

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 594—2010

水质 显影剂及其氧化物总量的测定 碘-淀粉分光光度法 (暂行)

Water quality- Determination of the total amount of the
developing agent and their oxides -Iodine-starch
spectrophotometry

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。

2010-10-21发布

2011-01-01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 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	3
8 样品.....	3
9 分析步骤.....	4
10 结果计算.....	5
11 注意事项.....	5
附录A（资料性附录） 常用的黑白和彩色显影剂的种类和化学结构式.....	7

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，规范废水中显影剂及其氧化物总量的监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定废水中显影剂及其氧化物总量的碘-淀粉分光光度法。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准起草单位：北京市环境保护监测中心。

本标准环境保护部 2010 年 10 月 21 日批准。

本标准自 2011 年 1 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 显影剂及其氧化物总量的测定 碘-淀粉分光光度法

1 适用范围

本标准规定了测定废水中显影剂及其氧化物总量的碘-淀粉分光光度法。

本标准适用于彩色和黑白片洗片排放废水中显影剂及其氧化物总量的测定。

当使用 20mm 比色皿，取样体积为 20.0ml 时，最低检出限为 1×10^{-6} mol/L，相当于对苯二酚 0.11mg/L；测定下限为 4×10^{-6} mol/L，相当于对苯二酚 0.44mg/L；测定上限为 2.50×10^{-5} mol/L，相当于对苯二酚 2.75mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

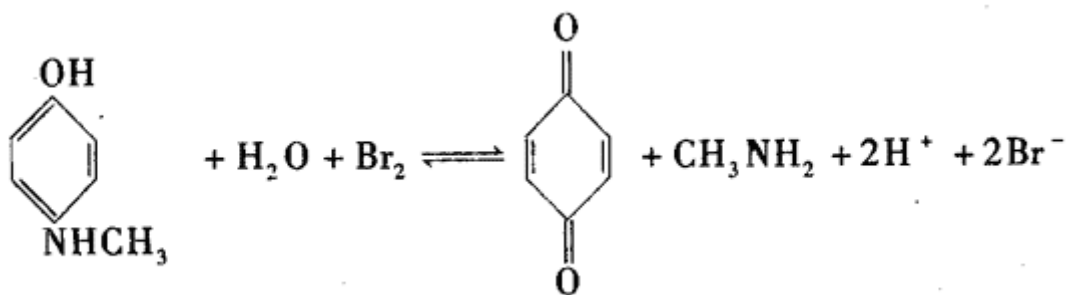
下列术语和定义适用于本标准。

显影剂：使感光材料经曝光后产生的潜影显现成可见影像的药剂。常用的黑白显影剂有对氨基苯酚硫酸盐（米吐尔）、对苯二酚（氢醌）等；常用的彩色显影剂有对氨基二乙苯胺盐酸盐（TSS），2-氨基-5-二乙基氨基甲苯盐酸盐（CD-2）、4-氨基-N-乙基-N-(β-甲磺酰胺乙基)间甲苯胺硫酸盐（CD-3）和4-氨基-N-乙基-N(β-羟乙基)间甲苯胺硫酸盐（CD-4）等，结构式见附录A。

4 方法原理

通常使用的显影剂，大都具有对苯二酚、对氨基酚或对苯二胺类的化学结构，经氧化水解后都能生成对苯二醌。利用溴作为氧化剂，将显影剂类物质氧化成醌类化合物，在酸性介质中，醌类是较强的氧化剂，与碘化钾作用析出单质碘，碘同淀粉作用后呈蓝色，在 570nm 波长处有最大吸收，其吸光度与显影剂类物质浓度符合朗伯-比耳定律，结果以对苯二酚(mg/L)表示（也可以其他主要存在的显影剂表示）。

以米吐尔为例，被氧化成醌的化学反应式为：



5 干扰和消除

20 μg 以下的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对本方法无干扰。 Cr^{6+} 对本方法有较大干扰，当水样中含有 Cr^{6+} 而影响测定时，可用 NaNO_2 将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ，用过量的尿素去除多余的 NaNO_2 对本实验的干扰，即可达到消除铬离子干扰的目的。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂。实验用水符合 GB/T 6682，三级。

6.1 磷酸溶液：1+1。

6.2 盐酸： $\rho(\text{HCl}) = 1.19\text{g/ml}$ ，优级纯。

6.3 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 6\text{mol/L}$ 。

6.4 溴酸钾-溴化钾溶液： $c(1/6\text{KBrO}_3\text{-KBr}) = 0.1\text{mol/L}$ 。

称取 2.8g 溴酸钾和 4.0g 溴化钾溶于水，溶解后移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至标线，贮存于棕色试剂瓶中。

6.5 饱和氯化钠溶液： $\omega(\text{NaCl}) = 40\%$ 。

称取 40g 氯化钠，溶于 100ml 蒸馏水中。

6.6 溴化钾溶液： $\omega(\text{KBr}) = 20\%$ 。

称取 20g 溴化钾，溶解于水，稀释至 100ml。

6.7 苯酚溶液： $\omega(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}) = 5\%$ 。

称取 5g 无色苯酚，溶解于水，稀释至 100ml，置冰箱内保存。

6.8 碘化钾溶液： $\omega(\text{KI}) = 5\%$ 。

称取 5g 碘化钾，溶解于水，稀释至 100ml，贮存于棕色试剂瓶中，临用现配，放暗处保存。

6.9 淀粉溶液： $\omega[(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n] = 0.2\%$ 。

称取 1g 可溶性淀粉，加少量水搅匀，注入沸腾的 500ml 水中，继续煮沸 5min，冷却后，置冰箱内保存。夏季可加水杨酸 0.2g。

6.10 亚硝酸钠溶液： $\omega(\text{NaNO}_2)=10\%$ 。

称取 10g 亚硝酸钠，溶解于水，稀释至 100ml。

6.11 尿素溶液： $\omega[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]=20\%$ 。

称取 20g 尿素，溶解于水，稀释至 100ml。

6.12 标准贮备溶液： $c=0.0100\text{mol/L}$ 。

准确称取对苯二酚(分子量为 110.11)0.2760g, 如果是照相级米吐尔(分子量为 344.40)可称取 0.8610g, 照相级 TSS (分子量为 262.33) 可称取 0.6560g, (或根据使用药品的分子量及纯度另行计算), 溶于 25ml 的 6 mol/L 盐酸溶液 (6.3) 中, 移入 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 贮于棕色试剂瓶中, 此对苯二酚溶液浓度为 0.0100mol/L。

6.13 标准中间液： $c=0.25\text{mmol/L}$ 。

取标准贮备溶液 (6.12) 25.00ml 于 1000ml 容量瓶中, 加水稀释至标线, 贮于棕色试剂瓶中, 此对苯二酚溶液浓度为 0.25mmol/L。

6.14 标准使用液： $c=0.025\text{mmol/L}$ 。

取标准中间液 (6.13) 25.00ml 于 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 贮于棕色试剂瓶中, 此对苯二酚溶液浓度为 0.025mmol/L。

7 仪器和设备

7.1 可见分光光度计：配有光程为 20mm 的比色皿。

7.2 恒温水浴锅。

7.3 具塞比色管：50ml。

8 样品

8.1 样品的采集

显影剂不稳定, 易被氧化成醌类化合物。采样充满棕色磨口玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶中, 并避免光、热和剧烈振动。

8.2 样品的保存

取样后应立即分析, 否则应按 1000 mL 样品中加入 0.1g 硫代硫酸钠的比例加入硫代硫酸钠保护剂, 阻滞显影剂自动氧化和延缓空气氧化作用, 于 0~4°C 保存, 不得超过 48h。

9 分析步骤

9.1 校准曲线的绘制

9.1.1 取 6 支 50ml 具塞比色管，按表 1 配制校准系列。

表 1 显影剂校准系列

管号	0	1	2	3	4	5
显影剂对苯二酚标准使用液, ml	0.00	4.00	8.00	12.0	16.00	20.00
彩色显影剂对苯二酚含量, μmol	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

加入适量水，使各比色管中大约为 20ml 溶液。

9.1.2 向各管中加入磷酸溶液(6.1)2.0ml，饱和氯化钠溶液(6.5)5.0ml。

9.1.3 在通风橱中加入溴酸钾-溴化钾溶液(6.4)2.0ml，尽可能不要沾在管壁上，用极少量的水冲洗管壁，盖塞，并摇匀。溶液应是浅黄色。在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅内放置 15min。

9.1.4 向各管中加入溴化钾溶液(6.6)2.0ml，沿管壁周围加入比色管中，盖塞，摇匀后放在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 水浴锅中 5~10min。

9.1.5 快速加入苯酚溶液(6.7)1.0ml，立即摇匀，使溴的颜色退去。放自来水中降温 3min。

注：如慢慢加入则易生成白色沉淀，无法比色。

9.1.6 向各管中加入新配制的碘化钾溶液(6.8)2.0ml，冲洗瓶壁，放入暗柜 5min。

9.1.7 吸取淀粉溶液(6.9)10.0ml，加入比色管中，用水稀释至刻度，加盖摇匀后，放暗柜中 20min。

注：水浴温度和每步骤反应时间要准确控制。

9.1.8 将发色试液分别放入 20mm 比色皿中，于波长 570nm 处，以水为参比，测量吸光度，以吸光度对对苯二酚含量 (μmol)，绘制校准曲线。

9.2 样品测定

9.2.1 无 Cr^{6+} 水样的测定

9.2.1.1 样品测定

取水样适量（小于 20.0ml）放入 50mL 比色管中，并加水至 20.0ml，向管中加入磷酸溶液(6.1)2.0ml，饱和氯化钠溶液(6.5)5.0ml，以下按绘制校准曲线步骤进行，测出样品的吸光度，扣除空白试验（9.2.1.2）吸光度后，在校准曲线上查出 50ml 比色管中所含显影剂及其氧化物总量的微摩尔数。

9.2.1.2 空白试验

于一个 50mL 比色管中加 20.0mL 水代替水样，按 9.2.1.1 相同步骤进行测定。

9.2.2 含铬离子水样的测定

9.2.2.1 样品测定

准确取适量含 Cr^{6+} 的水样 (1.00~20.0ml), 放入 50 ml 比色管中, 加水至 20.0ml, 向管中加入磷酸溶液(6.1) 2.0 ml, 再加入 3 滴亚硝酸钠溶液(6.10), 充分振荡, 放入 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中 15min, 再加入尿素溶液(6.11) 2.0ml, 充分振荡, 放入 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 水浴锅中 10min。以下操作按绘制校准曲线步骤进行, 测出吸光度, 扣除空白试验(9.2.2.2) 的吸光度后, 在校准曲线上查出 50ml 比色管中所含显影剂及其氧化物总量的微摩尔数。

9.2.2.2 空白试验

于一个 50mL 比色管中加 20.0mL 水代替水样, 按 9.2.2.1 相同步骤进行测定。

10 结果计算

水样中显影剂及其氧化物总量 ρ (以对苯二酚计) 按照公式 (1) 计算

$$\rho = \frac{m \times 110}{V} \quad (1)$$

式中: ρ —试样中显影剂及其氧化物总量, mg/L;

m —根据校准曲线计算出 50 ml 比色管中显影剂及其氧化物总量, μmol ;

V —试样体积, ml;

110—对苯二酚的摩尔质量 (g/mol)。

11 注意事项

11.1 电影和洗印部门加工彩色和黑白片, 排放的废水中主要成份是显影剂及其氧化物, 主要有对苯二酚 (氢醌)、米吐尔 (对甲氨基苯酚硫酸盐)、CD-2(2-氨基-5-二乙基氨基甲苯盐酸盐)、CD-3[4-氨基-N-乙基-N-(β -甲磺酰胺乙基)间甲苯胺硫酸盐]、CD-4[4-氨基-N-乙基-N(β -羟乙基)间甲苯胺硫酸盐]、TSS(对氨基二乙苯胺盐酸盐)等, 属苯胺和苯二胺类衍生物, 具有中等毒性。

11.2 应用碘量法测出的显影剂类物质包括带有生色团和助色团的一类有机物, 即包括苯酚、苯胺类及其氧化物苯醌类的物质。

11.3 由于六价铬干扰测定, 故应避免用硫酸-铬酸洗液洗涤采样容器和玻璃器皿。

11.4 用过的比色皿及比色管应及时用酸洗涤, 否则蓝色难于洗净。具塞比色管用 (1+1) 盐酸溶液洗涤, 比色皿用 (1+4) 盐酸溶液加 1/3 体积乙醇的混合液洗涤。

11.5 加入溴酸钾-溴化钾后, 应用蒸馏水冲洗容量瓶壁, 否则残留溴酸钾与碘化钾作用生成碘, 使吸光度增加。

11.6 由于被测物质遇光不稳定，因此所有操作步骤应避光操作。

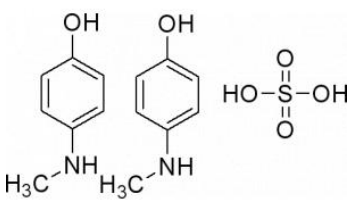

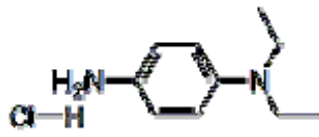
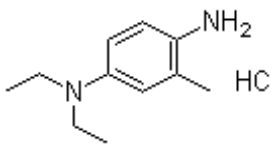
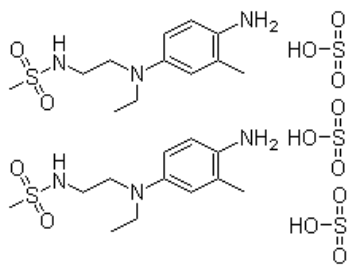
附录 A

(资料性附录)

常用的黑白和彩色显影剂的种类和化学结构式

常用的黑白和彩色显影剂的种类和化学结构式见表 A.1。

表 A.1 常用的黑白和彩色显影剂的种类和化学结构式一览表

显影剂	名称	别名	分子式	分子量	化学结构式
黑白显影剂	对氨基苯酚硫酸盐	米吐尔	$C_7H_{11}NO_5S$	221.23	
	氢醌	对苯二酚	$C_6H_6O_2$	110.11	
彩色显影剂	对氨基二乙苯胺盐酸盐	TSS	$C_{10}H_{16}N_2 \cdot HCl$	262.33	
	2-氨基-5-二乙基氨基甲苯盐酸盐	CD-2	$C_{11}H_{18}N_2 \cdot HCl$	214.74	
	4-氨基-N-乙基-N-(β-甲磺酰胺乙基)间甲苯胺硫酸盐	CD-3	$2(C_{12}H_{21}N_3O_2S) \cdot 3(H_2SO_4) \cdot 2(H_2O)$	873.01	
	4-氨基-N-乙基-N-(β-羟乙基)间甲苯胺硫酸盐	CD-4	$C_{11}H_{18}N_2O \cdot H_2S$ O_4	292.35	