

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市污水 挥发酚的测定 蒸馏后 4-  
氨基安替比林分光光度法

CJ/T 58—1999

Municipal sewage—Determination of volatile  
phenolic compounds—After distillation by means of  
4—AAP spectrophotometric method

第一篇 三氯甲烷萃取法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法测定城市污水中的挥发性酚类化合物。  
本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中的挥发酚的测定。

1.1 测定范围

本方法测定挥发酚的浓度范围为 0.005~0.2 mg/L。

1.2 干扰

氧化剂、硫化物干扰酚的测定。

2 方法原理

通过蒸馏,分离出挥发性酚类化合物,在 pH 为  $10.0 \pm 0.2$  及铁氰化钾存在的条件下,与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林染料,用三氯甲烷萃取出安替比林染料进行分光光度测定。

3 试剂和材料

均用分析纯试剂及无酚蒸馏水。

3.1 无酚水的制备

将蒸馏水加氢氧化钠(3.3)呈强碱性,加高锰酸钾(3.2)呈紫红色,移入全玻璃蒸馏器中加热蒸馏,馏出液于玻璃试剂瓶中备用。

3.2 高锰酸钾。

3.3 氢氧化钠。

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

3.5 盐酸: $\rho=1.19 \text{ g/mL}$ 。

3.6 磷酸: $\rho=1.69 \text{ g/mL}$ 。

3.7 碘化钾。

3.8 无水硫酸钠:使用前,需经  $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$  干燥 2 h。

3.9 三氯甲烷。

3.10 10%(V/V)磷酸溶液

量取 10.0 mL 磷酸(3.6)用水稀释至 100 mL。

## 3.11 10%(m/V)氢氧化钠溶液

称取 10.0 g 氢氧化钠(3.3)溶于 100 mL 水中。

## 3.12 10%(m/V)硫酸铜溶液

称取 100.0 g 水合硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶于水,稀释至 1 000 mL。

3.13 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=6 \text{ mol/L}$ 。

取 100 mL 硫酸( $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ )小心加到 500 mL 水中。

3.14 缓冲溶液: $\text{pH}\approx 10$ 

称取 20.0 g 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )溶于 100 mL 氨水中,密闭,于冰箱中保存。

## 3.15 2%(m/V)4-氨基安替比林溶液

称取 2.0 g 4-氨基安替比林,溶于水中,稀释至 100 mL,于冰箱中保存,可使用一星期。

## 3.16 8%(m/V)铁氰化钾溶液

称取 8.0 g 铁氰化钾( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )溶于水中,稀释至 100 mL,于冰箱中保存,可使用一星期。

## 3.17 溴酸钾—溴化钾溶液

称取  $2.784\pm 0.003 \text{ g}$  无水溴酸钾溶于水中,加入 10.0 g 溴化钾,溶解后移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至标线。

3.18 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.0125 \text{ mol/L}$ 

称取 24.8 g 硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶于 1 000 mL 新煮沸并放冷的水中,加 0.4 g 氢氧化钠(3.3),使用前按附录 B 标定,标定后稀释成 0.0125 mol/L 的溶液。

3.19 重铬酸钾基准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.10 \text{ mol/L}$ 

准确称取经 105~110℃干燥 2 h 并冷却至室温的重铬酸钾  $4.9032\pm 0.0005 \text{ g}$ ,用水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶并稀释至标线。

## 3.20 酚贮备溶液

称取精制苯酚  $1.00\pm 0.01 \text{ g}$  溶于水移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线。每次使用前按附录 A 进行标定,于冰箱中保存。

注:当苯酚呈红色时,需要精制:取适量在水浴上融化的苯酚置于蒸馏瓶中,加热蒸馏,以空气冷凝,收集 182~184℃馏分,精制的苯酚应无色。低温时析出晶体,暗处保存。

## 3.21 酚标准溶液:10.0 mg/L

取适量酚贮备液(3.20)用水稀释而成,使用时当天配制。

## 3.22 酚标准溶液:1.00 mg/L

取适量酚标准溶液(3.21)用水稀释而成。配制后 2 h 内使用。

## 3.23 1%(m/V)淀粉溶液

1.0 g 可溶性淀粉,置于 200 mL 烧杯中,加少量水调成糊状,加入 100 mL 沸水,搅拌混匀,冷却后加入 0.4 g 氯化锌。

## 3.24 碘化钾-淀粉试纸

称取 1.5 g 可溶性淀粉置于烧杯中,用少量水调成糊状,加入 200 mL 沸水,搅拌混匀,冷却后,加 0.5 g 碘化钾(3.7)和 0.5 g 碳酸钠,用水稀释成 250 mL,将滤纸条浸渍后,取出晾干,装棕色瓶备用。

## 3.25 甲基橙指示剂

称取 0.5 g 甲基橙溶于 1 000 mL 水中。

## 4 仪器

## 4.1 分光光度计,配 20 mm 比色皿。

## 4.2 500 mL 全玻璃蒸馏器。

## 4.3 125 mL 锥形分液漏斗。

## 5 样品

采样后应及时加磷酸(3.6)酸化至 pH 约 4.0,并加适量硫酸铜(1 g/L),于 4℃ 保存,期限为 24 h。

## 6 分析步骤

### 6.1 干扰的排除

#### 6.1.1 氧化剂

在采样现场,就应用碘化钾—淀粉试纸(3.24)检查有无游离氯等氧化剂存在,如有发现,应及时加入过量硫酸亚铁(3.4)。

#### 6.1.2 硫化物

用磷酸酸化后,加入适量硫酸铜(3.12)可去除少量的硫化物。当硫化物含量较高时,则应在样品酸化后,在通风柜内搅拌曝气,使其生成硫化物逸出。

### 6.2 试料

量取 100 mL 实验室样品作为试料。如样品含酚量较高,可减小试料体积,以水补足至 100 mL,在计算结果时应乘以稀释倍数。

### 6.3 空白试验

取 100 mL 水(3.1)按 6.4 条进行平行操作。从工作曲线上查得空白值,若超出置信区间应检查原因。

空白值置信区间可按 CJ 26.25—91 附录 B 确定。

### 6.4 测定

#### 6.4.1 预蒸馏

将试料移入蒸馏瓶(4.2)中,加玻璃珠数粒,加甲基橙指示剂(3.25)数滴,滴加磷酸溶液(3.10)至溶液呈红色,使 pH 为 4,最后加 1 mL 硫酸铜溶液(3.12)。加热蒸馏,收集约 90 mL 馏出液,停止加热,稍冷后往蒸馏瓶中加 10 mL 水(3.1)继续蒸馏到 100 mL 馏出液为止。收集管内预先加入 1 mL 氢氧化钠溶液(3.11)。

#### 6.4.2 显色

将馏出液移入分液漏斗(4.3)中,加 1.0 mL 缓冲溶液(3.14),摇匀。此时 pH 为  $10.0 \pm 0.2$ 。加 1.0 mL 4-氨基安替比林溶液(3.15),摇匀,再加 1.0 mL 铁氰化钾溶液(3.16),充分混匀,放置 10 min。

#### 6.4.3 萃取

在显色的溶液内准确加入 10.0 mL 三氯甲烷(3.9)加盖,剧烈振摇 2 min,静置分层。取 10 mL 试管一支,放上垫有直径为 70 mm 滤纸的小漏斗,加入无水硫酸钠(3.8)约 1 g。使三氯甲烷层经无水硫酸钠脱水后,放入试管。

#### 6.4.4 分光光度测定

将三氯甲烷萃取液移入 20 mm 比色皿,在 460 nm 波长下,在三氯甲烷为参比,测定三氯甲烷萃取液的吸光度。

### 6.5 工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、15.00、20.00 mL 酚标准溶液(3.22),加水(3.1)稀释至标线。此标准系列的浓度分别为 0、0.005、0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.15、0.20 mg/L。按 6.4 条操作。

以各浓度标准溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度,绘制吸光度对酚浓度的工作曲线。

## 7 分析结果的表述

### 7.1 计算方法

试料中酚的吸光值  $A_r$  用式(1)计算:

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

式中:  $A_s$ ——由试料(6.2)测得的吸光度;

$A_b$ ——空白试验(6.3)的吸光度。

7.2 挥发酚的浓度  $c(\text{mg/L})$  由  $A_r$  值从工作曲线(6.5)上确定,结果表示至3位小数。

## 第二篇 直接分光光度法

### 8 主题内容与适用范围

本标准规定了用蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法测定城市污水中的挥发性酚类化合物。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中的挥发酚的测定。

#### 8.1 测定范围

本方法测定挥发酚的浓度范围为 0.2~2.0 mg/L。

### 9 方法原理

同 2,但生成的安替比林染料,不经三氯甲烷提取,直接进行分光光度测定。

### 10 试剂和材料

同 3。

### 11 仪器

同 4。

### 12 样品

同 5。

### 13 分析步骤

#### 13.1 干扰的排除

同 6.1。

#### 13.2 试料

同 6.2。

#### 13.3 空白试验

取 100 mL 水(3.1)按 13.4 进行平行操作。

#### 13.4 测定

##### 13.4.1 预蒸馏

同 6.4.1。

##### 13.4.2 显色

同 6.4.2。

##### 13.4.3 分光光度测定

将显色的溶液移入 20 mm 比色皿,以水(3.1)为参比,测定其在 510 nm 波长下的吸光度。

#### 13.5 工作曲线的绘制

于一组 100 mL 容量瓶中,分别加入 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00、15.00、20.00 mL 酚标准溶液(3.21),加水(3.1)稀释至标线。此标准系列的浓度分别为 0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、

2.0 mg/L,按 13.4 条操作。

以各浓度标准溶液的吸光度减去零浓度溶液的吸光度,绘制吸光度对酚浓度的工作曲线。

## 14 分析结果的表述

### 14.1 计算方法

试料中酚的吸光度  $A'_r$  用式(2)计算:

$$A'_r = A'_s - A'_b \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:  $A'_s$ ——由试料(13.2)测得的吸光度;

$A'_b$ ——空白试验(13.3)的吸光度。

14.2 挥发酚的浓度  $c$ (mg/L)由  $A'_r$  值从工作曲线(13.5)上确定;结果表示至 2 位小数(1.0 mg/L 以下表示至 3 位小数)。

## 附录 A

## 酚贮备液(3.20)的浓度标定

(补充件)

吸取 10.0 mL 酚贮备溶液(3.20)于 250 mL 碘量瓶中,加水(3.1)稀释至 100 mL,加 10.0 mL 溴酸钾-溴化钾溶液(3.17),立即加入 5 mL 盐酸(3.5),盖紧瓶塞,摇匀,于暗处放置 10 min。加入 1 g 碘化钾(3.7),摇匀,于暗处放置 5 min。用 0.012 5 mol/L 硫代硫酸钠(3.18)滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(3.23),继续滴定至蓝色刚好消失,记录用量。同时用水(3.1)代替酚贮备液做空白试验,记录硫代硫酸钠的溶液的用量。

酚贮备溶液浓度  $c$  (g/L) 由下式计算:

$$c = \frac{(V_2 - V_1) \times 0.0125 \times 15.68}{V}$$

式中:  $V_1$ ——滴定酚贮备液时硫代硫酸钠溶液的用量, mL;

$V_2$ ——空白试验中硫代硫酸钠溶液的用量, mL;

$V$ ——所取酚贮备液的体积, mL;

0.012 5——硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度, mol/L;

15.68——苯酚( $1/6C_6H_5OH$ )的摩尔质量, g/mol。

## 附录 B

## 硫代硫酸钠溶液浓度的标定

(补充件)

于 250 mL 碘量瓶中,加入约 1 g 碘化钾(3.7),50 mL 水(3.1),加入 15.0 mL 重铬酸钾基准溶液(3.19)、5 mL 硫酸溶液(3.13),盖好瓶盖,摇匀,于暗处静置 5 min,用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色,加入 1 mL 淀粉溶液(3.23),继续滴定至蓝色刚好消失,记录用量。

硫代硫酸钠溶液的浓度  $c_1$  (mol/L) 由下式计算:

$$c_1 = \frac{c_2 V_2}{V_1}$$

式中:  $c_2$ ——重铬酸钾基准溶液的浓度, mol/L;

$V_2$ ——重铬酸钾基准溶液的体积, mL;

$V_1$ ——硫代硫酸钠溶液的用量, mL。

## 附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人李允中、沈培明。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。