

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—Determination of formaldehyde
—Acetylacetone spectrophotometric method

2011-02-10 发布

2011-06-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国国家环境保护标准
水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法
HJ 601—2011

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京东城区广渠门内大街 16 号)
网址: <http://www.cesp.com.cn>

电话: 010-67112738

北京市联华印刷厂印刷

版权所有 违者必究

*

2011 年 4 月第 1 版 开本 880×1230 1/16

2011 年 4 月第 1 次印刷 印张 1

字数 40 千字

统一书号: 135111·150

定价: 15.00 元

中华人民共和国环境保护部 公 告

2011 年 第 9 号

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范环境监测工作，现批准《水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》等九项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法（HJ 597—2011）；
- 二、水质 梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法（HJ 598—2011）；
- 三、水质 梯恩梯的测定 N-氯代十六烷基吡啶-亚硫酸钠分光光度法（HJ 599—2011）；
- 四、水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法（HJ 600—2011）；
- 五、水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法（HJ 601—2011）；
- 六、水质 钡的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 602—2011）；
- 七、水质 钡的测定 火焰原子吸收分光光度法（HJ 603—2011）；
- 八、环境空气 总烃的测定 气相色谱法（HJ 604—2011）；
- 九、土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法（HJ 605—2011）。

以上标准自 2011 年 6 月 1 日起实施，由中国环境科学出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

自以上标准实施之日起，由原国家环境保护局批准、发布的下述七项国家环境保护标准废止，标准名称、编号如下：

- 一、水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法（GB 7468—87）；
- 二、水质 梯恩梯的测定 亚硫酸钠分光光度法（GB/T 13905—92）；
- 三、水质 梯恩梯的测定 分光光度法（GB/T 13903—92）；
- 四、水质 梯恩梯、黑索今、地恩梯的测定 气相色谱法（GB/T 13904—92）；
- 五、水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法（GB 13197—91）；
- 六、水质 钡的测定 原子吸收分光光度法（GB/T 15506—1995）；
- 七、环境空气 总烃的测定 气相色谱法（GB/T 15263—94）。

特此公告。

2011 年 2 月 10 日

目 次

前 言..... iv

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..... 3

8 结果计算..... 4

9 精密度和准确度..... 4

10 质量保证与质量控制..... 5

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。

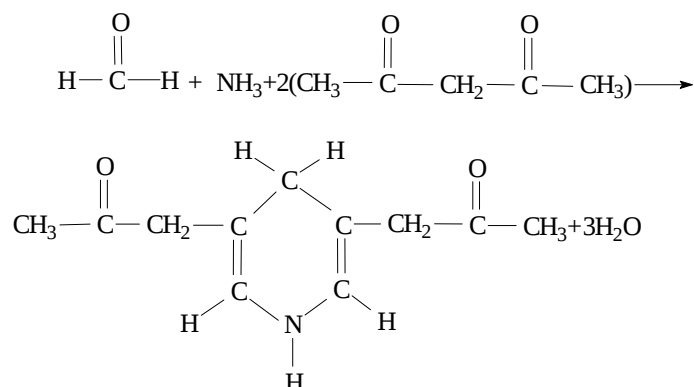
本标准适用于地表水、地下水和工业废水中甲醛的测定，本标准不适用于印染废水。

当试样体积为 25 ml，比色皿光程为 10 mm，方法检出限为 0.05 mg/L，测定范围为 0.20~3.20 mg/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 414 nm 波长处有最大吸收。有色物质在 3 h 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 3 mg/L，丙醛、丁醛、丙烯醛等分别小于 5 mg/L 时不干扰测定。此外当甲醇为 20 mg/L，苯酚为 50 mg/L，游离氰为 1 mg/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 110 g 氢氧化钠，溶于 100 ml 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 54 ml，用水稀释至 1 000 ml，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）30 ml，缓缓注入 1 000 ml 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) 180 ml, 缓缓注入 850 ml 水中, 冷却, 混匀。

4.5 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, 然后用水稀释至 1 000 ml。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 50 g 乙酸铵 ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)、6 ml 冰乙酸 (CH_3COOH) 及 0.5 ml 乙酰丙酮 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) 试剂溶于 100 ml 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: $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.050 0 \text{ mol/L}$ 。

准确称取在 110~130℃ 烘 2 h 并冷却至室温的基准重铬酸钾 2.451 6 g, 用水溶解后移入 1 000 ml 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 1 g 淀粉, 加 5 ml 水使其成糊状, 在搅拌下将糊状物加到 90 ml 沸腾的水中, 煮沸 1~2 min, 冷却, 稀释至 100 ml。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 12.5 g 硫代硫酸钠溶于煮沸并冷却后的水中, 稀释至 1 000 ml。加入 0.4 g 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 250 ml 碘量瓶内, 加入约 1 g 碘化钾 (KI) 及 50 ml 的水, 加入 20.00 ml 重铬酸钾基准溶液 (4.7), 加入 5 ml 硫酸溶液 (4.4), 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 (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 2.8 ml 甲醛试剂 (甲醛含量为 36%~38%), 用水稀释至 1 000 ml, 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 20.00 ml 甲醛标准贮备液于 250 ml 碘量瓶中, 加入 50.0 ml 碘溶液 (4.5), 加入 15 ml 氢氧化钠溶液 (4.2) 混匀, 放置 15 min。加 20 ml 硫酸溶液 (4.3), 混匀, 再放置 15 min。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 1 ml 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 20.00 ml 水代替甲醛标准贮备液按同样方法进行空白试验, 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:

$$\rho(\text{HCHO}) = \frac{(V_0 - V) \times c_1 \times 15.02 \times 1\,000}{20.00} \quad (2)$$

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;

1 000——1 g 等于 1 000 mg;

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 500 ml。

5.2 具塞比色管 25 ml。

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 1 ml 浓硫酸 (4.1), 使样品的 $\text{pH} \leq 2$, 并在 24 h 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 100.0 ml 试样于蒸馏瓶 (5.1) 内, 加 15 ml 水, 加 3~5 ml 浓硫酸 (4.1) 及数粒玻璃珠, 用 100 ml 容量瓶接收馏出液。待蒸出约 95 ml 馏出液时, 调节加热温度, 降低蒸馏速度, 直到馏出液接近 100 ml 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 15 ml 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 ($\text{pH}=8$ 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 25 ml 具塞比色管, 分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、8.00 ml 甲醛标准使用溶液 (4.11),

HJ 601—2011

加水至 25 ml。

7.1.2 在上述比色管中分别加入 2.50 ml 乙酰丙酮溶液 (4.6)，摇匀。于 $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ 水浴中加热 15 min，取出冷却。

7.1.3 用 10 mm 比色皿，在波长 414 nm 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 25 ml 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 25 ml）于 25 ml 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 25.00 ml 水代替试样，按 7.2 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 0.35、1.15、11.4 mg/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试验，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0.5~2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%。
