

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 825-2017

水质 挥发酚的测定 流动注射-4-氨基安替比林 分光光度法

Water quality-Determination of volatile phenols-Flow
injection analysis (FIA) and 4-AAP spectrophotometric method

(发布稿)

2017-03-30 发布

2017-05-01 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
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	5
8 样品.....	5
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	6
11 精密度和准确度.....	6
12 质量保证和质量控制.....	6
13 废物处理.....	7
14 注意事项.....	7

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，规范水中挥发酚的测定方法，制定本标准。

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

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、无锡市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、常熟市环境监测站和江苏省环境监测中心。

本标准环境保护部 2017 年 3 月 30 日批准。

本标准自 2017 年 5 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 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法

警告：酚类属于高毒物质，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤，检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定水中挥发酚的流动注射-4-氨基安替比林分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中挥发酚的测定。

当检测光程为 10 mm 时，本标准的方法检出限为 0.002 mg/L，测定范围为 0.008 mg/L~0.200 mg/L。

2 规范性引用文件

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

HJ 503 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

挥发酚 volatile phenols

随水蒸汽蒸馏出来并能与 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。

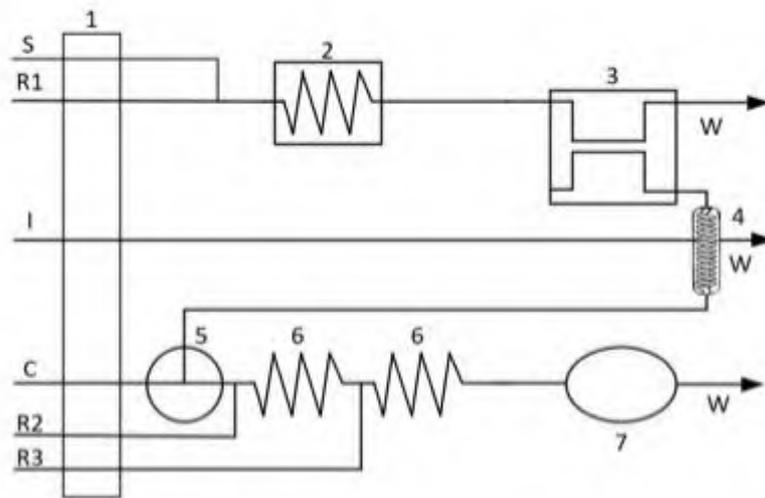
4 方法原理

4.1 流动注射仪工作原理

在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的载液中，试样与试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测。

4.2 化学反应原理

在酸性条件下，样品通过 $160^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 在线蒸馏释放出酚。被蒸馏出的酚类化合物，于弱碱性介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应生成橙黄色的安替比林染料，于 500 nm 波长处测定吸光度。具体工作流程见图 1。



1. 蠕动泵；2. 加热池（160℃）；3. 相分离装置；4. 冷凝器；5. 注入阀；6. 反应环；7. 检测池 10mm，100mm； R1. 磷酸溶液（6.18）；R2. 铁氰化钾缓冲液（6.21）；R3. 4-氨基安替比林溶液（6.20）；C. 载液（实验用水）；I. 冰水（0-4℃）；A. 试样；W. 废液

图 1 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法测定挥发酚参考工作流程图

5 干扰和消除

本方法的主要干扰物为氧化剂、油类、硫化物、有机或无机还原性物质和苯胺类。

5.1 氧化剂（如游离氯）的消除

样品滴于淀粉-碘化钾试纸上出现蓝色，说明存在氧化剂，可加入过量的硫酸亚铁去除。

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，加硫酸溶液使呈酸性，分别加入 50 ml、30 ml、30 ml 乙醚以萃取酚，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，置水浴上加热，以除去残余乙醚，然后用实验用水将碱萃取液稀释至原分取水样的体积。

同时应以实验用水作空白试验。

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-氨基安替比林产生显色反应而干扰酚的测定，一般在酸性（ $\text{pH} < 0.5$ ）条件下，可以通过预蒸馏分离。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水为新鲜制备的去

离子水或蒸馏水。除标准溶液外，其他溶液和实验用水均用氦气（6.28）或超声（7.3）除气。

6.1 无酚水：按照 HJ 503 中规定的方法进行制备。

6.2 精制苯酚（ C_6H_5OH ）：按照 HJ 503 中规定的方法进行制备。

6.3 硫酸： $\rho(H_2SO_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.4 磷酸： $\rho(H_3PO_4) = 1.69 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

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

6.6 氢氧化钠（ $NaOH$ ）。

6.7 硼酸（ H_3BO_3 ）。

6.8 铁氰化钾 $[K_3Fe(CN)_6]$ 。

6.9 氯化钾（ KCl ）。

6.10 溴酸钾（ $KBrO_3$ ）。

6.11 溴化钾（ KBr ）。

6.12 碘酸钾（ KIO_3 ）。

6.13 硫代硫酸钠（ $Na_2S_2O_3$ ）。

6.14 碳酸钠（ Na_2CO_3 ）。

6.15 碘化钾（ KI ）。

6.16 4-氨基安替比林（ $C_{11}H_{13}N_3O$ ）。

6.17 硫酸溶液：1+5。

硫酸（6.3）与水的体积比为 1:5。

6.18 磷酸溶液：1+10。

磷酸（6.4）与水的体积比为 1:10。

6.19 氢氧化钠溶液： $c(NaOH) = 1 \text{ mol/L}$ 。

称取 20 g 氢氧化钠（6.6）溶于适量水中，溶解后移至 500 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.20 4-氨基安替比林溶液： $\rho = 0.64 \text{ g/L}$ 。

称取 0.32 g 4-氨基安替比林（6.16）溶于适量水中，用水稀释至 500 ml，混匀。提纯方法、保存时间参见 HJ 503。样品量少时可适当少量配置。

6.21 铁氰化钾缓冲液： $pH = 10.3$ 。

称取 2.0 g 铁氰化钾（6.8）、3.1 g 硼酸（6.7）和 3.75 g 氯化钾（6.9）溶于适量水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，加入 47 ml 氢氧化钠溶液（6.19），用水定容至标线，混匀。置冰箱内保存，可保存一周；参见 HJ 503。样品量少时可按配比少量配置。

6.22 溴酸钾—溴化钾溶液： $c = 0.100 \text{ mol/L}$ 。

称取 2.784 g 溴酸钾（6.10）溶于适量水中，再加入 10 g 溴化钾（6.11），溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.23 碘酸钾标准溶液： $c = 0.0250 \text{ mol/L}$ 。

称取 0.8917 g 预先经 180℃ 烘干的碘酸钾（6.12）溶于适量水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，用水定容至标线，混匀。

6.24 硫代硫酸钠标准溶液： $c \approx 0.0125 \text{ mol/L}$ 。

称取 3.1 g 硫代硫酸钠 (6.13) 溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.2 g 碳酸钠 (6.14), 溶解后移至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。该溶液贮存于棕色瓶中。临用前用碘酸钾标准溶液 (6.23) 标定。

标定方法: 于 250 ml 碘量瓶中加入 20.00 ml 碘酸钾标准溶液 (6.23)、80 ml 实验用水、1 g 碘化钾 (6.15), 再加 5 ml 硫酸溶液 (6.17), 加塞, 轻轻摇匀。置暗处放置 5 min, 用硫代硫酸钠标准溶液 (6.24) 滴定至淡黄色, 加入 1 ml 淀粉溶液 (6.27), 继续滴定至蓝色褪去为止, 记录硫代硫酸钠标准溶液用量。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按式 (1) 计算。

$$c = \frac{0.025 \times V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中: c ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定碘酸钾标准溶液时硫代硫酸钠溶液的用量, ml;

V_2 ——移取碘酸钾标准溶液的体积, ml;

0.0250——碘酸钾标准溶液浓度, mol/L。

6.25 苯酚标准贮备液: $\rho \approx 500 \text{ mg/L}$ 。

称取 0.500 g 精制苯酚 (6.2) 溶于适量水中, 移至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。临用前标定。冰箱内可保存一个月。或购买有证标准溶液。

配置苯酚标准贮备液标定方法: 量取 10.00 ml 苯酚贮备液 (6.25) 于 250 ml 碘量瓶中, 加水稀释至 100 ml, 加 10.0 ml 溴酸钾-溴化钾溶液 (6.22), 立即加入 5ml 盐酸 (6.5), 盖好瓶塞, 轻轻摇匀, 放置暗处 10 min。加入 1 g 碘化钾 (6.15), 密闭, 再轻轻摇匀, 放置暗处 5 min。用硫代硫酸钠标准溶液 (6.24) 滴定至淡黄色, 加入 1 ml 淀粉溶液 (6.27), 继续滴定至蓝色刚好褪去, 记录用量。同时以无酚水代替苯酚储备液做空白试验, 记录硫代硫酸钠标准溶液用量。

苯酚贮备液的浓度按式 (2) 计算。

$$\rho = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 15.68}{V} \quad (2)$$

式中: ρ ——苯酚标准贮备液的浓度, mg/ml;

V_0 ——空白试验中消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, ml;

V_1 ——滴定苯酚贮备液时消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, ml;

V ——苯酚贮备液体积, ml;

c ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

15.68—— $1/6 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 的摩尔质量, g/mol。

6.26 苯酚标准使用液: $\rho = 10.00 \text{ mg/L}$ 。

分取适量苯酚标准贮备液 (6.25), 逐级稀释获得。

6.27 淀粉溶液。

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，置冰箱内保存。

6.28 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 流动注射仪：包括自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流通检测池）蠕动泵、数据处理系统。

7.2 分析天平：精度为 0.1 mg。

7.3 超声波仪：频率 40 kHz。

7.4 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行样品的采集。应用玻璃样品瓶采集水样。样品采集后，用磷酸（6.4）调至 pH 2。或用 0.01 g~0.02 g 抗坏血酸除去残余氯，用氢氧化钠（6.6）固定，使样品的 pH ≥ 12 。一般每升水样加入 0.5 g 固体氢氧化钠（6.6），当水样酸度较高时，适当增加固体氢氧化钠（6.6）用量。样品在 4℃ 下避光保存，24 h 内测定。

注：采用不带在线蒸馏的方法模块进行分析时，预处理操作按照 HJ 503 中的规定进行。

9 分析步骤

9.1 仪器的调试与校准

按照仪器说明书安装分析系统、调试仪器及设定工作参数。按仪器规定的顺序开机后，以实验用水代替所有试剂，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 20 min），系统开始泵入试剂，待基线再次稳定后，按 9.2~9.4 进行操作。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

分别量取适量的苯酚标准使用液（6.26）于一组容量瓶中，用水稀释至标线并混匀，制备 6 个浓度点的标准系列，挥发酚质量浓度（以苯酚计）分别为：0.000 mg/L、0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L。

9.2.2 校准曲线的绘制

量取适量标准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，由进样器依次从低浓度到高浓度取样分析，得到不同浓度挥发酚的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）为纵坐标，对应的挥发酚质量浓度（以苯酚计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，量取适量待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。如果浓度高于标准曲线最高点，要对样品进行稀释。

9.4 空白试验

用 10 ml 水代替样品，按照与样品分析相同步骤进行测定，记录信号值（峰面积）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中挥发酚的浓度（以苯酚计，mg/L），按照公式（3）进行计算：

$$\rho = \frac{y - a}{b} \times f \quad (3)$$

式中： ρ ——样品中挥发酚的质量浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰面积）；

a ——校准曲线方法的截距；

b ——校准曲线方法的斜率；

f ——稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于1.00 mg/L时，保留小数点后三位，测定结果大于等于1.00 mg/L时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

6家实验室对挥发酚质量浓度为0.020 mg/L、0.100 mg/L、0.180 mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为2.7%~5.5%、0.9%~1.7%、0.6%~1.1%；实验室间相对标准偏差为4.7%、1.8%、0.9%；重复性限为0.003 mg/L、0.003 mg/L、0.004 mg/L；再现性限为：0.003 mg/L、0.006 mg/L、0.006 mg/L。

11.2 准确度

6家实验室对挥发酚质量浓度为（41.4±3.0）μg/L、（49.8±4.5）μg/L、（0.203±0.012）mg/L的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为-6.0%~-1.3%、-8.1%~4.6%、-2.0%~-2.6%；相对误差最终值为（-3.7±6.7）%、（-1.7±18.0）%、（-0.9±5.0）%。

6家实验室对挥发酚质量浓度为0 mg/L~0.003 mg/L、0.017 mg/L~0.187 mg/L、0.044 mg/L~0.102 mg/L地表水、废水进行了加标分析测定，加标回收率分别为92.3%~106%、84.3%~106%、90.1%~103%，加标回收率最终值分别为（99.5±11.4）%、（96.6±16.4）%、（96.1±9.0）%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品须至少测定2个实验室空白，空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.995$ 。

每分析10个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与

最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq \pm 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

12.3 全程序空白

每批样品至少测定 1 个全程序空白，空白值不得超过方法测定下限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.4 精密度控制

每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应 $\leq \pm 20\%$ 。

12.5 准确度控制

每批样品应至少测定 10%的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 70%~120%之间。

必要时，每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样，有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

13 废物处理

分析过程中产生的废液应集中回收，交有资质的废弃物专业处理公司处理。

14 注意事项

14.1 4-氨基安替比林试剂纯度低时需提纯，提纯方法参见 HJ 503。4-氨基安替比林试剂开封后应贮存在干燥器中。

14.2 应保持冷凝器供给水在 4℃左右。冷凝器冷凝水更换要求参见仪器说明书。

14.3 如果在分析过程中连续出现气泡的毛刺峰，经确认非流通池中有小气泡停滞，则需更换脱气管；如果出现双峰或肩形峰，相分离器的膜应更换。

14.4 为延长分离膜的使用寿命，只有在加热器温度达到设定温度后，才能使试剂或无酚水通过相分离器。分析完毕，用无酚水冲洗 0.5h 后，除冷凝管外的所有管道均泵入空气，干燥分离膜 0.5h 到 1h 方停止并关机。

14.5 铁氰化钾溶液的进样管不要触及瓶底，以免吸取溶液中的杂质。

14.6 冷凝管内易长菌，加入适量 1%的次氯酸钠溶液可防止长菌，如循环使用，应每周更换。

14.7 有明显颗粒物的样品应用超声仪超声粉碎后进样。