



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 546-2015

代替 HJ 546-2009

环境空气 五氧化二磷的测定

钼蓝分光光度法

**Ambient air—Determination of phosphorus pentoxide—Molybdenum blue
spectrophotometric method**

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-12-14 发布

2016-02-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

| | |
|-------------------|----|
| 前 言 | ii |
| 1 适用范围 | 2 |
| 2 规范性引用文件 | 2 |
| 3 方法原理 | 2 |
| 4 干扰及消除 | 2 |
| 5 试剂和材料 | 2 |
| 6 仪器和设备 | 3 |
| 7 样品 | 4 |
| 8 分析步骤 | 4 |
| 9 结果计算与表示 | 5 |
| 10 精密度和准确度 | 5 |
| 11 质量保证和质量控制..... | 6 |
| 12 废物处理 | 6 |

前 言

为贯彻《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，原标准起草单位为北京市环境保护监测中心。本次为第一次修订，修订的主要内容如下：

——对该方法的检出限、干扰和消除、仪器设备、样品采集、试样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；

——增加了废物处理内容。

自本标准实施之日起，原标准《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）》（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

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 2015 年 12 月 14 日批准。

本标准自 2016 年 2 月 1 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 钼蓝分光光度法

警告：实验中使用的硫酸具有腐蚀性，操作时应按规定要求佩戴防护用品，避免接触皮肤和衣物。溶液配制及样品预处理过程应在通风橱内操作。

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。

当采集环境空气为 5.0 m^3 （标准状态），样品定容至 50.0 ml 时，方法检出限为 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适

用于本标准。

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法

3 方法原理

用过氯乙烯滤膜采集空气中颗粒物，颗粒物中的五氧化二磷与水生成正磷酸。在酸性介质中，正磷酸与钼酸铵反应，在锑盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色络合物，于 700 nm 波长处测定吸光度，五氧化二磷含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

4 干扰及消除

当试样中的五价砷大于 0.02 $\mu\text{g/ml}$ 时产生正干扰，加入 2.0 ml 的混合还原剂（5.16）至少可消除 10 $\mu\text{g/ml}$ 五价砷的干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂。实验用水：比电阻 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。

5.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.2 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)：基准试剂。

5.3 钼酸铵 [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]。

5.4 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)。

5.5 酒石酸锑钾 [$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$]。

5.6 亚硫酸钠 (Na_2SO_3)。

5.7 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

5.8 硫酸溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mol/L}$ 。

量取 140 ml 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。

5.9 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（5.3），用水溶解并稀释至 1000 ml，混匀，贮存于聚乙烯塑料瓶中，于 $2^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 保存，保存期 1 年。

5.10 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（5.4），用水溶解并稀释至 150 ml，贮存于棕色瓶中，于 $2^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ 保存，保存期 7 天，若变色需重新配制。

5.11 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（5.5），用水溶解并稀释至 1000 ml，贮存于棕色瓶中，于 $2^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$

保存，保存期 6 个月，若浑浊需重新配制。

5.12 亚硫酸钠溶液： ρ (Na_2SO_3) = 100 g/L。

称取 100 g 亚硫酸钠 (5.6)，用水溶解并稀释定容至 1000 ml 容量瓶中，混匀，贮存于棕色瓶中，于 2~5℃ 保存，保存期 6 个月。

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

称取 15.70 g 硫代硫酸钠 (5.7)，用水溶解并稀释定容至 1000 ml 容量瓶中，混匀，贮存于棕色瓶中。于 2℃~5℃ 保存，保存期 6 个月。

5.14 磷酸二氢钾标准贮备液： ρ (KH_2PO_4) = 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

准确称取 0.1917 g 于 105℃~110℃ 电烘箱中干燥至恒重的磷酸二氢钾 (5.2)，用水溶解并稀释定容至 1000 ml 容量瓶中，混匀，于 2℃~5℃ 保存，保存期 1 年。此溶液每毫升相当于含 100.0 μg 五氧化二磷。

5.15 磷酸二氢钾标准使用液： ρ (KH_2PO_4) = 4.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

吸取 4.00 ml 磷酸二氢钾标准贮备液 (5.14)，用水稀释并定容至 100 ml 容量瓶中，临用现配。此溶液每毫升相当于含 4.0 μg 五氧化二磷。

5.16 混合还原剂

分别取 40 ml 亚硫酸钠溶液 (5.12) 和 40 ml 硫代硫酸钠溶液 (5.13)，与 20 ml 水混合均匀，临用现配。

5.17 混合显色剂

将 50 ml 硫酸溶液 (5.8)、15 ml 钼酸铵溶液 (5.9) 和 30 ml 抗坏血酸溶液 (5.10) 混合在一起，加入 5 ml 酒石酸锑钾溶液 (5.11)，混匀。该显色剂在室温下只能稳定 4 h，临用现配。

6 仪器和设备

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，可安装直径为 90 mm 的滤膜，采样流速为 80 L/min~130 L/min。其它性能和技术指标应符合 HJ/T 374 的规定。

6.2 可见分光光度计：具有 3 cm 比色皿。

6.3 具塞比色管：50 ml。

6.4 玻璃器皿：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的 A 级玻璃器皿。使用前应用盐酸 (1:5) 浸泡，无磷洗涤剂 and 实验用水依次清洗。

6.5 过氯乙烯滤膜：90 mm。

6.6 中速定量滤纸。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集

样品的采集应按照 HJ/T 194 中有关要求执行。采样器在每次采样前需进行流量校准和气密性检查。应根据仪器性能和环境条件设计采样记录，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、湿度、采样点、样品编号等。采样时，将过氯乙烯滤膜（6.5）装在颗粒物采样器的滤膜夹内，采样流量 100 L/min，采样时间 45 min~60 min。采样后，用干净的镊子取出滤膜，对折放入干净纸袋或膜盒中带回实验室。

7.2 样品的运输和保存

采集样品后的滤膜及全程序空白滤膜应对折后放入干净纸袋或膜盒中。若不能及时测定，应于 2℃~5℃ 冷藏、干燥保存，一周内测定。

7.3 试样的制备

取采样滤膜，使用剪刀裁成碎片，置于 50 ml 烧杯中，加入 10 ml 水使其完全浸润，加入 1.0 ml 硫酸溶液（5.8），搅动并浸泡 15 min 以上。将溶液用中速定量滤纸（6.7）过滤至 50 ml 具塞比色管（6.3）中，并用 20 ml 水分数次洗涤烧杯及滤膜滤渣，洗涤液合并于比色管中，待测。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程序空白试样

将与样品采集同批次的空白滤膜带到采样现场，不采集颗粒物样品，按照样品的运输和保存（7.2）要求，与样品一起带回实验室，同试样的制备步骤（7.3）制备全程序空白试样。

7.4.2 实验室空白试样

使用与样品采集同批次的两张空白滤膜，同试样的制备步骤（7.3）制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 标准曲线

8.1.1 标准系列

分别准确移取 0.00 ml、0.50 ml、1.00 ml、3.00 ml、5.00 ml、10.00 ml、15.00 ml 磷酸二氢钾标准使用液（5.15）置于一组 50 ml 具塞比色管（6.3）中，加水至 25 ml 刻度；向每支比色管内分别依次加入 5 ml 水、1.0 ml 硫酸溶液（5.8）和 2.5 ml 混合还原剂（5.16），摇匀，静置 10 min。标准系列中五氧化二磷的浓度分别为 0.00 μg/50ml、2.0 μg/50ml、4.0 μg/50ml、12.0 μg/50ml、20.0 μg/50ml、40.0 μg/50ml、60.0 μg/50ml。

8.1.2 显色

在标准系列（8.1.1）的每支比色管中，加入 8.0 ml 混合显色剂（5.17），加水稀释至 50 ml 刻线，混匀。室温在 20 ℃ 以上，显色 15 min；室温在 10 ℃~20 ℃ 时，显色 25 min。

8.1.3 比色

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，计算标准曲线的回归方程。

8.2 试样的测定

于试样 (7.3) 的比色管中加入 2.5 ml 混合还原剂 (5.16)，摇匀，静置 10 min。按标准曲线绘制时的操作步骤 (8.1.2 和 8.1.3)，测定试样 (7.3) 的吸光度。

8.3 空白试样的测定

于空白试样 (7.4) 的比色管中加入 2.5 ml 混合还原剂 (5.16)，摇匀，静置 10 min。按标准曲线绘制时的操作步骤 (8.1.2 和 8.1.3)，测定全程序空白试样和实验室空白试样的吸光度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

根据所测的吸光度值，由线性回归方程计算出试样和空白试样中五氧化二磷的浓度，并由下式计算环境空气中五氧化二磷的浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)。

$$\rho(P_2O_5) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times 50}{V_n}$$

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

ρ_1 ——试样中五氧化二磷的浓度， $\mu\text{g}/50\text{ml}$ ；

ρ_0 ——实验室空白试样中五氧化二磷浓度的平均值， $\mu\text{g}/50\text{ml}$ ；

50 ——试样溶液体积，ml；

V_n ——标准状态 (101.325 kPa, 273 K) 下的采样体积， m^3 。

9.2 结果表示

当测定值大于或等于 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果以三位有效数字表示；当测定值小于 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，结果保留两位小数。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对低、中、高三种浓度 ($4.0 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ 、 $15.0 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ 和 $40 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$) 的统一标样的空白膜加标样品进行了 6 次平行测试，实验室内相对标准偏差分别为：2.9%~6.6%、2.1%~4.7%、0.5%~3.3%；实验室间相对标准偏差为：4.9%、1.2%、2.5%；重复性限 r 为： $0.48 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ 、 $1.4 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ 、 $2.0 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ ；再现性限 R 分别为： $0.72 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ 、 $1.5 \mu\text{g}/50 \text{ ml}$ 、

3.3 $\mu\text{g}/50\text{ ml}$ 。

10.2 准确度

6家实验室分别对3种浓度 [$0.180\pm 0.006\text{ mg/L}$ (以磷计)、 $0.500\pm 0.015\text{ mg/L}$ (以磷计); 和 $1.20\pm 0.07\text{ mg/L}$ (以磷计)] 的统一标准样品进行了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: $-0.18\%\pm 0.009\%$ 、 $-0.07\%\pm 0.008\%$ 、 $0.28\%\pm 0.014\%$ 。

6家实验室分别对浓度为 $(0\sim 0.5)\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $(3.0\sim 4.0)\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的实际样品进行了 $0.8\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $6.0\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $103\%\pm 0.08\%$ 、 $97\%\pm 0.01\%$ 。

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, 采样和分析过程中应避免用手指触摸滤膜, 防止带入污染。

11.2 每批次样品应至少做两个实验室空白和两个全程序空白, 其测定结果应低于测定下限。否则, 需查找原因, 重新采样分析。

11.3 校准曲线的相关系数应大于或等于 0.999; 每批样品应做一个中间校准点, 其测定值与校准曲线相应点浓度的相对偏差应不超过 5%, 否则需重新绘制校准曲线。

11.4 每批样品应按 10%的比例进行平行样测定, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定一个平行样, 其测定结果的相对偏差不大于 20 %。

12 废物处理

实验产生的废液应集中收集在有盖的容器中, 并做好标记贴上标签, 如“废酸”, 委托有资质的单位进行处理