

《水处理剂分析方法 第1部分：磷含量的测定》国家标准编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

1 基本信息

根据国家标准化委员会国标委发[2020]53号《国家标准化委员会关于下达2020年第四批推荐性国家标准计划的通知》的要求，制定推荐性国家标准《水处理剂分析方法 第1部分：磷含量的测定》，计划编号为20205045-T-606。按照制修订计划，本标准应于2022年完成报批。

本标准由中国石油天然气股份有限公司乌鲁木齐石化分公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、等单位共同起草。本标准由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC 63）归口。

2 简要情况

2.1 目的及意义

冷却水在使用时不断循环和浓缩，水中的矿物质含量也会不断增加，从而引起设备管道结垢、腐蚀。产生的污垢一方面影响系统的传热效率，另一方面还会形成垢下腐蚀，影响设备的正常使用。因此，在工业循环冷却水系统中，最常见和最有效的方法是加入化学药剂来控制污垢和腐蚀的形成。这些加入到系统中防止污垢形成的化学药剂即为阻垢剂，防止腐蚀的化学药剂即为缓蚀剂。

水处理中最早应用的阻垢剂是聚合磷酸盐。聚合磷酸盐除具有阻垢作用外，还兼具缓蚀作用。但其缺点是易水解为正磷酸盐，如果控制失当，会使本来不太严重的碳酸钙垢问题转变为十分严重的磷酸钙垢问题。上世纪60年代有机磷酸（盐）阻垢剂的问世，表明水中碳酸钙的阻垢技术取得了突破性的进展。也使循环冷却水的处理配方在7.5~8.5的pH值范围内使用。有机磷酸（盐）阻垢剂的应用，也使经典的循环冷却水聚磷酸盐-有机磷酸（盐）-聚丙烯酸（盐）这一磷系碱性处理配方得到广泛应用。而使磷系碱性处理配方得到进一步完善，则应归功于阻磷酸钙垢共聚物阻垢剂的问世。像丙烯酸/丙烯酸甲酯二元共聚物、丙烯酸/丙烯酸羟丙酯/丙烯酸甲酯三元共聚物、丙烯酸/丙烯酰胺甲基丙烷磺酸/次磷酸三元共聚物等，都是为阻磷酸钙垢而研制的。含磷阻垢剂因其化学稳定性好，耐较高的温度和pH，且可与其他药剂复合使用，广泛应用于循环冷却水系统。但是，药剂残留的磷酸盐是水中微生物的营养源，它的排放会造成水体富营养化，对环境造成污染。随着人们的环保意识增强，对工业排污进行限制，水处理剂向着无毒、无磷（低磷）、可生物降解的方向发展。

水处理行业有机磷、无机磷类阻垢缓蚀剂及磷系配方水处理剂为最常用的产品系列。水处理剂中磷的形态和产品的阻垢缓蚀性能、理化稳定性及应用效果均有密切关系，因此，各种磷形态的含量测定越来越受关注，尤其在磷系配方新产品开发或配方优化过程中，用户对于磷系配方药剂中有机磷、总无机磷、正磷酸盐的含量等指标也越来越关注。然而目前对于水处理剂尤其是复配药剂中各磷酸盐指标的检测没有统一的方法标准，因此在产品出厂检验或用户方化工原材料入厂检验中大多数仅标注总磷，或者采用一些自建的方法作为企业标准来进行无机磷等指标的检测，无法对含磷水处理剂进行准确的质量控制。本标准项目能够填补这项空白，作为水处理剂的基础通用标准，利于规范水处理行业市场，为水处理剂的研究开发提供技术支撑。

本标准属于重点项目。符合《国家标准化体系建设发展规划（2016—2020年）》专栏5“生态保护与节能减排领域标准化重点”中“环境保护——制修订环境质量、污染物排放、环境监测方法标准”的要求。

2.2 国内外相关标准情况

本标准无对应的国际标准或国外先进标准。

相关的国内标准主要为涉及到的水处理剂单剂产品标准，有GB/T 26324-2010《羟基亚乙基二膦酸》、GB/T 27812-2011《水处理剂 多氨基多醚基亚甲基膦酸》、HG/T 2837-2010《水处理剂 聚偏磷酸钠》、HG/T 3538-2011《水处理剂 乙二胺四亚甲基膦酸钠（EDTMPs）》等以及HG/T 2430-2018《水处理剂 阻垢缓蚀剂II》、HG/T 2431-2018《水处理剂 阻垢缓蚀剂III》两类复配药剂的行业标准。

对于水处理剂而言，HEDP、PBTC、EDTMPs等单剂产品都已有相应的产品标准，在相应的标准中已对产品的活性组分或总磷、正磷、亚磷等含量有了规定，因此相应内容不包括在本标准中。而HG/T 2430-2018、HG/T 2431-2018涉及的产品仅仅是众多复配配方水处理剂中的两类产品，其余的复配药剂并未有统一的磷含量测定方法，急需规范。

（二）主要工作过程

1 起草阶段（2021年8月-2022年7月）

1.1 起草工作组

由中国石油天然气股份有限公司乌鲁木齐石化分公司（以下简称“乌石化”）、中海油天津化工研究设计院有限公司（以下简称“天津院”）、等单位组成。

1.2 分工情况

为了按计划完成本标准的制定工作，使本标准的技术内容先进、合理，测定方法科学、准确，制标任务下达后，对任务进行分工，天津院主要负责标准制定工作总体协调及资料收集、组织召开标准工作会议、提出试验方案、征集试验样品，组织开展方法验证，试验数据统计与分析；乌石化与天津院共同负责编写、修改标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

其他单位主要负责参与试验方案的讨论、开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

1.3 调查研究过程

执行单位接到上级部门下达的《水处理剂分析方法 第1部分：磷含量的测定》国家标准的制定计划后，将计划通知发给牵头起草单位乌石化，成立标准编制组，同时对国内外标准及有关技术资料进行了检索，并向相关单位发函，进行产品方法调查并广泛征求对标准制定工作的意见。

2021年8月~2021年10月，调研和收集国内外相关标准和技术资料，了解水处理剂中磷含量测定现状，并进行相应的试验，在此基础上制定标准草案和编制说明。

经调查查询，磷含量的测定，主要的检测方法有重量法、容量法、分光光度法、离子色谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等。

重量法是在样品中加入硫酸和分解剂，经加热分解，将样品中的所有含磷组分均转变成正磷酸，再加入喹钼柠酮试剂生成磷钼酸喹啉沉淀，根据沉淀质量计算出样品中总磷酸盐含量。涉及到的相关水处理剂产品标准有GB/T 26324-2010《羟基亚乙基二膦酸》、GB/T 27812-2011《水处理剂 多氨基多醚基亚甲基膦酸》、HG/T 2837-2010《水处理剂 聚偏磷酸钠》、HG/T 3538-2011《水处理剂 乙二胺四亚甲基膦酸钠（EDTMPs）》等。重量法测定产品中总磷酸盐含量多为25%~90%（以 PO_4 计）的区间范围。

容量法，也是滴定的方法，以指示剂颜色变化为滴定终点，通过标准溶液消耗体积，计算相关含量。常用碘量滴定法测定亚磷酸的含量，电位滴定法测定磷酸、亚磷酸、有机磷酸的含量。涉及到的相关水处理剂产品标准及测定范围同重量法。

分光光度法是在样品中加入分解剂使所有含磷组分全部消解，转变成正磷酸，再采用钼酸铵分光光度法进行测定。涉及到的化工行业标准有HG/T 2430-2018《水处理剂 阻垢缓蚀剂II》、HG/T 2431-2018《水处理剂 阻垢缓蚀剂III》。上述两个标准涉及的产品仅仅是众多复配水处理剂中的两类产品。

其余的复配药剂并未有统一的总磷含量测定方法。

重量法及容量法主要用于 HEDP、PBTC、EDTMPs 等单剂产品的检验。而这些单剂产品在复配产品中通常作为其中一种组分,在复配产品中含量较低(尤其是随着环保上低磷和无磷化产品要求的提出,单剂产品的应用配比就更低了),因此不适宜用重量法或容量法测定。而离子色谱法及电感耦合等离子体发射光谱法涉及的仪器较贵,试验条件、操作要求和购置成本较高,主要为科学研究或具有试验条件的单位所采用,不适宜广大水处理剂生产、服务或应用单位直接使用推广。因此综合考虑检测条件和范围等因素,选择分光光度法作为本标准的测定方法,用于规范复配水处理药剂中磷含量的测定,是对水处理剂通用测定方法的补充。

2021 年 10 月 29 日~11 月 1 日,全国化学标准化技术委员会水处理剂分会在浙江省杭州市召开 2021 年年会暨 2022 年标准制修订启动会,出席会议的有分会秘书处、分会委员、标准起草单位、科研院所、大专院校、标准出版社及生产厂家等共计 80 家单位的 110 位代表。会上,由起草单位详细讨论了标准草案具体内容,讨论了标准制定需做试验的具体内容、目标要求、试验方法等。

为了顺利推进下一阶段标准制定工作,起草小组采用电话沟通和微信群在线交流的方式,总结了前一阶段主要工作成果,讨论了草案中的主要技术内容,试验中应注意的关键点,交流了试验过程中存在的问题和对标准草案内容的修改意见,对下一阶段的工作任务进行了分配和安排。

1.4 验证过程

2022 年 2 月至 2022 年 7 月,由乌石化、天津院等单位对以下试验内容进行了验证试验:

- 1) 分光光度法试验条件的选择;
- 2) 校准曲线范围;
- 3) 回收率试验。

验证试验的结果详见“三、主要试验(或验证)的分析”。

1.5 工作组讨论稿(征求意见稿)的形成

根据前期讨论及试验验证等起草阶段工作情况,起草工作组于2022年8月提出工作组讨论稿。

2 标准征求意见阶段(2022 年 8 月-2022 年 10 月)

2.1 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上,起草小组提出标准草案征求意见稿及编制说明,经归口单位修改后,于2022年8月20日向水处理剂分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明,并在网上公开征求意见。

2.2 意见的反馈与处理

发送征求意见稿的单位数 一个,收到征求意见稿后回函单位数 一个,收到征求意见稿后回函并有建议或意见的单位数 一个,没有回函的单位数 一个。对收到的意见全部进行处理,处理意见详见意见汇总处理表。

3 标准审查阶段(2022 年 10 月-2022 年 11 月)

4 报批阶段(2022 年 11 月~12 月)

二、标准编制原则、标准体系和确定标准主要内容

(一) 标准编制原则

本标准在制定过程中，起草单位遵循规范性、科学性、适用性原则，旨在能提供更为科学准确的试验方法，以达到能完善现有标准的目的。

1、规范性原则：根据 GB/T 1.1-2020、GB/T 20000、GB/T 20001 等相关规定进行编写。

2、科学性原则：任务下达后，归口单位联合起草单位查阅了相关的国内外资料。由此确定了科学准确的测定方法，并进行了相关验证试验，确保标准试验方法的可行性和可靠性，保障了标准的科学性要求。

3、适用性原则：本标准制定过程中，归口单位、起草单位以及相关检测单位多次相互交换意见及建议，探讨标准内容的可行性，确保标准要求可以有效适用于方法检测的需要。

（二）标准体系

本标准在水处理剂标准体系中的位置：

体系类目名称：水处理剂-方法-水处理剂测定方法-通用测定方法；

体系类目编号：01-063-05-03-01-01；

该体系类目编号下现有国家标准 9 项，行业标准 1 项。

（三）确定标准制定主要内容的论据

1 范围

对于水处理剂而言，产品主要分为两大类，一大类是单剂产品，这些产品通常已有相应的产品标准。另一大类是复配配方产品，通常是由各水处理技术服务公司根据现场水质或特定条件筛选出的具有综合处理效果的产品，由多种单剂产品复配而成。现场水质指标不同，应用条件不同，技术方案不同，导致水处理行业复配产品种类繁多，各有特色，目前复配产品除阻垢缓蚀剂II、III两类产品外，并无统一的产品标准。因此本标准主要针对复配药剂，旨在制定出一个有关磷含量测定的通用方法。

本标准适用于水处理剂中正磷酸盐、总无机磷酸盐、总磷酸盐含量小于10%（以 PO_4^{3-} 计）的测定。

2 测定方法的选择

重量法及容量法主要用于HEDP、PBTC、EDTMPs等磷系水处理单剂产品的检验。而这些单剂产品在复配产品中通常作为其中一种组分，在整个产品中占比较低，不适宜用重量法或容量法测定。而离子色谱法及电感耦合等离子体发射光谱法涉及的仪器较贵，试验条件、操作要求和购置成本较高，主要为科研研究或具有试验条件的单位所采用，不适宜广大水处理剂生产、服务或应用单位直接使用推广。因此综合考虑检测条件和方法范围等因素，选择分光光度法作为本标准的测定方法，用于规范复配水处理药剂中磷含量的测定，是对水处理剂通用测定方法的补充。

分光光度法是在样品中加入分解剂使所有含磷组分全部消解，转变成正磷酸，再采用钼酸铵分光光度法进行测定。其中，正磷可以直接测定，总无机磷需要加酸将药剂中的聚磷酸盐全部水解成正磷酸盐，总磷则需要加酸及分解剂，使药剂中的聚磷酸盐和有机磷酸盐全部转化为正磷酸盐。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

1 对重要步骤过程的分析

1.1 校准曲线的绘制

在六个50 mL容量瓶中，分别加入0.00 mL（试剂空白）、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL磷酸盐标准溶液（15.32mg/L）。分别加水至约25 mL，各加2.0 mL钼酸铵溶液、3.0 mL抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，室温放置10 min。使用分光光度计，用1 cm吸收池，在710 nm波长处，

以试剂空白为参比测量其吸光度。以磷酸根的质量（mg）为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线并计算回归方程。结果见表1，曲线见图1。

表1

量取标液, mL	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00
PO4 含量, mg	0	0.01532	0.03064	0.06128	0.09192	0.12256
吸光度	0.001	0.055	0.108	0.217	0.322	0.438

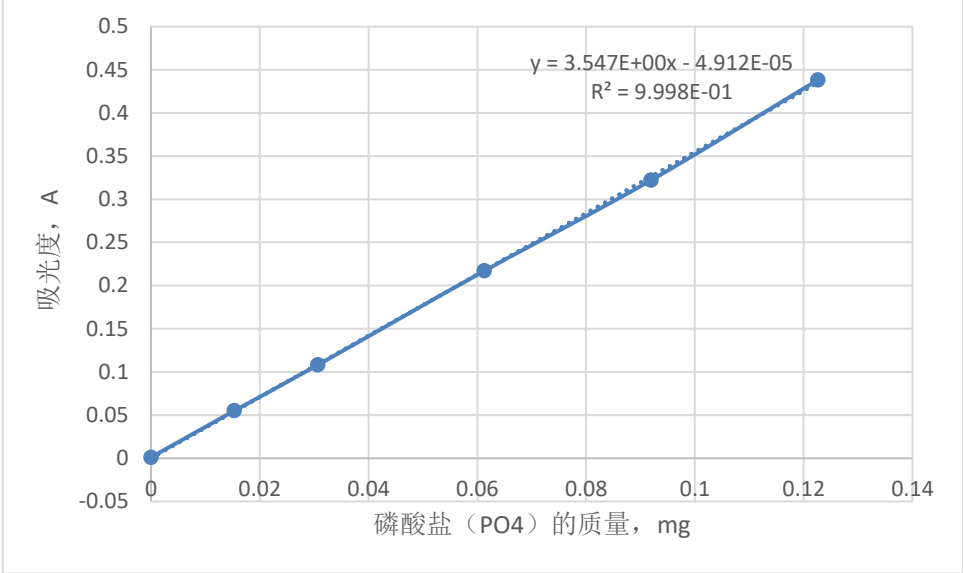


图 1

1.2 稳定性与重复性试验

总磷酸盐的测定：称取约1g试样，精确至0.0002g。加水溶解，然后全部转移至100mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。再吸取5mL上述溶液于100mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀，此为试液A。用移液管移取2.00mL试液A，置于100mL锥形瓶中，加入1.0mL硫酸溶液、5.0mL过硫酸钾溶液，用水调整锥形瓶中溶液体积至约40mL，置于可调电炉上缓缓煮沸并保持微沸约30min，定期补水使溶液体积保持在25mL~30mL。冷却后，用氢氧化钠溶液调节pH至3~10，全部转移至50mL容量瓶中。加入2.0mL钼酸铵溶液、3.0mL抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，于室温下放置10min。使用分光光度计，用1cm的吸收池，于710nm波长处，以试剂空白为参比测量吸光度。结果见表2。

表2

样品号	称样量, g	取样系数	吸光度, A	PO4 质量, mg	总磷含量, %
1#	0.9970	(5/100)*(2/100)	0.310	0.0874	8.77
	0.9702		0.302	0.0851	8.77
	0.9749		0.304	0.0857	8.79
2#	1.0088	(1/500)*(5/100)	0.042	0.0118	11.74
			0.045	0.0127	12.58
3#	1.0199	(5/100)*(2/100)	0.325	0.0916	8.98
			0.327	0.0922	9.04
4#	1.0097	(5/100)*(4/100)	0.400	0.1128	5.58
			0.400	0.1128	5.58
5#	1.0197	(5/250)*(5/100)	0.308	0.0868	8.52
6#	1.0946	(5/100)*(2/100)	0.249	0.0702	6.41
7#	1.0366	1/250	0.284	0.0801	1.93

			0.279	0.0787	1.90
8#	0.9844	$(5/250)*(2/100)$	0.274	0.0772	19.62
			0.277	0.0781	19.83
9#	0.7907	$(5/250)*(5/100)$	0.236	0.0665	8.41
			0.237	0.668	8.45

正磷、总无机磷、总磷的测定：称取约 1g 试样，精确至 0.0002g。加水溶解，然后全部转移至 250mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。移取一定试液分别进行正磷、总无机磷和总磷的测定。结果见表 3。

表3

项目	称样量， g	取样系数	吸光度， A	PO4 质量， mg	含量， %
正磷	1. 0284	20/250	0. 125	0. 0352	0. 043
			0. 126	0. 0355	0. 043
总无机磷		10/250	0. 084	0. 0237	0. 058
		20/250	0. 174	0. 0490	0. 060
总磷		(5/250)*(5/100)	0. 168	0. 0474	4. 61
			0. 168	0. 0474	4. 61
正磷	0. 4150	10/100	0. 172	0. 0485	0. 12
			0. 169	0. 0476	0. 11
总磷		(5/100)*(10/250)	0. 184	0. 0519	6. 25
			0. 180	0. 0507	6. 11
正磷	0. 9641	0. 2/250	0. 229	0. 0646	8. 37
			0. 223	0. 0629	8. 15
总磷		(5/250)*(2/100)	0. 138	0. 0389	10. 09
			0. 138	0. 0389	10. 09
正磷	1. 0213	(5/100)*(1/50)	0. 256	0. 0722	7. 07
总磷		(5/100)*(1/50)	0. 492	0. 1387	13. 58
总无机磷	0. 4845	5/250	0. 002	0. 00056	0. 006
		10/250	0. 004	0. 0011	0. 006
总磷		(5/250)*(5/100)	0. 048	0. 0135	2. 79
		(5/250)*(10/100)	0. 095	0. 0268	2. 76
总无机磷	0. 5146	2/250	0. 028	0. 0079	0. 19
		2/250	0. 023	0. 0065	0. 16
总磷		(5/250)*(2/100)	0. 146	0. 0412	20. 00
		(5/250)*(5/100)	0. 361	0. 1018	19. 78
总无机磷	0. 9959	10/250	0. 388	0. 1094	0. 27
总磷		(5/250)*(2/100)	0. 204	0. 0575	14. 44
总无机磷	0. 8687	5/250	0. 006	0. 0017	0. 010
总磷		2/250	0. 170	0. 0479	0. 69

1.3 加标回收率

加标回收试验见表 4。

表 4

	1. 0684AT	1. 0684AT	1AT 加标	1AT 加标
比色管号	1	2	3	4
取样量 mL	25	25	25	25
加标 (15. 32mg/L) 量 mL			2	2
吸光度	0. 164	0. 152	0. 267	0. 261
正磷 mg	0. 04624	0. 04285	0. 07527	0. 07358
正磷%	0. 0433	0. 0401		
平均 mg	0. 044545		0. 074425	
回收率%			97. 52	

2 预期达到的经济效果

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准无相关国际标准和国外先进标准。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准遵循相关的法律、法规和强制性国家标准的要求，与我国现行相关法律、法规、规章及相关标准无冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中无重大分歧意见。

七、标准性质的建议说明

建议将本标准作为推荐性标准使用。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议尽快发布本标准并自发布之日起6个月实施。建议标准实施后组织标准宣贯，使标准应用单位了解标准内容，促进标准实施应用。

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

《水处理剂分析方法 第1部分：磷含量的测定》标准编制组

2022 年 8 月 18 日