

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 549-201□

代替HJ 549—2009

环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法

Ambient air and waste gas -Determination of Hydrogen Chloride-Ion
Chromatography

(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 术语和定义	1
4 方法原理	2
5 干扰及消除	2
6 试剂和材料	3
7 仪器和设备	3
8 样品	4
9 分析步骤	5
10 结果计算与表示	7
11 精密度和准确度	9
12 质量保证和质量控制.....	9
13 注意事项	10

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，规范环境空气和废气中氯化氢的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气中氯化氢的离子色谱法。

本标准首次发布于 2009 年，本次为第一次修订。本次修订主要对该方法的检出限、干扰和消除、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，增加了精密度与准确度，补充了质量保证与质量控制等内容。

自本标准实施之日起《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》(暂行)(HJ 549-2009)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：江苏省环境监测中心、北京大学环境工程实验室、北京市理化分析测试中心、北京市环境保护监测中心、北京市海淀区环境监测站和北京市房山区环境监测站。

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。

环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法

警告：采样过程中，如果氯化氢浓度较高，采样人员应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中氯化氢的离子色谱法。

本标准适用于环境空气和废气中氯化氢的测定。

对于有组织排放废气，本标准的方法检出限为 $1.0\ \mu\text{g}/50\ \text{ml}$ 吸收液，采样体积为 $10\ \text{L}$ 时，氯化氢检出限为 $0.2\ \text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.8\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

对于环境空气，本标准的方法检出限为 $0.2\ \mu\text{g}/10\ \text{ml}$ 吸收液，采样体积为 $60\ \text{L}$ 时，氯化氢检出限为 $0.004\ \text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.016\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。

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和气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

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/T 375 环境空气采样器技术要求及检测方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ/T 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（吸收瓶的检查和采样效率的测定）

《环境空气质量监测规范（试行）》（国家环境保护总局公告 2007 年第 4 号）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

氯化氢 hydrogen Chloride

本方法所测氯化氢指以气态形式存在的氯化氢气体。

3.2

盐酸雾 hydrochloric acid mist

当固定污染源废气相对湿度大于 20%时，氯化氢气体吸湿形成盐酸雾。

3.3

全程序空白 whole program blank

将密封保存的吸收瓶带到采样现场，采样时暴露在采样现场但不经过采样，采样后随样品运回实验室，按与样品相同的操作步骤进行处理和测定，用于检查从样品采集到分析全过程是否受到污染。

3.4

采样效率 sampling efficiency

指采样管中的吸收液捕集并保留氯化氢的能力。

4 方法原理

用水吸收环境空气或无组织排放中的氯化氢、用碱性吸收液吸收固定污染源排放的氯化氢气体，生成氯化物。将样品注入离子色谱仪，分离出氯离子，根据保留时间定性，响应值定量。

5 干扰及消除

环境空气或污染源废气中含有氯化氢气体和盐酸雾时，本标准测定的是总氯离子含量，不能分别测定两者的浓度；

含氯颗粒物对测定有干扰，可在采样时，在吸收管前接装放入滤膜的滤膜夹，去除环境空气或废气中含氯颗粒物的干扰。

当固定污染源废气中含有氯气时，可使用酸性吸收液-碱性吸收液串联系统分别采集氯化氢及氯气样品，以最大限度去除氯气干扰。

6 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或纯度更高级别的化学试剂。

实验用水为比电阻 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ，并经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤的超纯水。

6.1 淋洗液，根据仪器型号及色谱柱使用条件进行配置。

6.2 氢氧化钠吸收液 I， $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠 (NaOH)，溶于超纯水，冷却，定容至 1000 ml 。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 可保存 3 个月。

6.3 氢氧化钠吸收液 II， $c(\text{NaOH}) = 20 \text{ mmol/L}$ 。

将氢氧化钠吸收液 I (6.2) 稀释 5 倍后制得，现用现配。

6.4 氯化物标准贮备溶液， $\rho(\text{Cl}^-) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.1028 g 氯化钾 (基准试剂，于 110°C 烘干 2 h)，溶解后移入 1000 ml 容量瓶中，用超纯水稀释至标线，混匀后贮存于聚乙烯瓶中，密封。 $0^\circ\text{C}\sim 4^\circ\text{C}$ 可保存 3 个月。

6.5 氯化物标准使用液 I， $\rho(\text{Cl}^-) = 100 \text{ mg/L}$ 。

吸取 10.00 ml 氯化物标准贮备溶液 (6.4)，置于 100 ml 容量瓶中，用超纯水稀释至标线，混匀，临用现配。也可使用有证标准溶液进行配制。

6.6 硫酸 (H_2SO_4)， $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

6.7 硫酸溶液， $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

移取 5.6 ml 浓硫酸 (6.6) 缓慢加超纯入水中，冷却后定容至 1000 ml ，混匀。

以上试剂均贮于聚乙烯塑料瓶中。

6.8 $0.45 \mu\text{m}$ 乙酸纤维微孔滤膜。

6.9 乙酸纤维微孔滤膜或石英滤膜。

对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。

7 仪器和设备

7.1 气泡吸收管， 25 ml ，其他性能指标应符合 HJ 479 附录 A 的规定。

7.2 大型气泡吸收管， 75 ml ，其他性能指标应符合 HJ 479 附录 A 的规定。

7.3 烟气采样器，流量范围， $(0\sim 1) \text{ L/min}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 的规定。

7.4 空气采样器，流量范围， $(0\sim 1) \text{ L/min}$ ，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 375 的规定。

7.5 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°C 以

上的保温夹套。

7.6 聚四氟乙烯滤膜夹，尺寸与滤膜（6.9）相配。

7.7 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。

7.8 离子色谱仪，含可用于氯离子检测的电导检测器及阴离子色谱柱。

7.9 真空过滤装置。

7.10 聚四氟乙烯或聚乙烯塑料瓶。

7.11 具塞比色管，10 ml、50 ml。

7.12 一般实验室常用仪器设备。

8 样品

8.1 吸收管准备

选择符合规范 HJ 479 附录 A 和 GB 16157 规定，气密性好、阻力和吸收效率合格的吸收瓶，用水清洗至电导率小于 $1.0\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ，晾干后备用。采样前装入吸收液并用聚四氟乙烯管密封保存。

注 1：本法灵敏度高，吸收瓶、连接管及各器皿均应仔细洗涤并防止被污染；操作中注意防止自来水、空气微尘及手指上氯化物的干扰。

8.2 样品采集

8.2.1 环境空气样品

环境空气采样点的设置应符合《环境空气质量监测规范（试行）》中的相关规定，采样过程按照《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194）中气态污染物采样方法的要求执行。

首先将微孔滤膜（6.9）装在滤膜夹（7.6）内，后面串联两支各装 10 ml 超纯水作为吸收液的气泡吸收管（7.1），用空气采样器以（0.5~1.0）L/min 流量，至少采气 60 min。

8.2.2 无组织排放样品

无组织排放样品采集按照 HJ/T 55 中相关要求设置监测点位，其它同环境空气样品采集要求。

8.2.3 污染源废气样品

污染源废气样品采集过程按照《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）中有关气态污染物采样的规定执行。在采样装置上串联两支各装 50.0 ml 氢氧化钠吸收液 I（6.2）的大型气泡吸收管（7.2），按照气态污染物采集方法，以（0.5~1.0）L/min

流量采样（15~30）min。在采气过程中，保持采样管保温夹套温度在 120℃，以避免水汽于吸收管之前凝结。若排气中含有氯化物颗粒态物质，应在吸收瓶之前接装放入滤膜（6.9）的滤膜夹（7.6）。具体装置见图 1。

当固定污染源废气中含有氯气时，在两支各装 50.0 ml 氢氧化钠吸收液（6.2）的大型气泡吸收管（7.2）前串联两支各装 50.0 ml 硫酸吸收液（6.7）的大型气泡吸收管（7.2），以最大限度避免氯气干扰。

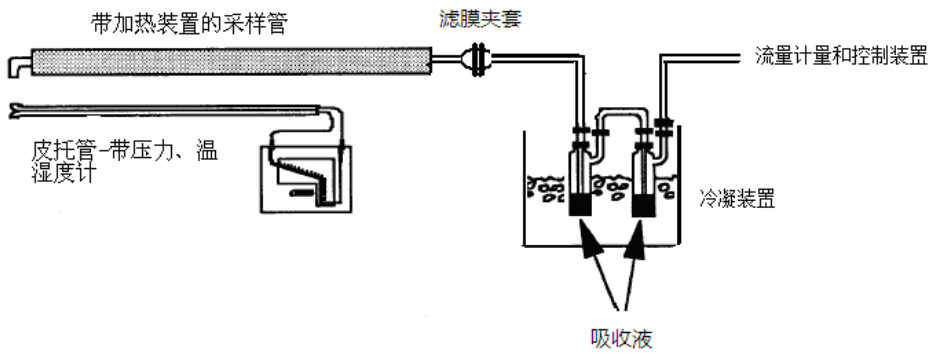


图 1 废气中氯化氢采样装置示意图

8.3 样品保存

样品采集后用聚四氟乙烯管密封，于（0~4）℃冷藏保存，48 h 内分析测定。如不能及时分析，应将样品转移到聚乙烯瓶中，贮存于（0~4）℃可保存，14 d 内分析。

9 分析步骤

9.1 试样制备

9.1.1 环境空气及无组织排放样品

将两支吸收管中的样品溶液（8.2.1 和 8.2.2 所采集吸收液）分别移入两支 10 ml 具塞比色管中，用少量超纯水洗涤吸收管内壁，润洗液一并移入比色管，稀释至 10 ml 标线，摇匀。

9.1.2 有组织排放样品

采样后，将两支吸收管中的样品溶液（8.2.3）分别移入 50 ml 具塞比色管中，用少量超纯水洗涤吸收管内壁，润洗液一并移入比色管，稀释至标线，摇匀。分别吸取 10.00 ml 上述样品溶液，置于另一 50 ml 具塞比色管中，用超纯水稀释至标线，摇匀。

9.1.3 空白样品

9.1.3.1 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，有组织排放现场空白与环境空气现场空白分别按照 9.1.1 和 9.1.2 相同步骤制备空白试样。

9.1.3.2 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。

9.2 穿透试验

两支串联吸收管的吸收效率，可通过穿透试验进行确定，第一支吸收管的吸收效率（%），按照公式（1）进行计算。

$$K = \frac{\rho_1 \times V_1}{\rho_1 \times V_1 + \rho_2 \times V_2} \quad (1)$$

式中：K---第一支吸收管吸附效率，%；

ρ_1 , ρ_2 ---分别为第一、二支吸收管中氯离子浓度，mg/L；

V_1 , V_2 ---分别为第一、二支吸收管吸收液体积，ml。

9.3 参考色谱条件

仪器条件可参照说明书进行选择，以下所列条件和参数仅供参考。

淋洗液：氢氧化钾溶液；浓度：30 mmol/L

流速：1.00 ml/min；进样体积：100 μ L

柱温：(30 $\pm$ 0.5) $^{\circ}$ C

9.4 校准

9.4.1 标准系列制备

分别量取 0.00 ml、0.5 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、25.00 ml 标准使用液 I（6.5）于 6 支 50 ml 容量瓶中，用实验用水定容，混匀。配制成浓度分别为 0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L 的标准系列。

9.4.2 标准曲线绘制

通过自动进样器或样品定量环分别移取 6 种浓度的标准系列各 100 μ L，注入离子色谱仪，按照离子色谱条件进行测定，以色谱响应值为纵坐标、氯离子浓度（mg/L）为横坐标，绘制标准曲线。标准曲线的相关系数 r 应 $\geq$ 0.999，否则重新绘制标准曲线。

9.4.3 标准曲线色谱图

将试样（9.1）用 0.45 μm 乙酸纤维微孔滤膜（6.8）过滤后得到试料，保存于聚四氟乙烯或聚乙烯塑料瓶中。同法处理全程序空白试样。测定时将试料注入离子色谱仪，在与绘制标准曲线相同的条件下测定 Cl⁻含量。一般样品色谱图如图 3 所示。当样品中 Cl⁻含量超出标准曲线绘制范围时，用同等浓度的吸收液稀释后重新测定。

9.5 试料测定

将试样（9.1）用 0.45 μm 乙酸纤维微孔滤膜（6.8）过滤后得到试料，保存于聚四氟乙烯或聚乙烯塑料瓶中。同法处理全程序空白试样及实验室空白试样。测定时将试料注入离子色谱仪，在与绘制标准曲线相同的条件下测定 Cl⁻含量。

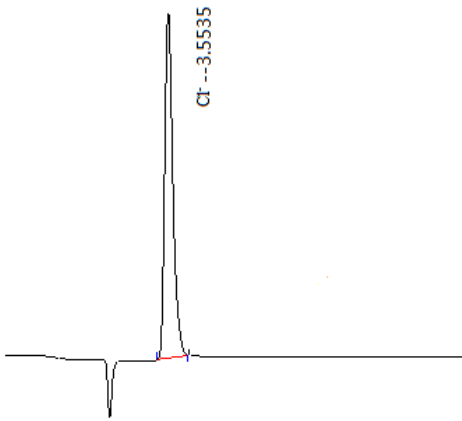


图 2 含有氯化物的标准色谱图

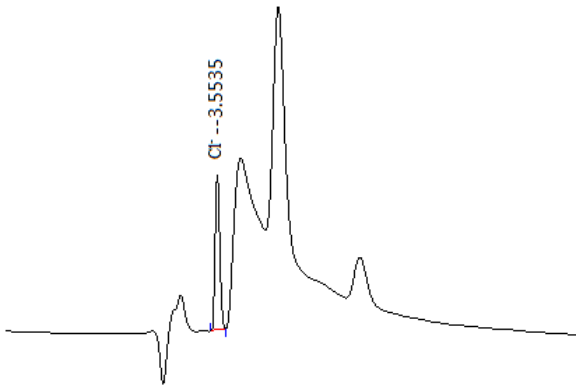


图 3 氯化氢样品色谱图

10 结果计算与表示

10.1 标态体积

按公式（2）计算标准状态下（0℃，101.325kPa）下的采样体积。

$$V_S = V_m \times \frac{P_A}{101.325} \times \frac{273}{273 + t_A} \quad (2)$$

式中：V_S—0℃，101.325kPa 标准状况下的采样体积，L；

V_m—测定温度、压力下样品采样体积，L；

P_A—采样时环境大气压，kPa；

t_A—采样时环境温度，0℃。

10.2 环境空气和无组织废气

按公式（3）计算环境空气和无组织废气中氯化氢的浓度

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times 10.0}{V_{nd}} \times \frac{36.45}{35.45} \quad (3)$$

式中： $\rho_{(\text{HCl})}$ —环境空气中 HCl 的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1, ρ_2 —分别为第一、二管试料中 Cl 浓度， mg/L ；

ρ_0 —实验室空白试料中 Cl 浓度， mg/L ；

V_{nd} —标准状态下干气的采样体积，L；

36.45—HCl 的摩尔质量， g/mol ；

35.45—Cl 的摩尔质量， g/mol 。

10.3 固定污染源废气

按公式（4）计算固定污染源废气中氯化氢的浓度：

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times V_l}{V_{nd}} \times \frac{50}{10.0} \times \frac{36.45}{35.45} \quad (4)$$

式中： $\rho_{(\text{HCl})}$ —固定污染源废气中 HCl 的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1, ρ_2 —分别为稀释后的第一、二管试料中 Cl 浓度， mg/L ；

ρ_0 —稀释后实验室空白试料中 Cl 浓度（两个空白的平均值）， mg/L ；

V_l —稀释后试样体积，ml；

V_{nd} —标准状态下干气的采样体积，L；

36.45—HCl 的摩尔质量， g/mol ；

35.45—Cl 的摩尔质量， g/mol 。

10.4 结果表示

当环境空气氯化氢样品浓度大于等于 $1.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；小于 $1.00 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，结果保留至小数点后 3 位。

当固定污染源废气中氯化氢样品浓度大于等于 $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ 时，结果保留三位有效数字；小于 $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，结果保留至小数点后 2 位。

当测定结果小于 $1.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，保留至小数点后 2 位；当测定结果大于 $1.01.0 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，保留 3 位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对4种浓度分别为1.0 mg/L、2.0 mg/L、25.0 mg/L和50.0 mg/L的统一标准样品进行了6次平行测定，实验室内标准偏差分别为：0.008~0.086 mg/L、0.005~0.081 mg/L、0.050~0.918 mg/L、0.050~0.598 mg/L；相对标准偏差为0.7~4.2%、0.2~4.1%、0.2~3.5%和0.1~1.2%。实验室间标准偏差分别为0.055、0.024、0.88、0.53；重复性 r 为0.006 mg/L、0.004 mg/L、0.42 mg/L、0.25 mg/L；再现性 R 分别为：0.19 mg/L、0.12 mg/L、2.65 mg/L、1.66 mg/L。

11.2 准确度

6家实验室分别对3种浓度分别为(0.494±0.029) mg/L、(44.0±1.0) mg/L和(5.02±0.24)的标准样品进行6次平行测试，实验室内相对误差分别为-3.24%~0.515%、0.45%~2.50%、-3.98%~2.19%；相对误差最终值分别为：0.20%±6.64%、1.14%±1.4%、-1.16%±4.60%。

12 质量保证和质量控制

12.1 仪器

采样器和离子色谱仪应定期检定或校准，并按计划进行期间核查。每次采样前需进行流量和气密性检查，检查方法按照HJ/T47和HJ/T375中相关要求进行，其他质量保证和质量控制措施按照HJ/T194、HJ/T373、HJ/T397中相关要求执行。采样前后流量偏差应小于5%，否则应重新采集。

12.2 校准曲线

通常情况下，校准曲线的相关系数要达到0.999以上。每10个样至少应带一个中间浓度校核点或质控样品，中间校核点测量值与其真实浓度的相对误差不应超过10%，质控样品测量值应不超过其测量不确定度范围，若不能满足上述要求，应重新绘制校准曲线。当采集的环境样品中氯离子浓度较低时，可酌情降低标准曲线浓度范围。

12.3 空白实验

每批样品应至少测定两个实验室空白和现场空白，实验室空白测定结果应低于方法检出限。现场空白样品氯离子残留量应小于样品的1/4。当数据可疑时，应对本批试样进行核实和检查，必要时增加现场空白样品数量。

12.4 平行样

每一批样品应至少测定10%的平行双样，样品数量少于10时，应至少测定一个平行双样，

两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq 10\%$ 。

12.5 样品测定

第一支吸收管和第二支吸收管中氯离子浓度分别进行测定并计算第一支吸收管的吸收效率，吸收管吸收效率应 $\geq 80\%$ ，否则应重新采集样品。当环境空气中相对湿度较高时（例如大于 75%），氯化氢气体吸湿生成盐酸雾，被滤膜阻留，使测定结果偏低。记录采样时的相对湿度，以利比较。0.3 μm 微孔滤膜为疏水性，氯离子本底值低，适合于清除颗粒物。

12.6 吸收液

当采集固定污染源废气时，吸收液浓度一般比淋洗液浓度高，故样品溶液在测定前须稀释至与淋洗液浓度相当，以减少测定误差。当废气中氯化氢浓度低时，吸收液浓度可配低一些，测定时稀释至与淋洗液浓度相近。如需同时测定颗粒物中氯离子，可将滤膜浸在 10.0 ml 淋洗液中，用超声波清洗器萃取 15 min，经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后，用离子色谱法测定。

13 注意事项

13.1 本法灵敏度高，吸收管、连接管及各器皿均应仔细洗涤并防止被污染；操作中注意防止自来水、空气微尘及手指上氯化物的干扰；实验用水氯离子含量应小于检出限。

13.2 采样前后流量偏差应小于 5%，否则应重新采集。

13.3 滤膜夹与采样枪、滤膜夹与第一支吸收管、第一支吸收管与第二支吸收管之间，不可用乳胶管连接，且应尽可能短，应采用聚四氟乙烯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，用聚四氟乙烯生胶带（或生料带）缠好，接口处再套一小段乳胶管。