

附件七：

《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动分析法》（征求意见稿）编制说明

《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动分析法》标准编制组

二〇一〇年十月

项目名称：水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动分析法

项目统一编号：965

承担单位：苏州市环境监测中心站

编制组主要成员：吕清、梁柱、洪维民、吴福全、杨倩、顾海东、杨
祥、陈静

标准所技术管理负责人：黄翠芳

标准处项目负责人：谷雪景

目 录

_Toc272610357

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订的必要性分析.....	1
2.1	磷酸盐和总磷的环境危害.....	1
2.2	相关环保标准和环保工作的需要.....	2
3	国内外相关流动分析方法研究.....	5
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	5
3.2	国内相关分析方法研究.....	6
4	标准制修订的基本原则和技术路线.....	7
4.1	标准制修订的基本原则.....	7
4.2	标准制修订的技术路线.....	7
5	方法研究报告.....	8
5.1	方法研究的目标.....	8
5.2	方法原理.....	8
5.3	干扰和消除.....	9
5.4	试剂和材料.....	10
5.5	仪器和设备.....	10
5.6	样品.....	11
5.7	分析步骤.....	11
5.7	结果计算.....	17
6	方法验证.....	17
6.1	方法验证方案.....	18
6.2	方法验证过程.....	18
7	标准实施建议.....	18
8	参考文献.....	19
附：	方法验证报告.....	21

《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动分析法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007 年 7 月，原国家环保总局公布了《关于下达 2007 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544 号），下达了关于制订《水质 磷酸盐和总磷的测定 离子色谱、连续流动分析法和流动注入分析法》的项目计划，项目统一编号为 965，任务承担单位为苏州市环境监测中心站。

1.2 工作过程

接到总局的通知和项目计划后，苏州市环境监测中心站成立了标准编制组，并立即开展了前期调研工作。在平台项目的基础上，标准编制组主要调查了连续流动分析法和流动注入法测定磷酸盐和总磷的国内外发展情况，选择两种分析方法中有代表性的仪器进行方法研究，结合国内水质监测需求初步确定方法适用范围、方法测量范围等，与相关单位进行了合作意向的商讨。在此基础上，编写了标准的开题论证报告和标准草案。

2009 年 7 月，本标准开题论证和标准草案通过了环保部科技标准司组织的专家论证，论证委员会提出了对标准名称的修改，认为：鉴于“连续流动分析法”、“流动注射分析法”和“离子色谱法”原理不同，将标准名称改为《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动分析法》、《水质 总磷的测定 流动注射分析法》和《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》。

标准编制组按照《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、验证和标准征求意见稿及编制说明的编制工作。

2 标准制修订的必要性分析

2.1 磷酸盐和总磷的环境危害

磷是评价水质的重要指标，是水体的一种营养元素，但由于人为或自然的因素，在湖、库等水域中的逐渐富集，而它在水体系中的过量存在（如超过 0.2mg/L），将引起藻类物质的大量滋长，使水质恶化，该过程称为“富营养化”。在这个过程中，水体由于藻类大量增殖和腐烂分解，消耗水中的溶解氧，损害鱼类等水生动物的生长，影响水体生态平衡，降低水的透明度，降低了水资源在饮用、游览和养殖等方面的利用价值，因此磷在水体中的存在及含量变化规律近年来一直是各国环境科学界积极进行研究探索的课题。

天然水和废水中的磷是以各种磷酸盐的形式存在，主要以正磷酸盐、缩合磷酸盐（焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐）以及与有机体相结合的磷酸盐（如磷脂）等 3 种形态存在。它们存在于水体中、腐殖质颗粒或水生生物中。根据研究，可溶性正磷酸盐能被水生植物直接吸收，是引起富营养化的主要形态^[1]。

一般天然水中磷酸盐含量不高，在淡水和海水中平均含总磷分别为 0.02mg/L 和 0.088mg/L。而受化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的工业废水及生活污水的影响，我国地表水总磷污染还比较严重。淮河干流 2003 年总磷浓度范围是 0.040~0.180mg/L，有的支流污染严重，甚至达 2.185mg/L；京杭大运河的不同河段差别较大，总磷浓度范围是 0.051~0.465mg/L。黄河干流 2003 年总磷浓度范围是 0.012~0.903mg/L，有的支流总磷污染严重，达 0.067~2.35mg/L。长江干流 2003 年总磷浓度范围是 0.029~0.129mg/L，而有的支流总磷高达 0.483mg/L。太湖和巢湖都是我国“九五”期间重点治理污染的湖泊，其中太湖的东半湖总磷浓度较低，仅为 0.039mg/L，而西半湖含磷较高，为 0.104mg/L，湖心区和湖岸区分别为 0.048~10.100mg/L。2003 年全湖浓度范围为 0.039~0.132mg/L，均值为 0.070mg/L。巢湖总磷污染十分严重，浓度范围是 0.083~0.570mg/L，2003 年均值全湖为 0.230mg/L，其中西半湖污染严重，2003 年均值为 0.375mg/L，浓度范围是 0.259~0.570mg/L；东半湖浓度范围是 0.083~0.114mg/L，年均值是 0.103mg/L。丹江口水库是我国南水北调的中线取水口，其总磷浓度较低，2003 年均仅为 0.011 mg/L^[2]。

中国科学院地理与湖泊研究所曾以太湖为例，经过两年的调查和试验，得出了太湖流域地区各种途径对太湖流域水体磷的贡献率依次为：人体(粪便)排磷 43.57%、洗衣排磷 16.1%、畜禽排磷 12.51%、农业(化肥流失)排磷 11.89%、工业(污染)排磷 7.41%、水产养殖排磷 5.3%，其他排磷 2.8%^[1]。根据昆明市的研究，2000 年滇池流域总磷入湖负荷中工业源、生活源、面源分别占 2%、53%、45%^[3]。

总磷含量即水样中各种形态的磷经消解后转变成正磷酸盐的浓度。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

2.2.1 环境质量标准与污染物排放（控制）标准的总磷及磷酸盐监测要求

我国现行的环境质量和排放标准中，涉及水质中总磷及磷酸盐指标的有《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)、《农田灌溉水质标准》(GB5084-92)、《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《污水排入城市下水道水质标准》(CJ3082-1999)、《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596—2001)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)、《磷肥工业水污染物排放标准》(GB15580-95)、《城市污水再生利用 景观环境用水水质》

(GB/T18921-2002)、《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)、《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB21523-2008)、《纸浆造纸工业水污染物排放标准》(GB3544-2008)、《电镀污染物排放标准》(GB21900-2008)、《羽绒工业水污染物排放标准》(GB21901-2008)、《合成革与人造革工业污染物排放标准》(GB21902-2008)、《发酵类制药工业水污染物排放标准》(GB21903-2008)、《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB21904-2008)、《提取类制药工业水污染物排放标准》(GB21905-2008)、《中药类制药工业水污染物排放标准》(GB21906-2008)、《生物工程类制药工业水污染物排放标准》(GB21907-2008)、《混装制剂类制药工业水污染物排放标准》(GB21908-2008)、《制糖工业水污染物排放标准》(GB21909-2008)等。

其中《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中规定集中式生活饮用水地表水源地中总磷含量 I 类至 V 类水的限值为 0.02 (湖、库 0.01)、0.1 (湖、库 0.025)、0.2 (湖、库 0.05)、0.3 (湖、库 0.1)、0.4 (湖、库 0.2) mg/L。

总磷作为污染物排放基本控制项目之一。《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中,污水综合排放标准(GB8978-1996)将磷酸盐(实为总磷)列为第二类污染物控制项目,其最高允许排放浓度一级为 0.5mg/L、二级为 1.0mg/L;《污水排入城市下水道水质标准》(CJ3082-1999)规定,排入城市下水道的污水水质,磷酸盐最高允许浓度为 1.0 mg/L,有城市污水处理厂的城市下水道系统,磷酸盐最高允许浓度为 8.0 mg/L。《畜禽养殖业污染物排放标准》(GB18596—2001)规定,集约化畜禽养殖业水污染物最高允许日均排放总磷为 8.0 mg/L。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中总磷最高允许日均排放浓度(2006 年 1 月 1 日后)一级A标准为 1.0 (0.5) mg/L、B标准为 1.5 (1.0) mg/L,二级标准为 3.0mg/L、三级标准为 5.0mg/L;《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB16889-2008)中表 2 “现有和新建生活垃圾填埋场水污染物排放浓度限值”中总磷为 3mg/L,表 3 针对特别保护措施的地区的特别排放限值中将总磷限值为 1.5mg/L。《磷肥工业水污染物排放标准》(GB15580-95)中对不同时段的磷铵、重过磷酸钙、硝酸磷肥企业的可溶性磷酸盐的最高允许排放浓度做出限定。《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T18921-2002)中对于再生水作为景观环境用水时,总磷限值为 1.0mg/L (河道类)、0.5 mg/L (湖泊类、水景类)。

在 2008 年新发布的《杂环类农药工业水污染物排放标准》(GB21523-2008)等十二项行业污染物排放标准中全部将总磷列为现有和新建企业的废水总排放口的污染物监测和控制因子,还针对需要特别保护地区执行水污染特别排放限值,总磷特别排放限值均为 0.5mg/L。

地表水和污水监测技术规范（HJ/T91—2002）[4]把总磷列为河流、湖泊水库和集中式饮用水水源地的必测项目。磷矿开采、合成洗涤剂、磷肥和氮肥生产、有机磷农药、发酵和酿造工业、宾馆、饭店、游乐场所及公共服务行业、卫生用品制造、生活污水及医院污水等排水单位，也把总磷列为必测项目。因此，总磷指标的监控，在环境质量和污染控制中是十分重要的。农田灌溉水质标准（GB5084-92），根据农作物的需求状况，将灌溉水中总磷（以 P 计）含量控制为：水作 5.0 mg/L，旱作和蔬菜 10.0 mg/L。

以上所列质量标准和排放标准中总磷和磷酸盐的分析方法除《畜禽养殖业污染物排放标准》（GB18596—2001）、《磷肥工业水污染物排放标准》（GB15580-95）采用水和废水分析方法（第三版）的钼兰比色法外，均采用钼酸铵分光光度法（GB11893-89）。

2.2.2 环境保护重点工作涉及的总磷及磷酸盐监测要求

环境保护重点工作涉及全面建设小康社会环境主题指标、城考、水污染防治、创模、污染普查等工作，涉及环境质量考核及水污染防治，均对总磷有监测要求。

如国家环境保护模范城市考核指标环境质量中集中式生活饮用水地表水源地水质评价的项目有总磷的监测要求；自 1996 年 10 月 1 日起施行江苏省太湖水污染防治条例第三章 污染防治第二十五条 太湖流域应当按照太湖水污染防治规划建设城镇污水处理设施，对城镇生活污水、粪便、垃圾进行无害化、资源化处理，并采取有效措施，控制氮、磷等污染物的排放。第二十九条 一级保护区内禁止下列行为：（一）新建、扩建污染水环境的化学制浆造纸、化工、医药、制革、酿造、染料、印染、电镀以及其他排放含氮、磷等污染水体的企业和项目；第三十条 二级保护区内禁止新建、扩建不符合环境保护治理要求的化学制浆造纸、化工、医药、制革、酿造、染料、印染、电镀以及排放含氮、磷等污染水体的企业和项目。第三十一条 自 1999 年 1 月 1 日起，一、二级保护内禁止销售、使用含磷洗涤剂。三级保护区内控制销售、使用含磷洗涤剂。

由环保总局、发展改革委、财政部、建设部、水利部联合制定的《关于加强重点湖泊水环境保护工作的意见》（国办发〔2008〕4 号）中明确规定，在重点湖泊流域内城镇新建、在建污水处理厂都要配套建设脱氮除磷设施，保证出水水质达到一级排放标准；已建污水处理厂要在 2010 年年底前完成脱氮除磷改造，出水水质达到规定的排放标准。

中华人民共和国环境保护部 2008 年第 28 号公告（2008 年 7 月 2 日）中规定，在太湖流域执行 2008 年新发布的 13 部（见 2.2（1））国家排放标准的水污染物特别排放限值。特别排放限值对总磷等污染物做了更加严格的限值规定。

3 国内外相关流动分析方法研究

3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

3.1.1 国外标准分析方法的特点、应用情况

通过标准查新，国外相关标准分析方法有 EPA 方法 365.1~365.4 和 ISO 15681-2003，其中 ISO 15681-1-2003 水质 流动分析（流动注射分析和连续流动分析）测定正磷酸盐和总磷 第一部分 流动注入分析法（FIA），ISO 15681-2-2003 水质 流动分析（流动注射分析和连续流动分析）测定正磷酸盐和总磷 第二部分 连续流动分析法（CFA），这两个流动分析方法适用于地下水、地面水、沥出液、废水中总磷和磷酸盐的测定，其中磷酸盐的检测范围为 0.01~1.00mg/L，总磷的检测范围为 0.10~10.0mg/L。具有全面性、科学性、分析范围广、操作简单等特点，有一定的先进性。由于该分析方法是利用流动分析仪进行的全自动的湿化学分析方法，方法应用主要体现在流动分析仪的市场占有率，国外对该方法的研究有 50 年历史。目前进口的一些流动分析仪分析方法，大多依据该标准。

3.1.2 国外相关污染物分析方法的发展趋势

国外对连续流动分析技术（CFA）的研究有 50 多年历史，连续流动分析技术（CFA）的设计理念于 1957 年被提出，并于 1960 年由美国 Technicon 公司正式生产出世界第一台应用型的仪器，由于它能够将大多数复杂的化学测试过程固定在一台精密控制的仪器上，全自动，快速准确地运行，因此很快成为大多数工业行业通用的标准化学分析方法。它是采用连续流动原理，用均匀的空气泡将样品与样品隔开，标准样品和未知样品通过同样的预处理和同样的测试环境，通过对吸光度的比较，得出分析结果，该方法是一种要求反应完全（稳态）情况下的测试方法。

经过近 50 多年的发展，CFA 技术已被广泛应用于欧美的环保、医药、水处理、烟草、食品饮料等领域。近几年流动分析仪在我国的烟草、啤酒、水质自动站、科研院校和环境监测领域的应用也日益广泛。

流动分析仪具有分析速度快，准确度、精密度高，重现性好，检出限低，检测浓度范围大，自动进样，操作简单，样品和试剂消耗量小以及可以与多种检测手段相结合等一系列优点，有些型号的仪器具有在线预处理功能，使整个分析过程全自动，在检测大批量的样品上有明显的优势。

随着科技的发展，流动分析仪也经历了几次大的技术突破，经历从数据由记录仪在坐标纸上画峰形峰高，手工计算，到计算机处理模拟信号，进行自动计算。而目前发展到高分辨率数模转换时代，大大提高了分析精度。

3.1.3 与本方法标准的关系

本方法标准参考 EPA 方法 365.1~365.4、ISO 15681-2003 等国际标准。

3.2 国内相关分析方法研究

我国目前测定总磷和磷酸盐的方法通常有钼酸铵分光光度法（GB11893-89）等分光光度法、离子色谱法等方法。在线自动监测有过硫酸盐消解-光度法等。

《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB11893-89）、适用于地面水、污水和工业废水中总磷的测定，方法的检出限为 0.01mg/L，测定上限为 0.6mg/L。

孔雀绿 磷钼杂多酸分光光度法（水和废水监测分析方法 第四版），适用于地表水、地下水中痕量磷（总磷、溶解性正磷酸盐和溶解性总磷）的测定，方法的检出限为 0.001mg/L，测定上限为 0.3mg/L

氯化亚锡还原钼蓝法，适用于地面水中总磷的测定，方法的检出限为 0.025mg/L，测定上限为 0.6mg/L。

随着流动分析技术的引进，美国 Hach 公司 QuikChem8500 型流动注射分析仪、荷兰 Sklar 公司 San⁺⁺连续流动分析仪、德国布朗卢比公司 AutoAnalyzer3 连续流动化学分析仪和 QuAAtro 连续流动分析仪及 Traccs2000 连续流动化学分析仪、美国 OI 公司 FS-IV 流动分析仪、法国 Alliance 公司 Futura II 多通道连续流动注射分析仪及 Futura 连续流动分析仪等纷纷进入国内市场，北京吉天仪器有限公司的流动注射仪的研制成功，标志着流动分析仪有了国产货。

国内相关杂志上世纪 90 年代后期，开始有流动分析技术的应用报道。1998 年，滕恩江等报导了 FIA 一结晶紫一磷钼杂多酸离子缔合体系光度法测定水中痕量 PO_4^{3-} ^[6]，2003 年肖文等发表了间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用文章^[7]。同年，范世华等报道了微波在线消解流动注射光度分析方法测定环境废水中总磷^[8]，2004 年，李俊等报道了流动注射法测定水中磷^[9]。2006 年，王庆霞等报道了用流动注射一孔雀绿一磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量正磷酸盐的方法，该方法在 0mg/L~0.300mg/L 线性良好，检出限为 0.002 mg/L，准确度和精密度均符合要求，而且快速简便，适用于地表水、地下水、饮用水等清洁水体中正磷酸盐的测定^[10]。同年，王庆霞等报道了流动注射分光光度法测定工业废水中的正磷酸盐^[11]，袁汉鸿等报道了流动注射分析法测定水中总磷^[12]。2007 年，吕清等研究了用连续流动分析法(CFA)测定水和废水的总磷，最低检出限为 0.01mg/L，检测范围为 0.04mg/L~2mg/L^[13]。同年，苏苓等研究了流动注射微波在线消解分光光度法测定水中总磷^[14]。2009 年，曾爱娣利用 AA3 连续流动分析仪，测定水中的总磷，最低检出限为 0.009mg/L，

检测范围为 0.036mg/L~5mg/L^[15]。同年，邹琳等报道了利用 AA3 连续流动分析仪，在线高压消解同时测定水中总氮与总磷，总磷在 0.00~1.00mg/L 的范围内，最低检出限 0.0021 mg/L，回收率为 100%~106%^[16]。

4. 标准制修订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(1) 本标准依据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求，以国内外标准文献为基础而编制。

(2) 方法的检出限和测定范围满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)等相关环保标准和环保工作的要求。

(3) 方法准确可靠，满足各项方法特性指标的要求，方法具有可行性和可操作性，易于推广使用。

4.2 标准制修订的技术路线

本标准制定的技术路线图，见图 1。

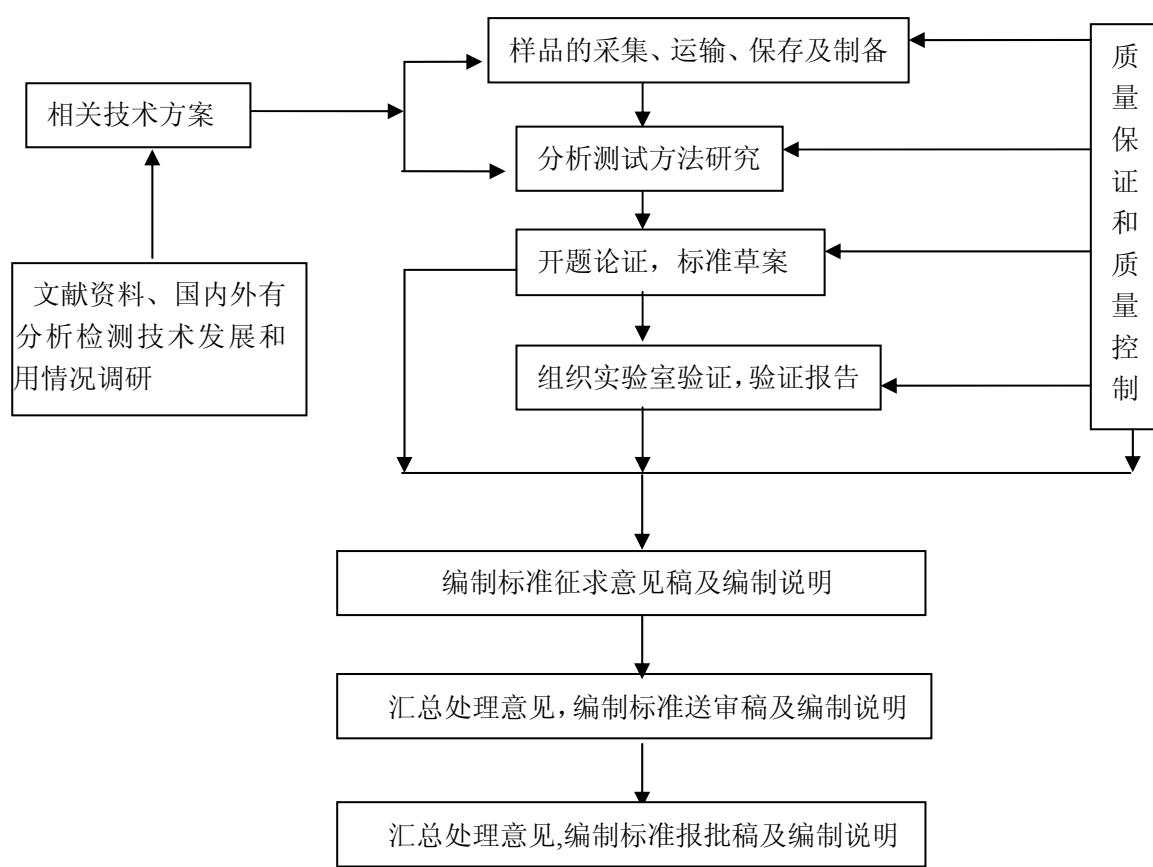


图 1 标准制定的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

(1) 本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中磷酸盐和总磷的测定。

(2) 通过本标准的制订，使监测方法的检出限、精密度、准确度等满足《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)等相关环保控制标准和重点环保工作中对总磷和磷酸盐的测定要求。

制定后的标准，总磷方法的检出限为 0.01mg/L，测定范围在 0.04~5mg/L。检测范围大于 GB11893-89，能更好的满足相关环保标准和环保工作的监测要求。

5.2 方法原理

本标准方法是利用流动分析仪完成水中总磷和磷酸盐含量测试的分析方法。

对于磷酸盐，国际国内的定义上有差异。有关磷酸盐 ISO 中就是 Orthophosphate 正磷酸盐，而国内磷酸盐或指总磷[《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)]，或指可溶性磷酸盐[《磷肥工业水污染物排放标准》(GB15580-95)]。

国家环保总局在 1998 年下发了“关于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中磷酸盐及其监测方法的通知”(环函[1998]28 号)，明确指出：“《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中磷酸盐指总磷，即废水中溶解的、颗粒的有机磷和无机磷的总和。监测时按《总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893—89)进行，以总磷报告分析数据”，就此概定了污水综合排放标准中“磷酸盐”的内涵。在《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T91—2002)表 6—2“工业废水监测项目”中共有 18 类废水要求监测总磷（实际监测中监测频次最多的生活类污水也要求监测总磷，而不要求监测磷酸盐），仅二类废水（磷矿开采、磷肥工业）

要求监测磷酸盐，而凡要监测磷酸盐的也都同时要求监测总磷。因此，监测废水中的磷一般应监测总磷，有行业污染控制要求的监测磷酸盐。

在本标准中，磷酸盐即指正磷酸盐，离子色谱法检测的是可溶性正磷酸盐。总磷、磷酸盐、可溶性正磷酸盐分别见图 2 中深色所注。

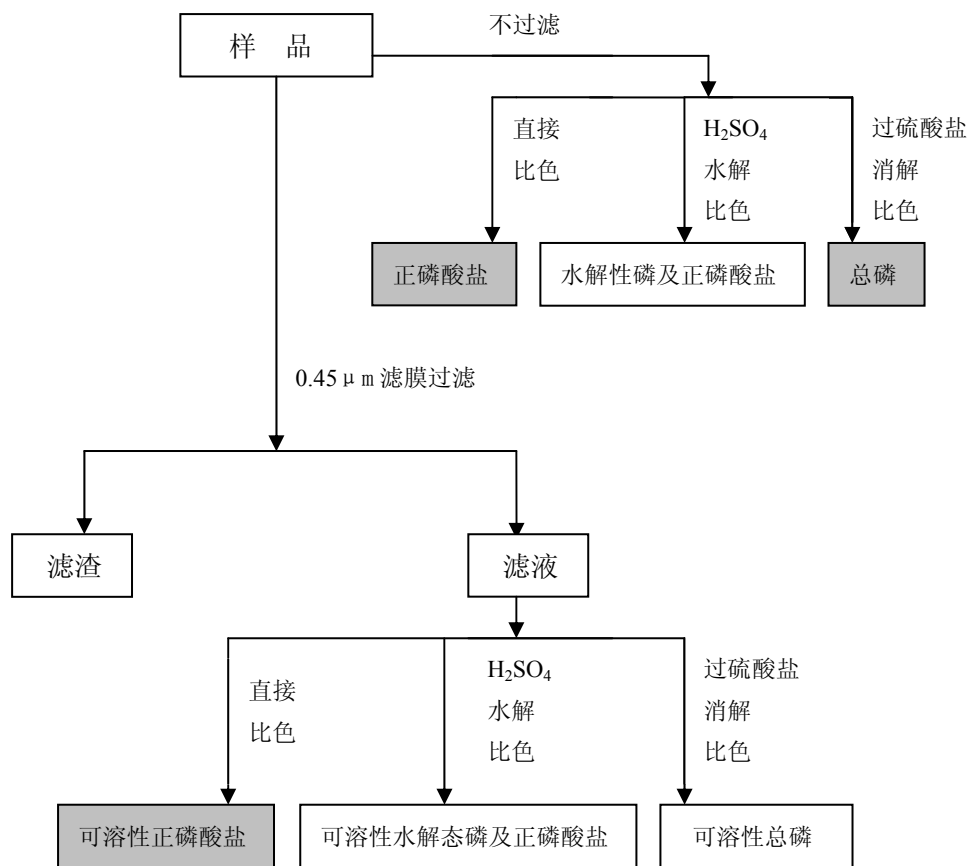


图 2 本标准涉及测定的总磷和磷酸盐

5.2.1 连续流动分析仪工作原理:

试样与试剂在蠕动泵的推动下进入分析模块,并在密闭的管路中按特定的顺序和比例混合,进行蒸馏、消解、萃取等反应,显色完全后进入流动检测池进行光度检测,测定试样中被测物质含量。

5.2.2 方法化学反应原理:

(1)磷酸盐的测定

在酸性条件下,试样中的正磷酸盐在酒石酸锑钾的催化下,与钼酸铵反应生成磷钼酸化合物。该化合物被抗坏血酸还原生成蓝色络合物,在 880nm 处比色测定。

(2)总磷的测定

试样加入过硫酸钾溶液,经紫外消解和硫酸水解,将各种形态的磷全部氧化成正磷酸盐,正磷酸盐测定见(1)。

5.3 干扰和消除

5.3.1 样品中砷、铬、硫的干扰消除见 GB 11893-89。

5.3.2 样品的浊度或色度干扰，可通过透析单元消除。

5.3.3 当进行总磷分析时，若水样中存在较多的固体或悬浮物（颗粒直径大于 100 μm ），而且颗粒物没有完全进入紫外消解单元时，会导致分析结果偏低。可以通过匀质机减小颗粒物的尺寸，以获得具有代表性的试样来减少这种误差。悬浮物含量小于 30mg/L 时，对分析结果无影响。

5.4 试剂和材料

本方法化学反应原理等同于《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》（GB11893-89），所用试剂基本与国标方法相同。

5.5 仪器和设备

5.5.1 采用连续流动分析仪（配置总磷化学反应模块）。包括：自动进样器，化学分析单元、比色检测单元、数据处理单元。

(1) 自动进样器：由取样针和样品盘构成。根据需要，可配置自动稀释器。

(2) 化学分析单元

试剂容器：采用耐热性、耐试剂侵蚀性良好的聚乙烯材料

蠕动泵：带有渗漏检测器、空气泵和冷却风扇。

歧管、泵管、混合反应圈：用于气泡、试样和试剂的导入、传输及混合，采用具有化学惰性的玻璃、聚乙烯材料

加热池：带有在不同温度下恒温的控温装置，调节显色温度 40 $^{\circ}\text{C}$ （精确至 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ）或水解温度 97 $^{\circ}\text{C}$ （精确至 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ）

紫外消解：由紫外灯和石英玻璃的反应圈构成。紫外灯功率 30W、波长 190nm-360nm。

透析器：由透析膜和透析架构成。透析膜允许小的离子或分子通过，大的有色化合物、蛋白质、脂肪以及悬浮颗粒物不得透过。可透析的最大分子量约 10000 道尔顿。

(3) 检测单元：由数字式光度计、流动检测池、滤光片构成。流动检测池光程为 50mm，滤光片波长为 880nm $\pm$ 10nm。

(4) 数据处理单元：数/模转换器、计算机和打印机。

5.5.2 蠕动泵转速、泵管管径、加热温度按照仪器说明书选定，必要时根据实际检测情况进行调整。

5.5.3 磷酸盐的测定可利用总磷分析模块。先断开总磷分析模块的二次进样管，然后将磷酸盐进样管直接连接至总磷分析模块的二次进样口，再将总磷模块 R3 试剂泵管（氢氧化钠溶液）更换为磷酸盐模块 R1 试剂泵管（硫酸溶液），更换后的泵管管径（0.32ml/min）较之前的泵管管径（0.16ml/min）粗。所断开的总磷模块二次进样管之前的输液泵管，包括总磷进样、

过硫酸钾消解试剂、磷酸溶液、空气泵管在磷酸盐测定时，调整至不进样状态，即打开泵盖，使泵管处于松弛状态。

5.6 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集和保存。

在采样前，用水冲洗所有接触样品的器皿，水样采集在经清洗过的聚乙烯或玻璃瓶中。

用于测定磷酸盐的水样，取样后 4℃冷藏，可保存 48 小时；用于测定总磷的水样，取样后立即于-18℃贮存或 4℃下加浓硫酸至 pH≤2，可保存 28d。对于含磷量较少的水样（磷酸盐或总磷浓度≤0.1mg/L），不可用聚乙烯瓶贮存，冷冻状态除外。

5.7 分析步骤

本标准按照 HJ168-2010 的要求确定分析步骤，包括分析准备、校准及样品测试（包括空白试验）。

5.7.1 分析准备

由于是仪器法，准备工作主要是试剂和标准的配制及仪器的调试。仪器的调试按仪器说明书的要求进行。

按开机顺序启动分析系统，编制样品分析表，系统泵入水通过所有管路，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。等基线走稳后（约 20 分钟），系统开始泵入试剂，等基线再次走稳后开始分析程序。

5.7.2 校准

（1）校准系列的制备

磷酸盐校准曲线：分别移取适量的磷酸二氢钾标准溶液于水中，制备至少 6 个浓度点的标准系列。磷酸盐质量浓度分别为：0.1mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L、0.8 mg/L、1.0mg/L。

总磷校准曲线：分别移取适量的磷酸二氢钾标准溶液于水中，制备至少 6 个浓度点的标准系列。磷酸盐质量浓度分别为：0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L、3.0 mg/L、4.0mg/L、5.0 mg/L。

（2）初始校准曲线的绘制

分别移取约 10ml 校准系列溶液和水，分别置于样品杯中，由进样器按样品分析表编制的分析程序依次取样，得到不同浓度磷酸盐或总磷的信号值（相对峰高）。以测定信号值（相对峰高）为纵坐标，对应的磷酸盐或总磷质量浓度（以 P 计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

方法编制单位实验室内空白试验和校准曲线见表 1、表 2。

表 1 磷酸盐空白值测定及校准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
----	--	----	----	---	---	---	---	---	---	---	---

第一天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-12	66	-62	9275	17566	36164	73301	107100	144235	182481
	标准曲线	$r = 0.9999$ $y = 181489x - 204$									
第二天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-29	15	-20	8562	116710	31392	71348	105550	136356	172809
	标准曲线	$r = 0.9996$ $y = 173269x - 386$									
第三天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-44	12	-185	7867	16091	33447	69628	106456	143305	177154
	标准曲线	$r = 0.9999$ $y = 179153x - 1321$									
第四天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-638	-535	359	6945	14805	31679	66138	101752	134423	170658
	标准曲线	$r = 0.9999$ $y = 171218x - 1572$									
第五天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	相对峰高	-160	-472	-207	7848	16074	33434	69617	106448	142046	178150
	标准曲线	$r = 0.9999$ $y = 179270x - 1411$									
		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
空白测定结果 (mg/L)		0.001	0.001	0.002	0.002	0.007	0.007	0.005	0.006	0.007	0.005

表 2 总磷空白值测定及校准曲线的绘制

日期		空白	空白	1	2	3	4	5	6	7	8
第一天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
	相对峰高	-352	-213	221	15804	30800	66793	143539	214563	281695	342462
	标准曲线	$r = 0.9995$ $y = 69883x - 598$									
第二天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
	相对峰高	-386	-361	-752	15801	31008	66396	141115	212334	280348	338771
	标准曲线	$r = 0.9995$ $y = 69327x - 908$									
第三天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
	相对峰高	-836	-1044	73	14875	30210	63821	136795	215256	277137	333512
	标准曲线	$r = 0.9990$ $y = 68639x - 1172$									
第四天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
	相对峰高	-31	-161	54	16154	31249	67341	144186	215310	282541	343408
	标准曲线	$r = 0.9995$ $y = 70044x - 369$									

第五天	含量 (mg/L)	0.00	0.00	0.00	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
	相对峰高	107	99	209	14956	33271	66122	140561	216920	275171	341510
	标准曲线	$r = 0.9999 \quad y = 69254x - 254$									
		第一天		第二天		第三天		第四天		第五天	
空白测定结果 (mg/L)		0.004	0.006	0.005	0.006	0.005	0.002	0.005	0.003	0.005	0.005

5.7.3 测定

进行样品分析时，当试剂等实验条件没有变化时，不必每批样品均做校准曲线，而可以采用带标准点的方式来保证样品分析的准确性。但每批样均要带全程序空白样。

按照与绘制校准曲线相同测定条件下，取约 10ml 的试样进行测定。记录测定信号值（相对峰高）。

样品分析顺序示例，见图 2。

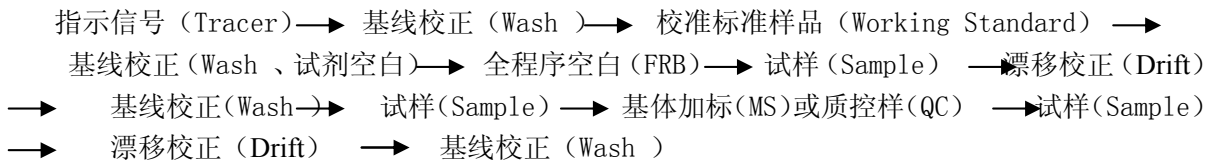


图 2 样品分析示例图

5.6.4 检出限的测定

按照 HJ 168 附录 A 的要求进行检出限的测定。方法编制单位和 5 家验证单位对方法的检出限都进行了验证。方法编制单位实验室内检出限见表 3。

平行样		磷酸盐 mg/L	总磷 mg/L
测定结果 mg/L	1	0.050	0.051
	2	0.051	0.048
	3	0.050	0.052
	4	0.049	0.047
	5	0.056	0.051
	6	0.050	0.049
	7	0.050	0.053
平均值 $\bar{x}$, mg/L		0.051	0.050
标准偏差 S , mg/L		0.0023	0.0022
相对标准偏差, %		4.5	3.1
检出限, mg/L		0.007	0.007
测定下限, mg/L		0.028	0.028
测定上限, mg/L		1.00	5.00

表 3 方法检出限的确定方法

5.6.5 精密度和准确度

方法编制单位和 5 家验证单位对方法的精密度和准确度都进行了验证。

(1)方法编制单位实验室内精密度测定见表 4、表 5。

表 4 精密度测定（磷酸盐）

平行号		试样		
		0.1c	0.5c	0.9c
测定结果 mg/L	1	0.096	0.484	0.892
	2	0.099	0.488	0.887
	3	0.097	0.491	0.890
	4	0.098	0.492	0.884
	5	0.097	0.501	0.899
	6	0.097	0.504	0.892
平均值 $\bar{x}$, mg/L		0.097	0.493	0.891
标准偏差 S , mg/L		0.001	0.008	0.005
相对标准偏差 RSD_i (%)		1.0	1.6	0.56

表 5 精密度测定（总磷）

平行号		试 样		
		0.1C	0.5C	0.9C
测定结果 (mg/L)	1	0.508	2.59	4.67
	2	0.507	2.57	4.66
	3	0.510	2.60	4.67
	4	0.502	2.60	4.68
	5	0.509	2.60	4.66
	6	0.497	2.60	4.67
平均值 $\bar{x}$, mg/L		0.506	2.59	4.67
标准偏差 S , mg/L		0.005	0.012	0.008
相对标准偏差 RSD_i (%)		0.99	0.46	0.17

(2)方法编制单位实验室内准确度测定见表 6~表 7。

表 6 国家有证标准物质的测定（磷酸盐）

平行号		有证标准物质/标准样品	
		浓度 1	浓度 2
测定结果 (mg/L)	1	0.299	0.707
	2	0.303	0.708

	3	0.305	0.714
	4	0.301	0.718
	5	0.303	0.714
	6	0.303	0.713
平均值 $\bar{x}$, mg/L		0.302	0.712
有证标准物质浓度 μ_a , mg/L		0.301±0.016 (203408)	0.697±0.040 (203407)
相对误差 RE		0.3%	2.2%

表 7 国家有证标准物质的测定（总磷）

平行号		有证标准物质/标准样品	
		浓度 1	浓度 2
测定结果 (mg/L)	1	0.215	1.59
	2	0.218	1.59
	3	0.216	1.58
	4	0.214	1.60
	5	0.210	1.58
	6	0.208	1.60
平均值 $\bar{x}$, mg/L		0.214	1.59
有证标准物质浓度 μ_a , mg/L		0.215±0.012 (203931)	1.58±0.06 (203932)
相对误差 RE		-0.5%	0.6%

(3)方法编制单位实验室内实际样品加标测定见表 8～表 9。

表 8 磷酸盐实际样品加标测定

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.104	0.206	0.365	0.673	0.514	0.927
	2	0.106	0.203	0.398	0.664	0.516	0.936
	3	0.104	0.207	0.368	0.674	0.527	0.919
	4	0.103	0.207	0.377	0.664	0.526	0.932
	5	0.096	0.210	0.370	0.684	0.528	0.928
	6	0.097	0.211	0.390	0.694	0.521	0.936
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$, mg/L		0.102	0.207	0.378	0.676	0.522	0.930
加标量 μ , mg/L		0.100		0.300		0.400	

加标回收率 P , %	105	99.3	102
---------------	-----	------	-----

表 9 总磷实际样品加标测定

平行号		实际样品					
		样品 1		样品 2		样品 3	
		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	0.717	1.78	1.18	2.62	1.96	4.01
	2	0.723	1.78	1.17	2.55	1.99	4.04
	3	0.731	1.82	1.16	2.59	1.99	4.07
	4	0.732	1.79	1.18	2.67	1.92	3.93
	5	0.756	1.77	1.21	2.58	2.04	4.11
	6	0.748	1.77	1.20	2.59	1.94	4.02
平均值 $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$, mg/L		0.734	1.78	1.18	2.62	1.97	4.03
加标量 μ , mg/L		1.00		1.50		2.00	
加标回收率 P , %		105		96.0%		102%	

注：表 8、表 9 中 $\bar{x}$ 为实际样品测试均值， $\bar{y}$ 为加标样品测试均值。

5.6.6 方法比对

选择标准溶液、地表水、生活污水、工业废水等不同类型的水样，采用钼酸铵分光光度法和连续流动分析法进行磷酸盐、总磷方法比对测试，测试结果见表 10、11。经 t 检验，磷酸盐测定连续流动分析法与钼酸铵分光光度法对水样的测定结果无明显差异。 $(t_{0.05(7)}=2.36, t=1.12 < t_{0.05(7)})$ 。总磷测定连续流动分析法与钼酸铵分光光度法对水样的测定结果无明显差异 $(t_{0.05(13)}=2.16, t=1.71 < t_{0.05(13)})$ 。

表 10 与国标方法比对测试数据（磷酸盐）

样品	连续流动分析法 mg/L	国标法 mg/L	相对误差 (%)
自配标准溶液(mg/L)	1.007	1.012	-0.5
地表水（悬浮固体较多）	0.114	0.120	-5.0
地表水（悬浮固体少）	0.055	0.059	-6.8
化工废水（悬浮固体较多）	0.796	0.805	-1.1
化工废水（悬浮固体少）	0.580	0.600	-3.3
制药废水（悬浮固体较多）	2.33	2.66	-12.4
制药废水（悬浮固体少）	0.660	0.600	10.0

复合化肥厂（生活污水外排）	69.4	72.2	-3.9
---------------	------	------	------

表 11 与国标方法比对测试数据（总磷）

样品	连续流动分析法 mg/L	国标法 mg/L	相对误差 (%)
自配标准溶液（2.00）	2.00	1.92	4.2
地表水（悬浮固体较多）	0.49	0.54	-9.3
地表水（悬浮固体少）	0.38	0.39	-2.6
生活废水（悬浮固体较多）	1.26	1.34	-6.0
生活废水（悬浮固体少）	0.92	1.00	-8.0
印染废水（悬浮固体少）	0.59	0.70	-15.7
化工废水（悬浮固体较多）	0.64	0.73	-12.3
化工废水（悬浮固体少）	0.58	0.60	-3.3
酒厂废水（悬浮固体少）	0.13	0.13	0.0
电镀废水（悬浮固体较多）	3.67	3.92	-6.4
电镀废水（悬浮固体少）	0.89	0.97	-8.2
制药废水（悬浮固体较多）	43.6	46.1	-5.4
制药废水（悬浮固体少）	15.6	17.2	-9.3
地下水	0.01	0.02	-0.01（绝对误差）

注：超量程样品，经过稀释相应倍数后用两种方法分别测试。

5.8 结果计算

制定的标准中采用校准曲线来定量水样中的磷酸盐或总磷的浓度。

由于流动分析仪测量信号值和水样中的磷酸盐或总磷（以 P 计，mg/L）浓度一一对应关系可以是一次线性关系，也可以是二次线性关系。因此本标准未将校准曲线公式固定表达，仅提出若在曲线范围内，根据磷酸盐或总磷的测定信号值（相对峰高）在校准曲线上直接查出，若水样中的总磷或磷酸盐浓度超出曲线范围，则水样总磷或磷酸盐浓度的计算按照公式 $\rho = \rho_1 \times f$ 进行计算。（式中 ρ 为样品中总磷或磷酸盐浓度， ρ_1 为由校准曲线查出的总磷或磷酸盐浓度， f 为稀释比）

6. 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 参与方法验证的实验室、验证人员的基本情况。

本方法验证单位通过筛选确定，分别选择在国内南方、北方5家使用流动分析仪较早、有丰富实践经验的单位进行验证工作。

参与方法验证的实验室有江阴市环境监测站、太湖流域水环境监测中心、吉林市环境保护监测站、天津市水环境监测中心、黄河流域水环境监测中心等组成，在区域和水平上有代表性，以上实验室分析人员均具有中等以上操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。

6.1.2 方法验证方案

按照 HJ 168-2010 的规定，组织 5 家以上有资质的实验室进行验证。验证试验分高、低量程两种模块分别验证。选择反应原理同国标的流动分析仪。

验证工作主要内容有方法检出限、测定下限、方法精密度及准确度的试验。

(1)方法检出限的测定：按照样品分析的全部步骤，对浓度值（含量）为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，计算方法检出限。

(2)精密度的验证：各验证实验室采用高中低 3 种不同浓度的样品平行测定 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。

(3)准确度的验证：各验证实验室使用国家有证标准物质（两种浓度，统一发放）进行分析测定确定准确度，对实际样品进行（验证单位自行采样）加标分析测定确定准确度，每个样品平行测定 6 次，分别计算不同浓度实际样品的平均值和加标回收率。

6.2 方法验证过程

(1)按照方法验证方案准备方法验证报告表，和标样一起统一分发各验证单位。

(2)与验证单位确定验证时间。要求在方法验证前，参加验证的操作人员应熟练掌握方法原理、操作步骤；方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求；进行数据记录、处理；最后按 HJ 168 的要求完成方法验证报告。

(3)《方法验证报告》见附件一和附件二。方法精密度和准确度统计结果能满足方法特性指标要求。

7 标准实施建议

本标准规定的连续流动分析法，其更适用于大批量样品的磷酸盐和总磷分析，具有较高的灵敏度、良好的精密度和准确度，且快速、试剂消耗量少。总磷模块，具有比现有国标法

高8倍的线性范围，且由于实现了在线消解，简化了方法预处理，减轻了分析人员的劳动强度，提高了方法的精密度。因此，可广泛应用于环境监测领域。通过本标准的制定，使我国环境分析方法中对于磷酸盐和总磷的水质分析又多了一种选择，对于连续流动分析有一个统一的规范化的技术准则和依据，从而推动我国环境监测向智能化、自动化方向不断发展。

8 参考文献

- (1) 史家樑，徐亚同，张圣章. 环境微生物学. 上海：华东师范大学出版社，1993
- (2) 齐文启等，水中的总磷及其自动在线监测仪的研制，现代科学仪器，2005，5：23
- (3) 郭振仁，滇池治理的核心任务与策略思考. 云南环境科学，2003，22(2)：6
- (4) HJ/T91-2002 地表水和污水监测技术规范
- (5) 齐文启等，流动注射分析(FIA)及其在环境监测中的应用，现代科学仪器，1999，(1-2):24
- (6) 滕恩江等，理化检验(化学分册)，1998，34(2)，55
- (7) 肖文等，间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用，环境科学动态，2003，1：40-41
- (8) 范世华等，微波在线消解流动注射光度分析方法测定环境废水中总磷，冶金分析，2003.23(2)：1-3
- (9) 李俊等，流动注射光度法测定水中磷，环境监测管理与技术，2004，16(5)：27-28
- (10) 王庆霞等，孔雀绿体系流动注射光度法测定水中正磷酸盐，环境监测管理与技术，2006，18(6)
- (11) 王庆霞等，流动注射分光光度法测定工业废水中的正磷酸盐，化学工程师，2006，11
- (12) 袁汉鸿等，流动注射分析法测定水中总磷，城镇供水，2006.4：32-33
- (13) 吕清等，连续流动分光光度法测定水和废水的总磷 [J]，环境监测与信息技术[J]，2007，1(1):27-30
- (14) 苏苓等，流动注射微波在线消解分光光度法测定水中总磷，中国环境监测，2007，23(3)：11-12
- (15) 曾爱娣，AA3 连续流动注射法测定水中的氨氮和总磷，环境研究与监测，2009，22(3)：54-55
- (16) 邹琳等，高压消解 / 流动注射光度法同时测定水中总氮与总磷，中国给水排水，2009，25(22)：93-97
- (17) GB 11893 -89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- (18) ISO 15681-1 水质 流动分析（流动注射分析和连续流动分析）测定正磷酸盐和总磷 第一部分 流动注入分析法（FIA）

- (19) ISO 15681-2 水质 流动分析（流动注射分析和连续流动分析）测定正磷酸盐和总磷 第二部分 连续流动分析法（CFA）
- (20) 美国环保局, 水和废水检测的标准方法, EPA 600/R-93-100, 1993 年 3 月出版, 方法 365.1 磷 自动的比色法 抗坏血酸
- 21 美国环保局, 水和废水检测的标准方法, EPA 600/R-93-100, 1993 年 3 月出版, 方法 365.4 自动的带消解模块比色法测定总磷
- 22 ISO6878-2004 水质.磷的测定.第 1 部分:钼酸铵光谱测定法
- 23 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[M]。（第四版）。北京：中国环境科学出版社，2002
- 24 SKALAR METHODS Catnr.503-326w/r 连续流动分析方法测定水中磷酸盐
- 25 SKALAR METHODS Catnr.503-555w/r 连续流动分析方法在线紫外消解测定水中总磷

附

方法验证报告

方法名称：水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动分析法（磷酸盐测定方法）

项目主编单位：苏州市环境监测中心站

项目负责人及职称：吕清 高级工程师

通讯地址：苏州市三香路102号 电话：051268338039

报告编写人及职称：吕清（高级工程师）梁柱（工程师）

报告日期：2009 年 8 月 20 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表 1. 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
江阴市环境监测站	1	黄振荣	工程师	水质磷酸盐的测定连续流动分析法
		庄园	助理工程师	
太湖流域水环境监测中心	2	徐兆安	高级工程师	
		徐洁 邓贤敏	工程师	
吉林市环境保护监测站	3	吴超	助理工程师	
		李成日		
天津市水环境监测中心	4	刘倩	工程师	
		颜坤	技术员	
黄河流域水环境监测中心	5	李兵	工程师	
		渠康		

附表 2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
江阴市环境监测站	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
太湖流域水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺	正常
吉林市环境保护监测站	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
天津市水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
黄河流域水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺	正常

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

5 家验证单位的方法检出限及测定下限测试数据见附表 3。

附表 3 方法检出限、测定下限测试数据汇总表（原始数据） 单位：mg/L

实验室号	测定值							$\bar{x}_i$	S_i	检出限	测定下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.048	0.052	0.051	0.055	0.049	0.053	0.050	0.051	0.0024	0.008	0.030
2	0.051	0.050	0.048	0.050	0.053	0.050	0.050	0.050	0.0015	0.005	0.020
3	0.052	0.048	0.046	0.047	0.053	0.053	0.047	0.049	0.0033	0.010	0.040
4	0.047	0.055	0.044	0.046	0.045	0.046	0.044	0.047	0.0038	0.012	0.048
5	0.057	0.056	0.056	0.049	0.057	0.051	0.057	0.055	0.0033	0.010	0.040

1.3 方法精密度测试数据

5家验证单位在不同标准溶液浓度(0.1C、0.5C、0.9C，其中C为方法的测定上限浓度，即1mg/L)下的方法精密度数据分别见附表4、附表5和附表6。

附表 4 精密度测试数据汇总表 (0.1C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.105	0.102	0.098	0.096	0.103	0.095	0.100	0.0041	4.08
2	0.102	0.102	0.100	0.101	0.099	0.097	0.100	0.0019	1.94
3	0.108	0.114	0.113	0.106	0.107	0.112	0.110	0.0034	3.09
4	0.096	0.096	0.097	0.097	0.096	0.096	0.096	0.0005	0.54
5	0.106	0.108	0.108	0.103	0.105	0.106	0.106	0.0019	1.79

附表 5 精密度测试数据汇总表 (0.5C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.492	0.498	0.495	0.505	0.503	0.502	0.499	0.0050	1.01
2	0.492	0.490	0.490	0.491	0.495	0.509	0.495	0.0073	1.48
3	0.493	0.494	0.487	0.488	0.494	0.501	0.493	0.0050	1.02
4	0.501	0.503	0.502	0.501	0.499	0.501	0.501	0.0013	0.27
5	0.505	0.512	0.512	0.505	0.507	0.505	0.508	0.0034	0.67

附表 6 精密度测试数据汇总表 (0.9C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.905	0.903	0.900	0.895	0.905	0.898	0.901	0.0040	0.45
2	0.874	0.875	0.862	0.872	0.874	0.921	0.880	0.0208	2.37
3	0.922	0.934	0.930	0.944	0.901	0.914	0.924	0.0153	1.65
4	0.914	0.918	0.911	0.913	0.911	0.903	0.912	0.0050	0.54
5	0.903	0.907	0.911	0.885	0.895	0.883	0.897	0.0120	1.33

1.4 方法准确度测试数据

5家验证单位对至少2不同浓度水平的有证标准物质进行测定,测试数据分别见附表7、附表8。5家验证实验室对实际样品进行加标分析,5家验证单位自选3个不同浓度的实际水样,每一个水样取平行双份,其中一份不加标准溶液,另外一份加入标准溶液(加标量为样品含量的0.5~2倍,但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值)。每份平行测定6次。测试数据分别见附表9、附表10、附表11。

附表 7 有证标准物质测试数据（原始数据）

单位: mg/L

实验 室号	测定值								有证标准物 质 $\mu \pm$ 范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	
1	0.295	0.296	0.305	0.302	0.298	0.308	0.301	0.0	0.301 $\pm$ 0.016（编号 203408）
2	0.291	0.294	0.294	0.293	0.294	0.295	0.294	-2.3	
3	0.299	0.294	0.291	0.287	0.294	0.295	0.293	-2.7	
4	0.295	0.297	0.298	0.301	0.297	0.302	0.298	-1.0	
5	0.311	0.306	0.305	0.306	0.304	0.303	0.306	1.7	

附表 8 有证标准物质测试数据（原始数据）

单位: mg/L

实验 室号	测定值								有证标准物 质 $\mu \pm$ 范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	
1	0.690	0.692	0.695	0.700	0.695	0.702	0.696	0.14	0.697 $\pm$ 0.040（编号 203407）
2	0.715	0.711	0.714	0.709	0.704	0.707	0.710	1.9	
3	0.691	0.687	0.681	0.687	0.69	0.701	0.690	-1.0	
4	0.691	0.693	0.695	0.703	0.701	0.698	0.697	0.0	
5	0.684	0.688	0.697	0.698	0.698	0.698	0.694	-0.43	

附表 9 实际样品 1 加标测定数据汇总表（原始数据）

单位: mg/L

实验 室号	样品 1	测定值								μ	$P_i\%$
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$		
1	样品	0.110	0.108	0.115	0.105	0.112	0.106	0.109	/	0.100	95.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.204		
2	样品	0.162	0.161	0.162	0.161	0.161	0.161	0.161	/	0.200	97.5
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.356		
3	样品	0.291	0.297	0.295	0.287	0.272	0.273	0.286	/	0.200	94.5
	加标样品	0.474	0.475	0.474	0.475	0.474	0.475	/	0.475		
4	样品	0.048	0.05	0.047	0.046	0.049	0.044	0.047	/	0.080	108.8
	加标样品	0.133	0.135	0.138	0.13	0.132	0.135	/	0.134		
5	样品	0.061	0.06	0.058	0.057	0.057	0.056	0.058	/	0.050	102.0
	加标样品	0.112	0.111	0.111	0.107	0.107	0.105	/	0.109		

附表 10 实际样品 2 加标测定数据汇总表（原始数据）

单位: mg/L

实验室号	样品 2	测定值									
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	μ	$P_i\%$
1	样品	0.328	0.33	0.325	0.335	0.33	0.322	0.328	/	0.300	103.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.637		
2	样品	0.425	0.427	0.426	0.426	0.429	0.428	0.427	/	0.400	103.2
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.840		
3	样品	0.254	0.262	0.258	0.258	0.264	0.265	0.260	/	0.250	100.0
	加标样品	0.511	0.509	0.511	0.509	0.511	0.509	/	0.510		
4	样品	0.319	0.327	0.324	0.313	0.323	0.326	0.322	/	0.200	103.5
	加标样品	0.518	0.523	0.525	0.536	0.536	0.538	/	0.529		
5	样品	0.205	0.205	0.203	0.206	0.205	0.204	0.205	/	0.200	102.0
	加标样品	0.401	0.406	0.409	0.412	0.414	0.413	/	0.409		

附表 11 实际样品 3 加标测定数据汇总表（原始数据）

单位: mg/L

实验室号	样品 3	测定值									
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	μ	$P_i\%$
1	样品	0.698	0.69	0.700	0.695	0.69	0.694	0.694	/	0.300	96.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.635		
2	样品	0.721	0.721	0.719	0.719	0.72	0.718	0.720	/	0.400	104.5
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.778		
3	样品	0.401	0.411	0.409	0.403	0.418	0.413	0.409	/	0.300	98.2
	加标样品	0.801	0.803	0.801	0.803	0.801	0.803	/	0.802		
4	样品	0.540	0.541	0.539	0.543	0.538	0.540	0.540	/	0.500	95.0
	加标样品	1.017	1.025	1.005	1.009	1.018	1.018	/	1.015		
5	样品	0.601	0.606	0.609	0.606	0.604	0.606	0.605	/	0.300	99.3
	加标样品	0.892	0.907	0.905	0.902	0.908	0.905	/	0.903		

注: 1 号、2 号实验室做加标回收时将原样品稀释一倍后加标。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 12 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样 mg/L	
	检出限	测定下限
1	0.008	0.032
2	0.005	0.020
3	0.010	0.040
4	0.010	0.040

5	0.010	0.040
---	-------	-------

结论：5 家实验室验证结果表明，本标准的检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 13 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.10mg/L) 1			浓度 2 (0.50mg/L)			浓度 3 (0.90mg/L)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.100	0.0041	4.08	0.499	0.0050	1.01	0.901	0.0040	0.45
2	0.100	0.0019	1.94	0.495	0.0073	1.48	0.880	0.0208	2.37
3	0.110	0.0034	3.09	0.493	0.0050	1.02	0.924	0.0153	1.65
4	0.096	0.0005	0.54	0.501	0.0013	0.27	0.912	0.0050	0.54
5	0.106	0.0019	1.79	0.508	0.0034	0.67	0.897	0.0120	1.33
$\bar{x}$	0.102			0.499			0.903		
S'	0.0055			0.0058			0.0165		
RSD'	5.42			1.17			1.83		
重复性限 r	0.007			0.014			0.037		
再现性限 R	0.017			0.020			0.056		

结论：5 家实验室验证结果表明，本标准精密度能够满足相关要求。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 14 标准物质测试数据汇总表

实验室号	标准物质 1		标准物质 2	
	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$
1	0.301	0.0	0.696	0.14
2	0.294	-2.3	0.710	1.9
3	0.293	-2.7	0.690	-1.0
4	0.298	-1.0	0.697	0.0
5	0.306	1.7	0.694	-0.43
$\overline{RE}\%$	-0.86		0.12	
$S_{\overline{RE}}$	1.79		1.09	

结论: 5 个实验室对浓度为 $0.301 \pm 0.016 \text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定,最终误差为 $(-0.86 \pm 3.58)\%$,对浓度为 $0.697 \pm 0.040 \text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定,最终误差为 (0.12 ± 2.18)
%。

附表 15 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i\%$	$P_i\%$	$P_i\%$
1	95.0	103.0	96.0
2	97.5	103.2	104.5
3	94.5	100.0	98.2
4	108.8	103.5	95.0
5	102.0	102.0	99.3
$\bar{P}\%$	99.6	102.3	98.6
$S_{\bar{P}}$	6.0	1.4	3.7

结论: 5 家实验室验证结果表明,加标回收率的结果能够满足测定要求。

3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明,方法的检出限为 0.01 mg/L ,测定下限为 0.04 mg/L 。方法具有较好的重复性和再现性。其加标回收率为 $94.5\% \sim 108.8\%$,能够满足测定要求。

附

方法验证报告

方法名称：水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动分析法（总磷测定方法）

项目主编单位：苏州市环境监测中心站

项目负责人及职称：吕 清 高级工程师

通讯地址：苏州市三香路102号 电话：051268338039

报告编写人及职称：吕 清 高级工程师 梁柱 工程师

报告日期：2009 年 8 月 20 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

附表1 参加验证的人员情况登记表

验证实验室	实验室号	姓名	职称	验证方法名称
江阴市环境监测站	1	黄振荣	工程师	水质 总磷的测定 连续流动分析法
		陆野	助理工程师	
太湖流域水环境监测中心	2	徐兆安	高工	
		徐洁 邓贤敏	工程师	
吉林市环境保护监测站	3	金玉梅	助理工程师	
		崔世荣	助理工程师	
天津市水环境监测中心	4	刘倩	工程师	
		刘光学	工程师	
黄河流域水环境监测中心	5	李兵	工程师	
		周文娴	工程师	

附表2 使用仪器情况登记表

验证实验室	仪器名称	规格型号	性能状况
江阴市环境监测站	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
太湖流域水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺	正常
吉林市环境保护监测站	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
天津市水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺ 5000	正常
黄河流域水环境监测中心	连续流动分析仪	SAN ⁺⁺	正常

1.2 方法检出限、测定下限测试数据

5家验证单位的方法检出限及测定下限测试数据见附表3。

附表3 方法检出限、测定下限测试数据汇总表（原始数据） 单位：mg/L

实验 室号	测定值							$\bar{x}_i$	S_i	检 出 限	测 定 下限
	1	2	3	4	5	6	7				
1	0.045	0.048	0.051	0.046	0.054	0.046	0.048	0.048	0.0032	0.010	0.040
2	0.050	0.049	0.048	0.048	0.049	0.050	0.048	0.049	0.0009	0.003	0.012
3	0.049	0.043	0.043	0.047	0.045	0.041	0.049	0.045	0.0031	0.010	0.040
4	0.049	0.048	0.051	0.051	0.056	0.049	0.055	0.051	0.0031	0.010	0.040
5	0.015	0.019	0.015	0.012	0.011	0.012	0.011	0.014	0.0029	0.009	0.036

1.3 方法精密度测试数据

5家验证单位在不同标准溶液浓度(0.1C、0.5C、0.9C，其中C为方法的测定上限浓度，即5mg/L)下的方法精密度数据分别见附表4、附表5和附表6。

附表 4 精密度测试数据汇总表 (0.1C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	0.482	0.496	0.490	0.470	0.485	0.485	0.485	0.009	1.80
2	0.510	0.507	0.502	0.506	0.498	0.502	0.504	0.004	0.85
3	0.492	0.501	0.506	0.502	0.499	0.499	0.500	0.005	0.92
4	0.506	0.508	0.499	0.514	0.517	0.511	0.509	0.006	1.25
5	0.529	0.479	0.504	0.521	0.499	0.528	0.510	0.020	3.85

附表 5 精密度测试数据汇总表 (0.5C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	2.43	2.45	2.54	2.52	2.49	2.54	2.50	0.047	1.88
2	2.63	2.63	2.65	2.62	2.61	2.62	2.63	0.014	0.52
3	2.469	2.472	2.453	2.455	2.452	2.462	2.46	0.008	0.35
4	2.446	2.431	2.505	2.482	2.532	2.444	2.47	0.040	1.61
5	2.616	2.66	2.648	2.653	2.611	2.591	2.63	0.028	1.05

附表 6 精密度测试数据汇总表 (0.9C 原始数据)

单位: mg/L

实验室号	测定值								
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i (%)
1	4.54	4.50	4.51	4.52	4.55	4.57	4.53	0.026	0.58
2	4.75	4.70	4.72	4.74	4.75	4.72	4.73	0.020	0.42
3	4.441	4.459	4.475	4.488	4.501	4.451	4.46	0.023	0.51
4	4.488	4.441	4.491	4.505	4.413	4.509	4.47	0.038	0.86
5	4.682	4.667	4.652	4.788	4.773	4.753	4.72	0.059	1.25

1.4 方法准确度测试数据

5家验证单位对至少2不同浓度水平的有证标准物质进行测定,测试数据分别见表7、表8。

5家验证实验室对实际样品进行加标分析,5家验证单位自选3个不同浓度的实际水样,每一个水样取平行双份,其中一份不加标准溶液,另外一份加入标准溶液(加标量为样品含量的0.5~2倍,但加标后的总浓度应不超过方法的测定上限浓度值)。每份平行测定6次。测试数据分别见附表9、附表10、附表11。

附表 7 有证标准物质测试数据（原始数据）

单位: mg/L

实验 室号	测定值								有证标准物 质 $\mu \pm$ 范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	
1	0.215	0.216	0.219	0.219	0.213	0.216	0.216	0.46	0.215 $\pm$ 0.012 (编号 203931)
2	0.214	0.214	0.214	0.207	0.204	0.204	0.210	-2.3	
3	0.215	0.217	0.217	0.216	0.224	0.211	0.217	0.93	
4	0.209	0.210	0.209	0.212	0.213	0.215	0.211	-1.9	
5	0.219	0.209	0.212	0.206	0.212	0.216	0.212	1.4	

附表 8 有证标准物质测试数据（原始数据）

单位: mg/L

实验 室号	测定值								有证标准物 质 $\mu \pm$ 范围
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	$\bar{x}_i$	$RE_i\%$	
1	1.55	1.56	1.62	1.61	1.6	1.59	1.59	0.63	1.58 $\pm$ 0.06 (编号 203932)
2	1.58	1.58	1.57	1.58	1.58	1.57	1.58	0.0	
3	1.56	1.57	1.56	1.57	1.58	1.56	1.57	-0.63	
4	1.57	1.61	1.57	1.56	1.58	1.58	1.58	0.0	
5	1.59	1.63	1.60	1.60	1.61	1.59	1.60	1.3	

附表 9 实际样品 1 加标测定数据汇总表（原始数据）

单位: mg/L

实验 室号	样品 1	测定值								μ	$P_i\%$
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$		
1	样品	0.152	0.148	0.150	0.153	0.153	0.148	0.151	/	0.20	102.5
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.356		
2	样品	0.498	0.500	0.500	0.514	0.516	0.509	0.506	/	0.50	100.8
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	1.01		
3	样品	0.238	0.248	0.233	0.231	0.244	0.221	0.236	/	0.45	96.0
	加标样品	0.663	0.673	0.688	0.648	0.66	0.673	/	0.668		
4	样品	1.34	1.32	1.31	1.34	1.33	1.35	1.33	/	0.80	97.5
	加标样品	2.10	2.10	2.09	2.13	2.13	2.15	/	2.11		
5	样品	0.351	0.343	0.351	0.34	0.333	0.339	0.343	/	0.35	98.6
	加标样品	0.685	0.681	0.673	0.697	0.701	0.691		0.688		

附表 10 实际样品 2 加标测定数据汇总表（原始数据）

单位: mg/L

实验 室号	样品 2	测定值								μ	$P_i\%$
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$		

1	样品	1.52	1.53	1.48	1.51	1.55	1.52	1.52	/	1.00	98.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	2.50		
2	样品	1.50	1.52	1.52	1.54	1.54	1.56	1.53	/	1.00	99.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	2.52		
3	样品	1.60	1.64	1.62	1.57	1.61	1.63	1.61	/	1.00	104.0
	加标样品	2.59	2.61	2.63	2.68	2.68	2.69	/	2.65		
4	样品	1.63	1.60	1.64	1.57	1.60	1.64	1.61	/	2.50	92.8
	加标样品	3.96	3.96	3.95	3.92	3.96	3.82	/	3.93		
5	样品	1.14	1.15	1.16	1.15	1.17	1.15	1.15	/	2.00	101.5
	加标样品	3.11	3.15	3.16	3.18	3.25	3.21		3.18		

附表 11 实际样品 3 加标测定数据汇总表（原始数据）

单位：mg/L

实验 室号	样品3	测定值									
		1	2	3	4	5	6	$\bar{x}_i$	$\bar{y}_i$	μ	$P_i\%$
1	样品	3.48	3.45	3.5	3.52	3.46	3.50	3.48	/	0.50	102.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	0.86		
2	样品	4.13	4.14	4.16	4.17	4.18	4.19	4.16		4.00	103.0
	加标样品	/	/	/	/	/	/	/	8.28		
3	样品	2.70	2.60	2.70	2.72	2.69	2.70	2.69	/	2.50	95.6
	加标样品	5.08	5.12	5.02	5.05	5.09	5.09	/	5.08		
4	样品	2.07	2.17	2.18	2.17	2.17	2.15	2.15	/	2.00	101.5
	加标样品	4.12	4.15	4.18	4.19	4.28	4.16	/	4.18		
5	样品	2.12	2.20	2.20	2.21	2.25	2.15	2.19	/	2.00	98.0
	加标样品	4.06	4.15	4.19	4.18	4.18	4.15		4.15		

注：1 号实验室做加标回收是将原样品稀释 10 倍后加标。

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 12 方法检出限、测定下限汇总表

实验室号	试样 mg/L	
	检出限	测定下限
1	0.010	0.040
2	0.003	0.012
3	0.010	0.040
4	0.010	0.040
5	0.009	0.036

结论：5 家实验室验证结果表明，本方法的检出限能达到 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 13 精密度测试数据汇总表

实验室号	浓度 1 (0.5mg/L) 1			浓度 2 (2.5mg/L)			浓度 3 (4.5mg/L)		
	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i	$\bar{x}_i$	S_i	RSD_i
1	0.485	0.009	1.80	2.50	0.047	1.88	4.53	0.026	0.58
2	0.504	0.004	0.85	2.63	0.014	0.52	4.73	0.020	0.42
3	0.500	0.005	0.92	2.46	0.008	0.35	4.46	0.023	0.51
4	0.509	0.006	1.25	2.47	0.040	1.61	4.47	0.038	0.86
5	0.510	0.020	3.85	2.63	0.028	1.05	4.72	0.059	1.25
$\bar{x}$	0.50			2.54			4.58		
S'	0.010			0.085			0.133		
RSD'	2.0			3.4			2.9		
重复性限 r	0.03			0.09			0.10		
再现性限 R	0.04			0.25			0.38		

结论: 5 家实验室验证结果表明, 本方法精密度能够满足相关要求。

2.3 方法准确度数据汇总

附表 14 标准物质测试数据汇总表

实验室号	标准物质 1		标准物质 2	
	$\bar{x}_i$	$RE_i \%$	$\bar{x}_i$	$RE_i \%$
1	0.216	0.46	1.59	0.63
2	0.210	-2.3	1.58	0.0
3	0.217	0.93	1.57	-0.63
4	0.211	-1.9	1.58	0.0
5	0.212	1.4	1.60	1.3
$\overline{RE} \%$	-0.28		0.26	
$S_{\overline{RE}}$	1.7		0.73	

结论: 5 个实验室对浓度为 $0.215 \pm 0.012 \text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定, 最终误差为 $(-0.28 \pm 3.4) \%$, 对浓度为 $1.58 \pm 0.06 \text{mg/L}$ 的有证标准物质进行测定, 最终误差为 $(0.26 \pm 1.46) \%$ 。

附表 15 实际样品加标测试数据汇总表

实验室号	样品 1	样品 2	样品 3
	$P_i\%$	$P_i\%$	$P_i\%$
1	102.5	98.0	102.0
2	100.8	99.0	103.0
3	96.0	104.0	95.6
4	97.5	92.8	101.5
5	98.6	101.5	98.0
$\bar{P}\%$	99.1	99.1	100.0
$S_{\bar{P}}$	2.59	4.20	3.11

结论：5 家实验室验证结果表明，加标加收率的结果能够满足测定要求。

3 方法验证结论

5家实验室验证结果表明，能达到方法检出限0.012 mg/L，测定下限0.048mg/L的要求。
方法具有较好的重复性和再现性。其加标回收率为92.8%~104%，能够满足测定要求。