



长江三角洲区域统一标准

DB31 □□□-20□□、DB32 □□□-20□□

DB33 □□□-20□□、DB34 □□□-20□□

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

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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

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.....	2
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.....	7
14 注意事项.....	7
附录 A （资料性附录）阴离子标准溶液色谱图.....	8

前言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》《上海市大气污染防治条例》《江苏省大气污染防治条例》《浙江省大气污染防治条例》《安徽省大气污染防治条例》，推进长三角一体化发展战略实施，保护生态环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中氯气的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中氯气的离子色谱法。

本标准按照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。

本标准为首次发布。

本标准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、安徽省生态环境厅组织制订。

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。

本标准验证单位：上海市宝山区环境监测站、上海市奉贤区环境监测站、通标标准技术服务（上海）有限公司、浙江省杭州生态环境监测中心、安徽省马鞍山生态环境监测中心、江苏省常州环境监测中心。

本标准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、安徽省生态环境厅归口。

固定污染源废气 氯气的测定 离子色谱法

警告：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。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氯气的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源废气中氯气的测定。

当采样体积为 60 L（标准状态），定容体积为 50.0 ml 时，方法检出限为 0.03 mg/m³，测定下限为 0.12mg/m³。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注日期的引用文件，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 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 术语和定义

下列定义和术语适用于本标准。

3.1

氯气 chlorine

本标准测定的氯气是指以气态形式存在的游离氯。

4 方法原理

废气样品通过加热的采样管，经过采样管末端滤膜滤除颗粒物，氯气被氢氧化钠溶液吸收后生成氯离子和次氯酸根。硫代硫酸钠再与次氯酸根反应生成氯离子。试样经离子色谱柱分离，电导检测器检测，根据氯离子的保留时间定性，峰面积或峰高定量。

5 干扰和消除

废气中的颗粒物、氯化氢和有机污染物对测定有干扰。采样时用石英滤膜可消除颗粒物干扰；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；采用经活化的 C₁₈ 等固相萃取柱可消除有机污染物干扰。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。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准规定的分析纯试剂，实验用水为电阻率 ≥ 18 M Ω ·cm (25 °C) 的去离子水。

6.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84$ g/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 °C \pm 5 °C 干燥恒重后，置于干燥器中冷却备用。

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

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，转移至聚乙烯瓶中。临用现配。

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

称取 0.60g 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。临用现配。

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

称取 1.6485 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 10.00 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。

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。

6.13 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。

7 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃仪器。

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：材质应具备耐高温、防腐蚀、不吸附且不与待测物质发生反应的特性，采样管

的内衬管宜选用高硼硅玻璃、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 ）℃，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（6.12）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：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、电导检测器等测定设备，适用于氯离子的检测。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

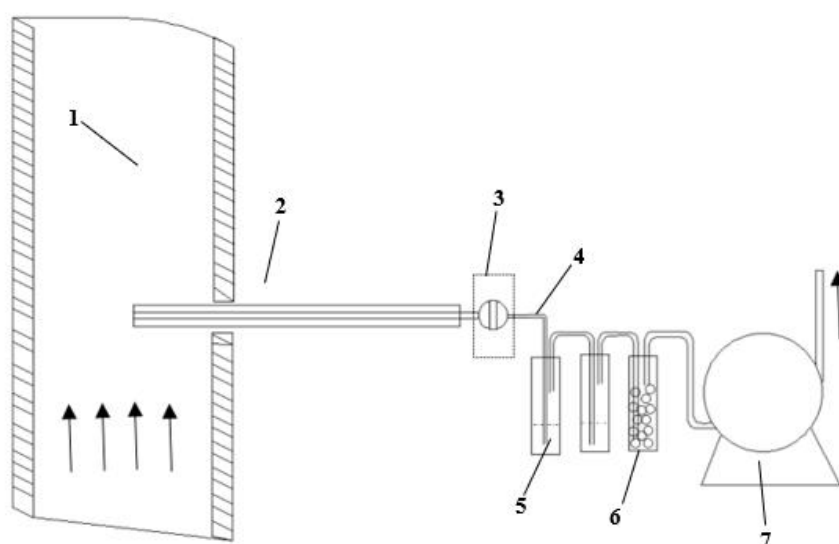
8 样品

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）使用连接管（7.4）与烟气采样器（7.1）连接。按照气态污染物采集方法，以 1.0 L/min~1.5 L/min 的流量至少连续采样 20 min，如浓度偏低可适当延长采样时间。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。



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

注 1: 当固定污染源废气中氯气浓度低于 5 mg/m³ 时, 连续 1 小时采样。

注 2: 当固定污染源废气中含氯化氢时, 串联四支 50 ml 冲击式吸收瓶, 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), 前、后两组吸收瓶分别吸收氯化氢和氯气, 以消除氯化氢干扰。

8.1.2 全程序空白

每批样品应至少带 1 个全程序空白样品。将同批次 2 支装有 15ml 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, 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, 静置 2 h。

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

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, 也可采用梯度淋洗等条件缩短样品分离时间。

参考条件 1: 淋洗液为 15mmol/L 氢氧化钾溶液, 等度淋洗, 流速为 1.50 ml/min, 进样体积为 25 μl, 柱温为 30°C ± 0.5°C, 抑制器电流为 56mA。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 4.5mmol/L 碳酸钠和 1.4mmol/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 μl, 柱温为 30 °C ± 0.5 °C, 抑制器电流为 26mA。抑制型电导检测器, 配备除碳装置。进样体积为 25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录 A 中图 A.2。

9.2 标准曲线建立

分别移取 0.00ml、0.25ml、0.50ml、1.00ml、2.50ml、5.00ml 氯化物标准使用液 (6.10) 至 6 支 50ml 容量瓶中, 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、0.50mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.00 mg/L。放置 2 小时后, 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, 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 Cl⁻ 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:

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

式中:

$\rho_{\text{氯气}}$ ——固定污染源废气中氯气的浓度, mg/m³;

ρ_1 ——第一支具塞比色管试样稀释后的 Cl⁻ 浓度, mg/L;

ρ_2 ——第二支具塞比色管试样稀释后的 Cl⁻ 浓度, mg/L;

ρ_0 ——两支实验室空白试样中 Cl⁻ 平均浓度, mg/L;

V_{nd} ——标准状态 (273.15 K, 101.325 kPa) 下干烟气的采样体积, L;

D_1 ——第一支比色管试样的稀释倍数;

D_2 ——第二支比色管试样的稀释倍数;

50.0——定容体积, ml。

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

6 家验证实验室分别对氯离子加标浓度为 0.5 mg/L、5.0 mg/L、9.0 mg/L 的空白加标样品模拟采样过程后进行 6 次重复测定:

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%;

实验室间相对标准偏差分别为: 7.0%、3.0%和 2.7%;

重复性限分别为: 0.03 mg/L、0.12 mg/L 和 0.16 mg/L;

再现性限分别为: 0.10 mg/L、0.43 mg/L 和 0.69 mg/L。

6 家验证实验室分别对氯气平均浓度为 3.06 mg/m³ 的废气实际样品采样后进行了 6 次平行

测定：

实验室内相对标准偏差范围为：0.7%~2.5%；

实验室间相对标准偏差为：6.0%；

重复性限为：0.14 mg/m³；

再现性限为：0.51 mg/m³。

11.2 正确度

6家验证实验室分别对氯离子加标量为0.5 mg/L、5.0 mg/L、9.0 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：

加标回收率分别为：92.7%~112%、98.7%~106%、99.8%~107%；

加标回收率最终值分别为：101%±14%、102%±6.2%、103%±5.8%。

6家验证实验室对氯气测试浓度未检出，加标浓度为3.2 mg/m³的固定污染源实际样品进行了6次重复加标测定：

加标回收率范围为：85.6%~102%；

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个实验室空白和1个全程序空白，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，否则应查找原因或重新采集样品。

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≥0.999。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。否则，应查找原因或重新绘制标准曲线。

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。

$$K = \frac{\rho_2 \times 50.0 \times D_2}{\rho_1 \times 50.0 \times D_1 + \rho_2 \times 50.0 \times D_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

K ——第二支吸收瓶的穿透率；

ρ_1 ——第一支具塞比色管试样稀释后的Cl⁻浓度，mg/L；

ρ_2 ——第二支具塞比色管试样稀释后的Cl⁻浓度，mg/L；

D_1 ——第一支比色管试样的稀释倍数；

D_2 ——第二支比色管试样的稀释倍数；

50.0——定容体积，ml。

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 采样管、滤膜夹、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 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。

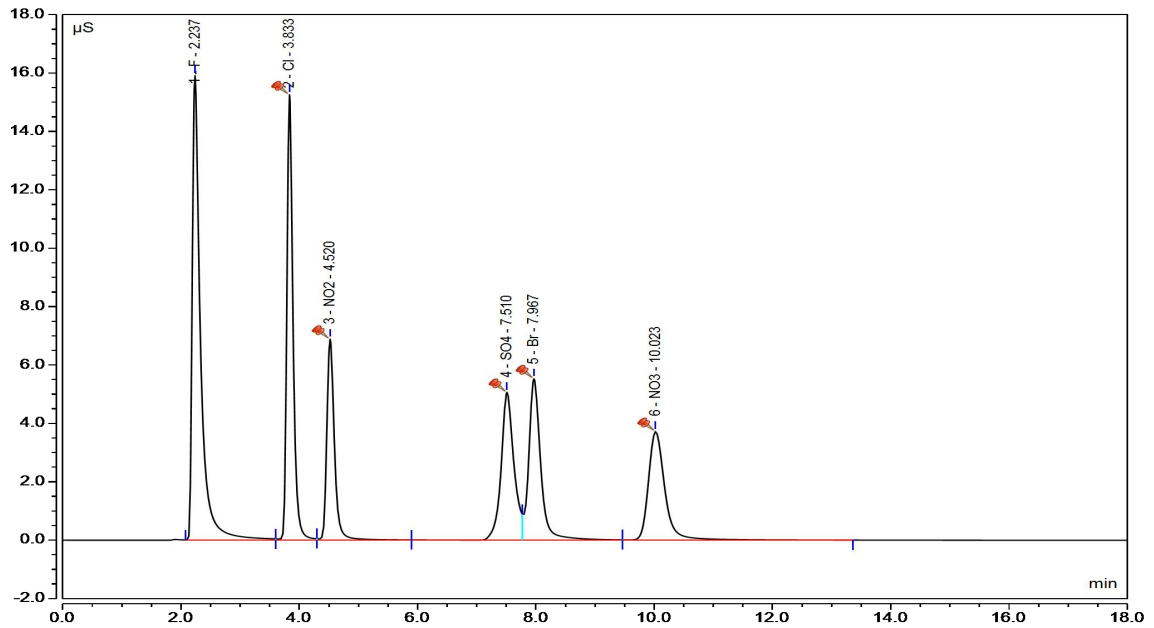
14.3 采样结束，应先切断采样管至吸收瓶之间的管路，以防止管道负压造成吸收液倒吸。

14.4 注意离子色谱仪流路系统的保养，每次样品分析结束后，用淋洗液清洗仪器管路。实验结束后用去离子水清洗泵及抑制器，以免积盐造成管路堵塞。

14.5 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。

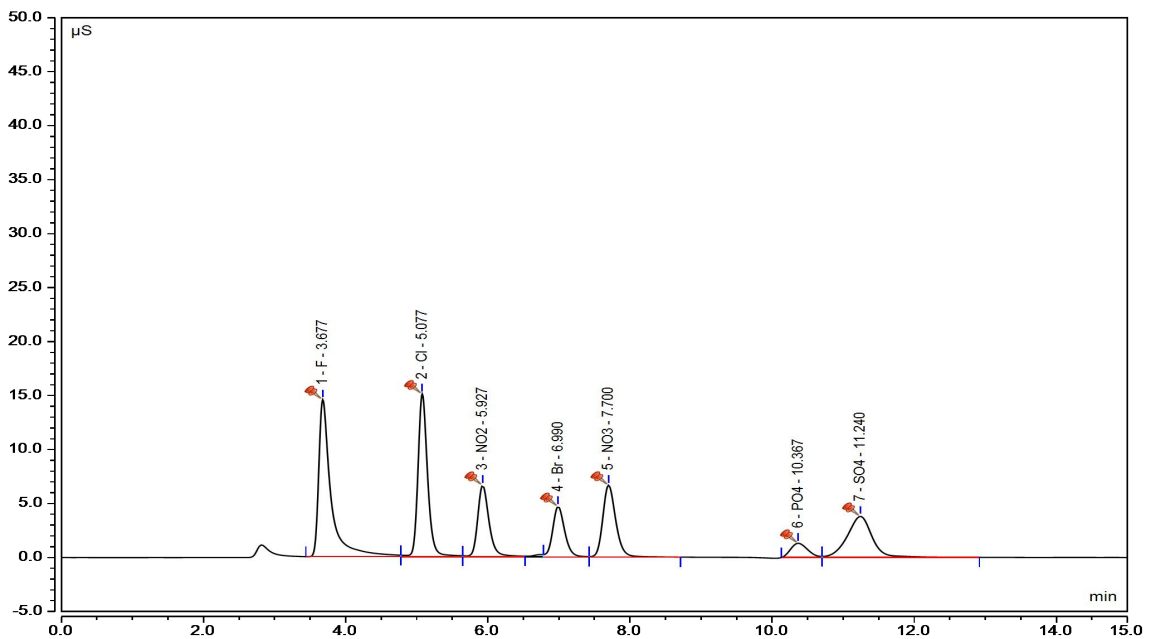
14.6 在开展监测前，应结合环评报告、排污许可、自行监测、在线监测等资料，对监测对象的行业分类、主要原辅料组成、生产工艺过程、废气末端治理技术等背景情况进行预调查，判断排气筒废气中氯气、颗粒物、氯化氢和有机污染物等组分类别和浓度范围，确定适用的采样方式。

附录 A
 (资料性附录)
 阴离子标准溶液色谱图



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

图 A. 16 种阴离子标准溶液色谱图 (氢氧化钾体系, $\rho=10.0$ mg/L, 硫代硫酸根参考出峰时间 36.860 min)



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, 硫代硫酸根参考出峰时间 24.920 min)