

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□—201□

水质 内吸磷的测定 气相色谱法

Water Quality-Determination of Demeton by Gas Chromatography

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	4
9 精密度和准确度	4
10 质量保证和质量控制.....	5
11 废物处理	6

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，规范水中内吸磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中内吸磷的气相色谱法。

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：江苏省泰州市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、无锡市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、常州市环境监测中心站和南京市环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 内吸磷的测定 气相色谱法

1 适用范围

本标准规定了测定水中内吸磷的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中内吸磷的测定。

当取样量为 100ml 时，本标准中内吸磷-O 的方法检出限为 0.16 μ g/L，测定下限为 0.64 μ g/L；内吸磷-S 的方法检出限为 0.35 μ g/L，测定下限为 1.40 μ g/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。

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 方法原理

用二氯甲烷萃取样品中的内吸磷-O 和内吸磷-S，萃取液经无水硫酸钠脱水干燥，并浓缩、定容后，由气相色谱仪-火焰光度检测器（FPD）分离和检测，根据保留时间定性，外标法定量。

4 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。

4.1 二氯甲烷：色谱纯。

4.2 丙酮：色谱纯。

4.3 氯化钠。

4.4 无水硫酸钠：

使用前在箱式电炉中于 400℃ 下灼烧 4h，冷却后装入磨口玻璃瓶中，置于干燥器中保存。

4.5 内吸磷标准物质：纯度为 90.9%，其中内吸磷-O 含量为 28.7%，内吸磷-S 含量为 62.2%。

4.6 内吸磷标准使用液

准确称取一定量的内吸磷标准物质（4.5），用丙酮（4.2）配置成浓度为 115.0mg/L 的溶液，其中内吸磷-O 的浓度为： $\rho=33.0$ mg/L，内吸磷-S 的浓度为： $\rho=71.5$ mg/L。或购买市售有证标准物质。

4.7 载气：氮气，纯度 $\geq 99.999\%$ 。

4.8 燃烧气：氢气，纯度 $\geq 99.95\%$ 。

4.9 辅助气：压缩空气。

5 仪器和设备

5.1 气相色谱仪：具有火焰光度检测器。

5.2 色谱柱 1：石英毛细柱，30m 长，内径 0.25mm，内涂 1%苯基甲基聚硅氧烷，涂层厚度 0.25 μm 。或其他等效毛细管柱。

5.3 色谱柱 2：石英毛细柱，30m 长，内径 0.25mm，内涂 35%苯基甲基聚硅氧烷，涂层厚度 0.25 μm 。或其他等效毛细管柱。

5.4 氮吹浓缩仪。

5.5 振荡器。

5.6 分液漏斗：250ml。

5.7 微量注射器：10 μl ，100 μl ，250 μl 。

5.8 玻璃层析柱：内具砂芯，内径 1cm，长度 25cm，内填约 10cm 高度无水硫酸钠（4.4）。

5.9 箱式电炉。

5.10 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

6.1 样品的采集和保存

参照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集和保存。用洁净的磨口玻璃瓶采集样品，不得留有顶上空间或气泡。采集后应及时进行萃取，萃取液于 2~5℃ 下可保存 7d。

6.2 试样的制备

6.2.1 萃取

量取 100.0ml 水样至 250ml 分液漏斗中，加入 5g 氯化钠（4.3），溶解后加入 15.0ml 二氯甲烷（4.1），手动振荡放气后置于振荡器上剧烈振荡 5min，静置 15min 分层。将二氯甲烷萃取液转移至 100ml 烧杯中。重复萃取一次，合并二氯甲烷萃取液。

注：对于成分比较复杂的生活污水、工业废水，如果萃取过程中乳化现象严重，需要采用搅动、离心、用玻璃棉过滤等方法破乳，完成两相分离，也可采用冷冻的方法破乳。

6.2.2 净化

将上述二氯甲烷萃取液通过玻璃层析柱脱水，再以少量二氯甲烷（4.1）洗涤烧杯 2~3 次，将洗涤液一并过玻璃层析柱脱水转移至烧杯中，收集所有脱水后的二氯甲烷至浓缩管中，

氮吹浓缩近干后，用丙酮（4.2）定容至 1.0ml，待测。

6.3 空白试样的制备

量取 100.0ml 实验用水代替水样，按照与试样的制备（6.2）相同操作步骤，制备空白试样，待测。

7 分析步骤

7.1 参考色谱条件

色谱柱流速：1.0ml/min（恒流模式）；柱箱温度：初始温度 70℃，保持 3min，以 20℃/min 的速率升至 150℃，再以 5℃/min 的速率升至 190℃保持 2min；进样口温度：250℃，采用分流进样，分流比 10: 1；检测器温度：220℃；氢气流速：75ml/min，空气流速：400.0ml/min；进样体积：1.0μl。

7.2 校准

7.2.1 定性分析

取一定量的内吸磷标准溶液（4.6），用丙酮（4.2）稀释至 0.20mg/L，取 1μl 进样，使用色谱柱 1 进行分离，按照参考色谱条件（7.1）进行测定，以内吸磷色谱峰的保留时间定性。内吸磷标准色谱图，见图 1。

如果目标化合物有检出，应用色谱柱 2 辅助定性予以确认。

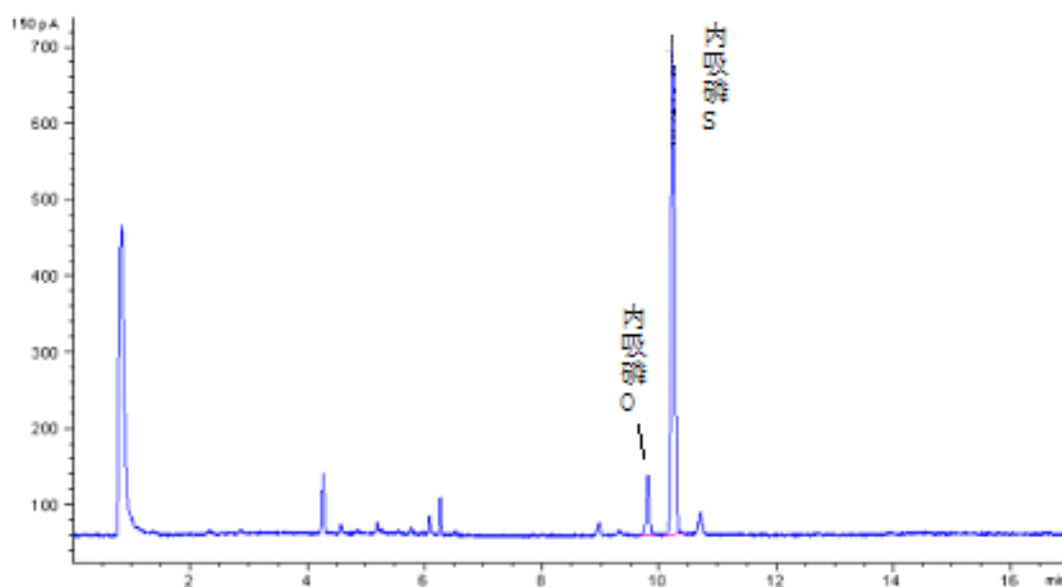


图 1 内吸磷标准色谱图

7.2.2 绘制工作曲线

取 6 个 5ml 容量瓶，分别加入适量丙酮（4.2），再用微量注射器分别加入内吸磷标准溶液（4.6）0.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0μl，制备浓度为 0.00、0.460、1.15、2.30、

5.75、11.5mg/L 的内吸磷标准系列。其中，内吸磷-O 的标准系列浓度分别为：0.000、0.132、0.330、0.660、1.65、3.30mg/L，内吸磷-S 的标准系列浓度分别为：0.000、0.286、0.715、1.43、3.58、7.15mg/L。按照参考色谱条件（7.1），由低浓度到高浓度依次取 1.0μl 注入气相色谱仪进行测定。以标准系列质量浓度（mg/L）为横坐标，对应的色谱峰响应值（峰高或峰面积）为纵坐标，绘制工作曲线。

7.3 测定

量取 1.0μl 待测试样（6.2），按照参考色谱条件（7.1）进行测定，记录峰高或峰面积。

7.4 空白试验

量取 1.0μl 待测空白试样（6.3），按照参考色谱条件（7.1）进行测定，记录峰高或峰面积。

8 结果计算与表示

8.1 结果计算

样品中内吸磷（内吸磷-O 和内吸磷-S 含量之和）的浓度（mg/L），按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 + \rho_2)}{V_1} \times V_2 \times 1000 \quad (1)$$

式中：

ρ——样品中内吸磷的浓度，μg/L；

ρ₁——从工作准曲线上查得试样中内吸磷-O 的浓度，mg/L；

ρ₂——从工作准曲线上查得试样中内吸磷-S 的浓度，mg/L；

V₁——水样体积，ml；

V₂——浓缩液体积，ml。

8.2 结果表示

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

9 精密度和准确度

9.1 精密度

5 家实验室分别对含内吸磷-O 浓度为 1.32μg/L、13.2μg/L、26.4μg/L 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.72%~7.02%、1.87%~4.72%、1.77%~5.21%；实验室间相对标准偏差分别为：7.17%、14.5%、9.36%；重复性限分别为：0.189μg/L、1.50μg/L、

2.45 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：0.329 $\mu\text{g/L}$ 、6.01 $\mu\text{g/L}$ 、7.63 $\mu\text{g/L}$ 。

5 家实验室分别对含内吸磷-S 浓度为 2.86 $\mu\text{g/L}$ 、28.6 $\mu\text{g/L}$ 、57.2 $\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：2.81%~6.38%、1.32%~3.39%、1.35%~1.89%；实验室间相对标准偏差分别为：4.23%、3.01%、1.10%；重复性限分别为：0.351 $\mu\text{g/L}$ 、2.02 $\mu\text{g/L}$ 、2.64 $\mu\text{g/L}$ ；再现性限分别为：0.453 $\mu\text{g/L}$ 、2.92 $\mu\text{g/L}$ 、2.68 $\mu\text{g/L}$ 。

9.2 准确度

9.2.1 有证标准物质/标准样品试验

5 家实验室分别对含内吸磷-O 浓度为 1.32 $\mu\text{g/L}$ 、13.2 $\mu\text{g/L}$ 、26.4 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准物质进行了测定，相对误差分别为-6.25%~8.70%、-5.45%~8.70%、-5.85%~4.08%；相对误差最终值分别为：3.41% $\pm$ 11.6%，0.93 $\pm$ 10.0%，-1.19% $\pm$ 6.4%。

5 家实验室分别对含内吸磷-S 浓度为 2.86 $\mu\text{g/L}$ 、28.6 $\mu\text{g/L}$ 、57.2 $\mu\text{g/L}$ 的统一标准物质进行了测定，相对误差分别为-5.76%~5.44%、-9.14%~2.84%、-5.02%~3.61%；相对误差最终值分别为：-2.06% $\pm$ 7.8%，-6.38% $\pm$ 5.3%，-0.47% $\pm$ 6.6%。

9.2.2 实际样品加标试验

5 家实验室分别对三种统一实际样品进行了加标分析测定，加标量分别为：0.132 μg 、1.32 μg 、2.64 μg ，加标回收率分别为：75.8%~90.9%，83.0%~105%，79.6%~93.6%；加标回收率最终值分别为：83.8% $\pm$ 12.9%，93.1% $\pm$ 14.5%，87.4% $\pm$ 10.6%。

5 家实验室分别对三种统一实际样品进行了加标分析测定，加标量分别为：0.286 μg 、2.86 μg 、5.72 μg ，加标回收率分别为：82.5%~102%，86.7%~103%，92.3%~103%；加标回收率最终值分别为：90.4% $\pm$ 13.2%，93.4% $\pm$ 12.3%，96.8% $\pm$ 7.8%。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批（20 个）样品，必须至少做一个实验室空白，空白试验结果应低于方法检出限。如果测定结果超过方法检出限，说明实验室环境或所使用的试剂本身有污染，分析样品前必须进行校正。

10.2 校准

每次分析样品时，均应绘制工作曲线。工作曲线的相关系数应大于等于 0.995。

连续校准应在空白和样品分析之前进行。目标化合物的百分偏差不得高于最近一次初始校准浓度的 20%以上，否则应重新绘制工作曲线。

10.3 平行样测定

每批（20 个）样品应至少做 10%的平行样品测定，水样与平行样品测定结果的相对偏差应在 10%以内。

10.4 样品加标回收率测定

每批（20 个）样品至少做一次加标回收率测定，实际样品加标回收率应在 70%~120%以内。

11 废物处理

内吸磷属于有毒有机污染物，实验过程中所使用的标准物质应严格管理，用后不能随意倾倒，应放置在适当的密闭容器中封存，妥善处理。

实验过程中产生的大量有机废液，应放置于适当的密闭容器中保存，实验结束后，实验器具应洗涤干净，有机废液应放置于适当的密闭容器中保存，妥善处理。
