FHZHJDQ0176　工业废气 固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法

F-HZ-HJ-DQ-0176

工业废气—固定污染源排气中氯化氢的测定—硫氰酸汞分光光度法

1　范围

本方法适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的氯化氢测定。

在无组织排放样品分析中，当采气体积为 60L 时，氯化氢的检出限为 0.05mg/m^3，定量测定的浓度范围为 0.16~0.80mg/m^3；在有组织排放样品分析中，当采气体积为 10L 时，氯化氢的检出限为 0.9mg/m^3，定量测定的浓度范围为 3.0~24mg/m^3。

在本方法规定的显色条件下，当采气体积为 100L 时，氟化氢（HF）浓度高于 0.2mg/m^3，硫化氢（H_2S）浓度高于 0.1mg/m^3，以及氰化氢（HCN）浓度高于 0.1mg/m^3 时，将对氯化氢的测定产生干扰。

2　原理

用稀氢氧化钠溶液吸收氯化氢（HCl）。吸收溶液中的氯离子和硫氰酸汞反应，生成难电离的二氯化汞分子，置换出的硫氰酸根与三价铁离子反应生成橙红色硫氰酸铁络离子，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

3　试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水。

3.1　氢氧化钠。

3.2　硫氰酸汞。

3.3　硫酸铁铵：[$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]。

3.4　氯化钾：优级纯，于 110℃烘干 2h。

3.5　高氯酸：ρ=1.76g/mL。

3.6　无水乙醇。

3.7　硫氰酸汞-乙醇溶液：c=0.4g/L。称取 0.04g 硫氰酸汞（3.2），用无水乙醇（3.6）配成 100mL 溶液，放置一周后将上清液吸至另一棕色细瓶中备用。

3.8　高氯酸溶液：1+1.5。用量筒量取高氯酸（3.5）50mL，缓慢倒入 75mL 水中，搅拌均匀后装入干净的试剂瓶中。

3.9　硫酸铁铵溶液：c=30g/L。称取 3.0g 硫酸铁铵（3.3），用高氯酸溶液（3.8）溶解并稀释至 100mL，如浑浊应过滤。

3.10　氢氧化钠吸收液：c（NaOH）=0.05mol/L。称取氢氧化钠（3.1）2.0g，溶于 1000mL 水中。

3.11　氯化钾标准储备液：c（KCl）=1000μg/mL。称取 2.045g 氯化钾（3.4），溶解于水，移入 1000mL 容量瓶中，用氢氧化钠吸收液（3.10）稀释至刻度，摇匀。

3.12　氯化钾标准使用液：c（KCl）=10.0μg/mL。移取 10.0mL 氯化钾标准储备液（3.11）于 1000mL 容量瓶中，用氢氧化钠吸收液（3.10）稀释至刻度，摇匀。

3.13　乙酸纤维微孔滤膜：0.3μm。

4　仪器

4.1　分光光度计。

4.2　具塞比色管：10mL。

4.3　采样仪器，参照 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 配置采样装置。

4.3.1　有组织排放监测采样仪器

4.3.1.1　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。

4.3.1.2　滤膜夹：尺寸与滤膜（3.13）相配。

4.3.1.3　样品吸收装置。多孔玻板吸收瓶，50mL。
4.3.1.4　流量计量装置。用于控制和计量采样流量，主要部件包括：
a）　干燥器。为了保护流量计和抽气泵，并使气体干燥。干燥器容积应不少于 200mL，干燥剂可用变色硅胶或其他相应的干燥剂。
b）　温度计。测量通过转子流量计或累积流量计的气体温度，可用水银温度计或其他型式温度计，其精确度应不低于 2.5%，温度范围-10~60℃，最小分度值应不大于 2℃。
c）　真空压力表。测量通过转子流量计或累积流量计气体压力，其精确度应不低于 4%。
d）　转子流量计。控制和计量采气流量，当用多孔筛板吸收瓶时，流量范围为 0~1.5L/min，当用其他型式吸收瓶时，流量计流量范围要与吸收瓶最佳采样流量相匹配，精确度应不低于 2.5%。
e）　累积流量计。用以计量总的采气体积，精确度应不低于 2.5%。
f）　流量调节装置。用针形阀或其他相应阀门调节采样流量，流量波动应保持在±10%以内。（见 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3.6。）
4.3.1.5　抽气泵。采样动力，可用隔膜泵或旋片式抽气泵，抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。当流量计量装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。见 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3.7。
4.3.1.6　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。
4.3.2　无组织排放监测采样仪器
4.3.2.1　引气管。用聚乙烯软管或聚四氟乙烯软管，头部装接一玻璃漏斗。
4.3.2.2　样品吸收装置。多孔玻板吸收管，10mL。
4.3.2.3　滤膜夹、流量计量装置、抽气泵、连接管参见 4.3.1 相应部分。

5　采样

参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.4 部分采集样品。

5.1　有组织排放样品采集
5.1.1　采样位置和采样点。（按 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.1.1 和 9.1.2 设置采样位置和采样点。）

采样位置：采样位置应优先选择在垂直管段。应避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。采样位置应设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于 6 倍直径和距上述部件上游方向不小于 3 倍直径处。对矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$，式中 A、B 为边长。

对于气态污染物，由于混合比较均匀，其采样位置可不受上述规定限制，但应避开涡流区。如果同时测定排气流量，采样位置仍按上述规定选取。

采样位置应避开对测试人员操作有危险的场所。

采样点：由于气态污染物在采样断面内一般是混合均匀的，可取靠近烟道中心的一点作为采样点。

5.1.2　连接采样装置。参照 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 图 28，按采样管、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，并按 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.4 的要求检查其气密性和可靠性。
5.1.3　采集样品。串联两支各装 25mL 氢氧化钠吸收液（3.10）的多孔玻板吸收瓶（4.3.3），以 0.5L/min 流量，采样 5~30min。在采样过程中，根据排气温度和湿度调节采样管保温夹套温度，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。

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，否则可不装滤膜夹。

5.2　无组织排放样品采集
5.2.1　采样位置和采样点。按本方法附录的规定，确定无组织排放监控点的位置，或按其他特定要求确定采样点。
5.2.2　环境空气样品采集。按引气管、滤膜夹、吸收管、流量计量装置、抽气泵的顺序连接好采样装置，并检查其气密性和可靠性。将 0.3μm 滤膜（3.13）装在滤膜夹（4.3.2）内，后面串联两支各装 5mL 吸收液（3.10）的吸收管（4.3.3），以 1L/min 流量采气 30~60min。长时间采样，需适当加水补充水分蒸发。

5.3　样品保存。如果样品采集后不能当天测定，应将试样密封后置于冰箱 3~5℃保存，保存期不超过 46h。

6　操作步骤

6.1　校准曲线的绘制

6.1.1　标准系列的配制

取 8 支 10ml 干燥的具塞比色管（4.2）按下表配制标准色列：

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
氯化钾标准使用液（mL）	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
吸收液	5.00	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.50	3.00
氯化氢含量（μg）	0	2.0	4.0	6.0	8.0	15.0	15.0	20.0

6.1.2　显色

在上述各管（6.1.1）中加 30g/L 硫酸铁铵溶液（3.9）2.00mL，混匀，加硫氰酸汞-乙醇溶液（3.7）1.00mL，混匀。在室温下放置 20~30min，于波长 460nm 处，以水为参比，测定各管的吸光度 A。

6.1.3　将上述系列标准溶液测得的吸光度 A（6.1.2）扣除试剂空白（零浓度）的吸光度 A。便得到校正吸光度 Y。以校正吸光度 Y 为纵座标，以氯化氢含量 X（μg）为横座标，绘制校准曲线，并计算校准曲线的线性回归方程（Y=a+bX）。

6.2　样品测定

6.2.1　无组织排放样品的测定

采样后，将第一、二吸收管的样品溶液分别转移入两支 10mL 干燥的具塞比色管（4.2）中，用少量吸收液（3.10）洗涤吸收管，洗涤液并入比色管，稀释至 10mL，摇匀。从各管吸取适量溶液于另两个比色管中，加吸收液（3.10）至 5.00mL，以下步骤按（6.1.2）进行分光光度测定。

6.2.2　有组织排放样品的测定。

将吸收后的样品溶液分别转移入两支 50mL 容量瓶中，用少量吸收液（3.10）洗涤吸收瓶，洗涤液并入容量瓶，然后用吸收液（3.10）定容。摇匀后从各瓶吸取适量样品溶液，分别置于 10mL 干燥的具塞比色管（4.2）中，加吸收液（3.10）至 5.00mL。以下步骤按（6.1.2）进行分光光度测定。

7　结果计算

7.1　样品中的氯化氢浓度计算

有组织排放和无组织排放样品中氯化氢浓度按下式计算：

$$氯化氢\ (HCl, mg/m^3) = (\frac{W_1}{V_1} + \frac{W_2}{V_2}) \times \frac{V_t}{V_{nd}}$$

式中：W_1、W_2——分别为从第一、二吸收管所取样品溶液中氯化氢含量，μg；

V_1、V_2——分别为测定时从第一、二吸收管中所取溶液的体积，mL；

V_t——定容体积，mL；

V_{nd}——标准状况下的干采气体积（0℃，101.325kPa），L。（V_{nd} 计算详见 9.8，9.9）

（参见 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 10.1 或 10.2）

7.2　氯化氢有组织排放的“排放浓度”计算

7.2.1　氯化氢的平均浓度按下式计算：

$$\overline{C'} = \frac{\sum_{i=1}^{n} C'_i}{n}$$

式中：$\overline{C'}$ ——氯化氢的平均浓度，mg/m^3；

n ——采集的样品数。

7.2.2 周期性变化的生产设备，若需确定时间加权平均浓度，则按下式计算：

$$\overline{C'} = \frac{C_1' t_1 + C_2' t_2 ... + C_n' t_n}{t_1 + t_2 ... + t_n}$$

式中： $\overline{C'}$ ——时间加权平均浓度，mg/m^3；

C_1' ,C_2' …C_n' ——氯化氢在 t_1,t_2…t_n 时段内的浓度，mg/m^3；

t_1,t_2…t_n ——氯化氢浓度为 C_1' ,C_2' …C_n' 时的时间段，min。

（参见 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 11.1.2 或 11.1.4 计算氯化氢的“ 排放浓度 ”）

7.3 氯化氢有组织排放的“ 排放速率（kg/h）计算

$$G = \overline{C'} \cdot Q_{sn} \times 10^{-6}$$

式中：G ——氯化氢的排放速率，kg/h；

Q_{sn} ——标准状态下干排气流量，m^3/h。

标准状态下干排气流量 Q_{sn} 按下式计算：

$$Q_{sn} = Q_s \cdot \frac{B_a + P_s}{101300} \cdot \frac{273}{273 + t_s}(1 - X_{sw})$$

式中：Q_{sn} ——标准状态下干排气流量，m^3/h；

B_a——大气压力，Pa；

P_s——排气静压，Pa；

t_s ——排气温度，℃；

X_{sw}——排气中水分含量体积百分数，%。

（参见 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 11.4 计算氯化氢的“ 排放速率 ”）

7.4 氯化氢的“ 无组织排放监控浓度值 ”计算

7.4.1 按下式计算一个无组织排放监控点的氯化氢平均浓度

$$c = \frac{\sum_{i=1}^{n} c_i}{n}$$

式中：c —— 一个无组织排放监控点的氯化氢平均浓度；

c_i —— 一个样品中的氯化氢浓度；

n —— 一个无组织排放监控点采集的样品数目。

7.4.2 “ 无组织排放监控浓度值 ”的计算

按本方法附录中 2.3 计算氯化氢的“ 无组织排放监控浓度值 ”。

8 精密度和准确度

8.1 方法的精密度。五个实验室分别测定浓度为 2.80mg/m^3 的标准样品，得到方法的重复性标准偏差为 0.045mg/m^3，重复性相对标准偏差为 1.6%，重复性为 0.13mg/m^3；方法的再现性

标准偏差为 0.060mg/m^3，再现性相对标准偏差为 2.1%，再现性为 0.17mg/m^3。

8.2　方法的准确度。五个实验室分别测定浓度为 2.80mg/m^3 的标准样品，测定结果的总均值为 2.75mg/m^3,总均值的相对误差及其置信区间范围为 1.3%±1.4%，加标回收率的总均值及其置信区间为 96.7%±5.4%。

9　说明

9.1　由于分析时所用的试剂及去离子水均含有微量 Cl^-，使试剂空白液吸光度较高。

9.2　在采集无组织排放样品时，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，用聚四氟乙烯胶带缠好，接口处再套一小段硅橡胶管。

9.3　在采集有组织排放样品时，采样管与第一吸收瓶、第一吸收瓶与第二吸收瓶之间不可用乳胶管连接，应用聚乙烯管或用聚四氟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。

9.4　废气中含有固体氯化物颗粒时，应在第一吸收瓶之前增加滤膜夹。

9.5　用过的吸收瓶、具塞比色管、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：手指不要触膜吸收瓶管口、比色管磨口处，以防氯化物沾污。

9.6　采样分析时，样品溶液、标准溶液、和空白对照必须用同一批试剂同时操作，所加试剂量也要求准确。

9.7　试剂空白液吸光度较高而且不够稳定时，应多次测定其吸光度，在获得稳定数值后，再绘制校准曲线及测定样品。

9.8　使用转子流量计时的体积计算

9.8.1 当转子流量计前装有干燥器时，标准状态下干排气采气体积按下式计算：

$$V_{nd}=0.27Q_r\sqrt{\frac{B_a+P_r}{M_{sd}(273+t_r)}}\cdot t$$

式中：V_{nd} ——标准状态下采气体积，L；

Q_r ——采样流量，L/min；

M_{sd} ——干排气气体分子量，kg/kmol；

P_r ——转子流量计前气体压力，Pa；

t_r ——转子流量计前气体温度，℃；

t ——采样时间，min。

9.8.2 当被测气体的干气体分子量近似于空气时，标准状态下干气体体积按下式计算：

$$V_{nd}=0.05Q_r\sqrt{\frac{B_a+P_r}{273+t_r}}\cdot t$$

9.9　使用干式累积流量计时的体积计算

使用干式累积流量计，流量计前装有干燥器，标准状态下干气体体积按下式计算：

$$V_{nd}=K(V_2-V_1)\frac{273}{273+t_d}\cdot\frac{B_a+P_d}{101300}$$

式中：V_1,V_2——采样前后累积流量计的读数，L；

t_d——流量计前气体温度，℃；

P_d——流量计前气体压力，Pa；

K——流量计的修正系数。

10　参考文献

10.1　中国标准出版社编，中国环境保护标准汇编：废气废水废渣分析方法，pp.265~269,中

国标准出版社，北京，2000（HJ/T 27-1999）
10.2　GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准
10.3　GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

附录：无组织排放监控点设置方法

1　由于无组织排放的实际情况是多种多样的，故本附录仅对无组织排放监控点的设置进行原则性指导，实际监测时应根据情况因地制宜设置监控点。

2　单位周界监控点的设置方法。当方法规定监控点设于单位周界时，监控点按下述原则和方法设置。

2.1　下列各点为必须遵循的原则

2.1.1　监控点一般应设于周界外 10m 范围内，但若现场条件不允许（例如周界延和岸分布），可将监控点移至周界内恻。

2.1.2　监控点应设于周界浓度最高点。

2.1.3　若经估算预测，无组织排放的最大落地浓度区域超出 10m 范围之外，将监控点设置在该区域之内。

2.1.4　为了确定浓度的最高点，实际监控点最多可设置 4 个。

2.1.5　设点高度范围为 1.5m 至 15m。

2.2　下述设点方案仅为示意，供实际监测时参考。

2.2.1　当具有明显风向和风速时，可参考附录图 1 设点。

2.2.2　当无明显风向和风速时，可根据情况于可能的浓度最高处设置 4 个点。

2.3　由 4 个监控点分别测得的结果 ，以其中的浓度最高点计值。

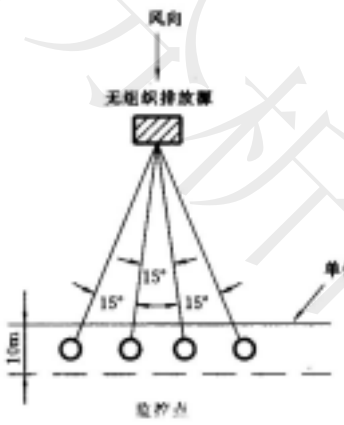

图 C1

附录图 1

3　在排放源上、下风向分别设置参照点和监控点的方法。

3.1　下列各点为必须遵循的原则

3.1.1　于无组织排放源的上风向设参照点，下风向设监控点。

3.1.2　监控点应设于排放源下风向的浓度最高点，不受单位周界的限制。

3.1.3　为了确定浓度最高点，监控点最多可设 4 个。

3.1.4　参照点应以不受被测无组织排放源影响，可以代表监控点的背景浓度为原则。参照点只设 1 个。

3.1.5　监控点和参照点距无组织排放源最近不应小于 2m。

3.2　下述设点方案仅为示意，供实际监测时参考。

3.2.1　当具有明显风向和风速时，可参考附录图 2 设点。

3.3　按上述参考方案的监测结果，以 4 个监控点中的浓度最高点测值与参照点浓度之差计值。

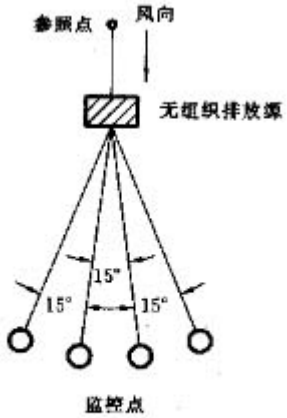

图 C2 .

附录图 2

中国分析网