《固定污染源废气　氯气的测定　离子色谱法（征求意见稿）》编制说明

《固定污染源废气　氯气的测定　离子色谱法》

标准编制组

二〇二二年二月

项目名称：固定污染源废气　氯气的测定　离子色谱法

承担单位：

上海市——上海市环境监测中心、上海市化工环境保护监测站

江苏省——江苏省环境监测中心

浙江省——浙江省生态环境监测中心

安徽省——安徽省生态环境监测中心

编制组主要成员：

上海市——宋钊、杨喆麟、盛超、陈晓婷、潘妙婷、黄黎华、江敏孜、陈曦、叶宸、宛雁、钱夏夏、江浩

江苏省——宋兴伟、胡玲、梁宵、严奚

浙江省——陆佳锋、戴争博、林文浩

安徽省——张敏、褚天高、余晶京、朱琳、王琴敏

目 录

1 项目背景.....1

1.1 任务来源.....1

1.2 工作过程.....1

2 标准制订的必要性分析.....2

2.1 氯气对环境的影响.....2

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要.....3

3 国内外相关监测方法研究.....5

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....5

3.2 国内相关分析方法研究.....12

3.3 文献资料研究.....18

4 标准制订的基本原则和技术路线.....22

4.1 标准制订的基本原则.....22

4.2 适用范围和主要技术内容.....22

4.3 标准制订的技术路线.....22

5 方法研究报告.....23

5.1 研究目标.....23

5.2 方法原理.....23

5.3 试剂材料.....24

5.4 仪器和设备.....24

5.5 样品.....25

5.6 分析步骤.....45

5.7 实验室内方法特性指标确认.....58

5.8 质量保证与质量控制.....63

5.9 结果计算.....64

6 方法比对.....64

6.1 方法比对方案.....64

6.2 方法比对过程及结论.....65

7 方法验证.....66

7.1　方法验证实验室的选择 66
7.2　验证方案 67
7.3　方法验证过程 68
7.4　方法验证结论 68
8　参考文献 69
附件一 **方法验证报告** 72

《固定污染源废气　氯气的测定　离子色谱法（征求意见稿）》编制说明

1　项目背景

1.1　任务来源

为贯彻落实《长江三角洲区域一体化发展规划纲要》（中发〔2019〕21 号），持续推进长三角环境标准一体化工作，2021 年 4 月，根据《重型柴油车排放远程监控技术评价要求》等 4 项技术规范编制工作的通知（沪环法〔2021〕126 号）要求，由上海市环境监测中心作为主编单位，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作为参编单位共同组成标准编制组，开展《固定污染源废气氯气的测定　离子色谱法》标准制订项目立项申报工作。

2021 年 6 月，标准编制组完成标准草案，由上海市生态环境局会同江苏、浙江、安徽等三省生态环境厅统一向三省一市市场监督管理局提出立项申请；2021 年 11 月，三省一市市场监督管理局根据《地方标准管理办法》组织召开标准立项审查会，专家组一致通过本标准的立项审查；2021 年 12 月，三省一市市场监督管理局下达《2021 年度第二批长三角区域统一地方标准制修订项目计划的通知》（沪市监标技〔2021〕918 号）。

1.2　工作过程

1.2.1　成立标准编制组

2021 年 4 月，编制组明确各单位的分工和职责。编制组由多年从事固定污染源废气监测和实验室离子色谱分析的技术人员等组成。

1.2.2　完成标准初稿和开题报告

2021 年 4 月，编制组根据前期已开展的基础性研究试验以及查阅的相关资料，完成标准草案和开题论证报告，初步确定本标准方法条件试验、方法比对和方法验证工作开展方案。2021 年 4 月 21 日，上海市环境监测中心组织召开标准工作研讨会，编制单位充分沟通讨论，明确标准制订工作实施安排、技术内容试验方案、典型氯气排放企业和 6 家验证实验室选择。

1.2.3　开展方法条件试验

2021 年 5 月—6 月，编制组对长三角地区氯气排放企业进行调研，确定采样方式；开展方法条件试验，确认采样设备、吸收瓶、吸收液、采样流量、穿透容量、样品保存时间等；对离子色谱分析条件进行探索，消除常见无机阴离子的干扰。

1.2.4　确认方法特性指标及方法比对

2021 年 6 月—8 月，编制组使用有证标准物质和固定污染源实际样品等确认实验室内性能指标，包括方法检出限、测定下限、精密度和正确度。2021 年 9 月—12 月，编制组开展《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）和本方法的比对，

验证方法的可靠性。

1.2.5 开展实验室方法验证

2021 年 9 月—12 月，编制组组织江浙沪皖地区 6 家实验室开展方法验证工作，通过空白测试、吸收液空白加标、实际样品加标等方式，对实验室间的方法检出限、测定下限、精密度、正确度特性指标进行测试。

1.2.6 编写征求意见稿和编制说明

2022 年 1 月—2 月，编制组对方法条件试验、方法比对、方法验证的测试数据汇总，进一步完善标准文本，并按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 氯气对环境的影响

2.1.1 理化性质

氯气（Chlorine），是黄绿色、有强烈窒息性异味、有毒的气体。分子式 Cl_2，分子量 70.91。氯气密度是空气密度的 2.5 倍，标况下ρ=3.21 kg/m³。氯气熔沸点较低，常温常压下，熔点 -101.00 ℃，沸点-34.05 ℃，蒸气密度 2.49，蒸气压 506.62 kPa（5 atm 10.3 ℃）。氯气溶于水，易溶于碱液和有机溶剂，遇水生成次氯酸和盐酸，次氯酸再分解为盐酸新生态氯、氧和氯酸，1 体积水在常温下可溶解 2 体积氯气，形成黄绿色氯水。氯气是很强的氧化剂，可以氧化所有的金属成为氯化物，化学性质活泼，可以与多种化学物质发生反应，如与二氧化碳接触能形成光气，与一氧化碳在高热条件下生成光气。氯气不具有可燃性，但可助燃，在日光下与易燃气体混合时会发生燃烧爆炸。

2.1.2 主要来源

氯气是氯碱工业的主要产品，国内主要制氯方法采用隔膜法及离子膜交换法。采用隔膜法时，因为原氧的纯度比较低，可能导致三氯乙醛的反应不完全，多余的氯气则排放到环境当中。采用离子膜交换法时，如果工艺条件不合适，会对液化效率产生影响，导致液氮的产量不断降低，最终增加废氯量；某些意外原因如骤然停电停车等，电解槽出来的氯气压力升高，超过氯气密封器内的液封静压时，氯气会泄漏出来。

氯气应用于轻工业、纺织、冶金、制药、农药、塑料及石油化工等多个行业，使用量和产生量均较大。在农药、制药、石油化学、无机化学等多个工业中，氯气是常用的氯化原料，用于制取氯代有机化合物和氯化物。在冶金工业中，制钒采用的钠化焙烧提钒工艺、制钛采用的镁热还原法工艺、制镍和钴采用的湿法浸出工艺，在稀土金属及中间合金制备过程中采用氯化物熔盐电解工艺。在电池工业中，太阳能电池生产采用的扩散制结反应工艺，都会产生一定量的氯气。自来水厂、医院、污水处理厂及游泳池等使用氯气来消毒。

在氯气的制造或使用过程中，若设备管道密闭不严、处理工艺效果不佳、生产管理不良，都可能造成大气污染。

2.1.3 环境危害

氯气被广泛地应用在工农业、科研、日用生活中，但同时因其易腐蚀、难储存等问题容易发生泄漏、爆炸等安全事故，从而造成了人员的伤亡、破坏生态环境，影响了人类的生存。

氯气是一种有毒气体，有很强的刺激性，对人体有严重危害，吸入少量就会使鼻和喉头的粘膜受到刺激，引起胸痛和咳嗽，吸入多量氯气会使人窒息，甚至死亡。人体对氯的嗅阈为 0.06 mg/m^3；浓度为 1 mg/m^3~6 mg/m^3 时，对人有显著刺激，30 min~60 min 可致严重中毒；120 mg/m^3~170 mg/m^3 时，引起急性肺水肿及肺炎，极为危险；3000 mg/m^3 时，可立即麻痹呼吸中枢，出现“闪电性死亡”。长期吸入低浓度的氯会引起慢性中毒，主要症状为鼻炎、慢性支气管炎、肺气肿和肝硬化。对氯敏感的人，当接触较高浓度的氯气后，即可发生皮炎或湿疹。

长期处于低浓度氯气环境中，对人眼角膜和结膜损害相当大。氯气是强烈的刺激性气体，当其在空气中的浓度达到百万分之一至百万分之二时，即可对眼睛产生强烈的刺激。当氯气与潮湿的结膜和角膜接触时，可迅速生成次氯酸和盐酸，对角膜和结膜等表层组织产生烧灼作用，引起眼睛畏光、灼痛、流泪、结膜充血及角膜上皮剥脱等。

氯气对人肺通气功能毒性主要是通过呼吸进入呼吸道，与黏膜中的水分发生反应生成盐酸和次氯酸。盐酸具有强酸性，次氯酸具有强烈的氧化性，可强烈刺激呼吸道黏膜组织，导致人体支气管痉挛、支气管炎和支气管周围水肿、充血和坏死。呼吸道黏膜受刺激，可造成局部平滑肌痉挛，再加上黏膜充血、水肿及灼烧，可引起严重的通气障碍。次氯酸具有更明显的生物学活性，可穿透细毛膜，破坏其完整性与通透性，从而引起组织炎性水肿、充血，甚至坏死。由于肺泡壁毛细血管通透性增加，致肺泡壁气—血、气—液屏障破坏，大量浆液渗向肺间质及肺泡，乃形成肺水肿。

据报道，次氯酸还可与半胱氨酸的疏基起反应，抑制某些酶的活性，醛缩酶也受影响。此外，呼吸道粘膜内的末梢感受器受刺激，还可造成局部平滑肌痉挛，加剧通气障碍，导致缺氧。吸入极高浓度的氯，还可引起迷走神经反射性心跳停止或喉头痉挛而发生“猝死型”死亡。

综上，为降低氯气对环境的危害，从排放源头上控制，开展对固定污染源中氯气浓度的监测是十分必要的。

2.2 相关生态环境标准和环境管理工作的需要

2.2.1 环境质量标准对氯气的控制要求

氯气是一种剧毒污染物，但我国 2012 年颁布的《环境空气质量标准》（GB 3095-2012）并没有将氯气列入城市区域环境空气的常规监测中。目前，对于环境空气中氯气限值的评价标准有国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019），规定最高容许浓度为 1 mg/m^3。此外，前苏联《居民区大气中有害物质的最大允许浓度》（CH 245-71）中规定氯气浓度最大一次值为 0.1 mg/m^3，昼夜平均值为 0.03 mg/m^3。

2.2.2 污染源排放标准对氯气的控制要求

对于污染源氯气排放要求，国家大气污染物综合排放标准、地方大气污染物综合排放标

准和国家行业污染物排放标准均对其排放浓度限值进行规定，所涉及的污染物排放标准和浓度限值见表 1。

表 1 国内污染物排放标准对氯气浓度的限值要求

标准名称	标准类别	有组织现有源（mg/m³）	有组织新建源（mg/m³）
大气污染物综合排放标准 GB 16297-1996	国家大气污染物综合排放标准	85	65
上海市大气污染物综合排放标准 DB 31/933-2015	地方大气污染物综合排放标准	3.0	3.0
江苏省大气污染物综合排放标准 DB 32/4041-2021	地方大气污染物综合排放标准	3.0	3.0
浙江省杭州市固定污染源大气污染物综合排放标准（DB 3301/T 0337-2021）	地方大气污染物综合排放标准	3.0	3.0
铜、镍、钴工业污染物排放标准 GB 25467-2010	国家行业污染物排放标准	70	60
镁、钛工业污染物排放标准 GB 25468-2010	国家行业污染物排放标准	70	60
钒工业污染物排放标准 GB 26452-2011	国家行业污染物排放标准	65	50
稀土工业污染物排放标准 GB 26451-2011	国家行业污染物排放标准	30~50	20~30
电池工业污染物排放标准 GB 30484-2013	国家行业污染物排放标准	5.0	5.0
石油化学工业污染物排放标准 GB 31571-2015	国家行业污染物排放标准	5.0	5.0
无机化学工业污染物排放标准 GB 31573-2015	国家行业污染物排放标准	无机氯化合物及氯盐酸工业 8、其他 5	无机氯化合物及氯盐酸工业 8、其他 5
烧碱聚氯乙烯工业污染物排放标准 GB 15581-2016	国家行业污染物排放标准	5.0	5.0
制药工业大气污染物排放标准 GB 37823-2019	国家行业污染物排放标准	5.0	5.0
农药制造工业大气污染物排放标准 GB 39727-2020	国家行业污染物排放标准	5.0	5.0

2.2.3 生态环境管理重点工作涉及的监测要求

监督监测和自行监测是进行生态环境管理的主要手段，为生态环境管理提供数据支撑。大气污染物排放标准规定了氯气的控制要求、监测和监督管理要求。除 2.2.2 中整理的限值要求外，对于有氯气排放的企业，要求排放氯气的排气筒高度不低于 25 m（因安全考虑或有特殊工艺要求的除外，具体高度以及与周围建筑物的相对高度关系应根据环境影响评价文件确定）。

自行监测管理要求中，对污染源排放氯气的监测点位、最低监测频次有明确要求。部分

行业的排污许可证申请与核发技术规范对氯气的监测要求见表 2。

表 2 自行监测中对氯气监测点位和监测频次的要求

标准名称	类型	产污环节	监测点位	最低监测频次
排污许可证申请与核发技术规范 电池工业 HJ 967-2018	多晶硅太阳电池、单晶硅太阳电池	磷扩散	污染物净化设施排放口	半年
排污许可证申请与核发技术规范 石化工业 HJ 853-2017	石油化学工业	/	含卤代烃有机废气排气筒	季度
排污许可证申请与核发技术规范 无机化学工业 HJ 1035-2019	烧碱（盐酸）	电解槽	污染物净化设施排放口	季度
	白炭黑	脱酸塔		
	涉重金属无机化合物（除含铬重金属外）、涉卤素及其化合物	焙烧（煅烧）、电解、中和、合成、氧化、还原、碳化等主要反应设施		
排污许可证申请与核发技术规范 稀有稀土金属冶炼 HJ 1125-2020	氟碳铈稀土精矿	浸出槽	浸出槽排气筒	半年
排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业—钴冶炼 HJ 937-2017	钴冶炼	除铁槽	污染物净化设施排放口	半年
		电积槽		季度
排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业—钛冶炼 HJ 935-2017	钛冶炼	四氯化钛制备尾气处理系统（氯化炉、精馏塔）	污染物净化设施排放口	季度
		镁电解槽、精炼炉	排气筒出口及事故处理系统出口	季度
排污许可证申请与核发技术规范 有色金属工业—镍冶炼 HJ 934-2017	镍冶炼	熔炼炉、吹炼炉、贫化炉等	污染物净化设施排放口	季度
		炉窑等		季度
		净化、电解槽		半年

3 国内外相关监测方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 主要国家、地区相关方法标准的特点及应用情况

经调研，主要国家、地区相关方法标准包括美国环保署的method 26、method 26A、method 0050、method 0051、method 9057，日本的JIS K 0106-2010，以及台湾的NIEA A410.71A、

NIEA A450.74C。欧盟、国际标准化组织尚未发布固定污染源废气中氯气的监测方法。标准中采样方式分为两类：一类是吸收瓶恒流采样，另一类是以滤膜加冲击式吸收瓶等速采集（采集的颗粒物无需分析）。标准中分析方法也分为两类：一类是美国环保署系列方法、日本JIS K 0106-2010、台湾NIEA A410.71A中的离子色谱法，另一类是日本JIS K 0106-2010、台湾NIEA A410.71A中的分光光度法。上述标准具体内容如下：

（1）USEPA method 26- Determination of Hydrogen Halide and Halogen Emissions from Stationary Sources Non-kinetic method 固定污染源废气卤化氢和卤素排放的测定 非等速法

该方法首次发布于1991年，最新一次修订是在2020年，采用离子色谱法测定固定污染源废气中氯气浓度。采样装置如图1所示，该方法氯气的检出限为0.05 ppm，采样流量为2 L/min，采样期间保持流量误差在10%以内，建议采样1 h。采样系统为串联可加热的采样管、滤膜夹（过滤颗粒物）和玻璃三通阀，再串联二级冲击式吸收冰水浴装置，最后连接干燥剂和采样器。其中二级吸收串联四支30 ml的冲击式吸收瓶，前两支分别装入15 ml浓度为0.1N硫酸溶液，氯气在其中溶解度小，主要吸收氯化氢；后两支分别装入15 ml浓度为0.1N氢氧化钠溶液，吸收氯气，加入过量的硫代硫酸钠保证氯气全部转为氯离子，从而测定氯气的浓度。样品采集需检查采样前后有无样品泄漏或穿透现象。

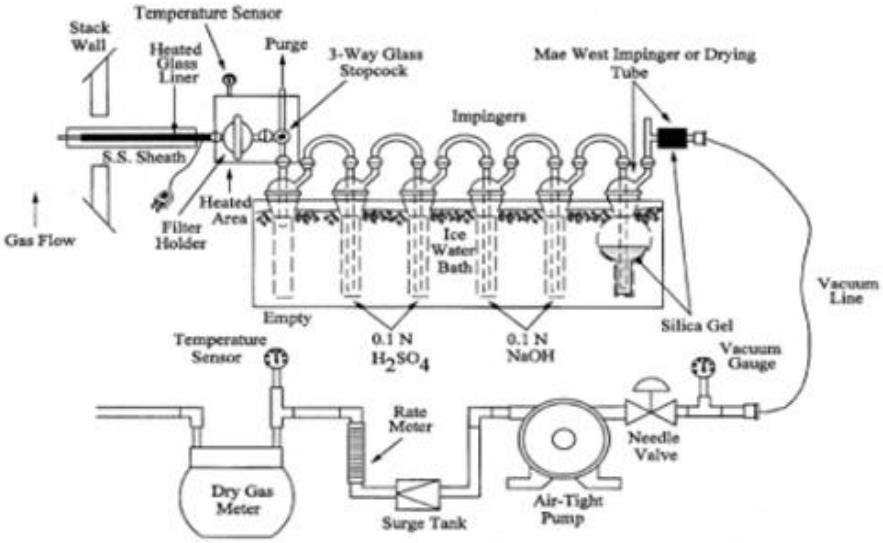


图1 USEPA method 26采样装置图

（2）美国环保署 USEPA method 26A - Determination of Hydrogen Halide and Halogen Emissions from Stationary Sources Kinetic Method 固定污染源废气卤化氢和卤素排放的测定 等速法

该方法首次发布于1991年，最新一次修订是在2020年，与method 26的测试原理相同，区别在于method 26A适用于湿式洗涤器控制的、排放酸性颗粒物或液滴的污染源。卤化氢溶解在水中，为采集到目标物，采用等速采集法，采集后的颗粒物不做分析。method 26A除等速以外基本和method 26相似，采样装置如图2所示，当二级吸收液定容体积为300 ml，采气体积为1 m^3，该方法氯气的检出限为0.04 ppm。

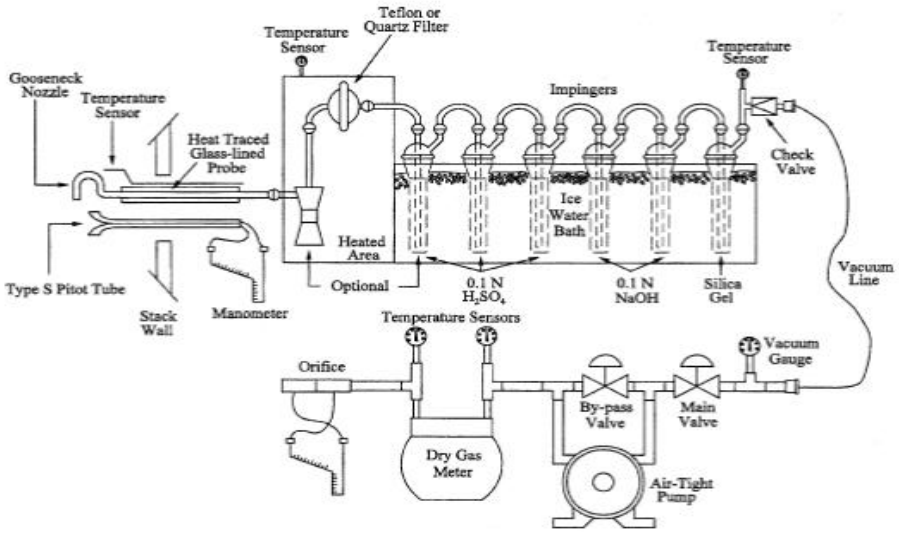


图2 USEPA method 26A采样装置图

（3）美国环保署 USEPA method 0050 - Isokinetic HCl/Cl_2 Emission Sampling Train 等速氯化氢/氯气排放的测定取样系统

该方法为氯化氢/氯气排放的测定等速采样法，其分析方法为USEPA method 9057离子色谱法，可测定固定污染源废气中氯气浓度，采样装置如图3所示。采样系统为首先依次连接可加热采样管（玻璃采样嘴）、皮托管、可加热气旋除湿器（可选）和可加热滤膜夹，然后连接冰水浴的采样冲击瓶组，接着依次串联温度计、抽气泵和细调节阀并联，最后依次连接干烟气计、倾斜压差计。

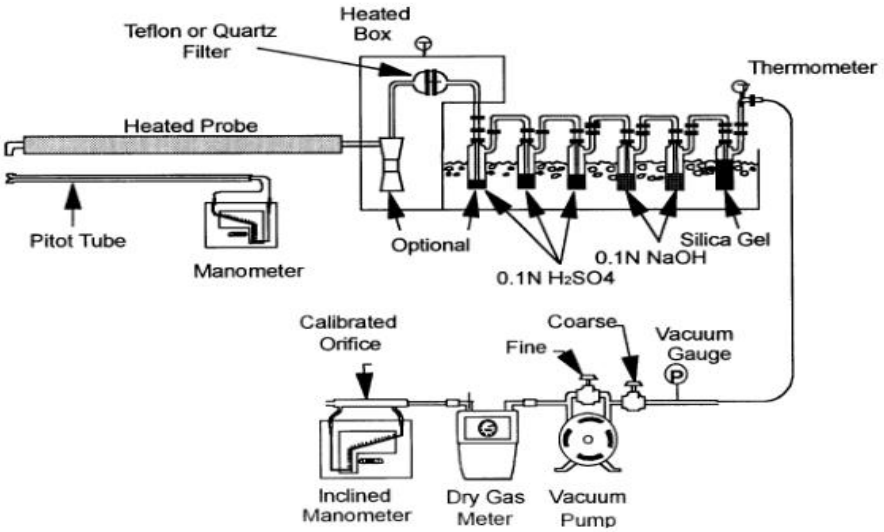


图3 USEPA method 0050采样装置图

（4）美国环保署 USEPA method 0051 - Midget Impinger HCl/Cl_2 Emission Sampling Train 微型冲击瓶吸收氯化氢/氯气排放取样系统

该方法为氯化氢/氯气排放的测定恒流采样法，其分析方法为USEPA method 9057离子色谱法，可测定固定污染源废气中氯气浓度，采样装置如图4所示。该方法除非等速采样外，与USEPA method 0050相近。

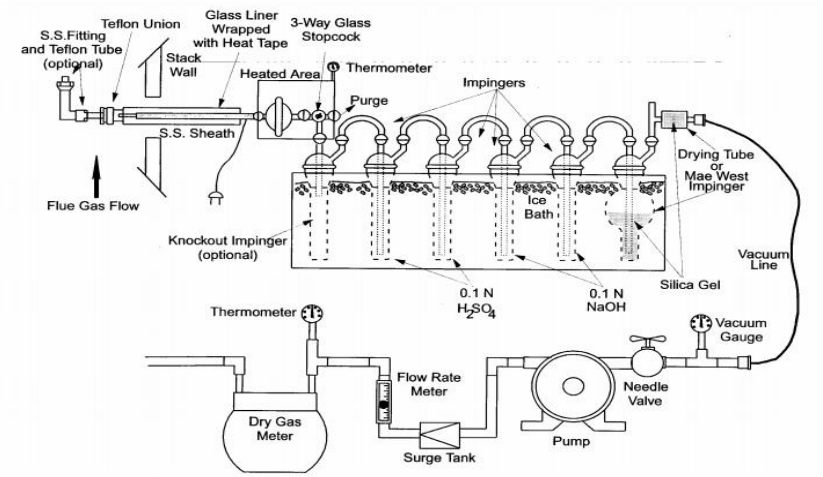


图4 USEPA method 0051采样装置图

美国环保署 method 26、26A、0050、0051涉及氯气的监测方法目前市面常用的仪器设备为XC-5000固定污染源采样系统，采样仪器设备如图5所示。

图5 XC-5000仪器设备图

（5）日本工业标准JIS K 0106-2010 废气中氯气的测定

该标准关于废气中氯气测定有3个分析方法，分别为ABTS（2,2′-连氮基-双-（3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸））吸光光度法、PCP（4-吡啶羧酸-吡唑啉酮）吸光光度法和离子色谱法。其中，ABTS吸光光度法定量范围为0.03 ppm~0.63 ppm，PCP吸光光度法定量范围为0.08 ppm~1.6 ppm，离子色谱法定量范围为0.40 ppm~7.9 ppm。三种方法的采样系统都相同，吸收液有所不同，采样流量都为1.0 L/min，标况采样体积都为20 L。采样装置如图6所示，采样系统为首先依次串联过滤器、采样管、温度计、采样导管、三通切换阀，然后并联通气洗瓶和两支吸收瓶（冰水浴），最后再串联干燥管、调节阀、抽气泵。

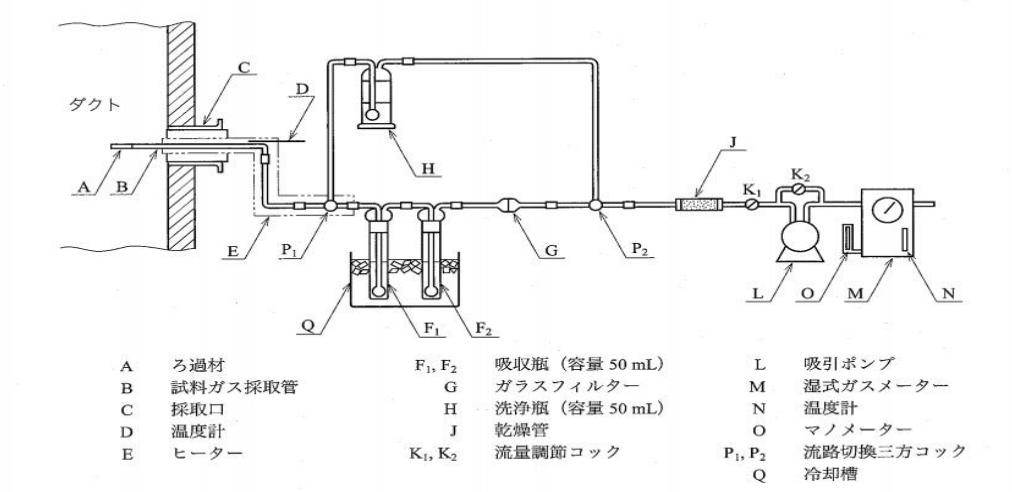


图6 采样装置图

（6）台湾标准NIEA A410.71A 排放管道中氯气检测方法－邻联甲苯胺法

该方法用溶液吸收管道内的氯气使其与邻联甲苯胺反应呈色，使用分光光度法分析管道的氯气。采集气体在0.5 L~2.5 L时，定量范围0.2 ppm~10 ppm，该方法易受还原性气体的干扰，如硫化氢、二氧化硫等。采样装置如图7所示，采样装置为首先连接可加热采样管、过滤材料（如玻璃棉）和三通切换阀，然后并联通气洗瓶和一支冲击式吸收瓶（冰水浴），最后再串联干燥管、调节阀、抽气泵。

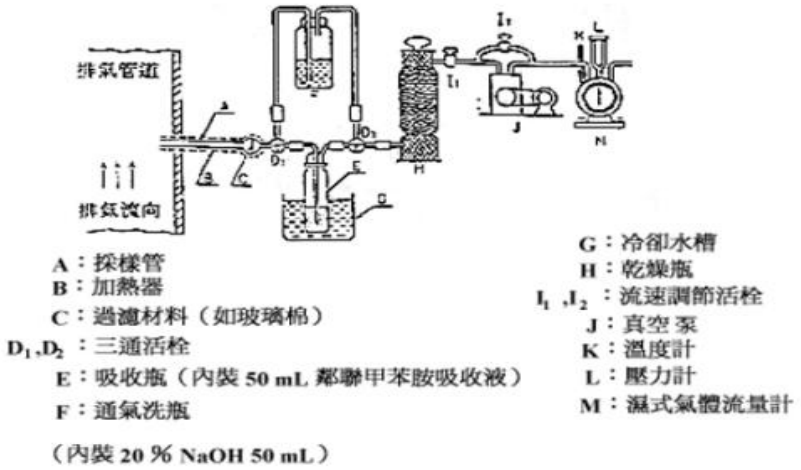


图7 NIEA A410.71A采样装置图

（7）台湾标准NIEA A450.74C 排放管道中卤化氢及卤素检测方法－等速吸收法

该方法参照US EPA method 26、26A制订而成，基本与US EPA method 26A一致，在其基础上增加了部分监测规范。采样装置如图8所示，当二级吸收液体为300 ml，采气体积为1 m^3，该方法氯气的检出限为0.04 ppm。

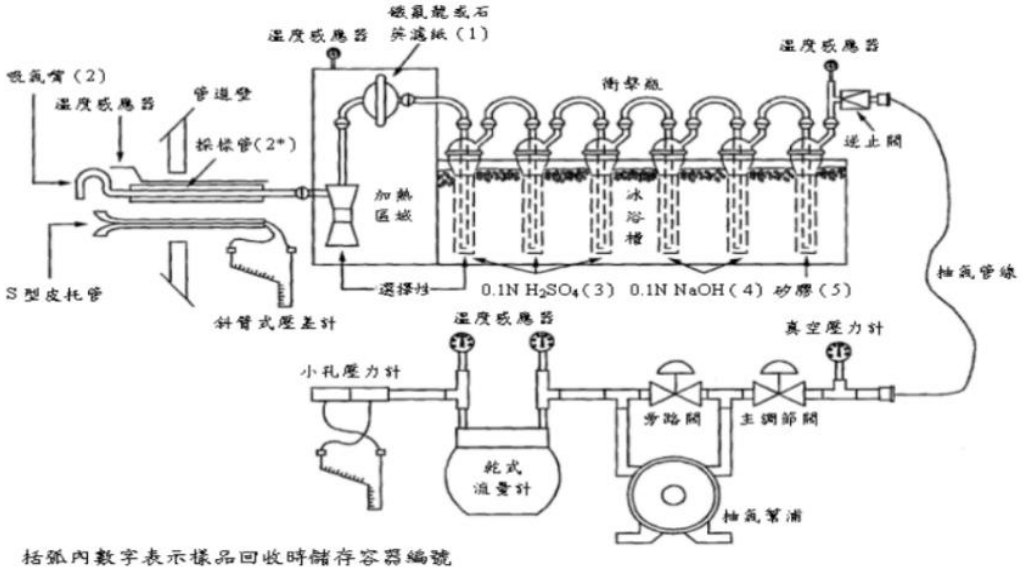


图8 NIEA A450.74C采样装置图

主要国家、地区关于固定污染源废气中氯气的监测方法及应用情况详见表3。

表 3 主要国家、地区氯气监测方法标准一览表

序号	标准号	标准名称	应用场合	首次发布
1	USEPA method 26	Determination of Hydrogen Halide and Halogen Emissions from Stationary Sources Non-kinetic Method 固定污染源废气 卤化氢和卤素排放的测定 非等速法	适用于测定固定污染源排气中的卤化氢 (HX)[HCl， HBr 和 HF) 和卤素 (X_2)[Cl_2和Br_2]气体排放。如湿式洗涤器控制排放的酸性颗粒物固定污染源，必须使用方法26A进行取样。	1991年
2	USEPA method 26A	Determination of Hydrogen Halide and Halogen Emissions from Stationary Sources Kinetic Method 固定污染源废气 卤化氢和卤素排放的测定 等速法	适用于测定固定污染源排气中的卤化氢 (HX)[HCl， HBr 和 HF] 和卤素 (X_2)[Cl_2和Br_2]气体排放。这种方法是等速采集采样，因此特别适用于固定污染源取样，如湿式洗涤器控制排放的酸性颗粒物（例如卤化氢溶解在水滴中）。	1994年
3	USEPA method 0050	Isokinetic HCl/Cl_2 Emission Sampling Train 等速氯化氢/氯气排放的测定取样系统	该方法可分析市政垃圾燃烧或危险废物燃烧所产生的氯化氢和氯气气体样品，如果需要可分析颗粒态样品。	1996年
4	USEPA method 0051	Midget Impinger HCl/Cl_2 Emission Sampling Train 微型冲击瓶吸收氯化氢/氯气排放取样系统	该方法可分析市政垃圾燃烧或危险废物燃烧所产生的氯化氢和氯气气体样品。	1996年
5	USEPA method 9057	Determination of Chloride from HCl/Cl_2 Emission Sampling Train (Methods 0050 and 0050)	该方法可分析市政垃圾燃烧或危险废物燃烧所产生的氯化氢和氯气气态、颗粒物态的样品。	1996年

序号	标准号	标准名称	应用场合	首次发布
		by Anion Chromatography（方法0050和0051）氯化氢/氯气排放取样程序氯化物的测定 离子色谱法		
6	JIS K 0106-2010	排ガス中の塩素測定方法 废气中氯测定方法	适用于废气中的氯气测定。	2010年
7	NIEA A410.71A	排放管道中氯气检测方法－邻联甲苯胺法	本方法适用于排放管道中氯气之检测，其浓度约相当于0.2 ppm~10 ppm（v/v），采气量介于0.5 L~2.5 L。	2005年
8	NIEA A450.74C	排放管道中卤化氢及卤素检测方法－等速吸收法	本方法适用于检测排放管道中卤化氢和卤素的浓度。本方法利用等速吸收方式采集样品，因此适用于湿式洗涤塔、具有酸性粒状物质之排放源。离子色谱法可检测Cl^-至0.2 g/ml，对于其他卤素离子有类似检出限。假设酸性冲击瓶内回收之液体为300 ml，且碱性冲击瓶内回收也相似，采气体积为1 m^3，则排气的氯化氢和氯气检出限为0.04 ppm。	2019年

3.1.2 主要国家、地区相关固定污染源废气中氯气测定方法的发展趋势

美国环保署系列方法标准体系较为成熟，涉及的采样方法有1991年发布的method 26、1994年发布的method 26A、1996年发布的method 0050、method 0051。在废气采集技术上一般包括等速采集法和恒流非等速采集法，均采用加热采集技术，采样管和滤膜（滤筒）均需要保持一定温度，防止气态水汽提前凝结造成氯气的损失，吸收液需要冰水浴进行冷却，防止吸收液随高温废气损失，采集后的样品带回实验室分析（等速采集的颗粒物样品不做分析）。涉及分析的方法有1991年发布的method 26、1994年发布的method 26A、1996年发布的method 9057等，都为离子色谱法。美国环保署系列方法进行了几次修订，较为完善。

日本地区在2010年发布了JIS K 0106-2010，作废了JIS K 0106-1995，新标准关于氯气的分析方法包括ABTS吸光光度法、PCP吸光光度法和离子色谱法。由于ABTS吸光光度法、PCP吸光光度法受二氧化氮影响较大，所以在原有的标准中新增了不受二氧化氮影响的离子色谱法。其中ABTS吸光光度法原理为ABTS被氯气氧化后在酸性条件下显色反应，呈现绿色，在400 nm波长下根据吸光度测定氯气浓度。PCP吸光光度法原理为N-甲基对甲苯磺酰胺吸收液与氯气反应生成N-甲基对甲苯磺氯代酰胺，加入氰化钾，生成氯化氰，再加入显色剂使溶液显色，在638 nm波长下根据吸光度测定氯气浓度。离子色谱法原理同PCP吸光光度法生成氯化氰，再加入碱性溶液，氯气全部转化为氯离子。离子色谱仪根据峰面积或者峰高，测定氯气的浓度。

台湾地区标准2005年发布NIEA A410.71A，邻联甲苯胺法原理为氯气与邻联甲苯胺反应显色，在435 nm波长下定量测定氯气浓度。2019年发布的NIEA A450.74C，基本按照USEPA method 26A制订，采样和分析方法较一致。

主要国家、地区的固定污染源废气中氯气监测方法日趋完善，由早期易受干扰显色反应的分光光度法，逐步增加了更为稳定的离子色谱法。

3.1.3 与本方法标准的关系

比较主要国家、地区离子色谱法的应用时间、标准体系完善等情况，同时考虑到国内固定污染源氯化氢、溴化氢、氟化氢离子色谱法和台湾地区卤化氢及卤素检测方法均借鉴USEPA method 26 和 26A，本标准制订主要参考 USEPA method 26 和 26A 的采样、分析方法、质控措施及注意事项，方法测试原理为废气经过带加热装置的采样管、滤膜夹后依次通过两支盛有硫酸吸收液和两支盛有氢氧化钠吸收液的吸收瓶。氯化氢在硫酸吸收液中溶解，形成氯离子。氯气在硫酸吸收液中溶解度很低，进入氢氧化钠吸收液后水解形成质子、氯离子和次氯酸。在氢氧化钠吸收液中加入过量硫代硫酸钠，保证与次氯酸反应形成第二个氯离子，使得每个氯气分子全部转化为两个氯离子。最后，用离子色谱分离氢氧化钠吸收液中的氯离子，电导检测器检测（ECD）。根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。

目前，USEPA method 26、26A 使用的污染源采样设备 XC-5000，质量重且体积大（整套约 1 m^3），便携性差，不适用于我国固定污染源废气监测。国内仪器设备厂商参照 USEPA method 26、26A 已研发出采样原理相同且适用于我国污染源氯化氢、氟化物、硫酸雾的等速和非等速采样的便携式设备，为本标准的制订创造了有利条件。

综上所述，本标准制订与主要国家、地区的氯气监测方法接轨，并结合国内废气监测体系以及相关实验室仪器设备研发和技术能力，建立起适用于我国固定污染源氯气测定的离子色谱法，配套长江三角洲区域的环境保护行政主管部门对氯气的排放实施监管。

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法特点和应用情况

国内现行有效的固定污染源氯气监测的方法标准包括《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）和《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（HJ 547-2017）。其中甲基橙分光光度法发布于 1999 年，距今已有 20 多年。碘量法首次发布于 2009 年，2017 年进行了第一次修订。

（1）《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）

该方法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 mg/m^3~20 mg/m^3。其原理是含溴化钠、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褪，分光光度法测定其褪色的程度来确定氯气的含量。主要优点是试剂易得、定量范围广，精密度和准确度好。甲基橙分光光度法虽然灵敏，操作简便，但容易受游离溴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。如果排放的烟气含湿量较高，或粘附了化学物质（特别是氧化性物质）的颗粒物进入吸收液，则有可能引起吸收液褪色，对测定有明显正干扰。

采样装置如图 9 所示，采样系统为依次连接采样管、样品吸收装置、流量计量和抽气泵。采样管道头部塞入适当的玻璃棉，插入排气筒中采样点，用串联的两支甲基橙吸收液，以 0.2 L/min 的流量采样。如吸收液有明显褪色，即停止采样；如不褪色，采样 60 min。

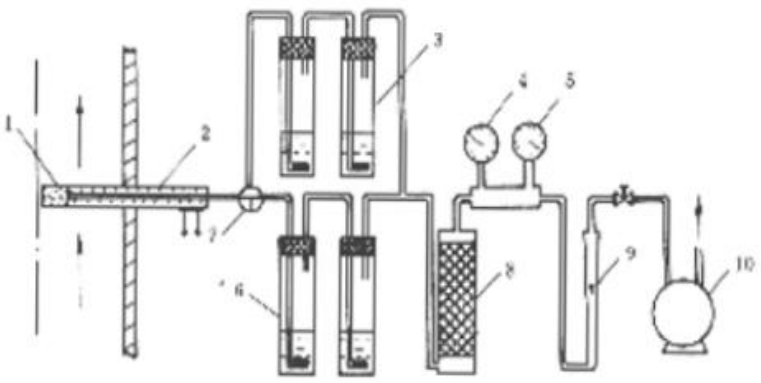


图9 HJ/T 30-1999采样装置图

（2）《固定污染源废气　氯气的测定　碘量法》（HJ 547-2017）

该方法当采样体积为 10 L 时，方法的检出限为 12 mg/m^3。《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）中，碘量法的测定范围在 35 mg/m^3 以上。碘量法的检出限远高于甲基橙分光光度法的检出限，高于当前部分排放标准对氯气的最高允许浓度，不适用于低浓度氯气的监测。其原理是氯被氢氧化钠吸收，生成次氯酸钠，用盐酸酸化释放出游离氯，游离氯再氧化碘化钠生成碘。用硫代硫酸钠溶液滴定，计算出氯的含量。

采样装置如图 10 所示，采样系统为依次连接滤膜夹套，可加热采样管串联的冰水浴吸收装置，最后连接流量计量和控制装置。用串联两个多孔玻板吸收瓶，以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量恒流采样 20 min~30 min。若排气中含有固体颗粒物时，应将滤膜置于滤膜夹内，接装在采样管前端，当废气温度高于环境温度或含湿量较大时（烟气含湿量在 25%以上），需要加热滤膜夹内的滤膜及采样管，保持采样管保温夹套温度在 120 ℃，防止水分凝结，进行等速采样。采样完毕后，用连接管密封吸收瓶出口，避光运回实验室。碘量法采用的烟道内前置滤膜过滤的采样方式，加热滤膜与湿烟气迅速接触，遇湿度较大情况难以保持滤膜干燥，容易导致滤膜穿透或堵塞，且也没有市售化采样装置。

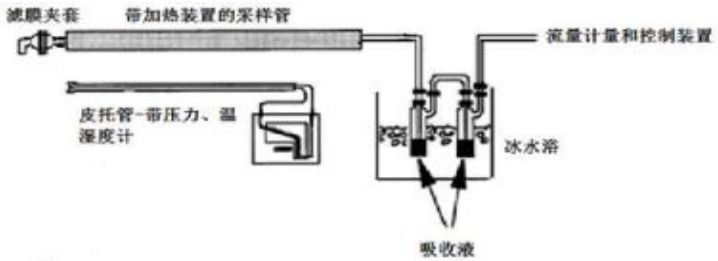


图10 HJ 547-2017采样装置图

国内固定污染源废气中氯气监测方法的方法原理、适用范围和检出限详见表 4。

表 4 国内氯气相关监测方法

监测方法	方法原理	适用范围和检出限
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	含溴化钠、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褪，分光光度法测定其褪色的程度来确定氯气含量。	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 mg/m^3~20 mg/m^3。
《空气和废气监测分析方法》（第四版）	氯被氢氧化钠吸收，生成次氯酸钠，用盐酸酸化，释放出游离氯。游离氯再氧化碘化钠生成碘。用硫代硫酸钠溶液滴定，计算出氯的含量。	测定范围在 35 mg/m^3 以上。
固定污染源废气　氯气的测定　碘量法 HJ 547-2017	氯被氢氧化钠吸收，生成次氯酸钠，用盐酸酸化，释放出游离氯。游离氯再氧化碘化钠生成碘。用硫代硫酸钠溶液滴定，计算出氯的含量。	当采样体积为 10 L 时，方法的检出限为 12 mg/m^3。

目前，国内已发布固定污染源废气中卤化氢的离子色谱法，包括《环境空气和废气　氯化氢的测定　离子色谱法》（HJ 549-2016）、《固定污染源废气　溴化氢的测定　离子色谱法》（HJ 1040-2019）、《固定污染源废气　氟化氢的测定　离子色谱法》（HJ 688-2019），均是通过吸收液吸收卤化氢气体，再用离子色谱分析，根据检测出的卤离子换算对应卤化氢的含量，均能满足现今评价标准及环境监测要求，已在环境领域广泛应用。此外，与卤素离子测定相关的方法标准有《水质　无机阴离子（F^-、Cl^-、NO_2^-、Br^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}）的测定　离子色谱法》（HJ 84-2016）、《环境空气颗粒物中水溶性阴离子（F^-、Cl^-、Br^-、NO_2^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}）的测定　离子色谱法》（HJ 799-2016）。上述监测方法的基本原理、适用范围和检出限详见表 5。

表 5 国内卤化氢和卤素离子相关监测方法

分析方法	基本原理	适用范围和检出限
环境空气和废气氯化氢的测定　离子色谱法 HJ 549-2016	用水或碱性吸收液吸收环境空气或固定污染源废气中的氯化氢，将形成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。有组织采样采用加热的采样管连续从固定污染源采集废气样品，按照恒流或等速采样的原则，前端经加热的过滤器除颗粒物后，用氢氧化钠或氢氧化钾作为吸收液。	适用于环境空气和废气中氯化氢的测定。对于固定污染源废气，当采样体积为 10 L，定容体积为 50.0 ml 时，方法检出限为 0.20 mg/m^3，测定下限为 0.80 mg/m^3。
固定污染源废气溴化氢的测定　离子色谱法 HJ 1040-2019	用吸收液吸收形成溴离子经离子色谱分离，电导检测器检测。根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。	适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中的溴化氢测定，当采样体积为 20 L（标准状态），定容体积为 50 ml 时，方法检出限为 0.05 mg/m^3，测定下限为 0.20 mg/m^3。

分析方法	基本原理	适用范围和检出限
固定污染源废气 氟化氢的测定 离子色谱法 HJ 688-2019	采用加热的采样管采集废气样品，经过滤膜滤除颗粒物，气态氟化氢何气化后的氟化氢液滴被碱性吸收液吸收后生成氟离子。试样注入离子色谱仪进行分离检测，根据保留时间定性，峰面积或峰高定量。	适用于固定污染源废气中氟化氢的测定。当采样体积为 20 L（标准状态），定容体积为 100 ml 时，方法检出限为 0.08 mg/m^3，测定下限为 0.32 mg/m^3。
水质 无机阴离子（F^-、Cl^-、NO_2^-、Br^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}）的测定 离子色谱法 HJ 84-2016	水质样品中无机阴离子（包含溴离子）的测定方法，经阴离子色谱柱交换分离，抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。	适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中 8 种可溶性无机阴离子的测定。当进样量 25 μL 时，氯离子检出限为 0.007 mg/L。
环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F^-、Cl^-、Br^-、NO_2^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}）的测定 离子色谱法 HJ 799-2016）	环境空气中颗粒态水溶性阴离子（包含氯离子）的测定方法。该方法用滤膜采样，经去离子水超声提取、阴离子色谱柱交换分离后，用抑制型电导检测器检测。根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。	适用于环境空气颗粒物中 8 种水溶性阴离子的测定。环境空气颗粒物滤膜样品，当采样体积（标准状态）为 60 m^3，提取液体积为 100 ml，进样体积为 25 μL 时，氯离子检出限为 0.012 μg/m^3；降尘样品，当取样量为 0.100 g，提取液体积为 100 ml，进样体积为 25 μl 时，氯离子检出限为 0.007 mg/g。

3.2.2 固定污染源废气相关采样和分析设备现状

（1） 主要采样设备

目前国内在固定污染源废气采样领域的主要设备研制厂家，如青岛崂应、青岛明华、青岛众瑞、武汉洪兴等，均已成功研发出适用于氯化氢、氟化物、硫酸雾等的等速和非等速采样便携式设备，采样系统连接和原理一致，连接可加热的采样管、滤膜夹、冰水浴吸收装置。采样管的外部材质都是耐腐蚀的钛合金，且实现了一体化加热，内衬材质有所不同，青岛崂应 1089A、众瑞 ZR-D17AT、明华 MH3020H 内衬材质为聚四氟乙烯，武汉洪兴 HX-635 内材质衬为硼硅玻璃，都需外接主机等速和非等速采样。不同品牌采样设备性能指标和图示等基本情况简介详见表 6。

表 6 固定污染源废气等速和非等速恒流采样设备产品简介

序号	品牌和型号	主要特点和参数	图示
1	青岛崂应 1089A 污染源废气组合采样系统	✧ 防倒吸干燥器 ✧ 配备系列化的采样嘴（钛） ✧ 智能双路温度控制器 ✧ 保温箱特殊结构设计可实现水平和垂直方向旋转	
2	青岛明华 MH3020H 污染源废气组合采样系统	✧ 采样管长度：1 m ✧ 恒温温度：(120±10) ℃ ✧ 重量：7.5 kg ✧ 采样嘴规格：φ4.5、φ6、φ7、φ8、φ10、φ12 ✧ 配止流阀	
3	青岛众瑞 ZR-D17AT 污染源废气组合采样系统	✧ 加热温度范围：80 ℃~180 ℃ ✧ 采样流量：0.5 L/min~1.5 L/min ✧ 烟温测量范围：0℃~200 ℃ ✧ 采样管有效长度：1.5 m ✧ 隔膜泵负载：≥1 L/min（阻力为 30 kPa） ✧ 采样嘴规格：φ4.5、φ6、φ7、φ8、φ10、φ12	
4	武汉洪兴 HX-635 污染源废气组合采样系统	✧ 采样管温可达 190 ℃ ✧ 加热箱温度可达 150 ℃ ✧ 具有分流控制器 ✧ 组合抽气管 ✧ 硼硅玻璃滤膜夹 ✧ 采样嘴规格：φ4.5、φ6、φ7、φ8、φ10、φ12	

（2） 主要分析仪器

根据国内环境监测领域离子色谱仪的使用情况调查，进口离子色谱仪，如美国戴安 Integrion、ICS-2000、瑞士万通 940 等，有较高的市场占有率；国产离子色谱仪，如青岛普仁 PIC-10 以及青岛鲁海光电科技有限公司的 IC-8610 等也有一定的市场。目前大部分环境监测部门购置的离子色谱仪均配备电导检测器。不同品牌离子色谱仪性能特点和图示等基本情况简介详见表 7。

表 7 不同品牌离子色谱仪简介

序号	品牌和型号	基本性能特点	图示
1	赛默飞 Dionex Integrion HPIC 高压离子色谱	耐压高达 6000 psi，极低压力脉动，全面兼容 4 μm 小粒径色谱柱，大大提高色谱分辨率，实现更高样品通量，提高实验室生产力，具备泵柱塞杆清洗功能；RFIC“只加水”系统利用去离子水电解产生精确浓度的淋洗液，在减少劳动力的同时大幅改善实验结果的重现性，完全兼容 4 μm 小粒径色谱柱，分析速度更快，分辨率更高，全面支持等度淋洗或梯度分离，灵活设置、操作便捷，自带 CR-TC 淋洗液纯化系统，有效去除痕量杂质离子；可实现淋洗液在线脱气，可按需要选择连续或自动间隔运转模式；支持多种检测器，拓展离子色谱应用范围，集成式的电导检测器和安培检测器，二者切换方便。	
2	赛默飞戴安 ICS-2100 离子色谱系统	是离子色谱历史上第一款同时集在线电解淋洗液发生器技术（RFIC-EG）和电解样品前处理装置（RFICESP）于一体的离子色谱仪，真正实现离子色谱免化学试剂分析。同时满足等度和梯度淋洗需要，并可根据灵敏度需要选择 2 mm 或 4 mm 色谱柱。电解样品前处理系统（RFIC-ESP），利用阀切换和电解水原理，可以服务于多种基体样品的在线前处理。为实验过程提供超纯水及动力。ICS-2100 拥有 USB 连接方式和成熟的数字输出模式，实现了系统高度自动化。配合电解淋洗液发生器，自动电解连续再生微膜抑制器（ERS 500），高精度柱温箱和全新的变色龙软件，操作便利。	
3	瑞士万通 940 系列谱峰思维 TM 离子色谱系统	一体式模块化设计的高性能离子色谱系统可分析样品浓度范围覆盖 ng/L~%，智能化组件保障结果的可靠性，全面兼容各种类型的检测系统：电导检测器，安培检测器和紫外/可见检测器， 全面兼容瑞士万通英蓝样品前处理技术，MagIC Net 软件全程控制，符合 GLP 和 FDA 规范，维护成本低，使用寿命长。	
4	青岛普仁离子色谱仪 PIC-10	具有内置式池柱一体恒温系统（专利号为：200820019630.3），控温范围 5 ℃~65 ℃。仪器操作系统由鼠标一键完成，具有自动选择量程，自动调零，设定电流等功能。仪器大屏幕程序内，具有小型工作站，显示谱图处理数据，保存谱图数据。实现双电导检测器、双进样阀、双高压平流泵、双系统工作站、恒温系统等部件一体化，可以完成阴阳离子同时分析。（提供双通道测试证书）。自动进样器通过专用接口与离子色谱仪主机相连，自动进样，无需人工值守，省时、省力、高效。	

序号	品牌和型号	基本性能特点	图示
5	青岛鲁海光电科技有限公司 IC-8610 离子色谱仪	是一款全新模块化设计的高稳定性离子色谱仪，电导检测器、进样阀、高压平流泵、工作站、恒温系统等部件一体化，选配阴、阳离子分离柱，可分别完成阴、阳离子分析。可配免维护淋洗液发生器（自主产权）或在线脱气。	

3.2.3 与本方法标准的关系

本标准的制订是对国内固定污染源氯气监测方法体系的补充和完善，在采样环节，借鉴国内成熟的离子色谱法测定卤化氢采样装置，使用市售设备，将甲基橙分光光度法和碘量法使用的烟道内过滤改为烟道外过滤，减少高湿度污染源烟气对采样的干扰；在分析环节，与甲基橙分光光度法相比，分析特异性强，能避免影响显色反应的物质带来的干扰；与碘量法相比，方法检出限低，测定快捷、准确、选择性好，可解决污染源组分复杂易受干扰的问题，也能适用于低浓度氯气测试，满足当前日趋严格的环境排放标准和监管要求。离子色谱法使用试剂用量少，能减少试剂造成的二次污染，对于保护环境具有重要的意义。同时，淋洗液自动在线发生器可节省检测人员配制淋洗液的时间，实现淋洗液梯度淋洗，自动进样技术可提升样品的连续检测分析能力，提高工作效率。

现行 HJ 549-2016、HJ 688-2019、HJ 1040-2019 等标准的制订均借鉴了 USEPA method 26 和 26A，完善了国内固定污染源卤化氢气体的监测技术体系，并为后续固定污染源卤素气体监测方法的制订提供了研究基础。与氯化氢、溴化氢、氟化氢相比，氯气在离子色谱分析方面存在吸收液基体及干扰离子的差异，需开展实验验证，优化离子色谱分析条件，以降低基体和干扰离子的影响。

综上，本标准的制订在参考氯化氢、溴化氢等离子色谱法国标和 USEPA method 26 和 26A 的基础上，需在样品采集、离子色谱分析条件、干扰与消除等有差异的部分开展实验验证，从而建立适用于国内固定污染源氯气测定的离子色谱法。

3.3 文献资料研究

通过对文献资料的分析发现，国内各高校、科研院所和生态环境监测机构等也广泛开展了有关氯气测定方法的研究，多数是针对甲基橙分光光度法的采样和分析过程，重点是对氯气实验室分析方法的改进。由于甲基橙分光光度法存在分析步骤复杂，分析结果易受到环境温度、溶液酸度等因素影响，并且取样后不能长时间保存等问题给分析工作造成不便，以及污染事故监测氯气项目尚属空白，2000 年后逐渐出现少量关于动力学光度法、间接分光光度法、硫氰酸汞法吸光光度法、氯气检测管、氯气检测仪和电化学传感器法等氯气测定新方法的研究报道，而对于离子色谱法的研究报道却没有，相关研究情况见表 8。

表 8 国内监测方法的改进和研究

作者	年份	采样方法	测定方法	针对的主要问题	方法改进	性能指标/研究结论
钱绍华	1993 年	酸性吸收液	溴酸钾滴定法	/	/	当 Cl_2＞6×10^{-5} mg/L 时，本方法完全能满足车间空气中微量氯气的测定要求。当大气中含 Cl_2＜10^{-5} mg/L 时，且采样时间大于 1 h 时，比色测定结果近于零。
黄凤珍	2006 年	NaOH 溶液吸收	碘量法	《空气和废气的监测分析方法》第 4 版规定，对污染源废气中氯化氢和氯气的测定应分别采样，采样后再测定。采样过程中，耗费大量的人力和资源，增加了工作量。	用 NaOH 溶液吸收样品后，再分样，采用滴定法来测定废气污染源中氯化氢和氯气。	用 NaOH 溶液吸收后再分样测定污染源废气中的氯化氢与氯气的含量与分别采样后再用分光光度法测定的结果是一致的，两者无显著性差异。
高小红	2013 年	NaOH 溶液吸收	间接分光光度法	甲基橙分光光度法存在分析步骤复杂，分析结果易受到环境温度、溶液酸度等因素的影响，并且取样后需要现场分析，不能长时间保存，以上问题给分析工作造成不便。	用氢氧化钠溶液吸收氯气，生成次氯酸钠，再经盐酸酸化，释放出游离氯；所得游离氯定量氧化碘化物生成碘，最后碘与淀粉显色，利用分光光度法测定氯气的含量。	反应体系的最大吸收峰位于 570 nm 处，氯的质量浓度在 1.0mg/L 以内与吸光度之差ΔA 呈线性关系，检出限（3s/k）为 5×10^{-5} mg/L。用标准加入法测得回收率在 101%～103%之间，测定值的相对标准偏差（n＝5）均小于 2%。
高小红	2013 年	亚硫酸钠溶液	硫氰酸汞法吸光光度法	甲基橙分光光度法分析步骤复杂，分析结果易受环境温度、溶液酸度等因素的影响，并且取样后需要现场分析，不能长时间保存，给分析工作造成不便。	用亚硫酸钠溶液吸收空气中的氯气，将氯气转化为氯离子，然后利用硫氰酸汞法进行吸光光度测定。	最大吸收波长为 460 nm。氯离子浓度在 0~1.6 mg/L 范围内与吸光度值（△A）呈线性关系。
王小波	2004 年	/	动力学光度法（甲基橙比色法）	甲基橙比色法对所用试剂的存放和使用有很高的要求，导致使用时工作量很大，测定值也容易受温度和酸度等测试条件的影响，并很难实现自动化测量。	研究了甲基橙比色法中显色溶液吸收氯气时，溶液吸光度的变化速度与氯气浓度的定量关系，提出了一种动力学光度法测量氯气浓度的新方法。	氯气浓度上限为 0.33 mg/L，检测下限(3σ/k)为 0.031 mg/L。氯气浓度过大时，透过光强度的曲线与氯气浓度不再成线性关系。在实验条件下，氯气浓度低至 0.04 mg/L 时，仍可以得到良好的标准曲线。

作者	年份	采样方法	测定方法	针对的主要问题	方法改进	性能指标/研究结论
李秀萍	2004 年	酸性吸收液	甲基橙分光光度比色法	目前尚未有探讨氯浓度随时间而衰退的有关报道。	通过绘制氯浓度衰退曲线，延长采样时间，探讨工作场所空气中氯气的测定方法。	当溶液中氯含量大于 5 μg 时，随着放置时间的延长，溶液颜色会逐步消退，而小于 5 μg 时，无此现象。
李月生	2009 年	酸性溶液吸收	甲基橙光度法	大气中微量氯气的分析现状以仪器分析特别是气相色谱分析方法居多，这些方法分析费用高，操作复杂，分析时间长。	对采样量及采样时间、温度及时间对反应的影响，以及吸收液的酸度等对褪色反应有影响的因素予以优化。	采样速度一般为 0.5 L/min，则采样时间为 30min；反应时间为 20 min，温度选择在 25 ℃~35 ℃之间；吸收液的酸度越大，样品溶液的吸光度越小，当硫酸的浓度为 0.25 mol/L 时，吸光度趋于稳定。
谢有亮	2010 年	酸性吸收液	甲基橙分光光度法	甲基橙分光光度法测定氯气检出限高，标准曲线相关性不好，干扰物质不明确等局限。	通过改进标准使用溶液浓度、甲基橙吸收液浓度及其酸度，选择最佳吸收波长和反应时间等分析条件。	得到更好的标准曲线（相关系数 R＞0.9995），回收率达到 96%-108%，方法的最低检出浓度为 0.025 mg/m^3(气体采样体积为 40 L 时)，检出上限为 2 mg/m^3。
王延花	2010 年	酸性吸收液	甲基橙分光光度法	用甲基橙分光光度法测定氯气时，实验中易出现的空白吸光度过高的问题。	对方法中甲基橙使用液的配制进行调整。	空白吸光值均能保持在 0.63 左右，保证了氯气标准曲线具有较好的 a、b 值和相关性，为下一步样品的测定奠定了良好的基础，具有一定的实用意义。
方晶晶	2014 年	酸性吸收液	甲基橙分光光度法	探讨氯气检出的浓度范围，考察褪色反应温度和褪色时间对结果的影响，为更好地掌握现场采样条件提供理论依据。	用甲基橙分光光度比色法测定不同浓度氯气，在不同温度下进行实验，并将吸收放置不同时间。	本法的检出限为 0.2 μg/ml；若采样体积为 2 L 时，可测量浓度范围为 0.5 mg/m^3~30 mg/m^3 的氯气。回收率在 60%~102%之间。高浓度需要稀释或减小采样速率，低浓度则需要加大采样速率或延长采样时间，温度对褪色反应影响明显，温度控制在 30 ℃为宜。放置时间长短对褪色反应不大，可隔天测试。

作者	年份	采样方法	测定方法	针对的主要问题	方法改进	性能指标/研究结论
夏晓琳	2017 年	酸性吸收液	甲基橙分光光度法	甲基橙分光光度法在测定环境空气及无组织的氯气时测定下限偏高，会造成分析环境空气中的氯气样品一检出就超标的现象。	对标准方法中标准曲线绘制、溴酸钾标准使用液的浓度、甲基橙吸收使用液配置浓度作了适当改进。	所得标准曲线线性关系较好，准确度和精密度均高，当采样体积为 30 L 时，检出限能达到 0.006 mg/m^3，定量测定下限为 0.0198 mg/m^3。
吴燕	2018 年	酸性吸收液	甲基橙分光光度法	甲基橙分光光度法在无组织样品测定中出现较清洁的样品也会有氯气检出、甚至超标的问题。	对采样后的样品的定容方法进行了改进。	用改进方法定容的样品测定结果均未检出氯气，符合实际情况，能够更准确地测定固定污染源排气中的氯气。
廖力	2000 年	NaOH 溶液吸收	氯气检测仪法	甲基橙法分析灵敏度较低，常出现未检出现象。	使氯气以一定的流速通过传感器，传感器应用电化学原理，电流的大小与氯气浓度成正比。	氯气检测仪测试范围在 0~15 mg/m^3，其测定灵敏度高，在低浓度时测定效果仍很好。
戴天有	2002 年	/	氯气检测管	我国污染事故监测氯气项目尚属空白。	通过多种条件的选择试验，研制出氯气检测管。	氯气检测管检测范围为 1 mg/m^3~220 mg/m^3。检测管使用寿命 1 年。
沈清	2008 年	/	电化学传感器法	/	/	当室内空气中氯气质量浓度<1 mg/m^3 时，甲基橙分光光度法更适于检测氯气。当室内空气中氯气质量浓度>1 mg/m^3 后，使用电化学传感器法于甲基橙分光光度法在准确度和精密性上的差异小于 2%。
贾红霞	2010 年	吸附富集指示剂	吸附富集指示剂气体检测管法	事故现场有毒有害气体的快速检验方法的研究。	采用吸附富集指示剂的方法，从而提高了检测管灵敏度，该方法是一种定性和半定量的检测方法。	氯气气体检测管对样品气样为 50ml 的气体的检出限为 4 mg/m^3，响应时间小于 10 min。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

本标准依据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4 号）、《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）、《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020），以及《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）的要求，参照国内外文献资料而编制。制订的标准方法应满足相关环保标准和环保工作的要求，确保方法标准的科学性、先进性、可行性和可操作性。标准制订遵循的基本原则如下：

（1）方法检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求。

（2）方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

（3）方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.2 适用范围和主要技术内容

4.2.1 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。

4.2.2 主要技术内容

本标准的主要技术内容包括采样方式确定、采样参数选择、方法适用范围确认、干扰与消除、性能指标测试、方法比对、方法验证等。

4.3 标准制订的技术路线

本标准的制订工作按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，在参考国内外文献资料的基础上，编制出适用于固定污染源废气中氯气的离子色谱法。本标准的制订主要参考美国环保署的 method 26、method 26A 以及 HJ 549、HJ 1040、HJ 688，同时根据氯气的性质以及典型含氯气企业的主要污染物调研情况明确采样方式，开展试验确定采样参数、方法适用范围、干扰与消除，以及实验室内性能指标测试，进一步通过 6 家实验室验证方法检出限、精密度和正确度等方法特性指标，完善质量保证和质量控制内容，保证方法的科学性、规范性和可操作性。

本标准的制订技术路线见图 11。

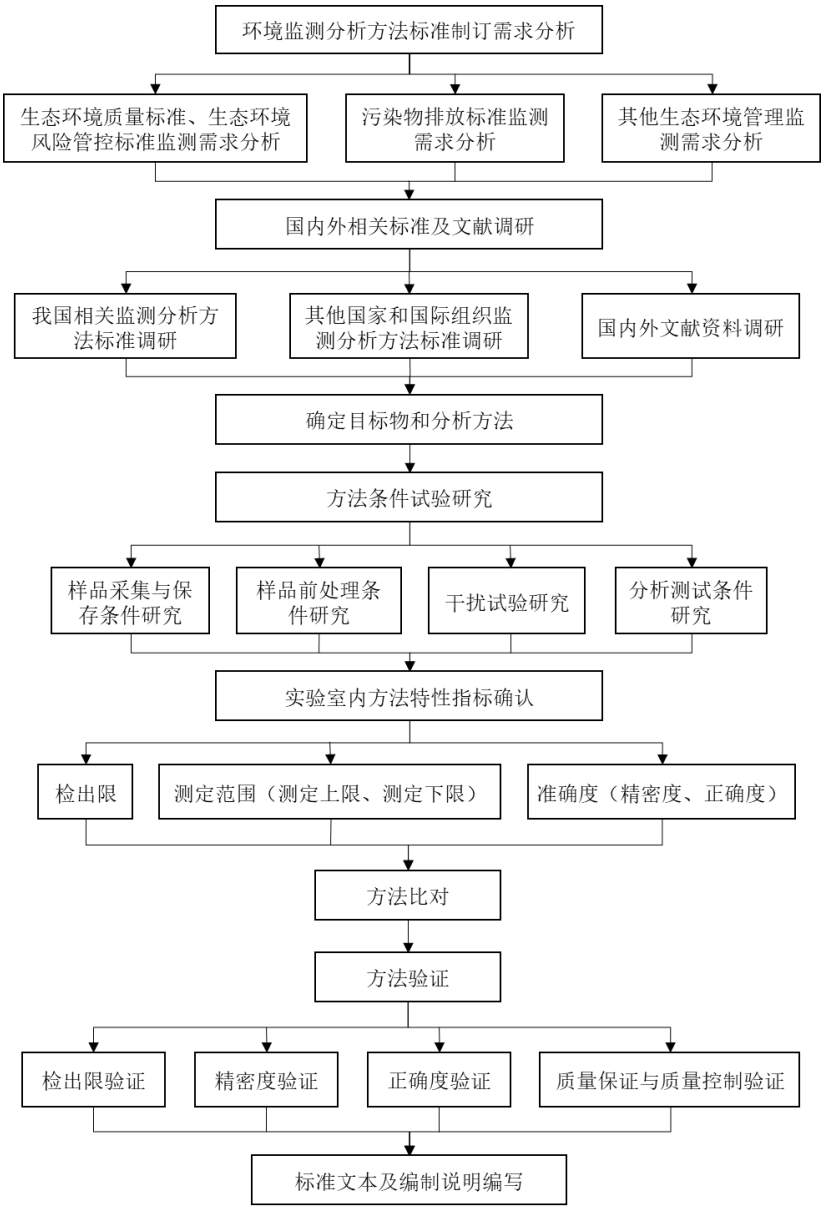


图11 标准制订技术路线

5 方法研究报告

5.1 研究目标

（1）本方法的目标物为氯气，为满足当前环境监管形式下氯气的监测需求，研究固定污染源废气中氯气的离子色谱法。

（2）本方法规定的适用范围、操作步骤和注意事项、方法检出限、测定下限、精密度和正确度满足相关环保标准的要求。

5.2 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。

5.3 试剂材料

本方法采用离子色谱进行分析，为有效避免其他杂质对测定结果产生影响，除另有说明，分析测试过程要求使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为电阻率≥18 MΩ•cm 的去离子水。主要试剂和材料包括：

（1） 硫酸：$\rho(H_2SO_4)$=1.84 g/ml，优级纯。

（2） 氢氧化钠（NaOH）：优级纯。

（3） 氯化钠（NaCl）：优级纯。

使用前应于 105 ℃±5 ℃干燥恒重后，置于干燥器中冷却备用。

（4） 硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3$）。

（5） 氢氧化钠吸收液：c(NaOH)=50 mmol/L。

称取 2.00 g 氢氧化钠溶于适量水中，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） 硫酸吸收液：$c(H_2SO_4)$=200 mmol/L。

移取 10.8 ml 硫酸，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。

（7） 氢氧化钠溶液：c(NaOH)=15 mmol/L。

称取 0.60 g 氢氧化钠溶于适量水中，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。

（8） 硫代硫酸钠溶液：$\rho(Na_2S_2O_3)$= 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。

（9） 氯化物贮备溶液：$\rho(Cl^-)$=1000 mg/L。

称取 1.6485 g 氯化钠溶于适量水中，移入 1000 ml 容量瓶，用水定容，混匀，转移至聚乙烯瓶中。于 4 ℃以下冷藏、密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准溶液。

（10） 氯化物标准使用液：$\rho(Cl^-)$=100 mg/L。

移取 10.00 ml 氯化物贮备溶液于 100 ml 容量瓶中，用水定容，混匀，临用现配。

（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 ℃以下冷藏、密封可保存 3 个月。

（12） 淋洗液：将淋洗液贮备液稀释得到淋洗液，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。

（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%。

（14） 一次性水系微孔滤膜过滤器：孔径为 0.45 μm。

（15） 一次性注射器：10 ml。

5.4 仪器和设备

按照 HJ 168-2020 的规定，本标准列举了相关的仪器设备，并对所使用的连接管和吸收瓶材料作了详细说明。除非另有说明，分析时均使用符合国家 A 级玻璃仪器。

（1）烟气采样器：依据 HJ/T 47-1999 的要求，参照 USEPA method 26、USEPA method 0051、HJ 549-2016、HJ 1040-2019、HJ 688-2019，并根据国内仪器市场常用的烟气采样器规格，本标准选择流量范围 0.1 L/min~2.0 L/min，采样前需用流量计对采样流量进行校准。

（2）采样管：氯气在有水蒸气存在时，生成盐酸和次氯酸，具有很强的腐蚀性，为防止采样管腐蚀，按照 HJ/T 47-1999 要求，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。参照 USEPA method 26、USEPA method 26A、HJ 549-2016、HJ 688-2019，内衬管材质宜选用高硼硅玻璃、石英玻璃或聚四氟乙烯材质，采样管末端加装滤膜夹，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。

（3）滤膜夹：参照 USEPA method 26、USEPA method 26A、HJ 549-2016 采样管后均接有滤膜夹，以去除废气中颗粒物的干扰，本标准选择聚四氟乙烯材质，尺寸与滤膜匹配。

（4）连接管：依据 HJ/T 47-1999，连接管应选择耐腐蚀、耐高温且不吸附被测气体的软管，管的内径不小于 6 mm。同时考虑到氯气在有水蒸气存在时，生成盐酸和次氯酸，具有很强的腐蚀性，如果选用乳胶管，乳胶管与氯气接触会发生反应，使乳胶管变脆变硬进而漏气。参照 HJ 1040-2019、HJ 688-2019、HJ 549-2016，本标准应选择聚四氟乙烯管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，内径不小于 6 mm，应尽量短。

（5）吸收瓶：参照 USEPA method 26、USEPA method 26A、HJ 549-2016，按照 GB/T 16157-1996 有关要求以及不同吸收瓶对于气体物质的吸收效率，根据市面上吸收瓶的规格以及 5.5.2 吸收瓶筛选试验的情况，本标准选择高硼硅玻璃材质的 50 ml 冲击式吸收瓶。

（6）干燥器：依据 HJ/T 47-1999 的要求（目前市面上的烟气采样器都带有干燥装置，防止水汽损害仪器）。参照 USEPA method 26、USEPA method 26A、USEPA method 0050、USEPA method 0051 及国内环境监测行业干燥剂的使用情况，本标准选择硅胶干燥剂，当二分之一的硅胶变色，应及时更换硅胶干燥剂。

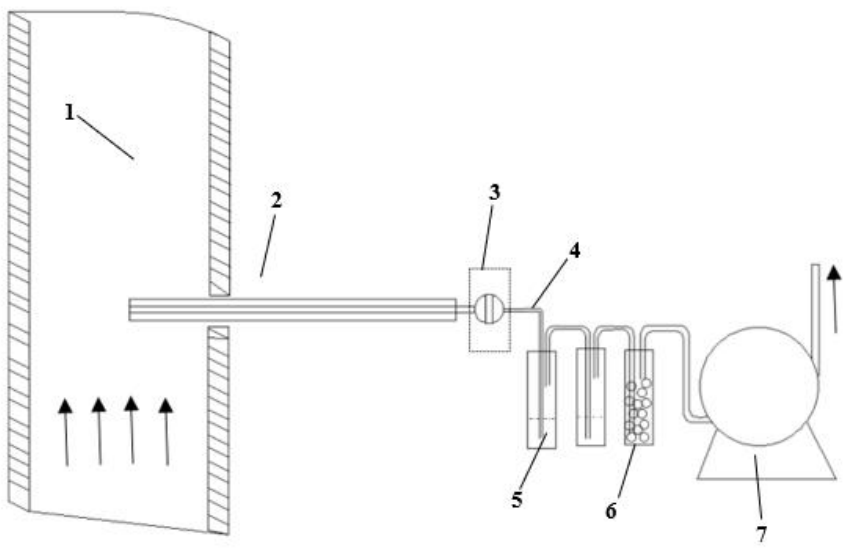
（7）离子色谱仪：由离子色谱主机、操作软件及所需附件组成的分析系统。配备的阴离子分离柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯基质，具有烷醇季铵功能团、亲水性，高容量色谱柱）和阴离子保护柱、电导检测器等测定设备，适用于氯离子的检测。

（8）一般实验室常用仪器和设备。

5.5 样品

5.5.1 采样方式确定

采样点位布设及采样方法按《固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法》（GB/T 16157-1996）和《固定污染源监测技术规范》（HJ/T 397-2007）中的相关要求。采样装置见图 12 所示，按采样管、滤膜夹、连接管、吸收瓶、干燥器、烟气采样器的顺序依次连接好采样装置，采样前进行采样器流量的校准，采样管和滤膜夹的预热，采样系统气密性检查，干燥剂的检查，管路气体的置换。另外，连接管尽可能短。固定污染源废气中氯气采集参照 USEPA method 26、USEPA method 26A，串联两支氢氧化钠吸收液。接入采样系统，采样管深入管道内的采样点，根据确定的流量和时间采集氯气样品，同时测定废气温度、湿度、流量等参数。在采样过程中，应保持采样管及滤膜温度（120±5）℃，以避免水汽于吸收瓶之前凝结。



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12 采样装置示意图

（1）恒流采样和等速采样选择

①查阅其他标准中采样方式选择：a、USEPA method 26 为 2.0L/min 恒流采样，USEPA method 26A 为等速采样。当管道内湿度较高且含有酸性颗粒物时，采用等速采样。因为卤化氢易溶于水，吸附于颗粒物上，故在测定卤化氢时须等速采集颗粒物样品且采样枪和滤膜夹均保持温度在 120 ℃~134 ℃之间，但滤膜上采集的颗粒物样品不做分析。b、国内现行固定污染源氯化氢、溴化氢、氟化氢的方法标准中规定按照气态污染源采集方法，以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量，连续 1 小时采样，或者 1 小时以等时间间隔采集 3 个~4 个样品。如遇管道湿度高，等速采集颗粒物样品，后接分流阀采集气态样品，采集的颗粒物样不做分析。c、《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》（HJ 547-2017）中规定以 0.5 L/min~1.0 L/min 流量恒流采样 20 min~30 min，当氯气浓度高、含湿量大（烟气含湿量在 25%以上）时，须进行等速采样。国内标准中对等速采样的规定一般为借鉴国外标准，未开展相关试验研究。

②本标准采样方式选择的理论分析：由于氯气熔沸点较低，属于非极性分子，在管道内可能溶解于水汽生成次氯酸和盐酸等液滴，但不与固态颗粒物质发生化学反应或物理吸附，故认为管道中以气态单质存在的氯气符合均匀分布原则，按照 GB/T 16157-1996 关于均匀分布的气态污染源的采样原则，初步考虑以恒流采样并保持采样管和滤膜夹温度在 120 ℃左右对其进行采集。

③长三角部分氯气排放企业颗粒物浓度和湿度调研：氯气排放口湿度多在 7%以下，颗粒物浓度低于 8 mg/m^3，初步判断氯气均匀分布在管道中。

综合上述理论分析和长三角氯气排放企业的调研数据，本标准对氯气的采样方式选择恒流采样。

表 9 长三角部分氯气排放企业情况调研

序号	企业名称	行业类别	涉氯气排放工艺	涉氯气排放口名称	氯气浓度范围（mg/m³）	与氯气同时排放的其他污染物	颗粒物浓度（mg/m³）	烟气湿度（%）
1	上海氯碱化工股份有限公司	无机碱制造，有机化学原料制造	中和反应	1#废氯吸收塔排口	N.D.~1.55	氯化氢	/	2.5~5.8
2	上海氯碱化工股份有限公司	无机碱制造，有机化学原料制造	热氧化	2#废气焚烧炉排放口	N.D.~4.8	二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机物、颗粒物、氯化氢、1,2~二氯乙烷、二噁英、氯乙烯	N.D.~7.8	5.6
3	上海联恒异氰酸酯有限公司	有机化学原料制造	合成反应	HCl装置氯气碱洗塔	0.5~0.68	无	/	4.5
4	科思创聚合物（中国）有限公司	有机化学原料制造	电解	盐酸电解单元氯气洗涤器废气排放口	0.48	无	/	5
5	上海化学工业区升达废料处理有限公司	危险废物治理		桶装仓库废气排放口	N.D.	氟化物、硫化氢、氨（氨气）、挥发性有机物、颗粒物、氯化氢、臭气浓度、铬酸雾、酚类、石棉尘、氯苯类、沥青烟、锡及其化合物、丙烯醛、氰化氢、苯并[a]芘、二氧化硫、硫酸雾、氮氧化物	N.D.~1.5	3.6~3.8
6	上海昭和电子化学材料有限公司	环境污染处理专用药剂材料制造、环境保护专用设备制造、电子专用材料制造	中和反应	除害废气排放口	N.D.~0.69	氯化氢、溴化氢、氟化物、颗粒物	N.D.~1.9	2~2.4

序号	企业名称	行业类别	涉氯气排放工艺	涉氯气排放口名称	氯气浓度范围（mg/m³）	与氯气同时排放的其他污染物	颗粒物浓度（mg/m³）	烟气湿度（%）
7	台积电（中国）有限公司	集成电路制造		2#酸性废气排气筒	0.9	氯化氢、氟化氢、氮氧化物、硫酸雾、砷及其化合物	/	3.9
8	巴斯夫化工有限公司	化学原料和化学制品制造业	贵金属溶液生产线溶解工艺	PGM 氯化氢废气处理装置	N.D.~0.8	氯化氢、硫酸雾、乙酸	/	3.5
9	江苏新河农用化工有限公司	化学农药制造	合成反应	工艺废气总排口	0~50	氮氧化物、二氧化硫、颗粒物、氯化氢、非甲烷总烃、二甲苯	5	3
10	江苏维尤纳特精细化工有限公司	化学农药制造	氯化工艺	氯化尾气排气筒	0~65	氯化氢	N.D.	3
11	江苏蓝丰生物化工股份有限公司	化学农药制造	合成反应	应急废气碱洗塔	0~65	氯化氢、一氧化碳	N.D.	2
12	南通利奥化工科技有限公司	有机化学原料制造，无机盐制造	氯化工段	1#综合废气排放口	0.44~5.25	挥发性有机物、氯化氢、甲醛、甲苯、苯甲醛、氯气、甲醇、臭气浓度、氨、硫化氢、氯苯类	/	8
13	江苏新农化工有限公司	化学农药制造	氯化工段	工艺废气排放口	1~1.8	挥发性有机物、硫化氢、乙醇、氯化氢、氯气、硫酸雾、甲醇、溴化氢、氯苯、甲苯、丙烯酸甲酯、丙酮、氨、臭气浓度	/	1.8
14	常州新东化工发展有限公司	无机碱制造，无机盐制造，有机化学原料制造	合成反应	事故氯废气排放口	0.2~0.6	挥发性有机物、甲苯、氯化氢、对氯甲苯	/	
15	浙江巨化股份有限	无机碱制造	液氯脱氧	液氯脱氧车间	N.D.~0.1	/	/	/

序号	企业名称	行业类别	涉氯气排放工艺	涉氯气排放口名称	氯气浓度范围（mg/m³）	与氯气同时排放的其他污染物	颗粒物浓度（mg/m³）	烟气湿度（%）
	公司			排气筒				
16	浙江永农生物科学有限公司	农药制造	合成反应	喷淋塔排气筒	0.2~0.9	氯化氢、氨气、硫酸	/	/
17	浙江常山利盛新材料有限公司	有机化学原料制造	氯化反应	尾气吸收装置排气筒 2#	1.65	氯化氢、硝基苯类、苯胺类、氮氧化物	/	/
18	宁波万华聚氨酯有限公司	有机原料制造	氧化反应	氯气净化塔排放口	0.4~0.6	氯化氢、氯苯	/	/
19	安徽英科医疗用品有限公司	日用及医用橡胶制品制造	氯洗	丁腈车间排气筒	2.88~3.45	非甲烷总烃、氯化氢、颗粒物、氨（氨气）、烟气黑度、二氧化硫、氮氧化物、汞及其化合物、臭气浓度、硫化氢	6.5~7.1	2.3~2.42
20	安徽华塑股份有限公司	初级形态树脂制造（聚氯乙烯）	两级碱液吸收	一期氯气废气排放口	N.D.~5	无	/	/
21	芜湖融汇化工有限公司	无机碱制造，其它基础化学原料制造，有机化学原料制造，初级形态塑料及合成树脂制造~聚氯乙烯	电解	DA019 七万吨烧碱事故尾气排放口	N.D.~5	/	/	3
22	中盐安徽红四方股份有限公司	无机碱制造，其它基础化学原料制造，有机化学原料制造，初级形态	电解	10 万吨烧碱电化氯气尾气处理系统排口	N.D.~5mg/m³	/	/	10

序号	企业名称	行业类别	涉氯气排放工艺	涉氯气排放口名称	氯气浓度范围（mg/m³）	与氯气同时排放的其他污染物	颗粒物浓度（mg/m³）	烟气湿度（%）
		塑料及合成树脂制造-聚氯乙烯						
23	安徽汇利化工有限公司	初级形态塑料及合成树脂制造	中和反应	DA001 生产废气排放口	N.D.~65mg/m³	氯化氢	/	/

注：信息来源于全国排污许可证管理信息平台公开端。

（2）采样管线伴热

在高湿度条件下，对采样管线有无伴热条件下的氯气浓度进行测试。编制组使用加湿动态稀释仪、高纯氮气、一级水、大连大特 22.35 ppm（70.84 mg/m^3）的二级有证氯气标准气体，模拟高湿度的氯气样品，采用《固定污染源废气　湿度的测定　阻容法》（T/SSESB 1-2020）测得排气实际湿度为 22%，在本标准规定的条件下，按 1.5 L/min 采集样品 10 min，测试氯气浓度，测试结果见表 10。

表 10 高湿度条件下氯气浓度试验结果

采样管线是否伴热	平行样	吸收瓶	测试浓度（mg/m^3）	气体浓度（mg/m^3）	平均浓度（mg/m^3）
是	1	第一支	31.11	31.42	31.15
		第二支	0.31		
	2	第一支	30.86	31.08	
		第二支	0.22		
	3	第一支	30.64	30.95	
		第二支	0.31		
否	1	第一支	27.14	27. 43	28.84
		第二支	0.29		
	2	第一支	30.43	30.69	
		第二支	0.27		
	3	第一支	28.14	28.41	
		第二支	0.27		

由上述试验测试结果可知，在采样管线伴热条件下，氯气实测浓度为 31.15 mg/m^3，与理论浓度 31.85 mg/m^3 差异较小。但采样管线不伴热，湿度大的氯气标气在采样枪后会出现冷凝水，氯气测试浓度明显偏低。

5.5.2　吸收瓶筛选

（1）吸收瓶阻力试验

参照《空气和废气监测分析方法》（第四版）和 GB/T 16157 对吸收瓶要求，调研市场常用类型和规格，并考虑到吸收溶液体积为 15 ml，筛选了 7 种规格吸收瓶，如图 13 所示。

第 1 种：50ml 棕色 U 型多孔玻板吸收瓶

第 2 种：25ml 直型多孔玻板吸收瓶

第 3 种：50ml 直型多孔玻板吸收瓶

第 4 种：25ml 冲击式吸收瓶

第 5 种：50ml 冲击式吸收瓶

第 6 种：15ml 气泡吸收瓶

第 7 种：50ml 直型冲击式吸收瓶

图13 筛选的不同种类吸收瓶

串联 4 支装入 15 ml 溶液的吸收瓶（使用 4 支吸收瓶主要兼顾氯化氢同时存在时，需两支硫酸和两支氢氧化钠吸收液进行样品采集），分别以 0.5 L/min、1.0 L/min、1.5 L/min、2.0 L/min 的流量进行了吸收瓶的阻力试验，试验结果见表 11。

表 11 不同吸收瓶的阻力试验结果

种类	流量（L/min）	达到预设流量时间	吸收瓶阻力（kpa）	备注
第 1 种	0.5	55s	-16.30	/
	1.0	1min30s	-17.61	
	1.5	2min22s	-18.66	
第 2 种	0.5	2min30s	-26.16	1.5L/min 流量时停泵
	1.0	4min	-28.40	
	1.5	/	-28.42	
第 3 种	0.5	1min55s	-25.07	1.5L/min 流量时停泵
	1.0	4min	-27.20	
	1.5	3min	-27.22	

种类	流量（L/min）	达到预设流量时间	吸收瓶阻力（kpa）	备注
第 4 种	0.5	11s	-2.42	/
	1.0	10s	-2.86	
	1.5	9s	-3.56	
	2.0	7s	-4.57	
第 5 种	0.5	8s	-1.35	/
	1.0	9s	-1.63	
	1.5	8s	-2.10	
	2.0	6s	-2.71	
第 6 种	0.5	10s	-4.13	/
	1.0	7s	-4.46	
	1.5	9s	-5.14	
	2.0	10s	-6.15	
第 7 种	0.5	9s	-1.02	/
	1.0	7s	-1.05	
	1.5	9s	-1.08	
	2.0	8s	-1.17	

由以上试验数据可知，多孔玻板吸收瓶不同流量的阻力在-16.30 kpa ~-28.42 kpa，其中流量达到 1.5 L/min 时，25 ml、50 ml 多孔玻板吸收瓶阻力达到-28.42 kpa 和-27.22 kpa，崂应 3072 采样泵停止运行。在未接采样系统的情况下阻力已经很大且出现停泵、流量达不到预设值、需要 2 min ~3 min 达到预设值，因此多孔玻板吸收瓶不适用于本标准的采样。25 ml、50 ml 冲击式吸收瓶不同流量的阻力在-4.57 kpa ~-1.02 kpa，11 s 内全部达到预设流量。15 ml 气泡吸收瓶不同流量的阻力在-6.15 kpa ~-4.13 kpa，阻力较小。综上，气泡吸收瓶和冲击式吸收瓶可满足阻力试验要求。

（2）吸收瓶的吸收效率试验

编制组使用大连大特 21.95 ppm（69.57 mg/m^3）的二级有证氯气标准气体，连接动态稀释仪和一个 10 L 的 Tedlar 气袋，然后依次串联两支装有 15 ml 浓度为 0.10 mol/L 氢氧化钠溶液的吸收瓶，最后连接崂应 3072 型烟气采样器。吸收瓶为 15 ml 气泡式和 50 ml 冲击式两种类型，分别以 1.0 L/min 的流量采集气体 20 min，对比不同吸收瓶的吸收效率，试验结果见表 12。

表 12 不同吸收瓶吸收效率试验结果

类型	平行样	吸收瓶	测试浓度（mg/m³）	气体浓度（mg/m³）	吸收效率（%）	平均吸收效率（%）
15 ml 气泡吸收瓶	1	第一支	61.04	61.11	87.8	90.7
		第二支	0.07			
	2	第一支	65.23	65.27	93.8	
		第二支	0.05			
	3	第一支	62.95	62.81	90.3	
		第二支	0.00			
50 ml 冲击式吸收瓶	1	第一支	62.56	62.64	90.0	94.7
		第二支	0.07			
	2	第一支	67.83	67.64	97.2	
		第二支	0.08			
	3	第一支	67.32	67.40	96.9	
		第二支	0.00			

由以上试验数据可知，在串联两支氢氧化钠吸收液时，两种类型吸收瓶的吸收效率均达到90%以上，50 ml冲击式吸收瓶的吸收效率略高于15 ml气泡式吸收瓶。因此，本标准选择50 ml冲击式吸收瓶。

5.5.3 吸收液选择

吸收液类型和体积的选择依据 USEPA method 26。根据氯气的理化性质可选择碱性或中性吸收液，碱性吸收液比中性吸收液具有更好的吸收效率；同时由于采用离子色谱分析阴离子时所用淋洗液多为碱性淋洗液，故氯气吸收液选择氢氧化钠溶液，吸收液体积为 15 ml。

编制组使用大连大特 21.95 ppm（69.57 mg/m³）的二级有证氯气标准气体，连接动态稀释仪和一个 10 L 的 Tedlar 气袋，然后依次串联两支装有 15 ml 氢氧化钠溶液的冲击式吸收瓶，最后连接崂应 3072 型烟气采样器。吸收液浓度分别为 0.03 mol/L、0.05 mol/L、0.10 mol/L，以 1.0 L/min 的流量采集 20 min。对比不同浓度吸收液的吸收效率，具体结果如下表 13。

表 13 不同浓度吸收液的吸收效率试验结果

浓度	平行样	吸收瓶	测定浓度（mg/m³）	气体浓度（mg/m³）	吸收效率（%）	平均吸收效率（%）
0.03 mol/L	1	第一支	59.79	59.79	85.9	85.4
		第二支	0.01			
	2	第一支	59.79	59.96	86.2	
		第二支	0.17			

浓度	平行样	吸收瓶	测定浓度（mg/m³）	气体浓度（mg/m³）	吸收效率（%）	平均吸收效率（%）
	3	第一支	58.45	58.52	84.1	
		第二支	0.08			
0.05 mol/L	1	第一支	65.10	65.44	94.1	95.2
		第二支	0.34			
	2	第一支	65.38	65.89	94.7	
		第二支	0.51			
	3	第一支	66.81	67.31	96.8	
		第二支	0.51			
0.10 mol/L	1	第一支	65.71	66.70	95.9	95.9
		第二支	0.99			
	2	第一支	66.61	67.67	97.3	
		第二支	1.05			
	3	第一支	64.38	65.67	94.4	
		第二支	1.28			

由以上试验数据可知，0.03 mol/L 氢氧化钠溶液的吸收效率为 85.4%，明显低于 0.05 mol/L 和 0.10 mol/L 氢氧化钠溶液的吸收效率，0.05 mol/L 和 0.10 mol/L 的吸收效率相近。考虑到氢氧化钠浓度低，离子色谱分析时吸收液的基体影响更小，本标准吸收液浓度选择 0.05 mol/L。

5.5.4 水浴方式选择

模拟长三角地区夏季极端天气条件下进入吸收液的烟气温度对氯气吸收效率的影响。在连接武汉洪兴伟业 HX-635 污染源采样系统的情况下，进行冰水浴（实测温度 8 ℃ ~15 ℃）、50 ℃、70 ℃和 90 ℃水浴时的吸收效率测试。编制组使用大连大特 21.95 ppm（69.57 mg/m³）的二级有证氯气标准气体，连接动态稀释仪和一个 10 L 的 Tedlar 气袋，然后依次串联两支装有 15 ml 浓度为 0.05 mol/L 的氢氧化钠吸收液的吸收瓶，最后连接崂应 3072 型采样器。对比本标准方法在不同水浴温度下对氯气的吸收效率，测试结果见表 14。

表 14 不同水浴方式吸收液的吸收效率试验结果

水浴温度	平行样	吸收瓶	测试浓度（mg/m³）	样品浓度（mg/m³）	吸收效率（%）	平均吸收效率（%）
90℃水浴	1	第一支	59.60	60.50	85.4%	92.2
		第二支	0.90			
	2	第一支	69.52	69.74	98.4%	
		第二支	0.22			
	3	第一支	65.53	65.70	92.7%	
		第二支	0.17			
70℃水浴	1	第一支	64.20	64.46	91.0%	92.6
		第二支	0.26			
	2	第一支	65.64	65.95	93.1%	
		第二支	0.31			
	3	第一支	66.13	66.43	93.8%	
		第二支	0.30			
50℃水浴	1	第一支	62.59	63.31	91.4	91.6
		第二支	0.71			
	2	第一支	62.64	63.83	92.2	
		第二支	1.19			
	3	第一支	61.91	63.21	91.3	
		第二支	1.30			
冰水浴	1	第一支	64.66	65.77	95.0	95.3
		第二支	1.11			
	2	第一支	67.32	67.64	97.7	
		第二支	0.32			
	3	第一支	63.73	64.57	93.2	
		第二支	0.84			

由以上试验数据可知，当接采样系统时，90℃、70℃、50℃水浴和冰水浴的吸收效率分别为 92.2%、92.6%、91.6%和 95.3%，均达到 90%以上。考虑到现场采样便携性，本标准不规定冰水浴条件。

5.5.5 采样流量选择

编制组使用大连大特 21.85 ppm（69.3 mg/m^3）的二级有证氯气标准气体，连接动态稀释仪和一个 10 L 的 Tedlar 气袋，连接武汉洪兴伟业 HX-635 污染源采样系统，再依次串联两支装有 15 ml 浓度为 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液的冲击式吸收瓶，最后连接崂应 3072 型采样器。采样流量分别为 0.5 L/min、1.0 L/min、1.5 L/min、2.0 L/min，采集氯气标准气体 15 L。对比本标准方法在不同采样流量下对氯气的吸收效率，具体结果如下表 15。

表 15 不同流量的吸收液采样效率试验结果

不同流量和时间	平行样	吸收瓶	测定浓度（mg/m^3）	气体浓度（mg/m^3）	吸收效率（%）	平均吸收效率（%）
0.5L/min×30min	1	第一支	44.56	44.63	64.4	77.6
		第二支	0.07			
	2	第一支	52.81	52.95	76.4	
		第二支	0.13			
	3	第一支	63.70	63.69	92.0	
		第二支	-0.01			
1.0L/min×15min	1	第一支	65.89	66.13	95.5	94.3
		第二支	0.24			
	2	第一支	64.01	64.16	92.6	
		第二支	0.14			
	3	第一支	65.44	65.58	94.7	
		第二支	0.15			
1.5L/min×10min	1	第一支	63.43	63.75	92.0	93.2
		第二支	0.32			
	2	第一支	65.02	65.27	94.2	
		第二支	0.24			
	3	第一支	64.45	64.66	93.4	
		第二支	0.21			
2.0L/min×7.5min	1	第一支	67.52	67.88	98.0	98.5
		第二支	0.35			
	2	第一支	68.50	68.87	99.4	
		第二支	0.37			
	3	第一支	67.36	67.88	98.0	
		第二支	0.52			

由以上试验数据可知，采样流量为 0.5 L/min 时，氯气的吸收效率为 77.6%；采样流量为 1.0 L/min、1.5 L/min 和 2.0 L/min 时，氯气的吸收效率达到 90%以上。由于一般国内烟气采样器在 2.0 L/min 流量达到上限，为避免仪器满负荷工作，本标准方法建议采样流量选择在 1.0 L/min~1.5 L/min。

5.5.6 样品穿透试验

编制组使用大连大特 22.21 ppm（70.4 mg/m^3）的二级有证氯气标气，连接动态稀释仪和一个 10 L 的 Tedlar 气袋，再依次串联两支装有 15 ml 浓度为 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液的冲击式吸收瓶，最后连接崂应 3072 型采样器，以 1.0 L/min 的流量采集 150 min。具体试验结果见表 16。

表 16 氯气穿透试验结果

吸收瓶	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	Cl_2 含量（μg）	第一支吸收液含量在吸收总量占比（%）
50 ml 冲击式吸收瓶	第一支	166.6	8327.8	99.9
	第二支	0.19	9.50	

由以上试验结果可推算，以 1.5 L/min 流量采集氯气浓度为 353.0 mg/m^3 的样品 20 min，第二支氢氧化钠吸收液对氯气的吸收占比满足《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373-2007）中规定的“末级吸收的检测结果小于吸收总量 10%”的要求。本标准方法能满足当前氯气最高排放浓度限值（85 mg/m^3）的监测要求，浓度超过最高限值的 3 倍，第二支吸收瓶不会穿透。

5.5.7 样品保存时间测试

固定污染源废气中的氯气，通过氢氧化钠溶液吸收后的氯气样品，需瓶帽密封采样吸收瓶，放置在保存箱内，运回实验室内。采集的样品应及时进行分析，如不能及时分析，应将样品转移到聚乙烯瓶中，于 4 ℃以下冷藏保存。编制组对氯气标准气体/固定污染源废气采集 6 个有效性实际平行样品，当日分析后，于 4 ℃以下冷藏保存，48 h 后拿出，放置于室温后进行测定，测定完成后重新放置冰箱，7 d 和 14 d 后重复以上步骤进行测定，确定样品保存时间。

表 17 样品保存时间试验结果（单位：mg/L）

样品类型	时间	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
氯气标准气体	24h	16.11	16.06	16.11	16.12	16.12	16.17
	48h	17.08	17.07	17.08	17.09	17.07	17.09
	7d	16.45	16.36	16.45	16.48	16.48	16.50
	14d	16.46	16.41	16.46	16.45	16.46	16.51
	平均值	16.53	16.48	16.53	16.54	16.53	16.57
	相对偏差（%）	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.5

样品类型	时间	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
固定污染源废气	24h	20.7	20.3	20.0	20.1	19.9	20.1
	48h	21.1	21.3	21.1	21.3	21.2	21.2
	7d	18.9	19.1	19.1	19.1	19.2	19.3
	14d	20.7	21.0	21.0	20.9	20.6	20.7
	平均值	20.3	20.4	20.3	20.3	20.2	20.3
	相对偏差（%）	-0.1	3.4	4.8	4.2	3.3	3.1

注：相对偏差=（14d 测试结果—24h 测试结果）/24h 测试结果。

由以上试验数据可知，24h、48h、7d 和 14d 测试结果变化较小，与 24h 测试结果相比，14d 测试结果的相对偏差在±5%以内，表明样品转移至聚乙烯瓶中，在 4℃下可保存 14d。

5.5.8 干扰试验研究

编制组调研了长三角地区涉及氯气排放行业中部分企业的主要污染物，颗粒物、氯化氢、氮氧化物、氟化物、二氧化硫、硫酸雾和有机污染物等可能会与氯气同时排放。氮氧化物、氟化物、二氧化硫、硫酸雾等可能在氢氧化钠溶液中形成 NO_3^-、F^-、SO_4^{2-}等无机阴离子，通过优化色谱条件，上述物质对 Cl^-测试无干扰。针对颗粒物，可参考 HJ 549-2016 等其他标准，在采样时选择 0.3 μm 石英滤膜阻留。针对有机污染物，采用经活化的 C_{18} 等固相萃取柱可消除干扰。针对氯化氢，可参考 USEPA method 26，在氢氧化钠溶液前串联两支硫酸溶液以去除其干扰，并开展试验明确干扰去除情况。

（1）标气直接测试

① 氯化氢单标

编制组选择神开 39.7 ppm（64.7 mg/m^3）氯化氢标准气体，吸收液按 15 ml 0.05 mol/L 硫酸溶液 ＋15 ml 0.05 mol/L 硫酸溶液 ＋15 ml 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液+ 15 ml 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液的形式进行串联，以 1.5 L/min 的流量采集 10 min，共采集 3 组样品。分析测定硫酸溶液和氢氧化钠溶液中氯离子浓度，判断前两支硫酸吸收液是否能避免氯化氢对氯气测试的干扰，试验结果见表 18。

表 18 氯化氢标气试验数据结果（硫酸溶液浓度 0.05 mol/L）

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m^3）	酸中占比（%）	碱中占比（%）
1	第一支	16.38	65.2	100	0.0
	第二支	0.19	0.71		
	第三支	0.05	0.00		
	第四支	0.06	0.00		
2	第一支	16.41	65.3	100	0.0
	第二支	0.22	0.82		

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m³）	酸中占比（%）	碱中占比（%）
	第三支	0.05	0.00		
	第四支	0.05	0.00		
3	第一支	15.75	62.7	99.9	0.1
	第二支	0.08	0.30		
	第三支	0.08	0.07		
	第四支	0.04	0.00		

由以上试验数据可知，高浓度的氯化氢气体基本被前两支硫酸溶液完全吸收，氢氧化钠溶液中氯离子浓度与空白吸收液接近，在两支氢氧化钠溶液前串联两支硫酸溶液，可避免氯化氢对氯气的测定干扰。

② 氯气单标

编制组使用大连大特 21.85 ppm（69.3 mg/m³）的二级有证氯气标气，吸收液按 15 ml 0.05 mol/L 硫酸溶液 + 15 ml 0.05 mol/L 硫酸溶液 + 15 ml 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液+ 15 ml 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液的形式进行串联，以 1.5 L/min 的流量采集 10 min，共采集 3 组样品。分析测定硫酸溶液和氢氧化钠溶液中氯离子浓度，判断前两支硫酸溶液对氯气的吸收占比，试验结果见表 19。

表 19 氯气标气试验数据结果（硫酸溶液浓度 0.05 mol/L）

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	Cl_2 浓度（mg/m³）	酸中占比（%）	碱中占比（%）
1	第一支	1.04	3.74	12.3	87.7
	第二支	1.12	4.06		
	第三支	15.25	55.79		
	第四支	0.05	0.00		
2	第一支	1.31	4.75	13.9	86.1
	第二支	1.08	3.89		
	第三支	14.61	53.46		
	第四支	0.08	0.01		
3	第一支	1.15	3.94	11.7	88.3
	第二支	1.07	3.68		
	第三支	15.76	57.66		
	第四支	0.08	0.03		

由以上试验数据可知，为消除氯化氢的干扰，在两支氢氧化钠溶液前串联两支硫酸溶液，但硫酸溶液对氯气的吸收占总吸收的 11.7%~13.9%。氢氧化钠溶液对氯气的吸收效率降低至

80%左右，明显低于仅串联两支氢氧化钠溶液时的吸收效率。

③ 氯化氢和氯气混标

为探究氯化氢和氯气共存时，硫酸溶液和氢氧化钠溶液分别对两者的吸收效率，编制组选择神开 39.7 ppm（64.7 mg/m^3）氯化氢标准气体和大连大特 21.85 ppm（69.3 mg/m^3）的二级有证氯气标准气体等体积混合，与氯化氢和氯气单独测试时的采样条件一致，采集混合气体，试验结果见表 20。

表 20 氯化氢和氯气混合标气试验数据结果（硫酸溶液浓度 0.05 mol/L）

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m^3）	Cl_2浓度（mg/m^3）
1	第一支	7.82	33.12	28.51
	第二支	0.46		
	第三支	7.40		
	第四支	0.06		
2	第一支	8.31	35.29	29.03
	第二支	0.51		
	第三支	7.54		
	第四支	0.06		
3	第一支	7.83	33.49	28.62
	第二支	0.55		
	第三支	7.39		
	第四支	0.09		

氯化氢和氯气按等体积混合后，如不考虑损失，理论浓度分别为 19.8 ppm（32.3 mg/m^3）和 10.9 ppm（34.6 mg/m^3）。根据前两支硫酸溶液对氯化氢吸收，测得浓度为 34.0 mg/m^3；后两支氢氧化钠溶液对氯气吸收，测得浓度为 28.7 mg/m^3。由以上数据可知，两支硫酸溶液能避免氯化氢对氯气测定的干扰，但有部分氯气也被硫酸溶液吸收，造成氯气吸收效率为 82.9%，明显低于仅串联两支氢氧化钠溶液时的吸收效率。

为提高氢氧化钠吸收液对氯气的吸收效率，编制组将硫酸浓度调整至 0.20 mol/L，以 1.5 L/min 的流量采集 20 min，共采集 3 组样品。对氯化氢（64.7 mg/m^3）、氯气（70.8 mg/m^3）、氯化氢和氯气混合标气（32.3 mg/m^3 和 35.4 mg/m^3）分别进行测试，结果见表 21、表 22 和表 23。

表 21 氯化氢标气试验数据结果（硫酸溶液浓度 0.20 mol/L）

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m^3）	酸中占比（%）	碱中占比（%）
1	第一支	35.33	63.31	100	0.0
	第二支	0.15	0.25		

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m³）	酸中占比（%）	碱中占比（%）
	第三支	0.04	0.01		
	第四支	0.03	0.00		
2	第一支	36.24	64.93	100	0.0
	第二支	0.21	0.36		
	第三支	0.03	0.00		
	第四支	0.04	0.00		
3	第一支	36.47	65.34	100	0.0
	第二支	0.22	0.38		
	第三支	0.03	0.00		
	第四支	0.03	0.00		

表 22 氯气标气试验数据结果（硫酸溶液浓度 0.20 mol/L）

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	Cl_2 浓度（mg/m³）	酸中占比（%）	碱中占比（%）
1	第一支	1.56	2.97	6.0	94.0
	第二支	0.68	1.29		
	第三支	35.24	67.16		
	第四支	0.13	0.15		
2	第一支	1.67	3.21	6.7	93.3
	第二支	0.78	1.51		
	第三支	34.34	65.95		
	第四支	0.09	0.08		
3	第一支	1.80	3.37	6.6	93.4
	第二支	0.76	1.36		
	第三支	34.76	66.67		
	第四支	0.09	0.09		

表 23 氯化氢和氯气混合标气试验数据结果（硫酸溶液浓度 0.20 mol/L）

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m³）	Cl_2 浓度（mg/m³）
1	第一支	14.38	29.63	32.21
	第二支	0.61		
	第三支	16.71		

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m³）	Cl_2浓度（mg/m³）
	第四支	0.11		
2	第一支	15.13	30.96	32.01
	第二支	0.54		
	第三支	16.63		
	第四支	0.08		
3	第一支	14.56	30.17	33.10
	第二支	0.71		
	第三支	17.15		
	第四支	0.13		

由以上试验数据可知，将硫酸溶液浓度由 0.05 mol/L 提高至 0.20 mol/L，硫酸溶液能对氯化氢标气完全吸收；硫酸溶液对氯气的吸收占比降低至 6.0%~6.7%，氢氧化钠溶液对氯气的吸收效率提高至 94.2%。氯气和氯化氢标气混合后，氯气理论浓度为 35.4 mg/m³，氢氧化钠溶液对氯气的吸收效率为 91.5%，较硫酸溶液为 0.05 mol/L 时有较大提升。因此，本标准建议硫酸溶液浓度为 0.20 mol/L。

（2）标气模拟测试

根据企业调研，氯气和氯化氢混合排放情况主要为两种：低浓度氯气高浓度氯化氢，低浓度氯气低浓度氯化氢。本部分试验基于标气直接测试结果，吸收液按 15 ml 0.20 mol/L 硫酸溶液 + 15 ml 0.20 mol/L 硫酸溶液 + 15 ml 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液+ 15 ml 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液的形式进行串联，以 1.5 L/min 的流量采集不同类型混合标气，低浓度氯气高浓度氯化氢采样时间为 20 min，低浓度氯气低浓度氯化氢采样时间为 60 min。由于使用动态稀释仪无法得到准确的低浓度标气，因此模拟测试使用甲基橙分光光度法同步开展，通过结果对比判断本方法在有氯化氢存在时的可行性。甲基橙分光光度法以 0.2 L/min 的流量采集 60 min 混合标气。

使用本标准方法测定低浓度氯气高浓度氯化氢混合标气试验数据见表 24，甲基橙分光光度法测试结果见表 25。

表 24 低浓度氯气高浓度氯化氢试验数据结果（本标准方法）

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m³）	Cl_2浓度（mg/m³）
1	第一支	32.33	60.42	1.50
	第二支	0.47		
	第三支	0.88		
	第四支	0.04		
2	第一支	33.13	61.47	1.64

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m³）	Cl_2浓度（mg/m³）
	第二支	0.24		
	第三支	0.95		
	第四支	0.05		
3	第一支	33.81	62.86	1.61
	第二支	0.31		
	第三支	0.93		
	第四支	0.05		

表 25 低浓度氯气高浓度氯化氢试验数据结果（HJ/T 30 方法）

编号	测定含量（μg）	标况采样体积（L）	Cl_2浓度（mg/m³）
1	15.3	10.0	1.53
2	16.1	10.1	1.59
3	16.3	10.0	1.63

使用本标准方法测定低浓度氯气低浓度氯化氢混合标气试验数据见表 26，甲基橙分光光度法测试结果见表 27。

表 26 低浓度氯气低浓度氯化氢试验数据结果（本标准方法）

编号	吸收瓶	Cl^-浓度（mg/L）	HCl 浓度（mg/m³）	Cl_2浓度（mg/m³）
1	第一支	5.59	3.63	1.75
	第二支	0.11		
	第三支	2.82		
	第四支	0.01		
2	第一支	5.43	3.50	1.53
	第二支	0.03		
	第三支	2.39		
	第四支	0.08		
3	第一支	6.06	3.78	1.82
	第二支	0.12		
	第三支	3.06		
	第四支	0.02		

表 27 低浓度氯气低浓度氯化氢试验数据结果（HJ/T 30 方法）

编号	测定含量（μg）	标况采样体积（L）	Cl_2 浓度（mg/m³）
1	17.5	10.2	1.72
2	18.3	10.0	1.83
3	16.3	10.0	1.63

由以上试验数据可知，在低浓度氯气高浓度氯化氢混合标气和低浓度氯气低浓度氯化氢混合标气测试中，本标准方法和 HJ/T 30 测得氯气浓度差异较小。

（3）实际样品测试

使用本标准方法、HJ/T 30 和 HJ 547 对某无机碱制造企业废氯吸收塔进口进行同步测试，废气中主要污染物为氯气和氯化氢，氯气浓度试验结果见表 28。

表 28 实际样品比对试验数据结果

编号	本标准方法（mg/m³）	HJ/T 30（mg/m³）	HJ 547（mg/m³）
1	267.6	280.0	258.6
2	287.9	292.0	339.3
3	247.6	227.0	322.9

由以上试验数据可知，在实际废气排放较为复杂、不稳定的情况下，三种方法对氯气浓度测试结果较理想。

通过标准气体直接测试、标准气体模拟测试和实际废气样品测试，可以看出，当硫酸溶液浓度调整至 0.20 mol/L 时，氯化氢能被其完全吸收；氢氧化钠溶液对氯气的吸收效率可提高至 90%以上；在有氯化氢干扰时，本方法对氯气测试结果与其他方法可比。

5.6 分析步骤

5.6.1 样品前处理方法研究

将两支吸收瓶中采集的样品溶液分别移入两支 50 ml 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收瓶内壁并入比色管，再分别加入硫代硫酸钠溶液，将样品溶液中的次氯酸完全转化为氯离子，最后用水稀释定容，摇匀。2 h 后，将样品溶液经 0.45 μm 水系微孔滤膜过滤器过滤，弃去初滤液 3 ml，收集剩余的试样至洁净容器中待测。当样品中 Cl^- 含量超出标准曲线绘制范围时，应用 15 mmol/L 氢氧化钠溶液稀释后重新测定。

USEPA method 26 中硫代硫酸钠以固体形式加入每个样品中，考虑到实际操作便捷性，编制组对比 25 mg 硫代硫酸钠固体和 5.0 ml 的 5000 mg/L 硫代硫酸钠溶液对氯气标气测试结果的影响，结果见表 29。同时，研究溶液保存时间对测试结果的影响，结果见表 30。

表 29 硫代硫酸钠添加形式比对试验数据结果

编号	硫代硫酸钠固体		硫代硫酸钠溶液	
	Cl^-浓度（mg/L）	Cl_2浓度（mg/m³）	Cl^-浓度（mg/L）	Cl_2浓度（mg/m³）
1	23.32	63.3	23.27	63.0
2	19.69	53.3	20.63	55.8
3	23.84	64.7	23.90	64.8

表 30 硫代硫酸钠溶液保存时间试验数据结果

编号	临用现配		4℃保存一个月	
	Cl^-浓度（mg/L）	Cl_2浓度（mg/m³）	Cl^-浓度（mg/L）	Cl_2浓度（mg/m³）
1	23.82	63.9	23.43	62.8
2	23.76	63.7	22.80	61.1
3	22.78	61.1	22.86	61.3

由以上试验数据可知，加入相同含量固体和溶液的测试结果差异很小，使用在 4℃保存一个月的溶液测试结果略低于临用现配的溶液。因此，本标准规定加入 5.0 mL 浓度为 5000 mg/L 硫代硫酸钠溶液，临用现配。

目前市售水系微孔滤膜过滤器品牌较多，编制组选择 4 种过滤器进行空白测试，扣除吸收液空白浓度，结果见表 31。

表 31 不同品牌微孔滤膜过滤器空白测试

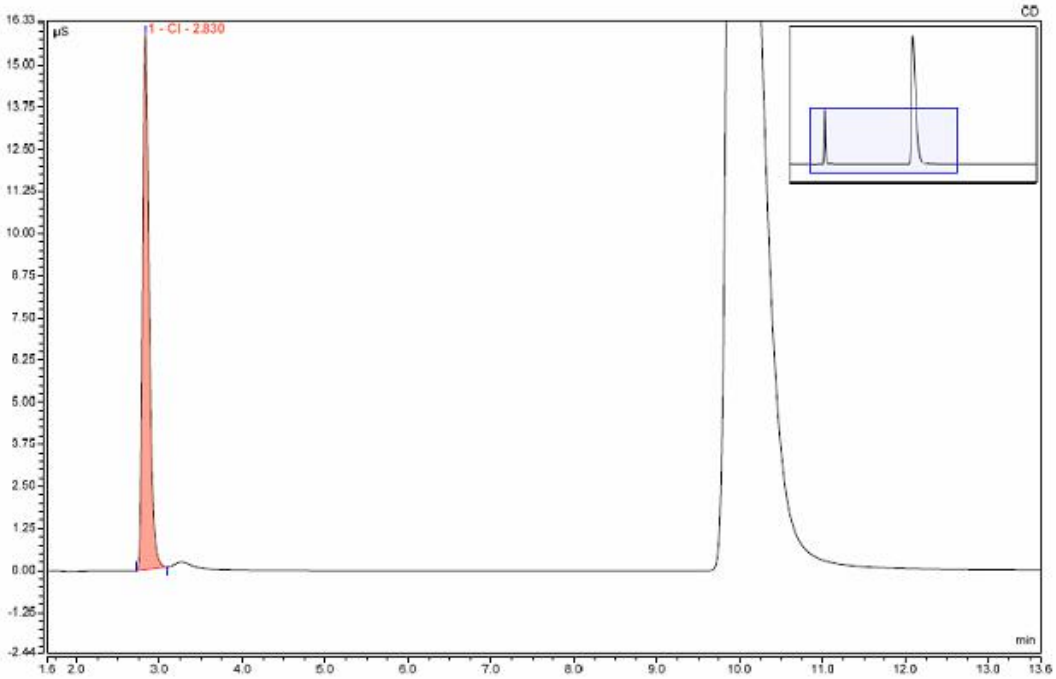
品牌	批号	测试值（mg/L）	品牌	批号	测试值（mg/L）
安谱	R6731594	0.0012	浙江哈迈	ASC000l08234BSF	0.0000
Labfil	C0000607	0.0000	领航	FD211401	0.0169

由以上试验数据可知，多数品牌空白测试未检出，建议在使用微孔滤膜过滤器前进行空白测试。

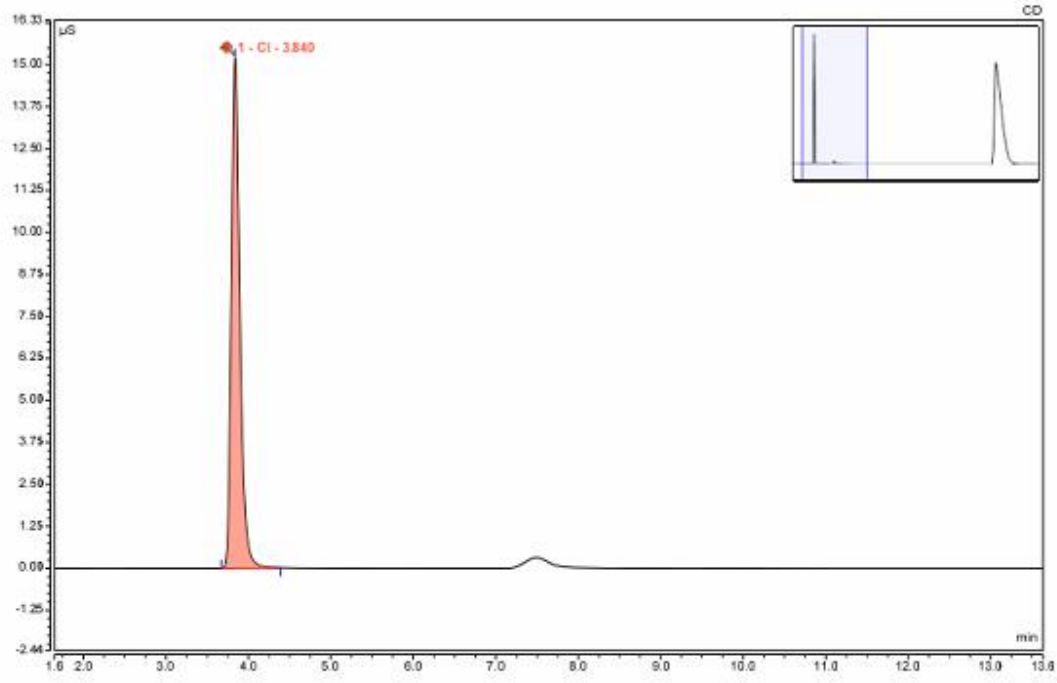
5.6.2 色谱条件优化研究

（1）吸收液基体影响

考虑到碱性溶液吸收空气中的二氧化碳，生成高浓度的碳酸盐，对氯离子的测定产生干扰，如图 14（a）。编制组针对碱性吸收液的影响，用碱性吸收液作为稀释剂，配制 10 mg/L 的氯离子标准溶液，并对色谱条件进行了优化，以 1.5 ml/min 的流速，15 mmol/L 的氢氧根淋洗液浓度，AS11-HC 色谱柱，抑制器电流为 56 mA 的色谱条件优化后的色谱图如图 14（b）。由图可知，碱性吸收液中氯离子后生成了的碳酸盐，对氯离子的测定产生影响，但是可以通过优化色谱条件得到改善。



（a）色谱条件优化前



（b）色谱条件优化后

图14 碱性吸收液中氯离子色谱图

（2）其他可溶性阴离子分析

氯气样品中可能会引入其他可溶性无机阴离子，通过色谱条件的优化，常见的无机阴离子（如 F^-、SO_4^{2-}、NO_2^-、NO_3^-、Br^-等）能与氯离子很好的分离。色谱条件优化方法试验设

计如下：

①柱温的选择

编制组选定的离子色谱分析柱推荐柱温为 30 ℃，一般分析色谱柱使用的柱温不能超过 40 ℃，否则会减少色谱柱的使用寿命。离子色谱柱的柱温越高对柱子的使用寿命影响越大，因此除非对分析结果有特别明显的影响，否则尽量选用柱子本身推荐的柱温即可，因此本实验选用柱温 30 ℃。

②色谱柱的选择

目前常用于阴离子测定的离子色谱分析柱主要有 AS18、AS11-HC、AS12、AS14、AS12A 等。其中 AS14、AS12A 主要适用于碳酸根淋洗液的样品分析，AS18、AS11-HC、AS12 主要用氢氧根淋洗液的样品分离。根据编制组的调查，我国环境监测部门离子色谱常配备的阴离分析柱主要为 AS18、AS11HC，同时考虑到样品中可能存在的常见阴离子的干扰，编制组用样品基体（将 15 ml 的 0.05 mol/L 氢氧化钠吸收液用一级水稀释定容至 50 ml，再加入 25 mg 硫代硫酸钠）作为稀释剂配制浓度为 10. mg/L 的 Cl^-、F^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、NO_3^-和 Br^-、100 mg/L CO_3^{2-}混合标准溶液，使用两种不同的阴离子分析柱进行分析，从而确定标准方法所用最优色谱柱。

a) AS18 柱分离实验

AS18 是高容量的氢氧根系阴离子交换柱，它适用于复杂样品中无机阴离子的分离，USEPA 300.0（A）以及 300.1 将它作为饮用水及废水无机阴离子检测的分离柱。AS18 也是我国环保监测部门常用的水和废水阴离子检测分离柱。使用 AS18 分析柱对氯离子与其他几种阴离子进行分离，色谱图见图 15。

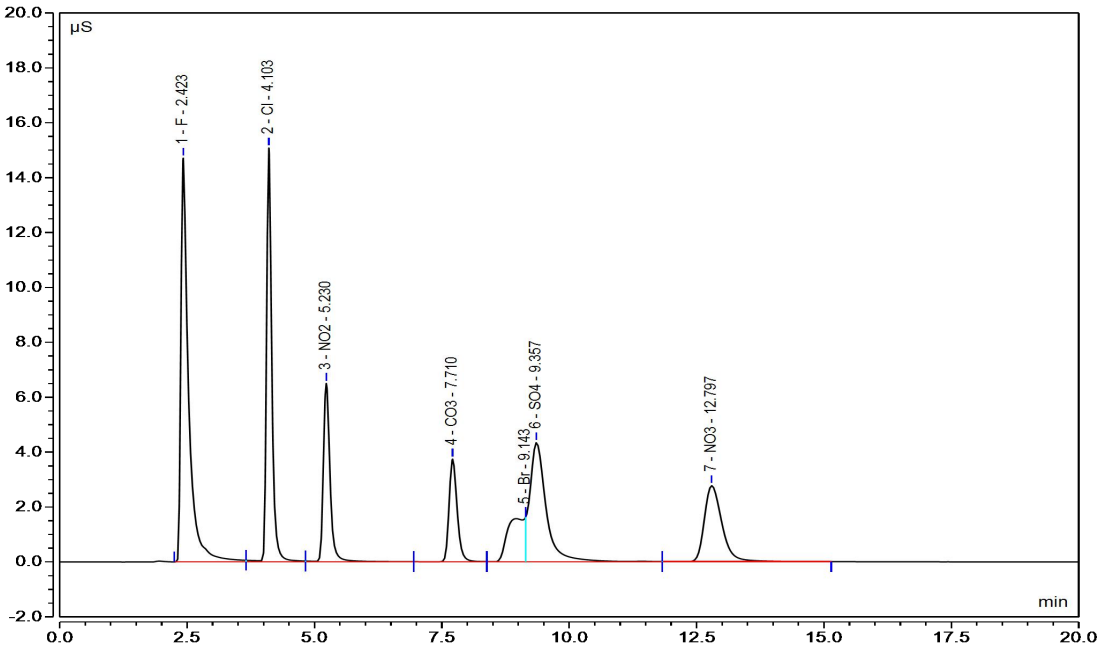


图15 AS18/AG18 氯离子与六种常见阴离子分离色谱图

b) AS11-HC 柱分离实验

AS11-HC 是专为使用氢氧根淋洗液而设计的高容量色谱柱，可以用来分析复杂样品中大量的无机阴离子和有机酸阴离子，可以用于分析较高浓度的样品，而不会出现过载或色谱峰变宽的现象。使用 AS11HC 分析柱对氯离子与其他几种阴离子进行分离，色谱图见图 16。

由图 15 及图 16 可知，两种分析柱都可以将氯离子与其他几种阴离子分开，编制组认为这两种色谱柱都可以用于氯气的分析，在后续实验过程主要使用 AS11-HC 进行方法研究。

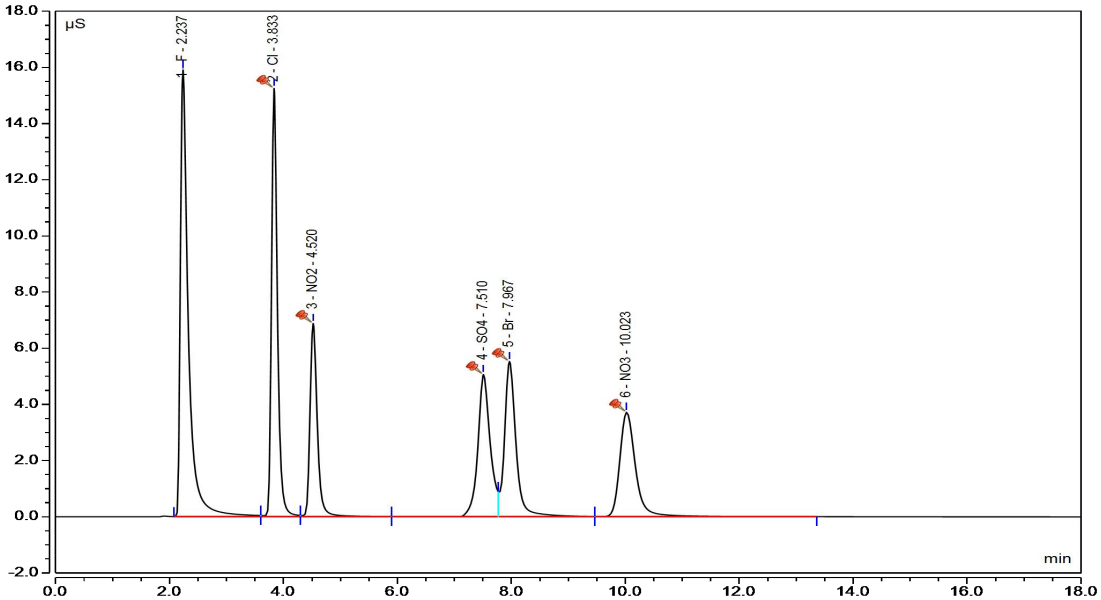


图16 AS11-HC/AG11-HC 氯离子与五种常见阴离子分离色谱图

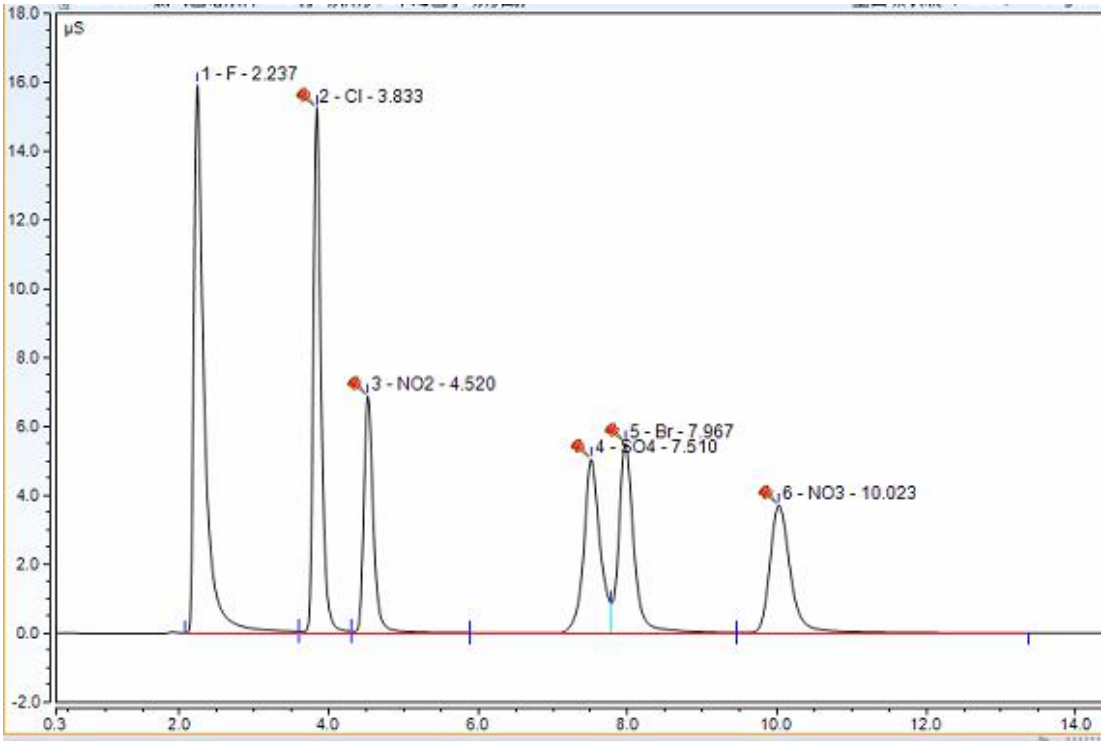
③淋洗液浓度的选择及流速的选择

考虑到不同实验室离子色谱仪配置不同，淋洗液根据仪器型号及色谱柱使用条件可选择氢氧根系（氢氧化钠或氢氧化钾）或碳酸根系（碳酸氢钠-碳酸钠）等，可自行配制也可根据仪器配置情况选择使用淋洗液自动在线生成装置，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。

本标准给出参考淋洗液为氢氧化钾溶液。综合文献资料和分析经验，选择 15 mmol/L、20 mmol/L、25 mmol/L 氢氧根淋洗液浓度下，改变流速进行色谱条件选择实验。

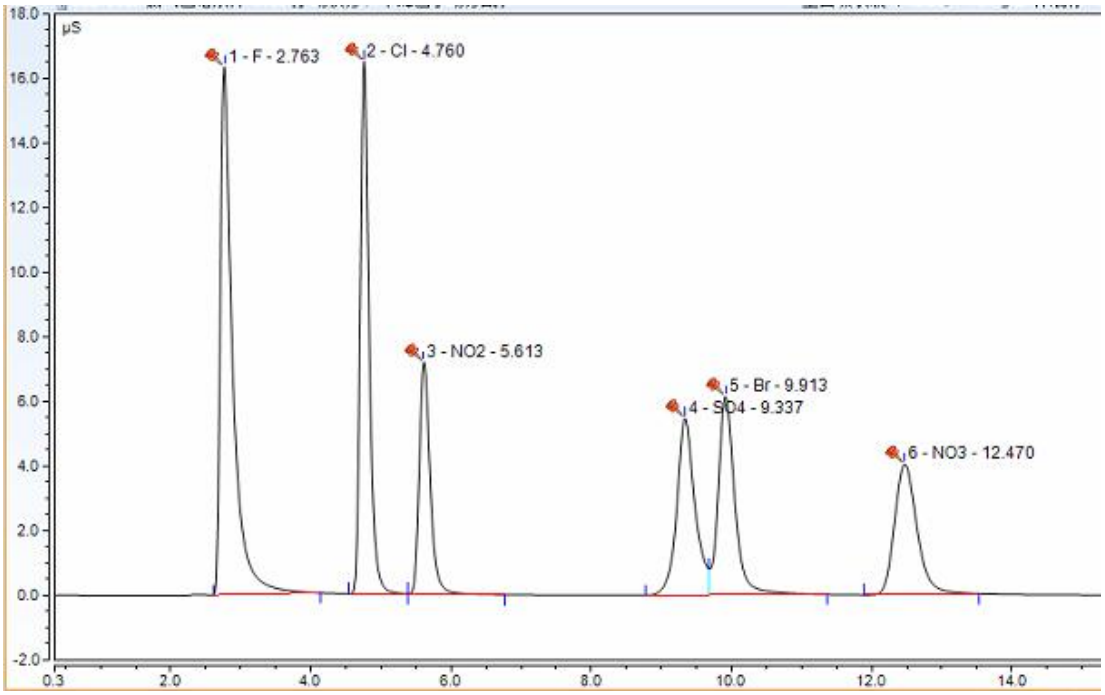
当淋洗液浓度为 15 mmol/L、20 mmol/L、25 mmol/L 时，选择流速 1.0 ml/min、1.2 ml/min 和 1.5 ml/min 进行交叉试验。用样品基体（将 15 ml 0.05 mol/L 氢氧化钠吸收液用一级水稀释定容至 50 ml，再加入 25 mg 硫代硫酸钠）作为稀释剂配制浓度为 10.0 mg/L 的 Cl^-、F^-、NO_2^-、SO_4^{2-}、NO_3^-和 Br^-、100 mg/L CO_3^{2-}混合标准溶液，分别在交叉试验条件下，选择离子色谱阴离子分析常用条件：柱温 30 ℃、进样体积 25 µL 进行分离实验。

氢氧化钾浓度为 15 mmol/L 时，选择三种不同流速分别进样分析，色谱图见图 17 至图 19。



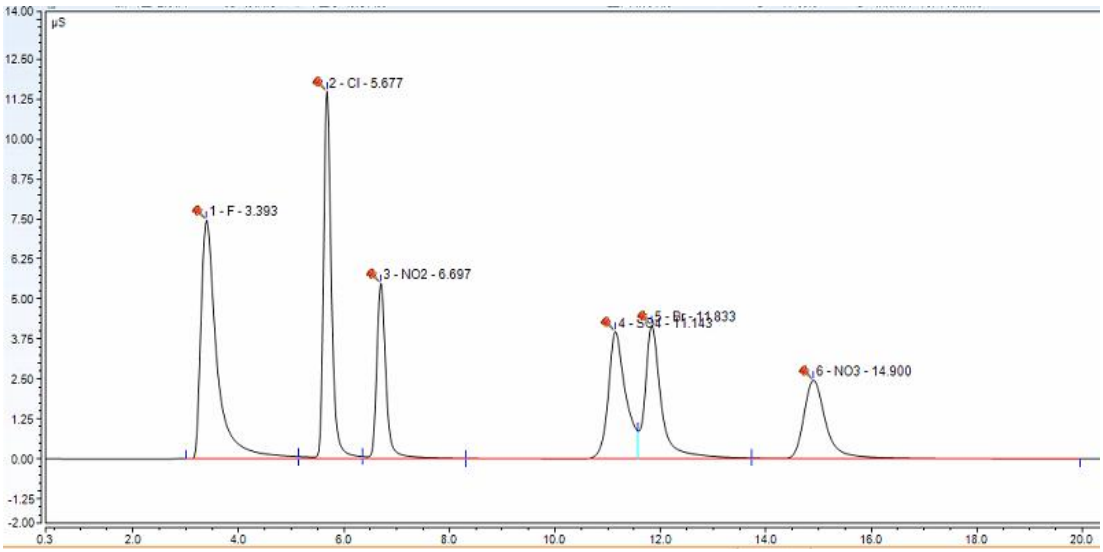
（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-硫酸根离子；5-溴离子；6-硝酸根离子）

图17 15 mmol/L氢氧化钾、1.5 ml/min淋洗液条件下氯离子与五种常见阴离子分离色谱图



（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-硫酸根离子；5-溴离子；6-硝酸根离子）

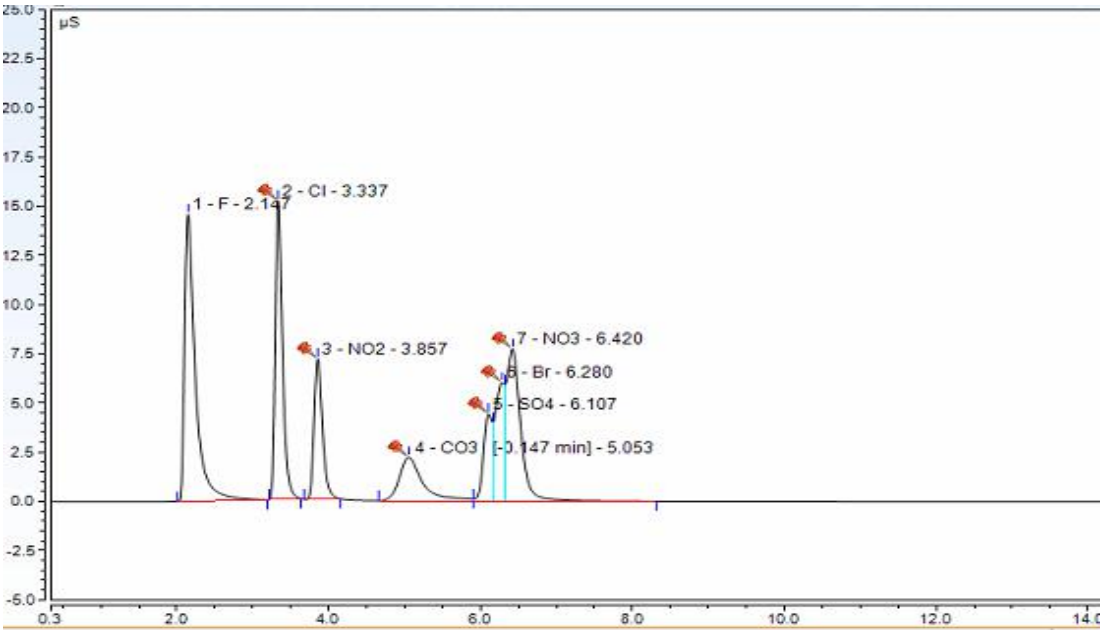
图18 15 mmol/L氢氧化钾、1.2 ml/min淋洗液条件下氯离子与五种常见阴离子分离色谱图



（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-硫酸根离子；5-溴离子；6-硝酸根离子）

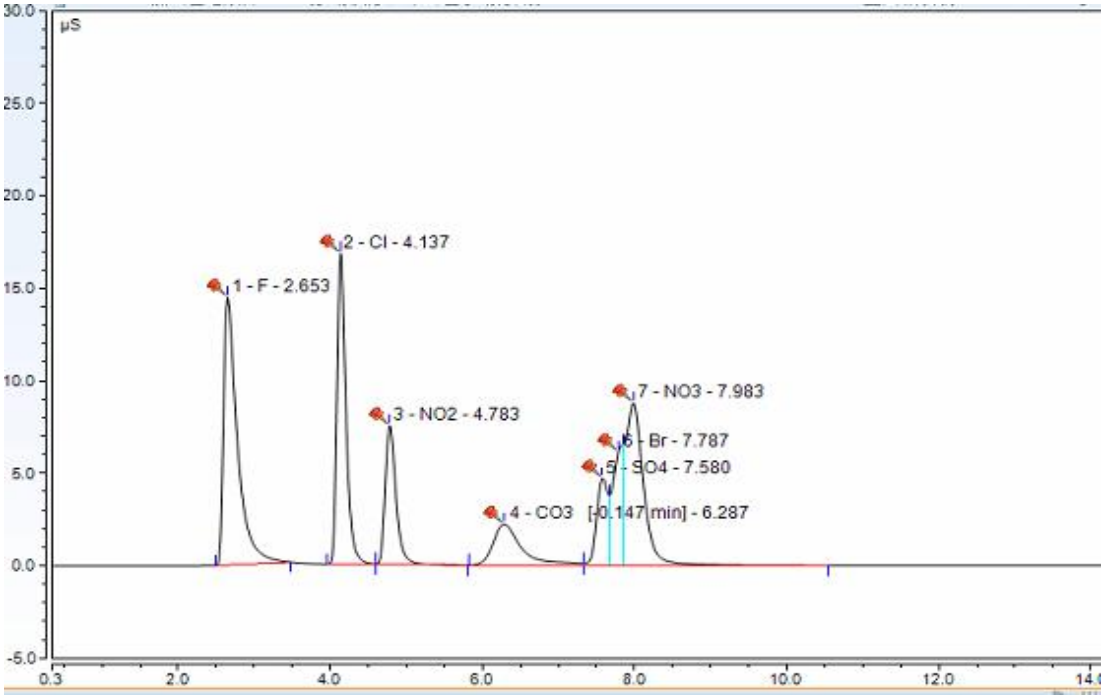
图19 15 mmol/L氢氧化钾、1.0 ml/min淋洗液条件下氯离子与五种常见阴离子分离色谱图

氢氧化钾浓度为 20 mmol/L 时，选择三种不同流速分别进样分析，色谱图见图 20 至图 22。



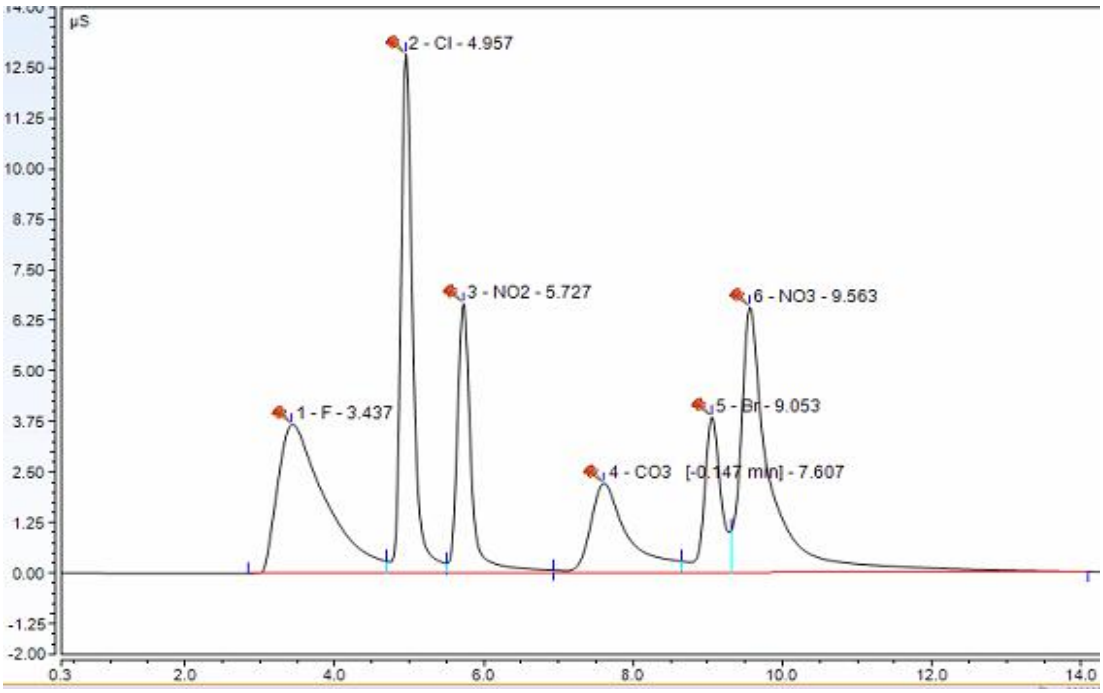
（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-碳酸根离子；5-硫酸根离子；6-溴离子；7-硝酸根离子）

图20 20 mmol/L氢氧化钾、1.5 ml/min淋洗液条件下氯离子与六种常见阴离子分离色谱图



（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-碳酸根离子；5-硫酸根离子；6-溴离子；7-硝酸根离子）

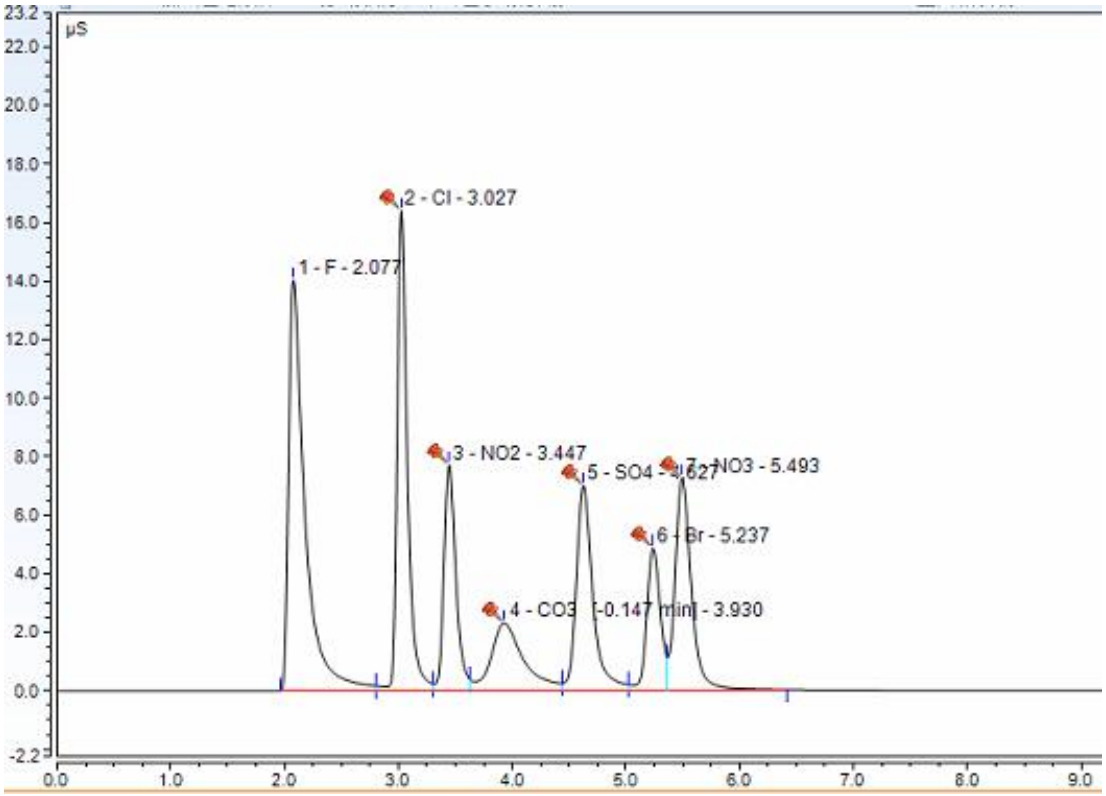
图21 20 mmol/L氢氧化钾、1.2 ml/min淋洗液条件下氯离子与六种常见阴离子分离色谱图



（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-碳酸根离子；5-溴离子；6-硝酸根离子）

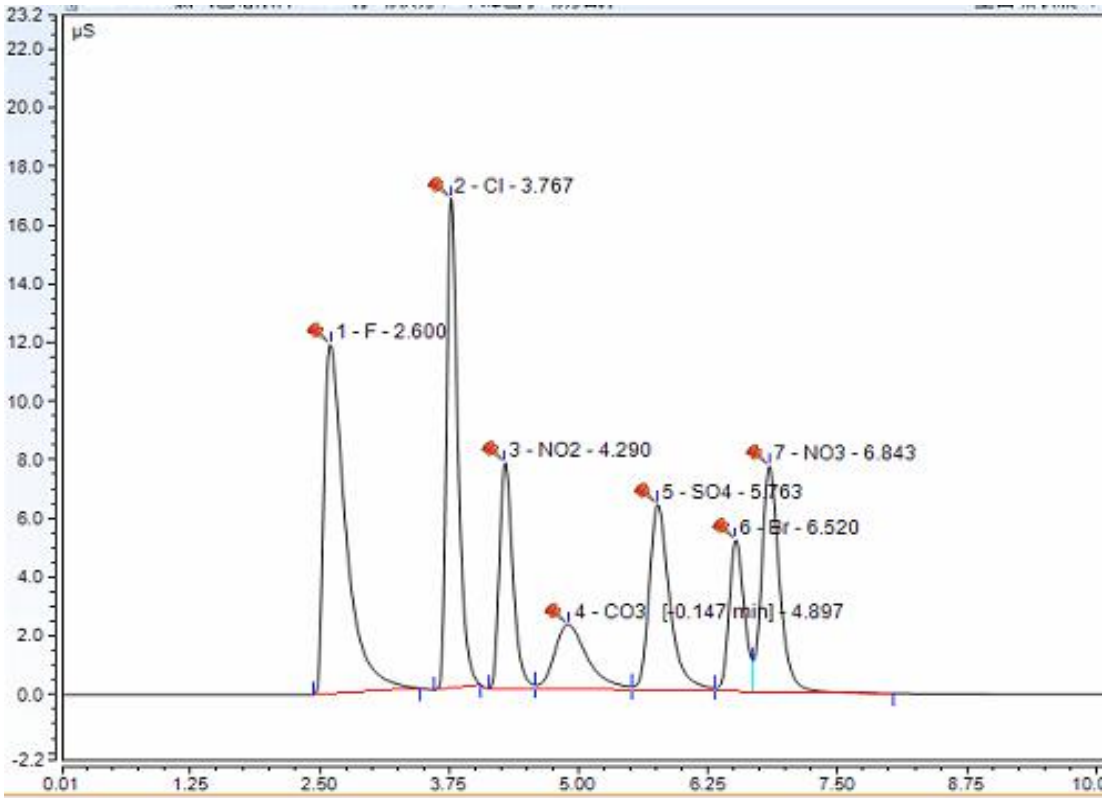
图22 20 mmol/L氢氧化钾、1.0 ml/min淋洗液条件下氯离子与五种常见阴离子分离色谱图

氢氧化钾浓度为 25 mmol/L 时，选择三种不同流速分别进样分析，色谱图见图 23 至图 25。



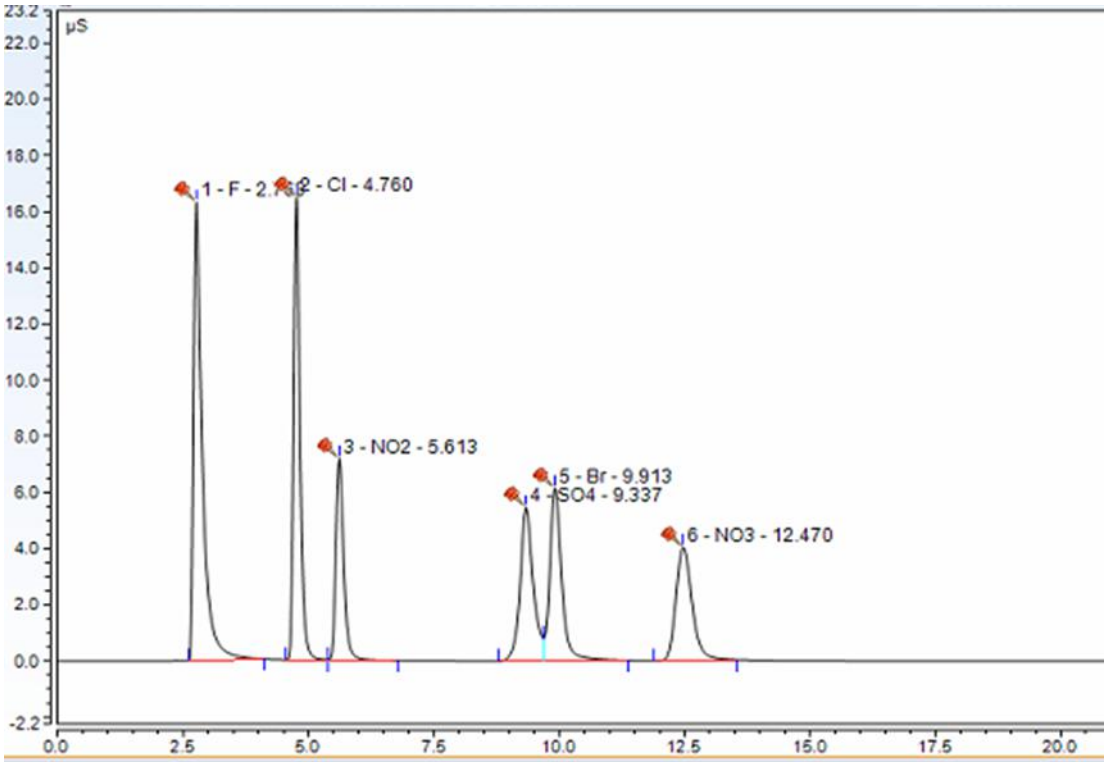
（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-碳酸根离子；5-硫酸根离子；6-溴离子；7-硝酸根离子）

图23 25 mmol/L氢氧化钾、1.5 ml/min淋洗液条件下氯离子与六种常见阴离子分离色谱图



（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-碳酸根离子；5-硫酸根离子；6-溴离子；7-硝酸根离子）

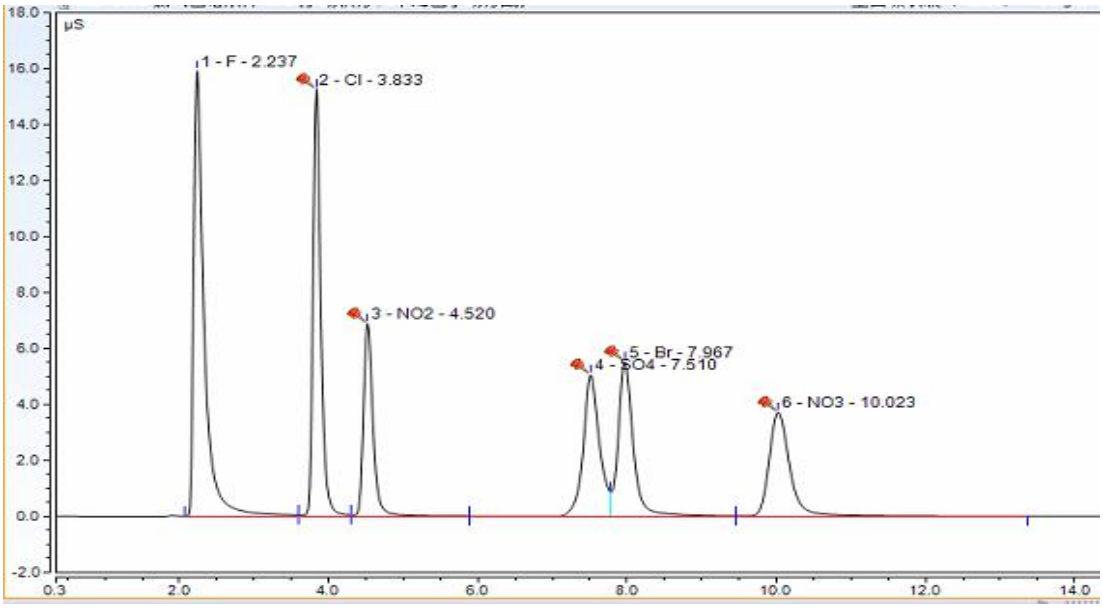
图24 25 mmol/L氢氧化钾、1.2 ml/min淋洗液条件下氯离子与六种常见阴离子分离色谱图



（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-硫酸根离子；5-溴离子；6-硝酸根离子）

图25 25 mmol/L氢氧化钾、1.0 ml/min淋洗液条件下氯离子与五种常见阴离子分离色谱图

根据上述试验结果，综合目标化合物响应值、分析时间、分离情况等因素，氢氧化钾淋洗液浓度为 15 mmol/L、流速为 1.5 ml/min、抑制器电流为 56 mA 时，分离度及峰形最佳，总分离时间为 45 min。氯离子与其他阴离子分离谱图见图 26。15 mmol/L 淋洗液浓度、1.5 ml/min 流速、抑制器电流 56 mA 条件下氯离子的标准色谱图见图 27。



（1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-硫酸根离子；5-溴离子；6-硝酸根离子）

图26 15 mmol/L氢氧化钾、1.5 ml/min淋洗液条件下氯离子与五种常见阴离子分离色谱图

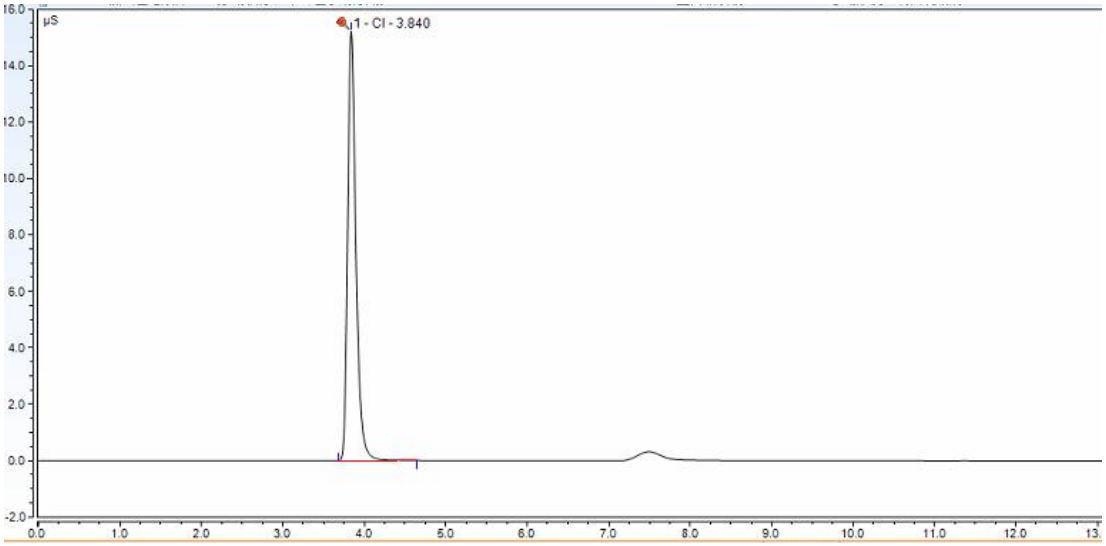


图27 15 mmol/L氢氧化钾、1.5 ml/min淋洗液条件下氯离子标准色谱图

5.6.3 分析测试条件试验研究

（1）试剂和材料

因离子色谱法的灵敏度较高，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 MΩ·cm 的新鲜去离子水。

（2）标准溶液选择

根据方法原理，氯气被吸收到液体中时以氯离子状态存在，离子色谱仪做标准曲线时，选用氯离子标准溶液。可以使用优级纯的氯化钠配置，也可购买市售标准溶液。编制组购买国家有色金属及电子材料分析测试中心国标（北京）检验认证有限公司研制的氯离子标准溶液（GSB 04-1770-2004），用样品基体（将 15 ml 浓度为 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液用一级水稀释定容至 50 ml，再加入 25 mg 硫代硫酸钠）作为稀释剂配制氯离子标准使用液（6.0 mg/L），将配置好的标准溶液置于 4 ℃避光保存，放置不同的时间（24h、48h、7 d、14d）后，恢复室温进行测定，每次均测定 6 次平行样品，计算比较数据得出标液的最佳使用期限，试验结果见表 32。

表 32 标液保存时间试验结果（单位：mg/L）

时间	标液 1	标液 2	标液 3	标液 4	标液 5	标液 6
24h	6.09	6.05	6.05	6.03	6.03	6.10
48h	6.02	6.05	6.10	6.08	6.11	6.10
7d	5.76	5.76	5.77	5.79	5.80	5.82
14d	5.89	5.93	5.95	5.95	5.97	5.97
平均值	5.94	5.95	5.97	5.96	5.98	5.99
相对偏差（%）	-3.3	-2.0	-1.7	-1.3	-1.0	-2.1

注：相对偏差=（14d 测试结果—24h 测试结果）/24h 测试结果。

由以上试验数据可知，24h、48h、7d 和 14d 测试结果变化较小，与 24h 测试结果相比，14d 测试结果的相对偏差在±5%以内，因此，标液可在 4 ℃避光保存 14d。

（3）样品分析上机

①仪器调试与校准

按照所使用的离子色谱仪给出的工作参数进行仪器调试。仪器开机后运行空白程序，待基线稳定后进行校准和测试。

最终确定的氢氧根淋洗液条件下离子色谱参考条件：

色谱柱：分析柱 AS11HC（4 mm×250 mm)+保护柱 AG11HC（4 mm×50 mm)

淋洗液：15 mmol/L KOH 等度淋洗（如仪器配备可使用 KOH 淋洗液自动生成）

抑制器电流：56 mA

抑制器：AERS500，4 mm

抑制模式：连续自循环再生

检测器：化学抑制型电导检测器

柱温：30 ℃

流速：1.5 ml/min

进样体积：25 μL

目前，使用离子色谱进行氯离子分析的淋洗液体系包括氢氧根体系和碳酸根体系，本标准同时给出了碳酸根体系的色谱参考条件：

色谱柱：分析柱 AS22（4 mm×250 mm)+保护柱 AG22（4 mm×50 mm)

淋洗液：4.5 mmol/L 碳酸钠和 1.4 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液

抑制器电流：26 mA

抑制器：ASRS300，4 mm

抑制模式：连续自循环再生

检测器：化学抑制型电导检测器

柱温：30 ℃

流速：1.0 ml/min

进样量：25 μL

碳酸根体系中氯单标色谱图见图 28，氯单标与阴离子混标比对色谱图见图 29。

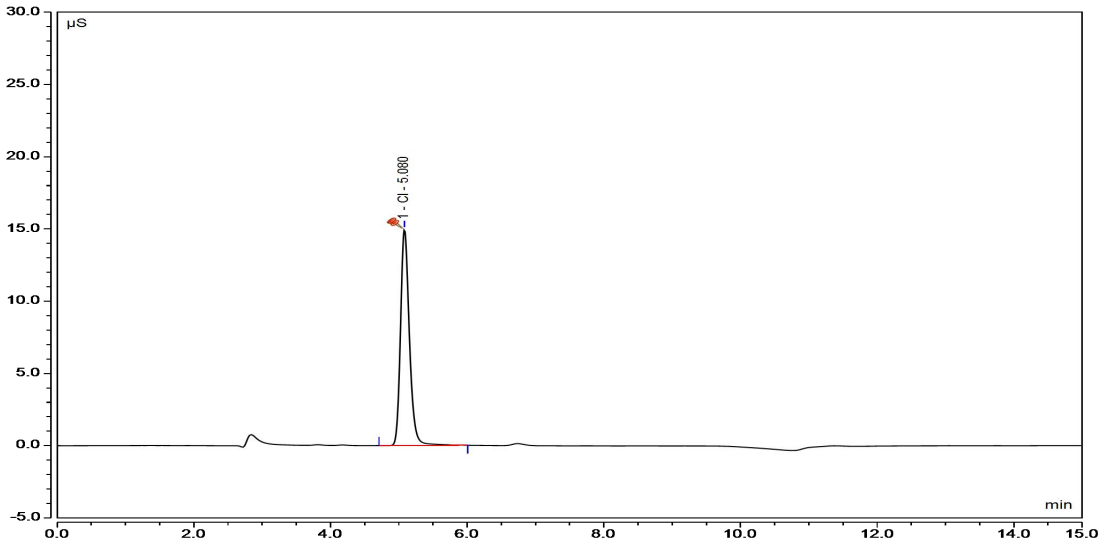
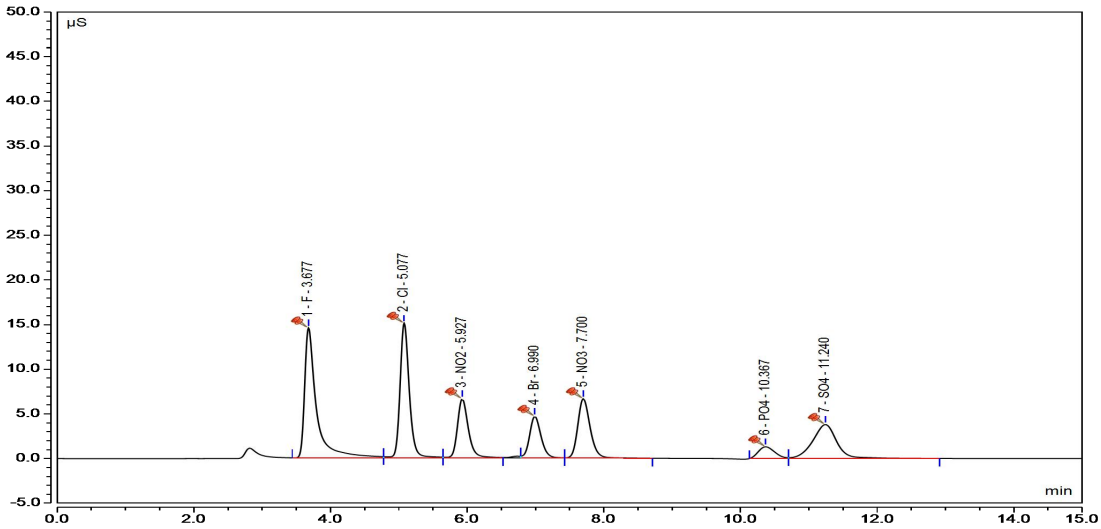


图28 碳酸根体系中氯单标色谱图



1-氟离子；2-氯离子；3-亚硝酸根离子；4-溴离子；5-硝酸根离子；6-磷酸根离子；7-硫酸根离子）

图29 碳酸根体系中氯单标与阴离子混标比对色谱图

②标准曲线的绘制

基于仪器响应的特异性、标准系列和样品的匹配性以及参考 HJ 549-2016《环境空气和废气 氯化氢的测定 离子色谱法》等标准制备氯化物质量浓度分别为 0.00 μg/ml、0.50 μg/ml、1.00 μg/ml、2.00 μg/ml、5.00 μg/ml、10.00 μg/ml 的标准系列。配制方法如下：分别移取 0.00 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml 氯化物中间液（ρ=100 mg/L）至 50 ml 容量瓶中，加入 5.0 ml 硫代硫酸钠溶液（ρ=5000 mg/L），最后用水稀释定容至 50 ml，放置 2 小时后待测。移取适量体积的标准系列至聚乙烯进样瓶中，编辑离子色谱应用程序，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度的响应信号（峰面积），以浓度为横坐标，响应值为纵坐标，绘制一元线性回归方程。

考虑样品基质和上述标准系列基质有不同，按照如下方法配制标准系列进行对比：分别移取 0.00 ml、0.25 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.50 ml、5.00 ml 氯化物中间液（ρ=100 mg/L）至 50 ml 容量瓶中，加入 15.0 ml 氢氧化钠溶液（c=15 mmol/L），再加入 5.0 ml 硫代硫酸钠溶

液（ρ=5000 mg/L），最后用水稀释定容至 50 ml，放置 2 小时后待测。

以水为基质，氯离子标准曲线为y=0.1290x，判定系数0.9991；以吸收液为基质，氯离子标准曲线为y=0.1290x，判定系数0.9990。标准曲线的斜率和线性无差异。用两种不同基质配制的标准曲线对标准溶液、实际样品等进行测试，结果的相对偏差均在0.1%以内。

根据上述试验结果，考虑操作便捷性，标准曲线配制时无需加入15 ml氢氧化钠溶液，以水为基质即可。

③实验室空白

在实验室内，取同批配置的吸收液按照与全程序空白相同的步骤制备实验室空白试样。

④其他相关设备

样品预处理柱：OnGurd RP 柱（用于除去有机物）、OnGuard Na 柱（用于除去重金属）或者使用 C18 柱；注射器和与其配套使用的 0.45 μm 针筒式微孔滤膜过滤器。

5.7 实验室内方法特性指标确认

（1）方法检出限、测定下限

实验室内根据HJ 168-2020附录A中的规定，空白试验中检出目标物，按样品采样和分析的全部步骤，重复n（n≥7）次空白试验。计算n次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \qquad (1)$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 n-1，置信度为 99%时的 t 分布值（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

方法测定下限为 4 倍方法检出限，应能满足目前污染物排放标准中对氯气浓度限值的 1/10 的测定要求。

空白试验中可以检出目标物氯离子，因此按照样品分析的全部步骤，对空白氢氧化钠溶液模拟实际采样 60 L，平行采集 7 组样品，将各测定结果换算为样品中的氯气浓度。实验室内方法检出限、测定下限见表 33。

表 33 方法检出限、测定下限

平行号		试样
测定结果（mg/m³）	1	0.022
	2	0.024
	3	0.028
	4	0.026
	5	0.026
	6	0.029
	7	0.037

平均值$\bar{x}$（mg/m³）	0.026
标准偏差 S（mg/m³）	0.005
t值	3.143
方法检出限（mg/m³）	0.02
方法测定下限（mg/m³）	0.08

（2）精密度

①使用氯化物标准溶液配制低、中、高 3 种不同含量（25 μg、200 μg、450 μg）的样品进行精密度测试。配制方法：分别移取 0.25 ml、2.00 ml、4.5 ml 氯化物标准中间液（ρ=100 mg/L）于 50 ml 容量瓶中，各加入 15 ml 浓度为 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液，再加入 5.0 ml 浓度为 5000 mg/L 硫代硫酸钠溶液，最后用水稀释定容至 50 ml，放置 2 小时后待测。每个含量样品平行测定 6 次，根据公式（2）、（3）、（4）分别计算不同含量样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差参数，具体结果见表 34。

表 34 实验室内精密度测试结果（氯化物标液配制的样品）

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.48	3.97	9.68
	2	0.49	3.96	9.61
	3	0.50	3.99	9.66
	4	0.49	4.01	9.71
	5	0.49	4.03	9.49
	6	0.49	4.04	9.41
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.49	4.00	9.59
标准偏差 S（mg/L）		0.01	0.03	0.12
相对标准偏差（%）		1.35	0.82	1.23

注：测定结果已扣除实验室空白浓度。

②使用氯气标准气体进行精密度测试。根据前期对气体公司调研，能配制准确的氯气标准气体浓度在 10 ppm 以上，因此实验室内使用有证氯气标准气体，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 次，根据公式（2）、（3）、（4）分别计算不同浓度标气的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数，具体结果见表 35。

表 35 实验室内精密度测试结果（氯气标准气体）

平行号		氯气标准气体
测定结果	1	65.7

平行号		氯气标准气体
（mg/m³）	2	66.6
	3	64.6
	4	66.5
	5	66.9
	6	67.4
平均值$\bar{x}$（mg/m³）		66.3
标准偏差 *S*（mg/m³）		1.00
相对标准偏差 *RSD*（%）		1.51

③实际样品：选择 3 个固定污染源实际样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 次，根据公式（2）、（3）、（4）分别计算不同浓度（含量）样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。具体见表 36。如无法获得适宜的浓度或含量的实际样品，可采取实际样品基体加标进行验证（样品有检出时，加标浓度为样品浓度的 0.5~3 倍；样品未检出时，加标浓度考虑污染物排放标准限值）。

污染源 1：选择某芯片制造企业 PEX505#洗涤塔进口，按本标准规定条件，以 1.5 L/min 采集废气样品 20 min，平行采集 6 组样品并进行分析。样品中氯气浓度低于 0.08 mg/m³，考虑执行的排放标准中氯气限值为 3 mg/m³，氯化物加标量为 90 μg。

污染源 2：选择某无机碱制造企业事故氯废气排放口，按本标准规定条件，以 1.0 L/min 采集废气样品 60 min，平行采集 6 组样品并进行分析。样品中氯气浓度低于 0.08 mg/m³，考虑执行的排放标准中氯气限值为 5 mg/m³，氯化物加标量为 300 μg。

污染源 3：选择某日用及医用橡胶制品制造企业丁腈车间排气筒，按本标准规定条件，以 1.0 L/min 采集废气样品 15 min，平行采集 6 组样品并进行分析。

表 36 实际样品精密度测试结果

平行号		实际样品-1	实际样品-2	实际样品-3
测定结果（mg/m³）	1	3.47	4.98	21.6
	2	3.49	5.09	20.5
	3	3.48	4.70	22.0
	4	3.44	4.90	21.3
	5	3.48	4.96	21.1
	6	3.48	4.80	21.0
平均值$\bar{x}$（mg/m³）		3.47	4.99	21.2
标准偏差 *S*（mg/m³）		0.02	0.21	0.51

平行号	实际样品-1	实际样品-2	实际样品-3
相对标准偏差（%）	0.48	2.9	2.4

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^{n} x_k}{n} \quad (2)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n} (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：x_k——对某一浓度水平样品进行的第 k 次测试结果；

$\bar{x}$——对某一浓度水平样品测试的平均值；

S——对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD——对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

（3）正确度

①使用氯化物标准溶液配制低、中、高 3 种不同含量（25 μg、200 μg、450 μg）的样品进行正确度测试。配制方法：分别移取 0.25 ml、2.00 ml、4.5 ml 氯化物标准中间液（ρ=100 mg/L）于 50 ml 容量瓶中，各加入 15 ml 浓度为 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液，再加入 5.0 ml 浓度为 5000 mg/L 硫代硫酸钠溶液，最后用水稀释定容至 50 ml，放置 2 小时后待测。每个含量样品平行测定 6 次，按公式（2）、（6）分别计算不同浓度水平的平均值、加标回收率，具体结果见表 37。

表 37 实验室内正确度测试结果（氯化物标液配制的样品）

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.48	3.97	9.68
	2	0.49	3.96	9.61
	3	0.50	3.99	9.66
	4	0.49	4.01	9.71
	5	0.49	4.03	9.49
	6	0.49	4.04	9.41
平均值$\bar{x}$（mg/L）		0.49	4.00	9.59
样品量（μg）		24.5	200	480
加标量（μg）		25.0	200	450
加标回收率（%）		98.0	100	107

注：测定结果已扣除实验室空白浓度。

②使用氯气标准气体进行正确度测试。根据前期对气体公司调研，能配制准确的氯气标准气体浓度在 10 ppm 以上，因此实验室内使用有证氯气标准气体，按照方法要求进行样品

采集和分析，对氯气标气至少平行测定 6 次，按公式（2）、（5）计算测定结果的平均值和相对误差，具体结果见表 38。

表 38 实验室内正确度测试结果（氯气标准气体）

平行号		氯气标准气体
测定结果（mg/m³）	1	65.7
	2	66.6
	3	64.6
	4	66.5
	5	66.9
	6	67.4
平均值 x_i（mg/m³）		66.3
标准物质浓度（mg/m³）		69.3
相对误差（%）		-4.3

③实际样品：实验室内对适用范围内的氯气实际样品中分别加入一定量的氯化物标准溶液，按照全程序，平行测定 6 次，按公式（2）、（6）分别计算不同浓度（含量）水平的平均值、加标回收率等各项参数。具体见表 39。

污染源 1：选择某芯片制造企业 PEX505#洗涤塔进口，按本标准规定条件，以 1.5 L/min 采集废气样品 20 min，平行采集 6 组样品并进行分析。样品中氯气浓度低于 0.08 mg/m³，考虑执行的排放标准中氯气限值为 3 mg/m³，氯化物加标量为 90 μg。

污染源 2：选择某无机碱制造企业事故氯废气排放口，按本标准规定条件，以 1.0 L/min 采集废气样品 60 min，平行采集 6 组样品并进行分析。样品中氯气浓度低于 0.08 mg/m³，考虑执行的排放标准中氯气限值为 5 mg/m³，氯化物加标量为 300 μg。

污染源 3：选择某日用及医用橡胶制品制造企业丁腈车间排气筒，按本标准规定条件，以 1.0 L/min 采集废气样品 15 min，平行采集 6 组样品并进行分析。根据样品中氯气浓度，向样品加标 150 μg。

表 39 实际样品加标测定

平行号		实际样品-1		实际样品-2		实际样品-3	
		加标前含量	加标后含量	加标前含量	加标后含量	加标前含量	加标后含量
测定结果（μg）	1	0.868	95.3	5.01	304	279	436
	2	0.836	95.8	4.69	310	265	419
	3	0.918	95.7	5.07	287	288	442
	4	1.004	94.5	6.08	300	277	434
	5	0.948	95.7	6.55	304	278	432

平行号		实际样品-1		实际样品-2		实际样品-3	
		加标前含量	加标后含量	加标前含量	加标后含量	加标前含量	加标后含量
	6	0.956	95.6	6.70	295	273	431
平均值 x_i（μg）		0.922	95.5	5.48	301	277	432
样品量（μg）		94.5		295		156	
加标量（μg）		90.0		300		150	
加标回收率（%）		105		98.5		104	

$$RE = \frac{|\bar{x}_i - \mu|}{\mu} \times 100\% \quad (5)$$

式中：$\bar{x}$——对某一浓度或含量水平标准物质测试的平均值；

μ——标准物质的浓度或含量；

RE——对某一浓度或含量水平标准物质测试的相对误差。

$$P = \frac{\bar{y} - \bar{x}}{\mu} \times 100\% \quad (6)$$

式中：$\bar{x}$——对某一浓度或含量水平样品测试的平均值；

$\bar{y}$——对加标样品测试的平均值；

μ——加标量。

5.8 质量保证与质量控制

本方法制定主要依据《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373）、《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397），同时按照实际样品测试及仪器测试工作流程，结合方法验证所得结果，应制定或执行以下质量保证与质量控制措施。

（1）采样流量

采样前，应使用流量标准器确认烟气采样器流量示值误差不得大于±5%，否则应停止使用查找原因。

（2）空白实验

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，其测定结果应低于方法检出限，否则应查找原因或重新采集样品。

（3）校准曲线

制作标准曲线时，包括零浓度点在内至少应有六个浓度点，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应在±10%以内。否则，应查找原因或重新绘制标准曲线。

（4）吸收效率

根据 HJ 373 规定，当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（7）计算第二支吸收瓶的穿透率。

$$K=\frac{\rho_2\times50.0\times D_2}{\rho_1\times50.0\times D_1+\rho_2\times50.0\times D_2}\times100\% \quad (7)$$

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。

考虑到氯离子空白有检出，在低浓度难以达到“第二支吸收瓶中氯气含量应小于氯气样品总量的 10%”的要求，因此规定在氯气测定浓度高于 1.2 mg/m^3 时，即第二支吸收瓶中氯气浓度高于方法测定下限时，需满足“第二支吸收瓶中氯气含量应小于氯气样品总量的 10%”的要求。

5.9 结果计算

固定污染源废气中氯气的浓度按照公式（8）计算：

$$\rho_{氯气}=\frac{(\rho_1\times D_1+\rho_2\times D_2-2\rho_0)\times50.0}{V_{nd}} \quad (8)$$

式中：

$\rho_{氯气}$——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 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——实验室空白试样制备的试料中 Cl^- 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。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

6.1.1 比对方法选择

目前现行有效的固定污染源氯气浓度的监测方法有《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）和《固定污染源废气　氯气的测定　碘量法》（HJ 547-2017）。考虑HJ 547-2017的方法检出限高，不适用于低浓度氯气的测试，本标准方法比对选择HJ/T 30-1999。

6.1.2 比对样品来源

编制组选择长三角地区2家氯气排放企业，使用HJ/T 30-1999和本标准对固定污染源氯

气浓度开展监测，每组比对试验采集7个实际样品。

6.1.3 比对结果评价

按照 HJ 168-2020 关于方法比对结果评价规定，即：当新制订的方法标准中涉及的目标化合物已有现行方法标准的，应将新方法标准与现行方法标准进行测定结果的显著性差异检验。本标准采用配对样品 t 检验法，判定本标准方法和 HJ/T 30-1999 测定结果是否具有显著差异。置信度为 95%时（α=0.05，双侧），t 检验法的计算见公式（9）。

$$t_{(n-1,0.95)} = \frac{\bar{d}}{S_d/\sqrt{n}} \quad (9)$$

式中：$\bar{d}$ ——2 种方法单次测定结果的配对差值的算术平均值；

S_d ——配对差值的标准差；

n ——样本数。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 试验数据汇总统计

（1）污染源A：江苏省某无机碱制造企业事故氯废气排放口，风速5.7 m/s，湿度2.08%。

① 本标准方法：以1.0 L/min采集废气样品60 min，采集7组样品并进行分析。由于样品中氯气浓度均低于方法检出限，因此向样品基体加标（考虑执行的排放标准为5 mg/m^3，氯化物加标量为300 μg）。

② HJ/T 30-1999：以0.2 L/min采集废气样品60 min，与本标准方法同步进行，采集7组样品并进行分析。由于样品中氯气浓度均低于方法检出限，因此向样品基体加标（考虑执行的排放标准为5 mg/m^3，1.2 ml溴酸钾标准使用液1.41×10^{-3} mol/L，相当于含氯量为60 μg）。

本标准方法和HJ/T 30-1999配对测定结果见表40。

表 40 污染源 A 配对测定记录表

样品数量（7）	新方法测定值（A）	比对方法测定值（B）	配对差值（d=A-B）
1	5.34	5.11	0.23
2	4.98	4.91	0.07
3	5.09	4.86	0.23
4	4.70	5.17	-0.47
5	4.90	4.78	0.12
6	4.96	5.09	-0.13
7	4.80	4.93	-0.13
平均值$\bar{d}$	-0.01		
标准偏差 S_d	0.25		
$\lvert t \rvert$	0.11		

（2）污染源B：安徽省某日用及医用橡胶制品制造企业丁腈车间排气筒，风速5.3 m/s，湿度6.68%。

① 本标准方法：以1.0 L/min采集废气样品15 min，采集7组样品并进行分析。

② HJ/T 30-1999：以0.2 L/min采集废气样品，当吸收液明显褪色时，停止采样，采集7组样品并进行分析。

本标准方法和HJ/T 30-1999配对测定结果见表41。

表 41 污染源 B 配对测定记录表

样品数量（7）	新方法测定值（A）	比对方法测定值（B）	配对差值（d=A-B）
1	21.6	18.4	3.2
2	20.5	14.7	5.8
3	22.0	15.4	6.6
4	21.1	15.2	5.9
5	22.4	18.7	3.7
6	22.3	24.0	-1.7
7	19.0	20.8	-1.8
平均值$\overline{d}$	3.09		
标准偏差 S_d	3.54		
$\lvert t \rvert$	2.30		

6.2.2 方法比对结论

当自由度 $n-1=6$ 时，$T=2.447$（$\alpha=0.05$，双侧），固定污染源氯气浓度比对结果均有 $\lvert t \rvert<T$（2.447），$P>\alpha=0.05$。比对结果表明：本标准方法和 HJ/T 30-1999 的测定结果无显著差异，不同方法之间具有可比性。

6.2.3 方法比对结论分析

方法比对试验的结论表明，只要按照本标准规定的分析步骤，在测试过程中严格执行相关质量保证和质量控制措施，本方法与其他固定污染源废气监测方法所得结果具有可比性。

7 方法验证

7.1 方法验证实验室的选择

本方法验证单位通过筛选确定，标准编制组邀请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 6 家生态环境监测机构参与本标准的方法验证工作。以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验室经验，实验设备符合

方法要求，在领域和水平上具有代表性。6 家验证实验室均具备 CMA 检测资质，有固定污染源废气样品采集和离子色谱法分析测试的工作基础。

7.2 验证方案

根据标准制订的基本要求，结合本标准对固定污染源废气中氯气的采样及分析要求，选择 6 家实验室对标准曲线、方法检出限、测定下限、精密度及正确度进行验证。方法检出限验证由编制组分发放空白试验样品，实验室内精密度和正确度验证由编制组发放由氯化物标准溶液配制的统一样品，实际样品的测定由各验证单位按样品采集和分析全程序开展，如无浓度适宜的样品，采取实际样品基体加标的方式。

7.2.1 标准曲线

根据前期试验结果，0.00 μg/ml、0.50 μg/ml、1.00 μg/ml、2.00 μg/ml、5.00 μg/ml、10.00 μg/ml 标准系列的响应值和浓度得到的一元线性回归方程，相关系数在 0.9990 以上。各实验室按照推荐离子色谱参考条件绘制氯离子标准曲线。

7.2.2 检出限和测定下限

根据 HJ 168-2020 附录 A.1.1，对空白氢氧化钠吸收液模拟采样过程后的样品进行测定，共进行 11 次平行测定。

标准编制组以 1.0 L/min 的流量采集 60 min 高纯氮气，将 15 ml 吸收液转移至 50 ml 具塞比色管，加入硫代硫酸钠溶液，用水定容至刻线，静置 2 h，制备试样至离子色谱进样瓶，提供给验证实验室上机测试。6 家验证实验室按方法标准中样品分析步骤对 11 个样品中氯离子浓度进行测试，并计算平均值、标准偏差、检出限、测定下限（采样体积 60 L，吸收液定容体积 50 ml）。

方法测定下限为 4 倍方法检出限，应能满足目前污染物排放标准中对氯气浓度限值的 1/10 的测定要求。

7.2.3 精密度

（1）标准样品：对空白氢氧化钠吸收液加入氯化物标准溶液模拟采样过程后的样品进行测定，6 个平行样品。三种浓度水平：高（校准曲线线性范围上限 90%附近的浓度，即 9.0 mg/L）、中（校准曲线中间点附近浓度，即 5.0 mg/L）、低（测定下限附近的浓度，即 0.5 mg/L）。

标准编制组移取不同体积氯化物标准溶液加入 15 ml 氢氧化钠吸收液中，加标量分别为 450 μg、250 μg 和 25 μg，以 1.0 L/min 的流量采集 20 min 高纯氮气，采样体积为 20 L，将 15 ml 吸收液转移至 50 ml 具塞比色管，加入 25 mg 硫代硫酸钠，用一级水定容至刻线，静置 2 h，制备试样至离子色谱进样瓶，提供给验证实验室上机测试。6 家验证实验室按方法标准中样品分析步骤对氯离子浓度进行测试，分别计算各浓度样品测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

（2）实际样品：按照样品分析的全部步骤，在上海氯碱化工有限公司 3 号废氯吸收塔出口采样，启动烟气采样器双通道采集。采样回到实验室后，A 路采集的样品按标准方法进

行前处理和分析，B 路采用加标处理。由于样品中氯气浓度低于方法测定下限，根据执行的污染物排放标准中氯气浓度限值，在第一级氢氧化钠吸收液加入一定量的氯化物标准溶液。

7.2.4 正确度

（1）标准样品：对空白氢氧化钠吸收液加入氯化物标准溶液模拟采样过程后的样品进行测定，6 个平行样品。三种浓度水平：高（校准曲线线性范围上限 90%附近的浓度，即 9.0 mg/L）、中（校准曲线中间点附近浓度，即 5.0 mg/L）、低（测定下限附近的浓度，即 0.5 mg/L）。

标准编制组移取不同体积氯化物标准溶液加入 15ml 氢氧化钠吸收液中，加标量分别为 450 μg、250 μg 和 25 μg，以 1.0 L/min 的流量采集 20 min 高纯氮气，采样体积为 20 L，将 15 ml 吸收液转移至 50 ml 具塞比色管，加入 25 mg 硫代硫酸钠，用一级水定容至刻线，静置 2 h，制备试样至离子色谱进样瓶，提供给验证实验室上机测试。6 家验证实验室按方法标准中样品分析步骤对氯离子浓度进行测试，分别计算各浓度样品测定的平均值、样品量、加标量、加标回收率等参数。

（2）实际样品：按照样品分析的全部步骤，在上海氯碱化工有限公司 3 号废氯吸收塔出口采样，启动烟气采样器双通道采集。采样回到实验室后，A 路采集的样品按标准方法进行前处理和分析，B 路采用加标处理，由于样品中氯气浓度低于方法检测下限，根据执行的污染物排放标准中氯气浓度限值，在第一级氢氧化钠吸收液加入一定量的氯化物标准溶液。

7.3 方法验证过程

筛选有资质的方法验证单位，向验证单位提供方法验证方案、标准草案、验证样品和验证报告格式。各验证单位按照验证方案及标准草案确认并准备实验用品，在规定时间内完成实际加标样品采集和实验室分析，并编制方法验证报告、反馈验证过程中发现的问题。在验证过程中，标准编制组与各验证单位进行及时沟通，将方法原理、流程及注意事项进行了详细讲解，以方便参加验证的操作人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合标准要求。

7.4 方法验证结论

（1）标准曲线

单位	校准曲线	相关系数
上海市宝山区环境监测站	y=0.243x	0.9996
上海市奉贤区环境监测站	y=0.206x	0.9996
通标标准技术服务（上海）有限公司	y=0.306x	0.9997
浙江省杭州生态环境监测中心	y=0.203x	0.9999
安徽省马鞍山生态环境监测中心	y=0.182x	0.9994
江苏省常州环境监测中心	y=0.154x	0.9995

（2）检出限

对于固定污染源有组织排放废气，6 家验证实验室按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中的规定，空白试验中检出目标物，按样品采样和分析的全部步骤，共进行 11 次平行测定。当采样体积为 60 L（标准状态），定容体积 50.0 ml 时，方法检出限为 0.008 mg/m^3～0.03 mg/m^3，测定下限为 0.032 mg/m^3～0.12 mg/m^3。方法检出限的最大值为 0.03 mg/m^3，能满足《上海市大气污染物综合排放标准》（DB31/933-2015）、《江苏省大气污染物综合排放标准》（DB 32/4041-2021）、《浙江省杭州市固定污染源大气污染物综合排放标准》（DB 3301/T 0337-2021）中氯气排放限值的监测要求。

（3）精密度

采用低、中、高 3 个不同浓度（0.5 mg/L、5.0 mg/L、9.0 mg/L）的统一样品，每个浓度样品平行测定 6 次，6 家验证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、再现性限为 0.10 mg/L、0.43 mg/L 和 0.69 mg/L。

采用平均浓度为 3.06 mg/m^3 统一实际样品，平行测定 6 次，6 家验证实验室内相对标准偏差为 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/m^3；再现性限为 0.51 mg/m^3。

（4）正确度

采用低、中、高 3 个不同浓度（0.5 mg/L、5.0 mg/L、9.0 mg/L）的统一样品，每个浓度样品平行测定 6 次，6 家验证实验室内加标回收率分别为 92.7%～112%、98.7%～106%、99.8%～107%。实验室间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/m^3 的污染源废气统一实际样品进行了 6 次重复加标分析测定，加标回收率为 85.6%～102%；加标回收率最终值为 91.1%±10.6%。

方法验证数据具体见附一《方法验证报告》。

8 参考文献

[1] 《环境空气质量标准》GB 3095-2012

[2] 《工业企业设计卫生标准》TJ 36-79

[3] 《工业企业设计卫生标准》GBZ 1-2010

[4] 《工作场所有害因素职业接触限值》GBZ 2.1-2019

[5] 《居住区大气中氯卫生检验标准方法 甲基橙分光光度法》GB/T 11736-1989

[6] 《室内空气质量标准》

[7] 《大气污染物综合排放标准》GB 16297-1996

[8] 《铜、镍、钴工业污染物排放标准》GB 25467-2010

[9] 《镁钛工业污染物排放标准》GB 25468-2010

[10] 《钒工业污染物排放标准》GB 26452-2011

[11] 《稀土工业污染物排放标准》GB 26451-2011

[12] 《电池工业污染物排放标准》GB30484-2013

[13] 《百草枯农药生产污染物排放标准》

[14] 《大气污染物综合排放标准》DB 31/933-2015
[15] 《石油化学工业污染物排放标准》GB 31571-2015
[16] 《烟气采样器技术条件》HJ/T 47-1999
[17] 《工作场所空气有毒物质测定氯化物》GBZ/T160.37-2004
[18] 《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
[19] 《空气和废气监测分析方法》（第四版增补版）
[20] 《固定污染源废气 氯气的测定 碘量法》HJ 547-2017
[21] 《水质 无机阴离子（F^-、Cl^-、NO_2^-、Br^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}）的测定 离子色谱法》HJ 84-2016
[22] 《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F^-、Cl^-、NO_2^-、Br^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}）的测定离子色谱法》HJ 799-2016
[23] 《Determination of Hydrogen Halide and Halogen Emissions from Stationary Sources Non-kinetic Method》Method 26
[24] 《Determination of Hydrogen Halide and Halogen Emissions from Stationary Sources kinetic Method》Method 26A
[25] 李良云 大气中氯气快速定量测定方法的探讨
[26] 钱绍华 空气中微量氯气的溴酸钠滴定法测定 材料开发与应用 第 8 卷第 4 期 1993-05-01
[27] 黄凤珍, 石 玮, 秦俊芳 NaOH 溶液吸收分样测定污染源废气中的氯气和氯化氢 环境研究与监测 2006.06 第 19 卷第二期
[28] 张勇慧，王万祥，许潇晓 甲基橙分光光度法测氯气的探讨研究 环境科学与管理 2008.01 Vol.33.No.1 159-160
[29] 耿毅，成群，钱水俭，刘文雁 空气中氯测定方法研究 山西化工 2001.08 Vol.21 No.3 23-26
[30] 李秀萍，郭清华，曹红兵 环境大气中氯气的测定 职业与健康 2005.04 Vol.21 No.4 532-533
[31] 张如意 顾宇曦 张爱芸毕文彦 微量、痕量氯测定方法进展 河南理工大学学报 2008.08 Vol.27 No.4 481-487
[32] 中国预防医学科学院卫生研究所主编 车间空气监测方法 第 2 版 北京 人民卫生出版社 1990 122-124
[33] 王艳秋 空气中氯气测定的方法证实及探讨 江西化工 2018 年第二期
[34] 沈清,吴鹏,项徐伟 室内空气中氯气检测方法的研究 江苏环境科技 第 21 卷 增刊第 1 期
[35] 万本太主编 《突发性环境污染事故应急监测与处理处置技术》
[36] 廖 力 浅议两种方法对空气中氯气的采样和测定效果 工业卫生与职业病 2000.Vol.26.No.5 305—306
[37] 氯气检定管 CB_1019[1].5-1982

[38] 国家军用标准 GJB 533.7-1988 潜艇舱室空气 45 种组分检测方法 氯气含量的测定检定管法
[39] 戴天有，王琴惠 氯气检测管的研制 干旱环境监测 2002.06 Vol.16 .No.2 65-67
[40] 沈清，吴鹏，项徐伟 室内空气中氯气检测方法研究 江苏环境科技 2008.06 Vol.21 .supp.1 51—53
[41] 蒋鹏 蒋路茸一种新型氯气浓度在线检测装置 检测与仪表化工自动化及仪表 第 35 卷
[42] 《烟尘采样器技术条件》HJ/T 48-1999
[43] METHOD 0050-ISOKINETIC HCl/Cl_2 EMISSION SAMPLING TRAIN
[44] METHOD 0051-MIDGET IMPINGER HCl/Cl_2 EMISSION SAMPLING TRAIN
[45] METHOD 9057-DETERMINATION OF CHLORIDE FROM HCl/Cl_2 EMISSION SAMPLING TRAIN (METHODS 0050 AND 0051) BY ANION CHROMATOGRAPHY
[46] METHOD 9056A-DETERMINATION OF INORGANIC ANIONS BY ION CHROMATOGRAPH
[47] TEST METHOD 322-Measurement of hydrogen chloride emission for Portland cement kilns by GFCIR
[48] TEST METHOD 321-MEASUREMENT OF GASEOUS HYDROGEN CHLORIDE EMISSIONS AT PORTLAND CEMENT KILNS BY FOURIER TRANSFORM INFRARED(FTIR)SPECTROSCOPY
[49] JIS K 0106: 2010-Methods for determination of chlorinein flue gas
[50] JIS K 0107: 2002-Methods for determination of hydrogen chloride in flue gas
[51] JIS B 7984-2006-Continuous analyzer for hydrogen chloride in flue gas
[52] ISO 21438-2: 2009-Workplace atmospheres-Determination of inorganic acids by ion chromatography-Part 2: Volatile acids, except hydrofluoric acid (hydrochloric acid, hydrobromic acid and nitric acid）
[53] ISO 5374:1978-Condensed phosphates for industrial use (including foodstuffs)-Determinationof chloride content-Potentiometric method
[54] ISO 19702:2015-Guidance for sampling and analysis of toxic gases and vapours in fire effluents using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy

附件一

方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 氯气的测定 离子色谱法

项目承担单位： 上海市境监测中心、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

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

项目负责人及职称： 宋钊（高级工程师）

通讯地址和电话： 上海市徐汇区三江路 55 号 021-24011718

报告编写人及职称： 陈曦（工程师）

报告日期： 2022 年 1 月 28 日

目　录

1　原始测试数据.....74
1.1　实验室基本情况.....74
1.2　方法检出限、测定下限测试数据.....76
1.3　方法精密度测试数据.....81
1.4　方法准确度测试数据.....86
2　方法验证数据汇总.....90
2.1　方法检出限、测定下限汇总.....93
2.2　方法精密度汇总.....94
2.3　方法准确度汇总.....95
3　方法验证结论.....96

1　原始测试数据

1.1　实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1-1 至附表 1-1-3。

附表 1-1-1　参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	上海市宝山区环境监测站	严静芬	女	45	高级工程师	环境监测	23
		沈明洁	女	44	高级工程师	自然地理学	15
2	上海市奉贤区环境监测站	朱英皓	男	27	助理工程师	应用化学	3
		陈霜霜	女	30	助理工程师	环境科学	3
3	通标标准技术服务（上海）有限公司	欧冬妮	女	42	高级工程师	自然地理学	14
		石文娟	女	36	工程师	环境科学	9
4	浙江省杭州生态环境监测中心	余波	男	52	高级工程师	化学	30
		郭佳惠	男	27	助理工程师	环境工程	4
5	安徽省马鞍山生态环境监测中心	孙维	男	40	工程师	环境工程	15
		王孝生	男	38	高级工程师	环境工程	12
6	江苏省常州环境监测中心	韩春	男	40	工程师	环境工程	16
		李婧	女	31	工程师	环境科学	4

附表 1-1-2　使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
智能双路烟气采样器	崂应 3072 型	H06032966	校准	上海市宝山区环境监测站
离子色谱仪	Thermo ICS1100 DIONEXAQUION	170721545	校准	上海市宝山区环境监测站
离子色谱仪	ICS-1100	14030809	校准	上海市奉贤区环境监测站
智能双路烟气采样器	崂应 3072	H06028652	校准	上海市奉贤区环境监测站
便携式大流量低浓度烟尘自动测试仪	崂应 3012H-D	1A13031712	校准	上海市奉贤区环境监测站
多功能采样枪	众瑞 ZR-D17AT	D17AT19011953	良好	通标标准技术服务（上海）有限公司
智能双路烟气采样器	崂应 3072	H02170364	良好	通标标准技术服务（上海）有限公司

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱仪	Thermo AQUION RFIC	190460243	良好	通标标准技术服务（上海）有限公司
离子色谱仪	ICS-5000	11091256	校准	浙江省杭州生态环境监测中心
崂应 3072 型智能双路烟气采样器（02 代）	崂应 3072 型	H02112080	校准	浙江省杭州生态环境监测中心
烟尘/气测试校准仪（H）	崂应 8040	2L01012220	校准	浙江省杭州生态环境监测中心
烟气预处理器	崂应 3080C 型	02036728	/	浙江省杭州生态环境监测中心
赛默飞离子色谱仪	AQUION	171042294	检定	安徽省马鞍山生态环境监测中心
盐酸雾/硫酸雾/氟化物采样装置	ZR-D17AT	D17AT18070881	校准	安徽省马鞍山生态环境监测中心
双路烟气采样器	ZR-3710	371018016235	校准	安徽省马鞍山生态环境监测中心
智能双路烟气采样器	崂应 3072 型	H02165924	检定	江苏省常州环境监测中心
双通道离子色谱仪	瑞士万通 Pro 940	1940000029117	检定	江苏省常州环境监测中心

附表 1-1-3　使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
氢氧化钠	SIGMA，GR，25g	上海市宝山区环境监测站
硫代硫酸钠	国药，AR，500g	上海市宝山区环境监测站
氯化物标准物质	生态环境部标准样品研究所	上海市宝山区环境监测站
淋洗液	赛默飞世尔科技（中国）有限公司 074532 Dionex EGC III KOH 氢氧化钾淋洗液发生罐提供	上海市奉贤区环境监测站
氢氧化钠	上海麦克林生化科技有限公司，GR，500g	上海市奉贤区环境监测站
五水合硫代硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司，AR，500g	上海市奉贤区环境监测站
无水碳酸钠	国药集团化学试剂有限公司，AR，500g	上海市奉贤区环境监测站
氢氧化钠	CNW，优级纯，500g/瓶	通标标准技术服务（上海）有限公司
五水合硫代硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司，AR，500g	通标标准技术服务（上海）有限公司
氯离子标准溶液	AccuStandard Inc.-IC-CL-10X-1-Anion Standard - Chloride-氯离子标样 1000 ppm-100mL-CAS0	通标标准技术服务（上海）有限公司
淋洗液	赛默飞世尔科技（中国）有限公司 Serial No. 200840471015 氢氧化钾淋洗液	通标标准技术服务（上海）有限公司

名称	生产厂家、规格	验证单位
氢氧化钠	永华化学股份有限公司，GR，500g	浙江省杭州生态环境监测中心
五水硫代硫酸钠	阿拉丁，GR，500g	浙江省杭州生态环境监测中心
氯离子标准溶液	O2si，O2SI-062001-01-01	浙江省杭州生态环境监测中心
淋洗液	赛默飞世尔科技（中国）有限公司，EGC III KOH 074532 氢氧化钾淋洗液罐提供	浙江省杭州生态环境监测中心
氢氧化钠	上海 aladdin，98-100.5%，500g	安徽省马鞍山生态环境监测中心
五水合硫代硫酸钠	上海 aladdin，GR，≥99.5%，500g	安徽省马鞍山生态环境监测中心
超纯水	美国默克密理博，Milli-Q Advantage A10，18.2MΩ.cm/25℃	安徽省马鞍山生态环境监测中心
氯化物标准溶液	生态环境保护部标样所，101817，500mg/L，20ml	安徽省马鞍山生态环境监测中心
氯化物标准样品	生态环境保护部标样所，201846，20ml	安徽省马鞍山生态环境监测中心
氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司，GR，500g	江苏省常州环境监测中心
五水合硫代硫酸钠	国药集团化学试剂有限公司，AR，500g	江苏省常州环境监测中心
氯化物标准溶液	国家有色金属及电子材料分析测试中心，10000mg/L，50ml	江苏省常州环境监测中心
淋洗液	SIGMA-ALDRICH，2.5L 浓缩液 Na_2CO_3 64mM / $NaHCO_3$ 20mM	江苏省常州环境监测中心

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-2-1至表1-2-6为6家实验室对空白样品进行全过程测定的方法检出限和测定下限原始测试数据。

附表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位： 上海市宝山区环境监测站

测试日期： 2021 年 11 月 11 日

平行样品编号		试样
测定结果（mg/m³）	1	0.0104
	2	0.0138
	3	0.0113
	4	0.0111
	5	0.0083

	6	0.0088
	7	0.0127
	8	0.0128
	9	0.0167
	10	0.0165
	11	0.0113
平均值 x_i（mg/m^3）		0.0122
标准偏差 S_i（mg/m^3）		0.0027
t 值		2.764
方法检出限（mg/m^3）		0.008
方法测定下限（mg/m^3）		0.032
注：对空白氢氧化钠溶液模拟采样 60 L，定容体积为 50.0 ml。		

附表 1-2-2　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：上海市奉贤区环境监测站

测试日期：2021 年 11 月 11 日

平行样品编号		试样
测定结果（mg/m^3）	1	0.0089
	2	0.0212
	3	0.0063
	4	0.0093
	5	0.0148
	6	0.0106
	7	0.0051
	8	0.0241
	9	0.0072
	10	0.0063
	11	0.0025
平均值 x_i（mg/m^3）		0.01006
标准偏差 S_i（mg/m^3）		0.0068
t 值		2.764

方法检出限（mg/m³）	0.02
方法测定下限（mg/m³）	0.08
注：对空白氢氧化钠溶液模拟采样 60 L，定容体积为 50.0 ml。	

附表 1-2-3　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：通标标准技术服务（上海）有限公司

测试日期：2021　年　11　月　11　日

平行样品编号		试样
测定结果（mg/m³）	1	0.0105
	2	0.0109
	3	0.0085
	4	0.0090
	5	0.0145
	6	0.0104
	7	0.0063
	8	0.0275
	9	0.0094
	10	0.0073
	11	0.0044
平均值 x_i（mg/m³）		0.0108
标准偏差 S_i（mg/m³）		0.0061
t 值		2.764
方法检出限（mg/m³）		0.02
方法测定下限（mg/m³）		0.08
注：对空白氢氧化钠溶液模拟采样 60 L，定容体积为 50.0 ml。		

附表 1-2-4　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

测试日期：2021　年　11　月　23　日

平行样品编号		试样
测定结果（mg/m³）	1	0.0139

	2	0.0104
	3	0.0082
	4	0.0070
	5	0.0128
	6	0.0075
	7	0.0068
	8	0.0088
	9	0.0098
	10	0.0068
	11	0.0281
平均值 x_i（mg/m^3）		0.0109
标准偏差 S_i（mg/m^3）		0.0062
t 值		2.764
方法检出限（mg/m^3）		0.02
方法测定下限（mg/m^3）		0.08
注：对空白氢氧化钠溶液模拟采样 60 L，定容体积为 50.0 ml。		

附表 1-2-5　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：安徽省马鞍山生态环境监测中心

测试日期：2021 年 11 月 23 日

平行样品编号		试样
测定结果（mg/m^3）	1	0.0188
	2	0.0159
	3	0.0107
	4	0.0093
	5	0.0167
	6	0.0173
	7	0.0098
	8	0.0118
	9	0.0130

平行样品编号		试样
	10	0.0107
	11	0.0358
平均值 x_i（mg/m³）		0.0154
标准偏差 S_i（mg/m³）		0.0075
t 值		2.764
方法检出限（mg/m³）		0.03
方法测定下限（mg/m³）		0.12
注：对空白氢氧化钠溶液模拟采样 60 L，定容体积为 50.0 ml。		

附表 1-2-6　方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省常州环境监测中心

测试日期：2021 年 11 月 25 日

平行样品编号		试样
测定结果（mg/m³）	1	0.0225
	2	0.0167
	3	0.0117
	4	0.0267
	5	0.0167
	6	0.0183
	7	0.0117
	8	0.0150
	9	0.0142
	10	0.0117
	11	0.0433
平均值 x_i（mg/m³）		0.0189
标准偏差 S_i（mg/m³）		0.0094
t 值		2.764
方法检出限（mg/m³）		0.03
方法测定下限（mg/m³）		0.12
注：对空白氢氧化钠溶液模拟采样 60 L，定容体积为 50.0 ml。		

1.3 方法精密度测试数据

表1-3-1至表1-3-6为6家实验室曲线低中高浓度样品进行全过程测定的精密度原始测试数据。

附表 1-3-1 精密度测试数据表

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2021 年 10 月 14 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.5181	4.9658	9.0390
	2	0.5089	4.9593	9.0339
	3	0.5090	4.8940	9.0061
	4	0.5099	4.9316	8.9328
	5	0.5010	4.9113	8.9481
	6	0.4997	4.9564	8.9319
平均值 x_1（mg/L）		0.5078	4.9364	8.9820
标准偏差 S_1（mg/L）		0.0067	0.0291	0.0502
相对标准偏差（%）		1.3	0.6	0.6

附表 1-3-2 精密度测试数据表

验证单位：上海市奉贤区环境监测站

测试日期：2021 年 10 月 18 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.4870	5.0266	9.2743
	2	0.4965	5.0171	9.2407
	3	0.4699	4.9850	9.2518
	4	0.4789	4.9809	9.1670
	5	0.4704	4.9383	9.1775
	6	0.4579	4.9664	9.1464
平均值 x_2（mg/L）		0.4768	4.9857	9.2096
标准偏差 S_2（mg/L）		0.0137	0.0325	0.0525

平行号	试样		
	低浓度	中浓度	高浓度
相对标准偏差（%）	2.9	0.7	0.6

附表 1-3-3　精密度测试数据表

验证单位：通标标准技术服务（上海）有限公司

测试日期：2021 年 10 月 16 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.5258	5.0792	9.0480
	2	0.5184	5.0115	8.9907
	3	0.5256	4.9086	9.0114
	4	0.5097	4.9524	8.9334
	5	0.5189	4.9263	8.9593
	6	0.5140	4.9769	8.9449
平均值 x_3（mg/L）		0.5187	4.9758	8.9813
标准偏差 S_3（mg/L）		0.0063	0.0624	0.0437
相对标准偏差（%）		1.2	1.3	0.5

附表 1-3-4　精密度测试数据表

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

测试日期：2021 年 10 月 21 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.5730	5.1630	9.2330
	2	0.5620	5.1330	9.1530
	3	0.5550	5.0530	9.1430
	4	0.5650	5.1330	9.1030
	5	0.5430	5.0930	9.1130
	6	0.5590	5.1430	9.0730
平均值 x_4（mg/L）		0.5595	5.1197	9.1363
标准偏差 S_4（mg/L）		0.0101	0.0398	0.0554

平行号	试样		
	低浓度	中浓度	高浓度
相对标准偏差（%）	1.8	0.8	0.6

附表 1-3-5　精密度测试数据表

验证单位：安徽省马鞍山生态环境监测中心

测试日期：2021 年 10 月 15 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.5010	5.2880	9.4980
	2	0.4860	5.2580	9.5380
	3	0.4800	5.1780	9.4780
	4	0.4820	5.2180	9.3780
	5	0.4700	5.2280	9.3780
	6	0.4790	5.2580	9.3780
平均值 x_5（mg/L）		0.4830	5.2380	9.4413
标准偏差 S_5（mg/L）		0.0103	0.0385	0.0720
相对标准偏差（%）		2.1	0.7	0.8

附表 1-3-6　精密度测试数据表

验证单位：江苏省常州环境监测中心

测试日期：2021 年 10 月 15 日、11 月 25 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.4620	5.3630	9.6630
	2	0.4630	5.3210	9.6460
	3	0.4730	5.2670	9.6390
	4	0.4530	5.2990	9.5460
	5	0.4550	5.2860	9.5240
	6	0.4740	5.3430	9.5300
平均值 x_6（mg/L）		0.4633	5.3132	9.5913
标准偏差 S_6（mg/L）		0.0088	0.0361	0.0644

平行号	试样		
	低浓度	中浓度	高浓度
相对标准偏差（%）	1.9	0.7	0.7

表1-3-7至表1-3-12为6家实验室对实际样品进行全过程测定的精密度原始测试数据。

附表 1-3-7　实际样品精密度测试数据表

验证单位： 上海市宝山区环境监测站

测试日期： 2021 年 12 月 15 日

平行号		实际样品
测定结果（mg/m³）	1	2.99
	2	2.94
	3	2.96
	4	2.89
	5	2.92
	6	2.90
平均值 x_1（mg/m³）		2.94
标准偏差 S_1（mg/m³）		0.04
相对标准偏差（%）		1.3

附表 1-3-8　实际样品精密度测试数据表

验证单位： 上海市奉贤区环境监测站

测试日期： 2021 年 12 月 15 日

平行号		实际样品
测定结果（mg/m³）	1	3.03
	2	2.85
	3	2.85
	4	2.84
	5	2.93
	6	2.89
平均值 x_2（mg/m³）		2.90
标准偏差 S_2（mg/m³）		0.07

平行号	实际样品
相对标准偏差（%）	2.5

附表 1-3-9　实际样品精密度测试数据表

验证单位：通标标准技术服务（上海）有限公司

测试日期：2021　年　12　月　15　日

平行号		实际样品
测定结果（mg/m³）	1	3.06
	2	3.07
	3	3.06
	4	3.03
	5	3.04
	6	3.02
平均值 x_3（mg/m³）		3.05
标准偏差 S_3（mg/m³）		0.02
相对标准偏差（%）		0.7

附表 1-3-10　实际样品精密度测试数据表

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

测试日期：2021　年　12　月　16　日

平行号		实际样品
测定结果（mg/m³）	1	2.96
	2	3.05
	3	3.03
	4	3.03
	5	3.11
	6	3.03
平均值 x_4（mg/m³）		3.03
标准偏差 S_4（mg/m³）		0.05
相对标准偏差（%）		1.6

附表 1-3-11　实际样品精密度测试数据表

验证单位：安徽省马鞍山生态环境监测中心

测试日期：2021　年　12　月　15　日

平行号		实际样品
测定结果（mg/m³）	1	3.05
	2	3.08
	3	3.13
	4	3.10
	5	2.97
	6	2.98
平均值 x_5（mg/m³）		3.05
标准偏差 S_5（mg/m³）		0.07
相对标准偏差（%）		2.1

附表 1-3-12　实际样品精密度测试数据表

验证单位：江苏省常州环境监测中心

测试日期：2021　年 12　月 15　日

平行号		实际样品
测定结果（mg/m³）	1	3.44
	2	3.44
	3	3.42
	4	3.40
	5	3.41
	6	3.38
平均值 x_6（mg/m³）		3.42
标准偏差 S_6（mg/m³）		0.02
相对标准偏差（%）		0.7

1.4　方法正确度测试数据

附表1-4-1至表1-4-6为6家实验室曲线低中高浓度样品进行全过程测定的正确度原始测试数据。

附表 1-4-1　正确度测试数据表

验证单位：上海市宝山区环境监测站

测试日期：2021 年 10 月 14 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.5181	4.9658	9.0390
	2	0.5089	4.9593	9.0339
	3	0.5090	4.8940	9.0061
	4	0.5099	4.9316	8.9328
	5	0.5010	4.9113	8.9481
	6	0.4997	4.9564	8.9319
平均值 x_1（mg/L）		0.5078	4.9364	8.9820
样品量（μg）		25.4	247	449
加标量（μg）		25.0	250	450
加标回收率 P_1（%）		102%	98.7%	99.8%

附表 1-4-2　正确度测试数据表

验证单位：上海市奉贤区环境监测站

测试日期：2021 年 10 月 18 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.4870	5.0266	9.2743
	2	0.4965	5.0171	9.2407
	3	0.4699	4.9850	9.2518
	4	0.4789	4.9809	9.1670
	5	0.4704	4.9383	9.1775
	6	0.4579	4.9664	9.1464
平均值 x_2（mg/L）		0.4768	4.9857	9.2096
样品量（μg）		23.8	249	460
加标量（μg）		25.0	250	450
加标回收率 P_2（%）		95.4%	99.7%	102%

附表 1-4-3　正确度测试数据表

验证单位：通标标准技术服务（上海）有限公司

测试日期：2021 年 11 月 16 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.5258	5.0792	9.0480
	2	0.5184	5.0115	8.9907
	3	0.5256	4.9086	9.0114
	4	0.5097	4.9524	8.9334
	5	0.5189	4.9263	8.9593
	6	0.5140	4.9769	8.9449
平均值 x_3（mg/L）		0.5187	4.9758	8.9813
样品量（μg）		25.9	249	449
加标量（μg）		25.0	250	450
加标回收率 P_3（%）		104%	99.5%	99.8%

附表 1-4-4　正确度测试数据表

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

测试日期：2021 年 10 月 21 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.5730	5.1630	9.2330
	2	0.5620	5.1330	9.1530
	3	0.5550	5.0530	9.1430
	4	0.5650	5.1330	9.1030
	5	0.5430	5.0930	9.1130
	6	0.5590	5.1430	9.0730
平均值 x_4（mg/L）		0.5595	5.1197	9.1363
样品量（μg）		28.0	256	457
加标量（μg）		25.0	250	450
加标回收率 P_4（%）		112%	102%	102%

附表 1-4-5　正确度测试数据表

验证单位：安徽省马鞍山生态环境监测中心

测试日期：2021 年 11 月 15 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.5010	5.2880	9.4980
	2	0.4860	5.2580	9.5380
	3	0.4800	5.1780	9.4780
	4	0.4820	5.2180	9.3780
	5	0.4700	5.2280	9.3780
	6	0.4790	5.2580	9.3780
平均值 x_5（mg/L）		0.4830	5.2380	9.4413
样品量（μg）		24.2	262	472
加标量（μg）		25.0	250	450
加标回收率 P_5（%）		97%	105%	105%

附表 1-4-6　正确度测试数据表

验证单位：江苏省常州环境监测中心

测试日期：2021 年 10 月 15 日、11 月 25 日

平行号		试样		
		低浓度	中浓度	高浓度
测定结果（mg/L）	1	0.4620	5.3630	9.6630
	2	0.4630	5.3210	9.6460
	3	0.4730	5.2670	9.6390
	4	0.4530	5.2990	9.5460
	5	0.4550	5.2860	9.5240
	6	0.4740	5.3430	9.5300
平均值 x_6（mg/L）		0.4633	5.3132	9.5913
样品量（μg）		23.2	266	480
加标量（μg）		25.0	250	450
加标回收率 P_6（%）		92.7%	106%	107%

附表1-4-7至表1-4-12为6家实验室对实际样品加标的正确度原始测试数据。

附表 1-4-7　实际样品加标测试数据表

验证单位： 上海市宝山区环境监测站

测试日期： 2021 年 12 月 15 日

平行号		实际样品	
		加标前	加标后
测定结果（μg）	1	2.05	55.5
	2	2.60	54.5
	3	1.95	55.0
	4	1.45	53.5
	5	1.70	54.0
	6	2.00	53.5
平均值 x_1（μg）		1.96	54.3
样品量（μg）		52.4	
加标量（μg）		60.0	
加标回收率 P_1（%）		87.3	

附表 1-4-8　实际样品加标测试数据表

验证单位： 上海市奉贤区环境监测站

测试日期： 2021 年 12 月 15 日

平行号		实际样品	
		加标前	加标后
测定结果（μg）	1	2.06	56.0
	2	2.54	52.8
	3	2.06	53.0
	4	1.63	52.6
	5	1.85	54.3
	6	3.25	52.9
平均值 x_1（μg）		2.23	53.6
样品量（μg）		51.4	

加标量（μg）	60.0
加标回收率 P_1（%）	85.6

附表 1-4-9　实际样品加标测试数据表

验证单位：通标标准技术服务（上海）有限公司

测试日期：2021　年　12　月　15　日

平行号		实际样品	
		加标前	加标后
测定结果（μg）	1	1.93	56.7
	2	2.36	56.9
	3	1.93	56.7
	4	1.32	55.9
	5	1.55	56.1
	6	2.04	55.7
平均值 x_1（μg）		1.85	56.3
样品量（μg）		54.5	
加标量（μg）		60.0	
加标回收率 P_1（%）		90.8	

附表 1-4-10　实际样品加标测试数据表

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

测试日期：2021　年　12　月　16　日

平行号		实际样品	
		加标前	加标后
测定结果（μg）	1	1.95	57.0
	2	2.80	58.0
	3	1.50	58.2
	4	0.85	57.6
	5	1.60	58.4
	6	2.00	57.0
平均值 x_1（μg）		1.78	57.7
样品量（μg）		55.9	

加标量（μg）	60.0
加标回收率 P_1（%）	93.1

附表 1-4-11　实际样品加标测试数据表

验证单位：安徽省马鞍山生态环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月 15 日

平行号		实际样品	
		加标前	加标后
测定结果（μg）	1	2.05	57.5
	2	2.65	58.0
	3	2.05	59.0
	4	1.50	58.5
	5	1.75	56.0
	6	2.35	56.0
平均值 x_1（μg）		2.06	57.5
样品量（μg）		55.4	
加标量（μg）		60.0	
加标回收率 P_1（%）		92.4	

附表 1-4-12　实际样品加标测试数据表

验证单位：江苏省常州环境监测中心

测试日期：2021 年 12 月 15 日

平行号		实际样品	
		加标前	加标后
测定结果（μg）	1	2.80	64.1
	2	2.70	64.2
	3	3.00	64.0
	4	2.50	63.4
	5	2.20	63.2
	6	1.05	62.8
平均值 x_1（μg）		2.38	63.6
样品量（μg）		61.2	

加标量（μg）	60.0
加标回收率 P_1（%）	102.0

2　方法验证数据汇总

2.1　方法检出限、测定下限汇总

附表2-1-1为6家实验室方法验证结果中检出限、测定下限的统计分析，其结果如下：

附表 2-1-1　检出限测试数据汇总表

实验室号	检出限（mg/m^3）	测定下限（mg/m^3）
1	0.008	0.032
2	0.02	0.08
3	0.02	0.08
4	0.02	0.08
5	0.03	0.12
6	0.03	0.12

结论：当采样体积为60 L（标准状态），定容体积50.0 ml时，方法检出限为0.008 mg/m^3～0.03 mg/m^3，测定下限为0.032 mg/m^3～0.12 mg/m^3。方法检出限的最大值为0.03 mg/m^3。

2.2 方法精密度汇总

附表2-2-1和附表2-2-2为6家实验室方法精密度验证数据汇总情况，其结果如下：

附表 2-2-1 标准样品方法精密度测试数据汇总表

实验室号	低浓度			中浓度			高浓度		
	$\overline{x_i}$ (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)	$\overline{x_i}$ (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD_i (%)
1	0.5078	0.0067	1.3	4.9364	0.0291	0.6	8.9820	0.0502	0.6
2	0.4768	0.0137	2.9	4.9857	0.0325	0.7	9.2096	0.0525	0.6
3	0.5187	0.0063	1.2	4.9758	0.0624	1.3	8.9813	0.0437	0.5
4	0.5595	0.0101	1.8	5.1197	0.0398	0.8	9.1363	0.0554	0.6
5	0.4830	0.0103	2.1	5.2380	0.0385	0.7	9.4413	0.0720	0.8
6	0.4633	0.0088	1.9	5.3132	0.0361	0.7	9.5913	0.0644	0.7
$\overline{\overline{x}}$(mg/L)	0.50			5.09			9.22		
S'(mg/L)	0.03			0.15			0.25		
RSD'(%)	7.0			3.0			2.7		
重复性限 r	0.03			0.12			0.16		
再现性限 R	0.10			0.43			0.69		

结论：采用低、中、高 3 个不同浓度（0.5 mg/L、5.0 mg/L、9.0 mg/L）的统一样品，每个浓度样品平行测定 6 次，6 家验证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；再现性限为 0.10 mg/L、0.43 mg/L 和 0.69 mg/L。

附表 2-2-2 实际样品方法精密度测试数据汇总表

编号	$\overline{x_i}$(mg/m^3)	S_i(mg/m^3)	RSD_i（%）
1	2.9353	0.0389	1.3
2	2.8991	0.0726	2.5
3	3.0468	0.0200	0.7
4	3.0347	0.0482	1.6
5	3.0520	0.0656	2.1
6	3.4151	0.0243	0.7
$\overline{\overline{x}}$(mg/L)	3.06		

S'	0.18
RSD'	6.0
重复性限 *r*	0.14
再现性限 *R*	0.51

结论：采用平均浓度为 3.06 mg/m^3 统一实际样品，平行测定 6 次，6 家验证实验室内相对标准偏差为 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/m^3；再现性限为 0.51 mg/m^3。

2.3 方法正确度汇总

附表2-3-1和附表2-3-2为6家实验室方法正确度验证数据汇总情况，具体如下：

附表 2-3-1 标准样品方法正确度测试数据汇总表

实验室号	低浓度		中浓度		高浓度	
	$\overline{x_i}$(mg/L)	P_i(%)	$\overline{x_i}$(mg/L)	P_i(%)	$\overline{x_i}$(mg/L)	P_i(%)
1	0.5078	102	4.9364	98.7	8.9820	99.8
2	0.4768	95.4	4.9857	99.7	9.2096	102
3	0.5187	104	4.9758	99.5	8.9813	99.8
4	0.5595	112	5.1197	102	9.1363	102
5	0.4830	97.0	5.2380	105	9.4413	105
6	0.4633	92.7	5.3132	106	9.5913	107
$\overline{P}$(%)	101		102		103	
$S_{\overline{P}}$(%)	7.0		3.1		2.9	

结论：采用低、中、高 3 个不同浓度（0.5 mg/L、5.0 mg/L、9.0 mg/L）的统一样品，每个浓度样品平行测定 6 次，6 家验证实验室内加标回收率分别为 92.7%～112%、98.7%～106%、99.8%～107%；实验室间加标回收率最终值分别为 101%±14%、102%±6.2%、103%±5.8%。

附表 2-3-2 实际样品方法正确度测试数据汇总表

实验室号	实际样品
	P_i(%)
1	87.3
2	85.6
3	90.8

4	92.4
5	93.1
6	102
$\overline{P}$(%)	91.1
$S_{\overline{P}}$(%)	5.8

结论：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/m^3 的污染源废气统一实际样品进行了 6 次重复加标分析测定，加标回收率为 85.6%～102%；加标回收率最终值为 91.1%±10.6%。

3 方法验证结论

3.1 检出限

本标准确定的固定污染源废气氯气的方法检出限为 0.03 mg/m^3，方法测定下限为 0.12 mg/m^3。

3.2 精密度

浓度为 0.5 mg/L、5.0 mg/L、9.0 mg/L 氯化物标准溶液，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；再现性限为 0.10 mg/L、0.43 mg/L 和 0.69 mg/L。

平均浓度为 3.06 mg/m^3 统一实际样品，实验室间相对标准偏差为 6.0%；重复性限为 0.14 mg/m^3；再现性限为 0.51 mg/m^3。

3.3 正确度

浓度为 0.5 mg/L、5.0 mg/L、9.0 mg/L 氯化物标准溶液，实验室内加标回收率分别为 92.7%～112%、98.7%～106%、99.8%～107%；实验室间加标回收率最终值分别为 101%±14%、102%±6.2%、103%±5.8%。

氯气测试浓度未检出，加标浓度为 3.2 mg/m^3 的污染源废气统一实际样品，加标回收率为 85.6%～102%；加标回收率最终值为 91.1%±10.6%。

4 方法各项特性指标达到预期要求。