

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

固定污染源废气 醛、酮类化合物 的测定 溶液吸收-高效液相色谱法

**Stationary emissions—Determination of carbonyl compounds —Solution
absorbing- High performance liquid chromatography**

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

生 态 环 境 部 发 布

目 次

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	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.....	5
10 精密度和准确度.....	7
11 质量保证和质量控制.....	7
12 废物处理.....	8
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	9
附录 B（资料性附录）方法精密度和准确度.....	10
附录 C（资料性附录）醛、酮类腈衍生物的三元体系分离参考色谱图.....	12

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》，保护生态环境，保障人体健康，规范固定污染源废气中醛、酮类化合物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中醛、酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B和附录C为资料性附录。

本标准首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心。

本标准验证单位：辽宁省生态环境监测中心、天津市生态环境监测中心、辽宁省大连生态环境监测中心、鞍山市环境监测中心站、抚顺市环境监测中心站、沈阳市生态环境事务服务与行政执法中心。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定

溶液吸收-高效液相色谱法

警告：实验中使用的酸和有机试剂等具有强烈的腐蚀性、刺激性和毒性，试剂配制过程和样品前处理过程应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道及接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源废气中醛、酮类化合物的高效液相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、2-丁酮、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、己醛共 12 种醛、酮类化合物的测定。

当采集有组织排放废气 20 L（标准状态下干采样体积）时，方法的检出限为 0.007 mg/m³~0.015 mg/m³，测定下限为 0.028 mg/m³~0.060 mg/m³。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

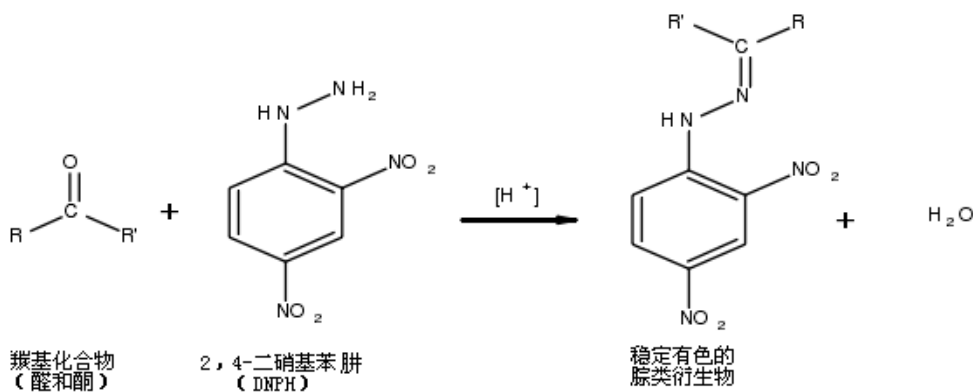
HJ/T 373 固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范（试行）

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

固定污染源有组织排放废气中的醛、酮类化合物在酸性介质中与吸收液中的 2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应，生成稳定的 2,4-二硝基苯腙类衍生物，用二氯甲烷萃取、浓缩后，经高效液相色谱分离，紫外或二极管阵列检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

化学反应式如下：



4 干扰和消除

具有相同保留时间且在 360 nm 处有特征吸收的有机化合物也会干扰测定，可以通过更换高效液相色谱柱或改变流动相等方式改善分离条件消除干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准分析纯试剂，实验用水为新制备的超纯水。

- 5.1 乙腈 (CH_3CN)：高效液相色谱纯。
- 5.2 二氯甲烷 (CH_2Cl_2)：高效液相色谱纯。
- 5.3 正己烷 (C_6H_{14})：高效液相色谱纯。
- 5.4 盐酸 (HCl)： $\rho=1.19\text{ g/ml}$ ，优级纯。
- 5.5 2,4-二硝基苯肼(DNPH)： $w \geq 98\%$ 。
- 5.6 丙烯醛 ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$)： $w \geq 98.0\%$ 。
- 5.7 丁烯醛 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$)： $w \geq 98.0\%$ 。
- 5.8 无水硫酸钠 (Na_2SO_4)：在 450 °C 下灼烧 4 h，冷却，于磨口玻璃瓶中密封保存。
- 5.9 醛、酮类-DNPH 衍生物标准贮备液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ （以醛、酮类化合物计）。

直接购买市售有证的醛-DNPH 和酮类-DNPH 衍生物标准溶液，溶剂为乙腈，质量浓度以醛、酮类化合物计。参考标准溶液证书进行保存，开封后于 4 °C 以下密闭、避光冷藏，可保存 2 个月。

- 5.10 醛、酮类-DNPH 衍生物标准使用液： $\rho=10.0\text{ }\mu\text{g/ml}$ （以醛、酮类化合物计）。

移取 1.00 ml 醛、酮类-DNPH 衍生物标准贮备液 (5.9) 于 10 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 稀释至标线，混匀。于 4 °C 以下密闭、避光冷藏，可保存 2 个月。

- 5.11 醛、酮类标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

直接购买市售有证的醛、酮类标准溶液，溶剂为乙腈。参考标准溶液证书进行保存，开封后于 4 °C 以下密闭、避光冷藏，可保存两周。

- 5.12 醛、酮类标准使用溶液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

移取 1.00 ml 标准贮备液(5.11)于 10 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 稀释定容。于 4 °C 以下密闭、避光冷藏，可保存两周。

- 5.13 丙烯醛标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

称取丙烯醛 (5.6) 0.10 g，准确到 1 mg，于 100 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 溶解并稀释至标线，混匀。于 4 °C 以下密闭、避光冷藏，可保存 1 个月。

- 5.14 丁烯醛标准贮备液： $\rho=1000\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

称取丁烯醛 (5.7) 0.10 g，准确到 1 mg，于 100 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 溶解并稀释至标线，混匀。于 4 °C 以下密闭、避光冷藏，可保存 1 个月。

- 5.15 丙烯醛和丁烯醛标准使用液： $\rho=100\text{ }\mu\text{g/ml}$ 。

分别移取 1.00 ml 丙烯醛标准贮备液 (5.13)、丁烯醛标准贮备液 (5.14) 于 10 ml 容量瓶中，用乙腈 (5.1) 稀释至标线，混匀。于 4 °C 以下密闭、避光冷藏，可保存 1 个月。

5.16 DNPH 饱和吸收液

称取 2,4-二硝基苯肼 (5.5) 4.0 g 于棕色试剂瓶中, 加入 180 ml 盐酸 (5.4), 再加入 820 ml 水, 超声 30 min。形成饱和溶液, 过滤。

将过滤后的 DNPH 饱和溶液转移至 2 L 分液漏斗中, 加入大约 60 ml 的二氯甲烷 (5.2), 萃取 3 min (开始萃取时注意放气), 静置, 待分层后, 弃去下层有机相, 重复萃取一次。最后用 60 ml 正己烷 (5.3) 萃取, 当有机相与 2,4-二硝基苯肼溶液分层后, 将下层的 2,4-二硝基苯肼溶液转移至经乙腈冲洗并干燥的棕色试剂瓶中, 密封, 于装有活性炭的干燥器内保存。

注: 每批 DNPH 试剂应在采样前 48 h 内准备和纯化。

5.17 氮气, 纯度 $\geq 99.999\%$ 。

5.18 滤膜: 0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜。

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和梯度洗脱功能。

6.2 色谱柱: C_{18} 柱, 4.60 mm \times 250 mm \times 5.0 μm , 填料为十八烷基硅烷键合硅胶 (ODS) 的反相色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

6.3 烟气采样器: 具有抗负压功能。采样流量 0.1 L/min \sim 2.0 L/min, 采样管为硬质玻璃或氟树脂材质, 应具备加热和保温功能, 加热温度 $\geq 120^\circ\text{C}$ 。

6.4 连接管: 聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

6.5 棕色气泡吸收瓶: 75 ml。

6.6 浓缩装置: 旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、浓缩仪等性能相当的设备。

6.7 分液漏斗: 2 L 和 250 ml, 玻璃活塞不涂润滑油或聚四氟活塞。

6.8 棕色试剂瓶: 1 L 和 4 L。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 固定污染源废气样品

固定污染源废气的布点、采样及参数测定应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中的相关规定。

串联三支各装有 50 ml DNPH 饱和吸收液 (5.16) 的棕色气泡式吸收瓶 (6.5), 与烟气采样器 (6.3) 连接, 按照气态污染物采集方法, 以 0.2 L/min \sim 0.5 L/min 的流量, 连续采样 1 h, 或在 1 h 内以等时间间隔采集 3 个 \sim 4 个样品, 采样期间流量波动应 $\leq \pm 10\%$ 。可根据样品浓度, 适当延长或缩短采样时间。采样过程中, 应保持采样管保温夹套温度不低于 120 $^\circ\text{C}$, 以避免采集气体中的水汽于吸收瓶之前凝结。

采样结束后, 切断采样泵和吸收瓶之间的管路, 抽出采样管, 取下吸收瓶, 用密封帽密封、避光保存。

7.1.2 运输空白

将同批采样的三支装有 50 ml DNPH 饱和吸收液 (5.16) 的棕色气泡吸收瓶 (6.5) 带到采样现场但不进行样品采集, 随样品一同运回实验室, 作为运输空白样品。

7.2 样品保存

样品应于 4 °C 以下密封避光冷藏, 样品采集后 3 日之内完成试样制备, 制备好的试样在 3 日内完成分析。

7.3 试样的制备

将吸收瓶和样品瓶中的样品转移至 250 ml 分液漏斗 (6.7) 中, 并用少量二氯甲烷 (5.2) 清洗各吸收瓶和样品瓶 2 次, 第 3 次分别用水和二氯甲烷清洗, 清洗液一并转移至分液漏斗, 加入 10 ml 二氯甲烷, 振摇 3 min, 静置分层, 收集下层有机相于 150 ml 三角瓶中。再加入用 10 ml 二氯甲烷 (5.2) 重复萃取 2 次, 合并有机相, 加入无水硫酸钠 (5.8) 至硫酸钠颗粒可自由流动。放置 30 min, 脱水干燥。

将样品提取液转移至浓缩装置 (6.6) 中, 于 45 °C 以下浓缩至 1 ml 左右, 加入 2 ml 乙腈 (5.1), 充分混合后继续浓缩, 将溶剂转换为乙腈, 定容至 10.0 ml, 经滤膜 (5.18) 过滤至样品瓶中待分析。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 运输空白试样

运输空白 (7.1.2) 按照试样的制备 (7.3) 制备运输空白试样。

7.4.2 实验室空白试样

同批采样的吸收液按照试样的制备 (7.3) 制备实验室空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

柱温箱温度: 30 °C; 进样体积: 10 µl; 紫外检测器波长: 360 nm。

梯度洗脱程序: 流动相 A: 乙腈; 流动相 B: 水。

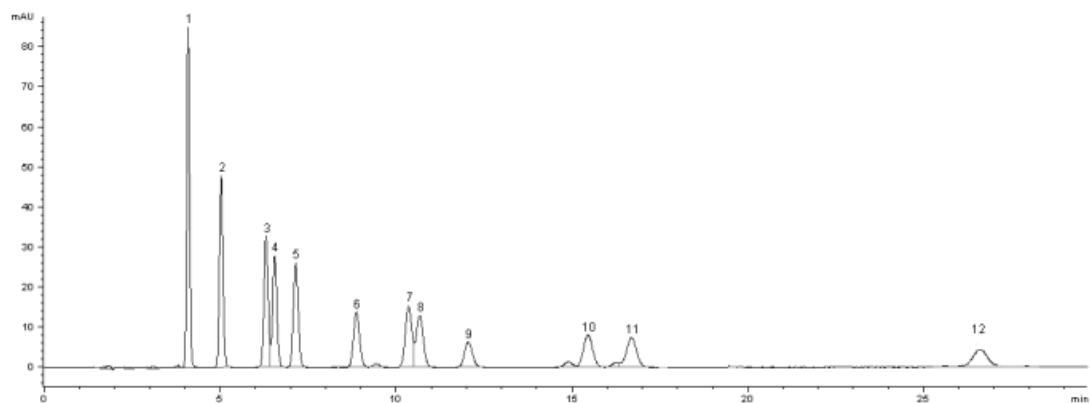
表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相流速 (ml/min)	A (%)	B (%)
0	1.0	65	35
6	1.0	60	40
30	1.0	60	40

注: 使用三元体系可有效改善色谱峰峰型, 提高灵敏度, 并缩短分析时间。详见附录 C。

8.2 校准

取一定量醛、酮类-DNPH 衍生物标准使用液（5.10）于乙腈中，用乙腈（5.1）稀释，配制浓度分别为 0.10 $\mu\text{g/ml}$ 、0.20 $\mu\text{g/ml}$ 、0.50 $\mu\text{g/ml}$ 、1.00 $\mu\text{g/ml}$ 、2.00 $\mu\text{g/ml}$ 和 4.00 $\mu\text{g/ml}$ 的标准系列溶液。由低浓度至高浓度注入高效液相色谱仪，按仪器参考条件（8.1）进行测定，得到不同浓度目标化合物的色谱图，记录保留时间和峰面积。以醛、酮腙类化合物浓度为横坐标，对应化合物的峰面积为纵坐标建立标准曲线。醛、酮腙的标准色谱图见图 1。



1—甲醛-DNPH；2—乙醛-DNPH；3—丙烯醛-DNPH；4—丙酮-DNPH；5—丙醛-DNPH；6—丁烯醛-DNPH；7—2-丁酮-DNPH；8—丁醛-DNPH；9—苯甲醛-DNPH；10—异戊醛-DNPH；11—正戊醛-DNPH；12—正己醛-DNPH。

图 1 醛、酮腙的标准色谱图

8.3 试样测定

按照与标准曲线建立相同的仪器参考条件进行试样的测定，记录目标化合物的峰面积和保留时间。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器条件进行运输空白试样（7.4.1）和实验室空白试样（7.4.2）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

9.1.1 根据保留时间、样品的紫外光谱和标准溶液的紫外谱图比较进行定性。

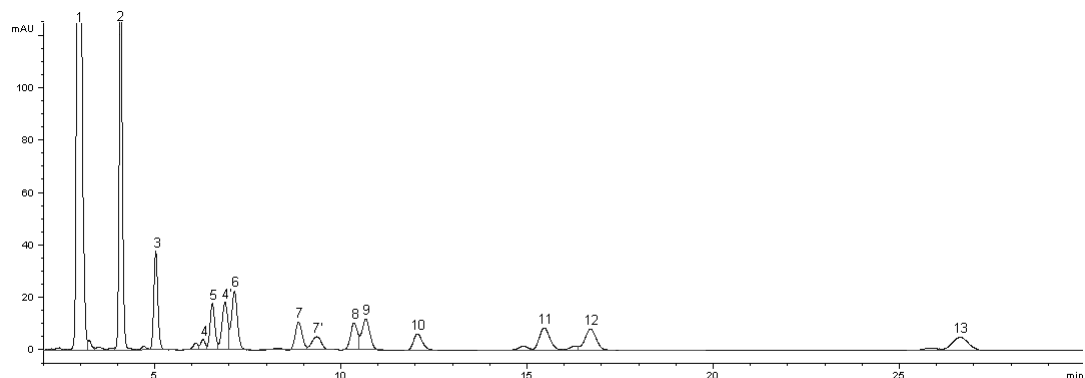
注：丙烯醛和丁烯醛在 DNPH 饱和吸收液（5.16）中衍生化生成相应的腙及其聚合物，在色谱柱上分别为双峰，需使用丙烯醛和丁烯醛标准使用液制备丙烯醛和丁烯醛腙及其聚合物进行定性。

9.1.2 丙烯醛和丁烯醛定性

在 250 ml 分液漏斗中，加入 150.0 ml DNPH 饱和吸收液（5.16），再加入 100 μl 丙烯醛和丁烯醛标准使用液（5.15），按照试样的制备（7.3）相同的操作步骤进行试样制备。按仪

器参考条件（8.1）进行分析，记录丙烯醛脞聚合物和丁烯醛脞聚合物的保留时间，用于定性。

丙烯醛脞及其聚合物和丁烯醛脞及其聚合物的色谱图见图 2。



1—DNPH；2—甲醛-DNPH；3—乙醛-DNPH；4—丙烯醛-DNPH；5—丙酮-DNPH；4'—丙烯醛-DNPH 聚合物；6—丙醛-DNPH；7—丁烯醛-DNPH；7'—丁烯醛-DNPH 聚合物；8—2-丁酮-DNPH；9—丁醛-DNPH；10—苯甲醛-DNPH；11—异戊醛-DNPH；12—正戊醛-DNPH；13—正己醛-DNPH。

图 2 醛、酮类标准溶液成脞反应后的标准色谱图

9.2 定量分析

根据化合物的峰面积，采用外标法定量。丙烯醛和丁烯醛以其脞及脞聚合物双峰面积之和进行定量。

9.3 结果计算

按公式（1）计算样品中醛、酮类化合物的质量浓度。

$$\rho = \frac{(\rho_i - \bar{\rho}_0) \times V \times D}{V_{nd}} \quad (1)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的质量浓度， mg/m^3 ；

ρ_i ——从标准曲线得到试样中目标化合物的质量浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

$\bar{\rho}_0$ ——从标准曲线得到 2 个实验室空白中目标化合物质量浓度的平均值， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ；

V ——试样的浓缩定容体积， ml ；

D ——稀释倍数；

V_{nd} ——标准状态下干烟气采样体积， L 。

9.4 结果表示

测定结果的小数点后保留位数与检出限一致，且最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

6家实验室分别对醛、酮类化合物空白加标量为2.0 μg、5.0 μg和20.0 μg（相当于废气浓度0.100 mg/m³、0.250 mg/m³和1.00 mg/m³）的吸收液进行6次重复测定：

实验室内相对标准偏差分别为：3.4%~9.8%，2.6%~6.7%和0.8%~3.8%；

实验室间相对标准偏差分别为：3.3%~9.7%，2.0%~8.1%和1.3%~7.7%；

重复性限为：0.013 mg/m³~0.018 mg/m³，0.023 mg/m³~0.030 mg/m³和0.040 mg/m³~0.070 mg/m³；

再现性限为：0.016 mg/m³~0.030 mg/m³，0.027 mg/m³~0.054 mg/m³和0.062 mg/m³~0.198 mg/m³。

10.2 准确度

6家实验室分别对有组织排放废气样品进行了加标测定，醛、酮类化合物加标量为5.0 μg，加标回收率在61.7%~102%之间，加标回收率最终值为70.9%±10.8%~96.8%±9.2%。

精密度和准确度详见附录B。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白

每批DNPH试剂在使用之前，应分析DNPH试剂空白，空白中醛酮类化合物浓度不超过方法测定下限。

每批样品不超过20个，至少带2个实验室空白，空白中醛酮类化合物浓度不超过方法测定下限。

11.2 校准

11.2.1 初始校准

校准曲线的相关系数≥0.995，否则，重新建立标准曲线。

11.2.2 连续校准

样品测定期间每日至少测定1次曲线中间点浓度的标准溶液，目标化合物的测定值和标准值的相对误差应在±20%以内。

11.3 空白加标

醛、酮类化合物空白加标各组分的回收率控制在50%~130%。

12 废物处理

实验中产生的废液应集中收集，并做好相应标识，委托有资质的单位进行处理。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

当固定污染源有组织排放废气采样体积为20 L（标准状态下干采样体积）时，方法检出限和测定下限见附表A.1。

附表 A.1 有组织排放废气方法检出限和测定下限

序号	化合物名称	检出限/ (mg/m ³)	测定下限/ (mg/m ³)	序号	化合物名称	检出限/ (mg/m ³)	测定下限/ (mg/m ³)
1	甲醛	0.009	0.036	7	2-丁酮	0.008	0.032
2	乙醛	0.008	0.032	8	丁醛	0.008	0.032
3	丙烯醛	0.007	0.028	9	苯甲醛	0.015	0.060
4	丙酮	0.009	0.036	10	异戊醛	0.014	0.056
5	丙醛	0.012	0.048	11	正戊醛	0.013	0.052
6	丁烯醛	0.008	0.032	12	正己醛	0.011	0.044

附录 B
(资料性附录)
方法精密度和准确度

附表B.1中为方法重复性、再现性等精密度指标，附表B.2中为方法准确度指标。

表 B.1 有组织排放废气方法的精密度

组分名称	总平均值/ (μg)	实验室内相对标准 偏差/ (%)	实验室间相对标准 偏差/ (%)	重复性限 r/ (mg/m^3)	再现性限 R/ (mg/m^3)
甲醛	1.82	5.4~8.5	4.9	0.018	0.020
	4.33	3.3~5.5	3.5	0.026	0.032
	16.0	2.0~3.8	4.6	0.062	0.118
乙醛	1.95	4.6~6.6	3.4	0.016	0.017
	4.93	3.0~4.5	3.3	0.028	0.034
	19.4	1.6~2.6	3.1	0.061	0.101
丙烯醛	1.68	5.3~8.6	7.2	0.016	0.022
	4.17	3.8~5.8	5.8	0.028	0.042
	16.2	2.4~3.3	5.0	0.066	0.128
丙酮	1.40	5.0~9.8	9.4	0.015	0.023
	3.49	3.8~6.2	8.0	0.025	0.045
	14.3	2.5~3.6	5.6	0.058	0.123
丙醛	1.99	4.1~6.1	7.5	0.014	0.025
	4.25	3.8~5.0	8.1	0.027	0.054
	17.5	2.2~3.6	6.0	0.065	0.158
丁烯醛	1.99	4.0~6.6	4.1	0.014	0.017
	4.98	3.1~4.1	2.2	0.024	0.027
	19.5	1.5~2.8	1.3	0.056	0.062
2-丁酮	1.50	5.8~8.0	5.7	0.015	0.018
	3.61	4.2~6.7	4.5	0.028	0.034
	13.0	2.8~3.8	2.6	0.061	0.074
丁醛	1.80	3.4~8.4	3.7	0.015	0.016
	4.01	3.6~5.9	5.4	0.027	0.039
	16.1	1.8~3.4	2.5	0.054	0.075
苯甲醛	1.99	3.9~6.2	5.7	0.015	0.021
	4.56	2.6~5.0	6.0	0.025	0.045
	18.1	2.1~3.4	5.0	0.070	0.142
异戊醛	1.93	4.0~7.1	9.7	0.015	0.030
	4.28	3.7~4.8	7.9	0.026	0.053
	17.7	1.6~3.5	7.7	0.062	0.198

续表

组分名称	总平均值/ (μg)	实验室内相对标准 偏差/ (%)	实验室间相对标准 偏差/ (%)	重复性限 r / (mg/m^3)	再现性限 R / (mg/m^3)
正戊醛	1.72	4.2~8.7	5.6	0.016	0.020
	4.40	4.3~5.3	4.5	0.030	0.039
	17.8	1.5~3.6	3.5	0.060	0.104
正己醛	1.50	3.6~7.7	6.7	0.013	0.019
	3.79	3.5~4.9	6.2	0.023	0.039
	15.3	0.8~2.7	5.7	0.040	0.127

表 B.2 有组织排放废气方法的准确度

序号	化合物名称	加标量相当于废气样品浓度/ (mg/m^3)	加标回收率范围/ (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{P}}$ /%
1	甲醛	0.250	76.3~88.5	83.3 \pm 9.6
2	乙醛	0.250	84.2~91.3	89.0 \pm 7.2
3	丙烯醛	0.250	71.4~85.9	78.5 \pm 10.6
4	丙酮	0.250	64.5~81.6	73.7 \pm 15.8
5	丙醛	0.250	72.9~83.6	77.8 \pm 7.2
6	丁烯醛	0.250	91.1~102	96.8 \pm 9.2
7	2-丁酮	0.250	61.7~77.1	70.9 \pm 10.8
8	丁醛	0.250	69.9~83.6	79.0 \pm 11.0
9	苯甲醛	0.250	84.1~92.3	86.3 \pm 9.8
10	异戊醛	0.250	86.4~99.6	95.6 \pm 9.4
11	正戊醛	0.250	81.8~90.6	84.2 \pm 7.6
12	正己醛	0.250	70.1~82.0	74.8 \pm 8.6

附录C

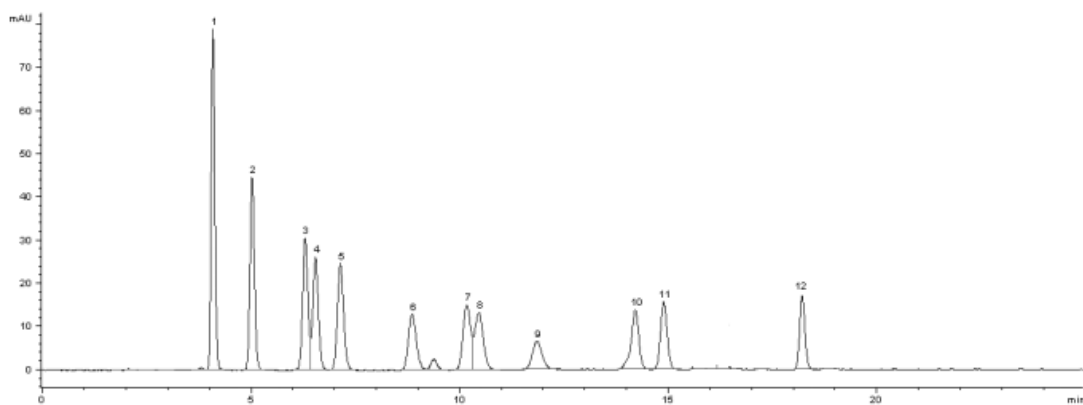
(资料性附录)

醛、酮类腙衍生物的三元体系分离参考色谱图

图 C.1 是按照表 C.1 在相应的三元体系色谱分离条件下的参考色谱图。

表 C.1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流动相流速 (ml/min)	乙腈 (%)	水 (%)	甲醇 (%)
0	1.0	65	35	0
6	1.0	60	40	0
10	1.0	15	25	60
20	1.0	50	10	40



1—甲醛-DNPH; 2—乙醛-DNPH; 3—丙烯醛-DNPH; 4—丙酮-DNPH; 5—丙醛-DNPH ; 6—丁烯醛- DNPH ;
7— 2-丁酮-DNPH ; 8—丁醛-DNPH ; 9—苯甲醛-DNPH ; 10—异戊醛-DNPH ; 11—正戊醛-DNPH ;
12—正己醛-DNPH 。

图 C.1 醛、酮类腙衍生物的三元体系分离参考色谱图