

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 548—201□

代替HJ 548—2009

固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法

Stationary source emissions—Determination of hydrogen chloride—Silver
nitrate titration

（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	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	4
7 样品	4
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 注意事项	7

前 言

为贯彻《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化氢的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中氯化氢的硝酸银容量法。

本标准是对《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》（暂行）（HJ 548-2009）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干扰和消除、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，增加了精密度和准确度，补充了质量保证和质量控制内容。

自本标准实施之日起，《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》（暂行）（HJ 548-2009）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准验证单位：北京市理化分析测试中心、北京大学环境工程实验室、北京市房山区环境保护监测站、北京市海淀区环境保护监测站、江苏省环境监测中心、北京市环境保护监测中心。

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 氯化氢的测定 硝酸银容量法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氯化氢的硝酸银容量法。

本标准适用于固定污染源废气中氯化氢的测定。

本标准的测定检出限为 0.03 mg/50 ml。当采样体积为 15 L 时，方法检出限为 2.0 mg/m³，方法测定下限为 8.0 mg/m³。

2 规范性引用文件

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

GB 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

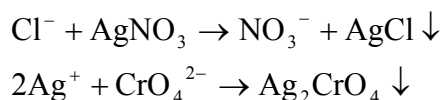
HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ 479 环境空气 氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

3 方法原理

氯化氢被氢氧化钠溶液吸收后，在中性条件下，以铬酸钾为指示剂，用硝酸银标准溶液滴定，生成氯化银沉淀，过量的银离子与铬酸钾指示剂反应生成浅砖红色铬酸银沉淀，指示滴定终点，反应式如下：



(浅砖红色)

4 干扰及消除

当废气中含有硫化物、二氧化硫时对本方法产生正干扰，加入 1 ml 浓度为 30% 的过氧化氢可消除干扰。

盐酸雾及含氯化物的颗粒物均对本方法产生正干扰；废气中硫酸雾的浓度大于 15 g/m^3 ，滴定过程中产生白色沉淀，对本方法滴定过程的终点判定产生影响；当待测液中铁含量大于 10 mg/L 时，对本方法滴定过程的终点判定产生影响；上述干扰均可用滤膜夹去除干扰。

废气中有氯气 (Cl_2) 共存时，它与氢氧化钠反应生成等量的氯离子和次氯酸根离子干扰氯化氢的测定，用碘量法测定次氯酸根，从总氯化物中减去其量，即得氯化氢含量。

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化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 硝酸 (HNO_3)， $\rho = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

5.2 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)， $\rho = 0.79 \text{ g/ml}$ 。

5.3 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3) = 0.10 \text{ mol/L}$ 。

取 6.25 ml 硝酸 (5.1) 用水稀释至 100 ml。

5.4 乙醇溶液：1+1。

取 250 ml 无水乙醇 (5.2)，用水稀释至 500 ml。

5.5 氢氧化钠吸收液： $c(\text{NaOH}) = 0.10 \text{ mol/L}$ 。

取 4.0 g 氢氧化钠溶于少量水中，用水稀释至 1000 ml。

5.6 氯化钠标准溶液 $c(\text{NaCl}) \approx 0.0141 \text{ mol/L}$ 。

用减量法称取 8.2400 g 氯化钠 (NaCl)，预先在瓷坩埚中，于 $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 灼烧 40~50 min，至不再发出爆裂声。在干燥器中冷却，移入称量瓶，称准至 0.1 mg)，用水稀释至 1000 ml 容量瓶中。取 10.0 ml 上述标准溶液，用水稀释定容至 100 ml 容量瓶，摇匀。按公式 (1) 准确

计算氯化钠标准溶液浓度：

$$c(\text{NaCl}) = \frac{W \times 10}{58.44} \quad (1)$$

式中： $c(\text{NaCl})$ ——氯化钠标准溶液的浓度，mol/L；

W ——氯化钠的量，g；

58.44——氯化钠的摩尔质量，g/mol。

5.7 硝酸银标准溶液： $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.0141 \text{ mol/L}$ 。

5.7.1 配制

称取 2.3950 g 于 105℃ 烘干半小时的硝酸银，溶解于水，稀释至 1000 ml，贮于棕色细口瓶中。

5.7.2 标定

吸取氯化钠标准溶液（5.6）10.00 ml，于 250ml 锥形瓶中，加 25 ml 水。加铬酸钾指示剂（5.9）1.0 ml，在不断摇动下，用硝酸银标准溶液滴定，至产生不消失的淡砖红色为止。记录硝酸银滴定溶液体积。另取 50 ml 水，同法进行空白滴定。按公式（2）计算硝酸银标准溶液浓度：

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c_1 \times 10.00}{V - V_0} \quad (2)$$

式中： $c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准贮备溶液浓度，mol/L；

c_1 ——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；

V_0 ——滴定空白溶液所消耗硝酸银贮备溶液的体积，ml；

V ——滴定氯化钠溶液所消耗硝酸银贮备溶液的体积，ml；

10.00——氯化钠标准溶液体积，ml。

5.8 铬酸钾指示剂

称取 5.0 g 铬酸钾（ K_2CrO_4 ）溶解于少量水中，逐滴加入硝酸银标准溶液（5.7）至产生少量淡砖红色沉淀为止。放置过夜，过滤，弃去沉淀，滤液用水稀释至 100 ml，贮存于棕色

试剂瓶中。

5.9 酚酞指示剂

称取 0.50 g 酚酞，溶解于 100 ml 乙醇溶液（5.4）。

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：流量范围 0~1 L/min。

6.2 棕色酸式滴定管：25.00 ml，当浓度较低时，采用 5.00 ml 或 2.00 ml 的微量滴定管；或使用数字滴定仪。

6.3 吸收装置：多孔玻板吸收瓶，75 ml。

6.4 乙酸纤维微孔滤膜：0.3 μm 。

6.5 采样管

用硬质玻璃或氟树脂材质，具有适当尺寸的管料，并应附有可加热至 120℃ 以上的保温夹套。

6.6 滤膜夹：聚四氟乙烯，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 锥形瓶：250 ml。

7 样品

7.1 样品的采集

按 GB 16157 执行。采样时，连接一支内装 30 ml~50 ml 氢氧化钠吸收液（5.5）的多孔玻板吸收瓶，以 0.3~1.0 L/min 流量，采样 10 min~30 min。在采样过程中保持采样保温夹套温度为 120℃，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。

注 1：氯化氢浓度高时，可串联两只吸收瓶采样，将样品溶液合并，定容后吸取适量溶液滴定。若排气

中含有氯化物颗粒性物质，应在吸收瓶之前接装滤膜夹。

注 2：采样枪和吸收瓶之间的连接管应尽量短。

7.2 样品的保存

样品采集应尽快分析，若不能当天测定，应将样品密封后于 0℃～4℃冷藏保存，保存期不超过 48 h。

8 分析步骤

8.1 样品的分析

采样后，将样品溶液转入锥形瓶中，加酚酞指示剂（5.9）1 滴，滴加 0.10 mol/L 硝酸溶液（5.3）至红色刚刚消失。加铬酸钾指示剂（5.8）1.0 ml，不断振摇，用 0.01 mol/L 硝酸银标准溶液（5.7）滴定，至产生浅砖红色为止，记录滴定体积。

8.2 空白实验

取同体积吸收液，根据 8.1 操作进行空白滴定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

按公式（3）计算出固定污染源废气中氯化氢的质量浓度：

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{(V_1 - V_0) \times c_2 \times 36.46 \times 1000}{V_{\text{nd}}} \quad (3)$$

式中： $\rho(\text{HCl})$ ——固定污染源废气中氯化氢的质量浓度，mg/m³；

V_1 ——滴定样品溶液消耗的硝酸银标准使用溶液体积，ml；

V_0 ——滴定空白溶液消耗的硝酸银标准使用溶液体积，ml；

c_2 ——硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

36.46 ——氯化氢（HCl）的摩尔质量，g/mol；

V_{nd} ——标准状态下干气的采样体积，L。

9.2 结果表示

当结果大于等于 10 mg/m^3 时，计算结果取 3 位有效数字；当结果小于 10 mg/m^3 时，计算结果取 2 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对氯化物浓度为 $(7.01 \pm 0.34) \text{ mg/L}$ 、 $(100 \pm 3) \text{ mg/L}$ 和 $(150 \pm 5) \text{ mg/L}$ 的统一样品进行了 6 次平行测试。

实验室内相对标准偏差分别为：0.80%~2.95%，0.41%~0.89%，0.34%~0.78%；

实验室间相对标准偏差为：1.07%，0.41%，0.19%；

重复性 r 为：0.048 mg/L，1.59 mg/L，1.66 mg/L；

再现性 R 分别为：0.50 mg/L，6.29 mg/L，9.93 mg/L。

10.2 准确度

6 家实验室分别对氯化物浓度为 $(7.01 \pm 0.34) \text{ mg/L}$ 、 $(100 \pm 3) \text{ mg/L}$ 和 $(150 \pm 5) \text{ mg/L}$ 的统一样品进行了 6 次平行测试。实验室内相对误差分别为：-1.28%~1.57%，0~1.00%，0；相对误差最终值分别为： $(0.0095 \pm 0.0122) (7.01 \pm 0.34) \text{ mg/L}$ ， $(0.0017 \pm 0.0082) (100 \pm 3) \text{ mg/L}$ ， $(0) (150 \pm 5) \text{ mg/L}$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 质量控制与质量保证参照 HJ/T 373 执行。

11.2 采样器应在使用前进行气密性检查和流量校准，每批样品至少应带一个全程序空白。

11.3 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。

12 注意事项

12.1 滴定时溶液应为中性或微碱性 ($\text{pH}=6.5\sim 10.5$)。在酸性溶液中，转化影响终点时 Ag_2CrO_4 沉淀的生成。在碱性溶液中 Ag^+ 将形成 Ag_2O 沉淀。

12.2 用过的吸收瓶、连接管等，将溶液倒出后，直接用去离子水洗涤，不要用自来水洗涤；在操作过程中应注意防尘，手指不要触摸吸收瓶管口处，以防氯化物沾污。
