

水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法 (HJ 601-2011)

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。

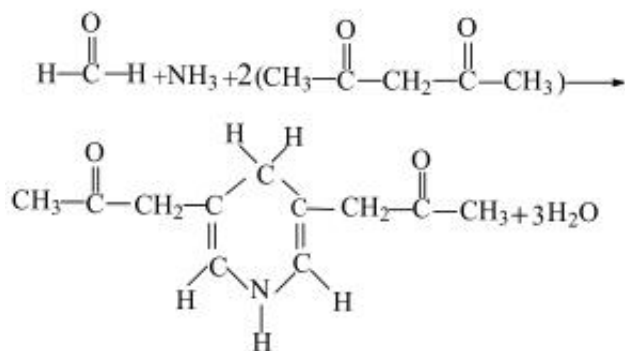
本标准适用于地表水、地下水和工业废水中甲醛的测定, 本标准不适用于印染废水。

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, 游离氯为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: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.84\text{g/ml}$

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

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: $=10\text{g/L}$

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: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0.05\text{mol/L}$

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: (HCHO) 1mg/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(1/2HCHO)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 μ 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pH ≥ 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) °C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 $80 \mu\text{g}$ 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 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 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。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/97391.html>