

## 监测与分析

# 废水中乙醛的化学发光法测定\*

吕小虎 陆明刚

(中国科技大学应用化学系, 合肥 230026)

**摘要** 乙醛发光分析法的检出限为  $8 \times 10^{-11} \text{g/ml}$ , 线性范围为  $5 \times 10^{-10} \text{g/ml} - 1 \times 10^{-6} \text{g/ml}$ , 对近 30 种常见无机物和有机物对乙醛测定的影响进行了试验, 表明该方法具有良好的选择性。用于有机化工和印染废水中乙醛的测定, 其回收率为 94%—100%, 变异系数为 1.6%—6.4%。

**关键词** 乙醛测定, 化学发光法 工业废水。

用化学发光法测定无机成份如  $\text{Ni}^{2+}$  [1]、 $\text{S}^{2-}$  [2] 已见报道。但利用此法进行有机物的定量分析还不多见。Rigin 曾通过固定甲醛氧化酶使甲醛、甲酸氧化得过氧化氢, 然后由化学发光法测定过氧化氢, 从而测定天然水体中甲醛和甲酸的含量 [3]。用化学发光法还可测定腐殖酸等有机物 [4]。本文借乙醛敏化异丙醇氧化发光反应建立了测定水体中乙醛含量的化学发光新方法, 具有较高的灵敏度, 线性响应范围超过三个数量级。

## 一、实验部分

### (一) 仪器

YHF-1 型液相化学发光分析仪(西安无线电八厂), XWT-106 型台式平衡记录仪(上海大华仪表厂)。

### (二) 试剂

异丙醇贮备溶液  $10.0 \text{mol/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  贮备溶液  $1.0 \text{mol/L}$ ,  $\text{ClO}^-$  贮备溶液  $0.5 \text{mol/L}$  (以  $\text{NaClO}$  溶液配制), 乙醛贮备液  $1 \times 10^{-4} \text{g/ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}^-$  及乙醛稀溶液当日配制,  $\text{ClO}^-$  和乙醛溶液在使用前先标定然后再稀释。

以上所用试剂除  $\text{NaClO}$  为化学纯外, 其余均为分析纯或优于分析纯, 配制溶液所用水为二次重蒸水。

### (三) 实验方法

洗净反应池后, 依次向其中加入  $2.0 \text{ml}$  异

丙醇溶液,  $1.0 \text{ml}$   $\text{ClO}^-$  溶液和  $1.0 \text{ml}$  乙醛试液, 随后向反应池中注入  $1.0 \text{ml}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, 此时产生化学发光反应, 记录化学发光动力学曲线, 以其峰高表示发光相对强度。

## 二、结果与讨论

### (一) 乙醛敏化异丙醇氧化发光特性

实验表明,  $\text{ClO}^- - \text{H}_2\text{O}_2$  可氧化异丙醇而产生化学发光, 乙醛可敏化该化学发光反应, 其化学发光动力学曲线见图 1。当乙醛浓度为  $2 \times 10^{-8} \text{g/ml}$  时, 化学发光由开始至峰值需经历 4

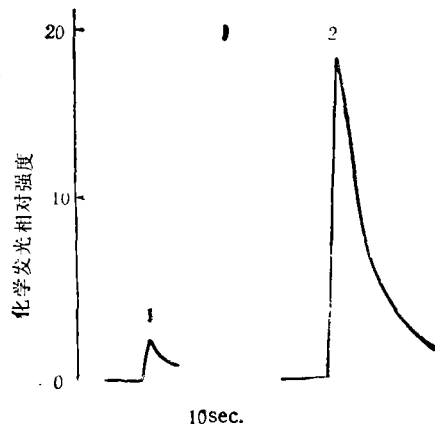
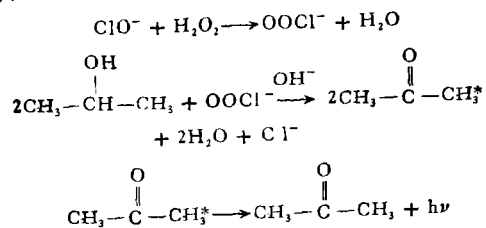


图 1 化学发光动力学曲线

1. 本底 2.  $1 \times 10^{-8} \text{g/ml}$  乙醛  
 $[\text{异丙醇}] = 6.5 \text{mol/L}$   $[\text{ClO}^-] = 0.05 \text{mol/L}$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.3 \text{mol/L}$

秒钟,续经约 4 秒钟,发光强度由峰值降至其峰值的 50%。被敏化的化学发光,其强度与一定范围内的乙醛浓度呈良好的线性关系,据此,可建立测定乙醛的化学发光法。

实验证明异丙醇被氧化可生成荧光性物质酮。由文献 5 知,  $\text{ClO}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  可反应生成活泼氧化剂  $\text{OOCl}^-$ 。所以,所述化学发光反应历程为:



乙醛敏化作用是由于乙醛的存在可使化学发光反应速度加快,从而使发光强度增加。

## (二) 测定乙醛的条件

### 1. 试剂混合顺序

若以最后加入试剂进行统计,试验中所用四种试剂有四种混合方式。实验结果表明,以先将异丙醇,  $\text{ClO}^-$  和乙醛溶液于反应池中混合,再加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液这一试剂混合顺序为最佳。由这种顺序所测得的化学发光强度最大。

### 2. 试剂浓度的选择

异丙醇和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液的浓度对发光强度的影响分别见图 2 和图 3。由图可见,当异丙醇浓

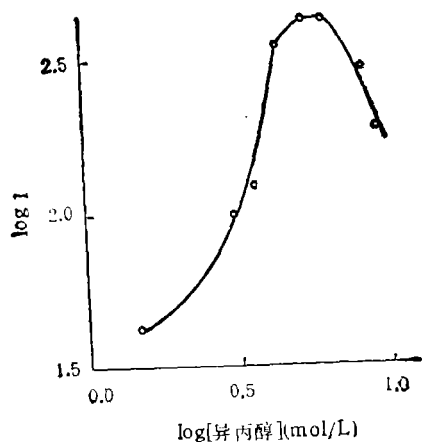


图 2 异丙醇浓度对发光强度的影响

$[\text{ClO}^-] = 0.05 \text{ mol/L}$   $[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ mol/L}$   
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.06 \text{ mol/L}$   $[\text{乙醛}] = 5 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$

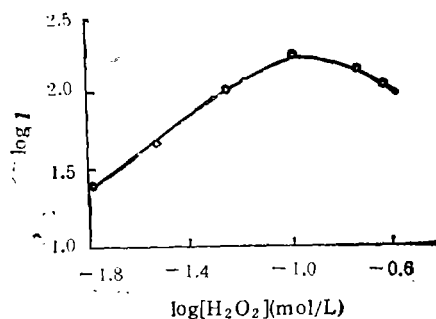


图 3  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对发光强度的影响

$[\text{异丙醇}] = 6.5 \text{ mol/L}$   $[\text{ClO}^-] = 0.05 \text{ mol/L}$   
 $[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ mol/L}$   $[\text{乙醛}] = 5 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$

度选为  $6.5 \text{ mol/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$  时,能产生最大的化学发光峰值强度。  $\text{ClO}^-$  浓度对发光强度的影响几乎成线性关系,但  $\text{ClO}^-$  浓度大于  $0.05 \text{ mol/L}$  时,本底信号较大。本文选择其浓度为  $0.05 \text{ mol/L}$ 。

### 3. $\text{OH}^-$ 浓度选择

异丙醇氧化发光反应是在碱性条件下进行的,反应体系的 pH 值由  $\text{ClO}^-$  溶液的 pH 值来控制。实验表明,当用  $0.2 \text{ mol/L}$   $\text{OH}^-$  溶液来配制  $\text{ClO}^-$  溶液时,所得发光强度最大。

### (三) 干扰实验

在选择条件下,对  $1 \times 10^{-7} \text{ g/ml}$  乙醛进行测定,10 000 倍的  $\text{K}^+$  和  $\text{Na}^+$ ;1 000 倍的  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ba}^{2+}$ ;100 倍的  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ ;10 倍的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  以及 2 倍的  $\text{Co}^{2+}$  等阳离子不产生干扰。10 000 倍的  $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{F}^-$  和  $\text{Br}^-$ ;5 000 倍的  $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{PO}_3^{2-}$ ;1 000 倍的  $\text{Cl}^-$  及 100 倍的  $\text{I}^-$  等阴离子也不产生干扰。另外,1 000 倍的  $\text{C}_2\text{O}_3^{2-}$  和柠檬酸根;100 倍的甲酸和乙二醇;60 倍的甲醛、甲醇、乙醇以及 50 倍的乙酸、丙醇等有机物也不干扰乙醛的测定。

### (四) 工作曲线

由测定乙醛的工作曲线(图 4)可知,在  $5 \times 10^{-10} \text{ g/ml} - 1 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$  范围内乙醛浓度和化学发光强度呈良好的线性关系。若定义本底信号平均值加上其标准偏差的两倍所对应的浓度为检出限,则本法测定乙醛的检出限为 8

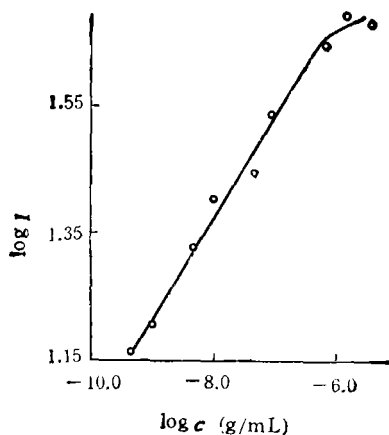


图 4 工作曲线

$\times 10^{-11} \text{g/ml}$ .

### (五) 样品分析

有机化工厂废水 A 和 B 经过滤, 印染废水经脱色处理后, 分别取 1ml 按实验方法测定其化学发光强度, 并由工作曲线求出所对应的乙醛浓度。同时, 分别对上述三个水样进行乙醛回收实验, 所得结果一并列于表 1。

## 三、结 论

上述研究结果表明, 用乙醛敏化异丙醇氧化发光反应可进行乙醛的测定, 且测定方法的灵敏度较高, 线性响应范围宽。可比较方便地应用于工业废水中乙醛的测定。

表 1 样品分析结果

| 样 品       | 测定结果<br>( $10^{-6} \text{g/ml}$ ) | 平均值<br>( $10^{-6} \text{g/ml}$ ) | 变异系数<br>(%) | 外加乙醛<br>( $10^{-6} \text{g/ml}$ ) | 回收乙醛<br>( $10^{-6} \text{g/ml}$ ) (%) |
|-----------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 有机化工厂废水 A | 0.40 0.41 0.40 0.42 0.41          | 0.41                             | 2.1         | 0.5                               | 0.47 94                               |
| 有机化工厂废水 B | 0.11 0.11 0.12 0.12 0.11          | 0.11                             | 6.4         | 0.10                              | 0.10 100                              |
| 印染废水      | 0.83 0.85 0.85 0.84 0.82          | 0.84                             | 1.6         | 0.5                               | 0.48 96                               |

### 参 考 文 献

- 1 Lu Xiaohu, Lu Minggang, Zhao Guiwen. *Analyst*. 1991, 116(7): 747
- 2 Burgura J L et al. *Talanta*. 1980, 27: 309
- 3 Rigin V I. *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.)*. 1981, 36: 1111
- 4 Marino D F. *Anal. Chim. Acta*. 1983, 124: 23
- 5 A. K. Campbell. *Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine*. VCH: Weinheim, 1988: 57

## 北京市夏季城近郊区大气醛类含量及分布规律探讨\*

白郁华 李孝珍 李金龙 刘福强

(北京大学技术物理系 北京 100871)

**摘要** 在 1986 和 1987 年夏, 对北京市城郊几个测点进行了大气甲醛和总醛的采样分析。用酚试剂法测总醛, 乙酰丙酮法测甲醛。1986 和 1987 二年大气总醛浓度平均值分别为  $18.5$  和  $9.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; 1987 年夏大气甲醛浓度平均值为  $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。甲醛约占总醛的 50%。甲醛和总醛浓度的日变化呈双峰形, 其浓度的高低与机动车密度, 气象条件等关系密切。北京大气醛类化合物浓度水平是一次污染与二次污染的叠加结果。

**关键词** 甲醛, 总醛, 大气, 北京市。

大气中醛类化合物既是生成光化学烟雾的前体物, 又是碳氢化合物光化学氧化的产物, 是污染大气中自由基和有机气溶胶的重要来源, 是使甲烷转化为一氧化碳的关键介质。其浓度水平直接关系到对流层大气的光化学活性<sup>[1]</sup>。

1986 和 1987 两年夏季对北京几个监测点

进行了大气中甲醛和总醛的现场观测, 并与其他同步观测的污染物进行了比较, 探讨了该地区大气中醛类化合物的来源及分布规律。

\* 王筱敏参加了本工作

收稿日期: 1992 年 4 月 27 日

# Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

tures to the chemicals started at the blastula stage and the effect on hatching and survival were monitored for 15 days. The results showed that toxicities of phenylhydrazin to both embryos and larvae were more than those of hydrazine. The LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) for hatching was 0.049 mg/L for hydrazine and 0.0078mg/L for phenylhydrazin, the LOEC for survival of larvae was 0.0035mg/L for hydrazine and 0.00098mg/L for phenylhydrazin, respectively. The NOEC (No Observed Effect Concentration) for hatching was 0.0245mg/L for hydrazine and 0.0039mg/L for phenylhydrazin and the NOEC for survival of larvae was 0.00175mg/L for hydrazine and 0.00049 mg/L for phenylhydrazin, respectively. The safe concentration was 0.00175mg/L for hydrazine and 0.00049mg/L for phenylhydrazin.

**Key words :** toxicity, hydrazin, phenylhydrazin, *Brachydanio rerio*

**Existing Pattern, Ionic Forms and Distribution of Aluminum in Masson Pine Seedlings.** Gao Jixi, Gao Hongfa (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13** (6), 1992, pp.69—72

Using a hydroponic system, existing pattern, ionic forms and distribution of aluminum in masson pine seedlings were studied. Results show that: (1) Most of the aluminum absorbed by the pine seedlings accumulated in the roots and only a little of the aluminum was translocated to the shoots; (2) Majority of the aluminum in the shoots were bound, but there was only little difference in the amount of free and bound aluminum in the roots; (3) The dominant ionic form of aluminum in surface free space was  $Al^{3+}$  which accounted for about 63—85% of the total in the shoots and 41—67% in the roots; (4) In the roots, most of the aluminum existed in the epidermis of plant tissue and a little was found in the stele, showing an increasing tendency from the inside to the outside of plant tissues.

**Key words :** masson pine, aluminum, existing pattern, ionic forms, distribution.

**Determination of Acetaldehyde in Waste Water by Chemiluminescence Method.**

Lü Xiaohu, Lu Minggang (Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(6), 1992, pp. 73—75  
The chemiluminescence reaction of iso-propyl alcohol with  $ClO^-H_2O_2$  is enhanced by acetaldehyde. This provides a novel chemiluminescence method for the determination of acetaldehyde. The linear range of the method is  $5 \times 10^{-10}g/ml$  to  $1 \times 10^{-6}g/ml$  with a detection limit of  $8 \times 10^{-11}g/ml$ . The effect of foreign substances was also studied. The method has been satisfactorily applied to the determination of acetaldehyde in waste water.

**Key words :** Iso-propyl alcohol, chemiluminescence, determination of acetaldehyde.

**Concentrations and Distributions of Formaldehyde and Total Aldehyde in the Atmosphere of Beijing City in the Summer.** Bai Yuhua et al. (Dept. of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **13**(6), 1992, pp.75—80

The concentrations of formaldehyde (HCHO) and total aldehyde (TCHO) in the ambient air of Beijing city in the summer of 1986 and 1987 were determined. Formaldehyde was analyzed with Nash method and total aldehyde was determined with MBTH method. Averaldehyde concentrations in the ambient air were 18.5 for 1986 and  $9.9\mu g/m^3$  for 1987, respectively. The average formaldehyde concentration was  $4.4\mu g/m^3$  for 1987, which accounted for around 50% of total aldehyde statistical analysis of the data from the two year's observation shows the effects of traffic automobile and reaction on the concentration of aldehyde. The results suggests that the appearance photochemical of aldehyde compounds in Beijing ampient air was caused by both first and second pollutions.

**Key words :** formaldehyde, total aldehyde, atomospheric pollution, automobile pollution, photochemical reaction.

**Determination of Furfural Content in**

(下转封三)