

水质 甲醇的测定 变色酸分光光度法

2020 - 03 - 17 发布

2020 - 06 - 17 实施

目 次

前 言.....	II
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	1
5 试剂.....	1
6 仪器设备.....	2
7 样品采集与保存.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	3
11 质量保证和质量控制.....	4
12 废物处置.....	4
附录 A（资料性附录） 干扰消除.....	5

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由山西省生态环境厅提出并监督实施。

本标准由山西省环境保护标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：山西省生态环境监测中心。

本标准参与起草单位：山西省太原生态环境监测中心、山西省运城生态环境监测中心、山西省晋城生态环境监测中心、山西省临汾生态环境监测中心、山西众智检测科技有限公司、山西华普检测技术有限公司。

本标准主要起草人：郭隽、张静、范晓周、樊占春、牛建军、张琨、王日华。

水质 甲醇的测定 变色酸分光光度法

警告：本方法中涉及到硫酸的使用，操作过程应在通风状况良好的通风柜内进行。操作时应注意人员的防护和对环境的保护，实验人员应穿实验服，佩戴防酸手套、口罩及护目镜，避免酸雾对人体的损伤。

1 范围

本标准规定了测定水中甲醇的变色酸分光光度法。

本标准适用于山西省境内地表水、地下水和废水中甲醇的测定。

当检测光程为20mm时，本标准的方法检出限为0.29 mg/L，测定下限为1.16 mg/L。

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。

HJ/T 91 地表水和污水监测技术规范

HJ/T 91.1 污水监测技术规范

HJ/T 164 地下水环境监测技术规范

3 方法原理

在酸性溶液中，甲醇被高锰酸钾氧化成甲醛，再与变色酸反应生成紫色化合物。该化合物的吸光度与甲醇的含量成正比，在570nm波长处测量该紫色化合物吸光度，根据吸光度计算甲醇的含量。

4 干扰及消除

使用变色酸法测定甲醇时，受色度、浊度等因素干扰，某些水样显色后呈黄色，致使测定结果偏高。通过蒸馏的预处理方式可以消除干扰，参见附录A。

甲醛干扰测定时，不宜采用本方法。

5 试剂

除非另有说明，所用试剂均应为符合国家标准和分析纯试剂，所用水应符合二级及以上级别的水。

5.1 硫酸： $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.84 \text{ g/mL}$ ，优级纯。

5.2 1%高锰酸钾溶液：称 1.0 g 高锰酸钾溶于水中，定容至 100 mL，可保存 15 d。

5.3 0.5%变色酸溶液：称量 0.5 g 变色酸 $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2]$ 溶于水中，定容至 100 mL。放入棕色瓶避光， $2^\circ\text{C} \sim 8^\circ\text{C}$ 冷藏，可保存 15 d。

5.4 5%亚硫酸钠溶液：称量 5 g 无水亚硫酸钠，溶于水中，定容至 100 mL，可保存 7 d。

5.5 甲醇：色谱纯及以上级别。

5.6 甲醇标准贮备液：于 25 mL 容量瓶中，先加入 10 mL 水，准确称量容器和水的总重量 m_1 。然后用微量注射器加入 200 μ L 甲醇（5.5），使用电子天平准确称量容器和甲醇水溶液的总重量 m_2 。两次称量之差（ m_2-m_1 ）即为甲醇的质量，将该溶液定容至刻度线，计算 1.00 mL 溶液中甲醇的微克数。也可采用市售标准溶液。

5.7 甲醇标准使用液：用水将甲醇标准贮备液（5.6）稀释成 5 μ g/mL 的标准使用液，可保存 7 d。

6 仪器设备

本标准所用玻璃量器除另有说明外均应为符合国家标准的A级玻璃量器。

6.1 分光光度计：波长范围（340 nm~1000 nm），20 mm 玻璃比色皿。

6.2 电子天平：感量 0.1mg。

6.3 实验用电炉或恒温水浴锅。

6.4 具塞比色管：50 mL。

6.5 冷却装置：冰水浴。

6.6 其它实验室常用玻璃器皿。

7 样品采集与保存

地表水、地下水和废水样品参照HJ/T 91、HJ/T 164的规定进行采集。使用500 mL棕色细口玻璃瓶采集样品，采样瓶不宜用水样进行荡洗，采样时，水样必须注满容器，上部不留空隙，立即加盖。样品于2℃~8℃冷藏保存，48h内完成测定。

8 分析步骤

8.1 校准曲线的配制

取6只50 mL比色管，分别加入0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL甲醇标准溶液（5.7）。各加入5.00mL、4.00mL、3.00mL、2.00mL、1.00mL、0.00 mL纯水，按表1配制标准系列。

表 1 甲醇标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
标准溶液(mL)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
纯水 (mL)	5.00	4.00	3.00	2.00	1.00	0.00
甲醇含量 (μ g)	0.00	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0

加入0.25 mL硫酸（5.1）和0.5 mL 1%高锰酸钾溶液（5.2），及时加盖并摇匀。放置5 min后，滴加5%的亚硫酸钠溶液（5.4），直至紫色刚褪去后，再多加一滴。加入0.5 mL 0.5%变色酸溶液（5.3），

摇匀。沿管壁缓慢加入6 mL硫酸(5.1)，加盖，静置约30 s后摇匀，切忌颠倒。将溶液放入沸水浴中加热15 min，取出后于暗处冷却至室温。用20 mm比色皿，以水作参比，在570 nm处测定吸光度，标准系列显色后于暗处放置24 h内吸光度保持稳定。以甲醇的含量(μg)为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线，并计算校准曲线的斜率、截距和相关系数。

8.2 样品的测定

取5 mL水样(所取水样体积小于5 mL时，用纯水定容至5 mL)，按照与校准曲线绘制相同的步骤进行分析。

8.3 实验室空白的测定

用5 mL纯水代替水样，按照8.1的步骤进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

甲醇的浓度按照公式(1)计算：

$$c = \frac{A - A_0 - a}{b \times V} \times f \quad (1)$$

式中：

c —— 甲醇的浓度，mg/L；

A —— 样品的吸光度；

A_0 —— 空白的吸光度；

a —— 回归方程的截距；

b —— 回归方程的斜率；

V —— 试样溶液的体积，mL；

f —— 稀释倍数。

9.2 结果表示

当结果大于等于1.00 mg/L时，结果保留三位有效数字；小于1.00 mg/L时，结果保留至小数点后两位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室对甲醇含量在0.4 mg/L、4 mg/L、8 mg/L的样品进行了测定，结果为：实验室内相对标准偏差分别为3.6%~9.4%、1.7%~6.9%、0.4%~8.5%；实验室间相对标准偏差分别为4.4%、3.1%、3.4%；重复性限为0.069 mg/L、0.393 mg/L、0.955 mg/L；再现性限为0.079 mg/L、0.499 mg/L、1.15 mg/L。

10.2 准确度

6家实验室对加标量为2 μg、20 μg、40 μg的样品进行加标分析测定，加标回收率范围分别为90.2%~102%、94.5%~103%、94.4%~104%；加标回收率最终值分别为96.3%±9.2%、99.3%±7.0%、98.5%±6.6%。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白样品

11.1.1 实验室空白

每批次样品（最多20个样品）应至少分析一个实验室空白样品，甲醇的实验室空白分析结果应低于方法检出限。

11.1.2 全程序空白

每批次样品（最多20个样品）应至少分析一个全程序空白样品，甲醇的全程序空白分析结果应低于方法检出限。当发现空白浓度高于方法检出限时，应仔细查找干扰源。如采样、运输或保存过程存在影响分析结果的干扰因素，需对出现问题批次的样品进行重新采样分析。

11.2 平行样品

每批次样品（最多20个样品）至少分析一对平行样品，平行样测定结果相对偏差应小于20%。

11.3 加标回收

每批次样品（最多20个样品）至少分析一对加标样品，加标回收率控制范围为70%~120%。

12 废物处置

实验中产生的废物应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(资料性附录)
干扰消除

使用变色酸分光光度法测定水和废水中甲醇浓度时，受色度浊度等因素干扰，某些水样显色后呈黄色，致使测定结果偏高。通过蒸馏预处理方式可以消除色度干扰。

参照图 A.1 连接蒸馏装置，量取 100 mL 试样于 500 mL 蒸馏瓶中，加 2~3 粒玻璃珠，用 50 mL 比色管作为接收器，接收器内加入 10 mL 纯水作为吸收液（外加冰浴）。开启冷却水，缓慢加热，微沸状态下蒸馏，收集馏出液。当接收液接近 50 mL 刻度时，取下比色管，用纯水定容至刻度，混匀。取 5 mL 馏出液，按照 8.1 的步骤进行分析。

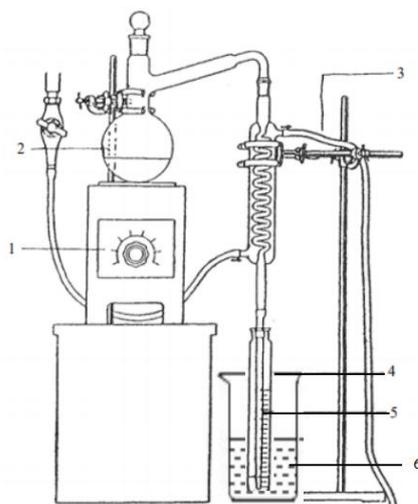


图 A.1 蒸馏装置

说明：

1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝水出口；4—接收瓶；5—馏出液导管；6—冰浴。