



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

代替 HJ 546-2009

环境空气 五氧化二磷的测定

抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法

Ambient air—Determination of phosphorus pentoxide—Molybdenum blue
ascorbic acid to deoxidize spectrophotometric method

(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 方法原理	1
4 干扰及消除	1
5 试剂和材料	1
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	4
10 精密度和准确度	5
11 质量保证和质量控制.....	5

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，规范环境空气中五氧化二磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气中五氧化二磷的抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法。

本标准是对《环境空气五氧化二磷的测定 抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法》（暂行）（HJ 546-2009）的修订。

本标准首次发布于 2009 年，本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

——本次修订对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，《环境空气五氧化二磷的测定 抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法》（暂行）（HJ 546-2009）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、北京市朝阳区环境保护监测站。

本标准验证单位：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、北京市环境保护监测中心、四川工业环境监测研究院和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。

环境空气 五氧化二磷的测定 抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气中五氧化二磷的抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法。

本标准适用于环境空气中五氧化二磷的测定。

本标准的测定检出限为 $0.75 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ ，当采样体积为 5.0 m^3 时，方法检出限为 $0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

3 方法原理

用过氯乙烯等滤膜采集空气中五氧化二磷，采样后，加水与五氧化二磷生成正磷酸。在酸性介质中有酒石酸锑钾存在下，正磷酸与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸，用抗坏血酸还原为蓝色的络合物，于 700 nm 波长处测定吸光度，即可计算出空气中五氧化二磷的含量。

4 干扰及消除

当待测液中五价砷大于 $1.0 \mu\text{g}/50\text{ml}$ 时对本方法产生正干扰，分析时加入 2.0 ml 的混合还原剂（5.11）即可消除 $500 \mu\text{g}/50\text{ml}$ 五价砷的干扰；六价铬大于 $1.2 \text{ mg}/50\text{ml}$ 时对本方法产生负干扰，分析时加入 1.5 ml 的混合还原剂（5.11）可消除 $2.0 \text{ mg}/50\text{ml}$ 六价铬的干扰；当待测液中四价硅大于 $2.0 \text{ mg}/50\text{ml}$ 时对本方法产生正干扰。

5 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化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 硫酸（ H_2SO_4 ）： $\rho = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.2 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4): $\rho = 2.34 \text{ g/ml}$, 基准试剂。

5.3 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mol/L}$ 。

量取 140ml 硫酸 (5.1), 边搅拌边缓缓注入盛有 500 ml 水的烧杯中, 冷却后, 用水稀释至 1000 ml, 混匀。

5.4 钼酸铵溶液: $\rho [(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}] = 40 \text{ g/L}$ 。

称取 43.34 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 溶解于水, 并稀释至 1000 ml, 混匀, 贮存于聚乙烯塑料瓶中, 在冰箱内 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存。

5.5 抗坏血酸溶液: $\rho (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 17 \text{ g/L}$ 。

称取 2.60 g 抗坏血酸, 溶解于水, 并稀释至 150 ml, 贮于棕色瓶中。于冰箱内 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存, 若变色应弃去。

5.6 酒石酸锑钾溶液: $\rho [\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6] = 2.70 \text{ g/L}$ 。

称取 2.74 g 酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 溶解于适量水中, 用水稀释至 1000 ml, 若不浑浊可长期使用。

5.7 亚硫酸钠溶液: $\rho (\text{Na}_2\text{SO}_3) = 100 \text{ g/L}$ 。

称取 100 g 亚硫酸钠, 溶解于水, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻线, 混匀, 贮于棕色瓶中。于冰箱内 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存, 保存期 6 个月。

5.8 硫代硫酸钠溶液: $\rho (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 10 \text{ g/L}$ 。

称取 15.70 g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 溶解于水, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻线, 混匀, 贮于棕色瓶中。于冰箱内 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 保存, 保存期 6 个月。

5.9 磷酸二氢钾标准贮备液: $\rho (\text{KH}_2\text{PO}_4) = 100 \mu\text{g/ml}$ 。

准确称取 0.1917 g 于 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 电烘箱中干燥至恒重的磷酸二氢钾(5.2), 溶解于水, 移入 1000 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻线, 混匀, 此溶液每毫升相当于含 $100.0 \mu\text{g}$ 五氧化二磷。

5.10 磷酸二氢钾标准使用液: $\rho (\text{KH}_2\text{PO}_4) = 4.0 \mu\text{g/ml}$ 。

临用时, 吸取 4.00 ml 磷酸二氢钾标准贮备液(5.9)于 100 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻线, 此溶液每毫升相当于含 $4.0 \mu\text{g}$ 五氧化二磷。也可使用有证的标准溶液。

5.11 混合还原剂

临用时, 分别取 40 ml 亚硫酸钠溶液(5.7)及硫代硫酸钠溶液(5.8), 与 20 ml 水混合均匀。

5.12 混合显色剂

临用时, 将 25 ml 硫酸溶液(5.3)、7.5 ml 钼酸铵溶液(5.4)和 15 ml 抗坏血酸溶液(5.5)混合在一起, 加入 2.5 ml 酒石酸锑钾溶液(5.6), 混匀。该显色剂在室温下只能稳定 4 h。

6 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准 A 级玻璃量器。

- 6.1 颗粒物采样器：中流量采样器，采样头带支撑滤膜的聚乙烯网垫，采样头有效直径为 80 mm，可以安装直径为 90 mm 的滤膜，采样流速为 80~130 L/min。
- 6.2 可见分光光度计：具有 3 cm 比色皿。
- 6.3 具塞比色管：50ml。
- 6.4 玻璃容器：经检定的容量瓶、移液管。
- 6.5 过氯乙烯等滤膜。
- 6.6 烘箱。

7 样品

7.1 采集与保存

样品的采集应符合 HJ/T 194 的要求。各种采样器均应在采样前进行流量校准。

采样时，将滤膜装在颗粒物采样器的滤膜夹内，以 100 L/min 流量，采样（45~60）min，根据使用的仪器性能设计采样记录（应包括开始和结束时的采样时间、流量或采样体积、风向、风速、气温、气压、采样点、样品编号等）并记录。采样后，将滤膜用干净的镊子取出，对叠放在样品盒中带回实验室。采样后样品应于（0~4）℃干燥保存，一周内测定。

7.2 全程序空白

以空白滤膜代替样品，带到现场，与样品在相同的条件下保存，运输，直至送交实验室分析，运输过程中应注意防止沾污。要求每次采样至少做 2 个全程序空白。

7.3 试样的制备

用镊子将采样滤膜从样品盒内取出，裁取一定面积的采样膜，置于 50 ml 烧杯中，加入 10 ml 水，摇动烧杯使水浸润滤膜，再加入 1.0 ml 硫酸溶液(5.3)，搅动并浸泡 15 min 以上，用中速定量滤纸过滤样品于 50 ml 比色管中，用 20 ml 水分数次洗涤烧杯及滤渣，洗涤液合并于比色管中。

7.4 空白试样的制备

取同批号空白滤膜，按步骤 7.3 同时操作，制备成空白试样，同批号滤膜至少做 2 个空白。

8 分析步骤

8.1 标准曲线的绘制

取 8 个 50 ml 比色管，按表 1 配制标准系列。

表 1 五氧化二磷标准系列

瓶 号	0	1	2	3	4	5	6
磷酸二氢钾标准使用液 (5.10), ml	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	10.00	15.00
五氧化二磷含量, μg	0.0	2.0	4.0	12.0	20.0	40.0	60.0

向比色管内分别加入 5 ml 水，1.0 ml 硫酸溶液(5.3)，2.5 ml 混合还原剂(5.11)，混匀，放置 10 min，加水至约 40 ml，加入 8.0 ml 混合显色剂(5.12)，加水稀释至刻线，混匀。

室温在 20 °C 以上，显色 15 min；室温低于 20 °C 时，显色 25 min。在波长 700 nm 处，用 3 cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，以五氧化二磷含量(μg)对吸光度绘制标准曲线，并计算标准曲线的回归方程。

8.2 测定

于试样(7.3)和空白试样(7.4)的比色管中各加入 2.5 ml 混合还原剂(5.11)，混匀，放置 10 min，以下步骤同标准曲线的绘制。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

环境空气中五氧化二磷的含量 ρ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 按下式计算：

$$\rho(P_2O_5) = \frac{(m - m_0)S_2}{V_n S_1}$$

式中： $\rho(P_2O_5)$ ——空气中五氧化二磷含量的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

m ——由标准曲线计算得出样品滤膜上五氧化二磷的含量， μg ；

m_0 ——由标准曲线计算得出空白滤膜上五氧化二磷的含量， μg ；

S_1 ——采样膜的面积， cm^2 ；

S_2 ——所裁采样膜的面积， cm^2 ；

V_n ——标准状态下所抽取空气的体积， m^3 。

9.2 结果表示

当结果大于等于 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，计算结果取 3 位有效数字；当结果小于 $10.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，计算结果取 2 位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对 4.0、15.0 和 $40 \mu\text{g}/50\text{ml}$ 低、中、高三种浓度的统一标样的空白膜加标样品进行了 6 次平行测试，实验室内标准偏差分别为：0.11~0.29、0.31~0.71、0.20~1.26；实验室间标准偏差为：0.20、0.18、0.98；重复性 r 为：0.48、1.4、2.0；再现性 R 分别为：0.72、1.5、3.3。

10.2 准确度

6 家实验室分别对 3 种浓度的统一标准样品 [$0.180 \pm 0.006 \text{ mg}/\text{L}$ （以磷计）； $0.500 \pm 0.015 \text{ mg}/\text{L}$ （以磷计）；和 $1.20 \pm 0.07 \text{ mg}/\text{L}$ （以磷计）] 进行了 6 次平行测试，实验室内相对误差分别为 -1.0%~0%、-0.6%~0.4%、0%~1.7%；相对误差最终值分别为： $-0.18\% \pm 0.009\%$ 、 $-0.07\% \pm 0.078\%$ 、 $0.28\% \pm 0.014\%$ 。

6 家实验室分别对浓度为 $0 \sim 0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $3.0 \sim 4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的实际样品进行了 $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $6.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 6 次加标，平行测试，并同时做空白膜实验，实验室内加标回收率分别为 98%~110%、91%~103%；实验室间加标回收率最终值分别为 $103\% \pm 0.084\%$ 、 $97\% \pm 0.047\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 质量保证和质量控制应符合 HJ/T 194 的要求，采样和分析过程中不要用手指触摸滤膜，防止带入污染。

11.2 每批样品应至少做两个全程序空白，其测定结果应低于方法检出限。

11.3 校准曲线的相关系数应大于等于 0.999。

11.4 有证标准物质应能达到所规定的的不确定度范围，方法加标回收率应能达到 80%~120% 范围之间。

11.5 每分析一批样品 (≤ 10 个) 应有一个平行样。样品较多时 (> 10 个)，应按 10% 选取平行样个数，平行样品测定结果偏差应小于 20%。

11.6 将全程序空白和实验室空白滤膜的测量结果相对照，若全程序空白与实验室空白吸光度超过 0.01 Abs，需查找原因，重新采样。