



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 593—2010

水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法
(暂行)

Water quality—Determination of phosphorus—phosphomolybdenum blue
spectrophotometric method

(发布稿)

2010-10-21 发布

2011-01-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	1
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	3
9 结果计算.....	4
10 注意事项.....	5

前 言

为了贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中单质磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中单质磷的磷钼蓝分光光度法。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部 2010 年 10 月 21 日批准。

本标准自 2011 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法

警告：甲苯有毒，高氯酸、溴酸钾-溴化钾溶液具有腐蚀性，高氯酸与有机物的混合物经加热可能发生爆炸，操作务必在通风橱内进行，操作者须小心谨慎！

1 适用范围

本标准规定了测定水中单质磷的磷钼蓝分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中单质磷的测定。

当取样体积为 100ml 时，直接比色法的方法检出限为 0.003mg/L，测定下限为 0.010 mg/L，测定上限为 0.170mg/L。

2 规范性引用文件

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 方法原理

用甲苯做萃取剂，萃取水样中的单质磷。萃取液经溴酸钾-溴化钾溶液将单质磷氧化成正磷酸盐，在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸铵反应生成的磷钼杂多酸被还原剂氯化亚锡还原成蓝色络合物，其吸光度与单质磷的含量成正比，用分光光度计测定其吸光度，计算单质磷的含量。

水中单质磷的含量小于 0.05mg/L 时，用乙酸丁酯富集后再进行显色测定，可以减少干扰，提高灵敏度和检测的可靠性。

4 干扰和消除

水样中含砷化物、硅化物和硫化物的量分别为单质磷含量的 100 倍、200 倍和 300 倍时，对本方法无明显干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。试验用水符合 GB/T 6682，三级。

5.1 甲苯： ρ (C₇H₈) = 0.867 g/ml，优级纯。

5.2 盐酸： ρ (HCl) = 1.19g/ml，优级纯。

5.3 高氯酸： ρ (HClO_4) =1.67g/ml，优级纯。

5.4 抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)，优级纯。

5.5 甘油： ρ ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) =1.26g/ml，优级纯。

5.6 无水乙醇： ρ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) =0.789g/ml，优级纯。

5.7 乙酸丁酯： ρ ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$) =0.876g/ml，优级纯。

5.8 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)：优级纯。

5.9 硝酸溶液：1+5。

5.10 硫酸溶液：1+1。

5.11 氢氧化钠溶液： ω (NaOH) =20%。

称取 20.0g 氢氧化钠，溶解于 100 ml 水中。

5.12 溴酸钾-溴化钾溶液。

分别称取 10g 溴酸钾 (KBrO_3) 和 8g 溴化钾 (KBr)，溶解于 400ml 水中。

5.13 钼酸铵溶液 I： ω [(NH_4) $_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]=2.5%。

称取 2.5g 钼酸铵，加入 1:1 硫酸溶液 (5.10) 70ml，待钼酸铵溶解后用水稀释至 100ml。

5.14 钼酸铵溶液 II： ω [(NH_4) $_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]=5%。

称取 12.5g 钼酸铵，溶解于 150ml 水中，不断搅拌，将其缓慢加入到 100ml (1+5) 硝酸溶液 (5.9) 中。

5.15 氯化亚锡溶液： ω (SnCl_2) =1%。

称取 1g 氯化亚锡，溶解于 15ml 盐酸 (5.2) 中，加入 50ml 水，再称取 1.5g 抗坏血酸 (5.4)，溶解于上述溶液中，加水稀释至 100ml，贮于棕色瓶中，在冰箱内可保存 4~5 天。

5.16 氯化亚锡甘油溶液： ω (SnCl_2) =2.5%。

称取 2.5g 氯化亚锡，溶解于 100ml 甘油 (5.5) 中。此溶液可在水浴中加热，以促进溶解。

5.17 磷酸二氢钾标准贮备液： ρ (P) =50.0 μg /ml。

准确称取 0.2197g 磷酸二氢钾 (5.8) (预先在 105 $^\circ\text{C}$ ~110 $^\circ\text{C}$ 电烘箱中干燥 2h 至恒重)，溶解于水，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻线，混匀。

5.18 磷酸二氢钾标准使用液： ρ (P) =2.00 μg /ml。

临用时，吸取 10.00 ml 磷酸二氢钾标准贮备液(5.17)于 250 ml 容量瓶中，用水稀释至刻线。

5.19 酚酞指示液： ρ =10 g/L。

称取 1 g 酚酞溶解于 100 ml 无水乙醇（5.6）中。

6 仪器和设备

6.1 可见分光光度计：配有光程为 30mm 的比色皿。

6.2 电热板。

6.3 具塞比色管：50ml。

6.4 分液漏斗：100ml、250ml。

6.5 磨口锥形瓶：250ml。

6.6 防爆沸玻璃珠。

7 样品

7.1 样品采集和保存

样品采集至塑料瓶或硬质玻璃瓶中，采样后调节样品 pH 值为 6~7，48h 内测定。

7.2 试样制备

7.2.1 萃取

移取 10.0~100ml（视样品中磷含量而定）样品于 250ml 分液漏斗中，加入 25ml 甲苯（5.1），充分震荡 5min，并经常开启活塞排气。静置分层后，将下层水相移入另一支 250ml 分液漏斗，加入 15ml 甲苯（5.1）重复萃取 2min 后静置，弃去水相，将有机相并入第一支分液漏斗。向第一支分液漏斗中加入 15ml 水，震荡 1min 后静置，弃去水相，有机相重复操作水洗 6 次。

7.2.2 氧化

向盛有有机相的第一支分液漏斗中加入 10~15ml 溴酸钾-溴化钾溶液（5.12），2ml（1+1）硫酸溶液（5.10），震荡 5min，并经常开启活塞排气。静置 2min 后加入 2ml 高氯酸（5.3），再震荡 5min 后，移入 250ml 磨口锥形瓶内，加入数粒玻璃珠，在电热板上缓缓加热以驱赶过量的高氯酸和除溴（注意勿使样品溅出或蒸干），至白烟减少时，取下冷却。加入 10ml 水及 1 滴酚酞指示剂（5.19），用 20%氢氧化钠溶液（5.11）中和至呈粉红色，滴加（1+1）硫酸溶液（5.10）至粉红色刚好消失，移入 50ml 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度。

8 分析步骤

8.1 校准曲线的绘制

8.1.1 直接比色法：单质磷含量大于 0.05mg/L 的样品，校准曲线按照下列步骤操作。

取 8 支 50 ml 具塞比色管，按表 1 配制校准系列。

表 1 单质磷直接比色法校准系列

瓶 号	0	1	2	3	4	5	6
磷酸二氢钾标准使用液 (5.18), ml	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	7.00	8.50
单质磷含量, μg	0.00	1.00	2.00	6.00	10.0	14.0	17.0

分别向每支比色管中加水至 50ml，加入 2ml 钼酸铵溶液 I (5.13) 及 1ml 氯化亚锡甘油溶液 (5.16)，混匀。

室温在 20 °C 以上，显色 20min；室温低于 20 °C 时，显色 30 min。在波长 690 nm 处，用 30mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以扣除试剂空白的吸光度对应单质磷含量绘制校准曲线。

8.1.2 萃取比色法：单质磷含量小于 0.05mg/L 的样品，校准曲线按照下列步骤操作。

取 6 支 100 ml 分液漏斗，按表 2 配制校准系列。

表 2 单质磷萃取比色法校准系列

瓶 号	0	1	2	3	4	5
磷酸二氢钾标准使用液 (5.18), ml	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
单质磷含量, μg	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

分别向每支分液漏斗中加水至 50ml，加入 3ml (1+5) 硝酸溶液 (5.9)、7ml 钼酸铵溶液 II (5.14) 和 10ml 乙酸丁酯 (5.7)，震荡 1min，弃去水相。向有机相中加入 2ml 氯化亚锡溶液 (5.15)，摇匀，再加入 1ml 无水乙醇 (5.6)，轻轻转动分液漏斗，使水珠下降，放尽水相，将有机相倾入 30mm 比色皿，在波长 720nm 处，以乙酸丁酯为参比测定吸光度。以扣除试剂空白的吸光度对应单质磷含量绘制校准曲线。

8.2 样品分析

8.2.1 单质磷含量大于 0.05mg/L 的样品，采取直接比色法。

移取适量体积经萃取、氧化制备好的试样 (7.2) (视样品中单质磷的含量而定) 于 50ml 具塞比色管中，以下步骤同 8.1.1。

8.2.2 单质磷含量小于 0.05mg/L 的样品，采用有机相萃取比色。

移取适量体积经萃取、氧化制备好的试样 (7.2) (视样品中单质磷的含量而定) 于 100ml 分液漏斗中，以下步骤同 8.1.2。

9 结果计算

样品中的单质磷含量 p 按照公式 (1) 计算

$$\rho = \frac{mV_2}{V_1V_3} \quad (1)$$

式中： ρ —样品中单质磷的含量，mg/L；

m —根据校准曲线计算出试料中单质磷的含量， μg ；

V_1 —样品体积，ml；

V_2 —试样的定容体积， $V_2=50\text{ml}$ ；

V_3 —显色反应时移取的试样体积，ml。

10 注意事项

10.1 操作所用的玻璃器皿，可用（1+5）盐酸浸泡 2h，或用不含磷的洗涤剂清洗；

10.2 比色皿用后应以稀硝酸或铬酸洗液浸泡片刻，以除去吸附的钼蓝有色物。