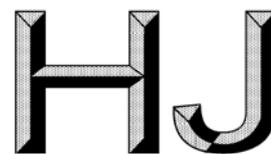


附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 545—20□□
代替HJ 545—2009

固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法

Stationary source emission—Determination of total gaseous phosphorus
—Quimociac volumetric analysis

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度与准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	6

前 言

为了贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中气态总磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中气态总磷的喹钼柠酮容量法。

本标准是对《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法》（暂行）（HJ 545-2009）的修订。

本标准首次发布于2009年，本次为第一次修订，本次修订主要对该方法的检出限、干扰和消除、仪器设备、样品采集、试剂制备及分析步骤等内容重新进行了规定，增加了精密度和准确度，补充了质量保证和质量控制内容。

自本标准实施之日起，《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法》（暂行）（HJ 545-2009）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市环境保护监测中心、四川省工业环境监测研究院。

本标准验证单位：四川省工业环境监测研究院、北京市朝阳区环境保护监测站、北京市东城区环境保护监测站、北京市海淀区环境保护局监测站、北京华测北方检测技术有限公司。

本标准环境保护部201□年□□月□□日批准。

本标准自201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法

警告：本方法中配制溴化硝酸溶液的试剂具有腐蚀性，应在通风橱内操作，采样和实验室操作时须小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用大量水冲洗。

1 适用范围

本标准规定了固定污染源废气中测定气态总磷的喹钼柠酮容量法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中气态总磷的测定。

本标准的检出限为 30 μg ，当采样体积为 4.5 L 时，气态总磷的检出限为 6.7 mg/m^3 ，测定下限为 27 mg/m^3 。

2 规范性引用文件

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

GB/T 16157 固定污染源废气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

气态总磷 total gaseous phosphorus

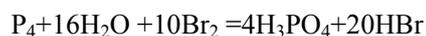
在固定污染源废气中呈气态单质磷及磷化合物的总称。

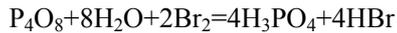
4 方法原理

固定污染源废气中的气态总磷用溴化硝酸吸收液吸收并氧化成正磷酸根，在酸性介质中，正磷酸根与加入的沉淀剂喹钼柠酮反应，生成黄色磷钼酸喹啉 $((\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{H}_3[\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O})$ 沉淀。经过滤、洗涤后，将沉淀溶解于过量氢氧化钠溶液中，然后用盐酸标准溶液滴定过量的氢氧化钠，即可计算出固定污染源废气中气态总磷含量。

反应式如下：

吸收反应：

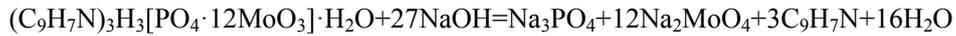




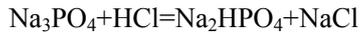
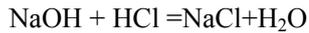
沉淀反应:



溶解反应:



滴定反应:



5 干扰和消除

硫酸盐含量达到磷含量的 500 倍时不产生干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂,实验用水均为 6.1 制备的水。

6.1 水:无二氧化碳水,用下述方法之一制备。

6.1.1 煮沸法:

根据需要取适量水至烧杯中,煮沸至少 10 min,或使水量蒸发 10%以上,加盖放冷。

6.1.2 曝气法:

将惰性气体或纯氮气通入水至饱和。

6.2 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42\text{g/ml}$, 优级纯。

6.3 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{g/ml}$, 优级纯。

6.4 邻苯二甲酸氢钾: $\rho(\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4) = 1.64\text{g/ml}$, 基准试剂。

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

6.6 溴水: $\rho(\text{Br}_2) = 3.12\text{g/ml}$ 。

6.7 硝酸溶液: 1+1。

6.8 溴化硝酸

浓硝酸(6.2)加溴水(6.6)至饱和,或 60 ml 硝酸溶液(6.7)中,加入 20 ml 溴水(6.6)。

6.9 喹钼柠酮溶液

6.9.1 称取 70 g 二水合钼酸钠 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 100 ml 水中;

6.9.2 称取 60 g 一水合柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶解于 150 ml 水和 85 ml 硝酸(6.2)中;

6.9.3 在不断搅拌下, 缓缓地将溶液 6.9.1 倒入溶液 6.9.2 中;

6.9.4 在 100 ml 水中加入 35 ml 硝酸(6.2)和 5 ml 喹啉 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$);

6.9.5 将溶液 6.9.4 倒入溶液 6.9.3 中, 于暗处放置 12 h 后, 用玻璃滤坩过滤, 于滤液中加入 280 ml 丙酮 (CH_3COCH_3), 用水稀释至 1000 ml, 混匀, 贮存于聚乙烯瓶或桶中, 避光保存。

6.10 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 0.3 \text{ mol/L}$ 。

6.10.1 配制

称取 12 g NaOH, 用水溶解, 移入 1000 ml 容量瓶中, 稀释至刻线, 混匀。

6.10.2 标定

称取 1.3 g 于 105 °C ~ 110 °C 电烘箱中干燥至恒重的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾 (6.4), 溶解于 50 ml 水中, 加 2 滴酚酞指示液 (6.12), 用配制好的氢氧化钠溶液 (6.10.1) 滴定至溶液呈粉红色, 并保持 30 s 不变色, 记录消耗的体积。

氢氧化钠标准滴定溶液浓度由式 (1) 计算:

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1000}{V \times 204.22} \quad (1)$$

式中: $c(\text{NaOH})$ —— 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

m —— 邻苯二甲酸氢钾的质量, g;

V —— 氢氧化钠溶液的体积, ml;

204.22 —— 邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量, g/mol。

6.11 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.11.1 配制

量取 8.4 ml 盐酸 (6.3), 加入 1000 ml 水中, 混匀。

6.11.2 标定

准确吸取 50.0 ml 盐酸溶液(6.11.1)于 250 ml 锥形瓶中, 加入 50.0 ml 水, 加入 2 滴酚酞指示液(6.12), 用氢氧化钠标准滴定溶液 (6.10) 滴定至粉红色, 并保持 30 s 不变色, 记录消耗的体积。

盐酸标准滴定溶液浓度由式 (2) 计算:

$$c(HCl) = \frac{c_1 \cdot V_1}{V} \quad (2)$$

式中: $c(HCl)$ —— 盐酸标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V —— 盐酸溶液的体积, ml;

c_1 —— 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 —— 氢氧化钠标准滴溶液的体积, ml。

6.12 酚酞指示液: $\rho=10$ g/L。

称取 1 g 酚酞溶解于 100 ml 无水乙醇 (6.5) 中。

7 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃量器。

7.1 烟气采样器: 流量范围 (0~1) L/min。

7.2 滴定管: 25 ml。

7.3 烟道气吸收瓶: 100 ml。

7.4 抽滤器。

7.5 抽滤滤膜, 0.45 μm 。

7.6 电炉或电热板。

7.7 烘箱。

8 样品

8.1 样品采集

采样按照《固定污染源废气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T16157)执行, 采样器应在使用前进行气密性检查和流量校准, 清洗采样管的采样嘴, 并吹干。在采样器和吸收瓶中间连接两个缓冲瓶, 内置各 40 ml 蒸馏水。串联两个吸收瓶, 吸收液各为 40 ml 溴化硝酸 (6.8)。以 0.3 L/min 的流量采集, 采样时间为 (10~15) min, 并做好采样记录。

8.2 样品保存

样品采集后, 于 (0~4) $^{\circ}\text{C}$ 保存, 一周内测定。

8.3 试样制备

将采样所得吸收液合并，倒入烧杯中，在通风厨内，加热蒸发，浓缩到 10 ml 左右，使之完全氧化。再加入盐酸（6.3），继续赶溴，直至溶液呈无色，得试样溶液。

8.4 全程序空白试样的制备

取同时配置的空白吸收液，与样品同时运输和保存，并按 8.3 制备成全程序空白试样。

9 分析步骤

9.1 试料制备

在试样（8.3）中加入 10 ml 硝酸溶液（6.7），用水稀释至约 100 ml，盖好表面皿，在电炉上加热至沸，在不断搅拌下加入 45 ml 喹钼柠酮溶液（6.9），继续加热，保持微沸 1 min，取下烧杯，静置冷却至室温，用抽滤装置过滤，并用水洗涤沉淀至中性。

9.2 试料分析

将沉淀和滤膜移入 250ml 锥形瓶中，加入氢氧化钠标准滴定溶液（6.10），边加边摇待沉淀全部溶解后再过量 5 ml~6 ml，最后记录所加氢氧化钠标准滴定溶液的体积。加入 50 ml 水，加入 2 滴酚酞指示液（6.12），用盐酸标准滴定溶液（6.11）滴定至粉红色刚好消失为终点。

9.3 全程序空白试样分析

全程序空白试样分析步骤同试料制备（9.1）和试料分析（9.2），测出全程序空白试样的磷含量。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

按式（3）计算出试料溶液中的磷含量：

$$m(\text{P}) = (c_1 V_1 - c_2 V_2) \times 0.001191 \times 10^3 \quad (3)$$

式中： $m(\text{P})$ ——试料溶液中的磷含量，mg；

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V_1 ——加入氢氧化钠标准滴定溶液的体积，ml；

c_2 ——盐酸标准滴定溶液的浓度，mol/L；

V_2 ——滴定所消耗盐酸标准滴定溶液的体积，ml；

0.001191——每毫摩尔氢氧根对应磷的质量，g/mmol；

按式（4）计算出固定污染源废气中气态总磷的含量：

$$\rho(P) = \frac{(m - m_0) \times 10^3}{V_{nd}} \quad (4)$$

式中： $\rho(P)$ ——固定污染源废气中气态总磷含量，mg/m³；

m ——试料溶液中的磷含量，mg；

m_0 ——全程序空白溶液中的磷含量，mg；

V_{nd} ——标准状态下所抽取固定污染源废气的体积，L。

10.2 结果表示

依据上述公式计算污染源废气中气态总磷的含量，计算结果取 2 位有效数字。

11 精密度与准确度

11.1 精密度：

6 家实验室分别对 0.20 mg、2.50 mg、5.00 mg 三种磷含量的溴化硝酸吸收液进行了 6 次平行测试，实验室内标准偏差分别为：0.0063 mg~0.012 mg、0.0071 mg~0.049 mg、0.029 mg~0.104 mg；实验室间标准偏差为：0.0105 mg、0.0562 mg、0.0454 mg；重复性 r 为：0.022 mg、0.25 mg、0.18 mg；再现性 R 分别为：0.042 mg、0.18 mg、0.28 mg。

11.2 准确度：

6 家实验室分别对空白溴化硝酸吸收液进行 3 种含量（磷含量为 0.20 mg、2.50 mg、5.00 mg）的加标分析测定，实验室内加标回收率分别为：95.0%~110%，96.4%~102%，98.0%~101%；实验室间加标回收率最终值：(102%±10.5%)0.20，(99.3%±4.9%)2.50，(99.3%±2.1%)5.00。

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少做一个全程序空白，其测定结果应低于方法检出限；

12.2 每批样品至少做一个空白加标样品，加标回收率在 90%~110%；

12.3 其他按《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）》（HJ/T 373-2007）执行。