

# 2,4-二硝基苯肼柱前衍生-高效液相色谱法测定乙二醇中醛类化合物的含量

景心瑶, 李兰婷, 彭振磊, 张育红, 王川

(中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208)

中图分类号: O657.7

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2023)08-0981-03

随着聚酯工业的快速发展,乙二醇需求量与日俱增,国内乙二醇工业生产规模日益庞大。在对乙二醇产品进行质量控制时,醛类化合物含量是其中主要检测指标<sup>[1-3]</sup>。这是因为醛类化合物超标不仅影响产品的质量与产量,增加工艺塔与尾气的处理负担,还会对下游聚酯产品的质量产生严重影响,所以需要对其进行严格控制<sup>[4-6]</sup>。目前,测定乙二醇中醛类化合物含量的方法主要为3-甲基-2-苯并噻唑酮腙(MBTH)衍生-分光光度法<sup>[7-8]</sup>,但是该方法所需衍生时间较长,并且仅能测出总醛含量,无法反映乙二醇中醛类化合物具体种类和含量,难以满足工艺优化需求。

液相色谱法操作简便、灵敏度高,在不同行业中应用广泛。以液相色谱法检测醛类化合物时,常用2,4-二硝基苯肼(DNPH)作衍生试剂<sup>[9-17]</sup>。DNPH可与醛类化合物反应生成稳定、有颜色的腙类衍生物,进而被液相色谱法定性、定量,但是还未见该方法在乙二醇产品中醛类化合物检测上的应用。因此,本工作采用DNPH衍生乙二醇产品中的醛类化合物,并通过高效液相色谱法(HPLC)分离与测定。与MBTH衍生-分光光度法相比,本方法衍生过程更简单、快速,结果准确度更高,更能真实详尽反映乙二醇产品中醛类化合物的种类与含量,以指导与规范乙二醇的工业生产。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

UltiMate 3000型高效液相色谱仪; Branson CPX5800H-C型超声波清洗仪; M104型电子天平。

DNPH衍生溶液: 0.36 g·L<sup>-1</sup>, 取0.018 g

DNPH, 用1.0 mol·L<sup>-1</sup>盐酸溶液溶解并定容至50 mL, 超声20 min。

6种醛/酮腙混合标准溶液: 15 mg·L<sup>-1</sup>(以醛酮计), 含甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛和巴豆醛的DNPH衍生物(市售, 其中的酮类物质仅作参考, 非本工作的目标物)。

甲醛标准溶液: 100 mg·L<sup>-1</sup>。

乙醛标准溶液: 1 000 mg·L<sup>-1</sup>。

混合标准储备溶液: 0.60 mg·L<sup>-1</sup>, 在25 mL容量瓶中加入6种醛/酮腙混合标准溶液1.0 mL, 用乙腈定容。

混合标准溶液系列: 在5个10 mL容量瓶中分别加入混合标准储备溶液0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10.0 mL, 用乙腈定容, 制得各化合物的质量浓度为0.03, 0.06, 0.15, 0.30, 0.60 mg·L<sup>-1</sup>的混合标准溶液系列。

乙腈为色谱纯; 盐酸、DNPH均为分析纯; 试验用水为超纯水。

### 1.2 色谱条件

Waters XBridge C<sub>18</sub>色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 柱温40℃; 流动相为70%(体积分数)乙腈溶液, 等度洗脱, 流量1.0 mL·min<sup>-1</sup>; 进样量20 μL; 紫外检测器, 检测波长360 nm。

### 1.3 试验方法

取1 mL乙二醇样品, 加入5.0 mL DNPH衍生溶液, 充分摇匀后超声10 min, 冷却至室温后用乙腈定容至25 mL, 按照色谱条件测定。对于检出量超出线性范围的样品, 应先稀释再测定。

## 2 结果与讨论

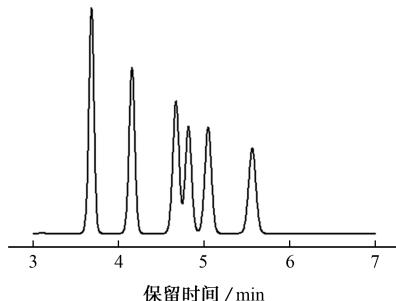
### 2.1 衍生条件的选择

为保证DNPH充分衍生醛类化合物同时不受

衍生时间的影响,配制 DNPH 衍生溶液时,DNPH 的物质的量至少为醛类化合物的两倍<sup>[18-19]</sup>;分析实际样品时,在 1 mL 样品中加入 5.0 mL DNPH 衍生溶液,并超声 10 min,可使衍生反应充分进行。

## 2.2 色谱条件的选择

试验考察了分别采用体积分数为 50%, 60%, 70%, 80% 乙腈溶液作流动相对各化合物分离效果的影响。结果显示:当采用 80% 乙腈溶液洗脱时,各化合物的保留时间短、分离度差;当采用 50%, 60% 乙腈溶液洗脱时,各化合物保留时间长、分离度小,且出现峰展宽现象;当采用 70% 乙腈溶液洗脱时,7 min 内即可完成 6 种化合物的分离,且分离效果较好(图 1)。



各峰对应化合物从左至右依次为甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛和巴豆醛的 DNPH 衍生物

图 1 典型色谱图

Fig. 1 Typical chromatogram

以 70% 乙腈溶液作流动相,考察了柱温分别为 30, 35, 40 °C 对 6 种化合物分离效果的影响。结果显示,柱温对各化合物的峰形及分离度影响较小,考虑到柱温 40 °C 时各化合物分离时间较短,试验选择的柱温为 40 °C。

## 2.3 方法学考察

### 2.3.1 标准曲线、检出限和测定下限

按照色谱条件测定混合标准溶液系列,以各化合物的质量浓度为横坐标,对应的峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果显示,6 种化合物标准曲线的线性范围均为 0.03~0.60 mg · L<sup>-1</sup>,其他线性参数见表 1。

以 3,10 倍信噪比(S/N)计算检出限(3S/N)和测定下限(10S/N),结果见表 1。

由表 1 可知,6 种化合物的检出限为 0.000 6~0.001 0 mg · L<sup>-1</sup>,表明该方法的灵敏度较高。

### 2.3.2 精密度和回收试验

按照试验方法重复分析实际样品各 5 次,计算

表 1 线性参数、检出限和测定下限

Tab. 1 Linearity parameters, detection limits and lower limits of determination

化合物	线性回归方程	相关系数	检出限 $\rho$ / (mg · L <sup>-1</sup> )	测定下限 $\rho$ / (mg · L <sup>-1</sup> )
甲醛	$y = 5.602 x - 2.000 \times 10^{-4}$	0.999 9	0.000 8	0.002 5
乙醛	$y = 4.488 x + 9.000 \times 10^{-5}$	0.999 9	0.000 7	0.002 2
丙烯醛	$y = 7.722 x - 9.700 \times 10^{-3}$	0.999 9	0.000 6	0.002 1
丙酮	$y = 6.210 x + 9.200 \times 10^{-3}$	1.000	0.000 7	0.002 4
丙醛	$y = 6.552 x - 1.200 \times 10^{-3}$	0.999 9	0.000 8	0.002 5
巴豆醛	$y = 5.860 x - 1.300 \times 10^{-2}$	0.999 9	0.001 0	0.003 2

测定值的相对标准偏差(RSD)。结果显示:仅在实际样品中检出了甲醛和乙醛,其测定值的 RSD 分别为 1.8% 和 1.0%,表明该方法的重复性良好。

按照试验方法对实际样品进行 3 个浓度水平的加标回收试验,每个浓度水平平行测定 5 次,计算回收率和测定值的 RSD,结果见表 2。其中,甲醛和乙醛是乙二醇产品中常检出的两种化合物,因此仅对这两种化合物进行加标回收试验。

表 2 精密度和回收试验结果( $n=5$ )

Tab. 2 Results of tests for precision and recovery( $n=5$ )

化合物	本底值 $w$ / ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	加标量 $w$ / ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回收率 / %	RSD / %
甲醛	0.442	2.012	98.2	0.92
		4.024	96.1	0.32
		8.047	92.7	0.92
乙醛	0.372	1.679	98.8	2.6
		4.197	106	1.1
		8.393	93.7	1.4

由表 2 可知,甲醛和乙醛的回收率为 92.7%~106%,测定值的 RSD 为 0.32%~2.6%,说明方法的准确度和精密度较好。

## 2.4 无标准物质时的替代定量方法

实际检测中,可能存在部分化合物标准物质缺乏的情况,其含量可通过标准物质易得的化合物来估算。按照色谱条件测定混合标准储备溶液,并通过甲醛、乙醛、丙酮和丙醛的峰面积与相应物质的量的比值计算这 4 种化合物的摩尔响应因子,结果分别为 191.3, 230.4, 219.8, 232.0 (pA · s) · (L ·

$\text{mmol}^{-1}$ ),后3种化合物的摩尔响应因子接近,因此可利用乙醛的标准曲线估算其他醛类化合物的含量(以乙醛计)。

## 2.5 方法的延伸应用

乙二醇生产过程中可能产生乙二醛,为验证本方法的适用性,采用MBTH(文献[8])和DNPH(本方法)分别衍生乙二醛。结果显示:对于已知含量的乙二醛标准溶液( $1.99, 19.9 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ),MBTH无法进行有效衍生,DNPH所得乙二醛的测定值分别为 $1.99, 19.85 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,说明DNPH可以完全衍生乙二醛。采用液相色谱-质谱法确证DNPH衍生物结构,所得化合物即为乙二醛的DNPH衍生物,进一步证实乙二醛已被DNPH有效衍生,说明本方法还可以用于乙二醛的定量检测,具体工作还待进一步开展。

本工作采用DNPH衍生乙二醇产品中的醛类化合物,高效液相色谱法测定其含量,方法快速、准确,有望拓展应用于其他醇类化合物中醛类化合物含量的测定。

## 参考文献:

- [1] 石鸣彦,翟国栋,胡冬灌.PETG共聚酯混醇精馏分离回收[J].精细化工中间体,2010,40(1):58-60.
- [2] 程能林.溶剂手册[M].3版.北京:化学工业出版社,2002:383.
- [3] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.工业用乙二醇:GB/T 4649-2018[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [4] 仇春高.环氧乙烷乙二醇装置全流程优化脱醛工艺研究[J].山东化工,2010,39(7):38-41.
- [5] 王琪瑞,他维成.乙二醇产品醛含量的分析[J].化工管理,2017(11):151-151.
- [6] 徐泽辉,卓平,方玲,等.乙二醇精制工艺的研究[J].合成纤维,2004,33(2):37-39.
- [7] 周建峰.分光光度法测定工业用乙二醇中醛含量的不确定度评定[J].现代测量与实验室管理,2013,21(4):22-24.
- [8] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.工业用乙二醇中醛含量的测定 分光光度法:GB/T 14571.3-2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [9] 阎露海,倪健,陆巍.聚醚多元醇中醛类组分的HPLC法测定[J].聚氨酯工业,2013,28(2):42-45.
- [10] 王忠,许广举,黄慧龙,等.柴油机醛酮污染物的测量方法研究[J].车用发动机,2009(6):77-80.
- [11] 王伟,卢志刚,张桂珍.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[J].环境监控与预警,2016,8(5):30-33.
- [12] 余涛,陈秀杰,谭倩.DNPH柱前衍生高效液相色谱法测定啤酒中微量甲醛和乙醛[J].中国卫生检验杂志,2012,22(8):1783-1784.
- [13] 陈秀杰,王娴,余涛.DNPH柱前衍生高效液相色谱法测定食品包装材料中的微量甲醛[J].环境卫生学杂志,2013,3(3):242-244.
- [14] 刘昶.DNPH柱前衍生高效液相色谱法测定水产品及水发产品中甲醛的方法[J].热带医学杂志,2014,14(4):533-535.
- [15] 李颖,赵浩军,刘飞,等.2,4-二硝基苯肼柱前衍生-高效液相色谱法测定水中的微量乙醛[J].食品安全质量检测学报,2019,10(16):5523-5527.
- [16] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.塑料聚醚多元醇聚合物多元醇醛酮含量的测定:GB/T 37196-2018[S].北京:中国标准出版社,2018:12.
- [17] 国家生态环境部.土壤和沉积物 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法:HJ 997-2018[S].北京:中国环境出版社,2018.
- [18] 王伟,卢志刚,张桂珍.醛类化合物检测方法中腙类物质的衍生条件[J].中国环境监测,2014,30(5):85-89.
- [19] 魏晓兵,范国樑,宋威,等.醛、酮类腙衍生物校正因子的预测与测定[J].分析化学,2005,33(6):781-784.