

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 1040-2019

固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法

Stationary source emission—Determination of hydrogen bromide

—Ion chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版集团出版的正式标准文本为准。

2019-10-24 发布

2020-04-24 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 干扰和消除.....	1
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.....	6
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溴化氢的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中溴化氢的离子色谱法。

本标准为首次发布。

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：山东省生态环境监测中心。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、山东省济南生态环境监测中心、山东省青岛生态环境监测中心、山东省泰安生态环境监测中心、山东省滨州生态环境监测中心、山东省产品质量检验研究院。

本标准生态环境部2019年10月24日批准。

本标准自2020年4月24日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法

警告：溴化氢对人体有害，采样人员应注意佩带防护器具，避免吸入或接触皮肤。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中溴化氢的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中溴化氢的测定。

对于有组织排放废气，当采样体积为 20 L（标准状态），定容体积为 50.0 ml 时，方法检出限为 0.05 mg/m³，测定下限为 0.20 mg/m³。

对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 30 L（标准状态），定容体积为 10.0 ml 时，方法检出限为 0.008 mg/m³，测定下限为 0.032 mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准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和气体污染物采样方法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

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。

3.1

溴化氢 hydrogen bromide

本标准测定的溴化氢是指以气态和雾滴形式存在的溴化氢。

4 方法原理

固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中的溴化氢，用吸收液吸收形成溴离子经离子色谱分离，电导检测器检测。根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

5 干扰和消除

颗粒态溴化物对测定有干扰，采样时用聚四氟乙烯或石英滤膜可消除干扰。气态溴对测定有干扰，选用酸性吸收液吸收溴化氢可消除干扰。有机污染物对离子色谱仪测定有干扰，采用经活化的 C₁₈ 等固相萃取柱可消除干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为电阻率 ≥ 18 M Ω ·cm 的新鲜去离子水。

6.1 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

6.2 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

6.3 硫酸: ρ (H₂SO₄) = 1.84 g/ml, 优级纯。

6.4 溴化钾 (KBr): 优级纯。

使用前应于 105°C \pm 5°C 烘干 2 h, 置于干燥器中冷却备用。

6.5 溴化物贮备液: ρ (Br⁻) = 1000 mg /L。

称取 1.4875 g 溴化钾 (6.4) 溶于适量水中, 移入 1000 ml 容量瓶, 用水定容, 混匀, 转移至聚乙烯瓶中。于 4°C 以下冷藏、避光和密封可保存 1 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

6.6 溴化物标准使用液: ρ (Br⁻) = 100 mg /L。

移取 10.00 ml 溴化物贮备液 (6.5), 置于 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 临用现配。

6.7 碱性吸收液: c (NaOH) = 35 mmol/L 或 c (KOH) = 35 mmol/L。

称取 1.40 g 氢氧化钠 (6.1) 或 1.96 g 氢氧化钾 (6.2), 溶于适量水中, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 转移至聚乙烯瓶中。临用现配。

6.8 硫酸吸收液: c (H₂SO₄) = 50 mmol/L。

移取 2.7 ml 硫酸 (6.3), 缓慢加入适量水中, 冷却后, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 转移至聚乙烯瓶中。于 4°C 以下冷藏、密封可保存 3 个月。

6.9 淋洗液贮备液: 根据仪器型号及色谱柱使用条件进行配制。于 4°C 以下冷藏、密封可保存 3 个月。

6.10 淋洗液: 将淋洗液贮备液 (6.9) 稀释得到淋洗液, 临用现配。

6.11 氢氧化钠溶液: c (NaOH) = 5.0 mol/L。

称取 20.0 g 氢氧化钠 (6.1), 溶于适量水中, 移入 100 ml 容量瓶中, 用水定容, 混匀, 转移至聚乙烯瓶中。于 4°C 以下冷藏、密封可保存 3 个月。

6.12 一次性微孔滤膜针筒过滤器: 孔径 ≤ 0.45 μ m。

6.13 聚四氟乙烯或石英滤膜: 对粒径大于 0.3 μ m 颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。

7 仪器和设备

7.1 烟气采样器: 采样流量 0.1 L/min~1.0 L/min, 采样管为硬质玻璃或氟树脂材质, 应具备加热和保温功能, 加热温度 ≥ 120 °C。

7.2 空气采样器: 采样流量 0.1 L/min~1.0 L/min。

7.3 颗粒物采样器: 采样流量 5 L/min~50 L/min, 采样管为硬质玻璃或氟树脂材质, 应具备加热和保温功能, 加热温度 ≥ 120 °C。

7.4 棕色气泡吸收瓶: 25 ml、75 ml。

7.5 连接管: 聚四氟乙烯管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

- 7.6 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。
- 7.7 色谱柱：阴离子分离柱，粒径 5.5 μm ，内径 5 mm，柱长 250 mm，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），或其他等效高容量色谱柱。
- 7.8 注射器：10 ml。
- 7.9 预处理柱：硅胶基质键合 C_{18} 等固相萃取柱。
- 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 有组织排放废气样品

按照 GB/T 16157、HJ/T 397 的相关规定进行布点及采样。采样装置见图 1。串联两支各装 50.0 ml 碱性吸收液（6.7）的 75 ml 棕色气泡吸收瓶（7.4），与烟气采样器（7.1）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 h 采样，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。

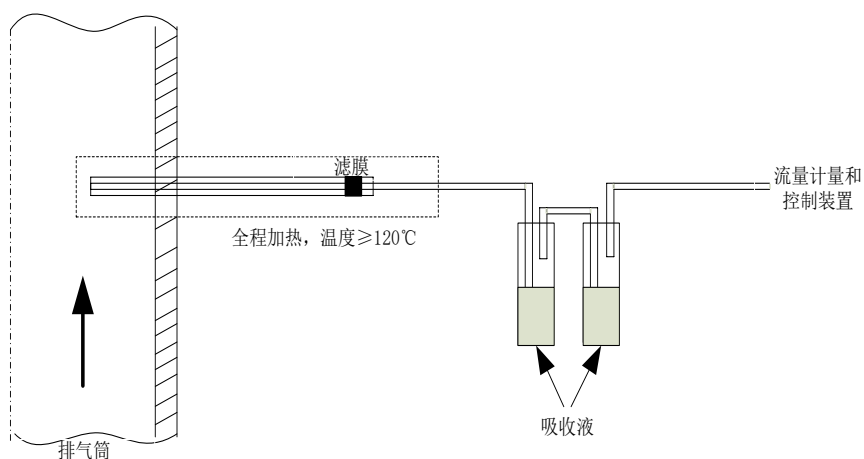


图 1 有组织排放废气中溴化氢采样示意图

注 1：当固定污染源废气中含溴时，串联四支 75 ml 棕色气泡吸收瓶（7.4），前两支各装 50 ml 硫酸吸收液（6.8），后两支各装 50 ml 碱性吸收液（6.7），前、后两组吸收瓶分别吸收溴化氢和溴。

注 2：当固定污染源废气中水分含量较大，溴化氢吸湿以雾滴形式存在时，布点和采样应符合 GB/T 16157、HJ/T 397 中有关颗粒物采集方法的规定。采样装置见图 2。串联两支各装 50 ml 碱性吸收液（6.7）的 75 ml 棕色气泡吸收瓶（7.4），与颗粒物采样器（7.3）连接，按照颗粒物采集方法采样。通过分流装置，将溴化氢气体采样流量控制在 0.5 L/min~1.0 L/min，连续 1 h 采样，或在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。当固定污染源废气中含有溴干扰时，吸收瓶串联方式按注 1 操作。

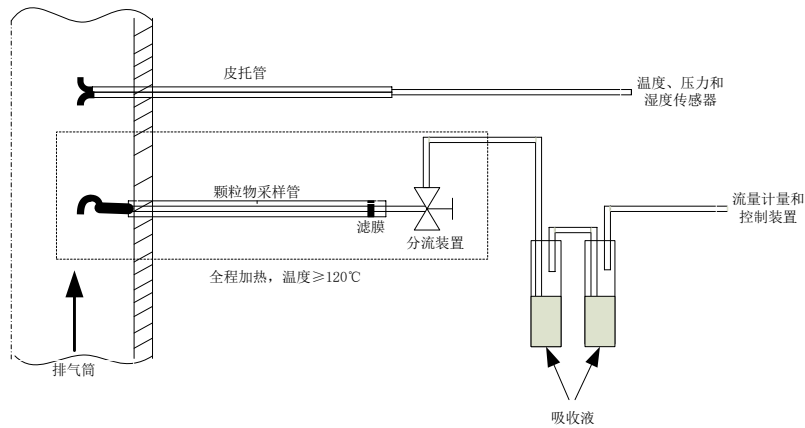


图 2 有组织排放废气中溴化氢采样示意图（含有液滴时）

8.1.2 无组织排放监控点空气样品

按照 HJ/T 55 中的相关规定进行布点及采样。采样时，串联两支各装 10 ml 碱性吸收液（6.7）的 25 ml 棕色气泡吸收瓶（7.4），与空气采样器（7.2）连接。以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量，连续 1 h 采样，或在 1 h 内以等时间间隔采集 4 个样品。

8.1.3 全程序空白

将同批次装入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 样品保存

样品采集后用连接管（7.5）密封吸收瓶，于 4℃ 以下冷藏、避光和密封保存，应 24 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，于 4℃ 以下冷藏、避光和密封可保存 14 d。

8.3 试样的制备

8.3.1 有组织排放废气试样

将两支吸收瓶中的样品溶液（8.1.1）分别移入两支 50 ml 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁并入比色管中，定容，摇匀。

注：对含溴的废气样品，将前两支气泡吸收瓶中的硫酸吸收液分别移入两支 50 ml 比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁并入比色管中，稀释定容，摇匀。用适量氢氧化钠溶液（6.11）将样品 pH 调整到色谱柱的允许范围内。

8.3.2 无组织排放监控点空气试样

将两支吸收瓶中的样品溶液（8.1.2）分别移入两支 10 ml 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁并入比色管中，定容，摇匀。

8.3.3 全程序空白试样

全程序空白（8.1.3）分别按照有组织排放废气试样和无组织排放监控点空气试样相同步骤制备。

8.3.4 实验室空白试样

取同批次的吸收液，分别按照有组织排放废气试样和无组织排放监控点空气试样相同步骤制备。

9 分析步骤

9.1 色谱参考条件

参考条件 1：淋洗液为 35 mmol/L 氢氧化钾溶液，等度淋洗，流速为 1.00 ml/min，进样量为 25 μ l，柱温为 30 $^{\circ}$ C，抑制器电流为 104 mA。

参考条件 2：淋洗液为 1.8 mmol/L 碳酸钠和 1.7 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液，等度淋洗，流速为 1.00 ml/min，进样量为 20 μ l，柱温为 30 $^{\circ}$ C，抑制器电流为 40 mA。

9.2 标准曲线的建立

分别移取 0.00 ml、0.10 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml 溴化物标准使用液（6.6）于 6 支 50 ml 容量瓶中，用水定容，混匀。该标准系列中溴离子质量浓度（以 Br⁻计）分别为 0.00 mg/L、0.20 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L（参考浓度）。

按照色谱参考条件（9.1），由低浓度到高浓度的顺序依次进行测定，记录峰面积或峰高。以溴离子的质量浓度（以 Br⁻计，mg/L）为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。氢氧根淋洗液体系中溴离子色谱图见图 3，碳酸根淋洗液体系中溴离子参考色谱图见图 4。

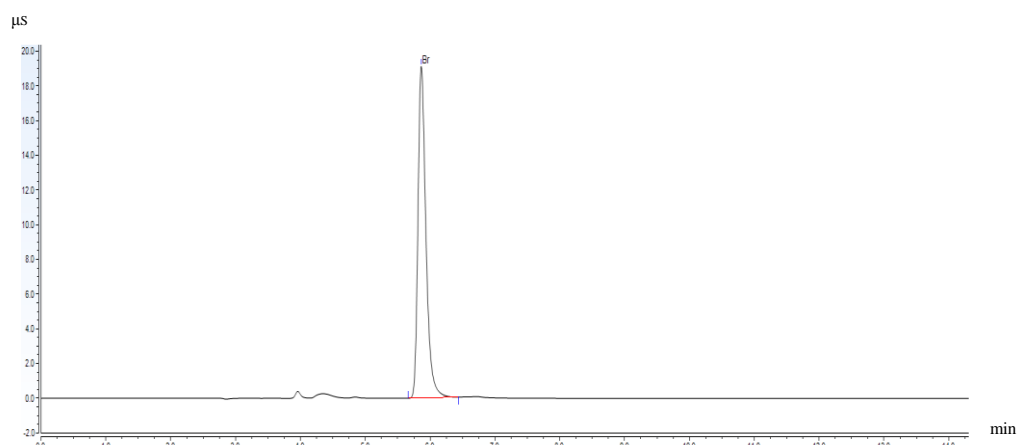


图 3 氢氧根淋洗液体系中溴离子参考色谱图

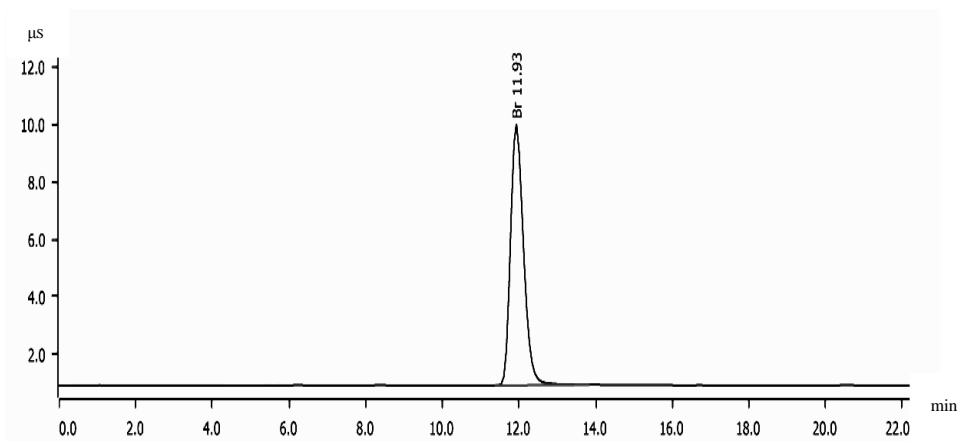


图 4 碳酸根淋洗液体系中溴离子参考色谱图

9.3 试样测定

将制备好的试样（8.3.1 和 8.3.2）用一次性微孔滤膜针筒过滤器（6.12）过滤，再用注射器（7.8）注入离子色谱仪，按照与标准曲线的建立（9.2）相同的色谱条件进行试样的测定。

9.4 空白试验

将制备好的空白试样（8.3.3 和 8.3.4）按照与试样测定（9.2）相同的操作和色谱条件进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

10.1.1 有组织排放废气样品

按照公式（1）计算有组织排放废气中溴化氢的浓度：

$$\rho_{(HBr)} = \frac{(\rho_1 + \rho_2) \times 50.0}{V_{nd}} \times \frac{80.9}{79.9} \times D \quad (1)$$

式中： $\rho_{(HBr)}$ ——有组织排放废气中 HBr 的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——第一支具塞比色管试样中 Br^- 浓度， mg/L ；

ρ_2 ——第二支具塞比色管试样中 Br^- 浓度， mg/L ；

V_{nd} ——标准状态下干烟气的采样体积，L；

80.9——HBr 的摩尔质量， g/mol ；

79.9—— Br^- 的摩尔质量， g/mol ；

50.0——定容体积，ml；

D——试样稀释倍数。

10.1.2 无组织排放监控点空气样品

按照公式（2）计算无组织排放监控点空气中溴化氢的浓度：

$$\rho_{(\text{HBr})} = \frac{(\rho_1 + \rho_2) \times 10.0}{V_n} \times \frac{80.9}{79.9} \times D \quad (2)$$

式中： $\rho_{(\text{HBr})}$ ——无组织排放监控点空气中 HBr 的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——第一支具塞比色管试样中 Br^- 浓度， mg/L ；

ρ_2 ——第二支具塞比色管试样中 Br^- 浓度， mg/L ；

V_n ——标准状态下的采样体积，L；

80.9——HBr的摩尔质量， g/mol ；

79.9——Br的摩尔质量， g/mol ；

10.0——定容体积，ml；

D——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

测定结果小数点后的保留位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家验证实验室分别对溴离子加标浓度为 0.400 mg/L 、1.00 mg/L 和 4.00 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：2.2%~7.0%、2.2%~4.0%、1.1%~5.9%；

实验室间相对标准偏差分别为：6.3%、5.0%、2.7%；

重复性限分别为：0.03 mg/m^3 、0.23 mg/m^3 、1.0 mg/m^3 ；

再现性限分别为：0.04 mg/m^3 、0.42 mg/m^3 、1.2 mg/m^3 。

6家验证实验室分别对浓度为 0.250 mg/m^3 和 12.5 mg/m^3 溴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：3.7%~6.3%和 1.2%~6.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：4.2%和 3.5%；

重复性限分别为：0.04 mg/m^3 和 1.2 mg/m^3 ；

再现性限分别为：0.03 mg/m^3 和 1.5 mg/m^3 。

11.2 准确度

6家验证实验室分别对含溴化物(Br^-)的统一标准样品(标准值为 2.03 $\text{mg}/\text{L} \pm 0.08 \text{mg}/\text{L}$)进行 6 次平行测定：

相对误差分别为：-0.5%~3.0%；

相对误差最终值为： $0.6\% \pm 4.0\%$ 。

6家验证实验室分别对溴离子加标量为 $4.00\ \mu\text{g}$ 、 $40.0\ \mu\text{g}$ 和 $100\ \mu\text{g}$ 的溶液模拟采样过程后进行回收测定：

加标回收率分别为： $88.6\% \sim 102\%$ 、 $98.0\% \sim 103\%$ 、 $96.1\% \sim 101\%$ ；

加标回收率最终值分别为： $95.5\% \pm 6.4\%$ 、 $101\% \pm 2.0\%$ 、 $99.9\% \pm 2.0\%$ 。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每测定 20 个样品或每批次(≤ 20 个样品)至少测定 1 个全程序空白和 1 个实验室空白。空白测定值应低于方法检出限，否则应查找原因或重新采集样品。

12.2 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，相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。否则，应查找原因或重新建立标准曲线。

12.3 吸收效率

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

13 废物处理

实验中产生的废液应分类收集，按要求安全处理或委托有资质的单位处理。

14 注意事项

采样管与吸收瓶之间的连接管应尽可能短。
