

# 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  $\mu\text{L}$  甲醛-2,4-DNPH 标准溶液 (3.1.4), 加入 990  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{L}$ 、20  $\mu\text{L}$ 、50  $\mu\text{L}$ 、100  $\mu\text{L}$ 、200  $\mu\text{L}$  和 500  $\mu\text{L}$ , 再分别依次加入乙腈 (3.1.2) 995  $\mu\text{L}$ 、980  $\mu\text{L}$ 、950  $\mu\text{L}$ 、900  $\mu\text{L}$ 、800  $\mu\text{L}$  和 500  $\mu\text{L}$ , 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 C0 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  $\mu\text{L}$ 、1000  $\mu\text{L}$ ;

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  $\mu\text{m}$  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  $(24.0 \pm 0.5)$  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  $\mu$ g/mL 的甲醛-2,4-DNPH 标准中间液 (3.1.5) 适量,用 0.5  $\mu$ 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  $\mu$ g/mL、1.475  $\mu$ g/mL 和 2.450  $\mu$ 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：C<sub>18</sub>，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 ℃；
- 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。

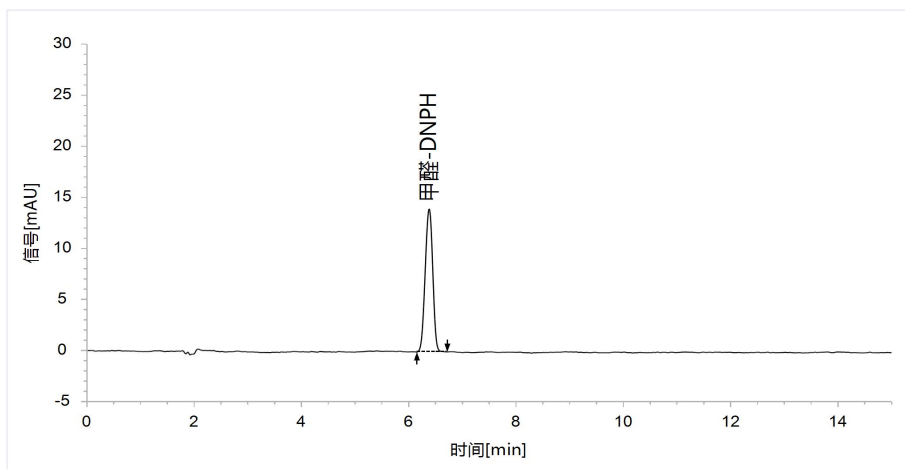


图 1 甲醛-2,4-DNPH 标准溶液的色谱图

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。

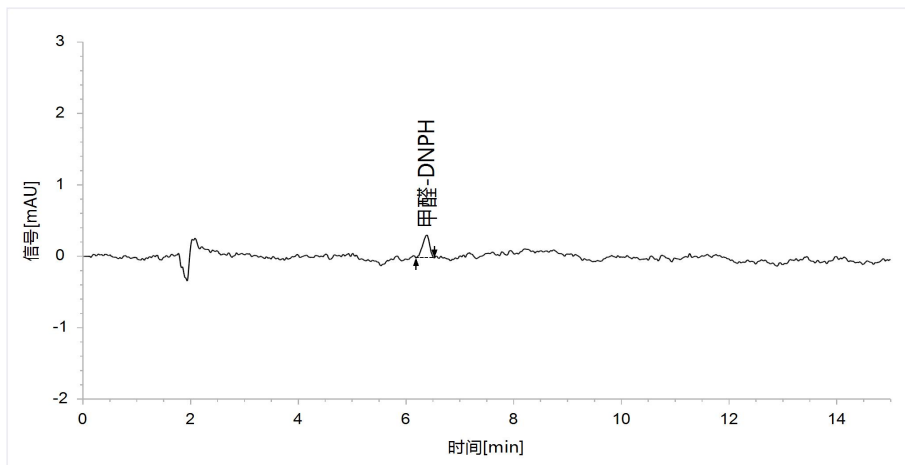


图 2 甲醛-2,4-DNPH 灵敏度溶液的色谱图

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	$\leq 20$

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。

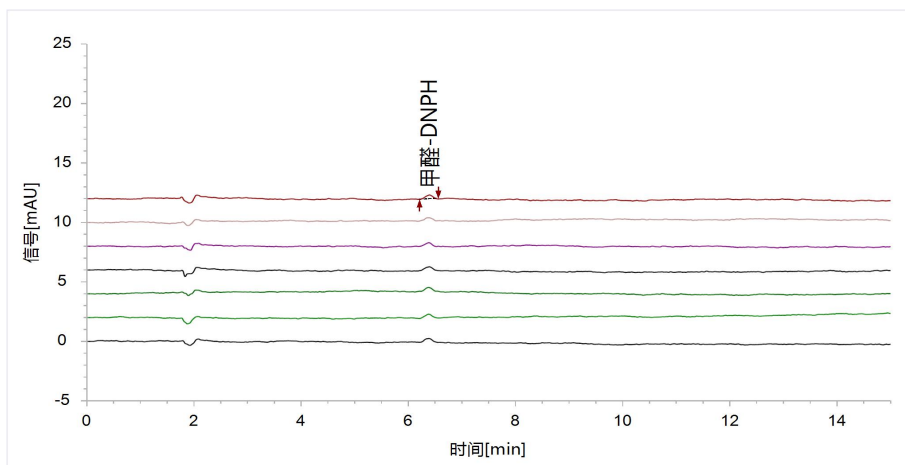


图 3 甲醛-DNPH 灵敏度溶液连续进样 7 针叠加的色谱图

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

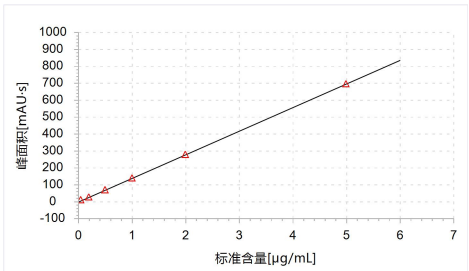
由表 3 中数据可知, 甲醛-DNPH 灵敏度溶液连续进样 7 针, 保留时间的 RSD 为 0.17 %, 峰面积的 RSD 为 1.70 %, 具有良好的定性定量重复性。

### 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 μg/mL ~ 5.0 μg/mL	$y=139.49932*x-1.03824$ $r=0.9999$

由表 4 中数据可知, 甲醛-DNPH 在 0.05 μg/mL~5.0 μg/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。

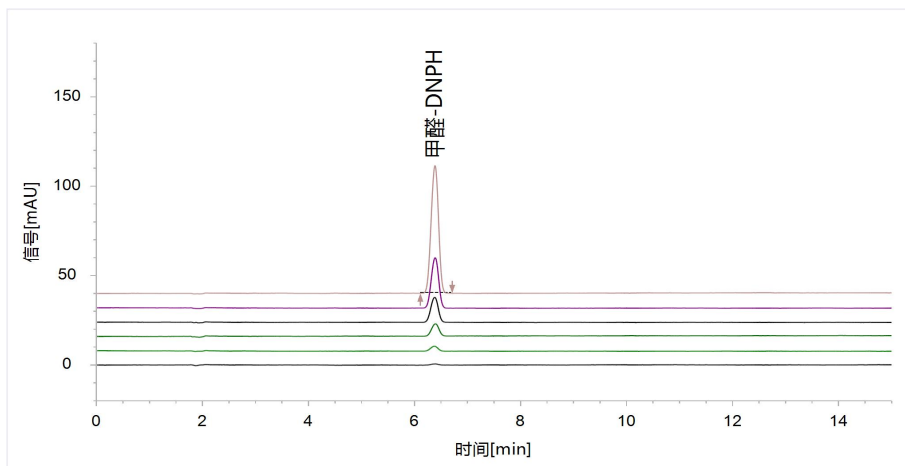


图 4 甲醛-DNPH 标准系列工作液叠加的色谱图

#### 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： $\rho_m$ ----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（ $\mu\text{g}$ ）；

$m_b$ ----为空白采样管中甲醛的质量，单位为微克（ $\mu\text{g}$ ）；

$V$ ----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。

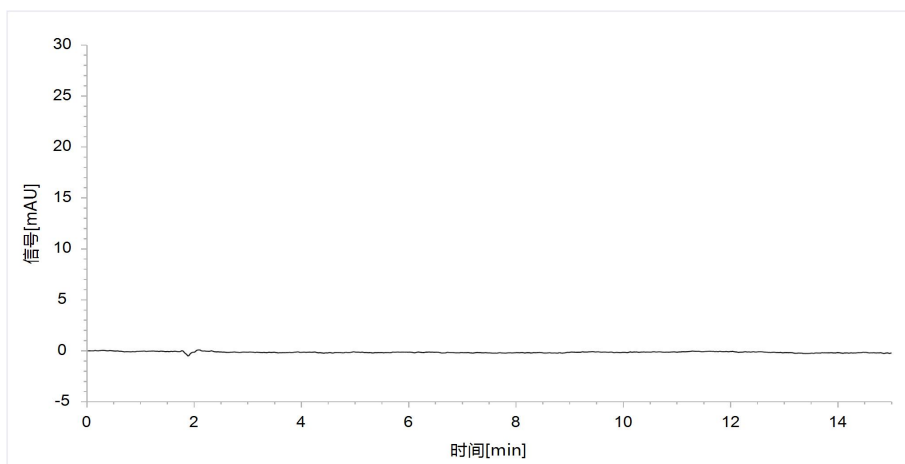


图 5 试剂空白的色谱图

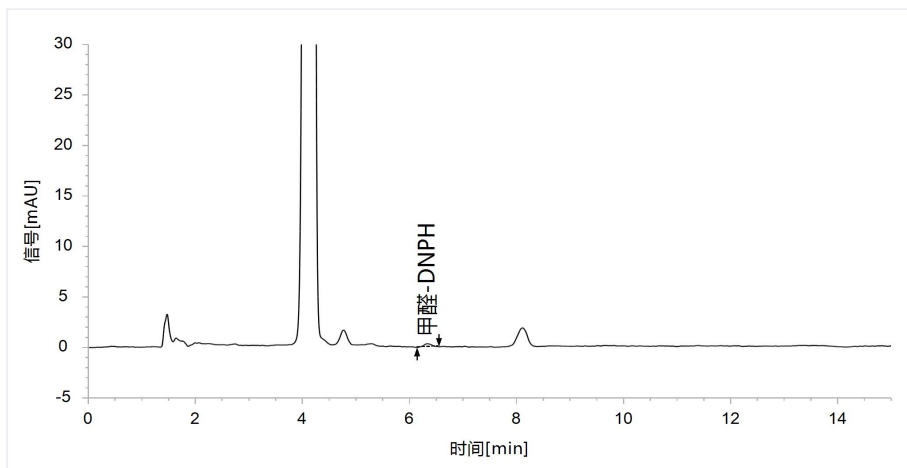


图 6 试验空白溶液的色谱图

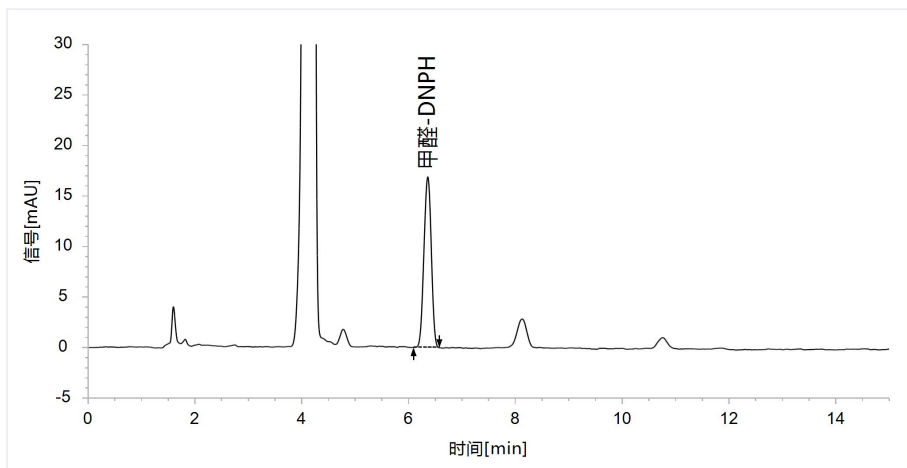


图 7 供试品溶液的色谱图

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  $0.04 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，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  $<0.01 \text{ mg}/\text{m}^3$  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 ( $\mu\text{g/mL}$ )	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 ( $\mu\text{g/mL}$ )	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 ( $\mu\text{g/mL}$ )	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 ( $\mu\text{g/mL}$ )	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。

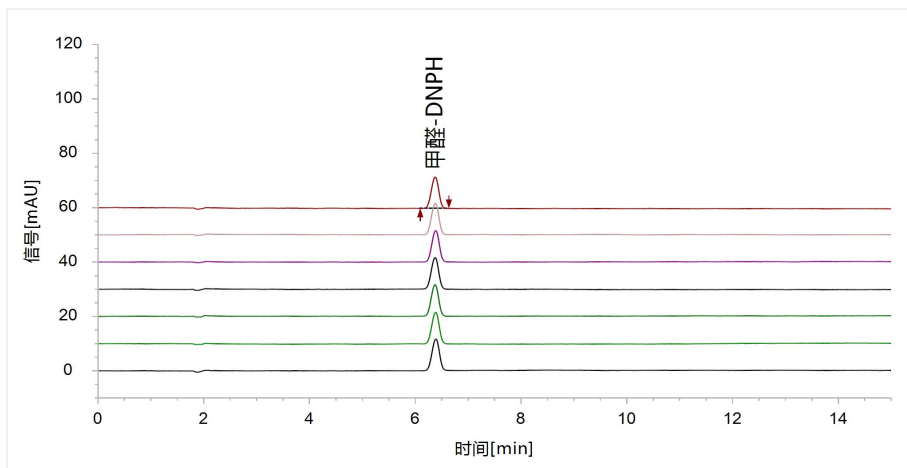


图 8 低浓度水平加标叠加色谱图

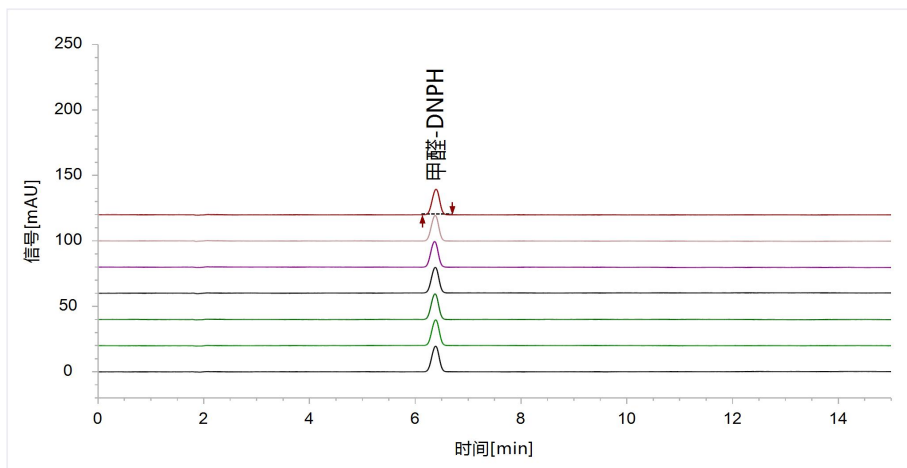


图 9 中浓度水平加标叠加色谱图

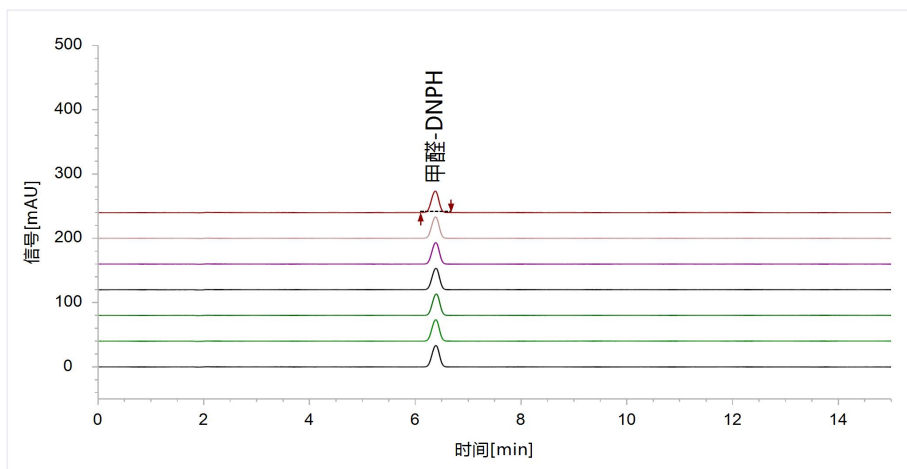


图 10 高浓度水平加标叠加色谱图

## 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  $0.05 \mu\text{g/mL} \sim 5.0 \mu\text{g/mL}$  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  $0.022 \mu\text{g}$ ,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  $0.04 \text{mg/m}^3$ ,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 $\mu$ L 定量环
C)	<u>Column Oven 柱温箱</u>
1	色谱柱恒温箱（室温以下 10 $^{\circ}$ C 至 90 $^{\circ}$ C）
2	色谱柱: JinGuBang C <sub>18</sub> , 4.6 mm $\times$ 250 mm, 5 $\mu$ 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"><li>强化可靠性设计理念</li><li>采用全产业链生产模式</li><li>历经权威机构可靠性验证</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>独特的送液及进样技术</li><li>高灵敏度检测器</li><li>强大的数据处理软件</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>工作站简洁易用, 一小时内快速上手</li><li>工作站内置标准方法库</li><li>硬件多项人性化细节设计</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>数据库存储模式</li><li>多级权限管理&amp;审计追踪&amp;电子签名</li><li>满足 GMP/GLP/FDA 21 CFR PART 11 要求</li></ul>



悟空科学仪器（上海）有限公司

网址: [www.wooking.com](http://www.wooking.com)

应用实验室

联系热线: 400 618 6188