

附件3

《固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法
(征求意见稿)》
编制说明

《固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法》

标准编制组

二〇二一年十月

项目名称：固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法

项目统一编号：2014-26

承担单位：北京市生态环境监测中心

编制组主要成员：杨懂艳、刘保献、沈秀娥、胡月琪、邹本东、张嘉骅、周健楠、丁萌萌、栾晓佳、陈圆圆

标准所技术管理负责人：郭敏

生态环境监测司质管处项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制订必要性分析.....	3
2.1	磷酸雾的环境危害.....	3
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	3
2.3	现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2	国内相关分析方法研究.....	9
3.3	文献资料研究.....	10
3.4	本方法与国内外方法关系.....	11
4	标准制订的基本原则和技术路线.....	11
4.1	标准制订基本原则.....	11
4.2	标准制订技术路线.....	12
5	方法研究报告.....	13
5.1	方法研究的目标.....	13
5.2	方法原理.....	14
5.3	试剂和材料.....	14
5.4	仪器和设备.....	15
5.5	样品.....	16
5.6	分析步骤.....	26
5.7	结果计算.....	36
6	方法验证.....	37
6.1	方法验证方案.....	37
6.2	方法验证过程及结论.....	39
7	与开题报告的差异说明.....	40
7.1	国内磷酸雾限值的来源及定义.....	41
7.2	国际磷酸雾限值来源及定义.....	41
7.3	本标准与排放标准的衔接情况.....	41
7.4	本标准所确定的磷酸雾的定义.....	42
8	标准征求意见稿技术审查及专家研讨会情况.....	42
8.1	征求意见稿技术审查情况.....	42
8.2	标准征求意见稿研讨会.....	42
9	标准实施建议.....	43
10	参考文献.....	43
	附件.....	46
1	原始测试数据.....	47
2	方法验证数据汇总.....	60
3	方法验证结论.....	63

《固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2014年4月，原国家环保部下达《关于开展2014年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2014〕411号）和《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（环保总局公告2006年第41号），其中《固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法》项目编号为2014-26。北京市环境保护监测中心（现更名为“北京市生态环境监测中心”，以下简称“监测中心”）承担《固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法》标准制订工作。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准制订编制组

《固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法》任务下达后，监测中心立即成立了标准编制组，召开了标准制订工作启动会。随后标准编制组查阅了国内外相关标准文献资料，并开展了部分实验室条件实验，结合我国环境监测的实际情况确定了标准制订的技术路线，编写了标准开题论证报告。

1.2.2 开题论证

2015年1月27日，根据《国家标准制修订工作管理办法》的相关规定，原环保部科技标准司组织召开了《固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法》的开题论证会，论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍，经质询、讨论，并提出补充如下内容：

- （1）补充典型排放源含磷污染物的调研；
- （2）根据调研结果及实际典型污染源测试结果，明确本方法中所检测磷酸雾的含义，据此确定磷酸雾的采样方法；
- （3）采样部分应与现有标准方法、技术规范等衔接；
- （4）按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

1.2.3 典型固定污染源废气测试

2015年~2016年，在进行实验室内滤筒/膜材质、前处理效率、仪器条件等研究基础上，根据开题论证会意见，标准编制组对含磷污染企业进行了筛选，期间分别赴云南和贵州对典型湿法磷酸生产黄磷工艺以及以热法磷酸为原料的磷酸二氢钠生产六偏磷酸钠工艺进行了

实际调研，并对典型固定污染源废气样品进行了采集，比较了两种采样方案，确定了磷酸雾的采样方法。

2017年，结合活性炭企业磷酸雾排放特征，标准编制组对江西两个典型活性炭企业固定污染源废气样品及无组织排放监控点废气样品进行了采集，并进行实验室分析，进一步验证了磷酸雾的采样方案。

1.2.4 方法验证

2018年1月，标准编制组根据调研及污染源实际样品测试结果，明确了磷酸雾的定义及测试方案，并按照《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初稿。

2018年4月，联系6家实验室进行方法验证，并完善标准征求意见稿和编制说明。

1.2.5 专家研讨会

2019年5月28日，编制组邀请了4位行业方法标准专家及3位排放标准专家组成专家委员，再次审议了本标准草案和编制说明，专家组重点对磷酸雾的定义及与排放标准的衔接情况进行了质询和讨论，认为该方法与现有标准方法、技术规范以及排放标准进行了有效衔接，能够满足相关含磷污染物排放标准的需要，磷酸雾定义能够反映含磷污染物排放特征。

1.2.6 专家函审

2021年3月，生态环境部标准研究所组织专家进行了专家函审，两位函审专家针对文本和编制说明提出要进一步完善国内其他省份地方标准、五氧化二磷定义、样品采集、标准曲线、磷酸盐本底情况、质量保证与质量控制等内容。标准编制组根据专家意见进一步进行了修改，并按照新修订的《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的相关要求，对标准文本和编制说明进一步完善，并提请召开征求意见稿技术审查会。

1.2.7 征求意见稿技术审查会

2021年4月27日，生态环境部监测司组织专家进行了征求意见稿技术审查，审查委员会通过征求意见稿技术审查，建议补充国产离子色谱仪实验室内的验证结果、补充质量保证与质量控制要求制定的依据；补充说明磷酸雾定义的科学性；按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改后进行意见征集。

标准编制组根据专家意见选取了两个典型国产品牌离子色谱仪进行条件实验，补充了实验室内的验证结果，并在编制说明中补充完善了质量保证与质量控制、磷酸雾定义等内容，并按照HJ 168和HJ 565相关要求完成了对文本和编制说明进行了格式修改。

1.2.8 专家研讨会

2021年5月20日，生态环境部生态环境监测司在北京组织召开《固定污染源废气 磷酸雾的测定离子色谱法》等4项固定源监测标准有关问题研讨会，主要针对标准中目标化合物的定义、监测标准与排放标准的衔接以及对排放标准实施和监督执法的可能影响等问题进

进行讨论，建议磷酸雾的定义包含磷酸、五氧化二磷和颗粒物中的可溶性磷酸盐，并尽快完善进行意见征集。

2 标准制订必要性分析

2.1 磷酸雾的环境危害

2.1.1 磷酸（雾）的基本理化性质

磷酸（ H_3PO_4 ）是不易挥发和分解的一种中强酸，无强氧化性，无强腐蚀性，受热易脱水，有刺激性。其熔点为 42.35°C ，沸点为 158°C 。其当量致死浓度 LD50：1530 mg/kg（大鼠经口）；2740 mg/kg（兔经皮）。磷酸分子量为 97.97，其酸根离子包含正磷酸根（ PO_4^{3-} ）、磷酸一氢根（ HPO_4^{2-} ）、磷酸二氢根（ H_2PO_4^- ），其中正磷酸盐除钾、钠、铵等少数盐外，其余都难溶于水，而磷酸二氢盐均易溶于水；三种磷酸盐在不同的酸、碱度条件下可相互转换，在碱性条件下主要以正磷酸根存在。

2.1.2 磷酸（雾）的环境危害

磷酸蒸气对皮肤有相当强的腐蚀作用，接触会刺激并腐蚀皮肤；通过呼吸道吸入磷酸会引起鼻黏膜萎缩、危害肺部，导致咳嗽与哮喘等慢性疾病；研究表明电池加工企业中长期接触磷酸雾会导致牙齿腐蚀并发生病变^[1]。美国职业安全与健康标准（OSHA）明确规定磷酸为有毒有害气体，虽然美国 EPA 未将其列为致癌物质，但美国职业安全与健康标准（OSHA）、美国国家职业安全与健康研究所（NOISH）以及美国工业卫生协会（ACGIH）均对其职业卫生标准有不同的限值要求。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

2.2.1 磷酸（雾）的来源

磷酸（雾）主要来源于无机磷化学工业、使用磷酸为活化剂的活性炭生产工艺，以磷酸为酸化原料的电池加工企业，以及其它相关含磷化工工艺。其中无机磷化学工业行业排放量最大，根据《无机磷化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015 修改单征求意见稿）^[2]的相关统计，按照无机磷工业产品的化学结构、化学性质、生产方法，又依据污染物产生和治理情况，无机磷化学工业产品分为黄磷、磷酸及多聚磷酸、正磷酸盐、缩聚磷酸盐、次磷酸及其盐、无机磷化物及其他等七大类。由于其工艺种类的不同，无机磷化工产品在生产过程中产生的含磷的废气种类主要包含气态的磷蒸汽、磷化氢，也包含磷酸（微粒）/酸雾、五氧化二磷、磷低级氧化物（三氧化二磷）、三卤化磷、五卤化磷、卤氧化磷等颗粒态污染物，不同无机磷产品的废气种类详见表 2-1。

表 2-1 部分无机磷产品生产过程中含磷废气统计

无机磷产品	废气来源	废气种类
黄磷	黄磷电炉尾气	粉尘、P ₂ O ₅ 、磷低级氧化物、 磷酸微粒 、HF、SiF ₄ 、磷蒸汽、、PH ₃ 、AsH ₃ 、H ₂ S 和有机硫等
	黄磷尾气做热源直接烘干原料、烧结磷矿产生的废气	同上，但大部分污染物浓度降低，而氟含量增加
	无组织排放的废气	颗粒物、SO ₂ 、氟化物和 P ₂ O ₅ 等
磷酸及多聚磷酸	热法磷酸-黄磷经氧化、水合和洗涤除雾处理排放的尾气	颗粒物（磷酸酸雾）
	湿法磷酸-磷酸萃取和磷酸浓缩	颗粒物、SO ₂ 、氟化物等
正磷酸盐	磷酸二氢钾-中和工艺	无废气
	磷酸三钠-中和尾气	颗粒物、SO ₂ 等
	饲料磷酸钙盐-产品干燥、萃取槽浓缩蒸发	颗粒物、P ₂ O ₅ 、氟化物等
	磷酸三钙-转窑尾气、粉磨收尘	颗粒物、SO ₂ 、氟化物和 P ₂ O ₅ 等
缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠-干燥、聚合炉、中和	颗粒物、SO ₂ 、CO ₂ 等
	六偏磷酸钠-聚合炉	颗粒物、SO ₂ 等
次磷酸盐和次磷酸	次磷酸钠-黄磷、液碱和石灰水溶液直接一步合成	颗粒物（磷酸酸雾）、SO₂、氟化物等
磷酸复盐	氯化、干燥产生尾气	HCl、颗粒物
无机磷化物及其它	磷的氧化物、磷的硫化物和磷的氯化物生产工艺	颗粒物、SO ₂ 、HCl 和 P ₂ O ₅ 等

根据《活性炭工业污染物排放标准》（征求意见稿）^[3]的相关统计，2013 年我国活性炭产量 59 万吨，活性炭行业空气污染物中气态总磷的排放量为 436 吨。因使用的原料不同，活性炭产品主要分为媒质活性炭和木质活性炭。媒质活性炭工艺未用到工业磷酸，排放的污染物种类主要以颗粒物、二氧化硫、氮氧化物为主，并含有非甲烷总烃、苯系物等特征污染物。木质活性炭工艺主要以化学活化法为主，目前，磷酸法是主要的生产工艺。其主要工艺为：原料木屑经筛选，分拣出杂质，进入木屑烘干系统，与配置好的磷酸水在捏合机内捏合，输送至炭活化转炉内，物料加温至 380℃~500℃进行炭化、活化，活化后的物料送至冷却器与回收水充分混合，采用板框压滤机使炭与磷酸分离，并用不同浓度梯度磷酸溶液进行萃取回收磷酸，然后进入洗涤板框用热水洗涤，产品经烘干、磨粉、混合包装入库。其中炭化工艺尾气含有颗粒物、二氧化硫、氮氧化物和气态总磷等污染物。

2.2.2 生态环境质量标准、污染物排放标准对磷酸雾的监测要求

我国《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）^[4]、《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）^[5]未将磷酸雾作为控制指标。2020 年，《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015 修改单征求意见稿）中，针对无机磷化学工业，新增固定污染源废气磷酸雾和磷化氢两种污染物，排放限值分别为 15 mg/m³（以 P 计，当以 H₃PO₄ 计时，

其浓度为 47.4 mg/m³) 和 1 mg/m³。

2018 年 3 月颁布的《活性炭工业污染物排放标准》(征求意见稿) 针对无组织排放监控点大气污染物排放, 规定磷酸雾的排放限值为 0.15 mg/m³。但针对固定污染源废气排放限值, 仅规定了活性炭中颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、非甲烷总烃、苯并[a]芘、苯、氰化氢以及气态总磷等 8 项污染物限值。

北京市根据污染源排放清单的需要, 在北京市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2007)^[6]中对固定污染源废气与无组织排放监控点空气中的磷酸雾的限值有不同的规定, 其中对于固定污染源废气, 其排放限值为 5.0 mg/m³; 而对于无组织排放监控点空气, 其排放限值为 0.15 mg/m³。但对北京市地方污染企业进行调研发现, 北京市目前已不存在以磷酸雾为主要排放污染物的污染源, 因此 2017 年修订的北京市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2017)^[7]删除了对磷酸雾的排放限值要求。

上海市 2015 年颁布的地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015)^[8], 针对固定污染源废气, 规定磷酸雾的最高允许排放浓度为 5.0 mg/m³, 最高允许排放速率为 0.55 Kg/h; 未规定厂区内及厂界无组织排放监控点大气中污染物浓度限值。

除排放标准外, 国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素》(GBZ 2.1-2019)^[9]中对有毒有害职业磷酸雾的接触限值也作了规定, 具体如表 2-2 所示。

其中有可能涉及到气态或颗粒物含磷污染物排放的《电池工业污染物排放标准》(GB 30484-2013)^[10]、《石油化工工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)^[11]、《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)^[12]、《铁矿采选工业污染物排放标准》(GB 28661-2012)^[13]、《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132-2010)^[14]、《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)^[15]、《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996)^[16]等相关标准虽然对废水中总磷有一定的控制要求, 但对固定污染源废气并无含磷污染物的排放限值要求。

表 2-2 国内相关标准中的磷酸雾限值

标准名称	标准值	备注	
北京地标《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2007)	0.15 mg/m ³	无组织排放监控点	
	5.0 mg/m ³	固定污染源废气(II时段)	
上海地标《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015)	5.0 mg/m ³	有组织排放	
《活性炭工业污染物排放标准》(征求意见稿)	0.15 mg/m ³	企业边界大气污染物排放限值	
《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015 修改单征求意见稿)	15 mg/m ³ (以 P 计)	无机磷工业固定污染源废气	
《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素》(GBZ 2.1-2019)	1 mg/m ³	空气暴露标准	8 小时均值
	3 mg/m ³	短期暴露标准	--

2.2.3 生态环境管理对磷酸雾的控制需求

针对含磷污染物的治理，原国家环保部印发了一系列治理方案，对含磷污染物监管提出新的要求，也亟需相关磷酸雾检测方法来配套落实相关要求。

2017年7月17日，原环境保护部、国家发展和改革委员会、水利部联合印发《长江经济带生态环境保护规划》（环规财〔2017〕88号），提出强化推进涉磷工业源污染治理。

2018年12月31日，生态环境部、发改委联合发文印发《长江保护修复攻坚战行动计划》的通知（环水体〔2018〕181号），要求强化工业企业达标排放，推进“三磷”综合整治。

2019年4月30日，生态环境部印发了《长江“三磷”专项排查整治行动实施方案》，对“三磷”行业（包括磷化工行业）进行专项整治。

2019年7月1日，生态环境部发布《工业炉窑大气污染综合治理方案》（环大气〔2019〕56号），对无机磷化学工业涉及到的熔炼炉和焙（煨）烧炉（窑）提出了明确的治理要求。

2.2.4 国际相关生态环境质量标准及排放标准

国外对于磷酸雾的控制，主要集中在工作场所中磷酸雾的暴露情况；相关国际组织对磷酸雾的暴露标准也有不同的规定，具体如表 2-3 所示。其中美国职业安全与健康标准(OSHA)以及美国工业卫生协会(ACGIH)对磷酸雾 8 小时允许暴露标准均设定为 1 mg/m³；美国国家职业安全卫生研究所(NOISH)则规定 10 小时均值及 15 分钟暴露标准分别为 1 mg/m³和 3 mg/m³。其中荷兰和世界银行在其相关标准中对固定污染源废气规定了磷酸雾的排放限值分别为 5.0 mg/m³和 50 mg/m³。

表 2-3 部分国家的磷酸雾排放标准^[17]

标准名称	标准值	适用范围	备注	
荷兰	5.0 mg/m ³	固定源废气	二类无机气态污染物	
世界银行	50 mg/m ³	固定源废气	基本冶炼（酸雾）	
NOISH	1 mg/m ³	职业卫生	Airborne exposure limit	10 小时均值
	3mg/m ³	职业卫生	Airborne exposure limit	15 分钟
OSHA	1 mg/m ³	职业卫生	允许暴露标准(PEL)	8 小时均值
ACGIH	1 mg/m ³	职业卫生	Airborne exposure limit	8 小时均值
	3 mg/m ³	职业卫生	Short term exposure limit	—

其次，针对磷酸生产企业及磷肥工业的点源及无组织排放源，美国规定需要严格控制其氟化氢、总悬浮颗粒物、汞及相关重金属的含量^[18]，但无具体的磷酸雾排放限值要求。

2.3 现行环境监测分析方法标准的实施情况和存在问题

我国无机磷化工产品产量较大，且无机磷种类较多，不同的无机磷化学产品工艺差异较大。根据我国目前无机磷工业生产方式及工艺的特点，热法磷酸、湿法磷酸主要以黄磷、磷酸为原料，此类无机磷行业除排放 P₂O₅、PH₃ 外，均会排放一定量磷酸雾。目前对于含磷污

染物的控制,主要还是以 P_2O_5 为主,但目前并无固定源废气中 P_2O_5 的测试方法。考虑到 P_2O_5 为磷酸雾的酸酐,易溶于水,主要以气溶胶形式存在,实际排放时无法与颗粒物进行有效分离,实际检测时控制磷酸雾更能有效评价无机磷及其他含磷污染物排放特征。因此,亟需制订一个满足目前环保需求的磷酸雾的监测方法,以便准确掌握含磷污染源排放特点,进而为未来含磷污染源排放标准制订及相关含磷污染物管控提供科学依据。

对于磷酸雾的测定,北京市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2007)和上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015)对于磷酸雾的测定并无明确的分析检测方法。

《工作场所空气有毒物质测定无机含磷化合物》(GBZ/T 160.30-2004)^[19]对于无机含磷化合物的测定,规定了磷酸雾、五氧化二磷、五硫化二磷、黄磷、磷化氢、三氯化磷、三氯硫磷和三氯氧磷化合物的测定,主要采用分光光度法、气相色谱法两类检测方法。

离子色谱法测定磷酸根技术也日益成熟,2013年颁布的《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》(HJ 669-2013)^[20]采用离子色谱分析地表水、地下水和降水中的磷酸盐,该方法测定的正磷酸盐随强碱性淋洗液进入色谱柱,以磷酸根的形式被分离出来后,用电导检测器检测,其检出限可达到 0.007 mg/L。2016年颁布的《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016)^[21]采用离子色谱法测定环境空气颗粒物中无机阴离子,可将磷酸根与其它 7 种阴离子有效分离;因此,使用离子色谱法测定固定污染源废气中的磷酸雾具有一定的可行性。

依据工作场所磷酸雾的采集方式可以看出磷酸雾主要以颗粒物形态存在,因此采用滤筒(膜)捕集-离子色谱分析的方法对固定污染源废气/无组织排放监控点空气中的磷酸雾进行检测具有一定的可行性,本标准将对该方法的适用性、方法原理、干扰和消除、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和保存、干扰和消除、分析步骤、结果计算等内容进行研究并按照相关规范进行编制,制订出适合固定污染源排气中磷酸雾检测的标准分析方法。

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研究

对于磷酸雾的检测,除使用在线傅立叶红外实时检测固定污染源排放的磷酸雾浓度外,国外普遍采用滤膜富集-离子色谱法检测提取液中的磷酸根,进而测得工作场所中磷酸雾的含量,各方法具体指标见表 3-1。

其中美国职业安全与健康标准(OSHA) ID 111 Phosphate Acid in Workplace Atmosphere^[22]使用纤维滤膜过滤、以 2 L/min 流量采集工作场所磷酸雾样品 960 L,用 0.003 mol/L 碳酸根/0.0024M 碳酸氢根淋洗液洗脱,并用离子色谱进行分析进而测定车间空气中磷酸雾的含量,本方法的检出限为 0.5 $\mu\text{g PO}_4^{3-}/\text{ml}$,检测范围为 0.01~1.0 $\text{mg}/\text{m}^3 \text{PO}_4^{3-}$;当车间空气中含有磷酸盐颗粒时,会对磷酸雾采集及测定产生干扰,但并无去除干扰的方法。

美国职业安全与健康标准(OSHA) ID-165SG Acid Mist in Workplace Atmosphere^[23]规定将已知体积的空气样品通过硅胶管,硫酸雾和磷酸雾颗粒及其它颗粒被收集在玻璃纤维膜上,溴化氢和硝酸雾则被收集在硅胶吸附管中,用淋洗液洗脱玻璃纤维滤膜及硅胶管,加热煮沸

10 min, 冷却后定容, 使用离子色谱进行分析。当以 0.2 L/min 流量采集 96 L 车间场所空气时, 磷酸雾的检测浓度为 0.25 mg/m³~10.0 mg/m³ PO₄³⁻。

美国国家职业安全卫生研究所 (NOISH) Method 7903: Acids, Inorganic^[24]则采用固态吸附管 (玻璃材质、7 mm 外径、4.8 mm 内径, 11 cm 长, 前端填充 400 mg、20/40 目硅胶颗粒、后端填充 200 mg 硅胶颗粒) 采集磷酸雾, 使用 0.2 L/min~0.5 L/min 流量采集 3 L~100 L 工作场所气体, 用 10 ml 的 1.7 mM NaHCO₃/1.8 mM Na₂CO₃ 溶液洗脱吸附管, 加热煮沸 10 min, 用离子色谱进行分析进而测得磷酸雾的含量。当采样体积为 50 L 时, 磷酸雾样品浓度为 0.5 mg/m³~2 mg/m³ PO₄³⁻。

表 3-1 国外磷酸雾检测分析及性能指标

组织	方法编号	采样方法	检测方法	性能指标	适用范围
OSHA	ID 111	玻璃纤维滤膜捕集	离子色谱	2 L/min, 共 960 L, 检出限: 0.5 μg/ml (气态检出限为 0.03 mg/m ³)	工作场所
OSHA	ID-16SSG	玻璃纤维滤膜捕集	离子色谱	0.2 L/min, 共 96 L, 检出限 1.0 mg/m ³	工作场所
ISO	21438-1	聚氯乙烯、特氟龙、石英滤膜捕集	离子色谱	检出限 0.01 mg/m ³	工作场所
EPA	320	在线	在线傅立叶红外光谱	—	固定污染源
NOISH	M-7903	固态吸附管吸附	离子色谱	0.2 L/min~0.5 L/min, 3 L~100 L, 检测范围 0.5 mg/m ³ ~2.0 mg/m ³	工作场所
NF	X43-211-1-2008	滤膜捕集	离子色谱	—	工作场所

美国环保署 (EPA) Method 320 Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy^[25]则使用在线傅立叶红外实时检测固定污染源排放的磷酸雾浓度, 其检测过程不受湿度影响, 具有良好的推广性。

国际标准化组织 (ISO) Method 21438-1 Workplace atmosphere-Determination of inorganic acids by ion chromatography-Part 1: Non-Volatile acids (Sulfuric acid and phosphoric acid) ^[26]规定使用滤膜采集磷酸雾, 然后用离子色谱进行检测分析进而测得工作场所中的磷酸雾含量。当采样体积为 1 m³ 时, 磷酸雾的检测范围为 0.01 mg/m³~2.0 mg/m³。

其中, 对于滤膜的选择, 该标准规定滤膜对 0.3 μm 颗粒的截留效率须达到 99.5%; 此外, 玻璃纤维滤膜中含有钡等金属, 可与磷酸雾发生反应, 产生不溶盐类, 因此规定可使用聚氯乙烯 (PVC)、特氟龙 (PTFE) 以及石英滤膜采集磷酸雾。因环境中可能存在磷酸盐干扰, 空白滤膜中磷酸根的本底值应控制在合适的范围内。当使用石英滤膜时, 采集后的滤膜应放置在聚乙烯管中, 并加入 4 ml 淋洗液, 密闭, 轻摇混匀。淋洗液的类型可根据离子色谱分离柱种类进行选择, 最后用淋洗液/水浸泡滤膜, 超声洗脱 15 min、室温下静置 1 h 后测定。该方法在实际检测时如果工作场所中同时存在磷酸和五氧化二磷, 两者无法进行区分;

如果同时存在相关的盐类，也无法进行有效分离。

法国标准 NF X43-211-1-2008-Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 1 : non-volatile acids (sulphuric acid and phosphoric acid)^[27]也是采用离子色谱法检测工作场所中的磷酸雾含量，各方法具体的检出限见表 3-1。

从表 3-1 可以看出，对于无组织排放监控点空气以及工作场所中磷酸雾的检测，国外发达国家或组织普遍采用滤膜捕集-离子色谱分析的检测方法，离子色谱分析方法所达到的最低检出浓度为 0.01 mg/m³，远远满足国内无组织排放监控点空气中磷酸雾浓度 0.15 mg/m³ 的检测需求。对于固定污染源废气中磷酸雾的检测，仅有在线傅里叶红外光谱法，傅里叶红外虽然具有实时检测、无需采样及手工分析等优势，但因其成本较高，其技术的推广在国内还具有一定的局限性。

3.2 国内相关分析方法研究

根据含磷工业污染物的特点，含磷污染物主要分为气态和颗粒态两大类，其中气态总磷是指固定污染源废气中气态单质磷及含磷化合物总称。一般的黄磷尾气的主要成分是一氧化碳，含量在 90%左右，因电炉法制磷是在高温下进行的还原反应，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 P₄ 和 PH₃。《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼钼容量法》（HJ 545-2017）^[28]使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各种含磷污染物氧化成正磷酸根，使用滴定法测定气态总磷的含量，其中气态总磷是气态单质磷及含磷化合物的总称，固定源固定污染源废气中总磷检出限为 2 mg/m³。

固定污染源废气中颗粒态含磷污染物，如五氧化二磷、三氧化二磷、三氯化磷、五氯化磷以及卤氧化磷，国内并无统一的标准检测分析方法。环境空气中的五氧化二磷，标准方法《环境空气 五氧化二磷的测定 钼蓝分光光度法》（HJ 546-2015）^[29]使用过氯乙烯等滤膜采集空气中的五氧化二磷，用水溶解成正磷酸盐，在酸性介质中，在酒石酸锑钾存在下，正磷酸可以与钼酸铵反应生成喹钼杂多酸，用抗坏血酸还原成蓝色的络合物，于 700 nm 波长处测定其吸光度，从而计算出环境空气中五氧化二磷的含量，其检出限为 0.20 μg/m³。从该方法原理分析，其采集的五氧化二磷是磷酸的酸酐，为颗粒态，且无法和其他磷酸盐进行有效区分的；且文本未对五氧化二磷的定义进行具体说明。

《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016），通过采样装置，采集在滤膜上的环境空气颗粒（包括 TSP、PM₁₀、PM_{2.5}）或通过集尘缸收集环境空气降尘，用去离子水超声提取磷酸根离子进行测定，当采样体积为 60 m³（标准状态），磷酸根的检出限为 0.085 μg/m³。

《工作场所空气有毒物质测定无机含磷化合物》（GBZ/T 160.30-2004）对于工作场所中无机含磷化合物的测定，其中对于磷酸雾的测定，采用微孔滤膜过滤，水洗脱，并采用钼酸铵光度法进行定量分析。对于空气中的磷化氢方法一是采用气袋采集、直接进阳，用气相色谱法（FID 检测器）测定；方法二是用酸性高锰酸钾溶液采集，生成磷酸，再与钼酸铵和氯化亚锡反应生成磷钼蓝，用光度法进行测定；对于五氧化二磷的测定，采用 10 ml 水作为吸收液，以 1 L/min 流量采集 15 min，采集的样品于沸水浴中加热 15 min，取出 5 ml 用钼酸铵光度法进行测定；对于三氯化磷，也是采用 10 ml 水作为吸收液，以 400 ml/min 流量采

集 15 min，采集的样品分成两份，一份为氧化管，一份为不氧化管。向氧化管中加入 0.5 ml 饱和溴水，摇匀，放置 1 min 后，滴加硫酸肼溶液至橙黄色刚好消失，再多加一滴，摇匀。然后用钼酸铵光度法测定氧化管和非氧化管的磷酸盐含量。测定三氯化磷时，采用氧化和不氧化，可以消除正磷酸、正磷酸盐和五氯化磷水解产生的磷酸的干扰。对于五硫化二磷和三氯化磷分别用三乙醇胺-氢氧化钠-EDTA-乙酸锌溶液和乙酸锌-丙三醇溶液吸收，加热水解后生成磷化氢，在强酸性溶液中，硫酸铁铵存在下，与对氨基二甲基苯胺反应生成亚甲蓝进行光度法测定。对于空气中的黄磷，则用笨-乙醇吸收液吸收后，直接进样，经 SE-30 和 QF-1 混合柱分离，用火焰光度检测器检测。

3.3 文献资料研究

徐彦^[30]采用滤膜采集、超声清洗洗脱、钼酸铵分光光度法测定了工作场所中的磷酸雾，其方法检出限为 0.034 mg/m³；柯洋丽^[31]使用微孔滤膜采集，电炉加热煮沸、冷却后用水反复洗涤的方法得到提取液，并用钼酸铵光度法测定车间工作场所中的磷酸雾，其方法检出限可达到 0.023 mg/m³；罗军^[32]使用过氯乙烯滤膜作为捕集介质，以 30 L/min~50 L/min 流量、采样 50 min~100 min，将采样的滤膜剪成小块置于锥形瓶，加入约 50 ml 水、10 mol/L 硫酸 1 ml、过硫酸钾溶液 5 ml、加数粒玻璃珠，置于电热板上加热煮沸，保持微沸 30 min~40 min，至瓶内溶液体积为 10 ml 止，放置室温，加酚酞指示剂 1 滴，逐滴加入氢氧化钠溶液至微红色，再滴加 1 mol/L 硫酸溶液 1 ml 使红色褪去，充分摇匀后，使用钼蓝光度法检测车间空气中的磷酸雾时，检出限可达到 0.007 mg/m³。

以上方法均使用滤膜捕集工作场所/车间空气中的磷酸雾，其前处理方法虽略有不同，检测方法则统一采用了钼酸铵光度法，分光光度法的检出限在 0.007 mg/m³~0.034 mg/m³ 之间，普遍高于离子色谱法 0.01 mg/m³ 的检出限限值。

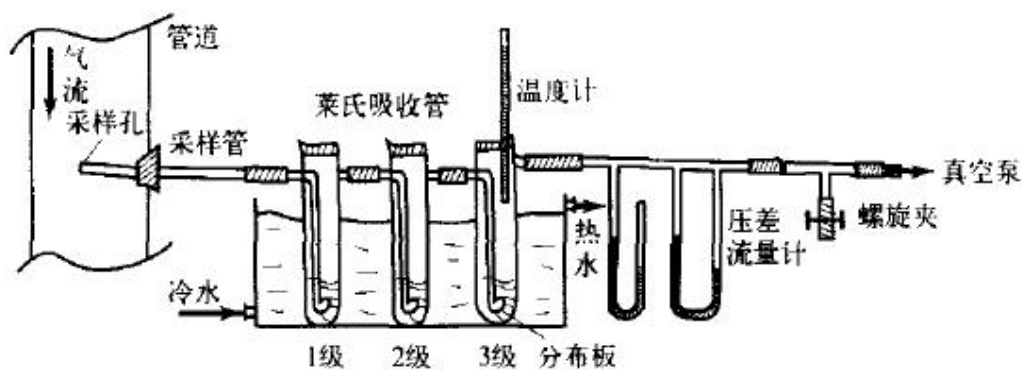


图 3-1 总磷酸雾采样流程

对于磷酸或黄磷相关工艺反应槽尾气中的磷酸雾，资学民^[33]采用氢氧化钠吸收，硫酸标准溶液回滴过量氢氧化钠的形式测定吸收液中的总磷酸雾含量。其采样流程如图 3-1 所示，但参考文献中并未给出具体的测试结果，且磷酸雾为颗粒物态，并不适用于气态污染物的采集方法。国内磷酸雾相关检测方法研究及技术指标见表 3-2。

表 3-2 国内相关研究

介质	采样	前处理	分析	方法指标
工作场所	滤膜采样	超声清洗 2min	钼酸铵分光光度法	检出限：0.1ug/ml (气态检出限为 0.034 mg/m ³)
工作场所	微孔滤膜	电炉加热 煮沸	钼酸铵分光光度法	检出限 0.068 ug/ml (气态检出限为 0.023 mg/m ³), 相对标准偏差为 0.17%~0.96%, 加标回收率 94%~104%
磷化车间	过滤乙烯滤膜	酸消解	钼蓝光度法	采集样品布集率为 95.7%~99.1%, 加标回收率为 98.2%~100.5%, 方法检出限为 0.007 mg/m ³
反应槽尾气	NaOH 吸收液	无	滴定法	—

3.4 本方法与国内外方法关系

经文献调研，目前国内外并无测定固定污染源废气磷酸雾相关的标准与规范。本方法将主要以《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55) [34]、《环境空气质量手工监测技术规范》[35]以及《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157) [36]为样品采集依据，参考 ISO 标准 Method 21438-1 中无组织排放监控点空气中磷酸雾样品的采集及预处理方法，使用滤膜捕集、碱性吸收液洗脱、离子色谱分析的方法原理测定无组织排放监控点空气中的磷酸雾。

参考 ISO 标准 Method 21438-1 的方法原理，磷酸雾与硫酸雾物化性质相似，因此，对于固定污染源废气中磷酸雾的样品采集，主要参考《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016) [37]，使用滤筒和吸收液串联的方式采集磷酸雾，并对其采样系统的适用性及分析方法的适用性进行评价。并通过本次制订，对标准方法的标准曲线、干扰和消除、方法精密度和准确度、质量保证与质量控制等相关内容进行研究和修订。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订基本原则

本标准制订工作将严格执行《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的相关要求，其中针对固定污染源废气，应与《固定污染源排气中颗粒物的测定和气态污染物采样方法》(GB/T 16157)、《固定源废气监测技术规范》(HJ/T 397)、《烟尘采样器技术条件》(HJ/T 48)等技术规范进行有效衔接；针对无组织排放监控点空气，应与《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55)、《总悬浮颗粒物采样器技术要求及采样方法》(HJ/T 374)、《环境空气采样器技术要求及检测方法》(HJ/T 375)等进行有效衔接。并在技术性能指标方面，满足以下排放标准和限值的要求。

(1) 方法的检出限和测定范围满足《活性炭工业污染物排放标准》(征求意见稿)无组织排放监控点空气中磷酸雾排放限值 0.15 mg/m³ 的要求；满足《无机化学工业污染物排放

标准》(GB 31573-2015 修改单征求意见稿) 固定污染源废气磷酸雾浓度限值 15 mg/m³ (以 P 计, 当以 H₃PO₄ 计时, 其浓度为 47.4 mg/m³) 的要求。

(2) 方法准确可靠, 各项方法特性指标与 ISO 标准 Method 21438-1 相同或优于该方法标准。

(3) 方法操作步骤常规, 使用的试剂材料和仪器设备常见, 方法具有普遍适用性, 且易于推广使用。

4.2 标准制订技术路线

本标准制订主要参考国际标准化组织 ISO 标准 Method 21438-1 和《固定污染源排气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016), 依据上述两种标准方法, 同时根据磷酸雾的物化性质, 通过实验进一步确定磷酸雾样品的采集方法、前处理方法和仪器条件, 并考察方法干扰, 通过方法验证, 完成特性指标参数及质量保证和质量控制等内容。具体技术路线见图 4-2, 具体研究内容见表 4-1。

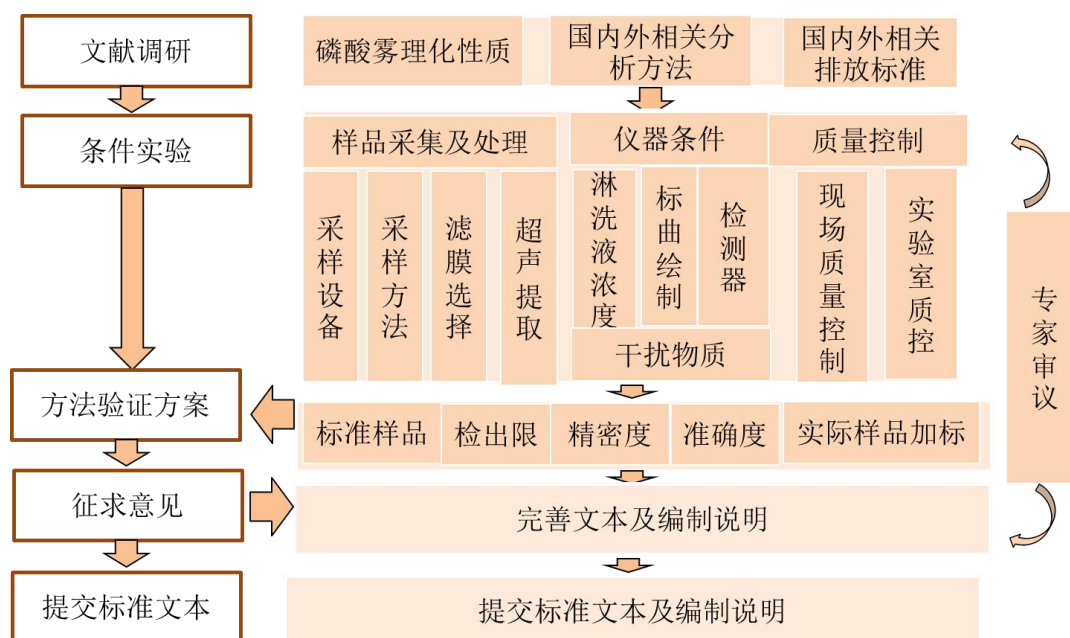


图 4-2 技术路线图

本方法研究的重点主要包含以下内容:

(1) 滤膜的选择: 因除钾、钠、铵的磷酸盐外, 其他磷酸盐为不溶盐类; 滤筒和滤膜中如果含有 Ba 等金属元素, 会生成不溶磷酸盐, 影响测试结果。需对市场不同材质的滤膜和滤筒进行研究, 根据空白加标回收率判断其适用性。

(2) 采样条件: 磷酸雾为气溶胶颗粒, 其沸点为 158℃, 脱水后为 P₂O₅, 不同的排放源其温湿度不同, 浓度不同, 需根据实际样品测试结果及实验室模拟测试判断滤筒/滤膜的采样效率, 进而确定最终的采样方案。

(3) 磷酸雾定义: 因磷酸雾为气溶胶颗粒, 其酸酐也为气溶胶, 实际测试时无法进行有效分离, 且也无法与其他磷酸盐进行有效分离, 应根据实际样品测试结果确定磷酸雾的定

义并确定其适用范围。

(4) 质量保证与质量控制：应根据现场采样、实验室性能指标研究及方法验证情况确定本方法实施过程中应执行的质量保证与质量控制措施。

(5) 本方法制订后，其所采用的样品采集及分析测试技术，均应与国际发达国家的标准体系接轨，同时也需适应当前我国环境监测工作开展的需要，具有良好的应用前景。

表 4-1 实验内容

实验内容	具体步骤		备注
实验准备	采样仪器	烟尘采样器	
	滤膜选择	玻璃纤维/石英/纤维素滤膜	
	滤筒选择	石英/玻璃纤维	
	采样器	中流量颗粒物采样器 等速采样器	
	分析仪器	离子色谱仪（带电导检测器）	
	试剂	磷酸根标准溶液、吸收液等	
	前处理设备	超声仪、辅助设备	
实验步骤	标准曲线的绘制	配置 5 个点，起始点为 0	
	采样条件试验	滤膜选择、吸收效率测试	滤膜采集效率测试
	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。	不同类型典型磷酸雾排放源实际样品测试
	干扰和去除	磷酸盐颗粒物干扰试验	参考相关文献及条件试验
	精密度和准确度	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。
标准验证	方法检出限	按照 HJ168 仪器测定方法计算该方法检出限，满足本标准要求。	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。	

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本方法的目标化合物为磷酸雾，本标准需适用于固定污染源废气及无组织排放监控点空气中磷酸雾的测定，并需要具有普遍适用性。

本方法所测得磷酸雾，依据 ISO 标准 Method 21438-1，其所测得磷酸雾无法有效去除五氧化二磷及可溶性磷酸盐的干扰。

对于无组织排放监控点空气，磷酸雾的检出限、测定范围、精密度和准确度应相当或优于 ISO 标准 Method 21438-1，当采样体积为 1 m³（标准状态）时，其测试浓度应满足测试浓度范围为 0.005~2.0 mg/m³ 的测试需求；同时，该方法检出限应满足《活性炭工业污染物

排放标准》(征求意见稿)针对企业边界无组织排放监控点空气中磷酸雾浓度为 $0.15\text{mg}/\text{m}^3$ 的排放限值要求。

对于固定污染源废气,磷酸雾的检出限应满足《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015 修改单征求意见稿),针对无机磷化学工业固定源废气中磷酸雾浓度为 $15\text{mg}/\text{m}^3$ (以 P 计,当以 H_3PO_4 计时,乘以 3.16 的系数,浓度为 $47.4\text{mg}/\text{m}^3$) 的排放限值要求;应满足上海市地方标准《大气污染物地方排放标准》(DB 31/933-2015),针对固定污染源废气,磷酸雾最高允许排放浓度为 $5.0\text{mg}/\text{m}^3$ 的限值要求。

5.2 方法原理

对于无组织排放监控点空气样品,参考 ISO 标准 Method 21438-1,采用石英滤膜采集无组织排放监控点空气,使用碱性提取液提取磷酸根,采用离子色谱仪分离,电导检测器检测,根据保留时间定性,峰面积或峰高定量,进而测定无组织排放监控点空气中磷酸雾的含量。

对于固定污染源废气样品,由于磷酸雾和硫酸雾理化性质相同,参考《固定污染源排气硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016)和 ISO 标准 Method 21438-1,采用石英滤筒采集固定污染源废气,使用碱性提取液提取磷酸根,采用离子色谱仪分离,电导检测器检测,根据保留时间定性,峰面积或峰高定量,进而测定固定污染源废气中磷酸雾含量。

5.3 试剂和材料

本方法采用离子色谱进行分析,为有效避免其它杂质对测定结果产生影响,分析测试过程要求使用符合国家标准分析纯试剂。实验用水为电阻率 $\geq 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的去离子水。主要试剂和材料包括:

- (1) 甲醇: $\rho(\text{CH}_3\text{OH})=0.79\text{g}/\text{ml}$ 。
- (2) 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4): 优级纯。在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重,于干燥器中保存。
- (3) 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。
- (4) 氢氧化钾 (KOH): 优级纯。
- (5) 碳酸钠 (Na_2CO_3): 优级纯。在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重,于干燥器中保存。
- (6) 碳酸氢钠 (NaHCO_3): 优级纯。在 $105^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重,于干燥器中保存。
- (7) 浸提液: $c(\text{NaOH})=30\text{mmol}/\text{L}$ 或 $c(\text{KOH})=30\text{mmol}/\text{L}$ 。

称取 1.20g 氢氧化钠 (6.3),溶于水,移至 1000ml 聚乙烯瓶,用水稀释并定容至标线,混匀;或称取 1.68g 氢氧化钾 (6.4),溶于水,移至 1000ml 聚乙烯瓶中,用水稀释并定容至标线,混匀;临用现配。

- (8) 磷酸根贮备液: $\rho(\text{PO}_4^{3-})=1000\text{mg}/\text{L}$ 。

称取 1.4329g 磷酸二氢钾,溶于水,移至 1000ml 容量瓶,用水稀释并定容至标线,混匀,转移至试剂瓶中,于 4°C 以下冷藏保存,保存期为 3 个月。可直接购买市售有证标准溶液,于 4°C 以下冷藏保存,或参照标准溶液证书进行保存。使用时应恢复至室温并混匀。

- (9) 磷酸根标准使用液: $\rho(\text{PO}_4^{3-})=50.0\text{mg}/\text{L}$ 。

移取 10.00ml 磷酸根贮备液于 200ml 容量瓶,用水稀释并定容至标线,混匀,临用现配。

(10) 淋洗液：根据仪器型号及色谱柱说明书使用条件进行配制，下列淋洗液种类和浓度供参考。

(11) 氢氧化钾淋洗液：同氢氧化钾浸提液， $c(\text{KOH}) = 30 \text{ mmol/L}$ 。

(12) 碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液： $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \text{ mmol/L}$ ， $c(\text{NaHCO}_3) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 。

准确称取 0.6784 g 碳酸钠和 0.1680 g 碳酸氢钠，分别溶于适量水中，全部转移入 2000 ml 容量瓶中，用水稀释并定容至标线，混匀。

(13) C_{18} 固相萃取柱

C_{18} 固相萃取柱使用前须进行活化。用注射器分别量取 10 ml 甲醇和 15 ml 水，依次轻推过柱，将小柱平放约 30 min，即可开始使用。

(14) 滤筒

根据 5.5 样品测试结果及方法验证中实验室空白结果，滤筒材质影响采样效率，特作如下规定：滤筒应为石英材质，对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99.5%。如滤筒空白本底值高于方法测定下限，须用水反复浸洗。将滤筒装入盛有水的大烧杯中，用石蜡封口膜或表面皿盖好烧杯，放入超声波清洗器中清洗 10 min，将洗涤完毕的滤筒放在滤筒架上，常温晾干后备用。每批次抽取 2 只滤筒测其本底，直至本底值小于方法测定下限，具体依据见 5.5.3 和 5.6.7。

(15) 滤膜

根据 5.5 样品测试结果及方法验证中实验室空白结果，滤膜材质影响采样效率，特作如下规定：滤膜应为石英材质，直径 90 mm，对粒径大于 $0.3 \mu\text{m}$ 颗粒物的阻留效率不低于 99.5%。如滤膜空白本底值高于方法测定下限，须用水反复浸洗。将滤膜装入盛有水的大烧杯中，用石蜡封口膜或表面皿盖好烧杯，放入超声波清洗器中清洗 10 min，将洗涤完毕的滤膜放在试管架上，常温晾干后备用。每批次抽取 2 只滤膜测其本底，直至本底值小于方法测定下限，否则重复上述步骤。具体依据见 5.5.3 和 5.6.7。

5.4 仪器和设备

本标准所使用仪器设备主要包含采样设备、前处理设备、分析设备及实验室常用仪器设备，为保证测量的准确度，溶液配置要求使用符合国家标准的 A 级玻璃量器，主要包含：

(1) 烟尘采样器：采样流量 $5 \text{ L/min} \sim 50 \text{ L/min}$ ，采样头可安装配套滤筒，其它性能和指标应符合 HJ/T 48 的规定。

(2) 颗粒物采样器：采样流量 $80 \text{ L/min} \sim 130 \text{ L/min}$ ，采样头带支撑滤膜的聚乙烯网垫，其它性能和指标应符合 HJ/T 374 的规定。

(3) 离子色谱仪：由离子色谱主机、电导检测器及所需附件组成的分析系统，用于磷酸根离子的检测。

(4) 色谱柱：阴离子色谱柱（聚二乙烯基苯/乙基乙烯苯/聚乙烯醇基质，具有烷基季铵或烷基醇季铵功能团、亲水性、高容量色谱柱）和阴离子保护柱。

(5) 超声波清洗器：频率 $40 \text{ KHz} \sim 60 \text{ KHz}$ 。

(6) 抽气过滤装置：配备有适合尺寸的孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜使用。

5.5 样品

5.5.1 滤筒和滤膜材质选择

对于固定污染源废气，国际上并无可参考的相关标准，参考 ISO 标准 Method 21438-1 相关规定，磷酸雾和硫酸雾均属于非挥发性酸性气体，其物理化学性质相同，且主要以气溶胶形式存在，所以固定污染源废气样品的采集可参考《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法（HJ 544-2009）》，使用滤筒对磷酸雾进行采集并对其采集效率进行研究。HJ544 规定可选择玻璃纤维滤筒或石英滤筒对固定污染源废气进行样品采集。本研究选取市场上常用的石英和玻璃纤维两种材质的滤筒进行采样效率测试。根据条件实验验证不同材质滤筒的适用性。

对于无组织排放监控点空气，参考 ISO 标准 Method 21438-1 相关规定，除规定滤膜对粒径大于 0.3 μm 颗粒物的阻留效率不低于 99.5% 以上外，此外，考虑到玻璃纤维滤膜中含有钡等金属，可与磷酸雾发生反应，产生不溶盐类，影响测试结果。建议使用石英滤膜。本研究选择了市场上常见的石英滤膜、玻璃纤维滤膜及纤维素滤膜进行采样效率测试，并根据结果确定滤膜材质。

5.5.2 样品提取方式选择

参考 ISO 标准 Method 21438-1 以及《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2009），并结合国内外文献，对不同材质滤膜/滤筒的预处理方法，选择加热浸取法和超声浸取法两种方法进行比较。因《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》（HJ 544-2009）已对滤膜/筒样品所采用的加热浸提和超声浸提时间和效率进行过详细研究，而磷酸雾与硫酸雾物化性质相似，本实验室仅验证其推荐条件对磷酸雾样品测试的适用性。具体方法如下：在滤膜/滤筒上加入一定量的磷酸盐标准溶液，静置晾干后，模拟样品采集过程，采集无组织监控点空气及固定污染源废气样品，对采集后的样品进行加热浸提或超声提取，测定其浓度，并比较各种提取方法的回收率。

（1）超声波浸取法

向装有滤筒/滤膜样品的聚乙烯密封管中加入适量浸提液，保证滤筒/滤膜被浸没；旋紧旋盖，放入超声波清洗仪中，超声 60 min 后取出，冷却混匀。将浸出液经装有 0.45 μm 水系微孔滤膜的抽气过滤装置过滤，滤筒样品滤入 100 ml 容量瓶、滤膜样品滤入 50 ml 容量瓶中，用少量浸提液洗涤密封管及样品残渣 3 次~4 次，洗涤液并入容量瓶中，定容待测。

（2）加热浸取法

将采样所得样品移入 250 ml 具塞磨口锥形瓶中，用适量浸提液浸没滤筒/滤膜；瓶口上倒放一玻璃漏斗，于电炉或电热板上加热近沸，约 30 min 后取下，冷却。将浸出液经装有 0.45 μm 水系微孔滤膜的抽气过滤装置过滤，滤筒样品滤入 100 ml 容量瓶、滤膜样品滤入 50 ml 容量瓶中，用少量浸提液洗涤锥形瓶及样品残渣 3 次~4 次，洗涤液并入容量瓶中，定容待测。按照 5.5.2 样品提取方式对滤筒/滤膜进行加热 30 min 浸提和超声 60 min 浸提，两种前处理方法的实验结果见表 5-1，同时每组实验选择两个空白滤筒/滤膜进行本底测试，实际结果扣除实验室空白。

表 5-1 加热浸取法与超声浸取法结果比较（扣除滤筒/滤膜空白）

序号	滤筒/膜及材质	处理方式	空白值 (mg/L)	加标量 μg	回收率%
1	玻璃纤维滤膜	煮沸 30 min	0.01~0.03	100	52.5
					54.5
					57.6
2	纤维素滤膜	煮沸 30 min	0.01~0.02	100	62.6
					61.2
					62.5
3	石英滤膜	煮沸 30 min	1.3~1.8	100	107
					102
					86.5
		超声 60 min	1.3~1.8	100	97.0
					95.2
					99.4
4	玻璃纤维滤筒	煮沸 30 min	0.05~0.07	200	47.0
					58.3
					41.9
		煮沸 30 min	0.05~0.07	500	52.5
					36.3
					36.1
		超声 60 min	0.05~0.07	200	55.5
					55.6
					56.2
		超声 60 min	0.05~0.07	500	53.0
					56.6
					32.8
5	石英滤筒	煮沸 30 min	0.06~0.23	500	95.1
					97.1
					94.9
		超声 60 min	0.06~0.23	500	95.2
					92.4
					91.0

对于固定污染源废气，玻璃纤维滤筒本底值在 0.05 mg/L~0.07 mg/L 之间，但煮沸和超声两种提取方式的加标回收率范围仅为 32.8%~58.3%，不满足样品测试的一般要求，其结论与 ISO 标准 Method 21438-1 所述一致。

对于无组织排放监控点空气，石英滤筒本底值在 0.06 mg/L~0.23 mg/L 之间，两种前处理方法的加标回收率范围均在 90%以上，可以满足样品测试的要求。

5.5.3 滤筒和滤膜预处理

针对部分滤筒本底值略高，实验室采用以下方法进行处理：将 8~10 个滤筒装入 1L 的大烧杯中，加入实验用水直至浸没滤筒，用石蜡封口膜或表面皿盖好烧杯，放入超声波清洗器中清洗 10 min 后，倒去实验用水，再加入实验用水浸没滤筒，重复超声浸提 3 次，原本本底值在 0.2 mg/L 左右的滤筒本底值可降至 0.1 mg/L 以下，可以满足小于固定污染源废气磷酸雾方法测定下限 0.16 mg/m³ 的限值要求。

对于无组织排放监控点空气，纤维素滤膜和玻璃纤维滤膜的样品加标回收率在 70% 以下，不能满足样品测试需求；该结论验证了 ISO 标准 Method 21438-1 所述玻璃纤维滤膜或纤维素滤膜中可能含有钡等金属元素，而磷酸与其生成不溶性盐类，导致回收率较低。对于石英滤膜，加热浸取法与超声浸提法两种前处理方法的平均加标回收率在 86.5%~107% 之间，并无显著差异，均可满足样品测试需求。

针对石英滤膜,实验室对不同批次滤膜进行抽测,其本底值在 1.0 mg/L~4.0 mg/L 之间,对无组织排放监控点空气测定结果有一定的影响,实验室采用以下方法进行处理:将 8~10 张滤膜装入 1 L 的大烧杯中,加入实验用水直至浸没滤膜,用石蜡封口膜或表面皿盖好烧杯,放入超声波清洗器中清洗 10 min 后,倒去实验用水,再加入实验用水浸没滤膜,重复超声浸提 3 次,原本本底值在 4 mg/L 左右的滤膜本底值可降至 0.5 mg/L 以下,可以满足小于无组织排放监控点空气磷酸雾测定下限 0.020 mg/m³ 的限值要求。

5.5.3 固定污染源废气采样方法研究

5.5.3.1 采样方案

对于固定污染源废气, EPA Method 320 采用在线傅立叶红外光谱法对固定源废气中的磷酸雾进行测试。但目前该技术因仪器设备国产化、监测运维成本等原因,在国内推广仍有一定的难度;参考国内外相关文献,同时考虑到磷酸雾主要以气溶胶形式存在,对于固定污染源废气中磷酸雾的监测,采样方式主要依据《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157)和《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2009)。为防止固定污染源废气温度较高或浓度较大时出现磷酸雾穿透现象,选择在烟尘采样管后串联一支内装 100 mL 碱性吸收液的冲击式吸收管采集穿透过滤筒的磷酸雾样品,并对是否需要串联进行验证,具体采样装置见图 5-1。

因目前磷酸雾的检测无其他可依据方法,其酸酐五氧化二磷仅有《环境空气 五氧化二磷的测定 钼蓝分光光度法》(HJ 546-2015),使用过氯乙烯等滤膜采集空气中的五氧化二磷,使用光度法进行测定,无法进行比对验证。本研究主要参考文献 34,使用滤膜过滤掉颗粒物,采用碱性吸收液吸收气态总磷酸雾进行比对测试,其具体采样装置见图 5-2。

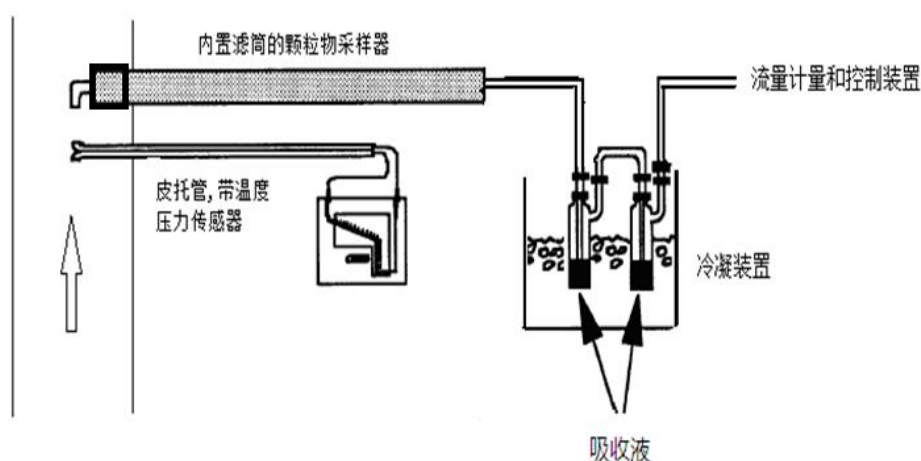


图 5-1 固定污染源废气中颗粒态磷酸雾采样示意图

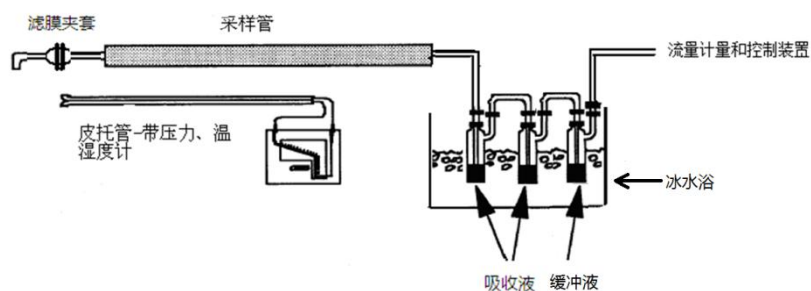


图 5-2 固定污染源废气中气态总磷酸雾采样示意图

对于固定污染源废气，依据《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157），将滤筒装入采样管头部的滤筒夹内，连接管要尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。采样过程应严格依据《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397）进行，将装有滤筒的烟尘采样器伸入排气筒内的采样点进行等速采样，连续采集 1 h 或 1 h 等时间间隔采集 3~4 个样品。采样完毕后，小心取出滤筒，为防止颗粒物遗洒，将滤筒封口向内折叠，放入 100 ml 的旋盖式广口聚乙烯密封管密封或采样盒中，待测。

5.5.3.2 典型含磷污染源固定污染源废气测试结果

涉及到磷酸雾排放的污染源种类较多，其中无机磷是主要的排放源。无机磷化工工艺主要分成两大类，第一类主要是以磷矿为原料直接加工的一次性加工类产品，如黄磷、工业磷酸、饲料磷酸氢钙、脱氟磷酸钙等，该类无机磷化工产品产能大、产量高、规模大，污染物排放量大，主要分布在西南和中南地区的湖北省，其中湿法磷酸和热法磷酸为典型的磷酸雾排放源。另一类是以黄磷（或磷酸）为原料进行再加工生产的各种磷酸盐及无机磷化物等，属二次性加工类产品，该类型工艺污染浓度低、污染影响小。

结合实际污染源调研，课题组选择了湿法磷酸生产黄磷工艺以及以热法磷酸为原料的磷酸二氢钠生产六偏磷酸钠工艺两种典型含磷污染源企业进行了实际样品采集，并比较了两种采样方案，对采样方法的适用性、采样效率等进行研究。编制组根据实际样品测定结果确定了磷酸雾的定义，并确定了磷酸雾的采样方法。

5.5.3.2.1 黄磷企业测试结果

典型企业 1：云南某磷电有限责任公司，采用电炉法制磷，主要工艺为：将磷矿石、硅石和碳质还原剂混合料加入密封的电炉中，在 1400℃~1500℃ 高温下熔融，进行还原反应，生成黄磷，主要工艺如图 5-3 所示。

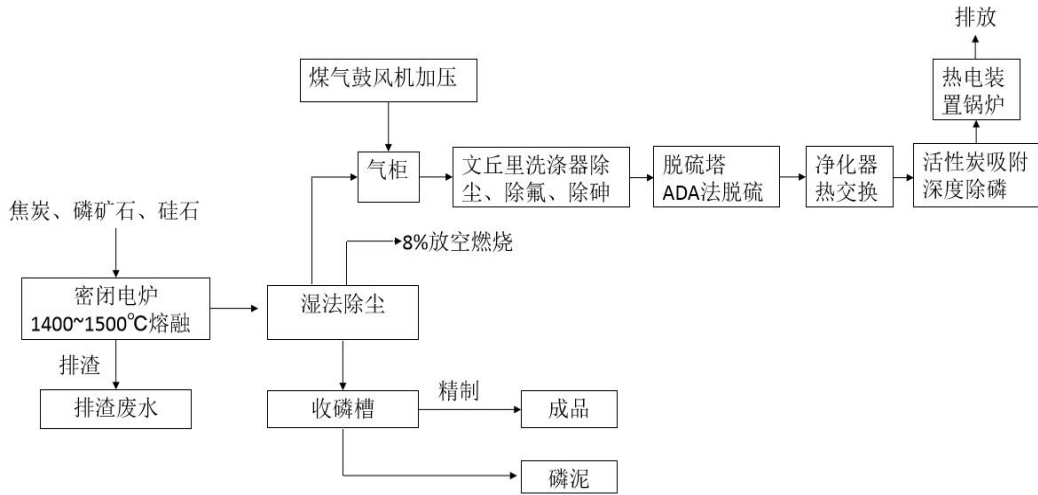


图 5-3 黄磷生产工艺流程图示意图

该工艺在生产过程中，排放一氧化碳气体，同时挟带粉尘，称黄磷尾气。黄磷炉出渣、出磷铁、溜磷槽等产生的废气大部分被收集处理后以固定源有组织方式排放，未收集到的部分以无组织排放方式排放。黄磷尾气直排浓度较高，其处理工艺为：来自制磷工段的黄磷尾气，收集在气柜里，经煤气鼓风机加压，送入文丘里洗涤器除尘、除氟、除砷、降温后，进脱硫塔，用 ADA 脱硫（蒽醌二磺酸钠法脱硫），出脱硫塔的气体除雾后进净化气换热器加热到 110℃~120℃，再进活性炭吸附器深度除磷、除硫，此后合格的净化气送热电装置锅炉。

2016年5月，课题组对热电装置锅炉废气总排气筒进行了测试，其中固定污染源废气实测烟气温度为52℃~54℃，含湿量为10.3%，烟气流速为12 m/s~14 m/s，1 h等时间间隔采集3组平行样品，体积为0.6 m³~0.8 m³；另外使用烟气采样器对气态污染物进行采集，采样流速为0.5 L/min，采样时间为15 min，共采集了三组平行样品。使用超声浸提对滤筒进行处理，使用离子色谱法分别对颗粒态和气态磷酸雾样品进行了测定，测定结果见表5-2。

表 5-2 黄磷尾气发电后排气筒中磷酸雾浓度（单位：mg/m³）

序号	滤筒+吸收液			滤膜（不测）+吸收液	
	滤筒	1#吸收液	2#吸收液	1#吸收瓶	2#吸收瓶
1	1.2	ND	ND	ND	ND
2	0.1	ND	ND	ND	ND
3	0.5	ND	ND	ND	ND

从表5-2可以看出，因该工艺中黄磷尾气经除尘、除氟、除砷、并经ADA脱硫（蒽醌二磺酸钠法脱硫），活性炭吸附器深度除磷，采用滤筒+吸收液捕集的固定污染源废气中，颗粒磷酸雾浓度相对较低；使用吸收液所测气态磷酸雾结果均未检出。

5.5.3.2.2 六偏磷酸钠企业测试结果

典型企业 2：以热法磷酸为原料生产六偏磷酸钠企业。具体工艺为：纯碱和工业级磷酸在反应釜中以 $80^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的温度进行中和反应 2 h，控制 pH 为 $4.0\sim 4.4$ ，使 $\text{NaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1$ 生产磷酸二氢钠溶液，打入聚合炉，聚合炉分三部分，第一部分为蒸发段，第二部分为干燥段，在 $110^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 加热脱除结晶水；第三部分为聚合段，继续加热去除结构水，加热至 630°C ，生成偏磷酸钠熔融物，并聚合生成六偏磷酸钠，流出聚合炉，经过冷却机，从 630°C 骤冷至 $60^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，经粉碎后制得六偏磷酸钠成品。主要工艺见图 5-4。净化后的黄磷尾气燃烧作为聚合炉热源，排出聚合炉的尾气，经余热锅炉回收余热后由 15 m 烟囱排放。六偏磷酸钠生产过程中主要为聚合炉排放的尾气，主要污染物为颗粒物、 SO_2 、 P_2O_5 、F 等。

考虑磷酸雾浓度太低无法准确验证采样效率，本次实验选择黄磷炉尾气经二级碱洗后的排气筒进行采样并分析，并同时采用图 5-1 和图 5-2 进行采样效率测试。其中固定污染源废气烟气实测温度为 135°C ，含湿量为 8%，烟尘流速为 $20\text{ m/s}\sim 25\text{ m/s}$ ，每个样品采集 45 min，共采集 3 组平行样品，采样体积约为 1.3 m^3 。烟气采样流速为 1 L/min ，采样时间为 15 min，共采集 3 组平行样品。使用超声浸提对滤筒进行处理，使用离子色谱法分别对颗粒态和气态磷酸雾样品进行了测定，测定结果见表 5-3。

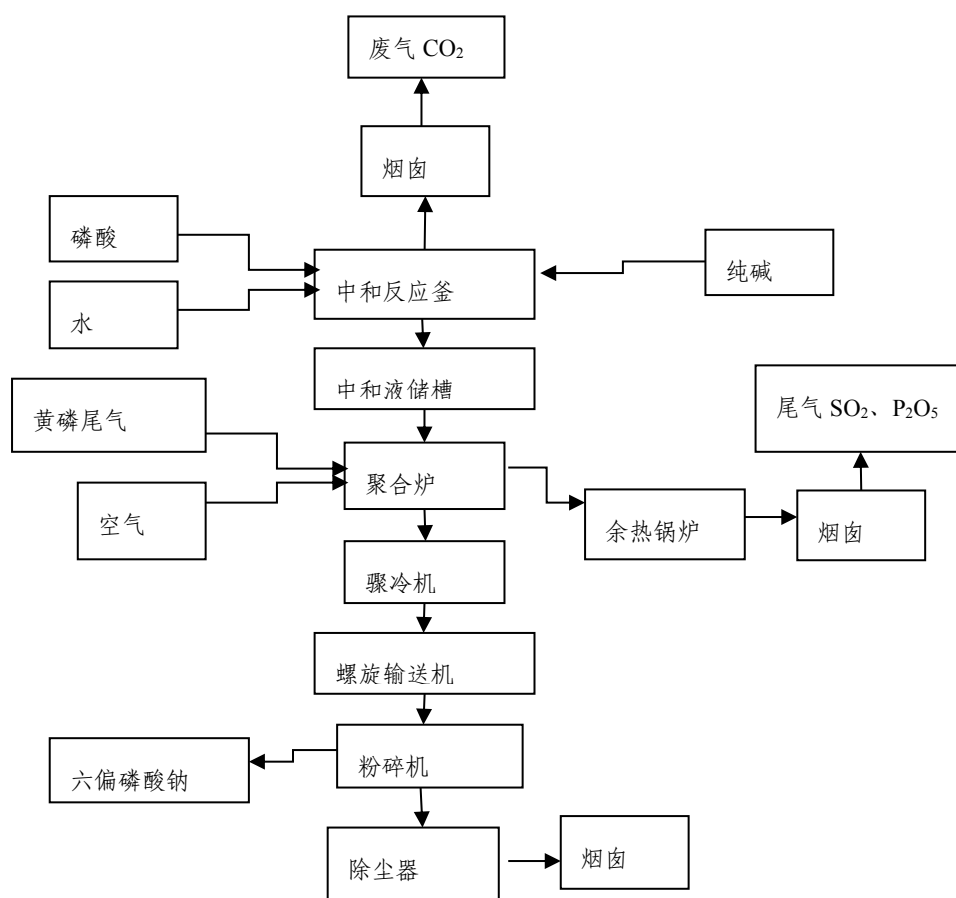


图 5-4 六偏磷酸钠生产工艺流程图示意图

表 5-3 六偏磷酸钠工艺尾气二级碱洗后磷酸雾浓度（单位：mg/m³）

序号	滤筒+吸收液			滤膜（不测）+吸收液	
	滤筒	1#吸收液	2#吸收液	1#吸收瓶	2#吸收瓶
1	44.1	0.5	ND	2.08	1.36
2	42.5	0.1	ND	5.71	4.94
3	50.8	ND	ND	3.58	2.15

由表5-3可见，六偏磷酸钠工艺固定污染源废气，即使在135℃高温下，用滤筒能有效捕集颗粒态的磷酸雾，且未出现穿透现象，单支滤筒的采集效率基本可达100%；而对于气态总磷酸雾，其浓度明显低于颗粒态磷酸雾，且因烟气温度较高，出现穿透现象。结合磷酸雾的气溶胶理化性质，对于固定污染源废气，使用单一滤筒即可有效捕集磷酸雾样品，不需串联吸收瓶。

5.5.3.3 典型活性炭企业固定污染源废气测试结果

为进一步验证磷酸雾采样方案可行性，调研其他行业磷酸雾排放情况，结合活性炭企业污染物排放特征，2017年，标准编制组对江西两个典型活性炭企业污染源固定污染源废气进行了样品采集，并进行了分析。

我国木质活性炭企业主要生产方法有两大类：一类是以果壳为主要原料的物理法生产工艺；物理法首先将原料先进行炭化，再用水蒸气进行活化。另一类是以锯木屑为主要原料的化学法生产工艺。化学法生产工艺要使用化学助剂，如磷酸、硫酸、盐酸等，将原料与化学药品混合浸渍一段时间后，炭化和活化一步完成。其中化学法生产活性炭工艺主要以磷酸法为主。原料木屑经筛选，分拣出杂质后，进入木屑烘干系统，使木屑的水分达到工艺要求（5%~15%），与配置好的42Be'（波美度）的磷酸水在捏合机内捏合，输送至炭活化转炉内，物料加温至380℃~500℃进行炭化、活化，活化后的物料经螺旋送料冷却器与回收水充分混合后采用板框压滤机使炭与磷酸分离，并用不同浓度梯度磷酸溶液进行萃取回收磷酸，然后进入洗涤板框用热水洗涤，产品经烘干、磨粉、混合包装入库，其工艺流程如图5-5。

根据固定污染源废气检测结果，使用滤筒能够满足颗粒态磷酸雾样品的采集需求，2017年11月，分别对两种不同活性炭企业进行了测试，其中活性炭企业1的烟气温度为56℃、含湿量为9.5%~9.6%，平均流速1.4 m/s~1.9 m/s，采样时间为30 min，共采集3组平行样品；活性炭企业2烟气温度57℃、含湿量为10%，平均流速8 m/s~10 m/s，采样时间为20 min，共采集3组平行样品。使用超声浸提对滤筒进行处理，使用离子色谱法分别对颗粒态和气态磷酸雾样品进行了测定，测定结果见表5-4。

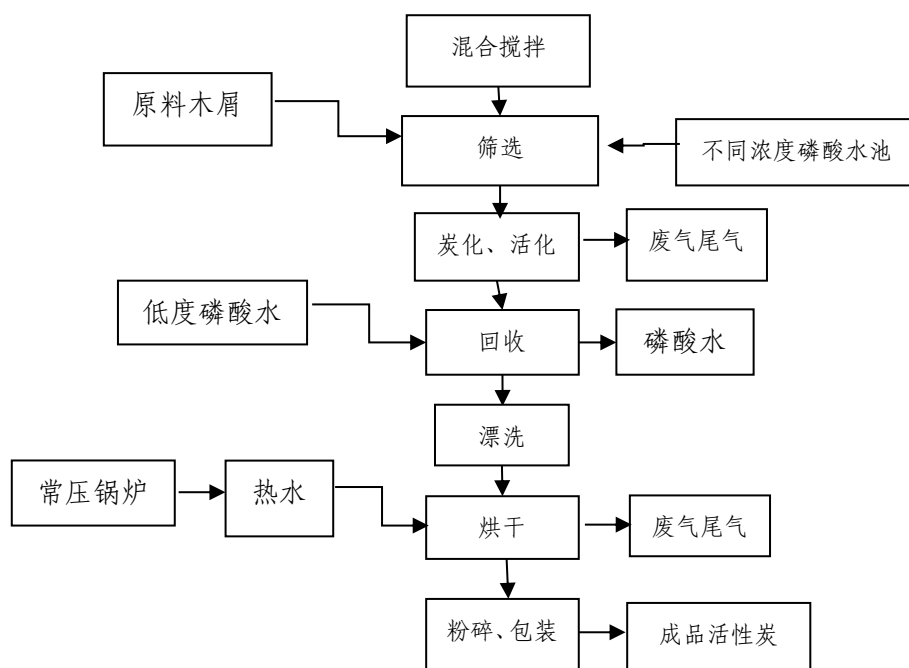


图 5-5 活性炭生产工艺流程示意图

表 5-4 活性炭企业固定污染源废气中磷酸雾浓度（单位：mg/m³）

序号	活性炭企业 1#	活性炭企业 2#
1	5.04	3.95
2	11.0	5.73
3	5.92	2.98

5.5.3.4 固定污染源废气空白测定结果

在对黄磷固定污染源废气进行监测时，同时对 6 支实验室空白滤筒、2 支实验室空白吸收液以及 2 支全程序空白滤筒、2 支全程序空白吸收液同时进行了测试，具体测试结果见表 5-5。由于本批次选用的国产石英滤筒，其磷酸盐本底相对较高，6 次测量结果为(1.71±0.33) mg/L；全程序空白浓度分别为 1.45 mg/L 和 1.57mg/L；受现场采样条件的影响，全程序空白吸收液略有检出。

表 5-5 固定污染源废气空白测试结果

序号	实验室空白		全程序空白	
	滤筒检测浓度 mg/L	吸收液浓度 mg/L	滤筒检测浓度 mg/L	吸收液浓度 mg/L
1	1.71±0.33	ND	1.45	0.213
2		ND	1.57	0.345

5.5.3.5 固定污染源废气采样结论

以上结果表明使用单一滤筒即可满足固定污染源废气磷酸雾测试需求，因此磷酸雾的采样不需串联吸收瓶，其采样装置如图 5-6 所示。

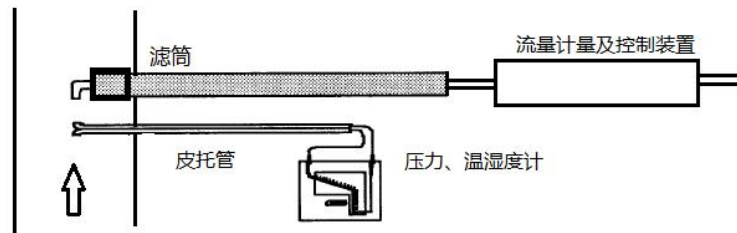


图 5-6 固定污染源废气磷酸雾采样示意图

针对固定污染源废气磷酸雾采样，其布点和采样应按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行，具体采样过程为：将滤筒装入采样管头部的滤筒夹内，并检查系统的气密性。将装有滤筒的烟尘采样器伸入排气筒内的采样点进行等速采样，连续采集 1 h 或 1 h 等时间间隔采集 3~4 个样品。采样完毕后，小心取出滤筒，将滤筒封口向内折叠，放入 100 ml 的旋盖式广口聚乙烯密封管或采样盒中密封，待测。

5.5.4 无组织排放监控点空气采样方法研究

5.5.4.1 采样方案

对于无组织排放监控点空气，考虑到磷酸雾的理化性质，主要依据 ISO Method 21438-1，同时参考《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55) 和《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194)，规定使用中流量采样器采集磷酸雾。其中采样装置由采样头、采样泵和流量计组成，具体示意图如图 5-7 所示。

采样流量和时间的选择需要考虑磷酸雾的控制限值进而决定采样总体积，并使方法的检出限达到监测要求。根据《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55) 无组织排放监控点空气的采样，采用连续 1 小时采样平均值衡量其排放浓度。

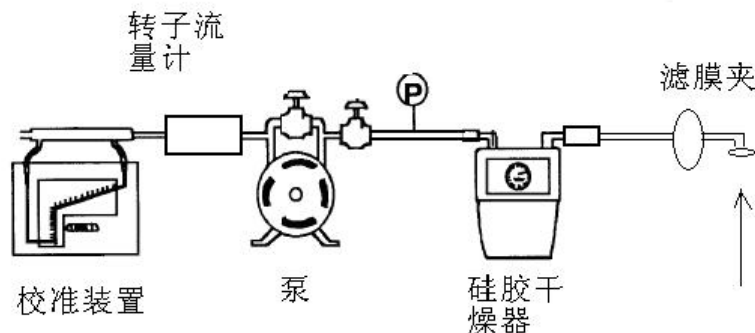


图 5-7 无组织排放监控点空气磷酸雾采样示意图

5.5.4.2 采样效率测试

为评估滤膜采样效率，模拟无组织排放监控点空气，常温下向污染源发生器中投放 5 ml~8 ml 磷酸溶液，打开污染源发生器和通风厨，串联叠加两张直径 90 mm 的石英滤膜，以 80 L/min 流速采样 60 min。采集通风厨中磷酸雾样品，期间如污染源发生器中液体不够，可持续添加。样品采集后使用超声浸提对样品进行提取，并使用离子色谱分析。3 组滤膜采集效率结果见表 5-6。

表 5-6 滤膜采样效率测试结果

序号	1#滤膜浓度 mg/L (μg)	2#滤膜浓度 mg/L (μg)
1	530 (26500)	6.50 (325)
2	480 (24000)	5.36 (268)
3	526 (26300)	7.80 (390)

从表 5-6 可以看出，当采样体积为 4.8 m³ 时，单张滤膜对磷酸雾样品的捕集浓度为 480 mg/L~530 mg/L，捕集效率为 97%~98%，可以满足无组织排放监控点空气的采集要求。

5.5.4.3 实际样品测试

2017 年 11 月，对活性炭企业无组织排放监控点空气样品进行采集，选择配有滤膜的中流量颗粒物采样器以 100 L/min 流量采集颗粒物样品 45 min，并详细记录采样条件。使用超声浸提后进行离子色谱测定，具体测试结果见表 5-7。

表 5-7 活性炭企业无组织排放监控点空气磷酸雾浓度（单位：mg/m³）

序号	活性炭企业 1#	活性炭企业 2#
1	0.042	0.005
2	0.058	ND
3	0.014	ND

从表 5-7 可以看出，两家活性炭企业无组织排放监控点空气磷酸雾浓度均小于北京市地方标准《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2007) 和《活性炭工业污染物排放标准》(征求意见稿) 对无组织排放监控点空气中磷酸雾浓度 0.15 mg/m³ 的限值要求。也满足国家职业卫生标准《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素》(GBZ 2.1-2019) 对于短期暴露为 1 mg/m³ 的限值要求。

5.5.4.4 环境空气磷酸盐本底测试

对北京市 2019 年不同点位、不同污染级别下的颗粒物 PM_{2.5} 进行分析，使用《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 (F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016) 对 PM_{2.5} 颗粒中的磷酸根进行测定，其磷酸根绝对量范围为 0.1 μg~3.0 μg，折算到标态采样体积 24 m³，磷酸根浓度为 0.004 μg/m³~0.125 μg/m³，远远小于本方法无组织排放监控点空气 0.005 mg/m³ 的检出限，因此实际无组织排放监控点空气检测时

可不用扣除上风向监控点浓度。

5.5.4.5 无组织排放监控点空气采样结论

根据以上研究,针对无组织排放监控点空气磷酸雾采样,其布点和采样应按照《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55)执行。具体过程为:将滤膜装入颗粒物采样器中的滤膜夹内,并检查系统的气密性。将装有滤膜的颗粒物采样器采集无组织排放监控点空气样品,采样时间1 h。采样完毕后,小心取出滤膜,将滤膜对折放入50 ml旋盖式广口聚乙烯密封管或密封袋中,待测。

5.5.5 样品保存时间测试

将浓度为10.0 mg/L磷酸根标准溶液置于4℃保存,在不同保存时间下取出,待恢复室温后进行测定;每次测定6组,其测量结果与标准值之间的相对误差随时间的变化规律如图5-8所示。由图5-8可以看出,在合适的保存条件(4℃、聚四氟乙烯密封管)下磷酸根稳定性良好,至少可保存1个月。考虑到实际样品磷酸根易生成盐类,被滤筒或滤膜吸附,为保证磷酸雾样品的稳定性及操作可行性,规定采集的样品及全程序空白应于室温下密封保存,48 h内测定;制备好的试样若不能及时测定,应于0℃~4℃冷藏、7 d内完成测定。

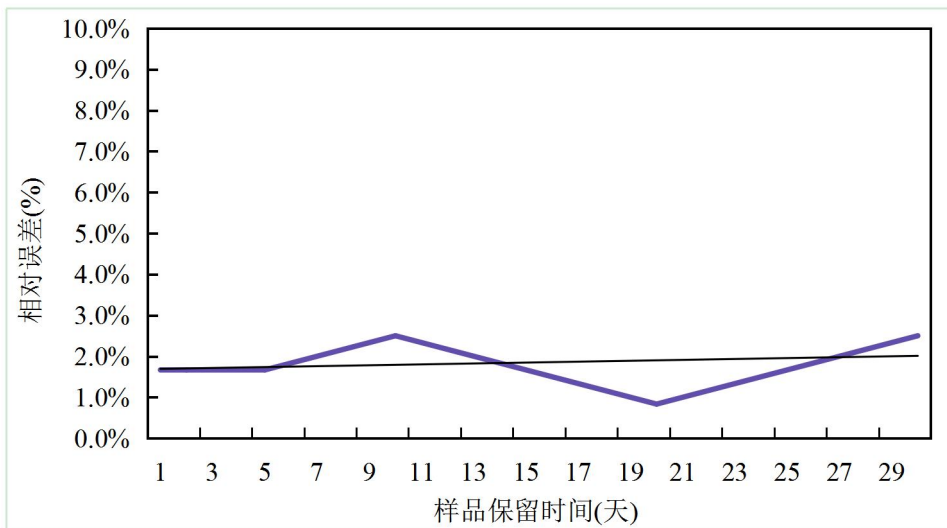


图 5-8 样品测定结果随保留时间的变化规律

5.6 分析步骤

5.6.1 离子色谱参数选择

目前,使用离子色谱法测定磷酸根,主要有碳酸盐/碳酸氢盐体系和氢氧化钾体系两种体系。

《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》(HJ 669-2013)规定使用氢氧化钾淋洗液,采用梯度淋洗的方式可对磷酸盐进行有效分离,磷酸根浓度范围为0~20 mg/L,校准曲线相关系数 $r \geq 0.995$ 。

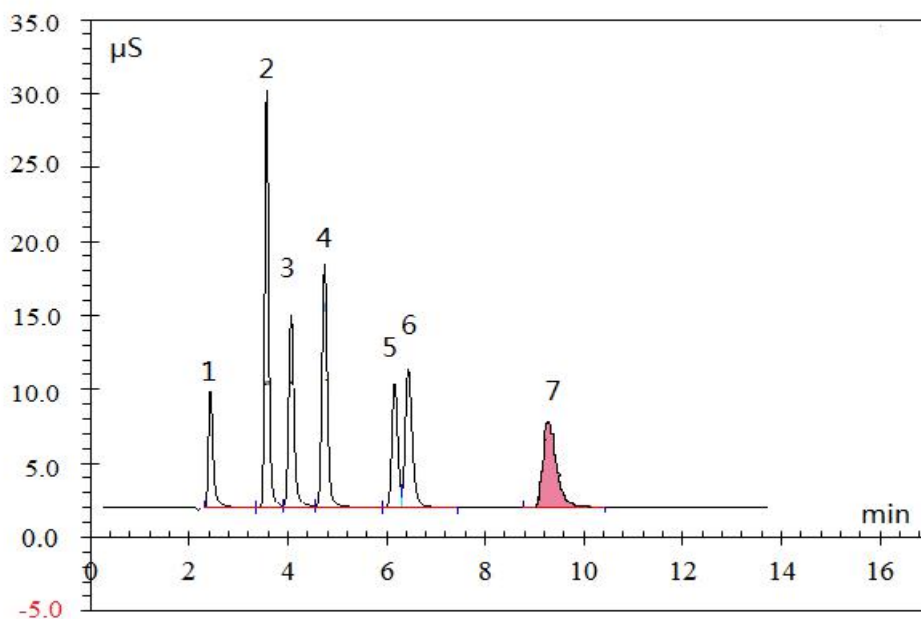
《水质 无机阴离子的测定 (F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻) 离子色谱法》(HJ 84-2016)和《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子 (F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、

SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》(HJ 799-2016) 采用两种淋洗液体系，其中氢氧化钾淋洗液采用梯度淋洗、1.2ml/min 流速，进样量 25μl 的测试条件，可对 8 种阴离子进行有效分离；也可采用碳酸盐淋洗液 I (Na₂CO₃ 浓度 6.0 mmol/L、NaHCO₃ 浓度 5.0 mmol/L) 体系，等度淋洗、1.0ml/min 流速，进样量 25μl 的测试条件对 8 种阴离子进行有效分离；或采用碳酸盐淋洗液 II (Na₂CO₃ 浓度 3.2 mmol/L、NaHCO₃ 浓度 1.0 mmol/L) 体系，等度淋洗、0.7 ml/min 流速，进样量 25 μl 的测试条件对 8 种阴离子进行有效分离。三种淋洗液条件下磷酸根浓度范围为 0~10 mg/L，相关系数 r≥0.995。

除上述标准方法外，针对离子色谱法测定磷酸根，也有部分学者对其测试条件进行过研究^[38-39]，淋洗液体系也主要是碳酸盐/碳酸氢盐体系和氢氧根体系。考虑到磷酸根测试方法相对成熟，编制组最初选择了应用相对广泛的两个进口仪器品牌，对两种淋洗液的仪器条件进行了确认。2021 年 6 月，根据征求意见稿技术审查会意见，对两家国产仪器设备厂商的仪器条件进行了确认。并根据测试结果确定了推荐本标准的色谱条件。

5.6.1.1 色谱条件 1

氢氧化钾体系：淋洗液浓度 30 mmol/L，等度淋洗、流速为 1.00 ml/min，柱温为室温（不低于 18℃），采用抑制性电导检测器，进样体积为 25 μl，此参考条件下的标准溶液色谱图见图 5-8 和 5-9。



1—F⁻； 2—Cl⁻； 3—NO₂⁻； 4—SO₄²⁻； 5—Br⁻； 6—NO₃⁻； 7—PO₄³⁻

图 5-8 7 种阴离子标准溶液色谱图（氢氧化钾等度淋洗，热电，ρ (PO₄³⁻) =20.0 mg/L)

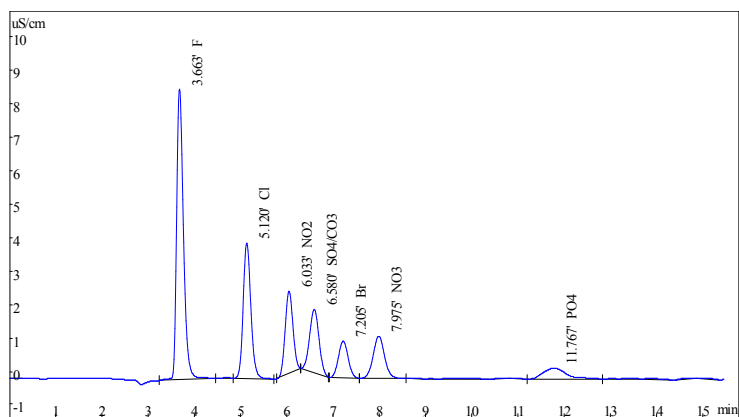


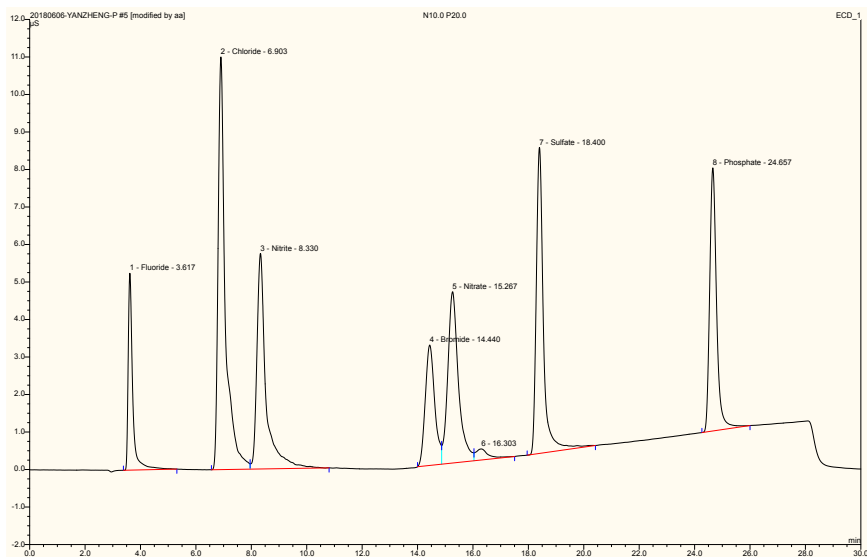
图 5-9 7 种阴离子标准溶液色谱图（氢氧化钾等度淋洗，青岛盛翰， $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 2.0 \text{ mg/L}$ ）

5.6.1.1 色谱条件 2

氢氧化钾体系：40 mmol/L，梯度淋洗、流速为 1.00 ml/min，柱温为室温（不低于 18℃），采用抑制性电导检测器，进样体积为 25 μl ，此参考条件下的标准溶液色谱图见图 5-10 和 5-11。

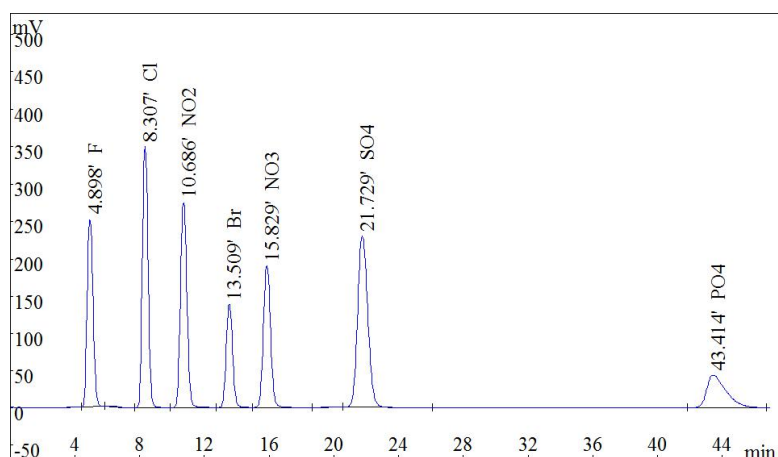
表 5-8 KOH 梯度洗脱参考条件

t (min)	C_{OH^-} (mmol/L)
0~7	10
7-15	10~40
15~18.5	40
18.5~24	10



1—F⁻； 2—Cl⁻； 3—NO₂⁻、 4—Br⁻； 5—NO₃⁻； 6—SO₄²⁻； 7—PO₄³⁻

图 5-10 7 种阴离子标准溶液色谱图（氢氧化钾梯度淋洗，热电， $\rho(\text{PO}_4^{3-}) = 5.0 \text{ mg/L}$ ）

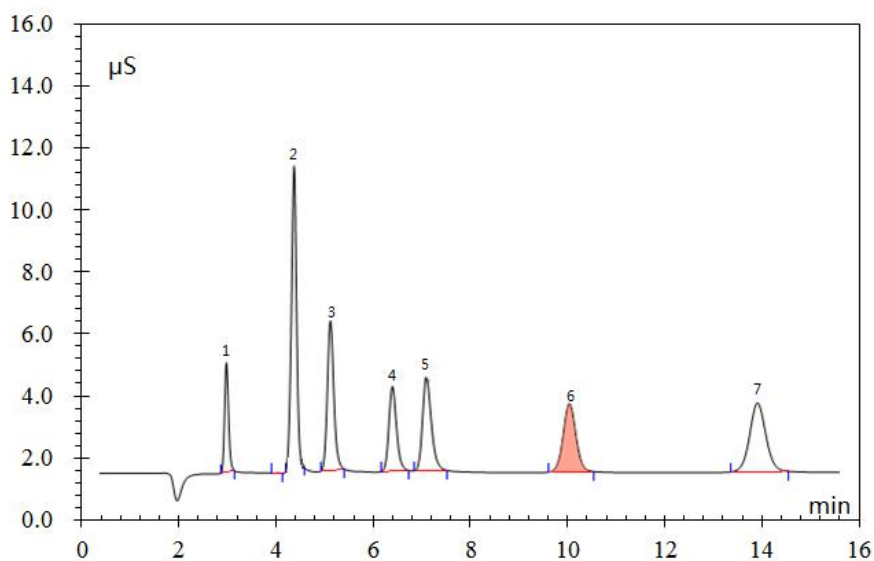


1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—Br⁻; 5—NO₃⁻; 6—SO₄²⁻; 7—PO₄³⁻

图 5-11 7 种阴离子标准溶液色谱图（氢氧化钾梯度淋洗，青岛普仁， $\rho(\text{PO}_4^{3-})=16.0\text{mg/L}$ ）

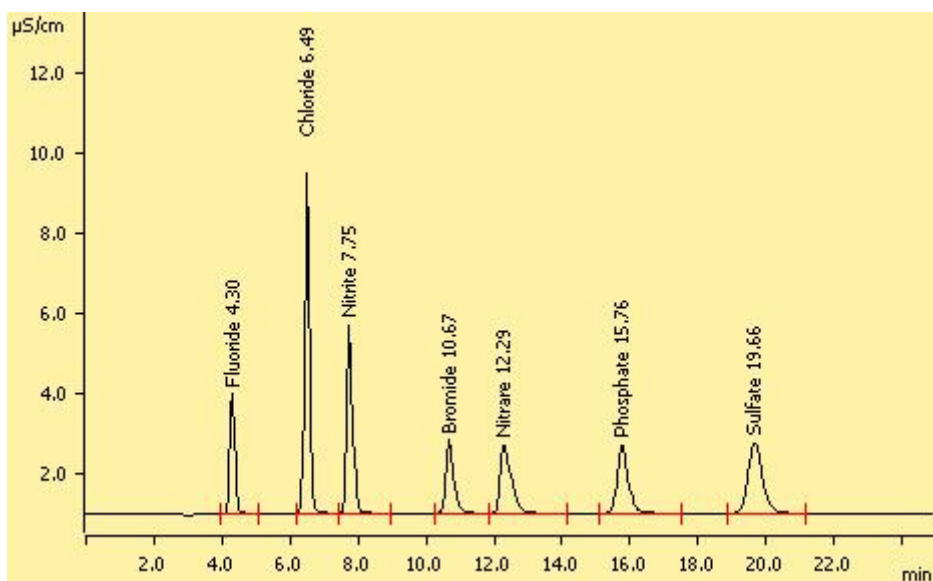
5.6.1.2 色谱条件 3

碳酸钠/碳酸氢钠体系：淋洗液浓度 3.2/1.0 mmol/L 时，等度淋洗，流速为 0.7 ml/min，采用电导检测器，连续自循环再生抑制器，进样体积 25 μl 时，此参考条件下的标准溶液色谱图见图 5-12 和图 5-15。



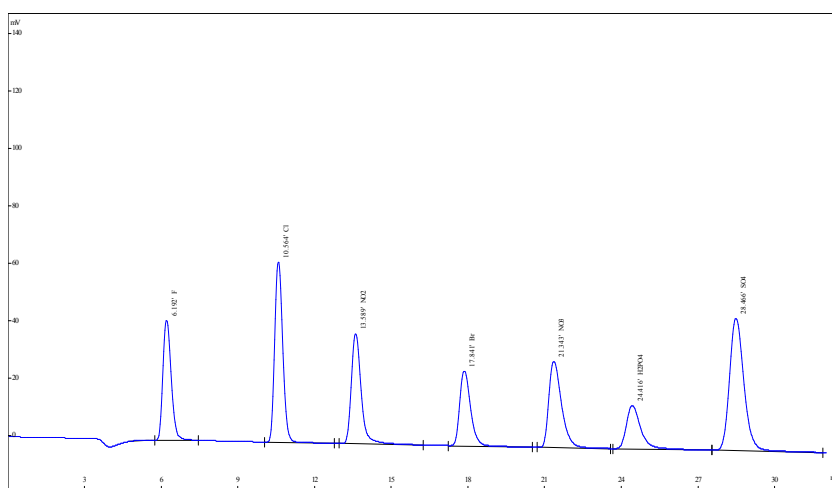
1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—Br⁻; 5—NO₃⁻; 6—HPO₄²⁻; 7—SO₄²⁻

图 5-12 7 种阴离子标准溶液色谱图（碳酸盐/碳酸氢盐体系，热电， $\rho(\text{PO}_4^{3-})=10.0\text{mg/L}$ ）



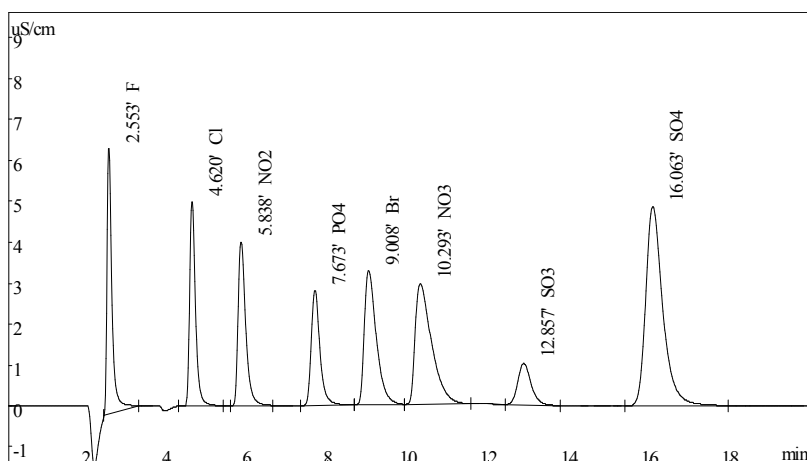
1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—Br⁻; 5—NO₃⁻; 6—HPO₄²⁻; 7—SO₄²⁻

图 5-13 7 种阴离子标准溶液色谱图（碳酸盐/碳酸氢盐体系，瑞士万通， $\rho(\text{PO}_4^{3-})=10.0 \text{ mg/L}$ ）



1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—Br⁻; 5—NO₃⁻; 6—PO₄³⁻; 7—SO₄²⁻

图 5-14 7 种阴离子标准溶液色谱图（碳酸盐/碳酸氢盐体系，青岛普仁， $\rho(\text{PO}_4^{3-})=20.0 \text{ mg/L}$ ）



1—F⁻; 2—Cl⁻; 3—NO₂⁻; 4—PO₄³⁻; 5—Br⁻; 6—NO₃⁻; 7—SO₄²⁻

图 5-15 7 种阴离子标准溶液色谱图（碳酸盐/碳酸氢盐体系，青岛盛翰， $\rho(\text{PO}_4^{3-})=20.0$ mg/L)

以上色谱图可以看出，对于不同品牌的离子色谱仪，因所用分离柱以及淋洗液种类不同，7 种常见阴离子分离效能良好，但出峰顺序会略有不同。制备磷酸盐质量浓度分别为 0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、5.0 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的标准系列，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度的响应信号（峰面积），以浓度为横坐标，响应值为纵坐标，绘制一元线性回归方程，上述离子色谱条件下磷酸根线性相关系数均在 0.995 以上。

结合上述验证结果及社会化实验室国产仪器设备配置情况，确定了两个典型离子色谱条件，并在文本中补充说明，可根据实际样品基体及组成优化淋洗液浓度，也可采用梯度淋洗等条件缩短样品分离时间。参考色谱条件分别为：

色谱条件 1：淋洗液：氢氧化钾，浓度为 30mmol/L；等度淋洗，流速：1.00 ml/min；柱温为室温（不低于 18℃）；电导检测器；进样体积：25 μl 。

色谱条件 2：淋洗液：碳酸钠/碳酸氢钠，浓度 3.2 mmol/L、1.0 mmol/L；等度淋洗，流速：0.7 ml/min；电导检测器；连续自循环再生抑制器，进样体积：25 μl 。

5.6.2 方法性能测试

5.6.2.1 检出限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）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。样品溶液中待检物质的方法检出限 MDL 计算公式如下：

$$MDL = t \times S$$

其中：“t”表示研究值的 99% 可信度和采用 n-1 自由度的估计的标准偏差，7 次重复测量的 $t = 3.143$ ；“S”表示重复测定 7 次的标准偏差。

对于固定污染源废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾检出限的测定，分别在实验室内模拟无组织排放监控点空气、在废气处理排气筒模拟固定污染源废气，采集 7 个平行样品后测定；其中无组织排放监控点空气样品采样体积在 6 m³（标准状态）左右，固定污染源废

气样品采样体积在 0.4 m³（标准状态干烟气）左右，实验室内方法检出限、测定下限见表 5-9。

表 5-9 方法检出限

平行号		检出限	
		无组织	有组织
测定结果 (mg/m ³)	1	0.0044	0.059
	2	0.0048	0.055
	3	0.0049	0.055
	4	0.0045	0.053
	5	0.0051	0.046
	6	0.0052	0.049
	7	0.0054	0.068
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.005	0.055
标准偏差 S_j (mg/m ³)		0.0004	0.0072
检出限 (mg/m ³)		0.002	0.02
测定下限 (mg/m ³)		0.005	0.04

从表 5-9 可以看出，对于无组织排放监控点空气，将滤膜制备成 50 ml 试样，采用离子色谱法测定磷酸雾，其最低检出浓度为 0.002 mg/m³，远远低于 0.15 mg/m³ 的排放限值要求，可以满足无组织排放监控点空气中磷酸雾检测的需求。

对于固定污染源废气，将滤筒制备成 100 ml 试样，采用离子色谱法测定磷酸雾，其最低检出浓度为 0.02 mg/m³，远远低于 5.0 mg/m³ 的排放限值要求，可以满足固定污染源废气中磷酸雾检测的需要。

5.6.2.2 精密度

在滤筒和滤膜中加入一定量的磷酸盐溶液，晾干后分别在实验室内模拟无组织排放监控点空气、在废气处理排气筒模拟固定污染源废气，采集 7 个平行样品后测定，其中无组织排放监控点空气样品采样体积在 6 m³（标准状态）左右，固定污染源废气样品采样体积在 0.4 m³（标准状态干烟气）左右，实验室内精密度数据见表 5-10。

表 5-10 实验室内精密度

平行号		无组织			有组织		
		低浓度加标 50μg	中浓度加标 100μg	高浓度加标 200μg	低浓度加标 50μg	中浓度加标 500μg	高浓度加标 1000μg
测定结果 (mg/m ³)	1	0.010	0.018	0.032	0.116	1.140	2.46
	2	0.010	0.018	0.033	0.108	1.167	2.54
	3	0.011	0.018	0.033	0.108	1.101	2.49
	4	0.009	0.019	0.034	0.104	1.131	2.41

平行号		无组织			有组织		
		低浓度加标 50 μg	中浓度加标 100 μg	高浓度加标 200 μg	低浓度加标 50 μg	中浓度加标 500 μg	高浓度加标 1000 μg
	5	0.010	0.018	0.034	0.090	1.133	2.41
	6	0.010	0.018	0.034	0.095	1.141	2.44
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)		0.010	0.018	0.033	0.103	1.14	2.46
标准偏差 S_i (mg/m^3)		0.001	0.000	0.001	0.009	0.021	0.047
相对标准偏差 RSD_i (%)		6.3	2.2	2.1	9.2	1.9	1.9

由表 5-10 可以看出, 使用已知浓度标准溶液进行精密度测试时, 其相对标准偏差在 2.1%~9.2%之间, 精密度良好。

5.6.2.3 正确度

实验室内对有证标准物质、实际样品、实际样品加标分别测定 6 次, 结果比较见表 5-11 和 5-12, 结果用 SPSS 进行分析, 无显著性差异。

表 5-11 实验室内准确度

平行号		有证标准物质	
		标准物质 1 (编号 203414)	标准物质 2 (编号 203412)
测定结果 (mg/L)	1	0.175	0.375
	2	0.184	0.374
	3	0.176	0.368
	4	0.187	0.359
	5	0.184	0.349
	6	0.176	0.346
平均值 \bar{x}_i (mg/L)		0.180	0.362
标准物质浓度 (mg/L)		0.180 \pm 0.006	0.356 \pm 0.012
标准偏差 S_i (mg/L)		0.005	0.012
相对误差 (%)		0	1.7

表 5-12 实际样品加标测定

平行号		实际样品			
		1#样品	1#样品加标	2#样品	2#样品加标
测定结果	1	0.643	8.65	0.685	18.6

(mg/m ³)	2	0.685	8.89	0.755	19.3
	3	0.651	9.20	0.578	19.1
	4	0.684	9.21	0.464	19.7
	5	0.234	8.75	0.164	19.4
	6	0.585	8.93	0.164	18.8
加标量 $\mu(\text{mg}/\text{L})$		10.0		20.0	
加标回收率 P_i (%)		80.1-85.5		89.6-96.2	
注：1#样品实际环境空气采集样品；2#样品为实际污染源采集样品。					

以上结果显示，对于有证标准物质，使用离子色谱法检测磷酸盐含量时，其相对标准偏差在 0~1.7%之间，使用超声浸提 60 min，离子色谱检测实际样品及加标样品时，其加标回收率在 80%~96%之间，其准确度和精密度均可以满足实际样品检测的需要。

5.6.3 国产仪器方法性能测试

征求意见稿技术审查会中，专家建议补充国产离子色谱仪实验室内的验证结果。根据专家意见选取了青岛普仁仪器有限公司和青岛盛瀚色谱技术有限公司两家典型国产品牌离子色谱仪，按照验证方案 6.1.2，补充了实验室内方法验证，具体验证信息及结果如下。

表 5-13 离子色谱条件

验证单位	分析条件	线性方程	相关系数
青岛普仁仪器有限公司	色谱柱：PRA-12(4.6*250mm), 流速:0.8 ml/min; 柱压：10.3MPa 淋洗液浓度：3.0mmol/LNa ₂ CO ₃ +1.0mmol/LNaHCO ₃ 抑制电流：50mA; 柱温：36.0℃ 进样体积：25 μl	$Y=-2.4 \times 10^4+3.538 \times 10^4 X$	0.9993
青岛盛瀚色谱技术有限公司	色谱柱：SH-AC-11(SN:S210107,4.6*250mm) 流速：1.0ml/min; 柱压：4.8Mpa 淋洗液浓度：26mM (EG); 等度淋洗; 抑制电流：80mA; 柱温：35℃ 进样量：25 μl	$Y=-2.7 \times 10^4+5.647 \times 10^4 x$	0.996

表 5-14 固定污染源废气中磷酸雾方法性能指标

验证单位	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	精密度 RSD (%)			正确度 (%)		
			低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
青岛普仁仪器有限公司	0.02	0.08	7.9	6.3	11	97%~114%	100%~113%	82%~99%

青岛盛瀚色谱技术有限公司	0.02	0.08	10	3.6	3.2	88%~109%	100%~107%	90%~95%
--------------	------	------	----	-----	-----	----------	-----------	---------

表 5-15 无组织排放监控点空气中磷酸雾方法性能指标

验证单位	检出限 (mg/m ³)	测定下限 (mg/m ³)	精密度 RSD (%)			正确度 (%)		
			低浓度	中浓度	高浓度	低浓度	中浓度	高浓度
青岛普仁仪器有限公司	0.004	0.016	9.6	12	13.8	93%~110%	88%~109%	87%~113%
青岛盛瀚色谱技术有限公司	0.004	0.016	15	11	14.4	77%~106%	96%~118%	89%~118%

结合 5.6.1 和表 5-14、表 5-15 可知，两家国产品牌离子色谱能将 7 种阴离子完全分离，且分离度满足实际测试需求。磷酸根线性相关系数均大于 0.995。

检出限和测定下限：对于固定污染源废气，当采样体积为 0.4 m³（标准状态干烟气）时，将滤筒制备成 100 ml 试样时，两家实验室检出限均为 0.02 mg/m³，测定下限为 0.08 mg/m³；对于无组织排放监控点空气，当采样体积为 6 m³（标准状态）左右，将滤膜制备成 50 ml 试样时，两家实验室检出限均为 0.004 mg/m³，测定下限为 0.016 mg/m³。无组织排放监控点空气方法检出限满足优于 ISO Method 21438-1 工业场所检出限 0.01 mg/m³ 限值，能够满足《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分：化学有害因素》（GBZ 2.1-2019）有毒有害职业磷酸雾的接触限值：短期允许暴露标准 3 mg/m³，8 小时允许暴露标准 1 mg/m³；满足《活性炭工业污染物排放标准》（征求意见稿）无组织排放空气监控点磷酸雾排放限值 0.15 mg/m³ 要求。

精密度：对于固定污染源废气，两家实验室分别对磷酸根离子加标量为 0.05 mg、0.5mg、1.0 mg 的滤筒（相当于固定源废气浓度约为 0.125 mg/m³、1.25 mg/m³、2.50 mg/m³）进行模拟采样和分析，实验室内相对标准偏差分别为：7.9%~10%，3.6%~6.3%，3.2%~11%；对于无组织排放监控点空气，两家实验室分别对磷酸根离子加标量为 0.05mg、0.1mg、0.2mg 的滤膜（相当于无组织排放监控点空气浓度约为 0.008 mg/m³、0.017 mg/m³、0.033 mg/m³）进行模拟采样和分析，实验室内相对标准偏差分别为：9.6%~15%，11%~12%，13.9%~14.4%。

正确度：两家实验室分别对磷酸根离子加标量为 0.05 mg、0.5mg、1.0 mg 的滤筒（相当于固定污染源废气浓度约为 0.125 mg/m³、1.25 mg/m³、2.50 mg/m³）进行模拟采样和分析，加标样品回收率分别为：88%~114%，100%~113%，82%~99%；对于无组织排放监控点空气，两家实验室分别对磷酸根离子加标量为 0.05mg、0.1mg、0.2mg 的滤膜（相当于无组织排放监控点空气浓度约为 0.008 mg/m³、0.017 mg/m³、0.033 mg/m³）进行模拟采样和分析，加标样品回收率分别为：77%~110%，88%~118%，87%~118%。

以上测试结果说明国产离子色谱可以满足本方法测试要求。

5.6.4 干扰和消除

《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》(HJ 669-2013)针对离子色谱离子分离及水负峰进行

了干扰说明，实际测试时发现，参考色谱条件下磷酸跟分离效能良好，且水负峰影响较小，故不在干扰和消除中进行说明。

《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F⁻、Cl⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻）的测定 离子色谱法》（HJ 799-2016）和《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法（HJ 669-2013）》规定了有机物和金属离子干扰问题，实际测试发现，固定源废气中存在多种有机物和金属离子，特规定：有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定，可用 C18 小柱去除有机碳化合物、芳烃染料等有机物干扰，某些金属离子可能会影响磷酸盐的测定，可采用阳离子交换柱（H 型）去除。

5.6.5 质量保证与质量控制

本方法制订主要依据《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》（HJ/T 373）、《环境空气质量监测规范（试行）》、《固定源废气监测技术规范》（HJ/T 397）、《环境空气质量手工监测技术规范》（HJ/T 194），同时按照实际样品测试及仪器测试工作流程，结合方法验证所得结果，特规定在测定固定污染源废气或无组织排放监控点空气样品时，应执行以下质量保证与质量控制措施。

（1）空白试验

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应测定 2 个全程序空白和 2 个实验室空白样品。2 个空白样品中磷酸雾浓度的相对标准偏差应在 10%以内，空白样品中磷酸雾浓度均应低于方法测定下限，否则应查找原因或重新采集样品。

（2）校准

每批样品应建立标准曲线，标准曲线至少应有 6 个浓度点（包含零浓度点），其线性相关系数应大于 0.995。

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析 1 次标准曲线的中间浓度点标准溶液，其测定结果与标准值间的相对误差应在±10%以内，否则，应重新建立标准曲线。

（3）有证标准物质

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应至少测定 1 个含有磷酸根的有证标准物质，测定结果应在不确定度范围内。

（4）空白加标样品

每测定 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批），应至少做 1 个空白加标回收率测定，空白加标样品回收率应控制在 70%~130%之间。

5.7 结果计算

固定污染源废气或无组织排放监控点空气样品中磷酸雾浓度，按照公式（1）进行计算：

$$\rho(H_3PO_4) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{1000V'} \times \frac{97.99}{94.99} \quad (1)$$

式中： $\rho_{(H_3PO_4)}$ ——固定污染源废气或无组织排放监控点空气中磷酸雾的浓度，mg/m³；

ρ_1 ——试料中磷酸根（PO₄³⁻）的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——实验室空白试料中磷酸根 (PO_4^{3-}) 的质量浓度平均值, mg/L;

V ——试样定容体积, ml;

D ——试样稀释倍数;

V' ——根据相关质量标准或排放标准采用相应状态下的采样体积, m^3 ;

97.99—— H_3PO_4 的摩尔质量, g/mol;

94.99—— PO_4^{3-} 的摩尔质量, g/mol。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 验证实验室和验证人员

本方法验证单位通过筛选确定,参与方法验证的实验室有辽宁省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、贵阳环境监测中心、北京市海淀区环境监测站、河北省秦皇岛生态环境监测中心、北京中海京诚检测技术有限公司,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,在领域和水平上具有代表性。

6.1.2 验证方案

结合固定污染源废气中磷酸雾采样及分析特点,并结合标准制订的基本要求,选择6家实验室进行方法验证,方法验证工作主要通过统一分发磷酸盐标准样品、采集磷酸雾实际样品,通过标准样品、实际样品及实际样品加标的形式,分别对本方法的标准曲线、方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度进行验证。

6.1.2.1 标准曲线

各实验室按照推荐两种离子色谱参考条件汇总标准曲线,验证标准曲线的线性范围。

表 6-1 磷酸盐标准系列 (低浓度)

序号	0	1	2	3	4	5
磷酸盐标准贮备液 (ml)	0	0.125	0.25	0.5	0.75	1.0
定容体积 (ml)	100	100	100	100	100	100
PO_4^{3-} 浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	0.00	0.25	0.5	1.0	1.5	2.0

注: 磷酸盐标准曲线线性相应系数为 0.995 以上,验证单位需提供混标的离子色谱图

表 6-2 磷酸盐标准系列 (高浓度)

序号	0	1	2	3	4	5
磷酸盐标准贮备液 (ml)	0	0.25	0.5	1.0	2.50	5.00

定容体积 (ml)	50	50	50	50	50	50
PO ₄ ³⁻ 浓度 (μg/ml)	0.00	1.00	2.00	4	10.0	20.0

注：磷酸盐标准曲线线性相应系数为 0.995 以上，验证单位需提供混标的离子色谱图。

6.1.2.2 检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求，用目标化合物浓度相对较低的实际样品进行，或对该实际样品进行加标，加标后样品中磷酸盐浓度为预期方法检出限的 2~5 倍，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。

(1) 对于固定污染源废气样品，取同批次 7 个空白滤筒，模拟磷酸雾实际样品采样过程，将滤筒带至采样现场，不连接采样器，采样结束后取回，放入聚乙烯密封管中带回实验室分析。用适量 30mM KOH 淋洗液浸泡装有滤筒的聚乙烯密封管，保证滤筒被浸没，旋紧旋盖，放入超声波清洗器中，超声 60 min 后取下；冷却混匀后，定容至 100 ml 刻线，将浸出液吸入一次性注射器，经微孔滤膜过滤器滤至进样瓶中待测(空白滤筒本底约为 0.5 mg/L，直接测定)。取 7 次平行测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差。当采样体积为 0.4 m³时(标准状态下干烟气)，根据定容体积和浓度，按 HJ 168 中检出限计算公式计算出固定污染源废气中磷酸雾的检出限。

(2) 对于无组织排放监控点空气样品，取同批次 7 个石英滤膜，在实验室内模拟无组织排放监控点空气采样，采样流量为 100 L/min，采集 60 min，采集后的滤膜放入聚乙烯密封管中带回实验室分析。用适量 30mM KOH 淋洗液浸泡装有滤膜的聚乙烯密封管，保证滤膜被浸没，用玻璃棒将滤膜捣碎，旋紧旋盖，放入超声波清洗器中，超声 60 分钟后取下；冷却混匀后，定容至 50ml 刻线，将浸出液吸入一次性注射器，经微孔滤膜过滤弃去初滤液后，将其他滤液过滤至进样瓶中，稀释 2 倍后待测(空白滤膜本底约为 1.5mg/L，稀释 2 倍后测定)。当采样体积为 6 m³(标准状态)，取 7 次平行测定的平均值、标准偏差、相对标准偏差，根据采样体积、定容体积和浓度，按 HJ 168 中检出限计算公式计算出无组织排放监控点空气中磷酸雾的检出限。

6.1.2.3 精密度

(1) 用加标量为 0.05 mg、0.5 mg 和 1 mg 的滤筒晾干后模拟固定污染源废气采样，每组 6 个平行样品，采集后的滤筒放入 100 ml 聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行平行 6 次测定，当采样体积为 0.4 m³时(标准状态干烟气)，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(2) 用加标量 0.05 mg、0.1 mg、0.2 mg 的滤膜晾干后模拟无组织排放监控点空气采样，每组 6 个平行样品，采样流量为 100 L/min，采集 60 min，采集后的滤膜放入 50 ml 聚乙烯密封管中带回实验室，按照试样测试过程进行测定。当采样体积为 6 m³(标准状态)，计算不同浓度样品的平均值、标准偏差和相对标准偏差。

6.1.2.4 正确度

(1) 相对误差：各验证实验室分别对标准物质(验证单位提供：编号为 203420，磷酸

盐标准溶液 $3.98 \text{ mg/L} \pm 0.21 \text{ mg/L}$), 进行 6 次平行测定, 计算平均值、标准偏差、相对误差等参数。

(2) 固定污染源废气样品加标回收率验证: 用加标量为 0.05 mg 、 0.5 mg 和 1 mg 的滤筒晾干后模拟固定污染源废气采样, 每组 6 个平行样品, 采集后的滤筒放入 100 ml 聚乙烯密封管中带回实验室, 按照试样测试过程进行平行 6 次测定, 当采样体积为 0.4 m^3 时 (标准状态干烟气), 计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

(3) 无组织排放监控点空气样品加标回收率验证: 用加标量为 0.05 mg 、 0.1 mg 、 0.2 mg 的滤膜晾干后模拟无组织排放监控点空气采样, 每组 6 个平行样品, 采样流量为 100 L/min , 采集 60 min , 采集后的滤膜放入 50 ml 聚乙烯密封管中带回实验室, 按照试样测试过程进行测定。当采样体积为 6 m^3 (标准状态), 计算不同浓度样品的平均值、相对误差及加标回收率等各项参数。

6.2 方法验证过程及结论

6.2.1 验证过程

筛选有资质的方法验证单位, 向验证单位提供方法验证作业指导书、标准草案、滤膜、滤筒、磷酸盐标准溶液和验证报告格式。各验证单位按照方法草案准备实验用品, 在规定时间内完成实际加标样品采集和实验室分析, 并编制方法验证报告、反馈验证过程中发现的问题。在验证过程中, 标准编制组与各验证单位进行及时沟通, 将方法原理、流程及注意事项进行了详细讲解, 以方便参加验证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标准要求。

6.2.2 验证结论

6.2.2.1 标准曲线

6 家验证实验室分别对高、低两种浓度的标准曲线进行验证, 标准曲线线性相关系数均能满足大于 0.995 的要求。实际样品测试时, 样品浓度基本在 20 mg/L 范围以下, 因此标准曲线建议绘制范围为 $0 \sim 20 \text{ mg/L}$ 。

6.2.2.2 检出限

模拟固定污染源废气中磷酸雾实际样品采样过程, 将滤筒带至采样现场, 不连接采样器, 采样结束后取回, 放入聚乙烯密封管中带回实验室。用 100 ml 、 30 mM KOH 淋洗液浸泡后用离子色谱仪测定。当采样体积为 0.4 m^3 (标准状态干烟气) 时, 该方法检出限为 $0.01 \text{ mg/m}^3 \sim 0.04 \text{ mg/m}^3$, 测定下限为 $0.04 \text{ mg/m}^3 \sim 0.16 \text{ mg/m}^3$ 。方法检出限的最大值为 0.04 mg/m^3 , 满足本标准所涉及《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015 修改单征求意见稿) 无机磷化学工业固定污染源废气磷酸雾 (以 P 计) 15 mg/m^3 排放限值要求。

在实验室内模拟无组织排放监控点空气采样, 采样流量为 100 L/min , 采集 60 min , 采集后的滤膜放入聚乙烯密封管, 用 50 ml 、 30 mM KOH 淋洗液浸泡提取后用离子色谱仪测定。当采样体积为 6 m^3 (标准状态), 该方法的检出限为 $0.001 \text{ mg/m}^3 \sim 0.005 \text{ mg/m}^3$, 测定下限为 $0.004 \text{ mg/m}^3 \sim 0.020 \text{ mg/m}^3$ 。6 家实验室方法检出限的最大值为 0.005 mg/m^3 , 优于 ISO 标

准 Method 21438-1 检出限 0.01 mg/m^3 限值;且能够满足《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素》(GBZ 2.1-2019) 有毒有害职业磷酸雾的接触限值: 短期允许暴露标准 3 mg/m^3 , 8 小时允许暴露标准 1 mg/m^3 ; 满足《活性炭工业污染物排放标准》(征求意见稿) 无组织排放监控点空气中磷酸雾 0.15 mg/m^3 排放限值要求。

6.2.2.3 精密度

用加标量为 0.05 mg 、 0.5 mg 和 1 mg 的滤筒晾干后模拟固定污染源废气采样, 相当于固定污染源废气浓度为 0.125 mg/m^3 、 1.25 mg/m^3 、 2.50 mg/m^3 , 每组 6 个平行样品, 采集后的滤筒放入 100 ml 聚乙烯密封管中带回实验室, 按照试样测试过程进行平行 6 次测定, 当采样体积为 0.4 m^3 (标准状态干烟气) 时, 6 家实验室内相对偏差范围为 $2.8\% \sim 11\%$ 、 $0.9\% \sim 7.1\%$ 、 $0.7\% \sim 2.9\%$; 实验室间相对标准偏差为 14% 、 6.9% 和 4.2% ; 重复性限分别为 0.03 mg/m^3 、 0.14 mg/m^3 、 0.14 mg/m^3 ; 再现性限分别为 0.05 mg/m^3 、 0.28 mg/m^3 、 0.33 mg/m^3 。

用加标量分别为 0.05 mg 、 0.1 mg 、 0.2 mg 的滤膜晾干后模拟无组织排放监控点空气采样, 相当于无组织排放监控点空气浓度为 0.008 mg/m^3 、 0.017 mg/m^3 、 0.033 mg/m^3 , 每组 6 个平行样品, 采样流量为 100 L/min , 采集 60 min , 采集后的滤膜放入 50 ml 聚乙烯密封管中带回实验室, 按照试样测试过程进行测定。当采样体积为 6 m^3 (标准状态), 6 家实验室内相对标准偏差分别为 $4.0\% \sim 14\%$ 、 $1.5\% \sim 9.9\%$ 、 $1.5\% \sim 8.7\%$; 实验室间相对标准偏差分别为 14% 、 14% 、 4.6% ; 重复性限分别为 0.002 mg/m^3 、 0.003 mg/m^3 、 0.005 mg/m^3 ; 再现性限分别为 0.004 mg/m^3 、 0.007 mg/m^3 、 0.006 mg/m^3 。

6.2.2.4 正确度

6 家实验室对统一浓度的标准物质进行检测, 实验室内相对误差范围为 $-2.76\% \sim 1.09\%$, 相对误差最终值为 1.3% 。

6 家实验室分别对加标量为低、中、高三种不同浓度的固定污染源废气样品的加标回收率进行测定, 相当于固定污染源废气浓度为 0.125 mg/m^3 、 1.25 mg/m^3 、 2.50 mg/m^3 , 实验室内加标回收率分别为 $82.3\% \sim 118\%$ 、 $91.5\% \sim 110\%$ 、 $96.6\% \sim 107\%$; 实验室间加标回收率最终值分别为 $96\% \pm 26\%$ 、 $102\% \pm 14\%$ 、 $103\% \pm 8\%$ 。

6 家实验室分别对加标量为低、中、高三种不同浓度的无组织排放监控点空气样品的加标回收率进行测定, 相当于无组织排放监控点空气浓度为 0.008 mg/m^3 、 0.017 mg/m^3 、 0.033 mg/m^3 , 实验室内加标回收率分别为 $74.7\% \sim 113\%$ 、 $88.3\% \sim 127\%$ 、 $93.7\% \sim 107\%$; 实验室间加标回收率最终值分别为 $98\% \pm 28\%$ 、 $102\% \pm 28\%$ 、 $102\% \pm 10\%$ 。

方法验证数据具体见附一《方法验证报告》。

7 与开题报告的差异说明

2015 年 1 月 27 日, 根据《国家标准制修订工作管理办法》的相关规定, 由原环保部科技标准司召开了《固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法》的开题论证会, 论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准草案内容介绍, 经质询、讨论, 并提出补充如下内容:

- (1) 补充典型排放源含磷污染物的调研；
- (2) 根据调研结果及实际典型污染源测试结果，明确本方法中所检测磷酸雾的含义，据此确定磷酸雾的采样方法；
- (3) 采样部分应与现有标准方法、技术规范等衔接；
- (4) 按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》(环科函(2009)10号)的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

根据专家组的意见，本标准制订过程中，分别赴云南、贵州对两种典型的无机磷化工企业，赴江西对两家活性炭企业进行了调研并进行了实际样品测试，研究了不同采样方案的合理性，最终确定了磷酸雾的采样方法，根据测试结果明确了磷酸雾的定义。同时，标准编制组对滤膜、滤筒的采样效率、样品保存时间等进行了优化实验并确定了最佳的实验条件。并按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求修订了方法检出限、精密度和准确度等性能指标，并完善了质量保证与质量控制等内容。

7.1 国内磷酸雾限值来源及定义

对于磷酸雾标准限值的控制，最早来源于北京市地标《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2007)，该标准主要参考国际荷兰和世界银行等相关标准对磷酸雾的控制限值。2015年颁布的上海地标《大气污染物综合排放标准》(DB31/933-2015)参考北京地标，将固定污染源废气磷酸雾限值控制在 5.0 mg/m^3 ；2018年3月《活性炭工业污染物排放标准》(征求意见稿)参考北京地标，并根据实际无组织排放测定结果，将活性炭工业无组织排放监控点空气磷酸雾限值限定为 0.15 mg/m^3 ；2020年4月《无机化学工业污染物排放标准》(修改单征求意见稿)，根据实际固定污染源废气测定结果，将无机磷化工固定污染源废气磷酸雾限值限定为 15 mg/m^3 (以P计，以磷酸雾计时，限值为 47.4 mg/m^3)。上述标准均无磷酸雾测试方法及定义的相关说明。

对于工作场所中磷酸雾的测定，《工作场所空气有毒物质测定无机含磷化合物》(GBZ/T 160.30-2004)规定：采用微孔滤膜过滤，水洗脱，并采用钼酸铵光度法进行定量分析。根据其方法原理，其实际测试的磷酸雾包含磷酸、五氧化二磷及可溶性磷酸盐。

7.2 国际磷酸雾限值来源及定义

从3.1章节中可以看出，国际组织对于磷酸雾的测定主要集中在职业卫生领域，且大都采用滤膜捕集离子色谱分析的方法。其中代表性国际标准，ISO Method 21438-1 Workplace atmosphere-Determination of inorganic acids by ion chromatography-Part 1: Non-Volatile acids (Sulfuric acid and phosphoric acid)^[27]规定使用滤膜采集磷酸雾，然后用离子色谱进行检测分析进而测得工作场所中的磷酸雾含量。该方法在其适用范围中明确说明，如果空气中磷酸和磷酸盐同时共存，无法进行有效分离；如果空气中同时存在磷酸和五氧化二磷，两者也无法进行分离。并在其方法原理中规定该方法所测得的磷酸雾包含五氧化二磷。

7.3 本标准与排放标准的衔接情况

本标准在实际污染源测试过程中，与《活性炭工业污染物排放标准》以及《无机化学工

业污染物排放标准》编制组进行了有效衔接，并根据其管理需求对典型源进行了测试，其测试结果基本能够目前排放标准所规定的限值要求。

7.4 本标准所确定的磷酸雾的定义

磷酸为非挥发性酸，主要气溶胶形式存在，其沸点为 261℃，磷酸受热逐渐脱水，依次生成多聚磷酸，焦磷酸、三磷酸和多聚偏磷酸，并不会进行气化分解；其次，磷酸、酸酐五氧化二磷及可溶性盐类都是颗粒态/液态，在常规污染源排放条件下，磷酸和其盐类无法有效分离。

根据上述磷酸雾的理化性质，结合 2.2.3 对于含磷污染物的管控需求及国内、国际实际测试过程可知，实际样品测试时，磷酸、五氧化二磷和可溶性磷酸盐无法进行分离。如要从源头控制含磷污染物的排放，必须联合监控磷酸、五氧化二磷和可溶性磷酸盐三种含磷污染物，方能达到对磷酸雾的有效监管。

根据测试方法原理及实际典型源测试结果，特规定磷酸雾定义为：本标准规定条件下测得的磷酸、五氧化二磷以及颗粒中的可溶性磷酸盐。

8 标准征求意见稿技术审查及专家研讨会情况

8.1 征求意见稿技术审查情况

2021 年 4 月 27 日，生态环境部标准研究所组织专家进行了征求意见稿技术审查，审查委员会听取了标准主编单位关于标准征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程情况的汇报，经质询、讨论，形成如下审查意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容完整、格式规范；
- 二、制订的标准具有科学性、适用性和可操作性；
- 三、该方法与现有标准方法、技术规范以及排放标准进行了有效衔接，能够满足相关含磷污染物排放标准的需要。

审查委员会通过该标准的审查，提出的修改意见和建议如下：

- 1、补充国产离子色谱仪实验室内的验证结果；
- 2、编制说明中补充质量保证与质量控制要求制定的依据；
- 3、从环境危害、监测技术以及相关排放标准限值要求情况补充说明磷酸雾定义的科学性；
- 4、按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

2021 年 5 月，编制组根据上述建议补充完善了相关内容。

8.2 标准征求意见稿研讨会

2021 年 5 月 20 日，生态环境监测司在北京组织召开《固定污染源废气 磷酸雾的测定离子色谱法》等 4 项固定源监测标准有关问题研讨会，主要针对标准中目标化合物的定义、监测标准与排放标准的衔接以及对排放标准实施和监督执法的可能影响等问题进行讨论，最

终形成一下意见：

一、综合考虑现行排放标准实施、执法需要和监测技术的可行性，建议磷酸雾的定义包含磷酸、五氧化二磷和颗粒物中的可溶性磷酸盐，并充分进行代表性源的监测、验证。

二、监测标准制修订、排放标准制修订等工作间应做好协调、衔接，排放标准制修订过程应考虑实际监测操作性和治污工艺发展，优化设置限值。

9 标准实施建议

本标准适用于固定污染源废气中磷酸雾的测定，在实际样品采集过程中，避免使用含有钡盐类等无机元素的玻璃纤维滤膜/筒或纤维素滤膜/筒，尽量使用石英滤膜/筒；如需使用其它材质的滤膜，须进行验证。目前国产滤膜和滤筒本底差异较大，应对批次购买的滤膜/筒进行质量验收，尽量使其满足质量控制目标的要求；对于不能满足本底质量要求的滤膜/筒，应确保其经洗涤后满足要求方可用于实际样品测试。

在样品采集过程中应根据实际样品浓度调整采样时间，标准曲线的绘制可根据样品浓度的高低分别绘制不同浓度范围的标准曲线，以保证样品测试的准确性。

根据对不同典型污染源测试的结果发现，因采样方法及测试分析方法的局限性，实际采集的磷酸雾样品不仅包含磷酸盐、呈气溶胶形态的磷酸雾（微粒）、也包含五氧化二磷，因此本方法实际测试的是被滤膜/滤筒捕集并被弱碱性洗脱液洗脱并转换成磷酸盐的含磷污染物的总称。

对不同化学工艺调查发现，磷酸生成水合塔尾气、湿法磷酸的萃取槽和浓缩蒸发排放尾气中的颗粒物主要以磷酸酸雾为主；正磷酸盐、缩聚磷酸盐及此磷酸盐生产干燥、聚合塔以及其它固体产品等生产排放尾气中的颗粒物主要以固体粉尘为主。应根据实际工艺排放特征确定需要限制磷酸雾的排放源；

目前不同排放标准中磷酸雾的排放限值主要参考国际标准和北京地标，实际控制限值无法真实反映不同含磷污染物的浓度水平，应根据典型源测试结果及监管需求，科学确定不同排放标准中磷酸雾的排放限值。

10 参考文献

[1] Amin, W.M., Al-Omoush, S.A. and Hattab, F.N.: Oral health status of workers exposed to acid fumes in phosphate and battery industries in Jordan[J]. *Int. Dent. J.* 51(3): 169-174, 2001.

[2] 环办函〔2014〕817号，关于征求国家环境保护标准《无机磷化学工业污染物排放标准》（征求意见稿）意见的函。

[3] 环办函〔2014〕923号，关于征求国家环境保护标准《活性炭工业污染物排放标准》（征求意见稿）意见的函。

[4] 《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996), [S].

[5] 《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015), [S].

[6] 《大气污染物综合排放标准》(北京市地方标准 DB11/501-2007), [S].

[7] 《大气污染物综合排放标准》(北京市地方标准 DB11/501-2017), [S].

- [8] 《大气污染物综合排放标准》(上海市地方标准 DB31/933-2015), [S].
- [9] 《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素》, (GBZ 2.1-2019), [S].
- [10] 《电池工业污染物排放标准》(GB 30484-2013), [S].
- [11] 《石油化工工业污染物排放标准》(GB 31571-2015), [S].
- [12] 《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015), [S].
- [13] 《铁矿采选工业污染物排放标准》(GB 28661-2012), [S].
- [14] 《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132-2010), [S].
- [15] 《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012), [S].
- [16] 《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996), [S].
- [17] New Jersey Department of Health and Senior Services: Hazardous Substance Fact Sheet.
- [18] 40 CFR Parts 60 and 63, Phosphate Acid Manufacturing and Phosphate Fertilizer Production RTR and Standards of Performance for Phosphate Processing; Proposed Rule. National Archives and Records Administration, 2014-11-7.
- [19] 《工作场所空气中有毒物质的测定 无机含磷化合物》(GBZ/T163.30-2004), [S].
- [20] 《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》(HJ669-2013), [S].
- [21] 《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子的测定 离子色谱法》(HJ799-2016), [S].
- [22] OSHA Method ID 111: Phosphate Acid in Workplace Atmosphere [S].
- [23] OSHA Method ID 165SG: Acid Mist in Workplace Atmosphere[S].
- [24] NOISH Method 7903: Acids, Inorganic[S].
- [25] EPA Method 320: Measurement of Vapor Phase Organic and Inorganic Emissions by Extractive Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy[S].
- [26] ISO 21438-1 Workplace atmosphere-Determination of inorganic acids by ion chromatography-Part 1: Non-Volatile acids (Sulfuric acid and phosphoric acid)[S].
- [27] NF X43-211-1-2008: Workplace atmospheres - Determination of inorganic acids by ion chromatography - Part 1 : non-volatile acids (sulphuric acid and phosphoric acid)[S].
- [28] 《固定污染源废气 气态总磷的测定 喹钼柠酮容量法》(HJ 545-2017), [S].
- [29] 《环境空气 五氧化二磷的测定 钼蓝分光光度法》(HJ 546-2015), [S].
- [30] 徐彦, 顾竹琳, 孙玉凤. 钼酸铵分光光度法测定工作场所空气中磷酸的几点改进[J], 工业卫生与职业病, 2008, 34(3): 175-176.
- [31] 柯洋丽, 雷晓庆. 工作场所空气中磷酸测定方法的研究[J]. 分析仪器, 2012,4:61-64.
- [32] 罗军, 王敬贤, 倪晓菲, 等. 过氯乙烯滤膜采样-酸消解-钼蓝光度法测定磷酸雾[J]. 环境监测管理与技术, 2000,12(4):26-28.
- [33] 资学民. 湿法磷酸反应槽尾气中总酸雾、总氟含量测试方法[J]. 磷肥与复肥, 2004,19(4):35-36.
- [34] 《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55), [S].
- [35] 《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194), [S].
- [36] 《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157), [S].

[37] 《固定污染源废气 硫酸雾的测定 离子色谱法》(HJ 544-2016), [S].

[38] 马郑, 唐玮, 董建锋, 等. 离子色谱法测定伊班磷酸钠注射液中的亚磷酸根和磷酸根的含量[J], 沈阳药科大学学报, 2013, 30(6):446-449.

[39] 邱慧敏, 耿金菊, 韩超, 等. 串联毛细管离子色谱法测定水中亚磷酸根、磷酸根、草甘膦和氨甲基磷酸[J]. 分析化学研究简报, 2013, 41(12):1910-1914.

附件

方法验证报告

方法名称： 固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法

项目承担单位： 北京市生态环境监测中心

验证单位： 湖南省生态环境监测中心、贵阳环境监测中心、北京市海淀区
环境监测站、河北省秦皇岛生态环境监测中心、北京市中海
京城检测有限公司

项目负责人及职称： 杨懂艳（正高级工程师）

通讯地址及电话： 北京市海淀区车公庄西路 14 号 电话： 010-68413993

报告编写人及职称： 杨懂艳（正高级工程师）

报告日期： 2020 年 8 月 5 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1-1 至附表 1-1-3。其中实验室编号 1 为辽宁省生态环境监测中心、编号 2 为湖南省生态环境监测中心、编号 3 为贵阳环境监测中心、编号 4 为北京市海淀区环境监测站、编号 5 为河北省秦皇岛生态环境监测中心、编号 6 为北京中海京诚检测技术有限公司。

附表 1-1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	辽宁省生态环境监测中心	付友生	男	38	高级工程师	环境工程	13
		高跃	女	33	工程师	分析化学	7
		刘茜	女	33	工程师	化学	9
2	湖南省生态环境监测中心	陈燕	女	33	工程师	环境工程	8
		李憬然	女	25	助工	环境工程	3
		朱日龙	女	40	正高	应用化学	17
3	贵阳环境监测中心	石静	女	34	助理工程师	分析化学	8
		刘楠	男	37	助理工程师	有机化学	8
		张广龙	男	35	助理工程师	有机化学	8
4	北京市海淀区环境监测站	张新爽	女	31	工程师	化学工程与工艺	8
		王思思	女	30	工程师	高分子材料与工程	7
5	秦皇岛市生态环境监测中心	姜成	男	33	工程师	环境科学	10
		张蕾	女	31	工程师	环境工程	6
6	北京中海京诚检测技术有限公司	闫振云	女	25	化验员	环境监测与治理	3
		李艳云	女	28	工程师	环境监测	3
		岑昊	男	30	工程师	环境监测	5

附表 1-1-2 使用仪器情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况	验证单位
离子色谱	ICS-2000	06010139	检定	辽宁省生态环境监测中心
超声波清洗仪	BL22-500C	1305010	良好	辽宁省生态环境监测中心
离子色谱仪	ICS-1100	074854-01	检定	湖南省生态环境监测中心
超声仪	SB 25-12DT	08-601	良好	湖南省生态环境监测中心
离子色谱仪	ICS-900	10010881	检定	贵阳环境监测中心
超声波清洗仪	KQ-500DA	/	良好	贵阳环境监测中心
离子色谱仪	ICS-2000	09090777	检定	北京市海淀区环境监测站
超声波清洗仪	/	/	良好	北京市海淀区环境监测站
离子色谱仪	瑞士万通 850	1850000125122	检定	河北省秦皇岛生态环境监测中心
超声波清洗仪	KQ-250DE	/	良好	河北省秦皇岛生态环境监测中心
离子色谱仪	AQUION	161120656	检定	北京中海京诚检测技术有限公司
超声波清洗仪	KQ5200DV	2016100993	良好	北京中海京诚检测技术有限公司

附表 1-1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	验证单位
阴离子标准溶液	热电 (057590)、7 混	辽宁省生态环境监测中心
氢氧化钾	国药集团有限公司、优级纯	辽宁省生态环境监测中心
阴离子标准溶液	热电 (057590)、7 混	湖南省生态环境监测中心
无水碳酸钠	天津市福晨化学试剂厂、500g, 优级纯	湖南省生态环境监测中心
碳酸氢钠	成都金山化学试剂有限公司、500g, 分析纯	湖南省生态环境监测中心
氢氧化钾	天津市化学试剂三厂、500g, 优级纯	湖南省生态环境监测中心

名称	生产厂家、规格	验证单位
阴离子标准溶液	热电（057590）、7混	贵阳环境监测中心
氢氧化钾	国药集团有限公司、优级纯	贵阳环境监测中心
阴离子标准溶液	热电（057590）、7混	北京市海淀区环境监测站
氢氧化钾	国药集团有限公司、优级纯	北京市海淀区环境监测站
阴离子标准溶液	热电（057590）、7混	河北省秦皇岛生态环境监测中心
碳酸钠	天津市光复精细化工研究所，优级纯	河北省秦皇岛生态环境监测中心
碳酸氢钠	天津市光复精细化工研究所，优级纯	河北省秦皇岛生态环境监测中心
氢氧化钾	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	河北省秦皇岛生态环境监测中心
阴离子标准溶液	热电（057590）、7混	北京中海京诚检测技术有限公司
碳酸钠	天津市化学试剂研究所，500g，优级纯	北京中海京诚检测技术有限公司

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

表1-2-1至表1-2-6为6家实验室模拟固定污染源废气和无组织排放监控点空气采样，对空白滤筒/滤膜加标样品进行全过程测定的方法检出限和测定下限原始测试数据。

附表 1-2-1 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年6月21日

平行号		空白滤膜/筒加标	
		无组织	固定源
测定结果 (mg/m ³)	1	0.007	0.045
	2	0.007	0.046
	3	0.007	0.045
	4	0.006	0.047
	5	0.006	0.046
	6	0.006	0.045
	7	0.007	0.046
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.007	0.046
标准偏差 S_j (mg/m ³)		0.0002	0.001
检出限 (mg/m ³)		0.001	0.01
测定下限 (mg/m ³)		0.004	0.04

附表 1-2-2 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 21 日

平行号		空白滤膜/筒加标	
		无组织	固定源
测定结果 (mg/m ³)	1	0.019	0.143
	2	0.016	0.155
	3	0.019	0.158
	4	0.015	0.159
	5	0.015	0.136
	6	0.019	0.130
	7	0.017	0.141
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.017	0.146
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.0017	0.012
检出限 (mg/m ³)		0.005	0.04
测定下限 (mg/m ³)		0.020	0.16

附表 1-2-3 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018 年 8 月 10 日

平行号		空白滤膜/筒加标	
		无组织	固定源
测定结果 (mg/m ³)	1	0.019	0.006
	2	0.020	0.007
	3	0.020	0.006
	4	0.019	0.005
	5	0.020	0.005
	6	0.020	0.006
	7	0.020	0.005
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.019	0.006
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.003	0.0007
检出限 (mg/m ³)		0.001	0.01
测定下限 (mg/m ³)		0.004	0.04

附表 1-2-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京市海淀区环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 30 日

平行号		空白滤膜/筒加标	
		无组织	固定源
测定结果 (mg/m ³)	1	0.007	0.221
	2	0.008	0.212
	3	0.007	0.210
	4	0.007	0.203
	5	0.007	0.190
	6	0.007	0.190
	7	0.008	0.200
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.007	0.204
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.0005	0.012
检出限 (mg/m ³)		0.002	0.04
测定下限 (mg/m ³)		0.008	0.16

附表 1-2-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018 年 6 月 26 日

平行号		空白滤膜/筒加标	
		无组织	固定源
测定结果 (mg/m ³)	1	0.007	0.133
	2	0.008	0.119
	3	0.007	0.144
	4	0.007	0.123
	5	0.007	0.107
	6	0.007	0.115
	7	0.008	0.118
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.007	0.123
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.0005	0.012
检出限 (mg/m ³)		0.002	0.04
测定下限 (mg/m ³)		0.008	0.16

附表 1-2-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期：2018 年 5 月 29 日

平行号		空白滤膜/筒加标	
		无组织	固定源
测定结果 (mg/m ³)	1	0.028	0.204
	2	0.027	0.207
	3	0.029	0.197
	4	0.028	0.193
	5	0.029	0.200
	6	0.028	0.196
	7	0.027	0.198
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.028	0.199
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.0006	0.005
检出限 (mg/m ³)		0.002	0.02
测定下限 (mg/m ³)		0.008	0.08

1.3 方法精密度测试数据

表1-3-1至表1-3-6为6家实验室分别对无组织排放监控点空气样品（加标量分别为50 μg、100 μg、200 μg）和固定污染源废气样品（加标量分别为50 μg、500 μg、1000 μg）进行精密度测定的原始测试数据。

附表 1-3-1 精密度测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 12 日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加 标 50μg	中浓度加 标 100μg	高浓度加 标 200μg	低浓度加 标 50μg	中浓度加 标 500μg	高浓度加标 1000μg
测定结果 (mg/m ³)	1	0.009	0.017	0.035	0.102	1.38	2.58
	2	0.010	0.015	0.035	0.103	1.44	2.58
	3	0.009	0.016	0.034	0.101	1.49	2.63
	4	0.010	0.015	0.033	0.100	1.29	2.63
	5	0.010	0.016	0.034	0.108	1.42	2.48
	6	0.008	0.014	0.034	0.105	1.23	2.65

平行号	无组织			固定源		
	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 100 μg	高浓度加 标 200 μg	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 500 μg	高浓度加标 1000 μg
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)	0.009	0.015	0.034	0.103	1.38	2.59
标准偏差 S_i (mg/m^3)	0.001	0.001	0.001	0.003	0.098	0.063
相对标准偏差 RSD_i (%)	7.5	6.8	2.1	2.8	7.1	2.4

附表 1-3-2 精密度测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 21 日

平行号	无组织			固定源			
	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 100 μg	高浓度加 标 200 μg	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 500 μg	高浓度加标 1000 μg	
测定结果 (mg/m^3)	1	0.008	0.022	0.032	0.143	1.17	2.40
	2	0.009	0.023	0.039	0.155	1.21	2.33
	3	0.009	0.018	0.034	0.158	1.24	2.42
	4	0.009	0.022	0.033	0.159	1.24	2.44
	5	0.008	0.021	0.039	0.136	1.23	2.46
	6	0.011	0.021	0.032	0.130	1.24	2.44
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)	0.009	0.021	0.035	0.147	1.22	2.42	
标准偏差 S_i (mg/m^3)	0.001	0.002	0.003	0.012	0.027	0.047	
相对标准偏差 RSD_i (%)	11.5	7.3	8.7	8.4	2.2	1.9	

附表 1-3-3 精密度测试数据表

验证单位：贵阳环境监测中心

测试日期：2018 年 7 月 21 日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加 标 50 μ g	中浓度加 标 100 μ g	高浓度加 标 200 μ g	低浓度加 标 50 μ g	中浓度加 标 500 μ g	高浓度加标 1000 μ g
测定结果 (mg/m ³)	1	0.005	0.014	0.035	0.137	1.41	2.64
	2	0.006	0.017	0.035	0.130	1.36	2.67
	3	0.007	0.019	0.036	0.143	1.32	2.67
	4	0.007	0.015	0.035	0.132	1.34	2.64
	5	0.007	0.016	0.035	0.120	1.27	2.69
	6	0.006	0.016	0.037	0.116	1.27	2.59
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.006	0.016	0.036	0.130	1.33	2.65
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.001	0.002	0.001	0.010	0.053	0.034
相对标准偏差 RSD_i (%)		13.5	9.9	1.5	7.9	4.0	1.3

附表 1-3-4 精密度测试数据表

验证单位：北京市海淀区环境监测站

测试日期：2018 年 5 月 30 日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加 标 50 μ g	中浓度加 标 100 μ g	高浓度加 标 200 μ g	低浓度加 标 50 μ g	中浓度加 标 500 μ g	高浓度加标 1000 μ g
测定结果 (mg/m ³)	1	0.009	0.018	0.032	0.126	1.15	2.69
	2	0.009	0.017	0.033	0.117	1.16	2.79
	3	0.010	0.017	0.033	0.115	1.13	2.76
	4	0.009	0.017	0.034	0.108	1.15	2.63
	5	0.009	0.016	0.034	0.095	1.13	2.61
	6	0.009	0.017	0.034	0.105	1.14	2.61
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.009	0.017	0.033	0.111	1.14	2.68
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.001	0.001	0.001	0.011	0.013	0.077
相对标准偏差 RSD_i (%)		4.0	3.1	2.9	9.6	1.2	2.9

附表 1-3-5 精密度测试数据表

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018年6月26日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加 标 50 μ g	中浓度加 标 100 μ g	高浓度加 标 200 μ g	低浓度加 标 50 μ g	中浓度加 标 500 μ g	高浓度加标 1000 μ g
测定结果 (mg/m ³)	1	0.008	0.015	0.033	0.133	1.22	2.44
	2	0.009	0.017	0.031	0.119	1.22	2.44
	3	0.007	0.014	0.037	0.144	1.18	2.45
	4	0.007	0.015	0.033	0.123	1.23	2.43
	5	0.009	0.015	0.031	0.107	1.28	2.50
	6	0.007	0.014	0.033	0.115	1.23	2.48
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.008	0.015	0.033	0.124	1.23	2.45
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.001	0.001	0.002	0.013	0.032	0.028
相对标准偏差 RSD_i (%)		11.2	7.7	7.0	11	2.6	1.2

附表 1-3-6 精密度测试数据表

验证单位：北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期：2018年5月29日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加 标 50 μ g	中浓度加 标 100 μ g	高浓度加 标 200 μ g	低浓度加 标 50 μ g	中浓度加 标 500 μ g	高浓度加标 1000 μ g
测定结果 (mg/m ³)	1	0.008	0.017	0.031	0.113	1.33	2.61
	2	0.007	0.016	0.031	0.116	1.34	2.64
	3	0.009	0.017	0.031	0.106	1.32	2.62
	4	0.008	0.016	0.032	0.102	1.31	2.60
	5	0.009	0.017	0.031	0.110	1.34	2.59
	6	0.008	0.017	0.031	0.105	1.35	2.61
平均值 \bar{x}_i (mg/m ³)		0.008	0.017	0.031	0.109	1.33	2.61
标准偏差 S_i (mg/m ³)		0.001	0.001	0.001	0.005	0.012	0.017
相对标准偏差 RSD_i (%)		7.1	1.5	1.5	4.9	0.9	0.7

1.4 方法正确度测试数据

1.4.1 有证标准物质准确度测试数据

附表1-4-1为6家实验室对磷酸盐有证标准样品（203420）进行准确度验证原始测试数据。

附表 1-4-1 有证标准物质准确度测试数据表

实验室号		磷酸盐					
		1	2	3	4	5	6
测定结果 (mg/L)	1	3.97	4.01	3.93	3.98	3.81	3.99
	2	3.93	3.89	3.93	3.83	3.83	3.91
	3	3.94	4.08	3.89	3.92	3.87	4.02
	4	3.78	4.01	3.98	4.11	3.86	3.96
	5	4.02	4.11	3.97	3.86	3.88	3.95
	6	3.81	4.01	3.84	4.11	3.91	3.92
平均值 (mg/L)		3.94	4.02	3.91	3.99	3.87	3.96
标准样品浓度 (mg/L)		3.98±0.21					
相对误差 (%)		-1.26	1.09	-1.72	0.21	-2.76	-0.53

1.4.2 样品加标准准确度测试数据

附表1-4-2至表1-4-7为6家实验室别用对6个空白滤膜样品进行加标，并模拟无组织排放监控点空气进行样品采集后所获原始数据，无组织排放监控点空气样品加标量分别为50 μg、100 μg和200 μg，采样流量为100 L/min，采集60 min；同时对6个空白滤筒进行加标，并模拟固定污染源废气进行样品采集后所获原始数据，固定污染源废气加标量分别为50 μg、500 μg和1000 μg，等速采样，采样体积为400 L。

附表 1-4-2 模拟样品加标测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

测试日期：2018年7月12日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加 标 50μg	中浓度加 标 100μg	高浓度加 标 200μg	低浓度加 标 50μg	中浓度加 标 500μg	高浓度加标 1000μg
测定结果 (mg/m ³)	1	0.009	0.017	0.035	0.102	1.38	2.58
	2	0.010	0.015	0.035	0.103	1.44	2.58
	3	0.009	0.016	0.034	0.101	1.49	2.63
	4	0.010	0.015	0.033	0.100	1.29	2.63
	5	0.010	0.016	0.034	0.108	1.42	2.48
	6	0.008	0.014	0.034	0.105	1.23	2.65

平行号	无组织			固定源		
	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 100 μg	高浓度加 标 200 μg	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 500 μg	高浓度加标 1000 μg
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)	0.009	0.015	0.034	0.103	1.38	2.59
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.008	0.017	0.033	0.125	1.25	2.50
加标回收率 P_i	113%	92.3%	102%	82%	110%	104%

附表 1-4-3 模拟样品加标测试数据表

验证单位：湖南省生态环境监测中心

测试日期：2018年7月21日

平行号	无组织			固定源			
	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 100 μg	高浓度加 标 200 μg	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 500 μg	高浓度加标 1000 μg	
测定结果 (mg/m^3)	1	0.008	0.022	0.032	0.143	1.17	2.40
	2	0.009	0.023	0.039	0.155	1.21	2.33
	3	0.009	0.018	0.034	0.158	1.24	2.42
	4	0.009	0.022	0.033	0.159	1.24	2.44
	5	0.008	0.021	0.039	0.136	1.23	2.46
	6	0.011	0.021	0.032	0.130	1.24	2.44
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)	0.009	0.021	0.035	0.147	1.22	2.42	
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.008	0.017	0.033	0.125	1.25	2.50	
加标回收率 P_i	110%	127%	105%	118%	97.7%	96.6%	

附表 1-4-4 模拟样品加标测试数据表

验证单位：贵阳市环境监测中心

测试日期：2018年7月21日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 100 μg	高浓度加 标 200 μg	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 500 μg	高浓度加标 1000 μg
测定结果 (mg/m^3)	1	0.005	0.014	0.035	0.137	1.41	2.64
	2	0.006	0.017	0.035	0.130	1.36	2.67
	3	0.007	0.019	0.036	0.143	1.32	2.67
	4	0.007	0.015	0.035	0.132	1.34	2.64
	5	0.007	0.016	0.035	0.120	1.27	2.69
	6	0.006	0.016	0.037	0.116	1.27	2.59
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)		0.006	0.016	0.036	0.130	1.33	2.65
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.008	0.017	0.033	0.125	1.25	2.50
加标回收率 P_i		74.7%	96.1%	107%	104%	106%	106%

附表 1-4-5 模拟样品加标测试数据表

验证单位：北京市海淀区环境监测站

测试日期：2018年5月30日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 100 μg	高浓度加 标 200 μg	低浓度加 标 50 μg	中浓度加 标 500 μg	高浓度加标 1000 μg
测定结果 (mg/m^3)	1	0.009	0.018	0.032	0.126	1.15	2.69
	2	0.009	0.017	0.033	0.117	1.16	2.79
	3	0.010	0.017	0.033	0.115	1.13	2.76
	4	0.009	0.017	0.034	0.108	1.15	2.63
	5	0.009	0.016	0.034	0.095	1.13	2.61
	6	0.009	0.017	0.034	0.105	1.14	2.61
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)		0.009	0.017	0.033	0.111	1.14	2.68
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.008	0.017	0.033	0.125	1.25	2.50
加标回收率 P_i		106%	103%	99.9%	88.8%	91.5%	107%

附表 1-4-6 模拟样品加标测试数据表

验证单位：河北省秦皇岛生态环境监测中心

测试日期：2018年6月26日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加标 50 μg	中浓度加标 100 μg	高浓度加标 200 μg	低浓度加标 50 μg	中浓度加标 500 μg	高浓度加标 1000 μg
测定结果 (mg/m^3)	1	0.008	0.015	0.033	0.133	1.22	2.44
	2	0.009	0.017	0.031	0.119	1.22	2.44
	3	0.007	0.014	0.037	0.144	1.18	2.45
	4	0.007	0.015	0.033	0.123	1.23	2.43
	5	0.009	0.015	0.031	0.107	1.28	2.50
	6	0.007	0.014	0.033	0.115	1.23	2.48
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)		0.008	0.015	0.033	0.124	1.23	2.45
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.008	0.017	0.033	0.125	1.25	2.50
加标回收率 P_i		90.7%	88.3%	103%	98.8%	98.0%	98.2%

附表 1-4-7 模拟样品加标测试数据表

验证单位：北京中海京诚检测技术有限公司

测试日期：2018年5月29日

平行号		无组织			固定源		
		低浓度加标 50 μg	中浓度加标 100 μg	高浓度加标 200 μg	低浓度加标 50 μg	中浓度加标 500 μg	高浓度加标 1000 μg
测定结果 (mg/m^3)	1	0.008	0.017	0.031	0.113	1.33	2.61
	2	0.007	0.016	0.031	0.116	1.34	2.64
	3	0.009	0.017	0.031	0.106	1.32	2.62
	4	0.008	0.016	0.032	0.102	1.31	2.60
	5	0.009	0.017	0.031	0.110	1.34	2.59
	6	0.008	0.017	0.031	0.105	1.35	2.61
平均值 \bar{x}_i (mg/m^3)		0.008	0.017	0.031	0.109	1.33	2.61
加标量 μ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0.008	0.017	0.033	0.125	1.25	2.5
加标回收率 P_i		97.5%	103%	93.7%	87.1%	107%	105%

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表2-1-1、附表2-1-2为7家实验室方法验证结果中检出限、测定下限及精密度的统计分析，其结果如下：

附表 2-1-1 检出限测试数据汇总表 1

实验室号	检出限 (mg/m ³)		测定下限 (mg/m ³)	
	无组织	固定源	无组织	固定源
1	0.001	0.01	0.004	0.04
2	0.005	0.04	0.020	0.16
3	0.001	0.01	0.004	0.04
4	0.002	0.04	0.008	0.16
5	0.002	0.04	0.008	0.16
6	0.002	0.02	0.008	0.08

附表 2-1-2 检出限测试数据汇总表 2

化合物名称	方法检出限 (mg/m ³)		测定下限 (mg/m ³)	
	方法检出限范围	方法检出限	检测下限范围	测定下限
无组织	0.001~0.005	0.005	0.004~0.020	0.020
固定源	0.01~0.04	0.04	0.04~0.16	0.16

结论：通过对6家实验室的目标化合物检出限数据进行汇总，该方法测定磷酸雾无组织排放监控点空气时，其检出限为0.005mg/m³，测定下限为0.020mg/m³；优于（ISO）Method 21438-1 Workplace atmospheres-Determination of inorganic acids by ion chromatography-Part 1: Non-volatile acids（Sulfuric acid and phosphoric acid）检出限0.01 mg/m³限值；该方法检出限满足本标准所涉及《GBZ 2.1-2019 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分:化学有害因素》有毒有害职业磷酸雾的接触限值：短期允许暴露标准3 mg/m³，8小时允许暴露标准1 mg/m³；以及《活性炭工业污染物排放标准》（征求意见稿）0.15mg/m³无组织排放监控点空气中磷酸雾限值要求。

当测定固定污染源废气中磷酸雾时，其检出限为0.04 mg/m³，测定下限为0.16 mg/m³，方法检出限满足本标准所涉及《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）修改单（征求意见稿）中，针对无机磷化学工业新增磷酸雾（以P计）限值为15 mg/m³的限值要求。

2.2 方法精密密度汇总

附表2-2-1和附表2-2-3为6家实验室方法精密密度方法验证数据汇总情况，其结果如下：

附表 2-2-1 精密密度测试数据汇总表 1 单位：mg/m³

实验室号	无组织						固定源											
	低浓度 (50μg)		中浓度 (100μg)		高浓度 (200μg)		低浓度 (50μg)		中浓度 (500μg)		高浓度 (1000μg)							
	\bar{x}	S	RSD	\bar{x}	S	RSD	\bar{x}	S	RSD	\bar{x}	S	RSD						
1	0.009	0.001	7.5	0.015	0.001	6.8	0.034	0.001	2.1	0.103	0.003	2.8	1.38	0.098	7.1	2.59	0.063	2.4
2	0.009	0.001	11.5	0.021	0.002	7.3	0.035	0.003	8.7	0.147	0.012	8.4	1.22	0.027	2.2	2.42	0.047	1.9
3	0.006	0.001	13.5	0.016	0.002	9.9	0.036	0.001	1.5	0.130	0.010	7.9	1.33	0.053	4.0	2.65	0.034	1.3
4	0.009	0.000	4.0	0.017	0.001	3.1	0.033	0.001	2.9	0.111	0.011	9.6	1.14	0.013	1.2	2.68	0.077	2.9
5	0.008	0.001	11.2	0.015	0.001	7.7	0.033	0.002	7.0	0.124	0.013	11	1.23	0.032	2.6	2.45	0.028	1.2
6	0.008	0.001	7.1	0.017	0.000	1.5	0.031	0.000	1.5	0.109	0.005	4.9	1.33	0.012	0.9	2.61	0.017	0.7
\bar{x}		0.008			0.017			0.034			0.120				1.27			2.57
S'		0.001			0.001			0.002			0.016				0.088			0.109
RSD'		14.4			13.6			4.6			13.5				6.9			4.2
r		0.002			0.003			0.005			0.03				0.14			0.14
R		0.004			0.007			0.006			0.05				0.28			0.33

附表 2-2-2 精密度测试数据汇总表 2

化合物名称	浓度 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/m ³)	再现性限 R (mg/m ³)
无组织磷酸雾	0.008	4.0~14	14.4	0.002	0.004
	0.017	1.5~9.9	13.6	0.003	0.007
	0.034	1.5~8.7	4.6	0.005	0.006
固定源磷酸雾	0.120	2.8~11	14	0.03	0.05
	1.27	0.9~7.1	6.9	0.14	0.28
	2.57	0.7~2.9	4.2	0.14	0.33

结论:

6家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、0.5 mg 和 1 mg 的滤筒样品进行了 6 次重复测定, 相当于模拟固定污染源废气磷酸雾浓度为 0.125 mg/m³、1.25 mg/m³ 和 2.50 mg/m³ 采样后测定: 实验室内相对偏差范围分别为 2.8%~11%、0.9%~7.1%、0.7%~2.9%; 实验室间相对标准偏差分别为 14%、6.9%、4.2%; 重复性限分别为 0.03 mg/m³、0.14 mg/m³、0.14 mg/m³; 再现性限分别为 0.05 mg/m³、0.28 mg/m³、0.33 mg/m³。

6家实验室分别对空白加标量为 0.05 mg、0.1 mg 和 0.2 mg 的滤膜样品进行了 6 次重复测定, 相当于模拟无组织排放监控点空气磷酸雾浓度为 0.008 mg/m³、0.017 mg/m³ 和 0.033 mg/m³ 采样后测定: 实验室内相对标准偏差分别为 4.0%~14%、1.5%~9.9%、1.5%~8.7%; 实验室间相对标准偏差分别为 14%、14%、4.6%; 重复性限分别为 0.002 mg/m³、0.003 mg/m³、0.005 mg/m³; 再现性限分别为 0.004 mg/m³、0.007 mg/m³、0.006 mg/m³。

2.3 方法正确度汇总

附表2-3-1和附表2-3-2为6家实验室方法正确度汇总情况表, 具体如下:

附表 2-3-1 有证标准物质测试数据汇总表

实验室号	(3.98±0.21) mg/L	
	\bar{x}_i	REi (%)
1	3.93	-1.26
2	4.02	1.09
3	3.91	-1.72
4	3.99	0.21
5	3.87	-2.76
6	3.96	-0.53
\overline{RE}	3.95	
S_{RE}	1.3	

6家实验室对统一浓度的标准物质进行检测, 实验室内相对误差范围为-2.76%~1.09%, 相对误差最终值为 1.3%。

附表 2-3-2 模拟样品加标测试数据汇总表

化合物名称	样品	加标回收率范围(%)	\bar{P} (%)	S_P (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_P$ (%)
无组织磷酸雾	低浓度	74.7~113	98.4	14	98±28
	中浓度	88.3~127	102	14	102±28
	高浓度	93.7~107	102	5	102±10
固定源磷酸雾	低浓度	82.3~118	96	13	96±26
	中浓度	91.5~110	102	7	102±14
	高浓度	96.6~107	103	4	103±8

结论:

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、0.5 mg和1 mg的滤筒样品进行了6次重复测定,相当于模拟固定污染源废气磷酸雾浓度为0.125 mg/m³、1.25 mg/m³和2.50 mg/m³采样后测定:加标回收率分别为82.3%~118%、91.5%~110%、96.6%~107%;加标回收率最终值分别为96%±26%、102%±14%、103%±8%。

6家实验室分别对空白加标量为0.05 mg、0.1 mg和0.2 mg的滤膜样品进行了6次重复测定,相当于模拟无组织排放监控点空气磷酸雾浓度为0.008 mg/m³、0.017 mg/m³和0.033 mg/m³采样后测定:加标回收率分别为74.7%~113%、88.3%~127%、93.7%~107%;加标回收率最终值分别为98%±28%、102%±28%、102%±10%。

3 方法验证结论

(1) 本课题组在进行方法验证报告数据统计时,对部分数据有效位数进行了修约。

(2) 6家实验室验证结果表明,无组织排放监控点空气磷酸雾的方法检出限为0.005 mg/m³,测定下限为0.020 mg/m³;固定污染源废气磷酸雾的方法检出限为0.04 mg/m³,测定下限为0.16 mg/m³;无组织排放监控点空气磷酸雾的重复性限为0.002 mg/m³~0.005 mg/m³,再现性限为0.004 mg/m³~0.007 mg/m³;固定污染源废气磷酸雾的重复性限为0.03 mg/m³~0.14 mg/m³,再现性限0.05 mg/m³~0.33 mg/m³。对无组织排放监控点空气进行加标测定,磷酸雾加标回收率最终值为98%±28%~102%±28%;对固定污染源废气进行加标测定,磷酸雾加标回收率最终值为96%±26%~102%±14%。

(3) 从方法验证结果可以看出,无组织排放监控点空气磷酸雾检出限为0.005 mg/m³,测定下限为0.020 mg/m³;优于ISO标准Method 21438-1检出限0.01 mg/m³限值;满足GBZ 2.1-2019有毒有害职业磷酸雾的接触限值,即短期允许暴露标准3 mg/m³,8小时允许暴露标准1 mg/m³;满足《活性炭工业污染物排放标准》(征求意见稿)无组织排放监控点空气中磷酸雾限值0.15 mg/m³要求。

固定污染源废气磷酸雾检出限为0.04 mg/m³,测定下限为0.16 mg/m³,满足《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)修改单(征求意见稿)中,针对无机磷化学工业新增磷酸雾(以P计)限值为15 mg/m³的限值要求。