

超高效液相色谱测定空气中 13 种醛酮类化合物

LC-092

摘要：本文建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定空气中甲醛等 13 种醛酮类化合物的方法。空气样品在二硝基苯肼 (DNPH) 管富集衍生，再用乙腈洗脱后，用超高效液相色谱 LC-30A 分离，紫外检测器检测，外标法进行定量分析。甲醛在 0.02 mg/L ~ 4.0 mg/L 浓度范围内线性良好；乙醛、丙烯醛和丙酮在 0.01 mg/L ~ 2.0 mg/L 浓度范围内线性良好；丙醛、戊醛、2-甲基丙烯醛、2-丁酮、丁醛、丁烯醛、苯甲醛、对甲基苯甲醛和己醛在 0.02 ~ 2.0 mg/L 浓度范围内线性良好。对 0.02 mg/L、0.1 mg/L 和 2 mg/L 混合标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度标准品的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.32% ~ 5.00% 和 0.010% ~ 1.16%，仪器精密度良好。仪器的检出限在 0.002 ~ 0.004 mg/L。本文表明使用 LC-30A 可以在 4 min 内完成 13 种醛酮类化合物的分析，适用于空气中 13 种醛酮类化合物的快速分析测定。

关键词：醛酮环境污染物 超高效液相色谱仪

醛酮类化合物作为一类空气污染物，对人体有很大的危害。目前国内外制定并颁布的环境法规中均将多种醛酮类化合物列入重点控制的有毒有害污染物名单中。近年来，随着人民生活水平的提高及化工行业的发展，对室内空气（包括车内空气）中醛酮类有机污染物的分析与检测显得尤为重要。

1979 年我国制订的居民区和车间空气最高允许浓度限定标准 (TJ362-79) 就包括了 6 种醛酮类物质；2002 年我国制定的工作场所有害因素职业接触限值标准 (GBZ2-2002) 中对 20 多种醛酮类物质规定了接触限值；2011 年我国制定《GB/T 27630-2011 乘用车内空气质量评价指南》对汽车内空气中污染物限值作规定，甲醛、乙醛和丙烯醛的限值分别为 100, 50, 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；美

国颁布的新清洁空气中 189 种优先污染物中有 9 种醛酮类化合物。因此对室内空气中醛、酮等羰基化合物的分析和监测显得尤为必要。

目前，国内外对醛酮类化合物检测的方法都是使用 DNPH 衍生化后用 HPLC 分离并用紫外检测，常规 HPLC 方法运行时间都超过 30 min 以上，使用超高效液相色谱能保证分离度的同时大幅缩短分析时间。本文表明使用岛津 LC-30A 能在 4 min 内完成 13 种醛酮类化合物的分析，从而满足实验室的样品高通量需求。除了样品处理通量的增加外，此方法的色谱分离（特别是丙酮、丙烯醛和丙醛以及甲基苯烯醛、丁酮和丁醛）能满足室内空气测试要求。

实验部分

1.1 仪器

本实验使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A。具体配置为：LC-30AD 输液泵配 LPGE 单元，DGU-20A5 在线脱气机，SIL-30AC 自动进样器，CTO-30A 柱温箱，SPD-M20A 二极管阵列检测器，CBM-20Alite，LabSolutions Ver. 5.53 色谱工作站。

1.2 分析条件液相条件

色谱柱：Shim-pack XD-ODS III 2.0 mm I.D. \times 50 mm L., 1.6 μm

流动相：A - 水；B - 乙腈；C - 四氢呋喃

流速：0.8 mL/min

柱温：60 $^{\circ}\text{C}$

进样量：2 μL

检测波长：360 nm

洗脱方式：梯度洗脱，B 相初始浓度为 25%，C 相初始浓度为 15%，梯度洗脱程序见表 1。

表 1. 梯度洗脱程序

Time(min)	Command	Value
1.40	Solvent B Conc.	28
1.40	Solvent C Conc.	10
1.80	Solvent B Conc.	30
2.80	Solvent B Conc.	55
4.00	Solvent B Conc.	55
4.01	Solvent B Conc.	25
4.01	Solvent C Conc.	15
6.00	Stop	

1.3 样品制备

标准溶液配制：

标准储备液为由 13 种衍生化合物混合而成的标准溶液，其中甲醛（未衍生时的浓度）浓度为 40 mg/L，其他醛和酮浓度为 20 mg/L。13 种化合物为甲醛，乙醛，丙酮，丙烯醛，丙醛，丁烯醛，甲基丙烯醛，丁酮，丁醛，苯甲醛，戊醛，对甲基苯甲醛，己醛。

用乙腈逐级稀释成甲醛浓度为 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4, 1, 2, 4 mg/L，其他醛酮的浓度为 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 mg/L 的标准工作液。

样品前处理方法：参考《HJ/T 400-2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质的采样测定方法》。

结果讨论

2.1 标准样品的色谱图

浓度为 0.5 mg/L 的混合标准样品的色谱如图 1 所示，丙酮、丙烯醛和丙醛以及甲基苯烯酮、丁酮和丁醛的色谱分离度理想。

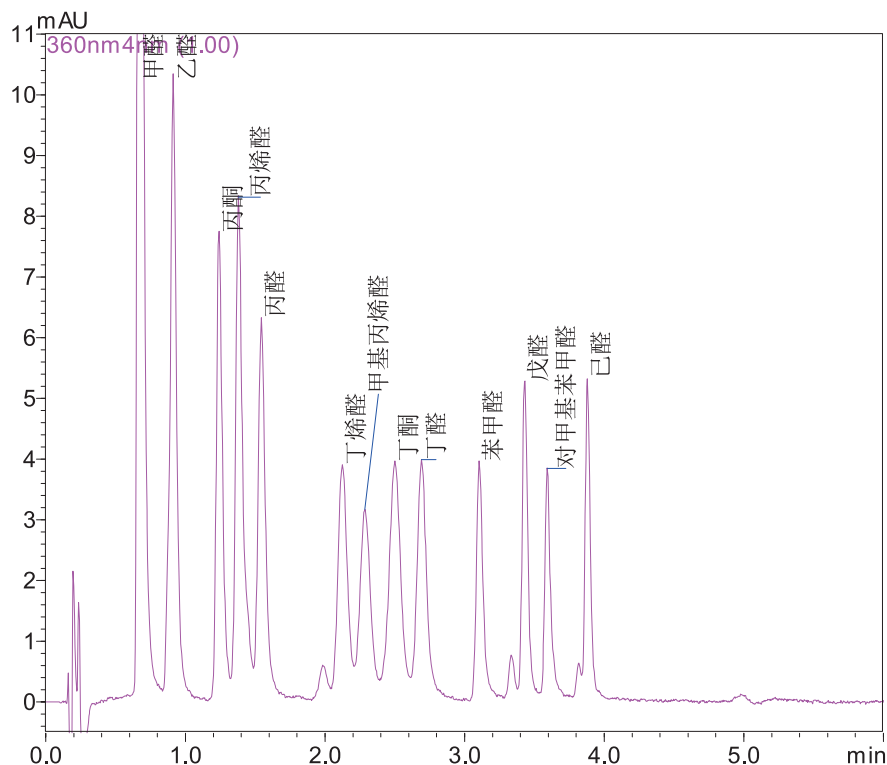


图 1. 0.5 mg/L 混合标准样品色谱图

2.2 线性关系

将甲醛浓度为 0.02, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4, 1, 2, 4 mg/L 相应其他醛酮的浓度为 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 mg/L 的标准工作液按 1.2 中的分析条件进行测定。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，外标法制作校准曲线，如图 2~14 所示。13 种醛酮类化合物 DNPH 衍生物在一定浓度范围内校准曲线线性良好。线性方程、线性范围相关系数及仪器软件计算的检出限和定量限见表 2。

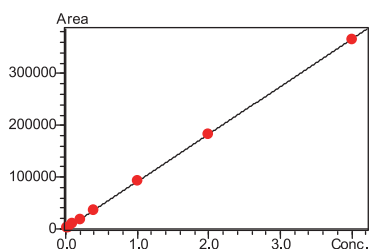


图 2. 甲醛的标准工作曲线

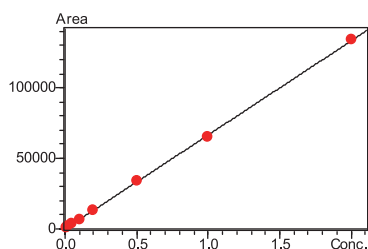


图 3. 乙醛的标准工作曲线

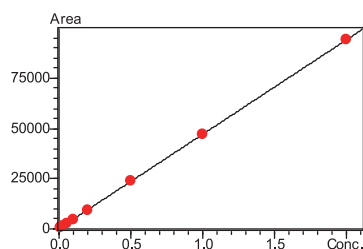


图 4. 丙酮的标准工作曲线

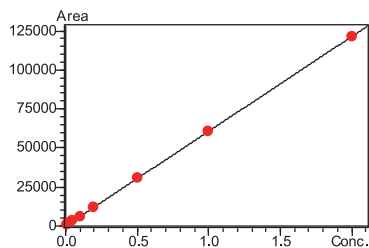


图 5. 丙烯醛的标准工作曲线

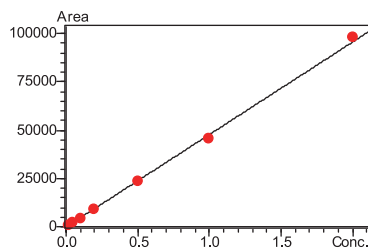


图 6. 丙醛的标准工作曲线

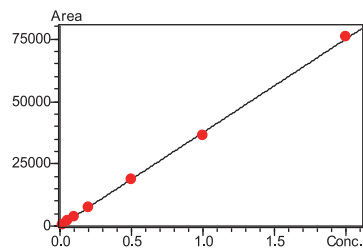


图 7. 丁烯醛的标准工作曲线

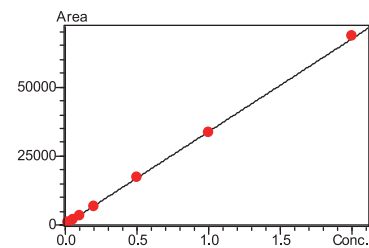


图 8. 甲基丙烯醛的标准工作曲线

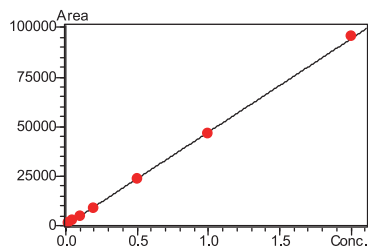


图 9. 丁酮的标准工作曲线

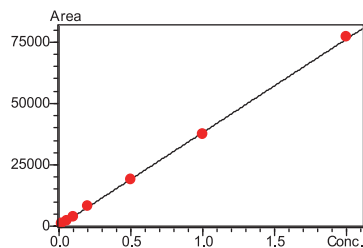


图 10. 丁醛的标准工作曲线

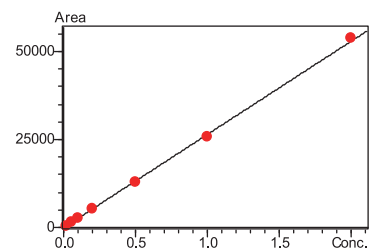


图 11. 苯甲醛的标准工作曲线

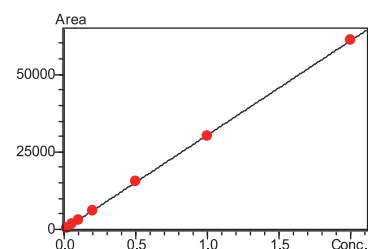


图 12. 戊醛的标准工作曲线

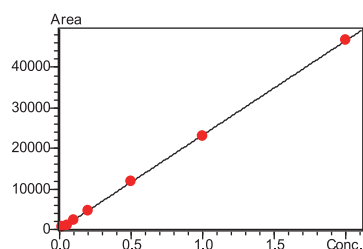


图 13. 对甲基苯甲醛的标准工作曲线

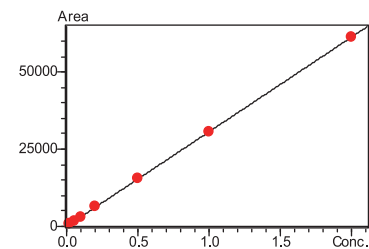


图 14. 己醛的标准工作曲线

表 2. 13 种醛酮类化合物DNPH衍生物的校准曲线参数

No.	名称	校准曲线	相关系数 r	线性范围 (mg/L)	检出限 (mg/L)	定量限 (mg/L)
1	甲醛	$Y = (91643.1)X + (39.4924)$	0.9999	0.02~4	0.002	0.005
2	乙醛	$Y = (66632.6)X + (-1.72790)$	0.9998	0.01~2	0.003	0.008
3	丙酮	$Y = (47011.8)X + (200.894)$	0.9999	0.01~2	0.003	0.009
4	丙烯醛	$Y = (60681.6)X + (124.031)$	0.9997	0.01~2	0.003	0.009
5	丙醛	$Y = (47893.5)X + (-122.897)$	0.9994	0.01~2	0.003	0.008
6	丁烯醛	$Y = (37600.6)X + (2.09466)$	0.9997	0.01~2	0.004	0.012
7	甲基丙 烯醛	$Y = (33706.1)X + (226.976)$	0.9997	0.02~2	0.004	0.012
8	丁酮	$Y = (47068.2)X + (164.851)$	0.9997	0.02~2	0.004	0.011
9	丁醛	$Y = (38086.6)X + (143.476)$	0.9996	0.02~2	0.003	0.010
10	苯甲醛	$Y = (26529.9)X + (-22.4552)$	0.9997	0.02~2	0.004	0.012
11	戊醛	$Y = (30485.8)X + (7.01474)$	0.9999	0.02~2	0.003	0.010
12	对甲基 苯甲醛	$Y = (23339.4)X + (14.8624)$	0.9999	0.02~2	0.004	0.013
13	己醛	$Y = (30671.1)X + (51.1309)$	0.9999	0.02~2	0.003	0.009

2.3 精密度实验

对醛酮类化合物 DNPH 衍生物浓度为 0.02 mg/L、0.1 mg/L 和 2 mg/L 混合标准溶液连续 6 次进样，3 个浓度标准的峰面积和保留时间的相对标准偏差分别在 0.32% ~ 5.00% 和 0.10% ~ 1.16% 之间，仪器精密度良好。

表 3. 保留时间和峰面积重复性结果(n=6)

样品名称	RSD%(0.02 mg/L)		RSD%(0.1 mg/L)		RSD%(2 mg/L)	
	Area	R.T.	Area	R.T.	Area	R.T.
甲醛*	3.22	1.16	1.31	0.89	2.21	0.84
乙醛	4.23	1.07	2.04	0.63	0.50	0.88
丙酮	4.97	0.64	2.17	0.41	0.43	0.78
丙烯醛	3.17	0.69	2.68	0.46	0.52	0.83
丙醛	5.00	0.68	4.53	0.48	1.66	0.77
丁烯醛	4.87	0.67	4.43	0.44	0.39	0.78
甲基丙烯醛	4.53	0.76	4.56	0.45	1.09	0.73
丁酮	3.50	0.80	4.34	0.44	0.32	0.76
丁醛	4.00	0.46	3.69	0.38	0.51	0.59
苯甲醛	3.88	0.26	3.14	0.23	0.44	0.33
戊醛	4.83	0.12	2.71	0.16	0.39	0.22
对甲基苯甲醛	3.90	0.22	4.63	0.17	0.98	0.18
己醛	4.87	0.11	3.75	0.10	0.59	0.16

*注：甲醛 DNPH 衍生物的浓度为其他醛酮类化合物的两倍

2.4 样品分析

按照《HJ/T 400-2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质的采样测定方法》，测试一款汽车内空气样品，采样体积为 12 L，得到色谱图如图 15 所示，测试结果见表 4。

表 4. 一款汽车室内空气样品测定结果

样品名称	溶液浓度 (mg/L)	空气含量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
甲醛	0.022	9.2
乙醛	0.014	5.8
丙酮	0.046	19.2
甲基丙烯醛	0.033	13.8
己醛	0.018	7.5

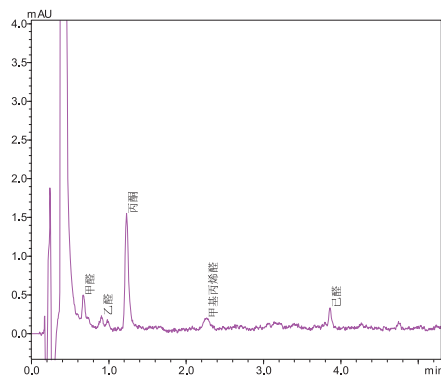


图 15. 一款汽车室内空气样品色谱图

结论

建立了一种使用岛津超高效液相色谱仪 LC-30A 测定空气中 13 种醛酮类化合物的方法。该方法分析速度快，重复性和精密度良好。13 种醛酮类化合物在各自线性范围内线性良好；标准曲线的相关系数均在 0.999 以上。本方法对丙酮、丙烯醛和丙醛以及丁烯醛、甲基苯烯酮、丁酮和丁醛的色谱分离度理想。可以用于空气中 13 种醛酮类化合物的快速检测。