

HZ-HJ-SZ-0150

水质—甲醛的测定—变色酸光度法

1 范围

本方法的最低检出浓度为 0.1mg/L 甲醛；测定上限为 3.33mg/L 甲醛。

水样中丙醛、丁醛、乙二醛等无干扰，甲醇在 100mg/L 时未见干扰。当苯酚含量大于 5mg/L；乙醛含量大于 0.5mg/L 时，对显色有影响。铜(II)对测定有影响，样品经预蒸馏后可消除干扰。

2 原理

在酸性条件下，甲醛与变色酸生成紫红色化合物，该有色化合物的最大吸收波长区间为 560~575nm，本法采用 570nm。在显色条件下表观摩尔吸光系数为 $2.1 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

3 试剂

3.1 硫酸($\rho = 1.84\text{g/mL}$)。

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 变色酸溶液，20g/L。称取 2g 变色酸溶于水，稀释至 100mL。临用前现配。该溶液的透光率应在 90% 以上，当不能达到此要求时，需按下述方法进行纯化，取 10g 变色酸粉末溶于 90mL 水中，加入 2~3g 活性炭，过滤。于滤液中加入 10g 左右的氯化钠，于 4℃ 放置过夜，变色酸即吸出。过滤后用乙醇或乙醚洗沉淀 3~5 次，并于 60℃ 以下烘干，备用。

3.6 碘溶液： $c(1/2\text{I}_2) = 0.05 \text{ mol/L}$

称取 6.35g 纯碘和 20g 碘化钾，先溶于少量水，然后再用水稀释至 1000mL。

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℃ 烘 2h，并冷至室温的重铬酸钾 2.4516g，用水溶解后移入 1000mL 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： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.05\text{mol/L}$ 。

称取 12.5g 硫代硫酸钠溶于煮沸并放冷的水中，稀释至 1000mL。加入 0.4g 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)，5mL 硫酸溶液(3.4)，混匀，于暗处放置 5min。用硫代硫酸钠溶液滴定，待滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1mL 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：

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

式中： c_1 一硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度，mol/L；

c_2 一重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L；

V_1 一滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积，mL；

V_2 一取用重铬酸钾溶液标准溶液体积，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 2.8mL 甲醛溶液(内含甲醛 36%~38%)，用水稀释至 1000mL，摇匀。此标准溶液每毫升约含 1mg 甲醛。将配制好的溶液置冰箱 4℃ 内可保存半年。

吸取 20.0mL 甲醛标准贮备液于 250mL 碘量瓶中，加入 50.0mL 碘溶液(3.6)，15mL 氢氧化钠溶液(3.2)，混匀，加塞，放置 15min。加 20mL 硫酸溶液(3.3)，混匀，再放置 15min。以硫代硫酸钠溶液(3.8)进行滴定，滴至溶液呈淡黄色时，加 1mL 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 20.0mL 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：

$$c = \frac{(V_0 - V) \cdot c_1 \times 15 \times 1000}{20.0} \dots\dots\dots(2)$$

式中： V_0 一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 一硫代硫酸钠溶液浓度，mol/L；

15 一甲醛($1/2\text{HCHO}$)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 μ g 甲醛的标准使用溶液。使用时当天配制。

3.10 淀粉指示剂：10g/L。

4 仪器

4.1 分光光度计。

4.2 恒温水浴。

4.3 0~100℃温度计。

4.4 全玻璃蒸馏器，500mL。

5 试样制备

5.1 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 1mL 浓硫酸(3.1)，使样品的 $\text{pH} \leq 2$ ，并在 24h 内化验。

5.2 无色、不浑浊的清洁地表水调至中性后，可直接测定。

5.3 受污染的地表水和工业废水按下述方法进行蒸馏：

取 100mL 试样于蒸馏瓶(4.4)内，另外加 15mL 水，加 3~5mL 浓硫酸(3.1)及数粒玻璃珠，用 100mL 容量瓶接收馏出液。打开冷凝水，加热，待蒸出近 100mL 的馏出液时，停止蒸馏，取下接收瓶，用水稀释至标线。

注：在试样预蒸馏时，向试样中加 15mL 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。

6 操作步骤

6.1 样品测定

6.1.1 显色：取 3.0mL 馏出液于 25mL 比色管中(如甲醛含量高时，可酌情少取样品，补加水至 3mL)。加入变色酸溶液(3.5) 0.5mL，摇匀。沿壁缓缓加入硫酸(3.1) 6.0mL，摇匀。将比色管放入沸水浴中 20min，取出冷却，用水稀释至刻度。

6.1.2 测量：于波长 570nm 处，用 20mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。

以水代替水样，按相同操作步骤进行空白试验，并做空白校正。

6.2 校准曲线的绘制

取数支 25mL 比色管，分别加入甲醛标准使用液 0.00，0.10，0.30，0.50，0.70，1.00mL，补加水至 3mL。以下按样品测定步骤进行显色和测定。

7 结果计算

甲醛含量 c (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 精密度和准确度。

用水配制的含甲醛 1.81mg/L 的统一水样，经六个实验室分析，实验室内相对标准偏差为 1.4% ；实验室间相对偏差为 3.3% ，相对误差为 -0.4% 。

八个实验室用本方法测定化工、木材加工、有机合成、制药、制革、橡胶等多种类型废水中的甲醛，六次平行测定的相对标准偏差范围为 $0.6\sim 9.6\%$ ；加标回收率范围为 $83\sim 110\%$ 。

注意事项：

(1) 浓硫酸的质量和浓度对吸光度有影响，不同批号的浓硫酸有时也会引起吸光度的波动。因此，绘制校准曲线与测定样品应使用同一瓶硫酸。

(2) 在加热条件下显色，有利于显色反应的进行。但在夏季高温季节可不经加热煮沸，利用加入硫酸后放出的热量，在室温下放置（显色） 0.5h ，然后将样品稀释至刻度，冷却后，进行比色测定，并在相同条件下绘制校准曲线。

(3) 本方法中所用的浓硫酸要注意不可被硝酸污染，如浓硫酸中含硝酸，则显色后呈黄色，干扰测定。

9 参考文献

《水和废水监测分析方法》编委会编，水和废水监测分析方法（第三版），pp. 416~417，中国环境科学出版社，北京，1997。