

附件3

《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法
(征求意见稿)》

编制说明

《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》

标准编制组

二〇二二年五月

项目名称：水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法

项目统一编号：966

承担单位：江苏省南通环境监测中心

编制组主要成员：沈志群、黄 俐、陆 亮、刘琳娟、於香湘

吴 鹏、钟 钦

环境标准研究所技术管理负责人：曹 宇、余若祯

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 录

1	项目背景.....	2
1.1	任务来源.....	2
1.2	工作过程.....	2
2	标准修订的必要性分析.....	5
2.1	被测对象的环境危害.....	5
2.2	相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要.....	6
2.3	现行黄磷的分析方法标准的实施情况和存在问题.....	6
3	国内外相关分析方法研究.....	7
3.1	主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究.....	7
3.2	国内外相关分析方法研究.....	8
3.3	本方法与国内相关标准的联系与区别.....	10
4	标准修订的基本原则和技术路线.....	11
4.1	标准修订的基本原则.....	11
4.2	标准修订的适用范围和主要的技术内容.....	12
4.3	标准修订的技术路线.....	12
5	方法研究报告.....	14
5.1	方法研究的目标.....	14
5.2	方法原理.....	14
5.3	试剂和材料.....	14
5.4	仪器和设备.....	16
5.5	样品.....	17
5.6	分析步骤.....	22
5.7	结果计算与表示.....	43
5.8	质量保证和质量控制.....	44
6	方法比对.....	44
6.1	方法比对方案.....	44
6.2	方法比对过程及结论.....	45
7	方法验证.....	47
7.1	方法验证方案.....	47
7.2	方法验证过程及结论.....	50
8	与开题报告的差异说明.....	51
9	标准实施建议.....	51
10	参考文献.....	52
	附件一 方法验证报告.....	54

《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年，原国家环境保护总局办公厅公布了《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函〔2008〕44号），下达了《水质 元素磷和黄磷的测定 离子色谱、光度法》国家环保标准制修订计划。标准项目承担单位为江苏省南通环境监测中心，项目统一编号为：966。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2008年，标准项目任务下达后，江苏省南通环境监测中心立即成立了标准编制组。

1.2.2 查询国内外相关标准和资料调研

2008年10月~2008年12月，标准编制组根据国家环保标准制修订工作管理办法的相关规定，查阅和收集国内外相关标准和文献资料，结合我国环境监测的实际情况确立标准制订的指导思想，明确标准制订存在的主要问题和关键技术难点，制定标准制订的技术路线，并形成了开题报告和标准草案，制定了实验方案。

1.2.3 开题论证、确定标准制订的技术路线和制订原则

2009年12月23日，由原环境保护部科技标准司在北京组织召开了标准开题论证会，会上标准编制组介绍了对国内外相关分析方法的研究，标准修订的技术路线，技术难点和拟开展的主要工作等内容。

经过与会专家的分析讨论，将“离子色谱”和“光度法”分为两个标准，对“光度法”部分提出了如下修改意见：按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ/T 168-2004）和《国家环境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；标准名称暂修改为《水质 元素磷的测定 分光光度法》，通过实验确定方法适用范围；通过实验确定氧化和显色条件；通过实验确定定量方法；在质量保证和质量控制条款中增加相关控制指标；采用有代表性的实际样品进行实验室内方法验证，取地表水和代表性工业废水（如果适用）各一种进行实验室间的方法验证。

1.2.4 进行论证实验，建立新标准方法

2010年1月~2010年6月，标准编制组按照计划任务书的要求，结合开题论证意见以及其它制定标准的要求，研究建立了标准方法的实验方案，并进行了验证实验，确定分析目

标组分为黄磷，标准名称确定为《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》。

1.2.5 编写标准草案和编制说明

2010年6月~2010年8月，编制组在查询、收集国内外有关标准、文献和技术资料的基础上，通过大量实验数据，编写了《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》标准草案和标准编制说明。结合暂行标准《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法（暂行）》（HJ 593-2010）的内容和局限性，编制组在原有工作的基础上，进一步开展试验，对该暂行标准进行完善。2014年5月23日，在北京召开了本标准编制技术研讨会，与会专家听取了标准主编单位所作的标准文本及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，形成以下修改意见：

- （1）标准名称建议修改为“水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法”。
- （2）通过实验进一步降低检出限以满足相关环保标准要求，确定方法的适用范围。
- （3）在编制说明中补充干扰消除实验（能被甲苯萃取的含磷有机化合物）和显色条件实验。补充实际样品的信息、加标回收实验。
- （4）在编制说明中补充与国内外相关方法（气相色谱法、EPA 7580）及不同氧化剂的比对实验数据。
- （5）按照 HJ 168-2010 的要求进行方法检出限验证，选择高中低三个浓度的统一样品和实际样品进行方法精密度、准确度的方法验证。

此次修改与《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法（暂行）》（HJ 593-2010）的最大不同之处在于所有进行试验的标准物质为黄磷，HJ 593-2010 中标准曲线的制作所用的标准物质为磷酸二氢钾。

2015年，根据专家研讨会的专家意见，编制组进行了相关实验研究，补充和修改了标准草案和编制说明。

2015年12月，编制组在江苏省南通环境监测中心内提请相关专家对标准草案和编制说明进行审议，经质询、讨论，形成以下修改意见：

- （1）编制说明中进一步完善文献调研的资料，规范黄磷等相关术语的定义。
- （2）通过实验进一步降低检出限，满足相关环保标准要求。
- （3）在编制说明中补充各类条件实验的数据。

1.2.6 方法研究及验证

2016年1月~2016年12月，标准编制组依据相关专家的意见和建议，开展了大量的试验工作，并组织6家实验室进行了方法验证，对相关数据进行了汇总分析工作，并编写完成了《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》方法验证汇总报告。

1.2.7 标准征求意见稿和编制说明编写

2017年4月，标准编制组在标准草案基础上，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关要求，编写完成标准征求意见稿和编制说明。

2017年9月，编制组在北京举办标准制修订技术研讨会，请相关专家对征求意见稿及编制说明进行审议，经质询、讨论，形成以下修改意见：

- （1）在编制说明中以详实的数据说明修订的主要技术内容及其修订的理由，包括氧化

剂、氧化条件及氧化效率，绘制标准曲线使用的标准物质等。

(2) 选用典型的、有代表性的实际样品与原标准进行实验室内方法比对。

(3) 选用典型的、有代表性的实际样品开展实验室间检出限、精密度、准确度的方法验证。验证样品的浓度应涵盖定量下限、控制标准和标准曲线的上限（0.8C）。

(4) 通过实验进一步明确本标准的目标物、适用范围和方法的主要干扰。

2017年10月~2018年4月，标准编制组依据相关专家的意见和建议，进行了相关实验研究，对标准征求意见稿及编制说明做了进一步的修订。

2019年6月，编制组在北京举办标准制修订技术研讨会，请相关专家对征求意见稿及编制说明进行审议，经质询、讨论，形成以下修改意见：

在编制说明中补充单质磷的理化性质、毒性和目标化合物确定的依据；细化氧化剂的选择的依据、氧化条件及氧化效率；

补充常见的有机磷化合物，如有机磷酸酯等物质的干扰；

通过实验进一步确定适用范围，补充典型工业废水的实验室内验证数据；

补充方法验证使用的实际样品的信息；

完善干扰的表述（如还原剂、色度、浊度的干扰消除描述）；

修订重点要突出，将目标化合物和氧化剂的修订突出；

补充与原标准相比修订的主要内容列表；

文本里补充精密度准确度资料性附录；

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）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。

2020年1月~2020年6月，标准编制组依据相关专家的意见和建议，进行补充试验，对标准征求意见稿及编制说明做了进一步的修订。

2021年5月~2021年7月，根据生态环境部环境标准研究所反馈初步审查意见，对海水样品进行实验室内方法验证，并对标准征求意见稿及编制说明做了进一步的修订。

2021年10月9日，生态环境部生态环境监测司组织召开标准征求意见稿技术审查会，专家组通过了该标准征求意见稿的技术审查，并建议按照以下意见修改完善后，提请公开征求意见。相关专家提出的修改意见如下：

(1) 进一步研究确定本标准对海水的适用性，完善校准曲线、实验空白等实验操作步骤的表述；

(2) 在编制说明中补充完善方法原理、与其他标准的关系、文献综述、实施建议等内容；

(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。

2021年10~2021年11月，编制组根据相关专家的建议，进行了相关试验，对标准征求意见稿及编制说明做了进一步的修订。

2 标准修订的必要性分析

2.1 被测对象的环境危害

(1) 单质磷及黄磷的理化性质

磷是一种矿产资源。单质磷，亦称为元素磷，有几种同素异形体，常见的有黄磷（白磷）、红磷（赤磷）、黑磷等不同形态。白磷是白色晶体，遇光变黄，成为黄磷。黄磷又称白磷，质极软，易用刀削切。黄磷常温下能自燃，不溶于水，故常保存在水中。黄磷有剧毒，磷中毒主要是指黄磷中毒^[1]。常见元素磷同素异形体的理化性质见表 1。

表1 常见元素磷同素异形体的理化性质

中文名称	单质磷（元素磷）		
	黄磷（白磷）	红磷（赤磷）	黑磷
英文名称	Yellow Phosphorus	Red Phosphorus	Black Phosphorus
CAS 号	12185-10-3	7723-14-0	—
结构	正四面体结构	链状结构	正交结构、无定形结构等
相对密度 (20℃)	1.82	2.20	2.69
熔点 (℃)	44.1	590	260
沸点 (℃)	280.5	—	610
燃点 (℃)	30	240	—
性状	无色至黄色蜡状固体，有蒜臭味，在暗处发淡绿色磷光	紫红色或略带棕色的无定形粉末，无臭，具有金属光泽，在暗处不发磷光	黑色有金属光泽的晶体或无定形固体
安全性	剧毒	无毒	无毒
溶解性	不溶于水，溶于液碱、苯、甲苯等，易溶于二硫化碳	难溶于水和二硫化碳，乙醚、氨等，略溶于水乙醇	不溶于有机溶剂和水
化学性质	与卤素、氧能直接反应，生成相应的卤化物或氧化物。	燃烧时产生白色有毒的烟，易与卤素化合，生成三卤化磷或五卤化磷。	在空气中是稳定的，不会点燃。黑磷具有导电性。

(2) 黄磷的来源

水环境中黄磷污染的主要来源是黄磷生产企业以及黄磷使用企业中的输磷、熔磷过程中产生的废水。其中，输磷、熔磷过程中产生的废水包括收磷、精制、水封、总水封、黄磷或泥磷贮槽的用水、泥磷处理用水、包装用水、淬渣水、地面冲洗水、输磷和熔磷污水及黄磷尾气净化和处理各种废气产生的污水。

(3) 黄磷的危害

黄磷是重要的化工原料，亦属剧毒物质，进入生物体内可引起急性中毒，人摄入的致死

量为 1 mg/kg^[2]。黄磷有毒，可通过呼吸道、消化道、皮肤黏膜及组织吸收，积蓄于肝脏、骨骼，损害肝脏、肾脏、心脏、神经系统及造血系统。黄磷摄入的致死量为 0.2 g~0.5 g^[3]。黄磷在潮湿空气中的自燃点低于在干燥空气中的自燃点，接触空气能自燃并引起燃烧和爆炸，与氯酸盐等氧化剂混合发生爆炸。其碎片和碎屑接触皮肤干燥后即着火，可引起严重的皮肤灼伤。因此，黄磷是一种不容忽视的污染物。

2.2 相关生态环境标准和生态环境管理工作的需要

黄磷生产工业是高能耗、污染比较重的行业。黄磷工业的污染物排放对环境的影响较为严重，降低和减轻污染对完成《国家环境保护“十三五”规划》任务和推进化工污染防治工作深入开展意义重大。根据我国相关环境保护法律、法规的要求，针对黄磷行业生产的特点，结合我国黄磷行业生产技术、设备和污染控制技术水平的实际情况，制定具有较强针对性的黄磷污染物排放标准是十分必要的^[4]。

我国现有生态环境质量标准、污染物控制标准已明确元素磷和黄磷的标准限值，见表 2。

表2 环境质量、污染物排放标准中元素磷和黄磷的标准限值

相关生态环境标准名称	涉及污染物项目	标准限值 (mg/L)
《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) ^[5]	黄磷	0.003
《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) ^[6]	元素磷	一级标准 0.1
		二级标准 0.3
		三级标准 0.3
黄磷工业污染物排放标准(征求意见稿) ^[4]	单质磷	0.1~0.3
《渔业水质标准》(GB 11607-89) ^[7]	黄磷	0.001

本标准测定的目标组分为黄磷，表 2 涉及的污染物项目有元素磷、单质磷，其中包含了黄磷和红磷，与本标准的目标物质不能完全对应，因此，本标准的测定结果在引用相关污水排放标准进行评价时存在一定的局限性。

2.3 现行黄磷的分析方法标准的实施情况和存在问题

现行黄磷分析方法标准《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法(暂行)》(HJ 593-2010)的实施情况和存在问题，如下所述：

(1) 现行标准在标准名称中定性为单质磷的测定，单质磷包括黄磷、红磷、黑磷等，定义不够精准。本标准通过实验确定目标组分为黄磷。

(2) 现行标准使用的氧化剂为溴酸钾-溴化钾溶液和高氯酸，实验过程中有盐产生，同时氧化剂氧化性过强，能将有机磷组分氧化为磷酸盐，干扰试验的测定。本标准修订氧化剂为高锰酸钾。

(3) 现行标准正磷酸盐的测定采用氯化亚锡还原钼蓝法，该方法在《水和废水监测分析方法》(第四版)中已经被明确指出灵敏度较低，干扰较多。本标准修订还原剂为抗坏血酸。

(4) 现行标准校准曲线的绘制采用磷酸二氢钾作为标准物质，无法准确表达黄磷被氧

化成磷酸盐的效率。本标准采用黄磷作为标准物质绘制工作曲线。

(5) 参照现行标准, 黄磷被氧化时, 需要加入溴酸钾、溴化钾及高氯酸。高氯酸的加入, 导致有大量晶体析出, 无法进行后续操作, 萃取比色法进行实际操作, 无法进行显色反应。

3 国内外相关分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关标准分析方法研究

通过检索国内、美国环境保护署 (EPA)、美国材料与实验协会 (ASTM)、日本标准化组织 (JIS)、国际标准化组织 (ISO) 相关资料, 发现: 国内水中黄磷的测定方法有《水质 黄磷的测定 气相色谱法》(HJ 701-2014) 和《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法 (暂行)》(HJ 593-2010)、《元素磷 气相色谱法》(《水和废水监测分析方法》(第四版) 第三篇第三章第六节); 国际上只有美国环境保护署涉及水中白磷 (即黄磷) 的测定方法, 即《White Phosphorus (P₄) by Solvent Extraction and Gas Chromatography》(EPA 7580)^[8]。见表 3。

涉及水中含磷化合物的分析方法有《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893-1989) 及《海洋监测规范 第 4 部分: 海水分析 39.1 磷钼蓝分光光度法》(GB 17378.4-2007) 等。见表 4。

表3 黄磷国内及国际标准分析方法

方法名称	方法来源	方法原理	检测器	标准物质	分析目标组分	检出限
水质 黄磷的测定 气相色谱法 ^[9]	HJ 701-2014	甲苯一次萃取 气相色谱法	氮磷检测器 或火焰光度检测器	黄磷	黄磷	0.04 μg/L (NPD 取样 250 ml) 0.1 μg/L (FPD 取样 250 ml)
元素磷气相色谱法	《水和废水监测分析方法》(第四版)	甲苯一次萃取 (采样现场完成萃取) 气相色谱法	火焰光度检测器	黄磷	元素磷	0.25 μg/L (萃取时样品与萃取剂的相比为 2: 1)
水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法 ^[10]	HJ 593-2010 (暂行)	甲苯萃取, 溴酸钾-溴化钾氧化 分光光度法	分光光度计	磷酸二氢钾	单质磷	3.0 μg/L (取样 100 ml)
白磷的测定 气相色谱法 ^[8]	EPA 7580	乙醚萃取, 再用试剂水反提 萃取液中乙醚, 使萃取液接近 1 ml (萃取后 8 h 内分	氮磷检测器 或火焰光度检测器	黄磷	黄磷	检出限: 0.01 μg/L (取样 500 ml)

方法名称	方法来源	方法原理	检测器	标准物质	分析目标组分	检出限
		析) 气相色谱法				

表4 水中含磷化合物的标准分析方法

方法名称	方法来源	方法原理	检测器	标准物质	分析目标组分	检出限
水质磷酸盐的测定-钼酸铵分光光度法 ^[11]	ISO 6878-2004	钼酸铵分光光度法	分光光度计	磷酸盐	磷酸盐	测定范围： 0.005 mg/L~0.8 mg/L
Phosphorus, All Forms (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid) ^[12]	EPA Method 365.1	钼酸铵分光光度法	分光光度计	磷酸盐	磷酸盐	测定范围： 0.01~0.1 mg/L (取样 50 ml)
水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法 ^[13]	GB11893-89	钼酸铵分光光度法	分光光度计	磷酸二氢钾	总磷	取 25 ml 试料时最低检出限为 0.01 mg/L, 测定上限为 0.6 mg/L
海水分析 39.1 磷钼蓝分光光度法	海洋监测规范 第 4 部分	磷钼蓝分光光度法	分光光度计	磷酸二氢钾	活性磷酸盐	取样体积 50 ml 时, 检出限为 0.001 mg/L

3.2 国内外相关分析方法研究

国内文献关于黄磷的分析方法主要有分光光度法、气相色谱法和气质联用法等，方法原理和特性见表 5。

表5 国内文献关于黄磷的分析方法的比较

方法	方法原理	特点	检出限
分光光度法	甲苯萃取，溴酸钾—溴化钾氧化，分光光度法定量 ^[10]	该方法中所用氧化剂氧化性过强，无选择性。	3.0 μg/L (取样 100 ml)
	苯萃取，饱和溴水氧化，用硝酸铜将磷固定成磷酸铜，硝酸—高氯酸氧化，分光光度法定量 ^[14]	该方法当水溶性磷酸盐<25 mg/L、二氧化硅<15 mg/L、砷<0.3 mg/L 时，对测定无干扰。	0.5 μg/L (取样 100ml)
	环己烷萃取，饱和溴水氧化，钼—锑—抗分光光度法定量 ^[15,16]	As ³⁺ 浓度≥0.05 mg/L 时，对测定产生干扰，溴水毒性大，除溴过程对环境极不友好。	0.4 μg/L (取样 250ml)

方法	方法原理	特点	检出限
	苯—乙醇吸收液吸收黄磷尾气,硝酸银溶液显色,分光光度法定量 ^[17]	该方法针对尾气中黄磷的测定,且 PH ₃ 会对测定产生干扰。	0.2 mg/L
气相色谱法	甲苯一次萃取, NPD 或 FPD 检测器检测, 外标法定量 ^[18]	该方法快速、灵敏、选择性好, 但要求气相色谱配置不太常用的检测器, 对仪器条件要求较高, 有些地区不易推广。	0.04 µg/L (NPD 取样 250 ml) 0.1 µg/L (FPD 取样 250 ml)
	正己烷萃取, 浓缩后 NPD 检测器检测, 外标法定量 ^[19]	该方法快速、灵敏、选择性好, 但要求气相色谱配置不太常用的检测器, 对仪器条件要求较高, 有些地区不易推广。	0.178 µg/L (萃取时样品与萃取剂的相比为 10: 1)
	正己烷萃取, 浓缩后, FPD 检测器检测, 外标法定量 ^[20]	该方法快速、灵敏、选择性好, 但要求气相色谱配置不太常用的检测器, 对仪器条件要求较高, 有些地区不易推广。	0.02 µg/L (取样 1 L)
气质联用法	二氯甲烷萃取, SIM 方式进行扫描, 内标法定量 ^[21]	方法简单、回收率较高、重现性好。但对于仪器要求较高, 需配置质谱, 不易推广。	0.01 µg/L (取样 100 ml)
	乙酸乙酯和正己烷混合溶剂萃取, SCAN 方式进行扫描, 外标法定量 ^[22]	方法简单、回收率较高、重现性好。但对于仪器要求较高, 需配置质谱, 不易推广。	0.1 µg/L (取样 250 ml)

气相色谱法及气质联用法测定水中黄磷的优点是快速简单、回收率较高、选择性好, 但要求气相色谱配置不太常用的检测器 (NPD、FPD), 或需配置质谱, 对仪器条件及操作人员要求较高, 有些地区不易推广。

用氧化剂将黄磷氧化成磷酸盐, 通过分光光度法进行检测定量是目前使用较多的方法, 仪器操作简单, 易于推广。其中氧化剂的选择尤为重要, 《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法 (暂行)》(HJ 593-2010) 所用的氧化剂不仅能将黄磷氧化为磷酸盐, 同时也会使水体中其它可氧化物质被氧化, 因此导致选择性太差; 氧化剂的使用过程也很重要, 如选择饱和溴水做氧化剂, 文献^[15,16]表明, 用该氧化剂氧化效率虽然能达近 100%, 但溴水毒性大, 对实验人员皮肤和粘膜有强烈刺激和腐蚀作用, 且除溴过程对环境极不友好。卫生部 2001 年 6 月 7 日发布的《关于印发生活饮用水卫生规范的通知》中附件 1《生活饮用水水质卫生规范》和附件 7《生活饮用水检验规范》中也使用了饱和溴水作氧化剂的分析方法, 目前已废止。生活饮用水水质检验方法应按照《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750-2006) 执行, 而该检验方法未规定黄磷的测定方法。

本标准综合考虑选择性、对人体及环境友好等方面, 选择了用高锰酸钾对黄磷进行氧化, 在不同基底, 不同类型的水样中, 黄磷氧化效率虽未达到 100%, 但大量实验证实, 使用高锰酸钾作氧化剂能保持较高且稳定的氧化效率。

3.3 本方法与国内相关标准的联系与区别

本方法与待修订标准及国内相关标准的联系与区别见表6。

表6 本方法与待修订标准及国内相关标准的联系与区别

项目	本方法	HJ 593-2010 (暂行)	HJ 701-2014
方法名称	水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法	水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法	水质 黄磷的测定 气相色谱法
适用范围	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	地表水、地下水、工业废水和生活污水	地表水、地下水、生活污水和工业废水
目标物质	黄磷	单质磷	黄磷
方法原理	用甲苯萃取水样中的黄磷	用甲苯萃取水样中的单质磷	用甲苯萃取水样中的黄磷
	萃取液中黄磷经高锰酸钾溶液氧化成正磷酸盐	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	萃取液经色谱柱分离后,用氮磷检测器(NPD)或火焰光度检测器(FPD)检测
	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	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	
	吸光度与黄磷的含量成正比,用分光光度计测定其吸光度	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	根据色谱峰的保留时间定性,外标法定量。
样品采集与保存	采集样品时,应将样品沿采样瓶壁缓慢流入,充满后盖紧瓶盖。样品于4℃以下冷藏避光。7d内完成分析。	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。	采集样品时,应将样品沿样品瓶壁缓慢流入,充满500ml棕色玻璃瓶,盖紧瓶盖并倒置检查瓶内是否存在气泡。若样品瓶中有气泡,应重新采集。样品在4℃下避光保存,可保存7天。
检出限及测定范围	当取样体积为250ml,在分析波长880nm处,使用光程为30mm比色皿时,方法检出限为0.002mg/L,测定下限为0.008mg/L。	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0.010mg/L,测定上限为0.170mg/L。	取样体积为250ml,使用氮磷检测器(NPD)分析时,检出限为0.04μg/L,测定下限为0.16μg/L;使用火焰光度检测器(FPD)分析时,检出限为0.1μg/L,测定下限为0.4μg/L。
样品含量计算	从校准曲线上查得试样中黄磷的含量减去空白试样中黄磷的含量,计算样品中黄磷的质量浓度(mg/L)。	从校准曲线上计算得到试样中单质磷的含量,计算样品中单质磷的质量浓度(mg/L)。	从校准曲线上计算所得的试样中黄磷的质量浓度减去空白试样的质量浓度,计算样品中黄磷的质量浓度(mg/L)。

项目	本方法	HJ 593-2010 (暂行)	HJ 701-2014
结果表示	测定结果以黄磷计, 单位 mg/L。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。	无	测定结果以黄磷计, 单位 mg/L。使用氮磷检测器 (NPD) 分析时, 测定结果保留小数点后两位; 使用火焰光度检测器 (FPD) 分析时, 测定结果保留小数点后一位。最多保留三位有效数字。
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。	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。	黄磷属剧毒物质, 进入人体可引起急性中毒, 避免接触皮肤和衣物, 样品萃取时在通风橱内进行。
废物处理	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。	无	实验过程中产生的所有废液应置于密闭容器中保存, 委托有资质的单位进行处理。

4 标准修订的基本原则和技术路线

4.1 标准修订的基本原则

本标准修订参考国内外标准及文献的方法技术, 考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况, 确保方法标准的科学性, 先进性, 可行性和可操作性, 并符合《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环法规(2020)4号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求。标准修订的基本原则如下:

(1) 方法的检出限和测定范围满足相关生态环境标准和生态环境工作的要求。

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)要求进行方法检出限和测定范围的测定。根据本实验室仪器结果、6家方法验证单位测定结果给出结果综合确定, 确保本标准方法能满足后续国内相关标准和环保工作的要求。对于浓度较低的黄磷样品, 可采用标准《水质 黄磷的测定 气相色谱法》(HJ 701-2014)进行分析。

(2) 方法准确可靠, 满足各项方法特性指标的要求。

采用标准样品、实际样品对本标准方法进行分析验证。选取6家通过资质认定或实验室认可的实验室进行方法验证, 以确保本标准方法采用的分析技术和规定的各项技术指标准确可靠。

(3) 方法具有普遍适用性, 易于推广使用。

本标准前处理方法采用简单易行的液液萃取法，分析使用常见试剂高锰酸钾、钼酸铵、酒石酸锑钾、抗坏血酸等和紫外可见分光光度计检测，制定出适应我国大部分环境监测及相关实验室仪器设备、技术能力的水质中黄磷的钼酸铵分光光度法监测方法标准。

4.2 标准修订的适用范围和主要的技术内容

4.2.1 标准的适用范围

本标准《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》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。

4.2.2 主要技术内容

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）的修订标准，主要依据《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB/T 11893-1989）和《水质 黄磷的测定 气相色谱法》（HJ 701-2014）以及《海洋监测规范 第4部分：海水分析 39.1 磷钼蓝分光光度法》（GB 17378.4-2007），结合我国仪器设备现状和标准要求，研究采用液液萃取后，使用氧化剂将黄磷氧化成磷酸盐，再通过分光光度计准确定量测定，推广简便快捷、易于操作且切实有效的水质黄磷的分析方法。本标准的主要技术内容包括对样品采集和保存条件的研究、样品的前处理条件和分析条件的优化，增加方法干扰与消除、特性指标参数及质量保证和质量控制等内容，以及对方法的正确度、精密度和检出限的验证。

4.3 标准修订的技术路线

本标准的修订工作将依据《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求来严格执行。首先对国内外的分析方法进行调研，分析标准修订的可行性，然后通过一系列实验确定样品测定的目标组分、完善样品采集与保存方法、样品分析条件，考察目标物质的干扰情况，完成特性指标参数优化及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证。修订本标准的技术路线，见图1。

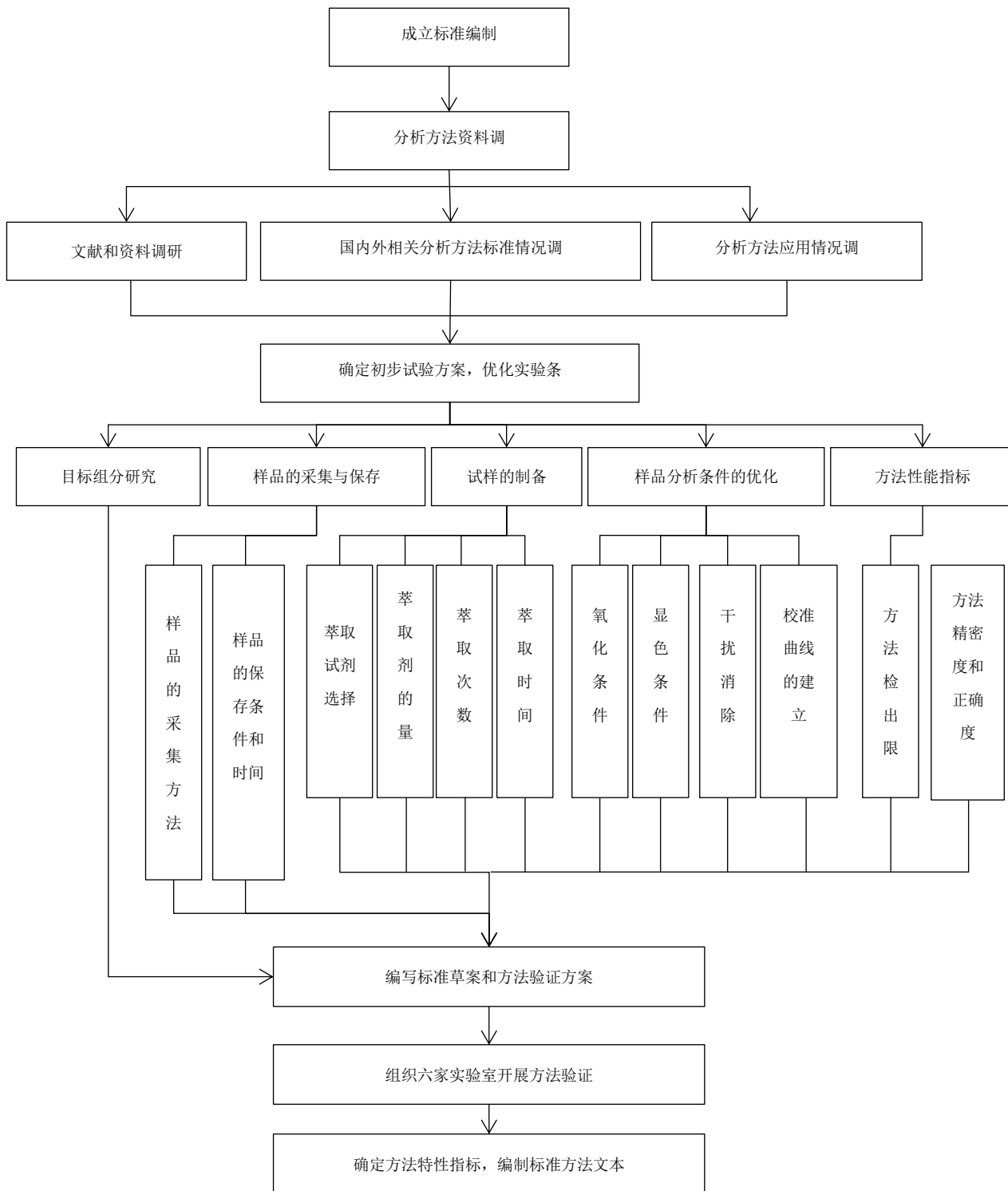


图1 标准修订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准测定的目标物质为黄磷。2015年12月，编制组在江苏省南通环境监测中心内邀请相关专家对标准征求意见稿进行审议时形成对黄磷的规范性描述为：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。

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。

5.2 方法原理

原标准（HJ 593-2010）：用甲苯做萃取剂，萃取样品中的单质磷。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，在波长 690 nm 处，用分光光度计测定其吸光度，计算单质磷的含量。

现标准修订为：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。表 7 对原标准（HJ 593-2010）与现修订标准的方法原理进行对比。

表7 两种方法原理比较

方法名称	《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》 现标准
目标物质	单质磷	黄磷
萃取剂	甲苯	
氧化剂	溴酸钾+溴化钾溶液 高氯酸溶液	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
测定波长	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	880 nm

5.3 试剂和材料

原标准使用了盐酸，高氯酸，甘油，乙酸丁酯，硝酸溶液(1+5)，溴酸钾-溴化钾-高氯酸溶液，钼酸铵溶液 I（2.5%），钼酸铵溶液 II（5%），氯化亚锡溶液，氯化亚锡甘油溶液等，本标准不予采用。原标准的标准曲线采用磷酸二氢钾作为标准物质，现修订的工作曲线采用黄磷作为标准物质。

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。原标准（HJ 593-2010）与现修订标准方法所用的主要试剂和材料见表 8 所示。

- (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。
- (2) 甲苯 (C₇H₈)。
- (3) 无水乙醇 (CH₃CH₂OH)。
- (4) 盐酸： ρ (HCl) = 1.18 g/ml。
- (5) 硫酸： ρ (H₂SO₄) = 1.84 g/ml。
- (6) 抗坏血酸 (C₆H₈O₆)。
- (7) 高锰酸钾 (KMnO₄)：优级纯。
- (8) 钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]。
- (9) 酒石酸锑钾[K(SbO)C₄H₄O₆ · 1/2H₂O]：化学纯。
- (10) 盐酸溶液。盐酸 (4) 和水按照 1:5 的体积比混合。
- (11) 硫酸溶液。硫酸 (5.3.5) 和水按照 1:1 的体积比混合。
- (12) 抗坏血酸-乙醇溶液。

称取 5 g 抗坏血酸 (6)，溶于盛有 200 ml 无水乙醇 (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 (21) 过滤后待用。4 °C 以下冷藏避光可保存 14 d。

- (13) 抗坏血酸溶液： ρ (C₆H₈O₆) = 0.1 g/ml。

称取 10.0 g 抗坏血酸 (6)，用水溶解并定容至 100 ml。该溶液贮于棕色试剂瓶中，于 4 °C 以下冷藏避光可保存 7 d，如不变色可长时间使用。

- (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 (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 (22) 过滤后，滤液贮于棕色瓶中，避光可保存 1 a。

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

称取 13.0 g 钼酸铵 (8)，溶于 100 ml 水中，混匀。

- (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 (9)，溶于 100 ml 水中，混匀。

- (17) 钼酸盐溶液。

在不断搅拌下，将 100 ml 钼酸铵溶液 (15) 缓慢加入已冷却的 300 ml 硫酸溶液 (11) 中，再加入 100 ml 酒石酸锑钾溶液 (16)，混匀。参照 GB/T 11893-1989，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。

- (18) 精制黄磷 (P₄)：纯度 ≥ 99.90%。

黄磷极易自燃，它的着火点极低，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。

- (19) 黄磷标准贮备液： ρ (P₄) ≈ 1000 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 (2)，用万分之一天平准确称重。用镊子夹取适量黄磷 (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 (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 (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。

(20) 黄磷标准使用液： $\rho(P_4) = 10 \text{ mg/L}$ 。

准确量取适量黄磷标准贮备液(19)至100 ml棕色容量瓶中，用甲苯(2)稀释并定容至标线，混匀。参照HJ 701-2014，可于4℃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(12)代替甲苯作为溶剂稀释，保存条件与黄磷标准使用液(20)相同。

(21) 中速定量滤纸，用于过滤抗坏血酸-乙醇溶液。

(22) 砂芯漏斗，用于过滤高锰酸钾溶液。

表8 两种方法主要试剂和材料比较

方法名称	《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》 现标准
萃取剂	甲苯	
氧化剂	溴酸钾-溴化钾溶液、高氯酸	高锰酸钾溶液
显色剂	钼酸铵溶液	钼酸盐溶液
还原剂	氯化亚锡或氯化亚锡甘油溶液	抗坏血酸溶液
标准物质	磷酸二氢钾	黄磷
其它试剂	乙酸丁酯 硝酸 1+5 酚酞指示液 盐酸 1+5	无水乙醇 酒石酸锑钾 盐酸 1+5
材料	防爆沸玻璃珠	中速定量滤纸 砂芯漏斗

5.4 仪器和设备

与原标准(HJ 593-2010)所用主要仪器和设备进行对比，详见表9。

- (1) 采样瓶：1 L 具磨口塞的棕色玻璃瓶。
- (2) 可见分光光度计：配有光程为30 mm的比色皿。
- (3) 水浴恒温振荡器：40℃±2℃。
- (4) 具塞比色管：50 ml。
- (5) 分液漏斗：50 ml、500 ml。
- (6) 具塞锥形瓶：50 ml。
- (7) 一般实验室常用仪器和设备。

表9 两种方法使用仪器和设备比较

方法名称	《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》 现标准
采样瓶	塑料或硬质玻璃瓶	1 L 具磨口塞的棕色玻璃瓶

方法名称	《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》 现标准
分析设备	可见分光光度计：配有光程为 30 mm 的比色皿	
加热设备	电热板	水浴恒温振荡器：40℃±2℃
其它	具塞比色管：50 ml 分液漏斗：100 ml、250 ml 磨口锥形瓶：250 ml	具塞比色管：50 ml 分液漏斗：50 ml、500 ml 具塞锥形瓶：50 ml

5.5 样品

5.5.1 目标组分的确定

原标准的目标组分为单质磷，单质磷包括黄磷和红磷、黑磷。《水和废水监测分析方法》（第四版）中测定的目标组分为元素磷，但实际试验使用的标准物质为黄磷，未用红磷、黑磷作为标准物质进行分析。EPA 7580 气相色谱法，规定了测定水质中的白磷（亦为黄磷）的方法，《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）表 3 集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值中明确规定了黄磷的标准限值。从单质磷的性质可知，黄磷属高毒物质，红磷、黑磷无毒，磷中毒主要是指黄磷中毒^[1]。

2014 年 5 月 23 日，在北京召开的标准编制技术研讨会中，与会专家听取了标准主编单位所作的标准文本及编制说明的内容介绍，经质询、讨论，建议将标准名称修改为“水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法”。本标准编制组根据相关意见，确定了本标准方法测定的目标组分为黄磷，不含红磷、黑磷。

红磷、黑磷熔点高（分别为 590℃、260℃），性质较稳定，黑磷不溶于有机溶剂和水，红磷不易被苯、甲苯、异辛烷等有机溶剂萃取，根据以上性质，编制组选取黄磷、红磷进行测试的可行性研究。

实验过程如下：

（1）称取 3 份红磷，各约 0.1 g，分别加入 100 ml 苯、甲苯、异辛烷中搅拌，将上述 100 ml 苯、甲苯、异辛烷各取 1 ml 上气相色谱仪分析，除溶剂响应峰外，均无红磷色谱峰出现。因此，红磷在上述三种溶剂中均不溶解。

（2）称取 3 份红磷，各约 0.1 g，分别加入 100 ml 纯水中搅拌，分别用 10 ml 苯、甲苯、异辛烷萃取样品并各取 1 ml 上气相色谱仪分析，除溶剂响应峰外，均无红磷色谱峰出现。实验表明，苯、甲苯、异辛烷三种溶剂均不能萃取水中的红磷。

（3）取精制黄磷重复上述（1、2）实验，结果表明黄磷可溶于苯、甲苯、异辛烷，且苯、甲苯、异辛烷能够萃取水中黄磷。

试验结果表明：水中黄磷易被苯、甲苯、异辛烷等有机溶剂萃取并进行色谱分析；红磷熔点高，且红磷不易被上述三种有机溶剂萃取。因此，本方法可以准确测定水质中黄磷，排除了红磷、黑磷等其它单质磷对测定结果的影响。

5.5.2 样品的采集

原标准描述为：样品采集至塑料或硬质玻璃瓶中，采样后调节样品 pH 值为 6~7，48 h

内测定。

本标准中地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水的样品采集分别参照《污水监测技术规范》（HJ 91.1-2019）、《地表水环境监测技术规范》（HJ 91.2-2022）、《地下水环境监测技术规范》（HJ 164-2020）、《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）和《海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输》（GB 17378.3-2007）中的相关规定执行。样品采集至棕色硬质玻璃瓶中，采集样品时，应将样品沿样品瓶壁缓慢流入，充满样品瓶，盖紧瓶盖。考虑到黄磷易氧化且在水中溶解度低的特点，采集样品时样品不能曝气，且一定要采满，不留液上空间，否则须重新采集。每批样品应带全程序空白。

5.5.3 样品的保存

考察了5种不同类型的水样，分别为地表水、工业废水、生活污水、地下水、海水水样，观察时间的变化对样品中黄磷含量的影响。将采集的含黄磷的样品在4℃冰箱保存10d，期间每天取样分析一次，按照标准《水质 黄磷的测定 气相色谱法》（HJ 701-2014）进行测试，观察黄磷浓度变化情况，以此判定样品萃取是否需要在现场进行，是否可以在低温下保存。

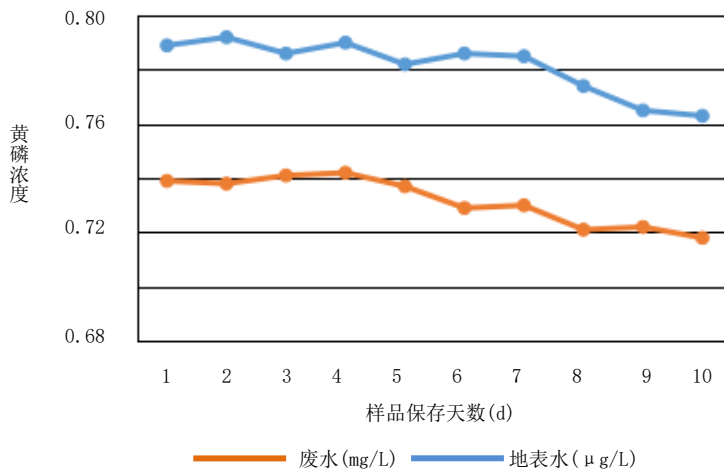


图2 样品黄磷浓度随保存天数变化情况

将含黄磷浓度为0.8 μg/L的清洁水样品（地表水配制）、0.75 mg/L的废水样品（工业废水配制）在4℃冷藏、避光保存10d，期间每天取样分析一次，分析结果见图2。

将含黄磷浓度为0.8 μg/L的地下水样品（地下水配制）、0.75 mg/L的废水样品（生活污水配制）在4℃冷藏、避光保存10d，期间每天取样分析一次，分析结果见图3。

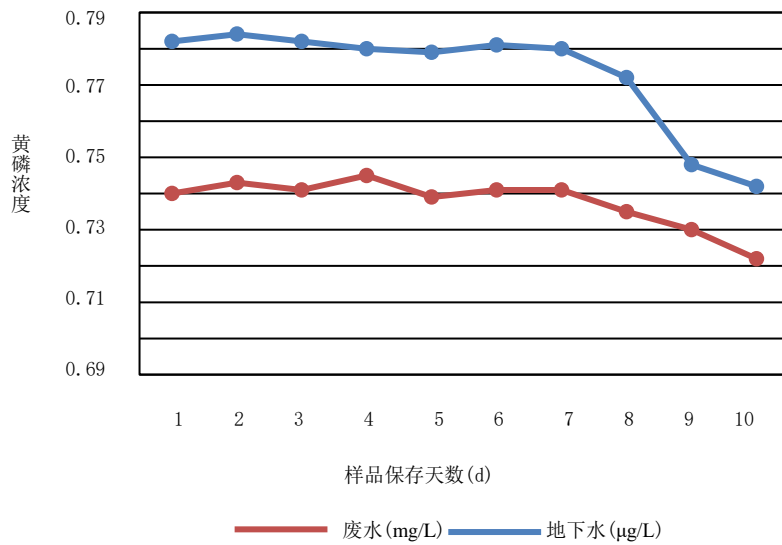


图3 样品黄磷浓度随保存天数变化情况

将含黄磷浓度为 $0.50 \mu\text{g/L}$ 和 0.45mg/L 的海水样品（海水配制）在 4°C 冷藏、避光保存 10 d，期间每天取样分析一次，分析结果见图 4。

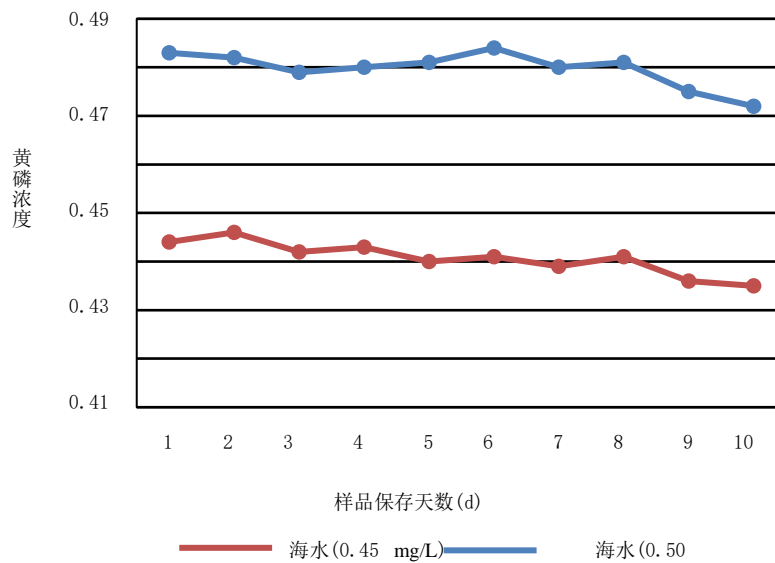


图4 海水样品黄磷浓度随保存天数变化情况

结果表明，样品保存的前 7 天中，黄磷浓度均未明显下降，7 天过后，黄磷浓度呈缓慢下降趋势。因此，样品采集后，萃取完全可按 HJ 701-2014 方法在实验室内进行，无需在现场，以减少现场萃取的不便。综上所述，样品可在 4°C 冷藏、避光保存 7 d。

5.5.4 试样的制备

5.5.4.1 萃取试剂的选择

根据黄磷的性质，苯、甲苯、异辛烷这3种有机溶剂对水中黄磷萃取效率均较高，均可作为萃取水中黄磷的萃取剂，但考虑到苯毒性大，异辛烷易燃，因此本实验选用甲苯作萃取剂。

5.5.4.2 样品与萃取剂的相比

分别测定 916 $\mu\text{g/L}$ 和 9.16 $\mu\text{g/L}$ 高低 2 种浓度的样品，按照样品与萃取剂体积比 1: 1、5: 1、25: 1 进行萃取效率测定实验，结果如表 10 所示。

表10 样品萃取体积比与回收率关系表

样品浓度 ($\mu\text{g/L}$)	回收率 (%)		
	体积比 1:1	体积比 5:1	体积比 25:1
9.16	95.2	92.4	89.5
	96.3	94.7	94.2
	89.8	93.5	87.0
	90.2	94.2	92.0
	94.3	91.0	97.1
	96.5	89.6	88.7
916	101	102	97.5
	95.8	98.8	98.5
	102	95.6	96.4
	96.8	93.5	101
	98.8	99.8	92.1
	95.4	100	94.6

样品浓度为 9.16 $\mu\text{g/L}$ 时，样品与萃取剂体积比为 1: 1、5: 1、25: 1 的回收率范围分别为 89.8%~96.5%、89.6%~94.7%、87.0%~97.1%；样品浓度为 916 $\mu\text{g/L}$ 时，样品与萃取剂体积比为 1: 1、5: 1、25: 1 的回收率范围分别为 95.4%~102%、93.5%~102%、92.1%~101%。结果表明，样品与萃取剂的体积比在以上范围内萃取高低两种浓度样品均无明显影响。参照 HJ 701-2014，考虑到分析方法的检出限，本方法采用 25: 1 的萃取体积比萃取样品。

5.5.4.3 萃取次数

取 916 $\mu\text{g/L}$ 、9.16 $\mu\text{g/L}$ 高低 2 种浓度的样品，进行萃取次数实验，测定萃取次数对萃取结果的影响，选取最佳萃取次数。用 916 $\mu\text{g/L}$ 、9.16 $\mu\text{g/L}$ 的样品进行两次萃取实验，样品第一次萃取后将有机相转移，剩下的样品再进行第二次萃取，分别测定两次萃取的回收率。

表11 样品萃取次数与回收率关系表

样品浓度 (μg/L)	回收率 (%)	
	一次	二次
9.16	89.5	0.0
	94.2	0.0
	87.0	0.0
	92.0	0.0
	97.1	0.0
	88.7	0.0
916	97.5	0.2
	98.5	0.0
	96.4	0.7
	102	0.0
	92.1	0.1
	94.6	0.0

如表 11 所示, 样品浓度为 9.16 μg/L 时, 样品一次萃取的回收率范围为 87.0%~97.1%, 二次萃取的回收率均为 0.0%; 样品浓度为 916 μg/L 时, 样品一次萃取的回收率范围为 92.1%~102%, 二次萃取的回收率范围为 0.0%~0.7%。实验表明, 一次萃取基本上就可将样品中的黄磷全部转移到萃取剂中, 回收率为 87.0%~102%。因此, 本方法萃取一次即可。

5.5.4.4 萃取时间

取 916 μg/L 和 9.16 μg/L 高低 2 种浓度的样品, 按 25: 1 样品与萃取剂的体积比萃取, 萃取时间分别为 1 min、2 min、3 min、4 min、5 min、6 min、7 min、8 min、9 min、10 min。萃取时间与样品黄磷响应值的关系如图 5 所示。

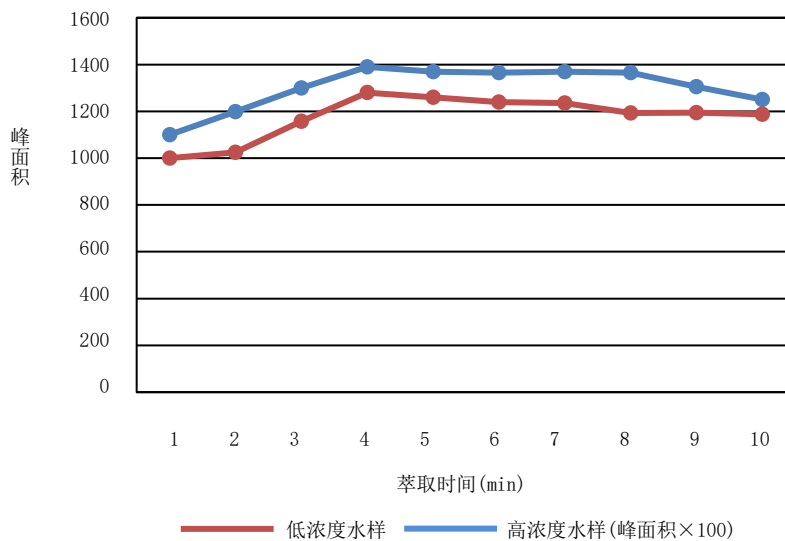


图5 萃取时间与黄磷测定值 (峰面积) 的关系

结果表明，萃取时间在 4 min 时，样品响应值达到最大，之后，随着萃取时间的增加，黄磷响应值趋于稳定，因此本方法萃取时间确定为 4 min。

5.5.4.5 两种方法萃取过程的比较

原标准（HJ 593-2010）与现修订标准详细的萃取过程对比，见表 12 所示。

表12 两种方法萃取过程比较

方法名称	《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》 现标准
萃取试剂	甲苯	甲苯
取样量	100 ml（视样品中磷含量而定）	250 ml（视样品中黄磷含量而定）
调节 pH 值	采样时调节 pH 值至 6~7	调节 pH 值至 6~7
萃取剂的量	25 ml 甲苯，充分震荡 5 min 15 ml 甲苯，重复萃取 2 min	10 ml 甲苯，振摇 4 min
样品与萃取剂体积比	5: 2	25: 1
萃取次数	2	1
萃取时间	>7 min	4 min

5.6 分析步骤

5.6.1 氧化剂的选择

氧化剂的选择原则是：一是氧化剂对黄磷的氧化效率要高并且氧化剂不能与水体中其它有机干扰物质发生反应；二是氧化剂必须溶于水，不溶于有机溶剂；三是常温常压下能将黄磷氧化为含氧酸根离子溶解于水溶液，而不与其它有机干扰物发生反应。

目前，实验室比较常用的几种氧化剂有：溴水、过硫酸钾、溴酸钾-溴化钾、高氯酸、高锰酸钾和高锰酸钾+硫酸等。通过试验考察以上氧化剂的适用性，实验方法为：在锥形瓶中加入黄磷标准使用液 3 ml，相当于样品中含 30 μg 黄磷，然后分别加入溴水、过硫酸钾、溴酸钾-溴化钾、高氯酸、高锰酸钾和高锰酸钾+硫酸等氧化剂各 2 ml，放入水浴恒温振荡器中，40℃水浴恒温振荡 10 min，不同氧化剂的氧化效果见表 13。

表13 不同氧化剂的氧化效果

序号	氧化剂	方法来源	反应现象	结论
1	溴水	《生活饮用水卫生规范》（2001 年）附件 7 生活饮用水检验规范 83.1 钼-锑-抗分光光度法（该方法已废止）	显色	样品测定时，需置于沸水浴中至基本无色，减少溴在水中的残留，避免溴的存在影响正常显色。溴水毒性大，对皮肤和粘膜有强烈刺激和腐蚀作用。

序号	氧化剂	方法来源	反应现象	结论
2	过硫酸钾	《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》 (GB/T 11893-1989)	未显色	氧化性不够强,无法将黄磷完全氧化成磷酸盐,无法定量测定水中的黄磷。
3	溴酸钾-溴化钾和高氯酸	《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法(暂行)》 (HJ 593-2010)	未显色	(1) 加入高氯酸后,有大量盐析出无法进行后续操作。 (2) 氧化性过强,可能将样品中的有机磷氧化成磷酸盐,带来正干扰 ^[18] 。 (3) 溴酸钾-溴化钾、高氯酸具有腐蚀性,高氯酸与有机物的混合物经加热可能发生爆炸,操作风险高。 按原标准方法进行实验,不能正常显色,无法定量测定水中黄磷。
4	高锰酸钾+硫酸(1+1)	经文献报道 ^[23] ,高锰酸钾在酸性条件下,氧化效果较强	酸性条件下,加入高锰酸钾溶液,紫色瞬间消失	酸性条件下,高锰酸钾优先与甲苯发生氧化反应,干扰黄磷的测定,无法定量测定水中的黄磷。
5	高锰酸钾	经文献报道 ^[24] ,高锰酸钾作为实验室常用氧化剂,氧化效果较好	显色	可以定量测定水中的黄磷。

实验结果表明,使用高锰酸钾作氧化剂时,可以定量测定样品中的黄磷。因此,选择高锰酸钾作氧化剂。

5.6.2 氧化条件的选择

5.6.2.1 加热设备的选择

考虑到黄磷的化学性质,加热温度不能太高,而且,加热过程中,需不停振荡,提升氧化效率,因此,加热设备由电热板变为水浴恒温振荡器。实验加热装置及效果见表14。

表14 加热装置及效果

序号	设备	效果
1	全温数显超级恒温水浴锅	无法实现振荡功能,采用人工振荡重现性较差
2	磁力加热搅拌器	无法准确控制加热温度
3	水浴恒温振荡器	温控准确,设备自动振荡,确保实验条件一致

实验表明,使用水浴恒温振荡器时可以精准控制温度且温度保持恒定,设备可以自动振荡,可操作性强,实验结果的重现性较好。因此,选择水浴恒温振荡器,振荡幅度调至以锥形瓶中样品不溅出的最大振幅为准。

5.6.2.2 氧化温度的选择

在 50 ml 锥形瓶中加入黄磷标准使用液 4 ml,相当于样品中含 40 μg 黄磷,加入 10 g/L 高锰酸钾溶液 2 ml,置于水浴恒温振荡器中,水浴恒温振荡 30 min,水浴温度分别调至为 18 $^{\circ}\text{C}$ 、30 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 时,进行比较实验,结果见表 15。

表15 氧化温度对样品吸光度的影响

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	18	30	40	50	60
吸光度 (A)	0.511	0.702	0.813	0.810	0.799

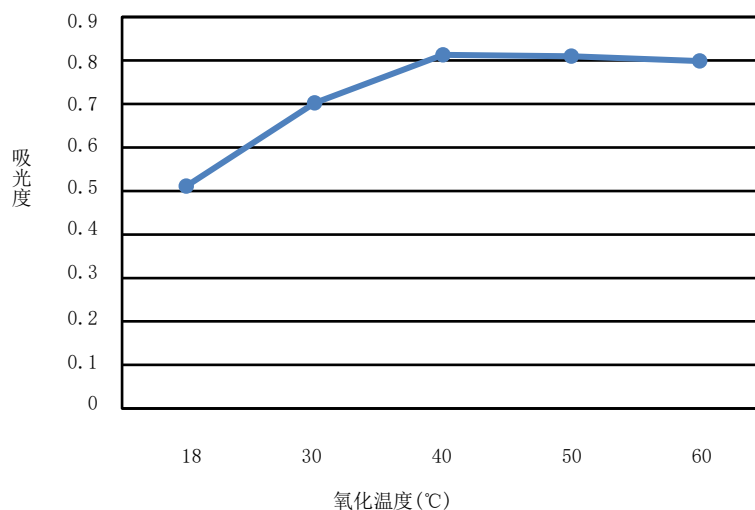


图6 氧化温度对样品吸光度的影响

如图 6 所示,随着水浴温度的升高,吸光度值增加,温度增加至 40 $^{\circ}\text{C}$ 后的吸光度值趋于平稳,另外温度越高会加快甲苯的挥发,污染实验室,因此,选择 40 $^{\circ}\text{C}$ 为最佳水浴温度。

5.6.2.3 氧化时间的选择

在 50 ml 锥形瓶中加入黄磷标准使用液 4 ml,相当于样品中含 40 μg 黄磷,加入 10 g/L 高锰酸钾溶液 2 ml,将锥形瓶置于水浴恒温振荡器中,水浴温度设置为 40 $^{\circ}\text{C}$,水浴振荡时间分别为 5 min、10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、60 min 时进行比较实验,结果见表 16。

表16 氧化时间对样品吸光度的影响

时间 (min)	5	10	20	30	40	50	60
吸光度 (A)	0.467	0.488	0.645	0.814	0.811	0.812	0.810

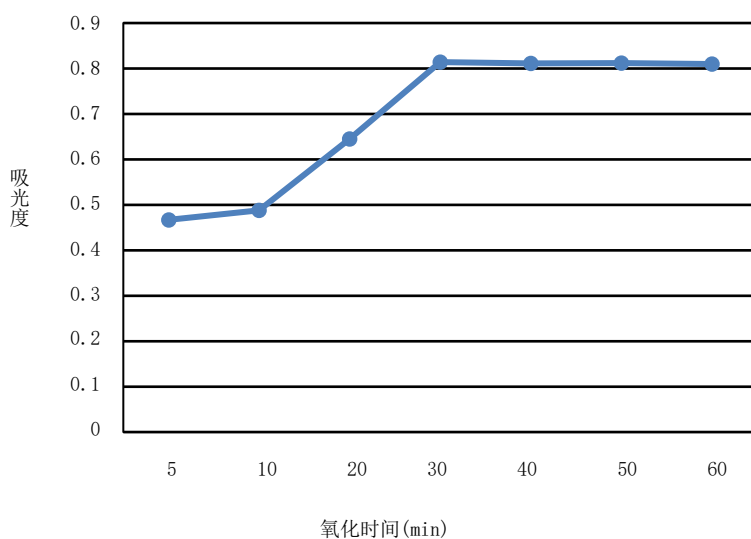


图7 氧化时间对样品吸光度的影响

如图 7 所示，随着氧化时间的增加，氧化效率增加，吸光度值逐渐升高，氧化时间为 30 min 时，吸光度值最高。30 min 后，随着氧化时间的增加，氧化效率基本保持不变。因此，30 min 为最佳氧化时间。

5.6.2.4 氧化剂量的选择

在锥形瓶中加入黄磷标准使用液 2.0 ml、4.0 ml，相当于样品中含 20 μg 、40 μg 黄磷，分别加入 10 g/L 高锰酸钾溶液 0.50 ml，1.00 ml，2.00 ml，2.50 ml，3.00 ml，5.00 ml，将锥形瓶置于水浴恒温振荡器中，加热温度 40 $^{\circ}\text{C}$ ，氧化时间 30 min 的条件下，进行比较实验，数据见表 17。

表17 氧化剂加入量对样品吸光度的影响

吸光度 (A)	高锰酸钾溶液加入量					
	0.50 ml	1.00 ml	2.00 ml	2.50 ml	3.00 ml	5.00 ml
黄磷含量 20 μg	0.235	0.408	0.413	0.412	0.414	氧化反应完成后，抗坏血酸无法将过量的高锰酸钾完全还原，有紫色残留影响显色效果。
黄磷含量 40 μg	0.244	0.421	0.809	0.807	0.808	

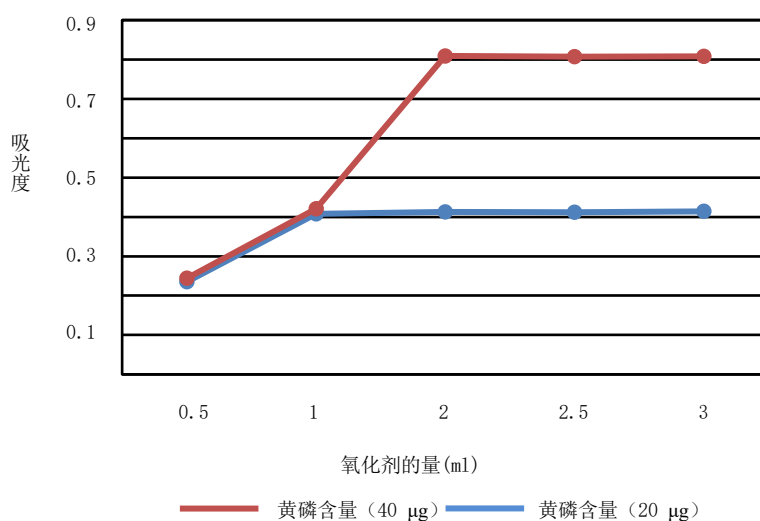


图8 氧化剂的量对样品吸光度的影响

加入 0.50 ml 高锰酸钾，经过反应后，高锰酸钾颜色变浅；加入 1.00 ml 高锰酸钾，经过反应后，40 µg 与 20 µg 的吸光度值相近；加入 3.00 ml 高锰酸钾与加入 2.00 ml 高锰酸钾经过反应后的吸光度值相近；加入 5.00 ml 高锰酸钾，经过反应后，抗坏血酸无法将过量的高锰酸钾完全还原，影响后续操作。如图 8 所示，加入高锰酸钾 2.00 ml、2.50 ml、3.00 ml 后测定的吸光度值相近，考虑到氧化剂量的选择既要稍过量能将较高浓度的黄磷氧化，又不能太多，影响抗坏血酸的还原效果，因此，选择加入 10 g/L 高锰酸钾 2 ml 为最佳。

5.6.2.5 两种方法氧化条件的比较

原标准（HJ 593-2010）与现修订标准氧化条件的比较，见表 18 所示。

表18 两种方法萃取过程比较

方法名称	《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》 现标准
加热设备	电热板 (有效面积小, 处理样品量有限, 实验结果的均一性不强)	水浴恒温振荡器 (温控准确, 实现了自动振荡, 确保实验条件一致, 减少了随机误差)
氧化温度	未提出	40℃
氧化时间	未明确	30 min
氧化剂加入量	10~15ml 溴酸钾-溴化钾溶液 2 ml (1+1) 硫酸 2 ml 高氯酸	2 ml 高锰酸钾溶液

5.6.3 显色条件的选择

5.6.3.1 还原剂的选择

在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸铵、酒石酸锑氧钾反应，生成磷钼杂多酸，须经还原剂还原生成蓝色络合物后进行比色分析。

原标准选用氯化亚锡甘油溶液为还原剂。样品中单质磷含量大于 0.05 mg/L 时，加入 2 ml 钼酸铵溶液（2.5%）及 1 ml 氯化亚锡甘油溶液混匀，在 690 nm 处比色；单质磷含量小于 0.05 mg/L 时，加入 3 ml（1+5）硫酸溶液，7 ml 钼酸铵溶液（5%）和 10 ml 乙酸丁酯，弃去水相，向有机相加入 2 ml 氯化亚锡溶液混匀，在 720 nm 处比色。《水和废水监测分析方法》（第四版）中已明确指出，以氯化亚锡为还原剂，灵敏度较低，且干扰较多。

本标准参照《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB/T 11893-1989），将此部分修订为：加入 1 ml 抗坏血酸溶液混匀，30 s 后加入 2 ml 钼酸盐溶液，充分混匀，室温下放置 15 min。波长的选择参照《海洋监测规范 第 4 部分：海水分析 39.1 磷钼蓝分光光度法》（GB 17378.4-2007），在波长 880 nm 处，使用光程为 30 mm 比色皿进行比色。选择抗坏血酸为还原剂稳定性好，抗干扰能力强，提高了显色反应的抗干扰性。通过实验，分别测试抗坏血酸和氯化亚锡的显色灵敏度，选取合适的还原剂。

分别用氯化亚锡和抗坏血酸为还原剂进行显色反应，测定不同波长下不同黄磷含量样品的吸光度值，测试结果见表 19、表 20。

表19 氯化亚锡作还原剂时的波长-吸光度扫描试验结果

波长	黄磷样品（ μg ）的吸光度（A）						
	0 μg	1.00 μg	2.00 μg	4.00 μg	12.0 μg	20.0 μg	40.0 μg
690 nm	0.009	0.032	0.045	0.083	0.225	0.369	0.708
700 nm	0.009	0.029	0.043	0.081	0.223	0.368	0.707
800 nm	0.008	0.023	0.032	0.056	0.156	0.254	0.550
880 nm	0.008	0.013	0.021	0.045	0.111	0.179	0.389

表20 抗坏血酸作还原剂时的波长-吸光度扫描试验结果

波长	黄磷样品（ μg ）的吸光度（A）						
	0 μg	1.00 μg	2.00 μg	4.00 μg	12.0 μg	20.0 μg	40.0 μg
690 nm	0.002	0.016	0.032	0.063	0.188	0.302	0.594
700 nm	0.003	0.018	0.037	0.066	0.183	0.318	0.603
800 nm	0.002	0.017	0.030	0.058	0.164	0.274	0.544
880 nm	0.003	0.021	0.043	0.083	0.242	0.413	0.814

用抗坏血酸作还原剂时，波长从 500 nm~1000 nm 范围内，选取 690 nm、700 nm、800 nm、880 nm 四个波段进行试验，发现磷钼蓝波峰出现两个，一为 700 nm，二为 880 nm，在原标准选定的 690 nm 处波长处并未出现峰值。根据吸光度值也可以看出波长灵敏度为 880

nm>700 nm>690 nm>800 nm。用氯化亚锡作还原剂时在波长 690 nm 处有最大波峰，吸收波长增大时其吸光度值降低，其波长灵敏度 690 nm>700 nm>800 nm>880 nm，与磷钼蓝显色的理论吸收波峰不一致，其原因为氯化亚锡还原后显色时产生了黄色的干扰，导致了吸光度值随波长的增大吸光度值反倒降低。综上所述，用抗坏血酸作为还原剂显色，没有色度的干扰，分析效果更好，且在 880 nm 处灵敏度更高，如图 9 所示。

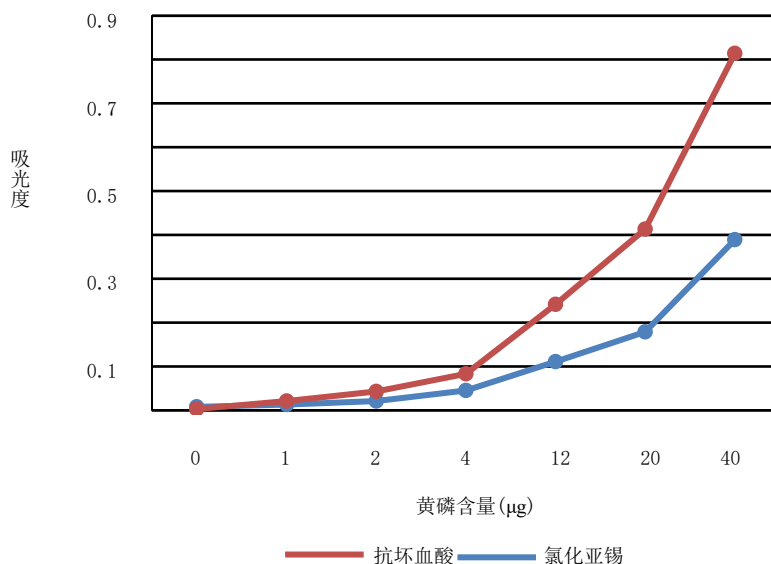


图9 波长 880 nm 处不同还原剂对试验结果的影响

因此，选择抗坏血酸作为还原剂，880 nm 作为分析波长^[25]。

参照 GB/T 11893-1989，10% 抗坏血酸溶液贮于棕色试剂瓶中，于 4 °C 以下冷藏避光可保存几周，如不变色可长时间使用。

5.6.3.2 钼酸铵量的选择

钼酸铵的加入量对反应体系的反应速度及空白吸光度有很大的影响。研究表明，当反应体系中具备过量的钼酸铵才能使反应安全进行，但若钼酸铵的量增加，空白吸光度由 0.001 增加至 0.011。因此钼酸铵溶液的浓度应考虑标准曲线的上限的标准溶液的浓度及空白吸光度，在保证空白吸光度要求的情况下，尽量使钼酸铵溶液过量以满足高浓度的样品，同时避免不必要的浪费^[26]。考虑上述因素，本标准依据《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB/T 11893-1989）方法规定，配制钼酸铵溶液，加入量为 2 ml。

5.6.3.3 显色条件的选择

一般来说，使用显色反应测定目标化合物时，均需要注意显色反应的温度和时间，本文通过研究不同的反应温度和显色稳定时间，得出不同的温度需要显色的最佳时间和显色剂的稳定时间。

(1) 显色反应温度的影响

文献^[26]分别在 10 °C、20 °C、30 °C 的温度下，测定同一浓度的标准样品，并分别测定

空白吸光度。结果表明，温度越高反应速度越快，20℃以下需要显色 25 min，20℃以上需要显色 15 min 以上反应才能完全。通过试验，温度对空白吸光度的影响较小。

(2) 显色时间的影响

文献^[26]通过试验发现，保持环境温度不变，测定同一浓度的标准样品，并分别测定空白吸光度，研究不同的显色时间对反应的影响。结果表明，显色完全后稳定时间为 2 h，因此，应在显色完全后尽快比色。

《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893-1989) 标准规定，显色条件为在室温下放置 15 min，当显色时室温低于 13℃时，可在 20℃~30℃水浴中显色 15 min。

因此，本标准规定，显示条件为在室温下放置 15 min，当显色时室温低于 13℃时，可在 20℃~30℃水浴中显色 15 min，显色完全后 2h 内完成比色。

5.6.4 干扰的消除

5.6.4.1 有机磷酸酯类物质的干扰

选取 5 种有机磷酸酯类物质（敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷）做干扰试验。配制黄磷含量分别为 0.00 μg、20.0 μg 的样品，在样品中分别加入 0.00 μg，1.00 μg，10.0 μg，100 μg，200 μg 不同含量的有机磷酸酯类物质，观察其加入量对黄磷测得值的影响。

表21 有机磷酸酯类物质的干扰试验结果

编号	样品1	加标1	样品2	加标2	样品3	加标3	样品4	加标4	样品5	加标5
黄磷含量 (μg)	0.00	20.0	0.00	20.0	0.00	20.0	0.00	20.0	0.00	20.0
敌敌畏加入量 (μg)	0.00		1.00		10.0		100		200	
黄磷测得值 (μg)	0.00	19.8	0.00	19.8	0.00	19.2	0.00	19.0	0.00	19.7
回收率 (%)	99.0		99.0		96.0		95.0		98.5	
乐果加入量 (μg)	0.00		1.00		10.0		100		200	
黄磷测得值 (μg)	0.00	19.7	0.00	19.3	0.00	19.2	0.00	19.0	0.00	19.8
回收率 (%)	98.5		96.5		96.0		95.0		99.0	
对硫磷加入量 (μg)	0.00		1.00		10.0		100		200	
黄磷测得值 (μg)	0.00	19.4	0.00	19.7	0.00	19.1	0.00	19.0	0.00	19.8
回收率 (%)	97.0		98.5		95.5		95.0		99.0	

编号	样品1	加标1	样品2	加标2	样品3	加标3	样品4	加标4	样品5	加标5
甲基对硫磷加入量 (µg)	0.00		1.00		10.0		100		200	
黄磷测得值 (µg)	0.00	19.6	0.00	19.8	0.00	19.0	0.00	19.2	0.00	19.6
回收率 (%)	98.0		99.0		95.0		96.0		98.0	
马拉硫磷加入量 (µg)	0.00		1.00		10.0		100		200	
黄磷测得值 (µg)	0.00	19.3	0.00	19.4	0.00	19.8	0.00	18.9	0.00	19.5
回收率 (%)	96.5		97.0		99.0		94.5		97.5	

实验结果见表 21。有机磷酸酯类物质含量的增加并未影响黄磷含量的测定，因此，敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷等有机磷酸酯类物质含量 $\leq 200 \mu\text{g}$ 时，不干扰测定。

5.6.4.2 还原性物质的干扰

为了试验水中还原性物质对黄磷测定的影响，以化学需氧量为表征进行实验。分别取化学需氧量为 128 mg/L、261 mg/L、357 mg/L、510 mg/L、666 mg/L（方法依据为 HJ 828-2017）的工业废水样品，样品中均未检出黄磷，在样品中均加入 4 ml 浓度为 10 µg/ml 的黄磷标准溶液进行加标实验，回收率范围为 80.5%~93.5%，实验结果见表 22。

表22 化学需氧量的干扰试验结果

编号	样品1	加标1	样品2	加标2	样品3	加标3	样品4	加标4	样品5	加标5
黄磷含量 (µg)	0.00	40.0	0.00	40.0	0.00	40.0	0.00	40.0	0.00	40.0
COD 含量 (mg/L)	128	—	261	—	357	—	510	—	666	—
黄磷测得值 (µg)	0.00	35.8	0.00	33.9	0.00	32.2	0.00	33.6	0.00	37.4
回收率 (%)	89.5		84.8		80.5		84.0		93.5	

实验表明，化学需氧量的含量在 600 mg/L 以下对黄磷的测定没有影响。一般情况下，COD 值过高的废水样品基底较复杂，对于成分较为复杂的工业废水样品，实验过程中发生乳化现象且无法正常破乳的，建议将样品稀释后测定或根据标准《水质 黄磷的测定 气相色谱法》（HJ 701-2014）进行测定。

5.6.4.3 色度的干扰

取色度为 8 倍, 32 倍, 60 倍, 100 倍(方法依据为 GB/T 11903-1989)的工业废水样品, 样品中均未检出黄磷, 在样品中分别加入 2 ml 浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的黄磷标准溶液进行加标试验, 回收率分别为 86.5%、81.0%、82.5%、91.0%, 实验结果见表 23。实验表明, 甲苯萃取水样的过程未受到色度的干扰, 对不同色度的水样进行加标回收试验的效果良好, 色度的增加并未影响样品的加标回收率结果, 因此, 试样中的色度 ≤ 100 倍时对实验结果无干扰, 无需做补偿校正。

表23 色度的干扰试验结果

编号	样品 1	加标 1	样品 2	加标 2	样品 3	加标 3	样品 4	加标 4
黄磷含量 (μg)	0.00	20.0	0.00	20.0	0.00	20.0	0.00	20.0
色度 (倍)	8	—	32	—	60	—	100	—
黄磷测得值 (μg)	0.00	17.3	0.00	16.2	0.00	16.5	0.00	18.2
回收率 (%)	86.5		81.0		82.5		91.0	

5.6.4.4 浊度的干扰

取浊度为 20 NTU、40 NTU、80 NTU、100 NTU (方法依据为 HJ 1075-2019) 的工业废水样品, 样品中均未检出黄磷, 在样品中分别加入 2 ml 浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的黄磷标准溶液进行加标实验, 回收率分别为 80.5%、92.0%、84.0%、93.5%, 实验结果见表 24。实验表明, 甲苯萃取水样的过程未受到浊度的影响, 对不同浊度的水样进行加标回收试验效果良好, 样品浊度较高时, 对样品的加标回收率结果没有影响, 因此, 样品中的浊度 ≤ 100 NTU 时对实验结果无干扰, 无需做补偿校正。

表24 浊度的干扰试验结果

编号	样品 1	加标 1	样品 2	加标 2	样品 3	加标 3	样品 4	加标 4
黄磷含量 (μg)	0.00	20.0	0.00	20.0	0.00	20.0	0.00	20.0
浊度 (NTU)	20	—	40	—	80	—	100	—
黄磷测得值 (μg)	0.00	16.1	0.00	18.4	0.00	16.8	0.00	18.7
回收率 (%)	80.5		92.0		84.0		93.5	

5.6.4.5 盐度的干扰

盐度指单位质量海水中所含盐类物质的质量。据文献记载^[27], 表层海水盐度的平均值约为 3.5%。标准编制组制备了盐度分别为 0.0%、0.5%、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0% 的水

样，并在样品中分别加入 2 ml 浓度为 10 $\mu\text{g/ml}$ 的黄磷标准溶液进行加标实验。

表25 盐度的干扰试验结果

盐度	黄磷含量 (μg)		回收率 (%)
	样品	加标样品	
0.0%	0.00	17.6	88.0
0.5%	0.00	18.7	93.5
1.0%	0.00	17.8	89.0
2.0%	0.00	17.9	89.5
3.0%	0.00	18.6	93.0
4.0%	0.00	18.7	93.5
5.0%	0.00	18.1	90.5

实验结果见表 25，样品盐度在 0.0%~5.0%时，样品的加标回收率范围在 88.0%~93.5%之间，对不同盐度的水样进行加标回收试验效果良好。因此，样品中的盐度 $\leq 5.0\%$ 时，对实验结果无干扰，无需做补偿校正。

5.6.4.6 其它物质的干扰

参照 GB/T 11893-1989，使用钼酸铵分光光度法测定水中的总磷时，砷含量大于 2 mg/L 有干扰，硫化物含量大于 2 mg/L 有干扰，六价铬含量大于 50 mg/L 有干扰。我国现有地表水、地下水、生活污水、工业废水及海水环境质量标准对砷、硫化物、六价铬的标准限值，见表 26。

表26 砷、硫化物、六价铬的标准限值

相关环保标准名称	涉及污染物项目	标准限值 (mg/L)
《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)	砷	V类 0.1
	硫化物	V类 1.0
	六价铬	V类 0.1
《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)	砷	最高允许排放 0.5
	硫化物	三级标准 2.0
	六价铬	最高允许排放 0.5
《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)	砷	V类 >0.5
	硫化物	V类 >0.10
	六价铬	V类 >0.10
《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287-2012)	硫化物	1.0
	六价铬	0.5
《海水水质标准》(GB 3097-1997)	砷	第四类 ≤ 0.050
	硫化物	第四类 ≤ 0.25

相关环保标准名称	涉及污染物项目	标准限值 (mg/L)
	六价铬	第四类≤0.050

根据各标准排放限值要求,标准编制组通过试验讨论了砷、硫化物、六价铬三种物质对本标准实验过程的影响。

(1) 砷的干扰

标准编制组制备了砷含量分别为 0.0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L 的水样,并在样品中分别加入 2 ml 浓度为 10 μg/ml 的黄磷标准溶液进行加标实验。

表27 砷的干扰试验结果

砷含量	黄磷含量 (μg)		回收率 (%)
	样品	加标样品	
0.0 mg/L	0.00	18.4	92.0
0.5 mg/L	0.00	17.6	88.0
1.0 mg/L	0.00	18.8	94.0
2.0 mg/L	0.00	17.4	87.0
3.0 mg/L	0.00	18.6	93.0

实验结果见表 27,样品中砷含量在 0.0 mg/L~3.0 mg/L 时,样品的加标回收率范围在 87.0%~94.0%之间,对砷含量不同浓度的水样进行加标回收试验效果良好。因此,样品中的砷含量≤3.0 mg/L 时对实验结果无干扰,无需做补偿校正。

(2) 硫化物的干扰

标准编制组制备了硫化物含量分别为 0.0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、3.0 mg/L 的水样,并在样品中分别加入 2 ml 浓度为 10 μg/ml 的黄磷标准溶液进行加标实验。

表28 硫化物的干扰试验结果

砷含量	黄磷含量 (μg)		回收率 (%)
	样品	加标样品	
0.0 mg/L	0.00	17.2	86.0
0.5 mg/L	0.00	17.2	86.0
1.0 mg/L	0.00	18.0	90.0
2.0 mg/L	0.00	18.5	92.5
3.0 mg/L	0.00	17.6	88.0

实验结果见表 28,样品中硫化物含量在 0.0 mg/L~3.0 mg/L 时,样品的加标回收率范围在 87.0%~94.0%之间,对硫化物含量不同浓度的水样进行加标回收试验效果良好。因此,样品中的硫化物含量≤3.0 mg/L 时对实验结果无干扰,无需做补偿校正。

(3) 六价铬的干扰

标准编制组制备了六价铬含量分别为 0.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L、6.0 mg/L、10.0 mg/L 的水样，并在样品中分别加入 2 ml 浓度为 10 µg/ml 的黄磷标准溶液进行加标实验。

表29 六价铬的干扰试验结果

砷含量	黄磷含量 (µg)		回收率 (%)
	样品	加标样品	
0.0 mg/L	0.00	17.8	89.0
2.0 mg/L	0.00	18.2	91.0
4.0 mg/L	0.00	17.2	86.0
6.0 mg/L	0.00	17.6	88.0
10.0 mg/L	0.00	18.4	92.0

实验结果见表 29，样品中六价铬含量在 0.0 mg/L~10.0 mg/L 时，样品的加标回收率范围在 86.0%~92.0%之间，对六价铬含量不同浓度的水样进行加标回收试验效果良好。因此，样品中的六价铬含量≤10.0 mg/L 时对实验结果无干扰，无需做补偿校正。

5.6.4.7 小结

有机磷酸酯类物质含量≤200 µg 时，不干扰测定。化学需氧量的含量≤600 mg/L 时，不干扰测定。色度≤100 倍时，不干扰测定。浊度≤100 度时，不干扰测定。盐度≤5.0%时，不干扰测定。砷含量≤3.0 mg/L 时，不干扰测定。硫化物含量≤3.0 mg/L 时，不干扰测定。六价铬含量≤10.0 mg/L 时，不干扰测定。水中大多数常见离子对显色的影响可以忽略。

5.6.5 校准曲线的建立

5.6.5.1 原标准 (HJ 593-2010) 校准曲线的建立

原分析方法标准分直接比色法和萃取比色法，均采用磷酸二氢钾作为标准使用液，建立标准曲线。

(1) 直接比色法：单质磷含量大于 0.05 mg/L 的样品，标准曲线按照下列步骤操作。取 8 支具塞比色管，按表 30 配制标准曲线系列。

表30 单质磷直接比色法标准系列

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

分别向每支比色管加水至 50 ml，加入 2 ml 钼酸铵溶液 (2.5%) 及 1 ml 氯化亚锡溶液，混匀。室温在 20 °C 以上，显色 20 min，室温低于 20 °C 时，显色 30 min。在 690 nm 处用 30 mm 比色皿进行比色，以水做参比，读取吸光度。扣除空白试验的吸光度后，以吸收值为纵坐标，磷的质量 (µg) 为横坐标，绘制标准曲线，并计算标准曲线的回归方程。

(2) 萃取比色法：单质磷含量小于 0.05 mg/L 的样品，标准曲线按照下列步骤操作。取 6 支 100 ml 分液漏斗，按表 31 配制标准系列。

表31 单质磷萃取比色法标准系列

编号	0	1	2	3	4	5
磷酸二氢钾标准使用液/ml (2.00 μg/ml)	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
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加水至 50 ml，加入 3 ml (1+5) 硝酸溶液，7 ml 钼酸铵溶液和 10 ml 乙酸丁酯，震荡 1 min，弃去水相，向有机相中加入 2 ml 抗坏血酸溶液，摇匀，再加入 1 ml 无水乙醇，轻轻转动分液漏斗，使水珠下降，放尽水相，将有机相倾入 30 mm 比色皿，在波长 720 nm 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磷的含量绘制标准曲线。

实验参照原标准标准曲线萃取比色法进行实际操作，高中低浓度均未能显色。

5.6.5.2 现修订标准校准曲线的建立

(1) 采用磷酸二氢钾作为标准使用液，制作校准曲线（无萃取和氧化过程）。

按表 32 配制标准系列，具体操作步骤为：取 6 支比色管，分别加入 0 ml、0.50 ml、1.00 ml、3.00 ml、5.00 ml、10.00 ml 磷酸二氢钾标准使用液（2 μg/ml），加水定容至 50 ml。在 50 ml 比色管中加入 1 ml 抗坏血酸溶液混匀，30 s 后加入 2 ml 钼酸盐溶液充分混匀，室温下放置 15 min，在波长 880 nm 处用 30 mm 比色皿进行比色，读取吸光度（ A ）。以去离子水做参比，读取吸光度（ A_0 ）。

表32 磷酸二氢钾比色法校准系列

编号	1	2	3	4	5	6	7
磷酸二氢钾标准使用液/ml (2.00 μg/ml)	0.00	0.50	1.00	3.00	5.00	10.0	12.0
磷含量/μg	0.00	1.00	2.00	6.00	10.0	20.0	24.0
A	0.004	0.038	0.066	0.188	0.309	0.593	0.720
$A - A_0$	0.000	0.037	0.062	0.184	0.305	0.589	0.716
标准曲线	$b=0.0296, a=0.004, r=0.9999$						

(2) 采用黄磷作为标准使用液，制作校准曲线（不含萃取过程）。

按表 33 配制标准系列，制作黄磷校准曲线。

表33 黄磷比色法标准系列（不含萃取过程）

编号	1	2	3	4	5	6	7
黄磷标液/ml (10 μg/ml)	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
黄磷标准含量/μg	0.00	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00

编号	1	2	3	4	5	6	7
A	0.011	0.055	0.119	0.212	0.419	0.628	0.833
A - A ₀	0.000	0.044	0.108	0.201	0.408	0.617	0.822
工作曲线	b=0.0205, a=0.001, r=0.9999						

具体操作步骤为：取 7 只锥形瓶，分别加入 0 ml、0.20 ml、0.50 ml、1.00 ml、2.00 ml、3.00 ml、4.00 ml 黄磷标准使用液（10 μg/ml），每只瓶中用甲苯补至 10 ml，分别加入 10 g/L 高锰酸钾溶液 2 ml，加入去离子水至总体积约 20 ml，放入温度设置为 40℃±2℃的水浴恒温振荡器中，水浴振荡加热 30 min，移入 100 ml 分液漏斗中静置分层，将分液漏斗下层水相移入 50 ml 比色管中，再往分液漏斗中加适量水，手动振荡，静置分层后放出下层水相，如此反复几次直至把分液漏斗中的水相完全移至比色管，加水定容至 50 ml。在 50 ml 比色管中加入 1 ml 抗坏血酸溶液混匀，30 s 后加入 2 ml 钼酸盐溶液充分混匀，室温下放置 15 min，在波长 880 nm 处用 30 mm 比色皿进行比色，读取吸光度（A）。以去离子水做参比，读取吸光度（A₀）。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。

（3）采用黄磷作为标准使用液，制作校准曲线（含萃取过程）。

按表 34 配制标准系列于 500 ml 分液漏斗中，加水至 250 ml。加入 10 ml 甲苯，盖塞拧紧，振摇 4 min，放气，静置分层后弃去下层水相。把分液漏斗中的有机相移入具塞锥形瓶中，分别加入 10 g/L 高锰酸钾溶液 2 ml，加入去离子水至总体积约 20 ml，放入温度设置为 40℃±2℃的水浴恒温振荡器中，水浴振荡加热 30 min，移入 100 ml 分液漏斗中静置分层，将分液漏斗下层水相移入 50 ml 比色管中，再往分液漏斗中加适量水，手动振荡，静置分层后放出下层水相，如此反复几次直至把分液漏斗中的水相完全移至比色管，加水定容至 50 ml。在 50 ml 比色管中加入 1 ml 抗坏血酸溶液混匀，30 s 后加入 2 ml 钼酸盐溶液充分混匀，室温下放置 15 min，在波长 880 nm 处用 30 mm 比色皿进行比色，读取吸光度（A）。以去离子水做参比，读取吸光度（A₀）。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。

表34 黄磷比色法标准系列（含萃取过程）

编号	1	2	3	4	5	6	7
黄磷标液/ml (10 μg/ml)	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
黄磷标准含量/μg	0.00	2.00	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00
A	0.012	0.059	0.115	0.212	0.420	0.626	0.831
A - A ₀	0.000	0.047	0.103	0.200	0.408	0.614	0.819
工作曲线	b=0.0204, a=0.001, r=0.9999						

（4）小结

由表 32 看出，采用磷酸二氢钾作为标准使用液制作黄磷的校准曲线，省却了萃取和氧化的过程，未与样品相同步骤处理，故其制作的校准曲线为标准曲线，表 33 和表 34，使用

的与待分析目标物相同的物质黄磷作为标准溶液，并与样品完全相同的分析处理，故绘制的校准曲线为工作曲线。由于黄磷在测定过程中经过萃取、氧化、水洗转移等过程，因而在整个测定过程中不可避免地存在一定损失。由表 32、表 33 和表 34 看出，测定黄磷的工作曲线与标准曲线相比，斜率有所下降，若使用标准曲线计算，结果会偏低。使用工作曲线，则可以保证标液系列与样品处于完全相同的实验条件下，避免引入系统误差。表 33 和表 34 表明，使用黄磷作标准使用液时，在本标准规定的浓度范围内，黄磷氧化效率是稳定的，校准曲线斜率为 0.0205（无萃取过程）和 0.0204（含萃取过程），斜率范围一致。因此，本标准采用黄磷作为标准溶液建立校准曲线，前处理无需萃取。

5.6.6 实验室内检出限

因空白物质未检出目标物，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，配制浓度值为估计方法检出限的 2~5 倍的样品，具体步骤为向 1 L 空白样品中加入 0.60 ml 黄磷标准使用液（10 mg/L），配制成浓度为 0.006 mg/L 的样品，按照样品分析的全部步骤，分别进行 7 次平行测定。计算其标准偏差 S 。用公式：

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

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；

S —— n 次平行测定的标准偏差。

计算检出限。测定下限为 4 倍检出限。

数据结果见表 35。检出限结果的合理性满足 HJ 168-2010 要求的规定，即样品的浓度高于计算出的方法检出限，且未超过计算出的方法检出限的 10 倍。

表35 检出限、测定下限测试数据表

平行样品编号		试 样
		0.006 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.0052
	2	0.0048
	3	0.0051
	4	0.0054
	5	0.0050
	6	0.0052
	7	0.0046
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.0050
标准偏差 S (mg/L)		0.0003
t 值		3.143
检出限 (mg/L)		0.001
测定下限 (mg/L)		0.004

5.6.7 方法的精密度

5.6.7.1 空白样品精密度试验

配制 3 个浓度水平 0.020 mg/L、0.080 mg/L、0.150 mg/L 的黄磷空白加标水样平行测定 6 次进行精密度实验，按上述优化后的实验条件进行测定，分别计算平均值、标准偏差和相对标准偏差，见表 36。

表36 方法精密度（空白水样加标）

平行号		试样		
		含量 1 (浓度为 0.020mg/L)	含量 2 (浓度为 0.080mg/L)	含量 3 (浓度为 0.150mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.079	0.144
	2	0.019	0.076	0.141
	3	0.017	0.077	0.148
	4	0.018	0.078	0.146
	5	0.018	0.076	0.145
	6	0.019	0.075	0.145
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.018	0.077	0.145
标准偏差 S (mg/L)		0.001	0.001	0.002
相对标准偏差 RSD (%)		5.6	1.3	1.4

5.6.7.2 实际样品精密度试验

实际样品的测定：采集 5 种不同类型的 6 个实际水样，包括 1 个地表水、1 个地下水、1 个生活污水、2 个工业废水（工业废水 1：黄磷水封水；工业废水 2：黄磷生产企业排放废水）和 1 个海水样品，其中黄磷水封水样品中检出黄磷，其余水样中均未检出黄磷。对检出黄磷的工业废水样品 1 平行测定 6 次；对未检出黄磷的样品进行加标测定。地表水和地下水的加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.080 mg/L，生活污水加标浓度为 0.020 mg/L、0.080 mg/L、0.150 mg/L，工业废水样品 2 加标浓度为 0.150 mg/L，海水加标浓度为 0.020 mg/L、0.080 mg/L、0.150 mg/L。每个加标浓度平行测定 6 次，分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数，结果见表 37~表 41。

表37 方法精密度（地表水加标）

平行号		试样	
		含量 1 (浓度为 0.020mg/L)	含量 2 (浓度为 0.080mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.076
	2	0.019	0.078

平行号		试样	
		含量 1 (浓度为 0.020mg/L)	含量 2 (浓度为 0.080mg/L)
	3	0.018	0.077
	4	0.017	0.075
	5	0.016	0.074
	6	0.018	0.078
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.018	0.076
标准偏差 S (mg/L)		0.001	0.002
相对标准偏差 RSD (%)		5.6	2.6

表38 方法精密度（地下水加标）

平行号		试样	
		含量 1 (浓度为 0.020mg/L)	含量 2 (浓度为 0.080mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.073
	2	0.016	0.077
	3	0.016	0.076
	4	0.016	0.075
	5	0.017	0.074
	6	0.016	0.075
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.016	0.075
标准偏差 S (mg/L)		0.001	0.001
相对标准偏差 RSD (%)		6.3	1.3

表39 方法精密度（生活污水加标）

平行号		试样		
		含量 1 (浓度为 0.020mg/L)	含量 2 (浓度为 0.080mg/L)	含量 3 (浓度为 0.150mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.071	0.145
	2	0.019	0.076	0.141
	3	0.017	0.072	0.143
	4	0.016	0.074	0.144
	5	0.018	0.075	0.139
	6	0.017	0.075	0.142
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.017	0.074	0.142
标准偏差 S (mg/L)		0.001	0.002	0.002

平行号	试样		
	含量 1 (浓度为 0.020mg/L)	含量 2 (浓度为 0.080mg/L)	含量 3 (浓度为 0.150mg/L)
相对标准偏差 RSD (%)	5.9	2.7	1.4

表40 方法精密度 (工业废水)

平行号		工业废水 1	工业废水 2 加标
		测定值 (mg/L)	含量 (浓度为 0.150mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.057	0.143
	2	0.055	0.137
	3	0.061	0.146
	4	0.056	0.139
	5	0.053	0.144
	6	0.054	0.145
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.056	0.142
标准偏差 S (mg/L)		0.002	0.004
相对标准偏差 RSD (%)		3.6	2.8

表41 方法精密度 (海水加标)

平行号	试样			
	含量 1 (浓度为 0.020mg/L)	含量 2 (浓度为 0.080mg/L)	含量 3 (浓度为 0.150mg/L)	
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.074	0.143
	2	0.017	0.075	0.142
	3	0.017	0.073	0.146
	4	0.016	0.074	0.145
	5	0.018	0.076	0.140
	6	0.017	0.075	0.141
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.017	0.075	0.143
标准偏差 S (mg/L)		0.001	0.001	0.002
相对标准偏差 RSD (%)		5.9	1.3	1.4

5.6.8 方法的正确度

5.6.8.1 空白样品正确度试验

配制 3 个浓度水平 0.020 mg/L、0.080 mg/L、0.150 mg/L 的黄磷空白加标水样重复测定

6次进行正确度实验，分别计算每个浓度水平6次的加标回收率，结果见表42。

表42 方法正确度（空白水样加标）

平行号		试样		
		含量1 (浓度为0.020mg/L)	含量2 (浓度为0.080mg/L)	含量3 (浓度为0.150mg/L)
测定结果 (mg/L)	1	0.017	0.079	0.144
	2	0.015	0.076	0.141
	3	0.017	0.077	0.138
	4	0.018	0.078	0.146
	5	0.018	0.076	0.135
	6	0.019	0.075	0.145
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.017	0.077	0.142
空白水样加标量 (mg/L)		0.020	0.080	0.150
回收率P (%)		85.0	96.2	94.7

5.6.8.2 实际样品正确度试验

采集5种不同类型的6个实际水样，包括1个地表水、1个地下水、1个生活污水、2个工业废水（工业废水1：黄磷水封水；工业废水2：黄磷生产企业废水）和1个海水样品，其中黄磷水封水样品中检出黄磷，其余水样中均未检出黄磷。地表水和地下水的加标浓度分别为0.020 mg/L、0.080 mg/L，生活污水和工业废水2的加标浓度为0.020 mg/L、0.080 mg/L、0.150 mg/L。有检出的工业废水样品1加标浓度为0.080 mg/L。每个加标浓度平行测定6次，分别计算不同浓度样品的加标回收率，结果见表43。

表43 方法正确度（实际水样加标）

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测试结果 (mg/L)		加标回收率 (%)	加标回收率 平均值 (%)
地表水	未检出	0.020	1	0.017	85.0	87.5
			2	0.019	95.0	
			3	0.018	90.0	
			4	0.017	85.0	
			5	0.016	80.0	
			6	0.018	90.0	
		0.080	1	0.076	95.0	95.4
			2	0.078	97.5	
			3	0.077	96.3	
			4	0.075	93.8	
			5	0.074	92.5	
			6	0.078	97.5	
地下水	未检出	0.020	1	0.017	85.0	82.5

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测试结果 (mg/L)		加标回收 率 (%)	加标回收率 平均值 (%)
			2	0.015	75.0	
			3	0.016	80.0	
			4	0.016	80.0	
			5	0.017	85.0	
			6	0.018	90.0	
			1	0.073	91.3	
		0.080	2	0.072	90.0	92.7
			3	0.076	95.0	
			4	0.075	93.8	
			5	0.074	92.5	
			6	0.075	93.8	
			1	0.017	85.0	
2	0.015	75.0				
3	0.017	85.0				
4	0.016	80.0				
5	0.018	90.0				
6	0.017	85.0				
生活污水	未检出	0.020	1	0.071	88.8	91.0
			2	0.072	90.0	
			3	0.072	90.0	
			4	0.074	92.5	
			5	0.075	93.8	
			6	0.073	91.3	
		0.080	1	0.145	96.7	94.1
			2	0.141	94.0	
			3	0.143	95.3	
			4	0.137	91.3	
			5	0.139	92.7	
			6	0.142	94.7	
		0.150	1	0.125	86.3	91.0
			2	0.127	88.8	
			3	0.131	93.8	
			4	0.130	92.5	
			5	0.126	87.5	
			6	0.134	97.5	
工业废水 1	0.056	0.080	1	0.015	75.0	80.0
			2	0.016	80.0	
			3	0.015	75.0	
			4	0.018	90.0	
			5	0.017	85.0	
			6	0.015	75.0	
工业废水 2	未检出	0.020	1	0.015	75.0	80.0
			2	0.016	80.0	
			3	0.015	75.0	
			4	0.018	90.0	
			5	0.017	85.0	
			6	0.015	75.0	

样品类型	测定浓度 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	测试结果 (mg/L)		加标回收率 (%)	加标回收率 平均值 (%)
		0.080	1	0.070	87.5	91.7
			2	0.073	91.3	
			3	0.072	90.0	
			4	0.076	95.0	
			5	0.074	92.5	
			6	0.075	93.8	
		0.150	1	0.143	95.3	94.9
			2	0.137	91.3	
			3	0.146	97.3	
			4	0.139	92.7	
			5	0.144	96.0	
			6	0.145	96.7	
海水	未检出	0.020	1	0.018	90.0	85.8
			2	0.017	85.0	
			3	0.017	85.0	
			4	0.016	80.0	
			5	0.018	90.0	
			6	0.017	85.0	
		0.080	1	0.074	92.5	93.2
			2	0.075	93.8	
			3	0.073	91.3	
			4	0.074	92.5	
			5	0.076	95.0	
			6	0.075	93.8	
		0.150	1	0.143	95.3	95.2
			2	0.142	94.7	
			3	0.146	97.3	
			4	0.145	96.7	
			5	0.140	93.3	
			6	0.141	94.0	

5.7 结果计算与表示

5.7.1 结果计算

样品中的黄磷含量 ρ 按照公式 (2) 计算

$$\rho = \frac{(A - A_0) - a}{b} \times \frac{V_1}{V} \quad (2)$$

式中: ρ ——样品中黄磷的质量浓度, 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。

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。

5.7.2 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。

5.8 质量保证和质量控制

5.8.1 空白分析

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。

5.8.2 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 。

5.8.3 精密度控制

每10个样品或每批次(≤ 10 个样品/批)应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

5.8.4 正确度控制

每10个样品或每批次(≤ 10 个样品/批)应至少测定一个基体加标样品,加标回收率应控制在70%~110%之间。

6 方法比对

6.1 方法比对方案

标准编制组对现修订方法、HJ 701-2014、EPA7580三种方法进行比对。

采集5种不同类型的6个实际水样,包括1个地表水、1个地下水、1个生活污水、2个工业废水(工业废水1:黄磷水封水;工业废水2:黄磷生产企业废水)和1个海水样品,分别以序号1、2、3、4、5、6表示,分别采用本方法、HJ 701-2014、EPA7580进行正确度试验。

将高浓度的黄磷水封水样品稀释成浓度为0.010 mg/L、0.050 mg/L的黄磷样品,分别使用本方法、HJ 701-2014、EPA7580方法进行精密度试验,采用t检验法判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。

6.2 方法比对过程及结论

6.2.1 正确度试验

分别采用本方法、HJ 701-2014、EPA7580 进行正确度试验，加标浓度为 0.100 mg/L。

表44 三种分析方法的加标回收数据比较

样品号	本方法			HJ 701-2014			EPA7580		
	测定结果 (mg/L)		回收率 (%)	测定结果 (mg/L)		回收率 (%)	测定结果 (mg/L)		回收率 (%)
	样品	加标样品		样品	加标样品		样品	加标样品	
1	0.000	0.089	89.0	0.000	0.087	87.0	0.000	0.082	82.0
2	0.000	0.093	93.0	0.000	0.089	89.0	0.000	0.087	87.0
3	0.000	0.095	95.0	0.000	0.091	91.0	0.000	0.089	89.0
4	0.053	0.139	86.0	0.047	0.140	93.0	0.050	0.141	91.0
5	0.000	0.090	90.0	0.000	0.092	92.0	0.000	0.093	93.0
6	0.000	0.094	94.0	0.000	0.095	95.0	0.000	0.092	92.0

表45 黄磷水封水三种方法的正确度数据比较

样品号	本方法			HJ 701-2014			EPA7580		
	测定结果 (mg/L)		回收率 (%)	测定结果 (mg/L)		回收率 (%)	测定结果 (mg/L)		回收率 (%)
	样品	加标样品		样品	加标样品		样品	加标样品	
4	0.053	0.140	87.0	0.047	0.140	93.0	0.052	0.141	89.0
4	0.047	0.136	89.0	0.049	0.137	88.0	0.047	0.137	90.0
4	0.055	0.139	84.0	0.050	0.139	89.0	0.045	0.129	84.0
4	0.049	0.145	96.0	0.044	0.135	91.0	0.044	0.132	88.0
4	0.049	0.148	99.0	0.048	0.133	85.0	0.051	0.140	89.0
4	0.048	0.136	88.0	0.047	0.137	90.0	0.046	0.131	85.0

结果见表 44、表 45，本方法的回收率在 84.0%~99.0%之间，HJ 701-2014 方法的回收率在 85.0%~95.0%之间，EPA7580 方法的回收率在 82.0%~93.0%之间。实验表明，现修订标准方法具有良好的正确度。

6.2.2 精密度试验

使用本方法与 HJ 701-2014 两种方法进行精密度对比试验，采用 t 检验法判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。结果见表 46、表 47。

表46 两种分析方法的精密度数据比较 ($\rho=0.010$ mg/L)

平行号	本方法	HJ 701-2014 方法	差值	
测定结果	1	0.00964	0.00982	-0.00018

平行号		本方法	HJ 701-2014 方法	差值
(mg/L)	2	0.00948	0.00966	-0.00018
	3	0.00959	0.00958	0.00001
	4	0.00966	0.00958	0.00008
	5	0.00962	0.00954	0.00008
	6	0.00982	0.00952	0.00030
	7	0.00968	0.00953	0.00015
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.0095	0.0096	0.00004
标准偏差 S (mg/L)		0.0002	0.0001	0.0002
相对标准偏差 RSD (%)		2.1	1.0	—
结论		根据 HJ 168-2020, 采用 t 检验判定两种方法的测定结果有无显著性差异。计算检验统计量 $t = 0.076 < t_{(6,0.95)} = 2.447$, 所以两种方法的测定结果没有显著差异。		

表47 两种分析方法的精密度数据比较 ($\rho=0.050$ mg/L)

平行号		本方法	HJ 701-2014 方法	差值
测定结果 (mg/L)	1	0.0475	0.0483	-0.0008
	2	0.0482	0.0489	-0.0007
	3	0.0486	0.0476	0.0010
	4	0.0472	0.0476	-0.0004
	5	0.0475	0.0472	0.0003
	6	0.0466	0.0468	-0.0002
	7	0.0484	0.0473	0.0011
平均值 \bar{x} (mg/L)		0.0476	0.0477	0.00004
标准偏差 S (mg/L)		0.0007	0.0008	0.0008
相对标准偏差 RSD (%)		1.5	1.7	—
结论		根据 HJ 168-2020, 采用 t 检验判定两种方法的测定结果有无显著性差异。计算检验统计量 $t = 0.019 < t_{(6,0.95)} = 2.447$, 所以两种方法的测定结果没有显著差异。		

使用本方法与 EPA 7580 两种方法进行精密度对比试验, 采用 t 检验法判定两种方法的测定结果是否具有显著差异。结果见表 48、表 49。

表48 两种分析方法的精密度数据比较 ($\rho=0.010$ mg/L)

平行号		本方法	EPA7580 方法	差值
测定结果 (mg/L)	1	0.00964	0.00908	0.00056
	2	0.00948	0.00934	0.00014
	3	0.00959	0.00924	0.00035

平行号	本方法	EPA7580 方法	差值
4	0.00966	0.00938	0.00028
5	0.00962	0.00954	0.00008
6	0.00982	0.00964	0.00018
7	0.00968	0.00949	0.00019
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.0095	0.0094	0.00025
标准偏差 S (mg/L)	0.0002	0.0002	0.0002
相对标准偏差 RSD (%)	2.1	2.1	—
结论	根据 HJ 168-2020, 采用 t 检验判定两种方法的测定结果有无显著性差异。计算检验统计量 $t=0.472 < t_{(6,0.95)} = 2.447$, 所以两种方法的测定结果没有显著差异。		

表49 两种分析方法的精密度数据比较 ($\rho=0.050$ mg/L)

平行号	本方法	EPA7580 方法	差值
1	0.0475	0.0462	0.0013
2	0.0482	0.0462	0.0020
3	0.0486	0.0458	0.0028
4	0.0472	0.0463	0.0009
5	0.0475	0.0459	0.0016
6	0.0466	0.0455	0.0011
7	0.0484	0.0451	0.0033
平均值 \bar{x} (mg/L)	0.0476	0.0460	0.0019
标准偏差 S (mg/L)	0.0007	0.0003	0.0009
相对标准偏差 RSD (%)	1.5	0.7	—
结论	根据 HJ 168-2020, 采用 t 检验判定两种方法的测定结果有无显著性差异。计算检验统计量 $t=0.798 < t_{(6,0.95)} = 2.447$, 所以两种方法的测定结果没有显著差异。		

由实验数据可知, 本方法实际样品测定结果的相对标准偏差小于 5%, 且与 HJ 701-2014、EPA7580 两种方法的测定结果相比均无显著性差异。因此, 本方法具有较好的重复性、再现性。

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

依照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求, 组织 6 家有资质

的实验室进行验证工作。参与方法验证的实验室分别是江苏省南京环境监测中心(实验室 1)、江苏省苏州环境监测中心(实验室 2)、江苏省无锡环境监测中心(实验室 3)、江苏省常州环境监测中心(实验室 4)、江苏省泰州环境监测中心(实验室 5)、南通海关综合技术中心(实验室 6)。验证实验室及验证人员基本情况见表 50。

表50 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况

验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
江苏省南京环境监测中心	孙娟	女	34	高级	应用化学	12年
	窦艳艳	女	34	中级	环境科学	8年
江苏省苏州环境监测中心	沈莹	女	32	工程师	环境工程	9年
	周慧	女	41	高级工程师	环境工程	22年
江苏省无锡环境监测中心	许燕娟	女	37	高级工程师	环境工程	12年
	赵斌	男	30	工程师	环境工程	8年
江苏省常州环境监测中心	陆慧慧	女	33	工程师	分析化学	7年
	彭燕	女	29	助理工程师	环境工程	3年
江苏省泰州环境监测中心	张宗祥	男	41	高级工程师	应用化学	20年
	毛慧	女	32	工程师	物理化学	8年
	钱姝君	女	35	助理工程师	化学工程与工艺	13年
	周欣媛	女	26	/	环境工程	4年
南通海关综合技术中心	窦怀智	男	35	高级工程师	化学	10年
	王红卫	男	51	研究员	化学	26年

7.1.2 方法验证方案

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,组织 6 家有资质的实验室于 2016 年 12 月进行方法验证,验证工作主要通过实际样品及实际样品加标的形式,分别对本方法的标准曲线、方法检出限、测定下限、方法精密度及正确度进行验证。根据影响方法的精密度和正确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证报告,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按照要求完成验证报告。本验证报告的数据处理按照 HJ 168-2020 的要求进行。

7.1.2.1 标准曲线

各实验室按照方法规定的实验条件绘制校准曲线,验证校准曲线的线性范围。

表51 黄磷标准系列

编号	1	2	3	4	5	6	7
黄磷标液/ml (10 µg/ml)	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
黄磷标准含量/µg	0.00	2.00	5.00	10.0	20.0	30.0	40.0

注：黄磷校准曲线线性相关系数应为 0.999 以上。

7.1.2.2 检出限和测定下限

按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)的要求,用目标化合物浓度相对较低的实际样品进行,或对该实际样品进行加标,加标后样品中黄磷的浓度为预期方法检出限值 3~5 倍,按照给定分析方法的全过程进行处理和测定,共进行 7 次平行测定(1 L 空白水样的加标浓度为 0.006 mg/L)。计算 7 次平行测定的标准偏差,计算方法检出限。以 6 家有资质的实验室各自的方法检出限测定值中的最大值作为本方法的方法检出限,以 4 倍方法检出限作为方法的测定下限。

7.1.2.3 精密度

6 家实验室方法精密度验证:采集 3 种不同类型的 3 个实际水样,包括 1 个地表水、1 个地下水和 1 个工业废水样品,水样中均未检出黄磷。6 家实验室对地表水、地下水和工业废水的加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L 的统一样品平行测定 6 次,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

实验室内方法精密度验证:采集 2 种不同类型的 2 个实际水样,包括 1 个生活污水和 1 个海水样品,水样中均未检出黄磷。生活污水和海水的加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L。3 组实验人员(每组 2 人)分别对 2 种类型不同浓度的统一加标样品平行测定 6 次,分别计算不同浓度样品的平均值、标准偏差、相对标准偏差等各项参数。

7.1.2.4 正确度

6 家实验室方法正确度验证:采集 3 种不同类型的 3 个实际水样,包括 1 个地表水、1 个地下水和 1 个工业废水,水样中均未检出黄磷。地表水、地下水和工业废水的加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L,对已加标的实际样品进行加标测定。地表水、地下水、工业废水的加标浓度分别为 0.012 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L。每个样品重复加标测定 6 次,分别计算不同浓度水平样品的加标回收率。

实验室内方法正确度验证:采集 2 种不同类型的 2 个实际水样,包括 1 个生活污水和 1 个海水样品,水样中均未检出黄磷。生活污水和海水的加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L 和 0.080 mg/L,对已加标的实际样品进行重复加标测定。生活污水和海水的加标浓度分别为 0.012 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L。3 组实验人员(每组 2 人)分别对 2 种类型不同浓度的加标样品进行 6 次重复加标测定,分别计算不同浓度水平样品的加标回收率。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 验证过程

筛选有资质的方法验证单位，向验证单位提供方法验证作业指导书、标准草案、黄磷标准溶液和验证报告格式。各验证单位按照方法草案准备实验用品，在规定时间内完成实际样品及实际加标样品的采集和实验室分析，并编制方法验证报告、反馈验证过程中发现的问题。在验证过程中，标准编制组与各验证单位进行及时沟通，将方法原理、流程及注意事项进行了详细讲解，以方便参加验证的操作人员熟悉和掌握。同时，保证方法验证过程中所用试剂、材料、仪器设备和分析步骤符合标准要求。

7.2.2 验证结论

7.2.2.1 校准曲线

6家验证实验室分别对校准曲线进行验证，校准曲线线性相关系数均能满足大于0.999的要求。校准曲线建议绘制范围为0~40 ug 实际样品测试时，可在此范围内根据样品的浓度调节校准曲线的绘制范围。

7.2.2.2 检出限

6家实验室测定结果的最大值，确定为本方法的检出限。对检出限数据进行汇总，当取样体积为250 ml，萃取液体积为10 ml，在波长880 nm处，用光程为30 mm比色皿测量时，该方法检出限为0.002 mg/L，测定下限为0.008 mg/L。

因空白试验未检出目标物，故配制黄磷含量为0.006 mg/L的水质样品，按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）的要求，进行7次平行测定，计算方法检出限为0.002 mg/L。黄磷样品浓度为0.006 mg/L，样品浓度为计算方法检出限3倍，满足（HJ 168-2020）关于检出限合理性判定规则，即样品浓度在计算方法检出限的3~5倍之间，检出限结果合理，符合要求。

7.2.2.3 精密度

6家实验室分别对地表水、地下水和工业废水三种不同类型的实际加标样品（0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L）进行精密度测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：4.5%~6.7%、3.0%~5.3%、2.9%~4.7%；实验室间相对标准偏差分别为5.8%、3.3%和1.3%；重复性限分别为：0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为：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）进行精密度测定，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）进行精密度测定，实验室内相对标准偏差范围为1.3%~5.9%。

方法具有良好的重现性和再现性。

7.2.2.4 正确度

6家实验室分别对地表水、地下水和工业废水三种不同类型的实际加标样品(0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L)进行正确度测定,加标浓度分别为0.012 mg/L、0.020 mg/L和0.040 mg/L。实验室间加标回收率范围分别为81.6%~85.5%、82.4%~91.0%、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家实验室对黄磷加标浓度为0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L的海水加标样品进行了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家实验室对黄磷加标浓度为0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.080 mg/L的生活污水加标样品进行了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%。

方法具有良好的正确度。

8 与开题报告的差异说明

2009年12月23日,根据《国家标准制修订工作管理办法》的相关规定,由原环境保护部科技标准司召开了《水质 元素磷和黄磷的测定 离子色谱、光度法》的开题论证会,论证委员会听取了标准主编单位所作的标准开题论证报告和标准初稿内容介绍,经质询、讨论,形成论证意见,提出补充内容:

(1)按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《国家环境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;

(2)标准名称修改为“水质 元素磷的测定 分光光度法”,通过实验确定方法适用范围;

(3)通过实验确定氧化和显色条件;

(4)通过实验确定定量方法;

(5)在质量保证和质量控制条款中增加有关控制指标;

(6)采用有代表性的实际样品进行实验室内方法验证,取地表水和代表性工业废水(如果适用)各一种进行实验室间的方法验证。

标准编制组经过对元素磷中所含红磷和黄磷的测定进行了可行性实验,确定测定的目标组分为黄磷,标准名称定为《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》。

根据标准征求意见稿技术审查会意见,增加了实验室内生活污水、海水的适用性数据,适用范围水体类型由地表水、地下水和工业废水变更为地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水,方法适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中黄磷的分析。

9 标准实施建议

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。对于成分较为复杂的工业废水样品,实验过程中发生乳化现象且无法正常破乳的,建议将样品稀释后测

定或根据标准《水质 黄磷的测定 气相色谱法》(HJ 701-2014)进行测定。

10 参考文献

- [1] 刘德辉. 化学危险品最新实用手册[M]. 北京: 中国物质出版社, 1995:567.
- [2] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境出版集团, 2002.
- [3] 赵云莲. 黄磷的职业损害及预防[J]. 现代预防医学, 2004,31(2):214.
- [4] 环境保护部. 环办函[2008]379号关于征求国家环境保护标准《黄磷工业污染物排放标准》(征求意见稿)意见的函[EB/OL]. 北京: 环境保护部.
- [5] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB 3838-2002: 地表水环境质量标准[S].
- [6] 国家环境保护局. GB 8978-1996: 污水综合排放标准[S].
- [7] 国家环境保护局. GB 11607-89: 渔业水质标准[S].
- [8] EPA Method 7580: White Phosphorus (P₄) by Solvent Extraction and Gas Chromatography[S].
- [9] 环境保护部. HJ 701-2014: 水质 黄磷的测定 气相色谱法[S].
- [10] 环境保护部. HJ 593-2010: 水质 单质磷的测定 钼钼蓝分光光度法(暂行) [S].
- [11] ISO 6878-2004: Water quality - Determination of phosphorus - Ammonium molybdate spectrometric method[S].
- [12] EPA Method 365.1: Phosphorus, All Forms (Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid) [S].
- [13] 国家环境保护局. GB 11893-89: 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法[S].
- [14] 吴学德. 水环境中黄磷的测试方法[J]. 水资源保护, 1993(1):36-38.
- [15] 于海斌, 于建钊, 袁懋, 等. 钼-锑-抗分光光度法测定水中黄磷的方法[J]. 光谱实验室 2013,30(5):2407-2413.
- [16] 冯小红, 曾维东. 测定地表水中黄磷的分光光度法研究[J]. 广州化工, 2013, 41(17):140-141.
- [17] 杨云, 彭少成, 张剑锋, 等. 黄磷尾气中单质磷的测定[J]. 环境工程, 2001,19(4):52-53.
- [18] 於香湘, 吴鹏, 缪建军. NPD 与 FPD 气相色谱法测定水中的黄磷[J]. 干旱环境监测, 2012,26(1):1-4.
- [19] 沈斐, 苏晓燕, 陈静. 气相色谱氮磷检测器测定水中黄磷和有机磷[J]. 分析实验室, 2010,5(29):55-56.
- [20] 范力. 气相色谱法分析水中的黄磷研究[J]. 环境科学与管理, 2013,38(7):152-154.
- [21] 刘晶, 丁涛, 尹丹莉, 等. 气相色谱-质谱法同时测定地表水中黄磷和有机磷农药[J]. 环境化学, 2016,35(1): 222-224.
- [22] 戴轩宇, 吴鹏. 气相色谱-质谱法同时测定水源水中苯胺、四乙基铅、黄磷、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯[J]. 环境科学导刊, 2017,36(1): 80-82.
- [23] 宋美云, 杨海君, 肖学建, 王会镇. 高锰酸钾氧化处理高浓度丙烯腈有机废水的条件探索[J]. 化工时刊, 2012,26(06):8-13.
- [24] 陈倩, 蔡武, 陈杰, 等. 不同化学氧化剂对土壤中多环芳烃的降解效果[J]. 浙江大学学

报(工学版), 2019,53(12):2437-2444.

[25] 张辉. 磷的钼蓝比色波长选择的研究[J]. 农业环境保护, 1991,10(6):244-247.

[26] 刘保献, 史鑫源, 栾晓佳, 等. 抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法测定环境空气中五氧化二磷[J]. 分析试验室, 2015,34(4):450-453.

[27] 冯士箴, 李凤岐, 李少菁, 等. 海洋科学导论[M]. 北京:高等教育出版社, 1999.

附件一

方法验证报告

方法名称： 水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法

项目承担单位： 江苏省南通环境监测中心

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

项目负责人及职称： 沈志群（研高）

通讯地址及电话： 江苏省南通市崇川区青年中路 18 号电话： 0513-85158695

报告编写人及职称： 黄俐（工程师）

报告日期： 2021 年 8 月 30 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表 1-1 至附表 1-3。其中实验室编号 1 为江苏省南京环境监测中心，编号 2 为江苏省苏州环境监测中心，编号 3 为江苏省无锡环境监测中心，编号 4 为江苏省常州环境监测中心，编号 5 为江苏省泰州环境监测中心，编号 6 为南通海关综合技术中心。对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》进行方法验证的结果进行汇总及统计分析，其结果如下：

附表1-1 参加验证的人员情况登记表

编号	验证单位	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事相关分析工作年限
1	江苏省南京环境监测中心	孙娟	女	34	高级	应用化学	12年
		窦艳艳	女	34	中级	环境科学	8年
2	江苏省苏州环境监测中心	沈莹	女	32	工程师	环境工程	9年
		周慧	女	41	高级工程师	环境工程	22年
3	江苏省无锡环境监测中心	许燕娟	女	37	高级工程师	环境工程	12年
		赵斌	男	30	工程师	环境工程	8年
4	江苏省常州环境监测中心	陆慧慧	女	33	工程师	分析化学	7年
		彭燕	女	29	助理工程师	环境工程	3年
5	江苏省泰州环境监测中心	张宗祥	男	41	高级工程师	应用化学	20年
		毛慧	女	32	工程师	物理化学	8年
		钱姝君	女	35	助理工程师	化学工程与工艺	13年
		周欣媛	女	26	/	环境工程	4年
6	南通海关综合技术中心	窦怀智	男	35	高级工程师	化学	10年
		王红卫	男	51	研究员	化学	26年

附表1-2 使用仪器情况登记表

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）	验证单位
水浴恒温振荡器	SHZ-82	/	良好	江苏省南京环境监测中心
分光光度计	T6	/	良好	江苏省南京环境监测中心
恒温培养振荡器	ZHWY-200D	/	良好	江苏省苏州环境监测中心
分光光度计	HACH DR5000	/	良好	江苏省苏州环境监测中心
水浴恒温振荡器	SHZ-82	/	良好	江苏省无锡环境监测中心

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）	验证单位
分光光度计	T6	/	良好	江苏省无锡环境监测中心
水浴恒温振荡器	SHZ-82	/	良好	江苏省常州环境监测中心
分光光度计	T6	/	良好	江苏省常州环境监测中心
水浴恒温振荡器	SHZ-82	/	良好	江苏省泰州环境监测中心
分光光度计	723N	/	良好	江苏省泰州环境监测中心
水浴振荡器	HD500	/	良好	南通海关综合技术中心
分光光度计	SPECORD 200	/	良好	南通海关综合技术中心

附表1-3 使用试剂及溶剂登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	验证单位
黄磷	雷波凯瑞磷化工有限责任公司，≥99.90%	无	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 南通海关综合技术中心
甲苯	上海中试化工有限公司，分析纯	无	
高锰酸钾	国药集团化学试剂有限公司，优级纯	无	
抗坏血酸	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无	
钼酸铵	天津市永大化学试剂有限公司，分析纯	无	
酒石酸锑钾	国药集团化学试剂有限公司，化学纯	无	
硫酸	国药集团化学试剂有限公司，分析纯	无	

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-4~附表 1-9 为 6 家实验室对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷检出限数据。

附表1-4 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省南京环境监测中心

测试日期：2016 年 12 月

平行样品编号	试 样	备注
测定结果（mg/L）	1	0.0059
	2	0.0048
	3	0.0051
	4	0.0057
	5	0.0048

平行样品编号	试 样	备注
	6	0.0053
	7	0.0055
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.0053	
标准偏差 S_1 (mg/L)	0.0004	
t 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.002	
测定下限 (mg/L)	0.008	

附表1-5 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2016年12月

平行样品编号	试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0059
	2	0.0048
	3	0.0051
	4	0.0055
	5	0.0057
	6	0.0053
	7	0.0053
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)	0.0054	
标准偏差 S_2 (mg/L)	0.0004	
t 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.002	
测定下限 (mg/L)	0.008	

附表1-6 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2016年12月

平行样品编号	试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0053
	2	0.0050
	3	0.0055
	4	0.0051
	5	0.0057
	6	0.0046
	7	0.0053
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	0.0052	
标准偏差 S_3 (mg/L)	0.0004	
t 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.002	
测定下限 (mg/L)	0.008	

附表1-7 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省常州环境监测中心

测试日期：2016年12月

平行样品编号	试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0053
	2	0.0048
	3	0.0051
	4	0.0051
	5	0.0047
	6	0.0058
	7	0.0053
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	0.0052	
标准偏差 S_4 (mg/L)	0.0004	
t 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.002	
测定下限 (mg/L)	0.008	

附表1-8 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2016年12月

平行样品编号	试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0052
	2	0.0050
	3	0.0056
	4	0.0054
	5	0.0050
	6	0.0056
	7	0.0052
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)	0.0053	
标准偏差 S_5 (mg/L)	0.0003	
t 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.001	
测定下限 (mg/L)	0.004	

附表1-9 方法检出限、测定下限测试数据表

验证单位：南通海关综合技术中心

测试日期：2016年12月

平行样品编号	试 样	备注
测定结果 (mg/L)	1	0.0053
	2	0.0047
	3	0.0053
	4	0.0051
	5	0.0049
	6	0.0053

平行样品编号	试 样	备注
7	0.0058	
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)	0.0052	
标准偏差 S_6 (mg/L)	0.0004	
t 值	3.143	
方法检出限 (mg/L)	0.002	
测定下限 (mg/L)	0.008	

1.3 方法精密度测试数据

6家实验室对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷实际加标样品精密度数据进行汇总，结果见附表 1-10~附表 1-15。

附表1-10 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：2016年12月

平行号	试 样			备注	
	样品1 (地表水)	样品2 (地下水)	样品3 (工业废水)		
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.037	0.084	
	2	0.018	0.042	0.078	
	3	0.016	0.038	0.083	
	4	0.017	0.040	0.082	
	5	0.017	0.037	0.084	
	6	0.019	0.039	0.081	
平均值 \bar{x}_1 (mg/L)	0.018	0.039	0.082		
标准偏差 S_1 (mg/L)	0.001	0.002	0.002		
相对标准偏差 RSD_1 (%)	6.6	5.3	2.9		

附表1-11 精密度测试数据

验证单位：江苏省苏州环境监测中心

测试日期：2016年12月

平行号	试 样			备注	
	样品1 (地表水)	样品2 (地下水)	样品3 (工业废水)		
测定结果 (mg/L)	1	0.020	0.039	0.085	
	2	0.020	0.042	0.084	
	3	0.018	0.045	0.084	
	4	0.018	0.043	0.077	
	5	0.017	0.040	0.079	
	6	0.018	0.042	0.083	
平均值 \bar{x}_2 (mg/L)	0.018	0.042	0.082		

平行号	试 样			备注
	样品1 (地表水)	样品2 (地下水)	样品3 (工业废水)	
标准偏差 S_2 (mg/L)	0.001	0.002	0.003	
相对标准偏差 RSD_2 (%)	6.7	4.9	4.0	

附表1-12 精密度测试数据

验证单位：江苏省无锡环境监测中心

测试日期：2016年12月

平行号	试 样			备注	
	样品1 (地表水)	样品2 (地下水)	样品3 (工业废水)		
测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.042	0.085	
	2	0.018	0.043	0.076	
	3	0.019	0.038	0.078	
	4	0.021	0.043	0.082	
	5	0.020	0.041	0.080	
	6	0.019	0.042	0.086	
平均值 \bar{x}_3 (mg/L)	0.019	0.042	0.081		
标准偏差 S_3 (mg/L)	0.001	0.002	0.004		
相对标准偏差 RSD_3 (%)	6.2	4.7	4.6		

附表1-13 精密度测试数据

验证单位：江苏省常州环境监测中心

测试日期：2016年12月

平行号	试 样			备注	
	样品1 (地表水)	样品2 (地下水)	样品3 (工业废水)		
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.043	0.084	
	2	0.021	0.044	0.078	
	3	0.019	0.041	0.083	
	4	0.018	0.042	0.078	
	5	0.019	0.040	0.083	
	6	0.020	0.039	0.077	
平均值 \bar{x}_4 (mg/L)	0.019	0.041	0.080		
标准偏差 S_4 (mg/L)	0.001	0.002	0.003		
相对标准偏差 RSD_4 (%)	6.1	4.8	4.2		

附表1-14 精密度测试数据

验证单位：江苏省泰州环境监测中心

测试日期：2016年12月

平行号		试 样			备注
		样品1 (地表水)	样品2 (地下水)	样品3 (工业废水)	
测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.045	0.088	
	2	0.022	0.040	0.079	
	3	0.021	0.045	0.078	
	4	0.020	0.043	0.084	
	5	0.023	0.044	0.082	
	6	0.020	0.043	0.086	
平均值 \bar{x}_5 (mg/L)		0.021	0.043	0.083	
标准偏差 S_5 (mg/L)		0.001	0.002	0.004	
相对标准偏差 RSD_5 (%)		6.0	3.9	4.7	

附表1-15 精密度测试数据

验证单位：南通海关综合技术中心

测试日期：2016年12月

平行号		试 样			备注
		样品1 (地表水)	样品2 (地下水)	样品3 (工业废水)	
测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.041	0.079	
	2	0.018	0.040	0.084	
	3	0.018	0.044	0.077	
	4	0.019	0.041	0.083	
	5	0.018	0.041	0.078	
	6	0.020	0.042	0.082	
平均值 \bar{x}_6 (mg/L)		0.019	0.042	0.081	
标准偏差 S_6 (mg/L)		0.001	0.001	0.003	
相对标准偏差 RSD_6 (%)		4.5	3.0	3.5	

附表 1-16 为江苏省南通环境监测中心实验室内对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷实际加标样品精密度数据进行汇总。

附表1-16 实际加标样品的精密度测试数据

编号	水样类型	测定值 (mg/L)						平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
第 1 组	生活污水	0.019	0.018	0.018	0.017	0.019	0.017	0.018	0.001	5.6
		0.036	0.038	0.039	0.039	0.037	0.037	0.038	0.001	2.6

编号	水样类型	测定值 (mg/L)						平均值 \bar{x}_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	相对标准 偏差 RSD_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
		0.079	0.076	0.075	0.077	0.078	0.076	0.077	0.001	1.3
		0.019	0.018	0.02	0.021	0.019	0.021	0.020	0.001	5.0
		0.036	0.039	0.037	0.037	0.038	0.037	0.037	0.001	2.7
	海水	0.078	0.075	0.078	0.079	0.076	0.078	0.077	0.002	2.6
		0.018	0.016	0.019	0.016	0.017	0.017	0.017	0.001	5.9
		0.040	0.038	0.039	0.036	0.035	0.038	0.038	0.002	5.3
第 2 组	生活污水	0.075	0.078	0.076	0.081	0.079	0.082	0.078	0.003	3.8
		0.019	0.017	0.018	0.021	0.018	0.019	0.019	0.001	5.3
		0.039	0.038	0.039	0.039	0.037	0.038	0.038	0.001	2.6
	海水	0.081	0.075	0.074	0.076	0.078	0.076	0.077	0.003	3.9
		0.018	0.017	0.018	0.019	0.018	0.018	0.018	0.001	5.6
		0.036	0.039	0.040	0.038	0.041	0.039	0.039	0.002	5.1
第 3 组	生活污水	0.079	0.082	0.077	0.078	0.078	0.078	0.079	0.002	2.5
		0.018	0.019	0.02	0.017	0.018	0.018	0.018	0.001	5.6
		0.038	0.041	0.039	0.040	0.039	0.039	0.039	0.001	2.6
	海水	0.079	0.078	0.077	0.079	0.075	0.078	0.078	0.002	2.6

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) 进行精密度测定, 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) 进行精密度测定, 实验室内相对标准偏差范围为 1.3%~5.9%。

1.4 方法正确度测试数据

6 家实验室对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷正确度数据进行汇总, 其结果见附表 1-17~附表 1-22。

附表1-17 实际样品加标测试数据表

验证单位: 江苏省南京环境监测中心

测试日期: 2016 年 12 月

平行号		地表水		地下水		工业废水	
		样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.028	0.037	0.056	0.084	0.121
	2	0.018	0.029	0.042	0.060	0.078	0.116
	3	0.016	0.027	0.038	0.056	0.083	0.122
	4	0.017	0.027	0.040	0.057	0.082	0.119
	5	0.017	0.028	0.037	0.056	0.084	0.119
	6	0.019	0.027	0.039	0.056	0.081	0.117
平均值 \bar{x}_1 、 \bar{y}_1 (mg/L)		0.018	0.028	0.039	0.057	0.082	0.119

平行号	地表水		地下水		工业废水	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
加标量 μ (mg/L)	0.012		0.020		0.040	
加标回收率 P_1 (%)	85.5		90.0		92.5	

附表1-18 实际样品加标测试数据表

验证单位:江苏省苏州环境监测中心

测试日期:2016年12月

平行号	地表水		地下水		工业废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.020	0.028	0.039	0.063	0.085	0.116
	2	0.020	0.031	0.042	0.056	0.084	0.112
	3	0.018	0.030	0.045	0.064	0.084	0.118
	4	0.018	0.026	0.043	0.054	0.077	0.119
	5	0.017	0.028	0.040	0.055	0.079	0.113
	6	0.018	0.027	0.042	0.060	0.083	0.110
平均值 \bar{x}_2 、 \bar{y}_2 (mg/L)	0.018	0.028	0.042	0.058	0.082	0.115	
加标量 μ (mg/L)	0.012		0.020		0.040		
加标回收率 P_2 (%)	82.4		82.9		82.2		

附表1-19 实际样品加标测试数据表

验证单位:江苏省无锡环境监测中心

测试日期:2016年12月

平行号	地表水		地下水		工业废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.028	0.042	0.059	0.085	0.115
	2	0.018	0.031	0.044	0.062	0.076	0.120
	3	0.019	0.030	0.038	0.058	0.078	0.117
	4	0.021	0.030	0.043	0.058	0.082	0.118
	5	0.020	0.029	0.041	0.056	0.080	0.115
	6	0.019	0.028	0.042	0.057	0.086	0.114

平行号	地表水		地下水		工业废水	
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品
平均值 \bar{x}_3 、 \bar{y}_3 (mg/L)	0.019	0.029	0.042	0.058	0.081	0.117
加标量 μ (mg/L)	0.012		0.020		0.040	
加标回收率 P_3 (%)	81.7		82.4		89.0	

附表1-20 实际样品加标测试数据表

验证单位:江苏省常州环境监测中心

测试日期:2016年12月

平行号	地表水		地下水		工业废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.018	0.030	0.043	0.062	0.084	0.112
	2	0.021	0.031	0.044	0.056	0.078	0.116
	3	0.019	0.030	0.040	0.054	0.083	0.122
	4	0.018	0.029	0.042	0.065	0.078	0.117
	5	0.019	0.027	0.040	0.054	0.082	0.114
	6	0.020	0.027	0.039	0.057	0.077	0.115
平均值 \bar{x}_4 、 \bar{y}_4 (mg/L)	0.019	0.029	0.041	0.058	0.080	0.116	
加标量 μ (mg/L)	0.012		0.020		0.040		
加标回收率 P_4 (%)	81.6		82.8		88.8		

附表1-21 实际样品加标测试数据表

验证单位:江苏省泰州环境监测中心

测试日期:2016年12月

平行号	地表水		地下水		工业废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.030	0.045	0.063	0.088	0.123
	2	0.022	0.033	0.040	0.059	0.079	0.116
	3	0.021	0.031	0.045	0.063	0.078	0.115
	4	0.020	0.028	0.043	0.061	0.084	0.117
	5	0.023	0.033	0.044	0.064	0.082	0.119
	6	0.020	0.030	0.043	0.059	0.086	0.123
平均值 \bar{x}_5 、 \bar{y}_5 (mg/L)	0.021	0.031	0.043	0.062	0.083	0.119	
加标量 μ (mg/L)	0.012		0.020		0.040		
加标回收率 P_5 (%)	83.4		91.0		90.3		

附表1-22 实际样品加标测试数据表

验证单位：南通海关综合技术中心

测试日期：2016年12月

平行号	地表水		地下水		工业废水		
	样品	加标样品	样品	加标样品	样品	加标样品	
测定结果 (mg/L)	1	0.019	0.030	0.041	0.060	0.079	0.116
	2	0.018	0.029	0.040	0.060	0.084	0.122
	3	0.018	0.028	0.044	0.059	0.077	0.113
	4	0.019	0.029	0.041	0.059	0.083	0.119
	5	0.018	0.027	0.041	0.057	0.078	0.116
	6	0.020	0.031	0.042	0.059	0.082	0.118
平均值 \bar{x}_6 、 \bar{y}_6 (mg/L)		0.019	0.029	0.042	0.059	0.081	0.117
加标量 μ (mg/L)		0.012		0.020		0.040	
加标回收率 P_6 (%)		85.2		87.4		91.5	

附表 1-23 为江苏省南通环境监测中心实验室内对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷正确度数据进行汇总。

附表1-23 实际样品加标的正确度测试数据

编号	水样类型	测定值 (mg/L)						平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
第 1 组	生活污水	0.019	0.018	0.018	0.017	0.019	0.017	0.018	/	/
		0.029	0.028	0.029	0.028	0.030	0.027	0.029	0.012	91.7
		0.036	0.038	0.039	0.039	0.037	0.037	0.038	/	/
		0.056	0.057	0.057	0.054	0.054	0.054	0.055	0.020	85.0
		0.079	0.076	0.075	0.077	0.078	0.076	0.077	/	/
		0.115	0.116	0.114	0.114	0.116	0.113	0.115	0.040	95.0
	海水	0.016	0.018	0.018	0.019	0.018	0.017	0.018	/	/
		0.027	0.028	0.029	0.029	0.031	0.027	0.029	0.012	91.7
		0.036	0.039	0.037	0.037	0.038	0.037	0.037	/	/
		0.054	0.057	0.056	0.054	0.055	0.053	0.055	0.020	90.0
		0.078	0.075	0.078	0.079	0.076	0.078	0.077	/	/
		0.115	0.115	0.113	0.113	0.115	0.113	0.114	0.040	92.5
第 2 组	生活污水	0.018	0.016	0.019	0.016	0.017	0.017	0.017	/	/
		0.027	0.027	0.029	0.026	0.027	0.028	0.027	0.012	83.3
		0.040	0.038	0.039	0.036	0.035	0.038	0.038	/	/
		0.056	0.056	0.056	0.054	0.054	0.054	0.055	0.020	85.0
		0.075	0.078	0.076	0.081	0.079	0.082	0.079	/	/
		0.114	0.115	0.113	0.114	0.114	0.114	0.114	0.040	87.5
	海水	0.017	0.017	0.018	0.016	0.019	0.019	0.018	/	/
		0.027	0.027	0.029	0.026	0.029	0.029	0.028	0.012	83.3
		0.039	0.038	0.039	0.039	0.037	0.038	0.038	/	/

编号	水样类型	测定值 (mg/L)						平均值 \bar{x}_i (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标回收率 P_i (%)
		1	2	3	4	5	6			
第3组	生活污水	0.054	0.054	0.055	0.055	0.054	0.054	0.054	0.020	80.0
		0.081	0.075	0.074	0.076	0.078	0.076	0.077	/	/
		0.115	0.111	0.112	0.111	0.112	0.112	0.112	0.040	87.5
		0.018	0.017	0.018	0.019	0.018	0.018	0.018	/	/
		0.028	0.027	0.029	0.029	0.030	0.031	0.029	0.012	91.7
		0.036	0.039	0.040	0.038	0.041	0.039	0.039	/	/
	海水	0.055	0.055	0.058	0.057	0.058	0.057	0.057	0.020	90.0
		0.079	0.082	0.077	0.078	0.078	0.078	0.079	/	/
		0.114	0.119	0.120	0.120	0.116	0.114	0.117	0.040	95.0
		0.018	0.019	0.017	0.017	0.018	0.018	0.018	/	/
		0.028	0.030	0.027	0.026	0.029	0.030	0.028	0.012	83.3
		0.038	0.041	0.039	0.040	0.039	0.039	0.039	/	/
	0.055	0.059	0.058	0.057	0.058	0.056	0.057	0.020	90.0	
	0.079	0.078	0.077	0.079	0.075	0.078	0.079	/	/	
	0.114	0.117	0.119	0.118	0.116	0.113	0.116	0.040	92.5	

1.5 其它需要说明的问题

无。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

对6家实验室方法验证结果中检出限的统计，其结果见附表2-1。

附表2-1 检出限测试数据汇总表

实验室号	试样	
	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)
1	0.002	0.008
2	0.002	0.008
3	0.002	0.008
4	0.002	0.008
5	0.001	0.004
6	0.002	0.008

结论：通过对6家实验室对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷检出限数据进行汇总，该方法检出限为0.001 mg/L~0.002 mg/L，测定下限为0.004 mg/L~0.008 mg/L。

当取样体积为250 ml，萃取液体积为10 ml，在波长880 nm处，用光程为30 mm比色

皿测量时，所得数据的检出限最大值为 0.002 mg/L，故将检出限定为 0.002 mg/L，测定下限为 0.008 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

对 6 家实验室方法验证结果中精密度的统计，其结果见附表 2-2。

附表2-2 实际样品精密度测试数据汇总表

实验室号	样品 1			样品 2			样品 3		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
1	0.018	0.001	6.6	0.039	0.002	5.3	0.082	0.002	2.9
2	0.018	0.001	6.7	0.042	0.002	4.9	0.082	0.003	4.0
3	0.019	0.001	6.2	0.042	0.002	4.7	0.081	0.004	4.6
4	0.019	0.001	6.1	0.041	0.002	4.8	0.080	0.003	4.2
5	0.021	0.001	6.0	0.043	0.002	3.9	0.083	0.004	4.7
6	0.019	0.001	4.5	0.042	0.001	3.0	0.081	0.003	3.5
\bar{x} (mg/L)	0.019			0.042			0.082		
S' (mg/L)	0.0011			0.0014			0.0010		
RSD' (%)	5.8			3.3			1.3		
重复性限 r (mg/L)	0.003			0.005			0.009		
再现性限 R (mg/L)	0.004			0.006			0.009		

结论：通过对 6 家实验室对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷精密度数据进行汇总，实验分别对地表水、地下水和工业废水三种不同类型的实际样品（加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L 和 0.080 mg/L）进行了测定。实验室内相对标准偏差范围分别为：4.5%~6.7%、3.0%~5.3%、2.9%~4.7%；实验室内相对标准偏差分别为 5.8%、3.3%和 1.3%；重复性限分别为：0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.009 mg/L；再现性限分别为：0.004 mg/L、0.006 mg/L、0.009 mg/L。

1 家实验室内方法验证结果精密度的统计，其结果见附表 2-3、表 2-4。

附表2-3 生活污水加标样品精密度测试数据汇总表

编号	样品 1			样品 2			样品 3		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
第 1 组	0.018	0.001	5.6	0.038	0.001	2.6	0.077	0.001	1.3
第 2 组	0.017	0.001	5.9	0.038	0.002	5.3	0.078	0.003	3.8
第 3 组	0.018	0.001	5.6	0.039	0.002	5.1	0.079	0.002	2.5
\bar{x} (mg/L)	0.018			0.038			0.078		
S' (mg/L)	0.0010			0.0017			0.0020		
RSD' (%)	5.6			4.5			2.6		

附表2-4 海水加标样品精密度测试数据汇总表

编号	样品 1			样品 2			样品 3		
	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)	\bar{x}_i (mg/L)	S_i (mg/L)	RSD _i (%)
第 1 组	0.020	0.001	5.0	0.037	0.001	2.7	0.077	0.002	2.6
第 2 组	0.019	0.001	5.3	0.038	0.001	2.6	0.077	0.003	3.9
第 3 组	0.018	0.001	5.6	0.039	0.001	2.6	0.078	0.002	2.6
\bar{x} (mg/L)	0.019			0.038			0.077		
S' (mg/L)	0.0010			0.0010			0.0023		
RSD' (%)	5.3			2.6			3.0		

2.3 方法正确度汇总

对 6 家实验室方法验证结果中正确度的统计，其结果见附表 2-5。

附表2-5 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	地表水	地下水	工业废水
	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
1	85.5	90.0	92.5
2	82.4	82.9	82.2
3	81.7	82.4	89.0
4	81.6	82.8	88.8
5	83.4	91.0	90.3
6	85.2	87.4	91.5
\bar{P} (%)	83.3	86.1	89.0
$S_{\bar{P}}$ (%)	1.72	3.89	3.65

结论：通过对 6 家实验室对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷正确度数据进行汇总，实验分别对地表水、地下水和工业废水三种不同类型的实际样品（加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L 和 0.080 mg/L）进行了 6 次加标回收率重复测定，加标浓度分别为 0.012 mg/L、0.020 mg/L 和 0.040 mg/L。加标回收率分别为 81.6%~85.5%、82.4%~91.0%、82.2%~92.5%；实验室间加标回收率最终值分别为 83.3%±3.44%、86.1%±7.78%、89.0%±7.30%。

1 家实验室内方法验证结果中正确度的统计，其结果见附表 2-6、表 2-7。

附表2-6 实际样品加标测试数据汇总表

编号	生活污水		
	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
第 1 组	91.7	85.0	95.0
第 2 组	83.3	85.0	87.5
第 3 组	91.7	90.0	95.0
\bar{P} (%)	88.9	86.7	92.5

附表2-7 实际样品加标测试数据汇总表

编号	海水		
	样品 1	样品 2	样品 3
	P_i (%)	P_i (%)	P_i (%)
第 1 组	91.7	90.0	92.5
第 2 组	83.3	80.0	87.5
第 3 组	83.3	90.0	92.5
\bar{P} (%)	86.1	86.7	90.8

实验分别对生活污水和海水实际样品(加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L 和 0.080 mg/L)进行了 6 次加标回收率重复测定,加标浓度分别为 0.012 mg/L、0.020 mg/L 和 0.040 mg/L。生活污水加标回收率平均值分别为 88.9%、86.7%、92.5%;海水加标回收率平均值分别为 86.1%、86.7%、90.8%。

对 6 家实验室方法验证结果中校准曲线及校准曲线中间点浓度的统计,其结果见附表 2-8。

附表2-8 校准控制指标数据汇总表

实验室号	校准曲线相关系数	黄磷含量 (μg)	中间点浓度测定偏差 (%)
1	0.9995	19.2	-4.0
2	0.9996	19.3	-3.5
3	0.9996	19.7	-1.5
4	0.9996	19.6	-2.0
5	0.9997	19.4	-3.0
6	0.9997	19.0	-5.0

结论:6 家实验室分别对校准曲线及校准曲线中间点浓度(黄磷含量为 20.0 μg)数据进行汇总,校准曲线相关系数 ≥ 0.9995 ,中间点浓度测定偏差范围在-5.0%~-1.5%之间。

3 方法验证结论

标准编制组在进行方法验证报告数据统计时,所有数据全部采用,未进行取舍。

6 家实验室验证结果表明:

(1) 检出限及测定下限

通过对 6 家实验室对《水质 黄磷的测定 钼酸铵分光光度法》中黄磷检出限数据进行汇总,该方法检出限为 0.001 mg/L~0.002 mg/L,测定下限为 0.004 mg/L~0.008 mg/L。

当取样体积为 250 ml,萃取液体积为 10 ml,在波长 880 nm 处,用光程为 30 mm 比色皿测量时,方法检出限为 0.002 mg/L,测定下限为 0.008 mg/L。

(2) 精密度

6 家实验室分别对地表水、地下水和工业废水三种不同类型的实际样品(加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L 和 0.080 mg/L)进行了测定。实验室内相对标准偏差范围分别为:4.5%~6.7%、3.0%~5.3%、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 r 分别为:0.003 mg/L、0.005 mg/L、0.009 mg/L;再现性限 R 分别为:0.004 mg/L、0.006 mg/L、0.009 mg/L。

1 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 的生活污水加标样品进行了 6 次重复测定。标准偏差范围为 0.001 mg/L~0.003 mg/L,相对标准偏差范围为 1.3%~5.9%。

1 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 的海水加标样品进行了 6 次重复测定。标准偏差范围为 0.001 mg/L~0.003 mg/L,相对标准偏差范围为 2.6%~5.6%。

方法具有良好的重现性及再现性。

(3) 正确度

6家实验室分别对地表水、地下水和工业废水三种不同类型的实际样品加标样（加标浓度分别为 0.020 mg/L、0.040 mg/L 和 0.080 mg/L）进行了 6 次加标回收率重复测定，加标浓度分别为 0.012 mg/L、0.020 mg/L 和 0.040 mg/L。加标回收率分别为 81.6%~85.5%、82.4%~91.0%、82.2%~92.5%；实验室间加标回收率最终值分别为 83.3%±3.44%、86.1%±7.78%、89.0%±7.30%。

1家实验室对黄磷加标浓度为 0.020 mg/L、0.040 mg/L 和 0.080 mg/L 的海水加标样品进行了 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%，加标回收率平均值分别为 86.1%、86.7%、90.8%。

1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 的生活污水加标样品进行了 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%，加标回收率平均值分别为 88.9%、86.7%、92.5%。

方法具有良好的正确度。

本方法各项特性指标均达到预期要求。