

· 监测技术 ·

# HPLC 和 GC-MS 法测定环境空气中醛酮类化合物比对分析

柳玲, 董煜, 孙晓霞

(陕西省环境科学研究院, 陕西 西安 710061)

**摘要:**对 2,4-二硝基苯肼吸附衍生-高效液相色谱(DNPH-HPLC)法和罐采样/气相色谱-质谱(GC-MS)法的测定条件进行优化,将两种方法测定环境空气中 13 种醛酮类化合物(OVOCs)的结果做比对分析。结果表明,HPLC 法和 GC-MS 法均可实现一次进样 13 种 OVOCs 全分析,方法检出限分别为  $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$  和  $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,加标回收率分别为 95.9%~111%和 52.0%~138%。两种方法测定实际样品,检出组分的测定结果无显著性差异;HPLC 法适合测定环境空气中低碳类( $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ )低浓度 OVOCs,GC-MS 法适合测定多碳类( $\text{C}_4 \sim \text{C}_8$ )低浓度 OVOCs。

**关键词:** 醛酮类化合物;高效液相色谱法;气相色谱-质谱法;比对分析;环境空气

中图分类号:O657.7<sup>+</sup>2;O657.63

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2023)03-0045-04

## Comparison of HPLC and GC-MS for the Determination of Aldehydes and Ketones in Ambient Air

LIU Ling, DONG Yu, SUN Xiao-xia

(Shaanxi Provincial Research Academy of Environmental Science, Xi'an, Shaanxi 710061, China)

**Abstract:** 13 aldehydes and ketones (OVOCs) in ambient air were determined by 2,4-dinitrophenylhydrazine adsorption derivatization-high performance liquid chromatography (DNPH-HPLC) and canister collection/gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). The determination conditions of the two methods were optimized and the measurements were compared. The results showed that both HPLC and GC-MS could achieve the analysis of 13 OVOCs in one injection. The method detection limits were  $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $0.49 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectively. The recoveries were 95.9%~111% and 52.0%~138%, respectively. There was no significant difference in the results of detected components in practical samples between the two methods. HPLC was suitable for determining low concentration of low-carbon ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ ) OVOCs in ambient air, while GC-MS was suitable for determining low concentration of multiple carbon ( $\text{C}_4 \sim \text{C}_8$ ) OVOCs.

**Key words:** Aldehydes and ketones; High performance liquid chromatography; Gas chromatography-mass spectrometry; Comparative analysis; Ambient air

醛酮类化合物(OVOCs)是环境空气中含氧挥发性有机污染物,已成为大气环境研究的热点<sup>[1-2]</sup>。OVOCs对人体眼睛、皮肤及呼吸道黏膜均可产生负面影响,部分 OVOCs 具有较强的毒性和致癌性<sup>[3-5]</sup>。目前,国内外制定并颁布的环境法规中均将多种 OVOCs 列入重点控制的有毒有害污染物名单<sup>[6-7]</sup>。测定环境空气中 OVOCs 的方法主要包括分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、气相色谱-质谱法和液相色谱-质谱法等<sup>[8-16]</sup>。《2018 年重点地区环境空气挥发性有机物监测方

案》中 13 种 OVOCs 监测方法包括 HPLC 法和罐采样/GC-MS 法<sup>[17]</sup>。HPLC 法中丙酮和丙烯醛两种化合物未完全分开,达不到分别定量的效果,罐采样/GC-MS 法只涉及测定丙酮、丙烯醛和 2-丁酮

收稿日期:2022-05-11;修订日期:2023-05-04

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2017YFC0212206);陕西省重点研发计划基金资助项目(2021ZDLSF05-07);陕西省环境科学研究院 2020 年重点研发计划基金资助项目(HKY-2020-YF-017)

作者简介:柳玲(1982—),女,宁夏隆德人,高级工程师,硕士,主要从事环境科学与环境工程研究工作。

这 3 种化合物。今通过优化测定条件,建立 13 种 OVOCs 的 DNPH-HPLC 法与罐采样/GC-MS 法的分析方法,并对两种方法的方法效能做比对分析,明确方法各自特点和适用范围,以期为大气 OVOCs 监测技术及监测标准体系的完善提供参考。

## 1 试验

### 1.1 主要仪器与试剂

AcQuity Arc 高效液相色谱仪,紫外检测器(波长 360 nm), $C_{18}$  色谱柱(150 mm  $\times$  4.6 mm, 3.5  $\mu$ m),美国 Waters 公司;7890B-5977A 型气质联用仪,色谱柱 DB-1,美国 Agilent 公司;7200 型冷阱浓缩仪,4700 型动态稀释仪,苏玛罐(容积 3.2 L 和 6.0 L,耐压值 >240 kPa),美国 Entech 公司;崂应 2050 型环境空气综合采样器,崂应 7040A 型便携式气体、粉尘、烟尘采样仪综合校准装置;臭氧去除小柱,空气 DNPH 采样小柱,GL Sciences Inc 公司。

1 000 mg/L 的 13 种 OVOCs 标准溶液(包括甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、2-丁酮、正丁醛、苯甲醛、戊醛、间甲基苯甲醛、己醛),30 mg/L 的 DNPH 衍生化 OVOCs 标准溶液(包括甲醛-DNPH 等相应的 13 种 OVOCs 的 DNPH 衍生物),美国 AccuStandard 公司;四氢呋喃(THF)、乙腈等试剂均为色谱纯。14.10 mg/m<sup>3</sup> 的甲醛单标,编号为 GBW(E)061531;其他 12 种 OVOCs 混标,编号为 BW(DT)0126;内标气体(包括 1-氯-1-溴甲烷 5.70 mg/m<sup>3</sup>、氯苯-d<sub>5</sub> 5.25 mg/m<sup>3</sup>、1,4-二氟苯 5.25 mg/m<sup>3</sup>、4-溴氟苯 7.89 mg/m<sup>3</sup>),编号为 BW(E)062377。所有标准气体均来自北京瑞信捷环保科技有限公司。

### 1.2 样品采集与处理

于 2020 年 12 月 3 日—12 日每天分 4 个不同时间段(8:30—9:30、11:30—12:30、13:30—14:30、16:30—17:30)采用两种方法同步采集样品。采样流量均为 0.5 L/min,单个样品采集时长为 1 h,采样体积约为 0.03 m<sup>3</sup>。同时,做全程序空白试验,并记录采样时间、地点、温湿度、大气压等气象参数。DNPH-HPLC 法样品采集与处理参照标准[8]并稍做改进<sup>[18]</sup>,罐采样/GC-MS 法样品采集与处理参照标准[9]并稍做改进<sup>[13]</sup>。

### 1.3 仪器条件

HPLC 法:色谱柱柱温 35  $^{\circ}$ C;流动相 A 是体积分数为 10% 的 THF 水溶液,流动相 B 为乙腈;检测

波长 360 nm;进样体积为 10  $\mu$ L,流量为 1.17 mL/min。梯度洗脱程序为 0 min~15 min, $\varphi$ (B) 为 30% $\rightarrow$ 40%;15 min~15.01 min, $\varphi$ (B) 为 40% $\rightarrow$ 32%;15.01 min~22 min, $\varphi$ (B) 为 32%;22 min~28 min, $\varphi$ (B) 为 32% $\rightarrow$ 60%;28 min~30 min, $\varphi$ (B) 为 60% $\rightarrow$ 30%;30 min~40 min, $\varphi$ (B) 为 30%。

GC-MS 法:一级冷阱捕集温度 -40  $^{\circ}$ C,解吸温度 10  $^{\circ}$ C;二级冷阱捕集温度 -60  $^{\circ}$ C,解吸温度 220  $^{\circ}$ C;三级冷阱聚焦温度 -175  $^{\circ}$ C。

气相色谱仪:进样口温度 230  $^{\circ}$ C;进样体积为 200 mL;程序升温为 5  $^{\circ}$ C 保持 6 min,以 5  $^{\circ}$ C/min 升至 170  $^{\circ}$ C,再以 15  $^{\circ}$ C/min 升至 190  $^{\circ}$ C,保持 10 min;载气流量 1.0 mL/min;溶剂延迟时间为 4.0 min。

质谱仪:接口温度 200  $^{\circ}$ C;离子源温度 230  $^{\circ}$ C;扫描方式为全扫描;扫描范围为 20 u~300 u。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件优化

HPLC-UV 法对化合物分离的要求较高,用各化合物的特征吸收波长及其保留时间定性,峰面积定量,故各组分的分离度会直接影响最终分析结果。大部分化合物最佳吸收波长均为 360 nm,对于一些难分离物质需要采用单标辅助定性,否则容易造成目标峰识别错误。由于标准<sup>[8]</sup>色谱条件测定环境空气中 13 种 OVOCs,其色谱图中丙烯醛和丙酮没有完全分离,色谱峰呈现 M 型,故须优化色谱条件,使这两种化合物完全分离,实现分别准确定量。试验选择  $C_{18}$  色谱柱(150 mm  $\times$  4.6 mm, 3.5  $\mu$ m),并在流动相中添加改性溶剂 THF,改变流动相配比,调节流动相流量,增大进样量,同时严格控制柱温和环境温度等。结果表明,THF 水溶液和乙腈的梯度洗脱配比对分析结果影响较大,配比不当无法使丙烯醛和丙酮完全分离,色谱峰仍呈 M 型,还出现拖尾现象。研究发现,采用体积分数为 10% 的 THF 水溶液和乙腈作流动相可使丙烯醛和丙酮的色谱峰完全分开,13 种 OVOCs 组分在 30 min 内能够较好地分离,达到分别准确定量的效果。分别考察 0  $^{\circ}$ C、25  $^{\circ}$ C 和 35  $^{\circ}$ C 的柱温对测定的影响,发现在恒温 35  $^{\circ}$ C 时 13 种 OVOCs 组分可以获得较好的分离度。

GC-MS 法是特征子离子保留时间和标准物质质谱图比较定性,内标法定量,可实现准确定性定

量。而标准<sup>[9]</sup>中只涉及丙酮、丙烯醛和 2-丁酮 3 种 OVOCs 的测定,其他 10 种 OVOCs 并未涉及。参照文献[9]色谱条件分析 13 种 OVOCs,发现甲醛测定结果偏低。为解决 GC-MS 对甲醛响应不敏感的问题,调节前处理仪器各项参数(温度、捕集时间、聚焦时间)提升预浓缩效率,多次试验调节柱温箱升温程序,优化谱图出峰顺序等,选择甲醛高质量浓度单标气体与其他 12 种 OVOCs 混标气体,使用动态稀释仪配制甲醛高质量浓度标准混合气体进样分析,绘制校准曲线,实现罐采样/GC-MS 法一次进样 13 种 OVOCs 组分全分析。

## 2.2 方法效能验证

HPLC 法用校准曲线相关系数  $r$  表征其线性关系,GC-MS 法用目标物相对响应因子的相对标准偏差(RSD)表征其线性关系,结果表明,HPLC 法  $r$  均为 0.999 9,  $r \geq 0.995$ ,GC-MS 法目标物相对响应因子 RSD 为 4.5%~13.7%,线性均满足方法质量控制的要求。

HPLC 法检出限采用向空白 DNPH 采样管中加标的方法,加标量为线性对应最低点质量浓度(0.1 mg/L),按采样量为 0.05 m<sup>3</sup>,定容体积为 1 mL 计算。按照 1.2 所述处理,在 1.3 条件下重复测定 9 次,计算测定结果的标准偏差  $S$ ,按  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$  计算 13 种 OVOCs 的实验室检出限(当  $n$  为 9 时,  $t$  为 2.896)。同样,GC-MS 法选取 2.5  $\mu\text{mol/mol}$  的 13 种 OVOCs 标准气体做空白加标试验,每个样品测定 9 次,计算 13 种 OVOCs 的实验室检出限。两种方法均以 4 倍的检出限表示方法的

测定下限,结果见表 1。由表 1 可知,HPLC 法和 GC-MS 法的检出限分别为 0.26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 0.49  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~1.10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,测定下限为 1.04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~5.56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  和 1.96  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ~4.40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。表明对于低碳类( $C_1 \sim C_3$ )OVOCs,HPLC 法有更低的检出限和测定下限,更适用于环境空气中低浓度低碳类( $C_1 \sim C_3$ )OVOCs 的测定。对于多碳类( $C_4 \sim C_8$ )OVOCs,GC-MS 法有更低的检出限和测定下限,更适用于环境空气中低浓度多碳类( $C_4 \sim C_8$ )OVOCs 的测定。

向 6 组空白 DNPH 采样管中分别加入 13 种 OVOCs 混合标准溶液,加标量为 0.5  $\mu\text{g}$ 、2.5  $\mu\text{g}$  和 5.0  $\mu\text{g}$ ,按照样品采集方法,用高纯氮气代替实际样品,模拟采集环境空气中的 OVOCs,按照 HPLC 法样品测定方法进行分析测定,结果见表 1。用 5 nmol/mol、20 nmol/mol、50 nmol/mol 的标准气体空白加标,用 GC-MS 测定,每个浓度测定 6 组,相同浓度的回收率求其平均值作为最终测定结果,结果见表 1。采用空白加标得到 HPLC 法和 GC-MS 法的精密度范围分别为 1.4%~6.1% 和 0.9%~9.9%,加标回收率分别为 95.9%~111% 和 52.0%~138%,两种方法的精密度和准确度均能够满足测定要求。HPLC 法的空白加标回收率范围比 GC-MS 法的空白加标回收率范围更窄,回收效果更好。

## 2.3 实际样品分析

将所建立的两种方法应用于来自西安市区某采样点于 2020 年 12 月 3 日—12 日,每天分 4 个时间段同步采集的环境空气样品,对 13 种 OVOCs 进

表 1 方法效能参数比对

Table 1 Comparison of method efficiency parameter

化合物名称	检出限 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$		RSD/%		加标回收率/%		日均值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	
	HPLC 法	GC-MS 法	HPLC 法	GC-MS 法	HPLC 法	GC-MS 法	HPLC 法	GC-MS 法
甲醛	0.26	0.82	1.6~5.7	2.6~6.8	99.2~103	88.8~93.0	9.82±2.69	9.16±2.01
乙醛	0.43	0.81	1.6~5.4	2.8~9.9	99.0~103	93.7~99.3	7.43±2.08	8.19±1.99
丙烯醛	0.47	0.49	1.6~5.1	2.0~3.7	95.9~102	96.8~98.1	—	13.99±2.80
丙酮	0.45	0.74	1.6~5.8	1.5~2.4	99.1~102	92.5~104	12.28±3.70	7.99±4.44
丙醛	0.71	0.93	1.6~5.4	1.2~6.3	97.7~103	86.7~111	5.62±0.62	3.54±1.76
甲基丙烯醛	0.65	0.60	1.7~5.0	0.9~2.8	100~106	76.8~97.8	—	3.02±1.92
正丁醛	0.67	0.61	1.6~5.1	1.2~3.2	99.2~106	103~138	—	4.80±4.21
2-丁酮	0.66	0.54	1.6~5.9	1.2~4.2	100~108	98.0~136	—	5.55±2.66
丁烯醛	0.66	0.61	1.4~5.6	1.7~3.1	99.0~107	86.0~98.5	—	1.93±1.55
戊醛	1.19	1.01	1.6~5.1	1.0~4.4	99.9~111	68.9~82.0	—	4.15±1.12
己醛	0.79	0.62	1.6~5.6	1.2~3.7	99.2~104	66.8~78.0	—	4.21±1.52
苯甲醛	1.39	0.80	1.9~6.0	1.1~2.0	98.4~102	57.2~78.5	—	3.56±2.07
间甲基苯甲醛	1.26	1.10	1.4~6.1	1.6~4.2	100~106	52.0~77.0	—	2.15±1.89

行定性和定量,共获取数据40组,日均值数据对10组。结果表明,DNPH-HPLC法能够检测出甲醛、乙醛、丙酮、丙醛4种OVOCs,罐采样/GC-MS法可检测到13种OVOCs(见表1)。HPLC法实际分析样品时,测出的种类比GC-MS法少,虽然HPLC法有较高的空白加标回收率,但并不能代表实际样品的测试效率,这与DNPH吸附管的吸附效率有直接关系。DNPH-HPLC法属于间接采样,DNPH采样管的吸附效率直接影响目标化合物检测浓度,DNPH采样后需要进行样品前处理,OVOCs在用乙腈洗脱前处理过程中也有一定的损耗。GC-MS法属于直接采样,减少了采样过程中目标化合物的损耗,干扰因素较少。HPLC法和GC-MS法测定环境空气中13种OVOCs质量浓度日变化范围分别为未检出 $\sim 36.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和未检出 $\sim 36.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。两种方法均能检出的4种化合物质量浓度变化规律具有一致性,即 $\rho(\text{丙酮}) > \rho(\text{甲醛}) > \rho(\text{乙醛}) > \rho(\text{丙醛})$ ,相对偏差为3.5%~17.4%,均 $< 25\%$ ,满足测定要求。通过比对两种方法测定主要OVOCs的日均质量浓度,得到HPLC法和GC-MS法监测数据的日均值相关系数 $r$ 为0.8944,  $0.7 \leq |r| < 1$ ,为高度线性相关,表现出良好的相关性。采用双侧 $t$ 检验计算所得 $t$ 值为0.445, $P$ 值为2.056,  $t < t_{0.05}$ ,表明两种方法测定日均值无显著性差异。

### 3 结语

通过优化前处理和测定条件,使HPLC法和罐采样/GC-MS法实现环境空气中13种OVOCs的同时测定。将两方法的测定结果做比对,结果表明:两种检测方法的线性关系、精密度和准确度均良好;对于低碳类低浓度OVOCs HPLC法有更低的检出限,而GC-MS方法定性准确性高,更适用于环境多碳类低浓度OVOCs的测定。通过开展实际样品比对检测,获得各方法的小时均值、日均值和检出化合物等基础数据,分析HPLC法和罐采样/GC-MS法检测数据的相关性与差异性。结果表明:罐采样/GC-MS法能够准确定性定量测定的OVOCs种类较多,HPLC法测定的OVOCs种类较少,而两种方法均能检出的主要污染物质量浓度相对偏差 $< 25\%$ ,满足分析要求,检出化合物日均值呈现出差异度不显著高度线性相关的特征。两种方法各有侧重,相互补充,为环境空气中OVOCs准确定性定量提供了更完善的技术手段,还可为其他适用于

HPLC和GC-MS测定的化合物方法建立及监测标准体系的完善提供可靠的依据。

### [参考文献]

- [1] 彭华. 城市大气环境中醛酮类化合物污染状况及变化规律[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(1): 39-41.
- [2] ZHANG Y J, MU Y J, PENG L, et al. Atmospheric BTEX and carbonyls during summer seasons of 2008—2010 in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2012, 59(9): 186-191.
- [3] SMITH M T, ZHANG L P, MCHALE C M, et al. Benzene, the exposome and future investigations of leukemia etiology[J]. Chemico-Biological Interactions, 2011, 192(1/2): 155-159.
- [4] SNYDER R. Benzene's toxicity: a consolidated short review of human and animal studies by HA Khan[J]. Human & Experimental Toxicology, 2007, 26(9): 677-685.
- [5] 侯晓玲, 陈勇, 赵陈晨, 等. 环境空气中13种醛酮类化合物与2,4-二硝基苯肼采样管反应效率研究[J]. 中国环境监测, 2021, 37(1): 149-155.
- [6] 王伟, 卢志刚, 张桂珍. 醛类化合物检测方法中脞类物质的衍生条件[J]. 中国环境监测, 2014, 30(5): 85-89.
- [7] 霍茵, 邱雄雄, 詹松. 超高效液相色谱测定空气中13种醛酮类化合物[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1823-1825.
- [8] 环境保护部. 环境空气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法: HJ 683—2014[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [9] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法: HJ 759—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [10] GUO S J, CHEN M, TAN J H. Seasonal and diurnal characteristics of atmospheric carbonyls in Nanning, China[J]. Atmospheric Research, 2016, 169: 46-53.
- [11] ZWIENER C, FRIMMEL F H. LC-MS analysis in the aquatic environment and in water treatment technology—a critical review[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378: 862-874.
- [12] TIE C, HU T, JIA Z X, et al. Derivatization strategy for the comprehensive characterization of endogenous fatty aldehydes using HPLC-multiple reaction monitoring[J]. Anal Chem, 2016, 88: 7762-7768.
- [13] 周志鸿, 冯爽. 使用罐采样-大气预浓缩仪配合 Agilent 5977B 单四级杆气质联用系统分析环境空气中13种醛酮类挥发性有机物[J]. 环境化学, 2019, 38(3): 697-700.
- [14] 梁柳玲, 李青倩, 章洁文, 等. 苏玛罐采样-GC-FID/MS同时测定环境空气中多种VOCs[J]. 环境监测管理与技术, 2021, 33(1): 38-42.
- [15] 谢馨, 陆晓波, 张守斌. 南京市环境空气挥发性有机物监测方法比对研究[J]. 中国环境监测, 2020, 36(4): 11-15.
- [16] 李孝利, 吴宇峰, 张静, 等. 液相色谱和液相色谱质谱测定空气中25种醛酮类化合物[J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3055-3065.
- [17] 范智超, 王斐, 和莹, 等. 环境空气中多种羰基化合物的测定[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(2): 43-45.