

室内装饰装修材料壁纸中甲醛释放量的测定

高效液相色谱法

参考: GB 18585-2023

一、背景

甲醛是一种常见的室内污染物，广泛存在于装修材料、家具等产品中，其危害具有明显的接触时长关联性。短期接触时，甲醛对黏膜有强烈刺激性，会引发眼睛充血、流泪、刺痛等不适，同时损伤呼吸道黏膜，引发慢性咳嗽、咽喉灼烧感，严重时还可能诱发支气管哮喘；皮肤接触后易引发过敏性皮炎，出现皮疹、瘙痒症状，且会影响汗腺正常分泌，造成皮肤干燥。长期接触则可能引起致畸与生殖毒性，引发慢性中毒，甚至有致癌风险。因此，对室内装饰装修材料中甲醛释放量进行精准检测，是监测室内环境质量、保障人体健康的关键环节。本文参照国家标准《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》附录 B 中甲醛释放量的方法，测定壁纸的甲醛释放量，为室内装饰装修材料甲醛释放量的检测工作提供实践参考。

二、原理

将试样按照规定的承载率放入模拟使用环境的气候箱内，甲醛从试样中释放出来，与气候箱内空气混合。用填充柱采样管采集箱内空气，测试采样管内甲醛含量，计算得出试样的甲醛释放量。

三、实验过程

3.1 试剂与材料

3.1.1 水: 符合 GB/T 6682 的一级水；

3.1.2 乙腈: 色谱纯；

3.1.3 90 %乙腈水溶液: 分别移取 900 mL 乙腈（3.1.2）和 100 mL 水（3.1.1），混匀；

3.1.4 甲醛-2, 4-DNPH 标准溶液: 浓度为 1001 $\mu\text{g/mL}$, 溶剂为乙腈, CAS 号为 1081-15-8；

3.1.5 甲醛-2,4-DNPH 标准中间液: 准确吸取 10 μL 甲醛-2,4-DNPH 标准溶液 (3.1.4), 加入 990 μL 乙腈 (3.1.2), 配制成浓度为 10.0 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛-2,4-DNPH 标准中间液;

3.1.6 甲醛-2,4-DNPH 标准系列工作液: 分别吸取甲醛-2,4-DNPH 标准中间液 (3.1.5) 5 μL 、20 μL 、50 μL 、100 μL 、200 μL 和 500 μL , 再分别依次加入乙腈 (3.1.2) 995 μL 、980 μL 、950 μL 、900 μL 、800 μL 和 500 μL , 配制成浓度依次为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 、0.2 $\mu\text{g/mL}$ 、0.5 $\mu\text{g/mL}$ 、1.0 $\mu\text{g/mL}$ 、2.0 $\mu\text{g/mL}$ 和 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛-2,4-DNPH 标准系列工作液;

3.1.7 甲醛-2,4-DNPH 灵敏度溶液: 将浓度为 0.05 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛-2,4-DNPH 标准溶液稀释一倍, 配制成浓度为 0.025 $\mu\text{g/mL}$ 的甲醛-2,4-DNPH 灵敏度溶液;

3.1.8 壁纸试样。

3.2 仪器与设备

3.2.1 高效液相色谱仪: K2025 P4 四元低压输液泵、K2025 AS 自动进样器、K2025 CO 柱温箱、K2025 DAD 二极管阵列检测器、Wookinglab 色谱工作站;

3.2.2 分析天平: 精确到 0.0001 g;

3.2.3 超声波清洗机;

3.2.4 涡旋振荡器;

3.2.5 气候箱: 型号为 PUR-607;

3.2.6 恒流气体采样器: 型号为 PX-02, 包含配套采样导管;

3.2.7 DNPH 采样管;

3.2.8 容量瓶: 5 mL, 棕色带刻度;

3.2.9 移液器: 100 μL 、1000 μL ;

3.2.10 量筒: 100 mL、1000 mL;

3.2.11 一次性针头注射器;

3.2.12 0.22 μm 有机相微孔滤膜。

3.3 测定步骤

3.3.1 试样的采取、制备和预处理

打开外包装, 在壁纸上距端部 1m 以外的部位切取所需面积的试样 (根据承载率计算),

可根据样品幅宽分成两块或多块试样，裁好后（不封边）将试样对折（正面朝外）。打开包装和测试准备之间的时间尽可能短。样品开封后立即测试，或者在测试条件下储存，储存时间需要计入测试时间。

3.3.2 供试品溶液的制备

（1）试样处理

将已裁好的试样在气候箱的中心垂直放置（需用不含甲醛的材料进行固定），试样表面与空气流动方向平行。

（2）采样时间

在试样处理开始后的（24.0±0.5）h 进行空气采样。

（3）空气采样

到达采样时间后，连接样品采集系统的 DNPH 采样管，开启恒流气体采样器进行气体采集，采样流速应低于箱内进气流速的 80 % 并应避免采样管穿透，采样流速设置为 1.0 L/min，记录采样流速，开始采样时间和结束时间，采样环境温度和大气压力。采样 20 L 时关闭恒流气体采样器，取下采样管并密封管口。采样时，两个采样管同步进行样品采集，以进行平行试验。

（4）采样管洗脱

将采样管垂直放置，洗脱液的流向应与采样时的气流方向相反。

使用 5 mL 乙腈（3.1.2）反向洗脱采样管，将洗脱液收集于 5 mL 容量瓶中，并用乙腈（3.1.2）定容至刻度，混匀；在超声波清洗机中超声处理 3 min~5 min，用微孔滤膜过滤，待高效液相色谱仪测定。如不能及时测试，样品溶液在棕色瓶中于 4 °C 条件下保存，不超过 30 d。

3.3.3 加标回收实验

分别准确吸取浓度为 10 μ g/mL 的甲醛-2, 4-DNPH 标准中间液（3.1.5）适量，用 0.5 μ g/mL 的甲醛-2, 4-DNPH 标准溶液定容至 1.5mL，配制成浓度依次为 0.875 μ g/mL、1.475 μ g/mL 和 2.450 μ g/mL 的低、中、高三个浓度水平的标准溶液，待高效液相色谱仪测定。

3.3.4 色谱条件

- a) 色谱柱: C₁₈, 4.6 mm×250 mm, 5 μm 或者相当的色谱柱;
- b) 流动相: 乙腈 (3.1.2) -水 (3.1.1) =60:40;
- c) 流速: 1.0 mL/min;
- d) 进样量: 25 μL;
- e) 洗针液: 90 %乙腈水溶液 (3.1.3);
- f) 柱温: 30 °C;
- g) 检测器及检测波长: 二极管阵列检测器, 检测波长为 360 nm。

四、实验结果

4.1 标准溶液测试结果

按照色谱条件 (3.3.4) 进行采集, 甲醛-2, 4-DNPH 标准溶液 (浓度为 1.0 μg/mL) 的色谱图如图 1 所示, 积分结果如表 1 所示。

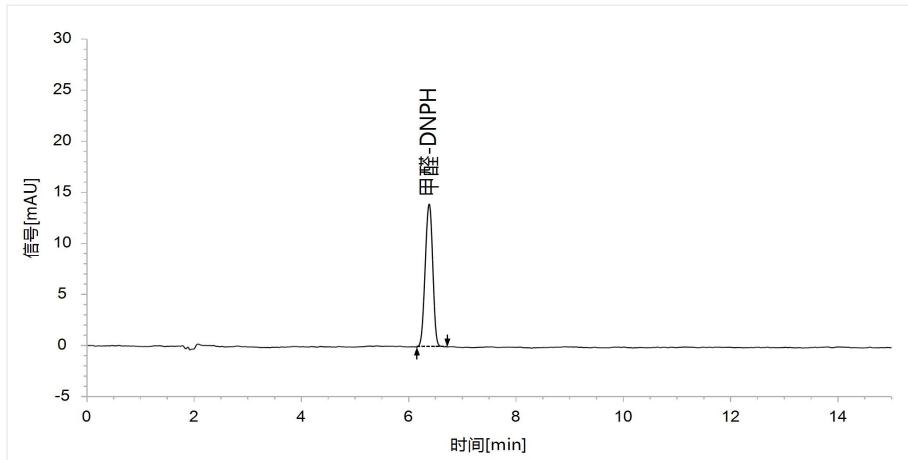


图 1 甲醛-2, 4-DNPH 标准溶液的色谱图

表 1 甲醛-2, 4-DNPH 标准溶液色谱图积分结果

目标物	保留时间 (min)	峰面积 (mAU·s)	峰高 (mAU)	理论塔板数	对称/拖尾因子
甲醛-DNPH	6.377	137.526	14.019	9252	0.98

由表 1 中数据可知, 甲醛-DNPH 峰的理论塔板数为 9252, 拖尾因子为 0.98, 具有良好的峰形。

4.2 灵敏度测试结果

按照色谱条件 (3.3.4) 进行采集, 甲醛-2, 4-DNPH 灵敏度溶液 (3.1.7, 浓度为 0.025 $\mu\text{g/mL}$) 的色谱图如图 2 所示, 积分结果如表 2 所示。

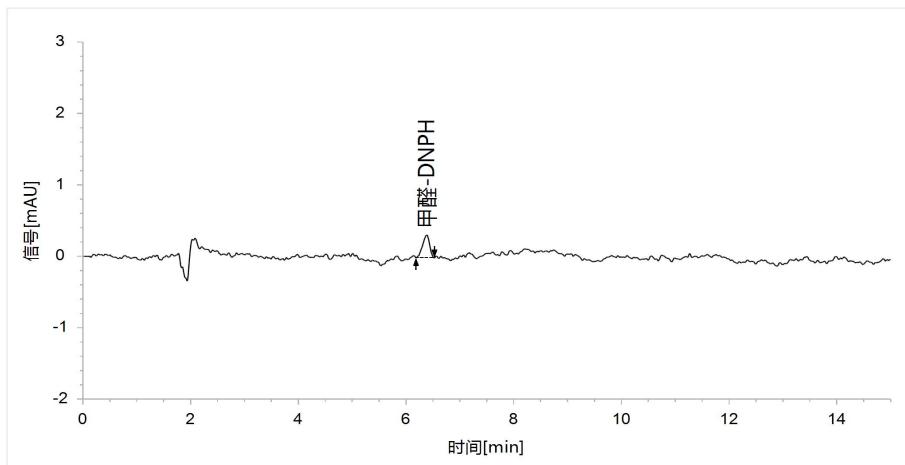


图 2 甲醛-2, 4-DNPH 灵敏度溶液的色谱图

表 2 灵敏度测试结果表

目标物	浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	峰高 (mAU)	噪声 (mAU)	S/N	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOD ($\mu\text{g/m}^3$)	LOD 标准限值 ($\mu\text{g/m}^3$)
甲醛-DNPH	0.025	0.321	0.055	5.84	0.002	0.42	≤ 20

注: LOD 数据已由甲醛-DNPH 换算为甲醛。

由表 2 中数据可知, 甲醛的仪器检出限为 0.002 $\mu\text{g/mL}$, 方法检出限为 0.42 $\mu\text{g/m}^3$, 完全满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中甲醛释放量应 $\leq 20 \mu\text{g/m}^3$ 的要求。

将甲醛-DNPH 灵敏度溶液 (3.1.7) 连续进样 7 针, 叠加的色谱图如图 3 所示, 结果见表 3。

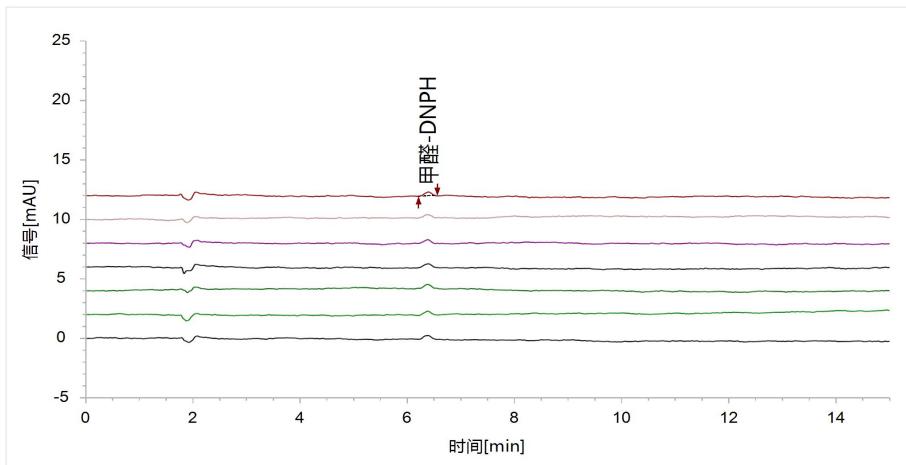


图 3 甲醛-DNPH 灵敏度溶液连续进样 7 针叠加的色谱图

表 3 甲醛-DNPH 灵敏度溶液连续进样 7 针重复性数据统计表

目标物	项目	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD%
甲醛-DNPH	保留时间 (min)	6.377	6.377	6.402	6.394	6.386	6.402	6.386	6.389	0.17
	峰面积 (mAU·s)	3.373	3.427	3.281	3.266	3.347	3.361	3.304	3.337	1.70

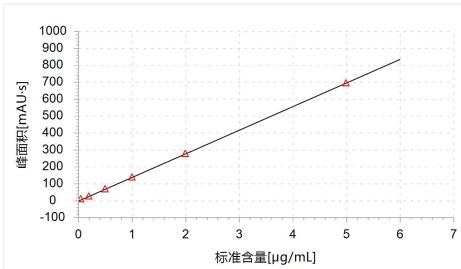
由表 3 中数据可知, 甲醛-DNPH 灵敏度溶液连续进样 7 针, 保留时间的 RSD 为 0.17 %, 峰面积的 RSD 为 1.70 %, 具有良好的定性定量重复性。

4.3 含量测定结果

4.3.1 校准曲线绘制

按照色谱条件 (3.3.4), 将甲醛-DNPH 标准系列工作液 (3.1.6) 上机测定, 以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制校准曲线, 线性方程和相关系数如表 4 所示。

表 4 甲醛-DNPH 校准曲线结果表

目标物	校准曲线	线性范围	线性方程及相关系数 r
甲醛-DNPH		0.05 $\mu\text{g/mL}$ ~ 5.0 $\mu\text{g/mL}$	$y = 139.49932 * x - 1.03824$ $r = 0.9999$

由表 4 中数据可知, 甲醛-DNPH 在 0.05 $\mu\text{g/mL}$ ~ 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内呈现良好的线性关系, 相关系数 $r > 0.9999$, 满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中规定的线性相关系数至少应达到 0.995 的要求。

甲醛-DNPH 标准系列工作液叠加的色谱图如图 4 所示。

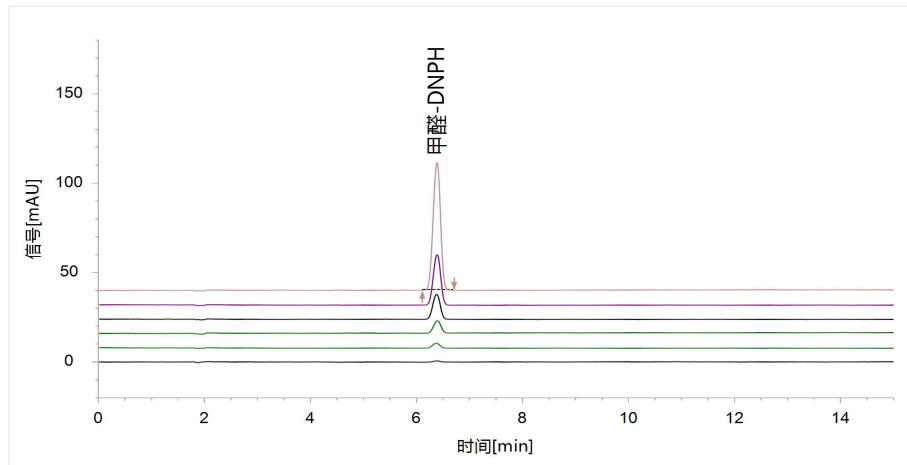


图 4 甲醛-DNPH 标准系列工作液叠加的色谱图

4.3.2 试样含量测定结果

按照色谱条件 (3.3.4) 进行采集, 依据公式 (1) 计算壁纸试样的甲醛释放量。

$$\rho_m = \frac{m_f - m_b}{V} \times 1000 \quad \text{----公式 (1)}$$

式中: ρ_m ----为测试条件下试样的甲醛释放量, 单位为微克每立方米 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ;

m_f ----为试样采样管中甲醛的质量, 单位为微克 (μg) ;

m_b ----为空白采样管中甲醛的质量, 单位为微克 (μg) ;

V ----为采样体积, 单位为升 (L) ;

1000----为单位换算系数。

取两次平行测试值的平均值作为测试结果, 结果保留小数点后两位。

试剂空白 (乙腈)、试验空白溶液和供试品溶液的色谱图如图 5~图 7 所示。

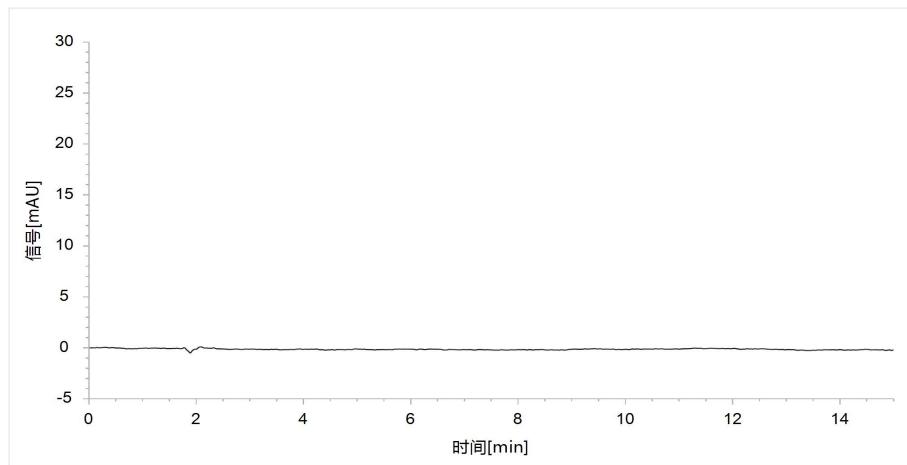


图 5 试剂空白的色谱图

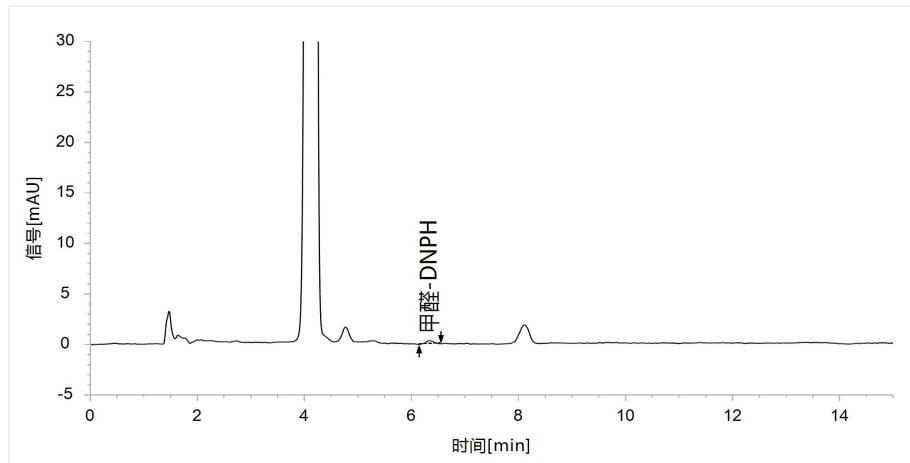


图 6 试验空白溶液的色谱图

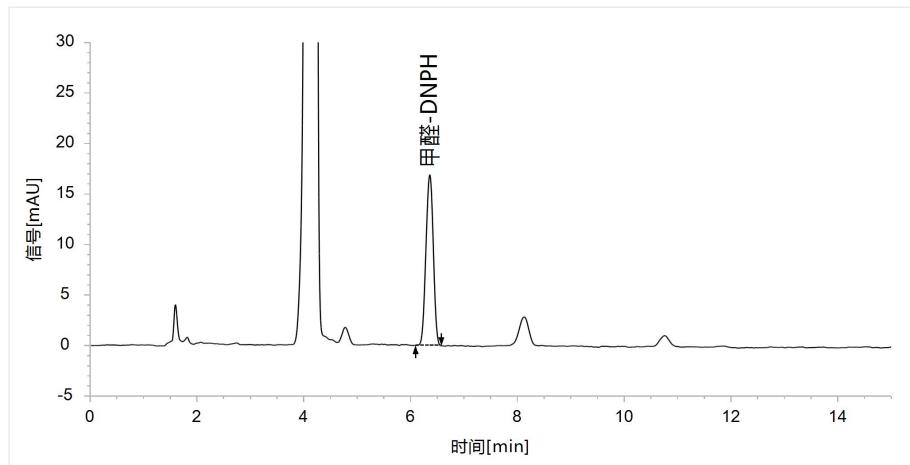


图 7 供试品溶液的色谱图

依据公式（1）进行计算，空白采样管的甲醛含量为 $0.022 \mu\text{g}$ ，满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中规定的每批采样管中空白验证应满足甲醛的含量 $<0.15 \mu\text{g}$ 的要求；壁纸试样的甲醛释放量为 0.04 mg/m^3 ，不满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中规定的甲醛释放量应 $<0.01 \text{ mg/m}^3$ 的要求；两次平行测试结果的偏差为 -0.3% ，满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中规定的平行试验的相对偏差应小于 20% 的要求。

4. 4. 加标回收实验结果

为了验证该方法的准确性，进行低、中、高三个浓度水平的加标回收实验，同时进行 7 组平行实验，结果汇总表如表 5 所示，回收率汇总表如表 6 所示，低、中、高三个浓度水平加标的叠加色谱图如图 8~图 10 所示。

表 5 低、中、高三个浓度水平加标实验重复性数据统计表

目标物	浓度水平	项目	1	2	3	4	5	6	7	平均值	RSD%
甲醛-DNPH	低	保留时间 (min)	6.386	6.386	6.377	6.377	6.386	6.377	6.377	6.381	0.08
		浓度 (μ g/mL)	0.824	0.826	0.821	0.826	0.819	0.818	0.821	0.822	0.39
	中	保留时间 (min)	6.386	6.386	6.369	6.377	6.369	6.377	6.394	6.380	0.15
		浓度 (μ g/mL)	1.383	1.384	1.389	1.387	1.392	1.382	1.382	1.386	0.28
	高	保留时间 (min)	6.386	6.386	6.394	6.394	6.386	6.386	6.377	6.387	0.09
		浓度 (μ g/mL)	2.355	2.361	2.358	2.358	2.359	2.361	2.357	2.358	0.09

由表 5 中数据可知, 低、中、高三个浓度水平的 7 次加标回收实验中, 保留时间的 RSD 范围为 0.08 %~0.15 %, 浓度的 RSD 范围为 0.09 %~0.39 %, 均具有良好的重复性。

表 6 低、中、高三个浓度水平加标实验回收率统计表

目标物	浓度水平	理论浓度 (μ g/mL)	1	2	3	4	5	6	7	均值(%)	RSD%
甲醛-DNPH	低	0.875	94.17	94.40	93.83	94.40	93.60	93.49	93.83	93.96	0.39
	中	1.475	93.76	93.83	94.17	94.03	94.37	93.69	93.69	93.94	0.28
	高	2.450	96.12	96.37	96.24	96.24	96.29	96.37	96.20	96.26	0.09

由表 6 中数据可知, 低、中、高三个浓度水平的 7 次加标回收实验中, 回收率均值范围为 93.94 %~96.26 %, 回收率的 RSD 范围为 0.09 %~0.39 %, 具有良好的稳定性和准确性。

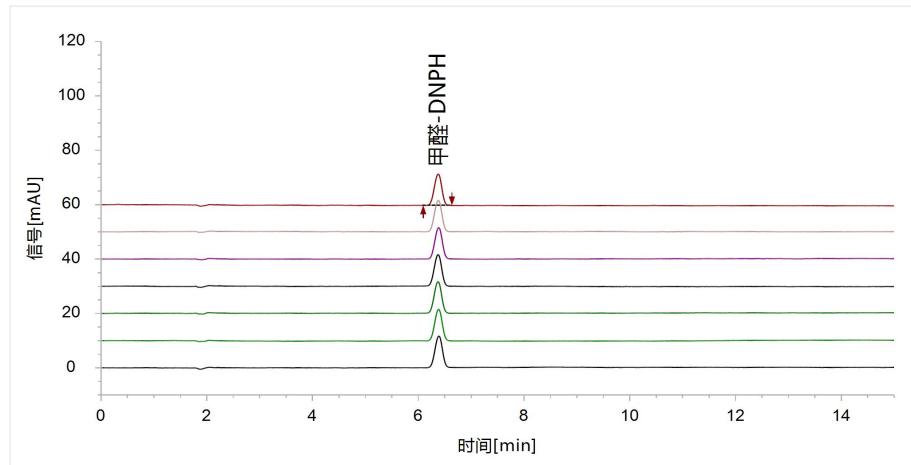


图 8 低浓度水平加标叠加色谱图

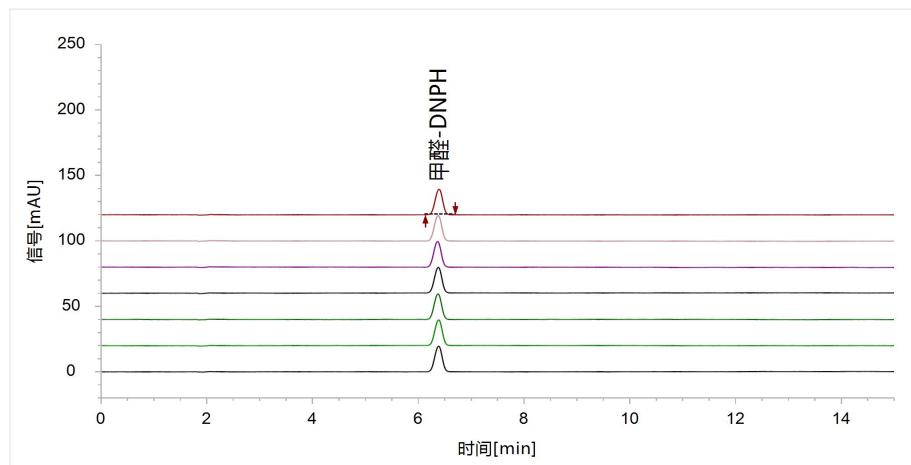


图 9 中浓度水平加标叠加色谱图

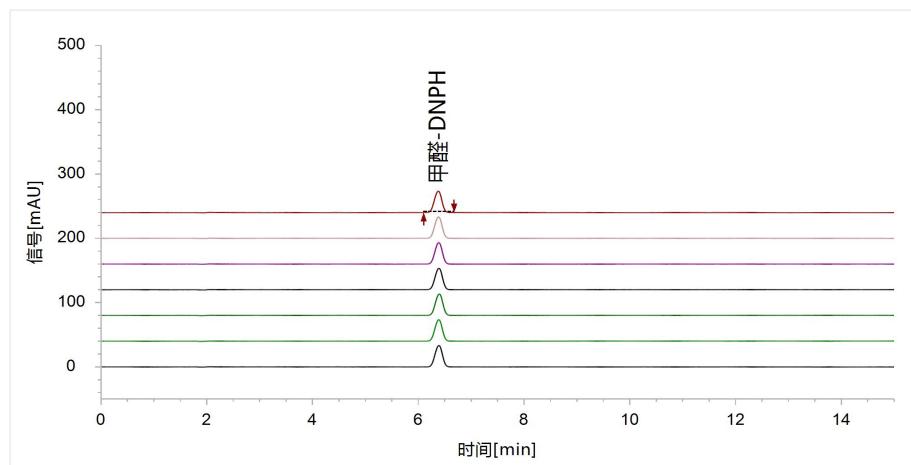


图 10 高浓度水平加标叠加色谱图

五、结论

本实验采用悟空四元低压梯度泵搭配二极管阵列检测器，使用乙腈-水（60:40）为流动相，在 360 nm 条件下测定壁纸试样的甲醛释放量，实验结果表明：甲醛-DNPH 峰的理论塔板数为 9252，拖尾因子为 0.98，具有良好的峰形；甲醛的仪器检出限为 0.002 $\mu\text{g/mL}$ ，方法检出限为 0.42 $\mu\text{g/m}^3$ ，完全满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中甲醛释放量应 $\leq 20 \mu\text{g/m}^3$ 的要求；甲醛-DNPH 灵敏度溶液连续进样 7 针，保留时间的 RSD 为 0.17%，峰面积的 RSD 为 1.70%，具有良好的定性定量重复性；甲醛-DNPH 在 0.05 $\mu\text{g/mL}$ ~5.0 $\mu\text{g/mL}$ 浓度范围内呈现良好的线性关系，相关系数 $r > 0.9999$ ，满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中规定的线性相关系数至少应达到 0.995 的要求；空白采样管的甲醛含量为 0.022 μg ，满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中规定的每批采样管中空白验证应满足甲醛的含量 $< 0.15 \mu\text{g}$ 的要求；壁纸试样的甲醛释放量为 0.04 mg/m^3 ，不满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中规定的甲醛释放量应 $< 0.01 \text{mg/m}^3$ 的要求；两次平行测试结果的偏差为-0.3%，满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中规定的平行试验的相对偏差应小于 20% 的要求；低、中、高三个浓度水平的 7 次加标回收实验中，保留时间的 RSD 范围为 0.08%~0.15%，浓度的 RSD 范围为 0.09%~0.39%，均具有良好的重复性；回收率均值范围为 93.94%~96.26%，回收率的 RSD 范围为 0.09%~0.39%，具有良好的稳定性和准确性。因此，悟空 K2025 高效液相色谱仪满足《GB 18585-2023 室内装饰装修材料 壁纸中有害物质限量》中壁纸甲醛释放量测定的需求。

附 1: 仪器配置清单

序号	单元
K2025 四元低压梯度系统	
A)	<u>Pump Unit 泵单元</u>
1	62 MPa 四元低压输液泵 (内置溶剂托盘)
2	流动相瓶 (肖特瓶, 1 L)
3	脱气机
4	比例阀
5	自动在线清洗系统
B)	<u>Sample Injector 进样器</u>
1	自动进样器
2	样品瓶 (2 mL, 含瓶盖)
3	脱气组件
4	100 μ L 定量环
C)	<u>Column Oven 柱温箱</u>
1	色谱柱恒温箱 (室温以下 10 °C 至 90 °C)
2	色谱柱: JinGuBang C ₁₈ , 4.6 mm × 250 mm, 5 μ m
D)	<u>Detector 检测器</u>
1	二极管阵列检测器
E)	<u>Workstation 工作站</u>
1	Wookinglab 色谱工作站 (中文版) 00.03.59.05

悟空 K2025 高效液相色谱仪



可靠	精准	友好	合规
<ul style="list-style-type: none">强化可靠性设计理念采用全产业链生产模式历经权威机构可靠性验证	<ul style="list-style-type: none">独特的送液及进样技术高灵敏度检测器强大的数据处理软件	<ul style="list-style-type: none">工作站简洁易用, 一小时内快速上手工作站内置标准方法库硬件多项人性化细节设计	<ul style="list-style-type: none">数据库存储模式多级权限管理&审计追踪&电子签名满足 GMP/GLP/FDA 21 CFR PART 11 要求



悟空科学仪器（上海）有限公司

网址： www.wooking.com

应用实验室

联系热线： 400 618 6188