

酸性降水中甲醛的测定方法 及其稳定性研究

李孝珍 白郁华 王钦军

(北京大学技术物理系, 北京, 100871)

摘 要

本文研究了测定酸雨中游离甲醛和络合甲醛总量的方法, 在液相中HCHO与S(IV)络合生成HMSA, 通过加入I₂丙酮溶液使甲醛游离出, 再使用NaSh试剂(乙酰丙酮和铁)在60℃水浴中显色30min后在415nm进行光度测定, 甲醛总量的检出率≥97%。1992年夏季用该方法测定北京市雨水, 其络合甲醛和游离甲醛各占50%左右。测定甲醛总量时, 雨样的最佳保护剂是NaHSO₃。测定游离甲醛时, 雨样的最佳保护剂是HgCl₂和CHCl₃。

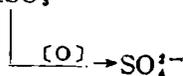
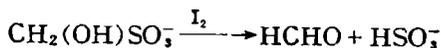
关键词: 甲醛, 乙酰丙酮, NaSh试剂。

甲醛在酸雨形成机制中的重要性正在被人们认识。目前我国对降水中甲醛测定方法, 尚无统一标准, 乙酰丙酮法测大气中甲醛是国家环保局推荐的标准测定方法之一^[1], 通常该法只能检测游离态甲醛。在我国煤是主要能源, 而煤的含硫量一般很高, 致使大气中SO₂含量较高, 导致降水中S(IV)也很高, 液相中的S(IV)与HCHO很易生成络合物^[2], 用通常方法很难测出这种络合物中的HCHO, 使测定结果偏低, 因此, 寻找一种既能测定水中游离甲醛又能测定络合物中甲醛的方法是很必要的。目前酸雨中HCHO一般采用HPLC-2,4-二硝基苯肼的方法测定^[3], 本文用更为简便易行的I₂-NaSh分光光度法测定降水中二种甲醛的总量^[4], 取得了很好结果。另一方面, 降水中甲醛的浓度水平通常很低, 本身活性又较强, 需立即测定, 否则甲醛易损失使检测结果失真。本文对雨样中加不同保护剂后测定甲醛作了比较, 其结果以NaHSO₃保护剂效果最好, 配合I₂-NaSh法可测定甲醛总量, 三周内, 检测浓度基本不变。

实 验 部 分

1. 原理

HCHO和HSO₃⁻在溶液中易络合成较稳定的羟基甲磺酸CH₂(OH)SO₃⁻(HMSA), 氧化剂I₂的存在能促使HMSA解离, 释放出HCHO而被检测^[2]。



2. 仪器和试剂

72型分光光度计。

甲醛标准溶液: 5 μ g/ml, 临用时配制。

NaSh溶液: 30g NH_4Ac 加0.4ml乙酰丙酮, 再加去离子水至100ml, 摇匀置冰箱保存。

I_2 丙酮溶液 (24mmol/l): 0.61g碘溶于100ml丙酮中, 置冰箱保存。

NaHSO_3 溶液 (24mmol/l): 0.25g NaHSO_3 溶于100ml去离子水中, 摇匀置冰箱保存。

乙酰丙酮溶液: 25g NH_4Ac 加3ml冰HAc, 加0.25ml乙酰丙酮, 加去离子至100ml。置冰箱保存。

3. 实验步骤

(1) 标准曲线的绘制: 取8支10ml具塞比色管, 分别加入5 μ g/ml 甲醛标准溶液0.00, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 1.00, 2.00, 3.00ml, 补充去离子水使各管溶液体积均为3.00ml, 混匀后, 于各管中加入 NaHSO_3 溶液和 I_2 丙酮溶液各1.00ml, NaSh 溶液2.00ml。摇匀, 在60 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴中显色30min, 然后以去离子水为参比液, 用1cm比色皿在波长415nm处测其吸光度值, 以甲醛含量为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制标准曲线。

(2) 雨水的收集与测定: 聚乙烯塑料桶用洗涤剂清洗, 自来水冲净, 蒸馏水涮洗后收集雨样, 收集后, 立即用25 μm 微孔滤膜过滤, 按实验步骤(1)相同的方法测定甲醛含量。

结果与讨论

1. 几种方法的比较

为了便于比较, 在绘制 $\text{HCHO-NaHSO}_3-\text{I}_2-\text{NaSh}$ (1)标准曲线的同时, 还以相同的 HCHO 系列分别作了 HCHO-NaSh (2), $\text{HCHO-NaHSO}_3-\text{NaSh}$ (3)和 HCHO-乙酰丙酮 (4)等三条标准曲线, 均绘于图1。曲线1, 2, 4的检出下限分别为0.008, 0.005, 0.004mg/l(我国地面水质量标准要求甲醛含量小于0.5mg/l), 方法灵敏度很高。具体配制方法详见表1。

表 1 标准曲线的溶液配制

Table 1 Make up of standard curve

No.	曲线名称	$\text{HCHO}+$ 去离子水	NaHSO_3	I_2 丙酮	NaSh	乙酰丙酮	去离子水
1	$\text{HCHO-NaHSO}_3-\text{I}_2-\text{NaSh}$	3.00	1.00	1.00	2.00	0.00	0.00
2	HCHO-NaSh	3.00	0.00	0.00	2.00	0.00	2.00
3	$\text{HCHO-NaHSO}_3-\text{NaSh}$	3.00	1.00	0.00	2.00	0.00	1.00
4	HCHO-乙酰丙酮	3.00	0.00	0.00	0.00	1.00	3.00

由图1可以看出:

(1) 曲线2,4代表游离甲醛测定情况,两条曲线完全重合,且相关系数 r 均大于0.999,说明NaSh法可代替乙酰丙酮法测定溶液中游离甲醛。

(2) 曲线3表明,溶液中存在过量S(IV)时,HCHO是以络合形式(HMSA)存在的,用NaSh法不能检测络合物中的甲醛,因此曲线的斜率 b 趋近于0, ΔA 值亦接近于0。反过来也证明了NaSh法只能测定游离甲醛。

(3) 曲线1表明, I_2 丙酮溶液能有效而定量地使络合物HMSA解离产生HCHO,并且能被NaSh溶液检测。其标准曲线的相关系数 $r > 0.999$ 。由曲线1和曲线2的斜率计算出HCHO的检出率 $\geq 97\%$ 。

因此认为,用NaSh法测出的仅为游离甲醛,用 I_2 -NaSh法测出的是游离甲醛和络合甲醛的总和。

2. 条件实验

2.1 pH值的影响

考虑到NaSh溶液的主要成份 NH_4Ac 是弱酸弱碱盐,具有较大缓冲能力,为了便于观察不同pH值下的显色情况,此处实验中改用21g NH_4Cl 代替30g NH_4Ac 配制NaSh溶液。用标准曲线1,3的方法测定 $10\mu g$ 的甲醛标准样品在不同pH时的吸光度值。以pH值为横坐标,吸光度值为纵坐标,绘制图2。

由图2曲线1可以看出,用HCHO- $NaHSO_3$ - I_2 -NaSh法测定游离甲醛和络合甲醛时,在很宽的范围内(pH=1—9.5)显色稳定完全。通常测定条件下,由于 NH_4Ac 的缓冲作用使pH=6—7。因此测定条件是合适的。

曲线2反映的是在 HSO_3^- 过量存在,HCHO与它已形成络合物HMSA,但不加 I_2 丙酮溶液破坏的情况下,在不同pH范围内用NaSh法测定体系中由HMSA解离出的甲醛。由曲线2可见,在pH<7和pH>13时基本不显色,只有在pH7—13时,才能检测到少量游离甲醛。该结果可能有两种解释,首先,在较强酸性或碱性情况下,NaSh法测甲醛,方法本身很不灵敏。其次,据Paskupta等人研究认为在pH4—5范围内,HCHO-S(IV)的加合物极其稳定,没有游离醛存在^[5,6],而此范围正是典型酸性降水的pH范围。故从另一侧面可以认为在收集酸性降水时,不必另加酸或碱,足够量的 $NaHSO_3$ 即是甲醛理想的保护剂^[7]。

2.2 $NaHSO_3/I_2$ 摩尔比的影响

于12支均含有 $10\mu g/3ml$ 甲醛标准溶液的比色管中,分别加入1% $NaHSO_3$ 溶液0.10, 0.15, 0.20……至1.50mL,24mmol/l I_2 丙酮溶液加入量均为1.0ml,使 $NaHSO_3/I_2$ 的摩尔比构成0.4至6.0的系列。同时做二个试剂空白,1% $NaHSO_3$ 加入量为0.15和

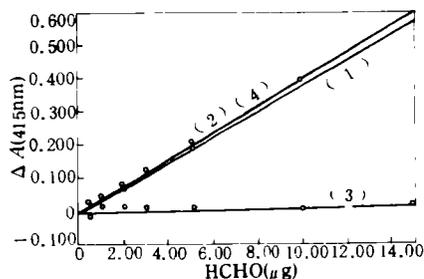


图1 甲醛标准曲线

- (1) $a = -0.004024$, $b = 0.03875$, $r = 0.9999$;
 (2) $a = -0.002459$, $b = 0.03995$, $r = 0.9997$;
 (3) $a = 0.004426$, $b = 0.000066$, $r = 0.1008$;
 (4) $a = 0.0001474$, $b = 0.03942$, $r = 1.000$

Fig. 1 Standard curve of formaldehyde in different samples

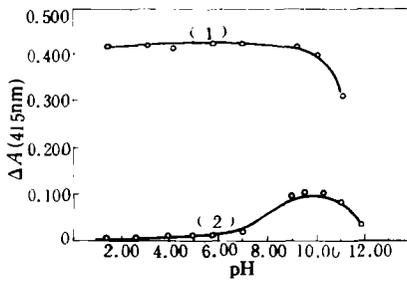
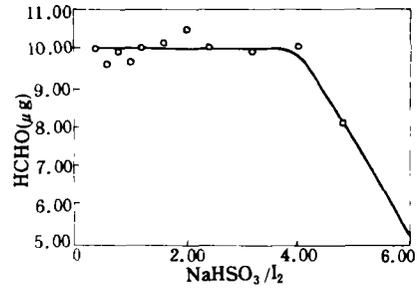


图2 pH的影响

Fig. 2 Effect of pH

图3 NaHSO₃/I₂摩尔比的影响Fig. 3 Effect of NaHSO₃/I₂ molar ratio on HCHO

1.0ml, 在相同条件下比色测定。结果见图3。图3表明, 只要体系中 $\text{NaHSO}_3/\text{I}_2 \leq 4$, 就可以使HMSA完全解离出HCHO, 被NaSh检测。通常测定中控制 NaHSO_3 与 I_2 的摩尔比在1左右。

3. 实际雨样的测定及保护剂的选择

1992年6月23日, 收集北京中关村地区一场雨样, 雨样经过滤后分成六份样品:

(A) 纯雨样; (B) 100ml雨样加0.25g NaHSO_3 ; (C) 加入甲醛 $2.5\mu\text{g}/\text{ml}$ 的雨样 (移取25.00ml浓度为 $50\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准甲醛溶液于500.0ml容量瓶中, 用雨样定容至500.0ml); (D) 100ml样品C中加入0.25g NaHSO_3 ; (E) 100ml样品C中加入1000ppm的 HgCl_2 溶液1ml; (F) 100ml样品C中加入氯仿1ml; (G) $2.5\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准甲醛水溶液, 用于与各雨水样品参照。每隔数日以不同方法测定一次, 共测定八次, 其结果列于表2, 并绘于图4。

表2 雨水中甲醛浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)随保存时间的变化

Table 2 Variation of HCHO concentration vs stored time in rain

样品	A	B	C	D	E	F	G
测定方法	$\text{I}_2\text{-NaSh}$	$\text{I}_2\text{-NaSh}$	$\text{I}_2\text{-NaSh}$	$\text{I}_2\text{-NaSh}$	NaSh	NaSh	$\text{I}_2\text{-NaSh}$
6月23日	0.28	0.32	2.51	2.71	2.61	2.65	2.50
24日	0.25	0.26	2.50	2.81	2.65	2.61	2.35
26日	0.15	0.34	0.16	2.76	2.66	2.73	2.08
27日	(0.34)	(0.42)	0.13	2.81	2.66	2.67	1.76
29日	0.05	0.33	0.14	2.83	2.71	2.67	1.27
7月3日	0.00	0.32	0.00	(2.66)	2.68	2.62	0.26
7日	0.03	0.28	0.01	2.99	2.67	2.63	0.02
13日	0.00	0.37	(0.29)	2.86	2.73	(4.22)	0.04
n		7		7	8	7	
AVG		0.32		2.82	2.67	2.65	
S_x		0.03		0.09	0.04	0.04	

3.1 降水中甲醛组成初探

分析6月23日收集的雨样, 样品A和B用 $\text{I}_2\text{-NaSh}$ 法测得 $[\text{HCHO}]_T$ 分别为0.28和

0.32 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。两个样品分别为雨样和加保护剂 NaHSO_3 的雨样，两结果是比较平行的，取其均值 $[\text{HCHO}]_T = 0.30\mu\text{g}/\text{ml}$ 。样品E和F为加2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准甲醛之雨样，分别加入保护剂 HgCl_2 和 CHCl_3 ⁽⁶⁾后，用 NaSh 法测得游离甲醛量为2.61和2.65 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。加不同保护剂的雨样，测得结果也比较平行。取其均值减去G样品的测定值，即为雨样中游离甲醛量 $[\text{HCHO}]_F = 2.63 - 2.50 = 0.13\mu\text{g}/\text{ml}$ 。因此，雨样中游离甲醛占甲醛总量的百分比为：

$$\frac{[\text{HCHO}]_F}{[\text{HCHO}]_T} = \frac{0.13}{0.30} = 43\%$$

若用加保护剂的雨样B、D、E、F及G在三周内测定结果的平均值计算，则 $[\text{HCHO}]_T = 0.32\mu\text{g}/\text{ml}$ ， $[\text{HCHO}]_F = 0.16\mu\text{g}/\text{ml}$ 。游离甲醛的百分含量为50%。此值与立即测定计算值基本上是符合的，也就是说其中络合甲醛所占比例是很大的，说明降水中S(N)含量比较高。

3.2 雨样中甲醛浓度随时间的变化

如表2所示，从6月23日收集雨样立即测定到7月13日止，21天中共进行了八次甲醛测定。样品A、C、G分别为纯雨样、加入标准甲醛的雨样、标准甲醛溶液。由于都未加保护剂，因此用 I_2 - NaSh 法所测甲醛总量，随保存时间增加迅速降低。降低趋势见图4（图中反映的下降趋势，还得到了另三场雨样测定的验证，其规律是一致的）。

样品A立即测定的甲醛总量为0.28 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，24h测定值的损失率为10%，72h测定值的损失率为46%，第六天损失率为82%，第十天损失率达100%。可见甲醛损失速率很大，平均每天损失率 $>10\%$ ，因此雨样采集后，若不加保护剂，应立即测定，否则结果将很不准确。

3.3 甲醛保护剂的选择

从表2可以看出，样品B、D加入 NaHSO_3 保护剂后21d内用 I_2 - NaSh 法测甲醛总量，八次结果基本上一致。样品B、D分别为雨样直接测定值和雨样标准加入法测定值，其计算结果均为0.32 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，是很吻合的，与不加保护剂的样品A的立即测定值0.28 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 基本相符。因此，可以认为用 NaHSO_3 保护剂，配合 I_2 - NaSh 法测定雨样中甲醛总量其效果很好。

样品E、F是标准加入2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 甲醛的雨样，分别加入保护剂 HgCl_2 和 CHCl_3 之后用 NaSh 法测定游离甲醛。八次测定结果的精密度很高， S_x 均为0.04， \bar{x} 分别为2.67和2.65 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ，两结果很平行。因此认为 HgCl_2 和 CHCl_3 作为游离甲醛的保护剂，其效果很好。对样品E和F同时用 I_2 - NaSh 测定甲醛总量，其结果为： $n=8$ 和7， $\bar{x}=2.43$ 和2.47 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ， $S_x=0.06$ 和0.04。 \bar{x} 明显偏低（因其不合理，故未在表2中列出）。初步分析，可能因保护剂对 I_2 - NaSh 法测定有负干扰，尚需进一步研究。因此， HgCl_2 和 CHCl_3 不适合

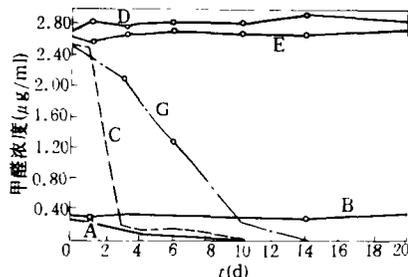


图4 甲醛浓度随保存时间的变化
Fig. 4 Variation of HCHO concentration vs stored time

作测甲醛总量的保护剂。

结 论

(1) 用NaSh法只能测得溶液中游离甲醛。

(2) 降水中S(N)能与HCHO形成稳定络合物羟基甲磺酸(HMSA), 其中的HCHO不能被NaSh法测定。

(3) 通过加入适量I₂丙酮溶液, 能有效而定量地使络合物HMSA解离, 释放出HCHO, 其解离率 $\geq 97\%$ 。用I₂-NaSh法可检测出溶液中络合甲醛和游离甲醛总量。

(4) HCHO-NaHSO₃-I₂-NaSh和HCHO-NaSh两种标准曲线的四次测定结果, 其线性回归方程的相关系数r值均大于0.999, 其斜率之比值 $\geq 97\%$, 因此, I₂-NaSh测定甲醛总量的方法是可靠的。

(5) 雨样中的甲醛应在收集后立即测定, 否则数据将不可靠。

(6) 6月23日收集的北京中关村地区的一场雨样的测定结果表明, 雨样中游离甲醛含量为0.16 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 甲醛总量为0.32 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 则络合甲醛占甲醛总量的50%, 可见络合甲醛的含量不能忽略, 相应的检测手段是必不可少的。

(7) 雨样中加保护剂NaHSO₃, 然后用I₂-NaSh法测定游离甲醛和络合甲醛的总量, 在三周内测定结果稳定, 是可靠而值得推荐的方法。

参 考 文 献

- [1] 城乡建设环境保护部环境保护局, 1986. 环境监测分析方法. 中国环境科学出版社, 239--241
- [2] 唐孝炎, 1990. 大气环境化学. 高等教育出版社, 270--271
- [3] Lipari F, Swarln S J, 1985. 2, 4-Dinitrophenylhydrazine-Coated Florisil Sampling Cartridges for the Determination of Formaldehyde in Air. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 70--74
- [4] Smith R V, Erhardt P W, 1975. Nash Determination for Formaldehyde in the Presence of Bisulfite. *Anal. Chem.*, 47: 2462--2464
- [5] Ang C C, Lipari F, Swarln S J, 1987. Determination of Hydroxymethanesulfonate in Wet Deposition Samples. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 102--105
- [6] Dasgupta P K, DeCesare K, Ullrey J C, 1980. Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide Without Tetrachloromercurate(II) and the Mechanism of the Schiff Reaction. *Anal. Chem.*, 52: 1912--1922
- [7] Rietz E B, 1980. The Stabilization of Small Concentrations of Formaldehyde in Aqueous Solutions. *Anal. Lett.*, 13(A12): 1073--1084
- [8] 松本光弘, 西川喜孝, 村野健太郎, 1986. 高速液体クロマトグラフィーによる雨水中のアルデヒドの定量. 大气污染学会志, 27: 179--183

1992年12月26日收到。

RESEARCH OF THE STABILITY AND
MEASUREMENT METHOD OF FORMALDEHYDE
IN ACID PRECIPITATION

Li Xiaozhen Bai Yuhua Wang Qinjun

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

A new method for the determination of total formaldehyde $[\text{HCHO}]_{\text{T}}$ and free formaldehyde $[\text{HCHO}]_{\text{F}}$ in acid rain was developed. The $[\text{HCHO}]_{\text{T}}$ including $[\text{HCHO}]_{\text{F}}$ and adduct HMSA. HCHO was measured by oxidizing bisulfite with iodine to destroy HMSA and reacting $[\text{HCHO}]_{\text{F}}$ and released HCHO from HMSA with Nash reagent. Acetylacetone ammonium and HCHO condense to form the coloured product diacetyl dihydrolutidine (DDL). It's concentration was determined spectrophotometrically at the maximum of absorption at 415nm wavelength at 60°C (and $\text{pH} < 9$), the reaction is complete after 30min. Free HCHO was similarly determined in another aliquot but without adding iodine. The difference between the total and free HCHO measurements gives HMSA content of sample. Recovery of HCHO from the dissociated HMSA was over 97%.

This method was applied to the analysis of rainwater collected at Beijing Zhong Guan Cuen area during the summer of 1992. The results showed that free HCHO and adduct HCHO were amounted to about 50% respectively. NaHSO_3 is a perfect protectant of total HCHO in acid rain.

Keywords: formaldehyde, acetylacetone, Nash reagent.