

附件 11

《固定污染源废气 溴化氢的测定
离子色谱法（征求意见稿）》
编制说明

《固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法》

标准编制组

二〇一八年五月

项目名称：固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法

项目统一编号：2016-36

项目承担单位：山东省环境监测中心站

编制组主要成员：潘光、王梅、李恒庆、周成、谷树茂、赵燕芳

翟振国、宋毅倩、丁君、侯晨晓

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司统计处项目负责人：

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制定的必要性分析.....	2
2.1	溴化氢的性质、来源、环境危害及排放企业基本情况.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	5
2.3	本标准方法制定的必要性.....	5
3	国内外相关分析方法研究.....	6
3.1	国外相关分析方法研究.....	6
3.2	国内相关分析方法研究.....	7
3.3	本标准方法和国内外方法的关系.....	9
4	标准制定的基本原则和技术路线.....	9
4.1	标准制定的基本原则.....	9
4.2	标准制定的技术路线.....	9
5	方法研究报告.....	10
5.1	方法研究的目标.....	10
5.2	方法原理.....	11
5.3	规范性引用文件.....	11
5.4	干扰和消除.....	11
5.5	试剂和材料.....	13
5.6	仪器和设备.....	17
5.7	样品.....	22
5.8	分析步骤.....	27
5.9	结果计算与表示.....	46
5.10	精密度和准确度.....	47
5.11	质量保证和质量控制.....	47
5.12	注意事项.....	48
5.13	废物处理.....	48
5.14	小结.....	48
6	方法验证.....	48
6.1	验证方案的制定.....	48
6.2	方法验证方案内容.....	48
6.3	方法验证过程.....	49
6.4	方法验证报告.....	52
7	与开题报告的差异说明.....	52
8	标准实施建议.....	52
9	专家函审情况.....	52
10	参考文献.....	56
附一	方法验证报告.....	58

《固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法》 编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016年4月，原环境保护部办公厅印发了《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办科技函[2016]633号），下达了《固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法》标准制定任务，项目承担单位为山东省环境监测中心站，项目统一编号为2016-36。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组（2016.4-2016.5）

本项目任务下达后，山东省环境监测中心站成立了标准编制组（以下简称“编制组”），编制组由多年从事固定污染源废气监测的技术人员和实验室离子色谱的分析人员等组成，明确了编制组成员的分工和职责，编制组按时完成了项目任务书、合同的填报及签署。

1.2.2 查询整理国内外相关标准及文献资料（2016.6-2016.10）

编制组根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，主要集中在溴化氢的理化性质、来源、行业分布以及固定污染源废气中溴化氢的采样方法、实验室分析仪器、分析方法比较和标准限值等方面。

1.2.3 开题论证、确定标准制定的技术路线（2016.11-2017.2）

编制组对该方法的适用范围、检出限、干扰等情况进行分析，并结合我国环境监测的实际情况确定了标准制定技术路线，形成标准开题报告，开展初步实验，并在此基础上编写标准开题报告和标准草案，并报请原国家环境保护部环境监测司，组织专家进行开题论证，明确标准的制定技术路线。

2017年2月23日，原环境保护部环境监测司在北京组织召开了本标准的开题论证会。论证委员会听取了编制组标准开题论证报告和标准草案的内容介绍，经质询、讨论，形成的论证意见有：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；二、标准主编单位对国内外方法标准及文献进行了充分调研；三、标准定位基本准确，技术路线合理可行。同时提出具体修改意见和建议：一、根据污染源排放状况及管理需求，进一步明确测定目标化合物是否包括气态溴素；并细化采样技术方法和验证方案；二、补充完善溴化氢相关化合物的理化性质、典型溴化氢排放行业的排放状况和排放特征；三、制定技术指标时要充分考虑国产仪器设备的适用性。

1.2.4 确定目标化合物（2017.3-2017.4）

编制组在开题论证会拟请专家解决的问题时提出如何去除气态溴素的干扰，专家提出测定的目标化合物可以包括溴化氢和气态溴素。为此，论证委员会建议编制组对国内排放溴化

氢的污染源进行调研，根据污染源排放状况及管理需求，进一步明确测定目标化合物是否包括气态溴素。

为确定测定目标化合物是否包括气态溴素，编制组于 2017 年 3 月 9 日至 18 日对石油化学工业、化学原料及化学品制造业等行业溴化氢废气的产生、治理及排放情况和环境管理需求等开展了调研。具体行业调研内容见本编制说明中 2.1.5 部分。目前，国内仅对溴化氢的排限值要求，对溴素没有具体管理要求。

2017 年 4 月 6 日，编制组报请环境监测司在北京组织召开了该标准的专家研讨会，与会专家经讨论形成如下专家意见：一、根据石油化学工业溴化物排放状况调研情况，结合环境管理要求，确定目标化合物为溴化氢；二、实际样品精密度的验证采用标准气体吸收的方式进行。

1.2.5 开展实验研究工作，组织方法验证（2017.5-2017.12）

按照开题论证会确定的研究内容和技术路线，编制组开展了方法研究实验，确定和完善了标准草案的各项技术内容。选取天津市生态环境监测中心、济南市环境监测中心、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 6 家环境监测站作为本项目的验证实验室开展方法研究及验证实验。根据验证实验结果，编制完成了方法验证报告。

1.2.6 编写标准征求意见稿和编制说明（2018.1-2018.5）

在研究实验和验证实验的基础上，编制组不断补充和完善方法文本的各项技术内容，编制完成了标准征求意见稿和编制说明（含方法验证报告）。

2018 年 3 月 2 日，编制组将标准征求意见稿和编制说明报送原环境保护部环境监测司和环境标准研究所。

2018 年 3 月 28 日，生态环境部环境监测司在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会。审查委员会听取了编制组标准方法研究报告和验证报告的内容介绍，经质询、讨论，形成的审查意见有：一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整；二、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性，能满足固定污染源废气中溴化氢测定的需要。同时提出具体修改意见和建议：一、编制说明中核实方法检出限、精密度和准确度的模拟采样的实验数据，核实确认采样滤膜的放置位置，完善采样系统示意图；二、标准文本中核实适用范围中的采样体积，确认方法检出限；补充碳酸盐体系的色谱条件和色谱图，完善采样系统示意图，分开表述有组织 and 无组织计算公式；三、按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2 标准制定的必要性分析

2.1 溴化氢的性质、来源、环境危害及排放企业基本情况

2.1.1 溴化氢的基本理化性质

溴化氢化学式 HBr，分子量 80.91，标准状况下为无色、有强烈刺激性的气体，密度 3.5 g/L，熔点-86.9℃，沸点-66.8℃，易液化，在潮湿的空气中易形成白色有腐蚀性的酸雾。溴

化氢纯品在空气中较稳定，但遇光及热易被氧化而游离出溴。液态溴化氢不导电，易溶于水和乙醇等，在潮湿空气中会形成酸雾，水溶液称氢溴酸，氢溴酸是强酸，暴露在空气中或在光的作用下，颜色逐渐变深。在 0℃时溴化氢饱和溶液的质量百分浓度为 66%。氢溴酸在 126℃沸腾，其恒沸溶液的质量百分组成为 47.0%。氢溴酸是强酸，但溴化氢溶解在非水溶剂中却呈弱酸性，溴化氢用于制备各种无机溴化物、有机溴化物和药物等。

2.1.2 溴化氢的来源

溴化氢可由溴和氢直接合成，或由溴化钠与磷酸或 70%的硫酸反应制得。溴化氢是制造各种无机溴化物和某些烷基溴化物（溴甲烷、溴乙烷）的基本原料^[1]。在医药上，用以合成镇静剂、麻醉剂等医药用品；在工业上，氢溴酸是一些金属矿物的良好溶剂^[2]，烷氧基和苯氧基化合物的分离剂，脂环烃及链烃氧化为酮、酸或过氧化物的催化剂；在石油工业上作为烷基化催化剂；氢溴酸也用于合成染料和香料，还用作分析试剂及阻燃剂的原料。

2.1.3 溴化氢的环境危害

溴化氢可引起皮肤、粘膜的刺激或灼伤。长期低浓度接触可引起呼吸道刺激症状和消化功能障碍。人吸入的最小中毒浓度为 5 μmol/mol。具有较强的腐蚀性，能与一些活性金属粉末发生反应。若遇高热，容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。

2.1.4 溴化物

常见的溴化物主要有溴化钠和溴化钾等。

溴化钠是白色结晶或粉末，有咸味或微带苦味，从空气中吸收水分结块但不潮解，溶于水。主要用于感光工业用于配制胶片感光液；医药上用于生产利尿剂和镇静剂；香料工业中用于生产合成香料；印染工业中用作溴化剂。

溴化钾是无色结晶或白色粉末，有强烈咸味，见光色变黄，有刺激性，稍有吸湿性。主要用于光谱分析，点滴分析测定铜及银，极谱分析铟、镉和砷，显影剂。

2.1.5 溴化氢排放企业基本情况

2.1.5.1 石油化学工业

石油化学工业涉及排放溴化氢的工艺有精对苯二甲酸（简称 PTA）生产工艺，采用两步法：第一步是氧化工艺，将对二甲苯液相催化氧化为对苯二甲酸；第二步是精制工艺，将对苯二甲酸加氢精制成 PTA。其中，所用溶剂通常是醋酸，使用醋酸钴、醋酸锰作催化剂，使用溴（通常为氢溴酸或四溴乙烷）为促进剂。

PTA 废气产生在氧化工段，废气治理方式不一，大多经一系列处理后再经碱液吸收后外排，排气均处于饱和水蒸气状态，有液滴。废气中含有少量挥发出来未被捕集到的溴化氢气体，不含气态溴。PTA 生产企业基本情况详见表 1。

表 1 PTA 生产企业基本情况

序号	企业名称	PTA 产量	促进剂	尾气治理工艺	排烟温度
1	中国石化上海石油化工股份有限公司	40 万吨/年	四溴乙烷	反应器尾气冷却至 50℃，再经活性炭吸附有机物，再经硅胶干燥后用作输送物料。活性炭解析的废气经蓄热式焚烧炉（RTO）焚烧后再经碱性吸收液（亚硫酸氢钠和氢氧化钠）洗涤后外排。	50℃
2	宁波利万聚脂材料有限公司	60 万吨/年	氢溴酸	反应器尾气经醋酸洗涤（去除有机物及乙酸甲酯等）后，再经水洗（去除醋酸），再经碱洗（去除溴化氢），再除水后用作烘干物料，再经水洗（去除 PTA 粉末）后外排。	常温
3	台化兴业（宁波）有限公司	110 万吨/年	氢溴酸	反应器尾气经触媒（钨、铂）催化氧化后去余热发电，再经冷凝，再用碱液喷淋后外排。	常温
4	浙江逸盛石化有限公司	406 万吨/年	氢溴酸	反应器高压高温尾气经冷凝后部分去膨胀机做功后用作输送物料，部分与常压尾气一起进 RTO 焚烧后，再经过碱液洗涤后外排。	40℃

2.1.5.2 化学原料及化学品制造行业

化学原料及化学品制造行业涉及排放溴化氢的工艺主要有溴素、溴系阻燃剂、溴系医药中间体和农药中间体等生产工艺。溴系阻燃剂、溴系医药中间体和农药中间体等生产工艺多采用溴素与相应的物质反应生成产品，溴素生产工艺采用地下卤水经酸化、氧化、吹出、吸收、蒸馏等工序后生成产品。上述生产工艺中均产生溴化氢，反应釜尾气中含有溴化氢和挥发出来的气态溴，尾气治理多采用两级水回收溴和溴化氢，再经碱液喷淋后外排，排气均处于饱和水蒸气状态，有液滴。废气中含有少量未被捕集到的溴化氢和气态溴。溴素等生产企业基本情况详见表 2。

由上可知，石油化学工业排放废气中只含有溴化氢，不含气态溴；化学原料及化学品制造行业排放废气中含有溴化氢和气态溴。

表 2 溴素等生产企业基本情况

序号	企业名称	产品	原料	尾气治理工艺	排烟温度
1	山东汉兴医药科技有限公司	500 吨/年医药中间体甲氧基溴苯	溴素、甲砒基甲苯	反应器尾气经两级水吸收回收溴素和溴化氢后，再经碱液喷淋后外排。	常温
2	山东海化股份有限公司	8250 吨/年溴素	卤水、液氯、硫磺和稀酸	吹出塔平衡管排空废气经碱液吸收后外排。	常温
3	潍坊中以溴化物有限公司	溴系阻燃剂：300 t/a 六溴苯和 7000t/a 十溴二苯乙烷；4000t/a 氢溴酸	溴素、二苯醚、苯、氢氧化钠、氢氧化钾等	溴系阻燃剂和氢溴酸工艺废气均经水吸收后，再经碱液吸收后外排。	常温
4	山东海王化工股份有限公司	4000 t/a 溴素，6000 t/a 十溴二苯乙烷、副产 11700 t/a 氢溴酸，4000 t/a 十溴二苯醚、副产 7200 t/a 氢溴酸，2000 t/a 对甲砒基苯甲醛、副产 7000 t/a 氢溴酸	卤水、液氯、二苯醚、二苯乙烷、氢氧化钠等	溴素吹出塔平衡管排空废气经碱液吸收后外排。溴素阻燃剂废气均通过管道负压抽送至氢溴酸吸收装置中，通过吸收釜，用水进行多级吸收。	常温

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 国外相关溴化氢标准限值要求

德国大气污染物排放标准（TA-Luft）中对溴化氢最高允许排放限值做出了规定：气态无机溴、溴蒸汽或气态溴以溴化氢计，最高排放限值5 mg/m³。

前苏联保健部1991年批准的车间空气中有害物质的最高容许浓度是2 mg/m³。

美国车间卫生标准为9.9 mg/m³。

国外作业环境(车间)中溴化氢的允许的浓度限值^[3]见表3。

表3 国外作业环境（车间）空气中溴化氢的允许浓度限值

污染物质	美国	前苏联	澳大利亚	荷兰	英国
溴化氢/（mg/m ³ ）	9.9	2	3	3	3

2.2.2 国内相关溴化氢标准限值要求

目前，国内《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）^[4]中规定含卤代烃有机废气排放口的溴化氢排放限值为5 mg/m³；上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》（DB 31/933-2015）^[5]中规定溴化氢排放限值为5 mg/m³；国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》（GBZ 2.1-2007）^[6]规定工作场所空气中溴化氢的最高容许浓度为10 mg/m³。其它标准中暂无有关溴化氢的限值要求。国内有关溴化氢标准限值见表4。

表4 国内标准中溴化氢标准限值

标准名称	标准号	控制区域	溴化氢标准限值 mg/m ³
《石油化学工业污染物排放标准》	GB 31571-2015	卤代烃有机废气 排放口	5
上海市地方标准 《大气污染物综合排放标准》	DB 31/933-2015	排放口	5
国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》	GBZ 2.1-2007	工作场所	10

2.3 本标准方法制定的必要性

目前，国内尚未发布溴化氢的标准分析方法，上述国内环保标准中均规定待国家标准分析方法发布后实施标准限值要求。

国外溴化氢的分析广泛采用离子色谱技术，国内也有文献资料记载溴化氢离子色谱的分析方法研究，并且有多种型号的分离子柱可用于测定溴离子。离子色谱法是利用吸收液吸收溴化氢气体，根据检测出的溴离子计算样品溶液中溴化氢含量的方法。离子色谱测定溴化氢的

方法快捷、准确，可以自动连续进样。淋洗液自动在线发生器的应用节省了检测人员配制淋洗液的时间，可实现淋洗液梯度淋洗，自动进样技术提升了样品的连续检测分析能力，提高了工作效率。

国内与溴化氢性质相近的氟化氢和氯化氢分析方法标准有《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》(HJ 688-2013)^[7]和《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016)^[8]，与溴离子测定相关的分析方法标准为《水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)、《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016)^[10]，上述测定方法均为离子色谱法。

离子色谱法准确度高、选择性好，且可以连续进样。但与氯化氢和氟化氢相比，溴化氢在样品采集、离子色谱分析条件、干扰与消除等方面还不完全一致，需进一步进行实验验证。

综上所述，为配合国家和地方环境保护行政主管部门实施溴化氢排放标准的需要，亟需建立适用于固定污染源废气中溴化氢的监测方法，更加准确快捷地测定其浓度，更加有效的控制其排放。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 国外相关分析方法研究

国外溴化氢的分析方法主要有美国职业安全与卫生研究所（NIOSH）和美国环境保护署（EPA）的方法，主要内容如下：

（1）NIOSH 7907 方法^[11]

该方法测定对象为溴化氢，将空气中的溴化氢用硅胶管（用 10 mmol/L NaOH 溶液预处理后）采集，用离子色谱法分析。其中洗脱液为 3.1 mmol/L 碳酸钠+0.35 mmol/L 碳酸氢钠缓冲溶液，流速为 1.5 ml/min。当采集气体体积为 240 L 时，检出限为 0.0012 mg/m³。

（2）EPA 26 方法^[12]

以非等速采样法采集废气，废气经过预热的采样管、滤膜（滤筒）装置后依次通过盛有硫酸酸性吸收液和氢氧化钠碱性吸收液的吸收瓶，硫酸溶液吸收气态卤化氢（HCl、HBr 和 HF），氢氧化钠溶液吸收气态卤素（Cl₂ 和 Br₂）。滤膜（滤筒）收集颗粒型卤化物。卤化氢溶于酸性吸收液形成卤素阴离子。卤素（Cl₂ 和 Br₂）在酸性吸收液中溶解度很低，进入碱性吸收液发生化学反应形成卤素阴离子和次卤酸盐，过量硫代硫酸钠加入碱性吸收液与次卤酸盐反应形成卤素阴离子，卤素（Cl₂ 和 Br₂）全部转化为卤素阴离子（Cl⁻ 和 Br⁻）。离子色谱法用来测定吸收液中的卤素离子浓度。该方法测定对象包括废气中气态卤化氢（HCl，HBr 和 HF）和气态卤素（Cl₂ 和 Br₂）。仪器检测限为 0.2 μg/ml，当试料测定体积 50 ml，采集废气 60 L 时，检出限为 0.1 μmol/mol。该法中的吸收液是 100 mmol/L 硫酸和 100 mmol/L 氢氧化钠溶液。洗脱液是 3 mmol/L 碳酸氢钠+2.4 mmol/L 碳酸钠溶液。

（3）EPA 26A 方法^[13]

EPA 26 和 EPA 26A 都是测定固定源废气中卤素和卤化氢，区别在于 EPA 26A 适用于当固定污染源中排气中水含量较大，部分卤素和卤化氢溶解在水中，此时为采集到气态目

标物和溶解后的目标物需要用等速采样法采集。EPA 26A 方法除以等速采样法采集废气外，其它部分与 EPA 26 方法基本相似，该方法测定对象包括废气中气态卤化氢（HCl、HBr 和 HF）和气态卤素（Cl₂ 和 Br₂）。离子色谱法用来测定吸收液中的卤素离子浓度。仪器检测限为 0.2 μg/ml，当试料测定体积 300 ml，采集废气 1000 L(标态)时，检出限为 0.04 μmol/mol。国外溴化氢分析方法标准见表 5。

EPA 26 和 EPA 26A 方法均是用酸性吸收液和碱性吸收液吸收溴化氢和气态溴后，用离子色谱分别测定废气中溴化氢和气态溴。

国外溴化氢的测定包括采样和分析两个环节，采样方法一般包括等速采集法和非等速采集法，主要是采用吸附管或吸收液吸附的方式；分析方法采用离子色谱法。

表5 国外溴化氢相关分析方法标准

序号	国家、地区	方法编号	采样及分析		
			采样方法	分析方法	分析对象
1	美国职业安全与卫生研究所 (NIOSH)	7907	碱性硅胶管采集	离子色谱法分析，洗脱液为 3.1 mmol/L 碳酸钠+0.35 mmol/L 碳酸氢钠溶液	溴化氢
2	美国环境保护署 EPA	M 26	吸收瓶（硫酸吸收液+氢氧化钠吸收液），非等速采样	离子色谱法分析，洗脱液是 3 mmol/L 碳酸氢钠+2.4mmol/L 碳酸钠溶液	气态卤化氢+卤素
3	美国环境保护署 EPA	M 26A	吸收瓶（硫酸吸收液+氢氧化钠吸收液），等速采样	离子色谱法分析，洗脱液是 3 mmol/L 碳酸氢钠+2.4 mmol/L 碳酸钠溶液	气态和液态溴化氢+溴素

3.2 国内相关分析方法研究

国内尚未发布溴化氢的标准分析方法，相关文献资料中记录的溴化氢分析方法如下：

(1) 田婷婷等^[4]建立了离子色谱法测定环境空气和废气中溴化氢的方法。该方法有组织 and 无组织采样均用 100 mmol/L 的氢氧化钠做为吸收液，采样方法参照 HJ 549。分析采用 1.5 ml/min 流速，氢氧化钾梯度淋洗时可以达到快速分离分析溴化物的目的，并考察了不同试剂配制标准溶液对标线绘制的影响。在已经优化的条件下，线性范围为 0.05 mg/L~2.00 mg/L。当采集 60 L 环境空气时，检出限为 2.0 μg/m³；当采集 10 L 废气时，检出限 0.01 mg/m³。

(2) 童桂凤等^[5]采用离子色谱法分析环境空气中溴化氢，采用淋洗液吸收溴化氢，淋洗液为碳酸钠和碳酸氢钠混合溶液，采样流量为 1 L/min。离子子色谱分析柱为 DionAS14A，保护柱为 DionAG14，电导检测器，选择一定浓度的碳酸钠和碳酸氢钠作为流动相。当采集 60 L 废气时，检出限 0.011 mg/m³。

(3) 程晓春^[6]采样方法参照环境空气中氯化氢的采样方法，用淋洗液做吸收液，淋洗液为碳酸钠和碳酸氢钠混合溶液，用大型气泡吸收管作收集器，采样流量为 1 L/min，点位

按照《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)附录 C 给出的无组织排放监控点设置方法设置;分析方法使用离子色谱法,分离度较高,相对标准偏差为 1.7%~1.9%,加标回收率为 93.8%~97.6%,溴离子的检测限为 0.02 $\mu\text{g}/\text{ml}$,当采样体积为 60 L 时,无组织废气中溴化氢的检出限为 0.003 mg/m^3 。

(4) 王晓云等^[17]用装有 0.1 mol/L 氢氧化钠吸收液的多孔玻璃板吸收管与采样器连接,采集工作场所的溴化氢,用离子选择电极法测定。检出限为 0.2 $\mu\text{g}/\text{L}$,最低检出浓度为 0.27 mg/m^3 (以采集 7.5 L 空气样品计)。

(5) 张剑敏等^[18]用 50 g/L 碳酸钠溶液做吸收液,置于大型气泡吸收管中,采集气中的溴及溴化物,而溴及溴化物经吸收液生成溴离子,溴离子易被氯胺 T 氧化为溴分子,溴分子与酚红反应,生成四溴酚红,溶液随离子浓度增加呈黄绿色至紫色,用于酚红分光光度法分析,检出限为 4 mg/L 。

国内发布的氟化氢、氯化氢和溴离子的标准分析方法如下:

(1) 《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法(暂行)》(HJ 688-2013)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。该方法采用加热的采样管连续从固定污染源采集废气样品,按照恒流或等速采样的原则,废气样品经加热的过滤器除颗粒物后,用冷却的氢氧化钾-碳酸钠溶液为吸收液,气态氟化物被吸收生成氟离子,经离子色谱仪分离定量检测。当采样体积为 120 L,定容体积为 200 ml,检出限为 0.03 mg/m^3 ,测定下限为 0.12 mg/m^3 ;定容体积为 500 ml 时,检出限为 0.08 mg/m^3 ,测定下限为 0.32 mg/m^3 。

(2) 《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(HJ 549-2016)适用于环境空气和废气中氯化氢的测定。该方法用水或碱性吸收液吸收环境空气或固定污染源废气中的氯化氢,将形成氯离子的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,峰面积或峰高定量。环境空气和无组织采样依据恒流采样的原则,前端加滤膜过滤空气中的颗粒物,用水作为吸收液吸收样品;有组织采样采用加热的采样管连续从固定污染源采集废气样品,按照恒流或等速采样的原则,前端经加热的过滤器除颗粒物后,用氢氧化钠或氢氧化钾作为吸收液。对于环境空气,当采样体积为 60 L,定容体积为 10.0 ml 时,方法检出限为 0.02 mg/m^3 ,测定下限为 0.08 mg/m^3 。对于固定污染源废气,当采样体积为 10 L,定容体积为 50.0 ml 时,方法检出限为 0.2 mg/m^3 ,测定下限为 0.80 mg/m^3 。

(3) 《水质 无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)是水质样品中无机阴离子(包含溴离子)的测定方法,经阴离子色谱柱交换分离,抑制型电导检测器检测,根据保留时间定性,峰高或峰面积定量。

(4) 《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子(F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016)是环境空气中颗粒态水溶性阴离子(包含溴离子)的测定方法。该方法用滤膜采样,经去离子水超声提取、阴离子色谱柱交换分离后,用抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性,峰高或峰面积定量。

另外,水中溴离子的测定方法还有毛细管电泳法^[19]、酚红分光光度法和离子选择电极法。毛细管电泳法高效、准确、灵敏,但需要专门的电泳仪,所以很难推广;酚红分光光度法虽然简单、易操作,但是易受到氯离子的干扰;离子选择电极法受到了灵敏度的限制。

综上所述，离子色谱法在溴化氢分析方面灵敏度高、分离度好、试剂用量少，适用于溴化氢准确定量分析。

3.3 本标准方法和国内外方法的关系

离子色谱法测定固定污染源废气中溴化氢浓度在国内外有一些应用，对本标准的制定工作具有参考和借鉴意义。

本标准参考国内外标准及文献资料，通过实验确定样品采集方法、吸收液的选择、仪器条件、干扰及消除、特性指标参数、质量保证和质量控制等内容，建立适用于我国的固定污染源废气中溴化氢的测定方法。

4 标准制定的基本原则和技术路线

4.1 标准制定的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》（GB/T 1.1-2009）^[20]、《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 2001.4-2015）^[21]及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）^[22]等的要求，参考国内外文献，考虑国内现有的监测机构的能力和实际情况，确保方法标准易于推广。标准制定基本原则如下：

- （1）方法的检出限和测定范围满足环保标准和环保工作的要求；
- （2）方法稳定可靠，满足各项方法特性指标的要求；
- （3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制定的技术路线

4.2.2 标准制定的技术路线

本标准制定在参考国内外文献资料基础上，通过实验确定样品采集、保存、前处理和分析条件，确定方法检出限、精密度、准确度等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容，并进行方法验证，保证方法的科学性、规范性和可操作性。本标准的制定技术路线见图1。

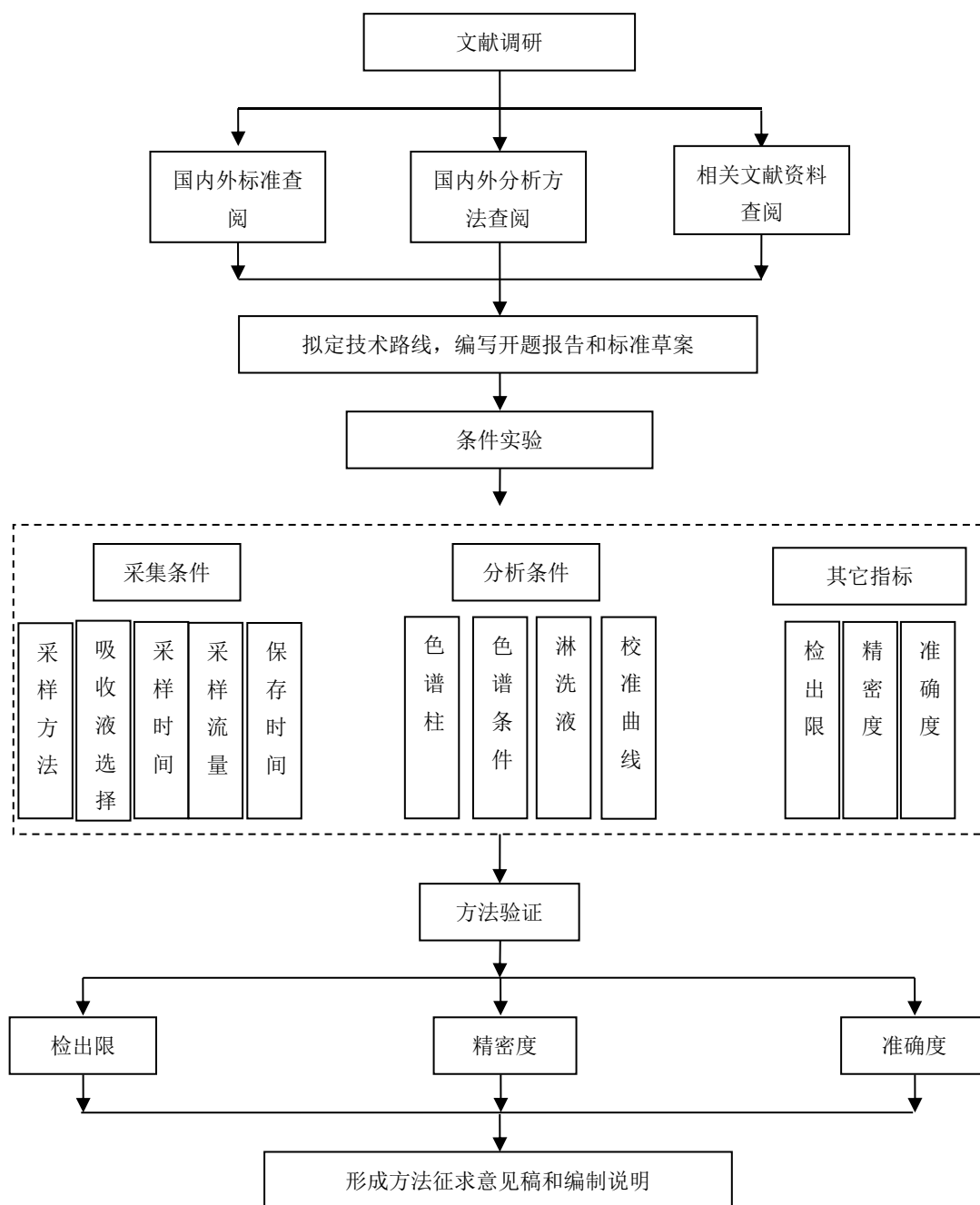


图 1 技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

5.1.1 适用范围及目标组分

(1) 适用范围：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。

(2) 目标组分：根据调研情况并结合专家研讨会意见确定本标准目标组分为溴化氢。在选定的色谱柱和分析条件下，常见阴离子与溴离子互相无干扰，且有良好的分离度。

溴化氢是以气态形式存在，但其易溶于水，当排气中水分含量较大出现液滴时，溴化氢会溶解到水中，此时气态溴化氢的浓度不足以代表固定污染源废气中溴化氢的浓度。故考虑以上因素及国内有关污染源排放情况，本标准对溴化氢的定义为以气态和雾滴形式存在的溴化氢。

5.1.2 本标准达到的特性指标

为了便于标准的使用以及结果的计算与表示等，通过方法研究实验和方法验证实验，明确了本标准的方法检出限、测定下限。

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。

本标准有组织排放废气中溴化氢的检出限能够满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）等排放标准限值的测定要求。

目前，国内未对无组织排放监控点空气中溴化氢浓度限值进行规定，参照国内外作业环境（车间）空气中溴化氢的允许浓度限值和《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中氯化氢无组织排放监控点浓度限值（0.20 mg/m³）要求，本标准无组织排放方法检出限能够满足其要求。

5.2 方法原理

本标准采用碱性或酸性吸收液吸收固定污染源废气中的溴化氢气体，将形成的溴离子试样注入离子色谱仪，离子化的试样随碱性吸收液进入离子色谱阴离子分析柱，由于离子交换树脂对不同阴离子的亲和力不同，溴离子被分离出，在经过自身再生电解抑制器时，强电解的淋洗液被转换为弱电解液，最后经电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。文本中规定为：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。

5.3 规范性引用文件

依据标准的主要技术内容以及正文中引用到的标准情况，在规范性引用文件中列明。

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

5.4 干扰和消除

5.4.1 溴干扰

气态溴 (Br₂) 对测定有干扰。Br₂ 可溶于碱性吸收液中, 但在酸性吸收液中溶解度较低, 而 HBr 气体在酸性吸收液中有较高的溶解度, 因此可利用 Br₂ 与 HBr 在酸性吸收液中的不同溶解度来避免 Br₂ 干扰。

编制组用 Tedlar 气体采集袋收集由溴化氢渗透管发生的溴化氢标准气体, 串联 4 支 75 ml 的冲击式吸收瓶, 前两支各装 50 ml 浓度为 50 mmol/L 的硫酸吸收液, 后两支各装 50 ml 浓度为 35 mmol/L 的氢氧化钠吸收液, 此时前两支吸收瓶只吸收溴化氢, 后两支吸收瓶吸收溴, 以 1.0 L/min 流量, 采集 20 L 溴化氢标准气体, 共采集 6 组样品。实验结果见表 6。由实验数据可知, 硫酸吸收液的吸收效率在 87.1%~93.1% 之间, 与用氢氧化钠吸收液的吸收效率相近。

表 6 硫酸吸收液吸收效率实验

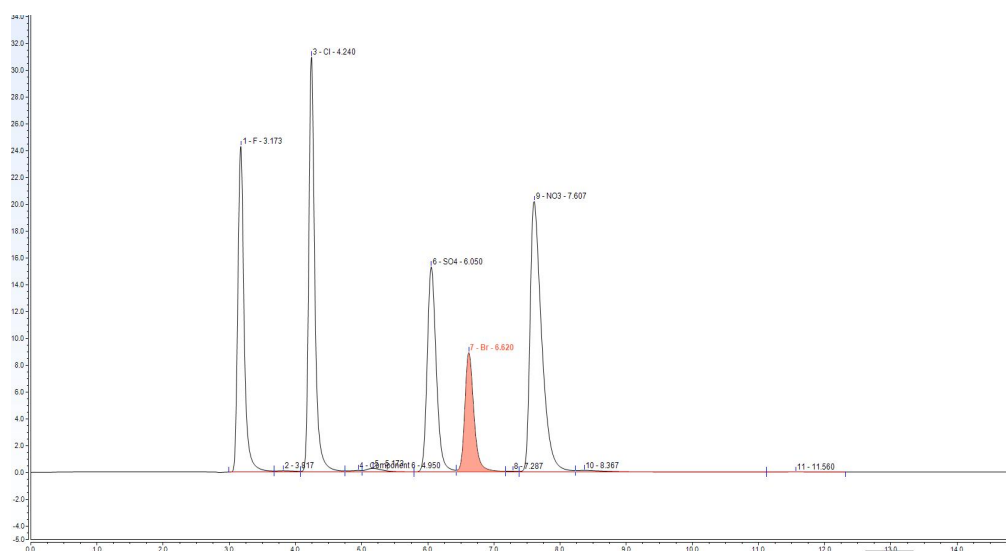
吸收瓶		Br ⁻ 绝对量/ μg		吸收效率/ %
编号	吸收瓶位置	测定值	理论值 ¹	
1	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	68.9	76.8	89.0
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	n.a. ²		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		--
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		
2	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	70.0		91.1
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	n.a. ²		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		--
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		
3	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	69.1		90.0
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	n.a. ²		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		--
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		
4	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	66.9		87.1
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	n.a. ²		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		--
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		
5	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	71.0	92.2	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	n.a. ²		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²	--	
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		
6	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	71.5	93.1	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸)	n.a. ²		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²	--	
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a. ²		

注 1: 标准气体理论值, 按照渗透管标准证书推算得出。渗透管渗透率为 30℃ 时 1921.26 ng/min ± 1.72%, 渗透腔发生气体流速 500 ml/min, 计算时标气温度为 20℃, 下同。

注 2: n.a. 表示未检出, 下同。

5.4.2 其它可溶性阴离子的干扰

溴化氢样品中可能会引入其他可溶性无机阴离子的干扰, 通过色谱条件的优化, 常见的无机阴离子能与溴离子很好的分离, 溴离子与其它常见阴离子分离的色谱图见图 2。



(1-氟离子; 3-氯离子; 6-硫酸根离子; 7-溴离子; 9-硝酸根离子)

图 2 溴离子与四种常见阴离子分离色谱图

5.4.3 其它干扰

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。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。

5.5 试剂和材料

因离子色谱法的灵敏度较高，参照 HJ 168 的相关规定，给出了试剂和材料的引语：“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。”

本标准所用的试剂的配制及保存按照离子色谱操作及影响因素分析，建议贮存于聚乙烯塑料瓶中保存。

由于本标准所测得的溴化氢是指以气态或雾滴形式存在的溴化氢气体。当有组织排放废气中含有溴化物颗粒时，为避免其干扰，需在样气进入吸收液前将颗粒态溴化物滤除。目前，国内普遍采用的去除颗粒物的方式就是加装滤膜。市场上存在的滤膜主要有过滤乙烯、特氟龙、玻璃纤维、聚四氟乙烯等材质，结合美国 EPA 26A 等标准的选取原则和安装位置，本标准选择聚四氟乙烯或石英滤膜（或滤筒）去除颗粒物的干扰，滤膜安装在采样管的末端。同时，为保证溴化氢的采集效率，应使用含有保温夹套的采样管，并维持保温夹套在 120℃ 以上。

5.5.1 标准溶液选择

根据方法原理，溴化氢气体被吸收到液体中时以溴离子状态存在，故溴化氢标准溶液选用溴离子标准溶液。可以使用优级纯的溴化钾配置，也可购买市售标准溶液。

编制组购买钢铁研究总院分析测试研究所及北京纳克分析仪器有限公司研制的溴离子标准溶液（GSB 04-2074-2007），用纯水配置溴离子标准使用液（1.0 mg/L），将配置好的

标准溶液置于 4 °C 避光保存，放置不同的时间后，恢复室温进行测定，每次均测定 6 次平行样品。实验结果如表 7 所示。

表7 标准溶液稳定性实验结果

放置时间	溴离子测定值/(mg/L)						均值 mg/L	RSD %
	1	2	3	4	5	6		
第 1 天	0.98	0.99	1.05	1.02	1.03	0.99	1.01	2.73
第 5 天	0.99	0.96	0.95	0.99	0.98	1.02	0.98	2.53
第 10 天	1.01	1.02	0.98	1.03	0.99	1.02	1.01	1.92
第 20 天	1.00	0.95	0.98	0.96	0.99	1.02	0.98	2.63
第 30 天	0.99	0.92	0.96	0.95	0.98	0.99	0.96	2.85

实验结果表明，标准样品在 4 °C 条件下保存 30 天与保存 1 天的测试结果无明显差异，其均值为 0.96 mg/L ~ 1.01 mg/L 范围内，RSD 范围为 1.92% ~ 2.85%。说明 4 °C 保存条件下，采用纯水配制的溴离子标准溶液在 4 °C 以下冷藏，至少可以稳定保存 30 天。

5.5.2 吸收液的选择

吸收液的选取十分重要，根据溴化氢的理化性质可选择酸性、碱性或中性吸收液。综合考虑溴化氢较大的溶解度及水溶液的酸性，碱性吸收液比酸性、中性吸收液具有更好的吸收效率；同时由于分析时采用的离子色谱分析阴离子时所用淋洗液均为碱性淋洗液，故溴化氢气体吸收液确定为碱性吸收液。但当溴化氢与溴素共存时，为避免溴素的干扰，此时需选择酸性吸收液吸收溴化氢。

编制组采用北京明尼克分析仪器设备中心标准气体发生装置模拟溴化氢标准气体发生。将 Dynacal® 溴化氢渗透管置于发生装置渗透腔内，在恒定温度下，渗透管内的气/液相平衡的溴化氢物质，以一定的速率通过渗透部位向外渗透。渗透管插入在气流中，产生实验所需浓度。渗透管的渗透速率在 30 °C 时为 1921.26 ng/min ± 1.72%，其渗透速率用溯源 NIST 的方法确定。

编制组用 Tedlar 气体采集袋收集溴化氢标准气体，分别用装有 10 ml 35 mmol/L 氢氧化钠串联的两支 25 ml 气泡吸收瓶和分别装有 10 ml 35 mmol/L 氢氧化钾吸收液串联的两支 25 ml 气泡吸收瓶，以 0.5 L/min 流量分别采集溴化氢标准气体 20 L，分析结果见表 8。由实验数据可知，氢氧化钠和氢氧化钾吸收液吸收效率无明显差别，本标准选用与离子色谱仪所用淋洗液浓度较接近的碱性吸收液（35 mmol/L 氢氧化钾或氢氧化钠溶液），既可以降低分析时的基线噪声，分离效果也较好。

表 8 不同吸收液实验结果

吸收液 种类	吸收瓶		Br 绝对量/ μg		吸收效率/ %
	编号	吸收瓶位置	测定值	理论值	
氢氧化钾	1	第一级吸收瓶	70.6	76.8	91.9
		第二级吸收瓶	n.a.		

	2	第一级吸收瓶	69.8	76.8	90.9
		第二级吸收瓶	n.a.		
	3	第一级吸收瓶	71.8		93.5
		第二级吸收瓶	n.a.		
氢氧化钠	1	第一级吸收瓶	71.9	76.8	93.6
		第二级吸收瓶	n.a.		
	2	第一级吸收瓶	73.5		95.7
		第二级吸收瓶	n.a.		
	3	第一级吸收瓶	72.5		94.4
		第二级吸收瓶	n.a.		

5.5.3 吸收液浓度的选择

综合相关文献资料，以及分析时选用的碱性淋洗液浓度，编制组针对不同浓度的吸收液进行吸收效率实验。本实验选用氢氧化钠吸收液，选择高中低三种浓度的氢氧化钠吸收液进行吸收效率实验，三种氢氧化钠溶液浓度分别为：0.05 mol/L、0.035 mol/L、0.01 mol/L。

编制组用 Tedlar 气体采集袋收集由渗透管发生的溴化氢标准气体，以 1.0 L/min 的流量采集 20 L 溴化氢标准气体，分别用三种不同浓度的吸收液吸收，实验结果见表 9。实验结果表明，三种浓度的氢氧化钠吸收液吸收效率都在 85%以上，且都未发生穿透现象。由于 0.05 mol/L 氢氧化钠本身碱性较强，考虑到不同型号色谱柱对样品 pH 耐受程度的不同，长期分析碱性较强的样品，可能会对柱子本身产生不可逆转的损害，故本标准吸收液不采用 0.05 mol/L 这个浓度。

表 9 不同浓度氢氧化钠吸收液实验结果

样品编号	吸收液种类	吸收瓶位置	绝对量/ μg		吸收效率/ %
			测定值	加入量	
1	0.05 mol/L 氢氧化钠	第一级	68.6	76.8	89.3
		第二级	n.a.		
2		第一级	70.2		91.4
		第二级	n.a.		
3		第一级	69.4		90.4
		第二级	n.a.		
1	0.035 mol/L 氢氧化钠	第一级	69.5	76.8	90.5
		第二级	n.a.		
2		第一级	71.3		92.8
		第二级	n.a.		
3		第一级	68.4		89.1
		第二级	n.a.		

1	0.01mol/L 氢氧化钠	第一级	70.1		91.3
		第二级	n.a.		
2		第一级	69.9		91.0
		第二级	n.a.		
3		第一级	68.7		89.5
		第二级	n.a.		

0.035 mol/L 氢氧化钠和 0.01 mol/L 氢氧化钠的吸收效率相近，编制组针对这两种吸收液，分别进行样品保留时间测试。采用渗透管发生的溴化氢标准气体充入到 Tedlar 袋子中，在 1.0 L/min 的流量下分别用 0.035 mol/L 和 0.01 mol/L 的氢氧化钠吸收液吸收，制得的溴化氢样品溶液浓度值为 10.3 mg/L。将样品置于 4 °C 避光密闭保存，放置不同的时间后，恢复室温进行测定，每次测定 2 次平行样品。实验结果见表 10 及图 3。实验结果表明，0.01 mol/L 氢氧化钠作为吸收液的样品在第 10 天时开始出现浓度下降，15 天时浓度明显下降，与 0.035 mol/L 氢氧化钠吸收液相比样品保留时间较短，且 0.035 mol/L 氢氧化钠与选用淋洗液浓度较为接近，故确定吸收液浓度为 0.035 mol/L。

表10 两种浓度吸收液吸收样品保留时间实验结果

单位: mg/L

吸收液种类	样品保存时间	第 1 天		第 5 天		第 10 天		第 15 天		第 20 天	
		测定值	测定值	测定值	测定值	测定值	测定值	测定值	测定值	测定值	测定值
0.035 mol/L 氢氧化钠	测定值	9.17	9.16	9.04	9.10	9.18	9.11	9.12	9.14	9.17	9.14
	平均值	9.16		9.07		9.14		9.13		9.16	
0.01 mol/L 氢氧化钠	测定值	9.16	9.19	9.05	9.13	9.07	9.00	8.97	8.81	8.00	8.02
	平均值	9.18		9.09		9.14		8.89		8.01	

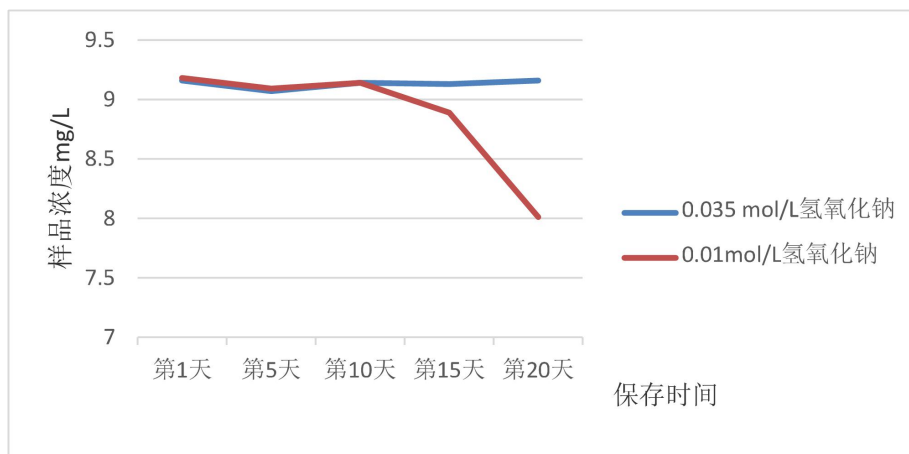
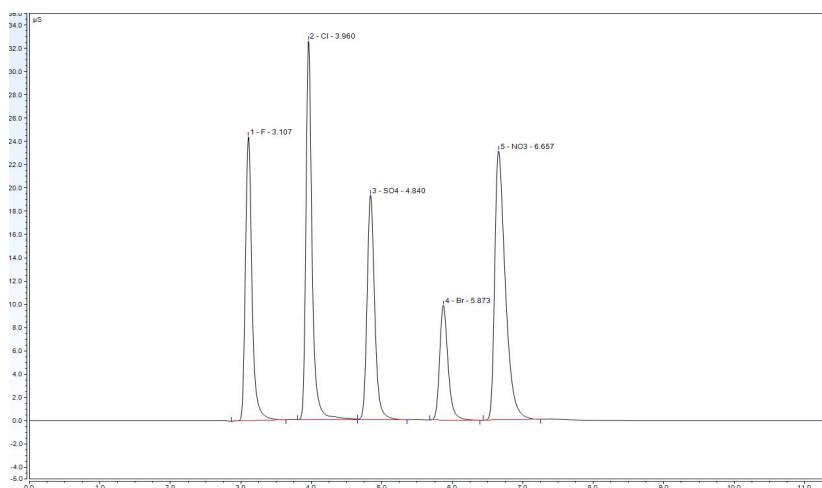


图3 样品保留时间趋势图

5.5.5 淋洗液的选择

考虑到不同实验室离子色谱仪配置不同，淋洗液根据仪器型号及色谱柱使用条件可选择氢氧根系（氢氧化钠或氢氧化钾）或碳酸根系（碳酸氢钠-碳酸钠）等，可自行配制也可根据仪器配置情况选择使用淋洗液自动在线生成装置，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。

本标准给出参考淋洗液为氢氧化钾溶液。综合文献资料和分析经验，选择 20 mmol/L、30 mmol/L、35 mmol/L、40 mmol/L、60 mmol/L 氢氧化钾淋洗液浓度进行溴离子分离测试。配置 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Br^- 5 种阴离子混合标准溶液和浓度为 10 mg/L 的溴离子标准溶液，分别在 5 种不同淋洗液浓度下，选择离子色谱阴离子分析常用条件：流速 1.00 ml/min、柱温 30 °C、进样体积 25 μ l 进行分离实验。实验结果表明，当淋洗液浓度为 35 mmol/L、抑制器电流 104 mA 时，分离度及峰形最佳，总分离时间为 10 min，溴离子与其它阴离子分离谱图见图 4。35 mmol/L 淋洗液浓度条件下溴离子的标准色谱图见图 5。



(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 4 35 mmol/L 氢氧化钾淋洗液条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图

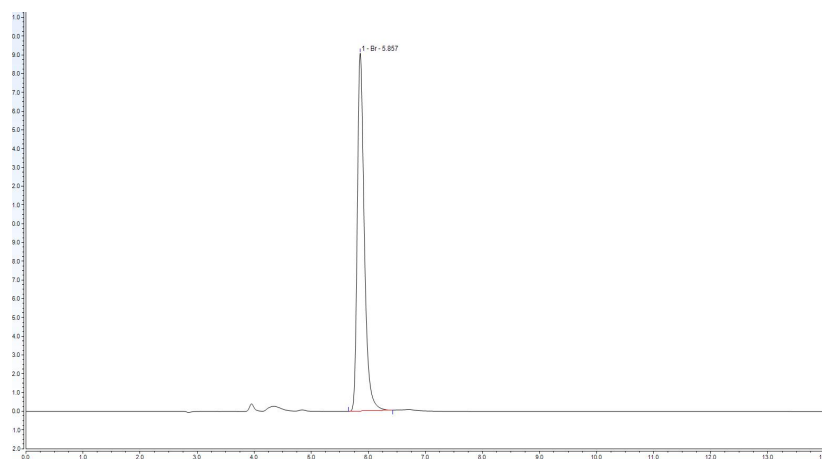


图 5 35 mmol/L 氢氧化钾淋洗液条件下溴离子标准色谱图

5.6 仪器和设备

按照 HJ 168 的规定，本标准列举了相关的仪器设备，并对所使用的连接管等材质作了详细说明。

5.6.1 采样装置

本标准规定无组织排放监控点空气中溴化氢的采集选用恒流采样,有组织排放废气中溴化氢的采集应根据污染源工况可选择恒流采样或等速采样(废气含有液滴时)。

(1) 无组织排放监控点空气采样装置

无组织排放监控点空气采样装置为空气采样器,其流量范围为 0.1 L/min~2.0 L/min,其他性能和技术指标应符合《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375-2007)^[27]的规定。采样前应对采样器流量进行校准和气密性检查。目前市场上商品化的空气采样器可满足上述规范的要求。

(2) 有组织排放废气采样装置

有组织排放废气采样装置为烟气采样器,其采样流量范围为 0.1 L/min~2.0L/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 $\geq 120^{\circ}\text{C}$,其他性能和技术指标应符合《烟气采样器技术条件》(HJ/T 47-1999)^[28]有关要求的规定。采样前应对采样器流量进行校准和气密性检查。目前市场上商品化的烟气采样器可满足上述规范的要求。

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,此时有组织排放废气采样需要进行等速采样,采样装置为经过改造后的颗粒物采样器,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 $\geq 120^{\circ}\text{C}$,等速采样后其分流阀分流流量范围为 0.1 L/min~1.5 L/min。其他性能和技术指标应符合《烟尘采样器技术条件》(HJ/T 48-1999)^[29]的规定。目前市场上已有商品化的采样仪器。

为消除颗粒态溴化物对分析结果的影响,并参考国内外相关标准要求,本标准规定颗粒物过滤装置安装在采样管的末端。

有组织排放废气中溴化氢采样装置示意图见图 6 和图 7。

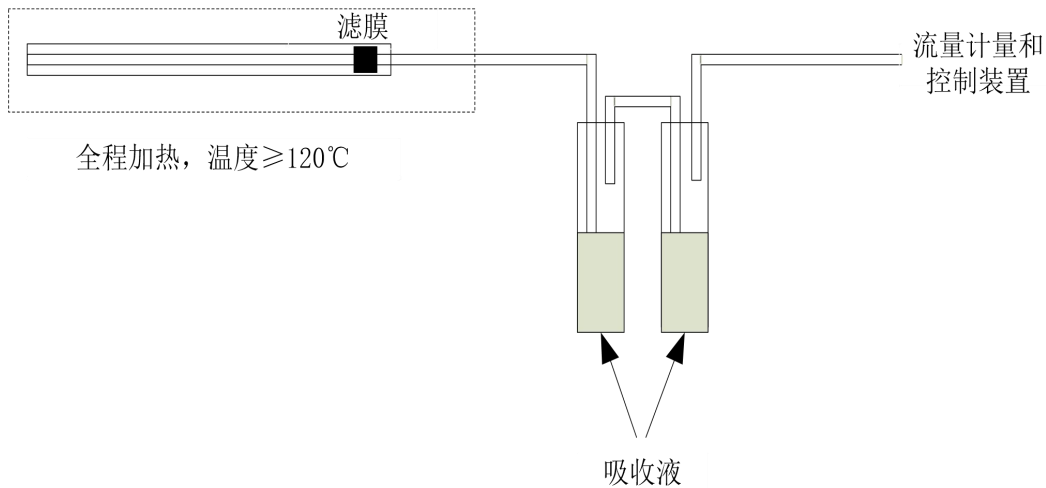


图 6 有组织排放废气中溴化氢采样示意图

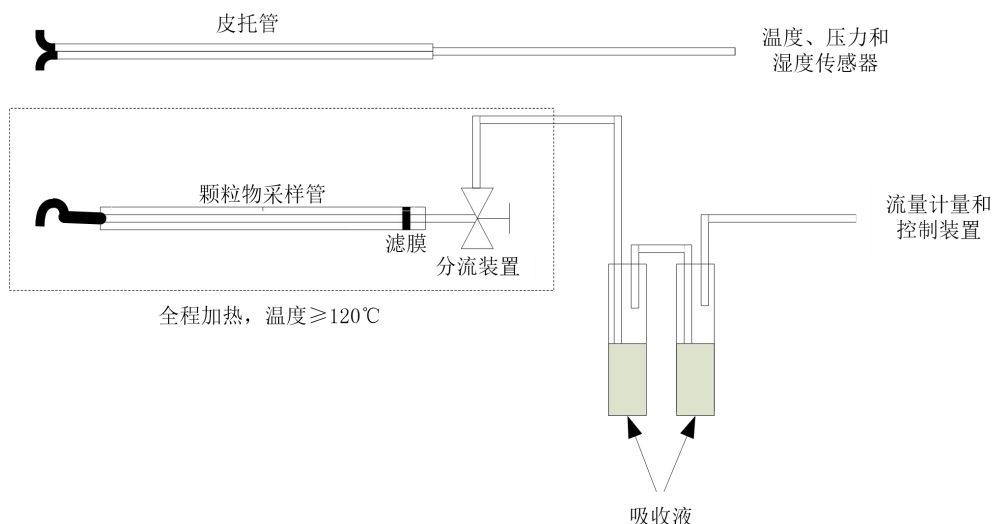


图 7 有组织排放废气中溴化氢采样示意图（含有液滴时）

（3）吸收瓶的选择

溴化氢溶于水后形成氢溴酸，具有强还原性，采集的样品暴露于空气中或日光下，较易被氧化为溴元素而析出，本标准均采用棕色吸收瓶。采用两台空气采样器，分别用串联 2 支 25 ml 气泡吸收瓶（见图 8）和 25 ml 多孔玻板吸收瓶（见图 9），每支吸收瓶中装 10 ml 35 mmol/L NaOH 吸收液，以 0.5 L/min 流量，采集 20 L 溴化氢标准气体，然后进行测定。实验结果见表 11。实验结果表明，多孔玻板吸收瓶吸收效率为 90.8%~93.5%，气泡吸收瓶吸收效率为 93.8%~96.0%，两种吸收瓶的吸收效率均在 90% 以上。第二级吸收瓶均未检出目标化合物，满足《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）末级吸收的检测结果小于吸收总量 10% 的要求。两种吸收瓶均可选用，考虑到多孔玻板吸收瓶较易被颗粒物阻塞，采样前需进行阻力测试，本标准采样选用棕色气泡吸收瓶。

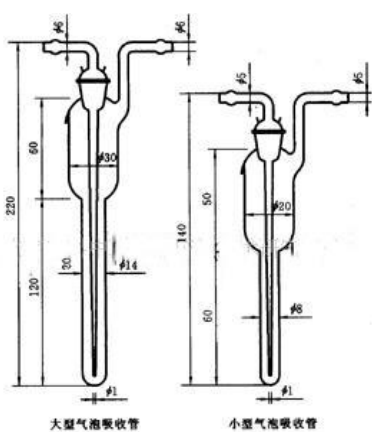


图 8 气泡吸收瓶

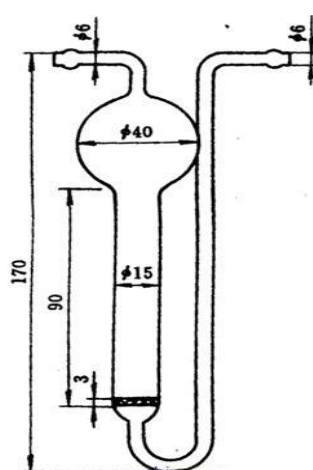


图 9 多孔玻板吸收瓶

表 11 不同吸收瓶实验结果

吸收瓶			Br ⁻ 绝对量/ μg		吸收效率/ %
吸收瓶	编号	吸收瓶位置	测定值	理论值	
玻板吸收瓶	1	第一级吸收瓶	70.8	76.8	92.2
		第二级吸收瓶	n.a.		
	2	第一级吸收瓶	71.5		93.1
		第二级吸收瓶	n.a.		
	3	第一级吸收瓶	69.6		90.6
		第二级吸收瓶	n.a.		
气泡吸收瓶	1	第一级吸收瓶	71.9	76.8	93.6
		第二级吸收瓶	n.a.		
	2	第一级吸收瓶	73.5		95.7
		第二级吸收瓶	n.a.		
	3	第一级吸收瓶	72.5		94.4
		第二级吸收瓶	n.a.		

(4) 冷却装置

实验测试发现，在烟枪加热到 120℃温度，以 1.0 L/min 流量采集废气样品 60 min 时，吸收液温度基本不发生变化。因此，本标准吸收瓶不采用冷却降温装置。

(5) 除湿装置

废气样品除湿技术是有组织污染源废气采样、监测的难点技术之一，如何高效地去除废气中的水分，又不影响待测目标化合物的测定，是目前环境监测实践面临的一个共同问题。现场监测发现，溴化氢废气排放过程中经常伴随大量水分。由于本标准采用的吸收液吸收的采样方法，因此，能够有效地避免了上述问题，故本标准不要求采样系统具有除湿装置。

5.6.2 分析仪器

(1) 离子色谱仪

离子色谱是（IC）是高效液相色谱（HPLC）的一种，是分析阴离子和阳离子的一种液相色谱。离子色谱在其产生初期最重要的应用便是对环境样品的分析，其应用对象主要是环境样品中各种阴、阳离子的定性、定量分析。在现代的环境监测领域里，离子色谱更是已经成为在无机和有机阴、阳离子分析中起重要作用的分析技术。目前我国的各级环保监测部门已广泛使用离子色谱于酸雨的测定，较其他方法，离子色谱分析空气污染物样品中的阴、阳离子更简单、准确。

离子色谱常用的检测方法主要有两类，即电化学法和光学法，其中电化学法又包括电导检测器和安培检测器，电导检测器是离子色谱通用型检测器，主要用于测定无机阴、阳离子和部分极性有机物。化学抑制型电导检测器对在水溶液中以离子形态存在的组分是具有较高灵敏度的通用型检测器，在水溶液中以离子状态存在的组分，不论是无机物还是有机物，只要进入检测池时是离子状态存在，首选的检测器就是电导检测器。化学抑制型电导检测法，其抑制反应是构成离子色谱高灵敏度和选择性的重要因素，抑制器的使用可以起到降低背景电导、增加被测离子的电导值、改善信噪比、消除反离子峰对弱保留离子的影响等作用。目

前我国大部分环境监测部门购置的离子色谱仪也是配备的电导检测器，故本标准方法的建立使用检测器确定为化学抑制型电导检测器。

分析阴离子时离子色谱仪的主要部件组成为：离子色谱主机；阴离子分离柱和保护柱；连续自循环电解再生微膜抑制器；化学抑制型电导检测器；色谱数据记录、处理和存储系统。根据我国环境监测领域的实际情况，以及离子色谱仪的使用情况调查，进口离子色谱仪在我国环境监测领域有较高的市场占有率，国产离子色谱仪也有一定的市场。编制组在方法验证阶段考虑不同品牌离子色谱仪的覆盖面，对方法验证单位的选择尽量做到覆盖多品牌多机型。参与验证的单位主要涉及的离子色谱仪除了美国戴安 ICS-900、ICS-1000、ICS-2100 等，还有瑞士万通 940、青岛普仁 PIC-10 等机型。编制组在实验过程主要使用美国戴安 Dionex ICS-5000+、Dionex ICS-2000、Dionex ICS-2000 以及青岛鲁海光电科技有限公司的 IC-8610 型离子色谱仪进行的方法研究实验。

(2) 其他相关设备

样品预处理柱：OnGuard RP 柱（用于除去有机物）、OnGuard Na 柱（用于除去重金属）或者使用 C₁₈ 柱；注射器和与其配套使用的 0.45 μm 针筒式微孔滤膜过滤器。

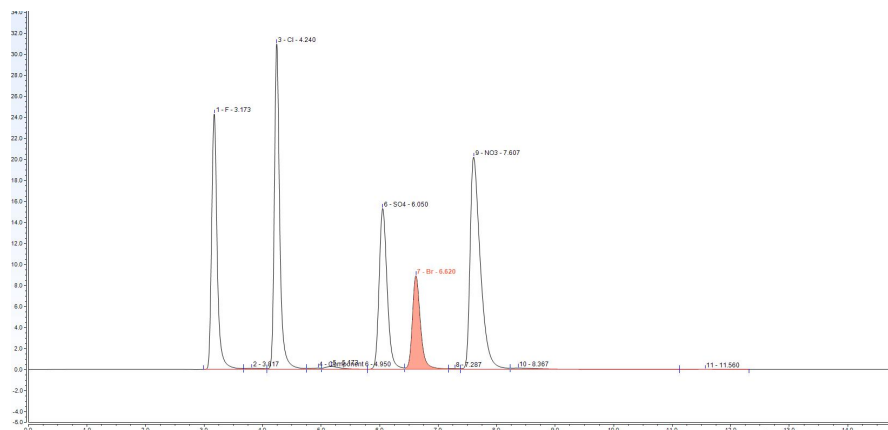
(3) 色谱柱的选择

目前常用于阴离子测定的离子色谱分析柱主要有 AS18、AS11HC、AS12、AS14、AS12A 等。其中 AS14、AS12A 主要适用于碳酸根淋洗液的样品分析，AS18、AS11HC、AS12 主要用氢氧根淋洗液的样品分离，根据编制组的调查，我国环境监测部门离子色谱常配备的阴离子分析柱主要为 AS18、AS11HC，同时考虑到样品中可能存在的常见阴离子的干扰，编制组配制浓度为 10.0 mg/L Br⁻ 标准溶液和浓度分别为：5.00 mg/L、10.0 mg/L、10.0 mg/L、5.00 mg/L、5.00 mg/L F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Br⁻ 的混合标准溶液，使用两种不同的阴离子分析柱进行分析，从而确定标准方法所用最优色谱柱。

离子色谱分析条件为 35 mmol/L 氢氧化钾淋洗液、30 °C 柱温、1.00 ml/min 流量、25 μl 进样体积进行实验，从而确定最佳色谱柱。

a) AS18 柱分离实验

AS18 是高容量的氢氧根系阴离子交换柱，它适用于复杂样品中无机阴离子的分离，EPA300.0 (A) 以及 300.1 将它作为饮用水及废水无机阴离子检测的分离柱。AS18 也是我国环保监测部门常用的水和废水阴离子检测分离柱。使用 AS18 分析柱对 Br⁻ 与其它几种阴离子进行分离，色谱图见图 10。

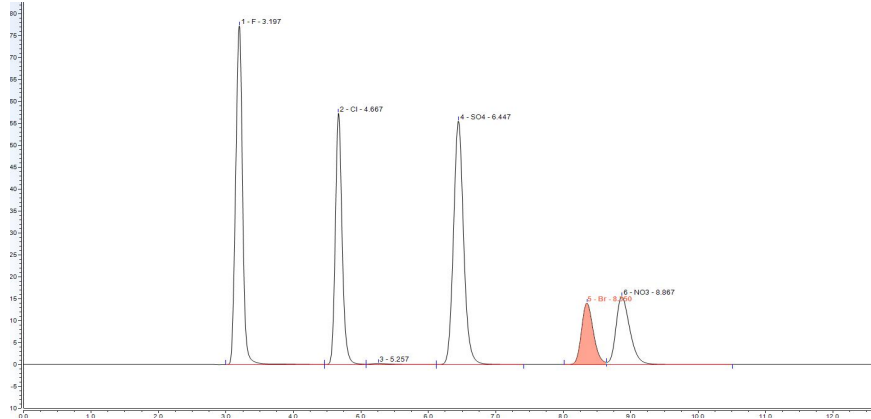


(1-氟离子; 3-氯离子; 6-硫酸根离子; 7-溴离子; 9-硝酸根离子)

图 10 AS18/AG18 溴离子与四种常见阴离子分离色谱图

b) AS11HC 柱分离实验

AS11HC 是专为使用氢氧化淋洗液而设计的高容量色谱柱,可以用来分析复杂样品中大量的无机阴离子和有机酸阴离子,他可以用于分析较高浓度的样品,而不会出现过载或色谱峰变宽的现象。使用 AS18 分析柱对 Br⁻与其它几种阴离子进行分离,色谱图见图 11。



(1-氟离子; 2-氯离子; 4-硫酸根离子; 5-溴离子; 6-硝酸根离子)

图 11 AS11HC/AG11C 溴离子与四种常见阴离子分离色谱图

由图 10 及图 11 可知,两种分析柱都可以将 Br⁻与其它几种阴离子分开,AS18 的分离度较高。编制组认为这两种色谱柱都可以用于溴化氢的分析。编制组在实验过程主要使用 AS18 进行方法研究。

5.7 样品

5.7.1 样品的采集

5.7.1.1 采样条件实验研究

编制组采用北京明尼克分析仪器设备中心标准气体发生装置模拟溴化氢标准气体发生。将 Dynacal®溴化氢渗透管置于发生装置渗透腔内,在恒定温度下,渗透管内的气/液相平衡的溴化氢物质,以一定的速率通过渗透部位向外渗透。渗透管插入在气流中,产生实验所需浓度。渗透管的渗透速率在为 30℃时 1921.26 ng/min±1.72%,该渗透速率用溯源 NIST 的方法确定。

编制组用 Tedlar 气体采集袋收集标准溴化氢气体。选择与淋洗液浓度相当的 35 mmol/L NaOH 或 35 mmol/L KOH 吸收液,采用气泡吸收瓶,采样器为崂应空气采样器和烟气采样器。以不同采样流量采集溴化氢标准气体,根据吸收效率确定最佳采样条件。

(1) 采样流量的确定

a) 无组织排放监控点空气采气流量确定

编制组采用串联两支装有 10 ml 35 mmol/L NaOH 吸收液的 25 ml 气泡吸收瓶。实验设计采气流量分别为 0.3 L/min、0.5 L/min、0.8 L/min,模拟采集无组织排放监控点空气溴化氢样品,采气量均为 20 L,样品分析结果见表 12。实验结果表明,在 0.3 L/min~1.0 L/min

采样流量条件下，吸收效率均在 90%以上，0.5 L/min 的采气流量，吸收液吸收效率相对较高。考虑到采样流量越大可有效缩短时间的因素，本标准无组织排放采样流量选择 0.5 L/min~1.0 L/min。

表12 无组织样品不同采样流量实验结果

采样流量 L/min	吸收瓶		Br ⁻ 绝对量/ μg		吸收效率/ %
	编号	位置	测定值	理论值	
0.3	1	第一级吸收瓶	69.3	76.8	90.2
		第二级吸收瓶	n.a.		
	2	第一级吸收瓶	70.2		91.4
		第二级吸收瓶	n.a.		
	3	第一级吸收瓶	69.9		91.0
		第二级吸收瓶	n.a.		
0.5	1	第一级吸收瓶	71.9	76.8	93.6
		第二级吸收瓶	n.a.		
	2	第一级吸收瓶	73.5		95.7
		第二级吸收瓶	n.a.		
	3	第一级吸收瓶	72.5		94.4
		第二级吸收瓶	n.a.		
0.8	1	第一级吸收瓶	70.2	76.8	91.4
		第二级吸收瓶	n.a.		
	2	第一级吸收瓶	69.5		90.5
		第二级吸收瓶	n.a.		
	3	第一级吸收瓶	71.9		93.6
		第二级吸收瓶	n.a.		

b) 有组织排放废气采气流量确定

编制组采用串联两支装有 50 ml 35 mmol/L NaOH 吸收液的 75 ml 气泡吸收瓶，实验设计采气流量分别为 0.5 L/min、1.0 L/min、1.2 L/min，模拟采集有组织溴化氢样品，采气量均为 20 L，样品分析结果见表 13。实验结果表明，在 0.5 L/min~1.0 L/min 采样流量条件下，吸收效率均能稳定达到 90%以上。本标准有组织排放采样流量选择 0.5 L/min~1.0 L/min。

表13 有组织样品不同采样流量实验结果

采样流量 L/min	吸收瓶		Br ⁻ 绝对量/ μg		吸收效率/ %
	编号	位置	测定值	理论值	
0.5	1	第一级吸收瓶	70.5	76.8	91.9
		第二级吸收瓶	n.a.		
	2	第一级吸收瓶	69.1		90.1
		第二级吸收瓶	n.a.		
	3	第一级吸收瓶	72.1		94.1
		第二级吸收瓶	n.a.		
1.0	1	第一级吸收瓶	72.6	76.8	94.8
		第二级吸收瓶	n.a.		
	2	第一级吸收瓶	73.4		95.7
		第二级吸收瓶	0.1		
	3	第一级吸收瓶	71.8		93.6
		第二级吸收瓶	0.1		

1.2	1	第一级吸收瓶	69.7	76.8	90.8
		第二级吸收瓶	0.2		
	2	第一级吸收瓶	69.8		90.9
		第二级吸收瓶	0.2		
	3	第一级吸收瓶	70.0		91.3
		第二级吸收瓶	0.1		

5.7.1.2 采样方法

(1) 采样方法的确定

本标准采集无组织溴化氢气体，选用串联两支各装 10 ml 浓度为 35 mmol/L 氢氧化钠或氢氧化钾吸收液的 25 ml 棕色气泡吸收瓶；采集有组织溴化氢气体，选用串联两支各装 50 ml 浓度为 35 mmol/L 氢氧化钠或氢氧化钾吸收液的 75 ml 棕色气泡吸收瓶。

当有气态溴共存时，由于气态溴在酸性吸收液中溶解度极低，同时参考美国 EPA 26 和 EPA 26A 标准，本标准选用串联 50 mmol/L 硫酸和 35 mmol/L 氢氧化钠或氢氧化钾吸收液的吸收系统以避免溴对溴化氢的干扰，即采用串联 4 支 75 ml 的气泡吸收瓶，前两支各装 50 ml 浓度为 50 mmol/L 的硫酸吸收液吸收溴化氢，后两支各装 50 ml 浓度为 35 mmol/L 氢氧化钠或氢氧化钾吸收液吸收溴。

(2) 硫酸吸收液吸收效率实验

编制组用 Tedlar 气体采集袋收集由溴化氢渗透管发生的标准溴化氢标准气体，串联 4 支 75 ml 的棕色气泡吸收瓶，前两支为各装 50 ml 浓度为 50 mmol/L 的硫酸吸收液，后两支各装 50 ml 浓度为 35 mmol/L 氢氧化钠吸收液，吸收溴化氢标准气体，采气流量 1.0 L/min，采气 20 L，共采集 6 组样品。将硫酸吸收液采集的样品溶液取 10 ml 置于聚乙烯塑料瓶中，加入 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液 10 ml，混匀后进离子色谱分析；氢氧化钠吸收液采集的样品直接进离子色谱分析，硫酸吸收液吸收的样品，取一定体积的试样，分别加入不同体积的（5 ml 和 10 ml）氢氧化钠溶液调节 pH 值后进离子色谱分析，分析结果见表 14。由实验数据可知，硫酸吸收液中加入 10 ml NaOH 溶液的吸收效率在 87.1%~93.1%之间，加入 5 ml NaOH 溶液的吸收效率在 46.6%~55.5%之间，由此可见氢氧化钠的加入量为 5 ml 时，对酸性吸收液的中和效果不足，故酸性吸收液中氢氧化钠溶液的加入量确定为 10 ml。通过实验可知，为保证分析结果准确，当有气态溴共存时，采用酸性吸收液吸收后的样品要进行调节 pH 值后方可进入离子色谱仪进行分析。

表14 硫酸吸收液吸收效率实验

编号	吸收瓶位置	Br 绝对量/ μg		吸收效率/ %
		测定值	理论值	
1	第一级吸收瓶（0.05 mol/L 硫酸）+10 ml NaOH	68.9	76.8	89.0
	第二级吸收瓶（0.05 mol/L 硫酸）+10 ml NaOH	n.a.		
	第一级吸收瓶（0.05 mol/L 硫酸）+5 ml NaOH	40.0		52.1
	第二级吸收瓶（0.05 mol/L 硫酸）+5 ml NaOH	n.a.		
	第三级吸收瓶（0.035 mol/L 氢氧化钠）	n.a.		--
	第四级吸收瓶（0.035 mol/L 氢氧化钠）	n.a.		

2	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	70.0	91.1	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	n.a.		
	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	41.3		53.8
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	n.a.		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.		--
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.		
3	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	69.1	90.0	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	n.a.		
	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	35.9	46.7	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	n.a.		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.	--	
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.		
4	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	66.9	87.1	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	n.a.		
	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	35.6	46.4	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	n.a.		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.	--	
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.		
5	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	71.0	92.2	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	n.a.		
	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	40.9	53.3	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	n.a.		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.	--	
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.		
6	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	71.5	93.1	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +10 ml NaOH	n.a.		
	第一级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	42.6	55.5	
	第二级吸收瓶 (0.05 mol/L 硫酸) +5 ml NaOH	n.a.		
	第三级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.	--	
	第四级吸收瓶 (0.035 mol/L 氢氧化钠)	n.a.		

(2) 采样方法精密度和准确度

串联两支分别装有 10 ml 35 mmol/L NaOH 吸收液的 25 ml 气泡吸收瓶, 以 0.5 L/min 的流量连续采样 6 次, 模拟无组织溴化氢采样, 计算方法准确度、精密度。串联两支分别装有 50 ml 35 mmol/L NaOH 吸收液的 75 ml 棕色气泡吸收瓶, 以 1.0 L/min 的流量连续采样 6 次, 模拟有组织溴化氢采样, 计算方法准确度和精密度。分析结果见表 15。实验结果表明, 无组织废气测试的相对标准偏差为 1.72%, 有组织废气测试的相对标准偏差为 1.26%, 检测结果用 SPSS 进行分析, 无显著性差异, 方法的精密度、准确度良好。

表15 吸收液吸收精密度测定结果

测定次数	Br ⁻ 绝对量 ¹ / μg	
	无组织	有组织
1	72.0	72.8
2	73.7	73.5
3	72.7	71.9
4	74.5	74.0
5	72.1	72.8
6	70.9	71.6
平均值/ μg	72.7	72.8
理论值/ μg	76.8	
标准偏差 S	1.29	0.914
相对标准偏差 RSD/ %	1.8	1.3
相对误差/ %	5.3	5.2

注 1: 吸收液吸收 Br⁻绝对量以第一级吸收瓶和第二级收瓶分析结果总和计算

5.7.2 样品的保存

溴化氢气体呈酸性,用碱性吸收液吸收后,呈离子化状态,能够较为稳定的存在。实际采集的样品应及时进行分析,如不能及时分析,应转移至聚乙烯瓶中,于4℃贮存。编制组采用渗透管发生的溴化氢标准气体充入到Tedlar袋子中,串联两支内装50 ml 0.035 mol/L氢氧化钠吸收液的吸收瓶,在1.0 L/min的流量下吸收标准气体20 L气体,制得的溴化氢样品溶液,计算浓度值为10.3 mg/L。将样品置于4℃避光密闭保存,放置不同的时间后,恢复室温进行测定,平行测定6次。分析结果见表16。实验结果表明,标准样品在4℃条件下保存之后,保存14天的测试结果与保存一天的测试结果无明显差异。本标准保存条件为:样品采集后于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,应将样品转移至聚乙烯瓶中,于4℃以下冷藏、避光和密封可保存14 d。

表16 样品稳定性实验结果

分析时间	Br ⁻ 测定结果/ (mg/L)						均值 mg/L	RSD %
	1	2	3	4	5	6		
第1天	9.23	9.26	9.18	9.21	9.23	9.22	9.22	0.29
第5天	9.10	9.23	9.19	9.18	9.22	9.20	9.19	0.50
第10天	9.02	9.04	9.00	9.10	9.12	9.11	9.07	0.57
第14天	9.00	9.11	9.13	9.08	8.98	9.02	9.05	0.68
第16天	9.03	8.99	9.12	8.89	9.13	8.88	9.01	1.20

5.8 分析步骤

5.8.1 离子色谱分析条件选择

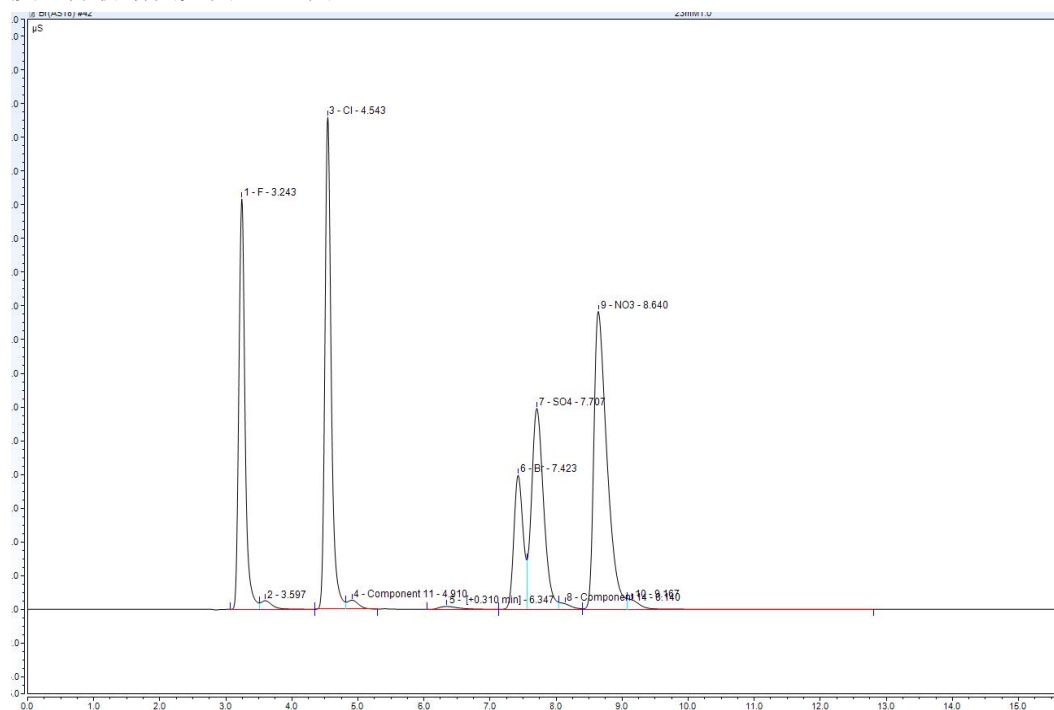
编制组配制浓度为 10.0 mg/L Br 标准溶液和浓度分别为：5.00 mg/L、10.0 mg/L、10.0 mg/L、5.00 mg/L、5.00 mg/L F⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、Br⁻ 的混合标准溶液，选择不同的分析条件进行目标化合物定性实验，从而确定最佳分析条件。

(1) 柱温的选择

本实验选定的离子色谱分析柱 AS18 柱推荐柱温为 30℃，一般分析色谱柱使用的柱温不能超过 40℃，否则会减少色谱柱的使用寿命。离子色谱柱的柱温越高对柱子的使用寿命影响越大，因此除非对分析结果有特别明显的影响，否则尽量选用柱子本身推荐的柱温即可，因此本实验选用柱温 30℃。

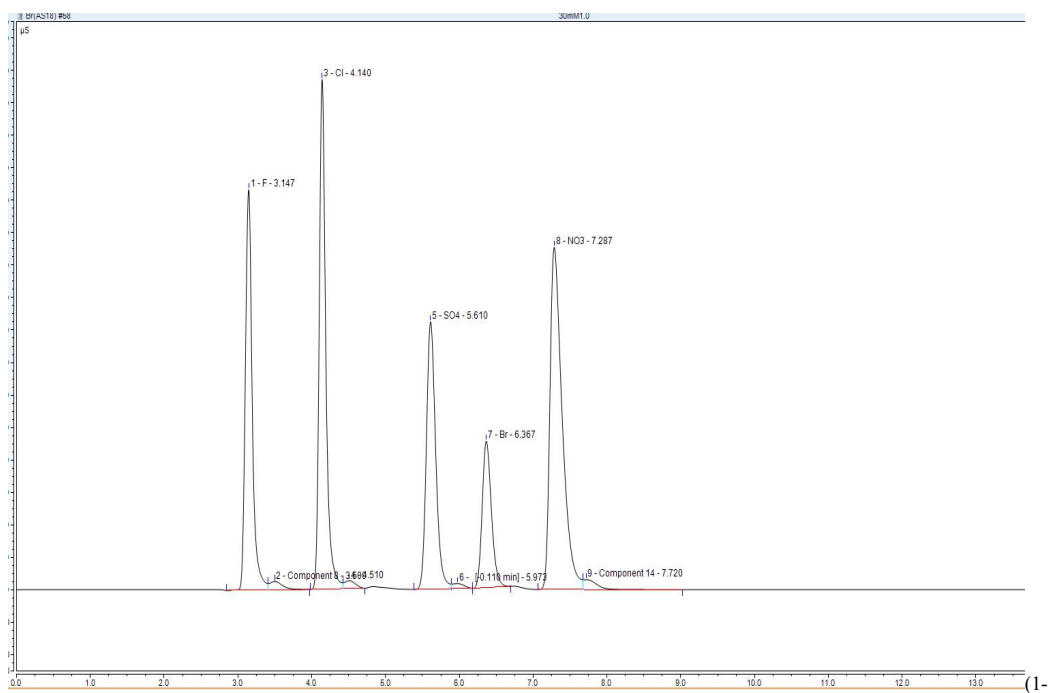
(2) 淋洗液浓度的选择

选择柱温 30℃，流速 1.00 ml/min、进样体积 25 μl，分别采用 23 mmol/L、28 mmol/L、30 mmol/L、35 mmol/L 氢氧化钾淋洗液，进行目标化合物定性实验，从而确定最佳淋洗液浓度，分析谱图见图 12 至图 15。



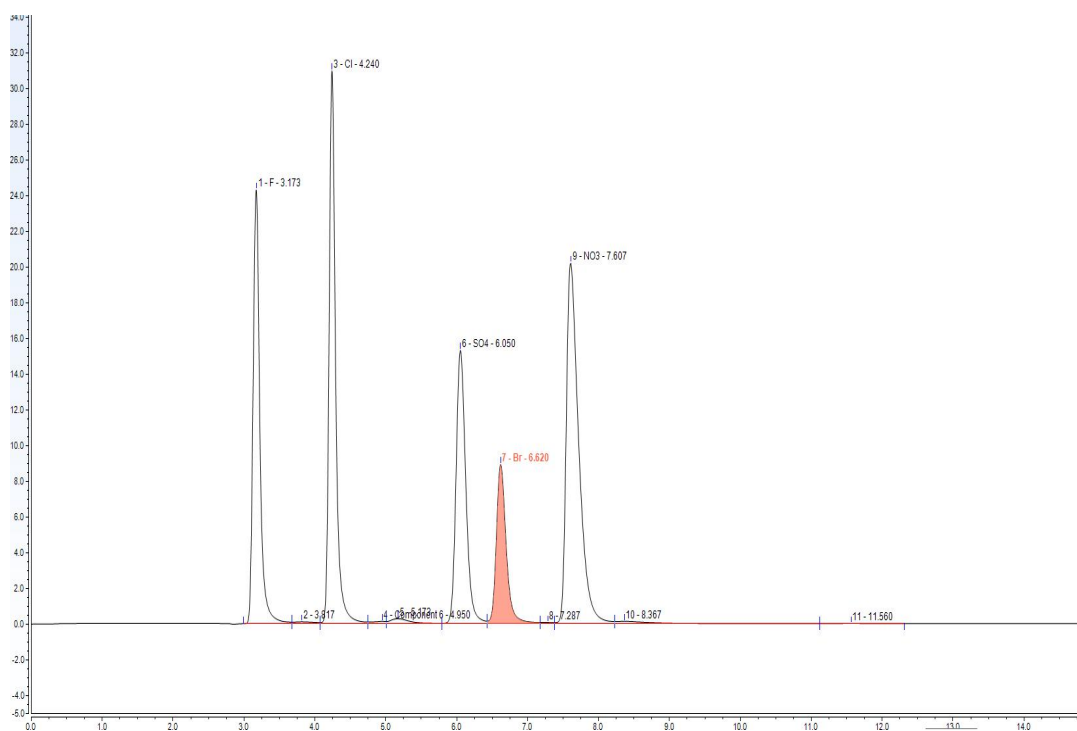
(1-氟离子；3-氯离子；6-溴离子；7-硫酸根离子；9-硝酸根离子)

图 12 23 mmol/L 氢氧化钾淋液条件下色谱图 (流速 1.00 ml/min)



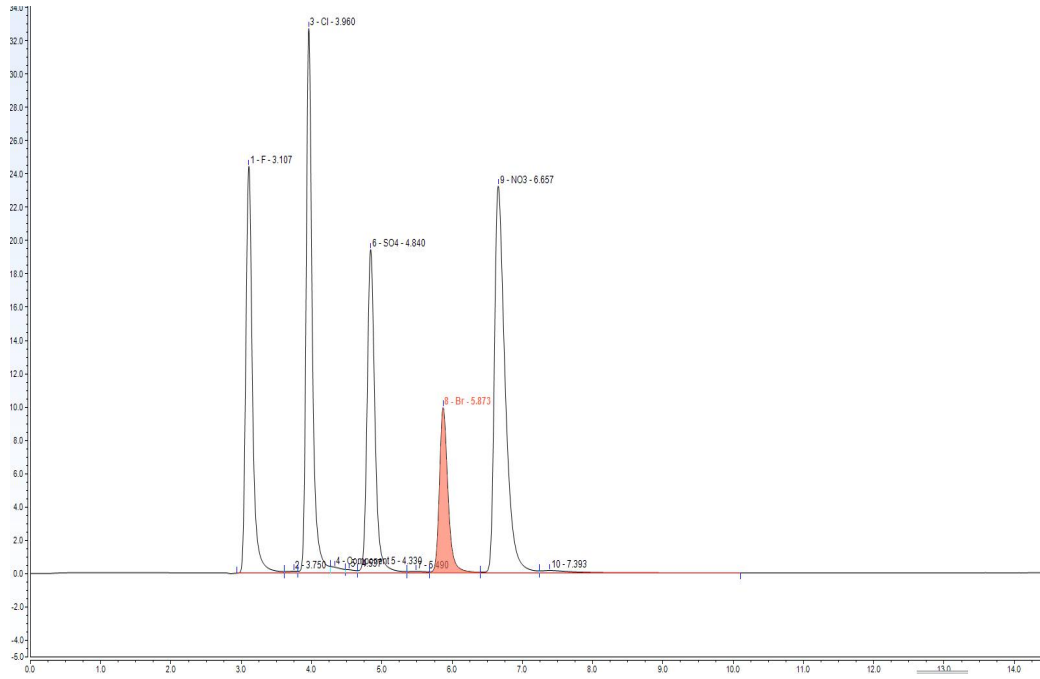
(1-氟离子; 3-氯离子; 6-硫酸根离子; 7-溴离子; 9-硝酸根离子)

图 13 28 mmol/L 氢氧化钾淋液条件下色谱图 (流速 1.00 ml/min)



(1-氟离子; 3-氯离子; 5-硫酸根离子; 7-溴离子; 8-硝酸根离子)

图 14 30 mmol/L 氢氧化钾淋液条件下色谱图 (流速 1.00 ml/min)



(1-氟离子; 3-氯离子; 6-硫酸根离子; 7-溴离子; 8-硝酸根离子)

图 15 35 mmol/L 氢氧化钾淋液条件下色谱图 (流速 1.00 ml/min)

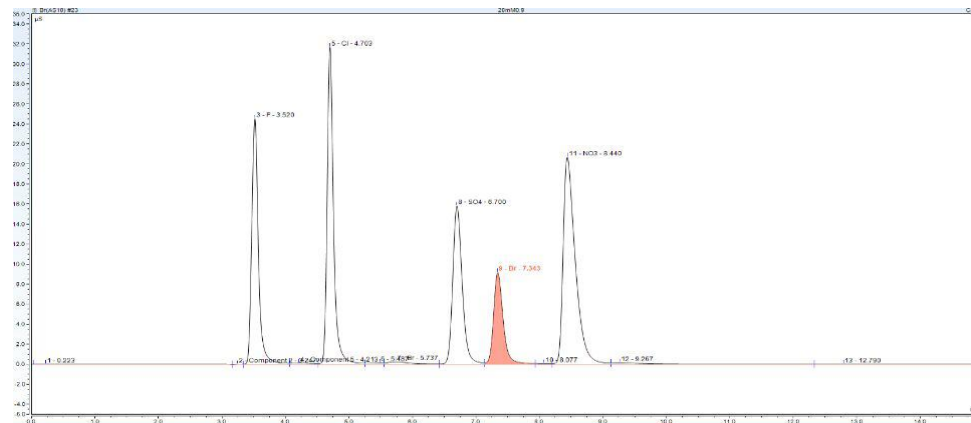
淋洗液浓度为 23 mmol/L 时, 溴离子与其它可溶性阴离子分离度较差; 淋洗液浓度为 28 mmol/L、30 mmol/L、35 mmol/L 时, 溴离子出峰时间较相似, 其中以淋洗液浓度为 35 mmol/L 时分离最最好。

(3) 淋洗液流速的选择

编制组选择 28 mmol/L、30 mmol/L、35 mmol/L 三种淋洗液浓度下, 改变流速进行色谱条件选择实验。

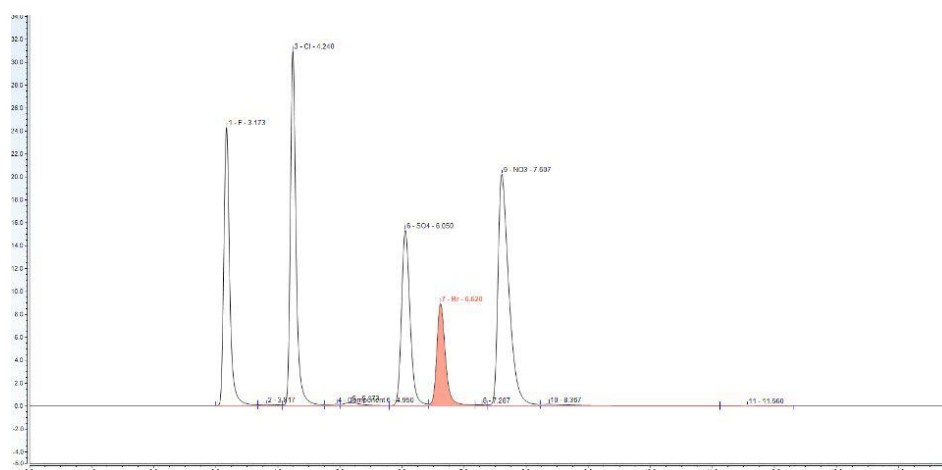
当淋洗液浓度为 28 mmol/L、30 mmol/L、35 mmol/L 时进样体积 25 μ l, 柱温 30 $^{\circ}$ C 条件下, 选择流速分别为 0.9 ml/min、1.0 ml/min 和 1.2 ml/min 进行实验。

氢氧化钾浓度为 28 mmol/L 时, 选择三种不同流速分别进样分析, 色谱图见图 16 至图 18。



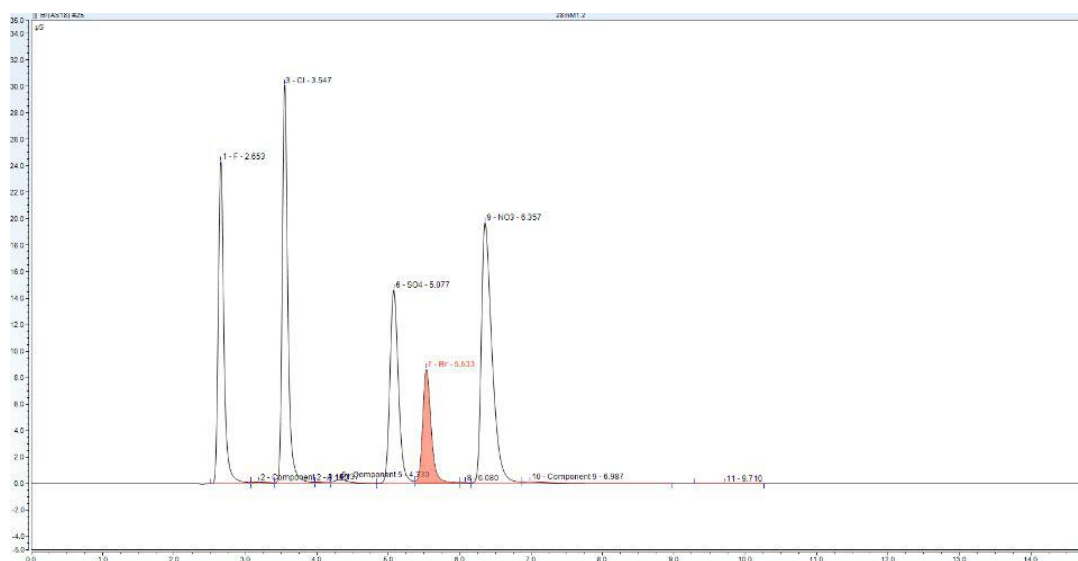
(3-氟离子; 4-氯离子; 6-硫酸根离子; 7-溴离子; 8-硝酸根离子)

图 16 28 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 0.9 ml/min)



(1-氟离子; 2-氯离子; 4-硫酸根离子; 5-溴离子; 6-硝酸根离子)

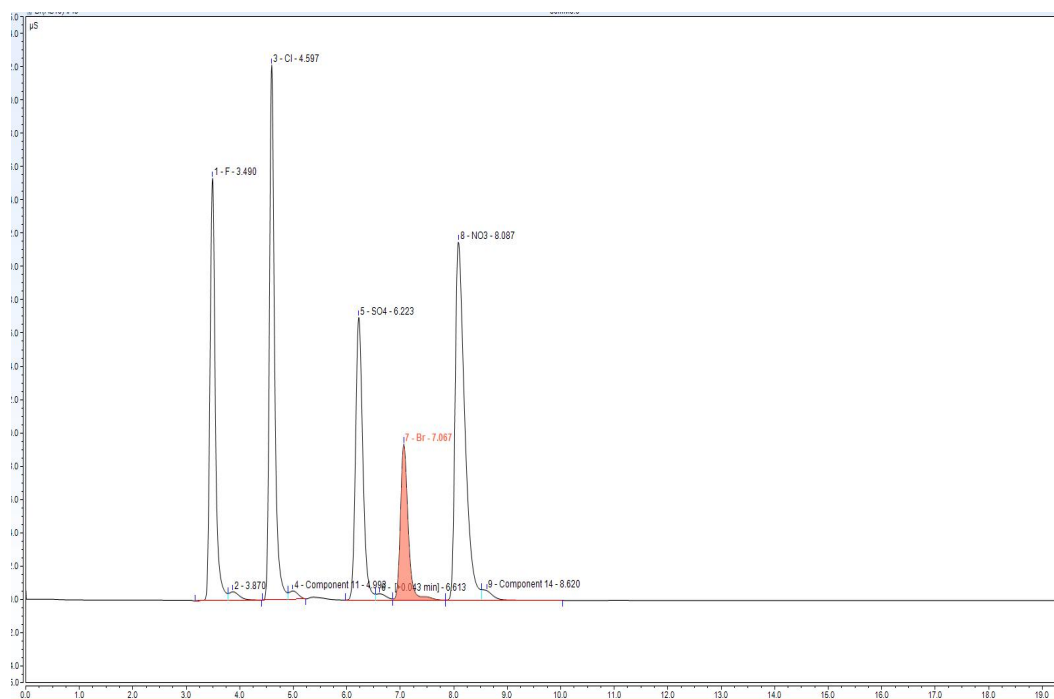
图 17 28 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 1.0 ml/min)



(1-氟离子; 2-氯离子; 4-硫酸根离子; 5-溴离子; 6-硝酸根离子)

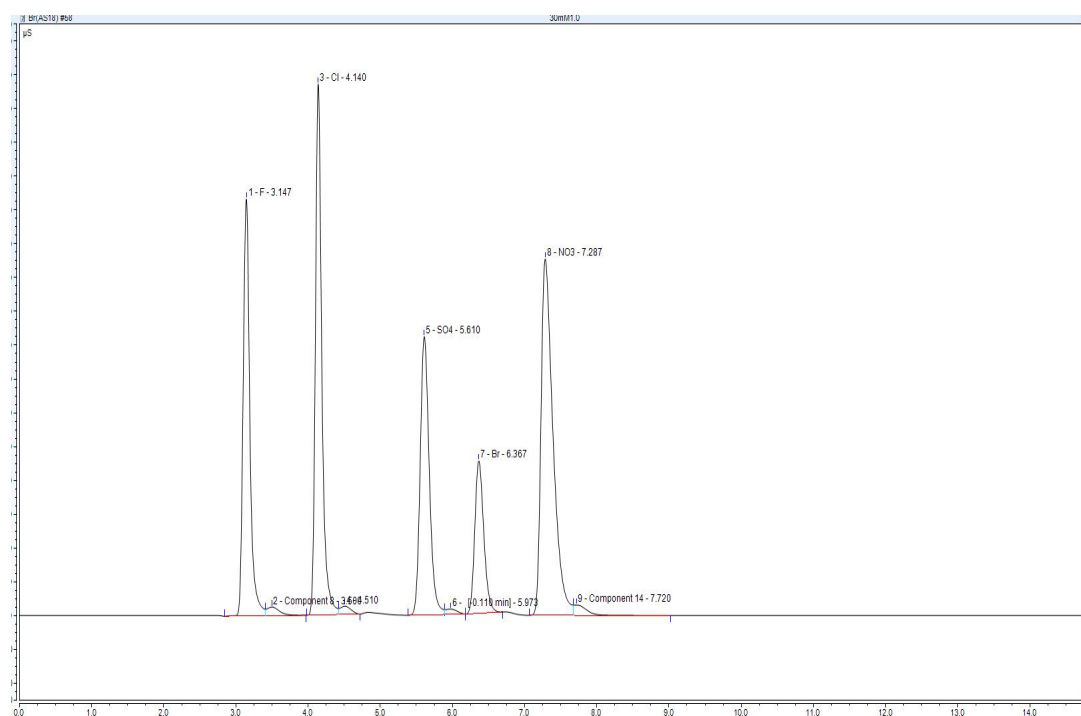
图 18 28 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 1.2 ml/min)

氢氧化钾浓度为 30 mmol/L 时，选择三种不同流速分别进样分析，色谱图见图 19 至图 21。



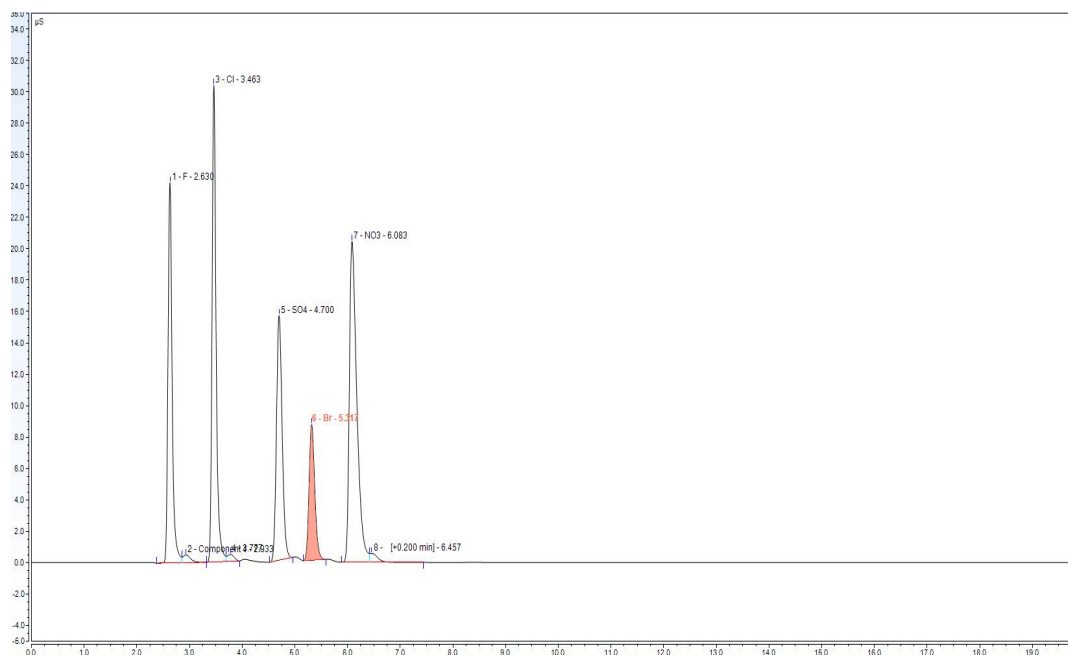
(1-氟离子; 3-氯离子; 5-硫酸根离子; 7-溴离子; 8-硝酸根离子)

图 19 30 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 0.9 ml/min)



(1-氟离子; 3-氯离子; 5-硫酸根离子; 7-溴离子; 8-硝酸根离子)

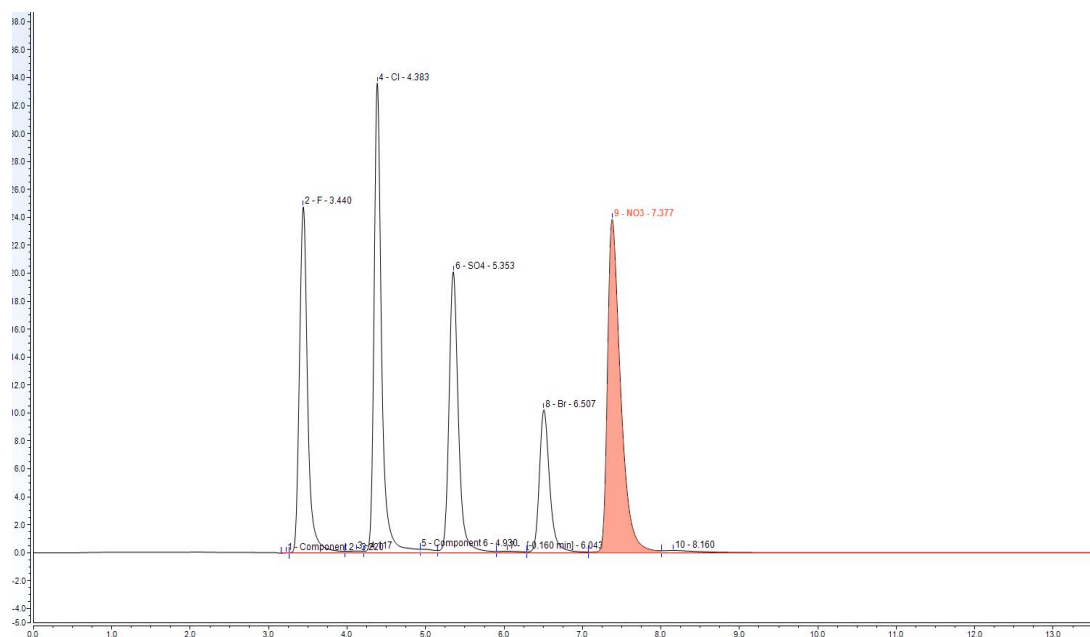
图 20 30 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 1.0 ml/min)



(1-氟离子; 3-氯离子; 5-硫酸根离子; 6-溴离子; 7-硝酸根离子)

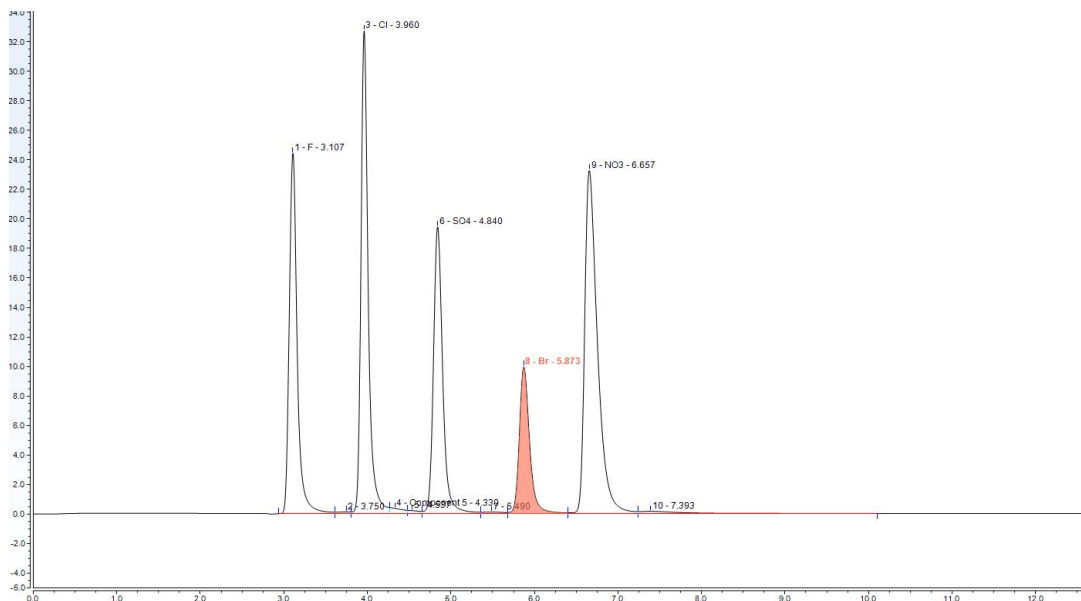
图 21 30 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 1.2 ml/min)

氢氧化钾浓度为 35 mmol/L 时，选择三种不同流速分别进样分析，色谱图见图 22 至图 24。



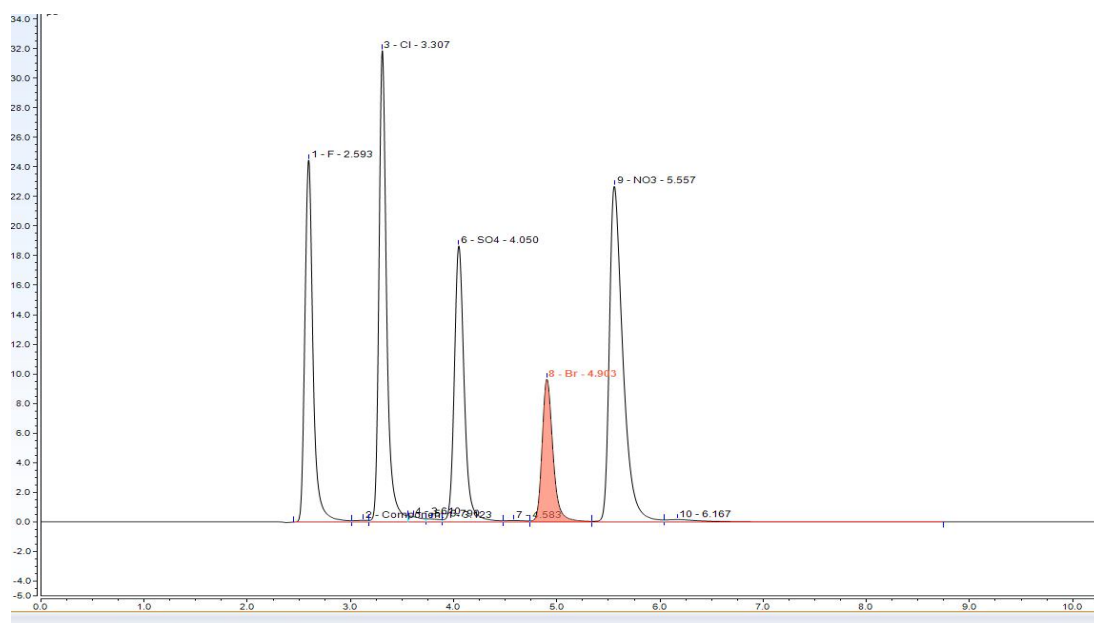
(1-氟离子; 4-氯离子; 6-硫酸根离子; 8-溴离子; 9-硝酸根离子)

图 22 35 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 0.9 ml/min)



1-氟离子; 3-氯离子; 6-硫酸根离子; 8-溴离子; 9-硝酸根离子)

图 23 35 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 1.0 ml/min)



1-氟离子; 3-氯离子; 6-硫酸根离子; 8-溴离子; 9-硝酸根离子)

图 24 35 mmol/L 氢氧化钾条件下溴离子与四种常见阴离子分离色谱图(流速 1.2 ml/min)

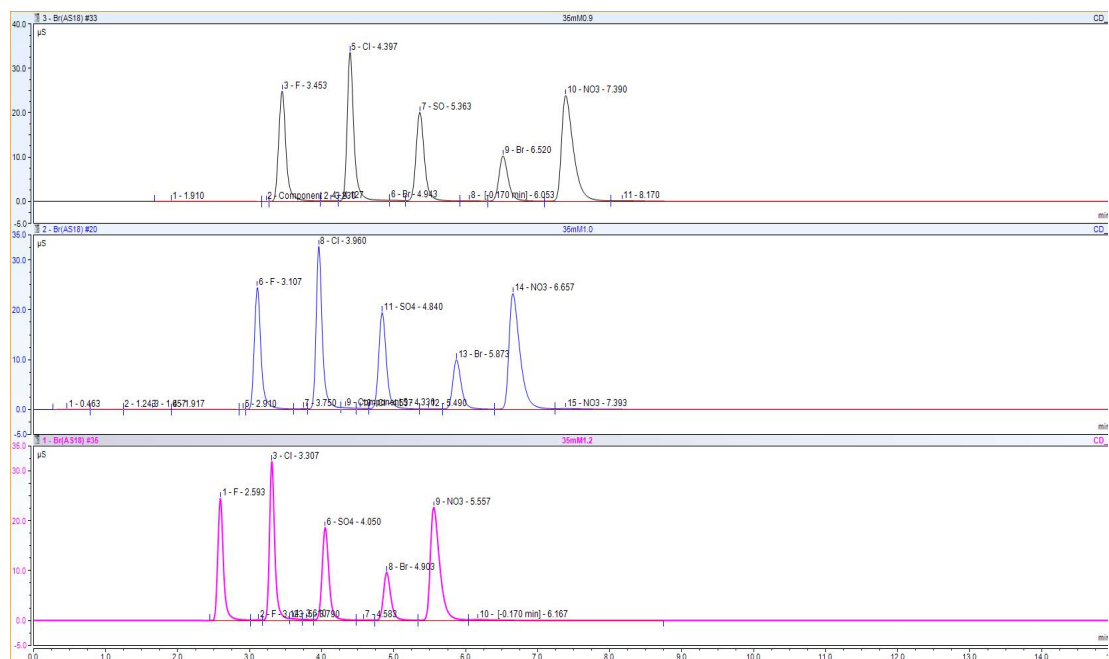


图 25 35mmol/L 氢氧化钾淋洗液条件下三种流速溴离子与四种常见阴离子分离色谱图

由图 12 至图 25 可知，随着淋洗液浓度的升高，样品响应值也越高；淋洗液流速越大，样品响应值越低。因此综合目标化合物响应值、分析时间、分离情况等因素，选择氢氧化钾淋洗液浓度为 35 mmol/L，流速 1.0 ml/min。淋洗液浓度为 35 mmol/L，流速 1.0 ml/min 条件下溴单标和常见阴离子混标色谱图见图 26 和图 27。

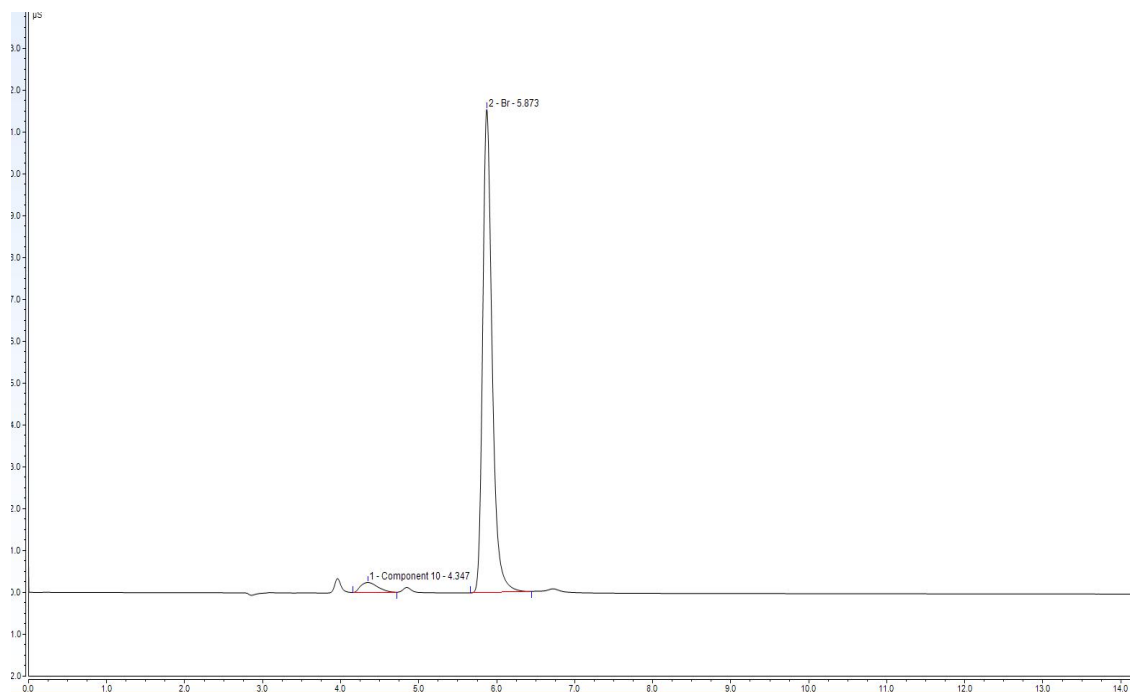
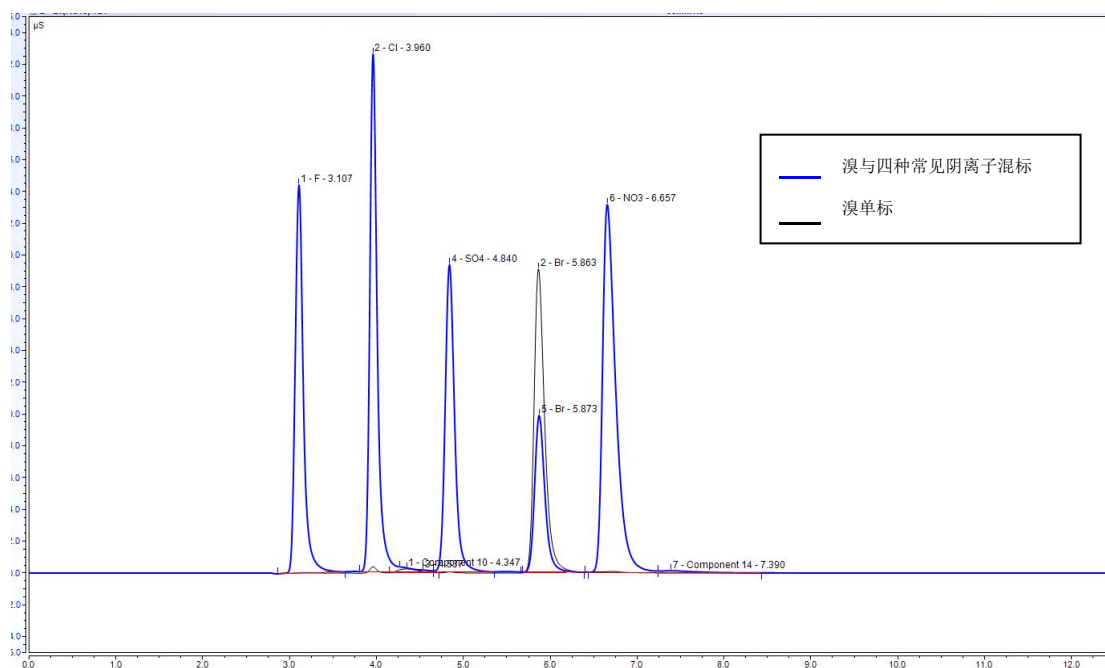


图 26 35 mmol/L 氢氧化钾淋液条件下溴单标色谱图（流速 1.00 ml/min）



(1-氟离子; 2-氯离子; 4-硫酸根离子; 5-溴离子; 6-硝酸根离子)

图 27 35 mmol/L 氢氧化钾淋液条件下溴单标与阴离子混标比对色谱图 (流速 1.00 ml/min)

5.8.2 离子色谱分析步骤

(1) 最终确定的氢氧根淋洗液条件下离子色谱参考条件:

色谱柱: 分析柱 AS18 (4 mm×250 mm)+保护柱 AG18 (4 mm×50 mm)

淋洗液: 35 mmol/L KOH 等度淋洗 (如仪器配备可使用 KOH 淋洗液自动生成)

抑制器电流: 104 mA

抑制器: AERS500, 4 mm

抑制模式: 连续自循环再生

检测器: 化学抑制型电导检测器

柱温: 30℃

流速: 1.00 ml/min

进样体积: 25 μl

目前, 使用离子色谱进行溴离子分析的淋洗液体系包括氢氧根体系和碳酸根体系, 根据采用碳酸根淋洗液体系的验证实验室提供的分析条件, 本标准同时给出了碳酸根体系的色谱参考条件:

色谱柱: Metrosep A Supp 4 - 250/4.0

淋洗液: 1.8 mmol/L 碳酸钠和 1.7 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液

检测器: 化学抑制型电导检测器

柱温: 30℃

流速: 1.00 ml/min

进样量: 20 μl

碳酸根体系中溴单标色谱图见图 28, 溴单标与阴离子混标比对色谱图见图 29。

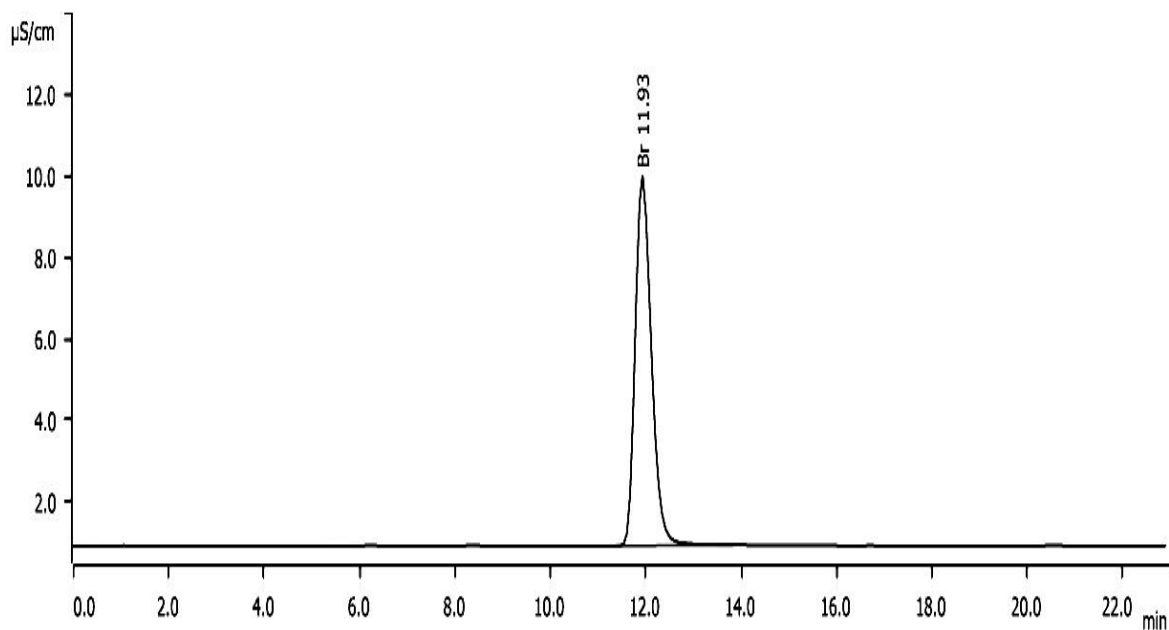


图 28 碳酸根淋液条件下溴单标色谱图（流速 1.00 mol/L）

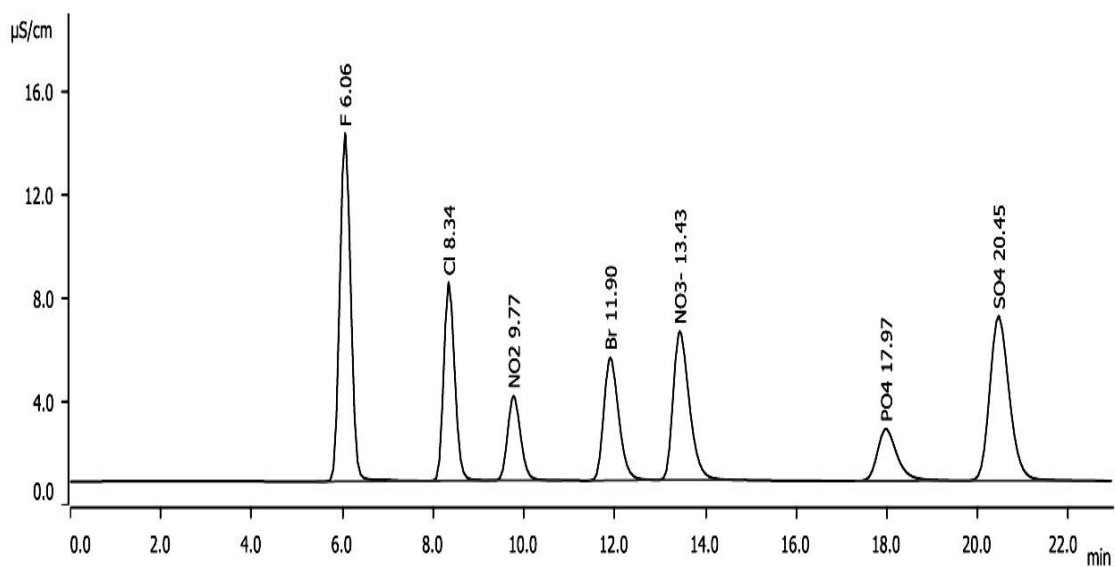


图 29 碳酸根淋液条件下溴单标与阴离子混标比对色谱图（流速 1.00 mol/L）

(2) 标准曲线的绘制

标准曲线的绘制考虑到有组织及无组织排放溴化氢浓度的不同，分别绘制高、低两组标准系列的曲线。制备溴化物标准系列，量取适量体积的标准系列至聚乙烯样品瓶中，编辑离子色谱应用程序，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度的响应值（峰面积），以溴离子浓度（以Br⁻计，mg/L）为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，绘制线性回归方程。两组标准系列混合均匀后，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。以仪器响应值对溴离子浓度绘制标准曲线，结果见图30和图31。

标准系列一：溴化物质量浓度分别为0.0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L、5.0 mg/L；

标准系列二：溴化物质量浓度分别为0.0 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L。

实验室内绘制标准曲线的试验数据见表17。

表 17 溴化物标准系列

标准系列一						
溴化物标准使用液浓度值/ (mg/L)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
响应值/ (μS*min)	0	0.0587	0.1024	0.2236	0.3125	0.5880
线性相关	$r = 0.9999, y = 0.1235x - 0.012$					
标准系列二						
溴化物标准使用液浓度值/ (mg/L)	0	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0
响应值/ (μS*min)	0	0.0999	0.2040	0.5384	1.0795	2.2079
线性相关	$r = 1.0000, y = 0.1232x - 0.0087$					

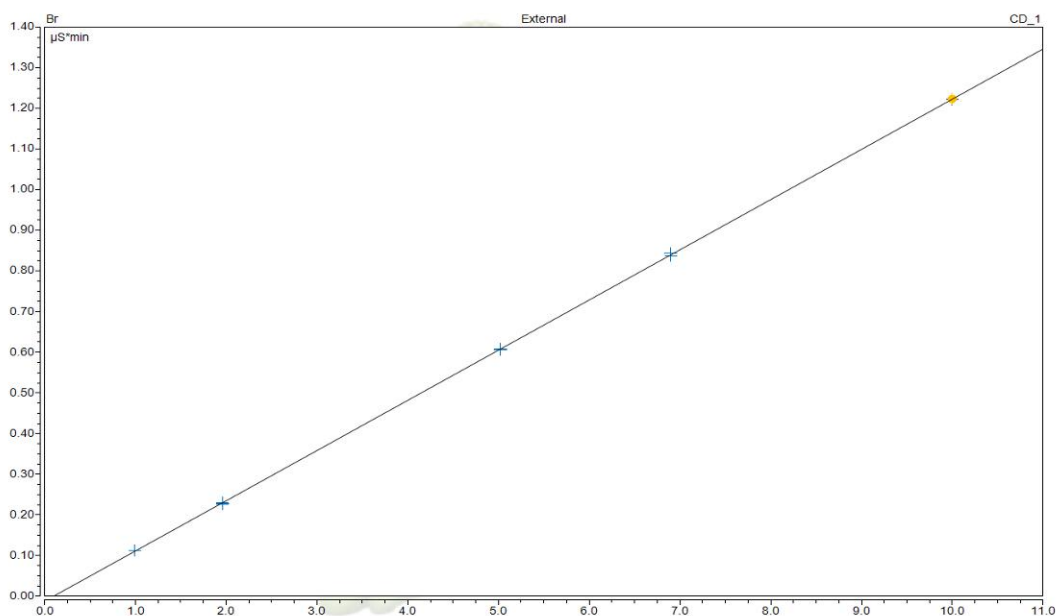


图 30 溴离子标准曲线（低浓度）

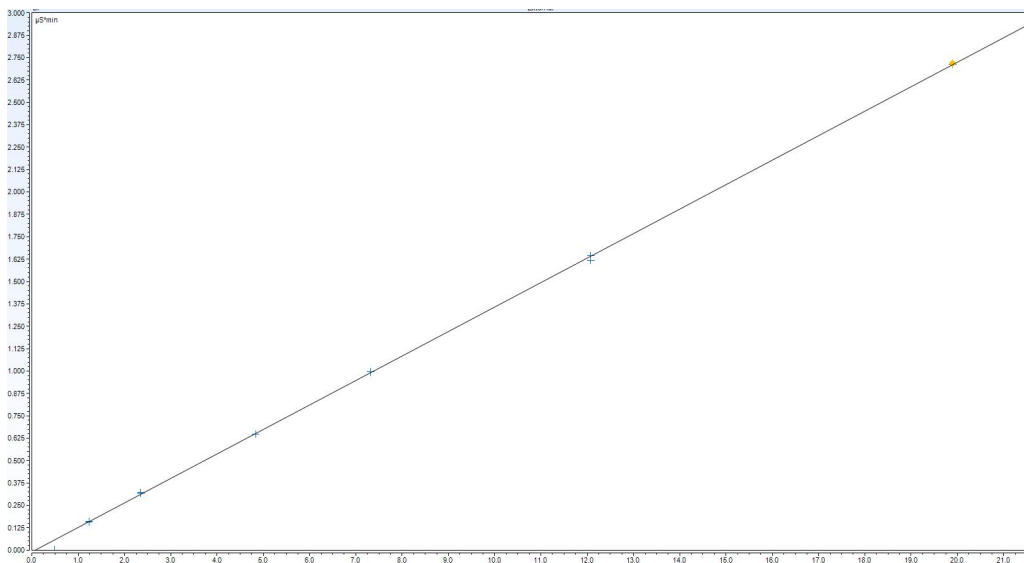


图 31 溴离子标准曲线（高浓度）

由图可见，溴离子浓度与峰面积呈线性关系，相关系数大于 0.9999，线性好。

5.8.3 空白试验

在与绘制标准曲线相同的条件下，将空白吸收液分别进行模拟采样后注入离子色谱仪测定溴离子浓度，保留时间定性，仪器响应值定量。经离子色谱分离，在溴离子出峰时间未检测到响应值。

5.8.4 方法检出限

按照HJ 168附录A中的规定，编制组对空白吸收液模拟采样过程，无组织以0.5 L/min流量采样，采样40 min；有组织以1.0 L/min流量采样，采样20 min。采样体积均为20 L。采样后进行7次平行测定，7次测定结果均未检测出目标物质。编制组又采用浓度为预期方法检出限的2~5倍的样品，共进行7次平行测定。实验结果见表18。

表 18 检出限实验结果表

无组织排放监控点空气							
试样浓度 mg/L	0.06						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定浓度 mg/L	0.059	0.061	0.058	0.057	0.062	0.057	0.058
吸收液体积 ml	10						
实际采样体积 L	30.1	30.1	30.3	30.3	30.1	30.1	30.1
标况下采样体积 L	27.92	27.92	27.93	27.93	27.92	27.92	27.92
测定值 mg/m ³	0.048	0.050	0.047	0.047	0.050	0.047	0.047
平均值 mg/m ³	0.048						
标准偏差 mg/m ³	0.0014						
t 值	3.143						

方法检出限 mg/m ³	0.005						
测定下限 mg/m ³	0.020						
有组织排放							
试样浓度 mg/L	0.06						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定浓度 mg/L	0.058	0.057	0.058	0.056	0.059	0.06	0.057
吸收液体积 ml	50						
实际采样体积 L	20.2	20.5	20.5	20.2	20.2	20.2	20.2
标况下采样体积 L	18.62	18.63	18.63	18.62	18.62	18.62	18.62
测定值 mg/m ³	0.156	0.153	0.156	0.150	0.158	0.161	0.153
平均值 mg/m ³	0.155						
标准偏差 mg/m ³	0.0036						
t 值	3.143						
方法检出限 mg/m ³	0.012						
测定下限 mg/m ³	0.048						

5.8.5 方法精密度

(1) 方法精密度测试一

采用空白吸收液加标的方法模拟采样过程后进行测定。取溴离子标准溶液低、中、高 3 种不同浓度（含一个测定下限附近的浓度），配制溴离子溶液浓度分别为 0.4 mg/L、1.0 mg/L 和 4.0 mg/L 的吸收液样品。0.4 mg/L 浓度点取 10 ml 样品，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；1.0 mg/L 和 4.0 mg/L 两个浓度点取 50 ml 样品，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min。采样体积均为 20 L，换算出样品浓度分别为 0.200 mg/m³、2.50 mg/m³ 和 10.0 mg/m³，按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，实验结果见表 19。

实验结果表明，溴离子浓度测试的相对标准偏差范围在 2.3%~4.9%，方法的精密度良好。

表 19 实验室内方法精密度测试一

测试结果		测定浓度 mg/L	吸收液体积 ml	实际采样体积 L	标况下采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %
低浓度 0.200 mg/m ³	1	0.380	10	20.2	18.62	0.204	0.217	0.011	4.9
	2	0.390		20.1	18.61	0.210			
	3	0.420		20.1	18.61	0.226			
	4	0.410		20.2	18.62	0.220			
	5	0.390		20.2	18.62	0.209			

	6	0.430		20.2	18.62	0.231			
中浓度 2.50 mg/m ³	1	0.968	50	20.1	18.61	2.60	2.68	0.068	2.5
	2	1.01		20.1	18.61	2.71			
	3	1.04		20.1	18.61	2.79			
	4	0.987		20.2	18.62	2.65			
	5	0.992		20.2	18.62	2.66			
	6	0.983		20.2	18.62	2.64			
高浓度 10.0 mg/m ³	1	3.96	50	20.1	18.61	10.6	10.9	0.254	2.3
	2	4.12		20.1	18.61	11.1			
	3	3.90		20.1	18.61	10.5			
	4	4.09		20.2	18.62	11.0			
	5	4.12		20.2	18.62	11.1			
	6	4.11		20.2	18.62	11.0			

(2) 方法精密度测试二

对溴化氢标准气体模拟实际样品采样吸收后进行测定。编制组采用北京明尼克分析仪器设备中心标准气体发生装置模拟发生溴化氢标准气体。发生 0.252 mg/m³ 和 12.5 mg/m³ 的标准气体样品，分别模拟无组织和有组织废气进行采样时。低浓度样品采集时，吸收瓶中各装 10 ml 35 mmol/L 氢氧化钠吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；高浓度样品采集时，吸收瓶中各装 50 ml 35mmol/L 氢氧化钠吸收液，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min。分别采集 6 组样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组数据，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数，结果见表 20。

表 20 实验室内方法精密度测试二

样品浓度	测定浓度 mg/L	吸收液体积 ml	实际采样体积 L	标况下采样体积 L	测定值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	标准偏差 mg/m ³	相对标准偏差 RSD _i %	
0.250 mg/m ³	1	0.402	10	20.1	18.61	0.216	0.223	0.0054	2.4
	2	0.415		20.1	18.61	0.223			
	3	0.419		20.1	18.61	0.225			
	4	0.405		20.2	18.62	0.218			
	5	0.425		20.2	18.62	0.228			
	6	0.426		20.2	18.62	0.229			
12.5 mg/m ³	1	4.21	50	20.1	18.61	11.3	11.1	0.207	1.9
	2	4.13		20.1	18.61	11.1			
	3	4.05		20.1	18.61	10.9			
	4	4.16		20.2	18.62	11.2			
	5	4.23		20.2	18.62	11.4			
	6	4.05		20.2	18.62	10.9			

5.8.6 方法的准确度

(1) 方法准确度测试一

对有证标准物质进行测定。配制两种有证溴离子标准物质（溴离子浓度分别为 2.49 ± 0.07 mg/L、 2.03 ± 0.08 mg/L），分别测定 6 次，测定结果见表 21，结果用 SPSS 进行分析，无显著性差异。

表 21 准确度测定数据

测定次数		有证标准物质编号 205404	有证标准物质编号 205405
测定结果 mg/L	1	2.52	2.01
	2	2.48	2.00
	3	2.49	2.03
	4	2.49	2.02
	5	2.51	2.01
	6	2.47	1.99
平均值 X_i /(mg/L)		2.49	2.00
标准物质浓度/(mg/L)		2.49 ± 0.07	2.03 ± 0.08
标准偏差 S_i /(mg/L)		0.018	0.014
相对误差/(%)		0	-1.5

(2) 方法准确度测试二

对空白加标溶液模拟采样过程后进行回收测定。在空白吸收液中加入溴离子标准溶液，加入溴离子量分别为 4 μg 、40 μg 和 100.00 μg 。其中，2.00 μg 浓度点取 10 ml 吸收液，以 0.5 L/min 流量采样，采样 40 min；40.00 μg 、100 μg 浓度点取 50 ml 吸收液，以 1.0 L/min 流量采样，采样 20 min，采样体积为 20 L。换算出样品浓度分别为 0.200 mg/m³、2.00 mg/m³ 和 5.00 mg/m³ 作为准确度测定的浓度。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值、相对误差及加标回收率，结果见表 22。

表 22 准确度测试数据

测试结果	加标量 μg	吸收液 体积 ml	采样体积		测定浓 度 mg/L	样品浓 度 mg/m ³	样品 量 μg	回收率 %	
			实际采样 体积 L	标准状态下 采样体积 L					
浓度水 平一 0.200 mg/m ³	1	4	10	21.0	18.6	0.363	0.195	3.63	90.8
	2			21.0	18.6	0.374	0.201	3.74	93.5
	3			21.2	18.7	0.371	0.198	3.71	92.8
	4			21.1	18.6	0.369	0.198	3.69	92.3
	5			21.0	18.6	0.379	0.204	3.79	94.8
	6			21.2	18.7	0.370	0.198	3.70	92.5

浓度水平二 2.00 mg/m ³	1	40	50	20.8	18.5	0.831	2.25	41.6	103.9
	2			20.9	18.6	0.795	2.14	39.8	99.4
	3			20.7	18.5	0.785	2.12	39.3	98.1
	4			20.9	18.6	0.779	2.09	39.0	97.4
	5			20.8	18.5	0.746	2.02	37.3	93.3
	6			20.6	18.4	0.801	2.18	40.1	100.1
浓度水平三 5.00 mg/m ³	1	100	50	20.9	18.6	1.95	5.24	97.5	97.5
	2			20.7	18.5	1.93	5.22	96.5	96.5
	3			20.8	18.5	1.99	5.38	99.5	99.5
	4			20.9	18.6	2.01	5.40	100.5	100.5
	5			20.8	18.5	2.09	5.65	104.5	104.5
	6			20.7	18.5	1.98	5.35	99.0	99.0

实验结果表明，低浓度样品（0.20 mg/m³）、中等浓度样品（2.00 mg/m³）和高浓度样品（5.00 mg/m³），样品中各组分的加标回收率范围分别为 92.3%~94.8%、93.3%~103.9% 和 96.5%~104.5%。

5.8.9 实际样品分析

（1）某溴素企业

应用本标准方法对某溴素企业进行实际样品测试，分别采集该企业的厂界无组织排放监控点空气和有组织排放废气中样品。

a) 无组织排放监控点空气

根据采样当天气象条件，在厂界上风向布设 1 个参照点位，下风向布设 3 个监控点位，串联两支内装浓度为 0.035 mol/L 氢氧化钠吸收液的吸收瓶，以 0.5 L/min 的流量采集 40 min。采样 2 次。样品数据见表 23。实验结果表明，4 个点位中仅 1 个点位的 1 次监测结果中有 Br⁻ 检出。

表 23 无组织排放样品测定结果

采样频次	采样点位	吸收瓶	测定浓度 mg/L	吸收液 体积 ml	采样流量 L/min	采样时间 min	实际采样体积 L	标准采样体积 L	实际浓度 mg/m ³
第一次	上风向	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.63	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.97	18.62	
	下风向 1#	第一级	0.370	10.0	0.5	40	20.99	18.63	0.199
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.98	18.62	
	下风向 2#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.98	18.63	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.97	18.62	
下风向 3#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.90	18.63	n.a.	
	第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.96	18.62		
第二次	上风向	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.64	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.96	18.63	
	下风向 1#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.64	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.73	18.63	

	下风向	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.98	18.63	n.a.
	2#	第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.97	18.62	
	下风向	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.64	n.a.
	3#	第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.73	18.63	

选取上述样品中 4 个不同点位的样品，第一级吸收瓶中样品定容后进行加标测定，测定结果见表 24，实际样品加标回收率范围为 94.5%~95.7%。

表 24 无组织排放样品加标测定结果

序号	样品浓度 mg/L	平行测定结果 mg/L						平均值 mg/m ³	加标量 mg/L	标准偏差 mg/m ³	相对标准 偏差 RSD _i %	回收率 %
1	n.a.	4.71	7.75	4.72	4.96	4.70	4.82	4.78	5.0	0.072	1.50	95.5
2	0.370	5.12	5.20	5.08	5.09	5.03	5.31	5.14	5.0	0.101	1.97	95.4
3	n.a.	4.69	4.71	4.85	4.71	4.93	4.82	4.79	5.0	0.097	2.02	95.7
4	n.a.	4.63	4.85	4.79	4.61	4.82	4.66	4.73	5.0	0.105	2.23	94.5

b) 有组织排放废气

编制组在该企业排气筒出口布设有组织排放废气监测点位 1 个，采集溴化氢气体样品，共采集 4 次。该企业反应器尾气经两级水吸收回收溴素和溴化氢后，再经碱液喷淋后外排，排气中水份含量较大（10%），同时考虑到气态溴素干扰，本次选用颗粒物采样方式，采用酸吸收+碱吸收四级吸收进行样品采集。前两级吸收瓶分别内装 50 ml 浓度为 0.05 mol/L 的硫酸吸收液，后两级吸收瓶分别内装 50 ml 浓度为 0.035 mol/L 氢氧化钠吸收液，以 1.0 L/min 采气流量，采集气体 20 min。样品测定结果见表 25。

表 25 有组织排放样品测定结果

采样频次	吸收瓶	测定浓度 mg/L	吸收液 体积 ml	采样流量 L/min	采样时间 min	实际采样 体积 L	标况采样 体积 L	实际浓度 mg/m ³	废气量 m ³ /h
1	第一级	n.a.	50.0	1.0	20	19.97	18.61	n.a.	8.92×10 ³
	第二级	n.a.	50.0	1.0	20	19.97	18.61		
	第三级	0.310	50.0	1.0	20	19.97	18.61	--	8.92×10 ³
	第四级	0.329	50.0	1.0	20	19.97	18.61		
2	第一级	n.a.	50.0	1.0	20	19.95	18.59	--	8.95×10 ³
	第二级	n.a.	50.0	1.0	20	19.95	18.59		
	第三级	0.324	50.0	1.0	20	19.95	18.59	--	8.95×10 ³
	第四级	0.315	50.0	1.0	20	19.95	18.59		
3	第一级	0.321	50.0	1.0	20	19.95	18.59	0.863	8.91×10 ³
	第二级	n.a.	50.0	1.0	20	19.95	18.59		
	第三级	0.346	50.0	1.0	20	19.95	18.59	--	8.91×10 ³
	第四级	0.319	50.0	1.0	20	19.95	18.59		

4	第一级	0.260	50.0	1.0	20	19.98	18.62	0.698	8.94×10 ³
	第二级	n.a.	50.0	1.0	20	19.98	18.62		
	第三级	0.377	50.0	1.0	20	19.98	18.62	--	8.94×10 ³
	第四级	0.365	50.0	1.0	20	19.98	18.62		

选取上述样品中第一级吸收瓶中样品定容后进行加标测定，测定结果见表 26，实际样品加标回收率范围为 94.6%~99.2%。

表 26 有组织排放样品加标测定结果

序号	样品浓度 mg/L	平行测定结果 mg/L						平均值 mg/m ³	加标量 mg/L	标准偏差 Si mg/m ³	相对标准 偏差 RSDi %	回收率%
1	n.a.	4.89	4.62	4.71	4.63	4.80	4.72	4.73	5.0	0.103	2.18	94.6
2	n.a.	4.99	4.82	4.76	4.85	4.96	4.77	4.86	5.0	0.097	1.99	97.2
3	0.321	5.22	5.36	5.13	5.58	5.21	5.16	5.28	5.0	0.168	3.19	99.2
4	0.260	5.13	5.26	5.11	5.31	5.09	5.34	5.21	5.0	0.110	2.11	99.0

(2) 某 PTA 企业

应用本标准方法对某 PTA 企业进行实际样品测试，分别采集该企业的厂界无组织排放监控点空气和有组织排放废气样品。由于 PTA 行业生产过程中从原料到产品均无 Br₂ 产生，故现场采样只使用碱吸收液采集 HBr 气体样品。

a) 无组织排放监控点空气

根据采样当天气象条件，在该厂厂界上风向布设 1 个参照点位，下风向布设 3 个监控点位。编制组使用串联两支棕色内装 10 ml 浓度为 0.035 mol/L 氢氧化钠吸收液的气泡吸收瓶，以 0.5 L/min 的采气流量，采气 40min。样品测试结果见表 27。实验结果表明，4 个监测点位 2 次的监测结果均未检出目标化合物。

表 27 无组织排放样品测定结果

采样频次	采样点位	吸收瓶	测定浓度 mg/L	吸收液体积 ml	采样流量 L/min	采样时间 min	实际采样 体积 L	标准 采样 体积 L	实际浓度 mg/m ³
第一次	上风向	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.63	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.97	18.62	
	下风向 1#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.63	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.98	18.62	
	下风向 2#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.98	18.63	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.97	18.62	
下风向 3#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.90	18.63	n.a.	
	第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.96	18.62		
第二次	上风向	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.64	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.96	18.63	
	下风向 1#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.64	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.73	18.63	

	下风向 2#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.98	18.63	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.97	18.62	
	下风向 3#	第一级	n.a.	10.0	0.5	40	20.99	18.64	n.a.
		第二级	n.a.	10.0	0.5	40	20.73	18.63	

选取上述样品中 4 次不同点位的样品，第一级吸收瓶中样品定容后进行加标测定，测定结果见表 28，实际样品加标回收率范围为 94.0%~94.6%。

表 28 无组织排放监控点环境空气样品加标测定结果

序号	样品浓度 mg/L	平行测定结果 mg/L						平均值 \bar{x}_i mg/m ³	加标量 mg/L	标准偏差 mg/m ³	相对标准 偏差 RSDi %	回收率 %
1	n.a.	4.93	4.7	4.89	4.86	4.75	4.93	4.82	5.0	0.091	1.89	91.1
2	n.a.	4.85	4.76	4.67	4.82	4.76	4.85	4.80	5.0	0.086	1.80	90.7
3	n.a.	4.76	4.62	4.78	4.73	4.62	4.76	4.72	5.0	0.078	1.65	89.1
4	n.a.	4.92	4.79	4.79	4.87	4.99	4.92	4.86	5.0	0.084	1.73	92.0

b) 有组织排放废气

编制组在该企业排气筒出口布设有组织排放废气监测点位 1 个，采集溴化氢气体样品，共采集 4 次。该企业焚烧炉烟气经碱性吸收液（亚硫酸氢钠和氢氧化钠）洗涤后外排，排气中水份含量较大（15%），本次选用颗粒物采样方式。采用串联两支内装 50 ml 浓度为 0.035 mol/L 氢氧化钠吸收液的吸收瓶，以 1.0 L/min 采气流量，采集气体 20 min。样品测定结果见表 29。

表 29 有组织排放废气样品测定结果

采样频次	吸收瓶	测定浓度 mg/L	吸收液 体积 ml	采样流量 L/min	采样时间 min	实际采样 体积 L	标况采样 体积 L	实际浓度 mg/m ³	废气量 m ³ /h
1	第一级	n.a.	50.0	1.0	20	19.94	18.58	--	1.90×10 ⁴
	第二级	n.a.	50.0	1.0	20	19.94	18.58		
2	第一级	n.a.	50.0	1.0	20	19.97	18.60	--	1.78×10 ⁴
	第二级	n.a.	50.0	1.0	20	19.97	18.60		
3	第一级	n.a.	50.0	1.0	20	19.96	18.60	--	1.80×10 ⁴
	第二级	n.a.	50.0	1.0	20	19.96	18.60		
4	第一级	n.a.	50.0	1.0	20	19.96	18.59	--	1.82×10 ⁴
	第二级	n.a.	50.0	1.0	20	19.96	18.59		

选取上述样品中第一级吸收瓶中样品定容后进行加标测定，测定结果见表 30，实际样品加标回收率范围为 88.9%~90.8%。

表 30 有组织排废气样品加标测定结果

序号	样品浓度 mg/L	平行测定结果 mg/L						平均值 mg/m ³	加标量 mg/L	标准偏差 mg/m ³	相对标准 偏差 RSD %	回收 率%
1	n.a.	4.68	4.79	4.96	4.91	4.79	4.68	4.80	5.0	0.115	2.41	90.8
2	n.a.	4.91	4.68	4.73	4.72	4.95	4.76	4.79	5.0	0.111	2.31	90.6
3	n.a.	4.63	4.77	4.87	4.61	4.91	4.79	4.76	5.0	0.122	2.57	90.1
4	n.a.	4.52	4.63	4.77	4.59	4.92	4.81	4.71	5.0	0.151	3.22	88.9

5.9 结果计算与表示

5.9.1 结果计算

5.9.1.1 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：

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

式中： $\rho_{(HBr)}$ ——有组织排放废气中 HBr 的浓度，mg/m³；

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。

5.9.1.2 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：

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

式中： $\rho_{(HBr)}$ ——无组织排放监控点空气中 HBr 的浓度，mg/m³；

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。

5.9.2 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。

5.10 精密度和准确度

通过组织6家验证实验室开展方法验证，得到了本方法的精密度和准确度。

5.10.1 精密度

(1) 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/m³、0.226 mg/m³、1.00 mg/m³；

再现性限分别为：0.043 mg/m³、0.417 mg/m³、1.18 mg/m³。

(2) 6家验证实验室分别对浓度为 0.250 mg/m³ 和 12.5 mg/m³ 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/m³ 和 1.22 mg/m³；

再现性限分别为：0.034 mg/m³ 和 1.49 mg/m³。

5.10.2 准确度

(1) 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 mg/L ± 0.08 mg/L) 进行 6 次平行测定：

相对误差分别为：-0.5%~3.0%；

相对误差的最终值为：0.6% ± 4.0%。

(2) 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%。

5.11 质量保证和质量控制

本标准依据《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T 373-2007)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397-2007) 等标准规范要求和实验室间验证结果，给出以下质控措施和规定。

5.11.1 空白试验

每测定 20 个样品或每批次(少于 20 个样品)至少测定两个全程序空白和两个实验室空白。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。

5.11.2 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 ≤ ± 10%。否则，应查找原因或重新绘制标准曲线。

5.11.3 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。

5.12 注意事项

本标准列出了溴化氢采样和分析过程中容易忽略，且对影响数据质量有影响一些事项。

(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。

(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。

(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 甲醇和 15 ml 水，依次轻推过柱，将小柱平放约 30 min 即可使用。

5.13 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进行处理。

5.14 小结

溴化氢具有水溶性，且溶液呈酸性。本标准方法采用酸性或碱性吸收液，吸收固定污染源无组织排放监控点空气和有组织排放废气中的溴化氢，采用的样品采集方式具有吸收容量大、耐冲击的特点，对高湿、高浓度废气样品的采集具有很强的适用性。

采集的样品，采用阴离子离子色谱柱分离，经抑制型电导检测器检测。溴化氢用碱性吸收液吸收采样，在采样过程中即离子化，以溴离子存在于吸收液中，电导检测对于溴离子具有较为灵敏的检测能力。样品直接进样，无需任何前处理过程，方法简单、易操作。建立方法的检出限完全能够满足固定污染源废气中溴化氢监测需要。

采用空白加标溶液和发生溴化氢标准气体分别模拟采样吸收过程后进行精密度验证实验，测定结果的相对标准偏差范围为 1.1%~7.0%。采用有证标准样品和空白样品加标溶液模拟采样过程的方式进行准确度验证实验，相对误差范围为：-0.5%~3.0%，加标回收率范围为 88.6%~103%。因此，本标准方法具有重现性好、回收率较高的特点，各项指标能够满足测试需求。

6 方法验证

6.1 验证方案的制定

编制组按照开题论证会专家提出的意见和建议，依据 HJ 168 的要求，编制完成方法验证实验方案，并组织验证实验室开展方法验证实验，各验证实验室均按照本方法给定的离子色谱分析条件和实验步骤进行实验验证。

6.2 方法验证方案内容

6.2.1 实验内容

确定方法的检出限及测定下限；确定方法精密度；确定方法准确度。

6.2.2 试剂和材料

选用环保部标准物质研究所生产的溴离子标准溶液和标准样品。溴化氢气体采用渗透管发生溴化氢标准气体。其他为标准中规定的试剂和材料。

6.2.3 验证实验室及人员要求

选取 6 家验证实验室参与方法验证，分别为：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。

6.2.4 检出限及测定下限的验证实验方案

按照HJ 168的有关规定，各验证实验室按本标准操作步骤和流程对用吸收液配制的浓度为0.06 mg/L溴离子样品进行7次测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、测定下限及检出限等各项参数。

最终的方法检出限为各验证实验室所得数据的最高值。

6.2.5 精密度的验证实验方案

溴离子溶液测定：采用空白吸收液加标的方法模拟采样过程后进行测定。用溴离子标准溶液配制低、中、高3种不同浓度溴离子样品。配制溴离子浓度分别为0.4 mg/L、1.0 mg/L和4.0 mg/L的溶液。用0.4 mg/L溴离子溶液模拟无组织废气采样，采样流量0.5 L/min，采样时间40 min；用1.0 mg/L和4.0 mg/L溴离子溶液模拟有组织废气采样，采样流量1.0 L/min，采样时间20 min。采样体积均为20 L，换算出样品浓度分别为0.200 mg/m³、2.50 mg/m³和10.0 mg/m³，按照本标准方法的分析步骤平行测定6次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

实际样品测定：采用渗透管发生溴化氢标准气体模拟实际样品采样吸收进行测定。发生0.250 mg/m³浓度的溴化氢气体模拟进行无组织废气采样，发生12.5 mg/m³的溴化氢气体模拟进行有组织废气采样。按照本标准方法的分析步骤平行测定6次，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算实验室间相对标准偏差、重复性限r和再现性限R等各项参数。

6.2.6 准确度的验证实验方案

标准物质测定：分别对环保部标准物质研究所生产的溴化物（Br⁻）标准物质（编号为205405，标准值为2.03±0.08 mg/L）进行6次平行测量，计算平均值、标准偏差、相对误差等各项参数。

加标回收测定：对空白加标溶液模拟采样过程后进行回收测定。在空白吸收液里加入溴离子标准溶液，加入溴离子量分别为4.00 μg、40.0 μg和100 μg。其中，4.00 μg浓度点模拟无组织废气采样，40.0 μg和100 μg浓度点模拟有组织废气采样，采样体积均为20 L。换算出样品浓度分别为0.200 mg/m³、2.00 mg/m³和5.00 mg/m³。按照标准方法的分析步骤平行测定6次，计算其平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

6.3 方法验证过程

6.3.1 仪器使用情况

表 31 使用仪器情况

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱仪	ICS-1000	07070734	良好	天津市生态环境监测中心
智能双路烟气采样器	崂应 3072 型	H02237936	良好	
纯水机	优普 ULUP-I-207	Z15123407	良好	
离子色谱仪	ICS-1500	09100025	良好	济南市环境监测中心
恒温恒流大气综合采样器	中崂 1108D-4	1108DZT1501014	良好	
纯水机	SYNSV0000	F1DA62496D	良好	
离子色谱仪	青岛普仁 PIC-10	1102126	良好	青岛市环境监测中心站
智能双路烟气采样器	崂应 3072 型	H02213360	良好	
离子色谱	瑞士万通 940	YQ433	良好	泰安市环境保护监测站
智能烟气采样器	3072	YQ487	良好	
离子色谱仪	美国戴安 ICS-900	10070444	良好	滨州市环境保护监测站
智能烟气采样器	崂应 3072	H02065031	良好	
离子色谱	ICS-1100	4115	良好	山东省产品质量检验研究院
智能烟气采样器	GH-2	4617	良好	
纯水机	upc-20uv	1118109	良好	

6.3.2 试剂使用情况

表 32 验证实验室试剂使用情况

试剂名称	生产厂家、规格	级别	验证单位
溴化氢渗透管	VICI Hydrogen Bromide 33% Solution	--	所有验证单位
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	天津市生态环境监测中心
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
试剂名称	生产厂家、规格	级别	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院	--	
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	优级纯	
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	
碳酸氢钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	

溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
碳酸氢钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	
硫酸	莱阳市康德化工有限公司 500 ml	优级纯	
国家液体标准样品 溴 Br-	国家有色金属及电子材料分析测试中心 国标（北京）检验认证有限公司 1000 µg/ml	相对扩展不确 定度 0.7%	
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	
氢氧化钠	中国医药集团上海化学分公司 500g	优级纯	
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
氢氧化钠	上海山海工学团实验二厂 500 g	分析纯	
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	

6.3.3 方法检出限和测定下限实验

按照实验方案，6家验证实验室按照HJ 168的有关规定，对0.06 mg/L浓度溴离子试液模拟采样过程吸收后的样品进行了7平行测定。

对于有组织排放废气，当采样体积为 20 L 时，方法检出限范围为 0.009 mg/m³~0.050 mg/m³，测定下限范围为 0.036 mg/m³~0.200 mg/m³；对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 30 L 时，方法检出限范围为 0.002 mg/m³~0.008 mg/m³，测定下限范围为 0.008 mg/m³~0.032 mg/m³。

本标准规定：

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。

6.3.4 方法精密度实验

（1）溴离子溶液测定

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/m³、0.226 mg/m³、1.00 mg/m³；

再现性限分别为：0.043 mg/m³、0.417 mg/m³、1.18 mg/m³。

(2) 实际样品测定

6家验证实验室分别对0.250 mg/m³和12.5 mg/m³2种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/m³和1.22 mg/m³；

再现性限分别为：0.034 mg/m³和1.49 mg/m³。

6.3.5 方法准确度实验

(1) 标准物质测定

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 mg/L±0.08 mg/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%±4.0%。

(2) 加标回收测定

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%。

6.4 方法验证报告

详见附件。

7 与开题报告的差异说明

本标准的主要技术内容与开题报告中的计划内容保持一致，无差异。

8 标准实施建议

(1) 使用本标准时，需要注意严格按照标准的要求开展工作。

(2) 随着污染治理技术的不断进步和环境监管的需求，建议及时对本标准进行修订。

9 专家函审情况

编制组按照2018年3月28日征求意见稿技术审查会提出的意见，对文本和编制说明进行了修改和完善，包括：

第一：参照国内外标准对滤膜位置进行了调整，滤膜放置在采样管末端，同时完善了采样系统示意图；

第二：将无组织监控点空气的采样体积定为30 L，同时重新确认了方法检出限和测定下限；

第三：补充了碳酸盐体系的色谱条件和色谱图；

第四：按照HJ 168和HJ 565的要求，对文本进行了编辑性修改；

第五：核实方法检出限、精密度和准确度的模拟采样的实验数据，并进行了实验内方法验证。实验室内验证过程如下：

(1) 方法检出限验证

按照HJ 168附录A中的规定，编制组对空白吸收液模拟采样过程后，进行7次平行测定，7次测定结果均未检测出目标物质。编制组用吸收液配制溴离子浓度为0.06 mg/L的溶液模拟采样过程后进行7次测定。实验结果见表33。

表 33 检出限实验结果表

无组织排放监控点空气							
试样浓度 (mg/L)	0.06						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定浓度 (mg/L)	0.049	0.049	0.038	0.051	0.051	0.048	0.048
吸收液体积 (ml)	10						
实际采样体 (L)	30.1	30.1	30.0	30.0	30.1	30.1	30.1
标况下采样体积 (L)	27.92	27.92	27.93	27.93	27.92	27.92	27.92
测定值 (mg/m ³)	0.018	0.018	0.014	0.018	0.018	0.017	0.017
平均值 (mg/m ³)	0.017						
标准偏差(mg/m ³)	0.0016						
t 值	3.143						
方法检出限 (mg/m ³)	0.006						
测定下限 (mg/m ³)	0.024						
有组织排放废气							
试样浓度 (mg/L)	0.06						
测试次数	1	2	3	4	5	6	7
测定浓度 (mg/L)	0.065	0.068	0.066	0.066	0.065	0.065	0.065
吸收液体积 (ml)	50						
实际采样体积 (L)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
标况下采样体积 (L)	18.68	18.70	18.68	18.70	18.70	18.70	18.70
测定值 (mg/m ³)	0.173	0.183	0.178	0.175	0.174	0.173	0.175
平均值 (mg/m ³)	0.176						

标准偏差(mg/m ³)	0.0034
t 值	3.143
方法检出限 MDL (mg/m ³)	0.011
测定下限 (mg/m ³)	0.044

结论：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 0.01 mg/m³，测定下限为 0.04 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 0.006 mg/m³，测定下限为 0.024 mg/m³。实验室内方法检出限优于标准规定的检出限。

（2）方法精密度验证

采用空白吸收液加标的方法模拟采样过程后进行测定。取溴离子标准溶液配制溴离子浓度 2.0 mg/L 的溶液。模拟有组织废气采样，采样体积均为 20 L，换算出样品浓度为 5.0 mg/m³，按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，实验结果见表 34。实验结果表明，相对标准偏差 2.3%，方法的精密度良好。

表 34 方法精密度测定数据

测试结果	测定浓度 (mg/L)	吸收液体积 (ml)	实际采样体积 (L)	标况下采样体积 (L)	测定值 (mg/m ³)	平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
浓度 5.0 mg/m ³	1	1.93	50	20.0	18.68	5.15	5.31	0.122
	2	1.96		20.0	18.68	5.24		
	3	1.97		20.1	18.70	5.27		
	4	1.98		20.0	18.68	5.31		
	5	2.00		20.1	18.68	5.37		
	6	2.06		20.1	18.68	5.50		

（3）方法准确度验证

对有证标准物质进行测定。配制有证溴离子标准物质（2.03 mg/L±0.08 mg/L），分别测定 6 次，测定结果见表 35，结果用 SPSS 进行分析，无显著性差异。

表 35 方法准确度测定数据

测定次数	有证标准物质编号 205405	
测定结果 mg/L	1	2.05
	2	2.04
	3	2.06

	4	2.06
	5	2.05
	6	2.07
平均值/(mg/L)		2.06
标准物质浓度/(mg/L)		2.03±0.08
标准误差(mg/L)		0.0096
相对误差(%)		1.98

对空白加标溶液模拟采样过程后进行回收测定。在空白吸收液里加入溴离子标准溶液，加入溴离子量为100 μg。模拟有组织废气采样，采样体积为20 L，换算出样品浓度为5.00 mg/m³。按照标准方法的分析步骤平行测定6次，实验结果见表36。

表 36 方法准确度测定数据

测试结果	加标量 μg	吸收液 体积 ml	采样体积		测定浓 度 mg/L	样品浓 度 mg/m ³	样品 量 μg	回收率 Pi %
			实际采样 体积/L	标准状态下 采样体积/L				
5.00 mg/m ³	1	100	50	20.0	18.7	1.93	5.15	96.3
	2			20.0	18.7	1.96	5.24	98.0
	3			20.1	18.7	1.97	5.27	98.6
	4			20.0	18.7	1.98	5.31	99.1
	5			20.1	18.7	2.00	5.37	100
	6			20.1	18.7	2.06	5.51	103

实验结果表明，加标回收率范围为 96.3%~103%。

2018 年 5 月，编制组按照技术审查会要求修改完善标准文本和编制说明后，向两位专家进行了函审。函审意见及处理情况如下：

1) 将警告内容修改为：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。

处理意见：采纳。

2) 文本 6 增加实验用水的电导率要求。

处理意见：采纳，修改为实验用水为电阻率≥18 MΩ·cm 的新鲜去离子水。

3) 文本 6.13 对滤膜尺寸进行要求。

处理意见：未采纳，本标准滤膜只起辅助作用，滤除颗粒物。每个厂家根据其加热控制温度的要求和技术的差异，生产的采样管的粗细也有所不同，可选择配套使用的滤膜即可，不需对滤膜大小进行要求。同时参考 HJ 549 等标准也未给出相应滤膜尺寸。

4) 文本 8.1.1 请根据溴化氢的沸点，补充采样过程中烟气采样器及烟尘采样器采样枪应控制的合适的温度范围。

处理意见：原则采纳，内容已涵盖，溴化氢常温下以气态形式存在，采样管加热枪为了将水汽化释放出被吸收的溴化氢，文本中 7.1 和 7.3 中均对采样管加热温度要求 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ 。

5) 文本 8.1.2 无组织是否需补充颗粒态溴化物对溴化氢的干扰去除方法。

处理意见：原则采纳，本标准中颗粒态溴离子的干扰是指有组织排放废气中的颗粒态。溴元素和氯元素不同，其在环境空气颗粒物中存在极少，本标准参考 HJ 801 等标准，不对无组织去除颗粒物进行要求。

6) 文本 12.1 全程序空白有无控制要求？

处理意见：原则采纳，内容已涵盖，12.1 中已明确空白测定值应低于方法检出限。

7) 编制说明中企业调研的结果里部分行业含有气态溴素，请从管理角度说明不测定气态溴素的原因。

处理意见：采纳，在编制说明 1.2.4 中已增加相应内容。

8) 编制说明中补充国内标准是否有对气态溴的控制要求，从管理角度说明不测气态溴的原因。

处理意见：采纳，在编制说明 1.2.4 中已增加相应内容。

9) 编制说明中国内方法调研中增加采样方法和吸收液种类。

处理意见：采纳，在编制说明 3.2 中增加相应内容。

10) 补充各验证实验室的淋洗液浓度和种类及其它色谱条件。

处理意见：采纳，在编制说明 6.1 中增加相应内容。

10 参考文献

- [1] S.K. Cox, A.M. Whiton, H.L. Bowman. Determination of bromide in canine plasma using ion chromatography[J]. Journal of Chromatography B, 2008,870(2): 255-258.
- [2] Federica Barontini, Valerio Cozzani. Formation of hydrogen bromide and organobrominated compounds in the thermal degradation of electronic boards[J]. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2006, 77(1):41-55.
- [3] Weiss G. Hazardous Chemicals Data Book. 2nd. New Jersey: Naves Data Corporation, 1984:1560
- [4] GB 31571-2015, 《石油化学工业污染物排放标准》[S]
- [5] DB 31/933-2015, 上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》[S]
- [6] GBZ 2.1-2007, 《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》[S]
- [7] HJ/T 688-2013, 《固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法（暂行）》[S]
- [8] HJ 549-2016, 《环境空气和废气 氟化氢的测定 离子色谱法》[S]
- [9] HJ 84-2016, 《水质 无机阴离子（F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》[S]
- [10] HJ 799-2016, 《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》[S]
- [11] NIOSH/OSHA. NIOSH Manual of Analytical Method, Fourth Edition. Volatile Acids by ion Chromatography: Method 7907. 1:1-6. [S]

- [12] Method 26, Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources non-isokinetic method[S]
- [13] Method 26A, Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources isokinetic method [S]
- [14]田婷婷, 胡永波, 彭 蓉, 等. 离子色谱法测定环境空气和废气中溴化氢[J]. 四川环境, 2015, 34(5): 12-16.
- [15]童桂凤, 陈蕾, 张益民. 环境空气中溴化氢离子色谱法测定[J]. 环境管理与科学, 32(9): 135-136,151.
- [16]程春晓. 离子色谱法测定无组织废气中溴化氢浓度[J]. 环境管理与科学, 2012: 163-165.
- [17] 王晓云, 张梦萍, 肖安山, 等. 工作场所空气中溴化氢(氢溴酸)测定方法的研究[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2007, 25(12): 772-773.
- [18] 张剑敏, 王秀清, 崔周平, 等. 酚红分光光度法测定车间空气中的溴及溴化物[J]. 中华劳动职业病卫生杂志, 1995, 15(5): 315-317.
- [19]Borges P E, Lavorante, F. A and dos reis F B. Determination of bromide ions in seawater using flow system with chemiluminescence detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 528(1) :115-119.
- [20] GB/T 1.1-2009, 《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》 [S]
- [21] GB/T 2001.4-2015, 《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》 [S]
- [22]HJ/T 55-2000, 《大气污染物无组织排放监测技术导则》 [S]
- [23]HJ 168-2010, 《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》 [S]
- [24] GB/T 16157, 《固定污染源排气中颗粒物的测定和气态污染物采样方法》 [S]
- [25] HJ/T 397, 《固定源废气监测技术规范》 [S]
- [26] HJ/T 373, 《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》 [S]
- [27] HJ/T 375, 《环境空气采样器技术要求及检测方法》 [S]
- [28] HJ/T 47, 《烟气采样器技术条件》 [S]
- [29] HJ/T 48, 《烟尘采样器技术条件》 [S]

附一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 溴化氢的测定 离子色谱法

项目主编单位：山东省环境监测中心站

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

项目负责人及职称：潘光 研究员

通讯地址：山东省济南市经十路 3377 电话：0531-66226206

报告编写人及职称：王梅 高级工程师 翟振国 工程师

报告日期：2017 年 12 月 15

1 实验室基本情况

1.1 实验室及参与人员情况

参加验证人员具体情况见表1。

表1 参加验证的人员情况

姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作时间	验证单位
林冬	女	32	工程师	分析化学	6年	天津市生态环境监测中心
赵一	男	36	工程师	环境工程	13年	
王记鲁	男	29	助理工程师	环境科学	2年	
鲍园	女	32	工程师	环境科学	6年	济南市环境监测中心
张厚勇	男	35	工程师	环境科学	9年	
杜天君	女	32	工程师	环境科学	6年	
楚翠娟	女	36	助工	环境工程	8年	青岛市环境监测中心站
李凯	男	28	工程师	环境科学	3年	泰安市环境保护监测站
李琳	女	30	助工	环境科学	8年	
于涛	男	49	高级工程师	环境工程	20年	滨州市环境保护监测站
时琼	女	31	工程师	环境科学与工程	5年	山东省产品质量 检验研究院
张刚	男	29	工程师	环境工程	4年	

1.2 仪器使用情况

验证实验室仪器使用情况见表2。

表2 验证实验室仪器使用情况

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱仪	美国戴安 ICS-1000	07070734	良好	天津市生态环境 监测中心
智能双路烟气采样器	崂应 3072 型	H02237936	良好	
纯水机	优普 ULUP-I-207	Z15123407	良好	
离子色谱仪	美国戴安 ICS-1500	09100025	良好	济南市环境监 测中心
恒温恒流大气综合采样器	中崂 1108D-4	1108DZT1501014	良好	
纯水机	SYNSV0000	F1DA62496D	良好	
离子色谱仪	青岛普仁 PIC-10	1102126	良好	青岛市环境监 测中心站
智能双路烟气采样器	崂应 3072 型	H02213360	良好	
离子色谱	瑞士万通 940	YQ433	良好	泰安市环境保 护监测站
智能烟气采样器	3072	YQ487	良好	
离子色谱仪	美国戴安 ICS-900	10070444	良好	滨州市环境保 护监测站
智能烟气采样器	崂应 3072	H02065031	良好	
离子色谱	美国戴安 ICS-1100	4115	良好	山东省产品质 量检验研究院
智能烟气采样器	GH-2	4617	良好	
纯水机	upc-20uv	1118109	良好	

1.3 试剂使用情况

验证实验室试剂使用情况见表3。

表3 验证实验室试剂使用情况表

试剂名称	生产厂家、规格	级别	验证单位
溴化氢渗透管	VICI Hydrogen Bromide 33% Solution	--	所有验证单位
氢氧化钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	天津市生态环境监测中心
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	济南市环境监测中心站
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院	--	
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司 500g	优级纯	
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	青岛市环境监测中心站
碳酸氢钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500g	优级纯	
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	泰安市环境保护监测站
碳酸氢钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	
硫酸	莱阳市康德化工有限公司 500 ml	优级纯	
国家液体标准样品 溴 Br	国家有色金属及电子材料分析测试中心 国标（北京）检验认证有限公司 1000 µg/ml	相对扩展不确定度 0.7%	
碳酸钠	天津市科密欧化学试剂有限公司 500 g	优级纯	滨州市环境保护监测站
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	
氢氧化钠	中国医药集团上海化学分公司 500g	优级纯	山东省产品质量检验研究院
盐酸	国药集团化学试剂有限公司 500 ml	优级纯	
溴离子标液	环境保护部标准样品研究院 1000 mg/L	--	
氢氧化钠	上海山海工学团实验二厂 500 g	分析纯	
溴离子标样	环境保护部标准样品研究院 205405	--	

2 方法检出限、测定下限验证实验

按照 HJ 168 的有关规定，采用 0.06 mg/L 浓度溴离子样品模拟实际样品吸收后，按本标准方法步骤及流程进行 7 次平行测定，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差、检出限及测定下限等各项参数。据 HJ 168 的有关统计方法对 6 家实验室验证的验证数据进行统计。

表4 实验室1方法检出限、测定下限统计表

类别	编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
无组织	1	0.019	0.021	0.0024	3.143	0.008	0.032
	2	0.023					
	3	0.017					
	4	0.022					
	5	0.023					
	6	0.023					
	7	0.019					
有组织	1	0.145	0.160	0.0157	3.143	0.050	0.20
	2	0.174					
	3	0.133					
	4	0.167					
	5	0.174					
	6	0.168					
	7	0.156					

注：曲线方程 $y=0.039+0.139x$ ， $r=0.9998$ 。

表5 实验室2方法检出限、测定下限测试数据

类别	编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
无组织	1	0.022	0.020	0.0018	3.143	0.006	0.024
	2	0.021					
	3	0.021					
	4	0.018					
	5	0.021					
	6	0.021					
	7	0.017					
有组织	1	0.163	0.152	0.0122	3.143	0.039	0.16
	2	0.159					
	3	0.154					
	4	0.137					
	5	0.156					
	6	0.161					
	7	0.132					

注： $y=-0.0045+0.0719x$ ， $r=0.9997$ 。

表 6 实验室 3 方法检出限、测定下限测试数据

类别	编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
无组织	1	0.022	0.022	0.0005	3.143	0.002	0.008
	2	0.023					
	3	0.022					
	4	0.022					
	5	0.023					
	6	0.023					
	7	0.022					
有组织	1	0.168	0.169	0.0033	3.143	0.011	0.044
	2	0.175					
	3	0.166					
	4	0.168					
	5	0.169					
	6	0.172					
	7	0.166					

注：曲线方程 $y=0.119+0.041x$, $r=0.9999$ 。

表 7 实验室 4 方法检出限、测定下限测试数据

类别	编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
无组织	1	0.022	0.022	0.0005	3.143	0.002	0.008
	2	0.022					
	3	0.023					
	4	0.021					
	5	0.021					
	6	0.022					
	7	0.022					
有组织	1	0.168	0.164	0.0029	3.143	0.009	0.036
	2	0.175					
	3	0.166					
	4	0.168					
	5	0.169					
	6	0.172					
	7	0.166					

注：曲线方程 $y=-0.0559+0.113x$, $r=0.9999$ 。

表 8 实验室 5 方法检出限、测定下限测试数据

类别	编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
无组织	1	0.020	0.022	0.0023	3.143	0.008	0.032
	2	0.024					
	3	0.018					
	4	0.023					
	5	0.024					
	6	0.023					
	7	0.022					
有组织	1	0.161	0.168	0.015	3.143	0.048	0.192
	2	0.180					
	3	0.138					
	4	0.173					
	5	0.181					
	6	0.176					
	7	0.167					

注：曲线方程 $y=0.0393x+0.1390$ ， $r=0.9998$ 。

表 9 实验室 6 方法检出限、测定下限测试数据

类别	编号	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	t 值	方法检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
无组织	1	0.018	0.0018	0.0014	3.143	0.005	0.020
	2	0.017					
	3	0.021					
	4	0.017					
	5	0.017					
	6	0.017					
	7	0.019					
有组织	1	0.145	0.0569	0.0035	3.143	0.028	0.112
	2	0.155					
	3	0.130					
	4	0.139					
	5	0.136					
	6	0.150					
	7	0.166					

注： $y=0.0884x+0.00027$ ， $r=0.9999$ 。

表 10 方法检出限、测定下限汇总表

单位：mg/m³

实验室 编号	实验室 1		实验室 2		实验室 3		实验室 4		实验室 5		实验室 6	
	有组 织	无组 织	有组 织	无组 织	有组 织	无组 织	有组 织	无组 织	有组 织	无组 织	有组 织	无组 织
检 出 限	0.050	0.008	0.039	0.006	0.011	0.002	0.009	0.002	0.048	0.008	0.028	0.005
测 定 下 限	0.200	0.032	0.16	0.024	0.044	0.008	0.036	0.008	0.196	0.032	0.112	0.020

结论：对于有组织排放废气，当采样体积为 20 L 时，方法检出限范围为 0.009 mg/m³~0.050 mg/m³，测定下限范围为 0.036 mg/m³~0.200 mg/m³；对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 30 L 时，方法检出限范围为 0.002 mg/m³~0.008 mg/m³，测定下限范围为 0.008 mg/m³~0.032 mg/m³。

所以本标准规定：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。

3 方法精密度验证实验

3.1 溴离子溶液测定

采用空白吸收液加标的方法模拟采样过程后进行测定。用溴离子标准溶液配制低、中、高 3 种不同浓度溴离子样品。配制溴离子浓度分别为 0.4 mg/L、1.0 mg/L 和 4.0 mg/L 的溶液。用 0.4 mg/L 溴离子溶液模拟无组织废气采样，采样流量 0.5 L/min，采样时间 40 min；用 1.0 mg/L 和 4.0 mg/L 溴离子溶液模拟有组织废气采样，采样流量 1.0 L/min，采样时间 20 min。采样体积均为 20 L，换算出样品浓度分别为 0.200 mg/m³、2.50 mg/m³ 和 10.0 mg/m³，按照本标准方法的分析步骤平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。根据 HJ 168 的有关统计方法对 6 家实验室验证的验证数据进行统计。

表 11 实验室 1 精密度测试数据

测试结果	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %	
0.200 mg/m ³	1	0.224	0.218	0.005	2.2
	2	0.211			
	3	0.222			
	4	0.218			
	5	0.215			
	6	0.222			
2.50 mg/m ³	1	2.74	2.70	0.075	2.8
	2	2.61			
	3	2.68			
	4	2.77			
	5	2.63			
	6	2.80			
10.0 mg/m ³	1	10.8	9.95	0.126	1.3
	2	10.6			
	3	10.5			
	4	10.8			
	5	10.6			
	6	10.8			

表 12 实验室 2 精密度测试数据

测试结果		测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.200 mg/m ³	1	0.209	0.201	0.005	2.7
	2	0.194			
	3	0.202			
	4	0.205			
	5	0.199			
	6	0.197			
2.50 mg/m ³	1	2.60	2.53	0.085	3.4
	2	2.55			
	3	2.47			
	4	2.49			
	5	2.42			
	6	2.65			
10.0 mg/m ³	1	9.90	10.1	0.111	1.1
	2	10.1			
	3	9.95			
	4	10.1			
	5	10.2			
	6	10.0			

表 13 实验室 3 精密度测试数据

测试结果		测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.200 mg/m ³	1	0.226	0.219	0.009	4.4
	2	0.220			
	3	0.220			
	4	0.219			
	5	0.219			
	6	0.210			
2.50 mg/m ³	1	2.62	2.77	0.095	3.4
	2	2.80			
	3	2.80			
	4	2.91			
	5	2.74			
	6	2.74			
10.0 mg/m ³	1	10.81	9.98	0.453	4.5
	2	9.88			
	3	9.95			
	4	9.92			
	5	9.41			
	6	9.93			

表 14 实验室 4 精密度测试数据

测试结果	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %	
0.200 mg/m ³	1	0.204	0.195	0.010	5.3
	2	0.197			
	3	0.193			
	4	0.181			
	5	0.186			
	6	0.209			
2.50 mg/m ³	1	2.62	2.54	0.054	2.2
	2	2.54			
	3	2.60			
	4	2.48			
	5	2.51			
	6	2.51			
10.0 mg/m ³	1	10.51	10.0	0.430	4.2
	2	10.03			
	3	9.73			
	4	9.47			
	5	10.53			
	6	10.24			

表 15 实验室 5 精密度测试数据

测试结果	测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %	
0.200 mg/m ³	1	0.208	0.186	0.013	7.0
	2	0.177			
	3	0.183			
	4	0.194			
	5	0.172			
	6	0.183			
2.50 mg/m ³	1	2.55	2.52	0.072	2.9
	2	2.43			
	3	2.50			
	4	2.58			
	5	2.44			
	6	2.60			
10.0 mg/m ³	1	8.58	9.37	0.556	5.9
	2	9.83			
	3	9.80			
	4	8.90			
	5	9.90			
	6	9.23			

表 16 实验室 6 精密度测试数据

测试结果		测定值 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.200 mg/m ³	1	0.194	0.204	0.008	3.9
	2	0.213			
	3	0.209			
	4	0.195			
	5	0.203			
	6	0.209			
2.50 mg/m ³	1	2.33	2.42	0.096	4.0
	2	2.36			
	3	2.50			
	4	2.35			
	5	2.41			
	6	2.57			
10.0 mg/m ³	1	9.69	9.72	0.211	2.2
	2	9.75			
	3	9.35			
	4	9.67			
	5	9.95			
	6	9.89			

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/m³、0.226 mg/m³、1.00 mg/m³；再现性限分别为 0.043 mg/m³、0.417 mg/m³、1.18 mg/m³。

3.2 实际样品测定

编制组采用渗透管发生溴化氢标准气体模拟实际样品采样吸收进行测定。发生 0.250 mg/m³ 浓度的溴化氢气体模拟进行无组织废气采样，发生 12.5 mg/m³ 的溴化氢气体模拟进行有组织废气采样。按照本标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算不同浓度(含量)样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。根据 HJ 168 的有关统计方法对 6 家实验室验证的验证数据进行统计。

表 17 实验室 1 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.250 mg/m ³	1	0.188	0.205	0.010	4.9
	2	0.209			
	3	0.215			
	4	0.199			
	5	0.209			
	6	0.213			
12.5 mg/m ³	1	9.41	10.1	0.481	4.8
	2	10.0			
	3	10.9			
	4	10.2			
	5	10.1			
	6	9.92			

表 18 实验室 2 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.250 mg/m ³	1	0.201	0.198	0.007	3.7
	2	0.204			
	3	0.192			
	4	0.187			
	5	0.193			
	6	0.191			
12.5 mg/m ³	1	9.85	9.82	0.150	1.5
	2	9.74			
	3	9.8			
	4	9.99			
	5	9.58			
	6	9.96			

表 19 实验室 3 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.250 mg/m ³	1	0.189	0.198	0.012	6.1
	2	0.211			
	3	0.210			
	4	0.194			
	5	0.205			
	6	0.181			
12.5 mg/m ³	1	9.81	9.50	0.580	6.1
	2	9.20			
	3	9.44			
	4	10.2			
	5	9.76			
	6	8.56			

表 20 实验室 4 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.250 mg/m ³	1	0.221	0.218	0.009	4.6
	2	0.214			
	3	0.196			
	4	0.204			
	5	0.225			
	6	0.211			
12.5 mg/m ³	1	8.72	9.68	0.633	6.5
	2	9.49			
	3	10.2			
	4	9.25			
	5	10.2			
	6	10.2			

表 21 实验室 5 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.250 mg/m ³	1	0.197	0.195	0.012	6.3
	2	0.175			
	3	0.206			
	4	0.191			
	5	0.209			
	6	0.192			
12.5 mg/m ³	1	9.27	9.85	0.361	3.7
	2	10.00			
	3	9.57			
	4	10.2			
	5	10.1			
	6	9.92			

表 22 实验室 6 精密度测试数据

测试结果		测定浓度 mg/m ³	平均值 \bar{x}_i mg/m ³	标准偏差 S_i mg/m ³	相对标准偏差 RSD_i %
0.250 mg/m ³	1	0.194	0.199	0.008	3.9
	2	0.188			
	3	0.201			
	4	0.210			
	5	0.204			
	6	0.200			
12.5 mg/m ³	1	10.6	10.5	0.130	1.2
	2	10.6			
	3	10.3			
	4	10.4			
	5	10.5			
	6	10.6			

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/m³和 1.22 mg/m³，再现性限分别为 0.034 mg/m³和 1.49 mg/m³。

4 方法准确度验证实验

4.1 标准物质测定

分别对环保部标准物质研究所生产的溴化物 (Br⁻) 标准物质 (编号为 205405, 标准值为 2.03±0.08 mg/L) 进行 6 次平行测量。根据 HJ 168 的有关统计方法对六家实验室验证的验证数据进行统计。

表 23 实验室 1 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 205405
测定结果 mg/L	1	2.05
	2	2.03
	3	1.99
	4	2.07
	5	2.03
	6	2.03
平均值/ (mg/L)		2.03
标准值与不确定度/ (mg/L)		2.03±0.08
相对误差 REi/ %		0

表 24 实验室 2 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 205405
测定结果 mg/L	1	2.02
	2	2.01
	3	1.99
	4	2.03
	5	2.01
	6	2.04
平均值/ (mg/L)		2.02
标准值与不确定度/ (mg/L)		2.03±0.08
相对误差 REi/ %		-0.5

表 25 实验室 3 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 205405
测定结果 mg/L	1	2.11
	2	2.08
	3	2.10
	4	2.10
	5	2.11
	6	2.10
平均值/ (mg/L)		2.10
标准值与不确定度/ (mg/L)		2.03±0.08
相对误差 REi/ %		3

表 26 实验室 4 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 205405
测定结果 mg/L	1	2.03
	2	2.08
	3	2.09
	4	1.97
	5	2.06
	6	2.05
平均值/ (mg/L)		2.05
标准值与不确定度/ (mg/L)		2.03±0.08
相对误差 REi/ %		0.8

表 27 实验室 5 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 205405
测定结果 mg/L	1	2.05
	2	2.03
	3	1.99
	4	2.07
	5	2.03
	6	2.03
平均值/ (mg/L)		2.03
标准值与不确定度/ (mg/L)		2.03±0.08
相对误差 REi/ %		0

表 28 实验室 6 准确度测试数据

平行号		有证标准物质 205405
测定结果 mg/L	1	2.03
	2	2.03
	3	2.03
	4	2.03
	5	2.05
	6	2.07
平均值/ (mg/L)		2.04
标准值与不确定度/ (mg/L)		2.03±0.08
相对误差 REi/ %		0.4

实验室相对误差范围为-0.5%~3%；相对误差最终值：0.6%±4.0%。

4.2 加标回收测定

对空白加标溶液模拟采样过程后进行回收测定。在空白吸收液里加入溴离子标准溶液，加入溴离子量分别为 4.00 μg、40.0 μg 和 100 μg。其中，4.00 μg 浓度点模拟无组织废气采样，40.0 μg 和 100 μg 浓度点模拟有组织废气采样，采样体积均为 20 L。换算出样品浓度分别为 0.200 mg/m³、2.00 mg/m³ 和 5.00 mg/m³。按照标准方法的分析步骤平行测定 6 次，计算其平均值、相对误差及加标回收率。根据 HJ 168 的有关统计方法对 6 家实验室验证的验证数据进行统计。

表 29 实验室 1 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %
0.200 mg/m ³	1	ND	0.224	4.17	0.218	102
	2	ND	0.211	3.92		
	3	ND	0.222	4.13		
	4	ND	0.218	4.05		
	5	ND	0.215	4.00		
	6	ND	0.222	4.13		
2.00 mg/m ³	1	ND	2.14	38.6	2.29	103
	2	ND	2.16	38.8		
	3	ND	2.28	41.2		
	4	ND	2.35	42.4		
	5	ND	2.37	42.8		
	6	ND	2.43	43.6		
5.00 mg/m ³	1	ND	5.58	100.0	5.57	101
	2	ND	5.67	102.0		
	3	ND	5.56	100.0		
	4	ND	5.58	101.0		
	5	ND	5.80	105.0		
	6	ND	5.25	95.0		

表 30 实验室 2 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %
0.200 mg/m ³	1	ND	0.226	4.20	0.219	102
	2	ND	0.22	4.09		
	3	ND	0.22	4.09		
	4	ND	0.219	4.07		
	5	ND	0.219	4.07		
	6	ND	0.21	3.91		
2.00 mg/m ³	1	ND	2.20	39.4	2.28	102
	2	ND	2.22	39.6		
	3	ND	2.28	40.8		
	4	ND	2.33	41.6		
	5	ND	2.30	41.2		
	6	ND	2.36	42.4		
5.00 mg/m ³	1	ND	5.51	98.5	5.58	99.2
	2	ND	5.65	101.0		
	3	ND	5.45	97.5		
	4	ND	5.73	102.0		
	5	ND	5.74	102.0		
	6	ND	5.43	96.5		

表 31 实验室 3 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %
0.200 mg/m ³	1	ND	0.197	3.66	0.195	90.7
	2	ND	0.175	3.26		
	3	ND	0.206	3.83		
	4	ND	0.191	3.55		
	5	ND	0.209	3.89		
	6	ND	0.192	3.57		
2.00 mg/m ³	1	ND	2.26	42	2.21	103
	2	ND	2.06	38.4		
	3	ND	2.09	38.9		
	4	ND	2.29	42.6		
	5	ND	2.28	42.5		
	6	ND	2.25	41.8		
5.00 mg/m ³	1	ND	5.54	103	5.47	102
	2	ND	5.51	103		
	3	ND	5.56	104		
	4	ND	5.43	101		
	5	ND	5.32	99		
	6	ND	5.46	102		

表 32 实验室 4 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %		
0.200 mg/m ³	1	ND	4.00	0.189	3.52	0.198	92.2	
	2	ND		0.211				3.92
	3	ND		0.21				3.91
	4	ND		0.194				3.61
	5	ND		0.205				3.81
	6	ND		0.181				3.37
2.00 mg/m ³	1	ND	40.0	2.12	39.8	2.17	102	
	2	ND		2.19				41.2
	3	ND		2.20				41.3
	4	ND		2.22				41.7
	5	ND		2.12				39.85
	6	ND		2.20				41.4
5.00 mg/m ³	1	ND	100	5.37	101	5.37	101	
	2	ND		5.48				103
	3	ND		5.43				102
	4	ND		5.43				102
	5	ND		5.29				99.5
	6	ND		5.24				98.5

表 33 实验室 5 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %		
0.200 mg/m ³	1	ND	4.00	0.194	3.61	2.05	94.8	
	2	ND		0.213				3.96
	3	ND		0.209				3.89
	4	ND		0.195				3.63
	5	ND		0.203				3.78
	6	ND		0.209				3.89
2.00 mg/m ³	1	ND	40.0	2.05	38.6	2.20	103	
	2	ND		2.07				38.9
	3	ND		2.19				41.3
	4	ND		2.26				42.5
	5	ND		2.27				42.7
	6	ND		2.33				43.8
5.00 mg/m ³	1	ND	100	5.35	101	5.40	101	
	2	ND		5.43				102
	3	ND		5.32				100
	4	ND		5.37				101
	5	ND		5.59				105
	6	ND		5.32				100

表 34 实验室 6 准确度测试数据

测试结果	空白样 mg/m ³	加标量 μg	测定浓度 mg/m ³	样品量 μg	平均浓度 \bar{x}_i mg/m ³	回收率 R_i %		
0.200 mg/m ³	1	ND	4.00	0.208	3.87	0.186	86.6	
	2	ND		0.177				3.29
	3	ND		0.183				3.40
	4	ND		0.194				3.61
	5	ND		0.172				3.20
	6	ND		0.183				3.40
2.00 mg/m ³	1	ND	40.0	2.14	39.7	2.12	98.0	
	2	ND		2.11				39.3
	3	ND		2.09				38.9
	4	ND		2.06				38.4
	5	ND		2.17				40.4
	6	ND		2.13				39.7
5.00 mg/m ³	1	ND	100	5.45	101	5.46	101	
	2	ND		5.34				99.4
	3	ND		5.38				100
	4	ND		5.65				105
	5	ND		5.36				99.7
	6	ND		5.55				103

样品回收率范围分别为：86.6%~102%、98.0~103%和 96.1~101%；加标回收率最终值分别为 95.5±6.4%、101±2.0%和 99.9±2.0%。

5 方法验证结论

通过本次验证实验，得出如下结论：

(1) 方法检出限和测定下限

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) 方法精密度

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/m³、0.226 mg/m³、1.00 mg/m³；

再现性限分别为：0.043 mg/m³、0.417 mg/m³、1.18 mg/m³。

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： $3.7\%\sim 6.3\%$ 和 $1.2\%\sim 6.5\%$ ；

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 。

(3) 方法准确度

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 $2.03\text{ mg/L}\pm 0.08\text{ mg/L}$)进行6次平行测定：

相对误差分别为： $-0.5\%\sim 3.0\%$ ；

相对误差的最终值为： $0.6\%\pm 4.0\%$ 。

6家验证实验室分别对溴离子加标量为 $4.00\text{ }\mu\text{g}$ 、 $40.0\text{ }\mu\text{g}$ 和 $100\text{ }\mu\text{g}$ 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： $95.5\%\pm 6.4\%$ 、 $101\%\pm 2.0\%$ 、 $99.9\%\pm 2.0\%$ 。

(4) 方法各项特性指标达到预期要求。