

# 直接衍生/高效液相色谱法分析 水基胶中羰基化合物

万小红<sup>1</sup>, 吴名剑<sup>2</sup>, 蒋新宇<sup>1\*</sup>, 戴云辉<sup>2</sup>, 李绍晔<sup>2</sup>

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湖南中烟工业有限责任公司, 湖南 长沙 410007)

**摘要:** 建立了直接衍生/高效液相色谱分析水基胶中8种痕量羰基化合物(甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、丁烯醛、2-丁酮和丁醛)的方法。对影响分析效率的因素进行了考察, 确定最佳衍生条件为: 水基胶样品与2, 4-二硝基苯肼衍生剂在40 °C下反应20 min; 最佳色谱分析条件为: 采用DIONEX Acclaim Explosives E<sub>2</sub>反相柱, 用水和乙腈进行二元梯度洗脱, 流速1.2 mL/min, 色谱柱温度35 °C。8种羰基化合物的线性范围为0.001 1~55.32 mg/L, 相关系数均大于0.999, 方法的检出限为0.066 3~1.691 1 mg/kg, 定量下限为0.221~5.637 mg/kg, 相对标准偏差为4.3%~9.3%, 回收率为62%~100%。该方法简单、灵敏、稳定、定量准确, 能有效地分析水基胶中羰基化合物的含量。

**关键词:** 直接衍生; 溶剂萃取; 高效液相色谱法; 羰基化合物; 水基胶

中图分类号: O657.72; O622.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2011)12-1412-07  
doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2011.12.016

## Analysis of Carbonyl Compounds in Water-based Adhesive by Direct Derivatization and High-performance Liquid Chromatography

WAN Xiao-hong<sup>1</sup>, WU Ming-jian<sup>2</sup>, JIANG Xin-yu<sup>1\*</sup>, DAI Yun-hui<sup>2</sup>, LI Shao-ye<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Hunan Tobacco Industry Co., Ltd., Changsha 410007, China)

**Abstract:** A direct derivatization and high-performance liquid chromatographic method was developed for the trace analysis of 8 carbonyl compounds, e. g. formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, propaldehyde, crotonaldehyde and 2-butanone and butaldehyde in water-based adhesive. The method adopted 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) to directly react with the adhesive sample solution, and the influence factors were investigated and optimized. The best derivatization condition was using the adhesive to react directly with DNPH at 40 °C for 20 min. The optimized chromatographic conditions were as follows: DIONEX Acclaim Explosives E<sub>2</sub> reversed-phase column as separation column, water and acetonitrile as mobile phase by double gradient elution. The flow rate was set at 1.2 mL/min, and the column temperature was set at 35 °C. Under the optimal conditions, the linear ranges of 8 carbonyl compounds were all in 0.001 1 – 55.32 mg/L, with correlation coefficients higher than 0.999. The limits of detection for 8 carbonyl compounds were 0.066 3 – 1.691 1 mg/kg, and the limits of quantitation were 0.221 – 5.637 mg/kg. The relative standard deviations were between 4.3% and 9.3%, and the recoveries were 62% – 100%. The established method was sensitive, simple and accurate, and was practical for the determination of 8 carbonyl compounds in water-based adhesive.

**Key words:** direct derivatization; solvent extraction; high-performance liquid chromatography; carbonyl compounds; water-based adhesive

醛酮类羰基化合物作为水基胶合成常用的单体<sup>[1]</sup>和溶剂<sup>[2]</sup>被人体吸收后能直接或间接地导致多种疾病的产生, 并具有潜在的致癌性<sup>[3]</sup>。在国内外严格控制甲醛指标的形势下, 其它醛酮类化合物作为替代品在水基胶中的使用大大增加, 但这类化合物可使痰增多<sup>[4]</sup>, 诱发老年痴呆症<sup>[5]</sup>和肺部疾病<sup>[6]</sup>

收稿日期: 2011-08-08; 修回日期: 2011-09-05

\* 通讯作者: 蒋新宇, 博士, 副教授, 研究方向: 有机物的色谱分析, Tel: 0731-88830833, E-mail: jiangxinyu@csu.edu.cn

等。因此, 研究有毒羰基类化合物的测定方法和在不影响使用性能的前提下降低其含量具有理论和实际价值。

目前水基胶中有害物质的研究主要集中在苯系物<sup>[7-8]</sup>和邻苯二甲酸酯类<sup>[9]</sup>有毒物质以及溶剂残留<sup>[3]</sup>的分析方面, 而涉及多种羰基化合物同时测定的报道较少。羰基化合物的测定方法有气相色谱法<sup>[10]</sup>、气相色谱质谱联用法(GC-MS)<sup>[11]</sup>、高效液相色谱法(HPLC)<sup>[12-14]</sup>等, 并已广泛应用于多种实际样品的测定。Takami 等<sup>[15]</sup>用一种简便的采样管测定水中低于  $\mu\text{g/L}$  级别的甲醛、乙醛、丙醛和苯甲醛, 得到了较好的分离效果, 为醛酮类化合物的有效鉴定奠定了基础; Josef 等<sup>[16]</sup>评估了固相萃取技术在水溶液中多种脂肪族醛、芳香醛和二醛测定方面的应用; 谢复炜等<sup>[17]</sup>选择 2, 4-二硝基苯肼(DNPH) 作为羰基化合物的衍生化试剂, 研究了高效液相色谱分析卷烟烟气中主要羰基化合物的方法; 王丽苹等<sup>[18]</sup>采用  $\text{C}_{18}$  固相萃取小柱纯化和富集, 毛细管气相色谱法测定了卷烟滤嘴中的多种羰基化合物; Raja 等<sup>[19]</sup>采用直接衍生 GC-MS 快速筛选水样中的神经介质受体, 有效地提高了测定的准确性。但采用直接衍生的前处理方法同时测定水基胶中多种羰基化合物尚未见报道。

本文采用直接衍生前处理法, 用 HPLC 对水基胶中的甲醛、乙醛、丙醛、丙酮、丙烯醛、丁烯醛、2-丁酮和丁醛 8 种羰基类化合物进行分析, 对影响分析结果的因素, 如衍生时间和衍生温度进行了考察, 并与溶剂萃取法中的萃取时间和萃取温度相比较, 优化了色谱分析的流速、柱温、梯度洗脱程序和检测波长。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与药品

高效液相色谱仪(戴安公司), 配有 PDA-400 二极管阵列检测器, P680 泵, ASI-400 自动进样器, TCC-400 柱恒温箱; Sartorius BS124S 型电子天平(感量 0.000 1 g); COS-41B 恒温振荡仪(上海比朗仪器有限公司); 微量取样器(100~1 000  $\mu\text{L}$ , 10~100  $\mu\text{L}$ , 配有一次性聚乙烯移液管, 使用前经校准, 德国普兰德 Transferpette); 高速冷冻离心机(最高转速 20 500 r/min, 配有 10 mL 离心管, 湘仪化工厂); Milli-Q 50 超纯水装置(美国 Millipore 公司); Diamonsil<sup>TM</sup>(钻石)5  $\mu\text{m}$   $\text{C}_{18}$  柱(250 mm  $\times$  4.6 mm), Waters Spherisorb 5  $\mu\text{m}$  ODS<sub>2</sub> 分析柱(4.6 mm  $\times$  150 mm), Nova-Pak  $\text{C}_{18}$  柱(4  $\mu\text{m}$   $\times$  4.6 mm  $\times$  150 mm), DIONEX Acclaim Explosives E<sub>2</sub> 柱(5  $\mu\text{m}$   $\times$  4.6 mm  $\times$  250 mm, 孔径 120 Å)。

2, 4-二硝基苯肼(99%, DNPH, 天津市光复化工研究所); 2, 4-二硝基苯胺: 甲醛-2, 4-二硝基苯胺、乙醛-2, 4-二硝基苯胺、丙烯醛-2, 4-二硝基苯胺、丁烯醛-2, 4-二硝基苯胺、丁醛-2, 4-二硝基苯胺、丙醛-2, 4-二硝基苯胺、丙酮-2, 4-二硝基苯胺、2-丁酮-2, 4-二硝基苯胺(质量浓度为 1.0 g/L, 美国 Accustandard 公司); 甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛、丙酮、丁醛、2-丁酮、丁烯醛(1 g/L, 德国 Merck 公司); 乙腈(色谱纯, 德国 Merck 公司)。

### 1.2 衍生化试剂的配制

准确称取 0.008 0 g DNPH 于 50 mL 烧杯中, 加乙腈溶解后转至 100 mL 棕色容量瓶中, 加 3 mL 磷酸, 用乙腈定容。将 80 mg/L 的 DNPH 衍生化试剂于 10  $^{\circ}\text{C}$  左右储存备用, 有效期为 3 个月。

### 1.3 样品前处理

1.3.1 直接衍生法 称取水基胶 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 锥形瓶中, 准确加入 5.0 mL 乙腈, 将锥形瓶稍微振荡后, 移取 DNPH 衍生试剂于锥形瓶中。具塞后, 置于恒温振荡仪上中速振荡 20 min。移取 10.0 mL 溶液以 10 000 r/min 离心 20 min, 离心后的上层清液过 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜后进行 HPLC 分析。

1.3.2 溶剂萃取法 称取水基胶 0.5 g(精确至 0.000 1 g)于 100 mL 锥形瓶中, 加入 25.0 mL 水。具塞后, 于恒温振荡仪上中速振荡 30 min。移取 10.0 mL 乳液以 10 000 r/min 离心 20 min, 上清液备用。

取 1.0 mL 上清液于 10 mL 容量瓶中, 加入 4.0 mL DNPH 衍生化试剂, 用乙腈定容, 摇匀。室温静置 25 min, 取适量溶液过 0.45  $\mu\text{m}$  有机滤膜, 滤液进行 HPLC 分析。

### 1.4 色谱条件

色谱柱: DIONEX Acclaim Explosives E<sub>2</sub> 柱(5  $\mu\text{m}$   $\times$  4.6 mm  $\times$  250 mm); 进样量: 10  $\mu\text{L}$ ; 检测波

长: 365 nm; 流动相: 水(A) - 乙腈(B), 梯度洗脱: 0~20 min, 50% 乙腈; 20~25 min, 60% 乙腈; 25~30 min, 80% 乙腈; 30~35 min, 90% 乙腈; 流速: 1.2 mL/min; 柱温: 35 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的选择

**2.1.1 色谱柱的选择** 8种苯胺衍生物中, 丙酮胺和丙烯醛胺、2-丁酮胺和丁酮胺2组物质较难分开, 实验考察了 Diamonsil™ (钻石) C<sub>18</sub>柱、Waters Spherisorb ODS<sub>2</sub>柱、Nova-Pak C<sub>18</sub>柱和 DIONEX Acclaim Explosives E<sub>2</sub>柱4种不同型号 C<sub>18</sub>色谱柱的分离效果。发现只有 DIONEX Acclaim Explosives E<sub>2</sub>色谱柱能完全分离8种标准品(见图1), 且分离度大于1.5, 峰形对称性好, 响应最灵敏。其主要原因可能在于该柱子填料的孔径为120 Å, 比一般的 C<sub>18</sub>柱小, 适合小分子组分进入填料孔中。另外, 2号峰乙醛胺和6号峰丁烯醛胺之前均分别有1个很小的峰, 这是由于胺的 Z/E 同分异构体在二级阵列检测器下检测得到的峰, Z式胺异构体相对含量少, 可以忽略。因此, 选用 DIONEX Acclaim Explosives E<sub>2</sub>柱为分析柱。

**2.1.2 梯度洗脱程序的优化** 等度洗脱不能将8种物质完全分离, 且保留较强的组分在等度下不易被洗脱, 影响柱效。因此采用二元梯度洗脱程序, 在逐渐增加乙腈比例条件下, 6、7号峰的分度逐渐增大, 其它物质的分离不受影响, 并能很好地洗脱强保留物质, 减少污染。最佳的梯度洗脱程序如“1.4”所示。

**2.1.3 流速及色谱柱温度的选择** 由于梯度洗脱引起流动相变化, 易造成第6、7、8号峰即丁烯醛胺、2-丁酮胺和丁醛胺出峰处基线不稳, 为保证被分析物出峰时间段不发生基线漂移, 考察了色谱柱温度(10、15、20、25、30、35 °C)对分离效果的影响。由于分配系数与温度存在直接的关系, 温度太低分子间的交换不充分, 同时基线不稳定; 柱温35 °C以上时, 色谱峰出峰阶段基线稳定, 峰形对称性好。考虑到温度过高会造成色谱柱固定相的流失和柱效损失, 因此, 最佳色谱柱温度定为35 °C。在该柱温下, 考察了不同流速(0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3 mL/min)下的分析效果, 如图2所示。当流速小于1.2 mL/min时, 第6、7、8号峰基线加速下滑, 仅在流速大于1.2 mL/min时基线平稳。考虑到流速越大, 压力越大, 因此选择最佳流速为1.2 mL/min。

**2.1.4 吸收波长的选择** 由于苯胺分子式中有多个不饱和键, 存在紫外吸收, 采用二极管阵列检测器, 全波长扫描获得了8种胺的三维色谱图。甲醛胺、乙醛胺、丙酮胺、丙烯醛胺、丙醛胺、丁烯醛胺、2-丁酮胺和丁醛胺的最大吸收波长分别为355.0、365.2、366.9、377.5、365.3、377.8、366.9、365.2 nm。综合比较各波长对8种化合物的紫外吸收值, 选取最佳检测波长为365 nm。

**2.2 衍生时间与萃取时间的优化**

羰基类化合物与2,4-二硝基苯肼溶液衍生化需要一定的时间才能达到反应完全, 同时溶剂萃取法

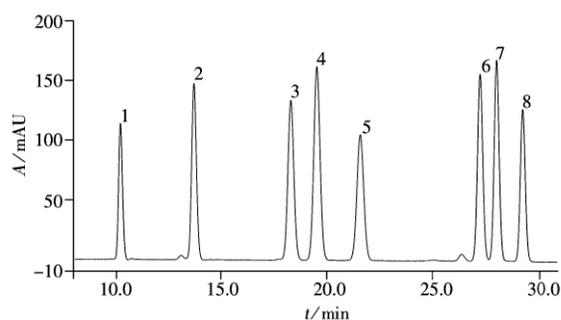


图1 戴安 Acclaim Explosives E<sub>2</sub>柱分离的色谱图

Fig. 1 Chromatogram separated by DIONEX Acclaim Explosives E<sub>2</sub> column

1. formaldehyde-DNPH; 2. acetaldehyde-DNPH;
3. acetone-DNPH; 4. arcolein-DNPH; 5. propaldehyde-DNPH; 6. crotonaldehyde-DNPH; 7. 2-butanone-DNPH; 8. butaldehyde-DNPH

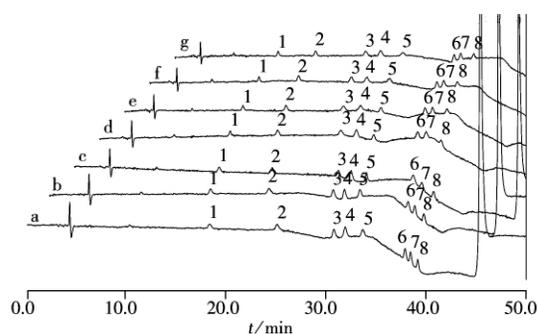


图2 不同流速下第1级标液得到的重叠谱图

Fig. 2 Overlay chromatograms of the first standard solution at different flow rate

- flow rate (a-g): 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3 mL/min; temperature: 35 °C; the peak numbers (1-8) were the same as those in Fig. 1

充分萃取出样品中的羰基化合物也需一定的时间才能达到饱和。取 1 个自制含 8 种羰基化合物的样品, 分别采用直接衍生法和溶剂萃取法进行前处理, 在最优条件下, 两种方法均采用 6 个不同的直接衍生时间和萃取时间(10、20、30、40、50、60 min), 实验结果见图 3。当直接衍生时间为 20 min 时, 8 种羰基化合物的测定值均达到最高值, 信号值在 17~26 mAU 之间, 继续增加衍生时间, 化合物的含量基本不变, 说明 20 min 时已反应完全; 溶剂萃取法中, 当萃取时间为 30 min 时, 8 种羰基化合物的测定值达到最高值, 信号值在 11~16 mAU 之间, 说明 30 min 时萃取达到饱和。比较两种前处理方法可知, 直接衍生法耗时更少。另外, 直接衍生法的测定值均高于溶剂萃取法, 且随着羰基化合物相对分子量的增加测定值差距增大, 主要原因是随着分子量的增加羰基化合物在水中的溶解度逐渐减少, 丙醛、丁烯醛和 2-丁酮不能被水充分萃取, 而直接衍生法以 DNPH 直接衍生避免了溶剂萃取法由于萃取不完全而导致的测定不准确问题。

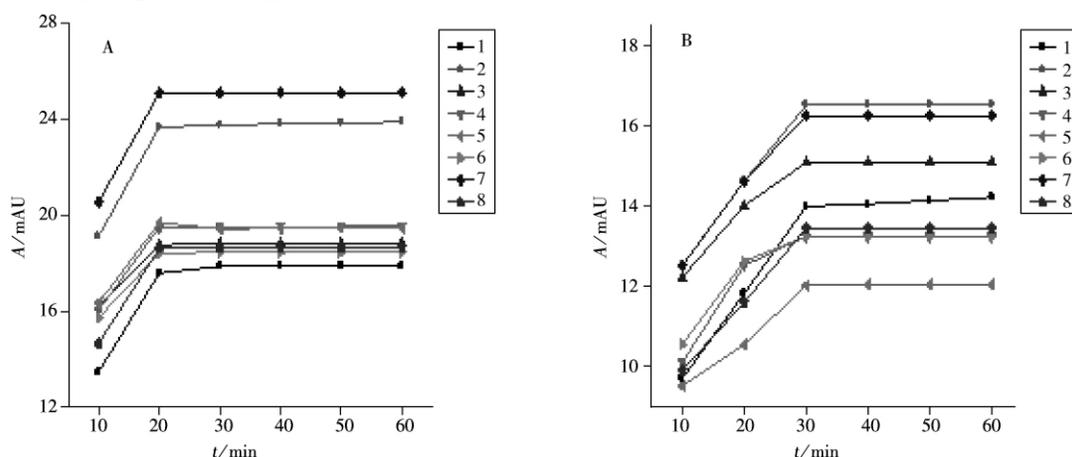


图 3 不同时间下直接衍生法(A, 40 °C)和溶剂萃取法(B, 80 °C)测得的 8 种物质含量

Fig. 3 Concentration of 8 compounds with various times by direct derivatization(A, 40 °C) and solvent extraction(B, 80 °C) methods  
the peak numbers(1-8) were the same as those in Fig. 1; detection wavelength: 365 nm

### 2.3 衍生温度与萃取温度的优化

取 1 个自制含中等量羰基化合物的样品, 在最优条件下用直接衍生法和溶剂萃取法进行前处理, 分别选取 8 个不同的直接衍生温度和萃取温度(10、20、30、40、50、60、70、80 °C), 实验结果见图 4。从图 4 可以看出, 直接衍生法的反应温度对甲醛、丙醛和丁烯醛 3 种物质的影响较小, 而对其余 5 种物质则比较敏感, 其中以乙醛最为明显。由于衍生反应需要一定温度才能达到反应所需的活化分子分数, 温度过低或过高均不利于衍生反应的进行, 因此最佳衍生温度为 40 °C。

用溶剂萃取法测定 8 种物质, 随着温度的升高, 甲醛、乙醛、丙酮和丙烯醛的萃取趋向完全, 这是因为温度升高分子运动加剧, 羰基化合物更容易被萃取到水相中。而后 4 种物质(丙醛、丁烯醛、丁醛和 2-丁酮)的测定值则基本保持不变, 主要是受限于物质的溶解度, 随着分子量的增加羰基化合物在水中的溶解度逐渐减小。本实验选择最佳萃取温度为 40 °C。

### 2.4 线性范围、仪器检出限与定量下限

将标准品苯胺分级稀释, 采用外标法制作标准曲线, 得到各标准品的保留时间、线性方程和线性范围, 并以仪器信噪比  $S/N=3$  作为仪器检出限, 结果见表 1。由表 1 可知, 8 种羰基化合物的线性范围宽(0.001 1~55.32 mg/L), 跨越 3 个数量级; 相关系数均大于 0.999, 符合定量标准; 仪器的检出限为 0.000 6~0.027 5 mg/L, 定量下限为 0.001 8~0.082 5 mg/L。

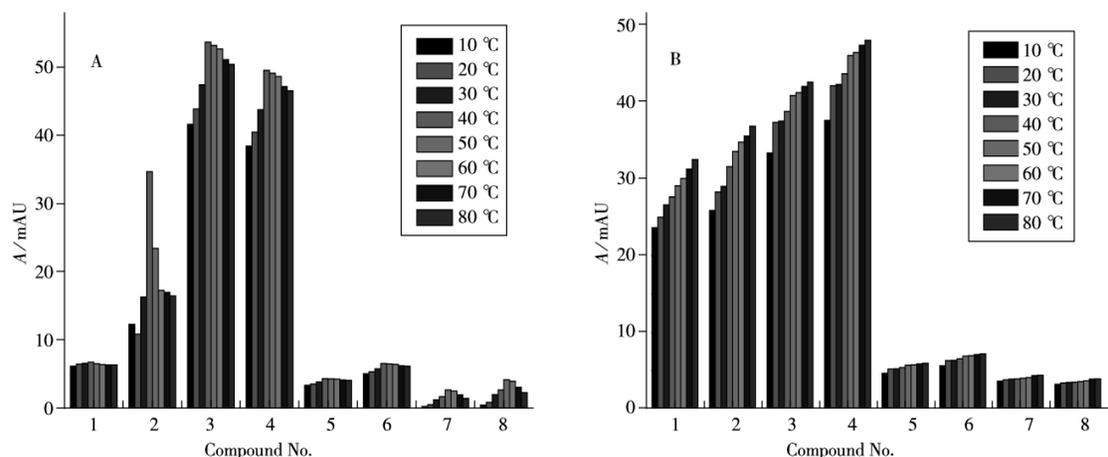


图4 不同反应温度下直接衍生法(A)和溶剂萃取法(B)测得的8种物质含量

Fig.4 Concentration of 8 compound by direct derivatization(A) and solvent extraction(B) methods with various temperatures

the compound No. (1-8) were the same as those in Fig.1, detection wavelength: 365 nm

表1 8种羰基化合物的保留时间、线性方程、线性范围、仪器检出限和定量下限

Table 1 Retention times, linear equations, linear ranges, instrument LODs and LOQs of 8 compounds

Compound	Retention time <i>t</i> /min	Linear equation	$r^2$	Linear range	LOD	LOQ
				$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$
Formaldehyde	9.85	$Y=7.284X+0.180$	0.999 8	0.001 1~14.29	0.000 6	0.001 8
Acetaldehyde	12.88	$Y=5.930X+0.205$	0.999 6	0.021 0~20.99	0.005 0	0.015 0
Acetone	18.63	$Y=4.559X+0.307$	0.999 4	0.022 1~55.32	0.007 0	0.021 0
Acrolein	19.62	$Y=5.605X+0.289$	0.999 6	0.021 4~53.42	0.006 9	0.020 7
Propaldehyde	21.80	$Y=4.437X+0.310$	0.999 4	0.055 0~27.66	0.010 6	0.031 8
Crotonaldehyde	27.75	$Y=4.320X+0.346$	0.999 4	0.134 1~33.38	0.026 7	0.080 1
2-Butanone	28.52	$Y=3.493X+0.373$	0.999 3	0.137 2~34.34	0.027 5	0.082 5
Butaldehyde	29.73	$Y=3.573X+0.458$	0.999 4	0.069 5~34.34	0.025 4	0.076 2

$Y$ : signal intensity(mAU),  $X$ : analyte concentration( $mg \cdot L^{-1}$ )

## 2.5 方法的检出限与定量下限

取1个自制醛酮含量较低的水基胶样品,分别用2种方法测定,每种方法做9个平行样,计算2种方法的标准偏差,以3倍标准偏差作为方法的检出限,10倍标准偏差作为方法的定量下限,结果见表2。由表2可知,直接衍生法的检出限(0.066 3~1.691 1 mg/kg)、定量下限(0.221~5.637 mg/kg)和相对标准偏差(4.3%~9.3%)均低于溶剂萃取法。

表2 直接衍生法和溶剂萃取法分别测得的8种羰基化合物的检出限和定量下限( $n=9$ )

Table 2 LODs and LOQs of 8 compound by direct derivatization and solvent extraction methods( $n=9$ )

Compound	Direct derivatization				Solvent extraction			
	Standard deviation	LOD $w/(mg \cdot kg^{-1})$	LOQ $w/(mg \cdot kg^{-1})$	RSD $s_r/\%$	Standard deviation	LOD $w/(mg \cdot kg^{-1})$	LOQ $w/(mg \cdot kg^{-1})$	RSD $s_r/\%$
Formaldehyde	0.022 1	0.066 3	0.221	4.3	0.031 7	0.095 1	0.317 0	4.7
Acetaldehyde	0.102 5	0.307 5	1.025	4.7	0.363 9	1.091 8	3.639 4	6.2
Acetone	0.126 4	0.379 2	1.264	6.1	0.162 3	0.487 0	1.623 2	8.3
Acrolein	0.147 3	0.441 9	1.473	6.7	0.195 3	0.585 9	1.952 9	9.4
Propaldehyde	0.201 9	0.605 7	2.019	7.8	0.298 0	0.894 0	2.980 0	9.8
Crotonaldehyde	0.524 1	1.572 3	5.241	8.1	0.712 7	2.138 0	7.126 7	11.2
2-Butanone	0.563 7	1.691 1	5.637	9.3	0.741 8	2.225 5	7.418 4	13.5
Butaldehyde	0.514 8	1.544 4	5.148	9.2	0.673 4	2.020 1	6.733 6	14.9

## 2.6 回收率

比较了2种测定方法的加标回收率。取一个已知浓度的样品分别加入一定量的8种羰基化合物,采用2种方法进行前处理,经HPLC平行测定3次后计算其回收率(见表3)。由表3可知,直接衍生法

对 8 种化合物的回收率均高于 60% (62%~100%), 比溶剂萃取法的效果好且更加稳定; 而溶剂萃取法高、中、低 3 个含量测定的回收率相差较大 (40%~96%), 且只有甲醛和乙醛的回收率相对较高, 而其余 6 种化合物的回收率均小于 80%, 其主要原因在于随着分子量的增加, 目标物在水中的溶解度降低。

表 3 直接衍生法和溶剂萃取法测得的 8 种羰基化合物的回收率 ( $n=3$ )Table 3 Recoveries of 8 compound by direct derivatization and solvent extraction methods ( $n=3$ )

Compound	Content $w/(mg \cdot kg^{-1})$	Added $w/(mg \cdot kg^{-1})$	Direct derivatization		Solvent extraction	
			Found $w/(mg \cdot kg^{-1})$	Recovery $R/\%$	Found $w/(mg \cdot kg^{-1})$	Recovery $R/\%$
Formaldehyde	0.4, 2.1, 15.6	0.4, 2.0, 16	0.8, 3.9, 31.2	100, 90, 98	0.7, 3.8, 30.9	75, 85, 96
Acetaldehyde	4.0, 10.2, 18.2	4.0, 10.2, 18	7.1, 19.2, 35.3	80, 89, 96	7.0, 19.1, 34.1	75, 87, 18
Acetone	1.8, 5.3, 22.3	1.8, 5.0, 22	2.9, 9.8, 42.3	66, 92, 91	2.7, 9.1, 39.2	50, 76, 77
Acrolein	2.0, 5.0, 20.5	2.2, 5.2, 20	3.5, 9.2, 37.9	72, 83, 87	3.1, 8.6, 36.2	50, 69, 79
Propaldehyde	3.5, 12, 21.4	3.5, 12, 20	5.9, 21.5, 38.4	71, 80, 85	5.3, 20, 36.2	51, 67, 74
Crotonaldehyde	8.2, 16.2, 23	8.3, 16, 22	13.4, 28.6, 42.1	64, 78, 87	11.8, 26.1, 39.8	43, 62, 76
2-butanone	8.4, 18.2, 26.3	8.5, 18.3, 26	13.6, 32.5, 50.2	62, 79, 92	12.2, 29.2, 45.3	45, 60, 73
Butaldehyde	7.5, 18.2, 23.7	7.5, 18, 24	12.6, 34.6, 44.1	69, 92, 85	10.5, 28.8, 40.8	40, 59, 71

## 2.7 实际样品分析

为验证方法的可靠性, 从多个生产商提供的水基胶样品中随机抽取 5 个, 分别在最优条件下用直接衍生法和溶剂萃取法进行前处理, 得到水基胶中各羰基化合物的定量结果, 结果如表 4, 其色谱对比图如图 5。由表 4 可知, 直接衍生/高效液相色谱法测定被分析物的含量均高于溶剂萃取/高效液相色谱法, 主要原因是直接衍生后进行色谱分析, 避免了后者萃取不完全的可能, 使测定的含量更接近真值; 另外, 前者对各分析物的响应值更高, 能有效检出溶剂萃取法无法检测的丙醛、2-丁酮和丁醛等。同时, 从两种方法对同一样品测定的色谱图 (图 5) 可知, 由于未对样品溶液进行稀释, 直接衍生/高效液相色谱法得到的峰面积远大于溶剂萃取法得到的峰面积, 而峰面积越大测定的相对标准偏差越小, 准确性越高。

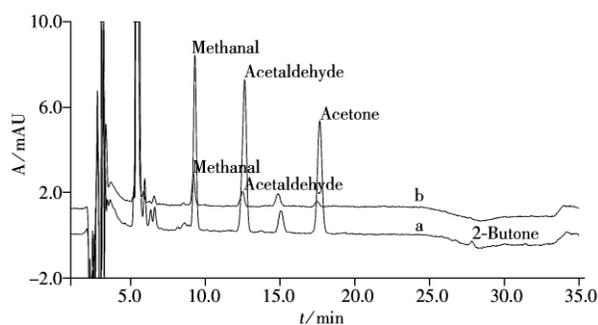


图 5 直接衍生法 (a) 和溶剂萃取法 (b) 得到的水基胶样品对比色谱图

Fig. 5 Compared chromatograms of adhesive sample by direct derivatization (a) and solvent extraction methods (b) detection wavelength: 365 nm

表 4 直接衍生法和溶剂萃取法测得的不同品牌水基胶样品中 8 种羰基化合物含量 ( $n=3$ )Table 4 Actual concentration of 8 compound by direct derivatization and solvent extraction methods ( $n=3$ )  $w/(mg \cdot kg^{-1})$ 

Compound	Direct derivatization					Solvent extraction				
	1#	2#	3#	4#	5#	1#	2#	3#	4#	5#
Formaldehyde	4.25	15.36	-*	20.31	5.45	-	13.27	-	19.72	2.94
Acetaldehyde	12.65	24.49	8.10	23.59	4.34	8.51	21.23	5.06	19.13	-
Acetone	8.48	4.66	-	6.02	1.42	-	-	-	3.64	0.68
Acrolein	-	-	-	-	1.27	-	-	-	-	-
Propaldehyde	-	2.35	-	-	-	-	-	-	-	-
Crotonaldehyde	-	-	1.36	-	-	-	-	-	-	-
2-Butanone	1.87	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butaldehyde	-	-	-	1.20	-	-	-	-	-	-

\* no detected

## 3 结论

本文建立了直接衍生/高效液相色谱分析水基胶中甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、丁烯醛、丁醛和 2-丁酮 8 种羰基化合物的方法。该方法灵敏度高、简单、稳定, 减少了由于多步骤操作带来的羰

基化合物损失,同时省去了前处理中的稀释步骤,降低了样品的检出限,提高了分析的准确性,可用于水基胶中多种羰基化合物的同时测定。

参考文献:

- [1] Zhou Y J, Chen G W, Zhou L D. *China Adhesives* (周艳军, 陈国伟, 周立岱. 中国胶黏剂), **2010**, 19(3): 45-49.
- [2] Gao Z Z, Liao F, Deng S B. *Scientia Silvae Sinicae* (高振忠, 廖峰, 邓世兵. 林业科学), **2009**, 45(8): 124-128.
- [3] Chen L, Chen H, Chou Y L. *Chin. J. Chromatogr.* (陈玲, 陈皓, 仇雁翎. 色谱), **2001**, 19(5): 467-468.
- [4] Yang W H, Zhang C M, Wu Y, Zeng X Y, Yuan R H, Zhang C C. *Phys. Test. Chem. Anal.* (杨卫花, 张承明, 武怡, 曾晓鹰, 袁汝红, 张承聪. 理化检验: 化学分册), **2010**, 46(2): 146-148.
- [5] Taufika I W, Mark A L, Bert C L. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(10): 3383-3389.
- [6] Zhang H H, Yang S H, Xu J C, Cao Q E. *J. Yunnan Univ.: Nat. Sci. Ed.* (张怀辉, 杨式华, 徐济仓, 曹秋娥. 云南大学学报: 自然科学版), **2009**, 31(S1): 305-309.
- [7] Li G Z, Yang R L, Shi J Q, Wang J J. *Tobacco Sci. Technol.* (李国智, 杨仁礼, 师建全, 王家俊. 烟草科技), **2009**, 10(5): 45-49.
- [8] Ju F L, Wang W J, Ma L, Wu F. *Chem. Eng.* (鞠福龙, 王文佳, 马利, 吴凡. 化学工程师), **2010**, 4(3): 28-30.
- [9] Wu D, Dai Y H, Liu B. Tobacco Industry Standards of the People's Republic of China(吴达, 戴云辉, 刘斌. 中华人民共和国烟草行业标准), **2010**-02-01.
- [10] Sajiki J, Yonekubo J. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 465: 417-421.
- [11] Silva A S, Bernaldode A R, Hernandez J L, Losada P P. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1046: 75-81.
- [12] Li R J, Zou H F, Zhang Y K. *Chin. J. Chromatogr.* (李瑞江, 邹汉法, 张玉奎. 色谱), **1996**, 14(5): 334-339.
- [13] Lü C H, Xiao M, Shi Y Z, Liu H S. *Chin. J. Chromatogr.* (吕春华, 笑梅, 史颖珠, 刘海山. 色谱), **2010**, 28(10): 940-944.
- [14] Shigehisa U, Yohei I, Mariko M, Gen S. *Anal. Chem.*, **2009**, 8(10): 485-489.
- [15] Takami K. *Anal. Chem.*, **1985**, 57(1): 243-246.
- [16] Josef B, Alena K. *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1209: 44-54.
- [17] Xie F W, Wu M, Wang M, Xia Q L. *Acta Tabacaria Sinica* (谢复炜, 吴鸣, 王昇, 夏巧玲. 中国烟草学报), **2006**, 12(5): 15-24.
- [18] Wang L P, Reng F L, Wu M J, He Z H, Lian W L, Hu N N. *J. Anal. Lab.* (王丽苹, 任凤莲, 吴名剑, 何智慧, 练文柳, 胡念念. 分析实验室), **2009**, 28(2): 116-119.
- [19] Raja S, Crister Å, Lars J, Calle N, Anders O. *Anal. Chem.*, **2010**, 82(17): 7452-7459.