

2,4-二硝基苯肼吸收液法测定空气中醛、酮类化合物

Determination of Aldehydes and Ketones in Atmosphere by 2,4-Dinitrophenylhydrazine(2,4-DNPH) Absorption Liquid

姜 荻^{1,2} 侯晓虹² 康利荣¹

(1.沈阳药科大学药理学系 沈阳 110016);(2.沈阳市环境监测中心站 沈阳 110016)

摘要 应用高效液相色谱分析环境空气和废气中的醛、酮类污染物。样品经 DNPH 的酸溶液吸收后,用二氯甲烷/正己烷 3:7 进行萃取,然后将萃取液吹干,用乙腈溶解后进行高效液相色谱分析。结果证明该测定方法具有准确率高,精密度好的特点。为制定适合于我国国情的空气和废气中醛、酮类化合物的测定方法提供依据。

关键词 醛酮类化合物 2,4-二硝基苯肼 DNPH 吸收液 高效液相色谱

Abstract In this experience, we use HPLC to analyze aldehydes and ketones in the atmosphere and exhaust gas. The samples are absorbed by 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) solution, then extracted by dichloromethane / n-hexane 3:7. After drying, being dissolved by acetonitrile, the samples are analyzed by HPLC. It is proved that the method has high accuracy and precision which provides basis for establishing the method of determination of aldehydes and ketones in the atmosphere and exhaust samples.

Key words Aldehyde / Ketone 2,4-Dinitrophenylhydrazine(2,4-DNPH) DNPH Absorption Liquid High Efficiency Liquid Chromatography (HPLC)

由于醛、酮类污染物对人类健康具有潜在的危害,有关环境中醛、酮类化合物的研究一直受到国内外学者的重视。近年来随着我国汽车数量急剧增加,汽车尾气污染日益严重,而醛、酮类污染物又是光化学烟雾的主要成分之一。因此开展空气和废气中醛、酮类污染物的监测势在必行。

国外应用高效液相色谱^[1-3]、气相色谱^[4-6]分析环境空气和废气中的醛、酮类污染物属于基本成熟的方法,美国 EPA TO-5(1984)、TO-11A(1995)及国际标准化组织 ISO 16000-3-2001 都规定了醛酮类化合物的测定方法。

目前国外测定大气中醛酮类物质广泛使用的方法是用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)与醛酮反应生成 2,4-二硝基苯腙,然后用气相色谱或液相色谱测定 2,4-二硝基苯腙。该法选择性强、灵敏度高,可同时测定多种醛酮类污染物,适用于空气和废气样品的测定。冯艳丽等^[7]采用美国 EPA 的方法,对广州市区宾馆内歌舞厅室内室外的羰基化合物进行了检测。周志军等^[8]建立室内空气 13

种醛酮类有机污染物的高效液相色谱测定方法。本次方法研究参考了上述标准,并根据我国实际情况加以优化,为制定适合于我国国情的空气和废气中醛、酮类化合物的测定方法提供依据。

1 实验部分

1.1 实验仪器及药品

高效液相色谱仪,具有紫外检测器,配有自动进样器;pH 计;超纯水装置;氮气吹干仪。

乙腈(HPLC 专用流动相)UV 级(甲醛的浓度应小于 1.5 ng/mL);重蒸蒸馏水;盐酸(HCl)(优级纯);2,4-二硝基苯肼[2,4-DNPH]纯度:99%;

1.2 色谱条件

ODS-C18 柱:填料为 5 μ m ODS,柱长 25 cm,内径 4.6 mm;进样量 10 μ L;流动相甲醇-乙腈-水;柱温 30 $^{\circ}$ C;流速为 1.0 mL/min;检测波长为 360 nm。

1.3 样品采集

2,4-二硝基苯肼吸收液配制:取 250 mg 2,4

收稿日期:2010-03-10

作者简介:姜 荻(1977-),女,工程师。研究方向:环境监测与分析。

-二硝基苯胼固体,溶于90 mL盐酸后加入重蒸蒸馏水定容至500 mL。充分搅拌使其溶解后过滤,滤液使用二氯甲烷/正己烷(30/70)50 mL萃取两次。弃去有机层。将萃取后的吸收液密封保存于冰箱中,最好现用现配。

取10 mL吸收液加入到大气采样管中,采样流量为0.8~1.0 L/min,采样体积为10 L。采集后的样品密封保存,运回实验室分析。

1.4 样品前处理

将吸收液转移至50 mL分液漏斗中,加入10 mL正己烷/二氯甲烷(7:3)进行萃取。静止分层后,将有机层转移至浓缩瓶中。在氮气流中吹干溶剂后加入乙腈定容至1 mL。样品进行HPLC测定。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线的计算

配制浓度为0.06、0.15、0.30、0.60、1.50 mg/L的系列标准溶液,进行高效液相色谱测定,并以峰面积(y)为纵坐标,醛酮含量(mg/L)为横坐标(x),绘制校准曲线,用最小二乘法计算其回归方程及相关系数,见表1。

表1 醛酮化合物的回归方程及相关系数

化合物	线性回归方程	r
甲醛-DNPH	$y = 71.51x - 0.65$	0.9998
乙醛-DNPH	$y = 40.90x - 0.35$	0.9998
丙烯醛-DNPH	$y = 28.02x - 0.28$	0.9998
丙酮-DNPH	$y = 25.50x - 0.22$	0.9998
丙醛-DNPH	$y = 22.44x - 0.19$	0.9998
丁烯醛-DNPH	$y = 12.35x - 0.11$	0.9998
丁醛-DNPH	$y = 11.86x - 0.088$	0.9998
苯甲醛-DNPH	$y = 6.08x - 0.053$	0.9997
异戊醛-DNPH	$y = 7.94x - 0.072$	0.9998
正戊醛-DNPH	$y = 7.40x - 0.054$	0.9998
邻-甲基苯甲醛-DNPH	$y = 3.52x - 0.020$	0.9997
间-甲基苯甲醛-DNPH	$y = 3.95x - 0.023$	0.9998
对-甲基苯甲醛-DNPH	$y = 3.22x - 0.00081$	0.9998
正己醛-DNPH	$y = 7.22x - 0.033$	0.9998
2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	$y = 3.36x - 0.0021$	0.9999

注:r 相关系数

各物质在0.06~1.50 mg/L的浓度范围内有良好的线性关系,相关系数 $r > 0.999$ 。

2.2 方法检出限

配制浓度为0.02 mg/L的醛酮腈混标。取

1 mL该标液加到10 mL吸收液中,按照样品前处理过程进行处理后进行HPLC测定。重复测定7次。以标况下采样体积为10 L计算该方法的检出限,见表2。

表2 吸收液法检出限

化合物名称	检出限/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
甲醛-DNPH	0.0027
乙醛-DNPH	0.0053
丙烯醛-DNPH	0.0011
丙酮-DNPH	0.0011
丙醛-DNPH	0.0039
丁烯醛-DNPH	0.0016
丁醛-DNPH	0.0057
苯甲醛-DNPH	0.0032
异戊醛-DNPH	0.0060
正戊醛-DNPH	0.0028
邻-甲基苯甲醛-DNPH	0.0040
间-甲基苯甲醛-DNPH	0.0023
对-甲基苯甲醛-DNPH	0.0058
正己醛-DNPH	0.0270
2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	0.0430

2.3 方法精密度及回收率

配制浓度为1.0 mg/L的醛酮腈混标。取1 mL该标液加到10 mL吸收液中,按照样品前处理过程进行处理后进行HPLC测定。重复测定6次,计算标准偏差,见表3。

表3 吸收液法精密度

化合物名称	平均值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	相对标准偏差/%
甲醛-DNPH	0.506	0.13
乙醛-DNPH	0.506	4.85
丙烯醛-DNPH	0.491	1.03
丙酮-DNPH	0.485	1.32
丙醛-DNPH	0.481	1.28
丁烯醛-DNPH	0.490	1.62
丁醛-DNPH	0.482	3.14
苯甲醛-DNPH	0.482	2.85
异戊醛-DNPH	0.444	1.50
正戊醛-DNPH	0.385	1.52
邻-甲基苯甲醛-DNPH	0.498	1.08
间-甲基苯甲醛-DNPH	0.452	1.84
对-甲基苯甲醛-DNPH	0.516	4.44
正己醛-DNPH	0.448	1.69
2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	0.487	4.93

取空白采样管两支,向其中一个管中加入浓度为1.0 mg/L的醛酮腈混标1.0 mL。分别用两只采样管进行采样后,取出吸收液进行分析,计算

回收率,见表4。

表4 吸收液法回收率测定

化合物名称	平均回收率/%
甲醛	96.1
乙醛	85.8
丙烯醛	85.0
丙酮	89.2
丙醛	87.8
丁烯醛	84.7
丁醛	98.9
苯甲醛	87.9
异戊醛	84.7
正戊醛	81.9
邻-甲基苯甲醛	92.3
间-甲基苯甲醛	82.5
对-甲基苯甲醛	96.6
正己醛	85.1
2,5-二甲基苯甲醛	81.3

2.4 实际样品分析

按样品采样步骤对办公室内空气进行样品采集,采集后的样品经前处理后进行HPLC测定。检测到的化合物有甲醛、乙醛及丙酮,见表5。

表5 室内空气样品测定

化合物名称	样品浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
甲醛-DNPH	0.0146
乙醛-DNPH	0.0063
丙烯醛-DNPH	ND
丙酮-DNPH	0.0110
丙醛-DNPH	ND
丁烯醛-DNPH	ND
丁醛-DNPH	ND
苯甲醛-DNPH	0.0088
异戊醛-DNPH	ND
正戊醛-DNPH	ND
邻-甲基苯甲醛-DNPH	ND
间-甲基苯甲醛-DNPH	ND
对-甲基苯甲醛-DNPH	ND
正己醛-DNPH	ND
2,5-二甲基苯甲醛-DNPH	ND

注:1 该浓度为除去实验室空白的浓度;2 ND:未检出(not detected);采样温度:20℃;大气压力:100.5 kPa

(上接第52页)

(2)应加紧研究降雪地区使用的道桥混凝土配比方案和制订技术规范,特别要强调混凝土本身的抗渗透、抗干缩开裂、抗冻融能力以及钢筋抗腐蚀措施。仅仅采取防水层及阻锈剂或缓蚀剂不能解决问题。同时需要改进相关施工技术规范。

4 建议

(1)加强除雪管理与监督。除雪工作是沈阳市冬季城市建设相关部门重要的议事日程,应加强对除雪工作的动态管理。各级政府管理部门都应建立以行政一把手为第一责任人的责任体系和责任追究体系,明确责任,分解目标,确保冬季除雪工作迅速启动、快速完成。

除雪是一个动态变动的过程,现实要求我们对

3 结论

本次研究应用高效液相色谱分析环境空气和废气中的醛、酮类污染物。样品经DNPH的酸溶液吸收后,用二氯甲烷/正己烷3:7进行萃取,然后将萃取液吹干,用乙腈溶解后进行高效液相色谱分析。结果证明该测定方法具有准确率高,精密度好的特点。为制定适合于我国国情的空气和废气中醛、酮类化合物的测定方法提供依据。

参考文献

1. Sandner F, Dott W, Hollender J. Sensitive indoor air monitoring of formaldehyde and other carbonyl compounds using the 2, 4 - dinitrophenyl hydrazine method[J]. Int J Hyg Environ Health, 2001, 203 (3):275 - 279.

2. Possanzini M, Di Palo V. Simultaneous determination of HCHO, CH₃CHO and O(x) in ambient air by hydrazine reagent and hplc[J]. Ann Chim, 2003, 93(1 - 2):149 - 156.

3. Buldt A, Lindahl R, Levin JO. A diffusive sampling device for the determination of formaldehyde in air using N - methyl - 4 - hydrazino - 7 - ni2trobenzofurazan (MNBDH) as reagent[J]. J Environ Monit, 1999, 1(1):39 - 43.

4. Shiraishi T, Soma Y, Ishitani O, et al Application of an integrated prestatation - GC - NPD system to automated continuous measurement of formaldehyde and acetaldehyde in the atmosphere[J]. J Environ Monit, 2001, 3(6):654 - 660.

5. McClenny WA, Oliver KD, Jacumin HH Jr, et al. Ambient level volatileorganic compound (VOC) monitoring using solid adsorbents - recent USEPA studies[J]. J Environ Monit, 2002, 4(5):695 - 705.

6. 徐伯洪, 闫慧. 工作场所有害物质监测方法[M]. 北京: 中国人民公安大学出版社, 2003:194.

7. 冯艳丽, 文晟, 何秋生, 等. 广州宾馆歌舞厅室内室外挥发性化合物的研究[J]. 中国环境监测, 2005, 21(1):58 - 60.

8. 周志军, 刘应希, 曾俊宁, 等. 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[J]. 环境与健康杂志, 2005, 22(4):297 - 299.

除雪的动态过程要随时掌握,并向管理部门进行信息开放,便于除雪指挥部进行动态的管理。内容包含两个方面:一个是沈阳市机械化道路数据库的设计与实现;另一个方面是沈阳市机械化除雪道路的网络信息建设。

(2)建议减少化学融雪剂的用量,提倡使用环保型融雪剂及防滑材料。

参考文献

1. 建设部行业标准. 城市道路除雪作业技术规程[S]. CJJ/T108 - 2006.

2. 李季. 沈阳市融雪剂管理标准化建设对除雪工作的启示[J]. 天津市环境卫生工程, 2009, 17(6):45.

3. 姚建秀. 融雪剂撒布设备优化设计[J]. 天津市环境卫生工程, 2008, 16(8):28.