

# 气质联用法测定脲甲醛缓释肥料中的游离甲醛含量

李代红\*

(中海石油化学股份有限公司, 海南 东方 572600)

**摘要:**建立了气质联用法测定脲甲醛缓释肥料中的游离甲醛含量的方法。利用2,4-二硝基苯肼对样品中的游离甲醛进行衍生化,采用全扫描方式进行气相色谱-质谱检测。在10~500 mg/L范围内,线性方程为 $y = 29\,264x + 18\,642$ ,  $R^2 = 0.995$ ,检出限为0.006 mg/L。该方法简单、准确、有效。

**关键词:**脲甲醛;游离甲醛;2,4-二硝基苯肼;气相色谱-质谱

**中图分类号:**0657.63

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2016)08-0194-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.047

## Determination of free formaldehyde in urea formaldehyde slow release fertilizer by gas chromatography-mass spectrometry

Li Dai-hong\*

(China Blue Chemical Ltd., Dongfang 572600, China)

**Abstract:** Free formaldehyde in urea-formaldehyde slow release fertilizer is determined by GC-MS. 2,4-Dinitrophenylhydrazine is used to derive the free formaldehyde in the sample and full scan mode of GC-MS is applied for the detection. In the range of 10–500 mg/L, the linear equation is  $y = 29\,264x + 18\,642$  with  $R^2$  of 0.995. The detection limit is 0.006 mg/L. This method is simple, accurate and effective.

**Key words:** urea-formaldehyde; free formaldehyde; 2,4-dinitrophenylhydrazine; GC-MS

脲甲醛是尿素与甲醛在一定条件下反应缩合制得的微溶性缓释氮肥,是目前应用较广的缓释肥料之一<sup>[1]</sup>。海洋石油富岛有限公司多年来致力于低醛长效脲甲醛缓释肥研究,在小试、中试的研究基础上建成了工业化放大试验装置,产品质量达到《HG/T 4137—2010 脲醛缓释肥料》行业标准要求。

目前,国内外脲醛缓释肥料标准主要通过总氮、尿素氮、冷水不溶性氮、热水不溶性氮、缓释有效氮以及活性指数等几个指标来评价产品质量<sup>[2]</sup>,对产品中游离甲醛质量分数没有提出要求,也几乎没有关于脲甲醛缓释肥中游离甲醛质量分数检测的文献报道。由于脲甲醛缓释肥的生产原料之一为甲醛水溶液,存在反应不完全而使产品中含有少量游离甲醛的可能性,出于对环境、作物、人体安全的考虑,应该检测并控制脲甲醛缓释肥中游离甲醛的含量。

甲醛测定常用的方法有滴定法<sup>[3-4]</sup>、分光光度法<sup>[5-6]</sup>、色谱法<sup>[6-13]</sup>等。滴定法和分光光度法由于分析介质中存在强酸或强碱,在脲甲醛缓释肥产品分析时会打断低链脲甲醛而产生干扰,稳定性较差。色谱法一般需要柱前衍生,检出限低,灵敏度高。笔者根据样品特点,选用2,4-二硝基苯肼为衍生物,

采用气质联用仪进行定性定量,优化了衍生剂的配制方法和样品前处理过程,建立了一种稳定准确的低含量游离甲醛的分析方法,可作为脲甲醛缓释肥料生产跟踪检查和产品含量测定的参考方法。

## 1 原理

甲醛在酸性条件下能与2,4-二硝基苯肼反应,脱1分子水生成2,4-二硝基苯甲醛腙,采用气质联用仪进行定性定量分析。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

**仪器:**GC7890A/5975C 气相质谱联用仪,色谱柱为HP-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm,美国Agilent公司生产。

**试剂:**甲醛溶液、2,4-二硝基苯肼、无水乙醇,分析纯;蒸馏水。

**甲醛标准储备溶液的配制方法:**精密称取36%~38%甲醛溶液2.8 mL,用蒸馏水稀释定容至1 L,碘量法标定其浓度,待用。

**衍生化试剂(1 g/L DNPH)的配制方法:**称取

2,4-二硝基苯肼 1 g,用无水乙醇溶解定容至 1 L,配制 1 g/L 的 DNPH 衍生化试剂,置于棕色瓶中,待用。

## 2.2 气质联用条件

### 2.2.1 GC 条件

进样口温度:250℃;进样方式及进样量:不分流方式,1  $\mu$ L;载气及流速:He, 2.0 mL/min;柱箱温度:程序升温,初温 80℃ 保持 1 min,以 15℃/min 升温至 240℃,保持 5 min。

### 2.2.2 MS 条件

EI 离子源,电源能量 70 eV,四级杆温度:150℃,离子源温度:230℃,GC-MS 接口温度:280℃,扫描模式:全扫描(30~300 amu)。

## 2.3 样品的预处理

称取 2 g(精确到 0.000 1 g)脲甲醛试样于 100 mL 锥形瓶中,加蒸馏水至 50 mL,放入磁力搅拌溶解 30 min,用中速滤纸干过滤,弃掉初滤液 10 mL。

## 2.4 衍生化反应

准确移取 1.0 mL 游离甲醛提取液(2.3 中所述)和 2 mL 衍生化试剂(2.1 中所述)于 5 mL 比色管中,混合均匀后在室温下避光静置反应 30 min。

# 3 结果与讨论

## 3.1 衍生剂的配制方法优化

2,4-二硝基苯肼溶液的配制方法有:盐酸溶解、硫酸溶解、高氯酸溶解、甲醇溶解、乙醇溶解、乙腈溶解。分别考察以上配制方法对分析结果的影响,实验结果表明,上述方法配制的衍生剂反应产物在气质联用仪上均能出峰,但用强酸配制的衍生剂反应后需要萃取分离,用醇和乙腈配制的衍生剂反应后无需分离。考虑到乙醇比甲醇和乙腈更环保、安全和低廉,且对 2,4-二硝基苯肼和 2,4-二硝基苯甲醛的溶解性更好,所以确定用无水乙醇来配制 2,4-二硝基苯肼溶液。该衍生剂溶液 pH 约为 5.5,呈弱酸性,既能引发衍生反应,又不会打断低链脲甲醛产生干扰。用无水乙醇配制的 2,4-二硝基苯肼溶液呈桔红色,随着游离甲醛浓度的升高,反应之后溶液逐渐变成亮黄色。

## 3.2 游离甲醛的提取方法

文献中游离甲醛提取方法有:蒸馏后吸收、超声波提取和磁力搅拌溶解。蒸馏后吸收法装置复杂,操作繁琐,且回收率较低。超声波提取存在打断低链脲甲醛而使分析结果偏高的可能性,故采用磁力搅拌溶解。取 0514 样品,保持其他条件不变,考察磁力搅拌溶解时间对提取效果的影响,如图 1 所示。

由图 1 可以看出,甲醛衍生物的峰面积随着超声波提取时间的增加而增大,超过 30 min 后,峰面积趋于稳定,因此确定磁力搅拌溶解时间为 30 min。

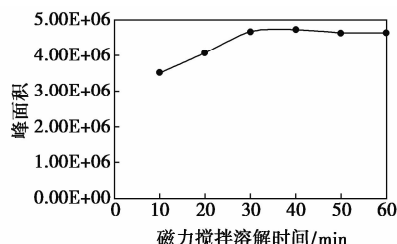


图 1 磁力搅拌溶解时间对衍生物响应值的影响

## 3.3 衍生化条件选择

文献中常用的衍生化条件有:60℃ 超声处理、60℃ 水浴加热和室温下避光静置。分别考察了 3 种方法的衍生效果,结果发现,其他条件相同时,3 种条件下甲醛衍生物的峰面积基本相近,考虑到操作方便和成本,选择衍生化条件为室温下避光静置。

## 3.4 衍生时间的影响

衍生时间对测定结果影响较大。取 0514 样品,保持其他条件不变,考察衍生时间(10、20、30、40、50、60 min)对测定结果的影响,如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着衍生时间的增大,甲醛衍生物的峰面积逐渐增大,30 min 后趋于稳定,故选择衍生时间为 30 min。

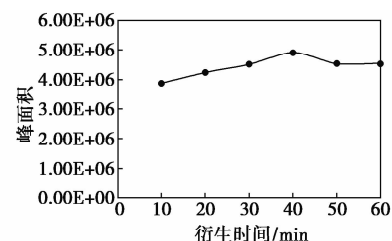


图 2 衍生时间对衍生物响应值的影响

## 3.5 衍生剂用量的影响

衍生剂用量是影响衍生反应的重要因素。衍生剂用量过小会导致甲醛衍生反应不完全;用量过大时,过量衍生物会吸附于色谱柱上,损伤色谱柱。取 0514 样品,保持其他条件不变,考察衍生剂用量分别为 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4 mL 时对测定结果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,衍生化试剂用量在 1.5~4 mL 时,甲醛衍生物的峰面积基

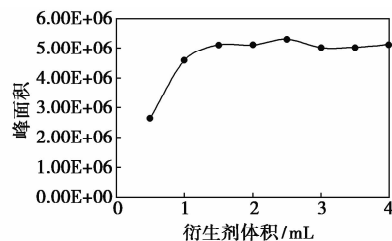


图 3 衍生剂用量对衍生物响应值的影响

本保持稳定,为保证高浓度样品中甲醛的衍生反应完全,选定衍生剂用量为 2 mL。

3.6 方法的线性关系和检出限

精确移取甲醛标准储备液(2.1 中所述)逐级稀释成 0、10、20、50、100、200、500、1 000 mg/L 的系列标准溶液,分别取 1 mL 上述标准液和 2 mL 衍生剂(2.1 中所述)于 5 mL 比色管中,混合均匀后在室温下避光静置反应 30 min。按照 2.2 中所述的气质联用仪条件取 1.0 μL 进行分析,以峰面积对甲醛质量浓度作图,建立回归方程,如图 4 所示。

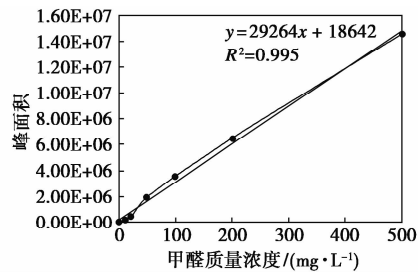


图 4 衍生物响应值与甲醛质量浓度的线性关系

在确定的实验条件下,在甲醛质量浓度为 10 ~ 500 mg/L 范围内,甲醛质量浓度与响应值(峰面积)具有较好的线性关系,线性回归方程为  $y = 29\ 264x + 18\ 642$ ,线性关系系数  $R^2$  为 0.995。按照 3 倍信噪比计算,检出限为 0.006 mg/L。

3.7 抗干扰试验

配制一定浓度的甲醇、乙醇和丙酮进行干扰试验。结果表明,甲醇和乙醇不能发生衍生反应,丙酮衍生物与甲醛衍生物的保留时间及特征离子有所不同,不会影响测定结果。

3.8 重复性试验

取样品 0510,按照 2.3 和 2.4 所述的方法进行样品前处理和衍生化反应,同时做 6 个平行样,按 2.2 所述的气质联用条件各取 1.0 μL 进行分析,计算样品中游离甲醛的质量分数,并计算相对标准偏差  $RSD(\%)$ ,计算结果如表 1 所示。实验结果符合要求,说明该方法重复性良好,精密度较高。

表 1 重复性实验结果

| 序号         | 1     | 2     | 3     | 4        |
|------------|-------|-------|-------|----------|
| 游离甲醛质量分数/% | 0.118 | 0.125 | 0.122 | 0.120    |
| 序号         | 5     | 6     | 平均    | $RSD/\%$ |
| 游离甲醛质量分数/% | 0.119 | 0.122 | 0.121 | 2.42     |

3.9 回收率实验

取样品 0510,称取 9 份于 100 mL 锥形瓶中,每份 2 g(精确到 0.000 1 g),每 3 份为 1 组,第 1 组加

入 10 mg/L 甲醛标准溶液 10 mL,第 2 组加入 50 mg/L 甲醛标准溶液 10 mL,第 3 组加入 100 mg/L 甲醛标准溶液 10 mL,加蒸馏水至 50 mL,放入磁力搅拌器中溶解 30 min,用中速滤纸干过滤,弃掉初滤液 10 mL,既得加标溶液。按照 2.4 所述的方法进行加标溶液衍生化反应,并按 2.2 所述的气质联用条件进行分析,回收率如表 2 所示。实验结果符合要求,说明该方法准确度较高。

表 2 回收率实验结果

| 序号    | 1      | 2     | 3     | 4      | 5        | 6     |
|-------|--------|-------|-------|--------|----------|-------|
| 回收率/% | 101.08 | 98.49 | 99.07 | 101.37 | 100.91   | 99.07 |
| 序号    | 7      | 8     | 9     | 平均     | $RSD/\%$ |       |
| 回收率/% | 101.20 | 99.97 | 99.58 | 100.08 | 1.026    |       |

4 结论

建立了气质联用法测定脲甲醛缓释肥料中的游离甲醛含量的方法,该方法稳定性较好,定性定量准确,重复性好,检测水平达到 ppm 级,对脲甲醛缓释肥料工业生产过程控制以及产品质量控制具有一定的指导意义。

参考文献

[1] 曲均峰,赵福军,陈杰,等.脲醛缓释肥质量测定及其在香蕉上的应用研究[J].现代化工,2012,32(4):113-116.  
[2] 中华人民共和国工业和信息化部. HG/T 4137—2010 脲醛缓释肥料[S].  
[3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 9009—2011 工业用甲醛溶液[S]. 北京:中国标准出版社,2012.  
[4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 5543—2006 树脂整合剂 总甲醛含量、游离甲醛含量和羟甲基甲醛含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2006.  
[5] 国家环境保护局. GB/T 15516—1995 空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法[S].  
[6] 中华人民共和国农业部. SC/T 3025—2006 水产品中甲醛的测定[S].  
[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 1547—2011 进出口食品中甲醛的测定 液相色谱法[S].  
[8] 陈玲,陈皓,仇雁翎. 高分子复合材料中残余甲醛的萃取及高效液相色谱分析[J]. 色谱,2001,19(5):467-469.  
[9] 隋雪燕,李雪梅,张宗雁,等. 纺织品中游离甲醛的气相色谱分析[J]. 分析化学,2002,30(11):1333-1336.  
[10] 黄惠玲,何莺,王玉健,等. 气相色谱法测定食品包装材料中微量甲醛[J]. 分析试验室,2009,28:203-205.  
[11] 黄晓兰,黄芳,林晓珊,等. 气相色谱-质谱法测定食品中的甲醛[J]. 分析化学,2004,32(12):1617-1620.  
[12] 崔庆新. 脲醛树脂中游离甲醛气相色谱的分析[J]. 中国胶粘剂,2005,14(7):15-17.  
[13] 陈军,张燕. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定纤维制品中游离甲醛[J]. 分析科学学报,2006,22(6):693-696. ■