

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 688-2013

固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）

Stationary source emission-Determination of hydrogen fluoride-

Ion chromatography

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-12-26 发布

2014-03-01 实施

环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 试剂和材料.....	1
5 仪器和设备.....	2
6 样品	3
7 分析步骤.....	4
8 结果计算与表示.....	5
9 质量保证和质量控制.....	5
10 废物处理.....	5
11 注意事项.....	5

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。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：东营市环境监测站。

本标准环境保护部于 2013 年 12 月 26 日批准。

本标准自 2014 年 03 月 01 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）

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气态氟化物的测定，以氟化氢浓度表示，不能测定碳氟化物，如氟利昂。

当采样体积 120L，定容体积 200ml 时，检出限为 0.03mg/m^3 ，测定下限为 0.12mg/m^3 ；定容体积 500ml 时，检出限为 0.08mg/m^3 ，测定下限为 0.32mg/m^3 。

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。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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 365 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 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

本方法采用加热的采样管连续从固定污染源采集废气样品，经加热的过滤器滤除颗粒物，废气样品进入冷却的碱性吸收液，气态氟化物被吸收生成氟离子。经离子色谱仪分离检测，保留时间定性，响应值定量。

4 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；水，GB/T 6682，二级。

4.1 氢氧化钾（KOH）。

4.2 无水碳酸钠（ Na_2CO_3 ）。

4.3 氟化钠（NaF），优级纯：在 110°C 下干燥 2h，于干燥器中保存。

4.4 吸收液

4.4.1 氢氧化钾溶液： $c(\text{KOH}) = 0.1\text{mol/L}$ 。

称取 5.6g 氢氧化钾（4.1），溶解于水，稀释至 1000ml。

4.4.2 氢氧化钾-碳酸钠溶液： $c(\text{KOH}) = 0.006\text{mol/L}$ ， $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.008\text{mol/L}$ 。

称取 0.33g 氢氧化钾（4.1）和 0.85g 无水碳酸钠（4.2），溶解于水，稀释至 1000ml。

4.5 淋洗液

4.5.1 氢氧化钾溶液： $c(\text{KOH}) = 0.030\text{mol/L}$ 。

称取 1.7g 氢氧化钾（4.1），溶解于水，稀释至 1000ml。

4.5.2 氢氧化钾-碳酸钠溶液： $c(\text{KOH}) = 0.0018\text{mol/L}$ ， $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0024\text{mol/L}$ 。

称取 0.1g 氢氧化钾（4.1）和 0.26g 无水碳酸钠（4.2），溶解于水，稀释至 1000ml。

4.6 氟化钠标准贮备溶液： $\rho(\text{F}^-) = 500\mu\text{g/ml}$ 。

称取 0.1105g 氟化钠（4.3）溶解于水中，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，贮于聚乙烯瓶中，在 4℃ 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。

4.7 氟化钠标准使用液： $\rho(\text{F}^-) = 5\mu\text{g/ml}$ 。

吸取 1.00ml 氟化钠标准贮备溶液（4.6），移入 100ml 容量瓶中，用淋洗液（4.5）稀释至标线，摇匀，临用现配。

4.8 微孔滤膜：孔径 $0.45\mu\text{m}$ ，材质为乙酸纤维或聚四氟乙烯（PTFE）。

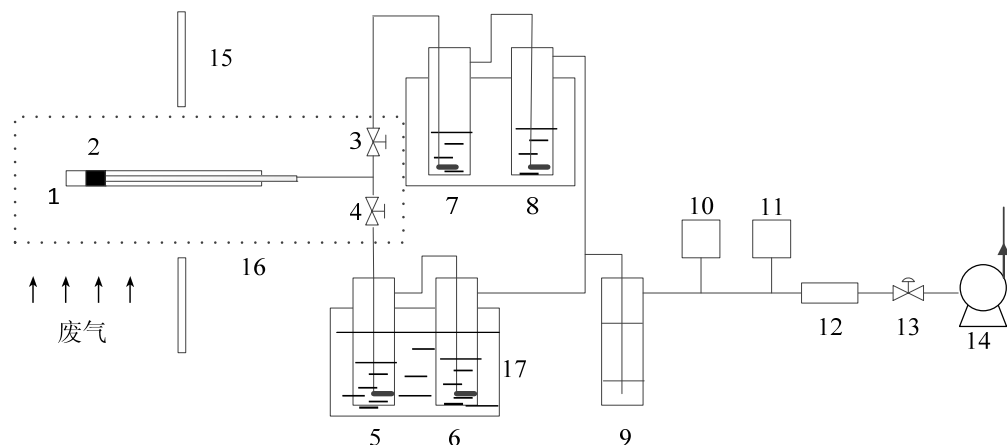
5 仪器和设备

5.1 玻璃量器

除非另有说明，分析时均使用国家标准的 A 级玻璃量器。

5.2 烟气采样器

烟气采样器应符合 HJ/T 47 的技术要求，由采样管、过滤装置、吸收单元、干燥器、冷却装置、流量计量和控制装置及抽气泵等组成，见图 1。抽气泵应保证足够的抽气量，当采样系统负载阻力为 20kPa 时，抽气泵抽气流量应不低于 2.0L/min。

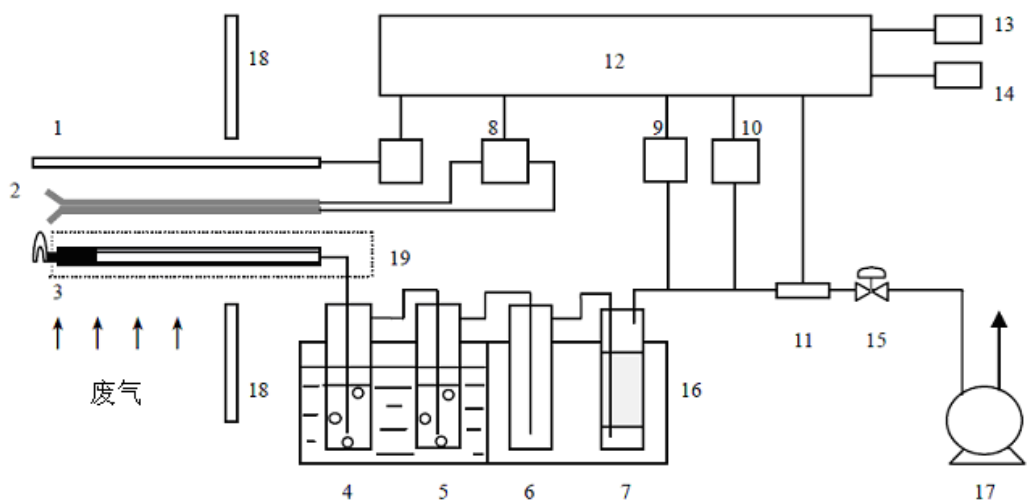


- 1.采样管；2.过滤器；3、4.截止阀；5、6.主路的小型多孔玻板吸收瓶；7、8.旁路的小型多孔玻板吸收瓶；
9.干燥器；10.压力传感器；11.温度传感器；12.流量传感器；13.流量调节装置；14.抽气泵；15.烟道壁；
16.虚线内为加热区；17.冰水浴或控制温度的冷却装置。

图 1 废气中氟化氢恒流采样装置示意图

5.3 等速采样烟气采样器

用烟尘采样器作为等速采样烟气采样器，应符合 HJ/T 48 的技术要求。采样器由组合采样管、过滤装置、吸收单元、干燥器、冷却装置、流量计量和控制装置及抽气泵等组成，见图 2。也可参照 HJ/T 365 中推荐的仪器。



- 1.热电偶或热电阻温度计；2.皮托管；3.组合式采样管（含过滤器）；4、5.大型冲击吸收瓶；6.空瓶；7.干燥器；8.微压传感器；9.压力传感器；10.温度传感器；11.流量传感器；12.微处理系统；13.微型打印机或接口；14.显示器；15.流量调节装置；16.冰水浴或控制温度的冷却装置；17.抽气泵；18.烟道壁；19.虚线内为加热区。

图 2 废气中氟化氢等速采样装置示意图

- 5.4 采样嘴：材质为硼硅酸盐玻璃、石英玻璃或钛合金，应符合 HJ/T 48 的要求。
- 5.5 采样管内衬管：材质为 PTFE、硼硅酸盐玻璃、石英玻璃或钛合金，内衬管的内表面应光滑流畅。
- 5.6 过滤器：材质为石英玻璃纤维、PTFE 的滤筒、滤膜或钛合金烧结过滤器等；要求对粒径大于 $0.5\mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率超过 99.9%。
- 5.7 过滤器支架：材质为 PTFE、硼硅酸盐玻璃或石英玻璃，尺寸与过滤器（5.6）相匹配，应便于取放，接口处密封良好。
- 5.8 吸收瓶：材质为硼硅酸盐玻璃或石英玻璃的 50ml 小型多孔玻板吸收瓶或 250ml 大型冲击吸收瓶。
- 5.9 连接管：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为 PTFE、聚丙烯、聚乙烯或氟橡胶管，应尽量短。
- 5.10 冷却装置：冷却装置采用冰水浴或控制温度不超过 5°C 的其它装置。
- 5.11 储液瓶：聚乙烯塑料瓶，容量为 500ml。
- 5.12 离子色谱仪：含电导检测器及阴离子色谱柱和阴离子保护柱。
- 5.13 实验室常用仪器。

6 样品

采样位置、采样点位、采样点数目和采样频次等参照 HJ/T 397 中的有关规定执行。

废气采样分为恒流采样和当废气中含有液滴时等速采样。采样管、过滤装置的温度控制在 $185^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围。

6.1 样品采集

6.1.1 恒流采样：在采样装置的主路和旁路上分别串联 2 支各装 30ml 吸收液(4.4.1 或 4.4.2)

的小型多孔玻板吸收瓶（5.8）。用连接管（5.9）将采样管和吸收瓶及吸收瓶和干燥器连接，以 2.0L/min 流量，每个样品采样时间 20min~60min。采样后将连接管和吸收瓶一起拆下，用连接管密封吸收瓶。

6.1.2 等速采样：在采样装置上串联 3 支大型冲击吸收瓶（5.8），采样管和吸收瓶之间及吸收瓶之间用连接管（5.9）连接。前两支吸收瓶各装有 75ml 吸收液（4.4.1 或 4.4.2），第 3 支为空瓶，并与干燥器连接，以 90%~110%等速率采集废气样品，每个样品采样时间原则上不低于 20min。采样后将连接管和吸收瓶一起拆下，用连接管密封吸收瓶。

注：不分析过滤器收集的颗粒物。

6.2 样品运输与保存

将吸收瓶垂直置于清洁的容器内运输。实验室内室温保存，时间不超过一周。

6.3 试样制备

6.3.1 试样 I

按 6.1.1 采样时，将主路吸收瓶中的吸收液转移至 200ml 容量瓶中。

分别用适量水洗涤吸收瓶和连接管，将洗涤液合并至上述容量瓶中。重复该操作 3 次。

用水定容至刻度。将试样通过 0.45μm 微孔滤膜（4.8）过滤得到试样溶液，转移至储液瓶（5.11）中。

6.3.2 试样 II

按 6.1.2 采样时，除将大型冲击吸收瓶中的吸收液转移至 500ml 容量瓶中，其余操作同 6.3.1。

6.4 空白样品

准备 2 支密封的各装有与实际采样所需等量吸收液的吸收瓶，带至采样地点，不与采样器连接，采样结束后，带回实验室。按 6.3 步骤处理，得到全程序空白试样。

7 分析步骤

7.1 色谱条件

参照仪器说明书进行选择。

7.2 标准曲线的绘制

取 6 支 50ml 比色管，按表 1 配制标准系列。

表 1 氟化钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
NaF 标准使用液（ml）	0	2.00	5.00	10.0	20.0	50.0
淋洗液（ml）	50.0	48.0	45.0	40.0	30.0	0
F 浓度（μg/ml）	0	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00

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。

7.3 试样的测定

在与绘制标准曲线相同的条件下，将试样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。

7.4 空白的测定

除将全程序空白试样注入离子色谱仪，其余同试样的测定。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

固定污染源废气中氟化氢的浓度按下式计算。

$$\rho(HF) = \frac{(\rho_s - \rho_0) \times V}{V_{nd}} \times \frac{20.0}{19.0}$$

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

ρ_s ——试样中的氟离子浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

ρ_0 ——空白试样中的氟离子浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

V ——试样稀释后的体积， ml ；

V_{nd} ——标准状态下（273K，101.325kPa）干废气的采样体积，L。

8.2 结果表示

氟化氢浓度 $\geq 1.00 \text{ mg/m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；浓度 $< 1.00 \text{ mg/m}^3$ 时，结果保留两位有效数字。

9 质量保证和质量控制

9.1 每批样品应至少做一个全程序空白，空白值不得超过方法检出限。否则应查找原因，重新分析直至合格之后才能分析样品。

9.2 每次样品分析应绘制校准曲线，校准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

9.3 每分析 20 个样品或一个批次样品（样品量少于 20 个），应分析一个校准曲线的中间点浓度的标准溶液，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对误差应 $\leq 10\%$ 。否则应重新绘制标准曲线。

9.4 每批样品至少测定 10%的加标样品，样品数小于 10 时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 80%~120%之间。

10 废物处理

回收可利用的废弃物，不可回收的废弃物由具有资质的专业公司处理。

11 注意事项

11.1 吸收液浓度高于淋洗液浓度，当两者浓度相差较大时，测定误差大。因此，样品溶液在测定前需稀释 3.3 倍，使样品溶液与淋洗液浓度相近。

11.2 当废气中氟化氢浓度低时，可增加采样体积和/或减小试样稀释后的体积；当废气中氟化氢浓度高时，可减少采样体积和/或增大试样稀释后的体积；当试样稀释后的体积发生变化时，配制的淋洗液的浓度应做相应的调整。

11.3 试样中含有粒径超过 $0.45\mu\text{m}$ 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。

11.4 气泡对离子色谱柱分离效果有影响，进样时不能带入气泡。

11.5 硼硅酸盐玻璃具有化学惰性，耐酸耐碱，抗腐蚀性，可在 800℃ 下使用。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。PTFE 使用温度不得高于 250℃，否则将分解并释放氟化物。新制 PTFE 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。

11.6 恒流采样操作过程中，当废气开始流经主路时，为防止旁路的吸收液发生倒吸现象，应首先关闭旁路的截止阀，然后打开主路的截止阀。此外，由于两个截止阀均位于加热范围内，温度较高，操作时需戴隔热手套，以防烫伤。

11.7 本方法灵敏度高，吸收管、连接管及个器皿均应仔细洗涤，操作中注意防止自来水及空气中氟化物的干扰。
