



# 中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 712-2014

## 固体废物 总磷的测定 偏钼酸铵分光光度法

Solid waste—Determination of total phosphorus—Ammonium metamolybdate  
spectrophotometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-11-27发布

2015-01-01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.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算.....	3
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	4
12 注意事项.....	4

## 前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范可粉碎的固态、半固态固体废物中总磷的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中总磷的偏钼酸铵分光光度法。

本标准为首次发布。

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：南通市环境监测中心站。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、苏州市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、南通市农产品质量检验测试中心和南通市通州区环境监测站。

本标准环境保护部 2014 年 11 月 27 日批准。

本标准自 2015 年 01 月 01 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 固体废物 总磷的测定 偏钼酸铵分光光度法

## 1 适用范围

本标准规定了测定固体废物中总磷的偏钼酸铵分光光度法。

本标准适用于可粉碎的固态或半固态固体废物中总磷的测定。

当取样量为 0.5 g, 定容体积为 50 ml, 使用 30 mm 比色皿时, 本标准的方法检出限为 3 mg/kg, 测定下限为 12 mg/kg。

## 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。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

## 3 方法原理

固体废物经硝酸体系微波消解, 其中的含磷难溶盐和有机物全部转化为可溶性的正磷酸盐, 在酸性条件下与偏钒酸铵和钼酸铵反应生成黄色的三元杂多酸, 于波长 420 nm 处测量吸光度。在一定浓度范围内, 磷酸盐含量与吸光度值符合朗伯-比尔定律。

## 4 干扰和消除

用微波消解-偏钼酸铵分光光度法测定固体废中总磷, 显色液中  $\text{Fe}^{3+}$  浓度低于 100 mg/L、 $\text{Cr}^{6+}$  浓度低于 18 mg/L 时测定无干扰。

## 5 试剂和材料

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

5.1 浓硝酸:  $\rho (\text{HNO}_3) = 1.40 \text{ g/ml}$ , 优级纯。

5.2 浓硫酸:  $\rho (\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ 。

5.3 硫酸溶液:  $c (\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.5 \text{ mol/L}$

量取 5.5 ml 浓硫酸 (5.2) 缓慢倒入少量水中, 稀释至 200 ml。

5.4 碳酸钠溶液:  $w (\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10\%$

称取 10 g 碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 溶于 100 ml 水中。

5.5 磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ): 优级纯。

取适量磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 于称量瓶中, 置于 105°C 烘干 2 h, 干燥箱内冷却, 备用。

5.6 钼酸铵溶液:  $\rho [(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 62.5 \text{ g/L}$

称取 25 g 钼酸铵 [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] 溶于 400 ml 水中。

5.7 偏钒酸铵溶液:  $\rho [\text{NH}_4\text{VO}_3] = 2.27 \text{ mg/L}$

称取 1.25 g 偏钒酸铵 ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 溶于 300 ml 沸水中, 冷却后, 加入 250 ml 浓硝酸 (5.1), 冷却至室温。

### 5.8 钼酸铵-偏钒酸铵混合溶液

将钼酸铵溶液(5.6)缓慢加入偏钒酸铵溶液(5.7)中，用水稀释至1000 ml。置于冰箱2~5℃保存，至少能稳定一年，若发生浑浊，则弃去重新配置。

### 5.9 磷标准贮备液： $\rho(P)=1000\text{ mg/L}$

称取4.3940 g磷酸二氢钾(5.5)溶于约200 ml水中，加入5 ml浓硫酸(5.2)，移至1000 ml容量瓶中，加水定容至标线，混匀。该溶液贮存于棕色试剂瓶中，有效期为一年。或直接购买市售有证标准溶液。

### 5.10 磷标准使用液： $\rho(P)=20\text{ mg/L}$

移取10.00 ml磷标准贮备液(5.9)于500 ml容量瓶中，用水定容，该溶液临用现配。

### 5.11 指示剂：2,6-二硝基酚( $C_6H_4N_2O_5$ )或2,4-二硝基酚( $C_6H_4N_2O_5$ )

称取0.2 g 2,6-二硝基酚或2,4-二硝基酚溶于100 ml水中。

## 6 仪器和设备

6.1 可见光分光光度计：配有30 mm玻璃比色皿。

6.2 微波消解仪：最大功率1600 W。

6.3 电热消解器：微波消解罐专用(50~200℃、输出功率1600 W)。

6.4 电热板：50~200℃、输出功率3000 W。

6.5 分析天平：精度为0.0001 g。

6.6 具塞比色管：50 ml。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

## 7 样品

### 7.1 采集、保存与制备

按照HJ/T 20的相关规定采集和保存制备样品。

### 7.2 试样的制备

称取约0.2~0.5 g样品(精确至0.0001 g)，置于微波消解罐中，用适量的水润湿样品，加入10 ml浓硝酸(5.1)，加盖后冷消解过夜(至少16小时)，然后放入微波消解仪消解(升温程序参照表1)，消解完毕后冷却。将微波消解罐放入电热消解器约160℃赶酸至样品呈粘稠状。若用电热板赶酸，可将消解液完全转移至玻璃烧杯后放在电热板上约160℃加热至样品呈粘稠状。如试液不呈灰白色则说明消解未完全，等冷却至室温后再加适量浓硝酸(5.1)，继续进行微波消解和赶酸直至样品呈灰白色。取下微波消解罐冷却至室温，将样品全部转移至50 ml比色管中，加水至50 ml刻度，摇匀，静置，取上清液待测。

表1 微波消解仪参考升温程序

升温步骤	升温时间(min)	消解温度(℃)	保持时间(min)
第一步	5.00	120	2
第二步	4.00	160	5
第三步	4.00	190	25

注1：样品消解赶酸完全后，消解液静置后呈无色、澄清状。若有红棕色为氮氧化物未赶尽，可继续赶酸直至红棕色消失。

## 8 分析步骤

### 8.1 校准曲线

移取 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00, 14.00 ml 磷标准使用液（5.10）于 50.0 ml 比色管中，加水至 25 ml 刻度线。然后加入 2 滴指示剂（5.11），用硫酸溶液（5.3）或碳酸钠溶液（5.4）调至溶液呈淡黄色，再加入 10 ml 钼酸铵-偏钒酸铵混合溶液（5.8），用水定容至 50.0 ml，室温下放置 30 min。磷标准系列浓度分别为 0.00, 0.80, 1.60, 2.40, 3.20, 4.00, 4.80, 5.60 mg/L，以水作参比，在波长 420 nm 处用 30 mm 比色皿进行比色。以扣除零浓度的校正吸光度值为纵坐标，磷浓度（mg/L）为横坐标，建立校准曲线。

### 8.2 测定

移取 10.00 ml 试样（7.2）于 50.0 ml 比色管中，用水稀释至 25 ml 刻度，加入 2 滴指示剂（5.11），用硫酸溶液（5.3）或碳酸钠溶液（5.4）调至溶液呈淡黄色，然后按照校准（8.1）操作步骤，测量吸光度。

注 2：如试样中总磷浓度过高，测定时可适当减少试样体积。

注 3：当试样有一定浊度-色度时，对样品的测定结果可能会产生影响。可在 50 ml 具塞比色管中，分取与样品测定相同体积的试样，按照（8.1）步骤，不加钼酸铵-偏钒酸铵混合溶液，测定校正吸光度。将试样的吸光度减去校正吸光度，然后进行计算。

### 8.3 实验室空白试验

不加固废样，按照试料的制备（7.2）和测定（8.2）相同步骤，进行显色和测量。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 结果计算

固体废物样品中总磷的含量（mg/kg），按照公式（1）进行计算。

$$\omega = \frac{(\rho - \rho_0) \times V_1 \times 50}{m \times V_2} \quad (1)$$

式中： $\omega$ ——固废废物样品中总磷的含量，mg/kg；

$\rho$ ——从校准曲线上计算试样中总磷的浓度，mg/L；

$\rho_0$ ——从校准曲线上计算空白试样中总磷的浓度，mg/L；

$m$ ——样品量（鲜样重），g；

$V_1$ ——消解液的定容体积，ml；

$V_2$ ——测定时量取的试样体积，ml；

50—待测液定容体积，ml。

### 9.2 结果表示

测定结果大于等于 100 mg/kg 时，保留三位有效数字。

## 10 精密度和准确度

### 10.1 精密度

6 家实验室对浓度为  $560 \text{ mg/kg}$ 、 $693 \text{ mg/kg}$ 、 $1.03 \times 10^4 \text{ mg/kg}$  的固体废物统一样品（实际样品）进行测定，实验室内相对标准偏差分别为  $1.0\% \sim 1.6\%$ 、 $1.3\% \sim 2.8\%$ 、 $3.6\% \sim 6.4\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为  $0.7\%$ 、 $2.8\%$ 、 $4.6\%$ ，重复性限分别为  $21 \text{ mg/kg}$ 、 $45 \text{ mg/kg}$ 、 $1.60 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ ，再现性限分别为  $23 \text{ mg/kg}$ 、 $67 \text{ mg/kg}$ 、 $1.96 \times 10^3 \text{ mg/kg}$ 。

### 10.2 准确度

6 家实验室对浓度为  $(560 \pm 18) \text{ mg/kg}$  的有证土壤标准样品进行了测定，实验室内相对误差为  $-0.6\% \sim 1.4\%$ ，相对误差最终值为  $(0.4 \pm 1.4)\%$ 。6 家实验室对浓度为  $693 \text{ mg/kg}$ 、 $1.03 \times 10^4 \text{ mg/kg}$  的固体废物统一样品进行加标回收率的测定，加标量均为  $50 \mu\text{g}$ ，加标回收率为：97.9%、96.0%，加标回收率最终值为  $97.9\% \pm 9.4\%$ 、 $96.0\% \pm 8.6\%$ 。

## 11 质量保证和质量控制

11.1 校准曲线的相关系数应大于等于 0.999。

11.2 每批样品应做两个空白试验，其测试结果应低于检测下限。

11.3 每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。两个测定结果的相对偏差应不超过 15%。

11.4 每批样品应至少测定 10% 的加标回收样品。加标浓度为原样品浓度的  $0.5 \sim 2.5$  倍，加标回收率应在  $80\% \sim 120\%$  之间。

## 12 注意事项

12.1 所有的玻璃器皿及消解罐均应用稀盐酸或稀硝酸浸泡。

12.2 微波消解时应严格按照仪器使用说明操作，以防发生安全事故。