

附件 9

**《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银
容量法》（征求意见稿）
编制说明**

《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》编制组

二〇一五年一月

项目名称：固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法

项目统一编号：1207.43

承担单位：北京市环境保护监测中心

编制组主要成员：史鑫源、马琳、刘保献、华蕾、邹本东、杨
懂艳

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（污染物项目）的环境危害.....	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	3
3	国内外相关分析方法研究.....	4
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	4
3.2	国内相关分析方法研究.....	5
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	6
4.1	标准制修订的基本原则.....	6
4.2	标准制修订的技术路线.....	6
5	方法研究报告.....	9
5.1	方法研究的目标.....	9
5.2	方法原理.....	9
5.3	试剂和材料.....	10
5.4	仪器和设备.....	11
5.5	样品.....	12
5.6	分析步骤.....	12
5.7	方法研究.....	12
5.8	结果计算.....	16
5.9	方法性能指标.....	16
6	方法验证.....	20
6.1	方法验证方案.....	20
6.2	方法验证过程.....	20
7	与开题报告的差异说明.....	21
8	标准实施建议.....	21
9	专家函审修改意见.....	21
10	参考文献.....	23
	附件一 方法验证报告.....	26

《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2010 年 5 月国家环境保护部发布了《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 氯化氢的测定 硝酸银容量法（修订暂行标准）”的项目计划，项目承担单位为：北京市环境保护监测中心承担了该标准的编制工作，项目统一编号为：1207.45。

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 氯化氢的测定 硝酸银容量法（暂行）》（HJ548-2009）标准的编制工作，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和初步研究，规范了标准文字。接到《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》（HJ548-2009）标准方法制修订任务后，立即成立了标准编制组，召开标准制修订工作启动会，组织安排相关人员负责和参加该标准的制修订工作。

1.2.2 开题论证会

2010 年 10 月，由环境保护部环境标准研究所组织召开了《空气和废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》（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，并提出应按照《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；本方法的检出限高，不适于环境空气（包括无组织排放）中氯化氢的测定，将标准名称改为《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》；以氯化氢标准溶液模拟方法全过程，开展方法验证工作；完善干扰和消除内容，完善质量保证和质量控制内容。

1.2.3 实验室内研究工作和组织 5 家实验室进行方法验证

2010 年 10 月—2012 年 06 月，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，制定了合理的试验方案，开展了大量的试验工作。形成了标准草案和编制说明，以及方法验证方案，并组织 5 家实验室进行了方法验证。

1.2.4 编写标准征求意见稿和编制说明

2012 年 10 月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成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 氯化氢的基本理化性质

氯化氢的分子量为 36.46，是无色而有刺激性气味的气体。氯化氢与水不反应但易溶于水，空气中常以盐酸烟雾的形式存在。易溶于乙醇和醚，也能溶于其它多种有机物。熔点-144.8℃，沸点-84.9℃，气体密度 1.00045 克 / 升，临界温度 51℃，临界压力 82 大气压。易溶于水，在 25℃和 1 大气压下，1 体积水可溶解 503 体积的氯化氢气体。氯化氢的水溶液呈酸性，叫做氢氯酸，习惯上叫盐酸。浓盐酸因氯化氢蒸气而在空气中发烟。

2.1.2 氯化氢的来源

HCl 气体是在制药、精细化工、有机合成、染料等工业中常见的尾气和副产物，具有强烈的刺激性气味和腐蚀性，对环境的危害极大，不能直接排放。

2.1.3 氯化氢的环境危害

氯化氢对环境的危害极大，氯化氢气体遇水有强腐蚀性，对水体可造成污染，同时对金属也有严重腐蚀作用。

氯化氢气体主要通过呼吸道危害人体健康。对眼和呼吸道粘膜有强烈的刺激作用。急性中毒会出现头痛、头昏、恶心、眼痛、咳嗽、痰中带血、声音嘶哑、呼吸困难、胸闷、胸痛等症状。重者发生肺炎、肺水肿、肺不张。眼角膜可见溃疡或混浊。皮肤直接接触可出现大量粟粒样红色小丘疹而呈潮红痛热。长期较高浓度接触，可引起喉粘膜刺激、鼻粘膜溃疡、慢性支气管炎、胃肠功能障碍及牙齿酸蚀症。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）中对现有污染源大气污染物氯化氢最高允许排放浓度为 150mg/m³，无组织排放监控浓度限值为 0.25mg /m³；对新污染源大气污染物氯化氢最高允许排放浓度为 100mg/m³，无组织排放监控浓度限值为 0.20mg /m³。^[4]

《镁钛工业污染物排放标准》（GB25468-2010）中对现有企业大气污染物氯化氢排放浓度限值为 100 mg/Nm³，对新建企业大气污染物氯化氢排放浓度限值为 80 mg/Nm³，对现有和

新建企业边界处空气中大气污染物氯化氢的浓度限值为 $0.15 \text{ mg/Nm}^{3[5]}$ 。对于污染源监测，国内其他标准对氯化氢的排放限值见表 2-1。

表 2-1 排放标准氯化氢限值表

标准名称	标准编号	项目名称		浓度限值（单位： mg/m^3 ）		
				现有排放源	新建排放源	边界
大气污染物综合排放标准	GB16297-1996	氯化氢	最高允许排放	150	100	—
			无组织排放	0.25	0.20	—
镁钛工业污染物排放标准	GB25468-2010	氯化氢（生产系统及设备）		120	80	0.15
铜、钴、镍工业污染物排放标准	GB25467-2010	氯化氢		120	80	0.15
陶瓷工业污染物排放标准	GB25464-2010	氯化物（以 HCl 计）		50	25	—
电镀污染物排放标准	GB21900-2008	氯化氢		50	30	—
生活垃圾焚烧污染控制标准	GWK B3-2000	氯化氢		75（小时均值）		
危险废物焚烧大气污染物排放标准	DB11/503-2007	氯化氢		60（小时均值）		
钒工业污染物排放标准	GB26452-2011	氯化氢（车间或生产设施排气筒）		100	80	0.15
平板玻璃工业大气污染物排放标准	GB26453-2011	氯化氢（车间或生产设施排气筒）		30	30	—
稀土工业污染物排放标准	GB26451-2011	氯化氢（车间或生产设施排气筒）	分解提取	60	40	0.20
			萃取分组、分离	80	50	

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

现行的环境监测分析方法标准是《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法（暂行）》（HJ548-2009）。该标准是为《镁钛工业污染物排放标准》（GB25468-2010）而建立的配套标准。由于原暂行标准编制过程时间紧迫，只规范了标准文本，未通过实验验证，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、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，增加了方法的

精密度和准确度，补充了方法的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

氯化氢气体的测定，主要的国家和地区大部分采用离子色谱法及容量法进行测定。

美国《DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES NON-ISOKINETIC METHOD》（EPA METHOD 26）非等动力方法，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 1m^3 、采样速率不得超过 $0.75\text{ m}^3/\text{h}$ 。样品经过颗粒物过滤装置后被 2 个串连并装有 100ml、0.5mol/L 的氢氧化钠溶液吸收后用离子色谱测定。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^[14]。

美国《DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES ISOKINETIC METHOD》（EPA METHOD 26A）等动力方法，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 0.04ppm。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^[15]。

美国《ISOKINETIC HCl/Cl EMISSION SAMPLING TRAIN, This method is not acceptable for demonstrating compliance with HCl emission》（EPA METHOD 0050）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^[16]。

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^[17]。

美国《Inorganic Anions by Ion Chromatography》（Mehtod 9056），采用离子色谱法对 HCl 进行分析^[18]。

美国《Determination of Chloride from HCl/Cl₂ emission sampling train (method 0050 and 0051) by anion chromatography^[19]》（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^[22])、美国职业安全卫生协会(National Institute Of Occupational Safety & Health method 7093^[20])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^[21])和日本工业标准《Methods for determination of hydrogen chloride in flue gas》(JIS K 0107:2002^[23])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^[25])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HCl气体^[24]。和对环境空气中氯化氢的测定也在采用电流法在线监测的研究^[26]。

3.2 国内相关分析方法研究

目前国内测定氯化氢的方法有硫氰酸汞法(HJ/T 27-1999),离子色谱法及硝酸银容量法。另外,氯化氢的测定新方法中还有在线监测方法,主要原理是根据ORP计进行检测,ORP值是溶液氧化还原能力的测量指标,利用对溶液ORP值变化敏感的测量电极和有恒定电位的参比电极所组成的工作电池来测量电势,从而利用测溶液的ORP值与工作电池的电势之间的线性关系来实现测定^[27]。

容量法测定氯化氢主要是基于测定氯离子的方法原理,目前,除利用经典的目视比色法外,还可利用电位滴定法测定氯离子来测定固定污染源中的氯化氢。电位滴定法的原理是在用标准溶液滴定待测离子过程中,用指示电极的电位变化代替指示剂的颜色变化指示滴定终点的到达,是把电位测定与滴定分析互相结合起来的一种测试方法,它虽然没有指示剂确定终点那样方便,但它可以用在浑浊、有色溶液以及找不到合适指示剂的滴定分析中。电位滴定的一个很大用途是可以连续滴定和自动滴定。进行电位滴定时,在被测溶液中插入一个指示电极和一个参比电极组成一个工作电池。随着滴定剂的加入,被测离子的浓度不断发生变化,因而指示电极的电位相应的发生变化,在化学计量点附近离子浓度发

生突跃，引起指示电极电极电位突跃。根据测量工作电池电动势的变化就可以确定终点（采用 E-V 曲线法，即以滴定剂用量 V 为横坐标，以 E 值为纵坐标，绘制 E-V 曲线。作两条与滴定曲线相切的 45° 倾斜的直线，等分线与曲线的交点即为滴定终点。可以利用银电极测定吸收液中的氯离子从而达到检测氯化氢的目的。目前暂时没有关于利用电位滴定法测定环境空气中氯化氢的相关报道。仅有用电位滴定法测定氯化物含量的轻工标准《工业用三聚磷酸钠（包括食品工业用）氯化物含量的测定 电位滴定法》（QB 1036-91）^[28]，该方法等同于 ISO 5374:1978 Condensed phosphates for industrial use (including foodstuffs) -- Determination of chloride content -- Potentiometric method^[29]。

氯化氢的排放标准主要有环境空气的标准和固定污染源的标准，目前大部分的环境监测站采取的分析方法为 HJ/T27-1999 硫氰酸汞分光光度法，该分析方法规定，当采气体积为 60L 时，最低检出浓度为 0.05mg/m³^[12]。另外随着仪器的发展，离子色谱法测定氯化氢气体因其灵敏度较高，检出限更低也越来越普及^[13]。硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法对于测定空气中浓度较低的样品比较有优势，但这两种方法对仪器的要求比较高，不少地方监测站的硬件设施还不具备这样的条件，而且对于氯化氢浓度较高的废气分光光度法和离子色谱法并不是很合适。所以，制修订一个可以适合氯化氢高浓度废气、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。

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）和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，参照《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法（暂行）》（HJ548-2009），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）订的基本原则如下：

- （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。
- （2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。
- （3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

4.2.1 标准制修订工作程序

标准制修订严格遵守 HJ 168-2010 规定的工作程序，工作程序见图 4-1。

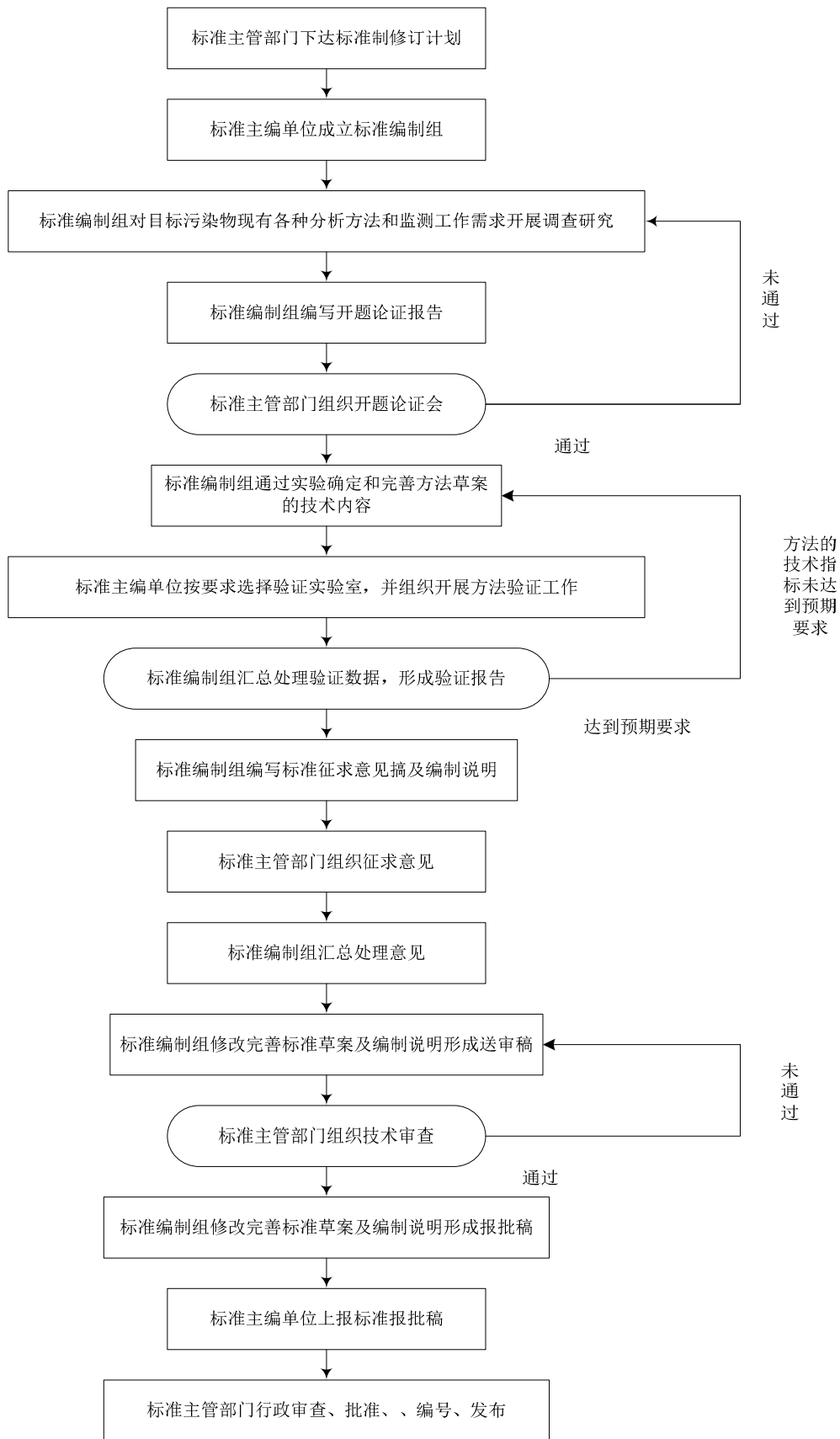


图 4-1 工作程序图

4.2.2 技术路线

本标准主要依据《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法（暂行）》（HJ548-2009）进行修订，将通过实验进一步完善样品采集方法、样品分析条件，完善方法干扰、特性指标参数及质量保证和质量控制内容，并进行方法验证。标准制修订技术路线见图 4-2，方法实验内容见表 4-2。

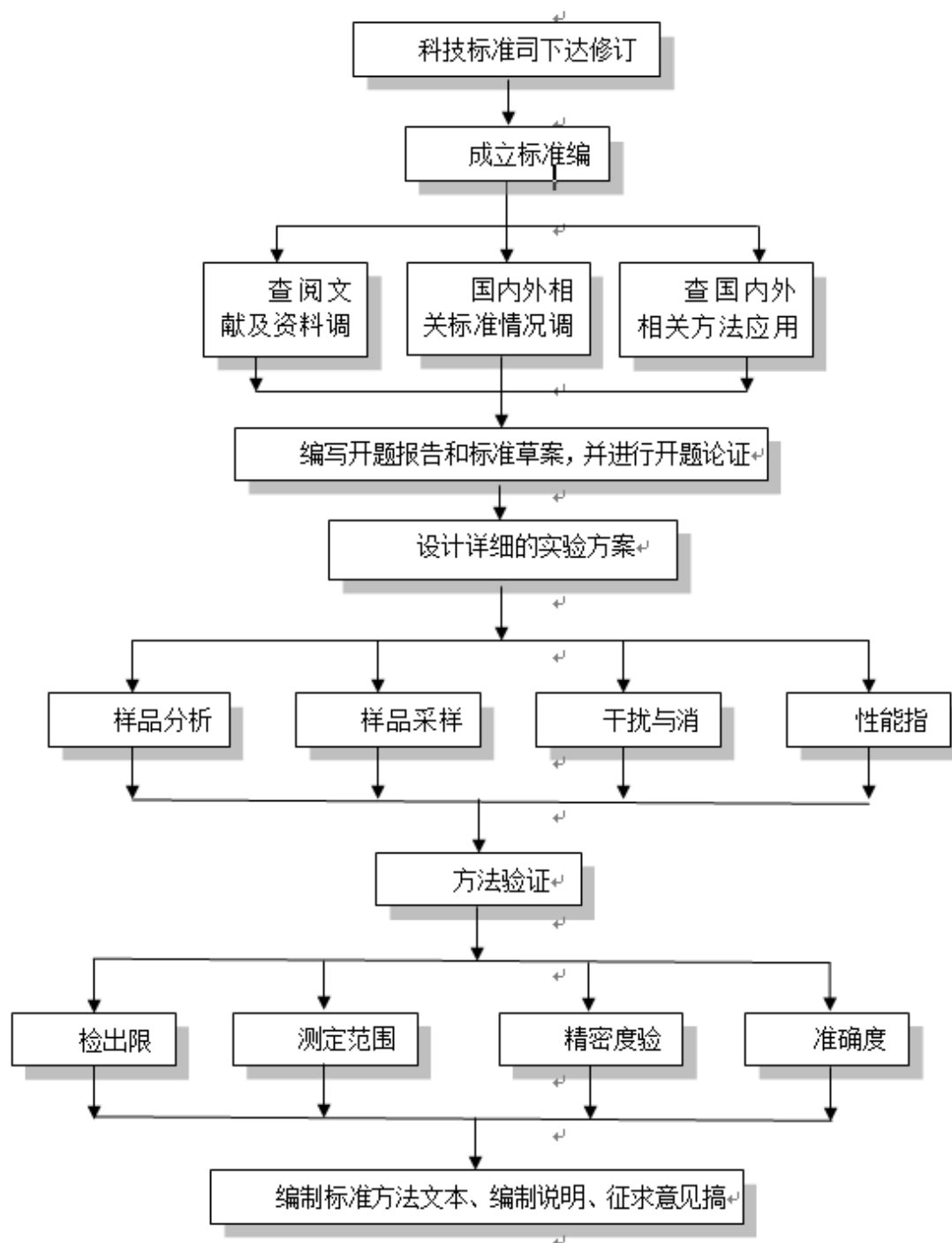


图 4-2 标准制修订技术路线图

表 4-2 方法实验内容

项目	条件实验内容
1. 样品采集条件实验	1. 吸收瓶的选择 2. 吸收瓶个数的确定 3. 实验环境条件的确定
2. 样品分析条件实验	1. 样品分析过程，试剂加入量的确定 2. 实验环境条件的确定 3. 样品保存时间
3. 检出限及测定范围实验	检出限及测定范围的确定
4. 实际样品测定实验	主要进行实际样品的穿透试验

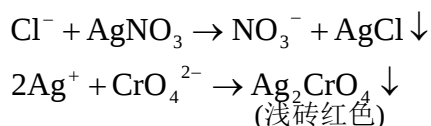
5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定固定污染源废气中氯化氢的硝酸银容量法。适用于固定污染源废气中氯化氢的测定。能够满足执行《镁钛工业污染物排放标准》的需求：现有企业大气污染物氯化氢排放浓度限值为 100 mg/Nm³，新建企业大气污染物氯化氢排放浓度限值为 80 mg/Nm³。本标准的方法检出限为 0.03 mg。当采样体积为 15 L 时，检出限为 2 mg/m³。由于所采用的方法为容量法，对于浓度过高的样品，可适当稀释进行测定。本标准采用容量法测定固定污染源废气中的氯化氢，其检出限能够满足相关环保标准和环保工作的要求。该方法的精密度和准确度等指标能达到预期的要求。通过实验和方法验证，总结出本标准方法能满足相关环保工作要求的方法检出限、定量测定范围。能满足各项方法特性要求，如方法的精密度等。方法包括样品的采集、分析、数据处理和质量管理等方面的内容，详细说明实验材料、试剂、仪器以及具体的操作步骤，并就质量控制和质量保证方面内容进行详细阐述，对分析过程中每个环节可能存在的干扰问题进行严格控制，以便于分析实施过程中加强管理，保证数据质量。

5.2 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：



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的分析纯试剂。实验用水为去离子水，GB/T6682，三级。

5.3.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

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

5.3.3 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。

5.3.4 乙醇溶液：1+1（v/v）。

取 250 ml 无水乙醇（5.2），用水稀释至 500 ml。

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

取 4.0g 氢氧化钠溶于少量水中，用水稀释至 1 000 ml。

5.3.6 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℃~500℃灼烧 40~50min，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 10.0ml 上述标准溶液，用水稀释定容至 100ml 容量瓶，摇匀。按下式准确计算氯化钠标准溶液浓度：

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

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。

1.00 ml 此标准溶液含 0.50 mg 氯化物（Cl⁻）。

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

5.3.7.1 配制

称取 2.3950 g 于 105℃烘干半小时的硝酸银，溶解于水，用水稀释至 1 000 ml，贮于棕色细口瓶中。

5.3.7.2 标定

吸取氯化钠标准溶液（5.3.6）25.00 ml，于 250ml 锥形瓶中，加 25 ml 水。加铬酸钾指示剂（5.3.9）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。按下式计算硝酸银标准溶液浓度：

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c_1 \times 25.00}{V - V_0}$$

式中： $c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液浓度，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标准溶液的体积，ml。

V ——滴定氯化钠溶液所消耗硝酸银标准溶液的体积，ml。

1.00 ml 此标准溶液含 0.50 mg 氯化物（Cl）。

5.3.8 铬酸钾指示剂

称取 5.0 g 铬酸钾（ K_2CrO_4 ）溶解于少量水，逐滴加入硝酸银标准溶液（5.3.7）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。

5.3.9 酚酞指示剂

称取 0.50 g 酚酞，溶解于 100 ml 乙醇溶液（5.3.4）。

5.4 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。

5.4.1 烟气采样器：流量范围 0~1L/min。

5.4.2 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。

5.4.3 吸收装置：多孔玻板吸收瓶，75 ml。

5.4.4 乙酸纤维微孔滤膜：0.3 μm 。

5.4.5 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。

5.4.6 滤膜夹：聚四氟乙烯，尺寸与乙酸纤维微孔滤膜相配。

5.4.7 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。

5.4.8 锥形瓶：250 ml。

5.5 样品

5.5.1 样品的采集

按《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB 16157）执行。采样时，连接一支内装 30ml~50ml 氢氧化钠吸收液（5.3.5）的多孔玻板吸收瓶，以 0.3~1.0L/min 流量，采样 10min ~30min。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：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：采样枪和吸收瓶之间的连接管应尽量短。

5.5.2 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 48h。

5.6 分析步骤

采样后，将样品溶液转入锥形瓶中，加酚酞指示剂（5.3.9）1 滴，滴加 0.10 mol/L 硝酸溶液（5.3.3）至红色刚刚消失。加铬酸钾指示剂（5.3.8）1.0 ml，不断振摇，用 0.01 mol/L 硝酸银标准溶液（5.3.7）滴定，至产生浅砖红色为止。取同体积吸收液，根据 5.5.3 操作进行空白滴定。

5.7 方法研究

5.7.1 酸碱度的影响

硝酸银容量法测定固定污染源废气中氯化氢，测定体系的酸碱度对反应的终点判定有很大的影响。若测定体系的酸性太强 CrO_4^{2-} 容易水解，被 H^+ 作用生成 $Cr_2O_7^{2-}$ ，测定体系中 CrO_4^{2-} 减少，影响 Ag_2CrO_4 沉淀的生成，甚至不会生成沉淀；测定体系如果碱性太强又易造成 Ag^+ 形成 Ag_2O 沉淀。滴定时溶液应为中性或微碱性（pH=6.5~10.5），最好是在（pH=7~8）。

表 5-1 测定 201831 (150±4) mg/L 的氯化物质控样品

	滴定体积 ml	计算结果 mg/L	备注
pH<2	>44	>425	产生白色沉淀，无法判断显色终点
pH=2	19.15	184	
pH=4	15.79	151	产生的红色沉淀比 pH=6 时稍浅

pH=6	15.64	149	
pH=7	15.64	149	
pH=8	15.71	150	
pH=10	15.66	150	
pH>10	20.12	193	显色终点不明显，红色较浅，沉淀发青黑色



表 5-2 测定稀释 10 倍的 201831 (150 ± 4) mg/L 氯化物质控样品

	滴定体积 ml	计算结果 mg/L	备注
pH<2	无终点	无	
pH=2	2.12	18.2	
pH=4	1.91	16.1	
pH=7	1.82	15.2	
调节到酚酞 刚刚淡粉色	1.80	15.1	吸收液中加入酚酞不显色，用吸收液调至溶液显淡淡粉色
pH=10	1.85	15.5	
pH>10	2.98	26.5	

5.7.2 铬酸钾指示剂的浓度和用量的影响

硝酸银容量法测定固定污染源废气中氯化氢，铬酸钾指示剂的浓度过高，滴定终点将出现过早，并且导致滴定体系的颜色过深，影响判定滴定终点的观察；若铬酸钾指示剂的浓度过低，滴定终点将出现过迟，影响滴定过程的准确度；在 50ml 的测定体系中加入铬酸钾指示剂（5.3.8）1.0 ml 为宜。

5.7.3 滴定环境的影响

硝酸银容量法测定固定污染源废气中氯化氢，滴定过程应在室温下进行，同时避免强光照射。温度高时，生成的浅砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀易褪色；强光照射时， AgCl 沉淀易感光分解变灰，影响判定滴定终点的观察。

5.7.4 硝酸银标准溶液浓度的影响

硝酸银容量法测定固定污染源废气中的氯化氢，滴定终点的确定尤为关键，因此应保持硝酸银溶液标定、空白及样品滴定终点的一致性。硝酸银标准溶液浓度以 0.014mol/L 为宜，其浓度过低终点更不容易判定，浓度过高易过量使结果偏高。

5.7.5 干扰及消除

硝酸银容量法测定固定污染源废气中氯化氢，采用氢氧化钠吸收液，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。在此过程中可能同时会采集对测定具有干扰的物质。

（1）二氧化碳的干扰

二氧化碳被氢氧化钠溶液吸收后生成碳酸钠，实验过程中使用碳酸钠研究其对氯化氢测定的影响。经实验测定，0.05mol/L 的碳酸钠溶液对 201831(150±4)mg/L 的氯化物质控样品及稀释 10 倍的 201831(150±4)mg/L 的氯化物质控样品的测定均无干扰。

（2）硫化氢、二氧化硫、亚硫酸盐的干扰

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。硫化物、二氧化硫、亚硫酸盐干扰测定，可加入 1ml 浓度为 30% 的过氧化氢处理去除干扰。

（3）硫酸雾的干扰

废气中的大部分硫酸雾可用滤膜夹去除。被氢氧化钠吸收液吸收后生成硫酸钠，当被吸收液吸收的硫酸雾浓度小于 $4300\text{mg}/\text{m}^3$ 时，对滴定过程不产生影响；当被吸收液吸收的硫酸雾浓度过高时，硫酸盐的浓度达到 $15\text{g}/\text{m}^3$ ，滴定过程中产生白色沉淀，对终点的判定产生影响。

(4) 铁的干扰

铁含量超过 10 mg/L 时，产生干扰，终点模糊，可用滤膜夹去除干扰。

(5) 盐酸雾及含氯化物的颗粒物

盐酸雾及含氯化物的颗粒物均对测定结果产生正干扰，可用滤膜夹去除干扰。

(6) 氯气的干扰

废气中有氯气共存是，它与氢氧化钠反应生成等量的氯离子和次氯酸根离子，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。

5.7.6 采样

(1) 吸收瓶的选择

分别串联两个气泡式吸收瓶和多孔玻板吸收瓶，内置 30ml 的氢氧化钠吸收液，以 1.0L/min 的流速进行采样，采样 10min。分别计算每种吸收瓶的采样效率。

表 5-3 吸收瓶的选择试验

	气泡式吸收瓶		多孔玻板吸收瓶	
	第一组	第二组	第一组	第二组
第一个吸收瓶中污染物浓度(mg/L)	3.72	6.74	6.94	6.64
第二个吸收瓶中污染物浓度(mg/L)	1.51	1.01	0.50	0.60
吸收效率 (%)	71.2	87.0	93.2	91.7
组平均吸收效率 (%)	79.1		92.45	

如上结果分析，确定使用气泡式吸收瓶。

(2) 吸收效率的研究

采用串联两支吸收瓶的方式研究样品采集的吸收效率及穿透性。使用吸收瓶系统采样时，吸收装置应尽可能靠近采样管出口，串联两支气泡式吸收瓶，内置 30ml 的氢氧化钠吸收液，以 1.0L/min 的流速进行采样，采样 10min。当第二支吸收瓶中氯化氢浓度大于吸收总量的 10%时，表明第一支吸收瓶已穿透。

表 5-4 吸收效率试验

	第一组	第二组	第三组	第四组
第一个吸收瓶中污染物浓度(mg/L)	6.94	6.64	6.74	6.64
第二个吸收瓶中污染物浓度(mg/L)	0.50	0.60	0.60	0.70
吸收效率 (%)	93.2	91.7	91.8	90.4

如上结果分析，两支吸收瓶串联时，第一支吸收瓶的吸收效率能达到 90%以上，不会穿透，在实际样品测试过程中，可将两支吸收瓶中的吸收液混合后进行测定以计算总的氯化氢含量。

5.8 结果计算

按下式计算出固定污染源废气中氯化氢的质量浓度：

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

式中： $\rho(\text{HCl})$ ——固定污染源废气中氯化氢的质量浓度， mg/m^3 ；

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 。

5.9 方法性能指标

5.9.1 方法检出限、测定下限

根据所用的 25ml 滴定管产生的最小液滴的体积（0.04ml）来计算。采样体积一般以 0.5 L/min 流量，采样 30min 计；根据分析测试步骤，样品溶液总体积为 50ml，分析体积为 50ml 时，检出限的数据可参考表 5-5。

表 5-5 方法检出限、测定下限测试数据表

名称	结果	备注
计算公式	$MDL = k \lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1}$	λ ——被测组分与滴定液的摩尔比；
k	1	ρ ——滴定液的质量浓度， g/ml ；
λ	1	V_0 ——滴定管所产生的的最小液滴体积， ml ；
ρ （ g/ml ）	2.395×10^{-3}	M_0 ——滴定液的摩尔质量， g/mol ；
V_0 （ ml ）	0.04	V_1 ——被测组分的取样体积， ml ；
M_0 （ g/mol ）	169.9	M_1 ——被测项目的摩尔质量， g/mol ；
V_1 （ m^3 ）	15×10^{-3}	k——当为一次滴定是，
M_1 （ g/mol ）	36.46	k=1；当为反滴定或间接滴定时，k=2。
检出限（ mg ）	0.03	
采样体积（ m^3 ）	15×10^{-3}	
方法检出限（ mg/m^3 ）	2	
方法测定下限（ mg/m^3 ）	8	

注：以4倍检出限作为测定下限。

5.9.2 方法精密度

6 个验证实验室分别选用氯化物含量为编号 201828（ $(7.01 \pm 0.34) \text{mg}/\text{L}$ ）、编号 201830（ $(100 \pm 3) \text{mg}/\text{L}$ ）和编号 201831（ $(150 \pm 5) \text{mg}/\text{L}$ ）的标准溶液（由北京市环境

保护监测中心统一发放），按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组数据，计算其相对标准偏差。

实验室内相对标准偏差：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，实验室内各参数指标按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (5-2)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5-3)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (5-4)$$

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 个实验室内对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第 i 个实验室内对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

表5-6 第i个实验室内精密度实验数据

平行号		试样			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	6.98	100	150	
	2	7.11	101	150	
	3	7.00	100	150	
	4	6.90	100	150	
	5	6.93	100	150	
	6	6.96	100	150	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		6.98	100	150	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.07	0.41	0.29	
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.04	0.41	0.19	
注 1：含量 1<含量 2<含量 3。					
注 2：i 为实验室编号。					

实验室间相对标准偏差：对某一浓度水平的样品在 l 个实验室内进行测定，实验室间各参数指标按如下公式进行计算：

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^l \bar{x}_i}{l} \quad (5-5)$$

$$S' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}{l-1}} \quad (5-6)$$

$$RSD' = \frac{S'}{\bar{x}} \times 100\% \quad (5-7)$$

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

$\bar{x}$ —— l 个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

S' ——实验室间标准偏差；

RSD' ——实验室间相对标准偏差。

表 5-8 方法精密度数据汇总表

实验 室号	浓度 7.01±0.34 mg/L			浓度 100±3 mg/L			浓度 150±4 mg/L		
	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i
1	6.98	0.21	2.95%	100	0.89	0.89%	150	0.52	0.34%
2	7.12	0.06	0.80%	101	0.63	0.63%	150	0.52	0.34%
3	7.00	0.20	2.82%	100	0.89	0.89%	150	0.63	0.42%
4	6.90	0.15	2.17%	100	0.52	0.52%	150	0.75	0.50%
5	6.92	0.18	2.65%	100	0.98	0.98%	150	1.17	0.78%
6	6.96	0.20	2.83%	100	0.41	0.41%	150	0.84	0.56%
l	6			6			6		
$\bar{x}$	6.98			100			150		
S'	0.07			0.41			0.29		
RSD'	1.07%			0.41%			0.19%		
重复性限 r	0.084			1.59			1.66		
再现性限 R	0.50			6.29			9.93		

结论：6 家实验室分别氯化物浓度为（7.01±0.34）mg/L、（100±3）mg/L）和（150±5）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。

5.9.3 方法准确度

6 个验证实验室分别选用氯化物含量为编号 201828（（7.01±0.34）mg/L）、编号 201830（（100±3）mg/L）和编号 201831（（150±5）mg/L）的标准溶液（由北京市环境保护监测中心统一发放），按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组数据，计算其相对标准偏差。

测定 3 个氯化物有证标准物质的浓度，相对误差按如下公式进行计算：

$$RE_i = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (5-8)$$

$$\overline{RE} = \frac{\sum_{i=1}^l RE_i}{l} \quad (5-9)$$

$$S_{\overline{RE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (RE_i - \overline{RE})^2}{l-1}} \quad (5-10)$$

相对误差最终值： $\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$

式中： $\bar{x}_i$ ——第 i 个实验室内对某一浓度水平标注物质测试的平均值；

μ ——标准物质的浓度；

RE_i ——第 i 个实验室内对某一浓度水平标准物质测试的相对误差；

$\overline{RE}$ ——l 个验证实验室内的相对误差均值；

$S_{\overline{RE}}$ ——l 个验证实验室的相对误差的标准偏差。

表 5-9 方法准确度数据汇总表

	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
1	6.98	-0.0043	100	0	150	0
2	7.12	0.0157	101	0.01	150	0
3	7.00	-0.0014	100	0	150	0
4	6.9	-0.0156	100	0	150	0
5	6.92	-0.0128	100	0	150	0
6	6.96	-0.0071	100	0	150	0
μ mg/L	7.01		100		150	
l	6		6		6	
$\overline{RE}$	0.0095		0.0017		0	
$S_{\overline{RE}}$	0.0061		0.0041		0	
$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	0.0095±0.0122		0.0017±0.0082		0	

结论：6家实验室分别氯化物浓度为 (7.01 ± 0.34) mg/L、 (100 ± 3) mg/L和 (150 ± 5) 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 ± 0.0122) (7.01 ± 0.34) mg/L， (0.0017 ± 0.0082) (100 ± 3) mg/L， (0) (150 ± 5) mg/L。

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：江苏省环境监测中心、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、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

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。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，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、标准溶液和验证报告格式。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试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，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。

6.2.2 方法验证结论

6家实验室分别对3种浓度的统一氯化物标准样品浓度为 (7.01 ± 0.34) mg/L、 (100 ± 3) mg/L和 (150 ± 5) 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。

准确度：

6 家实验室分别对 3 种浓度的统一氯化物标准样品浓度为 (7.01 ± 0.34) mg/L、 (100 ± 3) mg/L 和 (150 ± 5) 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 ± 0.0122) (7.01 ± 0.34) mg/L， (0.0017 ± 0.0082) (100 ± 3) mg/L， (0) (150 ± 5) mg/L。

以上各项指标达到预期要求。

6.2.3 方法验证遇到的问题和建议

在验证过程中，江苏省环境监测中心发现，对于浓度低于 10mg/L 的低浓度样品不建议采用硝酸银容量法，样品浓度低于方法检出限，结果准确性得不到保障。建议测定样品时，样品浓度要高于方法检出限。

7 与开题报告的差异说明

2010 年 10 月，由环境保护部环境标准研究所组织召开了《空气和废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》(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，并提出应按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函〔2009〕10 号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；本方法的检出限高，不适于环境空气(包括无组织排放)中氯化氢的测定，将标准名称改为《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》；以氯化氢标准溶液模拟方法全过程，开展方法验证工作；完善干扰和消除内容，完善质量保证和质量控制内容。

目前形成的文本与开题论证意见和建议无差异。

8 标准实施建议

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。采样枪和吸收瓶之间的连接管应尽量短。

9 专家函审修改意见

9.1 《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》(征求意见稿)修改意见

9.1.1 适用范围中方法检出限和测定下限数值有效数字

修改方法检出限和测定下限的数值有效数字，修改后为：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 2.0mg/m³，方法测定下限为 8.0 mg/m³。

9.1.2 补充规范性引用文件

增加规范性引用文件：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 附录 A 及 HJ/T 47 烟气采样器技术条件。

9.1.3 修改注意事项

将质量保证和质量控制中 11.3 内容放到注意事项中。

9.1.4 格式修改

按照 HJ565 的要求，修改了 HJ 格式、4.1 和 4.2 格式、乙醇溶液表示方式等相关内容。

9.1.5 实验用水的说明

将文本中试剂配制部分“实验用水”统一改成“水”，和实验用水为去离子水相互一致。

9.1.6 氢氧化钠标准溶液的配制

由原来的“用移液管吸取 10.0ml，准确稀释于 100ml 容量瓶中，定容，摇匀。”修改为“取 10.0ml 上述标准溶液，用水稀释定容至 100ml 容量瓶，摇匀。”

9.1.7 样品采集中采样量取决于吸收液的检出限和一定量吸收液的吸收上限，采样时，管道浓度一般是未知的，流量和时间选择依据是什么？

由于氯化氢在水中的溶解度特别高（1:700），同时，使用氢氧化钠溶液做为吸收液，可更大量的吸收氯化氢，使用 30ml-50ml 的吸收液完全可满足实际工作的需要，故采样流量和时间的选择比较宽泛，选取的范围为参考《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB 16157）及实际采样器的流量量程，供使用者按照实际情况进行选择合适和流量和时间。

9.1.8 样品的采集中加热采样枪与吸收瓶间的连接管如何解决保温问题，滤膜夹如何解决保温问题？湿度高时，滤膜夹容易浸湿，阻力增大，且可能存在溶解部分氯化氢，如何解决？

为解决样品的采集中加热采样枪与吸收瓶间的连接管如何保温问题，文中 7.1 补充注意事项：采样枪和吸收瓶之间的连接管应尽量短。较短的连接管，防止采样中气体在进入采样瓶中凝结成水滴。

9.2 《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法》（编制说明）修改意见

9.2.1 编制说明中中国内外方法和各类排放标准最好以表格的形式表示

已修改，见表 2-1 排放标准氯化氢限值表。

9.2.2 编制说明的验收报告中缺少：使用仪器情况表、使用试剂及溶剂表、分别列出各家实验室检出限、精密度、准确度等数据。验证结果的文字说明等编制说明中还需加入这次函审的情况、意见汇总

已修改，在编制说明中增加使用仪器情况表、使用试剂及溶剂表，见表附表 1-2 使用的仪器设备和附表 1-3 使用的主要试剂及溶剂。另外各家精密度和准确度见报告中 6.2.2 方法验证结论及 7.6 精密度和准确度的修改，方法的检出限因容量法为根据液滴体积进行计算，固跟方法所有验证单位均为一致的检出限，没有单独列出。

10 参考文献

[1] 环境空气质量标准 GB 3095-1996

[2] 张书平,李富江,王瑞贞,等.对GB 3095-1996《环境空气质量标准》的浅议.[J].环境检测管理与技术,2004,16(1):43.

[3] 尹先任.环境卫生国家标准应用手册（续篇）[M].北京：中国标准出版社,2002.24-26.

[4] 大气污染物综合排放标准 GB 16297-1996

[5] 镁钛工业污染物排放标准 GB 25468-2010

[6] 铜、钴、镍工业污染物排放标准 GB 25467 -2010

[7] 陶瓷工业污染物排放标准 GB 25464-2010

[8] 电镀污染物排放标准 GB 21900-2008

[9] 生活垃圾焚烧污染控制标准 GWK B3-2000

[10] 危险废物焚烧大气污染物排放标准 DB 11/503-2007

[11] 钒工业污染物排放标准（征求意见稿）

[12] 固定污染源排气中氯化氢的测定硫氰酸汞分光光度法 HJ/T 27-1999

[13] 茅海琼,赵倩,樊颖果,等.离子色谱法测定污染源废气中的氯化氢.[J].现代科学仪器,2009(5):101-104.

[14] METHOD 26 - DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN
EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES NON-ISOKINETIC METHOD

- [15] METHOD 26A - DETERMINATION OF HYDROGEN HALIDE AND HALOGEN EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES ISOKINETIC METHOD
- [16] METHOD 0050 - ISOKINETIC HCl/Cl EMISSION SAMPLING TRAIN, This method is not acceptable for demonstrating compliance with HCl emission
- [17] TEST METHOD 322-MEASUREMENT OF HYDROGEN CHLORIDE EMISSION FOR PORTLAND CEMENT KILNS BY GFCIR
- [18] METHOD 9056 INORGANIC ANIONS BY ION CHROMATOGRAPHY
- [19] METHOD 9057 DETERMINATION OF CHLORIDE FORM HCl/Cl₂ EMISSION SAMPLING TRAIN (METHOD 0050 AND 0051) BY ANION CHROMATOGRAPHY
- [20] Test method 7093, National Institute Of Occupational Safety & Health (S).
- [21] ASTM WK 24057-New Test Method for Determination of Volatile Inorganic Acids (HCl, HBr, and HNO₃) Using Filter Sampling and Suppressed Ion Chromatography
- [22] 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
- [23] JIS K 0107:2002- Methods for determination of hydrogen chloride in flue gas
- [24] 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.
- [25] ISO 19702:2006 Toxicity testing of fire effluents—Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis.
- [26] 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
- [27] 郭金星,赵红涛,王跃兰,等.氯化氢过氯在线监测技术的开发与应用.[J].中国氯碱, 2009(10):32-33.
- [28] 工业用三聚磷酸钠（包括食品工业用）氯化物含量的测定 电位滴定法 QB 1036-91
- [29] ISO 5374:1978 Condensed phosphates for industrial use (including foodstuffs) -- Determination of chloride content -- Potentiometric method
- [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

附一：

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法

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

项目负责人及职称：史鑫源 工程师

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话：68479672

报告编写人及职称：史鑫源 工程师

报告日期：2012 年 12 月 20 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	史鑫源	女	28	工程师	环境科学	5 年
		马琳	女	45	高级工程师	环境监测	9 年
2	北京市理化分析测试中心	郎爽	女	37	副研究员	环境工程	14 年
		许雯	女	27	研究实习员	环境工程	5 年
		范筱京	女	53	助理研究员	分析化学	28 年
3	北京大学环境工程实验室	孙卫玲	女	38	副教授	环境工程	10 年
		陈倩	女	29	工程师	环境工程	4 年
		郝伟	女	29	工程师	土壤学	4 年
4	北京市房山区环境保护监测站	郑迪凯	男	26	助理工程师	环境工程	4 年
		许海凤	女	25	科员	环境科学	2 年
		安美静	女	28	科员	工商管理	4 年
5	北京市海淀区环境保护监测站	李燕京	女	39	高级工程师	环境工程	17 年
		陈梓漪	女	23	实习	环境工程	1 年
6	江苏省环境监测中心	李媛	女	31	工程师	环境监测	10 年
		严葵	女	30	工程师	环境工程	7 年

附表 1-2 使用的仪器设备

编号	验证实验室	仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状态
1	北京市环境保护监测中心	滴定管			正常
2	北京市理化分析测试中心	滴定管			正常
3	北京大学环境工程实验室	滴定管			正常
4	北京市房山区环境保护监测站	滴定管			正常
5	北京市海淀区环境保护监测站	滴定管			正常
6	江苏省环境监测中心	滴定管			正常

附表 1-3 使用的主要试剂及溶剂

编号	验证实验室	试剂名称	规格	厂家
1	北京市环境保护监测中心	氯化钠	优级纯	北京化工厂
		硝酸银	优级纯	北京化工厂

		铬酸钾	分析纯	天津市化学试剂四厂
		氢氧化钠	分析纯	北京化学试剂厂
2	北京市理化分析测试中心	氯化钠	工作基准	北京化工厂
		硝酸银	优级纯	北京化工厂
		铬酸钾	分析纯	天津市文达稀贵试剂化工厂
		氢氧化钠	分析纯	西陇化工股份有限公司
3	北京大学环境工程实验室	氯化钠	优级纯	国药集团化学试剂有限公司
		硝酸银	分析纯	北京化工厂
		铬酸钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
		氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
4	北京市房山区环境保护监测站	氯化钠	优级纯	北京益利精细化学品有限公司
		硝酸银	优级纯	天津虔诚伟业科技发展有限公司
		铬酸钾	分析纯	上海试剂二厂
		氢氧化钠	分析纯	北京化工厂
5	北京市海淀区环境保护监测站	氯化钠	优级纯	北京化工厂
		硝酸银	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
		铬酸钾	分析纯	北京化工厂
		氢氧化钠	分析纯	北京化工厂
6	江苏省环境监测中心	氯化钠	基准试剂	天津市化学试剂研究所工作
		硝酸银	分析纯	南京化学试剂有限公司
		铬酸钾	分析纯	南京化学试剂有限公司
		氢氧化钠	优级纯	上海山海工学团实验二厂

2.方法验证数据汇总：

附表 2-1 方法精密度数据汇总表

实验 室号	浓度 7.01±0.34 mg/L			浓度 100±3 mg/L			浓度 150±4 mg/L		
	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i	$\bar{x}$	S_i	RSD_i
1	6.98	0.21	2.95%	100	0.89	0.89%	150	0.52	0.34%
2	7.12	0.06	0.80%	101	0.63	0.63%	150	0.52	0.34%
3	7.00	0.20	2.82%	100	0.89	0.89%	150	0.63	0.42%

4	6.90	0.15	2.17%	100	0.52	0.52%	150	0.75	0.50%
5	6.92	0.18	2.65%	100	0.98	0.98%	150	1.17	0.78%
6	6.96	0.20	2.83%	100	0.41	0.41%	150	0.84	0.56%
l	6			6			6		
$\bar{x}$	6.98			100			150		
S'	0.07			0.41			0.29		
RSD'	1.07%			0.41%			0.19%		
重复性 限 r	0.084			1.59			1.66		
再现性 限 R	0.50			6.29			9.93		

结论：6家实验室分别氯化物浓度为（7.01±0.34）mg/L、（100±3）mg/L和（150±5）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。

附表 2-2 方法准确度数据汇总表

	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i	$\bar{x}_i$	RE_i
1	6.98	-0.0043	100	0	150	0
2	7.12	0.0157	101	0.01	150	0
3	7.00	-0.0014	100	0	150	0
4	6.90	-0.0156	100	0	150	0
5	6.92	-0.0128	100	0	150	0
6	6.96	-0.0071	100	0	150	0
μ mg/L	7.01		100		150	
l	6		6		6	
$\overline{RE}$	0.0095		0.0017		0	
$S_{\overline{RE}}$	0.0061		0.0041		0	
$\overline{RE} \pm 2S_{\overline{RE}}$	0.0095±0.0122		0.0017±0.0082		0	

结论：6家实验室分别氯化物浓度为（7.01±0.34）mg/L、（100±3）mg/L和（150±5）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±0.0122）_{（7.01±0.34）mg/L}，（0.0017±0.0082）_{（100±3）mg/L}，（0）_{（150±5）mg/L}。

3.方法验证原始数据：

附表 3-1 有证标准物质 201828 保证值为 7.01±0.34 mg/l 精密度测试数据汇总表（原始数据）

单位：mg/l

实验	测定值	$\bar{x}_i$	S_i	RSDi%
----	-----	-------------	-------	-------

室号	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
1	6.99	6.99	7.28	7.09	6.80	6.70	6.98	0.21	2.95%
2	7.13	7.05	7.13	7.20	3.13	7.05	7.12	0.06	0.80%
3	7.24	6.76	7.00	6.80	7.20	7.00	7.00	0.20	2.82%
4	6.68	7.09	6.89	6.99	6.99	6.79	6.90	0.15	2.17%
5	6.70	7.09	7.19	6.89	6.89	6.79	6.92	0.17	2.42%
6	7.19	6.79	7.19	7.00	6.79	6.79	6.96	0.20	2.83%

附表 3-2 有证标准物质 201830 保证值为 100±3 mg/l 精密度测试数据汇总表（原始数据）

单位：mg/l

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S _i	RSDi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
1	99	101	101	100	99	100	100	0.89	0.89%
2	102	101	101	101	100	101	101	0.63	0.63%
3	100	101	99	99	101	100	100	0.89	0.89%
4	100	99	100	99	100	100	100	0.52	0.52%
5	102	100	100	100	99	100	100	0.98	0.98%
6	100	100	100	100	99	100	100	0.41	0.41%

附表 3-3 有证标准物质 201831 保证值为 150±4 mg/l 精密度测试数据汇总表（原始数据）

单位：mg/l

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S _i	RSDi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
1	149	150	149	150	150	150	150	0.52	0.34%
2	151	150	151	150	150	150	150	0.52	0.34%
3	150	151	150	149	150	150	150	0.63	0.42%
4	149	150	150	149	151	150	150	0.75	0.50%
5	148	151	151	150	151	150	150	1.17	0.78%
6	149	151	151	150	151	151	150	0.84	0.56%

附表 3-4 有证标准物质 201828 保证值为 7.01±0.34 mg/l 准确度测试数据汇总表（原始数据）

单位：mg/l

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	REi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	6.99	6.99	7.28	7.09	6.80	6.70	6.98	-0.43%
2	7.13	7.05	7.13	7.20	3.13	7.05	7.12	1.57%
3	7.24	6.76	7.00	6.80	7.20	7.00	7.00	-0.14%
4	6.68	7.09	6.89	6.99	6.99	6.79	6.90	-1.56%
5	6.70	7.09	7.19	6.89	6.89	6.79	6.92	-1.28%
6	7.19	6.79	7.19	7.00	6.79	6.79	6.96	-0.71%

附表 3-5 有证标准物质 201830 保证值为 100±3 mg/l 准确度测试数据汇总表（原始数据）

单位: mg/l

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	REi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	99	101	101	100	99	100	100	0
2	102	101	101	101	100	101	101	1.00%
3	100	101	99	99	101	100	100	0
4	100	99	100	99	100	100	100	0
5	102	100	100	100	99	100	100	0
6	100	100	100	100	99	100	100	0

附表 3-6 有证标准物质 201831 保证值为 150±4 mg/l 精密度测试数据汇总表（原始数据）

单位: mg/l

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	REi%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆		
1	149	150	149	150	150	150	150	0
2	151	150	151	150	150	150	150	0
3	150	151	150	149	150	150	150	0
4	149	150	150	149	151	150	150	0
5	148	151	151	150	151	150	150	0
6	149	151	151	150	151	151	150	0