

附件 5

《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼
柠酮容量法》（征求意见稿）

编制说明

《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法》编制组

二〇一五年一月

项目名称：固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法

项目统一编号：1207.42

项目承担单位：北京市环境保护监测中心、四川省工业环境监测
研究院

编制组主要成员：栾晓佳、刘保献、陈俊、华蕾、邹本东、庞伟、
沈秀娥

标准所技术管理承办人：邹兰

标准处项目负责人：于勇 雷晶 吴文晖

目 次

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制修订的必要性	1
2.1	气态含磷化合物的环境危害	1
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	2
2.3	污染物分析方法的最新研究进展	2
3	国内外相关分析方法研究	3
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法	3
3.2	国内相关分析方法研究	4
4	标准制修订的基本原则和技术路线	5
4.1	标准制修订的基本原则	5
4.2	标准制修订的适用范围和主要技术内容	5
4.3	标准制修订的技术路线	6
5	方法研究报告	9
5.1	方法研究的目标	9
5.2	方法原理	9
5.3	试剂和材料	9
5.4	仪器和设备	11
5.5	样品	11
5.6	分析步骤	12
5.7	样品采集条件试验	12
5.8	样品保存条件试验	16
5.9	干扰试验	17
5.10	结果计算与表示	17
5.11	方法性能指标	17
6	方法验证	20
6.1	方法验证方案	20
6.2	方法验证过程	21
7	与开题报告的差异说明	22
8	函审意见回馈	25
9	参考文献	26
	附件一：方法验证报告	28

《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2010年5月国家环保部发布了《关于开展2010年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2010]486号),下达了“固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法(修订暂行标准)”的项目计划,项目统一编号为1207.42,北京市环境保护监测中心承担了该标准的编制工作。

1.2 工作过程

北京市环境保护监测中心于2009年11月承担了《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法(暂行)》(HJ545-2009)标准编制工作,该暂行标准已于2009年12月30日颁布实施。在暂行标准编制过程中对该方法进行了文献调研和初步研究。接到《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法》(HJ545-2009)标准方法制修订的任务后,马上成立了标准编制组,召开了标准制修订工作启动会。标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料,结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订技术路线。

2 标准制修订的必要性

2.1 气态含磷化合物的环境危害

2.1.1 气态含磷化合物的基本理化性质

本标准测定的气态总磷是指在固定污染源废气中呈气态单质磷及磷化合物的总称。黄磷尾气的主要成分是一氧化碳,含量在90%左右,电炉法制磷是在高温下进行还原反应,因此尾气中的杂质基本上以还原态形式存在,其中磷主要是 P_4 和 PH_3 ^[1]。

黄磷,与白磷分子式相同,分子式 P_4 ,分子量123.89,黄色略白蜡状固体,通常保存在水中,几乎不溶于水,难溶于乙醇和甘油,较易溶于乙醚、苯、二硫化碳等。

PH_3 是一种无色、高毒、易燃的气体,该气体比空气重并有类似腐鱼样臭味,与空气混合浓度达到一定程度时可发生爆炸,如果遇到痕量其它磷的氢化物如乙磷化氢,会引起自燃。

2.1.2 气态含磷化合物的来源

气态含磷化合物的主要来源是黄磷工业生产所产生的废气,也会在磷化工、镁粉制备、次磷酸钠生产、乙炔生产、饲料发酵、半导体工业生产和熏蒸杀虫等过程中产生。

2.1.3 气态含磷化合物的环境危害

吸入磷化氢会对心脏、呼吸系统、肾、肠胃、神经系统和肝脏造成影响。当空气中浓度为 $2\sim 4\text{mg}/\text{m}^3$ 人可嗅到其气味； $9.7\text{mg}/\text{m}^3$ 以上浓度，可致中毒； $550\sim 830\text{mg}/\text{m}^3$ 接触 $0.5\sim 1.0$ 小时发生死亡， $2798\text{mg}/\text{m}^3$ 可迅速致死。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

黄磷工业的污染物排放对环境的影响较为严重，气态含磷化合物会对人体健康造成一定程度的伤害，气态总磷的污染排放和环境保护之间的问题也越来越突出。特别是最近几年，我国已经成为世界上最大的黄磷生产国家，但目前尚无气态总磷的现行国家标准。在最新发布《黄磷工业污染物排放标准》（征求意见稿）^[2]中，规定了新建企业黄磷电炉尾气中气态总磷的排放限值为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ （以 P 计）。样品分析过程要便于操作，易于掌握。所以，制修订一个适合目前环保需要的气态总磷监测标准具有非常重要的意义，以便能更好地为环境保护及环境治理工作提供真实可靠的科学依据。

2.3 污染物分析方法的最新研究进展

2.3.1 现行污染物分析方法标准

目前国内有关固定污染源废气中气态总磷的测定标准为最近新实施的《固定污染源废气气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法（暂行）》（HJ545-2009），该标准利用溴化硝酸吸收液吸收固定污染源废气中的气态总磷并将其氧化成正磷酸根，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沉淀。经过滤、洗涤后，将沉淀溶解于过量的碱标准滴定溶液中，然后用盐酸标准滴定溶液滴定过量的碱，即可计算出固定污染源废气中的气态总磷含量。该标准具有理论可行、采样方便、仪器设备常见、易于推广等特点。

然而，由于种种原因，目前该暂行标准还存在许多不足的地方，需要进一步的修订和完善。例如，该标准方法无精密度和准确度，根据国标要求，需要补充该部分内容。该标准的质量保证和质量控制部分还不明确，需要进行补充。

2.3.2 污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展

对于固定污染源废气中气态总磷的监测方法和仪器的研究主要集中在样品的采集和分析部分，目前，气态总磷样品的采集方法主要是按照《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，即在烟气采样装置上串联两个吸收瓶，吸收液各为 10ml 溴化硝酸。

气态总磷的测定方法大体上主要分为四种：重量法、容量法、光度法和离子色谱法。气态总磷的分析新方法的研究主要集中在光度法和离子色谱法。光度法主要利用正磷酸盐与特

定物质经过一系列的化学反应生成或被还原成可被光度计测定的物质，依靠分光光度计进行测定。目前国内外均有不少厂家在生产，例如北京普析通用的TU-19系列、美国哈希公司的DR/800分光光度计等均可满足测定需要。离子色谱法主要利用离子色谱测定正磷酸或正磷酸盐从而计算出气态总磷的含量。样品随氢氧化钾淋洗液进入阴离子分离柱，分离出样品中的磷酸根离子，用电导检测器进行检测。将样品的色谱峰与磷酸盐标准溶液的色谱峰相比较，根据保留时间定性，峰高或峰面积定量。方法所依靠的离子色谱仪的应用已经很普遍，技术也越来越成熟，例如戴安公司最新推出的ICS3000型号的离子色谱在使用效率和应用能力方面均有较大幅度的提高。

2.3.3 选择本方法的原因

重量法测定气态总磷直接使用分析天平称量沉淀的质量，是常量分析中准确度最好，精密密度较好的分析方法之一，适用范围广，但操作繁琐、费时。对于气态总磷浓度较高的污染源样品，由于沉淀量较多，干燥温度和时间对测量结果的影响很大。光度法测定气态总磷有操作简单的优点，但线性范围有限，干扰物质较多，不适于气态总磷浓度较高的污染源废气。离子色谱法测定气态总磷具有选择性好、灵敏度高、高效快速的优点，但受仪器昂贵的制约，无法在全国范围内推广。目前，在固定污染源气态总磷的监测方面，容量法因其准确度高、易于掌握、测量范围广泛、仪器要求较低等原因最为可行。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法

目前，国内外尚无有关固定污染源废气中气态总磷的分析标准，查阅了欧盟、ISO等国际组织均未发现固定污染源废气中气态总磷的分析标准，仅能查阅到相关的一些文献。故本部分主要针对本方法的主要技术手段以及本方法研究的需要，对国外有关总磷测定的文献和应用标准进行了查阅，为本标准的制修订提供一定的研究资料。文献如下：

ISO 6878-2004 Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method^[4].标准中用钼酸铵光谱测定水中的磷。

ISO 15681-2-2003 Water quality - Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) - Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA)^[5].标准中用流量分析(FIA 和 CFA)法测定水中的磷。

ISO 10304-1-2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite,

phosphate and sulfate^[6].标准中用离子色谱法测定水中的阴离子, 包括正磷酸盐。

ISO 10695-2000 Water quality - Determination of selected organic nitrogen and phosphorus compounds - Gas-chromatographic methods^[7].标准中用气相色谱法测定水中含磷化合物。

EPA Method 365.1 Phosphorus, All Forms (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid)^[8].方法中用钼酸铵比色法测定水中磷。

EPA Method 365.5 Phosphorus, Total (Colorimetric, Automated, Block Digestor AA II)^[9].方法中用过硫酸钾氧化钼酸铵比色法测定水中总磷。

3.2 国内相关分析方法研究

气态总磷的定量方法在国内使用比较多的主要可分为四种: 重量法、容量法、光度法和离子色谱法。

重量法主要用喹钼柠酮将吸收液中的磷全部沉淀, 沉淀经过滤、洗涤、烘干、称重, 即可计算气态总磷的含量^[10]。重量法所用设备较少, 原理比较简单, 但对于气态总磷浓度较高的污染源样品, 由于沉淀量较多, 干燥温度和时间对测量结果的影响很大, 固不适宜采用。

容量法利用溴化硝酸吸收液吸收固定污染源废气中的气态总磷并将其氧化成正磷酸根, 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沉淀。经过滤、洗涤后, 将沉淀溶解于过量的碱标准滴定溶液中, 然后用盐酸标准滴定溶液滴定过量的碱, 即可计算出固定污染源废气中的气态总磷含量。该方法仪器设备常见、准确度高、容易掌握, 更便于推广。

光度法主要利用正磷酸盐与特定物质经过一系列的反应生成或被还原成可被光度计测定的物质, 依靠分光光度计进行测定。光度法测定气态总磷有操作简单的优点, 但线性范围有限, 干扰物质较多, 不适于气态总磷浓度较高的污染源废气。

离子色谱法主要利用离子色谱测定正磷酸或正磷酸盐从而计算出气态总磷的含量。样品随氢氧化钾淋洗液进入阴离子分离柱, 分离出样品中的磷酸根离子, 用电导检测器进行检测。将样品的色谱峰与磷酸盐标准溶液的色谱峰相比较, 根据保留时间定性, 峰高或峰面积定量。离子色谱法测定气态总磷具有准确度高、灵敏度高、选择性较高、干扰少的优点, 但受仪器昂贵的制约, 无法在全国范围内推广。

一直以来, 我国未对气态总磷的分析制定标准方法, 但由于环保工作的需要, 为配套《黄磷污染物排放标准》的制修订暂时起草了《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法(暂行)》(HJ545-2009), 本方法以该暂行标准为基础, 采用喹钼柠酮容量法测量污染源废气中的气态总磷。该方法采样方便、仪器设备常见、容易掌握、便于推广, 与重量法、光

度法、离子色谱法相比较更适合污染源废气中气态总磷的测定。

4 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》、GB/T1.1-2000《标准化工作导则》、GB/T20001.4-2001《标准编写规则第4部分：化学分析方法》及HJ/T 168-2010《环境监测分析方法标准制订技术导则》的要求，国内同行业已使用的较成熟的参考文献。标准制（修）订的基本原则如下：

- (1) 方法的检出限和测定范围满足相关环保标准和环保工作的要求。
- (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。

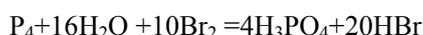
4.2 标准制修订的适用范围和主要技术内容

本标准适用于固定污染源废气中气态总磷的测定。方法的检出限为 0.03mg，当采样体积为 4.5L 时，检出限为 6.7mg/m³，可以满足《黄磷工业污染物排放标准》（征求意见稿）^[1]中规定的新建企业黄磷电炉尾气中气态总磷排放限值为 10mg/m³ 的要求。

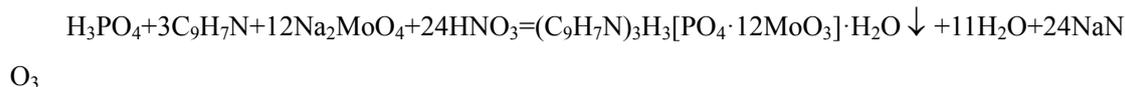
本方法原理是：黄磷生产排气中的气态总磷用溴化硝酸吸收液吸收并氧化成正磷酸根，在酸性介质中，正磷酸根与加入的沉淀剂喹钼柠酮反应，生成黄色磷钼酸喹啉沉淀。经过滤、洗涤后，将沉淀溶解于过量的碱标准滴定溶液中，然后用盐酸标准滴定溶液滴定过量的碱，即可计算出黄磷生产排气中气态总磷含量。

反应式如下：

吸收反应：



沉淀反应：

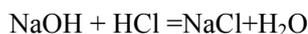


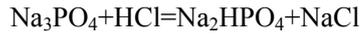
O₃

溶解反应：



滴定反应：





4.3 标准制修订的技术路线

4.3.1 标准制订的工作程序

标准制修订应严格遵守 HJ168-2010 规定的工作程序，工作程序见图 4-1。

4.3.2 方法研究的技术路线

本标准主要依据《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法（暂行）》（HJ545-2009）进行修订，将通过实验进一步完善样品采集方法、样品分析条件，完善方法干扰、特性指标参数及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。标准制修订技术路线见图4-2。方法实验内容见表4-1。

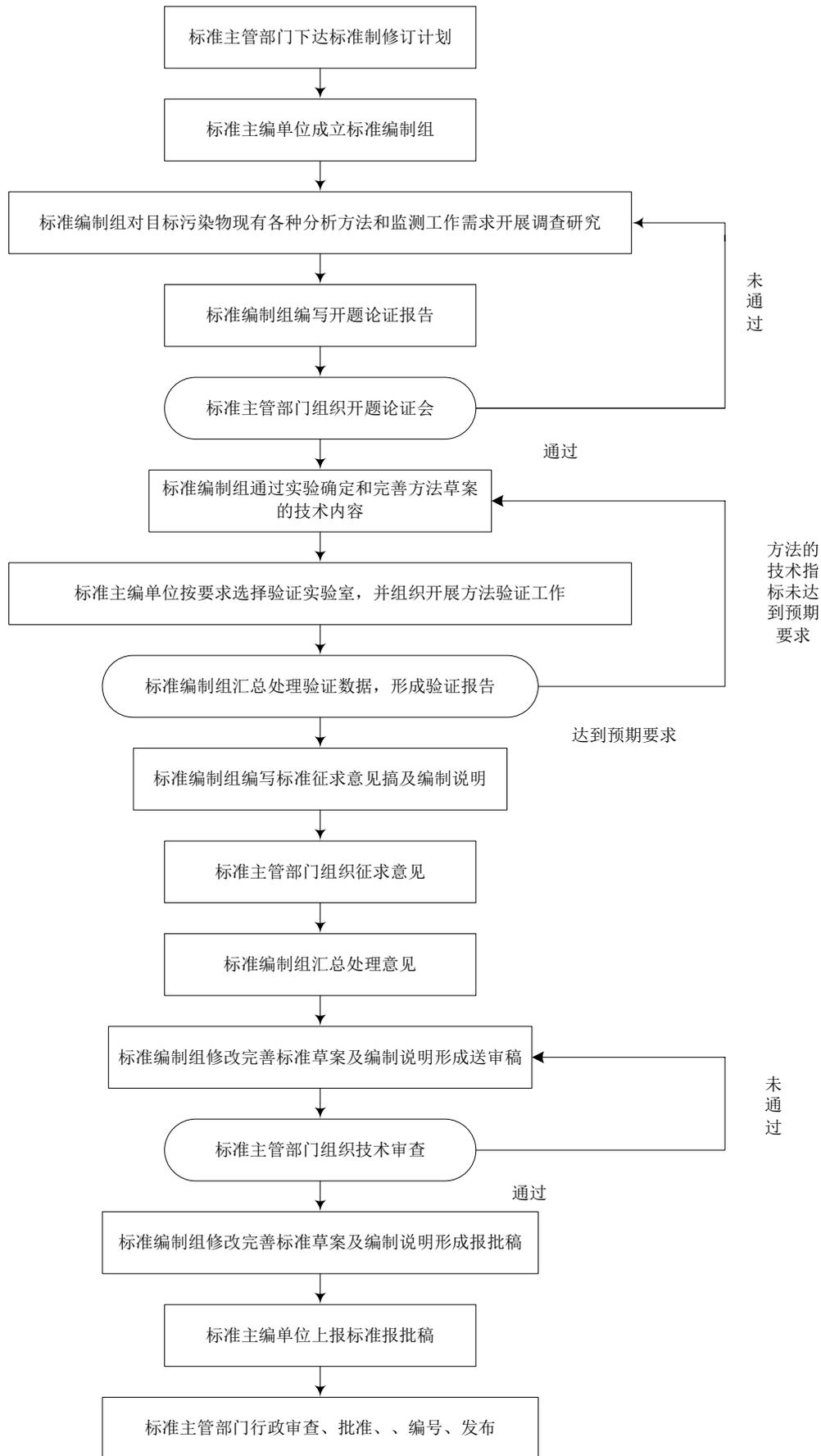


图4-1 工作程序图

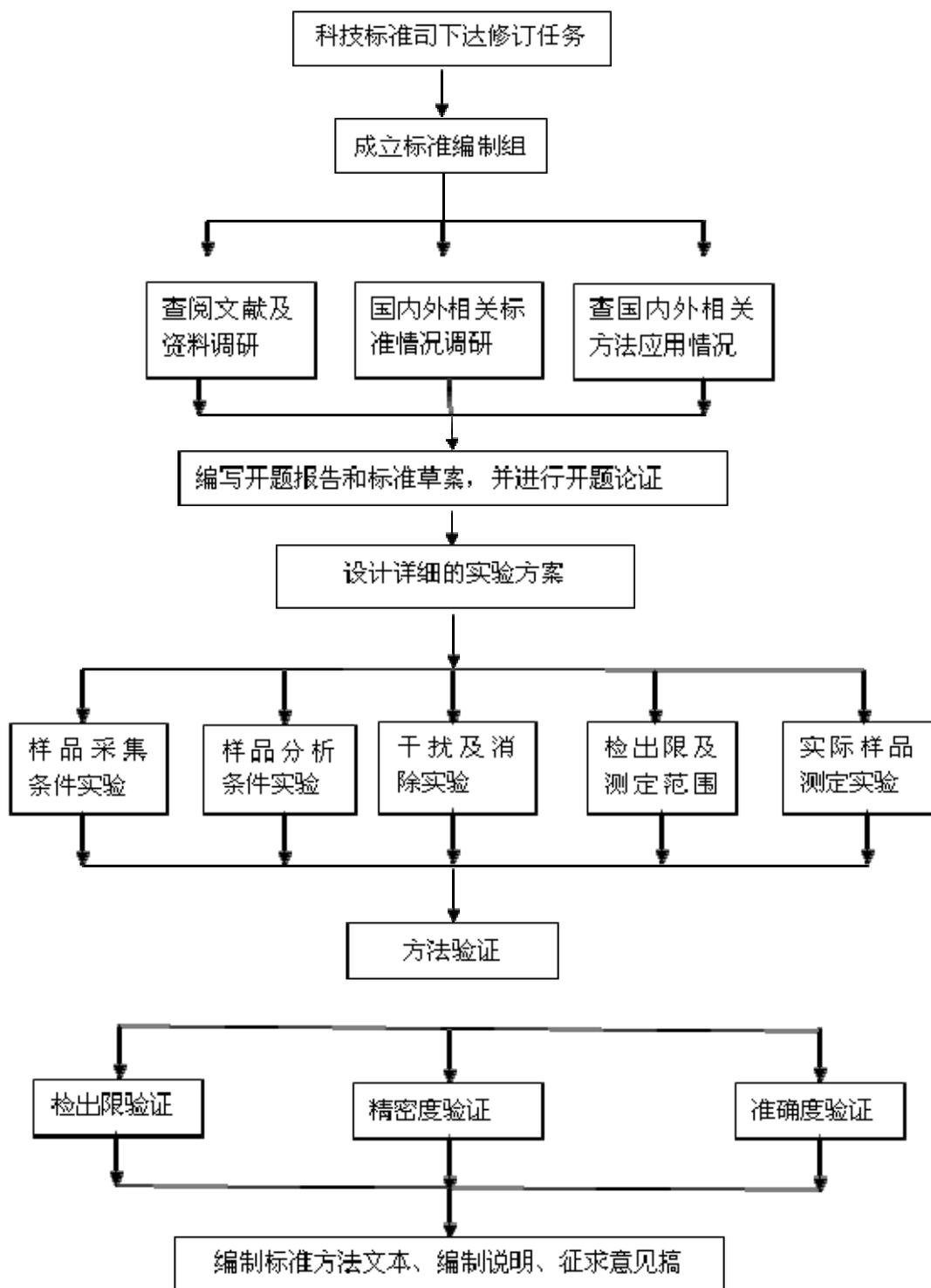


图4-2 标准制修订技术路线图

表 4-1 方法实验内容

项目	条件实验内容
1. 样品采集条件实验	1. 吸收液体积的确定 2. 采集装置的选择 3. 采集流量的确定 4. 采集时间的确定 5. 实验环境条件的确定
2. 样品分析条件实验	1. 样品分析过程，试剂加入量的确定 2. 喹钼柠酮溶液的制备和保存 3. 实验环境条件的确定
3. 干扰及消除实验	由于本标准是黄磷工业的配套标准，应依照黄磷尾气中的主要成分探讨干扰物质及消除方法。
4. 检出限及测定范围实验	检出限及测定范围的确定
5. 实际样品测定实验	主要进行实际样品的穿透试验

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

- (1) 本标准适用于固定污染源废气中气态总磷的测定。
- (2) 本标准的检出限为 0.03mg，当采样体积为 4.5 L 时，气态总磷的检出限为 6.7mg/m³。

5.2 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 ((C₉H₇N)₃H₃[PO₄·12MoO₃]·H₂O)) 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。

5.3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水均为 5.3.1 制备的水。

5.3.1 水：无二氧化碳水，用下述方法之一制备。

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

5.3.1.2 曝气法：将惰性气体或纯氮气通入水至饱和。

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

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

5.3.4 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。

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

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

5.3.7 硝酸溶液：1+1。

5.3.8 溴化硝酸

浓硝酸(5.3.2)加溴水(5.3.6)至饱和，或60 ml硝酸溶液(5.3.7)中，加入20 ml溴水(5.3.6)。

5.3.9 喹钼柠酮溶液

5.3.9.1 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；

5.3.9.2 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(5.3.2)中；

5.3.9.3 在不断搅拌下，缓缓地将溶液5.3.9.1倒入溶液5.3.9.2中；

5.3.9.4 在100 ml水中加入35 ml硝酸(5.3.2)和5 ml喹啉($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$)；

5.3.9.5 将溶液5.3.9.4倒入溶液5.3.9.3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。

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

5.3.10.1 配制

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

5.3.10.2 标定

称取1.3g于105℃~110℃电烘箱中干燥至恒重的工作基准试剂邻苯二甲酸氢钾(5.3.4)，溶解于50 ml水中，加2滴酚酞指示液(5.3.12)，用配制好的氢氧化钠溶液(5.3.10.1)滴定至溶液呈粉红色，并保持30 s不变色，同时做空白试验，记录消耗的体积。

氢氧化钠标准滴定溶液浓度由式(1)计算：

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2) \times 204.22} \quad (1)$$

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_1 ——氢氧化钠溶液的体积，ml；

V_2 ——空白试验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。

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

5.3.11.1 配制

量取8.4 ml盐酸(5.3.3)，加入1000 ml水中，混匀。

5.3.11.2 标定

准确吸取 50.0 ml 盐酸溶液 (5.3.11.1) 于 250 ml 锥形瓶中, 加入 50.0 ml 水, 加入 2 滴酚酞指示液 (5.3.12), 用氢氧化钠标准滴定溶液 (5.3.10) 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。

5.3.12 酚酞指示液: $\rho=10$ g/L。

称取 1 g 酚酞溶解于 100 ml 无水乙醇 (5.3.5) 中。

5.4 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。

5.4.1 烟气采样器: 流量范围 (0~1) L/min。

5.4.2 滴定管: 25ml。

5.4.3 烟道气吸收瓶: 100 ml。

5.4.4 抽滤器。

5.4.5 抽滤滤膜, 0.45 μ m。

5.4.6 电炉或电热板。

5.4.7 烘箱。

5.5 样品

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 40ml 蒸馏水。串联两个吸收瓶, 吸收液各为 40ml 溴化硝酸 (5.3.8)。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。

5.5.1 验证样品的制备

取溴化硝酸吸收液 (5.3.8), 按照验证方案加入相应量的磷标准溶液, 混匀, 作为验证样品。

5.5.2 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（5.3.3），继续赶溴，直至溶液呈无色，得试样溶液。

5.6 分析步骤

5.6.1 试料制备

在试样（5.5.2）中加入 10 ml 硝酸溶液（5.3.7），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（5.3.9），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。

5.6.2 全程序空白试样的制备

取同时配制的空白吸收液，与样品同时运输和保存，并按 5.5.2 制备成全程序空白试样。

5.6.3 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（5.3.10），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（5.3.12），用盐酸标准滴定溶液（5.3.11）滴定至粉红色刚好消失为终点。

5.6.4 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（5.6.1）和试料分析（5.6.3），测出全程序空白试样的磷含量。

5.7 样品采集条件试验

5.7.1 样品采集依据

5.7.1.1 《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》；

5.7.1.2 《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）》。

5.7.2 试验前期准备工作，见表 5-1。

表 5-1 试验前期需要准备的物品

项目	主要内容	备注
主要仪器设备	1.烟气采样器	流量范围（0~1）L/min
	2.其他	
玻璃器皿	1.吸收瓶	
	2. 25ml 滴定管	
	3.250ml 锥形瓶	
	4.其他常用玻璃器皿	
主要试剂、药品	1.邻苯二甲酸氢钾	优级纯
	2.硝酸	优级纯
	3.盐酸	优级纯
	4.无水乙醇	优级纯
	5.溴水	优级纯
	6.二水合钼酸钠	优级纯

	7.一水合柠檬酸	优级纯
	8.喹啉	优级纯
	9.丙酮	优级纯
	10.氢氧化钠	优级纯、片状
	11.酚酞	

5.7.3 现场采样方案及数据

5.7.3.1 吸收瓶的选择

分别串联三个冲击式吸收瓶、气泡式吸收瓶和烟道气吸收瓶，内置 30ml 溴化硝酸，以 0.3L/min 的流量采集 10min，分别计算每种吸收瓶的吸收效率，结果见表 5-2。

表 5-2 吸收瓶的选择试验

	冲击式吸收瓶		气泡式吸收瓶		烟道气吸收瓶	
	第一组	第二组	第一组	第二组	第一组	第二组
第一个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	114.8	136	155	182	78.6	83.1
第二个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	62.5	87.0	75.7	18.0	25.3	28.8
第三个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	28.4	35.4	14.1	6.95	7.31	7.57
缓冲瓶中污染物浓度(mg/m ³)	1.08	1.59	0.71	0.41	0.36	0.39
污染物总量(mg/m ³)	206.8	260.0	245.5	207.4	111.6	119.8
吸收效率 (%)	85.7	85.8	94.0	96.4	93.1	93.4
组平均吸收效率 (%)	85.8		95.2		93.2	
吸收液体积 (ml)	30.0		30.0		30.0	
缓冲瓶蒸馏水体积 (ml)	30.0		30.0		30.0	
采样时间(min)	10		10		10	
采样流量(L/min)	0.3		0.3		0.3	
备注 (采样及样品分析时的特殊状况、解决办法等)	样品采集完后，吸收瓶内有固体析出，样品溶液加热时，溴化硝酸不能将析出固体完全溶解。当样品溶液浓缩至 1-2ml 时，加入 5ml 高氯酸继续加热，能将析出固体完全溶解。查阅文献可知，黄磷尾气的主要成分是一氧化碳，同时含有硫、磷等杂质 ^[9] 。溶解的固体用离子色谱分析，判断该析出固体可能为含硫物质。					



图 5-1 气泡吸收瓶采样后与采样前玻板对比

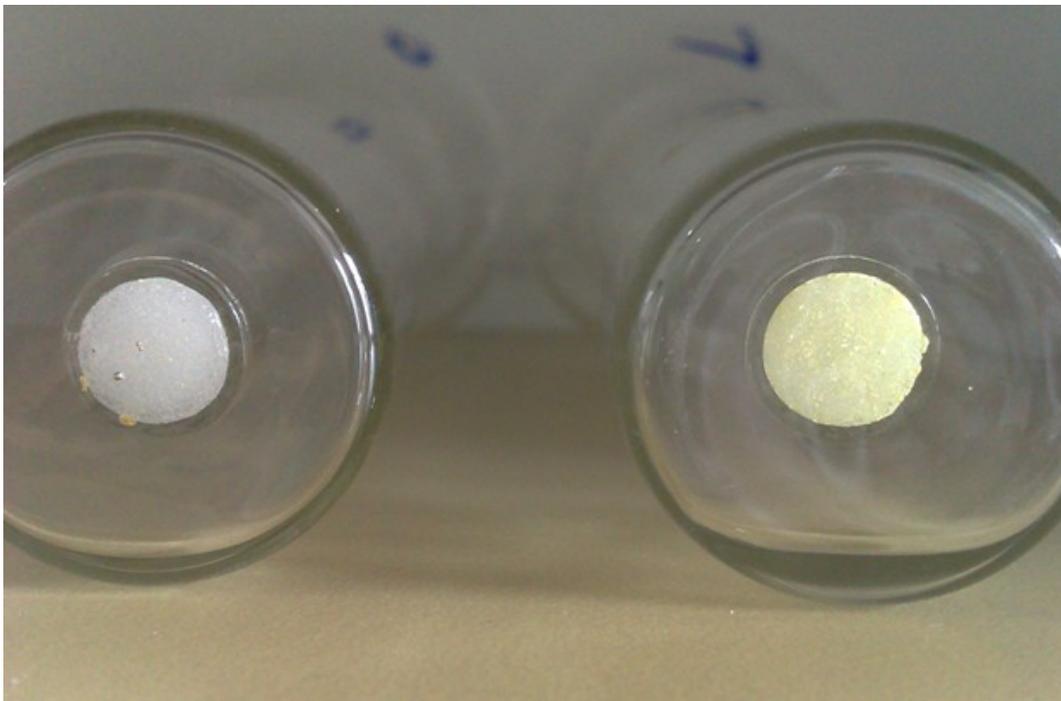


图 5-2 气泡吸收瓶采样后与采样前玻板对比



图 5-3 烟道气吸收瓶采样后玻板残留

根据表 5-2、图 5-1、图 5-2 和图 5-3，在相同试验条件下，气泡式吸收瓶和烟道气吸收瓶的吸收效率相当，分别为 95.2%、93.2%。根据采样后玻板上截留物质的多少，确定选择烟道气吸收瓶。

5.7.3.2 吸收液体积的确定

每组串联三个烟道气吸收瓶，分别内置 20ml、30ml 和 40ml 溴化硝酸，以 0.3L/min 的流量采集 10min，分别计算吸收效率，结果见表 5-3。

表 5-3 吸收液体积的选择试验

	20.0ml 吸收液		30.0ml 吸收液		40.0ml 吸收液	
	第一组	第二组	第一组	第二组	第一组	第二组
第一个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	192	308	250	239	291	322
第二个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	61.6	183	135	118	157	198
第三个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	26.6	58.4	39.9	32.3	38.6	28.6
缓冲瓶中污染物浓度(mg/m ³)	1.30	4.60	2.99	2.83	3.45	3.92
污染物总量(mg/m ³)	281.5	554	427.9	392.1	490.0	552.5
吸收效率 (%)	90.1	88.6	90.0	91.0	91.4	94.1
组平均吸收效率 (%)	89.4		90.5		92.8	
吸收液体积 (ml)	30.0		30.0		30.0	
缓冲瓶蒸馏水体积 (ml)	30.0		30.0		30.0	
采样时间(min)	10		10		10	
采样流量(L/min)	0.3		0.3		0.3	

备注（采样及样品分析时的特殊状况、解决办法等）			
-------------------------	--	--	--

由表 5-3 可见，相同的试验条件下，采用 40.0ml 吸收液的采样组平均吸收效率最高，可达到 92.8%，因此确定吸收液的体积为 40.0ml。

5.7.3.3 采样流量及采样时间的确定

根据 5.7.3.2 确定的 40.0ml 吸收液体积，分别以 0.3L/min 和 0.5L/min 的流量，以 5、10、15min 的时间进行样品采集，计算吸收效率，结果见表 5-4。

表 5-4 采样流量及采样时间的选择试验

	采样流量 0.3L/min						采样流量 0.5L/min					
	5min		10 min		15 min		5min		10 min		15 min	
	第一组	第二组	第一组	第二组	第一组	第二组	第一组	第二组	第一组	第二组	第一组	第二组
第一个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	441	382	377	317	432	386	478	418	352	312	469	518
第二个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	48.2	51.4	58.5	107	45.4	78.6	94.7	113	72.1	91.8	102	73.4
第三个吸收瓶中污染物浓度(mg/m ³)	26.6	37.6	33.5	34.2	29.1	45.3	51.3	65.8	48.4	58.6	42.5	47.8
缓冲瓶中污染物浓度(mg/m ³)	6.77	5.27	5.01	3.43	5.81	4.26	3.79	5.62	4.34	3.29	3.02	4.69
污染物总量(mg/m ³)	522.6	476.3	474.0	461.6	506.5	514.2	627.8	602.4	476.8	465.7	616.5	643.9
吸收效率 (%)	93.6	91.0	92.0	91.8	93.1	90.4	91.2	88.1	88.9	86.7	92.6	91.8
组平均吸收效率 (%)	92.3		91.9		91.8		89.6		87.8		92.2	
吸收液体积 (ml)	40		40		40		40		40		40	
缓冲瓶蒸馏水体积 (ml)	40		40		40		40		40		40	
备注（采样及样品分析时的特殊状况、解决办法等）	吸收瓶无固体析出											

由表 5-4 可见，相同试验条件下，当采样流量控制在 0.3L/min 时，采样 5min、10min、15min 的采样组平均效率分别为 92.3%、91.9%和 91.8%，考虑样品采集的代表性及可操作性，确定选择采样流量 0.3L/min、采样时间 10~15min。

5.8 样品保存条件试验

分别取六份磷含量为 2.50mg 和 8.00mg 的样品，当天测定三份，另外三份于 (0~4) °C 保存七天后测定，结果见表 5-5。

表 5-5 样品保存条件试验

	2.50mg				8.00mg			
	1	2	3	均值 (mg)	1	2	3	均值 (mg)
第一天	2.44	2.46	2.41	2.44	7.74	7.70	7.70	7.71
第八天	2.41	2.40	2.43	2.41	7.62	7.50	7.52	7.55

由表 5-5 可见，低温保存一周后的样品测定结果与当天测定结果变化不大。

5.9 干扰试验

测定含量为 0.20mg 磷时，加入一定量 SO_4^{2-} ，与不加干扰元素时的结果进行比较，判断干扰允许量，实验结果如表 5-6 所示。

表 5-6 SO_4^{2-} 干扰试验

SO_4^{2-} 加入量 (mg)	V_{NaOH} (mL)	V_d (mL)	测定值 (mg)	回收率 (%)
0	6.00	16.10	0.192	96.0
2.00	6.00	16.04	0.199	99.5
10.0	6.00	16.08	0.194	97.0
50.0	6.00	16.12	0.190	95.0
100	6.00	16.05	0.197	98.5

由表可以看出，当 SO_4^{2-} 含量达到磷含量的 500 倍时，仍未对反应体系产生干扰。

5.10 结果计算与表示

按式 (3) 计算出试料溶液中的磷含量：

$$m(\text{P}) = (c_1V_1 - c_2V_2) \times 0.001191 \times 10^3 \quad (3)$$

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：

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

式中： $\rho(\text{P})$ ——固定污染源废气中气态总磷含量， mg/m^3 ；

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。

5.11 方法性能指标

5.11.1 方法检出限的确定方法

按照 HJ168 附录 A 中的规定，用浓度为预期方法检出限的 2~5 倍的样品，按照给定分

析方法的全过程进行处理和测定，共进行7次平行测定。方法检出限MDL 计算公式如下：

$$MDL=t \times S$$

其中： t——研究值的99%可信度和采用n-1 自由度的估计的标准偏差，7次重复测量时t=3.143；

S ——重复测定7次的标准偏差。

5.11.2 实验室内方法检出限的测定结果

实验室内在吸收液中加入适量的标准溶液配制空白加标样品，进行7次平行测定，实验室内方法检出限、测定下限见表5-7。

表5-7 第i个实验室内方法检出限测定数据

平行样品编号	试样 (0.1mg)	备注
测定结果 (mg)	1	0.11
	2	0.12
	3	0.13
	4	0.12
	5	0.12
	6	0.13
	7	0.12
平均值 \bar{x}_i (mg)	0.12	
标准偏差 S_i (mg)	0.007	
t 值	3.143	
检出限 (mg)	0.02	
测定下限 (mg)	0.08	

注：以4倍检出限作为测定下限。

根据表 5-7，第 i 个实验室测得的方法检出限为 20 μg。当采样体积为 4.5L 时，气态总磷的检出限为 4.4 mg/m³，测定下限为 18 mg/m³。

方法检出限满足排放限值的要求。

5.11.3 方法精密度

各验证实验室分别选用磷含量为 0.20mg、2.50mg 和 5.00mg 的溴化硝酸吸收液 (5.3.8)，按照样品分析的全部步骤，平行测定 7 组数据，取其中 6 组计算其相对标准偏差。

实验室内相对标准偏差：对某一水平浓度的样品在第 i 个实验室内进行 n 次平行测定，实验室内各参数指标按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n} \quad (5-4)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5-5)$$

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (5-6)$$

式中： x_k ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品进行的第*k*次测试结果；

\bar{x}_i ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品测试的平均值；

S_i ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

RSD_i ——第*i*个实验室内对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

表 5-8 第*i*个实验室内精密度实验数据

平行号		试样			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.20	2.44	4.86	
	2	0.21	2.46	4.88	
	3	0.21	2.41	4.73	
	4	0.21	2.43	5.02	
	5	0.19	2.46	4.96	
	6	0.20	2.33	4.97	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.20	2.42	4.90	
标准偏差 S_i (mg)		0.008	0.05	0.10	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.1	2.0	2.1	
注 1: 含量 1 < 含量 2 < 含量 3。 注 2: <i>i</i> 为实验室编号。					

方法精密度满足要求。

5.11.4 方法准确度

各验证实验室分别选用磷含量为 0.20mg、2.50mg 和 5.00mg 的溴化硝酸吸收液 (5.8)，按照样品分析的全部步骤，平行测定 7 组数据，取其中 6 组计算其相对标准偏差。

测定 3 组含量不同的样品，加标回收率按如下公式进行计算：

$$P_i = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\% \quad (5-10)$$

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=1}^l P_i}{l} \quad (5-11)$$

$$S_{\bar{P}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^l (P_i - \bar{P})^2}{l-1}} \quad (5-12)$$

式中： \bar{x}_i ——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质测试的平均值；

\bar{y}_i ——第*i*个实验室对加标样品测试的平均值；

μ ——加标量；

P_i ——第*i*个实验室的加标回收率；

\bar{P} ——*l*个验证实验室加标回收率的均值；

$S_{\bar{P}}$ ——*l*个验证实验室加标回收率的标准偏差。

表 5-9 第*i*个实验室内空白吸收液加标测试数据

平行号		标准溶液			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.20	2.44	4.86	
	2	0.21	2.46	4.88	
	3	0.21	2.41	4.73	
	4	0.21	2.43	5.02	
	5	0.19	2.46	4.96	
	6	0.20	2.33	4.97	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.20	2.42	4.90	
加标量 μ (mg)		0.20	2.50	5.00	
加标回收率 P_i (%)		100	96.8	98.0	
注：i 为实验室编号。					

方法准确度满足要求。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证单位及验证人员情况

本方法验证单位通过筛选确定，参与方法验证的实验室有：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、北京市环境保护监测中心，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，在领域和水平上有代表性。

6.1.2 方法验证方案

按照技术内容，并依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求，组织 6 家有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数学统计学的要求，编制方法验证报告，验证数据主要包括检出限、测定下限、精密度、准确度等。

（1）方法检出限及测定下限验证

各验证实验室选用磷含量为 0.1mg（由各验证单位自行购置国家标准样品研究所生产的 500mg/L 的磷标准溶液配制）的样品作为检出限测定的样品含量，按照样品分析的全部步骤平行测定 7 次，计算检出限（参照公式 6-1）。按照测试检出限结果，结合采样体积，计算方法检出限，以 4 倍方法检出限作为测定下限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad (6-1)$$

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（单侧）；

S——n 次平行测定的标准偏差。

（2）精密度和准确度验证

各验证实验室自行购置国家标准样品研究所生产的 500mg/L 的磷标准溶液，分别配置磷含量为 0.20mg、2.50mg 和 5.00mg 样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组数据，计算其相对标准偏差。

各验证实验室自行购置国家标准样品研究所生产的 500mg/L 的磷标准溶液，分别配置磷含量为 0.20mg、2.50mg 和 5.00mg 样品，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组数据，计算其加标回收率。

6.2 方法验证过程

6.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证作业指导书、标准草案、总磷标准样品和验证报告格式。验证单位按照方法草案准备试验用品，在规定时间内完成验证试验并编制了方法验证报告及反馈了验证过程中的问题和解决办法等内容，在方法验证过程中，与验

证单位进行及时沟通，将方法原理、操作步骤、流程及注意事项进行了详细讲解，以方便参加验证实验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相关要求。

6.2.2 方法验证结论

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

精密度：

6 家实验室对 3 种磷含量的溴化硝酸吸收液分别进行 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 。

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，加标回收率分别为：95.0%~110%，96.4%~102%，98.0%~101%；加标回收率最终值：(102% \pm 10.5%)_{0.20}，(99.3% \pm 4.9%)_{2.50}，(99.3% \pm 2.1%)_{5.00}。

6.2.3 方法验证遇到的问题和建议

（一）四川省工业环境监测研究院

（1）检出限测定时，由于沉淀量极小，加入过量的氢氧化钠溶液体积是否准确是关键步骤，必要时可以用单刻线移液管代替碱式滴定管。

（二）北京市环境保护监测中心

（1）对于低浓度样品，由于沉淀量小，沉淀粉末很细，在洗涤沉淀的过程中要格外小心，以免沉淀损失，影响测定结果；

（2）对于高浓度样品，由于沉淀量大，要用大量水洗涤沉淀，以保证将沉淀洗涤至中性，以免造成滴定误差，影响测定结果。

7 与开题报告的差异说明

（一）适用范围、方法原理部分的改动

根据方法验证得到了新的方法检出限、测定下限，因此适用范围部分“本标准的检出限为 10 μg ，当采样体积为 10 L 时，气态总磷的检出限为 1 mg/m^3 。”修改为“本标准的检出限为 30 μg ，当采样体积为 4.5L 时，气态总磷的检出限为 6.7 mg/m^3 。”。

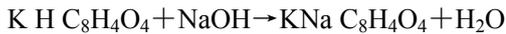
(二) 增加了干扰和消除

根据现场试验，需要排除硫化物对测定结果的干扰。根据硫酸盐干扰试验，增加了干扰和消除部分，指出“硫酸盐含量达到磷含量的 500 倍时不产生干扰。”。

(三) 氢氧化钠标定的改动

(1)邻苯二甲酸氢钾称量克数的改动

经过查阅文献^{[12][13]},0.1mol/L 的氢氧化钠溶液需使用 0.4~0.6g 的邻苯二甲酸氢钾标定，其反应式如下：



(2)氢氧化钠标定公式的改动

经过查阅文献^[12]，氢氧化钠的浓度 =
$$\frac{\text{邻苯二甲酸氢钾的重量} \times 1000}{\text{滴定消耗的氢氧化钠体积} \times 204.22}$$

所以将氢氧化钠标定部分“准确称取 2.250g 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 (5.4)，溶解于 50 ml 水中，加 2 滴酚酞指示液 (5.12)，用配制好的氢氧化钠溶液 (5.10.1) 滴定至溶液呈粉红色，并保持 30 s 不变色，同时做空白试验，记录消耗的体积。

氢氧化钠标准滴定溶液浓度由式 (1) 计算：

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2) \times 204.22} \quad (1)$$

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_1 ——氢氧化钠溶液的体积，ml；

V_2 ——空白试验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。

修改为“称取 1.3g 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 (5.4)，溶解于 50 ml 水中，加 2 滴酚酞指示液 (5.12)，用配制好的氢氧化钠溶液 (5.10.1) 滴定至溶液呈粉红色，并保持 30 s 不变色，同时做空白试验，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。”

(四) 缓冲瓶内蒸馏水体积的改动

标准草案中提到“在采样器和吸收瓶中间连接一缓冲瓶，内置 150 ml 水。”缓冲瓶的主要目的是为了保护采样器免受强氧化性溴化硝酸的腐蚀，考虑到现场采样的方便性，修改为“在采样器和吸收瓶中间连接两个缓冲瓶，内置各 40ml 蒸馏水。”

(五) 吸收液体积的改动

根据现场试验，确定吸收液体积为 40ml。将样品采集部分“串联两个吸收瓶，吸收液各为 20ml 溴化硝酸”修改为“串联两个吸收瓶，吸收液各为 40ml 溴化硝酸。”

(六) 样品采集时间和体积的改动

根据现场试验，最终确定样品采集时间和体积。因此，将“以 0.5 L/min 的流量采集，采样时间为(10~20)，并做好采样记录”修改为“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”。

(七) 增加了全程序空白试样的制备和分析

(八) 计算公式的改动

由于增加了全程序空白试样，计算公式做出相应修改：由“按式(3)计算出固定污染源废气中气态总磷含量：

$$\rho(P) = \frac{(c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2) \times 0.001191}{V_{nd}} \times 10^6 \quad (3)$$

式中： $\rho(P)$ ——固定污染源废气中气态总磷含量， mg/m^3 ；

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 ；

V_{nd} ——标准状态下所抽取固定污染源废气的体积， L 。”

修改为“按式(3)计算出试料溶液中的磷含量：

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

式中： $m(P)$ ——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：

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

式中： $\rho(\text{P})$ ——固定污染源废气中气态总磷含量， mg/m^3 ；

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 。”

（九）质量保证和质量控制部分的改动

按照技术内容，并依据《环境监测 分析方法标准修订技术导则》（HJ168-2010）的要求，增加了“质量保证和质量控制”这部分内容。

8 函审意见回馈

（一）如果本方法的适用范围不包括无组织排放的监测，那么在适用范围中应明确说明，适用于固定污染源有组织排放废气中气态总磷的测定。

采纳，已添加。

（二）适用范围中补充测定范围或测定下限。

采纳，已添加测定下限。

（三）样品采集中补充现场空白要求。

未采纳，在 8.4 全程序空白试样的制备和 12 质量保证和质量控制中对全程序空白有明确要求。

（四）样品保存中无相应数据支持。

样品保存部分参照原标准文本。

（五）质量保证和质量控制中增加空白加标控制指标。

采纳，已添加加标回收率控制范围。

（六）补充相关环保工作需要的内容。

采纳，已补充。

（七）污染物分析仪器、设备、方法等的最新进展中补充所述方法性能参数信息。完善了分光光度法和离子色谱法的描述。

（八）按照 HJ/T168 要求将主要国家、地区及国际组织相关分析方法的信息补充完整。采纳，已完善。

（九）将国内相关分析方法研究的信息补充完善，其中对 IC 法描述不恰当。采纳，已完善，并修改 IC 法描述。

(十) 方法研究的技术路线与实际工作内容有差异, 重新绘制。

采纳, 已重新绘制。

(十一) 吸收瓶的选择试验中补充沉淀来源、对结果又无干扰、是否为烟气中的硫化物或二氧化硫等引起等的说明。

采纳, 已补充。

(十二) 实验室内方法检出限的测定结果中补充结论叙述并给出对应的气体浓度。

采纳, 已补充。

(十三) 方法精密度方法准确度中补充说明高、中、低浓度确定的原则和对应的气体中浓度范围, 是否适应于排放标准。注意最低浓度值过高将无法体现测定下限时结果可靠性。

本标准测定的对象为有组织排放的固定污染源废气, 其中含磷化合物含量较高, 10倍检出限浓度(0.2mg)作为精密度和准确度的验证浓度可以满足测定要求。

(十四) 验证试验必须包括采样过程, 即使使用清洁空气或氮气。

因为市场上没有在售 PH_3 标准气体, 黄磷尾气污染源又受地域局限, 本方法的采样过程和采样部分的试验由四川省工业环境监测研究院承担, 其他实验室没有参加采样部分的验证。

(十五) 补充所有验证试验样品信息。

验证试样是采用购自国家标物中心的 500mg/L 磷标准溶液, 根据验证方案要求配制的不同浓度溶液。

(十六) 按照 HJ/T168-2010 要求方法验证报告重新编写, 注意文字表述和各参数结论。

采纳, 已重新编写。

9 参考文献

- [1] 邓聪, 王学谦等. 黄磷尾气净化脱硫模拟工艺试验[J]. 云南化工, 2003, (1): 23-25
- [2] 黄磷工业污染物排放标准征求意见稿.
- [3] 黄磷工业污染物排放标准编制说明.
- [4] ISO 6878-2004 Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method.
- [5] ISO 15681-2-2003 Water quality - Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) - Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA).
- [6] ISO 10304-1-2007 Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate .
- [7] ISO 10695-2000 Water quality - Determination of selected organic nitrogen and phosphorus

compounds - Gas-chromatographic methods

- [8] EPA Method 365.1 Phosphorus, All Forms (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid)
- [9] EPA Method 365.5 Phosphorus, Total (Colorimetric, Automated, Block Digestor AA II)
- [10] 谢小华等.重量法测定有机磷中总磷含量的要点分析.工业水处理.2001, 21(11): 27-28.
- [11] 邹洪涛.对测定 P_2O_5 用喹钼柠酮试剂之探讨.磷肥与复肥. 2000,15(4): 58-60.
- [12] 刘利娥. 分析化学实验[M]. 1995年12月第一版. 天津大学出版社, 1995 :78-81.
- [13] 傅岩, 陈建华, 刘永民等. 基础化学实验[M]. 1998年8月第一版. 东南大学出版社, 1998 :102-104.

附件一：

方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法

项目主编单位： 北京市环境保护监测中心

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、北京市环境保护监测中心

项目负责人及职称： 栾晓佳 / 工程师

通讯地址： 北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话： 68459232

报告编写人及职称： 栾晓佳 / 工程师

报告日期： 2012 年 7 月 10 日

1.实验室基本情况:

附表 1-1 参加验证人员登记表

编号	单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析工作年份
1	四川省工业环境监测研究院	陈俊	男	31	工程师	环境工程	9年
		赖宗英	女	57	工程师	分析化学	30年
2	北京市朝阳区环境保护监测站	李征	女	29	助理工程师	环境科学	7年
		尚斌	男	29	工程师	环境工程	7年
3	北京市东城区环境保护监测站	叶志红	女	26	助工	环境工程	2年
		贾仪	男	29	助工	药学	8年
4	北京市海淀区环境保护局监测站	张新爽	女	25	助理工程师	化学工程与工艺	2年
		陈晓春	女	48	高级工程师	海洋化学	27年
5	北京华测北方检测技术有限公司	郝志学	女	28	助理工程师	环境科学	4年
		卜亚静	女	23	检测员	环境监测	2年
6	北京市环境保护监测中心	栾晓佳	女	31	工程师	环境工程	8年
		刘保献	男	30	工程师	环境监测	4年

附表 1-2 使用试剂及溶剂登记表

验证实验室	名称	生产厂家、规格	纯化处理方法
四川省工业环境监测研究院	硝酸	重庆川东化工(集团)有限公司, 优级纯	无
	盐酸	广东汕头市西陇化工厂, 优级纯	无
	邻苯二甲酸氢钾	天津市科密欧化学试剂开发中心, 优级纯	无
	无水乙醇	广东光华化学厂, 分析纯	无
	溴水	成都市科龙化工试剂厂, 分析纯	无
	二水合钼酸钠	成都御河化工厂, 分级纯	无
	一水合柠檬酸	成都化学试剂厂, 分级纯,	无
	喹啉	天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯	无
	丙酮	广东光华科技股份有限公司, 分析纯	无
	氢氧化钠	成都市科龙化工试剂厂, 优级纯	无
北京市朝阳区环境保护监测站	酚酞	天津市光复精细化工研究所, 指示剂	无
	硝酸	洛阳昊华化学试剂有限公司, 优级纯	无
	盐酸	北京化工厂, 优级纯	无
	邻苯二甲酸氢钾	北京化工厂, 分析纯	无
	无水乙醇	北京现代东方精细化学品有限公司, 优级纯	无
	溴水	天津虞诚伟业科技发展有限公司, 优级纯	无

	二水合钼酸钠	天津市化学试剂四厂，优级纯	无
	一水合柠檬酸	天津虞诚伟业科技发展有限公司，优级纯	无
	喹啉	天津虞诚伟业科技发展有限公司，优级纯	无
	丙酮	北京化工厂，优级纯	无
	氢氧化钠	北京化工厂，优级纯	无
	酚酞	北京化工厂，指示剂	无
北京市东城区 环境保护监测 站	硝酸	北京化工厂，优级纯	无
	盐酸	北京化工厂，优级纯	无
	邻苯二甲酸氢钾	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无
	无水乙醇	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	无
	溴水	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	无
	二水合钼酸钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无
	一水合柠檬酸	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无
	喹啉	上海金山亭新化工试剂厂，分析纯	无
	丙酮	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无
	氢氧化钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无
	酚酞	国药集团化学试剂有限公司，指示剂	无
北京市海淀区 环境保护局监 测站	硝酸	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	无
	盐酸	北京化工厂，分析纯	无
	邻苯二甲酸氢钾	北京市朝阳区中联化工试剂厂，优级纯	无
	无水乙醇	北京化工厂，分析纯	无
	二水合钼酸钠	天津市化学试剂四厂，优级纯	无
	一水合柠檬酸	天津虞诚伟业科技发展有限公司，优级纯	无
	喹啉	天津虞诚伟业科技发展有限公司，优级纯	无
	丙酮	北京化工厂，分析纯	无
	氢氧化钠	北京化工厂，分析纯	无
	酚酞	北京芳草医药化工研制公司，指示剂	无
北京华测北方 检测技术有限 公司	硝酸	北京化工厂，优级纯	无
	盐酸	北京化工厂，优级纯	无
	邻苯二甲酸氢钾	标准物质研究中心，标准物质	无
	无水乙醇	北京化工厂，优级纯	无
	溴水	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无
	二水合钼酸钠	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无
	一水合柠檬酸	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无
	喹啉	上海金山亭新化工试剂厂，分析纯	无
	丙酮	北京化工厂，优级纯	无
	氢氧化钠	天津福晨公司，优级纯	无
	酚酞	天津福晨公司，指示剂	无
北京市环境保 护监测中心	硝酸	北京化工厂，优级纯	无
	盐酸	北京化工厂，优级纯	无
	邻苯二甲酸氢钾	北京化工厂，分析纯	无
	无水乙醇	北京化工厂，优级纯	无
	溴水	天津虞诚伟业科技发展有限公司，优级纯	无

	二水合钼酸钠	天津市化学试剂四厂，优级纯	无
	一水合柠檬酸	天津虞诚伟业科技发展有限公司，优级纯	无
	喹啉	天津虞诚伟业科技发展有限公司，优级纯	无
	丙酮	北京化工厂，优级纯	无
	氢氧化钠	天津市风船化学试剂有限公司，优级纯	无
	酚酞	国药集团化学试剂有限公司，指示剂	无

2.方法验证数据汇总：

附表 2-1 方法检出限检出下限汇总表

实验室号	试样 (0.1mg)	
	检出限 (mg)	测定下限 (mg)
1	0.03	0.12
2	0.03	0.12
3	0.01	0.04
4	0.03	0.12
5	0.02	0.08
6	0.02	0.08
L	6	

结论：取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限，即 0.03mg。当采样体积为 4.5L 时，气态总磷的检出限为 6.7mg/m³。

附表 2-2 方法精密度数据汇总表

实验室号	含量 (0.20 mg)			含量 (2.50 mg)			含量 (5.00 mg)		
	\bar{x}	S _i	RSD _i	\bar{x}	S _i	RSD _i	\bar{x}	S _i	RSD _i
1	0.21	0.0089	4.2	2.54	0.020	0.79	5.03	0.029	0.58
2	0.21	0.012	5.7	2.48	0.0071	0.29	4.94	0.053	1.1
3	0.20	0.0063	3.2	2.49	0.0071	0.3	4.99	0.02	0.39
4	0.22	0.0063	2.9	2.41	0.029	1.2	4.94	0.058	1.2
5	0.19	0.0075	3.9	2.54	0.034	1.3	4.97	0.081	1.6
6	0.20	0.0082	4.1	2.42	0.049	2.0	4.90	0.10	2.1
L	6			6			6		
\bar{x}	0.20			2.48			4.96		
S'	0.0105			0.0562			0.0454		
RSD'	5.2			2.3			0.9		
重复性限 r	0.022			0.25			0.18		
再现性限 R	0.042			0.18			0.28		

结论：6 家实验室分别对 3 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：0.0063~0.012、0.0071~0.049、0.029~0.104；实验室间标准偏差为：0.0105、

0.0562、0.0454；重复性 r 为：0.022mg、0.25 mg、0.18 mg；再现性 R 分别为：0.042mg、0.18 mg、0.28 mg。

附表 2-3 空白样品加标数据汇总表

实验室号	含量 (0.20mg)	含量 (2.50 mg)	含量 (5.00 mg)
	$P_i/\%$	$P_i/\%$	$P_i/\%$
1	105	102	101
2	105	99.2	98.8
3	100	99.6	99.8
4	110	96.4	98.8
5	95.0	102	99.4
6	100	96.8	98.0
$\bar{P}/\%$	102	99.3	99.3
$S_{\bar{P}}/\%$	5.24	2.42	1.03

结论：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： $(102\% \pm 10.5\%)_{0.20}$ ， $(99.3\% \pm 4.9\%)_{2.50}$ ， $(99.3\% \pm 2.1\%)_{5.00}$ 。

3.方法验证原始数据：

附表 3-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：四川省工业环境监测研究院

测试日期：2012.06-2012.07

平行样品编号	试样浓度 (0.1mg)	备注
测定结果 (mg)	1	0.11
	2	0.12
	3	0.10
	4	0.12
	5	0.12
	6	0.11
	7	0.12
平均值 \bar{x}_i (mg)	0.11	
标准偏差 S_i (mg)	0.009	
t 值	3.143	
检出限 (mg)	0.03	

测定下限 (mg)	0.12	
-----------	------	--

附表 3-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 北京市朝阳区环境保护监测站

测试日期: 2011.11

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg)	1	0.11
	2	0.11
	3	0.10
	4	0.11
	5	0.10
	6	0.12
	7	0.12
平均值 \bar{x}_i (mg)	0.11	
标准偏差 S_i (mg)	0.008	
t 值	3.143	
检出限 (mg)	0.03	
测定下限 (mg)	0.12	

附表 3-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 北京市东城区环境保护监测站

测试日期: 2011.11.5-2011.11.20

平行样品编号	试样	备注	
测定结果 (mg)	1	0.097	无
	2	0.104	无
	3	0.098	无
	4	0.104	无
	5	0.104	无
	6	0.101	无
	7	0.103	无
平均值 \bar{x}_i (mg)	0.102	无	
标准偏差 S_i (mg)	0.003	无	
t 值	3.143	无	
检出限 (mg)	0.01	无	
测定下限 (mg)	0.04	无	

附表 3-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位: 海淀区环境保护局监测站

测试日期： 2012.05-2012.08

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg)	1	0.14
	2	0.15
	3	0.14
	4	0.14
	5	0.15
	6	0.15
	7	0.13
平均值 \bar{x}_i (mg)	0.14	
标准偏差 S_i (mg)	0.008	
t 值	3.143	
检出限 (mg)	0.03	
测定下限 (mg)	0.12	

附表 3-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京华测北方检测技术有限公司

测试日期：2012.3.31

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg)	1	0.13
	2	0.12
	3	0.13
	4	0.11
	5	0.12
	6	0.13
	7	0.12
平均值 \bar{x}_i (mg)	0.12	
标准偏差 S_i (mg)	0.008	
t 值	3.143	
检出限 (mg)	0.02	
测定下限 (mg)	0.08	

附表 3-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2011.06-2011.09

平行样品编号	试样	备注
测定结果 (mg)	1	0.11
	2	0.12
	3	0.13

	4	0.12	
	5	0.12	
	6	0.13	
	7	0.12	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.12	
标准偏差 S_i (mg)		0.007	
t 值		3.143	
检出限 (mg)		0.02	
测定下限 (mg)		0.08	

附表 3-7 精密度测试数据

验证单位: 四川省工业环境监测研究院

测试日期: 2012.06-2012.07

平行号		试样			备注
		浓度 1 (0.2mg)	浓度 2 (2.5mg)	浓度 3 (5.0mg)	
测定结果 (mg)	1	0.22	2.51	5.05	
	2	0.22	2.53	5.00	
	3	0.20	2.55	5.03	
	4	0.21	2.57	5.05	
	5	0.22	2.54	5.06	
	6	0.21	2.55	4.99	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.21	2.54	5.03	
标准偏差 S_i (mg)		0.009	0.02	0.03	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.2	0.8	0.6	
注 1: 浓度 (含量) 1 < 浓度 (含量) 2 < 浓度 (含量) 3。					
注 2: i 为实验室编号。					

附表 3-8 精密度测试数据

验证单位: 北京市朝阳区环境保护监测站

测试日期: 2011.11

平行号		试样			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.20	2.47	5.01	
	2	0.21	2.48	4.93	
	3	0.21	2.50	4.98	
	4	0.20	2.50	4.91	
	5	0.23	2.44	4.86	
	6	0.20	2.48	4.95	

平均值 \bar{x}_i (mg)	0.21	2.48	4.94	
标准偏差 S_i (mg)	0.01	0.007	0.05	
相对标准偏差 RSD_i (%)	5.7	0.3	1.1	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。				

附表 3-9 精密度测试数据

验证单位: 北京市东城区环境保护监测站

测试日期: 2011.11.5-2011.11.20

平行号		试样			备注
		浓度 1 (0.20)	浓度 2 (2.5)	浓度 3 (5.0)	
测定结果 (mg)	1	0.21	2.49	4.98	无
	2	0.21	2.48	4.96	无
	3	0.20	2.49	4.98	无
	4	0.20	2.49	4.99	无
	5	0.20	2.50	4.99	无
	6	0.20	2.49	5.02	无
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.20	2.49	4.99	无
标准偏差 S_i (mg)		0.006	0.007	0.02	无
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.2	0.3	0.4	无
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 3-10 精密度测试数据

验证单位: 海淀区环境保护局监测站

测试日期: 2012.05-2012.08

平行号		试样			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.23	2.41	4.99	
	2	0.22	2.42	5.00	
	3	0.23	2.45	4.85	
	4	0.22	2.36	4.98	
	5	0.22	2.40	4.91	
	6	0.22	2.41	4.94	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.22	2.41	4.94	
标准偏差 S_i (mg)		0.006	0.03	0.06	
相对标准偏差 RSD_i (%)		2.9	1.2	1.2	

注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。

注 2: i 为实验室编号。

附表 3-11 精密度测试数据

验证单位: 北京华测北方检测技术有限公司

测试日期: 2012.3.31

平行号		试样			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.18	2.58	5.09	
	2	0.19	2.56	5.04	
	3	0.20	2.53	4.97	
	4	0.19	2.49	4.88	
	5	0.20	2.57	4.90	
	6	0.19	2.52	4.94	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.19	2.54	4.97	
标准偏差 S_i (mg)		0.008	0.03	0.08	
相对标准偏差 RSD_i (%)		3.9	1.3	1.6	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 3-12 精密度测试数据

验证单位: 北京市环境保护监测中心

测试日期: 2011.06-2011.09

平行号		试样			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.20	2.44	4.86	
	2	0.21	2.46	4.88	
	3	0.21	2.41	4.73	
	4	0.21	2.43	5.02	
	5	0.19	2.46	4.96	
	6	0.20	2.33	4.97	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.20	2.42	4.90	
标准偏差 S_i (mg)		0.008	0.05	0.10	
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.1	2.0	2.1	
注 1: 浓度 (含量) 1<浓度 (含量) 2<浓度 (含量) 3。 注 2: i 为实验室编号。					

附表 3-13 空白溶液加标回收测试数据

验证单位: 四川省工业环境监测研究院

测试日期：2012.06-2012.07

平行号		标准溶液			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg)	1	0.22	2.51	5.05	
	2	0.22	2.53	5.00	
	3	0.20	2.55	5.03	
	4	0.21	2.57	5.05	
	5	0.22	2.54	5.06	
	6	0.21	2.55	4.99	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.21	2.54	5.03	
加标量 μ (mg)		0.20	2.50	5.00	
加标回收率 P_i (%)		105	102	101	

注：i 为实验室编号。

附表 3-14 空白溶液加标回收测试数据

验证单位：北京市朝阳区环境保

护监测站

测试日期：2011.11

平行号		标准溶液			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.20	2.47	5.01	
	2	0.21	2.48	4.93	
	3	0.21	2.50	4.98	
	4	0.20	2.50	4.91	
	5	0.23	2.44	4.86	
	6	0.20	2.48	4.95	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.21	2.48	4.94	
加标量 μ (mg)		0.20	2.50	5.00	
加标回收率 P_i (%)		105	99.2	98.8	

注：i 为实验室编号。

附表 3-15 空白溶液加标回收测试数据

验证单位：北京市东城区环境保护监测站

测试日期：2011.11.5-2011.11.20

平行号		标准溶液			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg)	1	0.21	2.49	4.98	无
	2	0.21	2.48	4.96	无
	3	0.20	2.49	4.98	无

	4	0.20	2.49	4.99	无
	5	0.20	2.50	4.99	无
	6	0.20	2.49	5.02	无
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.20	2.49	4.99	无
加标量 μ (mg)		0.20	2.50	5.00	无
加标回收率 P_i (%)		100	99.6	99.8	无
注: i 为实验室编号。					

附表 3-16 空白溶液加标回收测试数据

验证单位: 海淀区环境保护局监测站

测试日期: 2012.05-2012.08

平行号		标准溶液			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.23	2.41	4.99	
	2	0.22	2.42	5.00	
	3	0.23	2.45	4.85	
	4	0.22	2.36	4.98	
	5	0.22	2.40	4.91	
	6	0.22	2.41	4.94	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.22	2.41	4.94	
加标量 μ (mg)		0.20	2.50	5.00	
加标回收率 P_i (%)		110	96.4	98.8	
注: i 为实验室编号。					

附表 3-17 空白溶液加标回收测试数据

验证单位: 北京华测北方检测技术有限公司

测试日期: 2012.3.31

平行号		标准溶液			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.18	2.58	5.09	
	2	0.19	2.56	5.04	
	3	0.20	2.53	4.97	
	4	0.19	2.49	4.88	
	5	0.20	2.57	4.90	
	6	0.19	2.52	4.94	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.19	2.54	4.97	
加标量 μ (mg)		0.20	2.50	5.00	

加标回收率 P_i (%)	95.0	102	99.4	
注：i 为实验室编号。				

附表 3-18 空白溶液加标回收测试数据

验证单位：北京市环境保护监测中心

测试日期：2011.06-2011.09

平行号		标准溶液			备注
		含量 1	含量 2	含量 3	
测定结果 (mg)	1	0.20	2.44	4.86	
	2	0.21	2.46	4.88	
	3	0.21	2.41	4.73	
	4	0.21	2.43	5.02	
	5	0.19	2.46	4.96	
	6	0.20	2.33	4.97	
平均值 \bar{x}_i (mg)		0.20	2.42	4.90	
加标量 μ (mg)		0.20	2.50	5.00	
加标回收率 P_i (%)		100	96.8	98	
注：i 为实验室编号。					