

固定污染源废气中醛酮类化合物测定方法研究

卢迎红, 任 甜

(辽宁省沈阳生态环境监测中心, 辽宁 沈阳 110069)

摘要: 建立了固定污染源排放废气中的醛、酮类化合物的测定方法。用酸性 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 吸收液采集废气样品, 并发生衍生化反应, 生成 2,4-二硝基苯腙类化合物, 用溶剂萃取后, 经高效液相色谱分离检测。加标回收率在 64.6%~109% 之间, 当采样体积 20 L 时, 方法的检出限为 0.005~0.010 mg/m³。可用于固定污染源废气中 12 种醛、酮类污染物的检测。

关键词: 固定污染源废气; 醛酮; 高效液相色谱

中图分类号: X831

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2021100033

Determination of aldehyde and ketone compounds from an emission of stationary source

LU Yinghong, REN Tian

(Shenyang Ecological Environment Monitoring Center of Liaoning Province, Liaoning Shenyang 110069, China)

Abstract: A determination method for aldehyde and ketone compounds in the waste gas from an emission of a stationary source was established. The waste gas was collected by aqueous acidic 2,4-dinitrophenylhydrazine, which can introduce the derivative reaction to produce the 2,4-dinitrophenylhydrazones. Its derivative was extracted, and then analyzed by using high performance liquid chromatography. The recovery ranged from 64.6% to 109%. The detection limit for 20 L sample was 0.005 mg/m³ to 0.010 mg/m³. This method could determine 12 kinds of aldehydes and ketones in the waste gas from an emission of a stationary source.

Keywords: stationary source emission; aldehydes and ketones; high performance liquid chromatography

CLC number: X831

醛酮类化合物被广泛应用于有机合成、化工、合成纤维、染料、农药、木材加工及制漆等行业。一些醛酮类化合物有毒或为致癌物, 会刺激皮肤与粘膜及毒害中枢神经系统, 具有遗传毒性等。国内外对醛酮类分析检测方法报道较多, 但多数针对水中^[1-4]、环境空气^[5-11]、车间空气^[12-13]、车内空气^[14-15]和汽车尾气^[16-17]等方面的研究, 分别采用不同的衍生化试剂及检测手段, 本文主要研究了固定源废气中醛酮类污染物的测定, 用 2,4-二硝基苯肼 (DNPH) 作为衍生化试剂, 在酸性条件下, 与醛酮反应生成 2,4-二硝基苯腙类化合物, 对采样、样品稳定性、腙类化合物的萃取等进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 仪器和材料

Agilent 1100 型液相色谱仪, 二极管阵列检测

器, 配有自动进样器。Agilent ODS-C₁₈ 色谱柱: 250 mm×4.6 mm。重蒸蒸馏水; 乙腈、二氯甲烷、正己烷; 色谱纯。

2,4-二硝基苯肼(国药沪试)吸收液: 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, 先后用二氯甲烷和正己烷萃取纯化。吸收液应在采样前 48 h 内制备和纯化。

醛、酮类-DNPH 衍生物-乙腈标准溶液: 浓度 200 μg/mL(美国 AccuStandard 公司): 包括甲醛-DNPH、乙醛-DNPH、丙烯醛-DNPH、丙酮-DNPH、丙醛-DNPH、丁烯醛-DNPH、丁醛-DNPH、苯甲醛-DNPH、异戊醛-DNPH、正戊醛-DNPH、邻甲基苯甲醛-DNPH、间甲基苯甲醛-DNPH、对甲基苯甲醛-DNPH、正己醛-DNPH、2,5-二甲基苯甲醛-DNPH, 2-丁酮-DNPH。

收稿日期: 2021-10-18

作者简介: 卢迎红(1971-), 女, 高级工程师。研究方向: 环境分析技术。E-mail: Lu_yhong@126.com

引用格式: 卢迎红, 任 甜. 固定污染源废气中醛酮类化合物测定方法研究[J]. 环境保护科学, 2022, 48(5): 127-133.

醛、酮类化合物-乙腈标准溶液:浓度 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (美国 AccuStandard 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品采集 (1)等速采样研究

美国 EPA 0011 方法^[18]采用等速采样采集固定源废气中的醛酮类化合物。本实验参考该方法,进行模拟实验。

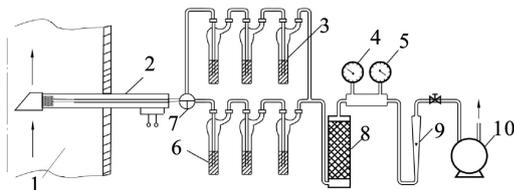
模拟实验 1:在玻璃纤维滤筒上加入醛酮混合标准溶液(加标量为 20.0 μg),将 3 支装有 100 mL DNPH 饱和溶液的气泡吸收瓶和一支空吸收瓶串联到烟尘采样器,在采样管不加热的情况下,以 10 L/min 模拟采样 60 min,分别测定玻璃纤维滤筒和吸收瓶中 DNPH 饱和吸收液中醛、酮类化合物的含量。

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,用二氯甲烷萃取,按照废气样品的分析步骤分析测定。

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 μg),将 3 支装有 100 mL DNPH 饱和溶液的气泡吸收瓶和一支空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(测定方法同模拟实验 1)。

(2)恒流采样研究

固定污染源废气的布点、采样及参数测定应符合 GB/T 16157 和 HJ/T 397 中的相关规定,采样装置,见图 1。



1 烟道; 2 带加热装置的采样管; 3 旁路吸收瓶; 4 温度计; 5 真空压力表; 6 吸收瓶; 7 三通阀; 8 干燥器; 9 流量计; 10 采样泵

图 1 固定污染源废气采样系统组成

串联 3 支各装有 50 mL DNPH 饱和吸收液的棕色气泡吸收瓶,与烟气采样器连接,按照气态污染物采集方法,以 0.2 ~ 0.5 L/min 的流量,连续采

样 1 h,或在 1 h 内以等时间间隔采集 3 ~ 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。

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。

1.2.2 样品的保存 样品应于 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下密封避光冷藏保存,样品采集后 3 d 之内完成试样制备,制备好的试样在 3 d 内完成分析。

1.2.3 样品的制备 将吸收瓶中的样品转移至 250 mL 分液漏斗中,用 10 mL 二氯甲烷-正己烷混合溶液或二氯甲烷萃取、萃取 3 次,收集有机相于 150 mL 三角瓶中,加入无水硫酸钠至硫酸钠颗粒可自由流动。浓缩至近干,更换溶剂为乙腈,并用乙腈定容至 10.0 mL。

1.2.4 样品分析 色谱条件:柱温箱温度:35 $^{\circ}\text{C}$;进样体积:10 μL ;紫外检测器波长:360 nm。流动相 A:乙腈,流动相 B:水,流动相 C:甲醇。梯度洗脱程序,见表 1。

表 1 梯度洗脱程序

t/min	流动相流速/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	乙腈/%	水/%	甲醇/%
0	1.0	20	35	45
6	1.0	0	30	70
20	1.0	0	20	80
30	1.0	35	20	45
33	1.0	20	35	45

定性定量方法:根据保留时间、样品的紫外光谱和标准溶液的紫外谱图比较进行定性,外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 萃取溶剂的选择

本实验室分别以二氯甲烷、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)为萃取剂,对加标量为 2.0 μg 醛酮衍生物的 2,4-二硝基苯胍吸收液进行萃取,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高,但二氯甲烷在下层,方便萃取操作,见表 2。

表 2 不同萃取溶剂萃取效率比较

目标化合物	加标量/ μg	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	105.0	110.0	111.0
乙醛	2.0	104.0	106.0	103.0	105.0
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	102.0	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	104.0
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

2.2 采样方式的选择

按照 1.2.1.1 连接采样系统, 分别按模拟实验 1~3 操作步骤, 以 10 L/min 流量采气 60 min 后, 将吸收瓶中吸收液转移至 1 000 mL 分液漏斗中, 用二氯甲烷萃取吸收液, 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 μL 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, 见表 3。

表 3 醛酮类化合物在采样体系中的分布

序号	化合物名称	加标量	μg					
			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	正丁醛	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	邻-甲基苯甲醛	20.0	0	3.0	13.5	0	12.3	
13	间-甲基苯甲醛	20.0	0	0	11.4	0	10.1	
14	对-甲基苯甲醛	20.0	0	0	9.5	0	10.6	
15	正己醛	20.0	0	14.1	16.9	0	15.7	
16	2,5-二甲基苯甲醛	20.0	0	0	8.7	0	6.7	

表 3 可知, 模拟实验 1 实验结果表明, 当采样管不加热时, 玻璃纤维滤筒中未检出醛酮类化合物, 但吸收液中苯甲醛、甲基苯甲醛和 2,5-二甲基苯甲醛回收率较低; 模拟实验 2 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、甲基苯甲醛和二甲基苯甲醛)会附着在采样时接触到的采样系统表面(尤其是排气筒是高湿的情况)。模拟实验 3 实验结果表明, 当采样管加热时, 玻璃纤维滤筒中也未检出醛、酮类化合物, 吸收液中醛、酮类化合物的采样效率在 50% 以上(2,5-二甲基苯甲醛除外), 因此, 模拟固定污染源废气实验中醛、酮类化合物各组分主要分布在气相中。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。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未检出醛酮类化合物, 即醛、酮类化合物各组分主要分布在气相中, 因此本方法采样方式确定为恒流采样。

2.3 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, 但本方法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 吸收液的气泡式吸收瓶, 在第一支吸收瓶口加入醛酮混合标准溶液(加标量为 40.0 μg), 按照气态污染物采集方法, 采气流量分别为 0.2、0.5、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, 计算每一吸收瓶的吸收效率(每一吸收瓶的采样量与总采样量之比), 见表 4~6。

表 4 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		采样效率/%
	采样量/ μg	效率/%	采样量/ μg	效率/%	采样量/ μg	效率/%	
甲醛	34.27	85.7	0.14	0.4	0.02	0.1	86.1
乙醛	38.27	95.7	1.03	2.6	0.10	0.3	98.5
丙烯醛	36.05	90.1	0.25	0.6	0	0	90.8
丙酮	28.42	71.1	5.77	14.4	0.35	0.9	86.4
丙醛	34.89	87.2	1.65	4.1	0	0	91.4
丁烯醛	37.36	93.4	0	0	0	0	93.4
2-丁酮	19.69	49.2	5.03	12.6	0.42	1.1	62.9
正丁醛	27.25	68.1	0.81	2.0	0	0	70.2
苯甲醛	39.81	99.5	0	0	0	0	99.5
异戊醛	34.71	86.8	1.30	3.3	0	0	90.0
正戊醛	33.19	83.0	0.82	2.1	0	0	85.0
正己醛	34.59	86.5	0.95	2.4	0	0	88.9

表 5 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		采样效率/%
	采样量/ μg	效率/%	采样量/ μg	效率/%	采样量/ μg	效率/%	
甲醛	36.47	91.2	1.97	4.9	0.02	0.1	96.2
乙醛	35.42	88.6	3.84	9.6	0	0	98.2
丙烯醛	35.27	88.2	0.06	0.2	0	0	88.3
丙酮	27.57	68.9	6.48	16.2	0.66	1.7	86.8
丙醛	34.67	86.7	3.12	7.8	0.12	0.3	94.8
丁烯醛	36.93	92.3	0	0	0	0	92.3
2-丁酮	18.23	45.6	5.78	14.5	0.74	1.9	61.9

续表 5

化合物名称	第1吸收瓶		第2吸收瓶		第3吸收瓶		采样效率/%
	采样量/ μg	效率/%	采样量/ μg	效率/%	采样量/ μg	效率/%	
正丁醛	27.85	69.6	1.98	5.0	0.15	0.4	75.0
苯甲醛	38.03	95.1	0	0	0	0	95.1
异戊醛	36.11	90.3	4.75	11.9	0	0	102
正戊醛	33.04	82.6	1.74	4.4	0	0	87.0
正己醛	34.59	86.5	1.67	4.2	0	0	90.7

表 6 采样流量 0.8 L/min 实验结果

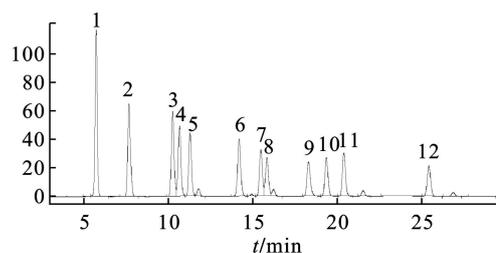
化合物名称	第1吸收瓶		第2吸收瓶		第3吸收瓶		第4吸收瓶		采样效率/%
	采样量/ μg	效率/%							
甲醛	35.70	89.3	0.85	2.1	0	0	0	0	91.4
乙醛	32.72	81.8	4.48	11.2	0.47	1.2	0	0	94.2
丙烯醛	33.27	83.2	1.03	2.6	0	0	0	0	85.8
丙酮	20.16	50.4	10.87	27.2	3.59	9.0	1.11	2.8	89.3
丙醛	31.02	77.6	5.28	13.2	0.90	2.3	0	0	93.0
丁烯醛	36.04	90.1	0.19	0.5	0	0	0	0	90.6
2-丁酮	14.18	35.5	7.70	19.3	3.07	7.7	1.35	3.4	65.8
正丁醛	29.02	72.6	2.48	6.2	0.23	0.6	0	0	79.3
苯甲醛	38.94	97.4	0.23	0.6	0	0	0	0	97.9
异戊醛	33.74	84.4	5.75	14.4	0	0	0	0	98.7
正戊醛	35.19	88.0	1.94	4.9	0.24	0.6	0	0	93.4
正己醛	34.36	85.9	2.08	5.2	0	0	0	0	91.1

表 4~6 可知,在 0.2~0.5 L/min 采样流量条件下,除 2-丁酮外,其他化合物采样效率都能稳定达到 70% 以上。对于大多数化合物第一和第二吸收瓶合并吸收效率都在 90% 以上,但丙酮和 2-丁酮在 0.8 L/min 采气流速下,第三支吸收瓶中的吸收效率仍在 10% 以上,因此,在采集有组织排放废气样品时采样流量选择 0.2~0.5 L/min,必须串联 3 支装有 50 mL DNPH 饱和吸收液的气泡吸收瓶。

2.4 色谱条件的确定

在 ODS-C₁₈ 和乙腈/水二元混合溶剂组成的色谱体系中,12 种醛酮类化合物中有 2 组难分离物质对,分别是丙烯醛/丙酮,2-丁酮/正丁醛。在乙腈-水二元梯度体系中,当提高乙腈的比例时,有利于丙烯醛和丙酮的分离,但另外一组难分离物质对的分离度又会降低,在甲醇-水二元梯度体系中 2 组难分离物质对都能较好分离,但初始柱压较高,醛类-DNPH 有同分异构体的峰出现,基线有漂移;在甲醇-乙腈-水-四氢呋喃四元梯度体系中丙烯醛/丙酮

和 2-丁酮/正丁醛都可以得到较好分离,但梯度洗脱程序复杂,另外,四氢呋喃的引入,使得醛类-DNPH 都有同分异构体的峰出现。经过多次实验,根据谱图中醛酮类化合物各组分的分离情况和出峰时间的长短,综合比较分离效果、基线漂移,以及待测组分与样品基质中干扰物质的分离等情况,最后采用梯度洗脱和甲醇-乙腈-水作为流动相以达到最佳分离,见图 2。



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. 正丁醛-DNPH; 8. 2-丁酮-DNPH; 9. 苯甲醛-DNPH; 10. 异戊醛-DNPH; 11. 正戊醛-DNPH; 12. 正己醛-DNPH。

图 2 12 种醛、酮类-DNPH 衍生物的标准色谱

2.5 样品稳定性

对样品稳定性进行了测试,将醛酮类化合物标准溶液加到 DNPH 饱和吸收液中,在 4 °C 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,见表 7。

表 7 醛酮类化合物加标样品的稳定性 (以回收率表示)

%

化合物名称	当天		第二天		第三天		第七天	
	二氯甲烷	二氯甲烷/正己烷	二氯甲烷	二氯甲烷/正己烷	二氯甲烷	二氯甲烷/正己烷	二氯甲烷	二氯甲烷/正己烷
甲醛	85.3	90.1	88.2	84.5	84.2	85.4	83.8	82.1
乙醛	86.7	80.2	89.1	84.2	90.1	82.6	85.0	80.7
丙烯醛	77.2	73.4	75.1	72.9	70.1	70.1	68.4	68.7
丙酮	79.0	78.6	75.5	71.1	73.9	85.5	69.8	78.9
丙醛	78.3	71.6	83.4	71.4	86.6	76.2	70.5	70.8
丁烯醛	84.9	96.5	90.1	93.6	93.7	90.8	89.6	75.1
2-丁酮	62.2	67.1	58.0	63.2	54.1	71.8	31.9	82.9
正丁醛	68.4	70.1	65.0	66.6	65.9	69.9	69.9	68.9
苯甲醛	89.3	83.5	88.3	87.2	92.3	90.5	88.6	93.0
异戊醛	86.7	77.6	89.2	83.6	86.0	83.2	81.8	84.4
正戊醛	71.9	77.8	74.8	76.9	73.5	76.6	76.1	75.7
正己醛	77.5	72.8	79.7	71.9	81.5	70.5	74.2	72.2

表 7 可知,多数醛酮类化合物在实验条件下存放 7 d 都比较稳定,但 2-丁酮样品的测定结果随存放时间变化较大,而且采用不同萃取溶剂的变化趋势相反,当采用二氯甲烷萃取样品时,样品测定结果随存放时间变长而逐渐降低;而当采用正己烷/二氯甲烷(7+3, V/V)萃取样品时,样品测定结果随存放时间变长而逐渐增大,因此,在样品采集后放置时间较长时,推荐采用二氯甲烷-正己烷混合溶液萃取样品。

2.6 方法检测限

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 20 L,测定后 3 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。方法的检出限为 0.005 ~ 0.010 mg/m³。

2.7 实际样品的测定

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,见表 8。

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,见表 9。

表 8 有组织排放废气实际样品分析结果

mg·m⁻³

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
丙酮	0.110	0.218	0.935	0.198
正丁醛	0	0.014	0	0

注:表中分别采集的丙烯醛、丙醛、丁烯醛、2-丁酮、苯甲醛、异戊醛、正戊醛、正己醛等 8 个化合物检测值均为 0。

表9 有组织排放废气实际样品加标回收率

化合物名称	样品含量/ μg	加标回收率/%						平均回收量/ μg	平均回收率/%	相对标准偏差RSD/%
甲醛	3.90	79.8	91.6	80.2	97.6	87.8	93.6	4.42	88.5	7.5
乙醛	3.14	90.6	86.4	94.0	95.8	80.4	89.0	4.47	89.4	5.7
丙烯醛	0	93.0	83.0	89.8	85.6	80.8	92.0	4.37	87.4	5.7
丙酮	3.31	80.8	78.2	84.4	76.8	82.2	90.6	4.11	82.2	5.5
丙醛	1.17	78.3	81.3	80.1	76.1	84.7	74.3	3.96	79.2	4.3
丁烯醛	0	101.0	104.0	102.0	98.3	107.0	91.8	5.04	101.0	5.3
2-丁酮	0	77.9	67.9	68.6	69.1	69.4	68.9	3.52	70.3	5.3
正丁醛	1.34	88.8	87.0	90.2	70.4	72.0	89.4	4.15	83.0	10.1
苯甲醛	0	77.8	83.0	84.4	88.4	86.2	84.8	4.21	84.1	3.9
异戊醛	3.48	97.7	101.0	93.5	103.0	99.5	109.0	5.03	101.0	4.8
正戊醛	0	79.2	97.4	83.6	84.2	80.4	82.0	4.22	84.5	7.1
正己醛	0	68.4	64.6	72.2	68.4	73.0	74.2	3.51	70.1	4.7

3 结论

本方法适用于固定污染源废气中12种醛、酮类污染物的检测。醛、酮类化合物各组分主要分布在气相中,在采集有组织排放废气样品时采样流量选择0.2~0.5 L/min,必须串联3支装有50 mL DNPH饱和吸收液的气泡吸收瓶。采集后的样品用二氯甲烷-正己烷混合溶液或二氯甲烷萃取,加标回收率在64.6%~109%之间,变异系数在3.9%~10.1%之间。当采集有组织排放废气20 L,定容体积10.0 mL时,方法的检出限为0.005~0.010 mg/m³。

参考文献

- [1] 印楠. 废水中甲醛的测度[J]. 山东环境, 1999, 91(3): 10-11.
- [2] 徐晓力, 徐晓虹, 王宣. 气相色谱法测定废水中的7种低分子量醛、酮和醇[J]. 甘肃环境研究与监测, 2000, 13(4): 193-194.
- [3] 胡冠九. HPLC法测定水和废水中的醛酮类化合物[J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(2): 25-27.
- [4] KOBAYASHI K, TANAKA M, KAWAI S. Gas chromatographic determination of lowmolecular-weight carbonyl compounds in aqueous solution as their O-(2, 3, 4, 5, 6-pentafluorobenzyl) oximes[J]. *Chromatogr*, 1980, 187: 413-417.
- [5] 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-Trichlorophenylhydrazine[J]. *Chromatogr A*, 1996, 740: 71-81.
- [6] BÜLDT A, KARST U. N-Methyl-4-hydrazino-7-nitrobenzofurazan as a reagent for air monitoring of aldehydes and ketones[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71: 1893-1898.
- [7] BINDING N, KLÄNING H, KARST U, et al. Analytical reliability of carbonyl compound determination using 1, 5- Dansylhydrazine derivatization[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 362: 270-273.
- [8] KÖLLIKER S, OEHME M. Structure elucidation of 2, 4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds in ambient air by HPLC-MS and multiple MS/MS using atmospheric chemical ionization in the negative ion mode[J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70: 1979-1985.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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]. *环境化学*, 1998, 17(3): 293-298.
- [14] 陆豪等. 列车车厢内醛酮化合物的污染状况[J]. *环境科学*, 2005, 26(2): 74-77.
- [15] 邹钱秀, 张卫东, 赵琦, 等. 不同类型新车内醛酮类化合物的污染研究[J]. *中国环境监测*, 2012, 28(2): 97-100.
- [16] SWARIN S J, LIPARI F. Determination of formaldehyde and other aldehydes by high performance liquid chromatography with fluorescence detection[J]. *Journal of Liquid Chromatography*, 1983, 6: 425-444.
- [17] GENG A C, CHEN Z L, SIU G G. Determination of low-molecular-weight aldehydes in stack gas and automobile exhaust gas by liquid chromatography[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 257(1): 99-104.
- [18] U. S. Environmental Protection Agency. Sampling for selected aldehyde and ketone emissions from stationary sources. method 0011[S/OL]. (2018-08-01). https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-04/documents/method_0011_0.pdf, 1996.