

# 酸雨地区大气中痕量低脂肪醛的分析

王玉保 陆妙琴 钟晋贤 陈宗良

(中国科学院生态环境研究中心)

## 摘 要

实验采用国产PT-C<sub>18</sub>收集管富集大气中低脂肪醛,用2,4-二硝基苯肼与醛类生成苯腙,然后在高压液相色谱中测定。甲醛、乙醛,丙醛在形成衍生物后色谱分离效果良好,西南酸雨地区大气中低脂肪醛的测定证实了此法的可用性。

大气中醛类的污染主要来自机动车尾气及工厂燃烧炉的排放,碳氢化物在大气中发生光化学反应,也可生成醛、酮。低脂肪醛在大气中可发生光化学反应,生成有机酸及过氧酸,在SO<sub>2</sub>转换成SO<sub>3</sub>进而生成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的过程中起催化作用。甲醛亦可加快NO→NO<sub>2</sub>的转化,所有这些对于酸雨及光化学烟雾的形成均起不容忽视的作用,因此,酸雨地区大气中低脂肪醛的测定在酸雨课题的研究中是极其重要的。

大气环境中,低脂肪醛浓度低,直接气相色谱法不易测定,而且甲醛与其它醛类分离效果不好<sup>[1, 2]</sup>,采用衍生物法分离醛类<sup>[3]</sup>,然后用液相色谱法<sup>[4, 5]</sup>测定,效果良好,我们采用国产PT-C<sub>18</sub>收集管对低脂肪醛进行衍生、富集,用HPLC对酸雨地区大气中的低脂肪醛进行测定。

## 实 验 部 分

### 1. 仪器与试剂

Perkin-Elmer LC-65T高压液相色谱仪(美国);可见-紫外吸收检测器(美国);C-RIB岛津数字微处理机(日本);65-3型交直流大气采样器(上海)。

2,4-二硝基苯肼(北京化工厂),甲醛(北京化工三厂),乙醛(上海化学试剂总厂),丙醛(上海试剂二厂),甲醇(北京化工厂),以上试剂均为分析纯、乙腈(北京化工厂),色谱纯。

### 2. 富集管的处理

称取0.233g的2,4-二硝基苯肼于100ml容量瓶中,用移液管吸取1ml磷酸液,然后加入乙腈至刻度。摇匀,并置于暗处待用。

用注射器吸取2ml上述处理液,以2ml/min的速度滴入富集管PT-C<sub>18</sub>,将富集管置于容器内通入高纯氮气,干燥1h,管中溶剂基本挥发后,用乳胶管将富集管串联,以50—100ml/min继续通入氮气,进一步干燥1—2h。将管两端密封,置于3—5℃暗处保存。

### 3. 样品的采集与提取

采样时,将富集管的一端与采样泵连接,另一端接通待测气体,以100ml/min的速度采样2—3h,然后将两端密封,置于3—5℃的环境中待测。

用注射器吸取2ml乙腈,与上述富集管连接,将溶剂缓慢滴入管内,下端以一样品管收集提取液,密封待测。

#### 4. 色谱条件

色谱柱: ODS-C<sub>18</sub>不锈钢填充柱,柱温: 41℃,流动相: 甲醇/水 = 72/28,流速: 1.0ml/min。

将2,4-二硝基苯肼溶于乙腈磷酸溶液中,涂于C<sub>18</sub>担体上,然后用定量乙腈溶剂洗提,洗提液用高压液相色谱仪测定。

## 结 果 与 讨 论

### 1. 实验条件的选择

#### 1.1 甲醇浓度对分离效果的影响

改变甲醇的浓度,分别对甲醛、乙醛衍生物进行测定,结果见图1,2。由图可见,随着流动相中甲醇浓度的增加,甲、乙醛苯腈峰面积增加,但其间保留时间差减小。鉴于灵敏度与分离效果的综合考虑及大气中组份的复杂性,甲醇浓度定为72%。

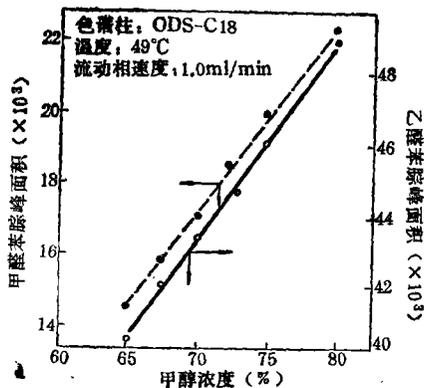


图 1 甲醇浓度与测定灵敏度

Fig. 1 Effect of methanol concentration on sensitivity

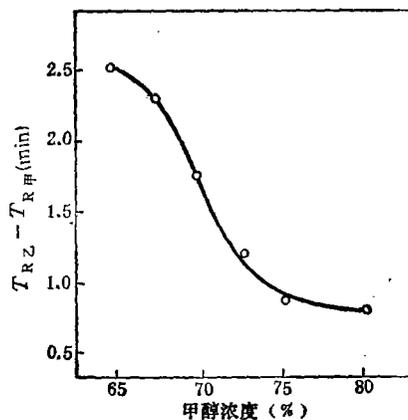


图 2 甲醇浓度与分离效果

Fig. 2 Effect of methanol concentration on separation

#### 1.2 流速的影响

由图3,4可见,在0.8—1.7ml/min的范围内,较低的速度有利于分离,而且灵敏度较高,但测定时间过长会影响工作效率与峰型,因此,流速以1.0ml/min为好。

#### 1.3 柱温的影响

固定甲醇浓度与流速,改变柱温,对甲、乙醛衍生物进行测定,其相关曲线如图5,6所示。

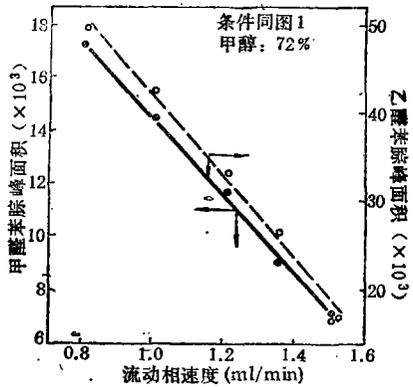


图 3 流动相速度与测定灵敏度  
Fig. 3 Flow rate and sensitivity for determination

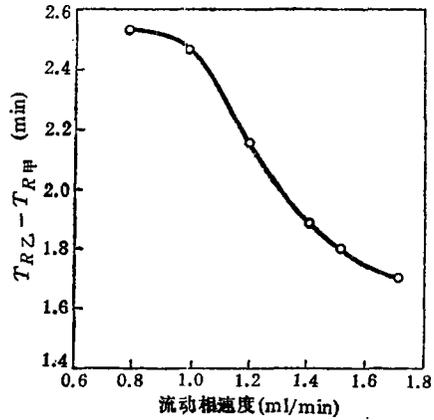


图 4 流动相速度与分离效果  
Fig. 4 Effect of flow rate on separation

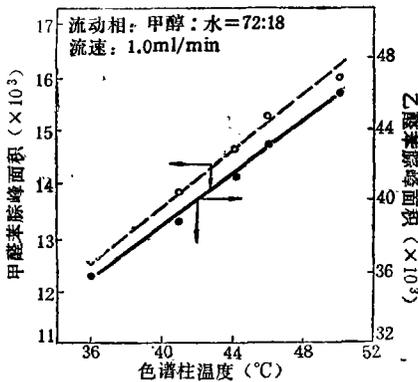


图 5 柱温与测定灵敏度  
Fig. 5 Effect of column temperature on sensitivity for determination

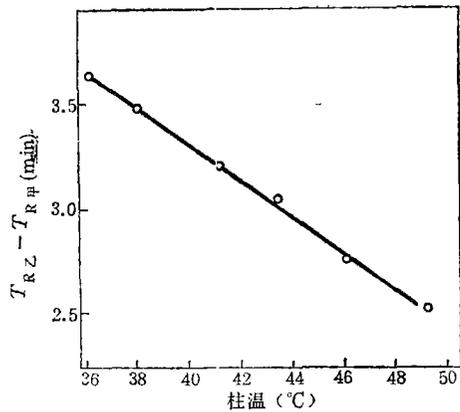


图 6 柱温与分离效果  
Fig. 6 Effect of column temperature on separation

由于提高柱温可改善传质速率，有利于提高柱性能（图5），但温度过高会影响柱子的分离性能（图6），所以，选择柱温为41℃。

2. 低碳脂肪醛标样的测定

在上述选定的条件下，用定量甲醛、乙醛、丙醛溶入定量的2,4-二硝基苯肼溶液，生成相应的苯腙，配制成标准溶液，用HPLC测定，标样分离的色谱图如图7所示。

3. PT-C<sub>18</sub>富集管的效率

大气中低脂肪醛经富集管生成衍生物，然后用乙腈洗提测定，为确定PT-C<sub>18</sub>管在吸附与解析中的效率，分别配制甲、乙、丙醛标准气，以实际采样相同的流速与时间用PT-C<sub>18</sub>采集，然后用乙腈溶剂洗脱，于相同的色谱条件下测定，得到PT-C<sub>18</sub>对低脂肪

醛的吸收率,如表1所示。证实PT-C<sub>18</sub>管对大气中低脂肪醛的有效率在95%以上。

表 1 PT-C<sub>18</sub>管对低脂肪醛的总效能  
Table 1 Efficiency of PT-C<sub>18</sub> collector for aldehydes

样 品	加 入 量 ( $\mu\text{g}$ )	测 出 量 ( $\mu\text{g}$ )	效 率 (%)
甲 醛	10	9.67	96.7
乙 醛	10	9.58	95.8
丙 醛	10	9.89	98.9

#### 4. 酸雨地区大气中低脂肪醛测定

用经处理的PT-C<sub>18</sub>富集管,按照上述采样法,于1989年10月,在重庆与贵阳进行大气环境样品的采集。各管用2ml乙腈溶剂洗提,洗提液用高压液相色谱测定。图8为重庆与贵阳地区大气中低脂肪醛衍生物的分离谱图,其大气中甲、乙、丙醛浓度见表2,3。

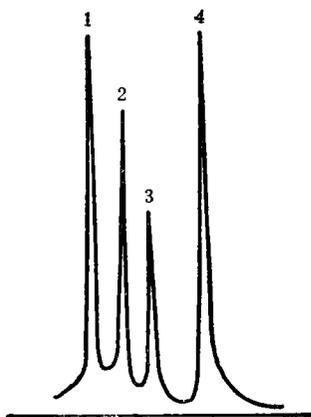


图 7 低脂肪醛衍生物的谱图

1.丙酮, 2.甲醛苯腈, 3.乙醛苯腈, 4.丙醛苯腈

Fig. 7 HPLC spectra of aldehydes  
(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)

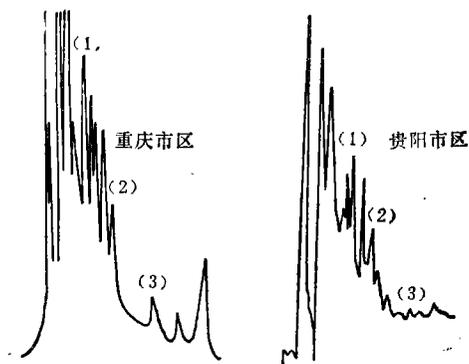


图 8 大气中低脂肪醛衍生物分离谱图

1.甲醛苯腈, 2.乙醛苯腈, 3.丙醛苯腈

Fig. 8 HPLC spectra of aldehydes  
in atmosphere

由测定数据可见,重庆地区大气中甲醛浓度为20—35ppb,乙醛浓度为9—16ppb,丙醛量极小,仅3—5ppb。贵阳地区因地处高原,空气流动好,因此,甲、乙、丙醛的浓度分别为5—12, 6—13, 2—5ppb。

酸雨地区大气中低脂肪醛浓度仅在几个至几十个ppb,而且醛类很不稳定,尤其是甲醛在室温下极易发生聚合反应。直接用色谱与液体色谱法无法使甲醛与乙醛、丙醛分离。但重庆与贵阳地区大气中低脂肪醛分离图证实,低脂肪醛在形成衍生物后,经ODS-C<sub>18</sub>柱分离效果良好,液体色谱测定的最小检测量也是有限的,只能达到几百个ppb。PT-C<sub>18</sub>富集管不但可使醛类衍生化,而且可将样品富集几百倍以上。

致谢: 易彬同志参加了部分工作,特此表示感谢。

表 2 重庆地区大气中低脂肪醛浓度数据(ppb)

Table 2 Concentration of aldehydes in air of Chongqing region

采样时间 (重庆环境监测所)	时 间	甲 醛	乙 醛	丙 醛
1989.10.15	17:00—19:15	20.4	11.7	8.0
1989.10.16	8:15—10:25	21.6	9.19	3.0
1989.10.16	14:10—16:15	22.9	11.4	3.5
1989.10.16	17:00—19:25	27.0	11.2	3.0
1989.10.19	14:37—16:37	38.3	13.1	3.5
1989.10.19	15:15—17:15	35.1	16.2	5.0

表 3 贵阳地区大气中低脂肪醛测定数据(ppb)

Table 3 Concentration of aldehydes in air of Guiyang region

采样时间与地点	时 间	甲 醛	乙 醛	丙 醛
1989.10.14	8:30—10:00	5.1	5.0	2.5
贵阳市环保所	12:30—14:00	8.1	9.0	2.5
1989.10.19	8:00—10:00	12.5	13.5	2.5
贵阳磊庄机场	12:00—13:00	10.9	7.9	5.0

## 参 考 文 献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所, 1980. 空气中有毒物质的测定方法. 人民卫生出版社, P305—306
- [2] 袁荣尧, 李金龙, 1983. 气相色谱法测定大气中 $C_1$ — $C_6$ 醛. 环境化学, 2(5): 72—76
- [3] Daniei G, Kochi F, 1982. Collection Efficiencies of Cartridges and Microimpingers for Sampling of Aldehydes in Air as 2,4-Dinitrophenylhydrazones. *Anal. Chem.*, 54: 1221
- [4] Kazuhiro K et al., 1983. Determination of Aliphatic Aldehydes in Air by Liquid Chromatography. *Anal. Chem.*, 55: 2013—2016
- [5] Kazuhiro K et al., 1979. Determination of Aliphatic and Aromatic Aldehydes in Polluted Airs as Their 2, 4-Dinitrophenyl-hydrazones by High performance Liquid Chromatography. *J. Chromatog. Sci.*, 17: 264—268

1990年8月31日收到。

## DETERMINATION OF ALDEHYDES IN ATMOSPHERE OF ACID RAIN REGION BY HPLC

Wang Yubao Lu Miaoqin Zhong Jinxian Chen Zongliang  
(Research Center for Eco-Environmental Science, Academia Sinica)

## ABSTRACT

Aldehydes ( $C_1$ — $C_3$ ) in air were derivated by 2, 4-dinitrophenylhydrazine, and collected by PT- $C_{18}$  collector, then determined by HPLC. Trace aldehydes in air of southwest acid rain region in China have been measured.