

《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》  
(征求意见稿)  
编制说明

《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》编制组

二〇一五年三月

项目名称：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

项目统一编号：1207.43

承担单位：北京市环境保护监测中心、北京市朝阳区环境保护监测站

编制组主要成员：刘保献、栾晓佳、史鑫源、华蕾、邹本东、杨懂艳、  
丁萌萌

标准所技术管理承办人：谭玉菲

标准所技术管理负责人：王宗爽

标准处项目负责人：于勇、雷晶、吴文晖

# 目 录

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分析	2
2.1	五氧化二磷的环境危害	2
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	2
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题	3
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	6
3.3	与本方法标准关系	7
4	标准制修订的基本原则和技术路线	7
4.1	标准制修订的基本原则	7
4.2	标准制修订的技术路线	8
5	方法研究报告	9
5.1	方法研究的目标	10
5.2	方法原理	10
5.3	方法原理	10
5.4	干扰和消除	10
5.5	试剂和材料	13
5.6	仪器和设备	13
5.7	样品	14
5.8	分析步骤	15
5.9	结果计算与表示	22
5.10	方法检出限和测定下限	23
5.11	方法精密度和准确度	23
6	方法验证	26
6.1	方法验证方案	26
6.2	方法验证过程	27
7	与开题报告的差异说明	28
8	专家函审意见及修改	32
9	参考文献	33
	附件一：方法验证报告	35

# 《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》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

2010年5月国家环境保护部发布《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），下达编制“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（修订暂行标准）”的项目计划，项目统一编号为1207.43，北京市环境保护监测中心承担了该标准的编制工作，合作单位为北京市朝阳区环境保护监测站。

### 1.2 工作过程

#### 1.2.1 成立标准编制组和编写开题报告

北京市环境保护监测中心于2009年11月承担了《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）》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，规范了标准文字。接到《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）标准方法制修订的任务后，立即成立了标准编制组，召开了标准制修订工作启动会。随后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，编写了标准开题论证报告。

#### 1.2.2 标准开题论证

2010年10月，由环境保护部环境标准研究所在北京组织召开了《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》（修订暂行方法）的开题论证会。论证委员会通过该标准的开题论证，并提出应按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作，进一步筛选最佳实验条件、完善方法干扰和消除内容，补充完善质量保证和质量控制等内容。

#### 1.2.3 方法研究及验证

2010年10月-2012年06月，标准编制组依据开题论证会议意见和建议，完善了标准制定的技术路线，制定了合理的试验方案，开展了大量的试验工作。形成了标准草案和编制说明，以及方法验证方案，并组织6家实验室进行了方法验证。

#### 1.2.4 标准征求意见稿和编制说明编写

2012年10月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

#### 1.2.5 专家函审

2013年-2014年，征求意见稿提交专家函审，编制组根据专家函审意见进一步修改完善，2014年8月提交标准征求意见稿和编制说明。

## 2 标准制修订的必要性分析

### 2.1 五氧化二磷的环境危害

五氧化二磷又称磷酸酐，通常为白色极易潮解的结晶性粉末，密度为 $2.39\text{ g/cm}^3$ ，在 $300^\circ\text{C}$ 升华，熔点为 $580\text{-}585^\circ\text{C}$ ，蒸气压为 $133.3\text{Pa}$  ( $384^\circ\text{C}$ )。五氧化二磷易溶于水和硫酸，溶于水时会发出热量及白烟，不溶于丙酮和氨。在空气中吸湿潮解，与有机物接触会发生燃烧。在加压并加热到较高温度时，五氧化二磷晶体会转变为无定形玻璃状体。

五氧化二磷是化学工业中常见的原料和试剂，广泛用于医药、涂料助剂、印染助剂、抗静电剂、钛酸酯偶联剂、三氯氧磷等行业，主要用于制造高纯度磷酸、用作气体和液体干燥剂、有机合成的脱水剂，以及有机磷酸酯的制备。

目前五氧化二磷的污染来源有自然来源和人为来源。自然来源主要是自然界中含磷化合物的燃烧，如火山爆发等。人为来源主要为含磷矿场的开发、磷及磷化合物的生产等，如黄磷的生产。其中能对人体产生危害的污染主要是人为来源造成的。

五氧化二磷虽然不燃，但遇水及有机物如木、棉或草会发生剧烈反应放出热，可引起燃烧。遇水能发生大量烟雾和热量，遇潮时，对大多数金属有轻微的腐蚀性。五氧化二磷的局部刺激很强，蒸气与粉尘能严重刺激眼、粘膜、皮肤和呼吸系统，并腐蚀皮肤、粘膜。当空气中五氧化二磷浓度超过 $1\text{ mg/m}^3$ 时，长期接触可使人出现气管炎、肺气肿、慢性鼻炎及钙磷代谢障碍等，浓度过高时可使人当场昏厥。

### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

目前，对于五氧化二磷的控制标准比较少。1979年卫生部颁布的《工业企业设计卫生标准》(TJ 36-79，已作废)中曾规定过居住区大气中五氧化二磷的最高容许浓度一次排放 $<0.15\text{ mg/m}^3$ ，日平均 $<0.05\text{ mg/m}^3$ <sup>[1]</sup>。在最新发布的《无机磷化学工业污染物排放标准》(征求意见稿)中，规定了无机磷化学工业企业边界大气污染物无组织排放浓度限值中五氧化二

磷的最高浓度限值为  $0.5 \text{ mg/m}^3$ <sup>[2]</sup>。

现在，随着我国经济的大力发展，五氧化二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，我国已经是世界上最大的黄磷生产国家，对于环境空气中五氧化二磷的监测需满足最高浓度限值为  $0.5 \text{ mg/m}^3$  的要求，另外要求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五氧化二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 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

现行的环境监测分析方法标准是《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）》（HJ546-2009），该标准是为《黄磷工业污染物排放标准》而建立的配套标准。由于原暂行标准编制过程时间紧迫，只规范了标准文本，未通过实验验证，存在方法的标准曲线范围较窄、干扰和消除较为简单、缺少方法精密度和准确度、质量控制和质量保证措施不完善等问题。原暂行标准首次发布于 2009 年，本次为第一次修订，本次修订主要对该方法的适用范围、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器设备、样品采集和保存、试剂制备及分析步骤等内容重新进行了规定，增加了方法的精密度和准确度，补充了方法的质量保证和质量控制。

## 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，国内外有关环境空气中五氧化二磷的分析标准比较少，查阅了欧盟、ISO等国际组织均未发现环境空气中五氧化二磷的分析标准，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，对国外有关五氧化二磷测定的文献、钼蓝分光光度计法的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 4687-1-1992：铁矿石 磷含量的测定 第1部分：钼兰光分光光度法（Iron ores;determination of phosphorus content; Part 1: molybdenum blue spectro photometric method<sup>[3]</sup>）。BS 6870-6.2-1993：铁矿石中的磷含量的测定方法分析：钼蓝分光光度法（Analysis of iron ores-Methods of the determination of phosphorus content: molybdenum blue spectro photometric method<sup>[4]</sup>）。2种标准利用了钼蓝分光光度计法测定铁矿石中的磷，此方法在 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中有钼酸铵存在时，用抗坏血酸还原成磷钼蓝络合物，其颜色深浅正比于磷的含量，该

络合物用721分光光度计在波长700nm处测定，有最大吸收，可稳定24h。

DIN EN 10184-2006：在非合金钢和铁-钼蓝光度法测定磷有色金属材料化学分析（Chemicals analysis of ferrous materials-Determination of phosphorus in non-alloyed steels and irons- molybdenum blue spectro photometric method）<sup>[5]</sup>。标准中利用钼蓝分光光度计法测定了非合金钢铁中的磷含量，方法在样品中加入硫酸-磷酸-硝酸-高氯酸混合酸，滴加数滴氢氟酸，低温加热分解至高氯酸蒸发冒烟，使磷氧化成正磷酸，利用钼蓝分光光度计法测定了非合金钢铁中的磷含量。

上述3个方法和本标准制修订测定磷的介质虽然不一样，但转变成溶液后，使用抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法的原理和《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）》（HJ546-2009）比较一致。

ISO 6878-2004：水质磷酸盐的测定-钼酸铵分光光度法（Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method<sup>[6]</sup>）。标准中用钼酸铵光谱测定水中的磷，该方法的测定范围较宽，为 0.005 mg/L 至 0.8 mg/L 若使用前处理浓缩，方法的检出限可以达到 0.0005 mg/L。

ISO 15681-2-2003：水质-流动注射（连续流动）分析法测定正磷酸盐和总磷含量（FIA 和 CFA）2 部分：用连续流动分析法（CFA）（ Water quality - Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) - Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) <sup>[7]</sup>）。标准中用 FIA 和 CFA 法测定水中的磷，方式针对的介质为水质，需要一定的水样，且前处理方式和本标准不一致。

EPA Method 365.1 Phosphorus, All Forms (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid)<sup>[10]</sup>。方法中用钼酸铵比色法测定水中磷，测定饮用水、地表水、污水及工业废水中的磷酸盐，当使用50 ml的水样时，方法的测定范围为0.01~0.1mg/L。

美国EPA7580 方法为毛细柱气相色谱法，测定水样的分析的目标物质为黄磷，检测器可用NPD 或FPD。样品采集后在实验室萃取，首先取500mL 水样，用50mL 乙醚萃取，然后用一定量蒸馏水反提萃取液中的乙醚，使萃取液接近1mL，定容后上机分析。使用氮磷检测器时，方法检出限可达0.01 μg/L，但该方法不适合测定环境空气中五氧化二磷。

表 3-1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法

方法名称	国家	测定介质	方法原理	方法性能指标
ISO 4687-1-1992：铁矿	ISO	铁矿石中	酸消解，钼蓝分光光度	检出限：0.02 μ g/mL

石 磷含量的测定 第1部分:钼蓝分光光度法		磷	计法	
BS 6870-6.2-1993: 铁矿石中的磷含量的测定方法分析	英国	铁矿石中磷	酸消解, 钼蓝分光光度计法	检出限: 0.025 $\mu$ g/mL
DIN EN 10184-2006: 在非合金钢和铁-钼蓝光度法测定磷有色金属材料化学分析	德国	钢和铁中磷	酸消解, 钼蓝分光光度计法	检出限: 0.031 $\mu$ g/mL
ISO 6878-2004 : 水质磷酸盐的测定-钼酸铵分光光度法	ISO	水质中磷酸盐	钼酸铵分光光度法	测定范围: 0.005 mg/L ~0.8 mg/L
ISO 15681-2-2003: 水质-流动注射 (连续流动) 分析法测定正磷酸盐和总磷含量 (FIA和CFA) 2部分	ISO	水质中磷酸盐和总磷	流动注射 (连续流动) -钼蓝分光光度法	测定范围: 0.05 mg/L ~5.0 mg/L
EPA Method 365.1 Phosphorus, All Forms (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid)	美国	水质中磷酸盐	钼酸铵分光光度法	当使用50 ml的水样时, 方法的测定范围为0.01~0.1mg/L
美国EPA7580, 气相色谱法	美国	水质中黄磷	首先取500mL 水样, 用50mL 乙醚萃取, 然后用一定量蒸馏水反提萃取液中的乙醚, 使萃取液接近1mL, 定容后气相色谱法测定	检出限: 0.01 $\mu$ g/L

水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法 (HJ 670-2013)	中国	水质中磷酸盐和总磷	连续流动-钼蓝分光光度法	当检测光程为50 mm时, 方法测定磷酸盐 (以p计) 的检出限为0.01mg/L, 测定范围为0.04~1.0 mg/L; 测定总磷 (以p计) 时, 检出限为0.01 mg/L, 测定范围为0.04~5.0 mg/L
水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法 (HJ 671-2013)	中国	水质中总磷	流动注射-钼蓝分光光度法	当检测光程为10 mm时, 方法检出限为0.005 mg/L, 测定范围为0.02~1.0 mg/L

### 3.2 国内相关分析方法研究

五氧化二磷的测定方法比较多, 国内使用比较多的主要可分为三种: 重量法、光度法和离子色谱法。目前重量法及离子色谱法均为文献资料, 现行的国家环境保护标准《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)》(HJ546-2009) 采用的是光度法。另外最近新实施的气相色谱法测定水质中黄磷的国家环境保护标准 (HJ 701-2014), 测定水样的分析的目标物质为黄磷, 检测器可用NPD或FPD, 当采样体积为250 mL时, 使用NPD和FPD检测器的检出限分别为0.04和0.1 $\mu$ g/L, 但该方法不适合测定环境空气中五氧化二磷。

重量法主要用溶剂溶解所采集的样品, 提取液中正磷酸根离子, 在酸性介质中与喹钼钼酮试剂生成黄色磷钼酸喹啉沉淀, 沉淀经烘干、称重, 即可计算出五氧化二磷的含量。重量法所用设备较少, 原理比较简单, 但由于准确度和检出限较低, 目前在环境空气中五氧化二磷的分析中极少用到。

光度法主要依据五氧化二磷与特定物质经过一系列的可以生成或被还原成可被光度计测定的物质, 主要有钼蓝分光光度法、磷钒钼黄比色法和螯溶-差示光度法。光度法因其操作简单、准确度高、仪器要求较低等原因最为常见。段平等<sup>[12]</sup>研究发现当分析样品单一且其五氧化二磷含量较低时, 可选用磷钒钼黄比色法和钼蓝分光光度法, 如分析样品含磷量变化大, 应采用改进磷钒钼黄比色法, 如测定磷含量较高, 可用螯溶—差示光度法。目前现行的国家环境保护标准为《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)》(HJ546-2009), 该标准的检出限为0.8 $\mu$ g/50ml, 当采样体积为5m<sup>3</sup>时, 检出限为0.2 $\mu$ g/m<sup>3</sup>, 测定下限为0.8 $\mu$ g/m<sup>3</sup>; 当采样体积为300 L时, 检出限为0.003 mg/m<sup>3</sup>, 测定下限为0.012

mg/m<sup>3</sup>。

离子色谱法主要利用吸收液采集气体中的五氧化二磷，生成磷酸，经色谱柱分离，电导检测器检测，保留时间定性，峰高或峰面积定量。研究发现，利用离子色谱法测定气体中的五氧化二磷的方法具有准确度高、灵敏度高、选择性较高、干扰少等特点，然而由于离子色谱仪较为昂贵，目前推广起来还具有一定的难度<sup>[13]</sup>。

对于空气中五氧化二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，气态五氧化二磷样品的采集方法主要有过氯乙烯滤膜采集法<sup>[14]</sup>和水溶液吸收法<sup>[15,16]</sup>。其中过氯乙烯滤膜采集法主要适用于环境空气中的样品采集，而水溶液吸收法主要是用于污染源的采样。过氯乙烯滤膜采集法主要采用颗粒物采样器，在环境领域中多以中流量采样器为主，其他领域有的也使用小流量采样器。

### 3.3 与本方法标准关系

经文献调研发现，目前国外还没有测定环境空气中五氧化二磷相关的标准和规范，我国现行的现行的国家环境保护标准是《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）》（HJ546-2009）采用的是光度法，该方法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 700nm 波长处测定吸光度，即可计算出空气中五氧化二磷的含量。研究发现，该方法检出限较低、仪器设备常见、方法原理科学可行，故本次修订延续源暂行标准中的方法依据，使用抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法测定环境空气中五氧化二磷。由于原暂行标准编制过程时间紧迫，只规范了标准文本，未通过实验验证，本次修订将对方法的标准曲线、干扰和消除、方法精密度和准确度、质量控制和质量保证措施等相关内容进行研究和修订。

## 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/T 1.1-2000《标准化工作导则》、GB/T 20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》及《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010），参考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 标准制修订的技术路线

### 4.2.1 标准制修订工作程序

在标准制修订严格遵守 HJ 168-2010 规定的工作程序进行。

### 4.2.2 技术路线

本标准主要依据《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）》（HJ546-2009）进行修订，将通过实验进一步筛选确定样品采样方法、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内容，并进行方法验证。标准制修订技术路线见图 4-1，方法实验内容见表 4-1。

表 4-1 方法实验内容

项目	实验内容	具体步骤	备注
实验前的准备	药品	硫酸、磷酸二氢钾、钼酸铵、抗坏血酸、酒石酸锑钾、亚硫酸钠、硫代硫酸钠等。	
	采样仪器	中流量采样器，100L/min；过滤乙烯滤膜、石英等。	
	分析仪器	可见分光光度计，具有 3 cm 比色皿。	
	其他	烘箱、镊子、比色管、烧杯等。	
实验步骤	试剂的配置	硫酸溶液、钼酸铵溶液、抗坏血酸溶液、酒石酸锑钾溶液、亚硫酸钠溶液、磷酸二氢钾标准使用液、混合还原剂、混合显色剂等。	研究反应酸性、显色剂和还原剂的加入浓度对方法的影响
	标准曲线的绘制	配置 5-8 个点，起始点为 0。	
	采样部分的研究	包括采样膜的选择以及穿透试验。	筛选不同材质和规格的采样膜及采样条件。
	样品保存	研究具体样品可以保存的条件和时间，研究保存期间浓度的衰变。	主要研究标准样品、显色剂和还原剂的保存时间。
	干扰和去除	可配置不同浓度的五价砷、四价硅、六价铬等对分析的干扰。	主要参考相关文献。
	精密度和准确度	根据具体的步骤，分别对不同浓度的样品重复测定 6 次以上，研究本方法的精密度和准确度。	
	结果的计算	结果的计算包括方法的检出限、最低检出浓度。	检出限应当满足本标准的技术性能指标。
标准的验证	方法检出限	按与吸光度 0.01 相对应的五氧化二磷含量计算所测液体中的检出限。	根据采样体积换算成方法检出限。
	方法精密度	各验证实验室对标准样品和实际样品进行精密度研	

		究。	
	方法准确度	各验证实验室对标准未知样和加标样进行准确度分析。	

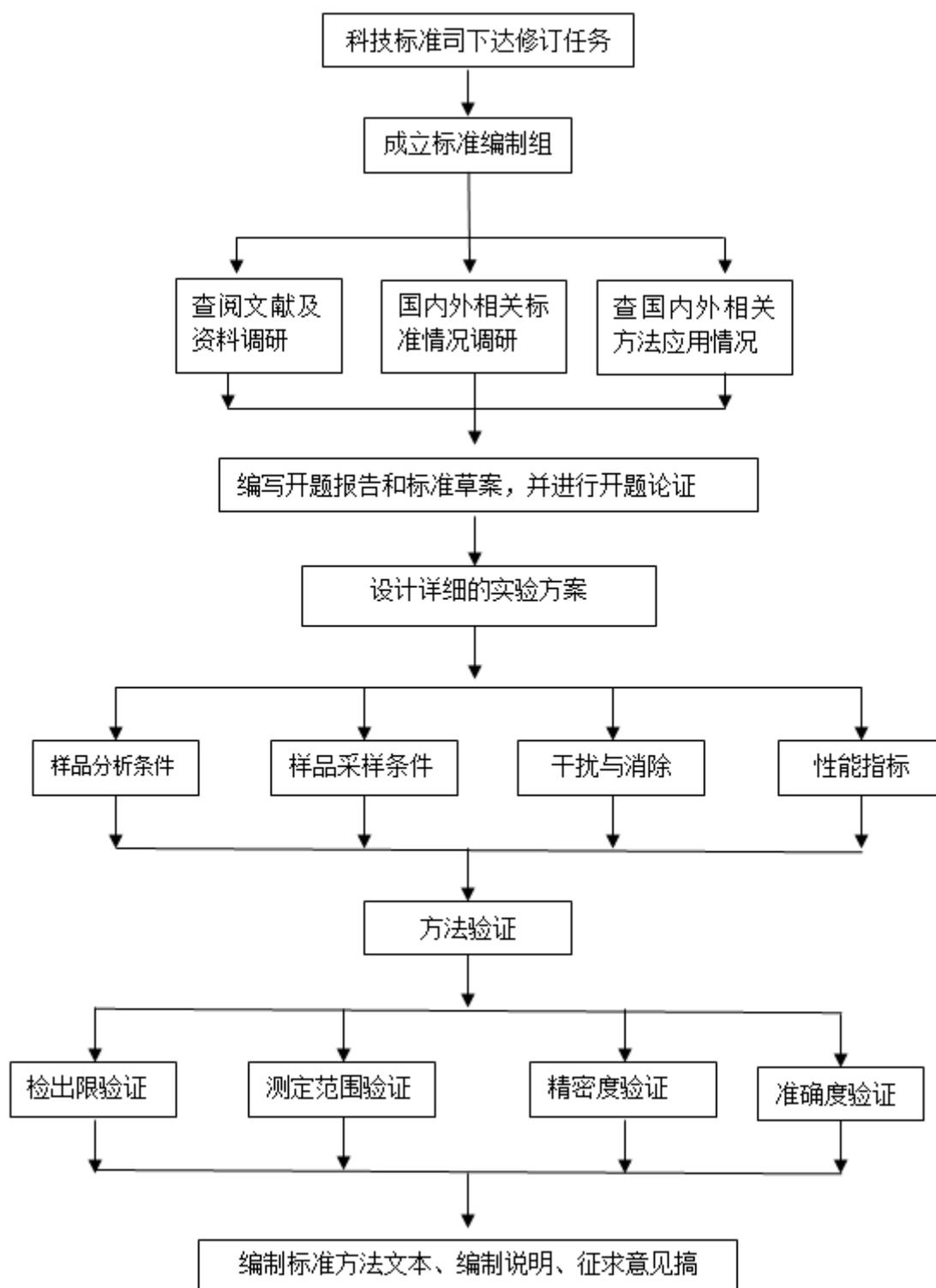


图 4-1 标准制订的技术路线图

## 5 方法研究报告

## 5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定环境空气中的五氧化二磷分光光度法,适用于环境空气中五氧化二磷的测定,同时方法性能指标能够满足执行我国《无机磷化学工业污染物排放标准》的需求:企业边界中五氧化二磷的浓度限值为 0.5 mg/m<sup>3</sup>。

## 5.2 方法原理

本方法内容主要引用了《分析实验室用水规格和试验方法》(GB/T 6682)和《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194)连个标准中相应的内容。

## 5.3 方法原理

方法的原理主要依据《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)》(HJ546-2009),使用过氯乙烯等滤膜采集空气中五氧化二磷,结合五氧化二磷较好的水溶性特点生成正磷酸盐,在酸性介质中有酒石酸锑钾存在下,正磷酸可以与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸,用抗坏血酸将其还原为蓝色的络合物,于 700nm 波长处测定吸光度,即可计算出空气中五氧化二磷的含量。

## 5.4 干扰和消除

使用采样膜采集环境空气中五氧化二磷,并使用抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法测定,方法的干扰主要存在与采样膜采集的颗粒物中的一些化合物,结合环境空气中颗粒物的化学组成及控制标准中存在的主要控制化合物,同时考虑到本方法中酒石酸锑钾溶液的掩蔽作用,本文主要研究了砷、汞、铬、硅和氟化物对本方法的影响和消除(见表 5-1)。

表 5-1 方法干扰及消除主要研究对象和标准控制限制

化合物	研究对象	标准依据	标准限制	采样体积	含量(μg/50mL)
砷	五价砷	黄磷生产污染排放标准	45μg/m <sup>3</sup>	5m <sup>3</sup>	225
汞	硝酸汞	大气污染物综合排放标准	1.5(1.2)μg/m <sup>3</sup>	5m <sup>3</sup>	7.5
六价铬	重铬酸钾	大气污染物综合排放标准	7.5(6.0)μg/m <sup>3</sup>	5m <sup>3</sup>	37.5
氟化物	氟化物	黄磷生产污染排放标准	20μg/m <sup>3</sup>	5m <sup>3</sup>	100
硅	偏硅酸钠	-	-	-	-

#### 5.4.1 重金属砷、汞对方法的干扰和消除

结合环境空气中对砷、汞控制限值，分别研究，结果见图 5-1。由结果可以看出，汞基本上对本方法不产生干扰，当空气中砷含量大于  $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  时（采样体积为  $5\text{m}^3$ ）即产生干扰，加入一定量的亚硫酸钠溶液和硫代硫酸钠溶液的混合还原剂可以消除干扰，2.0 mL 的混合还原剂即可消除  $500\mu\text{g}$  的砷干扰。

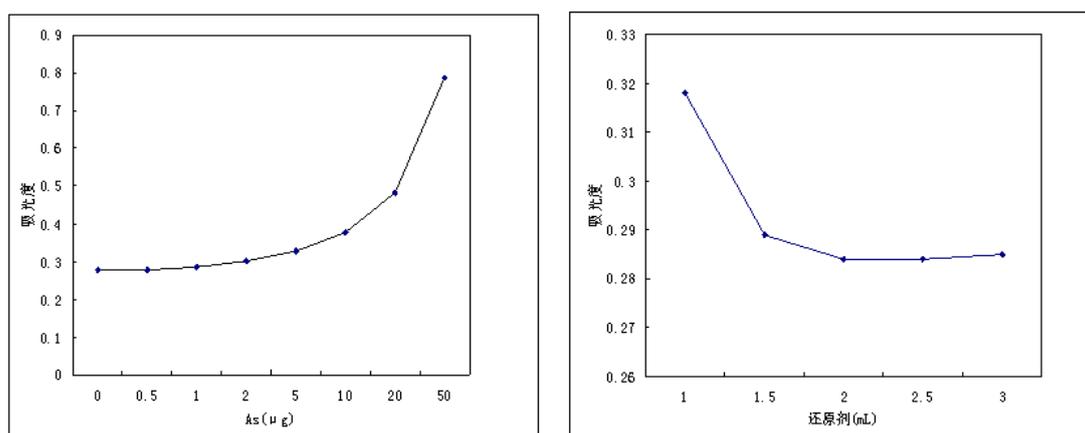


图 5-1 砷的干扰和消除

#### 5.4.2 氟化物对方法的干扰和消除

氟化物是环境空气中常见的化合物，结合环境空气对氟化物的控制限值，研究空气中不同浓度的氟化物对本方法的影响，结果见表 5-2。由表可以看出，氟化物对本方法基本无干扰。

表 5-2 氟化物对方法的干扰和消除

化合物名称	干扰-加入量 ( $\mu\text{g}$ )	吸光度	加入还原剂 (mL)
氟化物	F-0	0.277	0
	F-50	0.278	0
	F-100	0.281	0
	F-400	0.281	0
	F-1000	0.278	0

#### 5.4.3 硅对方法的干扰和消除

含硅化合物在颗粒物中普遍存在，本方法使用偏硅酸钠做为研究对象，研究不同的量对本方法的影响，结果见图 5-2。由图可以看出，当反应体系中硅含量大于  $2\text{mg}/50\text{mL}$  时会产生正干扰。另外由表 5-3 可以看出，本方法使用混合还原剂先配制的方法可以在一定程度上消除含硅化合物的影响，但当反应体系中硅含量大于  $2 \text{mg}/50\text{mL}$  时仍会由正干扰，亚硫酸

钠溶液和硫代硫酸钠溶液的混合还原剂对含硅化合物的干扰无法消除,考虑到实际环境空气中硅含量远低于  $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 故本标准使用混合还原剂先配制的方法消除少量硅化合物的影响。

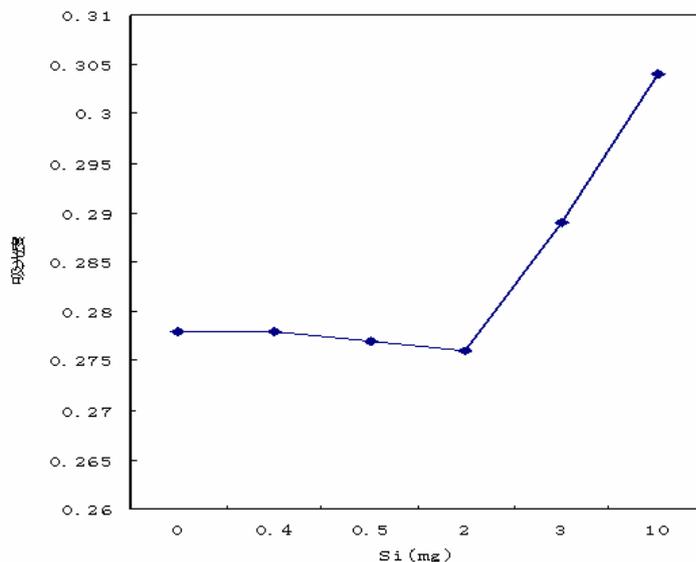


图 5-2 硅对方法的干扰

表 5-3 硅对方法的干扰和消除

Si 的加入量 (mg)	还原剂 (mL)	显色剂	吸光度
Si-0.4	0	混合后加入	0.278
Si-0.5	0	混合后加入	0.279
Si-2.0	0	混合后加入	0.275
Si-2.0	0	不混合, 先后加入	0.283
Si-3.0	0	混合后加入	0.289
Si-10.0	0	混合后加入	0.304
Si-10.0	2.5	混合后加入	0.305

#### 5.4.4 六价铬对方法的干扰和消除

使用重铬酸钾做为研究对象, 研究不同的六价铬含量对本方法的影响, 结果见图 5-3, 由图可见, 当反应体系中六价铬含量大于  $1.2 \text{ mg}/50\text{mL}$  时会产生负干扰。另外, 由表 5-4 可以看出, 使用亚硫酸钠溶液和硫代硫酸钠溶液的混合还原剂可以消除六价铬对本方法的干

扰。

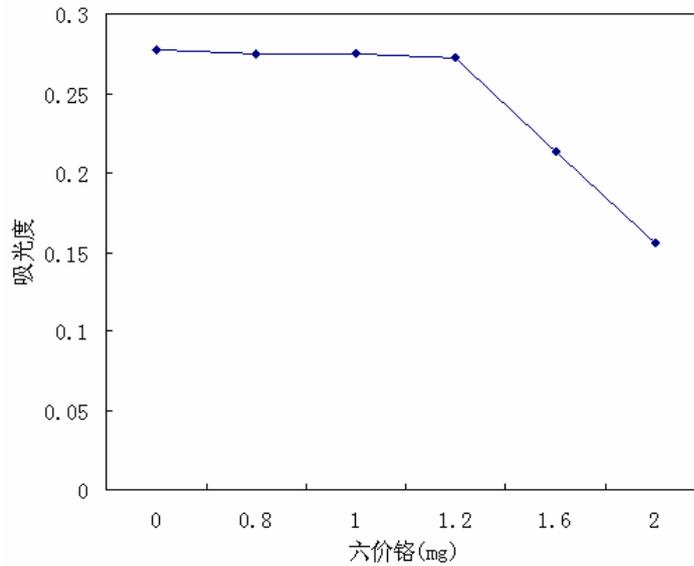


图 5-3 六价铬对方法的干扰

表 5-4 六价铬对方法的干扰和消除

Cr 加入量 (mg/50mL)	加入还原剂 (mL)	吸光度
0mg	0	0.277
0.8mg	0	0.275
1.0mg	0	0.275
1.2mg	0	0.272
1.6mg	0	0.213
2mg	0	0.156
2mg	0.5	0.275
2mg	1.5	0.285
2mg	2.5	0.285
2mg	4	0.285

## 5.5 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，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。钼酸铵与抗坏血酸溶液混合后加入，可避免硅钼蓝生成；加入酒石酸锑钾可加快室温下的反应速度。

## 5.6 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，中流量采样器及分光光度计需按要求进行检定，使用前需对采样器进行流量校准。分光光度计使用前应注意保持比色皿透光片的清洁度，每次比色皿中显色液体应尽量保证在 2/3 至 3/4 体积范围内，比色皿

外部应不能有液体，以防干扰比色。

## 5.7 样品

### (1) 采样方式的选择

气体中五氧化二磷的采样方式主要有两种，一是利用颗粒物采样器，使用滤膜采集气体中的五氧化二磷，多用于环境空气中五氧化二磷的采集；二是利用吸收液的方式采集气体中的五氧化二磷，多用于污染源中五氧化二磷的采集。本方法研究的是环境空气中五氧化二磷的测定，选用第一种方法。

### (2) 采样流量、时间和布点的选择

采样流量和时间的选择主要依据《大气污染物无组织排放检测技术导则》和《环境空气质量手工监测技术规范》，同时还需要考虑五氧化二磷的控制限值决定采样的总体积，使方法的检出限达到监测的要求。采样的布点、频次和时间按照《大气污染物无组织排放检测技术导则》4.2和4.3中规定，选择单位周界外10m范围内浓度的最高点，连续1小时采样。用于环境空气中五氧化二磷采集的颗粒物采样器的选择依据《环境空气质量手工监测技术规范》，流量一般有中流量采样器（100L/min）和大流量采样器（1.05m<sup>3</sup>/min）。根据五氧化二磷的标准曲线  $y = 0.01378x - 0.00028$ ，计算使用上述两种采样器的方法检出限分别为 0.2 μg/m<sup>3</sup> 和 0.02 μg/m<sup>3</sup>，五氧化二磷的控制限值为 20μg/m<sup>3</sup>（《黄磷生产污染排放标准》），由此可见使用中流量采样器（100L/min）即可远远满足监测的要求。另外，大流量采样更容易发生穿透而造成采集效率下降，故本方法选用中流量采样器，采集流速为 100L/min。

### (3) 采样膜的选择

使用中流量采样器，用于环境空气采样的滤膜一般有玻璃纤维滤膜、石英滤膜和过滤乙烯滤膜，本方法选用上述3种空白膜，分别置于50mL烧杯中，加入5mL水，摇动烧杯使水浸润滤膜，再加入1.0mL硫酸溶液（c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=2.5mol/L），搅动并浸泡15min以上，用中速定量滤纸过滤样品于50mL容量瓶中，用20mL水分数次洗涤烧杯及滤渣，洗涤液合并于比色瓶中，测定3种空白膜的吸光度，结果如图。由图可见，玻璃纤维滤膜和石英滤膜的本底较高，空白吸光度较大，这是由于玻璃纤维滤膜和石英滤膜含有的硅类化合物与本方法中的钼酸铵生成硅钼蓝造成的干扰，而过氯乙烯滤膜本底低，小于0.1，无干扰，所以本方法使用过氯乙烯滤膜。

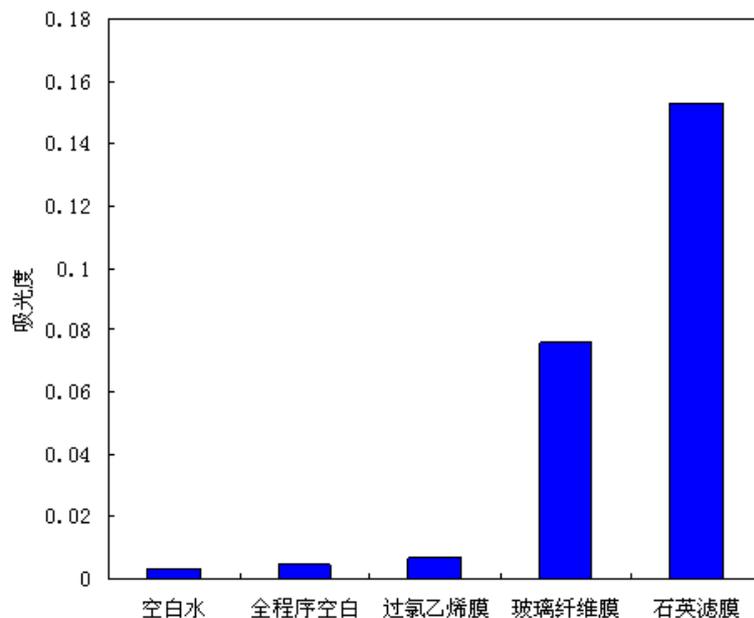


图 5-4 不同采样膜的空白值

#### (4) 采集效率的研究

配置 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的磷酸二氢钾加标溶液，分别取 40.0 $\mu\text{l}$  进行空白膜加标，配置高低两种加标浓度，使用采样器进行采样，采集流速为 100L/min，采集时间为 60min，同时测定实际样品，测定采样膜上加标的五氧化二磷的剩余量，计算采集效率，结果见表 5-5。由表可见，采样效率较好，可满足实际需要。

表 5-5 采集效率研究

加标浓度	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	测定结果 ( $\mu\text{g}$ )	采样效率
低浓度	4.0	4.2	106%
	4.0	4.3	
高浓度	40	39	99%
	40	40	

#### 5.8 分析步骤

于试样和空白试样的比色管中各加入 2.5 mL 混合还原剂，混匀，放置 10 min，向比色管内分别加入 5 mL 水，1.0 mL 硫酸溶液，2.5 mL 混合还原剂，混匀，放置 10 min，加水至约 40 mL，加入 8.0 mL 混合显色剂，加水稀释至刻线，混匀。室温在 20  $^{\circ}\text{C}$  以上，显色 15 min；室温低于 20  $^{\circ}\text{C}$  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( $\mu\text{g}$ )对吸光度绘制标准曲线，并计算标准曲线的回归方程。考虑到

分光光度法主要的影响因素为最佳波长的选择、比色皿规格的选择、显色试剂及显色条件等，对上述参数进行研究并获得最佳的实验条件。

### 5.8.1 测定波长的选择

向比色管加入一定量的五氧化二磷标准溶液及 5 mL 水，1.0 mL 硫酸溶液，2.5 mL 混合还原剂，混匀，放置 10 min，加水至约 40 mL，加入 8.0 mL 混合显色剂，加水稀释至刻线，混匀。待显色完全，于不同的波长下，用 3 cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，同时做空白样品，测定图见图 5-5。由图可以看出，使用抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法测定五氧化二磷测定波长在 700 至 720 nm 均可，并且空白样品吸光度符合要求。本标准选择测定波长为 700 nm。

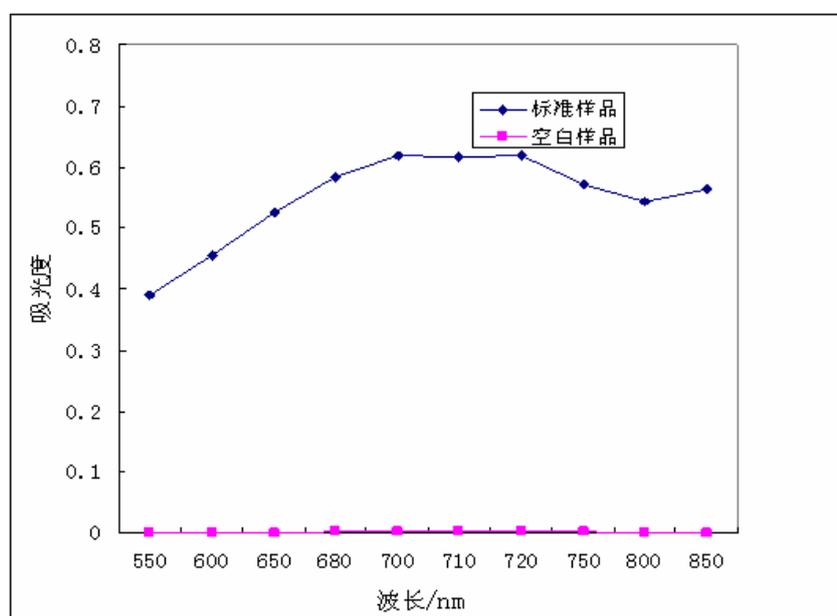


图 5-5 测定波长的选择

### 5.8.2 测定比色皿的选择

分别选择 1.0、2.0、3.0、4.0 cm 的比色皿，分别测定同一系列浓度的样品，做标准曲线，并计算方法的检出限，结果表 5.6.2。由表可以看出，不同尺寸的比色皿做出的标准曲线的线性系数均能达到 0.999 以上，但检出限随着比色皿尺寸的增加而降低，但空白值增大，考虑方法的空白值以及灵敏度，本方法使用 3.0 cm 的比色皿。

表 5-6 测定比色皿的选择

	空白吸光度	标准曲线	相关系数、 $R^2$	测试检出限 $\mu\text{g}/50\text{mL}$	方法检出限（采样 $5\text{m}^3$ ）

1cm	0.002	$y = 0.0047x + 0.0013$	0.99997	2.2	0.44
2cm	0.003	$y = 0.0092x + 0.0018$	0.99992	1.1	0.22
3cm	0.005	$y = 0.01378x - 0.00028$	0.99998	0.73	0.15
4cm	0.009	$y = 0.0185x + 0.0064$	0.99996	0.54	0.11

### 5.8.3 反应酸度的选择

使用抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法测定环境空气中五氧化二磷，测定体系的酸度对于反应的速度、空白值的高低等均有很大的影响，为确定合适的反应酸度，本文结合暂行标准配制的硫酸溶液浓度（1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 5 mol/L），配制了不同浓度的硫酸溶液：0、2.5、5、7.5、10、12.5、15、20 mol/L 的 1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，按照上述分析步骤，研究了反应体系中不同酸度（相当于反应体系中 0、0.25、0.5、0.75、1.0、1.25、1.5、2.0 mol/L 的 1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸度）对样品吸光度和测定空白的影响，结果见图 5-6 和图 5-7。由图可以看出，若体系中不使用硫酸，反应将无法进行，酸度越小吸光度越大，同时空白吸光度也越大，考虑到反应的灵敏度和空白吸光度，本文选择 0.5mol/L 的酸度（1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>），即配制 5 mol/L 的 1/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液最合适。

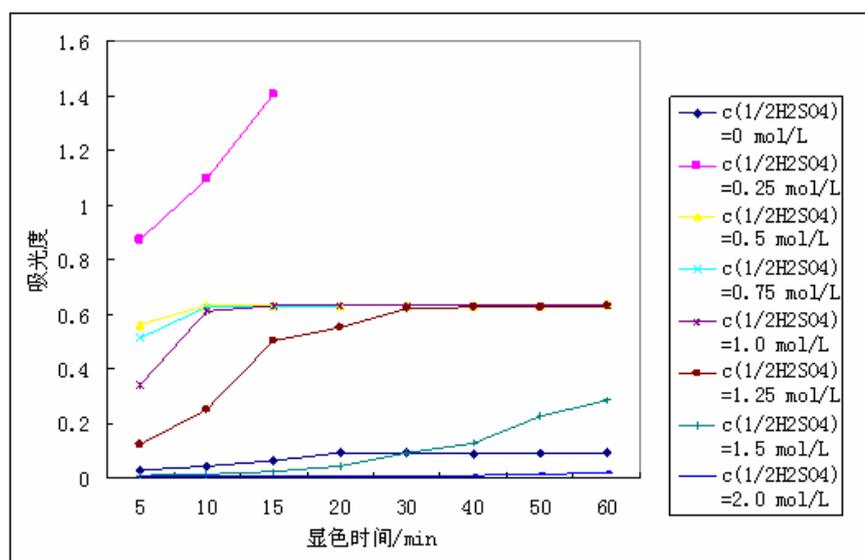


图 5-6 反应酸度对吸光度的影响

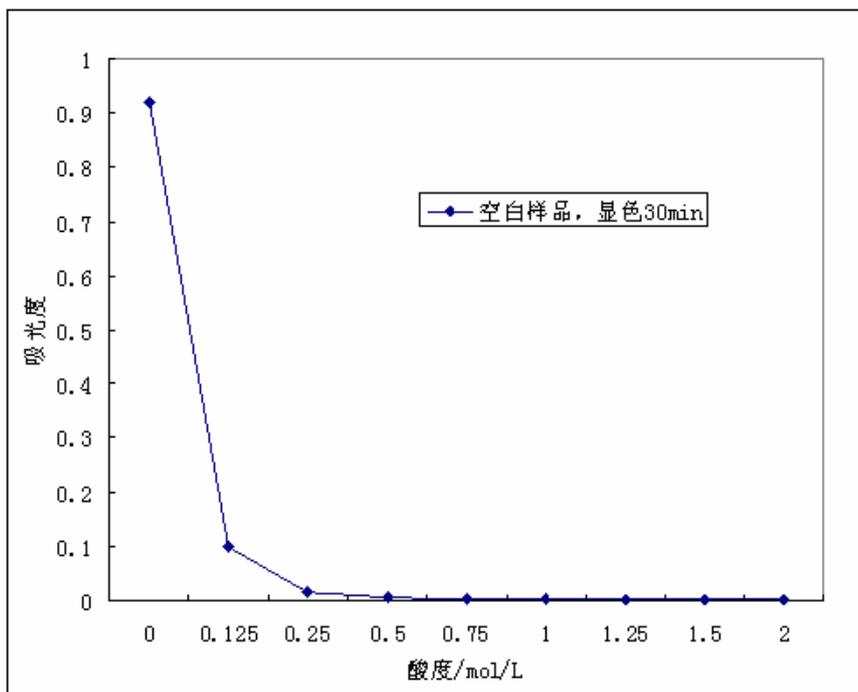


图 5-7 反应酸度对空白吸光度的影响

#### 5.8.4 显色剂的选择

使用抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法测定环境空气中五氧化二磷，显色剂为 25 mL 硫酸溶液、7.5 mL 钼酸铵溶液和 15 mL 抗坏血酸溶液以及 2.5 mL 酒石酸锑钾溶液的混合液。研究表明，钼酸铵、抗坏血酸及酒石酸锑钾的加入量对反应体系的反应速度及空白吸光度均有很大的关系。本文分别通过研究钼酸铵、抗坏血酸及酒石酸锑钾对反应体系的影响，确定了最佳的加入量。

##### (1) 钼酸铵溶液对反应的影响

按照上述确定的酸度，分别配制 20、30、40、60、80g /L 的钼酸铵溶液，按照分析步骤测定同一浓度的标准样品，并分别测定空白吸光度，研究加入不同的钼酸铵溶液的量(换算成反应体系中钼酸铵溶液的浓度分别为：0.48、0.72、0.96、1.44、1.92 g/L)对反应的影响，研究结果见图 5-8。由图可以看出，反应体系中应具备过量的钼酸铵才能是反应完全进行，但若钼酸铵的量过大会增大空白吸光度值，因此钼酸铵溶液的浓度应考虑标准曲线的上限的标准溶液的浓度及空白吸光度，在保证空白吸光度要求的情况下，尽量使钼酸铵溶液过量已满足高浓度的样品，同时避免不必要的浪费。考虑上述因素，本文选择配制 40 g /L 的钼酸铵溶液。

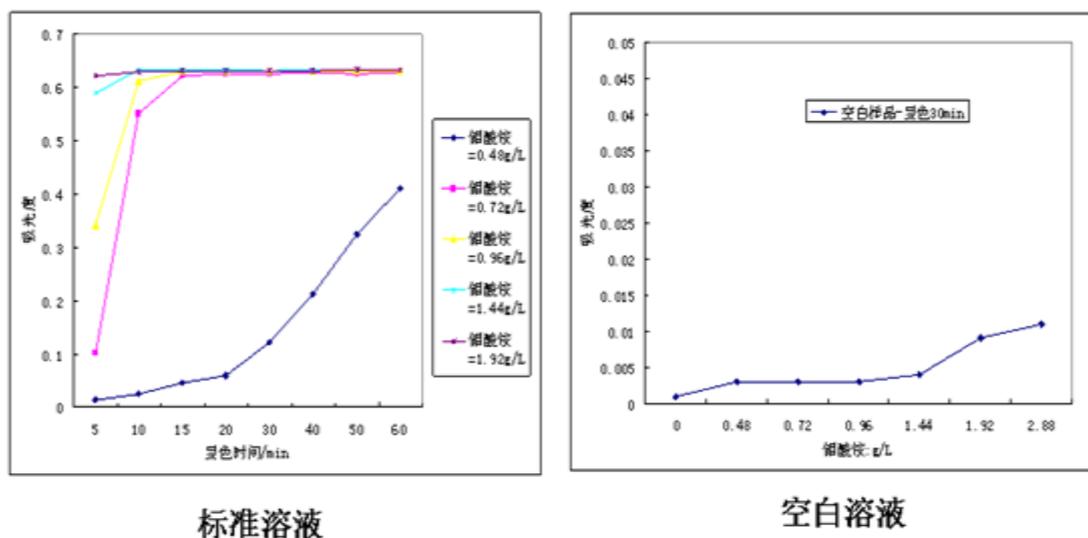


图 5-8 钼酸铵溶液对反应的影响

### (2) 抗坏血酸溶液对反应的影响

使用抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法测定环境空气中五氧化二磷，混合显色剂中需使用还原剂将正磷酸与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸还原成蓝色的络合物，因抗坏血酸具有还原效果好、易配制、无毒性等优点，是常用的还原剂之一。本文采用抗坏血酸做为还原剂，分别配制了 3.4、8.5、17、25.5、34g /L 的抗坏血酸溶液，按照分析步骤测定同一浓度的标准样品，对空白吸光度的影响不大。考虑到上述结论，本文选择配制 17 g /L 的抗坏血酸溶液。

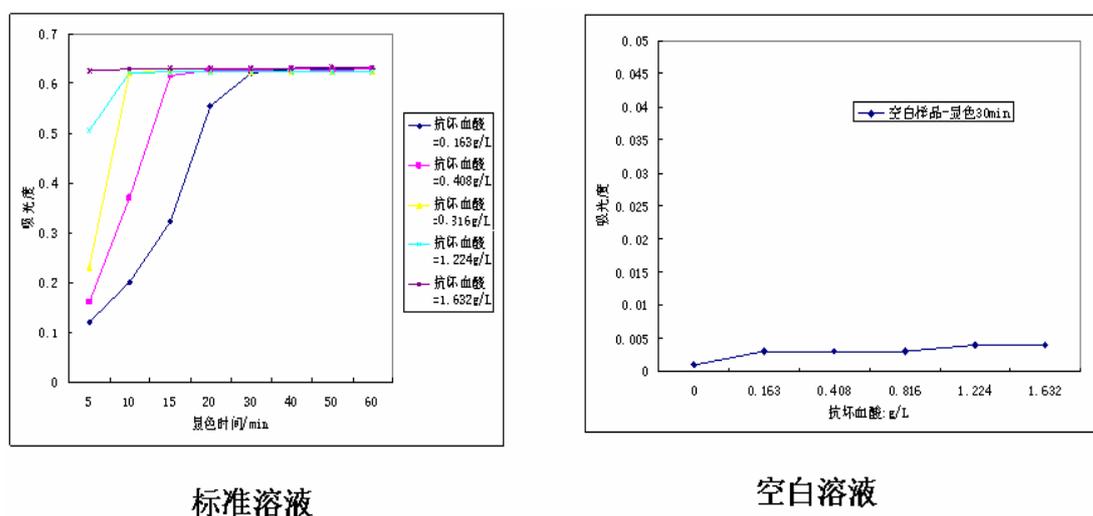


图 5-9 抗坏血酸溶液对反应的影响

### (3) 酒石酸锑钾溶液对反应的影响

酒石酸锑钾在混合显色剂中起到的作用一般为掩蔽剂及催化剂，本文分别配制了 0、1.09、2.18、2.7、3.25 g /L 的酒石酸锑钾溶液，按照分析步骤测定同一浓度的标准样品，并分别测定空白吸光度，研究加入不同的还原剂加入量(换算成反应体系中酒石酸锑钾溶液的

浓度分别为：0、8.65、17.3、21.6、26.0 mg/L)对反应的影响，研究结果见图 5-10。由图可以看出，酒石酸锶钾溶液对反应的影响同样也主要是反应速度，对空白吸光度影响不大。结合图，本文选择配制 2.7 g/L 的酒石酸锶钾溶液。

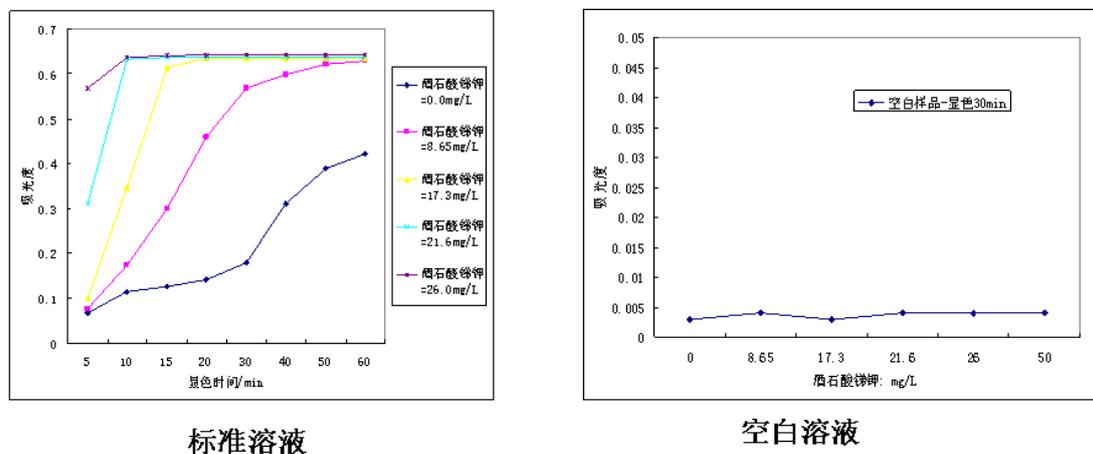


图 5-10 酒石酸锶钾溶液对反应的影响

### 5.8.5 反应温度和时间

一般来说，使用显色反应测定目标化合物时，均需要注意显色反应的温度和时间，本文通过研究不同的反应温度和显色稳定时间，得出不同的温度需要显色的最佳时间和显色剂的稳定时间。

#### (1) 显色反应温度

按照分析步骤，分别在 10、20、30 ( $\pm 3$ ) °C 的温度环境下，测定同一浓度的标准样品，并分别测定空白吸光度，结果见图 5-11。由图可以看出，温度越高反应速度越快，20°C 以下需要显色 25min，20°C 以上需要显色 15min 以上反应才能完全。另外，温度对空白吸光度的影响较小。

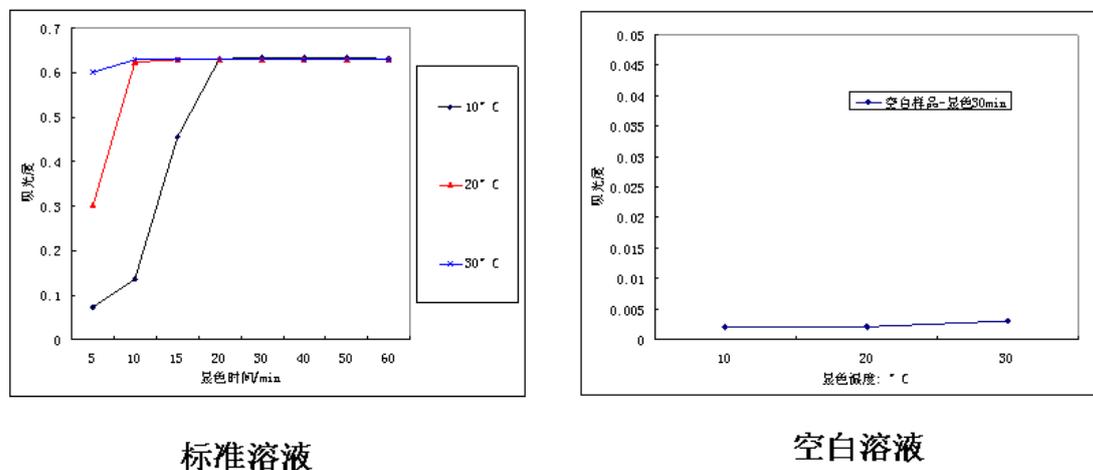


图 5-11 反应温度对反应的影响

(2) 显色时间对显色稳定的影响

按照分析步骤，在不变的温度环境下，测定同一浓度的标准样品，并分别测定空白吸光度，研究不同的显色时间对反应的影响，结果见图 5-12。研究结果表明，使用本方法测定环境空气中五氧化二磷，显色完全后稳定时间为 2h，测试结果应在显色完全后尽快比色。

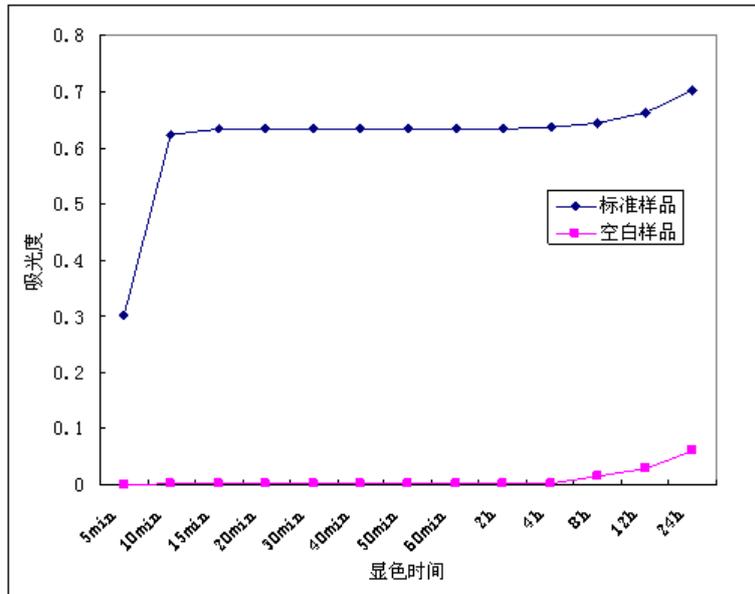


图 5-12 显色时间对反应的影响

5.8.6 标准曲线的绘制

暂行标准中规定的标准曲线绘制方法，曲线上限较小（远远小于标准控制值），测定范围窄，同时中间液浓度较大，配制过程吸取液体比较麻烦。本标准对标准曲线绘制部分进行修正，见上述标准曲线的绘制方法。同时本文通过分别绘制新旧曲线进行对比（见图 5-13），发现新旧曲线线性均较好，新曲线线性方程为  $y = 0.01378x - 0.00028$ ， $R^2 = 0.99994$ ，最低点吸光度为 0.027，最大点吸光度为 0.824，相对老曲线，更适合测定空气中的五氧化二磷。最终确定的标准曲线的绘制方法如下：

取 8 个 50 mL 比色管，按表 5-7 配制标准系列。

表 5-7 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, $\mu\text{g}$	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(5.3.3)，2.5 mL 混合还原剂(5.3.11)，混匀，放置 10 min，加水至约 40 mL，加入 8.0 mL 混合显色剂(5.3.12)，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。

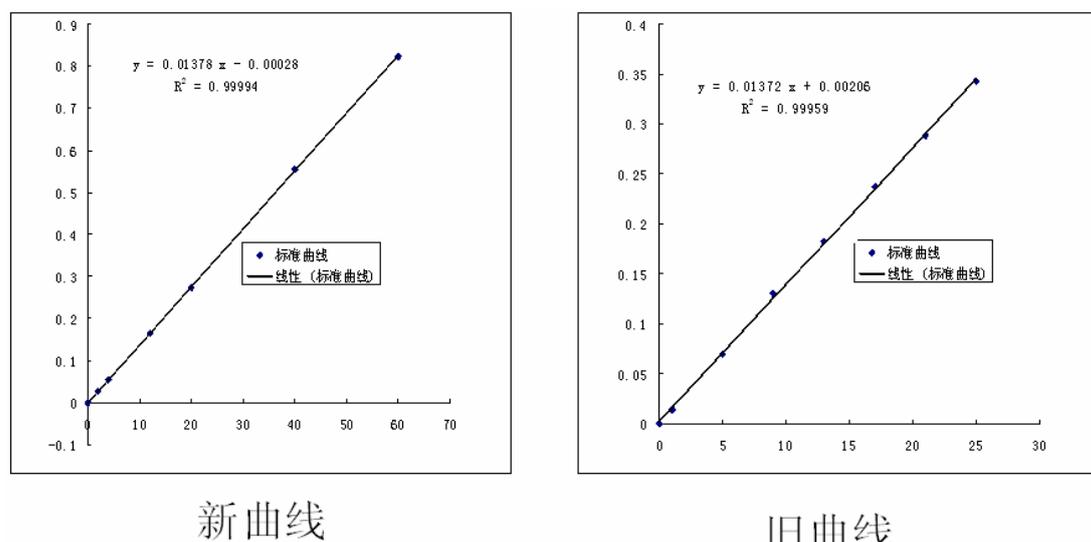


图 5-13 新曲线和旧曲线

### 5.8.7 试剂保存时间

配置实验所需要的试剂，放置 2~5°C 的冰箱保存，每隔 3 月绘制一次标准曲线，其中针对抗坏血酸溶液每隔一天使用一次，查看试剂保存时间对显色反应及空白值的影响。研究表明，抗坏血酸保存时间不长，容易变色，变色后还原效果降低、空白值升高，一般 2~5°C 的冰箱可保存一星期；钼酸铵溶液、酒石酸锑钾溶液、磷酸二氢钾溶液经一年的实验证明，2~5°C 的冰箱可长期保存；另外，对于亚硫酸钠及硫代硫酸钠溶液，于 2~5°C 的冰箱保存至 6 月以上时，虽还原效果未明显变化，但会对空白值有明显正干扰，影响方法的测定。

## 5.9 结果计算与表示

按式 (1) 计算出空气中五氧化二磷含量的质量浓度：

$$\rho(P_2O_5) = \frac{(m - m_0)S_2}{V_n S_1} \quad (1)$$

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， $\mu\text{g}$ ；

$m_0$ ——由标准曲线计算得出空白滤膜上五氧化二磷的含量， $\mu\text{g}$ ；

$S_1$ ——采样膜的面积， $\text{cm}^2$ ；

$S_2$ ——所裁采样膜的面积， $\text{cm}^2$ ；

$V_n$ ——标准状态下所抽取空气的体积， $m^3$ 。

## 5.10 方法检出限和测定下限

测试检出限：以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值作为测定检出限，按公式下公式计算：

$$MDL=0.01/b$$

式中： $b$ ——回归直线斜率。

方法检出限：按照测试检出限结果，结合采样体积，计算方法检出限：方法检出限=测试检出限/采样体积。

方法测定下限：以 4 倍方法检出限作为测定下限。

检出限及测定下限实验数据见表 5-8。

表 5-8 检出限及测定下限

名称	结果	备注
标准曲线	$y=0.01378x-0.00028$	
计算公式	$MDL=0.01/b$	
$b$	0.01378	
检出限 ( $\mu\text{g}/50\text{ml}$ )	0.73	
采样体积 ( $m^3$ )	5.0	
检出限 ( $\mu\text{g}/m^3$ )	0.15	
测定下限 ( $\mu\text{g}/m^3$ )	0.60	

## 5.11 方法精密度和准确度

### 5.11.1 方法的精密度

各验证实验室选用基准试剂磷酸二氢钾，分别配置 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的磷酸二氢钾加标溶液，其中低浓度和中浓度分别取 40.0 $\mu\text{L}$ 、150.0 $\mu\text{L}$  的 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的磷酸二氢钾加标溶液进行空白膜加标，高浓度取 40.0  $\mu\text{L}$  的 1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的磷酸二氢钾加标溶液进行空白加标，并同时做空白膜实验，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组计算其相对标准偏差。

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，实验室内相对标准偏差按如下公式进行计算：

$$\bar{x}_i = \frac{\sum_{k=1}^n x_k}{n}$$

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

$$RSD_i = \frac{S_i}{\bar{x}_i} \times 100\%$$

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*个实验室对某一浓度水平样品测试的平均值；

$S_i$ ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的标准偏差；

$RSD_i$ ——第*i*个实验室对某一浓度水平样品测试的相对标准偏差。

精密度实验数据见表 5-9。

表 5-9 精密度实验

平行号		试样			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 ( $\mu\text{g}/50\text{ml}$ )	1	4.3	15.5	39	
	2	4.6	15.6	40	
	3	4.2	13.8	40	
	4	4.0	14.7	41	
	5	4.4	15.2	40	
	6	4.1	14.4	40	
平均值 $\bar{x}_i$ ( $\mu\text{g}/50\text{mL}$ )		4.2	14.9	40	
标准偏差 $S_i$ ( $\mu\text{g}/50\text{mL}$ )		0.16	0.70	0.55	
相对标准偏差 $RSD_i$		3.8%	4.7%	1.4%	
注 1: 浓度 1:低浓度, 4.0 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ ; 浓度 2:中浓度, 10.0 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ ; 浓度 3:高浓度, 40.0 $\mu\text{g}/50\text{mL}$ 。					

### 5.11.2 方法准确度

测定 3 个有证标准物质 (203414 保证值为 0.180 $\pm$ 0.006 mg/l (以磷计); 203413 保证值为 0.500 $\pm$ 0.015 mg/l (以磷计); 203409 保证值为 1.20 $\pm$ 0.07mg/l (以磷计)), 平行测定 8 组, 取其中 6 组数据计算其相对误差。

测定 3 个磷酸盐有证标准物质的浓度, 相对误差按如下公式进行计算:

$$RE_i \% = \frac{\bar{x}_i - \mu}{\mu} \times 100\%$$

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；

$\mu$ ——标准物质的浓度 (含量)；

$RE_i\%$ ——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平标准物质测试的相对误差

准确度实验数据见表 5-10。

表 5-10 准确度实验

平行号		有证标准物质/标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (单位)	1	0.182	0.505	1.21	
	2	0.183	0.510	1.22	
	3	0.176	0.511	1.18	
	4	0.178	0.497	1.17	
	5	0.181	0.499	1.15	
	6	0.180	0.487	1.24	
平均值 $\bar{x}_i$ (mg/L)		0.180	0.502	1.20	
有证标准物质/标准样品浓度 (含量) $\mu^a$ (mg/l)		0.180	0.500	1.20	
相对误差 $RE_i$		0%	0.4%	0%	
注: i 为实验室编号。					
<sup>a</sup> 国家有证标准物质/标准样品的标准值±不确定度。					

各验证实验室分别选择  $0\sim 0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $3\sim 4\mu\text{g}/\text{m}^3$  的实际样品进行加标实验, 并同时做空白膜实验, 按照样品分析的全部步骤, 平行测定 6 组计算加标回收率。计算公式如下:

$$P_i\% = \frac{\bar{y}_i - \bar{x}_i}{\mu} \times 100\%$$

$$\bar{P}\% = \frac{\sum_{i=1}^l P_i\%}{l}$$

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

加标回收率最终值:  $\bar{P}\% \pm 2S_{\bar{P}}$

式中:  $\bar{x}_i$ ——第*i*个实验室对某一浓度（含量）水平样品测试的平均值;

$\bar{y}_i$ ——第*i*个实验室对加标样品测试的平均值;

$\mu$ ——加标量;

$P_i\%$ ——第*i*个实验室的加标回收率;

方法的加标回收率实验数据见表 5-11。

表 5-11 样品加标实验

平行号	实际样品		备注
	样品 1	样品 2	

		样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 ( $\mu\text{g}/50\text{mL}$ )	1	1.3	5.7	19.2	51.4	
	2	1.6	6.2	18.0	50.8	
	3	0.8	5.0	18.9	49.6	
	4	0.8	5.5	19.4	49.1	
	5	1.3	5.4	18.8	48.9	
	6	1.0	5.6	19.1	49.3	
平均值 $\bar{x}_i$ 、 $\bar{y}_i$ ( $\mu\text{g}/50\text{mL}$ )		1.1	5.5	18.9	49.9	
采样体积 ( $\text{m}^3$ )		5.0		5.0		
加标量 $\mu$ ( $\mu\text{g}$ )		4.0		30.0		
加标回收率 $P_i$		110%		103%		
注 1: $\bar{x}_i$ 为实际样品测试均值, $\bar{y}_i$ 为加标样品测试均值。 注 2: $i$ 为实验室编号。						

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### 6.1.1 参加方法验证的实验室基本情况

本方法验证单位通过筛选确定,参与方法验证的实验室有;北京市东城区环境保护监测站、北京市海淀区环保局监测站、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、北京华测北方检测技术有限公司,在领域和水平上有代表性,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。参加本标准方法验证的实验室和验证人员基本情况,参见表 6-1。

表 6-1 参加本标准验证实验室基本情况

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	北京市东城区环境保护监测站	赵崢	男	26	助理工程师	环境科学	4 年
		秦妍然	女	23	助理工程师	环境工程	1 年
2	北京市海淀区环保局监测站	李昕芯	女	27	工程师	微生物	3 年
		王思思	女	24	助理工程师	高分子材料	1 年
3	四川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
		王晓霓	女	58	工程师	分析化学	36 年
4	北京市朝阳区环境保护监测站	尚斌	男	29	工程师	环境工程	7 年
		李征	女	29	助理工程师	环境科学	7 年
5	北京华测北方检测技术有限公司	朱春艳	女	25	检测员	植物科学	1 年
		郝超学	女	28	助理工程师	环境科学	4 年

6	北京市环境保护 监测中心	刘保献	男	29	工程师	应用化学 环境监测	5年
		栾晓佳	女	30	工程师		8年

### 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、加标回收率等。

#### (1) 方法检出限及测定下限验证

以扣除空白值后的与 0.01 吸光度相对应的浓度值作为测定检出限，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。

#### (2) 精密度和准确度验证

各验证实验室选用基准试剂磷酸二氢钾，分别配置 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  和 1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的磷酸二氢钾加标溶液（附件三 2.1.13），其中低浓度和中浓度分别取 40.0 $\mu\text{L}$ 、150.0 $\mu\text{L}$  的 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的磷酸二氢钾加标溶液进行空白膜加标，高浓度取 40 $\mu\text{L}$  的 1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$  的磷酸二氢钾加标溶液进行空白加标，并同时做空白膜实验，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组计算其相对标准偏差。

各验证实验室测定北京市环境保护监测中心统一寄送的有证标准物质（配置说明见环境标准样品证书（以磷计）；203414 保证值为 0.180 $\pm$ 0.006 mg/L；203413 保证值为 0.500 $\pm$ 0.015 mg/L；203409 保证值为 1.20 $\pm$ 0.07mg/L），平行测定 6 组数据，计算其相对误差。

各验证实验室分别选择 0~0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 3~4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  的实际样品进行加标实验，并同时做空白膜实验，按照样品分析的全部步骤，平行测定 6 组计算加标回收率。

## 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草案、方法验证作业指导书、标准草案、标准溶液和验证报告格式。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，在方法验证前，专门召集参加验证全体人员会议，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

### (1) 检出限和检测下限

取 6 家实验室方法检出限最大值为本方法的检出限, 即采样体积为  $5\text{m}^3$  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) 精密度

6 家实验室分别对 4.0、15.0 和  $40\mu\text{g}/50\text{mL}$  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。

### (3) 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  $-1.0\%\sim 0\%$ 、 $-0.6\%\sim 0.4\%$ 、 $0\%\sim 1.7\%$ ; 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  $3\sim 4\mu\text{g}/\text{m}^3$  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  $98\%\sim 110\%$ 、 $91\%\sim 103\%$ ; 实验室间加标回收率最终值分别为  $103\%\pm 0.084\%$ 、 $97\%\pm 0.047\%$ 。

以上各项指标达到预期要求。

## 6.2.3 方法验证遇到的问题和建议

(1) 测试实际样品时, 为避免同一批次空白滤膜的不同, 验证单位建议取两张空白滤膜进行空白分析, 取其均值作为空白滤膜值进行计算。

(2) 在验证过程中, 四川省工业环境监测研究院发现, 不同厂家的定量滤纸带入的空白值略有不同, 建议过滤样品时, 应注意选择的定量滤纸的空白值。

(3) 验证过程中, 四川省工业环境监测研究院发现其所配置的酒石酸锶钾溶液放置 2 月后, 产生了浑浊, 并影响了使用, 建议酒石酸锶钾溶液贮存于棕色瓶中, 低温保存, 若出现浑浊, 需重新配置。

## 7 与开题报告的差异说明

## 7.1 方法检出限的改动

考虑到目前环境监测系统测定颗粒物的方法，使用的小流量采样器非常少见，规范方法使用中流量采样器或大流量采样器，根据专家的意见，本标准使用中流量采样器，根据方法验证得到了新的方法检出限、测定下限，因此原暂行标准中适用范围部分“本标准的检出限为  $0.8 \mu\text{g}/50 \text{ mL}$ ，当采样体积为  $5 \text{ m}^3$  时，检出限为  $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；当采样体积为  $300 \text{ L}$  时，检出限为  $0.003 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.012 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。”改为“本标准的检出限为  $0.75 \mu\text{g}/50 \text{ mL}$ ，采样体积为  $5\text{m}^3$  时，方法检出限为  $0.15\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为  $0.60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

## 7.2 干扰和消除部分的改动

对原暂行方法的干扰和消除部分进行了完善和补充。原暂行标准中干扰和消除部分“当五价砷大于  $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、四价硅大于  $8 \mu\text{g}/\text{mL}$ 、六价铬大于  $16 \mu\text{g}/\text{mL}$  时对本法测定有干扰，加入亚硫酸钠和硫代硫酸钠溶液可消除干扰。”修改为“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  $2.0 \text{ mL}$  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  $1.5 \text{ mL}$  的混合还原剂（5.11）可消除  $2\text{mg}/50\text{mL}$  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。”

## 7.3 试剂和材料的改动

修改了酒石酸锑钾溶液的保存期限，由原暂行标准中“称取  $2.74 \text{ g}$  酒石酸锑钾  $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$ ，溶解于适量水中，用水稀释至  $1000 \text{ mL}$ 。”修改为“称取  $2.74 \text{ g}$  酒石酸锑钾  $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$ ，溶解于适量水中，用水稀释至  $1000 \text{ mL}$ ，若不浑浊可长期使用。”

修改了亚硫酸钠溶液和硫代硫酸钠溶液的保存方式和时间，由原暂行标准中“5.7 亚硫酸钠溶液： $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 100 \text{ g/L}$ 。称取  $100 \text{ g}$  亚硫酸钠，溶解于水，移入  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中，用水稀释至刻线，混匀。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  $15.70 \text{ g}$  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  $1000 \text{ mL}$  容量瓶中，用水稀释至刻线，混匀。修改为“5.7 亚硫酸钠溶液： $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 100 \text{ g/L}$ 。称取  $100 \text{ g}$  亚硫酸钠，溶解于水，移入  $1000 \text{ mL}$  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  $15.70 \text{ g}$  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  $1000 \text{ mL}$  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。”

修改了磷酸二氢钾标准使用液的配置方法，由原来的“5.10 磷酸二氢钾标准使用液：

临用时，吸取 10.00 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 10.0 μg 五氧化二磷。也可使用有证的标准溶液。”修改为“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 μg 五氧化二磷。也可使用有证的标准溶液。”

#### 7.4 仪器和设备部分的改动

原暂行标准中“颗粒物采样器：中流量采样器，80~130 L/min；小流量采样器，10~15 L/min 或 0~30 L/min。”考虑到目前环境监测实际工作中主要是以中流量采样器为主，采样仪器修改为“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 92 mm 的滤膜，采样流速为 80~130 L/min。”。另外，经调研，采样中所使用的过氯乙烯滤膜为专用滤膜，无孔径区别，原暂行标准中“过氯乙烯等滤膜：0.45 μm。”修改为“过氯乙烯等滤膜。”

增加“6.3 具塞比色管：50mL。6.4 玻璃容器：经检定的容量瓶、移液管。”

#### 7.5 样品的采集和保存部分的改动

采样部分增加质量控制要求“样品的采集应符合《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194)的要求。各种采样器均应在采样前进行流量校准。”

删除小流量采样器采样方法，增加了采样后采样条件的记录“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。”

增加现场空白“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 个现场空白。”

#### 7.6 试样的制备的改动

原暂行标准中使用容量瓶为定容容器，考虑到目前比色试验中，常使用比色管，且比色管相对容量瓶在比色试验中方便、精度也能满足试验要求，故将定容容器更改为比色管。

#### 7.7 分析步骤部分的改动

修改了原暂行标准中标准曲线的绘制，原暂行标准使用如下方法进行绘制标准曲线：

取 8 个 50 mL 比色管，按表配制标准系列。

表 7-1 五氧化二磷标准系列

瓶 号	0	1	2	3	4	5	6	7
-----	---	---	---	---	---	---	---	---

磷酸二氢钾标准使用液, mL	0.00	0.10	0.50	0.90	1.30	1.70	2.10	2.50
五氧化二磷含量, µg	0.00	1.00	5.00	9.00	13.0	17.0	21.0	25.0

考虑到暂行标准中规定的标准曲线绘制方法, 曲线上限较小 (远远小于标准控制值), 测定范围窄, 同时中间液浓度较大, 配制过程吸取液体比较麻烦。本标准对标准曲线绘制部分进行修正, 如下:

取 8 个 50 mL 比色管, 按表配制标准系列。

表 7-2 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

为避免样品浓度过高, 超出曲线范围, 修改了试样的制备, 由原暂行标准中的“用镊子将采样滤膜从样品盒内取出, 置于 50 mL 烧杯中”修改为“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”。

## 7.8 结果计算的改动

修改了方法的计算公式, 考虑了样品浓度较高的情况下的计算方法, 由原暂行标准中的“ $\rho(P_2O_5) = \frac{m - m_0}{V_n}$ ”修改为“ $\rho(P_2O_5) = \frac{(m - m_0)S_2}{V_n S_1}$ ”, 其中  $S_1$  为采样膜的面积、 $S_2$  为所裁采样膜的面积。

## 7.9 精密度、准确度部分的改动

根据方法验证得到了环境空气中五氧化二磷的测定-抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法关于精密度和准确度的数据, 标准新增加了该部分内容。

## 7.10 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, 补充了“质量保证和质量控制”这部分内容。

## 7.11 开题报告中建议意见

2010 年 10 月, 由环境保护部环境标准研究所组织召开了《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》(修订暂行方法) 的开题论证会。论证委员会通过该标准的开题论证, 并提出应依照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作, 进一步筛选最佳实验条件、完善方法干扰和

消除内容，补充完善质量保证和质量控制等内容。

根据专家的意见，本标准制修订过程中，分别对测定波长、测定酸度、各种试剂的用量、显色温度和时间、采样膜、采样效率等进行了优化实验并得出最佳的条件；针对对本标准测定过程中主要的常见其他污染物质：砷、汞、硅、氟化物、六价铬进行了干扰研究并确定了主要得去干扰办法；另外，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的要求修订了方法的检出限、增加了方法的精密度和准确度，并完善了质量保证和质量控制等内容。

## 8 专家函审意见及修改

### 8.1 《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》(征求意见稿)中修改意见

(1) 在 5.5 抗坏血酸溶液的配制和储存：只写于冰箱内保存，应该写于多少度-多少度保存。

修改后：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 2~5℃ 保存，若变色应弃去。

(2) 质量保证与质量控制：补充准确度评价的要求，如有证标准物质或加标等；补充环境空气平行样品测定的评价内容。

修改后：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%。

(3) 将全程序空白和实验室空白滤膜、滤筒、吸收液的测量结果相对照，若全程序空白与实验室空白相差过大，需查找原因，重新采样。明确相差过大至何种定量化程度。

修改后：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 0.01Abs，需查找原因，重新采样。

### 8.2 《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》(编制说明)中修改意见

(1) 方法的精密度和准确度实验中，平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其相对标准偏差。这是不正确的，测定数据只有经过离群值检验后，证明该数据离群，才能剔除，否则是要参与精密度计算的。

说明：标准编制说明共有两处为上述情况，经核实，实际操作中均是平行测定 6 组数据，

计算相对标准偏差，原验证方案书写错误，故将“平行测定 8 组数据，取其中 6 组计算其相对标准偏差”修改为“平行测定 6 组数据，计算其相对标准偏差”。

(2) 主要国家、地区及国际组织相关分析方法：补充所列方法原理和方法特性参数；补充国外文献方法综述，结果见编制说明 3.1。

(3) 实验室基本情况：文字叙述后再以表格表示；附表 1-2 使用仪器登记表补充采样器和样品前处理设备等信息。

修改后：增加使用的采样器；增加实验室文字描述；本方法验证单位通过筛选确定，参与方法验证的实验室有：北京市东城区环境保护监测站、北京市海淀区环保局监测站、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、北京华测北方检测技术有限公司，增加内容见编制说明附件 1。

## 9 参考文献

- [1] 工业企业设计卫生标准 TJ 36-79
- [2] 无机磷化学工业污染物排放标准（征求意见稿）
- [3] ISO 4687-1-1992 Iron ores;determination of phosphorus content; Part 1: molybdenum blue spectro photometric method.
- [4] BS 6870-6.2-1993 Analysis of iron ores-Methods of the determination of phosphorus content: molybdenum blue spectro photometric method.
- [5] DIN EN 10184-2006 Chemicals analysis of ferrous materials-Determination of phosphorus in non-alloyed steels and irons- molybdenum blue spectro photometric method.
- [6] ISO 6878-2004 Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method.
- [7] 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).
- [8] 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 .
- [9] ISO 10695-2000 Water quality - Determination of selected organic nitrogen and phosphorus compounds - Gas-chromatographic methods
- [10] EPA Method 365.1 Phosphorus, All Forms (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid)

- [11] EPA Method 365.5 Phosphorus, Total (Colorimetric, Automated, Block Digestor AA II)
- [12] 段平,李华.五氧化二磷测定方法的比较.磷肥与复肥. [J].2000,15(5):60~61
- [13] 杨晓忠,阮小林等.工作场所空气中五氧化二磷离子色谱测定方法的研究.中国卫生检验杂志. [J].2006,16(8):908~909
- [14] 罗军,王敬贤等.过氯乙烯滤膜采样-酸消解-钼蓝光度法测定磷酸雾.环境监测管理与技术[J].2000,12(4):26~28
- [15] 金文刚.湿法吸收测定大气中的五氧化二磷.中国环境监测. [J].1997,13 (6):27~28
- [16] 黄英志.环境空气中五氧化二磷的测定.海峡科学. [J].2007,6 (6):111

附件一：

# 方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：北京市环境保护监测中心

验证单位：北京市东城区环境保护监测站、北京市海淀区环保局监测站、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：刘保献 工程师

通讯地址：北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话：68717248

报告编写人及职称：刘保献 工程师

报告日期：2012 年 12 月 20 日

## 1.实验室基本情况:

本方法验证单位通过筛选确定,参与方法验证的实验室有:北京市东城区环境保护监测站、北京市海淀区环保局监测站、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、北京华测北方检测技术有限公司,实验室及人员情况如下:

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	北京市东城区环境保护监测站	赵峥	男	26	助理工程师	环境科学	4年
		秦妍然	女	23	助理工程师	环境工程	1年
2	北京市海淀区环保局监测站	李昕芯	女	27	工程师	微生物	3年
		王思思	女	24	助理工程师	高分子材料	1年
3	四川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
		王晓霓	女	58	工程师	分析化学	36年
4	北京市朝阳区环境保护监测站	尚斌	男	29	工程师	环境工程	7年
		李征	女	29	助理工程师	环境科学	7年
5	北京华测北方检测技术有限公司	朱春艳	女	25	检测员	植物科学	1年
		郝超学	女	28	助理工程师	环境科学	4年
6	北京市环境保护监测中心	刘保献	男	29	工程师	应用化学	5年
		栾晓佳	女	30	工程师	环境监测	8年

附表 1-2 使用仪器登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
北京市东城区环境保护监测站	分光光度计	721	正常
	中流量采样器	KC-6120	
北京市海淀区环保局监测站	分光光度计	722s	正常
	中流量采样器	TS-150	
四川工业环境监测研究院	紫外可见分光光度计	T6新世纪	正常
	中流量采样器	KC-6120	
北京市朝阳区环境保护监测站	分光光度计	HACH DR/4000U	正常
	中流量采样器	KC-6120	
北京华测北方检测技术有限公司	可见分光光度计	T6新悦	正常
	中流量采样器	TS-150	
北京市环境保护监测中心	可见分光光度计	HACH DR/4000U	正常
	中流量采样器	TS-150	

## 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（采样体积为 5.0 m <sup>3</sup> ）	
	检出限（μg / m <sup>3</sup> ）	测定下限（μg / m <sup>3</sup> ）
1	0.14	0.56
2	0.15	0.60
3	0.15	0.60
4	0.14	0.56
5	0.15	0.60
6	0.15	0.60
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，即采样体积为 5m<sup>3</sup> 时，方法检出限为 0.15μg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.60μg/m<sup>3</sup>。

附表 2-2 方法精密度数据汇总表

实验室号	浓度（4.0 μg/50mL）			浓度（15.0 μg/50mL）			浓度（40 μg/50mL）		
	$\bar{x}$	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub>	$\bar{x}$	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub>	$\bar{x}$	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub>
1	3.8	0.12	3.2%	15.2	0.47	3.1%	38	1.26	3.3%
2	4.2	0.16	3.8%	15.4	0.32	2.1%	41	0.52	1.3%
3	4.0	0.13	3.2%	15.2	0.31	2.0%	40	0.20	0.50%
4	4.4	0.29	6.6%	15.0	0.71	4.7%	40	0.89	2.0%
5	4.1	0.11	2.9%	15.1	0.43	2.9%	40	0.40	1.0%
6	4.2	0.16	3.8%	14.9	0.70	4.7%	40	0.55	1.4%
L	6			6			6		
$\bar{x}$	4.1			15.1			40		
S'	0.20			0.18			0.98		
RSD'	5.0%			1.2%			2.5%		
重复性限 r	0.48			1.4			2.0		
再现性限 R	0.72			1.5			3.3		

结论：6 家实验室分别对 4.0、15.0 和 40 μg/50mL 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。

附表 2-3 方法准确度数据汇总表

实验室	0.180±0.006 mg/l（以磷计）	0.500±0.015 mg/l（以磷计）	1.20±0.07mg/l（以磷计）

号	$x_i$	$RE_i$	$x_i$	$RE_i$	$x_i$	$RE_i$
1	0.178	-1.1%	0.498	-0.4%	1.20	0%
2	0.180	0%	0.501	0.2%	1.22	1.7%
3	0.180	0%	0.499	-0.2%	1.20	0%
4	0.180	0%	0.497	-0.6%	1.20	0%
5	0.180	0%	0.501	0.2%	1.20	0%
6	0.180	0%	0.502	0.4%	1.20	0%
L	6		6		6	
$\overline{RE}$	-0.18%		-0.07%		0.28%	
$S_{\overline{RE}}$	0.0045		0.0039		0.0069	

结论：6家实验室分别对3种浓度的统一标准有证样品进行了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%±0.009%、-0.07%±0.078%、0.28%±0.014%。

附表 2-4 样品加标测试数据汇总表

实验室号	实际样品加标	
	浓度 1	浓度 2
1	98%	91%
2	103%	92%
3	99%	100%
4	105%	99%
5	102%	97%
6	110%	103%
L	6	
$\overline{p}$	103%	97%
$S_{\overline{p}}$	0.042	0.047

结论：6家实验室分别对浓度为0~0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和3~4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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%±0.084%、97%±0.047%。

### 3.方法验证原始数据:

附表 3-1 方法检出限、测定下限测试数据汇总表 (原始数据)

实验 室号	标准曲线及计算公式			检出限 (ug/50mL)	采样体 积 (m <sup>3</sup> )	方法 检出 限 (ug /m <sup>3</sup> )	测定 下限 (ug /m <sup>3</sup> )
	标准曲线	b	计算公式				
1	y=0.0146x-0.0014	0.0146	MDL=0.01/b	0.68	5.0	0.14	0.56
2	y=0.01352x-0.00158	0.01352		0.74	5.0	0.15	0.60
3	y=0.0135x+0.0004	0.0135		0.74	5.0	0.15	0.60
4	y=0.01415x+0.0010	0.01415		0.71	5.0	0.14	0.56
5	y=0.0137x+0.0035	0.0137		0.73	5.0	0.15	0.60
6	y=0.01378x-0.00028	0.01378		0.73	5.0	0.15	0.60

附表 3-2 精密度测试数据汇总表 (4.0 ug/50mL) (原始数据)

单位: ug/50mL

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSDi%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	3.8	3.8	3.9	3.7	3.9	4.0	3.8	0.12	3.2%
2	4.2	4.3	4.4	4.0	4.0	4.1	4.2	0.16	3.8%
3	4.0	4.0	4.1	3.9	4.0	4.1	4.0	0.13	3.2%
4	4.2	4.2	4.7	4.1	4.8	4.5	4.4	0.29	6.6%
5	4.0	4.2	4.1	4.2	4.1	3.9	4.1	0.11	2.9%
6	4.3	4.6	4.2	4.0	4.4	4.1	4.2	0.16	3.8%

附表 3-3 精密度测试数据汇总表 (15.0 ug/50mL) (原始数据)

单位: ug/50mL

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSDi%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	14.9	15.8	15.6	14.5	15.3	15.1	15.2	0.47	3.1%
2	15.6	15.8	15.3	15.6	15.1	15.0	15.4	0.32	2.1%
3	15.2	15.6	15.4	14.8	14.9	15.0	15.2	0.31	2.0%
4	15.7	14.6	14.8	15.7	15.4	13.9	15.0	0.71	4.7%

5	15.1	15.3	14.7	14.6	15.8	15.2	15.1	0.43	2.9%
6	15.5	15.6	13.8	14.7	15.2	14.4	14.9	0.70	4.7%

附表 3-4 精密度测试数据汇总表 (40 µg/50mL) (原始数据)

单位: µg/50mL

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	S <sub>i</sub>	RSD <sub>i</sub> %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>			
1	36.8	40.2	39.4	38.0	38.3	37.4	38	1.26	3.3%
2	41	41	40	40	41	41	41	0.52	1.3%
3	40.0	39.8	40.0	39.7	40.2	40.2	40	0.20	0.5%
4	40	41	39	41	40	41	40	0.89	2.2%
5	40	41	40	40	40	41	40	0.40	1.0%
6	39	40	40	41	40	40	40	0.55	1.4%

附表 3-5 有证标准物质 203414 保证值为 0.180±0.006 mg/l (以磷计) 准确度测试数据数据汇总表 (原始数据)

单位: mg/L

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	RE <sub>i</sub> %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>		
1	0.176	0.181	0.178	0.176	0.175	0.181	0.178	-1.1%
2	0.178	0.182	0.184	0.180	0.177	0.179	0.180	0%
3	0.182	0.178	0.179	0.178	0.180	0.182	0.180	0%
4	0.179	0.184	0.177	0.177	0.181	0.179	0.180	0%
5	0.179	0.178	0.183	0.176	0.180	0.183	0.180	0%
6	0.182	0.183	0.176	0.178	0.181	0.180	0.180	0%

附表 3-6 有证标准物质 203413 保证值为 0.500±0.015 mg/l (以磷计) 准确度测试数据数据汇总表 (原始数据)

单位: mg/l

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	RE <sub>i</sub> %
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>		
1	0.499	0.501	0.498	0.499	0.496	0.496	0.498	-0.4%
2	0.499	0.495	0.503	0.504	0.500	0.506	0.501	0.2%
3	0.497	0.504	0.497	0.496	0.497	0.503	0.499	0.2%

4	0.497	0.509	0.485	0.497	0.495	0.499	0.497	0.6%
5	0.498	0.492	0.510	0.492	0.506	0.510	0.501	0.2%
6	0.505	0.510	0.511	0.497	0.499	0.487	0.502	0.4%

附表 3-7 有证标准物质 203409 保证值为 1.20±0.07mg/l) (以磷计) 准确度测试数据数据汇总表 (原始数据)

单位: mg/l

实验 室号	测定值						$\bar{x}_i$	REi%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>		
1	1.20	1.20	1.20	1.19	1.21	1.20	1.20	0%
2	1.20	1.20	1.22	1.23	1.23	1.23	1.22	1.7%
3	1.20	1.18	1.19	1.22	1.20	1.22	1.20	0%
4	1.20	1.21	1.20	1.19	1.19	1.18	1.20	0%
5	1.19	1.18	1.20	1.23	1.19	1.18	1.20	0%
6	1.21	1.22	1.18	1.17	1.15	1.24	1.20	0%

附表 3-8 环境空气实际样品测试数据数据汇总表 (原始数据)

单位: μg

实验 室号	样品	测定值						$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	μ	P <sub>i</sub>
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
1	样品	1.9	2.3	2.0	2.1	2.0	1.8	2.0	/	4.0	98%
	加标样	5.8	6.2	5.8	5.7	6.0	5.7	/	5.9		
2	样品	2.3	2.0	2.3	2.6	2.8	3.5	2.6	/	4.0	103%
	加标样	6.4	5.8	6.3	6.8	7.0	7.8	/	6.7		
3	样品	1.38	1.58	1.45	2.28	1.75	2.12	1.76	/	4.0	99%
	加标样	5.46	5.65	5.23	6.19	5.68	6.07	/	5.71		
4	样品	1.3	1.4	1.2	0.9	1.6	1.0	1.2	/	4.0	105%
	加标样	5.3	5.5	5.3	4.9	5.9	5.2	/	5.4		
5	样品	0.50	0.51	0.49	0.49	0.52	0.50	0.50	/	4.0	102%
	加标样	4.5	4.6	4.4	4.7	4.5	4.6	/	4.6		
6	样品	1.3	1.6	0.8	0.8	1.3	1.0	1.1	/	4.0	110%
	加标样	5.7	6.2	5.0	5.5	5.4	5.6	/	5.5		

附表 3-9 环境空气实际样品测试数据数据汇总表（原始数据）

单位：μg

实验室号	样品	测定值						$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	$\mu$	$P_i$
		$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$	$X_6$				
1	样品	19.7	19.5	19.6	20.0	19.9	20.0	19.7	/	30.0	91%
	加标样	46.8	44.4	46.8	48.8	45.4	49.7	/	46.9		
2	样品	16.8	16.0	15.6	14.1	15.6	14.2	15.4	/	30.0	92%
	加标样	42.6	42.1	42.5	43.7	43.3	43.5	/	43.0		
3	样品	11.2	11.8	11.4	11.5	12.1	11.6	11.6	/	30.0	100%
	加标样	41.5	42.2	41.7	41.2	41.8	40.9	/	41.6		
4	样品	15.2	15.3	14.7	14.0	16.1	15.4	15.1	/	30.0	99%
	加标样	44.5	45.8	43.8	44.6	45.0	46.4	/	45.0		
5	样品	17.5	17.5	17.5	16.4	16.5	17.8	17.2	/	30.0	97%
	加标样	46.5	46.9	45.8	47.3	45.9	46.2	/	46.4		
6	样品	19.2	18.0	18.9	19.4	18.8	19.1	18.9	/	30.0	103%
	加标样	51.4	50.8	49.6	49.1	48.9	49.3	/	49.9		