

高通量全自动检测技术在空气中甲醛含量测定的应用研究

杨晓灵^a, 黎俊宏^a, 陈志永^b, 靳艺^a

常州市疾病预防控制中心 a. 理化检验科 b. 食品与环境疾病科, 江苏 常州 213001



DOI 10.11836/JEOM24148

摘要:

[背景] 甲醛是一种有毒有害气体, 全自动碘分析仪是一种测量水碘、尿碘的高通量全自动检测仪器, 目前, 其在空气中甲醛含量测定的应用研究尚未见报道。

[目的] 建立一种基于全自动碘分析仪的空气中甲醛含量测定的高通量检测方法。

[方法] 空气中甲醛经采样器采集, 移取 1.0 mL 工作曲线溶液、标准物质溶液以及样品溶液, 上机, 一键启动, 全自动碘分析仪进行全自动测量结果计算。分别对溶液静置时长和仪器工作参数 [检测波长, 样品针下降深度和试剂 2(R₂) 反应时间] 进行优化; 最后进行方法学验证, 其中包括精密度、检出限、定量限和加标回收实验; 用 4 种不同浓度的标准物质样品溶液以及采集的 10 份空气样品进行手工法与高通量全自动检测两种方法做平行比较应用考察。

[结果] 本研究最终优化的条件为: 配制好的溶液静置 2 h 及以上; 仪器工作最优参数为: 检测波长 660 nm, 样品针下降深度 2800, R₂ 反应时间为 900 s。方法学验证, 线性关系为光密度(D)=0.9787×甲醛溶液浓度(C)-0.0364, 相关系数为 1.0000, 检出限和定量限分别是 0.015、0.052 μg·mL⁻¹, 两个不同浓度的标准物质样品溶液日内精密度实验的相对标准偏差(RSD)分别是 1.35%和 1.18%, 日间精密度实验的 RSD 分别为 1.82%和 1.50%。回收率实验测得的回收率在 96.8%~107.4%。4 种不同浓度的标准物质样品溶液以及采集的 10 份空气样品进行可见分光光度计与全自动碘分析仪两种测量方法的平行比较应用考察, 两种方法检测结果相近, 4 种不同浓度的标准物质样品溶液测量结果均在不确定度范围内。

[结论] 本研究建立的空气中甲醛含量测定在全自动碘分析仪的检测方法, 具有溶剂用量小, 全自动高通量等特点, 具有与国标相当的方法灵敏度, 准确度高, 日间日内精密度良好, 回收率在 96%以上, 可为空气中甲醛含量测定提供有力的技术支持。

关键词: 高通量全自动检测技术; 环境空气; 甲醛

Application of high-throughput fully automated air formaldehyde detection technology YANG Xiaoling^a, LI Junhong^a, CHEN Zhiyong^b, JIN Yi^a (a. Physical and Chemical Laboratory b. Food and Environmental Disease Section, Changzhou Center for Disease Control and Prevention, Jiangsu, Changzhou 213001)

Abstract:

[Background] Formaldehyde is a toxic gas. Automatic iodine analyzer is a high-throughput automatic instrument for measuring water and urine iodine, but at present, there is a lack of its application in the determination for air formaldehyde.

[Objective] To develop a high-throughput method for air formaldehyde determination with an automated iodine analyzer.

[Methods] The formaldehyde in the air was collected with an atmospheric sampler, and 1.0 mL of working curve solution, standard solution, and sample solution were loaded to an automated iodine analyzer. Solution resting time and instrumental parameters, including detection wavelength, sample needle depth, and reagent₂ (R₂) reaction time were optimized. Finally, the method was validated by precision, detection and quantification limits, and spiked recovery. Four different concentrations of standard substance solutions and 10 air samples were collected for comparison between manual measurement method and high-throughput fully automated detection method.

基金项目

江苏省第六期“333 高层次人才培养工程”第三层次培养对象 [(2022)3-4-163]; 常州市“十四五”卫生健康高层次人才培养工程-拔尖人才 (2022CZBJ099)

作者简介

杨晓灵 (1986—), 女, 硕士生, 实验师; E-mail: 727944114@qq.com

通信作者

靳艺, E-mail: 1205520109@qq.com

作者中包含编委会成员 无

伦理审批 不需要

利益冲突 无申报

收稿日期 2024-04-14

录用日期 2024-09-12

文章编号 2095-9982(2024)10-1186-05

中图分类号 R12

文献标志码 A

引用

杨晓灵, 黎俊宏, 陈志永, 等. 高通量全自动检测技术在空气中甲醛含量测定的应用研究 [J]. 环境与职业医学, 2024, 41(10): 1186-1190.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.11836/JEOM24148

Funding

This study was funded.

Correspondence to

JIN Yi, E-mail: 1205520109@qq.com

Editorial Board Members' authorship No

Ethics approval Not required

Competing interests None declared

Received 2024-04-14

Accepted 2024-09-12

To cite

YANG Xiaoling, LI Junhong, CHEN Zhiyong, et al. Application of high-throughput fully automated air formaldehyde detection technology [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2024, 41(10): 1186-1190.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.11836/JEOM24148

[Results] The final optimized conditions in this study were: 2 h and above resting time for prepared solution, and the optimal parameters of the instrument work were: detection wavelength at 660 nm, sample needle depth at 2800, and R_2 reaction time at 900 s. Under the optimized conditions the linear equation of the method was optical density(D) = $0.9787 \times$ formaldehyde concentration (C) - 0.0364 and the correlation coefficient was 1.0000. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were $0.015 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and $0.052 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, respectively. The relative standard deviations (RSDs) of the intra-day precision experiments were 1.35% and 1.18% for the two different concentrations of standard sample solutions. The RSDs of the inter-day precision experiments were 1.82% and 1.50%, respectively. The recoveries ranged from 96.8% to 107.4%. The results produced by spectrophotometry and automated detection method in the comparison study were identical, and the measurements of selected four concentrations of standard solutions were within the uncertainty range.

[Conclusion] The method established in this study features small solvent dosage, fully automated high throughput, comparable sensitivity to the national standard method, high accuracy, and inter-day and intra-day precision with a recovery rate above 96%. It can provide strong technical support for the determination of air formaldehyde.

Keywords: high-throughput fully automated detection technology; ambient air; formaldehyde

甲醛又称蚁醛,是一种有毒有害气体,严重威胁着人类的健康^[1-2],为一类致癌物^[3]。空气中甲醛检测的方法通常为分光光度法,主要包括乙酰丙酮分光光度法^[4]、酚试剂分光光度法^[5]和 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole, AHMT)^[6]分光光度法三种方法^[7],酚试剂分光光度法由于其试剂配备简单,检测周期短,灵敏度高,检测限低而广泛应用于空气中的甲醛测定。但此方法全程都需要人工操作,需要操作人员具有较强的专业实验操作能力,在大批量样品需要检测时往往难以应付。

全自动碘分析仪将分光光度法向仪器自动化转化,仪器自动实现消解、冷却、定标、取样、添加试剂、混合、加热反应、检测、清洗、出具报告等全部分析过程,并精确控制反应时间,彻底消除了人为因素带来的误差。具有自动化程度高、操作简便、分析速度快、试剂/样品消耗少、废液排放量低、无需昂贵耗材、间断式反应、适合高通量检测等特点,广泛应用于各基层实验室尿碘^[8-10]、水碘^[9]的检测,现已有研究者将其应用于盐碘^[10-11]的测量。

现有报道对于其他基质甲醛含量测定的方法有气相色谱法(gas chromatography, GC)^[12],气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[13],液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[14],红外光谱法^[15-16],荧光探针^[17]和生物传感器^[18],这些测定方法应用到空气中甲醛的测定需要复杂实验操作和样品前处理以及昂贵的实验仪器,且检测成本较高。全自动检测技术的样品无需处理,但其对空气中甲醛的测定尚未见报道。鉴于此,本研究拟结合全自动碘分析仪-酚试剂分光光度法建立快速批量测定空气中甲醛含量的方法并验证。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂

全自动碘分析仪(Autochem3300,中国长春星锐);可见分光光度计(722G型,中国上海精科);分析天平(XSE205DualRange,美国METTLER TOLEDO);超纯水仪(Milli-Q IQ7000型,德国MERCK);空气采样器(流量 $0\sim 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,中国浙江恒达仪器仪表);U型多孔玻板吸收管(10 mL,中国康玻);容量瓶(50 mL、100 mL,德国Brand);移液器(1000 μL 、5000 μL ,德国Eppendorf);2 mL离心管(Axygen,美国康宁)。

水中甲醛溶液标准物质($100.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$),水质甲醛环境标准物质[标准值: $1.23 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,扩展不确定度($\kappa=2$): $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;标准值: $0.550 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,扩展不确定度($\kappa=2$): $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;坛墨质检科技股份有限公司];水中甲醛标准物质[标准值: $0.305 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,扩展不确定度($\kappa=2$):5%;标准值: $1.97 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,扩展不确定度($\kappa=2$):5%;北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司];酚试剂(GR,德国MERCK);十二水合硫酸铁(III)铵(硫酸高铁铵)(AR,国药集团化学试剂有限公司);盐酸(GR,36%~38%,中国GENERAL-REAGENT),除特殊说明外,其他试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 实验所用试剂的配置 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吸收液原液:称取0.10 g酚试剂于100 mL容量瓶中用水定容至刻度,摇匀待用。吸收液:移取 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吸收液原液5 mL于100 mL容量瓶中用水定容至刻度,摇匀待用。 $10.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铁铵溶液:称取1.0 g硫酸高铁铵于100 mL容量瓶中,用少量 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶解,用水定容至刻度,摇匀待用。

1.2.2 工作曲线的配置 准确量取 $100.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 水中甲醛溶液标准物质和 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吸收液原液各5.0 mL于100 mL容量瓶中,水定容至刻度,获得 $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

的溶液。

分别准确量取 $5.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL 于 50 mL 容量瓶中,各加入 $1.0 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吸收液原液 2.5 mL,水定容至刻度,摇匀,获得 0.0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的工作曲线溶液。

1.2.3 标准物质样品溶液的配制 准确量取标准值为 $1.23 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.550 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 、 $0.305 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $1.97 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准物质溶液; 4.0 mL 和 $1.0 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 吸收液原液 5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,水定容至刻度。临用前吸收液稀释 5 倍备用。

1.2.4 空气样品的采集 将 5 mL 吸收液装入 U 型多孔玻板吸收管,空气采样器以 $0.5 \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量采样,采集 10 L。依据 GB/T 18204.2—2014《公共场所卫生检验方法 第 2 部分:化学污染物》空气中的二氧化硫会造成本法测定结果偏低,当空气中二氧化硫共存时,可将气样通过硫酸锰滤纸过滤器进行采样。

1.2.5 方法比对空气样品的采集 采集常州某高档小区精装房方法比对空气样品 10 份,将 10 mL 吸收液装入 U 型多孔玻板吸收管,空气采样器以 $0.5 \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量采样,采集 20 L。

1.2.6 全自动碘分析仪器工作条件 上样量 1.0 mL,检测波长 660 nm,取样量 $300 \mu\text{L}$,第一种试剂 R_1 为吸收液,取样量 $200 \mu\text{L}$,保持 120 s,第二种试剂 R_2 为 $10.0 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铁铵溶液,取样量 $40 \mu\text{L}$,保持 900 s,标准点设置为 0.0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 和 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,方法使用终点法,曲线类型为线性。

1.2.7 可见分光光度计测定方法 取样品溶液 5.0 mL,加入 $10.0 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸铁铵溶液 0.4 mL,摇匀,静置 15 min。在 630 nm 波长下,722G 型可见分光光度计测定其光密度值。

2 结果

2.1 溶液静置时长以及全自动碘分析仪参数的优化

2.1.1 溶液静置时长选择 本实验考察了 1.2.2 工作曲线配置的 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的工作曲线溶液配置完成后分别放置 0、0.5、1、2、4、6 h 于 630 nm 处测定其光密度(optical density, D)值,取 5 mL 该溶液,其余操作同 1.2.7 可见分光光度计测定方法。配置完成后光密度值 2 h 到达最大值,之后保持不变。新配置的溶液至少放置 2 h 再进行测量,测量结果如图 1。

2.1.2 检测波长的选择 分别取 1.2.2 工作曲线配置的 $0.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的甲醛标准溶液 5 mL,加入 0.4 mL 硫酸铁铵溶液后混匀,静置 15 min,722G 型

可见分光光度计分别在 380、400、420、510、600、660、630、645 nm 波长处比色,记录 $0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的甲醛标准溶液在各波长下的光密度值。其中全自动分析仪 Autochem3300 仪器自带的检测波长有 380、400、420、510、600、660 nm,GB/T 18204.2—2014《公共场所卫生检测方法 第 2 部分:化学污染物》甲醛测定检测波长为 630 nm,GB/T 300.99—2017《工作场所空气有毒物质测定 第 99 部分:甲醛、乙醛和丁醛》甲醛测定检测波长为 645 nm。低本底以及好的光密度差值($D_{0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}} - D_{0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}}$)给检测方法提供必要条件,可提高标准曲线的斜率 [$(D_{0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}} - D_{0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}}) / (0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} - 0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$],从而提高方法的灵敏度,最终自动碘分析仪选择的测定波长为 660 nm,光密度值结果如表 1。

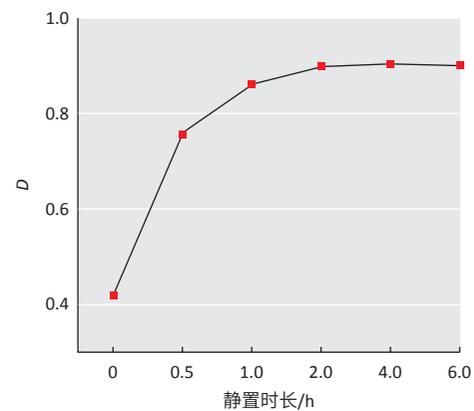


图 1 溶液静置时长的筛选

Figure 1 Selection of solution resting time

表 1 不同检测波长下的光密度比较

Table 1 Comparison of optical density by detection wavelength

光密度	全自动分析仪自带波长/nm						GB/T 18204.2—2014规定波长/nm	GB/T 300.99—2017规定波长/nm
	380	400	420	510	600	660	630	645
$D_{0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}}$	0.315	0.154	0.099	0.030	0.043	0.051	0.051	0.050
$D_{0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}}$	0.368	0.220	0.165	0.120	0.701	0.821	0.857	0.834

2.1.3 样品针下降深度的筛选 全自动碘分析仪自带的是玻璃试管,管体深度约为 10 cm,样品针下降深度默认设置为 4305。为了避免试管清洗不干净带来的样品污染,节约大批量样品带来的玻璃管清洗压力,本实验筛选了不同种类规格的一次性塑料管最终确定了与仪器管架相匹配试管口可悬挂固定的 2 mL 离心管,减去盖子备用,该塑料管管体深度约为 3.7 cm,将测试获得样品针下降深度的参数设为 2800,可以获得良好的样品针取样效果。

2.1.4 其他条件的优化 本实验分别考察了 R_2 即第二种试剂加入后反应时间为 900、1000、1100、1200 s

时对实验结果的影响,结果显示 R_2 反应时间对实验结果无影响,为了节约时间成本,选择 R_2 反应时间为 900 s。

2.2 方法学考察

2.2.1 精密度实验 移取 6 份 1.2.3 标准值为 $1.23 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.550 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准物质样品溶液 1.0 mL,按照 1.2.6 仪器工作条件,上机测定,测定获得 6 份样品测定的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)分别为 1.35%和 1.18%,日内精密度良好。重复操作 3 d,获得 18 份样品的 RSD 分别为 1.82%和 1.50%,日间精密度良好。

2.2.2 线性关系和检出限及定量限 按照 1.2.2 实验步骤配置工作曲线溶液,上机测定,以甲醛溶液浓度 C 为横坐标,光密度值 D 为纵坐标,得线性方程为: $D=0.9787\cdot C-0.0364$,工作曲线的线性范围是 $0\sim 0.5 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,相关系数为 1.0000,线性关系良好。

检出限、定量限的测定:测定 10 次标准空白的光密度值,计算其标准偏差,3 倍标准偏差为检出限,10 倍标准偏差为定量限。最终测得该方法的检出限和定量限分别是 $0.015 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $0.052 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

2.2.3 加标回收实验 本实验设计 100%加标回收,加标量相当于加入 $0.550 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 和 $1.230 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($n=6$),仪器工作条件同 1.2.6 如表 2 所示回收率在 96.8%~107.4%。

表 2 加样回收试验结果
Table 2 Recovery test results

本底值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	测得值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	回收率/%
0.544	0.550	1.110	102.91
	0.550	1.105	102.00
	0.550	1.135	107.45
	0.550	1.115	103.82
	0.550	1.115	103.82
	0.550	1.125	105.64
1.239	1.230	2.430	96.83
	1.230	2.455	98.86
	1.230	2.460	99.27
	1.230	2.440	97.64
	1.230	2.470	100.08
	1.230	2.440	97.64

2.3 标准物质样品以及实际样品的方法比对测量

将 1.2.3 配置的 4 种不同浓度的标准物质样品溶液以及 1.2.5 方法采集的 10 份方法比对空气样品,移取 5.0 mL 1.2.7 可见分光光度计测定方法测量,移取 1.0 mL 1.2.6 全自动碘分析仪工作条件测量,进行两种

测量方法的平行比较应用考察。表 3 中 4 种不同浓度的标准物质样品溶液两种方法的测量结果均在不确定度范围内,具有良好的质控结果,准确度良好,表 4 中 10 个采样点甲醛检出率为 100%,其中 9 个采样点甲醛含量超标 ($>0.07 \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$),两种方法检测结果相近。

表 3 标准物质样品方法比对测量结果
Table 3 The results of standard substance comparison

序号	样品编号	甲醛浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		标准值 \pm 扩展 不确定度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
		可见分光光度计	全自动碘分析仪	
①	BY400160	0.560	0.544	0.550 \pm 0.060
②	BY400160	1.250	1.239	1.23 \pm 0.06
③	BW0635	1.990	1.980	1.97 \pm 0.10
④	BW0635	0.309	0.309	0.305 \pm 0.015

表 4 实际样品方法比对测量结果
Table 4 The results of actual sample comparison

采样点	甲醛溶液浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$		甲醛浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	
	可见分光光度计	全自动碘分析仪	可见分光光度计	全自动碘分析仪
采样点1	0.283	0.283	0.141	0.141
采样点2	0.296	0.290	0.148	0.145
采样点3	0.295	0.292	0.147	0.146
采样点4	0.268	0.260	0.134	0.132
采样点5	0.376	0.373	0.188	0.186
采样点6	0.592	0.588	0.296	0.294
采样点7	0.074	0.100	0.037	0.050
采样点8	0.328	0.307	0.164	0.154
采样点9	0.753	0.744	0.377	0.372
采样点10	1.124	1.156	0.562	0.578

3 讨论

本实验与国标方法结果做对比,结果相近,且标准物质样品在不确定度范围内,国标方法采集的 5 mL 样品溶液在测量中一次使用完毕,无法复测和留存样本,本实验方法上机只需要移取 1.0 mL 样品且每次测量吸取样品量 300 μL ,可实现样品的平行测量,使测量结果更加准确可靠。为空气中甲醛测定提供了一种新的简单快捷准确度和灵敏度好测定方法。

本研究为甲醛在全自动碘分析仪的应用研究,适合大批量样品的全自动化检测,节约了人力物力成本,由于其微型反应,试剂使用量降低至微升级别,符合绿色化学理念,环境更加友好。样品上机后,一键启动,等待仪器自动出结果,因为优选到和仪器配套的一次性 2 mL 离心管既节约了人工清洗劳动力,也规避了因为清洗问题而导致样品的交叉污染。

全自动碘分析仪由于检测波长种类的局限性,导致其应用范围受到限制,实验人员需要不断摸索适合其测定的项目而扩大该仪器的应用范围。

在人工智能、仪器自动化的大背景下,本检测方法的建立可以为测试过程较为复杂,检测难度较大,难以实现高通量检测,或由于实验人员的熟练掌握程度等因素对检测结果影响较大的检测项目,如为空气中的二氧化硫测定提供新的检测思路 and 方向。

参考文献

- [1] KHOSHAKHLAGH AH, MOHAMMADZADEH M, GHOBAKHLOO S, et al. Health risk assessment from inhalation exposure to indoor formaldehyde: a systematic review and meta-analysis[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 471: 134307.
- [2] HAM YH, PAN G, CHAN HW, et al. LC-MS/MS quantitation of formaldehyde-glutathione conjugates as biomarkers of formaldehyde exposure and exposure-induced antioxidants: a new look on an old topic[J]. *Chem Res Toxicol*, 2022, 35(5): 858-866.
- [3] 丁玎, 王昱, 纪晓慧, 等. 工作场所空气中甲醛含量快速检测方法[J]. *中国安全科学学报*, 2023, 33(10): 247-252.
DING D, WANG Y, JI XH, et al. Rapid detection method of formaldehyde content in air of workplace[J]. *China Saf Sci J*, 2023, 33(10): 247-252.
- [4] 章贞阳, 杜希. 乙酰丙酮分光光度法测定工业环境中的甲醛[J]. *化工时刊*, 2023, 37(2): 21-25.
ZHANG ZY, DU X. Determination of formaldehyde in industrial environments by acetylacetone spectrophotometry[J]. *Chem Ind Times*, 2023, 37(2): 21-25.
- [5] 汤辉辉. 酚试剂分光光度法测定室内空气中甲醛的实验及控制技术[J]. *科学技术创新*, 2023(21): 68-71.
TANG HH. Experimental and control techniques for determination of formaldehyde in indoor air by phenol reagent spectrophotometry[J]. *Sci Technol Innovation*, 2023(21): 68-71.
- [6] 张博维, 雷泽众, 陈刚. 两种测定室内空气中甲醛含量的方法比较[J]. *云南化工*, 2022, 49(11): 70-73.
ZHANG BW, LEI ZZ, CHEN G. Comparison of two methods for determination of formaldehyde in indoor air[J]. *Yunnan Chem Technol*, 2022, 49(11): 70-73.
- [7] 戴志英, 郭新颖, 顾心逸. 三种不同方法测定室内空气中甲醛含量的比较[J]. *计量与测试技术*, 2021, 48(11): 56-58.
DAI ZY, GUO XY, GU XY. Comparison of three different methods for determining the formaldehyde content in Indoor Air[J]. *Metrol Meas Tech*, 2021, 48(11): 56-58.
- [8] 代涛娟, 宋康. 全自动碘分析仪测定尿碘方法的验证[J]. *疾病预防控制通报*, 2023, 38(1): 83-84.
DAI TJ, SONG K. Validation of detection method with automatic iodine analyzer for determination of urine iodine[J]. *Bull Dis Control Prev*, 2023, 38(1): 83-84.
- [9] 牛宗红, 范传彩, 张世强. 全自动碘分析仪在水碘检测中的应用[J]. *河南预防医学杂志*, 2021, 32(11): 852-853.
NIU ZH, FAN CC, ZHANG SQ. The application of the full-automatic iodine analyzer in water iodine detection[J]. *Henan J Prev Med*, 2021, 32(11): 852-853.
- [10] 张利明, 辜艳琴, 苏静, 等. 全自动碘分析仪测定尿碘和盐碘的研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2023, 33(2): 147-149.
ZHANG LM, GU YQ, SU J, et al. Study on determination of urinary iodine and salt iodine by automatic iodine analyzer[J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2023, 33(2): 147-149.
- [11] 杨晓灵, 石飞云, 黎俊宏, 等. 全自动碘分析仪测定食用盐中碘的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2022, 58(11): 1352-1354.
YANG XL, SHI FY, LI JH, et al. Determination of iodine in edible salt by automatic iodine analyzer[J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2022, 58(11): 1352-1354.
- [12] TAKEUCHI A, TAKIGAWA T, ABE M, et al. Determination of formaldehyde in urine by headspace gas chromatography[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2007, 79(1): 1-4.
- [13] LOBO FA, SANTOS TM O, VIEIRA KM, et al. Determination of formaldehyde in hair creams by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Drug Test Anal*, 2015, 7(9): 848-852.
- [14] 李开森, 刘峰, 胡仲禹, 等. 吸收液采样-高效液相色谱法测定室内空气中甲醛的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2023, 59(12): 1466-1468.
LI KS, LIU F, HU ZY, et al. Determination of formaldehyde in indoor air by high performance liquid chromatography with absorption solution sampling[J]. *Phys Test Chem Anal Part B: Chem Anal*, 2023, 59(12): 1466-1468.
- [15] 刘钟薇, 陈海枚, 周燕梅, 等. 红外光声光谱法与酚试剂法测量空气中甲醛含量的对比研究[J]. *山东化工*, 2023, 52(17): 138-140.
LIU ZW, CHEN HM, ZHOU YM, et al. Comparative study on the determination of indoor formaldehyde content by infrared photoacoustic spectroscopy and phenol reagent spectrophotometry[J]. *Shandong Chem Ind*, 2023, 52(17): 138-140.
- [16] QUAN W, ZHANG G, LI Y, et al. Upregulation of formaldehyde in parkinson's disease found by a near-infrared lysosome-targeted fluorescent probe[J]. *Anal Chem*, 2023, 95(5): 2925-2931.
- [17] LIN NJ, WU H, PENG J, et al. A ratiometric fluorescent probe for fast detection and bioimaging of formaldehyde[J]. *Org Biomol Chem*, 2023, 21(10): 2167-2171.
- [18] LIPSKEROV FA, SHESHUKOVA EV, KOMAROVA TV. Approaches to formaldehyde measurement: from liquid biological samples to cells and organisms[J]. *Int J Mol Sci*, 2022, 23(12): 6642.

(英文编辑: 汪源; 责任编辑: 赵芸稼, 丁瑾瑜)