

污染源及环境空气中氯化氢含量的测定方法

来艳春 赵文建

(中国石油辽阳石化分公司)

摘 要 在芳烃生产过程中,产生一定的氯化氢气体,通过无组织或排放筒排放到大气中,监测无组织排放的污染情况必须准确测定氯化氢含量。用弱碱性溶液吸收富集采样,分别用硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法进行定量测定吸收溶液中 Cl^- 含量的方法,并对两种方法进行比较。离子色谱法检出限为 0.003 mg/m^3 。能同时满足污染源和环境空气中氯化氢监测的要求。

关键词 氯化氢; 离子色谱法; 分光光度法

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.04.017

文章编号: 1005-3158(2015)04-0051-03

0 引 言

芳烃重整装置是将石脑油经催化重整后生成苯产品、对二甲苯产品和邻二甲苯产品,在生产这些芳烃产品的同时,也会产生大量的副产物——氢气,重整产的氢气也是石油化工需要氢气原料的重要来源。在芳烃生产过程中,为了保持重整催化剂的活性,必须加入一定的三氯乙烷,反应后产生一定的氯化氢气体,通过无组织或排放筒排放到大气中。为此,有必要对其尾气排放及无组织排放进行监测。

目前测定污染源和环境空气中的氯化氢的分析方法主要有硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法^[1]。本文采用强碱性溶液(稀碳酸钠和碳酸氢钠混合液)吸收富集氢气中微量的氯化氢,先后用硫氰酸汞分光光度法和离子色谱法进行测定吸收液中的氯离子含量。

1 样品采集方法

1.1 污染源中

用一定量的弱碱性溶液(稀碳酸钠和碳酸氢钠混合液)吸收污染源中的氯化氢。

分别在吸收瓶 A、吸收瓶 B 中放入弱碱性溶液各 25 mL,用聚四氟乙烯管将两个吸收瓶交叉串联,再与烟气采样器连接,保证气路连接紧密不漏气,控制气样流速在 $0.5 \sim 1.0 \text{ L/min}$,气体流速保持恒定,根据样品气中的氯化氢含量范围,控制采样流量、采样时间,准确记录并计算通过吸收液的气体样品总体积。采样完成后,将两个吸收管的样品溶液合并后转移至 50 mL 容量瓶中,用少量吸收液稀释至刻度,摇

匀。该吸收液作为测定样品溶液。

1.2 环境空气中

用一定量的弱碱性溶液(稀碳酸钠和碳酸氢钠混合液)吸收环境空气中的氯化氢。

将 $0.3 \mu\text{m}$ 微孔滤膜装在滤膜夹内,用聚四氟乙烯连接管与两个放入弱碱性溶液各 10 mL 的吸收瓶 A、吸收瓶 B 串联,与空气采样器连接,保证气路连接紧密,以 1.0 L/min 流量,采样 60 min,气体流速保持恒定,采样完成后,将两个吸收管的样品溶液合并后转移至 50 mL 容量瓶中,用少量吸收液稀释至刻度,摇匀。该吸收液作为测定样品溶液^[2-4]。

2 测定方法

目前氯化氢分析方法主要有两种,一种是硫氰酸汞分光光度法^[5],另一种是离子色谱法。硫氰酸汞法是气体样品中的氯化氢被稀氢氧化钠溶液吸收后,样品溶液中的氯离子和硫氰酸汞反应,生成二氯化汞沉淀,置换出的硫氰酸根与三价铁离子反应,生成橙红色硫氰合铁络离子,用分光光度法测定。离子色谱法是样品中的氯化氢被碳酸钠/碳酸氢钠吸收液吸收后,吸收液中的氯离子用离子色谱分离法^[3]检测其中的氯离子,根据样品中氯离子的峰面积和标准样品中的氯离子峰面积,外标法计算出氢气样品中的氯化氢含量。采用的离子色谱仪是 PIC-10 离子色谱仪(带工作站);采用的流动相和吸收样品的弱碱性吸收液相同,其配制方法为分别取 8 mL 碳酸钠溶液(0.24 mol/L)和 6 mL 碳酸氢钠溶液(0.3 mol/L)移入 1 000 mL 容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,摇匀,再倒入脱气装置中

抽滤。

计算公式:

$$\text{氯化氢含量}/(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{A_{\text{样}} \times 50 \times C}{A_{\text{标}} \times V} \quad (1)$$

式中: $A_{\text{样}}$ 为样品溶液中 Cl^- 峰面积响应值, μV ; $A_{\text{标}}$ 为标准样品溶液中 Cl^- 峰面积响应值, μV ; V 为流过吸收液的气体样品的体积, $V = \text{流量计数值}(\text{L}/\text{min}) \times \text{时间}(\text{min})$, L ; C 为标准样品的浓度(以 HCl 计), $\mu\text{g}/\text{mL}$; 50 为样品溶液的体积, mL 。

3 结果与讨论

3.1 吸收液的选择试验

氯化氢易溶于水,但在水中有挥发性^[4],为了使氯化氢能够稳定存在于吸收液中,最好使用碱性溶液吸收后,使氯化氢转化成不能挥发的氯化钠,分别用稀氢氧化钠溶液和离子色谱流动相,即碳酸钠及碳酸氢钠混合溶液为吸收液进行试验,用两种方法测定两种吸收液的样品,硫氰酸汞法测定数据见表 1。表 1 结果表明,用硫氰酸汞法时两种吸收液的测定结果基本一致,而稀氢氧化钠配制更简单,如测定氢气产品和污染源等氯化氢含量高的样品时,应选稀氢氧化钠作吸收液。

表 1 硫氰酸汞法测定 HCl 含量数据 mg/m^3

测定次数	氢氧化钠	碳酸钠及碳酸氢钠
1	6.15	6.08
2	3.79	3.81
3	2.60	2.56
4	3.73	3.68
5	1.66	1.56

3.2 分析方法的选择试验

将采集后的样品溶液分别用两种方法检验,结果如表 2。

表 2 两种分析方法测定 HCl 含量对比 mg/m^3

测定次数	硫氰酸汞法	离子色谱法
1	3.50	3.38
2	2.35	2.39
3	<0.05	0.006
4	<0.05	0.008
5	<0.05	0.021

表 2 数据表明,在测定高污染浓度样品时,硫氰酸汞法操作简便,灵敏较低,试剂空白不稳定,对实验室要求不高,但选择性较差,易受干扰,而且硫氰酸汞属剧毒药品,不便于实验室安全管理;离子色谱法选择性好,准确灵敏,操作简便快速,能同时测定多种阴离子,结果更真实准确。硫氰酸汞法检出范围小,不适合用来测定低浓度环境空气样品(氯化氢气体在居民区大气中最高容许浓度 1 次测定值为 $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$,而该方法的检出限为 $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$)。综合以上,推荐离子色谱法作为常规监测方法^[5-7]。

3.3 线性试验

用优级纯氯化钾试剂配制 $0.2, 0.5, 1.0, 2.0 \mu\text{g}/\text{mL}$ Cl^- 标准样品(以 HCl 计),配制溶液采用流动相碳酸钠、碳酸氢钠混合溶液,分别在离子色谱仪上测定,测定数据见表 3,根据测定峰面积和含量制作标准曲线,见图 1。

表 3 标准曲线测定数据

HCl 含量/ $(\mu\text{g}/\text{mL})$	峰面积/ μV
0	0
0.2	77 473
0.5	198 263
1	413 307
2	850 954

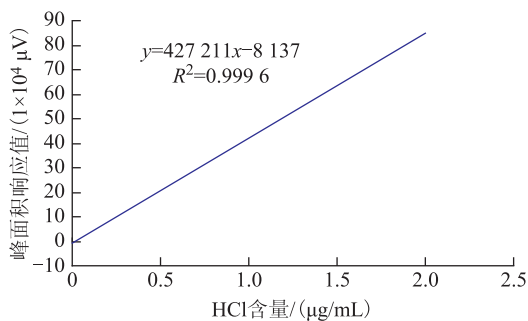


图 1 HCl 测定标准曲线

经过计算,曲线的线性相关系数为 0.999 6,说明方法准确度较高,能够满足监测需要。

3.4 验证试验

用建立的分析方法,对芳烃重整装置加脱氯剂前后污染源的氯化氢及环境空气中氯化氢进行测定,测定数据见表 4、表 5。

由表 4、表 5 数据可以看出,监测数据为 $0.003 \sim 8.1 \text{ mg}/\text{m}^3$,检出的最小浓度($0.003 \text{ mg}/\text{m}^3$)远远低于

表 4 芳烃重整装置脱氯前后污染源的 HCl 含量监测 mg/m³

测定次数	脱氯前	脱氯后
1	6.5	0.48
2	7.2	0.52
3	6.1	0.31
4	8.1	0.56
5	5.9	0.46

表 5 环境空气 HCl 含量监测数据 mg/m³

采样点名称	23 日 8 时	23 日 14 时	24 日 8 时	24 日 14 时
美宝稀土材料有限公司厂址	0.110	0.120	0.009	0.009
大打白	0.003	0.006	0.006	0.006
杨家	0.006	0.007	0.003	0.007

GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》,氯化氢无组织排放监控浓度 0.2mg/m³ 的要求.由此说明该方法能够用于污染源和环境空气中氯化氢含量的测定.

4 结束语

通过实验,离子色谱法最小检测出氯化氢含量 0.003 mg/m³.

离子色谱法测定氯化氢,分析操作简单,过程安全可靠,能够有效降低样品受污染的可能性从而保证分析结果的可靠性.离子色谱法既能满足污染源中氯化氢测定,同时又能满足环境空气中氯化氢测定的要求.

参考文献

[1] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会.空气和废气监测分析方法(第四版增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2003.

[2] 杨国栋.工作场所空气中氯化氢和硫酸的离子色谱测定法[J].职业与健康,2008(21):13-15.

[3] 天津大学普通化学教研室.无机化学(下册)(第一版)[M].北京:高等教育出版社,1987.

[4] 樊占春,王秀田.大气中氯化氢测定方法[J].中国环境监测,2001(1):14-16.

[5] 罗莉,李玲.硫氰酸汞分光光度法测定空气中氯化氢的条件控制[J].四川环境,2006,25(5):26-28.

[6] 汪宵,颜志明.离子色谱法测定空气中的甲酸和氯化氢含量[J].中国环境监测,2004(2):16-18.

[7] 麦爱华.离子色谱法测定大气氯化氢的质量保证措施探讨[J].广州环境科学,2007(4):24-26.

(收稿日期 2014-07-20)

(编辑 李娟)

(上接第 50 页)

表 4 氨标准样品测定 mg/L

测定次数	氨浓度	氨氮浓度(以氮计)
1	2.12	1.75
2	2.12	1.75
3	2.15	1.77
4	2.16	1.78
5	2.11	1.74
6	2.16	1.78

实验中氨标准样品测定均值为 2.14 mg/L,相对标准偏差 2.3%;氨氮标准样品保证值及不确定度为 1.75±0.08 mg/L

4 结论

通过实验验证,空气中的氨样品在酸性介质中加入无水乙醇,用氮气吹脱以去除亚硝酸盐、亚硫酸盐干扰后,用次溴酸盐氧化剂将氨及铵盐氧化成等量的亚硝酸盐,以亚硝酸盐氮的形式采用气相分子吸收光

谱法能够准确测定氨的浓度.

参考文献

[1] 臧平安.气相分子吸收光谱法测定水中氨氮[J].宝钢技术,1996(1):49-52.

[2] HJ 534—2009 环境空气 氨的测定 次氯酸钠—水杨酸分光光度法[S].

[3] HJ 533—2009 环境空气和废气 氨的测定 纳氏试剂分光光度法[S].

[4] HJT 194—2005 环境空气质量手工监测技术规范[S].

[5] HJT 167—2004 室内环境空气质量监测技术规范[S].

[6] 周珂,刘燕燕,郑燕萍.高效气相分子吸收法快速测定水中的氨氮[J].环境科学与技术,2013,36(12):149-152.

[7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版增补版)[M].北京:中国环境科学出版社,2012.

(收稿日期 2014-08-20)

(编辑 李娟)