



中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□—202□

代替 HJ 593—2010（暂行）

水质 黄磷的测定 钼酸铵 分光光度法

**Water quality—Determination of yellow phosphorus
—Ammonium molybdate spectrophotometric method**

（征求意见稿）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	5
10 准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	6
12 废物处置.....	6
13 注意事项.....	7
附录 A（资料性附录） 标准修订的主要内容.....	8

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国水污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范水中黄磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中黄磷的钼酸铵分光光度法。

本标准是对《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法（暂行）》（HJ 593-2010）的修订，本次为第一次修订。主要修订内容如下：

——标准的名称由《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法》改为《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》；

——修订了方法的适用范围；

——修订了方法测定的目标组分；

——修订了方法的检出限、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品采集和分析步骤；

——增加了术语和定义、结果表示、准确度、质量保证和质量控制等条款。

自本标准实施之日起，《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法（暂行）》（HJ 593-2010）废止。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省南通环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省南京环境监测中心、江苏省苏州环境监测中心、江苏省无锡环境监测中心、江苏省常州环境监测中心、江苏省泰州环境监测中心和南通海关综合技术中心。

本标准生态环境部202□年□□月□□日批准。

本标准自202□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法

警告：黄磷和甲苯有毒性，试剂配制和样品前处理过程应在通风橱内进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定水中黄磷的钼酸铵分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中黄磷的测定。

当取样体积为 250 ml，在分析波长 880 nm 处，使用光程为 30 mm 比色皿时，方法检出限为 0.002 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分：样品采集、贮存与运输

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境监测技术规范

HJ 164 地下水环境监测技术规范

HJ 442.3 近岸海域环境监测技术规范 第三部分 近岸海域水质监测

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

黄磷 yellow phosphorus

在本标准规定的条件下，经甲苯萃取，被氧化剂氧化成磷酸盐后测定的单质磷。

4 方法原理

样品中的黄磷经甲苯萃取后，被高锰酸钾溶液氧化为正磷酸盐。在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸盐溶液反应生成磷钼杂多酸后，立即被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物，于 880 nm 波长处测定吸光度。在一定浓度范围内，黄磷含量与吸光度成正比。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 氯化钠 (NaCl): 优级纯。

使用前应于 400 °C 焙烧 2 h, 密封保存于干燥器中。

5.2 甲苯 (C₇H₈)。

5.3 无水乙醇 (CH₃CH₂OH)。

5.4 盐酸: ρ (HCl) =1.18 g/ml。

5.5 硫酸: ρ (H₂SO₄) =1.84 g/ml。

5.6 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)。

5.7 高锰酸钾 (KMnO₄): 优级纯。

5.8 钼酸铵 ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)。

5.9 酒石酸锑钾 (K(SbO)C₄H₄O₆·1/2H₂O): 化学纯。

5.10 盐酸溶液。

盐酸 (5.4) 和水按照 1:5 的体积比混合。

5.11 硫酸溶液。

硫酸 (5.5) 和水按照 1:1 的体积比混合。

5.12 抗坏血酸-乙醇溶液。

称取 5 g 抗坏血酸 (5.6), 溶于盛有 200 ml 无水乙醇 (5.3) 的 250 ml 试剂瓶中, 轻轻摇动, 使其尽可能溶解, 盖上磨口塞, 静置过夜, 用中速定量滤纸 (5.21) 过滤后待用。4 °C 以下冷藏避光可保存 14 d。

5.13 抗坏血酸溶液: ρ (C₆H₈O₆) =0.1 g/ml。

称取 10.0 g 抗坏血酸 (5.6), 用水溶解并定容至 100 ml。该溶液贮存于棕色试剂瓶中, 于 4 °C 以下冷藏避光可保存 7 d, 如不变色可长时间使用。

5.14 高锰酸钾溶液: ρ (KMnO₄) ≈10 g/L。亦可购买市售标准溶液。

称取 10.0 g 高锰酸钾 (5.7) 溶于 1.2 L 水中, 加热至沸, 使体积减少至约 1 L, 冷却, 暗处静置过夜, 用砂芯漏斗 (5.22) 过滤后, 滤液贮于棕色瓶中, 避光可保存 1 a。

5.15 钼酸铵溶液: ρ ((NH₄)₆ Mo₇O₂₄·4H₂O)=0.13 g/ml。

称取 13.0 g 钼酸铵 (5.8), 溶于 100 ml 水中, 混匀。

5.16 酒石酸锑钾溶液: ρ (K(SbO)C₄H₄O₆·1/2H₂O)=0.0035 g/ml。

称取 0.35 g 酒石酸锑钾 (5.9), 溶于 100 ml 水中, 混匀。

5.17 钼酸盐溶液。

在不断搅拌下, 将 100 ml 钼酸铵溶液 (5.15) 缓慢加入已冷却的 300 ml 硫酸溶液 (5.11) 中, 再加入 100 ml 酒石酸锑钾溶液 (5.16), 混匀。该溶液贮存在棕色玻璃瓶中, 于 4 °C 以下冷藏避光可保存 2 m。

5.18 精制黄磷 (P₄): 纯度 ≥99.90%。

黄磷极易自燃, 着火点极低, 在 30 °C 以上即能自行燃烧, 应保存于水中, 且浸没在水

下，与空气隔绝。

5.19 黄磷标准贮备液： $\rho(\text{P}_4) \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。亦可购买市售有证标准溶液。

在 100 ml 烧杯中，加入少许甲苯（5.2），用万分之一天平准确称重。用镊子夹取适量黄磷（5.18），将黄磷表面的氧化层用刀具轻轻刮去（黄磷属剧毒物质，称量操作时应戴上防护手套避免皮肤接触），用滤纸吸取表面所含水分，切割约 100 mg 精制黄磷（5.18）于烧杯中，再次用万分之一天平称重。两次称重之差即为黄磷的重量。待完全溶解后（气温低时可用 40 °C 左右的温水水浴加热助溶），转移至 100 ml 棕色容量瓶中，用甲苯（5.2）稀释并定容至标线，混匀。该溶液贮存于棕色试剂瓶中，于 4 °C 以下冷藏避光可保存 6 m。

5.20 黄磷标准使用液： $\rho(\text{P}_4) = 10 \text{ mg/L}$ 。

准确量取适量黄磷标准贮备液（5.19）至 100 ml 棕色容量瓶中，用甲苯（5.2）稀释并定容至标线，混匀。于 4 °C 以下冷藏避光可保存 14 d。

注：使用黄磷标准使用液作为样品加标溶液时，应用抗坏血酸-乙醇溶液（5.12）代替甲苯作为溶剂稀释，保存条件与黄磷标准使用液（5.20）相同。

5.21 中速定量滤纸。

5.22 砂芯漏斗。

6 仪器和设备

6.1 采样瓶：1 L 具磨口塞的棕色玻璃瓶。

6.2 可见分光光度计：配有光程为 30 mm 的比色皿。

6.3 水浴恒温振荡器：40 °C ± 2 °C。

6.4 具塞比色管：50 ml。

6.5 分液漏斗：50 ml、500 ml。

6.6 具塞锥形瓶：50 ml。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ 91.1、HJ 91.2、HJ 164、HJ 442.3 和 GB 17378.3 的相关规定进行样品的采集。采集样品时，应将样品沿采样瓶（7.1）壁缓慢流入，充满后盖紧瓶盖。于 4 °C 以下冷藏避光，7 d 内完成分析。

7.2 试样的制备

7.2.1 萃取

量取 250 ml（视样品黄磷含量而定）样品（7.1）于 500 ml 分液漏斗（6.5）中，调节 pH 值至 6~7，加入 10 ml 甲苯（5.2），盖塞拧紧，振摇 4 min，放气，静置分层后弃去下层水相。

注：对于成分比较复杂的样品，如果萃取过程中出现乳化现象时，可通过加入氯化钠（5.1）盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方式破乳。无法正常破乳的，建议将样品稀释后进行测定。

7.2.2 氧化

把分液漏斗中的有机相移入具塞锥形瓶（6.6）中，加入 2 ml 高锰酸钾溶液（5.14），加水至总体积约 20 ml。置于水浴恒温振荡器（6.3）中，于 40 °C ± 2 °C 振荡 30 min 后（振荡幅度调至以锥形瓶中样品不溅出的最大振幅为准），取出，冷却。将锥形瓶中溶液移入 50 ml 分液漏斗中，用少量水洗涤锥形瓶，洗涤液并入分液漏斗中。静置 4 min，分层后，取下层水相于具塞比色管（6.4）中，加入少量水于分液漏斗中，塞紧盖子，剧烈振摇 3 min，反复操作 2~3 次，将萃取的水相一并转入具塞比色管中，用水定容至 50 ml。

7.3 空白试样的制备

7.3.1 实验室空白

用实验用水代替样品，按照与 7.2 相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

7.3.2 全程序空白

用实验用水代替样品，不进行采样，与样品在相同的条件保存，运输，随样品一起运回实验室。按照与 7.2 相同的步骤进行全程序空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 校准曲线的建立

8.1.1 氧化

取 7 只 50 ml 锥形瓶，按表 1 加入黄磷标准使用液（5.20），向锥形瓶内分别加入甲苯（5.2）至体积约 10 ml，加入高锰酸钾溶液（5.14）2 ml，加水至总体积约 20 ml。以下步骤同 7.2.2。

表 1 黄磷标准系列

序 号	0	1	2	3	4	5	6
黄磷标准使用液加入量/ml	0	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
黄磷含量/ μg	0	2.0	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0

8.1.2 显色

向比色管中加入 1 ml 抗坏血酸溶液（5.13），混匀。30 s 后加入 2 ml 钼酸盐溶液（5.17），充分混匀，放置 15 min。当室温低于 13 °C 时，可在 20 °C ~ 30 °C 水浴中显色 15 min，显色完全后 2h 内完成比色。

8.1.3 测定

用 30 mm 比色皿，于 880 nm 波长处，以水为参比，测量吸光度。

以各标准系列溶液中黄磷的含量（ μg ）为横坐标，以其对应的扣除试剂空白（零浓度）的吸光度为纵坐标，建立校准曲线。

8.2 试样的测定

按照与校准曲线的建立（8.1.2 和 8.1.3）相同的条件进行试样（7.2）的测定。

8.3 空白试验

按照与试样的测定（8.2）相同的条件进行空白试样（7.3）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中黄磷的质量浓度（ mg/L ），按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0) - a}{b} \times \frac{V_1}{V} \quad (1)$$

式中： ρ ——试样中黄磷的含量， mg/L ；

A ——试样的吸光度；

A_0 ——空白试样的吸光度；

a ——校准曲线的截距；

b ——校准曲线的斜率；

V_1 ——试样的定容体积， ml ；

V ——取样体积， ml 。

注：若样品的浓度过高，建议在取样时酌情少取或者将样品稀释后进行取样。

9.2 结果表示

测定结果小数位数与检出限保持一致，不超过 3 位有效数字。

10 准确度

10.1 精密度

6 家实验室对黄磷加标浓度为 0.020 mg/L 、0.040 mg/L 和 0.080 mg/L 的地表水、地下水和工业废水样品进行了 6 次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为 4.5%~6.7%、3.0%~5.3%和 2.9%~4.7%；实验室间相对标准偏差分别为 5.8%、3.3%和 1.3%；重复性限为：0.003 mg/L 、0.005 mg/L 和 0.009 mg/L ；再现性限为：0.004 mg/L 、0.006 mg/L 、0.009 mg/L 。

1 家实验室内对海水实际加标样品（0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L）进行精密测定，实验室内相对标准偏差范围为 2.6%~5.6%。

1 家实验室对生活污水实际加标样品（0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L）进行精密测定，实验室内相对标准偏差范围为 1.3%~5.9%。

10.2 正确度

6 家实验室对黄磷加标浓度为 0.020mg/L、0.040mg/L 和 0.080mg/L 的地表水、地下水和工业废水样品进行了 6 次重复加标分析测定，加标浓度分别为 0.012mg/L、0.020mg/L 和 0.040mg/L。加标回收率范围分别为 81.6%~85.5%、82.4%~91.0%和 82.2%~92.5%；加标回收率最终值分别为 83.3%±3.44%、86.1%±7.78%、89.0%±7.30%。

1 家实验室对海水实际加标样品（0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L）进行了 6 次重复加标测定，加标浓度分别为 0.012 mg/L、0.020 mg/L 和 0.040 mg/L。加标回收率范围分别为 83.3%~91.7%、80.0%~90.0%、87.5%~92.5%。

1 家实验室对生活污水实际加标样品（0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L）进行了 6 次重复加标测定，加标浓度分别为 0.012 mg/L、0.020 mg/L 和 0.040 mg/L。加标回收率范围分别为 83.3%~91.7%、85.0%~90.0%、87.5%~95.0%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应做 1 个全程序空白试验，每 20 个样品或每批次（≤20 个/批）应做 2 个实验室空白试验，测定结果中目标物浓度应低于方法检出限。

11.2 校准

校准曲线至少需要 6 个浓度系列（包括零浓度点）。每次分析样品时，均应建立校准曲线。校准曲线的相关系数应 ≥ 0.999 ，斜率宜在 0.018~0.021 之间，截距 ≤ 0.005 。

11.3 平行样

每 10 个样品或每批次（≤10 个样品/批）应至少测定 1 个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

11.4 基体加标

每 10 个样品或每批次（≤10 个样品/批）应至少测定 1 个基体加标样品，加标回收率应控制在 70%~110%之间。

12 废物处置

实验中产生的废液应集中收集，统一保管，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

13 注意事项

13.1 实验所用的玻璃器皿，应用盐酸溶液（5.10）浸泡 2 h，或用不含磷的洗涤剂清洗。

13.2 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。

附 录 A
(资料性附录)
标准修订的主要内容

本标准修订的主要内容见表 A.1。

表 A.1 标准修订的主要内容

标准名称		《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法》(暂行)(HJ 593-2010)	《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》
目标组分		单质磷	黄磷
适用范围		地表水、地下水、工业废水、生活污水	地表水、地下水、工业废水、生活污水、海水
方法检出限		0.003 mg/L (取样体积 100 ml)	0.002 mg/L (取样体积 250 ml)
方法原理		用甲苯萃取水样中的单质磷	用甲苯萃取水样中的黄磷
		萃取液中单质磷经溴酸钾-溴化钾(高氯酸)溶液氧化成正磷酸盐	萃取液中黄磷经高锰酸钾溶液氧化成正磷酸盐
		酸性条件下,正磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸被氯化亚锡还原成蓝色络合物	酸性条件下,正磷酸盐与钼酸盐溶液反应生成磷钼杂多酸被抗坏血酸还原成蓝色络合物
		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	吸光度与黄磷的含量成正比,用分光光度计测定其吸光度
主要试剂和材料	氧化剂	溴酸钾-溴化钾、硫酸、高氯酸	高锰酸钾溶液
	还原剂	氯化亚锡或氯化亚锡甘油溶液	抗坏血酸溶液
	标准使用液	磷酸二氢钾	黄磷
	采样瓶	塑料瓶或硬质玻璃瓶	具塞磨口棕色玻璃瓶
仪器和设备	加热设备	电热板	水浴恒温振荡器
样品采集与保存	调节 pH 值	有,调至 pH 值 6~7	无
	保存条件	未说明	4℃下冷藏、避光
	保存时间	48 h	7 d
分析步骤	萃取剂体积	甲苯 40 ml	甲苯 10 ml
	萃取次数	2 次	1 次
	空白试验	无	有
	吸光度测定	单质磷>0.05 mg/L,波长 690 nm 处测定 单质磷<0.05 mg/L,有机相萃取,波长 720 nm 处测定	波长 880 nm 处测定
	样品	由于操作步骤繁杂,显色结果难控制	易操作,显色效果稳定良好

标准名称		《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法》(暂行)(HJ 593-2010)	《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》
	显色		
增加内容		—	术语和定义
		—	结果计算与表示
		—	准确度
		—	质量保证和质量控制
		—	废物处置