

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 670—2013

水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法

Water quality—Determination of orthophosphate and total
phosphorus—Continuous flow analysis (CFA) and Ammonium molybdate
spectrophotometry

2013-10-25 发布

2014-01-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公告

2013年 第63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《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》等7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、《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665—2013)；
- 二、《水质 氨氮的测定 流动注射-水杨酸分光光度法》(HJ 666—2013)；
- 三、《水质 总氮的测定 连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 667—2013)；
- 四、《水质 总氮的测定 流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法》(HJ 668—2013)；
- 五、《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》(HJ 669—2013)；
- 六、《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法》(HJ 670—2013)；
- 七、《水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》(HJ 671—2013)。

以上标准自2014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)查询。

特此公告。

环境保护部
2013年10月25日

目 次

前 言.....	iv
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.....	3
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	4
10 结果计算与表示.....	5
11 精密度和准确度.....	6
12 质量控制和质量保证.....	6
13 注意事项.....	7

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中磷酸盐和总磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中磷酸盐和总磷的连续流动-钼酸铵分光光度法。

本标准为首次发布。

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：苏州市环境监测中心站。

本标准验证单位：江阴市环境监测站、太湖流域水环境监测中心、吉林市环境保护监测站、天津市水环境监测中心、黄河流域水环境监测中心和苏州市环境监测中心站。

本标准由环境保护部 2013 年 10 月 25 日批准。

本标准自 2014 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定水中磷酸盐和总磷的连续流动-钼酸铵分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中磷酸盐和总磷的测定。

当检测光程为 50 mm 时, 本方法测定磷酸盐(以 P 计)的检出限为 0.01 mg/L, 测定范围为 0.04~1.00 mg/L; 测定总磷(以 P 计)的检出限为 0.01 mg/L, 测定范围为 0.04~5.00 mg/L。

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。

GB/T 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

磷酸盐 orthophosphate

指在本标准规定的条件下, 测定的样品中正磷酸盐的总和(包括 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-), 以 P 计。

4 方法原理

4.1 连续流动分析仪工作原理

试样与试剂在蠕动泵的推动下进入化学反应模块, 在密闭的管路中连续流动, 被气泡按一定间隔规律地隔开, 并按特定的顺序和比例混合、反应, 显色完全后进入流动检测池进行光度检测。

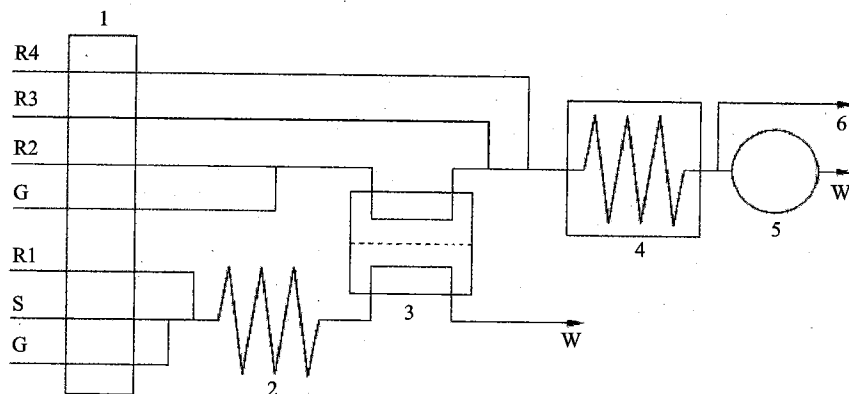
4.2 化学反应原理

4.2.1 磷酸盐的测定

试样中的正磷酸盐在酸性介质中、铋盐存在下, 与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸, 该化合物立即被抗坏血酸还原生成蓝色络合物, 于波长 880 nm 处测量吸光度。参考工作流程图, 见图 1。

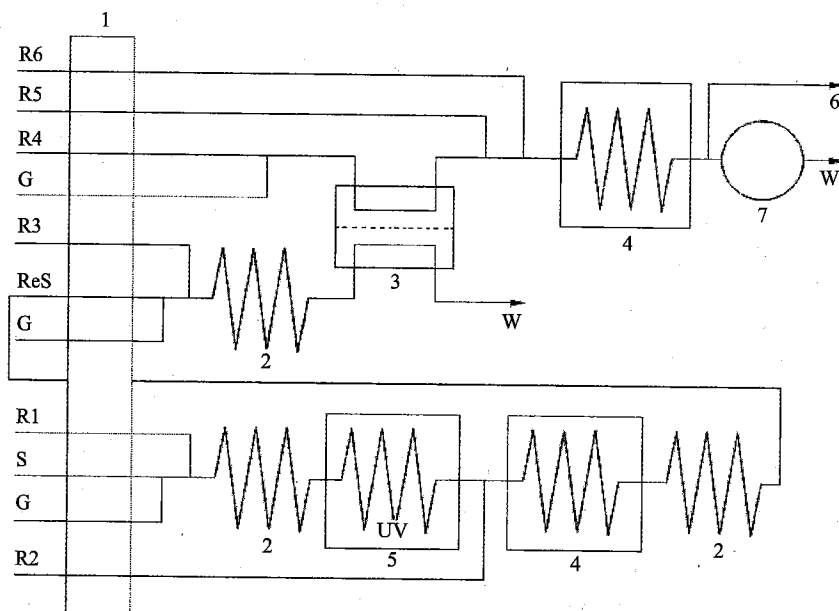
4.2.2 总磷的测定

试样中加入过硫酸钾溶液, 经紫外消解和 $107^\circ\text{C}\pm 1^\circ\text{C}$ 酸性水解, 各种形态的磷全部氧化成正磷酸盐, 正磷酸盐的测定见 4.2.1。参考工作流程图, 见图 2。



1. 蠕动泵; 2. 混合反应圈; 3. 透析器 (单元); 4. 加热池 (圈) 40°C; 5. 流动检测池 50 mm 880 nm; 6. 除气泡;
S. 试样 0.8 ml/min; G. 空气; R1. 酸试剂 I 0.32 ml/min (6.12); R2. 表面活性剂溶液 0.80 ml/min (6.19); W. 废液;
R3. 钼酸铵溶液 0.23 ml/min (6.16); R4. 抗坏血酸溶液 0.23 ml/min (6.18)

图 1 连续流动-钼酸铵分光光度法测定磷酸盐参考工作流程图



1. 蠕动泵; 2. 混合反应圈; 3. 透析器 (单元); 4. 加热池 (圈) 107°C、40°C; 5. 紫外消解装置; 6. 除气泡; 7. 流动检测池 50 mm 880 nm; S. 试样 0.80 ml/min; R1. 过硫酸钾消解试剂 0.32 ml/min (6.15); R2. 酸试剂 II 0.16 ml/min (6.13); G. 空气; R3. 碱试剂 0.16 ml/min (6.14); R4. 表面活性剂溶液 0.80 ml/min (6.19); W. 废液; R5. 钼酸铵溶液 0.23 ml/min (6.16); R6. 抗坏血酸溶液 0.23 ml/min (6.18); ReS. 二次进样 1.00 ml/min

图 2 连续流动-钼酸铵分光光度法测定总磷参考工作流程图

5 干扰和消除

5.1 样品中砷、铬、硫会对测定产生干扰，其消除方法见 GB 11893。

5.2 样品的浊度或色度会对测定产生干扰，通过透析单元可消除。见图 1、图 2 (3)。

5.3 样品中高浓度的有机物会消耗过硫酸钾氧化剂，使总磷的测定结果偏低，可以通过稀释试样来消除影响。

5.4 样品中含较多的固体颗粒或悬浮物时，须摇匀后取样、适当稀释，再通过匀质化预处理后进样。

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，实验用水为新鲜制备、电导率小于 $0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C) 的去离子水。

6.1 硫酸 (H_2SO_4): $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g}/\text{ml}$ 。

6.2 氢氧化钠 (NaOH)。

6.3 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)。

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

6.5 酒石酸锑钾 ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)。

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

6.7 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4): 优级纯, $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 干燥恒重, 保存在干燥器中。

6.8 焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): 密闭保存。

6.9 5-磷酸吡哆醛 ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$): 纯度大于 95%。2~8°C 密闭保存。

6.10 单(双)十二烷基硫酸盐二苯氧钠 (FFD_6): 商品溶液, $w=45\% \sim 47\%$ 。

6.11 次氯酸钠 (NaClO): 商品溶液, 含有效氯 100~140 g/L。

6.12 酸试剂 I。

量取 14 ml 硫酸 (6.1) 慢慢地加入约 800 ml 水中。冷却后, 加入 2 ml FFD_6 (6.10), 加水稀释至 1 000 ml, 并混匀。

6.13 酸试剂 II。

量取 160 ml 硫酸 (6.1) 慢慢地加入约 800 ml 水中。冷却后, 加入 2 ml FFD_6 (6.10), 加水稀释至 1 000 ml, 并混匀。

6.14 碱试剂。

称取 160 g 氢氧化钠 (6.2) 溶于适量水中, 冷却后, 加入 2 ml FFD_6 (6.10), 加水稀释至 1 000 ml, 并混匀。

6.15 过硫酸钾消解试剂。

量取 200 ml 硫酸 (6.1) 加入适量水中, 加入 12 g 过硫酸钾 (6.3), 溶解并冷却至室温, 加水稀释至 1 000 ml 并混匀。该溶液室温避光储存, 可稳定 1 个月。

6.16 钼酸铵溶液。

量取 40 ml 硫酸 (6.1) 溶于 800 ml 水中, 冷却后, 加入 4.8 g 钼酸铵 (6.4), 加入 2 ml FFD_6 (6.10), 加水稀释至 1 000 ml, 并混匀。该溶液在 4°C 下保存, 可稳定 1 个月。

6.17 酒石酸锑钾贮备溶液。

称取 0.30 g 酒石酸锑钾 (6.5), 溶解于 80 ml 水中, 加水稀释至 100 ml 并混匀, 盛于棕色具塞玻璃瓶中。该溶液在 4°C 下保存, 可稳定 2 个月。

6.18 抗坏血酸溶液。

称取 18 g 抗坏血酸 (6.6), 溶解于 800 ml 水中, 加入 20 ml 酒石酸锑钾贮备溶液 (6.17), 加水稀释至 1 000 ml 并混匀, 盛于棕色具塞玻璃瓶中。该溶液在 4°C 下保存, 可稳定 7 d。

6.19 表面活性剂溶液。

在 1 000 ml 水中加入 2 ml FFD_6 (6.10) 混匀。该溶液在 4°C 下保存, 可稳定 7 d。

6.20 磷酸二氢钾标准贮备液: $\rho(\text{P})=1\ 000 \text{ mg}/\text{L}$ 。

称取磷酸二氢钾 (6.7) 4.394 g, 溶解于适量水中, 转移至 1 000 ml 容量瓶中, 加入 2.5 ml 硫酸 (6.1), 用水定容并混匀, 贮存于具塞玻璃试剂瓶中。该溶液在 4°C 下, 可贮存 6 个月。或直接购买市售有证标

准溶液。

6.21 磷酸二氢钾标准中间液： $\rho(\text{P})=100.0 \text{ mg/L}$ 。

量取 10.00 ml 磷酸二氢钾标准贮备液（6.20）于 100 ml 容量瓶中，用水定容并混匀。该溶液在 4℃ 下，可贮存 3 个月。

6.22 磷酸二氢钾标准使用液 I： $\rho(\text{P})=10.0 \text{ mg/L}$ 。

量取 10.00 ml 磷酸二氢钾标准中间液（6.21）于 100 ml 容量瓶中，用水定容并混匀。该溶液在 4℃ 下，可贮存 1 个月。

6.23 磷酸二氢钾标准使用液 II： $\rho(\text{P})=2.50 \text{ mg/L}$ 。

量取适量磷酸二氢钾标准贮备液（6.20），用水逐级稀释制备。临用时现配。

6.24 焦磷酸钠标准贮备溶液： $\rho(\text{P})=500 \text{ mg/L}$ 。

称取 3.600 g 焦磷酸钠（6.8），溶解于适量水中，转移至 1 000 ml 容量瓶中，用水定容并混匀。该溶液在 4℃ 下，可贮存 3 个月。

6.25 焦磷酸钠标准使用溶液（检验水解效率）： $\rho(\text{P})=2.50 \text{ mg/L}$ 。

量取适量焦磷酸钠贮备溶液（6.24），用水逐级稀释制备。临用时现配。

6.26 5-磷酸吡哆醛标准贮备溶液： $\rho(\text{P})=500 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.8561 g（按纯度 100%计）5-磷酸吡哆醛（6.9），溶解于适量水中，转移至 200 ml 容量瓶中，用水定容并混匀，盛于棕色具塞玻璃瓶。该溶液在 4℃ 下，可贮存 3 个月。

6.27 5-磷酸吡哆醛标准使用溶液（检验紫外消解效率）： $\rho(\text{P})=2.50 \text{ mg/L}$ 。

量取适量 5-磷酸吡哆醛贮备溶液（6.26），用水逐级稀释制备。临用时现配。

6.28 清洗溶液（次氯酸钠溶液）。

量取适量的市售次氯酸钠溶液（6.11），用水稀释成有效氯含量约 1.3% 的溶液。

7 仪器和设备

7.1 连续流动分析仪：自动进样器（配置匀质部件），化学分析单元（即化学反应模块，由多通道蠕动泵，歧管、泵管、混合反应圈、紫外消解装置、透析器、加热圈等组成），检测单元（检测池光程为 50 mm），数据处理单元。

7.2 分析天平：精度为 0.0001 g。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定采集和保存样品。

在采样前，用水冲洗所有接触样品的器皿，样品采集于清洗过的聚乙烯或玻璃瓶中。用于测定磷酸盐的水样，取样后于 0~4℃ 暗处保存，可稳定 24 h。用于测定总磷的水样，采集后应立即加入硫酸（6.1）至 $\text{pH} \leq 2$ ，常温可保存 24 h；于 -20℃ 冷冻，可保存 1 个月。

注：对于含磷量较少的样品（磷酸盐或总磷浓度 $\leq 0.1 \text{ mg/L}$ ），不可用聚乙烯瓶贮存，冷冻保存状态除外。

9 分析步骤

9.1 仪器调试

按仪器说明书安装分析系统、设定工作参数、操作仪器。开机后，先用水代替试剂，检查整个分析

流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后（约 20 min），系统开始进试剂，待基线再次稳定后，按 9.2~9.4 进行。

磷酸盐的测定一般情况下采用磷酸盐分析模块，见图 1，也可以利用总磷的分析模块测定，方法见 13.7。

9.2 校准

9.2.1 校准系列的制备

磷酸盐校准曲线：分别移取适量的磷酸二氢钾标准使用溶液（6.22），用水稀释定容至 100 ml，制备 6 个质量浓度点的标准系列。磷酸盐质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L 和 1.00 mg/L。

总磷校准曲线：分别移取适量的磷酸二氢钾标准溶液（6.21、6.22），用水稀释定容至 100 ml，制备 6 个质量浓度点的标准系列。总磷质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L 和 5.00 mg/L。

注：当分析清洁地表水时，可适当减小线性范围。

9.2.2 校准曲线的绘制

量取适量标准系列溶液（9.2.1），置于样品杯中，由进样器按程序依次取样、测定。以测定信号值（峰高）为纵坐标，对应的磷酸盐或总磷质量浓度（以 P 计）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同的条件，进行试样的测定。

注：若样品磷酸盐或总磷含量超出校准曲线范围，应取适量样品稀释后上机测定。

9.4 空白试验

用实验用水代替试样，按照 9.3 步骤进行空白试验。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中磷酸盐或总磷的质量浓度（以 P 计，mg/L）按照式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中磷酸盐或总磷的质量浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰高）；

a ——校准曲线方程的截距；

b ——校准曲线方程的斜率；

f ——稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，结果保留到小数点后两位；大于或等于 1.00 mg/L 时，结果保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室对磷酸盐质量浓度为0.10 mg/L、0.50 mg/L、0.90 mg/L统一样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为0.5%~4.1%, 0.3%~1.6%, 0.4%~2.4%; 实验室间的相对标准偏差分别为5.4%, 1.2%, 1.7%; 重复性限分别为0.01 mg/L, 0.02 mg/L, 0.03 mg/L; 再现性限分别为0.02 mg/L, 0.02 mg/L, 0.05 mg/L。

6家实验室分别对总磷质量浓度为0.50 mg/L、2.5 mg/L、4.5 mg/L的统一样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为0.8%~3.8%, 0.4%~1.9%和0.2%~1.2%; 实验室间的相对标准偏差分别为1.8%, 3.1%, 2.7%; 重复性限分别为0.03 mg/L, 0.08 mg/L, 0.09 mg/L; 再现性限分别为0.04 mg/L, 0.23 mg/L, 0.36 mg/L。

11.2 准确度

11.2.1 磷酸盐

6家实验室对磷酸盐质量浓度为0.30 mg/L±0.02 mg/L和0.70 mg/L±0.04 mg/L的有证标准物质进行了测定: 相对误差分别为0.0%~2.7%, 0.0%~2.2%; 相对误差最终值分别为1.3%±2.2%, 0.9%±1.9%。

6家实验室对磷酸盐质量浓度为0.05~0.29 mg/L、0.21~0.43 mg/L、0.52~0.72 mg/L的3种实际样品进行加标回收测定, 加标回收率分别为94.5%~109%, 99.3%~104%, 95.0%~104%; 加标回收率最终值分别为100%±12%, 102%±3.6%, 99.1%±6.8%。

11.2.2 总磷

6家实验室对总磷质量浓度为0.22 mg/L±0.01 mg/L和1.58 mg/L±0.06 mg/L的标准物质进行了测定, 相对误差分别为0.5%~2.3%、0.0%~1.3%; 相对误差最终值分别为1.2%±1.5%, 0.5%±1.0%。

6家实验室对总磷质量浓度为0.15~1.33 mg/L、1.15~1.61 mg/L、1.97~4.16 mg/L的3种实际样品进行加标回收测定, 加标回收率分别为96.0%~105%、92.8%~104%、95.6%~103%; 加标回收率最终值分别为100%±6.7%、98.6%±7.9%、100%±5.8%。

12 质量控制和质量保证

12.1 空白试验

每批样品须至少测定2个空白样品, 空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因, 重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线, 校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

每分析10个样品需用一个校准曲线的中间浓度溶液进行校准核查, 其测定结果的相对偏差应 $\leq 5\%$, 否则应重新绘制校准曲线。

12.3 精密度控制

每批样品应至少测定10%的平行双样, 样品数量少于10个时, 应至少测定一个平行双样。当样品的磷酸盐或总磷质量浓度 ≤ 0.04 mg/L时, 平行样的相对偏差 $\leq 25\%$; 当磷酸盐或总磷质量浓度 $>$

0.04 mg/L 时, 平行样的相对偏差 ≤ 10%。

12.4 准确度控制

每批样品分析必须做 10% 的加标回收样, 样品数量少于 10 个时, 应至少测定一个加标回收样品, 加标回收率应控制在 80%~120% 之间。

必要时, 每批样品至少带一个已知浓度的质控样品, 测试结果应在其给出的不确定度范围内。

12.5 系统性能检查

定期用焦磷酸钠标准使用溶液 (6.25) 验证方法的水解效率, 用 5-磷酸吡哆醛标准使用溶液 (6.27) 验证方法的消解效率, 一般 2 周检验 1 次。

先校准系统 (9.2)。然后, 平行分析焦磷酸钠标准使用溶液 (6.25) 或 5-磷酸吡哆醛标准使用溶液 (6.27) 及磷酸二氢钾标准使用液 (6.23), 按式 (2) 计算水解或消解效率 R , R 应大于 90%。

$$R = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中: R ——水解或消解效率, %;

ρ_1 ——焦磷酸钠标准使用溶液 (6.25) 或 5-磷酸吡哆醛标准使用溶液 (6.27) 的测定结果, mg/L;

ρ_2 ——磷酸二氢钾标准使用液 (6.23) 的测定结果, mg/L。

注: 对于总磷分析模块, 当有证标准物质的测定结果低于其不确定度范围下限时, 需进行以上检验。

13 注意事项

13.1 所有玻璃器皿均须用稀盐酸或稀硝酸浸泡。

13.2 为减小基线噪声, 试剂应保持澄清, 必要时试剂应过滤。试剂和环境的温度会影响分析结果, 应使冰箱贮存的试剂温度达到室温后再使用, 分析过程中室温波动不超过 ±5℃。

13.3 分析完毕后, 应及时将流动检测池中的滤光片取下放入干燥器中, 防尘防湿。

13.4 注意流路的清洁, 每天分析完毕后所有流路需用水清洗 30 min。每周用清洗溶液 (6.28) 清洗管路 30 min, 再用水清洗 30 min。

13.5 应保持透析膜湿润, 为防止透析膜破裂, 可在分析完毕清洗系统时, 于每升清洗水中加入 1 滴 FFD₆ (6.10)。

13.6 当同批分析的样品浓度波动大时, 可在样品与样品之间插入空白, 以减小高浓度样品对低浓度样品的影响。

13.7 磷酸盐的测定可利用总磷分析模块。

具体操作为: 先断开总磷分析模块的二次进样管, 然后将磷酸盐进样管直接连接至总磷分析模块的二次进样口, 再将总磷模块 R3 试剂泵管 (碱试剂) 更换为磷酸盐模块 R1 试剂泵管 (酸试剂 I)。

将断开的总磷模块二次进样管之前的输液泵管、空气泵管, 调整至不进样状态, 即打开泵盖, 使泵管处于松弛状态; 紫外消解等氧化单元处于关闭状态。

13.8 不同型号的流动分析仪可参考本标准选择合适的仪器条件。

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 磷酸盐和总磷的测定
连续流动-钼酸铵分光光度法
HJ 670—2013

*

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

*

2014年1月第1版 开本 880×1230 1/16

2014年1月第1次印刷 印张 1

字数 40千字

统一书号: 135111·298

定价: 16.00元

*



135111298