

碘-淀粉分光光度法测定空气中 甲醛浓度的影响因素

段全晓¹ 蒋 锋 周 健

(连云港杰瑞药业有限公司 江苏省连云港市宋跳开发区振华路 18 号 222006)

摘 要 基于在硫酸介质中, 痕量甲醛与过量重铬酸钾反应, 剩余重铬酸钾在酸性条件下与碘化钾反应生成单质碘, 利用碘与淀粉显色, 生成蓝色络合物在 596nm 处有最大吸收, 建立了碘-淀粉分光光度法测定甲醛含量, 并讨论了反应介质、试剂用量、反应温度、反应时间及共存离子的影响, 确定了最佳反应条件。实验结果表明: 体系褪色程度与溶液中甲醛量在 0.225—7.875lg/mL 范围内时符合朗伯-比耳定律, 线性回归方程为 $A_{596} = 0.1476C(\text{Lg/mL}) + 0.00199$, 相关系数为 0.9994, 表观摩尔吸光系数为 $4.428 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。该法用于空气中的甲醛含量测定, 结果与酚试剂法测定结果一致, RSD 小于 2.0%。

关键词 甲醛; 碘-淀粉; 分光光度法

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2010)03-0881-03

1 引言

甲醛是无色、具有强烈刺激性气味的气体, 易溶于水, 是室内环境的主要污染物之一。对人体的健康有很大危害。各国对室内甲醛污染有严格的卫生标准, 因而甲醛的测定很受关注。目前, 甲醛的测定方法有乙酰丙酮法、气相色谱法、催化光度法、分光光度法等^[1-6], 但碘-淀粉分光光度法未见报道。该法基于在硫酸介质中, 痕量甲醛与过量重铬酸钾反应, 剩余重铬酸钾在酸性条件下与碘化钾反应生成单质碘, 利用碘与淀粉显色, 生成蓝色络合物在 596nm 处有最大吸收, 建立了碘-淀粉分光光度法测定甲醛含量。该法用于空气中的甲醛含量测定, 结果与酚试剂法测定结果一致。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

UV-2501PC 紫外可见分光光度计(日本岛津公司); Sartorius BT 25S 电子天平(北京赛多利斯天平有限公司)。

甲醛标准溶液: 180Lg/mL, 用碘量法标定^[1], 临时时逐级稀释; 重铬酸钾溶液: 25.0Lg/mL; 硫酸溶液: 3.0mol/L; 淀粉溶液: 10g/L; 碘化钾溶液: 0.1mol/L; 本实验所用试剂均为分析纯。实验用水为二次去离子水。

2.2 试验方法

于 10mL 比色管中依次加入 2.00mL 4.5Lg/mL 的甲醛标准溶液、0.50mL 3mol/L 的硫酸溶液、1.50mL 25.0Lg/mL 的重铬酸钾溶液, 摇匀, 于 70℃ 的恒温水浴锅中加热 35min, 流水冷却稳定 5min, 再加入 3.00mL 0.1mol/L 的碘化钾溶液、1.00mL 10g/L 的淀粉溶液, 摇匀, 放置稳定 30min,

¹ 联系人, 手机: (0) 13851280050; E-mail: jiangfeng106@sina.com

作者简介: 段全晓(1975—), 男, 山东省潍坊市人, 工程师, 主要从事仪器分析研究工作。

收稿日期: 2008-03-23; 接受日期: 2009-09-29

配制相应的空白试剂(即不加入甲醛的溶液)于另一支比色管中,以二次去离子水为参比,在 596nm 波长处,用 1cm 玻璃比色皿分别测定溶液的吸光度 A_0 和 A ,并计算 $\Delta A = A - A_0$ 。式中: A_0 ——空白溶液的吸光度; A ——样品溶液的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 吸收曲线

按试验方法,在不同波长下测定待测样品和空白试剂的吸光度,绘制吸收光谱曲线,见图 1。由图 1 可知,两体系均在 596nm 处有最大吸收波长且吸收曲线形状相同,故该体系是单纯的褪色反应,本法选用 596nm 为测定波长。

3.2 硫酸用量影响

按实验方法考察了硫酸用量对体系吸光度的影响,结果表明,3mol/L 硫酸溶液用量在 0.40—1.50mL 时体系吸光度较大且稳定,故本文选用 3mol/L 硫酸溶液 0.50mL。

3.3 加热时间、放置时间与温度影响

分别考察反应加热时间、放置时间与反应温度对体系的影响,结果表明,甲醛溶液与重铬酸钾溶液先于 70℃ 下反应 35min 后用流水冷却,待体系稳定 5min 后,向该体系中加入碘化钾和淀粉溶液,混匀后再于室温下静置 30min 后,褪色趋于稳定,1h 内 ΔA 保持稳定。

3.4 重铬酸钾溶液用量影响

按实验方法考察重铬酸钾溶液用量的影响,结果表明: 25.0Lg/mL 重铬酸钾溶液用量在 1.00—2.00mL 内体系的吸光度最大且稳定。本法选用 25.0Lg/mL 重铬酸钾溶液 1.50mL。

3.5 碘化钾溶液用量影响

按实验方法考察碘化钾溶液用量的影响,结果表明: 0.1mol/L 碘化钾溶液的用量大于 2.00mL 时体系的吸光度最大且稳定,本法选用 0.1mol/L 碘化钾溶液 3.00mL。

3.6 校准曲线

准确移取 0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00 和 4.50mL 浓度为 4.50 Lg/mL, 0.75、1.00、1.25、1.50、1.75mL 浓度为 45.0Lg/mL 甲醛标准溶液分别于 10mL 的比色管中,加入 0.50mL 3mol/L 的硫酸溶液、1.50mL 25.0Lg/mL 的重铬酸钾溶液,摇匀,于 70℃ 的恒温水浴锅中加热 35min,流水冷却稳定 5min,再加入 3.00mL 0.1mol/L 的碘化钾溶液、1.00mL 10g/L 的淀粉溶液,摇匀,放置稳定 30min,于 596nm 波长处,用 1cm 玻璃比色皿,配制相应的空白试剂(即不加入甲醛的溶液),以二次去离子水为参比,测定吸光度 A_0 和 A 并计算出 ΔA ,绘制校准曲线,测定结果见图 2。甲醛在 0.225—7.875Lg/mL 范围内符合朗伯-比耳定律,线性回归方程为 $A_{596} = 0.1476C(\text{Lg/mL}) + 0.00199$,相关系数为 0.9994,表观摩尔吸光系数为 $4.428 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

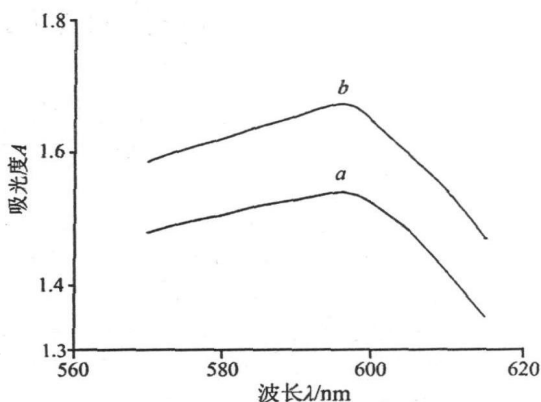


图 1 吸收光谱曲线

a——甲醛+重铬酸钾+碘化钾+淀粉;
b——重铬酸钾+碘化钾+淀粉。

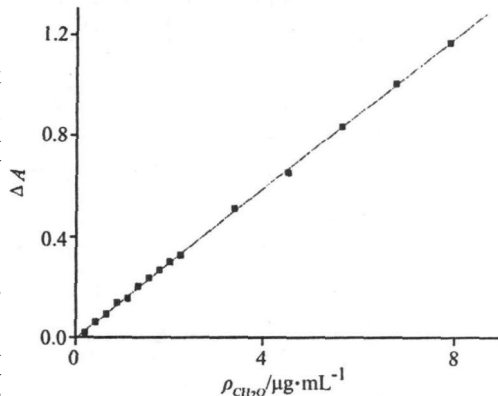


图 2 校准曲线

3. 7 干扰离子的影响

按试验方法, 加入干扰离子进行试验。结果表明, 对于测定4. 5Lg/ mL 的甲醛, 相对误差不超过± 5%, 共存离子允许量(以倍数计): Ca²⁺、Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、NO₃⁻ (1000), Mn²⁺ (500), Zn²⁺、SO₄²⁻ (200), 甲醇、乙醇、苯酚(50), 甲酸、丙酮、甲苯(20)。

3. 8 样品分析及回收实验

样品1: 用空气采样器以0. 50mL/ min 的流速采集某新装修住房中的空气于10mL 气泡吸收管(内装二次去离子水)中, 分别在早上6 点, 下午14 点和晚上22 点平行采集3 次, 合并3 次试样得30mL 待测液, 放置备用。

样品2: 于样品1 采样3 个月后对该新装修住房中的空气进行第二次采样, 采样方法同上。
每次移取2mL 的待测液, 按实验方法测定, 并做加标回收实验, 同时将测定结果与酚试剂(MBTH)法进行比较^[7], 测定结果见表1。

表1 样品分析及回收实验				(Lg/ mL)		
样品	测定值		相对标准偏差 RSD (%)	加标值	总量	回收率
	酚试剂法	本法				
样品1	1. 28	1. 31	1. 2	2. 0	3. 28	98. 5
样品2	0. 34	0. 35	1. 3	2. 0	2. 37	101. 0

参考文献

[1] 简慧兰. 乙酰丙酮法测定海产品中的甲醛[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(1): 54—59.
[2] 叶存玲, 王新明, 周庆祥等. 吖啶红动力学荧光法测定痕量甲醛[J]. 分析试验室, 2006, 25(9): 10—13.
[3] 周芹. 室内空气中甲醛的危害及测定方法[J]. 维普资讯, 2004, (1): 34—36.
[4] 陈宁生, 郭新愿, 罗海清. 纺织品中痕量甲醛的褪色动力学分光光度测定法[J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(3): 172—173.
[5] 崔成民. 微量甲醛的分光光度法测定[J]. 北京服装学院学报, 2002, 29(5): 610.
[6] 宋建华, 殷晓梅, 张翠红等. 酚试剂分光光度法测定空气中甲醛浓度的影响因素[J]. 计量与测试技术, 2007, 34(2): 7, 10.
[7] 朱素云. 有机分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999. 105—200.

Influence Factor of Test Formaldehyde in Air
by Iodine-Starch Spectrophotometry

DUAN Quan-Xiao JIANG Feng ZHOU Jian
(Jierui Pharmaceutical Co., Ltd., Lianyungang, Jiangsu 222006, P. R. China)

Abstract A new spectrophotometric method for the determination of formaldehyde was proposed. The method was based on the reaction of formaldehyde and excessive potassium bichromate in sulfuric acid medium. After the reaction, surplus potassium bichromate reacted with potassium iodide and iodine was formed. Then starch was added and a blue complex was formed, which had the maximum absorbance at 596nm. The optimum experimental conditions for the determination were studied. Beer's law was obeyed between concentration of formaldehyde(0. 225—7. 875Lg/ mL) and the decrease of the absorbance. The regressive equation was $A_{596}= 0. 1476C(Lg/mL) + 0. 00199$, the relative coefficient was 0. 9994 and $E= 4. 428 \times 10^3L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. The method was applied to determine free formaldehyde in the air. A comparison was done between the proposed method and the acetyl acetone spectrophotometry. The results obtained from the two methods show no obvious difference.

Key words Formaldehyde, Iodine-Starch, Spectrophotometry