



中华人民共和国国家标准

GB 13197-××××

代替 GB 13197-1991

水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

Water quality—Dertermination of formaldehyde—

Acetylacetone spectrophotometric method

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局 发布
环 境 保 护 部

目 次

前言.....	1
1 适用范围.....	2
2 规范性引用文件.....	2
3 方法原理.....	2
4 试剂和材料.....	3
5 仪器和设备.....	4
6 干扰及消除.....	5
7 样品.....	5
8 分析步骤.....	5
9 结果计算.....	6
10 准确度和精密度.....	6

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，保障人体健康，规范水中甲醛的监测方法，制定本标准。

本标准规定了地表水和工业废水中甲醛的测定方法。

本标准是对 GB 13197-1991《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》的修订。

本次修订对下列条文进行了修改：

- 修订适用范围
- 增加显色之后可放置时间的说明
- 增加本章节中乙酰丙酮纯度影响的说明并修改标准溶液的配制、标定及其说明)
- 修改了显色条)

自本标准实施之日起，GB 13197-91《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》废止。

本标准为指导性标准。

本标准由环境保护部科技标准司组织制定。

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

本标准自 200□年□□月□□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

本标准规定了测定地表水和工业废水中甲醛的乙酰丙酮分光光度法。

本标准适用于测定地表水和工业废水中甲醛含量。

当试样体积为 25.0ml，比色皿光程为 10mm 时，甲醛的最低检出浓度为 0.05mg/L，测定上限为 3.20mg/L。

2 规范性引用文件

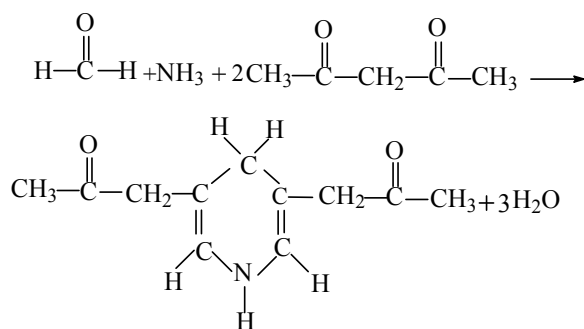
本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 12997 水质 采样方案设计技术规定

3 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：



4 试剂和材料

本标准所用试剂除另有说明外，均应为符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 硫酸 (H₂SO₄): ρ=1.84g/ml

4.2 氢氧化钠: c(NaOH)=1mol/L

4.3 硫酸溶液: c(1/2H₂SO₄)=1mol/L

4.4 硫酸溶液: c(1/2H₂SO₄)=6mol/L

4.5 碘溶液: c(1/2I₂)≈0.05mol/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、6ml 冰乙酸及 0.5ml 乙酰丙酮试剂溶于 100ml 水中。此溶液在冰箱内保存可稳定一个月。

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 重铬酸钾标准溶液： $c(1/6K_2Cr_2O_7)=0.0500\text{mol/L}$

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

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

于 250ml 碘量瓶内，加入约 1g 碘化钾及 50ml 的水，加入 20.00ml 重铬酸钾标准溶液（4.7），5ml 硫酸溶液（4.4），混匀，于阴暗处放置 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（4.10），继续滴定至蓝色刚好褪去，记下用量（ V_1 ）。

硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度（mol/L），由式（1）计算：

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_2}{V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中： C_1 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度，mol/L；

C_2 ——重铬酸钾标准溶液浓度，mol/L；

V_1 ——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液体积，ml；

V_2 ——取用重铬酸钾标准溶液体积，ml。

4.9 甲醛（HCHO）标准溶液：

4.9.1 甲醛贮备液的配制与标定：

配制：吸取 2.8ml 甲醛溶液（内含甲醛 36%~38%），用水稀释至 1000ml，摇匀。此溶液每毫升约含 1mg 甲醛。将配制好的溶液置冰箱 4℃ 内可保存半年。临用前标定。

标定：精确吸取 20.00ml 甲醛标准贮备液于 250ml 碘量瓶中，准确加入 50.00ml 碘溶液（4.5），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。以硫代硫酸钠溶液（4.8）进行滴定，滴至溶液呈淡黄色时，加 1ml 淀粉指示剂（4.10），继续滴定至蓝色刚好褪去，记下用量（ V ）。

同时，另取 20.00ml 水代替甲醛贮备液（4.9.1）按同法进行空白试验，记下硫代硫酸钠溶液用量（ V_0 ）。

甲醛标准贮备液的浓度（mg/ml），由式（2）计算：

$$C = \frac{(V_0 - V) \cdot C_1 \times 15.02 \times 1000}{20.00} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠溶液体积, ml;

V ——标定甲醛贮备液消耗硫代硫酸钠溶液体积, ml;

C_1 ——硫代硫酸钠溶液浓度, mol/L;

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

注: ①淀粉溶液应在滴定近终点时加入, 如果过早加入, 淀粉会吸附较多的碘, 使滴定结果产生误差。

②碘量法的误差来源有两个: 一是碘具有挥发性易损失; 二是I在酸性溶液中易被来源于空气中的氧氧化而析出 I_2 。因此, 其滴定应在碘量瓶中进行, 并应避免阳光照射。为减少I与空气的接触, 滴定时不应过度摇晃。

4.9.2 甲醛标准使用溶液:

在容量瓶中将甲醛标准贮备液逐级用水稀释成每毫升含 $10.0\mu\text{g}$ 甲醛的标准使用溶液。临用时配制。

4.10 淀粉指示剂: 1% (m/m)

5 仪器和设备

一般实验室常用仪器

5.1 500ml 全玻璃蒸馏器。

5.2 25ml 具塞刻度管。

5.3 恒温水浴。

5.4 分光光度计。

6 干扰及消除

水样中乙醛含量小于 4mg/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。

7 样品

样品的采集参考GB/T 12997 中规定的原则制订采样方案。

清洁地表水甲醛样品采集于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中, 废水中甲醛样品采集于硬质玻璃瓶中。采集时应使水样从瓶口溢出后盖上瓶塞塞紧。这样, 避免微生物分解所造成的采样误差。同时, 条件允许时, 采集现场空白样作为现场样的质量控制样, 能展示采样过程环境、运输对水样的影响, 对有机污染物尤其重要。采样后尽快送实验室进行分析, 否则, 需在每升样品中加入 1ml 浓硫酸 (4.1), 使样品的 $\text{pH} \leq 2$, 并在 24h 内进行分析。

8 分析步骤

8.1 样品预处理

8.1.1 无色、不浑浊的清洁地表水调至中性后，可直接测定。

8.1.2 受污染的地表水和工业废水按下述方法进行蒸馏：

取 100ml 试样于蒸馏瓶（5.1）内，加 15ml 水，加（3~5）ml 浓硫酸（4.1）及数粒玻璃珠，用 100ml 容量瓶接收馏出液。打开冷凝水，加热，待蒸出约 95ml 馏出液时，调节加热温度，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。

注：① 在试样预蒸馏时，向试样中加入 15ml 水，为的是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。

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），再进行蒸馏。

8.2 测定

8.2.1 吸取适量试样（含甲醛在 80 μ g 以内，体积不超过 25ml）于 25ml 具塞刻度管中，用水稀释至刻度。加入 2.50ml 乙酰丙酮溶液（4.6），摇匀。于 60 $^{\circ}$ C 水浴中加热 15min，取出冷却。

8.2.2 用 10mm 比色皿，在波长 414nm 处，以水为参比测量吸光度，减去空白试验所测得的吸光度，从校准曲线（8.4）上查出试样中甲醛的量或利用回归方程计算甲醛的量。

8.3 空白试验

用 25ml 水代替试样，按 8.2 条相同步骤进行平行操作。

8.4 校准曲线的绘制

取数支 25ml 具塞刻度管，分别加入 0ml、0.50ml、1.00ml、3.00ml、5.00ml、8.00ml 甲醛标准使用溶液（4.9.2），加水至 25ml。按步骤 8.2.1 显色，按 8.2.2 进行分光光度测定。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，以甲醛量 W (μ g) 为横坐标，绘制校准曲线，或用最小二乘法计算回归方程，得：

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

9 结果计算

样品中甲醛吸光度 A_r 用式（4）计算

$$A_r = A_s - A_b \dots\dots\dots (4)$$

式中：

A_s ——样品吸光度；

A_b ——空白吸光度。

样品中甲醛量 W (μ g) 可从曲线查得，也可按式（5）计算。

$$W = \frac{(A_r - a)}{b} \dots\dots\dots(5)$$

甲醛含量 $C(\text{mg/L})$ 按式 (6) 计算:

$$C = \frac{W}{V} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

W ——样品中甲醛量, μg ;

V ——试样的体积, ml 。

10 精密度和准确度

用水配制的甲醛含量为 1.81mg/L 的统一样品, 经七个实验室测定, 实验室内相对标准偏差为 0.8% ; 实验室间相对标准偏差为 2.4% , 相对误差为 -0.4% 。

八个试验室用本方法分别测定了化工、木材加工、合成纤维、有机合成、制漆、炼油、制革、制药、染料化工、橡胶等多种行业废水中的甲醛, 六次平行测定的相对标准偏差为 $0.3\% \sim 7.6\%$; 加标回收率为 $92\% \sim 105\%$ 。