

**《环境空气与废气 氯化氢的测定
离子色谱法》（征求意见稿）
编制说明**

《环境空气与废气 氯化氢的测定 离子色谱法》编制组

二〇一五年一月

项目名称：环境空气与废气 氯化氢的测定 离子色谱法

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：杨懂艳、陈圆圆、华蕾、邹本东

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	3
2.1	被测对象（污染物项目）的环境危害	3
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	3
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	4
2.4	污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展	5
3	国内外相关分析方法研究	6
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	6
3.2	国内相关分析方法研究	10
4	标准制修订的基本原则和技术路线	10
4.1	标准制修订的基本原则	10
4.2	标准制修订的技术路线	11
5	方法研究报告	15
5.1	方法研究的目标	15
5.2	方法原理	15
5.3	试剂和材料	15
5.4	仪器和设备	16
5.5	样品	17
5.6	分析步骤	19
5.7	结果计算	26
5.8	质量保证与质量控制	27
5.9	方法性能指标	27
6	方法验证	32
6.1	方法验证方案	32
6.2	方法验证过程	33
6.3	方法验证结论	33
6.4	方法验证遇到的问题与建议	33
7	与开题报告的差异说明	34
8	标准实施建议	35
9	函审及征求意见情况	35
10	参考文献	35
	附件一 方法验证报告	38
	附件二 专家函审意见处理表	44

《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2010年5月国家环保部发布了《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“空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法（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，项目统一编号为1207。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准制修订小组

北京市环境保护监测中心于2009年8月承担了《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（暂行）标准编制工作，该标准已于2009年12月30日颁布实施。接到《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》标准制修订的任务后，我站于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。小组成员包括具有多年离子色谱分析研究经验和目前从事该项目分析的同志。

1.2.2 查询国内外相关标准及文献资料

2010年3月起，标准编制组根据《国家标准制修订工作管理办法》的相关规定，开始查阅和收集国内外相关文献资料，重点考察了离子色谱法的应用情况。针对现行标准存在的问题，结合我国环境监测的实际情况确定了本标准的制修订技术路线，形成开题报告和标准草案，制定实验方案。

1.2.3 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，根据《国家标准制修订工作管理办法》的相关规定，由环保部科技标准司召开了《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》的开题论证会，针对现行《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（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化氢测定方法进行改进。

与会专家同时指出标准的修订，应参照国际标准化组织（ISO）、美国环境保护局

（USEPA）、日本标准组织（JIS）和美国材料与试验协会（ASTM）等国家和国际组织

发布的标准测定方法，并结合国内环境监测工作的实际情况，建立满足我国空气和废气监测需要并具有国际水平的《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》标准监测分析方法。根据与会专家的意见和建议，在保留原标准基本内容的基础上，对原标准的内容进行补充，并重新明确和修订了标准制修订的原则、主要内容、技术路线和具体的实施方案。

1.2.4 建立标准方法并进行实验分析

2010年11月~2011年5月，在查询、收集国内外相关标准、文献和技术资料的基础上，根据实验方案，进行分析方法的验证工作。首先，对样品氯化氢气体的采集方法进行了研究，并对市场上存在的具有代表性的颗粒物采集滤膜和滤筒的本底进行了分析；同时针对目前离子色谱的技术性能指标，确定了其检出限。其次，将修订后的标准与现行标准及氯化氢测定的滴定法进行了比对验证，补充了精密度和准确度等技术指标。

1.2.5 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《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（HJ549-2009）为蓝本，编写了《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》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，样品分析部分参照 EPA Method 9056、Method 9057，ISO 31438-2: 2009，JIS 0107-2002，NIOSH Method 7093 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《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》标准征求意见稿及编制说明。

1.2.6 组织方法验证

2012年3月~2012年8月，组织5家有资质和相关项目分析经验的单位，对标准的检出限、测定上限、测定下限、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。

1.2.7 标准意见稿修改和编写编制说明

2013年5月，标准编制组在标准草案的基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成标准修订稿和编制说明。2013年8月，根据项目计划安排，编制组向标准所提交标准草案，两位专家及标准所提出函审意见，编制组根据修改意见对标准草案及编制说明进行了修改。2014年5月，标准编制组再次向标准所提交标准草案，待征求意见。

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（HCl）是一种无色非可燃性气体，有极刺激气味。氯化氢的分子量为 36.46，熔点-144.8℃，沸点-84.9℃，气体密度 1.00045g / L，临界温度 51℃，临界压力 82 大气压。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。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。氯化氢有强腐蚀性，能与多种金属反应产生氢气，可与空气形成爆炸性混合物，遇氰化物产生剧毒氰化氢。

2.1.2 氯化氢的来源

氯化氢可由氯和氢直接合成，或由氯及水蒸气通过燃烧的焦炭而制成。氯化氢主要用于制造氯化钡、氯化铵等，在冶金、制造燃料、皮革的鞣制及染色，纺织以及有关化工生产中亦使用。

环境中的氯化氢也可由广泛存在大气中的氢和氯生成。海洋中的含盐性气溶胶与含酸性硫酸盐反应，生成有机氯化物，通过大气、水环境的水解或生物降解生成氯化氢^[1]。除化工生产的副产物中含有氯化氢外，危险废物燃烧，露天燃烧也排放一部分氯化氢气体到环境空气中。

2.1.3 氯化氢的环境危害

氯化氢可通过呼吸道危害人体健康。长期接触氯化氢可引起慢性支气管炎、胃肠功能障碍及牙齿酸蚀症。氯化氢气体对金属也有严重腐蚀作用，氯化氢溶于水，降低水的 pH 值，对水体造成污染。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前，我国还没有将环境空气中氯化氢的监测列入城市区域环境空气的常规监测。涉及氯化氢的监测主要是针对新建、改扩建、技术项目环境影响评价的现状监测、项目“三同时”验收监测以及突发环境污染事故的应急监测、环境污染纠纷监测等。前者应属于环境空气质量监测，后者应属于污染源监测^[2]。

2.2.1 环境空气质量标准对 HCl 排放标准的限值要求

虽然氯化氢作为一种常见的污染物，2012 年颁布的中华人民共和国国家标准《环境空气质量标准》（GB 3095—2012 代替 GB 3095—1996 和 GB 9137-88）并没有将氯化氢

列入城市区域环境空气的常规监测中^[3]。对于环境空气质量监测，HCl 的评价标准，国内多年来一直沿用《工业企业设计卫生标准》（TJ36-97）的限值要求。具体的执行标准见表 2-1。但由于环境空气本底中的氯化氢浓度也在 0.02~0.10 mg/m³ 范围内，目前存在的《工业企业设计卫生标准》不能满足环境空气质量评价的需要。

目前发达国家将环境空气中的 HCl 标准限定为 0.2mg/m³。美国国家环保局公布的以评价无致癌风险为吸入参考量依据，以老鼠长期鼻吸式的参考浓度为基础制定的氯化氢日排放浓度指导值为 0.02 mg/m³。我国目前执行的《工业企业设计卫生标准》中氯化氢的指导浓度 0.015mg/m³ 略低于发达国家，从长远的人体健康考虑是有益的；但于目前环境本底的 HCl 浓度也有一定的冲突^[5]。

表 2-1 空气质量标准氯化氢限值表

	标准名称	区域	限值
氯化氢	《工业企业设计卫生标准》 ^[4] TJ36-79	居住区大气中有害物质的最高容许浓度	0.0003mg/m ³ (日均值)
	《工业企业设计卫生标准》 TJ36-79	车间空气中有害物质的最高容许浓度	0.01mg/m ³
	《环境空气质量标准》GB3095—2012	---	无
	《室内空气质量标准》 GB/T 18883—2002	----	无

2.2.2 污染源监测对 HCl 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》，不同的行业对氯化氢的排放浓度也有不同的限值规定，具体见表 2-2。

表 2-2 排放标准氯化氢限值表

	标准名称	排放源/现	排放源/新	边界/现	边界/新
氯化氢	《大气污染物综合排放标准》 ^[6]	2.3 mg/m ³	1.9 mg/m ³	0.030 mg/m ³	0.024 mg/m ³
	《陶瓷工业污染物排放标准》 ^[7]	50 mg/m ³	25 mg/m ³	---	
	《生活垃圾焚烧污染控制标准》 ^[8]	75 mg/m ³ （小时均值）			
	《镁钛工业污染物排放标准》 ^[9]	100 mg/m ³	80 mg/m ³	0.15 mg/m ³	
	《铜、钴、镍工业污染物排放标准》 ^[10]	100 mg/m ³	80 mg/m ³	0.15 mg/m ³	
	《电镀污染物排放标准》 ^[11]	50 mg/m ³	30 mg/m ³	----	
	《危险废物焚烧大气污染物排放标准》 ^[12]	60mg/m ³ （小时均值）			

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

对于空气质量监测，氯化氢的测定方法有硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法；污染源监测除采用上述两种方法外，还可以选择使用硝酸银滴定法^[13]。

硫氰酸汞法测定氯化氢根据颜色深浅用分光光度法计算，该方法灵敏，显色液稳定，操作简便，但选择性较差，方法不易掌握。且操作过程中使用的硫氰酸汞有剧毒，废液不易处理。同时，该方法规定，当采样体积为 60L 时，最低检出浓度为 0.05mg/m³。如果使用该法检出氯化氢，此浓度已超出《工业企业设计卫生标准》（TJ36-97）的日均值。

硝酸银滴定法是简单的络合滴定，该方法操作简单，容易掌握。但需注意在滴定操作时，需将溶液调成中性或弱碱性，因为在酸性条件下，会生成重铬酸根离子（Cr₂O₇²⁻），影响滴定终点。实际操作中，该方法检出限较高，仅能检测出氯化氢浓度在 40 mg/m³ 的分析样品。

离子色谱法是利用吸收液吸收氯化氢气体，根据检测出的氯离子来计算样品溶液中氯化氢含量的方法。该方法准确度高，选择性好，且可以连续进样。可根据监测任务的需，通过调节吸收液的浓度检测不同浓度的环境样品及污染源废气。但根据北京市环境保护监测中心实际检测氯化氢的经验，发现检测过程中保温夹套及连接管材质严重影响氯化氢的采集效率、氯化物颗粒性物质及氯气对结果测定产生干扰、目前现行的吸收液浓度及离子色谱测试条件单一。为了保证测定数据的真实有效，有必要对样品的采集方法、保存方法、干扰消除方法及测试条件进行改进。

2.4 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

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（本实验采用 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。

氯化氢的测定新方法中还有在线监测技术，其主要原理是根据 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，从而利用待测溶液的 ORP 值与工作电池的电势之间的线性关系来实现测定；国外也有利用红外线气体测定仪在线检测污染源排放的 HCl 气体^[14]。

离子色谱法是利用吸收液吸收氯化氢气体，根据检测出的 Cl⁻来计算样品溶液中氯化氢含量的方法。离子色谱测定氯化氢的方法快捷、准确，可以自动连续进样。离子色谱技术日益成熟，可测定氯离子的分离柱有 AS4，AS9，AS11，AS18 等多种型号。淋洗液发生器的发明还省去了检测人员配制淋洗液之苦，自动进样技术提高了样品的连续检测分析能力，节省了检测人员的时间。离子色谱法准确度高，同时可根据监测任务的需要，通过调节吸收液的浓度以检测不同浓度的环境样品及污染源废气。

综合以上环境质量标准与污染物排放标准对氯化氢监测项目的要求，制定一个满足目前环境质量及污染物排放要求的测定氯化氢的监测标准是非常必要的。同时，该标准既能够满足目前《工业企业设计卫生标准》所执行的居住区浓度日均值低于 0.015 mg/m³ 的要求，也能够测定固定污染源所要求的最低 75mg/m³ 小时均值的要求。

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

3.1.1 国外氯化氢的控制标准及分析方法现状

表 3-1 为一些国家对暴露在 HCl 下的职业标准限制要求，大部分国家均执行 7.5 mg/m³ 的控制要求，最低执行标准为 2.0 mg/m³。表 3-2 为部分国家环境空气氯化氢的一次值和日均值标准，环境空气质量标准一次值大多采用 0.2 mg/m³ 的控制要求。美国 EPA 根据吸入浓度致癌风险规定环境空气中氯化氢的检出浓度为 0.02 mg/m³。对于污染源检测，美国和日本大多根据固定污染源种类，选择不同的执行标准，具体见表 3-3。

表 3-1： 部分国家氯化氢职业卫生暴露标准^[15]

国家或组织	类型	标准值	参考文献
ACGIH	STEL (Ceiling)	7.5 mg/m ³	ACGIH, 2001
EU	TLV	8 mg/m ³	European Commission Directive 2000/39/EC, 2000
	STEL	15 mg/m ³	
OEL-Japan	STEL	7.5 mg/m ³	Japan Society for Occupational Health, 2001
OEL-German	MAK	7 mg/m ³	European Commission-European Chemical Bureau, 2000
OEL-United Kingdom	TWA	2 mg/m ³	European Commission-European Chemical Bureau, 2001
	STEL	7 mg/m ³	

* STEL: Short-Term Exposure Limit, TLV: Threshold Limit Value, TWA: Time-Weighted Average, MAK:

= TWA.

表 3-2 部分国家环境空气氯化氢的一次值和日均值标准^[2],单位: mg/m³

	新加坡	波兰保护区	罗马尼亚	前苏联	匈牙利	匈牙利保护区	以色列
一次值		0.2	0.3	0.2	1.4	0.2	1.4
日均值	0.06	0.1	0.1	0.2	0.7	0.2	0.4

表 3-3 部分国家氯化氢的排放标准（污染源）^[15],单位: mg/m³

地方	指导值	标准名称	注释
Japan	700	Air pollutin control law	Waste incinerator facilities
Moe Japan	80	Air pollutin control law	Hydrogen chloride absorption or chemical chlorination facilities
USEPA	200	National air emission standards	Environmental pollution control (air impurities) regulations 2000
	60	National Emissions Standards for Hazardous Air Pollutants	Special emission standards for waste incinerators

3.1.2 国外氯化氢分析方法现状及进展

对于氯化氢的监测，由于离子色谱法测定氯化氢的方法技术日益成熟，且存在着比硫氰酸汞法和硝酸银容量法诸多的优势，国外已不再使用后两种化学分析方法，发达国家大都采用离子色谱法对氯化氢进行监测。表 3-4 列举了一些发达国家对氯化氢监测所采取的方法标准，其中 EPA 分等速采样和非等速采样两大类，均使用离子色谱法进行分析。此外，随着在线技术的发展，在线监测技术在发达国家也得到一定程度的推广，使用红外线或气体传感器对污染源排放的 HCl 气体进行连续监测也得到普遍应用。

表 3-4 国外分析方法标准一览表

	地方	方法编号	标准名称
离子色谱法	EPA	METHOD26	Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources (Non-Isokinetic method). ^[16]
	EPA	METHOD 26A	Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources (Isokinetic method). ^[17]
	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). ^[18]
	EPA	Method9057	Determination of Chloride from HCl/Cl ₂ emission sampling train (method 0050 and 0051) by anion chromatography. ^[19]
	EPA	Method 9056	Inorganic Anions by Ion Chromatography. ^[20]
	日本	JIS K 0107:2002	Methods for determination of hydrogen chloride in flue gas. ^[21]
	NIOSH	method 7093	NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94-Acids Inorganic ^[22]
	OSHA	ID-174SG	Hydrogen Chloride in Workplace Atmosphere ^[23]
采样	EPA	METHOD 0050	Isokinetic HCl/Cl ₂ emission sampling train.(固定源采样) ^[24] .
		METHOD 0051	Midget impinger HCl/Cl ₂ emission sampling train ^[25] .
在线监测方法	ISO	ISO 19702:2006	Toxicity testing of fire effluents—Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis. ^[26]
	EPA	Method 322	Measurement of hydrogen chloride emission from portland cement kilns by GFCIR. ^[27]
	ASTM	WK 24057 ^[25]	New Test Method for Determination of Volatile Inorganic Acids (HCl, HBr, and HNO ₃) Using Filter Sampling and Suppressed Ion Chromatography. ^[28]
	EPA	EPA 321	Measurement of gaseous hydrogen chloride emissions at Portland cement kilns by fourier transforms infrared (FTIR) spectroscopy. ^[14]

其中美国 EPA 26 主要采用非等速采样对固定污染源排气中的氯化氢气体进行检测，其采样装置为图 3-1。将从固定污染源排放的混合气体经预热管预热和过滤后，氯化氢气体被弱酸性吸收液吸收，并用离子色谱法进行检测。

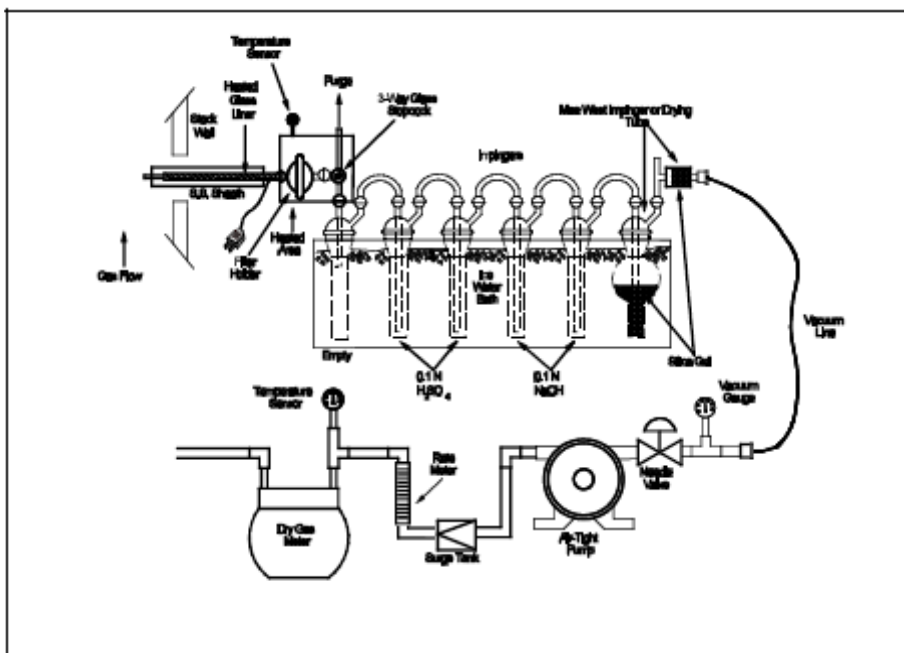


图3-1 EPA26采样流程图

EPA26A 主要采用等速采样的方法原理对固定污染源排气中的盐酸雾进行采样。此方法主要是针对特定污染源如湿式除尘器所排放的酸性颗粒物的监测(湿度较大,氯化氢气体溶解到液滴中)，但方法并未明确该方法所适应的具体的湿度范围。

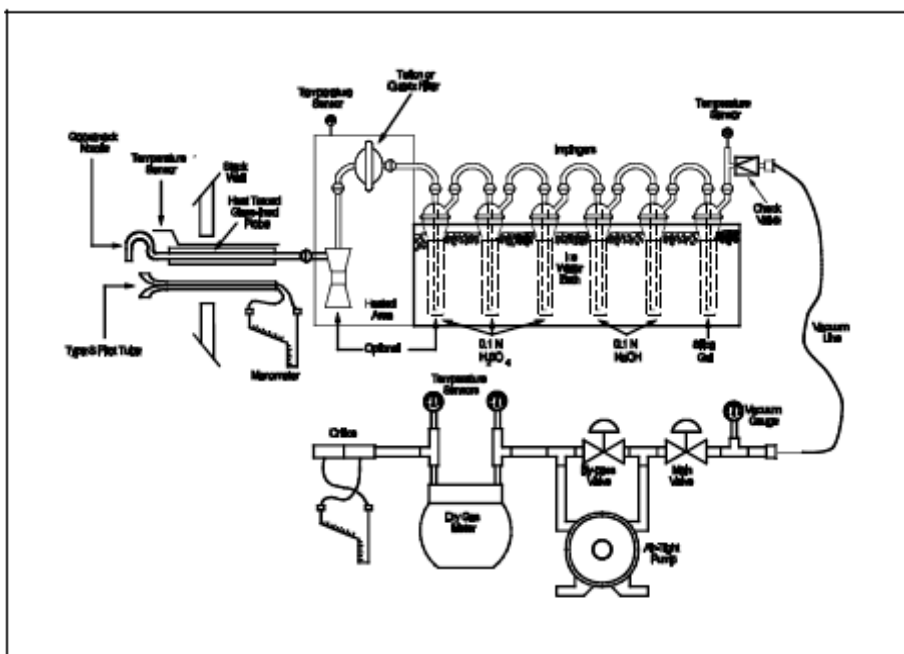


图3-2 EPA26A采样流程图

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）^[29-30]，离子色谱法^[31]及硝酸银容量法^[32]。我国监测人员在实际操作过程中，对现行标准及方法实施也提出了一些修改建议，讨论了在样品采样及分析中应注意空白值、仪器条件、采样材料对样品分析结果的影响。表 3-5 列出了针对离子色谱法应用而涉及到的具体技术指标研究状况及应用实例。随着离子色谱技术的推广，也有趋势越来越多的监测人员使用该方法。同时，离子色谱法具有准确度高、选择性好、且可以连续进样等优点；离子色谱法还可根据监测任务的需要，通过调节吸收液的浓度检测不同浓度的环境样品及污染源废气。目前，离子色谱技术已得到一定程度的普及，且该技术发展日益成熟，利用离子色谱测定氯化氢能够满足大多数环境监测系统对于氯化氢的检测需要。

表 3-5 国内离子色谱法测定氯化氢方法研究

类别	方法研究	作者
环境空气	离子色谱条件：色谱柱种类、淋洗液及浓度、流速、标准曲线、线性范围、检出限为 10 μ g/L、回收率准确度精密度测试	胡培勤 ^[34] ，钱飞中 ^[35]
	质量保证/质量控制：测定用水的质量、器皿的洁净程度、采样方法、防尘、防触摸、分析过程质量保证等。	麦爱华 ^[36]
	采样容器溶出氯离子对监测空气中氯化氢的干扰分析	锯会艳 ^[37]
车间空气	离子色谱条件、共存离子干扰、样品采集条件、精密度、准确度、回收率试验等	陈惠珠 ^[38]
污染源	离子色谱条件：色谱柱、淋洗液浓度、吸收液的选择、采样条件、空白溶液等	茅海琼 ^[39]
	吸收液的选择、淋洗液浓度及流量、干扰消除方法、标准曲线绘制、回收率等	崔丽英 ^[40]

本方法主要依据 EPA Method26 和 ISO31438-2:2009 为基础，并对采样条件、仪器使用条件、共存离子干扰等条件进行研究，以制定出适用于环境空气及固定污染源废气中氯化氢测定的分析方法。

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》、GB/T1.1-2000《标准化工作导则》、GB/T2001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》及 HJ/T 168-2004《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求，以国内外文献为基础而编制。

制订的标准方法应满足空气和废气中氯化氢检测的工作要求，最小检出限低于 0.015mg/m³，测量范围在 0.015 mg/m³ 以上。要求该方法能够同时满足环境空气及污染源

监测中 HCl 检测任务的开展和实施；要求该方法能够准确、可靠，能够有效去除干扰物质的影响；使该方法能够具有普遍适用性，易于推广。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准的修订是在查阅国内外文献资料的基础上，编制适合中国国情的测定空气和废气中氯化氢测定的离子色谱法。根据标准制修订的需要，特制定以下工作程序，主要流程见图4-1。

本标准主要依据《空气与废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（HJ549-2009）进行修订，并通过实验确定样品采集方法、吸收液的选择、仪器条件、完善方法干扰、特性指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，具体试验内容见表4-1。

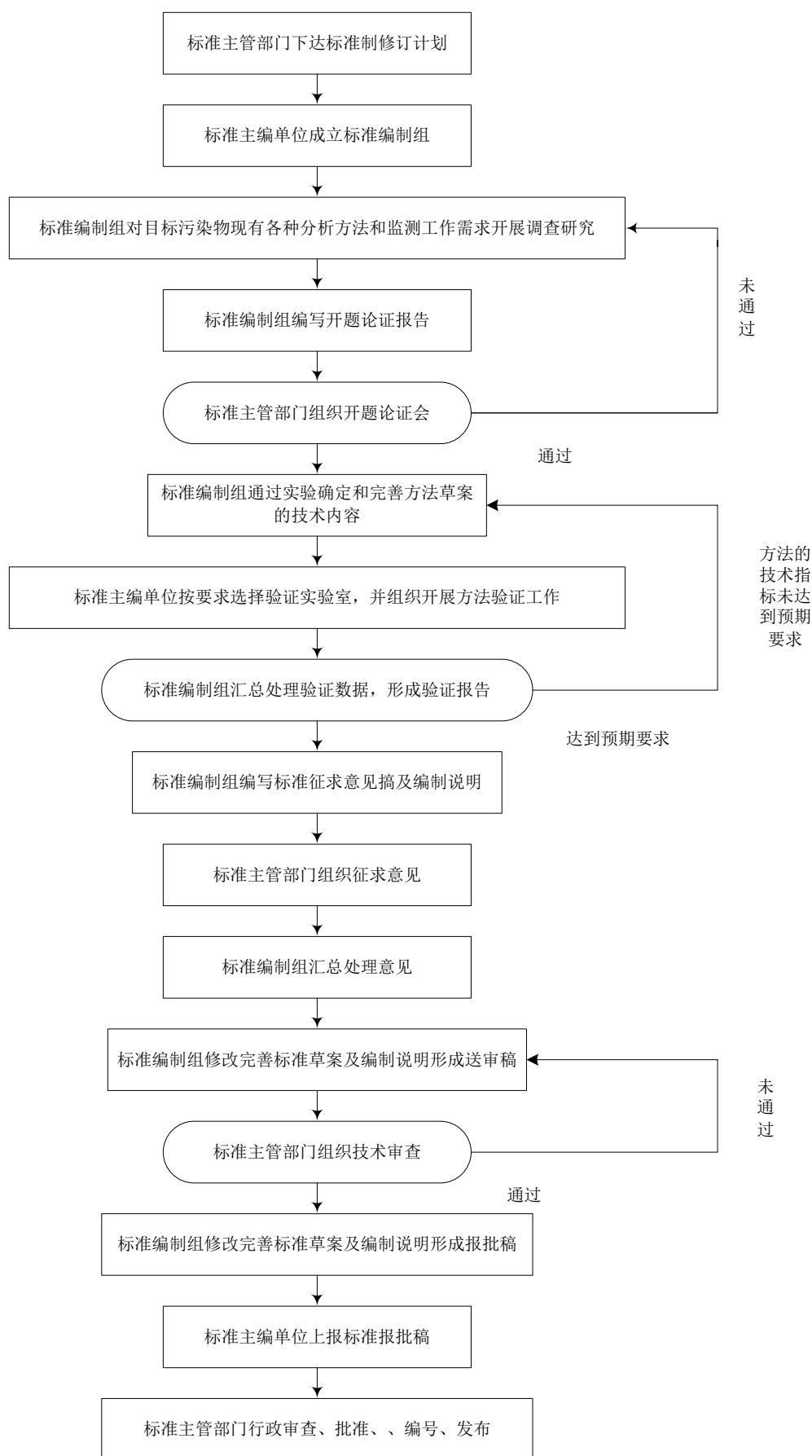


图4-1 工作流程图

表4-1 方法实验内容

实验内容	具体步骤		备注
实验准备	药品	硫酸、氢氧化钠等；	
	采样仪器	烟气采样器(崂应 3072 带加热装置),大气采样器（QC-2A）；过滤 乙烯滤膜等。	
	分析仪器	离子色谱仪（带电导检测器）	
实验步骤	标准曲线的绘制	配置 3-5 个点，起始点为 0。	
	采样条件试验	吸收液选择 吸收效率测试	三种吸收液及串联效率测试
	样品保存	研究具体样品可以保存的条件和 时间，研究保存期间浓度的衰 变。	模拟样品测试
	干扰和去除	含氯颗粒物及氯气干扰试验	参考相关文献及条件试验
	精密度和准确度	分别对不同浓度的样品重复测定 6 次以上，研究本方法的精密度和 准确度。	
	结果的计算	结果的计算包括方法的检出限、 最低检出浓度。	检出限应当满足本标准的技术性能指标。
标准验证	方法检出限	按照 HJ168 仪器测定方法计算该 方法检出限	根据采样体积换算成方法检 出限。
	方法精密度	各验证实验室对标准样品和实际 样品进行精密度研究。	
	方法准确度	各验证实验室对标准未知样和加 标样进行准确度分析。	

具体技术路线见图4-2。

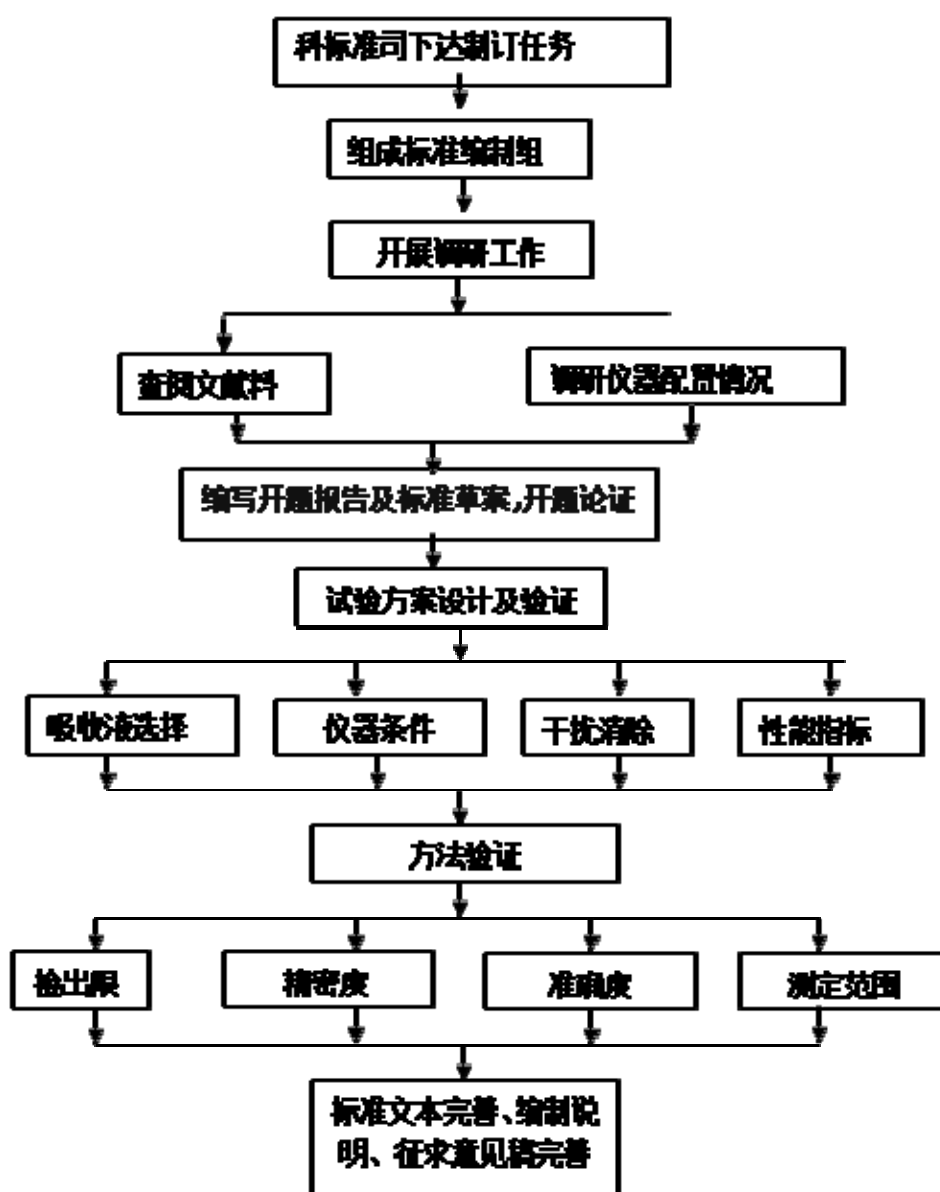


图4-2 技术路线图

本标准所采用的样品采集及分析测试技术，均与国际发达国家的标准体系接轨，同时也非常适应当前我国环境监测工作开展的需要。由于氯化氢的检测已有多年的历史，且随着离子色谱仪的普遍应用，该方法将会在未来的环境监测工作中有良好的应用前景。

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定空气和废气中氯化氢测定的离子色谱法，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化氢的测定标准。其制订内容详述于下：

5.2 氯化氢的定义

由于本标准是对《环境空气与废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（HJ 549-2009）暂行标准的修订，结合其采样及分析方法，以及国内有关污染源排放监测的目的，同时参考美国 EPA，国际标准化组织关于氯化氢的定义，特规定本方法所测得的氯化氢指以气态形式存在的氯化氢气体。

5.3 方法原理

由于氯化氢是酸性气体，易溶于水，即使在酸性条件下也能溶解在水中生成氯离子。但由于环境本底中存在一定的氯化氢，同时颗粒物中存在的氯离子也会对氯化氢的检测产生干扰，通过条件试验，结果表明：用石英滤膜过滤含氯颗粒物后，用水吸收环境空气中的氯化氢，用碱性吸收液吸收固定污染源排放的氯化氢，将氯化氢生成氯化物，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，可以检测出氯化氢气体的含量。

5.4 试剂和材料

因离子色谱法的灵敏度较高，并参照 HJ 168 的相关规定，给出了试剂和材料的引语：“除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水均为电导率小于 $1.0\mu\text{m}/\text{cm}$ ，并经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤的二次去离子水。”。

本标准所用的试剂的配制及保存按照离子色谱操作及影响因素分析，建议贮存于聚乙烯塑料瓶中保存。

由于本方法所测得氯化氢仅包含氯化氢气体。当环境空气和废气中含有氯化物颗粒物时，为避免其干扰，需在吸收液前接装滤膜。对于环境空气或固定污染源废气，当湿度大于 75% 时，氯化氢易吸湿形成盐酸雾并在滤膜上凝结，造成采样系统阻力增大，因此应选择疏水性滤膜。同时，为保证氯化氢的采集效率，应使用含有保温夹套的采样管，并维持保温夹套在 120°C 以上；为保证颗粒物的去除效率，并考虑到目前市场上存在的过滤乙

烯、特氟龙、玻璃纤维、石英、聚四氟乙烯等各种材质的滤膜的化学性质，结合美国 EPA method26A 关于滤膜的选取原则，特选择聚四氟乙烯或石英材质的滤膜用于去除颗粒物的干扰。

5.5 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试剂瓶的材料作了详细说明。

5.5.1 气泡吸收管

当采集环境空气或无组织排放废气时，考虑到水或碱性吸收液的吸收效率相对较高，因此选测 25mL 的气泡吸收管，其他性能指标应符合 HJ479 附录 A 的规定。

当采集固定污染源废气时，选择了 75mL 大型气泡吸收管，其他性能指标应符合 HJ479 附录 A 的规定。

气泡吸收管效率测试见 5.6.2。

5.5.2 烟气采样器

当采集固定污染源废气是，选择带加热功能的烟气采样器，其流量范围为（0~1）L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T47 的规定。

5.5.3 空气采样器

当采集环境空气或无组织排放废气时，选择 空气采样器，其流量范围为（0~1）L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T375 的规定。

5.5.4 采样管

考虑到氯化氢气体易吸附，采样时应选用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。

5.5.5 滤膜夹

聚四氟乙烯滤膜夹，尺寸与滤膜相配。

5.5.6 连接管

为避免干扰，选择用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

5.5.7 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。

5.5.8 其他

真空过滤装置。

聚四氟乙烯或聚乙烯塑料瓶。

具塞比色管，10mL、50mL。

一般实验室常用仪器设备。

5.6 样品

5.6.1 环境空气和无组织废气中氯化氢样品采集

采样装置由引气管、滤膜夹套、吸收装置、流量计量和控制装置等部分组成。

空气采样器：应符合 HJ/T 375 的要求，可自动定时。正常采样情况下，小流量采样器流量范围在 0.1L/min~2.0L/min。采样前须用标准流量计对采样流量进行校准。

滤膜夹套：包括滤膜夹和滤膜。滤膜由聚四氟乙烯（或石英）材料制成，尺寸与滤膜夹相配。滤膜夹包含滤膜固定架和聚四氟乙烯筛网。

吸收装置：由连接套管和吸收瓶组成。

连接套管：聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，可连接滤膜夹套与吸收瓶。

吸收瓶：多孔玻板吸收瓶，25mL；内装 10mL 水作为吸收液。采样前、后用聚四氟乙烯软管连接，放于采样筐内，避免沾污。采样时，进气口与滤膜夹套出口连接，出气口与空气采样器相连。

5.6.2 固定污染源废气中氯化氢样品采集

采集固定污染源排气中的氯化氢可选用 GB/T 16157 中推荐的设备，采样装置包括采样管、滤膜夹套、吸收装置、冷凝装置、流量计量和控制装置等部分，具体示意图见图 5-1。

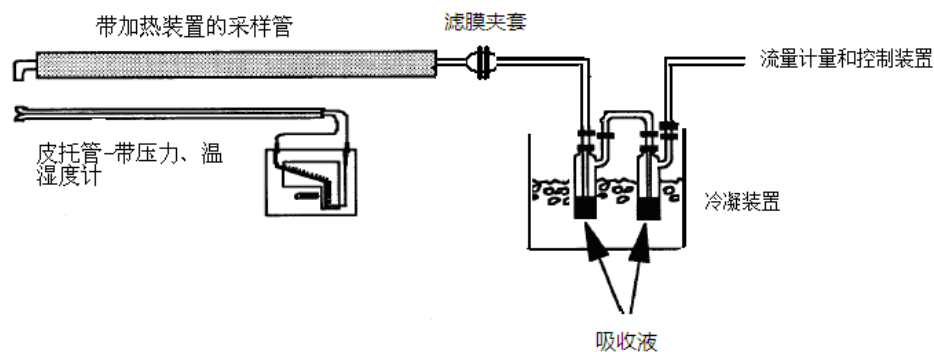


图 5-1 废气中氯化氢采样装置示意图

为了保证氯化氢气体的吸收效率，防止采样中仪器设备对其造成的损失，特规定采样管：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。

烟气采样器，应符合 HJ/T 47 的要求，可自动定时。正常采样情况下，小流量采样器流量范围在 0.1L/min~2.0L/min。采样前须用标准流量计对采样流量进行校准。

吸收装置：须带冷凝装置。由于氯化氢气体加热到 120℃ 以上，为了保证氯化氢的吸收效率，吸收瓶应放置在冷凝装置中，防止氯化氢穿透吸收瓶，造成损失。

流量计量和控制装置：用于指示和控制采样流量的装置，能够在线监测动压、静压、计前温度、计前压力、流量等参数。

5.6.3 现场空白

每次采集样品均应至少带一个现场空白样品。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。

5.6.4 样品的保存

采集的样品应及时进行分析，如不能及时分析，应将样品转移到聚乙烯瓶中，贮存于 4℃ 保存，14d 内进行测定。

5.6.5 试样的制备

5.6.5.1 有组织排放样品

采样后，将两支吸收管中的样品溶液分别注入 50mL 具塞比色管中，用水稀释至标线，摇匀。

5.6.5.2 有组织排放样品空白样品

同（5.6.5.1）处理全程序空白样品。

5.6.5.3 空气样品

将两支吸收管中的样品分别移入两支 10 ml 具塞比色管中，用少量淋洗液洗涤吸收管内壁，润洗液一并移入比色管，稀释至 10ml 标线，摇匀。

5.6.5.4 空气样品空白

全程序空白样品处理步骤同（5.6.5.3）。

5.6.6 试料测定

按照标准曲线相同测试条件进行实际样品和空白样品的测定。

5.7 分析步骤

5.7.1 仪器调试与校准

按照所使用的离子色谱仪给出的工作参数进行仪器调试。仪器开机后运行空白程序，待基线稳定后进行校准和测试。

制备氯化物质量浓度分别为0.0μg/ml、1.0μg/ml、2.0μg/ml、5.0μg/ml、10.0μg/ml、20.0μg/ml的标准系列，量取适量体积的标准系列至聚乙烯进样瓶中，编辑离子色谱应用程序，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度的响应信号（峰面积），以浓度为横坐标，响应值为纵坐标，绘制一元线性回归方程。实验室内绘制标准曲线的试验数据见表5-1。

表5-1 氯化物离子色谱法标准曲线绘制

标准系列一					
Cl ⁻ 浓度（μg/ml）	1.00	2.00	5.00	10.0	50.0
响应值（μS*min）	0.205	0.415	1.205	2.431	12.583
相关系数	$r = 0.9999, y = 0.253x - 0.074$				
标准系列二					
Cl ⁻ 浓度（μg/ml）	0.5	1.00	2.00	5.00	10.0
响应值（μS*min）	0.096	0.180	0.358	0.969	2.014
相关系数	$r = 0.9997, y = 0.203x - 0.028$				

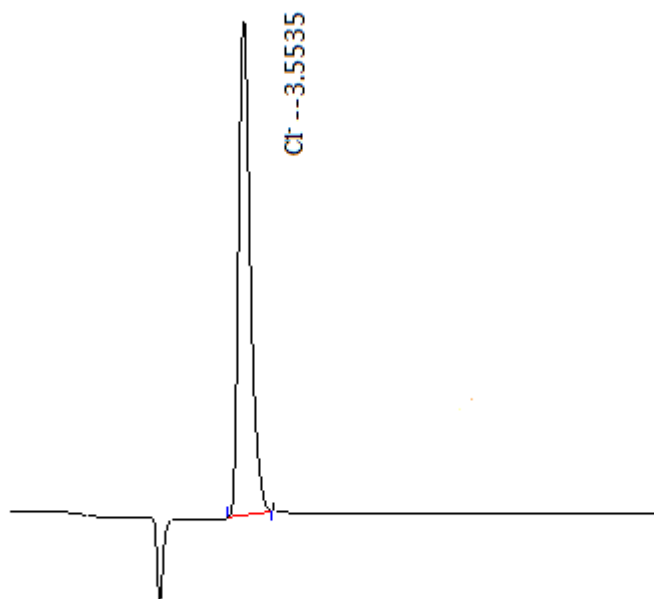


图5-1 氯化物离子色谱法标准曲线

5.7.2 环境空气氯气干扰试验研究

对于环境空气及工作场所空间空气，当存在氯气时，氯气在碱性吸收液中生成氯离子，对测定结果产生正干扰；考虑到氯化氢的高度水溶性（在25℃和1大气压下，1体积水可溶解503体积的氯化氢气体），而以水作吸收液时，可适当降低氯气的溶解率，从而降低对氯化氢测定的干扰。本实验以水和碱性吸收液分别对几类典型的环境空气中氯气和氯化氢的本底值进行了采样分析并进行穿透效率测试，同时使用甲基橙分光光度法对环境空气中氯气浓度进行检测，以确定最佳的环境空气采样条件。其中对于吸收管的选择，HJ/T 549规定可使用玻板吸收管和气泡吸收管，GB16157则说明几种都可以，本次实验以气泡吸收管为例，判断其吸收效率。

按照环境空气氯化氢样品采集方法，以1.0L/min流量采集60min，穿透实验可通过串联两支装有10mL吸收液（水和20mmol/L氢氧化钠溶液）的玻板吸收瓶进行测试，分别测定两支吸收瓶中氯化氢的浓度，当第二支吸收瓶中氯化氢浓度为第一支吸收瓶的25%时，表明第一支吸收瓶浓度已达到饱和；当第二支吸收瓶中氯化氢浓度为第一支吸收瓶的10%时，表明第一支吸收瓶已穿透。同时准备两支各装10mL吸收液的吸收瓶密封后带到现场，进行现场空白测试。

实际检测发现，当采集空气样品体积为30L时，使用甲基橙光度法无法检出氯气，即环境空气中氯气浓度均小于 0.03mg/m^3 ；其它数据见表5-2。

(1) 实验室空白及现场空白测试

从表5-2可以看出,实验室空白(L0)中氯离子含量与现场空白(L0)有明显差异,这主要是由于氯化氢的水溶性及含氯组分的污染引起的,因此在实际测试过程中,氯化氢的检测结果应扣除掉现场空白。考虑到采样及测试过程环节含氯组分的干扰,应保证现场空白氯离子含量应小于样品含量的1/4;否则,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。

(2) 穿透效率及气泡吸收管吸收效率测试

以水及氢氧化钠作吸收液的两支吸收瓶串联时,扣除现场空白,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,可用一支吸收瓶中的吸收液采集环境空气中的氯化氢样品;当以两支吸收瓶串联时,将两支吸收瓶中氯化氢含量相加即得环境空气中氯化氢浓度。本实验所用气泡吸收瓶可以满足一般实验需求。

(3) 氯化氢吸收效率测试

比较以水和 20mmol/L 氢氧化钠溶液作吸收液吸收环境空气中氯化氢,结果发现,两者没有显著性差异。考虑到氯气虽溶于水,但更易于溶于氢氧化钠溶液,因此,为最大限度避免环境空气中氯气的干扰,建议以水作吸收液检测环境空气中的氯化氢气体。

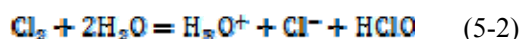
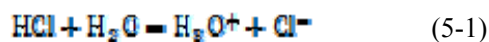
表5-2 环境空气采集吸收效率分析

编号	第一支吸收瓶 Cl ⁻ (mg/L)	第二支吸收瓶 Cl ⁻ (mg/L)	第一支吸收效率 (%)
L0	0.0205	0.0208	
F0	0.0410	0.0405	
S1 (碱)	0.4919	0.0405	100
S2 (碱)	0.5224	0.0405	100
S3 (水)	0.4636	0.0413	100
S4 (水)	0.4536	0.0398	100

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。同时,对于环境空气,气泡吸收瓶吸收效率可满足实验要求,因此,在实际测试中,玻板吸收管和气泡吸收管均可采用。

5.7.3 污染源废气氯气干扰研究

对于固定污染源废气，当废气中含有氯气时，采用《空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》（HJ549-2009 暂行标准）时，使用碱性吸收液采集氯化氢气体，此时氯化氢与氯气在水溶液中发生如下反应：



对于 Cl_2 样品，由于其不易溶于水，其水解反应(式 5-2)程度受吸收液酸碱度及 Cl^- 浓度的影响较大。虽然大部分的文献报道均采用碱性吸收液吸收 HCl 气体，然而在碱性溶液中， Cl_2 容易水解，并形成 Cl^- ，无法与 HCl 在吸收液中形成的 Cl^- 进行区分，从而对 HCl 的测定结果产生正干扰。

根据对北京市几大类固定污染源废气的检测，氯气是氯化氢气体检测过程常见的干扰气体。美国 EPA 则推荐当氯气共存时，用酸、碱吸收液串联系统以避免氯气对氯化氢气体测试的干扰。然而在实际测试过程中发现，酸性吸收液、蒸馏水以及碱性吸收液均对氯气有不同程度的吸收，即使 pH 为 1 的酸性吸收液系统也无法完全去除氯气的干扰，如何最大限度的衡量或避免氯气对氯化氢测试的干扰，是目前氯化氢测试过程中存在的首要问题。

5.7.3.1 吸收液选择

当固定污染源废气中存在氯气时，我们首先对酸、蒸馏水、碱吸收液及其串联系统吸收氯化氢气体和氯气的吸收效率进行了测试，并对该方法在实际检测中的应用进行了研究，以确定氯气的干扰状况以及氯化氢测试过程中氯气干扰去除的方法。

本标准中污染源采样及分析部分参考了 EPA Method 9057、Method 0050、Method 26/26A、JIS K 0107 中的部分内容，同时根据《固定污染源排气中颗粒物测定及气态污染物采样方法》（GB16157-96）中第 9 节“气态污染物采样方法”设置采样系统及装置，并在吸收瓶前端增加装有滤膜的滤夹以去除含氯颗粒态组分的影响。首先我们采用了表 5-2 所示的吸收液串联模式，以 0.5L/min 流量，分别采集氯化氢气体、氯气、实际样品各 20min，进行氯化氢及氯气吸收效率测试。

空白实验：将内装 10mL 吸收液的多孔玻板吸收管带到现场，不抽空气，作为现场空白样品。

表 5-3 吸收液串联方式

系统	吸收液种类及浓度			
1	0.1M H ₂ SO ₄	0.1M H ₂ SO ₄	0.1M NaOH	0.1M NaOH
2	H ₂ O	H ₂ O	0.1M NaOH	0.1M NaOH

按照上述四种串联模式分别对氯化氢气体进行了采集，各个吸收瓶的吸收效率见表 5-4。并使用系统 3 和 4 两种串联模式对氯气标准样品进行采集，并进行了吸收效率测试，具体结果见表 5-4。

表 5-4 氯化氢及氯气吸收效率*

序号	管 1	管 2	管 3	管 4
HCl 系统 1	95.5±0.4	1.5±1.3	--	--
HCl 系统 2	95.7±1.8	1.6±1.3	--	--
HCl 系统 3	95.8±3.5	2.4±0.8	--	--
HCl 系统 4	97.4±3.7	1.9±1.2	--	--
Cl ₂ 系统 3	7.8±0.9	5.3±0.9	85.7±1.1	1.4±0.6
Cl ₂ 系统 4	11.7±0.5	9.7±0.9	75.4±1.3	3.2±1.5

对于四种串联系统，氯化氢气体吸收效率均能达到 95%以上，且酸性吸收液和水对氯化氢气体的吸收效率没有显著性差异；同时，第 3 和第 4 支吸收瓶对氯化氢气体均没有吸收。该结果表明：对于氯化氢气体，由于其高度水溶性，溶于水后发生如式(5-1)的化学反应，水和酸性吸收液系统均能对其完全吸收，并将其全部转变成 Cl⁻。比较两种碱性吸收液发现，即使使用弱碱性氢氧化钠吸收液也能吸收绝大部分的氯化氢气体。

当使用两种串联系统采集氯气标准样品时，前两支吸收瓶中吸收液为酸性吸收液时，超过 86.9%的 Cl₂ 样品穿透过酸性吸收液后被碱性吸收液吸收；而当吸收液为蒸馏水时，有 78.6%的 Cl₂ 样品穿透过蒸馏水被碱性吸收液吸收。因此，当有 Cl₂ 共存时，用酸-碱吸收液串联系统或水-碱系统采集 HCl 气体可至少排除 78.6%的 Cl₂ 干扰。当 Cl₂ 浓度较低，在保证氯化氢吸收效率的情况下，可选择与淋洗液浓度相近的碱性吸收液系统。

5.7.3.2 分离度测试

酸性吸收液、水、碱性吸收液吸收 HCl、Cl₂ 混合标气后生成 Cl⁻，其色谱图见图 5-2~图 5-4。

从样品的色谱图可以看到，三种吸收液中氯离子出峰的时间均在 3.5min 左右，然而对于水做吸收液(A)，氯离子(目标化合物)与其它干扰峰分离度最好；对于酸性吸收液

系统(B)，当氯离子浓度较低时，即 HCl 含量相对较低时，虽然氯离子与相邻的 SO_4^{2-} 达到了基本的基线分离，由于吸收液中存在高浓度的 SO_4^{2-} ，对氯离子的准确定量产生一定的干扰，实际样品测试无法满足灵敏度相对较高的监测要求；当 Cl_2 浓度较高时，串联水-碱、酸-碱吸收液后， Cl_2 被碱性吸收液吸收形成 Cl^- ，即在色谱图(C)中，虽然在 Cl^- 后生成了高浓度的碳酸盐，但 Cl^- 与其它非待测粒子也达到了基本的基线分离。因此，当固定污染源废气中氯离子浓度相对较低时，建议采用水做吸收液吸收氯化氢气体，以最大限度减少氯气的干扰，并相对提高监测灵敏度；当氯气含量较高时，可采用酸-碱吸收液串联系统同时采集氯化氢和氯气样品，即可有效去除氯气的干扰，又可同时监测氯化氢和氯气。

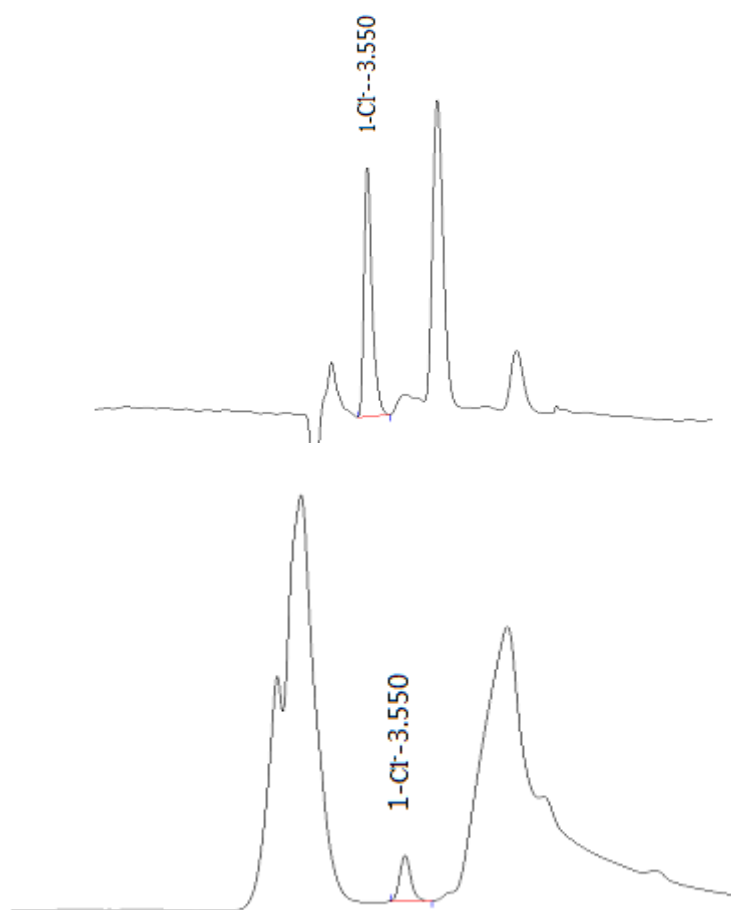


图 5-3 水吸收 HCl、 Cl_2 后生成 Cl^- 色谱图

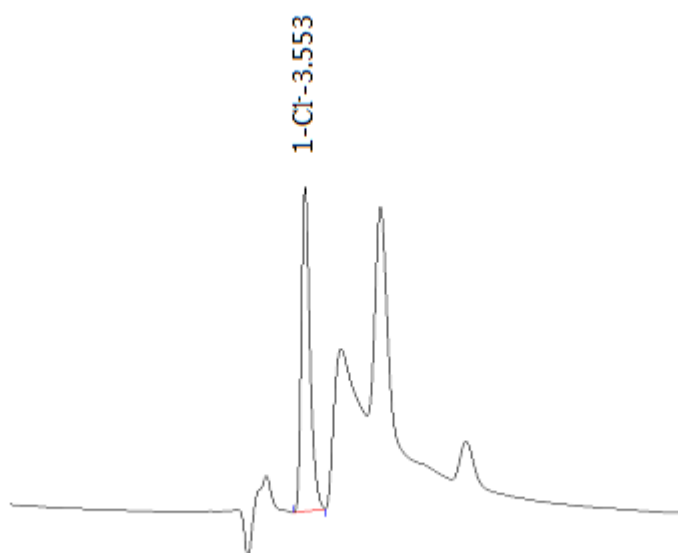


图 5-3 碱性吸收液吸收 HCl、Cl₂后生成 Cl⁻色谱图

5.7.3.3 样品穿透试验

采用模式 3 和 4 两种串联系统对北京某芯片企业及某危废焚烧炉进行实际样品检测，并同时使用碱性吸收液吸收氯化氢气体，甲基橙光度法测定氯气两种方法进行对照实验。具体结果见表 5-5。

表 5-5 实际样品测试结果(单位：mg/m³)

样品	水-碱串联系统		酸-碱串联系统		Cl ₂ 浓度 (甲基橙光度法)	HCl 浓度 碱性吸收液
	HCl 浓度	Cl ₂ 浓度	HCl 浓度	Cl ₂ 浓度		
1	31.7	2.1	30.6	2.3	2.6	32.9
2	32.0	1.5	30.9	1.7	1.9	33.6
3	7.1	4.8	6.2	5.3	5.6	7.9
4	11.3	4.2	10.6	4.6	5.2	12.8

从表 5-4 可以看出，当使用碱性吸收液测试某芯片企业时，其固定污染源废气中氯化氢含量为 32.9 和 33.6 mg/m³，使用水-碱串联系统避免了 3.6%和 4.8%的测试误差；使用酸-碱串联系统避免了 7.0%和 8.0%的测试误差。当使用碱性吸收液采集某危废排气筒时，氯化氢含量分别为 7.9 和 12.8 mg/m³；使用水-碱串联系统避免了 10.1%和 11.7%的测试误差；使用酸-碱串联系统避免了 21.5%和 17.2%的测试误差。虽然此类废气中氯化氢与氯气绝对含量均较低，然而由于氯气含量相对氯化氢较高，此时如果使用碱性吸收液采集则会带来较大的测量误差；同时对于氯气测量也可发现，使用水-碱吸收液串联系统，与甲基

橙光度法产生 14.3%-21.1%的偏差；使用酸-碱吸收液串联系统，产生 5.4%-11.5%的偏差。

综合以上分析测试结果，当固定污染源废气中含有氯气时，可采用酸-碱吸收液串联系统同时采集氯化氢和氯气样品，即可最大限度有效去除氯气的干扰。当固定污染源中仅含有氯化氢气体时，为保证氯化氢的吸收效率，建议采用与淋洗液浓度一致的碱性吸收液吸收氯化氢气体。

本次实验过程也均使用了大型气泡吸收瓶，以上实验结果同样显示第一支气泡吸收瓶吸收效率均>95%，因此本标准可建议使用气泡吸收瓶。

5.7.4 样品保存时间

采集的样品应及时进行分析，如不能及时分析，应将样品转移到聚乙烯瓶中，贮存于 4℃ 保存。对固定污染源和环境空气同时采集3个有效性平行样品，对其保存时间进行分析。当日分析后，保存4℃冰箱中，7d后拿出，放置于室温后进行测定，测定完成后重新放置冰箱，14d后重复以上步骤进行测定，样品分析结果见下表。以上分析显示，14d内样品测量结果无显著变化。因此建议样品保存时间为14d（0~4℃）。

表 5-6 样品保存时间检测结果

样品类型	No.	Cl ⁻ (mg/L) 1d	Cl ⁻ (mg/L) 7d	Cl ⁻ (mg/L) 14d	相对标准偏差(%)
固定污染源	1	28.0634	28.0052	27.4562	1.2
	2	26.5345	26.4158	26.1423	0.8
	3	27.5648	27.5195	27.1259	0.9
环境空气	4	0.4919	0.4845	0.4212	8.3
	5	0.5224	0.5143	0.4548	8.7
	6	0.4636	0.4512	0.4189	5.2

5.8 结果计算

5.8.1 环境空气和无组织废气

环境空气和无组织废气中氯化氢的浓度按下式(5-3)计算

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times 10.0}{V_{nd}} \times \frac{36.45}{35.45} \quad (5-3)$$

式中： $\rho_{(\text{HCl})}$ —环境空气中 HCl 的浓度，mg/m³；

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。

5.8.2 固定污染源废气

固定污染源废气中氯化氢的浓度按下式（5-4）计算：

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times V_1}{V_{nd}} \times \frac{50}{10.0} \times \frac{36.45}{35.45} \quad (5-4)$$

式中： $\rho_{(\text{HCl})}$ —固定污染源废气中 HCl 的浓度，mg/m³；

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_1 —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。

5.9 质量保证与质量控制

本标准依据固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（HJ/T 373）、环境空气质量监测规范（试行）、固定源废气监测技术规范（HJ/T 397）、环境空气质量手工监测技术规范（HJ/T 194）和实验室间验证结果，给出以下质控措施和规定。

5.9.1 质量控制与质量保证参照 HJ/T 373 执行。

5.9.2 采集固定污染源废气时，其吸收液浓度是淋洗液浓度的 50 倍，故样品溶液在测定前须稀释 50 倍，使其浓度与淋洗液相近，当浓度相差大时，测定误差增大。

5.9.3 当废气中氯化氢浓度低时，吸收液可配浓度低一些，测定时稀释至与淋洗液浓度相近。

5.9.4 本法灵敏度高，吸收管、连接管及各器皿均应仔细洗涤；操作中注意防止自来水及空气微尘中氯化物的干扰。

5.10 方法性能指标

5.10.1 方法检出限

5.10.1.1 检出限的确定方法

按照 HJ168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 7 次平行测定。样品溶液中待检物质的方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$MDL = t \times S$$

其中：“*t*”表示研究值的 99%可信度和采用 *n*-1 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量的 *t*=3.14；“*S*”表示重复测定 7 次的标准偏差。

对于空气和废气中氯化氢的测定，当采样体积固定时，其检出限的计算公式为：

$$MDL = t \times S$$

5.10.1.2 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在水中加入适量的标准溶液配制空白加标样品，进行 7 次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见下表 5-7：

表 5-7 实验室内检出限（离子色谱法测定氯化物）

平行号		试样 (0.1mg/L)	试样 (0.4mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.137	0.455
	2	0.131	0.454
	3	0.136	0.460
	4	0.136	0.460
	5	0.134	0.452
	6	0.137	0.443
	7	0.142	0.451
平均值 $\bar{x}_i (mg/L)$		0.136	0.454
标准偏差 $S_i (mg/L)$		0.003	0.006
t 值		3.143	3.143
方法检出浓度 (mg/L)		0.01	0.02
方法检出限 (mg/m ³)		对于环境空气，取检出浓度为 0.02mg/L，当采样体积为 60L 时，方法检出限为 $0.02mg/L \times \frac{10mL}{60L} \times \frac{36.45}{35.45} = 0.004mg/m^3$ 对于固定污染源废气，取检出浓度为 0.02mg/L、当采样体积为 10L 时，方法检出限为： $0.02mg/L \times \frac{50mL}{10L} \times \frac{36.45}{35.45} = 0.1mg/m^3$	

5.10.2 方法精密度

按方法的测定上限浓度 c ，配置浓度约为 0.1 c 、0.5 c 、0.9 c 的标准溶液，每种标准溶液平行双份，每份按方法操作步骤平行测定 6 次，将所得数据填入表 5-8 和表 5-9 中，按规定公式进行平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数的计算。

表 5-8 实验室内精密度测定

平行号		试样					
		0.1c (0.2mg/L)		0.5c (1.0mg/L)		约 0.9c (2.0mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.204	0.206	1.11	1.06	1.96	1.91
	2	0.208	0.207	1.15	1.12	2.03	2.04
	3	0.213	0.213	1.06	1.08	2.16	2.15
	4	0.201	0.204	1.05	1.06	2.04	2.01
	5	0.199	0.204	1.17	1.17	2.17	2.16
	6	0.217	0.217	1.10	1.16	2.07	2.08
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.208		1.11		2.06	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.006		0.046		0.081	
相对标准偏差 (%)		2.9		4.2		4.1	

表 5-9 实验室内精密度测定

平行号		试样					
		0.1c (5mg/L)		0.5c (25mg/L)		约 0.9c (50mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	5.24	5.21	25.0	25.9	52.1	51.5
	2	5.05	5.25	25.8	25.7	51.3	51.1
	3	5.23	5.23	25.9	25.9	52.9	51.1
	4	5.25	5.17	28.8	25.9	51.1	51.5
	5	5.24	5.19	25.7	25.8	51.2	51.4
	6	5.13	5.21	25.8	25.7	50.7	50.8
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		5.20		26.0		51.4	
标准偏差 S_i (mg/L)		0.059		0.918		0.598	
相对标准偏差 (%)		1.1		3.5		1.2	

5.10.3 方法准确度

实验室内对有证标准物质、实际样品、实际样品加标分别测定 6 次，结果比较结果见表 5-10~表 5-11，结果用 SPSS 进行分析，结果无显著性差异。

表 5-10 实验室内准确度测定

平行号		有证标准物质		
		标准物质 1 (编号 201826)	标准物质 2 (编号 201824)	标准物质 3 (编号 204717)
测定结果 (mg/L)	1	5.16	44.6	0.475
	2	5.15	44.7	0.494
	3	5.15	44.2	0.469
	4	5.14	44.2	0.470
	5	5.14	44.3	0.482
	6	5.03	44.5	0.483
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		5.13	44.4	0.479
标准物质浓度 (mg/L)		5.02±0.24	44.0±1.0	0.494±0.029
标准偏差 S_i (mg/L)		0.049	0.214	0.009
相对标准偏差 (%)		1.0	0.5	2.0

表 5-11 实际样品加标测定

平行号		实际样品			
		1#样品	1#样品加标	2#样品	2#样品加标
测定结果 (mg/L)	1	1.86	3.91	15.9	24.9
	2	1.31	3.16	28.1	38.7
	3	1.94	4.02	11.1	22.0
	4	1.05	3.11	12.5	21.9
	5	1.04	2.98	4.82	14.4
	6	1.05	2.95	15.9	25.2
加标量 μ (mg/L)		2.0		10.0	
加标回收率 P_i (%)		92.5~104		90.0~109	

注：1#样品实际环境空气采集样品；2#样品为实际污染源采集样品。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

参与方法验证的有实验室资质的单位有：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、北京房山区环境监测站、北京市海淀区环境监测站。以上实验室分析人员均有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。具体验证试验室和人员基本情况见表 6-1，基本仪器见表 6-2。

表 6-1 参加验证的人员情况登记表

单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加工作年份
江苏省环境监测中心	李媛	女	31	工程师	环境监测	2002 年
	严堯	女	30	工程师	环境工程	2005 年
北京大学环境工程实验室	孙卫玲	女	38	副教授	环境工程	2002 年
	陈倩	女	29	工程师	环境工程	2008 年
	朝晖	女	43	工程师	分析化学	1992 年
北京市理化分析测试中心	郎爽	女	37	副研究员	环境工程	1998 年
	范筱京	女	53	助理研究员	分析化学	1984 年
	冯海静	女	27	研究实习员	食品科学与	2007 年
	冯月超	女	34	助理研究员	食品科学	2001 年
北京市房山区环境监测站	许海凤	女	25	科员	环境科学	2010 年
	安美静	女	28	科员	工商管理	2008 年
	郑迪凯	男	26	助理工程师	环境工程	2008 年
北京市海淀区环境监测站	周平丽	女	35	工程师	环境管理	1998 年
	王琪然	女	23	助理工程师	环境监测	2010 年

6.1.2 方法验证方案

验证工作的主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1) 方法检出限的测定：按照 HJ168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，按照给定分析方法的全过程进行处理和测定，共进行 7 次平行测定，计算出最低检出浓度，根据最大采样体积、吸收液的体积和浓度计算出氯化氢的检出限。

(2) 精密度的验证：各验证实验室对氯化物标准使用液平行测定 6 次，分别计算不同浓度（含量）样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

(3) 准确度的验证：各验证实验室使用国家有证标准物质（两种浓度，统一发放）进行分析确定准确度，每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度（含量）水平标准物质的平均值、标准偏差、相对误差、加标回收率等各项参数

6.2 方法验证过程

按照验证方案准备标准有证参考物质及方法验证报告表等分发各验证单位。与验证单位确定验证时间。要求在验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按 HJ 168 的要求完成方法验证报告。

6.3 方法验证结论

本方法验证采用《环境空气与废气 氯化氢的测定 离子色谱法》，方法的检出限、精密度和准确度是评价方法水平的主要技术指标，方法验证的结果如下：

6.3.1 方法检出限

取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，对于环境空气，当采样体积为 60L 时，该方法的检出限为 0.004mg/m³，测定下限为 0.016 mg/m³；对于固定污染源废气，当采样体积为 10L 时，该方法的检出限为 0.13mg/m³，测定下限为 0.5mg/m³。

6.3.2 方法精密度

6 家实验室分别对 4 中浓度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、0.005~0.081、0.050~0.918、0.050~0.598；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、0.004、0.42、0.25；再现性 R 分别为：0.19、0.12、2.65、1.66。

6.3.3 方法准确度

6 家实验室分别对 3 种浓度的标准样品进行 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%。

6.4 方法验证遇到的问题与建议

无

7 与开题报告的差异说明

7.1 方法检出限的改动

本标准根据《固定污染源排气中颗粒态测定和气态污染物采样方法》以及《环境空气质量手工监测技术规范》对环境空气及固定污染源废气中的氯化氢进行采集，各验证实验室进行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“对于有组织排放废气，本方法的检出限为 $1\text{ }\mu\text{g}/50\text{ mL}$ ，当采样体积为 10 L 时，检出限为 $0.5\text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $2\text{ mg}/\text{m}^3$ 。对于环境空气，本方法的检出限为 $0.2\text{ }\mu\text{g}/10\text{ mL}$ ，当采样体积为 60 L 时，检出限为 $0.003\text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.12\text{ mg}/\text{m}^3$ 。”改为：

“对于有组织排放废气，本标准的方法检出限为 $1.0\text{ }\mu\text{g}/50\text{ mL}$ 吸收液，采样体积为 10 L 时，氯化氢的检出限为 $0.13\text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.5\text{ mg}/\text{m}^3$ 。对于环境空气，本标准的方法检出限为 $0.2\text{ }\mu\text{g}/10\text{ mL}$ 吸收液，采样体积为 60 L 时，氯化氢的检出限为 $0.004\text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.02\text{ mg}/\text{m}^3$ 。”

7.2 干扰和消除部分

原暂行方法标准中无“干扰和消除部分”的特殊规定，本标准根据实际样品的研究测定结果对“干扰和消除部分”进行了补充，增加了如下内容：“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。氯化物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，可去除环境空气或废气中氯化物颗粒物的干扰。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。”

7.3 试剂和材料的改动

(1) 补充了二次去离子水的电导率的限值应小于 $1.0\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

(2) 原方法标准中规定淋洗液为氢氧化钾-碳酸钠溶液，考虑到不同厂家及型号的离子色谱仪测定氯离子时对淋洗液的要求不同，本方法标准中对淋洗液说明如下：“淋洗液，根据仪器型号及色谱柱使用条件进行配置。”

(3) 吸收液：原方法标准采用“氢氧化钾-碳酸钠溶液”，考虑到氯化氢的高度水溶液及酸性，本标准将吸收液修改为：“氢氧化钠吸收液I， $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ ；氢氧化钠吸收液II， $c(\text{NaOH})=20\text{ mmol/L}$ ”

(4) 氯化物标准溶液：增加了“也可使用有证标准溶液进行配制”。

(5) 0.1mol/L 硫酸溶液：因在去除氯气干扰时需使用硫酸溶液，补充了 0.1mol/L 硫酸溶液的配制方法。

7.4 样品采集与保存的改动

(1) 样品部分增加了 7.1 吸收管的准备内容。

(2) 修改了有组织排放样品采集方法，将原标准中的“串联两支各装 5.0mL 吸收液的多孔玻板吸收管”修改为：“串联两支各装 50.0mL 吸收液的大型气泡吸收管”。

(3) 增加了全程序空白样品的个数为两个。

(4) 样品保存时间修改为（0~4）℃可保存 14d。

7.5 分析步骤

(1) 给出了参考的了离子色谱条件。

(2) 标准曲线绘制内容中，将低浓度标准曲线系列修改为 0~5.0mg/L。

7.6 精密度与准确度

根据 6 家实验室的验证结果，补充了精密度与准确度的测定结果。

7.7 质量保证与质量控制

补充完善了质量保证与质量控制的内容。

8 标准实施建议

对标准实施提出建议和意见。

9 函审及征求意见处理情况

2013 年 8 月，环保部针对该标准向两位专家征求意见，两位专家共提出书面修改意见 34 条，具体处理意见见附表二。

10 参考文献

- [1] European Commission-European Chemical Bureau 2000, WHO 1982.
- [2] 牟金玲. 环境空气中氯化氢的测定与标准[J], 环境与健康, 153-156.
- [3] 《环境空气质量标准》[S]. GB 3095-2012.
- [4] 《工业企业设计卫生标准》[S]. TJ36-97.
- [5] 沈志群, 张琪, 缪建军. 对环境空气氯化氢浓度限值的探讨[J], 中国环境监测, 2008, 24:18-20.
- [6] 《大气污染物综合排放标准》[S]. GB16297-1996.
- [7] 《陶瓷工业污染物排放标准》[S]. GB 25464—2010.
- [8] 《生活垃圾焚烧污染控制标准》[S]. GB18483-2000.

- [9] 《镁钛工业污染物排放标准》[S]. GB 25468—2010.
- [10] 《铜、钴、镍工业污染物排放标准》[S]. GB 25467 —2010
- [11] 《电镀污染物排放标准》[S], GB 21900—2008.
- [12] 《危险废物焚烧大气污染物排放标准》[S], (DB11 / 503-2007)
- [13] 国家环境保护总局空气和废气监测分析方法编委会, 氯化氢 气态污染物的测定. 空气和废气监测分析方法 (第四版增补版) [M], 中国环境科学出版,2007.
- [14] EPA method 321. Measurement of gaseous Hydrogen Chloride emissions at Portland Cement Kilns by Fourier Transform Infrared Spectroscopy.
- [15] HYDROGEN CHLORIDE, EPA CAS N°: 7647-01-0.
- [16] EPA method 26, Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources (Non-Isokinetic method).
- [17] EPA method 26A, Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources (Isokinetic method).
- [18] 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.
- [19] Test method 9056, Determination of inorganic anions by ion chromatography.
- [20] Test method 9057, Determination of chloride from HCl/Cl₂ emission sampling train (method 0050 and 0051) by anion chromatography.
- [21] JIS K 0107:2002- Methods for determination of hydrogen chloride in flue gas.
- [22] Test method 7093, National Institute Of Occupational Safety & Health (S).
- [23] EPA method 0050, Isokinetic HCl/Cl₂ emission sampling train.(固定源采样).
- [24] EPA method 0051, Midget impinger HCl/Cl₂ emission sampling train.
- [25] ISO 19702:2006 Toxicity testing of fire effluents—Guidance for analysis of gases and vapours in fire effluents using FTIR gas analysis.
- [26] EPA method 322. Measurement of gaseous Hydrogen Chloride emissions at Portland Cement Kilns by GFCIR(Infrared gas-filter correlation).
- [27] ASTM WK 24057-New Test Method for Determination of Volatile Inorganic Acids (HCl, HBr, and HNO₃) Using Filter Sampling and Suppressed Ion Chromatography.
- [28] 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
- [29] 《固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法》[S], HJ/T 27-1999.
- [30] 《氯化物工作场所空气中有毒物质测定|氯气|氯化氢和盐酸|二氧化氯》[S],GBZ/T 160.37—2004.
- [31] 《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法(暂行)》[S], HJ 549-2009.
- [32] 《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法(暂行)》[S], HJ 548-2009.
- [33] M. G. Baron^a, R. Narayanaswamy^b  and S. C. Thorpe^c. Hydrophobic membrane sensors for the optical determination of hydrogen chloride gas, Sensors and Actuators B: Chemical,1996,34: 511-515.

- [34] 胡培勤 戴桂勋 张春和等. 空气中氯化氢的离子色谱法[J]. 环境与健康杂志, 2006, 23:273-274.
- [35] 钱飞中, 李应群. 离子色谱法测定环境空气中氯化氢[J]. 现代科学仪器, 2002, 6:16-17.
- [36] 麦爱华. 离子色谱法测定大气氯化氢的质量保证措施探讨. 广州环境科学, 2007, 22:17-19.
- [37] 琚会艳, 安永生, 卢一福. 采样容器溶出氯离子对监测空气中氯化氢的干扰分析[J], 环境监测管理与技术, 2008, 20: 57
- [38] 陈惠珠 彭谦. 离子色谱法测定车间空气中氯化氢. 现代科学仪器, 2003, 1:67-68.
- [39] 茅海琼, 赵倩, 樊硕果等, 离子色谱法测定污染源废气中的氯化氢, 现代科学仪器, 2009, 5:101-102.
- [40] 崔丽英, 王在峰, 马海丽. 离子色谱法测定化工工艺尾气中氯化氢. 理化检验-化学分析, 2004, 40:529-530.

附件一

方法验证报告

方法名称：环境空气与废气 氯化氢的测定 离子色谱法

项目承担单位：北京市环境保护监测中心

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、北京市房山区环境监测站、北京市海淀区环境监测站

项目负责人及职称：杨懂艳（高级工程师）

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话：010-68717270

报告编写人及职称：杨懂艳（高级工程师）

报告日期：2012 年 08 月 21 日

1 方法验证实验室基本情况

本次验证选取了 6 家有资质实验室，具体实验室仪器使用情况见附表 1-1。

附表 1-1 实验室使用仪器登记表

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	离子色谱仪	Dionex ICS-3000	06040450	正常
2	江苏省环境监测中心	离子色谱仪	Dionex ICS-1100	10110726	正常
3	北京大学环境工程实验室	离子色谱仪	Dionex ICS-2500	04040585	正常
4	北京市理化分析测试中心	离子色谱仪	Dionex ICS-1500	05080909	正常
5	北京市房山区环境监测站	离子色谱仪	Metrom-883	09146	正常
6	北京市海淀区环境监测站	离子色谱仪	Dionex ICS-2000	09090777	正常

2 方法验证数据汇总

附表 2-1 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据 单位： mg/m^3

实验室号	环境空气（采样体积为60L）		固定污染源废气（采样体积为10L）	
	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	检出限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	测定下限 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	0.002	0.008	0.09	0.4
2	0.004	0.016	0.06	0.2
3	0.003	0.012	0.12	0.5
4	0.003	0.012	0.05	0.2
5	0.003	0.012	0.03	0.1
6	0.001	0.004	0.13	0.5
L	6			

*注：实验室编号对应的实验室同附表 1-1。

结论：取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即对于环境空气，当采样体积为 60L 时，方法检出限为 $0.004\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.016\text{mg}/\text{m}^3$ 。对于固定污染源废气，当采样体积为 10L 时，方法检出限为 $0.13\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

附表 2-2 方法精密度数据汇总

实验 室号	浓度（1.0mg/L）			浓度（2.0mg/L）			浓度（25.0mg/L）			浓度（50.0mg/L）		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (	$\bar{x}_i$	S_i	RSD _i (

			%)			%)			%)			%)
1	1.11	0.046	4.2	2.06	0.081	4.1	26.0	0.918	3.5	51.7	0.598	1.2
2	0.99	0.007	0.7	2.03	0.005	0.2	23.9	0.063	0.3	50.8	0.303	0.6
3	0.98	0.012	1.3	2.01	0.009	0.5	25.2	0.063	0.2	50.8	0.222	0.4
4	1.05	0.05	0.5	2.01	0.04	2.1	24.4	0.13	0.5	50.9	0.05	0.1
5	1.00	0.008	0.8	2.06	0.009	0.4	24.2	0.15	0.6	50.9	0.12	0.2
6	1.09	0.086	7.9	2.01	0.018	0.9	25.8	0.050	0.2	52.0	0.137	0.3
L	6			6			6			6		
总评 均值	1.04			2.03			24.92			51.18		
S'	0.055			0.024			0.877			0.527		
RSD'	5.31			1.21			3.52			1.03		
重复 性限 r	0.006			0.004			0.42			0.25		
再现 性限 R	0.19			0.12			2.65			1.66		

结论：6家实验室分别对4中浓度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、0.005~0.081、0.050~0.918、0.050~0.598；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、0.004、0.42、0.25；再现性R分别为：0.19、0.12、2.65、1.66。

附表 2-3 方法准确度数据汇总

实验室号	(0.494±0.029) mg/L		(44.0±1.0)mg/L		(5.02±0.24)mg/L	
	$\bar{x}_i$	RE _i (%)	$\bar{x}_i$	RE _i (%)	$\bar{x}_i$	RE _i (%)
1	0.479	-3.04	44.4	0.91	5.13	2.19
2	0.498	0.81	44.4	0.91	4.86	-3.19
3	0.487	-1.42	45.1	2.50	4.82	-3.98
4	0.513	3.85	44.5	1.14	4.93	-1.79
5	0.515	4.25	44.2	0.45	4.99	-0.60
6	0.478	-3.24	44.4	0.91	5.04	0.40
L	6		6		6	
$\overline{RE}$	0.20		1.14		-1.16	

S_{RE}	3.32	0.70	2.30
----------	------	------	------

结论：6家实验室分别对3种浓度的标准样品进行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%。

3 方法验证原始数据

3.1 方法验证检出限、测定下限原始数据

附表 3-1 验证实验室方法检出限、测定下限测试数据 单位：mg/L

编号	测定值							$\bar{x}_i$	S_i	检出限 mg/m ³	测定下限 mg/m ³
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.137	0.131	0.136	0.136	0.134	0.137	0.142	0.136	0.003	0.003	0.012
	0.455	0.454	0.460	0.460	0.452	0.443	0.451	0.454	0.006	0.1	0.4
2	0.086	0.086	0.097	0.088	0.104	0.088	0.094	0.092	0.007	0.003	0.012
	0.396	0.390	0.388	0.385	0.391	0.388	0.391	0.390	0.003	0.1	0.4
3	0.071	0.081	0.075	0.083	0.081	0.090	0.086	0.081	0.006	0.003	0.012
	0.478	0.464	0.485	0.474	0.476	0.483	0.485	0.478	0.008	0.1	0.4
4	0.115	0.093	0.096	0.089	0.100	0.096	0.092	0.097	0.009	0.005	0.02
	0.393	0.399	0.392	0.401	0.393	0.396	0.396	0.396	0.003	0.2	0.8
5	0.107	0.108	0.112	0.109	0.107	0.108	0.109	0.109	0.002	0.003	0.012
	0.397	0.398	0.397	0.399	0.397	0.395	0.393	0.397	0.002	0.1	0.4
6	0.130	0.131	0.149	0.134	0.132	0.134	0.136	0.135	0.006	0.003	0.012
	0.398	0.395	0.397	0.375	0.394	0.395	0.396	0.393	0.007	0.1	0.4

*注：实验室编号对应的实验室同附表 1-1。

3.2 方法验证精密度原始数据

附表 3-2 验证实验室精密度测试数据（1mg/L） 单位：mg/L

编号	测定值						$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i\%$
	1	2	3	4	5	6			
1	1.11	1.15	1.06	1.05	1.17	1.10	1.11	0.046	4.2
	1.06	1.12	1.08	1.06	1.17	1.16			
2	0.99	1.00	0.99	0.99	0.98	0.98	0.99	0.007	0.7
3	0.96	0.97	0.98	0.98	0.98	0.99	0.98	0.012	1.3

4	1.02	1.02	1.03	1.03	1.02	1.03	1.05	0.05	0.5
5	0.99	1.00	1.01	1.00	1.00	1.01	1.00	0.008	0.8
6	0.964	1.16	1.14	1.15	0.973	1.15	1.09	0.086	7.9

*注：实验室编号对应的实验室同附表 1-1.

附表 3-3 验证实验室精密度测试数据（2mg/L） 单位：mg/L

编号	测定值						$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i \%$
	1	2	3	4	5	6			
1	1.96	2.03	2.16	2.04	2.17	2.07	2.06	0.081	4.1
	1.91	2.04	2.15	0.01	2.16	2.08			
2	2.04	2.03	2.04	2.03	2.03	2.04	2.03	0.005	0.2
3	2.00	2.00	2.01	2.02	2.02	2.01	2.01	0.009	0.5
4	2.00	2.03	1.99	1.98	2.09	1.97	2.01	0.04	2.1
5	2.07	2.05	2.05	2.06	2.06	2.06	2.06	0.009	0.4
6	2.05	2.01	2.00	2.00	2.00	2.01	2.01	0.018	0.9

附表 3-4 验证实验室精密度测试数据（25mg/L） 单位：mg/L

编号	测定值						$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i \%$
	1	2	3	4	5	6			
1	25.0	25.8	25.9	28.8	25.7	25.8	26.0	0.918	3.5
	25.9	25.7	25.9	25.9	25.8	25.7			
2	24.0	23.9	24.0	23.9	23.9	24.0	23.9	0.063	0.3
3	25.2	25.2	25.3	25.3	25.3	25.2	25.2	0.063	0.2
4	24.4	24.5	24.3	24.2	24.3	24.5	24.4	0.13	0.5
5	24.1	24.0	24.3	24.4	24.1	24.2	24.2	0.15	0.6
6	25.7	25.7	25.8	25.8	25.8	25.7	25.8	0.050	0.2

附表 3-5 验证实验室精密度测试数据（50mg/L） 单位：mg/L

编号	测定值						$\bar{x}_i$	S_i	$RSD_i \%$
	1	2	3	4	5	6			
1	52.1	51.3	52.9	51.1	51.2	50.7	51.7	0.598	1.2
	51.5	51.1	51.1	51.5	51.4	50.8			
2	50.9	51.0	50.3	50.6	50.6	51.2	50.8	0.303	0.6
3	50.4	51.1	50.9	50.7	50.9	50.8	50.8	0.222	0.4
4	51.0	50.9	50.8	50.8	50.9	50.9	50.9	0.05	0.1

5	51.1	50.9	50.8	51.0	50.9	51.0	50.9	0.12	0.2
6	51.8	51.9	51.9	51.9	52.1	52.2	52.0	0.137	0.3

3.2 方法验证准确度原始数据

附表 3-6 验证实验室准确度测试数据（204717） 单位：mg/L

编号	测定值						$\bar{x}_i$	$RSD_i\%$	有证标准物质浓度范围
	1	2	3	4	5	6			
1	0.475	0.494	0.469	0.470	0.482	0.483	0.479	2.0	0.494±0.029
2	0.501	0.492	0.498	0.499	0.500	0.498	0.498	0.8	0.494±0.029
3	0.482	0.490	0.491	0.478	0.488	0.493	0.487	-1.5	0.494±0.029
4	0.499	0.519	0.516	0.515	0.520	0.511	0.513	3.9	0.494±0.029
5	0.516	0.514	0.515	0.517	0.514	0.516	0.515	4.3	0.494±0.029
6	0.474	0.474	0.476	0.480	0.481	0.483	0.478	-3.2	0.494±0.029

附表 3-7 验证实验室准确度测试数据（201824） 单位：mg/L

编号	测定值						$\bar{x}_i$	$RSD_i\%$	有证标准物质浓度范围
	1	2	3	4	5	6			
1	44.6	44.7	44.2	44.2	44.3	44.5	44.4	0.9	44.0±1.0
2	44.1	44.4	44.6	44.5	44.4	44.5	44.4	0.9	44.0±1.0
3	45.3	44.9	45.3	45.2	45.0	45.1	45.1	2.5	44.0±1.0
4	44.4	44.5	44.4	44.4	44.6	44.5	44.5	1.1	44.0±1.0
5	44.2	44.4	44.1	44.0	44.2	44.1	44.2	0.5	44.0±1.0
6	44.4	44.3	44.2	44.5	44.4	44.3	44.4	0.9	44.0±1.0

附表 3-8 验证实验室准确度测试数据（201826） 单位：mg/L

编号	测定值						$\bar{x}_i$	$RSD_i\%$	有证标准物质浓度范围
	1	2	3	4	5	6			
1	5.16	5.15	5.15	5.14	5.14	5.03	5.13	1.0	5.02±0.24
2	4.86	4.80	4.89	4.89	4.83	4.88	4.86	-3.2	5.02±0.24
3	4.87	4.79	4.84	4.82	4.81	4.80	4.82	-3.9	5.02±0.24
4	5.09	4.91	4.88	4.90	4.91	4.89	4.93	-1.8	5.02±0.24
5	4.92	4.92	5.03	5.09	5.07	4.92	4.99	0.6	5.02±0.24
6	5.01	5.02	5.03	5.04	5.05	5.06	5.04	0.4	5.02±0.24

附件二

国家环境保护标准专家函审情况汇总处理表

标准名称		空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法（1207.43）			
标准主编单位		北京市环境保护监测中心			
序号	标准条款编号	意见内容	提出单位	处理意见及理由	备注
一、函审专家一意见					
1	0	封面 HJ 等格式有问题	上海市环境监测中心	已按标准格式修改	
2	4 干扰和消除	干扰与消除中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。如何具体操作，吸收液种类，酸性吸收液浓度？		在采样环节已说明	
3	7.2.1	7.2.1 中在采样装置上串联两支各装 50.0mL 吸收液（5.2）是否一定要串联？是否可与滴定法时采样要求，连接一支装 50.0mL 吸收液？（有组织只要一支，无组织的浓度不会很高）		固定污染源与无组织采样不同，已分开。为避免穿透，建议串联两支。	
4	7	7 样品的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（文中的范围太宽泛，难操作）？		实际样品采集浓度依据工艺推算，准确值均无法估算，无法给出精确流量和时间。	
5	7	7 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，		11.3 质量保证与质量控制已补充说明。湿度高	

		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?		时，因使用带有加热设备的采样枪，且在120℃温度下，氯化氢已气化。	
6	7.5	穿透试验中两支串联吸收管的吸收效率,是指吸收瓶的效率还是吸收液的效率?(进行该试验的前提是先知2支吸收瓶各自的吸收效率基本一致的前提下实现)	上海市环境监测中心	吸收效率指吸收液的吸收效率	
7	9 结果计算与表达	第9结果计算中缺少结果表示即位数的规定		已增加有效位数	
8	11 质量保证与质量控制	质量保证和质量控制中 11.2 需书写完整理(采样前和采样后要用经检定合格的高一级的流量计(如一级皂膜流量计)在采样负载条件下校准采样系统的采样流量，取两次校准的平均值作为采样流量的实际值。校准时的大气压与温度应和采样时相近。两次校准的误差不得超过 5%。)		已补充	
9	11 质量保证与质量控制	质量保证和质量控制中缺少绘制校准曲线的要求		8.2.2 标准曲线绘制已明确标准曲线要求	
10	8.2.1 标准系列制备	8.2.1 标准系列制备 0ml 应写为 0.00ml		已修改	
11	文本	在标准文本中对水的描述不一致，如水、蒸馏水、去离子水，二次去离子水可统一为实验用水		已统一	
12	编制说明	编制说明中干扰试验中写到当固定污染源废气中氯离子浓度相对较低时，建议采用水做吸收液吸收氯化氢气体，以最大限度减少氯气的干扰，并相对提高监测		已修改，考虑到最大限度避免氯气干扰，建议用酸性吸收液-碱性吸	

		灵敏度.但在文本中未提及。 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。意见汇总等。请按 HJ565 格式和 HJ168 的要求进行修改。标准文本的描述需修改。请参照最新发布的 HJ 标准进行修改。		收液串联。	
二、函审专家二意见					
1	1 适用范围	修改测定下限为 0.016mg/m ³ 。	大连市环境监测中心	已采纳	
2	2 规范性引用文件	增加 HJ/T 375, 环境空气采样器技术要求及检测方法; HJ479 附录 A (吸收瓶的检查和采样效率的测定); HJ/T47, 烟气采样器技术条件。		已采纳	
3	3 方法原理	用水吸收环境空气中的氯化氢, 用碱性吸收液吸收固定污染源排放的氯化氢		已采纳	
4	4 干扰与消除	加术语和定义, 盐酸雾、氯化氢, 参考 ISO 标准, 并在编制说明中说明。		已采纳	
5	5 试剂和材料	补充含有氯气时的吸收液配制内容。		已采纳	
6	5 试剂和材料	应补充做空白, 看氯离子含量是否小于检出限, 否则需对水质进行更严格要求, 在编制说明中补充。		在质量保证与质量控制中已说明	
7	5.4	氯化钾称量精确到 0.0001g。		已采纳	

8	6.2	HJ/T 规定的是玻板吸收管，GB16157 几种都可以，说明选择大型气泡吸收管的原因。	大连市环境监测中心	在编制说明 5.6.2 中已补充	
9	6.3	烟气采样器应符合 HJ/T 47。		已采纳	
10	6.4	空气采样器应符合 HJ/T375。		已采纳	
11	7.1	吸收管应符合规范 HJ479 附录 A 和 GB16157 的吸收管和吸收瓶。		已采纳	
12	7.2.1	给出含氯气的采样方法。		已采纳	
13	7.2.2	环境空气吸收液用水更好。		已采纳	
14	8.2.2	标准曲线绘制增加谱图，明确标准溶液微升数		不同型号色谱柱会有差异，在此不给出	
15	10.1	精密度测试时明确列出浓度值		已采纳	
16	10.2	准确度测试时明确列出浓度值		已采纳	
17	11.1	将“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”放入注意事项中。		已采纳	
18	11.3	将“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，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”放入注意事项中。		已采纳	
19	11.4	将实验室空白和现场空白相关数据补充到编制说明。		已采纳	

20	11.5	平行测定结果的相对偏差应≤10%貌似太严格。	大连市环境监测中心	待最终方法结题讨论后决定	
21	11.6	“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”在一定体积下的影响应补充到编制说明中，明确是否需要稀释吸收液。		已修改	
22	11.10	“如需同时测定颗粒物中氯离子，可将滤膜浸在10.0mL 淋洗液中，用超声波清洗器萃取 15min，经0.45μm 微孔滤膜过滤后，用离子色谱法测定”根据盐酸雾的定义确定需不需要。		本方法盐酸雾不包含含氯颗粒，因此滤膜不需要测定；考虑到部分研究结构需要滤膜中氯离子含量，建议保留此段说明在质量保证与质量控制环节。	
标准管理人员意见					
1	3 术语与定义	增加氯化氢、盐酸雾的定义	环境保护部标准研究所	已修改	
2	4 方法原理	按照编制说明修改方法原理		已修改	
3	5 干扰和消除	按照编制说明修改干扰和消除		已修改	
4	6 试剂和材料	按照编制说明修改		已修改	
5	7 仪器和设备	按照编制说明修改		已修改	
6	8.2 样品采集	按照 EPA 方法修改		未采纳，本方法仅测气态氯化氢	
7	9 分析步骤	将空气与污染源分开写		已修改	

8	11 精密度与准确度	给出相对标准偏差		已修改	
9	12 质量保证与质量控制	盐酸雾样品采集，滤膜参照 EPA 26A		未采纳，本方法仅测气态氯化氢	