	87.4
	3			800	56.3	3.52	2.80	90.3
	4			800	57.2	3.58	2.85	91.9
	5			800	54.9	3.43	2.73	88.1
	6			800	55.7	3.48	2.77	89.4
高浓度加标 62.0 mg	1	62.0	50.0	200	994	249	49.7	80.2
	2			200	1096	274	54.8	88.4
	3			200	1072	268	53.6	86.5
	4			200	1056	264	52.8	85.2
	5			200	1037	259	51.9	83.6
	6			200	1069	267	53.4	86.2

附表 1-5-2 无组织排放监控点空气加标测试数据

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 20 日

测试结果		加标量 mg	定容 体积 ml	标准状态下 采样体积 L	测定浓度 mg/L	样品浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %
空白滤膜平均值		0	50.0	/	/	/	/	/
空白滤膜采样 60min		0	50.0	6000	1.10	0.009	/	/
空白滤膜采样 15min		0	50.0	1500	0.53	0.018	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	6000	1.93	0.016	0.042	84.0
	2			6000	2.12	0.018	0.051	102
	3			6000	2.05	0.017	0.048	96.0
	4			6000	2.00	0.017	0.045	90.0
	5			6000	1.98	0.017	0.044	88.0
	6			6000	1.84	0.015	0.037	74.0
中浓度加标 0.62 mg	1	0.62	50.0	1500	12.1	0.40	0.578	93.2
	2			1500	12.1	0.40	0.578	93.2
	3			1500	11.9	0.40	0.568	91.6
	4			1500	12.1	0.40	0.578	93.2
	5			1500	12.1	0.40	0.578	93.2
	6			1500	12.1	0.40	0.578	93.2
中浓度加标 6.20 mg	1	6.20	50.0	1500	149	4.99	7.47	120
	2			1500	138	4.64	6.92	112
	3			1500	143	4.81	7.17	116
	4			1500	130	4.37	6.52	105
	5			1500	148	4.98	7.42	120
	6			1200	152	5.11	7.62	123

附表 1-5-3 固定污染源废气加标测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 27 日

测试结果	加标量 mg	定容 体积 ml	标准状态下 采样体积 L	测定浓度 mg/L	样品 浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %	
空白滤膜平均值	0	50.0	/	0.25	/	/	/	
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	806	1.12	0.05	0.044	88.0
	2			809	1.11	0.05	0.043	86.0
	3			815	1.09	0.05	0.042	84.0
	4			820	1.08	0.05	0.042	84.0
	5			819	1.12	0.05	0.044	88.0
	6			803	1.15	0.06	0.045	90.0
中浓度加标 3.10 mg	1	3.10	50.0	810	52.6	3.28	2.62	84.5
	2			823	52.0	3.19	2.59	83.5
	3			834	53.8	3.26	2.68	86.5
	4			865	56.0	3.27	2.79	90.0
	5			842	51.4	3.09	2.56	82.6
	6			873	51.6	2.99	2.57	82.9
高浓度加标 62.0 mg	1	62.0	50.0	211	1074	258	53.7	86.6
	2			212	1116	268	55.8	90.0
	3			211	1102	265	55.1	88.9
	4			213	1126	268	56.3	90.8
	5			209	1078	262	53.9	86.9
	6			208	1135	277	56.7	91.5

附表 1-5-4 无组织排放监控点空气加标测试数据

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 8 月 8 日

测试结果	加标量 mg	定容体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定浓度 mg/L	样品浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %	
空白滤膜平均值	0	50.0	/	0.32	/	/	/	
空白滤膜采样 60 min	0	50.0	5224	1.26	0.012	/	/	
空白滤膜采样 15 min	0	50.0	1185	0.62	0.026	/	/	
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	5233	2.20	0.021	0.047	94.0
	2			5227	2.08	0.020	0.041	82.0
	3			5244	2.16	0.021	0.045	90.0
	4			5290	2.19	0.021	0.046	93.0
	5			5267	2.23	0.021	0.048	97.0
	6			5270	2.39	0.023	0.056	113
中浓度加标 0.62 mg	1	0.62	50.0	1189	11.2	0.471	0.529	85.3
	2			1168	10.7	0.458	0.504	81.3
	3			1206	11.4	0.473	0.539	86.9
	4			1164	10.8	0.464	0.509	82.1
	5			1174	10.7	0.456	0.504	81.3
	6			1123	11.3	0.503	0.534	86.1
中浓度加标 6.2mg	1	6.20	50.0	1163	109	4.69	5.42	87.4
	2			1175	123	5.23	6.12	98.7
	3			1123	110	4.90	5.47	88.2
	4			1206	122	5.06	6.07	97.9
	5			1185	124	5.23	6.17	99.5
	6			1165	123	5.28	6.12	98.7

附表 1-5-5 固定污染源废气加标测试数据

验证单位：山东省泰安生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 28 日

测试结果		加标量	定容 体积	标准状态采 样体积 L	测定浓度 mg/L	样品浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %
		mg	ml					
空白滤膜平均值		0	50.0	/	0.31	/	/	/
低浓度 加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	740	1.47	0.08	0.058	116
	2			747	1.47	0.08	0.058	116
	3			742	1.52	0.08	0.061	121
	4			755	1.50	0.08	0.059	119
	5			728	1.39	0.08	0.054	108
	6			735	1.36	0.07	0.052	105
中浓度 加标 3.10 mg	1	3.10	50.0	751	52.6	3.54	2.61	84.3
	2			743	53.8	3.66	2.67	86.3
	3			729	54.5	3.78	2.71	87.4
	4			730	54.1	3.74	2.69	86.8
	5			721	56.9	3.99	2.83	91.3
	6			737	56.6	3.88	2.81	90.8
高浓度 加标 62.0 mg	1	62.0	50.0	185	1134	311	56.7	91.4
	2			180	1162	328	58.1	93.7
	3			179	1156	328	57.8	93.2
	4			182	1161	324	58.0	93.6
	5			184	1144	316	57.2	92.2
	6			178	1139	325	56.9	91.8

附表 1-5-6 无组织排放监控点空气加标测试数据

验证单位：山东省泰安生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 28 日

测试结果		加标量	定容 体积	标准状态下 采样体积	测定浓度	样品浓度	样品量	回收率
		mg	ml	L	mg/L	mg/m ³	mg	%
空白滤膜平均值		0	50.0	/	0.34	/	/	/
空白滤膜采样 60min		0	50.0	5400	1.05	0.010	/	/
空白滤膜采样 15min		0	50.0	1300	0.52	0.020	/	/
低浓度加 标 0.05 mg	1	0.05	50.0	5400	2.02	0.019	0.048	96.0
	2			5400	2.16	0.020	0.056	112
	3			5400	2.13	0.020	0.054	108
	4			5400	2.03	0.019	0.049	98.0
	5			5400	2.13	0.020	0.054	108
	6			5400	2.17	0.020	0.056	112
中浓度加 标 0.62 mg	1	0.62	50.0	1300	11.6	0.432	0.554	89.4
	2			1300	12.2	0.457	0.584	94.2
	3			1300	12.0	0.448	0.574	92.6
	4			1300	11.8	0.440	0.564	91.0
	5			1300	11.6	0.433	0.554	89.4
	6			1300	11.8	0.441	0.564	91.0
高浓度加 标 6.20 mg	1	6.20	50.0	1300	113	4.41	5.62	90.6
	2			1300	114	4.45	5.67	91.5
	3			1300	116	4.50	5.77	93.1
	4			1300	115	4.48	5.72	92.3
	5			1300	114	4.42	5.67	91.5
	6			1300	113	4.38	5.62	90.6

附表 1-5-7 固定污染源废气加标测试数据

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 22 日

测试结果	加标量 mg	定容 体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定 浓度 mg/L	样品 浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %	
空白滤膜平均值	0	50.0	/	0.31	/	/	/	
低浓度加标 0.05mg	1	0.05	50.0	826	1.34	0.08	0.052	103
	2			863	1.24	0.07	0.046	92.0
	3			805	1.29	0.08	0.049	98.0
	4			785	1.35	0.09	0.052	104
	5			910	1.30	0.07	0.050	100
	6			773	1.34	0.09	0.052	104
中浓度加标 3.10 mg	1	3.10	50.0	826	61.2	3.74	3.04	98.1
	2			863	61.5	3.60	3.06	98.7
	3			805	60.4	3.79	3.00	96.8
	4			785	61.4	3.95	3.05	98.4
	5			910	61.6	3.42	3.06	98.7
	6			773	61.1	3.99	3.04	98.1
高浓度加标 62.0 mg	1	62.0	50.0	193	1205	317	60.2	97.1
	2			198	1208	310	60.4	97.4
	3			187	1219	331	60.9	98.2
	4			191	1234	328	61.7	99.5
	5			188	1226	331	61.3	98.9
	6			183	1207	335	60.3	97.3

附表 1-5-8 无组织排放监控点空气加标测试数据

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 22 日

测试结果	加标量 mg	定容 体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定 浓度 mg/L	样品 浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %	
空白滤膜平均值	0	50.0	/	0.50	/	/	/	
空白滤膜采样 60 min	0	50.0	5290	0.97	0.009	/	/	
空白滤膜采样 15 min	0	50.0	1300	0.60	0.023	/	/	
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	5290	1.95	0.018	0.049	98.0
	2			5290	2.13	0.020	0.058	116
	3			5290	2.11	0.020	0.057	114
	4			5290	1.93	0.018	0.048	96.0
	5			5290	2.12	0.020	0.058	115
	6			5290	1.99	0.019	0.051	102
中浓度加标 0.62 mg	1	0.62	50.0	1300	11.6	0.446	0.550	88.7
	2			1300	12.7	0.488	0.605	97.6
	3			1300	12.6	0.485	0.600	96.8
	4			1300	12.4	0.477	0.590	95.2
	5			1300	12.0	0.462	0.570	91.9
	6			1300	12.5	0.481	0.595	96.0
高浓度加标 6.20 mg	1	6.20	50.0	1300	116	4.51	5.77	93.1
	2			1300	124	4.82	6.17	99.5
	3			1300	120	4.67	5.97	96.3
	4			1300	119	4.63	5.92	95.5
	5			1300	115	4.47	5.72	92.3
	6			1300	113	4.39	5.62	90.6

附表 1-5-9 固定污染源废气加标测试数据

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018 年 8 月 14 日

测试结果		加标量 mg	定容 体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定浓 度 mg/L	样品 浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %
空白滤膜平均值		0	50.0	/	0.48	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	814	1.47	0.09	0.050	100
	2			849	1.32	0.08	0.042	84.0
	3			844	1.31	0.08	0.042	84.0
	4			889	1.31	0.07	0.042	84.0
	5			242	1.33	0.08	0.042	84.0
	6			868	1.27	0.07	0.040	80.0
中浓度加标 3.10 mg	1	3.10	50.0	832	64.0	3.85	3.18	103
	2			846	61.4	3.63	3.05	98.4
	3			851	64.0	3.76	3.18	103
	4			862	65.8	3.82	3.27	105
	5			897	67.6	3.77	3.36	108
	6			899	66.8	3.72	3.32	107
高浓度加标 62.0 mg	1	62.0	50.0	199	1298	326	64.9	105
	2			196	1221	311	61.0	98.4
	3			194	1350	348	67.5	109
	4			186	1347	362	67.3	109
	5			187	1353	362	67.6	109
	6			195	1401	359	70.0	113

附表 1-5-10 无组织排放监控点空气加标测试数据

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018 年 8 月 14 日

测试结果	加标量 mg	定容体积 ml	标准状态下采 样体积 L	测定浓度 mg/L	样品浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %	
空白滤膜平均值	0	50.0	/	0.62	/	/	/	
空白滤膜采样 60 min	0	50.0	5720	1.65	0.014	/	/	
空白滤膜采样 15 min	0	50.0	1430	0.89	0.031	/	/	
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	5720	2.54	0.022	0.044	88.0
	2			5720	2.52	0.022	0.044	88.0
	3			5720	2.51	0.022	0.043	86.0
	4			5720	2.53	0.022	0.044	88.0
	5			5720	2.52	0.022	0.044	88.0
	6			5720	2.43	0.021	0.039	78.0
中浓度加标 0.62 mg	1	0.62	50.0	1422	13.9	0.489	0.650	105
	2			1422	14.2	0.499	0.666	107
	3			1422	13.8	0.485	0.646	104
	4			1422	13.5	0.475	0.630	102
	5			1422	14.1	0.496	0.660	106
	6			1422	14.1	0.496	0.660	106
中浓度加标 6.20 mg	1	6.20	50.0	1430	134	4.68	6.66	107
	2			1430	137	4.79	6.81	110
	3			1430	133	4.65	6.61	107
	4			1430	131	4.58	6.51	105
	5			1430	127	4.44	6.31	102
	6			1430	128	4.48	6.36	103

附表 1-5-11 固定污染源废气加标测试数据

验证单位:北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期:2018年7月18-19日

测试结果	加标量 mg	定容体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定浓度 mg/L	样品浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %
空白滤膜平均值	0.33	50.0	/	/	/	/	/
低浓度加标 0.05 mg	0.05	50.0	801	1.32	0.08	0.050	100
			800	1.26	0.08	0.046	92.0
			799	1.18	0.07	0.042	84.0
			800	1.24	0.08	0.046	92.0
			847	1.26	0.07	0.046	92.0
			837	1.27	0.08	0.047	94.0
中浓度加标 3.10 mg	3.10	50.0	953	53.6	2.81	2.66	85.8
			789	51.9	3.29	2.58	83.2
			858	51.9	3.02	2.58	83.2
			935	51.6	2.76	2.56	82.6
			981	52.6	2.68	2.61	84.2
			1005	51.5	2.56	2.56	82.6
高浓度加标 62.0 mg	62.0	50.0	216	1054	244	52.7	85.0
			214	1111	260	55.5	89.5
			215	1064	247	53.2	85.8
			214	1069	250	53.4	86.1
			214	1140	266	57.0	91.9
			214	1110	259	55.5	89.5

附表 1-5-12 无组织排放监控点空气加标测试数据

验证单位:北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期:2018年7月25日

测试结果	加标量 mg	定容体积 ml	标准状态 采样体积 L	测定浓度 mg/L	样品浓度 mg/m ³	样品量 mg	回收率 %	
空白滤膜平均值	0	50.0	/	/	/	/	/	
空白滤膜采样 60 min	0	50.0	5325	1.71	0.016	/	/	
空白滤膜采样 15 min	0	50.0	1331	0.69	0.026	/	/	
低浓度加标 0.05 mg	1	0.05	50.0	5332	2.63	0.025	0.056	112
	2			5339	2.69	0.025	0.049	98.0
	3			5404	2.68	0.025	0.049	97.0
	4			5404	2.72	0.025	0.051	101
	5			5365	2.74	0.026	0.052	103
	6			5365	2.69	0.025	0.049	98.0
中浓度加标 0.62 mg	1	0.62	50.0	1334	13.0	0.495	0.616	99.3
	2			1334	13.0	0.495	0.616	99.3
	3			1334	13.7	0.522	0.650	105
	4			1330	13.5	0.516	0.640	103
	5			1330	13.4	0.512	0.636	103
	6			1330	13.7	0.523	0.650	105
高浓度加标 6.20 mg	1	6.2	50.0	1341	112	4.24	5.57	89.8
	2			1341	112	4.24	5.57	89.8
	3			1341	113	4.28	5.62	90.6
	4			1339	112	4.25	5.57	89.8
	5			1339	112	4.25	5.57	89.8
	6			1338	111	4.21	5.52	89.0

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限数据汇总

下表为 6 家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总,其结果见附表 2-1-1 和附表 2-1-2。

附表 2-1-1 固定污染源废气方法检出限、测定下限汇总表

实验室编号		1 湖南	2 辽宁	3 泰安	4 秦皇岛	5 贵阳	6 京诚
测定值 (mg/m ³)	第一次	0.10	0.03	0.08	0.07	0.06	0.12
	第二次	0.08	0.04	0.08	0.07	0.06	0.12
	第三次	0.12	0.04	0.06	0.07	0.07	0.11
	第四次	0.10	0.04	0.06	0.07	0.06	0.11
	第五次	0.10	0.03	0.07	0.07	0.08	0.11
	第六次	0.10	0.03	0.07	0.07	0.06	0.11
	第七次	0.09	0.03	0.07	0.07	0.06	0.12
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.10	0.03	0.07	0.07	0.06	0.11
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.013	0.005	0.008	0.001	0.008	0.005
t 值		3.142	3.142	3.142	3.142	3.142	3.142
采样体积 (L)		400	406	360	415	384	407
方法检出限 (mg/m ³)		0.05	0.02	0.03	0.005	0.03	0.02
测定下限 (mg/m ³)		0.20	0.08	0.12	0.02	0.12	0.08

附表 2-1-2 无组织排放监控点空气检出限、测定下限汇总表

实验室编号		1 湖南	2 辽宁	3 泰安	4 秦皇岛	5 贵阳	6 京诚
测定值 (mg/m ³)	第一次	0.005	0.005	0.005	0.005	0.007	0.011
	第二次	0.007	0.006	0.005	0.005	0.006	0.009
	第三次	0.008	0.006	0.003	0.005	0.004	0.009
	第四次	0.008	0.005	0.003	0.006	0.004	0.009
	第五次	0.008	0.005	0.003	0.005	0.005	0.010
	第六次	0.007	0.006	0.004	0.005	0.006	0.009
	第七次	0.006	0.006	0.003	0.006	0.006	0.009
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.007	0.006	0.004	0.005	0.005	0.009
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.001	0.0005	0.0009	0.0005	0.001	0.008
t 值		3.142	3.142	3.142	3.142	3.142	3.142
采样体积 (L)		6000	5641	5400	5287	5715	5368
方法检出限 (mg/m ³)		0.004	0.002	0.003	0.002	0.004	0.003
测定下限 (mg/m ³)		0.016	0.008	0.012	0.008	0.016	0.012

结论：对于固定污染源废气，通过对 6 家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总，当采样体积为 0.4 m³ 时，将滤膜制备成 50 ml 试样时，检出限为 0.05 mg/m³，测定下限为 0.20 mg/m³，方法检出限满足《轧钢工业大气污染物排放标准》GB 28665-2012 和《大气污染物综合标准》DB31-933-2015 中对于固定污染源废气中硝酸雾的限值规定。

对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 6 m³ 左右，将滤膜制备成 50 ml 试样时，检出限为 0.004 mg/m³，测定下限为 0.016 mg/m³。方法检出限满足《轧钢工业大气污染物排放标准》GB28665-2012 对于无组织排放监控点空气中硝酸雾的限值规定。

2.2 精密度数据汇总

6 家实验室对本标准中目标化合物精密度数据进行汇总，其结果见附表 2-2-1 和附表 2-2-2。

附表 2-2-1 实验室间固定污染源废气方法精密度验证数据汇总表 单位：mg/m³

实验室号	浓度 1 (0.05 mg)			浓度 2 (3.10 mg)			浓度 3 (62.0 mg)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1 湖南	0.07	0.005	8.6	3.48	0.06	1.7	264	8.80	3.3
2 辽宁	0.07	0.00	0.0	3.15	0.12	3.8	262	6.28	2.4
3 泰安	0.10	0.004	4.0	3.73	0.16	4.3	317	6.77	2.1
4 秦皇岛	0.08	0.009	11.2	3.72	0.22	5.9	320	9.69	3.1
5 贵阳	0.08	0.008	10.0	3.76	0.08	2.2	345	21.4	6.3
6 京诚	0.08	0.005	6.2	2.85	0.26	9.2	254	8.59	3.4
平均值 \bar{x}	0.08			3.45			294		
标准偏差 S'	0.011			0.37			38.3		
相对标准偏差 RSD' (%)	13.7			10.7			13.0		
L	6			6			6		
重复性限 r	0.02			0.47			32.1		
再现性限 R	0.03			1.13			111		

附表 2-2-2 实验室间无组织排放监控点空气方法精密度验证数据汇总表 单位：mg/m³

实验室号	浓度 1 (0.05 mg)			浓度 2 (0.62 mg)			浓度 3 (6.20 mg)		
	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)	\bar{x}_i	S_i	RSD_i (%)
1 湖南	0.017	0.001	5.9	0.400	0.00	0.0	4.82	0.27	5.6
2 辽宁	0.021	0.001	4.8	0.471	0.017	3.6	5.06	0.23	4.5
3 泰安	0.020	0.0005	2.5	0.455	0.009	2.0	4.39	0.04	1.0
4 秦皇岛	0.019	0.001	5.3	0.473	0.016	3.4	4.53	0.15	3.3
5 贵阳	0.022	0.0004	1.9	0.490	0.009	1.9	4.60	0.13	2.9
6 京诚	0.025	0.0004	1.6	0.502	0.012	2.4	4.18	0.02	0.5
平均值 \bar{x}	0.021			0.465			4.60		
标准偏差 S'	0.003			0.036			0.311		
相对标准偏差 RSD' (%)	14.3			7.7			6.7		

L	6	6	6
重复性限 r	0.002	0.033	0.467
再现性限 R	0.008	0.105	0.971

结论：6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、3.10 mg和62.0 mg的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟固定污染源废气采样，采样体积分别为0.8 m³、0.8 m³、0.2 m³，相当于硝酸雾加标浓度为0.06 mg/m³、3.88 mg/m³和310 mg/m³的测定；实验室内相对标准偏差分别为0.0%~11.2%，1.7%~9.2%，2.1%~6.3%；实验室间相对标准偏差分别为13.7%，10.7%，13.0%；重复性限分别为0.02 mg/m³，0.47 mg/m³，32.1 mg/m³；再现性限分别为0.03 mg/m³，1.13 mg/m³，111 mg/m³。

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、0.62 mg和6.20 mg的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟无组织排放监控点空气采样，采样体积分别为6.0 m³、1.5 m³、1.5 m³，相当于硝酸雾加标浓度为0.008 mg/m³、0.413 mg/m³和4.13 mg/m³的测定；实验室内相对标准偏差分别为1.6%~5.9%，0.0%~3.6%，0.5%~5.6%；实验室间相对标准偏差分别为14.3%，7.7%，6.7%；重复性限分别为0.002 mg/m³，0.033 mg/m³，0.467 mg/m³；再现性限分别为0.008 mg/m³，0.105 mg/m³，0.971 mg/m³。

2.3 正确度数据汇总

对6家验证实验室方法验证结果中正确度的统计，其结果如下附表2-3-1~附表2-3-3：

附表2-3-1 实验室间有证标准物质方法正确度验证数据汇总表，单位：mg/L

实验室号	1.62±0.13		
	\bar{x}_i	标准样品浓度	相对误差 RE _i (%)
1 湖南	1.68	1.62	3.7
2 辽宁	1.57	1.62	-3.1
3 泰安	1.59	1.62	-1.9
4 秦皇岛	1.70	1.62	4.9
5 贵阳	1.58	1.62	-2.5
6 京诚	1.63	1.62	0.6
L	6		
平均值 \bar{x} (μg)	1.63		
相对误差均值 \overline{RE} (%)	0.41		
相对误差标准偏差 $S_{\overline{RE}}$ (%)	3.5		

结论：对硝酸根有证标准物质 204722，通过对6家验证实验室分别对本标准中目标化合物浓度为(1.62±0.13) mg/L的标准样品进行6次平行测试，实验室内相对误差为-3.1%~4.9%；实验室间相对误差标准偏差为0.41%，实验室间相对误差标准偏差分别为3.5%，实验室间相对误差最终值为(0.41%±7.0%)。

附表 2-3-2 实验室间固定污染源废气空白加标测定准确度验证数据汇总表 单位: mg

实验室号	浓度 1 (0.05 mg)	浓度 2 (3.10 mg)	浓度 3 (62.0 mg)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1 湖南	82.0	89.5	85.0
2 辽宁	86.7	85.0	89.1
3 泰安	114	87.7	92.7
4 秦皇岛	100	98.1	98.1
5 贵阳	86.0	104	107
6 京诚	92.3	83.6	88.0
L	6	6	6
加标回收率均值 \bar{P} (%)	93.5	83.6	88.0
加标回收率标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	11.8	8.03	8.07

附表 2-3-3 实验室间无组织排放监控点空气实际样品加标测定准确度验证数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.05 mg)	浓度 2 (0.62 mg)	浓度 3 (6.20 mg)
	P _i (%)	P _i (%)	P _i (%)
1 湖南	89.0	93.0	116
2 辽宁	94.3	83.8	95.1
3 泰安	106	91.2	91.6
4 秦皇岛	107	94.3	94.5
5 贵阳	86.0	105	106
6 京诚	102	102	89.8
L	6	6	6
加标回收率均值 \bar{P} (%)	97.4	94.9	98.8
加标回收率标准偏差 $S_{\bar{P}}$ (%)	8.91	7.66	10.1

结论: 6 家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、3.10 mg 和 62.0 mg 的滤膜样品进行了 6 次重复测定, 模拟固定污染源废气采样, 采样体积分别为 0.8 m³、0.8 m³、0.2 m³, 相当于硝酸雾加标浓度为 0.06 mg/m³、3.88 mg/m³ 和 310 mg/m³ 的测定: 加标回收率分别为 82.0%~114%, 83.6%~104%, 85.0%~107%; 加标回收率最终值分别为 93.5%±23.6%, 83.6%±16.1%, 93.3%±16.1%。

6 家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、0.62 mg 和 6.20 mg 的滤膜样品进行了 6 次重复测定, 模拟无组织排放监控点空气采样, 采样体积分别为 6.0 m³、1.5 m³、1.5 m³, 相当于硝酸雾加标浓度为 0.008 mg/m³、0.413 mg/m³ 和 4.13 mg/m³ 的测定: 加标回收率分别为 86.0%~107%, 83.8%~107%, 89.8%~116%; 加标回收率最终值分别为 97.4%±17.8%, 94.9%±15.3%, 98.8%±20.2%。

3 方法验证结论

本课题组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。

6家验证实验室验证结果表明：

(1) 检出限及测定下限：

对于固定污染源废气，通过对6家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总，当采样体积为 0.4 m^3 时，将滤膜制备成50 ml试样时，检出限为 0.05 mg/m^3 ，测定下限为 0.20 mg/m^3 ，方法检出限满足《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)和《大气污染物综合标准》(DB 31/933-2015)中对于固定污染源废气中硝酸雾的限值规定。

对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 6 m^3 时，将滤膜制备成50 ml试样时，检出限为 0.004 mg/m^3 ，测定下限为 0.016 mg/m^3 。方法检出限满足《轧钢工业大气污染物排放标准》(GB 28665-2012)对于无组织排放监控点空气中硝酸雾的限值规定。

(2) 精密度：

6家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg 、 3.10 mg 和 62.0 mg 的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟固定污染源废气采样，采样体积分别为 0.8 m^3 、 0.8 m^3 、 0.2 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为 0.06 mg/m^3 、 3.88 mg/m^3 和 310 mg/m^3 ；实验室内相对标准偏差分别为 $0.0\%\sim 11.2\%$ ， $1.7\%\sim 9.2\%$ ， $2.1\%\sim 6.3\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 13.7% ， 10.7% ， 13.0% ；重复性限分别为 0.02 mg/m^3 ， 0.47 mg/m^3 ， 32.1 mg/m^3 ；再现性限分别为 0.03 mg/m^3 ， 1.13 mg/m^3 ， 111 mg/m^3 。

6家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg 、 0.62 mg 和 6.20 mg 的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟无组织排放监控点空气采样，采样体积分别为 6 m^3 、 1.5 m^3 、 1.5 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为 0.008 mg/m^3 、 0.413 mg/m^3 和 4.13 mg/m^3 ；实验室内相对标准偏差分别为 $1.6\%\sim 5.9\%$ ， $0.0\%\sim 3.6\%$ ， $0.5\%\sim 5.6\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为 14.3% ， 7.7% ， 6.7% ；重复性限分别为 0.002 mg/m^3 ， 0.033 mg/m^3 ， 0.467 mg/m^3 ；再现性限分别为 0.008 mg/m^3 ， 0.105 mg/m^3 ， 0.971 mg/m^3 。

方法具有良好的精密度。

(3) 正确度：

6家实验室分别对含有硝酸根离子(以 NO_3^-)的统一标准样品(标准值为 $1.62\text{ mg/L}\pm 0.13\text{ mg/L}$)进行了6次平行测试：

相对误差分别为： $-3.1\%\sim 4.9\%$ ；

相对误差最终值为： $0.41\%\pm 7.0\%$ 。

6家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg 、 3.10 mg 和 62.0 mg 的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟固定污染源废气采样，采样体积分别为 0.8 m^3 、 0.8 m^3 、 0.2 m^3 ，相当于硝酸雾加标浓度为 0.06 mg/m^3 、 3.88 mg/m^3 和 310 mg/m^3 ；加标回收率分别为 $82.0\%\sim 114\%$ ， $83.6\%\sim 104\%$ ， $85.0\%\sim 107\%$ ；加标回收率最终值分别为 $93.5\%\pm 23.6\%$ ， $83.6\%\pm 16.1\%$ ， $93.3\%\pm 16.1\%$ 。

6家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg 、 0.62 mg 和 6.20 mg 的滤膜样品进行了6次重复测定，模拟无组织排放监控点空气采样，采样体积分别为 6 m^3 、 1.5 m^3 、 1.5 m^3 ，相当于硝酸雾加

标浓度为 0.008 mg/m³、0.413 mg/m³ 和 4.13 mg/m³：加标回收率分别为 86.0%~107%，83.8%~107%，89.8%~116%；加标回收率最终值分别为 97.4%±17.8%，94.9%±15.3%，98.8%±20.2%。
本方法各项特性指标均达到预期要求。

