

附件 3

**《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》
(征求意见稿)
编制说明**

《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法监测方法标准》编制组

二〇一五年一月

项目名称：固定污染源废气 氯气的测定 碘量法

项目统一编号：1207.44

项目承担单位：北京市环境保护监测中心

编制组主要成员：马琳、史鑫源

标准所技术管理承办人：邹兰

标准处项目负责人：于勇、雷晶、吴文晖

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性分析	2
2.1	被测对象氯气的环境危害	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	4
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	5
3	国内外相关分析方法研究	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	7
3.2	国内相关分析方法研究	9
4	标准制修订的基本原则和技术路线	13
4.1	标准制修订的基本原则	13
4.2	标准制修订的技术路线	13
5	方法研究报告	17
5.1	方法研究的目标	17
5.2	方法原理	17
5.3	试剂和材料	17
5.4	仪器和设备	19
5.5	样品	21
5.6	分析步骤	22
5.7	最佳采样参数的确定	23
5.8	干扰和消除	24
5.9	样品采集穿透实验	32
5.10	结果计算与表示	38
5.11	质量保证与质量控制	39
5.12	方法性能指标	40
6	方法验证	46
6.1	方法验证方案	46
6.2	方法验证过程	47
6.3	方法验证结论	47
6.4	方法验证遇到的问题及建议	48
7	与开题报告的差异说明	49
8	专家函审修改意见	54
9	参考文献	55
	附件一：方法验证报告	59

《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2010 年 5 月，环境保护部发布了《关于开展 2010 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函[2010]486 号），下达了《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（修订暂行标准）的项目计划，项目统一编号为 1207.44，北京市环境保护监测中心承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

北京市环境保护监测中心于 2009 年 11 月承担了《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（暂行）》（HJ547-2009）标准编制工作，该暂行标准已于 2009 年 12 月 30 日颁布实施。在暂行标准编制过程中对该方法进行了文献调研，规范了标准文字。接到制订《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》标准方法制修订的任务后，2010 年 1 月 22 日成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。随后标准编制组开始查阅国内外相关文献资料，查阅的相关文献主要集中在氯气的国内外分析方法和限值标准方面，重点考察了碘量法的应用情况。同时对该方法的适用范围、优点、检出限等应用情况进行分析，针对现行标准存在问题，结合我国环境监测的实际情况确定标准研制方向、制订了技术路线。编写了标准开题论证报告和标准草案，制定了实验方案。

1.2.2 组织专家论证，确定标准制修订技术路线，修订原则

2010 年 10 月，由环境保护部环境标准研究所组织召开了《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（修订暂行方法）的开题论证会。论证委员会通过该标准的开题论证。针对现行《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（暂行标准），与会专家指出该标准基本符合目前环境监测的需要，但在样品采集、精密度和准确度测试、质量控制等方面没有明确规定，存在明显的不足，有必要对现行的空气和废气中的氯气测定方法进行改进，并提出应按照国家《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；由于碘量法测定氯气的检出限较高，故标准名称改为《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》，适用于有组织排放,不适用于无组织排放。提出采用次氯酸钠溶以及高纯氯气模拟方法全过程，开展方法验证工作；细化质量保证和质量控制等内容。

1.2.3 建立标准方法并进行实验室内研究工作

2010 年 10 月—2012 年 10 月，在查询、收集国内外相关标准、文献和技术资料的基础上，标准编制组依据开题论证会议意见和建议，完善了标准制定的技术路线，制定了合理的实验方案，开展了大量的实验工作。首先，对氯气样品的采集方法进行了研究，同时进行了氯气的实际样品和氯气标准气体的采集和穿透实验、干扰的排除，重新确定了方法的检出限，补充了方法精密度和准确度、气体采集吸收效率等技术性能指标。

1.2.4 编写标准征求意见稿

在前期研究工作的基础上，以暂行标准《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（HJ547-2009）为蓝本，编写了《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》的标准征求意见稿草案。从分析标准化的角度，样品采集部分主要参照 EPA Method 26、Method 26A、Method 0050、Method 0051 等国外方法和本实验室研究数据对标准内容进行了补充和完善，在此基础上形成了《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》的标准征求意见稿及编制说明。

1.2.5 组织方法验证

2012 年 5 月~2012 年 7 月，组织 5 家有资质和相关项目分析经验的单位，对标准的准确度和精密度等方面进行验证。汇总相关验证数据后，对数据的合理性进行了检验。对数据进行了汇总，编写了数据汇总报告和统计汇总报告。

1.2.6 标准意见稿修改和编写编制说明

2012 年 12 月，标准编制组在标准草案的基础上，按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成标准修订稿和编制说明。

1.2.7 编写标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 被测对象（污染物项目）的环境危害

2.1.1 氯气的基本理化性质

氯气 Chlorine，是黄绿色、有强烈窒息性异味、有毒的气体。分子式 Cl_2 。分子量 70.91。相对密度 1.47(0℃ 369.77kPa)。熔点-101℃。沸点-34.5℃。蒸气密度 2.49。蒸气压 506.62kPa(5atm 10.3℃)。溶于水和易溶于碱液，遇水生成次氯酸和盐酸，次氯酸再分解为盐酸新生态氯、氧和氯酸。它是很强的氧化剂，与二氧化碳接触能形成光气，在高压下可液化为液氯，在空气中呈白色烟雾，极易溶于水、醇和醚，其水溶液称为盐酸。易溶于碱及

二硫化碳、四氯化碳等有机溶剂。与一氧化碳在高温条件下,可生成光气。本品不燃,但可助燃。在日光下与易燃气体混合时会发生燃烧爆炸。与许多物质反应引起燃烧和爆炸。

2.1.2 氯气的主要来源

大气中氯的主要来源是制氯厂、制碱厂以及利用氯制造农药、漂白剂、消毒剂、塑料、合成纤维等工业排出的废气。

污染来源:氯多用食盐电解而得,主要用于冶金、造纸、纺织、染料、制药、农药、橡胶、塑料及其它化工生产的氯化工序,并用于制造漂白粉、光气、颜料,用以鞣皮以及饮用水的消毒等。在氯的制造或使用过程中,若设备管道密闭不严或当检修时均可接触到氯。液氯灌注、运输和贮存时,若钢瓶口密封不良或有故障,可有大量氯气逸散常接触高浓度氯。生产管理不良,也可造成大气污染。

侵入途径:主要经呼吸道侵入,损害上呼吸道;空气中氯浓度较高时也侵入深部呼吸道。

2.1.3 氯气的环境危害

氯气是一种毒性气体,有很强的刺激性,对人体有严重危害,吸入少量就会使鼻和喉头的粘膜受到刺激,引起胸痛和咳嗽,吸入多量氯气会使人窒息,甚至死亡。

氯气能刺激眼、鼻、喉以及上呼吸道等。当质量浓度为 1~6 毫克/立方米时,对人有显著刺激。30~60 分钟可致严重中毒;120~170 毫克/立方米时极为危险,引起急性肺水肿及肺炎;3000 毫克/立方米时,可立即麻痹呼吸中枢,出现“闪电性死亡”。长期吸入低浓度的氯会引起慢性中毒,主要症状为鼻炎、慢性支气管炎、肺气肿和肝硬化。对氯敏感的人,当接触较高浓度的氯气后,即可发生皮炎或湿疹。氯气对植物有危害作用,对金属制品和建筑有腐蚀作用。

毒理学简介:人吸入 LCLO: 500 ppm/5min。大鼠吸入 LC50: 293 ppm/1h。小鼠吸入 LC50: 137 ppm/1h。

氯气吸入后,主要作用于气管、支气管、细支气管和肺泡,导致支气管痉挛、支气管炎和支气管周围炎,吸入大量时可引起中毒性肺水肿,还可导致相应的病变,部分氯气又可由呼吸道呼出。人体对氯的嗅阈为 $0.06\text{mg}/\text{m}^3$; $90\text{mg}/\text{m}^3$ 可致剧咳; $120\sim 180\text{mg}/\text{m}^3$, 30~60min 可引起中毒性肺炎和肺水肿; $300\text{mg}/\text{m}^3$ 时,可造成致命损害; $3000\text{mg}/\text{m}^3$ 时,危及生命; 高达 $30000\text{mg}/\text{m}^3$ 时,一般滤过性防毒面具也无保护作用。

氯被吸入呼吸道与粘膜接触,除元素外,还形成次氯酸、氯化氢等。过去认为,氯的损害作用系由氯化氢、新生态氧所致。近期研究指出,在 pH7.4, 37℃ 的条件下,并不致

生成新生态氧，最大的可能由于氯化氢和次氯酸的作用，尤以后者具有更明显的生物学活性，它可穿透细毛膜，破坏其完整性与通透性，从而引起组织炎性水肿、充血，甚至坏死。由于肺泡壁毛细血管通透性增加，致肺泡壁气-血、气-液屏障破坏，大量浆液渗向肺间质及肺泡，乃形成肺水肿。

据报道，次氯酸还可与半胱氨酸的巯基起反应，抑制某些酶的活性，醛缩酶也受影响。此外，呼吸道粘膜内的末梢感受器受刺激，还可造成局部平滑肌痉挛，加剧通气障碍，导致缺氧。吸入几高浓度的氯，还可引起迷走神经反射性心跳停止或喉头痉挛而发生“猝死型”死亡。因此，积极开展对固定污染源中氯气的含量监测是十分必要的。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境空气质量标准对氯气排放标准的限制要求

虽然氯气作为一种剧毒污染物,氯气指标在 2012 年新颁布的中华人民共和国国家标准《环境空气质量标准》(GB3095-2012)^[1]中并没有将氯气列入城市区域环境空气的常规监测中。目前，在实际环境工作中经常会遇到的氯气污染情况，因为缺少相关评价指标给评价工作带来一定的困难。我国对于环境空气质量监测，环境空气中氯气限值的评价标准,国内多年来一直沿用《工业企业设计卫生标准》（TJ36-79）^[2]（现更新为 GBZ1-2010）的限值要求。氯气的环境质量标准限值见表 2-1。

氯气的环境质量与污染物排放标准见表 2-1。

表 2-1 氯气的环境质量排放限值一览表

标准名称	区域	限值
《工业企业设计卫生标准》 ^[2]	居住区大气中有害物质的最高容许浓度	不大于 0.10 mg/m ³ (一次值)
TJ36-79		不大于 0.03 mg/m ³ (日均值)
《工业企业设计卫生标准》		1 mg/m ³
GBZ1-2010 ^[3]		
《居住区大气中氯卫生检验标准	——	不大于 0.03 mg/m ³ (日均值)
方法 甲基橙分光光度法》 ^[5]		
GB/T 11736-1989	——	1 mg/m ³
《室内空气质量标准》 ^[6]		
GB/T 18883—2002		
《环境空气质量标准》 ^[1]		
GB3095—2012		——

2.2.2 污染源监测对氯气排放标准的限值要求

对于污染源监测，除执行《大气污染物综合排放标准》，不同的行业对氯气的排放浓度也有不同的限值规定，氯气的污染物排放标准见表 2-2。

表 2-2 污染物排放标准氯气限值表

标准名称	有组织排放源/现	有组织排放源/新	无组织 边界/现	无组织 边界/新
《大气污染物综合排放标准》 ^[7] GB16297-1996	85 mg/m ³	65 mg/m ³	0.50m g/m ³	0.40m g/m ³
《铜、镍、钴工业污染物排放标准》 ^[8] GB25467-2010	70mg/m ³	60mg/m ³	0.02m g/m ³	0.02m g/m ³
《镁、钛工业污染物排放标准》 ^[9] GB25468-2010	70mg/m ³	60mg/m ³	0.02m g/m ³	0.02m g/m ³
《钒工业污染物排放标准》 ^[10] GB26452-2011	65mg/m ³	50mg/m ³	0.02m g/m ³	0.02m g/m ³
《稀土工业污染物排放标准》 ^[11] GB26451-2011	分解提取 30mg/m ³ 萃取分组、分离 30 mg/m ³ 金属及合金制取 50mg/m ³	分解提取 20mg/m ³ 萃取分组、分离 20 mg/m ³ 金属及合金制取 30mg/m ³	0.40m g/m ³	0.40m g/m ³
《电池工业污染物排放标准》 ^[12] GB30484-2013	5.0mg/m ³	5.0mg/m ³	0.02m g/m ³	0.02m g/m ³
《百草枯农药生产污染物排放标准》 ^[13]	——	65mg/m ³	——	——
中国职业病诊断国家标准：职业性急性氯气中毒诊断及处理原则 ^[14] GB4866-1996	——	——	——	——
职业性急性氯气中毒诊断标准 GBZ 65-2002	——	——	——	——

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

目前，对于氯气的控制主要有环境空气的标准和固定污染源的标准，氯气的测定方法主要为甲基橙分光光度法。甲基橙分光光度法是国家标准方法，即《工作场所空气有毒物质测定氯化物》GBZ/T160.37-2004^[16]和《固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法》HJ/T30-1999^[17]以及中国卫生标准《居住区大气中氯卫生检验标准方法 甲基橙分光光度法》GB/T 11736-1989^[5]和碘量法^[18]。目前大部分的环境监测站采取的分析方法为 HJ/T30-1999 甲基橙分光光度法，其基本原理是含溴化钾、甲基橙的酸性溶液和氯气反应。氯气将溴离子氧化成溴，溴能在酸性溶液中将甲基橙溶液的红色减退，分光光度法测定其褪色的程度来确定氯气的含量。它的主要优点是试剂易得、定量范围广，精密度和准确度

好。该分析方法规定,当采集无组织排放样品体积为 30L 时,方法的检出限为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$, 定量测定的浓度范围为 $0.086\sim 3.33\text{mg}/\text{m}^3$, ,当采集有组织排气样品体积为 5.0L 时,方法的检出限为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$, 定量测定的浓度范围为 $0.52\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$, 当采集空气样品体积为 30L 时,方法的检出限为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$, 定量测定的浓度范围为 $0.3\sim 3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

《铜、镍、钴工业污染物排放标准》(GB25467-2010)、《镁、钛工业污染物排放标准》(GB25468-2010)、《钒工业污染物排放标准》(GB26452-2011)中对现有企业和新建企业排放大气污染物氯气浓度以及《百草枯农药生产污染物排放标准》的测定方法引用《固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法》(HJ/T30-1999), 该方法灵敏, 操作简便, 但容易受游离溴和氯相同的反应而产生正干扰, 微量二氧化硫对测定有明显负干扰。另外, 对于污染源排气中氯气浓度较高的废气(对新污染源大气污染物氯气最高允许排放浓度为 $65\text{mg}/\text{m}^3$), 分光光度法并不是很合适。所以, 制修订一个可以适合氯气高浓度废气、对仪器依赖少、容易推广、操作步骤简单、容易掌握的测定方法还是非常有必要的。

环境保护部2009年12月发布的《固定污染源 氯气的测定 碘量法(暂行)》(HJ547-2009)》, 其原理是: 氯被氢氧化钠吸收, 生成次氯酸钠, 用盐酸酸化, 释放出游离氯。游离氯再氧化碘化钾生成碘。用硫代硫酸钠溶液滴定, 计算出氯的含量。当采样体积为10L 时, 方法的检出限为 $12\text{mg}/\text{m}^3$, 而《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)^[17]中对于污染源监测分析方法中的碘量法的测定范围 $35\text{mg}/\text{m}^3$ 以上。碘量法的检出限高于甲基橙分光光度法的检出限, 高于国家对车间空气中氯气的最高允许质量浓度 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

由于原暂行标准编制过程时间紧迫, 该标准方法中还有许多不完善之处, 只规范了标准文本, 未通过实验验证, 没有明确给出样品测定的精密度、准确度等技术性能指标, 缺少质量保证和质量控制相关内容, 因此需要对原暂行标准进一步修改、完善。原暂行标准首次发布于 2009 年, 本次为第一次修订, 本次修订主要对该方法的适用范围、方法原理、干扰和消除、气体采集穿透实验、试剂和材料、仪器设备、样品采集和保存、试剂制备及分析步骤等内容重新进行了规定。重新测定了方法检出限, 采用次氯酸钠溶液和标准气体——氯气进行了准确度、精密度和气体吸收效率的测定, 增加了质量保证和质量控制。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

通过文献调研得知,国外相关分析方法很少,美国环保局 EPA 的室内空气污染标准 (IAQForSchool) 中对空气的污染中氯气的分析方法主要建议为甲基橙分光光度法、电化学传感器法。^[19]而 EPA METHOD 26 和 EPA METHOD 26A 也只是提出卤化氢和卤素的离子色谱法。

美国《DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES NON-ISOKINETIC METHOD》(EPA METHOD 26)^[20]非等动力方法,方法适用于固定污染源排气中的卤化氢(HX)[HCl, HBr 和 HF]和卤素(X₂)[Cl₂ 和 Br₂]气体。方法采用离子色谱法分析固定污染源排气中的 HCl 气体,该方法检出限为 0.1ppm。该方法规定采样时采样体积为 1m³、采样速率不得超过 0.75 m³/h。方法原理为:样品经过预先净化的颗粒物过滤装置后,被 2 个串连并一级装有 0.1N 的硫酸吸收液、二级装有 0.1N 氢氧化钠吸收液吸收,用离子色谱法分别测定这两种吸收液。卤化氢在酸性吸收溶液中被捕获,溶解形成 Cl⁻、Br⁻、F⁻离子。卤素(X₂)(Cl₂ 和 Br₂)在酸性溶液中有一个低的溶解度,而不被吸收,通过二级碱性吸收液时有效地被捕获,被水解形成质子(H⁺)、卤化物离子和次卤酸(HClO 或 HBrO),将过量的硫代硫酸钠加到碱性吸收液中确保与次卤酸反应,形成二次卤离子,这样每个卤素气体分子就形成了 2 次卤离子。分析完成这两套溶液,通过离子色谱法寻找卤离子的分离度,来计算气体中卤化氢(HX)[HCl, HBr 和 HF]和卤素((X₂)[Cl₂ 和 Br₂])的含量。方法采用滤膜夹的方法去除废气中颗粒物的干扰。过滤器收集通常不被分析的颗粒物,样品采集过程中需检查采样前后有无样品泄漏或穿透现象。

美国《DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES ISOKINETIC METHOD》(EPA METHOD 26A)^[21]等动力方法,如果由湿式洗涤器控制,那么产生酸性颗粒物要使用方法 26A。在过滤器之前接入旋风分离器,防止排放气体中的水分凝结,吸收液的接法同方法 26。方法采用离子色谱法分析固定污染源排气中的卤化氢(HX)[HCl, HBr 和 HF]和卤素((X₂)[Cl₂ 和 Br₂])的含量,该方法检出限为 0.04ppm。该方法不适用于钢铁酸洗设施,仅适用于市政垃圾燃烧炉排放的 HCl 的检测分析。

美国《ISOKINETIC HCl/Cl EMISSION SAMPLING TRAIN, This method is not acceptable for demonstrating compliance with HCl emission》(EPA METHOD 0050)^[22]该方法可分析市政垃圾燃烧或危险废物燃烧所产生的氯化氢和氯气气体样品,或颗粒物样品中

的氯化氢和氯气样品。该方法检出限为20ppm。经污染源排放出的气体或颗粒物样品收集后并经滤膜过滤后，HCl气体被酸性吸收液收集后用Method9057的离子色谱法测定其中的Cl⁻。

美国《Measurement of hydrogen chloride emission for Portland cement kilns by GFCIR》（EPA Test Method 322）该方法使用在线红外线技术连续检测于水泥旋转干燥炉中排放的HCl气体^[23]。

美国《Inorganic Anions by Ion Chromatography》（Mehtod 9056），采用离子色谱法对HCl进行分析^[24]。

美国《Determination of Chloride from HCl/Cl₂ emission sampling train (method 0050 and 0051) by anion chromatography^[25]》（EPA Method 9057）采样点的布设可参照 USEPA 301 执行。

ISO《Workplace atmospheres -- Determination of inorganic acids by ion chromatography -- Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid》（31438-2:2009^[26]）、美国职业安全卫生协会（National Institute Of Occupational Safety & Healthmethod 7093 ^[27]）和美国材料和试验协会《New Test Method for Determination of Volatile Inorganic Acids (HCl, HBr, and HNO₃) Using Filter Sampling and Suppressed Ion Chromatography》（ASTM WK 24057^[28]）和日本工业标准《Methods for determination of hydrogen chloride in flue gas》（JIS K 0107:2002^[29]）均采用离子色谱法对HCl进行监测。

日本《Continuous analyzer for hydrogen chloride in flue gas》（JIS B7984-2006^[30]）采用烟道气体中氯化氢的连续分析仪来对HCl进行监测。

美国《Measurement of Gaseous Hydrogen Chloride Emissions At Portland Cement Kilns by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy》（EPA Method 321^[31]）和 ISO《Toxicity testing of fire effluents—Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis》（ISO 19702:2006^[32]）采用傅里叶红外仪测定水泥窑中的HCl气体。

欧盟利用气体传感器在线监测Cl₂气体^[33]。和对环境空气中的氯气的测定也在采用电流法在线监测的研究^[34]。

ISO 5374:1978 Condensed phosphates for industrial use (including foodstuffs) -- Determination of chloride content -- Potentiometric method^[35]《氯化物含量的测定为滴定法。

Determination of chlorine and chlorine dioxide in workplace air by impinger collection and ion-chromatographic analysis. Björkholm E;;Hultman A;;Rudling J Journal of Chromatography A 1988- PubMed^[36], 测定工作场所空气中氯和二氧化氯的除尘器收集和离子色谱分析。

部分国家氯气排放执行标准见表 3-1。一些国家在特定行业的分析方法见表 3-2。

表 3-1 部分国家氯气排放执行标准

项目	标准名称	排放限值
氯 气	美国规定的职业接触阈值	职业接触阈值为 3 mg/m ³
	美国 ACGIH TLV-STEL	2.9 mg/m ³ (1 ppm)
	美国 TLV-TWA	1.5 mg/m ³ (0.5 ppm)
	《苏联居住区大气中有害物质最大允许浓度》 ^[37]	最大一次为 0.10 mg/m ³ , 昼夜平均为 0.03mg/m ³
	国外相关污染物排放标准中污染物排放限值: ^[38]	德国除铝炼炉外均为 5mg/m ³ ; 日本各设备的排放为 30 mg/m ³ ; 欧洲理事会指令 96/61EC 指出: 采用收集与再利用及碱式洗涤器可使氯气含量降至 0.5 mg/m ³ 。

表3-2 一些国家在特定行业的分析方法

国家	方法名称	标准号	分析方法
日本工业标准调查会(JP-JISC)	《废气中氯测定方法》 ^[39]	JIS K0106 ERRATUM 1-2000	甲基橙分光光度法
法国标准化协会 (AFNOR)	《固体矿物燃料.氯气的测定》 ^[40] solid minerl fuels. determination of chlorine. high temperature combustion method.	NF M03-010-1990	高温燃烧法
英国标准学会(BSI)	《生橡胶和硫化橡胶的化学试验.第22部分:氯含量测定方法.第2节:采用氧气瓶燃烧技术测定溴和氯气含量》 ^[41] chemical tests for raw and vulcanized rubber. determination of chlorine content. oxygenflask combustion technique for determination of bromine and chlorine	BS 7164-22.2-1992。	电位测量法

3.2 国内相关分析方法研究

目前氯气的分析方法, 国内使用比较多的有实验室测定方法和现场应急方法。

实验室测定方法主要为分光光度法（甲基橙分光光度法、邻联甲苯胺分光光度法）和碘量法。测定方法见表 3-3。

表 3-3 实验室常用氯气测定方法

分析方法	基本原理	优缺点	适用范围和检出限
甲基橙分光光度法 (HJ/T30-1999)	含溴化钾、甲基橙的酸性溶液和氯气反应。氯气将溴离子氧化成溴，溴能在酸性溶液中将甲基橙溶液的红色减退，分光光度法测定其褪色的程度来确定氯气的含量。	试剂易得、显色稳定、定量范围广，精密度和准确度好。空气中常见共存离子氯化氢对测定不干扰。其它干扰物如 NO_2^- 、 Fe^{3+} 等在低浓度时可忽略不计。游离溴和氯相同的反应而产生正干扰，微量二氧化硫对测定有明显负干扰。该法已推荐为居住区大气中氯卫生检验标准方法（GB11736-89）。	该分析方法规定,当采集无组织排放样品体积为 30L 时,方法的检出限为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为 $0.086-3.33\text{mg}/\text{m}^3$ ，当采集有组织排气样品体积为 5.0L 时,方法的检出限为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为 $0.52-20\text{mg}/\text{m}^3$ ，当采集空气样品体积为 30L 时,方法的检出限为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ ，定量测定的浓度范围为 $0.3-3\text{mg}/\text{m}^3$ 。
邻联甲苯胺分光光度法	在 PH 值小于 1.8 的酸性溶液中，氯与邻联甲苯胺反应，生成黄色的醌式化合物，用目视法比色定量；	稳定性较差，湿度和阳光都有影响，采样时间长还会使显色褪去，选择性较差，氧化剂如臭氧、二氧化氯、溴和还原性气体（如二氧化硫、硫化氢）等都有干扰。 ^[42]	可测出 $0.5\mu\text{g}$ 的氯气
碘量法 《空气和废气监测分析方法》(第四版) ^[43]	氯被氢氧化钠吸收，生成次氯酸钠，用盐酸酸化，释放出游离氯。游离氯再氧化碘化钾生成碘。用硫代硫酸钠溶液滴定，计算出氯的含量。	废气中含氯化氢时测定不受干扰，如含有氧化性及还原性气体有干扰，该法优点是试剂易得、对仪器依赖少、容易推广、操作步骤简单、容易掌握。适用于测定较高浓度的氯气。	当采样体积为 10L 时，方法的检出限为 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 。

表 3-4 所列文章是对方法的改进和研究。

表 3-4 方法的改进和研究

分析方法	基本原理	测量范围	作者
大气中氯气快速定量方法的探讨 ^[44]	样气用的大气取样器定量送入洗气瓶中,洗气瓶中盛有邻联甲苯胺吸收液,该吸收液的 pH 值应是小于 1.3 的酸性溶液。氯气与邻联甲苯胺反应生成黄色的醌式化合物，黄色的深浅与样品中氯含量的多少成正比。与标准色阶进行对比定量。	$0.01\sim 1.0\text{mg}/\text{L}$	李良云
空气中微量氯气的溴酸钾滴定法测定 ^[45]	在酸性溶液中氯气能破坏甲基橙，过量的甲基橙于一定温度下（70—80℃）在有适当过量的溴化钾存在时，用溴酸钾标准溶液回滴，此反应是特效的。	$\text{Cl}_2 > 6 \times 10^{-5}\text{mg}/\text{L}$ 较比色法简单易行	钱绍华
NaOH 溶液吸收分样测定污染源废气中的氯气和氯化氢 ^[46]	碘量法和硝酸银滴定法		黄凤珍,石玮,秦俊
甲基橙分光光度法测氯气的探讨研究 ^[47]	甲基橙分光光度法		张勇慧,王万祥,许潇晓
空气中氯测定方法研究 ^[48]	甲基橙分光光度法		耿毅,成群,钱水俭,刘文雁

环境大气中氯气的测定 [49]	甲基橙分光光度法		李秀萍, 郭清华, 曹红兵
微量、痕量氯测定方法进展 ^[50]	综述了近年来不同材料或环境中微量/痕量氯的各种测定方法及应用,包括分光光度法、浊度法、离子选择电极法、离子色谱法、间接原子吸收法、质谱法、极谱法、ICP-AES法、共振光散射光谱法、X射线荧光光谱法。		张如意 顾宇曦 张爱芸、 毕文彦
车间空气监测方法 ^[51]	甲基橙分光光度法	0.01~1.0mg/L	中国预防医学科学院卫生研究所主编人民卫生出版

特别指出: 黄凤珍, 石玮, 秦俊芳等人在 2006 年《环境研究与监测》的论文“NaOH 溶液吸收分样测定污染源废气中的氯气和氯化氢”[27]。文章通过用 NaOH 作吸收液, 采集某有组织排放源的氯气, 再进行分样, 用硝酸银滴定法测定氯化氢含量, 用碘量法测定氯气含量。同时对待测样品根据相应的分光光度法进行采样, 再用相应的分光光度法进行测定, 对测定结果进行比较, 体现了结果的一致性, 这两种方法测定的结果按质量控制要求符合实验分析的要求。由于是污染源样品, 浓度较高, 用光度法测定时要进行相应的稀释, 产生的误差较大, 同时对污染源样品进行加标回收, 显示采用滴定法比用光度法更接近真值。采用 NaOH 吸收液吸收后再分样测定, 简化了操作和监测分析过程, 采样、分析及试剂清洗工作量减少了一半。降低和减少了实验室污染物的产生量, 有利于保护监测人员的身体健康。

常用的应急监测技术有联苯胺指示纸法、检测管法、电化学传感器法、紫外光读法等。现场应急及其它监测方法见表 3-5。

表 3-5 现场应急其它监测方法

分析方法	基本原理	测量范围	作者
常用快速化学分析方法 ^[52]	荧光黄检测管法、联苯胺指示纸法《突发性环境污染事故应急监测与处理处置技术》		万本太主编。
联苯胺指示纸法 ^[18]	氯气在醋酸联苯胺溶液浸过的指示纸上发生化学反应, 生成蓝色的联苯胺蓝。将试纸产生的颜色与标准比色板相比较, 确定氯气的浓度。	操作简便、快捷、测定范围广, 适用于空气污染应急监测中氯气的定性和半定量。较适用于高浓度氯气的测定。	《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)
检测管法 ^[18]	含氯气的空气经过用荧光黄溴化钾溶液处理过的硅胶表面时, 置换	适用于环境应急监测中氯气的测定, 检测范围包括 1~20ppm, 5!	《空气和废气监测分析方法》(第四版增补版)

	出溴，溴与萤光黄反应，生成红色化合物，改变了指示粉的颜色，变色柱的长度与氯气的浓度成正比，根据这个关系定量测定氯气。	100ppm 等，部分检测管检测范围低限能达到 0.05ppm，高限能达到 500ppm	
氯气检测仪 ^[53]	它是使氯气以一定的流速通过传感器，传感器应用电化学原理，其构造是在电解池内部安装工作电极，使被测气体接触工作电极发生氧化还原反应，传感器此时将有一输出电流，电流的大小与氯气浓度成正比，此电流经放大，转换成数字量通过液晶显示。	0~15 mg / m ³	廖力 浅议两种方法对空气中氯气的采样和测定效果
氯气检定管 ^[54]	中国船舶工业总公司部标准 CB 1019.5-1982	本标准适合于密闭空间或大气中测定氯气含量的比长式检定管。测量范围 0.05-1.0 mg/m ³ 。	船舶行业标准
潜艇舱室空气 45 种组分检测方法 氯气含量的测定 检定管法 ^[55]	国家军用标准 GJB 533.7-1988		国家军用标准
氯气检测管 ^[56]	北京劳保所产品、德国德尔格公司产品有联甲苯胺法和溴化钾法（变色浓度低而且变色范围宽）	可以检测污染事故现场空气中氯气，检测范围为 1~220 mg/m ³ ，采样方便，便于携带，适用于污染事故现场环境空气中氯气的测定。	戴天有，王琴惠 氯气检测管的研制。
电化学传感器法 ^[19]	分为两大类：一类是电解质电池式，另一类是固态电阻式。电解质电池式的基本原理是空气中的氯气溶于电解质中发生离子反应引起电流系数的变化从而测定氯的含量。因为空气中同时存在的各种不同类型的干扰气体，当空气中氯的含量比较低的时候噪声对测定的影响很大。固态电阻式同样通过氯气引起电势变化，从而分析氯气含量。其测试灵敏度比电解质电池式高，但因为制造工艺的原因测量重复性比较低。	当室内空气氯气质量浓度<1 mg/m ³ 时，甲基橙分光光度法比电化学传感器法的准确度和精密性都要高，更适合低浓度的室内空气中氯气的检测。当室内空气氯气质量浓度>1 mg/m ³ 后，使用电化学传感器法与甲基橙分光光度法在准确度和精密性上的差异小于 2%。电化学传感器法较甲基橙分光光度法有检测速度快、费用低、不造成二次污染的特点。检测室内空气中氯气污染时，可先用电化学传感器法对室内空气中氯气中浓度定性，通过甲基橙分光光度法对浓度定量。	沈清，吴鹏,项徐伟 室内空气中氯气检测方法研究
氯气在线监测方法 ^[58]	国外产品以法国奥德姆（OLDHAM）公司的	传感器工作时，设定参比电极的电位为恒值，	蒋鹏 蒋路茸一种新型氯

	MS48 型气体检测报警控制器为代表，国内为新型的嵌入式氯气浓度在线检测装置——恒电位电解式氯气传感器。	氯气与工作电极发生还原反应，在对电极发生氧化反应，电解电流随气体浓度发生变化。由于氯气进入传感器的速度由薄膜控制，故电解电流与池体外氯气浓度成比例，由电极电流就可直接测量环境中的氯气浓度。该装置广泛应用于造纸、纺织、制药、水处理等对环境的氯气浓度实时在线监测的场合。	气浓度在线检测装置
--	--	---	-----------

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

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》（GB/T1.1-2000）、《标准编写规则 第 4 部分：化学分析方法》（GB/T20001.4-2001）及《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ168-2010）的要求，参照《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法（暂行）》（HJ547-2009），以国内外文献为基础而编制。制订的标准方法应满足相关环保标准和环保工作的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。标准制（修）订遵循的基本原则如下：

4.1.1 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

本标准能满足《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）、《铜、镍、钴工业污染物排放标准》（GB25467-2010）、《镁、钛工业污染物排放标准》（GB25468-2010）、《钒工业污染物排放标准》（GB26452-2011）、《稀土工业污染物排放标准》GB26451-2011、《电池工业污染物排放标准》GB30484-2013 和《百草枯农药生产污染物排放标准》排放限制要求。

4.1.2 本标准要与其它环境保护标准相衔接，方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。

4.1.3 标准方法稳定可靠，满足各项方法特性指标的要求。具有科学性、合理性和适用性。

4.1.4 标准内容完整，表述准确，易于理解，便于实施。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准制修订工作程序

本标准的修订是在查阅国内外文献资料的基础上，严格遵守HJ 168-2010规定的工作程序，编制适合中国国情的测定固定污染源废气中氯气测定的碘量法。根据标准制修订的需要，特制定以下工作程序。工作程序见图4-1。

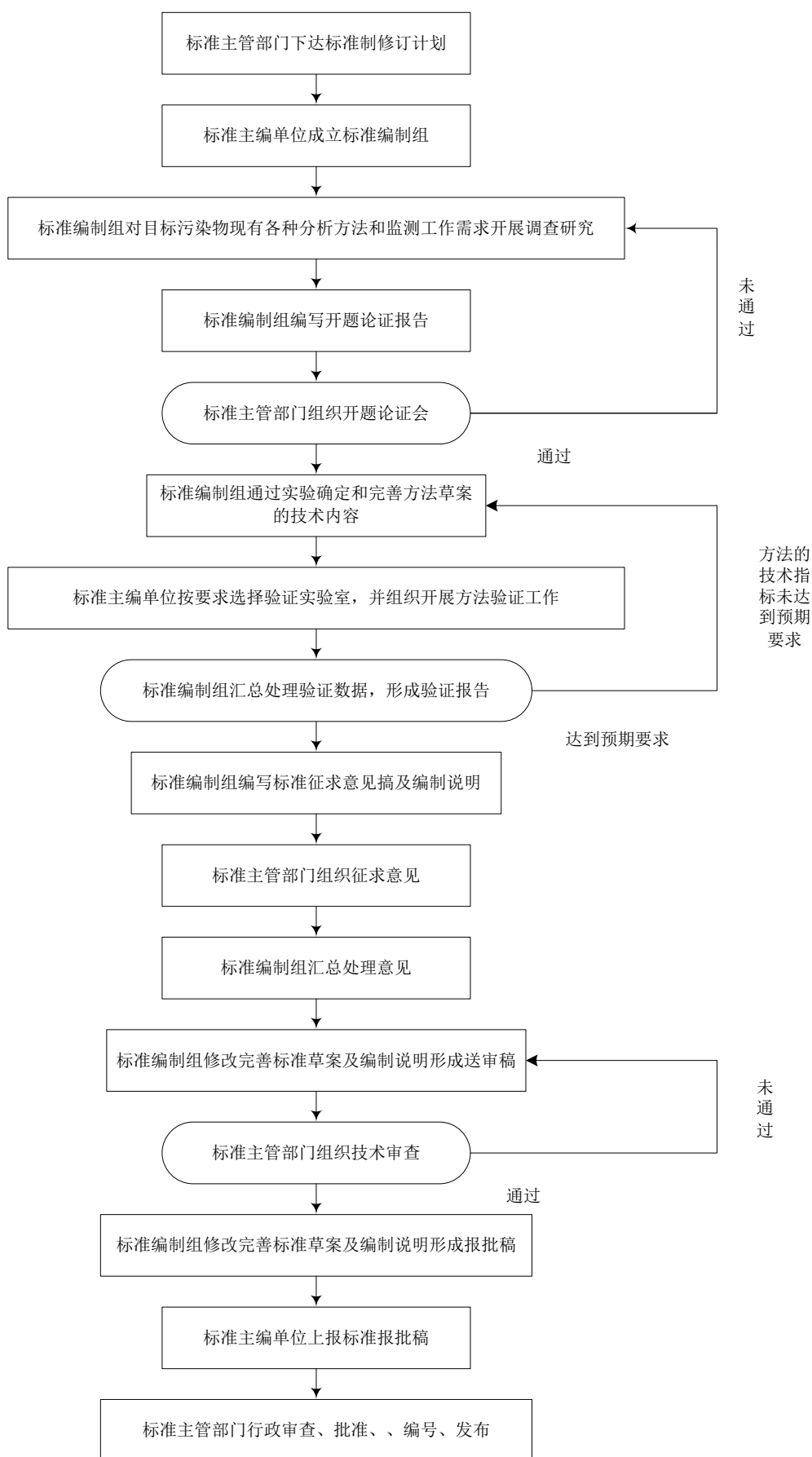


图 4-1 工作程序图

4.2.2 技术路线

本标准主要依据《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法（暂行）》（HJ547-2009）进行修订，在国内外文献调研基础上，将通过实验进一步优化样品采集方法（颗粒物的去除，气体中含水率高时样品的采集系统，采气量、穿透实验等）、样品分析条件，完善方法干扰，确定检出限、精密度、准确度、吸收效率和测定范围等技术特性指标，完善质量保证和质量控制内容，并进行方法验证。保证方法标准的科学性、规范性和可操作性。标准制修订技术路线见图 4-2，方法实验内容见表 4-1。

表 4-1 方法实验内容

项目	条件实验内容
1.实验前的准备	1.试剂和材料的准备：试剂和材料选取的理由和根据以及制备、标定、保存条件等[盐酸,碘化钾晶体（KI）,碘酸钾（KIO ₃ ）,氢氧化钠吸收液,碘酸钾标准溶液,硫代硫酸钠标准溶液,淀粉指示剂等]； 2.仪器和设备 烟气采样器：（0.5~1）L/min，大气压表，滤膜、采样管：玻璃或聚四氟乙烯材质，多孔玻板吸收瓶，硅胶管、棕色酸式滴定管，碘量瓶等的详细说明。
2.最佳条件实验	1.最佳采样流速、流量、采样时间、采样体积的确定； 2.样品采集时吸收液浓度和体积的确定； 3.现场空白和实验室空白的比对实验； 4.源样品中含有颗粒物以及含有大量水分的废气样品采集； 5.样品的制备详细说明； 6.滴定终点的判断。
3.干扰条件实验	1.氯化氢气体的干扰实验 2.氟化氢气体的干扰实验 3.还原性气体干扰 4.氧化性气体干扰
4.穿透实验	采集实际样品和标准气体—氯气气体进行气体采集穿透实验
5.检出限及测定范围实验	检出限及测定范围的确定（采用计算和空白实验滴定两种方法），根据采样体积折算成方法检出限。
6.准确度和精密度实验	各验证实验室精密度采用次氯酸钠溶液和标准气体--氯气，准确度和吸收效率采用标准气体--氯气实验，

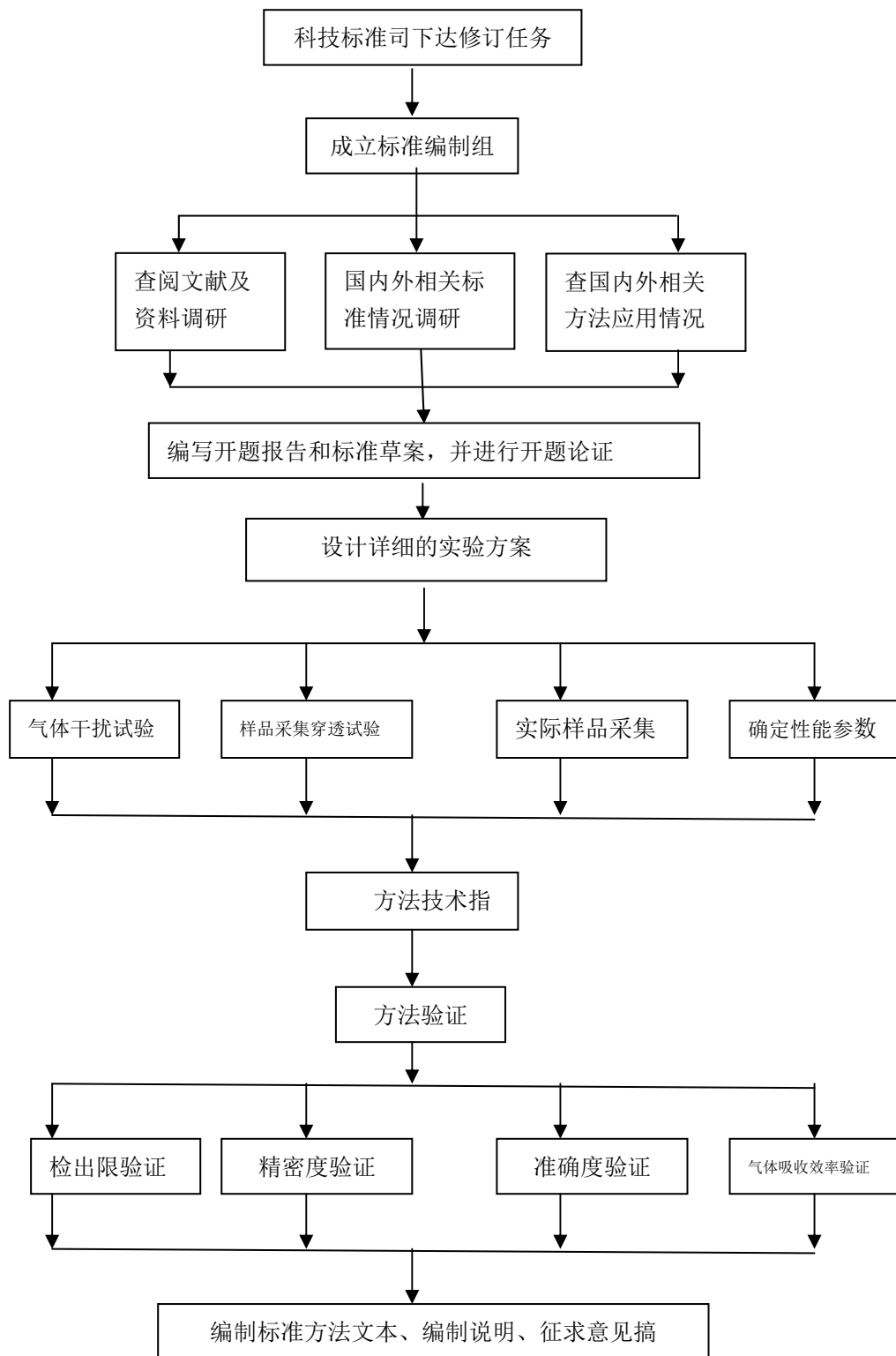


图 4-2 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

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。包括方法的适用范围、术语和定义、方法原理、干扰和消除、试剂、仪器和设备、分析步骤、样品的采集和保存、准确度和精密度、质量保证和质量控制等方面的内容做了修订，目的在于编制能够符合环境监测工作需要的氯气的测定标准。

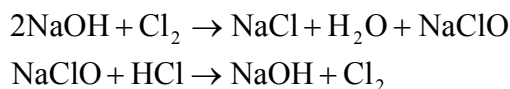
本标准适用于固定污染源有组织排放废气氯气的测定。鉴于氯气检测限及涉氯企业的生产工艺，本方法不适用于无组织排放监测的需求。

本方法检出限为 $0.03\mu\text{g}$ ；采样体积为 10L 时，检出限为 $3\text{mg}/\text{m}^3$ 。检测下限为 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 。

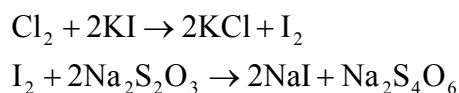
其制订内容详述于下：

5.2 方法原理

采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中装氢氧化钠吸收液，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：



游离氯再氧化碘化物生成碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，计算出氯的量。



5.3 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；实验用水，GB/T 6682，三级。

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

5.3.2 碘化钾晶体（KI）：优级纯。

5.3.3 碘酸钾（ KIO_3 ）：优级纯。

5.3.4 盐酸溶液：2+1。

用盐酸（2.1）配制。

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

量取 100ml 浓盐酸（2.1），用水稀释至 1000ml。

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

称取 4.0g 氢氧化钠，溶解于水，稀释至 1000ml。

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

称取 3.567g 在 105-110℃ 烘干 2h 并冷却的碘酸钾（5.3.3），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。

碘酸钾的摩尔质量为 214 克/摩尔，需要碘酸钾的质量为 $214 \times 0.1/6 = 3.567$ 克，取纯碘酸钾 3.567 克，加水搅拌定容至 1000 毫升即可。

5.3.8 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 25g 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 0.20g 无水碳酸钠，稀释至 1000ml，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。

注：

(1) 硫代硫酸钠标准溶液配制的理由和根据：

（a）配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时，需要用新煮沸（除去 CO_2 和杀死细菌）并冷却了的蒸馏水。

（b）配制时，为防止其酸性分解和除去水中含有的铜离子，加入少量 Na_2CO_3 使溶液呈弱碱性（在此条件下微生物活动力低），使溶液的浓度稳定。

（c）配好的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液贮存于棕色试剂瓶中。硫代硫酸钠标准溶液不宜长期贮存，使用一段时间后要重新标定，如果发现溶液变浑浊或析出硫，应过滤后重新标定，或弃去再重新配制溶液。

(2) 硫代硫酸钠溶液不稳定的原因有三个：

a. 与溶解在水中的 CO_2 反应： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaHSO}_3 + \text{S}\downarrow$

b. 与空气中的 O_2 反应： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{S}\downarrow$

c. 与水中的微生物反应： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}\downarrow$

标定方法：吸取 10.00ml 碘酸钾标准溶液（5.3.7），置于 250ml 碘量瓶中，加入 85ml 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾（5.3.2），振荡至完全溶解后，再加入 10.0ml 盐酸溶液（5.3.5），立即盖好瓶塞，混匀。在暗处置放 5min 后，用硫代硫酸钠溶液（5.3.8）滴定

至淡黄色，加 5ml 淀粉指示剂（5.3.10），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。

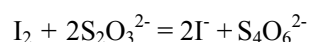
5.3.9 硫代硫酸钠标准使用液

吸取 50.00ml 标定过的硫代硫酸钠溶液（5.3.8），置于 500ml 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。

5.3.10 淀粉指示剂： $\omega=0.20\%$ 。

称取 0.20g 可溶性淀粉，加少量水调成糊状，慢慢倒入 100ml 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。

注：硫代硫酸钠与碘酸钾反应的基本原理：



加入淀粉溶液，碘遇淀粉变蓝。

反应进行要加入过量的 KI 和 HCl，摇匀后在暗处放置 10min。原因是：这一反应速度较慢，需要放置 10min 后反应才能定量完成，加入过量的 KI 和 HCl，不仅为了加快反应速度，也为了防止 I_2 的挥发，此时生成 I^3 络离子，由于 I^- 在酸性溶液中易被空气中的氧氧化， I_2 易被日光照射分解，故需要置于暗处避免见光。

5.4 仪器和设备

参照 HJ 168 的相关规定，标准列举了相关的仪器设备，并对所使用的连接管和吸收瓶的材料作了详细说明。

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃仪器。

5.4.1 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）。

5.4.2 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℃。

5.4.3 真空压力表。精度应不低于 4%，用于测定流量计前气体压力。

5.4.4 转子流量计。精度应不低于 2.5%

5.4.5 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。

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

5.4.7 乙酸纤维微孔滤膜：0.3 μm 。

参照EPA26A：不允许使用玻璃纤维滤膜，因为氯气与过滤器存在着潜在的反应。在烟气温度较高的情况下，由于聚四氟乙烯会不稳定，也要排除聚四氟乙烯滤膜的使用。推荐使用石英滤膜。

5.4.8 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：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。

5.4.9 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与乙酸纤维微孔滤膜相配。

参照 EPA26A：废气中含有固体颗粒物时，方法采用应在第一吸收瓶之前增加滤膜夹，以去除干扰。

5.4.10 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。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，

注：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，如果选用乳胶管，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，因此建议采样时的连接管以及滤膜夹与第一吸收管、第一吸收管与第二吸收管之间，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，即将塑料管插入滤膜夹出口及吸收管管口，用聚四氟乙烯生料带缠好，接口处在套一小段硅橡胶管。以减少气体采集的压力及损失。

5.4.11 气旋除湿器（选配）

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

5.4.13 碘量瓶：250ml。

5.5 样品

5.5.1 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。

（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。

（2）步骤

- a. 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。
- b. 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。
- c. 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 15L/min 流量抽气。
- d. 当干、湿球温度计温度稳定后，记录干球和湿球的温度。
- e. 记录真空压力表的压力。

（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：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。

5.5.2 样品采集

(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。

(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。

(3) 先进行排放气体含湿量的测定。

(4) 采集样品:

a. 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 (5.3.6), 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。

b. 参照 EPA 方法 26A, 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。

注: 在现场采样时, 氯气浓度较高, 则操作人员应在上风向并戴好防毒口罩操作, 严防氯气中毒。

5.5.3 样品的保存

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) °C 保存, 48h 内测定。

5.6 分析步骤

5.6.1 试样制备

采样后, 将两个吸收瓶中的样品溶液全部转移到 100ml 的容量瓶中, 即将第一级吸收瓶的吸收液转移至 100ml 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。

5.6.2 试样测定

吸取 25.00ml 试样（5.1）于碘量瓶中，加入等体积水，加入 2.0g 碘化钾（5.3.2），待溶解后，加 10.0ml 盐酸溶液（5.3.4），塞紧、混匀，于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠标准溶液（5.3.9）滴定至淡黄色，加入 5ml 淀粉溶液（5.3.10），继续滴定至蓝色刚好消失为止，记录消耗量（ V ）。

5.6.3 空白试样测定

（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。

（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。

（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 ）。

5.7 最佳采样参数的确立

5.7.1 最佳采样流速、流量的确定

根据《固定污染源排气中颗粒物与气态污染物采样方法》（GB/T16157-1996）中有关规定，确定最佳采样时间、采样体积。

采集实际样品时采样流速选取 1.0L/ min, 采样时间 t : 10min,

采集标准样品——氯气时采样流速选取 0.5L/ min, 采样时间 t : 20min, 显示样品采集吸收更完全，更能反映实际运行工况。最后选取 0.5L/ min, 采样时间 t : 20min 作为最后验证的参数设定。

5.7.2 吸收液浓度和体积的确定

采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装 40ml 氢氧化钠吸收液，以 0.5L/min 流量采样，采样 20min。

5.7.3 现场空白和实验室空白的比对实验

现场空白与实验室空白各自平行测定 7 次,进行比对实验，实验数据见表 5-1。

表 5-1 现场空白与实验室空白比对条件实验

测定次数	现场空白			实验室空白		
	取样量 (ml)	滴定量 (ml)	氯离子含量 (mg/L)	取样量 (ml)	滴定量 (ml)	氯离子含量 (mg/L)
1	25.0	0.40	5.83	25.0	0.39	5.68
2	25.0	0.40	5.83	25.0	0.40	5.83
3	25.0	0.40	5.83	25.0	0.40	5.83
4	25.0	0.45	6.56	25.0	0.41	5.97
5	25.0	0.42	6.12	25.0	0.42	6.12
6	25.0	0.40	5.83	25.0	0.40	5.83
7	25.0	0.42	6.12	25.0	0.39	5.68
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)	6.02			5.85		
相对偏差 (%)	1.43					

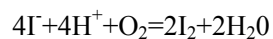
注: $V_{\text{标定}}=9.75\text{ml}$, $C_{\text{硫代硫酸钠储备溶液}}=0.1026\text{mol/L}$ $C_{\text{硫代硫酸钠使用溶液}}=0.01026\text{mol/L}$

实验结果表明: 现场空白和实验室空白的测量结果相一致, 实际样品采集时, 应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。一般情况下, 严格按照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, 现场空白与实验室空白值相差不大。

5.7.4 滴定终点的判断

实验过程中发现, 即使是滴定空白溶液, 滴定终点完成后, 静置一会儿, 溶液会有不同程度的返蓝现象, 有碘析出。

终点时有回蓝现象, 是因为发生如下反应:



所以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。

5.8 干扰和消除实验

5.8.1 废气中含有氯化氢时, 测定不受干扰

实验 1: 采样时, 串联两个多孔玻璃板吸收瓶, 瓶中各装 40ml 氢氧化钠吸收液, 以 0.5L/min 流量采样, 采集氯气标准气体, 浓度为 $74.7\text{mg}/\text{m}^3$, 采样 20min。用标准分析方法测定氯气的含量。实验数据见表 5-2、表 5-3。

实验 2: 采样时, 串联两个多孔玻璃板吸收瓶, 瓶中各装 40ml 氢氧化钠吸收液, 以 0.5L/min 流量采样, 串联氯气和氯化氢标准气体采集, 氯气标准气体浓度为

74.7 mg/m^3 ，氯化氢标准气体浓度为 63.2 mg/m^3 ，采样 20min。用标准分析方法测定氯气的含量。实验数据见表 5-4、表 5-5。

从表 3 和表 5 的实验数据可见，单独采集氯气标准气体时，氯气标准气体浓度为 $67.5 \text{ mg/m}^3 \sim 72.3 \text{ mg/m}^3$ ，采集的吸收效率为 90.4%~96.8%，相对误差为 -9.64%~3.21%。串联采集氯气和氯化氢标准气体时，氯气标准气体浓度为 $65.9 \text{ mg/m}^3 \sim 72.3 \text{ mg/m}^3$ 采集的吸收效率为 88.2%~96.8%，相对误差为 -11.8%~3.21%，表明废气中含有氯化氢时，采用本方法测定，氯气不受干扰。

5.8.2 废气中含有氟化氢时，测定不受干扰

实验 1: 采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装 40ml 氢氧化钠吸收液，以 0.5L/min 流量采样，采集氯气标准气体,浓度为 78.9 mg/m^3 ，采样 20min。用标准分析方法测定氯气的含量。实验数据见表 5-6、表 5-7。

实验 2: 向采集的氯气标准气体中加入 10.0mg/L 的氟离子标准溶液，用标准分析方法测定氯气的含量。实验数据见表 5-8。

从表 5-7 和表 5-8 的实验数据可见，单独采集氯气标准气体时，氯气标准气体浓度为 $71.3 \text{ mg/m}^3 \sim 77.5 \text{ mg/m}^3$ ，采集的吸收效率为 90.2%~98.2%，相对误差为 -9.76%~1.77%。向采集的氯气标准气体中加入 10.0mg/L 的氟离子标准溶液，氯气标准气体浓度为 $69.6 \text{ mg/m}^3 \sim 75.9 \text{ mg/m}^3$ ，采集的吸收效率为 88.2%~96.2%，相对误差为 -11.8%~3.80%，表明废气中含有氟化氢时，采用本方法测定，氯气不受干扰。

根据本法原理，卤化氢不存在干扰，卤化氢与氢氧化钠反应生成了卤化钠，卤化钠与酸不会产生卤素。所以排气中含有氯化氢和氟化氢对氯气的测定不产生干扰。

样品采集北京市华元气体化工有限公司 4L 钢瓶，氯气浓度为 $74.7\text{ mg}/\text{m}^3$ ，采样时基本参数见表 5-2。

表 5-2 采样时基本参数

仪器编号	转子流量计前气体压力 (KPa)	转子流量计前气体温度 t_t (°C)	采气流量 Q_t : 0.5L/ min,	采样时间 t: 20min	大气压力 P_t : 100.5 (KPa)	标态下采样体积 V_{nd} (L) $V_{nd} = 0.05Q_t \sqrt{\frac{Ba + P_t}{273 + t_t}} \times t$
YQ-2 型烟气采样器 0403006----1	-2.5	41				8.83
YQ-2 型烟气采样器 0403006----2	-2.5	41				8.83
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	-2.5	40				8.85
YQ-2 型烟气采样器 0403006----4	-2.5	40				8.85
YQ-2 型烟气采样器 0403006----5	-2.5	40				8.85
YQ-2 型烟气采样器 0403006----6	-2.5	40				8.85

氯气标准气体测定数据见表 5-3。

表 5-3 氯气标准气体测定数据

采样编号	$V_{\text{滴}}$	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{nd}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$		
			测定结果 (mg/m^3)	吸收效率%	相对误差 RE_i (%)
空白	0.50				
YQ-2 型烟气采样器 0403006----1	0.94	8.83	70.8	94.8	-5.22
YQ-2 型烟气采样器 0403006----2	0.92	8.83	67.6	90.5	-9.50
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	0.95	8.85	72.3	96.8	-3.21
YQ-2 型烟气采样器 0403006----4	0.94	8.85	70.7	94.6	-5.35
YQ-2 型烟气采样器 0403006----5	0.93	8.85	69.1	92.5	-7.50
YQ-2 型烟气采样器 0403006----6	0.92	8.85	67.5	90.4	-9.64

注： $V_{\text{标定}}=9.98\text{ml}$ ， $c_{\text{硫代硫酸钠储备溶液}} = 0.1001\text{mol/L}$ $c_{\text{硫代硫酸钠使用溶液}}=0.01001\text{mol/L}$

样品采集北京市华元气体化工有限公司 4L 钢瓶，氯气浓度为 74.7 mg/m^3 ，同时串联采集浓度为 63.2 mg/m^3 的氯化氢标准气体，采样时基本参数见表 5-4。

表 5-4 采样时基本参数（串联氯化氢气体）

仪器编号	转子流量计前气体压力 (KPa)	转子流量计前气体温度 t_t (°C)	采气流量 Q_t : 0.5L/ min,	采样时间 t: 20min	大气压力 P_t : 100.5 (KPa)	标态下采样体积 V_{nd} (L) $V_{nd} = 0.05Q_t \sqrt{\frac{Ba + P_t}{273 + t_t}} \times t$
YQ-2 型烟气采样器 0403006----1	-2.5	40				8.85
YQ-2 型烟气采样器 0403006----2	-2.5	40				8.85
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	-2.5	40				8.85
YQ-2 型烟气采样器 0403006----4	-2.5	40				8.85
YQ-2 型烟气采样器 0403006----5	-2.5	40				8.85
YQ-2 型烟气采样器 0403006----6	-2.5	40				8.85

氯气标准气体测定数据见表 5-5。

表 5-5 氯气标准气体测定数据（串联氯化氢气体）

采样编号	$V_{\text{滴}}$	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{nd}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$		
			测定结果 (mg/m^3)	吸收效率%	相对误差 RE_i (%)
空白	0.50				
YQ-2 型烟气采样器 0403006----1	0.93	8.85	69.1	92.5	-7.50
YQ-2 型烟气采样器 0403006----2	0.95	8.85	72.3	96.8	-3.21
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	0.94	8.85	70.7	94.6	-5.35
YQ-2 型烟气采样器 0403006----4	0.91	8.85	65.9	88.2	-11.8
YQ-2 型烟气采样器 0403006----5	0.92	8.85	67.5	90.4	-9.64
YQ-2 型烟气采样器 0403006----6	0.92	8.85	67.5	90.4	-9.64

注：V 标定=9.98ml ， c 硫代硫酸钠储备溶液 = 0.1001mol/L c 硫代硫酸钠使用溶液=0.01001mol/L

样品采集北京市华元气体化工有限公司 4L 钢瓶，氯气浓度为 $78.9\text{ mg}/\text{m}^3$ ，采样时基本参数见表 5-6。

表 5-6 采样时基本参数

仪器编号	转子流量计前气体压力 (KPa)	转子流量计前气体温度 t_t (℃)	采气流量 Q_t : 0.5L/ min,	采样时间 t: 20min	大气压力 P_t : 100.1 (KPa)	标态下采样体积 V_{nd} (L) $V_{nd} = 0.05Q_t \sqrt{\frac{Ba + P_t}{273 + t_t}} \times t$
YQ-2 型烟气采样器 0403006----1	-2.5	29				8.99
YQ-2 型烟气采样器 0403006----2	-2.5	29				8.99
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	-2.5	29				8.99
YQ-2 型烟气采样器 0403006----4	-2.5	30				8.97
YQ-2 型烟气采样器 0403006----5	-2.5	30				8.97
YQ-2 型烟气采样器 0403006----6	-2.5	30				8.97

氯气标准气体测定数据见表 5-7。

表 5-7 氯气标准气体测定数据

采样编号	$V_{滴}$	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{nd}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$		
			测定结果 (mg/m^3)	吸收效率%	相对误差 RE_i (%)
空白	0.50				
YQ-2 型烟气采样器 0403006----1	0.97	8.99	74.3	94.2	-5.83
YQ-2 型烟气采样器 0403006----2	0.99	8.99	77.5	98.2	-1.77
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	0.95	8.99	71.2	90.2	-9.76
YQ-2 型烟气采样器 0403006----4	0.95	8.97	71.3	90.4	-9.63
YQ-2 型烟气采样器 0403006----5	0.96	8.97	72.9	92.4	-7.60
YQ-2 型烟气采样器 0403006----6	0.97	8.97	74.5	94.4	-5.58

注： $V_{标定}=9.98\text{ml}$ ， $c_{硫代硫酸钠储备溶液} = 0.1001\text{mol/L}$ $c_{硫代硫酸钠使用溶液}=0.01001\text{mol/L}$

样品采集北京市华元气体化工有限公司 4L 钢瓶，氯气浓度为 $78.9 \text{ mg} / \text{m}^3$ ，向采集的氯气标准气体中加入 10.0mg/L 的氟离子标准溶液，采样时基本参数同表 5-6，氯气标准气体测定数据见表 5-8。

表 5-8 氯气标准气体测定数据（向采集的氯气标准气体中加入 10.0mg/L 的氟离子标准溶液）

采样编号	$V_{\text{滴}}$	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}} \times 1000$		
			测定结果 (mg / m^3)	吸收效率%	相对误差 RE_i (%)
空白	0.50				
YQ-2 型烟气采样器 0403006----1	0.97	8.99	74.3	94.2	-5.83
YQ-2 型烟气采样器 0403006----2	0.98	8.99	75.9	96.2	-3.80
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	0.94	8.99	69.6	88.2	-11.8
YQ-2 型烟气采样器 0403006----4	0.95	8.97	71.3	90.4	-9.63
YQ-2 型烟气采样器 0403006----5	0.95	8.97	71.3	90.4	-9.63
YQ-2 型烟气采样器 0403006----6	0.96	8.97	72.9	92.4	-7.60

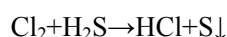
注： $V_{\text{标定}}=9.98\text{ml}$ ， $c_{\text{硫代硫酸钠储备溶液}} = 0.1001\text{mol/L}$ $c_{\text{硫代硫酸钠使用溶液}}=0.01001\text{mol/L}$

5.8.3 废气中存在氧化性与还原性气体有干扰，如游离溴与氯有相同的反应，产生正干扰。

根据化学反应方程式，酸性气体二氧化硫、硫化氢在氢氧化钠的吸收液中呈现负干扰，二氧化氮产生正干扰。所以现场测定时，需特别注意这些干扰物质的影响

(1) 还原性气体

a. 硫化氢：硫化氢是强还原性，遇到氯气这样的强氧化性物质，应该早已被氧化掉了，因此，硫化氢和氯气应该不会同时存在。锅炉正常工况,烟气中硫化氢等还原性物质极少，可忽略不计。

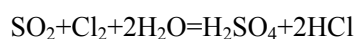


b. 二氧化硫 SO_2 ：鉴于现行污染源涉氯排放企业，在生产工序中，排放 SO_2 和 Cl_2 共存的情况很少，固定排放源中有 SO_2 和 Cl_2 的标准限值，见表 5-9。

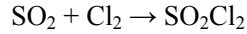
表 5-9 固定排放源中有 SO_2 和 Cl_2 的标准限值

排放标准	生产类别	生产工序	有组织限值 mg/m^3				无组织 mg/m^3	
			二氧化硫		氯气		二氧化硫	氯气
			现有	新建	现有	新建	现有和新建	
《大气污染物综合排放标准》GB16297-1996			1200 700	960 550	85	65	0.50	0.50
《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB25467-2010	采选	其他	100 ¹	80	0 ⁷	60	0.5	0.02
	镍、钴冶炼	全部	60 ⁹	400	0 ⁷	60		
《镁、钛工业污染物（1）排放标准》GB25468-2010	钛冶炼	其他	800	400	70	60	0.5	0.02
《钒工业污染物排放标准》GB26452-2011	焙烧	焙烧炉窑	700	400	65	50	0.3	0.02
	熔化（制取 V_2O_5 ）	熔化炉	700	400	65	50		
《稀土工业污染物排放标准》GB26451-2011	分解提取		500	300	30	20	0.4	0.4

二氧化硫与氯气在常温常压条件情况下生成的反应方程式为:



但在催化剂如活性炭、氯化铁或樟脑的存在下，二氧化硫与氯气化合即生成硫酸氯



目前脱硫脱硝工程技术已广泛应用于火电行业、水泥行业、钢铁行业的尾气排放治理，所以排放 SO_2 和 Cl_2 共存的情况很少，更严格的意义上讲还原性气体 SO_2 对将氯气还原，生成氯化氢气体，对氯化氢气体排放产生正干扰。

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。对于低浓度二氧化硫的排放，二氧化硫被氢氧化钠吸收液吸收后生成亚硫酸钠。干扰测定，可加入 1ml 浓度为 3% 的过氧化氢处理去除干扰。

(2) 氧化性气体

鉴于现行污染源涉氯排放企业，在生产工序中，排放氮氧化物和 Cl_2 共存的情况很少，固定排放源中有氮氧化物和 Cl_2 的标准限值，见表 5-10。

表 5-10 固定排放源中有氮氧化物和 Cl_2 的标准限值

排放标准	生产工艺及设备		有组织限值 mg/m^3				无组织 mg/m^3	
			氮氧化物		氯气		氮氧化物	氯气
			现有	新建	现有	新建	现有和新建	
《稀土工业污染物排放标准》GB26451-2011	分解提取		240	200	30	20	0.40	0.40
	萃取分组、分离		200	160	30	20		
《电池工业污染物排放标准》GB30484-2013	太阳 电池	其他	5 0	30	5 .0	5.0	0.12	0.02

二氧化氮产生正干扰的原理：

二氧化硫、二氧化氮、氯气的溶解度（溶于水）

SO_2 ：一体积水溶解 40 体积 SO_2

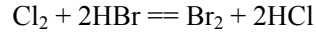
Cl_2 ：一体积水溶解 2 体积氯气，能溶于水，不溶于饱和食盐水

NO_2 与水发生化学反应： $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$

二氧化氮在碱性溶液中的溶解度：可全部溶于碱溶液，先碱液吸收氯气，可在采样后加入 1ml 浓度为 10% 的亚硫酸钠处理去除干扰。

(3) 游离溴和 Cl_2 共存的情况。

典型的置换反应



因为它们是卤族元素，而且 Cl 排在 Br 的前面。由元素周期表的特点可以知道 Cl 的氧化性比溴强，所以可以将其还原。

游离溴的危害也很大，游离溴与氯同时测定出来，使结果偏高，实际上是使控制更严格了。在没有有效可行的消除干扰措施的情况下，如果游离溴的含量较低，相对于高排放的氯气而言，这个正误差忽略了也未必不可行。

5.9 样品采集穿透实验

采用 3 只吸收管串联，如果第 3 只中待测物含量超出待测物总量的 10%，则表明已穿透，样品需要重新采集。

串联 3 支大型气泡玻板吸收瓶，瓶中各装 40ml 吸收液，选取采集实际样品和标准气体—氯气两种方法进行气体采集穿透实验。

实际样品采集选取：

(1) 北京京东方光电子有限公司废气有组织排放入口。采样时基本参数和测试结果见表 5-11~表 5-15。

(2) 北京市华元气体化工有限公司 4L 钢瓶，浓度为 $517\text{ mg}/\text{m}^3$ 的氯气标准气体。采样时基本参数和测试结果见表 5-16~表 5-15。

表 5-11 实际样品采样时基本参数

仪器编号	转子流量计前气体压力 (KPa)	转子流量计前气体温度 t_r (℃)	采气流量 Q_r : 1.0L/ min,	采样时间 t : 10min	大气压力 P_r : 101.3 (KPa)	标态下采样体积 V_{nd} (L) $V_{nd} = 0.05Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{273 + t_r}} \times t$
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	-5.7	25				8.96
YQ-2 型烟气采样器 0512032----2	-7.5	26				8.86
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	-6.0	25				8.94
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-1	-6.0	30				8.87
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-1	-7.3	36				8.72
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-2	-7.7	34				8.73
YQ-2 型烟气采样器 0403005---1-3	-7.8	37				8.68
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-2	-7.5	42				8.63

表 5-12 北京京东方光电子显示有限公司废气排放处理设施进口实际样品氯气测定数据（气体采集串联一级管）

采样编号	$V_{\text{滴}}$	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$
空白	0.40		
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	1.35	8.96	154
YQ-2 型烟气采样器 0512032----2	1.48	8.86	178
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	1.25	8.94	139
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-1	1.00	8.87	98.6
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-1	1.10	8.72	117
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-2	1.48	8.73	180
YQ-2 型烟气采样器 0403005---1-3	1.20	8.68	134
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-2	1.78	8.63	233

注: $V_{\text{标定}}=9.75\text{ml}$, $c_{\text{硫代硫酸钠储备溶液}} = 0.1026\text{mol/L}$ $c_{\text{硫代硫酸钠使用溶液}}=0.01026\text{mol/L}$

表 5-13 北京京东方光电子显示有限公司废气排放处理设施进口实际样品氯气测定数据（气体采集串联二级管）

采样编号	V _滴	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}} \times 1000$	
			测定结果 (mg/m ³)	吸收效率% (串联二级管)
空白	0.40			
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	0.50	8.96	16.3	10.3
YQ-2 型烟气采样器 0512032----2	0.55	8.86	24.7	13.6
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	0.48	8.94	13.0	8.8
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-1	0.50	8.87	16.4	15.9
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-1	0.45	8.72	8.35	6.68
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-2	0.51	8.73	18.4	10.0
YQ-2 型烟气采样器 0403005---1-3	0.43	8.68	5.04	3.8
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-2	0.45	8.63	8.44	3.6

注：V_{标定}=9.75ml，c_{硫代硫酸钠储备液} = 0.1026mol/L c_{硫代硫酸钠使用溶液}=0.01026mol/L

表 5-14 北京京东方光电子显示有限公司废气排放处理设施进口实际样品氯气测定数据（气体采集串联三级管）

采样编号	V _滴	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_{\text{t}}}{V_{\text{a}}} \times 1000$	
			测定结果 (mg/m ³)	吸收效率% (串联三级管)
空白	0.40			
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	0.40	8.96	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0512032----2	0.40	8.86	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	0.40	8.94	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-1	0.40	8.87	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-1	0.40	8.72	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-2	0.40	8.73	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403005---1-3	0.40	8.68	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-2	0.45	8.63	0	0

注：V_{标定}=9.75ml，c_{硫代硫酸钠储备液} = 0.1026mol/L c_{硫代硫酸钠使用溶液}=0.01026mol/L

表 5-15 北京京东方光电子显示有限公司废气排放处理设施进口实际样品氯气测定数据（气体采集串联一级管+二级管+三级管）

采样编号	$V_{\text{滴}}$	标态下采样体积 (L)	$\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$ 氯气含量
空白	0.40		
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	1.38	8.96	159
YQ-2 型烟气采样器 0512032----2	1.50	8.86	181
YQ-2 型烟气采样器 0403006----3	1.30	8.94	147
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-1	1.03	8.87	103
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-1	1.15	8.72	125
YQ-2 型烟气采样器 0403006---3-2	1.50	8.73	184
YQ-2 型烟气采样器 0403005---1-3	1.20	8.68	134
YQ-2 型烟气采样器 0512032---2-2	1.80	8.63	236

注：V 标定=9.75ml ， c 硫代硫酸钠储备溶液 = 0.1026mol/L c 硫代硫酸钠使用溶液=0.01026mol/L

从实际样品穿透实验数据可以看出：串联三支装有 40.0mL 吸收液的大型玻板吸收瓶进行测试，在低浓度样品采集时，表明第一支吸收瓶浓度已达到饱和，第一支吸收瓶会有不同程度的穿透，二级管吸收效率从 3.6%~15.9%，而第三级吸收瓶中未有检出，表明第二支吸收瓶未穿透，因此，串联两个吸收瓶即可达到气体样品的完全吸收。

氯气标准气体采集北京市华元气体化工有限公司 4L 钢瓶，浓度为 $517\text{mg}/\text{m}^3$ 。采样时基本参数见表 5-16。

表 5-16 采样时基本参数

仪器编号	转子流量计前气 体压力 (KPa)	转子流量计前气 体温度 t_t (°C)	采气流量 Q_t ： 0.5L/ min,	采样时间 t: 20min	大气压力 P_t : 102.5 (KPa)	$V_{nd} = 0.05Q_t \sqrt{\frac{Ba + P_t}{273 + t_t}} \times t$ 标态下采样体积 V_{nd} (L)
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	-0.5	20				9.33
YQ-2 型烟气采样器 0403005----2	-0.5	28				9.20
YQ-2 型烟气采样器 0403005----3	-0.5	30				9.17
YQ-2 型烟气采样器 0403005----4	-0.5	30				9.17
YQ-2 型烟气采样器 0403005----5	-0.5	31				9.16
YQ-2 型烟气采样器 0403005----6	-0.5	33				9.13

氯气标准气体测定数据见表 5-17~5-20。

表 5-17 氯气标准气体测定数据（气体采集串联一级管）

采样编号	V _滴	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$		
			测定结果 (mg/m ³)	吸收效率%	相对误差 RE _i (%)
空白	0.70				
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	4.00	9.33	502	97.1	-2.90
YQ-2 型烟气采样器 0403005----2	3.85	9.20	486	94.0	-6.00
YQ-2 型烟气采样器 0403005----3	3.65	9.17	457	88.4	-11.6
YQ-2 型烟气采样器 0403005----4	3.60	9.17	449	86.8	-13.2
YQ-2 型烟气采样器 0403005----5	3.70	9.16	465	89.9	-10.0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----6	4.02	9.13	516	99.8	-0.19

注：V_{标定}=10.00ml，c_{硫代硫酸钠储备溶液}=0.1000mol/L c_{硫代硫酸钠使用溶液}=0.01000mol/L

表 5-18 氯气标准气体测定数据（气体采集串联二级管）

采样编号	V _滴	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$	
			测定结果 (mg/m ³)	吸收效率% (串联二级管/串联一级管+二级管)
空白	0.70			
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	0.70	9.33	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----2	0.70	9.20	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----3	0.80	9.17	15.5	3.0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----4	0.71	9.17	1.54	0.30
YQ-2 型烟气采样器 0403005----5	0.80	9.16	15.5	3.0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----6	0.72	9.13	3.11	0.60

注：V_{标定}=10.00ml，c_{硫代硫酸钠储备溶液}=0.1000mol/L c_{硫代硫酸钠使用溶液}=0.01000mol/L

表 5-19 氯气标准气体测定数据（气体采集串联三级管）

采样编号	V _滴	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$	
			测定结果 (mg/m ³)	吸收效率% (串联二级管/串联一级管+二级管)
空白	0.70			
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	0.70	9.33	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----2	0.70	9.20	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----3	0.70	9.17	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----4	0.70	9.17	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----5	0.70	9.16	0	0
YQ-2 型烟气采样器 0403005----6	0.70	9.13	0	0

注：V_{标定}=10.00ml，c_{硫代硫酸钠储备溶液}=0.1000mol/L c_{硫代硫酸钠使用溶液}=0.01000mol/L

表 5-20 氯气标准气体测定数据（气体采集串联一级管+二级管+三级管）

采样编号	V _滴	标态下采样体积 (L)	氯气含量 $\rho(\text{Cl}_2) = \frac{(V - V_0) \times c \times 35.5}{V_{\text{nd}}} \times \frac{V_t}{V_a} \times 1000$		
			测定结果 (mg/m ³)	吸收效率%	相对误差 RE _i (%)
空白	0.70				
YQ-2 型烟气采样器 0403005----1	4.02	9.33	505	97.7	-2.32
YQ-2 型烟气采样器 0403005----2	3.88	9.20	491	95.0	-5.03
YQ-2 型烟气采样器 0403005----3	3.70	9.17	465	89.9	-10.1
YQ-2 型烟气采样器 0403005----4	3.95	9.17	503	97.2	-2.71
YQ-2 型烟气采样器 0403005----5	3.80	9.16	481	93.0	-6.96
YQ-2 型烟气采样器 0403005----6	4.02	9.13	516	99.8	-0.19

注：V_{标定}=10.00ml，c_{硫代硫酸钠储备溶液}=0.1000mol/L c_{硫代硫酸钠使用溶液}=0.01000mol/L

从标准气体氯气穿透实验数据可以看出：串联三支装有 40.0mL 吸收液的大型玻板吸收瓶进行测试，在高浓度样品采集时第一支吸收瓶浓度已达到饱和，第一支吸收瓶会有不同程度的穿透，二级管吸收效率从 0~3.0%。而三级管均未有检出，表明第二支吸收瓶未穿透，因此，串联两个吸收瓶即可达到气体样品的完全吸收。

5.10 结果计算与表示

5.10.1 氯气含量按下式（3）计算

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

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（ $1/2\text{Cl}_2$ ）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。

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

式中： V_{nd} ——标准状态下干采气体积， L ；

Q_r ——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， $\%$ ；

5.10.2 用次氯酸钠溶液测试样品精密度时浓度的计算

氯离子含量按下式 (5) 计算

$$xi(Cl^-) = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 35.5}{V_a} \times 1000 \quad (5)$$

式中: $x_i(Cl^-)$ ——氯离子含量, (mg/L);

V_1 ——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_a ——滴定时所取样试样溶液体积, ml;

5.11 质量保证与质量控制

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体污染物采样方法》的要求, 采样时记录好大气压及温度。

5.11.1 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。

5.11.2 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。

5.11.3 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。

5.11.4 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。

5.11.5 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。

5.11.6 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。

5.11.7 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。

5.12 方法性能指标

5.12.1 方法检出限、测定下限

(1) 方法检出限（实验室内）

在确定方法检出限时选取了两种方法：

方法一：按照样品分析的全部步骤，对浓度值（或含量）为估计方法检出限 2-5 倍的样品进行 n （ $n \geq 7$ ）次平行测定。计算 n 次平行测定的标准偏差，按公式 A.1 计算方法检出限。

首先做条件实验时，北京市环境保护监测中心选取 0.4%的氢氧化钠溶液作为检出限测定的样品浓度，平行测定 10 次，取其中 7 次数据计算检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (\text{公式 A.1})$$

式中：MDL——方法检出限；

n ——样品的平行测定次数；

t ——自由度为 $n-1$ ，置信度为 99%时 t 分布；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

其中，当自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 值可参考表 5-21 取值：

表 5-21 t 值表

平行测定次数（ n ）	自由度（ $n-1$ ）	$t_{(n-1,0.99)}$
7	6	3.143
8	7	2.998
9	8	2.896
10	9	2.821
11	10	2.764
16	15	2.602
21	20	2.528

方法检出限（MDL 值）合理性判断：

如果样品浓度超过计算出的方法检出限 10 倍，或者样品浓度低于计算出的方法检出限，则都需要调整样品浓度重新进行测定。在进行重新测定后，将前一批测定的方差（即 S^2 ）与本批测定的方差相比较，较大者记为 S^2_A ，较小者记为 S^2_B 。若 $S^2_A / S^2_B > 3.05$ ，

则将本批测定的方差标记为前一批测定的方差，再次调整样品浓度重新测定。若 $S^2_A/S^2_B < 3.05$ ，则按下列公式计算方法检出限：

$$S_{pooled} = \sqrt{\frac{v_A S^2_A + v_B S^2_B}{v_A + v_B}}$$

$$MDL = t_{(v_A + v_B, 0.99)} \times S_{pooled}$$

式中： v_A ——方差较大批次的自由度， $n_A - 1$ ；

v_B ——方差较小批次的自由度， $n_B - 1$ ；

S_{pooled} ——合成标准偏差；

t ——自由度为 $v_A + v_B$ ，置信度为 99%时 t 分布。

测定下限：以 4 倍检出限作为测定下限。

选取滴定空白实验(0.4%氢氧化钠溶液)7 次，计算方法检出限。见表 5-22。

表 5-22 方法检出限、测定下限测试数据表

测定次数	取样量(ml)	滴定量 (ml)	氯离子含量 (mg/L)
1	25.0	0.40	5.83
2	25.0	0.40	5.83
3	25.0	0.40	5.83
4	25.0	0.45	6.56
5	25.0	0.42	6.12
6	25.0	0.40	5.83
7	25.0	0.42	6.12
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)			6.02
标准偏差 S_i (mg/L)			0.28
t 值			3.143
检出限 (mg)			0.03
采样体积 (m³)			0.01
方法检出 (mg/m³)			3
方法测定下限 (mg/m³)			12

注：V 标定=9.75ml ， c 硫代硫酸钠储备溶液 = 0.1026mol/L c 硫代硫酸钠使用溶液=0.01026mol/L

方法二：

a. 测试检出限的确定

参考《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）根据所用的滴定管产生的最小液滴的体积（0.04mL）来计算。计算公式为：

$$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1}$$

式中：λ——被测组分与滴定液的摩尔比；

ρ——滴定液的质量浓度，g/ml；

V₀——滴定管所产生的最小液滴体积，ml；

M₀——滴定液的摩尔质量，g/mol；

V₁——被测组分的取样体积，ml；

M₁——被测项目的摩尔质量，g/mol；

k——当为一次滴定时，k=1；当为反滴定或间接滴定时，k=2。

b. 气态污染物氯气的方法检出限

按照测试检出限结果，结合采样体积，计算方法检出限，如下：

方法检出限=测试检出限/采样体积。

方法二的检出限及测定下限见表 5-23。

表 5-23 方法检出限、测定下限数据表

名称	结果	备注
计算公式	$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1}$	
k	1	当为一次滴定时
λ	0.5	被测组分与滴定液的摩尔比
ρ (g/ml)	2.4818×10 ⁻³	滴定液的质量浓度
V ₀ (ml)	0.04	滴定管所产生的最小液滴体积
M ₀ (g/mol)	248.18	滴定液的摩尔质量
V ₁ (mL)	25.0	被测组分的取样体积
M ₁ (g/mol)	35.5	被测项目的摩尔质量
检出限 (mg)	0.03	
采样体积 (m ³)	0.01	
方法检出限 (mg/m ³)	3	
方法测定下限 (mg/m ³)	12	

结论：当采样体积为 10L 时，采用两种方法计算出的方法检出限相吻合，方法检出限 3mg/m³，方法测定下限 12mg/m³。

(2) 测定下限

以 4 倍方法检出限作为测定下限。

方法测定下限 $12\text{mg}/\text{m}^3$ 。

5.12.2 方法精密度

(1) 北京市环境保护监测中心课题组在实验室内分别选用有效氯含量在 4.0%——7.0% 的次氯酸钠贮备溶液，分别稀释 200 倍、500 倍和 4000 倍按照样品分析的全部步骤，平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其相对标准偏差。

(2) 北京市环境保护监测中心课题组在实验室内分别选用氯气含量为 $22.4\text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $78.9\text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $515\text{ mg}/\text{m}^3$ 的标准气体（由我中心从北京市华元气体化工有限公司购得）模拟污染源，采样方法按 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》执行。采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装 40ml 0.4% 氢氧化钠吸收液，以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量采样，采样 20min。采集 8 组样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其相对标准偏差。

对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$
$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}}$$
$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

式中： x_k ——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

$\bar{x}_i$ ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第 i 个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

实验室内精密度实验数据见表 5-24——5-25。

表 5-24 实验室内精密度测试数据 1

平行号		试样(有效率含量在 4.0%——7.0%的次氯酸钠溶液)		
		浓度 1 (稀释 4000 倍)	浓度 2 (稀释 500 倍)	浓度 3 (稀释 200 倍)
测定结果 (g/L)	1	9.32	78.2	191
	2	9.03	78.7	190
	3	9.32	77.4	191
	4	9.32	78.5	192
	5	9.18	77.1	191
	6	9.18	79.3	193
平均值 $\bar{x}_i$ (g/L)		9.22	78.2	191
标准偏差 S_i (g/L)		0.12	0.83	1.03
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.27	1.05	0.54

表 5-25 实验室内精密度测试数据 2

平行号		标准物质 (氯气)		
		浓度 1	浓度 2	浓度 3
测定结果 (mg/m ³)	1	21.7	74.3	502
	2	21.7	77.5	486
	3	20.1	74.3	457
	4	21.7	76.1	449
	5	20.2	72.9	465
	6	21.7	74.5	516
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/m ³)		21.2	74.9	479
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.80	1.62	27
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.78	2.16	5.5

从以上数据可看出，实验精密度满足要求。

5.12.3 方法准确度

(1) 相对误差

北京市环境保护监测中心课题组在实验室内分别选用氯气含量为 22.4 mg/m³、78.9 mg/m³ 和 515 mg/m³ 的标准气体（由我中心从北京市华元气体化工有限公司购得）模拟污染源，采样方法按 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》执行。采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装 40ml 0.4%氢氧化钠吸收液，以 0.5L/min 流量采样，采样 20min。采集 8 组样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其相对误差。

测定 8 组氯气含量的样品，相对误差按如下公式进行计算：

$$RE_i\% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

式中： $\bar{x}_i$ —— 第 i 个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质氯气测试的平均值，mg/m³；

μ ——标准物质氯气的浓度（含量）， mg/m^3 ；

$RE_i\%$ ——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质氯气测试的相对误差。

（2）吸收效率或准确度

吸收效率或准确度按如下公式进行计算：

$$\eta(\%) = \frac{\bar{x}_i}{\mu} \times 100\%$$

式中： $\bar{x}_i$ (Cl_2)——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平的氯气测试的平均浓度（含量）， mg/m^3 ；

μ (Cl_2)——标准物质氯气的浓度（含量）， mg/m^3 ；

η ——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质氯气测试的吸收效率，或准确度。

S_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

方法准确度实验数据见表 5-26。

表 5-26 方法准确度实验数据

平行号		标准物质（氯气）					
		浓度 1		浓度 2		浓度 3	
		浓度 (mg/m^3)	吸收 效率%	浓度 (mg/m^3)	吸收 效率%	浓度 (mg/m^3)	吸收 效率%
测定结果 (mg/m^3)	1	21.7	96.9	74.3	94.2	502	97.1
	2	21.7	96.9	77.5	98.2	486	94.0
	3	20.1	89.7	74.3	94.3	457	88.4
	4	21.7	96.9	76.1	96.5	449	86.8
	5	20.2	90.2	72.9	92.4	465	89.9
	6	21.7	96.9	74.5	94.4	516	99.8
平均值 $\bar{x}_i$		21.2		74.9		479	
标准气体浓度 μ^a (mg/m^3)		22.4		78.9		517	
相对误差 RE_i (%)		-5.43		-5.02		-7.4	
吸收效率%		94.6		95.0		92.7	

从以上数据可看出，实验准确度满足要求。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

本方法验证单位通过筛选确定，参与方法验证的实验室有：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、北京市理化分析测试中心。在领域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验室经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照技术内容，并依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数学统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括精密度、准确度、气体吸收效率等。

（1）**检出限的验证：**北京市环境保护监测中心课题组选取空白实验(0.4%氢氧化钠溶液)7次和参考《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）根据所用的滴定管产生的最小液滴的体积（0.04mL）来计算。当采样体积为 10L 时，采用两种方法计算出的方法检出限相吻合。

（2）精密度的验证：

a.各验证实验室分别选用有效氯含量在 4.0%——7.0%的次氯酸钠贮备溶液（北京市环境保护监测中心提供），分别稀释 200 倍、500 倍和 4000 倍按照样品分析的全部步骤，平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其不同浓度（含量）样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

b.各验证实验室在北京市环境保护监测中心实验室内分别选用氯气含量为 22.4 mg/m³、78.9 mg/m³ 和 735mg/m³ 的标准气体（由我中心从北京市华元气体化工有限公司购得）模拟污染源，采样方法按 GB/T 16157《固定污染源排气中颗粒物测定和気态污染物采样方法》执行。采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装 40ml 0.4%氢氧化钠吸收液，以 0.5L/min 流量采样，采样 20min。采集 8 组样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其不同浓度（含量）样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

（3）准确度的验证：

经与氯气标准气体制作厂家联系，由于氯气的钢瓶的特殊材质，低浓度气体的吸附和损耗，配气等制造环节，只能做到 5PPM，折合标准状态下浓度大约 16.5 mg/m^3 ，因此申请协商制作了浓度大约 22.4 mg/m^3 的氯气标气。

各验证实验室在北京市环境保护监测中心实验室内分别选用氯气含量为 22.4 mg/m^3 、 78.9 mg/m^3 和 735 mg/m^3 的标准气体（由我中心从北京市华元气体化工有限公司购得）模拟污染源，采样方法按 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》执行。采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装 40ml 0.4%氢氧化钠吸收液，以 0.5L/min 流量采样，采样 20min。采集 8 组样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其不同浓度（含量）样品的平均值、相对误差和吸收效率等参数。

6.2 方法验证过程

6.2.1 首先，筛选有资质的验证单位，在方法验证前，专门召集参加验证全体人员会议，将方法原理、操作步骤、流程及注意事项进行了详细讲解，以方便参加验证实验的操作人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合相关要求，进行数据记录、处理；最后按 HJ 168 的要求完成方法验证报告。

6.2.2 其次，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、次氯酸钠溶液和验证报告格式，项目主编单位——北京市环境保护监测中心购置了氯气标准气体（到目前为止还未有生产氯气的有证单位），组织六家验证单位在实验室内模拟污染源进行标准气体采集，进行精密度、准确度和气体吸收效率的验证。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证实验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容。

6.3 方法验证结论

6.3.1 检出限、检测下限：

选取空白实验(0.4%氢氧化钠溶液)7次和参考《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）根据所用的滴定管产生的最小液滴的体积（0.04mL）来计算。当采样体积为 10L 时，采用两种方法计算出的方法检出限相吻合，当采样体积为 10L 时，方法检出限为 3 mg/m^3 ，测定下限为 12 mg/m^3 。

6.3.2 精密度

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：0.40mg/L、1.70mg/L、4.02mg/L；再现性 R 分别为：1.48mg/L、14.9mg/L、38.0mg/L。

6 家实验室分别对浓度为 22.4 mg/m^3 、 78.9 mg/m^3 、 735 mg/m^3 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/m^3 、 5.45 mg/m^3 、 30.08 mg/m^3 ；再现性限 R 分别为 2.67 mg/m^3 、 6.00 mg/m^3 、 70.8 mg/m^3 。

以上各项指标均达到预期要求。

6.3.3 准确度

6 家实验室分别对浓度为 22.4 mg/m^3 、 78.9 mg/m^3 、 735 mg/m^3 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 $-7.52\% \pm 2.04\%$ 、 $-6.02\% \pm 3.18\%$ 、 $-5.51\% \pm 6.30\%$ ；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%。

以上各项指标均达到预期要求。

6.4 方法验证遇到的问题和建议

6.4.1 北京市环境保护监测中心

(1) 由于实际样品采集的源很少，所以穿透实验增加氯气标准气体采集。经与氯气标准气体制作厂家联系，由于氯气的钢瓶的特殊材质，低浓度气体的吸附和损耗，配气等制造环节，只能做到 5PPM，折合标准状态下浓度大约 16.5 mg/m^3 ，因此申请协商制作了浓度大约 22.4 mg/m^3 的氯气标气。

(2) 监测中心在样品采集时做了大量条件实验，包括温度、压力（负压调节）、流量的选取、以保证样品采集时保证最大的吸收效率。

6.4.2 其他对方法适用性、分析步骤、干扰消除等操作细节方面的意见和建议。

(1) 分析时、碘化钾一定要准确称量，避光备用。

(2) 次氯酸钠溶液很不稳定，验证时须尽快分析。

7 与开题报告的差异说明

7.1 适用范围、方法原理部分的改动

根据方法验证得到了新的方法检出限、测定下限，因此原暂行标准中适用范围部分“本方法检出限为 0.03 μg ；采样体积为 10L 时，检出限为 12 mg/m^3 。”经过实验验证改为“本方法检出限为 0.03 mg ；采样体积为 10L 时，方法检出限为 3 mg/m^3 ，测定下限为 12 mg/m^3 。”

原暂行标准的方法原理为“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。”增加为“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”。

7.2 条件实验的改动——增加及完善

7.2.1 增加了：

(1) 硫代硫酸钠标准溶液配制的理由和根据；

(2) 硫代硫酸钠溶液不稳定的原因；

(3) 酸钠与碘酸钾反应的基本原理。

7.2.2 增加了气体采集穿透实验内容，（串联三支玻板吸收瓶）进行实际样品和标准气体两种方法的实验。

7.2.3 增加了现场空白和实验室空白的比对数据。

7.2.4 增加了滴定终点的判断，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。

7.3 干扰和消除部分的改动

对原暂行方法的干扰和消除部分进行了完善和补充。

7.3.1 原暂行方法标准中对“干扰部分”只提到：“废气中含氯化氢时，测定不受干扰；含有氧化性及还原性气体时有干扰。”

本标准根据实际样品的干扰条件实验研究测定结果对“干扰和消除部分”进行了补充，增加了干扰的产生和消除，如下内容：

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。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 1ml 浓度为 3%的过氧化氢处理去除干扰。二氧化氮产生正干扰，可在采样后加入 1ml 浓度为 10%的氨磺酸钠处理去除干扰。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。

7.3.2 增加了“固体颗粒物的干扰和消除”。废气中的固体颗粒物对测定结果产生干扰，可在采样时，在吸收瓶前接装放入滤膜的滤膜夹，以去除废气中固体颗粒物的干扰。”

7.4 仪器和设备的改动

原暂行标准中“棕色酸式滴定管：25 ml。”，考虑到可能会测定相对浓度较低的样品，修改为“棕色酸式滴定管：25ml；当浓度较低时，采用 5ml 或 2ml 的微量滴定管，或使用数字滴定仪。”

增加了如下内容

7.4.1 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）。

7.4.2 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℃。

7.4.3 真空压力表。精度应不低于 4%，用于测定流量计前气体压力。

7.4.4 转子流量计。精度应不低于 2.5%

7.4.5 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。

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

7.4.7 乙酸纤维微孔滤膜：0.3μm。

7.4.8 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：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。

7.4.9 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与乙酸纤维微孔滤膜相配。

参照 EPA26A：废气中含有固体颗粒物时，方法采用应在第一吸收瓶之前增加滤膜夹，以去除干扰。

7.4.10 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。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，

注：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，如果选用乳胶管，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，因此建议采样时的连接管以及滤膜夹与第一吸收管、第一吸收管与第二吸收管之间，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，即将塑料管插入滤膜夹出口及吸收管管口，用聚四氟乙烯生料带缠好，接口处在套一小段硅橡胶管。以减少气体采集的压力及损失。

7.4.11 气旋除湿器

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

7.4.13 碘量瓶：250ml。

7.5 样品的采集和保存部分的改动

对原暂行方法的样品的采集和保存部分进行了完善。

原暂行中标准中点位布设及采样方法按 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》执行。采样时，串联两个多孔玻璃板吸收瓶，瓶中各装（30~40）ml 氢氧化钠吸收液（5.6），以（0.5~1）L/min 流量采样，采样（10~30）min。”

增加以下内容

7.5.1 废气含湿量的测定

建议采用干湿球法计算气体含湿量。（原理、步骤及计算公式）

7.5.2 样品采集

(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。

(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。

(3) 先进行排放气体含湿量的测定。

(4) 采集样品：

a. 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

（5.3.6），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。

b. 参照 EPA 方法 26A，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。

注：在现场采样时，氯气浓度较高，则操作人员应在上风向并戴好防毒口罩操作，严防氯气中毒。

7.6 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，5 天内测定。改为采集应尽快分析，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。

7.7 试样制备

原暂行标准中“采样后，将两管样品溶液全部转移到 100ml 的容量瓶中，用吸收液（5.6）洗涤吸收管及吸收瓶，合并转移到此容量瓶中，加吸收液至标线，混匀。”

增加以下内容

采样后，将两管样品溶液全部转移到 100ml 的容量瓶中，即将第一级吸收瓶的吸收液转移至 100ml 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。

7.8 精密度、准确度部分的改动

根据方法验证得到了新的关于精密度和准确度的数据。增加了次氯酸钠和标准气体的精密度实验，增加了标准气体的准确度及吸收效率。

精密度：

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：0.40mg/L、1.70mg/L、4.02mg/L；再现性 R 分别为：1.48mg/L、14.9mg/L、38.0mg/L。

6家实验室分别对浓度为 22.4 mg/m^3 、 78.9 mg/m^3 、 735 mg/m^3 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/m^3 、 5.45 mg/m^3 、 30.08 mg/m^3 ；再现性限 R 分别为 2.67 mg/m^3 、 6.00 mg/m^3 、 70.8 mg/m^3 。

准确度

6家实验室分别对浓度为 22.4 mg/m^3 、 78.9 mg/m^3 、 735 mg/m^3 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%。

7.9 质量保证和质量控制部分的改动

按照技术内容，并依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，增加了“质量保证和质量控制”这部分内容。增加部分如下：

7.9.1 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。

7.9.2 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。

7.9.3 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。

7.9.4 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。

7.9.5 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。

7.9.6 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。

7.9.7 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。

8 专家函审修改意见

8.1 《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（征求意见稿）修改意见

8.1.1 在标准文本的质量保证和质量控制中，“11.4 提出采样时每批样品应至少做两个现场空白，其测定结果应低于方法检出限”“11.5 提出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，需查找原因，重新采样。”上述 2 点在质量保证中给出很有必要，但还是应该作详细表述。

通过现场空白和实验室空白的比对修改后为：“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。”

8.1.2 如果本方法的适用范围不包括无组织排放的监测，那么在适用范围中应明确说明，适用于固定污染源有组织排放废气中氯气的监测。

修改为：“本标准适用于固定污染源有组织排放废气氯气的测定。不适用于无组织排放监测的需求。”

8.2 《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（编制说明）修改意见

8.2.1 2.2 相关环保标准和环保工作的需要。补充 2011 年-2013 年颁布的排放标准中的相关要求，删除已作废标准。

已做修改,见表 2-1、表 2-2。

8.2.2 主要国家、地区及国际组织相关分析方法。补充 USEPA 等方法技术参数信息，补充 OSHA、NIOSH 等方法信息及补充表 3-1 一些国家在特定行业的分析方法

已修改补充。见文字及表 3-1、表 3-2。

8.2.3 国内相关分析方法研究。补充方法精密度和准确度信息。

已修改补充。见文字及表 3-4~表 3-5。

8.2.4 干扰实验。对碘析出是否需要采取处理措施缺少说明。

补充为：“分析过程中应严格控制等当点。实验过程中发现，即使是滴定空白溶液，滴定终点完成后，静置一会儿，溶液会有不同程度的返蓝现象，有碘析出。所以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。”

8.2.5 样品采集穿透实验。补充实验结论。

已修改补充。

8.2.6 补充所有验证参数部分的文字说明。

已修改补充。

9 参考文献

列出查阅的有关标准、文献、研究报告。

- [1] 《环境空气质量标准》 GB3095-2012
- [2] 《工业企业设计卫生标准》 T J 36—79
- [3] 《工业企业设计卫生标准》 GBZ1-2010^[3]执行
- [4] 《工作场所有害因素职业接触限值》 GBZ2-2007
- [5] 《居住区大气中氯卫生检验标准方法 甲基橙分光光度法》 GB/T 11736-1989
- [6] 《室内空气质量标准》
- [7] 《大气污染物综合排放标准》 GB16297-1996
- [8] 《铜、镍、钴工业污染物排放标准》 GB25467-2010
- [9] 《镁钛工业污染物排放标准》 GB25468-2010
- [10] 《钒工业污染物排放标准》 GB26452-2011
- [11] 《稀土工业污染物排放标准》 GB26451-2011
- [12] 《电池工业污染物排放标准》 GB30484-2013
- [13] 《百草枯农药生产污染物排放标准》
- [14] 《中国职业病诊断国家标准》：职业性急性氯气中毒诊断标准及处理原则
- [15] 《1989 年颁发的车间空气卫生标准概要》
- [16] 《工作场所空气有毒物质测定氯化物》 GBZ/T160.37-2004
- [17] HJ/T 30-1999 《固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法》
- [18] 《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）
- [19] 沈清，吴鹏，项徐伟 室内空气中氯气检测方法研究 江苏环境科技 2008.06 Vol.21 .supp.1 51—53

- [20] METHOD 26 - DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES NON-ISOKINETIC METHOD
- [21] METHOD 26A - DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES ISOKINETIC METHOD
- [22] METHOD 0050 - ISOKINETIC HCl/Cl₂ EMISSION SAMPLING TRAIN, This method is not acceptable for demonstrating compliance with HCl emission
- [23] TEST METHOD 322-MEASUREMENT OF HYDROGEN CHLORIDE EMISSION FOR PORTLAND CEMENT KILNS BY GFCIR
- [24] METHOD 9056 INORGANIC ANIONS BY ION CHROMATOGRAPHY
- [25] METHOD 9057 DETERMINATION OF CHLORIDE FORM HCl/Cl₂ EMISSION SAMPLING TRAIN (METHOD 0050 AND 0051) BY ANION CHROMATOGRAPHY
- [26] ISO 31438-2:2009 Workplace atmospheres -- Determination of inorganic acids by ion chromatography -- Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid
- [27] Test method 7093, National Institute Of Occupational Safety & Health (S).
- [28] ASTM WK 24057-New Test Method for Determination of Volatile Inorganic Acids (HCl, HBr, and HNO₃) Using Filter Sampling and Suppressed Ion Chromatography
- [29] JIS K 0107:2002- Methods for determination of hydrogen chloride in flue gas
- [30]日本《Continuous analyzer for hydrogen chloride in flue gas》（JIS B7984-2006^[30]）采用烟道气体中氯化氢的连续分析仪来对HCl进行监测。
- [31] Method 321 - Measurement of Gaseous Hydrogen Chloride Emissions At Portland Cement Kilns by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy
- [32] ISO 19702:2006 Toxicity testing of fire effluents—Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis.
- [33] M. G. Barona, R. Narayanaswamyb, and S. C. Thorpec. Hydrophobic membrane sensors for the optical determination of hydrogen chloride gas, Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, 34: 511-515.
- [34] Kathryn R W, Stephane A J. A method for the determination of HCl in ambient air at the ppbv level. Atmospheric Environment, 1978, 12: 2509-2510

- [35] ISO 5374:1978 Condensed phosphates for industrial use (including foodstuffs) -- Determination of chloride content -- Potentiometric method
- [36] Determination of chlorine and chlorine dioxide in workplace air by impinger collection and ion-chromatographic analysis. Björkholm E;;Hultman A;;Rudling J Journal of Chromatography A 1988- PubMed
- [37] 《苏联居住区大气中有害物质最大允许浓度》
- [38] 国外相关污染物排放标准中污染物排放限值
- [39] 日本工业标准调查会(JP-JISC)《废气中氯测定方法》
- [40] 法国标准化协会(AFNOR)《固体矿物燃料.氯气的测定》
- [41] 英国标准学会(BSI)《生橡胶和硫化橡胶的化学试验.第22部分:氯含量测定方法.第2节:采用氧气瓶燃烧技术测定溴和氯气含量》
- [42] 崔九思 室内空气污染监测方法 中国疾病预防控制中心 环境与健康相关产品安全所 434-438
- [43] 《空气和废气监测分析方法》(第四版) 中国环境科学出版社 464-462
- [44] 李良云 大气中氯气快速定量测定方法的探讨
- [45] 钱绍华 空气中微量氯气的溴酸钾滴定法测定 材料开发与应用 第 8 卷第 4 期 1993-05-01
- [46] 黄凤珍, 石 玮, 秦俊芳 NaOH 溶液吸收分样测定污染源废气中的氯气和氯化氢 环境研究与监测 2006.06 第 19 卷第二期
- [47] 张勇慧, 王万祥, 许潇晓 甲基橙分光光度法测氯气的探讨研究 环境科学与管理 2008.01 Vol.33.No.1 159-160
- [48] 耿毅, 成群, 钱水俭, 刘文雁 空气中氯测定方法研究 山西化工 2001.08 Vol.21 No.3 23-26
- [49] 李秀萍, 郭清华, 曹红兵 环境大气中氯气的测定 职业与健康 2005.04 Vol.21 No.4 532-533
- [50] 张如意 顾宇曦 张爱芸 毕文彦 微量、痕量氯测定方法进展 河南理工大学学报 2008.08 Vol.27 No.4 481-487
- [51] 中国预防医学科学院卫生研究所主编 车间空气监测方法 第2版 北京 人民卫生出版社 1990 122-124
- [52] 万本太主编 《突发性环境污染事故应急监测与处理处置技术》

- [53] 廖力 浅议两种方法对空气中氯气的采样和测定效果 工业卫生与职业病
2000.Vol.26.No.5 305—306
- [54] 氯气检定管 CB_1019[1].5-1982
- [55] 国家军用标准 **GJB 533.7-1988** 潜艇舱室空气 45 种组分检测方法 氯气含量的测定 检定管法
- [56] 戴天有, 王琴惠 氯气检测管的研制。干旱环境监测 2002.06 Vol.16 .No.2 65-67
- [57] 蒋鹏 蒋路茸一种新型氯气浓度在线检测装置 检测与仪表化工自动化及仪表 第 35 卷

附一：

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 氯气的测定 碘量法

项目主编单位：北京市环境保护监测中心

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、北京市理化分析测试中心

项目负责人及职称：马琳 高级工程师

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话：010-68459231

报告编写人及职称：马琳 高级工程师

报告日期：2012 年 11 月 28 日

1.实验室基本情况:

附表 1-1 参加验证人员登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年份
1	北京市环境保护 监测中心	马琳	女	46	高级工程师	环境工程	24
		史鑫源	女	29	工程师	应用化学	5
2	北京市昌平区环 境保护监测站	侯英杰	男	28	助理工程师	环境科学	3
		王茜	女	27	助理工程师	环境科学	3
3	北京市朝阳区环 境监测站	陈杰	男	27	助理工程师	环境工程	5
		周小龙	男	24	助理工程师	环境工程	2
		李泓	女	48	高级工程师	分析化学	25
4	北京市丰台区环 境保护监测站	李征	女	30	工程师	环境科学	8
		张磊	男	28	助理工程师	环境工程	5
		辛雅苓	女	47	高级工程师	生物化学	26
5	北京市康居环境 监测站	高山	女	22	技术员	环境监测与治理技术	1
		高逸	男	23	技术员	应用化学	1
		赵俊	女	47	高级工程师	化工	25
6	北京市理化分析 测试中心	郎爽	女	37	副研究员	环境工程	13
		高扬	男	27	助理工程师	应用化学	4
		王丽侠	女	26	助理工程师	工业分析及监测	7
		范筱京	女	53	助理研究员	分析化学	28

附表 1-2 使用仪器及设备情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
北京市环境保护监测中心	烟气采样器	YQ_2型采样器	正常
北京市环境保护监测中心	空盒气压表	DYM-3	正常

2.方法验证数据汇总:

附表 2-1 方法检出限、测定下限汇总表

名称	结果	备注
计算公式	$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1}$	
k	1	当为一次滴定时
λ	0.5	被测组分与滴定液的摩尔比
ρ (g/ml)	2.4818×10^{-3}	滴定液的质量浓度
V_0 (ml)	0.04	滴定管所产生的最小液滴体积
M_0 (g/mol)	248.18	滴定液的摩尔质量

V_1 (mL)	25.0	被测组分的取样体积
M_1 (g/mol)	35.5	被测项目的摩尔质量
检出限 (mg)	0.03	
采样体积 (m ³)	0.01	
方法检出限 (mg/m ³)	3	
方法测定下限 (mg/m ³)	12	

结论：当采样体积为 10L 时，方法检出限为 3mg/m³，测定下限为 12mg/m³。

附表 2-2 方法精密度数据汇总表

实验室号	有效率含量在 4.0%——7.0%的次氯酸钠溶液								
	浓度(稀释 4000 倍) (mg/L)			浓度 (稀释 500 倍) (mg/L)			浓度 (稀释 200 倍) (mg/L)		
	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i
1	9.22	0.12	1.27	78.2	0.83	1.05	191	1.03	0.54
2	8.77	0.17	1.95	68.6	0.67	0.98	170	1.05	0.62
3	8.56	0.12	1.39	68.2	0.39	0.57	171	2.58	1.51
4	8.41	0.18	2.10	66.8	0.67	1.00	167	1.47	0.88
5	9.69	0.15	1.57	76.6	0.65	0.85	199	1.10	0.55
6	9.43	0.11	1.16	77.4	0.25	0.32	190	0.41	0.22
L	6			6			6		
$\bar{x}$ (mg/L)	9.01			72.6			181		
S' (mg/L)	0.51			5.28			13.6		
RSD' (%)	5.66			7.27			7.49		
重复性限 r (mg/L)	0.40			1.70			4.02		
再现性限 R (mg/L)	1.48			14.9			38.0		

结论：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：0.40mg/L、1.70mg/L、4.02mg/L；再现性 R 分别为：1.48mg/L、14.9mg/L、38.0mg/L。

以上各项指标均达到预期要求。

附表 2-3 方法精密度数据汇总表

实验室号	标准物质（氯气）								
	浓度 $22.4 \text{ mg} / \text{m}^3$			浓度 $78.9 \text{ mg} / \text{m}^3$			浓度 $735 \text{ mg} / \text{m}^3$		
	$\bar{x}$ (mg/m^3)	S (mg/m^3)	RSD _i (%)	$\bar{x}$ (mg/m^3)	S (mg/m^3)	RSD _i (%)	$\bar{x}$ (mg/m^3)	S _i (mg/m^3)	RSD _i (%)
1	21.2	0.80	3.78	74.9	1.62	2.16	706	14.79	2.10
2	20.7	0.80	3.87	72.9	2.31	3.16	667	9.89	1.48
3	21.0	0.84	4.00	74.6	2.68	3.59	717	12.12	1.69
4	20.9	0.86	4.11	76.0	1.20	1.58	720	4.10	0.57
5	20.2	1.31	6.48	73.3	1.43	1.96	670	4.50	0.67
6	20.3	0.98	4.83	73.3	2.02	2.76	684	13.06	1.90
L	6			6			6		
$\bar{x}$ (mg/m^3)	20.7			74.2			694		
S' (mg/m^3)	0.40			1.20			23.5		
RSD' (%)	1.92			1.62			3.38		
重复性限 r (mg/m^3)	2.66			5.45			30.08		
再现性限 R (mg/m^3)	2.67			6.00			70.8		

结论：6家实验室分别对浓度为 $22.4 \text{ mg} / \text{m}^3$ 、 $78.9 \text{ mg} / \text{m}^3$ 、 $735 \text{ mg} / \text{m}^3$ 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 $2.66 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $5.45 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $30.08 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；再现性限 R 分别为 $2.67 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $6.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $70.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

以上各项指标均达到预期要求。

附表 2-4 方法准确度数据汇总表

实验 室号	标准物质（氯气）浓度 1			标准物质（氯气）浓度 2			标准物质（氯气）浓度 3		
	$\bar{x}_i$ (mg/m ³)	RE _i (%)	η (%)	$\bar{x}_i$ (mg/m ³)	RE _i (%)	η (%)	$\bar{x}_i$ (mg/m ³)	RE _i (%)	η (%)
1	21.2	-5.43	94.6	74.9	-5.02	95.0	706	-3.95	96.1
2	20.7	-7.52	92.5	72.9	-7.46	92.5	667	-9.21	90.8
3	21.0	-6.10	93.9	74.6	-5.45	94.6	717	-2.45	97.6
4	20.9	-6.77	93.2	76.0	-3.59	96.8	720	-2.02	98.0
5	20.2	-9.96	93.1	73.3	-7.48	92.5	670	-8.80	91.2
6	20.3	-9.31	91.7	73.3	-7.10	92.9	684	-6.64	93.4
L	6			6			6		
标准物质 浓度 μ (mg/m ³)	22.4			78.9			735		
总平均浓 度 (mg/m ³)	20.6			74.2			694		
$\overline{RE}$	-7.52			-6.02			-5.51		
η (%)	93.2			94.0			94.5		
$S_{\overline{RE}}$ (%)	1.02			1.59			3.15		

结论：6 家实验室分别对浓度为 22.4 mg/m^3 、 78.9 mg/m^3 、 735 mg/m^3 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%。

以上各项指标均达到预期要求。

3.方法验证原始数据:

附表 3-1 方法检出限、测定下限汇总表

名称	结果	备注
计算公式	$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1}$	
k	1	当为一次滴定时
λ	0.5	被测组分与滴定液的摩尔比
ρ (g/ml)	2.4818×10^{-3}	滴定液的质量浓度
V_0 (ml)	0.04	滴定管所产生的最小液滴体积
M_0 (g/mol)	248.18	滴定液的摩尔质量
V_1 (mL)	25.0	被测组分的取样体积
M_1 (g/mol)	35.5	被测项目的摩尔质量
检出限 (mg)	0.03	
采样体积 (m ³)	0.01	
方法检出限 (mg/m ³)	3	
方法测定下限 (mg/m ³)	12	

结论: 当采样体积为 10L 时, 实验室方法检出限为 3mg/m³, 测定下限为 12mg/m³。

附表 3-2 精密度测试数据汇总表 (有效率含量在 4.0%——7.0%的次氯酸钠溶液:

稀释 4000 倍) (原始数据)

实验 室号	测定值 (mg/L)						$\bar{x}_i$ (mg/L)	S _i (mg/L)	RSD _i (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
1	9.32	9.03	9.32	9.32	9.18	9.18	9.22	0.12	1.27
2	8.79	8.94	8.50	8.94	8.65	8.79	8.77	0.17	1.95
3	8.46	8.46	8.75	8.61	8.61	8.46	8.56	0.12	1.39
4	8.32	8.46	8.32	8.17	8.61	8.61	8.42	0.18	2.10
5	9.91	9.62	9.76	9.76	9.62	9.47	9.69	0.15	1.57
6	9.31	9.46	9.46	9.31	9.46	9.60	9.43	0.11	1.16

附表 3-3 精密度测试数据汇总表（有效率含量在 4.0%——7.0%的次氯酸钠溶液：
稀释 500 倍）（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/L)						$\bar{x}_i$ (mg/L)	S_i (mg/L)	RSDi (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	78.2	78.7	77.4	78.5	77.1	79.3	78.2	0.83	1.05
2	68.0	67.7	68.9	69.5	68.5	69.0	68.6	0.67	0.98
3	68.0	68.6	68.8	68.0	68.3	67.8	68.2	0.39	0.57
4	66.8	66.1	67.6	66.8	66.1	67.6	66.8	0.67	1.00
5	75.6	76.2	76.6	76.9	77.4	77.1	76.6	0.65	0.85
6	77.8	77.1	77.4	77.2	77.7	77.2	77.4	0.25	0.32

附表 3-4 精密度测试数据汇总表（有效率含量在 4.0%——7.0%的次氯酸钠溶液：稀释
200 倍）（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/L)						$\bar{x}_i$ (mg/L)	S_i (mg/L)	RSDi (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	191	190	191	192	191	193	191	1.03	0.54
2	170	171	169	171	170	172	170	1.05	0.62
3	170	167	174	173	171	169	171	2.58	1.51
4	166	169	165	167	168	168	167	1.47	0.88
5	200	199	199	200	199	197	199	1.10	0.55
6	189	190	190	190	190	190	190	0.41	0.22

附表 3-5 精密度测试数据汇总表（标准物质氯气 22.4 mg/m^3 ）（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	S_i (mg/m^3)	RSDi (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	21.7	21.7	20.1	21.7	20.2	21.7	21.2	0.80	3.78
2	20.2	21.7	20.2	20.2	21.8	20.2	20.7	0.80	3.87
3	20.3	20.3	21.8	20.2	21.8	21.8	21.0	0.84	4.00
4	20.1	20.1	21.6	21.7	21.7	20.1	20.9	0.86	4.11
5	22.3	20.7	19.1	19.1	20.7	19.1	20.2	1.31	6.48
6	20.3	21.9	20.3	20.3	18.8	20.3	20.3	0.98	4.83

附表 3-6 精密度测试数据汇总表（标准物质氯气 78.9 mg/m^3 ）（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	S_i (mg/m^3)	RSDi (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	74.3	77.5	74.3	76.1	72.9	74.5	74.9	1.62	2.16
2	75.8	72.7	71.1	74.2	74.2	69.5	72.9	2.31	3.16
3	74.6	77.8	71.4	76.2	76.2	71.4	74.6	2.68	3.59
4	77.4	75.8	77.4	75.8	75.8	74.2	76.0	1.20	1.58
5	73.0	71.4	74.6	74.6	73.0	71.4	73.0	1.43	1.96
6	71.7	74.9	76.5	71.7	73.3	71.7	73.3	2.02	2.76

附表 3-7 精密度测试数据汇总表（标准物质氯气 735 mg/m^3 ）（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	S_i (mg/m^3)	RSDi (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6			
1	686	695	716	699	716	724	706	14.79	2.10
2	672	677	661	679	656	659	667	9.89	1.48
3	724	716	724	706	732	700	717	12.12	1.69
4	719	720	714	728	720	720	720	4.10	0.57
5	676	664	674	669	667	672	670	4.50	0.67
6	683	709	678	685	691	671	684	13.06	1.90

附表 3-8 有证标准物质标准物质氯气 22.4 mg/m^3 准确度测试数据数据汇总表（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	REi% (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6		
1	21.7	21.7	20.1	21.7	20.2	21.7	21.2	-5.43
2	20.2	21.7	20.2	20.2	21.8	20.2	20.7	-7.52
3	20.3	20.3	21.8	20.2	21.8	21.8	21.0	-6.10
4	20.1	20.1	21.6	21.7	21.7	20.1	20.9	-6.77
5	22.3	20.7	19.1	19.1	20.7	19.1	20.2	-9.96
6	20.3	21.9	20.3	20.3	18.8	20.3	20.3	-9.31

附表 3-9 有证标准物质标准物质氯气 $22.4 \text{ mg} / \text{m}^3$ 准确度（吸收效率）

测试数据数据汇总表（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	$\eta\%$
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6		
1	21.7	21.7	20.1	21.7	20.2	21.7	21.2	94.6
2	20.2	21.7	20.2	20.2	21.8	20.2	20.7	92.5
3	20.3	20.3	21.8	20.2	21.8	21.8	21.0	93.9
4	20.1	20.1	21.6	21.7	21.7	20.1	20.9	93.2
5	22.3	20.7	19.1	19.1	20.7	19.1	20.2	93.1
6	20.3	21.9	20.3	20.3	18.8	20.3	20.3	91.7

附表 3-10 有证标准物质标准物质氯气 $78.9 \text{ mg} / \text{m}^3$ 准确度测试数据数据汇总表（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	REi% (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6		
1	74.3	77.5	74.3	76.1	72.9	74.5	74.9	-5.02
2	75.8	72.7	71.1	74.2	74.2	69.5	72.9	-7.46
3	74.6	77.8	71.4	76.2	76.2	71.4	74.6	-5.45
4	77.4	75.8	77.4	75.8	75.8	74.2	76.0	3.59
5	73.0	71.4	74.6	74.6	73.0	71.4	73.3	-7.48
6	71.7	74.9	76.5	71.7	73.3	71.7	73.3	-7.10

附表 3-11 有证标准物质标准物质氯气 $78.9 \text{ mg} / \text{m}^3$ 准确度（吸收效率）

测试数据数据汇总表（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	$\eta\%$
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6		
1	74.3	77.5	74.3	76.1	72.9	74.5	74.9	95.0
2	75.8	72.7	71.1	74.2	74.2	69.5	72.9	92.5
3	74.6	77.8	71.4	76.2	76.2	71.4	74.6	94.6
4	77.4	75.8	77.4	75.8	75.8	74.2	76.0	96.8
5	73.0	71.4	74.6	74.6	73.0	71.4	73.3	92.5
6	71.7	74.9	76.5	71.7	73.3	71.7	73.3	92.9

附表 3-12 有证标准物质标准物质氯气 $735 \text{ mg} / \text{m}^3$ 准确度测试数据数据汇总表（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	REi% (%)
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6		
1	686	695	716	699	716	724	706	-3.95
2	672	677	661	679	656	659	667	-9.21
3	672	677	661	679	656	659	717	-2.45
4	719	720	714	728	720	720	720	-2.02
5	676	664	674	669	667	672	670	-8.80
6	683	709	678	685	691	671	684	-6.64

附表 3-13 有证标准物质标准物质氯气 $735 \text{ mg} / \text{m}^3$ 准确度（吸收效率）

测试数据数据汇总表（原始数据）

实验 室号	测定值 (mg/m^3)						$\bar{x}_i$ (mg/m^3)	$\eta\%$
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6		
1	686	695	716	699	716	724	706	96.1
2	672	677	661	679	656	659	667	90.8
3	672	677	661	679	656	659	717	97.6
4	719	720	714	728	720	720	720	98.0
5	676	664	674	669	667	672	670	91.2
6	683	709	678	685	691	671	684	93.4