

# 高效液相色谱法测定环境空气中 13 种醛酮类化合物

汪素芳, 曹莹, 董淮晋, 冯学良

(中国环境科学研究院环境检测与实验中心, 北京 100012)

**摘要:** 为了实现环境空气中低浓度醛酮类化合物的快速、准确定量分析, 本研究建立了液相色谱法检测环境空气中 13 种醛酮类化合物的方法。采用填装 2, 4-二硝基苯肼(DNPH) 的吸附管采集环境气体中的醛酮类化合物, 避光条件下 25°C 静置 2 h 使其衍生化, 经乙腈洗脱定容, 乙腈和水为流动相进行分析。结果显示, 13 种醛酮类化合物在 0.010~2 µg/mL 范围内线性良好, 相关系数大于 0.999, 方法检出限为 0.07~0.29 µg/m<sup>3</sup>, 相对标准偏差 (RSD) 为 0.8~7.5% (n=6)。检测环境空气中的醛酮类化合物, 相对偏差小于 10%, 回收率在 85.6~96.7% 之间。

**关键词:** 高效液相; 环境空气; 醛酮类化合物

## Rapid Determination of 13 Aldehydes and Ketones in the Ambient Air by Ultra-High Performance Liquid Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

WANG Su-Fang, CAO Ying, DONG Huai-Jin, FENG Xue-Liang

(The Environment Analysis and Testing Laboratory, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

**Abstract:** In order to achieve rapid and accurate quantitative analysis of low concentration aldehydes and ketones in ambient air, a method for the detection of 13 aldehydes and ketones in ambient air using high performance liquid chromatography (HPLC) was established. Aldehydes and ketones in ambient air were collected in an adsorption tube filled with 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH), derivatized by holding at 25 °C for 2 h in the dark, and eluted with acetonitrile to constant volume. Acetonitrile and water were chosen as mobile phases for HPLC analysis. The results showed that the analysis of 13 aldehydes and ketones had good linearity in the range of 0.005~0.20 µg/mL, the correlation coefficient was greater than 0.998, the detection limit of the method was 0.09~0.32 µg/m<sup>3</sup>, and the relative standard

deviation (RSD) was 0.9~7.1% (n=6). The relative deviation of aldehyde and ketone compounds in ambient air was less than 10%. The recovery rate was between 86.7 and 96.8%.

**Keywords:** high performance liquid chromatography (HPLC); Ambient air; Aldehyde and ketone

醛酮类化合物是环境空气中主要有机污染物之一。化工产品生产、汽车尾气排放、化石燃料不完全燃烧等均会产生该类物质<sup>[1]</sup>。研究证实醛酮类化合物对眼睛、皮肤和呼吸道粘膜有强烈刺激，部分醛酮物质可诱导动物致癌。此外，醛酮化合物是光化学烟雾的主要成分，也是生成自由基、臭氧和过氧硝基化合物的关键前体<sup>[2]</sup>。醛酮类化合物性质相对活泼，在大气中的浓度变化大，精确采样和分析难度较大<sup>[3-4]</sup>。因此，快速准确检测大气中醛酮类化合物对环境污染防治具有重要意义。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪（悟空 K2025）；色谱柱（phenomenex, C18）；色谱柱（Aglient, Eclipse plusC18）；恒流气体采样器（Gilian）；皂膜流量计（Gilian）。乙腈（迈瑞达）；DNPH 采样管（上海安谱，350 mg/1 mL），除臭氧柱（上海安谱），13 种醛酮类衍生化混合标准溶液（上海安谱，质量浓度以醛酮计均为 100  $\mu\text{g/mL}$ ）。

### 1.2 气体样品采集与保存

采样前检查采样管路的气密性，设置采样器流量为 2000 mL/min，使用一级皂膜流量计校准采样泵流量并记录。采样时将两根 DNPH 采样管进行串联，前端再串联一根除臭氧柱，采样 25 min，采样泵流量满足采样前后两次误差小于 5%。采样完毕后采样管管口使用密封帽进行密封，并用铝箔包裹采样管，于 4  $^{\circ}\text{C}$  以下保存和运输，尽快送至实验室分析。

### 1.3 样品处理

将 DNPH 采样管 25 $^{\circ}\text{C}$  静置 2 h 后用 5 mL 乙腈进行洗脱，流向与采样时气流方向相反，将洗脱液收集到 5 mL 容量瓶中，用乙腈定容至刻度线摇匀，经 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。滤液与水 1:1 混合均匀后使用 HPLC 检测。

### 1.4 仪器条件

#### 1.4.1 液相色谱条件

流速：1.0 mL/min。柱温：30 $^{\circ}\text{C}$ 。进样体积：10  $\mu\text{L}$ 。流动相：乙腈和水。梯度洗脱程序：0~20 min，65%乙腈；20~25min，乙腈从 65%线性增至 80%(保持 2min)；27~30 min，

乙腈从 80%线性减 65%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分离条件的选择

#### 2.1.1 流动相

本文分别对比了甲醇-水、乙腈-水 2 种流动相体系。在相同 HPLC 条件下（仪器条件见 1.4），甲醇-水体系的分析时间较乙腈-水体系更长，因此选择乙腈-水溶液作为检测醛酮类衍生物的流动相。

#### 2.1.2 色谱柱

本文考察了两种色谱柱的分离效果，phenomenex C18 色谱柱（250mm\*4.6mm\*4 $\mu$ m）和 AgilentEclipse plusC18 色谱柱（150mm\*4.6mm\*5 $\mu$ m）。在相同 HPLC 条件（仪器条件见 1.4）下，对比显示，色谱柱（phenomenex, C18, 250mm\*4.6mm\*4 $\mu$ m）具有更窄的半峰宽，目标物分离效果更好，故后续均选择 phenomenex C18 色谱柱进行实验，该条件下 13 种醛酮-DNPH 高效液相色谱图见图 1（图 1 中目标物序号与表 1 中一致）。

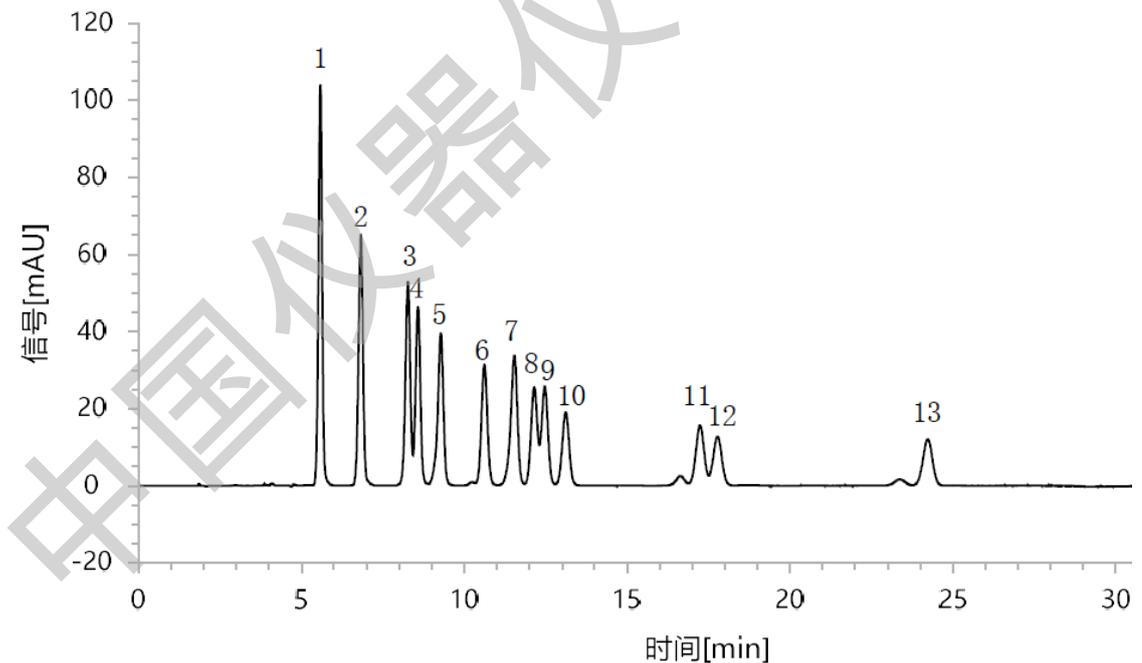


图 1 13 种醛酮-DNPH 的 HPLC 色谱图

Fig1 Chromatograms of aldehyde and ketone DNPH derivatives

### 2.2 方法学参数

#### 2.2.1 工作曲线绘制

将 13 种醛酮类衍生物混合标准溶液用乙腈:水（V/V = 1:1）溶液稀释，配制成质量浓度

为 0.01、0.05、0.10、0.50、1.0、2.0  $\mu\text{g/mL}$  的标准工作溶液。按照 1.4 中 HPLC 仪器条件进行样分析，绘制标准曲线。

### 2.2.2 检出限试验

在空白 DNPH 采样管中加入 0.25  $\mu\text{g}$  的醛酮类衍生物进行检出限试验。按照 1.3 进行前处理，1.4 进行 HPLC 检测，重复测定 7 次，以标准偏差 ( $n=7$ ) 的 3.143 倍计算检出限，4 倍检出限为测定下限。按照采样体积为 50 L 计算，测得 13 种醛酮类衍生物的检出限为 0.07~0.29  $\mu\text{g/m}^3$ 。

### 2.2.3 精密度试验

按照仪器条件 1.4 对 0.05、0.10  $\mu\text{g/mL}$  两个浓度的 13 种醛酮类衍生物进行 HPLC 检测，验证本方法的精密度。样品重复测定 6 次，计算相对偏差。本方法相对标准偏差在 0.8%~7.5% 之间，精密度良好。

### 2.2.4 加标回收试验

向 DNPH 空白管中加入醛酮类衍生物，通过回收率验证本方法的准确度。向 DNPH 空白管中分别加入 0.5、1.0  $\mu\text{g}$  (质量以醛酮计) 的醛酮类衍生物，按照 1.3 进行前处理，1.4 进行 HPLC 检测，不同加标样品均重复测定 6 次，醛酮类化合物的回收率见表 1。由表 1 可知，低浓度样品的回收率为 86.7%~106%，高浓度样品的回收率为 89.4%~101%，表明该方法准确度良好。

表 1 醛酮类化合物精密度和准确度

Tab. 1 Precision and Accuracy of the aldehydes and ketones

序号	化合物	精密度 (%)		准确度 (%)	
		RSD (0.05 $\mu\text{g/mL}$ )	RSD (0.10 $\mu\text{g/mL}$ )	回收率-1	回收率-2
1	甲醛	2.6	3.1	104	99.4
2	乙醛	1.5	4.7	106	101
3	丙酮	2.7	3.7	92.6	93.6
4	丙烯醛	4.6	4.5	95.3	94.3
5	丙醛	5.7	3.2	94.5	95.1
6	丁烯醛	7.5	4.6	95.6	90.4
7	甲基丙醛	3.6	4.2	97.8	93.1

8	丁酮	4.1	3.7	91.3	94.2
9	丁醛	6.2	3.4	87.6	89.4
10	苯甲醛	7.1	3.2	86.7	91.3
11	戊醛	4.2	0.8	91.2	94.5
12	间甲基苯 甲醛	4.7	1.9	94.3	92.6
13	己醛	3.2	2.4	95.3	90.7

### 2.3 气体标准样品分析

将 Tedlar 气袋中充入 50 L 高纯空气，分别加入 0.25、1.0  $\mu\text{g}$  的 13 种醛酮类化合物配制成气体标准样品-1 和 2，每个浓度平行配制 3 个样品。按照 1.2 进行气体样品的采集、1.3 进行 DNPH 管洗脱，按照 1.4 仪器条件进行 HPLC 检测。醛酮类气体标准样品的检测结果、准确度数据见表 2。由表 2 可知，加标量 0.25  $\mu\text{g}$  的气体样品的准确度在 82.3%~95.9%之间；加标量 1.0  $\mu\text{g}$  的气体样品的准确度在 86.2%~92.0%之间，表明该方法重现性好，准确度高。

表 2 气体标准样品中醛酮类化合物的检测结果

Tab. 2 Determination results of aldehydes and ketones in gas standard samples

化合物	气体标准样品-1			Mean $\pm$ SD	准确度	气体标准样品-2			Mean $\pm$ SD	准确度
	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	(%)	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )			( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	(%)
甲醛	4.67	4.82	4.39	4.63 $\pm$ 0.22	92.5	17.9	18.2	19.1	18.4 $\pm$ 0.62	92.0
乙醛	4.61	4.72	4.68	4.67 $\pm$ 0.06	93.4	18.2	17.5	18.8	18.2 $\pm$ 0.65	90.8
丙酮	4.63	4.17	4.21	4.34 $\pm$ 0.25	86.7	17.3	18.1	18.3	17.9 $\pm$ 0.53	89.5
丙烯醛	4.08	4.62	4.45	4.38 $\pm$ 0.28	87.7	17.6	19.1	18.5	18.4 $\pm$ 0.75	92.0
丙醛	4.71	4.79	4.89	4.80 $\pm$ 0.09	95.9	18.4	17.6	17.2	17.7 $\pm$ 0.61	88.7
丁烯醛	3.98	4.15	4.22	4.12 $\pm$ 0.12	82.3	16.9	17.8	17.5	17.4 $\pm$ 0.46	87.0
甲基丙 烯醛	4.25	4.38	4.56	4.40 $\pm$ 0.16	87.9	18.3	18.3	17.5	18.0 $\pm$ 0.46	90.2
丁酮	4.08	4.37	4.49	4.31 $\pm$ 0.21	86.3	18.1	17.5	16.8	17.5 $\pm$ 0.65	87.3
丁醛	4.87	4.66	4.52	4.68 $\pm$ 0.18	93.7	18.2	17.6	17.4	17.7 $\pm$ 0.42	88.7
苯甲醛	4.61	4.75	4.88	4.75 $\pm$ 0.14	94.9	18.3	18.7	17.4	18.1 $\pm$ 0.67	90.7
戊醛	4.69	4.46	4.37	4.51 $\pm$ 0.17	90.1	18.4	18.9	17.1	18.1 $\pm$ 0.93	90.7

间甲基	4.67	4.28	4.61	4.52±0.21	90.4	17.6	17.4	16.7	17.2±0.47	86.2
苯甲醛										
己醛	4.72	4.86	4.33	4.64±0.27	92.7	17.2	18.1	18.9	18.1±0.85	90.3

### 3 结论

本文使用 phenomenex C18 色谱柱对醛酮类衍生化合物进行分离，通过选择合适的色谱条件，建立了环境空气中 13 种醛酮类化合物的 HPLC 检测方法。结果显示，环境空气样品中的 13 种醛酮类化合物的回收率为 82.3%~95.9%。本方法定量结果可靠，方法重现性好、灵敏度高，可用于环境空气中醛酮类化合物的测定。

#### 参考文献：

- [1] SEINFELD J H, PANDIS S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[M]. 3rd ed. Hoboken, New Jersey, US: John Wiley&Sons Press, 2016.
- [2] MONKS P S, GRANIER C, FUZZI S, et al. Atmospheric composition change-global and regional air quality [J]. Atmospheric Environ., 2009, 43(33): 5268-5350.
- [3] LUECKEN D J, NAPELENOK S L, STRUM M, et al., Sensitivity of Ambient Atmospheric Formaldehyde and Ozone to Precursor Species and Source Types Across the United States[J]. Environ Sci Technol., 2018, 52(8): 4668-4675.
- [4] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds[J]. Chem Rev., 2003, 103(12): 4605-4638.