

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 601 -2011

代替GB 13197-91

水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

Water quality—Dertermination of formaldehyde—

Acetylacetone spectrophotometric method

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。

2011-02-10发布

2011-06-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言	i
1 适用范围	1
2 方法原理	1
3 干扰及消除	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	3
6 样 品	3
7 分析步骤	4
8 结果计算	4
9 准确度和精密度	5
10 质量保证与质量控制	5

前 言

为了贯彻《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，保障人民健康，规范水中甲醛的监测方法，制定本标准。

本标准中规定了地表水、地下水和工业废水中甲醛的测定方法。

本标准是对《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》（GB 13197-91）的修订。

本标准首次发布于 1991 年，原标准起草单位为北京市环境保护监测中心。本次为第一次修订。主要修订的内容如下：

- 适用范围增加地下水
- 修订显色条件
- 修订计算公式
- 增加质量保证和质量控制

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1991 年 8 月 31 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》（GB 13197-91）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国船舶重工集团公司第七一八研究所

本标准环境保护部 2011 年 2 月 10 日批准。

本标准自 2011 年 6 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

1 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。

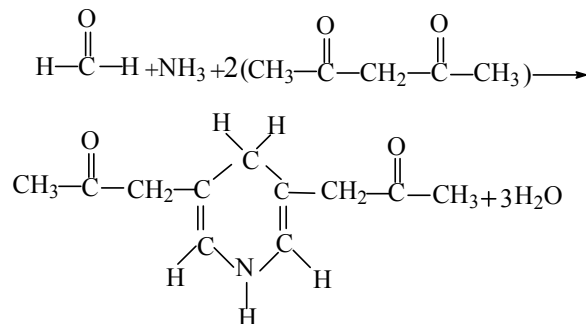
本标准适用于地表水、地下水和工业废水中甲醛的测定，本标准不适用于印染废水。

当试样体积为 25ml，比色皿光程为 10mm，方法检出限为 0.05mg/L，测定范围为 0.20mg/L~3.20mg/L。

2 方法原理

甲醛在过量铵盐存在下，与乙酰丙酮生成黄色的化合物，该有色物质在 414nm 波长处有最大吸收。有色物质在 3h 内吸光度基本不变。

化学反应式为：



3 干扰及消除

水样中乙醛质量浓度小于 3mg/L，丙醛、丁醛、丙烯醛等分别小于 5mg/L 时不干扰测定。此外当甲醇为 20mg/L，苯酚为 50mg/L，游离氰为 1mg/L 时未见干扰。

4 试剂和材料

本标准除另有说明外，所用试剂均应为符合国家标准或专业标准的分析纯试剂，实验用水为蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/ml}$

4.2 氢氧化钠： $c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$

称取 110g 氢氧化钠，溶于 100ml 水中，摇匀，移入聚乙烯容器中，密闭放置至溶液清亮。量取上层清液 54ml，用水稀释至 1000ml，混匀。

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

量取硫酸（4.1）30ml，缓缓注入 1000ml 水中，冷却，混匀。

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

量取硫酸（4.1）180ml，缓缓注入 850ml 水中，冷却，混匀。

4.5 碘溶液: $c(1/2I_2) \approx 0.05 \text{ mol/L}$

称取6.35g纯碘和20g碘化钾,先溶于少量水,然后用水稀释至1000ml。碘溶液应保存在带塞的棕色瓶中,并放置在暗处。

4.6 乙酰丙酮溶液:

将 50g 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)、6ml 冰乙酸 (CH_3COOH) 及 0.5ml 乙酰丙酮 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) 试剂溶于 100ml 水中。此溶液在 4℃ 冷藏可稳定保存一个月。

注:乙酰丙酮的纯度对空白试验吸光度有影响。乙酰丙酮应当无色透明,必要时需进行蒸馏精制。

4.7 重铬酸钾基准溶液: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0500 \text{ mol/L}$

准确称取在 110℃~130℃ 烘 2h 并冷却至室温的基准重铬酸钾 2.4516g,用水溶解后移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

4.8 淀粉指示剂: $\rho = 10 \text{ g/L}$

称取 1g 淀粉,加 5ml 水使其成糊状,在搅拌下将糊状物加到 90ml 沸腾的水中,煮沸 1min~2min,冷却,稀释至 100ml。临用现配。

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

称取12.5g硫代硫酸钠溶于煮沸并冷却后的水中,稀释至1000ml。加入0.4g氢氧化钠,贮于棕色瓶内,放置2周后过滤,使用前用重铬酸钾基准溶液(4.7)标定。其标定方法如下:

于 250ml 碘量瓶内,加入约 1g 碘化钾 (KI) 及 50ml 的水,加入 20.00ml 重铬酸钾基准溶液 (4.7),加入 5ml 硫酸溶液 (4.4),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 (4.8),继续滴定至蓝色刚好褪去,记下用量 (V_1)。

硫代硫酸钠标准溶液浓度,由式(1)计算:

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

式中: c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

c_2 ——重铬酸钾基准溶液浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积, ml;

V_2 ——取用重铬酸钾基准溶液体积, ml。

4.10 甲醛标准贮备液: $\rho(\text{HCHO}) \approx 1 \text{ mg/ml}$

配制:吸取2.8ml甲醛试剂(甲醛含量为36%~38%),用水稀释至1000ml,摇匀。配制好的溶液置4℃冷藏可保存半年。临用前标定。

标定:移取20.00ml甲醛标准贮备液于250ml碘量瓶中,加入50.0ml碘溶液(4.5),加入15ml氢氧化钠溶液(4.2)混匀,放置15min。加20ml硫酸溶液(4.3),混匀,再放置15min。以硫代硫酸钠标准溶液(4.9)进行滴定,滴至溶液呈淡黄色时,加1ml淀粉指示剂(4.8),

继续滴定至蓝色刚好褪去，记下用量（ V ）。

同时，另准确移取 20.00ml 水代替甲醛标准贮备液按同法进行空白试验，记下硫代硫酸钠标准溶液用量（ V_0 ）。

甲醛标准贮备液的质量浓度，由式（2）计算：

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(V_0 - V) \times c_1 \times 15.02 \times 1000}{20.00} \quad (2)$$

式中：

$\rho(\text{HCHO})$ ——甲醛标准贮备液的质量浓度，mg/ml；

V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

V ——标定甲醛贮备液消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

15.02——甲醛（ $1/2\text{HCHO}$ ）的摩尔质量，g/mol。

1000——1g 等于 1000mg；

20.00——移取甲醛标准贮备液的体积，ml；

注 1：淀粉溶液应在滴定近终点时加入。

注 2：滴定应在碘量瓶中进行，并应避免阳光照射。滴定时不应过度摇晃。

4.11 甲醛标准使用溶液

在容量瓶中将甲醛标准贮备液（4.10）逐级用水稀释成每毫升含 $10\mu\text{g}$ 甲醛的标准使用溶液。临用时配制。

5 仪器和设备

本标准所用量器除另有说明外均应为符合国家标准的 A 级玻璃量器。

5.1 全玻璃蒸馏器 500ml。

5.2 具塞比色管 25ml。

5.3 恒温水浴。

5.4 分光光度计。

5.5 一般实验室常用仪器。

6 样品

6.1 采集与保存

样品采集于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中，采集时应使水样从瓶口溢出后盖上瓶塞塞紧。采样后在每升样品中加入 1ml 浓硫酸（4.1），使样品的 $\text{pH} \leq 2$ ，并在 24h 内分析。

6.2 试样的制备

6.2.1 无色、不浑浊的清洁地表水和地下水调至中性后，可直接测定。

6.2.2 受污染的地表水、地下水和工业废水按下述方法进行蒸馏。

移取 100.0ml 试样于蒸馏瓶（5.1）内，加 15ml 水，加 3ml~5ml 浓硫酸（4.1）及数粒玻璃珠，用 100ml 容量瓶接收馏出液。待蒸出约 95ml 馏出液时，调节加热温度，降低蒸馏速度，直到馏出液接近 100ml 时，停止蒸馏，取下接收瓶，用水稀释至标线，摇匀备用。

注 1：在试样预蒸馏时，向试样中加入 15ml 水，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。

注 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染料废水、制漆废水等，可用氢氧化钠溶液（4.2）先将水样调至弱碱性（pH=8 左右），进行蒸馏。

7 分析步骤

7.1 校准曲线的绘制

7.1.1 取数支 25ml 具塞比色管，分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、8.00ml 甲醛标准使用溶液（4.11），加水至 25ml。

7.1.2 在上述比色管中分别加入 2.50ml 乙酰丙酮溶液（4.6），摇匀。于（60±2）℃水浴中加热 15min，取出冷却。

7.1.3 用 10mm 比色皿，在波长 414nm 处，以水为参比测量吸光度。

7.1.4 将系列校准液测得的吸光度 A_s 值扣除空白试验的吸光度 A_b 值，得到校正吸光度 A_r ，以校正吸光度 A_r 为纵坐标，以 25ml 校准液中含有的甲醛量 W 为横坐标，绘制校准曲线，或用最小二乘法计算回归方程，得：

$$A_r = bW + a \quad (3)$$

式中：

A_r ——校正吸光度；

W ——甲醛量， μg ；

a ——回归方程的截距；

b ——回归方程的斜率。

7.2 测定

准确移取适量试样（含甲醛在 80 μg 以内，体积不超过 25ml）于 25ml 具塞比色管中，用水稀释至刻度。按 7.1.2、7.1.3 进行测定，减去空白试验所测得的吸光度，从校准曲线（7.1.4）上查出试样中的甲醛量或利用回归方程计算甲醛量。

7.3 空白试验

用 25.00ml 水代替试样，按 7.2 条相同步骤进行平行操作。

8 结果计算

样品中甲醛质量浓度 ρ 按式（4）计算：

$$\rho = \frac{W}{V} \quad (4)$$

式中:

ρ ——样品中甲醛质量浓度, mg/L;

W ——从校准曲线(7.1.4)上查得或利用方程(3)计算的甲醛量, μg ;

V ——试样的体积, ml。

9 精密度和准确度

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

9.1 重复性

实验室内相对标准偏差分别为: 3.7%, 1.3%, 5.4%。

9.2 再现性

实验室间相对标准偏差分别为: 11%, 6.9%, 7.9%。

9.3 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%。

10 质量保证与质量控制

10.1 空白试验

每批样品分析需至少做一个全程序空白, 要求空白值不得超过方法检出限。

条件允许时, 采集现场空白样作为现场样的质量控制样, 评价采样过程环境、运输对水样的影响。

10.2 校准

10.2.1 校准曲线回归方程的相关系数 $r \geq 0.999$ 。

10.2.2 每批样品应带一个中间校核点, 中间校核点测定值与校准曲线相应点浓度的相对偏差应不超过 10%。

10.3 平行分析

每批样品应至少做一次平行样品分析, 平行样品分析结果相对允许差小于 20%。

10.4 样品加标回收

加标浓度为原样品浓度的 0.5 倍~2 倍, 加标后的总浓度不超过方法的测定上限浓度值, 加标回收率应在 80%~120%之间。