

# HJ

## 中华人民共和国国家生态环境标准

HJ 1362—2024

### 固定污染源废气 磷酸雾的测定 离子色谱法

Stationary source emission—Determination of phosphoric acid mist—  
Ion chromatography

本电子版为正式标准文本，由生态环境部环境标准研究所审校排版。

2024-11-02 发布

2025-05-01 实施

生态环境部 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	1
6 试剂和材料	2
7 仪器和设备	2
8 样品	3
9 分析步骤	4
10 结果计算与表示	5
11 准确度	5
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处置	6
附录 A (资料性) 标准溶液色谱图	7

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾的离子色谱法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、湖南省生态环境监测中心、贵州省贵阳环境监测中心、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和北京中海京诚检测技术有限公司。

本标准由生态环境部 2024 年 11 月 2 日批准。

本标准自 2025 年 5 月 1 日起实施。

本标准由生态环境部解释。



# 固定污染源废气 磷酸雾的测定

## 离子色谱法

### 1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾的离子色谱法。本标准适用于固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中磷酸雾的测定。

固定污染源有组织排放废气采样体积为  $0.4 \text{ m}^3$  (标准状态), 试样体积为  $100 \text{ mL}$ , 进样体积为  $25 \mu\text{L}$  时, 方法检出限为  $0.04 \text{ mg/m}^3$ , 测定下限为  $0.16 \text{ mg/m}^3$ ; 无组织排放监控点空气采样体积为  $6 \text{ m}^3$  (标准状态), 试样体积为  $50 \text{ mL}$ , 进样体积为  $25 \mu\text{L}$  时, 方法检出限为  $0.005 \text{ mg/m}^3$ , 测定下限为  $0.020 \text{ mg/m}^3$ 。

### 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件, 仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件, 其最新版本(包括所有的修改单)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 48 烟尘采样器技术条件

HJ/T 55 大气污染物无组织排放监测技术导则

HJ/T 374 总悬浮颗粒物采样器技术要求及采样方法

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

HJ 1263 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 3.1

**磷酸雾 phosphoric acid mist**

在本标准规定条件下测得的磷酸、五氧化二磷及颗粒物中的可溶性磷酸盐, 以  $\text{H}_3\text{PO}_4$  计。

### 4 方法原理

固定污染源有组织排放废气和无组织排放监控点空气中的磷酸雾分别经石英滤筒和石英滤膜捕集, 用碱性浸提液提取, 提取液中的磷酸根经阴离子色谱柱交换分离, 以电导检测器检测, 根据保留时间定性, 外标法定量。

### 5 干扰和消除

试样中的有机物会污染色谱柱和干扰样品的测定, 可用预处理柱(7.6)去除。磷酸雾试样中普遍存在氟离子、氯离子、硝酸根离子和硫酸根离子, 本标准参考色谱条件可有效分离上述离子, 对磷酸根的测定不产生干扰。

## 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,实验用水为电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C)的去离子水。

6.1 甲醇( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): $\rho=0.79 \text{ g/mL}$ 。

6.2 磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ):优级纯。

使用前在  $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 2 h,置于干燥器中保存。

6.3 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ):优级纯。

6.4 氢氧化钾( $\text{KOH}$ ):优级纯。

6.5 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ):优级纯。

使用前在  $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 2 h,置于干燥器中保存。

6.6 碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ ):优级纯。

使用前应置于干燥器内平衡 24 h。

6.7 碱性浸提液: $c(\text{OH}^-)=30 \text{ mmol/L}$ 。

称取 1.20 g 氢氧化钠(6.3)或 1.68 g 氢氧化钾(6.4),溶于水,移至 1 000 mL 聚乙烯瓶,用水稀释并定容至标线,混匀,临用现配。

6.8 磷酸根贮备液: $\rho(\text{PO}_4^{3-})=1\,000 \text{ mg/L}$ 。

准确称取 1.432 g(精确到 0.000 1 g)磷酸二氢钾(6.2),溶于水,移至 1 000 mL 容量瓶,用水稀释并定容至标线,混匀,转移至试剂瓶中,于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  以下冷藏保存,保存期为 3 个月。也可直接购买市售有证标准溶液,于  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  以下冷藏保存,或参照标准溶液证书保存。使用时应恢复至室温并混匀。

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

移取 10.00 mL 磷酸根贮备液(6.8)于 200 mL 容量瓶,用水稀释并定容至标线,混匀,临用现配。

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

6.10.1 氢氧化钾淋洗液 I:由淋洗液在线发生装置自动生成所需浓度。

6.10.2 氢氧化钾淋洗液 II:同氢氧化钾碱性浸提液(6.7), $c(\text{KOH})=30 \text{ mmol/L}$ 。

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

分别称取 0.68 g 碳酸钠(6.5)和 0.17 g 碳酸氢钠(6.6),溶于适量水中,全部转移至 2 000 mL 容量瓶中,用水稀释并定容至标线,混匀。

注:6.10.2和6.10.3中的淋洗液在使用前应经超声脱气、过滤并加氮气保护。

6.11 滤筒: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%。

每批次滤筒抽取 2 个测其本底,磷酸根绝对量应低于  $16 \mu\text{g}$ 。

6.12 滤膜: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%。

每批次滤膜抽取 2 个测其本底,磷酸根绝对量应低于  $120 \mu\text{g}$ 。

注:若滤膜空白本底值高于  $120 \mu\text{g}$ ,应用水反复浸洗至满足需求。将滤膜放入烧杯中,加适量水浸没,用石蜡封口膜或表面皿盖好烧杯,放入超声波清洗机(7.5)中超声 10 min 后取出,用水冲洗,常温晾干后备用。

## 7 仪器和设备

7.1 烟尘采样器:采样流量  $10 \text{ L/min} \sim 60 \text{ L/min}$ ,采样管应为耐腐蚀、耐热材质,采样头可安装配套滤筒(6.11),其他性能和指标应符合 HJ/T 48 的规定。

7.2 总悬浮颗粒物采样器:采样流量  $80 \text{ L/min} \sim 130 \text{ L/min}$ ,采样头带聚乙烯网垫,可支撑滤膜(6.12),其他性能和指标应符合 HJ/T 374 的规定。

7.3 离子色谱仪:由离子色谱主机、抑制器、电导检测器及所需附件组成的分析系统,可用于磷酸根的检测。

7.4 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的亲水性、高容量色谱柱),配阴离子保护柱。

7.5 超声波清洗机:频率 40 kHz~60 kHz。

7.6 预处理柱:以硅胶为基质的键合  $C_{18}$  柱或同类净化柱。使用前应活化,用注射器分别移取 10 mL 甲醇(6.1)和 15 mL 水,依次轻推过柱,将小柱平放约 30 min,即可使用。

7.7 样品管:聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)或聚四氟乙烯(PTFE)材质,50 mL 和 100 mL,广口,具螺旋盖。

7.8 水系微孔滤膜针筒过滤器:孔径  $0.45\ \mu\text{m}$ 。

7.9 一般实验室常用仪器和设备。

## 8 样品

### 8.1 样品采集

#### 8.1.1 固定污染源有组织排放废气样品

固定污染源有组织排放废气监测布点和采样应按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行,采样装置如图 1 所示。将滤筒(6.11)装入烟尘采样器(7.1)采样管头部的滤筒夹内,并检查采样装置气密性,合格后等速采样,连续采集 1 h 或 1 h 内等时间间隔采集 3~4 个样品。采样完毕后,取出滤筒,将滤筒封口向内折叠,竖直放入 100 mL 样品管(7.7)中保存。

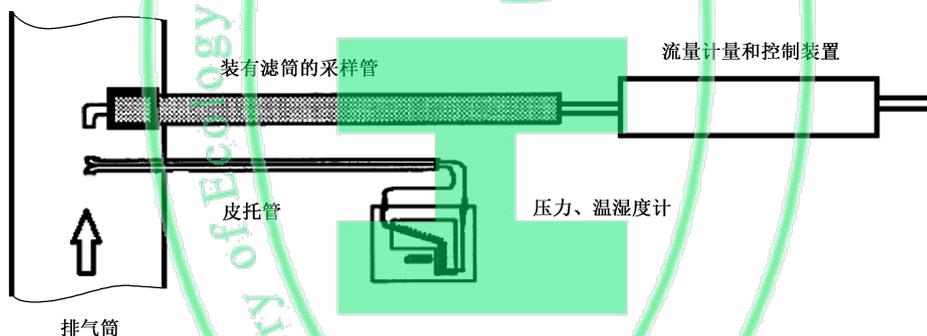


图 1 固定污染源有组织排放废气采样装置示意图

#### 8.1.2 无组织排放监控点空气样品

无组织排放监控点空气监测布点和采样应按照 HJ/T 55 和 HJ 1263 的相关规定执行。采样前,按照仪器说明检查采样装置气密性,合格后,将滤膜(6.12)毛面向上装入总悬浮颗粒物采样器(7.2)中的滤膜夹内,以  $80\ \text{L}/\text{min}$ ~ $100\ \text{L}/\text{min}$  流量连续采样 1 h,同时记录采样流量、采样时间及采样点的环境温度、湿度、大气压、风速、风向等气象信息。采样完毕后,取出滤膜,将滤膜对折放入 50 mL 样品管(7.7)中保存。

#### 8.1.3 全程序空白样品

取与样品同批次的空白滤筒(6.11)或滤膜(6.12)1 个,安装在采样器上不采样,带至采样现场,随即取出空白滤筒或滤膜,与样品在相同的条件下保存。

## 8.2 样品保存和运输

样品采集后应常温下密封保存运输,7 d 内完成制备。

## 8.3 试样的制备

固定污染源有组织排放废气样品(8.1.1)中加入 100.0 mL 碱性浸提液(6.7)浸没,无组织排放监控点空气样品(8.1.2)中加入 50.0 mL 碱性浸提液(6.7)浸没,放入超声波清洗机(7.5)中超声 60 min 后取出,冷却混匀。提取液经水系微孔滤膜针筒过滤器(7.8)过滤后,待测。制备好的试样应于 4℃以下冷藏密封保存,30 d 内完成分析测定。

## 8.4 全程序空白试样的制备

将全程序空白滤筒/滤膜样品(8.1.3),按照与试样的制备(8.3)相同的步骤,制备成全程序空白试样。

## 8.5 实验室空白试样制备

取与样品同批次的空白滤筒(6.11)或滤膜(6.12)1个,按照与试样的制备(8.3)相同的步骤,制备成实验室空白试样。

# 9 分析步骤

## 9.1 离子色谱参考条件

可根据仪器型号及配置,优化淋洗液浓度、流速、进样体积等参数。

### 9.1.1 参考条件 1

氢氧化钾淋洗液(6.10.1和6.10.2),等度淋洗,流速:1.00 mL/min,柱温:30℃。电导检测器,配备抑制器。进样体积:25 μL。此参考条件下磷酸根及其他共存离子标准溶液色谱图参见附录 A 中图 A.1。

### 9.1.2 参考条件 2

碳酸钠/碳酸氢钠淋洗液(6.10.3),等度淋洗,流速:0.70 mL/min,柱温:30℃。电导检测器,配备抑制器。进样体积:25 μL。此参考条件下磷酸根及其他共存离子标准溶液色谱图参见附录 A 中图 A.2。

## 9.2 标准曲线的建立

分别准确移取定量的磷酸根标准使用液(6.9),配制成质量浓度为 0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、5.00 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 的标准系列(此为参考浓度)。按照离子色谱分析参考条件(9.1),从低浓度到高浓度依次测定,以磷酸根的质量浓度为横坐标,以其对应的峰面积或峰高为纵坐标,建立标准曲线。

## 9.3 试样的测定

按照与标准曲线的建立(9.2)相同的分析条件,测定试样(8.3)。试样中磷酸根的质量浓度超出标准曲线上限时,用碱性浸提液(6.7)稀释试样后测定。

## 9.4 空白试验

按照与试样的测定(9.3)相同的分析条件,测定空白试样(8.4和8.5)。

## 10 结果计算与表示

### 10.1 结果计算

样品中磷酸雾的质量浓度按照公式(1)计算:

$$\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times D}{1000 \times V'} \times \frac{97.99}{94.99} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)$  ——样品中磷酸雾的质量浓度,mg/m<sup>3</sup>;
- $\rho_1$  ——试样中磷酸根的质量浓度,mg/L;
- $\rho_0$  ——实验室空白试样中磷酸根的质量浓度,mg/L;
- $V$  ——浸提液体积,mL;
- $D$  ——试样稀释倍数;
- 1000 ——m<sup>3</sup>到L之间的转换系数;
- $V'$  ——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<sup>3</sup>;
- 97.99 ——H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的摩尔质量,g/mol;
- 94.99 ——PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的摩尔质量,g/mol。

### 10.2 结果表示

测定结果的小数点后位数与方法检出限一致,最多保留三位有效数字。

## 11 准确度

### 11.1 精密度

6家实验室分别对加标量为0.05 mg、0.50 mg和1.00 mg的空白加标滤筒样品(相当于浓度为0.125 mg/m<sup>3</sup>、1.25 mg/m<sup>3</sup>和2.50 mg/m<sup>3</sup>的固定污染源有组织排放废气磷酸雾样品)重复测定6次:实验室内相对标准偏差分别为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/m<sup>3</sup>、0.14 mg/m<sup>3</sup>、0.14 mg/m<sup>3</sup>;再现性限分别为0.05 mg/m<sup>3</sup>、0.28 mg/m<sup>3</sup>、0.33 mg/m<sup>3</sup>。

6家实验室分别对加标量为0.05 mg、0.10 mg和0.20 mg的空白加标滤膜样品(相当于浓度为0.008 mg/m<sup>3</sup>、0.017 mg/m<sup>3</sup>和0.033 mg/m<sup>3</sup>的无组织排放监控点空气磷酸雾样品)重复测定6次: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/m<sup>3</sup>、0.003 mg/m<sup>3</sup>、0.005 mg/m<sup>3</sup>;再现性限分别为0.004 mg/m<sup>3</sup>、0.007 mg/m<sup>3</sup>、0.006 mg/m<sup>3</sup>。

### 11.2 正确度

6家实验室分别对加标量为0.05 mg、0.50 mg和1.00 mg的空白加标滤筒样品(相当于浓度为0.125 mg/m<sup>3</sup>、1.25 mg/m<sup>3</sup>和2.50 mg/m<sup>3</sup>的固定污染源有组织排放废气磷酸雾样品)重复测定6次: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 家实验室分别对加标量为 0.05 mg、0.10 mg 和 0.20 mg 的空白加标滤膜样品(相当于浓度为 0.008 mg/m<sup>3</sup>、0.017 mg/m<sup>3</sup> 和 0.033 mg/m<sup>3</sup> 的无组织排放监控点空气磷酸雾样品)重复测定 6 次;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%。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 采样

采集无组织排放监控点空气样品前,应核查采样器流量,流量示值误差应在±2%以内。

### 12.2 空白

全程序空白和实验室空白试样中的磷酸雾浓度均应低于相应的方法测定下限,否则,应查找原因并重新采集样品。

### 12.3 校准

每批次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  $\geq 0.999$ 。

每 20 个或每批次样品(少于 20 个)应至少分析 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。

### 12.4 空白加标试验

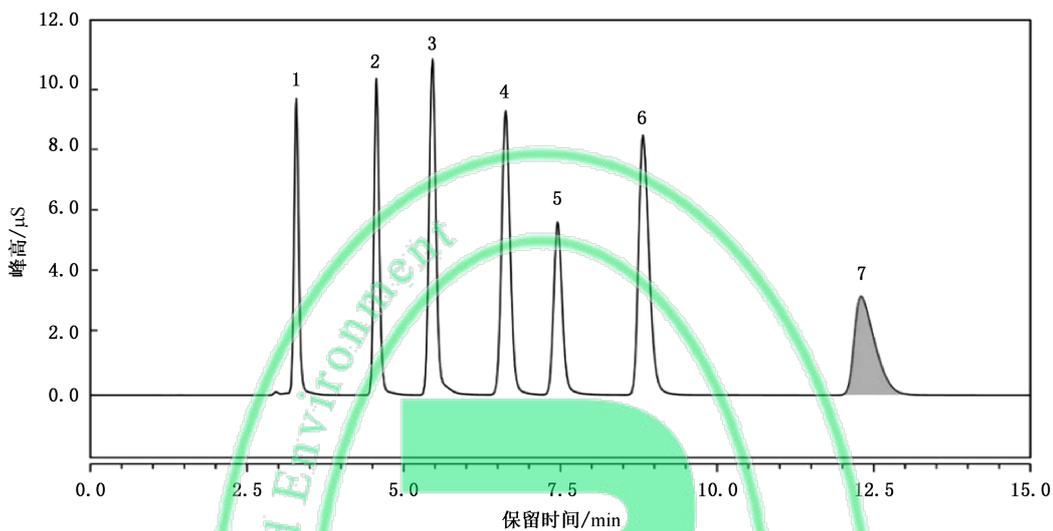
每 20 个或每批次样品(少于 20 个)应至少测定 1 个实验室空白加标样品,加标回收率应在 70%~130%之间。

## 13 废物处置

实验过程中产生的废弃物应集中收集,分类保存,并做好相应的标识,依法处置。

附录 A  
(资料性)  
标准溶液色谱图

离子色谱分析参考条件(9.1.1 和 9.1.2)下,标准溶液色谱图分别见图 A.1 和图 A.2。

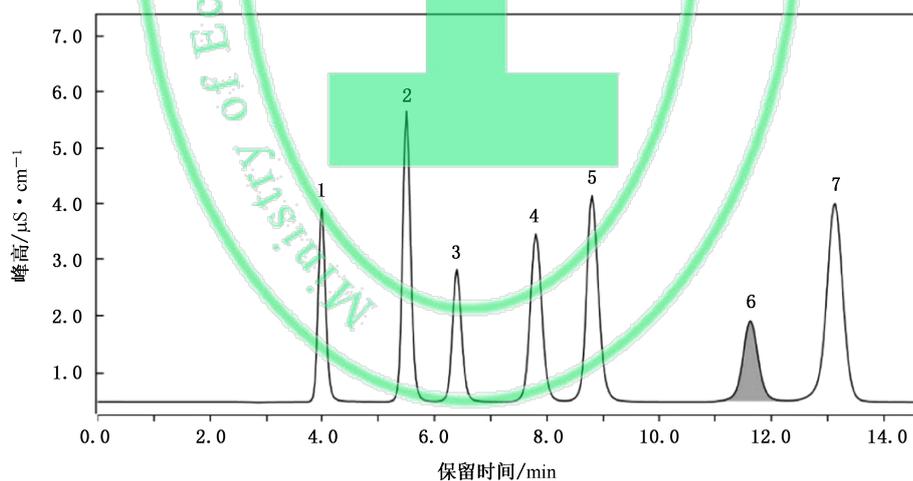


标引序号说明:

1— $F^-$ ;  
2— $Cl^-$ ;  
3— $NO_2^-$ ;  
4— $SO_4^{2-}$ ;

5— $Br^-$ ;  
6— $NO_3^-$ ;  
7— $PO_4^{3-}$ 。

图 A.1 标准溶液色谱图(氢氧化钾淋洗液体系,  $\rho(PO_4^{3-}) = 5.0 \text{ mg/L}$ )



标引序号说明:

1— $F^-$ ;  
2— $Cl^-$ ;  
3— $NO_2^-$ ;  
4— $Br^-$ ;

5— $NO_3^-$ ;  
6— $PO_4^{3-}$ ;  
7— $SO_4^{2-}$ 。

图 A.2 标准溶液色谱图(碳酸盐/碳酸氢盐淋洗液体系,  $\rho(PO_4^{3-}) = 5.0 \text{ mg/L}$ )