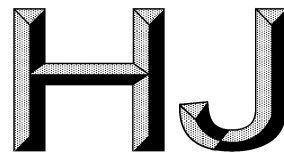


附件 12



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 688-20□□

代替 HJ 688-2013

固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法

Stationary source emission—Determination of hydrogen bromide

—Ion chromatography

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

| | |
|-------------------|----|
| 前 言..... | ii |
| 1 适用范围..... | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 术语和定义..... | 1 |
| 4 方法原理..... | 1 |
| 5 干扰与消除..... | 2 |
| 6 试剂和材料..... | 2 |
| 7 仪器和设备..... | 2 |
| 8 样品..... | 3 |
| 9 分析步骤..... | 5 |
| 10 结果计算与表示..... | 7 |
| 11 精密度和准确度..... | 7 |
| 12 质量保证和质量控制..... | 8 |
| 13 废物处理..... | 8 |
| 14 注意事项..... | 8 |

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中氟化氢的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中氟化氢的离子色谱法。

本标准是对《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》（HJ 688-2013）的修订。

本标准首次发布于 2013 年，原标准起草单位为东营市环境监测站。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

——修改了适用范围，更改了采样体积、定容体积、方法检出限和测定下限；

——修改了规范性引用文件，删除了《分析实验室用水规格和实验方法》（GB/T 6682）和《危险废物（含医疗废物）焚烧处置设施二噁英排放监测技术规范》（HJ/T 365），增加了《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）；

——修改了试剂和材料，删除了碳酸钠、氢氧化钾-碳酸钠吸收液，增加了氢氧化钠吸收液，修改了滤膜材质；

——修改了仪器和设备，烟气采样器和等速采样烟气采样器修改为恒温加热采样管、烟气采样器和烟尘采样器三部分，修改了采样管、吸收瓶、连接管的材质及规格，细化了离子色谱仪的配置；

——修改了样品条款，修改了采样装置示意图，完善了样品采集和处理方式，修改了样品保存条件和保存时间；

——细化了色谱参考条件，修改了标准曲线绘制条件，增加了目标组分离子色谱图；

——修改了结果表达公式和结果表示要求；

——完善了质量保证与质量控制和注意事项条款；

——增加了警告、术语和定义、干扰与消除、精密度和准确度条款。

自本标准实施之日起，原标准《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》（HJ 688-2013）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：东营市环境监测站、中国石油大学（华东）。

本标准验证单位：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。

本标准生态环境部 20□□年□□月□□日批准。

本标准自 20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法

警告：氟化氢对人体有害，采样时应注意防护，避免吸入或接触皮肤和眼睛。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氟化氢的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中氟化氢的测定。

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 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

氟化氢 hydrogen fluoride

本标准测定的氟化氢指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）。

4 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 干扰与消除

5.1 颗粒态氟化物对测定有干扰，采样时使用滤膜去除。

5.2 乙酸根离子对氟化物测定有干扰，可通过调节淋洗液浓度和流速、更换高效专用色谱柱等方式消除和减少其干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的新鲜去离子水。

6.1 氢氧化钾（KOH）：优级纯。

6.2 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

6.3 氟化钠（NaF）：优级纯，使用前在 110°C 下干燥2 h，于干燥器中冷却备用。

6.4 碱性吸收液： $c(\text{KOH})=30\text{ mmol/L}$ 或 $c(\text{NaOH})=30\text{ mmol/L}$ 。

称取1.68 g氢氧化钾（6.1）或1.20 g氢氧化钠（6.2），溶于适量水中，移入1000 ml容量瓶中，用水稀释定容，混匀，转移至聚乙烯瓶中。临用现配。

6.5 淋洗贮备液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。于 4°C 以下冷藏、密封可保存3个月。

6.6 淋洗液：将淋洗贮备液（6.5）稀释得到淋洗液，临用现配。

注1：如仪器型号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。

6.7 氟化物贮备溶液： $\rho(\text{F}^{-})=500\text{ mg/L}$ 。

准确称取0.1105 g氟化钠（6.3）溶解于适量水中，移入100 ml容量瓶中，用水稀释定容，混匀，转移至聚乙烯瓶中，在 4°C 下可保存一个月，临用时取出放至室温再用。也可使用有证标准溶液进行配制。

6.8 氟化物标准使用液： $\rho(\text{F}^{-})=50\text{ mg/L}$ 。

吸取10.00 ml氟化钠贮备溶液（6.7），移入100 ml容量瓶中，用水稀释定容，混匀，临用现配。

6.9 滤膜：聚四氟乙烯或石英材质，对粒径大于 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于99.9%。

7 仪器和设备

7.1 恒温加热采样管

恒温加热采样管末端加装滤膜（6.9），加热温度不低于 120°C ，温控精度 1°C 。采样管为聚四氟乙烯或钛合金材质，内表面光滑流畅。

7.2 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 $0.1\text{ L/min}\sim 2.0\text{ L/min}$ 。

7.3 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。

7.4 吸收瓶：材质为聚四氟乙烯、聚乙烯或聚丙烯的 75 ml 气泡吸收瓶。

7.5 连接管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，应尽量短。

7.6 冷却装置：采用冰水浴或控制温度不超过 5℃ 的其他装置。

7.7 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。

7.8 一次性微孔滤膜针筒过滤器：孔径 0.45 μm。

7.9 注射器：10 ml。

7.10 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集

8.1.1 固定污染源废气样品

固定污染源废气布点及采样应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中的相关规定，采样装置见图 1。在采样过程中，应保持采样管保温夹套温度 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。

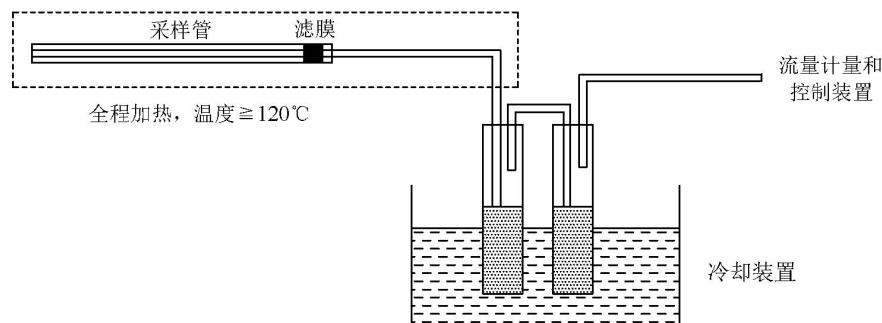


图 1 固定污染源废气中氟化氢采样装置示意图

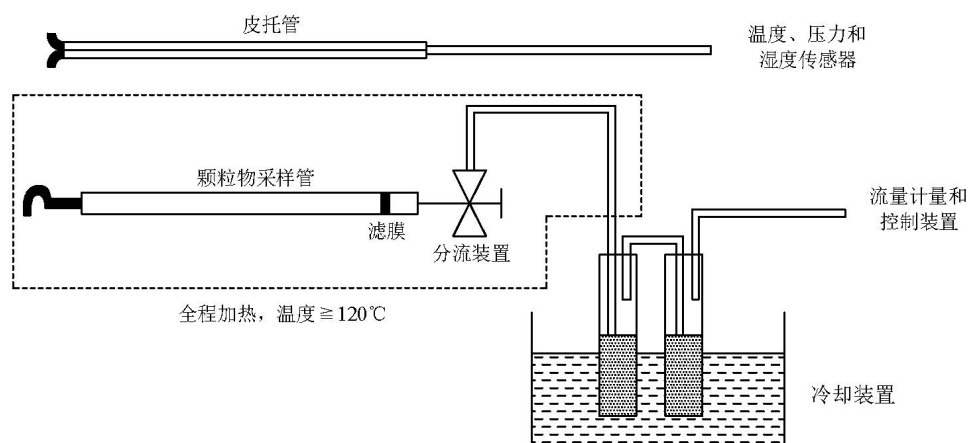


图 2 固定污染源废气中氟化氢采样装置示意图（含有液滴时）

在采样管（7.1）后串联两支各装 50 ml 吸收液（6.4）的 75 ml 气体吸收瓶（7.4），与烟气采样器（7.2）连接，按照气态污染物采集方法，以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量连续 1 小时采集样品，或在 1 小时内以等时间间隔采样 3 个~4 个样品，采样前后流量偏差应 \leq 5%。也可根据废气中样品实际浓度，适当延长或缩短采样时间。

注 1：当固定污染源废气中水分含量较大，氟化氢吸湿以雾滴形式存在时，布点和采样应符合 GB/T 16157 中有关颗粒物采集方法的规定，采样装置见图 2。在采样管（7.1）后串联两支各装 50 ml 吸收液（6.4）的 75 ml 气体吸收瓶（7.4），与烟尘采样器（7.3）连接，按照颗粒物采集方法采集气体样品。通过分流阀，将氟化氢气体采样流量控制在 0.5 L/min~1.0 L/min，连续 1 小时采样，或在 1 小时内以等时间间隔采样 3 个~4 个样品。采样过程保持颗粒物采样管及过滤装置温度 \geq 120 °C，避免水汽在吸收瓶之前凝结。

8.1.2 全程序空白样品

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。

8.2 样品运输与保存

样品采集后用连接管（7.5）密封吸收瓶，室温保存，48 h 内完成分析测定。如不能及时分析，应将样品转移到聚乙烯瓶中，室温可保存 14 d。

8.3 试样的制备

8.3.1 样品的制备

将两支吸收瓶中的样品溶液（8.1.1 和 8.1.2）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，定容，摇匀。

8.3.2 实验室空白样品的制备

在实验室内，取同批次、装有同体积吸收液的吸收瓶按照 8.3.1 相同步骤制备实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 色谱参考条件

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：淋洗液为 30 mmol/L 的氢氧化钾溶液，流速为 1.20 ml/min，进样体积为 25 μ l，柱温为 30 $^{\circ}$ C，抑制器电流为 90 mA。

参考条件 2：淋洗液为 3.2 mmol/L 碳酸钠和 1.0 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液，流速为 0.40 ml/min，进样量为 20 μ l，柱温为 25 $^{\circ}$ C。

9.2 标准曲线建立

分别移取 0.00 ml、0.10 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml 的氟化物标准使用液（6.8）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、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L 和 5.00 mg/L。可根据被测样品的浓度确定适合的标准系列浓度范围。分别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。以氟离子浓度（以 F⁻计，mg/L）为横坐标，色谱峰响应值（峰面积或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。氢氧根淋洗液体系中氟离子色谱图见图 3，碳酸根淋洗液体系中氟离子色谱图见图 4。

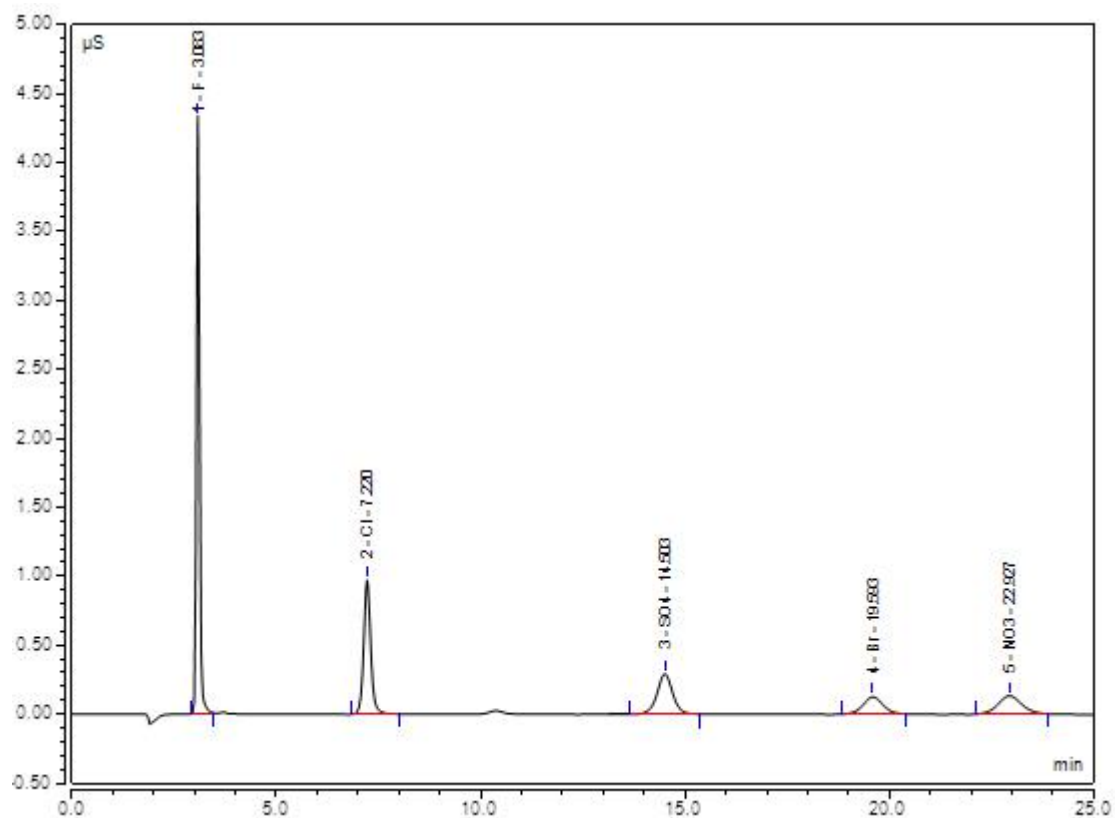


图3 氟化物标准离子色谱图（氢氧根淋洗液体系）

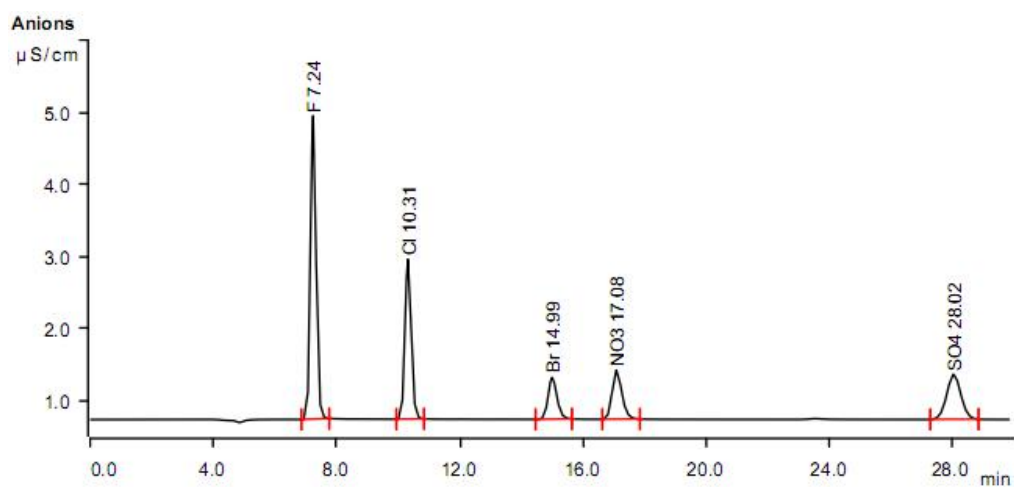


图4 氟化物标准离子色谱图（碳酸根淋洗液体系）

9.3 试样测定

将制备好的样品用一次性微孔滤膜针筒过滤器（7.8）过滤后用注射器（7.9）注入离子色谱仪，按照与标准曲线建立相同的色谱参考条件（9.1）进行试料的测定。当样品中F含量超过标准曲线绘制范围时，应用水稀释后重新测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

固定污染源废气中氟化氢的浓度按下式计算。

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

式中： $\rho_{(HF)}$ ——固定污染源废气中 HF 的浓度，mg/m³；

ρ_1 ——第一支比色管试样中 F 浓度，mg/L；

ρ_2 ——第二支比色管试样中 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_{nd} ——标准状态下（273 K，101.325 kPa）干烟气的采样体积，L；

20.0——HF 的摩尔质量，g/mol；

19.0——F 的摩尔质量，g/mol；

100——定容体积，ml。

10.2 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/m³ 计。

11 精密度和准确度

11.1 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 的空白加标样品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采集后进行 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。

11.2 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%±6.6%。

12 质量保证和质量控制

12.1 样品采集

12.1.1 定期对流量计、皮托管、温度传感器等进行校准。

12.1.2 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。

12.2 空白试验

每测定20个样品或每批次(少于20个样品)至少测定一个全程序空白和一个实验室空白。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。

12.3 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≤±10%。否则,应查找原因或重新绘制标准曲线。

12.4 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。

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。

14 注意事项

14.1 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。

14.2 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。

14.3 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。

14.4 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。

14.5 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。

14.6 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。

