

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 挥发酚的测定 流动注射分析-分光光度法

**Water quality-Determination of volatile phenols by flow injection
analysis (FIA) and spectrophotometric method**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□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..... | 4 |
| 8 样品..... | 4 |
| 9 分析步骤..... | 4 |
| 10 结果计算与表示..... | 5 |
| 11 精密度和准确度..... | 5 |
| 12 质量保证和质量控制..... | 5 |
| 13 注意事项..... | 6 |

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。

本标准规定了测定水中挥发酚的流动注射分析-分光光度法。

本标准为首次发布。

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：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和常熟市环境监测站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 挥发酚的测定 流动注射分析-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带防护器具，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分析-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。

本标准的方法检出限为 0.002mg/L，测定下限为 0.008mg/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

随水蒸汽中蒸馏出来并能与 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

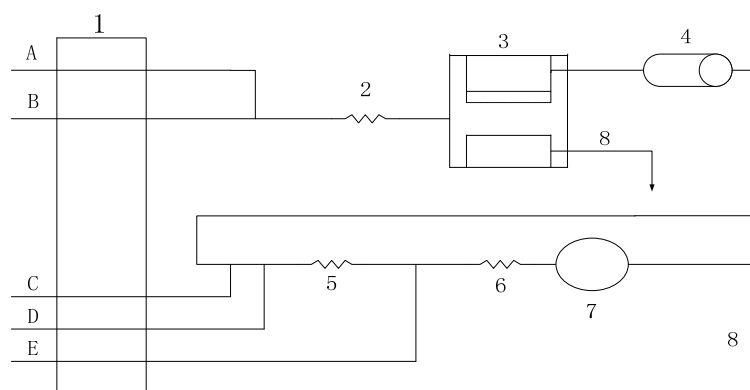
4.1 流动注射分析仪工作原理

将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的试剂溶液连续载流中，样品与试剂在分析模块中按选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，定量测定样品中被测物质的含量。

4.2 化学反应原理

在酸化条件下，样品通过在线蒸馏释放出的酚被铁氰化钾氧化，生成的醌类物质与 4-氨基安替比林反应形成黄色的缩合物，在 500nm 处比色测定，其响应值与样品中挥发酚的浓度成正比。

具体工作流程图，见图 1。



1-蠕动泵 2-加热块 3-扩散池 4-冷凝器 5、6-反应环 7-检测池 (10mm) 8-废液
 A-样品 B-磷酸溶液 (6.7) C-载液 (实验用水)
 D-铁氰化钾缓冲液 (6.11) E-4-氨基安替比林溶液 (6.10)

图 1 流动注射分析-分光光度法测定挥发酚工作流程图

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，具体参见 HJ 503。

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化学试剂，实验用水为新制备的无酚水。实验所用试剂和水均需用氦气或超声除气，具体方法：使用 140KPa 的氦气通过氦除气管 1min 除气，或使用超声波振荡 15min-30min 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 浓硫酸 (H_2SO_4)：优级纯， $\rho=1.84\text{ g/ml}$ 。

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

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

6.6 硫酸溶液：1+5。

6.7 磷酸溶液：1+10。

6.8 硫酸亚铁铵溶液

称取 0.55g 硫酸亚铁铵 $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶于含有 0.5ml 浓硫酸 (6.3) 的 250ml 左右水中，用水稀释至 500ml，混匀。

6.9 氢氧化钠溶液： $c=1\text{ mol/L}$

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

6.10 4-氨基安替比林溶液： $\rho=10.64\text{ g/L}$

称取 0.32g 4-氨基安替比林溶于适量水中，用水稀释至 500ml，混匀。

6.11 铁氰化钾缓冲液： $pH=10.3$

称取 2.0g 铁氰化钾 $[K_3Fe(CN)_6]$ 、3.1g 硼酸 (H_3BO_3) 和 3.75g 氯化钾 (KCl) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000ml 容量瓶中, 加入 47ml 氢氧化钠溶液 (6.9), 用水定容至标线, 混匀。

6.12 溴酸钾-溴化钾溶液: $c = 0.100 \text{ mol/L}$

称取 2.784g 溴酸钾 ($KBrO_3$) 溶于适量水中, 再加入 10g 溴化钾 (KBr), 溶解后移至 1000ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

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

称取 0.8917g 预先经 180°C 烘干的碘酸钾 (KIO_3) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

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

称取 3.1g 硫代硫酸钠溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.2g 碳酸钠 (Na_2CO_3), 溶解后移至 1000ml 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 (6.13) 标定。

标定方法: 于 250ml 碘量瓶中加入 20.00ml 碘酸钾标准溶液 (6.13)、80ml 水、1g 碘化钾 (KI), 再加 5ml 硫酸溶液 (6.6), 加塞, 轻轻摇匀。置暗处放置 5min, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色, 加入 1ml 淀粉溶液 (6.17), 继续滴定至蓝色褪去为止, 记录硫代硫酸钠标准溶液用量。按照公式 (1) 计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度。

$$C = \frac{0.0250 \times V_a}{V_b} \quad (1)$$

式中:

C——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L;

V_a ——滴定碘酸钾标准溶液时硫代硫酸钠溶液的用量, ml;

V_b ——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。

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

称取 0.500g 精制苯酚 (6.2) 溶于适量水中, 移至 1000ml 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。

标定方法: 量取 10.00ml 苯酚贮备液 (6.15) 于 250ml 碘量瓶中, 加水稀释至 100ml, 加 10.0ml 溴酸钾-溴化钾溶液 (6.12), 立即加入 5ml 浓盐酸 (6.5), 盖好瓶塞, 轻轻摇匀, 放置暗处 10 min。加入 1g 碘化钾 (KI), 密闭, 再轻轻摇匀, 放置暗处 5 min。用硫代硫酸钠标准溶液 (6.14) 滴定至淡黄色, 加入 1ml 淀粉溶液 (6.17), 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贮备液做空白试验, 记录硫代硫酸钠标准溶液用量。按照公式 (2) 计算苯酚贮备液的浓度。

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 15.68}{V} \quad (2)$$

式中:

ρ ——苯酚标准贮备液的浓度, mg/ml;

V_1 ——空白试验中消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V_2 ——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—— $1/6 C_6H_5OH$ 的摩尔质量，g/mol。

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

分取苯酚标准贮备液（6.15），逐级稀释获得。

6.17 淀粉溶液

称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，加沸水至 100ml，冷却后，置冰箱内保存。

7 仪器和设备

7.1 流动注射分析仪：自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流动检测池）蠕动泵、数据处理系统。

7.2 分析天平：精度为 0.0001g。

7.3 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T164 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，用浓磷酸（6.4）调至 pH=2。用 0.01~0.02 g 抗坏血酸除去残余氯，或用氢氧化钠（NaOH）固定，使样品的 pH \geq 12。一般每升水样加入 0.5g 固体氢氧化钠，当水样酸度较高时，适当增加固体氢氧化钠用量。样品在 4℃ 下避光保存，24h 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

安装分析系统，按照仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器调试。仪器开机待加热器达到规定温度后，所有管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。约 20min 后，系统加热均衡，开始泵入试剂，等基线走稳后，开始校准和测定。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

于一组容量瓶中分别量取适量的苯酚标准使用液（6.16），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：0.000mg/L、0.005 mg/L、0.010 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200mg/L。

9.2.2 初始校准曲线的绘制

量取约 10ml 标准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，从低浓度到高浓度依次取样分析，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，量取约10ml待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。

9.4 空白试验

用10ml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：

$$\rho = \rho_1 \times f \quad (3)$$

式中：

ρ ——样品中挥发酚的浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线查得的挥发酚浓度，mg/L；

f ——样品稀释比。

10.2 结果表示

当测定结果小于1mg/L时，保留小数点后三位，测定结果大于等于1mg/L时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

5家实验室对挥发酚质量浓度为0.020mg/L、0.100mg/L、0.180mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差为：2.73%~5.54%、0.92%~1.67%、0.55%~1.09%；实验室间相对标准偏差为：2.73%、1.20%、1.14%；重复性限为：0.003mg/L、0.003mg/L、0.004mg/L；再现性限为：0.003mg/L、0.004mg/L、0.007mg/L。

11.2 准确度

5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（-3.66±6.72）%、（-1.74±17.98）%、（-0.88±4.98）%。

5家实验室对3种实际样品进行了加标分析测定，加标回收率分别为：92.7%~103%、84.3%~98.5%、90.1%~103%；加标回收率最终值为（99.2±12.6）%、（94.8±15.3）%、（96.5±9.5）%。

12 质量保证和质量控制

12.1 校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

12.2 每批样品应至少做一个全程空白，测定空白值不得超过方法检出限。

12.3 每10个样品应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于10%。

12.4 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小于等于 25%。

12.5 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 80~120%之间。

12.6 分析有证标准物质或实验室自行配制的质控样时，有证标准物质测试结果应控制在 95%~105%，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 注意事项

13.1 4-氨基安替比林试剂开封后应尽量贮存在干燥器中。

13.2 应保持冷凝器供给水在 4℃左右。

13.3 如果在分析过程中连续出现气泡的毛刺峰，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。

13.4 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。

13.5 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。