

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□ —201□

环境空气和废气 醛酮类化合物的测定

高效液相色谱法

Determination of Aldehyde and Ketone Compounds in Ambient Air and Exhaust

Gas by High Performance Liquid Chromatography

(征求意见稿)

201□ — □□-□□ 发 布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	III
1 适用范围.....	1
2 术语和定义.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰及消除.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品.....	3
8 分析步骤.....	4
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	6
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	7
附录 A（规范性附录）方法的检出限和测定下限.....	8
附录 B（规范性附录）方法的精密度.....	9
附录 C（规范性附录）方法的准确度.....	10

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范空气和废气中醛酮类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和废气中醛酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准首次发布。

本标准的附录 A~附录 C 为规范性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中国环境监测总站、江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：四川省环境监测中心站、重庆市环境监测中心、河南省环境监测中心、南京市环境监测中心站、沈阳市环境监测中心站、天津市环境监测中心、浙江省环境监测中心。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气和废气 醛酮类化合物的测定 高效液相色谱法

警告：本方法所使用的部分化学药品对人体健康有害，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服。所有药品均应完全密封独立存放，并放置于低温阴凉处，以免外漏污染。

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和废气中醛酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准适用于环境空气和废气中醛酮类化合物的测定，具体组分包括：甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、巴豆醛、甲基丙烯醛、2-丁酮、正丁醛、苯甲醛、戊醛、间甲基苯甲醛、己醛。13种醛酮的检出量为0.030~0.085 μg 。当采样体积为0.05 m³时，本方法的检出限为0.60~1.70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为2.40~6.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录A。

其他醛酮类化合物经适用性验证也可采用本标准进行分析。

2 术语和定义

2.1 DNPH

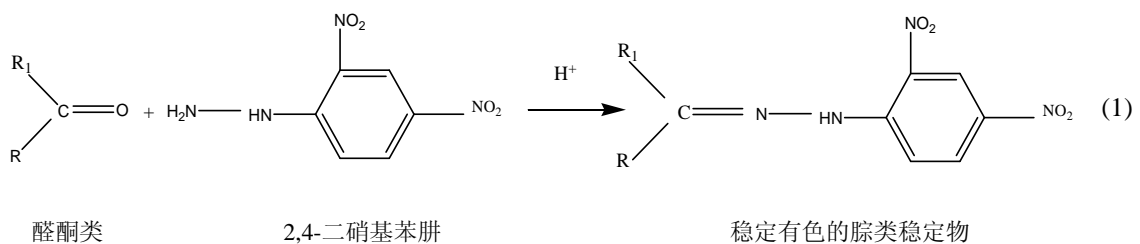
2,4-二硝基苯肼

2.2 采样管的空白值

在没有采样的情况下，采样管内醛酮类化合物的空白值，本标准有对该值的要求。

3 方法原理

使用填充了涂渍DNPH硅胶的填充柱采样管采集一定体积的空气样品，样品中的醛酮类化合物在强酸作为催化剂的条件下，与涂渍于硅胶上的DNPH反应，按照式(1)反应生成稳定有颜色的腙类衍生物，经乙腈洗脱后，使用高效液相色谱仪的紫外或二极管阵列检测器检测，保留时间定性，峰面积（峰高）定量。



R 和 R₁ 是烷基或芳香基团（酮）或是氢原子（醛）。

4 干扰及消除

4.1空气中臭氧浓度高时，会降低甲醛的采样效率，可在小柱前串联臭氧去除柱（5.7），消除干扰。

4.2甲醛和丙酮是实验室常用试剂，易污染采样管和相关试剂。应做好DNPH采样管（5.6）空白试验和相关试剂空白试验（5.1~5.2）的工作。确保每批采样管的空白值应满足以下要求：甲醛小于0.15 μg /管；乙醛小于0.10 μg /管；丙酮小于0.30 μg /管；其他物质小于0.10 μg /管。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的农残级试剂和蒸馏水。

5.1 乙腈

农残级，配制标准样品用。甲醛的浓度应小于1.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。避光保存。

5.2 空白试剂水

去离子水，空白水需通过检验方能使用。空白水应是每日新鲜配制。

5.3 标准储备溶液

醛酮胺类混标。避光保存，开封后放于保护瓶中保存，可保存2个月。标准储备液具体浓度值（以醛酮计，假设衍生化效率为100%）见表1。

5.4 液相色谱分析用标准中间溶液

精确移取1.0mL标准储备液（5.3）至10mL容量瓶中，用乙腈（5.1）定容配制到一定浓度。具体浓度见表1。

5.5 液相色谱分析用标准工作溶液

根据仪器的灵敏度和线性要求，取适量混标中间液（5.4）用乙腈（5.1）配制几种浓度的混合标准溶液。具体浓度值见表1。

表 1 标准储备液、中间溶液和工作溶液浓度值

醛酮类化合物	标准储备液 浓度 (mg/L)	标准中间溶液 浓度 (mg/L)	标准工作溶液浓度点 (mg/L)
甲醛	30.06	3.006	0.000、0.150、0.300、0.601、1.50、3.00
乙醛	29.59	2.959	0.000、0.148、0.296、0.592、1.48、2.96
丙烯醛、丙酮	60.38	6.038	0.000、0.302、0.604、1.21、3.03、4.84、6.04
丙醛	30.18	3.018	0.000、0.151、0.302、0.604、1.51、3.02
巴豆醛	30.85	3.085	0.000、0.154、0.309、0.617、1.54、3.08
甲基丙烯醛	30.06	3.006	0.000、0.150、0.300、0.601、1.50、3.01
2-丁酮	32.77	3.277	0.000、0.164、0.328、0.655、1.64、3.28
正丁醛	29.77	2.977	0.000、0.149、0.298、0.595、1.49、2.98
苯甲醛	30.02	3.002	0.000、0.150、0.300、0.600、1.50、3.00
戊醛	29.67	2.967	0.000、0.148、0.297、0.593、1.48、2.97
间甲基苯甲醛	29.82	2.982	0.000、0.149、0.298、0.596、1.49、2.98
己醛	29.95	2.995	0.000、0.150、0.300、0.599、1.50、2.99

5.6 DNPH 采样管

已填充了涂渍DNPH 硅胶的采样管。采样管应避光保存。

5.7 臭氧去除柱

填充粒状碘化钾，当含臭氧的空气通过该装置时，碘离子被氧化成碘，同时消耗其中的臭氧。

5.8 滤膜

0.45 μ m有机滤膜。

6 仪器和设备

6.1 高效液相色谱仪HPLC：具有紫外或二极管阵列检测器；等效C18 反相高效液相色谱柱。

6.2 固相萃取装置及其附件

6.3 容量瓶：5mL

6.4 其他实验室常用仪器。

7 样品

7.1 样品的采集

7.1.1 样品采集系统一般由恒流气体采样器、采样导管、DNPH 采样管等组成。示意图见图1。

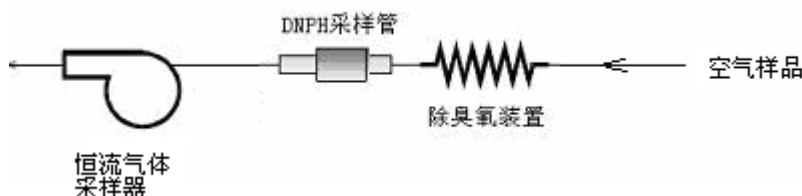


图1 采用DNPH采样管的采样系统组成示意图

7.1.2 恒流气体采样器的流量在50mL/min-1000mL/min 范围内可调，流量稳定。当采样系统中装上填充柱采样管、调节气体流速，并使用一级流量计（如一级皂膜流量计）校准流量时，流量应满足前后两次误差小于5%的要求。

7.1.3 采样导管应使用经处理的不锈钢管、聚四氟乙烯管或硅橡胶管。

7.1.4 应保证整个样品采集系统的气密性，不得漏气。

7.1.5 在使用填充柱采样管采集醛酮组分时，采样流量 0.8L/min~1.0L/min，采气体积 5~50L。

7.1.6 如果环境温度在0℃以下，应在采样管前串联一段不锈钢加热管（30-60cm），加热温度50-60℃。

7.1.7 记录采样日期、采样流速、采样管编号、仪器编号、采样时温度、压力、湿度，并记录采样起始和结束时间、采样点位等。

7.2 样品的运输和保存

采样管应使用密封帽将两端管口封闭，并用锡纸或铝箔将采样管包严，低温（<4℃）保存与运输。如果不能及时分析，应保存于低温（<4℃）下，时间不超过30d。

7.3 试样的制备

7.3.1 将采样管放于固相萃取装置上进行样品洗脱，洗脱液的流向应与采样时气流方向相反。

7.3.2 准确加入5mL 乙腈反向洗脱采样管，让乙腈自然流过采样管，将洗脱液收集于5mL 容量瓶中，并用0.45μm 滤膜对洗脱液过滤。

7.3.3 用乙腈定容至5mL容量瓶标线，转移至2mL棕色样品瓶中，待测。如不能及时分析，洗脱液可在4℃条件下避光保存30d。

8 分析步骤

不同型号液相色谱仪的最佳工作条件不同，应按照仪器使用说明书进行操作。本标准给出了仪器参考条件。

8.1 液相色谱参考条件

8.1.1 色谱柱：等效C₁₈ 反相高效液相色谱柱；

8.1.2 流动相：乙腈(A)/水(B)；

8.1.3 洗脱：梯度洗脱，60%A保持20min，20-30min内A从60%线性增至100%，30-32min内A再减至60%，并保持8min；

8.1.4 检测器：紫外检测器360nm，或二极管阵列；

8.1.5 流速：1.0 mL/min；

8.1.6 进样量：20 μL。

8.2 校准曲线的绘制

8.2.1 精确移取梯度体积的醛酮胺类标准中间溶液（5.4）于10mL容量瓶中，用乙腈定容，配成标准系列溶液，浓度点见表1 (此浓度系列为参考浓度)。

8.2.2 每一浓度（至少5个浓度梯度）平行分析三次，以目标组分的浓度为横坐标，以扣除空白响应后的峰面积（或峰高）的平均值为纵坐标，绘制校准曲线。线性相关系数至少应达到0.995。十三种醛酮胺标样的标准色谱图详见图2。

8.3 测定

将样品按照绘制校准曲线的操作步骤和相同的分析条件进行分析。根据标准色谱图各组分的保留时间确定被测样品中的组分数目及组分名称。若使用二极管阵列检测器检测器，还可用光谱图特征峰来辅助定性。

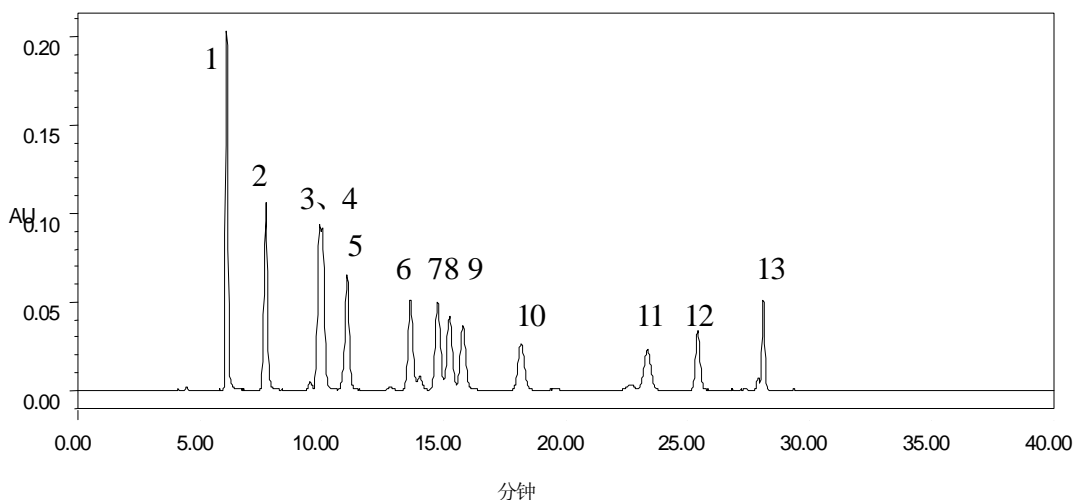


图 2 十三种醛酮标样的标准色谱图

1: 甲醛 (1.50mg/L) , 2: 乙醛 (1.48mg/L) , 3、4: 丙烯醛、丙酮 (3.03mg/L) , 5: 丙醛 (1.51mg/L) , 6: 巴豆醛 (1.54mg/L) , 7: 甲基丙烯醛 (1.50mg/L) , 8: 丁酮 (1.64mg/L) , 9: 正丁醛 (1.49mg/L) , 10: 苯甲醛 (1.50mg/L) , 11: 戊醛 (1.48mg/L) , 12: 间甲基苯甲醛 (1.49mg/L) , 13: 己醛 (1.50mg/L)

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

根据标准曲线计算出样品中各组分的浓度。再根据公式 (2) 计算出空气中所含各组分的浓度。

$$C_m = \frac{m_F - m_B}{V} \times 1000 \quad (2)$$

式中: C_m ——分析样品的浓度, mg/m^3 ;

m_F ——采样管所采集到的醛酮组分的质量, mg ;

m_B ——空白管中醛酮组分的质量, mg ;

V ——采样体积, L 。

若要将浓度换算成标准状态下的浓度, 则公式 (2) 变为公式 (3) :

$$C_C = C_m \times \frac{p_0}{p} \times \frac{T + T_0}{T_0} \quad (3)$$

式中: C_C ——标准状态下分析样品的浓度, mg/m^3 ;

p_0 ——标准状态下的大气压, 101.3kPa ;

p ——采样现场的大气压，kPa；

T_0 ——标准状态下的温度，273K；

T ——采样现场的温度（ t ，℃）与标准状态的绝对温度之和，（ $t+273$ ）K。

9.2 结果表示

结果以三位有效数字表示，单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

七家实验室分别对6个目标化合物浓度为0.10 mg/L、0.60 mg/L和1.20 mg/L的标准样品进行测定。

实验室内相对标准偏差范围分别为：0.0~14.3%；

实验室间相对标准偏差范围分别为：2.1~13.7%；

重复性限范围分别为：0.01~0.08 mg/L；

再现性限范围分别为：0.03~0.74 mg/L。

详见附录B。

10.2 准确度

于空白采样管中加入0.50 μg 、3.00 μg 和6.00 μg 的醛酮胺类标准样品，按照样品分析步骤进行测定，计算方法准确度。7家实验室的平均回收率范围为：98.6%~101%。详见附录C。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白样品

由于每支DNPH采样管的空白值都是未知的，所以在计算中选用空白值的平均值。每一批管至少抽取10%进行空白值检验，以确定其平均空白值。

11.2 采样流量控制

采样期间应不时地观察采样器流量是否稳定。如果采样结束时的流量与开始时流量相差超过15%，此次样品应作“可疑”标记。

11.3 采样量控制

醛酮采样总量应小于采样管DNPH含量（2mg DNPH/小柱）的75%。

11.4 校准

每天选用分析物浓度不小于 150ng/ml (醛酮组分浓度) 校正时, HPLC 的进样重复性应在±10% 以内, 当选用分析物浓度不大于 150ng/ml 校正时, HPLC 的进样重复性可达到 25%。每天保留时间的精度都应保证在±7% 以内。

12 废物处理

醛酮类化合物属于有毒、有害有机物, 实验过程中所有使用过的标准物质和有机溶剂废液应妥善处理。

附录 A

(规范性附录)

方法的检出限和测定下限

表A.1给出了本方法中目标化合物的检出限和测定下限, 采样体积以0.05m³计。

表A.1 方法的检出限和测定下限

序号	化合物名称	英文名称	CAS号	检出浓度 (mg/L)	检出限 (µg/m ³)	测定下限 (µg/m ³)
1	甲醛	formaldehyde	50-00-0	0.017	1.70	6.80
2	乙醛	acetaldehyde	75-07-0	0.008	0.80	3.20
3	丙烯醛、丙酮	acrolein\ acetone	107-02-8\67-64-1	0.013	1.30	5.20
4	丙醛	propionaldehyde	123-38-6	0.007	0.70	2.80
5	巴豆醛	crotonaldehyde	123-73-9	0.008	0.80	3.20
6	甲基丙烯醛	methacrolein	78-85-3	0.006	0.60	2.40
7	2-丁酮	2-butanone	78-93-3	0.009	0.90	3.60
8	正丁醛	butyraldehyde	123-72-8	0.007	0.70	2.80
9	苯甲醛	benzaldehyde	100-52-7	0.014	1.40	5.60
10	戊醛	valeraldehyde	110-62-3	0.009	0.90	3.60
11	间甲基苯甲醛	m-tolualdehyde	620-23-5	0.007	0.70	2.80
12	己醛	n-hexaldehyde	66-25-1	0.013	1.30	5.20

附录 B

(规范性附录)

方法的精密度

表 B.1 给出了方法的重复性、再现性等精密度指标。

表 B.1 方法的精密度

化合物名称	精密度统计结果					
	加标水平	总均值 (mg/L)	实验室内相对标准差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r(mg/L)	再现性限 R(mg/L)
甲醛	1	0.103	0.0-5.8	12.9	0.01	0.04
	2	0.594	0.1-2.8	2.5	0.03	0.05
	3	1.18	0.0-2.1	3.2	0.05	0.11
乙醛	1	0.102	0.7-6.9	13.5	0.01	0.04
	2	0.590	0.2-3.5	1.9	0.03	0.04
	3	1.19	0.0-2.8	1.8	0.05	0.08
丙烯醛、丙酮	1	0.216	0.3-6.1	15.1	0.02	0.09
	2	1.272	0.3-2.8	13.3	0.07	0.48
	3	2.52	0.2-1.8	10.3	0.08	0.73
丙醛	1	0.106	0.6-7.2	12.2	0.01	0.04
	2	0.634	0.2-3.1	12.3	0.04	0.22
	3	1.26	0.0-1.8	10.2	0.05	0.36
巴豆醛	1	0.103	1.2-5.8	10.2	0.01	0.03
	2	0.602	0.3-2.9	5.1	0.04	0.09
	3	1.17	0.5-2.4	7.1	0.05	0.24
甲基丙烯醛	1	0.101	1.2-7.0	10.8	0.01	0.03
	2	0.607	0.5-2.8	3.8	0.03	0.07
	3	1.19	0.5-2.0	5.1	0.05	0.17
丁酮	1	0.105	0.9-8.7	9.7	0.01	0.03
	2	0.629	0.8-3.3	4.3	0.04	0.08
	3	1.21	0.4-1.7	6.1	0.04	0.21
正丁醛	1	0.102	1.3-14.3	11.2	0.02	0.04
	2	0.608	0.4-3.0	3.9	0.04	0.08
	3	1.19	0.4-3.2	6.3	0.06	0.22
苯甲醛	1	0.100	1.5-8.1	16.6	0.01	0.05
	2	0.546	0.2-3.6	13.4	0.04	0.21
	3	1.09	0.3-4.2	17.0	0.06	0.52
戊醛	1	0.101	0.4-8.8	14.4	0.01	0.04
	2	0.559	0.1-6.3	9.3	0.05	0.15
	3	1.12	0.4-6.1	11.4	0.08	0.36

间甲基苯 甲醛	1	0.098	0.5-6.9	17.0	0.01	0.05
	2	0.547	0.4-4.3	12.9	0.04	0.20
	3	1.09	0.4-2.7	16.8	0.05	0.51
己醛	1	0.097	1.2-8.7	13.1	0.01	0.04
	2	0.564	0.3-3.5	7.9	0.04	0.13
	3	1.12	0.0-1.8	11.9	0.04	0.37

附录 C

(规范性附录)

方法的准确度

表 C.1 给出了方法的准确度指标。

表 C.1 方法的准确度

化合物名称	标准物质浓度范围 (μg)	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p^-	$\overline{p\%} \pm 2S_p^-$
甲醛	0.50-6.0	1	100	2.0	100 \pm 4.0
		2	98.9	1.9	98.9 \pm 3.8
		3	99.2	1.7	99.2 \pm 3.3
乙醛	0.50-6.0	1	99.9	2.3	99.9 \pm 4.6
		2	99.4	2.3	99.4 \pm 4.6
		3	99.9	1.5	99.9 \pm 3.0
丙烯醛、丙酮	1.00-12.0	1	98.8	2.3	98.8 \pm 4.7
		2	96.2	0.5	96.2 \pm 1.1
		3	98.0	2.5	98.0 \pm 5.1
丙醛	0.50-6.0	1	98.6	4.0	98.6 \pm 7.9
		2	101	2.2	101 \pm 4.4
		3	99.9	1.6	99.9 \pm 3.1
巴豆醛	0.50-6.0	1	98.6	5.7	98.6 \pm 11.5
		2	100	2.0	100 \pm 4.1
		3	99.9	1.5	99.9 \pm 3.1
甲基丙烯醛	0.50-6.0	1	100	5.8	100 \pm 11.5
		2	100	1.8	100 \pm 3.6
		3	100	1.6	100 \pm 3.1
丁酮	0.50-6.0	1	101	5.3	101 \pm 10.5
		2	99.6	1.4	99.6 \pm 2.8
		3	100	1.5	100 \pm 3.0
正丁醛	0.50-6.0	1	101	5.0	101 \pm 10.0
		2	100	1.4	100 \pm 2.8
		3	100	1.4	100 \pm 2.8

苯甲醛	0.50-6.0	1	98.6	4.6	98.6±9.2
		2	99.7	2.1	99.7±4.3
		3	99.7	1.6	99.7±3.2
戊醛	0.50-6.0	1	101	5.5	101±11.0
		2	99.2	1.7	99.2±3.5
		3	100	1.4	100±1.4
间甲基苯甲 醛	0.50-6.0	1	99.1	4.6	99.1±4.6
		2	100	1.9	100±3.7
		3	100	1.2	100±2.5
乙醛	0.50-6.0	1	100	5.8	100±11.5
		2	101	2.0	101±4.1
		3	99.9	1.6	99.6±3.2