

环境空气中醛酮类化合物检测方法优化与初步应用

张鑫^{1,2}, 李红^{2,3}, 张成龙⁴, 张玉洁², 何振^{2,5}, 高锐^{2*}, 王文兴^{1,2}

1. 山东大学环境研究院, 山东 青岛 266237

2. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

3. 南京信息工程大学大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044

4. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085

5. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025

摘要: 环境空气中的醛酮类化合物是当今大气环境科学领域的研究热点. 醛酮类化合物因反应活性较高、性质不稳定, 导致检测较为困难. 为准确测定环境空气中的醛酮类化合物, 针对环境空气中质量浓度较高或活性较强的 18 种醛酮类化合物的采样和分析方法进行研究, 并采用优化的方法于 2018 年 5 月对北京市典型城区环境空气中的醛酮类化合物进行了检测. 结果表明: ①与手动采样器同时同地点采样数据相比, 自行制作的醛酮类化合物自动采样器能够实现连续采样, 数据基本一致 (R^2 为 0.9997), 其采样流速最大不超过 0.8 L/min; 醛酮类化合物采样管中杂质含量最高的乙醛为 0.01 $\mu\text{g}/\text{管}$, 小于我国 HJ 683—2014《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》标准限值 (0.10 $\mu\text{g}/\text{管}$). ②采用所确定的二醛类化合物衍生化方法与质谱扫描条件可以成功检测乙二醛和甲基乙二醛两种二醛类化合物, 建立了 18 种醛酮类化合物的标准曲线且标准曲线相关系数 R^2 均大于 0.9950. ③采用该优化方法得到北京市典型城区环境空气中 18 种醛酮类化合物质量浓度的日变化范围为 17.73~88.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

关键词: 环境空气; 醛酮类化合物; 二醛类化合物; 高效液相色谱/紫外/质谱技术; 应用

中图分类号: X830.2

文章编号: 1001-6929(2019)05-0821-09

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2019.03.12

Optimization and Preliminary Application of the Detection Method of Carbonyl Compounds in the Ambient Air

ZHANG Xin^{1,2}, LI Hong^{2,3}, ZHANG Chenglong⁴, ZHANG Yujie², HE Zhen^{2,4}, GAO Rui^{2*}, WANG Wenxing^{1,2}

1. Environment Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, China

2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China

4. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

5. College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract: The ambient carbonyl compounds have become one of the research hotspots in atmospheric environment. Carbonyl compounds are difficult to detect because of their relatively higher reactivity and chemical instability. In order to detect ambient carbonyl and dicarbonyl compounds accurately, the sampling and analysis methods of 18 kinds of carbonyl and dicarbonyl compounds with relatively higher concentration or higher reactivity in ambient air were investigated and the optimized methods were applied to study the pollution characteristics of ambient carbonyl compounds in the typical urban area in Beijing in May 2018. The results showed that: (1) The automated multi-port sampler can collect sample continuously, under the same sampling conditions compared with the single-port sampler, the collected data had no obvious difference ($R^2=0.9997$), and the maximum sampling flow rate was set to be 0.8 L/min. The highest impurity content in the sampling tube was 0.01 μg for one DNPH-cartridge, which was less than the standard limit of 0.10 μg for one

收稿日期: 2018-11-26

修订日期: 2019-03-04

作者简介: 张鑫(1993-), 男, 山东菏泽人, zhangxin199307@qq.com.

* 责任作者, 高锐(1983-), 男, 山东临沂人, 工程师, 博士, 主要从事大气环境化学研究, gaorui@craes.org.cn

基金项目: 北京市科委首都蓝天行动培育专项 (No.Z181100005418015); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项 (No.2016-YSKY-026)

Supported by Beijing Blue Sky Action Fostering Project Supported by Beijing Municipal Science & Technology Commission, China (No.Z181100005418015); Basic Scientific Research of National Social Welfare Non-Profit Environmental Protection Research Institutions of China (Chinese Research Academy of Environmental Sciences) (No.2016-YSKY-026)

DNPH-cartridge (HJ 683-2014 *Ambient Air-Determination of Aldehyde and Ketone Compounds-High Performance Liquid Chromatography*).

(2) Two dicarbonyl compounds which are glyoxal and methyl glyoxal could be successfully detected by adopting the determined derivatization method of dicarbonyl compounds and the corresponding mass spectrometry scanning conditions; The standard curves of 18 kinds of carbonyl compounds were established and the correlation coefficients R^2 of the standard curves were higher than 0.9950. (3) The mass concentrations of 18 carbonyl compounds in the ambient of the typical area in Beijing in this study period were 17.73-88.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Keywords: ambient air; carbonyl compounds; dicarbonyl compounds; HPLC/UV/MS; application

醛酮类化合物是环境空气中一类重要的含氧挥发性有机物^[1-2],既是光化学烟雾形成的重要前体物,也是光化学烟雾的重要组成成分^[3]. 醛酮类化合物除了是近地面臭氧的重要前体物之外,也是大气中有机前体物形成二次有机气溶胶的重要中间产物^[4-6],对大气中二次有机气溶胶的形成具有一定的贡献^[7-10]. 此外,醛酮类化合物会对人体健康产生直接的负面影响,大多数醛酮类化合物具有强刺激性,可引发呼吸道感染疾病,并存在致敏、致癌和致突变等潜在危害^[11-13]. 醛酮类化合物已经成为当今大气环境科学领域的研究热点.

环境空气中醛酮类化合物的质量浓度变化范围较大,反应活性较高,性质不稳定,通常其大气寿命较短^[14],因此对其采样与分析测试技术的要求较高,准确地进行环境空气中醛酮类化合物的检测已经成为开展醛酮类化合物污染特征研究与污染控制的一个重要前提. 目前环境空气中醛酮类化合物的检测方法可分为离线和在线两类,离线方法主要包括 DNPH 管-HPLC/UV [DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine, 2,4-二硝基苯肼)管-高效液相色谱/紫外]法^[15-16]和苏玛罐-GC/MS (苏玛罐-气相色谱/质谱)法^[17],在线检测方法通常为 PTR-MS (质子转移反应质谱)法^[18-19]. 与苏玛罐-GC/MS 法及 PTR-MS 法相比, DNPH 管-HPLC/UV 法具有采样和分析方法较为成熟、检测物种全面且数据准确性较高的优点,是环境空气中醛酮类化合物最常用的检测方法.

目前,我国环境空气中醛酮类化合物 DNPH 管-HPLC/UV 法主要参考 US EPA (美国环境保护局) TO-11A 标准^[16]及我国 HJ 683—2014《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》^[15]. 2 个标准文件总体上较为规范,但是所涉及的物种具有局限性,方法细节上也有待完善. 如 US EPA TO-11A 标准中没有包括植物源 VOCs 特征物种异戊二烯光氧化的标志产物异丁烯醛^[20-22]和环境空气质量浓度较高且反应活性较强的二醛类化合物^[21,23];我国 HJ 683—2014 标准中虽然包括了异丁烯醛,但是没有涉及二醛类化合物,并且其规定的采样流速范围较为宽泛,采样体积和采样流速之间没有协同控制. 除

此之外,单路 DNPH 管采样器难以实现环境空气中醛酮类化合物的连续采样,导致获得环境空气中醛酮类化合物的日变化特征信息较为困难. 上述局限性限制了 DNPH 管-HPLC/UV 检测方法的应用,间接导致目前我国对环境空气中醛酮类化合物污染特征的认识较为有限.

该研究基于对环境空气中醛酮类化合物观测经验的积累,在前述 2 个标准文件^[15-16]内容的基础上,开展有关环境空气中醛酮类化合物采集、前处理、样品分析及质保质控的优化工作,建立了环境空气中 18 种醛酮类化合物的 DNPH 管-HPLC/UV/MS (DNPH 管-高效液相色谱/紫外/质谱)法检测方法,并利用优化后的采样与分析方法在北京市开展了初步应用研究,验证了方法的可行性与先进性,以期为我国环境空气中醛酮类化合物的采样与分析提供参考.

1 方法与材料

1.1 目标物种的确定

为保持与美国 TO-11A 标准和我国 HJ 683—2014 标准^[15-16]的一致性,同时考虑到 2 个标准中所包括醛酮类化合物的代表性,该研究选择 TO-11A 标准中 15 种醛酮类化合物,同时另选取二次有机气溶胶光化学氧化生成过程中的特征中间产物异丁烯醛与两种二醛类化合物(乙二醛和甲基乙二醛)为目标物种. 18 种醛酮类目标化合物物种情况说明见表 1.

表 1 18 种醛酮类化合物物种情况

Table 1 List for 18 kinds of carbonyl compounds

中文名	英文名	中文名	英文名
甲醛	formaldehyde	正戊醛	valeraldehyde
乙醛	acetaldehyde	<i>o</i> -甲基苯甲醛	<i>o</i> -tolualdehyde
丙烯醛	acrolein	<i>m</i> -甲基苯甲醛	<i>m</i> -tolualdehyde
丙酮	acetone	<i>p</i> -甲基苯甲醛	<i>p</i> -tolualdehyde
丙醛	propionaldehyde	正己醛	hexaldehyde
丁烯醛	crotonaldehyde	2,5-二甲基苯甲醛	2,5-dimethylbenzaldehyde
正丁醛	butyraldehyde	异丁烯醛	methacrolein
苯甲醛	benzaldehyde	乙二醛	glyoxal
异戊醛	isovaleraldehyde	甲基乙二醛	methylglyoxal

1.2 试验原理

醛酮类化合物含有的羰基(—C=O)可以与DNPH中的肼基(—HN—NH_2)发生缩合反应,脱去一分子水,生成稳定的苯腙类化合物;通过HPLC/UV/MS技术,对苯腙类化合物进行分离与检测,经过换算进而获得醛酮类化合物的定性与定量分析数据.针对环境空气中的醛酮类化合物,可以采用涂布DNPH的醛酮类化合物采样管采集环境空气样品,然后经乙腈洗脱后,定容至5 mL棕色容量瓶,利用HPLC/UV/MS技术进行分析.

1.3 试验仪器及材料

仪器:醛酮类化合物自动采样器(该研究自行制作);带紫外检测器(SPD-20A,日本Shimadzu制作所)的高效液相色谱仪(LC-20AD,日本Shimadzu制作所);三重四级杆质谱仪(API3200,美国AB Sciex公司).

材料:臭氧去除柱(KI 140,天津博纳艾杰尔科技有限公司);醛酮类化合物采样管(管容量为1 mL)(IC-DN3501,天津博纳艾杰尔科技有限公司);DNPH晶体(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);乙腈[色谱纯,赛默飞世尔科技(中国)有限公司];蒸馏水(广州屈臣氏食品饮料有限公司);40%的乙二醛水溶液(分析纯,美国Sigma-Aldrich公司);40%的甲基乙二醛水溶液(分析纯,美国Sigma-Aldrich公司);磷酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);TO-11A标准溶液(美国Supelco公司);异丁烯醛-DNPH标准品(美国Supelco公司);Inertsil ODS-P $5\text{ }\mu\text{m}$ C_{18} 色谱柱[岛津技术(上海)商贸有限公司].

1.4 采样系统的优化

1.4.1 醛酮类化合物自动采样器的优化制作

目前国内多采用自制或商业化的醛酮类化合物采样器^[24-26],其形状各异,但大部分仅能实现单一醛酮类化合物样品的采集.该研究参考US EPA TO-11A标准^[16],制作醛酮类化合物连续采样装置.醛酮类化合物自动采样器分为气路和电路2个模块(见图1).由图1可见:气路部分包括管路、管接头、电磁阀、质量流量控制器、隔膜泵及醛酮类化合物采样管,气体通过醛酮类化合物采样管之前的气路采用定制聚四氟乙烯材质,通过醛酮类化合物采样管之后的气路为聚乙烯材质;电路部分包括微电脑时控开关、变压器等,微电脑时控开关、2个电磁阀和醛酮类化合物采样管为1个组,该采样器共设置7组,微电脑时控开关控制电磁阀开闭且可以自由设置电磁阀开闭时间.

使用醛酮类化合物自动采样器之前,先采用一级

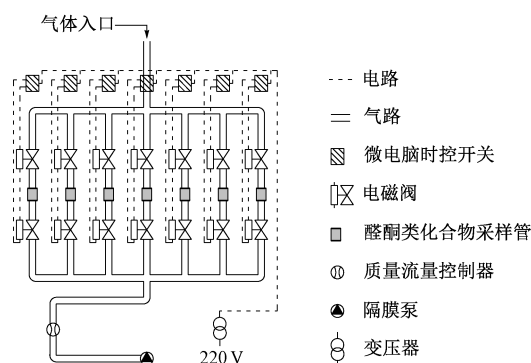


图1 醛酮类化合物自动采样器

Fig.1 Automated multi-port sampler for carbonyl compounds

流量计校准采样流速.仪器工作时,只有一组电磁阀为开启状态,其他组均关闭,不同组的电磁阀在不同时间段内开启以实现连续采样.在设定2 h采集1个样品的情况下,每天仅需人工更换2次样品,即可实现昼夜连续采集样品.第7组的设计目的为在换样期间仍可保证有一组正常工作.

1.4.2 醛酮类化合物采样管制备

为节约采样成本,可以自行制备醛酮类化合物采样管,也可购买商品化硅胶柱或清洗回收市售商品化醛酮类化合物采样管,涂布DNPH溶液进行制备.醛酮类化合物采样管的制作步骤主要包括DNPH重结晶、DNPH涂布液制备、涂布与干燥醛酮类化合物采样管.市售DNPH晶体因其中的醛酮类化合物本底值较高,尤其是乙醛含量最高,需要进行DNPH提纯. DNPH晶体提纯步骤:①取过量DNPH晶体溶解在300 mL乙腈中,水浴加热至70℃,稳定30 min,待不再有晶体溶解后将热上清液直接转移至另一个锥形瓶中,置于冰水浴后再次稳定30 min,瓶底有大量晶体析出.②将上清液倒出舍弃,向锥形瓶中加入100 mL乙腈,加热至70℃稳定30 min,随后入冰水浴再次稳定30 min.③将步骤②重复4次后,倒出上清液,高纯氮气吹干剩余晶体,装瓶避光保存,即得到高纯度DNPH晶体.

涂布醛酮类化合物采样管之前,先后用超纯水和乙腈缓慢冲洗采样管两遍,抽取3个采样管用乙腈洗脱后上机检测;均无醛酮类化合物的检出时,即认为硅胶管清洗干净.取约1.8 g的DNPH晶体溶解在含有100 mL乙腈的锥形瓶中,加热至50℃,待其完全溶解后转移至0℃水浴锅内,稳定约30 min,待瓶底有微量晶体析出时,上清液即为DNPH饱和溶液.用100 mL量筒量取60 mL DNPH饱和溶液,转移至有适量乙腈的烧杯中,加入1 mL磷酸酸化,混合均匀后转移至1 L容量瓶内(DNPH饱和溶液、乙腈、磷酸体

积比为 60:1 000:1),用少量乙腈洗涤烧杯内壁3次,洗涤液全部转移至容量瓶中,容量瓶定容后摇匀,即得到 DNPH 涂布液。

采用玻璃针管或微量蠕动泵涂布空白采样管,玻璃针管在上,空白采样管在下,使得玻璃针管靠重力自然下滴涂布液(如采用蠕动泵,流速为 10 mL/min 左右最宜)。为使涂布液均匀涂布于采样管上,每个采样管使用涂布液量约 10 mL,多余涂布液流入废液缸中。涂布结束后,将采样管置于真空瓶内抽真空,使乙腈快速挥发,干燥后即得成品醛酮类化合物采样管。

1.4.3 采样流速的确定

在对醛酮类化合物进行样品采集时,采样时间相同的情况下,采样体积与采样流速成正比,因此采样流速越大,采样体积越大,样品中醛酮类化合物质量浓度越高,对仪器检出限要求越低;但是过大的采样流速可能造成醛酮类化合物采样管中衍生化反应进行不完全,导致检测数据偏低等问题。因此,确定合适的采样流速对获得准确的醛酮类化合物质量浓度数据至关重要。甲醛、乙醛和丙酮是环境空气中质量浓度较高且非常重要的醛酮类化合物^[8,24],并且三者之间大气反应活性差异较大,在上述 18 种醛酮类化合物中具有代表性,因此选取上述 3 个物种为例来确定采样流速。

该研究通过串联醛酮类化合物采样管验证采样流速的合理性。由图 2 可见,采样管 1 为正常采样管,采样管 2 为检验管,假设串联后的 2 个采样管可以完全吸收所有醛酮类化合物。若采样流速过大,采样管 1 不能完全吸收醛酮类化合物,在采样管 2 中会有醛酮类化合物的检出,定义回收率为采样管 1 采样量占样品总量的百分数。通过对不同采样流速下的回收率拟合曲线,确定最佳采样流速。同一流速下共做 5 组试验,去掉最高值和最低值后,其余 3 组扣除空白值后求平均得到最佳采样流速。

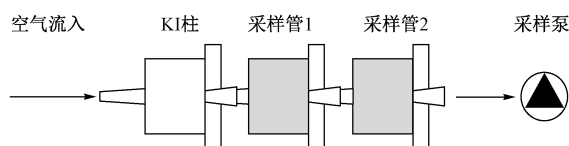


图 2 采样流速测试

Fig.2 Sampling flow rate test

1.5 分析方法的优化

1.5.1 二醛类化合物的衍生化与质谱分析条件

目前尚无市售乙二醛-DNPH 和甲基乙二醛-DNPH 衍生化标准品,需要自行制备该标准品。二醛类化合物与 DNPH 反应可生成单腙和二腙两种产

物,由于实际采样过程中 DNPH 过量,可认为二醛类化合物完全转化为二腙类化合物;采用质谱检测环境空气样品,未发现有明显的单腙化合物响应峰,进一步证实了在采样过程中二醛类化合物完全转化为二腙类化合物。因此,该研究制备乙二醛和甲基乙二醛的二腙类化合物衍生物。

二醛类化合物的二腙类化合物衍生化方法^[27-30]: ①配制 100 mL 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的乙二醛、甲基乙二醛的乙腈混合液。②分析天平称量 4.7 mg DNPH 晶体,转移到 5 mL 容量瓶中,加入约 3 mL 乙腈,直至完全溶解(DNPH 与 —C=O 摩尔比为 6:1)。③取 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的二醛类化合物混合溶液 50 μL ,加入到上述容量瓶中,摇匀后铝箔封口。④将容量瓶置于 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 150 min,即认为衍生化完全。⑤0 $^{\circ}\text{C}$ 水浴冷却后用乙腈将容量瓶定容,得到 10 $\mu\text{g/mL}$ 的二醛类化合物衍生化试剂,即为二醛类化合物衍生物标准溶液的母液。

采用三重四级杆质谱检测器检测二醛类化合物的衍生化产物,MRM (multiple reaction monitoring,多反应监测模式)对目标化合物进行检测,ESI (electron spray ionization,电喷雾离子源)负离子扫描模式。二醛类化合物分析的质谱参数如表 2 所示。

表 2 二醛类化合物分析的质谱参数

Table 2 MS parameters for dicarbonyl compounds analysis

质谱参数	二醛类化合物	
	乙二醛	甲基乙二醛
母离子质荷比	417.1	431.1
子离子质荷比	182.1	182.1
离子源温度/ $^{\circ}\text{C}$	450	450
去簇电压/V	-41	-49
入口电压/V	-7	-7
碰撞能量/eV	-32	-34
碰撞室出口电压/V	-3	-2

1.5.2 18 种醛酮类化合物的分析方法

样品分析之前,先进行梯度质量浓度标准溶液的分析以绘制标准曲线。按 TO-11A 标准溶液、异丁烯醛、乙二醛和甲基乙二醛混合衍生化溶液的顺序进行分析。通过自动进样器抽取 20 μL 样品,注入 HPLC/UV/MS 系统中。高效液相色谱条件参考我国 HJ 683—2014《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》^[15]:乙腈和水二元梯度淋洗,60%乙腈保持 20 min;20~30 min 内乙腈从 60%线性增至 100%;30~32 min 内乙腈再减至 60%,并保持 8 min;柱温箱恒温 40 $^{\circ}\text{C}$,TO-11A 标准溶液和异丁烯醛通过波长为

360 nm 紫外检测器检测,保留时间定性、峰面积定量;二醛类化合物采用质谱检测器检测.通过 AB SCIEX 分析软件再解析可获得 18 种醛酮类化合物的质量浓度.

为考察分析方法的有效性,对 18 种醛酮类化合物分析方法进行评价工作,根据目前的研究情况,主要进行了色谱分离度、定量线性范围和相关系数、仪器检出限和定量限等方面的评价^[31],因二醛类化合物采用 MRM 模式进行检测,此模式可针对性地选择数据进行质谱信号采集,只记录特定的母离子和子离子形成的离子对信号,因此无需计算分离度.

1.6 样品采集与分析

该研究初步应用观测点位设置于北京市朝阳区中国环境科学研究院大气光化学烟雾箱模拟实验室楼顶^[32].该观测点距地面约 8 m,距北五环约 2 km,西距北苑路及地铁 5 号线约 300 m,周围商场、居民区和办公楼林立,属于城市商住混合区;并且其周边无明显的局地大气污染源,适于开展北京市典型城区环境空气中醛酮类化合物污染特征研究.于 2018 年 5 月 16—22 日利用所自行制作的醛酮类化合物自动采样器,采用优化的采样方法进行了为期一周的环境空气醛酮类化合物连续观测,单个样品采集时长为 4 h,流速为 0.5 L/min,观测期间共采集 42 个样品.采用所优化的分析方法,获得了研究区环境空气中 18 种醛酮类化合物的质量浓度数据,共计 756 个有效数据.

2 结果与讨论

2.1 采样方法

2.1.1 醛酮类化合物自动采样器性能

该研究自行制作的醛酮类化合物自动采样器在气体入口封闭的情况下,流速为 0 L/min,并且 2 h 无变化,说明采样器气密性良好;流速为 0.5 L/min 时,连续工作一周,流速无变化;采用氮气加压吹扫管路,流速为 0.5 L/min,采样时间为 1 h,无醛酮类化合物的检出(扣除本底值),说明该采样器所选材质无醛酮类化合物的挥发,在采样过程中不会因为材质挥发造成对醛酮类化合物检测的影响.

为整体判断醛酮类化合物自动采样器的性能,将自动采样器与手动采样器的采样效果进行了对比.同时同地点利用自动采样器和手动采样器各采集了 3 组醛酮类化合物样品,采样时间为 4 h,采样流速为 0.5 L/min.对两种采样器采集的 3 组样品进行了 18 种醛酮类化合物的检测,3 组样品中均检出的醛酮类化合物共计 11 种.由图 3 可见,自动采样器与手动采样器检测到的 11 种醛酮类化合物质量浓度平均值基

本一致,数据之间的线性相关系数为 0.999 7,说明醛酮类化合物自动采样器性能良好.

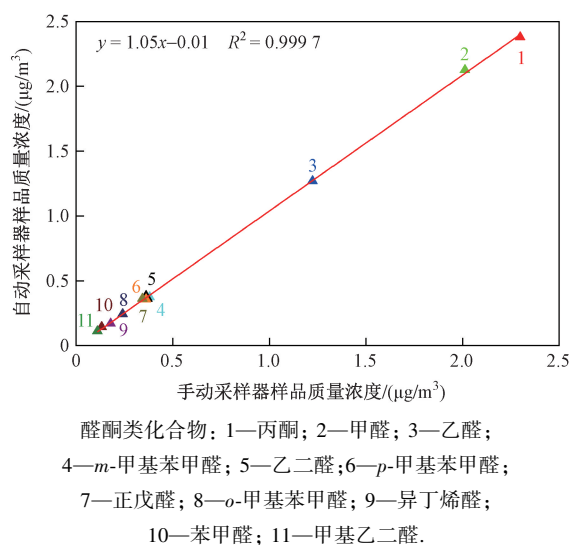


图3 醛酮类化合物自动采样器与手动采样器同时同地点采样效果对比

Fig.3 Comparison of sampling effect of multi-port and single-port sampler under the same sampling conditions

2.1.2 醛酮类化合物采样管质保质控

由表 3 可见,按照该研究所优化的方法,DNPH 晶体提纯 5 次以后,DNPH 晶体中杂质质量浓度明显降低,杂质中占比最高的乙醛色谱峰响应明显降低, ρ (乙醛)降至 0.01 $\mu\text{g/mL}$ (涂布液质量浓度).将提纯后的 DNPH 晶体溶解于乙腈后涂布采样管,得到成品醛酮类化合物采样管.取 10% 成品采样管(5 个)抽样检测.由表 4 可见,涂布采样管中甲醛、乙醛、丙酮和其他醛酮类化合物平均含量分别为 0.01、0.01、0.02 和 0.01 $\mu\text{g/管}$,均小于 TO-11A 和 HJ 683—2014 标准限值^[15-16],并且小于市售商品化采样管杂质含量,说明该制备方法有效、可行.

表3 DNPH 重结晶次数与杂质质量浓度响应关系

Table 3 Different times of re-crystallized DNPH contrast with the response of impurity concentration

DNPH 重结晶次数	杂质质量浓度/($\mu\text{g/mL}$)			
	甲醛	乙醛	丙酮	其他
第 1 次	0.20	0.29	0.15	0.03
第 2 次	0.02	0.13	0.09	0.01
第 3 次	0.01	0.05	0.04	0.01
第 4 次	0.01	0.03	0.03	0.01
第 5 次	0.01	0.01	0.02	0.01

2.1.3 采样流速及吸收率

由图 4 可见:采样流速为 1.2 L/min 时,甲醛、乙醛与丙酮三者吸收率均较低,尤其是丙酮,吸收率仅

表 4 涂布采样管与市售商品化采样管杂质含量对比

Table 4 Impurity concentration of homemade and purchased DNPH-cartridges

醛酮类化合物	杂质含量/($\mu\text{g}/\text{管}$)		
	标准 ¹⁾ 限值	涂布采样管	市售商品管
甲醛	0.15	0.01	0.04
乙醛	0.10	0.01	0.02
丙酮	0.30	0.02	0.10
其他	0.10	0.01	0.04

注：1) 为美国 TO-11A 和我国 HJ 683—2014 标准。

为 35% 左右; 采样流速为 1.0 L/min 时, 甲醛和乙醛的吸收率在 95% 以上, 但是丙酮的吸收率(约 64%) 依然较低, 因此采样流速的设定应着重考虑对丙酮的吸收率; 将采样流速调节至 0.8 L/min, 甲醛、乙醛几乎可以完全吸收, 丙酮吸收率大于 85%; 当采样流速为 0.5 L/min 时, 三者基本完全吸收(大于 99%)。对采样流速范围为 0.5~1.2 L/min 做拟合曲线, 曲线拐点在 0.8 L/min, 因此确定最大采样流速不宜高于 0.8 L/min, 以 0.5 L/min 最宜。

2.2 分析方法

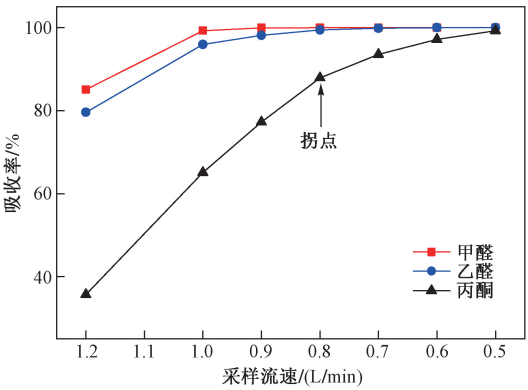
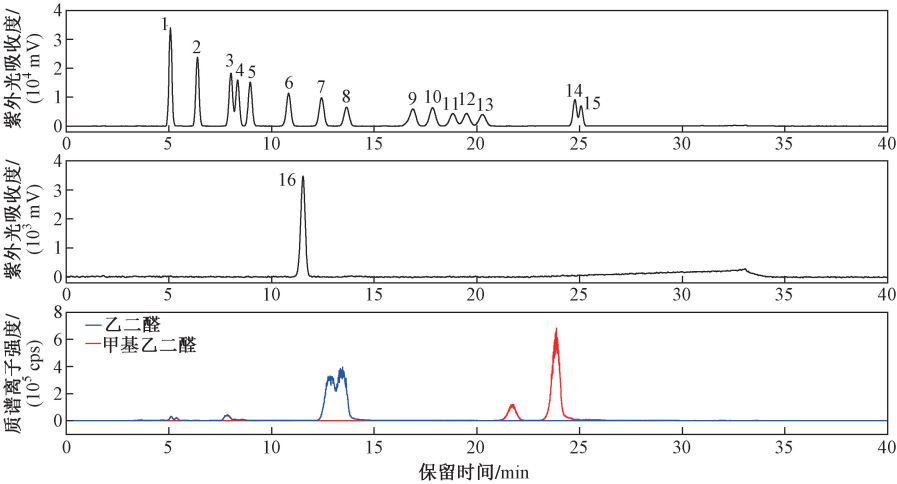


图 4 采样流速与吸收率拟合曲线

Fig.4 Fitting curves of sampling flow rate and absorption

采用该研究优化的分析方法, 可以同时 18 种醛酮类化合物进行定性定量分析。图 5 为 18 种醛酮类化合物标样(质量浓度为 0.45 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的 HPLC/UV/MS 检测图谱。由表 5 可见, 各醛酮类化合物总体上得到了较好的分离, 12 种醛酮类化合物分离度大于 1.50, 但也存在分离度略低的现象(如丙烯醛和丙酮), 有待进一步研究。



醛酮类化合物标样：1—甲醛；2—乙醛；3—丙烯醛；4—丙酮；5—丙醛；6—丁烯醛；7—苯甲醛；8—异戊醛；9—正戊醛；10—*o*-甲基苯甲醛；11—*m*-甲基苯甲醛；12—*p*-甲基苯甲醛；13—正己醛；14—2,5-二甲基苯甲醛；16—异丁烯醛。

图 5 18 种醛酮类化合物标样的 HPLC/UV/MS 检测图谱

Fig.5 Chromatographs for 18 kinds of carbonyl compounds by HPLC/UV/MS

由表 5 可见: 18 种醛酮类化合物标准曲线相关性系数 R^2 范围为 0.996 8~1.000 0, 均大于 0.995 0, 符合 HJ 683—2014 标准^[15] 的要求; 二醛类化合物标准曲线相关性系数略低(尤其是乙二醛), 并且其质谱响应图中出现双峰, 这可能与其衍生化反应中出现立体异构体有关。TO-11A 标准中 15 种物质的线性范围为 15~600 ng/mL, 异丁烯醛线性范围为 15~450

ng/mL, 乙二醛和甲基乙二醛的线性范围为 15~300 ng/mL。因 HPLC/UV/MS 对不同醛酮类化合物的响应有所差异, 导致醛酮类化合物检出限不同, 18 种醛酮类化合物检出限最高的是乙二醛, 为 8.36 ng/mL(采样体积以 50 L 计^[15], 检出限为 0.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)。该研究通过图谱再解析, 实现了一针进样获取 18 种醛酮类化合物质量浓度的目的。

表 5 18 种醛酮类化合物的检测信息

Table 5 Detection information for 18 kinds of carbonyl compounds by HPLC/UV/MS

醛酮类化合物 (以 DNPH 衍生化计)	检测器	保留时间/ min	分离度	线性范围/ ng/mL	相关系数 R^2	检出限/ (ng/mL)	定量限/ (ng/mL)
甲醛	UV/360 nm	4.97	—	15~600	1.000 0	0.56	1.87
乙醛	UV/360 nm	6.24	4.74	15~600	1.000 0	0.83	2.77
丙烯醛	UV/360 nm	7.83	5.06	15~600	1.000 0	1.10	3.67
丙酮	UV/360 nm	8.13	0.85	15~600	1.000 0	1.28	4.25
丙醛	UV/360 nm	8.70	1.63	15~600	1.000 0	1.37	4.57
丁烯醛	UV/360 nm	10.55	4.85	15~600	1.000 0	1.84	6.13
正丁醛	UV/360 nm	12.00	3.43	15~600	0.999 8	2.14	6.42
苯甲醛	UV/360 nm	13.31	2.83	15~600	0.999 4	3.29	9.89
异戊醛	UV/360 nm	16.20	5.24	15~600	0.999 6	3.63	12.10
正戊醛	UV/360 nm	17.13	1.52	15~600	0.998 0	3.53	11.75
<i>o</i> -甲基苯甲醛	UV/360 nm	18.32	1.93	15~600	0.999 2	5.13	17.10
<i>m</i> -甲基苯甲醛	UV/360 nm	18.95	0.98	15~600	0.998 2	5.12	17.07
<i>p</i> -甲基苯甲醛	UV/360 nm	19.76	1.23	15~600	0.997 8	5.57	18.56
正己醛	UV/360 nm	24.21	8.18	15~600	0.999 8	2.93	9.78
2,5-二甲苯甲醛	UV/360 nm	24.75	1.35	15~600	0.999 8	3.51	11.71
异丁烯醛	UV/360 nm	11.67	2.09	15~450	0.999 4	2.00	6.60
乙二醛	MS	13.47	—	15~300	0.999 8	8.36	27.87
甲基乙二醛	MS	23.87	—	15~300	0.996 8	6.79	22.63

2.3 初步应用

通过采用优化后的 18 种醛酮类化合物采样与分析方法,该研究对研究区观测期间环境空气中 18 种醛酮类化合物进行了定性定量分析。

由图 6 可见:环境空气检测出了 18 种醛酮类化合物,并较好地获得了研究区观测期间环境空气中 18 种醛酮类化合物的质量浓度水平;18 种醛酮类化合物质量浓度日变化范围为 17.73~88.42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,日

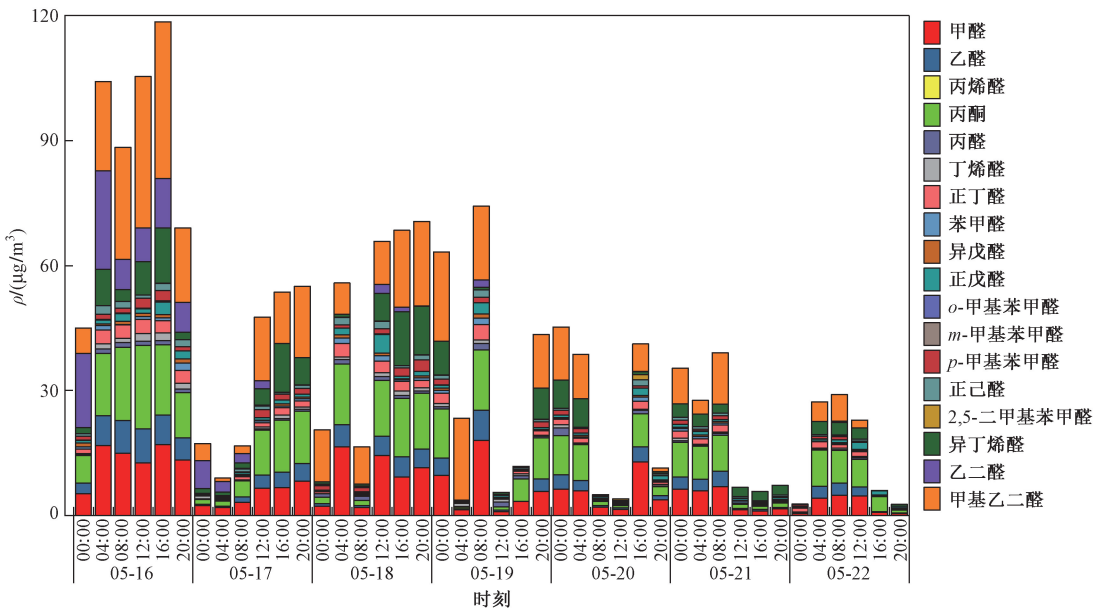


图 6 2018 年研究区观测期间环境空气中醛酮类化合物质量浓度变化序列
Fig.6 Variations of the mass concentrations of carbonyl compounds in the ambient air of the study area during the observation period in 2018

均值为 $38.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$; 质量浓度前 10 位的醛酮类化合物依次为甲基乙二醛、丙酮、甲醛、乙二醛、异丁烯醛、乙醛、正丁醛、*p*-甲基苯甲醛、正戊醛、正己醛。

王琴等^[33]于 2010 年 6—9 月在北京城区设置 7 个采样点,分析得出北京市夏季环境空气中 23 种醛酮类化合物质量浓度为 $38.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$,其中, ρ (甲醛)、 ρ (乙醛)、 ρ (丙酮)和 ρ (甲基乙二醛)分别为 11.78、7.90、7.51 和 $0.64 \mu\text{g}/\text{m}^3$;YANG 等^[8]于 2008 年 6 月 16 日—8 月 26 日在中国环境科学研究院站点(与该研究相同)观测得到 ρ (甲醛)、 ρ (乙醛)、 ρ (丙酮)和 ρ (甲基乙二醛)分别为 13.96、10.35、18.07 和 $3.54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。该研究中 ρ (甲醛)、 ρ (乙醛)、 ρ (丙酮)和 ρ (甲基乙二醛)分别为 6.52、2.77、7.50 和 $12.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$,与 2008 年和 2010 年相比,2018 年 5 月观测期间, ρ (甲醛)、 ρ (乙醛)、 ρ (丙酮)有所下降, ρ (甲基乙二醛)明显上升。蒋朝晖等^[34]于 2014 年 8 月—2015 年 1 月对张家界市森林地区醛酮类化合物质量浓度进行了监测,结果显示 ρ (甲醛)、 ρ (乙醛)和 ρ (丙酮)分别为 4.32、0.95 和 $3.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。虽然近年来北京市 ρ (甲醛)、 ρ (乙醛)、 ρ (丙酮)有所下降,但仍高于我国南方森林地区。

3 结论

a) 该研究自行制作的醛酮类化合物自动采样器分为气路和电路两部分,通过电磁阀控制气路在不同时间段的开启实现连续采样。与手动采样器同时同地点采样数据相比,设计研制的醛酮类化合物自动采样器能够实现连续采样,数据基本一致(R^2 为 0.999 7);其采样流速不应高于 $0.8 \text{ L}/\text{min}$,以 $0.5 \text{ L}/\text{min}$ 最宜。提纯市售商品化 DNPH 晶体,重结晶 5 次后 DNPH 纯度明显提升。乙腈稀释 DNPH 饱和溶液,并添加适量磷酸酸化,获取 DNPH 涂布液(DNPH 饱和溶液、乙腈、磷酸体积比为 60:1 000:1)。使用玻璃针管或微量蠕动泵将涂布液涂布于空白硅胶柱上,抽真空干燥后即得成品醛酮类化合物采样管。

b) 优化了二醛类化合物水溶液与 DNPH 反应获得标准衍生化试剂的方法,在 70°C 水浴 150 min 条件下使用乙二醛、甲基乙二醛水溶液与 DNPH 反应获得其衍生化产物(DNPH 与 $-\text{C}=\text{O}$ 摩尔比为 6:1),并确定了二醛类化合物的质谱扫描条件。配制不同醛酮类化合物梯度质量浓度,绘制标准曲线,各标准曲线相关性系数 R^2 均大于 0.995 0。建立了环境空气中 18 种醛酮类化合物的 DNPH 管-HPLC/UV/MS 检测方法,实现了一针进样获取 18 种醛酮类化合物质量浓度信息的目的。

c) 采用优化后的方法于 2018 年 5 月 16—22 日在中国环境科学研究院站点进行为期一周的醛酮类化合物连续外场观测,并较好地获得了该研究区环境空气中 18 种醛酮类化合物的质量浓度水平,观测期间 18 种醛酮类化合物质量浓度日均值为 $38.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

致谢:感谢中国科学院生态环境研究中心牟玉静研究员和山东大学张庆竹教授、薛丽坤教授对试验的指导。感谢山东大学张浩同学、李云凤同学、北京林业大学赵露同学和汕头大学高健同学对试验提供的帮助。

参考文献(References):

- [1] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12/13/14): 2063-2101.
- [2] ZHANG Yujie, MU Yujing, PENG Liang, *et al.* Atmospheric BTEX and carbonyls during summer seasons of 2008-2010 in Beijing [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 59(9): 186-191.
- [3] VOLKAMER R, SHEEHY P, MOLINA L T, *et al.* Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere: part 1. a radical source perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(14): 6969-6991.
- [4] HOFZUMAHUS A, ROHRER F, LU K, *et al.* Amplified trace gas removal in the troposphere [J]. *Science*, 2009, 324(5935): 1702-1704.
- [5] SEINFELD J H, PANDIS S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* [M]. 3rd ed. Hoboken, New Jersey, US: John Wiley & Sons Press, 2016: 48-52.
- [6] KOPPMANN R. *Volatile organic compounds in the atmosphere* [M]. Oxford, England: Blackwell Press, 2007: 513-514.
- [7] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. *大气环境化学* [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 115-118.
- [8] YANG Xue, XUE Likun, WANG Tao, *et al.* Observations and explicit modeling of summertime carbonyl formation in Beijing: identification of key precursor species and their impact on atmospheric oxidation chemistry [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123: 1426-1440.
- [9] MONKS P S, GRANIER C, FUZZI S, *et al.* Atmospheric composition change-global and regional air quality [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(33): 5268-5350.
- [10] ZHANG Renyi, WANG Gehui, GUO Song, *et al.* Formation of urban fine particulate matter [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(10): 3803-3855.
- [11] HO K F, HO S S H, HUANG R J, *et al.* Spatiotemporal distribution of carbonyl compounds in China [J]. *Environmental Pollution*, 2015(197): 316-324.
- [12] LUECKEN D J, NAPELENOK S L, STRUM M, *et al.* Sensitivity of ambient atmospheric formaldehyde and ozone to precursor species and source types across the United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(8): 4668-4675.
- [13] WANG Bo, LEE S C, HO K F. Characteristics of carbonyls: concentrations and source strengths for indoor and outdoor

- residential microenvironments in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(13): 2851-2861.
- [14] ATKINSON R, AREY J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 4605-4638.
- [15] 环境保护部. HJ 683—2014 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [16] US EPA. Compendium method TO-11A determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC): active sampling methodology [S]. Cincinnati: Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, 1999.
- [17] 环境保护部. HJ 759—2015 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [18] YUAN Bin, KOSS A R, WARNEKE C, *et al.* Proton-transfer-reaction mass spectrometry: applications in atmospheric sciences [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(21): 13187-13229.
- [19] CUI Long, ZHANG Zhou, HUANG Yu, *et al.* Measuring OVOCs and VOCs by PTR-MS in an urban roadside microenvironment of Hong Kong: relative humidity and temperature dependence, and field intercomparisons [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(12): 5763-5779.
- [20] JENKIN M E, YOUNG J C, RICKARD A R. The MCM v3. 3. 1 degradation scheme for isoprene [J]. *Atmospheric Chemistry Physics*, 2015, 15(20): 11433-11459.
- [21] KOMENDA M, SCHAUB A, KOPPMANN R. Description and characterization of an on-line system for long-term measurements of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein in ambient air [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 995(1/2): 185-201.
- [22] SURRATT J D, CHAN A W H, EDDINGSAAS N C, *et al.* Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(15): 6640-6645.
- [23] FU T M, JACOB D J, WITTROCK F, *et al.* Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2008. doi: 10.1029/2007JD009505.
- [24] 胡平, 文晟, 魏世龙, 等. 广州万顷沙大气中醛酮类化合物的污染特征与来源分析 [J]. *生态环境学报*, 2010, 19(6): 1387-1391.
- HU Ping, WEN Sheng, WEI Shilong, *et al.* Character of carbonyl compounds and their source in Guangzhou Wanqingsha atmosphere [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(6): 1387-1391.
- [25] 彭华. 城市大气环境中醛酮类化合物污染状况及变化规律 [J]. *环境监测管理与技术*, 2011, 23(1): 39-41.
- PENG Hua. Research on aldehydes and ketones pollutants in urban air [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2011, 23(1): 39-41.
- [26] 张丽. 高效液相色谱法分析空气污染物中的醛和酮 [J]. *环境科技*, 2011, 24(2): 60-62.
- ZHANG Li. Determination of aldehydes and ketones in air pollutants by HPLC [J]. *Environmental Science and Technology (China)*, 2011, 24(2): 60-62.
- [27] 朱鸭梅, 崔群, 王海燕. 高效液相色谱法测定乙醛溶液中的乙二醛和乙醛酸 [J]. *色谱*, 2010, 28(1): 59-63.
- ZHU Yamei, CUI Qun, WANG Haiyan. Determination of glyoxal and glyoxalic acid in aldehyde solution by high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2010, 28(1): 59-63.
- [28] 中华全国合作供销总社. GH/T 1109—2015 蜂蜜中丙酮醛含量的测定 高效液相色谱法 [S]. 北京: 中华全国合作供销总社, 2015.
- [29] 牟翠翠, 冯艳丽, 翟金清, 等. 2, 4-二硝基苯肼衍生-高效液相色谱测定大气细粒子中二羰基类化合物 [J]. *分析化学*, 2010, 38(11): 1573-1577.
- MU Cuicui, FENG Yanli, ZHAI Jinqing, *et al.* Determination of dicarbonyl compounds in ambient fine particles by high performance liquid chromatography after 2, 4-dinitrophenylhydrazine derivatization [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(11): 1573-1577.
- [30] SMIRNOV R S, SMOLENKOV A D, BOLOTNIK T A, *et al.* Precolumn derivatization with glyoxal as a new approach to the highly sensitive HPLC-UV determination of unsymmetrical dimethylhydrazine [J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 68(9): 837-844.
- [31] 国家质量监督检验检疫总局. GH/T 4946—2008 气相色谱法术语 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [32] ZHANG Hao, LI Hong, ZHANG Qingzhu, *et al.* Atmospheric volatile organic compounds in a typical urban area of Beijing: pollution characterization, health risk assessment and source apportionment [J]. *Atmosphere*, 2017, 8(3): 1-29.
- [33] 王琴, 邵敏, 魏强, 等. 北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探 [J]. *环境科学*, 2011, 32(12): 3522-3530.
- WANG Qin, SHAO Min, WEI Qiang, *et al.* Spatial and temporal variations of ambient carbonyl compounds in Beijing and its surrounding areas [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12): 3522-3530.
- [34] 蒋朝晖, 王玉娇, 郑玄, 等. 张家界森林大气中醛酮类化合物浓度变化特征 [J]. *环境科学研究*, 2016, 29(9): 1272-1278.
- JIANG Zhaohui, WANG Yujiao, ZHENG Xuan, *et al.* Variation characteristics of atmospheric carbonyl compounds in Zhangjiajie forest [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(9): 1272-1278.

(责任编辑: 刘 方)