

液相色谱分析汽车室内空气中醛酮类化合物

袁斌 刘绿叶 金燕
赛默飞（中国）有限公司

关键词：高效液相色谱法；紫外检测器；汽车；醛酮衍生物

Key words: HPLC; UV; vehicle; ketone/aldehyde-DNPH derivatives

引言

醛酮类化合物具有慢性毒性，对人体产生重大危害。在日常的家具、塑料制品中多含有该类化合物，会自动释放至空气中，随着时间逐步积累而浓度增加。人在此种环境下会对呼吸道和神经系统等产生损害，因此空气中醛酮类化合物受到人们的关注。国家环保总局最新颁布的标准GB27630-2011《乘用车内空气质量评价指南》中规定甲醛、乙醛和丙烯醛的含量分别不得超过0.10、0.05和0.05 mg/m³。对于空气中醛酮化合物的分析有分光光度法、气相色谱-质谱联用法和液相色谱法，如HJ/T400-2007《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》就分别介绍了气相色谱法和液相色谱法测定空气中醛酮类化合物。

基于液相色谱法的原理，本法通过将空气中的醛酮类化合物吸附至装填有2,4-二硝基苯肼（DNPH）涂渍的硅胶采样管，使醛酮化合物与DNPH反应生成稳定有色化合物-醛（或酮）-DNPH衍生物。

反应原理如下：

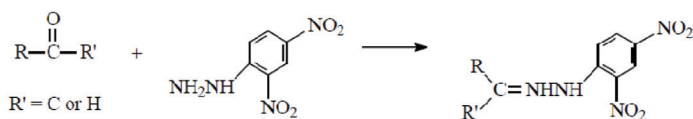


图2 醛酮化合物与DNPH反应原理图

衍生后的化合物具有苯环和双键结构，有着强烈的紫外吸收，可运用紫外分光光度法进行含量分析。利用液相色谱法的高效分离能力和在线紫外检测可准确并有效地分析空气中的醛酮化合物含量，样品前处理简单，灵敏度高，有良好的线性范围和重现性，分析成本低。

测试条件

仪器：UltiMate 3000液相色谱仪，包括有带在线脱气单元的低压四元梯度泵、自动进样器、柱温箱和紫外检测器。

分析柱：Acclaim[®] 120 C18柱（4.6×150mm，3μm）

柱温：30℃

检测波长：360nm

进样量：10μL

流动相组成：A：水，B：乙腈-四氢呋喃（60:40）

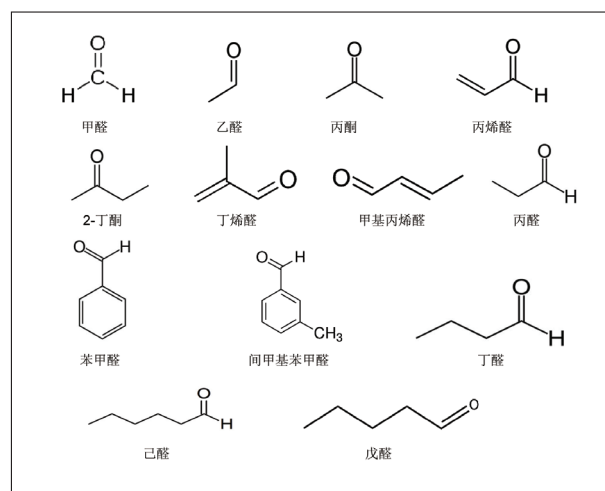


图1 13种醛酮化合物结构式

梯度程序见表1。

表1 梯度洗脱程序

时间 (min)	B%	流速 (mL/min)
0	55	1.0
8	55	1.0
20	70	1.0
21	55	1.0
26	55	1.0

对照品购自Cerilliant，含有13个醛酮类-二硝基苯肼衍生物，纯度（GC）：≥99.0%。样品为棕黄色液体，浓度未知，由第三方检测机构提供，为汽车里含醛酮类空气样本，经二硝基苯肼衍生后用乙腈溶解并过滤。

结果与讨论

分离条件的优化

曾参考标准HJ/T400-2007中色谱方法进行分离，但其中丙酮与丙烯醛无法分离，如图3。

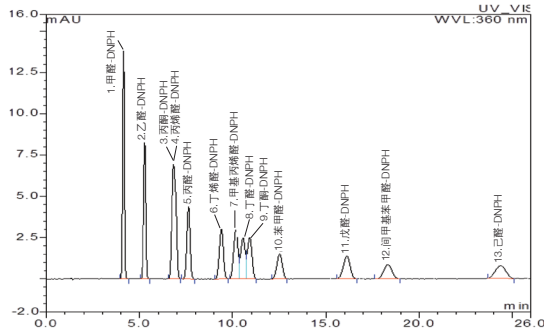


图3 HJ/T 400-2007色谱条件分离图谱

通过调节流动相组成、比例以及梯度条件和色谱柱条件，选取优化后的测试条件，13种化合物在此条件下可完全达到基线分离，如图4所示。

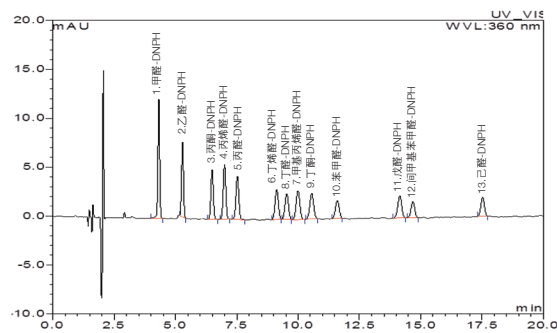


图4 优化后的色谱分离结果

专属性考察

取适量二硝基苯肼，用乙腈溶解制成约100ppm的空白溶液。按照色谱条件平行测试空白和混合标准品溶液。结果见图5。

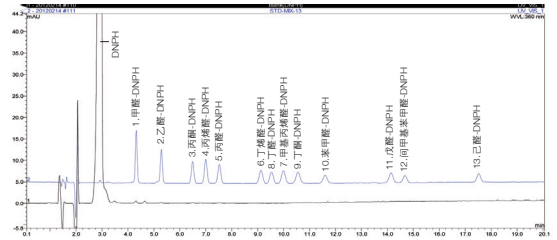


图5 专属性实验

由图中可以看出二硝基苯肼对醛酮类化合物分析无干扰。

线性范围考察

取混合标准溶液（醛酮浓度：3ppm）用乙腈稀释制成浓度为0.03, 0.06, 0.15, 0.6, 1.5ppm的溶液，按照色谱条件测试其响应值。以响应值对浓度做线性回归，结果见表2。

重复性

取混合标准溶液（0.15ppm）连续进样5次，计算其保留时间和峰面积的RSD%，结果如图6。

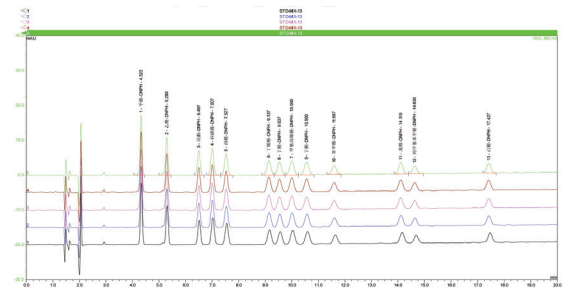


图6 重复性实验

保留时间与峰面积的RSD%分别为0.15%和0.22%，说明该方法有良好的重现性。

表2 线性范围结果

化合物	校准类型	标液水平数	截距	斜率	线性相关系数 (%)	RSD (%)
甲醛-DNPH	线性，有截距	6	0.5178	6.0813	99.863	4.416
乙醛-DNPH	线性，有截距	6	0.3147	4.7338	99.814	5.325
丙酮-DNPH	线性，有截距	6	0.3236	3.4175	99.837	4.727
丙烯醛-DNPH	线性，有截距	6	0.3537	4.2679	99.726	6.265
丙醛-DNPH	线性，有截距	6	0.2831	3.5101	99.896	3.873
丁烯醛-DNPH	线性，有截距	6	0.2652	2.9575	99.715	6.313
丁醛-DNPH	线性，有截距	6	0.1859	2.716	99.759	6.047
甲基丙烯醛-DNPH	线性，有截距	6	0.3252	3.0933	99.561	7.623
丁酮-DNPH	线性，有截距	6	0.2341	2.8892	99.775	5.696
苯甲醛-DNPH	线性，有截距	6	0.2014	1.9963	99.732	5.994
戊醛-DNPH	线性，有截距	6	0.1934	2.4258	99.843	4.778
间甲基苯甲醛-DNPH	线性，有截距	6	0.1682	1.6818	99.794	5.268
己醛-DNPH	线性，有截距	6	0.1859	2.1026	99.762	5.783

样品测定和加样回收实验

取采集的空气样本经衍生后的乙腈溶液，按照色谱条件测定其所含的醛酮化合物的含量，结果如表3。

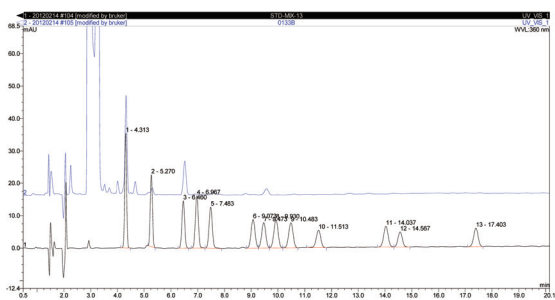


图7 标准品和空气样品图谱

表3 样品中醛酮类测定

名称	甲醛	丙酮	丁酮
0133B	0.39	0.32	0.11
0158B	0.21	0.32	ND
0166B	0.57	0.27	0.18

向已知含量的样品（代码：0166B）中加入50 μ L对照品溶液（0.15 ppm），按照色谱条件测定响应值并计算回收率，结果如表4。

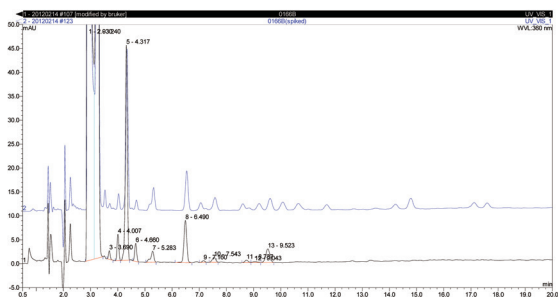


图8 样品加标图谱（图中黑线为未加标样品）

表4 加样回收率实验

化合物	已知量 (ppm)	加入量 (ppm)	测定总量 (ppm)	回收率 (%)
甲醛	0.571	0.15	0.722	100.7
丙酮	0.273	0.15	0.422	99.3
丁酮	0.183	0.15	0.335	101.3

注：该实验为衍生后向样品中添加衍生生物混合标准溶液。

结论

上述研究结果表明，本方法运用液相色谱和衍生法测定空气中醛酮类化合物具有良好的专属性、线性范围、重复性和准确性，可用于醛酮化合物的含量分析。

ISO 9001 REGISTERED
Thermo Fisher Scientific,
San Jose, CA USA is ISO Certified.

thermoscientific.com

© 2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific Inc. and its subsidiaries. Specifications, terms and pricing are subject to change. Not all products are available in all countries. Please consult your local sales representative for details.

上海
上海浦东新金桥路27号6号楼
邮编：201206
电话：021-68654588
传真：021-64457830

北京
北京东城区安定门东大街28号
雍和大厦西楼F座7层702-715室
邮编：100007
电话：010-84193588
传真：010-88370548

免费服务热线：
800 810 5118
400 650 5118

ThermoFisher
SCIENTIFIC