

中华人民共和国国家标准

车间空气中甲醛的酚试剂(MBTH) 分光光度测定方法

GB/T 16057—1995

Workplace air — Determination of formaldehyde
— 3-Methyl-2-benzothiazolinone hydrazone
hydrochloride (MBTH) spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用酚试剂分光光度法测定车间空气中甲醛。
本标准适用于测定甲醛生产和使用场所空气中甲醛的浓度。

2 原理

甲醛与酚试剂反应生成吡嗪(azine),其在酸性溶液中被铁离子氧化成蓝色,比色定量。

3 仪器

- 3.1 大型气泡吸收管。
- 3.2 抽气机。
- 3.3 流量计,0~1 L/min。
- 3.4 具塞比色管,10 mL。
- 3.5 恒温水浴箱。
- 3.6 分光光度计,10 mm 比色杯。

4 试剂

- 4.1 吸收液:水。
- 4.2 酚试剂溶液,1 g/L。溶解 0.1 g 酚试剂[3-甲基-2-苯并噻唑酮盐酸盐(MBTH)]于 50 mL 水中,加水稀释至 100 mL。置于棕色瓶中,每天新配。
- 4.3 硫酸铁铵溶液,10 g/L。溶解 1 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,优级纯于 50 mL 1+24 硫酸溶液中,并用此硫酸溶液稀释至 100 mL。
- 4.4 标准溶液。取 2.8 mL 36%~38% (m/m) 甲醛溶液,用水稀释至 1 L。取 20.0 mL 于 250 mL 碘量瓶中,加 20.0 mL 碘溶液 $[c(1/2\text{I}_2)=0.100 \text{ mol/L}]$,12.7 g 升华碘和 30 g 碘化钾,加水溶解,稀释至 1 L。加 15 mL 氢氧化钠溶液 $[c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}]$,放置 15 min。加 20 mL 硫酸溶液 $[c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1 \text{ mol/L}]$,再放置 15 min。以硫代硫酸钠溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.100 \text{ mol/L}]$ 滴定,使溶液呈淡黄色时,加入 1 mL 10 g/L 淀粉溶液,继续滴定至无色。同时,以水代替甲醛溶液,作空白试验。

$$\text{甲醛}(\text{mg/mL}) = \frac{(V_1 - V_2) \times 1.5}{20.0} \dots\dots\dots (1)$$

式中: V_1 ——滴定空白时用硫代硫酸钠溶液量, mL;

V_2 ——滴定甲醛时用硫代硫酸钠溶液量, mL;

1.5——1 mL 碘溶液 [$c(1/2I_2)=0.100 \text{ mol/L}$] 相当于甲醛量, mg。

该甲醛溶液为储备液, 至少可以稳定 3 个月。临用前用水将储备液分两级稀释成 $1 \mu\text{g/mL}$ 甲醛标准溶液。

5 采样

串联两个各盛 5 mL 吸收液(4.1)的大型气泡吸收管, 以 0.2 L/min 的速度采集 1 L 空气。

6 分析步骤

6.1 对照试验

同采样, 将吸收管装好吸收液带至现场, 但不抽取空气, 照样品分析。

6.2 样品处理

用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次。然后从每个吸收管中量取 1.00 mL 样品溶液, 分别放入 10 mL 具塞比色管中, 加水至 2.60 mL。

6.3 标准曲线的绘制

按下表配制标准管。

甲醛标准管的配制

管 号	0	1	2	3	4	5	6
标准溶液(4.4), mL	0	0.10	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
水, mL	2.60	2.50	2.35	2.10	1.60	1.10	0.60
甲醛含量, μg	0	0.10	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00

向标准管中各加 2 mL 酚试剂溶液(4.2), 加塞, 混匀。于 $43 \pm 1^\circ\text{C}$ 水浴中放置 10 min, 其间摇动 2~3 次。各加 0.4 mL 硫酸铁铵溶液(4.3), 混匀。于上述水浴中放置 10 min。取出用自来水淋洗冷却至室温。于波长 645 nm 处用 10 mm 比色杯比色。以甲醛含量对吸光度作图, 绘制标准曲线。

6.4 测定

按 6.3 操作步骤进行样品测定, 由标准曲线查出甲醛含量。

7 计算

7.1 按式(2)将样品体积(V)换算成标准状况下的体积。

$$V_0 = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{p}{101.3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: V_0 ——标准状况下的样品体积, L;

t ——温度, $^\circ\text{C}$;

p ——大气压力, kPa。

7.2 按式(3)计算甲醛的浓度

$$X = \frac{5(C_1 + C_2)}{V_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: X ——空气中甲醛的浓度, mg/m^3 ;

C_1, C_2 ——分别为第一、第二吸收管中所取 1 mL 样品溶液中甲醛的含量, μg ;

V_0 ——标准状况下的样品体积, L。

8 说明

- 8.1 本法的检测限为 $0.04\ \mu\text{g}/2.6\ \text{mL}$ 。当甲醛含量为 0.10 、 0.50 和 $1.5\ \mu\text{g}$ 时,变异系数分别为 7.8% 、 2.1% 和 1.4% 。
- 8.2 用盛 $5\ \text{mL}$ 水(4.1)的大型气泡吸收管,以 $0.2\ \text{L}/\text{min}$ 速度采样,当空气中甲醛浓度为 $1.18\sim 11.8\ \text{mg}/\text{m}^3$ 时,其采样效率为 $94.0\%\sim 96.3\%$ 。
- 8.3 样品在室温下放置 $5\sim 6\ \text{h}$ 或在冰箱中放置 3 天,吸光度不变。MBTH 在冰箱中也可保存 3 天。
- 8.4 在本法条件下显色,吸光度在 $1\ \text{h}$ 内变化很小, $1\ \text{h}$ 后逐渐下降。为了增加稳定性,夏天待反应完毕,比色管从 $43\ ^\circ\text{C}$ 水浴中取出后,用自来水淋洗,使之降至室温。
- 8.5 其他脂肪族醛也有甲醛类似的反应,但链越长,灵敏度越低;当甲醛含量 $1.5\ \mu\text{g}$ 时,至少 $2\ 500\ \mu\text{g}$ 酚、 $1\ 000\ \mu\text{g}$ 甲醇或乙醇不干扰甲醛的测定。
-

附加说明:

本标准由中华人民共和国卫生部提出。

本标准由北京医科大学公共卫生学院负责起草。

本标准主要起草人刘爱莲。

本标准由卫生部委托技术归口单位中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所负责解释。