



# 中华人民共和国环境保护部 公告

2014年 第77号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》等七项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《固体废物 酚类化合物的测定 气相色谱法》(HJ 711—2014)；
- 二、《固体废物 总磷的测定 偏钼酸铵分光光度法》(HJ 712—2014)；
- 三、《固体废物 挥发性卤代烃的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》(HJ 713—2014)；
- 四、《固体废物 挥发性卤代烃的测定 顶空/气相色谱-质谱法》(HJ 714—2014)；
- 五、《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 715—2014)；
- 六、《水质 硝基苯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 716—2014)；
- 七、《土壤质量 全氮的测定 凯氏法》(HJ 717—2014)。

以上标准自 2015 年 1 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站 ([bz.mep.gov.cn](http://bz.mep.gov.cn)) 查询。

特此公告。

环境保护部  
2014年11月27日

## 目 次

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

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范可粉碎的固态、半固态固体废物中总磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中总磷的偏钼酸铵分光光度法。

本标准首次发布。

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：南通市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、南通市农产品质量检验检测中心和南通市通州区环境监测站。

本标准环境保护部 2014 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2015 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固体废物 总磷的测定 偏钼酸铵分光光度法

## 1 适用范围

本标准规定了测定固体废物中总磷的偏钼酸铵分光光度法。

本标准适用于可粉碎的固态或半固态固体废物中总磷的测定。

当取样量为 0.5 g，定容体积为 50 ml，使用 30 mm 比色皿时，本标准的方法检出限为 3 mg/kg，测定下限为 12 mg/kg。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

## 3 方法原理

固体废物经硝酸体系微波消解，其中的含磷难溶盐和有机物全部转化为可溶性的正磷酸盐，在酸性条件下与偏钼酸铵和钼酸铵反应生成黄色的三元杂多酸，于波长 420 nm 处测量吸光度。在一定浓度范围内，磷酸盐含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

## 4 干扰和消除

用微波消解-偏钼酸铵分光光度法测定固体废中总磷，显色液中  $\text{Fe}^{3+}$  质量浓度低于 100 mg/L、 $\text{Cr}^{6+}$  质量浓度低于 18 mg/L 时测定无干扰。

## 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，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 浓硝酸： $\rho(\text{HNO}_3) = 1.40 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

5.2 浓硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

5.3 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

量取 5.5 ml 浓硫酸 (5.2) 缓慢倒入少量水中，稀释至 200 ml。

5.4 碳酸钠溶液： $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10\%$ 。

称取 10 g 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 溶于 100 ml 水中。

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

取适量磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 于称量瓶中，置于 105℃ 烘干 2 h，干燥箱内冷却，备用。

5.6 钼酸铵溶液： $\rho[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 62.5 \text{ g/L}$ 。

称取 25 g 钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  溶于 400 ml 水中。

## HJ 712—2014

### 5.7 偏钒酸铵溶液: $\rho[\text{NH}_4\text{VO}_3]=2.27\text{ mg/L}$ 。

称取 1.25 g 偏钒酸铵 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 溶于 300 ml 沸水中, 冷却后, 加入 250 ml 浓硝酸 (5.1), 冷却至室温。

### 5.8 钼酸铵-偏钒酸铵混合溶液。

将钼酸铵溶液 (5.6) 缓慢加入偏钒酸铵溶液 (5.7) 中, 用水稀释至 1 000 ml。置于冰箱 2~5℃ 保存, 至少能稳定一年, 若发生浑浊, 则弃去重新配制。

### 5.9 磷标准贮备液: $\rho(\text{P})=1\ 000\text{ mg/L}$ 。

称取 4.394 0 g 磷酸二氢钾 (5.5) 溶于约 200 ml 水中, 加入 5 ml 浓硫酸 (5.2), 移至 1 000 ml 容量瓶中, 加水定容至标线, 混匀。该溶液贮存于棕色试剂瓶中, 有效期为一年。或直接购买市售有证标准溶液。

### 5.10 磷标准使用液: $\rho(\text{P})=20\text{ mg/L}$ 。

移取 10.00 ml 磷标准贮备液 (5.9) 于 500 ml 容量瓶中, 用水定容, 该溶液临用现配。

### 5.11 指示剂: 2,6-二硝基酚 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ ) 或 2,4-二硝基酚 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ )。

称取 0.2 g 2,6-二硝基酚或 2,4-二硝基酚溶于 100 ml 水中。

## 6 仪器和设备

6.1 可见光分光光度计: 配有 30 mm 玻璃比色皿。

6.2 微波消解仪: 最大功率 1 600 W。

6.3 电热消解器: 微波消解罐专用 (50~200℃、输出功率 1 600 W)。

6.4 电热板: 50~200℃、输出功率 3 000 W。

6.5 分析天平: 精度为 0.000 1 g。

6.6 具塞比色管: 50 ml。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 采集、保存与制备

按照 HJ/T 20 的相关规定采集和保存制备样品。

### 7.2 试样的制备

称取 0.2~0.5 g 样品 (精确至 0.000 1 g), 置于微波消解罐中, 用适量的水润湿样品, 加入 10 ml 浓硝酸 (5.1), 加盖后冷消解过夜 (至少 16 h), 然后放入微波消解仪消解 (升温程序参照表 1), 消解完毕后冷却。将微波消解罐放入电热消解器约 160℃ 赶酸至样品呈黏稠状。若用电热板赶酸, 可将消解液完全转移至玻璃烧杯后放在电热板上约 160℃ 加热至样品呈黏稠状。如试液不呈灰白色则说明消解未完全, 等冷却至室温后再加适量浓硝酸 (5.1), 继续进行微波消解和赶酸直至样品呈灰白色。取下微波消解罐冷却至室温, 将样品全部转移至 50 ml 比色管中, 加水至 50 ml 刻度, 摇匀, 静置, 取上清液待测。

表 1 微波消解仪参考升温程序

升温步骤	升温时间/min	消解温度/°C	保持时间/min
第一步	5.00	120	2
第二步	4.00	160	5
第三步	4.00	190	25

注 1: 样品消解赶酸完全后, 消解液静置后呈无色、澄清状。若有红棕色为氮氧化物未赶尽, 可继续赶酸直至红棕色消失。

## 8 分析步骤

### 8.1 校准曲线

移取 0.00 ml, 2.00 ml, 4.00 ml, 6.00 ml, 8.00 ml, 10.00 ml, 12.00 ml, 14.00 ml 磷标准使用液 (5.10) 于 50.0 ml 比色管中, 加水至 25 ml 刻度线。然后加入 2 滴指示剂 (5.11), 用硫酸溶液 (5.3) 或碳酸钠溶液 (5.4) 调至溶液呈淡黄色, 再加入 10 ml 钼酸铵-偏钒酸铵混合溶液 (5.8), 用水定容至 50.0 ml, 室温下放置 30 min。磷标准系列质量浓度分别为 0.00 mg/L, 0.80 mg/L, 1.60 mg/L, 2.40 mg/L, 3.20 mg/L, 4.00 mg/L, 4.80 mg/L, 5.60 mg/L, 以水作参比, 在波长 420 nm 处用 30 mm 比色皿进行比色。以扣除零浓度的校正吸光度值为纵坐标, 磷质量浓度 (mg/L) 为横坐标, 建立校准曲线。

### 8.2 测定

移取 10.00 ml 试样 (7.2) 于 50.0 ml 比色管中, 用水稀释至 25 ml 刻度, 加入 2 滴指示剂 (5.11), 用硫酸溶液 (5.3) 或碳酸钠溶液 (5.4) 调至溶液呈淡黄色, 然后按照校准 (8.1) 操作步骤, 测量吸光度。

注 2: 如试样中总磷浓度过高, 测定时可适当减少试样体积。

注 3: 当试样有一定浊度-色度时, 对样品的测定结果可能会产生影响。可在 50 ml 具塞比色管中, 分取与样品测定相同体积的试样, 按照 (8.1) 步骤, 不加钼酸铵-偏钒酸铵混合溶液, 测定校正吸光度。将试样的吸光度减去校正吸光度, 然后进行计算。

### 8.3 实验室空白试验

不加固废样, 按照试剂的制备 (7.2) 和测定 (8.2) 相同步骤, 进行显色和测量。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

固体废物样品中总磷的含量, 按照式 (1) 进行计算。

$$w = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_1 \times 50}{m \times V_2} \quad (1)$$

式中:  $w$ ——固废废物样品中总磷的含量, mg/kg;

$\rho$ ——从校准曲线上计算试样中总磷的质量浓度, mg/L;

$\rho_0$ ——从校准曲线上计算空白试样中总磷的质量浓度, mg/L;

## HJ 712—2014

- $m$ ——样品量（鲜样重），g；
- $V_1$ ——消解液的定容体积，ml；
- $V_2$ ——测定时量取的试样体积，ml；
- 50——待测液定容体积，ml。

### 9.2 结果表示

测定结果大于等于 100 mg/kg 时，保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室对含量为 560 mg/kg、693 mg/kg、 $1.03 \times 10^4$  mg/kg 的固体废物统一样品（实际样品）进行测定，实验室内相对标准偏差分别为 1.0%~1.6%、1.3%~2.8%、3.6%~6.4%，实验室间相对标准偏差分别为 0.7%、2.8%、4.6%，重复性限分别为 21 mg/kg、45 mg/kg、 $1.60 \times 10^3$  mg/kg，再现性限分别为 23 mg/kg、67 mg/kg、 $1.96 \times 10^3$  mg/kg。

### 10.2 准确度

6 家实验室对含量为  $(560 \pm 18)$  mg/kg 的有证土壤标准样品进行了测定，实验室内相对误差为 -0.6%~1.4%，相对误差最终值为  $(0.4 \pm 1.4)$  %。6 家实验室对含量为 693 mg/kg、 $1.03 \times 10^4$  mg/kg 的固体废物统一样品进行加标回收率的测定，加标量均为 50  $\mu$ g，加标回收率为 97.9%、96.0%，加标回收率最终值为  $97.9\% \pm 9.4\%$ 、 $96.0\% \pm 8.6\%$ 。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 校准曲线的相关系数应大于等于 0.999。

11.2 每批样品应做两个空白试验，其测试结果应低于检测下限。

11.3 每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两个测定结果的相对偏差应不超过 15%。

11.4 每批样品应至少测定 10% 的加标回收样品。加标含量为原样品含量的 0.5~2.5 倍，加标回收率为 80%~120%。

## 12 注意事项

12.1 所有的玻璃器皿及消解罐均应用稀盐酸或稀硝酸浸泡。

12.2 微波消解时应严格按照仪器使用说明操作，以防发生安全事故。



中华人民共和国国家环境保护标准  
固体废物 总磷的测定  
偏钨酸铵分光光度法  
HJ 712—2014

\*

中国环境出版社出版发行  
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)

网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

\*

2015 年 2 月第 1 版 开本 880×1230 1/16

2015 年 2 月第 1 次印刷 印张 0.75

字数 30 千字

统一书号: 135111·367

定价: 13.00 元

\*



135111367