

内燃机排气中醛、酮污染物的测定*

赵瑞芬¹ 周颖超² 宋崇林² 范国梁¹ 裴毅强² 吕 刚²

(1 天津大学材料科学与工程学院, 天津, 300072 2 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津, 300072)

摘 要 采用高效液相色谱 (HPLC) 技术, 在流动相为乙腈/水的梯度淋洗条件下, 对内燃机排气中醛、酮污染物同时进行分离测定. 结果表明, 吸附管的采样效率 > 95%, 平行样相对标准偏差 < 10%, 回收率为 87.5%—115.0%; 利用二极管阵列检测器在醛、酮衍生物各自最大吸收波长检测 13 种醛、酮类衍生物. 醛、酮最低检出限为 0.6—2.7 μg·L⁻¹, 线性范围 2.1—1333 μg·L⁻¹.
关键词 醛, 酮, 内燃机, 高效液相色谱.

在已有的分析醛、酮类非常规排放物的方法中, 衍生化法具有较高的检测灵敏度, 而使用气相色谱对衍生物进行分析, 只能用于甲醛或沸点相对较低的醛、酮类物质^[1-3]; Thomas Schmitz 等利用高效液相色谱法对汽油机尾气中醛、酮进行衍生化法分析, 证明此方法可以不受物质状态及沸点的影响, 是醛、酮类物质分析测定较为理想的方法^[4-7].
本文针对内燃机燃烧尾气中的醛、酮类物质, 利用衍生化法对羰基化合物进行在线捕集, 优化羰基衍生物在 HPLC 上的分离条件, 并对发动机燃用乙醇/柴油混合燃料排放时的尾气进行了初步分析.

1 样品的采集和前处理

发动机尾气采用直接采样. 为了避免尾气中的颗粒物和臭氧对采样的干扰, 在吸附柱前连接过滤器 (膜滤纸, 直径 70mm) 和除臭氧器. 在吸附柱后利用真空泵控制采气流速, 保持在 1.5 L·min⁻¹, 浮子流量计对流速进行校正. 采样结束后, 吸附柱两端用聚四氟乙烯帽封口, 于 4℃ 避光冷藏.
将采样柱出口端连接到一支干净的注射器上, 采样管另一端接到一支干净的接收瓶中, 将注射器内加入乙腈淋洗, 待不再流出淋洗液后保持 30s, 加入乙腈定容, 用于 HPLC 分析.
Shimadzu-20ATvp 高效液相色谱仪 (日本岛津公司), 二极管阵列检测器, 工作波长 190—800nm, Eclipse PLUS 柱 (4.6mm × 250 μl × 250mm); 流动相为乙腈和水, 梯度淋洗. 超声波脱气. 进样 10 μl.
两根采样柱串联采样来测定采样柱的吸附效率和穿透效果; 一根采样管用乙腈洗脱 2 次, 测定洗脱萃取的效率; 采样过程中每天进行一次实验室空白和现场空白.

2 分析方法

2.1 检测波长的选择

按照上述 HPLC 条件进行测定, 二极管阵列检测器波长范围 190—800nm, 对 13 种物质进行二极管全扫描, 各物质的吸收波长见表 1. 对于 2,4-二硝基苯腈 (DNPH) 的分子结构, 饱和醛腈一般在 360nm 处有强吸收, 但对于 α-β 不饱和醛腈在 380nm 处有强吸收, 同时由于连接基团的影响, 吸收波长会发生不同程度的蓝移或红移. 根据二极管阵列检测器对分析物的响应特性, 以物质最大吸收波长进行定量.

2.2 标准曲线及线性范围

对 13 种衍生物标准样品分别按 100Q/333/5Q/25/5.5 和 3 倍的比例用乙腈进行稀释, 配制成 4Q/12Q/80Q/160Q/320Q/740Q 和 1333 μg·L⁻¹ (此浓度为甲醛-DNPH 浓度, 其它醛-DNPH 和酮-DNPH 浓度分别为甲醛-DNPH 浓度的 0.5 倍) 工作溶液. 分别吸取 10 μl 工作溶液进行色谱测定, 以醛-

2006 年 12 月 7 日收稿.
* 国家重点基础研究发展规划 (973) (2002CB211600), 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NECT-05-0244) 和国家自然科学基金 (50476066) 资助项目.

DNPH 和酮 -DNPH 浓度为横坐标 (X), 以峰面积为纵坐标 (Y)进行线性回归, 求得工作曲线方程, 并以线性方程系数作为计算因子, 结果见表 1. 由于丁酮-DNPH 与丁醛-DNPH 不能完全分离, 为了利于对分析样品的定量, 将二者作为一组进行分析. 由表 1 可见, 13种醛-DNPH 和酮-DNPH 在最大吸收波长处标样的标准曲线的相关性 (R^2)都在 0.9999以上, 线性范围为 2.1—13333.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 宽的线性范围及良好的线性关系可以满足浓度变化大的醛、酮类物质的准确测定.

2.3 最低检出限和定量限

用微量注射器分别按照 2000Q 1000Q 500Q 400Q和 3333倍将醛、酮混标用乙腈稀释, 配制低浓度 (2 4 8 10和 12 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液, 在 HPLC 相同条件下各平行测定 6次, 按照三倍信噪比确定醛、酮在尾气中的最低检出限 LOD, 十倍信噪比确定定量限 (LOQ), 结果见表 2 由表 2可知, 醛、酮衍生物的最低检出限为 0.6—2.7 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 最低定量范围为 2.1—9.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

表 1 HPLC 测定 13种醛、酮在最大吸收波长处的线性方程、相关性及线性范围
Table 1 The linear equation, regression variation coefficient and linearity range of the 13 kinds hydrazones derivatives at the maximal wavelength of hydrazones derivatives

化合物	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	线性方程 ($Y=aX$)	R^2	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
甲醛-DNPH	350	$Y=2.64\times 10^{-6}X$	0.99999	2.6—13333
乙醛-DNPH	360	$Y=3.73\times 10^{-6}X$	0.99998	4.6—12577
丙烯醛-DNPH	370	$Y=3.83\times 10^{-6}X$	0.99995	4.8—12635
丙酮-DNPH	370	$Y=4.77\times 10^{-6}X$	0.99996	4.9—12514
丙醛-DNPH	360	$Y=4.80\times 10^{-6}X$	0.99998	5.0—12587
丁烯醛-DNPH	380	$Y=4.84\times 10^{-6}X$	0.99998	4.9—11578
异丁烯醛-DNPH	380	$Y=4.45\times 10^{-6}X$	0.99997	7.0—10541
丁酮-DNPH / 丁醛-DNPH	362	$Y=6.10\times 10^{-6}X$	0.99999	9.2—12233
苯甲醛-DNPH	380	$Y=6.97\times 10^{-6}X$	0.99998	2.1—6594
正戊醛-DNPH	365	$Y=7.08\times 10^{-6}X$	1	7.2—8650
对甲基苯甲醛-DNPH	385	$Y=8.69\times 10^{-6}X$	0.99998	6.2—8680
己醛-DNPH	362	$Y=8.18\times 10^{-6}X$	0.99992	4.6—6522

表 2 13种醛、酮在 HPLC上的最低检出限及定量限
Table 2 The lowest detection limits and quantification of the 13 kinds hydrazones derivatives

化合物	最低检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	化合物	最低检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
甲醛-DNPH	0.6	2.6	异丁烯醛-DNPH	1.5	7.0
乙醛-DNPH	1.2	4.6	丁酮-DNPH / 丁醛-DNPH	1.9	9.2
丙烯醛-DNPH	1.3	4.8	苯甲醛-DNPH	0.4	2.1
丙酮-DNPH	1.1	4.9	正戊醛-DNPH	2.7	7.2
丙醛-DNPH	1.1	5.0	对甲基苯甲醛-DNPH	2.4	6.5
丁烯醛-DNPH	1.4	4.9	己醛-DNPH	1.3	4.6

2.4 准确度

将标准样品溶液配制成甲醛-DNPH 浓度为 2240 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 其它醛-DNPH 和酮-DNPH 浓度为 1120 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液, 平行进样 6次, 分别计算其平均值 ($\bar{x}$) 及相对标准偏差 (RSD), 结果见表 3 各衍生物的相对标准偏差为 0.1%—1.07%.

2.5 精密度与回收率

按照上述采样及前处理方法, 对采样柱中添加 1.6 μg (甲醛-DNPH), 0.8 μg (其它醛-DNPH 和酮-DNPH) 的醛、酮类衍生物标样进行加标回收. 再用 5mL乙腈洗脱, 按照相同方法平行测定 2次. 计算平均回收率, 结果如表 4所示, 各种醛、酮类物质的平均回收率在 84.82%—118.04%.

2.6 乙腈的洗脱效率

连续用 5mL乙腈对采集样品后的采样柱中的衍生物洗脱 2次, 分别收集进行分析. 分析结果表

明,第2次洗脱液中除乙醛和丙酮的检出量分别为第1次的2.1%和4.6%,其余样品峰均未被检出,说明吸附管的采样效率>95%,洗脱比较完全.

表 3 13种醛-DNPH 和酮-DNPH 6次平行测定结果及相对标准偏差

Table 3 The average concentration ($\bar{x}$) of 13 carbonyl compounds and relatively standard deviation(RSD)

化合物	$\bar{x} \pm s/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%	化合物	$\bar{x} \pm s/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	RSD/%
甲醛-DNPH	2240±5824	0.26	异丁烯醛-DNPH	1141±114	0.11
乙醛-DNPH	1130±113	0.10	丁酮-DNPH/丁醛-DNPH	2267±610	0.27
丙烯醛-DNPH	1130±542	0.48	苯甲醛-DNPH	1135±350	0.31
丙酮-DNPH	1141±706	0.62	正戊醛-DNPH	1121±224	0.21
丙醛-DNPH	1132±203	0.18	对甲基苯甲醛-DNPH	1120±941	0.84
丁烯醛-DNPH	1133±192	0.17	己醛-DNPH	1121±1198	1.07

表 4 吸附柱醛、酮加标回收率及其变异系数

Table 4 The sampling efficiency and variation coefficient and recovery rate of derivatives

化合物	初始平均浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	变异系数 (%)	加标后平均浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	变异系数 (%)	回收率 (%)
甲醛-DNPH	1.77	0.58	3.14	0.94	85.59
乙醛-DNPH	2.77	2.798	3.45	1.91	84.82
丙烯醛-DNPH	0.55	2.89	1.32	0.45	96.81
丙酮-DNPH	0.31	6.30	1.25	0.41	118.04
丙醛-DNPH	0.73	1.33	1.43	0.52	87.47
丁烯醛-DNPH	0.24	2.99	1.01	0.69	95.99
异丁烯醛-DNPH	0.15	0.85	0.91	0.05	95.69
丁酮-DNPH/丁醛-DNPH	0.43	1.13	1.76	1.54	91.16
苯甲醛-DNPH	0.07	0.29	0.8	0.07	93.19
正戊醛-DNPH	0.10	0.29	0.84	0.13	100.35
对甲基苯甲醛-DNPH	0.05	0.12	0.85	0.55	89.40
己醛-DNPH	0.06	0.17	0.77	0.04	85.59

3 实际样品分析

采用上述分析方法对广西玉柴机器股份有限公司制造的YC6J180-21增压中冷发动机排气中的醛、酮类物质进行定量分析,选择1800r·min⁻¹,10%负荷为实验工况,使用E0(100%0号标准柴油)及E5(0号标准柴油,5%无水乙醇)混合燃料,13种醛、酮污染物的分离结果见图1,两种燃油比较结果见表5.从检测结果可以看出,该分析方法可以有效地实现13种醛、酮类污染物同时准确的测定.在与纯柴油排放的比较中可以看出,掺烧乙醇后,尾气中醛、酮类污染物有所增加.

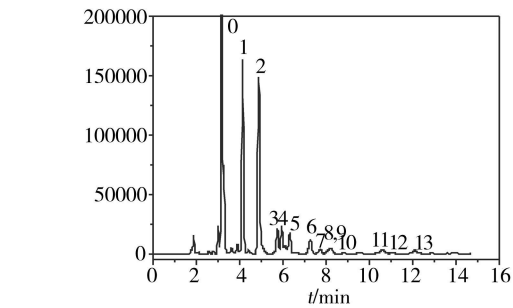


图 1 发动机排气中 13种醛、酮衍生物 的分离谱图
0. 2,4-二硝基苯肼, 1. 甲醛-DNPH, 2. 乙醛-DNPH, 3. 丙烯醛-DNPH, 4. 丙酮-DNPH, 5. 丙醛-DNPH, 6. 丁烯醛-DNPH, 7. 异丁烯醛-DNPH, 8. 丁酮-DNPH, 9. 丁醛-DNPH, 10. 苯甲醛-DNPH, 11. 正戊醛-DNPH, 12. 对甲基苯甲醛-DNPH, 13. 己醛-DNPH

Fig 1 The chromatography of the 13 kinds standard hydrazones derivatives

4 总结

(1) 衍生化法测定醛、酮污染物选择性强,2,4-二硝基苯肼吸附管的采样效率>95%,平行样相对标准偏差<10%,回收率为87.5%—115.0%.

- (2) 利用 HPLC 分析醛、酮衍生物, 线性范围可达 $2.1\text{--}13333\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相对标准偏差为 $0.1\%\text{--}1.07\%$, 最低检出限是 $0.6\text{--}2.7\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- (3) 该方法在 14min 内可同时完成发动机排气中 13 种醛、酮类污染物快速、准确定量分析.

表 6 YC6J180-21 增压中冷车用柴油机醛、酮的排放量 (转速 $1800\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10% 负荷)

Table 6 Emissions of carbonyl compounds from engine at $1800\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 10% load combusted with E0/E5 fuel					
化合物	E0/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	E5/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	化合物	E0/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	E5/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
甲醛	0.30	0.47	异丁烯醛	0.03	0.07
乙醛	1.75	3.21	丁酮/丁醛	0.09	0.12
丙烯醛	0.49	0.30	苯甲醛	0.04	0.08
丙酮	0.27	0.41	正戊醛	0.00	0.05
丙醛	0.07	0.16	对甲基苯甲醛	0.00	0.02
丁烯醛	0.09	0.20	己醛	0.01	0.02

参 考 文 献

[1] 张仲荣, 范国梁, 宋崇林等, 火花点火式电控甲醇发动机非常规污染物的排放特性 [J] 燃烧科学与技术, 2006, **12**(1)B 86) 89

[2] 赵瑞兰, 彭美生, 雷鹏举, 燃用甲醇燃料的发动机尾气排放 [J] 环境化学, 1993, **12** (2) B 93) 98

[3] 戴天有, 魏复盛, 谭培功等, 空气和废气中醛酮污染物的气相色谱测定 [J] 环境化学, 1998, **17** (3) B 293) 297

[4] Thomas Schmitz, Dieter Hassel, Franz Josef Weber, Determination of VOC Components in the Exhaust of Gasoline and Diesel Passenger Cars [J] Atmospheric Environment, 2000, **34** (27) B 4639) 4647

[5] Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [S] Compendium of Methods for Determination of Toxic Organic Compounds, EPA TO211A, Janul 1999

[6] Shila Tang, Lisa Graham, Ling Shen et al., Simultaneous Determination of Carbonyls and NO₂ in Exhausts of Heavy-Duty Diesel Trucks and Transit Buses by HPLC following 2,4-Dinitrophenylhydrazine Cartridge Collection. [J] Environmental Sci Technol., 2004, **38** (22) B 5968) 5976

[7] Howan Chao, Tachang Lin, Murong Chao et al., Effects of Methanol-Containing Additive on Emission Characteristics from a Heavy-Duty Diesel Engine [J] Journal of Hazardous Materials, 2000, **B73B** 39) 54

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ALDEHYDE AND KETONE POLLUTANTS FROM INTERNAL COMBUSTION ENGINE WITH HPLC

ZHAO Rui¹ ZHOU Ying² SONG Chong²
FAN Guoliang¹ PEI Yiqiang² LV Gang²
(1 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China
2 State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

ABSTRACT

A method combining 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) cartridge sampling and HPLC analysis has been used for the simultaneous measurement of 13 kinds of aldehyde and ketone emissions from a diesel engine. The reaction of carbonyl with DNPH allowed for the determination of carbonyl concentrations in exhaust sample. The reactant corresponding hydrazone derivatives were eluted by acetonitrile and analysis by HPLC with PDA detector at a gradient program. The experimental results showed that the total derivatives were favorably separated and the sampling efficiency was more than 95%, the relatively standard deviation was less than 10% with detection limits between $0.16\text{Lg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $217\text{Lg}\cdot\text{L}^{-1}$. Meanwhile, the recoveries ranged from 87.15% to 115.10%, and the linearity range was $2.1\text{--}13333\text{Lg}\cdot\text{L}^{-1}$. As a whole, this method can quantitatively analyse 13 kinds of aldehyde and ketone emissions from the internal combustion engine.

Keywords aldehyde; ketone; internal combustion engine; high performance liquid chromatography