

高效液相色谱法测定合成物聚醚多元醇中醛类组分

LC-081

摘要：建立了高效液相色谱法测定合成物聚醚多元醇中甲醛、乙醛和丙烯醛含量的方法。样品经 2, 4-二硝基苯肼 (DNPH) 衍生后, 用高效液相色谱法测定其中的甲醛、乙醛和丙烯醛含量, 外标法定量。结果表明, 该方法分析速度快, 甲醛、乙醛和丙烯醛标准曲线线性范围宽, 且校准曲线的相关系数在 0.9999 以上。甲醛、乙醛和丙烯醛的方法检出限分别为 0.771 $\mu\text{g/L}$ 、0.862 $\mu\text{g/L}$ 和 1.058 $\mu\text{g/L}$ 。不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.047% ~ 0.081% 和 0.216% ~ 2.379% 之间, 仪器精密度高。醛类组分回收率在 91.9%~106% 之间。本方法具有简便、快速、准确的特点。

关键词：高效液相色谱 聚醚多元醇 醛类组分 含量

2012 年春节刚过, 有网友通过网络爆料, 国内某知名地板生产商涉嫌“大量的制假售假”, 其中供应给开发商全装修房项目中的地板, 存在甲醛超标现象。“一石激起千层浪”, 随后, 在全国范围内掀起了地板产品环保抽检的热潮。3 月 1 日, 国家环保部与国家质检总局联合发布《乘用车内空气质量评价指南》, 规定了车内空气中苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛 8 种常见的车内挥发性有机物浓度要求。从此, 判定车内空气污染将有标可依。

甲醛、乙醛和丙烯醛是环境中常见的污染物。目前, 车内空气中的 VOC 测试标准主要根据是《HJ/T 400-2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》, 尚无对原材料的检测标准。因此, 有必要建立一种灵敏度高、重现性和准确性好、且可同时检测原材料中甲醛、乙醛和丙烯醛三种醛的分析方法。本文采用 2, 4-二硝基苯肼衍生化 HPLC 法测定了合成化合物聚醚多元醇中甲醛、乙醛和丙烯醛的含量。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津高效液相色谱仪 LC-20A 系统。具体配置为 LC-20AD \times 2 (输液泵), DGU-20A₅ (在线脱气机), SIL-20AC (自动进样器), CTO-20AC (柱温箱), SPD-M20A (二极管阵列检测器), CBM-20A (系统控制器) 和 LCsolution Ver.1.26 (色谱工作站)

1.2 色谱条件

流动相: 乙腈 / 水溶液 (75/25, v/v)

流速: 1.0 mL/min

色谱柱: Inertsil ODS-4, 4.6 mm i.d. \times 250 mm L, 5 μm

进样体积: 20 μL

柱温: 40 $^{\circ}\text{C}$

检测波长: 360 nm

洗脱方式: 等度洗脱

1.3 样品制备

标准溶液配制:

准确量取 50 μL 甲醛 -DNPH 标准品 (1000 mg/L)、50 μL 乙醛 -DNPH 标准品 (1000 mg/L) 和 100 μL 丙烯醛 -DNPH 标准品 (100 mg/L), 分别加入适量乙腈溶剂, 配制成分别对应甲醛含量、乙醛含量和丙烯醛含量为 10 mg/L 的标准储备液, 于 4 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保存。用乙腈水溶液 (75/25, v/v) 稀释成浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 、500 $\mu\text{g/L}$ 、1000 $\mu\text{g/L}$ 和 2000 $\mu\text{g/L}$ 不同浓度的混合标准工作液。

1.4 样品前处理方法

准确量取 10 mL 待测样品于具塞试管中, 加入 0.5 mL pH 3.0 的柠檬酸 - 柠檬酸钠缓冲溶液, 再加入 1.5 mL 3.0 g/L 的 2, 4-二硝基苯肼 (DNPH) 乙腈溶液。将具塞试管放入 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴摇床中衍生 60 min, 得到反应液。吸取反应液 1.0 mL, 用甲醇定容至 10 mL, 充分混匀, 0.45 μm 微孔滤膜过滤后进样分析。

结果与讨论

2.1 醛类标准样品色谱图

100 $\mu\text{g/L}$ 甲醛 -DNPH、乙醛 -DNPH 和 丙烯醛 -DNPH 混合标准溶液色谱图, 如图 1 所示。

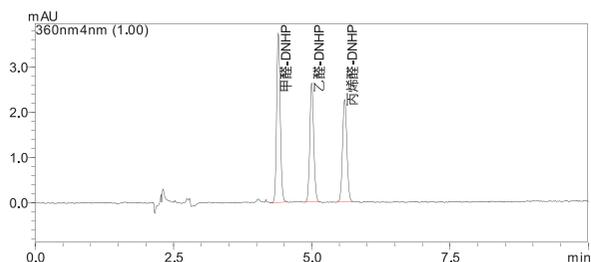


图1 甲醛-DNPH、乙醛-DNPH 和 丙烯醛-DNPH 混合标准溶液色谱图

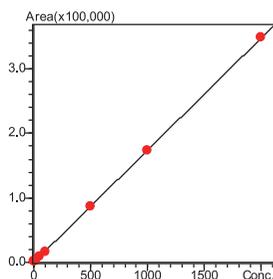


图2 甲醛的校准曲线

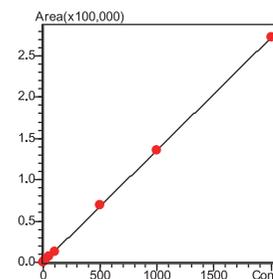


图3 乙醛的校准曲线

2.2 醛类标准样品校准曲线

将 5 μg/L、10 μg/L、20 μg/L、50 μg/L、100 μg/L、500 μg/L、1000 μg/L 和 2000 μg/L 不同浓度的混合标准工作液按分析条件进行测定，外标法定量。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制校准曲线如图2、3和4所示；所得校准曲线线性关系良好，线性方程、相关系数、检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 见表 1。

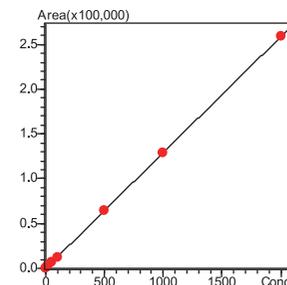


图4 丙烯醛的校准曲线

表 1 校准曲线参数和检出限及定量限信息

No.	名称	校准曲线	相关系数 R	LOD(μg/L)	LOQ(μg/L)
1	甲醛	$Y = (174.328)X + (-270.19)$	1.0000	0.771	2.336
2	乙醛	$Y = (136.213)X + (-152.408)$	1.0000	0.862	2.611
3	丙烯醛	$Y = (129.361)X + (-163.905)$	1.0000	1.058	3.207

2.3 精密度实验

对不同浓度混合标准工作液连续测定 6 次，考察仪器的精密度，保留时间和峰面积的重复性结果如表 2 所示。结果显示：不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.047 % ~ 0.081 % 和 0.216% ~ 2.379% 之间，仪器精密度良好。

表 2 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD% (20 μg/L)		RSD% (50 μg/L)		RSD% (100 μg/L)	
	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.	Area
甲醛	0.069	0.938	0.047	0.511	0.047	0.216
乙醛	0.061	1.677	0.056	1.068	0.064	0.643
丙烯醛	0.080	2.379	0.081	1.100	0.047	1.174

2.4 聚醚多元醇样品中醛类组分测定结果

2.4.1 溶剂色谱图

由 1.4 样品前处理方法可知，样品经 2, 4- 二硝基苯肼衍生化处理后，用甲醇稀释 10 倍进样，故考察甲醇溶剂中甲醛、乙醛和丙烯醛含量，甲醇溶剂的色谱图见图 5。

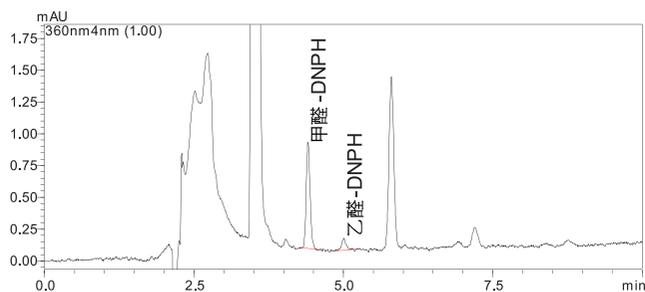


图 5 甲醇溶剂色谱图

2.4.2 空白样品色谱图

将空白样品进行衍生化反应，反应液进样色谱图如图 6 所示。

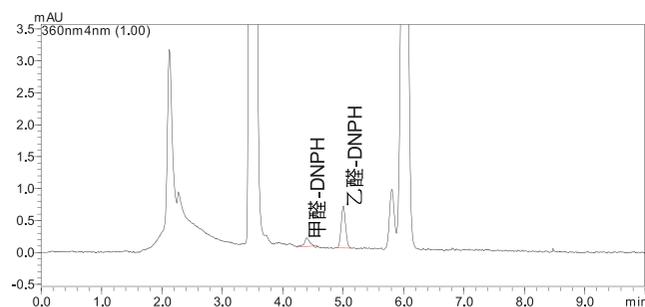


图 6 空白样品色谱图

2.4.3 聚醚多元醇样品色谱图

将聚醚多元醇样品进行衍生化反应，反应液进样色谱图如图 7 所示。

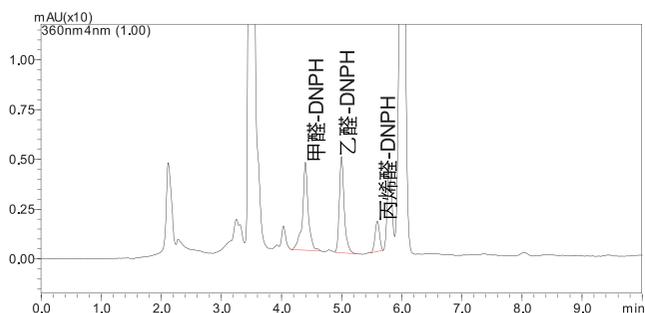


图 7 聚醚多元醇样品色谱图

2.4.4 样品检测结果

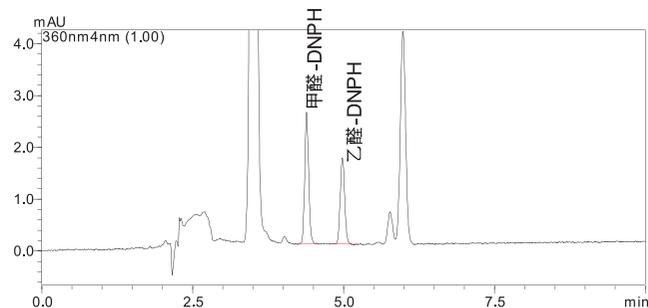
表 3 样品检测结果

名称	甲醛含量 ($\mu\text{g/L}$)	乙醛含量 ($\mu\text{g/L}$)	丙烯醛含量 ($\mu\text{g/L}$)
甲醇溶剂	24	6	ND
空白样品	ND	240	ND
聚醚多元醇样品	1759	2279	891

注：ND表示在检出限以下

2.5 加标回收率实验

在空白样品中检测出了甲醛和乙醛。为了研究该前处理方法对聚醚多元醇中甲醛和乙醛检测的准确性，向空白样品中添加甲醛和乙醛的标准品，加标浓度为 $500 \mu\text{g/L}$ 。甲醛和乙醛的加标回收率分别为 106 % 和 91.9 %。 $500 \mu\text{g/L}$ 甲醛和乙醛加标样品的色谱见图 8。


 图 8 甲醛和乙醛 $500 \mu\text{g/L}$ 加标样品的色谱图

讨论

使用岛津 Prominence LC-20A 高效液相色谱系统建立了高效液相色谱法测定合成物聚醚多元醇中甲醛、乙醛和丙烯醛含量的方法。结果表明，该方法分析速度快，甲醛、乙醛和丙烯醛线性范围宽，且校准曲线的相关系数在 0.9999 以上。甲醛、乙醛和丙烯醛的方法检出限分别为 $0.771 \mu\text{g/L}$ 、 $0.862 \mu\text{g/L}$ 和 $1.058 \mu\text{g/L}$ 。不同浓度标准品保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.047 % ~ 0.081 % 和 0.216 % ~ 2.379 % 之间，仪器精密度良好。醛类组分回收率在 91.9 % ~ 106 % 之间。本方法可以用于聚醚多元醇样品中的甲醛、乙醛和丙烯醛组分的快速和高灵敏度检测。