

中华人民共和国国家标准

水质 甲醛的测定
乙酰丙酮分光光度法

GB 13197—91

Water quality—Determination of formaldehyde—
Acetylacetone spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定水中甲醛的乙酰丙酮分光光度法。

本标准适用于地表水和工业废水,印染废水不适用。

水样中乙醛含量大于 3 mg/L,丙醛、丁醛、丙烯醛等分别大于 5 mg/L 时干扰测定。

试样体积为 25.0mL,比色皿光程为 10 mm 时,甲醛的最低检出浓度为 0.05 mg/L,测定上限为 3.20 mg/L。

2 原理

在过量铵盐存在下,甲醛与乙酰丙酮生成黄色化合物,于 414 nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外,均应为符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

3.1 硫酸(H_2SO_4): $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

3.2 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH})=1\text{ mol/L}$ 。

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

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

3.5 碘溶液: $c(1/2\text{I}_2)\approx 0.05\text{ mol/L}$ 。

称取 6.35 g 纯碘和 20 g 碘化钾,先溶于少量水,然后再用水稀释至 1 000 mL。

3.6 乙酰丙酮溶液:将 50 g 乙酸铵、6 mL 冰乙酸及 0.5 mL 乙酰丙酮试剂溶于 100 mL 水中。此溶液在冰箱内保存至少可稳定一个月。

3.7 重铬酸钾标准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.0500\text{ mol/L}$ 。

准确称取在 110~130 °C 烘 2 h,并冷至室温的重铬酸钾 2.4516 g,用水溶解后移入 1 000mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O})\approx 0.05\text{ mol/L}$ 。

称取 12.5 g 硫代硫酸钠溶于煮沸并放冷的水中,稀释至 1 000mL。加入 0.4 g 氢氧化钠,贮于棕色瓶内,使用前用重铬酸钾标准溶液标定,其标定方法如下:

于 250mL 碘量瓶内,加入约 1g 碘化钾及 50mL 水,加入 20.0mL 重铬酸钾标准溶液(3.7),5 mL 硫酸溶液(3.4),混匀,于暗处放置 5 min。用硫代硫酸钠溶液滴定,待滴定至溶液呈淡黄色时,加入 1 mL 淀粉指示剂(3.10),继续滴定至蓝色刚好退去,记下用量(V_1)。

硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度(mol/L),由式(1)计算:

国家环境保护局 1991-08-31 批准

1992-06-01 实施

GB 13197—91

$$c_1 = \frac{c_2 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中: c_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度, mol/L;

c_2 ——重铬酸钾标准溶液浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积, mL;

V_2 ——取用重铬酸钾标准溶液体积, mL。

3.9 甲醛(HCHO)标准溶液:

3.9.1 甲醛贮备液的配制与标定:

吸取 2.8 mL 甲醛溶液(内含甲醛 36%~38%), 用水稀释至 1 000 mL, 摇匀。此标准溶液每毫升约含 1 mg 甲醛。将配制好的溶液置冰箱 4 ℃ 内可保存半年。

吸取 20.0 mL 甲醛标准贮备液于 250 mL 碘量瓶中, 加入 50.0 mL 碘溶液(3.5), 15 mL 氢氧化钠溶液(3.2), 混匀, 放置 15 min。加 20 mL 硫酸溶液(3.3), 混匀, 再放置 15 min。以硫代硫酸钠溶液(3.8)进行滴定, 滴至溶液呈淡黄色时, 加 1 mL 淀粉指示剂(3.10), 继续滴定至蓝色刚好褪去, 记下用量(V)。

同时, 另取 20.0 mL 水代替甲醛贮备液(3.9.1)按同法进行空白试验, 记下硫代硫酸钠溶液用量(V_0)。

甲醛标准贮备液的浓度(mg/mL), 由式(2)计算:

$$c = \frac{(V_0 - V) \cdot c_1 \times 15 \times 1\,000}{20.0} \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液体积, mL;

V ——标定甲醛贮备液消耗硫代硫酸钠溶液体积, mL;

c_1 ——硫代硫酸钠溶液浓度, mol/L;

15——甲醛(1/2 HCHO)的摩尔质量, g/mol。

3.9.2 甲醛标准使用溶液:

在容量瓶中将甲醛标准贮备液逐级用水稀释成每毫升含 10.0 μg 甲醛的标准使用溶液。使用时当天配制。

3.10 淀粉指示剂: 1%(m/m)。

4 仪器

一般实验室常用仪器及

4.1 500 mL 全玻璃蒸馏器。

4.2 25 mL 具塞刻度管。

4.3 分光光度计。

5 采样和样品

样品采集于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中, 采后尽快送实验室进行化验, 否则, 需在每升样品中加入 1 mL 浓硫酸(3.1), 使样品的 pH ≤ 2, 并在 24 h 内化验。

6 分析步骤

6.1 样品预处理

6.1.1 无色、不浑浊的清洁地表水调至中性后, 可直接测定。

6.1.2 受污染的地表水和工业废水按下述方法进行蒸馏:

取 100 mL 试样于蒸馏瓶(4.1)内, 另外加 15 mL 水, 加 3~5 mL 浓硫酸(3.1)及数粒玻璃珠; 用

GB 13197—91

100 mL 容量瓶接收馏出液。打开冷凝水,加热,待蒸出近 100 mL 的馏出液时,停止蒸馏,取下接收瓶,用水稀释至标线。

注:①在试样预蒸馏时,向试样中加 15 mL 水,为的是防止有机物含量高的水样在蒸至最后时,有机物在硫酸介质中发生炭化现象而影响甲醛的测定。

②对某些不适于在酸性条件蒸馏的特殊水样,例如含氰化物较高的废水或某些染料废水等,可用氢氧化钠溶液(3.2)先将水样调至弱碱性(pH=8 左右),再进行蒸馏。

6.2 测定

6.2.1 吸取适量试样(含甲醛在 80 μg 以内,体积不超过 25 mL)于 25 mL 具塞刻度管中,用水稀释至标线。加入 2.5 mL 乙酰丙酮溶液(3.6),摇匀。于 45~60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 30 min,取出冷却。

6.2.2 用 10 mm 比色皿,在波长 414 nm 处,以水为参比测量吸光度,减去空白试验所测得的吸光度,从校准曲线(6.4)上查出试样中甲醛的含量。

6.3 空白试验

用 25 mL 水代替试样,按 6.2 条相同步骤进行平行操作。

6.4 校准曲线的绘制

取数支 25 mL 具塞刻度管,分别加入 0.00,0.50,1.00,3.00,5.00,8.00 mL 甲醛标准使用溶液(3.9.2),加水至 25 mL。按步骤 6.2.1 显色,按 6.2.2 进行分光光度测定。在扣除空白试验的吸光度后,以吸光度和对应的甲醛含量绘制校准曲线。

7 分析结果的表述

甲醛含量 $c(\text{mg/L})$ 按式(3)计算:

$$c = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (3)$$

式中: m ——从校准曲线上查得试样中的甲醛含量, μg ;

V ——试样的体积, mL。

8 精密度与准确度

七个实验室测定了三个不同浓度水平的统一分发水样,甲醛含量分别为:0.35,1.15,11.4 mg/L 。

8.1 重复性

实验室内相对标准偏差分别为:3.7%,1.3%,4.4%。

8.2 再现性

实验室间相对标准偏差分别为:11%,6.9%,7.9%。

8.3 准确度

各实验室对甲醛测定的平均回收率分别为:98.5%,92.3%,101%。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由北京市环境保护监测中心负责起草。

本标准主要起草人董淑英。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。