

《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（征求意见稿）》  
编制说明

《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》

标准编制组

二〇一九年七月

项目名称：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

项目统一编号：875

承担单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心

编制组主要成员：卢迎红、张嘉治、王成辉、苏娜、陈溪瀛、韩艳玉

标准所技术管理负责人：顾闫悦

监测司项目管理负责人：

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性.....	3
2.1 醛、酮类化合物的环境危害.....	3
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	12
3 国内外相关分析方法研究.....	15
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	15
3.2 国内空气和废气中醛酮类化合物分析方法研究.....	21
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	25
4.1 标准制订的基本原则.....	25
4.2 标准制订的技术路线.....	25
5 方法研究报告.....	28
5.1 方法研究的目标.....	28
5.2 规范性引用文件.....	28
5.3 方法原理.....	29
5.4 干扰和消除.....	29
5.5 试剂和材料.....	29
5.6 仪器和设备.....	32
5.7 样品.....	33
5.8 分析步骤.....	44
5.9 结果计算与表示.....	58
5.10 质量控制指标.....	59
5.11 废物处理.....	61
6 方法验证.....	61
6.1 方法验证方案.....	61
6.2 方法验证过程.....	62
7 与开题报告的差异说明.....	65
8 参考文献.....	65
附 方法验证报告.....	68

# 《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》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

根据 2008 年 1 月原国家环境保护总局环办函〔2008〕44 号《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》，原国家环境保护总局（科技标准司）下达了制订《空气和废气 醛、酮类化合物的测定 吸收液或二硝基苯肼吸附管/高效液相色谱法》（转化 ISO16000-3-2001）的计划任务书。由原沈阳市环境监测中心站（现更名为辽宁省沈阳生态环境监测中心）承担该标准的制订工作。项目统一编号为 875。

### 1.2 工作过程

#### （1）成立标准编制小组

2008 年 2 月，原沈阳市环境监测中心站（现更名为辽宁省沈阳生态环境监测中心）接到制订《空气和废气 醛、酮类化合物的测定 吸收液或二硝基苯肼吸附管/高效液相色谱法》的任务以后，成立了标准编制小组，小组成员中包括有多年从事醛、酮类化合物研究经验的同志和目前从事该项目分析工作的同志。

#### （2）工作调研和资料查询

2008 年 3~7 月，根据国家环保标准修订工作管理办法的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料，试剂、标准样品和实验材料的采购。

#### （3）实验室内的方法研究，形成标准草案和开题报告，组织标准开题专家论证会

2008 年 8 月~2009 年 8 月，课题组进行部分实验，初步形成了标准分析方法草案和开题报告。2009 年 9 月原环境保护部科技标准司组织召开开题论证会，因原标准先后下达给中国环境监测总站和原沈阳市环境监测中心站（现更名为辽宁省沈阳生态环境监测中心），当时中国环境监测总站已完成吸附管法方法研究，提出了以下具体修改意见和建议：将标准名称修改为《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》，环境空气中醛、酮类化合物的测定纳入编号 141 项目中，并建议将 141 项目名称改为《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》；明确目标化合物为甲醛等十五种化合物；查阅文献或通过实验确定吸收转化效率，根据吸收转化效率结果明确校准方式；验证采用统一的实际样品。

注：编号 141 项目任务下达名称为《空气和废气 多种醛酮的测定 液相色谱法》，2014 年发布为《环境空气 醛、

酮类化合物的测定 高效液相色谱法》（HJ 683-2014），只包含吸附管法采样。

#### （4）完善实验方案，补充实验

2009年10月~2013年1月，补充实验，进行方法优化，确定方法验证方案。

#### （5）组织方法验证，汇总验证数据，编写方法验证总结报告。

2013年2月~8月，组织了6家有资质的实验室进行方法验证，6家实验室都具备了分析醛、酮类化合物的仪器设备和相应的前处理设备，统一派发了醛、酮类化合物标准溶液和标准样品。于2013年8月收回了全部的验证报告，2013年8月，进行了数据的汇总和数据的数理分析工作，并编写完成了《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》验证汇总报告。

2015年12月，为配合新颁布的《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015），拟增加2-丁酮分析组分，在检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料的基础上，采购所需标准样品和实验材料，研究建立了标准方法的实验方案。

2017年6月~8月，组织了6家有资质的实验室补充方法验证，于2017年9月收回了全部的验证报告，2017年10月，进行了数据的汇总和数据的数理分析工作，并编写完成了《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》验证汇总报告。

#### （6）编写标准征求意见稿和编制说明

2013年8月，征求意见稿函审。并根据专家意见，修改完成了《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》的标准征求意见稿及编制说明第一稿。

2018年2月，增加了2-丁酮组分后，进行第二次征求意见稿函审。根据专家意见，修改形成《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》的标准征求意见稿及编制说明第二稿。

#### （7）标准征求意见稿和编制说明研讨会

2018年6月21日，在北京召开标准研讨会，与会专家提出：鉴于邻-甲基苯甲醛、间-甲基苯甲醛、对-甲基苯甲醛和2,5-二甲基苯甲醛与其它醛、酮类目标化合物的理化性质差异较大，污染源采样方式不同，建议从固定污染源废气目标物中删除；鉴于固定污染源废气和环境空气测定的目标化合物种类不同，将标准拆分为《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》和《环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》；编制说明中补充相关污染源排放现状的内容，进一步确认固定污染源采样方式、丙烯醛和丁烯醛的定量方法，进一步核实动态采样的方法检出限；根据HJ 168和HJ 565对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后根据专家意见将标准拆分为《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》和《环境空气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》，补充部分实验、修改

文本和编制说明，形成《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》标准征求意见稿及编制说明。

#### (8) 标准征求意见稿和编制说明技术审查会

2018年11月29日，在北京召开标准技术审查会，与会专家提出：编制说明进一步完善穿透实验，优化采样流量，增加等速采样膜提取内容；增加苯甲醛排放状况的调研；标准文本完善样品采集文字表述和采样示意图；增加实验室空白数量；增加8.1与附录C关联的文字；完善定性与定量的描述，将附录D移至正文中；明确10和11章节加标物质；增加等速采样膜提取内容和计算公式；根据HJ 168和HJ 565对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后根据专家意见，补充部分实验、修改文本和编制说明，形成《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》标准征求意见稿及编制说明。

## 2 标准制订的必要性

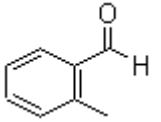
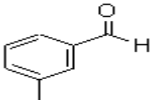
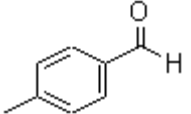
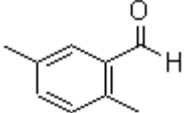
### 2.1 醛、酮类化合物的环境危害

#### 2.1.1 醛、酮类化合物的理化性质

醛和酮都是含有羰基官能团的化合物。常温下，除甲醛是气体外，十二个碳原子以下的脂肪醛酮是液体，高级脂肪醛酮和芳香酮多为固体。除少数例外，脂肪族醛、酮的相对密度小于1，而芳香醛、酮的则大于1。空气中醛酮类化合物分低分子醛酮化合物和高分子醛酮化合物。环境中最为关注的是低分子醛酮化合物，一方面低分子醛酮化合物的毒性大，另一方面它是光化学烟雾中的主要成分。由于醛、酮的分子间不能形成氢键而缔合，所以它们的沸点比分子量相近的醇低。但羰基是强极性基团，偶极矩大，分子间作用力较大，故沸点比分子量相近的烷烃和醚要高。由于羰基是极性的亲水基，能与水分子形成氢键，使低级醛、酮（如甲醛、乙醛、丙酮等）易溶于水，但随着分子量的增加而溶解度减小。含五个碳原子以上的醛、酮类化合物微溶或者不溶于水，但都能溶于有机溶剂。一些醛、酮的物理常数见表1。

表1 一些醛、酮的物理常数

序号	名称	结构式	熔点 °C	沸点 °C	相对密度 g/ml	溶解度 g/100ml 水
1	甲醛	HCHO	-92	-19.5	0.815	55
2	乙醛	CH <sub>3</sub> CHO	-123	20.8	0.781	溶
3	丙醛	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	-81	48.8	0.807	20
4	丁醛	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	-97	74.7	0.817	4
5	丙烯醛	CH <sub>2</sub> =CHCHO	-86.9	52.5	0.841	溶

序号	名称	结构式	熔点 ℃	沸点 ℃	相对密度 g/ml	溶解度 g/100ml 水
6	丁烯醛	CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	-76	104	0.8495	溶
7	苯甲醛	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	-26	179	1.046	0.33
8	丙酮	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-95.4	56.2	0.792	溶
9	2-丁酮	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-86.4	79.6	0.805	溶
10	异戊醛	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CHO	-51	90	0.803	微溶
11	正戊醛	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	-91.1	103	0.81	微溶
12	正己醛	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	-56	131	0.816	48
13	邻-甲基苯甲 醛		-35	200	1.039	略溶
14	间-甲基苯甲 醛		-	199	1.019	略溶
15	对-甲基苯甲 醛		-6	204	1.019	2.5
16	2,5-二甲基 苯甲醛		-	217.1	1.003	不溶

醛、酮的化学性质主要决定于羰基。羰基容易进行亲核加成反应，如可以和氨的衍生物加成生成腈；碱性条件下，醛酮类会自身发生羟醛缩合反应，使碳链增长。此外，醛、酮类化合物还具有一定的氧化还原性，可以被氧化生成酸或者还原生成醇。由于构造上的共同特点，使醛、酮这两类化合物具有许多相似的化学性质。但是醛与酮的构造并不完全相同，使它们在反应性能上也表现出一些差异。一般说来，醛比酮活泼，有些反应醛可以发生，而酮则不能。醛的通式为 RCHO，因羰基上带有氢原子，故有还原性。酮类，一般为挥发性及可燃性液体，常见的化学特征是以羰基连接两个碳原子，不易被氧化，不与 KMnO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 等水溶液反应。丙酮是最简单的酮类化合物，它是无色液体，沸点 56.5℃，具有生铁辛辣气味，丙酮极易溶于水，几乎能与一切有机溶剂混溶，也能溶解油脂、蜡、树脂和塑料等，是一种优良的溶剂，广泛用于无烟火药、人造纤维、油漆等工业中。丙酮可以合成有机玻璃、氯仿、碘仿、双酚 A、乙烯酮等化合物，是重要的有机合成原料。2-丁酮为无色液体，有似丙酮的气味，溶于水、乙醚、乙醇，可混溶于油类，常用作溶剂、脱蜡剂，也用于多种有机合成，及作为合成香料和医药的原料。酮类化合物一般为液体，小分子酮易溶于水，随分子量增大，水中溶解度迅速降低。当空气中丙酮含量为 2.5%~12.8%（体积）时，具有爆炸性。环己酮为无色液体，有特殊气味，易燃，高于 44 可能形成爆炸性蒸汽、空气混合物，燃烧时生成一

氧化碳，与氧化剂和硝酸发生反应时，有易燃和爆炸的危险。乙烯酮为无色气体，有特殊气味，高度易燃，气体、空气混合物有爆炸性，易发生聚合，与许多有机化合物发生剧烈反应，与水反应生成醋酸，在乙醇和氨中发生分解。

### 2.1.2 醛、酮类化合物的主要来源

由于羰基具有多种反应性能，因此醛酮类物质被广泛应用于有机合成、石油化工、合成纤维、染料、农药、木材加工及制漆等行业。大气中醛酮类物质除汽车尾气、化工行业、木材加工防腐以及吸烟直接产生醛酮类等物质外，另一个主要来源是大气中的有机物经光化学反应产生的，是光化学烟雾的主要成分。近年来，由于室内装修的兴起，装修使用的建筑、装饰材料中的脲醛树脂、胶合板油漆、染料以及新家具等产生的气体中也有醛类物质，所造成的室内环境污染问题也越来越引起人们的重视。2-丁酮作为常用的溶剂或原料广泛地应用于化工、油漆等行业的工业溶剂中。甲醛、乙醛和丙酮是环境空气中主要的醛酮类污染物，三者占总羰基化合物的78%~91%<sup>[1]</sup>。

### 2.1.3 醛、酮类化合物的危害

醛、酮类化合物会刺激皮肤与粘膜及毒害中枢神经系统。能引起如鼻咽部疾病、痰多、对皮肤和眼睛的直接刺激、头痛等。许多研究表明，醛、酮类化合物(尤其是甲醛、乙醛、丙烯醛)具有遗传毒性。

国内外对甲醛研究较多，甲醛是世界产量最高的十大化学品之一，有3000多种用途。甲醛对人体健康的影响主要表现在嗅觉异常、刺激、过敏、能降低免疫力，损害呼吸系统引起肝功能异常等，另外对呼吸道、眼睛内膜的伤害也较大。甲醛还被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质，是公认的变态反应源，也是潜在的强致突变物之一。甲醛容易与细胞亲核物质发生化学反应，导致DNA损伤，具有生殖毒性。国际癌症研究机构(IARC)在2004年将甲醛上升为第一类致癌物质。2005年美国健康和公共事业部及公共卫生局发布的致癌物质的报告中，也将甲醛从第2A类致癌物质上升为一类致癌物质。甲醛又是较高毒性的物质，在我国有毒化学品优先控制名单上甲醛高居第二位。

长期接触低剂量甲醛可引起慢性呼吸道疾病、女性月经紊乱、妊娠综合症，引起新生儿骨质降低、染色体异常，甚至引起鼻咽癌。

高浓度甲醛对神经系统、免疫系统、肝脏等都有毒害。甲醛还有致畸、致癌作用。

长期接触甲醛的人，可能引起鼻腔、口腔、鼻咽、咽喉、皮肤和消化道的癌症。



乙醛的毒性主要是影响胚胎的发育。乙醛对肝脏具有较大的危害，可使肝细胞膜脂肪过氧化，破坏肝细胞的微管结构，降低微管功能，损害线粒体等，促使肝间质的纤维组织增生，并可引起肝内炎症细胞浸润。乙醛已被联合国卫生组织认定为可疑致癌物。

丙烯醛进入人体后，会引起中毒反应，使心律显著减慢，呼吸不畅、血压升高，对动物具有致癌作用，被列为美国 EPA 的优先控制污染物。

酮类化合物对皮肤、气管粘膜的刺激比醛小，但麻醉性及对中枢神经的作用则更强。脂肪酮比芳香酮毒性大，分子量增加或存在不饱和键时毒性增加，分子中引入卤素原子时刺激性增加。丙酮主要是对中枢神经系统的抑制、麻醉作用，高浓度接触对个别人可能出现肝、肾和胰腺的损害。由于其毒性低，代谢解毒快，生产条件下急性中毒较为少见。急性中毒时可发生呕吐、气急、痉挛甚至昏迷。口服后，口唇、咽喉烧灼感，经数小时的潜伏期后可发生口干、呕吐、昏睡，甚至暂时性意识障碍。丙酮对人体的长期损害，表现为对眼的刺激症状如流泪、畏光和角膜上皮浸润等，还可表现为眩晕、灼热感，咽喉刺激、咳嗽等。吸入：浓度在 500 mg/L 以下无影响，500~1000 mg/L 之间会刺激鼻和喉，1000 mg/L 时可致头痛并有头晕出现，2000~10000 mg/L 时可产生头晕、醉感、倦睡、恶心和呕吐，高浓度蒸汽会影响肾和肝的功能，导致失去知觉、昏迷甚至死亡。眼睛接触：浓度在 500 mg/L 会产生刺激，1000 mg/L 会有轻度、暂时性刺激。皮肤刺激：有轻度刺激，皮肤接触会导致干燥、红肿和皲裂，但通过完好的皮肤吸收造成的危险很小。口服：对喉和胃有刺激作用，口服进大剂量会产生和吸入相同的症状。

2-丁酮对眼、鼻、喉粘膜有刺激性，长期接触可致皮炎。丁酮属低毒类。毒性比丙酮强，有麻醉性，能使中枢神经功能下降。吸入其蒸气时刺激眼睛与气管，引起头痛、头昏、呕吐和皮炎等。工作场所最高容许浓度 735 mg/m<sup>3</sup>。大鼠吸 LD<sub>50</sub> 为 2000 mg/kg。

#### 2.1.4 醛、酮类化合物的排放情况

化学工业大气污染物排放源有燃烧源、工艺源和面源。燃烧源主要有工艺加热炉、裂解炉等产生的废气。主要污染物为二氧化硫、氮氧化物，也排放少量的有机化合物，包括煤和油在内的烃基燃料在燃烧过程中均生成并排放甲醛，甲醛存在于燃烧气的气相中；工艺源包括氧化反应、氯化反应、氮氧化反应工艺尾气，固体颗粒物料输送尾气等，主要污染物是有机物；面源包括储罐呼吸排气、设备阀门泄漏、采样过程、序批式反应器的进料、出料及惰性气体保护过程、设备阀门检修过程、非正常工况等，主要污染物也是有机物。石油化工、有机合成、制药、塑料和树脂制造等废气都可能含有醛酮类化合物。表 2 列举了国内各行业废气中常见的醛酮类污染物。

表 2 各行业常见的醛酮类污染物<sup>[3]</sup>

行业名称	涉及醛酮类污染的主要环节	处理工艺	主要污染物
石油炼制与石油化学	有组织排放主要为蒸馏、裂化、焦化、加氢等工艺排气；无组织排放为储罐、阀门、法兰及其他管件连接件、污水处理系统。合成材料主要来自聚合反应和闪蒸阶段。	可以用吸收、吸附、冷凝、催化燃烧、热力燃烧和直接燃烧等方法，或者是上述方法的组合，如冷凝-吸附，吸收-冷凝等工艺处理后经排气筒排放。	乙醛、酮类等。
医药制造	投料、反应、溶剂回收、过滤、离心、烘干和出料等有机溶剂使用环节。	可采用活性炭颗粒或活性炭纤维对废气中的有机物进行高效吸附，净化后的气体由吸附器顶部排出；或采用高效能蓄热式燃烧装置(RTO)、蓄热式催化燃烧装置(RCO) 处理后排放。	乙醛、丙酮等。
涂料与油墨制造	原料混配、分散研磨及生产环节。	活性炭吸附-热风脱附-催化燃烧或活性炭吸附-蒸汽脱附-冷凝回收处理后排放。	丙酮等。
塑料制品制造	加热融化和注塑。	收集之后的废气进入到电离捕捉器中，去除98%以上的焦油、水汽和粉尘后的废气进入深度净化系统，经活性炭吸附处理后经排气筒排放。	丙酮、丁酮、异丙酮等。
电子工业（通信设备、计算机及其它电子设备制造业）	清洗、刻蚀、涂胶和干燥等环节。	主要采用吸附法、焚烧法处理后排放。	丙酮、丁酮等。
汽车制造与维修表面涂装	调漆、喷漆和烘干等环节。	喷漆室产生的废气可通过风道漆雾捕集后经末端治理技术处理后排放；平流室废气可经过两级催化氧化塔处理后经排气筒排放；烘干室废气中有机物浓度较高，在经过两级催化氧化塔处理后经排气筒排放。	丁酮
家具制造	调漆、喷漆和干燥等工艺环节。		丙酮、丁酮、环己酮、甲醛、甲基异丁基酮等。
表面涂装	调漆、喷漆和烘干等环节。		丙酮、丁酮、甲乙酮、环己酮等。
印刷与包装印刷	油墨印刷、烘干、印后加工及清洗等环节。	废气可经过两级催化氧化塔处理后经排气筒排放。	甲乙酮、丁酮等。
制鞋与皮革制品加工	粘合、烘干、涂饰工艺。	收集之后的废气进入到电离捕捉器中，去除焦油和烟尘后的废气进入除臭设备，在对异味气体进行分解氧化反应的同时，可使大部分有机气体物质转化为无臭味的小分子化合物或者完全矿化；处理后的废气进入深度净化系统，经活性炭吸附处理后经排气筒排放。	丙酮、丁酮等。

#### 2.1.4.1 石油炼制与石油化学工业

石油炼制是对原油进行常减压蒸馏、催化重整、催化裂化、加氢裂化、延迟焦化和炼厂气加工等操作，生产石油燃料（液化石油气、汽油、煤油、柴油、燃料油等）、润滑油脂、石油溶剂与化工原料、石油蜡、石油沥青、石油焦等的生产过程。石油炼制废气包括在石油炼制工业生产和储运过程中产生的废气，可分为有组织排放废气和无组织排放废气。有组织排放废气包括：催化裂化烟气、加热炉烟气、硫磺回收尾气、氧化沥青尾气、S-Zorb 再生烟气、重整催化剂再生烟气、氧化脱硫醇尾气、火炬烟气等；无组织排放废气包括：污水集输系统排气、污水处理场废气、设备和管阀件泄漏排气、挥发性有机液体装载作业排气、挥发性有机液体储罐排气、装置检维修排气、事故排气以及酸性水罐、污水罐、污油罐、中间油品罐等排气。

石油化工生产是对石油炼制过程提供的原料油和气（如乙烯、丙烷）进行裂解及后续化学加工，生产以三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）、三苯（苯、甲苯、二甲苯）为代表的石化基本原料、各种有机化学品、合成树脂、合成橡胶、合成纤维等的生产过程。

按照排放源和收集方式，石化行业产生的废气包括生产装置工艺废气、装置区物料罐废气、含油污水池废气和污水处理装置废气等。生产装置工艺废气以蒸馏、裂化、焦化、加氢等工艺排气为主，工艺废气经管道收集至回收装置，再经末端治理装置治理后由排气筒排放；装置区物料罐无组织排放废气包括燃料油罐区、渣油罐、沥青罐、石脑油罐、碱渣罐顶和原油罐区等排气；含油污水罐（池）废气，经缓冲罐收集至回收装置，再经末端治理装置治理后由排气筒排放；污水处理场高浓度废气可采用预处理-催化氧化工艺或焚烧法处理，预处理包括吸收、脱硫及总烃浓度均化等方法；污水处理场低浓度废气可采用洗涤-吸附法、生物脱臭、焚烧法处理，见图 1。

石化行业有机废气的净化（末端治理），可以用吸收、吸附、冷凝、催化燃烧、热力燃烧和直接燃烧等方法，或者是上述方法的组合，如冷凝-吸附，吸收-冷凝等。石油炼制废气中VOCs 浓度小于 $30000 \text{ mg/m}^3$  时，一般采用燃烧（氧化）破坏法处理，燃烧（氧化）装置包括催化氧化装置、蓄热燃烧装置、加热炉、焚烧炉、锅炉等；当VOCs 浓度大于或等于 $30000 \text{ mg/m}^3$  时，一般宜优先采用吸附、吸收、冷凝、膜分离以及它们的组合工艺回收处理，不能达标再采用燃烧（氧化）破坏法。在综合考虑污染源间距、废气组成及浓度、废气量、废气输送能耗、装置投资、运行费用等因素的基础上，同类废气宜集中处理，净化气宜高空排放。编制组调研了辽阳石化、锦西石化、沈阳石蜡化工有限公司、抚顺石油炼化厂等石油炼制和石油化工企业醛、酮类化合物的产排污节点，尾气处理工艺及处理后尾气的排放状况见表3。

表 3 石化企业产排污节点及排放情况

排口名称	污染物种类	对应产污环节名称	排放形式	该排污节点对尾气的处理工艺	处理后尾气的温度、湿度
酸性水罐废气排放口	恶臭气体	除臭设施排放气	有组织	吸收	40 °C
油品储罐恶臭治理设施排口	恶臭气体	除臭设施排放气	有组织	吸收-吸附	常温
东油品装车油气回收设施排口	挥发性有机物、硫化氢	油气回收设施	有组织	冷凝-膜分离	常温
东油品汽油装车回收设施排口	挥发性有机物、硫化氢	油气回收设施	有组织	吸附	常温
西油品装车油气回收设施排口	挥发性有机物、硫化氢	油气回收设施	有组织	吸附-真空解析	常温
油化厂油气回收设施	挥发性有机物、硫化氢	油气回收设施	有组织	吸收-膜分离	常温
油化厂恶臭治理设施	恶臭气体	除臭设施排放气	有组织	吸附	常温
油化厂污水池	恶臭气体	除臭设施排放气	有组织	吸附	常温
动力厂污一恶臭治理设施	挥发性有机物、硫化氢	除臭设施排放气	有组织	生物滴滤	35 °C
汽油装车栈台油气回收设施废气排放口	挥发性有机物	油品装火车过程中产生的油气	有组织	吸附-冷凝	设计排气温度 0-50 °C， 湿度 6%
三苯罐区油气回收设施废气排放口	挥发性有机物	储罐中油品挥发产生的油气	有组织	吸附-冷凝	温度 40 °C，湿度 8%
芳烃罐区油气回收设施废气排放口	挥发性有机物	储罐中油品挥发产生的油气	有组织	吸附	设计排气温度 40 °C， 湿度 8%
液化气脱硫醇尾气排放口	挥发性有机物	脱硫醇尾气	有组织	吸收-吸附	温度 60 °C，湿度 12%
污水处理废气排放口	挥发性有机物	废水集输及处理设施排放气	有组织	吸附-冷凝或预处理-生物法	设计排气温度 5-40 °C， 湿度 15%

如抚顺某石油炼化厂采用催化氧化装置净化工艺尾气，经气体分离过滤器除去尾气中夹带的粉尘、雾沫、液滴等，然后进入催化氧化系统的预热及热补偿设备，经预热后，进入催化氧化反应器，自上而下通过反应器催化剂床层，芳烃及碳氢化合物与氧反应，被彻底转化为二氧化碳和水，净化尾气引入系统预热及热补偿设备，通过冷热气体换热，回收尾气热量后，经排气筒排放。

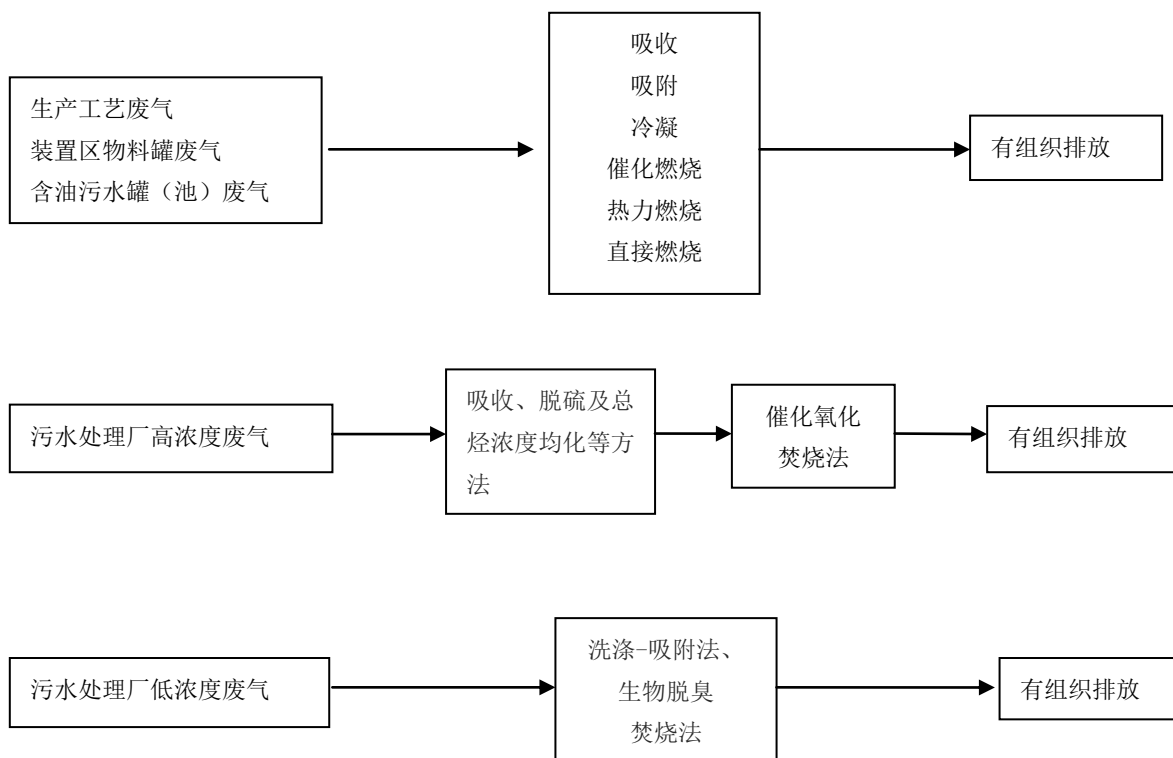


图1 石化行业有机废气末端治理和排放方式图

石油化工行业排放醛、酮类化合物主要是乙醛和酮类污染物。例如在天津某石油炼化厂<sup>[4]</sup>气分处理装置、污油罐处理装置和汽柴油处理装置的检出污染物中丙酮均为主要污染物。污染物浓度总体水平由高至低为气分处理装置>污油罐处理装置>汽柴油处理装置。

石油化学工业工艺废气排放口控制。每一个工艺废气排放口（包括工艺气体连续排放口），都应接入一种废气回收装置、或废气热焚烧装置、或废气催化焚烧装置、或火炬，以达到减少污染物的排放量。

#### 2.1.4.2 医药制造

医药制造业：是指原料经物理变化或化学变化后成为新的医药类产品的生产企业，医药类产品包含医药原药、中西药制造、兽用药品等。医药制造行业中投料、反应、溶剂回收、过滤、离心、烘干和出料等有机溶剂使用环节，以及分离和提取等使用有机溶剂的环节，排放醛、酮类化合物。提取主要是用适宜的溶剂和方法最大限度的将药材（饮片）中的有效成分和有效部位转移至溶剂中。

常用的提取方法有浸渍法、煎煮法、渗漉法、水蒸气蒸馏法和超临界流体萃取法。工业生产中常用的溶剂有水、乙醇、丙酮、二氯甲烷等。针对不同制药行业有机废气尾气的特点可采用活性炭颗粒或活性炭纤维对废气中的有机物进行高效吸附，净化后的气体由吸附器顶部排出；或采用高效能蓄热式燃烧装置(RTO)、蓄热式催化燃烧装置(RCO) 处理后排放。

#### 2.1.4.3 涂料与油墨制造

涂料制造是指在天然树脂或合成树脂中加入颜料、溶剂和辅助材料，经加工后制成覆盖材料的生产。油墨生产是指以油墨作为终端产品的生产，包括自制颜料、树脂的油墨生产。目前我国涂料行业溶剂型涂料占总产量的 52.1%，由于溶剂型涂料中使用大量有机溶剂，是大气 VOC<sub>S</sub> 产生和排放的重要污染源。涂料行业有机废气具有低浓度、大风量的特点，一般采用活性炭吸附-热风脱附-催化燃烧或活性炭吸附-蒸汽脱附-冷凝回收处理后排放。在原料混配、分散研磨等工艺排放丙酮。

#### 2.1.4.4 印刷与包装印刷

印刷与包装印刷是指使用印版或其他方式将原稿上的图文信息转移到承印物上的生产过程，包括出版物印刷、包装装潢印刷、其他印刷品印刷和排版、制版、印后加工四大类。污染来源于印前、印刷、印后加工、原辅材及废弃器具贮存室，污染原料为清洗剂、油墨、润版液、覆膜胶、上光油、胶黏剂和复合胶等。废气可经过两级催化氧化塔处理后经排气筒排放。在油墨印刷、烘干、印后加工及清洗等工艺排放甲乙酮、丁酮等酮类化合物。

#### 2.1.4.5 塑料制品制造

是指以合成树脂（高分子化合物）为主要原料，经挤塑、注塑、吹塑、压延、层压等工艺加工成型的各种制品的生产，以及利用回收废旧塑料加工再生塑料制品的生产，不包括塑料鞋的制造。热熔和注塑等工艺排放丙酮、丁酮、异丙酮等。工艺废气经收集之后进入到电离捕捉器中，去除焦油、水汽、粉尘，经捕捉后的废气再进入深度净化系统，用活性炭吸附有机物，活性炭解吸浓缩后的废气再送到催化分解装置处理后，经排气筒排放。

#### 2.1.4.6 电子工业

包括半导体分立器件（晶体二极管、三极管等）和集成电路的制造及封装测试，以及电子元器件（电容、电阻等）制造、印刷电路板制造、LCD/CRT 显示器制造、电子终端产品装配、光碟片制造等。对电子产品的表面涂层工艺环节所用溶剂型涂料和清洗工艺环节所用有机溶剂导致排放丙酮、丁酮等酮类化合物。主要采用吸附法和焚烧法处理尾气后排放。

#### 2.1.4.7 表面涂装(包括家具、汽车制造和船舶制造)

按照生产工艺及收集方式，涂装行业产生的废气包括喷漆室工艺废气、平流室收集废气、烘干室收集废气和油漆贮存及废弃物贮存室废气。主要是喷涂时使用的溶剂型涂料，造成喷漆、烘干等过程产生大量挥发性有机物和喷雾粉尘。其中喷漆室产生的废气可通过风道漆雾捕集后经末端治理技术处理后排放；平流室废气可经过两级催化氧化塔处理后经排气筒排放；烘干室废气中有机物浓度较高，在经过两级催化氧化塔处理后经排气筒排放。

#### 2.1.4.8 苯甲醛

苯甲醛是一种重要的芳香醛，可用于生产苯甲醇、苯胺、苯甲酮和杀虫剂等产品，是苯甲醛系香料最基本的原料，是合成某些医药产品、塑料添加剂的基本原料，也是合成香精香料的一种重要中间体，主要用于生产月桂醛、月桂酸和苯乙醛等。全球苯甲醛的消费情况为欧洲占 52%，美洲占 22%，亚洲及世界其他地区占 26%。消费结构为医药占 30%，香精香料占 30%，农用化学品占 25%，其他占 15%。

目前我国苯甲醛生产企业有浙江、武汉、天津市等地的 10 多家生产企业，总生产能力为 20000 吨。我国大部分苯甲醛是由二氯化卞工艺生产而来，含有氯化物，因此限制了苯甲醛在许多领域的应用。石家庄化纤公司苯甲醛装置依托原有的甲苯氧化装置，以甲苯为原料直接氧化生产的苯甲醛和苯甲酸混合物中，分馏提取出优质苯甲醛。

甲苯氯化水解法苯甲醛的过程中，会产生一系列的有机化合物，包括苯、甲苯、苯甲醛、苯甲醇、苯甲酸，苯甲醛苯酯等。其中，排放的尾气中主要含微量苯、甲苯、苯甲醛、苯甲醇、苯甲酸等有机气体。目前常采用的处理办法就是利用活性炭吸附装置处理后排放。甲苯氧化生产苯甲醛的过程中，也会产生一系列的有机化合物，尾气排放主要有氧化装置通风尾气和精馏装置抽真空尾气，氧化装置通风尾气宜采用有机溶剂吸收结合活性炭吸附的方法处理；精馏装置抽真空尾气可采用活性炭吸附装置处理后排放。

### 2.2 相关环保标准和环保工作的需要

在我国现行的环境质量和排放标准中，涉及空气和废气中醛酮类指标的主要有《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）、《室内空气质量标准》（GB/T 18883-2002）、《居室空气中甲醛的卫生标准》（GB/T 16127-1995）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）。各标准限值详见表 3。

另外，在一些地方大气污染物排放标准中也有涉及醛酮类化合物的排放限值，主要有北京市《大气污染物综合排放标准》（DB 11/ 501-2007）、上海市《大气污染物综合排放标准》（DB 31/ 933-2015）、

重庆市《大气污染物综合排放标准》（DB 50/ 418-2016）、广东省《大气污染物排放限值》（DB 44/ 27-2001）江苏省《化学工业挥发性有机物排放标准》（DB 33/ 2015-2016）、浙江省《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》（DB 33/ 2015-2016）和山东省《挥发性有机物排放标准 第 6 部分：有机化工行业》（DB 37/ 2801.6-2018）。各标准限值详见表 4。



表 4 我国国家和地方废气中醛酮类化合物的标准限值

单位 :  $\text{mg}/\text{m}^3$ 

标准名称及编号		地区	污染物项目						
			甲醛	乙醛	丙烯醛	丙酮	2-丁酮	异佛尔酮	
《石油化学工业污染物排放标准》 (GB 31571-2015)		大气污染物排放限值	—	5	50	3	100	100	50
《合成树脂工业污染物排放标准》 (GB 31572-2015)		大气污染物排放限值/ 大气污染物特别排放限值	—	5	50	—	—	—	—
《大气污染物综合排放标准》 (GB 16297-1996)	现有污染源	最高允许排放浓度	—	30	150	20	—	—	—
	新污染源	最高允许排放浓度	—	25	125	16	—	—	—
《大气污染物排放限值》(DB 44/27-2001)		最高允许排放浓度	广东	25	125	16	—	—	—
《大气污染物综合排放标准》(DB 11/501-2007)		最高允许排放浓度	北京	20	20	16	—	—	—
《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933-2015)		最高允许排放浓度	上海	5	20	16	80	80	80
《大气污染物综合排放标准》(DB 50/418-2016)		最高允许排放浓度	重庆	25	125	16	—	—	—
《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB 32/3151-2016)		最高允许排放浓度	江苏	10	20	10	40	—	—
《挥发性有机物排放标准第 6 部分：有机化工行业》 (DB 37/2801.6-2018)		排放限值	山东	5	20	3	50	50	50
《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》 (DB 33/2015-2016)		大气污染物排放限值	浙江	1.0	20	2.0	40	—	—
		大气污染物特别排放限值		1.0	20	2.0	20	—	—

上海市最高允许排放浓度还包括苯甲醛  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；异丁醛  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；正戊醛  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、2-丁烯醛  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、丙醛  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、正丁醛  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、异戊醛  $20 \text{ mg}/\text{m}^3$ ；环己酮  $80 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、甲基异丁基酮  $80 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、己醛  $80 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

### 3 国内外相关分析方法研究

#### 3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究

##### (1) 国际标准化组织和美国环保局测定环境空气和废气中醛酮类化合物的方法

国外应用高效液相色谱分析环境空气和废气中的醛、酮类污染物属于基本成熟的方法。国际标准化组织 ISO 16000-3: 2001<sup>[11]</sup>《室内空气 甲醛和其它羰基化合物的测定 主动采样-高效液相色谱法》，采用涂敷 2,4-二硝基苯肼的小柱吸附环境空气中的醛酮类化合物，乙腈淋洗后用 HPLC 法测定，适用于空气中甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、己醛、2,5-二甲基苯甲醛等十四种醛、酮类化合物的测定。美国 EPA TO-11A<sup>[10]</sup> (1995)《环境空气中甲醛的测定 吸附管采样-高效液相色谱法》与国际标准化组织 ISO 16000-3: 2001 类似，适用于环境空气中十五种醛、酮类化合物的测定。

美国 EPA TO-5<sup>[9]</sup> (1984)《环境空气中醛酮的测定 高效液相色谱法》是用 DNPH 的盐酸溶液（吸收管内需加有等体积异辛烷）作为吸收液采集环境空气，采样后用二氯甲烷/正己烷混合溶剂（3+7）萃取，萃取液浓缩后，溶剂转换为甲醇后用 HPLC 测定。

EPA 0011<sup>[12]</sup> (1996)《固定源废气 醛、酮类化合物的采样方法》固定源废气中醛、酮类化合物的采集方法是采用饱和 DNPH 的盐酸溶液为吸收液，等速采样采集固定源废气样品，采样后采用美国 EPA 8315A《羰基化合物的测定 高效液相色谱法》用二氯甲烷萃取，然后将溶剂置换为乙腈后用 HPLC 测定。EPA316 玻璃棉和玻璃纤维生产固定源甲醛排放物的测定。采样部分与 EPA 0011 类似，以纯水作为吸收液。

美国加利福尼亚州方法 430《固定源废气中甲醛和乙醛的测定》方法不能用于高湿和高颗粒物情况下甲醛和乙醛的测定，以 10 ml 0.05%DNPH 的盐酸溶液为吸收液，采样流量 0.1 L/min ~0.5 L/min，采样后用二氯甲烷/正己烷混合溶液（3+7）萃取，萃取液浓缩后，溶剂转换为乙腈后用 HPLC 测定。详见表 5。

表 5 国际标准化组织和美国环保局测定环境空气和废气中醛酮类化合物的分析方法标准

标准编号	ISO 16000-3: 2001	US EPA TO-5	US EPA TO-11A	US EPA 0011 +US EPA 8315A	Method 430
标准名称	室内空气 甲醛和其它羰基化合物的测定 主动采样-高效液相色谱法	环境空气中醛酮的测定 高效液相色谱法	环境空气中甲醛的测定 吸附管采样-高效液相色谱法	固定源废气 醛、酮类化合物的采样方法 羰基化合物的测定 高效液相色谱法	固定源废气 甲醛和乙醛的测定 高效液相色谱法
适用范围	空气	环境空气	环境空气	固定源废气	固定源废气
目标	甲醛、乙醛、丙酮、	甲醛、乙醛、丙烯	甲醛等羰基化合物的	甲醛、乙醛、丙醛、	甲醛、乙醛

标准编号	ISO 16000-3: 2001	US EPA TO-5	US EPA TO-11A	US EPA 0011 +US EPA 8315A	Method 430
物	丙醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、己醛、2,5-二甲基苯甲醛等十四种醛、酮类化合物。	醛、丙酮、丙醛、甲基乙基酮、丁烯醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、己醛等十四种醛、酮类化合物。	测定。包括甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、甲基乙基酮、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、己醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛等十五种醛、酮类化合物。	丙酮、苯乙酮、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、己醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、异佛尔酮、2,5-二甲基苯甲醛等十五种醛、酮类化合物。	
采样方法	用已涂覆DNPH的采样柱以0.5-1.2 L/min流速采集空气样品。采集的空气中醛酮类含量不应超过每根采样柱中的DNPH含量(2mg或0.01 mol)。通常,应该低于DNPH含量的75%。	将内装10 ml DNPH盐酸溶液和等体积异辛烷的吸收管串联,以0.1~1.0 L/min流速采集样品。总采样量不超过80升。	用已涂覆DNPH的采样柱以1.0~2.0 L/min流速采集空气样品。根据实际样品中醛酮类化合物浓度的高低,确定采样时间。对于低浓度样品,环境空气,可延长采样时间(1~24 h)。如在污染源附近,可采集5~60 min。	将3支分别内装200 ml、100 ml、100 ml饱和DNPH的盐酸吸收液的吸收管串联,用适当的采样设备等速采集有代表性的气体样品。	将内装10 ml 0.05% DNPH盐酸溶液的吸收管串联,以0.1~0.5 L/min流速采集样品。
样品预处理方法	准确加入5 ml乙腈反向洗脱采样管,将洗脱液收集于5 ml容量瓶中。用0.45 μm滤膜过滤,用乙腈定容,待测。	用异辛烷萃取吸收液后,再用二氯甲烷/正己烷(3/7)萃取,然后将萃取液吹干,甲醇溶解后用HPLC测定。	准确加入5 ml乙腈反向洗脱采样管,将洗脱液收集于5 ml容量瓶中,用0.45 μm滤膜过滤、乙腈定容,HPLC测定。	用二氯甲烷萃取采集样品后的吸收液,然后将萃取液浓缩,溶剂转换为乙腈后用HPLC测定。(EPA 8315A)	用二氯甲烷/正己烷(3/7)萃取,浓缩后溶剂转换为乙腈,用HPLC测定。
方法检出限	—	在保证试剂纯度并注意其他影响因素的条件下,该方法可以检测到1-2 ppbv级的大多数单官能团的醛和酮。	—	当采样体积为30立方英尺(849升)时,苯乙酮和异佛尔酮的检测限低于10 ppbv,甲醛、乙醛和丙醛分别为90 ppbv、40 ppbv和60 ppbv。	—
方法精密度和准确度	当分析浓度大于1 μg/ml时,精密度为±10%;当浓度小于0.5 μg/ml时,精密度为±25%。每批样品至少包括一个现场空白。对于10个以上样品要包括至少10%的现场空白。	精密度在15%-20%。由于标准气体的原因造成方法的准确性很难评估。多数醛类的回收率>75%。每批DNPH试剂使用之前,应分析DNPH试剂空白。通常,60 L样品中甲醛含量应<5 ng/L,其它醛类化合物含量应<1ng/L。	回收率大于80%±10%,仪器精密度在±10%。样品精密度在±20%。采样管空白应满足以下要求:甲醛小于0.15 μg/管;乙醛小于0.10 μg/管;丙酮小于0.30 μg/管;其它物质小于0.10 μg/管。	—	实验室统计,正负三倍标准偏差作为控制限。

(2) 日本环境省测定大气中醛酮类化合物的方法

日本环境省《大气有害污染物测定方法手册》（平成 23 年 3 月改订版）中测定大气中甲醛、乙醛等醛、酮类化合物包括五种分析方法。(1) 固相捕集—高效液相色谱法；(2) 固相捕集—气相色谱法（热离子化检测器）；(3) 固相捕集—气相色谱质谱法；(4) 固相捕集—高效液相色谱-质谱法；(5) 溶液吸收—高效液相色谱法。详见表 6。

表 6 日本测定大气中甲醛、乙醛的标准方法

标准名称	固相捕集-高效液相色谱法	固相捕集-气相色谱法	固相捕集-气相色谱质谱法	固相捕集-高效液相色谱-质谱法	溶液吸收-高效液相色谱法
适用范围	大气				
目标物	甲醛、乙醛及其他低级醛类、酮类化合物。				甲醛、乙醛。
采样方法	串联 2 根已涂覆 DNPH 的捕集管，以 0.1 L/min 的流量，采集样品 24 h。				将内装 20 ml DNPH 盐酸溶液和内装 10 ml 异辛烷的吸收管串联，以 0.1 L/min 的流量采样 24 h。
样品预处理方法	用 5ml 乙腈以 1 ml/min 流速反向洗脱捕集管，收集洗脱液于 5 ml 容量瓶中。	用 2 ml 乙腈以 1 ml/min 的流速反向洗脱捕集管，第二支捕集管进行同样的操作，合并洗脱液，脱水后，浓缩至近干，加入乙酸乙酯和内标，定容待测。		用 5 ml 乙腈以 1 ml/min 的流速反向洗脱捕集管，将醛脎衍生物洗脱至 10 ml 具塞试管中。加入内标。	用异辛烷萃取吸收液后，再用二氯甲烷/正己烷（3/7）萃取两次，然后将萃取液吹干，乙腈溶解后用 HPLC 测定。
分析方法	高效液相色谱法	气相色谱法（热离子化检测器）	气相色谱-质谱法	液相色谱-质谱法	高效液相色谱法
检出限	用测定 5 个以上空白样品所求出的标准偏差(S)，计算出各醛类的检测下限值及定量下限值。 检测下限值=3S ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )定量下限值=10S ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )				
线性范围	进样 20 $\mu\text{l}$ 0~40 ng 醛类	进样 1 $\mu\text{l}$ 0~8 ng 醛类。 内标：8 $\mu\text{g}/\text{ml}$	进样 1 $\mu\text{l}$ 0~8 ng 醛类。内 标：0.8 $\mu\text{g}/\text{ml}$	进样 2 $\mu\text{l}$ 0~0.4 ng 醛类 内标：0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$	—

(3) 醛、酮类化合物分析仪器、方法等的最新进展

国内外对醛酮类分析检测方法报道较多，其中光度法方法简单，但通常测定组分单一，有时也不能排除其他化合物的干扰，见表 7。随着仪器设备和分析手段的进步，近年来气相色谱法、液相色谱法、离子色谱法、荧光法、示波极谱法和电色谱法已经被广泛地用于分析醛酮类。尤其是高效液相色谱仪、气-质联用仪和液-质联用仪的推广使用，对 HPLC 和 GC-MS 的研究也越来越多。表 8 是对近年来国内外文献报道的对醛酮类测定方法的整理和概括。

表 7 用于测定醛酮类的几种常用光度法

样品类型	显色体系	测定波长 (nm)	测定物质	检出限	备注
公共场所空气	酚试剂	630	甲 醛	0.01 mg/m <sup>3</sup> /10 L	灵敏度高，但选择性较差
工业废气 环境空气	乙酰丙酮	413	甲 醛	0.5 mg/m <sup>3</sup> /10 L	灵敏度略低，但选择性较好
空气	4-己基间苯二酚	604	丙烯醛	0.05 mg/m <sup>3</sup> /34 L	灵敏度略低，但选择性较好
空气	糠醛	520	丙 酮	0.2 mg/m <sup>3</sup> /10 L	必须控制加入的碱量及反应温度，否则影响比色
居住区大气 公共场所空气	AHMT	550	甲 醛	0.01 mg/m <sup>3</sup> /20L	灵敏度略低，但选择性较好

能用于现场测定的方法有傅里叶变换红外光谱法、差式吸收光谱法、调制二极管激光吸收光谱法、自动荧光法和硅胶吸附比色法等，但这些方法的缺点是它们都只能测定甲醛，不能测定高级的醛酮，并且大多使用昂贵的仪器，方法不宜普及。但 EPA 近年来有研究使用傅里叶变换红外光谱仪装在污染源实行在线监测醛酮类物质。

表 8 用于测定醛酮类的常用色谱方法

样品类型	分析方法	预处理方法	检出限
室内空气	LC-MS(SIM)	2,4-DNPH 衍生化	甲醛 0.82 ppb; 乙醛 0.56 ppb; 丙烯醛 0.44ppb; 丙酮 0.42ppb
汽车尾气	LC-APCI-MS	2,4-二硝基-3,5,6-三氟苯肼作衍生化试剂	——
空气	GC-NPD	2,4-DNPH 衍生化	甲醛 2.2 ppb; 乙醛 1.2 ppb
空气	GC-NPD	全自动固相萃取-气相色谱法	甲醛 2.2 ppb; 乙醛 2.7 ppb
空气	GC-MS	固体吸附剂吸收，热解析	0.5 ppb
空气	GC-FID	浓度在 2-500 mg/m <sup>3</sup> 时，可直接测定；浓度在 0.01-2 mg/m <sup>3</sup> 经 Tenax-GC 富集，热解析测定	乙醛 0.009 mg/m <sup>3</sup> /100 ml; 丙醛、 丙烯醛 0.01 mg/m <sup>3</sup> /100 ml
空气	离子色谱法	活性炭吸附，过氧化氢氧化成甲酸测定	甲醛 0.06 μg/ml
车间空气	GC-ECD	吸收管采样后，加入 2,4-DNPH 衍生化	0.1 mg/m <sup>3</sup> /1 L
空气	LC-MS	4-二甲氨基-6-(4-甲氧基-1-萘)-1,3,5-三嗪-2-肼作衍生化试剂	2×10 <sup>-8</sup> -5×10 <sup>-8</sup> mol/L
空气	HPLC-UV	2,4-DNPH 衍生化	0.05-0.4 mg/m <sup>3</sup>
空气	HPLC-UV	1-甲基-1-(2,4-二硝基苯)肼作衍生化试剂	甲醛 0.7 ppb/30 L; 乙醛 0.8 ppb/30 L
城市空气	HPLC-DAD	玻璃捕集管在液氮冷却下采样，然后加入 2,4-DNPH 衍生化	——
空气	HPLC-DAD	样品通过自制的含有 2,4-DNPH 的硅胶采样管衍生化后测定，可同时测定 10 种醛酮类物质	0.0007-0.0403 mg/m <sup>3</sup>

目前国外测定大气中醛酮类物质广泛使用的方法是用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)与醛酮反应生成 2,4-二硝基苯腙,然后用气相色谱或液相色谱测定 2,4-二硝基苯腙。也有用其它物质作衍生化试剂的,详见表 7。该法选择性强、灵敏度高,可同时测定多种醛酮类污染物,适用于空气和废气样品的测定。

### 气相色谱法 (GC)

气相色谱法是应用最为广泛的一种分离分析方法。早在 20 世纪 60 年代就被应用于测定醛酮类化合物,但因早期主要是使用填充柱,其分离效果差,同分异构体难以分离,不易同时测定多组分。毛细管色谱柱分辨率高,可用于测定多种醛酮类化合物。祝惠英等<sup>[14]</sup>人通过选择色谱柱和优化色谱条件,筛选出了用毛细管气相色谱测定微量醛酮的分析方法,九种低分子量醛酮化合物得到有效分离。该法具有选择性强,灵敏度、准确度和精密度较高的特点,可同时测定多种醛酮化合物。但由于许多醛酮类腙的衍生物在高温下很不稳定,使气相色谱法分析醛酮类化合物受到了一定的限制。在环境监测中,对醛、酮类化合物,尤其是低分子脂肪族醛等恶臭物质的测定,世界各发达国家普遍采用 GC-FTD 法和 GC-MS 法。主要是用 SPB-1 熔融石英毛细管柱分离醛酮类化合物,对大多数化合物有较好的分离,能够满足分析的要求,尤其是 GC-MS 法,因其结合了定性和定量的双重功能得到了广泛地应用。

### 高效液相色谱 (HPLC) 法

高效液相色谱(HPLC)法不需要过高的柱温就能将醛酮类衍生物进行分离测定。检测波长在 360 nm,色谱柱一般使用 C<sub>18</sub>反相柱,流动相为乙腈和水,为了提高分离效果,也有人用乙腈、水和四氢呋喃作为流动相,还有用水和甲醇作流动相。该方法灵敏度高,能同时检测一系列的醛、酮类化合物,美国环保局将该方法作为分析醛、酮类化合物的标准方法。

用 HPLC 测定醛酮类化合物的缺陷是一些相似或相近的化合物共流出,很难基线分离。另外,如果没有标准样品,就无法鉴定分析未知化合物。目前用于测定醛酮类化合物的液相色谱方法一般使用 C<sub>18</sub>柱进行二元等度分离,或多次改变分离条件进行分别测定,后者对醛酮类几个难分离的物质对的分离效果较差;用四元等度分离方法分离 21 种醛酮类化合物,只是理论上的探讨,并且分析时间长,也未用于实际样品的测定。于彦彬等人<sup>[16]</sup>研究了用液相色谱法三元流动相甲醇(15%)、甲醇(100%)、乙腈(100%)三元梯度在 C<sub>18</sub>短柱上分离 11 种醛酮的腙类化合物的最佳分离条件,并与二元梯度法作了比较,除丁酮和丁醛未达到基线分离外,其它 7 种组分均达到基线分离,也减少了未知小峰对定量影响。近年来, HPLC-UV-MS 和 HPLC-MS 技术在醛酮类化合物的测定中得到应用。大气压化学离子源(APCI)负离子模式是最适合检测方法,因为质谱图中只有[M-H]<sup>-</sup>离子峰,质谱/质谱 (MS/MS) 可以有效地去

除干扰，准确的分析待测组分。通过此方法，Grosjean 等在大气样中检出了 34 种羰基化合物。

### 样品前处理

样品前处理是色谱分析过程中非常重要的一步，由于污染物的种类繁多、含量低，一般检测方法的灵敏度达不到要求，且待测污染物易受基质中的杂质干扰，因此从环境中采集的样品大多不能直接进行气相、液相色谱分析。样品前处理的主要目的就是通过各种手段把预分析的物质净化、富集浓缩、预分离出来使之转变成符合色谱分析仪器所要求的形式。一般来说，样品的前处理过程耗时占整个分析过程的60%以上，并且是引入分析误差的关键过程。因此样品的前处理是痕量分析的重点。

迄今为止，各种经典的样品前处理方法多达几十种，使用较多的也有十几种。对醛酮类污染物的分析，样品一般需要经过衍生化和富集两个主要的前处理步骤。

目前测定醛酮类物质最广泛使用的方法是用 2,4-二硝基苯肼与醛酮反应生成稳定的 2,4-二硝基苯腙衍生物，然后用气相色谱或液相色谱测定生成的 2,4-二硝基苯腙（DNPH 法）。由于此反应灵敏度高，并具有高度的选择性，早在 20 世纪 30 年代就已被发现，并于 60 年代应用于衍生化气相色谱法定量测定醛酮化合物。

DNPH 法的样品采集方法有液体吸收法和固体吸附法（吸附管法）。液体吸收法有用 DNPH/乙腈作吸收液采集样品，采集后直接进行 HPLC 测定；EPA 方法 TO-5 是样品经 DNPH 的盐酸溶液（吸收管内需加有等体积异辛烷）吸收后，用二氯甲烷/正己烷（3：7）进行萃取，再转换溶剂至乙腈后用 HPLC 测定。也有用含 DNPH 的硫酸溶液吸收大气中的醛酮类后，用二硫化碳萃取，萃取液用气相色谱-ECD<sup>[15]</sup>进行测定。液体吸收法尽管简单、对 1 h 的样品可测定到 1 ppb，但对于现场采样、运输不方便，与液体吸收法相比固体吸附法携带方便。Tejada 已证明两种采用方法分析的结果是相同的，固体吸附法的原理是将 DNPH 的溶液涂附在一些固体吸附剂上，然后将固体吸附剂装在玻璃或聚乙烯管中，采样后用乙腈洗下腙类物质直接进行 HPLC 的测定。目前用于涂附的固体吸附剂有 XAD-2、硅胶、玻璃微球、弗罗里硅土及 C<sub>18</sub> 和玻璃纤维滤膜，从目前发表的文章来看使用较多的吸附剂是硅胶和 C<sub>18</sub>，并已有产品出售。尽管固体吸附法与液体吸收法一般没有差别，但臭氧浓度高时，臭氧则对固体吸附管的方法产生负干扰，在 120 ppb 的臭氧存在下甲醛浓度为 25 ppb 时，甲醛的损失达 44%~52%，臭氧的浓度为 300 ppb (此情况为市区有严重的烟雾事件)时，甲醛要损失 57%~61%，而液体吸收法则不存在该现象。

### (5) 上述标准与本方法标准的关系

本标准立项时要求转化 ISO 16000-3: 2001, 由于该方法是室内空气中醛酮类化合物的测定, 同时本标准在开题时确定为《固定污染源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》, 环境空气中醛、酮类化合物的测定纳入编号 141 项目中, 该标准参考了 ISO 16000-3: 2001, 即采用固体吸附法测定环境空气中的醛、酮类化合物。

本标准采样的是液体吸收法, 采样部分的吸收液参考了 EPA0011 方法, 以饱和 DNPH 的盐酸溶液作为吸收液, 萃取和分析部分参考了 EPA 8315A 方法, 并根据我国的实际情况加以优化, 制订适合于我国国情的废气中醛、酮类化合物的测定方法。

## 3.2 国内空气和废气中醛酮类化合物分析方法研究

### (1) 国内相关分析方法的特点、应用情况

国内现行的空气和废气中醛、酮类化合物测定的分析方法标准包括:《空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法》(GB/T 15516-1995)和《居住区大气中甲醛卫生检验标准方法分光光度法》(GB/T 16129-1995);《固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法》(HJ/T 35-1999)和《固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法》(HJ/T 36-1999);《公共场所空气中甲醛测定方法》(GB/T 18204.26-2000)、《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》(HJ/T 400-2007)和《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》(HJ 683-2014)和《固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法》(HJ 734-2014)。前五个标准主要规定了甲醛、乙醛和丙烯醛三种醛类化合物的测定方法, 分别采用不同的比色法和气相色谱法测定上述三种醛类化合物; HJ 734-2014 采用气相色谱-质谱法测定固定污染源废气中的丙酮和苯甲醛; 增加了环境监测工作的工作量和难度。只有 HJ/T 400-2007 和 HJ 683-2014 采样液相色谱法可用于多组分的同时检测。详见表 9 和表 10。



表9 我国空气和废气中醛酮类化合物的测定方法对比（一）

标准号	HJ/T 400—2007	HJ 683-2014	HJ 734-2014
方法名称	车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法
待测组分	甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、甲基丙烯醛、丁酮、丁醛、苯甲醛、戊醛、甲基苯甲醛、环己酮和己醛等十四种醛、酮类化合物。	环境空气中甲醛、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十三种醛、酮类化合物。	丙酮 苯甲醛
方法原理	选择填充了涂渍 DNPH 硅胶的采样管，采集一定体积的车内空气样品，样品中的醛酮组分保留在采样管中。醛酮组分在强酸作用下与涂渍于硅胶上的 DNPH 反应，生成稳定的腙类衍生物。用高效液相色谱仪的紫外或二极管阵列检测器检测。	使用填充了涂渍 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 反应，生成稳定的腙类衍生物，经乙腈洗脱后，用高效液相色谱仪的紫外或二极管阵列检测器检测。	使用填充了合适吸附剂的吸附管直接采集固定污染源废气中挥发性有机物（或先用气袋采集然后再将气袋中的气体采集到固体吸附管中），将吸附管置于热脱附仪中进行二级热脱附，脱附气体经气相色谱分离后用质谱检测，根据保留时间、质谱图或特征离子定性，内标法或外标法定量。
采样方法	采样流量 100ml/min ~500ml/min, 采样时间 30min。	采样流量 0.2~1.0 L/min, 采气体积 5~100L。	采样流量为 20~50 ml/min。每个样品至少采气 300 ml。
方法性能指标	——	采样体积为 0.05 m <sup>3</sup> 时，检出限在 0.28~1.69 μg/m <sup>3</sup> 加标回收率 98.6%~101%。	当采样体积为300 ml 时，丙酮检出限为0.01 mg/m <sup>3</sup> ，苯甲醛检出限为0.007 mg/m <sup>3</sup> ；丙酮加标回收率78%~118%，苯甲醛加标回收率96%~115%。

表 10 我国空气和废气中醛酮类化合物的测定方法对比（二）

标准号	GB/T 15516—1995	GB/T 16129—1995	HJ/T 35—1999	HJ/T 36—1999	GB/T 18204.26—2000
方法名称	空气质量 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法	居住区大气中甲醛卫生检验标准方法	固定污染源排气中甲醛的测定 气相色谱法	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	公共场所空气中甲醛测定方法
方法原理	甲醛气体经水吸收后，在 pH=6 的乙酸-乙酰胺缓冲溶液中，与乙酰丙酮作用，在沸水浴条件下，迅速生成稳定的黄色化合物，在波长 413nm 处测定。	空气中甲醛与 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1,2,4-三氮杂茂(AHMT)在碱性条件下缩合后，经高锰酸钾氧化成 6-巯基-S-三氮杂茂 [4,3-b]-S-四氮杂苯紫红色化合物，其颜色深浅与甲醛含量成正比。	用亚硫酸氢钠溶液采样，乙醛与亚硫酸氢钠发生亲核加成反应，在中性溶液中生成稳定的 $\alpha$ -羟基磺酸盐，然后在稀碱溶液中共热释放出乙醛，经色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器测定。	丙烯醛直接进样，在色谱柱中与其他物质分离后，用氢火焰离子化检测器测定。	<b>方法 1:</b> 酚试剂分光光度法。空气中 ml 的甲醛与酚试剂反应生成嗪，嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物。根据颜色深浅，比色定量。 <b>方法 2:</b> 气相色谱法。空气中甲醛在酸性条件下吸附在涂有 2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)6201 担体上，形成稳定的甲醛腙。用二硫化碳洗脱后，经 OV 色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器测定。
采样方法	用一个内装 20 ml 或 50 ml 吸收液的多孔玻板吸收管，以 0.5~1.0 L/min 的流量，采气 5~20 min。	用一个内装 5 ml 吸收液的气泡吸收管，以 1.0 L/min 的流量，采气 20 L。	<b>有组织排放:</b> 用一个内装 10g/L NaHSO <sub>3</sub> 溶液 5 ml 的多孔玻板吸收管，以 0.3~0.5 L/min 的流量采样。 <b>无组织排放:</b> 用一个内装 10g/L NaHSO <sub>3</sub> 溶液 5 ml 的多孔玻板吸收管，以 1.0 L/min 的流量采样 100 L 以上。	用 100 ml 全玻璃注射器采样	<b>方法 1:</b> 用一个内装 5 ml 酚试剂吸收液的大型气泡吸收管，以 0.5 L/min 的流量，采气 10 L。 <b>方法 2:</b> 以 0.5 L/min 的速度，抽气 50 L。

标准号	GB/T 15516—1995	GB/T 16129—1995	HJ/T 35—1999	HJ/T 36—1999	GB/T 18204.26—2000
方法性能指标	测定范围 0.5~800 mg/m <sup>3</sup> (采样体积 0.5~10.0 L) 回收率 95.3%~104.2%	测定范围 0.01~0.16 mg/m <sup>3</sup> (采样体积 20 L) 回收率 93%~99%	检出限 4×10 <sup>-2</sup> mg/m <sup>3</sup> (采样体积 100 L) 回收率 92.0%~103%	检出限 0.1 mg/m <sup>3</sup>	<b>方法 1:</b> 测定范围 0.01~0.15 mg/m <sup>3</sup> (采样体积 10L) 回收率 93%~101% <b>方法 2:</b> 检出限 4 μg/m <sup>3</sup> (采样体积 50 L)

## (2) 说明与本方法标准的关系

本次方法制订将规定废气中 12 种醛、酮类化合物的高效液相色谱法。国内还没有相关的标准分析方法分析固定源废气中的醛、酮类化合物，上述方法对于我国固定源废气中的醛、酮类化合物的监测分析方法的标准化具有一定借鉴作用。

## 4 标准制订的基本原则和技术路线

### 4.1 标准制订的基本原则

(1) 环境监测分析方法标准的制订符合《国家环境保护标准制修订工作管理办法》和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 的要求。

(2) 方法的检出限和测定范围必须满足相关环保标准和环保工作的要求

我国《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)规定现有污染源最高允许排放浓度甲醛小于 30 mg/m<sup>3</sup>，乙醛小于 150 mg/m<sup>3</sup>，丙烯醛小于 20 mg/m<sup>3</sup>；新建污染源最高允许排放浓度甲醛小于 25 mg/m<sup>3</sup>，乙醛小于 125 mg/m<sup>3</sup>，丙烯醛小于 16 mg/m<sup>3</sup>。《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)规定有组织排放废气中有机污染物限值甲醛小于 5 mg/m<sup>3</sup>，乙醛小于 50 mg/m<sup>3</sup>，丙烯醛小于 3 mg/m<sup>3</sup>，丙酮小于 100 mg/m<sup>3</sup>，2-丁酮小于 100 mg/m<sup>3</sup>。《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)规定有组织排放废气中有机污染物限值甲醛小于 5 mg/m<sup>3</sup>，乙醛小于 50 mg/m<sup>3</sup>。

另外，在一些地方大气污染物排放标准中也有涉及醛酮类化合物的排放限值，主要有北京市《大气污染物综合排放标准》(DB 11/ 501-2007)、上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/ 933-2015)、重庆市《大气污染物综合排放标准》(DB 50/ 418-2016)、广东省《大气污染物排放限值》(DB 44/ 27-2001)江苏省《化学工业挥发性有机物排放标准》(DB 33/ 2015-2016)、浙江省《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》(DB 33/ 2015-2016)和山东省《挥发性有机物排放标准 第 6 部分：有机化工行业》(DB 37/ 2801.6-2018)。按照其中最严格的要求：有组织排放废气中有机污染物限值甲醛小于 1.0 mg/m<sup>3</sup>，乙醛小于 20 mg/m<sup>3</sup>，丙烯醛小于 2 mg/m<sup>3</sup>，丙酮小于 20 mg/m<sup>3</sup>，丙醛小于 20 mg/m<sup>3</sup>，正丁醛小于 20 mg/m<sup>3</sup>，2-丁烯醛小于 20 mg/m<sup>3</sup>，苯甲醛小于 20 mg/m<sup>3</sup>，正戊醛小于 20 mg/m<sup>3</sup>，异戊醛小于 20 mg/m<sup>3</sup>，己醛小于 80 mg/m<sup>3</sup>，2-丁酮小于 80 mg/m<sup>3</sup>。制订后的标准必须满足上述控制标准的要求。

(3) 制订的方法必须准确可靠，能够满足各项方法特性指标的要求。

(4) 制订的方法具有普遍适用性、可操作性，易于推广使用。

### 4.2 标准制订的技术路线

#### 4.2.1 标准的技术方案

通过查阅中国学术期刊网络出版总库、中国重要会议论全文数据库，检索了国际标准化、美国等标准分析方法，确定我国废气中醛酮类化合物标准分析方法的总体思路。

(1) 查阅国内期刊及学术论文确定固定污染源废气中醛酮类化合物种类和浓度水平，明确相关的质量标准，依据我国醛酮类化合物的主要种类、国内外重点关注的醛酮类化合物和固定污染源废气中经常检

出的醛酮类化合物确定目标化合物。

(2) 查阅国外标准、查阅国内期刊及学术论文。

查阅国外标准——美国 EPA 方法：包括 TO-5、0011 采样方法和 8315A 分析方法。

(3) 确定方法框架：

采样方式——试验不同吸收液体系，通过衍生化效率确定吸收液的组成和配比；

样品提取——试验不同提取溶剂，通过提取效率实验进行确认；

仪器分析——高效液相色谱法，紫外检测器。

12 种醛、酮类化合物——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。

#### 4.2.2 标准的应用前景

标准中所采用的分析测试技术，是国外普遍采用的方法之一。由于醛、酮类污染物对人类健康具有潜在的危害，有关环境中醛、酮类化合物的研究一直受到国内外学者的重视。近年来，随着我国机动车数量急剧增加，城市道路交通拥堵，机动车尾气污染日益严重，而醛、酮类污染物又是光化学烟雾的主要成分之一，因此开展空气和废气中醛、酮类污染物的监测势在必行。2007 年我国颁布的《车内挥发性有机物和醛酮类物质采样测定方法》（HJ/T 400-2007）和 2014 年颁布的《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》（HJ 683-2014）可用于多种醛、酮类化合物的测定，但只适用于环境空气和车内空气。本标准在适用范围上扩展到废气中醛、酮类污染物的监测，特别是可作为石油化工控制标准的配套方法使用。另外，随着近年来国家对环境保护工作的重视，目前，地市级以上监测机构的监测能力一般都达到了相应标准化建设的要求，只需采购采样设备、相应的药品和标准品即可具备本标准检测能力。因此，本标准方法将会在环境监测工作中有非常好的发展前景。

#### 4.2.3 技术路线

技术路线详见图 2。

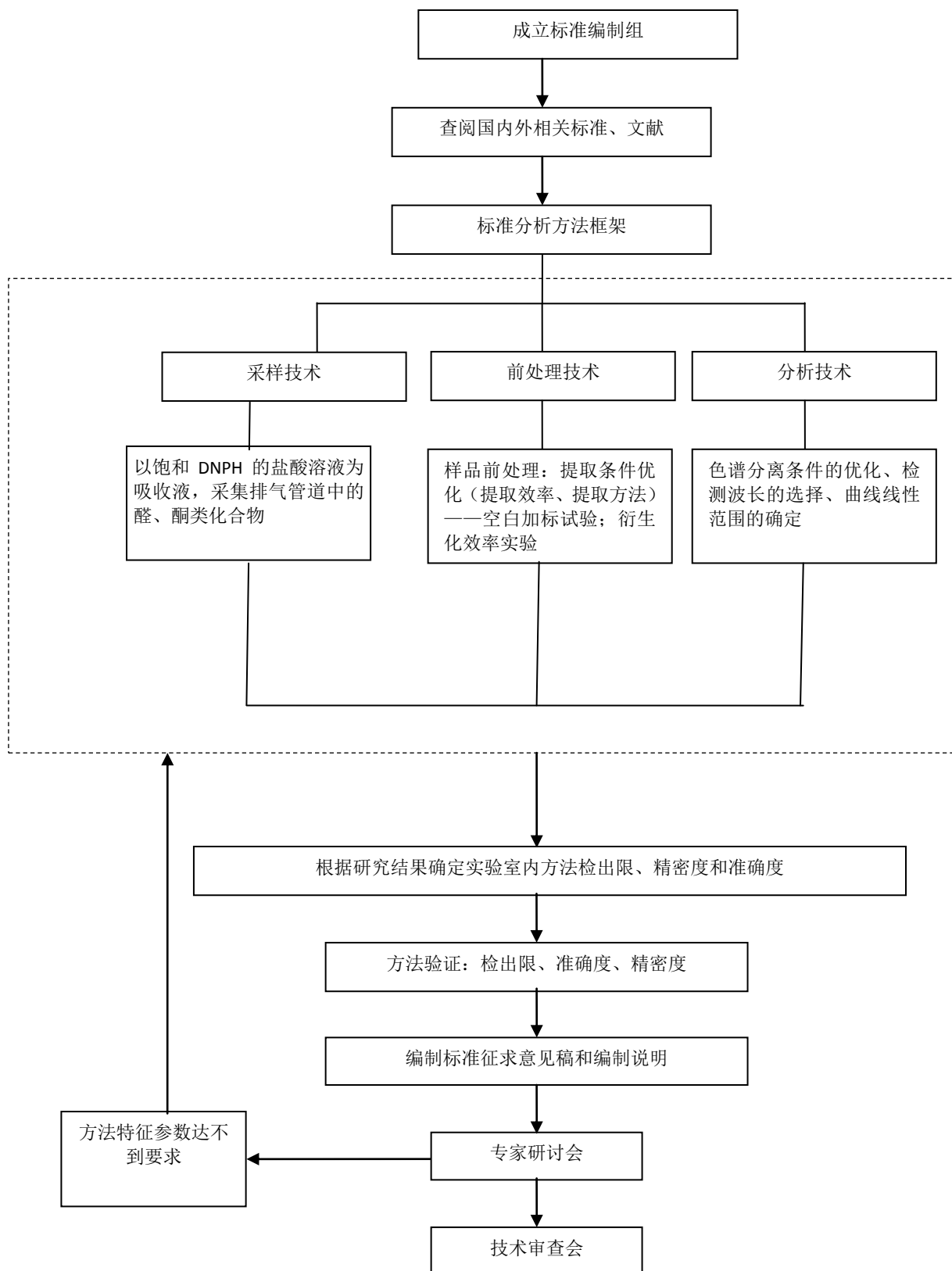


图 2 标准修订的技术路线图

## 5 方法研究报告

### 5.1 方法研究的目标

本标准规定了对废气中醛酮类的监测分析方法，包括适用范围、方法原理、干扰和消除、实验材料和试剂、仪器和设备、样品采集和保存、样品预处理与分析、结果的表示、质量控制和质量保证等几方面的内容，研究的主要目的在于建立既适应当前环境保护工作的需要，又满足当前实验室仪器设备要求的标准分析方法。

#### 5.1.1 方法的适用范围

##### (1) 适用范围

制定的方法应适用于固定污染源有组织排放废气中醛、酮类化合物的测定。

(2) 方法标准拟达到的特性指标：通过本标准的制订，使方法的检出限、测定下限、精密度和准确度等满足现行控制标准中对醛酮类化合物的测定要求。

#### 5.1.2 目标组分

标准开题时因为要求测定环境空气和废气中醛酮类化合物，借鉴了EPA 0011、EPA TO-5等国外方法，以及《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）控制的目标化合物（甲醛、乙醛、丙烯醛），初步确定的目标化合物为甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丙烯醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、己醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛15种化合物。

标准研究过程中，《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）和《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）发布实施，规定了甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、2-丁酮和异氟尔酮等6种组分的标准限值。另外，2015年以后，在北京、山东、广州、浙江、重庆等地方大气污染物排放标准相继发布，其中涉及醛酮类化合物的排放限值，主要包括了固定源废气中甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、2-丁酮、异佛尔酮等6种组分的标准限值。上海市地方标准固定源最高允许排放醛酮类还包括等丁醛、苯甲醛、异丁醛、异戊醛、戊醛、丁烯醛、丙醛、丁醛、己醛、环己酮、甲基异丁基酮等。异氟尔酮、环己酮、甲基异丁基酮受当时相应购买问题影响，标准研制组只在标准开题时15种化合物的基础上增加了2-丁酮目标组分，确定为16种组分。

但由于邻-甲基苯甲醛、间-甲基苯甲醛、对-甲基苯甲醛和2,5-二甲基苯甲醛与其它醛、酮类目标化合物的理化性质差异较大，在固定源废气中存在形式不同，污染源采样方式与其他醛酮类化合物差异较大，且目前尚无管理要求，编制组考虑从固定污染源废气目标物中删除，这一想法在2018年6月北京召开的标准研讨会上得到了专家认同。

本标准目标化合物最终确定为甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丙烯醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、己醛、2-丁酮共12种醛、酮类化合物。

### 5.2 规范性引用文件

本标准引用文件包括

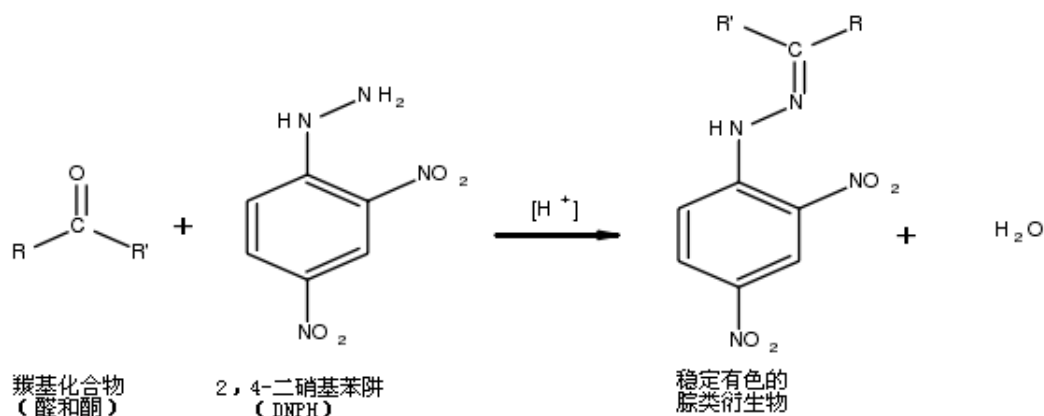
GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法，用于固定源采样。

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，用于固定源采样。

### 5.3 方法原理

本标准采用饱和 2,4-二硝基苯肼(DNPH)盐酸溶液吸收固定污染源废气中的醛、酮类化合物，在酸性介质中醛、酮类化合物与吸收液中的 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，经高效液相色谱仪分离，紫外或二极管阵列检测器检测，保留时间定性，外标法定量。化学反应式如下：



### 5.4 干扰和消除

本标准采用紫外或二极管阵列检测器进行检测，具有相同保留时间且在360 nm处有特征吸收的有机化合物会对测定产生干扰，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。

### 5.5 试剂和材料

5.5.1 二氯甲烷( $CH_2Cl_2$ )、正己烷( $C_6H_{14}$ )、乙腈( $CH_3CN$ )色谱纯，保证样品获得理想的背景空白。如使用分析纯试剂代替本标准所注明的色谱纯试剂时，必须经重蒸馏后，在测定的化合物检测限内未观察到干扰。

5.5.2 无水硫酸钠( $Na_2SO_4$ )，使用时为避免试剂中有机污染物对实验的干扰，在马弗炉中于450℃烘烤4 h，冷却，贮于磨口玻璃瓶中密封保存。主要用于干燥脱水。

#### 5.5.3 吸收液的配制及提纯

2,4-二硝基苯肼(DNPH)，又名二硝基苯肼，一种红色结晶性粉末状化学物质，熔点为196~200℃，微溶于水、乙醇，溶于酸，CAS号：19-26-6，分子式： $C_6H_6N_4O_4$ ，分子量为198.14。与醛、酮类反应生成红黄色的2,4-二硝基苯腙，该反应灵敏度高，并具有高度的选择性。

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

将过滤后的DNPH溶液转移至2 L分液漏斗中，加入大约60 ml的二氯甲烷，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正己烷萃取，当有机相与DNPH溶液分层后，将下层的DNPH溶液转移至经乙腈冲洗并干燥的棕色试剂瓶中，旋紧瓶塞，



必要时用聚四氟乙烯胶带密封,于装有活性炭的干燥器内保存。吸收液的配制及提纯参考美国 EPA 0011 方法 5.4。

为尽量减少空白问题,每批DNPH试剂应在采样前48 h内准备和纯化。主要依据美国EPA 0011方法 3.2中所做的规定:由于2,4-二硝基苯肼酸性水溶液试剂容易被甲醛、丙酮和二硝基苯胺污染,所以该试剂必须在采样前五天内准备,在采样前后必须存储在一个未被污染的环境中,以尽量减少空白问题;5.4.1 中规定2,4二硝基苯肼试剂必须使用前五天内在实验室中准备,当准备好的DNPH试剂的容器在现场打开时,试剂应在48小时内使用。美国EPA TO-5方法6.2中规定试剂被甲醛污染是经常遇到的问题,试剂必须在使用前48小时内制备,在取样前后,必须存储在未受污染的环境中,以尽量减少空白问题。

#### 5.5.4 标准溶液

5.5.4.1 醛、酮类的 2,4-DNPH 衍生物标准贮备液,  $\rho=100 \mu\text{g/ml}$  (以醛、酮类化合物计), 可以直接购买有证的标准溶液(乙腈基质), 减少人为配制误差。参考标准溶液证书进行保存。开封后在  $4^\circ\text{C}$  以下密闭、避光保存, 可保存 2 个月。保存时间参考了美国 EPA 方法 8315A 的 5.9 条款, “所有标准品都要储存在带聚四氟乙烯衬垫螺旋盖的玻璃小瓶中, 留出最小的液上空间, 避光, 标准品应该能稳定 6 周左右。” 主要是参照《环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》(HJ 683-2014) 5.3 条款“开封后密闭  $4^\circ\text{C}$  低温保存, 可保存 2 个月。”

表 11 醛、酮类化合物及其衍生物的分子量

化合物名称	化合物的分子量	DNPH 衍生后的分子量
甲醛	30	210
乙醛	44	224
丙烯醛	56	236
丙酮	58	238
丙醛	58	238
丁烯醛	70	250
2-丁酮	72	252
丁醛	72	252
苯甲醛	106	286
异戊醛	86	266
戊醛	86	266
己醛	100	280

对醛、酮类化合物-DNPH 标准贮备液 ( $4^\circ\text{C}$  避光储存) 进行了稳定性试验。结果如图 3 所示, 在 2 个月的时间内, 该浓度水平下相对误差均在  $\pm 10\%$  内。

表 12 醛、酮类化合物-DNPH 标准贮备液贮存时间

序号	化合物名称	贮存时间 (d)						
		0	10	20	30	40	50	60
1	甲醛	100	99.2	98.8	97.2	96.9	96.1	94.2
2	乙醛	100	98.3	99.6	98.1	97.5	96.5	93.7
3	丙烯醛	100	99.3	98.2	97.2	96.9	93.8	90.5
4	丙酮	100	99.5	98.0	99.1	96.9	96.5	93.8
5	丙醛	100	98.7	99.2	98.6	97.5	96.2	94.8
6	丁烯醛	100	99.4	99.1	98.6	97.5	95.0	94.0

序号	化合物名称	贮存时间 (d)						
		0	10	20	30	40	50	60
7	2-丁酮	100	99.1	98.3	97.9	97.5	94.5	93.1
8	丁醛	100	99.5	98.9	99.4	98.4	96.3	94.7
9	苯甲醛	100	98.9	99.4	98.1	96.1	95.0	93.8
10	异戊醛	100	99.3	98.5	99.0	96.9	96.5	94.2
11	正戊醛	100	99.5	99.0	98.5	96.9	96.2	93.7
12	正己醛	100	99.2	98.7	97.4	96.4	95.1	94.4

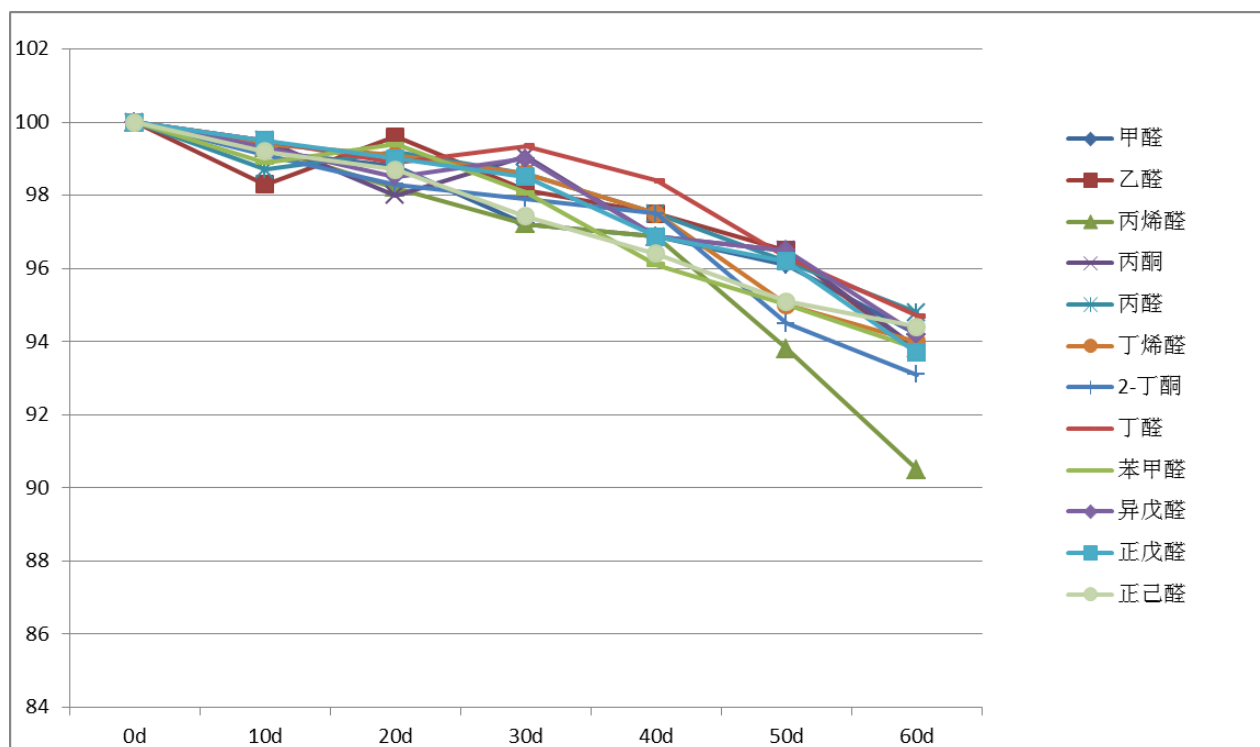


图 3 醛、酮类化合物标准使用液稳定性考察试验

#### 5.5.4.2 醛、酮类标准使用液稳定性实验

对醛、酮类化合物标准使用液（4℃避光储存）进行了稳定性试验。每隔一段时间取一定量醛、酮类化合物标准使用液直接加入到 1 ml DNPH 乙腈溶液中，进行衍生后用液相色谱仪测定。结果见表 13 所示，在两周的时间内，该浓度水平下相对误差均在±10%内。

表 13 醛、酮类化合物标准使用液贮存时间

单位：%

序号	化合物名称	贮存时间 (d)					
		0	3	7	10	15	20
1	甲醛	98.4	97.1	96.3	95.1	89.0	76.1
2	乙醛	89.9	88.3	87.5	86.1	83.2	77.0
3	丙烯醛	89.7	89.2	88.4	84.8	86.3	79.5
4	丙酮	78.5	76.4	75.4	76.2	76.1	73.7
5	丙醛	90.6	89.4	88.1	87.3	81.1	71.4
6	丁烯醛	99.6	94.0	92.8	93.3	92.3	89.8
7	2-丁酮	73.7	71.7	72.8	72.1	70.4	69.0

序号	化合物名称	贮存时间 (d)					
		0	3	7	10	15	20
8	丁醛	77.2	73.1	71.8	70.9	68.4	55.6
9	苯甲醛	97.2	96.3	94.5	92.5	93.6	90.9
10	异戊醛	85.5	84.8	83.5	82.1	75.8	59.9
11	正戊醛	85.8	85.9	85.3	84.9	78.3	70.4
12	正己醛	87.2	86.3	85.9	84.3	77.6	66.0

5.5.4.3 丙烯醛 (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O) :  $w \geq 98.0\%$ 。

5.5.4.4 丙烯醛标准贮备溶液:  $\rho=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

称取丙烯醛 0.10 g, 准确到 1 mg, 于 100 ml 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 混匀。在 4 °C 以下密闭、避光保存, 可保存 1 个月。

5.5.4.5 丁烯醛 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O) :  $w \geq 98.0\%$ 。

5.5.4.6 丁烯醛标准贮备溶液:  $\rho=1000 \mu\text{g/ml}$ 。

称取丁烯醛 0.10 g, 精确到 1 mg, 于 100 ml 容量瓶中, 用乙腈溶解并稀释至刻度, 混匀。在 4 °C 以下密闭、避光保存, 可保存 1 个月。

将丙烯醛和丁烯醛的贮备溶液分别按照 0 天、7 天、10 天、15 天、20 天和 30 天加入到饱和 DNPH 吸收液中, 进行稳定性试验, 结果见表 14 的数据, 实验结果表明, 在 1 个月的时间内, 该浓度水平下 (4.0  $\mu\text{g}$ ) 标准溶液浓度相对较稳定, 浓度变化在 86.5 %~96.7% 之间。因此, 确定丙烯醛和丁烯醛的贮备溶液在 4 °C 以下密闭、避光保存, 至少可以稳定 1 个月。

表 14 丙烯醛和丁烯醛标准贮备溶液的稳定性 (以回收率表示) 单位: %

化合物	时间/d					
	0	7	10	15	20	30
丙烯醛	96.7	95.6	93.5	94.4	93.9	93.0
丁烯醛	96.3	95.9	95.4	90.9	90.1	86.5

5.5.4.7 丙烯醛和丁烯醛标准使用液:  $\rho=100 \mu\text{g/ml}$ , 4 °C 以下密闭、避光保存, 可保存 1 个月。

分别移取 1.00 ml 丙烯醛和丁烯醛标准贮备液于 10 ml 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 混匀。

将丙烯醛和丁烯醛的标准使用液分别按照 0 天、7 天、10 天、15 天、20 天和 30 天加入到饱和 DNPH 吸收液中, 进行稳定性试验, 结果见表 15 的数据, 实验结果表明, 在 1 个月的时间内, 该浓度水平下 (4.0  $\mu\text{g}$ ) 标准溶液浓度相对较稳定, 浓度变化在 90.1 % ~ 96.5 % 之间。因此, 确定丙烯醛和丁烯醛的贮备溶液和标准使用液在 4 °C 以下密闭、避光保存, 至少可以稳定 1 个月。

表 15 丙烯醛和丁烯醛标准使用液的稳定性 (以回收率表示) 单位: %

化合物	时间/d					
	0	7	10	15	20	30
丙烯醛	96.5	93.0	94.4	93.3	92.3	91.3
丁烯醛	96.1	95.2	93.6	92.3	92.7	90.1

## 5.6 仪器和设备

### 5.6.1 采样设备

有组织排放废气中醛、酮类化合物的采集采用恒流采样。样品采集系统包括烟气采样器、采样管、样品吸收瓶、流量计量和控制装置等部分，见图7。

烟气采样器：采样流量0.1 L/min~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 $\geq 120^{\circ}\text{C}$ ，其他性能和技术指标应符合《烟气采样器技术条件》（HJ/T 47-1999）有关要求的规定。采样前应对采样器流量进行校准和气密性检查。目前市场上商品化的烟气采样器可满足上述规范的要求。

5.6.2 采样导管应使用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管。

5.6.3 棕色气泡吸收瓶：75 ml。

5.6.4 液相色谱仪（HPLC）：具有紫外检测器和梯度洗脱功能。

色谱柱： $\text{C}_{18}$ 柱，4.60 mm $\times$ 250 mm $\times$ 5.0  $\mu\text{m}$ ，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，实验证明（见图12）对本标准的目标组分有较好的分离。

5.6.5 样品提取和浓缩设备

分液漏斗：玻璃活塞不涂润滑油或聚四氟活塞。2 L用于吸收液的净化；250 ml用于提取样品。

5.6.6 棕色试剂瓶：1 L 和 4 L，用于盛装 DNPH 饱和吸收液。

## 5.7 样品

### 5.7.1 关于样品采集

考虑固定源采样条件的复杂性，可能存在高温高湿的情况，固体吸附法采样不适用，另外，固体吸附柱容量有限，多用于环境空气样品的采集，国外相关环境空气采样方法包括固体吸附法和溶液吸收法，固定源采样方法为溶液吸收法，根据上述情况，本标准采用溶液吸收法采样。

#### （1）衍生化试剂的选择

由于气态醛酮类化合物样品不稳定，因此采集气中的醛酮类化合物需要进行衍生化。

目前用于气中醛酮类化合物分析的衍生化试剂主要有2,4-二硝基苯肼(DNPH)，2-二苯乙酰基-1,3-茛满二酮-1-脞<sup>[22]</sup>，三氯苯肼(TCPH)<sup>[23]</sup>，丹磺酰肼(DNSH)<sup>[24]</sup>，N-甲基-4-肼-7-硝基苯并咪唑(MNBDH)<sup>[25,26]</sup>和五氟苯肼(PFPH)<sup>[27,28,29]</sup>。由于2,4-DNPH与醛酮类污染物的反应灵敏，并具有高度的选择性，因而被广泛地应用于醛酮类化合物的测定中。其他衍生试剂各有优缺点，且多采用固体吸附法，用于空气和汽车尾气的检测，详见表16。因此选择2,4-二硝基苯肼作为本标准方法的衍生化试剂。

表 16 测定醛酮类化合物的几种常用衍生化试剂

样品类型	分析方法	方法描述
空气	GC-ECD	在无酸催化剂的情况下，涂覆 2,4,6-三氯苯肼（TCPH）的硅胶柱在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下能与低分子量的羰基化合物迅速反应。 通过使用硫代硫酸钠作为臭氧清除剂，可消除臭氧的负干扰，以及对其他几种羰基化合物的正干扰。
汽车尾气	HPLC-FLD	含有醛类的废气样品与以 2-二苯乙酰基-1,3-茛满二酮-1-脞乙醇溶液的吸收液进行衍生化反应生成荧光嗉衍生物，然后直接用高效液相色谱分离，荧光检测器检测。

样品类型	分析方法	方法描述
空气	HPLC-DAD	正甲基-4-肼-7-硝基苯并呋喃 (MNBDH) 与羰基化合物在酸性介质中反应生成相应的 MNBD 腙。与 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 相比, MNBDH 被臭氧和二氧化氮定量地氧化为正甲基-4-氨基-7-硝基苯并呋喃。通过 HPLC 可以将其与低分子醛的腙分离。减少了臭氧和二氧化氮对醛酮类测试的干扰。试剂的选择性较高, 检测范围也较低。与羰基化合物的反应略快于 DNPH, 且明显快于其他正烷基化的氢杂嗪试剂。
空气	HPLC-DAD	以正甲基-4-肼-7-硝基苯并呋喃为衍生化试剂, 扩散采样测定空气中的甲醛。通过使用浸渍正甲基-4-肼-7-硝基苯并呋喃和磷酸的玻璃纤维滤膜对甲醛进行采样。用乙腈洗脱滤膜上的甲醛腙, 再用高效液相色谱法测定。
空气	GC-MS	通过涂覆五氟苯肼 (PFPH) 的硅胶小柱采集空气中半挥发性羰基化合物, 用二氯甲烷-乙腈提取采样过程中形成的腙, 并用 GC-MS 以选择离子模式测定。
空气	GC-MS	通过涂覆五氟苯肼 (PFPH) 的 Tenax-TA 采样管采集空气中羰基化合物, 经热解析后用 GC-MS 以全扫描或选择离子模式测定。
空气	HPLC-FLD	大气中低浓度的醛酮类化合物可用荧光试剂丹磺酰肼 (DNSH) 涂覆的固体吸附剂采集。但水会造成衍生物不稳定。可以通过使用八氧化二硅与三氯乙酸混合物来消除。同时 DNSH 对酮反应不敏感。

## (2) DNPH 吸收液的确

不同浓度DNPH吸收液衍生化效率比较: 分别采用日本方法, 美国EPA TO-5/method 430、EPA 0011的DNPH盐酸溶液法和EPA 8315A柠檬酸盐缓冲溶液法进行衍生化试验。前三种方法配制的吸收液, 盐酸含量相同, 但DNPH含量不同。8315A方法先将DNPH溶于乙腈中, 再在100 ml水中, 加入4 ml柠檬酸盐缓冲溶液, 调节PH至 $3.0 \pm 0.1$ , 加入6 ml DNPH溶液。分别取上述四种方法配制的吸收液于样品瓶中, 加入醛酮混合标准溶液(加标量为 $4.0 \mu\text{g}$ ), 摇匀后按照样品预处理步骤及检测方法操作。实验结果表明, DNPH饱和溶液法衍生化效率较高, EPA 8315A方法醛类回收率较好, 但酮的回收率都偏低, 见图4。EPA 8315A方法空白加标的色谱图见图5。因此, 本标准确定参考EPA 0011方法采用DNPH饱和溶液作为吸收液。衍生化效果比较见表17。

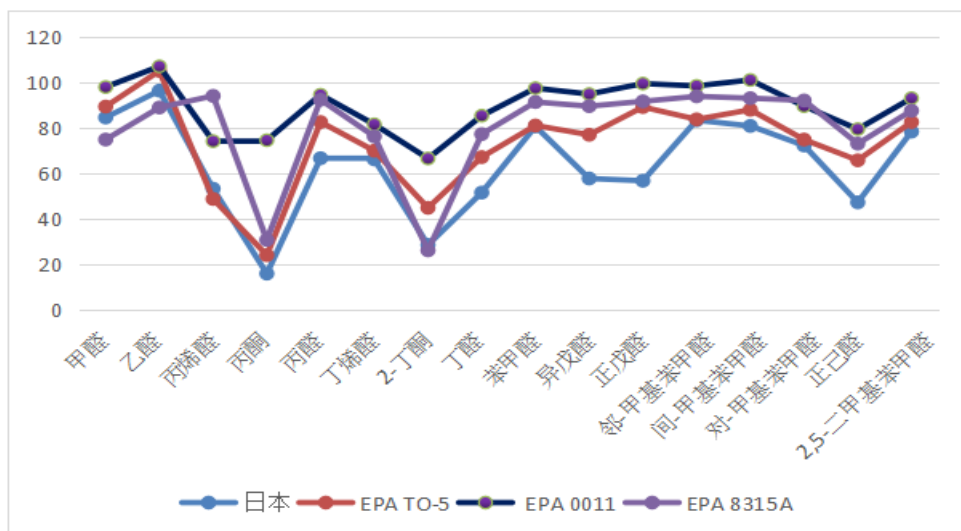


图 4 不同吸收液衍生化效率比较图

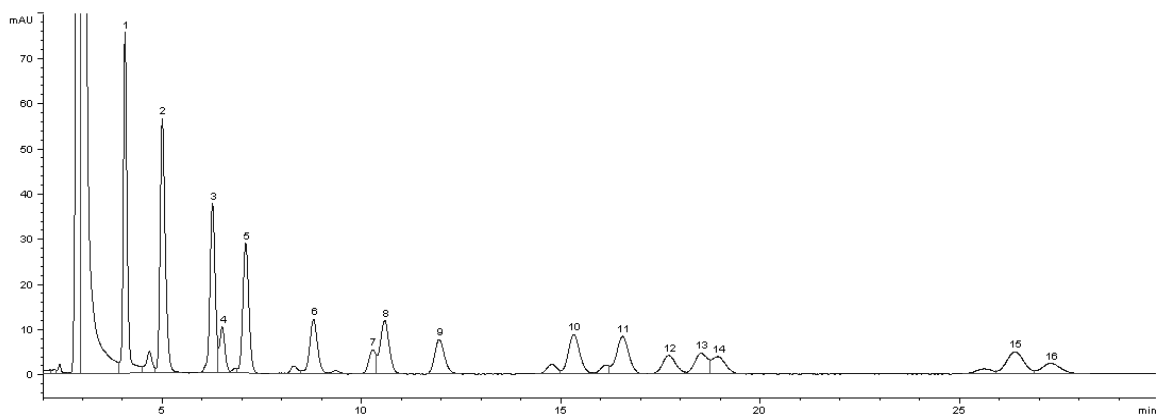


图 5 EPA 8315A方法醛、酮类空白加标的色谱图

表 17 不同吸收液衍生化效率比较

目标化合物名称	采用的吸收液种类及加标回收率测定结果 (%)			
	日本方法	EPA TO-5	EPA 0011/method 430	EPA 8315A
采样所用吸收液	以 3 支装有 50 ml DNPH 盐酸溶液的吸收瓶串联采样。	以 3 支装有 50 ml DNPH 盐酸溶液的吸收瓶串联采样。	以 3 支装有 50 ml 饱和 DNPH 盐酸溶液的吸收瓶串联采样。	以 3 支装有 50 ml DNPH 柠檬酸盐缓冲溶液的吸收瓶串联采样。
吸收液的配置	称取 150 mg 2, 4-二硝基苯肼固体和 90 ml 浓盐酸于 500 ml 水中	称取 250 mg 2, 4-二硝基苯肼固体和 90 ml 浓盐酸于 500 ml 水中	称取 2 g 2, 4-二硝基苯肼固体和 90 ml 浓盐酸于 500 ml 水中	准确称取 303 mg DNPH 于 100 ml 容量瓶中, 用乙腈稀释至刻度, 混匀。100 ml 水中, 加入 4 ml 柠檬酸盐缓冲溶液, 调节 PH 至 3.0±0.1, 加入 6 ml DNPH 溶液。
吸收液中 DNPH 含量	约 300mg/L	约 500 mg/L	约 4000 mg/L	约 180 mg/L
甲醛	84.5	89.3	97.9	74.8
乙醛	96.3	105	107	88.9
丙烯醛	53.2	48.7	74.1	94.0
丙酮	15.9	24.0	74.5	30.7
丙醛	66.6	82.5	94.5	92.3
丁烯醛	66.1	69.9	81.5	76.2
2-丁酮	28.5	44.8	66.5	26.1
丁醛	51.5	67.1	85.3	77.2
苯甲醛	80.6	81.0	97.4	91.3
异戊醛	57.7	76.9	94.8	89.5
正戊醛	56.7	89.1	99.4	91.6
正己醛	47.2	65.7	79.4	73.0

### (3) 等速采样研究

美国 EPA 0011 方法采用等速采样采集固定源废气中的醛酮类化合物。本实验室参考该方法，进行模拟实验。模拟实验 1：在玻璃纤维滤筒上加入醛酮混合标准溶液（加标量为 20.0  $\mu\text{g}$ ），将 4 支装有 100 ml DNPH 饱和溶液的气泡吸收瓶串联到烟尘采样器，以 10 L/min 模拟采样 60 min，分别测定玻璃纤维滤筒和吸收瓶中 DNPH 饱和吸收液中醛、酮类化合物的含量。将吸收瓶中吸收液转移至 1000 ml 分液漏斗中，按照废气样品的分析步骤分析；玻璃纤维滤筒放入棕色样品瓶中，加入 2 ml DNPH 乙腈溶液，10  $\mu\text{l}$  盐酸，再加入适量乙腈，放置 30 min，超声 15 min，然后将提取液过滤后转移至浓缩瓶中，用乙腈第二次冲洗滤筒，冰水浴超声 15 min，将 2 次洗脱液混合后浓缩分析。实验结果详见表 18，玻璃纤维滤筒中未检出醛酮类化合物，吸收液中苯甲醛回收率较低。

模拟实验 2：采样方式同模拟实验 1，采样结束后，用二氯甲烷清洗采样时接触到的所有表面（包括探头喷嘴，探针配件，探针衬垫，第一吸收瓶，吸收瓶连接器），将清洗液与吸收瓶中 DNPH 饱和吸收液合并测定。实验结果表明，当采样管不加热时，高沸点醛、酮类化合物（苯甲醛）会附着在采样时接触到的采样系统表面。

模拟实验 3：在已采集颗粒物的玻璃纤维滤筒上加入醛酮混合标准溶液（加标量为 20.0  $\mu\text{g}$ ），将 4 支装有 100 ml DNPH 饱和溶液的气泡吸收瓶串联到烟尘采样器，采样管温度大于 120  $^{\circ}\text{C}$ ，以 10 L/min 模拟采样 60 min，分别测定玻璃纤维滤筒和吸收瓶中 DNPH 饱和吸收液的采样效率，实验结果详见表 18，玻璃纤维滤筒中未检出醛、酮类化合物，实验结果表明，模拟固定污染源废气中醛、酮类化合物各组分主要分布在气相中。

表 18 醛酮类化合物在采样体系中的分布

单位： $\mu\text{g}$

序号	化合物名称	加标量	模拟实验 1		模拟实验 2	模拟实验 3	
			玻璃纤维滤筒	吸收液	吸收液和二氯甲烷清洗液	玻璃纤维滤筒	吸收液
1	甲醛	20.0	0	19.4	20.3	0	16.6
2	乙醛	20.0	0	18.6	18.0	0	15.3
3	丙烯醛	20.0	0	19.4	15.1	0	16.5
4	丙酮	20.0	0	15.4	16.3	0	15.8
5	丙醛	20.0	0	15.4	16.1	0	16.1
6	丁烯醛	20.0	0	18.7	17.6	0	17.9
7	2-丁酮	20.0	0	11.4	12.8	0	12.5
8	丁醛	20.0	0	13.8	14.8	0	14.2
9	苯甲醛	20.0	0	7.1	12.9	0	14.7
10	异戊醛	20.0	0	16.5	16.4	0	15.9
11	正戊醛	20.0	0	15.7	16.9	0	15.8
12	正己醛	20.0	0	14.1	16.9	0	15.7

### (4) 废气温度湿度对样品采集的影响

为了解废气温湿度对吸收液采集醛、酮类化合物的影响，编制组进行了模拟实验。模拟实验 1：将 4 支装有 100 ml DNPH 饱和溶液的气泡吸收瓶串联到烟尘采样器，通过在加热采样管前端定量加入醛、酮类化合物后，再接沸水蒸汽，以 10 L/min 模拟采样 60 min，采样结束后，用二氯甲烷清洗采样时接触到的所有表面，分别测定玻璃纤维滤筒、二氯甲烷清洗液和吸收液中醛、酮类化合物含量。实验结果详见表 19，玻璃纤维滤筒中未检出醛、酮类化合物，二氯甲烷清洗液中未检出醛、酮类化合物。实验



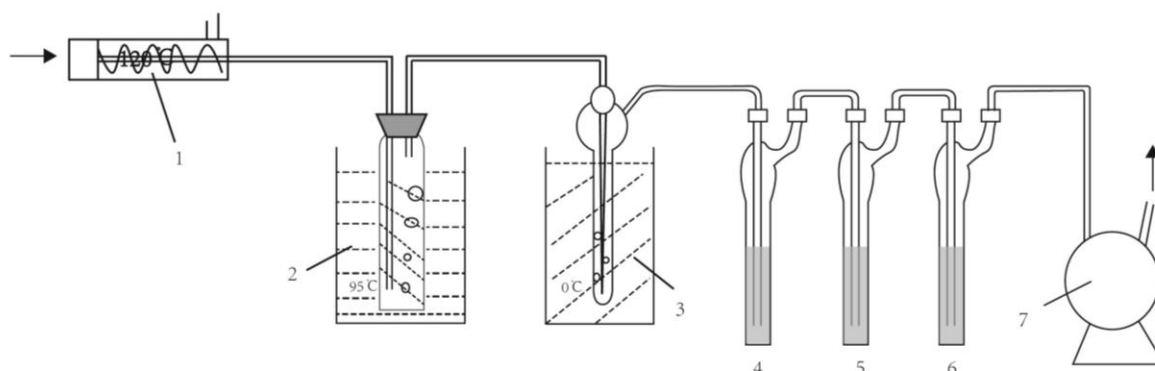
结果表明，模拟高温高湿条件，醛、酮类化合物各组分主要分布在气相中，高沸点醛、酮类化合物未附着在采样时接触到的采样系统表面。

表 19 醛酮类化合物在采样体系中的分布（高温高湿）

单位：μg

序号	化合物名称	加标量	玻璃纤维滤筒	二氯甲烷清洗液	DNPH 饱和吸收液
1	甲醛	20.0	0	0	18.6
2	乙醛	20.0	0	0	18.4
3	丙烯醛	20.0	0	0	15.3
4	丙酮	20.0	0	0	16.1
5	丙醛	20.0	0	0	18.1
6	丁烯醛	20.0	0	0	17.9
7	2-丁酮	20.0	0	0	13.1
8	丁醛	20.0	0	0	16.4
9	苯甲醛	20.0	0	0	17.5
10	异戊醛	20.0	0	0	15.5
11	正戊醛	20.0	0	0	17.4
12	正己醛	20.0	0	0	18.3

模拟实验 2：通过在加热采样管前端定量加入醛、酮类化合物，经沸水蒸汽，再以吸收液采集经冰水盐浴冷却后的样品并收集冷凝水，分别测定吸收液和冷凝水中醛、酮类化合物含量的方式予以考察。实验如图 6 所示。



1—带加热装置的采样管；2—沸水浴；3—冰水盐浴；4、5、6—吸收管；7—采样泵。

图 6 采样加热温度湿度影响测定示意图

具体实验方法为：按图 6 所示同时开启加热采样管至 120 °C、加热水浴温度至 95 °C、冰水盐浴温度至 0 °C 左右，待稳定后在采样管前端，定量加入浓度为 1000 μg/ml 的醛、酮类标准溶液 40 μl（即 40.0 μg），同时在冰水盐浴后接入 3 支装有 50 ml DNPH 饱和吸收液的气泡吸收瓶，开启抽气泵以 0.5 L/min 流量模拟采样 60 min。

将吸收瓶中吸收液转移至 250 ml 分液漏斗中，按照废气样品的分析步骤分析；用二氯甲烷清洗采样时接触到的所有表面，将清洗液转移至 250 ml 分液漏斗中，再加入 50 ml DNPH 饱和吸收液，同样按照废气样品的分析步骤分析；冷凝水和沸水浴水按照水中醛、酮类化合物的分析步骤，在样品中加入 4 ml 柠檬酸盐缓冲溶液，调节 PH 至 3.0±0.1，加入 6 ml DNPH 乙腈溶液，40 °C 水浴振荡 1 h。以二氯甲烷萃取衍生化后的产物，经浓缩、转换溶剂后分别进液相色谱分析。在上述试验条件下醛、酮类化合

物在吸收液、冷凝水、沸水浴以及沸水浴前的接触表面中的分布情况见表 20。结果表明，当采集高温高湿污染源废气使用除湿装置时，在上述试验条件下大部分醛、酮类化合物可被吸收液捕集，但甲醛主要存在于冷凝水和沸水浴中，冷凝水中还存在小部分的丁烯醛和苯甲醛。

表 20 加热温湿度条件下醛酮类化合物的分布情况

化合物名称	二氯甲烷清洗液		沸水浴水		冷凝水		吸收液	
	测定结果/ μg	效率/ %	测定结果/ μg	效率/ %	测定结果/ μg	效率/ %	测定结果/ μg	效率/ %
甲醛	0.49	1.4	10.0	29.3	20.6	60.5	2.978	8.7
乙醛	0.61	1.5	1.03	2.6	2.43	6.1	35.49	89.7
丙烯醛	0	0	0	0	0	0	38.52	100
丙酮	1.23	3.2	1.38	3.6	1.70	4.4	34.43	88.9
丙醛	0.0	0	0	0	0	0	36.37	100
丁烯醛	0	0	0	0	3.96	12.6	27.41	87.4
2-丁酮	0	0	0	0	0	0	26.34	100
丁醛	0	0	0	0	0	0	28.07	100
苯甲醛	0	0	0	0	5.37	25.7	15.51	74.3
异戊醛	0	0	0	0	0	0	48.28	100
正戊醛	0	0	0	0	0	0	33.14	100
正己醛	0	0	0	0	0	0	24.01	100

模拟实验 3：将 3 支装有 50 ml DNPH 饱和溶液的气泡吸收瓶串联到烟气采样器，通过在加热采样管前端定量加入醛、酮类化合物后，再接沸水蒸汽，以 0.5 L/min 模拟采样 60 min，采样结束后，用二氯甲烷清洗采样时接触到的所有表面，分别测定二氯甲烷清洗液和吸收液中醛、酮类化合物含量。实验结果详见表 21，二氯甲烷清洗液中未检出醛、酮类化合物。实验结果表明，模拟高温高湿条件，大部分醛、酮类化合物可被吸收液捕集，冷凝水对测定结果无影响，高沸点醛、酮类化合物未附着在采样时接触到的采样系统表面。

表 21 加热温湿度条件下醛酮类化合物的分析结果 单位：μg

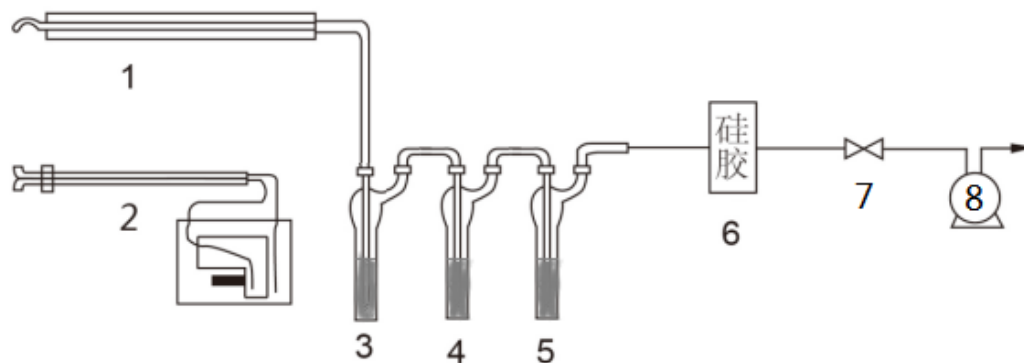
序号	化合物名称	加标量	二氯甲烷清洗液	DNPH 饱和吸收液
1	甲醛	20.0	0	18.1
2	乙醛	20.0	0	18.4
3	丙烯醛	20.0	0	17.4
4	丙酮	20.0	0	16.4
5	丙醛	20.0	0	19.2
6	丁烯醛	20.0	0	18.8
7	2-丁酮	20.0	0	14.6
8	丁醛	20.0	0	14.5
9	苯甲醛	20.0	0	16.7
10	异戊醛	20.0	0	16.8
11	正戊醛	20.0	0	17.3
12	正己醛	20.0	0	16.9

因为无法模拟真正的颗粒物，也无法找到合适的污染源，去验证高沸点醛酮类是否存在于颗粒物，完全采用等速采样采集固定源样品，操作十分复杂，不易推广，同时，目前已经发布的国家和地方标准中均不对甲基苯甲醛和二甲基苯甲醛进行控制，经过专家论证，本标准不再将甲基苯甲醛和二甲基苯甲醛共 4 种组分列为目标化合物，本标准只针对 12 种醛酮类气态污染物进行采样分析。另外实验结果显示，高温高湿条件下，在加热的采样管壁和玻璃纤维滤膜中均不附着醛酮类化合物，因此本标准采样方

式确定为恒流等速采样。

#### (5) 恒流采样研究

参考 GB/T 16157、HJ/T 373 和 HJ/T 397 中的相关规定进行布点采样，采样装置见图 7。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。



1—带加热装置的采样管；2—皮托管：带压力、温湿度计；3、4、5—吸收管；6—硅胶；7—流量调节装置；8—采样泵。

图 7 固定污染源废气采样系统组成示意图

采气流量的确定：

用液体吸收法采集空气样品时，通常使用两个采样瓶串联采样，但本标准采集的样品在样品采集的同时需要进行衍生化，因此，我们试验了以串联四支各装有 50 ml 吸收液的 75 ml 气泡式吸收瓶，加入醛酮混合标准溶液(加标量为 40.0  $\mu\text{g}$ )，按照气态污染物采集方法，采气流量分别为 0.2 L/min、0.5 L/min、0.8 L/min，模拟采集有组织排放废气中醛、酮类化合物样品连续采样 1 h，分别测定每一吸收瓶中醛酮类化合物的浓度，计算每一吸收瓶的采样效率，结果见表 22~表 24。实验结果表明，在 0.2 L/min~0.5 L/min 采样流量条件下，除 2-丁酮外，其它化合物吸收效率都能稳定达到 70% 以上。对于大多数化合物第一和第二吸收瓶合并采样效率都在 90% 以上，但丙酮和 2-丁酮在 0.8 L/min 采气流速下，第三支吸收瓶中的采样效率仍在 10% 以上，因此，本标准在采集有组织排放废气样品时采样流量选择 0.2 L/min~0.5 L/min，必须串联 3 支装有 50 ml DNPH 饱和吸收液的气泡吸收瓶。按照气态污染物采集方法，以 0.2 L/min~0.5 L/min 的流量，连续采样 1 h，或在 1 h 内等时间间隔采集 3 个~4 个样品，采样期间流量波动应 $\leq\pm 10\%$ 。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。

表 22 采样流量 0.2 L/min 实验结果

化合物名称	第 1 吸收瓶		第 2 吸收瓶		第 3 吸收瓶		吸收效率/%
	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	
甲醛	34.27	99.5	0.14	0.4	0.02	0.1	86.1
乙醛	38.27	97.1	1.03	2.6	0.10	0.3	98.5
丙烯醛	36.05	99.3	0.25	0.7	0	0	90.8
丙酮	28.42	82.3	5.77	16.7	0.35	1.0	86.3
丙醛	34.89	95.5	1.65	4.5	0	0	91.4
丁烯醛	37.36	100	0	0	0	0	93.4
2-丁酮	19.69	78.3	5.03	20.0	0.42	1.7	62.8
丁醛	27.25	97.1	0.81	2.9	0	0	70.2
苯甲醛	39.81	100	0	0	0	0	99.5
异戊醛	34.71	96.4	1.30	3.6	0	0	90.0
正戊醛	33.19	97.6	0.82	2.4	0	0	85.0
正己醛	34.59	97.3	0.95	2.7	0	0	88.9

表 23 采样流量 0.5 L/min 实验结果

化合物名称	第 1 吸收瓶		第 2 吸收瓶		第 3 吸收瓶		吸收效率/%
	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	
甲醛	36.47	94.8	1.97	5.1	0.02	0.1	96.2
乙醛	35.42	90.2	3.84	9.8	0	0	98.2
丙烯醛	35.27	99.8	0.06	0.2	0	0	88.3
丙酮	27.57	79.4	6.48	18.7	0.66	1.9	86.8
丙醛	34.67	91.5	3.12	8.2	0.12	0.3	94.8
丁烯醛	36.93	100	0	0	0	0	92.3
2-丁酮	18.23	76.7	5.78	23.3	0.74	3.0	61.9
丁醛	27.85	92.9	1.98	6.6	0.15	0.5	75.0
苯甲醛	38.03	100	0	0	0	0	95.1
异戊醛	36.11	86.3	4.75	12.2	0	0	97.2
正戊醛	33.04	95.0	1.74	5.0	0	0	87.0
正己醛	34.59	95.5	1.67	4.5	0	0	92.0

表 24 采样流量 0.8 L/min 实验结果

化合物名称	第 1 吸收瓶		第 2 吸收瓶		第 3 吸收瓶		第 4 吸收瓶		吸收效率/%
	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/%	
甲醛	35.70	97.7	0.85	2.3	0	0.0	0	0	91.4
乙醛	32.72	86.9	4.48	11.9	0.47	1.2	0	0	94.2
丙烯醛	33.27	97.0	1.03	3.0	0	0.0	0	0	85.8
丙酮	20.16	58.2	10.87	31.4	3.59	10.4	1.11	3.2	86.6
丙醛	31.02	83.4	5.28	14.2	0.90	2.4	0	0	93.0
丁烯醛	36.04	99.5	0.19	0.5	0	0.0	0	0	90.6
2-丁酮	14.18	56.8	7.70	30.9	3.07	12.3	1.35	5.4	62.4
丁醛	29.02	91.5	2.48	7.8	0.23	0.7	0	0	79.3
苯甲醛	38.94	99.4	0.23	0	0	0.0	0	0	97.9
异戊醛	33.74	85.4	5.75	14.6	0	0.0	0	0	98.7
正戊醛	35.19	94.2	1.94	5.2	0.24	0.7	0	0	93.4
正己醛	34.36	94.3	2.08	5.7	0	0	0	0	91.1

## (6) 冰浴采样效率研究

将两组分别装有 3 支 50 ml DNPH 饱和吸收液的气泡吸收瓶（一组冰浴）串联到烟气采样器，保持采样管保温夹套温度大于 120  $^{\circ}\text{C}$ ，加入醛酮混合标准溶液（加标量为 20.0  $\mu\text{g}$ ），以 0.5 L/min 模拟采样

60 min, 分别测定每一吸收瓶中醛酮类化合物的浓度, 计算每一吸收瓶的采样效率和每组采样总量。结果见表 25 和表 26。实验结果表明, 在冰浴和常温状态下采样相比, 在冰浴醛类采样效率略低, 在冰浴醛类采样效率略低主要是因为醛类和 2,4-DNPH 的衍生化受温度影响, 冰浴条件下, 温度过低反应变慢。根据实验结果, 本标准确定采样时无需使用冰浴。

表 25 吸收瓶冰浴采样效率

化合物名称	第 1 吸收管		第 2 吸收管		第 3 吸收管		总量/ $\mu\text{g}$	吸收效率/ $\%$
	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/ $\%$	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/ $\%$	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/ $\%$		
甲醛	15.67	95.0	0.51	3.1	0.31	1.9	16.49	82.5
乙醛	16.14	83.8	2.28	11.8	0.83	4.3	19.25	96.3
丙烯醛	12.90	98.5	0.20	1.5	0	0	13.10	65.5
丙酮	8.83	59.4	4.97	33.4	1.06	7.1	14.86	74.3
丙醛	10.82	78.5	2.58	18.7	0.38	2.8	13.78	68.9
丁烯醛	13.91	100	0	0.0	0	0.0	13.91	69.6
2-丁酮	7.37	58.7	3.97	31.6	1.21	9.6	12.55	62.8
丁醛	10.17	80.8	2.35	18.7	0.07	0.6	12.59	63.0
苯甲醛	14.73	100	0		0	0	14.73	73.7
异戊醛	11.59	74.5	3.97	25.5	0	0	15.56	77.8
正戊醛	11.37	91.3	1.08	8.7	0	0	12.45	62.3
正己醛	11.68	93.4	0.82	6.6	0	0	12.50	62.5

表 26 吸收瓶常温采样效率

化合物名称	第 1 吸收管		第 2 吸收管		第 3 吸收管		总量/ $\mu\text{g}$	吸收效率/ $\%$
	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/ $\%$	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/ $\%$	采样量/ $\mu\text{g}$	效率/ $\%$		
甲醛	16.96	96.8	0.56	3.2	0	0	17.52	87.6
乙醛	16.44	85.6	2.32	12.1	0.44	2.3	19.20	96.0
丙烯醛	15.12	98.2	0.27	1.8	0	0	15.39	77.0
丙酮	8.06	55.6	5.37	37.0	1.07	7.4	14.50	72.5
丙醛	11.66	72.2	3.53	21.8	0.97	6.0	16.16	80.8
丁烯醛	16.59	100	0	0	0	0	16.59	83.0
2-丁酮	7.31	60.2	3.37	27.8	1.46	12.0	12.14	60.7
丁醛	11.03	74.0	2.91	19.5	0.96	6.4	14.90	74.5
苯甲醛	16.09	100	0	0	0	0	16.09	80.5
异戊醛	13.46	81.5	3.05	18.5	0	0	16.51	82.6
正戊醛	12.65	84.8	1.54	10.3	0	0	14.92	74.6
正己醛	14.27	92.9	1.09	7.1	0	0	15.36	76.8

将同批采样的三支装有 50 ml DNPH 饱和吸收液的气泡吸收瓶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。

### 5.7.2 样品的保存

美国 EPA 8315 A 方法中规定样品采集后应避光于 4℃ 以下冷藏, 3 天内完成萃取, 所有萃取物在前处理后 3 天内分析完毕。

本实验室也做了样品的稳定性实验, 将醛酮类化合物标准溶液加到 DNPH 饱和吸收液中, 在 4℃ 以下密闭、避光保存一定时间后, 按照样品分析步骤进行测定, 结果见表 27。实验结果表明, 多数醛酮类化合物在实验条件下存放 7 天都比较稳定, 但 2-丁酮样品浓度变化较大。

参考美国 EPA 8315 A, 同时为防止样品因其他原因造成损失或污染, 本方法也规定样品应于 4℃ 以

下密封避光冷藏，3天内完成萃取，所有萃取物在前处理后3天内分析完毕。

表 27 醛酮类化合物加标样品的稳定性（以回收率表示） 单位：%

化合物名称	当天	第二天	第三天	第七天
甲醛	85.3	88.2	84.2	83.8
乙醛	86.7	89.1	90.1	85.0
丙烯醛	77.2	75.1	70.1	68.4
丙酮	79.0	75.5	73.9	69.8
丙醛	78.3	83.4	86.6	70.5
丁烯醛	84.9	90.1	93.7	89.6
2-丁酮	62.2	58.0	54.1	31.9
丁醛	68.4	65.0	65.9	69.9
苯甲醛	89.3	88.3	92.3	88.6
异戊醛	86.7	89.2	86.0	81.8
正戊醛	71.9	74.8	73.5	76.1
正己醛	77.5	79.7	81.5	74.2

### 5.7.3 试样的制备

#### 5.7.3.1 萃取溶剂的选择

本实验室也对几种萃取溶剂对醛酮衍生物的萃取效率进行了测定，分别对二氯甲烷、正己烷、正己烷/二氯甲烷（7+3，V/V）和二氯甲烷/正己烷（1+1，V/V）的萃取效率进行测定，结果表明正己烷/二氯甲烷（7+3，V/V）和二氯甲烷对醛酮衍生物的萃取效率好于其他溶剂。详见表 28。因为二氯甲烷在下层，方便萃取操作，本标准选取二氯甲烷作萃取溶剂。

表 28 不同萃取溶剂萃取效率比较

目标化合物	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	加标回收率测定结果 (%)			
		正己烷	二氯甲烷	正己烷/二氯甲烷 (7+3,V/V)	正己烷/二氯甲烷 (1+1,V/V)
甲醛	2.0	94.9	105	110	111
乙醛	2.0	104	106	103	105
丙烯醛	2.0	51.0	78.1	87.0	54.0
丙酮	2.0	77.8	77.5	86.6	77.0
丙醛	2.0	95.2	96.0	102	95.0
丁烯醛	2.0	83.1	84.9	91.5	81.5
2-丁酮	2.0	55.7	69.5	55.6	51.9
丁醛	2.0	88.0	99.7	95.0	95.5
苯甲醛	2.0	93.6	96.0	98.0	104
异戊醛	2.0	82.7	93.4	97.5	95.0
正戊醛	2.0	82.9	92.2	90.0	89.0
正己醛	2.0	98.9	89.8	96.0	96.0

#### 5.7.3.2 样品的预处理

将吸收管中的样品转移至 250 ml 分液漏斗中，并用少量二氯甲烷清洗各吸收管 2 次，第 3 次分别用水和二氯甲烷清洗各吸收管，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 10 ml 二氯甲烷重复萃取 2 次，合并有机相，加入无水硫酸钠至硫酸钠颗粒可自由流动。放置 30 min，脱水干燥。

将干燥好的萃取液转移至浓缩瓶中，用浓缩装置温度控制在 45℃ 以下浓缩至 1 ml 左右，加入 2 ml 乙腈，充分混合后继续浓缩，最终将溶剂转换为乙腈，定容至 10.0 ml，经 0.45  $\mu\text{m}$  聚四氟乙烯滤膜过

滤至样品瓶中待分析。

### 5.7.3.3 空白试样的制备

同批采样的吸收液和运输空白按照试样制备相同的操作步骤制备实验室空白试样和运输空白试样。

## 5.8 分析步骤

### 5.8.1 色谱分析条件

#### 5.8.1.1 推荐的色谱柱和色谱条件

4.6 mm×250 mm，填料为 5.0 μm 的 ODS-C<sub>18</sub>（以硅胶为基质键合的十八烷基硅烷）色谱柱或其他性能相近的色谱柱。

流动相流速：1.0 ml/min。

紫外检测器的波长：360 nm

进样量：10.0 μl。

表 29 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

#### 5.8.1.2 色谱条件的优化

##### (1) 色谱柱的选择

色谱柱的类型直接关系到有机物分离效果的好坏，不同极性的色谱柱，对化合物有着不同的吸附分离效果。用液相色谱分离醛酮腙类化合物，常用反相键合相色谱。考虑到反向色谱柱使用方便、易于维护，在实际工作中应用比较广泛，更容易推广使用，分别试验研究了 C<sub>8</sub> 和 C<sub>18</sub> 色谱柱，C<sub>8</sub> 型色谱柱相对 C<sub>18</sub> 色谱柱的非极性较弱，在有机物的种类、数量方面虽相差不大，但响应值和分离度方面劣于 C<sub>18</sub> 色谱柱。因此，本标准推荐使用反相键合相色谱柱(ODS-C<sub>18</sub>, 4.6 mm×250 mm) 作为分离醛酮腙类化合物的色谱柱。

##### (2) 检测器波长的选择

根据各个物质的紫外吸收光谱图确定最大吸收波长，醛酮类组分经过 2,4-二硝基苯肼衍生后具有相同的紫外发色基团，从图 7 中可看出各个组分紫外最大吸收波长有差异不大，均有三个吸收峰，分别在 220 nm、250 nm 和 360 nm 附近，但在 360 nm 附近处吸收最强。为建立同时测定这些组分的方法，选择定量波长为 360 nm，在该波长处醛酮腙类物质与样品中的杂质分离完全，不干扰样品中此类物质的测定。

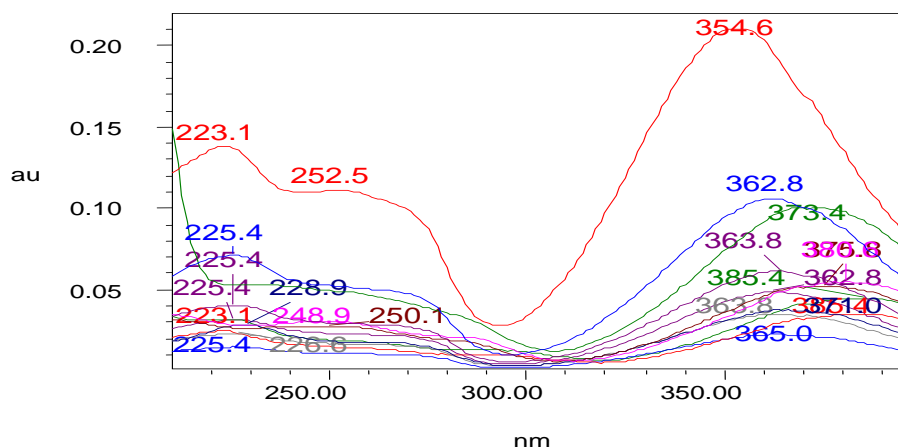
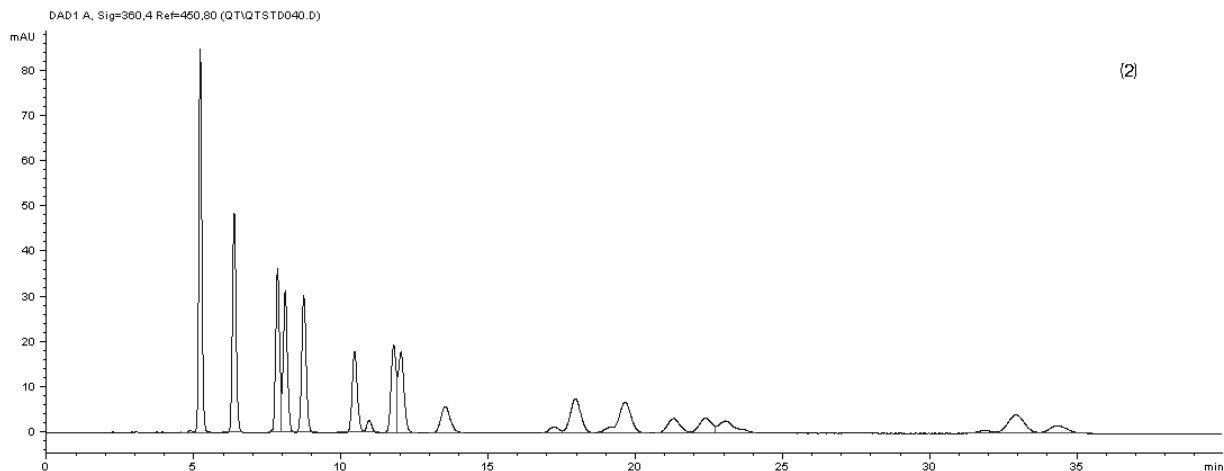
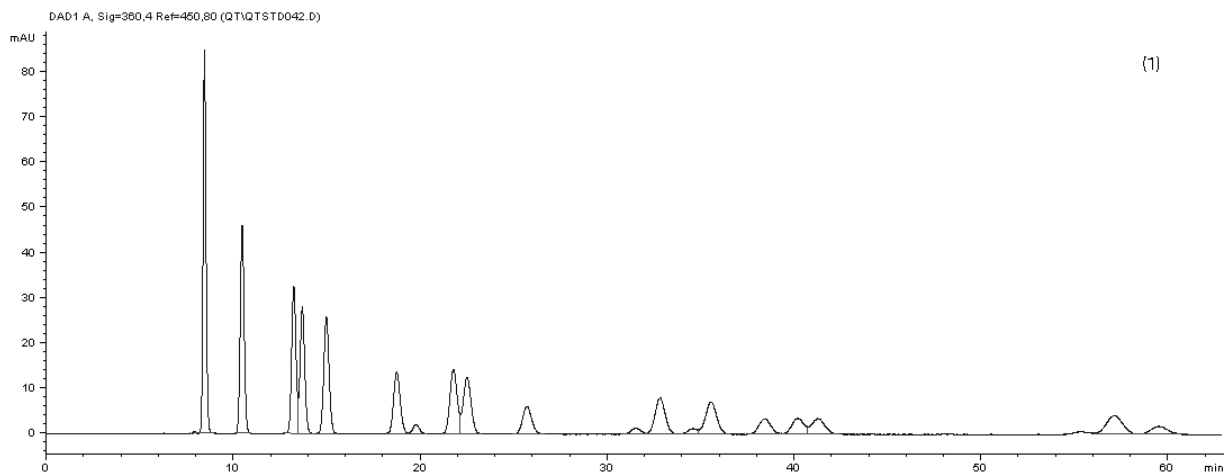


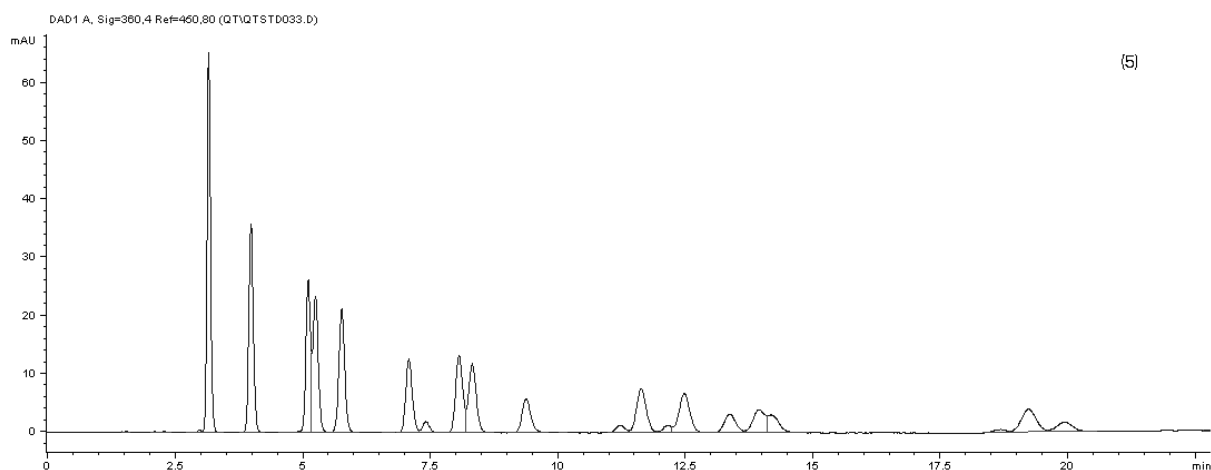
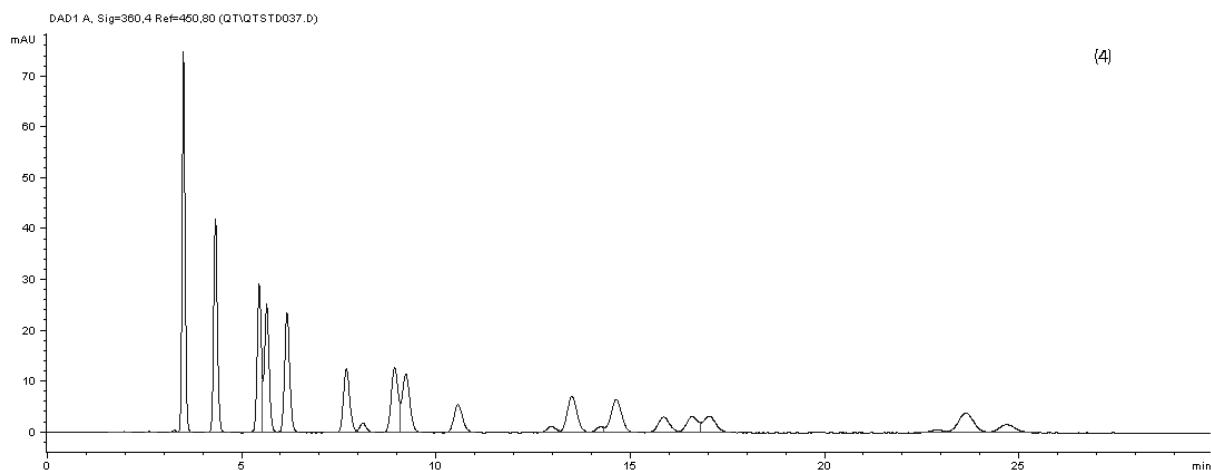
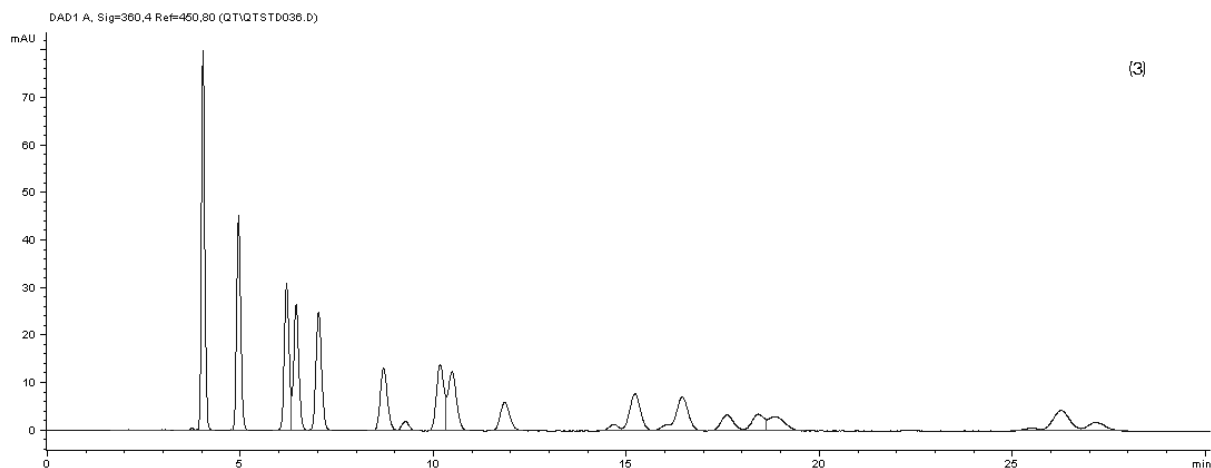
图 8 醛酮类-DNPH 衍生物标准溶液的紫外光谱图

### (3) 柱流速的选择

流动相的流速直接影响各物质的出峰时间,流速越快出峰时间也越快,但是色谱柱的截留效果越差,致使峰面积偏低。流速太慢,保留时间延长,影响试验进程。试验研究了流动相流速分别在 0.5 ml/min、0.8 ml/min、1.0 ml/min、1.2 ml/min 和 1.5 ml/min 时对各物质峰面积的影响。随着流动相流速的增加,各物质的峰面积呈现递减趋势,同时根据实际样品的干扰情况综合考虑,以流动相流速为 1.0 ml/min 作为最佳流速。详见图 9。







(1) 0.5 ml/min; (2) 0.8 ml/min; (3) 1.0 ml/min; (4) 1.2 ml/min; (5) 1.5 ml/min

图9 不同柱流速对测定结果的影响

#### (4) 流动相配比的确定

对于高效液相色谱而言，流动相参与实际的分配过程，在选择流动相溶剂时要考虑溶剂的沸点、粘度和紫外吸收波长。其次要考虑溶剂对所分离样品的容量因子。当然所用溶剂还要有分离能力。一般

来说选择较低粘度和较低沸点的溶剂是有利的。可以通过在水中加入不同有机溶剂改变溶剂的极性。通过色谱条件的选择和优化，不仅应使待测组分完全分离，而且还应实现待测组分与样品基质中干扰物质的分离。醛酮类的衍生物化学结构、性质相近。本实验在文献的基础上研究了乙腈-水、甲醇-水和甲醇-乙腈-水等为流动相的等度以及梯度洗脱。综合比较分离效果和基线漂移情况最后采用了梯度洗脱和乙腈-水作为流动相以达到最佳分离。色谱分析结果如图 10 所示。

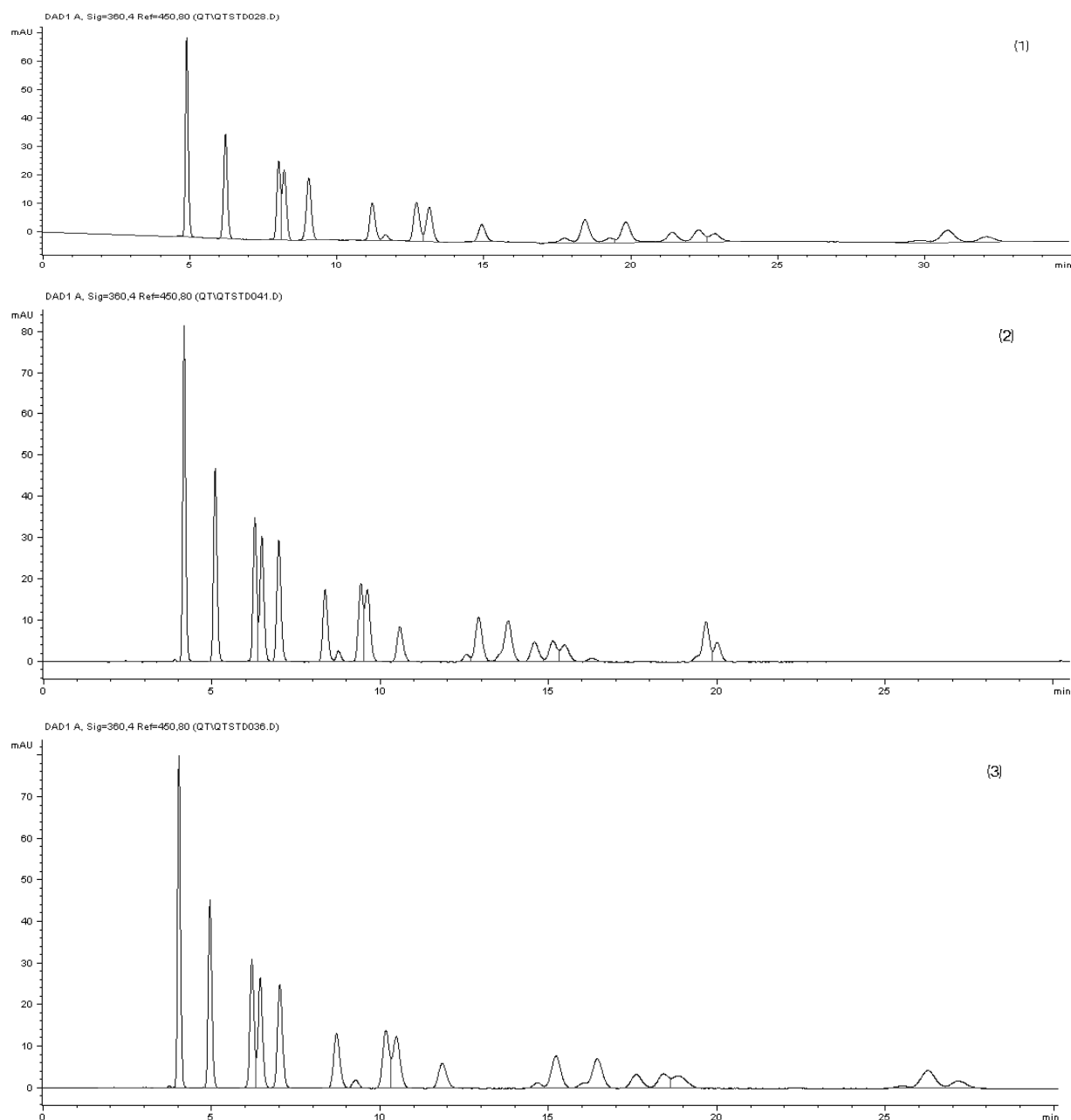


图 10 不同流动相比对测定结果的影响

不同流动相比:

(1) 乙腈: 水=60:40;

(2) 乙腈 (65%)、水 (35%)，保持 14 min，30 min 后达到 100%乙腈;

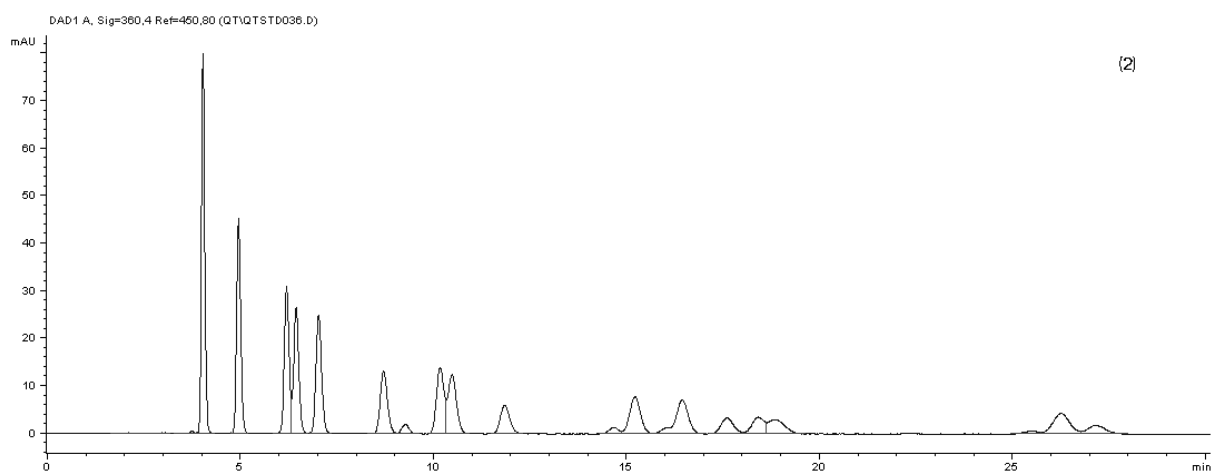
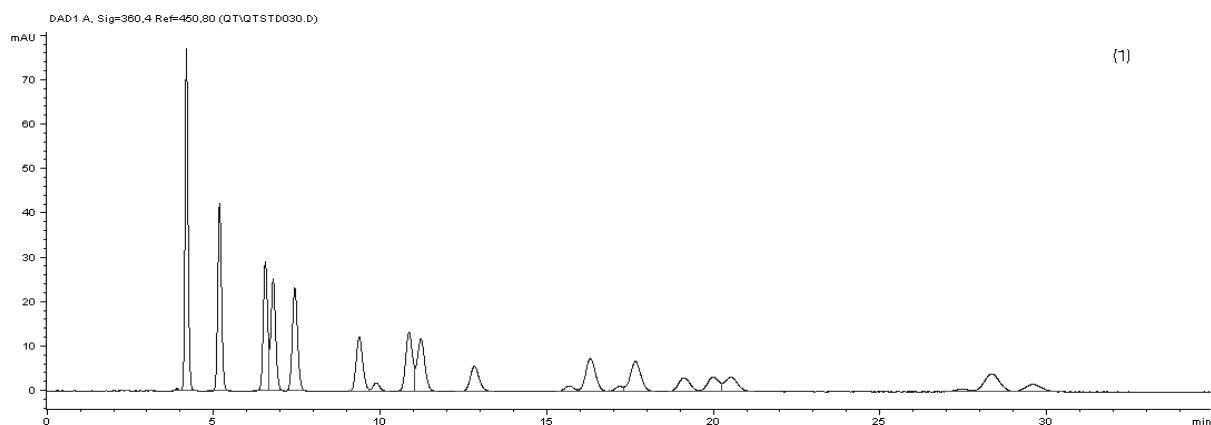
(3) 乙腈 (65%)、水 (35%)，6 min 后变为乙腈 (60%)、水 (40%)，在此条件下保持至出峰完

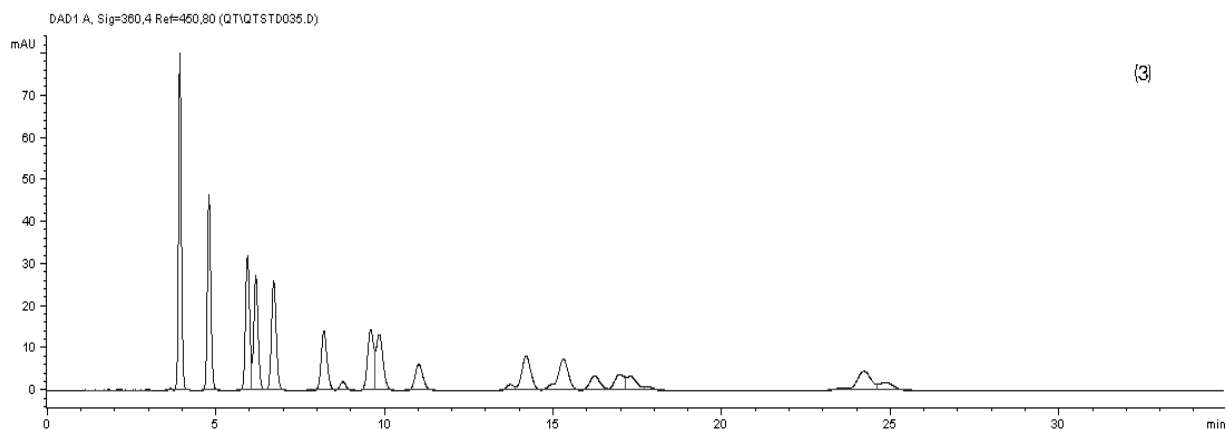
毕。

在 ODS-C<sub>18</sub> 和乙腈/水二元混合溶剂组成的色谱体系中，16 种醛酮腙类化合物中有四组难分离物质对，分别是丙烯醛/丙酮，2-丁酮/丁醛，间-甲基苯甲醛/对-甲基苯甲醛和正己醛/2,5-二甲基苯甲醛。当提高乙腈的比例时，有利于丙烯醛和丙酮的分离，但另外三组难分离物质对的分离度又会降低，在甲醇-乙腈-水三元梯度体系中丙烯醛/丙酮和正己醛/2,5-二甲基苯甲醛可以得到较好分离，但梯度洗脱程序较复杂。经过多次实验，根据谱图中醛酮腙类化合物各组分的分离情况和出峰时间的长短，最后确定流动相配比：乙腈（65%）、水（35%），6 min 后变为乙腈（60%）、水（40%），在此条件下保持 30 min。流速为 1.0 ml/min。各组分可以达到较好分离。

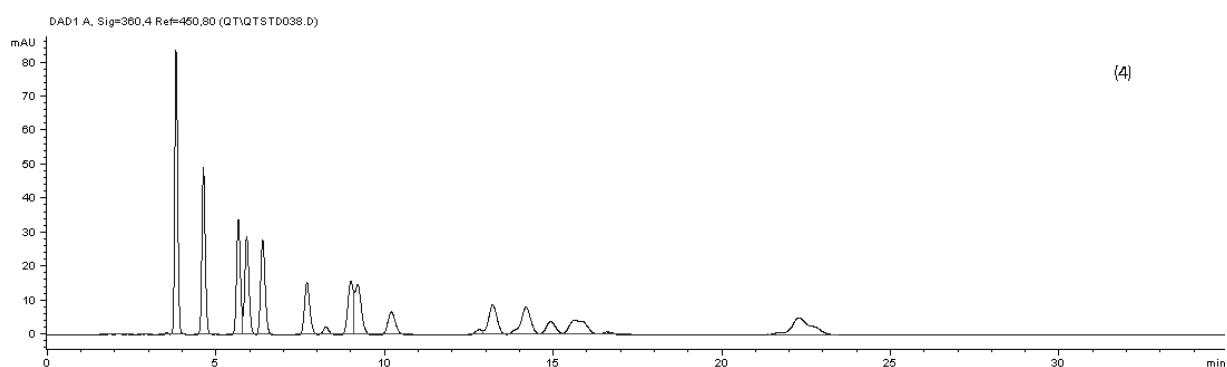
### （5）柱温的确定

实验表明，柱温的变化对醛酮类化合物的分离效果有一定的影响。随着柱温的升高，各组分的保留时间降低，体系压力降低，分析速度加快，使色谱峰更加对称，提高分析效率。但柱温变化超过 40 °C，分离度降低。同时为了保护色谱柱，柱温不易过高。试验研究了柱温在 25 °C、30 °C、35 °C、40 °C 时对各物质峰面积的影响，由图 11 可知，随着柱温的升高，各物质的峰面积逐渐增加，当柱温达到 40 °C 时，各物质的峰面积基本达到最大值。但分离度逐渐降低。为保证结果的重现性和延长色谱柱使用寿命，同时保证色谱峰分离良好且出峰时间适当，并根据实际样品的干扰情况综合考虑，本实验采用的柱温为 30 °C。





(3)



(4)

(1) 25 °C; (2) 30 °C; (3) 35 °C; (4) 40 °C;

图 11 不同柱温对测定结果的影响

### 5.8.2 标准曲线的建立

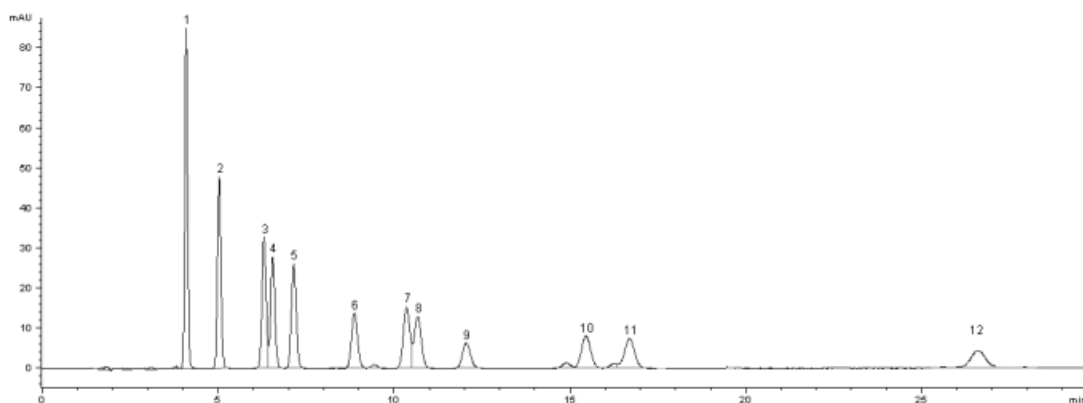
取一定量醛、酮类-DNPH 衍生物标准使用液于乙腈中，用乙腈稀释，配制浓度分别为 0.10 μg/ml、0.20 μg/ml、0.50 μg/ml、1.00 μg/ml、2.00 μg/ml、4.00 μg/ml 的标准系列溶液。由低浓度至高浓度注入高效液相色谱仪，按推荐的色谱柱和色谱条件 (5.8.1.1) 进行分析，得到不同浓度目标化合物的色谱图，记录保留时间和峰面积。以醛、酮类化合物浓度为横坐标，对应化合物的峰面积为纵坐标建立标准曲线。标准曲线的相关系数  $\geq 0.995$ ，否则重新建立标准曲线。表 30 列出醛酮类衍生物标准曲线。

表 30 醛酮类衍生物标准曲线及相关系数

序号	化合物名称	标准曲线	$r$
1	甲醛	$y = 307.7x - 0.6$	0.9999
2	乙醛	$y = 214.3x + 0.5$	0.9999
3	丙烯醛	$y = 154.3x + 0.2$	0.9999
4	丙酮	$y = 174.9x + 0.3$	0.9999
5	丙醛	$y = 163.9x + 0.3$	0.9999
6	丁烯醛	$y = 109.9x - 0.1$	0.9999
7	2-丁酮	$y = 130.8x + 0.2$	0.9999
8	丁醛	$y = 118.7x + 0.1$	0.9999

序号	化合物名称	标准曲线	<i>r</i>
9	苯甲醛	$y = 67.9x - 0.2$	0.9999
10	异戊醛	$y = 98.3x + 0.1$	0.9999
11	正戊醛	$y = 98.8x + 0.1$	0.9999
12	正己醛	$y = 86.3x - 0.3$	0.9999

### 5.8.3 标准样品的色谱图



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。

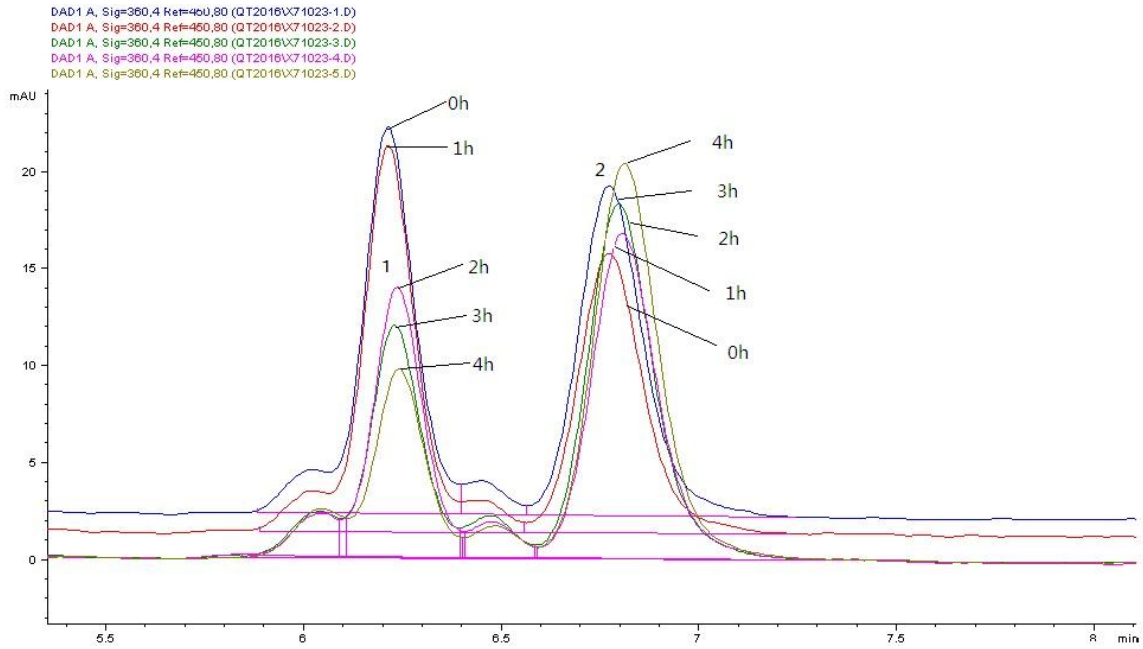
图 12 醛、酮腙的标准色谱图

### 5.8.4 丙烯醛腙聚合物与丁烯醛腙聚合物保留时间的确定

#### (1) 丙烯醛和丁烯醛衍生物的研究

在酸性条件下，不饱和醛的成腙反应比较复杂，易发生聚合反应，醛腙及其聚合物同时存在，且比例不固定，随着时间推移，腙不断减少，聚合物腙逐渐增加。

我们对酸性条件下丙烯醛稳定性进行了研究，将一定量的丙烯醛加入空白吸收液中，每隔 1 h 测定其中的丙烯醛-DNPH 衍生化合物含量，图 13 为随时间变化的衍生化试剂中丙烯醛-DNPH 衍生物色谱图。实验结果表明：在酸性条件下，丙烯醛-DNPH 衍生物含量随时间增加而快速降低，见图 14，说明丙烯醛-DNPH 衍生物在酸性条件下聚合的速度非常快，不稳定。美国 EPA 方法 0011 中 1.1 描述该方法不适用于丙烯醛的测定，也与丙烯醛成腙反应复杂，不是单峰有关系。



1. 丙烯醛-DNPH 衍生物; 2. 丙烯醛-DNPH 衍生物聚合物

图 13 衍生试剂中丙烯醛-DNPH 衍生物随时间变化色谱图

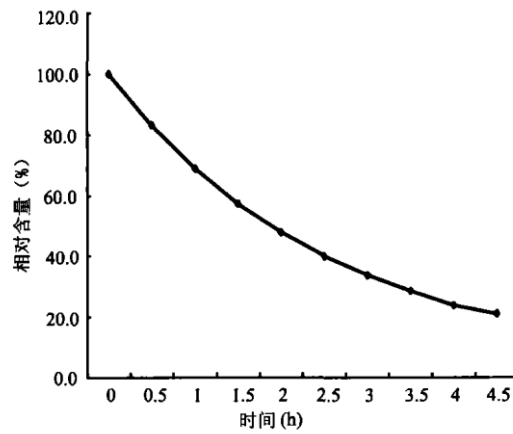
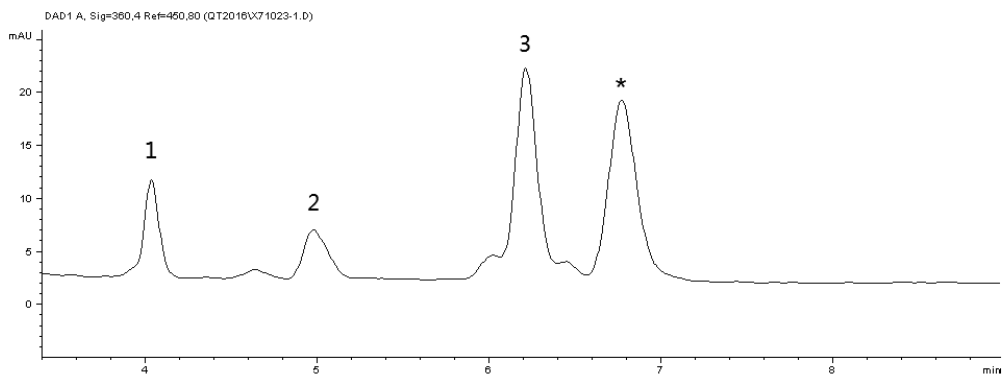


图 14 衍生试剂中丙烯醛-DNPH 衍生物含量随时间的变化图



图中: 1.甲醛-DNPH; 2.乙醛-DNPH; 3.丙烯醛-DNPH; \*.丙烯醛-DNPH 聚合物

图 15 丙烯醛加标衍生化色谱图

从丙烯醛加标衍生化色谱图（图 15）中可看到除生成丙烯醛-DNPH 衍生物外，还有另外的峰（\*）。采用紫外光谱图对该峰进行了确认，发现图 16A 中该峰的紫外光谱图，与丙烯醛-DNPH 聚合物紫外光谱图（图 16B）非常相似，进一步验证了在样品的采集过程中发生聚合反应。

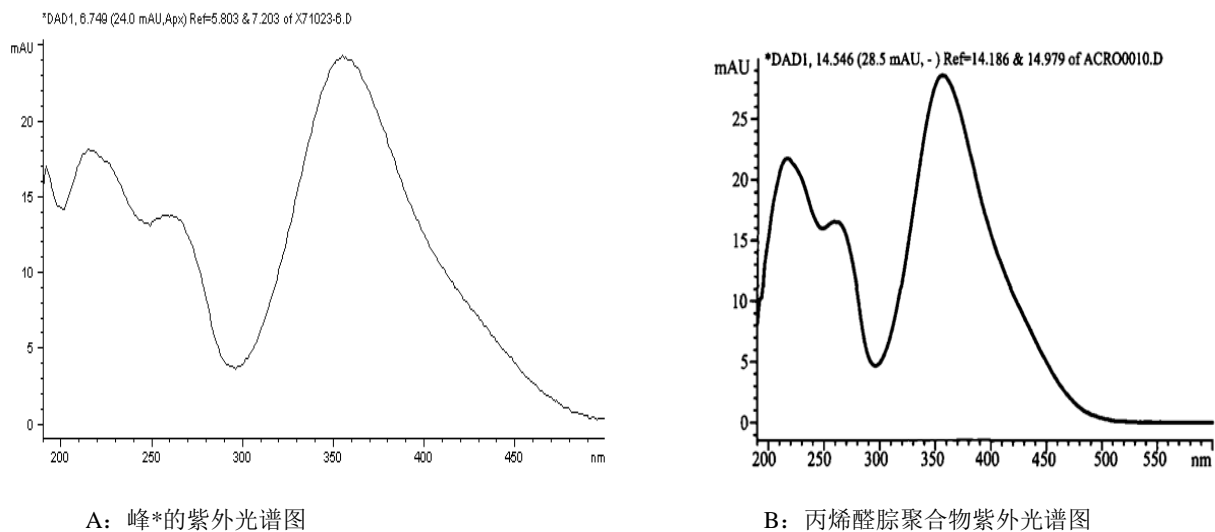


图 16 丙烯醛加标样品中丙烯醛聚合物定性

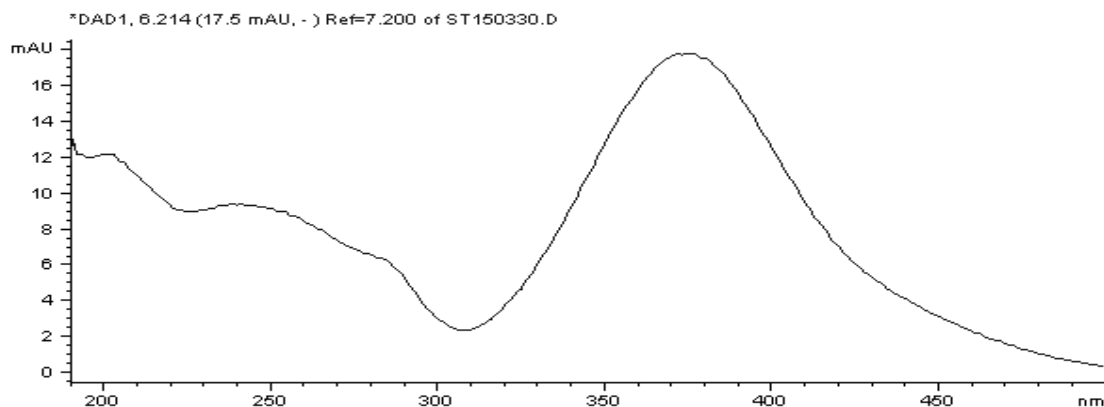
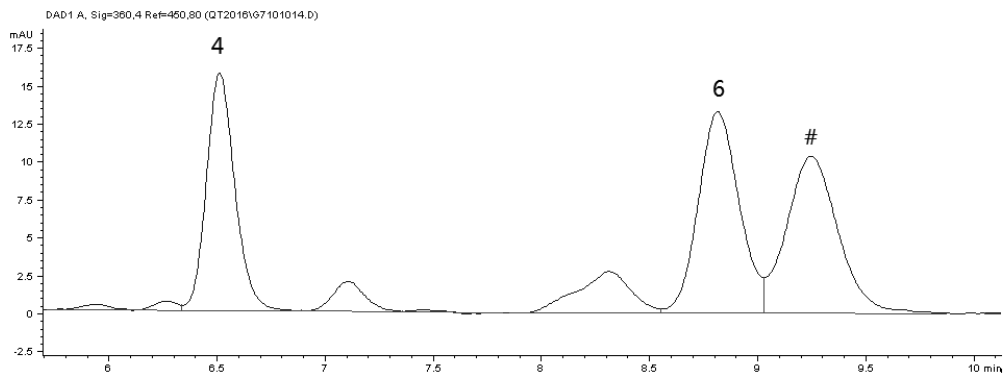


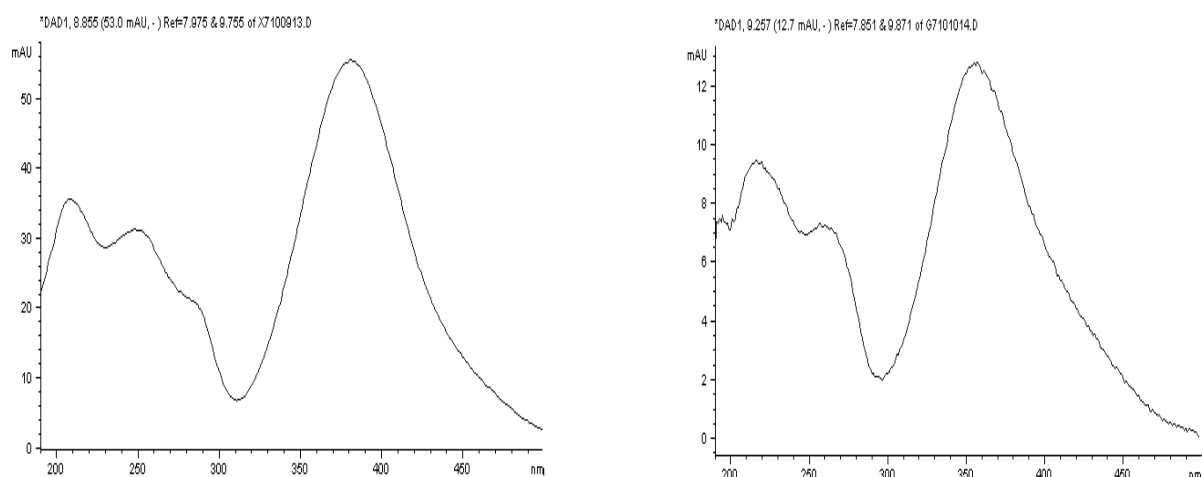
图 17 丙烯醛-DNPH 衍生物标准紫外光谱图

丁烯醛的情况与丙烯醛类似。从丁烯醛加标衍生化色谱图（图 18）中可看到除生成丁烯醛-DNPH 衍生物外，还有另外的峰（#）。图 19A 为丁烯醛紫外光谱图。



图中：4.丙酮-DNPH； 6.丁烯醛-DNPH； #.丁烯醛-DNPH 聚合物

图 18 丁烯醛加标衍生化色谱图



A: 丁烯醛紫外光谱图

B: 丁烯醛-DNPH 聚合物紫外光谱图

图 19 丁烯醛加标样品中丁烯醛聚合物定性

(2) 丙烯醛和丁烯醛及其聚合物衍生物的定性定量方法

工作曲线法和标准曲线法定量方法研究。临用时在 250 ml 分液漏斗中先加入 150 ml 吸收液，再加入丙烯醛和丁烯醛标准使用液，丙烯醛和丁烯醛的加入量分别为 15.0 μl、30.0 μl、60.0 μl、90.0 μl、150 μl 和 300 μl。按照试样制备相同的操作步骤（5.7.3）制备标准系列试样。由低浓度至高浓度注入高效液相色谱仪，按上述仪器参考条件进行分析，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。分别以丙烯醛、丁烯醛含量为横坐标，以其对应化合物的双峰面积之和为纵坐标建立工作曲线。同时分析 6 份丙烯醛和丁烯醛的加入量为 20.0 μg 的空白加标样品，分别用工作曲线法和标准曲线法计算，结果见表 31，丁烯醛采用两种方法的加标回收率差别不大，丙烯醛的工作曲线法加标回收率更好。

表 31 丙烯醛、丁烯醛及其衍生物不同定量方法结果比较

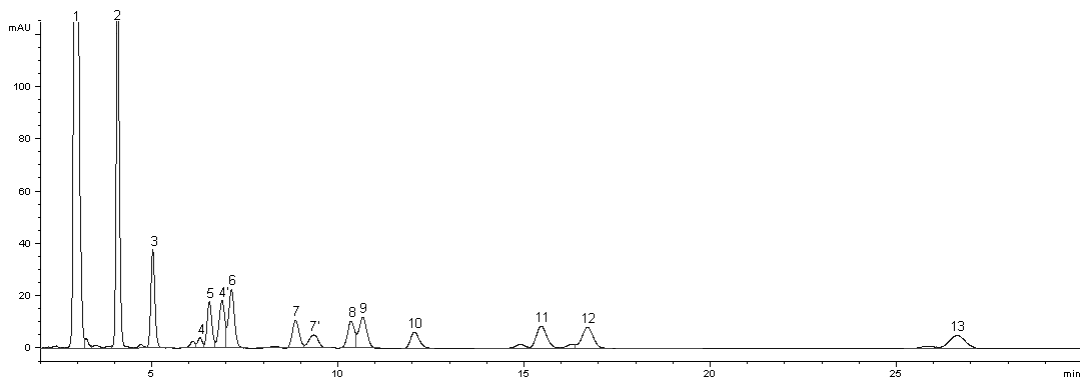
化合物名称	加标量/(μg)	测定结果/(μg)				加标回收率/%			
		工作曲线法	标准曲线法			工作曲线法	标准曲线法		
			醛脎	醛脎聚合物	总量		醛脎	醛脎聚合物	总和
丙烯醛	20.0	21.21	1.30	15.53	16.83	106	6.5	77.7	84.2
		20.88	1.52	14.99	16.51	104	7.6	74.9	82.5
		20.49	1.55	14.67	16.22	102	7.7	73.4	81.1
		20.42	1.68	14.47	16.15	102	8.4	72.4	80.8
		19.22	1.23	13.95	15.18	96.1	6.2	69.7	75.9
		21.77	1.32	15.93	17.25	109	6.6	79.6	86.2
丁烯醛	20.0	21.98	9.53	11.37	20.90	110	47.7	56.9	104
		21.10	9.19	10.94	20.13	105	46.0	54.7	101
		19.63	8.59	10.05	18.64	98.2	43.0	50.2	93.2
		20.83	7.89	11.49	19.38	104	39.4	57.4	96.8
		18.98	6.39	11.56	17.95	94.9	32.0	57.8	89.8
		19.80	7.83	10.96	18.79	99.0	39.2	54.8	94.0

醛的脎类衍生物（特别是丙烯醛和丁烯醛）不是很稳定，易发生聚合反应。测定结果表明双峰面积之和较恒定。工作曲线法虽然回收率好，但基于脎类标准品的稳定性更好，因此，采用丙烯醛和丁烯醛成脎反应确定脎聚合物的保留时间，用其脎及其聚合物脎类衍生物双峰面积之和进行定量分析。

(3) 醛酮类化合物衍生化后的色谱图



色谱图见图 20。



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 20 醛、酮类标准溶液成脎反应后的标准色谱图

### 5.8.5 试样的测定

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。

### 5.8.6 空白试验

按照与试样测定相同的仪器条件进行运输空白试样和实验室空白试样的测定。

### 5.8.7 方法主要指标实验室分析结果

#### (1) 实验室空白

由于甲醛，丙酮等物质在实验室中广泛存在，如果不加以注意，吸收液（2,4-二硝基苯肼酸性水溶液）很容易被污染。另外，吸烟环境也会导致乙醛空白值增高。为控制实验室空白，可以采取以下几种措施：一是选取纯度高的衍生化试剂（2,4-二硝基苯肼）；二是玻璃器皿的清洗：应尽快用最后使用的有机试剂冲洗，然后用热水、自来水、二次水清洗，在用之前于 130℃烘 2~3 小时。三是加强实验室通风，避免丙酮的干扰，每批 DNPH 试剂应在采样前 48 h 内准备和纯化。

经过控制的实验室空白，甲醛含量在 0.125 μg~0.50 μg 之间，乙醛 0.09 μg~0.30 μg，丙酮 0.1 μg~0.6 μg，低于方法测定下限，其他醛酮类基本不检出或低于检出限。

#### (2) 方法检出限和测定下限

使用未采样的同一批次的吸收液，按照《固定源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》中样品采样、分析的全部步骤，即串联四支各装有 50 ml 吸收液的气泡式吸收管，按照气态污染物采集方法，以 0.5 L/min 的流量，连续采样 1 h，测定后三支吸收管中各醛酮类化合物的空白值；其他组分是将 1.0 μg 标准溶液加于第二支装有 50 ml 吸收液的吸收管中，采用同样方法采样，进行 7 次平行测定。计算 7 次平行测定的标准偏差，按公式（1）计算方法检出限。结果见表 32。

$$MDL=t_{(n-1,0.99)} \times S \dots\dots\dots (1)$$

式中： $MDL$ ——方法检出限；

$n$ ——样品的平行测定次数；

$t$ ——自由度为 $n-1$ ，置信度为0.99时的 $t$ 分布（单侧）。按照HJ 168-2010表A1  $t$ 值表查得，当 $n=7$ 时， $t_{(n-1,0.99)}$ 为3.143；

$S$ —— $n$ 次平行测定的标准偏差。

表32 有组织排放废气方法检出限、测定下限测试数据表

化合物名称	1	2	3	4	5	6	7	标准偏差 ( $\mu\text{g}$ )	最小检出量 ( $\mu\text{g}$ )	检出限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
甲醛*	0.386	0.367	0.313	0.258	0.406	0.323	0.283	0.055	0.17	0.009	0.036
乙醛*	0.178	0.260	0.245	0.249	0.241	0.230	0.268	0.030	0.11	0.006	0.024
丙烯醛	0.495	0.514	0.482	0.543	0.592	0.507	0.556	0.039	0.12	0.006	0.024
丙酮*	0.724	0.682	0.609	0.674	0.756	0.704	0.765	0.054	0.17	0.009	0.036
丙醛	0.504	0.611	0.574	0.514	0.572	0.509	0.531	0.041	0.13	0.007	0.028
丁烯醛	0.647	0.701	0.710	0.658	0.695	0.582	0.614	0.048	0.15	0.008	0.032
2-丁酮	0.448	0.532	0.504	0.604	0.494	0.512	0.528	0.047	0.15	0.008	0.032
丁醛	0.558	0.603	0.673	0.668	0.628	0.578	0.677	0.048	0.15	0.008	0.032
苯甲醛	0.586	0.774	0.602	0.594	0.633	0.597	0.601	0.067	0.21	0.011	0.044
异戊醛	0.799	0.781	0.714	0.812	0.905	0.812	0.751	0.060	0.19	0.010	0.040
正戊醛	0.517	0.597	0.645	0.622	0.585	0.507	0.522	0.055	0.17	0.009	0.036
正己醛	0.636	0.764	0.656	0.618	0.646	0.754	0.697	0.058	0.18	0.009	0.036

注：带\*表示测定空白值。

### (3) 方法精密度和准确度

在空白吸收液中加标 $5.0 \mu\text{g}$ ，重复测定六次计算相对标准偏差，相对标准偏差在3.7%~8.8%之间。结果见表33。

表33 测定空白吸收液加标样品（加标 $5.0 \mu\text{g}$ ）的精密密度

名称	测定结果 ( $\mu\text{g}$ )						均值 ( $\mu\text{g}$ )	标准偏差 $S$	相对标准 偏差 $RSD\%$
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
甲醛	4.54	4.26	4.66	4.33	4.39	4.25	4.41	0.16	3.7
乙醛	4.96	5.22	5.39	5.41	5.19	4.87	5.17	0.22	4.3
丙烯醛	3.98	3.61	3.89	4.00	3.97	4.10	3.93	0.17	4.3
丙酮	3.78	3.31	3.06	3.60	3.67	3.90	3.55	0.31	8.8
丙醛	4.95	4.78	5.11	5.19	4.79	4.68	4.92	0.20	4.1
丁烯醛	4.91	4.74	5.15	4.46	5.09	5.27	4.93	0.30	6.0

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
2-丁酮	3.89	3.40	3.43	3.46	3.47	3.45	3.52	0.19	5.3
丁醛	4.69	4.20	4.77	4.53	4.32	4.26	4.46	0.24	5.3
苯甲醛	4.32	3.99	4.53	4.47	4.00	4.07	4.23	0.24	5.7
异戊醛	5.11	4.90	5.21	5.37	4.74	5.03	5.06	0.22	4.4
正戊醛	4.49	4.11	4.57	4.34	4.53	4.18	4.37	0.19	4.4
正己醛	3.56	3.09	3.59	3.54	3.10	3.32	3.37	0.23	6.9

在空白吸收液中加标50.0 µg，重复测定六次计算相对标准偏差，相对标准偏差在1.6%~6.1%之间。结果见表34。

表34 测定空白吸收液加标样品（加标50.0µg）的精密密度

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	37.2	33.8	36.8	36.5	35.2	34.6	35.7	1.4	3.8
乙醛	50.2	51.1	53.3	49.2	49.2	54.5	51.2	2.2	4.3
丙烯醛	41.7	38.7	40.6	39.1	36.7	37.3	39.0	1.9	4.9
丙酮	45.0	45.8	46.2	44.4	43.1	43.0	44.6	1.3	3.0
丙醛	51.4	52.1	51.2	50.8	51.0	45.9	50.4	2.3	4.5
丁烯醛	53.8	52.5	55.8	50.3	51.6	50.7	52.4	2.1	4.0
2-丁酮	35.1	38.3	39.0	37.4	39.6	33.9	37.2	2.3	6.1
丁醛	37.8	37.5	38.4	38.4	39.0	38.9	38.3	0.6	1.6
苯甲醛	50.0	49.0	50.5	49.4	49.5	47.8	49.4	0.9	1.9
异戊醛	46.8	45.1	47.6	45.7	48.4	47.2	46.8	1.2	2.6
正戊醛	49.2	49.9	49.0	45.0	45.6	46.6	47.5	2.1	4.4
正己醛	45.5	46.8	48.1	48.2	48.6	46.9	47.3	1.1	2.4

分别采集东北制药总厂、中远船务、大连船舶重工和大连机车厂等企业有组织排放样品，结果见表35。

表35 有组织排放废气实际样品分析结果

单位: mg/m<sup>3</sup>

化合物名称	东北制药总厂	中远船务	大连机车厂	大连船舶重工
甲醛	0.071	0.163	0.164	0.059
乙醛	0.024	0.085	0	0
丙烯醛	0	0	0	0
丙酮	0.110	0.218	0.935	0.198
丙醛	0	0	0	0
丁烯醛	0	0	0	0
2-丁酮	0	0	0	0
丁醛	0	0.014	0	0
苯甲醛	0	0	0	0
异戊醛	0	0	0	0
正戊醛	0	0	0	0
正己醛	0	0	0	0

将采集后的有组织排放样品混合均匀作为实际样品。其中一个为实样样品本底，另外6个再加入5.0 μg醛酮类化合物标准溶液，重复测定六次计算回收率和相对标准偏差，加标回收率在64.6%~109%之间，变异系数在3.9%~10.1%之间。结果见表36和表37。

表36 有组织排放废气实际样品加标回收结果

化合物名称	样品含量 (μg)	加标样品含量 (μg)						平均回收量 (μg)
甲醛	3.90	7.89	8.48	7.91	8.78	8.29	8.58	4.42
乙醛	3.14	7.67	7.46	7.84	7.93	7.16	7.59	4.47
丙烯醛	0	4.65	4.15	4.49	4.28	4.04	4.60	4.37
丙酮	3.31	7.35	7.22	7.53	7.15	7.42	7.84	4.11
丙醛	1.17	5.09	5.24	5.18	4.98	5.41	4.89	3.96
丁烯醛	0	5.04	5.22	5.11	4.91	5.36	4.59	5.04
2-丁酮	0	3.89	3.40	3.43	3.46	3.47	3.45	3.52
丁醛	1.34	5.78	5.69	5.85	4.86	4.94	5.81	4.15
苯甲醛	0	3.89	4.15	4.22	4.42	4.31	4.24	4.21
异戊醛	3.48	8.37	8.51	8.16	8.63	8.46	8.94	5.03
正戊醛	0	3.96	4.87	4.18	4.21	4.02	4.1	4.22
正己醛	0	3.42	3.23	3.61	3.42	3.65	3.71	3.51

表37 有组织排放废气实际样品加标回收率

名称	回收率%						平均回收率%	相对标准偏差 RSD%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次		
甲醛	79.8	91.6	80.2	97.6	87.8	93.6	88.5	7.5
乙醛	90.6	86.4	94.0	95.8	80.4	89.0	89.4	5.7
丙烯醛	93.0	83.0	89.8	85.6	80.8	92.0	87.4	5.7
丙酮	80.8	78.2	84.4	76.8	82.2	90.6	82.2	5.5
丙醛	78.3	81.3	80.1	76.1	84.7	74.3	79.2	4.3
丁烯醛	101	104	102	98.3	107	91.8	101	5.3
2-丁酮	77.9	67.9	68.6	69.1	69.4	68.9	70.3	5.3
丁醛	88.8	87.0	90.2	70.4	72.0	89.4	83.0	10.1
苯甲醛	77.8	83.0	84.4	88.4	86.2	84.8	84.1	3.9
异戊醛	97.7	101	93.5	103	99.5	109	101	4.8
正戊醛	79.2	97.4	83.6	84.2	80.4	82.0	84.5	7.1
正己醛	68.4	64.6	72.2	68.4	73.0	74.2	70.1	4.7

## 5.9 结果计算与表示

### 5.9.1 定性分析

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对醛、酮腈及丙烯醛腈聚合物和丁烯醛腈聚合物进行定性。

### 5.9.2 定量分析

根据目标化合物的峰面积，采用外标法定量，定量波长 360 nm。丙烯醛和丁烯醛以其腈及腈聚合物的双峰面积之和进行定量。

### 5.9.3 结果计算

样品中醛、酮类化合物的质量浓度，按照公式（2）进行计算。

$$\rho = \frac{(\rho_i - \bar{\rho}_0) \times V \times D}{V_{nd}} \dots\dots\dots (2)$$

式中： $\rho$ ——样品中目标化合物的质量浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$\rho_i$ ——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， $\text{ml}$ ；

$D$ ——稀释倍数；

$V_{nd}$ ——标准状态下干烟气采样体积，L；

#### 5.9.4 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。

### 5.10 质量控制指标

#### 5.10.1 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 1 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。

一般方法对空白的要求是小于方法检出限，但在一些分析方法标准中也给出了这样的要求：空白中目标化合物浓度应小于下列条件的最大值（1）方法检出限；（2）相关环保标准限值的 5%；（3）样品分析结果的 5%。

由于吸收液（2,4-二硝基苯肼酸性水溶液）容易被甲醛，丙酮和二硝基苯胺污染。空白很难达到上述要求。经过长期空白跟踪，建议实验室如果能获得稳定的空白，最好不超过定量下限，建议从样品中扣除。空白相对稳定通过空白平行双样的相对偏差不超过 30% 来衡量。表 38 列出了不同实验室的空白样品中甲醛、乙醛和丙酮的含量情况，全部低于方法测定下限。

表 38 不同实验室空白中醛酮类化合物含量情况

单位：μg

化合物名称	实验室号	1	2	3	4	5	6	7	平均值	标准偏差	测定下限量
甲醛	1	0.303	0.300	0.240	0.326	0.235	0.299	0.281	0.283	0.034	0.72
	2	0.169	0.125	0.128	0.220	0.214	0.203	0.225	0.183	0.043	
	3	0.339	0.326	0.399	0.412	0.336	0.372	0.387	0.367	0.034	
乙醛	1	0.208	0.191	0.194	0.196	0.227	0.146	0.148	0.187	0.030	0.60
	2	0.178	0.158	0.168	0.189	0.244	0.199	0.187	0.189	0.028	
	3	0.093	0.091	0.085	0.076	0.073	0.074	0.107	0.086	0.012	
丙酮	1	0.414	0.445	0.366	0.357	0.401	0.362	0.305	0.379	0.046	0.68
	2	0.274	0.264	0.202	0.261	0.275	0.214	0.199	0.241	0.035	
	3	0.572	0.578	0.609	0.522	0.469	0.483	0.501	0.533	0.053	

#### 5.10.2 校准

##### 5.10.2.1 初始标准

校准曲线的相关系数 $\geq 0.995$ ，否则重新建立标准曲线。

##### 5.10.2.2 连续校准

美国 EPA 8000 规定，样品测定期间每 12 h 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 $\pm 20\%$ 以内，否则，建立新的标准曲线。

目前液相色谱仪基本装备柱温箱，仪器的稳定性也较以前有很大改进，实验证明，如果色谱条件、

试剂不发生变化，几周内曲线中间点核查相对误差都在 $\pm 20\%$ 以内。本标准规定，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 $\pm 20\%$ 以内，否则，建立新的标准曲线。

### 5.10.3 空白加标

方法验证结果显示，醛酮类化合物空白加标的平均回收率为 60% 以上，以  $p \pm 3S$  计算，有组织排放废气方法回收率的范围为 50.5%~124%，本标准规定每批样品至少做一个空白加标，空白加标各组分的回收率控制在 50%~130%。详见表 39。

表 39 空白加标方法验证结果(有组织排放废气)

序号	化合物名称	测定均值 ( $\mu\text{g}$ )	加标回收率 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	$p-3S$ (%)	$p+3S$ (%)
1	甲醛	1.82	91.2	4.9	77.9	104
		4.33	86.7	3.5	77.5	95.8
		16.0	79.8	4.6	68.8	90.9
2	乙醛	1.95	97.4	3.4	87.6	107
		4.93	98.6	3.3	88.9	108
		19.4	97.0	3.1	88.1	106
3	丙烯醛	1.68	84.1	7.2	62.9	102
		4.17	83.4	5.8	68.9	97.9
		16.2	80.8	5.0	68.7	92.8
4	丙酮	1.40	70.2	9.4	50.5	90.0
		3.49	69.9	8.0	53.2	86.5
		14.3	71.4	5.6	59.5	83.3
5	丙醛	1.99	99.2	7.5	76.8	121
		4.25	85.1	8.1	64.4	105
		17.5	87.6	6.0	71.9	103
6	丁烯醛	1.99	99.2	4.1	86.9	111
		4.98	99.6	2.2	93.1	106
		19.5	97.4	1.3	93.7	101
7	2-丁酮	1.50	75.0	5.7	62.3	87.7
		3.61	72.3	4.5	62.5	82.0
		13.0	64.8	2.6	59.7	69.9
8	丁醛	1.80	90.7	3.7	77.0	104
		4.01	80.2	5.4	67.3	93.1
		16.1	80.3	2.5	74.3	86.4
9	苯甲醛	1.99	99.5	5.7	82.4	117
		4.56	91.1	6.0	74.6	107
		18.1	90.3	5.0	76.7	103
10	异戊醛	1.93	96.2	9.7	68.2	124

序号	化合物名称	测定均值 (µg)	加标回收率 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	p-3S (%)	p+3S (%)
		4.28	85.7	7.9	65.4	105
		17.7	88.3	7.7	67.9	108
11	正戊醛	1.72	86.0	5.6	71.5	100
		4.40	88.0	4.5	76.1	100
		17.8	89.1	3.5	79.7	98.6
12	正己醛	1.50	75.0	6.7	60.0	90.0
		3.79	75.7	6.2	61.6	89.8
		15.3	76.5	5.7	63.5	89.5

### 5.11 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。

## 6 方法验证

### 6.1 方法验证方案

#### (1) 验证单位及人员情况

有6家单位参加了方法验证：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。

表40 参加验证人员情况

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
辽宁省生态环境监测中心	刘畅	女	33	工程师	环境科学	8
	徐天赐	男	32	工程师	分析化学	5
	叶明	男	31	—	应用化学	8
鞍山市环境监测中心站	丁岚	女	33	副科	环境科学	8
	孙洪峰	男	33	工程师	分析化学	8
	田靖	男	42	教高	应用化学	15
抚顺市环境监测中心站	费金岩	女	35	工程师	环境科学	10
	初兆娴	女	35	工程师	微生物	9
	陈志强	男	33	工程师	分析化学	6
辽宁省大连生态环境监测中心	刘少玉	男	33	工程师	高分子材料	10
	曲翊	女	39	工程师	化学工程	3
	李振国	男	45	高级工程师	化学工程	15



单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
天津市生态环境监测中心	王艳丽	女	36	工程师	环境化学	10
	林冬	女	32	助理工程师	分析化学	6
	张肇元	男	30	助理工程师	化学工程	6
	李利荣	女	43	高级工程师	食品	14
	崔连喜	男	30	工程师	环境科学	5
沈阳市生态环境事务与行政执法中心	付丹丹	女	37	副站长、工程师	工业分析	10

## (2) 方法验证方案

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168—2010)的规定,组织6家以上有资质的实验室进行验证。根据影响方法的精密度和准确度的主要因素和数理统计学的要求,编制方法验证方案,确定样品类型、含量水平、分析人员、分析设备、分析时间及重复测试次数等,验证单位按要求完成方法验证报告。

### 检出限和测定下限的确定方法

按照《固定源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》中样品分析的全部步骤,对浓度值(含量)为估计方法检出限值2~5倍的样品进行7次平行测定。计算7次平行测定的标准偏差,按公式(1)计算方法检出限。

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的规定,以4倍检出限为测定下限。方法检出限计算出来后,判断其合理性。对于针对多组分的分析方法,一般要求至少有50%的被分析物样品浓度在3~5倍计算出的方法检出限的范围内,同时至少90%的被分析物样品浓度在1~10倍计算出的方法检出限的范围内,其余不多于10%的被分析物样品浓度不应超过20倍计算出的方法检出限。

### 方法精密度的确定方法

6个验证单位对方法精密度进行验证。在空白吸收液中分别加入 2.0  $\mu\text{g}$ 、5.0  $\mu\text{g}$  和 20.0  $\mu\text{g}$  的标准样品,按照固定源废气方法的分析条件,平行测定六次,进行分析测定。

### 方法准确度的确定方法

6个验证单位进行了实际样品加标回收率的验证工作。采用在统一实际样品中加混合标准溶液,固定源废气样品每种组分加标量为5.0  $\mu\text{g}$ 。按照方法的分析条件,平行测定六次,进行分析测定。

## 6.2 方法验证过程

### 6.2.1 验证工作过程

首先,通过筛选确定方法验证单位。按照方法验证方案准备实验用品,与验证单位确定验证时间。在方法验证前,参加验证的操作人员应熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤应符合方法相关要求。发放验证统一样品,开展协作验证;汇总实验数据,给出验证结论。

### 6.2.2 结论

### 6.2.2.1 方法检出限和测定下限

当采集有组织排放废气 20 L（标准状态下干采样体积）时，样品浓缩定容至 10.0 ml，方法的检出限为 0.007 mg/m<sup>3</sup>~0.015 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为 0.028 mg/m<sup>3</sup>~0.060 mg/m<sup>3</sup>。详见表 41。

表 41 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 <sup>3</sup> )	测定下限/(mg/m <sup>3</sup> )	序号	化合物名称	检出限/(mg/m <sup>3</sup> )	测定下限/(mg/m <sup>3</sup> )
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

### 6.2.2.2 方法的精密度

6 家实验室分别对空白加标量为 2.0 μg、5.0 μg 和 20.0 μg（相当于废气浓度 0.100 mg/m<sup>3</sup>、0.250 mg/m<sup>3</sup> 和 1.00 mg/m<sup>3</sup>）的吸收液进行重复测定（n=6）：

实验室内相对标准偏差分别为：3.4%~9.8%，2.6%~6.7%，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%，1.3%~7.7%；

重复性限为：0.013 mg/m<sup>3</sup>~0.018 mg/m<sup>3</sup>，0.023 mg/m<sup>3</sup>~0.030 mg/m<sup>3</sup> 和 0.040 mg/m<sup>3</sup>~0.070 mg/m<sup>3</sup>；

再现性限为：0.016 mg/m<sup>3</sup>~0.030 mg/m<sup>3</sup>，0.027 mg/m<sup>3</sup>~0.054 mg/m<sup>3</sup> 和 0.062 mg/m<sup>3</sup>~0.198 mg/m<sup>3</sup>。

详见表 42。

表 42 醛、酮类化合物方法验证精密度结果表（有组织排放废气）

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/(μg)	再现性限 R/(μg)	重复性限 r/(mg/m <sup>3</sup> )	再现性限 R/(mg/m <sup>3</sup> )
甲醛	1.82	5.4~8.5	4.9	0.35	0.40	0.018	0.020
	4.33	3.3~5.5	3.5	0.51	0.63	0.026	0.032
	16.0	2.0~3.8	4.6	1.24	2.35	0.062	0.118
乙醛	1.95	4.6~6.6	3.4	0.31	0.34	0.016	0.017
	4.93	3.0~4.5	3.3	0.55	0.68	0.028	0.034
	19.4	1.6~2.6	3.1	1.22	2.01	0.061	0.101
丙烯醛	1.68	5.3~8.6	7.2	0.31	0.44	0.016	0.022
	4.17	3.8~5.8	5.8	0.56	0.85	0.028	0.042
	16.2	2.4~3.3	5.0	1.32	2.55	0.066	0.128
丙酮	1.40	5.0~9.8	9.4	0.29	0.45	0.015	0.023
	3.49	3.8~6.2	8.0	0.49	0.90	0.025	0.045
	14.3	2.5~3.6	5.6	1.16	2.46	0.058	0.123
丙醛	1.99	4.1~6.1	7.5	0.28	0.49	0.014	0.025
	4.25	3.8~5.0	8.1	0.53	1.08	0.027	0.054

组分名称	总平均值 ( $\mu\text{g}$ )	实验室内相 对标准偏差/ (%)	实验室间相 对标准偏差/ (%)	重复性限 $r/(\mu\text{g})$	再现性限 $R/(\mu\text{g})$	重复性限 $r/$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	再现性限 $R/$ ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
	17.5	2.2~3.6	6.0	1.29	3.16	0.065	0.158
丁烯醛	1.99	4.0~6.6	4.1	0.27	0.34	0.014	0.017
	4.98	3.1~4.1	2.2	0.48	0.53	0.024	0.027
	19.5	1.5~2.8	1.3	1.11	1.23	0.056	0.062
2-丁酮	1.50	5.8~8.0	5.7	0.29	0.36	0.015	0.018
	3.61	4.2~6.7	4.5	0.56	0.68	0.028	0.034
	13.0	2.8~3.8	2.6	1.22	1.47	0.061	0.074
丁醛	1.80	3.4~8.4	3.7	0.29	0.32	0.015	0.016
	4.01	3.6~5.9	5.4	0.53	0.77	0.027	0.039
	16.1	1.8~3.4	2.5	1.07	1.49	0.054	0.075
苯甲醛	1.99	3.9~6.2	5.7	0.29	0.42	0.015	0.021
	4.56	2.6~5.0	6.0	0.50	0.89	0.025	0.045
	18.1	2.1~3.4	5.0	1.40	2.83	0.070	0.142
异戊醛	1.93	4.0~7.1	9.7	0.29	0.59	0.015	0.030
	4.28	3.7~4.8	7.9	0.52	1.06	0.026	0.053
	17.7	1.6~3.5	7.7	1.23	3.96	0.062	0.198
正戊醛	1.72	4.2~8.7	5.6	0.32	0.40	0.016	0.020
	4.40	4.3~5.3	4.5	0.59	0.78	0.030	0.039
	17.8	1.5~3.6	3.5	1.19	2.08	0.060	0.104
正己醛	1.50	3.6~7.7	6.7	0.26	0.37	0.013	0.019
	3.79	3.5~4.9	6.2	0.46	0.78	0.023	0.039
	15.3	0.8~2.7	5.7	0.79	2.53	0.040	0.127

### 6.2.2.3 方法的准确度

将采集的有组织排放废气样品混合均匀作为统一样品，供 1 家实验室验证使用。方法验证从样品提取开始，选用其中 6 个样品为本底，另外 6 个在样品提取前加标 5.0  $\mu\text{g}$ 。经过 6 家实验室验证，加标量 5.0  $\mu\text{g}$ （相当于废气浓度 0.250  $\text{mg}/\text{m}^3$ ），加标回收率范围为 61.7%~102%之间。加标回收率的最终值为 70.9% $\pm$ 10.8%~96.8% $\pm$ 9.2%。详见表 43。

表 43 醛、酮类化合物方法验证准确度结果表（有组织排放废气）

序号	化合物名称	实际样品		加标量相当于废 气样品浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	实际样品加标	
		含量范围 ( $\mu\text{g}$ )	样品浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )		加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_p / \%$
1	甲醛	3.49~4.47	0.174~0.224	0.250	76.3~88.5	83.3 $\pm$ 9.6
2	乙醛	2.67~3.45	0.134~0.172	0.250	84.2~91.3	89.0 $\pm$ 7.2
3	丙烯醛	未检出	未检出	0.250	71.4~85.9	78.5 $\pm$ 10.6
4	丙酮	3.07~3.56	0.154~0.178	0.250	64.5~81.6	73.7 $\pm$ 15.8

序号	化合物名称	实际样品		加标量相当于废气样品浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	实际样品加标	
		含量范围 (μg)	样品浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		加标回收率范围 (%)	加标回收率最终值 $\bar{P} \pm 2S_{\bar{p}} / \%$
5	丙醛	1.13~1.41	0.056~0.070	0.250	72.9~83.6	77.8±7.2
6	丁烯醛	未检出	未检出	0.250	91.1~102	96.8±9.2
7	2-丁酮	未检出	未检出	0.250	61.7~77.1	70.9±10.8
8	丁醛	1.27~1.62	0.064~0.081	0.250	69.9~83.6	79.0±11.0
9	苯甲醛	未检出	未检出	0.250	84.1~92.3	86.3±9.8
10	异戊醛	2.30~5.30	0.115~0.265	0.250	86.4~99.6	95.6±9.4
11	正戊醛	未检出	未检出	0.250	81.8~90.6	84.2±7.6
12	正己醛	未检出	未检出	0.250	70.1~82.0	74.8±8.6

6.2.3 《方法验证总结报告》见附件。

## 7 与开题报告的差异说明

标准题目由《空气和废气 醛、酮类化合物的测定 吸收液或二硝基苯肼吸附管/高效液相色谱法》变更为《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》。

开题报告中目标化合物为甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丙烯醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、己醛、邻甲基苯甲醛、间甲基苯甲醛、对甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛十五种化合物。标准研究过程中,《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)发布实施,规定了甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、2-丁酮和异氟尔酮等6种组分的标准限值。另外,2015年以后,在北京、山东、广州、浙江、重庆等地方大气污染物排放标准相继发布,其中涉及醛酮类化合物的排放限值,主要包括了固定源废气中甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、2-丁酮、异佛尔酮等6种组分的标准限值。上海市地方标准固定源最高允许排放醛酮类还包括等丁醛、苯甲醛、异丁醛、异戊醛、戊醛、丁烯醛、丙醛、丁醛、己醛、环己酮、甲基异丁基酮等。异氟尔酮、环己酮、甲基异丁基酮受当时相应踪购买问题影响,标准研制组只在标准开题时15种化合物的基础上增加了2-丁酮目标组分,确定为16种组分。

编制组在标准研究过程中发现,由于邻-甲基苯甲醛、间-甲基苯甲醛、对-甲基苯甲醛和2,5-二甲基苯甲醛与其它醛、酮类目标化合物的理化性质差异较大,在固定源废气中存在形式不同,污染源采样方式与其他醛酮类化合物差异较大,且目前尚无管理要求,编制组考虑从固定污染源废气目标物中删除,这一想法在2018年6月北京召开的标准研讨会上得到了专家认同。

标准目标化合物最终确定为甲醛、乙醛、丙酮、丙醛、丙烯醛、丁烯醛、丁醛、苯甲醛、异戊醛、戊醛、己醛、2-丁酮共12种醛酮类化合物。

## 8 参考文献

[1] 王琴, 邵敏, 魏强, 等. 北京及周边地区大气羰基化合物的时空分布特征初探[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3522-3530.

- [2] 申 剑, 彭 华, 王维思, 等. 郑州市大气环境中醛酮类化合物污染状况初探[J]. 中国环境监测, 2010, 26(6): 50-52.
- [3] DB12/ 524-2014 工业企业挥发性有机物排放控制标准[S]. 天津市地方标准, 2014.
- [4] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 石油炼化行业恶臭气体成分谱研究[J]. 环境科学研究, 2012, 25(3): 253-258.
- [5] 王伯光, 刘灿, 吕万明, 等. 广州大气挥发性醛酮类化合物的污染特征及来源研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 631-636.
- [6] 谭培功, 于彦彬, 蒋海威等. 大气中醛酮类羰基化合物的研究进展[J]. 环境科学进展, 1999, 7(4): 19-22.
- [7] 张志虎, 邵华. 空气中醛类化合物的测定研究进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(1): 121-123.
- [8] 邵华, 张志虎, 李会庆. 空气中几种醛类化合物分别测定方法研究[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2006, 24(3): 185-186.
- [9] EPA method TO-5 Determination of aldehydes and ketones in Ambient Air Using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). April, 1984.
- [10] EPA method TO-11A Determination of formaldehyde in Ambient Air Using adsorbent cartridge followed by High Performance Liquid Chromatography(HPLC). January 1999.
- [11] ISO16000-3 Determination of Formaldehyde and other carbonyl compounds—Active sampling method.
- [12] EPA method 0011 SAMPLING FOR SELECTED ALDEHYDE AND KETONE EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES. December 1996.
- [13] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 287-320.
- [14] 祝惠英, 郭素荣, 石磊. 毛细管气相色谱法测定空气中低分子醛酮化合物[J]. 青岛大学学报, 2002, 17(1): 90-92, 96.
- [15] 朱汉昌, 戴天有, 卢大远. 空气和废气中挥发性醛酮的气相色谱法分析[C]. 第十一次全国色谱学术报告会文集, GC-096, 1997.
- [16] 于彦彬, 谭培功, 刘 赞, 等. 高效液相色谱三元梯度分离法测定大气中 11 种醛酮类化合物的研究[J]. 分析测试学报, 2000, 19(5): 43-46.
- [17] 戴天有, 魏复盛, 谭培功, 等. 空气和废气中醛酮污染物的气相色谱测定[J]. 中国环境监测, 1999, 15(5): 15.
- [18] 戴天有, 魏复盛, 彭清涛, 等. 空气和废气中 10 种醛酮污染物的高效液相色谱测定[J]. 环境科学研究. 1996, 9(6): 29-33.
- [19] 国家环境保护总局空气和废气监测分析方法编委会, 空气和废气监测分析方法, 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [20] 空气和废气检测分析方法指南编委会, 空气和废气监测分析方法指南(上册). 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [21] HJ 683-2014 环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [22] Swarin S. J., Lipari F. Determination of formaldehyde and other aldehydes by high performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. Liq. Chromatogr. 1983, 6: 425-444.
- [23] Lehmpuhl D. W., Birks J. W. New GC/ECD Method for the Determination of Atmospheric Aldehydes and Ketones Based on Cartridge Sampling and Derivatization with 2,4,6-Trichlorophenyl -hydrazine [J]. Chromatogr. A., 1996, 740: 71-81.
- [24] Binding N, Kläning H, Karst U. et al. Analytical reliability of carbonyl compound determination using 1,5-dansylhydrazine-derivatization. Anal. Chem., 1998, 362: 270-273.

- [25] Büldt A., Karst U. N-Methyl-4-hydrazino-7-nitrobenzofurazan as a reagent for air monitoring of aldehydes and ketones [J]. *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1893-1898.
- [26] Büldt A., Lindahl R., Levin J. O., Karst U. A diffusive sampling device for the determination of formaldehyde in air using N-Methyl-4-hydrazino-7-nitrobenzofurazan (MNBDH) as reagent [J]. *Environ. Monit.* 1999,1: 39-43.
- [27] Cecinato A., Di-Palo V., Mabilia R., Possanzini M. Pentafluorophenylhydrazine as a coating reagent for the HRGC-MS determination of semi-volatile carbonyl compounds in air[J]. *Chromatogr.* 2001,54, 263-269.
- [28] 李阳, 邵敏, 陆恩华. 热解析-GC/MS 方法测定大气中的羰基化合物[J]. *环境化学*, 2009, 28(5): 630-635.
- [29] Ho S S H, Yu J Z, Determination of Airborne Carbonyls: Comparison of a Thermal Desorption / GC Method with the Standard DNPH / HPLC Method. *Environ. Sci. Technol.* , 2004, 38: 862-870.
- [30] 谢复炜, 吴鸣, 王芳, 等. 卷烟主流烟气中碳基化合物的改进分析方法[J]. *中国烟草学报*, 2006, 12(5):15-24.

附

# 方法验证报告

方法名称：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

项目主编单位：辽宁省沈阳生态环境监测中心

项目负责人及职称：卢迎红 高级工程师

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

通讯地址：沈阳市浑南区全运三路 98 号 电话：024-23935057

报告编写人及职称：卢迎红 高级工程师

报告日期：2017 年 10 月 20 日

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的规定，组织6家有资质的实验室进行验证。参加验证的实验室包括：（1）辽宁省生态环境监测中心（2）鞍山市环境监测中心站（3）抚顺市环境监测中心站（4）辽宁省大连生态环境监测中心（5）天津市生态环境监测中心（6）沈阳市生态环境事务与行政执法中心。

## 1 原始测试数据

### 1.1 实验室基本情况

附表 1-1-1 参加验证单位及验证人员一览表

单位名称	姓名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	从事分析工作年限
辽宁省生态环境监测中心	刘畅	女	33	工程师	环境科学	8
	徐天赐	男	32	工程师	分析化学	5
	叶明	男	31	—	应用化学	8
鞍山市环境监测中心站	丁岚	女	33	副科	环境科学	8
	孙洪峰	男	33	工程师	分析化学	8
	田靖	男	42	教高	应用化学	15
抚顺市环境监测中心站	费金岩	女	35	工程师	环境科学	10
	初兆娴	女	35	工程师	微生物	9
	陈志强	男	33	工程师	分析化学	6
辽宁省大连生态环境监测中心	刘少玉	男	33	工程师	高分子材料	10
	曲翊	女	39	工程师	化学工程	3
	李振国	男	45	高级工程师	化学工程	15
天津市生态环境监测中心	王艳丽	女	36	工程师	环境化学	10
	林冬	女	32	助理工程师	分析化学	6
	张肇元	男	30	助理工程师	化学工程	6
	李利荣	女	43	高级工程师	食品	14
	崔连喜	男	30	工程师	环境科学	5
沈阳市生态环境事务与行政执法中心	付丹丹	女	37	副站长、工程师	工业分析	10



附表 1-1-2 仪器使用情况登记表

仪器名称	规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
液相色谱仪	Summit HPLC	C2095410423YS	良好	辽宁省生态环境 监测中心
液相色谱仪	Thermo Fisher Ultimate 3000	8045132/ 8077186	良好	
液相色谱仪	岛津 LC-20AT	L20154300902CD	良好	鞍山市环境监测 中心站
液相色谱仪	安捷伦 1200	G1314B	良好	抚顺市环境监测 中心站
液相色谱仪	安捷伦 1200 系列	DE62960484/DE60556350/DE6 4761444/DE63062339/DE7135 8709	良好	辽宁省大连生态 环境监测中心
液相色谱仪	Thermo Fisher Ultimate 3000	8120509	良好	
液相色谱仪	安捷伦 1260 型	DEABM01005	良好	天津市生态环境 监测中心
液相色谱仪	Aglient 1260	G1312BDEADT104	良好	
液相色谱仪	安捷伦 1200 系列	DE71363894	良好	沈阳市生态环境 事务与行政执法 中心

## 1.2 方法检出限、测定下限测试数据

附表 1-2-1 有组织排放废气的方法检出限和测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

化合物名称	实验室测定结果 (µg)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	t 值	检出量 (µg)	测定量下限 (µg)
	1	2	3	4	5	6	7					
甲醛	0.303	0.300	0.240	0.326	0.235	0.299	0.281	0.283	0.034	3.143	0.11	0.44
乙醛	0.443	0.486	0.407	0.451	0.491	0.443	0.449	0.453	0.028	3.143	0.09	0.36
丙烯醛	0.457	0.504	0.513	0.553	0.434	0.511	0.458	0.490	0.042	3.143	0.13	0.52
丙酮	0.414	0.445	0.366	0.357	0.401	0.362	0.305	0.379	0.046	3.143	0.14	0.56
丙醛	0.841	0.965	0.929	0.924	0.890	0.887	0.941	0.911	0.041	3.143	0.13	0.52
丁烯醛	0.580	0.556	0.470	0.491	0.529	0.553	0.596	0.539	0.046	3.143	0.14	0.56
2-丁酮	0.433	0.521	0.576	0.452	0.449	0.507	0.504	0.492	0.050	3.143	0.16	0.64
丁醛	0.967	0.927	0.870	0.857	0.820	0.885	0.942	0.895	0.052	3.143	0.16	0.64
苯甲醛	0.986	0.985	0.897	0.984	0.951	0.820	1.040	0.952	0.072	3.143	0.23	0.92
异戊醛	1.069	1.230	1.070	1.050	1.065	1.188	1.259	1.133	0.089	3.143	0.28	1.12
正戊醛	0.759	0.849	0.810	0.793	0.743	0.781	0.894	0.804	0.053	3.143	0.17	0.68
正己醛	0.773	0.864	0.733	0.855	0.840	0.862	0.775	0.815	0.053	3.143	0.17	0.68

附表 1-2-2 有组织排放废气的方法检出限和测定下限测试数据表

验证单位：鞍山市环境监测中心站

化合物名称	实验室测定结果 (µg)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	t 值	检出量 (µg)	测定量下限 (µg)
	1	2	3	4	5	6	7					
甲醛	0.619	0.537	0.636	0.561	0.616	0.573	0.633	0.596	0.039	3.143	0.13	0.52
乙醛	0.208	0.191	0.194	0.196	0.227	0.146	0.148	0.187	0.030	3.143	0.10	0.40
丙烯醛	0.481	0.538	0.558	0.494	0.549	0.541	0.483	0.521	0.033	3.143	0.11	0.44
丙酮	0.274	0.264	0.202	0.261	0.275	0.214	0.199	0.241	0.035	3.143	0.11	0.44
丙醛	0.759	0.774	0.726	0.755	0.751	0.835	0.830	0.776	0.041	3.143	0.13	0.52
丁烯醛	0.559	0.507	0.604	0.616	0.538	0.491	0.508	0.546	0.049	3.143	0.16	0.64
2-丁酮	0.418	0.473	0.442	0.399	0.432	0.503	0.444	0.444	0.035	3.143	0.11	0.44
丁醛	0.713	0.824	0.751	0.777	0.686	0.720	0.745	0.745	0.046	3.143	0.15	0.60
苯甲醛	1.040	1.030	1.120	1.060	1.080	0.983	0.951	1.038	0.057	3.143	0.18	0.72
异戊醛	0.736	0.759	0.705	0.749	0.836	0.738	0.812	0.762	0.046	3.143	0.15	0.60
正戊醛	0.777	0.836	0.708	0.760	0.769	0.792	0.822	0.781	0.042	3.143	0.14	0.56
正己醛	0.730	0.779	0.845	0.746	0.730	0.755	0.758	0.763	0.040	3.143	0.13	0.52

附表 1-2-3 有组织排放废气的方法检出限和测定下限测试数据表

验证单位：抚顺市环境监测中心站

化合物名称	实验室测定结果 (µg)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	t 值	检出量 (µg)	测定量下限 (µg)
	1	2	3	4	5	6	7					
甲醛	0.619	0.608	0.62	0.577	0.545	0.516	0.478	0.566	0.055	3.143	0.18	0.72
乙醛	0.178	0.158	0.168	0.189	0.244	0.199	0.187	0.189	0.028	3.143	0.09	0.36
丙烯醛	0.543	0.492	0.518	0.509	0.536	0.469	0.569	0.519	0.033	3.143	0.11	0.44
丙酮	0.572	0.578	0.609	0.522	0.469	0.483	0.501	0.533	0.053	3.143	0.17	0.68
丙醛	0.889	0.962	0.789	0.889	0.912	0.99	0.921	0.907	0.064	3.143	0.20	0.80
丁烯醛	0.515	0.530	0.458	0.438	0.536	0.488	0.462	0.489	0.039	3.143	0.13	0.52
2-丁酮	0.450	0.520	0.480	0.420	0.470	0.410	0.420	0.453	0.040	3.143	0.13	0.52
丁醛	0.928	1.011	0.899	0.969	0.929	1.02	0.939	0.956	0.045	3.143	0.14	0.57
苯甲醛	1.086	1.066	0.841	0.947	1.03	0.965	0.894	0.976	0.09	3.143	0.29	1.16
异戊醛	0.763	0.874	0.786	0.842	0.898	0.832	0.892	0.841	0.052	3.143	0.17	0.68
正戊醛	1.041	0.878	0.994	1.08	0.863	0.987	0.916	0.966	0.082	3.143	0.26	1.04
正己醛	1.048	0.959	0.875	0.991	0.956	0.897	1.06	0.969	0.07	3.143	0.22	0.88

附表 1-2-4 有组织排放废气的方法检出限和测定下限测试数据表

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

化合物名称	实验室测定结果 (µg)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	t 值	检出量 (µg)	测定量下限 (µg)
	1	2	3	4	5	6	7					
甲醛	0.44	0.49	0.50	0.52	0.47	0.53	0.52	0.50	0.032	3.143	0.10	0.40
乙醛	0.49	0.53	0.46	0.50	0.45	0.53	0.51	0.50	0.032	3.143	0.10	0.40
丙烯醛	0.51	0.54	0.55	0.49	0.46	0.48	0.51	0.51	0.032	3.143	0.10	0.40
丙酮	0.52	0.50	0.51	0.49	0.43	0.46	0.48	0.48	0.031	3.143	0.10	0.40
丙醛	0.46	0.43	0.52	0.49	0.50	0.52	0.51	0.49	0.034	3.143	0.11	0.44
丁烯醛	0.52	0.50	0.47	0.46	0.50	0.43	0.48	0.48	0.030	3.143	0.10	0.40
2-丁酮	0.40	0.53	0.53	0.45	0.50	0.54	0.47	0.49	0.050	3.143	0.16	0.64
丁醛	0.47	0.44	0.47	0.51	0.46	0.54	0.49	0.48	0.033	3.143	0.11	0.44
苯甲醛	0.51	0.52	0.47	0.51	0.52	0.54	0.45	0.50	0.031	3.143	0.10	0.40
异戊醛	0.49	0.51	0.43	0.49	0.51	0.49	0.45	0.48	0.030	3.143	0.10	0.40
正戊醛	0.50	0.51	0.53	0.43	0.47	0.51	0.51	0.49	0.034	3.143	0.11	0.44
正己醛	0.47	0.48	0.46	0.51	0.50	0.52	0.55	0.50	0.031	3.143	0.10	0.40

附表 1-2-5 有组织排放废气的方法检出限和测定下限测试数据表

验证单位：天津市生态环境监测中心

化合物名称	实验室测定结果 (µg)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	t 值	检出量 (µg)	测定量下限 (µg)
	1	2	3	4	5	6	7					
甲醛	0.460	0.506	0.461	0.537	0.516	0.573	0.545	0.514	0.042	3.143	0.14	0.56
乙醛	0.493	0.465	0.426	0.456	0.451	0.538	0.501	0.476	0.037	3.143	0.12	0.48
丙烯醛	0.511	0.469	0.569	0.512	0.463	0.483	0.474	0.497	0.037	3.143	0.12	0.48
丙酮	0.568	0.441	0.529	0.501	0.589	0.543	0.561	0.533	0.050	3.143	0.16	0.64
丙醛	0.483	0.445	0.452	0.501	0.534	0.463	0.490	0.481	0.031	3.143	0.10	0.40
丁烯醛	0.390	0.460	0.440	0.470	0.424	0.389	0.407	0.426	0.032	3.143	0.10	0.40
2-丁酮	0.416	0.397	0.514	0.509	0.490	0.517	0.497	0.477	0.050	3.143	0.16	0.64
丁醛	0.432	0.389	0.412	0.424	0.462	0.393	0.454	0.424	0.028	3.143	0.09	0.36
苯甲醛	0.504	0.472	0.584	0.547	0.521	0.603	0.550	0.540	0.046	3.143	0.15	0.60
异戊醛	0.491	0.506	0.521	0.594	0.440	0.465	0.496	0.502	0.049	3.143	0.16	0.64
正戊醛	0.291	0.348	0.344	0.337	0.381	0.340	0.332	0.339	0.026	3.143	0.09	0.36
正己醛	0.538	0.518	0.533	0.426	0.460	0.464	0.480	0.488	0.042	3.143	0.14	0.56

附表 1-2-6 有组织排放废气的方法检出限和测定下限测试数据表

验证单位：沈阳市生态环境事务与行政执法中心

化合物名称	实验室测定结果 (µg)							平均值 (µg)	标准偏差 (µg)	t 值	检出量 (µg)	测定量下限 (µg)
	1	2	3	4	5	6	7					
甲醛	0.339	0.326	0.399	0.412	0.336	0.372	0.387	0.367	0.034	3.143	0.11	0.44
乙醛	0.407	0.524	0.416	0.507	0.469	0.487	0.503	0.473	0.046	3.143	0.15	0.60
丙烯醛	0.535	0.510	0.546	0.539	0.494	0.596	0.578	0.543	0.036	3.143	0.12	0.48
丙酮	0.361	0.306	0.405	0.412	0.332	0.357	0.356	0.361	0.038	3.143	0.12	0.48
丙醛	1.060	1.140	1.065	1.070	0.985	0.908	1.010	1.034	0.074	3.143	0.24	0.96
丁烯醛	0.558	0.530	0.494	0.470	0.482	0.429	0.451	0.488	0.045	3.143	0.14	0.56
2-丁酮	0.421	0.532	0.515	0.537	0.488	0.480	0.571	0.506	0.049	3.143	0.16	0.64
丁醛	1.060	1.140	1.065	1.070	0.985	0.908	1.010	1.034	0.074	3.143	0.16	0.64
苯甲醛	0.558	0.530	0.494	0.470	0.482	0.429	0.451	0.488	0.045	3.143	0.15	0.60
异戊醛	0.988	1.06	1.054	1.000	1.04	0.917	0.991	1.007	0.050	3.143	0.25	1.00
正戊醛	0.733	0.714	0.804	0.747	0.834	0.753	0.827	0.773	0.048	3.143	0.20	0.80
正己醛	0.907	1.07	1.00	1.09	0.894	0.913	0.935	0.973	0.081	3.143	0.15	0.60

### 1.3 方法精密度测试数据

附表 1-3-1 含量 2.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

名称	测定结果（ $\mu$ g）						均值 （ $\mu$ g）	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	1.820	1.750	1.628	1.550	1.810	1.784	1.724	0.110	6.4
乙醛	2.030	2.120	1.983	1.704	1.990	2.003	1.999	0.123	6.2
丙烯醛	1.621	1.759	1.495	1.373	1.558	1.487	1.548	0.133	8.6
丙酮	1.270	1.330	1.351	1.407	1.310	1.216	1.314	0.066	5.0
丙醛	2.270	2.070	2.046	2.020	2.020	2.018	2.074	0.098	4.7
丁烯醛	2.002	2.128	1.881	1.852	1.947	1.924	1.956	0.099	5.1
2-丁酮	1.369	1.552	1.639	1.567	1.613	1.675	1.569	0.108	6.9
丁醛	2.080	1.820	1.857	1.850	1.790	1.718	1.853	0.122	6.6
苯甲醛	1.980	1.890	1.737	1.950	1.840	1.901	1.883	0.087	4.6
异戊醛	1.990	1.760	1.858	1.990	2.050	1.887	1.923	0.107	5.6
正戊醛	1.720	1.410	1.632	1.840	1.590	1.629	1.637	0.143	8.7
正己醛	1.520	1.450	1.370	1.520	1.470	1.401	1.455	0.061	4.2

附表 1-3-2 含量 2.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：鞍山市环境监测中心站

名称	测定结果（ $\mu$ g）						均值 （ $\mu$ g）	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	1.714	1.764	1.552	2.017	1.699	1.812	1.760	0.154	8.7
乙醛	1.909	1.880	1.804	2.169	1.882	1.871	1.919	0.127	6.6
丙烯醛	1.762	1.896	1.630	1.837	1.674	1.920	1.786	0.118	6.6
丙酮	1.545	1.604	1.369	1.679	1.491	1.556	1.541	0.105	6.8
丙醛	1.703	1.789	1.534	1.722	1.689	1.690	1.688	0.084	5.0



名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
丁烯醛	2.006	2.135	1.982	1.962	1.998	1.885	1.995	0.081	4.1
2-丁酮	1.666	1.529	1.681	1.670	1.478	1.510	1.589	0.093	5.8
丁醛	1.769	1.628	1.771	1.862	1.716	1.821	1.761	0.082	4.7
苯甲醛	2.047	2.099	2.018	2.263	1.921	2.224	2.095	0.129	6.2
异戊醛	1.590	1.652	1.621	1.744	1.445	1.550	1.600	0.100	6.3
正戊醛	1.875	1.812	1.891	2.099	1.759	1.876	1.886	0.116	6.2
正己醛	1.430	1.429	1.291	1.524	1.266	1.337	1.380	0.098	7.1

附表 1-3-3 含量 2.0µg 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表 (有组织排放废气)

验证单位: 抚顺市环境监测中心站

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	1.71	1.75	1.83	1.67	1.90	1.94	1.800	0.108	6.0
乙醛	1.98	2.04	1.92	1.70	1.93	1.83	1.900	0.120	6.3
丙烯醛	1.58	1.64	1.69	1.72	1.46	1.51	1.600	0.102	6.4
丙酮	1.41	1.22	1.22	1.24	1.22	1.41	1.287	0.095	7.4
丙醛	2.10	2.09	2.27	2.00	1.99	2.05	2.083	0.103	4.9
丁烯醛	2.04	2.28	1.99	2.11	2.02	2.32	2.126	0.141	6.6
2-丁酮	1.36	1.23	1.38	1.53	1.26	1.42	1.363	0.109	8.0
丁醛	1.89	1.83	1.81	1.88	1.80	2.08	1.881	0.104	5.5
苯甲醛	1.79	1.92	1.99	1.91	1.85	2.08	1.923	0.102	5.3
异戊醛	2.01	1.95	1.98	1.87	1.81	2.10	1.953	0.103	5.3
正戊醛	1.73	1.67	1.58	1.76	1.65	1.60	1.665	0.071	4.2
正己醛	1.48	1.54	1.51	1.40	1.44	1.52	1.482	0.053	3.6

附表 1-3-4 含量 2.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

名称	测定结果 ( $\mu$ g)						均值 ( $\mu$ g)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	1.84	1.94	1.96	1.99	1.69	1.82	1.873	0.112	6.0
乙醛	2.12	2.03	2.15	2.05	2.02	1.88	2.042	0.095	4.6
丙烯醛	1.74	1.81	1.79	2.01	1.86	1.68	1.815	0.113	6.2
丙酮	1.66	1.52	1.36	1.27	1.45	1.59	1.475	0.145	9.8
丙醛	2.06	2.04	2.08	1.79	1.92	2.03	1.987	0.111	5.6
丁烯醛	1.96	1.97	2.01	1.86	2.02	2.10	1.987	0.079	4.0
2-丁酮	1.59	1.41	1.55	1.46	1.69	1.53	1.538	0.098	6.3
丁醛	1.99	1.88	1.83	1.57	1.74	1.95	1.827	0.154	8.4
苯甲醛	1.87	2.09	2.23	2.16	2.14	2.12	2.102	0.123	5.8
异戊醛	2.09	2.13	2.33	2.14	2.08	2.11	2.147	0.093	4.3
正戊醛	1.73	1.80	1.62	1.49	1.57	1.85	1.677	0.140	8.3
正己醛	1.74	1.74	1.53	1.86	1.54	1.65	1.677	0.128	7.7

附表 1-3-5 含量 2.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：天津市生态环境监测中心

名称	测定结果 ( $\mu$ g)						均值 ( $\mu$ g)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	2.02	1.97	1.84	2.14	1.86	2.00	1.972	0.111	5.6
乙醛	2.11	1.88	2.04	1.95	1.79	1.98	1.960	0.112	5.7
丙烯醛	1.79	1.68	1.85	1.80	1.64	1.87	1.773	0.095	5.3
丙酮	1.56	1.46	1.69	1.55	1.38	1.66	1.550	0.117	7.6
丙醛	2.15	1.99	2.18	2.11	1.83	2.07	2.054	0.126	6.1
丁烯醛	1.85	1.83	2.02	1.92	1.84	1.78	1.873	0.083	4.4
2-丁酮	1.36	1.37	1.59	1.56	1.44	1.35	1.445	0.106	7.3
丁醛	1.71	1.63	1.87	1.67	1.63	1.69	1.699	0.089	5.2

苯甲醛	2.14	1.86	2.18	2.12	2.05	2.14	2.083	0.117	5.6
异戊醛	1.99	2.17	1.89	1.94	2.07	2.27	2.054	0.145	7.1
正戊醛	1.83	1.82	1.58	1.81	1.79	1.90	1.788	0.109	6.1
正己醛	1.49	1.55	1.51	1.75	1.50	1.43	1.538	0.111	7.2

附表 1-3-6 含量 2.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：沈阳市生态环境事务与行政执法中心

名称	测定结果（ $\mu$ g）						均值（ $\mu$ g）	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	1.83	1.69	1.73	1.91	1.62	2.08	1.811	0.169	9.3
乙醛	1.71	1.90	1.88	1.99	1.82	1.90	1.867	0.094	5.0
丙烯醛	1.45	1.57	1.46	1.720	1.59	1.64	1.572	0.104	6.6
丙酮	1.19	1.20	1.35	1.41	1.22	1.22	1.263	0.093	7.3
丙醛	1.98	1.88	2.05	2.15	2.07	2.02	2.024	0.091	4.5
丁烯醛	1.92	1.92	1.88	2.13	2.01	1.97	1.972	0.089	4.5
2-丁酮	1.53	1.64	1.42	1.34	1.49	1.55	1.495	0.105	7.0
丁醛	1.74	1.78	1.86	1.89	1.82	1.72	1.803	0.067	3.7
苯甲醛	1.79	1.87	1.74	1.92	1.93	1.90	1.859	0.079	4.3
异戊醛	1.78	1.89	1.86	2.01	1.81	1.89	1.873	0.081	4.3
正戊醛	1.56	1.86	1.63	1.73	1.60	1.63	1.669	0.110	6.6
正己醛	1.35	1.65	1.45	1.55	1.45	1.40	1.473	0.108	7.3

附表 1-3-7 含量 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

名称	测定结果（ $\mu$ g）						均值（ $\mu$ g）	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	4.48	4.28	4.19	4.51	4.32	4.63	4.40	0.165	3.8
乙醛	4.93	5.03	5.25	4.86	5.17	4.74	5.00	0.192	3.8
丙烯醛	3.93	3.67	3.86	4.04	3.59	3.82	4.022	0.175	4.4
丙酮	3.43	3.48	3.93	3.77	3.70	3.73	3.67	0.187	5.1

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
丙醛	4.31	4.33	4.78	4.54	4.15	4.37	4.41	0.219	5.0
丁烯醛	4.99	4.79	5.11	5.26	5.14	4.91	5.03	0.170	3.4
2-丁酮	3.45	3.43	3.44	3.97	3.62	3.90	3.64	0.244	6.7
丁醛	4.28	4.12	4.32	4.52	4.38	4.13	4.29	0.153	3.6
苯甲醛	4.38	4.03	4.03	4.37	4.11	4.32	4.21	0.168	4.0
异戊醛	4.54	4.42	4.59	4.87	4.32	4.52	4.54	0.187	4.1
正戊醛	4.35	4.01	4.26	4.69	4.26	4.42	4.33	0.224	5.2
正己醛	3.51	3.13	3.35	3.50	3.34	3.45	3.38	0.142	4.2

附表 1-3-8 含量 5.0µg 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表 (有组织排放废气)

验证单位: 鞍山市环境监测中心站

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
甲醛	4.255	4.448	4.523	4.091	4.390	4.532	4.373	0.172	3.9
乙醛	4.989	4.907	4.774	4.869	4.716	5.322	4.930	0.215	4.4
丙烯醛	4.125	4.482	4.259	3.977	4.676	4.239	4.293	0.251	5.8
丙酮	3.825	4.182	3.959	3.677	4.176	3.623	3.907	0.241	6.2
丙醛	3.882	3.817	3.518	3.982	3.616	3.820	3.772	0.173	4.6
丁烯醛	5.291	4.976	5.370	5.084	5.019	5.213	5.159	0.158	3.1
2-丁酮	3.837	3.717	3.782	4.064	3.635	4.093	3.855	0.186	4.8
丁醛	3.681	3.701	3.672	4.093	3.650	3.829	3.771	0.170	4.5
苯甲醛	4.727	4.804	4.759	5.063	4.896	4.926	4.863	0.125	2.6
异戊醛	4.205	3.944	3.758	4.043	4.036	3.942	3.988	0.148	3.7
正戊醛	4.737	4.482	4.156	4.301	4.157	4.208	4.340	0.230	5.3
正己醛	3.521	3.507	3.549	3.971	3.744	3.718	3.668	0.180	4.9

附表 1-3-9 含量 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：抚顺市环境监测中心站

名称	测定结果 ( $\mu$ g)						均值 ( $\mu$ g)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	4.24	4.00	4.41	4.17	3.93	3.80	4.092	0.223	5.5
乙醛	4.99	5.12	4.77	5.34	5.25	5.26	5.122	0.212	4.1
丙烯醛	3.55	3.74	3.73	3.63	3.69	4.11	3.742	0.194	5.2
丙酮	3.45	3.25	2.91	3.40	3.18	3.24	3.238	0.191	5.9
丙醛	4.43	4.44	4.09	4.54	4.40	4.19	4.348	0.171	3.9
丁烯醛	4.87	4.76	5.03	4.57	4.99	5.11	4.888	0.199	4.1
2-丁酮	3.87	3.58	3.24	3.28	3.56	3.44	3.495	0.231	6.6
丁醛	3.81	3.69	3.81	4.03	3.96	4.23	3.922	0.193	4.9
苯甲醛	4.44	4.41	4.60	4.01	4.34	4.14	4.323	0.214	5.0
异戊醛	4.28	4.10	4.29	4.61	4.54	4.58	4.400	0.206	4.7
正戊醛	4.32	4.27	4.74	4.37	4.63	4.61	4.490	0.194	4.3
正己醛	3.66	3.62	3.96	3.77	4.07	4.00	3.847	0.189	4.9

附表 1-3-10 含量 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

名称	测定结果 ( $\mu$ g)						均值 ( $\mu$ g)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	4.39	4.47	4.59	4.68	4.62	4.29	4.507	0.149	3.3
乙醛	4.91	4.87	4.83	5.12	5.18	5.10	5.002	0.149	3.0
丙烯醛	4.48	4.65	4.39	4.05	4.19	4.52	4.380	0.222	5.1
丙酮	3.29	3.41	3.48	3.53	3.39	3.18	3.380	0.128	3.8
丙醛	4.90	4.93	4.64	4.85	4.39	4.98	4.782	0.225	4.7
丁烯醛	5.07	4.98	4.98	4.95	4.59	4.69	4.877	0.190	3.9
2-丁酮	3.63	3.70	3.51	3.65	3.38	3.29	3.527	0.164	4.6
丁醛	4.47	4.47	4.17	4.31	3.96	4.18	4.260	0.198	4.6

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
苯甲醛	4.56	4.72	4.43	4.68	4.26	4.39	4.507	0.178	4.0
异戊醛	5.38	5.16	4.94	5.31	5.32	4.83	5.157	0.225	4.4
正戊醛	4.87	4.32	4.48	4.42	4.54	4.78	4.568	0.214	4.7
正己醛	4.18	3.93	3.94	3.99	4.03	3.75	3.970	0.141	3.5

附表 1-3-11 含量 5.0µ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表 (有组织排放废气)

验证单位: 天津市生态环境监测中心

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	4.46	4.19	4.27	4.74	4.47	4.35	4.42	0.19	4.4
乙醛	4.60	4.79	4.80	4.95	5.26	4.95	4.89	0.22	4.5
丙烯醛	4.28	4.45	4.02	4.15	4.39	4.52	4.30	0.190	4.4
丙酮	3.57	3.37	3.42	3.71	3.67	3.72	3.58	0.15	4.2
丙醛	4.23	4.15	3.95	3.80	4.03	4.11	4.04	0.15	3.8
丁烯醛	4.91	5.05	4.80	5.03	4.67	5.01	4.91	0.15	3.1
2-丁酮	3.84	3.72	3.78	3.40	3.63	4.09	3.74	0.23	6.1
丁醛	3.80	3.86	4.37	4.03	3.81	3.76	3.94	0.23	5.9
苯甲醛	5.04	4.85	4.57	4.88	4.99	4.93	4.88	0.16	3.4
异戊醛	3.87	3.73	3.51	3.68	3.88	3.98	3.78	0.17	4.5
正戊醛	4.32	3.99	3.79	3.97	4.12	4.21	4.07	0.19	4.7
正己醛	3.71	4.12	3.95	4.04	4.12	4.22	4.03	0.18	4.4

附表 1-3-12 含量 5.0µ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表 (有组织排放废气)

验证单位: 沈阳市生态环境事务与行政执法中心

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	4.13	4.32	3.98	4.47	4.01	4.36	4.21	0.201	4.8

乙醛	4.85	4.65	4.51	4.59	4.88	4.36	4.64	0.20	4.3
丙烯醛	4.23	4.39	4.04	4.15	4.48	4.33	4.27	0.162	3.8
丙酮	3.16	3.36	2.99	3.31	3.03	3.23	3.18	0.149	4.7
丙醛	3.95	4.30	4.21	4.45	3.94	4.14	4.16	0.199	4.8
丁烯醛	4.95	5.16	4.89	5.23	4.82	5.03	5.01	0.158	3.2
2-丁酮	3.51	3.47	3.40	3.29	3.25	3.64	3.43	0.145	4.2
丁醛	3.64	3.82	4.18	3.99	3.77	3.82	3.87	0.189	4.9
苯甲醛	4.26	4.52	4.38	4.76	4.81	4.58	4.55	0.213	4.7
异戊醛	4.44	4.57	4.34	4.03	4.39	4.24	4.34	0.185	4.3
正戊醛	4.73	4.44	4.91	4.32	4.55	4.72	4.61	0.216	4.7
正己醛	3.63	3.79	3.67	3.93	3.99	3.99	3.83	0.160	4.2

附表 1-3-13 含量 20 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

名称	测定结果 ( $\mu$ g)						均值 ( $\mu$ g)	标准偏差 <i>S</i>	相对标准 偏差 <i>RSD</i> /%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	15.83	15.94	16.43	16.81	16.53	16.23	16.30	0.370	2.3
乙醛	18.82	19.38	18.30	19.22	19.53	19.50	19.12	0.480	2.5
丙烯醛	15.29	15.78	14.82	16.14	15.55	15.71	15.55	0.452	2.9
丙酮	14.43	15.02	15.54	15.41	14.79	15.23	15.07	0.413	2.7
丙醛	17.74	18.01	17.58	18.29	18.61	18.55	18.13	0.425	2.3
丁烯醛	19.18	19.37	19.02	19.61	19.84	19.51	19.42	0.297	1.5
2-丁酮	13.31	12.74	12.35	13.19	12.28	12.54	12.74	0.432	3.4
丁醛	16.33	16.70	16.08	16.58	16.86	16.76	16.55	0.294	1.8
苯甲醛	17.68	17.84	17.10	17.86	18.46	18.32	17.88	0.486	2.7
异戊醛	18.84	18.81	19.83	18.71	18.81	19.29	19.05	0.434	2.3
正戊醛	17.89	18.06	17.86	18.34	18.59	18.53	18.21	0.320	1.8
正己醛	14.11	14.38	13.94	14.39	14.48	14.51	14.30	0.227	1.6

附表 1-3-14 含量 20 $\mu$  g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：鞍山市环境监测中心站

名称	测定结果（ $\mu$ g）						均值（ $\mu$ g）	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	16.15	17.21	15.82	16.07	16.56	16.37	16.36	0.49	3.0
乙醛	19.71	20.34	19.79	19.41	19.57	19.76	19.76	0.32	1.6
丙烯醛	17.23	16.43	16.60	17.10	16.37	16.26	16.67	0.41	2.4
丙酮	14.74	14.64	13.73	14.33	14.08	14.69	14.37	0.40	2.8
丙醛	15.10	15.28	15.84	15.69	15.02	15.64	15.43	0.34	2.2
丁烯醛	19.75	19.60	19.97	19.63	18.96	19.91	19.64	0.36	1.8
2-丁酮	13.35	12.24	12.36	12.03	12.43	12.66	12.51	0.46	3.7
丁醛	15.49	15.20	15.97	16.40	16.51	16.39	15.99	0.54	3.4
苯甲醛	17.33	17.09	18.31	17.78	18.29	17.90	17.78	0.50	2.8
异戊醛	16.63	16.81	16.98	15.26	16.67	16.34	16.45	0.62	3.8
正戊醛	16.10	17.50	16.87	15.92	16.99	17.05	16.74	0.61	3.6
正己醛	14.58	14.34	15.24	14.90	14.91	14.78	14.79	0.31	2.1

附表 1-3-15 含量 20 $\mu$  g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：抚顺市环境监测中心站

名称	测定结果（ $\mu$ g）						均值（ $\mu$ g）	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	15.06	14.73	14.22	15.31	14.99	14.73	14.84	0.37	2.5
乙醛	18.58	18.83	18.25	17.62	18.43	18.97	18.45	0.48	2.6
丙烯醛	14.44	15.32	14.53	15.66	15.41	15.00	15.06	0.49	3.3
丙酮	13.01	12.82	13.23	13.58	12.78	12.72	13.02	0.33	2.5
丙醛	17.71	17.84	18.44	17.07	17.11	18.08	17.71	0.54	3.0
丁烯醛	19.47	19.34	19.18	18.81	18.65	19.25	19.12	0.32	1.7
2-丁酮	12.81	12.64	13.66	13.29	13.98	13.36	13.29	0.50	3.8
丁醛	15.29	16.49	16.51	15.97	15.87	15.75	15.98	0.47	2.9



名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
苯甲醛	17.59	17.43	16.95	16.67	16.31	17.33	17.05	0.49	2.9
异戊醛	15.85	16.48	16.56	15.97	15.40	16.50	16.13	0.47	2.9
正戊醛	18.36	18.93	18.13	17.39	18.32	18.75	18.31	0.54	3.0
正己醛	15.85	15.81	15.02	14.84	15.38	15.12	15.34	0.42	2.7

附表 1-3-16 含量 20µg 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表 (有组织排放废气)

验证单位: 辽宁省大连生态环境监测中心

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次			
甲醛	16.19	15.78	16.66	16.47	17.10	15.95	16.36	0.49	3.0
乙醛	19.88	18.59	19.94	19.54	19.41	19.41	19.46	0.48	2.5
丙烯醛	17.42	16.98	17.71	17.07	16.81	17.86	17.31	0.42	2.4
丙酮	14.26	15.15	14.69	15.42	14.82	15.50	14.97	0.47	3.2
丙醛	17.83	18.43	17.57	18.09	18.20	18.54	18.11	0.36	2.0
丁烯醛	19.96	20.18	18.85	20.10	20.00	20.09	19.86	0.50	2.5
2-丁酮	13.65	12.54	12.47	12.79	12.81	13.27	12.92	0.46	3.5
丁醛	16.14	16.35	15.84	16.34	16.46	16.68	16.30	0.29	1.8
苯甲醛	17.51	18.21	18.52	18.58	18.41	18.88	18.35	0.47	2.5
异戊醛	18.85	19.33	18.50	18.66	19.12	19.78	19.04	0.47	2.5
正戊醛	17.66	17.74	17.50	17.98	18.17	18.22	17.88	0.29	1.6
正己醛	17.73	17.84	18.15	17.98	17.64	17.20	17.76	0.33	1.8

附表 1-3-17 含量 20 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：天津市生态环境监测中心

名称	测定结果（ $\mu$ g）						均值 （ $\mu$ g）	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	16.97	16.36	16.41	15.77	17.63	16.89	16.67	0.64	3.8
乙醛	20.60	20.20	19.69	20.26	20.54	19.99	20.21	0.34	1.7
丙烯醛	15.57	16.66	16.56	15.68	17.05	16.55	16.35	0.59	3.6
丙酮	14.00	14.03	14.39	14.62	14.91	15.35	14.55	0.52	3.6
丙醛	18.89	17.66	17.56	18.93	18.05	17.55	18.11	0.65	3.6
丁烯醛	18.78	19.64	18.92	19.20	20.15	19.82	19.42	0.54	2.8
2-丁酮	13.29	12.72	12.43	13.28	13.02	12.59	12.89	0.36	2.8
丁醛	15.49	15.19	14.77	15.61	15.68	15.48	15.37	0.34	2.2
苯甲醛	20.75	19.67	19.06	20.20	19.40	19.03	19.69	0.68	3.4
异戊醛	16.94	17.06	16.69	16.10	17.01	16.70	16.75	0.36	2.1
正戊醛	17.76	17.12	16.86	18.24	17.05	17.73	17.46	0.53	3.0
正己醛	16.19	15.79	15.70	15.32	15.98	15.63	15.77	0.30	1.9

附表 1-3-18 含量 20 $\mu$ g 醛、酮类化合物方法精密度测试数据表（有组织排放废气）

验证单位：沈阳市生态环境事务与行政执法中心

名称	测定结果（ $\mu$ g）						均值 （ $\mu$ g）	标准偏差 S	相对标准 偏差 RSD/%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
甲醛	14.83	15.14	15.67	15.34	15.56	14.94	15.25	0.34	2.2
乙醛	19.37	18.79	19.39	19.39	20.48	19.19	19.44	0.56	2.9
丙烯醛	15.26	16.15	15.69	16.42	15.82	16.50	15.97	0.47	3.0
丙酮	13.57	13.61	13.38	13.47	13.59	14.36	13.66	0.35	2.6
丙醛	17.08	17.73	17.10	17.44	18.27	18.08	17.62	0.50	2.8
丁烯醛	19.75	19.44	18.83	19.47	19.81	19.56	19.48	0.35	1.8
2-丁酮	13.93	13.63	13.33	13.65	13.24	12.78	13.43	0.40	3.0
丁醛	16.08	16.20	15.67	15.98	16.72	16.63	16.21	0.40	2.5

名称	测定结果 (µg)						均值 (µg)	标准偏差 <i>S</i>	相对标准 偏差 <i>RSD</i> /%
	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次	第 6 次			
苯甲醛	17.86	17.64	16.98	17.40	17.54	18.20	17.60	0.41	2.4
异戊醛	18.12	18.24	18.47	18.90	18.87	18.37	18.50	0.32	1.8
正戊醛	18.00	18.40	18.09	18.56	18.35	18.79	18.37	0.29	1.6
正己醛	14.77	14.88	14.95	14.94	14.77	15.11	14.90	0.13	0.9

#### 1.4 方法准确度数据

附表 1-4-1 实际样品加标 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物测试数据表（固定源废气）

验证单位：辽宁省生态环境监测中心

名称	测定结果 ( $\mu$ g)												样品 均值 ( $\mu$ g)	加标样 品均值 ( $\mu$ g)	加标量 ( $\mu$ g)	回收 率%
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	加标样 品 1	加标样 品 2	加标样 品 3	加标样 品 4	加标样 品 5	加标样 品 6				
甲醛	4.00	3.93	3.87	3.89	3.79	3.91	7.89	8.48	7.91	8.78	8.29	8.58	3.90	8.32	5.0	88.5
乙醛	3.12	3.15	3.14	3.17	3.18	3.08	7.67	7.46	7.74	7.63	7.61	7.59	3.14	7.62	5.0	89.5
丙烯醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.89	3.81	3.93	4.03	3.79	3.72	0.00	3.86	5.0	77.2
丙酮	3.19	3.27	3.23	3.25	3.42	3.50	7.35	7.22	7.35	7.51	7.42	7.48	3.31	7.39	5.0	81.6
丙醛	1.16	1.20	1.25	1.19	1.15	1.09	5.09	5.04	5.18	4.98	5.11	5.12	1.17	5.09	5.0	78.3
丁烯醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.62	4.78	4.41	4.97	5.16	4.57	0.00	4.75	5.0	95.0
2-丁酮	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.46	3.43	3.45	3.97	3.62	3.90	0.00	3.64	5.0	72.7
丁醛	1.35	1.21	1.42	1.31	1.36	1.39	5.78	5.69	5.85	4.86	4.94	5.81	1.34	5.49	5.0	83.0
苯甲醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.18	4.15	4.22	4.24	4.21	4.24	0.00	4.21	5.0	84.1
异戊醛	3.45	3.47	3.49	3.52	3.41	3.56	8.37	8.51	8.16	8.63	8.46	8.64	3.48	8.46	5.0	99.6
正戊醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.96	4.87	4.18	4.21	4.02	4.10	0.00	4.22	5.0	84.5
正己醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.42	3.23	3.61	3.42	3.65	3.71	0.00	3.51	5.0	70.1

附表 1-4-2 实际样品加标 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物测试数据表（固定源废气）

验证单位：鞍山市环境监测中心站

名称	测定结果 ( $\mu$ g)												样品 均值 ( $\mu$ g)	加标样 品均值 ( $\mu$ g)	加标量 ( $\mu$ g)	回收 率%
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	加标样 品 1	加标样 品 2	加标样 品 3	加标样 品 4	加标样 品 5	加标样 品 6				
甲醛	3.54	3.41	3.43	3.51	3.44	3.63	7.78	7.75	8.01	7.80	7.80	7.80	3.49	7.82	5.0	86.6
乙醛	2.54	2.59	2.65	2.62	2.58	3.05	7.17	7.12	7.18	7.19	7.20	7.24	2.67	7.18	5.0	90.2
丙烯醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.05	4.07	4.01	4.21	4.23	4.17	0.00	4.12	5.0	82.5
丙酮	2.98	3.17	3.17	3.03	3.02	3.03	7.55	7.47	6.53	6.95	7.56	7.35	3.07	7.24	5.0	83.4
丙醛	1.09	1.18	1.01	1.11	1.15	1.21	4.78	4.73	4.76	4.77	4.79	4.80	1.13	4.77	5.0	72.9
丁烯醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.99	5.08	5.25	4.77	5.02	5.13	0.00	5.04	5.0	101
2-丁酮	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.84	3.72	3.78	4.06	3.64	4.09	0.00	3.85	5.0	77.1
丁醛	1.27	1.25	1.36	1.30	1.27	1.19	5.28	5.08	4.68	4.95	4.34	4.29	1.27	4.77	5.0	69.9
苯甲醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.10	4.08	4.15	4.16	4.14	4.16	0.00	4.13	5.0	82.6
异戊醛	3.18	3.24	3.26	3.09	3.27	3.33	7.93	7.47	8.00	8.02	8.79	8.03	3.23	8.04	5.0	96.2
正戊醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.97	4.08	3.86	3.91	4.13	3.80	0.00	3.96	5.0	79.2
正己醛	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.82	3.95	3.79	3.69	3.87	3.54	0.00	3.78	5.0	75.5

附表 1-4-3 实际样品加标 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物测试数据表（固定源废气）

验证单位：抚顺市环境监测中心站

名称	测定结果 ( $\mu$ g)												样品 均值 ( $\mu$ g)	加标样 品均值 ( $\mu$ g)	加标量 ( $\mu$ g)	回收 率%
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	加标样 品 1	加标样 品 2	加标样 品 3	加标样 品 4	加标样 品 5	加标样 品 6				
甲醛	3.30	3.78	3.69	3.35	3.41	3.78	7.49	7.55	7.49	7.53	7.46	7.51	3.55	7.51	5.0	79.1
乙醛	3.23	3.31	3.32	3.43	3.53	3.29	7.59	7.57	7.59	7.63	7.60	7.68	3.35	7.61	5.0	85.2
丙烯醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.22	3.62	3.74	3.30	3.53	3.96	0.0	3.71	5.0	74.2
丙酮	3.07	3.11	3.18	3.21	3.15	3.01	6.41	7.15	7.03	6.23	6.47	6.25	3.12	6.59	5.0	69.4
丙醛	1.33	1.36	1.35	1.67	1.37	1.36	5.21	5.22	5.21	5.20	5.19	5.18	1.41	5.20	5.0	75.9
丁烯醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.48	4.45	4.87	4.26	4.79	4.93	0.0	4.63	5.0	92.6
2-丁酮	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.07	2.98	3.02	3.25	2.91	3.27	0.0	3.08	5.0	61.7
丁醛	1.51	1.35	1.55	1.59	1.41	1.31	4.92	5.68	5.68	5.75	5.68	5.71	1.45	5.57	5.0	82.3
苯甲醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.26	4.58	4.47	4.80	4.74	4.83	0.0	4.61	5.0	92.3
异戊醛	4.87	4.78	4.93	4.88	4.98	4.92	9.85	9.61	9.92	9.75	9.64	9.71	4.89	9.75	5.0	97.1
正戊醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.54	4.59	4.39	4.61	4.49	4.56	0.0	4.53	5.0	90.6
正己醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.93	3.82	3.82	3.74	3.77	3.81	0.0	3.82	5.0	76.3

附表 1-4-4 实际样品加标 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物测试数据表（固定源废气）验证单位：辽宁省大连生态环境监测中心

名称	测定结果 ( $\mu$ g)												样品 均值 ( $\mu$ g)	加标样 品均值 ( $\mu$ g)	加标量 ( $\mu$ g)	回收 率%
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	加标样 品 1	加标样 品 2	加标样 品 3	加标样 品 4	加标样 品 5	加标样 品 6				
甲醛	4.19	4.24	4.21	4.16	4.27	4.40	8.47	8.68	8.61	8.72	8.45	8.55	4.25	8.58	5.0	86.7
乙醛	3.42	3.25	3.31	3.38	3.80	3.52	8.10	8.08	8.09	8.18	8.13	8.20	3.45	8.13	5.0	93.7
丙烯醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.22	4.24	4.18	4.39	4.41	4.34	0.0	4.30	5.0	85.9
丙酮	3.29	3.39	3.31	3.36	3.42	3.38	6.54	7.05	6.95	6.45	6.63	6.57	3.36	6.70	5.0	66.8
丙醛	1.39	1.44	1.24	1.54	1.31	1.43	5.55	5.57	5.56	5.79	5.41	5.54	1.39	5.57	5.0	83.6
丁烯醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.18	5.09	4.85	5.42	5.02	5.30	0.0	5.14	5.0	102
2-丁酮	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.63	3.70	3.51	3.65	3.38	3.29	0.0	3.53	5.0	70.5
丁醛	1.47	1.63	1.66	1.60	1.70	1.63	5.65	5.35	6.05	6.12	5.54	6.08	1.62	5.80	5.0	83.6
苯甲醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.53	4.31	4.38	4.88	4.83	4.29	0.0	4.54	5.0	90.7
异戊醛	5.32	5.28	5.30	5.24	5.29	5.39	9.79	9.97	10.68	9.85	10.19	10.14	5.30	10.10	5.0	96.0
正戊醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.08	4.17	4.37	4.31	4.18	4.24	0.0	4.23	5.0	84.5
正己醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.98	4.22	3.89	4.20	4.09	4.22	0.0	4.10	5.0	82.0

附表 1-4-5 实际样品加标 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物测试数据表（固定源废气）

验证单位：天津市生态环境监测中心

名称	测定结果 ( $\mu$ g)												样品 均值 ( $\mu$ g)	加标样 品均值 ( $\mu$ g)	加标量 ( $\mu$ g)	回收 率%
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	加标样 品 1	加标样 品 2	加标样 品 3	加标样 品 4	加标样 品 5	加标样 品 6				
甲醛	4.49	4.58	4.41	4.43	4.45	4.47	8.69	8.51	8.00	9.07	8.56	8.78	4.47	8.60	5.0	82.6
乙醛	3.06	3.14	3.20	3.22	3.23	3.20	6.91	7.63	7.46	7.61	7.64	7.07	3.18	7.39	5.0	84.2
丙烯醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.09	3.61	3.95	3.69	4.23	4.31	0.0	3.98	5.0	79.6
丙酮	3.56	3.66	3.36	3.63	3.49	3.64	7.38	6.79	5.83	6.71	7.06	6.91	3.56	6.78	5.0	64.5
丙醛	1.12	1.16	1.16	1.17	1.13	1.17	4.00	4.36	5.35	5.31	5.88	5.84	1.15	5.12	5.0	79.4
丁烯醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.97	4.67	4.28	5.03	4.37	4.01	0.0	4.56	5.0	91.1
2-丁酮	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.84	3.72	3.78	3.40	3.64	4.09	0.0	3.74	5.0	74.9
丁醛	1.25	1.40	1.42	1.43	1.42	1.44	4.55	5.13	4.96	5.03	5.51	5.55	1.39	5.12	5.0	74.6
苯甲醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.33	4.58	4.61	4.13	4.27	4.49	0.0	4.40	5.0	88.0
异戊醛	2.38	2.33	2.35	2.48	2.46	2.47	7.11	6.96	6.67	6.86	6.27	6.52	2.41	6.73	5.0	86.4
正戊醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.56	3.91	4.50	3.96	4.17	4.44	0.0	4.09	5.0	81.8
正己醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.28	3.59	3.46	3.82	4.06	3.89	0.0	3.68	5.0	73.7



附表 1-4-6 实际样品加标 5.0 $\mu$ g 醛、酮类化合物测试数据表（固定源废气）验证单位：沈阳市生态环境事务与行政执法中心

名称	测定结果 ( $\mu$ g)												样品 均值 ( $\mu$ g)	加标样 品均值 ( $\mu$ g)	加标量 ( $\mu$ g)	回收 率%
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	加标样 品 1	加标样 品 2	加标样 品 3	加标样 品 4	加标样 品 5	加标样 品 6				
甲醛	4.04	3.97	3.87	3.89	3.79	3.88	7.27	7.83	7.86	7.79	7.76	7.81	3.91	7.72	5.0	76.3
乙醛	2.85	2.95	3.00	3.02	2.90	2.98	7.04	7.38	7.83	7.48	7.66	7.71	2.95	7.52	5.0	91.3
丙烯醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.62	3.28	3.54	3.64	3.61	3.73	0.0	3.57	5.0	71.4
丙酮	3.40	3.60	3.40	3.53	3.42	3.50	7.07	7.61	7.23	6.98	7.46	7.48	3.48	7.31	5.0	76.6
丙醛	1.13	1.19	1.12	1.19	1.15	1.18	4.76	5.32	5.22	5.29	4.81	4.63	1.16	5.01	5.0	76.9
丁烯醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.09	5.23	4.82	4.62	4.98	5.15	0.0	4.98	5.0	99.6
2-丁酮	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.51	3.47	3.39	3.29	3.25	3.64	0.0	3.43	5.0	68.5
丁醛	1.29	1.38	1.40	1.37	1.35	1.39	5.56	5.47	5.09	5.19	5.45	5.69	1.36	5.41	5.0	80.9
苯甲醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.28	4.22	4.18	4.90	3.65	3.68	0.0	3.99	5.0	79.7
异戊醛	2.23	2.33	2.29	2.33	2.31	2.31	6.77	7.68	7.69	6.96	7.29	6.84	2.30	7.21	5.0	98.1
正戊醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.32	4.71	4.53	4.60	3.58	3.56	0.0	4.22	5.0	84.3
正己醛	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.17	4.09	3.83	3.31	3.49	2.38	0.0	3.55	5.0	70.9

## 2 方法验证数据汇总

### 2.1 方法检出限、测定下限汇总

附表 2-1-1 有组织排放废气的方法检出限和测定下限汇总表

化合物名称	实验室 编号	各实验室测定结果 (µg)		方法最终结果 (µg)		方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	方法测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
		检出量	测定量下限	检出量	测定量下限		
甲醛	1	0.11	0.44	0.009	0.036	3.0	12.0
	2	0.13	0.52				
	3	0.18	0.72				
	4	0.10	0.40				
	5	0.14	0.56				
	6	0.11	0.44				
乙醛	1	0.09	0.36	0.008	0.032	2.5	10.0
	2	0.10	0.40				
	3	0.09	0.36				
	4	0.10	0.40				
	5	0.12	0.48				
	6	0.15	0.60				
丙烯醛	1	0.13	0.52	0.007	0.028	2.2	8.8
	2	0.11	0.44				
	3	0.11	0.44				
	4	0.10	0.40				
	5	0.12	0.48				
	6	0.12	0.48				
丙酮	1	0.14	0.56	0.009	0.036	2.9	11.6
	2	0.11	0.44				
	3	0.17	0.68				
	4	0.10	0.40				
	5	0.16	0.64				
	6	0.12	0.48				
丙醛	1	0.13	0.52	0.012	0.048	4.0	16.0
	2	0.13	0.52				
	3	0.20	0.80				

化合物名称	实验室 编号	各实验室测定结果 (µg)		方法最终结果 (µg)		方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	方法测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
		检出量	测定量下限	检出量	测定量下限		
	4	0.11	0.44				
	5	0.10	0.40				
	6	0.24	0.96				
丁烯醛	1	0.14	0.56	0.008	0.032	2.7	10.8
	2	0.16	0.64				
	3	0.13	0.52				
	4	0.10	0.40				
	5	0.10	0.40				
	6	0.14	0.56				
2-丁酮	1	0.16	0.64	0.008	0.032	2.7	10.8
	2	0.11	0.44				
	3	0.13	0.52				
	4	0.16	0.64				
	5	0.16	0.40				
	6	0.16	0.52				
丁醛	1	0.16	0.64	0.008	0.032	2.7	10.8
	2	0.15	0.60				
	3	0.14	0.56				
	4	0.11	0.44				
	5	0.09	0.36				
	6	0.16	0.64				
苯甲醛	1	0.23	0.92	0.015	0.060	4.9	19.6
	2	0.18	0.72				
	3	0.29	1.16				
	4	0.10	0.40				
	5	0.15	0.60				
	6	0.15	0.60				
异戊醛	1	0.28	1.12	0.014	0.056	4.7	18.8
	2	0.15	0.60				
	3	0.17	0.68				
	4	0.10	0.40				
	5	0.16	0.64				
	6	0.25	1.00				

化合物名称	实验室 编号	各实验室测定结果 (µg)		方法最终结果 (µg)		方法检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	方法测定下限 (mg/m <sup>3</sup> )
		检出量	测定量下限	检出量	测定量下限		
正戊醛	1	0.17	0.68	0.013	0.052	4.4	17.6
	2	0.14	0.56				
	3	0.26	1.04				
	4	0.11	0.44				
	5	0.09	0.36				
	6	0.20	0.80				
正己醛	1	0.17	0.68	0.011	0.044	3.9	15.6
	2	0.13	0.52				
	3	0.22	0.88				
	4	0.10	0.40				
	5	0.14	0.56				
	6	0.15	0.60				

注：当采集固定源有组织排放废气样品 20L，样品浓缩定容至 10.0 ml，计算废气样品中醛酮类化合物的检出限和测定下限。

结论：醛酮类化合物的检出量为0.013 µg/ml~0.029 µg/ml。当采集有组织排放废气样品20 L时，检出限为0.007 mg/m<sup>3</sup>~0.015 mg/m<sup>3</sup>，测定下限为0.028 mg/m<sup>3</sup>~0.060 mg/m<sup>3</sup>。

## 2.2 方法精密度数据汇总

6家实验室进行了方法精密度的验证工作。在空白吸收液中分别加入 2.0 µg、5.0 µg 和 20.0 µg 的标准样品，按照《固定源废气 醛、酮类化合物的测定 溶液吸收-高效液相色谱法》中有组织排放废气样品分析的全部步骤，进行分析测定，精密度结果数据汇总见附表 2-2-1 和附表 2-2-2。

附表 2-2-1 醛、酮类化合物方法精密度数据汇总表

甲醛

实验室号	空白加标 2.0 µg 结果 (µg)			空白加标 5.0 µg 结果 (µg)			空白加标 20.0 µg 结果 (µg)		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
1	1.724	0.110	5.4	4.402	0.165	3.8	16.295	0.370	2.3
2	1.760	0.154	7.2	4.373	0.172	3.9	16.365	0.486	3.0
3	1.800	0.108	5.4	4.092	0.223	5.5	14.840	0.374	2.5
4	1.873	0.112	5.6	4.507	0.149	3.3	16.358	0.486	3.0
5	1.972	0.111	5.6	4.415	0.193	4.4	16.673	0.638	3.8
6	1.811	0.154	8.5	4.212	0.201	4.8	15.247	0.307	2.0
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.823			4.333			15.963		

$S'(\mu\text{g})$	0.088	0.152	0.736
$RSD'(\%)$	4.9	3.5	4.6
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.35	0.51	1.24
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.40	0.63	2.35

乙醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
1	1.999	0.123	6.2	4.997	0.192	3.8	19.125	0.480	2.5
2	1.919	0.127	6.6	4.930	0.215	4.4	19.763	0.316	1.6
3	1.900	0.120	6.3	5.122	0.212	4.1	18.447	0.482	2.6
4	2.042	0.095	4.6	5.002	0.149	3.0	19.462	0.485	2.5
5	1.960	0.112	5.7	4.890	0.219	4.5	20.212	0.340	1.7
6	1.867	0.094	5.0	4.640	0.200	4.3	19.435	0.513	2.6
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.948			4.93			19.407		
$S'(\mu\text{g})$	0.065			0.162			0.597		
$RSD'(\%)$	3.4			3.3			3.1		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.31			0.55			1.22		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.34			0.68			2.01		

丙烯醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
1	1.548	0.133	8.6	4.022	0.175	4.4	15.547	0.452	2.9
2	1.786	0.118	6.6	4.293	0.251	5.8	16.667	0.407	2.4
3	1.600	0.102	6.4	3.742	0.194	5.2	15.061	0.493	3.3
4	1.815	0.113	6.2	4.380	0.222	5.1	17.310	0.422	2.4
5	1.773	0.095	5.3	4.302	0.190	4.4	16.345	0.589	3.6
6	1.572	0.104	6.6	4.270	0.162	3.8	15.973	0.473	3.0
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.682			4.168			16.151		
$S'(\mu\text{g})$	0.121			0.242			0.804		
$RSD'(\%)$	7.2			5.8			5.0		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.31			0.56			1.32		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.44			0.85			2.55		

丙酮

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
1	1.314	0.066	5.0	3.673	0.187	5.1	15.070	0.413	2.7
2	1.541	0.105	6.8	3.907	0.241	6.2	14.369	0.400	2.8
3	1.287	0.095	7.4	3.238	0.191	5.9	13.023	0.330	2.5

4	1.475	0.145	9.8	3.380	0.128	3.8	14.973	0.473	3.2
5	1.550	0.117	7.6	3.577	0.151	4.2	14.550	0.524	3.6
6	1.263	0.085	6.7	3.180	0.149	4.7	13.663	0.352	2.6
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.405			3.493			14.275		
$S'(\mu\text{g})$	0.132			0.278			0.793		
$RSD'(\%)$	9.4			8.0			5.6		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.29			0.49			1.16		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.45			0.90			2.46		

#### 丙醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
1	2.074	0.098	4.7	4.413	0.219	5.0	18.130	0.425	2.3
2	1.688	0.084	5.0	3.772	0.173	4.6	15.429	0.342	2.2
3	2.083	0.103	4.9	4.348	0.171	3.9	17.708	0.540	3.0
4	1.987	0.111	5.6	4.782	0.225	4.7	18.110	0.365	2.0
5	2.054	0.126	6.1	4.045	0.153	3.8	18.106	0.647	3.6
6	2.024	0.083	4.1	4.165	0.199	4.8	17.617	0.455	2.6
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.985			4.25			17.517		
$S'(\mu\text{g})$	0.150			0.345			1.047		
$RSD'(\%)$	7.5			8.1			6.0		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.28			0.53			1.29		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.49			1.08			3.16		

#### 丁烯醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSD_i\%$
1	1.956	0.099	5.1	5.033	0.170	3.4	19.422	0.297	1.5
2	1.995	0.081	4.1	5.159	0.158	3.1	19.636	0.362	1.8
3	2.126	0.141	6.6	4.888	0.199	4.1	19.117	0.319	1.7
4	1.987	0.079	4.0	4.877	0.190	3.9	19.863	0.503	2.5
5	1.873	0.083	4.4	4.913	0.151	3.1	19.418	0.538	2.8
6	1.972	0.089	4.5	5.013	0.158	3.2	19.477	0.350	1.8
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.985			4.981			19.489		
$S'(\mu\text{g})$	0.082			0.109			0.249		
$RSD'(\%)$	4.1			2.2			1.3		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.27			0.48			1.11		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.34			0.53			1.23		

## 2-丁酮

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$
1	1.569	0.108	6.9	3.635	0.244	6.7	12.735	0.432	3.4
2	1.589	0.093	5.8	3.855	0.186	4.8	12.511	0.461	3.7
3	1.363	0.109	8.0	3.495	0.231	6.6	13.290	0.504	3.8
4	1.538	0.098	6.4	3.527	0.164	4.6	12.921	0.455	3.5
5	1.445	0.106	7.3	3.743	0.229	6.1	12.889	0.363	2.8
6	1.495	0.105	7.0	3.427	0.145	4.2	13.427	0.402	3.0
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.500			3.614			12.962		
$S'(\mu\text{g})$	0.085			0.162			0.342		
$RSD'(\%)$	5.7			4.5			2.6		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.29			0.56			1.22		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.36			0.68			1.47		

## 丁醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$
1	1.853	0.122	6.6	4.292	0.153	3.6	16.552	0.294	1.8
2	1.761	0.082	4.7	3.771	0.170	4.5	15.995	0.540	3.4
3	1.881	0.104	5.5	3.922	0.193	4.9	15.980	0.465	2.9
4	1.827	0.154	8.4	4.260	0.198	4.6	16.302	0.287	1.8
5	1.699	0.089	5.2	3.938	0.232	5.9	15.370	0.339	2.2
6	1.803	0.062	3.4	3.870	0.189	4.9	16.213	0.365	2.2
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.804			4.009			16.069		
$S'(\mu\text{g})$	0.066			0.215			0.402		
$RSD'(\%)$	3.7			5.4			2.5		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.29			0.53			1.07		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.32			0.77			1.49		

## 苯甲醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$	$\bar{x}_i$	$S_i$	$RSDi\%$
1	1.883	0.087	4.6	4.207	0.168	4.0	17.877	0.486	2.7
2	2.095	0.129	6.2	4.863	0.125	2.6	17.783	0.497	2.8
3	1.923	0.102	5.3	4.323	0.214	5.0	17.047	0.493	2.9
4	2.102	0.123	5.8	4.507	0.178	4.0	18.352	0.467	2.5
5	2.083	0.117	5.6	4.878	0.165	3.4	19.686	0.679	3.4
6	1.859	0.072	3.9	4.552	0.213	4.7	17.603	0.378	2.1
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.991			4.555			18.06		
$S'(\mu\text{g})$	0.114			0.274			0.903		

<i>RSD'</i> (%)	5.7	6.0	5.0
重复性限 <i>r</i> ( $\mu\text{g}$ )	0.29	0.50	1.40
再现性限 <i>R</i> ( $\mu\text{g}$ )	0.42	0.89	2.83

异戊醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %
1	1.923	0.107	5.6	4.543	0.187	4.1	19.048	0.434	2.3
2	1.600	0.100	6.3	3.988	0.148	3.7	16.450	0.619	3.5
3	1.953	0.103	5.3	4.400	0.206	4.7	16.127	0.465	2.9
4	2.147	0.093	4.3	4.657	0.225	4.8	19.040	0.471	2.5
5	2.054	0.145	7.1	3.775	0.169	4.5	16.749	0.356	2.1
6	1.873	0.074	4.0	4.335	0.185	4.3	18.495	0.296	1.6
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	1.925			4.283			17.65		
<i>S'</i> ( $\mu\text{g}$ )	0.187			0.337			1.355		
<i>RSD'</i> (%)	9.7			7.9			7.7		
重复性限 <i>r</i> ( $\mu\text{g}$ )	0.29			0.52			1.23		
再现性限 <i>R</i> ( $\mu\text{g}$ )	0.59			1.06			3.96		

正戊醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %
1	1.637	0.143	8.7	4.332	0.224	5.2	18.212	0.320	1.8
2	1.886	0.116	6.2	4.340	0.230	5.3	16.738	0.606	3.6
3	1.665	0.071	4.2	4.490	0.194	4.3	18.313	0.540	3.0
4	1.677	0.140	8.3	4.568	0.214	4.7	17.878	0.291	1.6
5	1.788	0.109	6.1	4.068	0.191	4.7	17.459	0.530	3.0
6	1.669	0.101	6.0	4.612	0.216	4.7	18.365	0.267	1.5
$\bar{x}$ ( $\mu\text{g}$ )	1.720			4.402			17.827		
<i>S'</i> ( $\mu\text{g}$ )	0.096			0.200			0.632		
<i>RSD'</i> (%)	5.6			4.5			3.5		
重复性限 <i>r</i> ( $\mu\text{g}$ )	0.32			0.59			1.19		
再现性限 <i>R</i> ( $\mu\text{g}$ )	0.40			0.78			2.08		

正己醛

实验室号	空白加标 2.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 5.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )			空白加标 20.0 $\mu\text{g}$ 结果 ( $\mu\text{g}$ )		
	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %	$\bar{x}_i$	<i>S</i> <sub><i>i</i></sub>	<i>RSD</i> <sub><i>i</i></sub> %
1	1.455	0.061	4.2	3.380	0.142	4.2	14.302	0.227	1.6
2	1.380	0.098	7.1	3.668	0.180	4.9	14.792	0.308	2.1
3	1.482	0.053	3.6	3.847	0.189	4.9	15.337	0.420	2.7
4	1.677	0.128	7.7	3.970	0.141	3.5	16.757	0.327	2.0



5	1.538	0.111	7.2	4.026	0.177	4.4	15.769	0.300	1.9
6	1.473	0.099	6.7	3.833	0.160	4.2	14.903	0.117	0.8
$\bar{x}(\mu\text{g})$	1.501			3.787			15.31		
$S'(\mu\text{g})$	0.100			0.235			0.867		
$RSD'(\%)$	6.7			6.2			5.7		
重复性限 $r(\mu\text{g})$	0.26			0.46			0.79		
再现性限 $R(\mu\text{g})$	0.37			0.78			2.53		

附表 2-2-2 醛、酮类化合物方法精密度结果表

组分名称	总平均值 $\bar{x}(\mu\text{g})$	实验室内相 对标准偏差/ (%)	实验室间相 对标准偏差/ (%)	重复性限 $r(\mu\text{g})$	再现性限 $R(\mu\text{g})$	重复性限 $r/$ $(\text{mg}/\text{m}^3)$	再现性限 $R/$ $(\text{mg}/\text{m}^3)$
甲醛	1.82	5.4~8.5	4.9	0.35	0.40	0.018	0.020
	4.33	3.3~5.5	3.5	0.51	0.63	0.026	0.032
	16.0	2.0~3.8	4.6	1.24	2.35	0.062	0.118
乙醛	1.95	4.6~6.6	3.4	0.31	0.34	0.016	0.017
	4.93	3.0~4.5	3.3	0.55	0.68	0.028	0.034
	19.4	1.6~2.6	3.1	1.22	2.01	0.061	0.101
丙烯醛	1.68	5.3~8.6	7.2	0.31	0.44	0.016	0.022
	4.17	3.8~5.8	5.8	0.56	0.85	0.028	0.042
	16.2	2.4~3.3	5.0	1.32	2.55	0.066	0.128
丙酮	1.40	5.0~9.8	9.4	0.29	0.45	0.015	0.023
	3.49	3.8~6.2	8.0	0.49	0.90	0.025	0.045
	14.3	2.5~3.6	5.6	1.16	2.46	0.058	0.123
丙醛	1.99	4.1~6.1	7.5	0.28	0.49	0.014	0.025
	4.25	3.8~5.0	8.1	0.53	1.08	0.027	0.054
	17.5	2.2~3.6	6.0	1.29	3.16	0.065	0.158
丁烯醛	1.99	4.0~6.6	4.1	0.27	0.34	0.014	0.017
	4.98	3.1~4.1	2.2	0.48	0.53	0.024	0.027
	19.5	1.5~2.8	1.3	1.11	1.23	0.056	0.062
2-丁酮	1.50	5.8~8.0	5.7	0.29	0.36	0.015	0.018
	3.61	4.2~6.7	4.5	0.56	0.68	0.028	0.034
	13.0	2.8~3.8	2.6	1.22	1.47	0.061	0.074
丁醛	1.80	3.4~8.4	3.7	0.29	0.32	0.015	0.016
	4.01	3.6~5.9	5.4	0.53	0.77	0.027	0.039
	16.1	1.8~3.4	2.5	1.07	1.49	0.054	0.075
苯甲醛	1.99	3.9~6.2	5.7	0.29	0.42	0.015	0.021
	4.56	2.6~5.0	6.0	0.50	0.89	0.025	0.045
	18.1	2.1~3.4	5.0	1.40	2.83	0.070	0.142

组分名称	总平均值 ( $\mu\text{g}$ )	实验室内相 对标准偏差/ (%)	实验室间相 对标准偏差/ (%)	重复性限 $r$ ( $\mu\text{g}$ )	再现性限 $R$ ( $\mu\text{g}$ )	重复性限 $r$ / ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	再现性限 $R$ / ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )
异戊醛	1.93	4.0~7.1	9.7	0.29	0.59	0.015	0.030
	4.28	3.7~4.8	7.9	0.52	1.06	0.026	0.053
	17.7	1.6~3.5	7.7	1.23	3.96	0.062	0.198
正戊醛	1.72	4.2~8.7	5.6	0.32	0.40	0.016	0.020
	4.40	4.3~5.3	4.5	0.59	0.78	0.030	0.039
	17.8	1.5~3.6	3.5	1.19	2.08	0.060	0.104
正己醛	1.50	3.6~7.7	6.7	0.26	0.37	0.013	0.019
	3.79	3.5~4.9	6.2	0.46	0.78	0.023	0.039
	15.3	0.8~2.7	5.7	0.79	2.53	0.040	0.127

结论: 6个实验室测定空白吸收液加标量分别为2.0  $\mu\text{g}$ 、5.0  $\mu\text{g}$ 和20.0  $\mu\text{g}$ 的含醛、酮类化合物样品 ( $n=6$ ), 实验室内相对标准偏差为3.4%~9.8%, 2.6%~6.7%, 0.8%~3.8%; 实验室间相对标准偏差为3.3%~9.7%, 2.0%~8.1%, 1.3%~7.7%; 重复限分别为0.013  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~0.018  $\text{mg}/\text{m}^3$ , 0.023  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~0.030  $\text{mg}/\text{m}^3$ 和0.040  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~0.070  $\text{mg}/\text{m}^3$ ; 再现性限分别为0.016  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~0.030  $\text{mg}/\text{m}^3$ , 0.027  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~0.054  $\text{mg}/\text{m}^3$ 和0.062  $\text{mg}/\text{m}^3$ ~0.198  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2.3 方法准确度数据汇总

6家实验室进行了有组织排放废气实际样品加标回收率的验证工作。采用混合标准溶液加标, 每种组分加标量为5.0  $\mu\text{g}$ 。加标回收率数据汇总见附表2-3-1。

附表2-3-1 有组织排放废气实际样品加标测试数据汇总表

化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 ( $\mu\text{g}$ )	加标量 ( $\mu\text{g}$ )	平均回收率 $P_i$ (%)
甲醛	1	3.90	5.0	88.5
	2	3.49	5.0	86.6
	3	3.55	5.0	79.1
	4	4.25	5.0	86.7
	5	4.47	5.0	82.6
	6	3.91	5.0	76.3
	$\bar{P}$ (%)	83.3		
	$S_{\bar{P}}$ (%)	4.8		
乙醛	1	3.14	5.0	89.5
	2	2.67	5.0	90.2
	3	3.35	5.0	85.2

化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (µg)	加标量 (µg)	平均回收率 $P_i$ /%
	4	3.45	5.0	93.7
	5	3.18	5.0	84.2
	6	2.95	5.0	91.3
	$\bar{P}(\%)$	89.0		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	3.6		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (µg)	加标量 (µg)	平均回收率 $P_i$ /%
丙烯醛	1	0.0	5.0	77.2
	2	0.0	5.0	82.5
	3	0.0	5.0	74.2
	4	0.0	5.0	85.9
	5	0.0	5.0	79.6
	6	0.0	5.0	71.4
	$\bar{P}(\%)$	78.5		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	5.3		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (µg)	加标量 (µg)	平均回收率 $P_i$ /%
丙酮	1	3.31	5.0	81.6
	2	3.07	5.0	83.4
	3	3.12	5.0	69.4
	4	3.36	5.0	66.8
	5	3.56	5.0	64.5
	6	3.48	5.0	76.6
	$\bar{P}(\%)$	73.7		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	7.9		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (µg)	加标量 (µg)	平均回收率 $P_i$ /%
丙醛	1	1.17	5.0	78.3
	2	1.13	5.0	72.9
	3	1.41	5.0	75.9
	4	1.39	5.0	83.6
	5	1.15	5.0	79.4
	6	1.16	5.0	76.9
	$\bar{P}(\%)$	77.8		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	3.6		
丁烯醛	1	0.0	5.0	95.0
	2	0.0	5.0	101
	3	0.0	5.0	92.6

化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (µg)	加标量 (µg)	平均回收率 $P_i$ /%
	4	0.0	5.0	102
	5	0.0	5.0	91.1
	6	0.0	5.0	99.6
	$\bar{P}(\%)$	96.8		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	4.6		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (µg)	加标量 (µg)	平均回收率 $P_i$ /%
2-丁酮	1	0.0	5.0	72.7
	2	0.0	5.0	77.1
	3	0.0	5.0	61.7
	4	0.0	5.0	70.5
	5	0.0	5.0	74.9
	6	0.0	5.0	68.5
	$\bar{P}(\%)$	70.9		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	5.4		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (µg)	加标量 (µg)	平均回收率 $P_i$ /%
丁醛	1	1.34	5.0	83.0
	2	1.27	5.0	69.9
	3	1.45	5.0	82.3
	4	1.62	5.0	83.6
	5	1.39	5.0	74.6
	6	1.36	5.0	80.9
	$\bar{P}(\%)$	79.0		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	5.5		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (µg)	加标量 (µg)	平均回收率 $P_i$ /%
苯甲醛	1	0.0	5.0	84.1
	2	0.0	5.0	82.6
	3	0.0	5.0	92.3
	4	0.0	5.0	90.7
	5	0.0	5.0	88.0
	6	0.0	5.0	79.7
	$\bar{P}(\%)$	86.3		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	4.9		
异戊醛	1	3.48	5.0	99.6
	2	3.23	5.0	96.2
	3	4.89	5.0	97.1

化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 $P_i$ /%
	4	5.30	5.0	96.0
	5	2.41	5.0	86.4
	6	2.30	5.0	98.1
	$\bar{P}(\%)$	95.6		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	4.7		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 $P_i$ /%
正戊醛	1	0.0	5.0	84.5
	2	0.0	5.0	79.2
	3	0.0	5.0	90.6
	4	0.0	5.0	84.5
	5	0.0	5.0	81.8
	6	0.0	5.0	84.3
	$\bar{P}(\%)$	84.2		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	3.8		
化合物名称	实验室编号	样品 1		
		样品含量 (μg)	加标量 (μg)	平均回收率 $P_i$ /%
正己醛	1	0.0	5.0	70.1
	2	0.0	5.0	75.5
	3	0.0	5.0	76.3
	4	0.0	5.0	82.0
	5	0.0	5.0	73.7
	6	0.0	5.0	70.9
	$\bar{P}(\%)$	74.8		
	$S_{\bar{P}}(\%)$	4.3		

结论：6 个实验室用统一样品加标 5.0 μg，经过样品分析全过程的加标回收率为 61.7%~102%。

## 5. 方法验证结论

本方法验证采用《固定源废气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》方法的检出限、精密度和准确度是评价方法水平的主要技术指标，经方法验证，结果如下：

(1) 共6家单位参加了方法验证工作，所得数据基本能满足方法要求，没有异常情况。

(2) 方法检出限和测定下限：高效液相色谱法测定固定源废气中的醛、酮类化合物的检出量为  $0.013 \mu\text{g/ml} \sim 0.029 \mu\text{g/ml}$ 。当采集废气样品 20 L 时，检出限为  $0.007 \text{ mg/m}^3 \sim 0.015 \text{ mg/m}^3$ ，测定下限为  $0.028 \text{ mg/m}^3 \sim 0.060 \text{ mg/m}^3$ 。

(3) 方法精密度：精密度通常采用标准偏差或相对标准偏差来表示，方法验证所得测定下限浓度的测得相对标准偏差 3.4%~9.8%，中等浓度的相对标准偏差在 10% 以下。6 家实验室分别对醛、酮类化合物空白加标量为  $2.0 \mu\text{g}$ 、 $5.0 \mu\text{g}$  和  $20.0 \mu\text{g}$ （相当于废气浓度  $0.100 \text{ mg/m}^3$ 、 $0.250 \text{ mg/m}^3$  和  $1.00 \text{ mg/m}^3$ ）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： $0.013 \text{ mg/m}^3 \sim 0.018 \text{ mg/m}^3$ ， $0.023 \text{ mg/m}^3 \sim 0.030 \text{ mg/m}^3$  和  $0.040 \text{ mg/m}^3 \sim 0.070 \text{ mg/m}^3$ ；  
再现性限为： $0.016 \text{ mg/m}^3 \sim 0.030 \text{ mg/m}^3$ ， $0.027 \text{ mg/m}^3 \sim 0.054 \text{ mg/m}^3$  和  $0.062 \text{ mg/m}^3 \sim 0.198 \text{ mg/m}^3$ 。

(4) 方法准确度：主要用加标回收率表示，经过六家实验室验证，实际样品加标回收率在 50% 以上。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  $5.0 \mu\text{g}$ ，加标回收率在 61.7%~102% 之间，加标回收率最终值为  $70.9\% \pm 10.8\% \sim 96.8\% \pm 9.2\%$ 。