

基于高效液相色谱仪进行室内空气中甲醛的测定

陈卿卿, 陈青青

(浙江福立分析仪器股份有限公司, 浙江 温岭 317500)

摘要: 使用填充了涂渍 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 的采样管采集一定体积的空气样品, 样品中的甲醛经强酸催化与涂渍于硅胶上的 DNPH 反应, 生成稳定有颜色的甲醛-2,4-二硝基苯腙, 经乙腈洗脱后, 使用高效液相色谱仪的紫外 (360nm) 检测器检测, 保留时间定性, 峰面积定量。

关键词: 高效液相色谱仪; 室内空气; 甲醛

1 参考标准

参照《室内空气质量标准 附录 B 室内空气中甲醛的测定》征求意见稿

2 试剂和材料

2.1 试剂

2.1.1 乙腈: 色谱纯。甲醛的浓度应小于 1.5 μ g/L。避光保存。

2.1.2 空白试剂水: 去离子水, 经检验, 甲醛的含量应低于方法检出限。

2.1.3 标准储备溶液 ($\rho=100\mu\text{g/mL}$): 直接购买市售有证的甲醛-2,4-二硝基苯腙衍生物标准溶液, 以甲醛-2,4-二硝基苯腙衍生物计 (建议购买以甲醛计的标准储备液)。开封后应密闭, 4 $^{\circ}$ C 低温避光保存, 可保存 2 个月。

2.1.4 甲醛标准储备溶液 ($\rho=100\mu\text{g/mL}$, 溶剂水): 直接采购市售标准溶液。

2.1.5 DNPH 采样管 (含转接头): 涂渍 DNPH 的填充柱采样管, 市售商品化产品, 一次性使用。填料: 1000mg, 粒径 10 μm 。采样管应 4 $^{\circ}$ C 低温避光保存, 并尽量减少保存时间以免空白值过高。

2.1.6 臭氧去除柱 (含转接头): 市售商品化产品, 一次性使用。填充粒状碘化钾, 当含臭氧的空气通过该装置时, 碘离子被氧化成碘, 同时消耗其中的臭氧。

2.1.7 一次性注射器: 5mL 医用无菌注射器。

2.1.8 针头过滤器: 0.45 μm 有机滤膜。

2.2 仪器设备

2.2.1 恒流气体采样器：恒流气体采样器的流量在 200mL/min~1000 mL/min 范围内可调，流量稳定。当用采样管调节气体流速并使用一级流量计（如一级皂膜流量计）校准流量时，流量应满足前后两次误差小于 5%的要求。

2.2.2 福立 LC5090 高效液相色谱仪，配备 LC5090 在线脱气机、LC5090 二元高压输液泵、LC5090 自动进样器、LC5090 柱温箱、LC5090 双波长-紫外检测器。

2.2.3 色谱柱：Sunniest C18 柱，4.6mm×250mm，粒径为 5 μ m。

2.2.4 一般实验室常用仪器。

3 溶液配制

3.1 标准溶液配制

分别准确量取一定量的标准使用溶液（3.1.4）于 10mL 容量瓶中，用乙腈定容，混匀。配制成为甲醛浓度为 0.095 μ g/mL、0.19 μ g/mL、0.475 μ g/mL、0.95 μ g/mL、1.9 μ g/mL 的标准系列。

3.2 样品采集及配制

按照臭氧去除柱（2.1.6）、转接头、DNPH 采样管（2.1.5）、转接头与恒流采样器（2.2.1）串联起来，在 1000ml/min 的流量下采集 50min，取出 DNPH 采样管放置在支架上，加入约 5mL 乙腈洗脱采样管，让乙腈自然流过采样器，流向应与采样时气流方向相反。将洗脱液收集于 5mL 容量瓶中用乙腈定容，用注射器吸取洗脱液，经过针头过滤器过滤，转移至 2mL 棕色样品瓶中，待测。

3.3 加标样品溶液配置

分别将 5 μ L、30 μ L 和 60 μ L 甲醛标准储备液（2.1.4）注入至 DNPH 采样管（2.1.5），按照臭氧去除柱（2.1.6）、转接头、DNPH 采样管（2.1.5）、转接头与恒流采样器（2.2.1）串联起来，在 1000ml/min 的流量下在空白空气中采集 5min，取出 DNPH 采样管放置在支架上，加入约 5mL 乙腈洗脱采样管，让乙腈自然流过采样器，流向应与采样时气流方向相反。将洗脱液收集于 5mL 容量瓶中用乙腈定容，用注射器吸取洗脱液，经过针头过滤器过滤，转移至 2mL 棕色样品瓶中，待测。

4 测定

4.1 色谱条件

4.1.1 色谱柱：Sunniest C18，柱长 250 mm，内径 4.6 mm，粒径 5 μ m

4.1.2 流动相：乙腈：水=55：45

4.1.3 流速：1mL/min

4.1.4 检测器：UV360nm

4.1.5 柱温：40°C

4.1.6 进样量：20 μ L

4.2 典型谱图

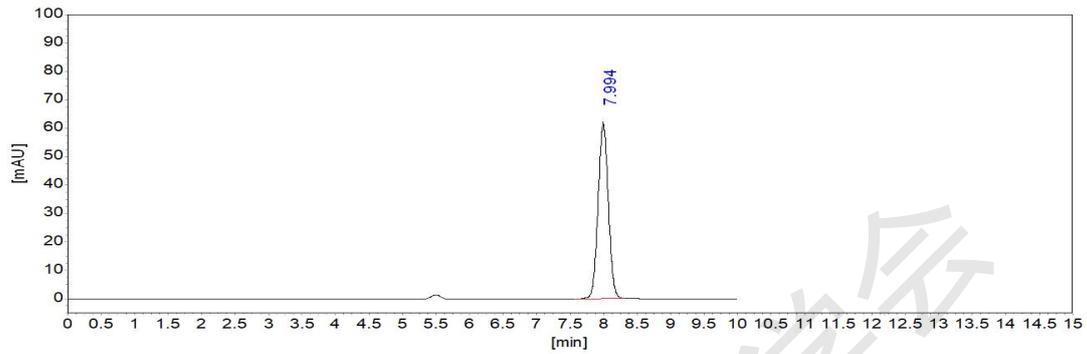


图1 0.95 μ g/mL 标准溶液谱图

分析结果表

峰序	组分名	保留时间 [min]	峰高 [uAU]	峰面积 [uAU*s]	面积%	含量 [mg/L]
1	甲醛	7.994	61495.5	667815.2	100.0000	0.9406
总计：			61495.5	667815.2	100.0000	0.9406

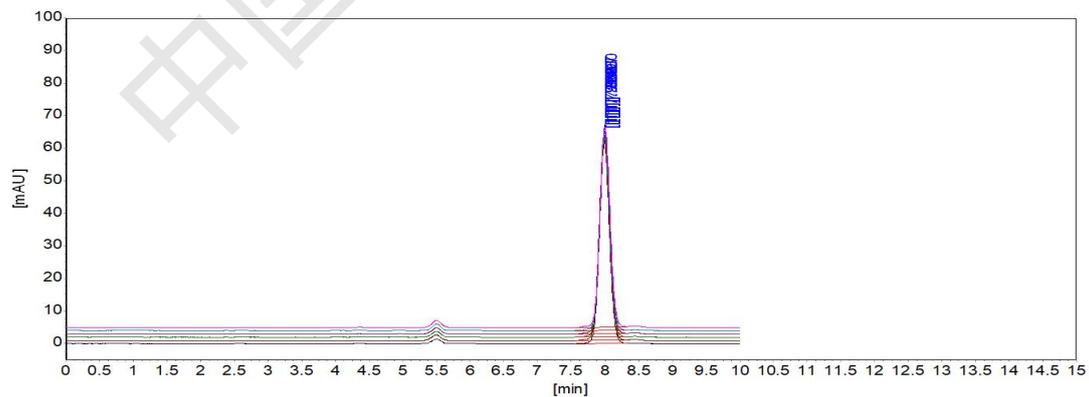
系统评价表

柱长：250mm

死时间：

峰序	组分名	保留时间 [min]	半高峰宽 [min]	容量 因子	理论 塔板	分离度	拖尾 因子
1	甲醛	7.994	0.16915	0.0000	12372	0.000	1.032

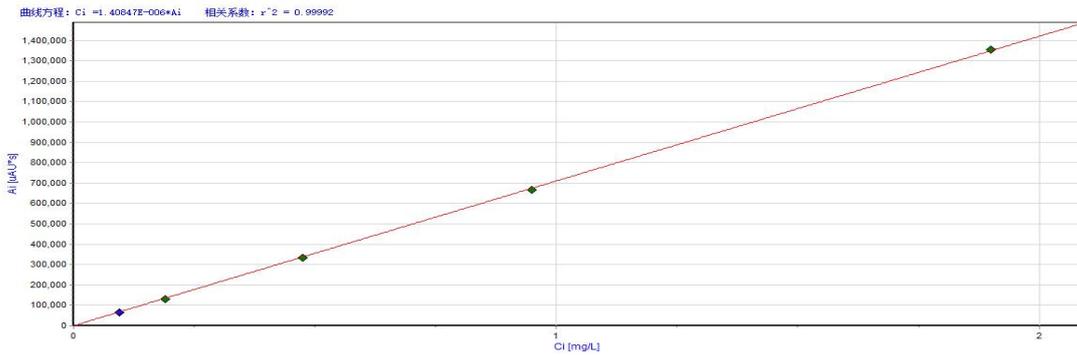
4.3 重复性实验



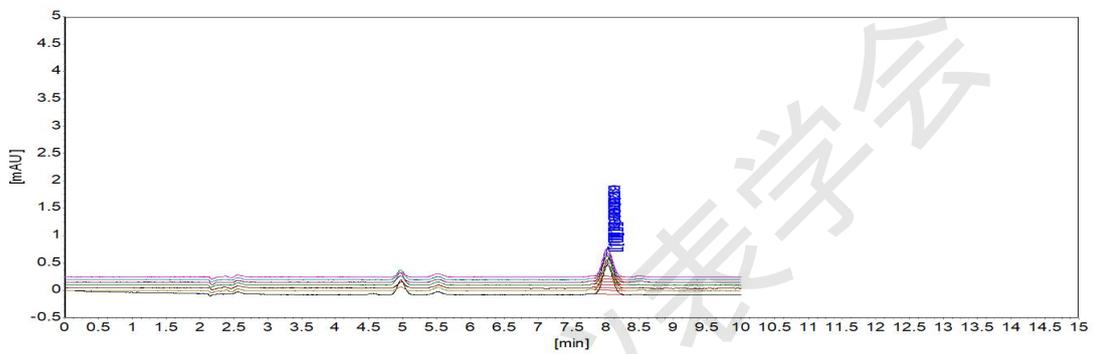
峰序	组分名	保留时间 平均值 [min]	保留时间 RSD [%]	面积 平均值 [uAU*s]	面积 RSD [%]	峰高 平均值 [uAU]	峰高 RSD [%]
1	甲醛	7.994	0.051	663036.2	0.522	61525.8	0.169

图2 0.95 μ g/mL 标准溶液重复性谱图

4.4 标准曲线



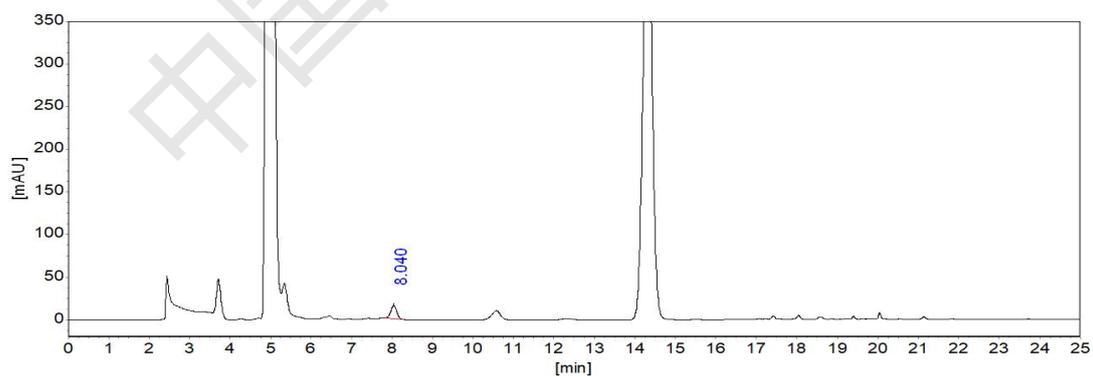
4.5 检出限



以采样体积 50L 计，本方法的检出限、定量限如下表所示：

组分名	含量 [ug/mL]	检出限 [mg/m ³]	定量限 [mg/m ³]						
甲醛	0.0079	0.0078	0.0078	0.0077	0.0079	0.0076	0.0075	0.000048	0.00019

4.6 样品典型谱图及分析结果



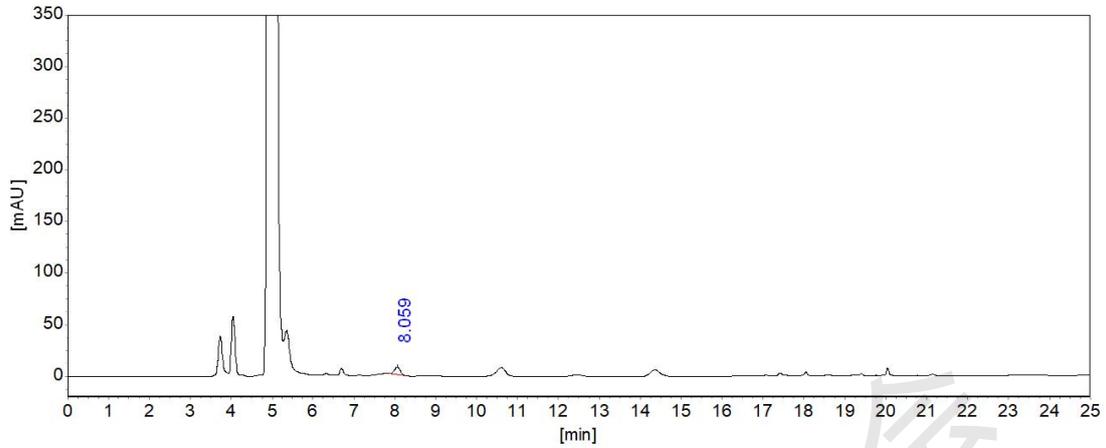
分析结果表

峰序	组分名	保留时间 [min]	峰高 [uAU]	峰面积 [uAU*s]	面积%	含量 [mg/m ³]
1	甲醛	8.040	15110.4	152395.4	100.0000	0.0215
总计:			15110.4	152395.4	100.0000	0.0215

图 3 样品谱图

说明：测定结果符合标准要求。

4.7 空白加标典型谱图及结果分析



加标量 /mg/m ³	测定值 /mg/m ³	加标回收率/%	平均加标回收率/%	平均加标回收率范围/%
	0.0095	95.00		
0.01	0.0096	96.00	96.00	
	0.0097	97.00		
	0.0602	100.33		
0.06	0.0588	98.00	98.55	96.00~99.45
	0.0584	97.33		
	0.1199	99.92		
0.12	0.1202	100.17	99.45	
	0.1179	98.25		

5 实验结果

方法验证结论：甲醛的检出限、精密度、准确度结果汇总：

方法验证汇总表

化合物	检出限 /mg/m ³	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)	标准曲线线性相 关系数	加标回收率/%
甲醛	0.000048	0.051	0.522	0.99992	96.00~99.45

由以上实验结果可知，本方法完全可以达到国标方法要求。