



使用 Waters XpoSure 醛类采样套管式 预处理小柱富集工厂空气中的甲醛

Waters 北京应用实验室

(北京东城工体北路新中西街2号, 新中大厦707—711室, 100027)

本文利用 Waters XpoSure 醛类采样套管式预处理小柱 (Cartridges), 开发了在工作环境空气中分析甲醛的方法. 本法的主要操作过程是: 首先, 使空气通过 Waters XpoSure 醛类采样套管式预处理小柱 (该套管式预处理小柱中含有专用于醛和酮的衍生试剂); 之后, 洗脱样品并用 HPLC 方法进行分析. 方法高流速的性能和有保障的低反压使之可以达到极低的定量范围 (0.02ppm). 方法认证的结果表明: XpoSure 满足全美职业安全和健康机构 (NIOSH — National Institute for Occupational Safety and Health) 准确度的标准.

作为毒物和职业危害物, 甲醛已被人们日渐关注. 甲醛既可作为脲甲醛及酚醛树脂的中间体, 又可作为纺织品处理试剂, 应用非常广泛.

美国职业安全和健康机构 (OSHA — Occupational Safety and Health Administration) 已把甲醛的 8h 允许暴露极限浓度从 1ppm 降低到 0.75ppm, 美国政府卫生会议也接受了 0.3ppm 的新允许暴露浓度值. 不断降低的允许暴露浓度, 使旧有固相衍生技术, 如使用 2-(羟甲基)哌啶, 愈来愈难于定量, 特别是短期允许暴露极限浓度 (STEL — Short Term Exposure Limit) 达到次 ppm 级时. 面临的主要困难是: 方法的采样时间短及衍生试剂的背景干扰. 在测定 STEL 时, 用置于理想呼吸地带的便携式采样泵进行 15min 空气采样. Waters 的研究人员与工业卫生和职业安全专家一起讨论了对工厂空气中甲醛的 STEL 测量, 一致认为, 理想采样装置应具有如下性能标准:

- 固相反应速度快;
- 采样装置与现有便携式采样泵相兼容;
- 为预浓缩套管式预处理小柱中的甲醛, 采样装置必须具有大的样品容量;
- 无论在低湿度还是在高湿度条件下, 方法均能对 0.02 到 2ppm 的甲醛进行定量分析;
- 方法必须达到全美职业安全和健康机构的准确度标准.

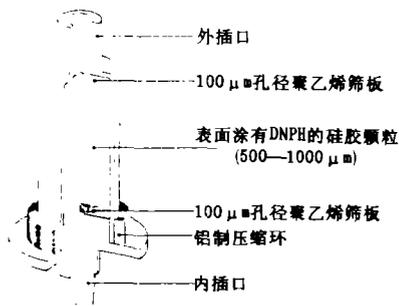


图1 Waters XpoSure 醛类采样
套管式预处理小柱剖面图

Waters XpoSure 醛类采样套管式预处理小柱的剖面图见图1. 套管式预处理小柱同时具有内、外两种插口, 很容易和泵相连接; 有样品收集和洗脱两个方向. 固相是表面涂布 2, 4-二硝基苯肼 (DNPH) 的硅胶. 酸性条件下, 2, 4-二硝基苯肼与醛或酮迅速发生反应, 生成相应的 2, 4-二硝基苯腙. 用乙醇很容易将该产物从套管式预处理小柱上洗脱下来, 并进行 HPLC 分析.

1991 年以来, Waters 已向市场推出了一种表面涂有 DNPH 的产品. 该产品用于测量汽车工业的汽车废气中的痕量醛和酮. XpoSure 醛类采样套管式预处理小柱的设计, 与上述产品相似, 但 XpoSure 醛类采样套管式预处理小柱较大的硅胶颗粒与较大的柱筛板孔径, 使之可以得到较低的反压和与便携式采样泵相应的高样品吞吐量.

1 实验部分

1.1 采样及分析

以 $1.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速对已知浓度的甲醛空气采样 15 min (一共收集 22.5 L 空气), 盖上套管式预处理小柱, 送往实验室分析. 以 $1.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速的乙腈将 2,4-二硝基苯腙衍生物洗入 10 ml 容量瓶中. 向 HPLC 系统中进 $20 \mu\text{l}$ 上述洗脱液样品, 结果见图 2.

份收集实验表明: 该法的回收率大于 98% . 所收集的样品在 4°C 时贮存一到两周, 室温下保存 4 天, 仍可得到稳定的数据.

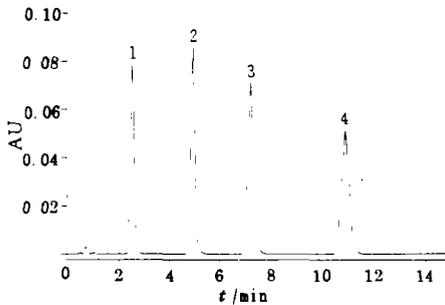


图 2 样品色谱图

色谱柱: Waters $3.9 \times 150 \text{ mm}$ Symmetry[®] C_{18} 色谱柱

流动相: $45:55$ 乙腈/水溶液等度洗脱

流速: $1.3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

进样体积: $20 \mu\text{l}$

1. DNPH, $2.5 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

2. 甲醛-DNPH, $0.29 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

3. 乙醛-DNPH, $0.39 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

4. 丙酮-DNPH, $0.49 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$

Waters[™] HPLC 系统组成

Waters 600 多溶剂输送系统

Waters 486 UV 检测器, 360 nm 检测, 717 自动进样器

Waters 数据处理系统

1.2 方法认证

为检测方法的准确度和精确性, 在相对湿度分别为小于 10% 和大于 85% 的条件下, 分别测试了浓度为 2 ppm , 1 ppm , 0.5 ppm 及 0.02 ppm 的甲醛样品. 实验装置流程图见图 3. 图中, 15 cm 长的 U 形气体发生装置和热交换器置于控温油浴中. 用 8 cm 高发射 U 形气体发生装置发生 2 ppm , 1 ppm , 0.5 ppm 的甲醛; 用 3 cm 标准 U 形气体发生装置发生浓度为 0.02 ppm 的甲醛. 氮气作为载气. 旁路中盛有 2 L 水的锥形瓶用来调节湿度. 氮气流通过水, 在瓶的出口处达到饱和, 使样品的相对湿度达到 85% 以上. 系统本身的湿度小于 10% . 根据所需要甲醛浓度的大小将油浴温度调节在 $72\text{--}100^\circ\text{C}$ 之间. 通过定期称量 U 形管的重量损失推断气体发生速率. 实际甲醛浓度为: 气体发生速率除以流速.

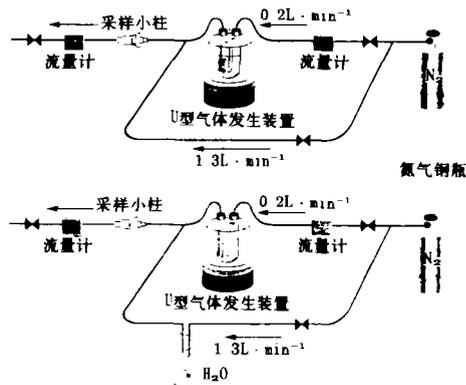


图 3 实验装置图

2 结果和讨论

实验结果的相对标准偏差在 1.99 和 4.61 之间. 如果采样泵的标准偏差为 5% , 则 STEL 方法的总相对标准偏差估计为 6.4 . 将 Waters XpoSure 醛类采样套管式预处理小柱的 HPLC 结果与 U 形管重量损失数据相比较, 得到方法偏差数据. 在低浓度下, 偏差范围在 0.4 到 8.3 之间, 说明了结果极好的一致性. 较低浓度时偏差加大, 可能由于低气体发生速率下, 难以非常准确地测得数值较小的重量损失. 统计结果表明: 本法所得的结果在规定的范围之内, 符合 NIOSH 制定的准确度标准.