

附件 13

《固定污染源废气 氟化氢的测定
离子色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法》

标准编制组

二〇一八年十一月

项目名称：固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法

项目统一编号：2015-14

项目承担单位：东营市环境监测站、中国石油大学(华东)

编制组主要成员：周同娜、李月英、孙 涛、吴丽华、刘传秋、成 朋、陈

金鹏、尹海亮（中国石油大学(华东)）、刘新亮（中国

石油大学(华东)）、蔺爱国（中国石油大学(华东)）

标准所技术管理负责人：雷 晶

监测司项目管理负责人：李 江

目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制修订的必要性分析.....	2
2.1 氟化氢的性质、环境危害.....	2
2.2 固定污染源废气中主要无机气态氟化物的种类及来源.....	3
2.3 相关环保标准和环保工作的需要.....	5
2.4 本标准方法制定的必要性.....	7
3 国内外相关分析方法研究.....	7
3.1 国外相关分析方法研究.....	7
3.2 国内相关分析方法研究.....	9
4 标准制修订的基本原则和技术路线.....	10
4.1 标准制修订的基本原则.....	10
4.2 标准制修订的技术路线.....	10
5 方法研究报告.....	11
5.1 方法研究的目标.....	11
5.2 方法原理.....	12
5.3 规范性引用文件.....	12
5.4 干扰和消除.....	12
5.5 试剂和材料.....	17
5.6 仪器和设备.....	21
5.7 样品.....	23
5.8 分析步骤.....	24
5.9 结果计算与表示.....	40
5.10 精密度和准确度.....	41
5.11 质量保证和质量控制.....	42
5.12 注意事项.....	42
5.13 废物处理.....	43
6 方法验证.....	43
6.1 验证方案的制定.....	43
6.2 方法验证方案内容.....	43
6.3 方法验证过程.....	44
6.4 方法验证报告.....	46
7 与开题报告的差异说明.....	46
8 标准实施建议.....	47
9 标准征求意见稿技术审查会情况.....	47
10 参考文献.....	49
附 方法验证报告.....	52

《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为规范固定污染源废气中氟化氢的监测，配套《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》(GB 30485-2013)，2013年7月东营市环境监测站承担了《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》的制订工作。2015年3月9日原环境保护部科技标准司发布了《关于开展2015年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2015〕329号），《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法》标准列入2015年标准制订项目，项目统一编号为2015-14，东营市环境监测站继续承担标准编制工作，合作单位为中国石油大学（华东）。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组（2015.04-2015.05）

本项目任务下达后，东营市环境监测站成立了标准编制组（以下简称“编制组”），编制组由多年从事固定污染源废气监测的技术人员和实验室离子色谱的分析人员等组成，明确了编制组成员的分工和职责，编制组按时完成了项目任务书、合同书的填报及签署。

1.2.2 查询整理国内外相关标准及文献资料（2015.06-2015.10）

编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，检索、查询和收集了国内外相关标准和文献资料，主要集中在氟化氢的理化性质、来源、行业分布以及固定污染源废气中氟化氢的采样方法、实验室分析仪器、分析方法比较和标准限值等方面。

1.2.3 开题论证、确定标准制定的技术路线（2015.11-2016.02）

编制组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定技术路线，形成标准开题报告，开展初步实验，并在此基础上编写了标准开题报告和标准草案，并报请原环境保护部环境监测司组织专家进行开题论证，明确标准的制定技术路线。

2015年11月3日，原环境保护部环境监测司在东营组织召开了本标准的开题论证会。论证委员会听取了编制组标准开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成的论证意见有：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容详实完整；二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；三、标准主要内容及编制标准的技术路线合理可行。论证委员会通过了该标准的开题论证。同时提出具体修改意见和建议：一、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）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；二、注意与排放标准等相关环保标准的衔接；三、通过实验确定采样方式及后续验证方案，用实际样品平行样的采集验证方法的精密度，用实际样品的吸收效率验证方法准确度。模拟采样过

程动态保留效率确定统一样品的精密度和准确度；四、多家实验室验证时涵盖国内外主流离子色谱仪。

1.2.4 开展实验研究工作，编制验证方案（2016.03-2018.02）

按照开题论证会确定的研究内容和技术路线，编制组开展了方法研究实验，确定和完善了标准草案的各项技术内容。并编制了方法标准草案、编制说明和验证方案。

1.2.5 方法验证方案论证（2018.03-2018.05）

2018年2月，编制组邀请相关专家对标准草案、编制说明和验证方案进行了函审。2018年5月23日，编制组报请环境监测司在北京组织召开了专家研讨会，与会专家经讨论形成如下专家意见：一、补充主要无机气态氟的种类及其来源的调研情况；二、参照《固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法》标准文本对样品采集、分析过程进行描述；三、检出限及测定下限、精密度和准确度验证方案参照《固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法》；四、多家实验室验证时涵盖国内外主流离子色谱仪。

1.2.6 开展方法验证（2018.05-2018.07）

选取山东省环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、淄博市环境监测站、潍坊市环境保护监测站、中国石油大学（华东）东营市中石大石油石化检测评价中心、中国科学院青岛生物能源与过程研究所共6家单位作为本项目的验证实验室开展方法研究及验证实验。根据验证实验结果，编制完成了方法验证报告。

1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明（2018.06-2018.08）

在研究实验和验证实验的基础上，编制组不断补充和完善方法文本的各项技术内容，编制完成了标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

2018年7月26日，编制组将标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）报送生态环境部生态环境监测司和环境标准研究所。

2018年8月15日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会。审查委员会听取了编制组标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成的审查意见有：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。审查委员会通过了该标准征求意见稿的技术审查。同时提出具体修改意见和建议：一、编制说明中进一步明确吸收瓶的材质要求，确认方法检出限；补充高浓度气体样品穿透率的实验数据，补充水泥厂实际样品的实验数据；补充与原标准内容比对；确认样品保存条件和时间；二、标准文本前言中细化修订的主要内容，完善氟化氢的术语和定义，完善仪器和设备的文字表述和图示；三、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行修改。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 氟化氢的性质、环境危害

2.1.1 氟化氢的基本理化性质

氟化氢化学式 HF，分子量 20.01，标准状况下为无色、有强烈刺激性的气体，密度 1.15 g/L，熔点-83℃，沸点 19.54℃，易液化，在潮湿的空气中易形成白色有腐蚀性的酸雾。氟化氢在化学热力学上是稳定的，即使在 1000℃下也几乎不分解。氟化氢无还原性，在空气中不能被氧气氧化。液态氟化氢不导电，可无限制溶于水中，在潮湿空气中会形成酸雾，液态的 HF 是一种酸性非常强的溶剂，能够质子化硫酸与硝酸。但 HF 在水溶液中是一种弱酸，当 HF 的浓度超过 5 mol/L 时，其酸性会增强，但仍然不能完全电离。氟化氢间存在氢键，蒸汽密度测定表明其常温下主要存在形式是二聚体和三聚体，在 86℃时蒸气密度才与化学式 HF 一致，在 86℃以上才以单分子形式存在。固态 HF 中存在锯齿状的链状 HF 多聚体。氟化氢的主要化学性质如下：

(1) 氟化氢具有很强的腐蚀性，能侵蚀玻璃和硅酸盐而生成气态的四氟化硅，但不腐蚀聚乙烯、铅和白金；

(2) 与金属盐、氧化物、氢氧化物作用生成氟化物；

(3) 与硅和硅化合物反应生成气态的四氟化硅。

2.1.2 氟化氢的环境危害

人体长期吸入低浓度的含氟化氢气体和粉尘能影响各组织和器官的正常生理功能，如牙酸蚀症、牙龈出血、干燥性鼻炎、鼻蛆、嗅觉减退及咽喉炎、慢性支气管炎等，甚至引起慢性氟中毒。氟中毒属典型的地球化学性疾病，在我国分布面积广、危害严重。长期吸入较高浓度的氟化氢可引起骨骼的改变，即使氟化氢浓度在 1 mg/m³左右，人们在此环境下长期工作，骨骼也会出现变化。

2.1.3 四氟化硅的基本理化性质

四氟化硅，化学式 SiF₄，分子量为 104.06，标准状况下为无色、有毒、有刺激性臭味的气体，密度 1.590 g/L，沸点-65℃，吸湿性非常强，易潮解，在潮湿空气中可产生浓烟雾。四氟化硅的主要化学性质如下：

(1) 四氟化硅在潮湿的空气中因水解而产生烟雾，生成硅酸和氟化氢。

(2) 与氢氧化钠反应较为彻底，生成 Na₂SiO₃ 和 NaF。

(3) 与氢氟酸生成氟硅酸，氟硅酸酸性略强于硫酸。

2.1.4 四氟化硅的环境危害

四氟化硅对眼、皮肤、粘膜和呼吸道有严重损害。局部腐蚀作用强。严重中毒者可致肺炎、肺水肿。

2.2 固定污染源废气中主要无机气态氟化物的种类及来源

含氟废气通常指含有气态氟化氢、四氟化硅的工业废气。主要来自于磷矿石加工、铝和钢铁冶炼、工业炉窑和煤燃烧过程，其次为化工、陶瓷、玻璃、塑料、农药和原子能工业。在此类工业中，含氟矿石在高温下经历煅烧、熔融或化学反应过程，譬如用硫酸分解磷矿石会释放 HF 气体，HF 又与磷矿石中的二氧化硅反应释放 SiF₄ 气体。因此，火电厂、磷酸及磷肥厂、水泥厂、电解铝厂等是含氟废气的主要来源。

磷肥生产和磷加工工业是我国含氟废气的最主要污染源，全世界磷肥生产和磷加工工业年排放氟约 60 万吨。煤燃烧是我国氟排放的最大潜在污染源，按我国年产原煤 10 亿吨，

84%直接用于燃烧,煤中氟平均含量 200 μg/g,各种燃烧设备燃煤的氟化物平均排放率 90%,则我国由燃煤排入大气中氟化物的总量可达 15 万吨/年,高于我国磷肥生产年排氟总量 10 万吨/年。

2.2.1 燃煤行业废气中氟化物

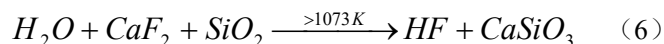
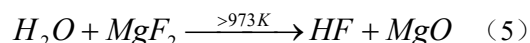
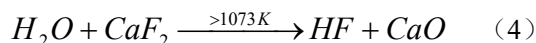
以燃煤工业炉窑外排废气为例^[1],对于燃煤过程中氟化物的形态转化及导致的氟污染,一般都只是简单地认为是以气态氟化物的形式析出,气态氟化物中以 HF 为主要成分, SiF₄ 为辅。

煤的燃烧过程是一种复杂的氧化-还原过程。煤中氟化物的分解转化不仅与燃烧条件有关,而且与煤中氟化物的赋存形态有关。燃煤过程中,首先是煤粒被加热,水分蒸发,然后是煤大分子开始断裂形成挥发分及挥发分着火、燃烧。在此阶段,煤中以非类质同象形式呈离子态吸附于矿物和煤颗粒表面及吸附水溶液中的无机氟,在较低温度条件下将随煤和矿物脱吸附水或结构水而脱出 F,通过如下反应历程生成 HF:

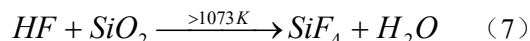


在碳氢化合物形成挥发分、挥发分析出、着火及燃烧过程中,直接结合在碳氢化合物侧键上的有机氟将随之脱出,在高温条件下,极易与水蒸气中 H⁺反应生成 HF,而与烃类生成氟碳氢化合物,如一氟甲烷,二氟甲烷及 CF₄等。此类化合物不溶于水。

以无机盐矿物形态存在于煤中的氟化物,均需在较高的温度条件下发生热分解反应。在此燃烧阶段,煤中无机盐含氟矿物可能主要通过如下系列反应生 HF:



燃煤过程中会产生大量矿物质,亦即灰分,主要是金属与非金属氧化物,其中 SiO₂占灰分的百分比可高达 50%左右。在高温条件下,上述各反应过程生成的 HF 可与煤中的 SiO₂发生如下反应而生成 SiF₄。



SiF₄的生成量与 HF 的浓度、煤灰中 SiO₂的含量和活性有关。齐庆杰等^[2]曾采用质谱法分析燃煤烟气中气态氟化物种类,发现主要为 HF,占 90%以上,其次为 SiF₄。在经历了煤的燃烧全过程,煤中固态氟化物最终转化为大量的 HF 和少量的 SiF₄、CF₄等气态氟化物。尽管煤灰中硅的含量较高,但由于 SiO₂在高温下较稳定,同时燃煤烟气中 HF 的浓度极低, SiF₄的生成量一般较少,不到 10%。

同时,四氟化硅在潮湿的空气中因水解而产生烟雾,生成硅酸和氟化氢,与氢氧化钠反应较为彻底,生成氟化物。

2.2.2 磷肥、磷酸行业废气中氟化物

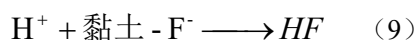
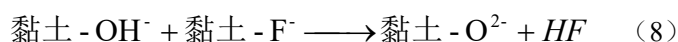
我国磷肥主要有普通过磷酸钙、重过磷酸钙、钙镁磷肥、磷酸铵类、氮磷复合肥、磷酸等品种,磷矿石是主要原料。磷矿中含氟量约在 2%-3%之间,氟主要以氟磷灰石 (Ca₁₀F₂(PO₄)₆) 的形态存在,也有少许以氟硅酸钙 (CaSiF₆) 的形态存在。所以,以加工

磷矿为主的磷肥工业有大量含氟尾气（HF 和 SiF₄）排出。普通过磷酸钙的混合化成阶段有大量气体生成，主要污染物是 SiF₄ 和雾状氟硅酸。磷酸生产过程的废气主要出自萃取反应工序、过滤工序和浓缩工序，特征污染物是 HF 和 SiF₄，二者比例取决于磷酸的浓度和温度。

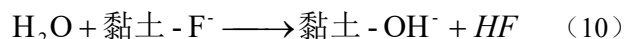
磷肥磷酸厂都设有废气处理装置，含氟废气治理得比较彻底，经过处理后废气中氟含量基本达到国家规定的排放标准。目前磷肥厂的含氟废气处理均以湿法吸收为主，吸收剂选择水或碱液，含氟废气中的 HF、SiF₄ 等无机气体被吸收液吸收后，吸收效率超过 99%，外排气中含氟量极低。比如普通过磷酸钙生产过程中以水做吸收剂处理含氟废气，钙镁磷肥生产过程中采用旋流板吸收塔湿法处理含氟废气，湿法磷酸生产过程中以水做吸收剂处理含氟废气，重过磷酸钙生产过程中含氟废气经过两级洗涤后排空。经过湿法吸收后，磷肥厂的含氟废气中只含有低浓度的 HF、SiF₄ 等无机气体。此部分气体经过烟囱外排空气中，由于前面湿法处理的缘故，在烟道中湿度较大，HF 会部分形成酸性液滴，而 SiF₄ 在潮湿空气中极易潮解，形成 HF 和硅酸，故烟道中含氟废气主要以 HF 为主。

2.2.3 砖瓦行业废气中氟化物

在制砖过程中，黏土中的氟主要以 HF、SiF₄ 等无机气体排入大气。氟的逸出特性与氟在制砖黏土中的存在形态、烧制过程中制砖黏土化学变化及砖坯结构变化特性有密切关系。因黏土中氟主要以氟离子形式通过置换 OH⁻ 而存在于黏土矿物的晶格结构中，当黏土矿物加热到 500℃-600℃ 时，发生脱羟基作用，释放出结构水。响应的存在于矿物晶格中的氟离子也随之发生类似析出结构水反应形成 HF^[3,4]。



黏土发生脱羟基作用后，发生的孔隙水、分子吸附水、层间水及结构水还会通过如下反应形成 HF：



随着焙烧温度的提高，脱羟基作用增强，氟逸出量也随之增加。因黏土中二氧化硅四面体结构高温下较为稳定，SiF₄ 不易直接形成，逸出的氟化物以 HF 为主，占 90% 以上。

2.3 相关环保标准和环保工作的需要

2.3.1 国内相关氟化氢标准限值要求

目前国内污染物排放标准中排放限值分为氟化氢排放限值和氟化物排放限值两类。污染物排放标准中排放限值明确规定为氟化氢排放限值的主要标准见表1。此类排放标准中氟化氢排放限值在 1 mg/m³ - 10 mg/m³，检测方法主要存在如下几种：离子选择电极法、离子色谱法和滤膜-氟离子选择电极法。

其余污染物排放标准中排放限值均明确规定为氟化物排放限值，其主要标准见表2。

2.3.2 国外相关氟化氢标准限值要求

欧盟废物焚烧指令（WID）2010/75/EC^[9]对废物焚烧废气中氟化氢的排放限值做出了明确规定，要求氟化氢排放限值不超过 1 mg/m³（表3）。欧盟废物焚烧指令（WID）2010/75/EC 中未明确监测方法，仅说明按照 CEN 标准、ISO 标准或各国正式标准所述方法执行。

表1 我国氟化氢最高允许排放浓度限值

标准号	标准名称	最高允许排放浓度限值 (mg/m ³)			备注	监测方法
		焚烧容量				
GB 18484-2001	危险废物焚烧污染控制标准 ^[5]	焚烧容量	≤300 kg/h	9	HF	滤膜-氟离子选择电极法 (空气和废气监测分析方法)
			300~2500 kg/h	7		
			≥2500 kg/h	5		
GB 30485-2013	水泥窑协同处置固体废物污染控制标准 ^[6]		1.0		HF	HJ 688-2013
GB 31571-2015	石油化学工业污染物排放标准 ^[7]		5.0		HF	HJ 67-2001 HJ 688-2013
GB 31572-2015	合成树脂工业污染物排放标准 ^[8]		5.0		HF	HJ 67-2001 HJ 688-2013
DB 11/503-2007	危险废物焚烧大气污染物排放标准 ^[9]		4 (北京市标准)		HF	《大气固定源的采样和分析》
DB 11/407-2015	炼油与石化工业大气污染物排放标准 ^[10]		5 (北京市标准)		HF	HJ 67-2001 HJ 688-2013

表2 我国氟化物最高允许排放浓度限值

标准号	标准名称	最高允许排放浓度限值 (mg/m ³)						备注	
		一级	1997年1月1日前现有	6	一级	1997年1月1日后改扩建	禁排		
GB 9078-1996	工业炉窑大气污染物排放标准 ^[11]	二级		15	二级		6	6	氟及其化合物 (以F计)
		三级		50	三级			15	
		—						5	
GB 4915-2013	水泥工业大气污染物排放标准 ^[12]	重点地区						3	氟化物 (以总氟计)
		—						5	
GB 25464-2010	陶瓷工业污染物排放标准 ^[13]	现有						5	氟化物
		新建						3	
GB 25465-2010	铝工业污染物排放标准 ^[14]	电解铝厂	3	铝用炭素厂			3	氟化物 (以总氟计)	
GB 25467-2010	铜、镍、钴工业污染物排放标准 ^[15]	3						氟化物	
GB 29495-2013	电子玻璃工业大气污染物排放标准 ^[16]	5						氟化物 (以总氟计)	
GB 28664-2012	炼钢工业大气污染物排放标准 ^[17]	6						氟化物 (以F计)	
DB 11/501-2007	大气污染物综合排放标准 ^[18]	5 (北京市标准)						氟化物 (以F计)	

表3 欧洲废物焚烧氟化氢最高允许排放浓度限值

类型	欧盟令2010/75/EC (mg/m ³)		
	日平均值	100%半小时平均值	97%半小时平均值
废物焚烧厂	1 (11%O ₂)	4 (11%O ₂)	2 (11%O ₂)
协同废物焚烧厂	1 (10%O ₂)	—	—
协同废物焚烧燃烧厂	—	—	—

2.4 本标准方法制定的必要性

我国目前发布的检测气体中氟化氢或氟化物的方法主要有两种：离子选择电极法和离子色谱法。《大气固定污染源 氟化物的测定 离子选择电极法》^[20] (HJ/T 67-2001)、《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》^[21] (HJ 481-2009)、《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》^[22] (HJ 480-2009)、《工作场所空气有毒物质测定 氟化物》^[23] (GBZ/T 160.36-2004) 均采用离子选择电极法。《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法(暂行)》^[24] (HJ 688-2013)、《工作场所空气有毒物质测定 氟化物》(GBZ/T 160.36-2004) 应用离子色谱法。离子色谱法是利用吸收液吸收氟化氢气体，根据检测出的氟离子计算样品溶液中氟化氢含量的方法。离子色谱测定氟化氢的方法快捷、准确，可以自动连续进样。淋洗液自动在线发生器的应用节省了检测人员配制淋洗液的时间，可实现淋洗液梯度淋洗，自动进样技术提升了样品的连续检测分析能力，提高了工作效率。

国内与氟化氢性质相近的氯化氢分析方法标准有《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》^[25] (HJ 549-2016)，与氟离子测定相关的分析方法标准为《水质 无机阴离子 (F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法》^[26] (HJ 84-2016)、《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》^[27] (HJ 799-2016)，上述测定方法均为离子色谱法。

目前现行的《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法(暂行)》(HJ 688-2013)由于制定时未进行实验室间验证比对工作，标准文本中缺少精密度和准确度条款。且该标准制定时淋洗液组成及浓度均参考《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法(暂行)》^[28] (HJ 549-2009)，目前随着离子色谱仪技术发展以及淋洗液自动在线发生器的应用，离子色谱仪技术进步很大，《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016)在离子色谱分析条件做了较大改动，为了适应此种情况，《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法(暂行)》(HJ 688-2013)需要进行相应修订。同时，研究发现与氯化氢和溴化氢相比，氟化氢在样品采集、离子色谱分析条件、干扰与消除等方面还不完全一致，需进一步进行实验验证。

综上所述，为配合国家和地方环境保护行政主管部门实施氟化氢排放标准的需要，亟需建立适用于固定污染源废气中氟化氢的离子色谱监测方法，更加准确快捷地测定其浓度，更加有效的控制其排放。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

(1) 国外标准分析方法的特点、应用情况

在涉及固定污染源废气氟化氢的测定方面，美国加利福尼亚州有空气资源局 421 方法^[29]，美国环境保护署 (EPA) 有 EPA26^[30]、EPA26A^[31]、EPA13A^[32]、EPA13B^[33]方法，国际标准化组织 (ISO) 有 ISO 15713:2006 方法^[34]，英国、法国有 BS ISO 15713:2006，NF X43-306-2006 方法。

(a) 美国加利福尼亚州空气资源局 421 方法

加利福尼亚州空气资源局 421 方法以等速采样法采集废气，废气经过加热的采样管、

滤膜（滤筒）装置，废气中的气态氟化物和氯化物由碳酸钠-碳酸氢钠碱性吸收液吸收，而废气中的颗粒型氟化物和氯化物被滤膜（滤筒）滤除，离子色谱法用来测定吸收液中的氟离子和氯离子浓度。该方法测定对象包括废气中气态氟化物和氯化物，氟化氢（HF）和氯化氢（HCl）被认为是气态氟化物和氯化物的最主要成分，废气中气态氟化物含量以气态 HF 浓度表示。该法中的吸收液与离子色谱淋洗液相同，均为 1.7 mM 碳酸氢钠-1.8 mM 碳酸钠溶液。

（b）EPA26 方法

EPA26 方法以恒流采样法采集废气，废气经过加热的采样管、滤膜（滤筒）装置后依次通过盛有硫酸酸性吸收液和氢氧化钠碱性吸收液的吸收瓶，硫酸溶液吸收气态卤化氢（HCl，HBr 和 HF），氢氧化钠溶液吸收气态卤素（Cl₂ 和 Br₂）。滤膜（滤筒）收集颗粒型卤化物。卤化氢溶于酸性吸收液形成卤素阴离子。卤素（Cl₂ 和 Br₂）在酸性吸收液中溶解度很低，进入碱性吸收液发生化学反应形成卤素阴离子和次卤酸盐，过量硫代硫酸钠加入碱性吸收液与次卤酸盐反应形成卤素阴离子，卤素（Cl₂ 和 Br₂）全部转化为卤素阴离子（Cl⁻ 和 Br⁻）。离子色谱法用来测定吸收液中的卤素离子浓度。该方法测定对象包括废气中气态卤化氢（HCl，HBr 和 HF）和气态卤素（Cl₂ 和 Br₂）。仪器检测限为 0.2 μg/ml，当试料测定体积 50 ml，采集废气 60 L（标态）时，检出限为 0.1 μmol/mol。该法中的吸收液是 100 mmol 硫酸和 100 mmol 氢氧化钠溶液。淋洗液是 3 mmol/L 碳酸氢钠-2.4 mmol/L 碳酸钠溶液。

（c）EPA26A 方法

EPA26A 方法以等速采样法采集废气，其他部分与 EPA26 方法基本相似，该方法测定对象包括废气中气态卤化氢（HCl，HBr 和 HF）和气态卤素（Cl₂ 和 Br₂）。离子色谱法用来测定吸收液中的卤素离子浓度。仪器检测限为 0.2 ug/ml，当试料测定体积 300 ml，采集废气 1000 L（标态）时，检出限为 0.04 μmol/mol。

（d）EPA13A 方法

EPA13A 方法以等速采样法采集废气，颗粒型氟化物和气态氟化物分别用滤膜和水收集，SPADNS 分光光度比色法用来测定废气中总氟离子浓度。该方法测量范围为 0.1-1.4 mg/m³。

（e）EPA13B 方法

EPA13B 方法以等速采样法采集废气，颗粒型氟化物和气态氟化物分别用滤膜和水收集，离子选择电极法用来测定废气中总氟离子浓度。该方法测量范围为 0.02-2000 μg/ml。但氟离子浓度低于 0.1 μg/ml 时，测量需格外细心。

（f）ISO 15713:2006 方法

ISO 15713:2006 方法以等速采样法采集固定污染源废气，废气经过加热的采样管、滤膜（滤筒）装置流经氢氧化钠吸收液，氢氧化钠吸收液吸收气态氟化物。离子选择电极法用来测定氟化物含量。该方法以氟化氢浓度表示氟化物含量。当采样体积 100 L 时，该方法方法检出限为 0.1 mg/m³。

BS ISO 15713:2006，NF X43-306-2006 等方法是英法等国实行的测定固定污染源废气中气态氟化物的现行方法，具体内容与 ISO 15713:2006 方法相同。

（2）国外固定污染源废气中氟化氢相关分析方法的发展趋势

国外固定污染源废气中氟化氢测定方面，在废气采集技术上，一般包括等速采集法和非等速采集法，其中等速采集法应用较多；采集时均采用加热采集技术，采样管和滤膜（滤筒）均需保持高温，防止气态水汽提前冷却造成氟化氢损失；吸收液均需冷却，防止吸收液随高温废气损失；吸收液种类较多、酸性、碱性、中性均可，其中碱性吸收液应用较多；分析方法上，一般采用离子色谱法（IC）和离子选择电极法，也采用分光光度法等方法，其中离子色谱法（IC）和离子选择电极法应用较广。

（3）与本方法标准的关系

本标准方法主要参照美国加利福尼亚州空气资源局 421 方法、EPA26、EPA26A、ISO 15713:2006 等分析方法或质控措施，例如采样方式、采样条件、采样设备、吸收液组成、吸收液冷却、废气吸收后脱水等。建立了一套适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的固定污染源废气中氟化氢的气样采集/离子色谱法监测方法标准。本标准中的采样管内衬管材质选用聚四氟乙烯（PTFE）或钛合金，微孔滤膜材质选用聚四氟乙烯（PTFE）或石英纤维，综合分析国内外各标准采用的吸收液、且根据本单位离子色谱仪所用淋洗液特性，本标准拟选用碱性氢氧化钾或氢氧化钠溶液作为吸收液。

3.2 国内相关分析方法研究

（1）国内标准分析方法的特点、应用情况

国内现有监测方法标准有《大气固定污染源 氟化物的测定 离子选择电极法》（HJ/T 67-2001）。该法测定的是气态氟、尘氟及二者总量。适用范围涉及大气固定污染源有组织排放等行业排放废气。该法用滤筒、氢氧化钠溶液为吸收液采集尘氟和气态氟。检出限为 0.06 mg/m^3 ，测定范围 $1\text{-}1000 \text{ mg/m}^3$ 。分析测试方法为离子选择电极法，离子选择电极法对氟离子电极性能及稳定性的要求较高，测定过程中对样品酸碱度、抗高价态阳离子干扰要求高，需要配制总离子强度缓冲液，并且对甘汞电极质量要求较高，影响到数据的精密度和准确性。而离子色谱法在污染物分析方面的分析速度快、分辨率高、分离度好、试剂用量少，对于快速灵敏测定分析、减少试剂造成的二次污染，对于保护环境、保障人民健康，具有重要的意义。

国家职业卫生标准《工作场所空气有毒物质测定 氟化物》（GBZ/T 160.36-2004）中氟化氢采用离子选择电极法和离子色谱法两种分析方法。在离子色谱法中，用碳酸钠-碳酸氢钠溶液为吸收液采集氟化氢，测定空气中氟化氢。该方法检出限 $0.05 \text{ } \mu\text{g/ml}$ ，最低检出浓度为 0.017 mg/m^3 （以采集 15 L 空气样品计），测定范围 $0.05\text{-}2 \text{ } \mu\text{g/ml}$ 。国家环境保护标准《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（HJ 549-2016）采用离子色谱法分析测定有组织排放废气中氯化氢含量。利用氢氧化钾溶液为吸收液吸收废气中的氯化氢，利用滤膜在碱性溶液吸收气态氯化氢前脱除颗粒状氯化物，当采样体积为 10 L 时，定容体积 50 ml 时，本方法检出限为 0.2 mg/m^3 ，测定下限为 0.8 mg/m^3 。

（2）与本方法标准的关系

本标准方法主要参照 HJ/T 67-2001 法、GBZ/T 160.36-2004 法等分析方法或质控措施，例如参照 HJ/T 67-2001 法的滤膜预过滤、氢氧化钠碱液吸收气态氟化物等采样方式，但未

采用 HJ/T 67-2001 法的离子选择电极法测定氟化氢，参照 HJ 549-2016 法的离子色谱柱设备参数及分析条件。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准编制时参考国外最新的方法技术，又考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准的科学性、先进性、普遍适用性和可操作性，易于推广。保证所编制的方法检出限和测定范围能满足相关环保标准和环保工作的要求，方法能满足各项方法特性的要求，经过验证确保方法的准确可靠。

4.2 标准制修订的技术路线

(1) 本标准拟采用的技术方案

本标准拟采用的固定污染源废气中氟化氢样品采集方法为采样管-滤膜-吸收液采样方式。固定污染源中颗粒型氟化物和气态氟化氢共存时，需采用滤膜提前脱除颗粒型氟化物，废气经由采样管收集、滤膜脱除颗粒型氟化物、吸收液吸收气态氟化氢的组合方式完成废气中氟化氢的采集工作，此种方式是当前国内外相关标准制定工作共同遵循的方法。吸收液的选取十分必要，由于氟化氢在水中溶解度极大，可无限溶于水中，目前国内外采用的吸收液种类较多，包括酸性、碱性、中性等多种，综合分析国内外各标准采用的吸收液，且根据本单位离子色谱仪所用淋洗液特性，本标准拟选用碱性氢氧化钾或氢氧化钠溶液作为吸收液。

本标准拟选用分析方法为离子色谱法。目前，分析检测氟化物的方法主要有离子选择电极法、分光光度法、离子色谱法、滴定法等。其中分光光度法和滴定法不仅操作繁琐，费时费力，而且其灵敏度、检出限、重现性等都无法满足越来越多的质量控制要求，目前该方法使用极少。离子选择电极法因其选择性好、测量范围宽，快速、能满足环境空气质量评价要求，且成本低而受到普遍使用，但存在准确度不足，稳定性及重复性欠佳等缺点。离子色谱法在污染物分析方面的分析速度快、分辨率高、分离度好，应用越来越广泛。

(2) 技术方案前景分析

本标准的样品采集方案技术成熟，国外离子色谱法测定固定污染源废气中氟化氢已经形成标准文件，国内卫生部在《工作场所空气有毒物质测定 氟化物》中已经应用离子色谱法，并且形成了职业卫生标准文件，原环境保护部颁布的《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》(HJ 688-2013)也已经应用五年时间，随着离子色谱技术在国内的迅速发展和应用，建立简洁易行、高灵敏度、更准确定量测定的测定固定源废气中氟化氢的离子色谱分析方法势在必行。

(3) 技术路线图

技术路线图见图 1。

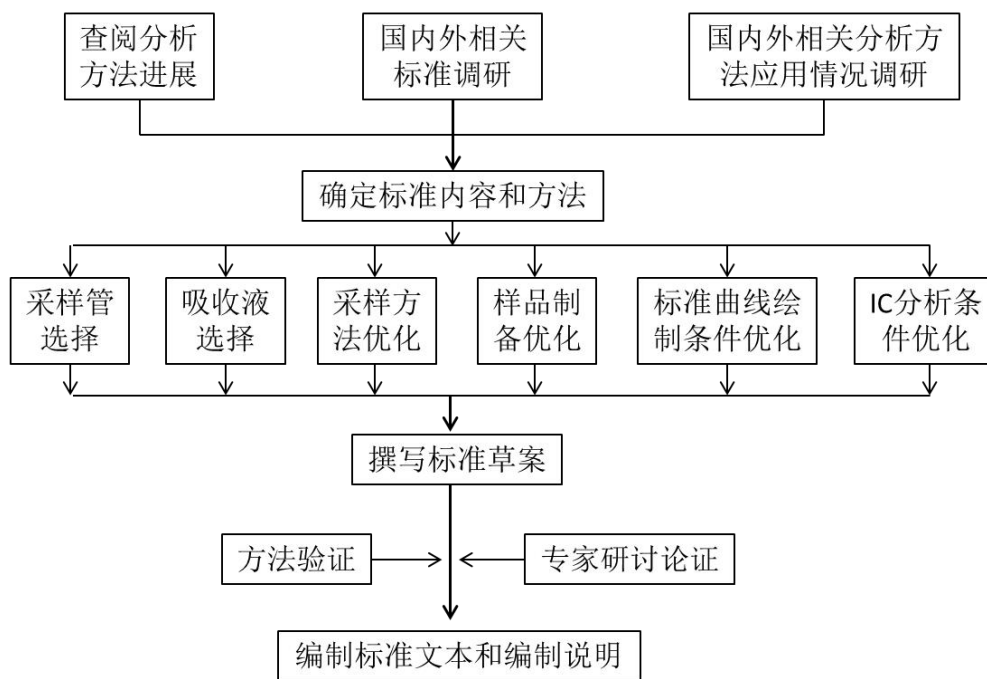


图 1 标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围及目标组分

(1) 适用范围：本标准适用于固定污染源废气中氟化氢的测定。

(2) 目标组分：根据调研情况和专家研讨会意见确定本标准目标组分为氟化氢。在选定的色谱柱和分析条件下，常见阴离子与氟离子互相无干扰，且有良好的分离度。

氟化氢是以气态形式存在，但其易溶于水，当排气中水分含量较大出现液滴时，氟化氢会溶解到水中，此时气态氟化氢的浓度不足以代表固定污染源废气中氟化氢的浓度。故考虑以上因素及国内有关污染源排放情况，本标准对氟化氢的定义为以气态或雾滴形式存在的氟化氢、四氟化硅等无机氟化物（以氟化氢计）。

5.1.2 本标准达到的特性指标

为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限。

对于固定污染源排放废气，当采样体积为 20 L（标准状态），定容体积为 100 ml 时，方法检出限为 0.08 mg/m³，测定下限为 0.32 mg/m³。

本标准固定污染源排放废气中氟化氢的检出限能够满足《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》（GB 30485-2013）等排放标准限值的测定要求。我国目前发布的工业大气污染物排放标准，氟化氢的排放限值为 1.0 mg/m³~9.0 mg/m³，方法的灵敏度能满足判断排放是否超标的测试要求。此外，欧盟规定垃圾焚烧，垃圾与水泥生产共燃排放氟化氢的限值为 1 mg/m³，方法的灵敏度也能满足测试限值的要求。

5.2 方法原理

采用加热的采样管采集废气样品，经过加热的滤膜滤除颗粒物。废气样品中的氟化氢被碱性吸收液吸收后生成氟离子。试样注入离子色谱仪进行分离检测，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

5.3 规范性引用文件

依据标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，在规范性引用文件中列明。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

5.4 干扰和消除

5.4.1 其他可溶性阴离子的干扰

氟化氢样品中可能会引入其他可溶性无机阴离子的干扰，通过色谱条件的优化，常见的无机阴离子能与氟离子很好的分离，氟离子与其他常见阴离子分离的色谱图见图 2。

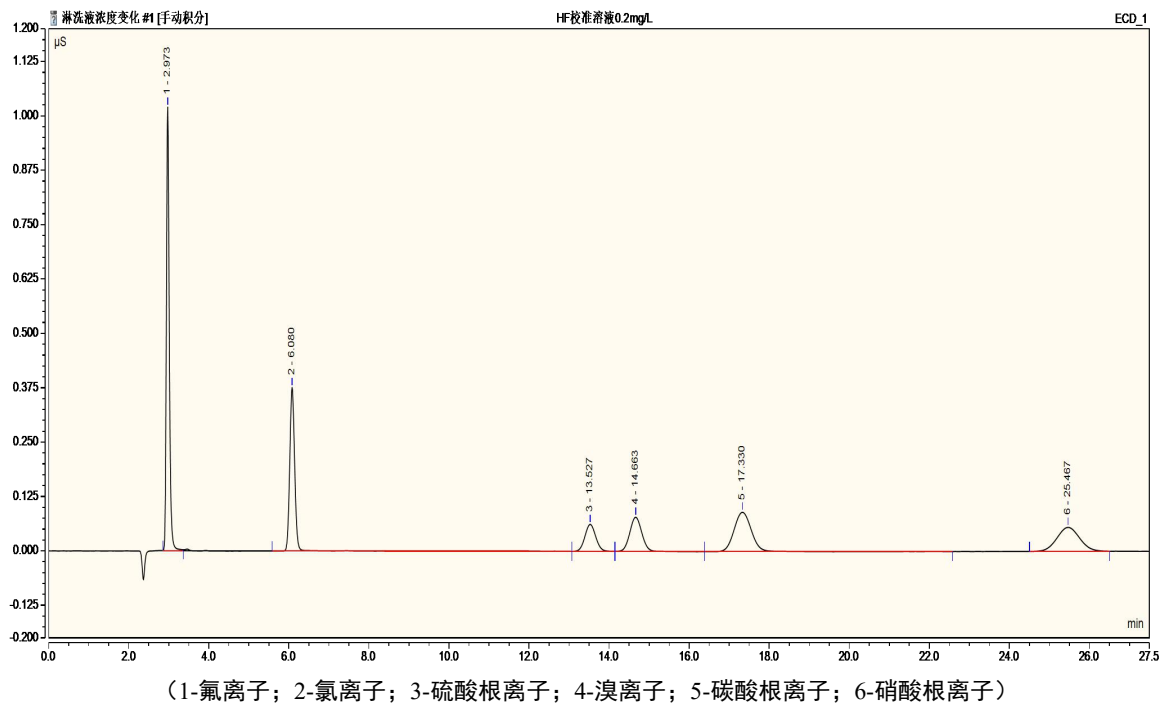


图 2 氟离子与其他常见阴离子分离色谱图

5.4.2 乙酸根阴离子的干扰

当检测样品中含有乙酸根、甲酸根等小分子有机酸根时，由于乙酸根出峰位置与氟化氢相近，会对氟化氢的测定产生很大干扰。图 3 为使用戴安 IonPac AS11-HC 色谱柱在 15 mmol/L KOH 淋洗液（流速 1.2 ml/min）下乙酸根和氟化氢的离子色谱图。从图中可以看出，乙酸根、甲酸根的出峰时间与氟化氢相近，乙酸根在前，甲酸根在后，甲酸根对氟化氢测定无影响，但是乙酸根色谱峰和氟离子色谱峰存在重叠现象，乙酸根对氟化氢的准确定量

影响很大，在实际操作中需要考虑消除乙酸根的干扰。需要注意的是，该色谱柱为新启用的色谱柱，柱效最佳，随着色谱柱使用时间增加，柱效降低，乙酸根对氟化氢的干扰会进一步增加。图 4 为使用时间超过一年的戴安 IonPac AS11-HC 色谱柱出峰结果。从图 4 可以看出，色谱图中氟化氢色谱峰后仅剩余甲酸根的色谱峰，氟化氢和乙酸根的色谱峰已经完全重合，无法区分。在这种情况下，乙酸根势必影响氟化氢的准确定量。

0.1精密度p-6

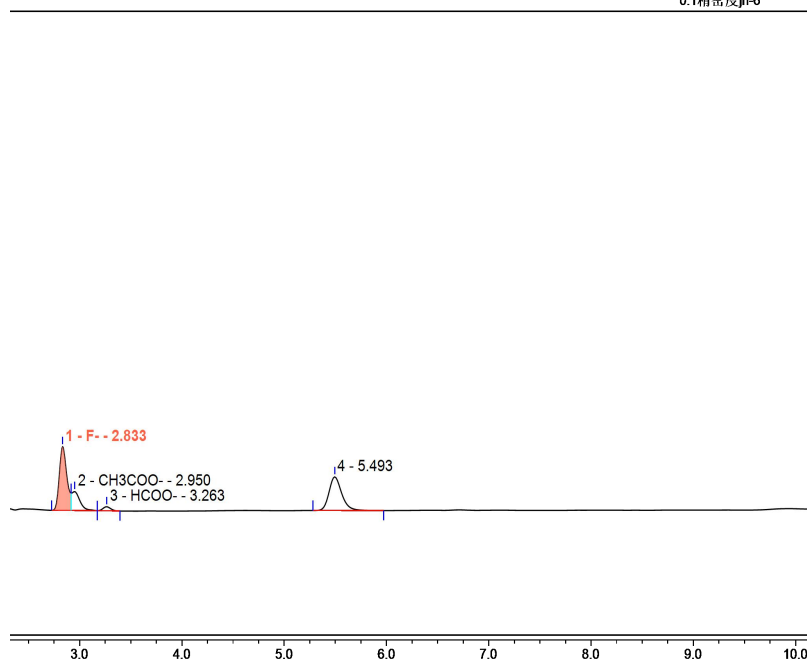


图 3 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（新启用戴安 IonPac AS11-HC 色谱柱）

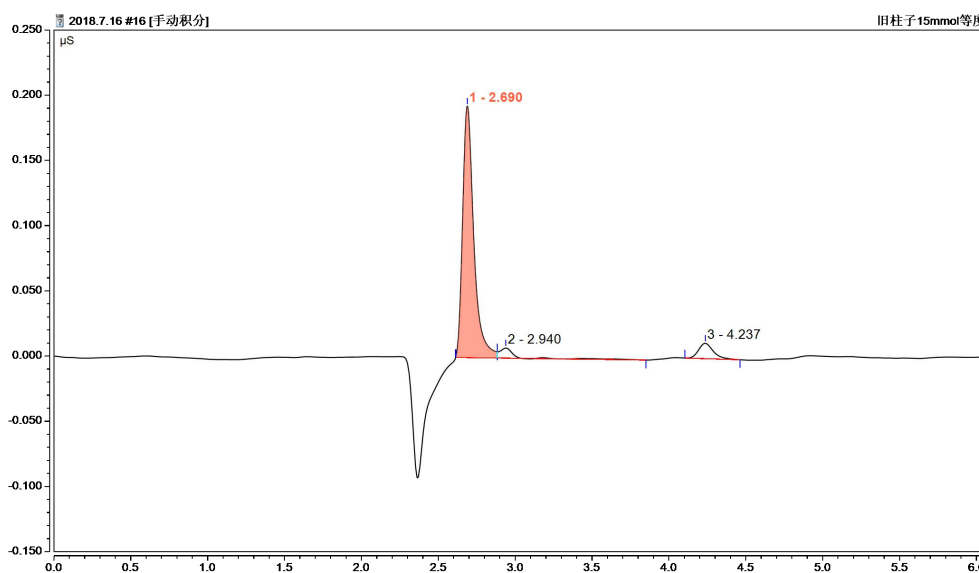


图 4 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（一年期戴安 IonPac AS11-HC 色谱柱）

编制组经过优选实验，发现通过色谱条件的优化，可以通过多种途径消除乙酸根离子的干扰。降低淋洗液浓度或更换分离效率更高的离子色谱柱都可以达到目的。

降低淋洗液浓度的同时，分析时间会大大延长，编制组选择梯度淋洗的方法可以消除乙酸根的干扰，图 5 是使用 IonPac AS11-HC 色谱柱在梯度淋洗条件下乙酸根和氟化氢的离子色谱图。具体梯度淋洗条件见图 6。该梯度淋洗条件下，乙酸根和氟化氢完全分离，分离度超过 1.5。

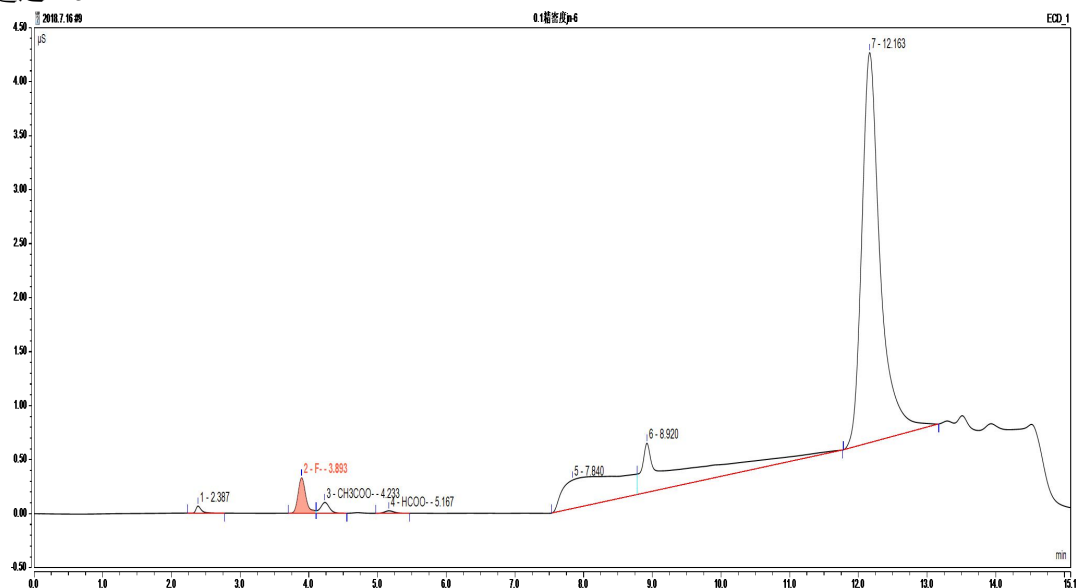


图 5 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（梯度淋洗，戴安 IonPac AS11-HC 色谱柱）

序号	时间	Concentration [mM]	曲率
1	{初始时	仪器设置	
2	{初始时	5.00	
3	0.000	运行	
4	5.000	5.00	
5	5.100	15.00	
6	12.000	30.00	
7	12.100	5.00	
8	新行		
9	16.000	停止运行	

图 6 梯度淋洗条件（戴安 IonPac AS11-HC 色谱柱）

戴安 IonPac AS15 是一款高容量氢氧根系阴离子交换色谱柱，用于检测痕量浓度的无机阴离子和低分子量有机酸。该柱子对乙酸根和氟化氢的分离效果较好，在 KOH 淋洗液高浓度条件下可以高效分离乙酸根和氟化氢。图 7-图 9 为使用戴安 IonPac AS15 色谱柱在等度淋洗条件（40 mmol/L、30 mmol/L、15 mmol/L KOH）下乙酸根和氟化氢的离子色谱图。从图中可以看出，上述各个条件均可以有效分离乙酸根和氟化氢，分离度均超过 1.5，但是高浓度（40 mmol/L KOH）淋洗条件下碳酸根对后面相近的两个组分存在干扰，低浓度（15 mmol/L KOH）淋洗条件下分析时间太长，综合考虑，当使用 IonPac AS15 色谱柱时，选择 30 mmol/L KOH 淋洗条件。

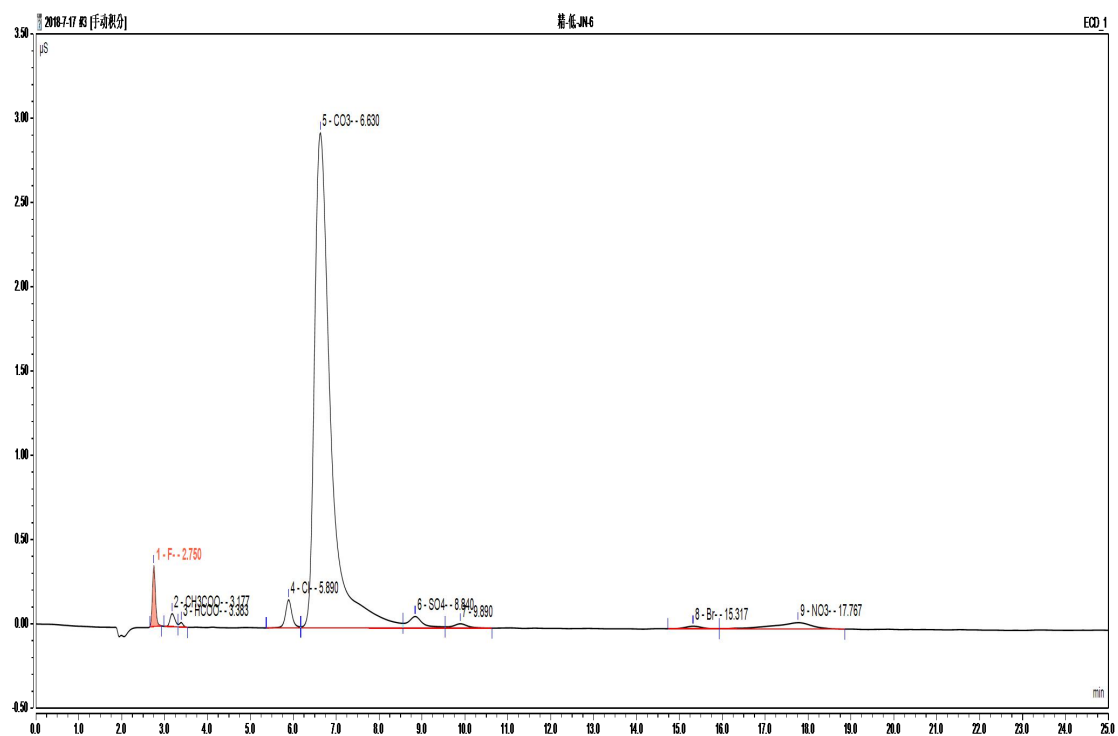


图 7 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（戴安 IonPac AS15 柱、40 mmol/L KOH）

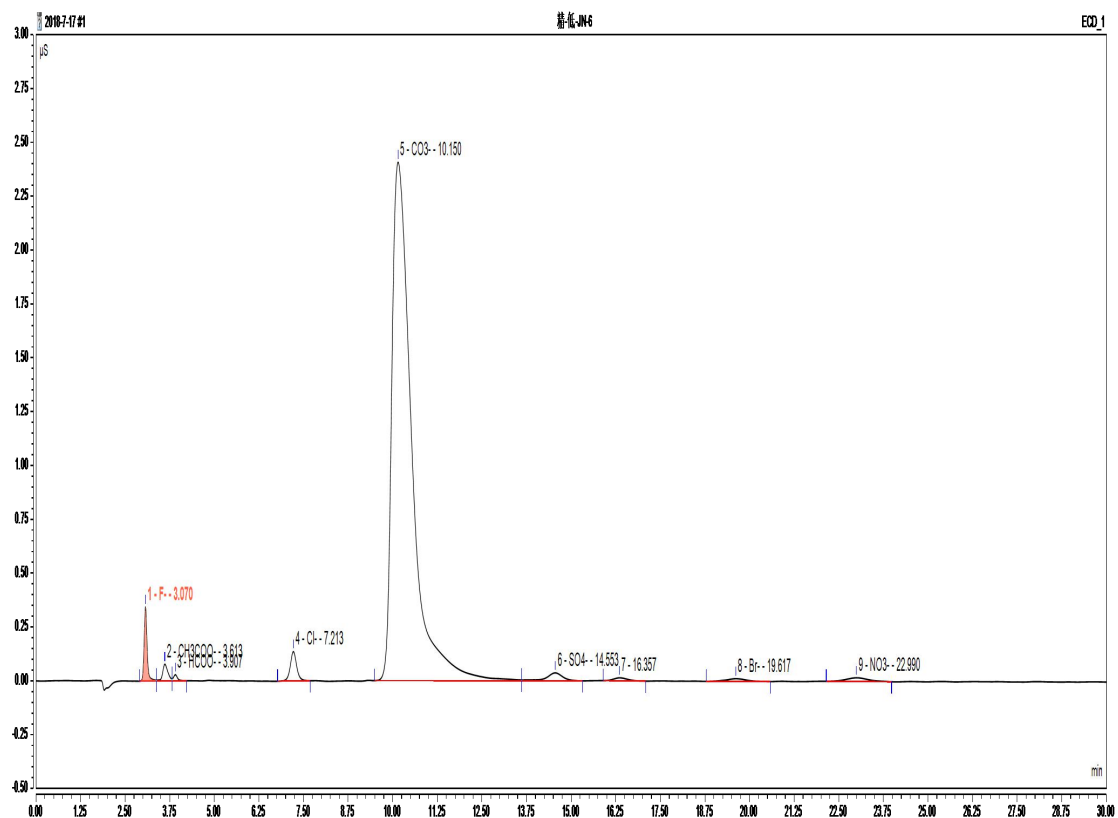


图 8 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（戴安 IonPac AS15 柱、30 mmol/L KOH）

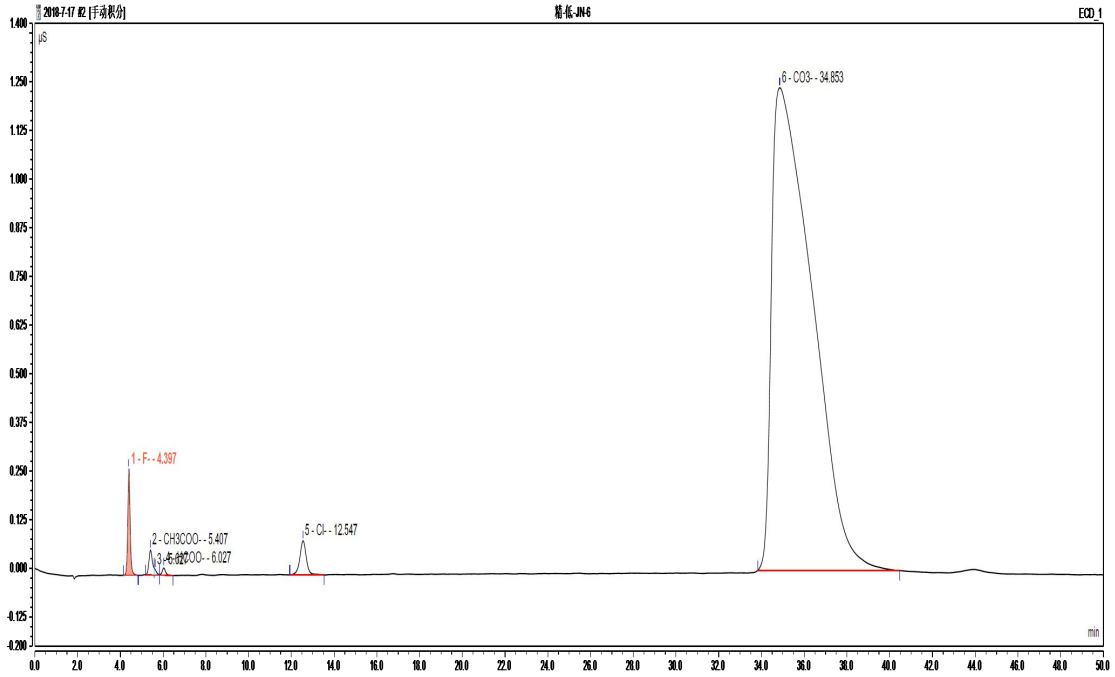


图9 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（戴安 IonPac AS15 柱、15 mmol/L KOH）

碳酸盐淋洗体系中，同样可以通过降低淋洗液流速达到有效分离氟化氢和乙酸根离子的目的。图10和图11分别是应用瑞士万通碳酸盐淋洗体系（瑞士万通940离子色谱仪）在不同淋洗速度条件下分离氟化氢和乙酸根离子的效果图。当3.2 mmol/L Na₂CO₃-1.0 mmol/L NaHCO₃淋洗液淋洗速度为0.7 ml/min时，氟离子和乙酸根离子分离度小于1.5，当淋洗速度为0.4 ml/min时，氟离子和乙酸根离子分离度达到1.5。

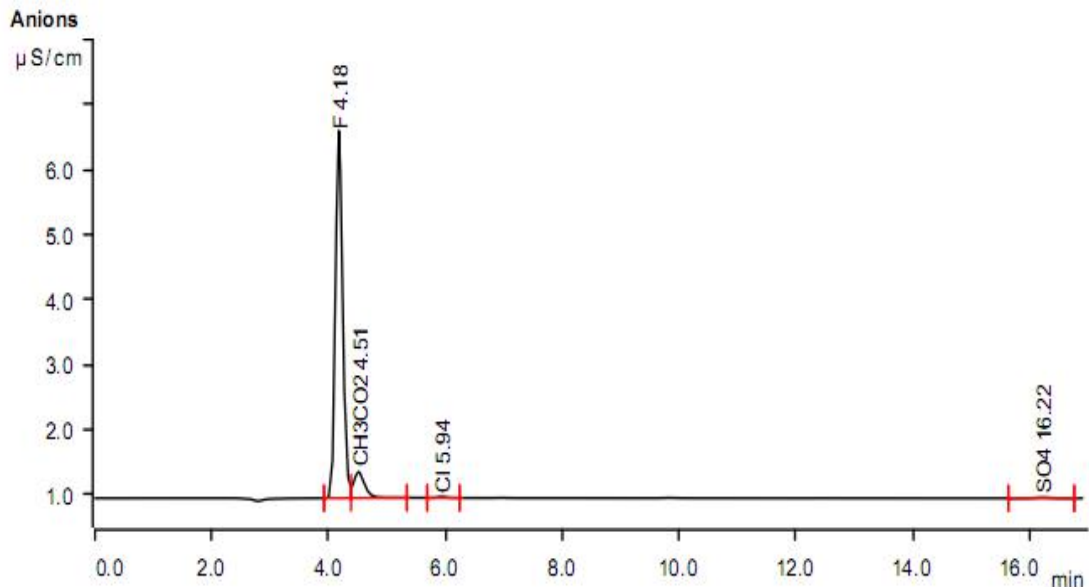


图10 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（Metrosep A Supp 5 柱、碳酸盐淋洗体系，0.7 ml/min）

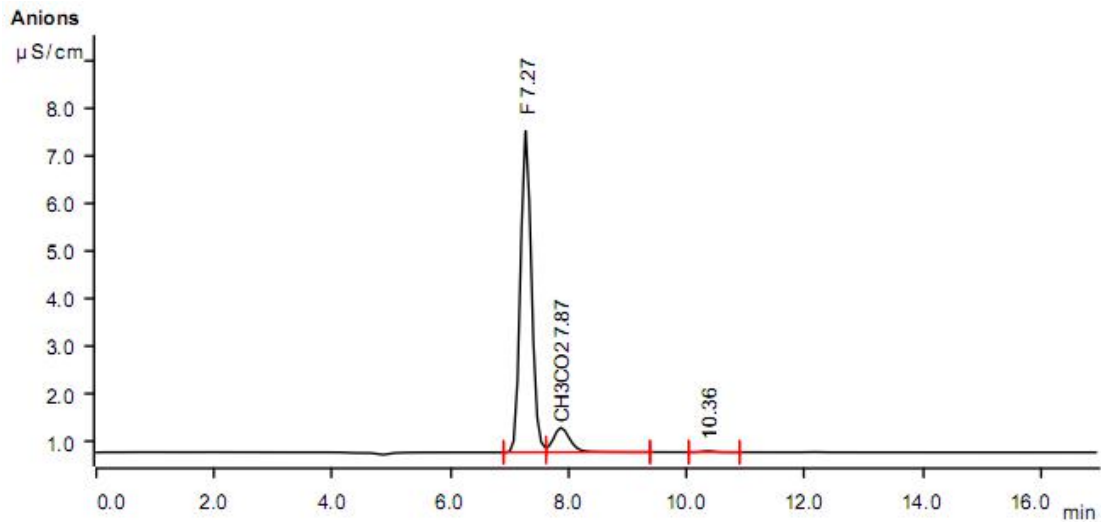


图 11 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（Metrosep A Supp 5 柱、碳酸盐淋洗体系，0.4 ml/min）

5.4.3 其他干扰

颗粒态氟化物对测定有干扰，采样时可用聚四氟乙烯滤膜去除其干扰。

5.5 试剂和材料

离子色谱法的灵敏度较高，参照 HJ 168-2010 的相关规定，结合 HJ 549-2016、HJ 84-2016 和 HJ 799-2016 等离子色谱法的现行标准，给出了试剂和材料的引语：“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂；实验用水为电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的新鲜去离子水”。

本标准所用试剂的配制及保存按照离子色谱操作及影响因素分析，建议贮存于塑料瓶（聚乙烯、聚丙烯或特氟龙等材质）中保存。

由于本标准所测得的氟化氢是指以气态或雾滴形式存在的氟化氢气体。当固定污染源排放废气中含有氟化物颗粒时，为避免其干扰，需在废气进入吸收液前将颗粒态氟化物滤除。目前，国内普遍采用的去除颗粒物的方式就是加装滤膜。市场上存在的滤膜主要有特氟龙、玻璃纤维、聚四氟乙烯等材质，结合欧盟 ISO 15713:2006、ISO 21438-3:2010^[35]和美国 EPA26A 等标准的选取原则和安装位置，本标准选择聚四氟乙烯或石英滤膜去除颗粒物的干扰，滤膜安装在采样管的末端。同时，为保证氟化氢的采集效率，应使用含有保温夹套的采样管，并维持保温夹套在 120℃ 以上。

5.5.1 标准溶液的选择

根据方法原理，氟化氢气体被吸收到液体中时以氟离子状态存在，故氟化氢标准溶液选用氟离子标准溶液。可以使用优级纯的氟化钠配制，也可购买市售标准溶液。

编制组购买环标所的氟化物标准溶液（GSB 07-1266-2000），用纯水配置氟离子标准使用液（1.0 mg/L），将配置好的标准溶液置于室温保存，放置不同的时间后进行测定，每次均测定 6 次平行样品。实验结果如表 4 所示。

表4 标准溶液稳定性实验结果

放置时间	氟离子测定值/(mg/L)						均值 mg/L	RSD %
	1	2	3	4	5	6		
第 1 天	1.01	1.03	0.98	1.03	0.98	1.02	1.01	2.30
第 3 天	0.99	0.98	0.95	1.01	0.98	1.02	0.99	2.51
第 7 天	1.01	1.01	0.98	1.03	1.01	1.02	1.01	1.67
第 14 天	1.00	0.98	0.98	0.99	0.99	1.02	0.99	1.51

实验结果表明，标准样品在室温保存 14 天与保存 1 天的测试结果无明显差异，其均值为 0.99 mg/L~1.01 mg/L 范围内，RSD 范围为 1.51%~2.51%。说明室温条件下，采用纯水配制的氟离子标准溶液至少可以稳定保存 14 天。

5.5.2 吸收液和淋洗液的选择

参照 HJ/T 67-2001 和 ISO 15713: 2006 法选用氢氧根系碱性吸收液，考虑到氟化氢极大的溶解度及其酸性，氢氧根系碱性吸收液相对酸性、中性吸收液应具有更好的吸收效率。根据编制组的离子色谱仪配置，选用氢氧化钾溶液作为吸收液。HJ 549-2016 中氢氧化钠或氢氧化钾吸收液浓度为 30 mmol/L，吸收液用量 50 ml，而固定污染源废气组分中，氟化氢浓度远小于氯化氢，通常在氯化氢浓度的 10%以下，结合本方案使用吸收瓶的情况，本方案选用氢氧化钾浓度为 30 mmol/L，吸收液用量 50 ml，吸收液中碱含量与 HJ 549-2016 中碱含量相近，可以充分吸收废气中的氟化氢。考虑到编制组的离子色谱仪配置，标准编制组选用氢氧化钾溶液作为淋洗液。淋洗液浓度的选择以有利于减少离子色谱分析时水峰干扰和其他阴离子干扰为原则。

5.5.2.1 淋洗液确定

考虑到不同实验室离子色谱配置不同，淋洗液根据仪器型号及色谱柱使用条件可选择氢氧根系（氢氧化钠或氢氧化钾）或碳酸根系（碳酸氢钠-碳酸钠）等，可自行配制也可根据仪器配置情况选择使用淋洗液自动在线生成装置，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。

本标准分别给出氢氧化钾淋洗液参考条件和碳酸盐淋洗液参考条件。

(1) IonPac AS11-HC 色谱柱

综合文献资料和分析经验，选择 10 mmol/L、15 mmol/L、20 mmol/L、30 mmol/L 和梯度淋洗液浓度进行氟离子分离测试。配置 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Br^- 5 种阴离子混合标准溶液浓度为 1 mg/L 的氟离子标准溶液，分别在 5 种不同淋洗液浓度下，选择离子色谱阴离子分析常用条件：流速 1.20 ml/min、柱温 30℃、进样体积 25 μ l 进行分离实验。

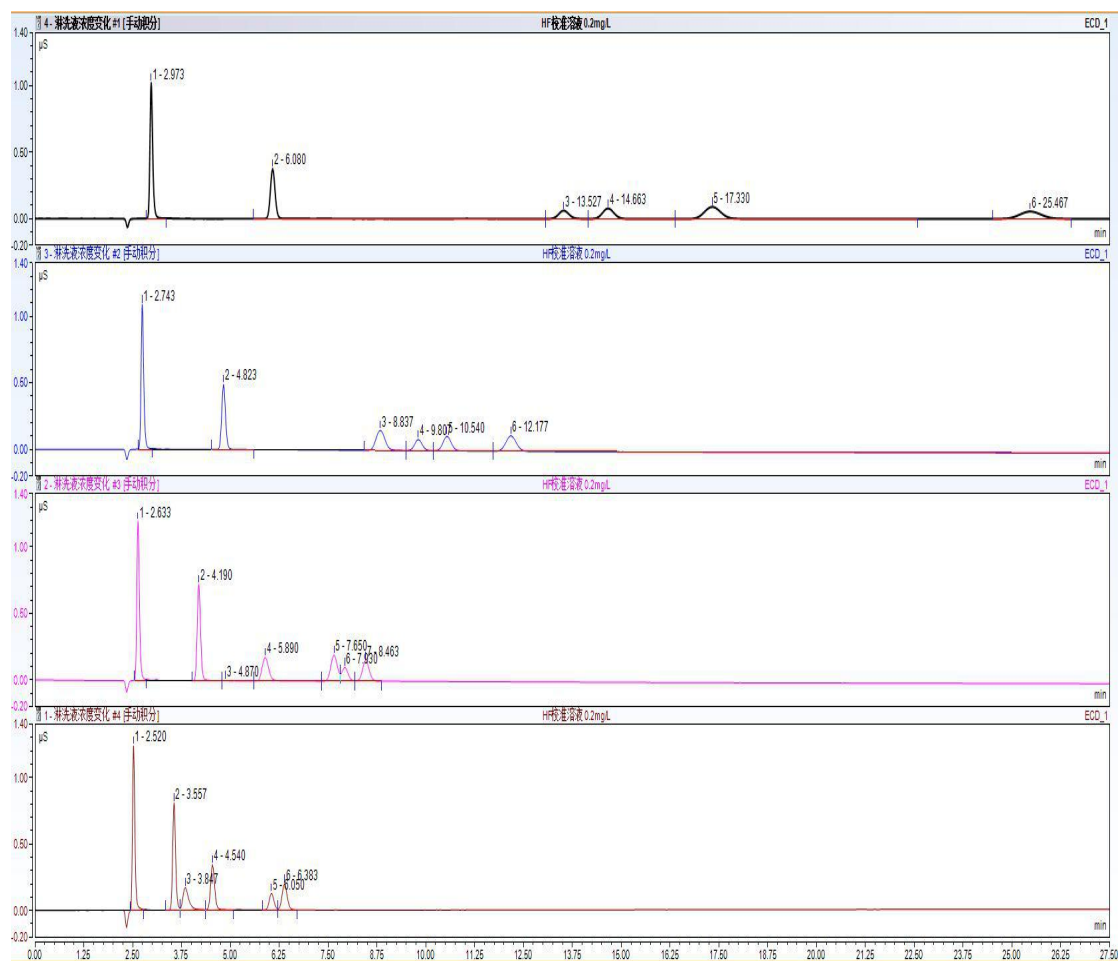


图12 10 mmol/L、15 mmol/L、20 mmol/L、30 mmol/L氢氧化钾淋洗条件下离子色谱图

实验结果表明，选择等度淋洗条件下，氟离子与其他无机阴离子均能较好分离。淋洗液浓度对各离子的保留时间和峰分离度的影响见图 12。图 12 中，自上而下四个色谱图分别对应的淋洗液为 10 mmol/L、15 mmol/L、20 mmol/L、30 mmol/L 等度淋洗条件下获得的离子色谱图，纵坐标量程相同。从图中可以看出，降低 KOH 的浓度，峰的分度效果好，但分析时间较长，灵敏度降低；提高 KOH 浓度，测定时间缩短，但水负峰干扰大且 Br^- 、 SO_4^{2-} 分离效果不好，RFC-30 损耗也较大。当淋洗液浓度为 30 mmol/L 时，水负峰严重干扰氟化物色谱峰，不利于氟化物定量测定。综合考虑各种因素，控制 KOH 浓度为 15 mmol/L，抑制电流 45 mA， F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 能得到有效分离，且分析时间短，十五分钟内可以完成分析工作。在前述部分已经说明，选用 IonPac AS11-HC 色谱柱时，氢氧化钾淋洗液采用等度淋洗不能有效分离乙酸根阴离子对氟离子的干扰，故本实验条件仅适用于无乙酸根干扰条件。

实验结果同时表明，当选用梯度淋洗、抑制器电流 45 mA 时，分离度及峰形较佳，且乙酸根离子不会对氟离子产生干扰，总分离时间为 18 min，氟离子与其他阴离子分离谱图见图 13。

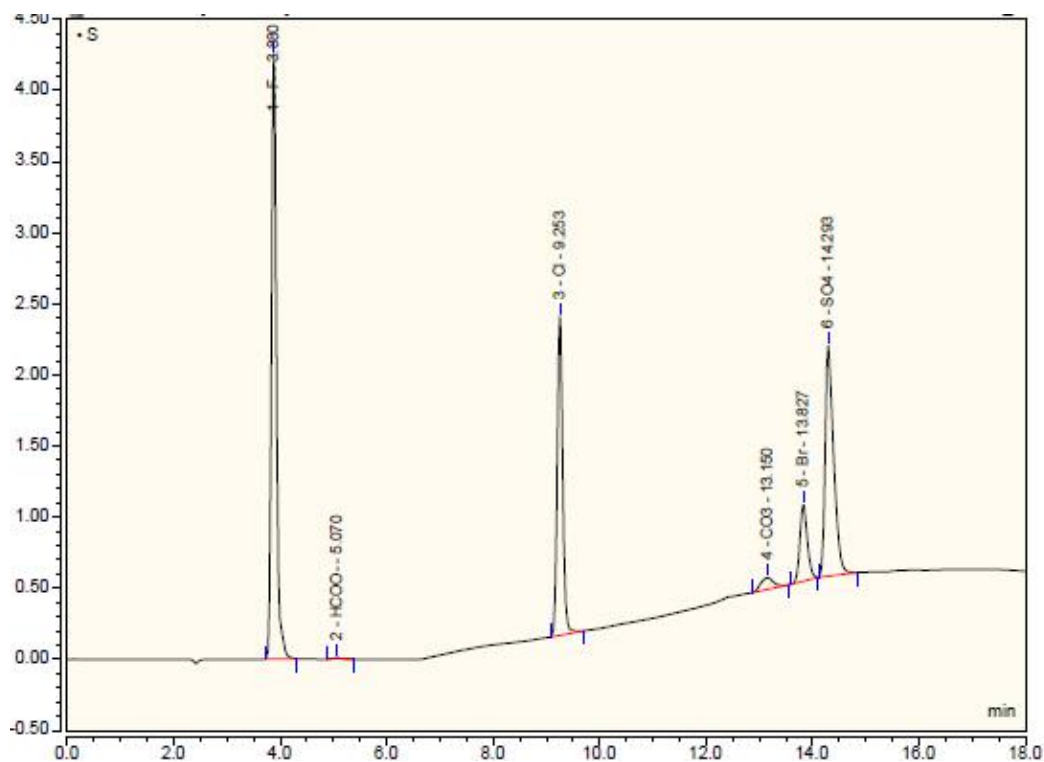


图13 氢氧化钾梯度淋洗条件下离子色谱图 (IonPac AS11-HC色谱柱)

(2) IonPac AS15 色谱柱

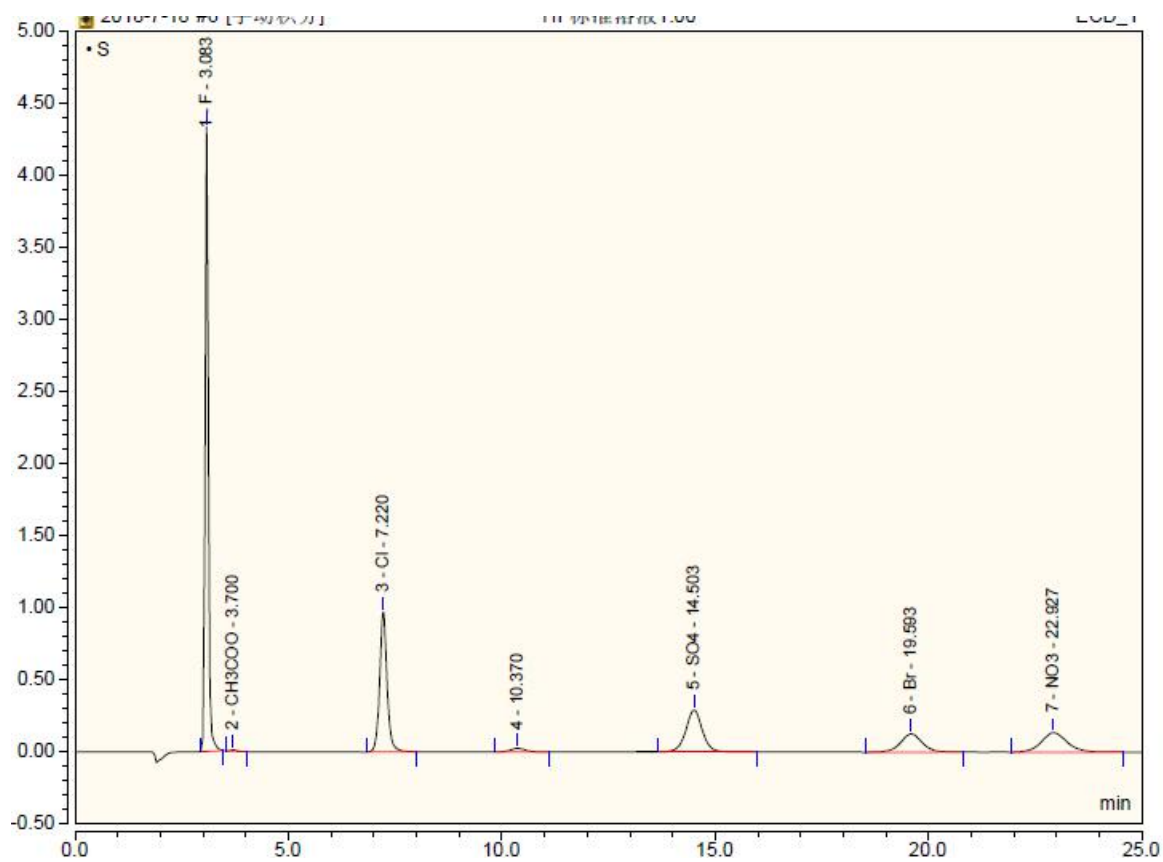


图14 氢氧化钾等度淋洗条件下离子色谱图 (IonPac AS15色谱柱)

选择 10 mmol/L、30 mmol/L、40 mmol/L 氢氧化钾淋洗液浓度进行氟离子分离测试。配置 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Br^- 5 种阴离子混合标准溶液浓度为 1 mg/L 的氟离子标准溶液，分别在 3 种不同淋洗液浓度下，选择离子色谱阴离子分析常用条件：流速 1.20 ml/min、柱温 30℃、进样体积 25 μ l 进行分离实验。实验结果表明，当淋洗液浓度为 30 mmol/L、抑制器电流 90 mA 时，分离度及峰形最佳，且乙酸根离子不会对氟离子产生干扰，总分离时间为 25 min，氟离子与其他阴离子分离谱图见图 14。

(3) Metrosep A Supp 5 色谱柱

选择 3.2 mmol/L Na_2CO_3 -1.0 mmol/L $NaHCO_3$ 碳酸盐淋洗液浓度进行氟离子分离测试。配置 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Br^- 5 种阴离子混合标准溶液浓度为 1 mg/L 的氟离子标准溶液，分别在 3 种不同淋洗液速度下，选择离子色谱阴离子分析常用条件：流速 0.3 ml/min，0.4 ml/min，0.7 ml/min、柱温 25℃、进样体积 20 μ l 进行分离实验。实验结果表明，当淋洗液流速为 0.4 ml/min，分离度及峰形最佳，且乙酸根离子不会对氟离子产生干扰，总分离时间为 25 min，氟离子与其他阴离子分离谱图见图 15。

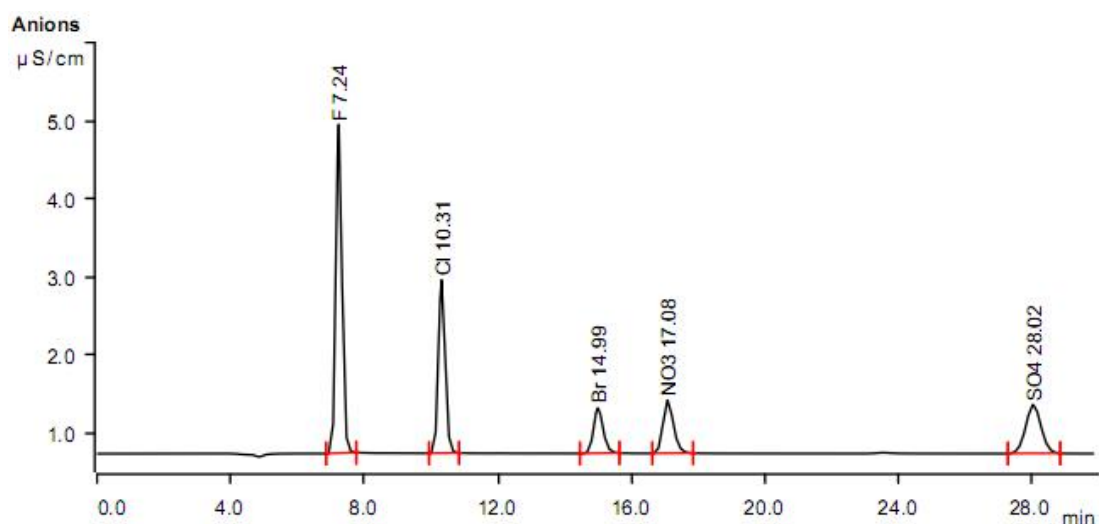


图15 碳酸盐等度淋洗条件下离子色谱图（Metrosep A Supp 5色谱柱）

5.5.3 塑料瓶的选择

本标准所用试剂的配制及保存按照离子色谱操作及影响因素分析，建议储存于塑料瓶（聚乙烯、聚丙烯或特氟龙等材质）中保存。

5.6 仪器和设备

参照 HJ 168-2010^[36]的相关规定，标准列举了相关的仪器和设备，并对所使用的连接管和气体吸收瓶的材料做了详细说明。

5.6.1 采样装置

本标准规定固定污染源排放废气中氟化氢的采集应根据污染源工况可选择恒流采样或等速采样（废气含有液滴时）。恒流采样时采样装置包括恒温加热采样管和烟气采样器，等速采样时采样装置包括恒温加热采样管和烟尘采样器。

恒温加热采样管:恒温加热采样管末端加装滤膜,加热温度不低于 120℃,温控精度 1℃。采样管为聚四氟乙烯或钛合金材质,内表面光滑流畅。

烟气采样器:烟气采样器应符合 HJ/T 47 的技术要求,采样流量 0.1 L/min~2.0 L/min,其他性能和技术指标应符合《烟气采样器技术条件》^[37](HJ/T 47-1999)有关要求的规定。

烟尘采样器:烟尘采样器应符合 HJ/T 48 的技术要求,采样流量 5 L/min~50 L/min,等速采样后其分流阀分流量范围为 0.5 L/min~1.0 L/min,其他性能和技术指标应符合《烟尘采样器技术条件》^[38](HJ/T 48-1999)的规定。

采样前应对采样器流量进行校准,并对采样装置进行气密性检查。目前市场上商品化的烟气采样器和烟尘采样器可满足上述规范的要求。

为消除颗粒态氟化物对分析结果的影响,并参考国内外相关标准要求,本标准规定滤膜安装在采样管的末端。

固定污染源排放废气中氟化氢采样装置示意图见图 16 和图 17。

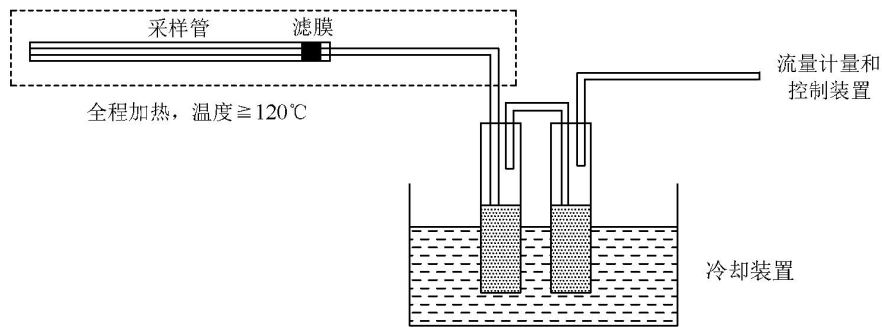


图16 恒流采样示意图

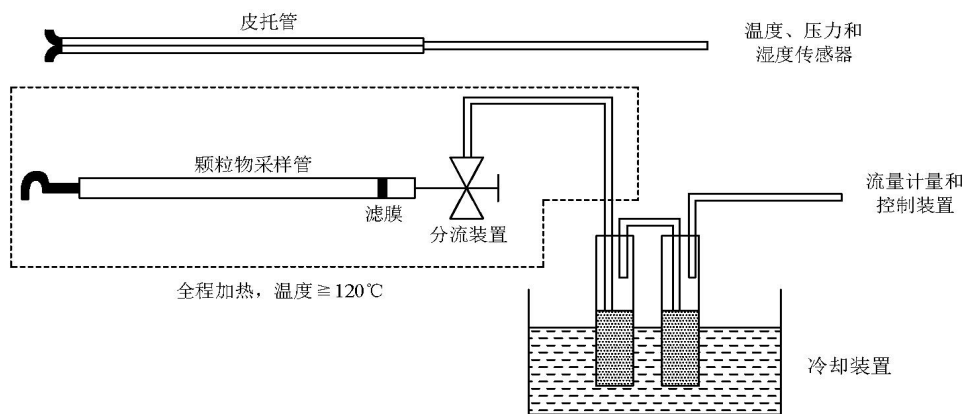


图17 等速采样示意图 (含有液滴时)

5.6.2 采样管

氟化氢沸点 19.5℃，液态 HF 是一种酸性非常强的溶剂，能够质子化硫酸与硝酸。为避免低温条件下采样过程中液态氟化氢对普通材质采样管及附加设施的腐蚀。且考虑到气态氟化氢的化学特性，参照 HJ 549-2016 采用氟树脂或硬质玻璃材质采样管的措施和 ISO 15713:2006 采用合金类采样管的方法，结合市场上的采样管材质及类型，标准选择聚四氟乙烯或钛合金材质的采样管。并应附有可加热至 120℃ 以上的保温夹套。

5.6.3 滤膜和滤膜夹

EPA26、EPA26A 和 HJ 549-2016 均采用后置滤膜方式，EPA26 和 EPA26A 中滤膜采用特氟龙(75%)-硼硅玻璃(25%)混合材质，滤膜夹使用特氟龙或石英材质，ISO 15713:2006 中滤膜禁用玻璃材质，HJ 549-2016 中滤膜使用聚四氟乙烯或石英材质，滤膜夹采用聚四氟乙烯材质。本标准采用聚四氟乙烯或石英滤膜和聚四氟乙烯滤膜夹。滤膜夹尺寸与滤膜匹配。

5.6.4 连接管

为避免干扰，采样管出口与吸收瓶之间、吸收瓶之间、吸收瓶与干燥器之间的连接管选择用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，并尽量短。

5.6.5 吸收瓶

ISO15713:2006 中吸收瓶采用石英玻璃或聚丙烯或聚乙烯材质，EPA26 中吸收瓶可用聚四氟乙烯材质代替，综合考虑，本标准中吸收瓶可选用聚四氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯材质，容积为 75ml 吸收瓶。

5.6.6 冷却装置

现场实验测试发现，在采样管加热到 120℃ 温度，以 1.0 L/min 流量采集废气样品 20 min 时，吸收液温度升高明显。因此，本标准吸收瓶采用冷却降温装置。

5.6.7 离子色谱仪

由离子色谱主机、操作软件及所需附件组成的分析系统。配备阴离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）、阴离子保护柱和电导检测器等测定设备，适用于氟离子的检测。

5.6.8 其他

真空过滤装置。

塑料瓶（聚乙烯、聚丙烯或特氟龙等材质）。

比色管：100ml。

一次性微孔滤膜针筒过滤器：孔径 0.45 μm。

注射器：10 ml。

一般实验室常用仪器设备。

5.7 样品

5.7.1 样品的采集

固定污染源废气布点及采样应符合 GB/T 16157^[39] 和 HJ/T 397 中的相关规定。

样品气体采样分为恒流采样和当废气中含有液滴时采用等速采样。烟气采样器应符合 HJ/T47 的要求。正常采样情况下，小流量采样器流量范围在 0.1 L/min ~ 2 L/min。采样前需

用标准流量计对采样流量进行校准。采样期间，吸收瓶之前的采样管路的温度控制在120℃以上。

由于等速采样装置中具备分流阀，可将采集的样品气流速控制在与恒流采样相同的流速范围内，故两种采样方式中，均选用75 ml吸收瓶作为采样容器盛装碱性吸收液。分别串联2支吸收瓶，吸收瓶内各装50 ml吸收液（氢氧化钾溶液），以1.0 L/min流量采样气体样品。

吸收装置需带冷却功能。由于氟化氢气体加热到120℃以上，为了保证氟化氢的吸收效率，吸收瓶应放置在冷却装置中，防止氟化氢穿透吸收瓶，造成损失。

同时还需带有流量计量和控制装置，用于指示和控制采样流量，能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。

同时，不分析滤膜收集的颗粒物。

5.7.2 全程序空白

参照HJ549-2016使用全程序空白。每次采集样品应至少带两套全程序空白样品，将同批次装好吸收液的吸收瓶带至采样现场，不与采样器连接，采样结束后带回实验室待测。

5.7.3 样品运输与保存

采样后将连接管和吸收瓶一起拆下，用连接管密封吸收瓶。将吸收瓶垂直置于清洁的容器内运输，采集的样品应及时进行分析，否则，应将样品转移至聚乙烯瓶中，室温保存，14天内完成分析测试。

5.7.4 试样制备

将两支吸收瓶中的样品溶液分别移入两支100 ml具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁，洗液并入比色管中，稀释定容，摇匀。

5.7.5 全程序空白样品

将全程序空白样品溶液按照5.7.4相同步骤制备全程序空白试样。

5.7.6 实验室空白

在实验室内，取同批次、装有同体积吸收液的吸收瓶按照5.7.4相同步骤制备实验室空白试样。

5.8 分析步骤

5.8.1 参考色谱条件

编制组配制浓度为1 mg/L F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Br^- 的混合标准溶液，选择不同的分析条件进行目标化合物定性实验，从而确定最佳分析条件。

(1) 柱温的选择

本实验在应用氢氧根淋洗体系时，选定的离子色谱分析柱 AS15 柱推荐柱温为30℃，一般分析色谱柱使用的柱温不能超过40℃，否则会减少色谱柱的使用寿命。离子色谱柱的柱温越高对柱子的使用寿命影响越大，因此除非对分析结果有特别明显的影响，否则尽量选用柱子本身推荐的柱温即可，因此本实验在应用氢氧根淋洗体系时选用柱温30℃。

同理，本实验在应用碳酸盐淋洗体系时，选定的离子色谱分析柱 Metrosep A Supp 5 柱推荐柱温为25℃。

(2) 淋洗液浓度的选择

选择柱温 30℃，流速 1.20 ml/min、进样体积 25 μl，分别采用 15 mmol/L、30 mmol/L、40 mmol/L 氢氧化钾淋洗液，进行目标化合物定性实验，从而确定最佳淋洗液浓度，分析谱图见图 18 至图 20。

从图中可以看出，上述各个条件均可以有效分离乙酸根和氟化氢，分离度均超过 1.5，但是高浓度（40 mmol/L KOH）淋洗条件下碳酸根对后面相近的两个组分存在干扰，低浓度（15 mmol/L KOH）淋洗条件下分析时间太长，综合考虑，当使用 IonPac AS15 色谱柱时，选择 30 mmol/L KOH 淋洗条件。

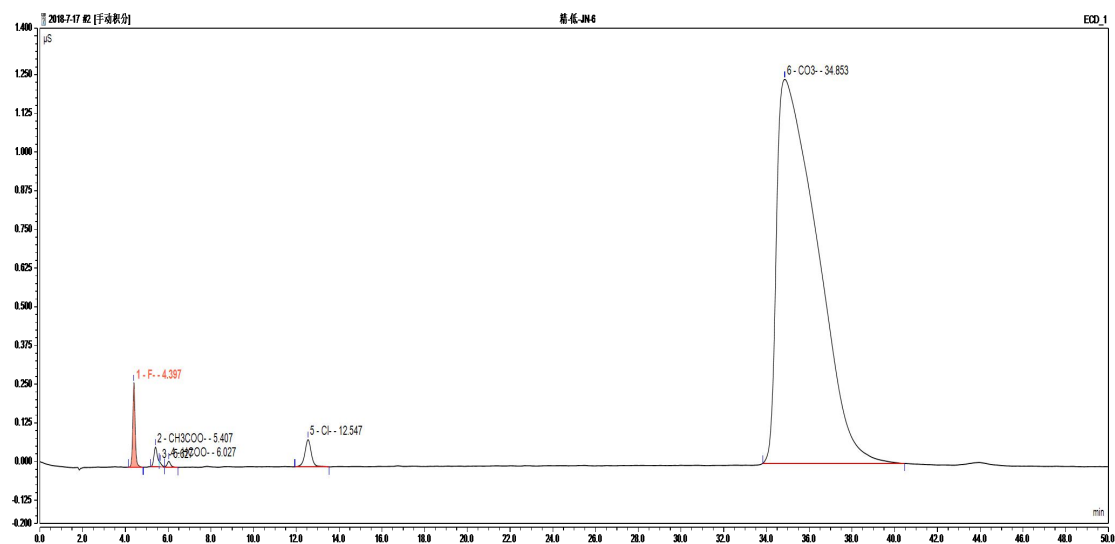


图 18 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（IonPac AS15 柱、15 mmol/L KOH）

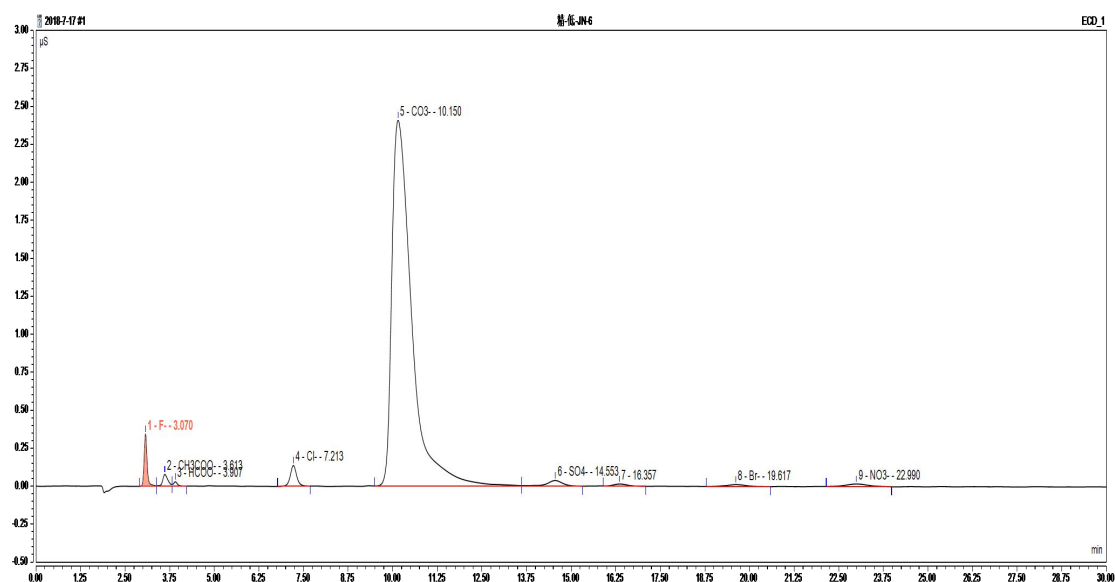


图 19 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图（IonPac AS15 柱、30 mmol/L KOH）

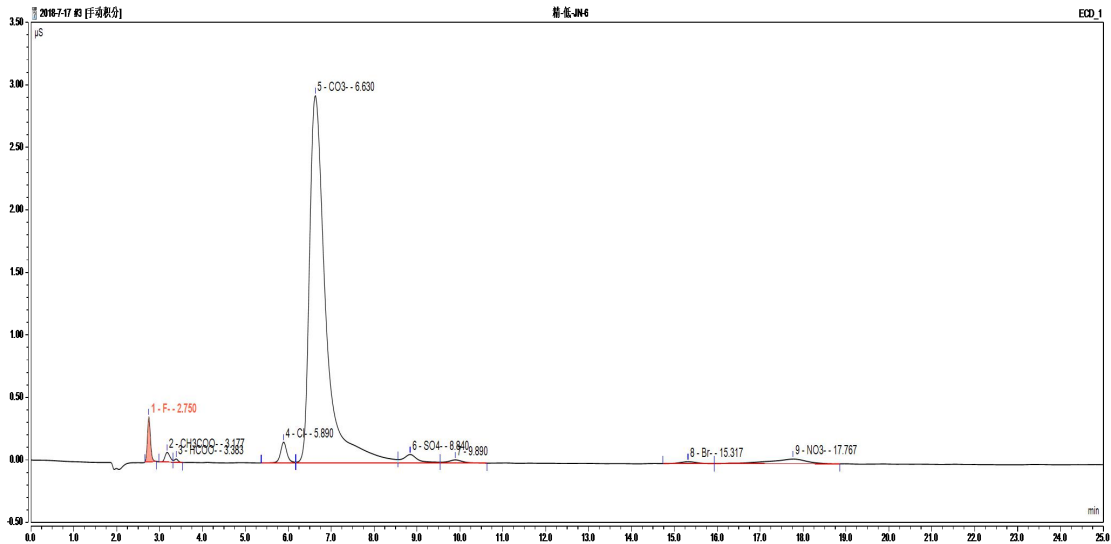


图 20 氟离子与乙酸根阴离子分离色谱图 (IonPac AS15 柱、40 mmol/L KOH)

5.8.2 离子色谱分析步骤

(1) 最终确定的氢氧根淋洗液条件下离子色谱参考条件:

色谱柱: 分析柱 AS15 (4 mm×250 mm)+保护柱 AG15 (4 mm×50 mm)

淋洗液: 30 mmol/L KOH 等度淋洗 (如仪器配备可使用 KOH 淋洗液自动生成)

抑制器电流: 90 mA

抑制器: AERS, 4 mm

抑制模式: 连续自循环再生

检测器: 化学抑制型电导检测器

柱温: 30℃

流速: 1.20 ml/min

进样体积: 25 μl

另外, 本标准同时给出了碳酸根体系的色谱参考条件:

色谱柱: Metrosep A Supp 5 - 150/4.0

淋洗液: 3.2 mmol/L 碳酸钠和 1.0 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液

检测器: 化学抑制型电导检测器

柱温: 25℃

流速: 0.40 ml/min

进样量: 20 μl

碳酸根体系中氟离子比对色谱图见图 21。

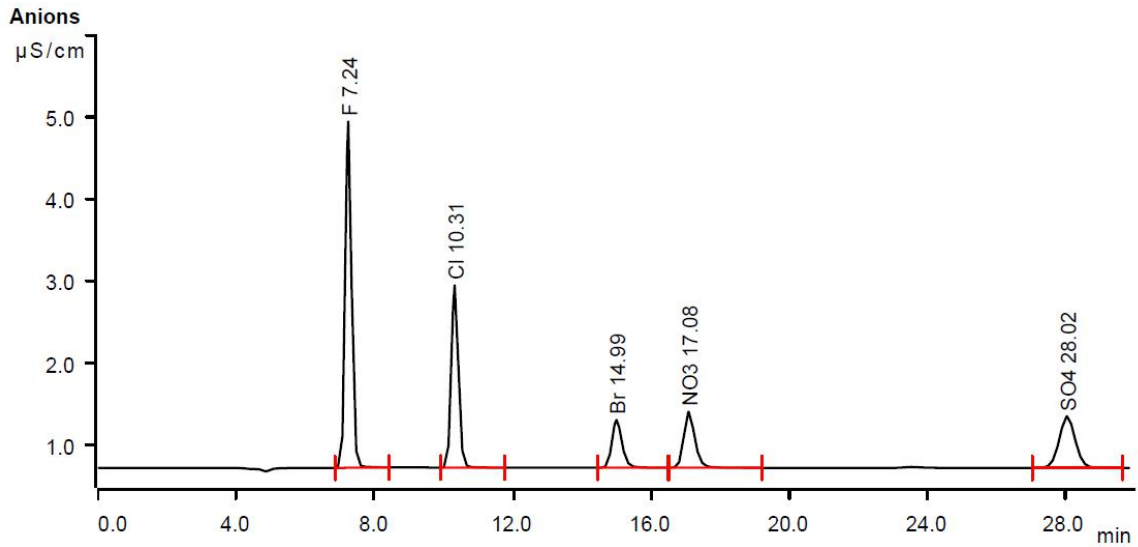


图 21 碳酸根淋洗条件下氟离子比对色谱图

(2) 标准曲线的绘制

标准曲线的绘制考虑到低浓度及高浓度排放氟化氢的不同，分别绘制高、低两组标准系列的曲线。制备氟化物标准系列，量取适量体积的标准系列至聚乙烯样品瓶中，编辑离子色谱应用程序，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度的响应值（峰面积），以浓度为横坐标，响应值为纵坐标，绘制线性回归方程。两组标准系列混合均匀后，分别由低到高将不同浓度的标准溶液注入离子色谱仪，测量仪器响应值及保留时间。以仪器响应值对氟离子浓度绘制标准曲线，结果见图 22 和图 23。

分别移取 0.00 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.30 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml 的氟化物标准使用液（50 mg/L）置于一组 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。该标准系列中氟离子浓度（以 F 计）分别为 0.00 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 5.00 mg/L。

表 5 氟化物标准系列

标准系列一						
氟化物标准使用液浓度值/ (mg/L)	0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
响应值/ (µS*min)	0.0002	0.0306	0.0642	0.1031	0.1827	0.3846
线性相关	$r = 0.9984, y = 0.389x - 0.009$					
标准系列二						
氟化物标准使用液浓度值/ (mg/L)	0	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0
响应值/ (µS*min)	0.0002	0.0642	0.1827	0.3846	0.7860	2.0019
线性相关	$r = 0.9999, y = 0.402x - 0.0014$					

标准系列一：氟化物质量浓度分别为 0.0 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.30 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L；

标准系列二：氟化物质量浓度分别为 0.0 mg/L、0.20 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L。

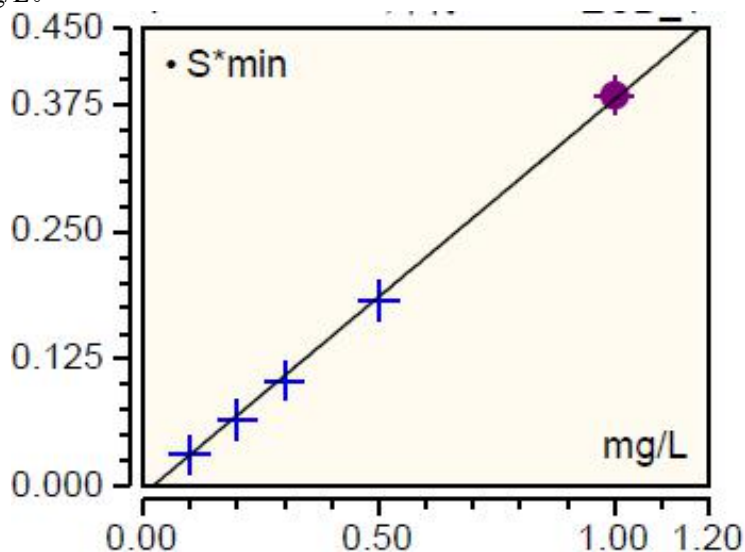


图 22 氟离子标准曲线（低浓度）

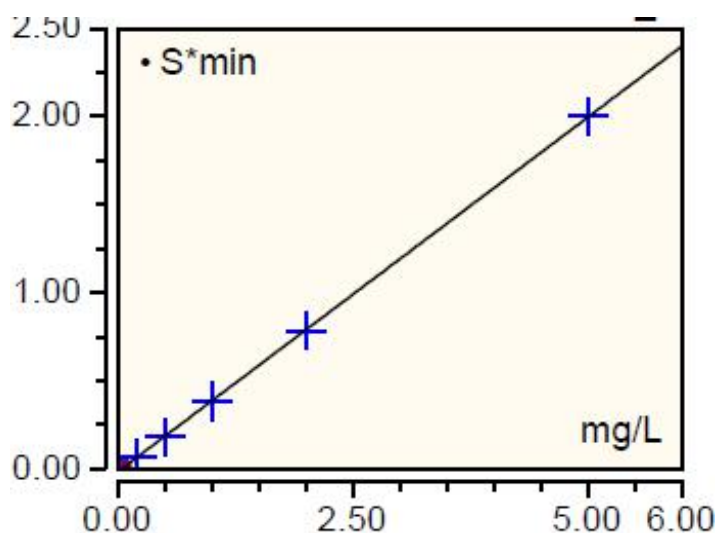


图 23 氟离子标准曲线（高浓度）

由图可见，氟离子浓度与峰面积呈线性关系，相关系数大于 0.999，线性好。

5.8.3 采样条件确定

编制组采用北京明尼克分析仪器设备中心 MF610 动态标准气体发生器模拟氟化氢标准气体发生。将 Kin-Tek®氟化氢渗透管置于发生装置渗透腔内，在恒定温度下，渗透管内的气/液相平衡的氟化氢物质，以一定的速率通过渗透部位向外渗透。渗透管插入在气流中，产生实验所需浓度。渗透管的渗透速率在为 30℃时 2122 ng/min ± 1.12%。编制组用 Tedlar 气体采集袋收集标准氟化氢气体。选择 30 mmol/L KOH 吸收液或 30 mmol/L NaOH 吸收液，采用气泡吸收瓶或玻板吸收瓶，采样器为崂应烟气采样器（流量范围为 0.5-2.0 L/min）。以不同采样流量采集氟化氢标准气体，根据吸收效率确定最佳采样条件。

(1) 吸收瓶确定

表 6 不同吸收瓶实验结果

吸收瓶种类	编号	吸收瓶位置	测定浓度 (mg/L)	计算气体浓度 (mg/m ³)	理论气体浓度 (mg/m ³)	吸收效率 (%)
气泡吸收瓶	1	第一级	0.151	1.09	1.18	92.4
		第二级	n.a			
	2	第一级	0.158	1.14		96.7
		第二级	n.a			
	3	第一级	0.153	1.10		93.2
		第二级	n.a			
玻板吸收瓶	1	第一级	0.141	1.03	1.12	92.0
		第二级	n.a			
	2	第一级	0.143	1.05		93.8
		第二级	n.a			
	3	第一级	0.144	1.05		93.8
		第二级	n.a			

* 理论气体浓度通过吸收液直接吸收氟化氢模拟气体后测定获得，不需将模拟气体先导入气袋过程。

利用 MF610 动态标准气体发生器配制 45 L 氟化氢标准气体，收集于 50 L 的 Tedlar 气体采集袋中，使用一台烟气采样器模拟采集三组氟化氢气体，每组 15 L。采集气体时，每组串联 2 支气泡气体吸收瓶分别作为一级吸收和二级吸收，每支吸收瓶中装 50 ml 30 mmol/L KOH 吸收液，采气流量为 1 L/min。重复上述实验，不同之处是将气泡气体吸收瓶更换为玻板吸收瓶，实验数据见表 6。实验结果表明，多孔玻板吸收瓶吸收效率为 92.0%~93.8%，气泡吸收瓶吸收效率为 92.4%~96.7%，两种吸收瓶的吸收效率均在 90%以上。由实验数据可知，第二级吸收瓶均未检出氟化物，满足《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》^[40] (HJ/T 373-2007) 末级吸收的检测结果小于吸收总量 10%的要求。从两级吸收瓶测定数据可以看出，氟化氢在第一级吸收瓶就完全吸收，不存在检测目标物质穿透现象。由实验可知，两种气体吸收瓶均可选用。

其次，玻璃生产中需要加入辅助原料，可以使玻璃获得某些必要的性质和加速熔制过程，其中澄清剂、乳浊剂、助熔剂常含有氟化物，主要是萤石（氟化钙）、冰晶石（3NaF·AlF₃）和硅氟化钠（Na₂SiF₆）。氟化物引入量一般为玻璃的 1~3%，它们在玻璃熔制时放出氟化氢、四氟化硅等，故成品玻璃中含有微量的氟化物^[41]（玻璃工艺学，西北轻工业学院编，北京，轻工业出版社，1985，205-214）。编制组在研究过程中发现碱性吸收液会加速玻璃中微量氟化物的浸出。考虑玻璃材质的此种特殊现象，编制组考察了多孔玻板吸收瓶在碱性吸收液浸泡条件下氟化物的浸出行为，吸收瓶首先用超纯水洗净至氟化物检测值基本稳定不变，然后加入 50 ml 30 mmol/L KOH 吸收液浸泡一定时间后，将吸收液直接注入离子色谱仪，检测吸收液中氟化物浓度，实验数据见表 7。

从表 7 中可以看出，玻板吸收瓶在 KOH 吸收液浸泡 6 小时后，相对吸收液中氟化物空白值来说，浸泡液中氟化物浓度明显增大，说明试验用玻板吸收瓶存在氟化物浸出行为。

表 7 吸收瓶中氟化物耐浸出实验结果 (mg/L)

吸收瓶类型	序号	0 min		20min		6 h		24 h		80 h	
		峰面积 / $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	浓度 /mg/ L	峰面积 / $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	浓度 /mg/ L	峰面积 / $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	浓度 /mg/ L	峰面积 / $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	浓度 /mg/ L	峰面积 / $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	浓度 /mg/ L
玻璃吸收瓶	1号瓶	n.a	n.a	n.a	n.a	0.0036	0.032	0.015	0.062	0.050	0.150
	2号瓶	n.a	n.a	n.a	n.a	0.0055	0.037	0.020	0.072	0.066	0.192
聚乙烯吸收瓶	1号瓶	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
	2号瓶	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

为克服玻璃材料类气体吸收瓶的氟化物浸出行为对固定污染源废气中氟化氢检测带来的干扰, 编制组考察了非玻璃类材料的氟化物浸出行为。编制组采用市售聚乙烯材料的气体吸收瓶考察此类吸收瓶的氟化物浸出行为。聚乙烯气体吸收瓶首先用超纯水洗净, 然后加入 50 ml 30 mmol/L KOH 吸收液浸泡一定时间后, 将吸收液直接注入离子色谱仪, 检测吸收液中氟化物浓度, 实验数据也见表 7。从表 7 中可以看出, 聚乙烯气体吸收瓶在 KOH 吸收液浸泡 80 小时后, 吸收液测试结果中未见氟化物检出, 说明试验用聚乙烯气体吸收瓶不存在氟化物浸出行为。

本标准采用气体吸收瓶材质为: 聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯等非玻璃类材质。

(2) 吸收液的选择

氟化氢极性大且存在氢键作用, 可无限制溶解在水中。酸性、碱性或中性吸收液都可以很好的吸收气态氟化氢, 气态氟化氢在上述三种吸收液中, 均能快速完成溶解过程。但氟化氢在水溶液中是一种弱酸, 解离系数较低 ($K^{\ominus} = 6.6 \times 10^{-4}$), 水溶液中存在 HF 分子和 F 离子两种形式, 且 F 浓度较低。综合考虑氟化氢的酸性, 碱性吸收液比酸性、中性吸收液具有更好的吸收效率。在碱性吸收液中, 由于酸碱反应, 气态氟化氢的最终表现形式为 F 离子, 适合离子色谱仪的检测。

利用 MF610 动态标准气体发生器配制 45 L 氟化氢标准气体, 收集于 50 L 的 Tedlar 气体采集袋中, 使用一台烟气采样器模拟采集三组氟化氢气体, 每组 15 L。采集气体时, 每组串联 2 支气泡气体吸收瓶分别作为一级吸收和二级吸收, 每支吸收瓶中装 50 ml 30 mmol/L KOH 吸收液, 采气流量为 1 L/min。重复上述实验, 不同之处是将 KOH 吸收液更换为 NaOH 吸收液, 实验数据见表 8。实验结果表明, KOH 吸收液吸收效率为 90.3%~97.8%, NaOH 吸收液吸收效率为 90.9%~96.6%, 两种吸收瓶的吸收效率均在 90%以上。由实验数据可知, 对于氢氧化钾和氢氧化钠两种吸收液来说, 第二级吸收瓶均未检测到氟离子, 满足《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373-2007) 末级吸收的检测结果小于吸收总

量 10% 的要求。从两级吸收瓶测定数据可以看出，氟化氢在第一级吸收瓶就完全吸收，两种吸收液在本条件下均不存在检测目标物质穿透现象。由实验数据可知，氢氧化钠和氢氧化钾吸收液吸收效率无明显差别，借鉴《环境空气和废气 氟化氢的测定 离子色谱法（HJ 549-2016）》和《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法（HJ 544-2016）》^[42]，本标准参考条件中建议选用与离子色谱仪所用氢氧化钾淋洗液浓度较接近的氢氧化钾碱性吸收液，既可以降低分析时的基线噪声，分离效果也较好。

表 8 不同吸收液实验结果

吸收液种类	编号	吸收瓶位置	测定浓度 (mg/L)	计算气体浓度 (mg/m ³)	理论气体浓度 (mg/m ³)	吸收效率 (%)
KOH	1	第一级	0.136	0.84	0.91	90.3
		第二级	n.a			
	2	第一级	0.132	0.82		92.3
		第二级	n.a			
	3	第一级	0.139	0.89		97.8
		第二级	n.a			
NaOH	4	第一级	0.124	0.83	0.88	94.3
		第二级	n.a			
	5	第一级	0.128	0.85		96.6
		第二级	n.a			
	6	第一级	0.122	0.80		90.9
		第二级	n.a			

(3) 采样流量的确定

利用 MF610 动态标准气体发生器配制 30 L 氟化氢标准气体，收集于 30 L 的 Tedlar 气体采集袋中，使用一台烟气采样器顺序模拟采集三组氟化氢气体，每组 10 L。采集气体时，每组串联 2 支气泡气体吸收瓶分别作为一级吸收和二级吸收，每支吸收瓶中装 50 ml 30 mmol/L KOH 吸收液。重复上述实验，不同之处是改变采气流量分别为 0.5、1.0、1.5 L/min，实验数据见表 9。实验结果表明，在 0.5 L/min~1.5 L/min 采样流量条件下，吸收效率均能稳定达到 90% 以上。由实验数据可知，在 0.5 L/min~1.5 L/min 采样流量范围内，第二级吸收瓶均未检出氟化物，满足《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）末级吸收的检测结果小于吸收总量 10% 的要求。考虑到本实验用采样器采样流量范围最大量程为 2.0 L/min，在实际使用时如污染源负压较大，会造成采样器停止工作，故建议采样流量选择 0.5 L/min~1.0 L/min。

表 9 不同采样流量实验结果

采样流量 (L/min)	编号	吸收瓶 位置	测定浓度 (mg/L)	计算气体浓度 (mg/m ³)	理论气体浓度 (mg/m ³)	吸收效率(%)
0.5	1	第一级	0.097	1.04	1.14	91.2
		第二级	n.a			
	2	第一级	0.103	1.12		98.2
		第二级	n.a			
	3	第一级	0.101	1.08		94.7
		第二级	n.a			
1.0	4	第一级	0.103	1.08	1.16	93.1
		第二级	n.a			
	5	第一级	0.105	1.10		94.8
		第二级	n.a			
	6	第一级	0.097	1.06		91.4
		第二级	n.a			
1.5	7	第一级	0.111	1.06	1.10	96.4
		第二级	n.a			
	8	第一级	0.105	1.00		90.9
		第二级	n.a			
	9	第一级	0.103	1.02		92.7
		第二级	n.a			

(4) 样品保存条件的确定

氟化氢气体呈酸性，用碱性吸收液吸收后，呈离子化状态，能够较为稳定的存在。编制组采用 30 mmol/L 氢氧化钾吸收液，配置氟离子标准溶液（1.0 mg/L）分别置于室温和 4℃ 保存，放置不同的时间后，进行测定，分结果见表 10。由分析结果可知，标准样品在 4℃ 条件下保存 14 天的测试结果与保存一天的测试结果无明显差异，不同保存时间获得样品的测试值相对标准偏差为 1.03 %。标准样品在室温条件下保存 14 天的测试结果与保存一天的测试结果也无明显差异，不同保存时间获得样品的测试值相对标准偏差为 1.69 %。且室温和低温保存条件下测试结果亦无明显差异。本标准保存条件为：样品采集后于室温下密封保存，48 h 内完成分析测定。如不能及时分析，应将样品转移至聚乙烯瓶中，于室温下密封可保存 14 d。

(5) 吸收液热损耗数据的确定

热源废气采集过程中为避免吸收液损耗过大影响测试精度，采用实验室模拟采样过程考察吸收液热损耗程度。采集系统中使用两个吸收瓶，吸收瓶中分别装有 50 g 水，置于 4℃ 的冷水浴中，以 120℃ 热源空气为采集对象，以 1 L/min 流速采集 60 min，总采集气体量 60 L，

采样过程中吸收液热损耗数据见表 11。从表中可以看出，该条件下吸收液的热损耗可以忽略。

表 10 样品保存时间实验结果

保存条件	分析时间	F 测定结果/ (mg/L)						均值 mg/L	RSD %
		1	2	3	4	5	6		
4℃避光	第 1 天	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	1.00	1.00	0.31
	第 2 天	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	0.30
	第 3 天	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.36
	第 7 天	0.99	0.99	1.00	1.00	1.01	1.01	1.00	0.89
	第 14 天	1.00	1.01	1.01	1.01	0.99	1.02	1.01	1.03
	第 16 天	1.02	1.02	1.03	1.01	1.03	1.02	1.02	0.74
室温	第 1 天	1.00	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	0.18
	第 2 天	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	0.32
	第 4 天	1.01	1.00	1.01	1.00	1.01	1.01	1.01	0.51
	第 7 天	1.03	1.02	1.03	1.03	1.03	1.02	1.03	0.53
	第 14 天	1.03	1.04	1.03	1.04	1.05	1.04	1.04	0.73
	第 16 天	1.03	1.03	1.02	1.04	1.03	1.03	1.03	0.61

表 11 吸收液热损耗实验结果

	采样前质量/g	采样后质量/g	损失质量/g	损耗率	总损耗率
1#吸收瓶	50.52	50.06	0.46	0.91%	0.61%
2#吸收瓶	49.46	49.31	0.15	0.30%	

(6) 确定采样方法及设备

本标准采集固定污染源废气中氟化氢气体，选用串联两支各装 50 ml 浓度为 30 mmol/L 氢氧化钾吸收液的 75 ml 气体吸收瓶。

本标准规定固定污染源废气中氟化氢的采集应根据污染源工况可选择恒流采样或等速采样（废气含有液滴时）。

本标准对氟化氢的定义为气态或液滴形式存在的氟化氢气体，颗粒型氟化物和气态氟化氢共存时，需采用滤膜提前脱除颗粒型氟化物。在采集固定污染源废气中氟化氢样品时，为防止气态水汽提前冷凝造成氟化氢损失，采样管需加热；为防止吸收液随高温废气损失，需对吸收液进行冷却。固定污染源废气中氟化氢采样装置示意图见图 16 和图 17。

5.8.4 试样的测定

在与绘制标准曲线相同的条件下，将试样用一次性水系微孔滤膜针筒过滤器过滤后得到试料，将试料注入离子色谱仪测定氟离子浓度。当样品中氟离子含量超过标准曲线绘制范围时，应用水稀释后重新测定。

5.8.5 空白试验

在与绘制标准曲线相同的条件下，将空白试料分别注入离子色谱仪测定氟离子浓度，保留时间定性，仪器响应值定量。

5.8.6 分析方法检出限（MDL）的确定

编制组根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）附录 A.1.1 ①中方法首先判断空白试验中能否检出氟化物目标物。

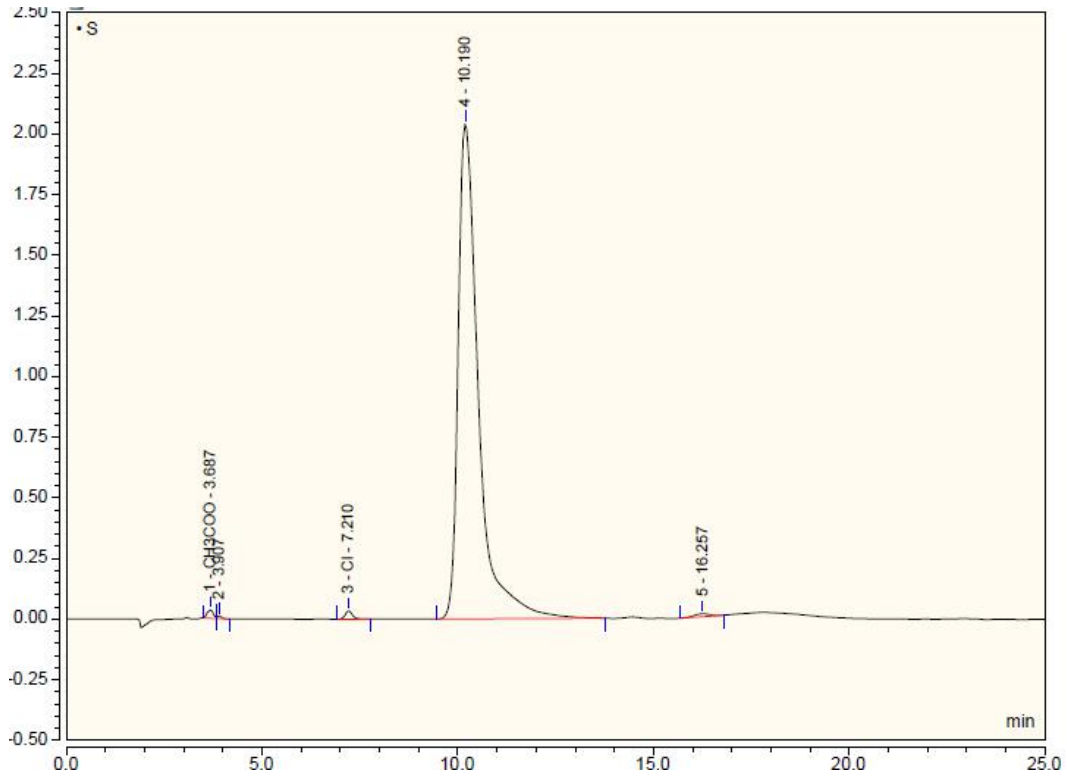


图 24 空白吸收液模拟采样后的典型离子色谱图

取 7 支装有 50 ml 30 mmol/L 氢氧化钾吸收液的吸收瓶，装入采样装置，以洁净空气做气源，采用恒流采样方式以 1 L/min 流量采集 20 min，使得采集的空气体积为 20 L，按照样品分析步骤制备试料，利用离子色谱仪检测氟化物浓度。经离子色谱分离，在氟离子出峰时间均未检测到响应值。图 24 为空白吸收液模拟采样后的典型离子色谱图。

编制组又采用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，共进行 7 次平行测定。具体操作为：取 7 支装有 50 ml 30 mmol/L 氢氧化钾吸收液的吸收瓶，其中氟化物添加浓度为 0.05 mg/L，装入采样装置，以洁净空气做气源，采用恒流采样方式以 1 L/min 流量采集 20 min，使得采集的空气体积为 20 L，按照样品分析步骤制备试料，利用离子色谱仪检测氟化物浓度。经离子色谱分离，在氟离子出峰时间均检测到氟化物响应值。图 25 为空白吸收液模拟采样后的典型离子色谱图。通过上述数据，计算标准偏差和检出限。

MDL = St (n-1, 0.99) (如果连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间，t(6,0.99)=3.143)

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

其中：S 为平行测定的标准偏差，t(n-1,0.99)为置信度为 99%、自由度为 n-1 时的 t 值，

n 为重复分析的样品数。

检出限测定数据见表 12。

模拟采样体积为 20 L 时，以 4 倍的样品检出限作为测定下限，即 $RQL = 4 \times MDL$ 。

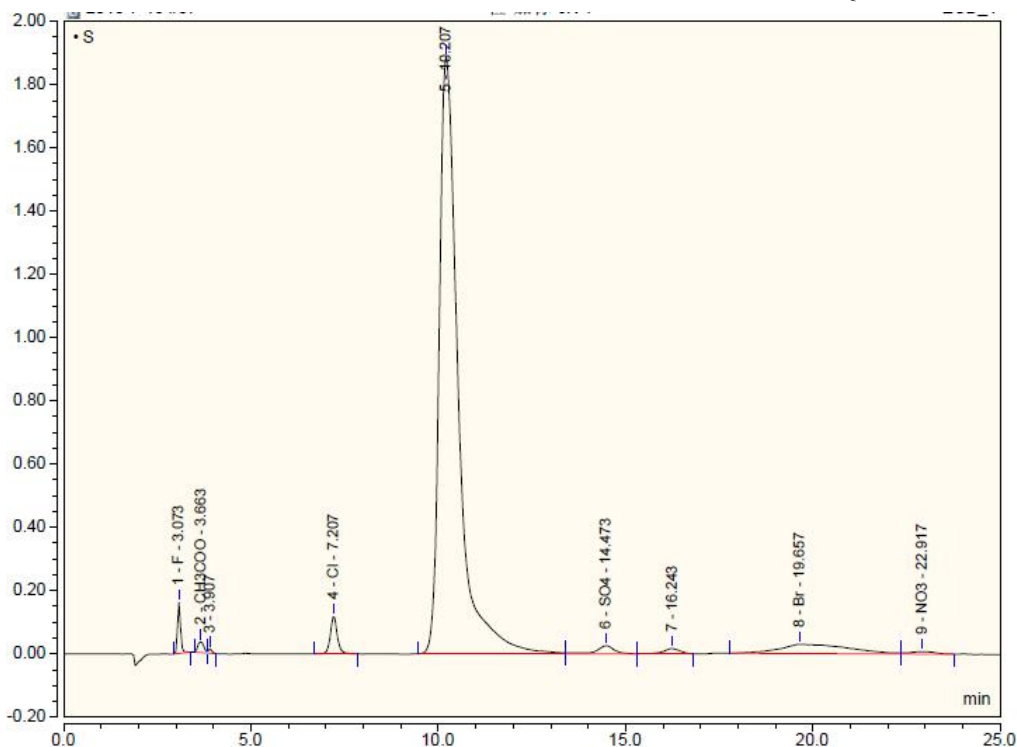


图 25 含 0.05 mg/L 氟化物的吸收液模拟采样后的典型离子色谱图

表 12 检出限和测定下限实验数据

平行样品编号	1	2	3	4	5	6	7
测定浓度 (mg/L)	0.057	0.058	0.057	0.053	0.055	0.055	0.056
吸收液体积/ ml	50						
吸收液定容体积/ ml	100						
实际采样体积/ L	20.48	20.50	20.52	20.51	20.53	20.53	20.52
标况下采样体积/ L	18.49	18.44	18.46	18.48	18.46	18.47	18.47
样品浓度/ (mg/m ³)	0.31	0.31	0.31	0.29	0.30	0.30	0.31
平均值 \bar{x} / (mg/m ³)	0.30						
标准偏差 S / (mg/m ³)	0.01						
t 值	3.143						
方法检出限 MDL / (mg/m ³)	0.03						
测定下限 / (mg/m ³)	0.12						

5.8.7 方法的精密度

(1) 方法精密度测试一

采用空白吸收液加标的方法模拟采样过程后进行测定。取氟离子标准溶液配制氟离子浓度分别为 0.2 mg/L、2.0 mg/L 和 8.0 mg/L 的吸收液样品（含一个测定下限附近的浓度）。取 50 ml 空白加标吸收液置于吸收瓶中，以 1.0 L/min 流量采样洁净气体，采样 20 min。采样

体积均为 20 L，折算出样品浓度分别为 0.50 mg/m³、5.00 mg/m³ 和 20.0 mg/m³，按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，实验结果见表 13。

表 13 实验室内方法精密度测试一

测试结果		测定浓度 mg/L	吸收液体积 ml	吸收液定容体积	实际采样体积 L	标况下采样体积	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.50 mg/m ³	1	0.114	50	100	20.47	18.52	0.61	0.58	0.041	7.21
	2	0.104			20.49	18.51	0.56			
	3	0.113			20.51	18.50	0.61			
	4	0.110			20.50	18.50	0.59			
	5	0.105			20.52	18.50	0.57			
	6	0.093			20.52	18.51	0.50			
5.00 mg/m ³	1	1.08	50	100	20.20	18.51	5.82	5.94	0.149	2.51
	2	1.10			20.24	18.52	5.94			
	3	1.11			20.35	18.52	5.99			
	4	1.06			20.34	18.52	5.75			
	5	1.10			20.42	18.51	5.96			
	6	1.14			20.42	18.52	6.17			
20.0 mg/m ³	1	4.16	50	100	20.46	18.52	22.5	22.3	0.210	0.94
	2	4.14			20.49	18.52	22.4			
	3	4.05			20.50	18.53	21.9			
	4	4.14			20.49	18.53	22.3			
	5	4.12			20.54	18.53	22.3			
	6	4.15			20.54	18.53	22.4			

实验结果表明，氟离子浓度测试的相对标准偏差范围在 0.94%~7.21%，方法的精密度良好。

(2) 方法精密度测试二

对氟化氢标准气体模拟实际样品采样吸收后进行测定。标准编制组采用北京明尼克分析仪器设备中心标准气体发生装置模拟发生氟化氢标准气体。编制组发生两种浓度的标准气体样品，分别模拟有组织废气进行采样。采用一台串联有两支装有 50 ml 30 mmol/L KOH 吸收液的气泡吸收瓶的烟气采样器，以 1.0 L/min 流速模拟采集气体样品，采气量为 20 L，样品按离子色谱分析条件进行精密度测试，每种浓度样品按方法操作步骤平行测定 6 次，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数，结果见表 14。

实验结果表明，氟离子浓度测试的相对标准偏差范围在 2.39%~4.33%，方法的精密度良好。

表 14 实验室内方法精密度测试二

样品浓度	测定浓度 mg/L	吸收液 体积 ml	吸收液 定容体 积 ml	实际采 样体积 L	标况下 采样体 积 L	测定 值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏 差 S_i mg/m ³	相对标 准偏差 RSD_i %
1.00 mg/m ³	1	0.169	50	100	20.1	18.52	0.91	0.91	4.33
	2	0.156			20.1	18.52	0.84		
	3	0.174			20.6	18.51	0.94		
	4	0.164			20.5	18.53	0.89		
	5	0.170			19.9	18.55	0.92		
	6	0.176			19.9	18.51	0.95		
10.0 mg/m ³	1	2.21	50	100	20.5	18.56	11.9	11.7	2.39
	2	2.17			20.5	18.31	11.9		
	3	2.10			20.7	18.54	11.3		
	4	2.17			20.5	18.23	11.9		
	5	2.20			20.0	18.55	11.9		
	6	2.08			20.0	18.32	11.4		

5.8.8 方法的准确度

(1) 方法准确度测试一

对有证标准物质进行测定。配制两种有证氟离子标准物质（氟离子浓度分别为 0.403 ± 0.024 mg/L、 1.53 ± 0.06 mg/L），分别测定 6 次，测定结果见表 15，结果用 SPSS 进行分析，无显著性差异。

表 15 准确度测定数据一

测定次数	有证标准物质编号 201743	有证标准物质编号 201744
测定结果 mg/L	1	0.394
	2	0.390
	3	0.389
	4	0.386
	5	0.389
	6	0.386
平均值 \bar{X}_i (mg/L)	0.389	1.48
标准物质浓度/(mg/L)	0.403 ± 0.024	1.53 ± 0.06
标准偏差 S_i (mg/L)	0.0031	0.0082
相对误差/(%)	-3.50	-3.49

(2) 方法准确度测试二

对空白加标溶液模拟采样过程后进行回收测定。取氟化物标准溶液低、中、高 3 种不同浓度进行采样。对于空白吸收液，标准溶液加入量分别为 10 μ g、50 μ g 和 200.00 μ g。取 50 ml 吸收液，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min，采样体积为 20 L。折算出样品浓度分别为

0.50 mg/m³、2.50 mg/m³和 10.0 mg/m³作为准确度测定的浓度。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值、相对误差及加标回收率，结果见表 16。

实验结果表明，低浓度样品（0.50 mg/m³）、中等浓度样品（2.50 mg/m³）和高浓度样品（10.0 mg/m³），样品中各组分的加标回收率范围分别为 78.4%~90.4%、97.3%~103.9%和 96.2%~101.1%。

表 16 准确度测试数据二

测试结果	加标量 μg	吸收液体积 ml	吸收液定容体积 ml	采样体积		测定浓度 mg/L	样品浓度 mg/m ³	样品量 μg	回收率 Pi %	
				实际采样体积/L	标准状态下采样体积/L					
浓度水平一 0.500 mg/m ³	1	10	50	100	20.47	18.56	0.078	0.42	7.84	78.4
	2				20.49	18.58	0.081	0.44	8.14	81.4
	3				20.51	18.58	0.080	0.43	8.04	80.4
	4				20.50	18.57	0.090	0.49	9.04	90.4
	5				20.52	18.57	0.088	0.48	8.84	88.4
	6				20.52	18.58	0.077	0.42	7.74	77.4
浓度水平二 2.50 mg/m ³	1	50	50	100	20.20	18.55	0.490	2.64	49.04	98.1
	2				20.24	18.59	0.486	2.62	48.64	97.3
	3				20.35	18.58	0.519	2.80	51.94	103.9
	4				20.34	18.57	0.487	2.62	48.74	97.5
	5				20.42	18.58	0.494	2.66	49.44	98.9
	6				20.42	18.58	0.499	2.69	49.94	99.9
浓度水平三 10.0 mg/m ³	1	200	50	100	20.46	18.56	1.92	10.4	192	96.2
	2				20.49	18.58	1.97	10.6	197	98.6
	3				20.50	18.58	1.99	10.7	199	99.3
	4				20.49	18.57	2.02	10.9	202	101.1
	5				20.54	18.57	2.02	10.9	202	101.0
	6				20.54	18.58	2.00	10.7	200	99.8

5.8.9 实际样品分析

(1) 某锂电产品企业

应用本标准方法对某锂电产品企业进行实际样品测试，采集该企业的有组织排放废气样品。由于锂电行业生产过程中液态氟化氢是主要的原料，故该企业有组织排放废气中氟化氢浓度较高。

编制组在该企业排气筒出口布设有组织排放废气监测点位 1 个，采集氟化氢气体样品，共采集 6 次。编制组采用串联两支内装 50 ml 浓度为 0.030 mol/L 氢氧化钾吸收液的吸收瓶，以 1.0 L/min 采气流量，采集气体 20 min。样品测定结果见表 17。

编制组采用现场加标的方式进行加标回收率测定，在进行上述六组实际样品采集时，启用双气路同时采样，其中 A 路采集实际气体样品，B 路采用加标处理，在串联的第一级吸收瓶中加入一定量的氟离子标准溶液，加标量控制在实际样品氟化氢含量的 0.5~3 倍之间，

其他操作两路样品完全一致。样品测定结果见表 18，实际样品加标回收率范围为 88.3%~101.3%。

表 17 有组织排放废气样品测定结果（某锂电产品企业）

采样频次	吸收瓶	测定浓度 mg/L	吸收液体积 ml	吸收液定容体积 ml	采样流量 L/min	采样时间 min	实际采样体积 L	标况采样体积 L	计算浓度 mg/L	样品实际浓度 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 %
1	一级	2.26	50.0	100	1.0	20	20.42	18.19	2.25	12.3	1.03	8.52
	二级	0.066	50.0	100	1.0	20						
2	一级	2.38	50.0	100	1.0	20	20.35	18.24	2.37	13.0		
	二级	0.067	50.0	100	1.0	20						
3	一级	2.16	50.0	100	1.0	20	20.47	18.23	2.16	11.8		
	二级	0.079	50.0	100	1.0	20						
4	一级	2.42	50.0	100	1.0	20	20.30	18.26	2.42	13.2		
	二级	0.073	50.0	100	1.0	20						
5	一级	2.12	50.0	100	1.0	20	20.43	18.18	2.12	11.6		
	二级	0.072	50.0	100	1.0	20						
6	一级	1.90	50.0	100	1.0	20	20.55	18.26	1.89	10.4		
	二级	0.062	50.0	100	1.0	20						

表 18 有组织排放废气样品测定结果（某锂电产品企业，加标）

采样频次	吸收瓶	测定浓度 mg/L	实际采样体积 L	标况采样体积 L	计算浓度（加标） mg/L	计算浓度（未加标） mg/L	加标浓度 mg/L	加标回收率 %
1	一级	4.02	20.42	18.19	4.01	2.25	2.0	88.3
	二级	0.066						
2	一级	4.24	20.35	18.24	4.24	2.37	2.0	93.4
	二级	0.077						
3	一级	4.16	20.47	18.23	4.18	2.16	2.0	101.3
	二级	0.102						
4	一级	4.30	20.30	18.26	4.28	2.42	2.0	93.1
	二级	0.058						
5	一级	3.98	20.43	18.18	4.02	2.12	2.0	95.2
	二级	0.111						
6	一级	3.78	20.55	18.26	3.78	1.89	2.0	94.2
	二级	0.071						

注：实验室空白值为 0.038 mg/L。

(2) 某垃圾焚烧企业

应用本标准方法对某垃圾焚烧企业进行实际样品测试，采集该企业的有组织排放废气样品。

编制组在该企业排气筒出口布设有组织排放废气监测点位 1 个，采集氟化氢气体样品，共采集 6 次。编制组采用串联两支内装 50 ml 浓度为 0.030 mol/L 氢氧化钾吸收液的吸收瓶，以 1.0 L/min 采气流量，采集气体 20 min。样品测定结果见表 19。

表 19 有组织排放废气样品测定结果（某垃圾焚烧企业）

采样频次	吸收瓶	测定浓度 mg/L	吸收液体积 ml	吸收液定容体积 ml	采样流量 L/min	采样时间 min	实际采样体积 L	标况采样体积 L	实际浓度 mg/m ³
1	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	20.45	18.44	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
2	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	20.47	18.45	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
3	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	20.58	18.54	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
4	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	20.55	18.50	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
5	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	20.43	18.46	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
6	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	20.45	18.48	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			

表 20 有组织排放废气样品测定结果（某垃圾焚烧企业，加标）

采样频次	吸收瓶	测定浓度 mg/L	实际采样体积 L	标况采样体积 L	实际浓度(加标) mg/L	实际浓度(未加标) mg/L	加标浓度 mg/L	加标回收率 %
1	一级	0.035	20.33	18.34	0.035	n.a	0.05	70.8
	二级	n.a						
2	一级	0.037	20.42	18.40	0.037	n.a	0.05	74.6
	二级	n.a						
3	一级	0.037	20.38	18.36	0.037	n.a	0.05	74.6
	二级	n.a						
4	一级	0.038	20.39	18.35	0.038	n.a	0.05	76.2
	二级	n.a						
5	一级	0.040	20.44	18.47	0.040	n.a	0.05	75.8
	二级	n.a						
6	一级	0.038	20.31	18.35	0.038	n.a	0.05	76.4
	二级	n.a						

编制组采用现场加标的方式进行加标回收率测定，在进行上述六组实际样品采集时，启用双气路同时采样，其中 A 路采集实际气体样品，B 路采用加标处理，在串联的第一级吸收瓶中加入一定量的氟离子标准溶液，其他操作两路样品完全一致。样品测定结果见表 20，实际样品加标回收率范围为 70.8%~76.4%。

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

按照公式（1）计算固定污染源废气中氟化氢的浓度：

$$\rho(HF) = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times 100}{V_{nd}} \times \frac{20.0}{19.0} \quad (1)$$

式中： $\rho(HF)$ ——固定污染源废气中 HF 的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——第一支具塞比色管试样中 F 浓度， mg/L ；

ρ_2 ——第二支具塞比色管试样中 F 浓度， mg/L ；

ρ_0 ——两支实验室空白试样中 F 平均浓度， mg/L ；

$V_{n.a.}$ ——标准状态下（273.15 K，101.325 kPa）干烟气的采样体积，L；

19.0——HF 的摩尔质量， g/mol ；

20.0——HF 的摩尔质量， g/mol ；

100——定容体积，ml。

5.9.2 结果表示

测定结果的小数点后保留位数与检出限一致，但最多保留三位有效数字，结果以 mg/m^3 计。

5.10 精密度和准确度

通过组织 6 家验证实验室开展方法验证，得到了本方法的精密度和准确度。

5.10.1 精密度

(1) 6 家验证实验室分别对氟离子加标浓度为 0.2 mg/L 、2.0 mg/L 和 8.0 mg/L 的吸收液模拟采样过程后进行 6 次平行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.1%~10.6%、0.8%~6.0%、0.3%~2.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：7.1%、2.3%、1.8%；

重复性限分别为：0.11 mg/m^3 、0.54 mg/m^3 、0.92 mg/m^3 ；

再现性限分别为：0.15 mg/m^3 、0.65 mg/m^3 、1.40 mg/m^3 。

(2) 6 家验证实验室分别对 0.50 mg/m^3 和 10.0 mg/m^3 两种氟化氢标准气体模拟实际样品采样后进行 6 次平行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.3%~7.6%和 1.9%~4.0%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.2%和 2.7%；

重复性限分别为：0.10 mg/m^3 和 0.82 mg/m^3 ；

再现性限分别为：0.12 mg/m^3 和 1.14 mg/m^3 。

5.10.2 准确度

(1) 6 家验证实验室分别对含氟化物 (F^-) 的统一标准样品（标准值为 1.53±0.06 mg/L ）进行 6 次平行测定：

相对误差分别为：-3.3%~1.5%；

相对误差的最终值为：-1.0%±3.6%。

(2) 6 家验证实验室分别对氟离子加标量为 10.0 μg 、50.0 μg 和 200 μg 的溶液模拟采样过程后进行回收测定：

加标回收率分别为：88.8%~111%、92.4%~112%、96.3%~106%；

加标回收率最终值分别为：101%±17.5%、103%±14.4%、101%±6.59%。

5.11 质量保证和质量控制

本标准依据《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）、《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397-2007）等标准规范要求和实验室间验证结果，给出以下质控措施和规定。

5.11.1 样品采集

5.11.1.1 定期对流量计、皮托管、温度传感器等进行校准。

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

5.11.2 空白试验

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）至少测定两个全程序空白和两个实验室空白。实验室空白测定值应低于方法检出限，全程序空白测定值应低于测定下限。否则应查找原因或重新采集样品。

5.11.3 校准曲线

标准曲线的线性相关系数应 ≥ 0.999 。每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应用标准曲线的中间浓度点进行校核，相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则，应查找原因或重新绘制标准曲线。

5.11.4 吸收效率

第二支吸收瓶中氟化氢含量应小于氟化氢样品总量的 10%，否则应重新采集样品。

5.12 注意事项

本标准列出了氟化氢采样和分析过程中容易忽略，且对数据质量有影响的一些事项。

5.12.1 石英具有化学惰性，耐HF的化学特性，可在900℃下使用。钛合金具有化学惰性，表面光滑，耐腐蚀，可在450℃~550℃温度下使用。聚四氟乙烯管使用温度不得高于250℃，否则将分解并释放氟化物。新制聚四氟乙烯器件可能释放氟化物气体，需要提前在采样的温度下进行加热处理。

5.12.2 采样管、吸收瓶、采样器之间的连接管应尽可能短，并检查系统的气密性。

5.12.3 采样管出口至初级吸收瓶入口段连接管保持平缓下行方式，尽量避免连接管凸起，防止连接管内冷凝水回流至采样管内。并做好采样管出口端管线的保温措施，避免样品气体在此处冷凝。

5.12.4 试样中含有粒径超过0.45 μm的颗粒物时，颗粒物会对离子色谱柱造成影响，试样溶液在进入离子色谱仪前预先过滤处理可以消除此种影响。

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

5.12.6 本方法灵敏度高，吸收瓶、连接管及器皿均应仔细洗涤，操作中防止器皿残留的氟化物、自来水及空气中氟化物的干扰。

5.13 废物处理

实验中产生的废液和废物应分类收集和妥善保存, 按要求安全处理或委托有资质的单位进行处理。

6 方法验证

6.1 验证方案的制定

编制组按照开题论证会专家提出的意见和建议以及技术研讨会专家提出的意见和建议, 依据HJ 168的要求, 编制完成方法验证实验方案, 并组织验证实验室开展方法验证实验。

6.2 方法验证方案内容

6.2.1 实验内容

确定方法的检出限及测定下限; 确定方法精密度; 确定方法准确度。

6.2.2 试剂和材料

选用环境保护部标准物质研究所生产的氟离子标准溶液和标准样品。氟化氢气体采用渗透管发生氟化氢标准气体。其他为标准中规定的试剂和材料。

6.2.3 验证实验室及人员要求

选取6家验证实验室参与方法验证, 分别为: 山东省环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、淄博市环境监测站、潍坊市环境保护监测站、中国石油大学(华东)东营市中石油石化检测评价中心、中国科学院青岛生物能源与过程研究所。

6.2.4 检出限及测定下限的验证实验方案

按照HJ 168的有关规定, 各验证实验室按本标准操作步骤和流程首先判断空白试验中能否检出氟化物目标物, 若检出, 则对空白吸收液模拟采样后进行测定, 平行测定7次, 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。若空白吸收液未检出氟化物目标物, 对用吸收液配制的浓度为0.05 mg/L氟离子样品进行7次测定, 计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

6.2.5 精密度的验证实验方案

氟离子溶液测定: 采用空白吸收液加标的方法模拟采样过程后进行测定。用氟离子标准溶液配制低、中、高3种不同浓度氟离子样品。配制氟离子浓度分别为0.2 mg/L、2.0 mg/L和8.0 mg/L的溶液。用上述氟离子溶液模拟有组织废气采样, 采样流量1.0 L/min, 采样时间20 min。采样体积均为20 L, 折算出样品浓度分别为0.50 mg/m³、5.00 mg/m³和20.0 mg/m³, 按照本标准方法的分析步骤平行测定6次, 分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

实际样品测定: 采用渗透管发生氟化氢标准气体模拟实际样品采样吸收进行测定。发生0.50 mg/m³和10.0 mg/m³的氟化氢气体模拟进行固定污染源废气采样。按照本标准方法的分析步骤平行测定6次, 计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限 r 和再现性限 R 等各项参数。

6.2.6 准确度的验证实验方案

标准物质测定：分别对环境保护部标准物质研究所生产的氟化物（F⁻）标准物质（编号为201744，标准值为 1.53 ± 0.06 mg/L）进行6次平行测量，计算平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

加标回收测定：对空白加标溶液模拟采样过程后进行加标回收测定。在空白吸收液里加入氟离子标准溶液，加入氟离子量分别为 10.0 μg 、50.0 μg 和 200 μg 。对上述各空白加标溶液模拟固定污染源废气采样，采样体积均为 20 L。折算出样品浓度分别为 0.50 mg/m³、2.50 mg/m³ 和 10.0 mg/m³。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

6.3 方法验证过程

6.3.1 仪器使用情况

表 21 使用仪器情况

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	戴安 ICS5000+	15110059	良好	山东省环境监测中心站
智能双气路烟气采样器	崂应 3072	H02237936	良好	
纯水机	Essential 5	F4SA41342	良好	
离子色谱仪	瑞士万通 940	1940000008155	良好	泰安市环境保护监测站
智能烟气采样器	崂应 3072	YQ487	良好	
离子色谱仪	瑞士万通 881	1881000013116	良好	淄博市环境监测站
烟气采样器	崂应 3072	H02126246	良好	
离子色谱仪	戴安 ICS-1500	09080863	良好	潍坊市环境保护监测站
烟气采样器	崂应 3072	H02176592	良好	
纯水机	UPC-20UV	20141118019	良好	
离子色谱仪	戴安 ICS2100	15041976	良好	中国石油大学（华东）东营市中石大石油石化检测评价中心
烟气采样器	明华 MH3001	E532160810	良好	
纯水机	优普 UPR-11-20L	Z14123448	良好	
离子色谱仪	鲁海 IC8610	10280710020	良好	中国科学院青岛生物能源与过程研究所
烟气采样器	崂应 3072	H02281756	良好	

6.3.2 试剂使用情况

表 22 验证实验室试剂使用情况

试剂名称	生产厂家、规格	级别	验证单位
氟化氢渗透管	KIN-TEK Hydrogen fluoride	--	所有验证单位
氢氧化钾	天津市永大化学试剂有限公司 500g	优级纯	山东省环境监测中心站
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	泰安市环境保护监测站
碳酸氢钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
硫酸	莱阳市康德化工有限公司 500 ml	优级纯	
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	优级纯	淄博市环境监测站
碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
硫酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
氢氧化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	潍坊市环境保护监测站
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
氢氧化钾	天津市永大化学试剂有限公司 500g	优级纯	中国石油大学(华东)东营市中石大石油石化检测评价中心
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
氢氧化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	中国科学院青岛生物能源与过程研究所
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	

6.3.3 方法检出限和测定下限实验

按照实验方案,6家验证实验室按照HJ 168的有关规定,对空白加标吸收液或者0.05 mg/L浓度氟离子试液模拟采样过程吸收后的样品进行了7次平行测定。

对于固定污染源废气，当采样体积为 20 L 时，方法检出限范围为 0.02 mg/m³~0.08 mg/m³，测定下限范围为 0.08 mg/m³~0.32 mg/m³。

本标准规定：

对于固定污染源废气，当采样体积为 20 L（标准状态），定容体积为 100 ml 时，方法检出限为 0.08 mg/m³，测定下限为 0.32 mg/m³。

6.3.4 方法精密度实验

（1）氟离子溶液测定

6 家验证实验室分别对氟离子加标浓度为 0.2 mg/L、2.0 mg/L 和 8.0 mg/L 的吸收液模拟采样过程后进行 6 次平行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.1%~10.6%、0.8%~6.0%、0.3%~2.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：7.1%、2.3%、1.8%；

重复性限分别为：0.11 mg/m³、0.54 mg/m³、0.92 mg/m³；

再现性限分别为：0.15 mg/m³、0.65 mg/m³、1.40 mg/m³。

（2）实际样品测定

6 家验证实验室分别对 0.50 mg/m³ 和 10.0 mg/m³ 两种氟化氢标准气体模拟实际样品采样后进行 6 次平行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.3%~7.6%和 1.9%~4.0%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.2%和 2.7%；

重复性限分别为：0.10 mg/m³ 和 0.82 mg/m³；

再现性限分别为：0.12 mg/m³ 和 1.14 mg/m³。

6.3.5 方法准确度实验

（1）标准物质测定

6 家验证实验室分别对含氟化物（F⁻）的统一标准样品（标准值为 1.53±0.06 mg/L）进行 6 次平行测定：

相对误差分别为：-3.3%~1.5%；

相对误差的最终值为：-1.0%±3.6%。

（2）加标回收测定

6 家验证实验室分别对氟离子加标量为 10.0 μg、50.0 μg 和 200 μg 的溶液模拟采样过程后进行回收测定：

加标回收率分别为：88.8%~111%、92.4%~112%、96.3%~106%；

加标回收率最终值分别为：101%±17.5%、103%±14.4%、101%±6.59%。

6.4 方法验证报告

详见附件。

7 与开题报告的差异说明

本标准的主要技术内容与开题报告中的计划内容保持一致，无差异。

8 标准实施建议

- (1) 使用本标准时，需要注意严格按照标准的要求开展工作。
- (2) 随着污染治理技术的不断进步和环境监管的需求，建议及时对本标准进行修订。

9 标准征求意见稿技术审查会情况

2018年8月15日，生态环境部环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会。审查委员会听取了标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成的审查意见如下：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；三、标准定位准确，技术路线合理可行，方法验证内容完善。审查委员会通过该标准征求意见稿的技术审查。同时提出具体修改意见和建议：一、编制说明中进一步明确吸收瓶的材质要求，确认方法检出限；补充高浓度气体样品穿透率的实验数据，补充水泥厂实际样品的实验数据；补充与原标准内容比对；确认样品保存条件和时间；二、标准文本前言中细化修订的主要内容，完善氟化氢的术语和定义，完善仪器和设备的文字表述和图示；三、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行修改。

标准编制组按照审查委员会提出的意见，对文本和编制说明进行了修改和完善，包括：

第一：在编制说明中进一步明确了吸收瓶的材质要求，详见第23页“5.6.5 吸收瓶”内容；

第二：核实方法检出限的实验数据，并进行了实验室内方法验证；

第三：补充高浓度气体样品穿透率的实验数据；

第四：补充水泥厂实际样品的实验数据；

第五：补充与原标准内容比对，详见第47页“8 与原标准的内容比对”内容；

第六：确认样品保存条件和时间，详见第24页“5.7.3 样品运输与保存”内容；

第七：标准文本前言中细化修订的主要内容，详见标准文本；

第八：完善氟化氢的术语和定义，详见标准文本；

第九：完善仪器和设备的文字表述和图示，详见标准文本；

第十：按照HJ 168-2010和HJ 565-2010的要求，对文本进行了编辑性修改。

实验室内验证过程如下：

(1) 方法检出限验证

按照HJ 168-2010附录A中的规定，编制组对空白吸收液模拟采样过程后，进行7次平行测定，7次测定结果均未检测出目标物质。编制组用吸收液配制氟离子浓度为0.05 mg/L的溶液模拟采样过程后进行7次测定。实验结果见表24。

表 24 F-的检出限和测定下限验证数据（实验室验证）

平行样品编号	1	2	3	4	5	6	7
测定浓度（mg/L）	0.056	0.055	0.058	0.056	0.057	0.056	0.058
吸收液体积/ ml	50						
吸收液定容体积/ ml	100						

实际采样体积/L	20.65	20.61	20.66	20.55	20.59	20.63	20.67
标况下采样体积/L	18.45	18.52	18.54	18.48	18.54	18.51	18.56
样品浓度/(mg/m ³)	0.30	0.30	0.31	0.30	0.31	0.30	0.31
平均值 \bar{x} /(mg/m ³)	0.31						
标准偏差 S/(mg/m ³)	0.01						
t 值	3.143						
方法检出限 MDL/(mg/m ³)	0.02						
测定下限/(mg/m ³)	0.08						

结论：对于固定污染源废气，当采样体积为20 L（标准状态），定容体积为100 ml时，方法检出限为0.02 mg/m³，测定下限为0.08 mg/m³。实验室内方法检出限优于标准规定的检出限。

(2) 高浓度气体样品穿透率验证试验

表25 高浓度气体样品穿透率验证数据

编号	吸收瓶位置	采集气体理论体积 (m ³)	测定浓度 (mg/L)	计算气体浓度 (mg/m ³)
1	第一级	18.54	10.11	54.5
	第二级		n.a	
2	第一级	18.21	9.57	52.5
	第二级		n.a	

将高浓度氟化氢标准气体（50 mg/m³）收集于50 L的Tedlar气体采集袋中，采用一台双气路烟气采样器同时采集两组氟化氢气体，每组20 L。采集气体时，每组串联2支气泡气体吸收瓶分别作为一级吸收和二级吸收，每支吸收瓶中装50 ml 30 mmol/L KOH吸收液，采气流量为1 L/min。实验结果见表25。实验结果表明，两组重复实验中第二级吸收瓶均未检出氟化物，满足《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》^[38]（HJ/T 373-2007）末级吸收的检测结果小于吸收总量10%的要求。同时从两级吸收瓶测定数据可以看出，氟化氢在第一级吸收瓶就完全吸收，不存在检测目标物质穿透现象。

(3) 水泥厂实际样品验证试验

应用本标准方法对某水泥厂企业进行实际样品测试，采集该企业的有组织排放废气样品。

编制组在该企业排气筒出口布设有组织排放废气监测点位 1 个，采集废气气体样品，共采集 6 次。编制组采用串联两支内装 50 ml 浓度为 0.030 mol/L 氢氧化钾吸收液的吸收瓶，以 1.0 L/min 采气流量，采集气体 20 min。样品测定结果见表 26。

表 26 有组织排放废气样品测定结果（某水泥生产企业）

采样频次	吸收瓶	测定浓度 mg/L	吸收液体积 ml	吸收液定容体积 ml	采样流量 L/min	采样时间 min	实际采样体积 L	标况采样体积 L	实际浓度 mg/m ³
1	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	21.05	18.65	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
2	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	21.27	18.70	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			

3	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	21.41	18.71	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
4	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	20.84	18.56	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
5	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	21.13	18.66	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			
6	一级	n.a	50.0	100	1.0	20	20.97	18.48	--
	二级	n.a	50.0	100	1.0	20			

表 27 有组织排放废气样品测定结果（某水泥生产企业，加标）

采样频次	吸收瓶	测定浓度 mg/L	实际采样体积 L	标况采样体积 L	实际浓度(加标) mg/L	实际浓度(未加标) mg/L	加标浓度 mg/L	加标回收率 %
1	一级	1.03	20.93	18.54	1.03	n.a	1.00	103
	二级	n.a						
2	一级	1.07	21.22	18.60	1.07	n.a	1.00	107
	二级	n.a						
3	一级	1.03	21.38	18.66	1.03	n.a	1.00	103
	二级	n.a						
4	一级	1.05	21.09	18.45	1.05	n.a	1.00	105
	二级	n.a						
5	一级	1.05	20.94	18.47	1.05	n.a	1.00	105
	二级	n.a						
6	一级	1.01	21.31	18.65	1.01	n.a	1.00	101
	二级	n.a						

编制组采用现场加标的方式进行加标回收率测定，在进行上述六组实际样品采集时，启用双气路同时采样，其中 A 路采集实际气体样品，B 路采用加标处理，在串联的第一级吸收瓶中加入一定量的氟离子标准溶液，其他操作两路样品完全一致。样品测定结果见表 27，实际样品加标回收率范围为 101%~107%。

10 参考文献

- [1] 齐庆杰, 杨新华, 张慧. 煤燃烧过程中气态氟化物生成机理[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2007, 26(6): 801-804.
- [2] 齐庆杰. 煤中氟赋存形态、燃烧转化与污染控制的基础与试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [3] 刘咏. 我国砖瓦厂氟化物的排放及其污染治理研究进展[J]. 四川环境, 2003, 22(5): 19-22.
- [4] 杨林军, 张允湘, 金一中, 等. 烧结砖制品生产中氟的逸出特性[J]. 砖瓦, 2001(5): 7-10.
- [5] GB 18484-2001, 《危险废物焚烧污染控制标准》[S]
- [6] GB 30485-2013, 《水泥窑协同处置固体废物污染控制标准》[S]
- [7] GB 31571-2015, 《石油化学工业污染物排放标准》[S]
- [8] GB 31572-2015, 《合成树脂工业污染物排放标准》[S]
- [9] DB 11/503-2007, 《危险废物焚烧大气污染物排放标准》[S]

- [10] DB 11/407-2015, 《炼油与石化工业大气污染物排放标准》 [S]
- [11] GB 9078-1996, 《工业炉窑大气污染物排放标准》 [S]
- [12] GB 4915-2013, 《水泥工业大气污染物排放标准》 [S]
- [13] GB 25464-2010, 《陶瓷工业污染物排放标准》 [S]
- [14] GB 25465-2010, 《铝工业污染物排放标准》 [S]
- [15] GB 25467-2010, 《铜、镍、钴工业污染物排放标准》 [S]
- [16] GB 29495-2013, 《电子玻璃工业大气污染物排放标准》 [S]
- [17] GB 28664-2012, 《炼钢工业大气污染物排放标准》 [S]
- [18] DB 11/501-2007, 《大气污染物综合排放标准》 [S]
- [19] Directive 2010/75/EC of the European parliament an.a. of the council[R],2010.
- [20] HJ/T 67-2001, 《大气固定污染源 氟化物的测定 离子选择电极法》 [S]
- [21] HJ 481-2009, 《环境空气 氟化物的测定 石灰滤纸采样氟离子选择电极法》 [S]
- [22] HJ 480-2009, 《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》 [S]
- [23] GBZ/T 160.36-2004, 《工作场所空气有毒物质测定 氟化物》 [S]
- [24] HJ 688-2013, 《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》 [S]
- [25] HJ 549-2016, 《环境空气和废气 氟化氢的测定 离子色谱法》 [S]
- [26] HJ 84-2016, 《水质 无机阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定 离子色谱法》 [S]
- [27] HJ 799-2016, 《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定 离子色谱法》 [S]
- [28] HJ 549-2009, 《环境空气和废气 氟化氢的测定 离子色谱法(暂行)》 [S]
- [29] Method 421, Determination of Gaseous Chloride an.a. Fluoride in Emissions from Stationary Sources[S]
- [30] Method 26, Determination of hydrogen halide an.a. halogen emissions from stationary sources nonisokinetic method[S]
- [31] Method 26A, Determination of hydrogen halide an.a. halogen emissions from stationary sources isokinetic method[S]
- [32] Method 13A, Determination of total fluoride emissions from stationary sources (SPADNS ZIRCONIUM LAKE METHOD)[S]
- [33] Method 13B, Determination of Total Fluoride Emissions From Stationary Sources (Specific Ion Electrode Method)[S]
- [34] ISO 15713-2006, Stationary source emissions -Sampling an.a. determination of gaseous fluoride content[S]
- [35] ISO 21438:3-2010, Workplace atmospheres, Determination of inorganic acids by ion chromatography Part3: Hydrofluoric[S]
- [36] HJ 168-2010, 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》 [S]
- [37] HJ/T 47-1999, 《烟气采样器技术条件》 《烟尘采样器技术条件》 [S]
- [38] HJ/T 48-1999, 《烟尘采样器技术条件》 《烟尘采样器技术条件》 [S]

- [39] GB/T 16157-1996, 《固定污染源排气中颗粒物和气态污染物采样方法》[S]
- [40] HJ/T 373-2007, 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》[S]
- [41] 西北轻工业学院, 《玻璃工艺学》, 轻工业出版社: 北京, 1985: 205-214.
- [42] HJ 544-2016, 《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》[S]

附

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法

项目主编单位：东营市环境监测站

验证单位：山东省环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、淄博市环境监测站、潍坊市环境保护监测站、中国石油大学（华东）东营市中石大石油石化检测评价中心、中国科学院青岛生物能源与过程研究所

项目负责人及职称：周同娜 高级工程师

通讯地址：山东省东营市府前大街 100 号 电话：0546-8332961

报告编写人及职称：周同娜 高级工程师 尹海亮 高级工程师

报告日期：2018 年 7 月 15

1 实验室基本情况

1.1 实验室及参与人员情况

参加验证人员具体情况见表1。

表 1 参加验证的人员情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作时间	验证单位
王梅	女	42	高级工程师	化学	20	山东省环境监测中心站
翟振国	男	29	工程师	化学	4	
候晨晓	女	26	工程师	化学	4	
刘敏	女	45	高级工程师	监测分析	20	泰安市环境保护监测站
李凯	男	29	工程师	监测分析	4	
崔然	女	31	工程师	监测分析	6	
姜雪松	男	48	高工	生态学与环境生物学	26	淄博市环境监测站
宋艳艳	女	32	工程师	物理化学	4	
时杰	女	53	高级工程师	化学教育	37	潍坊市环境保护监测站
李林	男	30	工程师	环境科学	6	
许哲源	男	28	助理工程师	环境科学	5	
刘新亮	男	40	讲师	化学工程与技术	18	中国石油大学(华东)东营市中石大石油石化检测评价中心
郭子棋	男	28	工程师	化学工程与工艺	4	
刘臻	男	27	工程师	分析化学	3	
法芸	女	43	高级工程师	化学	21	中国科学院青岛生物能源与过程研究所
郝晓娴	女	25	工程师	化学	2	

1.2 仪器使用情况

验证实验室仪器使用情况见表2。

表 2 验证实验室仪器使用情况

仪器名称	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱仪	15110059	良好	山东省环境监测中心 站
智能双气路烟气采样器	H02237936	良好	
纯水机	F4SA41342	良好	
离子色谱仪	194000008155	良好	泰安市环境保护监测 站
智能烟气采样器	YQ487	良好	
离子色谱仪	1881000013116	良好	淄博市环境监测站
烟气采样器	H02126246	良好	
离子色谱仪	09080863	良好	潍坊市环境保护监测 站
烟气采样器	H02176592	良好	
纯水机	20141118019	良好	
离子色谱仪	15041976	良好	中国石油大学（华东） 东营市中石大石油石 化检测评价中心
烟气采样器	E532160810	良好	
纯水机	Z14123448	良好	
离子色谱仪	10280710020	良好	中国科学院青岛生物 能源与过程研究所
烟气采样器	H02281756	良好	

1.3 试剂使用情况

验证实验室试剂使用情况见表3。

表 3 验证实验室试剂使用情况表

试剂名称	来源、规格	级别	验证单位
氟化氢渗透管	KIN-TEK Hydrogen fluoride	--	所有验证单位
氢氧化钾	天津市永大化学试剂有限公司 500g	优级纯	山东省环境监测中心站
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	泰安市环境保护监测站
碳酸氢钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
硫酸	莱阳市康德化工有限公司 500 ml	优级纯	
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	优级纯	淄博市环境监测站
碳酸氢钠	国药集团化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
硫酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
氢氧化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	潍坊市环境保护监测站
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
氢氧化钾	天津市永大化学试剂有限公司 500g	优级纯	中国石油大学(华东)东营市 中石大石油石化检测评价中心
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	
氢氧化钾	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	中国科学院青岛生物能源与过程研究所
氟离子标样	环境保护部标准样品研究院 201744	--	
氟离子标液	环境保护部标准样品研究院 500 mg/L	--	

2 方法检出限、测定下限验证实验

按照 HJ 168-2010 的有关规定，采用 0.05 mg/L 浓度氟离子样品模拟实际样品吸收后，按本标准方法步骤及流程进行 7 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。据 HJ 168-2010 的有关统计方法对 6 家实验室验证的验证数据进行统计。

表 4 实验室 1 方法检出限、测定下限统计表

编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
1	0.34	0.34	0.01	3.143	0.02	0.08
2	0.34					
3	0.33					
4	0.34					
5	0.33					
6	0.34					
7	0.33					

注：曲线方程 $y = -0.014 + 0.402x$ ， $r = 0.9999$ 。

表 5 实验室 2 方法检出限、测定下限测试数据

编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
1	0.36	0.36	0.02	3.143	0.07	0.28
2	0.35					
3	0.34					
4	0.36					
5	0.38					
6	0.38					
7	0.33					

注： $y = -0.0474 + 0.0170x$ ， $r = 0.9999$ 。

表 6 实验室 3 方法检出限、测定下限测试数据

编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
1	0.35	0.34	0.02	3.143	0.05	0.20
2	0.34					
3	0.33					
4	0.35					
5	0.36					
6	0.32					
7	0.33					

注：曲线方程 $y = -0.00308 + 0.00887x$ ， $r = 0.9998$ 。

表 7 实验室 4 方法检出限、测定下限测试数据

编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
1	0.24	0.25	0.01	3.143	0.03	0.12
2	0.25					
3	0.25					
4	0.25					
5	0.25					
6	0.27					
7	0.24					

注：曲线方程 $y=-0.014+0.424x$ ， $r=0.9992$ 。

表 8 实验室 5 方法检出限、测定下限测试数据

编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
1	0.27	0.26	0.01	3.143	0.03	0.12
2	0.26					
3	0.26					
4	0.25					
5	0.25					
6	0.26					
7	0.26					

注：曲线方程 $y=0.3902x+0.0141$ ， $r=0.9998$ 。

表 9 实验室 6 方法检出限、测定下限测试数据

编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
1	0.34	0.38	0.02	3.143	0.08	0.32
2	0.39					
3	0.40					
4	0.36					
5	0.38					
6	0.37					
7	0.41					

注： $y=681079x+29408$ ， $r=0.9991$ 。

表 10 方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/m³

实验室编号	实验室 1	实验室 2	实验室 3	实验室 4	实验室 5	实验室 6
检出限	0.02	0.07	0.05	0.03	0.03	0.08
测定下限	0.08	0.28	0.20	0.12	0.12	0.32

结论：对于固定污染源废气，当采样体积为 20 L 时，方法检出限范围为 0.02 mg/m³~0.08 mg/m³，测定下限范围为 0.08 mg/m³~0.32 mg/m³。

所以本标准规定：对于固定污染源废气，当采样体积为 20 L（标准状态），定容体积为 100 ml 时，方法检出限为 0.08 mg/m³，测定下限为 0.32 mg/m³。

3 方法精密度验证实验

3.1 氟离子溶液测定

采用空白吸收液加标的方法模拟采样过程后进行测定。用氟离子标准溶液配制低、中、高 3 种不同浓度氟离子样品。配制氟离子浓度分别为 0.2 mg/L、2.0 mg/L 和 8.0 mg/L 的溶液。模拟废气采样，采样流量 1.0 L/min，采样时间 20 min。采样体积均为 20 L，折算出样品浓度分别为 0.50 mg/m³、5.00 mg/m³ 和 20.0 mg/m³，按照本标准方法的分析步骤平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。根据 HJ 168-2010 的有关统计方法对 6 家实验室验证的验证数据进行统计。

表 11 实验室 1 精密度测试数据

测试结果		测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.500 mg/m ³	1	0.57	0.57	0.01	1.1
	2	0.56			
	3	0.58			
	4	0.57			
	5	0.58			
	6	0.58			
5.00 mg/m ³	1	5.45	5.54	0.04	0.8
	2	5.56			
	3	5.56			
	4	5.57			
	5	5.54			
	6	5.54			
20.0 mg/m ³	1	21.8	21.9	0.13	0.6
	2	22.1			
	3	21.9			
	4	22.1			
	5	21.7			
	6	21.9			

表 12 实验室 2 精密度测试数据

测试结果		测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.500 mg/m ³	1	0.62	0.63	0.04	6.5
	2	0.71			
	3	0.60			
	4	0.63			
	5	0.60			
	6	0.63			
5.00 mg/m ³	1	5.58	5.59	0.22	3.9
	2	5.47			
	3	6.01			
	4	5.57			
	5	5.41			
	6	5.48			
20.0 mg/m ³	1	22.2	22.3	0.3	1.2
	2	22.0			
	3	22.3			
	4	22.3			
	5	22.4			
	6	22.8			

表 13 实验室 3 精密度测试数据

测试结果		测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.500 mg/m ³	1	0.63	0.61	0.03	4.4
	2	0.60			
	3	0.63			
	4	0.57			
	5	0.59			
	6	0.64			
5.00 mg/m ³	1	5.44	5.82	0.19	3.3
	2	5.93			
	3	5.92			
	4	5.81			
	5	5.93			
	6	5.92			
20.0 mg/m ³	1	22.7	23.1	0.22	1.0
	2	23.3			
	3	23.2			
	4	23.0			
	5	23.1			
	6	23.3			

表 14 实验室 4 精密度测试数据

测试结果	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %	
0.500 mg/m ³	1	0.56	0.57	0.06	10.6
	2	0.46			
	3	0.57			
	4	0.61			
	5	0.62			
	6	0.61			
5.00 mg/m ³	1	5.24	5.43	0.16	3.0
	2	5.38			
	3	5.72			
	4	5.48			
	5	5.40			
	6	5.37			
20.0 mg/m ³	1	21.9	22.3	0.43	1.9
	2	22.5			
	3	22.2			
	4	23.1			
	5	22.1			
	6	21.9			

表 15 实验室 5 精密度测试数据

测试结果	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %	
0.500 mg/m ³	1	0.52	0.52	0.01	1.1
	2	0.52			
	3	0.51			
	4	0.53			
	5	0.51			
	6	0.52			
5.00 mg/m ³	1	5.69	5.67	0.05	0.8
	2	5.70			
	3	5.67			
	4	5.75			
	5	5.61			
	6	5.63			
20.0 mg/m ³	1	22.2	22.3	0.06	0.3
	2	22.4			
	3	22.3			
	4	22.3			
	5	22.2			
	6	22.3			

表 16 实验室 6 精密度测试数据

测试结果		测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.500 mg/m ³	1	0.67	0.62	0.06	9.0
	2	0.62			
	3	0.66			
	4	0.56			
	5	0.54			
	6	0.64			
5.00 mg/m ³	1	5.60	5.61	0.33	6.0
	2	6.09			
	3	5.05			
	4	5.71			
	5	5.53			
	6	5.65			
20.0 mg/m ³	1	22.3	22.2	0.55	2.5
	2	22.5			
	3	21.7			
	4	22.6			
	5	22.6			
	6	21.3			

实验室内相对标准偏差分别为 1.1%~10.6%、0.8%~6.0%、0.3%~2.5%；实验室间相对标准偏差分别为 7.1%、2.3%、1.8%；重复性限分别为 0.11 mg/m³、0.54 mg/m³、0.92 mg/m³；再现性限分别为 0.15 mg/m³、0.65 mg/m³、1.40 mg/m³。

3.2 实际样品测定

编制组采用渗透管发生氟化氢标准气体模拟实际样品采样吸收进行测定。发生 0.50 mg/m³ 和 10.0 mg/m³ 的氟化氢气体模拟进行废气采样。按照本标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。根据 HJ 168-2010 的有关统计方法对 6 家实验室验证的验证数据进行统计。

表 17 实验室 1 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.50 mg/m ³	1	0.72	0.71	0.05	7.5
	2	0.73			
	3	0.69			
	4	0.78			
	5	0.63			
	6	0.67			
10.0 mg/m ³	1	11.4	11.3	0.22	1.9
	2	11.4			
	3	10.9			
	4	11.1			
	5	11.5			
	6	11.5			

表 18 实验室 2 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.500 mg/m ³	1	0.71	0.69	0.02	2.9
	2	0.70			
	3	0.66			
	4	0.67			
	5	0.68			
	6	0.70			
10.0 mg/m ³	1	11.9	11.4	0.46	4.0
	2	11.9			
	3	11.6			
	4	11.5			
	5	10.9			
	6	10.9			

表 19 实验室 3 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.500 mg/m ³	1	0.65	0.67	0.04	6.4
	2	0.74			
	3	0.69			
	4	0.63			
	5	0.64			
	6	0.65			
10.0 mg/m ³	1	11.6	11.5	0.25	2.2
	2	11.6			
	3	11.0			
	4	11.2			
	5	11.6			
	6	11.6			

表 20 实验室 4 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.500 mg/m ³	1	0.62	0.66	0.03	4.2
	2	0.66			
	3	0.68			
	4	0.70			
	5	0.68			
	6	0.65			
10.0 mg/m ³	1	11.2	11.3	0.23	2.0
	2	11.4			
	3	11.5			
	4	11.4			
	5	11.0			
	6	10.9			

表 21 实验室 5 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.500 mg/m ³	1	0.64	0.66	0.02	2.3
	2	0.65			
	3	0.66			
	4	0.65			
	5	0.65			
	6	0.68			
10.0 mg/m ³	1	12.0	11.7	0.29	2.5
	2	11.8			
	3	11.3			
	4	11.8			
	5	11.9			
	6	11.3			

表 22 实验室 6 精密度测试数据

测试结果	测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %	
0.500 mg/m ³	1	0.62	0.62	0.05	7.6
	2	0.59			
	3	0.66			
	4	0.69			
	5	0.60			
	6	0.57			
10.0 mg/m ³	1	10.9	10.8	0.23	2.1
	2	11.1			
	3	10.9			
	4	10.9			
	5	10.4			
	6	10.8			

实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~7.6%和 1.9%~4.0%。实验室间相对标准偏差分别为 4.2%和 2.7%；重复性限分别为 0.10 mg/m³和 0.82 mg/m³，再现性限分别为 0.12 mg/m³和 1.14 mg/m³。

4 方法准确度验证实验

4.1 标准物质测定

分别对环境保护部标准物质研究所生产的氟化物（F⁻）标准物质（编号为 201744，标准值为 1.53±0.06 mg/L）进行 6 次平行测量。根据 HJ 168-2010 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表 23 实验室 1 准确度测试数据

平行号	有证标准物质 201744	
测定结果 mg/L	1	1.51
	2	1.55
	3	1.55
	4	1.53
	5	1.53
	6	1.55
平均值/（mg/L）		1.54
标准值与不确定度/（mg/L）		1.53±0.06
相对误差 REi/%		0.4

表 24 实验室 2 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 201744
测定结果 mg/L	1	1.52
	2	1.50
	3	1.49
	4	1.51
	5	1.55
	6	1.54
平均值/ (mg/L)		1.52
标准值与不确定度/ (mg/L)		1.53±0.06
相对误差 REi/%		-0.8

表 25 实验室 3 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 201744
测定结果 mg/L	1	1.57
	2	1.56
	3	1.56
	4	1.54
	5	1.55
	6	1.54
平均值/ (mg/L)		1.55
标准值与不确定度/ (mg/L)		1.53±0.06
相对误差 REi/%		1.5

表 26 实验室 4 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 201744
测定结果 mg/L	1	1.49
	2	1.49
	3	1.47
	4	1.48
	5	1.48
	6	1.47
平均值/ (mg/L)		1.48
标准值与不确定度/ (mg/L)		1.53±0.06
相对误差 REi/%		-3.3

表 27 实验室 5 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 201744
测定结果 mg/L	1	1.51
	2	1.50
	3	1.52
	4	1.49
	5	1.52
	6	1.48
平均值/ (mg/L)		1.50
标准值与不确定度/ (mg/L)		1.53±0.06
相对误差 REi/%		-1.7

表 28 实验室 6 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 201744
测定结果 mg/L	1	1.48
	2	1.49
	3	1.51
	4	1.49
	5	1.50
	6	1.49
平均值/ (mg/L)		1.49
标准值与不确定度/ (mg/L)		1.53±0.06
相对误差 REi/%		-2.4

实验室相对误差范围为-3.3%~1.5%；相对误差最终值：-1.0%±3.6%。

4.2 加标回收测定

对空白加标溶液模拟采样过程后进行回收测定。在空白吸收液里加入氟离子标准溶液，加入氟离子量分别为 10.0 μg 、50.0 μg 和 200 μg 。模拟废气采样，采样流量 1.0 L/min，采样时间 20 min。采样体积均为 20 L，折算出样品浓度分别为 0.50 mg/m^3 、2.50 mg/m^3 和 10.0 mg/m^3 。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值、相对误差及加标回收率。根据 HJ 168-2010 的有关统计方法对 6 家实验室验证的验证数据进行统计。

表 29 实验室 1 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m^3	加标量 μg	测定浓度 mg/m^3	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m^3	回收率 R_i %
0.50 mg/m^3	1	n.a.	0.57	10.6	0.57	106
	2	n.a.	0.57	10.5		
	3	n.a.	0.58	10.7		
	4	n.a.	0.57	10.6		
	5	n.a.	0.58	10.8		
	6	n.a.	0.57	10.5		
2.50 mg/m^3	1	n.a.	2.67	49.4	2.66	98.8
	2	n.a.	2.65	49.1		
	3	n.a.	2.66	49.3		
	4	n.a.	2.65	49.0		
	5	n.a.	2.64	49.1		
	6	n.a.	2.72	50.5		
10.0 mg/m^3	1	n.a.	11.1	205	10.9	101
	2	n.a.	10.9	202		
	3	n.a.	11.0	204		
	4	n.a.	10.9	202		
	5	n.a.	10.8	201		
	6	n.a.	10.8	201		

表 30 实验室 2 准确度测试数据

测试结果		空白样 mg/m ³	加标量μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %
0.50 mg/m ³	1	n.a.	10.0	0.60	11.1	0.60	111
	2	n.a.		0.61	11.2		
	3	n.a.		0.56	10.4		
	4	n.a.		0.58	10.7		
	5	n.a.		0.62	11.4		
	6	n.a.		0.62	11.5		
2.50 mg/m ³	1	n.a.	50.0	2.92	53.8	3.02	112
	2	n.a.		3.06	56.4		
	3	n.a.		2.98	55.0		
	4	n.a.		3.05	56.3		
	5	n.a.		3.16	58.3		
	6	n.a.		2.99	55.1		
10.0 mg/m ³	1	n.a.	200	11.1	204	11.4	106
	2	n.a.		11.1	205		
	3	n.a.		10.9	201		
	4	n.a.		11.0	203		
	5	n.a.		12.7	234		
	6	n.a.		12.0	221		

表 31 实验室 3 准确度测试数据

测试结果		空白样 mg/m ³	加标量μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %
0.50 mg/m ³	1	n.a.	10.0	0.63	11.3	0.61	109
	2	n.a.		0.60	10.8		
	3	n.a.		0.63	11.2		
	4	n.a.		0.57	10.2		
	5	n.a.		0.59	10.6		
	6	n.a.		0.64	11.5		
2.50 mg/m ³	1	n.a.	50.0	2.97	53.1	3.07	110
	2	n.a.		3.10	55.5		
	3	n.a.		3.14	56.2		
	4	n.a.		3.07	54.9		
	5	n.a.		3.05	54.5		
	6	n.a.		3.10	55.5		
10.0 mg/m ³	1	n.a.	200	11.5	206	44.4	102
	2	n.a.		11.5	206		
	3	n.a.		11.5	206		
	4	n.a.		11.5	205		
	5	n.a.		11.5	205		
	6	n.a.		11.1	199		

表 32 实验室 4 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %
0.50 mg/m ³	1	n.a.	0.51	9.02	0.50	88.8
	2	n.a.	0.48	8.63		
	3	n.a.	0.51	9.05		
	4	n.a.	0.50	8.97		
	5	n.a.	0.51	9.01		
	6	n.a.	0.48	8.61		
2.50 mg/m ³	1	n.a.	2.62	46.8	2.59	92.4
	2	n.a.	2.50	44.7		
	3	n.a.	2.54	45.3		
	4	n.a.	2.57	45.9		
	5	n.a.	2.61	46.5		
	6	n.a.	2.69	47.9		
10.0 mg/m ³	1	n.a.	10.6	189	10.8	96.3
	2	n.a.	10.7	191		
	3	n.a.	10.8	192		
	4	n.a.	10.2	182		
	5	n.a.	11.2	200		
	6	n.a.	11.3	201		

表 33 实验室 5 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %
0.50 mg/m ³	1	n.a.	0.53	9.72	0.54	99.6
	2	n.a.	0.57	10.5		
	3	n.a.	0.55	10.1		
	4	n.a.	0.55	10.1		
	5	n.a.	0.52	9.64		
	6	n.a.	0.53	9.70		
2.50 mg/m ³	1	n.a.	2.81	51.8	2.80	104
	2	n.a.	2.59	47.8		
	3	n.a.	2.79	51.6		
	4	n.a.	3.00	55.3		
	5	n.a.	2.81	52.0		
	6	n.a.	2.82	52.0		
10.0 mg/m ³	1	n.a.	11.4	210	11.1	103
	2	n.a.	11.5	211		
	3	n.a.	11.2	208		
	4	n.a.	11.4	211		
	5	n.a.	10.6	196		
	6	n.a.	10.7	198		

表 34 实验室 6 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %		
0.50 mg/m ³	1	n.a.	10.0	0.54	9.75	0.52	94.3	
	2	n.a.		0.56				10.2
	3	n.a.		0.52				9.39
	4	n.a.		0.49				8.99
	5	n.a.		0.51				9.31
	6	n.a.		0.49				8.95
2.50 mg/m ³	1	n.a.	50.0	2.76	50.2	2.82	103	
	2	n.a.		2.81				51.3
	3	n.a.		2.88				52.5
	4	n.a.		2.85				51.9
	5	n.a.		2.74				50.0
	6	n.a.		2.90				52.8
10.0 mg/m ³	1	n.a.	200	11.0	201	10.9	99.5	
	2	n.a.		10.9				199
	3	n.a.		10.9				198
	4	n.a.		11.0				201
	5	n.a.		10.8				197
	6	n.a.		10.9				198

样品回收率范围分别为：88.8%~111%、92.4%~112%和 96.3%~106%；加标回收率最终值分别为 101%±17.5%、103%±14.4%和 101%±6.59%。

5 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

(1) 方法检出限和测定下限

对于固定污染源废气，当采样体积为 20 L（标准状态），定容体积为 100 ml 时，方法检出限为 0.08 mg/m³，测定下限为 0.32 mg/m³。

(2) 方法精密度

6 家验证实验室分别对氟离子加标浓度为 0.2 mg/L、2.0 mg/L 和 8.0 mg/L 的吸收液模拟采样过程后进行 6 次平行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：1.1%~10.6%、0.8%~6.0%、0.3%~2.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：7.1%、2.3%、1.8%；

重复性限分别为：0.11 mg/m³、0.54 mg/m³、0.92 mg/m³；

再现性限分别为：0.15 mg/m³、0.65 mg/m³、1.40 mg/m³。

6 家验证实验室分别对 0.50 mg/m³ 和 10.0 mg/m³ 两种氟化氢标准气体模拟实际样品采样后进行 6 次平行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.3%~7.6%和 1.9%~4.0%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.2%和 2.7%；

重复性限分别为：0.10 mg/m³ 和 0.82 mg/m³；

再现性限分别为：0.12 mg/m³ 和 1.14 mg/m³。

(3) 方法准确度

6 家验证实验室分别对含氟化物 (F⁻) 的统一标准样品 (标准值为 1.53±0.06 mg/L) 进行 6 次平行测定：

相对误差分别为：-3.3%~1.5%；

相对误差的最终值为：-1.0%±3.6%。

6 家验证实验室分别对氟离子加标量为 10.0 μg、50.0 μg 和 200 μg 的溶液模拟采样过程后进行回收测定：

加标回收率分别为：88.8%~111%、92.4%~112%、96.3%~106%；

加标回收率最终值分别为：101%±17.5%、103%±14.4%、101%±6.59%。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。