

· 专论与综述 ·

# 室内空气中甲醛的测定方法

胡冠九, 尹卫萍

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘 要: 介绍了室内空气中甲醛的危害和主要来源, 综述了甲醛的测定方法: 分光光度法、色谱法、光学法、传感器法和极谱法。

关键词: 室内空气; 甲醛; 测定方法

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2002)06-0012-02

## Determination Method of Formaldehyde in Interior Air

HU Guan-jiu, YIN Wei-ping

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: The hazard and source of formaldehyde in interior air was discussed. It introduced the determination methods, such as spectrophotometric method, chromatography, optical analysis, detector method and polarographic method.

Key words: Interior air; Formaldehyde; Determination method

甲醛(HCHO)是一种无色易溶的刺激性气体, 在室内空气中质量浓度为  $0.1 \text{ mg/m}^3$  时有异味和不适感;  $0.5 \text{ mg/m}^3$  时可刺激眼睛引起流泪;  $0.6 \text{ mg/m}^3$  时引起咽喉不适或疼痛; 浓度再高可引起恶心、呕吐、咳嗽、胸闷、气喘甚至肺气肿;  $30 \text{ mg/m}^3$  时可当即导致死亡。

### 1 室内空气中甲醛的来源

室内空气中的甲醛主要来源于人造板材和木工用的粘合剂, 其浓度高低与室内温度、相对湿度、室内材料的装载度(即每立方米室内空间甲醛散发材料的表面积)以及室内换气数(即室内空气流量)有关。甲醛的释放时间和所处环境如温度、湿度、气压、风力、深度、密闭性、密度、外加力等密切相关, 为二三十天到数年。

### 2 室内空气中甲醛的测定方法

#### 2.1 分光光度法

##### 2.1.1 酚试剂分光光度法<sup>[1]</sup>

空气中的甲醛与酚试剂(MTBH)反应生成嗪, 嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物, 根据颜色的深浅, 比色定量。该方法检出下限为  $0.056 \mu\text{g}$ , 当采样体积为  $10 \text{ L}$  时, 测定浓度范围为  $0.01 \text{ mg/m}^3 \sim 0.15 \text{ mg/m}^3$ 。二氧化硫共存会使测定结果偏低, 可将气样预先通过硫酸锰滤纸过滤器予以排除。

#### 2.1.2 变色酸比色法

甲醛在硫酸溶液中与变色酸作用形成紫色化合物, 可比色定量, 检测限为  $0.1 \text{ mg/L}$ 。大于  $2 \mu\text{g}$  的酚会使测定结果偏低, 乙醛含量大时有干扰<sup>[2]</sup>。

#### 2.1.3 乙酰丙酮比色法

甲醛与乙酰丙酮及氨作用生成黄色 3,5-二乙酰基-1,4-二氢卢剔啶, 根据溶液颜色深浅, 比色测定甲醛含量, 检测限为  $0.25 \text{ mg/L}$ <sup>[2]</sup>。

#### 2.2 色谱法

##### 2.2.1 气相色谱法

###### 2.2.1.1 衍生化法

空气中的甲醛在酸性条件下吸附在涂有 2,4-二硝基苯肼(DNPH)的 6201 担体上, 生成稳定的 2,4-二硝基苯腙, 用二硫化碳洗脱后, 经 OV-1 色谱柱分离, 用氢火焰离子化检测器测定, 检出下限为  $0.2 \text{ mg/L}$  (进样量为  $5 \mu\text{L}$  时)<sup>[1]</sup>。

###### 2.2.1.2 顶空法

将空气采集到装有  $300 \text{ mg}$  氧化铝的吸附管中, 然后将吸附剂转移到  $200 \text{ mL}$  样品瓶中, 加入  $300 \text{ mg}$  苯甲酸作为脱附剂, 将瓶密封后置于  $87^\circ\text{C}$  恒温水浴中加热, 待达到气-液平衡后取气相进样。

收稿日期: 2002-08-12; 修订日期: 2002-10-30

作者简介: 胡冠九(1969—), 女, 江苏连云港人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测与管理工。

## 2.2.2 液相色谱法

### 2.2.2.1 美国 EPA TO - 5 方法<sup>[3]</sup>

空气中的甲醛和其他醛、酮经含 DNPH、盐酸和异辛烷的溶液吸收,生成稳定的 2,4 - 二硝基苯腙,用 V(己烷) : V(二氯甲烷) = 7 : 3 混合液提取异辛烷层,提取液在氮气保护下蒸发近干时再用甲醇溶解,用带紫外检测器的反相高效液相色谱(HPLC)测定,测定波长为 370 nm。该方法的相对偏差为 15% ~ 20%,回收率高于 75%,检测限为  $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

### 2.2.2.2 美国 EPA TO - 11A 方法<sup>[4]</sup>

空气中的甲醛与其他醛类通过涂有 DNPH 的硅胶小柱时,与 DNPH 反应生成稳定的 2,4 - 二硝基苯腙,经溶剂萃取后以 HPLC 分离,用紫外检测器或二极管阵列检测器检测。采样量为 180 L 时,检测限为  $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。DNPH 硅胶小柱已商品化(如 Waters 公司有售),硅胶粒径为 55 nm ~ 105 nm,一次性使用。

## 2.2.3 离子色谱法

甲醛在氢氧化钠和过氧化氢存在时,于 110 加热 1 h,能完全氧化成甲酸钠,可用抑制电导 - 离子色谱法测定。

## 2.3 光学法

日本的 Nobuo Nakano 和 Kunio Nagashima<sup>[5]</sup> 研制的高灵敏度带式甲醛自动监测仪,利用甲醛和多孔纤维素带反应后颜色发生变化的原理测定甲醛。多孔纤维素带上涂有硅胶作为吸附剂,并经过含硫酸羟胺、甲基黄(为 pH 指示剂,pH 值从 2.9 升至 4.0 时,颜色由红变黄)、甘油和甲醇的处理液浸渍处理。当纤维素带置于含有甲醛的空气中时,带的颜色由黄色变为红色,颜色变换的程度与一定采样时间内、一定流速下的甲醛浓度成正比,可通过测定反射光(555 nm)的强度记录颜色的变化。该纤维素带可测定  $0.11 \text{ mg}/\text{m}^3$  (WTO 标准)的甲醛(采样时间为 30 min,流速为 100 mL/min)。对  $0.1 \text{ mg}/\text{m}^3$  的甲醛平行测定 10 次,响应的相对标准偏差为 3.8%。该监测仪操作简单,测定专一性强,便于携带。

## 2.4 传感器法

### 2.4.1 电化学传感器法

英国 PPM 公司生产的手持式 400 型甲醛测定仪基于电化学传感器的原理,由两个贵金属电极和适量的电解质组成,内置采样系统,传感器产生的

电压与空气中甲醛的浓度成正比,可测定  $0.07 \text{ mg}/\text{m}^3$  的甲醛。该仪器对甲醛测定专一性不强,其他物质如酚、醛类和醇类会干扰测定结果,但操作简单,可用于空气中甲醛的快速半定量测定。

### 2.4.2 生物传感器法

1983 年,Guilbault 将甲醛脱氢酶(FADH)涂覆在压电晶体上研制出甲醛生物传感器,在  $\text{NAD}^+$  和还原谷胱甘肽存在下,甲醛被 FADH 催化氧化成甲酸,造成压电晶体的震荡频率在一定电场下发生变化,从而测定空气中甲醛浓度。该传感器可稳定 10 d,对甲醛测定专一,线性范围为  $13 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 13 \text{ mg}/\text{m}^3$ <sup>[6]</sup>。

1996 年,Harmmerle 等研制出用透析膜隔成两部分的电化学池制成的甲醛生物传感器,利用的酶促反应原理同上,只是 FADH 固定在工作电极上。该传感器可存放较长时间,连续使用 7 h 无活性衰减表现,检测限为  $0.4 \text{ mg}/\text{m}^3$ ,线性响应可达  $8 \text{ mg}/\text{m}^3$ <sup>[7]</sup>。

## 2.5 极谱法

利用甲醛在酸性条件下能被肼还原的特性,用极谱法测定空气中的甲醛。该方法的检测限为 150 ng(测定池中的绝对量),线性工作范围为  $100 \text{ ng} \sim 10 \mu\text{g}$ 。与光度法和 HPLC 法相比,极谱法的优势是可使用标准加入法测定样品,有利于消除基体干扰<sup>[8]</sup>。

### [参考文献]

- [1] GB/T 18204.26 - 2000,公共场所空气中甲醛测定方法[S].
- [2] 杭世平. 空气中有害物质的测定方法[M]. 第 2 版,北京:人民卫生出版社,1984. 331 - 332.
- [3] EPA Method TO - 5, Method for The Determination of Aldehydes and Ketones in Ambient Air Using High Performance Liquid Chromatography,1984[S].
- [4] EPA Method TO - 11A, Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography,1999[S].
- [5] NOBUO NAKANO, KUNIO NAGASHIMA. An automatic monitor of formaldehyde in air by a monitoring tape method[J]. Environ Monit,1999,(1):255 - 258.
- [6] GUIBAULT G G. A biosensor for the determination of formaldehyde in air[J]. Anal Chem,1983,55:1682.
- [7] HARMMERLE M, HALL E A H, CADE N. Biosensors in air monitoring[J]. Biosens Bioelectron,1996,(11):239.
- [8] ALTER E, DONNEVERT G, HERLER N. Determination of formaldehyde in air by polarography[J]. Metrohm Information, 1998,(2):22 - 23. 本栏目责任编辑 姚朝英