



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检测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，在酸性条件下与偏钼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 Fe^{3+} 浓度低于 100 mg/L、 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（ Na_2CO_3 ）溶于 100 ml 水中。

5.5 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）：优级纯。

取适量磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）于称量瓶中，置于 105℃ 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 偏钼酸铵溶液： $\rho[\text{NH}_4\text{VO}_3] = 2.27 \text{ mg/L}$

称取 1.25 g 偏钼酸铵（ NH_4VO_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($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$)或2,4-二硝基酚($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$)

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: ω ——固废废物样品中总磷的含量, mg/kg;

ρ ——从校准曲线上计算试样中总磷的浓度, mg/L;

ρ_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 mg/kg、693 mg/kg、 1.03×10^4 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%~1.6%、1.3%~2.8%、3.6%~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 mg/kg、45 mg/kg、 1.60×10^3 mg/kg，再现性限分别为 23 mg/kg、67 mg/kg、 1.96×10^3 mg/kg。

10.2 准确度

6家实验室对浓度为 (560 ± 18) 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%~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 mg/kg、 1.03×10^4 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 μg ，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 0.5~2.5 倍，加标回收率应在 80%~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。