

高效液相色谱法测定镇江市环境空气中的醛酮类化合物

李双双 何媛媛 杨紫薇

江苏省镇江环境监测中心

DOI:10.12238/eep.v4i5.1463

[摘要] 建立了DNPH衍生吸附采样-溶剂解析-高效液相色谱法同时测定环境空气中13种醛酮类化合物。方法对分析条件进行优化,缩短了分析时间,解决了丙酮和丙烯醛色谱峰分离问题,并对镇江市环境空气中的醛酮类污染物进行实样分析。

[关键词] 环境空气; 醛酮类化合物; 高效液相色谱

中图分类号: X169 文献标识码: A

Identification of Aldehydes and Ketones Compounds in Ambient Air of Zhenjiang City by HPLC

Shuangshuang Li Yuanyuan He Ziwei Yang

Environmental Monitoring Centre, Zhenjiang City, Jiangsu Province

[Abstract] Establish DNPH derivative adsorption sampling-solvent analysis-HPLC and identify 13 aldehydes and ketones compounds in ambient air. Methods optimize the analysis conditions, reduce analysis time, solve the problem of separation of acetone and acrolein chromatographic peak, and carry on sample analysis on the aldehyde and ketone pollutants in the ambient air of Zhenjiang city.

[Key words] ambient air; aldehydes and ketones compounds; HPLC

醛酮类化合物化学结构上含醛基或羰基,性质活泼,易被氧化生成有机酸、酯等衍生物^[1],同时也易生成自由基,诱发光化学反应,是光化学烟雾,臭氧前体物以及有机气溶胶的形成促进剂和重要组分^[2,3]。其中甲醛,乙醛,丙烯醛等被定义为大气优先污染物^[4],不仅污染环境,也威胁人类身体健康,需将醛酮类化合物作为重点管控对象并开展常态化的监测^[5]。

醛酮类化合物常用仪器分析法测定^[6],国家环保部标准HJ/T400-2007, HJ978-2018, HJ1153-2020, HJ683-2014和HJ1154-2020分别规定了车内空气,土壤和沉积物,固定污染源和环境空气中的醛酮类化合物的测定,所述分析方法均为高效液相色谱法^[7-11]。本研究依据HJ683-2014展开工作,规定了环境空气醛酮类化合物DNPH吸附-乙腈洗脱-高效液相-紫外检测的分析方法,醛酮类本身无紫外吸收,利用其化学活性与2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应生成可被紫外检测器

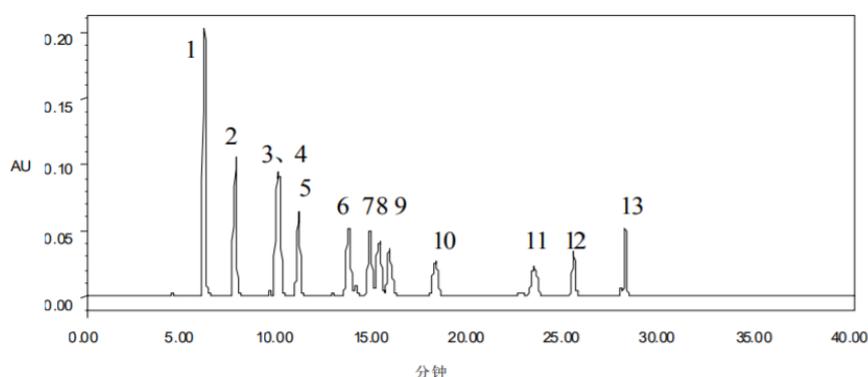


图1 HJ683-2014 标准溶液谱图

检测的苯胺类化合物。分析用C18色谱柱,流动相用乙腈水溶液梯度淋洗,整个分析时长超过30min,达不到应急分析中快速高效的要求,详见图1。其中丙烯醛和丙酮(3和4)也不能分开,不利于具体数值的准确统计上报。本研究着重对方法中的色谱条件加以优化,将13种化合物峰完全分开,有效缩短分析时间,并对镇江市环境空气中的醛酮类化合物实施监测分析。

1 采样和前处理

在镇江市市区设置4个采样点位(表1),采样频次为6天一次,采集环境空气中的13种醛酮类化合物(甲醛,乙醛,丙烯醛,丙酮,丙醛,丁烯醛,甲基丙烯醛,正丁醛,2-丁酮,苯甲醛,间甲基苯甲醛,戊醛,己醛)。购买商品化DNPH采样柱(500mg/6mL,迪马科技)串联碘化钾臭氧去除柱(500mg,迪马科技)与恒温恒流采样器连接,流量300mL/min,时间3h,采样体积约50L。将采集好的小柱两端封闭,4℃避光冷藏保存待测。

表1 监测点位信息

监测点位	名称	经度(E)/(°)	纬度(N)/(°)
S1	镇江环境监测中心	119.4919	32.1668
S2	新区人才市场	119.6760	32.1853
S3	丹徒环保局	119.4356	32.1309
S4	市疾控中心	119.4415	32.1868

表2 梯度洗脱程序

时间 min	流动相 体积分数%			流速 mL/min
	水	乙腈	四氢呋喃	
0	50	37	13	1.3
2.5	50	37	13	1.3
2.8	49	41	10	1.0
7.0	49	41	10	1.0
9.0	30	62	8	1.0

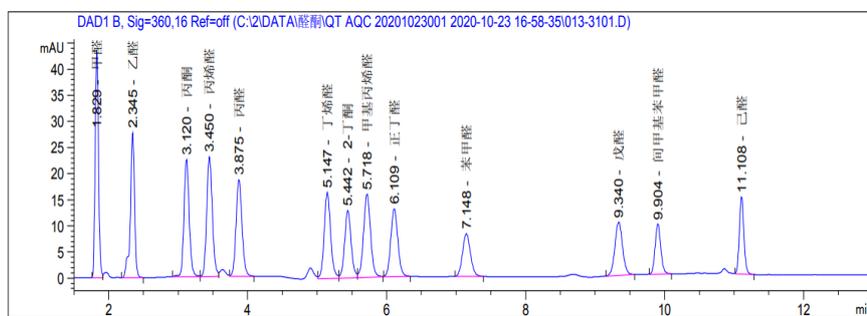


图2 优化条件下的标准溶液谱图

表3 镇江市环境空气醛酮类化合物分析结果 单位: nmol/mol

化合物	S1	S2	S3	S4	检出率%	均值
甲醛	ND-16.4	0.79-12.2	1.16-15.8	4.33-12.8	95	6.45
乙醛	1.62-9.90	ND-2.10	ND-5.46	ND-5.04	85	2.12
丙酮	1.37-162	0.12-7.48	0.5-8.21	1.23-8.64	100	14.2
丙烯醛	ND	ND	ND	ND	0	0
丙醛	ND	ND	ND	ND	0	0
丁烯醛	ND	ND	ND	ND	0	0
2-丁酮	ND	ND	ND	ND	0	0
甲基丙烯醛	ND	ND	ND	ND	0	0
正丁醛	ND	ND	ND	ND	0	0
苯甲醛	ND-13.6	ND-12.6	ND-24.4	ND-39.8	75	8.97
戊醛	ND	ND	ND	ND	0	0
间甲基苯甲醛	ND	ND	ND	ND	0	0
己醛	ND	ND	ND	ND	0	0

将采集好的样品用乙腈洗脱, 0.45 μm 有机滤膜过滤, 定容至5mL, 转移至2mL进样小瓶, 待分析。

2 仪器分析

依据国标HJ683-2014方法, 分析仪器为安捷伦1200高效液相色谱仪配二级管阵列检测器, 设置: 波长360nm, 进样体积5 μL , 柱温30 $^{\circ}\text{C}$ 。对色谱柱、流动相和流速进行了优化。

2.1 优化色谱柱

以乙腈和水溶液等度为流动相, 重点对比了安捷伦ZORBAX RX-C18 (5.0 μm , 4.6 \times 150mm), 安捷伦ZORBAX SB-C18 (5.0 μm , 3.0 \times 250mm) 和安捷伦Poroshe 11 120 SB-C18 (2.7 μm , 4.6 \times 100mm) 这3种色谱柱的分离效果和峰型, 3种色谱柱均不能将丙酮和丙烯醛有效分离, ZORBAX RX-C18色谱柱除丙酮和丙烯醛外, 丙醛,

丁烯醛和甲基丙烯醛也不能很好分开, ZORBAX SB-C18的正丁醛, 2-丁酮, 苯甲醛的峰型略宽, 对比结果优选Poroshe 11 120 SB-C18色谱柱, 2.7 μm 的窄粒径, 提高了柱压, 降低化合物半峰宽, 100mm的色谱柱长, 缩短了化合物在色谱柱上的保留时间。

2.2 优化流动相和流速

在优化好的色谱条件下, 对流动相进行优化, 配制1.00mg/L混标进样, 尝试改变流动相乙腈和水的梯度比例, 均无法将丙酮和丙烯醛完全分离, 经文献调研^[12-16], 在流动相中加入少量比例的四氢呋喃, 可稀释乙腈-水体系的粘度, 从而将丙酮和丙烯醛有效分离。后经多次实验, 在乙腈和水流动相体系中, 添加10%的四氢呋喃, 分离效果最好, 但此时甲醛和乙醛的峰会相对变宽, 加大流速至1.3mL/min, 增加柱压, 解决这个问题, 洗脱程序见表2。

在以上优化后的条件下, 分析1.0mg/L 13种醛酮的混标, 所得色谱图见图2, 丙酮和丙烯醛完全分开, 其余化合物峰型均能达到要求, 且全部分析时间只用12分钟。

2.3 试样分析

配制标准溶液并绘制校准曲线, 13种醛酮类化合物在0.05~3.00mg/L的范围内, 线性关系良好, 相关系数均高于0.999, 以保留时间定性, 峰面积外标法定量。根据上述采样、前处理和优化后的方法分析镇江市环境空气样品, 以2021年6月醛酮类化合物的分析结果说明, 具体见下表3。

其中甲醛, 乙醛, 丙酮和苯甲醛均被检出, 检出率 \geq 75%, 说明这4种化合物为镇江市环境空气醛酮类污染物的主要来源, 这和2018年郭卿等研究的镇江市大气中醛酮类污染物构成的分析结果基本相似^[17]。以4个点位的平均值作为醛酮类化合物的浓度值, 为镇江市环境空气质量评估提供数据支持。

3 结果讨论

建立了快速测定环境空气中的醛酮类化合物DNPH衍生吸附-溶剂解析-高效液相色谱法, 方法选用Poroshe 11 120 SB

-C18 (2.7 μm , 4.6 \times 100mm) 色谱柱, 在乙腈和水的流动相中添加10%的四氢呋喃, 分析结果与HJ683-2014相比, 缩短了分析时间, 并将丙酮和丙烯醛有效分开, 实现准确快速分析。本文运用优化后的方法对镇江市环境空气中的醛酮类化合物进行定点定时的采样分析, 确定镇江市环境空气中醛酮类化合物污染主要来源是甲醛, 乙醛, 丙酮和苯甲醛。

[参考文献]

[1] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12): 2063-2101.

[2] VOLKAMER R, SHEEHY P, MOLINA L T, et al. Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(14): 6969-6991.

[3] 彭华. 城市大气环境中醛酮类化合物污染状况及变化规律[J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(1): 39.

[4] Cheng Y, Lee S C, Huang Y, et al. Diurnal and seasonal trends of carbonyl compounds in roadside, urban, and

suburban environment of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 2014, 48: 43-51.

[5] 何晓朗, 谭吉华, 郭送军, 等. 2014年北京APEC期间大气醛酮污染物的污染特征与来源分析[J]. *环境科学*, 2016, 37(3): 801-806

[6] 张鑫, 李红, 张成龙. 环境空气中醛酮类化合物检测方法优化与初步应用[J]. *环境科学研究*, 2019, 32(5): 821-829.

[7] HJ/T 400-2007 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法[D]. 北京: 国家环境保护总局, 2007.

[8] HJ 997-2018 土壤和沉积物醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法[D]. 北京: 生态环境部, 2018.

[9] HJ 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[D]. 北京: 生态环境部, 2020.

[10] HJ 683-2014 环境空气醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法[D]. 北京: 国家环境保护部, 2014.

[11] HJ 1154-2020 环境空气醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱

法[D]. 北京: 生态环境部, 2020.

[12] 司利国, 邢冠华. 高效液相色谱法测定环境空气醛酮类化合物[J]. *环境化学*, 2019, 38(10): 2222-2238.

[13] 李利荣, 关玉春, 吴宇峰. 2,4-二硝基苯肼衍生-固相萃取-液相色谱法测定环境固体基质中15种醛酮类羰基化合物的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(7): 841-845.

[14] 王伟, 卢志刚, 张桂珍, 等. DNPH衍生化采样-溶剂解析-高效液相色谱法同时测定木制品中25种醛酮化合物[J]. *环境监控与预警*, 2016, 8(5): 30-33.

[15] 李少飞. 高效液相色谱法快速测定环境空气中13种醛酮类化合物[J]. *化学分析计量*, 2021, 30(5): 65-69.

[16] 杨硕, 李振国, 曲翊. 液相色谱测定醛酮类化合物方法优化研究[J]. *绿色科技*, 2021, 23(6): 128-129.

[17] 郭卿, 杨开放. 镇江市夏季大气醛酮类化合物污染特征分析[J]. *环保科技*, 2020, (6): 24-27.