

# 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法

## 编制说明

(征求意见稿)

中国船舶重工集团公司第七一八研究所

2008 年3 月

# 目 录

一、任务来源.....	1
二、编制目的和意义.....	1
三、编制原则和依据.....	2
四、国内外有关标准现状.....	4
五、相关问题说明.....	5
六、与国外标准的对比.....	6

## 一、任务来源

2006年6月国家环境保护总局公布了《关于下达2006年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2006]371号），向中国船舶重工集团公司第七一八研究所下达了修订《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》的项目计划。根据国家环境保护总局科技标准司的意见，由中国船舶重工集团公司第七一八研究所承担《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》标准的修订编制工作。

## 二、编制目的和意义

甲醛，又名蚁醛；化学式 $\text{CH}_2\text{O}$ ，分子质量30.03；常温下是一种无色、具有强烈刺激性的气体，易溶于水、醇和醚。由于甲醛易制备、用途广、价格低，因此广泛用于化工合成、食品加工、纺织印染、建材木材加工、制革皮毛加工等领域，被列为十大化工原料之一。甲醛为较高毒性的物质，在我国有毒化学品优先控制名单上甲醛高居第二位。吸入甲醛蒸气会引起恶心、鼻炎、支气管炎和结膜炎；直接和皮肤接触，引起接触性皮炎，出现红斑、丘疹、瘙痒；若经口腔进入人体，会对消化、神经、循环和泌尿系统产生影响，严重者将危及生命。甲醛已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质。因此，建立对甲醛的检测方法，对生命科学和环境科学的发展都有重要的意义。

目前，乙酰丙酮法是国内外普遍采用的方法。乙酰丙酮法测定水质的甲醛，具有抗干扰能力强、操作简单、准确性高的优点。我国于1991年颁布实施了GB/T 13197-1991《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》检测标准，随着经济及科学技术的发展，该标准逐渐显现出不足之

处，因此需要对该标准进行修订，来满足发展的需要，并更好的指导实践操作。

根据国家环境保护总局贯彻落实《国务院关于落实科学发展观加强环境保护决定》（国发〔2005〕39号），推进环境执法和监督管理工作实现科学化、法制化和规范化，进一步健全环境保护法规，完善环境保护技术法规和标准体系，确定环境基准，努力使环境保护标准与环保目标相衔接，本次修订的环境标准《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》是《“十一五”期间需要制修订的国家环境保护标准名录》内容之一。

开展《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》（GB/T 13197-1991）的修订，将对地表水、工业废水中的甲醛污染调查和控制研究提供基础数据，对于国家履行《公约》、保护环境、保障人民健康都具有重大意义。

### **三、编制原则和依据**

#### **3.1 基本原则**

本标准的修订原则是既参考国际上最新的标准、方法和技术，又考虑国内现有监测机构的监测能力和实际情况，在我国现行标准《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》（GB/T 13197-1991）的基础上进行改进和完善，确保修订后的标准方法更具有科学性、先进性、可行性和可操作性。

#### **3.2 编制依据**

经过文献检索和调研工作发现，国内众多实验室在实际分析检测工

作中发现现行标准方法中存在条款说明或表述不清楚、操作规定不严格等诸多问题。本实验室在日常水质中甲醛的测定工作中，对于标准中的一些条款、样品处理过程等方面也总结了一些实际的操作经验和试验数据。在调查了大量国际国内现有文献和国际已有分析方法资料的基础上，结合本实验室的实践经验，特修定本标准。

本标准修订的主要依据有国内现行《水质 词汇第一部分和第二部分》(GB/T 6816)、《水质 采样方案设计技术规范》(GB/T 12997)、《水质 采样技术指导》(GB/T 12998)、《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》(GB 13197-1991)、《水和废水监测分析方法》(第四版)等环境保护标准相关规定作为编制依据。本标准的格式按照《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ/T 168)的要求制定。

### 3.3 技术路线

为了获得准确的结果，这就要求测定方法在采样、操作步骤、标准溶液标定、结果计算等方面制定明确的说明和规范要求。

#### 3.3.1 规范采样操作

样品采集是水质分析的重要环节，为了获得准确的检测结果，本标准严格要求按《水质 采样技术指导》(GB/T12998)中规定的方式采样，并对采样步骤进行了详细说明，以更好的指导实践操作，加强质量控制，提高准确度。

#### 3.3.2 修订标准中的规范性问题

标准不仅内容要标准规范，而且应当科学、合理、清晰、先进、适用。针对原标准中存在的规范性问题进行修改，包括正确使用和表达法定计量单位；正确表达数据的有效位数；计算或描述应当准确；文本表述应清晰、准确。比如GB 13197-91中，3.7 “准确称取在110~130℃”

这种表述不规范，正确的表述为“准确称取在（110~130）℃”，或者“准确称取在110℃~130℃”。

### 3.3.3 修订分析步骤规范

严格的分析操作规范是获得准确结果的前提，现行标准规定在“45~60℃水浴中加热30 min显色”，规定的温度范围太宽，造成不同批次，不同操作者进行实验时往往存在显色温度选择误差。同时加热30 min，时间也过长。因此应当统一规定在相同的温度下进行显色，以提高检测结果的重复性，增强实验室内与实验室间的可比性。同时缩短显色时间，提高分析效率。

### 3.3.4 修订标准溶液的配制、标定及其说明

标准溶液是否准确是测定的关键，因此标准溶液的配制、标定、贮存、使用必须规范、严格、严密，做到准确无误，科学使用。

### 3.3.5 修订完善标准曲线的绘制及分析结果的计算公式

现行标准以吸光度和对应的系列校准溶液的甲醛含量绘制校准曲线，样品中的甲醛含量从校准曲线上查得。这种方式会出现人员估计误差，影响结果的准确度。因此发展了用最小二乘法计算回归方程，应用回归方程进行计算，以获得更准确的结果。

## 四、国内外相关标准现状

我国现行标准《水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》（GB 13197-1991）颁布以来，至今未做修订，随着技术的发展，以及人们认识水平的提高，该标准逐渐表现出一些不足之处，在采样、操作步骤、标准溶液标定、结果计算等方面存在条款说明或表述不清楚、操作规定

不严格等诸多问题。因此急需在原标准的基础上进行改进和完善，确保修订后的标准方法更具有科学性、先进性、可行性和可操作性。

欧美等国家根据近年来该方法在实际操作中出现的問題，对标准的操作步骤以及结果计算方式等方面进行了完善和改进，使其标准更有利于分析人员的实际操作，提高准确度。

## 五、相关问题说明

### 5.1 概述

本标准的主要工作是对现行标准《水质 甲醛的测定乙酰丙酮分光光度法》（GB 13197-91）进行修订。标准采用乙酰丙酮分光光度法，对地表水和工业废水中的甲醛含量进行分析。

标准介绍了实验装置、试验用试剂和溶液、试验用各种器具的情况，介绍了具体的样品保存、处理步骤、分析测定程序以及结果计算公式，并就质量控制和质量保证方面的内容做了详细的注释说明，对分析过程中每个可能对测定结果产生影响的因素规定了严格操作步骤，确保水质中甲醛测定结果的准确可靠。

### 5.2 关于标准内容的说明

#### 5.2.1 关于样品的采集与保存

规定样品的采集参考GB/T12997 中规定的原则制订采样方案。

清洁水甲醛样品采集于硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中，废水中甲醛样品的采集应用硬质玻璃。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。采后尽快送实验室进行化验，否则，需在每升样品中加入 1mL 浓硫酸，使样品的  $\text{pH} \leq 2$ ，并在 24h 内化验。

### 5.2.2 关于比色波长的选择

在国内外应用乙酰丙酮分光光度法测定水质、空气、装饰装修材料等的甲醛含量时选择了 412nm、413nm、414nm、415nm 等不同的波长。这是由于不同的标准，其显色液、显色反应温度和时间等有差异，波长也在一定范围内变化。针对本标准中的反应条件作者经过实验验证，在 412nm 到 415nm 范围内吸光度变化较小，其中在 413nm 和 414nm 处存在最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$ 。对于光度分析，通常选择最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}}$  作为分析波长，同时由于选择偶数波长对于 721 型分光光度计等精度略低的仪器更容易操作，因此继续沿用原标准中使用的分析波长 414nm。不同显色波长下的吸光度见表 1。

表 1 不同显色波长下的吸光度

显色波长 甲醛量	412nm	413nm	414nm	415nm
0 $\mu\text{g}$	0.0278A	0.0279A	0.0279A	0.0279A
5 $\mu\text{g}$	0.0813A	0.0815A	0.0815A	0.0813A
30 $\mu\text{g}$	0.3225A	0.3231A	0.3232A	0.3228A
100 $\mu\text{g}$	1.0266A	1.0280A	1.0280A	1.0273A

### 5.2.3 关于显色反应温度和时间

现行标准规定在 45℃ ~ 60℃ 水浴中加热 30min，规定的温度范围太宽，因此不同批次，不同操作者进行实验时往往存在温度选择误差。同时加热 30 min，时间也过长。经过调查，国内外标准中有使用水浴 40℃ 加热 15 分钟、水浴 40℃ 加热 30 分钟、水浴 60℃ 加热 10 分钟、沸水浴 3 分

钟等不同的显色温度和时间。经考察以上的条件都可以实现甲醛的检测，但测定水质中的甲醛在水浴60℃加热15分钟的情况下，显色彻底，灵敏度高而且稳定性好。因此将显色反应温度和时间定为水浴60℃加热15分钟。在414nm波长处分析不同显色条件下的吸光度见表2。

表2 在414nm波长处分析不同显色条件下的吸光度

显色条件 甲醛量	60℃加热10分钟	60℃加热15分钟	45℃~60℃ 加热30分钟	沸水浴3分钟
0 μg	0.0233A	0.0236A	0.0278A	0.0239A
5 μg	0.0803A	0.0778A	0.0760A	0.0569A
30 μg	0.3300A	0.3323A	0.3145A	0.2297A
100 μg	1.0322A	1.0394A	0.9891A	0.6592A

#### 5.2.4 关于乙酰丙酮试剂的影响

目前市售的以及放置时间较长的乙酰丙酮往往带有颜色，乙酰丙酮的颜色对同一批实验结果的显著性水平基本上没有影响，但对空白试验吸光度影响很大，因此为了保证实验的灵敏度，以及不同批次实验结果的准确度，要求乙酰丙酮应当无色透明，必要时需进行蒸馏精制。

#### 5.2.5 关于显色之后的放置时间问题

现行标准对于显色之后多长时间完成测定，没有一个明确的规定，因此操作者在实验过程中缺乏明确的依据。我们经过实验验证甲醛与乙酰丙酮生成的黄色化合物比较稳定，在3小时内吸光度基本不变。但超过3小时之后，吸光度逐渐降低。因此在新修订的标准中说明了显色产物在3小时内吸光度基本不变，指导操作者在三小时之内完成比色。

#### 5.2.6 关于标准溶液的配制、标定及其说明

标准溶液的准确度是测定结果准确与否的关键，因此标准溶液的配

制、标定、贮存、使用必须规范、严格、严密，做到准确无误，科学使用。为了标定甲醛溶液，需要准确配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液。由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 容易分化，常有一些杂质如 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 等，且配制的溶液不稳定，易分解，因此要用煮沸冷却的蒸馏水以除去 $\text{CO}_2$ 和微生物，并加入少量的碱，以降低微生物活性，并将配制好的溶液置于棕色瓶中，放置2周后过滤备用。甲醛标准溶液的标定总体上可称为碘量法，其过程是甲醛与过量的碘溶液及氢氧化钠溶液起作用生成蚁酸钠，再用硫代硫酸钠标准溶液逆滴定过量的碘溶液。为了获得准确的结果，使用的甲醛标准储备液、重铬酸钾标准溶液及滴定用的硫代硫酸钠标准溶液应为四位有效数字，取用标准溶液体积或滴定体积量应准确到0.01ml。甲醛( $1/2\text{HCHO}$ )的摩尔质量也应准确到四位有效数字，取值为15.02g/mol。同时对滴定过程中需要注意的一些问题也作了规定：①淀粉溶液应在滴定近终点时加入，如果过早的加入，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 $\text{I}^-$ 在酸性溶液中易被来源于空气中的氧氧化而析出 $\text{I}_2$ 。因此，其滴定应在碘量瓶中进行，并应避免阳光照射。为减少 $\text{I}^-$ 与空气的接触，滴定时不应过度摇晃。

### 5.2.7 关于标准曲线的绘制及分析结果的计算公式

现行标准要求扣除空白试验的吸光度后，以吸光度和对应的系列校准溶液的甲醛含量绘制校准曲线，而样品中的甲醛含量从校准曲线上查得。这种方式会出现人员估计误差，影响结果的准确度，已经逐渐被淘汰。随着科学的发展，在计算机上绘制标准曲线并应用最小二乘法计算回归方程，应用回归方程计算检测结果，不仅操作简单，而且可以消除人员估计误差，提高准确度。因此新标准对标准曲线的绘制及分析结果

的计算公式进行了修订，使之更科学、合理和准确。

#### 5.2.8 关于方法的适用范围

乙酰丙酮分光光度法是我国国家标准中测定纺织品、空气、水质、食品、建材中甲醛含量的首选方法，该方法操作简单、稳定性好、误差小，干扰少，选择性强。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。因此本方法适用于地表水和工业废水的检测。

#### 5.2.9 关于精密度和准确度

本方法与《水和废水监测分析方法》（第四版）中乙酰丙酮分光光度法测定甲醛的方法原理、操作步骤没有明显的差异，经实验室内部验证，该文中关于精密度和准确度的结论，适用于本方法。实验室内重复性与准确度考察情况见表3。

表3 实验室内重复性与准确度考察

甲醛标准溶液, mg/L	稀释配制甲醛溶液浓度, mg/L	测定值x, mg/L						$\bar{x}$ , mg/L	标准偏差S, mg/L	相对标准偏差, %	误差, mg/L	相对误差
10.00	2.00	2.02	2.01	1.98	2.01	1.99	2.01	2.00	0.0151	0.76	0.00	0%
	6.00	6.06	6.02	5.98	6.01	5.96	6.07	6.02	0.0432	0.72	0.02	0.34%
空白溶液	0	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.0082	-	0.01	-

## 六、与国外标准的对比

各国同类标准所采用的水质采样方法遵循的原则基本一致，定量原理也完全相同，只是根据各国的技术特点在定量测定时的试验条件有差异，主要表现在显色剂配制、比色波长、显色反应温度和时间上的不同。

但在检测结果上没有明显差异，都可以获得准确的检测结果。