

催化光度法测定一次性纸杯浸泡液中痕量甲醛

霍欢¹, 陈效兰^{1,*}, 陈波², 陈朝艳¹

(1. 湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭

411105 2. 湛江出入境检验检疫局, 广东 湛江

524022)

摘要: 基于在一定温度和硫酸介质中, 痕量甲醛对溴酸钾氧化天青 A 有较强的催化作用, 建立了测定痕量甲醛的新的催化光度法。方法的线性范围为 0.045~0.56 mg/L, 检出限为 0.019 mg/L。对 0.11 mg/L 的甲醛标准溶液 11 次测定的相对标准偏差为 0.38%。用于一次性纸杯浸泡液中甲醛含量的检测, 发现纸杯浸泡液中甲醛含量较少, 可以安全使用。

关键词: 甲醛; 催化光度法; 天青 A; 一次性纸杯

Catalytic Spectrophotometric Determination of Trace Formaldehyde in Disposable Paper Cups

HUO Huan¹, CHEN Xiao-lan^{1,*}, CHEN Bo², CHEN Zhao-yan¹

(1. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

2. Zhanjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Zhanjiang 524022, China)

Abstract: Based on the catalytic effects of trace formaldehyde on the reaction between potassium bromate and oxidized azur A, a new catalytic spectrophotometric method has been developed in this paper. The detection limit is 0.019 mg/L with linear range of 0.045~0.56 mg/L. The RSD (relative standard deviation) is 0.38%. This method has been applied for the detection of trace formaldehyde in disposable paper cups. The results showed that the paper cups can be used safely, with little formaldehyde content.

Key words: formaldehyde; catalytic spectrophotometry; azur A; throw-away paper cups

中图分类号: 0657.32

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)04-0252-03

甲醛的应用范围十分广泛。在纺织品工业中, 它作为软化剂添加在纺织品中; 在有机化学工业中, 它作为有机溶剂而普遍使用; 酚醛树脂等甲醛衍生物, 是家具制造的重要材料, 而甲醛也作为粘合剂添加在油漆和塑料中; 在制药行业, 化妆品行业中, 它是有效的消毒剂和防腐剂。

然而另一方面, 甲醛是典型的环境污染和工业污染源。在 10^{-6} 级浓度范围, 甲醛可以使一些简单的原生动物, 水栖动物致死^[1]。国际癌症研究所(IACR)把甲醛定位为潜在的致癌物质, 它对动物的致癌后果已有很多报道。甲醛对人体的危害也很大, 损害呼吸, 神经系统, 干涉 DNA 修复, 引起组织异化, 不过目前对人体致癌作用的报道并不多^[1]。由于考虑到甲醛的毒性, 我国食品添加剂使用卫生标准^[2]规定禁止将甲醛及其化合物作为食品添加剂使用, 但可作为食品工业用加工助剂使用^[3]。因此, 对甲醛进行灵敏和准确的测定具有重要的意义。

一次性纸杯是人们生活中的日常用品。在纸杯的制

作工艺中, 甲醛及其衍生物脲-甲醛, 三聚氰胺甲醛树脂, 酚醛树脂等, 作为交联剂广泛使用^[4]。目前, 对一次性纸杯浸泡液中残留甲醛含量的测定尚无报道。催化光度法是一种灵敏度较高的分光光度法^[5], 用于甲醛的测定已有部分报道^[6-11]。

本文研究发现, 在一定温度和硫酸介质中, 痕量甲醛对溴酸钾氧化天青 A 有较强的催化作用, 据此建立了测定痕量甲醛的新的催化光度法, 并且首次检测了一次性纸杯浸泡液中甲醛的含量, 结果发现所测定的纸杯浸泡液中甲醛含量低于世界卫生组织(WHO)饮用水中甲醛限量标准(0.9 mg/L)^[12], 可以安全使用。

1 材料与方法

1.1 仪器与主要试剂

UV-9200 分光光度计 北京瑞利分析仪器公司;
HH-S 型水浴锅 巩义市英峪予华仪器厂。

甲醛标准溶液: 取 36% 甲醛 2 ml 稀释到 500 ml, 配制成约 1.5 g/L 的甲醛标准储备液(用 Na_2SO_3 法标定), 工

收稿日期: 2006-04-28

*通讯作者

基金项目: 湖南省教育厅基金项目(05C082)

作者简介: 霍欢(1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向为催化光度分析。

作液稀释到500倍;溴酸钾水溶液:0.05mol/L;天青A水溶液:0.2g/L;硫酸溶液:0.125mol/L。

所有试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

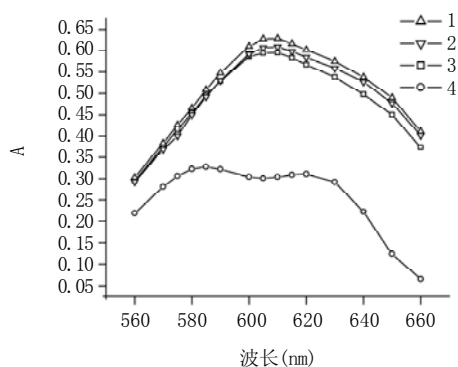
1.2 方法

取两支25ml具塞比色管,分别加入0.2g/L天青A溶液1.4ml,0.125mol/L H_2SO_4 溶液1ml,0.05mol/L $KBrO_3$ 溶液5ml,其中一支加入1ml甲醛工作液(催化体系),另一支不加(空白,非催化体系),加水稀释至刻度,摇匀。在62℃恒温水浴中加热23mins(秒表计时),迅速取出,流水冷却4min。用1cm比色皿,以二次蒸馏水作参比,在波长610nm处测量吸光度 A_0 (空白)和 A (试液),计算 $\Delta A = A_0 - A$ 。

2 结果与分析

2.1 吸收曲线

体系的吸收光谱如图1。天青A的硫酸水溶液在610nm处有最大吸收峰(曲线1),在该体系(天青A+ H_2SO_4)中加入 $KBrO_3$ 后,体系褪色微弱(曲线3),而进一步加入甲醛后,其吸光度下降非常显著,最大吸收波长移至585nm,在610nm处形成一个波谷(曲线4),说明甲醛对体系的褪色具有显著的促进作用。同时,在体系(天青A+ H_2SO_4)中加入甲醛,其吸收曲线(曲线2)与体系(天青A+ H_2SO_4)的吸收曲线(曲线3)比较几乎没有什么变化,进一步证明甲醛对体系的褪色作用是通过催化溴酸钾氧化天青A来实现的。由于空白体系的最大吸收波长在610nm处,且在此处有最大的 ΔA 值,因而实验选用610nm为测定波长。



1. 天青A+ H_2SO_4 ; 2. 1+甲醛; 3. 1+ $KBrO_3$ (非催化体系); 4. 3+甲醛(催化体系)。

图1 吸收曲线

Fig.1 Graph of absorption

2.2 实验条件的优化

2.2.1 反应介质的选择

在相同酸度下,比较了在 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 、 HAc 介质中的褪色程度,结果表明,在 HCl 、

HAc 介质中,甲醛几乎没有催化作用; HNO_3 对天青A有强褪色作用,室温下很快褪色;在 H_3PO_4 介质中,甲醛有微弱的催化作用;而在 H_2SO_4 介质中,甲醛的催化作用最为显著。因此,实验选择 H_2SO_4 为反应介质。

2.2.2 试剂用量的确定

用单变量试验法分别改变天青A、 $KBrO_3$ 、 H_2SO_4 的用量,结果表明,天青A用量为1.4ml时, ΔA 值最大; $KBrO_3$ 用量为5ml, H_2SO_4 用量为1ml时,体系褪色最为明显, ΔA 值最大,体系较为稳定。因此,实验选取天青A用量为1.4ml, $KBrO_3$ 用量为5ml, H_2SO_4 用量为1ml。

2.2.3 反应温度和加热时间的影响

温度实验表明,在室温下反应几乎不进行。随着温度升高,反应速度加快, ΔA 变大,在60℃达到最大。在温度范围为64~60℃时, ΔA 维持在一个比较平稳的水平,超过64℃后空白反应加快, ΔA 迅速变小。在62℃时,体系较为稳定,有较好的线性范围,因而实验选择62℃为反应温度(见图2)。

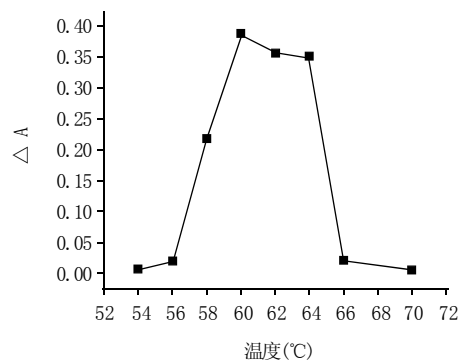


图2 温度对吸光度的影响

Fig.2 Effects of temperatures on absorption

在优化的实验条件下,加热时间越长, ΔA 值越大,在23min时达到最大值,且在此温度下线性范围较宽,线性较好,35min后空白反应加快。故而选择反应时间为23min(见图3)。

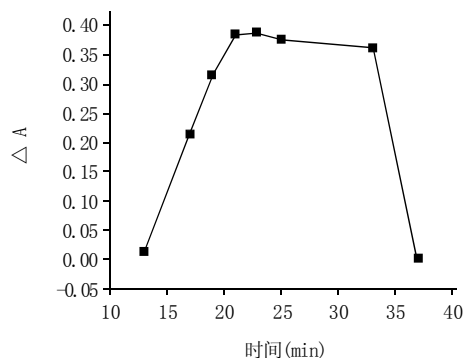


图3 时间对吸光度的影响

Fig.3 Effects of time on absorption

2.3 工作曲线及检出限

在选定的最佳条件下,测定不同浓度甲醛下催化体系和非催化体系的A值。结果表明,甲醛含量在0.045~0.56mg/L范围内与 ΔA 呈良好的相关性。工作曲线的线性回归方程为 $\Delta A=0.351+0.074C(\text{mg/L})$,相关系数为0.9991。对空白测定11次,按3倍空白标准偏差(0.047%)计算检出限为0.019mg/L。对0.11mg/L的甲醛测定11次的相对标准偏差为0.38%。

2.4 共存离子的影响

以0.11mg/L的甲醛标准溶液进行干扰实验,相对误差控制在 $\pm 5\%$ 以内,结果表明:2000倍的 CH_3COO^- ,1000倍的 K^+ 、 NH_4^+ ,500倍的 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ,250倍的 Cu^{2+} 、 NO_3^- 、 Cl^- ,100倍的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,50倍 Fe^{3+} ,10倍乙醛不干扰。

3 样品检测

实验模拟人们的喝水习惯,在纸杯中倒入一定量

表1 样品测定结果(n=6)

Table 1 Determination results of formaldehyde in cups(n=6)

样品	加入甲醛量 (mg/L)	回收甲醛量 (mg/L)	C_{HCHO} *	RSD (%)	回收率 (%)
纸杯-1	0	0.095	0.238	0.60	—
	0.11	0.203		0.40	97.9
纸杯-2	0	0.122	0.305	0.43	—
	0.11	0.230		0.35	98.4
纸杯-3	0	0.162	0.405	0.38	—
	0.11	0.270		0.32	98.8

注: * 为纸杯浸出液中甲醛的浓度。

(约200ml)沸腾的二次水,静置冷却,移取10ml加入体系,稀释到25ml,用1cm比色皿测定吸光度,结果见表1。从表中可以看出,所测的三种纸杯浸出液中甲醛含量均低于0.9mg/L,可以安全使用。

参考文献:

- [1] IPCS (International Programme on Chemical Safety). Health and safety guide N. 57, formaldehyde health and safety guide[S]. Geneva: World Health Organization, 1991.
- [2] 中华人民共和国食品卫生法[M]. 北京: 中国法制出版社, 1995.
- [3] GB2760-1996 食品添加剂使用卫生标准附录D[S].
- [4] 沈一丁. 造纸化学品的制备和作用机理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [5] 罗庆尧, 邓延仲, 蔡汝秀, 等. 分光光度分析[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [6] GIGANTE A C, GOTARDO M A, TOGNOLLI J O, et al. Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven[J]. Microchemical Journal, 2004, 77: 47-51.
- [7] 严小平, 李成平. 催化光度法测定痕量亚硝酸根的研究及在食品中的应用[J]. 食品科学, 2005, 26(12): 189-190.
- [8] 王术皓, 牛学丽, 杜凌云, 等. 溴酸钾氧化中性红动力学光度法测定甲醛[J]. 分析科学学报, 2004, 20(2): 215-216.
- [9] 董存智, 陈立国, 桂发勇. 天青I吸光度法测定微量亚硝酸根[J]. 理化检测: 化学分册, 1999, 35(6): 260-261.
- [10] 韩丽娟, 李贵荣, 贺冬秀, 等. 溴酸钾氧化吡啶橙动力学光度法测定甲醛[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(6): 704-705.
- [11] 詹心琪, 雷鸣杰. 次甲基蓝-溴酸钾体系动力学光度法测定甲醛[J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(9): 433-435.
- [12] Guidelines for drinking-water quality: Vol. 1[S]. Geneva: World Health Organization, 2004.

信息

研究称吃红辣椒可使脂肪细胞自我毁灭

据英国《每日邮报》报道,红辣椒有可能是对抗肥胖的一种有效武器,最近台湾地区一些研究人员进行的研究显示,红辣椒当中含有的辣椒素这种化合物可以使得人体内的脂肪细胞自我毁灭,从而有助减肥。

辣椒素正是使得红辣椒辣味浓的物质,在研究当中,那些每天吃一到两份含有红辣椒的咖喱饭的人被发现身材保持较好的比例很高。之前已经有研究称,红辣椒可以加速人体新陈代谢的速度,这也是帮助减肥的一个途径,而这次的研究则进一步显示,辣椒素对于人体的健康起着重要的作用。

除了促使脂肪细胞自我毁灭之外,还有研究称辣椒素可以使得前列腺癌和胰腺癌的癌细胞自杀,另外其还有助于防范和治愈胃溃疡。研究人员称,辣椒素能够阻止人体内酸性物质的产生,刺激碱性物质的生成,并加快胃部组织里的血液循环。

还有专家指出,在那些民众大量吃辣椒的国家里,人们患胃溃疡的几率要比不太吃辣椒的国家里人们患胃溃疡的几率低四分之三。

此外,红辣椒还有抗炎作用,已经有一些专家希望利用辣椒素来研发可以治疗关节炎患者关节红肿症状的药物。在古代,辣椒还被用作防腐剂以及治疗霍乱和支气管炎。