

# DNPH 衍生气相色谱 - 氢火焰离子化法分析气体中的甲醛

甲醛是结构最为简单的醛，作为有害大气污染物而被人们所知。因此，人们在研究使用各种预处理对微量甲醛进行分析的方法。

在气相色谱中最为常用的检测器是氢火焰离子化检测器 (FID)，FID 对甲醛不具有灵敏性，但可以检测经 DNPH 衍生化的甲醛。本文介绍了采用 DNPH 衍生化，通过 GC-FID 对气体中甲醛进行检测的方法。

Y. Nagao

## ■ 分析标准样品

本实验的装置构造及分析条件如表 1 所示。使用乙腈稀释大气污染物检测 (HPLC) 用的两种醛 -DNPH 混合标准液 (各 DNPH 衍生化醛 100 ng/μL) 进行稀释，制备标准样品。两种醛 -DNPH 混合标准液的色谱图如图 1 所示。其中，在 DNPH 衍生化的乙醛中存在顺 - 反式的异构体，因此，需要分离两个峰进行检测。

表 1 设备配置和分析条件

模型	: Nexis™ GC-2030AF/AOC-20i
进样模式	: 分流 (1:30)
进样量	: 1.0 μL
进样温度	: 280 °C
载气	: He
载气控制	: 线速度恒定 (35 cm/sec)
吹扫气体	: 3.0 mL/min
色谱柱	: SH-Rtx™-1 (330 m × 0.32 mm I.D., 1.00 μm)
柱温	: 240 °C (8 min) - 20 °C/min - 260 °C (2 min)
检测器	: 氢火焰离子化检测仪 (FID)
检测器温度	: 280 °C
检测器气体	: H <sub>2</sub> 32.0 mL/min, 空气 200 mL/min
补气	: He 24 mL/min

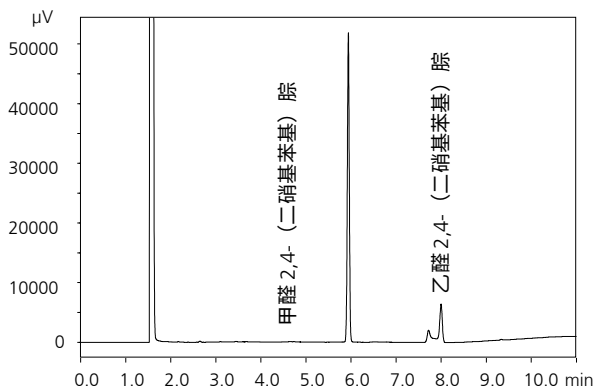


图 1 两种醛-DNPH 混合标准液 (100 ng/μL) 色谱图

对 1, 5, 10, 50, 100 ng/μL 的标准溶液进行向 5 次连续分析，绘制了标准曲线 (图 2)。R<sup>2</sup> 值为 0.9999，线性良好。另外，在所有的浓度下均观察到良好的重现性 (表 2)。其中，在本分析条件下，DNPH- 甲醛 1 ng/μL 的 S/N 为 25.4，可以计算出检测下限 (S/N=2) 约为 0.1 ng/μL。

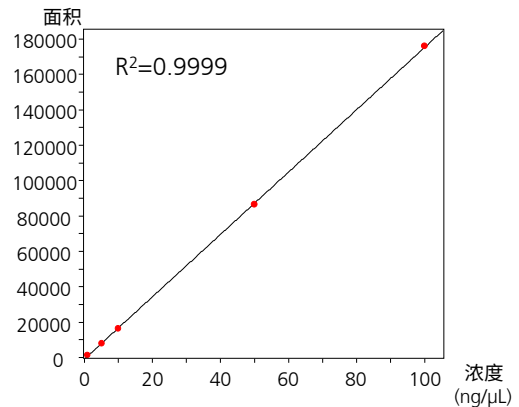


图 2 DNPH-甲醛的标准曲线

表 2 DNPH-甲醛的面积重现性 (n=5)

浓度 (ng/μL)	1	5	10	50	100
面积值	2.02	0.48	0.80	0.20	0.12
RSD(%)					

## ■ 气体中甲醛的分析流程

气体中甲醛的分析流程图如图 3 所示。使含有甲醛的气体通过装有 2,4- 二硝基肼 (2,4-DNPH) 涂层硅胶的小柱，进行泵吸，并进行捕集和衍生化。然后，使用乙腈洗脱小柱，进行 GC 分析。

## ■ 实际样品的制备和分析

在泰德拉® 采样袋中捕集约 10L 的环境空气，通过微型注射器添加甲醛水溶液，制备甲醛约为 1, 10 ppm (v/v)\* 的气体样品。

甲醛的捕集和 DNPH 衍生化使用的是 InertSep® mini AERO 系列醛捕集用小柱 (GL 科学公司生产)。图 4 所示为气体捕集和衍生化方法。臭氧洗涤塔用于去除大气中的臭氧并防止 DNPH 衍生物分解。考虑到穿透等的可能性，捕集甲醛的衍生化小柱使用了 2 连。其中，小柱捕集过程中进行了遮光。

\* 作为理想气体计算了浓度。

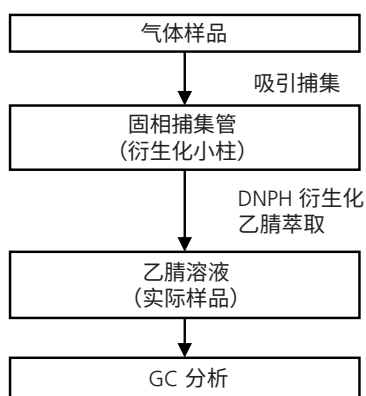


图3 气体中甲醛的分析流程图

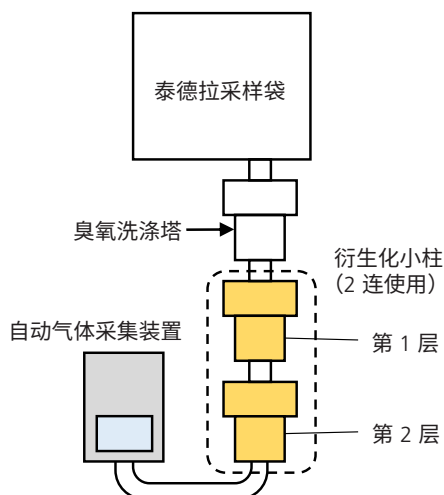


图4 气体中甲醛的捕集、衍生化简图

将衍生化小柱和离子交换小柱串联连接，缓冲输送乙腈 5 mL，洗脱实际样品（图 5）。离子交换小柱需要去除未反应的 DNPH。其中，在 GC-FTD 法中，考虑到大量的乙腈对检测器的影响，需要将乙腈转溶于乙酸乙酯（应用新闻：No.G292），但在使用 GC-FID 法时不需要进行转溶。

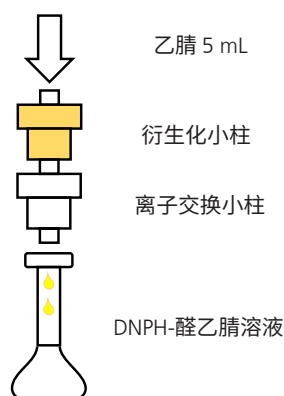


图5 洗脱 DNPH-甲醛

Nexis 是岛津制作所株式会社在日本及其他国家的商标。  
Rtx 是 Restek Corporation 在美国及其他国家的商标或注册商标。  
InertSep 是 GL 科学株式会社在日本的注册商标。  
泰德拉是美国杜邦公司或关联公司的商标或者注册商标。

根据气体浓度、小柱的塔板数准备了三种实际样品（表 3）。另外，对未吸附捕集甲醛的衍生化小柱也进行了同样的洗脱操作，作为空白溶液。

图 6 所示为各样品的色谱图，表 3 所示为 n=5 的定量结果。关于①、②的面积重现性，经过预处理的实际样品取得了理想的结果。①、②是使用不同浓度的样品，通过变更捕集量而制作的实际样品，但取得了与各气体样品浓度和捕集量具有相关性的定量结果。从③的结果可知，第一层的衍生化小柱未穿透。

另外，需要注意的是，当按照含有水分的条件捕集接近衍生化饱和量的甲醛时，衍生化生成物可能会不稳定。

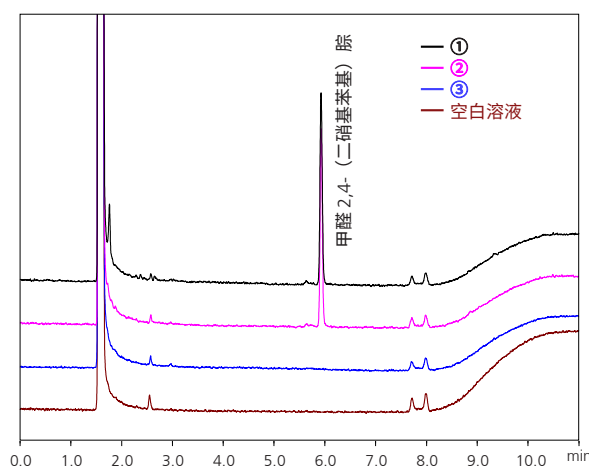


图6 实际样品（①、②、③）和空白溶液的色谱图

表 3 实际样品的详情、定量结果与重现性

No.	气体中的 甲醛浓度 ppm (v/v)	捕集量 L	小柱的 塔板数	定量值 ng/ $\mu$ L (n=5 的 平均值)	面积 重现性 RSD (%)
①	1	约 10	1	2.96	0.60
②	10	1	1	3.02	0.97
③	10	1	2	-	-

## 总结

对有害大气污染物甲醛进行 DNPH 衍生化处理，使用 GC-FID 法进行了分析。

观察到使用 DNPH- 醛标准样品，在 1~100 ng/ $\mu$ L 的浓度范围内可以绘制高线性的标准曲线，具有理想的重现性。另外，实际样品准备了约 1,10 ppm (v/v) 的大气中甲醛，进行 DNPH 衍生化处理和定量分析后，观察到理想的重现性。

DNPH 衍生化甲醛分析常用的方法是 HPLC、GC-FTD、GC-MS，而使用 GC-FID 也可以进行分析。但是，GC-FID 与 GC-FTD、GC-MS 相比，检测灵敏度较低，需要根据检测对象的浓度范围选择合适的检测装置。

岛津应用云

