



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 872—2017

---

## 环境空气 氯气等有毒有害气体的 应急监测 电化学传感器法

**Ambient air—Determination of chlorine and other hazardous air  
Pollutants in emergency monitoring—Electrochemical sensor method**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017—11—28 发布

2018—01—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 干扰和消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	1
7 采样前的准备	2
8 样品采集和测定	2
9 结果计算与表示	3
10 质量保证和质量控制	3
11 注意事项	3
附录 A（资料性附录）常见测定范围、方法原理、干扰和消除以及注意事项	4

# 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气应急监测工作，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中氯气、硫化氢、氯化氢、一氧化碳、氰化氢、光气、氟化氢、氨气和二氧化硫等 9 种有害气体的电化学传感器法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准起草单位：沈阳市环境监测中心站、清华大学。

本标准由环境保护部 2017 年 11 月 28 日批准。

本标准自 2018 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 环境空气 氯气等有毒有害气体的应急监测 电化学传感器法

**警告：**本方法所用的标准气体具有毒性，应避免直接接触和吸入。所用标准气体要妥善保管，使用标准气体或现场应急监测时应注意自身防护。

## 1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中氯气、硫化氢、氯化氢、一氧化碳、氰化氢、光气、氟化氢、氨气和二氧化硫等9种有害气体的电化学传感器法。

本标准定性半定量方法，适用于环境空气中氯气、硫化氢、氯化氢、一氧化碳、氰化氢、光气、氟化氢、氨气和二氧化硫等有害气体的现场应急监测，以及筛查、普查等先期调查工作。

目标物常见测定范围参见附录 A。

## 2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 589 突发环境事件应急监测技术规范

## 3 方法原理

空气中的有毒有害气体进入电化学传感器，电化学传感器利用目标物的电化学活性，将其氧化或还原，在一定范围内，产生与目标物浓度成正比的电信号，从而得到目标物的浓度。

目标物的测定方法原理参见附录 A。

## 4 干扰和消除

尘、水分、共存的化学性质相同或相近以及易被氧化或还原的物质都可能对目标物的测定产生干扰，测定时根据情况选择增加相应的预处理管。目标物的干扰和消除参见附录 A。

## 5 试剂和材料

5.1 标准气体：采用市售有证标准气体或利用静态体积比混合法或动态体积比混合法配制。

5.2 零点校准气：氮气（纯度大于 99.99%）或纯净干空气。

## 6 仪器和设备

### 6.1 气体检测仪

具有电化学传感器的气体检测仪。

## 6.2 预处理管

干燥管、氧化管和过滤管等。

## 6.3 集气袋

容积不小于 3 L，内衬材料应选用对被测目标物影响小的惰性材料。

## 6.4 玻璃注射器

容积为 100 ml，当现场不适合直接测定或需要对样品进行稀释时使用。

## 7 采样前的准备

### 7.1 点位布设

按照 HJ 589 进行点位布设。

### 7.2 传感器的检查

检查传感器的配置是否能够满足现场检测的需要，是否在使用有效期内。

### 7.3 气体检测仪的检查

检查气体检测仪使用状态是否正常、电池电量是否充足或过滤芯是否需要更换。

### 7.4 集气袋的检查

集气袋使用前应进行气密性检查。

## 8 样品采集和测定

### 8.1 零点核查

仪器开机稳定后，通入零点校准气或相对洁净的环境空气核查仪器的零点。

### 8.2 预处理管的连接

水分干扰目标物的测定时需连接干燥管；尘干扰目标物测定时需连接过滤管；其他物质干扰目标物测定时可根据情况选择连接过滤管或氧化管。

### 8.3 直接测定

按照说明书中规定的操作方法对待测气体进行连续测定，示值稳定后，记录测定结果，连续测定 2 次，测定结束后，用零点校准气或相对洁净的环境空气清洗气路、核查零点，然后关闭仪器。

### 8.4 间接测定

现场环境不适合直接测定时，用玻璃注射器（6.4）采集并将样品转入到集气袋（6.3）中，于合适的环境进行测定，测定方式同 8.3。集气袋使用前先用现场气体冲洗 3~5 次。当目标物浓度过高，超过仪器测定范围时，可采用玻璃注射器和集气袋，用氮气或相对洁净的环境空气将样品稀释后测定。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

当仪器显示值为体积浓度时，按公式（1）换算成标准状态下的质量浓度。

$$\rho = x \times \frac{M}{22.4} \quad (1)$$

式中： $\rho$  —— 标准状态下被测目标物的质量浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$x$  —— 被测目标物实测的体积浓度（检测管上变色部分指示的读数）， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

$M$  —— 被测目标物的分子量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

22.4 —— 标准状态下气体的摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ 。

### 9.2 结果表示

测定结果为连续两次测定结果的平均值，最多保留 3 位有效数字。

## 10 质量保证和质量控制

10.1 气体检测仪及传感器应按说明书规定的方法保存，并保证传感器在有效期内使用。

10.2 气体检测仪使用前应进行零点核查。

10.3 气体检测仪及传感器应根据日常使用情况，至少每半年或一年进行一次校准。

## 11 注意事项

11.1 传感器需要在流动的气体中工作，应保证仪器气路的畅通。

11.2 对于装有粉尘过滤装置的仪器，要及时更换过滤芯，避免粉尘进入传感器内污染传感器。

11.3 测定氯气、氨气和氰化氢时，应避免使用水阱过滤管。

11.4 传感器不能长时间超出测定范围检测。

附录 A  
(资料性附录)

常见测定范围、方法原理、干扰和消除以及注意事项

具有电化学传感器的气体检测仪常见测定范围、方法原理、干扰和消除以及注意事项等供参考。

A.1 常见测定范围

目标物常见测定范围参见表 A.1。

表 A.1 目标物常见测定范围

序号	目标物	常见测定范围 (mg/m <sup>3</sup> )	序号	目标物	常见测定范围 (mg/m <sup>3</sup> )
1	氯气	0.003~1.6×10 <sup>4</sup>	6	光气	0.004~1.3×10 <sup>4</sup>
2	硫化氢	0.001~1.5×10 <sup>4</sup>	7	氟化氢	0.001~90
3	氯化氢	0.002~8.2×10 <sup>3</sup>	8	氨气	0.001~7.6×10 <sup>3</sup>
4	一氧化碳	0.01~1.3×10 <sup>5</sup>	9	二氧化硫	0.003~1.1×10 <sup>5</sup>
5	氰化氢	0.01~1.2×10 <sup>3</sup>	—	—	—

A.2 方法原理、干扰和消除以及注意事项

A.2.1 氯气

A.2.1.1 方法原理

氯气通过电化学传感器的渗透膜，扩散进入电解槽，与电解液发生还原反应，产生电流，在一定范围内，该电流与氯气浓度成正比。

A.2.1.2 干扰和消除

尘和水分干扰测定，可通过增加过滤管或干燥管消除干扰，但不建议使用水阱过滤管和选择较高的泵吸速度。

A.2.1.3 注意事项

氯气检测仪通常的响应时间为 30 s~60 s，可在-20 ℃~50 ℃（部分仪器-40 ℃~70 ℃）和相对湿度 ≤95%时使用。在相对湿度大于 90%时，部分仪器需配干燥管。

A.2.2 硫化氢

A.2.2.1 方法原理

A.2.2.1.1 硫化氢库仑检测仪

利用库仑滴定原理，将被测气体导入装有溴化钾酸性溶液的滴定池内，使气体中的硫化氢在池内发生电解反应。在一定范围内，电解电流与硫化氢的瞬时浓度呈线性关系，由此得出硫化氢的浓度，并用微安表指示读数。

A.2.2.1.2 硫化氢气敏电极检测仪

电极由工作电极、参比电极、内充电解液和透气膜组成。用硫电极作工作电极，用 Ag/AgCl 电极或 LaF<sub>3</sub> 电极作参比电极。参比电极内充柠檬酸盐缓冲液作为电解液。硫化氢通过透气膜进入电解液转变为 S<sup>2-</sup> 离子，平衡时：

$$[S^{2-}] = k_1 \cdot k_2 \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} \quad (B.1)$$

式中： $k_1 \cdot k_2$  —— 电离常数。

当离子强度和 pH 一定时电极电位为：

$$E^0 = E - 2.303 \frac{Rt}{2F} \log[H_2S] \quad (B.2)$$

式中： $E^0$  —— 标准电极电位；

$E$  —— 电极电位；

$R$  —— 气体常数；

$t$  —— 温度，℃；

$F$  —— 法拉第常数。

#### A. 2. 2. 2 干扰和消除

高浓度的氨对硫化氢的测定产生正干扰。

#### A. 2. 2. 3 注意事项

硫化氢检测仪通常的响应时间为 30 s~50 s，可在 -20℃~50℃（部分仪器 -40℃~70℃）和相对湿度 ≤95% 时使用。在相对湿度大于 90% 时，部分仪器需配干燥管。

### A. 2. 3 氯化氢

#### A. 2. 3. 1 方法原理

电化学传感器工作时，由外电路在工作电极和参比电极之间施加一个恒电位差，使工作电极上保持一个恒定电位，当氯化氢气体通过传感器的渗透膜，扩散进入电解槽后，发生氧化反应。在一定范围内，工作电极得失的电子数与氯化氢的浓度成正比。

#### A. 2. 3. 2 干扰和消除

尘和水分干扰测定，可通过增加过滤管或干燥管消除干扰。酸性物质（如硫化氢、二氧化硫）共存时，会溶解于水雾，产生正干扰，使测试结果偏高。

#### A. 2. 3. 3 注意事项

氯化氢检测仪通常的响应时间为 30 s~50 s，可在 -20℃~50℃（部分仪器 -40℃~70℃）和相对湿度 ≤95% 时使用。在相对湿度大于 90% 时，部分仪器需配干燥管。

### A. 2. 4 一氧化碳

#### A. 2. 4. 1 方法原理



#### A. 2. 4. 1. 1 定电位电解式

一氧化碳气体进入电化学传感器后，在工作电极和对电极发生电解反应，产生电解电流，在一定范围内，电流大小与一氧化碳浓度成正比，通过测量电解电流即可获得一氧化碳的浓度。

#### A. 2. 4. 1. 2 库仑检测仪

被测气体进入装有五氧化二碘，温度为 150 °C~160 °C 的管子，一氧化碳和五氧化二碘发生氧化还原反应生成碘，碘随气流进入库仑池在铂网阴极上还原，测量两电极间的电流便可得出一氧化碳的浓度。

#### A. 2. 4. 2 干扰和消除

库仑检测仪测定一氧化碳时，二氧化硫、二氧化氮、臭氧、乙烯和乙炔等干扰测定。可用活性炭去除二氧化硫、二氧化氮和臭氧的干扰，用硫酸汞去除乙烯和乙炔的干扰。

#### A. 2. 4. 3 注意事项

一氧化碳检测仪通常的响应时间为 20 s~40 s，可在 -20 °C~50 °C（部分仪器 -40 °C~70 °C）和相对湿度 ≤95% 时使用。在相对湿度大于 90% 时，部分仪器需配干燥管。

### A. 2. 5 氰化氢

#### A. 2. 5. 1 方法原理

氰化氢气体由进气孔通过渗透膜扩散到工作电极表面时，在工作电极、电解液和对电极之间发生氧化反应，产生电解电流，电解电流通过放大器放大后输出。在一定浓度范围内，输出值与氰化氢浓度成正比。

#### A. 2. 5. 2 干扰和消除

尘和水分干扰测定，可通过增加过滤管或干燥管消除干扰。

#### A. 2. 5. 3 注意事项

氰化氢检测仪通常的响应时间为 30 s~40 s，可在 -20 °C~50 °C（部分仪器 -40 °C~70 °C）和相对湿度 ≤95% 时使用。在相对湿度大于 90% 时，部分仪器需配干燥管。

### A. 2. 6 光气

#### A. 2. 6. 1 方法原理

光气通过渗透膜，进入电解槽，在电解液中进行氧化还原反应，并产生电流，在一定范围内，电流大小与光气浓度成正比。

#### A. 2. 6. 2 注意事项

光气检测仪通常的响应时间为 30 s~60 s，可在 -20 °C~50 °C（部分仪器 -40 °C~70 °C）和相对湿度 ≤95% 时使用。在相对湿度大于 90% 时，部分仪器需配干燥管。

### A. 2. 7 氟化氢

#### A. 2. 7. 1 方法原理

氟化氢气体由进气孔通过渗透膜扩散到工作电极表面时，在工作电极、电解液和对电极之间发生氧

化反应，产生电解电流。电解电流通过放大器放大后输出，在一定范围内，输出值与氟化氢浓度成正比。

#### A. 2. 7. 2 干扰和消除

尘和水分干扰测定，可通过增加过滤管或干燥管消除干扰。

#### A. 2. 7. 3 注意事项

氟化氢检测仪通常的响应时间小于 30 s，可在-20 °C~50 °C（部分仪器-40 °C~70 °C）和相对湿度 ≤95%时使用。在相对湿度大于 90%时，部分仪器需配干燥管。

### A. 2. 8 氨气

#### A. 2. 8. 1 方法原理

待测气体扩散通过电化学传感器的渗透膜，进入电解槽，在高于标准氧化电位的规定外加恒定电位，使在电解液中扩散吸收的氨气发生反应，产生对应极限电流 I，在一定范围内，电流的大小与氨气浓度成正比，具有定量关系，即： $I \propto C$  或  $I = KC$ 。通过测量极限电流的变化，从而定量求出氨气的浓度。

#### A. 2. 8. 2 干扰和消除

硫化氢、二氧化硫、一氧化氮和氰化氢对氨气的测定产生正干扰。

#### A. 2. 8. 3 注意事项

氨气检测仪通常的响应时间为 30 s~150 s，可在-20 °C~50 °C（部分仪器-40 °C~70 °C）和相对湿度 ≤95%时使用。在相对湿度大于 90%时，部分仪器需配干燥管。

### A. 2. 9 二氧化硫

#### A. 2. 9. 1 方法原理

二氧化硫通过渗透膜，进入电解槽，在恒电位工作电极上发生氧化反应，产生对应的极限扩散电流，在一定范围内，其电流大小与二氧化硫浓度成正比。

#### A. 2. 9. 2 干扰和消除

尘、水分、二氧化氮和氰化氢对二氧化硫测定产生干扰。尘或水分的干扰可通过增加过滤管或干燥管消除。

#### A. 2. 9. 3 注意事项

二氧化硫检测仪通常的响应时间小于 30 s，可在-20 °C~50 °C（部分仪器-40 °C~70 °C）和相对湿度 ≤95%时使用。在相对湿度大于 90%时，部分仪器需配干燥管。