文章编号：1000-7032(2009)04-0467-06

顺序注射化学发光分析法测定空气中的甲醛

宋 月，高春英，乔 琳，范世华*
（东北大学理学院 分析科学研究中心，辽宁 沈阳 110004）

摘要： 基于碱性条件下甲醛对没食子酸-过氧化氢发光反应的增敏作用，建立了顺序注射与化学发光检测联用测定空气中甲醛的新方法。在选定的实验条件下，甲醛浓度与发光强度在 $1.0\times10^{-7}\sim2.0\times10^{-3}$ mol/L 范围内呈线性关系，相关系数0.999 3，方法的检出限（3σ）为 5.0×10^{-8} mol/L。对 1.0×10^{-6} mol/L 的甲醛进行11次连续测定的相对标准偏差为2.1%，每小时可实现连续测定140次以上。方法的回收率为92.0%～108.0%，对环境标准样品中甲醛的测定结果与推荐值一致。

关 键 词： 甲醛；顺序注射分析；化学发光
中图分类号： O482.31 **PACS：** 78.60.Ps **PACC：** 3250F；7860P **文献标识码：** A

1 引 言

甲醛是一种有强烈刺激性气味、易溶于水、易挥发的有机物，在医学上广泛用于杀菌、防腐和消毒。甲醛对人体健康的影响主要表现在使人记忆力下降，嗅觉、肺、肝、免疫功能异常，对儿童、孕妇和老人危害尤为严重。甲醛气体有致畸、致癌作用。国际癌症研究机构（IARC）已将其定为可疑致癌物质之一。室内空气中的甲醛主要来源于建筑、装修、装饰材料、家具和各种黏合剂。在装修装饰材料中，以甲醛为原料的脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂中残留及分解出的甲醛会逐渐向周围环境释放，是室内气体有机污染物的主要来源。

测定空气中甲醛的国家标准方法有酚试剂光度法和乙酰丙酮光度法[1]。乙酰丙酮分光光度法的优点是不受乙醛干扰，选择性和重复性好。缺点是显色时间长，室温下约需60 min。另一种国标法——酚试剂光度法，灵敏度较高，但酚试剂和显色产物的稳定性较差。荧光光度分析法[2,3]灵敏度高，多用于空气中微（痕）量甲醛的分析。但某些荧光反应需要在高温下进行，应用受到限制。此外，色谱法[4,5]、电化学法[6,7]、气质联用技术[8]也已用于空气中甲醛含量的测定。

化学发光（CL）法具有灵敏度高，线性范围宽，反应速度快，装置简单等优点，也已用于空气中甲醛含量的测定。所涉及的反应体系包括在酸性介质中甲醛对 $KMnO_4$/Fe(Ⅱ)化学发光和对肌红蛋白/鲁米诺发光反应的增敏作用[9,10]，碱性条件下甲醛对鲁米诺/高碘酸钾化学发光反应的抑制作用[11]。Trautz-Schorigin（TSR）反应[12~14]测定甲醛是基于碱性条件下过氧化氢与甲醛和多酚类物质的发光，方法灵敏度高、选择性好。Slawinska等[12]应用改进的TSR法测定了水中甲醛的含量，但这种方法需要向流通池中连续通入氮气，促使试剂和试样溶液的混合，不适合连续流动分析。Motyka等[13,14]将流动注射技术与化学发光检测联用，测定了水和空气中的甲醛。顺序注射分析（SIA）[15]是在流动注射分析基础上发展起来的溶液处理与分析方法，具有硬件可靠，稳定性好，试剂、试样消耗更少，操作简便，易于自动化等优点。本文将顺序注射进样技术与化学发光检测联用，基于TSR发光反应原理，以水为吸收液，成功地测定了室内空气中的甲醛含量。

2 实 验

2.1 实验装置

KLOEHN顺序注射进样系统（KLOEHN, USA），由容积2.5 mL注射泵和八位选择阀组成；

收稿日期： 2008-12-23；**修订日期：** 2009-06-20
基金项目： 国家自然科学基金(20077028)资助项目
作者简介： 宋月(1981－)，女，辽宁沈阳人，主要从事分子光谱分析技术的研究。
E-mail：songyue@vip.sina.com.cn，Tel：(024)83687659
*：通讯联系人；E-mail：shfneu@sina.com.cn，Tel：(024)83687659

注射泵和多位阀的操作由计算机通过 Lab-View 语言编程控制;BPCL 微弱发光分析仪(中国科学院生物物理研究所,北京);自制螺旋形化学发光流通池;GS-3 交直流两用大气采样器(上海宏伟仪表厂,上海)。

2.2 试剂

甲醛标准工作溶液由甲醛标准溶液(国家环境保护总局标准样品研究所,北京)逐级稀释至所需浓度。0.015 mol/L 没食子酸溶液;0.8 mol/L 过氧化氢;1.0 mol/L 氢氧化钠溶液。以上试剂均为分析纯,水为二次去离子水。

2.3 实验方法

按图1所示流路,通过注射泵的双位阀将载流(去离子水)吸入针筒中,通过八位选择阀依次将一定体积的过氧化氢、试样及没食子酸溶液吸入储存管中,之后改变注射泵运行方向,将试剂试样的混合溶液推入反应管路再流经化学发光流通池,由光电倍增管接收化学发光反应信号,以甲醛浓度对发光强度绘制标准曲线。

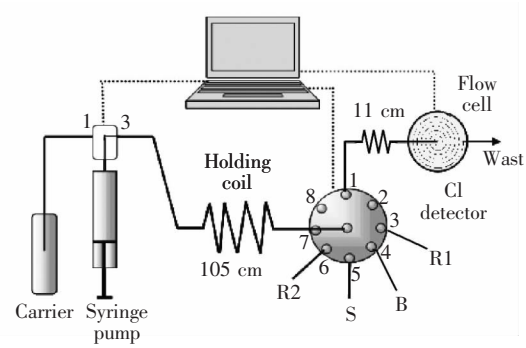

图1 顺序注射化学发光测定装置流路图。R1:0.8 mol/L H_2O_2 溶液,R2:0.015 mol/L 没食子酸溶液,B:0.03 mol/L NaOH 溶液,S:试样溶液

Fig. 1 Schematic diagram of sequential injection analysis coupled with chemiluminescence detection, R1:0.8 mol/L H_2O_2 solution, R2:0.015 mol/L gallic acid-solution, B:0.03 mol/L NaOH solution, S:Sample solution.

3 结果与讨论

3.1 试剂/试样组合及进样顺序

与流动注射分析不同,在顺序注射分析中,试剂/试样的组合、进样顺序对分析灵敏度有很大影响。鉴于有4种反应试剂,即过氧化氢、甲醛、没食子酸、氢氧化钠参与发光反应,本文实验了三区带进样方式。其中过氧化氢、甲醛能够发生氧化反应不能预先混合在一个区带中。有文献报道将过氧化氢与没食子酸预先混合[13],实验中观察到这种试剂混合方式在顺序进样条件下空白信号值高且不稳定,不利于改善分析方法的灵敏度和检出限,因此在实验中将过氧化氢溶液单独作为一个区带进样。实验观察到将甲醛与氢氧化钠混合作为一个区带进样,其发光强度约为甲醛与没食子酸混合为一个区带的2倍。因此本实验选择的三个进样区带为:甲醛与氢氧化钠混合溶液(空白为同浓度的氢氧化钠溶液)、过氧化氢溶液、没食子酸溶液。对三区带进样的六种进样顺序进行了考察,其区带取样顺序对化学发光相对强度影响的结果如图2所示。

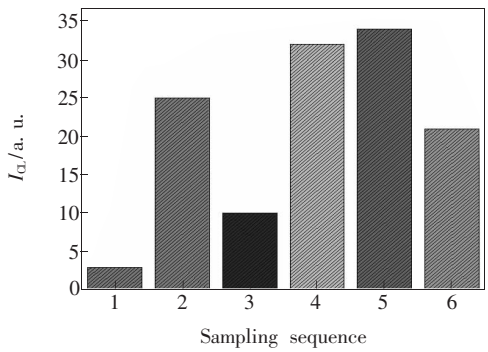

图2 区带取样顺序对化学发光相对强度的影响。其中A为 H_2O_2 溶液区带,B为没食子酸溶液区带,C为试样溶液区带。顺序编号所对应的取样顺序组合:1-CAB, 2-CBA, 3-BAC, 4-BCA, 5-ACB, 6-ABC

Fig. 2 Effect of zone sampling sequence on relative CL intensity. A:H_2O_2, B:gallic acid, C:NaOH + HCHO, 1-CAB, 2-CBA, 3-BAC, 4-BCA, 5-ACB, 6-ABC.

当进样顺序为4号(按"没食子酸-试样-过氧化氢"顺序进样)、5号(按"过氧化氢-试样-没食子酸"顺序进样)时,其相对发光强度较大。这可能是由于在这两种进样顺序下,过氧化氢与试样区带相邻,两者混合渗透程度较大;另外,这两种进样顺序也使氢氧化钠(碱性介质)位于三区带的中间,在液体流动过程中,有效地与过氧化氢、没食子酸区带渗透混合,这与 Trautz-Schorigin 反应需要试剂/试样与碱充分混合的要求相一致[13,14]。在5号进样顺序下,过氧化氢与试样接触的时间较4号长,因此发光强度略大。因此,本实验选用5号进样顺序。

3.2 H_2O_2 浓度

在0.2~1.0 mol/L 范围内,对 H_2O_2 浓度进

行了优化。如图 3 所示，选取相对发光强度最大处对应 H_2O_2 的浓度 0.8 mol/L 为后续实验条件。

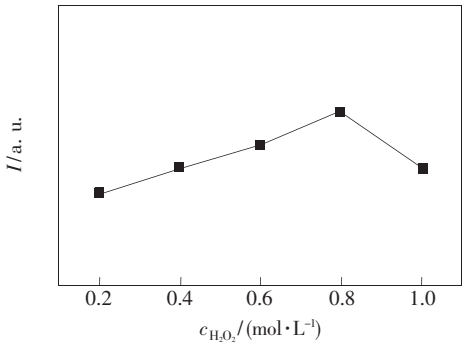

图 3　H_2O_2 浓度对化学发光强度的影响

Fig. 3　Effect of H_2O_2 concentration on relative CL intensity

3.3　没食子酸浓度

没食子酸浓度对化学发光强度的影响如图 4 所示，当没食子酸的浓度为 0.015 mol/L 时，相对发光强度最大，因此选择这一浓度作为最优浓度。

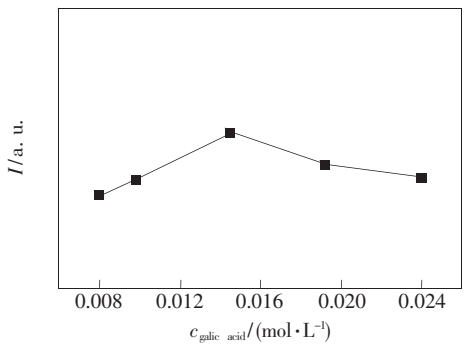

图 4　没食子酸浓度对化学发光强度的影响

Fig. 4　Effect of gallic acid concentration on relative CL intensity

3.4　NaOH 浓度

在 0.01 ~0.1 mol/L 浓度范围内，NaOH 浓度对发光强度的影响呈现为先增强后缓慢减弱的趋势，如图 5 所示。实验选择 NaOH 的浓度为 0.03 mol/L。

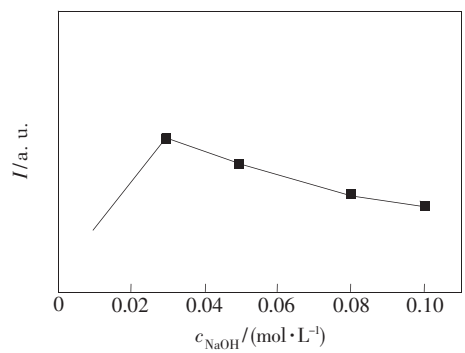

图 5　NaOH 浓度对相对发光强度的影响

Fig. 5　Effect of NaOH concentration on relative CL intensity

3.5　试剂、试样体积

在顺序注射分析中，试剂、试样体积大小会影响区带间的物理渗透，化学反应程度及分析时间。兼顾测定的灵敏度和分析速度，实验确定 H_2O_2、试样及没食子酸区带的体积分别为 150，200，100 μL。

3.6　测定流速选择

测定流速是指将混合区带从储存管推向检测器的速度，其快慢会影响管路中试剂/试样区带间的相互渗透以及在流通池中的停留时间，因而影响到发光信号强度。本文在 4.5 ~9.0 mL/min 范围内，考察了测定流速对相对发光强度的影响。如图 6 所示，最佳流速为 7.5 mL/min。

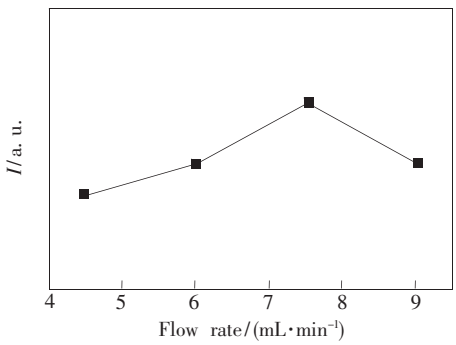

图 6　流速对发光强度的影响

Fig. 6　Effect of flow rate on relative CL intensity

3.7　共存物质的影响

在甲醛浓度为 5.0×10^{-6} mol/L，测定相对误差为 ±5% 范围内，可能共存的物质对测定的影响如表 1。实验结果表明，当 SO_2 浓度较高时，会抑制化学发光强度，对 HCHO 测定产生负干扰。乙醛对甲醛的测定产生一定正干扰。其它组分没有干扰。通常情况下，室内空气中 SO_2 和乙醛的浓度均低于甲醛的浓度[14]，在实际测定中这两种气体对甲醛测定的影响可忽略不计。

3.8　分析性能

在最优实验条件下，化学发光强度与甲醛浓度在 1.0×10^{-7} ~2.0×10^{-3} mol/L 范围内呈线性关系，线性回归方程为 $I=84.85+5.560c$（c：10^{-6} mol/L），相关系数 $R=0.999\ 3$；检出限（3σ）为 5.0×10^{-8} mol/L。分析速度为 140 次/h。对 1.0×10^{-6} mol/L甲醛标准溶液连续 11 次重复测定的相对标准偏差为 2.1%。

表1 共存物质的影响

Table 1 Influence of coexisting substances

共存物质	允许倍数	干扰类型	共存物质	允许倍数	干扰类型
Na^+	100 000	—	SO_3^{2-}	20	负干扰
K^+	100 000	—	CH_3CHO	3	正干扰
NH_4^+	300	负干扰	C_2H_5OH	2 000	—
NO_3^-	100 000	—	CH_3COCH_3	2 000	—
NO_2^-	3 000	正干扰	CH_3OH	1 000	—
Cl^-	5 000	正干扰	CH_3COOH	1 000	负干扰
CO_3^{2-}	100 000	—	HCOOH	50	负干扰

注:表中"—"表示在所实验的浓度即测定的倍数范围内没有发现干扰现象

3.9 样品分析

3.9.1 实际样品测定及回收率

取5.0 mL二次去离子水于多孔玻板吸收管中,将吸收管与大气采样器连结,在0.5 L/min流速下采样一定时间。吸取一定体积甲醛吸收液,加入0.3 mL的1.0 mol/L NaOH溶液稀释至10.0 mL,混匀,测定发光强度。由标准曲线计算出甲醛溶液浓度并换算成空气中甲醛含量。实际样品测定结果及回收率见表2。

表2 实际样品测定结果和回收率

Table 2 Determined results of air samples and recoveries (10^{-6} mol/L, $n=5$)

样品编号	测得量	加入量	测得总量	回收率(%)	空气中甲醛含量(μg/m^3)
		0.50	0.99 ± 0.09	98.0	
1	0.50 ± 0.04	1.00	1.49 ± 0.12	99.0	75.1 ± 6.0
		2.00	2.66 ± 0.16	108.0	
2	0.54 ± 0.03	0.50	1.00 ± 0.09	92.0	
		0.75	1.25 ± 0.11	94.7	108.1 ± 6.0
		1.00	1.56 ± 0.13	102.0	

3.9.2 环境标准样品中甲醛含量的测定

为了进一步验证方法的可靠性,应用本法测定了环境标准样品(GSB 07-1179-2000 204512)中甲醛的含量,结果见表3。在95%置信度下,经统计检验,与给定的推荐值没有显著性差异。

表3 环境标准样品中甲醛含量测定结果

Table 3 Determination result of HCHO in certified reference material($n=5$, confidence 95%) mg/L

样品编号	推荐值	测量值
GSB07-1179-2000 204512	1.57 ± 0.12	1.54 ± 0.07

4 结 论

将顺序注射分析与化学发光检测技术联用,建立了测定空气中甲醛含量的新方法。方法具有灵敏度高、测定精度好、线性范围宽,分析速度快,试剂消耗少,易于自动化等优点。用于空气中甲醛含量的测定,取得良好的结果。对环境标准样品中甲醛的测定结果与推荐值一致。

参 考 文 献:

[1] Editorial board of analytical method for the monitoring of air and exhaust gas. *Analytical Method for the Monitoring of Air and Exhaust Gas* [M]. fourth edition, Beijing: China Environmental Science Press, 2003, 679-689 (in Chinese).

[2] Kiba N, Sun L M, Yokose S, *et al.* Determination of nano-molar levels of formaldehyde in drinking water using flow-injection system with immobilized formaldehyde dehydrogenase after off-line solid-phase extraction [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1999, **378**(1-3):169-175.

[3] Motyka K, Mikuška P. Continuous fluorescence determination of formaldehyde in air [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2004, **518** (1-2):51-57.

[4] Kiba N, Yagi R, Sun L, *et al.* Poly(allylamine) beads as selective sorbent for preconcentration of formaldehyde and acetaldehyde in high-performance liquid chromatographic analysis [J]. *J. Chromatog.* A, 2000, **886**(1-2):83-87.

[5] Zhao Jingchan, Guo Zhian, Zhang Xiaohui, *et al.* Determination of formaldehyde in architectural material by in-column derivatization reaction high performance liquid chromatography [J]. *Chin. J. Appl. Chem.* (应用化学), 2007, **24**(1): 76-79 (in Chinese).

[6] Ghana W H, Xie T Y. Determination of sub-ppbv levels of formaldehyde in ambient air using Girard's reagent T-coated glass fiber filters and adsorption voltammetry [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1997, **349**(1-3):349-357.

[7] Ali M B, Gonchar M, Gayda G, *et al.* Formaldehyde-sensitive sensor based on recombinant formaldehyde dehydrogenase using capacitance versus voltage measurements [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, **22**(12):2790-2795.

[8] Tan Heping, Sun Dengfeng, Shi Xiefei, *et al.* Formaldehyde in indoor air determined by canister sampling-GC/MS method [J]. *China Measurement & Testing Technology* (中国测试技术), 2006, **32**(6):1-4 (in Chinese).

[9] Xie Chenggen, Li Huaifen. Reverse flow injection chemiluminescence for determination of minim formaldehyde [J]. *Environmental Monitoring in China* (中国环境监测), 2004, **20**(3):28-30 (in Chinese).

[10] Xie X F, Song Z H, Shao X D. Determination of picomole amounts of formaldehyde in air and bio-fluids based on its enhanced myoglobin-luminol chemiluminescence reaction [J]. *Environ. Anal. Chem.*, 2007, **87**:149-157.

[11] Song Z H, Hou S. On-line monitoring of formaldehyde in water and air using chemiluminescence detection [J]. *Environ. Anal. Chem.*, 2003, **83**:807-817.

[12] Sawinska D, Slawinski J. Chemiluminescent flow method for determination of formaldehyde [J]. *Anal. Chem.*, 1975, **47** (13):2101-2109.

[13] Motyka K, Mikuska P, Vecera Z. Continuous chemiluminescence determination of formaldehyde in air based on Trautz-Schorigin reaction [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2006, **562**(2):236-244.

[14] Motyka K, Onjia A, Mikuska P, *et al.* Flow-injection chemiluminescence determination of formaldehyde in water [J]. *Talanta*, 2007, **71**(2):900-905.

[15] Ruzicka J, Marshall G D. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1990, **237**:329-343.

A Sequential Injection Method Coupled with Chemiluminescence Detection for the Determination of Formaldehyde in Air

SONG Yue, GAO Chun-ying, QIAO Lin, FAN Shi-hua

(*Research Center for Analysis Sciences*, *Northeastern University*, *Shenyang* 110004, *China*)

Abstract: A simple and sensitive sequential injection procedure coupled with chemiluminescence detection was developed for the determination of formaldehyde in air, which was based on the chemiluminescence reaction of formaldehyde, gallic acid and hydrogen peroxide in an alkaline media. The experimental parameters affecting the analytical sensitivity were optimized. Under the optimized condition, the chemiluminescence intensity changes linearly with the concentration of formaldehyde over the range of $1.0\times10^{-7}\sim2.0\times10^{-3}$ mol/L, with a correlation coefficient of 0.999 3. The relative standard deviations of the method for 1.0×10^{-6} mol/L formaldehyde was 2.1% ($n=11$). The detection limit was 5.0×10^{-8} mol/L and sample throughput was 140 samples per hour. Good recoveries were obtained for spiked samples, and the results achieved were in good agreement with the certified values for standard reference material. The proposed method has several merits

including sensitivity, automation, simplicity, less reagent consumption and waste generation and has been applied for the measurement of formaldehyde content in air.

Key words: formaldehyde; sequential injection; chemiluminescence

CLC number: O482.31 **PACS**: 78.60.Ps **PACC**: 3250F; 7860P **Document code**: A

Received date: 2008-12-23

欢迎订阅《光机电信息》(月刊)

本刊由中国光学学会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,科学出版社出版。

本刊征集光学和应用光学、光电子学和激光、微纳科技、材料科学、电磁学和电子学、机械、信息科学和技术等几大领域如下形式的文章:

1. 研究信息快报

本栏目主要报道最新研究成果、阶段新结果、片段新结果的介绍或说明,不要求是纯学术论文。目的是为那些尚未能形成正式研究论文,但希望把已有的最新研究成果、阶段或片段新结果抢先发表的科研工作者提供一个平台,保护广大科研人员的知识产权。主要内容包括研究背景简介、研究过程或实验过程简述、观察到的结果、数据及相关信息说明、评论等,附图表数据等,也可附参考文献(一般不要求)。本栏目发表的论文数据不影响在正式发表论文时使用。

本栏目出版周期:收稿日期为每月5日之后、25日之前收到,下月即出版发表。如为当月5号之前收到,当月发表。

2. 研究快报

本栏目主要征集研究新成果的快速报道,要求同其他刊物的研究快报。要求具有如下内容:摘要、关键词、研究背景(引言)、研究过程或实验过程、研究结果、参考文献。

3. 研究评论

对当前最新研究结果或研究动态的评论和展望,或基于他人研究结果的二次开发或更深层次的研究结果报道。

4. 综述文章

(1)综述本领域或本学科的研究成果和进展、发展动态和趋势;(2)作者本研究群体的研究工作综述。

5. 研究论文

征集研究新结果的学术论文。

6. 应用开发类论文

接受各类大学、研究所、企业自主研发的新产品性能报道和新应用报道;新型器件在系统应用结果方面的报道等。这类论文是反映企业研发创新和对自身产品的再认识的能力、并能够让用户更好地了解产品性能、拓展应用范围的手段。本栏目论文具有产品推广广告作用。

7. 成果信息和研发信息

本栏目主要为大学、研究所等研发部门发布研究成果信息或项目工程研发信息;企业需要开发或攻关的项目信息等。目的是为研发部门和企业之间架起沟通桥梁。

8. 各类形式的企业宣传、广告,具体来电来函商谈,本刊做各类宣传、广告,费用低廉。

"好酒也怕巷子深"——您的产品多一份广告就会多一份收益,低廉的费用可以节约销售人员的出差费用,而效费比高,广告范围广。

在我们这里刊登的广告哪怕只为您带来一个客户——您就收回了广告成本,同时也给您带来了久远的影响和效益。

纸版的广告+电子版的广告——更值得客户信赖,更能为您培养潜在的中、远期客户。

网上投稿:E-mail: gjdxxw@gmail.com, xxfw@ciomp.ac.cn

学报地址:长春市东南湖大路3888号 邮编:130033