

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 549-2016

代替 HJ 549-2009

环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法

Ambient air and stationary source emissions -Determination of Hydrogen

Chloride-Ion Chromatography

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2016-05-13 发布

2016-08-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法原理	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	5
10 结果计算与表示	6
11 精密度和准确度	7
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废物处理	7
14 注意事项	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气和废气中氯化氢的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气中氯化氢的离子色谱法。

本标准是对《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法（暂行）》（HJ 549-2009）的修订。

本标准首次发布于 2009 年，原标准起草单位为北京市环境保护监测中心。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

——修订了方法的检出限、试剂和材料、仪器和设备、样品采集、分析步骤、结果计算与表示条款。

——补充完善了方法原理、质量保证和质量控制部分内容。

——增加了警告、术语和定义、干扰和消除、精密度和准确度、注意事项条款。

自本标准实施之日起，原标准《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法（暂行）》（HJ 549-2009）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、北京大学环境工程实验室、北京市理化分析测试中心、北京市环境保护监测中心、北京市海淀区环境保护局监测站和北京市房山区环境保护监测站。

本标准环境保护部 2016 年 5 月 13 日批准。

本标准自 2016 年 8 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法

警告：氯化氢对人体有害，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。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中氯化氢的离子色谱法。

本标准适用于环境空气和废气中氯化氢的测定。

对于环境空气，当采样体积为 60 L（标准状态），定容体积为 10.0 ml 时，方法检出限为 0.02 mg/m³，测定下限为 0.080 mg/m³。

对于固定污染源废气，当采样体积为 10 L（标准状态），定容体积为 50.0 ml 时，方法检出限为 0.2 mg/m³，测定下限为 0.80 mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 55	大气污染物无组织排放监测技术导则
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ 664	环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

氯化氢 hydrogen chloride

本标准测定的氯化氢指以气态或雾滴形式存在的氯化氢气体。

4 方法原理

用水或碱性吸收液分别吸收环境空气或固定污染源废气中的氯化氢，将形成含氯离子的试样注入离子色谱仪进行分离测定。用电导检测器检测，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。

5 干扰和消除

颗粒态氯化物对测定有干扰，采样时可用聚四氟乙烯滤膜或石英滤膜去除其干扰。氯气对测定有干扰，使用酸性吸收液串联碱性吸收液采样，分别吸收氯化氢和氯气可去除其干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为电阻率 ≥ 18 M Ω ·cm 的新鲜去离子水。

6.1 硫酸： ρ （H₂SO₄）=1.84 g/ml。

6.2 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

6.3 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。

6.4 氯化钾 (KCl): 优级纯。使用前, 应于 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘 2 h, 置于干燥器中冷却至室温, 备用。

6.5 碱性吸收液: $c(\text{NaOH}) = 30 \text{ mmol/L}$ 或 $c(\text{KOH}) = 30 \text{ mmol/L}$ 。

称取 1.20 g 氢氧化钠 (6.2), 用水溶解并定容至 1000 ml 聚乙烯瓶, 混匀; 或称取 1.68 g 氢氧化钾 (6.3), 用水溶解并定容至 1000 ml 聚乙烯瓶中, 混匀。临用现配。

6.6 淋洗贮备液: 根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制。于 $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 冷藏、密封可保存 3 个月。

6.7 淋洗液: 将淋洗贮备液 (6.6) 稀释得到淋洗液, 临用现配。

注 1: 如仪器型号具备自动在线生成淋洗液功能, 可自动生成。

注 2: 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。

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

准确称取 0.5257 g 氯化钾 (6.4), 用水溶解并定容至 250 ml 容量瓶, 混匀。转入聚乙烯瓶中于 4°C 以下冷藏、密封可保存 6 个月。亦可直接购买市售有证标准溶液。

6.9 氯化物标准溶液, $\rho(\text{Cl}^{-}) = 100 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 氯化物贮备液 (6.8), 用水稀释定容至 100 ml 容量瓶, 混匀, 临用现配。

6.10 硫酸吸收液, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

移取 2.7 ml 硫酸 (6.1), 缓慢加入适量水中, 冷却后稀释定容至 1000 ml 容量瓶, 混匀。于 4°C 以下冷藏可保存 3 个月。

6.11 氢氧化钠溶液, $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠 (6.2), 溶于水中, 冷却, 定容至 1000 ml 容量瓶。转入聚乙烯瓶中, 于 4°C 以下冷藏可保存 3 个月。

7 仪器和设备

7.1 空气采样器: 采样流量 $0 \text{ L/min} \sim 1 \text{ L/min}$ 。

7.2 烟气采样器: 采样流量 $0 \text{ L/min} \sim 1 \text{ L/min}$, 采样管为硬质玻璃或氟树脂材质, 应具备加热和保温功能。

7.3 烟尘采样器: 采样流量 $5 \text{ L/min} \sim 50 \text{ L/min}$, 采样管为硬质玻璃或氟树脂材质, 应具备加热和保温功能。

7.4 聚四氟乙烯滤膜或石英滤膜: 对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99.9%。

7.5 滤膜夹: 聚四氟乙烯材质, 尺寸与滤膜 (7.4) 匹配。

7.6 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。

7.7 冷却装置: 冰水浴。

7.8 冲击式吸收瓶: 25 ml、75 ml。

7.9 离子色谱仪: 由离子色谱主机、操作软件及所需附件组成的分析系统。配备的阴离子分离柱 (聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯基质, 具有烷醇季铵功能团、亲水性, 高容量色谱柱) 和阴离子保护柱、检测器等测定设备, 适用于氯离子的检测。

7.10 乙酸纤维微孔滤膜: $0.45 \mu\text{m}$ 。

7.11 一次性注射器: 10 ml。

7.12 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 吸收瓶准备

用水预先清洗冲击式吸收瓶（7.8）至洗液电导率小于 $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，置于洁净的环境中晾干备用。采样前，装入吸收液（水或 6.5）并用连接管（7.6）密封保存和运输。

8.2 样品采集

8.2.1 环境空气样品

环境空气布点及采样应符合 HJ 664 和 HJ/T 194 中的相关规定。采样时，将滤膜（7.4）置于滤膜夹（7.5）内，串联两支各装 10 ml 水作为吸收液的 25 ml 冲击式吸收瓶（7.8），与空气采样器（7.1）连接。以 $0.5 \text{ L}/\text{min} \sim 1.0 \text{ L}/\text{min}$ 的采样流量，至少采集 45 min，采样前后流量偏差应 $\leq 5\%$ 。

8.2.2 无组织排放样品

无组织排放样品布点及采样应符合 HJ/T 55 中的相关规定。采样时，将滤膜（7.4）置于滤膜夹（7.5）内，串联两支各装 10 ml 水作为吸收液的 25 ml 冲击式吸收瓶（7.8），与空气采样器（7.1）连接。以 $0.5 \text{ L}/\text{min} \sim 1.0 \text{ L}/\text{min}$ 的采样流量，连续 1 小时采样，或在 1 小时内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品计平均值，如浓度偏低可适当延长采样时间，采样前后流量偏差应 $\leq 5\%$ 。

8.2.3 固定污染源废气样品

固定污染源废气布点及采样应符合 GB/T 16157 中的相关规定，采样装置见图 1。串联两支各装 50 ml 吸收液（6.5）的 75 ml 冲击式吸收瓶（7.8），按照气态污染物采集方法，以 $0.5 \text{ L}/\text{min} \sim 1.0 \text{ L}/\text{min}$ 的流量，连续 1 小时采样，或在 1 小时内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品，采样前后流量偏差应 $\leq 5\%$ 。在采样过程中，应保持采样管保温夹套温度为 120°C ，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。若排气中含有颗粒态氯化物，应在吸收瓶（7.8）之前接装放入滤膜（7.4）的滤膜夹（7.5）。

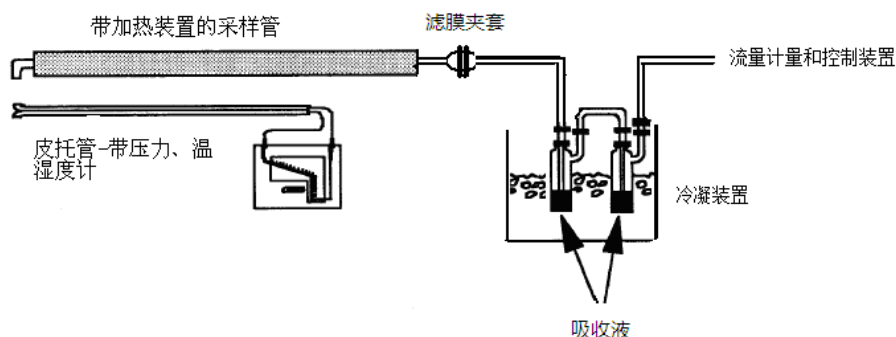


图 1 固定污染源废气中氯化氢采样示意图

注 3: 当固定污染源废气中氯化氢浓度高于 100 mg/m^3 时, 吸收液浓度可适当增加, 但测定时应稀释至与淋洗液浓度相当。

注 4: 当固定污染源废气中含有氯气时, 串联四支吸收瓶, 前两支为各装 50 ml 硫酸吸收液 (6.10) 的 75 ml 冲击式吸收瓶 (7.8), 后两支为各装 50 ml 碱性吸收液 (6.5) 的 75 ml 冲击式吸收瓶 (7.8), 前、后两组吸收瓶分别吸收氯化氢气体和氯气, 以避免氯气干扰。

注 5: 高浓度 SO_4^{2-} 会对色谱柱有干扰, 使用后应及时清洗。

注 6: 当固定污染源废气中湿度较大, 氯化氢吸湿并主要以盐酸雾形式存在时, 采样装置见图 2。此时布点和采样应符合 GB/T 16157 中有关颗粒物采集的相关规定。在烟尘采样器后连接加热装置 (内含分流阀及滤膜夹套), 并串联两支各装 50 ml 碱性吸收液 (6.5) 的 75 ml 冲击式吸收瓶 (7.8), 按照颗粒物采样方法采集盐酸雾。采样过程保持烟尘采样管及加热装置温度在 120°C , 以避免水汽在吸收瓶之前凝结。通过分流阀, 将氯化氢气体采样流量控制在 $0.5 \text{ L/min} \sim 1.0 \text{ L/min}$, 连续 1 小时采样, 或在 1 小时内以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。当固定污染源废气中含有氯气干扰时, 吸收瓶串联方式按注 4 操作。

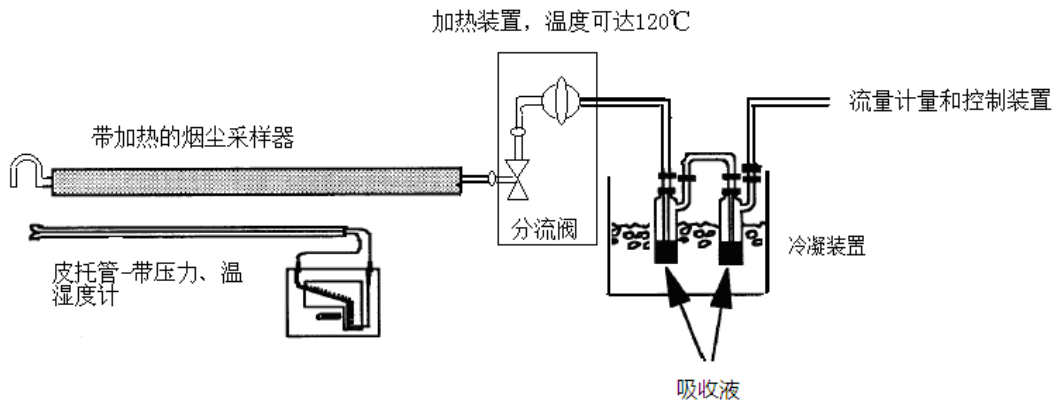


图 2 固定污染源废气中盐酸雾采样装置示意图

8.2.4 全程序空白

每次采集样品应至少带两套全程序空白样品。将同批次装好吸收液的吸收瓶带至采样现场, 不与采样器连接, 采样结束后带回实验室待测。

8.3 样品运输和保存

样品采集后用连接管 (7.6) 密封吸收瓶, 于 4°C 以下冷藏保存, 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 7 d。

8.4 试样的制备

8.4.1 环境空气及无组织排放样品

将两支吸收瓶中的样品溶液 (8.2.1 或 8.2.2 所采集的吸收液) 分别移入两支 10 ml 具塞比色管中, 用少量水洗涤吸收瓶内壁, 洗液并入比色管, 稀释定容至 10 ml 标线, 摇匀。

8.4.2 固定污染源废气样品

将两支 75 ml 冲击式吸收瓶中的样品溶液 (8.2.3 所采集的吸收液) 分别转入两支 50 ml

具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁，洗液并入比色管，稀释定容至 50 ml 标线，摇匀。

注 7：当采集完全含有氯气的固定污染源废气后，将前两支冲击式吸收瓶中的酸性吸收液（注 4 所采集的吸收液）分别转入两支 50 ml 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁，洗液并入比色管，稀释定容至标线，摇匀。为尽量避免酸性吸收液的干扰，分别移取 10.0 ml 上述具塞比色管中的样品溶液，置于另两支 50 ml 具塞比色管中，并分别加入 5.00 ml 氢氧化钠溶液（6.11），用水稀释定容至标线，摇匀。

8.4.3 实验室空白

在实验室内，取同批次、装有同体积吸收液的吸收瓶按照 8.4.1 或 8.4.2 相同的步骤制备实验室空白试样。

8.4.4 全程序空白

将全程序空白样品溶液（8.2.4）按照 8.4.1 或 8.4.2 相同步骤制备全程序空白试样。

8.5 试料的制备

用一次性注射器（7.11）抽取处理后的试样（8.4），在注射器前端套上微孔滤膜（7.10），轻推试样过柱，弃去初始的 3 ml 试样，收集剩余的洗脱液，待测。

9 分析步骤

9.1 色谱参考条件

根据仪器使用说明书优化测量条件或参数。参考条件：淋洗液为 30 mmol/L 的氢氧化钾溶液，流速为 1.00 ml/min，进样体积为 100 μ l。柱温为 30 $^{\circ}$ C \pm 0.5 $^{\circ}$ C。抑制器电流为 75 mA。

9.2 标准曲线的绘制

分别移取 0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、5.00 ml、10.00 ml 氯化物标准溶液（6.9）置于一组 50 ml 容量瓶中，用水定容至标线，摇匀。该标准系列中氯离子浓度（以 Cl^- 计）分别为 0.00 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、10.0 mg/L 和 20.0 mg/L。从低浓度到高浓度依次进样，进样体积为 100 μ l，得到不同浓度氯离子的色谱图。以氯离子的浓度（以 Cl^- 计，mg/L）为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。含有氯离子的色谱图见图 3。

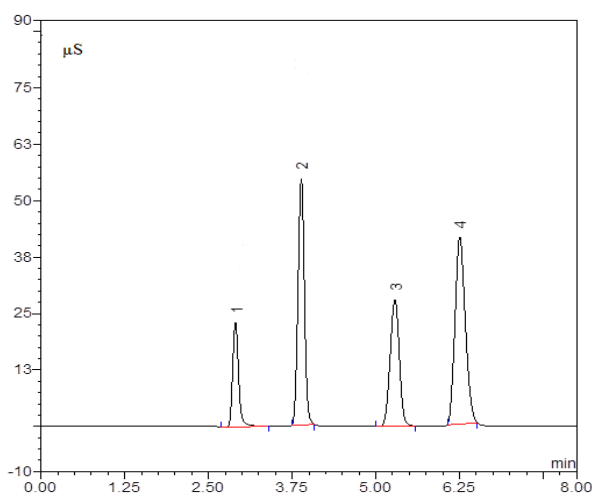


图 3 含有氯离子的标准色谱图（1-氟离子； 2-氯离子； 3-硫酸根离子； 4-硝酸根离子）

9.3 试料测定

将试料（8.5）注入离子色谱仪，按照与绘制标准曲线相同的色谱条件（9.1）和步骤（9.2）测定 Cl⁻含量。当样品中 Cl⁻含量超出标准曲线绘制范围时，应用水稀释后重新测定。

10 结果计算与表示

10.1 环境空气和无组织排放废气

按照公式（1）计算环境空气和无组织排放废气中氯化氢的浓度：

$$\rho_{(\text{氯化氢})} = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times 10.0}{V_n} \times \frac{36.45}{35.45} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(\text{氯化氢})}$ ——环境空气或无组织排放废气中氯化氢的浓度，mg/m³；
 ρ_1 —— 第一支具塞比色管试样制备的试料中 Cl⁻浓度，mg/L；
 ρ_2 —— 第二支具塞比色管试样制备的试料中 Cl⁻浓度，mg/L；
 ρ_0 —— 两支实验室空白试样制备的试料中 Cl⁻平均浓度，mg/L；
 V_n —— 标准状态（101.325 kPa，273 K）下的采样体积，L；
36.45 —— HCl 的摩尔质量，g/mol；
35.45 —— Cl⁻的摩尔质量，g/mol。

10.2 固定污染源废气

按照公式（2）计算固定污染源废气中氯化氢的浓度：

$$\rho_{(\text{氯化氢})} = \frac{(\rho_1 + \rho_2 - 2\rho_0) \times 50}{V_{nd}} \times \frac{36.45}{35.45} \quad (2)$$

式中： $\rho_{(\text{氯化氢})}$ ——固定污染源废气中氯化氢的浓度，mg/m³；
 ρ_1 —— 第一支具塞比色管试样制备的试料中 Cl⁻浓度，mg/L；
 ρ_2 —— 第二支具塞比色管试样制备的试料中 Cl⁻浓度，mg/L；
 ρ_0 —— 两支实验室空白试样制备的试料中 Cl⁻平均浓度，mg/L；
 V_{nd} —— 标准状态（101.325 kPa，273 K）下干烟气的采样体积，L；
36.45 —— HCl 的摩尔质量，g/mol；
35.45 —— Cl⁻的摩尔质量，g/mol。

10.3 结果表示

当环境空气或无组织排放废气中氯化氢样品浓度大于或等于 0.1 mg/m³ 时，结果保留三位有效数字；小于 0.1 mg/m³ 时，结果保留至小数点后 3 位。

当固定污染源废气中氯化氢样品浓度大于或等于 1.0 mg/m³ 时，结果保留三位有效数字；小于 1.0 mg/m³ 时，结果保留至小数点后 2 位。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对4种不同浓度的含氯化物(Cl⁻)的统一标准样品(1.0 mg/L、2.0 mg/L、25.0 mg/L和50.0 mg/L)进行了6次平行测定:实验室内相对标准偏差分别为0.5%~4.9%、0.2%~4.1%、0.2%~3.5%和0.1%~1.2%;实验室间相对标准偏差分别为5.3%、1.2%、3.5%和1.0%;重复性限r分别为0.006 mg/L、0.004 mg/L、0.4 mg/L、0.3 mg/L;再现性限R分别为0.2 mg/L、0.1 mg/L、2.7 mg/L、1.7 mg/L。

11.2 准确度

6家实验室分别对3种不同浓度的含氯化物(Cl⁻)的统一标准样品(标准值分别为0.494 mg/L±0.029 mg/L、44.0 mg/L±1.0 mg/L和5.02 mg/L±0.24 mg/L)进行了6次平行测试:实验室内相对误差分别为-3.2%~0.5%、0.4%~2.5%、-4.0%~2.2%;相对误差最终值分别为0.2%±6.6%、1.1%±1.4%、-1.2%±4.6%。

标准承担单位分别对氯化氢浓度为1.04 mg/m³~1.94 mg/m³的环境空气样品和氯化氢浓度为4.82 mg/m³~28.1 mg/m³的固定污染源废气样品进行了加标回收测定:加标回收率分别为92.5%~104%和90.0%~109%;加标回收率最终值分别为99.0%±4.8%和98.0%±7.7%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白实验

每批样品至少测定两个实验室空白和两个全程序空白。实验室空白测定结果应低于方法检出限;全程序空白测定结果应低于测定下限。否则,应查找原因或重新采集样品。

12.2 校准曲线

每次开机,须绘制标准曲线,标准曲线的线性相关系数应≥0.999。每测定10个样品至少带一个标准曲线中间浓度校核点,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≤10%。否则,应重新绘制标准曲线。

12.3 吸附效率

吸收瓶的吸附效率应≥80%。即第二支吸收瓶所收集的组分应小于第一支吸收瓶的25%,否则应调整流量或采样时间,重新采样。按照公式(3)计算吸收瓶的吸附效率。

$$K = \frac{\rho_1 \times V_1}{\rho_1 \times V_1 + \rho_2 \times V_2} \quad (3)$$

式中: K —— 吸收瓶的吸附效率, %;

ρ_1 —— 第一支吸收瓶吸收液制备的试料中Cl⁻浓度, mg/L;

ρ_2 —— 第二支吸收瓶吸收液制备的试料中Cl⁻浓度, mg/L;

V_1 —— 第一支吸收瓶吸收液的体积, ml;

V_2 —— 第二支吸收瓶吸收液的体积, ml。

13 废物处理

实验中产生的废液应分类收集和集中保管,按要求安全处理或委托有资质的单位处置。

14 注意事项

14.1 吸收瓶、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 $1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。操作中应防止自来水、空气微尘及手上氯化物的干扰。

14.2 采样器与滤膜夹、滤膜夹与吸收瓶、吸收瓶之间的连接管均应尽可能短，并检查系统的气密性和可靠性。

14.3 每次分析样品结束后，应用淋洗液清洗仪器管路。实验结束后用实验用水清洗仪器泵及抑制器，以免其受到淋洗液腐蚀。

14.4 如出现仪器分析精度下降，应检查柱效及抑制器工作状态，必要时进行更换，以确保分析数据的准确性。