

F-HZ-HJ-DQ-0030

环境空气—甲醛的测定—AHMT 分光光度法(2)

1 范围

2mL 样品溶液中含有 1 μ g 甲醛应有 0.175 吸光度。

本法检出限为 0.13 μ g/2mL，当采气体积为 20L 时，最低检出浓度为 0.032mg/m³；若用 2mL 样品溶液，其测定范围为 0.2 ~ 2.0 μ g 甲醛。当采气体积为 20L 时，吸收液总量为 10mL，则可测浓度范围为 0.05 ~ 0.8mg/m³。

乙醛、丙醛、正丁醛、丙烯醛、丁烯醛、乙二醛、苯(甲)醛、甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、仲丁醇、异丁醇、异戊醇、乙酸乙酯对本法无影响；空气中共存的二氧化氮和二氧化硫对测定无干扰。

2 原理

空气中甲醛被吸收液吸收，在碱性溶液中与 4-氨基-3 联氨-5 巯基三氮杂茂 (AHMT) 发生反应，经高碘酸钾氧化形成红色化合物，比色定量。

3 试剂

3.1 吸收液：称取 1g 三乙醇胺，0.25g 偏重亚硫酸钠和 0.25g 乙二胺四乙酸二钠溶于水中并稀释至 1000mL。

3.2 5mol/L 氢氧化钠溶液：取 20g 氢氧化钠溶于适量蒸馏水中，稍冷后，加蒸馏水至 100mL。

3.3 AHMT 溶液：取 0.5g AHMT 溶于 100mL 0.2mol/L 盐酸溶液中，此溶液置于暗处保存。

3.4 高碘酸钾溶液：取 0.75g KIO₄ 于 100mL 0.2mol/L 氢氧化钠溶液中，置于水浴上加热使其溶解。

3.5 标准溶液

3.5.1 贮备溶液：量取 2.8mL 含量为 36% ~ 38% 甲醛溶液，放入 1L 容量瓶中，加水稀释至刻度。此溶液 1mL 约含 1mg 甲醛。其准确浓度用下述碘量法标定。此液可稳定三个月。标定方法：准确量取 20.00mL 待标定的甲醛储备溶液，于 250mL 碘量瓶中，加入 20.00mL 碘标准溶液，15mL 1mol/L 氢氧化钠溶液，放置 15min。加入 20mL 0.5mol/L 硫酸溶液，再放置 15min，用 0.1000 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定，直至溶液呈现淡黄色时，加入 1mL 5% 淀粉溶液，继续滴定至恰使蓝色褪尽为止。记录所用硫代硫酸钠标准溶液体积 (V₂, mL)。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体积 (V₁, mL)。样品滴定和空白滴定各重复两次，两次滴定所用硫代硫酸钠体积误差不超过 0.05mL。甲醛溶液的浓度用下式计算：

$$\text{甲醛溶液浓度 (mg/mL)} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 15}{20}$$

式中：M —— 硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

15 —— 甲醛的摩尔质量的 1/2；

20 —— 标定时所取甲醛标准贮备溶液体积的毫升数。

3.5.2 工作溶液：临用时，将甲醛标准贮备溶液用水稀释成 1.00mL 含 10 μ g 甲醛。立即再取此溶液 10.00mL，加入 100mL 容量瓶中，加入 5mL 吸收原液，用水稀释至刻度。此溶液 1.0mL 含 1 μ g 甲醛。放置 30min 后，用于配制标准色列管。此标准溶液可稳定 24h。

4 仪器

4.1 气泡吸收管：普通型，有 10mL 刻度线。

4.2 空气采样器：流量范围 0.1 ~ 1L min，流量稳定。使用时，用皂膜流量计校准采样系列要采样前和采样后的流量，流量误差应小于 5%。

4.3 具塞比色管：10mL。

4.4 分光光度计，用 20mm 比色皿，在波长 550nm 下，测定吸光度。

5 采样

用一个内装 10mL 吸收液的气泡吸收管，以 0.5L/min 流量，采气 20L。记录采样时的温度和大气压力。

6 操作步骤

6.1 标准曲线的绘制

按下表制备标准色列管。

	0	1	2	3	4	5
标准溶液 V/ mL	0	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
吸收液 V/ mL	2.0	1.8	1.5	1.0	0.5	0
甲醛含量 m/μg	0	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0

于标准色列管中，加 2mL 5mol/L 氢氧化钠溶液和 2mL AHMT 溶液，轻轻摇动数次，混匀，在室温下静置 20min，加入 2mL 高碘酸钾溶液，轻轻振摇 5min，用 20mm 比色皿，以水作参比，在波长 550nm 下，测定各管溶液吸光度。以甲醛含量 (μg) 为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归的斜率。以斜率倒数作为样品测定的计算因子 B_s (μg)。

6.2 样品测定

采样后，用少量吸收液补充至采样前吸收液的体积。准确量取 2mL 样品溶液于比色管中，按标准曲线绘制的操作步骤，测定样品溶液吸收光度。

在每批样品测定的同时，用未采样的吸收液，按相同的操作步骤作试剂空白测定。

7 结果计算

$$c = \frac{5(A - A_0) \times B_s}{V_0}$$

式中： c ——空气中甲醛浓度， 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 ——用标准溶液绘制制标准曲线得到的计算因子， μg ；

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积，L。

8 精密度和准确度

当甲醛含量为 $1.0\mu\text{g}/2\text{mL}$ 、 $2.0\mu\text{g}/2\text{mL}$ 和 $3.0\mu\text{g}/2\text{mL}$ 时，三个实验室重复测定的相对标准差的平均值分别为 3.3%、3.0%和 2.6%。

4 个实验室加标量在 $0.5 \sim 3.0\mu\text{g}$ 范围时，其回收率范围为 93% ~ 99%，平均回收率为 97%。

10 参考文献

10.1 崔九思，王钦源，王汉平主编，大气污染监测方法（第二版），pp. 539~541，化学工业出版社，北京，1997

10.2 爱国光、张启生等. 居住区大气（包括公共场所）中甲醛卫生检验标准方法——AHMT 分光光度法（国家标准报批稿），1991