

· 监测与检验 ·

氧化劳氏紫动力学法测定板材释放甲醛

A method for the measure of formaldehyde released from wood materials

陈宁生, 尹鹏程

CHEN Ning-sheng YIN Peng-cheng

(安徽工程科技学院生化工程系, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 在酸性介质中, 甲醛对溴酸钾氧化劳氏紫褪色有显著的催化作用, 根据其反应速度的改变建立了测定甲醛的动力学光度分析法。该方法检测甲醛浓度的线性范围为 0.2~4.0 μg/ml, 检出限为 0.06 μg/ml。该方法用于人造板材中释放甲醛的测定, 简便、快速、灵敏度较高。

关键词: 动力学分析; 光度法; 甲醛; 劳氏紫

中图分类号: O657.3; O623.511 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2004)04-0268-02

板材在室内外装修中游离甲醛释放所造成的严重而广泛的空气污染已引起社会各界的高度关注^[1]。测定微量甲醛常用分光光度法、比色法、液相色谱法和气相色谱法等方法, 动力学分析法用于甲醛测定的报道较少^[2]。本文基于在硫酸介质中, 甲醛对溴酸钾氧化劳氏紫褪色有显著的催化作用, 建立了测定甲醛的动力学分析新方法。该方法具有较高的灵敏度, 且操作简便, 尚未见有报道。用此法对人造板材中甲醛含量进行了测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

721型分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), SC-15数控超级恒温槽(上海天平仪器厂), FG-104电子天平(上海精密科学仪器有限公司)。甲醛标准溶液: 101 μg/ml, 用37%的甲醛溶液稀释后, 用碘量法标定, 储于冰箱中备用, 使用时逐级稀释; 溴酸钾溶液: 5.0 mmol/L; 劳氏紫溶液: 1.3 mmol/L; 硫酸溶液: 5.0 mol/L。所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

1.2 实验方法

于2支25 ml具塞比色管中, 分别加入1.2 ml硫酸溶液、5.0 ml劳氏紫溶液, 在一支比色管中加入适量的甲醛标准溶液, 另外一支不加, 再分别向2支比色管中加入适量的水和2.0 ml溴酸钾溶液, 用水稀释至刻度, 振荡摇匀, 立即放入60℃水浴中加热6 min(秒表计时)后, 迅速取出, 在流水中冷却5 min以终止反应。用水作参比, 分别将溶液倒入1 cm比色皿内, 于620 nm处测量空白体系的吸光度值 A_0 和含甲醛

体系的吸光度值 A , 并求出 $\Delta A = A_0 - A$ 。

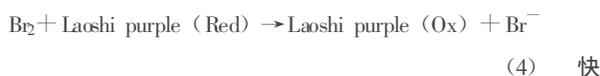
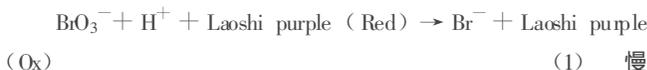
2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法, 测定了各种体系在不同波长下的吸光度值并绘制吸收曲线。结果表明, 在硫酸介质中, 溴酸钾与劳氏紫发生反应速度较慢, 吸收曲线变化不明显; 而甲醛的存在对溴酸钾氧化劳氏紫褪色有显著的催化促进作用, 吸收峰明显下降。所有体系的吸收曲线在620 nm处均有最大吸收, 此处 ΔA 较大。本实验选择620 nm为工作波长。

2.2 方法机理探讨

该方法的反应机理我们认为可表示为:



无甲醛存在时, 由于(1)式反应较慢, BrO_3^- 氧化劳氏紫的褪色速度较慢, 吸光度值变化不大; 有甲醛存在, 其在酸性介质中能迅速将 BrO_3^- 氧化成 Br^- , 而 Br^- 又能迅速地与 BrO_3^- 反应生成 Br_2 , 从而使(4)式迅速进行, 劳氏紫溶液褪色显著, 体系吸光度值明显减小。若将一定量的 Br_2 水加入到含甲醛的酸性劳氏紫溶液中, 可测得与含甲醛的酸性溴酸钾劳氏紫溶液相一致的吸收光谱, 说明这两种体系具有相同的产物, 同时也验证了该反应机理。

2.3 试剂用量

2.3.1 硫酸用量的确定 按实验方法, 固定其他条件, 仅改变溶液的酸度, 结果发现此反应在酸性介质中才能很好的进行。随着硫酸溶液用量的增加, ΔA 逐渐增大。硫酸溶液的用量控制在1.0~1.4 ml时, ΔA 较大且较为稳定。实验选取硫酸溶液用量为1.2 ml。

2.3.2 其他试剂用量 按实验方法, 分别改变劳氏紫溶液、溴酸钾溶液的用量, 观察体系的吸光度和 ΔA 变化。随着劳氏紫溶液用量的增加, 催化体系和非催化体系的吸光度均不断增大, 当劳氏紫溶液的用量为5.0 ml时, ΔA 最大, 本实验选取劳氏紫溶液的用量为5.0 ml; 随着溴酸钾溶液用量的增加, 催化体系的反应速度加快, 吸光度值逐渐减小, 而非催化体系的吸光度相对变化较小, 因此 ΔA 逐渐增大。本实验选取其

收稿日期: 2003-11-18

基金项目: 安徽省科技厅、安徽省教育厅自然科学基金(编号: 2004 KJ 0043)

作者简介: 陈宁生(1958-), 女, 副教授, 从事环境分析、动力学分析。

用量为 2.0 ml。

2.4 反应时间

在上述实验条件下, 固定反应温度 60 °C, 仅改变反应时间进行实验。随着反应时间的增加, ΔA 逐渐增大。为了减小吸光度的误差, 反应时间控制在 3~6 min 内, ΔA 与反应时间呈线性变化。本实验选取反应时间为 6 min。将终止反应后的体系在室温下静置 1 h, 体系的吸光度基本不变。

2.5 反应温度

控制反应时间 6 min, 按实验方法改变反应温度。结果表明, 室温下反应进行较慢; 随着温度的升高, 催化体系和非催化体系的反应速度均加快, 但温度对催化体系的影响更大, 故 ΔA 显著增大。当反应温度为 60 °C 时, ΔA 达到最大, 此后 ΔA 变化较小。选择 60 °C 为反应温度。

2.6 工作曲线, 精密度及检出限

在上述确定的实验条件下, 改变标准甲醛溶液的用量, 按实验方法进行实验。甲醛溶液浓度在 0.2~4.0 $\mu\text{g/ml}$ 范围内与 ΔA 成线性关系, 线性回归方程: $\Delta A = 0.1974C (\mu\text{g/ml}) - 0.0092$, 相关系数 $r = 0.993$ 。按实验方法, 对 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 甲醛标准溶液进行 12 次重复实验, 测得其 A 、 A_0 以及 ΔA 的 RSD% 为 2.1、1.1 和 1.8, 说明该工作曲线有较好的精密度, 为样品分析结果的正确性提供了前提条件。对空白体系重复 12 次实验并计算吸光度的标准偏差, 得出该方法的检出限为

0.06 $\mu\text{g/ml}$ (按 3 $S_{\text{空白}}/\delta$ 计)。

2.7 干扰实验

在确定的实验条件下, 对常见的无机离子和部分有机物进行了干扰实验, 当甲醛浓度为 3.0 $\mu\text{g/ml}$, 相对误差控制在 5% 时, 共存物 (以倍计) NH_4^+ 、 F^- 、 Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cd^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ (2000), Co^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (1000), 乙醇 (300), Bi^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} (150), 苯、苯丙醛、苯酚、丙酮、 Cu^{2+} (50)、乙醛 (10) 对测定结果无干扰。

3 样品及回收率

按文献 [3], 用穿孔法取一定量的人造板材用重蒸水萃取 4 h, 移取一定量的萃取液按实验方法进行测定, 并做标准加入回收实验, 测定结果见表 1。

表 1 样品中甲醛含量的测定结果 ($n=6$) mg/g

样品	测定平均值	加入量	测定总量	回收率 (%)	RSD (%)
样品 1	0.58	0.50	1.07	98.3	2.4
样品 2	0.41	0.50	0.89	95.5	3.0

参考文献:

- [1] 中华人民共和国卫生部. 木质板材中甲醛的卫生规范 [S]. 2001.
- [2] 陈宁生, 郭新愿. 催化光度法测定水发食品中甲醛 [J]. 中国公共卫生, 2003, 19 (9): 1113.
- [3] 王雪梅, 张显权, 朱丽宾. 简述刨花板中甲醛释放机理及检测 [J]. 林业机械与木工设备, 2001, 29 (6): 7-9.

常州地产建材放射性水平及所致公众剂量估算

Estimation on the radioactivity levels of construction materials and the radiation dose the public received in Changzhou area

尤建国, 林琳

YOU Jian-guo, LIN Lin

(常州市疾病预防控制中心, 江苏 常州 213003)

摘要: 采用四道 γ 能谱仪直接定量测试地产建材成品放射性及致公众辐射剂量。结果所测建材 $I_{\text{Ra}} < 1$, $I_{\text{r}} < 1$ 。其中 I_{Ra} 最低 0.08, 最高 0.44; I_{r} 最低 0.15, 最高 0.76。 H_{E} 最高为 425 型水泥 1.16 mSv。6 种掺入工业废渣建材有 4 种高于本地土壤放射性水平。调查的地产建材放射性水平平均符合国家 A 类指标, 掺入工业废渣可使建材放射性水平增高。

关键词: 建材; 放射性水平; 公众; 剂量

中图分类号: R142 文献标识码: B

文章编号: 1002-221X(2004)04-0269-02

近年来随着城市化建设的不断推进, 我市建材工业发展迅速, 为了解我市地产建材的放射性水平, 加强本市建材放射防护管理, 特于 2002 年对我市生产的建材放射性水平进行了调查, 并估算了居民的受照剂量。

收稿日期: 2003-11-26; 修回日期: 2004-02-09

作者简介: 尤建国 (1953-), 男, 主管医师, 从事放射卫生工作。

1 材料与方法

被测试的建材为本市 15 个生产企业的 9 种建筑主体材料和装饰材料。被测试建材堆垛体积不小于 $4\text{m} \times 4\text{m} \times 1\text{m}$, 且干燥并堆放整齐。

测试仪器放在被测建材堆垛上方表面的中央位置。

2 仪器与测试项目

2.1 仪器

上海核子仪器厂生产的 FJ-2207 四道 γ 能谱仪, 调查前经河北省核工业放射性勘查计量站在直径为 2 m、厚度为 0.6 m 的铀、钍、钾标准模型上进行溯源刻度, 调查中使用期间核查方法、检验仪器使用正常。

每个产品连续在同一点上测量 5 次, 结果取 5 次平行测量的平均值。测度时为晴天。

2.2 内照射指数^[1]

$$I_{\text{Ra}} = C_{\text{Ra}}/200$$

式中: I_{Ra} 为内照射指数; C_{Ra} 为建材中天然放射性核素镭