

# 乙酰丙酮分光光度法测定水中甲醛时影响空白值的因素

鲁敏<sup>1</sup>, 董宜玲<sup>2</sup>

(1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 吉林 132012; 2. 深圳市大亚湾核电站, 广东 深圳 518000)

**摘要:**针对水质中甲醛测定时试剂水、pH 值、乙酰丙酮试剂、加热温度和显色时间等影响因素进行了讨论, 并提出了减小空白值的对策。

**关键词:**甲醛; 水质; 测定; 影响因素

中图分类号: O657.3 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2007)04-0056-02

## The Factors Affecting Blank of Formaldehyde Determination in Water

LU Min<sup>1</sup>, DONG Yi-ling<sup>2</sup>

(1. Chemical Engineering Institute, Northeast Dianli University, Jilin, Jilin 132012, China;

2. Shenzhen City Dayawan Nuclear Power Plant, Shenzhen, Guangdong 518000, China)

**Abstract:** The influence factors such as reagent water, pH value, purity of acetylacetone solution, heating temperature, and colored time have been discussed. The countermeasure was proposed to reduce the blank value.

**Key words:** Formaldehyde; Water quality; Determination; Affecting factors

在测定水中甲醛含量的方法中<sup>[1-3]</sup>, 多采用乙酰丙酮分光光度法: 在过量铵盐存在下, 通过测定甲醛在乙酸-乙酸铵缓冲溶液中与乙酰丙酮生成的稳定黄色化合物——二乙酰基二氢卢剔啶的吸光度值, 计算出样品中甲醛含量<sup>[4]</sup>。此法操作简便、不受乙醛的干扰, 但会受试剂水、pH 值、温度和显色时间等因素的影响, 使空白值不稳定, 影响甲醛测定结果的准确度和精密度<sup>[5]</sup>。

### 1 试剂水

用超纯水与新制备的去离子水在波长 414 nm 处进行空白测定, 结果见表 1。在相同的实验条件下, 试剂用水对甲醛分析测定空白的吸光值有一定的影响, 但可利用扣除空白的方法进行消除。

表 1 试剂用水对空白测定的影响

试剂用水	吸光值					吸光均值
超纯水	0.023	0.021	0.022	0.020	0.022	0.022
去离子水	0.030	0.028	0.029	0.030	0.029	0.029

### 2 溶液 pH 值

— 56 —

溶液的 pH 值对甲醛与乙酰丙酮反应有较大影响, 最佳反应的 pH 值为 6。在反应体系中, 溶液的 pH 值通过乙酸 (HAc) 和乙酸铵 (Ac<sup>-</sup>) 的共轭酸碱对进行调节。通过电离平衡常数可导出:  $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg\{[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]\}$ , 其中  $\text{pK}_a = 4.76$ 。

由上式可知, 该缓冲溶液 pH 值决定于  $\text{pK}_a$  和  $[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$ 。对于同种缓冲液  $\text{pK}_a$  一定, 溶液的 pH 值即随  $[\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$  的改变而变化。当温度一定时, 溶液 pH 具有一定的抗稀释作用。足够浓度的共轭酸共轭碱组成的缓冲溶液, 其 pH 值变化范围大致相当于在  $\text{pK}_a$  的基础上增加或者减少 1 个 pH 单位<sup>[6]</sup>。该范围内的 pH 值与反应体系所需的最佳 pH 值有一定的差异, 可能会成为空白值不稳定的原因之一。

### 3 乙酰丙酮试剂

#### 3.1 试剂纯度

乙酰丙酮试剂的纯度对空白吸光度有影响, 乙

收稿日期: 2006-12-26; 修订日期: 2007-05-15

作者简介: 鲁敏 (1977—), 女, 黑龙江齐齐哈尔人, 工程师, 硕士研究生, 从事废水处理和环境监测工作。

乙酰丙酮试剂的纯度越高,空白值测定值越小。乙酰丙酮试剂为无色透明溶液,否则应对其进行蒸馏精制。

### 3.2 试剂存放时间

乙酰丙酮试剂经长时间贮存后其灵敏性会有改变。按照国家标准配制乙酰丙酮试剂,分别放置 24 h( $R_1$ )和 200 h( $R_2$ )后进行实验,结果见图 1。当样品甲醛浓度相同时,使用贮存时间不同的乙酰丙酮试剂,测得的空白吸光值亦不相同。为了保证实验结果的准确性,应注意试剂的贮存时间,并及时予以校正,所以建议每周重新制作标准工作曲线。

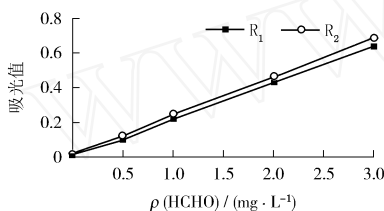


图 1 不同存放时间乙醇丙酮试剂标准工作曲线

### 4 加热温度

方法要求待测试样在 45 ~ 60 水浴中加热 30 min,实验过程中多采用恒温水浴锅控制温度,而恒温水浴锅的可控温度亦是在一定范围内波动,无法准确控制。在相同条件下,测得的不同加热温度的空白值见表 2。由表 2 可知,随着温度的增加,空白值也随之增大。为了使实验结果准确,在实验过程中应控制加热温度,在分析不同批次的样品时制作标准曲线,并适当增加空白样品的测定数目。

表 2 不同加热温度对空白测定的影响

温度 $t/$	45	50	55	60
吸光值	0.027	0.029	0.034	0.037

### 5 显色时间

图 2 为乙酰丙酮法的显色时间与空白吸光度的关系曲线。实验表明,在 45 ~ 60 水浴条件下经过 30 min 基本能显色完全,且有色溶液可稳定 12 h。

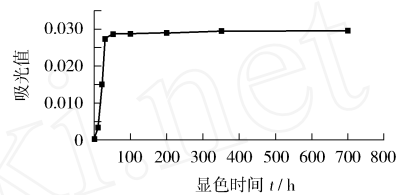


图 2 显色时间对空白吸光值的影响

综上所述,在测定水中甲醛时,选用不同试剂水对测定结果影响不大。但溶液的 pH 值、水浴温度和显色时间可能会不同程度地干扰测定,建议: (1)缓冲溶液体系 pH 值与显色最佳值一致; (2)严格控制反应加热温度,且不同批次测定水浴温度应相同; (3)按要求选择不同纯度的乙酰丙酮试剂,且每周制作标准曲线。

#### [参考文献]

- [1] 葛兴,郑燕英,罗蓓. 甲醛的几种测定方法[J]. 大众科技, 2004, 6(11): 18 - 20.
- [2] 李捷. 三个国标中甲醛测定方法的比较和探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2004, 25(10): 25 - 28.
- [3] 常薇. 水溶液中甲醛的快速测定方法研究[J]. 工业水处理, 2003, 23(8): 54 - 55.
- [4] 国家环境保护总局. GB 13197 - 91 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [5] 李桂花,刘功斌,王燕芬. 空气温度对甲醛释放影响浅析[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 48.
- [6] 武汉大学. 分析化学[M]. 3 版. 北京: 人民教育出版社, 1978: 101 - 183.

(上接第 27 页)

- [3] 姜欣,侯青春,李世忠. 苯噻草胺的分析方法[J]. 农药, 1999, 38(7): 9.
- [4] 伍全红,陈钧. 苯噻草胺·苯噻磺隆可湿性粉剂的分析[J]. 精细化工中间体, 2001, 31(1): 45 - 47.
- [5] 徐大高,吴建辉,罗建军. 吡噻磺隆和苯噻草胺的高效液相色谱分析[J]. 农药, 2003, 42(3): 24.
- [6] AGUILAR C, FERRER I, BORRULL F, et al Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid

- chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 386: 237 - 248.
- [7] 王梅,张莘民. 我国环境中有机污染物分析方法及痕量富集技术的进展[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(1): 13 - 16.
- [8] TANABE A, M IIOBE H, KAWATA K, et al Monitoring of herbicides in river water by gas chromatography-mass spectrometry and solid-phase extraction[J]. Journal of Chromatography A, 1996, 754: 159 - 168.