

Technical Report

醛类收集及诱导体化管柱的空白值测量方法 (1)

HPLC用试料容器的影响

和光纯药工业株式会社试剂研究所 久保田

日本的恶臭防止法 (环境省)、大气污染防止法 (环境省) 以及致病房屋指导方针 (厚生劳动省) 对甲醛、乙醛等醛类物质在大气及室内空气中的容许浓度、标准测量方法等均有明确的规定。

其中一种测量方法是, 使用浸有 2, 4-二硝基苯肼 (DNPH) 的硅胶管柱对大气或室内空气进行取样后, 采用 HPLC 方法对目标成份进行定量分析。

醛类的测量值为试料收集管柱的实际测量值与各成份空白值的差。为了得到精确的测量值空白值必须足够小并且稳定。

Presep®-C DNPH 以及 Presep®-C DNPH (Short) 是针对上述情况设计、开发的管柱。但是有些时候, 它会受到提取以及 HPLC 测量时所使用的器具或试剂的污染。

本报告关于 HPLC 用试料容器对空白值测量结果的影响进行了探讨。

[实验概要]

1. 实验器具及试剂

(HPLC用试料容器: HPLC自动取样用容器)

玻璃瓶 (3种: 容量分别为400微升、1.3毫升及2.0毫升)

隔板 (3种: 硅/聚四氟乙烯一体型、聚四氟乙烯片、铝片) 隔板支架 (硅制O环: 与聚四氟乙烯片或者铝片一起使用) 聚丙烯螺帽 (其它器具)

玻璃注射器 (容量30毫升)

玻璃巴氏吸管 (容量2毫升)

玻璃量瓶 (容量5毫升)

(试剂)

Presep®-C DNPH

乙腈 (醛类分析用、HPLC用)

2. 实验器具的洗涤及保管方法 甲醇洗涤→浸于乙腈中一晚以上→甲醇洗涤→室内干燥/保管

3. 空白值测量方法 在实验室内, 根据下列步骤将来自 Presep®-C DNPH 的提取液分别注入各种 HPLC 用试料容器中。

- (1) 用注射器量取乙腈 (醛类分析用)。
- (2) 连接一支 Presep®-C DNPH 后, 使提取液直接滴入量瓶中, 总量 5 毫升。
- (3) 使用巴氏吸管将 (2) 中的提取液分别注入 5 个 HPLC 用试料容器中 (试料容器应事先装好 1. 中所述的玻璃瓶及隔板)。
- (4) 按照顺序对 5 个 HPLC 用试料容器进行 HPLC 测量。

HPLC条件

管柱: Wakosil-II 5C18RS, 4.6×250mm

洗提液: CH₃CN/H₂O=60/40 (v/v)

流量: 1.0毫升/min at 40°C 检测:

UV 360nm, 0.005AUFS 注射量: 10

微升

(使用 100% 乙腈 <HPLC 用> 作为自动取样器针头的洗涤液)

[实验结果]

1. 空白值上升或变化的情况

- (1) 准备 5 个未使用过的试料容器以及 5 个洗涤过的试料容器 (均装上容量 1.3 毫升的玻璃瓶及硅/聚四氟乙烯隔板)。向各容器分别注入 1.0 毫升提取液, 然后做三次 HPLC。新品容器及洗涤过的容器的甲醛空白值均显示出上升的趋势。这表明是否洗涤试料容器不会对空白值造成显著影响 (图 1 及图 2)。
- (2) 取 5 个 HPLC 用试料容器, 装上洗涤后的玻璃瓶 (容量 400 微升)、新品 (未洗涤) 聚四氟乙烯片以及硅制 O 环, 分别注入 300 微升提取液, 然后做三次

HPLC。对于 No.1 及 No.3 试料容器, 除了第一次 HPLC 之外, 第二次及第三次的甲醛空白值均上升。测量结束后, No.1 及 No.3 试料容器的 O 环上有提取液附着 (图 3)。

- (3) 向装有洗涤后的玻璃瓶 (容量 400 微升) 及新品 (未洗涤) 聚四氟乙烯片的容器中注入 200 微升与 (2) 相同的提取液, 然后测量空白值 (No.1 试料容器)。No.2 与 No.3 容器的配置方法与 No.1 容器相同。No.2 容器, 浸泡一张聚四氟乙烯片。No.3 容器, 浸泡一个硅制 O 环。放置 30 分钟后做两次 HPLC 测量。结果表明, No.2 容器的甲醛空白值与 No.1 容器相同, 但是 No.3 容器的两个甲醛空白值均高于 No.1 容器。这表明存在由于 O 环造成的污染 (图 4)。

2. 空白值偏差较小的情况

- (1) 在容量 2.0 毫升的洗涤后玻璃瓶中注入 1.0 毫升提取液。使用洗涤后的新品硅/聚四氟乙烯一体型隔板, 注意在隔板与试料液面之间留出充分的空间。从整体上看, 甲醛空白值的偏差较小。但是对于 No.2 试料容器, 第一次测量时的甲醛为 0.040 微克/Cart, 而在第二次及第三次测量时则降到 0.027 微克/Cart, 表现出与其它试料容器基本相同的现象。如果原因在于注入量发生了变化, 则乙醛及丙酮的值也应该显示出同样的变化趋势。但是实际上乙醛及丙酮的值并没有显示出这样的趋势。原因不明 (图 5)。
- (2) 取 5 个容器, 装上洗涤后的玻璃瓶 (容量 1.3 毫升) 及新品铝片, 分别注入 1.0 毫升提取液, 然后做三次 HPLC。结果表明, 各种成份的空白值没有显著的偏差 (图 6)。

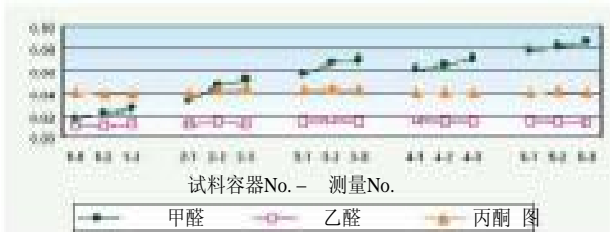
[结论]

根据上述实验结果, 我们认为, 进行醛类及酮类的 DNPH 诱导体分析时所使用的试料容器的材料会对空白值的测量结果造成影响。

- 对于装有硅制隔板及硅制O环的HPLC (1) 使用试料容器,如果隔板及O环与试料溶液发生接触,则可能会导致产生正误差。因此, (2) 在使用HPLC用试料容器应注意下列三项:
- (1) 使隔板与试料液面之间保持足够的空间,避免隔板接触试料液面。
 - (2) 避免长时间放置试料。试料准备好后,应尽快进行测量。
 - (3) 检查其它接触试料溶液的器具,排除这些器具成为污染源的可能性。

希望本次实验的结果有助于醛类测量器具的选用。

在下次报告里,我们将探讨试料配制器具的洗涤方法及保管条件对空白值的影响。



1. 未洗涤容器 (1.3毫升玻璃瓶、硅/聚四氟乙烯隔板)

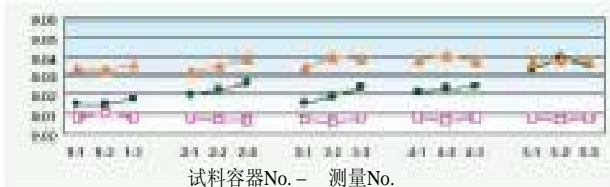


图2. 洗涤后的容器 (1.3毫升玻璃瓶、硅/聚四氟乙烯隔板)

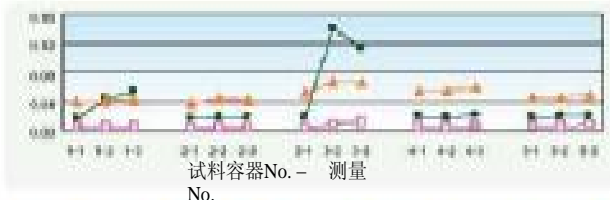


图3. 洗涤后的400毫升玻璃瓶+新品铝片

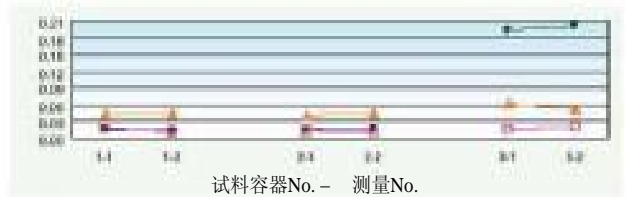


图4. 浸泡聚四氟乙烯片、硅制O环
Z No.1试料容器: 未浸泡聚四氟乙烯片及硅制O环。
Z No.2试料容器: 浸泡聚四氟乙烯片
Z No.3试料容器: 浸泡硅制O环。

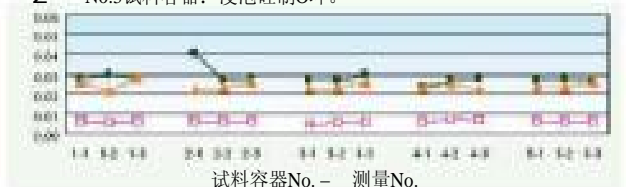


图5. 洗涤后的容器 (2.0毫升玻璃瓶、硅/聚四氟乙烯隔板)

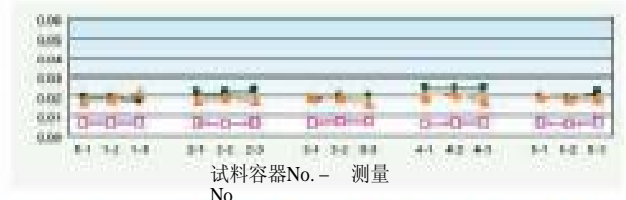
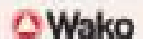


图6. 洗涤后的1.3毫升玻璃瓶+新品铝片

Products



| 编号 | 品名 | 规格 | 容量 |
|-----------|------------------------|--------|-------|
| 291-43951 | (Short) | 试料预处理用 | 20个 |
| 290-34251 | | 试料预处理用 | 20个 |
| 293-40351 | esep®-C Ozone Scrubber | 试料预处理用 | 20个 |
| 017-17743 | | 醛类分析用 | 100毫升 |
| 011-17741 | | | 200毫升 |

| 品名 | 管柱类型 | 记号 |
|---------------------------|--------|--------|
| akopak@Wakosil DNPB- II | 杜邦 | WA I D |
| | Waters | WA I W |
| akopak@Wakosil- II 5C18RS | 杜邦 | TO I D |
| | Waters | TO I W |

| 编号 | 品名 | 规格 | 容量 |
|-----------|---------|-------|----|
| 236-02181 | II 溶解液A | HPLC用 | 1r |
| 233-02191 | II 溶解液B | HPLC用 | 1r |

■ 各种标准液

| 编号 | 品名 | 规格 | 容量 |
|-----------|--|------------------|-------|
| 062-03481 | 甲醛-2,4-二硝基苯肼与Torazon标准液 (甲醛为40微克/毫升in acetonitrile) | 排气(HPLC)分析用 | 2毫升×5 |
| 012-17391 | 2种醛类DNPH混合标准液 (甲醛-DNPH, 乙醛-DNPH. 分别为0.1微克/微升in acetonitrile) | 大气污染物 (HPLC) 测量用 | 2毫升×5 |

除上述之外,尚备有其它各种标准液。请与我们联系。