

DNPH 衍生化采样 - 溶剂解析 - 高效液相色谱法同时测定木制品中 25 种醛酮化合物

王伟¹, 卢志刚^{2*}, 张桂珍²

(1. 南京市玄武区环境保护监测站, 江苏 南京 210018; 2. 江苏出入境检验检疫局, 江苏 南京 210001)

摘要:建立了 DNPH 衍生化采样 - 溶剂解析 - 高效液相色谱测定木制品中醛酮化合物的方法。采样时需在 2,4 - 二硝基苯肼吸附管前串联一只 SEP - PAK 脱臭氧小柱; 采样体积应 ≤ 10 L, 流量 ≤ 400 mL/min。该法对 25 种醛(酮)化合物对应的衍生物分离效果良好, 在 0.005 ~ 3 mg/L 范围内线性良好, 相关系数 $R^2 \geq 0.999\ 6$, 回收率为 85.3% ~ 113.5%, 精密度为 2.67% ~ 4.56%。采样量为 10 L 时, 25 种醛(酮)化合物的检出限和定量限分别 ≤ 0.16 和 $0.50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

关键词: 醛酮化合物; 溶剂解析; 衍生化; 高效液相色谱; 木制品

中图分类号: O657.7⁺²

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2016)05 - 0030 - 04

Simultaneous Determination of 25 Aldehydes and Ketones in Wood Materials by 2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH) Derivatization Sampling and Solvent Desorption Coupled with High Performance Liquid Chromatography

WANG Wei¹, LU Zhi-gang^{2*}, ZHANG Gui-zhen²

(1. Xuanwu District Environmental Monitoring Station, Nanjing, Jiangsu 210018, China; 2. Jiangsu Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanjing, Jiangsu 210001, China)

Abstract: The measurement of aldehydes and ketones in wood materials was established using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization sampling and solvent desorption coupled with high performance liquid chromatography (HPLC). A SEP-PAK column was attached to the front of the DNPH sampling column. Sample volume and flow speed were maintained below 10 L and 400 mL/min, respectively. The method showed good separation between 25 aldehydes and ketones, with good linearity in the range of 0.005 ~ 3 mg/L. The correlation coefficient R^2 was above 0.999 6, and the recovery rates and precision were in the range of 85.3% ~ 113.5% and 2.67% ~ 4.56%, respectively. When the sampling volume was 10 L, the detection limit and quantitative limit of 25 aldehydes and ketones were less than 0.16 and $0.50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively.

Key words: Aldehyde and ketone; Solvent desorption; Derivatization; HPLC; Wood materials

人造板加工的各个阶段都有不同程度 VOCs 释放^[1-2], 释放的挥发性有机物主要是醛(酮)类、芳烃、萜烯类等。其中醛(酮)类物质包括: 甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛和丙酮等, 主要来自胶黏剂, 特别是氨基类胶黏剂。国内外均可见采用 DNPH 吸附管 - 乙腈洗脱 - HPLC 监测空气中醛(酮)类化合物^[3-7]报道, Fukaya 等^[8]采用释放室 - DNPH 吸附管 - 乙腈丙酮洗脱 - HPLC 法测定家具中甲醛释放量。近年来, 2,4 - 二硝基苯肼吸附管被广泛用于醛(酮)化合物的采样, 因其标准样品的原因, 其分析化合物

通常不超过 15 个。现对木制品及家具中的 19 种醛、6 种酮物质的采样及测试方法进行研究, 建立模拟室内环境释放舱 - DNPH 吸附衍生化采样 - HPLC 联用技术同时测定木制品及家具产品中挥发性醛(酮)化合物的方法, 为木质品中醛酮化合物检测提供参考。

收稿日期: 2016 - 03 - 09; 修订日期: 2016 - 05 - 17
基金项目: 江苏出入境检验检疫局计划项目(2010KJ26)
作者简介: 王伟(1980—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事环境监测工作。
*通讯作者: 卢志刚 Email: luzgnj@sina.com

1 实验部分

1.1 方法原理

待测样品置于规定温度、湿度及气体交换率的释放舱中,样品释放的 VOCs 与连续进入舱内的洁净空气混合后,由混合空气排放口被吸附管捕集,其中醛(酮)化合物吸附在 2,4-二硝基苯肼担体上,并衍生化成稳定的腙,以乙腈洗脱后,HPLC 分离,二极管阵列检测器测定。

1.2 主要仪器与试剂

Agilent-1200 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司),配二极管阵列检测器;VOC 释放舱(VOC-010,日本埃斯佩克株式会社);TDP-1000 C 双气路大气采样器(盐城市科博电子仪器有限公司);LFS-113 DC 双模式低流量空气采样泵(美国 GILIAN 公司);VERIFLOW-500 电子流量计(美国 Agilent 公司);MODEL 9600 吸附管老化装置(美国 CDS 仪器公司);分析天平(精度为 2/10 000,瑞士梅特勒公司);ZORBAX ODS C18 柱(250 mm×6 mm(内径),粒度 5 μm,美国 Agilent 公司);2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管(sep-pakRDNPH-Silica Cartridges plus-short Body,美国 Waters 公司);SEP-PAK 脱臭氧小柱(美国 Waters 公司)。

乙腈和甲醇均为色谱纯,购自美国 Supelco 公司;2,4-二硝基苯肼(含水量 50%,日本东京化成株式会社);25 种醛(酮)-2,4-二硝基苯腙标准试剂(含有甲醛-2,4-二硝基苯腙、乙醛-2,4-二硝基苯腙、丙烯醛-2,4-二硝基苯腙、丙酮-2,4-二硝基苯腙、丙醛-2,4-二硝基苯腙、丁烯醛-2,4-二硝基苯腙、2-丁酮-2,4-二硝基苯腙、丁醛-2,4-二硝基苯腙、苯甲醛-2,4-二硝基苯腙、异戊醛-2,4-二硝基苯腙、戊醛-2,4-二硝基苯腙、环己酮-2,4-二硝基苯腙、苯乙酮-2,4-二硝基苯腙、*o*-苯甲醛-2,4-二硝基苯腙、*m*-苯甲醛-2,4-二硝基苯腙、*p*-苯甲醛-2,4-二硝基苯腙、甲基异丁基酮-2,4-二硝基苯腙、己醛-2,4-二硝基苯腙、2,5-苯甲醛-2,4-二硝基苯腙、2-甲基环己酮-2,4-二硝基苯腙、2-庚烯醛-2,4-二硝基苯腙、庚醛-2,4-二硝基苯腙、2-乙基己醛-2,4-二硝基苯腙、辛醛-2,4-二硝基苯腙、壬醛-2,4-二硝基苯腙成分,各成分对应醛酮质量浓度均为 15 mg/L,美国 Supelco 公司)。

1.3 采样与色谱分析

1.3.1 空气采样

将 2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管的两端分别与恒流采样器和释放舱的混合空气排放口相连接,并使吸附管及恒流采样器尽可能靠近释放舱空气排放口,以保证气体温度与舱内温度一致。

1.3.2 醛酮-2,4-二硝基苯腙的洗脱

将采样后 2,4-二硝基苯肼吸附管置于 5 mL 的棕色容量瓶上,用 5 mL 注射器吸取 5 mL 乙腈,以 2 mL/min 速度进行洗脱,洗脱液的流向应与采样时气流方向相反。获得的淋洗液用乙腈定容至 5 mL,混匀后,经 0.45 μm 的滤膜过滤后转移至 2 mL 色谱进样瓶中,密闭后用于色谱分析,余液置于棕色样品瓶,密闭冷藏储存。

1.3.3 色谱条件

色谱柱:ZORBAX ODS C18 柱;流动相:A 为乙腈,B 为超纯水;梯度淋洗程序:初始 60% A + 40% B→20 min 75% A + 25% B→35 min 90% A + 10% B→45 min 60% A + 40% B;流速为 1 mL/min;柱温 30 ℃;色谱柱平衡时间为 5 min;检测波长 360 nm;进样量 20 μL。

1.3.4 结果计算

采用外标法定量,无法定性化合物以乙醛计即可。空气中醛(酮)化合物 *i* 的质量浓度按式(1)计算:

$$C_i = 5c_i/V \tag{1}$$

式中: C_i ——空气中醛(酮)化合物 *i* 的质量浓度,mg/m³;

c_i ——根据标准曲线计算的洗脱液中醛(酮)化合物 *i* 的质量浓度,mg/L;

5——淋洗液的定容体积,mL;

V ——采样体积,L。

2 结果与讨论

2.1 2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸附管采样参数

DNPH 吸附管填充≥360 mg 涂覆 DNPH 的硅胶,且 DNPH 的含量不低于硅胶质量的 0.29%。分别在 DNPH 与醛摩尔质量比为 2:1 和 DNPH 与酮摩尔质量比为 6:1 条件下,比较不同采样流量和采样体积对苯甲醛、丙醛、环己酮及甲基异丁基酮穿透率的影响。结果显示,当流量≤400 mL/min 流量,采样体积≤10 L 时,丙醛穿透率≤1.1%,苯甲醛、环己酮、甲基异丁基酮无穿透,且 4 种物质测

定的相对标准偏差均 $\leq 4.7\%$ 。故采样体积应 $\leq 10\text{ L}$ 、流量 $\leq 400\text{ mL/min}$ 。由于 DNPH 衍生物易被臭氧分解,采样时应在 DNPH 吸附管前串联一只 SEP-PAK 脱臭氧小柱,以脱除空气中臭氧。

2.2 醛、酮-2,4-二硝基苯腙的色谱分离

将采样后的 DNPH 吸附管按 1.3.2 的过程进行洗脱,在 1.3.3 条件下 25 种腙可获得较为理想的分离效果,见图 1(各峰号对应化合物同表 1 各醛酮对应的 2,4-二硝基苯腙)。

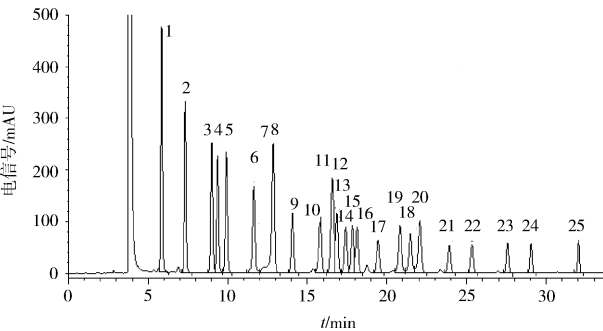


图 1 25 种醛酮-2,4 二硝基苯腙 HPLC 流出图

2.3 标准工作曲线、方法检出限和回收率

2.3.1 醛(酮)-2,4-二硝基苯腙标准工作曲线

以乙腈为溶剂,配置质量浓度为 0.005, 0.024,0.12,0.6 和 3 mg/L 的混合醛(酮)-2,4-二硝基苯腙标准溶液系列,按色谱条件进行测定,以醛(酮)-2,4-二硝基苯腙的色谱峰面积为横坐标,与醛(酮)-2,4-二硝基苯腙相对应醛(酮)的质量浓度为纵坐标,绘制标准曲线,结果显示,25 种醛(酮)在 0.005~3 mg/L 范围内线性良好,线性相关系数 $R^2>0.999\ 6$ (见表 1)。

2.3.2 检出限和定量限

取醛(酮)质量浓度相当于 0.012 4~0.142 mg/L 的醛(酮)-2,4-二硝基苯腙溶液,平行测定 3 次,按式(2)确定方法最小检出浓度^[9],根据洗脱液的稀释体积和采样体积计算不同采样量下的检出限,定量限按 3 倍的检出限计,当采样体积为 10 L 时,对应结果见表 1。

$$C_{i\min}=2NC_i/h$$
 式(2)

式中: $C_{i\min}$ ——醛(酮)最小检出浓度,mg/L;
 N ——仪器基线噪声平均高度,AU;
 C_i ——醛(酮)相当浓度,mg/L;
 h ——醛(酮)-2,4-二硝基苯腙色谱峰高的平均值,AU。

表 1 25 种醛酮物质的标准工作曲线及方法检出限、定量限

序号	单体名称	线性范围/(mg·L ⁻¹)	工作曲线方程	相关系数 R ²	检出限/(μg·m ⁻³)	定量限/(μg·m ⁻³)
1	甲醛	0.005~3	y=0.001 30 x-0.198 22	0.999 84	0.01	0.03
2	乙醛	0.005~3	y=0.002 08x-0.127 75	1.000 00	0.01	0.03
3	丙烯醛	0.005~3	y=0.002 27x-0.144 28	1.000 00	0.03	0.10
4	丙酮	0.005~3	y=0.002 73x-0.182 05	0.999 98	0.02	0.06
5	丙醛	0.005~3	y=0.002 68x-0.133 32	0.999 98	0.03	0.09
6	丁烯醛	0.005~3	y=0.002 97x-0.128 62	0.999 98	0.02	0.06
7	2-丁酮	0.005~3	y=0.003 28x-0.146 82	0.999 96	0.04	0.12
8	丁醛	0.005~3	y=0.004 47x-0.140 25	0.999 88	0.07	0.21
9	苯甲醛	0.005~3	y=0.003 84x-0.197 8	0.999 98	0.07	0.21
10	异戊醛	0.005~3	y=0.003 99x-0.131 87	0.999 96	0.05	0.15
11	戊醛	0.005~3	y=0.005 31x-0.313 48	0.999 82	0.05	0.15
12	环己酮	0.005~3	y=0.005 21x-1.011 12	0.999 94	0.09	0.27
13	苯乙酮	0.005~3	y=0.005 16x-0.278 4	0.999 90	0.10	0.30
14	邻-苯甲醛	0.005~3	y=0.004 55x-0.237 53	0.999 90	0.06	0.18
15	m-苯甲醛	0.005~3	y=0.006 03x-0.234 74	0.999 94	0.09	0.27
16	p-苯甲醛	0.005~3	y=0.003 59x+0.033 86	0.999 86	0.09	0.27
17	甲基异丁基酮	0.005~3	y=0.004 26x-0.085 76	0.999 88	0.10	0.30
18	己醛	0.005~3	y=0.004 70x+0.029 7	1.000 00	0.05	0.15
19	2,5-苯甲醛	0.005~3	y=0.007 43x+0.064 25	0.999 95	0.13	0.40
20	2-甲基环己酮	0.005~3	y=0.005 75x+0.075 76	0.998 98	0.16	0.50
21	2-庚烯醛	0.005~3	y=0.005 81x+0.807 75	0.999 08	0.16	0.50
22	庚醛	0.005~3	y=0.005 23x+1.524 39	1.000 00	0.13	0.40

续表

序号	单体名称	线性范围/(mg·L ⁻¹)	工作曲线方程	相关系数 R ²	检出限/(μg·m ⁻³)	定量限/(μg·m ⁻³)
23	2-乙基己醛	0.005~3	y=0.005 77x-0.709 22	0.999 88	0.13	0.40
24	辛醛	0.005~3	y=0.006 18x-0.218 34	0.999 78	0.13	0.40
25	壬醛	0.005~3	y=0.006 31x+0.684 93	0.999 64	0.16	0.50

由表 1 可见,当采样量为 10 L 时,25 种醛(酮)化合物的检出限与定量限分别 ≤0.16 和 0.50 μg/m³。

2.3.3 回收率与精密度

取 21 种醛(酮)单体共溶解于甲醇中,并定容至 25 mL,使甲醛质量浓度约为 0.2 g/L,其他醛(酮)单体质量浓度约为 1 g/L,将恒流采样器与 DNPH 吸附管连接,吸附管另一端与高纯空气连接,于 DNPH 吸附管进气端慢慢注入 10 μL 上述混合溶液,以 200 mL/min 流量主动采样 25 min,乙腈洗脱、HPLC 平行测定 7 次,结果见表 2。

表 2 21 种醛酮化合物的回收率与精密度^①

序号	单体名称	加入量 /μg	回收量 /μg	回收率 /%	RSD /%
1	甲醛	1.835 4	1.877 2	102.3	2.70
2	丙酮	13.830 5	12.369 7	89.4	2.67
3	丙醛	9.544 8	9.335 1	97.8	3.27
4	丁醛	9.900 0	9.941 6	100.4	3.71
5	2-丁酮	9.989 8	9.772 6	97.8	3.39
6	苯甲醛	10.865 4	9.962 7	91.7	3.44
7	异戊醛	9.643 2	9.577 2	99.3	3.84
8	戊醛	9.971 6	9.353 9	93.8	4.56
9	环己酮	9.780 4	9.840 3	100.6	3.36
10	苯乙酮	10.746 0	6.781 8	63.1	4.34
11	邻-苯甲醛	9.702 0	8.694 8	89.6	3.73
12	p-苯甲醛	10.355 0	10.272 7	99.2	2.76
13	甲基异丁基酮	9.900 0	8.577 1	86.6	3.73
14	己醛	12.416 0	12.260 4	98.7	2.19
15	2,5-苯甲醛	9.575 0	8.264 8	86.3	3.40
16	2-甲基环己酮	10.388 0	11.794 2	113.5	2.44
17	2-庚烯醛	8.820 0	110.7	4.07	
18	庚醛	8.208 0	7.448 7	90.7	4.03
19	2-乙基己醛	9.506 0	8.111 1	85.3	2.72
20	辛醛	9.917 6	8.762 2	88.4	3.56
21	壬醛	10.192 0	8.803 1	86.4	4.33

①因未获得乙醛、丁烯醛、丙烯醛和 m-苯甲醛标准试剂,未进行回收率与精密度试验。

由表 2 可见,除苯乙酮外,其他 20 种醛(酮)单体的回收率为 85.3%~113.5%,精密度为 2.67%~4.56%。苯乙酮的回收率为 63.1%,精密度 4.34%。

3 结语

DNPH 吸附衍生化采样-溶剂解吸-HPLC 联用技术可用于木制品中 25 种醛(酮)化合物检测。填补我国木制品家具挥发性有机物检验方法空白,对提高产品质量具有极其重要的意义。此外,该方法也可用于测试环境空气中此类挥发性有机物。

[参考文献]

[1] 胡黄卿,黄坚. 人造板工业的污染及控制[J]. 木材加工机械,2009,20(S1): 62-67.

[2] 伍正君. 室内空气污染危害及其净化技术研究进展[J]. 环境监控与预警,2011,3(6): 42-45.

[3] 唐建辉,王新民,马艳丽,等. 大气中 C₁~C₁₀ 羰基化合物的分析测定[J]. 分析化学,2003,31(12): 1468-1472.

[4] 周至军,刘应希,曾俊宁,等. 空气中 13 种醛酮类有机污染物的高效液相色谱同时测定法[J]. 环境与健康,2005,22(4): 297-299.

[5] GRIMALDI F, BOTTI P, BOUTHIBA M. Study of indoor air pollution by carbonyl compounds[J]. Pollution Atmospherique, 1996,149:57-67.

[6] 陆梅,王巍. 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[J]. 环境监控与预警,2010,2(4): 18-19.

[7] 王伟,卢志刚,张桂珍. 醛类化合物检测方法中腈类物质的衍生条件[J]. 中国环境监测,2004,30(5): 85-89.

[8] FUKAYA K, SUGIMOTO Y. Research on estimate of VOC emission from furniture and decrease of VOC emission from them (Ⅲ)[J]. Shizuoka-ken Shizuoka Kogyo Gijutsu Senta Kenkyu Hokoku,2004,49:75-77.

[9] 国家环境保护总局. 车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法: HJ/T 400—2007[S]. 北京:中国环境科学出版社,2007.