

《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》国家标准编制说明

（征求意见稿）

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〕48号《国家标准化委员会关于下达2020年第三批推荐性国家标准计划的通知》的要求，修订推荐性国家标准GB/T 6913-2008《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》，计划编号为20203667-T-606。按照制修订计划，本标准应于2022年5月完成报批。

本标准由中海油天津化工研究设计院有限公司、天津正达科技有限责任公司、南京欣凯特生物科技发展有限公司、等单位共同起草。本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会（SAC/TC 63/SC 5）归口。

2 简要情况

2.1 修订标准的意义

磷酸盐类化学品作为控制水质阻垢和腐蚀的药剂，广泛应用于工业水处理领域。目前，国内工业循环冷却水和锅炉用水化学处理中，磷系配方因其优良的阻垢缓释性能仍具有一定优势，如聚磷酸盐、有机膦、膦羧酸等水处理剂应用广泛。为了达到阻垢缓蚀的作用，维持系统稳定运行，必须对工业用水系统中的磷化合物浓度进行准确监测。此外，随着环保排放要求的日趋严格，工业用水中总磷含量的检测需求骤增，急需制定快速、准确、先进的磷酸盐测定标准，为第三方检测机构、水处理运维企业及环保监管部门提供技术支持。

GB/T 6913-2008《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》发布至今已12年之久，标龄过长，技术内容有待更新完善。原标准方法虽然经典，但是消解样品耗时较长，不利于大批量样品的快速测定。本次修订增加了连续流动分光光度法，该方法采用光催化消解方法，能够快速消解有机膦、多聚磷酸盐等难消解样品，可实现水样批量快速准确测定，显著提高分析效率，是原标准方法的有力补充。

2.2 国内外相关标准情况

经查，本标准非等效采用 ISO 6878:2004《Water quality—Determination of phosphorus—Ammonium molybdate spectrometric method》国际标准；是对 GB/T 6913-2008《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》的修订；

目前国内外测定水中磷酸盐含量的方法有分光光度法、离子色谱法以及连续流动分光光度法。相关标准包括：ISO 6878:2004《水质 磷的测定 钼酸铵分光光度法》（Water quality—Determination of phosphorus—Ammonium molybdate spectrometric method）；HJ 669-2013《水质 磷酸盐的测定 离子色谱法》和 HJ 670-2013《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法》。原标准非等效采用ISO 6878:2004，经查，ISO 6878:2004暂无更新版本。本标准是对GB/T 6913-2008的修订，以完善工业循环冷却水和锅炉用水的方法标准体系，更好的指导运行维护从而服务生产。

（二）主要工作过程

1 起草阶段（2020年12月-2021年4月）

1.1 起草工作组

由中海油天津化工研究设计院有限公司（简称天津院）、天津正达科技有限责任公司、南京欣凯特科技发展有限公司（简称欣凯特公司）、北京海光仪器有限公司、等单位组成。

1.2 分工情况

天津院主要负责标准制修订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、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、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

归口单位接到上级部门下达的修订 GB/T 6913-2008《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》国家标准的计划后，将计划通知发给牵头起草单位乌石化，成立标准研制小组，同时归口单位查阅了国内外标准及有关技术资料，并向相关单位发函，进行调查并广泛征求对标准修订工作的意见。

2021年4月25日~28日，全国化学标准化技术委员会水处理剂分会在江苏南京召开标准预审会，出席会议的有分会秘书处、标准起草单位、科研院所、大专院校及生产厂家等共计91家单位的137位代表。会上，由起草单位详细讨论了标准草案具体修订内容，讨论了标准修订需做试验的具体内容、目标要求、试验方法等。会后提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

确定了标准的修订内容，与GB/T 6913-2008相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 增加了连续流动分光光度法；
- 调整了附录A内容的位置。

1.4 验证过程（试验过程）

2021年5月至2021年7月，由欣凯特公司等单位对以下试验内容进行了验证试验：

- 1）单（双）十二烷基硫酸盐二苯氧钠（FFD₆）和十二烷基硫酸钠（SDS）试剂对比试验；
- 2）水样测定精密度；
- 3）水样测定加标回收；
- 4）有机物干扰试验；
- 5）系统性能检查数据。

验证试验的结果详见“三、主要试验（或验证）的分析”。

1.5 征求意见稿（工作组讨论稿）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2021年7月提出征求意见稿。

2 标准征求意见阶段（2021年4月-2021年5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2021年7月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，并在互联网上（<http://www.trici.cet.cnooc>）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（2021 年 6 月）

4 报批阶段（2021 年 月～2021 年 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

本标准在修订过程中，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、引导行业生产、解决实际问题的目的。

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，并进行了相关验证实验，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：本标准修订过程中，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锌离子检测的需要。

（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-循环冷却水及锅炉用水水质分析

体系类目编号：01-063-05-03-01

体系编号：01-063-05-03-01-038

（三）确定标准修订主要内容的论据

本标准在GB/T 6913-2008《锅炉用水和冷却水分析方法 磷酸盐的测定》基础上，规范完善了钼酸铵分光光度法的编写。

本次修订增加了连续流动分光光度法测定锅炉用水和冷却水中的磷酸盐的含量的内容，该方法参考HJ 670-2013。在试剂选择和用量上有所差别。特别是 HJ 670-2013使用FFD₆试剂，本标准使用SDS试剂。由于FFD₆价格昂贵，不易购买，改成SDS不仅减低了试验成本，而且再现性和精密性良好。

通过使用连续流动分光光度法实际测定水样及标样的磷酸盐含量精密度试验结果，确定了方法的允许差。

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 连续流动分光光度法验证试验

水样与试验所需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锑盐存在下，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。反应式如下：

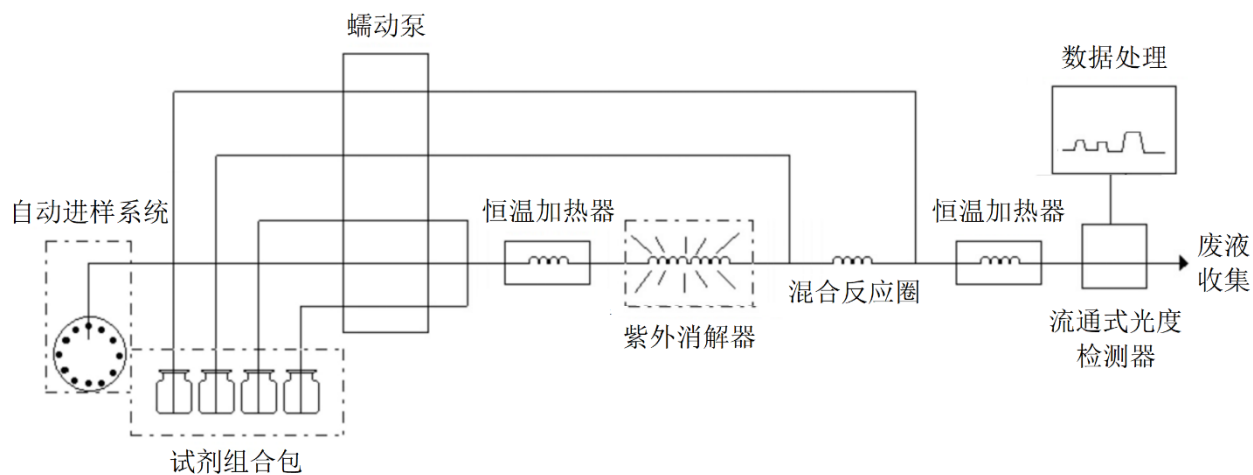
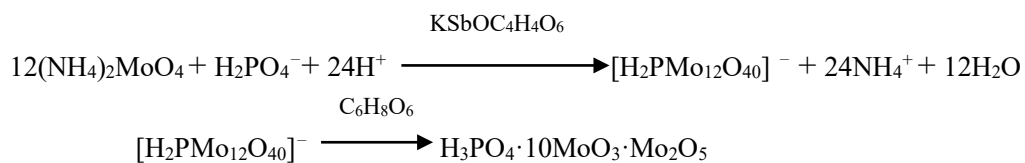


图 1

1.1.1 总磷校准曲线

按照标准所述方法进行磷酸盐校准曲线的绘制，数据和曲线见表1和图2。

表 1

浓度 $c / (\text{mg/L})$	0	0.050	0.200	0.500	1.00	2.00	2.50
吸光度 A	0.0191	0.0789	0.276	0.726	1.505	3.0479	3.9335
线性回归方程	$y = 1.5594x - 0.0228$						
相关系数	$r = 0.9996$						

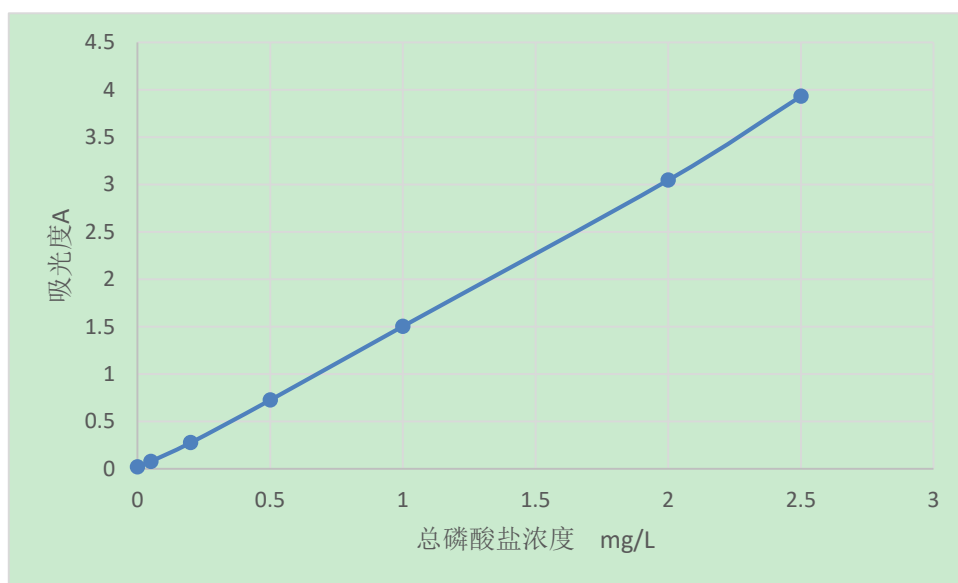


图 2

1.1.2 平行性试验

分别选取总磷校准曲线的最低浓度和最高浓度标准样品进行11次平行测定，计算标准偏差，结果见表2。

表 2

项目	总磷测定结果 / (mg/L)	
样品序号	0.050	2.50
1	0.0523	2.4439
2	0.0571	2.5031
3	0.0575	2.4557
4	0.0553	2.5724
5	0.0543	2.4124
6	0.0568	2.2285
7	0.0567	2.3984
8	0.0603	2.4208
9	0.0545	2.4098
10	0.0534	2.5365
11	0.0505	2.6084
标准偏差 s	0.0023	0.094

1.1.3 方法对比试验

使用钼酸铵分光光度法和连续流动分光光度法对水样进行对比试验，结果见表3。

表 3

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
吸光度 A	0.1057	0.1178	0.1345	0.0964	1.8952	2.2573	3.4581
浓度 c / (mg/L)	0.0824	0.0902	0.1009	0.0764	1.2300	1.4622	2.2322
钼酸铵分光光度法 / (mg/L)	0.096	0.095	0.110	0.082	1.318	1.5574	2.3986

1.2 COD干扰试验

本次修订在附录A增加了COD的干扰浓度和消除办法。通过向配制的相同浓度的磷酸盐的水中添加不同浓度的COD标准溶液（葡萄糖配制）进行校准曲线的绘制（数据见表4，曲线见图3）、总磷含量的测定并计算降解率，结果见表5。

表4

浓度 c / (mg/L)	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
吸光度 A	0.1291	0.2356	0.7097	1.5446	3.0829
线性回归方程	$Y = 1.5721x - 0.0544$				
相关系数	0.9998				

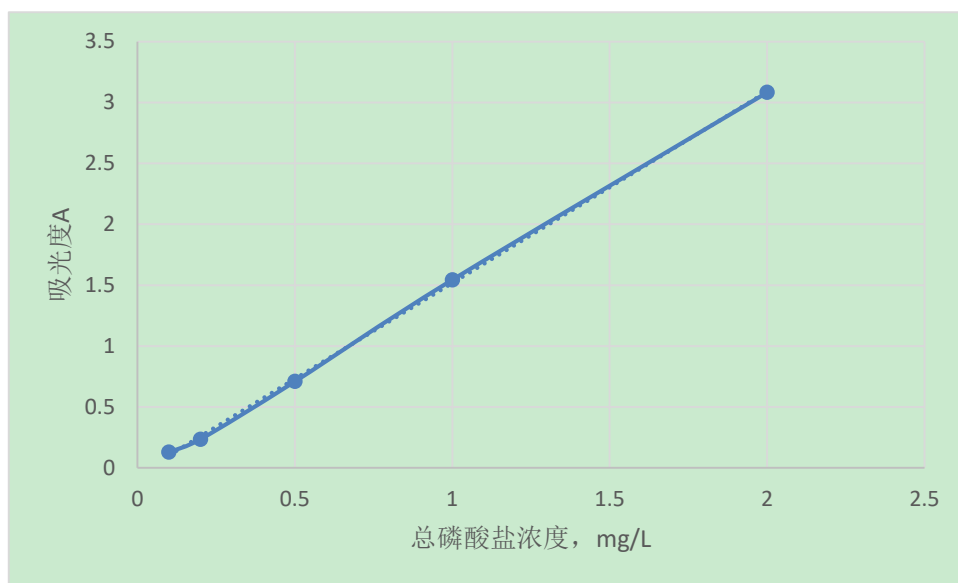


图 3

表 5

5-磷酸吡哆醛 (以 P 计)	1.00 mg/L						
COD 浓度 (mg/L)	50	100	150	200	250	300	350
吸光度 A	1.4265	1.4171	1.4092	1.3982	1.3872	1.3762	1.2269
浓度 / (mg/L)	0.942	0.936	0.931	0.924	0.917	0.910	0.815
降解率 / %	94.2	93.6	93.1	92.4	91.7	91.0	81.5

实验结果表明当样品 COD 小于 300 mg/L 时对测定结果无明显干扰。

1.3 系统性能检查试验数据

配制浓度（按 P 计）为 1.00 mg/L 的焦磷酸钠及 5-磷酸吡哆醛标准溶液。在仪器上平行测定焦磷酸钠及 5-磷酸吡哆醛标准溶液 3 次，绘制标准曲线（数据见表 6，曲线见图 4）并计算仪器对两种物质的水解效率和消解效率，结果见表 7。满足标准中大于等于 90%要求。

(1) 标准曲线

表 6

浓度 c / (mg/L)	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
吸光度 A	0.128	0.251	0.695	1.518	3.046
线性回归方程	$Y = 1.5491x - 0.0497$				
相关系数	$R=0.9998$				

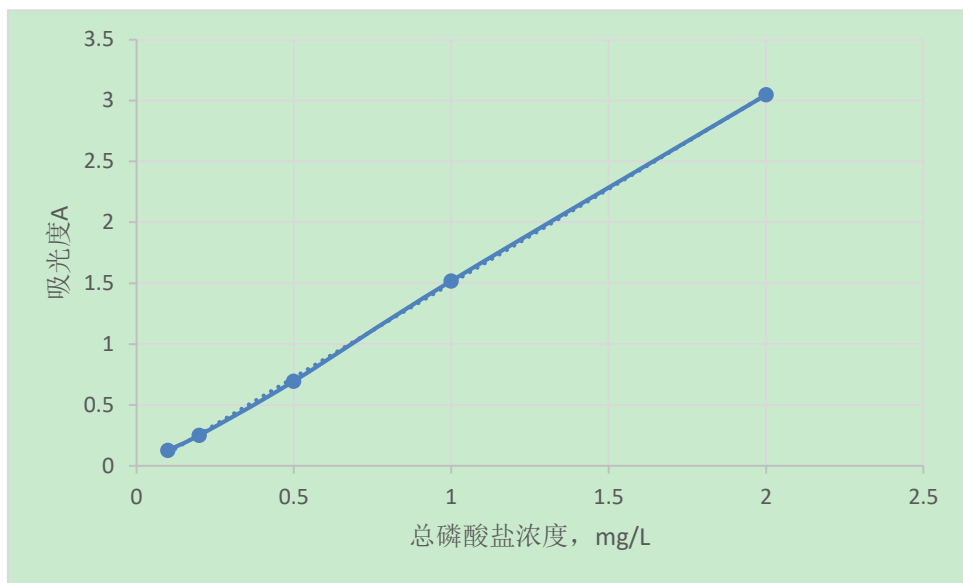


图 4

(2) 水解效率和消解效率结果

表 7

样品	焦磷酸钠 (1 mg/L)			5-磷酸吡哆醛 (1 mg/L)		
	平行 1	平行 2	平行 3	平行 1	平行 2	平行 3
吸光度 A	1.4142	1.4188	1.4297	1.3925	1.4003	1.4096
浓度 / (mg/L)	0.945	0.948	0.955	0.931	0.936	0.942
水解 (消解) 解率 / %	94.5	94.8	95.5	93.1	93.6	94.2

2、预期达到的经济效益

本次修订的内容主要是为了满足实验室在分析检测条件不同情况下采标的灵活性，满足循环冷却水系统运行控制中水质检测和加药控制的管理要求。修订后增强了标准的适用性，就可以就实验室条件和监测频次的需要选择更便利的方法进行水中锌含量的测定。通过本标准的修订，保留 2008 版锌试剂分光光度法，完善了锌试剂配制方法和贮存条件。同时，增加 EDTA 滴定法的内容，为一直沿用化工部标准采用 EDTA 滴定法测定锌离子的实验室提供需要的方法标准，依据标准检测方法更加规范和有据可依，提高工作效率，减少检测误差。

本标准的实施为循环冷却水系统日常运行和科学合理的投加含锌缓蚀剂提供安全生产保障，规范水质检测市场秩序，促进社会经济发展，消除贸易技术壁垒，促进国际贸易开展起到积极地推动作用。

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

本标准中钼酸铵分光光度法非等效采用 ISO 6878:2004。

本标准分析方法科学准确，测定简便、易于操作、便于推广，可以满足用户的要求，其综合水平为国内先进水平。

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。