

中华人民共和国国家标准

水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB 11893—89

Water quality—Determination of total phosphorus—
Ammonium molybdate spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用过硫酸钾(或硝酸-高氯酸)为氧化剂,将未经过滤的水样消解,用钼酸铵分光光度测定总磷的方法。

总磷包括溶解的、颗粒的、有机的和无机磷。

本标准适用于地面水、污水和工业废水。

取 25 mL 试料,本标准的最低检出浓度为 0.01 mg/L,测定上限为 0.6 mg/L。

在酸性条件下,砷、铬、硫干扰测定。

2 原理

在中性条件下用过硫酸钾(或硝酸-高氯酸)使试样消解,将所含磷全部氧化为正磷酸盐。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,生成蓝色的络合物。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外,均应使用符合国家标准或专业标准的分析试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸(H_2SO_4),密度为 1.84 g/mL。

3.2 硝酸(HNO_3),密度为 1.4 g/mL。

3.3 高氯酸(HClO_4),优级纯,密度为 1.68 g/mL。

3.4 硫酸(H_2SO_4),1+1。

3.5 硫酸,约 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=1\text{ mol/L}$;将 27 mL 硫酸(3.1)加入到 973 mL 水中。

3.6 氢氧化钠(NaOH),1 mol/L 溶液:将 40 g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1 000 mL。

3.7 氢氧化钠(NaOH),6 mol/L 溶液:将 240 g 氢氧化钠溶于水并稀释至 1 000 mL。

3.8 过硫酸钾,50 g/L 溶液:将 5 g 过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)溶解于水,并稀释至 100 mL。

3.9 抗坏血酸,100 g/L 溶液:溶解 10 g 抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)于水中,并稀释至 100 mL。

此溶液贮于棕色的试剂瓶中,在冷处可稳定几周。如不变色可长时间使用。

3.10 钼酸盐溶液:溶解 13 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 于 100 mL 水中。溶解 0.35 g 酒石酸锑钾 $[\text{KSbC}_4\text{H}_4\text{O}_7 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ 于 100 mL 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300 mL 硫酸(3.4)中,加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。

此溶液贮存于棕色试剂瓶中,在冷处可保存二个月。

3.11 浊度—色度补偿液:混合两个体积硫酸(3.4)和一个体积抗坏血酸溶液(3.9)。

使用当天配制。

3.12 磷标准贮备溶液:称取 0.2197 ± 0.001 g 于 110°C 干燥 2 h 在干燥器中放冷的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4),用水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,加入大约 800 mL 水、加 5 mL 硫酸(3.4)用水稀释至标线并混匀。1.00 mL 此标准溶液含 $50.0 \mu\text{g}$ 磷。

本溶液在玻璃瓶中可贮存至少六个月。

3.13 磷标准使用溶液:将 10.0 mL 的磷标准溶液(3.12)转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。1.00 mL 此标准溶液含 $2.0 \mu\text{g}$ 磷。

使用当天配制。

3.14 酚酞,10 g/L 溶液:0.5 g 酚酞溶于 50 mL 95%乙醇中。

4 仪器

实验室常用仪器设备和下列仪器。

4.1 医用手提式蒸气消毒器或一般压力锅($1.1 \sim 1.4 \text{ kg/cm}^2$)。

4.2 50 mL 具塞(磨口)刻度管。

4.3 分光光度计。

注:所有玻璃器皿均应用稀盐酸或稀硝酸浸泡。

5 采样和样品

5.1 采取 500 mL 水样后加入 1 mL 硫酸(3.1)调节样品的 pH 值,使之低于或等于 1,或不加任何试剂于冷处保存。

注:含磷量少的水样,不要用塑料瓶采样,因易磷酸盐吸附在塑料瓶壁上。

5.2 试样的制备:

取 25 mL 样品(5.1)于具塞刻度管中(4.2)。取时应仔细摇匀,以得到溶解部分和悬浮部分均具有代表性的试样。如样品中含磷浓度较高,试样体积可以减少。

6 分析步骤

6.1 空白试样

按(6.2)的规定进行空白试验,用水代替试样,并加入与测定时相同体积的试剂。

6.2 测定

6.2.1 消解

6.2.1.1 过硫酸钾消解:向(5.2)试样中加 4 mL 过硫酸钾(3.8),将具塞刻度管的盖塞紧后,用一小块布和线将玻璃塞扎紧(或用其他方法固定),放在大烧杯中置于高压蒸气消毒器(4.1)中加热,待压力达 1.1 kg/cm^2 ,相应温度为 120°C 时,保持 30 min 后停止加热。待压力表读数降至零后,取出放冷。然后用水稀释至标线。

注:如用硫酸保存水样。当用过硫酸钾消解时,需先将试样调至中性。

6.2.1.2 硝酸-高氯酸消解:取 25 mL 试样(5.1)于锥形瓶中,加数粒玻璃珠,加 2 mL 硝酸(3.2)在电热板上加热浓缩至 10 mL。冷后加 5 mL 硝酸(3.2),再加热浓缩至 10 mL,放冷。加 3 mL 高氯酸(3.3),加热至高氯酸冒白烟,此时可在锥形瓶上加小漏斗或调节电热板温度,使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态,直至剩下 3~4 mL,放冷。

加水 10 mL,加 1 滴酚酞指示剂(3.14)。滴加氢氧化钠溶液(3.6 或 3.7)至刚呈微红色,再滴加硫酸溶液(3.5)使微红刚好退去,充分混匀。移至具塞刻度管中(4.2),用水稀释至标线。

注：① 用硝酸-高氯酸消解需要在通风橱中进行。高氯酸和有机物的混合物经加热易发生危险，需将试样先用硝酸消解，然后再加入硝酸-高氯酸进行消解。

② 绝不可把消解的试样蒸干。

③ 如消解后有残渣时，用滤纸过滤于具塞刻度管中，并用水充分清洗锥形瓶及滤纸，一并移到具塞刻度管中。

④ 水样中的有机物用过硫酸钾氧化不能完全破坏时，可用此法消解。

6.2.2 发色

分别向各份消解液中加入 1 mL 抗坏血酸溶液(3.9)混匀，30 s 后加 2 mL 钼酸盐溶液(3.10)充分混匀。

注：① 如试样中含有浊度或色度时，需配制一个空白试样(消解后用水稀释至标线)然后向试样中加入 3 mL 浊度—色度补偿液(3.11)，但不加抗坏血酸溶液和钼酸盐溶液。然后从试料的吸光度中扣除空白试料的吸光度。

② 砷大于 2 mg/L 干扰测定，用硫代硫酸钠去除。硫化物大于 2 mg/L 干扰测定，通氮气去除。铬大于 50 mg/L 干扰测定，用亚硫酸钠去除。

6.2.3 分光光度测量

室温下放置 15 min 后，使用光程为 30 mm 比色皿，在 700 nm 波长下，以水做参比，测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后，从工作曲线(6.2.4)上查得磷的含量。

注：如显色时室温低于 13℃，可在 20~30℃ 水浴上显色 15 min 即可。

6.2.4 工作曲线的绘制

取 7 支具塞刻度管(4.2)分别加入 0.0, 0.50, 1.00, 3.00, 5.00, 10.0, 15.0 mL 磷酸盐标准溶液(3.14)。加水至 25 mL。然后按测定步骤(6.2)进行处理。以水做参比，测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后，和对应的磷的含量绘制工作曲线。

7 结果的表示

总磷含量以 C (mg/L) 表示，按下式计算：

$$C = \frac{m}{V}$$

式中： m ——试样测得含磷量， μg ；

V ——测定用试样体积，mL。

8 精密度与准确度

8.1 十三个实验室测定(采用 6.2.1.1 消解)含磷 2.06 mg/L 的统一样品

8.1.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 0.75%。

8.1.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 1.5%。

8.1.3 准确度

相对误差为 +1.9%。

8.2 六个实验室测定(采用 6.2.1.2 消解)含磷量 2.06 mg/L 的统一样品

8.2.1 重复性

实验室内相对标准偏差为 1.4%。

8.2.2 再现性

实验室间相对标准偏差为 1.4%。

8.2.3 准确度

相对误差为 1.9%。

质控样品主要成分是乙氨酸($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)和甘油磷酸钠($\text{C}_3\text{H}_7\text{Na}_2\text{O}_6\text{P} \cdot 5 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$)。

附加说明：

本标准由国家环境保护局标准处提出。

本标准由北京市环保监测中心和上海市环境监测中心负责起草。

本标准主要起草人袁玉璐、姚元。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。