

附件5

《水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法
(征求意见稿)》编制说明

《水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法》标准编制组

二〇二五年八月

项目名称：水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法

项目统一编号：997.2-5

项目承担单位：天津市生态环境监测中心、河北省生态环境监测中心

编制组主要成员：王琳、郭晶晶、张亚尼、于晓青、刘振羽、时庭锐、徐彬、车轩、廉鑫

环境标准研究所技术管理负责人：裴淑玮

中国环境监测总站技术管理负责人：杨依然

生态环境监测司项目负责人：仇鹏

目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	标准制订的必要性分析	4
2.1	总磷的环境危害	4
2.2	相关生态环境质量标准和排放标准的需要	5
2.3	相关法律法规要求	11
2.4	现场快速监测技术发展的需要	12
2.5	应急监测和环境管理工作的需要	12
3	国内外相关标准分析方法研究	12
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法	13
3.2	国内相关分析方法研究	15
3.3	文献资料研究	20
3.4	与本标准的关系	20
4	标准制订的基本原则和技术路线	21
4.1	标准制订的基本原则	21
4.2	标准制订的技术路线	22
5	方法研究报告	23
5.1	方法研究的目标	23
5.2	方法原理	23
5.3	试剂和材料	23
5.4	仪器和设备	25
5.5	样品	26
5.6	分析步骤	36
5.7	实验室内方法特性指标确认	44
5.8	结果计算与表示	51
6	方法比对	51
7	方法验证	53
7.1	方法验证方案	53
7.2	方法验证过程及结论	56
8	标准实施建议	59
9	专家文审修改意见说明	59
10	参考文献	62
	附件一	63

《水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

根据原环境保护部办公厅下发的《关于开展 2007 年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2007〕544 号），《水质 优先物应急监测方法 便携式分光光度法（COD、TOC、总磷、总氮、铅、砷、铝、硼、溴、钾、锌、钴、铬、硫化物、挥发酚等）》标准制定任务的承担单位为河北省生态环境监测中心，项目统一编号为：997.2。2025 年 3 月，生态环境部生态环境监测司下达《关于同意调整生态环境监测标准编制单位和负责人的函》（环测便函〔2025〕29 号），将该项目的承担单位变更为天津市生态环境监测中心和河北省生态环境监测中心。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2007 年原河北省环境监测中心站接到任务通知后，成立了标准编制组，完成了任务书和合同的填报。编制组成员开展了相关资料和标准的调查工作，包括国内外相关分析方法的调研，查阅相关分析方法文献以及国内外相关的环境质量标准及污染物排放标准。在广泛阅读、认真研究相关资料的基础上，结合实际工作中遇到的问题和总结的相关经验，制定了工作方案，开展了方法条件试验。同时，编写了开题报告和标准草案。

1.2.2 开题论证

2010 年 10 月 18 日，原环境保护部科技标准司组织在北京召开项目开题论证会，编制组汇报了标准编制工作情况，与会专家形成以下具体修改意见和建议：按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168—2010）和《国家污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10 号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作；将标准名称改为《水质 应急监测 便携式分光光度法》，适用于 COD、总磷、总氮、氨氮、氰化物、硫化物、挥发酚、铅、砷、镍、锌、钴、六价铬的定量、半定量监测；经过进一步调研后，如果条件允许，适当增加目标污染物的监测种类；进一步进行方法的“干扰和消除”方面的研究；考虑应急监测的实际情况，确定方法的定量范围；针对国家有证标准物质及不同浓度，几种有代表性的试剂样品，采用该方法进行国内外同类仪器的比对实验，与国家标准方法进行比对实验。

1.2.3 技术研讨

2020 年 5 月 29 日，召开专家研讨会，编制组汇报了标准编制工作情况，专家组听取了标准编制组关于标准编制情况的汇报，经质询、讨论，形成会议纪要，其中修改意见和

建议如下：进一步完善标准文本和编制说明，做好目前国内外市场相关仪器的调研工作，建议该方法为便携式光度法的通用要求；考虑应急监测的实际情况以及便携式光度法仪器现场监测条件的局限性，建议进一步明确该标准方法的定性、半定量适用范围；开题报告中《水质 应急监测 便携式分光光度法》中适用于 COD、总磷、总氮、氨氮、氰化物、硫化物、挥发酚、铅、砷、镍、锌、钴、六价铬项目，鉴于光度法适用范围广、监测项目多，但按照一个标准文本的模式编写所有参数内容会非常繁杂，且与标准编制要求不相符，尤其是容易让标准使用者在使用过程中混淆其中的内容，不利于标准的推广使用，建议根据实际应用情况选择几个有代表性的不同种类的项目，每个项目单独编制标准方法并予以验证；按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）和《国家污染物监测方法标准制修订工作暂行要求》（环科函〔2009〕10号）的要求开展实验、验证和标准草案的编制工作。

2020年10月25日，召开专家研讨会，编制组汇报了标准编制工作情况，专家组听取了标准编制组关于标准编制情况的汇报，经质询、讨论，形成会议纪要，其中修改意见和建议如下：进一步完善和细化验证方案；做好国内市场相关仪器的调研。验证时选择有代表性的验证单位，并使用市场主流的仪器设备；鉴于光度法适用范围广、监测项目多，建议优先选择 COD_{Cr}、总磷、总氮、氨氮、六价铬等项目单独编制标准方法，进行验证；按照 HJ 168 和 HJ 565 的要求开展实验、验证和标准文本的编制工作。

1.2.4 结题论证会

2020年10月28日，参加生态环境部法规与标准司和生态环境监测司主持的国家环境保护标准结题论证会，与会专家组听取了标准主编单位关于标准编制情况与工作进展、标准编制思路、标准开展建议等汇报，经质询、讨论，形成如下意见：标准编制单位已开展部分实验室内研究，并初步筛选验证单位，编制单位愿意继续承担并承诺按时完成；根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》第二十四条有关规定，专家建议该标准制修订计划继续执行。

结题论证会后，河北省生态环境监测中心充分考虑2次研讨会和结题论证会专家组意见，经评估难以独立完成5项标准编制任务，与天津市生态环境监测中心协商，后续总氮和总磷等2项方法研究工作主要由天津市生态环境监测中心承担。

1.2.5 查询国内外相关标准和文献资料

2020年11月，天津市生态环境监测中心成立标准编制组，根据《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环规法规〔2020〕4号）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，并根据国内相关质量标准，对目前水质总磷测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴的基础上，对样品采集、前处理、比色等测定过程进行了初步的研究和探讨，拟定标准方法制定的基本原则和技术路线。

1.2.6 编写开题论证报告和标准文本草案

2020年12月，标准编制组根据拟定的技术路线，进行了方法现状、仪器现状以及现场快速监测需求调研，在实验室内对不同商品化设备的应用开展了校准、样品预处理、样

品测试、试剂质量检查、不同类型实际样品测试等比对试验，在此基础上编写了开题论证报告及标准文本草案。

1.2.7 召开开题论证会

2023年9月13日，由生态环境部生态环境监测司组织专家召开了线上开题论证会。专家委员会听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，专家委员会通过了本项目的开题论证，并提出以下修改意见：进一步完善适用范围、试剂包的核查、检出限的确定、质量控制要求、现场实验用水、干扰和消除等内容。会后，标准编制组根据意见进一步完善了工作方案和技术路线。

1.2.8 组织方法验证

2024年10月~2025年1月组织了6家有资质的实验室进行方法验证工作。2025年2月，标准编制组进行了各实验室数据的汇总和整理工作，并编写完成了方法验证报告。

1.2.9 编写标准征求意见稿和编制说明

2025年2月~3月，标准编制组根据方法验证的结果编写《水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法》的征求意见稿标准文本和编制说明。

1.2.10 标准征求意见稿技术审查会前审查与函审

2025年3月，编制单位将标准征求意见稿提交生态环境部环境标准研究所审查。

2025年4月，生态环境部环境标准研究所开展标准征求意见稿专家函审。

2025年5月，编制单位针对专家函审意见，修改完善标准征求意见稿及编制说明。

1.2.11 召开征求意见稿技术审查会

2025年8月，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿技术审查会（视频会）。专家组听取了标准编制组的汇报，经过质询、讨论，形成以下审查意见：

（1）标准文本修改完善适用范围，补充完善质量保证质量控制和注意事项相关内容；

（2）编制说明中完善干扰和消除的试验数据，补充说明适用范围的确定依据，明确使用预制试剂的使用条件和控制要求；

（3）按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）和《环境保护标准编制出版技术指南》（HJ 565-2010）对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，标准编制组根据征求意见稿技术审查会意见，进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.12 召开征求意见稿专家研讨会

2025年9月，生态环境部生态环境监测司组织召开了本标准征求意见稿专家研讨会（视频会）。专家组听取了标准编制组对标准文本和编制说明的内容介绍，对标准文本的适用范围进行质询、讨论，形成以下意见：

（1）建议将标准文本适用范围第二款“本方法适用于地表水、地下水、工业废水、生

生活污水和海水中总磷的应急监测、污染溯源排查监测、水质趋势调查监测等工作的现场测定”修改为“本方法适用于地表水、地下水、工业废水、生活污水和海水中总磷的应急监测、监督监测、自行监测等工作的现场测定”；

(2) 在标准文本中增加“其中作为行政处罚依据的，应同步留样”的相关表述。

会后，标准编制组根据征求意见稿专家研讨会意见，进一步修改完善了标准征求意见稿和编制说明。

1.2.13 召开针对便携标准的司务会

2025年12月，监测司召开了便携式标准的司务会，将本便携系列的标准适用范围增加下列表述：适用于污染溯源排查、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。

2 标准制订的必要性分析

2.1 总磷的环境危害

总磷是评价水质的重要指标，是水体的一种营养元素。由于人为或自然的因素，磷在湖、库等水域中逐渐富集，当它在水体中过量存在（如超过 0.2 mg/L）时，会引起藻类的大量滋长，使水质恶化，该过程称为“富营养化”。在这个过程中，水体由于藻类大量增殖和腐烂分解，消耗水中的溶解氧，损害鱼类等水生动物的生长，影响水体生态平衡，降低水的透明度，降低了水资源在饮用、游览和养殖等方面的利用价值，因此磷在水体中的存在及含量变化规律近年来一直是各国环境科学界积极研究探索的课题^[1]。

天然水和废水中的磷是以各种磷酸盐的形式存在的，主要以正磷酸盐、缩合磷酸盐（焦磷酸盐和偏磷酸盐）以及与有机体相结合的磷酸盐（如磷脂）等 3 种形态存在。它们存在于水体中、腐殖质颗粒或水生生物中。根据研究，可溶性正磷酸盐能被水生植物直接吸收，是引起富营养化的主要形态^[2]。

一般天然水中总磷含量不高，在淡水和海水中总磷平均含量分别为 0.02 mg/L 和 0.088 mg/L。而受化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的工业废水及生活污水的影响，我国地表水总磷污染还比较严重。淮河干流 2003 年总磷浓度范围是 0.040 mg/L~0.180 mg/L，有的支流污染严重，甚至达 2.185 mg/L；京杭大运河的不同河段差别较大，总磷浓度范围是 0.051 mg/L~0.465 mg/L。黄河干流 2003 年总磷浓度范围是 0.012 mg/L~0.903 mg/L，有的支流总磷污染严重，达 0.067 mg/L~2.35 mg/L。长江干流 2003 年总磷浓度范围是 0.029 mg/L~0.129 mg/L，而有的支流总磷高达 0.483 mg/L。太湖和巢湖都是我国“九五”期间重点治理污染的湖泊，其中太湖的东半湖总磷浓度较低，仅为 0.039 mg/L，而西半湖较高，为 0.104 mg/L，湖心区和湖岸区分别为 0.048 mg/L 和 10.1 mg/L。巢湖总磷污染十分严重，浓度范围是 0.083 mg/L~0.570 mg/L，2003 年全湖均值为 0.230 mg/L，其中西半湖污染严重，2003 年均值为 0.375 mg/L，浓度范围是 0.259 mg/L~0.570 mg/L；东半湖浓度范围是 0.083 mg/L~0.114 mg/L，年均值是 0.103 mg/L。丹江口水库是我国南水北调的中线取水口，其总磷浓度较低，2003 年均仅为 0.011 mg/L^[3]。

2.2 相关生态环境质量标准和排放标准的需要

2.2.1 国内生态环境质量标准和污染物排放标准

总磷是地表水水质评价的基本项目，在《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）中规定了不同水质类别总磷的标准限值。总磷也是污染物排放基本控制项目之一，在食品加工工业、焦化、化肥（磷肥）、制药工业、电镀工业、造纸工业、金属制造业等排放标准中，都把总磷列为必测项目。因此，总磷指标的监控，在生态环境质量和污染物控制中十分重要，生态环境质量标准和污染物排放标准中总磷的浓度限值及推荐的检测方法见表 1。

表 1 国内相关环保标准中涉及总磷指标情况

序号	标准号及标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
1	GB 3838-2002 地表水环境质量标准	I类 0.02 (湖、库 0.01) II类 0.1 (湖、库 0.025) III类 0.2 (湖、库 0.05) IV类 0.3 (湖、库 0.1) V类 0.4 (湖、库 0.2)	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
2	GB 8978-1996 污水综合排放标准	一级: 0.5 二级: 1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
3	GB 18918-2002 城镇污水处理厂污染物排放标准及其修改单	一级: 0.5 二级: 3 三级: 5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
4	GB/T 31962-2015 污水排入城镇下水道水质标准	A级: 8 B级: 8 C级: 5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
5	GB 21900-2008 电镀污染物排放标准	一级: 0.5 二级: 1.0 三级: 1.5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
6	GB 3544-2008 制浆造纸工业水污染物排放标准	一级: 0.5 二级: 0.8 三级: 1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
7	GB 21902-2008 合成革与人造革工业污染物排放标准	一级: 0.5 二级: 1.0 三级: 1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
8	GB 21909-2008 制糖工业水污染物排放标准	一级: 0.5 二级: 0.5 三级: 1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
9	GB 20425-2006 皂素工业水污染物排放标准	一级: 0.5 二级: 1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

序号	标准号及标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
10	GB 13458-2013 合成氨工业水污染排放标准	直接排放：1.5（现有企业）、1.0（新建企业） 间接排放：1.5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
11	GB 14470.3-2011 弹药装药行业水污染物排放标准	直接排放：1.0（现有企业）、0.5（新建企业） 间接排放：3.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
12	GB 15580-2011 磷肥工业水污染物排放标准及其修改单	直接/间接排放：20（现有企业） 间接排放：20（新建企业） 直接排放：10（过磷酸钙、钙镁磷肥、复混肥）、 15（磷酸铵、重过磷酸钙）	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
13	GB 16171-2012 炼焦化学工业污染物排放标准及其修改单	直接排放：1.5（现有企业） 1.0（新建企业） 间接排放：3.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
14	GB 19430-2013 柠檬酸工业水污染物排放标准及其修改单	直接排放：2.0（现有企业）、1.0（新建企业） 间接排放：4.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
15	GB 21903-2008 发酵类制药工业水污染物排放标准	2.0（现有企业） 1.0（新建企业）	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
16	GB 21904—2008 化学合成类制药工业水污染物排放标准	2.0（现有企业） 1.0（新建企业）	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
17	GB 21905-2008 提取类制药工业水污染物排放标准	1.0（现有企业） 0.5（新建企业）	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
18	GB 21906-2008 中药类制药工业水污染物排放标准	1.0（现有企业） 0.5（新建企业）	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

序号	标准号及标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
19	GB 21907-2008 生物工程类制药工业水污染物排放标准	1.0 (现有企业) 0.5 (新建企业)	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
20	GB 21908-2008 混装制剂类制药工业水污染物排放标准	1.0 (现有企业) 0.5 (新建企业)	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
21	GB 21909-2008 制糖工业水污染物排放标准及其修改单	1.0 (现有企业) 0.5 (新建企业)	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
22	GB 25461-2010 淀粉工业水污染物排放标准及其修改单	直接排放: 3 (现有企业)、1.0 (新建企业) 间接排放: 5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
23	GB 25462-2010 酵母工业水污染物排放标准及其修改单	直接排放: 1.0 (现有企业)、0.8 (新建企业) 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
24	GB 25463-2010 油墨工业水污染物排放标准	直接排放: 1.0 (现有企业)、0.5 (新建企业) 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
25	GB 25465-2010 铝工业污染物排放标准及其修改单	直接排放: 1.5 (现有企业)、1.0 (新建企业) 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
26	GB 25466-2010 铅、锌工业污染物排放标准及其修改单	直接排放: 1.5 (现有企业)、1.0 (新建企业) 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
27	GB 25467-2010 铜、镍、钴工业污染物排放标准及其修改单	直接排放: 1.5 (现有企业)、1.0 (新建企业) 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

序号	标准号及标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
28	GB 25468-2010 镁、钛工业污染物排放标准及其修改单	直接排放: 1.5 (现有企业)、1.0 (新建企业) 间接排放: 3.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
29	GB 26131-2010 硝酸工业污染物排放标准	直接排放: 0.5 间接排放: 1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
30	GB 26132-2010 硫酸工业水污染物排放标准及其修改单	现有企业: 直接排放: 20 (磷石膏), 1 (其他); 间接排放: 30 (磷石膏), 2 (其他) 新建企业: 直接排放: 10 (磷石膏), 0.5 (其他); 间接排放: 30 (磷石膏), 2 (其他)	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
31	GB 26452-2011 钒工业污染物排放标准及其修改单	直接排放: 1.0 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
32	GB 26877-2011 汽车维修业水污染物排放标准	直接排放: 1 (现有企业)、0.5 (新建企业) 间接排放: 3	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
33	GB 27631-2011 发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准及其修改单	直接排放: 1.0 间接排放: 3.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
34	GB 27632-2011 橡胶制品工业污染物排放标准	直接排放: 0.5 间接排放: 1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
35	GB 28661-2012 铁矿采选工业污染物排放标准	直接排放: 1.0 (现有企业)、0.5 (新建企业) 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
36	GB 28666-2012 铁合金工业污染物排放标准	直接排放: 1.0 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
37	GB 28936-2012 缂丝工业水污染物排放标准	直接排放: 1.0 (现有企业)、0.5 (新建企业) 间接排放: 1.5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
38	GB 28937-2012 毛纺工业水污染物排放标准	直接排放: 1.0 (现有企业)、0.5 (新建企业) 间接排放: 1.5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
39	GB 28938-2012 麻纺工业水污染物排放标准	直接排放: 1.0 (现有企业)、0.5 (新建企业) 间接排放: 1.5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
40	GB 30484-2013 电池工业污染物排放标准	直接排放: 1.0 (现有企业)、0.5 (新建企业) 间接排放: 2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

序号	标准号及标准名称	限值/(mg/L)	检测方法
41	GB 30486-2013 制革及毛皮加工工业水污染物排放标准	直接排放：2（现有企业）、1（新建企业） 间接排放：4	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
42	GB 30770-2014 锡、锑、汞工业污染物排放标准及其修改单	直接排放：1.5（现有企业）、1.0（新建企业） 间接排放：2.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
43	GB 31570-2015 石油炼制工业污染物排放标准及其修改单	直接排放：1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法 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 HJ 671-2013 水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法
44	GB 31571-2015 石油化学工业污染物排放标准及其修改单	直接排放：1.0	
45	GB 31572-2015 合成树脂工业污染物排放标准及其修改单	直接排放：0.5	
46	GB 31573-2015 无机化学工业污染物排放标准及其修改单	直接排放：0.5 间接排放：2.0	
47	GB 31574-2015 再生铜、铝、铅、锌工业污染物排放标准	直接排放：1	
48	GB 18486-2001 污水海洋处置工程污染控制标准	8.0	
49	GB/T 31962-2015 污水排入城镇下水道水质标准	A 级：8 B 级：8 C 级：5	
50	GB 16889-2024 生活垃圾填埋场污染控制标准	1.5/3	HJ 670 水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法
51	GB 21523-2024 杂环类农药工业水污染物排放标准	直接排放：1 间接排放：8	HJ 671 水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法
52	GB 21901-2008 羽绒工业水污染物排放标准	0.5	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
53	GB 18596-2001 畜禽养殖业污染物排放标准	8	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
54	GB 3552-2018 船舶水污染物排放控制标准	1.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
55	GB 18486-2001 污水海洋处置工程污染控制标准	8.0	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
56	GB 19821-2019 城市污水再生利用 景观环境用水水质	0.3	GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

2.2.2 其他国家和地区排放标准限值

通过检索美国环境保护署（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）及国际标准化组织（ISO）相关标准，检索到关于水和废水中总磷的排放标准见表 2。

表 2 国外总磷排放标准限值

序号	国家	标准名称及编号	限值/ (mg/L)
1	美国	加利福尼亚州污水排放标准 California Code of Regulations, Title 23, Division 3, Chapter 2, Article 4, Section 402	1.0 (月均值)
2	欧盟	欧盟城镇污水指令 (Council Directive 91/271/EEC)The Urban Waste Water Treatment Directive (UWWTD)	1.0 (年均值) (人口>100000) ; 2.0 (年均值) (人口 10000~100000)
3	日本	农村分散生活污水排放标准 JIS B 8821	8 (日均值) ; 16 mg/L (年均值)
4	以色列	污水卫生附加标准 SI 4298	1 (河流) ; 5 (无限制灌溉)
5	新加坡	污染控制排放规定 Cap 94A	5 (水道) ; 2 (控制水道)
6	泰国 (活性磷)	泰国废水排放标准 TIS 2235-2552	10 (地下水) ; 1 (地表水)
7	阿联酋	阿联酋城市污水处理厂排放标准 (Directive 91/271/EEC) Requirements for discharge from urban wastewater treatment plants	15

国外也将总磷作为重点关注的污染指标之一，因此研究总磷的分析方法，优化和改进测定过程，提高准确度和时效性是非常有必要的，能更好的服务管理。

2.3 相关法律法规要求

《中华人民共和国环境保护法》第十七条规定“国家建立、健全环境监测制度。国务院环境保护主管部门制定监测规范，会同有关部门组织监测网络，统一规划国家环境质量监测站（点）的设置，建立监测数据共享机制，加强对环境监测的管理”；第三十二条规定“国家加强对大气、水、土壤等的保护，建立和完善相应的调查、监测、评估和修复制度”。《中华人民共和国水污染防治法》第二十五条规定“国家建立水环境质量监测和水污染物排放监测制度。国务院环境保护主管部门负责制定水环境监测规范，统一发布国家水环境状况信息，会同国务院水行政等部门组织监测网络，统一规划国家水环境质量监测站（点）的设置”。《中华人民共和国海洋环境保护法》第二十三条规定“国务院生态环境主管部门负责海洋生态环境监测工作，制定海洋生态环境监测规范和标准并监督实施，组织实施海洋生态环境质量监测，统一发布国家海洋生态环境状况公报，定期组织对海洋

生态环境质量状况进行调查评价”。

因此，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，规范水中总磷的测定方法，有必要开展水中总磷的钼酸铵-便携式光度法标准制订。

2.4 现场快速监测技术发展的需要

90年代以来，现场水质分析仪器在国外普遍应用，以简单、快捷、准确、方便、适用性强、易于普及的技术特性广泛应用于水质污染物的日常环境现场检测、突发性水污染事故的现场应急检测、卫生防疫、工农业用水及排水等水质的现场检测^[4]。尤其在偏远地区或应急监测中，便携分光光度计（多参数水质速测仪）具有更加明显的技术优势。到目前为止，有超过 100 种污染物能够利用便携式分光光度法实现现场快速检测^[5]。其中，尤其以环境监测所关注的污染物，诸如 COD、总磷、总氮、六价铬、硫化物、挥发酚、铁、锰等的应用更为突出。另一方面，便携式分光光度计虽然是基于传统分光光度法，但由于现场实验条件和实际水样基质干扰的不确定性，不能保证测定结果的准确性和精密度，此类方法的各项特性指标与实验室方法存在一定差距。随着仪器设备不断研发和改进，近年来国内外便携分光光度计（多参数水质速测仪）产品种类不断增加，大部分仪器设备的性能稳定，能够满足管理需求。目前，由于我国标准方法体系中缺少水质便携式分光光度法的标准和关于便携式分光光度计的产品技术要求，水质便携式分光光度法的应用在很大程度上受到制约，缺乏为突发性污染事故、环境监察现场执法、污染调查提供正确判断的理论依据，阻碍了该技术在水质检测中的应用。

因此，应尽快加强相关标准的研究和制定，规范统一水质便携式分光光度法标准，提高水质现场检测的能力和效率，为水环境管理和决策提供及时有效的技术支撑。

2.5 应急监测和环境管理工作的需要

在生态环境监测和环境调查中，特别是在突发环境事件应急监测中，必须以快速获取污染物浓度及其动态变化信息为工作原则，完成污染态势初步判别和跟踪监测。常规分光光度法有着检测成本低、线性范围广、操作简便、仪器价廉、响应快、灵敏度高、选择性好等优点，但是由于仪器体积过大，携带不便，不宜现场作业，时效性差。而便携式分光光度计具有体积小、重量轻、无需外接电源并配有成套预制试剂、适于现场测定等特点，广泛应用于不同的水环境现场测定及突发性污染事故中，如预警预报水质污染事故、解决跨行政区域的水污染事故纠纷、环保监察现场执法，监督总量控制制度落实情况、达标排放情况等，为环境管理决策提供数据支撑。

3 国内外相关标准分析方法研究

国内外分析方法按原理分主要有三种：钒钼黄分光光度法、氯化亚锡还原-钼蓝法、抗坏血酸还原-钼蓝法。具体比较见表 3。

表 3 总磷测定分析方法比较

方法名称	方法原理	测定波长	缺点
钒钼黄分光光度法	样品经过消解后，水样中有机和无机形式的磷酸盐转化为正磷酸盐。正磷酸盐与钼酸盐在酸性介质中发生反应，生成一种混合的磷酸盐/钼酸盐配合物。在钒的存在下，生成黄色的磷钼钒杂多酸，显色定量。	波长的选择取决于所需的灵敏度，在 400 nm~490 nm 之间，灵敏度会变化 10 倍。推荐波长如下： P 浓度范围/mg/L 波长/nm 1.0~5.0 400 2.0~10 420 4.0~18 470	适用于含磷量较高的样品，测定低浓度样品时，灵敏度欠佳。
氯化亚锡还原-钼蓝法	样品经过消解后，水样中有机和无机形式的磷酸盐转化为正磷酸盐。正磷酸盐与钼酸盐形成磷钼杂多酸，被氯化亚锡还原，生成蓝色络合物。	690 nm	显色速率和颜色深浅取决于最终溶液的温度，每升高 1 °C 产生大约 1% 的颜色。因此显色不稳定，影响测定结果的精密度和准确度。
抗坏血酸还原-钼蓝法	样品经过消解后，水样中有机和无机形式的磷酸盐转化为正磷酸盐。正磷酸盐与钼酸盐形成磷钼杂多酸，被抗坏血酸还原，生成蓝色络合物。	700 nm 或 880nm 左右	——

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法

国外总磷的测定方法中，除了《美国水和废水监测标准方法》4500-P 的 C、D，美国环境保护署（EPA）、美国材料与试验协会（ASTM）、日本标准化组织（JIS）、欧盟（EU）及国际标准化组织（ISO）相关标准，基本上均为钼酸铵分光光度法（一般也称为钼锑抗分光光度法）。但在消解条件、测定波长和测定范围方面略有差异^[6-11]。具体情况见表 4。

表 4 国外水质总磷测定标准分析方法

序号	标准编号	标准名称	方法原理	适用范围	检出限/测定范围	波长	消解条件
1	ISO 6878-2004	水质磷的监测钼酸铵分光光度法	过硫酸钾/硝酸硫酸消解-钼锑抗分光光度法	包括海水和废水在内的所有类型的水	测定范围 0.005 mg/L~0.8 mg/L 溶剂萃取检出限 0.0005 mg/L	880 nm 灵敏度优于 700 nm	115 °C~120 °C 30 min
2	ISO 15681-1-2003	水质磷酸盐和总磷的测定流动注射-钼酸铵分光光度法	过硫酸钾消解-钼锑抗比色-流动注射分光光度法	地下水、地面水、沥出液、废水	测定范围 0.10 mg/L~10.0 mg/L	700 nm±20 nm	UV 95 °C
3	ISO 15681-2-2003	水质磷酸盐和总磷的测定连续流动-钼酸铵分光光度法	过硫酸钾消解-钼锑抗比色-连续流动分光光度法	地下水、地表水、沥出液、废水	测定范围 0.10 mg/L~10.0 mg/L	880 nm±10 nm	UV 95 °C
4	EPA 365.1	磷，所有形式（比色，自动，抗坏血酸）	过硫酸铵消解-钼锑抗比色自动分析仪	饮用水、地表水和盐水、生活和工业废水	测定范围 0.01 mg/L~1.0 mg/L	650 nm~660 nm 或 880 nm	121 °C 30 min
5	EPA 365.2	磷，所有形式（比色法、抗坏血酸、单试剂）	过硫酸铵消解-钼锑抗分光光度法（显色剂为混合单试剂）	饮用水、地表水和盐水、生活和工业废水	测定范围 0.01 mg/L~0.5 mg/L	650 nm 或 880 nm	121 °C 30 min
6	EPA 365.3	磷，所有形式（比色法、抗坏血酸、双试剂）	过硫酸铵消解-钼锑抗分光光度法（显色剂为双试剂）	饮用水、地表水和盐水、生活和工业废水	测定范围 0.01 mg/L~1.2 mg/L	660 nm 或 880 nm	121 °C 30 min
7	EPA 365.4	总磷（比色法，自动，消解器+自动分析仪）	硫酸-硫酸钾-硫酸汞自动消解-钼锑抗比色自动分析仪	饮用水、地表水和生活、工业废水	测定范围 0.01 mg/L~20 mg/L	650 nm	160 °C 60 min
8	SM 4500-PC	钒钼黄分光光度法	过硫酸钾（三种方式可选）消解-钒钼黄分光光度法	水和废水	检出限 0.2 mg/L 测定范围 0 mg/L~18 mg/L	400 nm~490 nm （与浓度相关）	加热板煮沸 30 min~40 min
9	SM 4500-PD	氯化亚锡法	氯化亚锡还原-磷钼蓝分光光度法	水和废水	检出限 0.003 mg/L 2 cm 光程测定范围 0 mg/L~1 mg/L	690 nm	加热板煮沸 30 min~40 min
10	SM 4500-PE	抗坏血酸还原法	过硫酸钾（三种方式可选）消解-钼锑抗分光光度法	水和废水	检出限 0.01 mg/L 1 cm 光程测定范围 0.15 mg/L~1.3 mg/L	880 nm	加热板煮沸 30 min~40 min
11	JIS K 0170-4-2011	水质监测流动注射法 第 4 部分：正磷酸盐和总磷	过硫酸钾/UV 消解-钼酸铵分光光度法	工业用水、工业废水	测定范围 0.1 mg/L~10 mg/L	880 nm	UV 95 °C

3.2 国内相关分析方法研究

3.2.1 国内相关分析方法特点及应用情况

我国目前水质总磷的标准分析方法主要有：《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB 11893-89）、《海洋调查规范 第4部分：海水化学要素调查（14 总磷测定 过硫酸钾氧化法）》（GB 12763.4-2007）、《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）、《水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法》（HJ 671-2013）、《海洋监测技术规程：第1部分：海水分析（13 总磷 流动分析法）》（HY/T 147.1-2013）。其中，GB 11893-89 和 GB 12763.4-2007 为手工分光光度法，HJ 670-2013、HJ 671-2013、HY/T 147.1-2013 为流动注射/连续流动分光光度法，但原理都是过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法。具体情况见表 5。

表 5 国内水质总磷测定标准分析方法

序号	标准编号	标准名称	方法原理	适用范围	检出限/测定范围	波长	消解条件
1	GB 11893-89	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法	地面水、污水、工业废水	检出限 0.01 mg/L 测定范围 0.01 mg/L~0.6 mg/L	700 nm	120 °C 30 min
2	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	过硫酸钾/UV 消解-钼酸铵分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	检出限 0.01 mg/L 测定范围 0.04 mg/L~5.0 mg/L	880 nm	UV 107 °C
3	HJ 671-2013	水质 总磷的测定 流动注射-钼酸铵分光光度法	过硫酸钾/UV 消解-钼酸铵分光光度法	地表水、地下水、生活污水和工业废水	检出限 0.005 mg/L 测定范围 0.02 mg/L~1.00 mg/L	880 nm	UV 125 °C
4	GB 12763.4-2007	海洋调查规范 第4部分：海水化学要素调查（14 总磷测定 过硫酸钾氧化法）	过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法	海水	测定范围 0.09 μ mol/dm ³ ~6.4 μ mol/dm ³	882 nm	120 °C~124 °C 30 min
5	HY/T 147.1-2013	海洋监测技术规程：第1部分：海水分析（13 总磷 流动分析法）	过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法	近岸海水、河口及入海排污口	检出限：10 μ g/L	—	120 °C~124 °C 30 min
6	HG/T 3540-2011	工业循环冷却水中总磷酸盐含量的测定	过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法	工业循环冷却水	测定范围 0.02 mg/L~50 mg/L，以 PO ₄ ³⁻ 计	710 nm	电炉煮沸约 15 min

3.2.2 便携式总磷分析仪设备及配套试剂情况

目前市场上的便携式分光光度计有很多，但所采用的分析方法原理绝大多数是钼酸铵法（钼蓝法），该方法的检出限低，适用于我国的生态环境质量标准和污染物排放标准。在硬件配置上，主要区别是分光系统，包括光栅分光和滤光片分光两种。在进行总磷分析时，钼酸铵法测量总磷的最佳分析波长是 700 nm 或 880 nm。对于采用光栅分光的便携光度计，如 DR1900，T3W3、MI-60、HI801、SH-800A 等，可直接选取最佳波长（700 nm 或 880 nm）进行总磷的分析。市场上大部分采用滤光片分光的便携光度计（除了 SP-1H 本身具有 880 nm 滤光片，LH-MUP230 具有 700 nm 滤光片），只能使用接近 700 nm 或 880 nm 的滤光片（如 610 nm，690 nm 等）波长进行总磷分析，分析的灵敏度会有所降低。各种仪器主要性能指标情况见表 6。

便携光度计的体积和重量都比较小，供电方式有多种，电源一般使用碱性电池或可充电锂电池，也可以使用外部电源供电。各种便携分光光度计要求的工作条件很宽泛，环境温度一般为 15 °C~40 °C，普遍满足现场监测工作的需要。为了适应一些比较严酷的工作环境，多数进口品牌仪器和少数国产仪器还具有一定的防尘防水等级。便携式的快速监测仪器多用于应急监测，平时应用较少，在日常对仪器进行维护和保养以确保在突发污染事故时能保持良好状态。

目前市场上配套总磷测试的消解器一般以小型加热器为主，这种小型加热消解器常以铝块为加热体，加热孔均匀分布。孔径 13 mm~20 mm，孔深 50 mm~100 mm，设定的加热温度即为消解反应温度。盛有预制试剂的密封管一部分插入消解器的加热孔中，密封管底部应能保持恒定温度加热，密封管上部高出加热孔，在空气的自然冷却下使管口顶部降到 85 °C 左右，这种温度的差异可以确保密封管中的反应液体在恒温下处于微沸腾回流状态。当前国内外市场上部分消解器性能参数见表 7。

目前便携式总磷分析仪的测定方法一般有适合低量程的钼酸铵分光光度法（测定范围 0 mg/L~2 mg/L），以及适合高量程的钒钼黄分光光度法（测定范围 2 mg/L~30 mg/L）。目前环境质量的限值为 V 类水质 0.4 mg/L，且高浓度的样品可以采用稀释后进行测定，因此低量程的钼酸铵分光光度法应用更为广泛。

钼酸铵分光光度法是在酸性条件下，样品在一定温度（120 °C~150 °C）经过硫酸钾消解，水样中有机和无机形式的磷酸盐转化为正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在钨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，通过测定该蓝色络合物的吸光度得到总磷值，监测波长在 700 nm 或 880 nm。而钒钼黄分光光度法是在酸性条件下，样品在一定温度（120 °C~150 °C）经过硫酸钾消解，水样中有机和无机形式的磷酸盐转化为正磷酸盐。正磷酸盐与钼酸盐在酸性介质中发生反应，生成一种混合的磷酸盐/钼酸盐配合物。在钒的存在下，生成黄色的磷钼钒杂多酸，监测波长在 420 nm 左右。钒钼黄分光光度法的检出限在 0.3 mg/L，不适用于我国水质质量标准和排放标准，对于特别高浓度的样品可以采用稀释的方法测定，同时考虑到与国标 GB 11893-89 的方法可比性更高，因此标准方法采用钼酸铵分光光度法。

测定总磷的试剂包括消解试剂和显色试剂，消解试剂包括硫酸和过硫酸钾，硫酸一般为液体试剂，预装试剂管主要是圆形，管径在 13 mm~20 mm 不等，试剂管可加盖密闭，方便加热消解；过硫酸钾为粉包试剂，待水样加入后，加入到预装试剂管中，进行消解。显色试剂包括氢氧化钠，抗坏血酸和钼酸盐，一般为粉末包装试剂，待消解后，加入到预装试剂管中，进行显色测定。氢氧化钠也有液体单独包装试剂，可用滴管加入到预装试剂管中，进行显色测定。具体见表 8。

表 6 国内外部分便携式光度计分光主要性能指标

序号	品牌	型号	光源	测定波长/nm	单色器	比色皿规格/mm	内置程序	便携电源	操作环境	IP 等级	尺寸/mm	重量/kg
1	哈希	DR 1900	氙灯	710	光栅	13/16 圆形 25.4 方形	有	AA×4	10℃~40℃ <80%湿度	IP67	178×267×98	1.5
2	众科创谱	MI 200	LED	700	滤光片	16/25 圆形	有	内置充电电池	5℃~40℃ ≤85%湿度	IP67	350×250×150	1.5
3	迪特西	LABII D30	LED	610	滤光片	16 圆形	有	AA	0℃~50℃ <80%湿度	—	192×96×103	0.28
4	百灵达	7500	LED	700	滤光片	12~20 圆形	有	AA×3	5℃~40℃	IP67	146×275×75	0.98
5	盛奥华	SH-800A	—	700	光栅	16 圆形	有	DC 24V 或 AC 220V/50Hz	—	—	440×350×190	5.5
6	连华科技	LH-MUP 230	LED	700	滤光片	16 圆形	有	AA×4/LR6 和 8.4V 电源适配器	5℃~40℃ <85%湿度	—	—	3
7	芬克	P1100	LED	700	滤光片	16 圆形	有	内置充电电池	-10—40℃	IP67	210×92×51	0.42
8	绿景	L50	LED	700	滤光片	16mm 圆形 10mm 方形 30mm 矩形	有	AC 220V-240V 或 内置充电电池	-10—40℃, <80%湿度	IP67	463×360×192	1.2
9	默克	Move-100	钨灯	700	滤光片	16/24 圆形	有	AAA×4	—	IP68	210×95×45	0.45
10	雷曼	SMART 3	LED	700	滤光片	16/25 圆形 10 方形	有	内置充电电池	—	IP67	90×190×65	0.4
11	雷磁	DGS-450	LED	700	滤光片	16 圆形	有	内置充电电池	5℃~35℃ <80%湿度	IP65	302×205×122	1.33
12	哈纳	HI 801	钨灯	700	光栅	10/50 矩形 13/16/22 圆形	有	内置充电锂电池	10℃~40℃ <80%湿度	—	155×205×322	3

表 7 国内外部分消解器主要性能指标

序号	品牌	型号	供电方式	消解孔		可调温度	加热速度
				个数	孔径/mm		
1	哈 希	DRB 200	220 V~240 V	≤30	16	37 °C~165 °C	从 20 °C 至 165 °C 小于 10 min
2	众科创谱	MI-A16	220 V~240 V	≤16	16	20 °C~200 °C	从 20 °C 至 165 °C 小于 15 min
3	迪特西	DX-25COD	220 V~240 V 供电	≤25	16	室温~200 °C	—
4	百灵达	JR07-PT584	220 V~240 V	≤24	16	0 °C~200 °C	从室温至 100 °C 需时 15 min±2 min
5	盛奥华	6B-30	220 V~240 V	≤30	16	室温~200 °C	10 min 内到达设定温度
6	连华科技	5B-1(V8)	220 V~240 V	≤16	16	室温~190 °C	10 min 内到达设定温度
7	芬克	P106	220 V~240 V	≤16	16	室温~200 °C	6min 升温到指定程序
8	绿景	L50	220 V~240 V 供电	≤16	16	室温~200 °C	室温到 160°C 小于 10min
9	默克	CR2200/CR3200/CR4200	220 V~240 V	≤24	16	室温~170 °C	从 20 °C 至 150 °C 小于 10 min
10	雷曼	Code5-0102	220 V~240 V	≤16	16	室温~200 °C	室温到 200°C 小于 15min
11	雷磁	DGB-401-1	220 V/汽车点烟器	6	16	0 °C~190 °C	—
12	哈纳	HI839800	220 V~240 V	≤16	16	室温~200 °C	室温到 200°C 小于 15min

表 8 国内外主要的便携总磷分析仪（含预制试剂）技术特点

序号	品牌	分析原理	测定波长 (nm)	检出限 (mg/L)	量程范围 (mg/L)	预制试剂包装组成	消解条件		比色皿	
							温度 (°C)	时间 (min)	规格 (mm)	形状
1	哈希	钼酸铵分光光度法	16 mm 管: 710 13 mm 管: 714	0.02	16 mm: 0.02~1.1 13 mm: 0.05~1.47, 0.49~4.9, 1.95~19.5	16 mm 管: 1 预制试管+2 包粉剂+1 瓶溶液 13 mm 管: 1 预制试管+1 瓶溶液	150	30	16 mm 13 mm	圆形
		钒钼黄分光光度法	420	0.3	0.3~31.5	1 预制试管+2 瓶溶液+1 包粉剂	150	30	16 mm	圆形
2	众科创谱	钼酸铵分光光度法	700	0.02	0~3.0	1 瓶粉剂（使用前需要配制为溶液）+3 瓶液体	124	30	24 mm	圆形
3	迪特西	钼酸铵分光光度法	610	0.02	0.02~2	1 预制试管+1 固体药片+1 瓶液体	125	30	16 mm	圆形
		钒钼黄分光光度法	410	0.2	0.2~30	1 预制试管+1 瓶液体	125	30	16 mm	圆形
4	百灵达	钼酸铵分光光度法	700	0.1	0.1~12	3 瓶液体	105	30	25 mm	圆形
5	盛奥华	钼酸铵分光光度法	700	0.001	0~8（分段）	3 瓶粉剂（使用前需要配制为溶液）	123	30	16 mm	圆形
6	连华科技	钼酸铵分光光度法	700	0.01	0~10（分段）	3 瓶粉剂（使用前需要配制为溶液）	120	30	25 mm	圆形
7	芬克	钼酸铵分光光度法	700	0.05	0.05~1.00	3 瓶液体	120	30	16 mm	圆形
8	绿景	钼酸铵分光光度法	700	0.02	0~100（分段）	3 瓶液体	120	30	16 mm	圆形
9	默克	钼酸铵分光光度法	700	0.05	0.05~100（分段）	1 液体+2 粉末	120	30	16 mm	圆形
10	雷曼	钼酸铵分光光度法	700	0.16	0.16~1.1	1 预制试管+2 包粉剂+1 瓶溶液	150	30	16 mm	圆形
11	雷磁	钼酸铵分光光度法	700	0.05	0~1.00	1 液体+2 粉末	120	30	16 mm	圆形
12	哈纳	钼酸铵分光光度法	700	0.01	0.01~1.60	2 液体+1 粉末	120	30	16 mm	圆形

3.3 文献资料研究

3.3.1 国外文献资料研究

Matula J采用钼蓝比色法测定土壤水提物中的总磷，并与电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）直接测定水提物中的磷含量进行了比较。比色法和 ICP-AES 法的测定结果差异呈不规则变化，随土壤磷水平的降低而增大。在实验室没有 ICP-AES 仪器的情况下，用酸性过硫酸钾消解，比色测定土壤水提物中的总磷是可行的。双侧 t 检验表明直接 ICP-AES 法与比色法没有差异^[12]。

Rosane Freire 等通过对马林加河的氮磷含量监测，探讨了其水质的时空变化规律，结果表明，城市污水处理厂的排放区域是水污染最严重的，同时来自农业径流和渔业养殖废水的面源污染对水质也产生了严重影响^[13]。

Bai, Y 等提出了采用微电极技术制备芯片，电沉积法镀钴，用来对水中的总磷进行检测，并进行了实验室间比对，结果具有可比性^[14]。

3.3.2 国内文献资料研究

文献资料大部分围绕总磷测定过程的优化展开。

朱兰等人分别运用国标监测方法与快速监测方法对水中的氨氮、亚硝酸盐氮、总磷含量进行测定，结果表明：国标方法具有检出率高、重复性好的优点，是水质检测的主要方法，但操作繁琐；快速检测法从检测效率上具有明显优势^[15]。

钱章文等人建立适用总磷检测模板用于污水处理中间过程控制检测，通过一系列的对比实验，摸索实验室自配的试剂代替预制配套的试剂，以提高监测效率和降低监测成本^[16]。

杨佩丽等人建立快速测定水源水中总磷、总氮的方法。采用微波消解法对样品进行消化预处理，并对线性、精密度和准确度等参数进行研究。结果表明该方法线性好，精密度、加标回收均符合要求，具有简便、快速、准确、实用的特点^[17]。

刘凯等人以目前常用的六偏磷酸钠、HEDP（羟基亚乙基二磷酸）、ATMP（氨基三亚甲基磷酸）、PBTCa（膦羧酸）等磷系水处理化学品为对象，研究了不同条件下紫外线对聚无机磷和有机磷系化合物的消解效率和测定误差，以及超声波对紫外线消解效率的影响，确定了紫外-超声联用的消解方法，实现了总磷的快速、准确、方便测定，且不增加化学试剂消耗，并开发了便携式紫外-超声联用总磷监测仪^[18]。

3.4 与本标准的关系

本标准是要求样品直接采集进行现场测定，如需留存水样，则参照《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2-2022）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）、《突发环境事件应急监测技术规范》（HJ 589-2021）和《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 442.3-2020）的相关规定进行采集与保存。依据《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB 11893-89）等标准分析方法优化改进方法，结合实验结果，确定最佳条件。具体异同见表 9。

表 9 本方法与国内外标准方法的异同

方法	GB 11893-89	GB 12763.4-2007	ISO 6878-2004	本标准
适用范围	地面水、污水、工业废水	海水	包括海水和废水在内的所有类型的水	地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水
方法原理	过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法	过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法	过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法	过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法
样品采集	采样保存送实验室检测	采样保存送实验室检测	采样保存送实验室检测	直接取样现场检测
检出限	0.01 mg/L	—	溶剂萃取检出限 0.0005 mg/L	0.05 mg/L
测定范围	0.01 mg/L~0.6 mg/L	0.09 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ ~ 6.4 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$	测定范围 0.005 mg/L~0.8 mg/L	0.05~1.2 mg/L
测定波长	700 nm	882 nm	880 nm	690 nm~710 nm
比色皿规格	3 cm	5 cm	根据样品浓度的高低选择 1 cm、4 cm 或 5 cm 的比色皿	直径为 13 mm 或 16 mm 的圆形比色管，或光程为 10 mm~30 mm 的比色皿
消解过程	氧化剂	过硫酸钾	过硫酸钾	过硫酸钾
	温度	120 °C	110 °C~120 °C	115 °C~120 °C
	时间	30 min	30 min	30 min
显色时间	15 min	10 min	10 min~30 min	15 min

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制订的基本原则

按照《国家生态环境标准制修订工作规则》和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求制定本标准，本着重点突出，内容准确，数据真实，言简意赅，方法可操作性强的原则制订本标准。

（1）本方法的适用范围和测量范围满足环境环境质量和环境管理工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）要求进行方法测定范围和适用范围的研究，以满足相关标准的要求。覆盖范围在技术允许的情况下，尽可能广泛，所建立的方法能够满足各种不同类型水质的快速分析要求。

（2）本方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求。

根据实验室间和实验室内多种便携监测仪器对多种代表性实际样品及标准样品的测定结果，通过比对分析，确定本方法的各项方法特性指标。

（3）本方法具有普遍适用性，易于推广使用。

本标准结合了总磷分析技术发展趋势和国内监测机构能力现状，所建立的水质总磷监测方法，能适应我国绝大部分环境监测机构的技术能力。

（4）本方法具有方便快捷性

所使用的仪器设备便携，适用于现场监测。标准编制组根据仪器调研结果，选取了三个具有代表性的仪器品牌开展标准方法的各项试验研究，仪器设备覆盖进口和国产，是市面上的主流品牌，市场占有率高、客户群体众多，预制试剂包括不同规格（粉剂和液态）且消解体系涵盖了酸性和中性，具有广泛代表性。

4.2 标准制订的技术路线

本标准制订的技术路线见图 1。

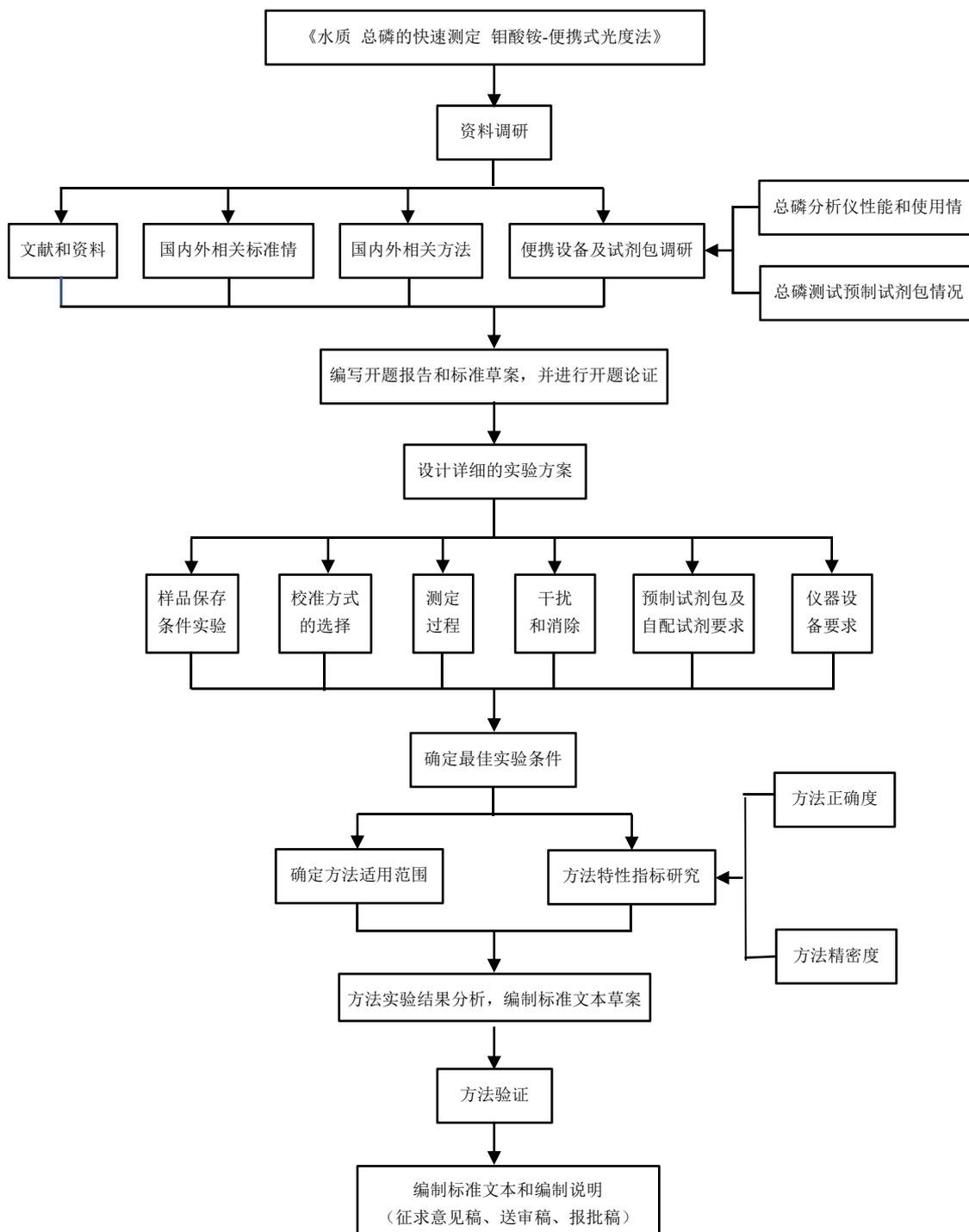


图 1 本标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

研究建立地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中总磷的测定方法，并通过实际样品验证适用性。本标准的测定下限能够满足《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）Ⅲ类水质总磷水平的测定要求，能满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）中总磷排放的一级标准和《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的排放限值要求，以及国家生态环境监测工作中其他涉及总磷指标的监测要求。

本标准的主要技术内容有以下几个方面：

（1）明确本方法的适用范围。充分考虑便携式仪器的特点和相关环境质量标准及排放标准中对总磷的限值要求，本标准的适用范围为地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水。选择的仪器设备为便携式设备，更适合现场监测，快速响应。

（2）测定原理。与现行标准《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB 11893-89）测量原理基本一致。

（3）干扰和消除。研究影响测定结果的因素，考虑现场监测与传统实验室样品前处理的差异，确定干扰因素、影响范围及方法适用性。

（4）确定方法检出限、精密度、正确度等技术特性指标。

（5）组织多家实验室采用不同仪器进行方法验证，验证本方法的检出限、精密度和正确度，最终通过统计方法确定本方法的检出限等技术性能指标。

本标准拟按照现行的国标方法原理进行优化，确定适合便携式仪器测定的条件和技术要求，依据的标准方法为《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB 11893-89）。由于商品化的便携式设备大多配套了商品化预制试剂包，有的内置了计算公式直接出具检测结果，本标准拟确定用规定的方法进行校准或校准核查，确定便携式设备的可用性，如果经本方法确定的方式比对合格，内置计算公式、配置的预制试剂包即可直接使用。

5.2 方法原理

与现行标准《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB 11893-89）基本一致。样品在中性或酸性介质中，于 $125\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $690\text{ nm} \sim 710\text{ nm}$ 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。

5.3 试剂和材料

便携式光度计测定总磷，钼酸铵分光光度法的原理与《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB 11893-89）相同。与之配套使用的预制试剂包形态各异（粉剂或液态），试剂浓度和加入量各不相同，但主要成分均为过硫酸钾、钼酸铵、酒石酸铋钾和抗坏血酸。为了延长试剂的保存期、增加难溶试剂的溶解度，生产厂家还加入了一定量的稳定剂和助溶剂。一般情况下，生产厂家的预制试剂包配方涉及专利保护。本标准按照 GB 11893-89 方

法配制总磷测定的相关试剂，研究使用自配试剂的可行性。所需试剂内容如下：

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含总磷的纯水或经空白试验检查合格的纯水。

- (1) 硫酸 (H_2SO_4) : $w \in [95\%, 98\%]$ 。
- (2) 过硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 。
- (3) 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 。
- (4) 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 。
- (5) 酒石酸锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 。
- (6) 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) : 基准试剂或优级纯。

使用前应于 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h，置于干燥器内冷却至室温，备用。

- (7) 硫酸溶液。

在不断搅拌下，将 250 ml 硫酸 (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。

- (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 (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。

- (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 (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， $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏密封可保存 1 周，如变色须重新配制。

- (10) 钼酸盐溶液。

称取 13.0 g 钼酸铵 (4) 溶解于 100 ml 水中；另取 0.35g 酒石酸锑钾 (5) 溶解于 100ml 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液缓慢加到 300 ml 硫酸溶液 (7) 中，再加入酒石酸锑钾溶液混合均匀。此溶液贮存于棕色试剂瓶中，在 $0^\circ\text{C} \sim 4^\circ\text{C}$ 冷藏密封可保存 1 个月。

- (11) 色度补偿液。

将硫酸溶液 (7) 和抗坏血酸溶液 (9) 按照体积比 2:1 混合，临用现配。

- (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 (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 (1)，最后用水定容，摇匀。此溶液在玻璃瓶中，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。

- (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 (11) 至 250 ml 容量瓶中，用水定容，混匀，临用现配。

亦可采用与便携式光度计配套的预制试剂，其主要成分为过硫酸钾、抗坏血酸、酒石酸锑钾和钼酸铵，按照说明书正确使用和保存。如使用仪器配套的商品化预制试剂，可按照下列方法对试剂进行验收或有效性核查：

每次使用前应进行核查，核查方法：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定步骤进行操作，测定值的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内，否则应更换试剂。

5.3.1 实验用水的要求

现行的国标方法中规定使用符合国家标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。标准编制组采用《分析实验室用水规格和试验方法》（GB/T 6682-2008）中规定的不同级别（见表 10）的蒸馏水分别配制有证标准样品，测定结果见表 11。

表 10 分析实验室用水规格

名称	一级	二级	三级
pH 值范围 (25 °C)	—	—	5.0~7.5
电导率 (25 °C) / (S/cm)	$\leq 0.1 \times 10^{-6}$	$\leq 1 \times 10^{-6}$	$\leq 5 \times 10^{-6}$
可氧化物质含量 (以 O 计) / (mg/L)	—	≤ 0.08	≤ 0.4
吸光度 (254 nm, 1cm 光程)	≤ 0.001	≤ 0.01	—
蒸发残渣 (105 °C ± 2 °C) 含量 / (mg/L)	—	≤ 1.0	≤ 2.0
可溶性硅 (以 SiO ₂ 计) 含量 / (mg/L)	≤ 0.01	≤ 0.02	—

表 11 实验用水对测定结果的影响

标准样品编号	保证值及不确定度范围/ (mg/L)	测定结果 / (mg/L)		
		一级水	二级水	三级水
203996	0.223 ± 0.013	0.228	0.220	0.226
203988	0.496 ± 0.020	0.500	0.503	0.494
203994	0.830 ± 0.027	0.833	0.827	0.835
203984	1.14 ± 0.05	1.13	1.13	1.13

结果表明，各个级别的蒸馏水测定结果均在给定的保证值范围内。目前实验室用水多为纯水机制备水，对于实验用水可以采用空白测定的方式控制实验用水的质量，所以规定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，并在质量控制与保证中规定了对空白的要求。

5.4 仪器和设备

本标准选择便携式光度计作为测量设备。由光源、单色器、样品室、检测器、信号处理器、显示和存储系统等组成。具备与现场监测条件相匹配的防水防尘等级。

5.4.1 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。

5.4.2 消解器

温度范围：根据对目前市面上常见的（便携式）总磷分析仪的调研情况可以看出，所有仪器设备均可实现 90 °C ~ 165 °C 的可调温度范围，根据 5.5.3.2 部分的实验结果，可达到总磷消解所需 125 °C ± 5 °C 要求，因此规定消解器的可调温度范围为 90 °C ~ 165 °C。

波动范围：根据多次实验结果，大部分仪器可实现控制在调节温度 ± 2 °C 的波动范围

内，由于 5.5.3.2 实验结果表明，在 120 °C ~ 150 °C 的消解范围内均可达到实验条件，因此规定消解器 125 °C 下温度波动度不超过 ±5 °C。

可实现实时温度：对目前市面上常见的（便携式）总磷分析仪进行调研，部分仪器的消解器具备温度实时显示功能，部分仪器不具备此功能，参考总磷测定的国标方法《水质总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB/T 11893-89）中规定的“温度在 120 °C 保持 30 min”的消解条件，即需在温度达到消解温度时开始计时，所以需要仪器具备实时温度显示功能。

防护盖：消解器的保护罩可使消解温度更加恒定，防止由于消解瓶盖未拧紧导致的试剂喷溅情况，对实验人员起到保护作用，因此本标准规定消解器需配备保护罩。

外壳防烫：由于消解温度较高，需达到 125 °C ± 5 °C，为防止烫伤，消解器的外壳应具有防烫设计。

计时装置：消解器应具备自动计时功能，并在计时结束时有蜂鸣提醒功能。

加热孔深度：应高于消解管内液面高度，确保受热均匀。

5.4.3 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。

5.4.4 注射器

规格 10 ml，用于过滤样品。

5.4.5 水系针式微孔滤膜过滤器

孔径 0.45 μm，用于过滤样品。

5.4.6 移液器

100 μl ~ 1000 μl、1 ml ~ 10 ml，可调。

5.4.7 一般实验室常用仪器和设备

5.5 样品

5.5.1 样品的采集和保存

国内外相关标准方法对总磷样品的保存条件规定见表 12。

表 12 总磷样品保存条件汇总

标准来源	采样容器材质	保存时间	保存温度	固定剂添加情况	最少采样量/ml
《水质 磷的测定 钼酸铵分光光度法》 (ISO 6878-2004)	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶，含磷量较少的水样不能用塑料瓶采样	—	阴凉避光	H ₂ SO ₄ pH ≈ 1	—
《磷的测定 半自动比色法》 (EPA 365.1)	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	28 d	4 °C	H ₂ SO ₄ pH ≤ 2	—
《地表水环境监测技术规范》 (HJ 91.2-2022)	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	24 h	—	HCl 或 H ₂ SO ₄ pH ≤ 2	250

标准来源	采样容器材质	保存时间	保存温度	固定剂添加情况	最少采样量/ml
《污水监测技术规范》 (HJ 91.1-2019)	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	24 h	—	HCl 或 H ₂ SO ₄ pH≤2	250
	聚乙烯瓶	30 d	-20 ℃	—	250
《水质 样品的保存和管理技术规定》 (HJ 493-2009)	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	24 h	—	HCl 或 H ₂ SO ₄ pH≤2	250
	聚乙烯瓶	30 d	-20 ℃	—	250
《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》 (GB 11893-89)	含磷量较少的水样 不能用塑料瓶采样	—	冷处	—	500
		—	—	H ₂ SO ₄ pH≤1	500
海洋监测规范 第4部分：海水分析 (GB 17378.4-2007)	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	3 h	过滤	—	100
海洋调查规范 第4部分：海水化学要素调查（14 总磷测定 过硫酸钾氧化法） (GB 12763.4-2007)	聚乙烯瓶	30 d	—	1+1H ₂ SO ₄ 1 ml	500 ml
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 442.3-2020)	硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶	24 h	0 ℃~4 ℃	—	50 ml ~200 ml
		60 d	-20 ℃	—	

从上表中可以看出，国内外方法中对于总磷样品的保存条件规定基本一致，即将样品酸化尽快测定或冷冻保存。

本标准规定：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至 pH≤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。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。

5.5.2 干扰和消除

5.5.2.1 色度

分光光度法是通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸收度进行定量分析的。比色液的颜色直接影响测定结果，因此标准编制组配制了色度分别为 5 度、50 度和 200 度的不同浓度的磷酸盐磷溶液，考察色度对实验结果的影响。消解温度为 125 ℃ ± 5 ℃，消解时间为 30 min，显色温度为室温（20 ℃），显色时间为 15 min，实验结果见表 13。

表 13 色度对实验结果的影响

序号	标液浓度 (mg/L)	色度 (度)	预制试剂						自配试剂					
			品牌 1 (mg/L)		品牌 2 (mg/L)		品牌 3 (mg/L)		品牌 1 (mg/L)		品牌 2 (mg/L)		品牌 3 (mg/L)	
			无色度补偿	有色度补偿										
1	0.10	5	0.11	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.11	0.10
2	0.10	50	0.12	0.11	0.11	0.10	0.11	0.10	0.12	0.10	0.12	0.11	0.12	0.11
3	0.10	200	0.14	0.11	0.15	0.11	0.15	0.10	0.15	0.10	0.14	0.11	0.15	0.11
4	0.50	5	0.48	0.50	0.49	0.50	0.48	0.50	0.50	0.50	0.51	0.50	0.52	0.51
5	0.50	50	0.50	0.50	0.51	0.50	0.52	0.50	0.51	0.50	0.50	0.50	0.51	0.50
6	0.50	200	0.55	0.51	0.54	0.50	0.56	0.51	0.56	0.50	0.55	0.50	0.56	0.51
7	2.00	5	1.98	2.00	1.97	2.00	1.99	2.00	2.00	2.00	2.02	1.98	2.01	2.00
8	2.00	50	2.02	2.00	2.03	2.00	2.04	2.00	2.03	2.00	2.05	2.01	2.03	2.02
9	2.00	200	2.11	2.01	2.14	2.01	2.16	2.01	2.13	2.00	2.16	2.01	2.15	2.01

从上表的实验结果可以看出，三家仪器的实验趋势一致，当色度小于 50 度时均不干扰测定，总磷显色时的有色物质是蓝色，如果实际样品中存在与蓝色相近的染料时会干扰测定，需进行色度补偿，具体方法为：取双份样品（取样量一致）加入过硫酸钾后同时消解，冷却后向一份样品加入试剂（抗坏血酸和钼酸盐）测定，另一份样品加入 0.6 ml 色度补偿液，但不加抗坏血酸和钼酸盐溶液，替代空白进行调零。从表 13 中可以看出，进行色度补偿后，测定结果更接近标准值，优于补偿前的测定结果。

5.5.2.2 浊度

浊度影响比色过程，为了考察其对测定结果的影响程度，标准编制组用硫酸脲和六次甲基四胺配制浊度标准系列，然后与一定浓度的磷酸盐磷溶液混合，考察浊度对总磷测定结果的影响。消解温度为 125 °C ± 5 °C，消解时间为 30 min，显色温度为室温（20 °C），显色时间为 15 min，实验结果见下表。

表 14 浊度对实验结果的影响

序号	标液浓度 (mg/L)	浊度 (度)	预制试剂						自配试剂					
			品牌 1 (mg/L)		品牌 2 (mg/L)		品牌 3 (mg/L)		品牌 1 (mg/L)		品牌 2 (mg/L)		品牌 3 (mg/L)	
			直接测定	消解前过滤										
1	0.10	50	0.11	0.10	0.10	0.10	0.11	0.09	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11
2	0.10	200	0.11	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
3	0.10	500	0.58	0.10	0.63	0.09	0.52	0.11	0.53	0.10	0.57	0.12	0.54	0.11
4	0.10	1000	0.87	0.12	0.92	0.11	1.02	0.12	0.98	0.12	0.90	0.13	1.04	0.12
5	0.50	50	0.51	0.50	0.50	0.51	0.50	0.52	0.50	0.51	0.51	0.51	0.50	0.51
6	0.50	200	0.49	0.52	0.51	0.50	0.50	0.51	0.49	0.48	0.51	0.52	0.52	0.50

序号	标液浓度 (mg/L)	浊度 (度)	预制试剂						自配试剂					
			品牌 1 (mg/L)		品牌 2 (mg/L)		品牌 3 (mg/L)		品牌 1 (mg/L)		品牌 2 (mg/L)		品牌 3 (mg/L)	
			直接测定	消解前过滤										
7	0.50	500	0.87	0.52	0.95	0.52	0.82	0.51	0.90	0.52	0.94	0.51	0.87	0.49
8	0.50	1000	1.32	0.52	1.37	0.52	1.30	0.52	1.33	0.52	1.35	0.53	1.27	0.52
9	2.00	50	2.02	2.01	2.01	2.02	2.04	2.01	2.03	2.03	2.05	1.98	2.04	2.03
10	2.00	200	2.07	2.02	2.04	2.00	2.06	2.02	2.06	2.02	2.10	2.03	2.05	1.98
11	2.00	500	2.60	2.03	2.54	2.02	2.70	2.01	2.68	2.02	2.60	1.99	2.67	2.03
12	2.00	1000	2.87	2.02	2.93	2.04	2.82	2.03	2.90	2.03	2.92	2.02	2.90	2.04

从表 14 可以看出, 3 个品牌的仪器实验结果趋势一致。当标液浓度分别为 0.10 mg/L、0.50 mg/L 和 2.00 mg/L 时, 浊度低于 200 度时不影响测定结果, 当浊度大于 500 度时, 测定结果严重偏高。为了消除浊度带来的干扰, 本标准规定: 当浊度大于 200 时, 应在消解前将样品过滤后进行测定。

5.5.2.3 氯化物的影响

分别配制含氯化物浓度为 0 mg/L、500 mg/L、1000 mg/L、5000 mg/L、10000 mg/L 和 20000 mg/L 的总磷标准样品 (分为高、中、低三个浓度), 考察氯化物对总磷测定结果的影响。

表 15 氯化物对标准样品的影响

仪器品牌	氯化物浓度 (mg/L)	标准样品测定结果/ (mg/L)			
		203996 (0.223±0.013)	203994 (0.830±0.027)	203980 (1.37±0.06)	
预制试剂	品牌 1	0	0.216	0.835	1.34
		500	0.216	0.833	1.36
		1000	0.215	0.845	1.32
		5000	0.220	0.841	1.35
		10000	0.221	0.826	1.39
		20000	0.218	0.824	1.40
	品牌 2	0	0.220	0.825	1.35
		500	0.220	0.833	1.39
		1000	0.226	0.819	1.38
		5000	0.231	0.819	1.38
		10000	0.217	0.841	1.36
		20000	0.214	0.840	1.35
品牌	0	0.221	0.825	1.37	

仪器品牌	氯化物浓度 (mg/L)	标准样品测定结果/ (mg/L)			
		203996 (0.223±0.013)	203994 (0.830±0.027)	203980 (1.37±0.06)	
3	500	0.220	0.819	1.39	
	1000	0.220	0.826	1.35	
	5000	0.224	0.828	1.35	
	10000	0.215	0.840	1.34	
	20000	0.219	0.845	1.36	
自配试剂	品牌 1	0	0.218	0.827	1.34
		500	0.219	0.837	1.36
		1000	0.225	0.843	1.41
		5000	0.216	0.850	1.38
		10000	0.220	0.845	1.41
		20000	0.227	0.842	1.42
	品牌 2	0	0.225	0.824	1.38
		500	0.230	0.832	1.38
		1000	0.230	0.828	1.40
		5000	0.221	0.837	1.39
		10000	0.231	0.831	1.41
		20000	0.227	0.833	1.41
	品牌 3	0	0.221	0.821	1.32
		500	0.224	0.822	1.33
		1000	0.217	0.816	1.35
		5000	0.220	0.840	1.38
		10000	0.216	0.835	1.41
		20000	0.219	0.847	1.40

由上表可知，总磷在氯化物浓度高达 20000 mg/L 的介质中时，其测定结果仍在证书给定的保证值范围内，因此可得出结论：氯化物对总磷测定结果无干扰。且海水监测方法也是采用过硫酸钾消解-钼酸铵分光光度法，原理基本一致，因此，本标准规定方法的适用范围包括海水。

5.5.2.4 其它干扰的影响

在酸性条件下，砷、铬、硫干扰测定^[9]。GB 11893-89 中对于干扰的表述如下：砷大于 2 mg/L 时干扰测定，用硫代硫酸钠去除；铬大于 50 mg/L 时干扰测定，用亚硫酸钠去除；硫化物大于 2 mg/L 时干扰测定，通氮气去除。考虑到现场监测在消除干扰操作方面的局限性，现场不具备消除干扰的操作条件，本标准规定：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。

由于现场监测实际情况复杂，特别是在应急、污染溯源、污染趋势追踪等特殊监测工作中，水体中污染物种类和量差异较大，大多都是非自然水体。如在应急事故处置过程的监测中，还会遇到水体中投放了大量的处理药剂，成分复杂、含量大，如何判断是否存在干扰，以及如何现场消除干扰是数据结果准确以及正确使用该标准的关键。因此，在干扰消除部分增加了 2 个注释，详细说明了干扰的判断方法以及干扰消除或处理方法，便于实

际操作。

(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。

(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。

5.5.3 试样的制备

5.5.3.1 取样

取样体积的确定主要考虑以下几个因素:样品的代表性、消解管规格、试剂浓度及加入量、消解温度和升温速度等。通过调研发现,便携设备测定总磷的取样体积大部分都是5.0 ml。考虑到应急工作的性质,建议使用检定合格的量程为100 μ l~1 000 μ l,及1 ml~10 ml可调的移液器来量取样品。

5.5.3.2 消解

主要涉及消解温度和消解时间两个参数,根据调研情况,将消解温度梯度确定为100 $^{\circ}$ C、120 $^{\circ}$ C和150 $^{\circ}$ C;消解时间梯度确定为10 min、20 min、30 min和60 min。通过实验确定最佳组合,即在保证消解完全的情况下,选择合适的温度和尽可能短的时间,以提高样品测定的时效性。

分别选取了 β -甘油磷酸钠(目前市售总磷标准样品的主要成分)、磷酸盐磷溶液(生态环境部标准样品研究所生产)、焦磷酸钠、六偏磷酸钠等4种具有代表性的物质分别配制成浓度为0.50 mg/L(以P计)的标准溶液进行消解实验,实验结果如下:

表 16 β -甘油磷酸钠消解实验结果

序号	消解温度($^{\circ}$ C)	消解时长(min)	预制试剂			自配试剂		
			品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)	品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)
1	100	20	0.51	0.52	0.51	0.51	0.51	0.50
2	100	30	0.50	0.49	0.52	0.51	0.51	0.52
3	100	60	0.51	0.51	0.52	0.50	0.50	0.51
4	120	20	0.52	0.51	0.50	0.50	0.49	0.50
5	120	30	0.52	0.52	0.49	0.51	0.52	0.52
6	120	60	0.51	0.50	0.51	0.51	0.50	0.51
7	150	15	0.52	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51
8	150	20	0.51	0.51	0.49	0.52	0.50	0.50
9	150	30	0.52	0.51	0.51	0.51	0.51	0.50
10	150	60	0.51	0.52	0.51	0.51	0.50	0.50

表 17 磷酸盐磷溶液消解实验结果

序号	消解温度 (°C)	消解时长 (min)	预制试剂			自配试剂		
			品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)	品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)
1	100	20	0.51	0.50	0.51	0.49	0.50	0.50
2	100	30	0.51	0.50	0.51	0.51	0.49	0.51
3	100	60	0.51	0.51	0.50	0.50	0.50	0.49
4	120	20	0.51	0.52	0.52	0.50	0.51	0.51
5	120	30	0.50	0.51	0.51	0.50	0.49	0.50
6	120	60	0.50	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51
7	150	15	0.49	0.50	0.49	0.51	0.50	0.50
8	150	20	0.49	0.52	0.49	0.51	0.49	0.51
9	150	30	0.49	0.52	0.51	0.51	0.50	0.51
10	150	60	0.49	0.51	0.49	0.50	0.51	0.50

表 18 焦磷酸钠消解实验结果

序号	消解温度 (°C)	消解时长 (min)	预制试剂			自配试剂		
			品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)	品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)
1	100	20	0.30	0.28	0.32	0.30	0.31	0.29
2	100	30	0.43	0.40	0.40	0.41	0.42	0.43
3	100	60	0.43	0.39	0.42	0.43	0.42	0.41
4	120	20	0.51	0.50	0.51	0.50	0.49	0.51
5	120	30	0.51	0.52	0.50	0.50	0.51	0.52
6	120	60	0.51	0.51	0.52	0.51	0.50	0.51
7	150	15	0.52	0.51	0.51	0.50	0.52	0.51
8	150	20	0.52	0.52	0.50	0.51	0.52	0.51
9	150	30	0.51	0.51	0.50	0.52	0.50	0.51
10	150	60	0.52	0.51	0.52	0.52	0.52	0.52

表 19 六偏磷酸钠消解实验结果

序号	消解温度 (°C)	消解时长 (min)	预制试剂			自配试剂		
			品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)	品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)
1	100	20	0.04	0.03	0.06	0.05	0.06	0.06
2	100	30	0.05	0.06	0.09	0.10	0.11	0.10
3	100	60	0.13	0.17	0.16	0.20	0.18	0.17
4	120	20	0.44	0.42	0.40	0.43	0.44	0.42
5	120	30	0.51	0.50	0.52	0.50	0.51	0.52
6	120	60	0.53	0.50	0.53	0.51	0.51	0.51

序号	消解温度 (°C)	消解时长 (min)	预制试剂			自配试剂		
			品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)	品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)
7	150	15	0.52	0.51	0.52	0.52	0.52	0.51
8	150	20	0.52	0.52	0.52	0.52	0.51	0.52
9	150	30	0.52	0.53	0.51	0.51	0.50	0.51
10	150	60	0.53	0.52	0.51	0.52	0.52	0.51

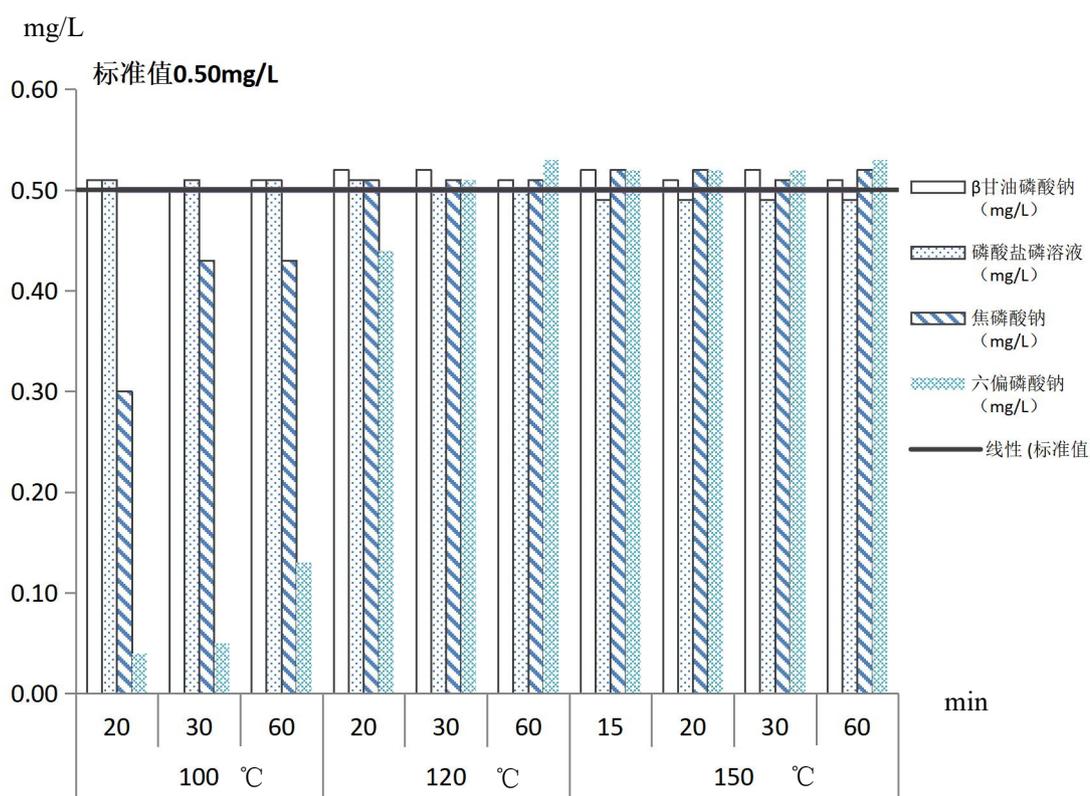


图 图 2 消解实验结果 (品牌 1, 预制试剂)

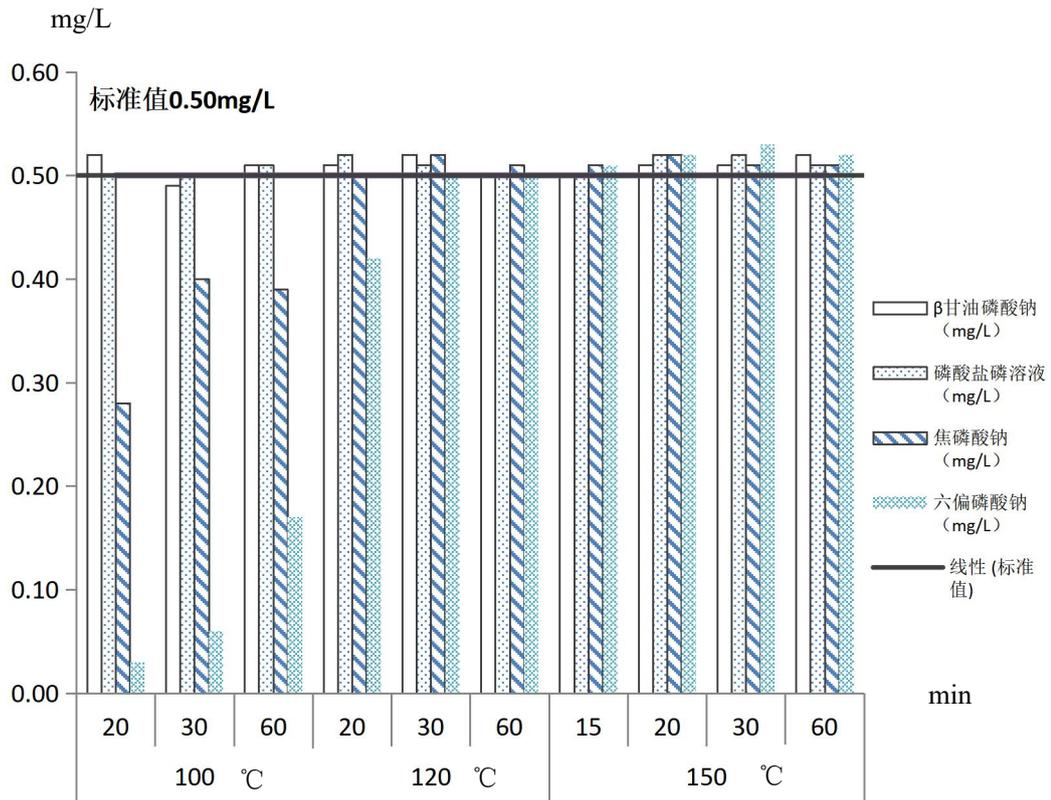


图 3 消解实验结果 (品牌 2, 预制试剂)

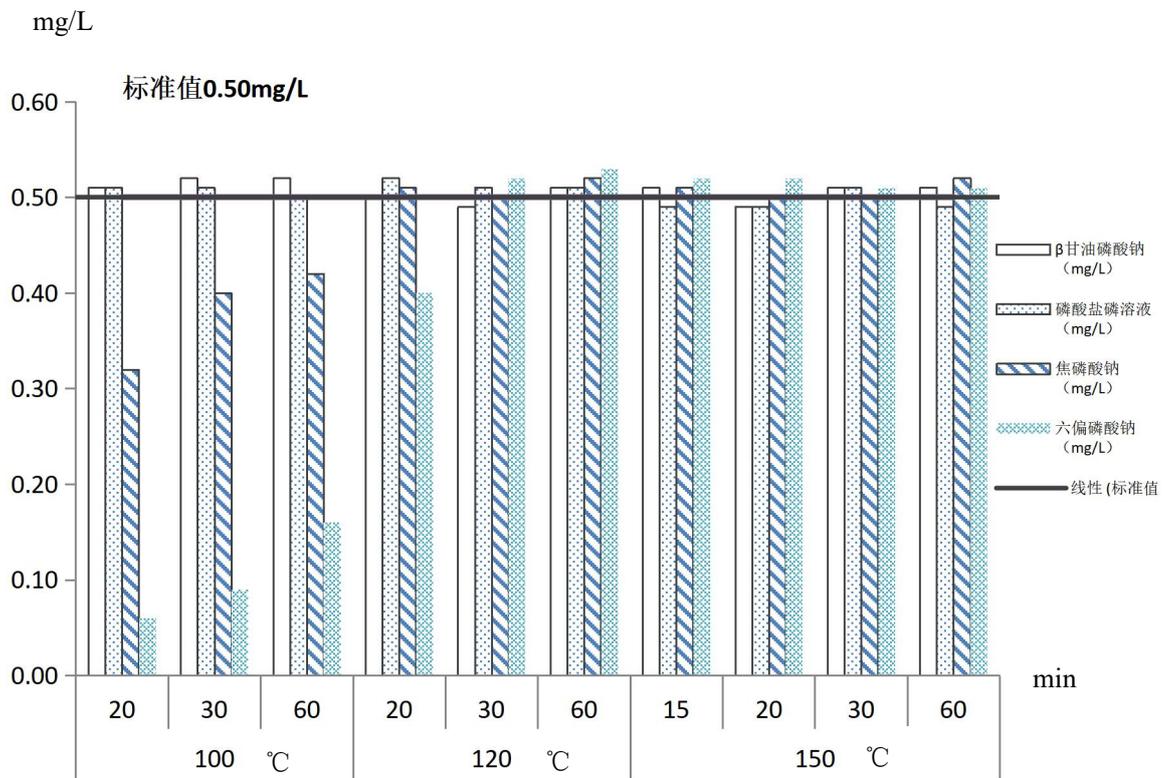


图 4 消解实验结果 (品牌 3, 预制试剂)

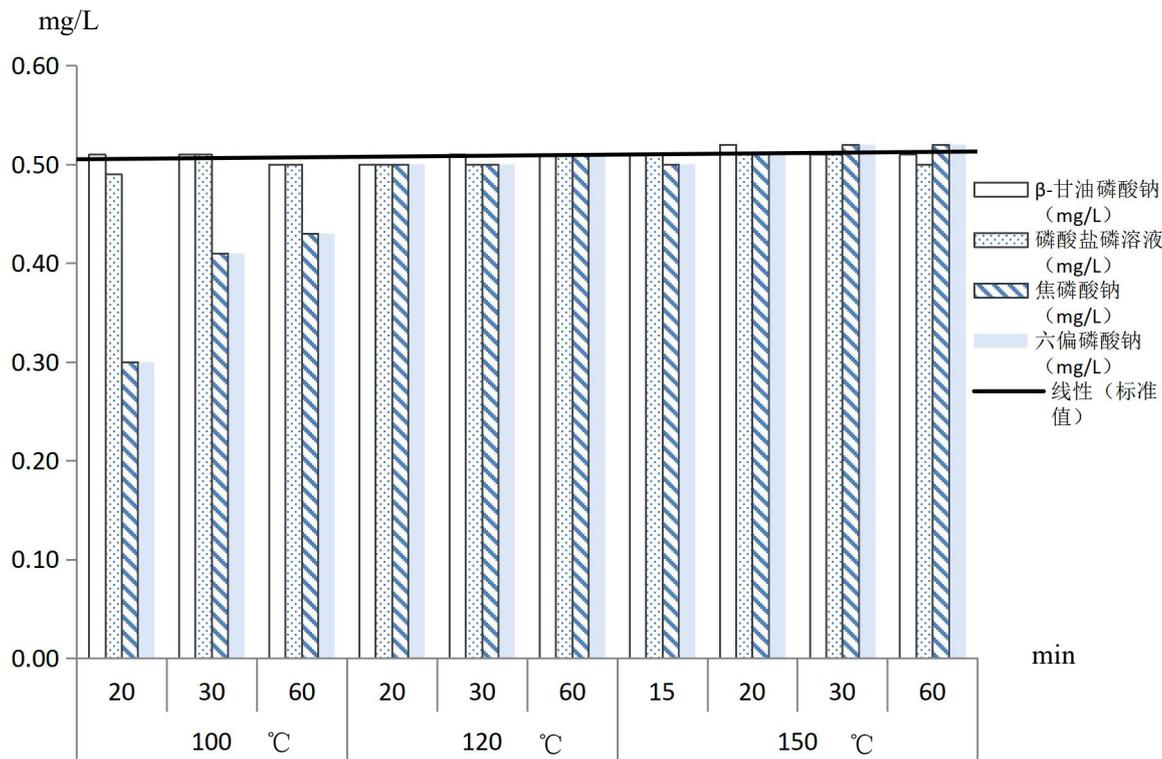


图5 消解实验结果（自配试剂，以品牌1为例）

从表16至表19以及图2至图5的实验结果可以得出以下结论：

① 3个品牌的仪器实验结果趋势一致；

② 不同的含磷物质通过消解转变为正磷酸盐所需要的温度和时间不同。 β -甘油磷酸钠和磷酸盐磷溶液只需在100 °C、20 min即可完全被氧化成正磷酸盐；焦磷酸钠和六偏磷酸钠在100 °C无法完全被氧化成正磷酸盐；其中六偏磷酸钠在120 °C消解时，消解时间需要在30 min以上才能达到消解完全的目的。

③ 根据应急监测的特点，尽量选取消解时间短，又能消解完全的方案。但是实验用到的玻璃样品管耐热温度为160 °C左右，如果选择150 °C作为消解温度，会存在一定的安全隐患，从消解器中取出样品管时极易发生烫伤。所以从安全角度出发，同时考虑到现场环境温度差异较大，消解温度不易控制稳定，为了保证数据的准确性，本标准规定消解温度为125 °C \pm 5 °C，消解时长为30 min。

综上，本标准在试样制备部分规定：准确移取5.00 ml样品至消解管中，加入0.80 ml过硫酸钾溶液，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 °C \pm 5 °C，且不得打开瓶塞，冷却后待测。如果样品浓度超过校准曲线上限，可稀释，直接稀释的最小取样体积 \geq 0.1 ml，稀释的剩余体积用移液器吸取水补足。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，消解前应用注射器和水系针式微孔滤膜过滤器过滤后测定。

5.5.4 现场空白试样的制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（5.5.3）相同的步骤进行现场空白试样的制

备。

5.6 分析步骤

5.6.1 测定前准备

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

5.6.2 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℃~40℃。

其他条件参考仪器说明书进行选择。

5.6.3 校准曲线

5.6.3.1 校准曲线的配制

由于不同品牌仪器的内置曲线浓度点的数量和浓度范围不同，部分品牌的仪器将曲线浓度点的数量和浓度固化了。标准编制组通过调研，参考现行标准和实际样品浓度范围，推荐 10 个浓度点的曲线范围。

配制方法：标准使用液浓度为 10.00 mg/L（以 P 计），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、6.00 ml、8.00 ml 和 10.00 ml 标准使用液置于 10 个 50.0 ml 容量瓶中，用水定容，混匀，配制成标准系列溶液，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、1.20mg/L、1.60 mg/L 和 2.00 mg/L。

5.6.3.2 校准曲线的测定

（1）波长选择

通过调研发现，目前市面上的便携式仪器设备在测定总磷时的波长集中在 610 nm~710 nm，大部分为 700 nm。现行国标方法中规定的波长也为 700 nm。为了保证历史数据的可比性和延续性，标准编制组确定波长范围为 700 nm±10 nm。波长扫描图见下图。



图 6 波长扫描结果（最大吸收波长 825 nm）

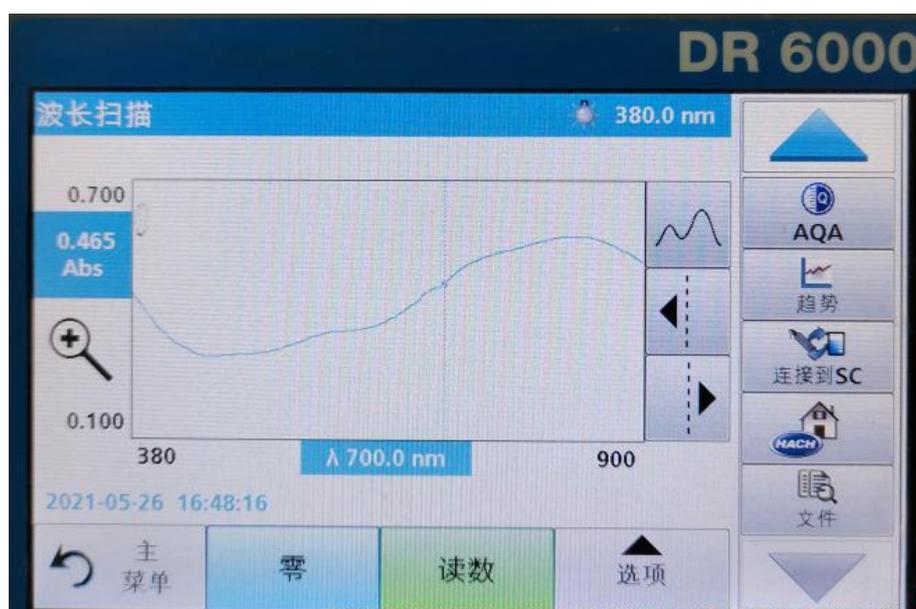


图 7 波长扫描结果（700 nm 处的吸收情况）

(2) 显色温度和显色时间

显色温度梯度设定为 0 °C、5 °C、13 °C（国标方法中提到低于 13 °C 需要水浴）、20 °C（室温）和 40 °C；显色时间梯度设定为 10min、15 min、20 min 和 30 min。用磷酸盐磷溶液配制浓度为 0.50 mg/L（以 P 计）的标准溶液进行实验，消解温度为 125 °C ± 5 °C，消解时长为 30 min。分别用三个品牌的预制试剂和自配试剂进行实验，实验结果见表 20。

表 20 显色温度和显色时间对测定结果的影响

序号	显色温度 ℃	显色时长 min	预制试剂			自配试剂		
			品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)	品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)
1	0	10	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
2	0	15	0.01	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03
3	0	20	0.02	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06
4	0	30	0.07	0.08	0.11	0.11	0.10	0.09
5	5	10	0.04	0.06	0.08	0.10	0.08	0.07
6	5	15	0.08	0.10	0.11	0.12	0.11	0.13
7	5	20	0.13	0.15	0.14	0.15	0.15	0.14
8	5	30	0.20	0.22	0.23	0.22	0.21	0.21
9	13	10	0.24	0.20	0.18	0.25	0.20	0.22
10	13	15	0.35	0.31	0.30	0.36	0.33	0.34
11	13	20	0.42	0.40	0.38	0.37	0.40	0.39
12	13	30	0.49	0.51	0.52	0.51	0.49	0.51
13	20	10	0.48	0.49	0.50	0.50	0.50	0.51
14	20	15	0.50	0.50	0.51	0.52	0.52	0.51
15	20	20	0.49	0.51	0.52	0.51	0.50	0.49
16	20	30	0.50	0.51	0.52	0.51	0.51	0.52
17	20	60	0.50	0.51	0.52	0.51	0.51	0.51
18	20	90	0.50	0.51	0.52	0.51	0.52	0.51
19	20	120	0.50	0.51	0.52	0.50	0.52	0.52
20	20	150	0.50	0.51	0.52	0.51	0.50	0.51
21	20	180	0.50	0.51	0.52	0.50	0.52	0.51
22	40	10	0.50	0.51	0.50	0.50	0.51	0.51
23	40	15	0.50	0.50	0.51	0.51	0.52	0.51
24	40	20	0.51	0.50	0.51	0.51	0.51	0.51
25	40	30	0.50	0.50	0.50	0.51	0.52	0.51

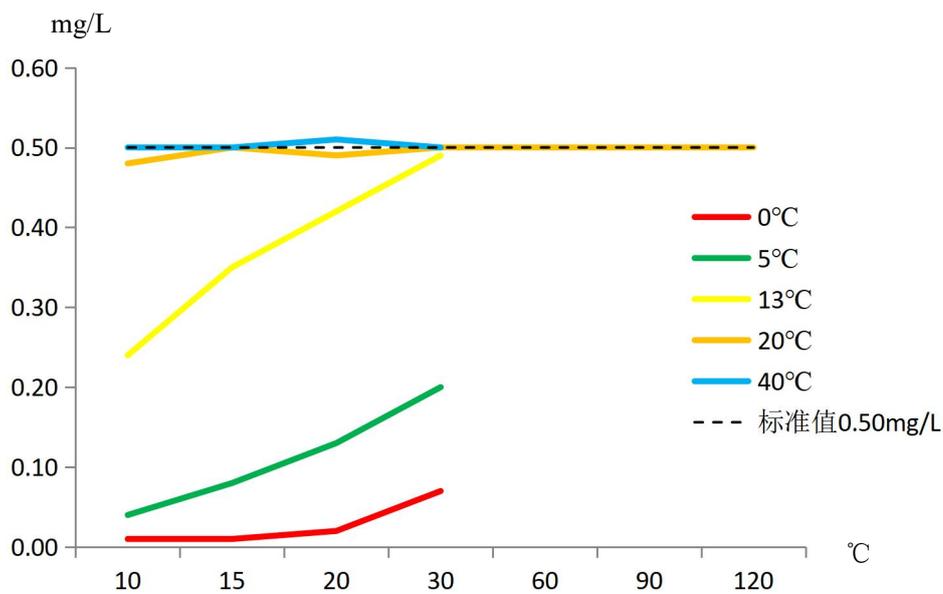


图 8 显色实验结果 (品牌 1, 预制试剂)

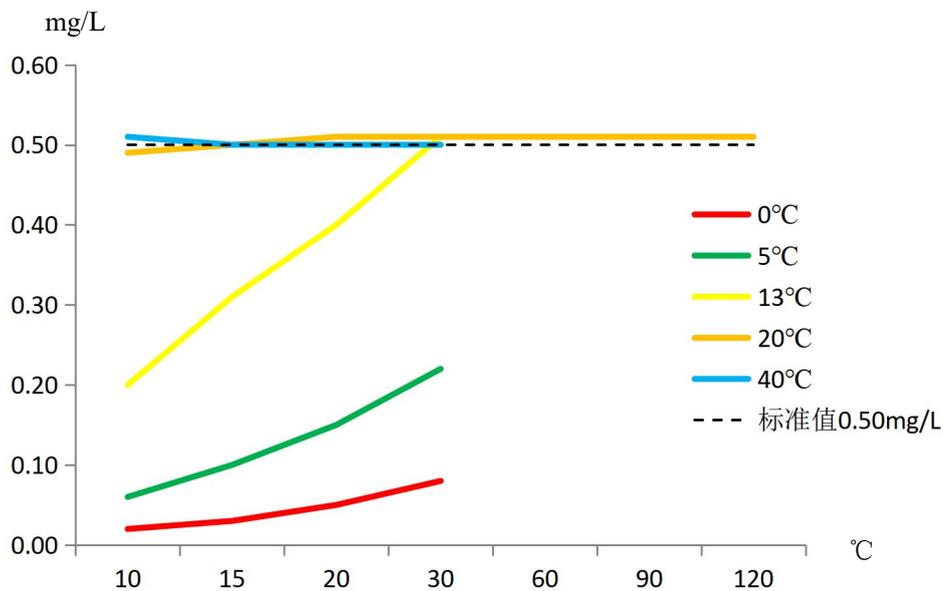


图 9 显色实验结果 (品牌 2, 预制试剂)

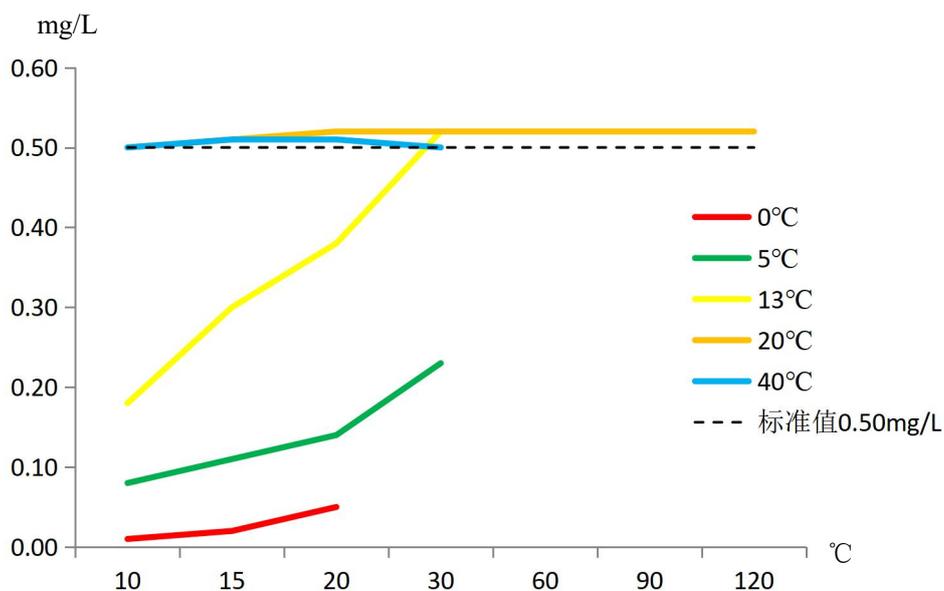


图 10 显色实验结果（品牌 3，预制试剂）

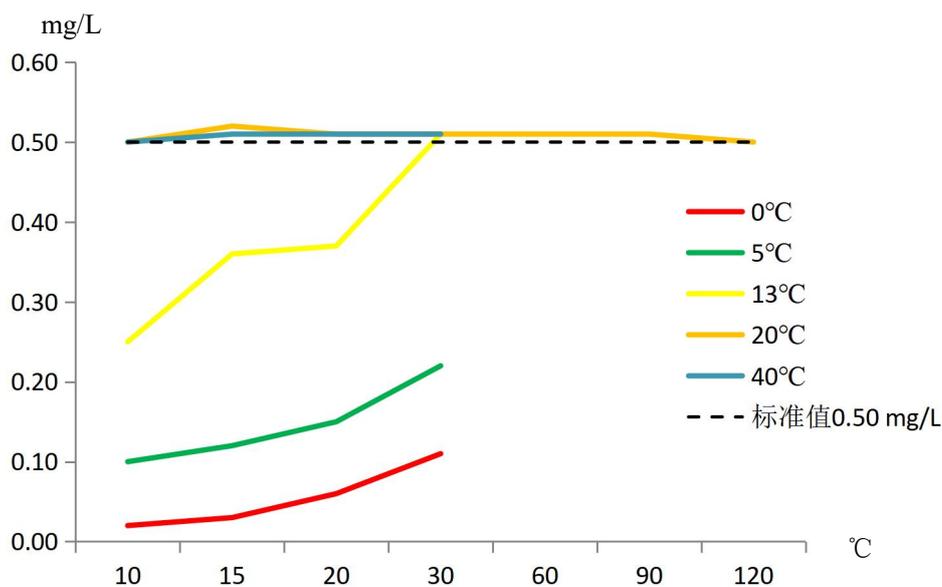


图 11 显色实验结果（自配试剂，以品牌 1 为例）

从表 20 和图 8~图 11 中可得出以下结论：

- ① 3 个品牌的仪器实验结果趋势一致；
- ② 现行国标方法《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB 11893）规定，如显色时室温低于 13 °C，可在 20 °C~30 °C 水浴上显色 15 min。从上表中可以看出，当显色温度为 0 °C 和 5 °C 时，即使显色时间达到 30 min，测定结果也严重偏低；当显色温度为 13 °C、显色时间为 30 min 时，可显色完全；当显色温度为室温（20 °C）以上时，显色时间只需要 10 min 即可显色完全。
- ③ 当显色温度为室温（20 °C）时，考察了显色稳定性的问题，从显色 30 min 开始，

每隔 30 min 读取一次仪器示数，结果在显色 3 h 后数据依然稳定不变。

根据实验结果，同时考虑到现场测定的环境条件以及与国标方法的可比性，本标准规定显色温度为 15 °C~40 °C，显色时间 15 min。

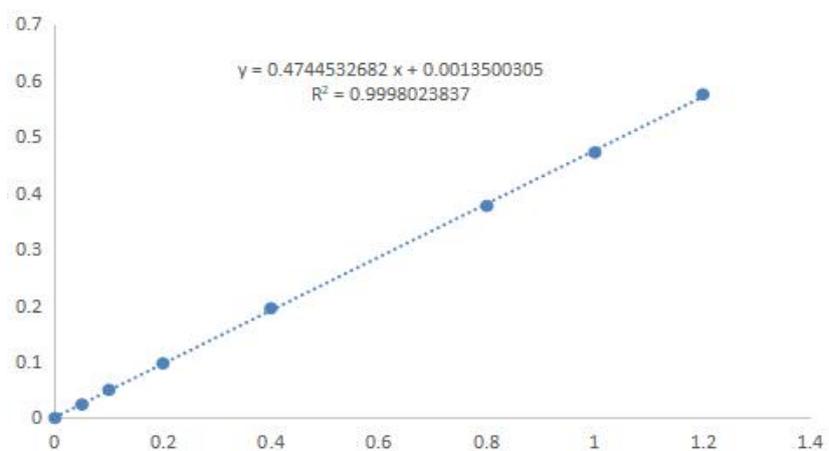
(3) 不同品牌仪器校准曲线的绘制

采用三个不同品牌的仪器绘制校准曲线（使用 5.3 部分自配试剂）。具体实验操作过程为：分别移取 5.00 ml 标准溶液于消解管中，加入过硫酸钾溶液 0.80 ml，在 125 °C ± 5 °C 下消解 30 min，冷却后，加入抗坏血酸溶液 0.20 ml 和钼酸盐溶液 0.40 ml，显色 15 min，在 700 nm ± 10 nm 波长下测定。不同品牌仪器绘制校准曲线情况见下表。

表 21 不同品牌仪器绘制校准曲线情况

浓度/(mg/L)		吸光度/Abs	品牌 1	品牌 2	品牌 3
0			0.000	0.000	0.000
0.05			0.024	0.028	0.030
0.10			0.050	0.050	0.057
0.20			0.097	0.114	0.116
0.40			0.195	0.209	0.229
0.80			0.377	0.422	0.445
1.00			0.472	0.519	0.554
1.20			0.575	0.640	0.673
1.60			≈0.7	≈0.8	≈0.9
2.00			≈0.9	≈1.1	≈1.1
波长/nm			700	700	710
浓度-吸光度回归方程	截距 <i>a</i>		1.35×10^{-3}	8.54×10^{-4}	2.36×10^{-3}
	斜率 <i>b</i>		0.474	0.527	0.556
	相关系数 <i>r</i>		0.9999	0.9997	0.9999
有证标准样品测定结果/(mg/L)			0.711	0.720	0.729
有证标准样品	批号	203986			
	保证值范围/(mg/L)	0.723 ± 0.032			

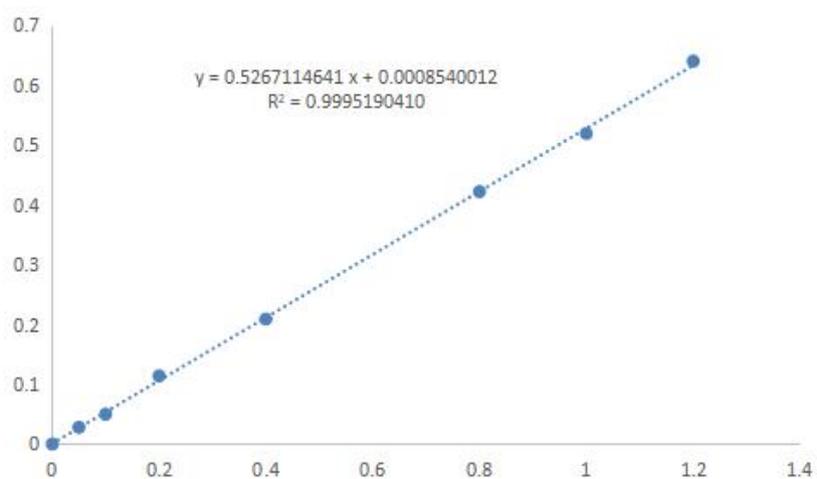
吸光值 (Abs)



曲线浓度 (mg/L)

图 12 校准曲线 (品牌 1)

吸光值 (Abs)



曲线浓度 (mg/L)

图 13 校准曲线 (品牌 2)

吸光值 (Abs)

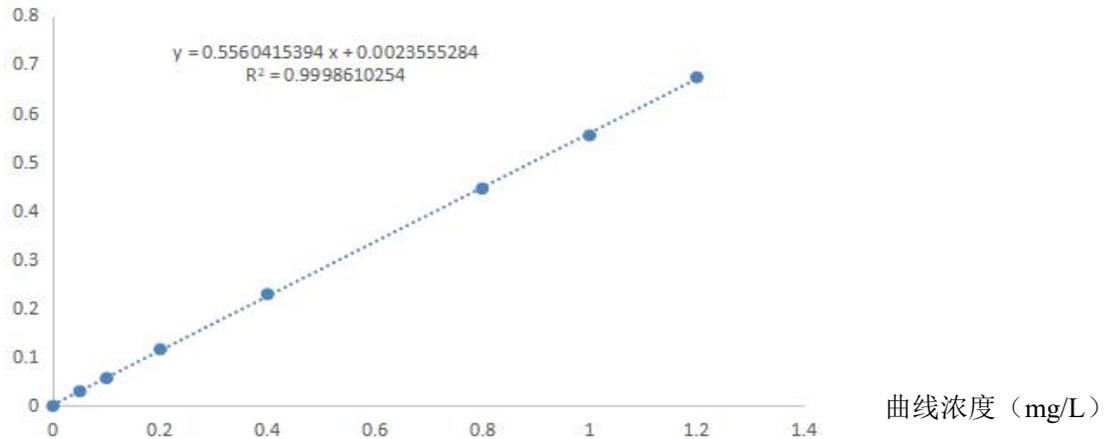


图 14 校准曲线 (品牌 3)

由表 21 和图 12~图 14 可以得出以下结论:

(1) 当浓度大于 1.20 mg/L 时, 吸光值会变得非常不稳定, 波动很大, 无法读取准确的吸光值。这是因为生成的蓝色染料颜色过深且不均匀, 影响了比色过程的透光率。因此将曲线线性范围定为 0 mg/L~1.2 mg/L, 浓度点个数为 8 个 (包括 0 点), 分别是: 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 1.20mg/L。目前分光原理的标准方法校准曲线浓度点一般为 6 个 (包含零点), 本方法规定了 8 个, 主要是考虑到便携仪器的应用特点: 标准曲线比较稳定、使用前核查合格即可使用、校准曲线浓度范围宽有利于不同场景测定需求, 更能满足工作需要。

(2) 选用自配试剂替代预制试剂来绘制校准曲线, 当浓度低于 1.20 mg/L 时, 三个品牌的仪器, 相关系数均大于 0.999, 有证标准样品均在给定的保证值范围内。因此用自配试剂替代预制试剂开展实验是可行的。

考虑到实际应用, 本标准对校准曲线的建立进行了补充说明: 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, 可按照校准曲线的建立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, 须在使用前按照下述方式进行仪器性能核查: 选择曲线中间点标准溶液按照试样测定的步骤进行操作, 由于六家实验室分别用仪器配套的预制试剂对内置曲线中间点浓度进行测定, 相对误差范围为-6.7%~12%, 因此本标准规定测定值的相对误差应控制在±15%以内, 否则须重新建立校准曲线。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。

5.6.4 试样测定

将制备好的试样按照校准曲线测定的步骤进行测定, 以空白试样进行调零, 测定试样的校正吸光度, 读取试样中总磷的浓度。如果试样浓度超过曲线上限, 可使用移液器稀释

样品，重新按照试样制备步骤消解后测定，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吸取水补足。

5.6.5 现场空白试样的测定

按照与试样测定相同的步骤，以实验用水调零测定现场空白试样的吸光度。

5.7 实验室内方法特性指标确认

5.7.1 方法检出限和测定下限

由于空白样品中无法检出目标物，因此根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录A中有关方法检出限的规定，按照样品分析的全部步骤，重复7次空白加标试验。以估计方法检出限的3~5倍含量进行加标，再按照样品分析的全部步骤进行测定。品牌1和品牌3的仪器以及自配试剂采用的加标浓度为0.10 mg/L，品牌2的仪器采用的加标浓度为0.20 mg/L。

按下列公式计算方法检出限，以4倍检出限作为方法测定下限，结果见表24。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$$

其中， $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数，连续分析7个样品，在99%的置信区间， $t_{(6,0.99)}=3.143$ ； s 为7次平行测定的标准偏差。

表 22 检出限测定结果

测定项目 测定次序		预制试剂			自配试剂		
		品牌 1	品牌 2	品牌 3	品牌 1	品牌 2	品牌 3
1		0.107	0.211	0.095	0.105	0.208	0.098
2		0.109	0.220	0.103	0.106	0.218	0.095
3		0.089	0.193	0.107	0.093	0.189	0.108
4		0.096	0.188	0.094	0.092	0.192	0.094
5		0.092	0.216	0.093	0.092	0.211	0.110
6		0.090	0.208	0.102	0.089	0.197	0.099
7		0.103	0.184	0.103	0.108	0.180	0.097
平均值/ (mg/L)		0.098	0.203	0.100	0.098	0.199	0.100
标准偏差/ (mg/L)		0.008	0.014	0.005	0.008	0.014	0.006
t 值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
检出限/ (mg/L)		0.03	0.05	0.02	0.03	0.05	0.02
检出限判定	空白加标浓度 / (mg/L)	0.10	0.20	0.10	0.10	0.20	0.10
	3~5 倍检出限浓度 / (mg/L)	0.09~0.15	0.15~0.25	0.06~0.10	0.09~0.15	0.15~0.25	0.06~0.10
测定下限/ (mg/L)		0.12	0.20	0.08	0.12	0.20	0.08

由表22可知，当取样体积为5 ml，品牌3的仪器检出限为0.02 mg/L，加标浓度（0.10 mg/L）在计算出的方法检出限（0.02 mg/L）的3~5倍之间；品牌1的仪器检出限为0.03

mg/L，加标样浓度（0.10 mg/L）在计算出的方法检出限（0.03 mg/L）的3~5倍之间；品牌2的仪器检出限为0.05 mg/L，加标浓度（0.20 mg/L）在计算出的方法检出限（0.05 mg/L）的3~5倍之间，表明用于检出限实验的加标浓度符合要求。取三者最大值作为方法检出限，即0.05 mg/L。以4倍检出限作为测定下限，即0.20 mg/L；未经稀释的样品，测定上限为校准曲线最高点1.20 mg/L，即超出曲线范围需进行合理的稀释再进行测定。

5.7.2 方法准确度

5.7.2.1 方法精密度

（1）测定有证标准物质

用生态环境部标准样品研究所生产的有证标准物质（磷酸盐磷溶液）配制成低、中、高三种浓度的标准溶液，然后用三个品牌的仪器同时进行重复测定，通过计算相对标准偏差来考察方法的精密度。

表 23 标准物质精密度实验结果

序号	预制试剂								
	品牌 1			品牌 2			品牌 3		
	0.10 (mg/L)	0.50 (mg/L)	1.00 (mg/L)	0.10 (mg/L)	0.50 (mg/L)	1.00 (mg/L)	0.10 (mg/L)	0.50 (mg/L)	1.00 (mg/L)
1	0.100	0.532	1.03	0.095	0.465	0.986	0.088	0.488	1.02
2	0.103	0.518	0.985	0.111	0.477	0.992	0.085	0.511	1.06
3	0.105	0.470	0.953	0.108	0.519	1.05	0.091	0.481	0.993
4	0.086	0.493	1.04	0.096	0.536	1.10	0.088	0.526	0.991
5	0.107	0.479	1.04	0.114	0.504	0.981	0.098	0.516	0.997
6	0.098	0.522	0.967	0.091	0.488	0.978	0.098	0.479	1.07
平均值/ (mg/L)	0.100	0.502	1.00	0.102	0.498	1.01	0.091	0.500	1.02
标准偏差/ (mg/L)	0.008	0.025	0.039	0.010	0.027	0.050	0.006	0.020	0.035
相对标准偏差/%	8.0	5.0	3.9	9.9	5.3	4.9	6.6	4.0	3.4
序号	自配试剂								
	品牌 1			品牌 2			品牌 3		
	0.10 (mg/L)	0.50 (mg/L)	1.00 (mg/L)	0.10 (mg/L)	0.50 (mg/L)	1.00 (mg/L)	0.10 (mg/L)	0.50 (mg/L)	1.00 (mg/L)
1	0.086	0.522	0.988	0.095	0.471	0.992	0.090	0.477	0.988
2	0.098	0.472	0.991	0.105	0.493	0.981	0.092	0.481	0.989
3	0.102	0.517	0.991	0.09	0.509	1.070	0.086	0.510	1.04
4	0.089	0.509	1.10	0.109	0.522	1.080	0.102	0.516	0.991
5	0.096	0.476	1.03	0.106	0.475	0.987	0.098	0.495	1.04
6	0.103	0.530	0.986	0.088	0.529	0.980	0.097	0.521	1.05
平均值/ (mg/L)	0.096	0.504	1.01	0.099	0.500	1.02	0.094	0.500	1.02
标准偏差/ (mg/L)	0.007	0.025	0.045	0.009	0.024	0.047	0.006	0.019	0.030
相对标准偏差/%	7.3	5.0	4.5	9.1	4.8	4.7	6.4	3.8	3.0

通过上表可以看出，不同品牌的仪器，精密度差异较大。低浓度样品的相对标准偏差小于 10.0%，中浓度样品的相对标准偏差小于 6.0%，高浓度样品的相对标准偏差小于 5%。

(2) 测定实际样品

选取具有代表性的地表水（大沽南路桥断面，代号为①）、地下水（西双塘水厂，代号为②）、生活污水（纪庄子污水处理厂出水，代号为③）、工业废水（石化行业废水，代号为④），海水（某市控点位，代号⑤），采用三个不同品牌的仪器与国标方法同时重复测定，计算相对标准偏差，结果见下表。

表 24 实际样品测定结果（预制试剂）

序号	预制试剂														
	品牌 1					品牌 2					品牌 3				
	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤
1	0.130	0.052	0.152	0.339	0.093	0.125	0.068	0.138	0.353	0.111	0.127	0.065	0.160	0.333	0.096
2	0.114	0.059	0.145	0.327	0.102	0.114	0.058	0.158	0.346	0.104	0.118	0.065	0.140	0.316	0.090
3	0.121	0.066	0.156	0.336	0.095	0.107	0.058	0.144	0.340	0.085	0.113	0.069	0.157	0.336	0.100
4	0.131	0.063	0.166	0.338	0.094	0.120	0.069	0.155	0.329	0.092	0.126	0.055	0.148	0.329	0.103
5	0.129	0.067	0.159	0.338	0.106	0.127	0.077	0.150	0.353	0.097	0.127	0.066	0.152	0.324	0.096
6	0.124	0.061	0.150	0.317	0.110	0.116	0.076	0.139	0.327	0.110	0.120	0.058	0.147	0.328	0.107
平均值/（mg/L）	0.125	0.061	0.155	0.333	0.100	0.118	0.068	0.147	0.341	0.100	0.122	0.063	0.151	0.328	0.099
标准偏差/（mg/L）	0.007	0.005	0.007	0.009	0.007	0.007	0.008	0.008	0.011	0.010	0.006	0.005	0.007	0.007	0.006
相对标准偏差/%	5.6	8.2	4.6	2.8	7.1	6.0	12.0	5.5	3.3	10.4	5.0	8.0	4.7	2.2	6.1

表 25 实际样品测定结果（自配试剂）

序号	自配试剂																			
	品牌 1					品牌 2					品牌 3					国标方法				
	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤
1	0.111	0.056	0.155	0.331	0.092	0.121	0.079	0.141	0.350	0.113	0.117	0.058	0.155	0.330	0.099	0.125	0.054	0.158	0.324	0.089
2	0.120	0.060	0.150	0.329	0.100	0.117	0.065	0.160	0.344	0.106	0.124	0.061	0.144	0.314	0.090	0.119	0.065	0.155	0.316	0.095
3	0.125	0.058	0.144	0.322	0.094	0.108	0.058	0.146	0.345	0.092	0.111	0.066	0.158	0.331	0.103	0.109	0.06	0.167	0.331	0.094
4	0.134	0.069	0.161	0.339	0.098	0.127	0.069	0.152	0.333	0.086	0.122	0.053	0.144	0.325	0.101	0.124	0.055	0.146	0.324	0.104
5	0.123	0.062	0.152	0.338	0.108	0.119	0.072	0.147	0.359	0.095	0.129	0.066	0.153	0.322	0.094	0.123	0.061	0.164	0.315	0.102
6	0.124	0.057	0.164	0.320	0.111	0.114	0.075	0.140	0.333	0.109	0.116	0.059	0.148	0.328	0.108	0.122	0.058	0.16	0.324	0.087
平均值/（mg/L）	0.123	0.060	0.154	0.330	0.101	0.118	0.070	0.148	0.344	0.100	0.120	0.061	0.150	0.325	0.099	0.120	0.059	0.158	0.322	0.095
标准偏差/（mg/L）	0.007	0.005	0.007	0.008	0.008	0.006	0.007	0.007	0.010	0.011	0.006	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006	0.005	0.007	0.006	0.007
相对标准偏差/%	5.7	8.4	4.6	2.5	8.0	5.1	10.0	4.8	3.0	11.0	5.0	8.2	4.0	1.9	6.1	5.0	8.5	4.5	1.9	7.4

从上表可以看出，采用预制试剂，不同品牌的仪器，精密度有差异，相对标准偏差在 2.2%~12.0%之间；采用自配试剂，不同品牌的仪器和国标方法测定结果，精密度有差异，相对标准偏差在 1.9%~11.0%之间。从整体上看，高浓度样品的精密度优于低浓度样品，国标方法测定结果的趋势与仪器测定结果一致。

5.7.2.2 方法正确度

(1) 测定有证标准样品

选取生态环境部标准样品研究所生产的高、中、低三个批次的总磷有证标准样品，分别用三个品牌的仪器设备同时测定，考察方法的正确度，结果见下表。

表 26 总磷有证标准样品测定结果

序号	批号	保证值及不确定度 (mg/L)	预制试剂			自配试剂		
			品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)	品牌 1 (mg/L)	品牌 2 (mg/L)	品牌 3 (mg/L)
1	203996	0.223±0.013	0.229	0.234	0.224	0.233	0.227	0.230
2			0.231	0.230	0.227	0.230	0.233	0.232
3	203986	0.723±0.032	0.740	0.748	0.730	0.716	0.719	0.715
4			0.747	0.733	0.725	0.739	0.733	0.720
5	203984	1.14±0.05	1.10	1.18	1.14	1.10	1.13	1.13
6			1.13	1.15	1.13	1.12	1.16	1.12

从上表中可以看出，采用预制试剂和自配试剂、三个品牌的仪器同时测定高、中、低三个浓度的总磷有证标准样品，测定结果均在给定的保证值范围内。

(2) 实际样品加标测定结果

选取 5 种不同类别的实际样品（地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水），分别采用三个品牌的预制试剂包和自配试剂同时测定，结果见下表。

表 27 实际样品加标测定结果

样品/ (mg/L)		预制试剂			自配试剂			
		品牌 1	品牌 2	品牌 3	品牌 1	品牌 2	品牌 3	国标方法
地表水	样品浓度	0.125	0.118	0.122	0.123	0.118	0.120	0.120
	加标量	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
	加标样浓度	0.233	0.230	0.218	0.230	0.216	0.217	0.227
	加标回收率/%	108	112	96.0	107	98.0	97.0	107
地下水	样品浓度	0.061	0.068	0.063	0.060	0.070	0.061	0.059
	加标量	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
	加标样浓度	0.178	0.152	0.155	0.179	0.151	0.154	0.155
	加标回收率/%	117	84.0	92.0	119	81.0	93.0	96.0
生活污水	样品浓度	0.155	0.147	0.151	0.154	0.148	0.150	0.158
	加标量	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
	加标样浓度	0.361	0.366	0.355	0.364	0.367	0.347	0.356
	加标回收率/%	103	110	102	105	110	98.5	99.0
工业废水	样品浓度	0.333	0.341	0.328	0.330	0.344	0.325	0.322
	加标量	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
	加标样浓度	0.527	0.552	0.530	0.524	0.554	0.537	0.526
	加标回收率/%	97.0	106	101	97.0	105	106	102
海水	样品浓度	0.100	0.100	0.099	0.101	0.100	0.099	0.095
	加标量	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
	加标样浓度	0.190	0.184	0.192	0.188	0.190	0.189	0.203
	加标回收率/%	90.0	84.0	93.0	87.0	90.0	90.0	108

从上表中可以看出，采用预制试剂和自配试剂，三个品牌仪器分别对 5 种水质类别的样品进行测定，加标回收率均在 80%~120%之间，正确度良好。

5.8 结果计算与表示

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。

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。

6 方法比对

选取 5 类具有代表性的水质实际样品，包括地表水（大沽南路桥断面）、地下水（西双塘水厂）、生活污水（纪庄子污水处理厂出水）、工业废水（石化行业废水）和海水（某市控点位）。分别采集 7 个浓度水平接近的样品，采用新方法 with 国标方法进行平行双样测定，其中海水样品的比对方法采用《海洋调查规范 第 4 部分:海水化学要素调查（14

总磷测定 过硫酸钾氧化法)》(GB 12763.4-2007); 地表水、地下水和生活污水的比对方法选用 GB 11893-89, 测定结果见下表:

表 28 方法比对配对测定结果表 (地表水和地下水)

地表水/(mg/L)				地下水/(mg/L)			
序号	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值	序号	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值
1	0.130	0.126	0.004	1	0.062	0.059	0.003
2	0.120	0.121	-0.001	2	0.060	0.064	-0.004
3	0.120	0.116	0.004	3	0.058	0.060	-0.002
4	0.125	0.119	0.006	4	0.062	0.057	0.005
5	0.121	0.125	-0.004	5	0.054	0.061	-0.007
6	0.117	0.115	0.002	6	0.065	0.063	0.002
7	0.117	0.120	-0.003	7	0.065	0.058	0.007
计算检验统计量: $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.661 < 1.943 (t_{6,0.95})$				计算检验统计量: $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.529 < 1.943 (t_{6,0.95})$			

表 29 方法比对配对测定结果表 (生活污水和工业废水)

生活污水/(mg/L)				工业废水/(mg/L)			
序号	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值	序号	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值
1	0.148	0.152	-0.004	1	0.335	0.340	-0.005
2	0.154	0.155	-0.001	2	0.340	0.342	-0.002
3	0.155	0.148	0.007	3	0.346	0.340	0.006
4	0.148	0.145	0.003	4	0.344	0.347	-0.003
5	0.152	0.155	-0.003	5	0.337	0.338	-0.001
6	0.152	0.146	0.006	6	0.344	0.337	0.007
7	0.157	0.153	0.004	7	0.349	0.344	0.005
计算检验统计量: $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 1.323 < 1.943 (t_{6,0.95})$				计算检验统计量: $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.529 < 1.943 (t_{6,0.95})$			

表 30 方法比对配对测定结果表 (海水)

海水/(mg/L)			
序号	新方法测定均值	国标方法测定均值	配对差值
1	0.096	0.103	-0.007
2	0.102	0.100	0.002
3	0.095	0.090	0.005
4	0.111	0.105	0.006
5	0.098	0.102	-0.004

6	0.100	0.103	-0.003
7	0.103	0.097	0.006
计算检验统计量: $t = \frac{\bar{d}}{S_d / \sqrt{n}} = 0.529 < 1.943 (t_{6,0.95})$			

由表 28、29、30 可以看出，采用配对样本 t 检验法对本方法与国标方法进行比对，地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的检验统计量 t 值分别为 0.661、0.529、1.323、0.529 和 0.529，均小于 $t_{6,0.95} (1.943)$ ，所以本方法与国标方法测定结果无显著差异。

7 方法验证

7.1 方法验证方案

7.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 6 家有资质的实验室对《水质 总磷的测定 钼酸铵—便携式光度法》进行方法验证，其中实验室 1 为江苏省环境监测中心、2 为山东省德州生态环境监测中心、3 为大连市生态环境事务服务中心、4 为江苏省南京环境监测中心、5 为天津市滨海新区生态环境监测中心、6 为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）。验证实验室仪器情况、人员情况分别见表 31、32。

表 31 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
江苏省环境监测中心	芬克便携式智能水质快速检测仪	SP1100	SP2207180714	良好	/
山东省德州生态环境监测中心	众科创普便携式水质快速测定仪	MI-200B Pro	MI200BPROIII1	良好	/
大连市生态环境事务服务中心	绿景便携式水质多参数分析系统	L50	LJ241112010	良好	/
江苏省南京环境监测中心	芬克便携式智能水质快速检测仪	SP1100	SP2207180714	良好	/
天津市滨海新区生态环境监测中心	哈希便携式可见分光光度计	HACH DR1900	193400001004	良好	/
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）	众科创谱便携式水质快速测定仪	MI-200B Pro	MI200BP ROHK91	良好	/

表 32 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	江苏省环境监测中心	胡玲	女	正高级工程师	环境工程	18
		梁宵	男	高级工程师	环境工程	12
2	山东省德州生态环境监测中心	陈海燕	女	高级工程师	环境工程	17
3	大连市生态环境事务服务中心	周艺蓉	女	高级工程师	环境工程	12
		邢军	男	高级工程师	环境工程	15
4	江苏省南京环境监测中心	乔丹丹	女	工程师	建筑环境与设备工程	11
		李琳然	女	助理工程师	环境工程	3
5	天津市滨海新区生态环境监测中心	段利丽	女	高级工程师	化学工程与工艺	27
		王雅楠	女	高级工程师	化学工程与工艺	21
		张稚妍	女	高级工程师	环境科学	16
6	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)	殷海龙	男	高级工程师	药物分析	17
		霍璐薇	女	高级工程师	环境工程	22
		闫夏璟	女	高级工程师	化学工程与工艺	16
		原文静	女	助理工程师	环境工程	3
		王日华	女	高级工程师	食品科学与工程	17
		郭肖红	女	工程师	分析化学	6
		孙力箭	女	工程师	分析化学	6

7.1.2 验证方案

组织 6 家实验室进行方法验证。验证需要的标准溶液由编制组统一准备、分发，实际样品由验证单位自备（涵盖标准方法的全部水质类别，包括地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水），然后与验证单位确定验证时间。验证单位按照标准文本和《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，主要验证方法检出限、方法测定下限、方法精密度、方法正确度等。在实验室方法验证前，参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备，分析步骤应符合方法相关要求。

7.1.2.1 标准曲线、设备性能、预制试剂和空白核查

(1) 校准曲线

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（10 mg/L）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。分别准确移取 5.00 ml 上述标准系列溶液于消解管中，加入 0.80 ml 过硫酸钾溶液，拧紧瓶塞，放入消解器中，待温度达到 125℃ 开始计时 30 min。消解过程中温度保持 125℃±5℃，且不得打开瓶塞，冷却后向装有制备好的标准系列溶液的消解管中依次加入 0.20 ml 抗坏血酸溶液和 0.40 ml 钼酸盐溶液，旋紧瓶盖，颠倒混匀，15℃~40℃ 条件下显色 15 min 后，按照仪器分析参考条件，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。

（2）校准曲线核查

6 家实验室使用的便携式水质分析仪及其商品化试剂包的品牌各不相同，在使用前对按照（1）建立并存储于仪器内的标准曲线进行核查，确认曲线的适用性，保证直接读出结果的准确性，可作为以后仪器核查的操作要求。核查方法：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定步骤进行测定，测定值的相对误差应在±15%以内，否则应更新校准曲线。

（3）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；现场测试前应进行核查，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。

（4）配套商品预制试剂核查

核查方法：选择曲线中间点标准溶液按照试样的测定步骤进行测定，测定值的相对误差应在±15%以内，否则应更换试剂。按照上述方法对每批次的预制试剂进行验收；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。

（5）现场空白：测定结果应低于方法检出限。

7.1.2.2 检出限

根据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）附录 A 中 A.1.1 方法检出限的一般确定方法，按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 3~5 倍的空白加标样品进行 7 次平行测定，计算 7 次平行测定的标准偏差 S，按下列公式计算方法检出限，以 4 倍检出限作为测定下限。

$$MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$$

式中：MDL——方法检出限；

n——样品的平行测定次数；

t——自由度为 *n*-1，置信度为 99% 时的 *t* 分布（单侧），*n*=7 时，*t*=3.143；

S——*n* 次平行测定的标准偏差。

根据各家检出限数据，选择最高值作为本方法检出限。

7.1.2.3 方法精密度的验证

(1) 标准样品的测定

各验证实验室采用浓度分别为 0.218 mg/L、0.618 mg/L、1.45 mg/L 的统一有证标准样品，每个浓度水平平行测定 6 次，根据各浓度水平的测定结果计算平均值、标准偏差和相对标准偏差。

(2) 实际样品的测定

各验证实验室采用本地区适用范围内非统一实际样品，样品类型包括地下水、地表水、生活污水、工业废水和海水，按全程序每个样品平行测定 6 次，分别计算各浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等参数。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限（数据呈偏态分布时计算实验室内和实验间 95%置信区间）。

标准编制组汇总各验证实验室平行样品测定偏差、重复性限等数据，结合国内外相关标准等文献资料，提出平行样品测定偏差等精密度控制指标要求。

7.1.2.4 方法正确度的验证

标准样品的测定：同精密度验证中的标准样品测定，分别计算各浓度样品测定的相对误差。

实际样品的测定：同精密度验证中的实际样品测定，分别计算各类型样品的加标回收率（加标浓度应控制在样品浓度的0.5倍~3倍）。

标准编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。计算实验室间相对误差。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证工作的主要过程

首先，根据验证单位的资质能力同时兼顾实验室类型筛选确定方法验证单位。编制验证方案，按照方法验证方案准备实验用品，与验证单位确定验证时间。

在方法验证前，参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。验证单位根据验证方案开展实验。确定验证报告提交时间。验证过程中遇到问题及时沟通、交流和解决。

7.2.2 方法验证数据统计

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，未发现异常数据；数据归纳总结时，对部分数据有效位数进行了修约。方法检出限、精密度、正确度、质控指标统计分析结论及评估结论如下。

7.2.3 验证结论

7.2.3.1 验证过程中异常值的解释、更正或删除的情况及理由

在统计分析时未发现异常值。

7.2.3.2 各测试水平的方法特性指标的最终结果

(1) 检出限

6家验证实验室以钼酸铵-便携式光度法测定总磷的检出限范围为0.02 mg/L~0.04 mg/L, 测定下限范围为0.08 mg/L~0.16 mg/L; 本实验室方法检出限为0.05 mg/L, 测定下限为0.20 mg/L。取方法检出限最大值为本方法的检出限, 本方法的检出限为0.05 mg/L, 测定下限为0.20mg/L。

(2) 精密度

6家实验室分别对含总磷浓度为0.218mg/L、0.618mg/L、1.45mg/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0.01mg/L, 0.02 mg/L, 0.06 mg/L; 再现性限分别为0.03 mg/L、0.04 mg/L、0.10mg/L。

6家实验室分别对总磷浓度范围分别为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~2.25mg/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%。

(3) 正确度

6家实验室分别对总磷浓度为0.218mg/L、0.618 mg/L、1.45mg/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、0.92mg/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%。

7.2.3.3 方法各项特性指标是否达到预期要求

方法各项特性指标均达到预期要求。

7.2.4 质量保证和质量控制

7.2.4.1 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。

由于六家实验室分别用仪器配套的预制试剂对内置曲线中间点浓度进行测定，相对误差范围为-6.7%~12%，因此本标准规定测定值的相对误差应在±15%以内。

7.2.4.2 现场空白

6家实验室以实验用水调零，空白样品吸光度为0.000~0.004。均低于方法检出限。因此，本标准规定每次至少测定1个现场空白，测定结果应低于方法检出限。

7.2.4.3 校准曲线

本标准曲线浓度范围为0~1.20 mg/L，不同品牌型号仪器因性能不同而灵敏度各异。6家实验室自配试剂标准曲线的线性相关系数均≥0.999，预制试剂标准曲线的线性相关系数均≥0.998，内置曲线中间点浓度测定相对误差为-6.7%~12%。

因此，本标准规定建立的校准曲线相关系数≥0.995。

7.2.4.4 平行样

6家实验室内平行样测定的相对偏差范围为0%~9.9%，考虑到现场条件的不稳定性，平行样测定结果的相对偏差应控制在±20%以内。

7.2.4.5 基体加标和质控样品

6家实验室实际样品加标回收率范围为66.0%~115%，因此本标准规定基体加标样品的加标回收率应在60%~120%之间。

6家实验室标准样品测定结果的相对误差在-15%~1.9%之间，因此本标准规定每批样品（≤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。

7.2.4.6 注意事项

针对光度法的方法特点，比色皿或比色管质量的高低直接影响测定结果。通过市场调研发现，有些品牌仪器配备的消解管可同时作为比色管直接使用，有些比色管上存在比色方向标记、有些又不存在任何标记。

6家实验室分别按10%的比列对样品管进行抽检，按照样品测定的全部步骤对浓度为0.20 mg/L的总磷标准溶液进行测定，实验室内吸光度极差为0.008Abs~0.015Abs。结合《水质 氨氮的测定 纳氏试剂-便携式光度法》中的相关规定，本标准在注意事项中列出了以下内容：

(1) 如仪器配套的消解管即为比色管，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 A₀、A₁、A₂的平均值，并计算每个消解管 A₀、A₁、A₂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。

(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。

(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。

(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。

(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，并满足对质控保证和质量控制中对于基体加标的要求。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。

8 标准实施建议

本标准可用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中总磷的现场快速检测，解决应急监测、污染趋势和溯源快速研判等问题，本标准发布实施后，可与已有实验室监测标准形成互补，为环境质量标准、污染物排放标准的执行提供技术支撑。

9 专家文审修改意见说明

标准编制组于 2025 年 5 月收到了征求意见稿专家文审的意见汇总，经过反复斟酌，针对各项意见，回复情况如下。

(1) 修改名称。将“光度法”修改为“分光光度法”，理由：目前便携式设备可以达到分光的要求，且编制说明和调研的仪器也满足分光的要求；文本 7.1 便携式光度计：测量波长范围包括 690 nm~710 nm 一是连续光谱可选的要求，不是单色光滤光的要求。

回复：未采纳。目前市面上的便携设备既有“滤光片”原理，也有“光栅”原理，即“固定波长”和“可调波长”，为了使该标准发布后更具普适性，不对标准名称进行修改。

(2) 标准文本中，5.12 完善配置的储备液保存时间。

回复：采纳。参考 GB 11893-89 中总磷标准贮备液的保存时间，本标准规定“此溶液贮存于玻璃瓶中，常温密封可保存 6 个月”。

(3) 标准文本中，7.1 去掉“防护等级与监测条件相匹配。要求环境温度 5℃~40℃；湿度≤90%。” 8 测定前准备 一条可否去掉，理由：适用范围并未明确是现场测定，也不是仅限于应急，内容要求也是一起使用仪器的一般性必备知识。

回复：部分采纳。修改了表述方式，更改了测定前准备的具体内容。详见标准文本 6.1 和 8.1。

(4) 是否需要现场测定空白，平行和基体加标？

回复：现场需要测定空白样和平行样。基体加标样和有证标准样品二选一即可。标准文本中的质量保证和质量控制部分进行了规定，详见 11.2、11.4 和 11.5。

(5) 标准文本中，废物处置是否也要限定为现场？

回复：已删除“废物处置”相关内容。

(6) 标准是建立统一的便携式测定标准。试剂等是研究主要内容，在充分调研市售设备后确定内容。对预制试剂的试验内容在于对预制试剂验证核查的控制要求，无需给出具体厂家的具体数据，避免广告嫌疑，建议调整一下编制说明的数据顺序和对应的研究目的；仪器设备的厂商和型号不必出现在编制说明中，可以介绍各自（如1号产品、2号产品等）性能（比如比色波长等）

回复：采纳。对编制说明的内容结构进行了合理调整。涉及到的三家仪器也分别用了品牌1、品牌1和品牌3代替。详见编制说明5方法研究报告部分。

(7) 干扰问题基本就是浊度，浊度影响和消除方法编制说明写的不够详细；其他干扰问题如果无法消除按照现行国标或实验室数据给出范围（如有现场快速判断方法即可给出）。

回复：采纳。在编制说明相关章节增加了关于浊度消除方法的表述，详见5.5.2.2。其它干扰问题也一并列出了，具体表述为“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，稀释后浓度不低于方法测定下限。”

(8) 两个方法的表述方式语句等尽量一致。

回复：采纳。标准编制组认真梳理了两个方法的标准文本和编制说明，确保表述方式的一致性。

(9) 关于比色管检查的内容很必要，编制说明给了控制要求，建议补充相关数据支撑。

回复：采纳。根据6家验证单位对比色管抽检的实验结果给出了相关控制要求。实验数据和结论见编制说明附件一（验证报告）表3-1。同时标准文本的注意事项部分做出了如下规定：如仪器配套的消解管即为比色管，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。

(10) 便携式设备一般是直接读检测结果，结果计算公式建议变换成现场实际情况，还有标准曲线的表示等一并统一。

回复：采纳。计算公式更改如下：

水样中总磷的浓度按式（1）计算：

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

式中： ρ_p —试样中总磷的质量浓度，以磷计，mg/L；

ρ —试样中总磷的质量浓度，以磷计，mg/L；

D —试样的稀释倍数。

(11) 编制说明中表7、表8、表12分别对14种、16种、12种国内部分便携式分光

光度计做了介绍，数量不一致、品牌也不统一，建议统一数量和品牌。三个表中均未见对芬克品牌的介绍，众科创谱是不是就是众科，请补充及全文统一。

回复：采纳。对表格内容进行了优化整理。品牌名称进行了统一。

(12) 编制说明中未对选择哈希、芬克、众科三个品牌做研究给出说明，请补充。

回复：采纳。哈希、芬克、众科三个品牌包含了进口仪器和国产仪器，是目前市面上的主流品牌，客户群体众多，因此选择这三家仪器进行实验更具代表性。编制说明 4.1 (4) 已进行了补充说明。

(13) 编制说明 P55 页，方法比对，内容过于简单，请补充。表 29、表 30、表 31，第 1、5 列应为序号。未见各验证单位的数据表，请补充。

回复：采纳。方法比对部分补充以下内容：采用配对样本 t 检验法对本方法与国标方法进行比对，地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的检验统计量 t 值分别为 0.661、0.529、1.323、0.529 和 0.529，均小于 $t_{6,0.95}$ (1.943)，所以本方法与国标方法测定结果无显著差异；表格第 1 列和第 5 列由“样本数量”修改为“序号”，详见编制说明 6 方法比对部分；各单位的验证数据表，即验证报告作为附件附在了编制说明后。

(14) 标准文本比色皿（比色管）厚度（直径）是影响检出限的重要因素之一，建议，根据研究所用的仪器及数据、结论，给出较为确定的比色皿（比色管）厚度（直径）。

回复：未采纳。目前市面上的便携设备品牌型号众多、比色皿和比色管的规格也存在差异，无法完全统一。

(15) 文本中未见使用便携式分光光长计自带校准曲线时如何进行适用性核查的具体要求，建议增加到质量保证和质量控制章节。

回复：采纳。在标准文本 11 质量保证和质量控制部分增加了相关内容，具体如下：

仪器使用期间，每月至少进行 1 次标准曲线核查；如长期未使用（超过半年）、更换主要试剂、现场测试前也应进行核查，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的步骤进行操作，测定值的相对误差应在 $\pm 15\%$ 以内，否则须重新建立校准曲线。

(16) 文本中有证标准物质相对误差应在 15% 范围的要求是否合理？编制说明也未提供支持依据，建议核实并说明。

回复：采纳。“有证标准物质相对误差应在 15% 范围的要求”是根据 6 家验证单位的验证数据结果得出的结论。6 家实验室分别对含总磷浓度为 0.218mg/L、0.618 mg/L、1.45mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差分别为 -15%~ -1.4%， -4.9%~1.9%， -4.8%~0.69%。具体数据见编制说明附的验证报告 2.3 方法正确度数据汇总。

10 参考文献

- [1] 徐勇. 喀斯特高原湖泊富营养化及防治对策[J]. 湖北农业科学, 2011, 50(04): 708-711+716.
- [2] 东野脉兴. 湖泊中磷的循环与沉积作用[J]. 化工矿产地质, 1996(04): 3-7.
- [3] 齐文启, 孙宗光, 陈伟军等. 水中的总磷及其自动在线监测仪的研制[J]. 现代科学仪器, 2005(05): 26-34.
- [4] 倪哲明, 洪水皆, 金祖亮等. 环境分析化学发展战略研究[J]. 环境化学, 1992(05): 1-20.
- [5] 张俊霞, 王利. 仪器分析技术[M]. 重庆大学出版社: 高职高专生物技术类专业系列规划教材, 201508.307.
- [6] ISO 6878:2004. Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method [S].
- [7] ISO 15681-1:2003. Water quality - Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) - Part 1: Method by flow injection analysis (FIA) [S].
- [8] ISO 15681-2:2004. Water quality - Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA) - Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) [S].
- [9] EPA 365.1:1993. Determination of phosphorus by semi-automated colorimetry[S].
- [10] EPA 365.3:1978. Phosphorous, all forms (colorimetric, ascorbic acid, two reagent) [S].
- [11] EPA 365.4: 1974. Phosphorous, total (colorimetric, automated, block digester AA II) [S].
- [12] Matula J. Determination of dissolved reactive and dissolved total phosphorus in water extract of soils[J]. Plant, Soil and Environment, Volume 64, 2011: 1-6.
- [13] Rosane Freire 等. Nitrogen forms and total phosphorus in water courses: a study at Maringá stream[J]. Acta Scientiarum. Technology Volume 35, 2013: 711-716.
- [14] Bai, Y 等. Micro cobalt electrodes for detection of total phosphorus in water[J]. Micro & Nano Letters, Volume 7, 2012: 1176-1179.
- [15] 朱兰, 战涛, 余海芬等. 水质的国标检测方法与快速检测方法比较[J]. 上海农业学报, 2014, 30(1): 121-123.
- [16] 钱章文, 金仁亮, 孙真东. 水中总磷的快速测定研究[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(05): 77-78.
- [17] 杨佩丽, 曹云, 张前龙等. 快速测定水源水中总磷、总氮方法应用分析[J]. 河南预防医学杂志, 2013, 24(4): 284-285+287.
- [18] 刘凯, 方亚刚, 姜宝安等. 紫外-超声联用快速测定循环水中总磷[J]. 工业水处理, 2020, 40(05): 111-114.
- [19] 林丽华, 伍新晓, 罗晓雪. 对水质总磷测定方法的研究[J]. 节能与环保, 2019 (9) : 58-59.

附件一

方法验证报告

方法名称：水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法

项目主编单位：天津市生态环境监测中心

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、
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）

项目负责人及职称：王琳（高级工程师）

通讯地址及电话：天津市南开区复康路19号 电话： 022-87671670

报告编写人及职称：王琳（高级工程师） 郭晶晶（工程师）

报告日期： 2025 年 03 月 10 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织6家有资质的实验室对《水质 总磷的测定 钼酸铵-便携式光度法》进行方法验证，其中实验室1为江苏省环境监测中心、2为山东省德州生态环境监测中心、3为大连市生态环境事务服务中心、4为江苏省南京环境监测中心、5为天津市滨海新区生态环境监测中心、6为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）。验证实验室人员情况、仪器情况、试剂及溶剂情况分别见表1-1~表1-3。

表 1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	职务或职称	所学专业	从事相关分析 工作年限
1	江苏省环境监测中心	胡玲	女	正高级工程师	环境工程	18
		梁宵	男	高级工程师	环境工程	12
2	山东省德州生态环境 监测中心	陈海燕	女	高级工程师	环境工程	17
3	大连市生态环境事务 服务中心	周艺蓉	女	高级工程师	环境工程	12
		邢军	男	高级工程师	环境工程	15
4	江苏省南京环境监测 中心	乔丹丹	女	工程师	建筑环境与设备工程	11
		李琳然	女	助理工程师	环境工程	3
5	天津市滨海新区生态 环境监测中心	段利丽	女	高级工程师	化学工程与工艺	27
		王雅楠	女	高级工程师	化学工程与工艺	21
		张稚妍	女	高级工程师	环境科学	16
6	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）	殷海龙	男	高级工程师	药物分析	17
		霍潞薇	女	高级工程师	环境工程	22
		闫夏璟	女	高级工程师	化学工程与工艺	16
		原文静	女	助理工程师	环境工程	3
		王日华	女	高级工程师	食品科学 与工程	17
		郭肖红	女	工程师	分析化学	6
		孙力箭	女	工程师	分析化学	6

表 1-2 使用仪器情况登记表

验证单位	仪器名称	规格型号	仪器出厂编号	性能状况（计量/校准状态、量程、灵敏度等）	备注
江苏省环境监测中心	芬克便携式智能水质快速检测仪	SP1100	SP2207180714	良好	/
山东省德州生态环境监测中心	众科创普便携式水质快速测定仪	MI-200B Pro	MI200BPROH11	良好	/
大连市生态环境事务服务中心	绿景便携式水质多参数分析系统	L50	LJ241112010	良好	/
江苏省南京环境监测中心	芬克便携式智能水质快速检测仪	SP1100	SP2207180714	良好	/
天津市滨海新区生态环境监测中心	哈希便携式可见分光光度计	HACH DR1900	193400001004	良好	/
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）	众科创谱便携式水质快速测定仪	MI-200B Pro	MI200BP ROHK91	良好	/

表 1-3 使用自配试剂和预制试剂情况登记表

验证单位	自配试剂			预制试剂 (仅在仪器内置曲线核查时使用)
	名称	生产厂家	纯度, 规格	
江苏省环境监测中心	过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500g	采用芬克品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线。
	钼酸铵	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500g	
	硫酸	南京化学试剂股份有限公司	分析纯/500ml	
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/25g	
	酒石酸锑钾	国药集团化学试剂有限公司	化学纯/500 g	
山东省德州生态环境监测中心	过硫酸钾	Supelco	分析纯/1kg	采用众科创普品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	分析纯/50g	
	钼酸铵	天津化学试剂四厂	分析纯/500g	
	硫酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500ml	
	酒石酸锑钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯/500g	
大连市生态环境事务服务中心	硫酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯/3000ml	采用绿景品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线
	过硫酸钾	优耐德引发剂（上海）有限公司	优级纯/500g	
	抗坏血酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯/100g	
	钼酸铵	南京化学试剂有限公司	分析纯/500g	
	酒石酸锑钾	天津市科密欧化学试剂有限公司	分析纯/500g	
江苏省南京环境监测中心	过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500g	采用芬克品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线
	钼酸铵	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500g	
	硫酸	南京化学试剂股份有限公司	分析纯/500ml	
	抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/25g	
	酒石酸锑钾	国药集团化学试剂有限公司	化学纯/500 g	

验证单位	自配试剂			预制试剂 (仅在仪器内置曲线 核查时使用)
	名称	生产厂家	纯度, 规格	
	磷酸二氢钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500g	
	过硫酸钾	国药集团化学试剂有限公司	优级纯/500g	
天津市滨海新区生态环境监测中心	过硫酸钾	天津基准化学试剂有限公司	优级纯/500g	采用哈希品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线
	酒石酸锑钾	天津市光复精细化工研究所	分析纯/500g	
	硫酸	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯/500ml	
	钼酸铵	天津市光复精细化工研究所	分析纯/500g	
	抗坏血酸	天津市科密欧化学试剂有限公司	优级纯/25g	
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)	抗坏血酸	天津科密欧化学试剂有限公司	分析纯/25g	采用众科创普品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线
	钼酸铵	天津化学试剂四厂	分析纯/500g	
	硫酸	天津科密欧化学试剂有限公司	优级纯/500ml	
	酒石酸锑钾	天津风船化学试剂有限公司	分析纯/500g	
	过硫酸钾	天津天力化学试剂有限公司	分析纯/500g	

1.2 实验室仪器设备核查

表 1-4 比色管抽检数据表

验证单位: 江苏省环境监测中心

测试日期: 2024年10月28日

序号	浓度 0.20 mg/L 总磷标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.079	/	0.20	/
2	0.082	/	0.21	/
3	0.090	/	0.22	/
4	0.076	/	0.19	/
5	0.077	/	0.20	/
6	0.088	/	0.22	/
平均值	0.082	/	0.21	/
极差	0.014	/	0.03	/
相对标准偏差 (%)	7.1	/	5.7	/

表 1-5 比色管抽检数据表

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年10月15日—10月17日

序号	浓度 0.20 mg/L 总磷标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.137	/	0.17	/
2	0.140	/	0.18	/
3	0.143	/	0.18	/
4	0.146	/	0.18	/
5	0.147	/	0.19	/
6	0.148	/	0.19	/
平均值	0.144	/	0.18	/
极差	0.011	/	0.02	/
相对标准偏差 (%)	3.0	/	4.1	/

表 1-6 比色管抽检数据表

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月4日

序号	浓度 0.20 mg/L 总磷标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.117	/	0.20	/
2	0.125	/	0.21	/
3	0.121	/	0.21	/
4	0.118	/	0.20	/
5	0.120	/	0.20	/
6	0.125	/	0.21	/
平均值	0.121	/	0.21	/
极差	0.008	/	0.01	/
相对标准偏差 (%)	2.8	/	2.8	/

表 1-7 比色管抽检数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年10月28日

序号	浓度 0.20 mg/L 总磷标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.077	/	0.19	/
2	0.075	/	0.18	/
3	0.089	/	0.21	/

4	0.082	/	0.20	/
5	0.086	/	0.21	/
6	0.089	/	0.21	/
平均值	0.083	/	0.20	/
极差	0.014	/	0.03	/
相对标准偏差 (%)	7.2	/	6.5	/

表 1-8 比色管抽检数据表

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年10月22日

序号	浓度 0.20 mg/L 总磷标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.073	0.073	0.19	0.19
2	0.074	0.073	0.19	0.19
3	0.079	0.078	0.21	0.20
4	0.081	0.080	0.21	0.21
5	0.075	0.075	0.20	0.20
6	0.074	0.074	0.19	0.19
平均值	0.076	0.076	0.20	0.20
极差	0.008	0.007	0.02	0.02
相对标准偏差 (%)	4.2	3.8	4.9	4.1

表 1-9 比色管抽检数据表

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

序号	浓度 0.20 mg/L 总磷标准溶液			
	吸光度 (Abs)	转 90° 吸光度 (Abs)	浓度 (mg/L)	转 90° 浓度 (mg/L)
1	0.146	/	0.18	/
2	0.147	/	0.18	/
3	0.155	/	0.19	/
4	0.149	/	0.19	/
5	0.151	/	0.19	/
6	0.140	/	0.17	/
平均值	0.148	/	0.18	/
极差	0.015	/	0.02	/
相对标准偏差 (%)	3.4	/	4.6	/

1.3 空白实验

表 1-10 空白实验数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年10月28日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.000
2	-0.001
3	0.001
4	0.001
5	0.003
6	0.000
7	0.004
8	-0.001
9	-0.003
10	0.001
平均值	0.000
比色管 (皿) 规格：16mm 是否带方向标识：是 光路方式 (单向/双向叠加)：单向	

表 1-11 空白实验数据表

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年10月15日—10月17日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.000
2	0.008
3	0.007
4	0.002
5	0.001
6	0.001
7	0.008
8	0.002
9	0.003
10	0.005
平均值	0.004
比色管 (皿) 规格：24 mm 是否带方向标识：是 光路方式 (单向/双向叠加)：单向	

表 1-12 空白实验数据表

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月4日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.001
2	0.001
3	-0.001
4	0.000
5	-0.002
6	0.000
7	0.002
8	0.004
9	0.000
10	-0.000
平均值	0.000
比色管 (皿) 规格：16mm 是否带方向标识：不带 光路方式 (单向/双向叠加) 旋转	

表 1-13 空白实验数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年10月28日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.000
2	-0.001
3	0.001
4	0.001
5	0.003
6	0.000
7	0.004
8	-0.001
9	-0.003
10	0.001
平均值	0.000
比色管 (皿) 规格：16mm 是否带方向标识：是 光路方式 (单向/双向叠加)：单向	

表 1-14 空白实验数据表

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年10月22日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.003
2	0.003
3	0.003
4	0.002
5	0.003
6	0.002
7	0.002
8	0.002
9	0.002
10	0.002
平均值	0.002
比色管 (皿) 规格：16mm 是否带方向标识：否 光路方式 (单向/双向叠加)：单向	

表 1-15 空白实验数据表

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

序号	吸光度 (Abs)
1	0.000
2	0.000
3	0.000
4	0.000
5	0.000
6	0.000
7	0.000
8	0.000
9	0.000
10	0.000
平均值	0.000
比色管 (皿) 规格：24 mm 是否带方向标识：是 光路方式 (单向/双向叠加)：单向	

1.4 仪器内置曲线核查

表 1-16 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年10月28日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	/	/	/	/	/	/	/	/
吸光度 (Abs)	/	/	/	/	/	/	/	/
回归方程	截距 a= 0.0443 斜率 b= 2.3893 相关系数 r= / 回归方式：线性回归 回归方程 C= 2.3893A+0.0443							
0.40 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.155	0.160	0.162	0.161	0.161	0.160	备注	
0.40 mg/L 测定浓度 (mg/L)	0.42	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	芬克品牌无法查看内置曲线浓度点和吸光度。采用芬克品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线。	
相对误差 (%)	5.0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		

表 1-17 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年11月4日—11月5日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0.00	0.02	0.05	0.10	0.50	1.00	3.00	/
吸光度 (Abs)	0.000	0.013	0.034	0.068	0.365	0.830	2.320	/
回归方程	截距 a= -0.0004 斜率 b=0.7778 相关系数 r= 0.9996 回归方式：线性回归 回归方程 y= 0.7778x-0.0004							
0.40 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.325	0.328	0.329	0.336	0.329	0.344	备注	
0.40 mg/L 测定浓度 (mg/L)	0.45	0.45	0.45	0.46	0.45	0.44	采用众科创普品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	12	12	12	15	12	10		

表 1-18 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月5日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	1.20
吸光度 (Abs)	0.000	0.018	0.036	0.079	0.162	0.322	0.407	0.512
回归方程	截距 a=-0.0047 斜率 b=0.4197 相关系数 r=0.9993 回归方式：线性回归 回归方程 y=0.4197x-0.0047							
0.40 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.163	0.162	0.168	0.160	0.166	0.158	备注	
0.40 mg/L 测定浓度 (mg/L)	0.40	0.40	0.41	0.39	0.41	0.39	采用绿景品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	0	0	2.5	-2.5	2.5	-2.5		

表 1-19 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年11月11日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	/	/	/	/	/	/	/	/
吸光度 (Abs)	/	/	/	/	/	/	/	/
回归方程	截距 a= 0.0443 斜率 b= 2.3893 相关系数 r= / 回归方式：线性回归 回归方程 C= 2.3893A+0.0443							
0.40 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.155	0.160	0.162	0.161	0.161	0.160	备注	
0.40 mg/L 测定浓度 (mg/L)	0.42	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	采用芬克品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	5.0	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		

表 1-20 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年11月4日-11月5日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	1.20
吸光度 (Abs)	0.000	0.018	0.037	0.082	0.152	0.302	0.374	0.462
回归方程	截距 $a=3.38 \times 10^{-4}$ 斜率 $b=0.380$ 相关系数 $r=0.9997$ 回归方式：线性回归 回归方程 $y=3.38 \times 10^{-4} + 0.380x$							
0.40 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.153	0.148	0.147	0.146	0.150	0.157	备注	
0.40 mg/L 测定浓度 (mg/L)	0.40	0.39	0.39	0.38	0.39	0.41	采用哈希品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	0.0	-2.5	-2.5	-5.0	-2.5	2.5		

表 1-21 仪器内置曲线核查数据表

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
仪器内置曲线浓度点 (mg/L)	0.00	0.02	0.05	0.10	0.50	1.00	3.00	4.00
吸光度 (Abs)	0.000	0.013	0.035	0.081	0.400	0.790	2.370	3.160
回归方程	截距 $a=-0.0002$ 斜率 $b=0.790$ 相关系数 $r=1.000$ 回归方式：线性回归 回归方程 $y=0.790x-0.0002$							
0.40 mg/L 测定吸光度 (Abs)	0.146	0.147	0.155	0.149	0.151	0.140	备注	
0.40 mg/L 测定浓度 (mg/L)	0.37	0.37	0.37	0.38	0.38	0.37	采用众科创普品牌仪器配套的预制试剂包核查内置曲线	
相对误差 (%)	-7.5	-7.5	-7.5	-5.0	-5.0	-7.5		

1.5 校准曲线

表 1-22 校准曲线数据表

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年10月28日

	浓度 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	/
自配试剂	吸光度	0	0.021	0.037	0.079	0.187	0.398	0.500	/
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.507x-0.0103, r=0.9992$							
预制试剂	吸光度	0	0.016	0.034	0.073	0.156	0.342	0.453	/
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.451x-0.011, r=0.9984$							

表 1-23 校准曲线数据表

验证单位：山东德州生态环境监测中心

测试日期：2024年10月18日

	浓度 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	1.20
自配试剂	吸光度	0.00	0.040	0.079	0.158	0.316	0.614	0.770	0.889
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.7509x+0.0062, r=0.9995$							
预制试剂	吸光度	0.00	0.041	0.089	0.155	0.310	0.692	0.880	1.045
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.8783x-0.0102, r=0.9993$							

表 1-24 校准曲线数据表

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月4日

	浓度 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	1.20
自配试剂	吸光度	0	0.027	0.062	0.115	0.233	0.470	0.595	0.719
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.5972x-0.0023, r=0.9999$							
预制试剂	吸光度	0	0.023	0.044	0.082	0.162	0.330	0.401	0.484
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.4022x+0.0022, r=0.9998$							

表 1-25 校准曲线数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年10月30日

	浓度 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	/
自配试剂	吸光度	0	0.022	0.036	0.082	0.192	0.388	0.496	/
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.500x-0.008, r=0.9994$							
预制试剂	吸光度	0	0.018	0.034	0.073	0.159	0.369	0.466	/
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.472x-0.012, r=0.9984$							

表 1-26 校准曲线数据表

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年11月6日

	浓度 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	1.20
自配试剂	吸光度	0.000	0.019	0.048	0.105	0.210	0.412	0.536	0.630
	转 90° 吸光度	0.000	0.019	0.050	0.105	0.212	0.414	0.534	0.632
	吸光度差值	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002
	曲线方程	$y = 0.530x - 0.00316, r = 0.9998$							
预制试剂	吸光度	0.000	0.019	0.038	0.082	0.151	0.303	0.373	0.463
	转 90° 吸光度	0.000	0.018	0.036	0.081	0.152	0.301	0.375	0.460
	吸光度差值	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.003
	曲线方程	$y = 0.380x + 0.000338, r = 0.9997$							

表 1-27 校准曲线数据表

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

浓度 (mg/L)	0	0.05	0.10	0.20	0.40	0.80	1.00	1.20	
自配试剂	吸光度	0.000	0.031	0.073	0.146	0.304	0.594	0.753	0.905
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.755x-0.003, r=0.9999$							
预制试剂	吸光度	0.000	0.028	0.044	0.123	0.306	0.570	0.780	0.926
	转 90° 吸光度	/	/	/	/	/	/	/	/
	吸光度差值	/	/	/	/	/	/	/	/
	曲线方程	$y=0.781x-0.019, r=0.9985$							

1.6 方法检出限、测定下限测试数据

6 家实验室分别对总磷加标浓度为 0.20mg/L (江苏)、0.10 mg/L (德州)、0.10 mg/L (大连)、0.20mg/L (南京)、0.20 mg/L (滨海)、0.20mg/L (山西) 的样品进行 7 次测定，计算检出限和测定下限，测试数据见表 1-28。

表 1-28 方法检出限、测定下限测试数据表 (mg/L)

测试日期：2024年10月21日至11月11日

编号	1 江苏	2 德州	3 大连	4 南京	5 滨海	6 山西	
测定结果 (mg/L)	1	0.20	0.08	0.11	0.20	0.21	0.19
	2	0.21	0.08	0.10	0.21	0.19	0.20
	3	0.22	0.08	0.10	0.22	0.18	0.19
	4	0.19	0.08	0.10	0.19	0.20	0.20
	5	0.21	0.09	0.11	0.21	0.21	0.19
	6	0.22	0.08	0.11	0.22	0.21	0.21
	7	0.22	0.09	0.10	0.22	0.19	0.18
平均值 \bar{x}_i (mg/L)	0.21	0.08	0.10	0.21	0.20	0.19	
标准偏差 S_i (mg/L)	0.012	0.0049	0.0053	0.012	0.012	0.0098	
t 值	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	
检出限 (mg/L)	0.04	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	
测定下限 (mg/L)	0.16	0.08	0.08	0.16	0.16	0.16	

1.7 方法精密度及正确度测试数据

6个实验室采用统一寄送的低、中、高浓度有证标准样品进行精密度和正确度的验证，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差和相对误差，测定原始数据分别见表 1-29~1-34。

6个实验室采用自备低、中、高浓度的非统一样品，样品类型包括地表水、地下水、生活污水、工业废水、海水实际样品进行精密度验证，分别对样品重复测定 6 次，计算平均值、标准偏差、相对标准偏差，测定原始数据分别见表 1-35~1-46。

6个实验室分别对各类型实际样品进行加标回收测定，并计算加标回收率（加标浓度应控制在样品浓度的 0.5 倍~3 倍），测定原始数据分别见表 1-47~1-58。

表 1-29 标准样品精密度及正确度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年10月30日

平行样编号		有证标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.215	0.611	1.50	/
	2	0.209	0.598	1.43	
	3	0.211	0.602	1.46	
	4	0.215	0.609	1.42	
	5	0.209	0.615	1.40	
	6	0.207	0.607	1.40	
平均值 (mg/L)		0.211	0.607	1.44	
相对误差 (%)		-3.2	-1.8	-0.69	
标准偏差 (mg/L)		0.0033	0.0062	0.039	
相对标准偏差 RSD (%)		1.6	1.0	2.7	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		2039118 0.218±0.011	2039115 0.618±0.018	2039126 1.45±0.05	

表 1-30 标准样品精密度及正确度测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年10月24日-10月25日

平行样编号		有证标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.177	0.572	1.35	/
	2	0.179	0.590	1.38	
	3	0.187	0.590	1.38	
	4	0.187	0.588	1.38	
	5	0.198	0.592	1.39	
	6	0.181	0.594	1.39	
平均值 (mg/L)		0.185	0.588	1.38	
相对误差 (%)		-15	-4.9	-4.8	
标准偏差 (mg/L)		0.0077	0.0079	0.015	
相对标准偏差 RSD (%)		4.2	1.3	1.1	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		2039118 0.218±0.011	2039115 0.618±0.018	2039126 1.45±0.05	

表 1-31 标准样品精密度及正确度测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月4日

平行样编号		有证标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.217	0.627	1.44	/
	2	0.213	0.623	1.47	
	3	0.208	0.620	1.43	
	4	0.215	0.613	1.44	
	5	0.218	0.625	1.45	
	6	0.220	0.622	1.46	
平均值 (mg/L)		0.215	0.622	1.45	
相对误差 (%)		-1.4	0.65	0	
标准偏差 (mg/L)		0.0043	0.0049	0.015	
相对标准偏差 RSD (%)		2.0	0.79	1.0	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		2039118 0.218±0.011	2039115 0.618±0.018	2039126 1.45±0.05	

表 1-32 标准样品精密度及正确度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年10月30日

平行样编号		有证标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.212	0.622	1.47	/
	2	0.210	0.612	1.44	
	3	0.208	0.604	1.45	
	4	0.214	0.612	1.42	
	5	0.218	0.604	1.42	
	6	0.208	0.618	1.41	
平均值 (mg/L)		0.212	0.612	1.44	
相对误差 (%)		-2.8	-0.97	-0.69	
标准偏差 (mg/L)		0.0039	0.0073	0.023	
相对标准偏差 RSD (%)		1.8	1.2	1.6	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		2039118 0.218±0.011	2039115 0.618±0.018	2039126 1.45±0.05	

表 1-33 标准样品精密度及正确度测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年11月8日

平行样编号		有证标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.211	0.628	1.44	/
	2	0.215	0.632	1.46	
	3	0.217	0.632	1.45	
	4	0.217	0.630	1.47	
	5	0.215	0.628	1.47	
	6	0.213	0.632	1.46	
平均值 (mg/L)		0.215	0.630	1.46	
相对误差 (%)		-1.4	1.9	0.69	
标准偏差 (mg/L)		0.0023	0.0020	0.012	
相对标准偏差 RSD (%)		1.1	0.32	0.82	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		2039118 0.218±0.011	2039115 0.618±0.018	2039126 1.45±0.05	

表 1-34 标准样品精密度及正确度测试数据

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

平行样编号		有证标准样品			备注
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	
测定结果 (mg/L)	1	0.21	0.61	1.44	/
	2	0.21	0.62	1.42	
	3	0.21	0.61	1.42	
	4	0.21	0.61	1.45	
	5	0.22	0.63	1.40	
	6	0.21	0.62	1.41	
平均值 (mg/L)		0.212	0.617	1.42	
相对误差 (%)		-2.8	-0.16	-2.1	
标准偏差 (mg/L)		0.0041	0.0082	0.019	
相对标准偏差 RSD (%)		1.9	1.3	1.3	
有证标准样品浓度 (mg/L) (标准值±不确定度)		2039118 0.218±0.011	2039115 0.618±0.018	2039126 1.45±0.05	

表 1-35 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年10月29日

		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	
测定结果 (mg/L)	1	0.27	0.19	1.14	1.88	0.22	/
	2	0.27	0.19	1.12	1.86	0.21	
	3	0.27	0.19	1.17	1.92	0.22	
	4	0.27	0.20	1.10	1.87	0.21	
	5	0.27	0.19	1.11	1.87	0.22	
	6	0.27	0.21	1.17	1.85	0.21	
平均值 (mg/L)		0.27	0.20	1.14	1.88	0.22	
标准偏差 (mg/L)		0	0.0084	0.030	0.024	0.0055	
相对标准偏差 RSD(%)		0	4.2	2.6	1.3	2.5	

表 1-36 现场参数测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年11月13日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	22.3	22.2	22.2	22.2	22.3
浊度 (NTU)	24.9	0.53	3.93	1.99	0.62
pH (无量纲)	7.72	8.12	7.53	8.08	7.43
环境温度 (°C)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.0
环境湿度 (%)	45	45	45	45	45

表 1-37 实际样品精密度测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年10月28日-11月1日

		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	
测定结果 (mg/L)	1	0.30	0.21	1.08	1.48	0.22	/
	2	0.31	0.20	1.08	1.52	0.20	
	3	0.32	0.18	1.05	1.50	0.22	
	4	0.32	0.18	1.09	1.48	0.23	
	5	0.32	0.19	1.06	1.52	0.24	
	6	0.32	0.20	1.05	1.48	0.22	
平均值 (mg/L)		0.32	0.19	1.07	1.50	0.22	
标准偏差 (mg/L)		0.0084	0.012	0.017	0.020	0.013	
相对标准偏差 RSD(%)		2.6	6.3	1.6	1.3	5.9	

表 1-38 现场参数测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年10月28日-11月1日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	19.0	20.8	19.8	18.2	16.0
浊度 (NTU)	3.2	0.8	3.9	7.8	1.4
pH (无量纲)	8.4	7.6	6.9	8.3	7.6
环境温度 (°C)	21	23	20	21	18.0
环境湿度 (%)	60	55	60	60	65

表 1-39 实际样品精密度测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月11日

		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	
测定结果 (mg/L)	1	0.41	0.36	0.93	2.25	0.23	/
	2	0.42	0.35	0.90	2.21	0.22	
	3	0.43	0.35	0.91	2.22	0.22	
	4	0.41	0.34	0.92	2.26	0.21	
	5	0.41	0.36	0.91	2.31	0.21	
	6	0.41	0.36	0.92	2.23	0.22	
平均值 (mg/L)		0.42	0.35	0.92	2.25	0.22	
标准偏差 (mg/L)		0.0084	0.0082	0.010	0.036	0.0075	
相对标准偏差 RSD(%)		2.0	2.3	1.1	1.6	3.4	

表 1-40 现场参数测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月11日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	13.9	14.0	23.5	17.5	14.4
浊度 (NTU)	1.45	0	7.4	39	0
pH (无量纲)	8.3	7.6	8.4	7.5	8.2
环境温度 (°C)	20.0	18.0	14.0	15.5	14.0
环境湿度 (%)	40.0	39.0	29.0	32.0	29.0

表 1-41 实际样品精密度测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年10月29日

		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	
测定结果 (mg/L)	1	0.27	0.18	1.14	1.90	0.22	/
	2	0.27	0.19	1.13	1.85	0.21	
	3	0.27	0.19	1.16	1.90	0.21	
	4	0.27	0.19	1.14	1.84	0.21	
	5	0.27	0.19	1.12	1.87	0.22	
	6	0.27	0.20	1.16	1.86	0.21	
平均值 (mg/L)		0.27	0.19	1.14	1.87	0.21	
标准偏差 (mg/L)		0	0.0063	0.016	0.025	0.0052	
相对标准偏差 RSD(%)		0	3.3	1.4	1.3	2.5	

表 1-42 现场参数测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年10月29日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	22.3	22.2	22.2	22.2	22.3
浊度 (NTU)	24.9	0.53	3.93	1.99	0.62
pH (无量纲)	7.72	8.12	7.53	8.08	7.43
环境温度 (°C)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.0
环境湿度 (%)	45	45	45	45	45

表 1-43 实际样品精密度测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年11月12日

		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	
测定结果 (mg/L)	1	0.42	0.18	0.95	2.30	0.23	/
	2	0.43	0.18	0.98	2.12	0.23	
	3	0.42	0.19	1.00	2.15	0.24	
	4	0.42	0.18	1.08	2.27	0.24	
	5	0.42	0.19	1.03	2.36	0.24	
	6	0.43	0.19	1.04	2.23	0.24	
平均值 (mg/L)		0.42	0.18	1.01	2.24	0.24	
标准偏差 (mg/L)		0.0052	0.0055	0.046	0.091	0.0052	
相对标准偏差 RSD(%)		1.2	3.1	4.6	4.1	2.2	

表 1-44 现场参数测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年11月6日-8日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	18.2	17.8	18.5	18.8	17.5
浊度 (NTU)	1.27	0.78	4.54	2.32	0.55
pH (无量纲)	7.77	8.63	8.40	8.11	8.01
环境温度 (°C)	17	17	16	16	16
环境湿度 (%)	48	48	53	53	49

表 1-45 实际样品精密度测试数据

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

		试样					备注
		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水	
		浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5	
测定结果 (mg/L)	1	0.48	0.19	0.97	1.94	0.25	/
	2	0.41	0.20	1.12	2.02	0.24	
	3	0.44	0.19	1.07	1.85	0.22	
	4	0.41	0.18	0.98	1.98	0.24	
	5	0.46	0.19	1.04	2.08	0.23	
	6	0.50	0.20	1.05	2.01	0.23	
平均值 (mg/L)		0.45	0.19	1.04	1.98	0.24	
标准偏差 (mg/L)		0.037	0.0075	0.056	0.079	0.010	
相对标准偏差 RSD(%)		8.2	3.9	5.4	4.0	4.2	

表 1-46 现场参数测试数据

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	12.0	14.5	19.6	9.5	12.0
浊度 (NTU)	8.29	0.04	6.33	0.78	8.29
pH (无量纲)	8.1	7.9	6.3	7.6	8.1
环境温度 (°C)	11.9	14.2	19.0	9.1	11.9
环境湿度 (%)	44	40	36	36	44

表 1-47 实际样品加标回收测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年10月29日

平行号		实际样品										备注
		地表水		地下水		生活污水		工业废水		海水		
		样品	加标样品									
测定结果 (mg/L)	1	0.27	0.36	0.19	0.39	1.88	2.81	1.14	2.15	0.22	0.41	/
	2	0.27	0.36	0.19	0.41	1.86	2.81	1.12	2.19	0.21	0.42	/
	3	0.27	0.36	0.19	0.39	1.92	2.78	1.17	2.21	0.22	0.41	/
	4	0.27	0.36	0.20	0.40	1.87	2.88	1.10	2.15	0.21	0.43	/
	5	0.27	0.36	0.19	0.40	1.87	3.05	1.11	2.24	0.22	0.40	/
	6	0.27	0.37	0.21	0.40	1.85	2.85	1.17	2.24	0.21	0.42	/
平均值 (mg/L)		0.27	0.36	0.20	0.40	1.88	2.86	1.14	2.20	0.22	0.42	/
加标量 (mg/L)		0.10		0.20		1.00		1.00		0.20		/
加标回收率 (%)		90.0		100		98.0		106		100		/

表 1-48 现场参数测试数据

验证单位：江苏省环境监测中心

测试日期：2024年10月29日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	22.3	22.2	22.2	22.2	22.3
浊度 (NTU)	24.9	0.53	3.93	1.99	0.62
pH (无量纲)	7.72	8.12	7.53	8.08	7.43
环境温度 (°C)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
环境湿度 (%)	45	45	45	45	45

表 1-49 实际样品加标回收测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年10月28日-11月1日

平行号	实际样品										备注	
	地表水		地下水		生活污水		工业废水		海水			
	样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	0.30	0.58	0.21	0.34	1.08	1.70	1.48	3.30	0.02	0.12	/
	2	0.31	0.61	0.20	0.34	1.08	1.72	1.52	3.25	0.01	0.11	/
	3	0.32	0.61	0.18	0.34	1.05	1.74	1.50	3.20	0.02	0.09	/
	4	0.32	0.60	0.18	0.35	1.09	1.72	1.48	3.25	0.03	0.10	/
	5	0.32	0.62	0.19	0.33	1.06	1.78	1.52	3.20	0.02	0.09	/
	6	0.32	0.61	0.20	0.33	1.05	1.72	1.48	3.40	0.03	0.11	/
平均值 (mg/L)	0.32	0.60	0.19	0.34	1.07	1.73	1.50	3.27	0.02	0.10	/	
加标量 (mg/L)	0.30		0.20		1.00		2.00		0.10		/	
加标回收率 (%)	93.3		75.0		66.0		88.5		80.0		/	

表 1-50 现场参数测试数据

验证单位：山东省德州生态环境监测中心

测试日期：2024年10月28日-11月1日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	19.0	20.8	19.8	18.2	16.0
浊度 (NTU)	3.2	0.8	3.9	7.8	1.4
pH (无量纲)	8.4	7.6	6.9	8.3	7.6
环境温度 (°C)	21	23	20	21	18.0
环境湿度 (%)	60	55	60	60	65

表 1-51 实际样品加标回收测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月12日

平行号	实际样品											备注
	地表水		地下水		生活污水		工业废水		海水			
	样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	0.41	0.59	0.36	0.52	2.25	6.77	0.93	1.98	0.23	0.45	/
	2	0.42	0.60	0.35	0.53	2.21	6.80	0.90	1.99	0.22	0.45	/
	3	0.43	0.59	0.35	0.52	2.22	6.71	0.91	1.99	0.22	0.44	/
	4	0.41	0.60	0.34	0.53	2.26	6.78	0.92	1.99	0.21	0.45	/
	5	0.41	0.59	0.36	0.54	2.31	6.81	0.91	1.96	0.21	0.45	/
	6	0.41	0.60	0.36	0.55	2.23	6.73	0.92	2.00	0.22	0.44	/
平均值 (mg/L)	0.42	0.60	0.35	0.53	2.25	6.77	0.92	1.98	0.22	0.45	/	
加标量 (mg/L)	0.20		0.20		4.00		1.00		0.20		/	
加标回收率 (%)	90.0		90.0		113		106		115		/	

表 1-52 现场参数测试数据

验证单位：大连市生态环境事务服务中心

测试日期：2024年11月12日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	13.9	14.0	23.5	17.5	14.4
浊度 (NTU)	1.45	0	7.4	39	0
pH (无量纲)	8.3	7.6	8.4	7.5	8.2
环境温度 (°C)	20.0	18.0	14.0	15.5	14.0
环境湿度 (%)	40.0	39.0	29.0	32.0	29.0

表 1-53 实际样品加标回收测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年10月29日

平行号		实际样品										备注
		地表水		地下水		生活污水		工业废水		海水		
		样品	加标样品									
测定结果 (mg/L)	1	0.27	0.36	0.18	0.40	1.90	2.83	1.14	2.13	0.22	0.42	/
	2	0.27	0.36	0.19	0.40	1.85	2.83	1.13	2.21	0.21	0.42	/
	3	0.27	0.37	0.19	0.40	1.90	2.81	1.16	2.18	0.21	0.41	/
	4	0.27	0.37	0.19	0.40	1.84	2.88	1.14	2.17	0.21	0.42	/
	5	0.27	0.36	0.19	0.40	1.87	2.98	1.12	2.22	0.22	0.41	/
	6	0.27	0.37	0.20	0.40	1.86	2.86	1.16	2.23	0.21	0.42	/
平均值 (mg/L)		0.27	0.36	0.19	0.40	1.87	2.86	1.14	2.19	0.21	0.42	/
加标量 (mg/L)		0.10		0.20		1.00		1.00		0.20		/
加标回收率 (%)		90.0		105		99.0		105		105		/

表 1-54 现场参数测试数据

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2024年10月29日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	22.3	22.2	22.2	22.2	22.3
浊度 (NTU)	24.9	0.53	3.93	1.99	0.62
pH (无量纲)	7.72	8.12	7.53	8.08	7.43
环境温度 (°C)	22.2	22.2	22.2	22.2	22.2
环境湿度 (%)	45	45	45	45	45

表 1-55 实际样品加标回收测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年11月13日-11月14日

平行号	实际样品											备注
	地表水		地下水		生活污水		工业废水		海水			
	样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	0.42	0.83	0.18	0.58	0.95	1.97	2.30	4.24	0.23	0.62	/
	2	0.43	0.83	0.18	0.58	0.98	2.00	2.12	4.21	0.23	0.62	/
	3	0.42	0.84	0.19	0.60	1.00	1.97	2.15	4.39	0.24	0.67	/
	4	0.42	0.82	0.18	0.58	1.08	2.00	2.27	4.17	0.24	0.64	/
	5	0.42	0.82	0.19	0.57	1.03	2.00	2.36	4.34	0.24	0.61	/
	6	0.43	0.82	0.19	0.59	1.04	1.93	2.23	4.26	0.24	0.62	/
平均值 (mg/L)	0.42	0.83	0.18	0.58	1.01	1.98	2.24	4.27	0.24	0.63	/	
加标量 (mg/L)	0.40		0.40		1.00		2.00		0.40		/	
加标回收率 (%)	102		100		97.0		102		97.5		/	

表 1-56 现场参数测试数据

验证单位：天津市滨海新区生态环境监测中心

测试日期：2024年11月13日-11月14日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	18.2	17.8	18.5	18.8	17.5
浊度 (NTU)	1.27	0.78	4.54	2.32	0.55
pH	7.77	8.63	8.40	8.11	8.01
环境温度 (°C)	17	17	16	16	16
环境湿度 (%)	48	48	53	53	49

表 1-57 实际样品加标回收测试数据

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

平行号	实际样品										备注	
	地表水		地下水		生活污水		工业废水		海水			
	样品	加标样品										
测定结果 (mg/L)	1	0.48	0.76	0.19	0.49	1.94	3.92	0.97	2.01	0.19	0.39	/
	2	0.41	0.78	0.20	0.48	2.02	3.74	1.12	1.98	0.19	0.41	/
	3	0.40	0.83	0.19	0.50	1.85	4.11	1.07	2.08	0.20	0.40	/
	4	0.41	0.81	0.18	0.48	1.98	3.55	0.98	1.93	0.19	0.43	/
	5	0.46	0.82	0.19	0.48	2.08	3.79	1.04	1.96	0.19	0.37	/
	6	0.50	0.82	0.20	0.47	2.01	3.64	1.05	1.90	0.19	0.41	/
平均值 (mg/L)	0.44	0.80	0.19	0.48	1.98	3.79	1.04	1.98	0.19	0.40	/	
加标量 (mg/L)	0.40		0.30		2.00		1.00		0.20		/	
加标回收率 (%)	90.0		96.7		90.5		94.0		105		/	

表 1-58 现场参数测试数据

验证单位：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)

测试日期：2024年11月11日

现场参数	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
	浓度 1	浓度 2	浓度 3	浓度 4	浓度 5
水温 (°C)	12.1	14.5	19.6	9.5	12.1
浊度 (NTU)	8.29	0.04	4.33	0.78	8.29
pH	8.1	7.9	6.3	7.6	8.1
环境温度 (°C)	11.9	14.2	7.9	9.1	11.9
环境湿度 (%)	44	40	36	36	44

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限测试汇总

表 2-1 方法检出限和测定下限测试汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.04	0.16
2	0.02	0.08
3	0.02	0.08
4	0.04	0.16
5	0.04	0.16
6	0.04	0.16

结论：6家实验室验证结果表明，以钼酸铵-便携式光度法测定总磷的检出限最大值为0.04 mg/L，测定下限为0.16 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

2.2.1 标准样品方法精密度数据汇总

表 2-2 精密度汇总表（标准样品）

实验室号	浓度 1 (mg/L)			浓度 2 (mg/L)			浓度 3 (mg/L)		
	\bar{X}_i	S_i	RSD _i	\bar{X}_i	S_i	RSD _i	\bar{X}_i	S_i	RSD _i
1	0.211	0.0033	1.6	0.607	0.0062	1.0	1.44	0.039	2.7
2	0.185	0.0077	4.2	0.588	0.0079	1.3	1.38	0.015	1.1
3	0.215	0.0043	2.0	0.622	0.0049	0.79	1.45	0.015	1.0
4	0.212	0.0039	1.8	0.612	0.0073	1.2	1.44	0.023	1.6
5	0.215	0.0023	1.1	0.630	0.0020	0.32	1.46	0.012	0.82
6	0.212	0.0041	1.9	0.617	0.0082	1.3	1.42	0.019	1.3
\bar{X}	0.208			0.613			1.43		
S'	0.012			0.014			0.029		
RSD' (%)	5.8			2.3			2.0		
重复性限 r	0.01			0.02			0.06		
再现性限 R	0.03			0.04			0.10		

结论：6家实验室分别对含总磷浓度为0.218mg/L、0.618mg/L、1.45mg/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。

表 2-3 精密度汇总表（实际样品）

实际样品			实验室号					
			1	2	3	4	5	6
地表水	浓度 1 (mg/L)	\bar{X}_i	0.27	0.32	0.42	0.27	0.42	0.45
		S_i	0	0.0084	0.0084	0	0.0052	0.037
		RSD _i	0	2.6	2.0	0	1.2	8.2
地下水	浓度 2 (mg/L)	\bar{X}_i	0.20	0.19	0.35	0.19	0.18	0.19
		S_i	0.0084	0.012	0.0082	0.0063	0.0055	0.0075
		RSD _i	4.2	6.3	2.3	3.3	3.1	3.9
生活污水	浓度 3 (mg/L)	\bar{X}_i	1.14	1.07	0.92	1.14	1.01	1.04
		S_i	0.030	0.017	0.010	0.016	0.046	0.056
		RSD _i	2.6	1.6	1.1	1.4	4.6	5.4
工业废水	浓度 4 (mg/L)	\bar{X}_i	1.88	1.50	2.25	1.87	2.24	1.98
		S_i	0.024	0.020	0.036	0.025	0.091	0.079
		RSD _i	1.3	1.3	1.6	1.3	4.1	4.0
海水	浓度 5 (mg/L)	\bar{X}_i	0.22	0.22	0.22	0.21	0.24	0.24
		S_i	0.0055	0.013	0.0075	0.0052	0.0052	0.010
		RSD _i	2.5	5.9	3.4	2.5	2.2	4.2

结论：6家实验室对总磷浓度范围分别为0.27mg/L~0.45 mg/L、0.18 mg/L~0.35 mg/L、0.92mg/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%。

表 2-4 平行测定相对偏差汇总表汇总表（实际样品）

化合物名称	实验室号	样品类型	地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
总磷	1	最小值 (mg/L)	0.27	0.19	1.10	1.85	0.21
		最大值 (mg/L)	0.27	0.21	1.17	1.92	0.22
		相对偏差 (%)	0	5.0	3.1	1.9	2.3
	2	最小值 (mg/L)	0.30	0.18	1.05	1.48	0.20
		最大值 (mg/L)	0.32	0.21	1.09	1.52	0.24
		相对偏差 (%)	3.2	7.7	1.9	1.3	9.1
	3	最小值 (mg/L)	0.41	0.34	0.90	2.21	0.21
		最大值 (mg/L)	0.43	0.36	0.93	2.31	0.23
		相对偏差 (%)	2.4	2.9	1.6	2.2	4.5
	4	最小值 (mg/L)	0.27	0.18	1.13	1.84	0.21
		最大值 (mg/L)	0.27	0.20	1.16	1.90	0.22
		相对偏差 (%)	0	5.3	1.3	1.6	2.3
	5	最小值 (mg/L)	0.42	0.18	0.95	2.12	0.23
		最大值 (mg/L)	0.43	0.19	1.08	2.36	0.24
		相对偏差 (%)	1.2	2.7	6.4	5.4	2.1
	6	最小值 (mg/L)	0.41	0.18	0.97	1.85	0.22
		最大值 (mg/L)	0.50	0.20	1.12	2.08	0.25
		相对偏差 (%)	9.9	5.3	7.2	5.9	6.4

6 家实验室同批次测定平行样的相对偏差范围在 0%~9.9%，兼顾现场条件的不稳定性，平行样测定结果的相对偏差应控制在 ±20% 以内。

2.3 方法正确度数据汇总

方法正确度数据汇总见表 2-5， 2-6。

表 2-5 标准样品测试数据汇总表

实验室号	浓度 1		浓度 2		浓度 3	
	\bar{X}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{X}_i (mg/L)	RE _i (%)	\bar{X}_i (mg/L)	RE _i (%)
1	0.211	-3.2	0.607	-1.8	1.44	-0.69
2	0.185	-15	0.588	-4.9	1.38	-4.8
3	0.215	-1.4	0.622	0.65	1.45	0
4	0.212	-2.8	0.612	-0.97	1.44	-0.69
5	0.215	-1.4	0.630	1.9	1.46	0.69
6	0.212	-2.8	0.617	-0.16	1.42	-2.1
\overline{RE} (%)	-4.4		-0.88		-1.3	
S_{RE} (%)	5.2		2.3		2.0	

结论：6家实验室分别对含总磷浓度为 0.218mg/L、0.618 mg/L、1.45mg/L 的统一有证标准样品进行了 6 次重复测定：相对误差分别为-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%。

表 2-6 实际样品加标回收率测试数据汇总表

实验室编号		地表水	地下水	生活污水	工业废水	海水
		P (%)				
测定结果 (mg/L)	1	90.0	100	98.0	106	100
	2	93.3	75.0	66.0	88.5	80.0
	3	90.0	90.0	113	106	115
	4	90.0	105	99.0	105	105
	5	102	100	97.0	102	97.5
	6	90.0	96.7	90.5	94.0	105
\overline{P} (%)		92.6	94.5	93.9	100	100

结论：6家实验室分别对总磷测定浓度范围为 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 次重复加标分析测定，加标回收率分别为 90.0%~102%，75.0%~105%，66.0%~113%，88.5%~106%，80.0%~115%；

3 质量控制指标数据汇总

3.1 比色管抽检数据汇总

表 3-1 比色管抽检数据汇总表

浓度 0.20mg/L 总磷标准溶液													
实验室编号	吸光度 /Abs	吸光度极差 /Abs	RSD (%)	浓度 /mg/L	浓度极差 /mg/L	RSD (%)	转 90° 吸光度 /Abs	吸光度极差 /Abs	RSD (%)	转 90° 浓度 /mg/L	极差 /mg/L	RSD (%)	
测定结果	1	0.082	0.014	7.1	0.21	0.03	5.7	/	/	/	/	/	
	2	0.144	0.011	3.0	0.18	0.02	4.1	/	/	/	/	/	
	3	0.121	0.008	2.8	0.20	0.01	2.8	/	/	/	/	/	
	4	0.083	0.014	7.2	0.20	0.03	6.5	/	/	/	/	/	
	5	0.076	0.008	4.2	0.20	0.02	4.9	0.076	0.007	3.8	0.20	0.02	4.1
	6	0.148	0.015	3.4	0.18	0.02	4.5	/	/	/	/	/	/

结论：6 家实验室分别按 10% 的比列对样品管进行抽检，按照样品测定的全部步骤对浓度为 0.20 mg/L 的总磷标准溶液进行测定，实验室内吸光度极差为 0.008Abs~0.015Abs，相对标准偏差为 2.8%~7.2%；浓度极差为 0.01 mg/L~0.03 mg/L，相对标准偏差为 2.8%~6.5%。

3.2 空白实验数据汇总

表 3-2 空白实验数据汇总表

实验室编号	吸光度 (Abs)
1	0.000
2	0.004
3	0.000
4	0.000
5	0.002
6	0.000

结论：6家实验室以实验用水调零，空白样品吸光度为 0.000~0.004。

3.3 曲线校准控制指标数据汇总

表 3-3 曲线校准控制指标数据汇总表

实验室编号	校准曲线相关系数		内置曲线中间点浓度 测定相对误差 (%)
	自配	预制	
1	0.9992	0.9984	7.1
2	0.9995	0.9993	12
3	0.9999	0.9998	0
4	0.9994	0.9984	7.1
5	0.9998	0.9997	-1.7
6	0.9999	0.9985	-6.7

结论：本标准曲线浓度范围为 0~1.20 mg/L，不同品牌型号仪器因性能不同而灵敏度各异。6家实验室自配试剂标准曲线的线性相关系数均 ≥ 0.999 ，预制试剂标准曲线的线性相关系数均 ≥ 0.998 ，内置曲线中间点浓度测定相对误差为-6.7%~12%。