

高效液相色谱仪在 汽车行业的应用

目录

第 1 章 醛酮类化合物检测 1

- 1.1 前言 1
- 1.2 仪器设备与试剂 2
- 1.3 实验方法 2
- 1.4 实验结果 3
- 1.5 结论 3

第 2 章 多溴联苯和多溴二苯醚检测 4

- 2.1 前言 4
- 2.2 仪器设备与试剂 4
- 2.3 实验方法 5
- 2.4 实验结果 6

第 3 章 多环芳烃的检测 8

- 3.1 前言 8
- 3.2 仪器设备与试剂 9
- 3.3 实验方法 10
- 3.4 实验结果 11

第1章 醛酮类化合物检测

1.1 前言

醛酮类化合物是大气中挥发性有机物的重要组成部分，对人体具有慢性毒性，长期大量吸入，会损害人体健康。汽车是现代生活出行代步的重要工具，汽车尾气、汽车内饰中均含有醛酮类化合物，污染车内空气及大气质量。

以下标准分别对汽车尾气、内饰、车内空气限量标准/检测方法进行了规范，以尽量减少醛酮化合物的污染：

表 1-1 醛酮类化合物限量及检测标准

序号	标准	备注
1	GB/T 27630-2011《乘用车内空气质量评价指南》	甲醛 0.1mg/m ³ 、乙醛 0.05mg/m ³ 、丙烯醛0.05mg/m ³
2	HJ/T 400-2007《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》	HPLC方法
3	“轻型汽车(点燃式)污染物排放限值及测量方法（北京第VI阶段）	HPLC方法，总量限制
4	GB 18352.5-2013《轻型汽车污染物排放限值及测量方法》	HPLC方法，总量限制
5	GB 18352.6-2016《轻型汽车污染物排放限值及测量方法》	2020-7-1替代GB 18352.5-2013
6	SN/T 4933-2017《汽车用纺织品醛酮类有机挥发物的测定 高效液相色谱法》	HPLC方法

依利特仪器参考以上标准，对汽车尾气中 13 种醛酮化合物（详见表 1-2）进行了检测，根据实验验证结果，提出了非甲烷有机气体（NMOG）的检测解决方案，供相关人员参考。

表 1-2 13 种醛酮类化合物

序号	化合物名称
1	Ormaldehyde甲醛
2	Acetaldehyde乙醛
3	Acrolein丙烯醛
4	Acetone丙酮
5	Propionaldehyde丙醛
6	Butyraldehyde丁醛
7	Hexanaldehyde己醛
8	Benzaldehyde苯甲醛
9	Methyl ethyl ketone甲基乙基酮
10	Methacrolein甲基丙烯醛
11	Crotonaldehyde巴豆醛
12	Valeraldehyde戊醛
13	m-Tolualdehyde m-甲苯甲醛

1.2 仪器设备与试剂

表1-3 高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3100紫外-可见检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	O3100柱温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1支架	1个
6	TD-1-15梯度混合器	1个
7	色谱数据工作站	1套
8	TP3100溶剂托盘	1个
9	SinoPak C18 3 μ m, 4.6 $\times$ 100mm	1支
10	EClassical 3100系统工具包	1套
11	500mL溶剂瓶（无色）	2支
12	S3100自动进样器(选配)	1台

表1-4 主要试剂

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	水	超纯水
3	空气监测DNPH混标（百灵威）	

表1-5 主要前处理设备

序号	名称
1	大气采样仪
2	铝箔采样袋
3	DNPH采样柱

实验过程中其它玻璃器皿还包括棕色容量瓶(10mL、50mL)、1.5mL 塑料离心管、移液枪(0~1000 μ L, 0~5000 μ L)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性注射器(1mL)、针筒式滤膜(0.45 μ m)、进样针、一次性 PVC 手套、一次性口罩等。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

取混标溶液 100 μ L，用 50%的乙腈-水溶液稀释 5 倍，备用。

1.3.2 样品前处理

使用气体采样袋，收集汽车内气体或尾气样品，收集结束后，将采样袋密封。采样袋通过转换接头与 DNPH 采样柱连接，DNPH 采样柱另一端连接大气采样仪，大气采样仪以固定流速（0.5-5mL/min）工作，使采样袋中的汽车尾气以固定流速通过 DNPH 采样柱，使 NMOG 气体在 DNPH 采样柱上富集。富集后加入 5mL 乙腈提取衍生产物，过滤，取滤液进样分析。

1.3.3 色谱条件

流动相 A：水，B：乙腈，梯度洗脱

色谱柱：SinoPak C18 3 μ m 4.6 $\times$ 100mm

流量：1.5mL/min

检测：UV360nm

进样体积：10 μ L

柱温：40 $^{\circ}$ C

表 1-6 梯度条件

时间 (min)	流动相 A(%)	流动相 B(%)
0	60	40
10	46	54
18	46	54
24	40	60
30	40	60

1.4 实验结果

1.4.1 典型分析谱图

按照第 1.3 中实验方法对 13 种醛酮化合物 DNPH 衍生物进行检测，典型分离谱图如下：

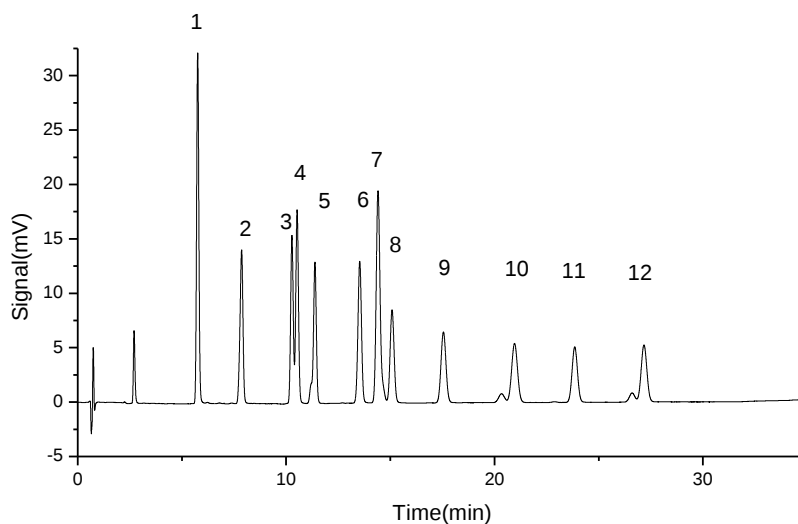


图 1-1 13 种醛酮化合物 DNPH 衍生物标准样品谱图

1. 甲醛；2. 乙醛；3. 丙烯醛或丙酮；4. 丙酮或丙烯醛；5. 丙醛；6. 巴豆醛；
7. 丁酮与丁醛；8. 甲基丙烯醛；9. 苯甲醛；10. 戊醛；11. m-甲苯甲醛；12. 己醛

1.5 结论

参照本文提供的实验方法，使用依利特自主研发生产的 EClassical 3100 高效液相色谱仪及 SinoPak C18 色谱柱进行实验，13 种醛酮化合物标准样品能实现良好分离，可满足汽车行业对醛酮化合物的检测分析要求。

第2章 多溴联苯和多溴二苯醚检测

2.1 前言

随着经济的发展，人们对汽车的安全性、舒适性要求逐渐提高，对汽车生产中使用的有毒有害物质限量要求也越来越严格。多溴联苯和多溴二苯醚作为常用的阻燃剂，在汽车车体和内饰中广泛存在。GB/T 30512-2014 《汽车禁用物质要求》对汽车零部件的禁用有害物质的含量限值进行了要求，详见下表：

表 2-1 GB/T 30512-2014 《汽车禁用物质要求》中规定的有害物质限值

物质	铅 (Pb)	镉 (Cd)	六价铬 (Cr ⁶⁺)	汞 (Hg)	多溴联苯 (PBBs)	多溴二苯醚 (PBDEs)
限值	0.1%	0.01%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%

多溴联苯和多溴二苯醚检测方法多种多样，常用有 X 射线荧光光谱法、气相色谱-质谱联用法、高效液相色谱法，各有优缺点。其中高效液相色谱法具有操作简单、设备及人力成本低、结果较为准确、分析速度快等优点。依利特仪器参考标准及文献资料，提出了汽车中多溴联苯和多溴二苯醚高校液相色谱法检测解决方案。

表 2-2 多溴联苯和多溴二苯醚检测相关标准

序号	标准	备注
1	QC/T 944-2013 《汽车材料中多溴联苯(PBBs)和多溴二苯醚(PBDEs)的检测方法》	X射线荧光光谱法、GC-MS
2	GB/T37638-2019 《塑料制品中多溴联苯和多溴二苯醚的测定 高效液相色谱法》	HPLC方法
3	GB/T26125-2011 《电子电气产品 六种限用物质的测定》	X射线荧光光谱法、GC-MS

2.2 仪器设备与试剂

表2-3 EClassical 3100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3100紫外-可见检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	O3100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	ZJ-1阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	TD-1-15梯度混合器	1个
8	TP3100溶剂托盘	1台
9	多溴联苯及多溴二苯醚检测专用柱 5 μ m 4.6 $\times$ 200mm色谱柱	1支
10	S3100自动进样器(选配)	1台
11	DG3100在线脱气机(选配)	1台

注：另有其它型号仪器可选

表2-4 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	甲醇	色谱纯
3	去离子水	18.2MΩ
4	甲苯	色谱纯
5	浓硫酸	分析纯
6	PPBs、PBDEs标准溶液	

表2-5 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	隔膜真空泵	0.08MPa, 160W	流动相过滤, GM-0.33A
3	分析天平		精确到0.0001g
4	索氏提取器	30mL	
5	萃取套管（纤维）	30mL	
6	超声清洗器	3L/6L, 40/60KHz, 120W	流动相脱气, AS3120
7	MT型样品净化富集柱		
8	旋转蒸发仪		
9	涡旋混合器		混合

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(1mL、5mL、10mL、100mL)、250mL圆底烧瓶、移液枪(0~1000μL, 0~5000μL)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性PVC手套、一次性口罩、0.45μm PTFE滤膜等。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液配制

PPBs: 移取 PPBs 标准溶液适量, 用甲苯稀释到 25mg/L, 再用乙腈稀释成 10mg/L, 备用。

PBDEs: 移取 PBDEs 标准溶液适量, 用甲苯稀释到 25mg/L, 再用乙腈稀释成 10mg/L, 备用。

2.3.2 样品前处理

方法一: 索氏提取法

将样品剪碎或经液氮冷冻后, 用粉碎机粉碎成 1mm 的颗粒。按照以下步骤进行处理:

- 1) 样品经破碎后, 取 5g 左右, 以甲苯:甲醇(10:1)为提取溶剂, 索氏提取 3h;
- 2) 提取液旋转蒸发, 水浴温度 50℃, 转速 30r/min, 浓缩并定容至 5mL;
- 3) 浓缩液按 1:1 与浓硫酸混合, 振荡;
- 4) 使用固相萃取, MT 型样品净化富集柱, 加入提取液 0.4mL, 用 1.2mL 甲苯作为洗脱液;
- 5) 最终获得的样品定容, 再稀释到一定浓度, 并经 0.45μm 有机滤膜过滤后, 进样分析。

方法二: 超声提取法

将样品剪碎或经液氮冷冻后, 用粉碎机粉碎成 1mm 的颗粒。按照以下步骤进行处理:

- 1) 称取样品 0.5g±0.001g 左右, 加入 55mL 甲苯, 超声提取 30min, 并定容至 5mL;
- 2) 去 100μL 提取液, 用乙腈定容至 1mL;
- 3) 用 0.45μm 有机滤膜过滤, 备用;

2.3.3 色谱条件

色谱柱：多溴联苯及多溴二苯醚检测专用柱
5 μ m 4.6 $\times$ 200mm
流动相：A:水, B:乙腈(梯度洗脱)
流量：1.0mL/min
检测波长：244nm
进样体积：20 μ L
柱温：35 $^{\circ}$ C

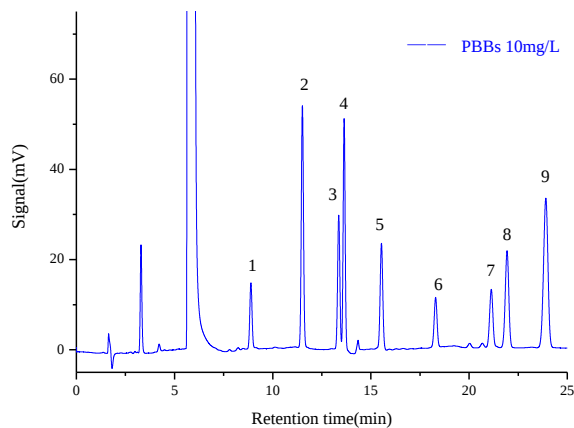
表 2-6 梯度表

时间 (min)	B (%)	A (%)
0	70	30
0.5	70	30
8	90	10
16	100	0
22	100	0
24	70	30

2.4 实验结果

2.4.1 标准品分析谱图

● PBBs 标准谱图



1. 2-溴联苯; 2. 2,5-二溴联苯; 3. 2,4,6-三溴联苯;
4. 2,2',5,5'-四溴联苯; 5. 2,2',4,5',6-五溴联苯;
6. 2,2',4,4',6,6'-六溴联苯; 7,8. 八、九溴联苯混合物;
9. 十溴联苯

图 2-1 多溴联苯的标准品分析谱图

● PBDEs 标准谱图

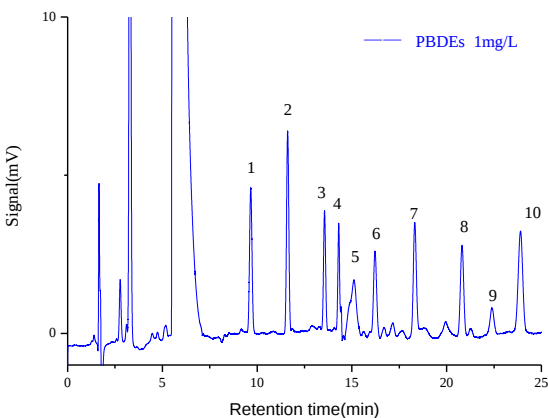
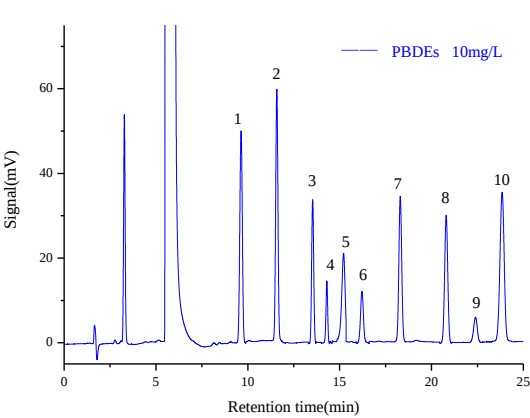


图 2-2 多溴二苯醚标准品分析谱图

1. 4-溴二苯醚; 2. 4,4'-二溴二苯醚; 3. 3,3',4-三溴二苯醚; 4. 3,3',4,4'-四溴二苯醚; 5. 2,2',3,4,4'-五溴二苯醚; 6. 2,2',3,3',4,4'-六
溴二苯醚; 7. 2,3,3',4,4',5,6-七溴二苯醚; 8. 2,3,3',4,4',5,5',6-八溴二苯醚; 9. 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-九溴二苯醚; 10. 十溴联苯醚

2.4.2 实际样品分析谱图

取某厂家生产的电线样品，按照2.3中所述方法进行前处理及分析，所得谱图如下所示：

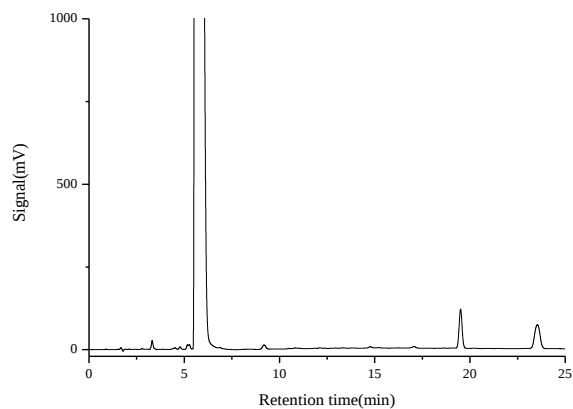


图 2-3 电线样品多溴二苯分析谱图

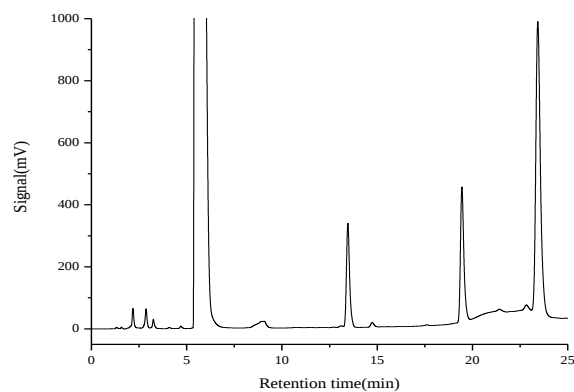


图 2-4 电线样品多溴二苯醚分析谱图

由以上可知，采用本解决方案可以实现对汽车零部件中多溴联苯及多溴二苯醚的检测，具有设备费用低，操作简单，分析速度快等优点。

第3章 多环芳烃的检测

3.1 前言

多环芳烃是指具有两个或两个以上苯的一类有机化合物。多环芳烃是分子中含有两个以上苯环的碳氢化合物，包括萘、蒽、菲、芘等 150 余种化合物，常见的具有致癌作用的多环芳烃多为四到六环的稠环化合物。

多环芳烃是强致癌物质。多环芳烃是最早发现且为数最多的一类化学致癌物，近年来，各国的癌症的发病率和死亡率都显著上升，事实表明多环芳烃是导致癌症发病率上升的重要原因。在已知的 500 多种致癌物中，有 200 多种多环芳烃有关。苯并(a)芘是致突变性最强的环境化学致癌物，对人体有长期毒性、致畸性。

汽车内有多种物质可能向车内释放多环芳烃，如汽车的配件(坐垫、座椅套)、车内饰(门内护板)以及生产车时使用的油漆、稀释剂、粘合用的胶水，甚至一些劣质的香水、空气净化剂等，都可能含有多环芳烃。全国汽车标准委员会 2019 年 5 月 13 日公布了《汽车材料中多环芳烃的检测》(征求意见稿)，该标准是新制定的行业标准，将作为 GB30512《汽车禁用物质要求》的修订版配合标准实施，预计 2020 年开始执行。

表 3-1 《汽车材料中多环芳烃的检测》(征求意见稿)中规定的限值

序号	化合物名称	检测限/(mg/kg)	序号	化合物名称	检测限/(mg/kg)
1	萘	0.02	10	蒽	0.05
2	苊烯	0.02	11	苯并[b]荧蒽	0.05
3	苊	0.02	12	苯并[k]荧蒽	0.05
4	芴	0.02	13	苯并[j]荧蒽	0.05
5	菲	0.02	14	苯并[a]芘	0.05
6	蒽	0.02	15	苯并[e]芘	0.05
7	荧蒽	0.02	16	苝并[g, h, i]芘	0.05
8	芘	0.02	17	二苯并[a, h]蒽	0.05
9	苯并[a]蒽	0.02	18	苯并[g, h, i]芘(二苯并[a, h]蒽)	0.05

依利特公司，参考《汽车材料中多环芳烃的检测》(征求意见稿)及 HJ784-2016《土壤和沉积物多环芳烃的测定 高效液相色谱法》，提出了多环芳烃检测高效液相色谱法的全套解决方案。相关人员可参考本实验中的方法，进行多环芳烃的检测。

3.2 仪器设备与试剂

表3-2 EClassical 3100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	UV3100紫外-可见检测器	1台
2	P3100高压恒流泵	2台
3	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
4	ZJ-1阀支架	1个
5	色谱数据工作站	1套
6	TD-1-15梯度混合器	1个
7	TP3100溶剂托盘	1台
8	EClassical3100系统工具包	1套
9	Supersil ODS2 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm色谱柱	1支
10	500mL溶剂瓶（无色）	2支
11	S3100自动进样器(选配)	1台
12	O3100色谱柱恒温箱（选配）	1台
13	DG3100在线脱气机(选配)	1台

表3-3 iChrom 5100型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	D5101紫外-可见检测器	1台
2	P5102高压恒流泵	1台
3	O5100色谱柱恒温箱	1台
4	Rheodyne 7725i高压六通进样阀	1个
5	VB5101阀支架	1个
6	色谱数据工作站	1套
7	M5101系统组织器	1台
8	Supersil ODS2 5 μ m 4.6 $\times$ 250mm色谱柱	1支
9	5100系统工具包	1套
10	500mL溶剂瓶（无色）	2支
11	S5101自动进样器(选配)	1台
12	M5102系统组织器(选配)	1台

表3-4 主要化学试剂、标准品清单

序号	试剂	纯度
1	乙腈	色谱纯
2	正己烷	色谱纯
3	丙酮	色谱纯
4	二氯甲烷	色谱纯
5	氮气	99.99%
6	去离子水	18.2M Ω
7	多环芳烃标准品	国家标准物质网
8	十氟联苯	百灵威

表3-5 主要样品前处理设备

序号	名称	规格型号	备注
1	溶剂过滤器	1000mL	流动相过滤
2	隔膜真空泵	0.08MPa, 160W	流动相过滤
3	密闭微波萃取仪		样品提取
4	固相萃取装置		样品净化
5	硅胶固相萃取柱		样品净化
6	分析天平	精确至0.1mg	样品称量
7	超声清洗器	3L, 60KHz, 120W	流动相脱气
8	氮吹仪		样品浓缩
9	涡旋混合器		混合

实验过程中其它玻璃器皿还包括容量瓶(10mL)、移液枪(0~1000 μ L, 0~5000 μ L)、移液枪枪头(1mL, 5mL)、一次性 PVC 手套、一次性口罩、滤膜等若干。

3.3 实验方法

3.3.1 标准溶液配制

16 种多环芳烃标准储备液(20 µg/mL): 准确移取 1mL 至 10mL 容量瓶中, 用乙腈定容至刻度。

16 种多环芳烃标准工作液: 用乙腈配制浓度分别为 0.1 µg/mL、0.5 µg/mL、1.0 µg/mL、5.0 µg/mL、10 µg/mL 的标准工作液。

16 种多环芳烃和十氟联苯工作液 (若不需十氟联苯做内标, 此步骤可省略): 用乙腈配制浓度为 5.0 µg/mL 的 16 种多环芳烃和 2.0 µg/mL 十氟联苯工作液。

3.3.2 样品前处理

● 样品制备与提取:

- 1) 将样品破碎成 1cm×1cm 的颗粒, 用液氮冷冻后, 用粉碎机粉碎成 1mm 的颗粒;
- 2) 准确称取 1g 粉碎后的样品, 精确至 0.0001g, 放入萃取罐中, 加入 15mL 正己烷+丙酮 (1:1) 溶液, 至于微波消解仪中, 升温至 100℃, 保持 15min;
- 3) 冷却至室温后, 将萃取液完全转移至具塞试管中, 用 5mL 正己烷+丙酮 (1:1) 溶液分两次洗涤萃取罐, 合并以上溶液;
- 4) 氮吹至近干, 加入 2mL 正己烷, 震荡溶解。

● 塑料样品净化:

- 1) 往提取溶液中加入 5mL 正己烷, 溶液若有沉淀, 静置后, 转出上清液, 沉淀用 5mL 正己烷溶液分两次洗涤, 合并上清液;
- 2) 上清液用氮吹浓缩至近干, 加 2mL 正己烷, 震荡溶液, 过用正己烷活化后的固相萃取柱, 流速 0.5 滴/s, 用 5mL 正己烷淋洗, 弃去淋洗液;
- 3) 用 5mL 正己烷+二氯甲烷 (3:2) 溶液洗脱, 洗脱液氮吹至干;
- 4) 用乙腈溶解并定容至 10mL, 备用。

● 橡胶样品净化:

- 1) 将提取液过用正己烷活化后的固相萃取柱, 流速 0.5 滴/s, 用 5mL 正己烷淋洗, 弃去淋洗液;
- 2) 用 5mL 正己烷+二氯甲烷 (3:2) 溶液洗脱, 洗脱液氮吹至干;
- 3) 用乙腈溶解并定容至 10mL, 备用。

3.3.3 色谱条件

流动相:

A: 乙腈, B: 水

色谱柱: Supersil ODS2 5 µm 4.6×250mm

流速: 1.0 mL/min

波长: 220nm

进样量: 10 µL

温度: 30℃

表 3-6 梯度表

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	70	30
16	70	30
40	100	0
45	100	0

3.4 实验结果

3.4.1 不同温度分离色谱图

进样分析浓度为 5μg/mL 的 16 种多环芳烃和 2μg/mL 十氟联苯工作液，使用 3.3 中的色谱条件，实验温度分别为 25℃、30℃、35℃、40℃，结果如下图所示。

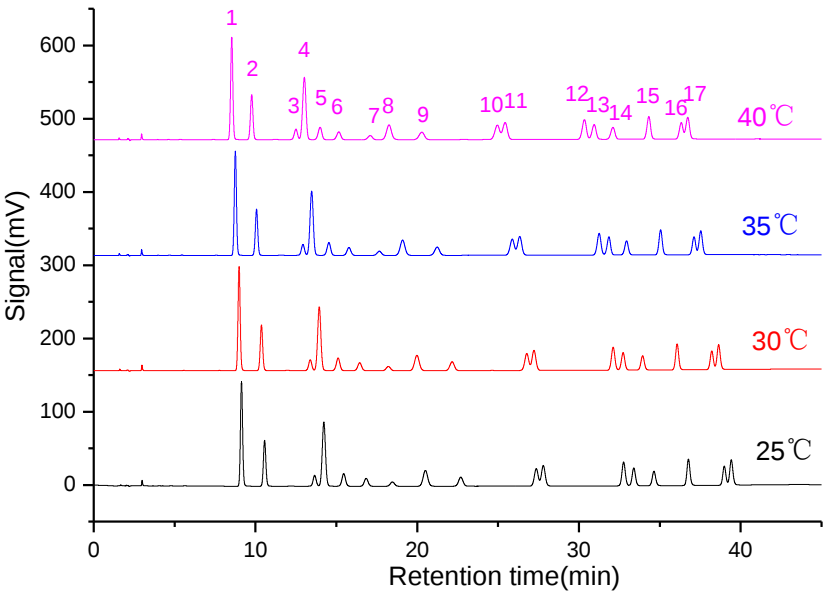


图 3-1 16 种多环芳烃不同温度的标准品叠加谱图

表3-7 不同温度下，16种多环芳烃的分离度

峰号	25℃	30℃	35℃	40℃
1	-	-	-	-
2	5.36	5.18	4.95	4.50
3	9.55	9.31	8.66	8.20
4	1.54	1.50	1.47	1.36
5	3.12	2.94	2.46	2.37
6	3.24	3.08	2.79	2.58
7	3.48	3.74	3.65	3.94
8	3.96	3.37	2.87	2.13
9	4.20	4.05	3.78	3.38
10	9.69	9.25	8.36	7.51
11	0.96	0.95	0.89	0.81
12	11.84	11.31	10.38	9.30
13	1.62	1.54	1.41	1.25
14	3.22	3.04	2.76	2.43
15	5.75	5.67	5.34	4.96
16	6.27	5.94	5.34	4.63
17	1.20	1.15	1.04	0.90

从以上结果可知，随着测试温度的增加，10 号峰和 11 号峰，16 号峰和 17 号峰分离度越来越小，本方案选用 30℃为测试温度。

3.4.2 典型分离色谱图

进样分析浓度为 5 μ g/mL 的 16 种多环芳烃和 2 μ g/mL 十氟联苯工作液，使用 3.3 中的色谱条件，结果如下图所示。

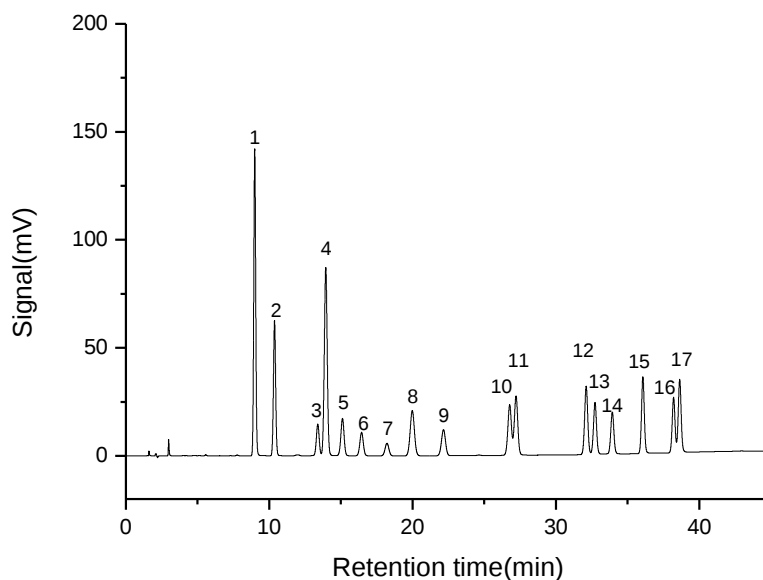


图 3-2 16 种多环芳烃和十氟联苯标准品谱图

表 3-8 色谱参数

峰号	物质	保留时间(min)	峰面积(mV sec)	不对称度	塔板数(N/m)
1	萘	8.97	1355.15	1.07	80900
2	苊烯	10.35	673.25	1.05	84500
3	芴	13.36	204.85	1.04	85500
4	苊	13.91	1256.50	1.02	86600
5	菲	15.07	275.31	0.99	84400
6	蒽	16.40	185.25	1.01	85400
7	十氟联苯	18.18	111.26	1.01	84600
8	荧蒽	19.93	439.11	1.03	83300
9	芘	22.11	241.77	0.98	111500
10	蒾	26.75	406.00	0.85	199800
11	苯并[a]蒽	27.20	476.03	1.08	215400
12	苯并[b]荧蒽	32.11	485.84	1.02	399400
13	苯并[k]荧蒽	32.73	364.46	1.00	432800
14	苯并[a]芘	33.93	299.51	1.03	465300
15	二苯并[a,h]蒽	36.06	490.06	1.05	648300
16	苯并[ghi]芘	38.20	351.88	1.04	699500
17	茚并[1,2,3-cd]芘	38.63	490.21	0.96	677900

从以上结果可知，16 种多环芳烃分析速度快，不对称度好，柱效高，适合于 16 种多环芳烃的分析。

3.4.3 线性与检出限

将 16 种多环芳烃标准工作溶液，按 3.3 中色谱条件进行分析，16 种多环芳烃线性如下表所示。

表 3-9 线性方程

序号	物质	线性方程	线性相关系数 R
1	萘	$y = 281.6206 x + 15.7570$	0.9996
2	苊烯	$y = 120.7334 x + 0.6349$	0.9999
3	芴	$y = 43.2520 x - 0.6870$	0.9999
4	苊	$y = 228.1127 x + 0.8840$	0.9999
5	菲	$y = 56.5733 x - 0.7881$	0.9999
6	蒽	$y = 35.6102 x - 0.1249$	0.9999
7	荧蒽	$y = 85.3123 x - 2.0134$	0.9999
8	芘	$y = 42.2268 x + 2.9613$	0.9997
9	屈	$y = 79.6380 x - 0.9765$	0.9999
10	苯并[a]蒽	$y = 91.5498 x - 1.0735$	0.9999
11	苯并[b]荧蒽	$y = 93.3950 x - 0.7355$	0.9999
12	苯并[k]荧蒽	$y = 69.6101 x - 0.0072$	0.9999
13	苯并[a]芘	$y = 57.6978 x - 2.4769$	0.9998
14	二苯并[a,h]蒽	$y = 96.4391 x - 0.1052$	0.9999
15	苯并[ghi]芘	$y = 68.3753 x - 0.9814$	0.9999
16	茚并[1,2,3-cd]芘	$y = 94.6664 x - 0.5850$	0.9999

从表 3-9 可知，16 种多环芳烃浓度在 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 到 10 $\mu\text{g/mL}$ 线性范围内线性相关系数大于 0.999。

以 3 倍信噪比对应的浓度换算为仪器的检出限，以 10 倍信噪比对应的浓度为仪器的定量限。计算 16 种多环芳烃的检出限，并推出 16 种多环芳烃的方法检出限结果如下表所示。

表3-10 检出限对比

序号	物质	方法检出限 ($\mu\text{g/mL}$)
1	萘	0.001
2	苊烯	0.004
3	芴	0.015
4	苊	0.003
5	菲	0.013
6	蒽	0.022
7	荧蒽	0.011
8	芘	0.021
9	屈	0.010
10	苯并[a]蒽	0.009
11	苯并[b]荧蒽	0.008
12	苯并[k]荧蒽	0.010
13	苯并[a]芘	0.012
14	二苯并[a,h]蒽	0.007
15	苯并[ghi]芘	0.009
16	茚并[1,2,3-cd] 芘	0.007

从以上结果可知，本系统对多环芳烃检测具有分析速度快，线性好，灵敏度高等优点，满足汽车零部件及配件中多环芳烃的检测要求。

第4章 甲醛的检测

4.1 前言

甲醛是一种工业用途广泛的物质，汽车内饰、皮质座椅上都可能存在甲醛残留。甲醛的主要危害表现为对皮肤粘膜的刺激作用，当甲醛达到一定浓度时，人就有不适感，可引起眼红、眼痒、咽喉不适或疼痛、声音嘶哑、喷嚏、胸闷、气喘、皮炎等，是众多疾病的主要诱因。

以下标准对甲醛检测方法进行了规范，以尽量减少甲醛的污染：

表 4-1 甲醛限量及检测标准

序号	标准	备注
1	GB/T 27630-2011 《乘用车内空气质量评价指南》	甲醛 0.1mg/m ³ 、乙醛 0.05mg/m ³ 、丙烯醛0.05mg/m ³
2	GB/T 19941.2-2019 皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第2部分：分光光度计法	UV2030/2050
3	GB/T 19941.1-2019 皮革和毛皮 甲醛含量的测定 第1部分：高效液相色谱法	HPLC方法，总量限制
4	GB/T 2912.3-2009 纺织品 甲醛的测定 第3部分：高效液相色谱法	2020-7-1替代GB 18352.5-2013

依利特仪器参考以上标准，对皮革、毛皮中甲醛含量进行了检测，并整理了甲醛检测解决方案，供相关人员参考。

4.2 仪器设备与试剂

表 4-2 Agress 1100 型高效液相色谱系统配置清单

序号	名称	数量
1	P1100 高压恒流输液泵	1 台
2	D1100 型紫外可变波长检测器	1 台
3	Rheodyne 7725i 高压六通进样阀	1 个
4	VB1100 阀支架	1 个
5	SinoPak C18 5 μ m 4.6 $\times$ 150mm 色谱柱	1 支
6	Elitapex 色谱数据工作站光盘（不含打印机、计算机）	1 套
7	Agress 1100 系统工具包	1 套
8	ST1100 溶剂瓶托盘	1 台
9	500mL 溶剂瓶（无色）	1 支
10	O1100 色谱柱温箱	1 台

表 4-3 主要前处理设备

序号	仪器设备名称	规格
1	玻璃纤维过滤器	70-100mm
2	水浴振荡器	加热同时震荡
3	温度计	20℃-50℃，精确至 0.1℃
4	聚酰胺过滤膜	0.45 μ m
5	分析天平	0.1mg

表 4-4 主要试剂

序号	试剂名称	备注
1	十二烷基磺酸钠	分析纯
2	二硝基苯肼（DNPH）	
3	浓磷酸	分析纯
4	乙腈	色谱纯
5	水	超纯水
6	甲醛溶液	约 37%（质量浓度）

除以上设备外，实验中还需要容量瓶（500mL、1000mL）、具塞三角烧瓶（250mL）、移液枪、量筒、一次性橡胶手套，口罩等。

4.3 实验方法

4.3.1 溶液配制及样品前处理

● 标准溶液配制

将 5.0mL 甲醛溶液移入装有 100mL 蒸馏水的 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，该溶液为甲醛原液。

将 0.5mL 已准确知道含量的甲醛原液移入装有 100mL 蒸馏水的 500mL 容量瓶中，震荡摇匀，用蒸馏水稀释至刻度，该溶液为甲醛标准溶液。

● 样品萃取

精确称取试样 2g（精确至 0.0001g），置于 100mL 具塞锥形瓶中，加入 50mL 已预热至 40℃ 的十二烷基磺酸钠溶液，盖紧塞子，在 40±0.5℃ 水浴中轻轻振荡烧瓶 60±2min，温热的萃取液立即通过真空玻璃纤维过滤器过滤到锥形瓶中，密闭在锥形瓶中的滤液冷却至室温，待衍生。

● 二硝基苯肼（DNPH）衍生

准确移取 4mL 乙腈，5mL 过滤后的萃取液、0.5mL 二硝基苯肼与 10mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，用手充分摇匀，放置 60min（最多不能超过 180min），衍生后样品用 0.45μm 滤膜过滤，10μL 进样分析。

4.4 实验结果

按照 4.3 中实验方法，对甲醛标准溶液进行测定，结果如下：

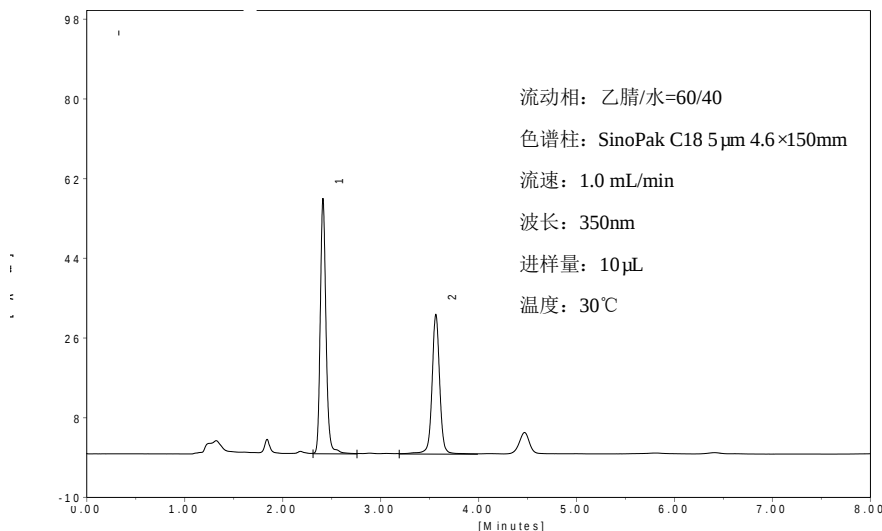


图 4-1 甲醛标准品谱图

表 4-5 色谱参数

峰号	组分名	保留时间(min)	峰面积(mV *sec)	拖尾因子
1	2,4-二硝基苯肼	2.41	232	1.17
2	甲醛	3.56	169	1.02

大连公司

公司地址：高新园区七贤岭学子街 2-2 号
公司电话：0411-84753333(总机)-转销售部
公司传真：0411-84732323
客服电话：400-66-35483
公司网址：<http://www.eliteHPLC.com>



苏州公司

苏州工业园区金鸡湖大道 99 号苏州纳米城西北区 14 栋 501
电话：0512-67997572

北京办事处

地址：北京市朝阳区汤立路 201 号东亚奥北中心南区 4 号楼 2 单元 2307 室
电话：13624984285

济南办事处

地址：山东省济南市历下区奥体西路 1222 号力高国际 10 楼 1-1816 室
电话：18842689516

上海办事处

地址：徐汇区梅陇路 130 号华东理工大学实验四楼 204 室
电话：15140566435

武汉办事处

地址：武汉市洪山区鸿桂苑东区 1 栋 1 单元 2501
电话：18842683216

南京办事处

地址：江苏省南京市建邺区云锦路 45 号万达东坊 14 幢 608 室
电话：13951643881

厦门办事处

地址：厦门市集美区鱼福三里 383 号 127 单元
电话：18842685196

西安办事处

地址：陕西省西安市西稍门十字西南角柠檬宫舍 11505 室
电话：18842681836

广州办事处

地址：广州市白云区东兴二街 3 号擎山苑 C2 栋 1404 房
电话：18842683616

成都办事处

地址：成都武侯区九兴大道 6 号高发大厦 A 座 610
电话：18842681865

本应用中信息仅供参考，提供数据除注明外为本公司特定条件下的实验数据。