

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 548-2016

代替 HJ 548-2009

## 固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法

Stationary source emissions—Determination of hydrogen chloride

—Silver nitrate titration

（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 方法原理 .....      | 1  |
| 4 干扰及消除 .....     | 1  |
| 5 试剂和材料 .....     | 1  |
| 6 仪器和设备 .....     | 3  |
| 7 样品 .....        | 3  |
| 8 分析步骤 .....      | 5  |
| 9 结果计算与表示 .....   | 5  |
| 10 精密度和准确度 .....  | 5  |
| 11 质量保证和质量控制..... | 6  |
| 12 废物处理 .....     | 6  |
| 13 注意事项 .....     | 6  |

## 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，规范固定污染源废气中氯化氢的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中氯化氢的硝酸银容量法。

本标准是对《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法（暂行）》（HJ 548-2009）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：

- 修订了方法的试剂和材料、仪器和设备、样品采集及分析步骤条款。
- 补充完善了干扰和消除及质量保证和质量控制部分内容。
- 增加了精密度、准确度、结果表示及废弃物处置条款。

自本标准实施之日起，原标准《固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法（暂行）》（HJ 548-2009）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：北京市理化分析测试中心、北京大学环境工程实验室、北京市房山区环境保护监测站、北京市海淀区环境保护局监测站、江苏省环境监测中心、北京市环境保护监测中心。

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。

# 固定污染源废气 氯化氢的测定 硝酸银容量法

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。实验中使用的硝酸具有强氧化性和腐蚀性，操作时应佩戴防护用品，溶液配制及样品预处理过程应在通风橱中进行操作。

## 1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中氯化氢的硝酸银容量法。

本标准适用于固定污染源废气中氯化氢的测定。

当采样体积为 15 L（标准状态），方法检出限为 2 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 8.0 mg/m<sup>3</sup>。

## 2 规范性引用文件

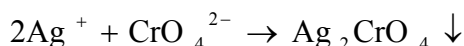
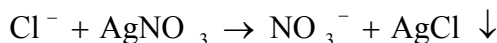
本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

## 3 方法原理

氯化氢被氢氧化钠溶液吸收后，在中性条件下，以铬酸钾为指示剂，用硝酸银标准溶液滴定，生成氯化银沉淀，过量的银离子与铬酸钾指示剂反应生成浅砖红色铬酸银沉淀，指示滴定终点，反应式如下：



（浅砖红色）

## 4 干扰和消除

当废气中含有硫化物、二氧化硫时，对本方法产生正干扰。硫化氢的浓度≤1000 mg/m<sup>3</sup>，二氧化硫的浓度≤10000 mg/m<sup>3</sup>，均可通过加入 1 ml 的 30%过氧化氢消除干扰。

颗粒态的氯化物对本方法产生正干扰；当废气中硫酸雾浓度>15 g/m<sup>3</sup>时，本方法在滴定过程中产生白色沉淀，影响滴定过程的终点判定；当待测液中铁含量>10 mg/L 时，对本方法滴定过程的终点判定产生影响。上述干扰可在采样时通过滤膜过滤去除。

废气中共存氯气（Cl<sub>2</sub>）时，可与氢氧化钠反应生成等量的氯离子和次氯酸根离子，干扰氯化氢的测定。用碘量法测定次氯酸根，从总氯化物中减去其含量，即获得氯化氢含量。

## 5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为新制备的去离子水或同等纯度的水。

5.1 硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

5.2 无水乙醇： $\rho(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0.79 \text{ g/ml}$ 。

5.3 氯化钠（NaCl）：优级纯。

使用前应放入瓷坩埚中，于  $400^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  灼烧 40 min ~ 50 min，且不再发出爆裂声。置于干燥器中冷却备用。

5.4 氢氧化钠（NaOH）。

5.5 硝酸银（AgNO<sub>3</sub>）。

使用前应于  $105^\circ\text{C}$  烘 30 min，置于干燥器中冷却备用。

5.6 铬酸钾（K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>）。

5.7 酚酞（C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>）。

5.8 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

移取 6.2 ml 硝酸（5.1），用水稀释至 1000 ml。

5.9 乙醇溶液：1+1。

取 250 ml 无水乙醇（5.2），用水稀释至 500 ml。

5.10 氢氧化钠吸收液： $c(\text{NaOH}) = 0.10 \text{ mol/L}$ 。

称取 4.0 g 氢氧化钠（5.4），用少量水溶解后全量转入 1000 ml 容量瓶，用水稀释并定容至标线，摇匀，临用现配。

5.11 氯化钠标准溶液： $c(\text{NaCl}) \approx 0.0141 \text{ mol/L}$ 。

用减量法称取 8.24 g 氯化钠（5.3）（精确至 0.0001g），用少量水溶解后全量转入 1000 ml 容量瓶，用水稀释并定容至标线，摇匀。贮存于聚乙烯瓶中，于  $4^\circ\text{C}$  以下冷藏、密封可保存 6 个月。

准确移取 10.00 ml 上述标准溶液于 100 ml 容量瓶中，用水稀释定容至标线，摇匀，临用现配。按公式（1）准确计算氯化钠标准溶液的浓度：

$$c(\text{NaCl}) = \frac{W}{58.44 \times 10.00} \quad (1)$$

式中： $c(\text{NaCl})$  —— 氯化钠标准溶液的浓度，mol/L；

$W$  —— 氯化钠的称取量，g；

58.44 —— 氯化钠的摩尔质量，g/mol。

5.12 硝酸银标准溶液： $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.0141 \text{ mol/L}$ 。

5.12.1 配制

称取 2.4 g 硝酸银（5.5），溶解于水，稀释至 1000 ml，贮于棕色细口试剂瓶中，于  $4^\circ\text{C}$  以下冷藏保存，临用前标定。

5.12.2 标定

移取氯化钠标准溶液（5.11）25.00 ml 于 250 ml 锥形瓶中，加入 25 ml 水，摇匀。加入 1 ml 铬酸钾指示剂（5.13），在不断摇动锥形瓶的同时，用硝酸银标准溶液（5.12）滴定至产生不消失的淡砖红色沉淀为止。记录硝酸银标准溶液的滴定体积。

另取 50 ml 水，同上述方法进行空白滴定。按公式（2）准确计算硝酸银标准溶液的浓度：

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c_1 \times 25.00}{V - V_0} \quad (2)$$

式中： $c(\text{AgNO}_3)$  —— 硝酸银标准溶液的浓度，mol/L；

$c_1$  —— 氯化钠标准溶液的浓度，mol/L；

$V$  —— 滴定氯化钠溶液所消耗硝酸银标准溶液的体积，ml；

$V_0$  —— 滴定空白溶液所消耗硝酸银标准溶液的体积，ml。

### 5.13 铬酸钾指示剂

称取 5.0 g 铬酸钾（5.6）溶解于少量水中，逐滴加入硝酸银标准溶液（5.12）至产生不消失的淡砖红色沉淀为止。放置过夜，过滤，弃去沉淀，滤液用水稀释定容至 100 ml，贮存于棕色试剂瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 6 个月。

### 5.14 酚酞指示剂

称取 0.50 g 酚酞（5.7），溶解于 100 ml 乙醇溶液（5.9）。贮存于试剂瓶中，于 4℃ 以下冷藏可保存 3 个月。

## 6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃器皿。

6.1 烟气采样器：流量范围 0 L/min~1 L/min，误差小于 5%。

6.2 烟尘采样器：5 L/min~50 L/min，烟枪具备加热和保温功能。

6.3 多孔玻板吸收瓶或大型气泡吸收瓶：75 ml，吸收瓶应严密不漏气，多孔玻板吸收瓶发泡要均匀，当流量为 0.5 L/min 时，其阻力应在 5 KPa±0.7 KPa。

6.4 棕色酸式滴定管：25.00 ml；或使用数字滴定仪。

6.5 乙酸纤维微孔滤膜：0.3 μm 孔径。

6.6 采样管：硬质玻璃或氟树脂材质，配备可加热至 120 ℃ 以上的保温夹套。

6.7 滤膜夹：聚四氟乙烯，尺寸与乙酸纤维微孔滤膜（6.5）相配。

6.8 连接管：用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

6.9 锥形瓶：250 ml。

6.10 冷却装置：冰水浴。

6.11 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 样品的采集

固定污染源废气采样点位布设及采样应符合 GB/T 16157 中的相关规定。采样装置见图 1。采样时，串联两支内装 50 ml 氢氧化钠吸收液（5.10）的吸收瓶（6.3），按照气态污染物采集方法，以 0.5 L/min~1.0 L/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。在采样过程中，应保持采样保温夹套温度为 120 ℃，以避免水汽在采样管路中凝结。采样完毕后，用连接管（6.8）密封吸收瓶（6.3），待测。

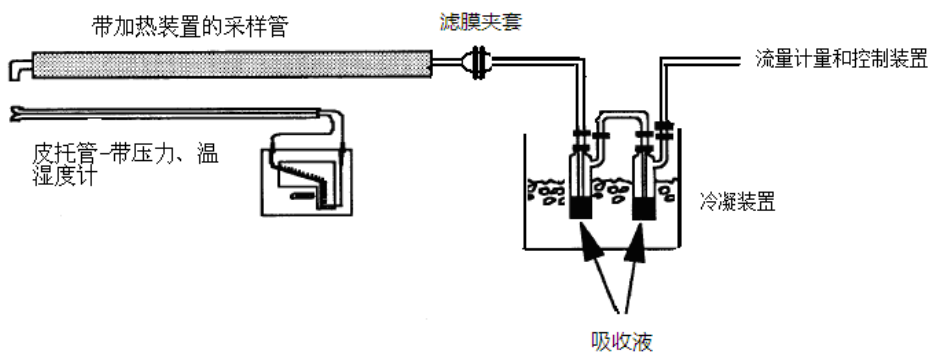


图 1 污染源废气样品采样装置示意图

注 1: 若排气中含有颗粒态氯化物, 应在采样枪与吸收瓶之间装内含乙酸纤维微孔滤膜 (6.5) 的滤膜夹 (6.7)。

注 2: 采样枪与吸收瓶之间的连接管应尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。

注 3: 当废气中湿度较大, 氯化氢吸湿并主要以颗粒态存在时, 其采样点位布设及采样应按照 GB/T 16157 中有关颗粒物采集的相关规定执行。采样装置见图 2。在烟尘采样器后连接加热装置 (内含分流阀及内含乙酸纤维微孔滤膜的滤膜夹), 后串联两支内装 50 ml 氢氧化钠吸收液 (5.10) 的吸收瓶 (6.3)。通过分流阀, 将氯化氢气体采样流量控制在 0.5 L/min~1.0 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。在采样过程中, 应保持烟尘采样器及加热装置温度在 120 °C, 以避免水汽在采样管路中凝结。采样完毕后, 用连接管 (6.8) 密封吸收瓶 (6.3), 待测。

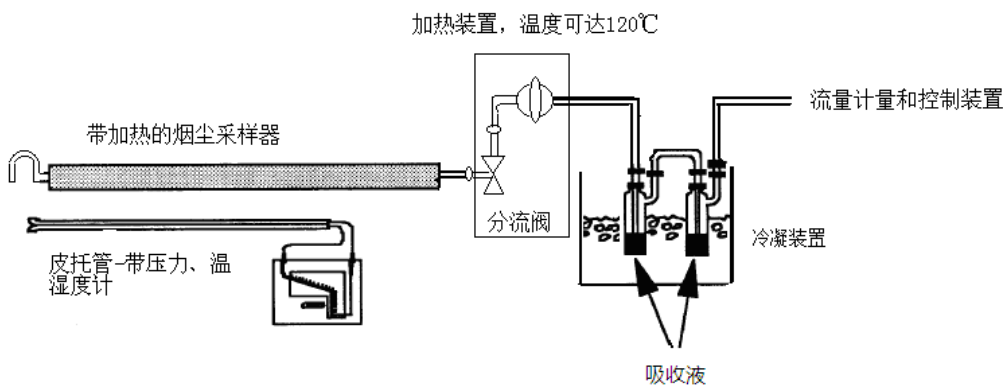


图 2 污染源颗粒物样品采样装置示意图

## 7.2 全程序空白

将同批次两支内装 50 ml 氢氧化钠吸收液 (5.10) 的吸收瓶 (6.3) 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。

## 7.3 样品运输和保存

采集的样品及全程序空白, 应当天尽快测定, 若不能及时测定, 应于 4°C 以下冷藏、密封

保存，48 h 内完成分析测定。

## 8 分析步骤

### 8.1 样品的分析

采样后，将两支吸收瓶中的样品溶液分别转入两个锥形瓶中，用少量水洗涤吸收瓶内壁，洗液并入对应的锥形瓶中。加入 1 滴酚酞指示剂（5.14），滴加硝酸溶液（5.8）至红色消失；加入 1.0 ml 铬酸钾指示剂（5.13），在不断摇动锥形瓶的同时，用硝酸银标准溶液（5.12）滴定，至产生不消失的淡砖红色沉淀为止。分别记录两个锥形瓶中样品所消耗的硝酸银标准溶液的体积。

### 8.2 空白实验

#### 8.2.1 实验室空白

取同批次、同体积吸收液，按照与样品的分析（8.1）相同步骤进行实验室空白滴定。

#### 8.2.2 全程序空白

将全程序空白样品（7.2），按照与样品的分析（8.1）相同步骤进行全程序空白滴定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

按公式（3）计算出固定污染源废气中氯化氢的质量浓度：

$$\rho(\text{HCl}) = \frac{(V_1 + V_2 - 2V_0) \times C_2 \times 36.46 \times 1000}{V_{nd}} \quad (3)$$

式中： $\rho(\text{HCl})$  —— 固定污染源废气中氯化氢的质量浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$V_1$ 、 $V_2$  —— 分别滴定两个锥形瓶中样品所消耗硝酸银标准溶液的体积，ml；

$V_0$  —— 滴定两个实验室空白溶液所消耗硝酸银标准溶液体积的平均值，ml；

$c_2$  —— 硝酸银标准溶液的浓度， $\text{mol}/\text{L}$ ；

36.46 —— 氯化氢（HCl）的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

$V_{nd}$  —— 标准状态下干烟气的采样体积（101.325 KPa，273 K），L。

### 9.2 结果表示

当固定污染源废气中氯化氢浓度小于  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$  时，结果保留至小数点后 1 位；当固定污染源废气中氯化氢浓度大于或等于  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$  时，结果保留 3 位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室分别对氯化物浓度为  $7.01 \pm 0.34 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $100 \pm 3 \text{ mg}/\text{L}$  和  $150 \pm 5 \text{ mg}/\text{L}$  的统一样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对标准偏差分别为  $0.8\% \sim 3.0\%$ 、 $0.4\% \sim 0.9\%$ 、 $0.3\% \sim 0.8\%$ ；实验室间相对标准偏差分别为  $1.1\%$ 、 $0.4\%$ 、 $0.2\%$ ；重复性限  $r$  分别为  $0.1 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $1.6 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $1.7$



mg/L；再现性限 R 分别为 0.5 mg/L、6.3 mg/L、9.9 mg/L。

## 10.2 准确度

6 家实验室分别对氯化物浓度为  $7.01 \pm 0.34$  mg/L、 $100 \pm 3$  mg/L 和  $150 \pm 5$  mg/L 的统一标准样品进行了 6 次平行测定。实验室内相对误差分别为 -1.3%~1.6%、0~1.0%、0；相对误差最终值分别为： $0.95\% \pm 1.22\%$ 、 $0.17\% \pm 0.82\%$ 、0。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 采样器应在使用前进行气密性检查和流量校准。

11.2 每批样品至少带两个实验室空白和两个全程序空白。实验室空白和全程序空白测定值应小于方法检出限，否则须查找原因，重新采样。

11.3 样品采集的质量控制与质量保证参照 HJ/T 373 执行。

## 12 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。

## 13 注意事项

13.1 用硝酸银标准溶液滴定时，样品溶液应为中性或微碱性（ $\text{pH}=6.5\sim 10.5$ ）。当样品溶液 pH 值偏低时，会导致滴定体积增大，产生正误差；当样品溶液 pH 值偏高时， $\text{Ag}^+$  形成  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀，影响滴定终点判定。若样品溶液中存在  $\text{NH}_4^+$ ，须控制样品溶液的  $\text{pH}=6.5\sim 7.2$ ，因为碱性条件下  $\text{Ag}^+$  与  $\text{NH}_3$  易形成  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  配离子。

13.2 滴定时必须剧烈摇动，防止  $\text{Cl}^-$  被  $\text{AgCl}$  吸附，使溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度降低，导致终点提前产生，引起负误差。