

高效液相色谱法检测 15 种醛酮类环境污染物

LC-071

摘要：本文建立了适用于十五种醛、酮类环境污染物的检测方法。使用 C18 柱，乙腈 / 水为流动相，紫外检测器的检测波长为 360 nm。各污染物的最低检出限在 0.002-0.011 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间，方法灵敏度高。此外，结果的重复性也很好。

关键词：高效液相色谱法 醛酮环境污染物

甲醛及其他醛酮类物质是目前人们愈来愈重视的空气污染物。建筑及装修材料（如胶合板、密度板、家具用粘胶及绝缘材料等）及燃烧过程、烟草及各种类似消耗产品都可能产生上述有毒物质。此外，汽车及其它以烃类物质为燃料的设备或装置都可能在燃烧不完全时向大气中排放醛类有害物质。

目前用于大气中醛酮类化合物的测定方法很多，如傅里叶变换红外光谱法、差式吸收光谱法、调制二极管激光吸收光谱法、自动荧光法。光谱法虽然简单，但测

定的组分少、干扰严重、灵敏度低。红外光谱法一般用于污染源的在线监测，色谱法尤其是液相色谱法由于分离效果好，是分析大气中醛酮类化合物的主要方法。

本文使用 2, 4- 二硝基苯肼 (2, 4-DNPH) 作为衍生剂，在酸性条件下，醛、酮类化合物与 2, 4-DNPH 发生衍生化反应，生成稳定的腙类衍生物（原理见图 1）。用高效液相色谱仪的紫外检测器检测，保留时间定性，峰面积定量。

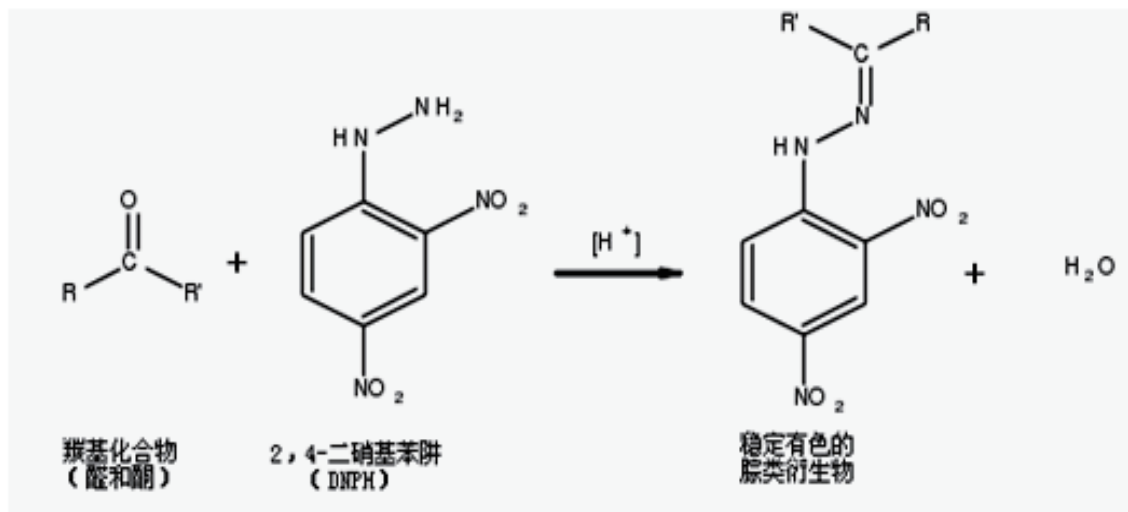


图1 醛酮类化合物的衍生原理

实验部分

1.1 试剂

醛、酮类的 2,4-DNPH 标准贮备液：质量浓度为 15 mg/L（以醛、酮类化合物计）含十五种醛、酮类的 2,4-DNPH 的乙腈溶液，包括甲醛 -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、正戊醛 -DNPH、邻甲基苯甲醛 -DNPH、间甲基苯甲醛 -DNPH、对甲基苯甲醛 -DNPH、正己醛 -DNPH、2,5-二甲基苯甲醛 -DNPH。

1.2 分析条件

色谱柱：ZORBAX C18(4.6 mm × 250 mm, 5 μm)；
流动相：A：水；B：乙腈；
流速：1.0 mL/min；
洗脱方式：梯度洗脱；

时间	单元	操作	值
0.00	Pumps	B.Conc	55
7.00	Pumps	B.Conc	55
20.00	Pumps	B.Conc	75
25.00	Pumps	B.Conc	100

柱温：40 ；
紫外检测波长：360 nm，
进样量：10 μL。

1.3 标准品的配制

取一定量 2,4-二硝基苯腙校准标准贮备溶液于乙腈中，制备 5 个浓度点的标准系列，浓度分别为 0.06, 0.15, 0.30, 0.60, 1.50 μg/ml（以醛、酮类化合物计），贮存在棕色小瓶中，于冷暗处存放。

结果讨论

2.1 标准曲线结果

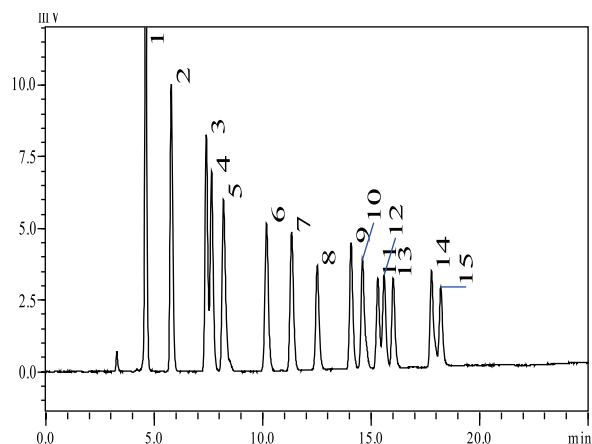


图2 标准样品的色谱图

- | | | |
|-------------|----------------|--------|
| 1: 甲醛 | 2: 乙醛 | 3: 丙烯醛 |
| 4: 丙酮 | 5: 丙醛 | 6: 丁烯醛 |
| 7: 丁醛 | 8: 苯甲醛 | 9: 异戊醛 |
| 10: 正戊醛 | 11: 邻-甲基苯甲醛 | |
| 12: 间-甲基苯甲醛 | 13: 对-甲基苯甲醛 | |
| 14: 正己醛 | 15: 2,5-二甲基苯甲醛 | |

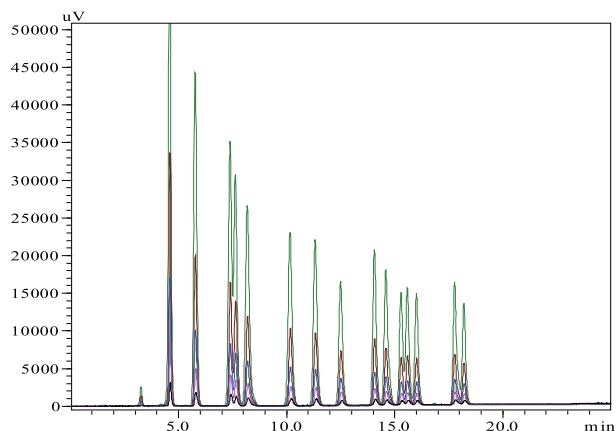
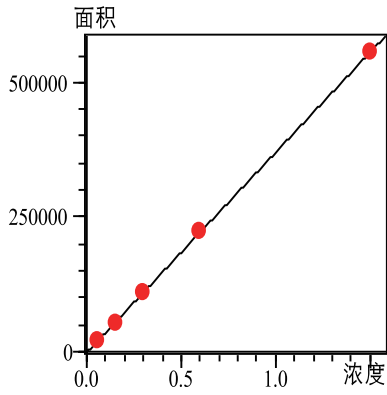


图3 五个不同浓度的标准样品的色谱图

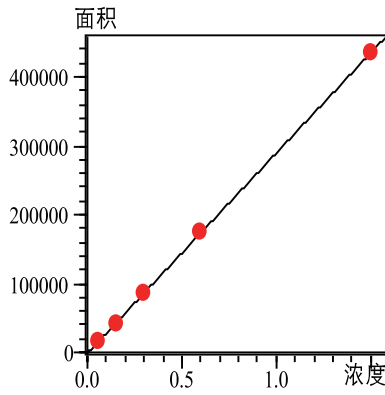
图 2 是浓度为 0.30 μg/mL 的醛酮标准品色谱图，图 3 是五个不同浓度的标准溶液采集得到的色谱图。15 种醛酮化合物的校准曲线及方程如下所示。在 0.06-1.5 μg/mL 浓度范围内，曲线的相关系数 R 在 0.9991-0.9999 之间，线性关系良好。



$$Y = 371388X - 1345$$

$$R = 0.9992$$

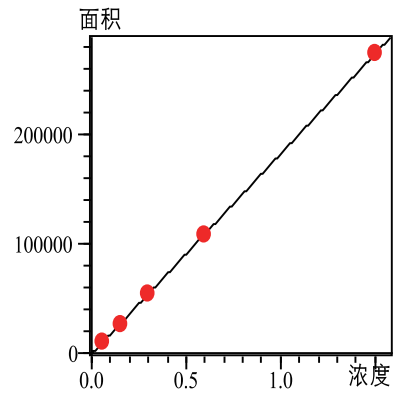
甲醛



$$Y = 290571X - 1059$$

$$R = 0.9991$$

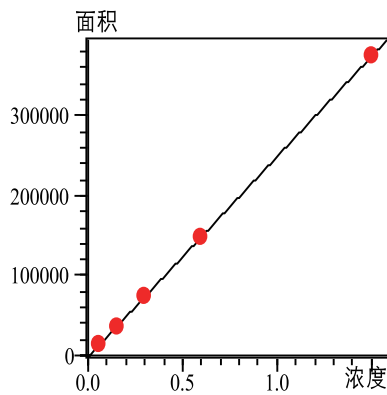
乙醛



$$Y = 182787X - 746$$

$$R = 0.9996$$

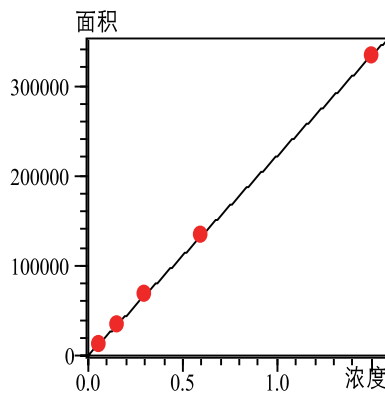
丙烯醛



$$Y = 250763X - 2079a$$

$$R = 0.9996$$

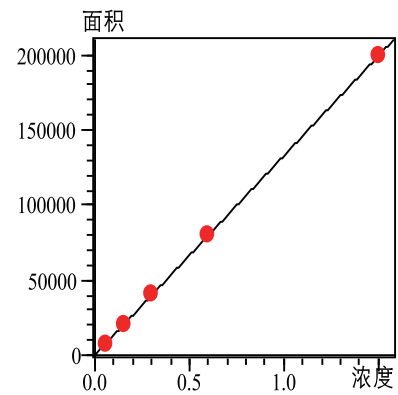
丙酮



$$Y = 222052X - 10$$

$$R = 0.9997$$

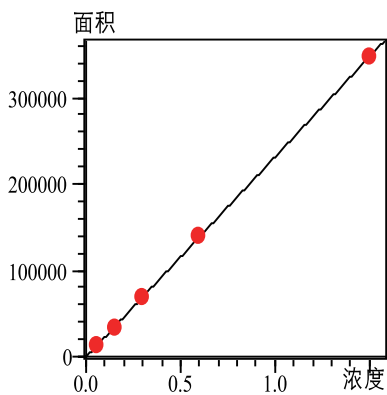
丙醛



$$Y = 132726X + 244$$

$$R = 0.9998$$

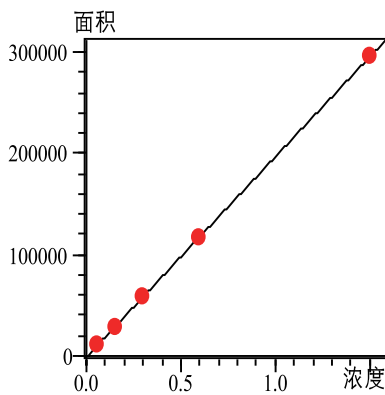
丁烯醛



$$Y = 231732X - 505$$

$$R = 0.9997$$

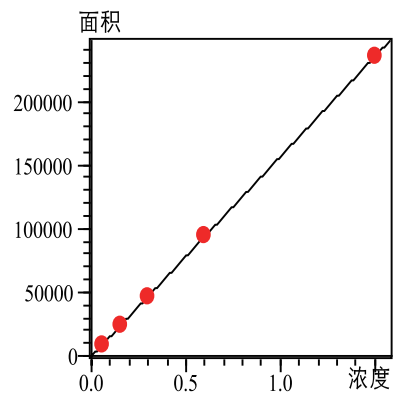
丁醛



$$Y = 197729X - 890$$

$$R = 0.9998$$

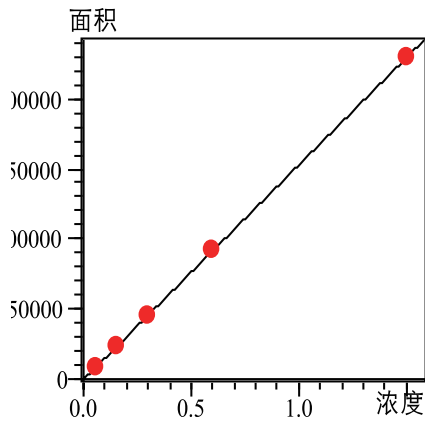
苯甲醛



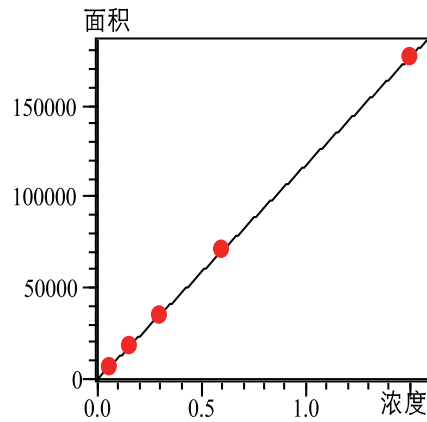
$$Y = 156696X - 126$$

$$R = 0.9996$$

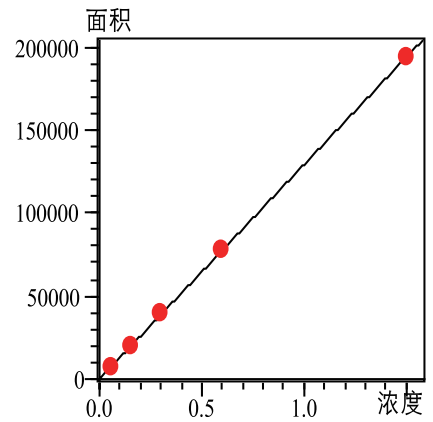
异戊醛



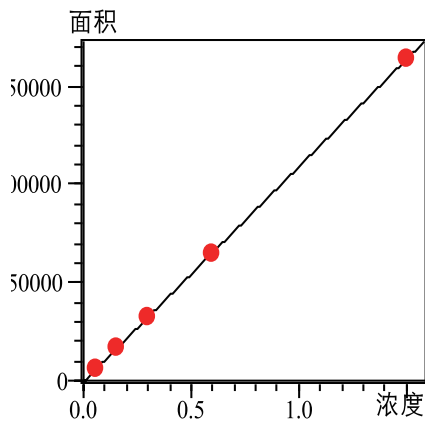
$Y = 152948X - 159$
 $R = 0.9997$
 正戊醛



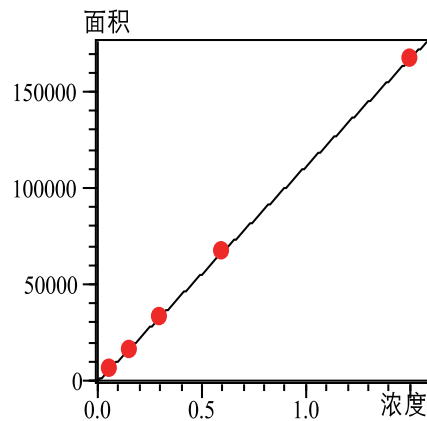
$Y = 115716X + 118$
 $R = 0.9998$
 邻-甲基苯甲醛



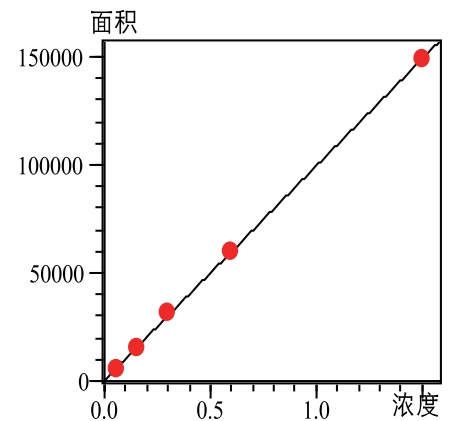
$Y = 129143X - 20$
 $R = 0.9999$
 间-甲基苯甲醛



$Y = 109378X - 417$
 $R = 0.9994$
 对-甲基苯甲醛



$Y = 111457X - 295$
 $R = 0.9994$
 正己醛



$Y = 99004X + 542$
 $R = 0.9998$
 2,5-二甲基苯甲醛

2.2 方法的重复性

为了进一步考察该方法的重复性，对浓度为 0.6 $\mu\text{g/mL}$ 的标准样品进行了 6 次重复进样，色谱图如图 4 所示。保留时间及峰面积的重复性结果 (RSD% 表示) 见表 1。各组分保留时间的 RSD% 在 0.017% 和 0.068% 之间。标准品峰面积的 RSD% 在 0.117 和 0.886% 之间。结果的重复性良好。

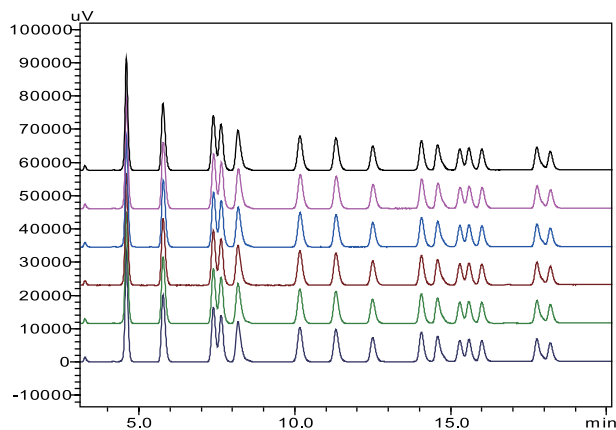


图4 6次重复进样的标准品色谱图

表1 重复性结果

化合物	保留时间		峰面积	
	平均值 (min)	RSD%	平均值	RSD%
甲醛	4.59	0.036	223131	0.268
乙醛	5.76	0.052	174958	0.117
丙烯醛	7.38	0.066	149072	0.548
丙酮	7.62	0.065	135686	0.583
丙醛	8.17	0.068	141156	0.414
丁烯醛	10.15	0.053	119134	0.258
丁醛	11.31	0.040	110007	0.325
苯甲醛	12.49	0.040	80394	0.638
异戊醛	14.05	0.036	94641	0.411
正戊醛	14.58	0.035	92455	0.411
邻-甲基苯甲醛	15.28	0.030	65520	0.456
间-甲基苯甲醛	15.57	0.026	71484	0.302
对-甲基苯甲醛	15.99	0.025	67081	0.861
正己醛	17.76	0.017	78491	0.558
2,5-二甲基苯甲醛	18.19	0.017	60531	0.886

2.3 方法的灵敏度

各组分的最低检出限 (LOD 表示)、最低定量限 (LOQ 表示) 见表 2。方法的最低检出限为 0.002-0.011 $\mu\text{g/mL}$ 之间, 最低定量限为 0.006-0.037 $\mu\text{g/mL}$ 之间, 方法的灵敏度良好。

表2 最低检出限及最低定量限

化合物	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)
甲醛	0.002	0.006
乙醛	0.003	0.010
丙烯醛	0.004	0.012
丙酮	0.004	0.014
丙醛	0.005	0.017
丁烯醛	0.006	0.020
丁醛	0.006	0.020
苯甲醛	0.008	0.028
异戊醛	0.007	0.023
正戊醛	0.008	0.028
邻-甲基苯甲醛	0.010	0.032
间-甲基苯甲醛	0.009	0.030
对-甲基苯甲醛	0.010	0.031
正己醛	0.009	0.030
2,5-二甲基苯甲醛	0.011	0.037

结论

本实验建立了 15 种醛酮类化合物的检测方法。本法具有快速便捷, 重复性好和灵敏度高优点。可用于环境样品中醛酮类污染物含量的测定。