

# 催化动力学光度法测定腐竹中的痕量甲醛

周福林, 宋少飞, 张稳婵, 杨慧娟  
(运城学院应用化学系, 山西 运城 044000)

**摘要:** 基于在硫酸介质中, 甲醛对高碘酸钾氧化甲基红有较强的催化作用, 建立测定腐竹中痕量甲醛的新方法。研究影响催化褪色反应速度的条件。在最优化条件下, 甲醛浓度在  $2.25 \times 10^{-4} \sim 1.35 \times 10^{-2} \mu\text{g/ml}$  范围内与吸光度呈良好的线性关系, 方法的检出限为  $4 \times 10^{-5} \mu\text{g/ml}$ 。对浓度为  $0.0041 \mu\text{g/ml}$  的甲醛标准溶液进行 11 次平行测定, 得相对标准偏差(RSD)为 0.1%。该法具有灵敏度高、选择性好等特点。用于腐竹中痕量甲醛的测定, 回收率为 93%~106%, 结果令人满意。

**关键词:** 催化动力学光度法; 甲醛; 腐竹; 甲基红

## Catalytic-kinetic Photometric Determination of Trace Formaldehyde in Yuba (Dried Beancurd Stick)

ZHOU Fu-lin, SONG Shao-fei, ZHANG Wen-chan, YANG Hui-juan  
(Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China)

**Abstract:** Based on the catalytic effect of formaldehyde on the reaction between potassium periodate and methyl red, a new catalytic-kinetic photometric method for the determination of trace formaldehyde was developed in the present study. The factors affecting the rate of catalytic fading reaction were investigated. Under the optimal conditions, the formaldehyde concentration within a range of  $2.25 \times 10^{-4}$  to  $1.35 \times 10^{-2} \mu\text{g/ml}$  had a good linear relationship with absorbance at 516 nm, the detection limit was  $4 \times 10^{-5} \mu\text{g/ml}$ , and the relative standard deviation (RSD) was 0.1% for determining  $0.0041 \mu\text{g/ml}$  formaldehyde solution ( $n = 11$ ). The method had high sensitivity and selectivity. When it is applied in the detection of trace formaldehyde in yuba, the spike recoveries were between 93% and 106%.

**Key words:** catalytic-kinetic photometry; formaldehyde; yuba; methyl red

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)10-0191-04

腐竹是著名的豆制品, 由于营养价值丰富而深受人们喜爱。甲醛是一种原生质毒物<sup>[1]</sup>, 严重威胁人的健康, 也是危害较大的环境污染物之一。已被世界卫生组织确定为致癌和致畸物质, 是公认的变态反应源, 我国也对生活中甲醛含量进行了严格的规定。《中华人民共和国食品卫生法》明确规定甲醛和含甲醛的化合物禁止作为食品添加剂使用。但是近年来不断发现一些不法分子, 为满足其自身利益用甲醛加工处理腐竹等食品, 以达到增加成品量、增白、防腐、降低成本等目的, 严重损害了消费者的利益。

我国目前已有的甲醛测定方法主要是针对包装材料、化工原料、化妆品、大气等, 测定方法也较多, 如气相色谱法<sup>[2]</sup>、高效液相色谱法<sup>[3]</sup>、化学发光法<sup>[4]</sup>、萃取法<sup>[5]</sup>、极谱法<sup>[6]</sup>、荧光法<sup>[7-8]</sup>和催化光度法<sup>[9-12]</sup>等。而腐竹中甲醛含量的测定方法只有分光光度法<sup>[13-16]</sup>和高效液相色谱法<sup>[17]</sup>。本研究发现在酸性条件下, 甲醛对高

碘酸钾氧化甲基红有较强的催化作用, 在此基础上, 拟建立催化动力学光度法测定腐竹中痕量甲醛的新方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

腐竹 郑州德河鑫食品有限公司。

2mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液;  $3.752 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  甲基红溶液;  $0.004 \text{mol/L}$   $\text{KIO}_4$  溶液; 甲醛标准储备溶液: 取 0.7ml 37%~40% 甲醛于 250ml 的容量瓶中, 定容, 用碘量法标定其浓度, 作为贮备液, 用时逐级稀释; 实验所用试剂均为分析纯, 所用水均为二次蒸馏水。

UV-265 紫外-可见分光光度计 上海精密科学仪器有限公司; HH-4 数显恒温水浴锅 华普达教学仪器有限公司; TDL-60B 台式离心机 上海精密仪器仪表有限公司; FA-1104 电子天平 上海伦捷机电仪表有限公司。

收稿日期: 2008-07-15

基金项目: 运城学院院级科研基金项目(20060229)

作者简介: 周福林(1980-), 女, 讲师, 硕士, 主要从事仪器分析及食品分析的应用研究。E-mail: ssfzfl@163.com

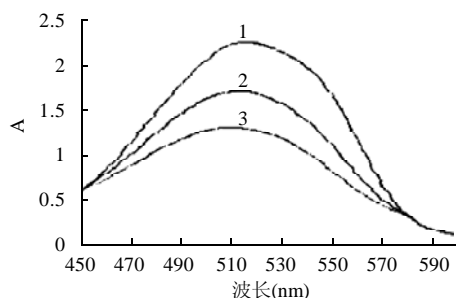
## 1.2 方法

在两支 25ml 比色管中, 一支加入一定量的甲醛, 另一支不加, 再依次加入 0.5ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 0.4ml 甲基红溶液, 1.5ml 的  $\text{KIO}_4$  溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。于沸水浴中加热反应 15min, 冷水冷却 5min 至室温。在波长 516nm 处, 用 1cm 比色皿, 以去离子水为参比, 用分光光度法分别测定它们的吸光度, 催化反应的吸光度设为  $A$ , 非催化反应的吸光度设为  $A_0$ , 计算  $\Delta A = A_0 - A$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸收光谱

以图 1 所示条件配制不同组分溶液, 并按实验方法在不同波长下测定吸光度( $A$ ), 以吸光度为纵坐标, 波长为横坐标绘制吸收曲线。可见三条曲线最大吸收波长不变, 但吸光度有所变化。曲线 1 和 2 说明  $\text{KIO}_4$  可氧化甲基红褪色, 曲线 3 说明甲醛对此褪色反应有明显的催化作用。



1. 甲基红 + 硫酸; 2. 甲基红 + 硫酸 + 高碘酸钾; 3. 甲基红 + 硫酸 + 高碘酸钾 + 甲醛。

图 1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra of methyl red in different systems

### 2.2 反应条件的选择

#### 2.2.1 波长的选择

按 1.2 中方法, 做催化和非催化反应的吸收曲线。由图 1 可见, 在波长 516nm 处,  $\Delta A$  最大。因此本实验选择 516nm 为测定波长。

#### 2.2.2 高碘酸钾浓度的影响

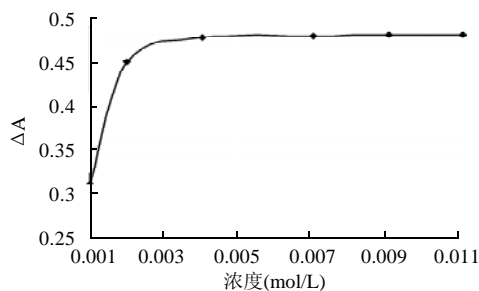


图 2 高碘酸钾浓度的影响

Fig.2 Effects of concentration of potassium periodate on absorbance difference at 516 nm between sulfate-formaldehyde-methyl red-potassium periodate system and that without formaldehyde ( $\Delta A$ )

实验考察了 0.001~0.012mol/L 范围内不同浓度  $\text{KIO}_4$  对吸光度的影响, 结果表明(图 2), 当  $\text{KIO}_4$  溶液的浓度大于 0.004mol/L 时, 吸光度基本保持不变。因此, 本实验选择  $\text{KIO}_4$  溶液的最佳浓度为 0.004mol/L。

#### 2.2.3 硫酸用量的影响

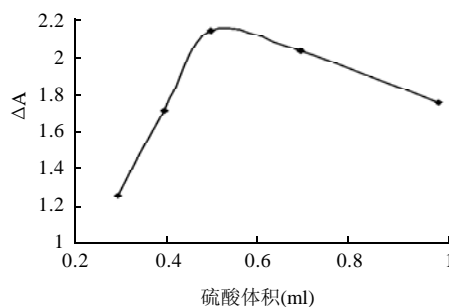


图 3 硫酸用量的影响

Fig.3 Effects of sulfate dosage on  $\Delta A$

实验考察了 2mol/L 硫酸用量对吸光度的影响, 当其体积在 0.3~0.5ml 范围内时,  $\Delta A$  值随着硫酸用量的增加而增大, 当体积大于 0.5ml 时,  $\Delta A$  值随着硫酸用量的增加反而减小(图 3)。故本实验选择 2mol/L 硫酸的最佳用量为 0.5ml。

#### 2.2.4 甲基红用量的影响

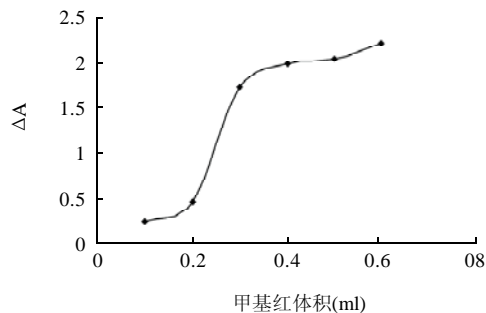


图 4 甲基红用量的影响

Fig.4 Effects of methyl red dosage on  $\Delta A$

实验对  $3.75 \times 10^{-5}$ mol/L 甲基红的用量进行了考察, 当其体积在 0.1~0.3ml 范围内时,  $\Delta A$  值随着甲基红用量的增加而增大(图 4), 当甲基红用量超过 0.3ml 时,  $\Delta A$  趋于稳定。但是, 当甲基红用量超过 0.4ml 时, 褪色反应变得很慢。因此, 本实验选择甲基红的用量为 0.4ml。

#### 2.2.5 反应温度的影响

反应温度对实验结果的影响很大, 如图 5 所示, 当温度为 100℃ 时(即沸水浴),  $\Delta A$  达最大值。所以, 本实验选择反应温度为沸水浴。

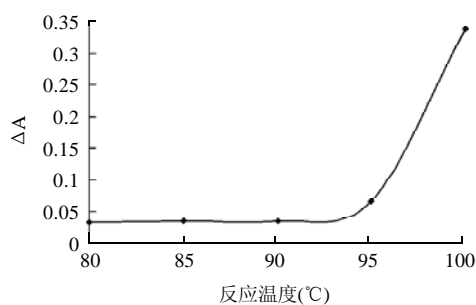


图5 反应温度的影响

Fig.5 Effects of reaction temperature on  $\Delta A$ 

### 2.2.6 反应时间的影响

实验对反应时间进行考察, 结果表明(图6)  $\Delta A$  随着反应时间的增加而增大, 但在大于15min后, 却随着时间的增加而减小。所以, 本实验选择反应时间为15min。

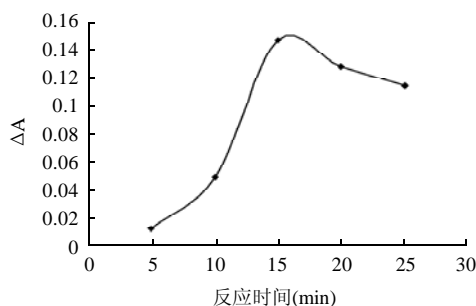


图6 反应时间的影响

Fig.6 Effects of reaction time on  $\Delta A$ 

### 2.3 标准曲线

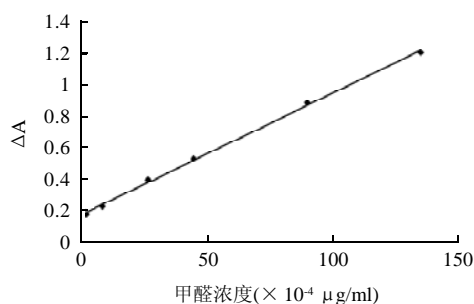


图7 标准曲线

Fig.7 standard curve for formaldehyde determination

按1.2中方法, 在最优化条件下, 对不同浓度的甲醛标准溶液进行测定。甲醛浓度在  $2.25 \times 10^{-4} \sim 1.35 \times 10^{-2} \mu\text{g/ml}$  范围内与  $\Delta A$  成线性关系(图7), 其线性方程为:  $\Delta A = 0.0077C + 0.1662$ ,  $r=0.9992$ 。

### 2.4 精密度与检出限

按1.2中方法在最优化条件下, 对浓度为  $0.0041 \mu\text{g/ml}$  的甲醛标准溶液进行11次平行测定, 得相对标准偏差

(RSD)为0.1%。根据IUPAC建议<sup>[18]</sup>, 计算出本法测定甲醛的检出限为  $4 \times 10^{-5} \mu\text{g/ml}$ 。

### 2.5 干扰实验

实验考察了不同物质对甲醛的干扰, 对相同浓度的甲醛( $9.0 \times 10^{-3} \mu\text{g/ml}$ ), 测量误差在 $\pm 5\%$ 以内, 结果表明: 800倍的 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ , 400倍的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 以及甲醇不干扰测定结果, 100倍的 $\text{SO}_4^{2-}$ , 30倍的 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 不干扰测定, 而100倍的 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 干扰测定结果, 因此在样品检测过程中, 应避免 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 的污染, 以免影响测定结果的准确性。

### 2.6 样品测定及加标回收实验

实验对腐竹中的甲醛进行了测定, 称取32.30g的腐竹, 浸泡于100ml的蒸馏水中, 放置1d备用。将其浸泡液过滤并离心后取上清液, 按照优化的实验条件进行测定。同时进行了加标回收实验, 结果如表1所示。

表1 腐竹中甲醛的测定结果及回收率

Table 1 Determination results of formaldehyde in yuba and spike recoveries

样品编号	取样量 (ml)	测得甲醛量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	加入量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	测得量 ( $\mu\text{g/ml}$ )	回收率 (%)
1	3.0	$5.94 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-3}$	100
2	4.0	$7.89 \times 10^{-4}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$1.45 \times 10^{-3}$	95
3	5.0	$8.68 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-4}$	$1.82 \times 10^{-3}$	106
4	7.0	$1.24 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$2.68 \times 10^{-3}$	103
5	10.0	$1.46 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$3.97 \times 10^{-3}$	93

## 3 结论

本实验建立了测定腐竹中痕量甲醛的催化动力学新方法, 该方法具有灵敏度高, 选择性好, 操作简便等优点。方法的线性范围为  $2.25 \times 10^{-4} \sim 1.35 \times 10^{-2} \mu\text{g/ml}$ , 检出限为  $4 \times 10^{-5} \mu\text{g/ml}$ , 对浓度为  $0.0041 \mu\text{g/ml}$  的甲醛分别平行测定11次, 得相对标准偏差(RSD)为0.1%。用于腐竹中的痕量甲醛测定, 结果令人满意。

### 参考文献:

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 565.
- [2] 张爱平, 王华, 张文国, 等. 衍生气相色谱法快速测定食品包装材料中甲醛[J]. 分析科学学报, 2007, 23(1): 91-94.
- [3] 郑睿行, 马力, 郑春亮, 等. 高效液相色谱法测定水中微量甲醛的残留[J]. 生命科学仪器, 2008, 6(5): 23-26.
- [4] 周考文, 徐峰. 静态注射化学发光法测定空气中的微量甲醛[J]. 北京联合大学学报: 自然科学版, 2008, 22(1): 68-71.
- [5] 王滨生, 艾宇萍, 武彤, 等. 穿孔萃取法测定人造板中甲醛释放量[J]. 化学工程师, 2008, 151(4): 27-29.
- [6] 李艳霞, 王金中, 张建夫. 催化动力学极谱法测定痕量甲醛[J]. 理化检验: 化学分册, 2007, 43(9): 737-739.
- [7] 张慧云, 姜洪波. 催化动力学荧光法测定痕量甲醛[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2007, 23(5): 82-84.

- [8] 李春建, 张卫斌, 季莘. 乙酰基丙酮荧光法测定水发产品浸泡液中甲醛的研究[J]. 现代预防医学, 2007, 34(14): 2718-2719.
- [9] 解凤霞, 赵春宝, 陈立诚, 等.  $\text{KBrO}_3$ -溴酚蓝体系催化光度法测定微量甲醛[J]. 分析试验室, 2007, 26(8): 91-93.
- [10] 霍欢, 陈效兰, 陈波, 等. 催化光度法测定一次性纸杯浸泡液中痕量甲醛[J]. 食品科学, 2007, 28(4): 252-254.
- [11] 朴春月, 刘凤海, 隋丛强. 催化光度法测定空气中甲醛[J]. 中国卫生工程学, 2008, 7(2): 106-107.
- [12] 申湘忠, 李家其, 刘志成. 甲醛-酸性铬蓝 K-溴酸钾体系催化动力学光度法测定痕量甲醛[J]. 冶金分析, 2007, 27(3): 58-60.
- [13] 金华丽, 刘艳. 腐竹中甲醛的提取与测定[J]. 食品科技, 2007, 32(8): 225-227.
- [14] 晏立新, 谢广有. 腐竹中甲醛的快速测定[J]. 职业与健康, 2006, 22(23): 2065.
- [15] 刘纯英. 乙酰丙酮法测定腐竹中甲醛[J]. 现代预防医学, 2005, 32(1): 52.
- [16] 刘晓毅, 穆同娜, 田艳玲, 等. 面粉、腐竹中甲醛本底的分析[J]. 粮油加工与食品机械, 2006(6): 62-63.
- [17] 钱小妹, 王春民, 王波, 等. 腐竹中甲醛的高效液相色谱分析[J]. 上海预防医学杂志, 2003, 15(6): 297; 307.
- [18] 华中师范大学, 陕西师范大学, 东北师范大学. 分析化学: 下册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 6.