

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□-20□□

固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法

Stationary source emission—Determination of phosphoric acid mist
—Ion chromatography

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	6
11 准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废物处置.....	7
14 注意事项.....	8
附录 A（资料性附录）阴离子标准溶液色谱图.....	9

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾的离子色谱法。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、贵阳环境监测中心、北京市海淀区环境监测站、河北省秦皇岛生态环境监测中心和北京中海京诚检测技术有限公司。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾的离子色谱法。

本标准适用于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾的测定。

当固定污染源废气采样体积为 0.4 m^3 （标准状态干烟气），将滤筒制备成 100 ml 试样，进样体积为 $25 \mu\text{l}$ 时，方法检出限为 0.04 mg/m^3 ，测定下限为 0.16 mg/m^3 ；当无组织排放监控点空气采样体积为 6 m^3 （标准状态），将滤膜制备成 50 ml 试样，进样体积为 $25 \mu\text{l}$ 时，方法检出限为 0.005 mg/m^3 ，测定下限为 0.020 mg/m^3 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法

HJ/T 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及采样方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 836 固定污染源废气 低浓度颗粒物的测定 重量法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 磷酸雾 Phosphoric acid mist

指在本标准规定条件下测得的磷酸、五氧化二磷及颗粒中的可溶性磷酸盐。

4 方法原理

采用石英滤筒采集固定污染源废气样品，采用石英滤膜采集无组织排放监控点空气样品，用碱性提取液提取磷酸根，提取液经阴离子色谱柱交换分离，以电导检测器检测，根据保留时间定性，外标法定量。

5 干扰和消除

有机碳化合物、芳香烃染料等有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用 C_{18} 小柱去除。钡等金属离子会影响磷酸根的测定，可用（H 型或 Na 型）阳离子交换柱去除。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ （25℃）的去离子水。

6.1 甲醇（ CH_3OH ）： $\rho(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.79 \text{ g/ml}$ 。

6.2 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）：优级纯。

在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重，于干燥器中保存。

6.3 氢氧化钠（ NaOH ）：优级纯。

6.4 氢氧化钾（ KOH ）：优级纯。

6.5 碳酸钠（ Na_2CO_3 ）：优级纯。

在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重，于干燥器中保存。

6.6 碳酸氢钠（ NaHCO_3 ）：优级纯。

在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重，于干燥器中保存。

6.7 浸提液： $c(\text{NaOH}) = 30 \text{ mmol/L}$ 或 $c(\text{KOH}) = 30 \text{ mmol/L}$ 。

称取 1.20 g 氢氧化钠（6.3），溶于水，移至 1000 ml 聚乙烯瓶，用水稀释并定容至标线，混匀；或称取 1.68 g 氢氧化钾（6.4），溶于水，移至 1000 ml 聚乙烯瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀；临用现配。

6.8 磷酸根贮备液： $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.4329 g 磷酸二氢钾（6.2），溶于水，移至 1000 ml 容量瓶，用水稀释并定容至标线，混匀，转移至试剂瓶中，于 4°C 以下冷藏保存，保存期为 3 个月。可直接购买市售有证标准溶液，于 4°C 以下冷藏保存，或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并混匀。

6.9 磷酸根标准使用液： $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 50.0 \text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 磷酸根贮备液（6.8）于 200 ml 容量瓶，用水稀释并定容至标线，混匀，临用现配。

6.10 淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制，下列淋洗液种类和浓度供参考。

6.10.1 氢氧化钾淋洗液：同氢氧化钾浸提液（6.7）， $c(\text{KOH}) = 30 \text{ mmol/L}$ 。

6.10.2 碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。

称取 0.6784 g 碳酸钠（6.5）和 0.1680 g 碳酸氢钠（6.6），分别溶于适量水中，全部转移至 2000 ml 容量瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀。

注1：如仪器具备自动在线生成淋洗液功能，可自动生成。

注2：淋洗液使用前应经超声脱气、过滤或加氮气保护。

6.11 C_{18} 固相萃取柱。

C_{18} 固相萃取柱使用前须进行活化。用注射器分别移取 10 ml 甲醇（6.1）和 15 ml 水，依次轻推过柱，将小柱平放约 30 min，即可使用。

6.12 滤筒。

石英材质，对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99.5%。如滤筒空白本底值高于方法测定下限，须用水反复浸洗。将滤筒放入大烧杯中，加适量水浸没，用石蜡封口膜或表面皿

盖好烧杯，放入超声波清洗器超声 10 min。将滤筒取出，用水反复冲洗，将洗涤后的滤筒放在滤筒架上，常温晾干后备用。每批次抽取 2 只滤筒测其本底，直至本底值低于方法测定下限，否则重复上述步骤。

6.13 滤膜。

石英材质，直径 90 mm，对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99.5%。如滤膜空白本底值高于方法测定下限，须用水反复浸洗。将滤膜放入大烧杯中，加适量水浸没，用石蜡封口膜或表面皿盖好烧杯，放入超声波清洗器中超声 10 min。将滤膜取出，用水反复冲洗，将洗涤后的滤膜放在试管架上，常温晾干后备用。每批次抽取 2 只滤膜测其本底，直至本底值低于方法测定下限，否则重复上述步骤。

6.14 旋盖式广口聚乙烯密封管：50 ml、100 ml。

6.15 水系微孔滤膜：孔径为 0.45 μm 。

6.16 一次性注射器：1 ml~10 ml。

7 仪器和设备

7.1 烟尘采样器：采样流量 5 L/min~80 L/min，采样头可安装配套滤筒（6.12），其他性能和指标应符合 HJ/T 48 和 HJ 836 的规定。

7.2 颗粒物采样器：采样流量 80 L/min~130 L/min，采样头带支撑滤膜（6.13）的聚乙烯网垫，其他性能和指标应符合 HJ/T 374 的规定。

7.3 离子色谱仪：由离子色谱主机、电导检测器及所需附件组成的分析系统，用于磷酸根的检测。

7.4 色谱柱：阴离子色谱柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷基醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。

7.5 超声波清洗仪：频率 40 KHz~60 KHz。

7.6 抽气过滤装置：配备有适合尺寸的孔径为 0.45 μm 微孔滤膜使用。

7.7 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集

8.1.1 固定污染源废气采样

固定污染源废气监测布点和采样应按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行，具体采样装置见图 1。

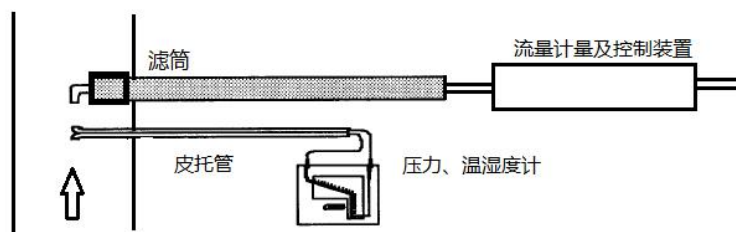


图 1 固定污染源废气采样装置图

将滤筒（6.12）装入采样管头部的滤筒夹内，并检查系统的气密性。将装有滤筒的烟尘采样管（7.1）伸入排气筒内的采样点进行等速采样，连续采集 1 h 或 1 h 等时间间隔采集 3 个~4 个样品。采样完毕后，小心取出滤筒，将滤筒封口向内折叠，竖直放入 100 ml 旋盖式广口聚乙烯密封管（6.14）或放入采样盒中，待测。

8.1.2 无组织排放监控点空气采样

无组织排放监控点空气监测布点和采样应按照 HJ/T 55 的相关规定执行。采样时，将滤膜（6.13）装入颗粒物采样器（7.2）中的滤膜夹内，并检查系统的气密性，合格后连续采样 1 h；采样完毕后，小心取出滤膜，将滤膜对折放入 50 ml 旋盖式广口聚乙烯密封管（6.14）或密封袋中，待测。

8.1.3 全程序空白

每批样品至少带 2 个全程序空白样品，将同批次空白滤筒（6.12）或滤膜（6.13）带至采样现场，与采样器连接，但不采样，结束后小心取出滤筒/滤膜，按照 8.1.1 和 8.1.2 相同的步骤保存全程序空白样品。

8.2 样品保存和运输

样品应密封保存，48 h 内测定。制备好的试样若不能及时测定，应于 4℃ 以下冷藏密封保存，7 d 内完成分析测定。

8.3 试样的制备

8.3.1 超声波萃取法

向装有滤筒/滤膜样品（8.1.1 或 8.1.2）的聚乙烯密封管中加入适量浸提液（6.7），保证滤筒/滤膜被浸没；旋紧旋盖，放入超声波清洗仪（7.5）中，超声 60 min 后取出，冷却混匀。将浸出液经装有 0.45 μm 水系微孔滤膜（6.15）的抽气过滤装置（7.6）过滤，滤筒样品滤入 100 ml 容量瓶、滤膜样品滤入 50 ml 容量瓶，用少量浸提液洗涤密封管及样品残渣 3 次~4 次，洗涤液并入容量瓶中，定容待测。

8.3.2 加热浸出法

将采样所得样品(8.1.1或8.1.2)移入250 ml具塞磨口锥形瓶中,用适量浸提液(6.7)浸没滤筒/滤膜;瓶口上倒放一玻璃漏斗,于电炉或电热板上加热近沸,约30 min后取下,冷却。将浸出液经装有0.45 μm水系微孔滤膜(6.15)的抽气过滤装置(7.6)过滤,滤筒样品滤入100 ml容量瓶、滤膜样品滤入50 ml容量瓶,用少量浸提液洗涤锥形瓶及样品残渣3次~4次,洗涤液并入容量瓶中,定容待测。

8.4 全程序空白试样的制备

将全程序空白滤筒/滤膜(8.1.3),按照与试样制备(8.3.1或8.3.2)相同的步骤,制备成全程序空白试样。

8.5 实验室空白试样的制备

使用与样品同批次的滤筒/滤膜(6.12或6.13)2个,按照与试样制备(8.3.1或8.3.2)相同的步骤,制备成实验室空白试样。

9 分析步骤

9.1 色谱参考分析条件

可根据仪器型号及配置优化淋洗液浓度、流速、进样体积等参数,也可采用梯度淋洗等条件缩短样品分离时间,以下所给离子色谱分析条件供参考。

9.1.1 参考条件 1

氢氧化钾淋洗液(6.10.1),等度淋洗,流速:1.00 ml/min,柱温为室温(不低于18℃)。抑制型电导检测器。进样体积:25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录A中图A.1。

9.1.2 参考条件 2

碳酸钠/碳酸氢钠淋洗液(6.10.2),等度淋洗,流速:0.7 ml/min,抑制型电导检测器,连续自循环再生抑制器。进样体积:25 μl。此参考条件下的标准溶液色谱图见附录A中图A.2。

9.2 标准曲线的建立

分别准确移取0 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、5.00 ml、10.0 ml、20.0 ml磷酸根标准使用液(6.9)置于一组50 ml容量瓶中,用淋洗液定容至标线,混匀,配制成质量浓度分别为0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L的标准系列溶液(此为参考浓度)。按照离子色谱参考分析条件(9.1),从低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进行测定,以磷酸根的质量浓度(以 PO_4^{3-} 计,mg/L)为横坐标,与其对应的峰面积或峰高为纵坐标,建立标准曲线。

9.3 试样的测定

按照与标准曲线建立（9.2）相同的分析条件，对试样（8.3）进行测定。当试样中磷酸根的质量浓度超出标准曲线上限时，应对试样进行稀释后再测定。

9.4 空白试验

按照与试样的测定（9.3）相同的分析条件，进行空白试样（8.4 和 8.5）的测定。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

固定污染源废气或无组织排放监控点空气样品中磷酸雾浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho(H_3PO_4) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{1000V'} \times \frac{97.99}{94.99} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(H_3PO_4)}$ ——固定污染源废气或无组织排放监控点空气样品中磷酸雾的浓度， mg/m^3 ；

ρ_1 ——试样中磷酸根的（ PO_4^{3-} ）质量浓度， mg/L ；

ρ_0 ——实验室空白试样中磷酸根（ PO_4^{3-} ）质量浓度的平均值， mg/L ；

V ——试样定容体积， ml ；

D ——试样稀释倍数；

V' ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积， m^3 ；

97.99—— H_3PO_4 的摩尔质量， g/mol ；

94.99—— PO_4^{3-} 的摩尔质量， g/mol 。

10.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

11 准确度

11.1 精密度

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、0.50 mg和1.00 mg的滤筒样品进行了6次重复测定，相当于模拟固定污染源废气磷酸雾浓度为0.125 mg/m^3 、1.25 mg/m^3 和2.50 mg/m^3 采样后测定：实验室内相对标准偏差分别为2.8%~11%、0.9%~7.1%、0.7%~2.9%；实验室间相对标准偏差分别为14%、6.9%、4.2%；重复性限分别为0.03 mg/m^3 、0.14 mg/m^3 、0.14 mg/m^3 ；再现性限分别为0.05 mg/m^3 、0.28 mg/m^3 、0.33 mg/m^3 。

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、0.10 mg和0.20 mg的滤膜样品进行了6次重复测定，相当于模拟无组织排放监控点空气磷酸雾浓度为0.008 mg/m^3 、0.017 mg/m^3 和0.033 mg/m^3 采样后测定：实验室内相对标准偏差分别为4.0%~14%、1.5%~9.9%、1.5%~8.7%；实验室间

相对标准偏差分别为 14%、14%、4.6%；重复性限分别为 0.002 mg/m³、0.003 mg/m³、0.005 mg/m³；再现性限分别为 0.004 mg/m³、0.007 mg/m³、0.006 mg/m³。

11.2 正确度

6 家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、0.50 mg 和 1.00 mg 的滤筒样品进行了 6 次重复测定，相当于模拟固定污染源废气磷酸雾浓度为 0.125 mg/m³、1.25 mg/m³ 和 2.50 mg/m³ 采样后测定：加标回收率分别为 82.3%~118%、91.5%~110%、96.6%~107%；加标回收率最终值分别为 96%±26%、102%±14%、103%±8%。

6 家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、0.10 mg 和 0.20 mg 的滤膜样品进行了 6 次重复测定，相当于模拟无组织排放监控点空气磷酸雾浓度为 0.008 mg/m³、0.017 mg/m³ 和 0.033 mg/m³ 采样后测定：加标回收率分别为 74.7%~113%、88.3%~127%、93.7%~107%；加标回收率最终值分别为 98%±28%、102%±28%、102%±10%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定 2 个全程序空白和 2 个实验室空白样品。2 个空白样品中磷酸雾浓度的相对标准偏差应在 10%以内，空白样品中磷酸雾浓度均应低于方法测定下限，否则，应查找原因或重新采集样品。

12.2 校准

每批样品应建立标准曲线，标准曲线至少应有 6 个浓度点（包含零浓度点），其线性相关系数应大于 0.995。

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应分析 1 次标准曲线的中间浓度点标准溶液，其测定结果与标准值间的相对误差应在±10%以内，否则，应重新建立标准曲线。

12.3 有证标准物质

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少测定 1 个含有磷酸根的有证标准物质，其测定结果应在不确定度范围内。

12.4 空白加标试验

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应至少做 1 个空白加标回收试验，样品的加标回收率应在 70%~130%之间。

13 废物处置

实验过程中产生的废液和废物应分类收集和妥善保存，并做好相应标识，按要求安全处理或委托有资质的单位进行处理。

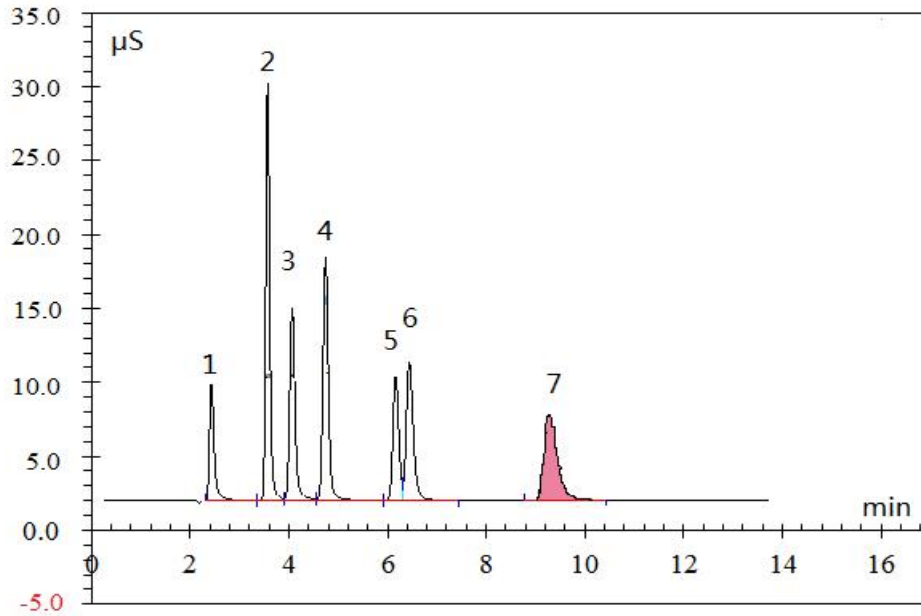
14 注意事项

14.1 应注意仪器分析时整个系统避免进气泡，否则会影响分离效果。

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

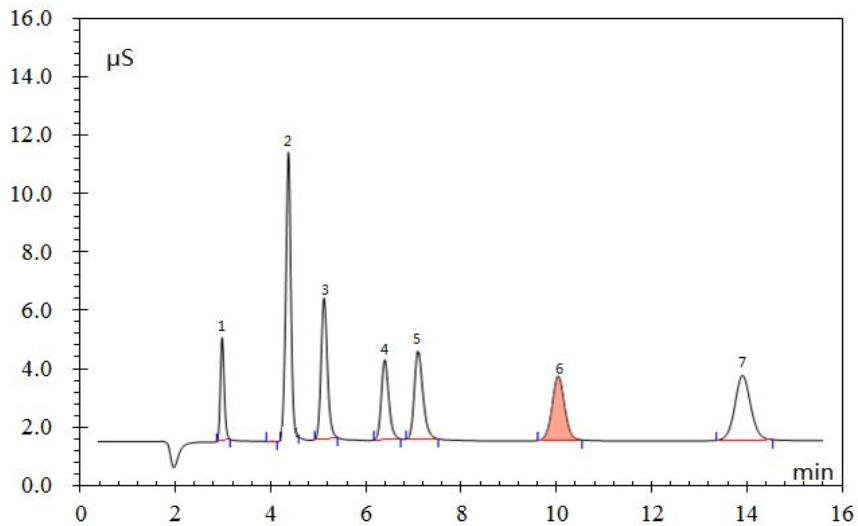
14.3 如出现仪器分析灵敏度下降，应检查柱效及抑制器工作状态，必要时进行更换，以确保分析数据的准确性。

附录 A
 (资料性附录)
 阴离子标准溶液色谱图



1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—SO₄²⁻; 5—Br⁻; 6—NO₃⁻; 7—PO₄³⁻

图 A.1 7 种阴离子标准溶液色谱图 (氢氧化钾体系, ρ=20.0 mg/L)



1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—Br⁻; 5—NO₃⁻; 6—PO₄³⁻; 7—SO₄²⁻

图 A.2 7 种阴离子标准溶液色谱图 (碳酸盐/碳酸氢盐体系, ρ=10.0 mg/L)