

HPLC 法测定水和废水中的醛酮类化合物

胡冠九

(江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036)

摘要: 将水样用 1 mol/L 柠檬酸缓冲液调节至酸性 (pH= 3), 其中醛酮类化合物与 2,4-二硝基苯肼(DNPH) 发生衍生化反应, 生成稳定的化合物——腙, 经 C18 固相萃取小柱富集、乙腈淋洗后, 用带有二极管阵列检测器的高效液相色谱仪(HPLC) 经 32 min 完成 15 种醛酮类化合物定性、定量分析。当测定样品为 100 mL 时, 检测限均为 $\mu\text{g/L}$ 级, 其中丙酮最高为 16 $\mu\text{g/L}$, 丁醛最低为 1.1 $\mu\text{g/L}$, 一般在 2 $\mu\text{g/L}$ ~ 6 $\mu\text{g/L}$ 之间。

关键词: 水; 废水; 醛酮类化合物; 固相萃取; 高效液相色谱法

中图分类号: O657.72 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2004)02-0025-03

To Detect Aldehydes and Ketones Compound in Water and Wastewater by HPLC

HU Guanjia

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China)

Abstract: To adjust water sample to acidity (pH= 3) by 1 mol/L citric acid buffer solution, aldehydes and ketones compound can react with DNPH to get stability compound, hydrazone. After enriched by C18 solid phase extraction column and washed by acetonitrile, it was detected by HPLC within 32 min to get the analysis result of 15 kinds of aldehydes and ketones compound. When the sample's volume was 100 mL, the detection limit can get $\mu\text{g/L}$ level, acetone was up to 16 $\mu\text{g/L}$, butyric aldehyde was 1.1 $\mu\text{g/L}$, others were between 2 $\mu\text{g/L}$ and 6 $\mu\text{g/L}$.

Key words: Water; Wastewater; Aldehydes and ketones compound; Solid phase extracting; HPLC

目前国内测定水中醛酮类化合物一般采用光度法^[1]或气相色谱法^[2], 一次只能测定一种或两种化合物, 有时还不能排除其他化合物的干扰。

今将水样用缓冲液调至酸性 (pH= 3), 其中的醛酮类化合物与 2,4-二硝基苯肼(DNPH) 发生衍生化反应, 生成稳定的化合物——腙, 经 C18 固相萃取小柱富集、乙腈淋洗后, 用带有 Supelcosil LC-18-DB 两根串联色谱柱、二极管阵列检测器的高效液相色谱仪(HPLC) 进行测定分析, 可同时测定水中的甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、2-丁酮、正戊醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、正己醛和 2,5-二甲基苯甲醛等 15 种化合物。

Series-200 型 HPLC 色谱仪, 带 ISS-200 型自动进样器和 LC 235C 型二极管阵列检测器, PE 公司; 真空固相萃取系统, Supelco 公司; Supelclean LC-18 固相萃取小柱, 含 C18 填料 2 000 mg, Supelco 公司。1 mol/L 柠檬酸缓冲液, pH= 3: 将 1 mol/L 柠檬酸溶液 80 mL 加到 1 mol/L 柠檬酸钠溶液 20 mL 中, 混匀; 3 mg/L DNPH 溶液: 溶解 DNPH(70%) 428.7 mg 于 100 mL 乙腈中; 混合标准贮备液及使用液: 取适量各种醛类、酮类化合物溶于水, 配制成 1.00 g/L 标准贮备液, 再用乙腈稀释成 5.00 mg/L 标准使用液; 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH 固体试剂, Radian 公司。

收稿日期: 2003-04-10; 修订日期: 2004-02-10

作者简介: 胡冠九(1969-), 女, 江苏连云港人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

1 主要仪器和试剂

2 操作步骤

2.1 衍生化

取水样 100 mL 于 250 mL 烧杯中, 加入柠檬酸缓冲液 5 mL, 用盐酸或氢氧化钠溶液调 pH 至 3.0 ± 0.1 , 加入 3 mg/L DNPH 溶液 2 mL, 用铝箔封好烧杯并充分摇匀。烧杯置于烘箱中, 于 40°C 反应 1 h, 立即取出冷至室温, 加入饱和 NaCl 溶液 10 mL。接好真空固相萃取系统, 用乙腈 10 mL 清洗 C18 小柱, 再用水 50 mL 清洗小柱。将烧杯中的反应液加到 C18 小柱上, 接通真空系统, 使溶液以 $3\text{ mL/min} \sim 5\text{ mL/min}$ 的流量通过小柱。当溶液完全流过小柱后再保持真空 1 min, 用水 10 mL 淋洗小柱。用乙腈 9 mL 以 $3\text{ mL/min} \sim 5\text{ mL/min}$ 流量将小柱上吸附物淋洗至 10 mL 容量瓶中, 并用乙腈稀释至刻度, 混匀、密闭, 待测。

2.2 测定

2.2.1 色谱条件

色谱柱: 两根 Supelcosil LC-18-DB 柱 (25 cm \times 2 mm \times 3 μm) 串联; 流动相乙腈: 73 份乙腈+ 27 份水; 流动相流量 0.18 mL/min; 二极管阵列检测器波长 360 nm; 进样量 8 μL 。

2.2.2 校准曲线的绘制

分别取 5.00 mg/L 混合校准使用液 1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL 和 5.0 mL 于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 配成 0.05 mg/L、0.10 mg/L、0.15 mg/L、0.20 mg/L 和 0.25 mg/L 的系列溶液, 按水样衍生化步骤进行衍生化和固相萃取处理、测定, 绘制校准曲线。

2.2.3 衍生化效率和固相萃取效率

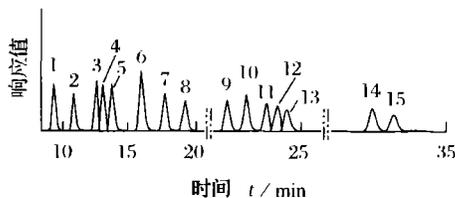
以 2,5-二甲基苯甲醛为试验化合物。用 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH 试剂配制成 0.1 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、5.0 mg/L 和 10.0 mg/L 的系列溶液, 直接进样绘制校准曲线。将 0.5 mg/L 2,5-二甲基苯甲醛水溶液按校准曲线绘制法处理后进样, 以此计算水溶液中 2,5-二甲基苯甲醛的衍生化效率和固相萃取效率。

3 结果与讨论

3.1 各化合物的保留时间及方法检测限

15 种醛、酮化合物的标准色谱图见图 1, 各化合物的保留时间及方法检测限见表 1。对 0.05 mg/L 混合标准溶液作 7 次平行测定, 以其 3

倍标准偏差为检测限。



1 — 甲醛; 2 — 乙醛; 3 — 丙烯醛;
4 — 丙酮; 5 — 丙醛; 6 — 丁烯醛;
7 — 丁醛; 8 — 苯甲醛; 9 — 2-丁酮;
10 — 正戊醛; 11 — 邻甲基苯甲醛;
12 — 间甲基苯甲醛; 13 — 对甲基苯甲醛;
14 — 正己醛; 15 — 2,5-二甲基苯甲醛

图 1 15 种醛、酮化合物的标准色谱峰

表 1 各化合物的保留时间及方法检测限

化合物	保留时间	检测限 ^①
	t/min	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
甲醛	9.84	5.6
乙醛	11.15	5.2
丙烯醛	12.64	8.3
丙酮	13.06	16.0
丙醛	13.62	5.5
丁烯醛	15.51	7.2
丁醛	17.01	1.1
苯甲醛	18.32	2.8
2-丁酮	21.04	6.6
正戊醛	22.24	1.7
邻甲基苯甲醛	23.53	3.0
间甲基苯甲醛	24.22	2.1
对甲基苯甲醛	24.80	2.6
正己醛	30.25	4.0
2,5-二甲基苯甲醛	31.60	5.8

①测定样品为 100 mL。

3.2 回收率

用 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH 绘制的校准曲线回归方程为:

$$Y = 187149X + 3932, r = 0.9998.$$

将 0.5 mg/L 2,5-二甲基苯甲醛溶液按绘制校准曲线法处理后进样, 所得峰面积用上述校准曲线计算出相应的 2,5-二甲基苯甲醛-DNPH 浓度值 x_1 , 再按下式计算出 0.5 mg/L 2,5-二甲基苯甲醛溶液的实际浓度值 x_2 :

$$x_2 = x_1(10 \times 0.427).$$

式中: 10 —— 浓度倍数;

0.427——2,5-二甲基苯甲醛-DNPH 转化成 2,5-二甲基苯甲醛的系数。

则: 2,5-二甲基苯甲醛的回收率 = $(x_2/0.5) \times 100$
此处测出 2,5-二甲基苯甲醛回收率($n = 5$)
均值为 92%, 相对标准偏差为 6%。

3.3 实际样品测定

对某批废水样品进行测定, 测出甲醛质量浓度范围为 0.01 mg/L~ 20 mg/L, 丙酮质量浓度范围为 0.05 mg/L~ 12 mg/L, 还测定出其他的醛类如丁醛、苯甲醛等。

3.4 与经典方法的比较

用 HPLC 法和乙酰丙酮光度法^[1]对同一水样中的甲醛进行对比测定。HPLC 法的测定值为 1.26 mg/L, 乙酰丙酮光度法为 1.31 mg/L。用

t 检验法对这两种方法测定结果作统计检验, 表明两种方法测定结果之间无显著性差异。

4 结论

HPLC 法通过对水样衍生化、固相萃取预处理, 利用串联 HPLC 柱对 15 种醛酮类化合物作系统分离、测定, 分离度较好, 检测限低, 回收率令人满意, 适用于水和废水中低含量醛酮类化合物的测定。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第 4 版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 565-568.
- [2] 中华人民共和国卫生部. 生活饮用水检验规范[M]. 北京: 卫生出版社, 2001. 222-225.

(上接第 24 页)

油瓶中鼓入空气, 加热油瓶, 随着温度的升高, 气体中挥发组分浓度也不断增大, 用活性炭采集 30 个平行样品进行分析, 结果见图 1。图 1 表明, 该方法测试油烟挥发组分有较好的重现性, 重现率可达 76.7%。中低浓度两曲线吻合很好; 高浓度范围, 误差在 5% 以内, 可见该法具有较高的精密性。

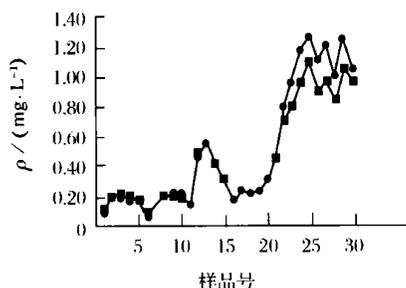


图 1 油烟挥发组分平行样品测定结果

3.3 油烟挥发组分化学成分的初步认定

油烟挥发组分的化学成分随烹调方式、食品种类、加热温度而变化, 非常复杂^[5]。在此, 用活性炭于 200 °C 采集的油烟样品, 经脱芳烃石油醚萃取过滤后作红外光谱分析, 初步得出: 油烟挥发组分中含有多种化合物, 主要有烃类、卤代烃类、醇酚醚类、醛酮类、羧酸及其衍生物类、稠环杂环类和

胺类等。

4 结论

采用粒状活性炭吸附法取样、脱芳烃石油醚萃取、无水硫酸钠过滤、紫外光度法测定油烟挥发组分的方法实用可行。脱芳烃石油醚对活性炭吸附样品中油烟挥发组分的萃取率, 高浓度油烟可达 99%, 低浓度油烟亦在 90% 左右。平行样品测定重现率在 76.7%, 重现性较好。经红外光谱分析初步认定油烟挥发组分中含有多种化合物, 主要有烃类、卤代烃类、醇酚醚类、醛酮类、羧酸及其衍生物类、稠环杂环类和胺类等。

[参考文献]

- [1] 王献仁. 烹调油烟对机体健康的危害[J]. 卫生研究, 1994, 23(5): 274-276.
- [2] 陈华, 杨铝鼎, 叶舜华. 烹调油烟的遗传毒性研究[J]. 环境与健康, 1990, 7(6): 259.
- [3] 洪强华. 城市餐饮业油烟污染及监测方法初探[J]. 青岛环境, 2006, 12(2): 76-77.
- [4] 周亚美, 翁念农, 王沐沂. 食用油烟气浓度的分析方法研究[J]. 环境监测管理与技术, 1996, 8(2): 15-17.
- [5] 王云翔, 刘恩波, 陈洪军, 等. 列车餐车油烟雾的采集及化学成分分析[J]. 铁道师院学报, 2000, 17(1): 12-15.