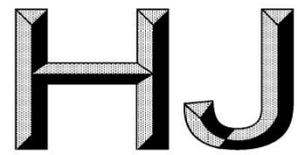


附件4



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□□-202□

水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法

Water quality — Determination of total phosphorus—
Ammonium molybdate- portable photometric method

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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 方法原理	1
4 干扰和消除	1
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	3
7 样品	3
8 分析步骤	4
9 结果计算与表示	5
10 准确度	5
11 质量保证和质量控制	6
12 注意事项	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》《中华人民共和国海洋环境保护法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中总磷的便携式测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中总磷的钼酸铵-便携式光度法。

本标准为首次发布。

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：天津市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、山东省德州生态环境监测中心、大连市生态环境事务服务中心、江苏省南京环境监测中心、天津市滨海新区生态环境监测中心和山西省生态环境监测和应急保障中心（山西省生态环境科学研究院）。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法

警告：实验中所使用的硫酸有较强的腐蚀性，试剂配制应在通风橱内或通风环境中进行。在实验室及现场操作时均应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。样品消解过程应盖好保护罩。

1 适用范围

本标准规定了测定水中总磷的钼酸铵-便携式光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中总磷的污染溯源排查、水质趋势调查、污染物排放达标或超标的初步判定等的现场测定。

取样体积 5.0 mL，检测光程 16 mm 时，方法检出限为 0.05 mg/L，测定下限为 0.20 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。凡是注明日期的引用标准，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用标准，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。其他文件被新文件废止、修改、修订的，新文件适用于本标准。

GB 17378.3	海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输
HJ 91.1	污水监测技术规范
HJ 91.2	地表水环境质量监测技术规范
HJ 164	地下水环境监测技术规范
HJ 442.3	近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测
HJ 589	突发环境事件应急监测技术规范

3 方法原理

样品在中性或酸性介质中，于 125 °C ± 5 °C 条件下，经过硫酸钾消解，将各种形态的磷转化为正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在铋盐存在下生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色络合物，在波长 690 nm ~ 710 nm 处具有特征吸收，在一定范围内其吸光度与试样中总磷的质量浓度成正比。

4 干扰和消除

4.1 色度对测定结果有干扰，可采用色度补偿法消除干扰，具体操作为：取双份样品（取样量一致）按照 7.2 相同步骤进行试样制备，冷却后，一份样品按照 8.4 相同步骤进行显色反应，另一份样品加入 0.6 mL 色度补偿液（5.11），但不加抗坏血酸（5.9）和钼酸盐溶液（5.10），替代空白试样进行调零。

4.2 浊度大于 200 时对测定结果有干扰，应在消解前使用注射器（6.4）和水系针式微孔滤膜

过滤器（6.5）过滤后测定。

4.3 在酸性条件下，砷大于 2 mg/L 时干扰测定，铬大于 50 mg/L 时干扰测定，硫化物大于 2 mg/L 时干扰测定，可适当稀释样品后进行测定，稀释后总磷的浓度不低于方法测定下限。

注 1：如现场不具备判断是否存在色度（4.1）或浊度（4.2）干扰的条件，可对所有样品进行色度/浊度补偿。

注 2：现场测定前应充分了解水体污染状况，特别是在应急等特殊监测工作中，如果已知水体中投放了大量药剂，应根据实际情况记录并判断是否存在干扰，也可通过样品稀释前后测定结果比对或加标回收率测定等方式判断是否存在干扰。如存在干扰选择以上方式消除干扰，并对干扰的判断和消除过程进行记录。如存在干扰，但现场不具备消除干扰的条件或无法消除，可留样送至实验室，按实验室相关分析方法测定。

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试剂，实验用水为不含总磷的纯水或经空白试验检查合格的纯水。

5.1 硫酸（ H_2SO_4 ）： $w \in [95\%, 98\%]$ 。

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

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

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

5.5 酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 。

5.6 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）：基准试剂或优级纯。

使用前应于 105 °C ~ 110 °C 烘干 2 h，置于干燥器内冷却至室温，备用。

5.7 硫酸溶液。

在不断搅拌下，将 250 mL 硫酸（5.1）缓慢加入到 250 mL 水中，冷却后贮存于试剂瓶中，常温密封可保存 6 个月。

5.8 过硫酸钾溶液： $\rho(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 50 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 过硫酸钾（5.2）溶解于适量水并稀释至 200 mL。此溶液贮存于试剂瓶中，常温密封可保存 1 个月。

5.9 抗坏血酸溶液： $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 100 \text{ g/L}$ 。

称取 10.0 g 抗坏血酸（5.3）溶解于适量水并稀释至 100 mL。此溶液贮存于棕色试剂瓶中，0 °C ~ 4 °C 冷藏密封可保存 1 周，如变色须重新配制。

5.10 钼酸盐溶液。

称取 13.0 g 钼酸铵（5.4）溶解于 100 mL 水中；另取 0.35 g 酒石酸锑钾（5.5）溶解于 100 mL 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液缓慢加到 300 mL 硫酸溶液（5.7）中，再加入酒石酸锑钾溶液混合均匀。此溶液贮存于棕色玻璃瓶中，0 °C ~ 4 °C 冷藏密封可保存 1 个月。

5.11 色度补偿液。

将硫酸溶液（5.7）和抗坏血酸溶液（5.9）按照体积比 2:1 混合，临用现配。

5.12 总磷标准贮备液： $\rho(\text{P}) = 500 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.1970 g 磷酸二氢钾（5.6）溶解于适量水，转移至 1000 mL 容量瓶中，加入约 800 mL

水后，添加 5 mL 硫酸（5.1），用水定容，摇匀。此溶液贮存于玻璃瓶中，常温密封可保存 6 个月。亦可购买市售有证标准物质，按照证书要求正确使用和保存。

5.13 总磷标准使用液： $\rho(\text{P})=10 \text{ mg/L}$ 。

准确移取 5.00 mL 总磷标准贮备液（5.12）至 250 mL 容量瓶中，用水定容，混匀，临用现配。

注：5.1~5.11 亦可采用与便携式光度计（6.1）配套的商品化预制试剂，其主要成分为过硫酸钾、抗坏血酸、酒石酸锶钾和钼酸铵，按照说明书正确使用和保存。

6 仪器和设备

6.1 便携式光度计：具有光学测量模块、结果自动计算等功能，可存储校准曲线或内置测量程序，可直接显示总磷的浓度。配备 16 mm 比色管或其它光程比色皿。具备与现场监测条件相匹配的防水防尘等级。

6.2 消解器：具有温度实时显示和计时功能。温度 $90^{\circ}\text{C}\sim 165^{\circ}\text{C}$ 可调， 125°C 下温度示值误差不超过 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 、温度波动度不超过 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、温度均匀性不超过 3°C ；消解时间（30 min）示值误差不超过 $\pm 5 \text{ s}$ 。外壳防烫，具备透明且通风的防护盖。加热孔深度应高于消解管内液面高度。

6.3 消解管：玻璃材质；带盖密封；耐酸、碱，耐低、高温骤变，在 165°C 温度下能承受 600 kPa 的压力；直径 10 mm~20 mm；容量不低于 12 ml；可与便携式光度计配套使用。

6.4 注射器：10 mL。

6.5 水系针式微孔滤膜过滤器：孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 。

6.6 移液器：100 $\mu\text{L}\sim 1000 \mu\text{L}$ 、1 mL~10 mL，可调。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集与保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 589、HJ 442.3、GB 17378.3 等相关规定采集样品，尽快测定。如不能尽快测定或需要留存样品，海水样品按照 HJ 442、GB 17378.3 的相关规定保存，其他样品在采集后立即加入硫酸（5.1）至 $\text{pH}\leq 2$ ，常温可保存 24 h；或贮存在聚乙烯瓶中冷冻可保存 1 个月。

注：如需留存样品并按实验室分析方法测定，则应按照相应的实验室分析方法规定进行采集与保存。

7.2 试样制备

准确移取 5.00 mL 样品至消解管（6.3）中，加入 0.80 mL 过硫酸钾溶液（5.8），拧紧瓶塞，放入消解器中，待温度达到 125°C 开始计时 30 min。消解过程中温度保持 $125^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，且不得打开瓶塞，冷却后待测。

注：在应急等特殊监测工作中，如果已知水体中投放了大量药剂，导致颗粒物含量高，消解前应使用注射器（6.4）和水系针式微孔滤膜过滤器（6.5）过滤后测定。

7.3 现场空白试样制备

用实验用水代替样品，按照与试样制备（7.2）相同的步骤进行现场空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 测定前准备

按照仪器说明书开启便携式光度计（6.1），选定测量波长或测量程序，确认仪器能正常工作。

8.2 仪器分析参考条件

测量波长：690 nm~710 nm（选择此范围内的一个波长）。环境温度：15 °C~40 °C。

其他条件参考仪器说明书进行选择。

8.3 校准曲线的建立

8.3.1 校准曲线的配制

分别准确移取 0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 和 6.00 mL 总磷标准使用液（5.13）于 8 个 50 mL 容量瓶中，用水定容，混匀。配制成总磷（以 P 计）质量浓度分别为 0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.20 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L、1.00 mg/L 和 1.20 mg/L 的标准系列溶液。此为参考浓度，可根据实际样品情况或设备量程调整曲线浓度范围。分别准确移取 5.00 mL 上述标准系列溶液于消解管（6.3）中，按（7.2）相同的步骤进行标准系列溶液试样的制备。

8.3.2 校准曲线的测定

向装有制备好的标准系列溶液试样（8.3.1）的消解管（6.3）中依次加入 0.20 mL 抗坏血酸溶液（5.9）和 0.40 mL 钼酸盐溶液（5.10），旋紧瓶盖，颠倒混匀，15 °C~40 °C 条件下显色 15 min 后，按照仪器分析参考条件（8.2），用标准系列空白浓度点进行调零，再依次从低到高测量校准系列的校正吸光度，以校正吸光度为纵坐标，对应的总磷（以 P 计）标准系列溶液质量浓度（mg/L）为横坐标建立校准曲线，将曲线回归方程和线性相关系数等信息保存至仪器测量程序中。校准曲线可在实验室提前建立和保存，现场可调用。

如使用仪器配套的商品化预制试剂，可按照上述步骤用预制试剂建立校准曲线并保存。如更换预制试剂批次，须在使用前按照 11.1 进行仪器性能核查。测定样品与测定校准曲线所使用的试剂应保持一致，自配试剂和预制试剂不得交叉使用。

8.4 试样测定

将制备好的试样（7.2）按照 8.3.2 的步骤进行测定，以空白试样（8.5）调零，测定试样的校正吸光度，读取试样中总磷浓度。如果试样浓度超过校准曲线上限，可使用移液器（6.6）稀释样品，重新按照试样制备（7.2）步骤消解后测定，直接稀释的最小取样体积 ≥ 0.1 mL，稀释的剩余体积用移液器（6.6）吸取水补足。

8.5 现场空白试样的测定

按照与试样测定（8.4）相同的步骤，以实验用水调零测定现场空白试样（7.3）的吸光度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中总磷的浓度按式（1）计算：

$$\rho_P = \rho \times D \quad (1)$$

式中： ρ_P ——样品中总磷的质量浓度（以 P 计），mg/L；

ρ ——试样中总磷的质量浓度（以 P 计），mg/L；

D ——样品的稀释倍数。

9.2 结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限一致，最多保留 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室分别对含总磷浓度为 0.218 mg/L、0.618 mg/L、1.45 mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 1.1 %~4.2 %、0.32 %~1.3 %、0.82 %~2.7 %；实验室间相对标准偏差分别为 5.8 %、2.3 %、2.0 %；重复性限分别为 0.01 mg/L、0.02 mg/L、0.06 mg/L；再现性限分别为 0.03 mg/L、0.04 mg/L、0.10 mg/L。

6 家实验室分别对总磷浓度范围为 0.27 mg/L~0.45 mg/L、0.18 mg/L~0.35 mg/L、0.92 mg/L~1.14 mg/L、1.50 mg/L~2.25 mg/L、0.21 mg/L~0.24 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水非统一实际样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差范围分别为 0 %~4.2 %、1.3 %~6.3 %、1.1 %~3.4 %、0 %~3.3 %、1.2 %~4.6 %、3.9 %~8.2 %。

10.2 正确度

6 家实验室分别对总磷浓度为 0.218 mg/L、0.618 mg/L、1.45 mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差范围分别为 -15 %~-1.4 %、-4.9 %~1.9 %、-4.8 %~0.69 %；相对误差最终值分别为 -4.4 %±10.4 %、-0.88 %±4.6 %、-1.3 %±4.0 %。

6 家实验室分别对总磷浓度范围为 0.27 mg/L~0.45 mg/L、0.18 mg/L~0.35 mg/L、0.92 mg/L~1.14 mg/L、1.50 mg/L~2.25 mg/L、0.21 mg/L~0.24 mg/L，加标浓度范围为 0.10 mg/L~0.40 mg/L、0.20 mg/L~0.40 mg/L、1.00 mg/L~4.00 mg/L、1.00 mg/L~2.00 mg/L、0.10 mg/L~0.40 mg/L 的地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水非统一实际样品进行了 6 次加标回收重复测定：加标回收率范围分别为 90.0 %~102 %、75.0 %~105 %、66.0 %~113 %、88.5 %~106 %、80.0 %~115 %。

11 质量保证和质量控制

11.1 仪器性能核查

仪器使用期间，每季度至少进行 1 次标准曲线核查；每次现场监测前应进行核查，核查过程在实验室内或现场进行均可。核查结果应满足以下要求：选择曲线中间点标准溶液按照试样测定（8.4）的步骤进行操作，测定值的相对误差应在±15%以内，否则须重新建立校准曲线。

如使用仪器配套的商品化预制试剂，可按照上述方法对试剂进行验收或有效性核查；如更换试剂应重新建立校准曲线并按照上述方法进行核查。

11.2 现场空白

每次至少测定 1 个现场空白，测定结果应低于方法检出限。

11.3 校准曲线

建立的校准曲线相关系数 ≥ 0.995 。

11.4 平行样

每批样品（ ≤ 20 个）应至少测定 1 个平行样，平行样的相对偏差应在±20%以内。

11.5 基体加标和质控样品

每批样品（ ≤ 20 个）应至少测定 1 个基体加标样品或有证标准样品，加标回收率应在 60%~120%之间；有证标准样品测定值应在其不确定度范围内，或者相对误差在±15%以内。

12 注意事项

12.1 如仪器配套的消解管（6.3）即为比色管，须进行消解管的一致性检查。每批次消解管随机抽取 20%（ ≤ 10 个至少抽取 2 个），当仪器稳定后，以空气调零，将标记了刻线的消解管插入比色池，在测定波长下，记录吸光度 A_0 ，顺时针和逆时针分别旋转 90° ，记录吸光度 A_1 和 A_2 ，分别计算与 A_0 的差值，差值 ≤ 0.015 则表明该消解管均匀度较好，可以使用。另外分别统计所有抽查消解管 A_0 、 A_1 、 A_2 的平均值，并计算每个消解管 A_0 、 A_1 、 A_2 与其平均值的差值，若这些差值均 ≤ 0.015 则表示同批次消解管可以使用，否则须将所有消解管进行检查，满足上述要求的消解管才能作为比色管使用。

12.2 如仪器配套专用比色管无明确方向标识，可自加刻线标注。每次测试时应注意放入仪器的位置保持一致。

12.3 若消解管和比色管需重复利用，则在样品测试结束后应用水充分清洗，避免试样之间的干扰。

12.4 需稀释的样品应在过滤后混匀的试样中移取。最小取样体积 ≥ 0.1 mL，单次稀释倍数不超过 100 倍。

12.5 若基体加标回收率不合格，可采用稀释样品进行测定，稀释后总磷的浓度不低于方法测定下限，同时测定 1 个基体加标样品，并满足 11.5 的要求。若基体加标回收率仍不合格，说明

存在基体干扰，本方法不适用。
