

Determination of Acetaldehyde and Propionaldehyde in Water by Headspace Gas Chromatography

Mei Sheng, Guomin Cao, Ying Guo, Yalan Liu, Yekai Wang

School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai
Email: msheng@ecust.edu.cn

Received: Mar. 7th, 2020; accepted: Apr. 6th, 2020; published: Apr. 13th, 2020

Abstract

Acetaldehyde and propionaldehyde are important chemical raw materials commonly used in industry, and are widely used in the fields of synthetic drugs, plastics, dyes, fibers, etc. Aldehydes such as acetaldehyde and propionaldehyde can often be detected in surface water, underground water, and industrial wastewater in China. Headspace is one of the most important techniques for gas chromatography sample preparation. A simple and fast method based on headspace capillary gas chromatography is proposed for acetaldehyde and propionaldehyde in water. The results show that the optimum headspace equilibrium temperature is 30°C and the equilibrium time is 20 min. The method is simple to operate with good linearity in the considered concentration ranges ($R^2 > 0.99$). Average recoveries of acetaldehyde and propionaldehyde for spiked standards ($n = 7$) are 95.63% - 106.11% and 87.33% - 110.10%. Average relative standard deviations (RSD) of acetaldehyde and propionaldehyde are 1.28% - 5.52% and 1.94% - 5.49%, which showed good accuracy and high precision for the proposed analytical method.

Keywords

Headspace Gas Chromatography, Acetaldehyde, Propionaldehyde

顶空气相色谱法测定水中的乙醛和丙醛

盛梅, 曹国民, 郭盈, 刘亚兰, 王焯锴

华东理工大学资源与环境工程学院, 上海
Email: msheng@ecust.edu.cn

收稿日期: 2020年3月7日; 录用日期: 2020年4月6日; 发布日期: 2020年4月13日

摘要

乙醛和丙醛是工业上常用的重要化工原料,广泛应用于合成药物、塑料、染料、纤维等方面。在我国地表水、地下水和工业废水中常能检出乙醛和丙醛等醛类化合物。顶空是用于气相色谱样品制备最重要的技术之一。采用顶空毛细管气相色谱法,建立了水中乙醛和丙醛的分析方法。实验结果表明:适宜的顶空平衡温度为30℃,平衡时间为20 min。该方法操作简单,线性关系好($R^2 > 0.99$),准确度高,精密度高。乙醛和丙醛的平均回收率分别为95.63%~106.11%和87.33%~110.10%。相对标准偏差分别为1.28%~5.52%和1.94%~5.49%。

关键词

顶空气相色谱法, 乙醛, 丙醛

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

乙醛和丙醛是重要的工业原料,在塑料、染料、合成药物和纤维等方面得到广泛的应用,在农业和医药上,乙醛和丙醛也常常被用来作为杀菌消毒剂和防腐剂[1]。乙醛和丙醛属于低分子易挥发的有害物质,在醛类的生产和使用过程中,含醛类物质的废气或废水排放超过一定量时都会对环境造成一定程度的污染。醛类的毒性主要在于对皮肤和粘膜具有刺激作用,长期接触会有致畸和致突变的恶性影响,且具有致癌危险性[2] [3] [4] [5]。此外,水体的醛类污染除了对人体健康产生危害外,还可妨碍水中有机物的自净作用,影响正常的生态平衡[1] [6] [7]。因而监控化工生产过程中排放的含醛废气和废水,一直是环保部门所关注的问题。所以选择一种简单、可靠、准确的醛类物质浓度分析方法,对含醛污染源的预防和治理显得尤为重要。

相对而言,水中乙醛的分析报道较多,主要分析方法有高效液相色谱法[1]和填充柱气相色谱法,而水中丙醛的分析报道鲜少,仅张素玢[3]等报道了内标法定量,采用顶空填充柱气相色谱法测定污水中甲醛、乙醛和丙醛。高效液相色谱法首先需进行衍生试剂反应并富集样品,该法虽然灵敏度高但操作繁琐、复杂且费时。文献报道的气相色谱法包括顶空-GC法[3] [4] [5] [6] [7]和吹扫捕集-GC法[2]。顶空是气相色谱法中一种方便快捷的样品前处理方法,是国内外学者用于测定样品中挥发性有机物浓度的有效方法之一[8]-[13]。吹扫捕集法是将基体样品通过管路带入吹扫管进行吹扫并捕集的一种前处理方法。采用顶空和吹扫捕集对样品进行前处理,均无需引入有机溶剂,免除了冗长繁琐前处理过程,不仅避免了有机溶剂对样品分析造成的干扰和萃取过程中的二次污染,同时避免了水溶液直接进样容易对进样口、色谱柱和检测器的污染[14] [15]。自动顶空和吹扫捕集操作简单,自动化程度高,可连续完成样品的前处理、进样、和色谱分析,但都需要特殊的前处理装置。

本文采用顶空毛细管气相色谱法测定水中的乙醛和丙醛,外标法定量,探讨水中乙醛和丙醛简单、快速、准确、有效的分析方法。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料和试剂

天美 GC-7900 型气相色谱仪(带氢火焰离子化 FID 检测仪);FFAP 弹性石英毛细管色谱柱 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm; 国华 SHZ-82 恒温振荡仪。100 μl 进样针。实验所用其他试剂均为国产分析纯或色谱纯。

2.2. 标准溶液的配制

分别准确称取一定量的乙醛、丙醛溶液,置于 2 个 1 L 的容量瓶中,用去离子水稀释、定容、摇匀,即得 1 g/L 左右的乙醛和丙醛单标储备液。分别移取上述乙醛和丙醛单标储备液 10 mL,置于 1 个 100 mL 容量瓶中,用去离子水稀释、定容至刻度,充分摇匀,即可得到 100 mg/L 左右的乙醛和丙醛混合标液,再用去离子水进一步稀释成 10、20、30、40 和 50 mg/L 的乙醛和丙醛混合标准使用液。

2.3. 顶空操作方法

移取 15 ml 样品置于 40 ml 顶空瓶中,加入 4.0 g 氯化钠,密封。在常压下,选取不同的温度,恒温振荡一定时间至气液两相达到动态平衡,用 100 μL 进样针抽取溶液上方气体,进行顶空进样色谱分析。

3. 结果与讨论

3.1. 实验条件的选择

3.1.1. 色谱条件的选择

选择 FFAP 弹性石英毛细管色谱柱 30 m × 0.32 mm × 0.25 μm,顶空进样量为 100 μL,在改变不同的柱温、进样口温度和柱前压等色谱操作条件下,进行气相色谱分析,经过反复多次进样分析后发现,乙醛和丙醛可以达到良好分离效果的适宜条件为:柱前压 0.082 MPa (N₂),恒压不分流模式,柱温 60℃,进样口温度 150℃,检测器温度 250℃,氢气 40 mL/min,空气 400 mL/min。

3.1.2. 振荡温度的选择

在上述最适宜色谱操作条件下,固定振荡平衡时间 20 min,改变振荡温度分别为 25℃、30℃、35℃、40℃、45℃,使乙醛和丙醛在气液两相充分达到动态平衡,考察不同的振荡温度对乙醛、丙醛色谱响应峰面积的影响,结果见图 1。

液面上方的蒸汽压与振荡温度直接相关,因而影响气液分配系数,对顶空样品有重要影响[15]。一般地,溶液振荡温度越高,液面上方组分蒸汽压越高,气相中待测组分浓度也越高,气相色谱分析灵敏度也相应提高,故较高的振荡温度有利于顶空气体样品的分析。由图 1 可知,随着振荡温度的升高,乙醛、丙醛的色谱响应值都出现了不同程度的增大,但增幅不是很明显。另外,在实验过程中发现,若振荡温度过高(高于 40℃时),手动顶空操作过程中易产生误差,而且温度越高乙醛越易挥发。综合考虑实验过程中的各种因素,本试验选择适宜的平衡振荡温度为 30℃。

3.1.3. 振荡时间的选择

气液(固)平衡时间主要由物质分子从样品基质到气相的扩散速率所决定。固定平衡温度 30℃,改变振荡平衡时间,考察其对乙醛丙醛色谱响应峰面积的影响,结果见图 2 所示。

由图 2 可知,乙醛和丙醛的色谱响应值随平衡时间的增加而呈现逐渐增加的趋势,丙醛的变化趋势较乙醛明显,但乙醛在 20 min、丙醛在 25 min 后,两者的色谱响应峰面积变化基本趋于平稳。综合考虑色谱响应值和分析时间,本试验选择适宜的平衡时间为 20 min。

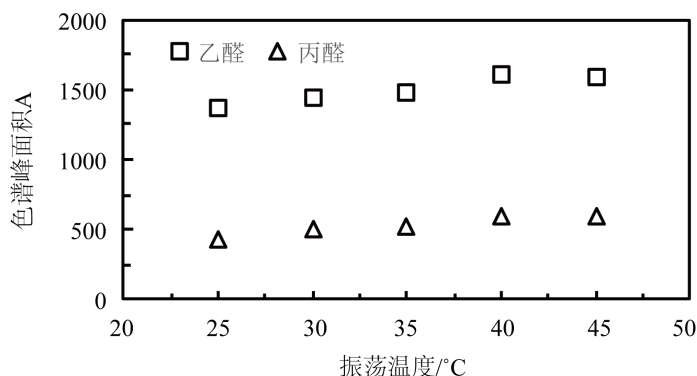


Figure 1. Effect of shaking temperature on the peak area of acetaldehyde propionaldehyde chromatographic response.

图 1. 振荡温度对乙醛丙醛色谱响应峰面积的影响

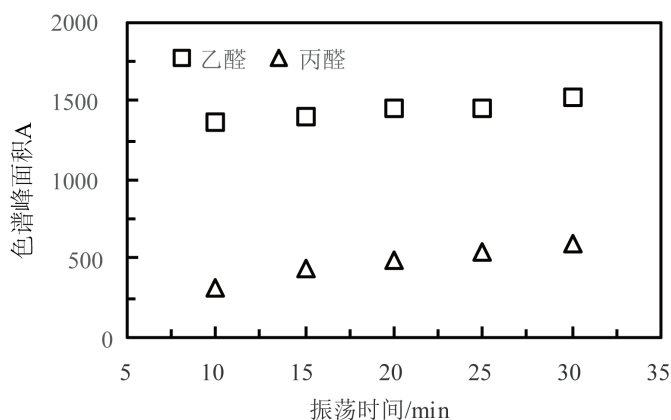


Figure 2. Effect of shaking time on the peak area of glyoxal

图 2. 振荡时间对乙醛丙醛峰面积的影响

综上所述, 在本实验操作范围内, 适宜的顶空气相色谱分析条件为: 顶空振荡平衡时间 20 min, 平衡温度 30°C; 色谱柱温 60°C, 进样口温度 150°C, FID 检测器温度 250°C, 柱前压 0.082 MPa (N₂), 氢气 40 mL/min, 空气 400 mL/min。

3.2. 标准曲线的绘制及方法的准确度和精密度

3.2.1. 标准曲线

按照 1.2 配制的乙醛和丙醛混合标准系列, 在上述优化的色谱操作条件下, 进行顶空进样分析, 以醛的色谱峰面积(y , $\mu\text{V} \cdot \text{S}$)为纵坐标, 溶液中醛的质量浓度(x , mg/L)为横坐标, 绘制标准曲线, 进行线性回归计算, 得到乙醛的线性方程为 $y = 59.36x - 118$, 相关性系数 $R^2 = 0.9978$, 丙醛的线性方程为 $y = 25.69x - 265.1$, 相关性系数 $R^2 = 0.996$ 。

3.2.2. 方法精密度

配制不同质量浓度的乙醛和丙醛混合水溶液, 每组做 7 个平行样, 以相对标准偏差 RSD 表示方法精密度, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 乙醛的相对标准偏差在 1.28%~5.52%, 丙醛的相对标准偏差在 1.94%~5.49%。

Table 1. Sample analysis precision experiments**表 1.** 样品分析精密度实验

组分	测定值/(mg/L)							平均值 (mg/L)	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7			
乙醛	18.14	19.85	18.55	21.02	19.02	18.46	18.23	19.04	1.05	5.52
	30.05	29.65	29.20	30.15	29.60	30.24	30.12	29.86	0.38	1.28
	41.96	40.41	41.31	38.24	41.73	42.07	40.33	40.86	1.35	3.31
	49.70	50.91	51.31	47.96	48.01	47.64	52.16	49.67	1.84	3.70
丙醛	20.63	21.22	18.42	20.91	20.79	21.57	20.56	20.59	1.02	4.94
	28.30	27.99	27.21	28.07	28.97	28.54	28.38	28.21	0.55	1.94
	40.18	42.94	37.76	38.42	41.38	41.77	41.03	40.05	1.85	4.57
	53.14	53.96	47.57	47.69	50.80	51.89	47.57	50.37	2.77	5.49

3.2.3. 方法准确度

在乙醛和丙醛本底浓度分别为 0、10.45、15.05 和 0、10.56、15.57 mg/L 的混合标准溶液中，分别加入不同质量浓度的乙醛和丙醛混合液(见表 2)，每组加标样品分别做 7 个平行样，得到平均测定值，再计算出样品的平均加标回收率，以平均加标回收率来表示方法的准确度，结果见表 2。从表 2 可知，乙醛和丙醛的平均加标回收率分别为 95.63%~106.11% 和 87.33%~110.10%，该方法可用于水中乙醛和丙醛的浓度测定。

Table 2. Spike recovery experiments**表 2.** 加标回收率实验

组分	本底浓度/(mg/L)	添加值/(mg/L)	平均测定值/(mg/L)	平均回收率/%
乙醛	0	15.05	14.39	95.63
		23.52	25.08	106.61
		31.65	32.20	101.75
	10.45	10.45	21.52	105.96
		15.05	26.42	106.11
		23.52	34.06	100.38
	15.05	15.05	30.05	99.67
		23.52	39.25	102.87
		31.65	49.12	107.66
丙醛	0	15.57	13.60	87.33
		24.35	26.81	110.10
		32.18	33.41	103.82
	10.56	10.56	21.39	102.57
		15.57	27.42	108.28
		24.35	35.53	102.56
	15.57	15.57	31.92	105.01
		24.35	40.47	102.27
		32.18	50.38	108.16

4. 结论

建立并优化了顶空毛细管气相色谱法同时测定水中乙醛和丙醛的分析方法,该方法具备快速、简便、线性关系好、精密度高、准确度好等优点,有良好的应用前景。该方法不仅适合测定水中乙醛和丙醛的浓度,而且还适用于气体中乙醛和丙醛的分析测定。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 吕桂宾, 陈勇, 黄龙, 等. 吹扫捕集-气相色谱法同时测定水中的乙醛、丙烯醛和甲醛[J]. 中国环境监测, 2011, 27(6): 20-22.
- [3] 张素玢, 辛长波, 王晰. 顶空气相色谱法测定污水中挥发醛[J]. 工业水处理, 2000, 20(10): 27, 30.
- [4] 陈云南, 张渝, 钱蜀, 等. 顶空毛细管气相色谱法测定水中甲醛、乙醛和丙烯醛[J]. 四川环境, 2014, 33(4): 70-74.
- [5] 孙光举. 顶空-气相色谱法测定水源水中乙醛、丙烯醛、苯系物[J]. 福建分析测试, 2017, 26(4): 54-56.
- [6] 孙仕萍, 段江平, 胡志芬, 等. 水中乙醛、丙烯醛、巴豆醛顶空气相色谱法同时测定[J]. 中国公共卫生, 2009, 25(11): 1293-1294.
- [7] 於香湘, 缪建军, 吴鹏, 等. 顶空气相色谱法同时测定水中乙醛、丙烯醛和丙烯腈[J]. 环境科技, 2011, 24(增 1): 74-75, 80.
- [8] 王昊阳, 郭富龙, 张正行, 等. 顶空-气相色谱法进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9(3): 129-135.
- [9] 王永华. 顶空气相色谱分析原理与技术[J]. 中国环境监测, 2006, 22(2): 7-13.
- [10] Ross, C.F. (2012) 2.02 Headspace Analysis. In: *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 2, 27-50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00036-3>
- [11] Bicchi, C., Cordero, C., Liberto, E., et al. (2012) 4.01-Headspace Sampling in Flavor and Fragrance Field. In: *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 4, 1-25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00125-3>
- [12] Snow, N.H. and Bullock, G.P. (2010) Novel Techniques for Enhancing Sensitivity in Static Headspace Extraction-Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1217**, 2726-2735. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.005>
- [13] 胡恩宇, 杨丽莉, 母应锋, 等. 直接进样毛细管气相色谱法测定水中乙醛和丙烯醛[J]. 化学分析计量, 2008, 17(4): 61-62.
- [14] 刘春波, 陆舍铭, 刘正聪. 采用 P&T-GC 和 HS-GC 检测卷烟包装材料中的挥发性有机物[J]. 中国造纸, 2009, 28(8): 16-20.
- [15] Mirhosseini, H., Salmah, Y., Nazimah, S.A.H., et al. (2007) Solid-Phase Microextraction for Headspace Analysis of Key Volatile Compounds in Orange Beverage Emulsion. *Food Chemistry*, **105**, 1659-1670. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.04.039>