

F-HZ-HJ-DQ-0179

工业废气—固定污染源排气中氯气的测定—甲基橙分光光度法

1 范围

氯气指固定污染源有组织排放和无组织排放的游离氯。

本方法适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的氯气测定。

当采集无组织排放样品体积为 30L 时,方法的检出限为 0.03mg/m^3 ,定量测定的浓度范围为 $0.086\sim 3.3\text{mg/m}^3$ 。当采集有组织排气样品体积为 5.0L 时,方法的检出限为 0.2mg/m^3 ,定量测定的浓度范围为 $0.52\sim 20\text{mg/m}^3$ 。

游离溴有和氯相同的反应而产生正干扰,微量二氧化硫对测定有明显负干扰。

2 原理

含溴化钾、甲基橙的酸性溶液和氯气反应,氯气将溴离子氧化成溴,溴能在酸性溶液中将甲基橙溶液的红色减退,用分光光度法测定其退色的程度来确定的含量。

3 试剂

除非另有说明,分析过程中均使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水。

3.1 浓硫酸: $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 甲基橙。

3.3 溴化钾。

3.4 溴酸钾:基准试剂。

3.5 硫酸溶液:1+6。量取 100mL 浓硫酸(3.1),缓慢地、边倒边搅拌加入到 600mL 水中。

3.6 甲基橙吸收贮备液,称取 0.1000g 甲基橙(3.2),溶解于 100mL 40~50 的水中,冷却至室温,加无水乙醇 20mL,移入 1000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。此溶液放置暗处可保存半年。

3.7 甲基橙吸收使用液,用吸管移取甲基橙吸收储备液(3.6) 250mL,置于 1000mL 容量瓶中,加入 500mL 1+6 硫酸溶液(3.5),再加入 5.0g 溴化钾(3.3),溶解后用水稀释至刻度,混匀。

3.8 溴酸钾标准贮备液: $c(1/6\text{KBrO}_3)=1.41\times 10^{-1}\text{mol/L}$ 。称取 1.9627g 溴酸钾(3.4),用少量水溶解,移入 500mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。此溴酸钾标准贮备溶液每毫升相当于 5.00mg 氯。放置暗处,可保存半年。

3.9 溴酸钾标准使用液: $c(1/6\text{KBrO}_3)=1.41\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 。用吸管移取溴酸钾标准贮备液(3.8) 10mL 移入 1000mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,混匀。此溴酸钾标准使用液每毫升相当 50.0 μg 氯。

4 仪器

4.1 分光光度计:具 1cm 比色皿。

4.2 采样仪器

4.2.1 有组织排放监测采样仪器

参照 F-HZ-HJ-DQ-0176 中 9.3 有关部分配置采样仪器。

4.2.1.1 采样管,以硬质玻璃、氟树脂或氯乙烯树脂为材质,具有适当尺寸的管料为采样管。

4.2.1.2 取样装置,25mL 多孔玻板吸收管。

4.2.1.3 流量计量装置

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。

4.2.1.4 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。当流量计装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

4.2.1.5 连接管，聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅胶管。

4.2.2 无组织排放监测采样仪器

4.2.2.1 引气管，以聚四氟乙烯或聚乙烯软管作引气管，在其头部接一玻璃漏斗。

4.2.2.2 取样装置，25mL 多孔玻板吸收管。

4.2.2.3 流量计量装置

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。

4.2.2.4 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。当流量计装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

4.2.2.5 连接管，聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

5 采样

5.1 有组织排放样品采集

5.1.1 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 采样装置的连接，参考 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.3 图 28，按采样管、样品吸收装置、流量计量装置和抽气泵的顺序连接好采样系统，连接管要尽可能短。按 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

5.1.3 样品采集，将采样管头部塞适量玻璃棉后，插入排气筒采样点，用两支串联，内装 10.0mL 甲基橙吸收液（3.7）的多孔玻板吸收管（4.2.1.2），以 0.2L/min 的流量采样。当吸收液颜色有明显减退时，即可停止采样。如不退色，采样时间选择 60min。

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环境空气采样点。

5.2.2 采样装置的连接，按引气管、样品吸收装置、流量计量装置和抽气泵的顺序连接采样装置。按 F-HZ-HJ-DQ-0175 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

5.2.3 样品采集，串联两支内装 10.0mL 甲基橙吸收液（3.7）的多孔玻板吸收管（4.2.2.2），以 0.6L/min 的流量采样。当甲基橙吸收液颜色明显减退时，即可停止采样。如不退色，采样时间选择 60min。

5.3 样品的保存，采样后，将两管样品溶液全部转移到 100mL，容量瓶中，用水洗涤吸收管，合并转移到此容量瓶中。用水稀释至标线，混匀，待测定。该样品显色完成后溶液颜色稳定，常温下至少可保存 15 天。

6 操作步骤

6.1 校准曲线的绘制。取 7 只 100mL 容量瓶，各加入 20.0mL 甲基橙吸收液（3.7），并按次序分别移入溴酸钾标准使用溶液（3.9）0.00、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00mL（即相当于含氯量为 0、10、20、40、60、80、100 μ g），用水稀释至刻度，混匀。放置 40min 后，用 1cm 比色皿，在波长 507nm 处，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对氯含量（ μ g）绘制校准曲线，并计算得到校准曲线的线性回归方程。

6.2 样品测定。采样后转移到 100mL 容量瓶中的溶液（5.3），放置 40min 后，用 1cm 比色皿，在波长 507nm 处，以水为参比，测定吸光度。

7 结果计算

7.1 样品中氯气浓度的计算

测得样品吸光度后，在校准曲线上读得其对应的氯含量 x ；或根据回归直线方程： $Y=a+bx$ 来计算求得氯含量 x 。即：

$$x = (Y - a) / b$$

式中： Y ——吸光度；

a ——截距；

b ——斜率，1/ μ g；

x ——氯含量， μ g。

结果计算的公式为：

$$c = x / V_{nd}$$

式中： c ——样品气体的含氯浓度，mg/m³；

x ——样品溶液中测得的含氯量， μ g；

V_{nd} ——换算成标准状态下的干采气体积，L。

V_{nd} 的计算：

a) 使用转子流量计时的体积计算

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：

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

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。

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：

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

b) 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。

7.2 氯气有组织排放的“排放浓度”计算

7.2.1 氯气的平均浓度按下式计算：

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

式中：— \$\bar{C}'\$ ——氯气的平均浓度，mg/m³；

\$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：

$$\bar{C}' = \frac{C'_1 t_1 + C'_2 t_2 \dots + C'_n t_n}{t_1 + t_2 \dots + t_n}$$

式中：\$\bar{C}'\$ ——时间加权平均浓度，mg/m³；

\$C'_1, C'_2 \dots C'_n\$ ——氯气在 \$t_1, t_2 \dots t_n\$ 时段内的浓度，mg/m³；

\$t_1, t_2 \dots t_n\$ ——氯气浓度为 \$C'_1, C'_2 \dots C'_n\$ 时的时间段，min。

7.3 氯气有组织排放的“排放速率（kg/h）”计算

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

式中：\$G\$ ——氯气的排放速率，kg/h；

\$Q_{sn}\$ ——标准状态下干排气流量，m³/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，m³/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，%。

7.4 氯气的“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气平均浓度：

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

式中：c —— 一个无组织排放监控点的氯气平均浓度；

c_i —— 一个样品中的氯气浓度；

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 计算氯气的“无组织排放监控浓度值”。

8 精密度和准确度

8.1 五个实验室对浓度为 $3.70\text{mg}/\text{m}^3$ 的统一样品分别进行测定的精密度数据见下表：

单位： mg/m^3	
统一样品浓度测定平均值	3.68
重复性标准偏差	0.064
重复性相对标准偏差	1.7%
重复性	0.18
再现性标准偏差	0.19
再现性相对标准偏差	5.3%
再现性	0.54

五个实验室同时对某企业有组织排气和环境空气进行采样和分析的结果表明有：五个实验室对有组织排气的采样分析结果相对标准偏差为 11%；对环境空气采样分析结果相对标准偏差 23%。

7.2 五个实验室对浓度为 $3.70\text{mg}/\text{m}^3$ 的统一样品分别进行加标回收率测定，得到回收率区间为 98.8%~103.5%。五个实验室同时对某企业的排气和环境空气进行采样和加标回收率测定表明：回收率的区间为 91.0%~97.5%。

9 说明

9.1 温度低于 20℃ 时，校准曲线绘制和样品测定都必须延长反应显色时间；或将反应后的吸收液置于 20~30℃ 恒温水浴中 40min。

9.2 在现场采样时，如氯气浓度较高，则操作人员应在上风向并戴好防毒口罩操作，严防氯气中毒。

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.282~285,中国标准出版社，北京，2000（HJ/T 30-1999）

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侧。

- 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。

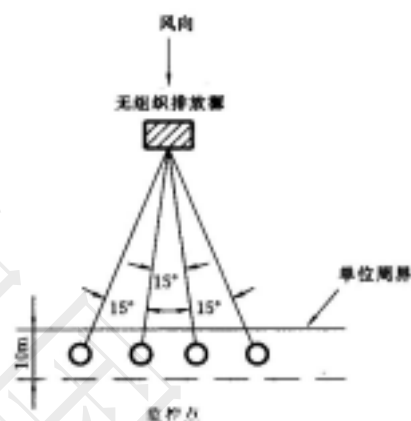


图 C1

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。

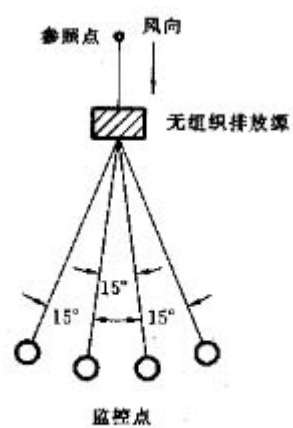


图 C2

附录图 2