

F-HZ-HJ-SZ-0029

水质—挥发酚的测定—蒸馏后溴化容量法

本方法可选用于含高浓度挥发酚的工业废水。

随水蒸汽蒸馏出的氧化性物质、还原性物质和可被溴化的物质干扰酚的测定。

1 定义

本方法是指能随水蒸汽蒸馏出、并与溴发生取代反应的挥发性酚类化合物，以苯酚计。

2 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。

在含过量溴(由溴酸钾和溴化钾所产生)的溶液中，使酚与溴生成三溴酚，并进一步生成溴代三溴酚。在剩余的溴与碘化钾作用、释放出游离碘的同时，溴代三溴酚与碘化钾反应生成三溴酚和游离碘，用硫代硫酸钠溶液滴定释出的游离碘，并根据其消耗量，计算出挥发酚的含量。

3 试剂

本方法所用的试剂除另有说明外，均为分析纯试剂。所用的水除另有说明外，指蒸馏水或具有同等纯度的水。

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

3.2 碘化钾(KI)。

3.3 硫酸铜溶液，100g/L。

称取 100g 五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶于水，稀释至 1L。

3.4 磷酸(H_3PO_4)： $\rho = 1.70\text{g/mL}$ 。

3.5 1+9 磷酸溶液。

3.6 氢氧化钠溶液，100g/L。

3.7 四氯化碳(CCl_4)。

3.8 硫酸(H_2SO_4)： $\rho = 1.84\text{g/mL}$ 。

3.9 1+5 硫酸溶液。

3.10 硫酸溶液：0.5mol/L。

3.11 乙醚。

3.12 盐酸： $\rho = 1.19\text{g/mL}$ 。

3.13 溴酸钾—溴化钾：0.1mol/L($1/6\text{KBrO}_3$)溶液。

称取 2.784g 溴酸钾(KBrO_3)溶于水，加入 10g 溴化钾(KBr)，溶解后移入 1L 容量瓶中，用水稀释至标线。

3.14 碘酸钾： $c(1/6\text{KIO}_3) = 0.0125\text{mol/L}$ 溶液。

称取预先经 180°C 烘干的碘酸钾 0.4458g 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶，稀释至标线。

3.15 硫代硫酸钠：0.0125mol/L 溶液。

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，稀释至 1L。临用前，用碘酸钾溶液(3.14)标定。

3.16 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，冷后，置冰箱内保存。

3.17 碘化钾—淀粉试纸。

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

3.18 甲基橙指示液(methyl orange): 0.5g/L。

4 仪器

常用实验室仪器及:

4.1 500mL 全玻璃蒸馏器。

5 试样制备

在样品采集现场, 应检测有无游离氯等氧化剂的存在, 如有发现, 则应及时加入过量硫酸亚铁(3.1)使除去。

样品应贮于硬质玻璃瓶中。

采集后样品应及时加磷酸(3.4)酸化至 pH 约 4.0, 并加适量硫酸铜(1g/L)以抑制微生物对酚类的生物氧化作用, 同时应将样品冷藏(5~10℃), 在采集后 24h 内进行测定。

6 操作步骤

6.1 试份

酚浓度为 5~200mg/L, 则试份体积为 100mL。

6.2 空白试验

取 250mL 水, 采用与测定完全相同步骤、试剂和用量, 进行平行操作。

6.3 干扰的排除

6.3.1 氧化剂(如游离氯)

当样品经酸化后滴于碘化钾—淀粉试纸上出现变蓝时, 说明存在氧化剂。遇此情况, 可加入过量的硫酸亚铁。

6.3.2 硫化物

样品中含有少量硫化物时, 在磷酸酸化后, 加入适量硫酸铜即可形成硫化铜而除去, 当含量较高时, 则应在样品用磷酸酸化后, 置通风柜内进行搅拌曝气, 使其生成硫化氢逸出。

6.3.3 油类

如样品不含铜离子(Cu^{2+})时, 将样品移入分液漏斗中, 静置分离出浮油后, 如粒状氢氧化钠使调节至 pH12~12.5, 立即用四氯化碳(3.7)萃取(每升样品用 40mL 四氯化碳萃取两次), 弃去四氯化碳层, 将经萃取后样品移入烧杯中, 于水浴上加温以除去残留的四氯化碳, 再用磷酸(3.4)调节至 pH4.0。

如含 Cu^{2+} 时, 可在分离出浮油后, 按 6.3.4 的操作步骤进行。

6.3.4 甲醛、亚硫酸盐等有机或无机还原性物质

可分取适量样品于分液漏斗中, 加硫酸溶液(3.10)使呈酸性, 分次加入 50、30、30mL 乙醚(3.11)以萃取酚, 合并乙醚层于另一分液漏斗, 分次加入 4、3、3mL 氢氧化钠溶液(3.6)进行反萃取, 使酚类转入碱液中, 合并碱萃取液, 移入烧杯中, 置水浴上加温, 以除去残余乙醚, 然后用水将碱萃取液稀释到原分取样品的体积。

注: 乙醚为低沸点、易燃和具麻醉作用的有机溶剂, 使用时要小心。周围应无明火, 并在通风柜内操作, 室温较高时, 样品和乙醚宜置冰水浴中降温后, 再进行萃取操作, 每次萃取应尽快地完成。

6.4 测定

6.4.1 预蒸馏

取 250mL 样品移入蒸馏瓶(4.1)中, 加数粒玻璃珠以防止暴沸, 再加数滴甲基橙指示液(3.18), 用磷酸溶液(3.5)调节到 pH4(溶液呈橙红色), 加 5mL 硫酸铜溶液(3.3)(如采样时已加过硫酸铜, 则适量补加)。

注: 如加入硫酸铜溶液后产生较多量的黑色硫化铜沉淀, 则应摇匀后放置片刻, 待沉淀后, 再滴加硫酸铜溶液, 至不再产生沉淀为止。

连接冷凝器, 加热蒸馏, 至蒸馏出约 225mL 时。停止加热, 放冷, 向蒸馏瓶中加入 25mL 水, 继续蒸馏至馏出液为 250mL 止。

6.4.2 溴化滴定

分取 100mL 馏出液(如酚含量较高, 则酌情减量, 用水稀释至 100mL, 使含酚不超过 10mg)

于碘量瓶中,加 5mL 盐酸(3.12),徐徐摇动碘量瓶,从滴定管中滴加溴酸钾—溴化钾溶液(3.13)至溶液呈淡黄色,再加至过量 50%,记录用量。

迅速盖上瓶塞,混匀,在 20℃放置 15min。

加入 1g 碘化钾(3.2),盖上瓶塞,混匀后置于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠溶液(3.15)滴定至淡黄色后,加 1mL 淀粉溶液(3.16)继续滴定至蓝色刚好褪去,记录用量。

同时以 100mL 水作空白试验,加入相同体积的溴酸钾—溴化钾溶液(3.13)。

7 结果计算

挥发酚含量 $c(\text{mg/L})$ 按下式计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_2)c_B \times 15.68 \times 1000}{V}$$

式中: V_1 ——空白试验滴定时硫代硫酸钠溶液用量, mL;

V_2 ——试份滴定时硫代硫酸钠溶液用量, mL;

c_B ——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——试份体积, mL;

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

8 参考文献

GB7491-87。