



您现在的位置: 首页 &gt;&gt; 技术专栏 &gt;&gt; 技术文章

## 乙酰丙酮比色法测定树脂类皮革化学品中游离甲醛的含量

作者: 卢行芳, 屈亚军

摘要: 本文论述了限制皮革化学品中游离甲醛含量的意义以及用乙酰丙酮比色法测定皮革化学品中游离甲醛含量的优越性和操作方法。

关键词: 乙酰丙酮; 比色法; 游离甲醛; 皮革化学品

随着生活水平的提高, 人们的环境保护意识也在不断加强。甲醛作为一种对环境有害的物质, 其危害性及其来源愈来愈受人们关注。众所周知, 树脂类皮革化学品对皮革具有填充作用, 可使成革的丰满性及其物理机械性能得到改善。使用这类产品处理皮革, 既能使皮革获得填充效果, 又能提高后期染色时染料分布均匀性或结合牢固度, 因此是一种具有良好应用前景的皮革化学品。而这类树脂中相当一部分是由甲醛参与合成的(如脲醛树脂、酚醛树脂等), 因而通过分析产品中的游离甲醛含量可直接判断反应率的大小。更重要的是, 若产品中含有的游离甲醛量比较大时, 应用后则导致成品革中含有未结合的甲醛(游离甲醛和释放甲醛)。为使有甲醛参与合成的树脂类皮革化学品能被继续应用, 限制成品中游离甲醛的含量将是一个不容忽视的问题。

## 1 甲醛的危害性及检测方法

## 1.1 甲醛的危害性

甲醛是无色、有强烈刺激性气味的气体, 对空气的比重为1.06, 略重于空气, 易溶于水、醇和醚。甲醛易聚合成多聚甲醛, 其受热易发生解聚作用, 并在室温下可缓慢释放甲醛。同时甲醛又是一种挥发性有机化合物, 是室内环境的主要污染物之一, 污染源多, 污染浓度也较高。例如建筑材料、家具、各种粘合剂涂料、合成织品、燃料、烟叶的不完全燃烧及藏书、化妆品、清洁剂、杀虫剂、防腐剂等均是室内甲醛的源头。另外, 甲醛还是重要的有机合成原料, 大量用于制造脲醛树脂、酚醛树脂、合成纤维(如维尼纶)等。在生产甲醛或以甲醛为生产原料的工厂中, 生产过程及其所排放的废水、废气或产品中会含有一定浓度的游离甲醛。

甲醛是一种原浆毒物, 能与蛋白质结合。人吸入高浓度甲醛后, 会出现呼吸道严重刺激、水肿、眼睛痛、头痛, 也可发生支气管哮喘。皮肤直接接触甲醛, 可引起皮炎、色斑、坏死。经常吸入少量的甲醛, 能引起慢性中毒, 出现粘膜充血、皮肤刺激症、过敏性皮炎、指甲角化和脆弱、甲床指端疼痛等。全身症状有头痛、乏力、胃纳差、心悸失眠、体重减轻以及植物神经紊乱等; 空气中有气味感的阈浓度为 $0.07 \text{ mg/m}^3$ ; 影响眼睛感光性的浓度为 $0.084 \text{ mg/m}^3$ ; 影响中枢神经系统功能活动的浓度为 $0.098 \text{ mg/m}^3$ 。上述游离甲醛的存在造成了严重的环境污染。在某些产品的应用和室内装潢中成为最主要的污染物, 国标GB 50325-20016.0.4规定了室内甲醛含量应小于 $0.0 \text{ mg/m}^3$ 。因此, 各国都对各种含有甲醛的产品及工厂废水中游离甲醛的限量制定了不同的标准含量小于等于 $50 \text{ mg/(100 g)}$ 。准确而快速地检测游离甲醛含量的方法倍受关注。各国有关甲醛含量的法规、条例和测试方法见参考文献[2]。

从这些条例和法规上看, 全世界的纺织和皮革行业对甲醛的污染已经很重视了, 我国现在已经加入WTO, 成为世界最大的贸易市场和产品输出国, 就此而言, 缩短我国产品和国外产品的质量差距, 制定和世界接轨的行业标准已迫在眉睫。

## 1.2 检测甲醛含量的常用方法

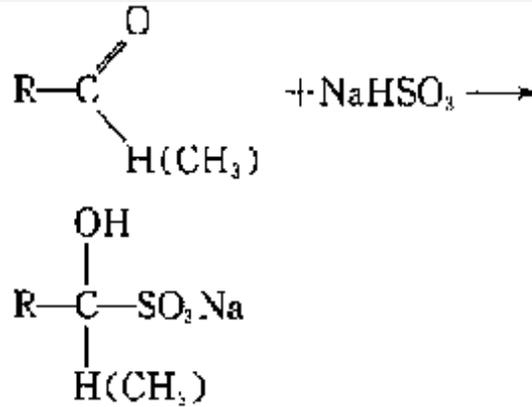
游离甲醛的测定方法比较多, 有色谱法、脉冲极谱法、碘量法、亚硫酸钠法、酚试剂比色法、乙酰丙酮比色法等。但因受到测试方法的普遍性和测试成本的限制, 一般不用前两种方法。其它方法的基本概述如下。

## 1.2.1 碘量法

碘量法是一种应用氧化-还原反应的方法, 也是一种测定甲醛的经典方法。然而, 碘量法本身使用的强碱、强酸环境, 可能引起反应体系中的某些物质分解, 从而产生一些干扰。同时, 该方法对测定体系的要求比较苛刻, 有氧化性或还原性的离子的存在都会影响测定的结果, 同时体系中的这些干扰较难排除。

## 1.2.2 亚硫酸氢钠法

该方法又叫酸——亚硫酸钠法, 一般认为, 酸-亚硫酸钠法滴定时溶液呈酸性, N-羟甲基分解甲醛反应较慢, 结果较为准确。然而, 该法并非是甲醛的特征反应, 大多数醛和脂肪族甲基酮能与亚硫酸氢钠发生加成反应, 生成 $\alpha$ -羟基磺酸钠。



因此,体系中的其它醛或甲基酮会导致测定含量的升高。同时,这个反应是可逆的,如果在加成产物的水溶液中加入酸或碱,使反应体系中的亚硫酸氢钠不断分解而除去,则加成产物也不断分解而变成醛,所以该法受反应体系的影响较大。

1.2.3 乙酰丙酮显色比色法(G B 2912—82)原理:乙酰丙酮在乙酸铵-乙酸缓冲溶液中与甲醛及氨发生反应,生成微黄色的2,6—二甲基—3,5—二乙酰基—1,4—二氢吡啶。产物在414 nm处有最大吸收,根据在该波长处的吸光度与甲醛浓度成比例关系对甲醛进行定量分析[4, 5]。用分光光度计测定吸光度,计算溶液中甲醛的含量。虽然该方法中乙酰丙酮对甲醛的反应有很好的特征性,该方法对待测体系的要求并不高,但该方法对乙酰丙酮溶液质量的要求较高,乙酰丙酮和醋酸铵的纯度对试剂空白液吸光度以及该方法灵敏度影响甚大。乙酰丙酮应重新蒸馏。溶液配好后,可在冰箱中放两星期而不会影响测试结果,但是在室温下放置3 d后,则试剂的空白值会随时间的增加而升高,灵敏度降低[6]。酚试剂法所用仪器、试剂及方法见国家标准G B/T 16057(1995)及大气污染监测方法。其它比色法类的原理和乙酰丙酮法相似。

由上述可知,游离甲醛的测定方法比较多,每种方法都有它们的适用条件和优越性。碘量法是测定较高含量甲醛的常用方法,测定结果准确,适用于组成简单、化学性质稳定的试样的测定和待测试样数目较少的测定,但对该法对体系的要求相对较严格,测定也在强碱和强酸环境进行,而且操作方法繁琐,周期较长;酸—亚硫酸钠法是测定醛类和甲基酮类化合物含量的经典方法,测定结果准确,但该方法操作复杂(需配制数种标准溶液和指示剂),测定条件较为苛刻(4℃以下快速测定),不能适用于多数目试样的测定,更不能测定体系中的微量甲醛(ppm级),应用范围受到限制;乙酰丙酮比色法的优点是在于引入了现代的检测仪器,减少了人为误差和工作量,同时有测定简单、迅速、准确等优点,适用于多试样的测定和化工中间体的分析,同时适用于测定体系中的微量甲醛。和其它比色法相比,此方法对甲醛的特征性较强,且反应产物的结构不会因pH的变化而改变,是检测树脂类皮革化学品中游离甲醛含量的理想方法。

## 2 乙酰丙酮比色法的操作过程

2.1 试剂的配制[7]配制浓度为0.1mol/L的重铬酸钾标准溶液。

配制浓度为0.1mol/L的碘溶液:称取35g KI溶于少量水中,在不断搅拌下加入13g I<sub>2</sub>,完全溶解后,再稀释至500ml,摇匀,保存在棕色瓶中。

配制和标定浓度为0.1mol/L的硫代硫酸钠标准溶液:称取16g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和0.2g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,溶于100ml水中,缓慢煮沸10min,冷却,用新煮沸过的蒸馏水稀释至1000ml,储于棕色瓶中,放置两周后,过滤,标定后备用。

配制浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液。配制浓度为1mol/L的硫酸。

配制乙酰丙酮溶液:用少量水溶解25g 乙酸铵,再与3ml 冰醋酸及0.25ml 新蒸馏的乙酰丙酮混匀,加水稀释至100ml (4℃条件下,避光保存1~2星期)。

配制10μg/ml 甲醛标准溶液。

### 2.2 操作步骤

2.2.1 10μg/ml 甲醛标准溶液的标定用碘量法标定已配制好的甲醛标准溶液,具体方法如下:硫代硫酸钠标准溶液的标定:在250ml 碘量瓶中加入0.6g KI,加入100ml 水使KI溶解,移取5ml 浓度为0.1mol/L的重铬酸钾标准溶液于碘量瓶,再加入20~30ml 浓度为1mol/L的硫酸溶液,暗处放置10min后用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定,并作平行实验。按以下公式计算:

硫代硫酸钠的浓度(mol/L)=C V<sub>1</sub>×6/V 其中: C -重铬酸钾溶液的浓度 V<sub>1</sub>-移取重铬酸钾溶液的体积 V -消耗硫代硫酸钠溶液的体积

计算结果取平均值。

甲醛标准溶液的标定:准确移取1ml 待测液试样于250ml 的碘量瓶中,加入20ml 浓度为0.1mol/L的碘溶液和10~15ml 浓度为1mol/L的氢氧化钠溶液,塞住瓶塞,在暗处放置10~15min,然后加入15~20ml 浓度为1mol/L的硫酸溶液,放置5min,析出的碘用浓度为0.1mol/L的硫代硫酸钠标准溶液滴定,并做空白实验。

计算方法:游离甲醛(g/L)=[(V<sub>0</sub>-V)×C×30.03/2000×103]/试样的体积(ml) 其中: V<sub>0</sub>-空白滴定耗用硫代硫酸钠标准溶液毫克数; V -试样滴定耗用硫代硫酸钠标准溶液毫克数; C -硫代硫酸钠标准溶液浓度。

### 2.2.2 最大吸收波长的确定

准确移取不同体积的浓度约为10μg/ml 甲醛标准溶液,分别置于试管中,再向各试管中准确加入不

同体积的水和相同且过量的乙酰丙酮溶液,使各试管中甲醛含量约为 $0\mu\text{g}/10\text{m l}$ 、 $7\mu\text{g}/10\text{m l}$ 、 $20\mu\text{g}/10\text{m l}$ 、 $30\mu\text{g}/10\text{m l}$ ,在沸水中煮沸 $3\text{m i n}$ ,取出立即冷却。用722型分光光度计测定不同波长下不同浓度甲醛溶液的吸光度,以确定最大吸收波长。用此方法确定的最大吸收波长为 $414\text{ n m}$ 。此值与资料[4, 5]介绍的一致。

### 2.2.3 乙酰丙酮最佳用量的确定

已酰丙酮显色剂的用量要适当,用量太小会使显色后溶液的吸光度较小且不稳定;太大则造成浪费,只有在一个合适的用量范围时才能有最大且稳定的吸光度。同时,为了减小系统误差,显色体系中乙酰丙酮显色剂的用量应该保持一致。该实验的具体操作过程为:

取 $2\text{m l}$  甲醛标准溶液(约 $10\mu\text{g}/\text{m l}$ )若干份,加入不同量的乙酰丙酮溶液,用水稀释至 $10\text{m l}$ 刻度处,摇匀,放入沸水浴中加热 $3\text{m i n}$ ,取出立即冷却,用722型分光光度计在实验2.2.2所确定的最大吸收波长下测定甲醛溶液的吸光度,同时做空白实验。根据浓度与吸光度之间的变化关系,以最大吸光度所对应的乙酰丙酮浓度为乙酰丙酮最佳用量。

本文所确定的乙酰丙酮最佳用量为 $5\text{m l}$ 。

### 2.2.4 显色时间和温度的影响

显色时间和温度是重要的显色条件,时间过短或温度过低会导致显色不完全,时间过长或温度过高则有可能影响到各组分的稳定性。另外,若能确定一个较短的显色时间,则有利于提高工作效率。具体操作过程为:取 $5\text{m l}$  甲醛标准溶液若干份,加入 $5\text{m l}$  显色剂溶液,在不同的温度下呈现不同时间的显色,冷却后用722型分光光度计在实验2.2.2所确定的最大吸收波长下测定甲醛溶液的吸光度。根据测定结果,确定能使吸光度保持稳定的显色时间和温度,并以其为乙酰丙酮法测甲醛含量的合适显色时间和温度。实验结果说明,在温度为 $60^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 下放置 $10\text{m i n}$ 均可以完全显色,显色后在 $10\text{h}$ 内测定,吸光度基本稳定。

2.2.5 线性范围浓度的确定分光光度法的应用主要是建立在比尔定律的基础上,每一种有色物质溶液都有一定的浓度范围。在该范围中,应用比色法可以符合比尔定律。即在这个浓度范围内,浓度和吸光度的关系具有良好的线性关系。因此,线性范围的确定在比色法的应用中是很重要的。该实验的操作过程为:准确移取不同量的甲醛标准溶液于不同编号的试管中分别加入 $5\text{m l}$  乙酰丙酮溶液和不同量的水,使试管中溶液总量为 $10\text{m l}$ 。在实验2.2.4所确定的时间和温度下显色,冷却后用722型分光光度计在实验2.2.2所确定的最大吸收波长下测定甲醛溶液的吸光度,同时做空白实验。根据测定结果,确定浓度和吸光度有良好线性关系时所对应的甲醛浓度范围。所确定的甲醛线性范围浓度为 $0\sim 30\mu\text{g}/10\text{m l}$ ,这个结果与“甲醛含量在 $0\sim 15\mu\text{g}/5\text{m l}$ 毫升内符合比耳定律[6]的结论相吻合。

2.2.6 标准曲线的绘制用甲醛标准溶液( $10\mu\text{g}/\text{m l}$ )配成浓度不同且符合实验2.2.5所确定的线性范围浓度的甲醛溶液,按实验2.2.5所述的方法测定甲醛溶液的吸光度。根据测定结果绘制吸光度-甲醛含量曲线,并计算出标准曲线的斜率 $K$ 。标准曲线的利用可以从一定程度上减少人为误差,进而得到较可靠的测定结果,尤其对于对比实验。

2.2.7 树脂类皮革化学品中游离甲醛的测定先用碘量法粗测待测试样中的甲醛含量,判断其是否符合乙酰丙酮法测甲醛时的线性范围浓度,如果过浓,则需进行稀释。然后用乙酰丙酮法测定稀释液中的甲醛含量,并由测定结果计算待测试样中游离甲醛的含量。计算方法如下:游离甲醛( $\mu\text{g}/\text{m l}$ )= $D \times 10 / K \times 10 \times n / V$ 式中: $D$ -测定结果,吸光度; $K$ -标准曲线的斜率; $10$ -待测体系为 $10\text{m l}$ ; $n$ -稀释倍数; $V$ - $n$ 倍稀释液的移取毫升数。

### 2.2.8 已酰丙酮法的误差分析

国公司所赋有的全球化目标都是根据它们自己而不是国家的需要,来进行跨国家和跨区域的生产线分配和投资活动的。③就与世界金融系统的联系而言,跨国公司,包括那些即时的、计算机化的外币市场,每一天进出的无国籍的货币就达1.2万亿之多。其二,以往研究证实,我国的皮化行业早已置身于国内市场国际化的竞争之下。B A S F、B a y e r等世界化工巨擎在内的跨国公司,伴随着世界制革中心的东移,纷纷涌入中国市场,不仅迅速地侵蚀了众多的国内皮化企业在本土市场上的先发优势,而且还大大压缩了国内皮化企业的成长空间。因此,笔者认为,国内的皮化企业,谁能在与跨国公司的同台竞技中,学到他们经营理念、经营方式中的真谛,充分发挥自身的比较优势,谁就能很好地经受挑战,抓住机遇,从而获得竞争中的后发优势,而这正是本文所要研究探索的一个重点。

此外,在理论界关于全球化(G l o b a l i z a t i o n)概念的多种界定中,值得特别一提的是一种从危及全人类共同命运的全球问题角度出发的定义,即“全球化被视为人类在环境恶化、核威胁等共同问题上,达成了共识和形成的利益与共的现实”。这与本文所依据的理论之一——可持续发展理论,是一脉相承的。换言之,可持续发展理论的精神实质也正是全球化理论所要揭示的深刻内涵。

【关闭窗口】



Designed by 简双工作室 E-mail: fsp214@126.com

电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)



版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系

豫ICP备05007992号