

**制定《废弃化学品中氮、硫、氟、氯含量测定 氧弹燃烧 离子色谱法》  
行业标准编制说明  
(征求意见稿)**

## **一、工作简况**

### **1 任务来源**

根据国家工业和信息化部文件“工业和信息化部办公厅关于印发 2020 年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知 工信厅科函〔2020〕263 号”要求，全国废弃化学品处置标准化技术委员会将于 2021 年底完成《废弃化学品中氮、硫、氟、氯含量测定 氧弹燃烧 离子色谱法》行业标准的制定工作，计划编号：2020-1426T-HG，本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会归口。

### **2 主要工作过程**

全国废弃化学品处置标准化技术委员会接到上级部门下达的制定《废弃化学品中氮、硫、氟、氯含量测定 氧弹燃烧 离子色谱法》行业标准计划后，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向相关质检单位发函，广泛征求对制定标准工作的意见，在此基础上提出了文献小结。

2021 年 2 月 3 日在通过网络会议召开了制定该行业标准工作方案会，会后标准起草小组提出了工作方案及工作进度，通过对国内外相关标准的分析，并综合国内相关单位的实际分析应用经验，2021 年 5 月底提出标准征求意见稿草案和编制说明，公开征求意见，意见及回复见《标准意见汇总处理表》。

### **3 主要参与单位**

主要起草单位有：中海油天津化工研究设计院有限公司等。

## **二、标准编制原则、解决的主要问题和主要内容的论据**

### **1 编制原则**

- 1) 积极采用国际和国外先进标准的原则；
- 2) 有利于促进技术进步，提高检验质量的原则；
- 3) 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4) 符合用户的需要，保护消费者利益、促进资源综合利用的原则；
- 5) 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

### **2 主要解决的问题**

国内废弃化学品处理处置主要方式包括资源化利用和无害化处置。无法进行资源化利用或者经过资源化利用仍然无法达到排放要求的则均需要进行最终的无害化处置。焚烧技术作为一种传统的无害化处置技术在废弃化学品处置中占重要地位。焚烧处置方式主要包括传统焚烧、流化床炉焚烧、固定床炉焚烧、热解焚烧等；水泥窑协同处置也作为经济、高效的无害化处置方式，在废弃化学品处置中扮演重要角色。

废弃化学品焚烧处置尤其是其中的危废焚烧处置无论是传统焚烧或者协同处置，首先要

解决的问题是入炉物料的预处理与配伍，入炉物料成分分析是配伍技术的第一步，在这一步中，需要全面而准确的了解废物的成分和特征。内容包括：基本物理特性、工业性能（水分、低位热值、固定碳、挥发分、灰分）、元素情况等。废弃化学品焚烧处置的另外要控制的一个重要问题就是环保达标排放，能否达标排放除了设备的优化管理外，控制入炉料的成分，简便快速的测定入炉料的成分构成也是一个重要的控制因素。

另外废弃化学品焚烧处置装置、协同处置装置或者处置的整个系统的设计、施工与投产验收等均需要对所要焚烧处置的原物料进行分析检测，确定工艺和处置过程中有害因素的去除率，判定现有装置的有效性能、是否能做到合理高效的达标排放等。

《危险废物焚烧污染控制标准》GB 18484 中对焚烧炉大气污染物中氯化氢、二氧化硫、氟化氢、氮氧化物等均有限制要求。《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》HJ 662-2013 中 4.6.2 要求分析化验室应具备检测能力中包括氟、氯、硫分析等，水泥窑协同处置入窑固体废物中氯、氟、硫等元素的含量过高会对水泥生产和水泥产品质量造成不利影响。因此，不论是焚烧处置工艺还是水泥窑协同处理工艺，均需要对焚烧配伍中各类废物氮、硫、氟、氯等元素含量分析检测。

目前没有相关焚烧处置废弃化学品各类元素测定方法的标准，本标准的制定将逐步完善这一状况，使得废弃化学品焚烧处置前端物料的检测做到有标准、可操作，有效促进废弃化学品焚烧处置行业的发展。

### 3 标准主要内容及依据

#### 3.1 适用范围

本标准规定了处置废弃化学品中氮、硫、氟、氯元素测定方法-离子色谱法，包括样品采样、样品处理、试剂材料、有氧燃烧前处理、离子色谱检测、质量控制等技术内容。

本标准适用于废弃化学品处置中焚烧处置与水泥窑协同处置废弃物中氮、硫、氟、氯元素含量测定。不适用于初始样品中存在或在燃烧步骤中产生不可溶性卤化物、硫化物的样品。

#### 3.2 方法原理

废弃化学品完成取样制样后，称取适量样品在密闭的含有高压氧气的氧弹系统中通过燃烧被氧化后用相应的吸收液吸收，氮、硫转化为硝酸盐、硫酸盐类，氟、氯转化为氟化物、氯化物，吸收后的吸收液用离子色谱仪进行测定，标准曲线定量。

#### 3.3 试验方法

##### （1）样品处理方式

参考《废弃化学品取样制样方法》（GB/T 33057 正在修订中）进行废弃化学品的取样和制样。依据样品特性，固体处理到合理粒径，液体样品保证其均匀性，应保证称取的样品可以代表本批次废弃化学品的特性。

##### （2）试验条件筛选

###### ①吸收液的选取

试验拟定氢氧化钾或碳酸钠-碳酸氢钠吸收液，如：氢氧化钾吸收液： $c(\text{OH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。实际试验过程中发现，由于废弃化学品的种类繁多，很多需要焚烧或者协同处置的样品中含有各类金属元素，造成吸收液定容后出现浑浊，鉴于以上因素，选择去离子水作为吸收液，并使用超声波清洗机对燃烧后样品杯进行清洗，以保证元素的转移完全。

硫含量较高(例如: 测试样品中超过 20mg~30mg), 在燃烧之前向吸收溶液中加入 0.5mL 双氧水, 用来提高硫的氧化。

②氧弹仪要求的测定条件。

氧弹容积应大于 200mL, 测试中氧弹不应泄漏且能对液体进行定量回收, 它的内表面由不锈钢或其他材料制成, 氧弹内表面有陶瓷涂层或铂金勺斗更佳, 内壁材质不应受燃烧过程或燃烧产物造成影响。氧弹组件所用材料, 如密封垫或导线应是耐热的, 不应发生任何影响测定结果的化学反应。不应使用有凹痕表面的氧弹。在重复使用氧弹之后, 可能会在其内表面形成一层薄膜。应根据制造商的说明书定期进行清洗, 去除这层薄膜。

样品杯材料为铂金、不锈钢、石英、玻璃或陶瓷。点火丝材料为镍丝或铂丝。点火装置包括充氧装置、点火器和冷却装置等。

③离子色谱仪选取

离子色谱仪: 由离子色谱仪、操作软件及所需附件组成的分析系统。

色谱柱: 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)和阴离子保护柱。一次进样可测定本方法规定的 4 种阴离子, 峰的分度度不低于 1.5。推荐阴离子分析柱: DIONEX IonPac AS23(4×250 mm)+ 保护柱 IonPac AG23(4×50 mm)。

抑制器: 阴离子抑制器 (ASRS\_4mm)。

检测器: 电导检测器, 检测池温度: 25℃。

定量环体积: 25μL。

④离子色谱仪测定条件要求及优化

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数。标准中附录给出以下离子色谱分析条件供参考。

表 1 离子色谱仪操作条件

项 目	操作条件
色谱柱	高容量阴离子交换柱, 如 IonPac AS22, 4 mm×250 mm (带 IonPac AG 22 型保护柱 4 mm×50 mm), 或性能相当的离子色谱柱
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	25 °C
淋洗液	去离子水
淋洗液流速/(mL/min)	1.2
进样体积/μL	25

(3) 试验操作

①试样溶液制备

称取 0.1~0.5g (精确到 0.1mg) 试样, 置于样品杯中, 加入助燃剂甲醇 (或苯甲酸、矿物油、乙醇、异辛烷等) 0.5g 润湿样品。沿氧弹内壁加入 20mL 吸收液, 使氧弹内壁保持湿润。将样品杯放入氧弹内, 装好点火丝使之与样品接触而不碰触样品杯。旋紧氧弹盖, 对氧

弹进行充氧，压力约为 3.0 MPa，充氧结束，对氧弹进行泄气后再充，重复些操作三次，将氧弹内空气排出，以达到纯氧的环境，最后一次充氧压力为约为 3.0 MPa。

对氧弹进行点火，点火成功后将氧弹置于装有 2L 冷却水的冷却桶中冷却，使氧弹内燃烧后的氮、硫、氟、氯化物充分吸收，30min 后。用泄气阀缓慢排气，当预计样品所含的待测元素的浓度较高（如，超过 50g/kg）时，则应将氧弹连接到一个装有大约 20mL 吸收液的吸收瓶中，以缓慢、相同的速率释放出气体，使吸收试管中只能观察到小的气泡。

打开氧弹，移出其中的吸收液至容量瓶中，用新鲜吸收液冲洗氧弹、样品杯，至少冲洗 3 次，合并转移出的吸收液和吸收瓶内的液体，用吸收液定容至 100mL，摇匀待测。打开氧弹时，如果发现氧弹内壁有烟垢或油污似的残留，说明样品未完全烧燃，应终止试验，并减少样品重量重新试验。

## ②离子色谱仪测定

仪器条件：色谱柱选取、流动相、抑制器、检测器、检测池温度、进样量等确定。

对前述样品处理后的试验溶液过 0.22 μm 滤膜，根据重金属含量高低情况增加 H 型或 Na 型净化离子小柱。然后按上述给出的离子色谱仪试验条件测定样品过滤后的试验溶液。根据待测离子保留时间定性，根据色谱峰面积（或峰高）定量。

## ③注意事项

标准曲线建立后，可开始测试样品溶液。如果样品溶液的浓度超过校准曲线的浓度范围，应稀释或浓缩样品溶液至校准曲线的浓度范围内，并重新测定。

为了减小和避免燃烧后的样品中存在的过渡金属等对阴离子交换柱的污染，宜在上机测试前采取措施进行净化处理。

用 0.22 μm 的水性滤膜过滤后上机进样，根据重金属含量高低情况增加 H 型或 Na 型净化离子柱。

应避免高浓度和低浓度样品的交替试验。当高浓度的样品在低浓度样品之前时，应对后一个样品进行重复试验。

当样品的组分或均匀性未知时，应对样品进行重复测试或测试 3 次，报告时取测量的平均值。

空白试验随同试样进行。

每批进行分析的样品数量不应超过 20 个，其中包括空白、平行样和加标回收的样品。每一批样品应至少制备一个空白样来分析有无污染效应和记忆效应。每一批样品中应至少制备一个平行样品。平行样品分析结果绝对差值不超过重复性限，超过重复性限的情况不超过 5%，否则应重新分析这批样品。

所有玻璃器皿使用前，依次用 2mol/L 氢氧化钠(或 2mol/L 氢氧化钾和水分别浸泡 4h，然后用水冲洗 3 次~5 次，晾干备用。氧口等设备也应按照以上要求清洗，若样品杯中样品燃烧残渣较多时，可用不含卤素的砂纸打磨后，再做清洗。

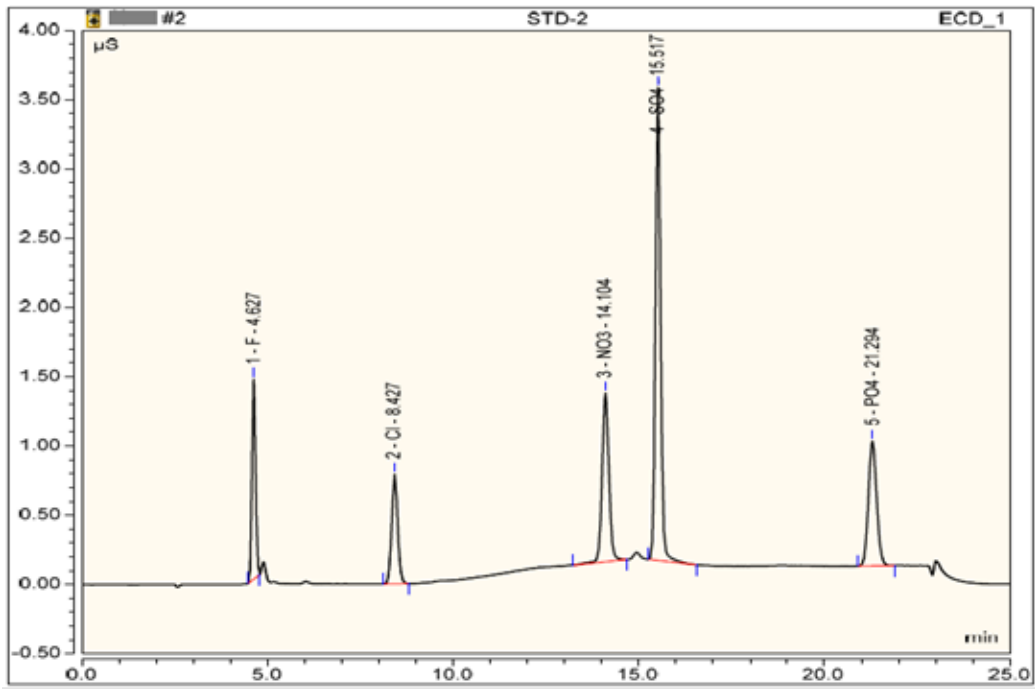
在操作过程中，避免使用含有卤素聚合物的材料，如聚氯乙烯(PVC)手套、含氟素的口膜等。

## ④标准曲线选取

分别准确移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、20.0 mL 混合标准使用

液（F<sup>-</sup> 5.00 mg/L、Cl<sup>-</sup> 100 mg/L、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 50.0 mg/L、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 100 mg/L）置于一组 100 mL 容量瓶中，用水稀释定容至标线，混匀。配制成 6 个不同浓度的混合标准系列，四种阴离子标准系列中曲线最高点浓度分别为：F 2.00 mg/L、Cl 40.0 mg/L、NO<sub>3</sub> 20.0 mg/L、SO<sub>4</sub> 40.0 mg/L。也可根据被测样品的浓度确定合适的标准系列浓度范围。按其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）。以各离子的质量浓度为横坐标，峰面积（或峰高）为纵坐标，绘制标准曲线。

⑤典型色谱图



⑥方法检出限与定量上限的确定

按称样量 0.3 克，氧弹燃烧后吸收液定容到 100mL 计；仪器检出限按进样量 25uL 定量环计。测定范围：氟≤667mg/kg，氯≤13333mg/kg，氮≤1506mg/kg，硫≤4451mg/kg；方法检出限：氟 8mg/kg，氯 9mg/kg，氮 5mg/kg，硫 20mg/kg。

表 2 方法检出限及测定范围

元素	符号	离子形式	曲线上限浓度, mg/L	仪器检出限, mg/L	方法检出限, mg/kg	方法定量下限, mg/kg	方法定量上限, mg/Kg
氮	N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5	0.004	5	19	1506
硫	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	13	0.015	20	82	4451
氟	F	F <sup>-</sup>	2	0.006	8	32	667
氯	Cl	Cl <sup>-</sup>	40	0.007	9	37	13333

### 三、主要试验情况分析

#### （1）空白和检出限：

空白样品制备从氧弹燃烧步骤开始，除不加入样品外，其余步骤（包括加入助燃剂）与样品相同。

方法检出限(MDL)通过对低含量样品或基体加标样品进行重复、独立的全过程检测来确定,完整的检测包括样品氧弹燃烧,吸收液定容、上机测定全过程。采用  $n$  ( $n=7$ ) 个平行样,平行样中分析浓度为方法检出限(MDL)估算值的 3 倍~5 倍。检出限将上述重复测试结果的标准偏差乘以系数  $t_{(6,0.99)}=3.143$ , 方法检出限:  $MDL=t_{(6,0.99)} \times stdev$ 。

## (2) 精密度和准确度 (加标回收率)

控制混合物: 为了配制合适的控制混合物,选择几种混合在一起的控制物质使样品中被测定的所有元素都能够被代表。卤素和硫的含量应处在样品元素含量相同的范围内且大致处于测定方法工作范围的中间。如果有必要,可掺入纤维质或三氧化二铝得到合适的元素浓度。控制物质与纤维质或三氧化二铝的混合物需要被混匀,如使用砾磨机等。

推荐测定氟、氯、氮、硫的控制物质的混合物: 将 0.50g 4-氟代苯酸、2.0g 4-氯代苯酸、2.0g 对氨基苯磺酸和 55.5g 纤维质混合。将混合物充分混匀。此混合物含有 1.130g/kg 氟、7.548g/kg 氯、2.696g/kg 氮及 6.172g/kg 硫。

## (3) 质量控制

精密度: 在重复性条件下获得两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

加标回收率: 按试样步骤测定控制混合物,测定值与控制混合物纯度计算值比,回收率控制在 80%-120%之间。

# 四、标准中如果涉及专利,应有明确的知识产权说明

标准不涉及专利。

# 五、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效果等情况

欧洲标准 EN14582 《废弃物特性描述-卤素和硫含量-密闭系统内氧气燃烧法和测定方法》中提到,在焚烧废物的过程中会释放出腐蚀和有害化合物,所以测定硫和卤素可以用来评估焚烧废弃物的适合性,密闭系统氧气燃烧法是用来将废弃物样品消解后测定的优选方法。目前国内相关元素分析主要应用专用仪器在助燃条件下燃烧产生酸性气体,收集后通过相应的检测器加以检测,可分析常见的元素碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、硫(S)等。针对废弃化学品中氮、硫、氟、氯多元素测定方法尚无统一标准。

# 六、标准水平分析

本标准根据废弃化学品中氮、硫、氟、氯含量测定的实际情况进行制定。方法全面,测定速度快,可操作性强,已经在相关领域中得到广泛应用。综合分析,本标准为国内先进水平。

# 七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准,特别是强制性标准的协调性

目前国内未查到有关焚烧处置与水泥窑协同处置废弃化学品前端处理中氮、硫、氟、氯元素含量测定标准。相关标准主要有:

GB/T 34692-2017 热塑性弹性体 卤素含量的测定 氧弹燃烧-离子色谱法

SN/T 3019.1-2011 电子电气产品中卤素的测定 第 1 部分: 氧弹燃烧-离子色谱法

SN/T 3185-2012 原油中卤素含量的测定 氧弹燃烧-离子色谱法

HJ 662-2013 水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范 其中第六章“协同处置运行

操作技术要求”中 6.1 条要求对固体废物的准入进行评估。要求对拟处理的固体废物进行取样和特性分析，但并没给出具体的检测参考标准。

HJ 561-2010 危险废物(含医疗废物)焚烧处置设施性能测试技术规范 其中第四章“性能测试的内容”4.3 中焚烧处置设施的性能测试内容主要包括四个指标，废物特性指标、系统性能指标、烟气排放指标、设备运行参数。其中的废物特性指标包括热值、主要有机有害组分含量、有机氯含量、硫含量等，并且要求以上指标达到一定的去除率，但是标准中并没有给出相关检测可以参考的标准。

本标准及相关系列标准的制定将使以上强制性标准更具有可操作性，使废弃化学品焚烧处置除了后端排放有强制性标准规范外，处置前端也可以规范起来，与后端排放标准相辅相成，共同推动相关行业的健康发展。

本标准的制定与现有标准，尤其是强制性标准是协调一致的。

## **八、重大分歧意见的处理经过和依据**

无重大分歧。

## **九、标准性质的建议说明；**

本标准为你推荐性化工行业标准。

## **十、贯彻标准的要求和措施建议**

建议尽快实施。

## **十一、废止现行相关标准的建议**

无。

## **十二、其他应予说明的事项。**

无。