

液相色谱法测定固定污染源废气中醛、酮类化合物

LC-309

摘要： 本文使用高效液相色谱仪，建立了固定污染源废气中 12 种醛、酮类化合物的检测方法。在 0.10~4.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内建立标准曲线，各化合物线性相关系数均在 0.999 以上，线性良好。方法检出限在 0.001~0.013 mg/m^3 。0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差均小于 3.32 %，重复性良好。加标回收率为 81.48 %~ 99.93 %，6 次加标实验相对标准偏差小于 3 %。该方法简单、准确，重复性好，能够有效检测固定污染源废气中醛、酮类化合物的含量。

关键词： 固定污染源废气 液相色谱仪 醛酮类化合物

醛、酮类化合物是环境空气中常见的含氧挥发性有机污染物。广泛存在的醛、酮类化合物具有一定的遗传毒性，对人类、动植物都具有很大的危害性。而环境空气中的醛、酮化合物大多来源于汽车尾气、化工、木材加工等直接产生的原生源。所以需要对此类工厂进行固定污染源废气污染物排放进行监测，防治大气环境污染，改善环境质量。

目前，固定污染源废气醛、酮类化合物检测多采用液相色谱法检测，本文参考《HJ/T 1153-2020 固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》，建立了一套快速、准确分析固定污染源中 12 种醛、酮类化合物的检测方法，该方法抗基质干扰能力强，检出限低，重现性好，回收率高，从而为污染控制和环境治理提供依据。

■ 实验部分

1.1 仪器

本文使用岛津 LC-20AD 高效液相色谱仪，配置信息如下：

系统控制器：CBM-20A

自动进样器：SIL-20AC

柱温箱：CTO-20AC

输液泵：LC-20AD × 3

脱气机：DGU-20A₅

检测器：SPD-20AV

色谱工作站：LCsolution Version 1.26

1.2 分析条件

色谱柱 Shim-pack Scepter C18-120, 250 mm × 4.6 mm, 5 μm

岛津（上海）实验器材有限公司 P/N:227-31020-06

流动相 A- 水；B- 乙腈；C- 四氢呋喃

流速：1.0 mL/min

柱温：35 °C

进样体积：10 μL

波长：360 nm

洗脱方式：梯度洗脱 B 相初始浓度为 70%，C 相初始浓度为 0%，时间程序见表 1。

表 1 梯度洗脱时间程序

Time(min)	Module	Command	Value
4	Pump	B.Conc	50
4	Pump	C.Conc	10
15	Pump	B.Conc	50
25	Pump	C.Conc	10
27	Pump	B.Conc	70

27	Pump	C.Conc	0
35	Controller	Stop	

1.3 样品前处理

把气泡吸收瓶中的吸收液转移到分液漏斗中，用少量二氯甲烷和水分别清洗两次吸收瓶，清洗液一并转移到分液漏斗中。加入 10 mL 二氯甲烷，振摇 3 min，静置分层，收集有机相到 150 mL 三角瓶中，重复萃取三次，合并有机相。加入无水硫酸钠至硫酸钠颗粒可自由流动。放置 30 min，脱水干燥。将有机相转移到旋转蒸发仪中，在 40°C 浓缩至近干，更换溶剂为乙腈，定容至 10 mL，经滤膜过滤后上机分析。

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图

12 种醛、酮类 -DNPH 衍生物的标准溶液色谱图如图 1 所示，相关化合物信息见表 2。

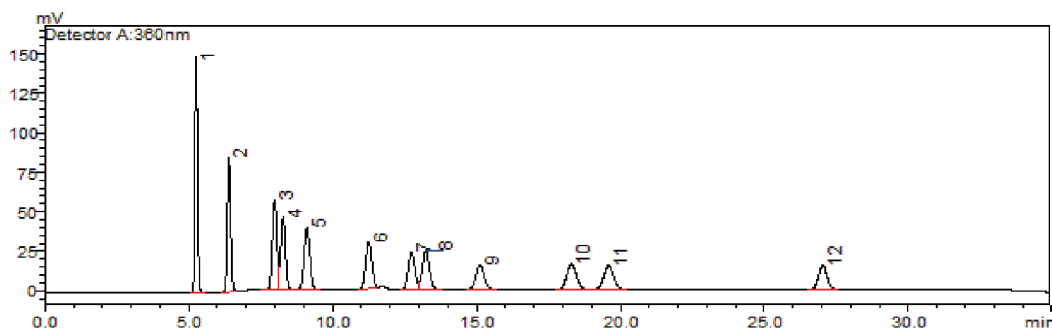


图 1 12 种化合物色谱图 (1.0 µg/mL)

表 2 12 种化合物信息

No.	化合物	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	5.254
2	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	6.399
3	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	7.980
4	丙酮	Acetone	67-64-1	8.280
5	丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	9.107
6	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	11.256
7	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	12.739
8	正丁醛	Butanaldehyde	123-72-8	13.237
9	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	15.119
10	异戊醛	Isovaleraldehyde	590-86-3	18.301
11	正戊醛	Valeraldehyde	110-62-3	19.589
12	正己醛	Caproaldehyde	66-25-1	27.033

2.2 校准曲线和检出限

以乙腈为溶剂，配制 0.1~4.0 µg/mL 校准曲线，得到校准曲线如图 2 所示，线性相关系数均大于 0.999，根据 0.1 µg/mL 标准溶液分析 6 次得到的平均信噪比计算仪器检出限，具体线性相关系数及仪器检出限如表 3 所示。

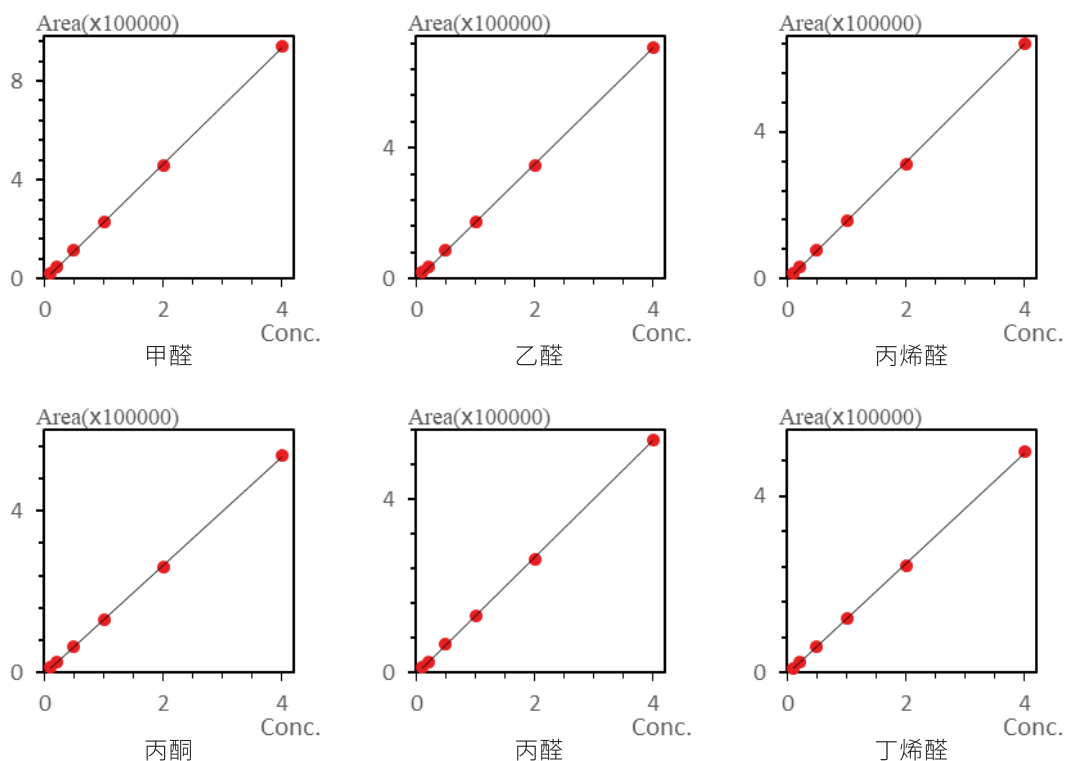


图 2 部分化合物校准曲线

表 3 校准曲线相关信息

No.	化合物	校准曲线	相关系数 (r)	准确度 (%)	检出限 (mg/m ³)	定量限 (mg/m ³)
1	甲醛	$y = 234602x - 3925.4$	0.9999	98.2-104.3	0.001	0.003
2	乙醛	$y = 176519x - 1812.4$	0.9998	97.9-103.0	0.002	0.006
3	丙烯醛	$y = 159917x - 2144.7$	0.9999	98.6-103.3	0.003	0.009
4	丙酮	$y = 134067x - 2299.1$	0.9998	97.9-101.0	0.004	0.013
5	丙醛	$y = 134775x - 2419.1$	0.9999	98.6-103.5	0.005	0.017
6	丁烯醛	$y = 125288x - 2845.8$	0.9999	98.1-104.8	0.006	0.020
7	2- 丁酮	$y = 97740x - 2179.5$	0.9998	98.1-104.6	0.008	0.027
8	正丁醛	$y = 107899x - 1883$	0.9999	98.2-103.1	0.007	0.023
9	苯甲醛	$y = 77868x - 1871.6$	0.9999	98.1-103.7	0.012	0.040
10	异戊醛	$y = 93595x - 2599.2$	0.9998	98.4-102.4	0.012	0.040
11	正戊醛	$y = 90648x - 2645.1$	0.9999	98.4-104.2	0.013	0.043
12	正己醛	$y = 78853x - 2146.8$	0.9998	97.3-103.6	0.012	0.040

2.3 重复性结果

配制 0.1 μg/mL 的标准溶液，重复分析 6 次，考察仪器重复性，12 种化合物峰面积的相对标准偏差小于 3.32 %，具体结果见表 4。

表 4 重复性实验结果 (n=6)

No.	化合物	峰面积						RSD (%)
		1	2	3	4	5	6	
1	甲醛	22,241	22,450	22,380	22,119	22,511	22,191	0.69
2	乙醛	17,011	17,256	16,673	16,939	17,116	17,056	1.15
3	丙烯醛	15,402	15,457	15,230	15,651	15,157	15,261	1.18
4	丙酮	12,297	12,626	12,498	12,806	12,835	12,940	1.90
5	丙醛	12,757	12,761	12,522	12,663	12,678	12,815	0.82
6	丁烯醛	10,761	10,824	10,426	10,736	10,430	10,882	1.86
7	2- 丁酮	9,242	8,975	9,577	9,471	8,753	9,203	3.32
8	正丁醛	9,973	10,026	10,310	10,271	10,155	10,295	1.43
9	苯甲醛	7,239	7,026	7,011	6,844	6,818	7,180	2.43
10	异戊醛	8,523	8,466	8,473	8,675	8,534	8,652	1.04
11	正戊醛	8,077	8,225	7,868	8,344	8,238	8,099	2.04
12	正己醛	7,442	7,231	7,145	6,961	7,125	7,262	2.23

2.4 实际样品测试及加标回收率结果

按照上述的前处理方法处理样品,得到色谱图如图 3 所示。对实际样品加标(如图 4 所示),加标量为 5 μg (相当于废气浓度 0.25 mg/m^3),重复 6 次测定,实际样品中 12 种醛、酮类化合物的浓度及加标回收率见表 5。

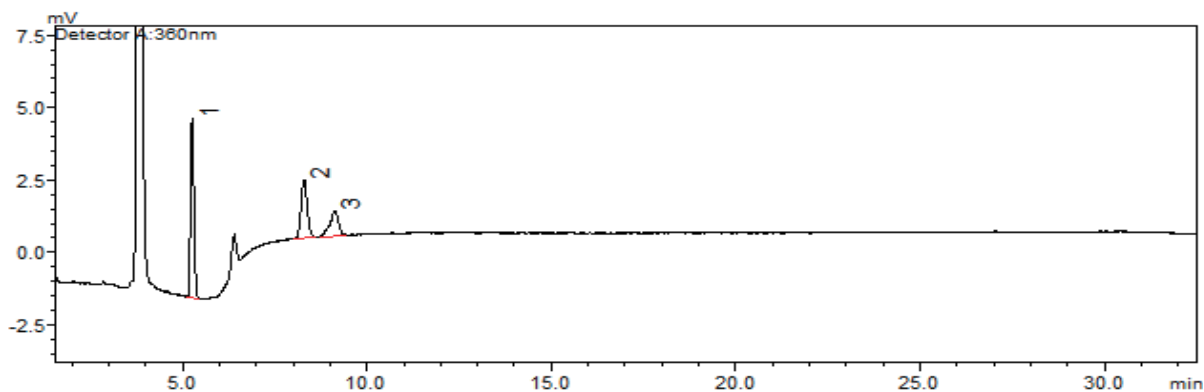


图 3 实际样品色谱图

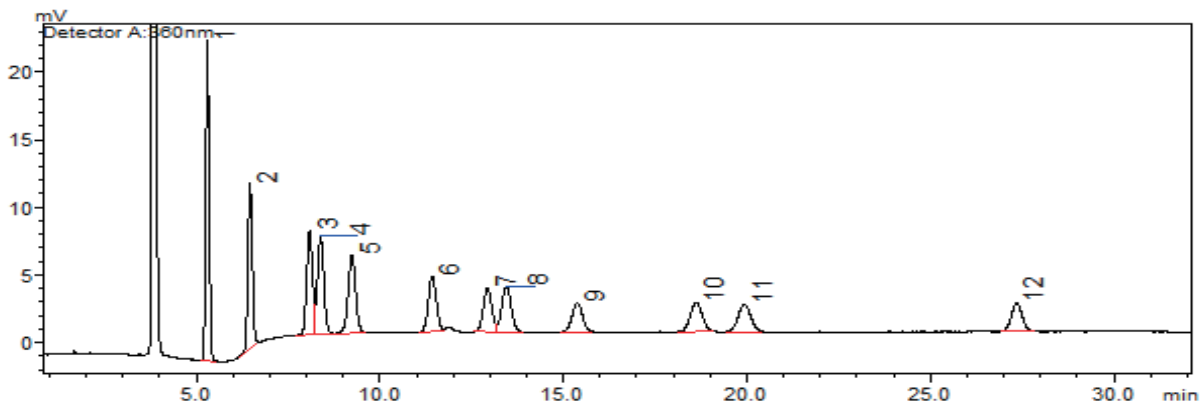


图 4 样品加标后的色谱图

表 5 实际样品中残留溶剂浓度和加标回收率

No.	化合物	样品浓度 (mg/m ³)	加标后平均浓度 (mg/m ³)	平均回收率 (%)	RSD (%)
1	甲醛	0.09	0.33	94.32	1.39
2	乙醛	N.D.	0.22	88.42	2.96
3	丙烯醛	N.D.	0.23	94.18	0.83
4	丙酮	0.10	0.33	92.69	0.81
5	丙醛	0.06	0.31	99.93	0.97
6	丁烯醛	N.D.	0.24	95.70	1.08
7	2-丁酮	N.D.	0.23	92.54	1.10
8	正丁醛	N.D.	0.23	93.40	1.33
9	苯甲醛	N.D.	0.24	94.20	1.19
10	异戊醛	N.D.	0.23	93.36	0.80
11	正戊醛	N.D.	0.23	93.87	1.39
12	正己醛	N.D.	0.20	81.48	1.62

备注：1. N.D. 表示未检出。

2. 计算公式为：
$$\rho = \frac{(\rho_i - \bar{\rho}_0) \times V \times D}{V_1}$$

式中： ρ 为样品中目标化合物的质量浓度，mg/m³； ρ_i 为从标准曲线中得到样品中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ； $\bar{\rho}_0$ 为从标准曲线得到实验室空白中目标化合物质量浓度的平均值， $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；V 为试样的定容体积，mL；D 为稀释倍数； V_1 为采样体积，L。

■ 结论

本文参考生态环境部发布的《HJ/T 1153-2020 固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收 - 高效液相色谱法》，使用 LC-20A 建立了液相色谱仪检测固定污染源废气中醛、酮类化合物的方法，方法结果表明：在 0.10~4.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内线性良好，检出限在 0.001~0.013 mg/m^3 。0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 标准溶液重复分析 6 次，峰面积相对标准偏差均小于 3.32%，重复性良好。对样品进行加标，加标量 5 μg ，加标回收率为 81.48%~99.93%，6 次加标实验相对标准偏差小于 3%。本方法，检出限、线性、重复性等均优于标准相关要求。

岛津应用云

