

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 503-2009

代替 GB 7490-87

水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

Water quality—Determination of volatile phenolic compounds—

4-AAP spectrophotometric method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-10-20 发布

2009-12-01 实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
方法 1 萃取分光光度法.....	2
4 方法原理.....	2
5 干扰及消除.....	2
6 试剂和材料.....	3
7 仪器和设备.....	4
8 样品.....	4
9 分析步骤.....	5
10 结果计算.....	6
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	7
方法 2 直接分光光度法.....	7
13 方法原理.....	7
14 干扰及消除.....	7
15 试剂和材料.....	7
16 仪器和设备.....	7
17 样品.....	8
18 分析步骤.....	8
19 结果计算.....	8
20 精密度和准确度.....	9
21 质量保证和质量控制.....	9
附录A（规范性附录）酚贮备液的标定.....	10
附录B（资料性附录）4-氨基安替比林的提纯.....	11

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范国家环境污染物监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、饮用水、工业废水和生活污水中挥发酚的分光光度法。

本标准是对《水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法》(GB 7490-87)的修订。

本标准首次发布于 1987 年，原标准起草单位：杭州市环境保护监测站，本次为第一次修订，修订的主要技术内容：

- 扩大了标准的适用范围，明确了标准的适用对象；
- 增加了萃取分光光度法比色皿的光程，降低了检出限；
- 改进了 4-氨基安替比林的提纯方法，增加了苯酚的精制方法。
- 增加了质量保证和质量控制条款。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1987 年 3 月 14 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法》(GB 7490-87)废止。

本标准的附录 A 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：大连市环境监测中心

本标准环境保护部 2009 年 10 月 20 日批准。

本标准自 2009 年 12 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 挥发酚的测定

4-氨基安替比林分光光度法

警告：乙醚为低沸点、易燃和具麻醉作用的有机溶剂，使用时周围应无明火，并在通风柜内操作，室温较高时，样品和乙醚宜先置冰水浴中降温后，再尽快进行萃取操作；三氯甲烷为具麻醉作用和刺激性的有机溶剂，吸入蒸气有害，操作时应配戴防毒面具并在通风处使用。

1 适用范围

本标准规定了测定地表水、地下水、饮用水、工业废水和生活污水中挥发酚的 4-氨基安替比林分光光度法。

地表水、地下水和饮用水宜用萃取分光光度法测定，检出限为 0.0003 mg/L，测定下限为 0.001 mg/L，测定上限为 0.04 mg/L。

工业废水和生活污水宜用直接分光光度法测定，检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L，测定上限为 2.50 mg/L。

对于浓度高于标准测定上限的样品，可适当稀释后进行测定。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 7489-87 水质 溶解氧的测定 碘量法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

挥发酚 volatile phenolic compounds

随水蒸汽蒸馏出并能和 4-氨基安替比林反应生成有色化合物的挥发性酚类化合物，结果以苯酚计。

方法 1 萃取分光光度法

4 方法原理

用蒸馏法使挥发性酚类化合物蒸馏出，并与干扰物质和固定剂分离。由于酚类化合物的挥发速度是随馏出液体积而变化，因此，馏出液体积必须与试样体积相等。

被蒸馏出的酚类化合物，于pH 10.0±0.2介质中，在铁氰化钾存在下，与4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料，用三氯甲烷萃取后，在460 nm波长下测定吸光度。

5 干扰及消除

氧化剂、油类、硫化物、有机或无机还原性物质和苯胺类干扰酚的测定。

5.1 氧化剂（如游离氯）的消除

样品滴于淀粉—碘化钾试纸（6.23）上出现蓝色，说明存在氧化剂，可加入过量的硫酸亚铁（6.2）去除。

5.2 硫化物的消除

当样品中有黑色沉淀时，可取一滴样品放在乙酸铅试纸（6.24）上，若试纸变黑色，说明有硫化物存在。此时样品继续加磷酸酸化，置通风柜内进行搅拌曝气，直至生成的硫化氢完全逸出。

5.3 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质的消除

可分取适量样品于分液漏斗中，加硫酸溶液（6.11）使呈酸性，分次加入50 mL、30 mL、30 mL乙醚（6.5）以萃取酚，合并乙醚层于另一分液漏斗，分次加入4 mL、3 mL、3 mL氢氧化钠溶液（6.12）进行反萃取，使酚类转入氢氧化钠溶液中。合并碱萃取液，移入烧杯中，置水浴上加温，以除去残余乙醚，然后用水（6.1）将碱萃取液稀释到原分取样品的体积。

同时应以水（6.1）作空白试验。

5.4 油类的消除

样品静置分离出浮油后，按照5.3操作步骤进行。

5.5 苯胺类的消除

苯胺类可与4-氨基安替比林发生显色反应而干扰酚的测定，一般在酸性（pH<0.5）条件下，可以通过预蒸馏分离。

6 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂;实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

6.1 无酚水:无酚水可按照6.1.1或6.1.2进行制备。无酚水应贮于玻璃瓶中,取用时,应避免与橡胶制品(橡皮塞或乳胶管等)接触。

6.1.1 于每升水中加入0.2 g经200 °C活化30 min的活性炭粉末,充分振摇后,放置过夜,用双层中速滤纸过滤。

6.1.2 加氢氧化钠使水呈强碱性,并加入高锰酸钾至溶液呈紫红色,移入全玻璃蒸馏器中加热蒸馏,集取馏出液备用。

6.2 硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)。

6.3 碘化钾(KI)。

6.4 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。

6.5 乙醚($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)。

6.6 三氯甲烷(CHCl_3)。

6.7 精制苯酚:取苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)于具有空气冷凝管的蒸馏瓶中,加热蒸馏,收集182 °C ~ 184 °C的馏出部分,馏分冷却后应为无色晶体,贮于棕色瓶中,于冷暗处密闭保存。

6.8 氨水: $\rho(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.90 \text{ g/mL}$ 。

6.9 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/mL}$ 。

6.10 磷酸溶液, 1+9。

6.11 硫酸溶液, 1+4。

6.12 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 100 \text{ g/L}$ 。称取氢氧化钠10 g溶于水,稀释至100 mL。

6.13 缓冲溶液: $\text{pH} = 10.7$ 。称取20 g氯化铵(NH_4Cl)溶于100 mL氨水(6.8)中,密塞,置冰箱中保存。为避免氨的挥发所引起pH值的改变,应注意在低温下保存,且取用后立即加塞盖严,并根据使用情况适量配制。

6.14 4-氨基安替比林溶液:称取2 g 4-氨基安替比林溶于水中,溶解后移入100 mL容量瓶中,用水稀释至标线,按附录B进行提纯,收集滤液后置冰箱中冷藏,可保存7天。

6.15 铁氰化钾溶液: $\rho(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 80 \text{ g/L}$ 。称取 8 g 铁氰化钾溶于水,溶解后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。置冰箱内冷藏,可保存一周。

6.16 溴酸钾-溴化钾溶液: $c(1/6\text{KBrO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。称取 2.784 g 溴酸钾溶于水,加入 10 g 溴化钾,溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线。

6.17 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.0125 \text{ mol/L}$ 。称取 3.1 g 硫代硫酸钠, 溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.2 g 碳酸钠, 溶解后移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。临用前按照 GB 7489-87 标定。

6.18 淀粉溶液: $\rho = 0.01 \text{ g/mL}$ 。称取 1 g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 加沸水至 100 mL, 冷却后, 移入试剂瓶中, 置冰箱内冷藏保存。

6.19 酚标准贮备液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \approx 1.00 \text{ g/L}$ 。称取 1.00 g 精制苯酚 (6.7), 溶解于水 (6.1), 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水 (6.1) 稀释至标线。按附录 A 进行标定。置冰箱内冷藏, 可稳定保存一个月。

6.20 酚标准中间液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10.0 \text{ mg/L}$ 。取适量酚标准贮备液 (6.19) 用水 (6.1) 稀释至 100 mL 容量瓶中, 使用时当天配制。

6.21 酚标准使用液: $\rho(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。量取 10.00 mL 酚标准中间溶液 (6.20) 于 100 mL 容量瓶中, 用水 (6.1) 稀释至标线, 配制后 2h 内使用。

6.22 甲基橙指示液: $\rho(\text{甲基橙}) = 0.5 \text{ g/L}$ 。称取 0.1 g 甲基橙溶于水, 溶解后移入 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

6.23 淀粉-碘化钾试纸: 称取 1.5 g 可溶性淀粉, 用少量水搅成糊状, 加入 200 mL 沸水, 混匀, 放冷, 加 0.5 g 碘化钾和 0.5 g 碳酸钠, 用水稀释至 250 mL, 将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 盛于棕色瓶中, 密塞保存。

6.24 乙酸铅试纸: 称取乙酸铅 5 g, 溶于水中, 并稀释至 100 mL。将滤纸条浸入上述溶液中, 1h 后取出晾干, 盛于广口瓶中, 密塞保存。

6.25 pH 试纸: 1~14。

7 仪器和设备

本标准除非另有说明, 分析时均使用符合国家 A 级标准的玻璃量器。

7.1 分光光度计: 具 460 nm 波长, 并配有光程为 30 mm 的比色皿。

7.2 一般实验室常用仪器。

8 样品

8.1 样品采集

样品采集按照《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91) 的相关规定执行。

在样品采集现场, 用淀粉-碘化钾试纸 (6.23) 检测样品中是否有游离氯等氧化剂的存在。

若试纸变蓝，应及时加入过量硫酸亚铁（6.2）去除。

样品采集量应大于500 mL，贮于硬质玻璃瓶中。

采集后的样品应及时加磷酸酸化至pH约4.0，并加适量硫酸铜（6.4），使样品中硫酸铜浓度约为1 g/L，以抑制微生物对酚类的生物氧化作用。

8.2 样品保存

采集后的样品应在4℃下冷藏，24 h内进行测定。

9 分析步骤

9.1 预蒸馏

取250 mL样品移入500 mL全玻璃蒸馏器中，加25 mL水（6.1），加数粒玻璃珠以防暴沸，再加数滴甲基橙指示液（6.22），若试样未显橙红色，则需继续补加磷酸溶液（6.10）。

连接冷凝器，加热蒸馏，收集馏出液250 mL至容量瓶中。

蒸馏过程中，若发现甲基橙红色褪去，应在蒸馏结束后，放冷，再加1滴甲基橙指示液（6.22）。若发现蒸馏后残液不呈酸性，则应重新取样，增加磷酸溶液（6.10）加入量，进行蒸馏。

注 1：使用的蒸馏设备不宜与测定工业废水或生活污水的蒸馏设备混用。每次试验前后，应清洗整个蒸馏设备。

注 2：不得用橡胶塞、橡胶管连接蒸馏瓶及冷凝器，以防止对测定产生干扰。

9.2 显色

将馏出液250 mL移入分液漏斗中，加2.0 mL缓冲溶液（6.13），混匀，pH值为 10.0 ± 0.2 ，加1.5 mL 4-氨基安替比林溶液（6.14），混匀，再加1.5 mL铁氰化钾溶液（6.15），充分混匀后，密塞，放置10 min。

9.3 萃取

在上述显色（9.2）分液漏斗中准确加入10.0 mL三氯甲烷（6.6），密塞，剧烈振摇2 min，倒置放气，静置分层。用干脱脂棉或滤纸拭干分液漏斗颈管内壁，于颈管内塞一小团干脱脂棉或滤纸，将三氯甲烷层通过干脱脂棉团或滤纸，弃去最初滤出的数滴萃取液后，将余下三氯甲烷直接放入光程为30 mm的比色皿中。

9.4 吸光度测定

于460 nm波长，以三氯甲烷（6.6）为参比，测定三氯甲烷层的吸光度值。

9.5 空白试验

用水（6.1）代替试样，按9.1 ～ 9.4的步骤测定其吸光度值。空白应与试样同时测定。

9.6 校准

9.6.1 校准系列的制备

于一组8个分液漏斗中，分别加入100 mL水（6.1），依次加入0.00、0.25、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00和10.00 mL酚标准使用液（6.21），再分别加水（6.1）至250 mL。

按9.2 ～ 9.4的步骤进行测定。

9.6.2 校准曲线的绘制

由校准系列测得的吸光度值减去零浓度管的吸光度值，绘制吸光度值对酚含量（ μg ）的曲线，校准曲线回归方程相关系数应达到0.999以上。

10 结果计算

试样中挥发酚的浓度（以苯酚计），按式（1）计算：

$$\rho = \frac{A_s - A_b - a}{bV} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ —— 试样中挥发酚的浓度，mg/L；

A_s —— 试样的吸光度值；

A_b —— 空白试验（9.5）的吸光度值。

a —— 校准曲线（9.6.2）的截距值；

b —— 校准曲线（9.6.2）的斜率。

V —— 试样的体积，mL。

当计算结果小于0.1 mg/L时，保留到小数点后四位；大于等于0.1 mg/L时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

5个实验室对含酚浓度为0.0040 mg/L、0.0200 mg/L、0.0360 mg/L的统一样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：7.4% ～ 10.1%，3.3% ～ 4.5%，1.8% ～ 2.3%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.9%，2.3%，1.3%；

重复性限为：0.0010 mg/L，0.0023 mg/L，0.0020 mg/L；

再现性限为：0.0010 mg/L，0.0023 mg/L，0.0018 mg/L。

11.2 准确度

5个实验室对含酚浓度为 (45.5 ± 3.6) $\mu\text{g/L}$ 的标准物质进行测定：

相对误差分别为： $-2.6\% \sim 3.5\%$ ；

相对误差最终值： $1.8\% \pm 5.0\%$ 。

12 质量保证和质量控制

每批样品应带一个中间校核点，中间校核点测定值和校准曲线相应点浓度的相对误差不超过10%。

方法2 直接分光光度法

13 方法原理

用蒸馏法使挥发性酚类化合物蒸馏出，并与干扰物质和固定剂分离。由于酚类化合物的挥发速度是随馏出液体积而变化，因此，馏出液体积必须与试样体积相等。

被蒸馏出的酚类化合物，于 $\text{pH } 10.0 \pm 0.2$ 介质中，在铁氰化钾存在下，与4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料。

显色后，在30 min内，于510 nm波长测定吸光度。

14 干扰及消除

参见5。

15 试剂和材料

参见6。

16 仪器和设备

16.1 分光光度计：具510 nm波长，并配有光程为20 mm的比色皿。

16.2 一般实验室常用仪器。

17 样品

参见 8。

18 分析步骤

18.1 预蒸馏

参见 9.1。

18.2 显色

分取馏出液 50 mL 加入 50 mL 比色管中，加 0.5 mL 缓冲溶液（6.13），混匀，此时 pH 值为 10.0 ± 0.2 ，加 1.0 mL 4-氨基安替比林溶液（6.14），混匀，再加 1.0 mL 铁氰化钾溶液（6.15），充分混匀后，密塞，放置 10 min。

18.3 吸光度测定

于 510 nm 波长，用光程为 20 mm 的比色皿，以水（6.1）为参比，于 30 min 内测定溶液的吸光度值。

18.4 空白试验

用水（6.1）代替试样，按 18.1 ~ 18.3 的步骤测定其吸光度值。空白应与试样同时测定。

18.5 校准

18.5.1 校准系列的制备

于一组 8 支 50 mL 比色管中，分别加入 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00 和 12.50 mL 酚标准中间液（6.20），加水（6.1）至标线。

按 18.2 ~ 18.3 的步骤进行测定。

18.5.2 校准曲线的绘制

由校准系列测得的吸光度值减去零浓度管的吸光度值，绘制吸光度值对酚含量（mg）的曲线，校准曲线回归方程相关系数应达到 0.999 以上。

19 结果计算

试样中挥发酚的浓度（以苯酚计），按式（2）计算：

$$\rho = \left(\frac{A_s - A_b - a}{bV} \right) \times 1000 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ —— 试样中挥发酚浓度，mg/L；

A_s —— 试样的吸光度值；

A_b —— 空白试验（18.4）的吸光度值。

a —— 校准曲线（18.5.2）的截距值；

b —— 校准曲线（18.5.2）的斜率。

V —— 试样的体积，mL。

当计算结果小于 1 mg/L 时，保留到小数点后 3 位；大于等于 1 mg/L 时，保留三位有效数字。

20 精密度和准确度

20.1 精密度

5个实验室对含酚浓度为0.25 mg/L，1.25 mg/L和2.25 mg/L的统一样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：2.0% ~ 2.1%，0.6% ~ 0.9%，0.4% ~ 0.6%；

实验室间相对标准偏差分别为：2.2%，0.4%，0.2%；

重复性限为：0.01 mg/L，0.02 mg/L，0.03 mg/L；

再现性限为：0.02 mg/L，0.03 mg/L，0.03 mg/L。

20.2 准确度

5个实验室对含酚浓度为（1.21±0.05）mg/L的标准物质进行测定：

相对误差分别为：-1.7% ~ 0.8%；

相对误差最终值：-0.5% ± 1.8%。

21 质量保证和质量控制

每批样品应带一个中间校核点，中间校核点测定值和校准曲线相应点浓度的相对误差不超过10%。

附 录 A
(规范性附录)
酚贮备液的标定

吸取10.0 mL酚贮备液（6.19）于250 mL碘量瓶中，加水（6.1）稀释至100 mL，加10.0 mL 0.1 mol/L溴酸钾-溴化钾溶液（6.16），立即加入5 mL浓盐酸（6.9），密塞，徐徐摇匀，于暗处放置15 min，加入1 g碘化钾（6.3），密塞，摇匀，放置暗处5 min，用硫代硫酸钠溶液（6.17）滴定至淡黄色，加入1 mL淀粉溶液（6.18），继续滴定至蓝色刚好褪去，记录用量。

同时以水（6.1）代替酚贮备液（6.19）做空白试验，记录硫代硫酸钠溶液（6.17）用量。

酚贮备液（6.19）浓度按下式计算：

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 15.68}{V}$$

式中：

ρ ——酚贮备液浓度，mg/L；

V_1 ——空白试验中硫代硫酸钠溶液的用量，mL；

V_2 ——滴定酚贮备液时硫代硫酸钠溶液的用量，mL；

C ——硫代硫酸钠溶液摩尔浓度，mol/L；

V ——试样体积，mL；

15.68——苯酚（ $1/6C_6H_5OH$ ）摩尔质量，g/mol。

附 录 B

（资料性附录）

4-氨基安替比林的提纯

4-氨基安替比林的质量直接影响空白试验的吸光度值和测定结果的精密度。必要时，可按下述步骤进行提纯。

将 100 mL 配制好的 4-氨基安替比林溶液（6.14）置于干燥烧杯中，加入 10 g 硅镁型吸附剂（弗罗里硅土，60 目 ~ 100 目，600 °C 烘制 4h），用玻璃棒充分搅拌，静置片刻，将溶液在中速定量滤纸上过滤，收集滤液，置于棕色试剂瓶内，于 4 °C 下保存。

也可使用其他方法提纯 4-氨基安替比林溶液，采用上述方法或其他方法提纯，应对提纯效果进行验证，使方法的检出限、精密度和准确度符合要求。

