

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 688-2019

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 fluoride

—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。

2019-12-31 发布

2020-06-30 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.....	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.....	6
11 精密度和准确度.....	7
12 质量保证和质量控制.....	7
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，更改了方法检出限和测定下限；
- 修改了规范性引用文件；
- 完善了样品采集、处理和保存方法；
- 细化了色谱参考条件，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：山东省东营生态环境监测中心，中国石油大学（华东）。

本标准验证单位：山东省生态环境监测中心、山东省泰安生态环境监测中心、山东省淄博生态环境监测中心、山东省潍坊生态环境监测中心、中国石油大学（华东）东营市中石油石化检测评价中心和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 2019 年 12 月 31 日批准。

本标准自 2020 年 6 月 30 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。实验中使用的氢氧化钠和氢氧化钾具有强烈的腐蚀性，试剂配制和样品前处理过程应避免接触皮肤和衣物。

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。

3.1

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，经过滤膜滤除颗粒物，气态氟化氢和气化后的氟化氢液滴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 干扰和消除

- 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的分析纯试剂，实验用水为电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的去离子水。

- 6.1 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。
- 6.2 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。
- 6.3 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。
- 6.4 碳酸氢钠 (NaHCO_3)：优级纯，使用前应置于干燥器中平衡 24 h。
- 6.5 氟化钠 (NaF)：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。
- 6.6 水溶液吸收液： $c(\text{KOH})=30\text{ mmol/L}$ 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。

6.7 淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。以下给出的淋洗液条件供参考。

- 6.7.1 碳酸根淋洗液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=3.2\text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3)=1.0\text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.6784 g 碳酸钠 (6.3) 和 0.1680 g 碳酸氢钠 (6.4)，分别溶于适量水中，全量转入 2000 ml 容量瓶，用水稀释定容，混匀。

- 6.7.2 氢氧根淋洗液：由淋洗液自动电解发生器在线生成。

注：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。

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

准确称取 1.1053 g 氟化钠 (6.5) 溶解于适量水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释定容，混匀，转移至聚乙烯瓶中，在 4°C 下冷藏可保存一个月，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。

- 6.9 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 (6.8)，移入 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容，混匀，常温保存 14 d。

- 6.10 滤膜：聚四氟乙烯材质，对粒径大于 $0.3\ \mu\text{m}$ 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 (6.10)，加热温度 $120^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ ，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。

7.2 烟气采样器

烟气采样器应符合 HJ/T 47 的技术要求。

7.3 烟尘采样器

烟尘采样器应符合 HJ/T 48 的技术要求，具备流量可控的分流装置。

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 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与滤膜（6.10）匹配。

7.7 冷却装置：采用冰水浴或控制温度不超过 5℃ 的其他装置。

7.8 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，具有烷醇季铵或烷基季铵功能团、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。

7.9 一次性水系微孔滤膜针筒过滤器：孔径 0.45 μm。

7.10 注射器：10 ml。

7.11 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，应保持采样管及滤膜温度 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。

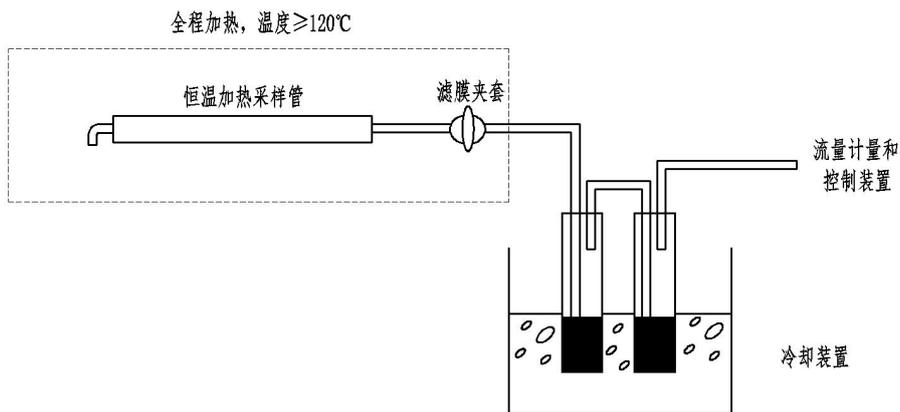


图 1 固定污染源废气中氟化氢采样装置示意图

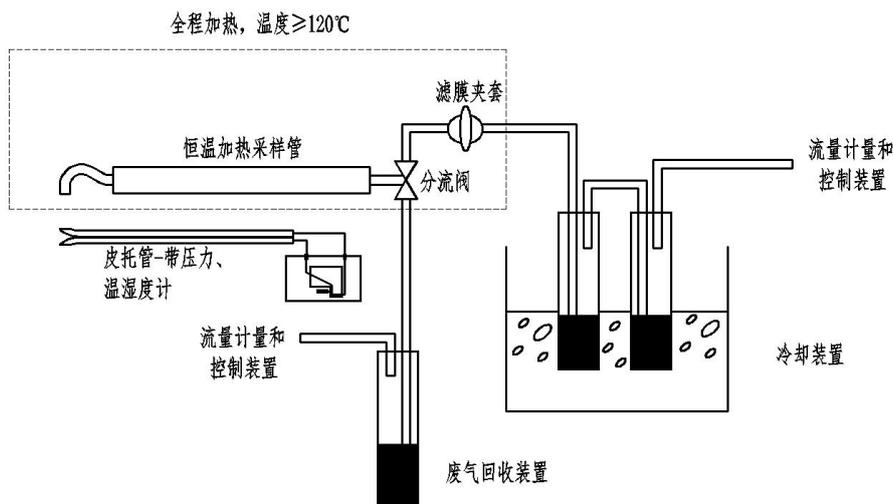


图 2 固定污染源废气中氯化氢采样装置示意图（含有液滴时）

在采样管（7.1）后串联两支各装 50 ml 吸收液（6.6）的 75 ml 气泡吸收瓶（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 的流量在 1 小时内以等时间间隔采样 3 个~4 个样品或连续 1 小时采集样品。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：当固定污染源废气中水分含量较大，氯化氢吸湿以雾滴形式存在时，布点和采样应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 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（6.6）的 75 ml 气泡吸收瓶（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，将氯化氢气体采样流量控制在 0.5 L/min~1.0 L/min，在 1 小时内以等时间间隔采样 3 个~4 个样品或连续 1 小时采样。

8.1.2 全程序空白

每批样品应至少带一套全程序空白样品，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 样品运输和保存

样品采集后用连接管（7.5）密封吸收瓶，室温保存，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，室温可保存 14 d。

8.3 试样的制备

8.3.1 固定污染源废气试样

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和连接管内壁，洗液并入比色管中，定容，摇匀。

8.3.2 实验室空白试样

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

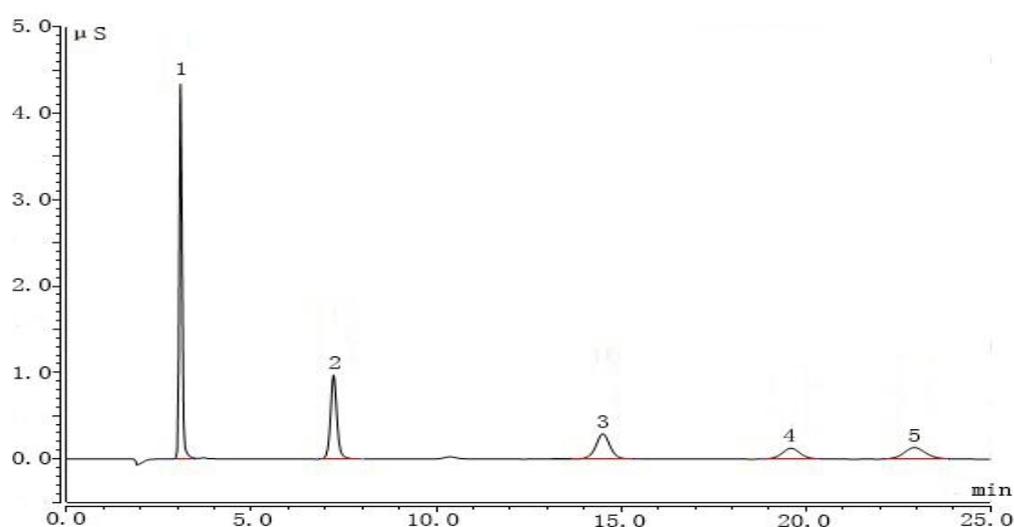
根据仪器型号及配置优化测量条件或参数，可根据实际样品的基体及组成优化淋洗液浓度。

参考条件 1：淋洗液为 30 mmol/L 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，进样体积为 20 μ l，柱温为 25 $^{\circ}$ C。

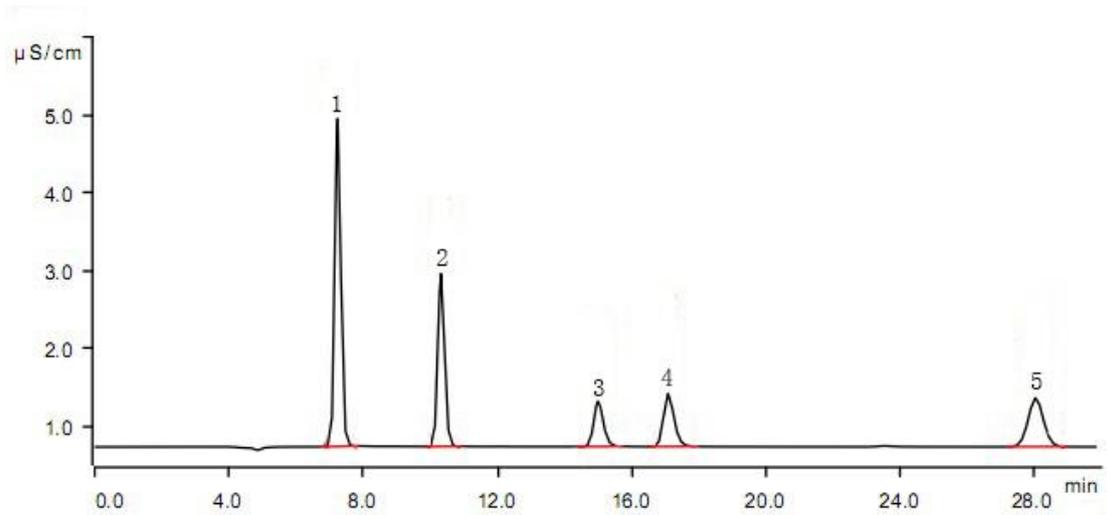
9.2 标准曲线建立

分别移取 0 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（6.9）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，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。



1-氟离子；2-氯离子；3-硫酸根离子；4-溴离子；5-硝酸根离子。

图 3 氟化物标准离子色谱图（氢氧根淋洗液体系）



1-氟离子；2-氯离子；3-溴离子；4-硝酸根离子；5-硫酸根离子。

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

将制备好的试样（8.3.1 和 8.3.2）用一次性水系微孔滤膜针筒过滤器（7.9）过滤后用注射器（7.10）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）进行试样的测定。当样品中 F 含量超过标准曲线浓度范围时，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照公式（1）计算：

$$\rho_{(HF)} = \frac{(\rho_1 \times D_1 + \rho_2 \times D_2) \times 100}{V_{nd}} \times \frac{20.0}{19.0} \quad (1)$$

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

ρ_1 ——由标准曲线查出的第一支比色管试样稀释后的 F 浓度， mg/L ；

ρ_2 ——由标准曲线查出的第二支比色管试样稀释后的 F 浓度， mg/L ；

V_{nd} ——标准状态下（273.15K，1013.25hPa）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；

D_1 ——第一支比色管试样的稀释倍数；

D_2 ——第二支比色管试样的稀释倍数。

注：若 ρ_2 低于方法检出限，则 ρ_2 按零计。

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氟离子加标浓度为 0.20 mg/L、2.00 mg/L 和 8.00 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%~11%、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、1.4 mg/m³。

6家验证实验室分别对 0.50 mg/m³ 和 10.0 mg/m³ 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 1.1 mg/m³。

11.2 准确度

6家验证实验室分别对含氟化物（以 F 计）的统一标准样品（标准值为 1.53 mg/L ± 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 空白试验

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

制作标准曲线时，包括零浓度点在内至少应有六个浓度点，标准曲线的线性相关系数应 ≥ 0.995 。每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应用标准曲线的中间浓度点进行校核，相对误差应在 ±10% 以内。否则，应查找原因或重新建立标准曲线。

12.3 穿透率

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。按照公式（2）计算第二支吸收瓶的穿透率。

$$K = \frac{\rho_2 \times 100 \times D_2}{\rho_1 \times 100 \times D_1 + \rho_2 \times 100 \times D_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K ——第二支吸收瓶的穿透率；

ρ_1 ——由标准曲线查出的第一支比色管试样稀释后的 F 浓度，mg/L；

ρ_2 ——由标准曲线查出的第二支比色管试样稀释后的 F 浓度，mg/L；

100——定容体积，ml； D_1 ——第一支比色管试样的稀释倍数；

D_2 ——第二支比色管试样的稀释倍数。

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 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 滤膜夹与吸收瓶之间的连接管应尽可能短，并检查系统的气密性。

14.3 滤膜夹与吸收瓶间的连接管保持平缓下行方式，防止样品气体中的水汽在连接管内冷凝后回流至滤膜夹内。

14.4 每次分析样品结束后，应用淋洗液清洗仪器管路。

14.5 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。