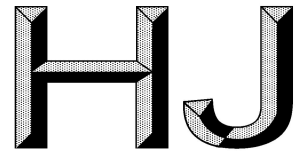


附件 10



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

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

(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。

本标准由环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准起草单位：山东省环境监测中心站。

本标准验证单位：天津市生态环境监测中心、济南市环境监测中心站、青岛市环境监测中心站、泰安市环境保护监测站、滨州市环境保护监测站、山东省产品质量检验研究院。

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 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态污染物采样方法

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

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

用吸收液吸收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，将形成的溴离子试样注入离子色谱仪进行分离测定。用电导检测器检测，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，采样时可用聚四氟乙烯或石英滤膜去除其干扰。气态溴对测定有干扰，可选用酸性吸收液吸收溴化氢避免溴的干扰。有机污染物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可采用聚苯乙烯-二乙烯基苯为基质的 RP 柱或 C₁₈ 固相萃取柱去除。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂。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℃ \pm 5℃ 烘干 2 h, 置于干燥器中冷却备用。

6.5 甲醇 (CH₃OH): 色谱纯。

6.6 溴化物贮备溶液: 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, 用水稀释定容, 混匀, 转移至聚乙烯瓶中。于 4℃ 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。

6.7 溴化物标准使用液: ρ (Br⁻) = 100 mg /L。

移取 10.00 ml 溴化物贮备溶液 (6.6), 置于 100 ml 容量瓶中, 用水稀释定容, 混匀, 临用现配。

6.8 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, 用水稀释定容, 混匀, 转移至聚乙烯瓶中。临用现配。

6.9 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, 用水稀释定容, 混匀, 转移至聚乙烯瓶中。于 4℃ 以下冷藏、密封可保存 3 个月。

6.10 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℃ 以下冷藏、密封可保存 3 个月。

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

注 1: 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。

注 2: 如仪器型号具备自动在线生成淋洗液功能, 可自动生成。

6.12 氢氧化钠溶液: c (NaOH) = 0.1 mol/L。

称取 4.0 g 氢氧化钠 (6.1), 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。于 4℃ 以下冷藏、密封可保存 3 个月。

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~2.0 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 ℃。

7.2 空气采样器: 采样流量 0.1 L/min~2.0 L/min。

7.3 颗粒物采样器: 采样流量 5 L/min~80 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 ℃。

- 7.4 棕色气泡吸收瓶：25 ml、75 ml。
- 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。
- 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。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、化学抑制型电导检测器和连续自循环再生抑制器等测定设备，适用于溴离子的检测。
- 7.7 注射器：10 ml。
- 7.8 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

有组织排放废气布点及采样应符合 GB/T 16157 中的相关规定。采样装置见图 1。串联两支各装 50.0 ml 碱性吸收液（6.8）的 75 ml 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 个样品计算平均值。可根据样品浓度，适当延长或缩短采样时间。

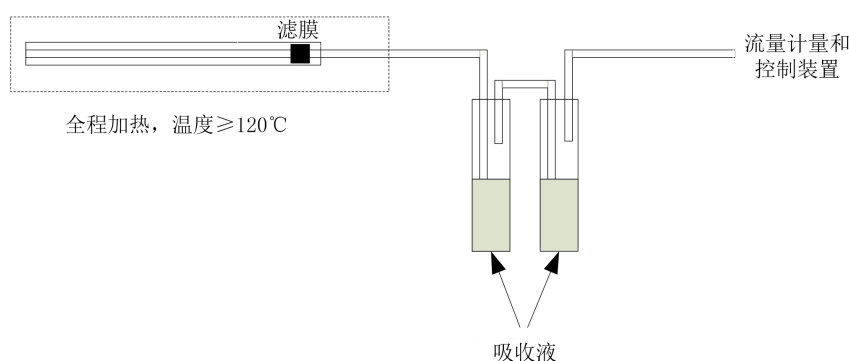


图 1 有组织排放废气中溴化氢采样示意图

注 1：当固定污染源废气中含溴时，串联四支 75 ml 气泡吸收瓶（7.4），前两支各装 50 ml 硫酸吸收液（6.9），后两支各装 50 ml 碱性吸收液（6.8），前、后两组吸收瓶分别吸收溴化氢和溴，以避免溴干扰。

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 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（6.8）的 75 ml 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 个样品计算平均值。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。

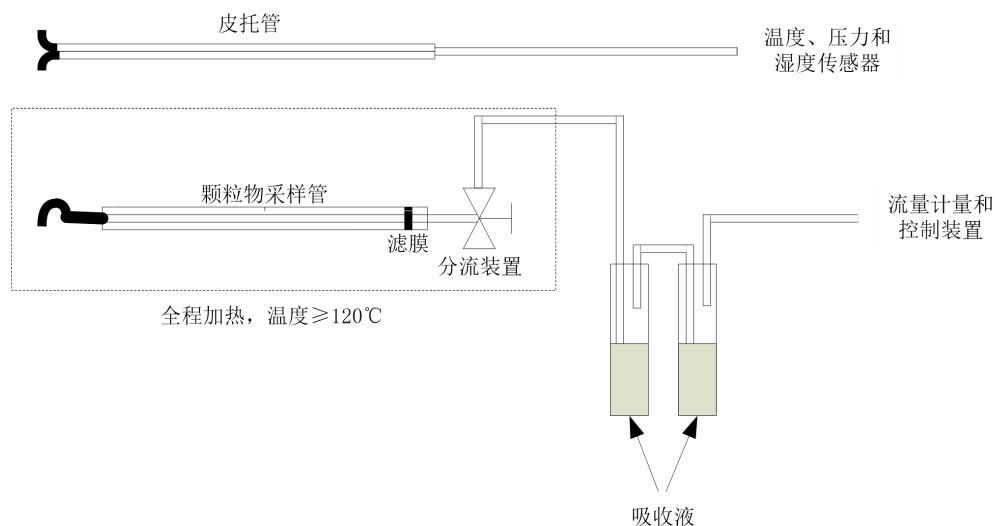


图 2 有组织排放废气中溴化氢采样示意图（含有液滴时）

8.1.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气布点及采样应符合 HJ/T 55 中的相关规定。采样时，串联两支各装 10 ml 碱性吸收液（6.8）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 个样品计算平均值。可根据样品浓度，适当延长或缩短采样时间。

8.1.3 全程序空白

每次采集样品应至少带两套全程序空白，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，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，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，洗液并入比色管中，定容，摇匀。

注：当采集完含有溴的有组织排放废气后，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，洗液并入比色管中，稀释定容，摇匀。为尽量避免酸性吸收液对分析的干扰，分别移取 10.0 ml 上述比色管中的样品溶液，置于另两支 50 ml 具塞比色管中，并分别加入 10.0 ml 氢氧化钠溶液（6.12），用水稀释定容，摇匀。

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，洗液并入比色管中，定容，摇匀。

8.3.3 全程序空白试样

全程序空白（8.1.3）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，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

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 35 mmol/L 氢氧化钾溶液，流速为 1.00 ml/min，进样量为 25 μ l，柱温为 30 $^{\circ}$ C，化学抑制型电导检测器电流为 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，流速为 1.00 ml/min，进样量为 20 μ l，柱温为 30 $^{\circ}$ C。

9.2 标准曲线绘制

分别移取 0.00 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml 溴化物标准使用液（6.7）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、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 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。

按浓度由低到高的顺序依次注入离子色谱仪，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，绘制标准曲线。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色谱图见图 4。

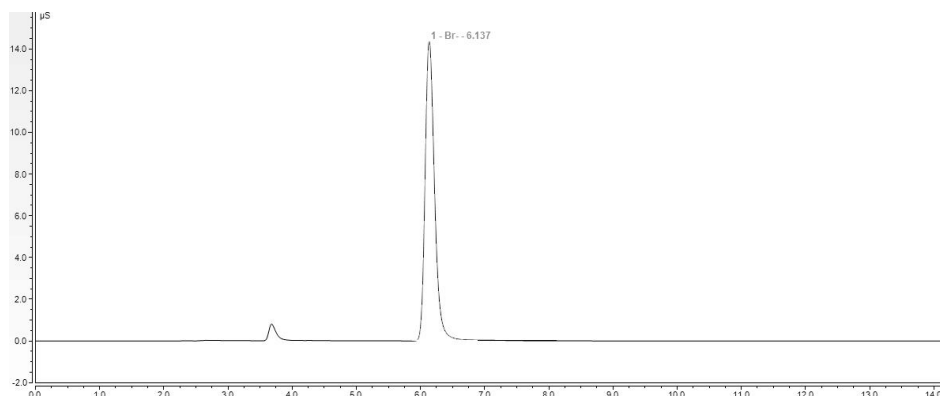


图 3 溴离子色谱图（氢氧根淋洗液）

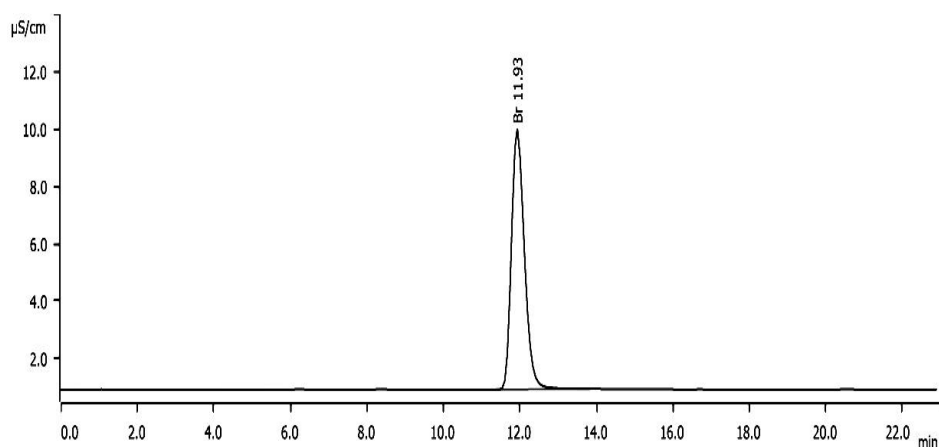


图4 溴离子色谱图（碳酸根淋洗液）

9.3 试样测定

将制备好的试样用一次性微孔滤膜针筒过滤器过滤，再用注射器（7.7）注入离子色谱仪，按照与标准曲线绘制相同的色谱参考条件（9.1）进行试样的测定。当样品中 Br^- 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

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：

$$\rho_{(\text{HBr})} = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times 50}{V_{nd}} \times \frac{80.9}{79.9} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(\text{HBr})}$ ——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 ；

ρ_0 ——两支实验室空白试样中 Br 平均浓度， 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——定容体积，ml。

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：

$$\rho_{(\text{HBr})} = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times 10}{V_n} \times \frac{80.9}{79.9} \quad (2)$$

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 ；

ρ_0 ——两支实验室空白试样中 Br⁻ 平均浓度， 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——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，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 0.4 mg/L 、1.0 mg/L 和 4.0 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：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：0.025 mg/m^3 、0.226 mg/m^3 、1.00 mg/m^3 ；

再现性限分别为：0.043 mg/m^3 、0.417 mg/m^3 、1.18 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：0.037 mg/m^3 和 1.22 mg/m^3 ；

再现性限分别为：0.034 mg/m^3 和 1.49 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 μg 、40.0 μg 和 100 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：88.6%~102%、98.0%~103%、96.1%~101%；
加标回收率最终值分别为：95.5%±6.4%、101%±2.0%、99.9%±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（少于 20 个样品）至少测定 2 个全程序空白和 2 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 $\leq \pm 10\%$ 。否则，应查找原因或重新绘制标准曲线。

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

实验中产生的废液和废物应分类收集，按要求安全处理或委托有资质的单位处理。

14 注意事项

14.1 连接采样管、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。

14.2 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。

14.3 C₁₈固相萃取柱使用前须进行活化。用注射器分别量取 10 ml 甲醇（6.5）和 15 ml 水，依次轻推过柱，将小柱平放约 30 min，即可使用。