

F-HZ-HJ-DQ-0033**环境空气—甲醛的测定—乙酰丙酮分光光度法 (2)****1 范围**

本方法规定了测定工业废气和环境空气中甲醛的乙酰丙酮分光光度法。

本方法适用于树脂制造、涂料、人造纤维、塑料、橡胶、染料、制药、油漆、制革等行业的排放废气，以及作医药消毒、防腐、熏蒸时产生的甲醛蒸气测定。

在采样体积为 0.5~10.0L 时，测定范围为 0.5~800mg/m³。

当甲醛浓度为 20μg/10mL 时，共存 8mg 苯酚 (400 倍)，10mg 乙醛 (500 倍)，600mg 铵离子 (30000 倍) 无干扰影响；共存 SO₂，小于 20μg，NO_x 小于 50μg，甲醛回收率不低于 95%。

2 原理

甲醛气体经水吸收后，在 pH=6 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液中，与乙酰丙酮作用，在沸水浴条件下，迅速生成稳定的黄色化合物，在波长 413nm 处测定。

3 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和按 3.1 条制备的水。

3.1 不含有机物的蒸馏水。加少量高锰酸钾的碱性溶液于水中再行蒸馏即得（在整个蒸馏过程中水应始终保持红色，否则应随时补加高锰酸钾）。

3.2 吸收液：不含有机物的重蒸馏水（3.1）。

3.3 乙酸铵 (NH₄CH₃COO)。

3.4 冰乙酸 (CH₃COOH): ρ=1.055。

3.5 乙酰丙酮 (C₅H₈O₂): ρ=0.975。

3.5.1 乙酰丙酮溶液：0.25% (V/V)，称 25g 乙酸铵（3.3），加少量水溶解，加 3mL 冰乙酸（3.4）及 0.25mL 新蒸馏的乙酰丙酮（3.5），混匀再加水至 100mL，调整 pH=6.0，此溶液于 2~5°C 贮存，可稳定一个月。

3.6 盐酸 (HCl) 溶液；ρ=1.19 (1+5)。

3.7 氢氧化钠 (NaOH) 溶液：30g/100mL。

3.8 碘 (I₂)。

3.8.1 碘 (I₂) 溶液：c (I₂) = 0.1mol/L，称 40g 碘化钾（3.9）溶于 10mL 水，加入 12.7g 碘（3.8），溶解后移入 1000mL 容量瓶，用水稀释定容。

3.9 碘化钾 (KI)。

3.9.1 碘化钾 (KI) 溶液：10g/100mL。

3.10 碘酸钾 (KIO₃) 溶液 c (1/6KIO₃) = 0.1000mol/L，称 3.567g 经 110°C 干燥 2h 的碘酸钾（优级纯）溶于水，于 1000mL 容量瓶稀释定容。

3.11 淀粉溶液：1g/100mL，称 1g 淀粉，用少量水调成糊状，倒入 100mL 沸水中，呈透明溶液，临用时配制。

3.12 硫代硫酸钠溶液：c (Na₂S₂O₃) = 0.1mol/L 称取 25g 硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) 和 2g 碳酸钠 (Na₂CO₃) 溶解于 1000mL 新煮沸但已冷却的水中，贮于棕色试剂瓶中，放一周后过滤，并标定其浓度。

3.12.1 硫代硫酸钠溶液标定：吸取 0.1000mol/L 碘酸钾标准溶液（3.10）25.0mL 置于 250mL 碘量瓶中，加 40mL 新煮沸但已冷却的水，加 10g/100mL 碘化钾溶液（3.9.1）10mL，再加 (1+5) 盐酸溶液（3.6）10mL，立即盖好瓶塞，混匀，在暗处静置 5min 后，用硫代硫酸钠溶液（3.12）滴定至淡黄色，加 1mL 淀粉溶液（3.11）继续滴定至蓝色刚刚褪去。

硫代硫酸钠溶液浓度 C (Na₂S₂O₃) (mol/L) 按下式计算。

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{0.1 \times 25.0}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

式中： $V_{Na_2S_2O_3}$ ——滴定消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值，mL。

3.13 甲醛 (HCHO) 溶液：含甲醛 36%~38%。

3.13.1 甲醛标准储备液：取 10mL 甲醛溶液（3.13）置于 500ml 容量瓶中，用水稀释定容。

3.13.2 甲醛标准储备液的标定：吸取 5.0mL 甲醛标准储备液（3.13.1）置于 250mL 碘量瓶中，加 0.1mol/L 碘溶液（3.8.1）30.0mL，立即逐滴地加入 30g/100mL 氢氧化钠溶液（3.7）至颜色褪到淡黄色为止（大约 0.7mL）。静置 10min，加（1+5）盐酸溶液（3.6）5mL 酸化，（空白滴定时需多加 2mL），在暗处静置 10min，加入 100mL 新煮沸但已冷却的水，用标定好的硫代硫酸钠溶液（3.12）滴定至淡黄色，加入新配制的 1g/100mL 淀粉指示剂（3.11）1ml，继续滴定至蓝色刚刚消失为终点。同时进行空白测定。按下式计算甲醛标准储备液浓度。

$$\text{甲醛 (mg/ml)} = \frac{(V_1 - V_2) \times c_{Na_2S_2O_3} \times 15.0}{5.0}$$

式中： V_1 ——空白消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值，mL；

V_2 ——标定甲醛消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值，mL；

$c_{Na_2S_2O_3}$ ——硫代硫酸钠溶液浓度，mol/L；

15.0——甲醛 (1/2HCHO) 摩尔质量；

5.0——甲醛标准储备液取样体积，mL。

3.13.3 甲醛标准使用溶液

用水（3.1）将甲醛标准储备液（3.13.1）稀释成 5.00μg/mL 甲醛标准使用液，2~5℃贮存，可稳定一周。

4 仪器

4.1 采样器：流量范围为 0.2~1.0L/min 的空气采样器（备有流量测量装置）。

4.2 皂膜流量计。

4.3 多孔玻板吸收管：50mL 或 125mL、采样流量 0.5L/min 时，阻力为 6.7±0.7kPa，单管吸收效率大于 99%。

4.4 具塞比色管：25mL，具 10mL、25mL 刻度，经校正。

4.5 分光光度计：附 1cm 吸收池。

4.6 标准皮托管：具校正系数。

4.7 倾斜式微压计。

4.8 采样引气管：聚四氟乙烯管，内径 6~7mm，引气管前端带有玻璃纤维滤料。

4.9 空盒气压表。

4.10 水银温度计：0~100℃。

4.11 pH 酸度计。

4.12 水浴锅。

5 采样

5.1 样品的采集

采样系统由采样引气管（4.8），采样吸收管（4.3）和空气采样器（4.1）串联组成。吸收管体积为 50mL 或 125mL，吸收液（3.2）装液量分别为 20mL 或 50mL，以 0.5~1.0L/min 的流量，采气 5~20min。

5.2 样品的保存

采集好的样品于 2~5℃ 贮存，2 天内分析完毕，以防止甲醛被氧化。

5.3 采样体积的校准

5.3.1 流量校准

在采样时用皂膜流量计（4.2）对空气采样器（4.1）进行流量校准。

采样体积 V_m (L) 按下式计算。

$$V_m = Q_r \times n$$

式中： Q_r —— 经校准后的流量， L/min；

n —— 采样时间， min。

5.3.2 压力测量

连接标准皮托管（4.6）和倾斜式微压计（4.7）进行压力测量，空气采样用空盒气压表（4.9）进行气压读数，废气或空气压力以 P_m (kPa) 表示。

5.3.3 温度测量

用水银温度计（4.10）测量管道废气或空气温度，以 t_m (°C) 表示。

5.3.4 体积校准

采气标准状态体积 V_{nd} (L) 按下式计算。

$$V_{nd} = V_m \times 2.694 \times \frac{101.325 + P_m}{273 + t_m}$$

式中： V_m —— 废气或空气采样体积， L；

P_m —— 废气或空气压力， kPa；

t_m —— 废气或空气温度， °C；

V_{nd} —— 所采废气或空气标准状态体积， (0°C, 101.325kPa) L。

6 操作步骤

6.1 校准曲线的绘制

取 7 支 25mL 具塞比色管（4.4）按下表配制标准色列：

管号	0	1	2	3	4	5	6
甲醛 (5.00μg/mL), mL	0	0.2	0.8	2.0	4.0	6.0	7.0
甲醛, μg	0	1.0	4.5	10.0	20.0	30.0	35.0

于上述标准系列中，用水稀释定容至 10.0mL 刻线，加 0.25% 乙酰丙酮溶液（3.5.1）2.0mL，混匀，置于沸水浴加热 3min，取出冷却至室温，用 1cm 吸收池，以水为参比，于波长 413nm 处测定吸光度。将上述系列标准溶液测得的吸光度 A 值扣除试剂空白（零浓度）的吸光度 A_0 值，便得到校准吸光度 y 值，以校准吸光度 y 为纵坐标，以甲醛含量 x (μg) 为横坐标，绘制校准曲线，或用最小二乘法计算其回归方程式如下。注意“零”浓度不参与计算。

$$y = bx + a$$

式中： a —— 校准曲线截距；

b —— 校准曲线斜率。

由斜率倒数求得校准因子： $B_s = 1/b$

6.2 样品测定

将吸收后的样品溶液移入 50mL 或 100mL 容量瓶中，用水稀释定容，取少于 10mL 试样（吸取量视试样浓度而定），于 25mL 比色管（4.4）中，用水定容至 10.0mL 刻线，以下步骤按（6.1）进行分光光度测定。

6.3 空白试验

用现场未采样空白吸收管的吸收液按（6.1）进行空白测定。

7 结果计算

7.1 计算公式

试样中甲醛的吸光度 y 用下式计算。

$$y = A_s - A_b$$

式中: A_s ——样品测定(6.2)吸光度;

A_b ——空白试验(6.3)吸光度。

试样中甲醛含量 x (μg) 用下式计算。

$$x = \frac{y-a}{b} \times \frac{V_1}{V_2} \text{ 或 } x = (y-a)B_s \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中: V_1 ——定容体积, mL;

V_2 ——测定取样体积, mL。

废气或空气中甲醛浓度 c (mg/m^3) 用下式计算。

$$c = \frac{x}{V_{nd}}$$

式中: V_{nd} ——所采气体标准状态体积, (0°C , 101.325kPa) L。

8 准确度和精密度

经六个实验室分析含甲醛 $2.96\text{mg}/\text{L}$ 和 $3.55\text{mg}/\text{L}$ 的两个统一样品, 重复性标准偏差为 $0.035\text{mg}/\text{L}$ 和 $0.028\text{mg}/\text{L}$, 重复性相对标准偏差为 1.2% 和 0.79% , 再现性标准偏差为 $0.068\text{mg}/\text{L}$ 和 $0.13\text{mg}/\text{L}$, 再现性相对标准偏差为 2.3% 和 3.6% , 加标回收率为 $100.3\% \sim 100.8\%$ 。在四个实样分析中加标回收率为 $95.3\% \sim 104.2\%$ 。

9 说明

日光照射能使甲醛氧化, 因此在采样时选用棕色吸收管, 在样品运输和存放过程中, 都应采取避光措施。

10 参考文献

GB/T 15516-1995