

DOI :10.16247/j.cnki.23-1171/tq.20180134

AHMT 分光光度法检测 甲醛浓度的影响因素

王 强

(新疆轻工职业技术学院 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘 要 AHMT 分光光度法是检测室内空气中甲醛浓度的常用方法。首先 4-氨基-3-联氮-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)在碱性条件下与甲醛进行缩合反应,然后用 KIO_3 将反应产物氧化成紫红色化合物,最后通过体系的吸光度来计算定量甲醛的浓度。本文研究分析了显色剂用量、氧化时间、KOH 的浓度、氧化剂用量、显色反应温度等因素对检测结果所造成的影响,并通过分析结果确定 AHMT 分光光度法的最佳实验条件。

关键词 AHMT 分光光度法;室内空气;甲醛浓度;检测;影响因素

中图分类号:O659.32

文献标识码:B

Influence factors of determination of formaldehyde concentration by AHMT spectrophotometry

WANG Qiang

(Xinjiang Institute of Light Industry Technology, Urumchi 830000, China)

Abstract: AHMT spectrophotometry is a common method for the determination of formaldehyde in indoor air. First, 4-amino-3-diazo-5-rosin-1,2,4-triazolam(AHMT) condensation with formaldehyde in alkaline conditions; and then the reaction product oxidized by potassium periodate to purplish red compounds, finally, the concentration of formaldehyde was calculated by the absorbance of the system. In this paper, the amount of reagent, the time of oxidation, the concentration of potassium hydroxide, the amount of oxidant and the reaction temperature effects of the detection results were analyzed, and the best experimental conditions of AHMT spectrophotometry were determined by the analysis results.

Key words: AHMT spectrophotometry; indoor air; formaldehyde concentration; determination; influencing factors

随着国内经济的发展,人们的生活水平和质量逐渐提高,很多人都开始在城区购房并进行室内装修。在装修所使用的建材中,大部分都会向空气中释放出甲醛,对室内的空气造成污染。甲醛是一种易溶于水的无色有毒气体,它不仅具有致癌性和致基因突变性,还具有生殖毒性^[1,2]。虽然甲醛具有刺激性气味,一般在浓度大于 $0.06\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时人体的嗅觉就能感觉到,但是人们长期接触低浓度的甲醛还是会造成人体的机能损坏。因此,国家发布了很多关于室内空气质量标准的法律法规,用以保障居民健康和保护环境^[3,4]。

测试室内空气中甲醛浓度的方法多种多样,但其中最常用的主要是酚试剂分光光度法^[5,6]、乙酰丙

酮分光光度法^[7,8]和 AHMT 分光光度法^[9-11]。酚试剂分光光度法虽然灵敏性比较高,但是其结果会受到其它脂肪醛类的干扰;乙酰丙酮分光光度法的特定选择性较好,但是其灵敏度较低,不适用与低浓度甲醛的检测;AHMT 分光光度法的选择性较好,同时其灵敏度较高,能够准确检测空气中甲醛的浓度。本文主要研究显色剂用量、氧化时间、KOH 的浓度、氧化剂用量、显色反应温度等对检测结果的影响,从而分析 AHMT 分光光度法的最佳操作条件。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

本文中所有的试剂均为分析纯:三乙醇胺、偏重亚硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠、4-氨基-3-联氮-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)、HCl、KOH、 KIO_4 、 H_2SO_4 、NaOH、淀粉、硫代硫酸钠、 I_2 液;所用的水均为去离子水。

收稿日期:2017-08-17

作者简介:王强(1968-)男,本科,高级讲师,主要从事方向:化学工程方面的理论、实践教学研究。

气泡吸收管(有刻度线)、空气采样器(流量范围 $0\sim 2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) ;具塞比色管(10mL) ;722N 型可见光分光光度计。

1.2 实验方法

实验方法根据国家标准 GB/T 16129-1995 《居住区大气中甲醛卫生检验标准方法 分光光度法》中所规定的“AHMT 分光光度法”操作方法进行^[12],在此方法基础上改变实验条件,分析其对 AHMT 分光光度法所造成的影响。

2 结果与讨论

2.1 AHMT 分光光度法的检测原理

AHMT 分光光度法所使用的显色剂是 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(),该显色剂能与甲醛在碱性的条件下进行缩合反应,生成 5,6,7,8-四氢-3-巯基-[1,2,4]三唑并[4,3-b]-[1,2,4,5]-四嗪(),然后再使用 KIO_4 将化合物()氧化成 6-巯基-5-三氮杂茂(4,3-b)-S-四氮杂苯()整个反应过程见图 1^[13]。

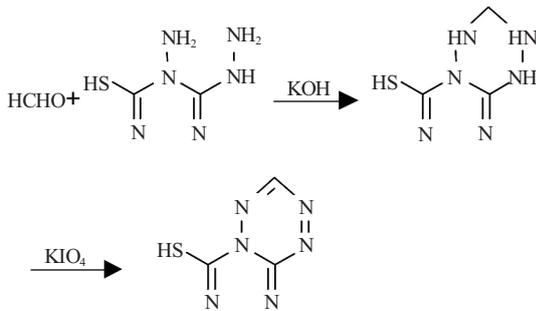


图 1 AHMT 分光光度法检测甲醛浓度的反应过程

Fig.1 Determination of formaldehyde concentration by AHMT spectrophotometry

化合物()的颜色呈现紫红色,其颜色的深浅与浓度有关,通过可见光分光光度计可以测出其吸光度,利用吸光度计算出化合物()的浓度,最后根据其浓度进一步计算出甲醛的浓度,得出空气中甲醛的浓度。

2.2 显色剂用量的影响

分别配置浓度为 $0.5\mu\text{ g}/5\text{ mL}$ 和 $1.0\mu\text{ g}/5\text{ mL}$ 的甲醛溶液,各加入不同体积(0.1、0.2、0.4、1.0、1.5、2.0mL)的质量分数为 0.5% 的 AHMT 盐酸溶液进行 10min 的缩合反应,并保证两组 KOH 和 KIO_4 的用量和氧化时间完全相同 ($1.0\text{ mL } 5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液和 $0.3\text{ mL } 1.5\%$ 的 KIO_4 KOH 溶液,氧化时间为 5min) 最后分别进行吸光度的检测,检测结果见图 2。

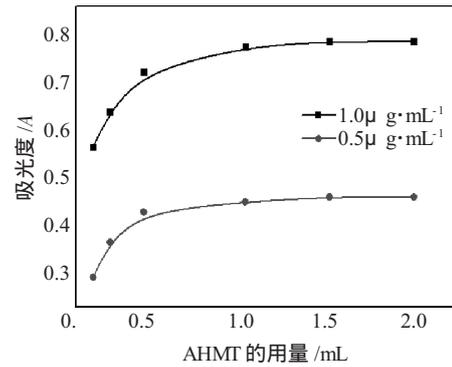


图 2 AHMT 的用量对吸光度的影响

Fig.2 Effect of the amount of AHMT on absorbance

从图 2 中可以看出,不同浓度的甲醛溶液具有不同大小的吸光度,但其变化规律是相似的。吸光度随着显色剂 AHMT 的用量提高而增大,当用量超过 1mL 后,吸光度的增大已经趋于稳定且基本达到最大值,其随显色剂的用量变化已经很小,且甲醛的浓度越低,其平稳的越快。因此,为了节约检测的成本和显色剂的用量,应使用 1mL 0.5% 的 AHMT 盐酸溶液进行检测。

2.3 氧化时间的影响

配置 3 组甲醛溶液,浓度分别为 $0.0\mu\text{ g}/5\text{ mL}$ 、 $0.5\mu\text{ g}/5\text{ mL}$ 、 $1.0\mu\text{ g}/5\text{ mL}$,改变实验过程中的氧化时间,在加入高碘酸钾氧化剂后,氧化时间分别为 2、5、10、15、20、30min,测试结果见图 3。

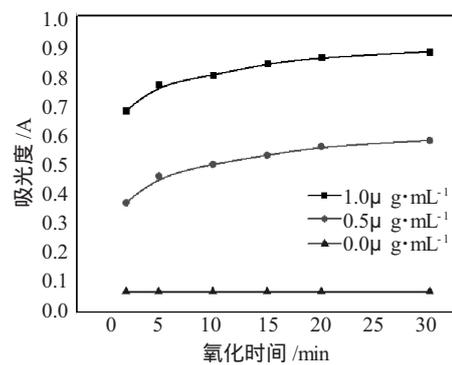


图 3 氧化时间对吸光度的影响

Fig.3 Effect of oxidation time on absorbance

从图 3 中可以看出,吸光度随着氧化时间的延长而增大,这说明氧化产物的体系不够稳定,所以在检测过程中要尽快检测吸光度,同一组测试工作中所使用的氧化时间应该相同,且标准溶液和样品溶液的显色反应时间必须相同,这样的检测结果才有可比性。一般情况下氧化时间设定为 5min 为宜,如果甲醛浓度较低,也可以适当延长氧化时间。

2.4 KOH 浓度的影响

显色体系的 pH 值由 KOH 的用量所决定,甲醛

需要在碱性条件下才能和 AHMT 进行缩合反应。配置 3 种甲醛溶液，浓度分别为 $0.1\mu\text{g}/5\text{mL}$ 、 $0.5\mu\text{g}/5\text{mL}$ 和 $1.0\mu\text{g}/5\text{mL}$ 。所使用的 KOH 溶液浓度分别为 0.1 、 0.5 、 1.0 、 2.0 、 5.0 、 $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，并缩合反应 10min 后加入 KIO_4 测试结果见图 4。

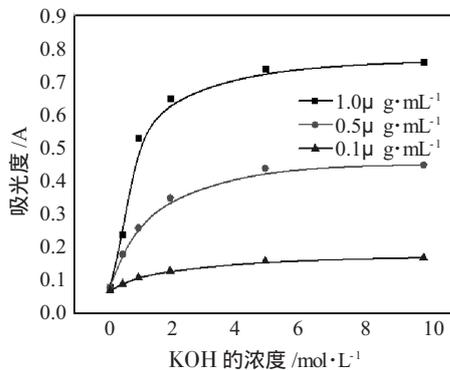


图 4 KOH 的浓度对吸光度的影响

Fig.4 Effect of potassium hydroxide concentration on absorbance

从图 4 可以看出，在相同的缩合反应时间下，吸光度随着 KOH 的浓度升高而逐渐增大，这说明 KOH 能够影响缩合反应的速度，当 KOH 浓度较低时，缩合反应较慢，在相同的时间下，参与反应的甲醛较少，所以氧化后的吸光度也较低。当 KOH 的浓度从 $5.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增大到 $10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，其对吸光度的影响已经很小，说明此浓度下甲醛已经能够在限定的缩合时间内反应完全，因此，在检测过程中采用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 浓度即可。

2.5 氧化剂用量的影响

氧化反应是 AHMT 测试方法的重要组成部分，只有经过氧化，体系才能通过分光光度计进行检测。配置两种甲醛溶液，浓度分别为 $0.5\mu\text{g}/5\text{mL}$ 和 $1.0\mu\text{g}/5\text{mL}$ 。所使用的氧化剂的体积分别为 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 0.5 、 0.6mL ，氧化时间设定为 5min，其它实验条件不变，测试结果见图 5。

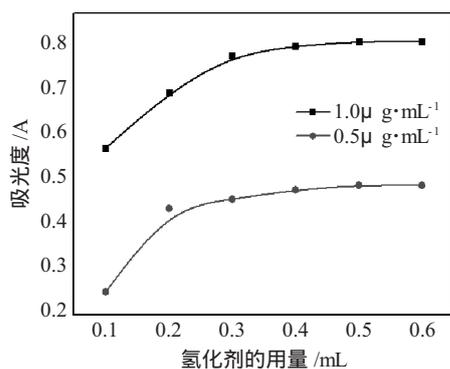


图 5 氧化剂用量对吸光度的影响

Fig.5 Effect of oxidant dosage on absorbance

从图 5 可以看出，在相同的氧化时间内，吸光度随着氧化剂用量的提高而增大，当氧化剂用量超过 0.3mL 后，吸光度逐渐趋于稳定，增大的速度变得缓慢，这活命只需要 $0.3\sim 0.4\text{mL}$ 的氧化剂就能将缩合产物在 5min 内氧化完全，且甲醛的浓度越低，其平稳的越快，因此在检测过程中只需要添加 0.3mL 的氧化剂即可。

2.6 显色温度的影响

配置 3 种甲醛溶液，浓度分别为 $0.1\mu\text{g}/5\text{mL}$ 、 $0.5\mu\text{g}/5\text{mL}$ 和 $1.0\mu\text{g}/5\text{mL}$ ，改变显色反应的温度，设置反应温度为 10 、 20 、 25 、 30 、 40 、 50°C 6 个实验温度，其它实验条件不变，测试结果见图 6。

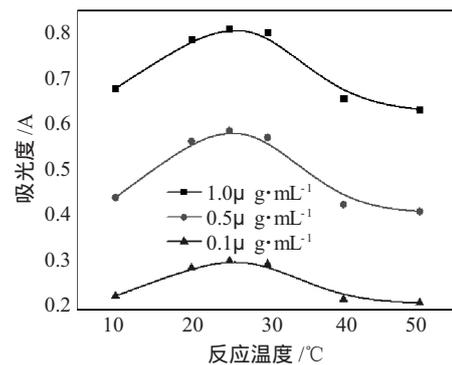


图 6 反应温度对吸光度的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature on absorbance

从图 6 可以看出，温度从 10°C 升高到 50°C 的过程中，吸光度先升高后下降。当温度较低的时候，由于反应活性较低，甲醛显色反应不完全导致吸光度较低；当温度在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 区间时，温度对吸光度的影响较小，说明在此温度范围内，显色反应较为彻底；当温度继续升高时，较高的温度导致反应产物不稳定而分解，从而显色物浓度降低吸光度降低。因此，在检测甲醛的浓度时，反应温度应控制在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 区间效果较好。

3 结论

本文针对 AHMT 分光光度法对显色剂用量、氧化时间、KOH 的浓度、氧化剂用量、显色反应温度等影响因素进行实验研究分析，得出以下结论：

(1) 在检测时为了节约检测的成本和显色剂的用量，应使用 1mL 0.5% 的 AHMT 盐酸溶液进行检测。

(2) 氧化反应时间会影响最后吸光度的测试，一般情况下氧化时间设定为 5min 为宜，若甲醛浓度较低，也可以适当延长氧化时间。

(3)在检测过程中采用 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 浓度即可以使甲醛与 AHMT 在 10 min 内完全缩合反应。

(4)氧化剂 KIO_4 的用量为 0.3~0.4mL 时即可在 5 min 将缩合产物完全氧化。

(5)反应温度过高或过低都会影响吸光度的检测,最佳的反应温度为应控制在 20~30℃ 区间。

参考文献

- [1] 刘金秀.室内甲醛污染治理技术的研究进展[J].化工管理,2016(35).
- [2] 江浩芝,赵婉君.室内甲醛的危害及其污染现状[J].广东化工,2016,43(11):189-189.
- [3] 王小芝.室内空气质量标准与设计方法讨论[J].绿色建筑,2016(4):18-21.
- [4] 刘旭.我国室内空气污染防治法律制度研究[D].广西大学,2013.
- [5] 郑胜.浅析酚试剂分光光度法测定空气中甲醛含量[J].商品与质量,2016(44).
- [6] Zhang Y, Xiang D. Brief Analysis Phenol Reagent Spectrophotometric Method Formaldehyde Determination[J]. Friend of Science Amateurs, 2011.
- [7] 王苏勤,吕多佳.乙酰丙酮分光光度法测定室内空气中的甲醛[J].苏州大学学报(工科版),2003,23(6):15-17.
- [8] Zhou K W, Cen D W, Xiao Jun L I. Determination of trace formaldehyde in air by fast spectrophotometry with acetylacetone[J]. Analytical Laboratory, 2004, 23(12):82-84.
- [9] 谢玉艳. AHMT 分光光度法测定废水中微量甲醛[J]. 化工技术与开发, 2013(11):49-51.
- [10] 黎瑞敏. 室内空气中甲醛测定方法的比较[J]. 黑龙江环境通报, 2012, 36(4):78-81.
- [11] Zhang X Z. Determining formaldehyde in beer by AHMT- spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2009.
- [12] 刘利亚, 周贻兵, 李磊, 等. 居室空气中甲醛的实验室常规和实验室间分析质量控制探讨[J]. 福建分析测试, 2014(3):45-47.
- [13] 吴卫平, 王宇, 谢建军, 等. 6- 巯基 - 5- 三氮杂茂 [4, 3- b] - S- 四氮杂苯的合成及在甲醛残留快速检测中的应用[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(9):26-28.

(上接第 10 页)

参考文献

- [1] 陈超,阮志勇,吴进,等.规模化沼气工程沼液综合处理与利用的研究进展[J].中国沼气,2013,31(1):25-28,43.
- [2] 邢隰.沼液营养物的沸石吸附回收与利用[D].西南大学,2013.
- [3] 李建.基于鸟粪石沉淀法回收沼液中氮磷的试验研究[D].沈阳农业大学,2016.
- [4] 李洪刚,陈玉成,肖广全,等.鸟粪石结晶法处理牛场沼液过程中磷形态转化[J].农业工程学报,2016,32(3):228-233.
- [5] 陈祥,潘骏,吴金海,等.规模化养鸡场沼气工程沼液膜分离处理效果对比[J].农业工程,2017,7(3):65-69.
- [6] 张文艺,郑泽鑫,韩有法,等.改性沸石对猪场沼液氮磷吸附特性与机理分析[J].农业环境科学学报,2014,33(9):1837-1842.
- [7] S Gustin, R Marinseklogar. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent[J]. Process Safety & Environmental Protection, 2011, 89(1):61-66.
- [8] 田锁霞,于琼,孙振钧.蚯蚓引入垂直流-水平潜流湿地混流系统处理沼液的效果[J].农业工程学报,2016,32(8):199-205.
- [9] 林琳. pH 调控强化猪粪厌氧发酵产酸效能及从发酵液同步回收氮磷的研究[D].复旦大学,2014.
- [10] C Li, Y Dong, D Wu, J Peng. Surfactant modified zeolite as adsorbent for removal of humic acid from water[J]. Applied Clay Science, 2011, 52(4):353-357.

(上接第 33 页)

42(10):841-842.

- [10] 虞锐鹏,贡小清,杨健,等.氢化物发生-原子吸收光谱法测定中华白海豚中的汞和砷[J].光谱实验室,2005,22(5):1090-1093.
- [11] Rappel C, Schaumlffel D. The role of sulfur and sulfur isotope dilution. Anal. Bioanal. Chem., 2008, 390(2):605-615.
- [12] Schaumlffel D, Giusti P, Preud'Homme H, Szpunar J, Lobinski R. Pre-column isotope dilution analysis in nano HPLC ICPMS for absolute quantification of sulfur containing peptides[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(7):2859-2868.
- [13] 李冰,杨红霞.电感耦合等离子体质谱原理和应用[M].北京:地质出版社,2005.
- [14] Landaud S, Helinck S, Bonnarne P. Formation of volatile sulfur compounds and metabolism of methionine and other sulfur compounds in fermented food[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2008, 77(6):1191-1205.