



中华人民共和国国家标准

GB/T 6913—XXXX

代替 GB/T 6913-2008

锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定

Analysis of water used in boiler and cooling system—Determination of phosphate

((ISO 6878:2004, Water quality-Determination of phosphorus-Ammonium molybdate spectrometric method, NEQ))

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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》的规定起草。

本文件使用重新起草法参考ISO 6878:2004《水质 磷的测定 钼酸铵分光光度法》（英文版）编制，与ISO 6878:2004的一致性程度为非等效。

本文件代替GB/T 6913-2008《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》，与GB/T 6913-2008相比，主要技术变化如下：

——增加连续流动分光光度法测定总磷和磷酸盐含量。

——附录A内容调整至正文。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC 63）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 6913.1-1986；

——GB/T 6913.2-1986；

——GB/T 6913.3-1986；

——GB/T 6913-2008。

锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定

1 范围

本文件规定了钼酸铵分光光度法以及连续流动分光光度法测定锅炉用水和冷却水中正磷酸盐、总无机磷酸盐、总磷酸盐的含量。

本文件中钼酸铵分光光度法适用于锅炉用水和冷却水中正磷酸盐、总无机磷酸盐、总磷酸盐含量在0.05mg/L~50mg/L（以P₀₄₃—计）的测定，连续流动分光光度法适用于锅炉用水和冷却水中正磷酸盐、总无机磷酸盐、总磷酸盐含量在0.1mg/L~12.5mg/L（以P₀₄₃—计）的测定。

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/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 通则

本文件所用试剂和水，除非另有规定，均指分析纯及以上试剂和符合GB/T 6682—2008中规定的三级水。

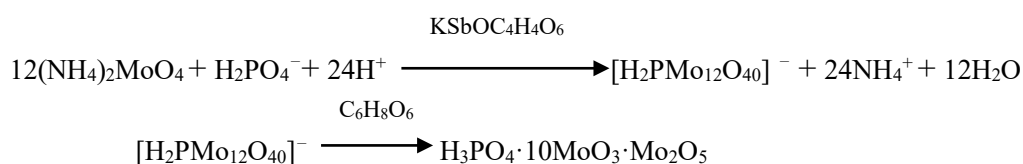
5 钼酸铵分光光度法

5.1 正磷酸盐含量的测定

5.1.1 方法提要

在酸性条件下，正磷酸盐与钼酸铵溶液反应生成黄色的磷钼杂多酸，再用抗坏血酸还原成磷钼蓝，于710nm波长处用分光光度法测定。

反应式为：



5.1.2 试剂或材料

警告：本文件所使用的强酸或强碱具有腐蚀性，使用时应注意。溅到身上时，用大量水冲洗，避免吸入或接触皮肤。

- 5.1.2.1 磷酸二氢钾。
- 5.1.2.2 硫酸溶液：1+1。
- 5.1.2.3 抗坏血酸溶液：100g/L。溶解 10g 抗坏血酸于 100mL 水中，摇匀，贮存于棕色瓶中，在 4℃～8℃冰箱中可稳定放置两周。
- 5.1.2.4 钼酸铵溶液：26g/L。称取 13g 钼酸铵和 0.35g 酒石酸锑钾(KSbOC4H4O6·1/2H2O)，溶于 200mL 水中，加入 230mL 硫酸溶液，混匀，冷却后用水稀释至 500mL，混匀，贮存于棕色瓶中（有效期二个月）。
- 5.1.2.5 磷酸盐标准贮备溶液：1mL 含有 0.5mgPO₄³⁻。称取 0.7165g 预先在 100℃～105℃干燥至恒量的磷酸二氢钾，精确至 0.2mg，溶于约 500mL 水中后转移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
- 5.1.2.6 磷酸盐标准溶液：1mL 含有 0.02mgPO₄³⁻。取 20.00mL 磷标准贮备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.1.3 仪器设备

分光光度计：配有厚度为1cm的吸收池。

5.1.4 分析步骤

5.1.4.1 试样的制备

现场取约250mL实验室样品经中速滤纸过滤后贮存于500mL烧杯中即制成试样，分析过程中的注意事项见附录B。

5.1.4.2 校准曲线的绘制

分别取0.00 mL（空白）、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL和8.00mL磷标准溶液于九个50mL容量瓶中，用水稀释至约40mL。依次加入2.0mL钼酸铵溶液、1.0mL抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，于室温下放置10min。在分光光度计710nm处，用1cm吸收池，以空白调零测吸光度。以测得的吸光度为纵坐标，相对应的PO₄³⁻质量（μg）为横坐标绘制校准曲线并计算回归方程。

5.1.4.3 正磷酸盐含量的测定

参照表1移取适量体积的试样（5.1.4.1）于50mL容量瓶中，加入2.0mL钼酸铵溶液，1.0mL抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，室温下放置10min。在分光光度计710nm处，用1cm吸收池，以不加试验溶液的空白调零测吸光度。试验过程中，如存在附录A所给出的一些干扰，可采取相应措施消除。

表1

试样磷含量（以 PO ₄ ³⁻ 计）mg/L	移取试验溶液的体积 mL	吸收池厚度 cm
0~5.0	12~40	1
5.0~10.0	6~12	1
10.0~20.0	3~6	1

注：对于 PO_4^{3-} 高于 20mg/L 的试样溶液，可稀释后进行测定。

5.1.5 结果计算

正磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)含量以质量浓度 ρ_1 计，数值以 mg/L 表示，按式(1)计算：

$$\rho_1 = \frac{m}{V} \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

m ——从校准曲线上查得或回归方程计算出的 PO_4^{3-} 的质量的数值，单位为微克 (μg)；

V ——移取试样溶液体积的数值，单位为毫升 (mL)。

5.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大于 0.10mg/L。

5.2 总无机磷酸盐含量的测定

5.2.1 方法提要

在酸性溶液中，聚磷酸盐水解成正磷酸盐，正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸，再用抗坏血酸还原成磷钼蓝，于 710nm 波长处测定吸光度。

5.2.2 试剂或材料

5.2.2.1 同 “正磷酸盐含量的测定” 3.1.2 条和下列试剂。

5.2.2.2 氢氧化钠溶液：80g/L。贮存于塑料瓶中。

5.2.2.3 硫酸溶液：1+35。

5.2.3 仪器设备

分光光度计：配厚度为1cm的吸收池。

5.2.4 分析步骤

参照表1，移取适量体积的试样（5.1.4.1）至100mL锥形瓶中，用水稀释至约40mL。加1mL硫酸溶液（1+35），小火煮沸至近干，冷却后转移至50mL容量瓶中。加入2.0mL钼酸铵溶液，1.0mL抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，室温下放置10min。在分光光度计710nm处，用1cm吸收池，以空白为参比测定吸光度。试验过程中，如存在附录A所给出的一些干扰，可采取相应措施消除。

5.2.5 结果计算

总无机磷酸盐(以 PO_4^{3-} 计)含量以质量浓度 ρ_2 计，数值以 mg/L 表示，按式(2)计算：

$$\rho_2 = \frac{m}{V} \cdots \cdots \cdots (2)$$

式中：

m ——从校准曲线(3.1.4.2)上查得的 PO_4^{3-} 的质量的数值，单位为微克 (μg)；

V ——移取试样溶液体积的数值，单位为毫升 (mL)。

5.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值应符合表2的规定。

表2

总无机磷酸盐含量(mg/L)	允许差(mg/L)
<10.00	<0.50
>10.00	<1.00

5.3 总磷酸盐含量的测定

5.3.1 方法提要

在酸性溶液中，用过硫酸钾作分解剂，将聚磷酸盐和有机磷转化为正磷酸盐，正磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸，再用抗坏血酸还原成磷钼蓝，于710nm波长处测定吸光度。

5.3.2 试剂或材料

5.3.2.1 同“正磷酸盐含量的测定”5.1.2条和下列试剂。

5.3.2.2 过硫酸钾溶液：40g/L。贮存于棕色瓶中，有效期两周。

5.3.3 仪器设备

分光光度计：带有厚度为1cm的吸收池。

5.3.4 分析步骤

参照表1移取适量体积的试样（3.1.4.1）于100mL锥形瓶中，加入1.0mL硫酸溶液（1+35），使pH<1。再加入5.0mL过硫酸钾溶液，小火煮沸近30min。煮沸时，随时添加水使体积保持在25mL~30mL之间，冷却。用氢氧化钠溶液将pH调节至3~10，转移至50mL容量瓶中。加入2.0mL钼酸铵溶液、1.0mL抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，于室温下放置10min。在分光光度计710nm处，用1cm吸收池，以空白为参比测定吸光度。试验过程中，如存在附录A所给出的一些干扰，可采取相应措施消除。

5.3.5 结果计算

5.3.5.1 总磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量以质量浓度 ρ_3 计，数值以mg/L表示，按式(3)计算：

$$\rho_3 = \frac{m}{V} \cdots \cdots (3)$$

式中：

m ——从校准曲线(3.1.4.2)上查得或回归方程计算出的 PO_4^{3-} 的质量的数值，单位为微克（ μg ）；

V ——移取试样溶液体积的数值，单位为毫升（mL）。

5.3.5.2 有机磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量以质量浓度 ρ_4 计，数值以mg/L表示，按式(4)计算：

$$\rho_4 = \rho_3 - \rho_2 \cdots \cdots (4)$$

式中：

ρ_3 ——总磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量的数值，单位为毫克每升（mg/L），

ρ_2 ——总无机磷酸盐（以 PO_4^{3-} 计）含量的数值，单位为毫克每升（mg/L）。

5.3.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值应符合表3的规定。

表3

总磷酸盐含量（mg/L）	允许差（mg/L）
≤ 10.00	≤ 0.50
> 10.00	< 1.00

6 连续流动分光光度法

6.1 方法原理

试样和试剂在蠕动泵的驱动下在密闭的管路中连续流动，并被气泡按一定间隔规律地隔开，按特定的顺序和比例混合、显色反应、控温加热、脱气，进入流动检测池在动态下进行光度检测，示意图见图1。

正磷酸盐在酸性介质中和铋盐存在下，与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸，被抗坏血酸还原生成蓝色络合物；总磷酸盐为试样中加入过硫酸钾溶液，经酸性水解和紫外消解，将各种形态的磷全部氧化成正磷酸盐，再按正磷酸盐进行测定。

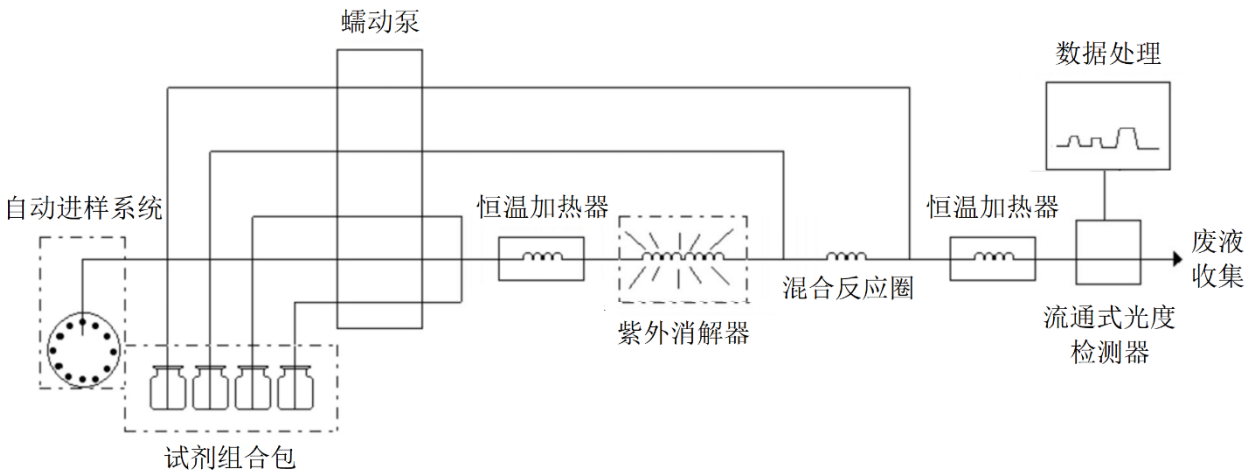


图1

6.2 试剂或材料

- 6.2.1 磷酸二氢钾：优级纯。
- 6.2.2 焦磷酸钠（ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）。
- 6.2.3 5-磷酸吡哆醛（ $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_6\text{P} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）：纯度大于 95%。2℃~8℃密闭保存。
- 6.2.4 十二烷基硫酸钠（SDS）。
- 6.2.5 次氯酸钠（ NaClO ）：商品溶液，含有效氯 100~140g/L。
- 6.2.6 过硫酸钾消解试剂：量取 200ml 硫酸加入到适量水中，加入 12g 过硫酸钾，溶解并冷却至室温，加水稀释至 1000ml，混匀。该溶液室温避光储存，有效期一周。

- 6.2.7 钼酸铵溶液：量取 40mL 硫酸溶于 800mL 水中，冷却后，加入 4.8g 钼酸铵，加入 0.19gSDS，加水稀释至 1000mL，混匀。该溶液在 4℃下保存，有效期一个月。
- 6.2.8 酒石酸锑钾贮备溶液：称取 0.30g 酒石酸锑钾，溶解于 80mL 水中，加水稀释至 100mL 并混匀，盛于棕色具塞玻璃瓶中。该溶液在 4℃下保存，有效期两个月。
- 6.2.9 抗坏血酸溶液：称取 18 g 抗坏血酸溶解于 800 mL 水中，加入 0.10 g SDS，加水稀释至 1000 mL，并混匀，盛于棕色具塞玻璃瓶中。该溶液在 4℃下保存，可稳定 7 d。
- 6.2.10 表面活性剂溶液：在 1000 mL 水中加入 0.10 g SDS，混匀。该溶液在 4℃下保存，可稳定 7d。
- 6.2.11 磷酸盐标准贮备溶液：1mL 含有 0.5mgPO₄³⁻。称取 0.7165g 预先在 100℃~105℃干燥至恒量的磷酸二氢钾，精确至 0.2mg，溶于约 500mL 水中后转移至 1L 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
- 6.2.12 磷酸盐标准溶液：1mL 含有 0.02mgPO₄³⁻。取 20.00mL 磷标准贮备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
- 6.2.13 焦磷酸钠标准贮备溶液： $\rho(\text{P})=500\text{mg/L}$ 。称取 3.600g 焦磷酸钠，溶解于适量水中，转移至 1000mL 容量瓶中，用水定容并混匀。该溶液在 4℃下，可贮存三个月。
- 6.2.14 焦磷酸钠标准溶液（检验水解效率）： $\rho(\text{P})=2.50\text{mg/L}$ 。量取适量焦磷酸钠贮备溶液，用水逐级稀释制备。临用时现配。
- 6.2.15 5-磷酸吡哆醛标准贮备溶液： $\rho(\text{P})=500\text{mg/L}$ 。称取 0.8561g 5-磷酸吡哆醛，溶解于适量水中，转移至 200mL 容量瓶中，用水定容并混匀，盛于棕色具塞玻璃瓶。该溶液在 4℃下，可贮存三个月。
- 6.2.16 5-磷酸吡哆醛标准溶液： $\rho(\text{P})=2.50\text{mg/L}$ 。量取适量 5-磷酸吡哆醛贮备溶液，用水逐级稀释制备。临用时现配。
- 6.2.17 清洗溶液（次氯酸钠溶液）：量取适量的市售次氯酸钠溶液，用水稀释成有效氯含量约 1.3% 的溶液。

6.3 仪器设备

连续流动分析仪：配有自动进样系统，试剂组合包、样品和试剂驱动单元（多通道蠕动泵和泵管）、混合反应圈、恒温加热器（热解反应和还原显色反应）、紫外消解器、流通式光度检测器（吸收光程1~5 cm）、数据处理软件、废液收集。

6.4 分析步骤

6.4.1 仪器调试

按照仪器使用说明书调试仪器至最佳使用条件。开机后，先用水代替试剂，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后（约 20min），系统开始进试剂，待基线再次稳定后，进行 4.5.2~4.5.4。磷酸盐的测定一般情况下采用磷酸盐分析模块，也可以利用总磷的分析模块测定。

6.4.2 校准

6.4.2.1 校准系列的制备

6.4.2.1.1 磷酸盐校准曲线：分别移取适量的磷酸二氢钾标准使用溶液，用水稀释定容至 100ml，制备 6 个浓度点的标准系列。磷酸盐浓度分别为：0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.25 mg/L、0.50 mg/L 和 1.00mg/L（采用吸收光程 4~5 cm 的检测器）。

6.4.2.1.2 总磷校准曲线：分别移取适量的磷酸二氢钾标准溶液，用水稀释定容至 100ml，制备 6 个浓度点的标准系列。总磷浓度分别为：0.00 mg/L、0.05 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.50 mg/L 和 5.00

mg/L（采用吸收光程 1 cm 的检测器）。

6.4.2.2 校准曲线的绘制

取适量（大于仪器吸液量）标准系列溶液置于样品杯中，由进样器按程序依次取样、测定。以测定信号值为纵坐标，对应的磷酸盐或总磷质量浓度（以P计）为横坐标，绘制校准曲线。

6.4.3 测定

按照与绘制校准曲线相同的条件，进行试样的测定。若样品磷酸盐或总磷含量超出校准曲线范围，应取适量样品稀释后上机测定。

6.4.4 空白试验

用实验用水代替试样，按照 5.5.3步骤进行空白试验。

6.4.5 系统性能检查

用焦磷酸钠标准使用溶液验证方法的水解效率，用 5-磷酸吡哆醛标准溶液验证方法的消解效率，一般两周检验一次。先校准系统，然后，平行分析焦磷酸钠标准溶液（测定磷酸盐时）或 5-磷酸吡哆醛标准溶液（测定总磷时）及磷酸二氢钾标准溶液，按式（5）计算水解或消解效率 R ， R 应大于 90 %。

$$R = \frac{\rho_1}{\rho_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

ρ_1 ——焦磷酸钠标准使用溶液或5-磷酸吡哆醛标准使用溶液的测定结果，mg/L；

ρ_2 ——磷酸二氢钾标准使用液的测定结果，mg/L。

注：对于总磷分析模块，当有证标准物质的测定结果低于其不确定度范围下限时，需进行以上检查。

6.5 结果计算

磷酸盐或总磷的质量浓度 ρ ，（以 P 计，mg/L）按式（6）进行计算：

$$\rho = \rho_0 f \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

ρ_0 ——从校准曲线(4.5.2.2)上查得的磷酸盐或总磷质量浓度（以 P 计）的量的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

f ——稀释倍数。

6.6 允许差

同5.3.6。

附 录 A

(资料性)

干扰试验

A.1 硅酸盐

5mg/L以内的硅酸盐浓度不会干扰。然而，更高浓度的硅酸盐会引起吸光度的增加。
30min的反应时间后，获得表A.1的值。

表A.1 硅酸盐离子对分析结果的影响

硅酸盐浓度，以Si计，mg/L	对应于磷酸盐的浓度，以P计，mg/L
10	0.005
25	0.015
50	0.025

A.2 砷酸盐

砷酸盐能产生与正磷酸盐产生的相似的颜色。这种干扰可预先采用硫代硫酸钠将砷酸盐还原成亚砷酸盐来消除。

A.3 硫化硫黄

硫浓度在2mg/L以内是可以容许的。高浓度的S可通过酸化样品操作通过氮气还原成可接受浓度。

A.4 氟化物

70mg/L以内的氟化物是可以容许的。浓度超过200mg/L的氟会抑制显色。

A.5 过渡金属

A.5.1 铁能够影响颜色深度，但10mg/L水平的铁产生的影响小于5%。由钒酸盐引起的颜色的加深是呈线性的，而且10mg/L钒酸盐所产生的影响约为5%。

A.5.2 Cr(III)和Cr(VI)的浓度在10mg/L以内不产生干扰，但当Cr浓度在50mg/L的时候，吸光度增加约为5%。

A.5.3 10mg/L以内的铜不产生干扰。

A.6 海水

盐度变化对颜色深度产生的影响可忽略。

A.7 亚硝酸盐

亚硝酸盐浓度超过3.29mg/L时，会引起褪色。稍微过量的氨磺酸能够有效消除亚硝酸盐，100mg氨磺酸能够处理32.9mg/L的亚硝酸盐。

A.8 有机物

200mg/L以内的COD不产生干扰。对于更高COD浓度的水样，可通过稀释水样来消除干扰。

附 录 B
(资料性)
分析过程中应注意的事项

B.1 实验室样品的过滤

应尽可能快地过滤和分析实验室样品，过滤时间不能超过10min。如过滤时间过长则滤纸有可能对磷化合物产生吸附，从而不能保证所有的磷化合物从滤纸上滤过。另外，过滤时间过长会造成聚磷化合物的水解。如果实验室样品温度低于室温，则过滤前应使其恢复至室温。过滤时应弃去开始的10mL滤液。

B.2 玻璃器皿的清洗

所有玻璃器皿使用前，应使用盐酸溶液（1+4）或硝酸溶液（1+4）浸泡12h以上，用水彻底清洗干净。

定期使用氢氧化钠溶液（2mol/L）洗涤用于显色玻璃仪器，用水彻底清洗干净，以去除附着在玻璃仪器的有色络合物沉积。

B.3 吸收池的校正

分析试样前，必须对吸收池进行校正，消除不同吸收池之间的差异。

B.4 有机磷化合物的分解

在大量有机物质存在的情况下，使用过硫酸钾分解效果差，这时应使用硝酸和高氯酸分解有机物。操作如下：准确移取一定体积的试验溶液，加入2mL硝酸、1mL高氯酸于可调电炉上加热至不出褐色蒸气并出现白色晶体。冷却后加水微热，直到获得澄清透明的溶液。最后用2mol/L的氢氧化钠溶液调整溶液pH至7~9。

B.5 试样的处理及保存

为确保试样不发生变化，取样后最好立即进行测定。不能立即进行测定时应依次加入氯化钠、氯化汞保护试样。使试样溶液中含氯化钠50mg/L、氯化汞40mg/L，用玻璃瓶贮存于0℃~4℃冰箱中。只测总磷含量则无需顾及试样发生变化。
