ICS 73.080
D59

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T 0064.73—2021
代替 DZ/T 0064.73-1993

地下水质分析方法 第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法

Methods for analysis of groundwater quality
—Part 73: Determination of volatile phenol compounds
—4-AAP sepectrophotometry

2021－02－22 发布　　2021－07－01 实施

中华人民共和国自然资源部　发布

前　言

DZ/T 0064《地下水质分析方法》分为85个部分：

——第1部分：一般要求

——第2部分：水样的采集和保存

——第3部分：温度的测定 温度计（测温仪）法

——第4部分：色度的测定 铂-钴标准比色法

——第5部分：pH值的测定 玻璃电极法

——第6部分：电导率的测定 电极法

——第7部分：Eh值的测定 电位法

——第8部分：悬浮物的测定 重量法

——第9部分：溶解性固体总量的测定 重量法

——第10部分：砷量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

——第11部分：砷量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第12部分：钙和镁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第13部分：钙量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第14部分：镁量的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第15部分：总硬度的测定 乙二胺四乙酸二钠滴定法

——第17部分：总铬和六价铬量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法

——第18部分：总铬和六价铬量的测定 催化极谱法

——第20部分：铜、铅、锌、镉、镍和钴量的测定 螯合树脂交换富集-火焰原子吸收分光光度法

——第21部分：铜、铅、锌、镉、镍、铬、钼和银量的测定 无火焰原子吸收分光光度法

——第22部分：铜、铅、锌、镉、锰、铬、镍、钴、钒、锡、铍和钛量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第23部分：铁量的测定 二氮杂菲分光光度法

——第24部分：铁量的测定 硫氰酸盐分光光度法

——第25部分：铁量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第26部分：汞量的测定 冷原子吸收分光光度法

——第27部分：钾和钠量的测定 火焰发射光谱法

——第28部分：钾、钠、锂和铵量的测定 离子色谱法

——第29部分：锂量的测定 火焰发射光谱法

——第30部分：锂量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第31部分：锰量的测定 过硫酸铵分光光度法

——第32部分：锰量的测定 火焰原子吸收分光光度法

——第33部分：钼量的测定 催化极谱法

——第36部分：铷和铯量的测定 火焰发射光谱法

——第37部分：硒量的测定 催化极谱法

——第38部分：硒量的测定 氢化物发生-原子荧光光谱法

——第39部分：锶量的测定 火焰发射光谱法

——第42部分：钙、镁、钾、钠、铝、铁、锶、钡和锰量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法

——第43部分：酸度的测定 滴定法

——第44部分：硼量的测定 H酸-甲亚胺分光光度法

——第45部分：硼量的测定 甘露醇碱滴定法

——第46部分：溴化物的测定 溴酚红分光光度法
——第47部分：游离二氧化碳的测定 滴定法
——第48部分：侵蚀性二氧化碳的测定 滴定法
——第49部分：碳酸根、重碳酸根和氢氧根的测定 滴定法
——第50部分：氯化物的测定 银量滴定法
——第51部分：氯化物、氟化物、溴化物、硝酸盐和硫酸盐的测定 离子色谱法
——第52部分：氰化物的测定 吡啶-吡唑啉酮分光光度法
——第53部分：氟化物的测定 茜素络合物分光光度法
——第54部分：氟化物的测定 离子选择性电极法
——第55部分：碘化物的测定 催化还原分光光度法
——第56部分：碘化物的测定 淀粉分光光度法
——第57部分：氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法
——第58部分：硝酸盐的测定 二磺酸酚分光光度法
——第59部分：硝酸盐的测定 紫外分光光度法
——第60部分：亚硝酸盐的测定 分光光度法
——第61部分：磷酸盐的测定 磷铋钼蓝分光光度法
——第62部分：硅酸的测定 硅钼黄分光光度法
——第63部分：硅酸的测定 硅钼蓝分光光度法
——第64部分：硫酸盐的测定 乙二胺四乙酸二钠-钡滴定法
——第65部分：硫酸盐的测定 比浊法
——第66部分：硫化物的测定 碘量法
——第67部分：硫化物的测定 对氨基二甲基苯胺分光光度法
——第68部分：耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法
——第69部分：耗氧量的测定 碱性高锰酸钾滴定法
——第70部分：耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法
——第71部分：α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、六氯苯、p, p′-滴滴伊、p, p′-滴滴滴、o,p′-滴滴涕和p,p′-滴滴涕的测定 气相色谱法
——第72部分：敌敌畏、甲拌磷、乐果、甲基对硫磷、马拉硫磷、毒死蜱和对硫磷的测定 气相色谱法
——第73部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法
——第74部分：氡气、氢气、氧气、氩气、氮气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳和硫化氢的测定 气相色谱法
——第75部分：镭和氡放射性的测定 射气法
——第76部分：总α和总β放射性的测定 放射化学法
——第77部分：^{18}O的测定 CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法
——第78部分：氘的测定 金属锌还原—气体同位素质谱法
——第79部分：氚的测定 放射化学法
——第80部分：锂、铷、铯等40个元素量的测定 电感耦合等离子体质谱法
——第81部分：汞量的测定 原子荧光光谱法
——第82部分：钠量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第83部分：铜、锌、镉、镍和钴量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第84部分：锶量的测定 火焰原子吸收分光光度法
——第85部分：挥发性酚的测定 流动注射在线蒸馏法
——第86部分：氰化物的测定 流动注射在线蒸馏法
——第87部分：^{13}C的测定 在线磷酸酸解-气体同位素质谱法
——第88部分：^{14}C的测定 合成苯-液体闪烁计数法
——第89部分：氘的测定 在线高温热转换-气体同位素质谱法
——第90部分：^{18}O的测定 在线CO_2-H_2O平衡-气体同位素质谱法

——第91部分：二氯甲烷、氯乙烯、1,1-二氯乙烷等24种挥发性卤代烃类化合物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法

本部分为 DZ/T 0064 的第 73 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 和 GB/T 20001.4—2015 给出的规则起草。

本部分代替 DZ/T 0064.73—1993《地下水质检验方法 4-氨基安替吡啉分光光度法测定酚》。

本部分与 DZ/T 0064.73—1993 相比，主要变化如下：

——标准名称修改为“地下水质分析方法 第 73 部分：挥发性酚的测定 4-氨基安替吡啉分光光度法”；

——增加了警示语；

——增加了前言、规范性引用文件、质量保证和控制等内容；

——修改了精密度和准确度数据。

本部分由中华人民共和国自然资源部提出。

本部分由全国自然资源与国土空间规划标准化技术委员会归口。

本部分起草单位：中国地质科学院水文地质环境地质研究所。

本部分主要起草人：赵国兴、李晓亚、贾娜。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——DZ/T 0064.73—1993。

地下水质分析方法
第73部分：挥发性酚的测定
4-氨基安替吡啉分光光度法

警示——使用本部分的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

DZ/T 0064的本部分规定了4-氨基安替吡啉分光光度法测定地下水中挥发性酚类化合物的方法。

DZ/T 0064的本部分适用于地下水资源调查、评价、监测和利用等水样中挥发性酚类化合物含量的测定。

本方法定量限为0.002 mg/L，测定范围为0.002 mg/L～0.08 mg/L。含量高于此范围可稀释后测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

DZ/T 0130 地质矿产实验室测试质量管理规范

3 原理

pH值为9.8～10.2时，酚类与4-氨基安替吡啉反应，然后被铁氰化钾氧化生成安替吡啉红色染料，可被氯仿萃取，其浓度与吸光度呈线性关系。

4 试剂或材料

警示——本部分所用硫酸溶液具有强腐蚀性和强氧化性！配制时应在通风橱进行，将硫酸缓慢加入水中。

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，所用纯水为无酚纯水。

4.1 无酚纯水：取符合GB/T 6682规定的三级水，加入氢氧化钠至pH值为12以上，进行蒸馏。在碱性溶液中，酚形成酚钠不被蒸出。

4.2 溴酸钾-溴化钾溶液[c(1/6 $KBrO_3$)=0.1 mol/L]：称取干燥的溴酸钾($KBrO_3$) 2.784 g及溴化钾(KBr) 10 g溶于纯水中，移入1 000 mL容量瓶中用纯水定容，转入棕色瓶中保存。

4.3 淀粉溶液(10 g/L)：称取1.0 g可溶性淀粉，用少量纯水调成糊状，再加刚煮沸的纯水至l00 mL。冷却后加入0.2 g水杨酸或0.4 g氯化锌，保存备用。

4.4　磷酸溶液（1+9）：取磷酸（ρ_{20}=1.69 g/mL）10 mL 加入 90 mL 纯水中。

4.5　硫酸铜溶液(100 g/L)：称取 10g 硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)，溶于纯水中，并稀释至 100 mL。

4.6　氨水-氯化铵缓冲溶液(pH=9.8～10.2)：称取 67.5g 氯化铵(NH_4Cl)溶于纯水中，加入浓氨水(ρ_{20}=0.88 g/mL)570 mL，稀释至 1 000 mL 置于带有密闭塑料塞的瓶中存放。

4.7　4-氨基安替吡啉溶液(20 g/L)：称取 4-氨基安替吡啉($C_{11}H_{13}ON_3$) 2.0 g 溶于纯水中，并稀释至 100 mL。储于棕色瓶中，临用时配制。

4.8　铁氰化钾溶液(80g/L)：称取铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$] 8.0 g 溶于纯水中，并稀释至 100 mL。储于棕色瓶中，临用时配制。

4.9　氯仿（$CHCl_3$）。

4.10　重铬酸钾标准溶液[c(1/6 $K_2Cr_2O_7$)=0.0250 mol/L]：称取经烘箱 105 ℃烘至恒重的基准重铬酸钾 1.22 5g，溶于纯水中，移入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.11　硫代硫酸钠标准滴定液[c($Na_2S_2O_3$)=0.025 mol/L]。

4.11.1　配制：称取硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）12.5 g 溶解于 2 000 mL 纯水中，加入碳酸钠 0.4 g，摇匀，贮存于棕色瓶中。

4.11.2　标定：吸取重铬酸钾标准溶液（4.10）20.00 mL 三份于三个 250 mL 锥形瓶中，加入约 2 g 碘化钾及 5 mL 硫酸溶液（1+5），用纯水稀释至 50 mL，摇匀，在暗处放置 3 min～5 min，然后用硫代硫酸钠标准滴定液（4.11）滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液（4.3），继续滴定至蓝色刚退去（终点时因溶液中有 Cr^{3+}而为淡绿色）。

4.11.3　按公式（1）计算硫代硫酸钠标准滴定液的浓度：

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{c \times V_1}{V} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

式中：

c($Na_2S_2O_3$) ——硫代硫酸钠标准滴定液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

c——重铬酸钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1——吸取重铬酸钾标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V——硫代硫酸钠标准滴定液的用量，单位为毫升（mL）。

4.12　**酚标准贮备溶液**（1 000 mg/L）

4.12.1　酚的精制：吸取苯酚于具空气冷凝管的蒸馏瓶中，加热蒸馏，收集 182 ℃～184 ℃的馏出液（开始馏出的带色液弃去）。精制酚冷却后应为无色纯净的结晶，盖严储于冷暗处。

4.12.2　配制：称取精制酚（4.12.1）1 g 溶解于 1 000 mL 纯水中，加入固体氢氧化钠 0.2 g，摇匀后贮存于棕色玻璃瓶中，暗处存放。

4.12.3　标定：吸取酚标准贮备溶液（4.12）10 mL 三份及纯水三份，分别放入六个盛有 50 mL 纯水的 250 mL 带磨口玻璃塞的三角瓶中，准确加入溴酸钾-溴化钾溶液（4.2）10.0 mL，立即放入盐酸（ρ_{20}=1.19 g/mL）5 mL，缓慢摇动，并盖紧玻璃塞，在暗处放置 10 min 后，加入碘化钾 1 g，盖上磨口塞，摇匀，

于暗处放置 5 min，用硫代硫酸钠标准滴定液（4.12）滴定至淡黄色时，加入淀粉溶液（4.3）1 mL，继续滴定至蓝色褪去即为终点，记录滴定液的毫升数。

4.12.4　按公式（2）计算酚的质量浓度：

$$\rho(C_6H_5OH)=\frac{c\ (V_0-V_1)\times 15.68}{V}\times 1000 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

式中：

$\rho(C_6H_5OH)$ ——酚标准溶液（以苯酚计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

c——硫代硫酸钠标准滴定液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_0——空白溶液（无酚纯水）所消耗硫代硫酸钠标准滴定液的体积，单位为毫升（mL）；

V_1——滴定10 mL酚标准溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定液的体积，单位为毫升（mL）；

V——吸取酚标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

15.68——与1.00 mL硫代硫酸钠标准溶液[$c(Na_2S_2O_3)$=1.000 mol/L]相当的以毫克表示的苯酚的质量。

4.13　酚标准中间溶液[ρ（C_6H_5OH）=10.0 mg/L]：吸取酚标准贮备溶液（4.12）10 mL 于 1 000 mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，当天配制。

4.14　酚标准使用溶液[ρ（C_6H_5OH）=1.0 mg/L]：吸取酚标准中间溶液（4.13）50 mL 于 500 mL 容量瓶中，用纯水定容，现用现配。

4.15　甲基橙指示剂（1 g/L）。

5　仪器设备

5.1　分光光度计。

5.2　全玻璃蒸馏瓶：500 mL。

5.3　分液漏斗：500 mL。

6　试验步骤

6.1　水样预处理

取含有氢氧化钠保护剂（pH>12）的水样250 mL，移入500 mL全玻璃蒸馏瓶（5.2）中，加入3粒～4粒玻璃珠及甲基橙指示剂（4.15）2滴。用磷酸溶液（4.4）中和至酸性（溶液刚变红色），加入硫酸铜溶液（4.5）2.5 mL，盖上磨口塞。置于电炉上加热蒸馏，馏出液用250 mL容量瓶盛接。当馏出液约为225 mL～230 mL时，停止蒸馏，馏出液按6.2测定。

6.2　样品分析

将馏出液全部倒入250 mL分液漏斗中，加入氨水-氯化铵缓冲溶液（4.6）5 mL、4-氨基安替吡啉溶液（4.7）1.5 mL和铁氰化钾溶液（4.8）1.5 mL（每加入一种试剂均需摇匀）放置15 min。加入氯仿（4.9）10 mL后，萃取3 min。待溶液分层后，用脱脂棉擦干分液漏斗颈端的水珠，放出有机相到预先放有少许

粒状无水硫酸钠的干燥的10 mL带塞比色管中。将有机相倒入2 cm比色皿中，用试剂空白做参比，在波长460 nm处测量吸光度。

6.3 空白试验

取250 mL纯水2份代替样品，以下步骤同6.1～6.2。

6.4 校准曲线的绘制

准确吸取酚标准使用溶液（4.15）0 mL，0.50 mL，1.00 mL，5.00 mL，10.00 mL，15.00 mL和20.00 mL，分别放入一系列250 mL分液漏斗中，各加入纯水至250 mL，缓冲溶液（4.6）5 mL，以下步骤同6.2。此标准系列中酚的质量分别为0 μg，0.50 μg，1.00 μg，5.00 μg，10.00 μg，15.00 μg和20.00 μg。以酚的质量为横坐标，吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

7 试验数据处理

按公式（3）计算挥发性酚的质量浓度：

$$\rho(C_6H_5OH)=\frac{m}{V} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

式中：

$\rho(C_6H_5OH)$ ——水样中挥发性酚的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）；

m——从校准曲线上查得试样中酚的质量，单位为微克（μg）；

V——所取水样体积，单位为毫升（mL）。

8 精密度和准确度

8.1 同一实验室对酚含量分别为 7.0 μg/L，20.0 μg/L，40.0 μg/L，60.0 μg/L 和 70.0 μg/L 的水样，作 8 次测定，相对标准偏差分别为 0.72%，0.33%，0.17%，0.11%和 0.10%。测定加标后酚浓度为 8.0 μg/L 的水样，回收率为 104.8%。

8.2 5 个实验室对酚含量范围 0.0057 mg/L～0.070 mg/L 的 5 组水样进行测定，精密度结果见表 1。

表1 酚的精密度

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
C_6H_5OH	0.0057～0.070	r=0.010529m+0.000398	R=0.020775m+0.001086
注：本精密度数据是由 5 个实验室对 5 个水平的水样进行实验确定的。			

9 质量保证和控制

9.1 每批样品（一般 20 个样品为一批）至少做两个空白试验，空白值应小于定量限。

9.2 每批样品至少抽取 20%的试样做加标回收实验，分析结果应符合 DZ/T 0130 中“水样分析”部分准确度控制的规定。

9.3 每批样品随机抽取 20%的试样作为检查分析样，分析结果应符合 DZ/T 0130 中“水样分析”部分精密度控制的规定。

附 录 A
（资料性附录）
标准的有关说明

A.1 各类取代基的酚类化合物，与 4-氨基安替吡啉显色的摩尔吸光系数有差异，不能提供混合酚类的标准，只能用苯酚(C_6H_5OH)作为比色的标准来表示水体挥发酚类的结果，所以给出的只是近似值；一些高于水蒸气沸点的酚类，常难以完全挥发馏出，实际测得值为水体中存在酚的最低量。

A.2 蒸馏的最终体积必须等于蒸馏前的取样体积。试验证明，小于 1 μg酚，即便蒸馏出 100%的体积，回收仍然不完全。

A.3 经过精制的苯酚，所配制的浓标准溶液避光储存可以稳定半年。

A.4 缓冲溶液配制后，要用pH计测量，并用氨水（ρ_{20}=0.89 g/mL）调整到pH=9.8～10.2，存入带有塑料塞的试剂瓶中，随用随启瓶塞，避免敞开瓶塞使用，防止氨气大量逸散（尤其在盛夏季节）而严重影响缓冲溶液pH值。

A.5 萃取液中若增大离子强度是有弊无益的，试验证明，如果缓冲溶液用量增大 1 倍，会使萃取后有机相的空白值及酚的吸光度降低 20%左右。

A.6 显色剂用量增加，吸光度增高，为保持低空白值及酚的灵敏度，在 250 mL水样中加入 4-AAP溶液（2+98）1.5 mL为宜。铁氰化钾用量增加，对酚的吸光度没有影响，250 mL水样中加入铁氰化钾溶液（8+92）1.5 mL已足够使溶液中微量酚氧化完全。

A.7 为使溶液中酚完全氧化，加入铁氰化钾溶液，必须放置 15 min后才允许萃取到有机相中。又由于4-AAP与酚显色，在水相中只能稳定 30 min，因此当加入铁氰化钾溶液氧化 15 min，还必须在 30 min内将酚的有色络合物萃入有机相。萃取在室温下进行即可。

A.8 以下因素影响空白值：

a) 测量波长450 nm处较460 nm处空白吸光度几乎增大1倍，必须准确校正光度计波长；

b) 缓冲溶液用量增大，空白吸光度减小；

c) 4-AAP显色剂用量增大，空白吸光度增大；

d) 加入铁氰化钾溶液后，如溶液氧化时间不到15 min而提前萃取，空白吸光度增大；氧化时间超过30 min，空白吸光度降低。

A.9 分液漏斗严禁涂抹凡士林。