

2,4 - 二硝基苯肼固相吸附 / 高效液相色谱法 测定车内空气中醛酮类物质

赵永刚¹, 胡冠九^{1,2}, 宁占武³, 张祥志¹, 章勇¹, 周春宏¹

(1. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036; 2. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210093; 3. 北京市劳动保护科学研究所, 北京 100054)

摘要:建立了 2,4 - 二硝基苯肼固相吸附 / 高效液相色谱同时测定车内空气中 4 种醛酮类物质的方法, 研究了固相吸附采样和前处理方法, 优化了试验条件。4 种醛酮类物质在一定质量范围内工作曲线线性良好, 甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮的检出限分别为 $0.075 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.207 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.715 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.159 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (按采样体积 12 L 计), 实际样品测定的 RSD 为 7.5% ~ 9.7%。

关键词: 醛酮类物质; 2,4 - 二硝基苯肼; 固相吸附; 高效液相色谱法; 车内空气

中图分类号: O657.7⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)03-0038-03

Formaldehyde Determination of Air inside Car by HPLC with 2,4 - DNPH Adsorbent Cartridge

ZHAO Yong-gang¹, HU Guan-jiu^{1,2}, NING Zhan-wu³, ZHANG Xiang-zhi¹, ZHANG Yong¹, ZHOU Chun-hong¹

(1. Environmental Monitoring Center of Jiangsu Province, Nanjing, Jiangsu 210036, China;

2. College of Environment and State Key Lab of Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210093, China; 3. Beijing Municipal Institute of Labor Protection, Beijing 100054, China)

Abstract: A method was established for determining the four Formaldehydes including formaldehyde, acetaldehyde, acrolein and acetone. The adsorbents and pre-treatment were tested and parameters were optimized. The good linearities of the four compounds were achieved. The limits of detection of formaldehyde, acetaldehyde, acrolein and acetone were $0.075 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.207 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $0.715 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $0.159 \mu\text{g}/\text{m}^3$ by 12 liters sampling air. The RSD were from 7.5% to 9.7%.

Key words: Aldehydes and Ketones; 2,4 - DNPH; Solid phase extraction; HPLC; Air inside car

近年来,我国汽车工业和汽车消费呈现持续高速增长趋势,已成为世界第 4 大汽车生产国。汽车的大量使用造成了两方面不容忽视的环境问题,一方面是汽车排放的大气污染物和噪声对车外环境的污染;另一方面是车体材料释放等原因造成车内环境污染,严重威胁人们的身心健康^[1]。对于汽车排放造成的环境问题,我国已制定并发布了一系列标准,而对于车内环境污染,尚未制定相关检测和控制标准。国外研究者对车内空气污染早已关注^[2-3],美国已将室内和车内污染列为人类健康的 5 大危害之一^[4]。国内外研究表明,车内污染的成

因很复杂,污染物主要有醛酮类、苯系物、碳氢化合物等^[5-6]。今借鉴美国 EPA TO-11 方法^[7],采用 2,4 - 二硝基苯肼固相吸附 / 高效液相色谱法测定车内空气中醛酮类物质,分离效果好,灵敏度高。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Waters 2695 型高效液相色谱仪,配二极管阵列检测器,美国 Waters 公司;固相萃取装置,美国

收稿日期: 2007 - 07 - 24; 修订日期: 2008 - 03 - 28

作者简介: 赵永刚 (1975—),男,河南柘城人,工程师,硕士,从事环境中有机污染物研究与监测工作。

Supelco 公司; SKC 恒流气体采样器; 2,4 - 二硝基苯肼 (2,4 - DNPH) 固相采样柱 (6 mL, 1 g), 美国 Supelco 公司; 除臭氧小柱, 美国 Waters 公司。

甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮衍生物标准物质标准管, 中国计量科学研究院标准物质研究所; 乙腈、甲醇, 色谱纯, 德国 Merck 公司; 试验用水为去离子水。

1.2 试验原理

车内空气中醛酮类化合物用涂附 2,4 - 二硝基苯肼的固体吸附剂吸附后, 在酸性介质中发生反应, 形成稳定的腙衍生物, 反应具有高度特异性。用乙腈淋洗后, 淋洗液用液相色谱测定。

1.3 色谱分析条件

Cosmosil C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm); 流动相为 V(水) : V(乙腈) = 40 : 60; 流量 1.0 mL/min; 进样体积 10 μL; 色谱柱温度 30 °C; 紫外检测定量波长 360 nm; 外标法定量。

1.4 样品采集

样品采集在标准环境实验仓内进行。将受检车辆完全关闭, 并在实验仓内保持封闭状态 16 h 后采集样品。将除臭氧小柱和含有 2,4 - 二硝基苯肼填充柱的采样管分别安装在样品采集系统上, 使用恒流气体采样器在 400 mL/min 流量下采集 30 min, 准确记录采样体积 (总体积不应大于车内总容积的 5%)。采集车内空气样品时, 同时采集环境舱内空气样品, 采样点位于距离受检车辆外表面不超过 0.5 m 的空间范围内, 高度与车内采样点相当。

1.5 样品预处理

将采样管放在固相萃取装置上洗脱样品, 洗脱液流向应与采样时的气流方向相反。准确加入 5 mL 乙腈反向洗脱采样管, 将洗脱液收集于 5 mL 容量瓶中, 经 0.45 μm 滤膜过滤后, 用乙腈定容, 于冰箱中 4 °C 保存备用。在保存过程中乙腈可能挥发, 外标法定量会产生误差, 因而应在 30 d 内完成分析^[7]。

2 结果与讨论

2.1 标准环境实验仓的建立

标准环境实验仓一般由主体舱室、空调系统等构成。该试验使用的标准环境实验仓和受检车辆均由北京市劳动保护科学研究所提供。实验仓的基本要求为: 环境温度 (25.0 ± 1.0) °C; 相对湿度

(50 ± 10) %; 环境气流速度 0.3 m/s (任意方向)。仓内设置不少于 2 个温度、湿度监测点, 其中至少 1 个监测点位于距离受检车辆外表面不超过 0.5 m 的空间范围内。

2.2 采样管与采样器

已填充涂渍 2,4 - 二硝基苯肼的固相采样管应于 4 °C 冰箱内保存。每个采样管的空白验证应满足以下要求: $m(\text{甲醛}) < 0.15 \mu\text{g}$; $m(\text{乙醛}) < 0.10 \mu\text{g}$; $m(\text{丙酮}) < 0.30 \mu\text{g}$; 其他物质质量 $< 0.10 \mu\text{g}^{[7-8]}$ 。用 2,4 - 二硝基苯肼涂层的硅胶小柱分析空气中的羰基化合物时, 臭氧会产生干扰, 可用除臭氧小柱予以消除。除臭氧小柱包含粒状碘化钾, 当含臭氧的空气通过小柱时, 碘离子被氧化成碘, 同时消耗其中的臭氧。

整个采样过程采样体积小, 采样时间长, 一般的大气采样器无法满足其要求, 需采用恒流气体采样器, 流量范围为 50 mL/min ~ 1 000 mL/min。当用实际采样管调节气体流量及使用一级流量计 (如一级皂膜流量计) 校准流量时, 前后两次流量的误差应 < 5%。

2.3 流动相的选择

多组分分析中色谱条件的选择和优化, 不仅应使待测组分完全分离, 还应实现待测组分与样品基质中干扰物质的分离。4 种醛酮类物质的衍生物化学结构和性质相近, 该试验分别以乙腈 - 水、甲醇 - 水、甲醇 - 乙腈 - 水为流动相进行等度洗脱和梯度洗脱, 综合比较分离效果和基线漂移情况, 最后采用乙腈 - 水为流动相等度洗脱, 达到了最佳的分离效果。EPA TO - 11 方法将两个 Zorbax ODS 色谱柱串接使用, 丙烯醛和丙酮两个组分重叠, 没有达到完全分离。该试验使用 Cosmosil 色谱柱, 可将丙烯醛、丙酮完全分离。4 种醛酮腙的标准色谱峰见图 1。

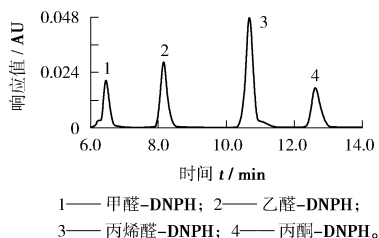


图 1 4 种醛酮腙的标准色谱峰

2.4 色谱条件优化

采用不同的流量和柱温,比较物质峰的分离度和峰形,确定最佳流量为 1.0 mL/min,柱温为 30。根据各物质的紫外吸收光谱确定最大吸收波长为 360 nm,在该波长处 4 种醛酮腙与样品中的杂质分离完全,不干扰测定。4 种醛酮腙的紫外吸收光谱见图 2。

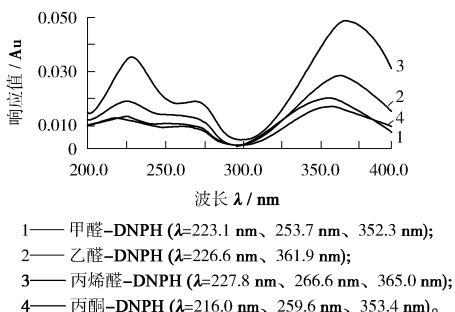


图 2 4 种醛酮腙的紫外吸收光谱

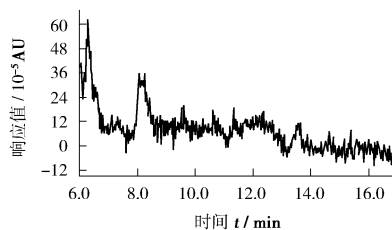


图 3 空白样品色谱峰

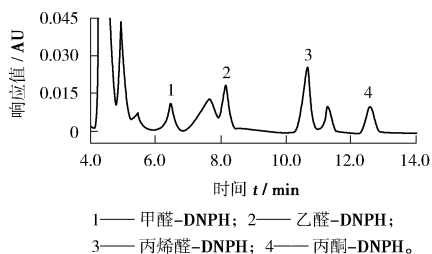


图 4 车内空气样品色谱峰

2.5 工作曲线与检出限

在确定的最佳分离条件下,以各组分的标准物质峰面积对质量绘制工作曲线,结果见表 1。以 3 倍信噪比计算实验车内空气中 4 种醛酮类物质的检出限 (按采样体积 12 L 计),结果见表 1。

表 1 工作曲线与检出限

化合物	线性范围 <i>m</i> / ng	工作曲线	相关系数 <i>r</i>	检出限 / ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
甲醛	0.025 ~ 1.00	$Y = 2.13 \times 10^5 X + 2.64 \times 10^3$	0.999 2	0.075
乙醛	0.050 ~ 2.00	$Y = 1.67 \times 10^5 X + 2.41 \times 10^3$	0.999 3	0.207
丙烯醛	0.340 ~ 13.8	$Y = 1.41 \times 10^5 X - 6.45 \times 10^3$	0.999 4	0.715
丙酮	0.160 ~ 6.48	$Y = 4.80 \times 10^4 X - 3.28 \times 10^3$	0.999 7	0.159

2.6 实际样品测定

应用该方法,在标准环境实验仓内监测某汽车企业新出厂某车型轿车内空气,在同一采样点采集 3 个样品,测定结果表明,新出厂的轿车内存在一定的醛酮类物质污染。实际样品测定结果见表 2,空白样品和车内空气样品色谱峰见图 3、图 4。

表 2 实际样品测定结果

化合物	测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)			RSD / %
甲醛	0.040	0.036	0.042	7.8
乙醛	0.054	0.060	0.052	7.5
丙烯醛	0.115	0.138	0.120	9.7
丙酮	0.031	0.036	0.033	7.5

3 结论

采用 2,4 - 二硝基苯肼固相吸附 / 高效液相色谱法测定车内空气中的醛酮类物质,灵敏度高,选择性强,方法准确,重现性好。该方法的检出限还可以通过加大采样体积及减少最终定容体积继续降低,适用于车内空气的监测。

[参考文献]

- [1] 刘佩红,李攻科,吴宏海. 公交车厢内的空气污染及控制 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18 (2): 42 - 43.
- [2] OTT W, SWITZER P, WELLS S N. Carbon monoxide exposures inside an automobile traveling on an urban arterial highway [J]. J Air and Waste Management Association, 1994, 44 (8): 1010 - 1018.
- [3] LAWRYKN J, LDY P J, WEISEL C P. Exposure to volatile organic compounds in the passenger compartment of automobiles during periods of normal and malfunctioning operation [J]. J Expos Anal and Environ Epidemiol, 1995, 5 (4): 511 - 531.
- [4] 尤可为,葛蕴珊. 车内污染及其检测技术 [J]. 汽车工程, 2006, 28 (5): 495 - 498.
- [5] 翁茂荣. 汽车车内空气污染检测方法与控制 [J]. 农机化研究, 2006 (10): 211 - 214.
- [6] 魏凤玉,李海荣,吴六四,等. 客车车内空气污染特征 [J]. 合肥工业大学学报 (自然科学版), 2006, 29 (11): 1457 - 1459.
- [7] USEPA TO - 11A, Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) [Active sampling methodology] [S].
- [8] ISO 16000 - 3, Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds-Active sampling method [S].