

不同品牌DNPH管对车内醛酮类化合物测试影响的研究

王惠丽 马渊 李晓强

(天津华测检测认证有限公司,天津 300300)

摘要:研究了二硝基苯肼(DNPH)管的背景值,重点探讨了不同品牌DNPH管对甲醛、乙醛和丙醛回收率的影响以及同一品牌DNPH管对不同醛类物质回收率的影响,与采样条件对醛类物质回收率的影响,发现不同品牌对甲醛和乙醛的回收率影响较小,但对丙烯醛的回收率影响较大,同样,不同采样条件对甲醛和乙醛的回收率影响较小,对丙烯醛的回收率影响较大。

关键词:高效液相色谱法 醛酮类物质 回收率 DNPH管

中图分类号:O657.7

文献标识码:B

DOI: 10.19710/J.cnki.1003-8817.20220065

Research on the Influences of Different Brands of DNPH Tubes on the Testing of Aldehydes and Ketones in Cars

Wang Huili, Ma Yuan, Li Xiaoqiang

(Centre Testing International (Tianjin) Co., Ltd., Tianjin 300300)

Abstract: This article studied the background values of DNPH tubes, with focus on exploring the effects of different brands of DNPH tubes on the recovery rates of formaldehyde, acetaldehyde and acrolein, as well as the impacts of the same brand of DNPH tubes on the recovery rates of different aldehydes, as well as the impacts of sampling conditions on the recovery rates of aldehydes. It was found that different brands have smaller impacts on the recovery rates of formaldehyde and acetaldehyde, but greater impacts on the recovery rates of acrolein. Similarly, different sampling conditions have little impact on the recovery rates of formaldehyde and acetaldehyde, but have significant impacts on the recovery rates of acrolein.

Key words: High performance liquid chromatography, Aldehyde and ketone, Recovery rate, DNPH tube

1 前言

随着生产力水平的不断提高,中国已成为世界第一大汽车产销市场,近年来,国内消费者对车内空气质量关注度越来越高。车内污染物主要来自汽车内饰材料释放的挥发性有机化合物,由于汽车内饰材料种类繁多,加工工艺也各不相同,所以一台新下线汽车,车内挥发性有机化合物有上百种。

针对车内空气质量管控,目前,国内只有2012年3月正式实施的GB/T 27630—2011《乘用车内空气质量评价指南》,根据车内空气中挥发性有机物的种类、来源和对车内主要内饰材料本身挥发特性分析,确定了8种主要被控制物质,规定了车内空气中苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、甲醛、乙醛和丙烯醛的浓度要求。

GB/T 27630—2011《乘用车内空气质量评价指南》检测车内挥发性有机化合物的方法采用HJ/T

作者简介:王惠丽(1985—),女,工程师,硕士学位,研究方向为汽车内饰件挥发性及车内空气质量。

参考文献引用格式:

王惠丽,马渊,李晓强.不同品牌DNPH管对车内醛酮类化合物测试影响的研究[J].汽车工艺与材料,2023(6):63-66.

WANG H L, MA Y, LI X Q. Research on the Influences of Different Brands of DNPH Tubes on the Testing of Aldehydes and Ketones in Cars[J]. Automobile Technology & Material, 2023(6): 63-66.

400—2007《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》,使用TENAX采样管采集苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯类化合物,采用热脱附仪-气相质谱联用仪(Thermal Desorption-Gas Chromatograph Mass Spectrometer, ATD-GCMS)进行分析,用DNPH采样管采集甲醛、乙醛、丙烯醛类化合物,采用高效液相色谱仪(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)进行分析。

有研究标明,长时间接触甲醛和乙醛会增加患哮喘和癌症风险,而丙烯醛和丁烯醛等不饱和醛会损害人体呼吸道和黏膜,因此,针对醛类化合物的测定具有重要意义。目前,对车内醛酮类化合物测定方法主要采用HPLC法,此方法具有灵敏度高,选择性好的优点。其原理是使用涂渍2,4-二硝基苯肼(DNPH)采样管采集车内空气中样品,样品中的醛酮类化合物经强酸催化,与涂渍于硅胶上的DNPH反应,生成腙类衍生物,经乙腈洗脱后,使用HPLC二极管阵列检测器检测,根据保留时间定性,峰面积定量。

但有研究标明,不饱和醛酮化合物与DNPH反应生成的腙会在酸性条件下与DNPH进一步反应生成二聚体和三聚体,该类聚合物与腙类物质性质相似,在360 nm处有强吸收,易与其他腙的色谱峰交叉,可能影响醛酮类物质的定量^[1]。2016年USEPA新修订的醛酮类检测方法(TO 11A)的分析项目中已删除了2个不饱和醛(丙烯醛和甲基丙烯醛)^[2]。但是国内对该方法的研究主要集中在色谱条件优化^[3]、测定醛酮种类的多样性^[4]和应用该方法研究某地区醛酮的污染状况和变化规律^[5]等方面,没有对不饱和醛聚合现象的相关报道,GB/T 27630—2011中仍将丙烯醛列为管控目标,且HJ/T 400—2007中仍将多个不饱和醛作为检测目标,没有考虑不和醛负干扰的影响,也没有考虑不同品牌DNPH管对醛酮检测结果的影响。

本文针对以上问题进行了研究,首先对比了3种不同厂家DNPH管的背景空白值,然后通过加标试验方法分析了甲醛、乙醛和丙烯醛在不同品牌DNPH管中的回收率及相同品牌对不同醛类物质回收率的影响,确认了不同品牌DNPH管对不同醛类物质的回收率。

2 试验部分

2.1 试剂

校准曲线母液-14种醛酮类衍生物混标: o2si为1 mL,浓度为15 mg/L;加标物-15种醛酮类未衍生物混标: AccuStandard为1 mL,浓度为1 mg/mL; DNPH管: A厂家(IC-DNPH, 200 mg/mL)、B厂家(DNPH-Silica, 350 mg/mL)、C厂家(MINI AERO DNPH, 300 mg/mL);乙腈: Honeywell, 色谱纯;四氢呋喃: 上海星可, 色谱纯;超纯水: Molgene 1805V-UP纯水仪, 现用现制。

2.2 仪器

高效液相色谱仪: Agilent 1260II;紫外检测器: DAD;大气采样器: 美国 GilAir Plus;皂膜流量计: 美国 Gilibrator-2。

2.3 分析条件

色谱柱: RESTEK Ultra C18, 4.6 mm×150 mm, 5 μm;流动相A: 水:四氢呋喃=4:1;流动相B: 乙腈;检测器波长: 360 nm;柱温: 45 ℃;进样量: 20 μL;洗脱程序: 见表1。

表1 HPLC洗脱程序

时间/min	流动相A/%	流动相B/%	流速/mL·min ⁻¹
0	80	20	1.5
15	55	45	1.5
21	36	64	1.5
27	80	20	1.5
30	80	20	1.5

2.4 试验方法

2.4.1 不同品牌DNPH管空白值试验

取3个品牌DNPH管,分别用乙腈洗脱,定容至5 mL,然后转移至2 mL液相进样瓶中,使用HPLC检测,流动相A为水:四氢呋喃=4:1,流动相B为乙腈,进样量为20 μL,检测波长为360 nm,按2.3节中的分析条件进行测试。

2.4.2 不同品牌DNPH管回收率试验

a. 用微量注射器取1 μL AccuStandard 15种混标(浓度1 mg/mL),分别打入3个品牌DNPH管,然后在N₂保护下,用校准好的采样泵模拟采样15 min,采样速率为800 mL/min,将DNPH管静止

1 h后,用乙腈洗脱,定容至5 mL,然后转移至2 mL液相进样瓶中,使用HPLC检测,流动相A为水:四氢呋喃=4:1,流动相B为乙腈,进样量为20 μ L,检测波长为360 nm,按2.3节中的分析条件进行测试。

b. 用微量注射器取1 μ L AccuStandard 15种混标(浓度为1 mg/mL),分别打入3个品牌DNPH管,然后在空气中,用校准好的采样泵模拟采样15 min,采样速率为800 mL/min,将DNPH管静止1 h后,用乙腈洗脱,定容至5 mL,然后转移至2 mL液相进样瓶中,使用HPLC检测,流动相A为水:四氢呋喃=4:1,流动相B为乙腈,进样量为20 μ L,检测波长为360 nm,按2.3节中的分析条件进行测试。

3 结果与讨论

3.1 绘制校准曲线

取浓度为15 mg/L的14种醛酮类衍生物混标,用乙腈分别稀释为0.006 mg/L、0.06 mg/L、0.3 mg/L、0.6 mg/L、1.5 mg/L、3.0 mg/L、6.0 mg/L的标准溶液,按2.3节中的分析条件进行测试,设置校准曲线强制过零点,线性方程、相关系数、检出限结果如表2所示。检出限根据HJ/T 400—2007附录C中一般确认方法计算(采样体积按照标况下12 L, DNPH管洗脱体积5 mL)。

3.2 不同品牌DNPH管空白结果

DNPH管中填料主要成分有硅胶、涂渍于硅胶上的DNPH和酸,目前均已市场化。由于吸附管在制备过程中不可避免引入醛酮类化合物,造成空白干扰,因此首先验证DNPH管空白值是否满足要求。检测结果如表3所示。从以下数据看,不同品牌DNPH管空白均满足要求。

3.3 不同品牌回收率结果与讨论

由于实际检测工作是在 N_2 保护下进行的,所以此部分首先验证 N_2 保护下DNPH管的回收率。为验证空气中水对于DNPH管回收率的影响,然后验证了空气中DNPH管的回收率。最后做对比分析。

在 N_2 保护下采样,不同品牌DNPH管回收率如表4所示,从表中可以看出,不同品牌DNPH管的甲醛回收率基本一致,RSD为1.84%,乙醛的收

回率稍有差异,RSD为15.15%,丙烯醛的回收率差异最大,RSD为80.19%。其中A厂家的丙烯醛回收率最好,B厂家的丙烯醛回收率最差。这是由于B厂家、C厂家和A厂家的DNPH涂渍量分别为350 mg/mL、300 mg/mL和200 mg/mL, Schulte^[6]通过质谱和核磁共振分析确定不饱和醛的衍生物会和吸附管中多余的DNPH发生聚合反应,虽然文中未给出聚合原因,但这也解释了A厂家的丙烯醛回收率高,B厂家的丙烯醛回收率低,而C厂家的丙烯醛回收率居中的现象。

表2 14种醛酮化合物的分离度、线性方程、线性系数、检出限

化合物名称	分离度/R	线性方程	相关系数/R ²	检出限/mg·m ⁻³
甲醛	/	$y=479\ 279x$	0.999 9	0.000 9
乙醛	7.39	$y=358\ 326x$	1.000 0	0.0007
丙酮	7.57	$y=275\ 548x$	1.000 0	0.000 9
丙烯醛	3.03	$y=324\ 997x$	1.000 0	0.000 8
丙醛	2.50	$y=250\ 133x$	1.000 0	0.001 0
丁烯醛	6.93	$y=260\ 383x$	1.000 0	0.000 9
丁酮	1.55	$y=181\ 522x$	0.999 9	0.001 1
甲基丙烯醛	1.54	$y=269\ 452x$	0.999 9	0.000 9
丁醛	1.85	$y=199701x$	1.000 0	0.001 3
苯甲醛	4.26	$y=141\ 766x$	1.000 0	0.001 3
环己酮	2.54	$y=160\ 582x$	1.000 0	0.001 6
戊醛	4.71	$y=187\ 003x$	0.999 9	0.001 1
对甲基苯甲醛	2.50	$y=122\ 516x$	0.999 9	0.000 9
己醛	8.22	$y=161\ 399x$	1.000 0	0.001 3

表3 DNPH管空白结果

品牌	甲醛/ μ g	乙醛/ μ g	丙烯醛/ μ g
A厂家	0.002	0.002	N.D.
B厂家	0.002	0.003	N.D.
C厂家	0.002	0.003	N.D.
限值	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.01

在空气中直接采样,不同品牌DNPH管回收率如表5所示,从表中可以看出,不同品牌DNPH管的甲醛和乙醛回收率基本一致,RSD分别为3.59%和4.17%,仍然是丙烯醛的回收率差异最大,RSD为85.66%。其中,B厂家的丙烯醛回收率最差,原因与上文所述相同。

根据表4和表5,对比同一品牌DNPH管在 N_2

保护下和空气中采样的回收率结果,发现在空气采样条件下,甲醛和乙醛的回收率稍有增加,但增加幅度较小,可以忽略不计,但除C厂家外,A厂家和B厂家的丙烯醛回收率有大幅提高,说明空气中的水分有助于醛类与DNPH的反应,但也会加快不饱和醛与多余DNPH的聚合反应。有文献报道^[7]在DNPH管中加入一定量的丙烯醛-DNPH和丁烯醛-DNPH,保存一段时间后,用乙腈洗脱,HPLC检测分析,发现丙烯醛-DNPH和丁烯醛-DNPH回收率有不同程度的减少,同时有新的色谱峰出现,48 h后有的丙烯醛-DNPH和丁烯醛-DNPH回收率为0,这也说明衍生后的不饱和醛会与多余的DNPH发生聚合,产生一种新的物质。研究还发现,DNPH管对于高浓度的丙烯醛等不饱和醛的回收率大于低浓度的丙烯醛。

表4 N₂保护下采样不同品牌DNPH管回收率

品牌	甲醛/%	乙醛/%	丙烯醛/%
A厂家	82.3	71.3	45.5
B厂家	83.5	53.7	5.2
C厂家	80.5	70.2	24.7
平均值	82.1	65.1	25.1
RSD	1.84	15.15	80.19

表5 空气中采样不同品牌DNPH管回收率

品牌	甲醛/%	乙醛/%	丙烯醛/%
A厂家	93.8	72.0	80.8
B厂家	90.5	66.3	57.5
C厂家	87.3	68.5	2.5
平均值	90.5	68.9	46.9
RSD	3.59	4.17	85.66

4 结束语

目前商品化的DNPH管背景值均满足标准要求,且不同品牌DNPH管对甲醛和乙醛的回收率基本没有差异,但对丙烯醛的回收率差异较大,其中A厂家最好。同一品牌DNPH管在不同采样条件下,对甲醛和乙醛的回收率没有差异,但对丙烯醛的回收率差异较大。同一品牌,空气中采样比N₂保护下采样回收率要好,是由于空气中的水含有

路易斯酸,有助于醛类与DNPH的反应,从而提高醛酮物质的回收率。

针对同一检测样品,由于不同品牌DNPH管的回收率不同,会产生结果差异,为降低错误接受的风险,建议选用回收率较高品牌的DNPH管。比如A厂家的DHPN管。

当然,回收率难以作为唯一评价DNPH管好坏的标准,具体选择需根据实际用途来选择,比如丙烯醛浓度较高的样品可以选择B厂家的DNPH管,丙烯醛浓度较低的样品可以选择A厂家的DNPH管。以上结论,受测试对象局限性及厂家生产工艺改进等因素影响,可能会发生变化。

参考文献:

- [1] HO S S H, HO K F, LIU W D, et al. Unsuitability of Using the DNPH-Coated Sorbent Cartridge for Determination of Airborne Unsaturated Carbonyls[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(1): 261-265.
- [2] Waters Corporation. EPA Method TO11 Determination of Formaldehyde in Ambient Air using Adsorbant Cartridge followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [EB/OL]: (2022-3-18). <https://www.waters.com/content/dam/waters/en/app-notes/2008/720002738/720002738-zh.pdf>.
- [3] 霍茵,邱雄雄,詹松,等.超高效液相色谱法测定空气中13种醛酮类化合物[J].环境化学,2013,30(9):1823-1825.
- [4] 范智超,王斐,何莹,等.环境空气中多种羰基化合物的测定[J].环境监测与管理技术,2018,30(2):43-45.
- [5] 胡平,文晟,魏世龙,等.广州万顷沙大气中醛酮类化合物的污染特征与来源分析[J].生态环境学报,2010,19(6):1387-1391.
- [6] SCHULTE I R, LINDAHI R, LEVIN J O, et al. Characterization of Chemical Interferences in the Determination of Unsaturated Aldehydes Using Aromatic Hydrazine Reagents and Liquid Chromatography[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 3(3): 306-310.
- [7] 司利国,邢冠华,王超,等.高效液相色谱法测定环境空气中醛酮类化合物[J].环境化学,2019,38(10):2222-2228.