

# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 545—2017

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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2017-12-29 发布

2018-04-01 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.....	5
9 分析步骤.....	6
10 结果计算与表示.....	7
11 精密度与准确度.....	7
12 质量保证和质量控制.....	8
13 废物处理.....	8
14 注意事项.....	8

# 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，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：

——修订了方法的检出限、试剂和材料、仪器和设备、样品采集及分析步骤条款。

——补充完善了质量保证和质量控制部分内容。

——增加了警告、干扰和消除、精密度和准确度、废物处理及注意事项条款。

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环境监测司和科技标准司组织修订。

本标准起草单位：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和北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部2017年12月29日批准。

本标准自2018年4月1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：实验中使用的溴水和硝酸具有氧化性及腐蚀性，配制时必须在通风橱内操作，采样和实验室操作时须小心谨慎，避免接触皮肤和衣物。

## 1 适用范围

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。

本标准适用于固定污染源废气中气态总磷的测定。

当采样体积为 18 L 时，方法的检出限为 2 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 8 mg/m<sup>3</sup>；当采样体积为 4.5 L 时，方法的检出限为 7 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 28 mg/m<sup>3</sup>。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。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 固定污染源排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。

### 3.1

气态总磷 total gaseous phosphorus

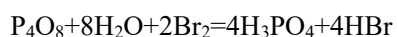
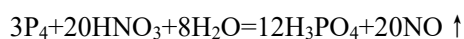
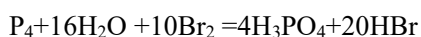
固定污染源废气中气态单质磷及含磷化合物的总称。

## 4 方法原理

气态总磷被溴化硝酸吸收液吸收并氧化成正磷酸盐，在酸性介质中，正磷酸盐与喹钼柠酮反应，生成黄色的磷钼酸喹啉（(C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>[PO<sub>4</sub>·12MoO<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O）沉淀。沉淀经过滤、洗涤后，溶解于已知过量的氢氧化钠溶液中，反应完成后用盐酸标准溶液滴定剩余的氢氧化钠，根据消耗的氢氧化钠标准溶液的量计算气态总磷含量。

反应式如下：

吸收反应：

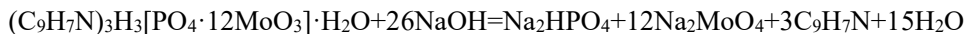




沉淀反应:



溶解反应:



滴定反应:



## 5 干扰和消除

硫化氢对采样过程有影响,会使溴化硝酸吸收液褪色,从而降低溴化硝酸的氧化性,并生成硫酸盐和单质硫。增加第一支吸收瓶内溴化硝酸吸收液的用量使硫化氢在第一支吸收瓶内被完全吸收,可消除硫化氢对采样过程的干扰。硫酸盐不与喹钼柠酮发生沉淀反应,单质硫不能被氢氧化钠溶解,故都不影响测定结果。

氟化物、砷及其化合物对本方法无干扰。

## 6 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,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:

根据需要取适量去离子水或蒸馏水至烧杯中,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去离子水或蒸馏水至饱和。

6.2 钼酸钠 ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )。

6.3 柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ )。

6.4 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ):优级纯。

6.5 硝酸:  $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

6.6 盐酸:  $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

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

6.8 溴水:  $\omega(\text{Br}_2) = 3\%$ 。

6.9 喹啉:  $\rho(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}) = 1.09 \text{ g/ml}$ 。

6.10 丙酮:  $\rho(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 0.79 \text{ g/ml}$ 。

6.11 邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ):基准试剂。

105~110 °C 电烘箱中干燥至恒重,放在干燥器中备用。

6.12 硝酸溶液: 1+1。

量取 250 ml 硝酸(6.5)加入 250 ml 水中,混匀。

### 6.13 溴化硝酸吸收液：3+1。

于吸收瓶中加入 30 ml 硝酸溶液（6.12），再加入 10 ml 溴水（6.8），此吸收液临用现配。

### 6.14 喹钼柠酮溶液：

6.14.1 称取 70 g 钼酸钠（6.2）溶解于 100 ml 水中。

6.14.2 将 85 ml 硝酸（6.5）加入 150 ml 水中，称取 60 g 柠檬酸（6.3）溶解于上述溶液中。

6.14.3 在不断搅拌下，缓缓地将溶液 6.14.1 倒入溶液 6.14.2 中。

6.14.4 在 100 ml 水中加入 35 ml 硝酸（6.5）和 5 ml 喹啉（6.9）。

6.14.5 将溶液 6.14.4 倒入溶液 6.14.3 中，于暗处放置 12 h 后，用 4 号玻璃砂芯漏斗（7.4）过滤，于滤液中加入 280 ml 丙酮（6.10），用水稀释至 1000 ml，混匀，贮存于聚乙烯瓶中。此溶液可避光保存 6 个月，如发现聚乙烯瓶有明显胀气，应重新配制。

### 6.15 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})\approx 0.3\text{ mol/L}$ ，结果保留 4 位有效数字。

#### 6.15.1 配制

称取 110 g 氢氧化钠（6.4），溶于 100 ml 水中，摇匀，注入聚乙烯容器中，密闭放置至溶液清亮。用移液管吸取 16.2 ml 上层清液至容量瓶，用水稀释至 1000 ml，摇匀。

#### 6.15.2 标定

称取 2.25 g（精确到 0.1 mg）邻苯二甲酸氢钾（6.11），溶解于 50.0 ml 水中，加 2 滴酚酞指示液（6.17），用氢氧化钠溶液（6.15.1）滴定至溶液呈粉红色，并保持 30 s 不变色。

另取 50.0 ml 水，同上述方法进行空白滴定。

氢氧化钠标准滴定溶液浓度由公式（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；

$V_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的体积，ml；

$V_2$ ——空白试验氢氧化钠标准滴定溶液的体积，ml；

204.22——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量，g/mol。

### 6.16 盐酸标准滴定溶液： $c(\text{HCl})\approx 0.1\text{ mol/L}$ ，结果保留 4 位有效数字。

#### 6.16.1 配制

移取 9 ml 盐酸（6.6），用水稀释至 1000 ml，混匀。

#### 6.16.2 标定

准确吸取 50.00 ml 盐酸溶液（6.16.1）于 250 ml 锥形瓶中，加入 50.0 ml 水和 2 滴酚酞指示液（6.17），用氢氧化钠标准滴定溶液（6.15）滴定至粉红色，并保持 30 s 不变色，记录消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积。

盐酸标准滴定溶液浓度由公式（2）计算：

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

式中： $c(\text{HCl})$ ——盐酸标准滴定溶液的浓度，mol/L；

$V$ ——盐酸标准滴定溶液的体积，ml；

$c_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，mol/L；

$V_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的体积，ml。

6.17 酚酞指示液： $\rho=10\text{ g/L}$ 。

称取 1 g 酚酞溶解于 100 ml 无水乙醇（6.7）中。

6.18 甲基橙指示液： $\rho=0.5\text{ g/L}$ 。

称取 0.05 g 甲基橙溶解于 100 ml 水中。

6.19 聚四氟乙烯微孔滤膜： $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ，抽滤用。

6.20 醋酸纤维微孔滤膜： $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ，去除颗粒物用。

## 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  $0\sim 1\text{ L/min}$ 。

7.2 棕色多孔玻板吸收瓶：100 ml，如图 1 所示。要求玻板  $2/3$  面积上发泡微细而且均匀，边缘无气泡逸出，在流量为  $0.5\text{ L/min}$  时，其阻力应在  $(5\pm 0.7)\text{ kPa}$ 。

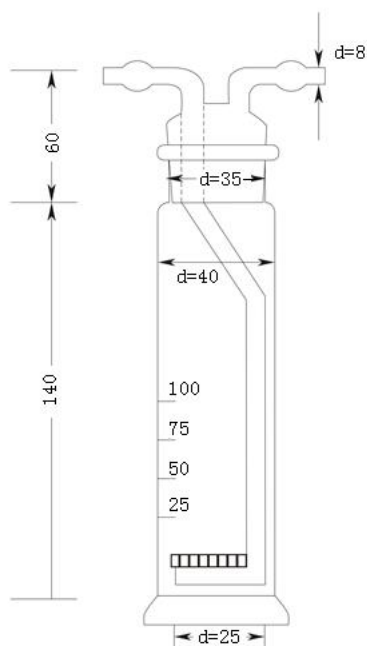


图 1 多孔玻板吸收瓶（单位：mm）

- 7.3 滴定管：25 ml。
- 7.4 玻璃砂芯漏斗：4 号，孔径 5~15  $\mu\text{m}$ 。
- 7.5 滤膜夹：尺寸与醋酸纤维微孔滤膜（6.20）相配。

## 8 样品

### 8.1 样品采集

按照 GB/T 16157 进行样品采集。在 1 h 内，按等时间间隔采集 3~4 组样品，每组采样串联两个内装 40 ml 溴化硝酸吸收液（6.13）的吸收瓶，将滤膜（6.20）置于滤膜夹（7.5）内，接装在吸收瓶前以去除颗粒态磷。为防止强氧化性吸收液腐蚀采样器，在流量计量和控制装置与吸收瓶中间连接一个内装 40 ml 氢氧化钠标准滴定溶液（6.15）的缓冲瓶，吸收瓶放置于冰水浴中，采样装置见图 2。每组样品以 0.3 L/min 的流量采集，采样 10~15 min。采样结束后，立即切断采样管与吸收瓶中间的气路，防止倒吸，并密封吸收瓶出入口，避光运回实验室。

注 1：单质磷燃点 40  $^{\circ}\text{C}$ ，采样管不宜加热。

注 2：污染源排气中含有硫化氢时，会造成采样过程中第一支吸收瓶的溴化硝酸完全褪色，并可能有单质硫沉淀析出。采样过程中，应始终保证第二支吸收瓶的溴化硝酸不完全褪色，否则应增加第一支吸收瓶内的溴化硝酸吸收液体积重新采样。

注 3：在采样过程中，溴化硝酸吸收液不稳定，每组采样时间不宜超过 20 min。

注 4：可向缓冲瓶内滴加 5 滴甲基橙溶液（6.18），在采样过程中如果缓冲瓶内溶液由黄色变为橙色，说明溴化硝酸发生穿透，应立即停止采样。

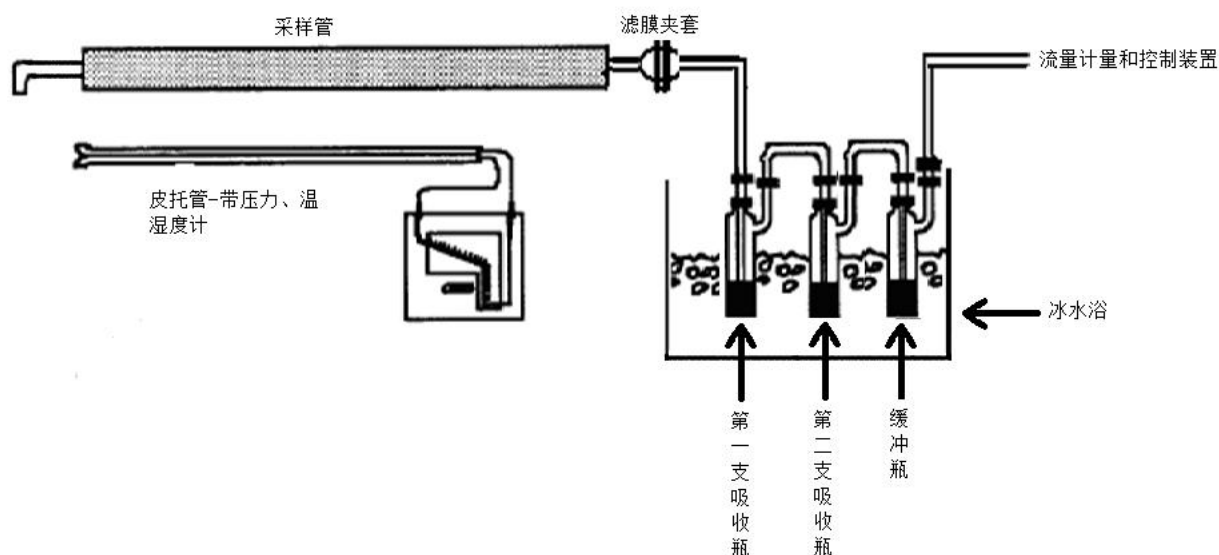


图 2 固定污染源废气中气态总磷采样示意图



## 8.2 全程序空白

将同批次两支各内装 40 ml 溴化硝酸吸收液 (6.13) 的吸收瓶 (7.2) 带至采样现场, 不与采样器连接, 采样结束后带回实验室待测。

## 8.3 样品保存

样品采集后, 于 0~4 °C 避光保存, 一周内测定。

## 8.4 试样制备

8.4.1 分别将每组采集的两个吸收瓶中的吸收液合并, 倒入 250 ml 烧杯中, 在通风橱内加热蒸发, 浓缩到 10 ml 左右, 使之完全氧化, 再加入盐酸 (6.6), 继续赶溴, 直至溶液呈无色。加入 10 ml 硝酸溶液 (6.5), 用水稀释至约 100 ml, 盖好表面皿, 加热至沸, 在不断搅拌下加入 45 ml 喹钼柠酮溶液 (6.14), 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。

8.4.2 浓度低于 28 mg/m<sup>3</sup> 的样品, 将 3~4 组吸收液全部合并 (相当于采样 18 L), 倒入 500 ml 烧杯中, 参照 8.4.1 制备成一个试样。

## 8.5 空白试样的制备

### 8.5.1 实验室空白试样

取同批次、同体积吸收液, 按照与试样制备相同的步骤 (8.4) 进行实验室空白试样的制备。

### 8.5.2 全程序空白试样

将全程序空白样品 (8.2), 按照与试样制备相同的步骤 (8.4) 进行全程序空白试样的制备。

## 9 分析步骤

### 9.1 试样测定

将沉淀和滤膜 (6.19) 移入 250 ml 锥形瓶中, 用滴定管滴加氢氧化钠标准滴定溶液 (6.15), 边加边摇待沉淀全部溶解后再滴加 5.00 ml, 准确记录所加氢氧化钠标准溶液的体积。加入 50.0 ml 水和 2 滴甲基橙指示液 (6.18), 用盐酸标准滴定溶液 (6.16) 滴定至溶液由黄色变为橙色, 准确记录所滴加的盐酸标准滴定溶液体积。

### 9.2 空白试验

按照与试样测定 (9.1) 相同的操作步骤进行实验室空白和全程序空白试样的测定。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

按公式（3）计算出固定污染源废气中的气态总磷含量：

$$\rho(P) = \frac{(c_1V_1 - c_2V_2) \times 1.191 \times 10^3}{V_{nd}} \quad (3)$$

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

$c_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度， $\text{mol}/\text{L}$ ；

$V_1$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的体积， $\text{ml}$ ；

$c_2$ ——盐酸标准滴定溶液的浓度， $\text{mol}/\text{L}$ ；

$V_2$ ——滴定所消耗盐酸标准滴定溶液的体积， $\text{ml}$ ；

1.191——每摩尔氢氧根对应磷的质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；

$V_{nd}$ ——标准状态（101.325 kPa，273.15 K）下干烟气的采样体积，L。

### 10.2 结果表示

当固定污染源废气中气态总磷含量小于  $100 \text{ mg}/\text{m}^3$  时，结果保留至整数位；当固定污染源废气中气态总磷含量大于等于  $100 \text{ mg}/\text{m}^3$  时，结果保留 3 位有效数字。

## 11 精密度与准确度

### 11.1 精密度

6 家实验室分别对磷含量为 0.20 mg、2.50 mg 和 5.00 mg 的溴化硝酸吸收液进行 6 次平行测试，实验室内相对标准偏差分别为 2.3%~4.8%、0.2%~2.1%和 0.4%~2.0%；实验室间相对标准偏差分别为 5.0%、2.2%和 0.9%；重复性限分别为 0.02 mg、0.25 mg 和 0.18 mg；再现性限分别为 0.04 mg、0.18 mg 和 0.21 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三种含量的加标测定，加标磷含量分别为 0.20 mg、2.50 mg 和 5.00 mg。实验室内加标回收率分别为 95.0%~110%，96.4%~102%和 98.0%~101%；实验室间加标回收率最终值分别为  $103\% \pm 10.5\%$ ， $99.3\% \pm 4.8\%$ 和  $99.3\% \pm 2.1\%$ 。

## 12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少做一个实验室空白和一个全程序空白，其测定结果均应小于方法检出限。否则，需查找原因，重新采样分析。

12.2 每批样品至少做一个空白加标样品，其回收率应在 90%~110%。

12.3 样品采集的质量保证与质量控制参照 HJ/T 373 执行。

## 13 废物处理

实验过程产生的废液和废弃物应分类存放，集中保管，并委托有资质单位进行处置。

## 14 注意事项

14.1 对于高浓度样品，由于沉淀量很大，要用大量水充分洗涤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。

14.2 所有玻璃器皿均须用稀盐酸或稀硝酸浸泡。

---