

气相色谱-柱后衍生测定空气或水中甲醛的方法

马金凤¹ 谯应召²

(1.山东康汇仪器技术有限公司, 山东济南 250014; 2.青岛科技大学山东化工研究院, 山东
济南 250014)

摘要: 甲醛是常见的环境有机污染物, 长期暴露于高浓度甲醛环境中, 会造成人身呼吸系统、神经系统和免疫系统的损害。本文采用单独设计的全惰性化甲烷化器, 采用柱后衍生的方法, 对空气或者水中的微量甲醇给予定量。与其他常见方法相比较, 甲醛在较高温度下与氢气在甲烷化器内部的镍金属表面发生反应, 生产响应信号较高的甲烷。该方法操作简易、样品无需进行复杂的前处理步骤、分析精密度良好, 检出限良好, 本方法分析检出限为 0.05mg/L, 符合环境空气分析方法要求。

关键词: 气相色谱仪; 液相色谱仪; 方向控制阀; 两位五通阀

中图分类号: O657.7+1

文献标识码: B

本文设计使用气相色谱仪——柱后衍生的方法, 测定空气或者水中甲醛样品, 操作简易, 检出限与常见的柱前衍生法类似。单独设计全惰性化系统的甲烷化器, 连接于分析色谱柱之后检测器之前, 甲醛的重复性和检出限良好。

甲醛是常见的有机污染物, 无色有强烈刺激性和窒息性气味的气体。长期暴露于甲醛环境, 可降低机体的呼吸功能、神经系统的信息整合功能和影响机体的免疫应答, 对心血管系统、内分泌系统、生殖系统等也有毒性作用, 严重时甚至诱发癌变。

环境空气、室内空气和水中的甲醛测定方法较多, 大多采用将甲醛衍生化之后采用分光光度、气相色谱仪或者液相色谱仪进行测定。

对于气相色谱分析而言, 甲醛在常用的 FID 检测器上响应值较低, 直接测定无法满足分析要求, 因此需要甲醛先与 2, 4-二硝基苯肼衍生反应后再进行检测, 实验操作步骤较为繁琐复杂。

化工分析中常用的镍触媒甲烷化器可以将一氧化碳、二氧化碳还原成甲烷以提高这两种物质的灵敏度, 该甲烷化器加以改造同样可以适用于甲醛的分析。甲醛和氢气在高温和镍触媒的催化作用下, 可以转化成 FID 相应较强的甲烷或甲醇 (按分析条件不同而不同)。

1 原理设计

依照此反应原理，使用 Shimadzu 的气相色谱仪 GC-2010Plus 安装有 FID 检测器，并选用 SPL-2010 型分流不分流进样口改装为甲烷化器，将其固定于色谱仪的柱箱之内。甲烷化器内安装惰性化不分流衬管，将镍触媒填充于衬管之内，两端使用少量惰性化石英棉填充，该系统分析结构原理如图 1 所示。

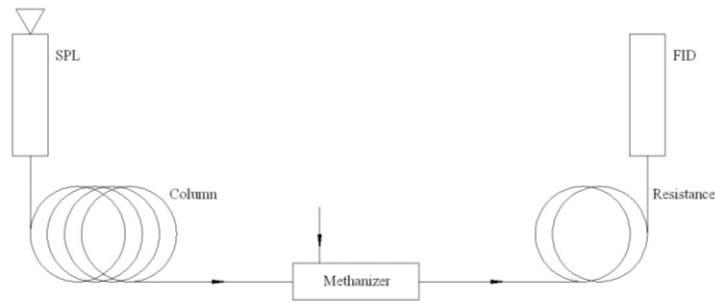


图 1 分析结构原理图

该分析系统采用大口径毛细管柱，甲烷化器与色谱柱的连接示意如图 2 所示，将镍触媒填充于惰性化不分流衬管中，两端用石英棉封闭，构成甲烷化器。该甲烷化器使用的氢气由衬管外部流入，总体死体积较小，内壁惰性良好。

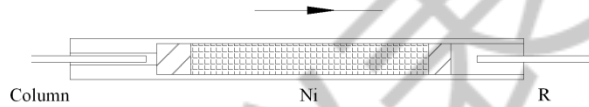


图 2 色谱柱与镍触媒的连接

2 实验测定

2.1 仪器测定条件如下

色谱柱:	Rtx-WAX	60m*0.53mm*1um
柱温:	50℃恒温	
柱流量:	8ml/min	
进样体积:	1uL (20mg/L 甲醛-水)	
阻尼柱:	惰性化空毛细管柱 5m*0.53mm	
进样口温度:	200℃	
分流比:	1:1	
甲烷化器温度:	290℃	

谱图如图 3 所示，并与同样条件下无镍触媒转换结果相比较（图中黑色谱图为使用甲烷化器进样，紫色谱图为不使用甲烷化器甲醛样品直接进样获得的色谱图）。同一浓度下直接

进样，甲醛在 FID 上基本无响应，当使用镍触媒后，甲醛的分析灵敏度显著提升。

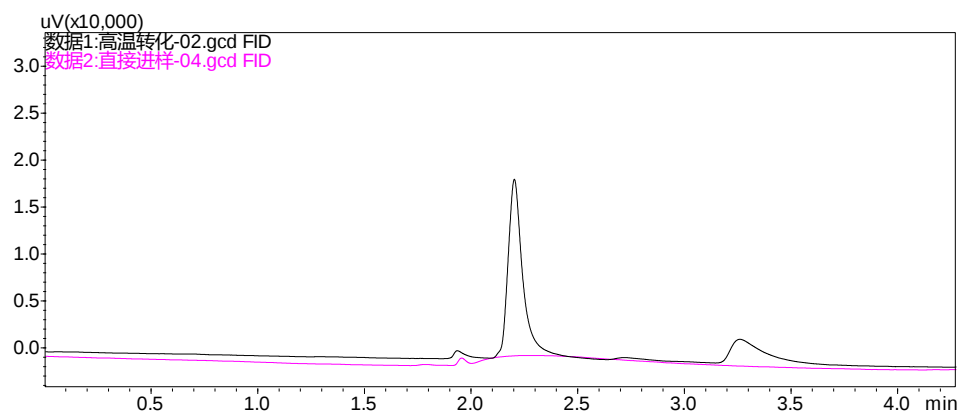


图3 柱后衍生色谱图

2.2 衍生产物的定性

将镍触媒填充于进样口衬管内，氢气作为气相色谱仪载气，进样口温度升高到 290℃，使用 Rtx-WAX 色谱柱和 PLOT Q 色谱柱，多次进样甲烷、甲醇、甲醛等标准品，在不同分析条件进行双柱联合定性，确定在该进样口温度下（即甲烷化器温度）甲醛的衍生产物基本为甲烷。

修改不同的甲烷化器温度，多次实验测定，确定在 290℃之下，甲醛的衍生化效率最高。

经实验确认，该分析方法甲醛检出限为 0.05mg/L。

3 小结

开发了采用柱后衍生法测定空气或水中甲醛含量测定分析方法。