

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 547-2017

代替 HJ 547—2009

固定污染源废气 氯气的测定 碘量法

Stationary source emission — Determination of chlorine

—Iodometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-29 发布

2018-04-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

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

前 言

为贯彻实施《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中氯气的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中氯气的碘量法。

本标准是对《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法（暂行）》（HJ 547—2009）的修订。

本标准首次发布于2009年，原标准起草单位为北京市环境保护监测中心，本次为第一次修订，修订的主要内容有：

——修订了方法的试剂和材料、仪器和设备、试剂制备、样品采集及分析步骤等条款。

——补充完善了方法原理、干扰和消除等部分内容。

——增加了精密度、准确度、结果表示、样品穿透实验以及质量保证和质量控制等内容。

——增加了废物处理内容。

自本标准实施之日起，《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法（暂行）》（HJ 547—2009）废止。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、北京市昌平区环境保护监测站、北京市朝阳区环境保护局、北京市丰台区环境保护监测站、北京市康居环境监测站和北京市理化分析测试中心。

本标准环境保护部2017年12月29日批准。

本标准自2018年4月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 氯气的测定 碘量法

警告：氯气对人体有害，采样时应按规定佩戴防护器具，避免吸入、接触皮肤和眼睛。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氯气的碘量法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中氯气的测定，不适用于无组织排放的测定。

当采样体积为 10 L 时，方法检出限为 12 mg/m³，测定下限为 48 mg/m³。

2 规范性引用文件

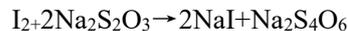
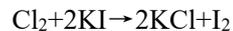
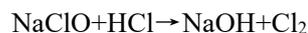
本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 47 烟气采样器技术条件

3 方法原理

氯气被氢氧化钠溶液吸收，生成次氯酸钠。采样后加入碘化钾，用盐酸酸化，释放出的游离氯将碘离子氧化成碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。根据消耗的硫代硫酸钠标准溶液的量 and 采样体积，计算废气中氯气的浓度。反应式如下：



4 干扰和消除

废气中的氟化氢和氯化氢不干扰测定；颗粒物会影响测定，可在采样管前加装滤膜去除；废气中含有其它氧化性或还原性气体时对测定有干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和蒸馏水。

5.1 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.2 碘化钾 (KI)。

5.3 碘酸钾 (KIO_3)：基准试剂或优级纯。

5.4 氢氧化钠 (NaOH)。

5.5 五水合硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

5.6 无水碳酸钠 (Na_2CO_3)。

5.7 盐酸溶液：2+1。

量取 250 ml 盐酸 (5.1)，加入到 125 ml 水中，混匀。

5.8 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 1.2 \text{ mol/L}$ 。

量取 100 ml 盐酸 (5.1)，缓慢倒入 900 ml 水中。

5.9 氢氧化钠吸收液： $\rho(\text{NaOH}) = 4.0 \text{ g/L}$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠 (5.4)，溶于少量水中，稀释至 1000 ml。

5.10 碘酸钾标准溶液： $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 0.1000 \text{ mol/L}$ 。

准确称取 3.567 g 在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 并在干燥器内冷却的碘酸钾 (5.3)，溶于水，移入 1000 ml 容量瓶，稀释至标线，摇匀，贮于棕色具塞玻璃瓶内。常温下避光保存，保存时间一般不超过两个月。当溶液出现浑浊、沉淀、颜色变化等现象时，应重新配制。

5.11 硫代硫酸钠标准溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 25 g 五水合硫代硫酸钠 (5.5)，溶于新煮沸并加盖冷却的水中，加 0.20 g 无水碳酸钠 (5.6)，溶解，混匀，定容至 1000 ml，贮存于棕色玻璃瓶中。若溶液呈现浑浊时，应加以过滤。 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 可保存 6 个月，临用时标定。

标定方法：吸取 10.00 ml 碘酸钾标准溶液 (5.10)，置于 250 ml 碘量瓶中，加入 85 ml 新煮沸并已冷却的水，加入 1.0 g 碘化钾 (5.2)，振荡至完全溶解后，再加入 10.0 ml 盐酸溶液 (5.8)，立即盖好瓶塞，混匀。在暗处放置 5 min 后，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液 (5.11) 滴定至淡黄色，加 5 ml 淀粉指示剂 (5.13)，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 (V)。按公式 (1) 计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度：

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.1000 \times 10.00}{V} \quad (1)$$

式中： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V —滴定碘酸钾标准溶液消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml。

5.12 硫代硫酸钠标准使用液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。

吸取 50.00 ml 标定过的硫代硫酸钠标准溶液 (5.11)，置于 500 ml 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释至标线，摇均，临用现配。

5.13 淀粉指示剂： $\rho = 0.002 \text{ g/ml}$ 。

称取 0.20 g 可溶性淀粉，加少量水调成糊状，慢慢倒入 100 ml 沸水，继续煮沸至溶液

澄清，冷却后贮存于具塞玻璃瓶中，临用现配。

5.14 乙酸纤维微孔滤膜或石英滤膜。

对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。

6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级的玻璃量器。

6.1 烟气采样器：采样流量 0 L/min~1 L/min，其它性能和技术指标应符合 HJ/T 47 的规定。

6.2 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与滤膜（5.14）相配。

6.3 采样管：硬质玻璃或聚四氟乙烯材质。内径应大于 6 mm，并应附有可加热至 120 $^{\circ}\text{C}$ 以上的保温夹套。

6.4 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。连接方法即内接外套法连接。

6.5 多孔玻板吸收瓶：125 ml 刻度。要求玻板 2/3 面积上发泡微细而且均匀，边缘无气泡逸出，在流量为 0.5 L/min 时，其阻力应在 (5 ± 0.7) kPa。

6.6 棕色酸式滴定管：25 ml。

6.7 碘量瓶：250 ml。

6.8 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 采样点位布设及采样方法应符合 GB/T 16157 的规定。

7.1.2 串联两个内装 40 ml 氢氧化钠吸收液（5.9）的多孔玻板吸收瓶（6.5），将其连接到采样系统中，以 0.5 L/min~1 L/min 流量恒流采样 20 min~30 min。若排气中含有固体颗粒物时，应将滤膜（5.14）置于滤膜夹（6.2）内，接装在采样管前端，采样系统见图 1。当废气温度高于环境温度或含湿量较大时，需要加热滤膜夹内的滤膜及采样管，保持采样管保温夹套温度在 120 $^{\circ}\text{C}$ ，防止水分凝结。记录采样流量、时间、温度、气压等，采样完毕后，用连接管（6.4）密封吸收瓶出口，避光运回实验室。

注：当氯气浓度高、含湿量大（烟气含湿量在 25%以上）时，须进行等速采样。

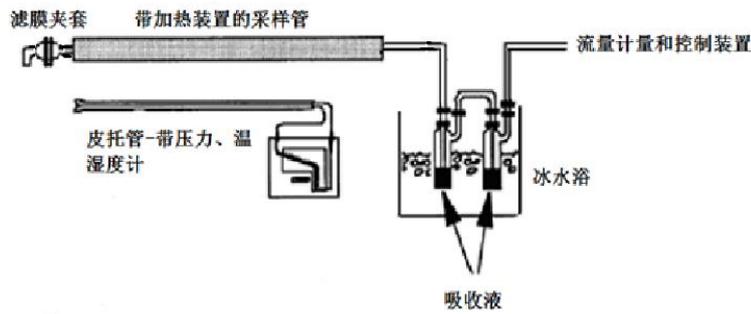


图 1 固定污染源废气中氯气采样系统示意图

7.2 全程序空白样品

将同批次各装 40 ml 氢氧化钠吸收液（5.9）的两个串联吸收瓶带至采样现场，不与采样器连接，采样结束后将其同所采集样品一同带回实验室。

7.3 样品保存

样品采集后应尽快分析，若不能当天测定，应于 4 °C 以下冷藏，48 h 内完成测定。

7.4 试样制备

7.4.1 样品

将第一级吸收瓶的吸收液转移至 100 ml 的容量瓶中，用第二级吸收瓶中的吸收液洗涤第一瓶后转入容量瓶，再用少量水洗涤两个吸收瓶和吸收管，洗涤液一并转入容量瓶中，加水至标线，混匀。

7.4.2 空白试样

7.4.2.1 全程序空白

按与试样制备相同的步骤（7.4.1）进行全程序空白试样的制备。

7.4.2.2 试剂空白

取同批次的吸收液（5.9）代替样品，按与试样制备相同的步骤（7.4.1）进行试剂空白的制备。

7.4.3 穿透实验样品

分别将第一级和第二级的吸收瓶中的吸收液各自转移至 50 ml 的容量瓶中，再用少量水洗涤两个吸收瓶，洗涤液一并转入容量瓶中，加水至标线，混匀。

8 分析步骤

8.1 试样测定

吸取 25.0 ml 试样 (7.4.1) 于碘量瓶中, 加入等体积水, 加入 2.0 g 碘化钾 (5.2), 待溶解后, 加入 10.0 ml 盐酸溶液 (5.7), 塞紧、混匀, 于暗处放置 5 min。用硫代硫酸钠标准使用液 (5.12) 滴定至淡黄色, 加入 5 ml 淀粉溶液 (5.13), 继续滴定至蓝色刚好消失为止, 记录消耗的硫代硫酸钠标准使用液体积 (V)。

8.2 空白试样测定

按照与试样测定相同的步骤 (8.1), 进行全程序空白和试剂空白的测定。

8.3 穿透实验样品分析

按照与试样测定相同的步骤 (8.1), 进行穿透实验样品 (7.4.3) 的测定, 记录消耗量。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

废气中氯气的浓度按公式 (2) 计算

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{nd}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000 \quad (2)$$

式中: $\rho(\text{Cl}_2)$ ——废气中氯气的浓度, mg/m^3 ;

V ——滴定样品溶液所消耗硫代硫酸钠标准使用液的体积, ml;

V_0 ——滴定试剂空白溶液所消耗硫代硫酸钠标准使用液的体积, ml;

c ——硫代硫酸钠标准使用液浓度, mol/L ;

35.5——氯气 ($1/2 \text{Cl}_2$) 的摩尔质量, g/mol ;

V_{nd} ——换算成标准状态下 (0°C , 101.325kPa) 干排气的采气体积, L

V_t ——试样溶液总体积, ml;

V_a ——滴定时所取试样溶液体积, ml。

9.2 结果表示

当测量结果小于 $100 \text{mg}/\text{m}^3$ 时, 保留到整数位; 当测量结果大于或等于 $100 \text{mg}/\text{m}^3$ 时, 保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对有效氯浓度为 9.01 mg/L、72.6 mg/L 和 181 mg/L 的次氯酸钠溶液进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为: 1.2%~2.1%、0.32%~1.1%和 0.2%~1.5%;实验室间相对标准偏差分别为: 5.7%、7.3%和 7.5%;重复性限分别为: 0.40 mg/L、1.7 mg/L 和 4.0 mg/L;再现性限分别为: 1.5 mg/L、15 mg/L 和 38 mg/L。

6家实验室分别对氯气浓度为 22.4 mg/m³、78.9 mg/m³ 和 735 mg/m³ 的标准气体进行了 6 次重复测定,实验室内相对标准偏差分别为 3.8%~6.5%、1.6%~3.6%和 0.6%~2.1%;实验室间相对标准偏差分别为: 1.9%、1.6%和 3.4%;重复性限分别为 3 mg/m³、3 mg/m³ 和 30 mg/m³;再现性限分别为 3 mg/m³、6 mg/m³ 和 70 mg/m³。

10.2 准确度

6家实验室分别对氯气浓度为 22.4 mg/m³、78.9 mg/m³ 和 735 mg/m³ 的标准气体进行了 6 次重复测定,实验室内相对误差分别为-5.4%~-10%、-3.6%~-7.5% 和-2.0%~-9.2%;实验室间相对误差分别为-7.5%、-6.0%和-5.5%;相对误差最终值分别为-7.5%±2.0%、-6.0%±3.2%和-5.5%±6.3%。

6家实验室分别对氯气浓度为 22.4 mg/m³、78.9 mg/m³ 和 735 mg/m³ 的标准气体进行了 6 次重复测定,实验室内吸收效率分别为 91.7%~94.6%、92.5%~96.8%和 90.8%~98.0%;实验室间吸收效率分别为 93.2%、94.0%和 94.5%。

11 质量保证和质量控制

11.1 采样时每批样品应至少做 1 个全程序空白和 2 个试剂空白。全程序空白和试剂空白的测定值应低于方法检出限。

11.2 分析样品之前,应对硫代硫酸钠标准溶液进行标定,单人滴定结果极差的相对值不得大于 0.2%,双人滴定结果极差的相对值不得大于 0.5%。

11.3 每批样品至少对 10%的样品进行平行滴定,其相对偏差不得大于 2%。

11.4 通过对氯气低浓度及高浓度(高至 735 mg/m³)样品采集的穿透实验及吸收效率分析来看,串联两个吸收瓶即可达到气体样品的完全吸收,但如果实际样品浓度较高时,建议还要增加穿透实验环节,每采集一批样品应做一个穿透实验,当第二支吸收瓶采集的氯气含量超过第一支吸收瓶含量的 10%时,认为已穿透,应降低采气流量或采气时间,重新采样。

12 废物处理

实验过程产生的废液和废弃物应分类存放,集中保管,并委托有资质单位进行处置。

13 注意事项

采样时吸收瓶进气口端和串联的两个吸收瓶之间不可用乳胶管连接,应采用聚四氟乙烯软管或聚乙烯塑料管以内接外套法连接,即将塑料管插入吸收瓶管口,用聚四氟乙烯胶带缠好后,外面再用一段硅橡胶管接好管口。连接管应尽量短。
