

胶粘剂中挥发性醛类化合物的环境气候箱释放模拟及高效液相色谱检测方法研究

程欲晓^{*}, 顾中怡, 赵波, 郭争云, 金樱华

(上海海关工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135)

摘要:建立了检测胶粘剂施工后13种挥发性醛类化合物释放量的环境气候箱-高效液相色谱(HPLC)法。胶粘剂涂覆于基材上,置于恒温、恒湿的气候箱中,采用2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管从气候箱采样口进行取样,醛类化合物与DNPH发生化学反应生成稳定的苯腙类衍生物,用乙腈进行淋洗、解吸,定容后进行HPLC分析。采用Kromasil KR100-5 C₁₈色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm)分离,以乙腈-水为流动相在流速1.0 mL/min下进行梯度洗脱,色谱柱温度为40 °C,检测波长为360 nm。结果表明:13种醛类化合物在一定质量浓度范围内具有良好的线性关系($r \geq 0.9977$),检出限(LOD)为1.6~20.8 μg/m³,回收率为86.3%~115%,相对标准偏差为3.5%~8.6%。该方法具有良好的准确度和精密度,为粘合剂施工后醛类化合物释放量的检测提供了一种新方法。

关键词:胶粘剂;环境气候箱;高效液相色谱;醛类化合物;释放量

中图分类号:O657.7;TQ436 文献标识码:A 文章编号:1004-4957(2020)03-0396-05

Determination of Emission Quantity of Volatile Aldehydes in Adhesive by High Performance Liquid Chromatography with Environmental Chamber

CHENG Yu-xiao^{*}, GU Zhong-yi, ZHAO Bo, GUO Zheng-yun, JIN Ying-hua

(Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing of Shanghai Customs, Shanghai 200135, China)

Abstract: A high performance liquid chromatographic (HPLC) method with environmental chamber was developed for the determination of emission quantity of volatile aldehydes in adhesive. Adhesive was spread on the surface of support which was then placed at the center of an environmental chamber. A sufficient volume of environmental chamber air was drawn at an appropriate flow through silica-gel tubes impregnated with 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) reagent. Aldehydes reacted with DNPH to form non-volatile dinitrophenylhydrazones which were desorbed with acetonitrile, and then analyzed by HPLC. The separation was performed on a Kromasil KR100-5 C₁₈ column (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) by gradient elution with acetonitrile and water as mobile phases at a flow rate of 1.0 mL/min. The column temperature was 40 °C, and the detection wavelength was 360 nm. Results showed that 13 aldehydes had good linear relationships ($r \geq 0.9977$), and the limits of detection (LOD) were in the range of 1.6-20.8 μg/m³. Recoveries for the analytes ranged from 86.3% to 115% with relative standard deviations (RSD) of 3.5% - 8.6%. With good precision and accuracy, the method provided a new approach for determination of emission quantity of volatile aldehydes in adhesive after application.

Key words: adhesive; environmental chamber; high performance liquid chromatography; aldehydes; emission quantity

胶粘剂被广泛应用于包装材料、家具、汽车内饰和建筑材料中^[1-3]。醛类化合物是一类有强烈刺激性气味的物质,常用作胶粘剂中的溶剂或树脂原料^[4-5],具有致癌、致畸性,且对皮肤和呼吸道有刺激作用,严重损害人体健康^[6-7]。我国国家标准 GB 18583-2008《室内装饰装修材料胶粘剂中有害

收稿日期:2019-09-11;修回日期:2019-11-10

基金项目:国家重点研发专项(2016YFF0203704);质检总局科技专项(2015IK229)

*通讯作者:程欲晓,博士,高级工程师,研究方向:进出口商品检验鉴定,E-mail:chengyuxiao2006@aliyun.com

物质限量》^[8]对胶粘剂中的游离甲醛进行限量，规定溶剂型胶粘剂中游离甲醛的量低于 0.5 mg/kg，水基胶粘剂中游离甲醛的量低于 1.0 mg/kg；国家标准 GB 18587-2001《室内装饰装修材料 地毯、地毯衬垫及地毯胶粘剂有害物质限量》^[9]规定了地毯用胶粘剂中的甲醛释放量低于 0.5 mg/(m²·h)。胶粘剂在一些产品中使用后，特别是与人体密切接触的产品(如室内装饰装修材料、玩具、汽车内饰件等)，其挥发性醛类物质会不断释放出来，对人体健康产生严重影响。因此，非常有必要建立科学、准确的醛类物质释放量的检测方法。

目前，醛类化合物的检测方法主要有分光光度法^[8]、高效液相色谱法^[10-12]和催化动力学法^[13]，且主要针对水体^[14]、室内空气^[15]、汽车内饰^[16]中的醛类物质进行检测。其中，采用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)对醛类物质衍生后进行液相色谱分析的方法得到广泛应用^[10-12]。胶粘剂中醛类化合物的检测主要是基于分光光度法检测其游离甲醛含量^[8]和其他醛类物质的总量^[17]，关于胶粘剂施工后醛类物质释放规律及释放量检测的研究较少。环境气候箱可通过控制温度、湿度、气流速度等因素模拟室内空气环境，已被广泛用于建材中甲醛和挥发性有机化合物(VOC)释放特性的研究^[18-19]。环境气候箱中的环境与生活环境相似，能够最大程度地模拟胶粘剂使用过程中向周围环境释放 VOC 的特性，可以更加真实、准确地反映胶粘剂对环境、人体健康的危害程度，有利于我国出台相应的标准、法规对胶粘剂有害物质释放量进行管控。

本文建立了同时测定胶粘剂施工后 13 种挥发性醛类化合物释放量的方法，将胶粘剂涂覆于基材上，置于恒温、恒湿的气候箱中，采用浸渍 DNPH 的吸附管从气候箱采样口进行取样，醛类化合物经衍生后进行高效液相色谱(HPLC)分析。所建立的方法准确、灵敏，可为制定胶粘剂中醛类物质释放量的国家限量标准提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

1 m³ VOC 气候箱(东莞市升微机电设备科技有限公司)；Waters 液相色谱仪(美国 Waters 公司)，配备二极管阵列检测器(DAD)；烘箱(日本 ESPEC 公司)；Milli-Q 超纯水一体机(美国 Millipore 公司)；气体采样器(德国 Gestel 公司)；2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管(天津博纳艾杰尔科技有限公司)。

13 种醛类-DNPH 衍生物的标准品(均以乙腈为溶剂)：甲醛-DNPH、乙醛-DNPH、丙醛-DNPH、丁醛-DNPH、苯甲醛-DNPH、异戊醛-DNPH、戊醛-DNPH、邻甲苯甲醛-DNPH、间甲苯甲醛-DNPH、对甲苯甲醛-DNPH、己醛-DNPH 及 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH 的质量浓度均为 100 μg/mL，巴豆醛-DNPH 的质量浓度为 1 000 μg/mL，均购于北京百灵威科技有限公司；乙腈(HPLC 级，美国天地有限公司)；实验用水为 Milli-Q 纯水系统制备的超纯水。

1.2 混合标准溶液的配制

用移液器准确移取 12 种醛类-DNPH 衍生物(巴豆醛-DNPH 除外)的标准品各 200 μL 和巴豆醛-DNPH 20 μL 于 10 mL 棕色容量瓶中，加入乙腈定容至刻度，配制成各组分质量浓度均为 2 μg/mL 的标准混合溶液，置于 4 °C 冰箱中冷藏备用。

1.3 胶粘剂样品的制备

基材先用水洗涤干净，在 200 °C 烘箱中烘干过夜。取约 120 g 样品在 5 min 内均匀涂覆于 0.4 m² 基材(不锈钢板、钢化玻璃板或聚四氟乙烯板)上，将涂敷好的样品放入气候箱中。设置气候箱条件如下：温度(23 ± 1) °C；湿度(50 ± 5) %；进气流量 8.3 L/min。实验前，将气候箱在 250 °C 下老化清洁，保证箱内的总挥发性有机物(TVOC)含量低于 20 μg/m³，单组分挥发性有机物含量低于 2 μg/m³。

1.4 气体采集与吸附管洗脱

将涂敷好的样品置于气候箱中，在一定时间点将 DNPH 吸附管一端连接到气体采样泵，另一端连接到气候箱取样口。设置气体采样流速为 1.0 L/min，采样量为 24 L。

将 DNPH 吸附管从采样泵中取出，用少量乙腈淋洗 DNPH 吸附管，洗脱液接收于 10 mL 棕色容量瓶中，以乙腈定容至刻度。取适量洗脱液用 0.45 μm 有机滤膜过滤后，待 HPLC 分析。

1.5 HPLC 条件

色谱柱: Kromasil KR100-5 C₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm; Kromasil 公司); 柱温: 40 °C; 进样量: 20 μL; 检测波长: 360 nm; 流速: 1.0 mL/min; 流动相: 乙腈(A)和水(B), 梯度洗脱程序: 0~40 min, 55% A; 40~50 min, 55%~62% A; 50~60 min, 62%~55% A。

2 结果与讨论

2.1 胶粘剂涂敷基材、负载率及涂胶量的选择

分别对老化的不锈钢板、钢化玻璃板、聚四氟乙烯板 (PTFE 板) 进行空白测定, 均不含待测醛类物质, 满足测试要求。由于不锈钢板重量大, 操作不便, 而 PTFE 板进行高温烘干易产生弯曲变形, 导致表面不平整, 胶粘剂样品涂布不均匀。因此, 综合考虑选择钢化玻璃板作为胶粘剂涂敷基材。

负载率为胶粘剂样品涂覆在基材上的面积与气候箱容积的比值, 一般选择 0.4 m²/m³[20]。本文采用 1 m³ 气候箱, 选择尺寸为 0.4 m² (0.5 m × 0.8 m) 的钢化玻璃板作为胶粘剂涂敷基材。

为模拟胶粘剂在实际使用时的释放量, 应按照胶水生产厂商推荐的涂胶量进行涂覆, 若无推荐使用范围, 则可参考 300 g/m² 涂胶量进行涂覆[20]。因此, 本文胶粘剂样品的涂胶量选择为 120 g。

2.2 采样量与采样流速的选择

依据样品中醛类化合物含量, 采样量选择为 24 L, 在 0.2~2.0 mL/min 范围内考察采样流速[21]。由于醛类化合物与吸附管涂浸的 DNPH 完全反应需要一定时间, 流速太大易造成吸附管的吸附效率下降, 使醛类化合物未能与 DNPH 完全反应, 导致穿透现象。为防止 DNPH 吸附管穿透, 本实验串联 2 个 DNPH 吸附管, 第 2 根吸附管作为控制管。若控制管检出目标物, 则说明已穿透, 此时应降低采样流速; 若在低流速下仍穿透, 则说明样品中醛类化合物含量可能太高, 超过 DNPH 管的容量, 应考虑更换容量更大的 DNPH 管。由于本实验的样品中醛类化合物含量较低, 故选择采样流速为 2.0 mL/min。

2.3 胶粘剂中醛类的释放曲线

考察了胶粘剂中醛类物质总量的释放曲线。将胶粘剂样品均匀涂敷在钢化玻璃板上, 置于气候箱中, 分别在 1、3、5、15、24、48、72、96 h 采集气候箱中的空气进行测定, 得到醛类化合物的释放曲线(图 1)。结果显示, 醛类化合物在 5 h 的释放量达到最大, 随后逐步下降, 在 24 h 左右释放量趋于稳定。为模拟胶粘剂施工后释放稳定状态下其醛类化合物的释放量, 故选择采样时间为 24 h。

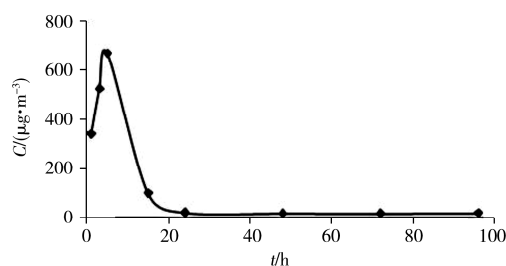


图 1 醛类化合物的释放曲线
Fig. 1 Release curve of aldehydes

2.4 色谱条件的优化

对 13 种醛类衍生物混合标准溶液进行紫外扫描, 结果表明: 13 种醛类 - DNPH 化合物在 360 nm 处有最大吸收, 因此本实验选择 360 nm 作为检测波长。并考察了流动相中乙腈和水的比例对分离效果的影响, 发现通过改变流动相的组成可以改善被吸附物质的洗脱和分离效果, 采用“1.5”的梯度洗脱程序时, 13 种醛类 - DNPH 化合物能较好的分离。

考察了尺寸均为 250 mm × 4.6 mm × 5 μm 的不同 C₁₈ 色谱柱 (Kromasil KR100-5 C₁₈ 柱、Eclipse XDB-C₁₈ 柱和 Acclaim carbonyl C₁₈ 柱) 对 13 种醛类 - DNPH 标准化化合物的分离效果, 13 种醛类 - DNPH 衍生物的质量浓度如下: 甲醛 - DNPH 为 0.8 μg/mL、乙醛 - DNPH 为 1.2 μg/mL、丙醛 - DNPH 为 2.0 μg/mL、巴豆醛 - DNPH 为 3.5 μg/mL、丁醛 - DNPH 为 2.5 μg/mL、异戊醛 - DNPH 为 2.5 μg/mL, 其余 7 种醛类 - DNPH 均为 3.0 μg/mL。结果表明: 选择色谱柱温为 40 °C, 流速为 1.0 mL/min, 采用 Kromasil KR100-5 C₁₈ 色谱柱时, 在 55 min 内可将 13 种目标物分离, 且分离度和峰形良好 (图 2)。

2.5 工作曲线及检出限

配制一系列醛类-DNPH 衍生物混合标准工作溶液, 在优化色谱条件下进行 HPLC 分析。以醛类物质的质量浓度($\mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标, 以峰面积(AU)为纵坐标绘制标准曲线, 得各标准物的线性范围、回归方程、检出限等(表1)。结果表明, 13种醛类化合物在一定质量浓度范围内具有良好的线性关系($r \geq 0.9977$), 根据3倍信噪比得到13种组分的检出限(LOD)为3.84~49.9 $\mu\text{g}/\text{L}$, 当气体采样体积为24 L, 定容体积为10 mL时, 换算成气候箱的LOD为1.6~20.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

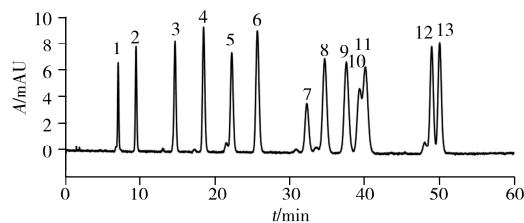


图2 13种醛类-DNPH 衍生物标准物质的色谱图
Fig.2 Chromatogram of derivatives of 13 aldehyde standards

1. formaldehyde - DNPH; 2. acetaldehyde - DNPH;
3. propionaldehyde - DNPH; 4. crotonaldehyde - DNPH;
5. butyraldehyde - DNPH; 6. benzaldehyde - DNPH;
7. isovaleraldehyde - DNPH; 8. valeraldehyde - DNPH;
9. *o*-tolualdehyde - DNPH; 10. *m*-tolualdehyde - DNPH;
11. *p*-tolualdehyde - DNPH; 12. hexanal - DNPH;
13. 2, 5-dimethylbenzaldehyde - DNPH

表1 13种醛类化合物的线性范围、回归方程、相关系数及检出限

Table 1 Linear ranges, regression equations, correlation coefficients(r) and detection limits of 13 aldehydes

Compound	Linear range ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	Regression equation	r	Detection limit ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Detection limit in environmental chamber ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) *
Formaldehyde(甲醛)	0.04~1.6	$y = 642.025x - 1299.00$	0.9992	3.84	1.6
Acetaldehyde(乙醛)	0.06~2.4	$y = 452.820x - 1310.00$	0.9997	7.92	3.3
Propionaldehyde(丙醛)	0.10~4.0	$y = 332.798x - 5211.00$	0.9999	16.3	6.8
Crotonaldehyde(巴豆醛)	0.125~5.0	$y = 212.053x - 6273.00$	0.9998	32.6	13.6
Butyraldehyde(丁醛)	0.125~5.0	$y = 280.018x - 10018.0$	0.9997	23.8	9.9
Benzaldehyde(苯甲醛)	0.15~6.0	$y = 248.655x - 10891.0$	0.9997	37.0	15.4
Isovaleraldehyde(异戊醛)	0.175~7.0	$y = 164.901x - 10915.0$	0.9977	26.9	11.2
Valeraldehyde(戊醛)	0.175~7.0	$y = 238.386x - 14301.0$	0.9993	37.9	15.8
<i>o</i> -Tolualdehyde(邻甲苯甲醛)	0.175~7.0	$y = 210.839x - 21342.0$	0.9985	46.8	19.5
<i>m</i> -Tolualdehyde(间甲苯甲醛), <i>p</i> -Tolualdehyde(对甲苯甲醛)	0.175~7.0	$y = 360.615x - 31563.0$	0.9986	46.8	19.5
Hexanal(己醛)	0.175~7.0	$y = 207.706x - 13461.0$	0.9991	42.0	17.5
2, 5-Dimethylbenzaldehyde (2, 5-二甲基苯甲醛)	0.175~7.0	$y = 182.880x - 13406.0$	0.9995	49.9	20.8

* the sampling volume from environmental chamber was 24 L, and the volume of acetonitrile for desorption was 10 mL

2.6 加标回收实验

由于气候箱中难以获得稳定的挥发性醛类物质标准气体, 本实验选择在空白 DNPH 吸附管上直接加入醛类化合物标准溶液, 以考察方法的加标回收率。吸附管经洗脱、定容, 进行 HPLC 平行测定5次后计算回收率。由表2可知, 方法的回收率为86.3%~115%, 相对标准偏差(RSD)为3.5%~8.6%。

表2 13种醛类化合物的回收率及相对标准偏差($n=5$)

Table 2 Recoveries and relative standard deviations of 13 aldehydes($n=5$)

Compound	Spiked (μg)	Found (μg)	Recovery (%)	RSD (%)
Formaldehyde	10.0	9.0	90.0	6.5
Acetaldehyde	10.0	11.2	112	3.5
Propionaldehyde	20.0	21.0	105	8.6
Crotonaldehyde	20.0	18.0	90.0	4.2
Butyraldehyde	20.0	19.0	95.0	6.4
Benzaldehyde	20.0	21.3	106	8.1
Isovaleraldehyde	20.0	17.3	86.5	4.6
Valeraldehyde	30.0	34.5	115	6.5
<i>o</i> -Tolualdehyde	30.0	30.8	103	6.0
<i>m</i> -Tolualdehyde, <i>p</i> -tolualdehyde	30.0	34.5	115	3.9
Hexanal	30.0	25.9	86.3	6.1
2, 5-Dimethylbenzaldehyde	30.0	27.4	91.3	5.9

2.7 实际样品的检测

市场上选购胶粘剂样品5个,取120 g样品均匀涂覆于0.4 m²的钢化玻璃板上,置于气候箱中24 h后采样检测,其中样品1的色谱图见图3。检测结果表明,样品1检出甲醛和乙醛,含量分别为5.51、22.5 μg/m³;样品2检出己醛,含量为35.1 μg/m³;样品4检出丁醛,含量为15.3 μg/m³;样品3和样品5均未检出。对每个样品重复检测5次,其RSD为8.1%~18%。

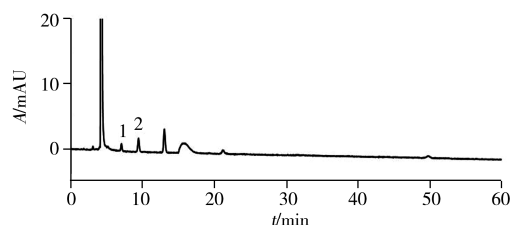


图3 样品的色谱图
Fig.3 Chromatogram of sample
1. formaldehyde; 2. acetaldehyde

3 结论

本文采用环境气候箱-高效液相色谱建立了胶粘剂施工后挥发性醛类化合物释放量的检测方法。本方法具有良好的准确度和精密度,可为胶粘剂中有害物质的检测提供一种新方法,同时可为胶粘剂中醛类物质释放量的国家标准制定提供技术支撑。

参考文献:

- [1] Tout R. *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2000**, 20(4): 269-272.
- [2] Uysal B, Kurt S, Yildirim M N. *Constr. Build. Mater.*, **2010**, 24: 2628-2632.
- [3] Kim K W, Kim S, Park M J, Kim H Y. *Constr. Build. Mater.*, **2010**, 24: 1542-1546.
- [4] Hidalgo F J, Nogales F, Zamora R. *Food Chem. Toxicol.*, **2008**, 46(1): 43-48.
- [5] Järnström H, Saarela K, Kalliokoski P, Pasanen A L. *Environ. Int.*, **2008**, 34: 420-427.
- [6] Ding C M, Lin S B. *J. Environ. Health* (丁昌明, 林少彬. 环境与健康杂志), **2009**, 26(4): 351-353.
- [7] Chen R, Zhang Y J, Chen W L, Zhu X H. *Chin. J. Anal. Lab.* (陈荣, 张玉婕, 陈玮廉, 朱小红. 分析实验室), **2008**, 27(suppl.): 284-286.
- [8] GB 18583-2008. Indoor Decorating and Refurbishing Materials - Limit of Harmful Substances of Adhesives. National Standard of the People's Republic of China(室内装饰装修材料 胶粘剂中有害物质限量. 中华人民共和国国家标准).
- [9] GB 18587-2001. Indoor Decorating and Refurbishing Materials - Limitations of Harmful Substances Emitted from Carpets, Carpet Cushions and Adhesives. National Standard of the People's Republic of China(室内装饰装修材料 地毯、地毯衬垫及地毯胶粘剂有害物质限量. 中华人民共和国国家标准).
- [10] Huang Y, Wang Y G, Miao M M, Zhao Q H, Yang G Y. *Chin. J. Chromatogr.* (黄云, 王裔耿, 缪明明, 赵琦华, 杨光宇. 色谱), **2007**, 25(2): 230-233.
- [11] Levart A, Veber M. *Chemosphere*, **2001**, 44(4): 701-708.
- [12] Chen Q, Zhou Y Y, Cheng Y X, Zhang L, Ma M. *Chin. J. Chromatogr.* (陈潜, 周宇艳, 程欲晓, 张琳, 马明. 色谱), **2014**, 32(3): 230-234.
- [13] Guo Y L, Yan H T, Pei R H, Jia S Y. *Chin. J. Anal. Lab.* (郭艳丽, 阎宏涛, 裴若会, 贾思源. 分析实验室), **2006**, 25(10): 92-94.
- [14] Hu G J. *Adm. Tech. Environ. Monit.* (胡冠九. 环境监测管理与技术), **2004**, 16(2): 25-27.
- [15] Ji R, Ruan H. *Environ. Prot. Chem. Ind.* (纪然, 阮虹. 化工环保), **2009**, 29(2): 188-192.
- [16] He X F, Liu Y L, Wang G X, Zhong W J. *Chem. World*(贺小凤, 刘艳霖, 王桂霞, 钟文娟. 化学世界), **2010**, 51(3): 143-145.
- [17] Wan X H, Wu M J, Jiang X Y, Dai Y H, Li S Y. *J. Instrum. Anal.* (万小红, 吴名剑, 蒋新宇, 戴云辉, 李绍晔. 分析测试学报), **2011**, 29(12): 1183-1187.
- [18] Zhu H O, Wang R, Lu Z G, Li J J, Zhang G Z. *Environ. Sci. Technol.* (朱海欧, 汪蓉, 卢志刚, 李建军, 张桂珍. 环境科学与技术), **2011**, 34(9): 73-81.
- [19] Li C Y, Shen X B, Shi Y. *China Wood Ind.* (李春艳, 沈晓滨, 时阳. 木材工业), **2007**, 21(4): 40-42.
- [20] ISO 16000-11(2006). Indoor Air Part 11: Determination of the Emission of Volatile Organic Compounds from Building Products and Furnishing - Sampling, Storage of Samples and Preparation of Test Specimens.
- [21] EN 13999-3(2007). Adhesives - Short Term Method for Measuring the Emission Properties of Low-solvent or Solvent-free Adhesives after Application - Part 3: Determination of Volatile Aldehydes.