

ICS 13.040.40

CCS Z 10

DB

长江三角洲区域地方标准

DB31/T 310014—2023

DB32/T 310014—2023

DB33/T 310014—2023

DB34/T 310014—2023

固定污染源废气 氯气的测定 离子色谱法

Stationary source emission—Determination of chlorine
—Ion chromatography

地方标准信息服务平台

2023-06-13 发布

2023-09-13 实施

上海市市场监督管理局
江苏省市场监督管理局
浙江省市场监督管理局
安徽省市场监督管理局

联合发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 干扰和消除	1
6 试剂和材料	1
7 仪器和设备	2
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	5
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处置	6
14 注意事项	6
附录 A（资料性） 阴离子标准溶液色谱图	8

地方标准信息服务平台

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由上海市生态环境局、江苏省生态环境厅、浙江省生态环境厅、安徽省生态环境厅联合提出并组织实施。

本文件由上海市生态环境局、江苏省环境管理标准化技术委员会、浙江省环境管理标准化技术委员会、安徽省生态环境厅归口。

本文件的某些内容可能涉及专利；本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件起草单位：上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站、江苏省环境监测中心、浙江省生态环境监测中心、安徽省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：宋钊、陈曦、胡玲、褚天高、戴争博、江浩、宋兴伟、盛超、钱夏夏、林文浩、杨喆麟、王琴敏。

地方标准信息服务平台

固定污染源废气 氯气的测定 离子色谱法

1 范围

本文件描述了固定污染源有组织排放废气中气态游离氯的离子色谱测定方法的原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算与表示、准确度、质量保证和质量控制等内容。

本文件适用于固定污染源有组织排放废气中氯气的测定。

当试样定容体积 50.0 mL，进样量 25 μL 时，氯气的最低检出量为 1.80 μg ，当采样体积为 60 L（标准状态）时，方法检出限为 0.03 mg/m^3 ，测定下限为 0.12 mg/m^3 。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

使用加热的采样管采集有组织废气样品，经滤膜去除颗粒物，气态游离氯被氢氧化钠溶液吸收后，添加硫代硫酸钠生成氯离子，用离子色谱仪进行检测。

5 干扰和消除

5.1 采样时用石英滤膜可消除颗粒物干扰。

5.2 使用酸性吸收液串联碱性吸收液进行采样，可消除氯化氢干扰。

5.3 采用经活化的 C_{18} 等固相萃取柱可消除有机污染物干扰。

6 试剂和材料

6.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g}/\text{mL}$ ，优级纯。

6.2 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

6.3 氯化钠（NaCl）：优级纯。

使用前应于 (105 ± 5) °C 干燥恒重后，置于干燥器中冷却备用。

6.4 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)：分析纯。

6.5 氢氧化钠吸收液： $c(\text{NaOH})=50$ mmol/L。

称取 2.00 g 氢氧化钠 (6.2) 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水定容，混匀，转移至聚乙烯瓶中。临用现配。

6.6 硫酸吸收液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=200$ mmol/L。

移取 10.8 mL 硫酸 (6.1)，缓慢加入适量水中，冷却后，移入 1000 mL 容量瓶中，用水定容，混匀，转移至聚乙烯瓶或玻璃瓶中。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 3 个月。

6.7 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=15$ mmol/L。

称取 0.60 g 氢氧化钠 (6.2) 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水定容，混匀，转移至聚乙烯瓶中。临用现配。

6.8 硫代硫酸钠溶液： $\rho(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=5000$ mg/L。

称取 5.00 g 硫代硫酸钠 (6.4) 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水定容，混匀，转移至聚乙烯瓶中。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 1 个月。

6.9 氯化物贮备溶液： $\rho(\text{Cl}^-)=1000$ mg/L。

称取约 1.65 g 氯化钠 (6.3) 溶于适量水中，移入 1000 mL 容量瓶，用水定容，混匀，转移至聚乙烯瓶中。于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

6.10 氯化物标准使用液： $\rho(\text{Cl}^-)=100$ mg/L。

移取 10.0 mL 氯化物贮备溶液 (6.9) 于 100 mL 容量瓶中，用水定容，混匀，临用现配。

6.11 淋洗液贮备液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制，于 4 °C 以下冷藏、密封可保存 3 个月。

6.12 淋洗液：将淋洗液贮备液 (6.11) 稀释得到淋洗液，临用现配。如仪器型号具备自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。淋洗液使用前应进行脱气处理，避免气泡进入离子色谱系统。

6.13 石英滤膜：对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。

6.14 一次性水系微孔滤膜过滤器：孔径为 0.45 μm 。

6.15 一次性注射器：10 mL。

6.16 实验用水：电阻率 ≥ 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25 °C) 的去离子水。

7 仪器和设备

7.1 烟气采样器：流量范围 0.1 L/min~2.0 L/min，其他技术要求应符合 HJ/T 47 的技术要求。

7.2 采样管：材质应具备不与待测物质发生反应的特性，采样管的内衬管应选用高硼硅玻璃、石英玻璃或聚四氟乙烯材质，采样管末端加装滤膜夹 (7.3)，采样管和滤膜夹加热温度 (120 ± 5) °C，加热温度和实际温度可显示并可调节。

7.3 滤膜夹：聚四氟乙烯材质，尺寸与滤膜 (6.13) 匹配。

7.4 连接管：聚四氟乙烯管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

7.5 吸收瓶：高硼硅玻璃材质的 50 mL 冲击式吸收瓶。

7.6 离子色谱仪：配备阴离子分离柱(二乙烯基苯/乙基乙烯苯基质，具有烷基季铵或烷醇季铵功能团、

亲水性，大容量色谱柱）、阴离子保护柱、电导检测器等测定设备，适用于氯离子的检测。

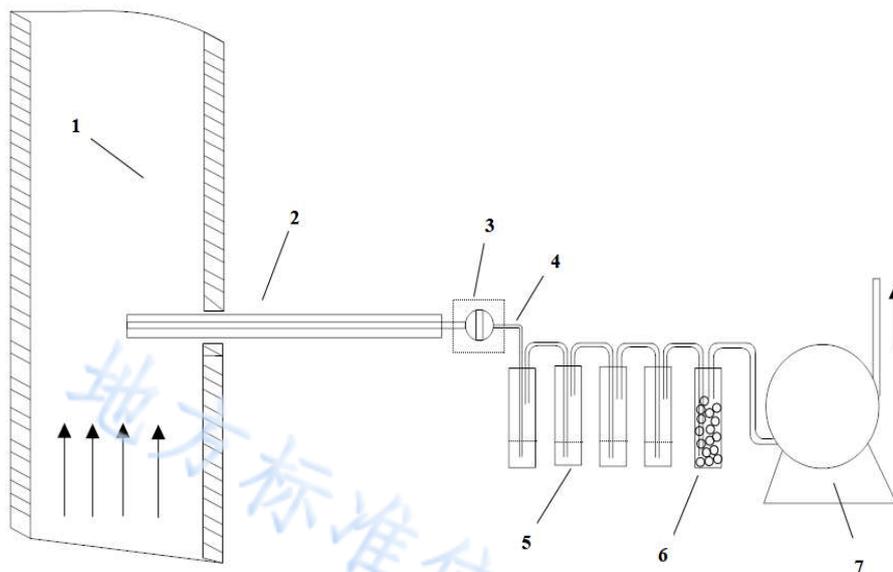
8 样品

8.1 样品采集

8.1.1 固定污染源废气样品

固定污染源废气监测布点和采样按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行。采样装置见图 1。将采样管（7.2）伸入采样孔内，进气口位置应尽量靠近排气筒中心位置，严密封堵采样孔周围缝隙，使之不漏气。采样装置后串联四支 50 mL 冲击式吸收瓶（7.5），前两支各装 15 mL 硫酸吸收液（6.6），后两支各装 15 mL 氢氧化钠吸收液（6.5），使用连接管（7.4）与烟气采样器（7.1）连接。按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中气态污染物采集方法，以 1.0 L/min~1.5 L/min 的流量，连续 1 小时采样，如果浓度高时可适当减少采样时间。在采样过程中，应保持采样管保温夹套和滤膜夹温度（120±5）℃，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。记录采样流量、时间、烟气参数等。

当固定污染源废气中仅含氯气时，串联两支各装 15 mL 氢氧化钠吸收液（6.5）的 50 mL 冲击式吸收瓶（7.5）采集样品。



标引序号说明：

1-排气筒；2-采样管；3-滤膜夹；4-连接管；5-吸收瓶；6-干燥器；7-烟气采样器。

图 1 固定污染源废气中氯气采样装置示意图

8.1.2 全程序空白

每批样品应至少将同批次 2 支装有 15 mL 氢氧化钠吸收液（6.5）的 50 mL 冲击式吸收瓶（7.5）带到采样现场，不与采样器连接，放置于样品保存箱中，采样结束后带回实验室待测。

8.2 样品运输和保存

采集样品后用连接管（7.4）密封吸收瓶，于常温保存，48 h 内完成分析测定。如不能及时分析，

应将样品转移至聚乙烯瓶中，于 4 °C 以下冷藏可保存 14 d。

8.3 试样的制备

8.3.1 固定污染源废气试样

将两支吸收瓶中的样品溶液（8.1.1）分别移入两支 50 mL 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶和连接管内壁，洗液并入比色管中，加入 5.0 mL 硫代硫酸钠溶液（6.8），分别定容，摇匀。

8.3.2 实验室空白试样

在实验室内，取同批次、装有同体积吸收液的吸收瓶按照 8.3.1 相同步骤制备实验室空白试样。

8.3.3 全程序空白试样

将全程序空白样品溶液（8.1.2）按照 8.3.1 相同的步骤制备全程序空白试样。

9 分析步骤

9.1 色谱参考条件

参考条件 1：淋洗液为 15 mmol/L 氢氧化钾溶液，等度淋洗，流速为 1.50 mL/min，进样体积为 25 μ L，柱温为 30 °C \pm 0.5 °C，抑制器电流为 56 mA。抑制型电导检测器，配备除碳装置。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录 A 中图 A.1。

参考条件 2：淋洗液为 4.5 mmol/L 碳酸钠和 1.4 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液，等度淋洗，流速为 1.0 mL/min，进样体积为 25 μ L，柱温为 30 °C \pm 0.5 °C，抑制器电流为 26 mA。抑制型电导检测器，配备除碳装置。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录 A 中图 A.2。

在本方法给出的色谱参考条件下，F⁻、SO₄²⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、Br⁻等无机阴离子对氯离子测定无干扰。

可根据仪器型号及配置，优化淋洗液浓度、流速、进样体积等参数。硫代硫酸根出峰时间较晚，可采用梯度淋洗等方式缩短样品分析时长。

9.2 标准曲线建立

分别移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL 氯化物标准使用液（6.10）至 6 支 50 mL 容量瓶中，不加入硫代硫酸钠，用水定容至标线，混匀。该标准系列中氯离子浓度（以 Cl⁻计）分别为 0.00 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L。由低浓度到高浓度的顺序依次进行测定，得到不同浓度氯离子的色谱图。以氯离子的质量浓度（以 Cl⁻计，mg/L）为横坐标，以其对应的峰高或峰面积为纵坐标，建立标准曲线。

9.3 试样测定

用一次性注射器（6.15）抽取制备好的试样（8.3.1），通过微孔滤膜过滤器（6.14）过滤后，弃去初滤液 3 mL，再注入离子色谱仪，按照与标准曲线建立（9.2）相同的色谱条件进行试样的测定。当试样中氯离子含量超出标准曲线浓度范围时，应用氢氧化钠溶液（6.7）稀释后重新测定。当存在有机物干扰时，将试样过 C₁₈ 固相萃取柱后测定。

9.4 空白试验

将制备好的空白试样（8.3.2 和 8.3.3）按照与试样测定（9.3）相同的操作和色谱条件进行测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

固定污染源废气中氯气的浓度按照公式（1）计算：

$$\rho_{\text{氯气}} = \frac{(\rho_1 \times D_1 + \rho_2 \times D_2 - 2\rho_0) \times 50.0}{V_{nd}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- $\rho_{\text{氯气}}$ —— 固定污染源废气中氯气的浓度， mg/m^3 ；
- ρ_1 —— 第一支具塞比色管试样稀释后的氯离子浓度， mg/L ；
- D_1 —— 第一支比色管试样的稀释倍数；
- ρ_2 —— 第二支具塞比色管试样稀释后的氯离子浓度， mg/L ；
- D_2 —— 第二支比色管试样的稀释倍数；
- ρ_0 —— 两支实验室空白试样中氯离子平均浓度， mg/L ；
- 50.0 —— 定容体积， mL ；
- V_{nd} —— 标准状态（273.15 K，101.325 kPa）下干烟气的采样体积，L。

10.2 结果表示

测定结果小数点后的保留位数与检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

11.1.1 验证实验室分别对氯离子加标浓度为 0.50 mg/L 、5.00 mg/L 、9.00 mg/L 的空白加标样品模拟采样过程后进行 6 次重复测定：

- a) 实验室内相对标准偏差分别为：1.2%~2.9%、0.6%~1.3%和 0.5%~0.8%，
- b) 实验室间相对标准偏差分别为：7.0%、3.0%和 2.7%，
- c) 重复性限分别为：0.03 mg/L 、0.12 mg/L 和 0.16 mg/L ，
- d) 再现性限分别为：0.10 mg/L 、0.43 mg/L 和 0.69 mg/L 。

11.1.2 验证实验室分别对氯气平均浓度为 3.06 mg/m^3 的废气实际样品采样后进行了 6 次重复测定：

- a) 实验室内相对标准偏差范围为：0.7%~2.5%，
- b) 实验室间相对标准偏差为：6.0%，
- c) 重复性限为：0.14 mg/m^3 ，
- d) 再现性限为：0.51 mg/m^3 。

11.2 正确度

11.2.1 验证实验室分别对氯离子加标量为 0.50 mg/L 、5.00 mg/L 、9.00 mg/L 的溶液模拟采样过程

后进行了 6 次重复加标分析测定：

- a) 加标回收率分别为：92.7%~112%、98.7%~106%、99.8%~107%，
- b) 加标回收率最终值分别为：101%±14%、102%±6.2%、103%±5.8%。

11.2.2 验证实验室对氯气测试浓度未检出，加标浓度为 3.20 mg/m³ 的固定污染源实际样品进行了 6 次重复加标测定：

- a) 加标回收率范围为：85.6%~102%，
- b) 加标回收率最终值为：91.1%±10.6%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）至少测定 2 支实验室空白、2 支全程序空白，实验室空白测定值应低于方法检出限，全程序空白测定值应低于方法测定下限。

12.2 校准

绘制标准曲线时，包括零浓度点在内至少应有 6 个浓度点，线性相关系数应≥0.9990。每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品）应用标准曲线的中间浓度点进行校核，中间浓度校核点测量值与其标准溶液浓度值的相对误差应在±10%以内。

12.3 吸收效率

当样品浓度大于 1.2 mg/m³ 时，第二支吸收瓶中氯气含量应小于氯气样品总量的 10%，否则应降低采气流量或采气时间，重新采样。按公式（2）计算第二支吸收瓶的穿透率。

$$K = \frac{\rho_2 \times D_2}{\rho_1 \times D_1 + \rho_2 \times D_2} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- K ——第二支吸收瓶的穿透率；
- ρ_2 ——第二支具塞比色管试样稀释后的氯离子浓度，mg/L；
- D_2 ——第二支比色管试样的稀释倍数；
- ρ_1 ——第一支具塞比色管试样稀释后的氯离子浓度，mg/L；
- D_1 ——第一支比色管试样的稀释倍数。

13 废物处置

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和妥善保存，并做好相应标识，按要求安全处理或委托有资质的单位进行处理。

14 注意事项

- 14.1 氯气对人体有害，采样时，应视采样环境佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和眼睛。
- 14.2 吸收瓶、采样管、滤膜夹、连接管及各器皿均应用实验用水反复洗涤并防止被污染，末次洗液的

电导率应小于 $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。操作中应防止空气微尘及手上氯化物的干扰。

14.3 滤膜夹与吸收瓶间的连接管应尽可能短，保持平缓下行方式，防止样品气体中的水汽在连接管内冷凝后回流至滤膜夹内，并检查采样系统的气密性。

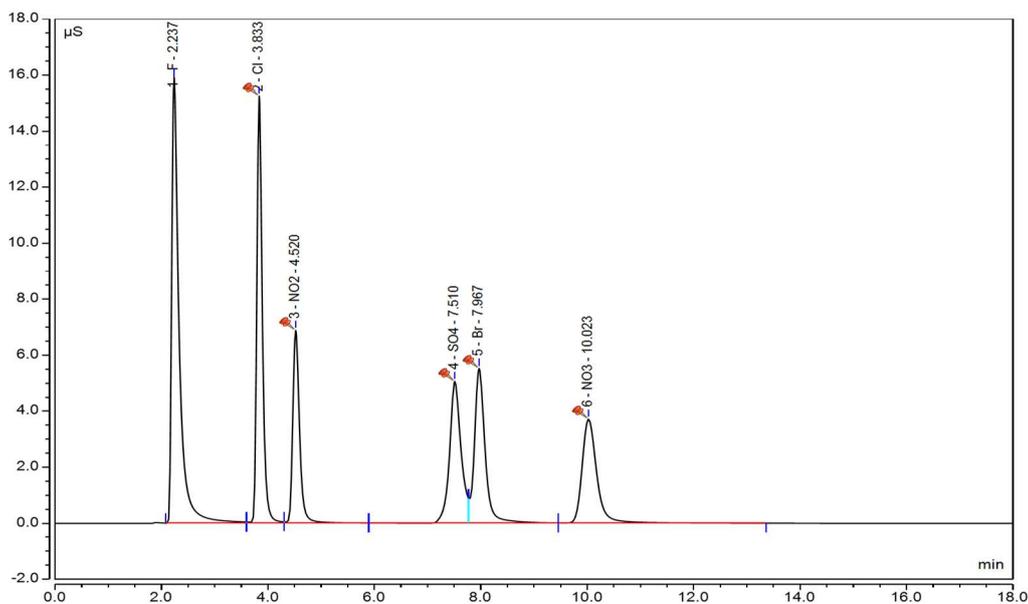
14.4 采样结束，应先切断采样管至吸收瓶之间的气路，以防止管道负压造成吸收液倒吸。

14.5 在开展监测前，应结合环评报告、排污许可、自行监测、在线监测等资料，对监测对象的行业分类、主要原辅料组成、生产工艺过程、废气末端治理技术等背景情况进行预调查，判断排气筒废气中氯气、颗粒物、氯化氢和有机污染物等组分类别和浓度范围，确定适用的采样方式。

地方标准信息服务平台

附录 A
(资料性)
阴离子标准溶液色谱图

图 A.1 给出了 9.1 中参考条件 1 下的阴离子标准溶液色谱图。

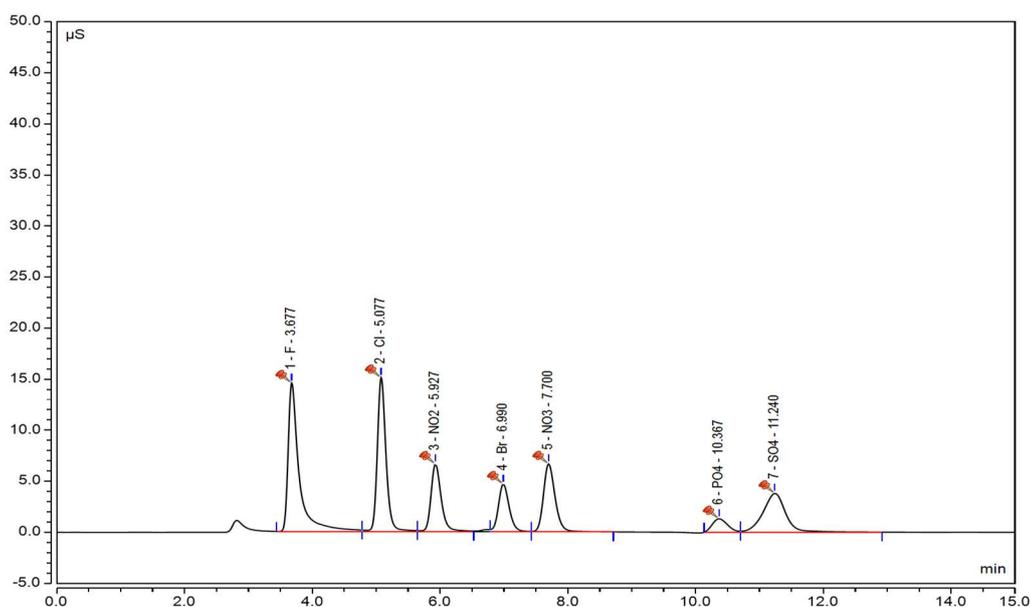


标引序号说明:

1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—SO₄²⁻; 5—Br⁻; 6—NO₃⁻。

图 A.1 6 种阴离子标准溶液色谱图 (氢氧化钾体系, $\rho=10.0$ mg/L, 硫酸根参考出峰时间 36.8 min)

图 A.2 给出了 9.1 中参考条件 2 下的阴离子标准溶液色谱图。



标引序号说明:

1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—Br⁻; 5—NO₃⁻; 6—PO₄³⁻; 7—SO₄²⁻。

图 A. 2 7 种阴离子标准溶液色谱图 (碳酸盐/碳酸氢盐体系, $\rho=10.0$ mg/L, 硫酸根参考出峰时间 24.9 min)

地方标准信息服务平台