

HJ

国家环境保护总局标准

HJ/T 30—1999

固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法

Stationary source emission—Determination of chlorine—
Methyl orange 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气的测定 甲基橙分光光度法

HJ/T 30—1999

Stationary source emission—Determination of chlorine—
Methyl orange 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气测定。
- 1.2 当采集无组织排放样品体积为 30 L 时，方法的检出限为 0.03 mg/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 5.0 L 时，方法的检出限为 0.2 mg/m^3 ，定量测定的浓度范围为 $0.52 \sim 20 \text{ mg/m}^3$ 。
- 1.3 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 定义

氯气：指固定污染源有组织排放和无组织排放的游离氯。

3 方法原理

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氯气的含量。

4 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气态污染物采样方法

5 试剂和材料

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。

- 5.1 浓硫酸： $\rho=1.84 \text{ g/ml}$ 。
- 5.2 甲基橙。
- 5.3 溴化钾。
- 5.4 溴酸钾：基准试剂。
- 5.5 硫酸溶液：1+6。
量取 100 ml 浓硫酸（5.1），缓慢地、边倒边搅拌加入到 600 ml 水中
- 5.6 甲基橙吸收贮备液
称取 0.1000 g 甲基橙（5.2），溶解于 100 ml $40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水中，冷却至室温，加无水乙醇 20 ml，移入 1 000 ml 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。

5.7 甲基橙吸收使用液

用吸管移取甲基橙吸收储备液 (5.6) 250 ml, 置于 1 000 ml 容量瓶中, 加入 500 ml 1+6 硫酸溶液 (5.5), 再加入 5.0 g 溴化钾 (5.3), 溶解后用水稀释至刻度, 混匀。

5.8 溴酸钾标准贮备液: $c(1/6\text{KBrO}_3) = 1.41 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$

称取 1.9627 g 溴酸钾 (5.4), 用少量水溶解, 移入 500 ml 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 5.00 mg 氯。放置暗处, 可保存半年。

5.9 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 (5.8) 10 ml, 移入 1 000 ml 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于 50.0 μg 氯。

6 仪器

6.1 分光光度计: 具 1 cm 比色皿。

6.2 采样仪器

6.2.1 有组织排放监测采样仪器

参照 GB 16157—1996 中 9.3 有关部分配置采样仪器。

6.2.1.1 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。

6.2.1.2 取样装置

25 ml 多孔玻板吸收管。

6.2.1.3 流量计量装置

按 GB 16157—1996 中 9.3.6 配置流量计量装置。

6.2.1.4 抽气泵

按 GB 16157—1996 中 9.3.7 配置抽气泵。

6.2.1.5 连接管

聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

6.2.2 无组织排放监测采样仪器

6.2.2.1 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。

6.2.2.2 取样装置

25 ml 多孔玻板吸收管。

6.2.2.3 流量计量装置

按 GB 16157—1996 中 9.3.6 配置流量计量装置。

6.2.2.4 抽气泵

按 GB 16157—1996 中 9.3.7 配置抽气泵。

6.2.2.5 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。

7 样品采集和保存

7.1 有组织排放样品采集

7.1.1 采样位置和采样点

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

7.1.2 采样装置的连接

参考 GB 16157—1996 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 GB 16157—1996 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

7.1.3 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 10.0 ml 甲基橙吸收液 (5.7) 的多孔玻板吸收管 (6.2.1.2)，以 0.2 L/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 60 min。

7.2 无组织排放样品采集

7.2.1 采样位置和采样点

按 GB 16297—1996 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环境空气采样点。

7.2.2 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 GB 16157—1996 中 9.4 的要求检查采样系统的气密性和可靠性。

7.2.3 样品采集

串联两支内装 10.0 ml 甲基橙吸收液 (5.7) 的多孔玻板吸收管 (6.2.2.2)，以 0.6 L/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 60 min。

7.3 样品的保存

采样后，将两管样品溶液全部转移到 100 ml 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。

8 分析步骤

8.1 校准曲线的绘制

取 7 只 100 ml 容量瓶，各加入 20.0 ml 甲基橙吸收液 (5.7)，并按次序分别移入溴酸钾标准使用溶液 (5.9) 0.00、0.20、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 ml (即相当于含氯量为 0、10、20、40、60、80、100 μg)，用水稀释至刻度，混匀。放置 40 min 后，用 1 cm 比色皿，在波长 507 nm 处，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对氯含量 (μg) 绘制校准曲线，并计算得到校准曲线的线性回归方程。

8.2 样品测定

采样后转移到 100 ml 容量瓶中的溶液 (7.3)，放置 40 min 后，用 1 cm 比色皿，在波长 507 nm 处，以水为参比，测定吸光度。

9 计算和结果表示

9.1 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， $1/\mu\text{g}$ ；

x ——氯含量， μg 。

结果计算的公式为： $c = x/V_{\text{nd}}$ 。

式中： c ——样品气体的含氯浓度， mg/m^3 ；

x ——样品溶液中测得的含氯量， μg ；

V_{nd} ——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} 。

9.2 氯气有组织排放的“排放浓度”计算

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

9.3 氯气有组织排放的“排放速率 (kg/h)”计算

按 GB 16157—1996 中 11.4 计算氯气的“排放速率”。

9.4 氯气的“无组织排放监控浓度值”计算

9.4.1 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。

9.4.2 “无组织排放监控浓度值”的计算

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C2.3 计算氯气的“无组织排放监控浓度值”。

10 精密度和准确度

10.1 方法的精密度

五个实验室对浓度为 3.70 mg/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的有组织排气和环境空气进行采样和分析的结果表明：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%。

10.2 方法的准确度

五个实验室对浓度为 3.70 mg/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%。

11 说明

11.1 温度低于 20°C 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 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 恒温水浴中 40 min。

11.2 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。

附加说明：

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由上海大学化工系负责起草。

本标准主要起草人：张国莹、应太林、吴岳英、邓慧红。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。