T/CAIA

团 体 标 准

T/CAIA/SH024 —2025

地表水 总磷的测定 自动消解光度法

Surface water—Determination of total phosphorus—Automatic digestion spectrophotometry

2025-07-01 发布　　2025-08-01 实施

中国分析测试协会　　发布

前　　言

本文件按照 GB/T 1.1—2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国分析测试协会（CAIA）提出并归口。

地表水 总磷的测定 自动消解光度法

重要提示：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了用自动消解光度法测定总磷含量的方法。

本文件适用于地表水中总磷含量的测定，方法检出限为0.01 mg/L（以P计），测定范围为0.04 mg/L~1.20 mg/L。其他类型水样可参考本文件执行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 11893 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

SL 219 水环境监测规范

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

在高温高压条件下，过硫酸钾将含磷化合物的磷转化为正磷酸盐。在酸性介质中，正磷酸盐与钼酸铵反应，在锑盐存在下生成磷钼杂多酸被抗坏血酸还原，生成蓝色的络合物，采用光度法测定总磷含量，以空白扣除后的吸光度值和其对应的总磷含量建立校准曲线。

5 试剂和材料

除非另有规定，仅使用分析纯试剂。实验用水应符合GB/T 6682规定的三级水的要求。

5.1 硫酸（H_2SO_4），优级纯，密度为1.84 g/mL。

5.2 硫酸（H_2SO_4），1+1

用硫酸（5.1）和水按1：1的体积比混合。

5.3 过硫酸钾溶液，50 g/L

将 5 g 过硫酸钾（$K_2S_2O_8$）溶解于水,并稀释至 100 mL。

5.4 抗坏血酸溶液，100 g/L

溶解 10 g 抗坏血酸（$C_6H_8O_6$）于水中,并稀释至 100 mL。此溶液贮于棕色的试剂瓶中。

5.5 钼酸盐溶液

溶解 13 g 钼酸铵[（NH_4）$_6Mo_7O_2 \cdot 4H_2O$]于 100 mL 水中。溶解 0.35 g 酒石酸锑钾（$KSbC_4H_4O_7 \cdot 1/2H_2O$）于 100 mL 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300 mL 硫酸（5.2）中，加酒石酸锑钾溶液并且混合均匀。此溶液贮存于棕色试剂瓶中，在冷处保存。

5.6 浊度-色度补偿液

用硫酸（5.2）和抗坏血酸溶液（5.4）按 2：1 的体积比混合，使用当天配制。

5.7 总磷标准溶液

5.7.1 总磷标准贮备溶液：50 mg/L

可选择下列方法配制，亦可直接购买市售有证标准物质/标准样品。

称取 0.2197±0.001 g 于 110℃干燥 2 h 在干燥器中放冷的磷酸二氢钾（KH_2PO_4），用水溶解后转移至 1000 mL 容量瓶中，加入大约 800 mL 水、加 5 mL 硫酸（5.1）用水稀释至标线并混匀。本溶液在玻璃瓶中贮存。

5.7.2 总磷标准使用溶液：2 mg/L

将 10.0 mL 的磷标准贮备溶液（5.7.1）转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至标线并混匀。

5.8 标准物质

要求使用有证标准物质/标准样品（CRM）。

6 仪器设备

6.1 自动总磷分析仪：包括控制系统、数据处理系统、高压加热消解组件、加试剂组件、光度检测组件。仪器工作环境需根据仪器说明书规定执行。

6.2 直型样品管：高硼硅或石英。

6.3 天平：精度为万分之一的天平。

7 样品

7.1 水样的采集和保存

地表水水样的采集按照SL 219和HJ 91.2的相关规定执行。水样采集和保存应符合GB 11893的要求。

8 试验步骤

8.1 分析仪开机及准备

将参考仪器说明书，开启分析仪，确保分析仪正常。

8.2 校准曲线建立

8.2.1 标准溶液配制

取 7 个 100 mL 容量瓶，分别加入 0 mL、2.0 mL、4.0 mL、12.0 mL、20.0 mL、40.0 mL 和 60.0 mL 磷标准使用液（5.7.2），加水稀释到刻度线。标准系列中总磷（以 P 计）的质量浓度分别为：0 mg/L、0.04 mg/L、0.08 mg/L、0.24 mg/L、0.40 mg/L、0.80 mg/L 和 1.20 mg/L。

8.2.2 校准曲线测定

各取 25.0 mL 系列标准溶液分别置于 7 个直型样品管中（6.2），分析仪加试剂组件在直型样品管中自动加入 4.0 mL 过硫酸钾溶液（5.3），高压加热消解组件自动密封样品管后，在 120℃下消解 30 分钟，冷却后，分析仪加试剂组件自动加水定容至 50 mL，自动加入 1 mL 抗坏血酸（5.4）混匀后加入 2.0 mL 钼酸盐溶液（5.5），混匀后显色 15 分钟。光度检测组件在光程 30 mm 下，以水做参比，自动检测 700 nm 波长处吸光度。分析仪以空白校正后的吸光度为纵坐标，以其对应的总磷（以 P 计）含量为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线相关系数应≥0.999，截距应在±0.0050 内。

8.3 水样测定

取水样代替标准溶液，分析仪按照校准曲线测定（8.2.2）相同的操作步骤测量吸光度，扣空白后通过校准曲线获得总磷（以 P 计）的质量浓度。

如水样中含有浊度或色度影响测定时，除上述按 8.2.2 测定的水样外，需新增 1 个浊度-色度补偿样：

另取 1 份实际水样，分析仪加试剂组件在直型样品管中自动加入 4.0 mL 过硫酸钾溶液（5.3），高压加热消解组件自动密封样品管后，在 120℃下消解 30 分钟，冷却后，分析仪加试剂组件自动加水定容至 50 mL，自动加入 3.0 mL 色度浊度补偿液（5.6），测量吸光度，然后将水样测定的吸光度减去浊度-色度补偿样的吸光度，扣空白后通过校准曲线获得总磷（以 P 计）的质量浓度。

8.4 空白试验

取实验用水代替水样，分析仪按照水样测定（8.3）相同的操作步骤进行空白试样测定。实验室空白的吸光度应≤0.01。

9 试验数据处理

9.1 结果计算

根据公式（1）计算地表水中总磷（以 P 计）的质量浓度：

$$\rho_{(P)} = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \quad (1)$$

式中：$\rho_{(P)}$--水样中总磷的质量浓度（以 P 计），mg/L；

ρ_1--分析仪测得的总磷质量浓度（以 P 计），mg/L；

V_1--水样定容体积，mL；

V--水样取样体积，mL。

9.2 结果表示

当测定结果 $\rho_{(P)}$ 小于 1.00 mg/L 时，保留到小数点后3位；当测定结果10.0 mg/L≥ $\rho_{(P)}$ ≥1.00 mg/L 时，保留到小数点后2位；当测定结果 $\rho_{(P)}$ ≥10.0 mg/L时，保留至小数点后1位。

10 精密度

本文件的精密度已通过试验验证，精密度数据见附录A。

总磷含量（m）与试验结果的重复性限（r）和再现性限（R）间关系如下：

重复性限 $r = 0.042m^{0.3617}$

再现性限 $R = 0.0549m^{0.2418}$

11 质量保证和质量控制

建立校准曲线，需要用标准样品确认校准曲线的有效性。

在样品检测过程中，每批次检测都应对标准样品进行检测，如标准样品测定值不在证书的扩展不确定度范围内，应重新建立校准曲线。标准样品的含量以被测物附近的浓度为宜。

12 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

a）试验对象；

b）所使用的标准（包括发布或出版年号）；

c）结果；

d）观察到的异常现象；

e）试验日期。

附录 A
（资料性）
精密度数据

本文件的精密度试验由 8 个实验室对 8 个水平的地表水总磷含量进行测定。每个实验室对每个水平测定 6 次。具体的重复性限 *r* 和再现性限 *R* 见表 A。

表A 精密度测试结果

平均值（mg/L）	重复性限*r*（mg/L）	再现性限*R*（mg/L）
0.034	0.014	0.024
0.136	0.017	0.033
0.211	0.020	0.045
0.262	0.025	0.031
0.314	0.032	0.047
0.428	0.035	0.051
0.829	0.040	0.038
1.32	0.046	0.070

附录 B
（资料性）
起草单位和主要起草人

本文件主要起草单位：浙江省生态环境监测中心、杭州谱育科技发展有限公司。

本文件参与起草单位：中国环境监测总站、中国城市规划设计研究院、苏州工业园区环境监测站、长江水利委员会水文局汉江水文水资源勘测局、北京市延庆区生态环境监测站、杭州市余杭生态环境监测站、浙江省质量科学研究院。

本文件主要起草人：许娟娟、李文攀、梁涛、钱文杰、王峰、王炜、吴梦青、刘佳莹、李凤彩、许秀艳、江卫华、甄航勇、许超、朱艳容、唐小燕、郎智成、胡建坤、李柯万。