

快速液相色谱测定烟用水基胶中甲醛和乙醛

LC-126

摘要：本文建立了一种使用岛津快速液相色谱仪 LC-20A 测定烟用水基胶中甲醛和乙醛。烟用水基胶用水提取后，在酸性条件下，经 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 衍生后，衍生物直接用 PDA 检测。甲醛和乙醛在 0.005 mg/L ~ 1 mg/L 浓度范围内线性良好。对 0.005 mg/L、0.05 mg/L 和 0.5 mg/L 混合标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.36% ~ 2.76% 和 0.11% ~ 0.20%，仪器精密度良好。仪器的检出限在 0.001 mg/L。本文表明使用 LC-20A 可以在 5 min 内完成分析，适用于烟用水基胶样品中甲醛和乙醛的快速分析测定。

关键词：烟用水基胶 甲醛 乙醛 高效液相色谱仪

烟用水基胶属烟用材料中的一种在生产过程中由于受生产原料、操作工艺等条件的影响，可能会有少量甲醛、乙醛残留在烟用水基胶内。甲醛能刺激人的眼睛和呼吸道，长期高浓度接触会对神经系统、免疫系统、肝脏器官等产生毒害，是国际癌症研究机构 (IARC1995) 确定的可疑致癌物。乙醛的一般毒性主要表现为对皮肤、眼睛和上呼吸道黏膜的直接刺激作用，使痰增多，眼充血红肿引起过敏、头痛等。因此对烟用水基胶中甲醛、乙醛进行准确测定及控制以减少安全隐患成为需要。

目前测定烟用水基胶的标准有烟草行业标准《YCT 332-2010 烟用水基胶甲醛的测定 高效液相色谱法》，此方法对甲醛的检测限为 1.6 mg/kg。本文参考此标准前处理条件，同时检测烟用水基胶中甲醛和乙醛。烟用水基胶中甲醛和乙醛与 2,4-二硝基苯肼反应，生成稳定的淡黄色 2,4-二硝基苯腙，用快速液相色谱进行快速分离，然后用二级管阵列检测器在 352 nm 波长下检测，建立了衍生化快速液相色谱法同时测定烟用水基胶中甲醛、乙醛含量的方法。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-20A。具体配置为：LC-20ADXR 输液泵 × 2，DGU-20A3 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 控制器，LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

1.2 分析条件液相条件

色谱柱：Shim-pack XD-ODSII 3.0 mm I.D. × 75 mm L., 2.2 μm

流动相：A - 水；B - 乙腈；

流速：1.0 mL/min

柱温：40°C

进样量：10 μL

检测波长：352 nm

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 30%，梯度洗脱程序见表 1。

表1 梯度洗脱程序

Time (min)	Command	Value
3.50	B Conc.	90
4.00	B Conc.	30
5.00	Stop	

1.3 样品制备

标准溶液配制：

用乙腈逐级稀释甲醛和乙醛衍生物标准工作液，换算成甲醛和乙醛浓度为 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 mg/L 的标准工作液。

样品前处理方法：参考《YCT 332-2010 烟用水基胶 甲醛的测定 高效液相色谱法》。

结果讨论

2.1 标准样品的色谱图

浓度为 1.0 mg/L 的甲醛和乙醛衍生物混合标准样品的色谱如图 1 所示。

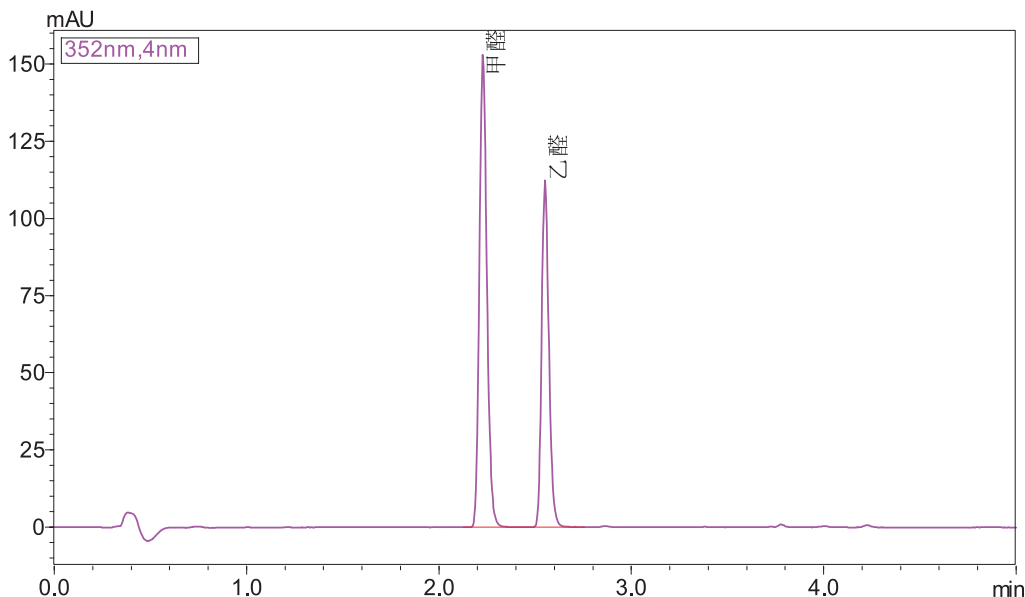


图1 1.0 mg/L 甲醛和乙醛标准样品色谱图

2.2 线性关系

将浓度为 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 mg/L 的混合标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，如图 2~3 所示。甲醛、乙醛 DNPH 衍生物在一定浓度范围内校准曲线线性良好。线性方程、线性范围相关系数及仪器软件计算的检出限和定量限见表 2。

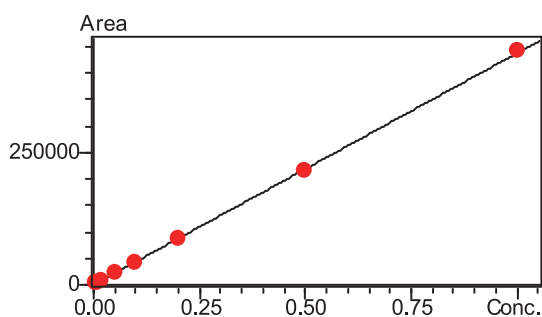


图2 甲醛标准曲线

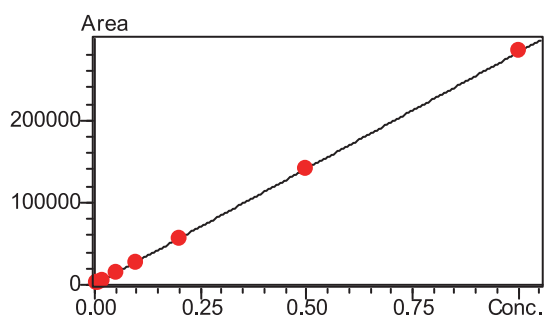


图3 乙醛标准曲线

表2 甲醛和乙醛 DNPH 衍生物的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
1	甲醛	$Y = (437585) X + (-29.3627)$	0.9999	0.005-1	0.001	0.003
2	乙醛	$Y = (282496) X + (-3.59409)$	0.9999	0.005-1	0.001	0.004

2.3 精密度实验

对甲醛和乙醛 DNPH 衍生物浓度为 0.005 mg/L、0.05 mg/L 和 0.5 mg/L 混合标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度标准的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.36% ~ 2.76% 和 0.11% ~ 0.20% 之间，仪器精密度良好。

表3 保留时间和峰面积重复性结果 (n=6)

样品名称	RSD% (0.005 mg/L)		RSD% (0.05mg/L)		RSD% (0.5mg/L)	
	Area	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.
甲醛	2.76	0.20	0.36	0.12	1.70	0.14
乙醛	2.54	0.18	0.65	0.11	1.84	0.12

2.4 实际样品分析及回收率实验

将所建立的分析方法用于实际样品分析, 检测烟用水基胶样品。在此样品中添加浓度为 0.5 mg/kg 的混合标准溶液, 按 1.3 前处理方法对加标样品进行测试, 图 4 为烟用水基胶样品的色谱图, 加标色谱图如图 5 所示, 加标回收率结果见表 4。

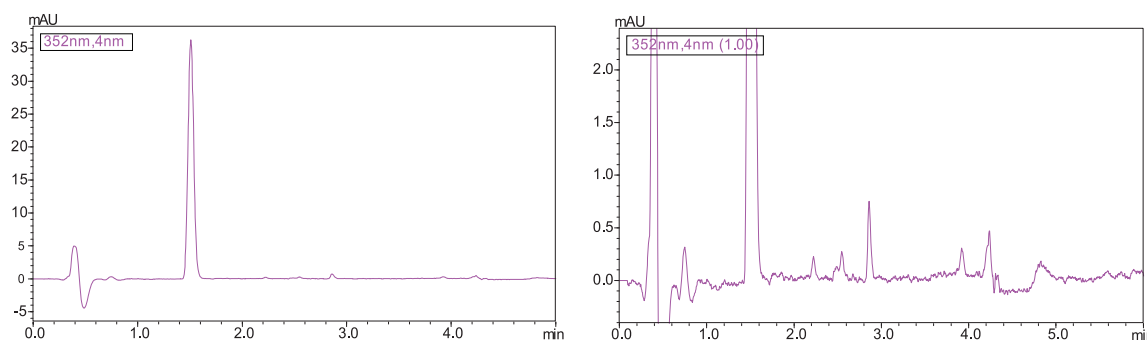


图4 烟用水基胶样品色谱图和目标峰放大图

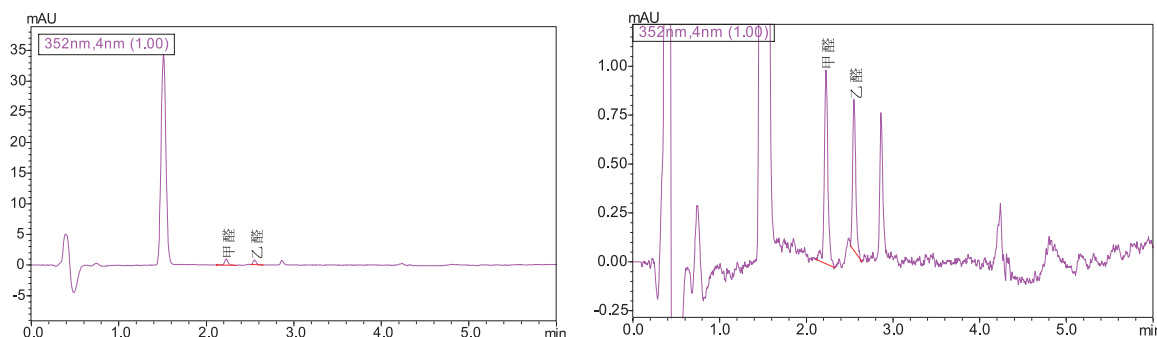


图5 烟用水基胶样品加标色谱图目标峰放大图

表4 烟用水基胶检测与加标回收结果

编号	名称	检测浓度 (mg/kg)	理论加标浓度 (mg/kg)	实测加标浓度 (mg/kg)	回收率 (%)
1	甲醛	N.D	0.5	0.48	96.0
2	乙醛	N.D	0.5	0.51	102.0

结论

建立了一种使用岛津快速液相色谱仪 LC-20A 测定烟用水基胶甲醛和乙醛的方法。该方法分析速度快, 重复性和精密度良好。甲醛和乙醛在各自线性范围内线性良好; 标准曲线的相关系数均在 0.9999。对低中高不同浓度的混合标准溶液进行精密度实验, 连续 6 次进样保留时间和峰面积的相对标准偏差分别在 0.11% ~ 0.20% 和 0.36% ~ 2.76%

之间，仪器精密度良好，检出限为 0.001 mg/L。考察烟用水基胶样品分析及加标实验，甲醛和乙醛的回收率范围为 96.0%~102.0%，可以满足烟用水基胶中甲醛和乙醛的检测需求。

附表 甲醛乙醛中英文名称和CAS号

No.	中文名称	英文名称	CAS号
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0
2	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0