

文章编号: 2095—0411 (2011) 01—0067—04

一种测定痕量甲醛的催化光度分析方法^{*}

郭 伟, 陈玉婷, 孙贤祥, 许冬莹

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 在磷酸介质中, 甲醛可以催化溴酸钾氧化盐酸氯丙嗪的反应生成一种橙红色化合物。据此建立了测定痕量甲醛的催化光度分析法。在 525nm 波长处测定吸光度增加值 (ΔA) 与甲醛质量浓度 (ρ) 在 12.0—132.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内成线性关系, 回归方程为: $\Delta A = 0.026\ 57 + 0.002\ 25\rho$ ($r = 0.993\ 3$), 其检测下限为 0.19 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法的回收率为 99.4%—100.5%, RSD 为 1.2%—1.5%。方法具有简便快速、测定甲醛含量较高和浓度范围较宽的优点, 用于含碘化物—醋酸的样品溶液中少量甲醛的测定, 获得了满意结果。

关键词: 甲醛; 催化光度法; 盐酸氯丙嗪; 溴酸钾; 碘离子

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

Catalytic Spectrophotometric Method for Determination of Trace Formaldehyde

GUO Wei, CHEN Yu—ting, SUN Xian—xiang, XU Dong—ying

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A simple, catalytic spectrophotometric method for the determination of formaldehyde was proposed, based on the catalytic effect of formaldehyde on oxidation of chlorpromazine hydrochloride—bromate in the presence of phosphoric acid and under optimized experimental conditions. The linear concentration range of formaldehyde determined was 12.0—132.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and the linear equation about the absorbance difference (ΔA) versus the concentration (ρ) was $\Delta A = 0.026\ 57 + 0.002\ 25\rho$ ($r = 0.993\ 3$). The limit of detection was 0.19 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of formaldehyde. The recoveries and the relative standard deviation (RSD) were 99.4%—100.5%, 1.2%—1.5%, respectively. This method has been successfully used in analysis of the sample solutions containing acetic acid and iodic ion.

Key words: formaldehyde; kinetic spectrophotometric method; Chlorpromazine Hydrochloride; potassium bromate; iodic ion

甲醛在化工、木制品加工业、服装业以及医学等等方面用途广泛。然而它具有一定的毒性, 世界卫生组织 (WHO) 和美国环境保护局已将甲醛列为可疑的致癌物和重要的环境污染物。目前, 测定甲醛的方法有气相色谱法, 液相色谱法, 电化学方法和催化光度法等多种。催化光度法因其操作简便、准确和较好的灵敏等优点, 而受到了人们的重

视。已有的催化分光法所采用的氧化还原体系主要有氯酸钾^[1]或溴酸钾^[2-9]为氧化剂的反应体系, 这些方法大多适用于甲醛浓度低于 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品。但未见有 KBrO_3 —盐酸氯丙嗪反应体系的催化分光法测定甲醛的报道。本文报道用甲醛催化溴酸钾—盐酸氯丙嗪新体系的测定甲醛的分析方法。

^{*} 收稿日期: 2010—10—30

作者简介: 郭伟 (1983—), 男, 山东烟台人, 硕士生; 联系人: 孙贤祥。

1 实验方法

1.1 主要试剂和仪器设备

甲醛, 溴酸钾等化学试剂均为分析纯试剂。722 型分光光度计, 501 型超级恒温槽, 所有实验用水为蒸馏水。

0.592g · L⁻¹ 甲醛工作溶液的制备: 移取 0.4mL 甲醛溶液于 250mL 容量瓶中并定容, 用化学滴定法^[10]测定出工作溶液的准确浓度。

1.2 实验方法

加入 1mL 3.6mol · L⁻¹ 的磷酸溶液于 25.0mL 容量瓶, 再加入 4.2mL 甲醛工作溶液, 加入 0.4mL 9.4mmol · L⁻¹ 的盐酸氯丙嗪溶液, 0.4mL 3.6mmol · L⁻¹ 的溴酸钾溶液。同时制备空白溶液。混合溶液于 30℃ 下反应 10min 后, 用水冷却至室温后, 置于 1cm 比色皿中, 在 525nm 波长处测定其吸光度 (A) 并得出其吸光度增量 (ΔA)。

2 结果与讨论

2.1 测定波长的选择

室温下, 在磷酸溶液中甲醛会使溴酸钾—盐酸氯丙嗪溶液的颜色显著加深, 变为深粉红色。其摩尔吸光系数 (ε) 为 $1.5 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。该有色溶液的光吸收曲线 (图 1) 表明, 甲醛催化了溴酸钾—盐酸氯丙嗪的氧化反应。由图 1 可以看出, 波长为 525nm 处时体系的吸光度最大。故选择测定有色体系的工作波长为 525nm。

2.2 实验条件的选择

2.2.1 磷酸浓度的影响

以磷酸为反应介质, 研究了磷酸介质下的溴酸钾—盐酸氯丙嗪—甲醛反应条件。配制盐酸氯丙嗪试剂应添加适量磷酸有利于提高试剂的显色灵敏度和稳定性。对于含有 4.2mL 0.592g · L⁻¹ 甲醛, 1mL 9.4mmol · L⁻¹ 盐酸氯丙嗪和 0.6mL 3.6mmol · L⁻¹ 的溴酸钾等的溶液, 分别加入 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5mL 的 3.6mol · L⁻¹ H₃PO₄, 结果如图 2。由图 2 所示, 加入 1.0mL 磷酸体系的显色情况最好, 其吸光度最大, 故选择 3.6mol · L⁻¹ 磷酸加入量为 1.0mL。试验还发现, 制备盐酸氯丙嗪试剂时添加适量磷酸有利于提高试剂的显

色灵敏度和稳定性。

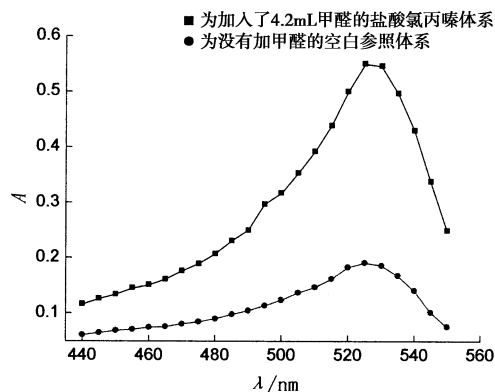


图 1 溴酸钾—盐酸氯丙嗪—甲醛体系的光吸收曲线

Fig. 1 Absorption spectra for the KBrO₃—chlorpromazine hydrochloric—formaldehyde system

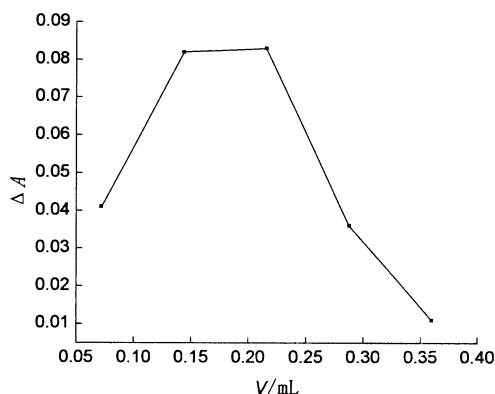


图 2 磷酸用量的影响

Fig. 2 Effect of phosphoric acid concentration on the absorbance difference

2.2.2 盐酸氯丙嗪用量的影响

对于含有 4.2mL 0.592g · L⁻¹ 甲醛, 1mL 3.6mol · L⁻¹ 磷酸和 0.6mL 3.6mmol · L⁻¹ 的溴酸钾的溶液, 分别加入 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2、1.4mL 9.4mmol · L⁻¹ 盐酸氯丙嗪, 结果如图 3。由图 3 所示, 加入 1.0mL 9.4mmol · L⁻¹ 盐酸氯丙嗪时体系的吸光度增加最大, 显色情况最好, 故选择盐酸氯丙嗪溶液的加入量为 1.0mL。

2.2.3 溴酸钾用量的影响

对于含有 4.2mL 0.592mg · L⁻¹ 甲醛, 1mL 3.6mol · L⁻¹ 磷酸和 1.0mL 9.4mmol · L⁻¹ 的盐酸氯丙嗪的溶液, 分别加入 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0mL 3.6mmol · L⁻¹ 的溴酸钾, 结果见图 4。如图 4 所示, 溴酸钾用量为 0.6mL 时体系的吸光度增加最大, 当溴酸钾用量高于 0.6mL 时吸光度增量下降, 故选择溴酸钾用量为 0.6mL。

2.2.4 反应温度的影响

对于含有 4.2mL 0.592g · L⁻¹ 甲醛, 1mL

3.6mol · L⁻¹磷酸，1.0mL 9.4mmol · L⁻¹的盐酸氯丙嗪和 0.6mL 3.6mmol · L⁻¹的溴酸钾的反应溶液，测定了在不同温度反应下的溶液吸光度增量，结果见图 5。如图 5 所示，在 30℃下反应体系的显色情况最好，故选择最佳反应温度为 30℃。

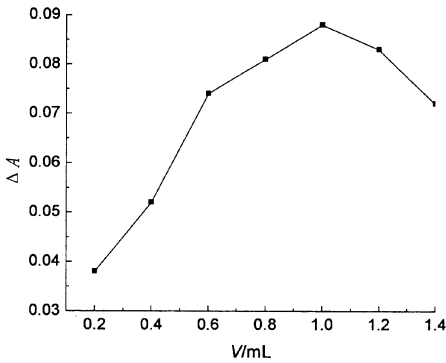


图 3 盐酸氯丙嗪用量的影响

Fig. 3 Effect of chlorpromazine hydrochloric concentration

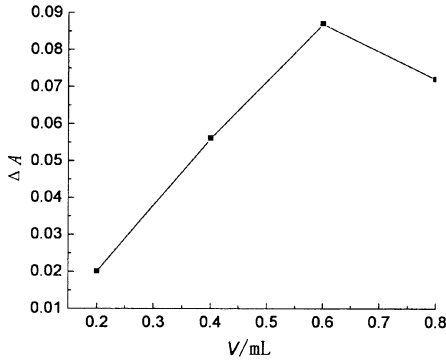


图 4 溴酸钾用量的影响

Fig. 4 Effect of KBrO₃ concentration

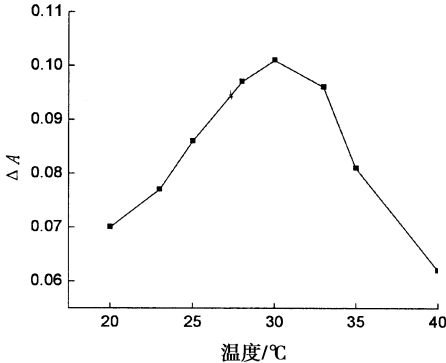


图 5 温度的影响

Fig. 5 Effect of temperature

2.2.5 反应时间的影响

按照实验方法且在不同时间下，测定了含有 4.2mL 0.592mmol · L⁻¹甲醛，1mL 3.6mol · L⁻¹磷酸，1.0mL 9.4mmol · L⁻¹的盐酸氯丙嗪和 0.6mL 3.6mmol · L⁻¹的溴酸钾溶液的吸光度及其吸光度增量，结果表明，当反应时间 $t < 10\text{min}$ 时，

溶液的吸光度或吸光度增量随着时间的增加而增加，在反应达 10min 时，吸光度或吸光度增量最大；当 $t > 10\text{min}$ 时，吸光度或吸光度增量随着时间的增加而降低（图 6），所以反应时间选择为 10min。有色溶液的稳定时间为 4min。

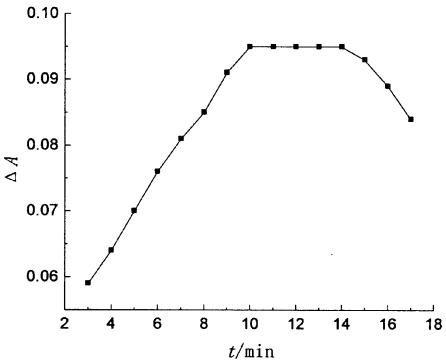


图 6 时间的影响

Fig. 6 Effect of reaction time

对于本文的 KBrO₃—盐酸氯丙嗪反应体系，当甲醛未加入时，该体系的溶液为无色的；当加入甲醛后反应体系（溶液）逐渐变为深粉红色（2.1 节），且当反应时间超过 10min 后，体系的颜色逐渐变浅，直至最终体系（溶液）变为无色透明。由此，推测 KBrO₃—盐酸氯丙嗪体系反应的可能机理是：在酸性条件下，甲醛催化溴酸钾生成溴离子，接着溴离子与溴酸钾反应所生成的溴氧化盐酸氯丙嗪，生成粉红色的盐酸氯丙嗪氧化产物（图 7）。

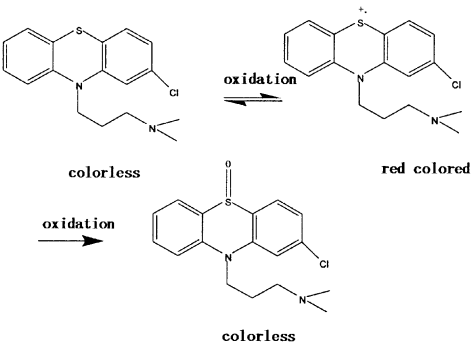


图 7 酸性条件和 HCHO 存在下 kBrO₃ 氧化盐酸氯丙嗪的反应机理

Fig. 7 Mechanism of color change of chlorpromazine hydrochloride by KBrO₃ in acidic condition and in the presence of HCHO

上述试验所优选的最佳实验条件是：3.6mol · L⁻¹磷酸用量为 1.0mL 9.4mmol · L⁻¹的盐酸氯丙嗪溶液 1.0mL 3.6mmol · L⁻¹的溴酸钾用量为 0.6mL，反应温度为 30℃，反应时间 10min，测定有色溶液吸光度的入射光波长为 525nm。

在本文选择的条件下，测定甲醛标准溶液系列

的吸光度增量(ΔA)所绘制的工作曲线如图 8。

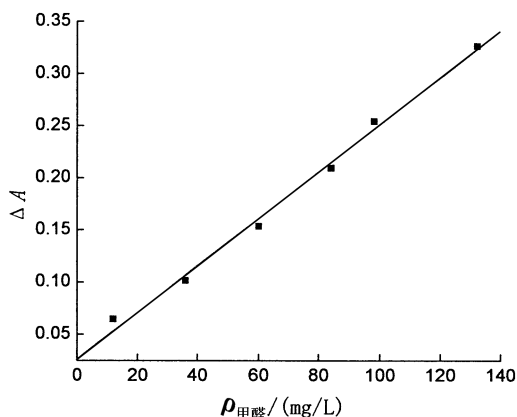


图 8 标准工作曲线

Fig. 8 The calibration curve

甲醛浓度在 $12.0-132.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 与吸光度增量有很好的线性关系: $A = 0.026\ 57 + 0.002\ 25\rho$, ($r = 0.993\ 3$)。检测下限为 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与文献[1—9]上催化光度法测定样品中甲醛的检测下限范围相比,本法是最高的。

2.2.6 共存离子的干扰实验

试验了常见离子对 $0.6 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 甲醛溶液测定的影响,结果表明:50 倍的 Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , 醋酸,乙醇,丙酮,甲醇不干扰测定。0.05 倍的 I^- , Br^- 对实验测定无干扰。

2.3 回收率实验

进行了方法的加标回收试验,方法的回收率为 $97.4\%-102.7\%$ 。相对标准偏差(RSD)分别为 1.5% 和 1.2% 。

2.4 分析应用

模拟样品溶液的制备:据生产醋酸的中间体物料情况,以 100 mL 水、 95 mL 冰乙酸和适量的碘化钾为基体溶液,加入一定量的甲醛,制备出了 2 种模拟样品溶液(1、2)。

按照 2.2.5 中的最优结果,使用标准曲线法测定出模拟样品溶液中甲醛浓度值,并用标准方法^[10]测定了其甲醛浓度。测定结果:用本文光度法测得样品 1 甲醛浓度为 $36.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,滴定法为 $36.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,测得样品 2 甲醛浓度为 $73.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,滴定法为 $73.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,用 t 检验法对上述两种结果进行检验:样品 1, $t_1 = 1.78$,样品 2, $t_2 = 2.50$ 。而 $t_{0.05,5} = 2.57$ 。 t_1, t_2

两者均小于 2.57。即本法与滴定法测定结果不存在显著性的差异(置信度为 95%)。

3 结 论

由实验结果表明:①甲醛催化溴酸钾—盐酸氯丙嗪反应的适宜条件是:对于 25 mL 总体积, $3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸用量为 1 mL $9.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸氯丙嗪的用量为 1.0 mL $3.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溴酸钾为 0.6 mL ,反应温度 30°C ,反应时间为 10 min 。测定有色溶液吸光度的入射光波长为 525 nm 。②在所选择的实验条件下,用本文的新方法测得甲醛浓度与吸光度增量在 $12.0-132.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内有很好的线性关系,其检测下限为 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。方法的回收率为 $97.4\%-102.7\%$ 。用于含 I^- 醋酸介质的样品溶液中少量甲醛的测定,所得结果与滴定法结果一致。③本方法具有简便快速、测定甲醛含量较高和浓度范围较宽的优点。

参考文献:

- [1] 张爱梅, 田林芹. 动力学分光光度法及荧光光度法测定痕量甲醛[J]. 分析科学学报, 2004, 5: 519—523.
- [2] Zhang Z Q, Yan H. T, Yue X F. Catalytic determination of trace formaldehyde with a flow injection system using the indicator reaction between Crystal Violet bromate [J]. Microchimica Acta, 2004, 146: 259—263.
- [3] Eneafi A A, Honarmand E. Flow injection determination of formaldehyde by its catalytic effect on the oxidation of sulfonazo III by bromate with spectrophotometric detection [J]. Anal Sci, 2005, 21: 545—548.
- [4] 赖晓绮, 罗国添, 薛君. 催化动力学光度法测定痕量甲醛[J]. 分析科学学报, 2006, 22: 87—89.
- [5] 樊静, 王爱军, 冯素玲, 等. 顺序注射催化动力学光度法测定织物和室内空气中的痕量甲醛[J]. 分析试验室, 2004, 23: 13—16.
- [6] 解风霞, 赵春宝, 陈立诚, 等. KBrO_3 —溴酚蓝体系催化光度法测定微量甲醛[J]. 分析实验室, 2007, 26 (8): 91—93.
- [7] Abbasi S, Esfandyarpour M, Taher M A, et al. Catalytic—kinetic determination of trace amount of formaldehyde by the spectrophotometric method with a bromate—Janus green system [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2007, 67: 578—581.
- [8] Xiaojun C, Guozhen F, Liqin J. Kinetic spectrophotometric method for rapid determination of trace formaldehyde in foods [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 590: 253—259.
- [9] Jiaming L, Tianlong Y, Guohui Z, et al. Determination of trace formaldehyde by solid substrate—room temperature phosphorescence quenching method based on the rose bengal—potassium bromate—Tween—80 system [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2008, 69: 1 004—1 009.
- [10] 中国标准出版社总编室. GB/T 1628—1628.7—2000 工业冰乙酸试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1985.