HJ

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

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-10-25发布　　2014-01-01实施

环　境　保　护　部　发布

目　次

前　言 II

1 适用范围 1

2 规范性引用文件 1

3　术语和定义 1

4　方法原理 1

5　干扰和消除 2

6　试剂和材料 3

7　仪器和设备 4

8　样品 4

9　分析步骤 5

10 结果计算与表示 5

11　精密度和准确度 6

12　质量保证和质量控制 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和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50mm时，本方法测定磷酸盐（以P计）的检出限为0.01mg/L，测定范围0.04~1.00mg/L；测定总磷（以P计）的检出限为0.01mg/L，测定范围0.04~5.00mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 11893　　水质 总磷的测定　钼酸铵分光光度法

HJ/T91　　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。

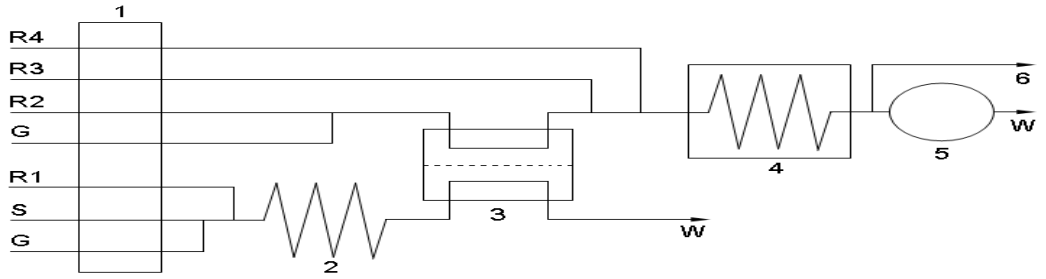
4.2 化学反应原理

4.2.1 磷酸盐的测定

试样中的正磷酸盐在酸性介质中、锑盐存在下，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 880nm 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℃±1℃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。



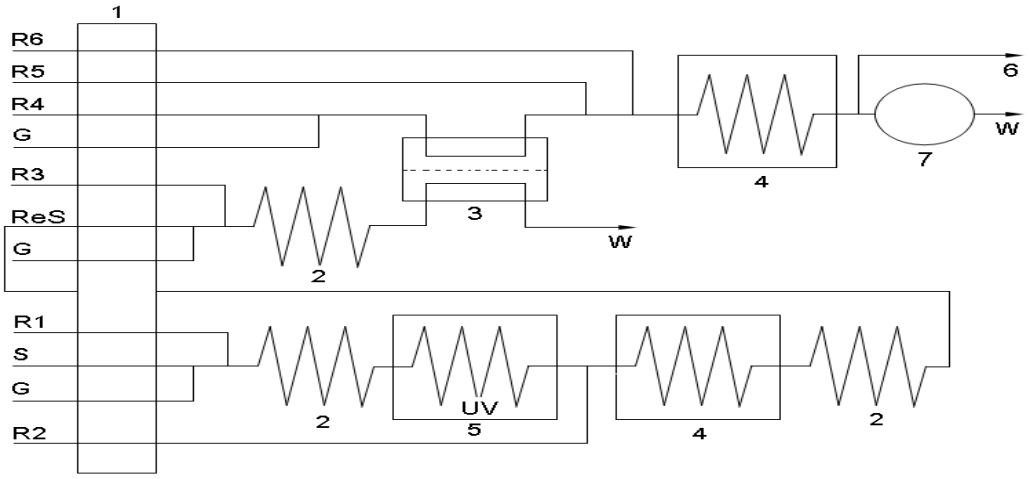
1 蠕动泵 2 混合反应圈 3 透析器（单元） 4 加热池（圈 ） 40℃

5 流动检测池 50mm 880nm 6 除气泡 S 试样 0.8ml/min G 空气

R1 酸试剂Ⅰ0.32ml/min（6.12） R2 表面活性剂溶液 0.80ml/min（6.19） W 废液

R3 钼酸铵溶液 0.23ml/min（6.16） R4 抗坏血酸溶液 0.23ml/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℃、40℃

5 紫外消解装置 6 除气泡 7 流动检测池 50mm 880nm S 试样 0.80ml/min

R1 过硫酸钾消解试剂 0.32ml/min（6.15） R2 酸试剂Ⅱ0.16ml/min（6.13） G 空气

R3 碱试剂 0.16ml/min（6.14） R4 表面活性剂溶液 0.80ml/min（6.19） W 废液

R5 钼酸铵溶液 0.23ml/min（6.16） R6 抗坏血酸溶液 0.23ml/min （6.18） ReS 二次进样 1.00ml/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、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的分析纯试剂，实验用水为新鲜制备、电导率小于 0.5 μS/cm（25℃）的去离子水。

6.1 硫酸（H_2SO_4）：$\rho(H_2SO_4)$=1.84g/ml。

6.2 氢氧化钠（NaOH）。

6.3 过硫酸钾（$K_2S_2O_8$）。

6.4 钼酸铵（$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$）。

6.5 酒石酸锑钾（$K(SbO)C_4H_4O_6\cdot ½H_20$）。

6.6 抗坏血酸（$C_6H_8O_6$）。

6.7 磷酸二氢钾（KH_2PO_4）：优级纯，105℃±5℃干燥恒重，保存在干燥器中。

6.8 焦磷酸钠（$Na_4P_2O_7\cdot 10H_2O$）：密闭保存。

6.9 5-磷酸吡哆醛（$C_8H_{10}NO_6P\cdot H_2O$）：纯度大于 95%。2℃~8℃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，ω=45~47%。

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

6.12 酸试剂Ⅰ：

量取 14ml 硫酸（6.1）慢慢地加入到约 800ml 水中。冷却后，加入 2ml FFD_6（6.10），加水稀释至 1000ml，并混匀。

6.13 酸试剂Ⅱ：

量取 160ml 硫酸（6.1）慢慢地加入到约 800ml 水中。冷却后，加入 2ml FFD_6（6.10），加水稀释至 1000ml，并混匀。

6.14 碱试剂：

称取 160g 氢氧化钠(6.2)溶于适量水中，冷却后，加入 2ml FFD_6（6.10），加水稀释至 1000ml，并混匀。

6.15 过硫酸钾消解试剂

量取 200ml 硫酸（6.1）加入到适量水中，加入 12g 过硫酸钾（6.3），溶解并冷却至室温，加水稀释至 1000ml 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 40ml 硫酸（6.1）溶于 800ml 水中，冷却后，加入 4.8g 钼酸铵（6.4），加入 2ml FFD_6（6.10），加水稀释至 1000ml，并混匀。该溶液在 4℃下保存，可稳定 1 个月。

6.17 酒石酸锑钾贮备溶液

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

6.18 抗坏血酸溶液

称取 18g 抗坏血酸（6.6），溶解于 800ml 水中，加入 20ml 酒石酸锑钾贮备溶液（6.17），

加水稀释至 1000ml 并混匀，盛于棕色具塞玻璃瓶中。该溶液在 4℃下保存，可稳定 7d。

6.19 表面活性剂溶液

在 1000ml 水中加入 2mlFFD$_6$（6.10）混匀。该溶液在 4℃下保存，可稳定 7d。

6.20 磷酸二氢钾标准贮备液：ρ(P)=1000mg/L

称取磷酸二氢钾（6.7）4.394g，溶解于适量水中，转移至 1000ml 容量瓶中，加入 2.5ml 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℃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：ρ(P) =100.0mg/L

量取 10.00ml 磷酸二氢钾标准贮备液（6.20）于 100ml 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：ρ(P) =10.0mg/L

量取 10.00ml 磷酸二氢钾标准中间液（6.21）于 100ml 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：ρ(P) =2.50mg/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：ρ(P) =500mg/L

称取 3.600g 焦磷酸钠（6.8），溶解于适量水中，转移至 1000ml 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）：ρ(P) =2.50mg/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：ρ(P) =500mg/L

称取 0.8561g（按纯度 100%计）5-磷酸吡哆醛（6.9），溶解于适量水中，转移至 200ml 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）：ρ(P) =2.50mg/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 50mm），数据处理单元。

7.2 分析天平：精度为 0.0001g。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

按照 HJ/T91 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 pH≤2，常温可保存 24h；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≤0.1mg/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 20min），系统开始进试剂，待基线再次稳定后，进行 9.2~9.4。

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 100ml，制备 6 个浓度点的标准系列。磷酸盐浓度分别为：0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L 和 1.00mg/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 100ml，制备 6 个浓度点的标准系列。总磷浓度分别为：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）按照公式（1）进行计算。

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

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 1.00mg/L 时，结果保留到小数点后第二位；大于或等于 1.00mg/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 家实验室对磷酸盐浓度为 0.10mg/L、0.50mg/L、0.90mg/L 统一样品进行了测定，实验室内的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：0.01mg/L，0.02 mg/L，0.03 mg/L；再现性限分别为：0.02 mg/L，0.02mg/L，0.05mg/L。

6 家实验室分别对总磷浓度为 0.50mg/L、2.5 mg/L、4.5mg/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，0.23mg/L，0.36mg/L。

11.2 准确度

11.2.1 磷酸盐

6 家实验室对磷酸盐浓度为 0.30mg/L±0.02mg/L 和 0.70 mg/L±0.04mg/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 家实验室对磷酸盐浓度为 0.05mg/L~0.29mg/L、0.21mg/L~0.43 mg/L、0.52mg/L~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 家实验室对总磷浓度为 0.22 mg/L±0.01mg/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 家实验室对总磷浓度为 0.15mg/L~1.33mg/L、1.15 mg/L~1.61 mg/L、1.97 mg/L~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γ≥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≤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浓度≤0.04mg/L时，平行样的相对偏差≤25%；当磷酸盐或总磷浓度>0.04mg/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。

或者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），按公式（2）计算水解或消解效率 R，R 应大于 90%。

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

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 为减小基线噪音，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30min。每周用清洗溶液（6.28）清洗管路30min，再用水清洗30min。

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FFD_6（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。