

ICS 07. 060
A 47
备案号: 45931—2014



中华人民共和国气象行业标准

QX/T 216—2013

大气中甲醛测定 酚试剂分光光度法

Determination of formaldehyde in ambient air with MBTH spectrophotometry

2013-12-22 发布

2014-05-01 实施

中 国 气 象 局 发 布

中华人民共和国
气象行业标准
大气中甲醛测定 酚试剂分光光度法
QX/T 216—2013

*

气象出版社出版发行
北京市海淀区中关村南大街46号
邮政编码:100081
网址:<http://www.cmp.cma.gov.cn>
发行部:010-68409198
北京中新伟业印刷有限公司印刷
各地新华书店经销

*

开本:880×1230 1/16 印张:1 字数:30千字
2014年11月第一版 2014年11月第一次印刷

*

书号:135029-5657 定价:10.00元

如有印装差错 由本社发行部调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68406301

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	1
5 试剂	1
6 仪器和设备	2
7 采样	3
8 分析步骤	3
9 方法特性	5
10 质量保证与质量控制方法	5
附录 A(规范性附录) 甲醛标准溶液标定方法	7
参考文献	8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国气候与气候变化标准化技术委员会大气成分观测预报预警服务分技术委员会(SAC/TC 540/SC1)提出并归口。

本标准起草单位:上海市气象局。

本标准主要起草人:耿福海、李玉清、方晨、金亮。

引 言

甲醛为大气光化学反应的主要产物之一,是代表性的羰基化合物,又是羟基自由基(OH)和臭氧等大气氧化剂的前体物。甲醛是重要的大气污染物,被世界卫生组织列入致癌和致畸物质名单。

为规范大气中甲醛观测,特制定本标准。

大气中甲醛测定 酚试剂分光光度法

1 范围

本标准规定了酚试剂分光光度法测定大气中甲醛的原理、试剂、仪器设备、采样、分析步骤、方法特性及质量保证与质量控制方法等内容。

本标准适用于大气中甲醛浓度的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 18204.25—2000 公共场所空气中氨测定方法

GB/T 18204.26—2000 公共场所空气中甲醛测定方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

试剂空白值 reagent blank value

配制的吸收液进行显色反应后的背景响应值。

3.2

现场空白值 field blank value

用于反映运输过程、现场环境等因素对吸收液造成影响的现场吸收液的背景响应值。

4 原理

甲醛与酚试剂反应生成嗪,嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化成蓝绿色化合物。在波长 630 nm 下,以水作参比,用分光光度计进行比色定量。

5 试剂

5.1 基本要求

本法所用水均应为重蒸馏水或去离子水,所用试剂纯度应为分析纯。溶液配制温度一般为 15 °C ~ 25 °C。

5.2 吸收液原液

称量 0.10 g 酚试剂[C₆H₄SN(CH₃)C:NNH₂·HCl,简称 MBTH],加水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,定容至刻度,摇匀,浓度为 1.0 g/L。放入冰箱中保存,保存温度以 2 °C ~ 5 °C 为宜,保存期不应超过 3 天。

5.3 吸收液

量取吸收液原液 5 mL,转移至 100 mL 容量瓶中,加水定容至刻度,即为吸收液,浓度为 0.05 g/L。吸收液应在采样前现配,保存期不应超过 1 天。

5.4 硫酸铁铵溶液

称量 1.0 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,用 0.1 mol/L 盐酸溶解,并稀释至 100 mL,浓度为 1%。

5.5 硫代硫酸钠标准溶液

购买可溯源到国家级标准的硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准溶液,也可按 GB/T 18204.26—2000 附录 A 制备。浓度为 0.1000 mol/L。

5.6 甲醛标准贮备溶液

量取 2.8 mL 浓度为 36%~38% 甲醛溶液,转移至 1 L 容量瓶中,加水稀释至刻度,得到甲醛贮备溶液。此溶液浓度约为 1.0 g/L,用碘量法标定其准确浓度,标定方法见附录 A。此溶液在 2 °C~5 °C 的冰箱中保存,保存期不应超过 3 个月。

5.7 甲醛标准工作溶液

临用时吸取甲醛标准贮备溶液 10 mL 于 100 mL 容量瓶中,加水定容至 100 mL 刻度,摇匀。此标准溶液浓度为 100 mg/L(或直接购买浓度为 100 mg/L 可溯源到国家级标准的甲醛标准溶液)。吸取上述标准溶液 2 mL 至 500 mL 容量瓶中,加入 25 mL 酚吸收液原液后用蒸馏水定容至刻度,配成浓度为 0.4 μg/mL 甲醛标准工作溶液。放置 30 min 后,用于配制标准色列管。此标准工作溶液须在 24 小时内使用。

5.8 氢氧化钠溶液

称量 40 g 氢氧化钠(NaOH),溶于水中,并稀释至 1000 mL,浓度为 1 mol/L。

6 仪器和设备

6.1 吸收管

选用 GB/T 18204.25—2000 中 4.1 规定的大型气泡吸收管,或棕色玻板吸收管(见图 1)。

6.2 空气采样器

空气采样器的流量范围为 0 L/min~1.5 L/min,流量稳定可调。采样前和采样后应用经计量检定合格的一级皂膜流量计校准空气采样器的流量,误差应小于 5%。

6.3 具塞比色管

具有 5 mL 刻线的具塞比色管。

6.4 分光光度计

选用的可见光分光光度计,应经计量检定合格。可见光分光光度计出光狭缝应小于 20 nm,并配有

单位为毫米

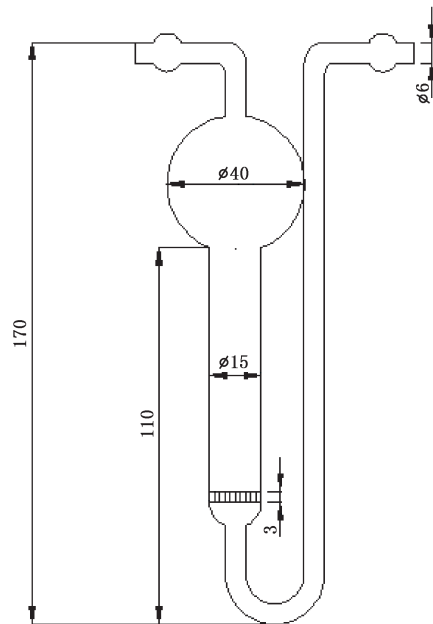


图1 棕色玻板吸收管

1 cm 比色皿。选用 630 nm 作为甲醛的测量波长。

6.5 硫酸锰滤纸过滤器

用于排除二氧化硫(SO₂)的干扰,按 GB/T 18204.26—2000 附录 B 制备。

7 采样

7.1 采样方法

将吸收管内装 5 mL 吸收液,进气口串联一个硫酸锰滤纸过滤器,设定采样流量为 0.5 L/min~0.8 L/min,采样的时间 30 min~45 min,采集气体体积应为 15 L~36 L。记录采样时间和采样流量,以及采样开始和结束时的温度和大气压力。采集好的样品应立即密封,冷藏于冰箱中,冷藏温度以 2℃~5℃为宜。样品应在 24 小时内分析。

为获得小时平均浓度应连续进行采样,采样时间为 45 min。

7.2 现场空白检验

每个采样点每次进行采样时,应随机抽取三个采样管作为预留管不采样。并与样品在相同条件下进行保存和运输。实验室对预留管进行分析测定,得到的平均值为现场空白值。

8 分析步骤

8.1 标准工作曲线的绘制

8.1.1 按表 1 要求将甲醛标准工作溶液及吸收液移入具塞比色管中,制备甲醛标准系列溶液管。其中

管 1 及管 7 各制备 2 个。

表 1 甲醛标准系列溶液

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
甲醛标准工作溶液 mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
吸收液 mL	5.00	4.80	4.60	4.40	4.20	4.00	3.50	3.00
各管中甲醛的含量 μg	0	0.08	0.16	0.24	0.32	0.40	0.60	0.80

8.1.2 分别在各管加入 0.40 mL 1% 硫酸铁铵溶液, 摇匀。室温 25 °C 或 25 °C 水浴下放置 15 min 后, 用 1 cm 比色皿, 在波长 630 nm 下, 以水作参比, 用分光光度计比色, 测定各管溶液的吸光度。管 1 及管 7 进行平行测定。

8.1.3 以甲醛含量为横坐标, 以扣除试剂空白的吸光度为纵坐标, 绘制标准工作曲线, 并计算标准工作曲线的斜率、截距, 得到回归方程(1)。

$$Y = bx + a \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- Y —— 标准溶液的吸光度;
- x —— 甲醛含量, 单位为微克(μg);
- a —— 方程截距;
- b —— 方程斜率。

8.2 样品测定

8.2.1 在每批样品测定同时, 用 5 mL 保留在实验室的吸收液作试剂空白实验, 测定试剂空白溶液的吸光度 A_0 。

8.2.2 每批样品应采用可溯源到国家级标准的甲醛标准样品进行单点校正。将此标准样品按 5.7 的要求配置成浓度为 0.4 μg/mL 标准校验溶液, 吸取此溶液 0.80 mL 按 8.1.2 测定吸光度, 计算此标准样品的浓度并记录。

8.2.3 采样后, 将三个现场空白检验管及采样管中的样品溶液全部移入洗涤干净并晾干的具塞比色管中, 用少量吸收液洗涤采样管, 合并入具塞比色管中使总体积为 5 mL。再按 8.1.2 测定样品的吸光度 A 。

8.2.4 如果样品溶液吸光度超过标准工作曲线线性范围, 应用试剂空白溶液稀释样品显色液后再分析。

8.3 结果计算

8.3.1 将采样体积按式(2)换算成标准状态下采样体积:

$$V_0 = V_t \times \frac{T_0}{273 + t} \times \frac{P}{P_0} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- V_0 —— 标准状态下的采样体积, 单位为升(L);
- V_t —— 采样体积, 为采样流量与采样时间的乘积, 单位为升(L);

T_0 ——标准状态下的绝对温度,为 273 K;

P_0 ——标准状态下的大气压力,为 101.3 kPa;

P ——采样时的大气压力,单位为千帕(kPa),取采样开始和结束时的大气压力的平均值;

t ——采样点的气温,单位为摄氏度(°C),取采样开始和结束时的空气温度的平均值。

8.3.2 大气中甲醛浓度按式(3)计算:

$$C = \frac{(A - A_0)B_s}{V_0} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

C ——大气中甲醛浓度,单位为毫克每立方米(mg/m^3);

A ——样品溶液的吸光度;

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度;

B_s ——计算因子,由标准工作曲线斜率的倒数($1/b$)计算得出,表示每吸光度含有的 μg 值;

V_0 ——标准状态下的采样体积,单位为升(L)。

9 方法特性

9.1 测量范围

采样体积为 30 L 时,可测大气甲醛浓度范围为 $0.003 \text{ mg}/\text{m}^3 \sim 0.03 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

9.2 灵敏度

5 mL 吸收液含有 1 μg 甲醛时,本方法灵敏度应为 $2.2 \mu\text{g}/\text{吸光度} \sim 3.0 \mu\text{g}/\text{吸光度}$ 。

9.3 最低检出限

5 mL 吸收液可检出不少于 0.013 μg 的甲醛。

9.4 方法重现性

5 mL 吸收液含有 0.100 $\mu\text{g} \sim 0.615 \mu\text{g}$ 甲醛时,重复测定 7 次的相对标准偏差小于 1.8%。

10 质量保证与质量控制方法

10.1 样品采集的质量保证

10.1.1 气密性检查

采样前应对大气采样器的采样系统气密性进行检查,不得漏气。

10.1.2 流量校准

采样前和采样后要用经计量检定合格的一级皂膜流量计校准采样器的采样流量,取两次校准的平均值作为采样流量的实际值。两次校准的误差应小于 5%。

10.1.3 采样效率

现场用双管串联采样,甲醛含量范围在标准工作曲线线性范围内,采样效率应达到 90%以上。

10.2 实验室样品分析质量控制

10.2.1 标准溶液

10.2.1.1 配制标准溶液应采用基准试剂。用称量法称量基准试剂时,应准确称至 0.1 mg, 配制标准溶液应使用 A 级容量瓶定容。

10.2.1.2 甲醛标准溶液、硫代硫酸钠标准溶液应经过标定,取平行标定结果平均值作为标定值。平行标定结果相对偏差的绝对值应小于 2%, 否则需重新标定。

10.2.1.3 标准溶液需分装使用,以避免污染。

10.2.2 现场空白检验

进行现场采样时,应同时作现场空白检验。样品分析时测得的现场空白值与标准工作曲线的零浓度值即试剂空白值进行比较,相对偏差应不大于 50%。若现场空白值超过此控制范围,则这批样品作废,重新进行现场采样。

10.2.3 加标回收率

当出现严重大气污染时应进行样品加标回收率的测定,以排除外界干扰。5 mL 样品溶液中加入 0.246 μg 甲醛时,平均加标回收率应为 95%~105%。

10.2.4 单点校正

进行单点校正时,标准样品测定值相对误差的绝对值应小于 5%。

10.2.5 标准工作曲线

10.2.5.1 绘制校准工作曲线时,至少要六个浓度点(包括零浓度点)。标准工作曲线相关系数应大于 0.999,且截距与斜率比值的绝对值应小于 0.05,否则应重新绘制标准工作曲线。

10.2.5.2 标准工作曲线应一个月绘制一次。更换试剂时,应重新绘制标准工作曲线。

附 录 A
(规范性附录)
甲醛标准溶液标定方法

A.1 试剂

A.1.1 碘溶液

称量 40 g 碘化钾,溶于 25 mL 水中,加入 12.7 g 碘。待碘完全溶解后,用水定容至 1000 mL,浓度为 0.1000 mol/L。移入棕色瓶中,于暗处贮存。

A.1.2 氢氧化钠溶液

称量 40 g 氢氧化钠,溶于水中,并稀释至 1000 mL,此时溶液浓度为 1 mol/L。

A.1.3 硫酸溶液

取 28 mL 浓硫酸缓慢加入水中,冷却后,稀释至 1000 mL,此时溶液浓度为 0.5 mol/L。

A.1.4 淀粉溶液

将 0.5 g 可溶性淀粉,用少量水调成糊状后,再加入 100 mL 沸水,并煮沸 2 min~3 min 至溶液透明。冷却后,加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g 氯化锌保存,此时溶液浓度为 0.5%。

A.2 标定

精确量取 20.00 mL 待标定的甲醛标准贮备溶液,置于 250 mL 碘量瓶中。加入 20.00 mL 碘溶液 [$c(1/2I_2)=0.1000$ mol/L]和 15 mL 1 mol/L 氢氧化钠溶液,放置 15 min。加入 20 mL 0.5 mol/L 硫酸溶液,再放置 15 min,用 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1000$ mol/L]硫代硫酸钠溶液滴定,至溶液呈现淡黄色时,加入 1 mL 0.5% 淀粉溶液继续滴定至恰使蓝色褪去为止,记录所用硫代硫酸钠溶液体积 V_2 。同时用水作试剂空白滴定,记录空白滴定所用硫代硫酸钠标准溶液的体积 V_1 。两次平行滴定,误差应小于 0.05 mL,否则重新标定。甲醛溶液的浓度用公式(A.1)计算:

$$M = \frac{(V_1 - V_2) \times C_1 \times 15}{20} \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

M ——甲醛溶液的浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_1 ——试剂空白消耗 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1000$ mol/L]硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——甲醛标准贮备溶液消耗 [$c(Na_2S_2O_3)=0.1000$ mol/L]硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

C_1 ——硫代硫酸钠溶液的准确物质的量浓度。

参 考 文 献

- [1] GB 50325—2010 民用建筑工程室内环境污染控制规范
 - [2] 崔九思,王钦源,王汉平等. 大气污染监测方法(第2版)[M]. 北京:化学工业出版社,1997
 - [3] 国家环境保护总局,空气和废气监测分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法(第4版)[M]. 北京:中国环境科学出版社,2003
 - [4] 王庚辰等. 气象和大气环境要素观测与分析[M]. 北京:中国标准出版社,2000
 - [5] 中国室内装饰协会室内环境监测中心,中国标准出版社第二编辑室. 室内环境质量及检测标准汇编[G]. 北京:中国标准出版社,2003
-