

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 547-201□
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

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 干扰及消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	4
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	6
10 精密度与准确度	7
11 质量保证和质量控制.....	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监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中有组织排放氯气的碘量法。

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，本次为第一次修订，本次修订主要对该方法的检出限、干扰和消除、样品穿透试验、仪器设备、样品采集、试剂制备及分析步骤等内容重新进行了规定，增加了精密度、准确度和气体采集吸收效率，补充了质量保证和质量控制等内容。

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 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□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：在现场采样时，如氯气浓度较高，操作人员应在上风向并带好防毒口罩操作，严防氯气中毒。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中氯气的碘量法。

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监测。

本方法检出限为 0.03 mg；当样体积为 10 L 时，方法检出限为 3 mg/m³，测定下限为 12 mg/m³。

2 规范性引用文件

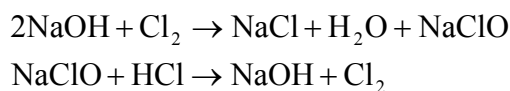
本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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

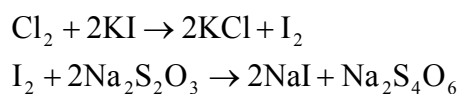
HJ/T 373 固定污染源监测 质量保证与质量控制技术规范（试行）

3 方法原理

采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装氢氧化钠吸收液，氯气被氢氧化钠溶液吸收，生成次氯酸钠，用盐酸酸化，释放出游离氯。反应式如下：



游离氯再经碘化物还原生成碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，计算出氯的量。



4 干扰及消除

废气中含氯化氢时，测定不受干扰；含有氧化性与还原性气体有干扰，所以现场测定时，需特别注意这些干扰物质的影响。具体干扰及消除方法参见 8 分析步骤之 8.2 试样中的干扰及消除方法。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂；实验用水，GB/T 6682，三级。

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

5.2 碘化钾晶体 (KI)：优级纯。

5.3 碘酸钾 (KIO_3)：优级纯。

5.4 盐酸溶液：2+1。

用盐酸 (5.1) 配制。

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

量取 100 ml 浓盐酸 (5.1)，用水稀释至 1000 ml。

5.6 氢氧化钠吸收液： $\omega(\text{NaOH}) = 0.4\%$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠，溶解于水，稀释至 1000 ml。

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

称取 3.567 g 在 105-110℃ 烘干 2 h 并冷却的碘酸钾 (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。

5.8 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 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)，溶于新煮沸并已冷却的水中，加 0.20 g 无水碳酸钠，稀释至 1000 ml，贮存于棕色玻璃瓶中保存。若溶液呈现浑浊时，应加以过滤。(0~4)℃ 可保存 6 个月，临用标定。

标定方法：吸取 10.00 ml 碘酸钾标准溶液 (5.7)，置于 250 ml 碘量瓶中，加入 85 ml 新煮

沸并已冷却的水，加 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（5.5），立即盖好瓶塞，混匀。在暗处置放 5 min 后，用硫代硫酸钠溶液（5.8）滴定至淡黄色，加 5 ml 淀粉指示剂（5.10），继续滴定至蓝色刚好褪去，记录消耗硫代硫酸钠溶液的体积（ V ）。按下式（1）计算硫代硫酸钠溶液的浓度：

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{0.01 \times 10.00}{V} \quad (1)$$

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

V —标定碘酸钾所用硫代硫酸钠溶液的体积，ml。

5.9 硫代硫酸钠标准使用液

吸取 50.00 ml 标定过的硫代硫酸钠溶液（5.8），置于 500 ml 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释至标线，摇匀，临用现配。

5.10 淀粉指示剂： $\omega=0.20\%$ 。

称取 0.20 g 可溶性淀粉，加少量水调成糊状，慢慢倒入 100 ml 沸水中，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮于细口瓶中，临用现配。

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 级玻璃仪器。

6.1 烟气采样器：（0~1）L/min。（配温度、压力、可测样品含湿量的干湿球温度计显示装置）。

6.2 干湿球温度计。精密度应不低于 1.5%，最小分度值应不大于 1℃。

6.3 真空压力表。精度应不低于 4%，用于测定流量计前气体压力。

6.4 转子流量计。精度应不低于 2.5%。

6.3 抽气泵。当流量计量装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

6.6 多孔玻板吸收瓶：125 ml。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 $5\text{KPa} \pm 0.7\text{KPa}$ 。

6.4 乙酸纤维微孔滤膜：0.3 μm。

6.5 采样管：玻璃或聚四氟乙烯材质。具有适当尺寸的管料的采样管，并应附有可加热至120℃以上的保温夹套。

注1：氯气在有水蒸气存在时，生成盐酸和次氯酸，具有很强的腐蚀性，因此采样管应采用玻璃或聚四氟乙烯材质制作。

6.6 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与乙酸纤维微孔滤膜相配。

6.7 连接管

用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

6.8 气旋除湿器（选配）

6.9 棕色酸式滴定管：25 ml，当浓度较低时，采用5 ml或2 ml的微量滴定管；或可使用数字滴定仪。

6.10 碘量瓶：250 ml。

7 样品

7.1 废气含湿量的测定

排气筒含湿量的测定有重量法、冷凝法及干湿球法。建议采用干湿球法计算气体含湿量。

7.1.1 原理

使气体在一定的速度下经干、湿球温度计。根据干、湿球温度计的读数和测点处排气筒的压力，计算出排气的水分含量。

7.1.2 步骤

7.1.2.1 检查湿球温度计的湿球表面纱布是否包好，然后将水注入盛水容器中。

7.1.2.2 现场打开采样孔，清除孔中的积灰将采样管插入烟道中心位置，封闭采样孔。

7.1.2.3 当排气温度较低或水分含量较高时，采样管应保温或加热数分钟后，再开启抽气泵。

以15 L/min流量抽气。

7.1.2.4 当干、湿球温度计温度稳定后，记录干球和湿球的温度。

7.1.2.5 记录真空压力表的压力。

7.1.3 计算

排气中水分含量按下式（2）计算：

$$X_{SW} = \frac{P_{bv} - 0.00067 (t_c - t_b)(B_a + P_b)}{B_a + P_s} \times 100 \quad (2)$$

式中： X_{SW} ——排气中水分含量体积百分数，%；

P_{bv} ——温度为 t_b 时饱和水蒸气压力（根据 t_b 值，由空气饱和时水蒸气压力表中查得），Pa；

t_b ——湿球温度，℃；

t_c ——干球温度，℃；

P_b ——通过湿球温度计表面的气体压力，Pa；

B_a ——大气压力，Pa；

P_s ——测点处排气静压，Pa。

注2：现代大部分仪器以上参数在仪器上显示，内存计算公式，直接给出排气中水分含量体积百分数。

7.2 样品采集

7.2.1 采样点位布设及采样方法按《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》（GB/T 16157）执行。

7.2.2 各种采样器应在采样前进行流量校准。连接采样装置，按采样管、连接导管、滤膜夹、吸收瓶、流量计量装置、抽气泵的顺序连接好采样装置，采样时应注意检查采样系统的气密性和可靠性、流量、恒温温度、及时更换干燥剂及限流孔前的过滤膜，连接管用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，尽可能短。

7.2.3 进行排放气体含湿量的测定。

7.2.4 采集样品

7.2.4.1 串联两个大型多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装（30~40）ml 氢氧化钠吸收液（5.6），

并将它接入采样系统中，深入排气筒采样点，以（0.5~1）L/min 流量恒流采样，采样（10~30）min。在采气过程中，根据排气温度和湿度调节采样管保温夹套温度，以避免水汽于吸收管之前凝结。若排气中含有固体颗粒态物质时，应在第一级吸收瓶之前接装放入滤膜的滤膜夹，用微孔滤膜阻留颗粒物，以排除其对氯气测定的干扰。否则可不加滤膜夹。记录采样流量、时间、温度、气压等，密封吸收瓶出口，避光运回实验室。

7.2.4.2 当氯气浓度高、含湿量大（25%以上）时，排气有水份时含氯气的液滴的采集，需要增加一个气旋，加热采样管，保持采样管保温夹套温度在 120℃，防止水分凝结，进行等速采样。在已知排气中氯气浓度和含湿量都不高时，以（0.5~1）L/min 流量恒流采样即可。

7.3 样品保存

样品采集应尽快分析，若不能当天测定，应将样品密封后置于冰箱，（0~4）℃保存，48h 内测定。

8 分析步骤

8.1 试样制备

采样后，将两个吸收瓶中的样品溶液全部转移到 100 ml 的容量瓶中，即将第一级吸收瓶的吸收液转移至 100 ml 的容量瓶中，再用第二级吸收瓶中的吸收液洗涤第一瓶后转入容量瓶，再用少量吸收液洗涤两个吸收瓶和吸收管，洗涤液也一并转入容量瓶中，加吸收液至标线，混匀。

8.2 试样中的干扰及消除方法

废气中含氯化氢时，测定不受干扰；含有氧化性与还原性气体有干扰，所以现场测定时，需特别注意这些干扰物质的影响。还原性气体硫化氢被氢氧化钠吸收液吸收后生成硫化钠，二氧化硫被氢氧化钠吸收液吸收后生成亚硫酸钠，呈现负干扰。检验试样中是否存在硫化物，可取 2 滴试样滴在乙酸铅试纸上，若变黑，说明有硫化物存在。可加入 1 ml 浓度为 3%的过氧

化氢处理去除干扰。氧化性气体二氧化氮产生正干扰，可在采样后加入 1 ml 浓度为 10% 的亚硫酸钠处理去除干扰。游离溴与氯有相同的反应，产生正干扰。但一般游离溴与氯共存情况很少且含量很低，可忽略不计。

8.3 试样测定

吸取 25.00 ml 试样 (8.1) 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 10.0 ml 盐酸溶液 (5.4)，塞紧、混匀，于暗处放置 5 min。用硫代硫酸钠标准溶液 (5.9) 滴定至淡黄色，加入 5 ml 淀粉溶液 (5.10)，继续滴定至蓝色刚好消失为止，记录消耗量 (V)。

8.4 空白试样测定

8.4.1 现场空白

每次采集样品均应至少带二个现场空白样品。将同批次、装好吸收液的吸收管带至采样现场，不开封，采样结束后将其同所采集试样一同带回实验室，现场空白为瓶中各装 (30~40) ml 的 0.4% 氢氧化钠吸收液的两个串联多孔玻璃板吸收瓶。

8.4.2 实验室空白

在实验室内，取同批制备好的吸收管按照与现场空白相同的步骤制备实验室空白试样。

8.4.3 空白测定

按照与样品相同的测定步骤，进行空白测定，记录消耗量 (V_0)。

9 结果计算与表示

氯气含量按下式 (3) 计算

$$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}} \times 1000 \quad (3)$$

式中： $\rho(\text{Cl}_2)$ ——氯气含量， mg/m^3 ；

V ——滴定试样溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V_0 ——滴定空白试样溶液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

c ——硫代硫酸钠标准使用液浓度, mol/L;

35.5——氯 ($1/2Cl_2$) 的摩尔质量, g/mol;

V_t ——试样溶液总体积, ml;

V_a ——滴定时所取样试样溶液体积, ml;

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

当被测气体的干气体分子量近似于空气时, 标准状态下干采气体积按下式 (4) 计算。

$$V_{nd} = 0.05Q_t \sqrt{\frac{Ba + P_t}{273 + t_t}} \times t \times (1 - X_{sw}) \quad (4)$$

式中: V_{nd} ——标准状态下干采气体积, L;

Q_t ——采样流量, L/min;

B_a ——采样时的当地大气压力, KPa;

P_t ——转子流量计前气体压力, Pa;

t_t ——转子流量计前气体温度, $^\circ\text{C}$;

t ——采样时间, min。

X_{sw} ——排气中水分含量体积百分数, %。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 6 家实验室分别对有效率在 4.0%—7.0% 的 3 种浓度的次氯酸钠溶液 (稀释 4000 倍、500 倍、200 倍) 进行了 6 次平行测试, 实验室内相对标准偏差分别为: 1.16%~2.10%、0.32%~1.05%、0.22%~1.51%; 实验室间相对标准偏差为: 5.66%、7.27%、7.49%; 重复性 r 分别为: 0.40 mg/L、1.70 mg/L、4.02 mg/L; 再现性 R 分别为: 1.48 mg/L、14.9 mg/L、38.0 mg/L。

10.1.2 6 家实验室分别对浓度为 22.4 mg/m³、78.9 mg/m³、735 mg/m³ 的标准气体——氯气进行了 6 次平行测试, 实验室内相对标准偏差分别为 3.78%~6.48%、1.58%~3.59%、0.57%~2.10%; 实验室间相对标准偏差分别为: 1.92%、1.62%、3.38%; 重复性限分别 r 为 2.66

mg/m³、5.45 mg/m³、30.08mg/m³；再现性限 R 分别为 2.67 mg/m³、6.00 mg/m³、70.8 mg/m³。

10.2 准确度

6 家实验室分别对浓度为 22.4 mg/m³、78.9 mg/m³、735 mg/m³ 的标准气体——氯气进行了 6 次平行测试，实验室内相对误差分别为-5.43%~ -9.96%、-3.59%~ -7.48%、-2.02%~ -9.21%；实验室间相对误差分别为-7.52%、-6.02%、-5.51%；相对误差最终值分别为-7.52% ± 2.04%、-6.02% ± 3.18%、-5.51% ± 6.30%；实验室内吸收效率分别为 91.7~94.6%、92.5~96.8%、90.8%~98.0%；实验室间吸收效率分别为 93.2%、94.0%、94.5%。

11 质量保证和质量控制

11.1 质量保证和质量控制应符合 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》的要求，采样时记录好大气压及温度。

11.2 采样时一级与二级的串联吸收管之间不可用乳胶管连接，（注，乳胶管与氯气接触会发生反应，使乳胶管变脆变硬进而漏气）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。连接管应足够短，以减少气体采集的压力及损失。

11.3 通过对低浓度及高浓度气体样品采集的穿透实验分析，串联两个吸收瓶即可达到气体样品的完全吸收,但如果第二支吸收管采集的氯气含量超过 10%，则认为已穿透，应降低采气流量或采气时间，重新采样。

11.4 废气中含有固体颗粒物时，应在第一吸收瓶之前增加滤膜夹。

11.5 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。在已知排气中氯气浓度高含湿量都不高时，恒流采样即可。

11.6 采样时每批样品应至少做两个现场空白和实验室空白，将现场空白和实验室空白的测

量结果相对照，若现场空白与实验室空白相差过大（大于 5%），需查找原因，检查采样管的气密性，增加现场空白的数量。

11.7 采样分析时，样品溶液、标准溶液和空白溶液必须用同一批试剂同时操作，所加试剂量也要求准确。

11.8 分析过程中应严格控制等当点。终点的判断应为褪色后 30 秒内不变蓝即可读取硫代硫酸钠滴定液的消耗体积。
