

中华人民共和国国家标准

UDC 614.777
: 543.38

水质 挥发酚的测定 蒸馏后溴化容量法

GB 7491—87

Water quality—Determination of volatile phenolic
compounds—After distillation with bromine method

本标准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

本标准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 10% (m/V) 硫酸铜溶液。

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

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

3.5 1 + 9 磷酸溶液。

3.6 10% (m/V) 氢氧化钠溶液。

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: 0.5 mol/L。

3.11 乙醚。

3.12 盐酸: $\rho = 1.19\text{g/ml}$ 。

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

称取2.784 g溴酸钾 (KBrO_3) 溶于水，加入10 g溴化钾 (KBr)，溶解后移入1 L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℃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 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（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 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250 ml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5 ml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225 ml时，停止加热，放冷，向蒸馏瓶中加入25 ml水，继续蒸馏至馏出液为250 ml止。

6.4.2 溴化滴定

分取100 ml馏出液(如酚含量较高，则酌情减量，用水稀释至100 ml，使含酚不超过10 mg)于碘量瓶中，加5 ml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15 min。

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

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

7 结果的表示

7.1 计算方法

挥发酚含量 c (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($1/6C_6H_5OH$)摩尔质量，g/mol。

附加说明：

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由杭州市环境保护监测站负责起草。

本标准主要起草人沈叔平。

本标准由中国环境监测总站负责解释。