

ICS 13.030.01

CCS Z 04

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

废弃化学品中硫、氟、氯含量测定
氧弹燃烧 离子色谱法

Determination of sulfur, fluorine, chlorine in waste chemicals —Oxygen bomb
combustion—Ion chromatography method

(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC 294）归口。

本文件起草单位：深圳市艾科尔特检测有限公司、湖南三德盈泰环保科技有限公司、广州市环境保护技术有限公司、深圳准诺检测有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司、河南心连心化肥检测有限公司、深圳市华保科技有限公司、青岛盛瀚色谱技术有限公司、瑞士万通中国有限公司、国投新疆罗布泊钾盐有限责任公司、青岛海关技术中心、金华水知音检测有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：刘涛、裴龙、高忠本、李关侠、宋德生、张小艳、郑奕生、张锦梅、李柚、杨玉明、崔鹤、陆庆华、郭明英、彭义华、胡亚军、茹伟原、罗彦莉、宋炳信、芦莉玲、王骏、范斯娜、万鹏、安晓英、丁灵。

废弃化学品中硫、氟、氯含量测定

氧弹燃烧 离子色谱法

1 范围

本文件规定了废弃化学品经氧弹燃烧处理后，通过离子色谱法测定硫、氟、氯含量的方法。

本文件适用于常温下非气态废弃化学品中硫、氟、氯元素含量的测定。方法检出限：硫 7.0 mg/kg、氟 4.0 mg/kg、氯 26.0 mg/kg。若通过验证，本方法也可适用于废弃化学品中溴元素含量的测定。

本文件不适用于样品中存在或在氧弹燃烧中产生不可溶性硫化物、卤化物的样品。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 213 煤的发热量测定方法

GB/T 30991 智能氧弹式热量计通用技术条件

GB/T 31197—2014 无机化工产品 杂质阴离子的测定 离子色谱法

GB/T 33057 废弃化学品取样方法

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 测定方法

警告：使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

4.1 原理

试样在密闭含有高压氧气的氧弹中通过燃烧，硫转化为硫酸盐类，氟、氯转化为氟化物、氯化物后可以被溶液吸收，吸收液用离子色谱仪进行元素定量测定。

4.2 取样、制样

成分明确的废弃化学品按照相应的产品标准进行取样、制样；成分未明或混合物按 GB/T 33057 中规定的方法进行取样，按照 HJ/T 20 中规定的方法进行制样。固体样品处理后颗粒粒径不大于 2 mm，液体样品为均相。

注：固体样品也可以按照 GB/T 213 中要求，混匀后压饼。

4.3 一般规定

4.3.1 本文件中样品处理用到的试剂以及标准溶液、淋洗液、吸收液均采用优级纯试剂配制。

4.3.2 各离子标准溶液应贮存于聚乙烯或聚四氟乙烯（PTFE）材质容器中。

4.4 试剂或材料

4.4.1 高纯氧：纯度不小于 99.999 %（体积分数）。

4.4.2 30 %过氧化氢。

4.4.3 淋洗液：淋洗液的配置依据仪器条件，见附录 A.1。

4.4.4 硫酸盐（SO₄）离子标准溶液、氟（F）离子标准溶液、氯（Cl）离子标准溶液：1 mL 溶液含硫酸盐（SO₄）、氟（F）、氯（Cl）各 1 mg。按 GB/T 31197—2014 中附录 A 配制或市售。

4.4.5 混合标准溶液：分别准确移取 200.00 mL 硫酸盐（SO₄）离子标准溶液、10.00 mL 氟（F）离子标准溶液、200.00 mL 氯（Cl）离子标准溶液于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

4.4.6 辅助燃料：宜选低本底液体石蜡或苯甲酸、淀粉等（使用前经空白试验检测，待测元素含量应低于方法检出限）。

4.4.7 水：符合电导率（25 °C）不大于 0.005 5 mS/m（相当于电阻率 18.2 MΩ·cm）的去离子水。

4.4.8 样品胶囊（或助燃袋等）：选择可燃，低本底材料（使用前经空白试验检测，待测元素含量宜低于方法检出限）。

4.5 仪器设备

4.5.1 氧弹式热量计：配备氧弹与样品杯。

4.5.1.1 氧弹：内表面为不锈钢或其他不会对燃烧过程或燃烧生成物产生影响的材质，容积不小于 200 mL，附带充氧装置，点火丝应为镍丝或铂丝。

4.5.1.2 样品杯：铂金或石英、陶瓷等耐腐蚀材质。

4.5.2 冷却桶：3L。

4.5.3 离子色谱仪。

4.5.4 超声波清洗仪。

4.5.5 微孔滤膜：孔径 0.22 μm（离子色谱用）。

4.6 试验步骤

4.6.1 一般要求

4.6.1.1 试验前，应对氧弹的气密性按照GB/T 30991进行检测并满足要求。

4.6.1.2 试验前，应进行空白试验，确认所用试剂或材料和仪器设备中存在较少或不存在待测元素干扰（待测元素含量宜低于方法检出限）。

4.6.1.3 试验前，应对氧弹内部进行清洗，清洗可先用丙酮或异丙醇浸泡后洗涤，最后用水清洗。

4.6.1.4 氧弹内表面应干燥、洁净，不应存在凹痕。

4.6.1.5 应避免高浓度和低浓度试样交替试验。

4.6.2 试验溶液制备

称取0.2 g~0.5 g试样，精确至0.000 2g，置于样品杯中，加入辅助燃料0.1 g~0.5 g。沿氧弹内壁加入20 mL水作为吸收液，使氧弹内壁保持湿润，加入0.0 mL~0.5 mL 30 %过氧化氢至吸收液中。将样品杯放入氧弹内，装好点火丝使之与样品靠近（保持约1 mm间距）但不得碰触样品和样品杯壁。旋紧氧弹盖，对氧弹进行充氧，压力为 (2.5 ± 0.2) MPa，充氧结束，对氧弹进行泄放后再充，操作三次，置换氧弹内原有空气，最后一次充氧压力为 (2.5 ± 0.2) MPa，维持30 s~60 s充氧时间。氧弹气密性及氧弹式热量计其他操作应符合GB/T 30991中的规定。

对氧弹进行点火，燃烧结束后，将氧弹置于装有2 L冷却水的冷却桶中（期间小幅振摇3次~4次），45 min后，在通风橱中缓慢（宜持续20 s以上）排气。打开氧弹（如果发现氧弹内壁有烟垢或油污样残留，说明样品未完全烧燃，应终止试验，并减少取样量重新试验），取下样品杯正面朝上放入弹筒底部，倾斜弹筒使吸收液浸没样品杯，将弹筒放入超声波清洗仪中超声清洗5 min。转移吸收液至100 mL容量瓶中，将样品杯、支架等氧弹内部部件与氧弹盖内壁、弹桶内壁用水清洗至少3次后全部转移至上述容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。同样条件制备空白试验溶液，空白试验除不加试样外，其余加入试剂的种类与量与试验步骤相同。

注1：为防止挥发性液体试样或比重轻的粉末状固体试样损失，宜采用样品胶囊（或助燃袋等）盛装。

注2：试验溶液中硫含量低于200 mg/L，试验过程中吸收液不宜再加入30 %过氧化氢。

4.6.3 工作曲线绘制

准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 混合标准溶液分别置于6个 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。系列标准溶液中各离子的质量浓度见表 1。

将离子色谱仪调整至最佳工作状态（见附录 A），将混合标准溶液经微孔滤膜过滤后依次注入，以所注入的标准溶液中离子的质量浓度为横坐标，对应的峰面积（或峰高）为纵坐标绘制工作曲线。工作曲线的线性通过计算相关系数进行检查，相关系数 R 应不小于 0.995。

表 1

名 称	标准系列质量浓度 (mg/L)					
	0.00	2.00	4.00	10.0	20.00	40.00
SO ₄	0.00	2.00	4.00	10.0	20.00	40.00
F	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
Cl	0.00	2.00	4.00	10.00	20.00	40.00

4.6.4 试验

在相同条件下注入经微孔滤膜过滤的试验溶液和空白试验溶液，根据测得的峰面积（或峰高）从工作曲线上查得试验溶液和空白试验溶液中各离子的质量浓度。测定结果如超出工作曲线范围，应将试样试验溶液用水稀释后重新测定。

注：上述制备的试验溶液，预判含有重金属等干扰物质时，宜用相应的预处理柱进行预处理后再进样。预处理柱要求见附录A.2。

4.6.5 数据处理

硫的含量以 ρ_S 表示，以mg/kg计，按公式（1）计算：

$$\rho_S = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{m} \times k \times 0.3338 \dots\dots\dots (1)$$

氟、氯的含量以 $\rho_{(F/Cl)}$ 表示，以mg/kg计，按公式（2）计算：

$$\rho_{(F/Cl)} = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times V}{m} \times k \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_i ——从工作曲线上查得的试验溶液中SO₄、F、Cl的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中SO₄、F、Cl的含量，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——试验溶液定容体积，单位为毫升（mL）；

k ——试验溶液稀释倍数；

0.3338——SO₄换算为S含量的系数；

m ——试料质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值与算术平均值之比不大于20%。

附录 A

(资料性)

离子色谱仪操作条件

A.1 操作条件

表A.1给出了推荐的离子色谱仪操作条件。

表 A.1

项 目	操作条件
色谱柱	大容量阴离子交换柱、保护柱，如 IonPac AS23 或 Metrosep A Supp 5、SH-AC-4（带相应的保护柱），或性能相当的阴离子色谱柱
抑制器	阴离子抑制器
检测器类型	抑制型电导检测器
色谱柱温度	保持试验温度稳定，宜配备柱温箱
淋洗液	宜按照选择的色谱柱型号，选择推荐的氢氧化物溶液或碳酸盐/碳酸氢盐溶液作为淋洗液
淋洗液流速	0.7 mL/min~1.2 mL/min
进样体积	20 μ L~25 μ L

A.2 预处理柱选择

预处理柱可采用聚苯乙烯-二乙烯基苯为基质的 RP 柱或硅胶为基质键合 C18 柱（去除疏水性化合物），H 型强酸性阳离子交换柱或 Na 型强酸性阳离子交换柱（去除重金属和过渡金属离子）等类型。