

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 502-2009

代替 GB 7491-87

水质 挥发酚的测定 溴化容量法

Water quality—Determination of volatile phenolic compounds—
bromine 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
4 方法原理.....	1
5 干扰及消除.....	1
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	3
10 结果计算.....	4
11 精密度和准确度.....	5

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。

本标准规定了测定工业废水中挥发酚的溴化容量法。

本标准是对《水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法》(GB 7491-87)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：

- 明确了标准的测定范围；
- 简化了溴化容量法的分析步骤；
- 增加了精密度和准确度条款。

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 蒸馏后溴化容量法》(GB 7491-87)废止。

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 溴化容量法

1 适用范围

本标准规定了测定工业废水中挥发酚的溴化容量法。

本标准适用于含高浓度挥发酚工业废水中挥发酚的测定。

本标准检出限为 0.1 mg/L, 测定下限为 0.1 mg/L, 测定上限为 45.0 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

能随水蒸汽蒸馏出的, 并与溴发生取代反应的挥发性酚类化合物, 结果以苯酚计。

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。

在含过量溴(由溴酸钾和溴化钾所产生)的溶液中, 被蒸馏出的酚类化合物与溴生成三溴酚, 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。

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(6.13)上出现蓝色, 说明存在氧化剂, 可加入过量的硫酸

亚铁（6.1）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（6.14）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（6.7）使呈酸性，分次加入50 mL、30 mL、30 mL乙醚（6.4）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（6.8）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，然后用水将碱萃取液稀释到原分取样品的体积。

同时应以水作空白试验。

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-氨基安替比林发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

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和分析纯化学试剂；实验用水为新制备的蒸馏水或去离子水。

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

6.2 碘化钾（KI）。

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

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

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

6.6 磷酸溶液，1+9。

6.7 硫酸溶液，1+4。

6.8 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。

6.9 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。

6.10 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 方法标定。

6.11 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，移入试剂瓶中，置冰箱内冷藏保存。

6.12 甲基橙指示液： ρ （甲基橙）=0.5 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。

6.13 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。

6.14 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。

6.15 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 天平：精度0.0001 g。

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（6.13）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（6.1）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（6.3），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，加数粒玻璃珠以防暴沸，再加数滴甲基橙指示液（6.12），若试样未显橙红色，则需继续补加磷酸溶液（6.6）。

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（6.12）。若发现蒸馏后残液不呈酸性，则应重新取样，增加磷酸溶液（6.6）加入量，进行蒸馏。

注 1: 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 溴化滴定

分取馏出液 100 mL 于碘量瓶中，加 5.0 mL 盐酸（6.5），徐徐摇动碘量瓶，用 5 mL 滴定管滴加溴酸钾-溴化钾溶液（6.9）3.00 mL，试样呈亮黄色。若试样无色或呈淡黄色，样品需稀释测定。

迅速盖上瓶塞，混匀，室温放置15 min。

加入1 g碘化钾（6.2），盖上瓶塞，混匀后置于暗处放置5 min。用25 mL滴定管滴加硫代硫酸钠溶液（6.10）至溶液呈淡黄色后，加1 mL淀粉溶液（6.11）继续滴定至蓝色刚好褪去，记录用量。

9.3 空白试验

用水代替试样，按 9.1 ~ 9.2 步骤测定。

10 结果计算

试样中挥发酚浓度（以苯酚计），按式（1）计算：

$$\rho = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 15.68 \times 1000}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ρ —— 试样中挥发酚浓度，mg/L；

V_1 —— 空白试验中硫代硫酸钠溶液的用量，mL；

V_2 —— 滴定试样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——酚 ($1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 摩尔质量, g/mol。

当计算结果小于 10 mg/L 时, 保留到小数点后 1 位; 大于等于 10 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10.0 mg/L、25.0 mg/L的统一样品进行测定:

实验室内相对标准偏差分别为: 2.4% ~ 5.0%, 1.7% ~ 2.6%;

实验室间相对标准偏差分别为: 1.2%, 1.0%;

重复性限为: 1.0 mg/L, 1.3 mg/L;

再现性限为: 0.9 mg/L, 1.4 mg/L。

11.2 准确度

5个实验室对含酚浓度为10.0 mg/L、25.0 mg/L的标准物质进行测定:

相对误差分别为: -5.0% ~ -2.0%, -4.4% ~ -2.4%;

相对误差最终值: -3.4% \pm 2.3%, -3.7% \pm 2.0%。