

2, 4-二硝基苯肼衍生高效液相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛

陆梅, 王巍

(淮安市环境监测中心站, 江苏 淮安 223001)

摘要: 采用2, 4-二硝基苯肼高效液相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛, 方法干扰少, 精密度高, 检出限达到1 μg/L。

关键词: 2, 4-二硝基苯肼; C18 固相萃取柱; 高效液相色谱法

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732 (2010)-04-0018-03

Determination of Acetaldehyde and Acrolein in Drinking Water by HPLC Deriving from 2, 4-dinitrophenylhydrazine

LU Mei, WANG Wei

(Huainan Environmental Monitoring Central Station, Huainan, Jiangsu 223001, China)

ABSTRACT: Discussed detecting acetaldehyde and acrolein in drinking water by HPLC deriving from 2, 4-dinitrophenylhydrazine. The result showed this method had a high accuracy with less interference and the detection limit was 1 μg/L.

KEY WORDS: 2, 4-dinitrophenylhydrazine; C18 SPE colume; HPLC

乙醛和丙烯醛对人体的皮肤和黏膜有刺激作用, 具有致癌风险, 还会妨碍水中有机物的自净作用, 影响正常的生态平衡。现行的国家标准检验方法中, 乙醛和丙烯醛分析是采用气相色谱法^[1], 检出限较高, 峰形较宽, 影响了检测的重复性和灵敏性, 而且乙醛和丙烯醛易挥发, 对检测的及时性要求很高。采用柱前衍生液相色谱法测定醛类物质, 在以往的文献中对于甲醛的研究比较多, 而对于水中乙醛和丙烯醛的文献报道则比较少。笔者采用2, 4-二硝基苯肼(DNPH)衍生后用高效液相色谱法测定水中的乙醛-DNPH和丙烯醛-DNPH, 灵敏度高, 特异性好, 且乙醛-DNPH和丙烯醛-DNPH在密闭、避光条件下可保存24 h以上, 便于操作^[2, 4]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters-2695 高效液相色谱仪;

Waters-2996 二极管阵列检测器;

乙腈、甲醇、二氯甲烷: 色谱纯;

醋酸钠、浓醋酸(17 mol/L)、浓硫酸: 分析纯;

乙醛标准品: 1 000 mg/L, 上海安谱公司;

丙烯醛标准品: 1 000 mg/L, 上海安谱公司;

丙烯醛-DNPH 标准储备液: 25.6 mg/L, 国家标物中心;

乙醛-DNPH 标准物质: 0.1 g, 纯度 99.5%, 上海安谱公司;

2, 4-二硝基苯肼(DNPH): 分析纯;

2, 4-二硝基苯肼(DNPH)饱和水溶液: 取适量2, 4-二硝基苯肼(DNPH)固体, 加少量水, 同时滴加浓硫酸将其溶解, 以水稀释制成饱和溶液, 以二氯甲烷萃取纯化数次, 密闭、避光保存;

醋酸盐缓冲溶液(pH = 5): 称取 25.1 g 醋酸钠, 以适量水溶解, 加入 6 mL 浓醋酸, 再以水稀释至 250 mL;

C18 固相萃取柱: 6 mg, 安捷伦公司。

1.2 色谱条件

色谱柱: Nova-Pak C18(4 μm, 3.9 mm × 150 mm); 流动相: 甲醇-水(体积比为 70:30); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 30℃; 检测波长: 紫外 360 nm;

收稿日期: 2009-05-05; 修订日期: 2009-06-24

作者简介: 陆梅(1975—), 女, 高级工程师, 本科, 从事环境监测仪器分析工作。

进样量:10 μL 。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

取水样 100 mL 置入具塞碘量瓶,加入 5 mL 醋酸盐缓冲溶液(pH = 5)和 5 mL 2, 4-二硝基苯胂(DNPH)饱和水溶液,盖塞振摇,室温下反应 1 h。反应后的样品以 4 ~ 5 mL/min 的速度过 C18 固相萃取柱富集,再以 2 mL 甲醇洗脱,收集洗脱液并定容至 2 mL^[3]。

1.3.2 标准曲线绘制

用丙烯醛-DNPH 和乙醛-DNPH 标准储备液配制质量浓度各分别为 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 mg/L 的混合标准溶液,用流动相定容。按 1.2 的色谱条件上机测定,绘制标准曲线(表 1),同时测定样品和试剂空白。

表 1 乙醛-DNPH、丙烯醛-DNPH 测定的标准曲线

项 目	标准曲线	相关系数
乙醛-DNPH	$y = 51\,801x - 379.4$	0.999 6
丙烯醛-DNPH	$y = 44\,545x + 1\,795$	0.999 6

2 结果与讨论

2.1 前处理方法的选择

醛与 2, 4-二硝基苯胂的反应属于碳基的亲核性加成反应,在该类反应中酸催化可以加强碳基上碳的正极性,有利于引起亲核性进攻。因此在酸性条件下有利于醛与衍生试剂的反应。同时衍生反应时间对回收率影响也很大,实验表明,在 100 mL 水样中加入 pH = 5 的醋酸盐缓冲溶液,衍生反应 50 ~ 60 min,回收率可达到 80% 以上,为提高重复性,本实验衍生时间确定为 60 min。衍生反应时间和回收率趋势见图 1。

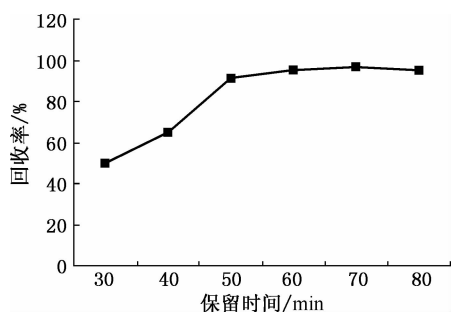


图 1 衍生时间与回收率趋势

经衍生后的水样,有文献报道用二氯甲烷和环己烷萃取,再用氮气吹干溶剂,用甲醇溶解定

容^[4]。该方法的缺点是提取液杂质峰较多,操作繁琐,而且使用了较多的有机溶剂。本方法使用 C18 柱固相萃取经衍生后的水样,实现了净化和浓缩的双重目的,操作简单易控制。

2.2 色谱条件的选择

有文献报道,甲醇-乙腈-水三者体积比为 70:12:18 时,甲醛-DNPH、丙烯醛-DNPH 和乙醛-DNPH 3 种物质有较好分离^[2]。实验结果表明,甲醇与水的体积比为 70:30 时,丙烯醛-DNPH 和乙醛-DNPH 的分离度和峰形较好。

经二极管阵列检测器扫描显示,在 360 nm 处 2 种物质都有较大吸收。

2.3 检出限和加标回收实验

2.3.1 检出限实验

根据低浓度的平行测定标准偏差计算方法检出限。以不含有机物的纯水做空白,在 100 mL 水中加入 0.3 μg 乙醛、丙烯醛的标准物质,按 1.3.1、1.3.2 的方法处理水样并上机检测,计算 7 次平行测定结果的标准偏差,按照 3 倍标准偏差计算。测定结果见表 2,色谱图如图 2。

表 2 检出限和加标回收率实验结果

组 分	检出限/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率/ %	RSD/ %
乙 醛	0.001	80.2 ~ 95.3	5.1
丙烯醛	0.001	85.1 ~ 101.1	7.3

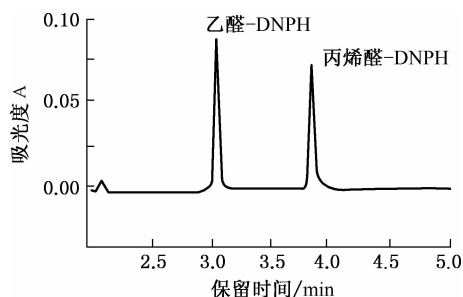


图 2 混合标准溶液色谱

2.3.2 精密度和准确度实验

同一水样进行 5 次平行测定,计算相对标准偏差。取 2 份 100 mL 的同一水样,分别加入 0.1 mg 乙醛和丙烯醛的标准物质,按上述方法检测后计算加标回收率,测定结果见表 2。

2.4 实际样品测定

对淮安市 2 个饮用水源地进行采样检测,样本

数6个,实际样品测定结果见表3,色谱图见图3。依据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中表3“集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值”,淮安市2个饮用水源地水中乙醛和丙烯醛的超标率为零,符合水质功能要求。

表3 实际样品测定结果

检测项目	检出值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	检出率 /%	超标率 /%	标准限值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
乙醛	0.020、0.008	33.3	0	0.05
丙烯醛	未检出	0	0	0.1

3 结论

通过对前处理方法和色谱条件的优化,本方法检出限达 0.001 mg/L ,加标回收率为 $80.2\% \sim 101.1\%$ 。方法特异性好,干扰小,灵敏度和准确度都能满足环境样品的检测要求。

(上接第14页)

3.2.2 建立有效的质量保证和质量控制体系

建立有效的质量保证和质量控制体系是水质自动监测系统有效运行的保障。

首先,水质自动监测系统质量管理工作要求专业管理人员具有良好的责任心和专业素质。

其次,水质自动监测系统质量管理除执行国家已出台的有关运行管理技术规范外,还须结合各系统自身的特点,建立一系列的切实可行的规范性文件,包括仪器操作、子站巡检、质量控制、监测数据报告审核、应急监测等作业指导书,此外还应建立岗位人员管理、档案管理、子站和中心站安全管理等管理制度。

再次,水质自动监测系统除实施“日监控、周检查、月比对”的质量管理制度,做好定期校准、质控样校验、实样比对验证、数据审核等日常质量控制措施外,对系统的预防性维护也非常重要。预防性维护指:一是管路的维护,在被监测水体浊度大,夏天藻类繁殖快的时候,须经常对进样管路、过滤系统进行清洗,保持各仪器管路通畅,进出水正常,无漏液现象^[5];二是监测环境的保障,应保持中心站机房、子站监测用房的清洁,保持设备的清洁,保证监测用房内的温度、湿度满足仪器正常运行的需求;三是辅助系统的维护,应经常检查纯水机、电源稳压

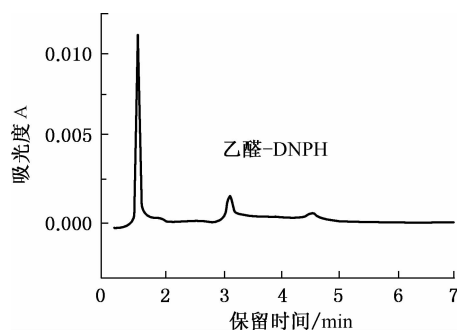


图3 实际样品测定色谱

[参考文献]

- [1] 中华人民共和国卫生部卫生监督司. 生活饮用水卫生规范[S]. 2001.
- [2] 李东方,贾薇,张秀丽,等. 高效液相色谱法测定水中甲醛、乙醛、丙烯醛[J]. 中国公共卫生,2003,19(12):1511-1513.
- [3] 王梅,张莘明. 我国环境中有机物分析方法及痕量富集技术的进展[J]. 环境监测管理与技术,2004,16(1):13-16.
- [4] 孙敏,刘二东,宋春霞,等. 二硝基苯胍柱前衍生 HPLC 法测定啤酒中甲醛[J]. 化学工程师,2006(9):26-28.

器、空调、防雷装置等辅助设备的运行是否正常。

3.3 积极拓展系统监测能力

如今,实验室对水源水的监测项目已多达109项,其中加大了对有机物及重金属等有毒有害污染物的监测力度,在线自动监测也应积极拓展监测项目,满足更高、更深层次对饮用水源地水质监测的要求。此外,在线生物毒性仪、重金属分析仪、VOCs 分析仪还处于推广期,或多或少存在着仪器价格昂贵、性能指标不稳、维护工作量大、运行成本高等问题,因此,积极关注新在线监测项目的应用信息,拓展系统监测能力,能够更好地实现对饮用水源地水质的理化、生物指标的综合预警。

[参考文献]

- [1] 刘伟. 地表水水质自动监测系统的应用与思考[J]. 环境监测管理与技术,2000,12(6):7-8.
- [2] 赵维征. 水质自动监测在黄河上的开发应用[J]. 中国水利,2004(7):27-29.
- [3] 徐恒省,洪维民,王亚超,等. 太湖蓝藻水华预警监测技术体系的探讨[J]. 中国环境监测,2008,24(2):62-65.
- [4] 向运荣,黄辉. 地表水水质自动监测系统及其建设中的若干问题[J]. 中国环境监测,2001,17(6):5-7.
- [5] 张祥志. 江苏省水质自动监测系统建设与运行管理[J]. 环境监测管理与技术,2006,18(2):6-7.