

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 05 - 0363 - 04

气相色谱法测定地表水中醛酮类化合物

张婷婷¹, 谭培功^{2*}, 单红¹, 房贤文¹, 董新春²

(1. 中国海洋大学, 山东 青岛 266003 ; 2. 青岛市环境监测中心站, 山东 青岛 266003)

摘要 : 选用 2,4-二硝基苯肼(DNPH) 为衍生试剂, 研究了气相色谱法测定地表水中醛酮类化合物的分析方法。比较了二氯甲烷、正己烷、石油醚、乙酸乙酯四种溶剂的萃取效率。实验表明, 二氯甲烷的萃取效率最高(>90%), 甲醛、乙醛、丙烯醛和丙酮衍生效率都在 85% 以上。比较了氮磷检测器(NPD)、氢火焰检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)及质谱检测器(MS)的线性范围和检出限。NPD、FID 和 MS 测定醛酮类化合物的灵敏度相近, FID 检出限最高(0.83 ~ 1.70 ng), ECD 的检出限最低($1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ ng)。使用氮磷检测器测定实际水样的醛酮类化合物, 加标回收率为 91.8% ~ 103.2%。

关键词 : 醛酮类化合物 ; 2,4-二硝基苯肼 ; 气相色谱法 ; 地表水
中图分类号 : O657.71 ; O623.5 文献标识码 : A

Determination of Aldehyde and Ketone Compounds in Ground Surface Water Samples by Gas Chromatography

ZHANG Ting-ting¹, TAN Pei-gong^{2*}, SHAN Hong¹, FANG Xian-wen¹, DONG Xin-chun²

(1. Ocean University of China, Qingdao 266003, China ;

2. Qingdao Environmental Monitoring Center, Qingdao 266003, China)

Abstract : A method for the determination of aldehyde and ketone compounds in ground surface water samples by gas chromatography based on 2,4-Dinitrophenylhydrazine as a derivative reagent was described. The optional conditions for derivative reaction were investigated. Four kinds of solvents (methylene dichloride, normal hexane, ligroin and ethyl acetate) were compared for extraction of aldehyde and ketone derivatives. The results showed that methylene dichloride had the highest extraction efficiency (>90%) and the derivative efficiency of DNPH for formaldehyde, acetaldehyde, acrolein and acetone were all higher than 85%. The analytical performance including linear range and detection limit for four kinds of detectors-NPD, FID, ECD and MS were also compared. The results showed that FID had the highest detection limit (0.83 ~ 1.70 ng) and ECD had the lowest detection limit ($1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ ng). The recovery of aldehyde and ketone compounds in spiked ground surface water samples was 91.8% ~ 103.2% when NPD detector was used.

Key words : aldehyde and ketone compound ; 2,4-dinitrophenylhydrazine(DNPH) ; gas chromatography ; ground surface water

收稿日期 : 2006-12-05 ; 修订日期 : 2007-01-22

作者简介 : 张婷婷(1981 -) 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 海洋化学专业。E-mail : lengyu_huo@163.com。

通讯作者 : 谭培功(1962 -) 男, 山东牟平人, 研究员, 主要从事环境有机污染物的监测和研究。E-mail : tpg01@163.com。

醛类化合物尤其甲醛是世界产量最高的十大化学品之一。研究表明,醛类污染物不仅对人的眼睛、皮肤和呼吸道有着强烈的刺激作用,某些醛类物质如甲醛和乙醛还被确认是致癌物或可疑致癌物。水体中醛类物质的来源有两种,一是来源于印染、制药、农药生产和化工等企业排放的废水;二是通过大气干、湿沉降进入水体和海洋。

我国《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)^[1]中列出了甲醛、乙醛和丙烯醛三种化合物的水质标准,标准中推荐的三种醛类化合物分别选用不同的测定方法,增加了环境监测的难度。因此,建立同时测定水中多种醛酮类有机物的分析方法,对研究水中醛酮类化合物的污染状况具有重要的意义。

目前同时测定醛酮类有机物的方法主要有傅立叶变换红外光谱法^[2]、气相色谱法(GC)^[3]和液相色谱法^[4-5]。色谱法测定醛酮类污染物最主要的方法是将醛酮类物质与2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生反应生成腙,然后进行色谱分析。毛细管色谱柱由于分离能力强,已用于测定空气中多种醛酮类化合物^[6-7]。为此,本文研究了毛细管气相色谱技术测定水中醛酮类化合物的分析方法,比较了氮磷检测器(NPD)、氢火焰检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)及质谱检测器(MS)的分析性能和灵敏度,并将分析方法用于测定地表水中醛酮类化合物,取得良好的结果。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Agilent 6890N 气相色谱仪(美国 Agilent 公司)配 FID 及 NPD;Agilent 5973 质谱仪(美国 Agilent 公司);Varian CP 3800 气相色谱仪(美国 Varian 公司)配 ECD。

pHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁公司);Milli-Q PLUS 超纯水装置(美国 Millipore 公司);旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂);BF 2000 氮气吹干仪(北京八方世纪科技有限公司);电子恒温水浴锅(黄骅市综合电器厂)。

醛酮类化合物腙的混合标准溶液(美国 Supelco 公司)其中,含有甲醛-DNPH(60 mg/L)、乙醛-DNPH(40 mg/L)、丙烯醛-DNPH(20 mg/L)、丙醛-DNPH(20 mg/L)、丙酮-DNPH(20 mg/L)及丁醛-DNPH(20 mg/L)。

甲醛(100 mg/L):国家环保总局标样所生产;乙醛:分析纯(天津巴斯夫化工有限公司);丙烯醛:标准(德国 Laboratories of Dr Ehrenstorfer)。

柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液(1 mol/L)。

DNPH-HCl 溶液:称取 0.25 g 纯化后的 DNPH 至 500 mL 容量瓶中,加入 90 mL 优级纯浓 HCl,然后用水稀释至 500 mL。

二氯甲烷、正己烷、石油醚、乙酸乙酯均为色谱纯(美国 Dima 公司)。

1.2 色谱条件

GC-NPD、FID 和 ECD 色谱柱:HP-5,内径 0.32 mm,膜厚 0.25 μm ,柱长 30 m;GC-MS 色谱柱:DB-5MS,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ,柱长 30 m。进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 。

升温程序:100 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

1.3 实验方法

取 100 mL 水样,加入 4 mL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液,调节溶液 pH 为 3,再加入 DNPH。在 40 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴反应 1 h 后,用 10 mL 萃取溶剂萃取三次,浓缩至 1 mL,进行 GC 分析。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

二氯甲烷、正己烷、石油醚及乙酸乙酯都是比较常用的萃取剂。为考察 4 种溶剂对醛酮腙类化合物的萃取效率,分别取 100 μL 100 mg/L 混标加入到 12 个装有 100 mL 水样的分液漏斗中,分别用二氯甲烷、正己烷、石油醚和乙酸乙酯萃取 3 次,浓缩至 1 mL 后,用 GC-NPD 测定。由表 1 结果可见,二氯甲烷对三种腙的平均萃取效率 $\bar{R} > 90\%$;而其他三种溶剂的萃取效率最高的为 63.3%。因此本实验选用二氯甲烷作萃取溶剂。

表 1 四种萃取剂的萃取回收率^①

Table 1 The extraction efficiency of four extraction solvents

醛酮腙类 化合物	二氯甲烷		正己烷		石油醚		乙酸乙酯	
	\bar{R}	RSD/%	\bar{R}	RSD/%	\bar{R}	RSD/%	\bar{R}	RSD/%
甲醛-DNPH	99.5	1.2	44.9	2.7	31.1	2.1	43.4	1.4
乙醛-DNPH	97.8	1.4	59.2	1.0	45.2	2.4	59.2	0.9
丙烯醛-DNPH	93.9	1.5	51.2	0.9	63.3	2.4	62.2	3.1

① \bar{R} 为平均回收率,萃取次数 $n=3$ 。

2.2 衍生效率的测定

参照美国环保署标准方法 EPA 554, 于4个装有100 mL Mili-Q 水的锥形瓶中, 分别加入14.3 μL 甲醛溶液(100 mg/L), 98.2 μL 乙醛溶液(20 mg/L), 10 μL 丙烯醛溶液(474.6 mg/L)和10 μL 丙酮溶液(487.4 mg/L)。按1.3节实验方法调节pH为3, 分别加入2 mL DNPH 进行衍生化。用二氯甲烷萃取浓缩后, 用氮气吹干仪吹至1 mL, 进行GC 测定。由表2结果可见, 甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮衍生物的回收率都在85%以上。

表2 醛酮类衍生物的回收率

Table 2 The recovery for aldehyde and ketone-DNPH derivatives

醛酮类化合物	$\rho_B/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		回收率 R/%						RSD/%
	空白值	加入量	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	平均值		
甲醛-DNPH	1.88	14.3	100	100	97.7	94.4	98.0	2.8	
乙醛-DNPH	0.00	19.6	101	100	98.2	97.3	99.1	1.9	
丙烯醛-DNPH	0.00	47.5	89.0	88.0	92.0	94.0	90.8	2.4	
丙酮-DNPH	0.00	48.7	86.0	85.0	87.0	92.0	87.5	2.7	

2.3 色谱条件的建立

利用1.2节的色谱条件进行标准分析, 醛酮类混合标准的GC-NPD 色谱图如图1。从图1中可看出, 乙醛和丙烯醛在色谱图上出现双峰, 这是由于乙醛和丙烯醛的衍生物具有顺式和反式异构体。本实验用GC-MS 对这两种化合物进行了分析, 验证了双峰为同一种醛的峰。

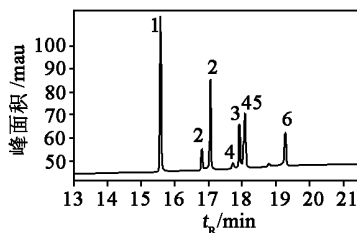


图1 醛酮类混合标准的GC-NPD 色谱图

Fig. 1 The GC-NPD Chromatogram of aldehyde and ketone-DNPH mixed standards

1—甲醛-DNPH; 2—乙醛-DNPH; 3—丙烯醛-DNPH; 4—丙烯醛-DNPH; 5—丙酮-DNPH; 6—丁醛-DNPH。

2.4 四种检测器测定醛酮类化合物性能的比较

2.4.1 线性范围

取醛酮类的混合标准, 稀释后用NPD、FID、ECD 和MS 检测器测定线性范围, 结果见表3。4种检测器对醛类化合物检测的线性范围质谱最窄, 只有两个数量级, 而NPD、FID 和ECD 的线性范围有三个数量级。在线性范围内, 4种检测器的相关系数均达到0.995以上, 能够满足环境监测的要求。

2.4.2 检测限

4种不同检测器对醛酮类化合物测定的检测限(L_D)见表4。表4的结果表明, 4种检测器中, ECD 的灵敏度最高, FID 的灵敏度最低, 二者相差1000倍。NPD、MS 与FID 的灵敏度接近。

表3 四种不同检测器测定醛酮类化合物的线性范围

Table 3 The linear ranges of aldehyde and ketone-DNPH compounds with four detectors

醛酮类化合物	NPD		FID		MS		ECD	
	线性范围	相关系数	线性范围	相关系数	线性范围	相关系数	线性范围	相关系数
甲醛-DNPH	0.75~300	0.9997	1.50~300	0.9990	3.00~60.0	0.9991	1.5~300	0.9998
乙醛-DNPH	1.00~200	0.9994	2.00~200	0.9991	2.00~40.0	0.9991	2.0~200	0.9990
丙烯醛-DNPH	0.50~100	0.9994	1.00~100	0.9992	1.00~20.0	0.9998	1.0~100	0.9976
丙醛-DNPH	0.50~100	0.9994	1.00~100	0.9992	1.00~20.0	0.9995	2.0~100	0.9978
丁醛-DNPH	1.00~100	0.9985	2.00~100	0.9988	3.00~20.0	0.9987	2.0~100	0.9966
丙酮-DNPH	0.50~100	0.9994	1.00~100	0.9992	1.00~20.0	0.9998	1.0~100	0.9976

3 实际样品的测定

对青岛市两个饮用水源地的出口和入口进行采样, 按照上述样品的分析步骤, 使用GC-NPD 对所有样品进行分析, 并分别进行实验室空白试验、平行样测定、加标回收试验。由表5结果可知, 1[#]水库的出口和入口处都有甲醛和丙酮检出, 而且

入口处的浓度要比出口处高。2[#]水库入口和出口处都只有甲醛检出, 并且两个点位甲醛的浓度基本相当。甲醛的浓度均低于检测限, 更远低于《地表水环境质量标准》的标准限值, 所有化合物的加标回收率均在91.8%~103.2%。

表4 四种不同检测器对醛酮腈类化合物方法的检测限^①

Table 4 The detection limites of aldehyde and ketone-DNPH compounds with four detectors

醛酮腈类 化合物	L_D/ng			
	NPD	FID	MS	ECD
甲醛-DNPH	0.68	1.70	0.95	1.5×10^{-3}
乙醛-DNPH	0.67	1.60	1.16	2.0×10^{-3}
丙烯醛-DNPH	0.57	1.00	0.51	1.0×10^{-3}
丙醛-DNPH	0.74	0.83	0.46	2.0×10^{-3}
丁醛-DNPH	0.83	1.50	1.57	2.0×10^{-3}
丙酮-DNPH	0.57	1.00	0.51	1.0×10^{-3}

① 检测限(L_D) = $3 \times (\text{仪器的噪音} \times \text{进样的样品浓度}) / \text{样品的峰高值}$ 。

4 结语

研究表明,用2,4-二硝基苯肼衍生,毛细管柱气相色谱法测定地表水中醛酮类化合物最佳的萃取溶剂为二氯甲烷;对于氮磷检测器、氢火焰检测器、电子捕获检测器及质谱检测器四种检测器,质谱检测器对腈类化合物测定的线性范围最窄,只有两个数量级,电子捕获检测器的灵敏度最高。该法对地表水中醛酮类化合物测定的方法简单、回收率好。

表5 实际水样品的测定^①

Table 5 Analytical results of aldehyde and ketone compounds in practical water samples

采样 点位	化合物	$\rho_B/(\mu g \cdot L^{-1})$		RSD/% (n=3)	加标回收试验 $m_B/\mu g$		回收率 R/%	采样 点位	化合物	$\rho_B/(\mu g \cdot L^{-1})$		RSD/% (n=3)	加标回收试验 $m_B/\mu g$		回收率 R/%		
		空白 测定值	样品 测定值		样品 含量	加入量 实测值				空白 测定值	样品 测定值		样品 含量	加入量 实测值			
1 [#] 水库 入口	甲醛	2.32	1.82	1.25	0.41	15.0	15.1	98.0	2 [#] 水库 入口	甲醛	2.32	0.97	0.89	0.32	15.0	15.8	103.2
	乙醛	ND	ND	ND	0.00	10.0	9.59	95.9		乙醛	ND	ND	ND	0.00	10.0	10.0	100.0
	丙烯醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.71	94.2		丙烯醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.94	98.8
	丙醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.79	95.8		丙醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.96	99.2
	丁醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.69	93.8		丁醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.75	95.0
	丙酮	ND	1.59	0.78	0.16	5.0	4.98	96.4		丙酮	ND	ND	ND	0.06	5.0	5.13	101.4
1 [#] 水库 出口	甲醛	2.11	1.33	3.54	0.34	15.0	15.2	99.1	2 [#] 水库 出口	甲醛	2.11	0.96	1.28	0.31	15.0	15.3	99.9
	乙醛	ND	ND	ND	0.00	10.0	9.66	96.6		乙醛	ND	ND	ND	0.00	10.0	9.86	98.6
	丙烯醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.77	95.4		丙烯醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	5.05	101.0
	丙醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.89	97.8		丙醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.86	97.2
	丁醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.66	93.2		丁醛	ND	ND	ND	0.00	5.0	4.66	93.2
	丙酮	ND	1.25	1.21	0.13	5.0	5.18	101.0		丙酮	ND	ND	ND	0.06	5.0	4.65	91.8

① ND表示未检出。

5 参考文献

- [1] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S].
- [2] Cárdenas L M, Brassington D J, Allan B J. et al. Intercomparison of Formaldehyde Measurements in Clean and Polluted Atmospheres[J]. *J Atmos Environ*, 2000, 37: 53-80.
- [3] Lee Y N, Zhou X, Hallock K. Atmospheric Carbonyl Compounds at a Rural Southeastern United States Site [J]. *J Geophys Res*, 1995, 100(D12): 25933-25944.
- [4] Sakuragawa A, Yoneno T, Inoue K, et al. Trace Analysis of Carbonyl Compounds by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry after Collection as 2,4-Dinitrophenylhydrazine Derivatives[J]. *Chromatogr A*, 1999, 844: 403-408.
- [5] 谭培功,于彦彬,蒋海威,等. 青岛市大气中醛酮类化合物的分析及浓度变化[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(5): 451-455.
- [6] 裘著革,张林,戴树佳,等. 毛细管气相色谱法测定空气中三种醛类污染物[J]. *中国环境监测*, 1999, 15(5): 15-17.
- [7] 戴天有,魏复盛,谭培功,等. 空气和废气中醛酮污染物的气相色谱测定[J]. *环境化学*, 1998, 17(3): 293-297.