

# 涂布 2,4-二硝基苯肼的环形溶蚀器/滤膜系统和 高效液相色谱法检测大气中二羰基化合物

冯艳丽\*<sup>1</sup> 牟翠翠<sup>1</sup> 付正茹<sup>1</sup> 陈颖军<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(上海大学环境与化学工程学院, 环境污染与健康研究所, 上海 200444)

<sup>2</sup>(中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003)

**摘要** 建立了环形溶蚀器/滤膜系统(Annular denuder/filter pack system)和 2,4-二硝基苯肼(DNPH)-高效液相色谱法(HPLC)采集和检测大气中气相和颗粒相二羰基化合物的方法。DNPH 作为吸附剂分别涂布在环形溶蚀器的内壁和 3 层滤膜上,当大气样品经过环形溶蚀器时,含有气相二羰基化合物的气体吸附到环形溶蚀管内壁上与 DNPH 发生反应,而颗粒相部分穿过环形溶蚀管,采集到滤膜上。样品经乙腈洗脱、浓缩后,采用 HPLC 进行分析。根据不同的采样流速、采样时间和 DNPH 的涂布量采集到的二羰基化合物的浓度,确定的最佳采样条件为:采样流速 4 L/min,采样时间 4~5 h, DNPH 浓度 0.47 g/L。使用 Tedlar bag 验证环形溶蚀器乙二醛和甲基乙二醛的采集效率(分别为 82% 和 85%)。利用此方法对实际大气中的二羰基化合物进行了检测。

**关键词** 二羰基类化合物; 环形溶蚀器/滤膜系统; 2,4-二硝基苯肼; 高效液相色谱; 乙二醛; 甲基乙二醛

## 1 引言

大气中的挥发性有机物(VOCs)经过光氧化作用可以生成二羰基类化合物。二羰基化合物进一步光解形成自由基,影响大气的氧化能力<sup>[1]</sup>;另外,一些挥发性的二羰基化合物(如乙二醛和甲基乙二醛)在酸性条件下可以通过多相反应形成二次有机气溶胶(SOA)<sup>[2]</sup>。二羰基化合物形成 SOA 的机理主要有两种:一是可逆分配到颗粒相中(气粒分配);二是不可逆摄取(Uptake)到颗粒相中,在颗粒相中发生化学反应<sup>[3]</sup>。外场观测和烟雾箱实验都证实,乙二醛和甲基乙二醛可以主动摄取到气溶胶颗粒上,形成低挥发性产物,对大气中 SOA 的形成和增长具有重要贡献<sup>[4~7]</sup>。

SOA 是对流层大气气溶胶的重要组成部分,因涉及气候变化、大气化学和环境健康效应等诸多问题而备受关注<sup>[8~10]</sup>。目前,对羰基化合物的研究主要集中于甲醛、乙醛等单羰基化合物<sup>[11]</sup>,对二羰基化合物的研究甚少<sup>[12,13]</sup>。这是由于二羰基化合物在大气中的浓度很低(约为 10~100 ng/m<sup>3</sup>,比甲醛低 2 个数量级),而且极性很强,易溶于水,检测比较困难<sup>[14,15]</sup>;此外,二羰基化合物同时存在于气相和颗粒相中,增加了样品采集方面的困难<sup>[16]</sup>。环形溶蚀器采样系统(Annular denuder/filter pack system)对研究大气中半挥发性有机化合物的气粒分配具有良好效果<sup>[17~19]</sup>。Bao 等<sup>[20]</sup>通过环形溶蚀器系统研究了二羰基化合物的气相和颗粒相浓度。近年来越来越多的研究者利用环形溶蚀器采样系统研究气相和颗粒相中的二羰基化合物<sup>[16~19]</sup>。

本研究在已有二羰基化合物分析技术的基础上<sup>[21]</sup>,结合环形溶蚀器采样系统,建立了利用环形溶蚀器采样系统和 2,4-二硝基苯肼(DNPH)-高效液相色谱法(HPLC)同步采集和检测大气气相和颗粒相二羰基化合物浓度的方法。利用 DNPH 与羰基化合物能够快速反应和洗脱方便等优势,提高了采集效率。本研究优化了环形溶蚀器采样系统样品的洗脱条件,并利用此方法对实际大气中乙二醛和甲基乙二醛进行了检测。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

Lab2000 型真空手套箱(北京 Etelux 公司);LT-05C 型超声波清洗器(深圳勤思科技有限公司);

2011-03-15 收稿;2011-07-04 接受

本文系国家自然科学基金(No. 40973071)、上海市青年科技启明星(No. 09QA1402100)和上海市重点学科(No. S30109)资助项目

\* E-mail: fengyanli@shu.edu.cn

Waters 2695-2996 高效液相色谱(美国 Waters 公司); 色谱柱为 Waters Sunfire- $C_{18}$  反向柱(250 × 4.6 mm, 5.0 μm); URG-2000 环形溶蚀器采样仪(美国 URG 公司); Tedlar Bag(美国 SKC 公司); QM-A 石英纤维滤膜(英国 Whatman 公司)。

乙腈(德国 Merck 公司); 四氢呋喃(美国 Fluka 公司)和 DNPH 晶体(美国 Fluka 公司)均为色谱纯,每次使用前 DNPH 用乙腈纯化 3 次; 乙二醛(美国 West Chester 公司, 39% 的水溶液)和甲基乙二醛(美国 sigma-Aldrich 公司, 40% 的水溶液)均为水溶液, HCl 为分析纯。实验用水为双纯水(经美国 Millipore 公司的 Milli-Q 膜过滤); 氮气的纯度为 99.999%。

## 2.2 采样系统

采样系统主要由环状溶蚀器和滤膜组成(图 1)。在采样系统入口处装有粒径 2.5 mm 的切割头,随后连接的是涂布 KI 的环形溶蚀器(URG-2000-30, 242 mm), 用于除去大气中的臭氧, 以防止采样过程中二羰基化合物的氧化反应; 采样部分的环形溶蚀器由 4 个同心玻璃管组成(最外一层的外壁为铜管), 在玻璃管壁上(URG-2000-30, 500 mm)涂布 DNPH-乙腈溶液(0.47 mg/L DNPH, 1.5% HCl)以采集气相羰基化合物; 滤膜系统(URG-2000-30F, # 47)由 3 层涂布 DNPH 衍生液的石英纤维滤膜( $\phi$  47 mm)组成, 用于采集颗粒相二羰基化合物: 第一层滤膜采集颗粒相中的二羰基化合物; 第二、三层滤膜可以捕集采样过程中从环形溶蚀管穿透或者第一张滤膜上的颗粒物挥发的二羰基化合物。

## 2.3 环形溶蚀器采样系统的样品处理

### 2.3.1 气相样品的提取

样品采集结束后立即带回实验室进行处理。样品的预处理过程在充满高纯  $N_2$  的手套箱内进行。环形溶蚀器用 5 mL 乙腈提取, 两端封闭后摇晃旋转 1 min, 用“旋转冲洗”的方法重复 3 次<sup>[22]</sup>, 并将 3 次洗脱液合并。洗脱液经氮气浓缩后, 用乙腈定容至 200 mL, 采用 HPLC 进行分析。DNPH-HPLC 方法见文献[23]。

### 2.3.2 颗粒相样品的提取

滤膜样品采集后冷冻保存(-18 °C), 处理时将滤膜放入烧杯中, 加入 2 mL 乙腈, 冰水浴超声萃取 15 min, 再用 3 mL 乙腈分多次洗脱, 将洗脱液合并后用氮气吹干, 以乙腈反复冲洗并定容至 200 mL<sup>[21]</sup>, 采用 HPLC 进行分析。

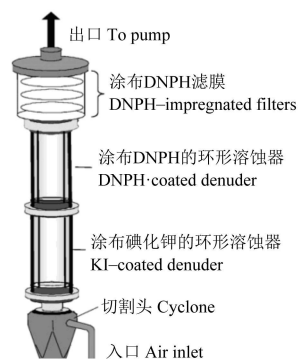


图 1 环形溶蚀器/滤膜采样系统

Fig. 1 Annular denuder/filter pack sampling system

## 3 结果与讨论

### 3.1 质量控制与质量保证

采样前, 石英滤膜在 450 °C 下焙烧 4 h, 用铝箔包好, 待用。空白滤膜经 DNPH 溶液衍生和洗脱后, 用 HPLC 检测其空白值。空白溶蚀管在经过水和乙腈的反复冲洗后, 再用 5 mL 乙腈洗脱, 浓缩到 200 mL 后, 用 HPLC 进行检测。

已知浓度的标样和样品在相同的色谱条件下分离, 利用外标法定量。分别配制 0.02, 0.08, 0.1, 0.3 和 1.0 mg/L 的乙二醛、甲基乙二醛标准溶液, 加入酸化的 DNPH 溶液后密封, 在室温下放置 4 h 以上, 依次进 HPLC 分析。标准曲线的线性回归系数  $R^2$  均大于 0.998。取 0.02 mg/L 的乙二醛和甲基乙二醛衍生物的混合液, 连续进样 7 次, 以 7 次测量的标准偏差(SD)计算检出限, 得到乙二醛和甲基乙二醛的检出限分别为 2.5 和 19 ng/L。在实际采样过程中, 每天采集一个空白样, 对空白环形溶蚀器和滤膜进行洗脱和分析, 以检测有无目标化合物。乙二醛和甲基乙二醛的浓度均低于检出限; 环形溶蚀器和滤膜空白样品的 HPLC 色谱图如图 2 所示。

### 3.2 模拟验证采集效率

当气相和颗粒相的混合气通过环形溶蚀器时, 环形溶蚀器的内壁涂布 DNPH 衍生化试剂可以作为气相羰基化合物沉降的表面。在适当的流速下, 当气相和颗粒相的混合气通过溶蚀管时, 气体分子比颗

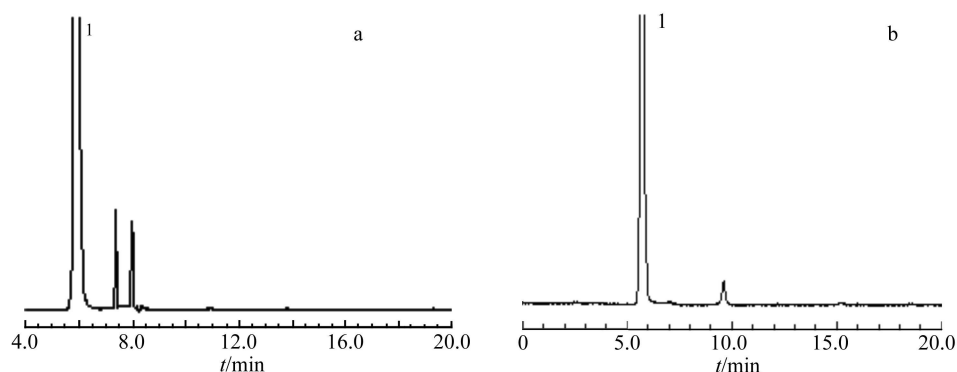


图 2 环形溶蚀器(a)和滤膜(b)空白样品的 HPLC 色谱图

Fig. 2 HPLC chromatograms for blank samples of denuders (a) and filters (b)

1: 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH).

粒物的扩散系数大,与环形溶蚀器内壁碰撞的频率更高,易扩散到环形溶蚀器的内壁上与 DNPH 反应,而颗粒相可以没有损失地穿过环形溶蚀管,被采集到滤膜上<sup>[24]</sup>。本实验中使用 Teldar 袋(100 L)作为气体产生装置,把已知浓度的液体标样引入袋内并使其挥发成气体,来验证环形溶蚀器系统的采集效率。

使用前用高纯氮气反复清洗 Teldar 袋:将袋中充满氮气,再用泵抽干,至少重复 3 次。当 Teldar 袋充入氮气的体积约为 60 L 时,用进样针透过薄膜注入 50 mL 10 g/L 混合标准溶液,利用吹风机均匀加热 Teldar 袋,使得液体标样在袋子中挥发,同时轻轻摇动袋子,使羰基化合物分布均匀。

制备 3 份羰基化合物的标准溶液,2 份分别注入 2 个 Teldar 袋中,使其蒸发变成气体,并分别用涂布有 DNPH 的环形溶蚀器和硅胶采样管采集袋中的羰基化合物;1 份直接与 DNPH 溶液混合。在考虑了袋子内壁吸附量的同时,测得的乙二醛和甲基乙二醛的采集效率分别为 82% 和 85%。

### 3.3 洗脱效率及回收率

用适量乙腈分 5 次洗脱溶蚀器,分别用氮气吹干,定容至 200 mL,检测。比较 5 次的洗脱效果,确定最终的提取方法。每次用 5 mL 乙腈注入到溶蚀器的每一层中,反复旋转。前 3 次的洗脱分别为 75%, 23% 和 2%;第 4 次和第 5 次的检测结果低于检出限。因此环形溶蚀器提取时每次用 5 mL 乙腈洗脱,共提取 3 次,合并提取液,可对溶蚀器样品进行充分提取并能够保证洗脱效率。

滤膜的处理是在装有滤膜样品的烧杯中加入 2 mL 乙腈,放入冰水浴超声 15 min,过滤后用 3 mL 乙腈反复冲洗,过滤液和洗脱液混合,用氮气浓缩定容至 200 mL,进行 HPLC 分析。在刚处理的滤膜上加入 2 mL 乙腈,重复上述操作,再次提取,检测到的目标化合物低于检出限。因此,用 2 mL 乙腈超声提取后,再分别用 3 mL 乙腈分 3 次冲洗,可以对滤膜进行充分提取。

实验中将目标化合物的标准溶液分别加入到涂有 DNPH 衍生剂的环形溶蚀器和滤膜上,待其蒸发干燥后用上述提取方法进行洗脱,检测其回收率,重复 3 次,乙二醛和甲基乙二醛的回收率分别为 78% 和 82%。

### 3.4 确定环形溶蚀器系统的采样条件

采样流速较高时,采集效率会降低,气相中的目标化合物未与环形溶蚀器内壁上的 DNPH 发生反应,即被采集到滤膜上;其次,流速较高会导致滤膜上颗粒物沉积增加,致使第 3 层滤膜被穿透。为保证采样系统具有较高的采集效率,检测实际采样过程中第 3 张滤膜是否被穿透,将采样流速分别设为 2, 3, 4, 5 和 6 L/min,在每个流速下分别采集 3, 4, 5, 6, 8, 12 和 24 h, DNPH 浓度 0.47 g/L,结果如表 1 所示。在不同的采样流速下,采样时间超过 8 h 时,采样系统会被穿透;当流速为 5 和 6 L/min,采样超过 4 h,第 3 张滤膜出现穿透现象;流速为 4 L/min,采样时间超过 6 h 时,第 3 张滤膜会有穿透现象。

当 DNPH 浓度一定的条件(0.47 g/L)下,流速为 4 L/min 时,采样时间在 5 h 内采集的乙二醛浓度较高;甲基乙二醛的浓度在不同的采样时间和采集流速下变化规律不明显,但基本上能够反映出对采集效果的影响(图 3)。因此,本实验中环形溶蚀器/滤膜系统的采样流速确定为 4 L/min,采样时间范围 4~5 h。

表 1 不同采样时间和采样流速下乙二醛和甲基乙二醛的浓度

Table 1 Concentrations of glyoxal and methylglyoxal at different sampling time and flow rate

采样流速 Flow rate (L/min)	乙二醛 Glyoxal ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )							甲基乙二醛 Methylglyoxal ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )							
	采样时间 Sampling time (h)							采样时间 Sampling time (h)							
	3	4	5	6	8	12	24	3	4	5	6	8	12	24	
2.0	0.23	0.51	0.39	0.47	0.64*	0.43*	0.29*	2.0	0.70	0.58	0.51	0.41	0.34*	0.17*	0.14*
3.0	0.21	0.47	0.31	0.32	0.42*	0.30*	0.21*	3.0	1.70	1.02	0.49	0.59*	0.21*	0.14*	0.10*
4.0	0.34	0.58	0.41	0.30*	0.29*	0.21*	0.20*	4.0	1.31	1.06	0.52	0.52*	0.31*	0.18*	0.10*
5.0	0.15	0.31	0.29*	0.24*	0.29*	0.19*	0.16*	5.0	0.43	0.76	0.38*	0.40*	0.18*	0.12*	0.06*
6.0	0.12	0.24	0.21*	0.18*	0.28*	0.20*	0.15*	6.0	0.54	0.66	0.34*	0.29*	0.12*	0.09*	0.06*

\* 有穿透现象 Breakthrough.

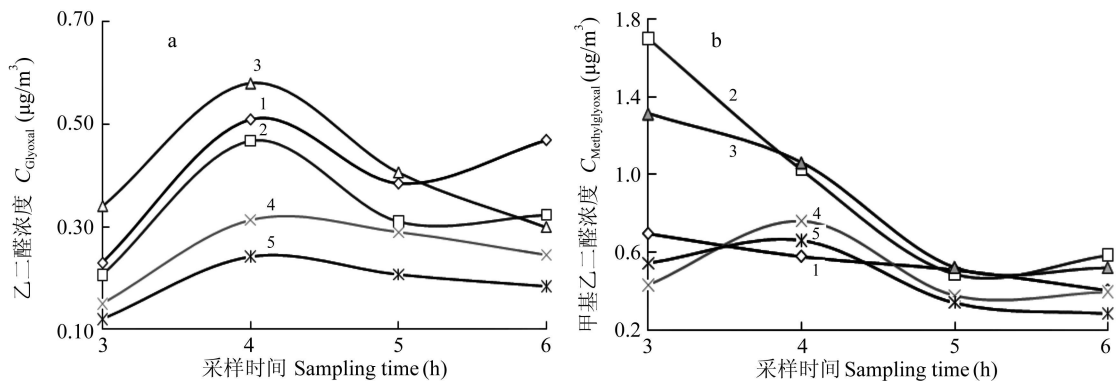


图 3 乙二醛(a)和甲基乙二醛(b)浓度与采样时间和采样流速的关系

Fig. 3 The impact of sampling time and sampling flow rate on the concentrations of dicarbonyls of glyoxal (a) and methylglyoxal (b)

采样流速(Sampling flow rate)(1~5): 2, 3, 4, 5, 6 L/min.

### 3.5 实际样品分析

利用本方法于 2010 年 7 月 31~ 8 月 3 日在上海大学宝山校区 D 楼楼顶采集样品, 采样流速 4 L/min, 每 5 h 采集一个样品, 采样时间段为 6: 30~ 11: 30, 11: 30~ 16: 30, 16: 30~ 21: 30, 共采集 10 个大气样品, 5 个空白样品。样品色谱图见图 4。采集的样品和空白利用上述洗脱方法进行处, 空白中没有检测到目标化合物, 实际样品中的乙二醛气相和颗粒相平均浓度分别为 1.30 和 0.39  $\text{ng}/\text{m}^3$ ; 甲基乙二醛气相和颗粒相平均浓度分别为 0.91 和 0.30  $\text{ng}/\text{m}^3$ , 如图 5 所示, 乙二醛的平均浓度比甲基乙二醛高, 两种化合物的气相浓度均高于颗粒相浓度。

由图 6 可见, 两种二羰基类化合物的气粒分配系数随时间变化的趋势相同。傍晚时的气粒分配系数最低, 白天较高, 这主要是由于傍晚时温度降低, 二羰基化合物主要以颗粒相形式存在, 这与文献[13]一致。乙二醛的气粒分配系数大于甲基乙二醛。但是乙二醛的气粒分配系数中午比早晨高, 甲基乙二醛却恰好相反, 气粒分配系数早晨较高。

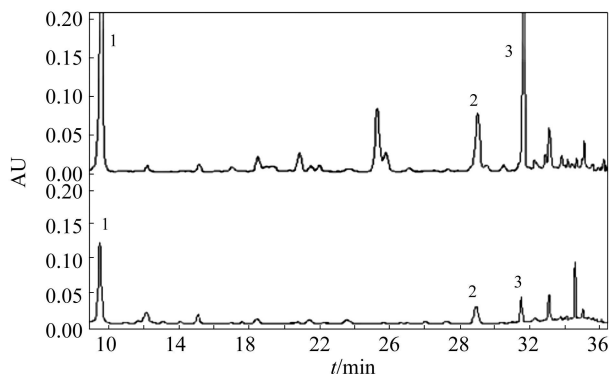


图 4 Denuder/Filter 系统检测到的羰基化合物 HPLC 色谱图

Fig. 4 HPLC chromatogram of carbonyl compounds in annular denuder/filter samples

1. DNP; 2. 乙二醛 G (lyoxal); 3. 甲基乙二醛 (Methylglyoxal)。

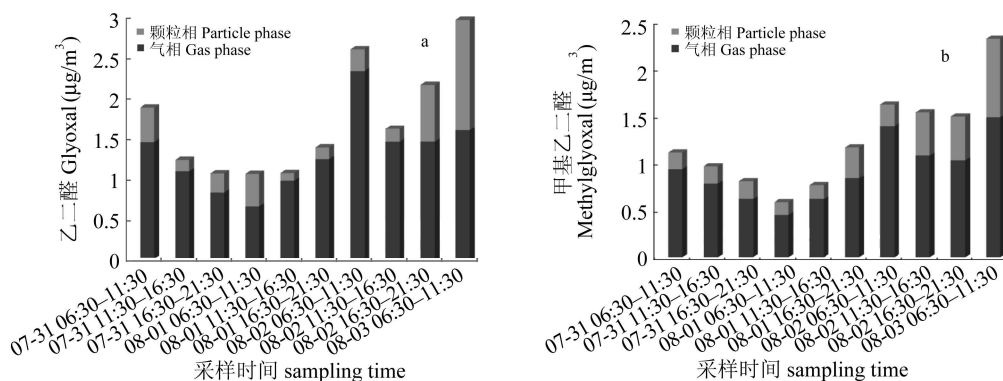


图 5 乙二醛(a)和甲基乙二醛(b)气相和颗粒相浓度比较

Fig. 5 Comparison of glyoxal (a) and methylglyoxal (b) concentrations with gas and particle phase

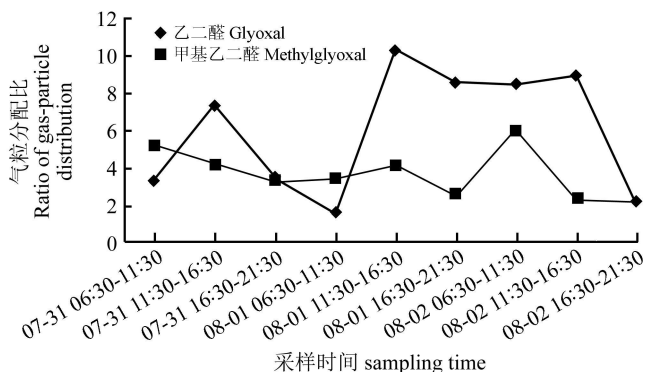


图 6 气粒分配比随时间的变化趋势

Fig. 6 Trends of gas-particle partition ratio with time

References

- Spaulding R S, Schade G W, Goldstein A H, Charles M J. *J. Geophys. Res.*, **2003**, 108 (D8): 4247
- Healy R M, Wenger J C, Metzger A, Duplissy J, Kalberer M, Dommen J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2008**, 8: 3215~ 3230
- Volkamer R, Martini F S, Molina L T, Salcedo D. *Geophys. Res. Lett.*, **2007**, 34: L19807
- Jang M, Czoschke N M, Lee S, Kamens R M. *Science*, **2002**, 298: 814~ 817
- Jang M, Czoschke N M, Northeross A, Cao G, Shaof D. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(9): 3013~ 3022
- Liggio J, Li S M, McLaren R. *J. Geophys. Res.*, **2005**, 110: D10304
- De Hann D O, Corrigan A L, Smith K W, Stroik D R, Turley J J. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(8): 2818~ 2824
- BAI Zhi-Peng, LI Wei-Fang(白志鹏,李伟芳). *Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)*, **2008**, 8(1): 202~ 208
- XIE Shao-Dong, TIAN Xiao-Xue(谢绍东,田晓雪). *Progress in Chemistry(化学进展)*, **2010**, 22(4): 727~ 733
- YE Xing-Nan, CHEN Jian-Min(叶兴南,陈建民). *Progress in Chemistry(化学进展)*, **2009**, 21(2): 288~ 296
- Grosjean D, Grosjean E, Moreira L F R. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, 36(7): 1389~ 1395
- Matsunaga S, Mochida M, Kawamura K. *J. Geophys. Res.*, **2004**, 109: D04302
- Matsunaga S, Kato S, Yoshino A, Greenberg J P, Kajii Y, Guenther A B. *Geophys. Res. Lett.*, **2005**, 32: L11805
- Murata-Kamiya N, Kamiya H. *Nucleic Acids Research*, **2001**, 29(16): 3433~ 3438
- Grosjean D, Grosjean E, Gertler A W. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35(1): 45~ 53
- Ortiz R, Hagino H, Sekiguchi K, Wang Q, Sakamoto K. *Atmos. Res.*, **2006**, 82(3-4): 709~ 718
- Matsunaga S, Mochida M, Kawamura K. *Atmos. Environ.*, **2003**, 37: 2045~ 2050
- Ortiz R, Enya K, Sekiguchi K, Sakamoto K. *Atmos. Environ.*, **2009**, 43(2): 382~ 388
- Temime B, Healy R M, Wenger J C. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, 41(18): 6514~ 6520
- Bao L, Matsumoto M, Kubota T, Kazuhiko S, Wang Q, Sakamoto K. *Atmos. Environ.*, **2009**, doi: 10.1016/

- 21 MU Cui-Cui, FENG Yan-Li, ZHAI Jin-Qing, ZOU Ting(牟翠翠, 冯艳丽, 翟金清, 邹婷). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(11): 1573~ 1577
- 22 Swartz E, Stockburger L. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, 37(3): 597~ 605
- 23 Huang J, Feng Y, Li J, Xiong B, Feng J, Wen S, Sheng G, Fu J, Wu M. *J. Atmos. Chem.*, **2008**, 61: 1~ 20
- 24 Berg J M, James D L, Berg C F, Toda K, Dasgupta P K. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 664(1): 56~ 61

## Determination of Airborne Dicarbonyls by Annular Denuder/ Filter Pack System Coated with 2, 4-Dinitrophenylhydrazine and High Performance Liquid Chromatography

FENG Yan-Li<sup>1</sup>, MU Cui-Cui<sup>1</sup>, FU Zheng-Ru<sup>1</sup>, CHEN Ying-Jun<sup>2</sup>

<sup>1</sup>(Institute of Environmental Pollution and Health, School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

<sup>2</sup>(Key Laboratory of Coastal Environment Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003)

**Abstract** A HPLC method have been developed by using 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) coated annular denuder/filter pack as a sampling system for collecting the gas and particle phase of dicarbonyl compounds in atmosphere. DNPH was used as derivatizing agent to coat the denuders and the filters, when air flowed through the sampling system, the gases were absorbed and reacted with DNPH on the denuders while particles proceeded along the denuders and were collected on the filters. The samples were extracted and concentrated and then analyzed by HPLC. The sampling conditions of the system were investigated by a series of sampling experiments. The results showed that when the coating DNPH solution was 0.47 g/L, the optimum collection efficiency was obtained at a flow rate of 4 L/min for a sampling duration of 4–5 h. Tedlar Bags were used to determine the collection efficiency of the glyoxal and methylglyoxal and which were 82% and 85% respectively. The method was applied to measure dicarbonyl compounds in the atmosphere.

**Keywords** Dicarbonyls; Annular denuder/filter pack system; 2, 4-Dinitrophenylhydrazine; High performance liquid chromatography; Glyoxal; Methylglyoxal

(Received 15 March 2011; accepted 4 July 2011)

## 本刊“研究快报”征稿启事

本刊从 2009 年起增设“研究快报”栏目, 该栏目是高水平科研论文快速交流的“绿色通道”, 稿件自投递之日起 2–3 个月内刊出。投稿要求是论文的创新性强, 学术价值高, 投稿时需要对文章的学术价值和创新性进行简要地说明, 突出论文的创新思想和初步的研究结果。内容包括中英文题目、作者、单位、中英文摘要、关键词、正文、参考文献等; 可将篇幅控制在 3000 字左右, 并提供全文的英文译稿(在 ScienceDirect 网同步发表)。该论文的发表, 不影响后续的工作完整地发表在其它刊物发表。

该栏目的第一篇论文为陈焕文课题组的“鸡蛋中三聚氰胺的表面解吸常压化学电离串联质谱法成像”, 论文从收稿到发表仅用了 49 天!

本刊希望将我国的分析化学学者创新性的研究成果通过本刊“研究快报”栏目, 以最快的速度发布, 推动我国分析化学学科快速发展。迄今该栏目已经发表论文近十篇, 编辑希望这个有特色的栏目得到更多关注。有意在此栏目发表的来稿, 请注明“研究快报”栏目。