

F-HZ-HJ-SZ-0028

水质—挥发酚的测定—蒸馏后 4—氨基安替比林分光光度法

本方法与 ISO6439—1984(E)标准在技术上主要差异为：试分体积及相应的试剂用量。

1 范围

本方法适用于饮用水、地面水、地下水和工业废水中挥发酚的测定。其测定范围为 0.002~6mg/L。浓度低于 0.5mg/L 时，采用氯仿萃取法，浓度高于 0.5mg/L 时，采用直接分光光度法。氧化剂、油类、硫化物、有机或无机还原性物质和芳香胺类干扰酚的测定。

2 定义

本方法是指能随水蒸汽蒸馏出的，并和 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。

3 方法 A：氯仿萃取法

3.1 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 $\text{pH}10.0 \pm 0.2$ 的介质中，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；

用氯仿可将此染料从水溶液中萃取出，并在 460nm 波长测定吸光度，以含苯酚 mg/L 表示。

当试份为 250mL，用 10mL 氯仿萃取，以光程为 20mm 的比色皿测定时，酚的最低检出浓度为 0.002mg/L。含酚 0.06mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。用光程为 10mm 的比色皿测定时，含酚 0.12mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。

3.2 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，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。

酚标准溶液的配制、校准系列的制备以及稀释馏出液用的水，均应用无酚水。

3.2.1 无酚水的制备

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

3.2.1.2 加氢氧化钠使水呈强碱性，并滴加高锰酸钾溶液至紫红色，移入全玻璃蒸馏器中加热蒸馏，集取馏出液供用。

注：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。

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

3.2.3 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。

3.2.4 磷酸(H_3PO_4)： $\bar{n} = 1.70\text{g/mL}$ 。

3.2.5 1+9 磷酸溶液。

3.2.6 氢氧化钠溶液，100g/L。

3.2.7 四氯化碳(CCl_4)。

3.2.8 硫酸： $\bar{n} = 1.84\text{g/mL}$ 。

3.2.9 硫酸溶液；0.5mol/L。

3.2.10 乙醚。

3.2.11 酚贮备液：1.00g/L

称取 1.00g 无色苯酚(C_6H_5OH)溶于水(3.2.1), 定量移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线。按附录 A 中所述进行标定。置冰箱内保存, 至少稳定一个月。

3.2.12 酚标准溶液: 10.0mg/L。

取适量酚贮备液(3.2.11)用水(3.2.1)稀释至每毫升含 0.010mg 酚。使用时当天配制。

3.2.13 酚标准溶液: 1.00mg/L。

取适量酚标准溶液(3.2.12)用水(3.2.1)稀释至每毫升含 1.00 μ g 酚。配制后二小时内使用。

3.2.14 氨水($NH_3 \cdot H_2O$): $\rho = 0.90g/mL$ 。

3.2.15 缓冲溶液(pH 约 10.7)。

称取 20g 氯化铵(NH_4Cl)溶于 100mL 氨水(3.2.14)中, 密塞, 置冰箱中保存。

注: 应避免氨的挥发所引起 pH 值的改变, 注意在低温下保存和取用后立即加塞盖严, 并根据使用情况适量配制。

3.2.16 4-氨基安替比林溶液, 20g/L。

称取 2g 4-氨基安替比林($C_{11}H_{13}N_3O$)溶于水中, 稀释至 100mL, 置冰箱中保存。可使用一星期。

注: 固体试剂易潮解、氧化, 宜保存在干燥器中。

3.2.17 铁氰化钾溶液, 80g/L。

称取 8g 铁氰化钾($K_3[Fe(CN)_6]$)溶于水, 稀释至 100mL, 置冰箱中保存, 可使用一星期。

3.2.18 氯仿($CHCl_3$)。

3.2.19 甲基橙指示液: 0.5g/L。

3.2.20 碘化钾-淀粉试纸。

称取 1.5g 可溶性淀粉置烧杯中, 用少量水调成糊状, 加入 200mL 沸水, 搅拌混匀, 放冷。加 0.5g 碘化钾(KI)和 0.5g 碳酸钠(Na_2CO_3), 用水稀释至 250mL, 将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 装棕色瓶中密塞保存。

3.3 仪器

常用实验仪器及:

3.3.1 500mL 全玻璃蒸馏器。

3.3.2 500mL(锥形)分液漏斗。

3.3.3 分光光度计: 具 460、510nm 波长, 并配有光程为 10mm、20mm 的比色皿。

3.4 采样和样品

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去除。

样品应贮于硬质玻璃瓶中。

采集后样品应及时加醋酸(3.2.4)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 $^{\circ}C$), 在采集后 24h 内进行测定。

3.5 操作步骤

3.5.1 试份

最大试份体积为 250mL, 可测定低至 0.5 μ g 酚。

3.5.2 空白试验

取 250mL 水(3.2.1), 采用与测定完全相同的步骤、试剂和用量, 进行平行操作。

3.5.3 干扰的排除

3.5.3.1 氧化剂(如游离氯)

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

3.5.3.2 硫化物

样品中含少量硫化物时, 在磷酸酸化后, 加入适量硫酸铜即可生成硫化铜而被除去, 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。

3.5.3.3 油类

当样品不含铜离子(Cu^{2+})时,将样品移入分液漏斗中,静置分离出浮油后,加粒状氢氧化钠使调节至 pH12~12.5,立即用四氯化碳(3.3.7)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(3.2.4)调节至 pH4。

当样品含铜离子时,可在分离出浮油后,按 3.5.3.4 操作步骤进行。

3.5.3.4 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(3.2.9)使呈酸性,分次加入 50、30、30mL 乙醚(3.2.10)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(3.2.6)进行反萃取,使酚类转入氢氧化钠溶液中。合并碱溶液萃取液,移入烧杯中,置水浴上加温,以除去残余乙醚。然后用水(3.2.1)将碱萃取液稀释到原分取样品的体积。

同时应以水(3.2.1)作空白试验。

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,样品和乙醚宜先置冰水浴中降温后,再进行萃取操作,每次萃取应尽快地完成。

3.5.3.5 芳香胺类

芳香胺类亦可与 4-氨基安替比林产生呈色反应而干扰酚的测定。一般在酸性条件下,通过项蒸馏可与之分离,必要时可在 $\text{pH} < 0.5$ 的条件下蒸馏,以减小其干扰。

3.5.4 测定

3.5.4.1 预蒸馏

取 250mL 试样移入蒸馏瓶(3.3.1)中,加数粒玻璃珠以防暴沸,再加数滴甲基橙指示液(3.2.19),用磷酸溶液(3.2.5)调节到 pH4(溶液里橙红色),加 5mL 硫酸铜溶液(3.2.3)(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(3.2.1),继续蒸馏至馏出液为 250mL 为止。

注:蒸馏过程中,如发现甲基橙的红色褪去,应在蒸馏结束后,放冷,再加 1 滴甲基橙指示液。如发现蒸馏后残液不呈酸性,则应重新取样,增加磷酸加入量,进行蒸馏。

3.5.4.2 显色

将馏出液移入分液漏斗(3.3.2)中,加 2.0mL 缓冲溶液(3.2.15),混匀,此时 pH 值为 10.0 ± 0.2 。加 1.50mL 4-氨基安替比林溶液(3.2.16),混匀,再加 1.5mL 铁氰化钾溶液(3.2.17),充分混匀后,放置 10min。

3.5.4.3 萃取

准确加入 10.0mL 氯仿(3.2.18),密塞,剧烈振摇 2min,静置分层。用干脱脂棉花拭干分液漏斗颈管内壁,于颈管内塞一小团干脱脂棉花或滤纸,将氯仿层通过干脱脂棉花团,弃去最初滤出的数滴萃取液后,直接放入光程为 20mm 的比色皿中。

3.5.4.4 分光光度测定

于 460nm 波长,以氯仿为参比,测量氯仿层的吸光度。

3.5.5 校准

3.5.5.1 校准系列的制备

于一组 8 个分液漏斗中,分别加入 100mL 水(3.2.1),依次加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.0、15.0mL 酚标准溶液(3.2.13),再分别加水(3.2.1)至 250mL。

按 3.5.4.2 至 3.5.4.4 规定进行测定。

3.5.5.2 校准曲线的绘制

由校准系列测得的吸光度值减去零管的吸光度值,绘制吸光度对酚含量(μg)的曲线。

3.6 结果计算

3.6.1 计算方法

试份中酚的吸光度 A_r 用式(1)计算:

$$A_r = A_s - A_b \dots\dots\dots(1)$$

式中: A_a ——试份(3.5.1)的吸光度;

A_b ——空白试验(3.5.2)的吸光度。

挥发酚含量 c (mg/L)按式(2)计算:

$$c = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中: m ——挥发酚质量, μ g, 由 A_r 值从相应的酚校准曲线(3.5.5.2)确定;

V ——试份体积, mL。

3.7 精密度和准确度

由三个实验室参加的分析方法协作试验结果:

3.7.1 实验室内

浓度范围 0.008~0.012mg/L 的加标地面水, 最大总变异系数 8.9%, 回收率平均值 99.9%。

浓度范围 0.045~0.052mg/L 的加标地面水, 最大总变异系数 3.6%, 回收率平均值 101.1%。

3.7.2 实验室间

分析含 0.030mg/L 的统一标准样, 实验室间总相对标准偏差 3.7%, 相对误差 0.0%。

4 方法 B: 直接比色法

4.1 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份体积相等。

被蒸馏出的酚类化合物, 于 pH10.0 \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 30min 内, 于 510nm 波长测量吸光度。以含苯酚 mg/L 表示。

当试份为 50mL, 以光程长为 20mm 的比色皿测定时, 酚的最低检出浓度为 0.1mg/L。含酚 3.0mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。用光程为 10mm 的比色皿测定时, 含酚 6.0mg/L 的吸光度约为 0.7 单位。

4.2 试剂

见 3.2。

4.3 仪器

见 3.3。

4.4 采样和样品

见 3.4。

4.5 操作步骤

4.5.1 试份

最大试份体积为 50mL, 可测定低至 0.005mg 酚。

4.5.2 空白试验

见 3.5.2。

4.5.3 去干扰

见 3.5.3。

4.5.4 测定

4.5.4.1 预蒸馏

见 3.5.4.1。

4.5.4.2 显色

分取 50mL 馏出液入 50mL 比色管中，加 0.5mL 缓冲溶液(3.2.15)，混匀，此时 pH 值为 10.0 ± 0.2 ，加 1.0mL 4-氨基安替比林溶液(3.2.16)，混匀，再加 1.0mL 铁氰化钾溶液(3.2.17)，充分混匀后，放置 10min。

4.5.4.3 分光光度测定

于 510nm 波长，用光程为 20mm 的比色皿，以水为参比，测量溶液的吸光度。

4.5.5 校准

4.5.5.1 校准系列的制备

于一组 8 支 50mL 比色管中，分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.0、12.5mL 酚标准溶液(3.2.12)，加水(3.2.1)至标线。

按 4.5.4.2 至 4.5.4.3 规定进行测定。

4.5.5.2 校准曲线的绘制

由除零管外的其他校准系列测得的吸光值减去零管的吸光度值，绘制吸光度对酚含量(mg)的曲线。

4.6 结果计算

4.6.1 计算方法

试份中酚的吸光度 A_r 用式(3)计算：

$$A_r = A_s - A_b \dots\dots\dots(3)$$

式中： A_s ——试份(4.5.1)的吸光度，

A_b ——空白试验(4.5.2)的吸光度。

挥发酚含量 c (mg/L)按式(4)计算：

$$c = m \times \frac{1000}{V} \dots\dots\dots(4)$$

式中： m ——挥发酚质量，mg，由 A_r 值从相应的酚校准曲线(4.5.5.2)确定；

V ——试份体积，mL。

4.7 精密度和准确度

经三个实验室参加的分析方法协作试验结果。

4.7.1 实验室内

浓度范围 0.3~0.5mg/L 的加标地面水，最大总变异系数 5.9%，回收率平均值 101.9%。

浓度范围 3.8~4.1mg/L 的加标地面水，最大总变异系数 1.3%，回收率平均值 101.9%。

4.7.2 实验室间

分析含 2.0mg/L 统一标准样品，实验室间总相对标准偏差 2.0%，相对误差-2.0%。

4 参考文献

GB7490-87。

附录 A

酚贮备液(3.2.11)的浓度标定 (补充件)

吸取 10.0mL 酚贮备液(3.2.11)于 250mL 碘量瓶中，加水稀释至 100mL，加 10.0mL 0.1mol/L(1/6KBrO₃)溴酸钾-溴化钾溶液，立即加入 5mL 浓盐酸，密塞，徐徐摇匀，于暗处放置 10min，加入 1g 碘化钾，密塞，摇匀，放置暗处 5min，用 0.0125mol(Na₂S₂O₃ · 5H₂O)/L 硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加入 1mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录用量。

同时以水代替酚贮备液作空白试验，记录硫代硫酸钠溶液用量。

酚贮备液浓度 $c_1(\text{mg/mL})$ 由式(A1)计算:

$$c_1 = \frac{(V_1 - V_2)c_B \times 15.68}{V} \dots\dots\dots (A1)$$

式中: 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_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。

附 录 B

4—氨基安替比林的提纯 (参考件)

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 4—氨基安替比林置于干燥的烧杯中, 加约 10 倍量的苯, 用玻璃棒充分搅拌, 并使块状物粉碎。将溶液连同沉淀在干燥滤纸上过滤, 再用少量苯洗至滤液为淡黄色为止。将滤纸上的 4—氨基安替比林摊铺于表面皿上, 利用通风柜的机械通风。在较短的时间内使残留的苯挥发除去后, 置于干燥器内避光保存。

注意: 苯具毒性, 提纯操作应在通风柜内进行;