

# HJ

## 国家环境保护总局标准

HJ/T 31—1999

---

### 固定污染源排气中光气的测定 苯胺紫外分光光度法

Stationary source emission—Determination of phosgene—  
Aniline ultraviolet 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

## 固定污染源排气中光气的测定 苯胺紫外分光光度法

HJ/T 31—1999

Stationary source emission—Determination of phosgene—  
Aniline ultraviolet 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光气测定。

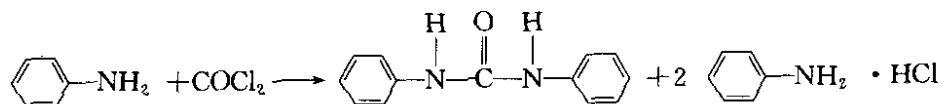
1.2 在无组织排放样品分析中,当采样体积为 60 L 时,光气的检出限为 0.02 mg/m<sup>3</sup>,定量测定的浓度范围为 0.06~1.0 mg/m<sup>3</sup>。

在有组织排放样品分析中,当采样体积为 15 L 时,光气的检出限为 0.4 mg/m<sup>3</sup>,定量测定的浓度范围为 1.2~20 mg/m<sup>3</sup>。

1.3 在本标准规定的条件下,氯气浓度大于 1 600 mg/m<sup>3</sup> 时对光气测定有干扰。

### 2 方法原理

含光气 (COCl<sub>2</sub>) 的气体先经装有硫代硫酸钠和无水碳酸钠的双联玻璃球,以除去氯、二氧化氮、氨等干扰气,而后被苯胺溶液吸收,生成 1,3-二苯基脲,用溶剂在酸性条件下萃取,在波长 257 nm 处测定吸光度,其值与光气含量成正比。反应式如下:



### 3 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中的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气态污染物采样方法。

### 4 试剂与材料

除非另有说明,分析中均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水。

4.1 硫酸:  $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。

4.2 甲醇。

4.3 硫代硫酸钠。

4.4 无水碳酸钠。

4.5 苯胺

常压蒸馏,收集 183~184°C 的馏分。

4.6 正己烷

在 1 000 ml 分液漏斗中,按正己烷与浓硫酸 (4.1) 50+3 (V/V) 的比例,将浓硫酸 (4.1) 缓慢加

入试剂中，上塞，倒置分液漏斗，用力震荡数分钟（注意经常放气），静置分层后弃去浓硫酸。再重复上述步骤，直至弃去的浓硫酸为浅色止。酸洗结束后再用去离子水水洗，步骤同上，直至弃去的去离子水 pH 为 7 左右，然后进行蒸馏，收集 68~69°C 的馏分。

#### 4.7 二氯甲烷

以同（4.6）的步骤进行酸洗和水洗，然后进行常压蒸馏，收集 39~40°C 的馏分。

#### 4.8 异戊醇

常压蒸馏，收集 129~130°C 的馏分。

#### 4.9 混合萃取剂

取正己烷（4.6）、二氯甲烷（4.7）、异戊醇（4.8）按 1+1+0.2（V/V/V）比例混合配制。

#### 4.10 硫酸溶液：1+1。

用量筒量取 250 ml 浓硫酸（4.1），缓慢地倒入（边搅拌）250 ml 水中。

#### 4.11 吸收液

称取新蒸馏的苯胺（4.5）0.25 g，溶解于 1 000 ml 水中，此溶液置于冰箱中可保存一个月。

#### 4.12 1,3-二苯基脲标准储备液：相当于 100.0 $\mu\text{g}$ （光气）/ml。

称取 127.5 mg 1,3-二苯基脲，溶于甲醇（4.2），移入 500 ml 容量瓶，用甲醇稀释至刻度。

#### 4.13 1,3-二苯基脲标准使用液：相当于 1.00 $\mu\text{g}$ （光气）/ml。

临用时，吸取标准储备液（4.12）1.00 ml，于 100 ml 容量瓶中，用吸收液稀释至刻度。

## 5 仪器

5.1 紫外分光光度计：具 1 cm 石英比色皿。

5.2 多孔玻板吸收瓶：125 ml。

5.3 U 型多孔玻板吸收管：10 ml。

5.4 具塞比色管：25 ml。

5.5 双联玻璃球管（见图 1）：

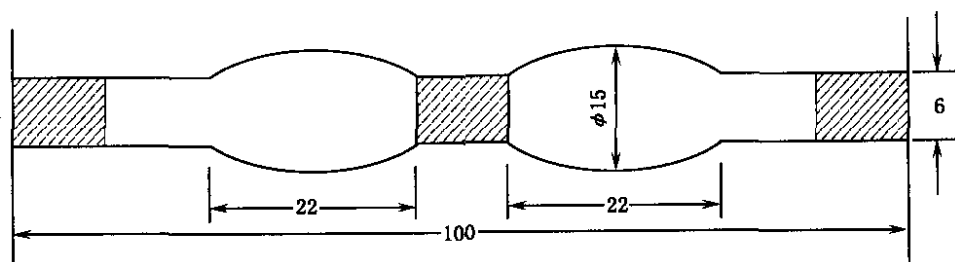


图 1 双联玻璃球管

#### 5.6 采样仪器

参照 GB 16157—1996 中 9.3 配置采样仪器。

##### 5.6.1 有组织排放监测采样仪器

###### 5.6.1.1 采样管

用适当尺寸的硬质玻璃或氟树脂材质的管料，并具有可加热至 120°C 以上的保温夹套。

###### 5.6.1.2 样品吸收装置

吸收瓶（5.2）见 GB 16157—1996 中 9.3 图 34（a）。

###### 5.6.1.3 流量计量装置

见 GB 16157—1996 中 9.3.6。

###### 5.6.1.4 抽气泵

见 GB 16157—1996 中 9.3.7。

### 5.6.1.5 连接管

用聚四氟乙烯软管或硅橡胶管连接。

### 5.6.2 无组织排放监测采样仪器

#### 5.6.2.1 引气管

用适当尺寸的聚氯乙烯或聚四氟乙烯软管，其头部可接装一玻璃漏斗。

5.6.2.2 参考 5.6.1 有关部分，选配吸收管（5.3）、流量计量装置、抽气泵、连接管等。

### 5.7 无碱玻璃棉或脱脂棉

## 6 样品采集及保存

### 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 执行。

#### 6.1.2 连接采样系统

参考 GB 16157—1996 中 9.3 图 28 连接采样系统，并按 9.4 的要求检查其气密性和可靠性。

#### 6.1.3 样品采集

串联两支内装 50 ml 吸收液（4.11）的多孔玻板吸收瓶（5.2），以 0.3~0.5 L/min 的流量，采气 3.0~5.0 L。

### 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 设置无组织排放监控点，或按其他特定要求设置环境空气采样点。

#### 6.2.2 连接采样系统

按引气管（如不需要，也可不装引气管）、吸收管、流量计量装置、抽气泵的顺序连接好采样系统，检查其密封性和可靠性。

#### 6.2.3 样品采集

串联两支 U 型多孔玻板吸收管（5.3），内各装 10 ml 吸收液（4.11），以 0.5~1.0 L/min 的流量，采气 30~60 L。

### 6.3 样品保存

无组织排放和有组织排放样品，均应于 3~5°C 冷藏，并于 12 h 内测定完毕。

## 7 分析步骤

### 7.1 绘制校准曲线

#### 7.1.1 标准系列的配制

按下表在 25 ml 比色管（5.4）中制备标准系列管。

管 号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液, ml	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
吸收液, ml	10.0	9.80	9.50	9.00	8.00	5.00	0.00
相当光气含量, $\mu\text{g}$	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0

#### 7.1.2 萃取和测定

以上各管分别加入硫酸溶液（4.10）1.00 ml，混匀后加入混合萃取剂（4.9）10.0 ml，振摇 1.5 min，静置分层后将上层有机相澄清液移入 1 cm 石英比色皿中，在波长 257 nm 处，以混合萃取剂为参比，测定吸光度。以扣除空白值后的吸光度对光气含量（ $\mu\text{g}$ ）绘制校准曲线，并计算校准曲线的线性回归方程。

### 7.2 样品测定

### 7.2.1 无组织排放样品测定

采样后分别将两个 U 型多孔玻板吸收管 (5.3) 中的溶液移入 25 ml 具塞比色管 (5.4) 中, 用少量吸收液洗涤吸收管, 洗涤液并入比色管中, 定容至 25.0 ml, 摇匀。分取 10.0 ml 样品溶液进行测定, 以下步骤同校准曲线绘制 (7.1.2)。

### 7.2.2 有组织排放样品测定

采样后第二级吸收瓶中吸收液倒入第一级吸收瓶 (5.2) 中, 用吸收液洗涤第二级吸收瓶, 洗涤液并入第一级吸收瓶中, 定容至 125 ml, 摇匀。分取一定量样品 (视浓度高低而定) 测定。以下步骤同校准曲线绘制 (7.1.2)。

## 8 计算和结果表示

8.1 样品中光气含量  $c$ , 以  $\text{mg}/\text{m}^3$  表示, 由式 (1) 计算:

$$c = \frac{W \cdot V_s}{V_{nd} \cdot V_o} \quad (1)$$

式中:  $W$ ——测定时所分取的样品溶液中光气含量 ( $\mu\text{g}$ ), 此值可由校准曲线上查得, 也可由回归方程求得;

$V_s$ ——样品溶液总体积, ml;

$V_o$ ——分析时所分取的样品溶液体积, ml;

$V_{nd}$ ——所采气体换算成标准状态下的干采气体积, L。

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

### 8.2 光气有组织排放的“排放浓度”计算

按 GB 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算光气的“排放浓度”。

### 8.3 光气有组织排放的“排放速率 ( $\text{kg}/\text{h}$ )”计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算光气的“排放速率”。

### 8.4 光气的“无组织排放监控浓度值”计算

8.4.1 按 (2) 式计算某一个无组织排放监控点的光气平均浓度

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n} \quad (2)$$

式中:  $c$ ——一个无组织排放监控点的光气平均浓度;

$C_i$ ——一个样品中的光气浓度;

$n$ ——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 C2.3 计光气的“无组织排放监控浓度值”。

## 9 精密度和准确度

### 9.1 精密度

五个实验室分别测定浓度为 4.00  $\text{mg}/\text{L}$  的统一样品, 测定的重复性标准偏差为 0.096  $\text{mg}/\text{L}$ , 重复性相对标准偏差为 2.4%, 重复性为 0.27  $\text{mg}/\text{L}$ ; 再现性标准偏差为 0.11  $\text{mg}/\text{L}$ , 再现性相对标准偏差为 2.8%, 再现性为 0.31  $\text{mg}/\text{L}$ 。

### 9.2 准确度

五个实验室分别测定浓度为 4.00  $\text{mg}/\text{L}$  的统一样品, 各实验室测定均值的相对误差于 0.5%~2.2% 之间, 平均相对误差为 1.5%。

五个实验室分别对若干个无组织排放样品于实验室进行加标回收率测定, 得加标回收率分布于

94.0%~104%之间；有组织排放样品的加标回收率分布于100%~102%之间。

## 10 说明

10.1 在现场采样时，如排气管道处于正压且浓度较高时，应于采样孔装防喷阀门，操作人员应在上风向并佩戴防毒口罩操作，严防光气中毒。

10.2 当氯气浓度大于1 600 mg/m<sup>3</sup>时，对光气测定产生正干扰，为消除干扰，应于吸收管（瓶）前装一双联玻璃球管（5.6），两球内分别加入10 g 硫代硫酸钠（4.3）和5 g 无水碳酸钠（4.4）。玻璃球管两端分别用无碱玻璃棉（5.7）塞住，中间用无碱玻璃棉（5.7）隔开。

10.3 分析步骤中萃取时，为使有机相与水相分离更完全，可在振摇后将上层有机相移入10 ml 离心管中，以2 000 r/min 离心分离2 min 后取澄清液比色。

---

### 附加说明：

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由上海市环境监测中心负责起草。

本标准主要起草人：万方、喇国静、支克正。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。