

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 27—1999

固定污染源排气中氯化氢的测定 硫氰酸汞分光光度法

Stationary source emission—determination of hydrogen chloride—
Mercuric thiocyanate spectrophotometric method

1999-08-18 发布

2000-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

国家环境保护总局标准

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

Stationary source emission—Determination of hydrogen chloride—
Mercuric thiocyanate spectrophotometric method

1 适用范围

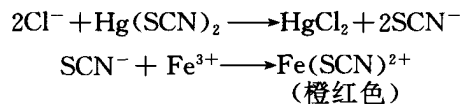
1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的氯化氢测定。

1.2 在无组织排放样品分析中,当采气体积为 60 L 时,氯化氢的检出限为 0.05 mg/m³,定量测定的浓度范围为 0.16 mg/m³~0.80 mg/m³;在有组织排放样品分析中,当采气体积为 10 L 时,氯化氢的检出限为 0.9 mg/m³,定量测定的浓度范围为 3.0 mg/m³~24 mg/m³。

1.3 在本标准规定的显色条件下,当采气体积为 100 L 时,氟化氢 (HF) 浓度高于 0.2 mg/m³,硫化氢 (H₂S) 浓度高于 0.1 mg/m³,以及氰化氢 (HCN) 浓度高于 0.1 mg/m³ 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。反应式为:



3 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

GB 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定和大气污染物采样方法

4 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和去离子水。

4.1 氢氧化钠。

4.2 硫氰酸汞。

4.3 硫酸铁铵: [NH₄Fe (SO₄)₂ · 12H₂O]。

4.4 氯化钾: 优级纯,于 110 °C 烘干 2 h。

4.5 高氯酸: ρ=1.76 g/ml。

4.6 无水乙醇。

4.7 硫氰酸汞-乙醇溶液: c=0.04 g/100 ml。

称取 0.04 g 硫氰酸汞 (4.2),用无水乙醇 (4.6) 配成 100 ml 溶液,放置一周后将上清液吸至另一

棕色细口瓶中备用。

4.8 高氯酸溶液:1+1.5。

用量筒量取高氯酸(4.5)50 ml,缓慢倒入 75 ml 水中,搅拌均匀后装入干净的试剂瓶中。

4.9 硫酸铁铵溶液: $c=3.0\text{ g}/100\text{ ml}$ 。

称取 3.0 g 硫酸铁铵(4.3),用高氯酸溶液(4.8)溶解并稀释至 100 ml,如混浊应过滤。

4.10 氢氧化钠吸收液: $c(\text{NaOH})=0.05\text{ mol/L}$ 。

称取氢氧化钠(4.1)2.0 g,溶于 1 000 ml 水中。

4.11 氯化钾标准储备液: $c(\text{KCl})=1\ 000\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

称取 2.045 g 氯化钾(4.4),溶解于水,移入 1 000 ml 容量瓶中,用氢氧化钠吸收液(4.10)稀释至刻度,摇匀。

4.12 氯化钾标准使用液: $c(\text{KCl})=10.0\ \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

移取 10.0 ml 氯化钾标准储备液(4.11)于 1 000 ml 容量瓶中,用氢氧化钠吸收液(4.10)稀释至刻度,摇匀。

4.13 乙酸纤维微孔滤膜: $0.3\ \mu\text{m}$ 。

5 仪器

5.1 分光光度计。

5.2 具塞比色管:10 ml。

5.3 采样仪器

参照 GB 16157—1996 中 9.3 配置采样装置。

5.3.1 有组织排放监测采样仪器

5.3.1.1 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 °C 以上的保温夹套。

5.3.1.2 滤膜夹:尺寸与滤膜(4.13)相配。

5.3.1.3 样品吸收装置

多孔玻板吸收瓶,50 ml。

5.3.1.4 流量计量装置

见 GB 16157—1996 中 9.3.6。

5.3.1.5 抽气泵

见 GB 16157—1996 中 9.3.7。

5.3.1.6 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。

5.3.2 无组织排放监测采样仪器

5.3.2.1 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。

5.3.2.2 样品吸收装置

多孔玻板吸收管,10 ml。

5.3.2.3 滤膜夹、流量计量装置、抽气泵、连接管

参见 5.3.1 相应部分。

6 样品采集和保存

参考 GB 16157—1996 中 9.4 部分采集样品。

6.1 有组织排放样品采集

6.1.1 采样位置和采样点

按 GB 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 设置采样位置和采样点。

6.1.2 连接采样装置

参照 GB 16157—1996 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 GB 16157—1996 中 9.4 的要求检查其气密性和可靠性。

6.1.3 采集样品

串联两支各装 25 ml 氢氧化钠吸收液(4.10)的多孔玻板吸收瓶(5.3.3),以 0.5 L/min 流量,采样 5~30 min。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。

6.2 无组织排放样品采集

6.2.1 采样位置和采样点

按 GB 16297—1996 中附录 C 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。

6.2.2 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 0.3 μm 滤膜(4.13)装在滤膜夹(5.3.2)内,后面串联两支各装 5 ml 吸收液(4.10)的吸收管(5.3.3),以 1 L/min 流量采气 30~60 min。长时间采样,需适当加水补充水分蒸发。

6.3 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 °C 保存,保存期不超过 48 h。

7 分析步骤

7.1 校准曲线的绘制

7.1.1 标准系列的配制

取 8 支 10 ml 干燥的具塞比色管(5.2)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	10.0	15.0	20.0

7.1.2 显色

在上述各管(7.1.1)中加 3.0% 硫酸铁铵溶液(4.9)2.00 ml,混匀,加硫氰酸汞-乙醇溶液(4.7)1.00 ml,混匀。在室温下放置 20~30 min,于波长 460 nm 处,以水为参比,测定各管的吸光度 A。

7.1.3 将上述系列标准溶液测得的吸光度 A(7.1.2)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($Y=a+bX$)。

7.2 样品测定

7.2.1 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 10 ml 干燥的具塞比色管(5.2)中,用少量吸收液(4.10)洗涤吸收管,洗涤液并入比色管,稀释至 10 ml,摇匀。从各管吸取适量溶液于另两个比色管中,加吸收液(4.10)至 5.00 ml,以下步骤按(7.1.2)进行分光光度测定。

7.2.2 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 50 ml 容量瓶中,用少量吸收液(4.10)洗涤吸收瓶,洗涤液并入容量瓶,然后用吸收液(4.10)定容。摇匀后从各瓶吸取适量样品溶液,分别置于 10 ml 干燥的具塞比色管

(5.2)中,加吸收液(4.10)至 5.00 ml。以下步骤按(7.1.2)进行分光光度测定。

8 计算和结果表示

8.1 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:

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

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°C , 101.325 kPa), L。

按 GB 16157—1996 中 10.1 或 10.2 计算 V_{nd} 。

8.2 氯化氢有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算氯化氢的“排放浓度”。

8.3 氯化氢有组织排放的“排放速率(kg/h)”计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算氯化氢的“排放速率”。

8.4 氯化氢的“无组织排放监控浓度值”计算

8.4.1 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。

8.4.2 “无组织排放监控浓度值”的计算

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C 2.3 计氯化氢的“无组织排放监控浓度值”。

9 精密度和准确度

9.1 方法的精密度

五个实验室分别测定浓度为 2.80 mg/m^3 的标准样品,得到方法的重复性标准偏差为 0.045 mg/m^3 ,重复性相对标准偏差为 1.6%,重复性为 0.13 mg/m^3 ;方法的再现性标准偏差为 0.060 mg/m^3 ,再现性相对标准偏差为 2.1%,再现性为 0.17 mg/m^3 。

9.2 方法的准确度

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

10 说明

10.1 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。

10.2 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。

10.3 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。

10.4 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。

10.5 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;手指不要触摸吸收瓶管口、比色管磨口处,以防氯化物沾污。

10.6 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。

10.7 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。

附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国纺织大学负责起草。

本标准主要起草人:奚旦立、丁珊行、姜佩华。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。