

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 701-2014

水质 黄磷的测定 气相色谱法

Water quality -Determination of yellow phosphorus-

Gas chromatography 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。

2014-09-03 发布

2014-11-01 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 干扰及消除.....	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.....	4
10 精密度和准确度.....	5
11 质量保证和质量控制.....	5
12 废弃物的处理.....	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，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、生活污水和工业废水中黄磷的气相色谱法。

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、南京市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、常州市环境监测中心站、镇江市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、南通市通州区环境监测站和南通市农产品质量检验检测中心。

本标准环境保护部 2014 年 09 月 03 日批准。

本标准自 2014 年 11 月 01 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 黄磷的测定 气相色谱法

警告：黄磷属剧毒物质，进入人体可引起急性中毒，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣物，样品萃取时在通风柜内进行。

1 适用范围

本标准规定了测定水中黄磷的气相色谱法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中黄磷的测定。

取样体积为 250mL，使用氮磷检测器（NPD）分析时，本标准的方法检出限为 0.04μg/L，测定下限为 0.16μg/L；使用火焰光度检测器（FPD）分析时，本标准的方法检出限为 0.1μg/L，测定下限为 0.4μg/L。

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 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

以甲苯萃取水样中的黄磷，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，根据色谱峰的保留时间定性，外标法定量。

4 干扰及消除

水样中可能共存的有机磷等有机化合物在氮磷检测器（NPD）或火焰光度检测器（FPD）上虽有响应，经色谱分离后无明显干扰。水中可能共存其他含磷或含氮等有机化合物在氮磷检测器（NPD）或火焰光度检测器（FPD）上有响应，可能干扰测定，经过净化，可消除干扰。

5 试剂和材料

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

5.1 甲苯（C₇H₈）：色谱纯。

5.2 氯化钠（NaCl）：400℃下焙烧 2h，密封保存于干燥器中。

5.3 乙醇溶液（C₂H₅OH）。

称取 5g 抗坏血酸加至盛有 200ml 无水乙醇的 250ml 试剂瓶中，轻轻摇动，使其尽可能溶解，盖上磨口塞放置过夜。用中速定量滤纸过滤后，经色谱检验无干扰峰，待用。

5.4 精制黄磷（P₄）：纯度≥95.0%。

黄磷非常容易自燃，它的着火点极低，在 30℃以上即能自行燃烧，需保存于水中，且浸没在水下，与空气隔绝。

5.5 黄磷标准贮备液： $\rho \approx 1000\text{mg/L}$ 。

于 100ml 烧杯中，加入少许甲苯（5.1），万分之一天平准确称重。用镊子夹取适量黄磷（5.4），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 100mg 精制黄磷于烧杯中，再次用万分之一天平称重。两次称重之差即为黄磷的重量。待溶解后（气温低时可用 40℃左右的温水水浴加热助溶），转移至 100ml 棕色容量瓶中，用甲苯（5.1）定容，混匀。该溶液贮存于棕色试剂瓶中，4℃冰箱中可保存 6 个月。

5.6 黄磷标准使用液： $\rho = 10\text{mg/L}$ 。

准确量取适量黄磷标准贮备液（5.5）至 100ml 棕色容量瓶中，用甲苯（5.1）定容，混匀。该溶液贮存于 4℃冰箱中，可保存两周。

注 1：使用黄磷标准使用液作为样品加标溶液时，需用乙醇溶液（5.3）作为溶剂稀释，保存时间与标准溶液（5.6）相同。

5.7 载气：氮气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.8 燃气：氢气，纯度 $\geq 99.99\%$ 。

5.9 助燃气：无油压缩空气，经 5 Å 分子筛净化。

6 仪器和设备

6.1 气相色谱仪：具氮磷检测器（NPD）或火焰光度检测器（FPD）。

6.2 色谱柱

色谱柱 I：石英毛细柱，30m 长，内径 0.53mm，内涂 5% 苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 2.65 μm 。或其他等效色谱柱。

色谱柱 II：石英毛细柱，30m 长，内径 0.53mm，内涂 35% 苯基甲基聚硅氧烷，膜厚 2.65 μm 。或其他等效色谱柱。

6.3 分液漏斗：500ml。

6.4 微量注射器：10 μl ，100 μl 。

6.5 容量瓶：25ml，100ml 棕色容量瓶。

6.6 净化柱：硅镁型吸附柱，500mg/6ml，市售。也可购买硅酸镁自制硅酸镁型吸附柱，但须通过实验验证，满足方法要求。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 91 和 HJ/T164 的相关规定采集样品。

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。

7.2 试样的制备

7.2.1 萃取

量取 250ml 样品于 500ml 分液漏斗中，加入 10.0ml 甲苯（5.1），拧紧盖塞，振摇 4min，

放气，静置 5~10min，分层后弃去下层水相，收集萃取液，待净化。

注 2：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，可通过氯化钠(5.2)盐析、搅动、离心、冷冻或用玻璃棉过滤等方式破乳。

7.2.2 净化

用 10ml 甲苯活化净化柱（6.6），弃去，待柱上留有约 1ml 甲苯时，将萃取液转移至净化柱中，再用少量甲苯洗涤装萃取液的容器，一并加到柱上，并用 5ml 的甲苯以 2ml/min 的速度淋洗净化柱，收集流出液于接收管中。用甲苯定容至 25ml，待测。

注 3：较为清洁的地下水、地表水、生活污水的萃取液可不经净化，直接注入气相色谱仪进行分析。

7.3 空白试样的制备

实验室空白：用实验用水代替样品，按照 7.2 步骤制备空白试样。

全程序空白：采样前在实验室将一份空白试剂水放入样品瓶中密封，将其带到现场。与采样的样品瓶同时开盖和密封，随样品运回实验室，按 7.2 步骤制备全程序空白试样，用于检查样品采集到分析全过程是否收到污染。

8 分析步骤

8.1 参考色谱条件

8.1.1 氮磷检测器（NPD）

进样方式：分流进样，分流比 10: 1；程序升温：80℃ (2.5min) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230℃(5min)，进样口 230℃，检测器 330℃；气体流速：柱流量 2.5ml/min，恒流；氢气 3ml/min；空气 60ml/min；尾吹（氮气）20 ml/min；进样量：1 μ l。

8.1.2 火焰光度检测器（FPD）

进样方式：分流进样，分流比 10: 1；程序升温：80℃ (2.5min) $\xrightarrow{30^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230℃(5min)，进样口 230℃，检测器 250℃；气体流速：柱流量 2.5ml/min，恒流；氢气 75ml/min；空气 100ml/min；尾吹（氮气）30 ml/min；进样量：1 μ l。

8.2 校准曲线的绘制

分别量取适量黄磷标准使用液（5.6）至 7 个 25ml 容量瓶中，用甲苯（5.1）稀释至标线，混匀。使用氮磷检测器（NPD）时，配制标准系列浓度为 2.00 μ g/L、4.00 μ g/L、20.0 μ g/L、100 μ g/L、400 μ g/L、1200 μ g/L（参考浓度）；使用火焰光度检测器（FPD）时，配置标准系列浓度为 10.0 μ g/L、30.0 μ g/L、100 μ g/L、400 μ g/L、1200 μ g/L、2400 μ g/L（参考浓度）。然后按照参考色谱条件（8.1）依次从低浓度到高浓度进行分析。以峰高或峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制校准曲线。

8.3 测定

量取 1.0 μ l 待测试样（7.2）注入气相色谱仪，按照参考色谱条件（8.1）进行测定，记录色谱峰的保留时间和峰高（或峰面积）。

8.3.1 定性分析

使用色谱柱 I（6.2）根据标准色谱图的保留时间定性、峰高（或峰面积）定量。对无

法确认的物质，采取双柱定性，即使用色谱柱 II（6.2）确认色谱分析。黄磷的标准色谱图，见图 1 和图 2。

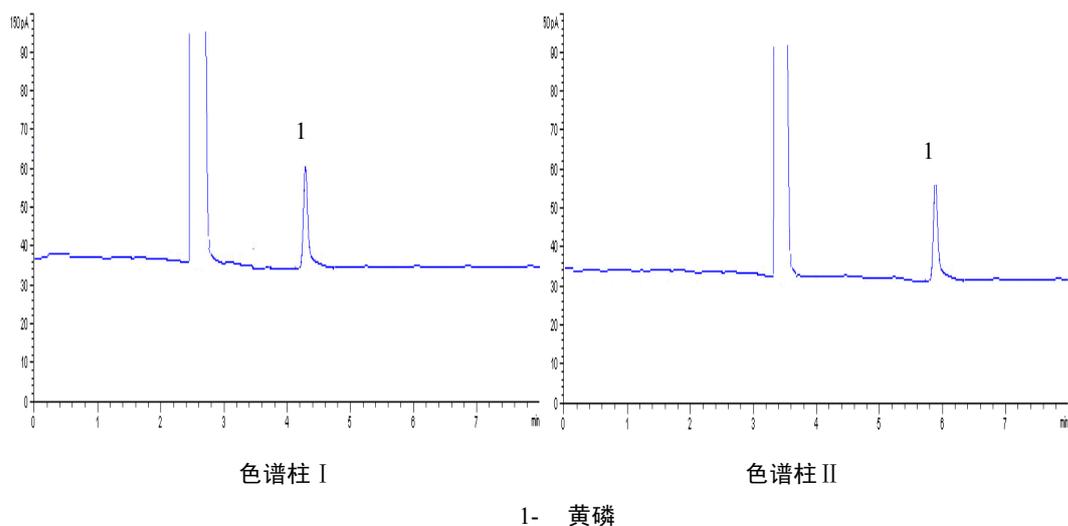


图 1 黄磷色谱图（NPD 检测器）

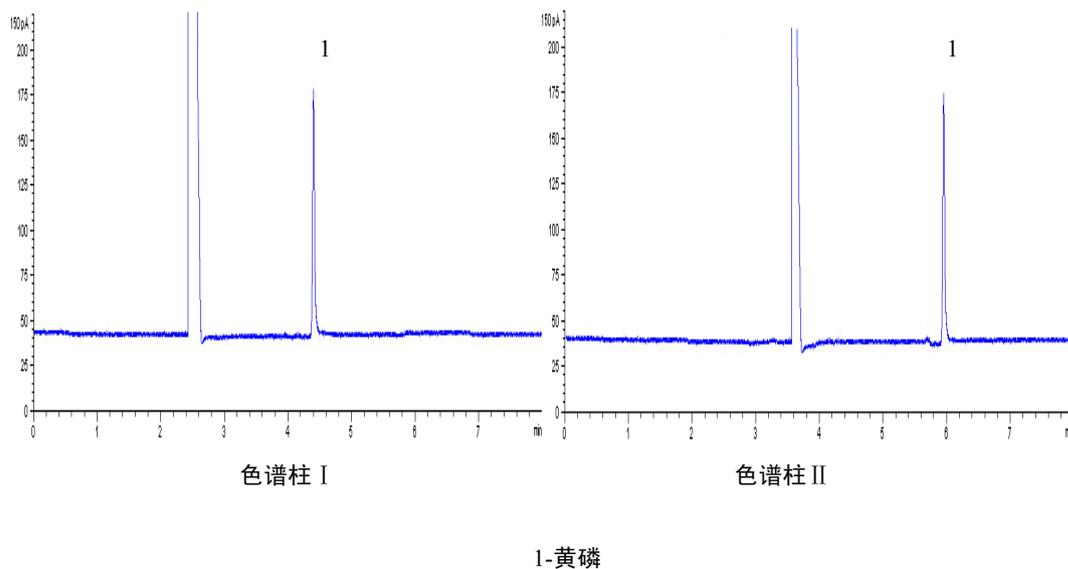


图 2 黄磷色谱图（FPD 检测器）

8.4 空白试验

量取 1.0μl 空白试样（7.3）注入气相色谱仪，按照 8.3 步骤进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中黄磷 ρ（μg/L 或 mg/L）的浓度，按照公式（1）进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_2}{V_1} \quad (1)$$

式中：

ρ——样品中黄磷的质量浓度，μg/L（或 mg/L）；

ρ₁——由校准曲线计算所得黄磷的质量浓度，μg/L（或 mg/L）；

ρ_0 ——由校准曲线计算所得空白试样黄磷的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ （或 mg/L ）；

V_1 ——水样体积， ml ；

V_2 ——甲苯萃取液体积或经净化后甲苯定容体积， ml 。

9.2 结果表示

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。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

10.1.1 氮磷检测器（NPD）

6家实验室分别对含黄磷浓度为 $0.08\mu\text{g/L}$ 、 $0.5\mu\text{g/L}$ 、 $4.0\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为： $2.74\%\sim 8.71\%$ 、 $0.99\%\sim 5.41\%$ 、 $0.38\%\sim 2.36\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为： 7.78% 、 4.11% 、 1.42% ，重复性限为： $0.01\mu\text{g/L}$ 、 $0.05\mu\text{g/L}$ 、 $0.17\mu\text{g/L}$ ，再现性限为： $0.02\mu\text{g/L}$ 、 $0.07\mu\text{g/L}$ 、 $0.22\mu\text{g/L}$ 。

10.1.2 火焰光度检测器（FPD）

6家实验室分别对含黄磷浓度为 $0.4\mu\text{g/L}$ 、 $4.0\mu\text{g/L}$ 、 $40.0\mu\text{g/L}$ 的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差范围为： $4.8\%\sim 7.8\%$ 、 $0.4\%\sim 4.8\%$ 、 $1.0\%\sim 4.2\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为： 1.8% 、 6.6% 、 4.6% ，重复性限为： $0.09\mu\text{g/L}$ 、 $0.36\mu\text{g/L}$ 、 $3.35\mu\text{g/L}$ ，再现性限为： $0.09\mu\text{g/L}$ 、 $0.84\mu\text{g/L}$ 、 $5.93\mu\text{g/L}$ 。

10.2 准确度

10.2.1 氮磷检测器（NPD）

6家实验室对一种地表水样品及两种工业废水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 $4.0\mu\text{g/L}$ 、 $40.0\mu\text{g/L}$ 、 $80.0\mu\text{g/L}$ ，加标回收率为： $73.8\%\sim 105\%$ 、 $92.9\%\sim 106\%$ 、 $92.5\%\sim 108\%$ ，加标回收率最终值为 $93.0\%\pm 21.8\%$ 、 $100\%\pm 11.7\%$ 、 $102\%\pm 11.3\%$ 。

10.2.2 火焰光度检测器（FPD）

6家实验室对一种地表水样品及两种工业废水样品进行了加标分析测定，加标浓度分别为 $4.0\mu\text{g/L}$ 、 $40.0\mu\text{g/L}$ 、 $80.0\mu\text{g/L}$ ，加标回收率为： $89.1\%\sim 103\%$ 、 $93.5\%\sim 108\%$ 、 $85.0\%\sim 104\%$ ，加标回收率最终值为 $95.2\%\pm 9.3\%$ 、 $103\%\pm 10.6\%$ 、 $94.3\%\pm 16.3\%$ 。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白分析

11.1.1 实验室空白

实验室空白分析结果中，所有待测目标化合物浓度均应低于方法检出限。

11.1.2 全程序空白

每批（或 20 个）样品应至少做一个全程序空白。若全程序空白中目标化合物浓度高于检出限，不应从样品结果中扣除空白值，应检查所有可能对全程序空白产生影响的环节，仔细查找干扰源，重新采样分析。

11.2 平行样测定

每批样品应至少测定 10% 的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一个平行双样。

测定结果的相对偏差应在 10%以内。测定结果以平行双样的平均值报出。

11.3 样品加标回收率测定

每批样品应至少测定 10%的加标样品，样品数量少于 10 时，应至少测定一个加标样品。加标回收率应在 70%~120%之间。

11.4 校准曲线

每次分析样品时，均应绘制校准曲线。校准曲线的相关系数应大于等于 0.995。

11.5 中间浓度检验

每分析 20 个样品，应进行一次校准曲线中间浓度点检验。中间浓度点的测定值与校准曲线对应浓度点的相对误差应小于 20%，否则应建立新的校准曲线。

12 废物处理

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。