

T/NMRJ

内蒙古认证和检验检测协会团体标准

T/NMRJ 028—2025

水质 挥发酚的测定 连续流动注射分析-分 光光度法

Water determination of volatile phenols by continuous flow injection analysis
spectrophotometric method

2025 - 05 - 16 发布

2025 - 05 - 16 实施

目 次

前 言	II
1 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 仪器设备	5
8 样品	5
9 分析步骤	5
10 结果计算与表示	6
11 精密度和准确度	6
12 质量保证和质量控制	7
13 废物处理	8

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由内蒙古自治区环境监测总站赤峰分站提出。

本文件由内蒙古自治区检验检测标准化技术委员会（SAM/TC 61）归口。

本文件起草单位：内蒙古自治区环境监测总站赤峰分站、赤峰水文水资源分中心、内蒙古自治区环境监测总站鄂尔多斯分站、内蒙古自治区环境监测总站呼和浩特分站、赤峰市生态环境监控中心、宜春市袁州生态环境监测站。

本文件主要起草人：王昭伟、郭伟楠、耿桐、钱凤珍、任慧芳、孟祥鹏、王宇佳、邓起发、白峰、翟继武、侯志超、车建敏、付晓涛、董文静、祝颖、王颖、刘朝晖。

水质 挥发酚的测定 连续流动注射分析-分光光度法

警告：酚类、乙醚属于高毒物质，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤，检测后的残渣残液应做妥善安全处理。

1 范围

本文件规定了采用连续流动注射-分光光度法测定水中挥发酚的方法。

本文件适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中挥发酚的测定。

当检测光程为 50 mm 时，本文件的方法检出限为 0.001 mg/L，测定上限为 0.200 mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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文件。

挥发酚 **volatile phenolic compounds**

随水蒸汽蒸馏出来并能与 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 连续流动注射仪工作原理

试样与相关试剂由蠕动泵推动进入泵管后连续流动，在流动过程中被特定形态的气泡按一定间隔规律地隔开，然后进入在线蒸馏器，被蒸馏出的挥发酚流入反应模块中与试剂按固定的顺序和比例混合、反应。反应完成后进入流动检测池进行吸光度检测。

4.2 化学反应原理

样品在酸性条件下通过在线蒸馏释放出酚。被蒸馏出的酚类化合物在 pH 值（10 ± 0.2）弱碱性介

质中，被铁氰化钾氧化，与 4-氨基安替比林反应生成橙红色的安替比林化合物，在 505 nm 波长处测定其信号值。

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。

5.1 氧化剂（如游离氯）的消除

样品滴于淀粉-碘化钾试纸上出现蓝色，说明存在氧化剂，可加入过量的硫酸亚铁去除。

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，加硫酸溶液使呈酸性，分别加入 50 ml、30 ml、30 ml 乙醚以萃取酚，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，置水浴上加热，以除去残余乙醚，然后用实验用水将碱萃取液稀释至原分取水样的体积。

同时应以实验用水作空白试验。

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-氨基安替比林产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

本文件除非另有说明，在分析中均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新鲜制备的去离子水或蒸馏水。

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（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ）

按照 HJ 503 中规定的方法进行制备。

6.3 硫酸

$\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84 \text{ g/ml}$ ，优级纯。

6.4 磷酸

$\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69 \text{ g/ml}$, 优级纯。

6.5 盐酸

$\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$

6.6 氢氧化钠 (NaOH)

6.7 硼酸 (H_3BO_3)

6.8 铁氰化钾 [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$]

6.9 氯化钾 (KCl)

6.10 溴酸钾 (KBrO_3)

6.11 溴化钾 (KBr)

6.12 碘酸钾 (KIO_3)

6.13 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

6.14 碳酸钠 (Na_2CO_3)

6.15 碘化钾 (KI)

6.16 4-氨基安替比林 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$)

6.17 硫酸溶液

1+5。硫酸 (6.3) 与水的体积比为 1:5。

6.18 磷酸溶液

1+10。磷酸 (6.4) 与水的体积比为 1:10。

6.19 氢氧化钠溶液

$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$

称取 4.0 g 氢氧化钠 (6.6) 溶于适量水中, 溶解后移至 100 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

6.20 4-氨基安替比林溶液

$\rho = 0.65 \text{ g/L}$

称取 0.065 g 4-氨基安替比林 (6.16) 溶于适量水中, 用水稀释至 100 ml, 混匀。提纯方法、保存时间参见 HJ 503。样品量少时可适当少量配置。使用前中速滤纸过滤。

6.21 铁氰化钾缓冲液

$\text{pH} = 10.3$

称取 0.3 g 硼酸 (6.7)、0.2 g 铁氰化钾 (6.8) 和 0.5 g 氯化钾 (6.9) 溶于适量水中, 用氢氧化钾溶液 (6.19) 调节 pH 值到 10.3, 加蒸馏水定容到 100 ml 容量瓶中混匀。使用前中速滤纸过滤, 棕色瓶子储存。

6.22 溴酸钾—溴化钾溶液

$$c = 0.100 \text{ mol/L}$$

称取 2.784 g 溴酸钾 (6.10) 溶于适量水中, 再加入 10g 溴化钾 (6.11), 溶解后移至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

6.23 碘酸钾标准溶液

$$c = 0.0250 \text{ mol/L}$$

称取 0.8917 g 预先经 180 °C 烘干的碘酸钾 (6.12) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000 ml 容量瓶中, 用水定容至标线, 混匀。

6.24 硫代硫酸钠标准溶液

$$c \approx 0.0125 \text{ mol/L}$$

称取 3.1 g 硫代硫酸钠 (6.13) 溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.2 g 碳酸钠 (6.14), 溶解后移至 1000 ml 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 (6.23) 标定。

标定方法: 于 250 ml 碘量瓶中加入 20.00 ml 碘酸钾标准溶液 (6.23)、80 ml 实验用水、1 g 碘化钾 (6.15), 再加 5 ml 硫酸溶液 (6.17), 加塞, 轻轻摇匀。置暗处放置 5 min, 用硫代硫酸钠标准溶液 (6.24) 滴定至淡黄色, 加入 1 ml 淀粉溶液 (6.27), 继续滴定至蓝色褪去为止, 记录硫代硫酸钠标准溶液用量。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按式 (1) 计算:

$$c = \frac{0.025 \times V_1}{V_2} \quad (1)$$

式中:

c ——硫代硫酸钠溶液的浓度 (mol/L);

V_1 ——滴定碘酸钾标准溶液时硫代硫酸钠溶液的用量 (ml);

V_2 ——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)。

6.25 苯酚标准贮备液

$$\rho \approx 500 \text{ mg/L}$$

称取 0.500 g 精制苯酚 (6.2) 溶于适量水中, 移至 1000 ml 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。或购买有证标准溶液。

配置苯酚标准贮备液标定方法: 量取 10.00 ml 苯酚贮备液 (6.25) 于 250 ml 碘量瓶中, 加水稀释至 100 ml, 加 10.0 ml 溴酸钾-溴化钾溶液 (6.22), 立即加入 5 ml 盐酸 (6.5), 盖好瓶塞, 轻轻摇匀, 放置暗处 10 min。加入 1 g 碘化钾 (6.15), 密闭, 再轻轻摇匀, 放置暗处 5 min。用硫代硫酸钠标准溶液 (6.24) 滴定至淡黄色, 加入 1 ml 淀粉溶液 (6.27), 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储备液做空白试验, 记录硫代硫酸钠标准溶液用量。

苯酚贮备液的浓度按式 (2) 计算:

$$\rho = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 15.68}{V} \quad (2)$$

式中：

ρ ——苯酚标准贮备液的浓度（mg/ml）；

V_0 ——空白试验中消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积（ml）；

V_1 ——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—— $1/6C_6H_5OH$ 的摩尔质量（g/mol）。

6.26 苯酚标准使用液

$$\rho = 10.00 \text{ mg/L}$$

分取适量苯酚标准贮备液（6.25），逐级稀释获得。

6.27 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，置冰箱内保存。

7 仪器设备

7.1 一般实验室常用仪器和设备，分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。

7.2 连续流动分析仪：自动进样器，整流单元，化学反应模块，检测单元，数据处理单元。监测单元配 10 mm~50 mm 比色池，配备 505 nm 滤光片。

7.3 pH 计：精度为 0.01。

7.4 天平：精度为 0.0001 g。

7.5 超声波清洗仪：超声频率 40 kHz，超声功率 500 W。

8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 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，用磷酸（6.4）调至 pH = 4。或用 0.01 g~0.02 g 抗坏血酸除去残余氯，用氢氧化钠（6.6）固定，使样品的 pH ≥ 12。一般每升水样加入 0.5 g 固体氢氧化钠（6.6），当水样酸度较高时，适当增加固体氢氧化钠（6.6）用量。样品在 4℃ 下避光保存，24 h 内测定。

9 分析步骤

9.1 仪器的调试与校准

按照仪器说明书安装分析系统、调试仪器及设定工作参数。按仪器规定的顺序开机后，以实验用水代替所有试剂，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后（约 20 min），系统开始泵入试剂，待基线再次稳定后，按9.2~9.4进行操作。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

分别量取适量的苯酚标准使用液（6.26）于一组容量瓶中，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：0.000 mg/L、0.005mg/L、0.010 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L。

9.2.2 校准曲线的绘制

量取适量标准系列溶液（9.2.1）分别置于样品杯中，由进样器依次从低浓度到高浓度取样分析，得到不同浓度挥发酚的信号值（峰高）。以信号值（峰高）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 试样的测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，量取适量待测样品进行测定，记录信号值（峰高）。如果浓度高于校准曲线最高点，要对样品进行稀释。

9.4 空白实验

用 10 ml 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（峰高）。

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：

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (3)$$

式中：

ρ ——样品中挥发酚的质量浓度（mg/L）；

y ——测定信号值（峰高）；

a ——校准曲线方法的截距；

b ——校准曲线方法的斜率；

f ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后三位，测定结果大于等于 1.00 mg/L 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

3家实验室对挥发酚质量浓度为0.005 mg/L, 0.100 mg/L, 0.180 mg/L的统一样品进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为1.64%~8.45%, 0.13%~1.16%, 0.10%~2.01%; 实验室间相对标准偏差为5.85%, 2.09%, 2.26%; 重复性限为0.001 mg/L, 0.003 mg/L, 0.006 mg/L; 再现性限为: 0.015 mg/L, 0.330 mg/L, 0.592 mg/L。

11.2 准确度

3家实验室对挥发酚质量浓度为 (0.0144 ± 0.0015) mg/L, (0.0871 ± 0.0033) mg/L, (0.133 ± 0.009) mg/L的有证标准物质进行了测定, 相对误差分别为-1.62%~-4.86%, -2.53%~-1.38%, -4.26%~-0.6%; 相对误差最终值为 (0.81 ± 7.16) %, (-1.89 ± 1.18) %, (-0.18 ± 4.26) %。

3家实验室对地下水、地表水、生活污水、生产废水进行了加标分析测定, 加标回收率分别为95.3%~102%, 97.0%~101%, 94.2%~98.7%, 91.7%~109%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白检查

每批样品须至少测定2个实验室空白, 空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因, 重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线, 校准曲线的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

每分析10个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查, 其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq \pm 10\%$, 否则应重新绘制校准曲线。

12.3 全程序空白

每批样品至少测定1个全程序空白, 空白值不得超过方法测定下限。否则应查明原因, 重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.4 精密度控制

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 $\leq \pm 20\%$ 。

12.5 准确度控制

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70%~120%之间。

必要时, 每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样, 有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内, 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 废物处理

分析过程中产生的废液应集中回收，交有资质的废弃物专业处理公司处理。
