

文章编号 :1001-5914(2005)04-0297-03

空气中 13 种醛酮类有机污染物的 高效液相色谱同时测定法

周志军¹, 刘应希¹, 曾俊宁¹, 李莹¹ 杨培慧², 冯德雄²

摘要 :目的 建立室内空气中 13 种醛酮类有机污染物的高效液相色谱(HPLC)同时测定方法。方法 空气中的醛、酮类化合物与 DNPH(2,4-二硝基苯肼)反应形成腙衍生物,在流动相为乙腈:水=70:30(V/V),365 nm 波长的色谱条件下,采用二极管阵列检测器对 13 种醛、酮类有机污染物同时分析测定。结果 13 种醛、酮类腙衍生物得到良好的分离,平均回收率为 96%~101%,最低检出限为 0.002~0.02 mg/m³,线性范围 0.1~4.0 mg/m³。结论 该方法可对室内空气中 13 种醛、酮类污染物同时进行定量分析测定。

关键词 空气污染,室内,色谱法,液相,挥发性有机物

中图分类号 X657.7

文献标识码 A

Determination of 13 Kinds of Aldehyde and Ketone Pollutants of Indoor Air by HPLC at One Time ZHOU Zhi-jun, LIU Ying-xi, ZENG Jun-ning, et al. *Guangzhou Environmental Monitoring Center, Guangzhou, Guangdong 510030, China*

Abstract: **Objective** To establish a method for determination of 13 kinds of aldehyde and ketone pollutants in indoor air by HPLC at one time. **Methods** The aldehyde and ketone compounds in the air react with 2, 4-DNPH and form hydrazone derivatives, then determined by HPLC with SPD detection at a flow of CH₃CN:H₂O (70:30), 365 nm wavelength. **Results** 13 kinds of hydrazone were favorably separated, the average recovery rates were 96%~101%, the lowest detection limits were 0.002~0.02 mg/m³, the linearity range was 0.1~4.0 mg/m³. **Conclusion** This method can be used for quantitative analysis of 13 kinds of aldehyde or ketone pollutants in indoor air at one time.

Key words: Air pollution, indoor; Chromatography, liquid; Volatile organic compound

许多醛、酮类有机物都具有一定的毒性,我国在 1979 年制定的居住区、车间空气和地面水污染物最高容许浓度限制标准就包括了 6 种醛和酮类化合物^[1]。美国在 1990 年颁布新清洁空气法中重点控制的有毒有害污染物名单中,就有 9 种醛和酮类化合物^[2]。近年来,随着社会的发展和人民生活水平的提高,人类在

室内(包括交通工具等人工环境)停留时间越来越长,室内环境对人体健康和人们工作效率影响日益增大。在新建建筑物,新购置的交通工具或使用化学物质的场所等室内环境中,甲醛及其他醛、酮类物质的含量通常较高,因此,对室内空气中醛、酮类物质的分析与监测显得尤为重要。目前醛、酮类物质的分析方法主要有比色法^[3],气相色谱法^[4,5],高效液相色谱法^[6-8]等,其中高效液相色谱分析法灵敏度高且选择性好,为醛、酮类物质分析测定的较为理想的方法。本研究对液相色谱

作者单位 1. 广州市环境监测中心站(广东 广州 510030) 2. 暨南大学化学系(广东 广州 510632)

作者简介 周志军(1976-),男,硕士,从事环境监测与分析研究。

2.4 精密度和回收率试验

于 0.5 g 样品中,分别加入不同量的 2-氯乙酰胺,用与样品相同的分析条件作回收试验,其测定值扣除本底后计算回收率,并各取 6 次测定结果,计算其相对标准偏差,结果见表 1。从表 1 可见,相对标准偏差在 3.4%~5.6%之间,均小于 10%,符合分析要求;回收率均大于 90%。

表 1 化妆品中 2-氯乙酰胺的气相色谱测定法的

精密度和回收率试验

(n=6)

样品	本底值 (mg)	加标量 (mg)	测定值(mg)		RSD (%)	回收率 (%)
			范围	$\bar{x} \pm s$		
样品 1	0	0.50	0.430~0.480	0.450±0.019	4.3	90
样品 2	0	1.50	1.410~1.640	1.500±0.084	5.6	100
样品 3	0	3.00	2.840~3.090	2.950±0.101	3.4	98

2.5 样品测定

用本法测定了 16 种不同类型的化妆品(膏霜、香波、奶液、面膜),均未检出 2-氯乙酰胺。

3 小结

用本法测定化妆品中 2-氯乙酰胺含量,在 0.0~10.0 mg/ml 范围内,呈线性关系,最低检出浓度小于 0.001%,回收率为 90%~100%,相对标准偏差均小于 10%,上述各项指标均符合分析要求。另外,样品处理简单,分析无干扰,宜于推广应用。

参考文献:

[1] 北京化学试剂公司. 化学试剂 精细化学品产品目录[M]. 北京:化学工业出版社,1999. 236.

(收稿日期 2004-04-21)

(本文编辑 杜宇欣)

的分析条件进一步优化,采用单柱分析,缩短分析时间,使 13 种醛、酮类有机污染物能在给定的色谱条件下具有较好的分离度,因而,可以对 13 种醛、酮有机物同时进行定量测定。

1 材料与方法

1.1 试剂

乙腈(色谱纯,德国 Merck 公司),2,4-二硝基苯肼(DNPH,99%,美国 Chem Service 公司),2,4-二硝基苯胺(10 $\mu\text{g}/\text{ml}$,美国 Chem Service 公司):甲醛-DNPH,乙醛-DNPH,丙烯醛-DNPH,丙酮-DNPH,丙醛-DNPH,丁烯醛-DNPH,丁醛-DNPH,苯甲醛-DNPH,异戊醛-DNPH,戊醛-DNPH,邻-甲基苯甲醛-DNPH,己醛-DNPH,2,5-二甲基苯甲醛-DNPH 及 13 种物质的混标;醛、酮标准使用液:用乙腈将醛酮类标准储备液稀释成 10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的醛酮类标准使用液。水为二次蒸馏水(使用前现蒸)。

1.2 仪器及其条件

Shimadzu-10AD-VP 高效液相色谱仪(日本岛津公司),SPD 紫外检测器,工作波长 365 nm Shim-pak VP-ODS 柱(4.6 mm $\times$ 150 μl);流动相:乙腈:水=70:30(V/V),流动相以 0.45 μm 滤膜过滤,超声波脱气,后在线脱气;流速:1.2 ml/min;进样量 20 μl 。采样小柱(Sep-P Cartridge,美国 Waters 公司)。

1.3 样品的采集

采样装置为空气采样器,采样速度一般为 0.8~1.0 L/min。采样体积约为 10 L,采样结束后,采样管两端密封,装入专用的铝衬袋内,运回实验室分析。

1.4 样品的前处理

除去采样管两端的密封帽,将采样管出口端(采样时气体出口端)联接到 1 支干净的注射器(10 ml)上,采样管另一端接到 1 支干净的容量瓶(10 ml)中,将注射器内加入 5 ml 乙腈进行淋洗(有时淋洗液流不下去,这时可用注射器芯对注射筒加压,慢慢将淋洗液推下),淋洗液流入容量瓶中,加入乙腈,定容到 10 ml。按 1.2 所述的 HPLC 条件进行测定。

2 结果与讨论

2.1 流量的选择

分别选择总流量为 0.5、0.8、1.0、1.2、1.5、2.0、2.5 ml/min 进行测定。结果表明,当流量较小(≤ 1.0 ml/min)时,各物质出峰时间延长,峰展宽;当流量过大(≥ 1.5 ml/min)时,各物质出峰时间缩短,但有部分物质的出峰时间发生重叠。因而,本实验选择总流量为 1.2 ml/min。

2.2 检测波长的选择

按 1.2 所述 HPLC 条件进行测定,二级管阵列检

测器波长范围 190~800 nm(其中 190~370 nm 为氙灯,370~800 nm 为钨灯),最后计算各物质的最大吸收波长 λ_{max} (表 1)。结果表明,有 5 种物质最大吸收波长为 365 nm,另有 6 种物质最大吸收波长略大于 370 nm,但各不相同,剩余 2 种物质的最大吸收波长分别为 362、367 nm,接近 365 nm;另外,仪器波长在大于 370 nm 时必须开启钨灯,因此,本实验选择 365 nm 作为检测波长。

表 1 醛、酮 DNPH 的最大吸收波长 (nm)

化合物	λ_{max}	化合物	λ_{max}
甲醛-DNPH	362	苯甲醛-DNPH	365
乙醛-DNPH	373	异戊醛-DNPH	365
丙烯醛-DNPH	367	戊醛-DNPH	385
丙酮-DNPH	365	邻-甲基苯甲醛-DNPH	386
丙醛-DNPH	381	己醛-DNPH	365
丁烯醛-DNPH	365	2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	386
丁醛-DNPH	386		

2.3 标准曲线的绘制

用乙腈分别将醛、酮标准使用溶液配制成 0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、4.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液,在给定的色谱条件下(1.2)进样分析,13 种混合物 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准色谱图见图 1。

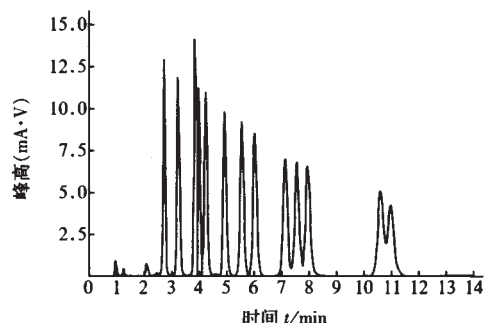


图 1 醛酮混标(1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$)在 ODS 柱上的标准色谱图

以峰面积(y)为纵坐标,醛酮含量($\mu\text{g}/\text{ml}$)为横坐标(x),绘制标准曲线,用最小二乘法计算其回归方程及相关系数见表 2,各物质在 0.1~4.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的浓度范围内成良好的线性关系,相关系数 $r>0.9995$ 。

2.4 精密度及回收率

配制 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的醛、酮类混标,在 1.2 色谱条件下平行测定 6 次,计算其平均值及相对标准偏差,结果见表 3。

在空白采样柱(Cartridge)中添加 5.0 μg 的醛酮类衍生物标样,再按 1.4 所述方法进行前处理,然后按 1.2 仪器条件对样品进行测定(平行 2 次测定),计算其回收率(表 4)。

2.5 方法检出限

配制低浓度(0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$)的醛、酮类混标,在 1.2 色谱条件下平行测定 5 次,以定容体积 10 ml,采样标

表 2 醛、酮类化合物直线回归方程及相关系数

化合物	直线回归方程	相关系数
甲醛-DNPH	$y=53869x-2700.32$	0.999 9
乙醛-DNPH	$y=76903.1x+1239.7$	0.999 9
丙烯醛-DNPH	$y=94301.5x+3648.26$	0.999 6
丙酮-DNPH	$y=78455.4x-1245.12$	0.999 5
丙醛-DNPH	$y=83392.7x+967.767$	0.999 9
丁烯醛-DNPH	$y=82474.1x+934.159$	0.999 9
丁醛-DNPH	$y=82809.8x+955.883$	0.999 9
苯甲醛-DNPH	$y=84314.3x+647.709$	0.999 9
异戊醛-DNPH	$y=77334.2x+521.731$	0.999 9
戊醛-DNPH	$y=77725.9x+486.313$	0.999 9
邻-甲基苯甲醛-DNPH	$y=82227.4x+147.328$	0.999 9
己醛-DNPH	$y=75421.5x+353.077$	0.999 9
2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	$y=68488x+734.409$	0.999 9

表 3 醛酮类有机物的 HPLC 同时测定法的精密度实验结果
(n=6)

化合物	$\bar{x}\pm s$ ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	RSD (%)
甲醛-DNPH	0.947±0.024	2.509
乙醛-DNPH	1.003±0.007	0.673
丙烯醛-DNPH	1.029±0.030	2.867
丙酮-DNPH	0.995±0.024	2.449
丙醛-DNPH	0.998±0.008	0.762
丁烯醛-DNPH	1.017±0.006	0.546
丁醛-DNPH	1.001±0.006	0.642
苯甲醛-DNPH	1.008±0.007	0.712
异戊醛-DNPH	1.009±0.009	0.869
戊醛-DNPH	1.000±0.007	0.743
邻-甲基苯甲醛-DNPH	1.005±0.005	0.525
己醛-DNPH	1.000±0.006	0.592
2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	1.009±0.011	1.078

表 4 醛、酮类有机物的 HPLC 同时测定法的加标回收率

化合物	加标值 (μg)	测量值 1 (μg)	测量值 2 (μg)	平均回收率 (%)
甲醛-DNPH	5.0	4.892	4.786	96.8
乙醛-DNPH	5.0	5.012	5.006	100.2
丙烯醛-DNPH	5.0	4.987	5.021	100.1
丙酮-DNPH	5.0	4.965	4.998	99.6
丙醛-DNPH	5.0	5.011	5.007	100.2
丁烯醛-DNPH	5.0	5.021	4.963	99.8
丁醛-DNPH	5.0	4.935	4.997	99.3
苯甲醛-DNPH	5.0	5.016	5.003	100.2
异戊醛-DNPH	5.0	4.987	5.014	100.0
戊醛-DNPH	5.0	5.015	5.018	100.3
邻-甲基苯甲醛-DNPH	5.0	5.005	5.009	100.1
己醛-DNPH	5.0	4.976	5.017	99.9
2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	5.0	5.056	5.101	101.6

表 5 醛、酮类有机物的 HPLC 同时测定法的最低检出限
(mg/m^3)

化合物	检出限	化合物	检出限
甲醛-DNPH	0.016 5	苯甲醛-DNPH	0.002 4
乙醛-DNPH	0.004 8	异戊醛-DNPH	0.003 9
丙烯醛-DNPH	0.012 9	戊醛-DNPH	0.003 3
丙酮-DNPH	0.009 0	邻-甲基苯甲醛-DNPH	0.006 6
丙醛-DNPH	0.007 8	己醛-DNPH	0.006 6
丁烯醛-DNPH	0.013 2	2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	0.012 9
丁醛-DNPH	0.002 4		

2.6 实际样品分析

按 1.3 所述采集某空气样品(标准状态下为 10 L),后用 5 ml 乙腈进行淋洗,最后定容到 10 ml。按 1.2 所述的 HPLC 条件进行测定,结果见图 2,其中甲醛含量 0.735 mg/m^3 ,乙醛含量 0.183 mg/m^3 ,丙酮含量 0.128 mg/m^3 ,丙醛含量 0.042 mg/m^3 ,己醛含量 0.057 mg/m^3 。

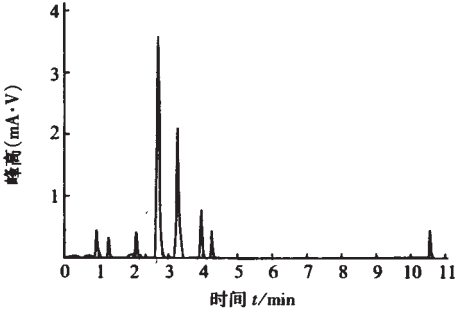


图 2 室内空气实际样品色谱图

3 小结

空气中的醛酮类物质的 HPLC 测定法,具有选择性强,灵敏度、精密度和准确度高,检测限低的特点,适用于室内空气中挥发性和半挥发性醛和酮类化合物的测定。

参考文献:

[1] 中国环境科学出版社. 中国环境保护法规汇编——工业企业设计卫生标准(TJ3679)(M). 北京:中国环境科学出版社,1986.328-332.
[2] 大气固定源的采样和分析编委会. 大气固定源的采样和分析(M). 北京:中国环境科学出版社,1993.502-508.
[3] 国家环保总局. 空气和废气监测分析方法(M). 北京:中国环境科学出版社,2003. 679-682.
[4] 祝惠英,郭素荣,石磊. 毛细管气相色谱法测定空气中低分子醛酮化合物[J]. 青岛大学学报, 2002, 17(1) 90-96.
[5] 戴天有,魏复盛,谭培功,等. 空气和废气中醛酮污染物的气相色谱测定[J]. 环境化学,1998,17(3) 293-298.
[6] Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC) [S]. EPA SW-846, method-8135A.1-18.
[7] 戴天有,魏复盛,彭清涛,等. 空气和废气中 10 种醛酮污染物的高效液相色谱测定[J]. 环境科学研究,1996, 9(6):29-33.
[8] 李瑞江,邹汉法,许国旺,等. 醛酮化合物的液相色谱保留行为的考察及其多元分离条件的优化[J]. 色谱,1996,14(5) 334-339.

(收稿日期 2004-05-10)
(本文编辑 杜宇欣)

准下的体积 10 L 计算,按照 $3s\times10/10$ 计算最低检出限(mg/m^3),见表 5。