

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 683-2014

环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法

Ambient air-Determination of aldehyde and ketone compounds-

High performance liquid chromatography

（发布稿）

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2014-1-13发布

2014-4-1实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

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

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 为规范性附录，附录 B 为资料性附录。

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 2014 年 1 月 13 日批准。

本标准自 2014 年 4 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 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储放，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中十三种醛酮类化合物的测定，包括：甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、2-丁酮、正丁醛、苯甲醛、戊醛、间甲基苯甲醛和己醛。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。

当采样体积为 0.05m^3 时，本方法的检出限为 $0.28\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 1.69\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $1.12\mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 6.76\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。详见附录 A。

2 规范性引用文件

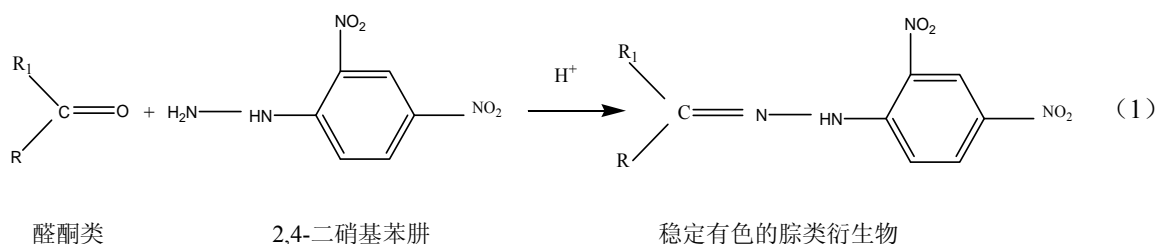
本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 55 大气污染物无组织排放技术导则

HJ/T 194 环境空气质量手工监测技术规范

3 方法原理

使用填充了涂渍 2,4-二硝基苯肼（DNPH）的采样管采集一定体积的空气样品，样品中的醛酮类化合物经强酸催化与涂渍于硅胶上的 DNPH 按式（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（360nm）或二极管阵列检测器检测，保留时间定性，峰面积定量。



注 1：R 和 R₁ 是烷基或芳香基团（酮）或是氢原子（醛）。

4 干扰及消除

臭氧易与衍生剂 DNPH 及衍生后的腙类化合物发生反应，影响测量结果，应在采样管前串联臭氧去除柱（5.7），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的分析纯试剂和蒸馏水。

5.1 乙腈 (CH_3CN)：液相色谱纯。甲醛的浓度应小于 $1.5\mu\text{g/L}$ 。避光保存。

5.2 空白试剂水：去离子水，经检验，醛酮含量低于方法检出限方能使用。

5.3 标准贮备液： $\rho=100\mu\text{g/ml}$

直接购买市售有证的醛酮类-2, 4-二硝基苯腈衍生物标准溶液，或用市售固体标样配制，质量浓度以醛酮类化合物计。避光保存，开封后密闭 4°C 低温保存，可保存 2 个月。

5.4 标准使用液， $\rho=10\mu\text{g/ml}$

量取 1.0ml 标准贮备液 (5.3) 于 10ml 容量瓶中，用乙腈 (4.1) 稀释至刻度，混匀。

5.5 DNPH 采样管：涂渍 DNPH 的填充柱采样管，市售商品化产品，一次性使用。填料：1000mg，粒径 $10\mu\text{m}$ 。采样管应避光低温 ($<4^\circ\text{C}$) 保存，并尽量减少保存时间以免空白值过高。

5.6 臭氧去除柱：市售商品化产品，一次性使用。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。

5.7 一次性注射器：5ml 医用无菌注射器。

5.8 针头过滤器： $0.45\mu\text{m}$ 有机滤膜。

6 仪器和设备

6.1 恒流气体采样器：恒流气体采样器的流量在 $200\text{ml/min}\sim 1000\text{ml/min}$ 范围内可调，流量稳定。当用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。

6.2 高效液相色谱仪 (HPLC)：具有紫外检测器或二极管阵列检测器和梯度洗脱功能。

6.3 色谱柱： C_{18} 柱， $4.60\text{mm}\times 250\text{mm}$ ，粒径为 $5.0\mu\text{m}$ ，或其他等效色谱柱。

6.4 一般实验室常用仪器。

7 样品

7.1 样品的采集

采样点的位置、采样频次、采样器的放置以及采样记录等参照 HJ/T 55 和 HJ/T 194 的相关规定。

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。

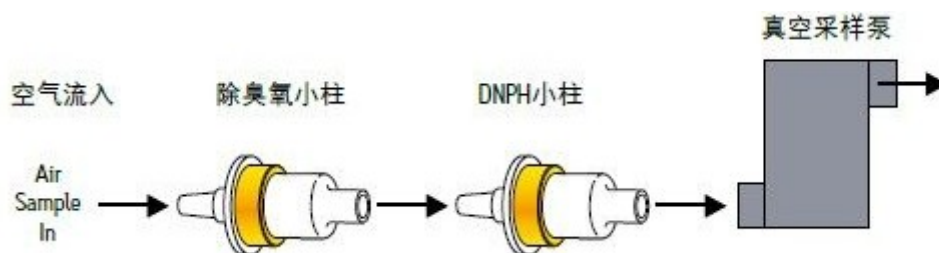


图1 采用DNPH采样管的采样系统组成示意图

7.1.2 采样流量 $0.2\text{L/min}\sim 1.0\text{L/min}$ ，采气体积 $5\text{L}\sim 100\text{L}$ 。

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 ($<4^\circ\text{C}$) 保存与运输。如果不能及时分析，应保存于低温 ($<4^\circ\text{C}$) 下，时间不超过 30 天。

7.3 试样的制备

加入乙腈洗脱采样管，让乙腈自然流过采样管，流向应与采样时气流方向相反。将洗脱液收集于 5ml 容量瓶中用乙腈定容，用注射器（5.7）吸取洗脱液，经过针头过滤器（5.8）过滤，转移至 2ml 棕色样品瓶中，待测。过滤后的洗脱液如不能及时分析，可在 4℃ 条件下避光保存 30 天。

7.4 空白试样的制备

7.4.1 全程空白

每次采样时应至少带一个全程空白，即将采样管带到现场，打开其两端，不进行采样，持续一个采样周期，然后同采样的采样管一样密封，带到实验室。按照与 7.3 相同步骤制备空白试样。

7.4.2 空白采样管

在实验室内取同批采样管按照与 7.3 相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 参考色谱条件

流动相：乙腈/水。梯度洗脱，60%乙腈保持 20min，20~30min 内乙腈从 60%线性增至 100%，30~32min 内乙腈再减至 60%，并保持 8min。

检测波长：360nm。

流速：1.0 ml/min。

进样量：20μl。

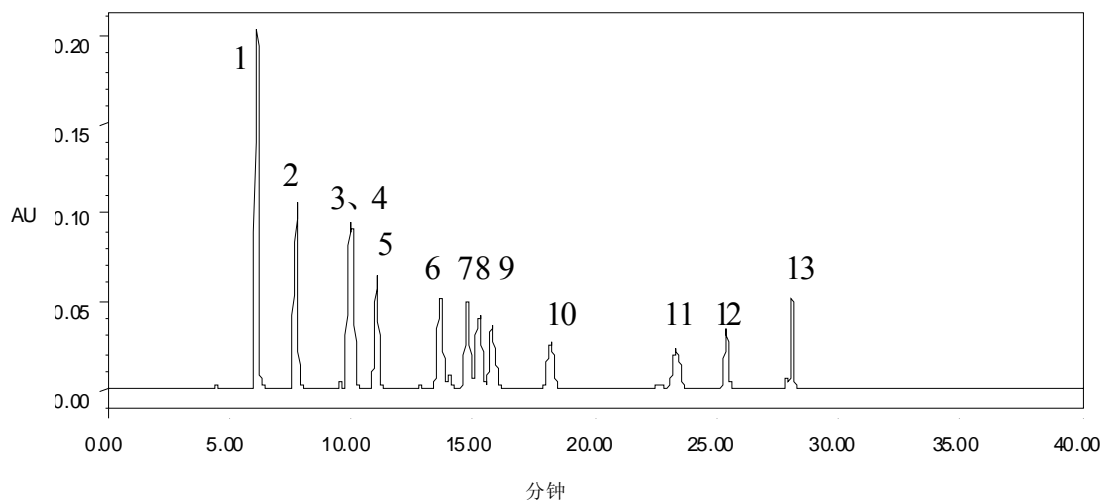
8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

分别量取100μl、200μl、500μl、1000μl和2000μl的标准使用液（5.4）于10ml容量瓶中，用乙腈定容，混匀。配制成浓度为0.1μg/ml、0.2μg/ml、0.5μg/ml、1.0μg/ml、2.0μg/ml的标准系列。

8.2.2 校准曲线的绘制

通过自动进样器或样品定量环量取20.0μl标准系列，注入液相色谱，按照参考色谱条件（8.1）进行测定，以色谱响应值为纵坐标，浓度为横坐标，绘制校准曲线。校准曲线的相关系数≥0.995，否则重新绘制校准曲线。十三种醛酮腈标样的参考色谱图见图2。



1: 甲醛, 2: 乙醛, 3、4: 丙烯醛、丙酮, 5: 丙醛, 6: 丁烯醛, 7: 甲基丙烯醛, 8: 丁酮, 9: 正丁醛, 10: 苯甲醛, 11: 戊醛, 12: 间甲基苯甲醛, 13: 己醛

图 2 十三种醛酮腈标样的标准色谱图

8.3 测定

8.3.1 定性分析

根据标准色谱图各组分的保留时间定性。用作定性的保留时间窗口宽度以当天测定标样的实际保留时间变化为基准。若使用二极管阵列检测器检测，还可用光谱图特征峰来辅助定性。

8.3.2 定量分析

采用色谱峰面积外标法定量。

8.3.3 空白测定

量取20.0μl空白试样（7.4）按照参考色谱条件（8.1）进行测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

环境空气样品中的醛酮类化合物浓度 ρ （mg/m³），按照公式（2）进行计算。

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V_s} \quad (2)$$

式中：

ρ ——样品中醛酮化合物的质量浓度，mg/m³；

ρ_1 ——从校准曲线上查得醛酮化合物的浓度，μg/ml；

V_1 ——洗脱液定容体积，ml；

V_s ——标准状态下（101.3kPa，273.2K）的采样体积，L。

9.2 结果表示

当测定值小于10.0μg/m³时，结果保留至小数点后两位；当测定值大于等10.0μg/m³时，结果保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

七家实验室分别对醛酮浓度为 10.0μg/m³、60.0μg/m³ 和 120μg/m³ 的统一样品进行测定。实验室内相对标准偏差范围为：0.0%~14.3%，实验室间相对标准偏差范围为：2.1%~13.7%，重复性限范围为：1.00μg/m³~11.0μg/m³，再现性限范围为：3.00μg/m³~74.0μg/m³。

10.2 准确度

七家实验室分别对空白采样管进行了加标分析，加标量为 0.5μg、3.0μg 和 6.0μg，加标回收率范围为 98.6%~101%。

精密度和准确度结果详见附录 B。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白采样管

每一批采样管应至少抽取 10%进行空白值检验，空白值应满足以下要求：

甲醛小于 0.15μg/管；

乙醛小于 0.10μg/管；
丙酮小于 0.30μg/管；
其它物质小于 0.10μg/管。

11.2 全程空白

每批样品至少测定一个全程空白，测定结果应低于方法检出限。

11.3 平行双样

每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 10 时，应至少测定一个平行双样，两次平行测定结果的相对偏差应小于等于 25%。

11.4 采样流量

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%，此次样品作废，应重新采样。

11.5 穿透容量的控制

所采集样品中醛酮含量（以甲醛计）的上限应小于采样管DNPH含量的75%。醛酮穿透容量可根据公式（3）计算：

$$C_T = C_{DNPH} \cdot \frac{M_{CH_2O}}{M_{DNPH}} \quad (3)$$

式中， C_T ——醛酮穿透容量，以甲醛计，mg

C_{DNPH} ——采样管DNPH含量，mg

M_{CH_2O} ——甲醛分子量

M_{DNPH} ——DNPH分子量

12 废物的处理

12.1 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不能随意倾倒，应专门留存，交由有处理资质的有机废物处理机构进行处理。

12.2 实验操作过程使用的有机溶剂废液，交由有处理资质的有机废物处理机构进行处理。

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	检出限 (μg/m ³)	测定下限 (μg/m ³)
1	甲醛	formaldehyde	50-00-0	0.28	1.12
2	乙醛	acetaldehyde	75-07-0	0.43	1.72
3	丙烯醛、丙酮	acrolein\ acetone	107-02-8\67-64-1	0.47	1.88
4	丙醛	propionaldehyde	123-38-6	0.71	2.85
5	丁烯醛	crotonaldehyde	123-73-9	0.76	3.05
6	甲基丙烯醛	methacrolein	78-85-3	0.67	2.70
7	2-丁酮	2-butanone	78-93-3	0.67	2.70
8	正丁醛	butyraldehyde	123-72-8	0.74	2.96
9	苯甲醛	benzaldehyde	100-52-7	1.37	5.47
10	戊醛	valeraldehyde	110-62-3	0.91	3.66
11	间甲基苯甲醛	m-tolualdehyde	620-23-5	1.69	6.76
12	己醛	n-hexaldehyde	66-25-1	1.41	5.64

附录 B

(资料性附录)

方法的精密度和准确度

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

序号	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 $r(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	再现性限 $R(\mu\text{g}/\text{m}^3)$
1	甲醛	1	10.0	0.0-5.8	12.9	1.00	3.00
		2	60.0	0.1-2.8	2.5	3.00	6.00
		3	120	0.0-2.1	3.2	5.00	15.0
2	乙醛	1	10.0	0.7-6.9	13.5	1.00	3.00
		2	59.0	0.2-3.5	1.9	3.00	4.00
		3	120	0.0-2.8	1.8	5.00	10.0
3	丙烯醛、丙酮	1	21.0	0.3-6.1	15.1	2.00	8.00
		2	122	0.3-2.8	13.3	6.00	33.0
		3	250	0.2-1.8	10.3	8.00	74.0
4	丙醛	1	10.0	0.6-7.2	12.2	1.00	3.00
		2	61.0	0.2-3.1	12.3	3.00	17.0
		3	124	0.0-1.8	10.2	5.00	37.0
5	丁烯醛	1	10.0	1.2-5.8	10.2	1.00	3.00
		2	59.0	0.3-2.9	5.1	3.00	6.00
		3	118	0.5-2.4	7.1	6.00	22.0
6	甲基丙烯醛	1	10.0	1.2-7.0	10.8	1.00	3.00
		2	60.0	0.5-2.8	3.8	3.00	5.00
		3	120	0.5-2.0	5.1	5.00	12.0
7	丁酮	1	10.0	0.9-8.7	9.7	1.00	3.00
		2	61.0	0.8-3.3	4.3	3.00	9.00
		3	122	0.4-1.7	6.1	6.00	14.0
8	正丁醛	1	10.0	1.3-14.3	11.2	2.00	4.00
		2	60.0	0.4-3.0	3.9	4.00	6.00
		3	120	0.4-3.2	6.3	7.00	15.0
9	苯甲醛	1	10.0	1.5-8.1	16.6	1.00	4.00
		2	56.0	0.2-3.6	13.4	4.00	20.0
		3	113	0.3-4.2	17.0	7.00	41.0
10	戊醛	1	10.0	0.4-8.8	14.4	1.00	4.00
		2	56.0	0.1-6.3	9.3	5.00	15.0
		3	115	0.4-6.1	11.4	8.00	29.0
11	间甲基苯甲醛	1	10.0	0.5-6.9	17.0	1.00	3.00
		2	56.0	0.4-4.3	12.9	5.00	17.0
		3	112	0.4-2.7	16.8	11.0	38.0
12	己醛	1	10.0	1.2-8.7	13.1	1.00	3.00
		2	57.0	0.3-3.5	7.9	3.00	11.0
		3	117	0.0-1.8	11.9	5.00	17.0

表 B.2 给出了方法的准确度指标。

表B.2 方法的准确度

序号	化合物名称	标准物质浓度范围(μg)	加标水平	$\overline{P\%}$	S_p	$\overline{P\%} \pm 2S_p$
1	甲醛	0.50-6.0	1	100	2.0	100±4.0
			2	98.9	1.9	98.9±3.8
			3	99.2	1.7	99.2±3.3
2	乙醛	0.50-6.0	1	99.9	2.3	99.9±4.6
			2	99.4	2.3	99.4±4.6
			3	99.9	1.5	99.9±3.0
3	丙烯醛、丙酮	1.00-12.0	1	98.8	2.3	98.8±4.7
			2	96.2	0.5	96.2±1.1
			3	98.0	2.5	98.0±5.1
4	丙醛	0.50-6.0	1	98.6	4.0	98.6±7.9
			2	101	2.2	101±4.4
			3	99.9	1.6	99.9±3.1
5	丁烯醛	0.50-6.0	1	98.6	5.7	98.6±11.5
			2	100	2.0	100±4.1
			3	99.9	1.5	99.9±3.1
6	甲基丙烯醛	0.50-6.0	1	100	5.8	100±11.5
			2	100	1.8	100±3.6
			3	100	1.6	100±3.1
7	丁酮	0.50-6.0	1	101	5.3	101±10.5
			2	99.6	1.4	99.6±2.8
			3	100	1.5	100±3.0
8	正丁醛	0.50-6.0	1	101	5.0	101±10.0
			2	100	1.4	100±2.8
			3	100	1.4	100±2.8
9	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
10	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
11	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
12	己醛	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