

附件 3

《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定
高效液相色谱法（试行）（征求意见稿）》编制
说明

《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》

标准编制组

二〇二一年九月

项目名称：固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法

项目统一编号：2016-10

承担单位：浙江省宁波生态环境监测中心

编制组主要成员：冯加永 胡凌霄 应红梅 杜宇峰 朱丽波 林欢 沈碧君
余卫娟 胡文凌 张明

环境标准研究所技术负责人：顾闫悦

生态环境监测司项目负责人：楚宝临

目 次

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制订的必要性分析.....	5
2.1 三唑类物质的环境危害.....	5
2.2 相关环保标准和环保工作的需要.....	6
3 国内外相关分析方法研究.....	7
3.1 主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究.....	7
3.2 国内相关分析方法研究.....	8
3.3 文献资料研究.....	8
4 标准制订的基本原则和技术路线.....	9
4.1 标准制修订的基本原则.....	9
4.2 标准制订的技术路线.....	10
5 方法研究报告.....	13
5.1 方法研究的目标.....	13
5.2 方法原理.....	13
5.3 存在的问题及解决情况.....	13
5.4 试剂和材料.....	13
5.5 仪器和设备.....	14
5.6 样品.....	15
5.7 分析步骤.....	19
5.8 结果计算.....	22
5.9 检出限和测定下限.....	22
5.10 精密度.....	23
5.11 正确度.....	24
5.12 质量保证和质量控制.....	26
5.13 废物处理.....	26
5.14 注意事项.....	26
6 方法验证.....	27
6.1 方法验证方案.....	27
6.2 方法验证过程及结论.....	28
7 与开题报告的差异说明.....	28
8 标准实施建议.....	29
9 参考文献.....	29
附一 方法验证报告.....	31

《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2016年4月，根据《关于开展2016年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》（环办函〔2016〕633号），原环境保护部办公厅下达了《固定污染源排气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 液相色谱法》标准制订任务，由原宁波市环境监测中心（现更名为浙江省宁波生态环境监测中心）承担该标准的制订工作，协作单位为原嘉兴市环境监测站（现更名为浙江省嘉兴生态环境监测中心），项目统一编号为2016-10。

1.2 工作过程

1.2.1 成立标准编制组

2016年7月，在合同签订之后，原宁波市环境监测中心（现更名为浙江省宁波生态环境监测中心）成立了标准编制组，主要由中心分析室从事液相色谱分析的人员承担该项目，编制组由中心分析室有机分析的工作人员以及现场采样等人员共同组成。另外，协作单位也组织了若干相关技术人员参与组成编制组。

1.2.2 查阅国内外相关标准及文献资料

2016年7~11月，标准编制组根据《国家环保标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1号）的相关规定，查询相关环保标准，相关法律、法规和政策研究与分析；查阅文献及资料，调研国内外气体中三肼类化合物（肼、甲肼、偏二甲肼）在限值标准中的控制情况，调研国内外气体中三肼类化合物的测定方法应用情况，重点考察了液相色谱法在三肼类化合物检测方面的应用情况。考虑到标准查阅的难度及下载资质等问题，同时委托具有资质的专业机构协助相关资料的查询。针对现行标准存在的问题，结合我国环境监测的实际情况，确定了本标准的制修订技术路线，初步形成开题报告和标准草案，制定实验方案。

本标准针对的目标物质肼、甲肼和偏二甲肼均属于航天军工用品，受到《武器装备科研生产许可管理条例》等军工保密管理条例的保护。《武器装备科研生产许可管理条例》第三章保密管理的第二十七条规定：“取得武器装备科研生产许可的单位在对外交流、合作和谈判等活动中，应当保守国家秘密，对外提供有关文件资料和实物样品，必须按照规定的程序事先经过批准。”从目前的情况看，相关生产单位不允许实施采样。

1.2.3 建立标准方法进行实验分析

2016年9月起，标准编制组在查询、收集国内外相关标准、文献和技术资料的基础上，根据实验方案，进行分析方法的开发建立工作。经查询，由于涉及军工和危险领域，三胂类标准样品及标准气体目前国内处于停售状态，于是寻找国外厂商进行标准溶液的定制，同时寻求国内合适厂商进行标准气体的定制。通过定制的标准溶液，进行衍生化实验，建立了三胂类物质在液相色谱上的分析方法。结合相关国外标准限值及国内环保需求，拟定了采用溶剂吸收的方式采集固定污染源废气中的三胂类化合物。初步对实验各项条件进行了参数优化，补充了少量精密度和准确度的技术指标，初步开展了方法有效性和适用性的研究工作。

1.2.4 第一次开题论证及实验补充工作

2017年3月2日，召开了本标准的第一次开题论证会，编制组提交了项目的开题论证报告及标准文本草案，并对标准制定目标及技术方案进行报告。开题论证专家组通过质询、讨论，决定开题不通过，提出了如下意见：

(1) 继续调研胂、甲胂、偏二甲胂的污染来源；

(2) 采样应考虑采样效率、采样条件、流量匹配、吸收液（衍生）的选择等因素，确定最佳采样条件；

(3) 进一步完善样品和标准溶液的保存实验；

(4) 将描述“标准曲线”配制改成“工作曲线”配制；

(5) 通过实验确定吸收瓶的种类和数量；

(6) 根据实际实验情况确定质量控制指标的要求；

(7) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010)的相关要求进行开题论证报告和标准草案的编写。

2017年3月~5月，结束首次开题论证会之后，编制组多次与专家组进行沟通，获得了专家组在资源和技术方面的帮助；同时定期向原环境保护部监测司和环境标准研究所汇报了相关进展情况。编制组经过反复实验以及进一步的调研，进展情况如下：

(1) 结合各种资源进一步寻找三胂类的污染来源，没有调研到石化行业及其他行业有三胂类的生产和使用；而军工领域的三胂类物质管控极其严格，难以获取；

(2) 由于专家组要求采用气体标准来完成采样效率等实验，我们主要进行了以下两个方面的工作：

a: 继续从国内外途径采购标准气体，国内目前有资质生产高危气体的公司基本上反馈没有这三种气体标样，如果要用则只能用我们从国外定制的标准液体来配制；这种配制目前存在较大问题，配制的浓度较低而且价格昂贵，配制成功率也不能保证；国外的标准气体无法通过海关进入；

b: 用液标进行动态平衡实验，发现即便是标准液体加入之后仍然会通过气流转移，说明该采样方法的有效性确实需要气体实验。

- (3) 进一步完善样品和标准溶液的保存实验；
- (4) 进一步完善了文本。

1.2.5 开题论证前研讨会及会后事宜

2017年5月18日，编制组在北京组织召开了本标准的第一次研讨会，原环境保护部科技标准司、环境监测司以及环境标准研究所均有相关领导参会。会上编制组将本标准遇到的实际困难做出详细汇报，与会的科技标准司领导提出了针对该标准的制定原则：由于存在客观困难以及相关排放标准制定时考虑因素不足，建议该标准不进行方法验证、不用进行采样及吸收效率的相关实验。主要意见如下：

(1) 由于本标准目标物的特殊性，不宜参照 HJ 168-2010 的要求进行方法验证，建议作为试行标准制订；

(2) 继续调研主要发达国家与污染源排放限值标准配套的标准分析方法，经过翻译整理及实验室适应性检验后，可直接转化为本标准；

(3) 如果未发现相关标准分析方法，可基于本实验室已有研究结果继续完善实验，可不按照常规标准方法对采样和吸附效率提出要求。

针对以上意见，编制组进行了更加细致的工作，通过进一步调研，目前发现美国、日本、欧盟等发达国家均没有固定污染源废气中三胂类物质的标准分析方法，决定对现有方法进行完善。

1.2.6 开题论证会

2018年1月30日，召开了本标准的第二次开题论证会，编制组提交了项目的开题论证报告及标准文本草案，并对标准制定目标及技术方案进行报告。开题论证专家组通过质询、讨论，决定开题通过，提出了如下意见：

- (1) 标准主编单位提供的材料齐全，内容完整；
- (2) 标准主编单位对国内外方法标准、文献、目标化合物及污染源的的特殊性进行了充分调研；
- (3) 技术路线合理可行。

论证委员会通过该标准的开题论证，提出以下具体修改意见和建议：

(1) 标准名称改为《固定污染源废气 胂、甲胂、偏二甲胂的测定 高效液相色谱法》；

(2) 由于本标准的特殊性，不对采样和吸收效率提出要求，不按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求进行方法验证，仅在编制单位间进行实验室间比对，作为试行标准制订；

(3) 参照相关污染源采样方法标准，完善采样方法的描述；

(4) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)、《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010)的相关要求进行标准文本和编制说明的编写。

会后，项目编制组根据开题论证会上专家委员会的意见和建议，通过向相关现场采样的专家老师请教学习，完善了文本中关于采样方法的描述，细化了相关条件实验。

1.2.7 方法验证工作

2018年3月完成了项目研究工作，形成标准草案，并于2018年4月组织了两家实验室的方法比对工作。2018年4月，项目编制组开始汇总和统计验证数据，编写方法验证报告。

1.2.8 编写标准方法征求意见稿和编制说明

2018年7月~9月，根据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)，《环境保护标准出版技术指南》(HJ 565-2010)和2017年2月实施的《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)的相关要求，项目编制组完成《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》标准征求意见稿和编制说明。

1.2.9 征求意见稿技术审查会

2018年10月16日，编制组在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会，生态环境部环境标准研究所相关管理人员参与了本次会议。会上编制组详细汇报了本标准实验进行情况和征求意见稿编写情况。经质询、讨论后，专家组形成了以下意见：

- (1) 鉴于目标物的特殊性，建议不公开征求意见；
- (2) 适当降低采样流量，减少采样体积，在此条件下补充动态保留效率实验；
- (3) 继续完善采样装置示意图；

(4) 由于条件限制，方法验证只在两家编制单位实验室内进行，删除实验室间相对标准偏差、重复性限、再现性限、加标回收率最终值等内容，完善实验室内相对标准偏差数据的表述；

(5) 按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)和《环境保护标准编制出版技术指南》(HJ 565-2010)对标准文本和编制说明进行编辑性修改。

会后，项目编制组根据专家委员会的意见和建议，完善了文本中关于采样方法的描述，降低了采样流量，减少了采样体积，重新进行了动态保留效率实验；完善了采样装置示意图；完善了数据表述。

1.2.10 征求意见稿（公开版）专家函审

会后，编制单位按照征求意见稿评审专家意见，修改标准文本和编制说明，形成标准征求意见稿（公开版）。2021年8月24日，编制单位组织专家对标准征求意见稿（公开版）进行函审，专家组组长根据最新的形势重新判定，认为本方法标准正文和编制说明中内容不涉及保密内容，建议可以公开征求意见。

2 标准制订的必要性分析

2.1 三胍类物质的环境危害

2.1.1 三胍类物质的基本理化性质

胍、甲胍和偏二甲胍合称“三胍”，具有比冲大、热值高等特点，与液氧等组成双组元液体火箭推进剂，已被成功地用于多种型号导弹、运载火箭以及人造卫星等航天飞行器。三胍类物质的化学结构式如下图 1，均具有还原性极强的胍基团。三胍类物质在常温下均为无色透明、具有氨臭的碱性油状液体，熔点分别为 4 °C、-21 °C 和 -57 °C，沸点分别为 113.5 °C、87.5 °C 和 63 °C，25 °C 下的饱和蒸汽压分别为 10 mmHg、38 mmHg 和 103 mmHg。三胍类物质吸湿性很强，易溶于水、醇、乙醚、苯和石油醚。三胍类物质都具有极强还原性，极易爆炸。

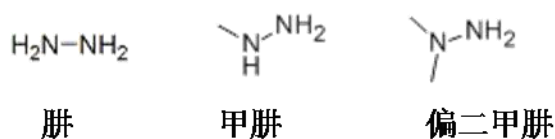


图 1 胍、甲胍和偏二甲胍的化学结构式

2.1.2 环境中的分布及主要来源

三胍类物质是航天领域最主要的液体燃料，在火箭升空、导弹发射等领域有重要应用。以 2016 年 10 月 17 号发射的神舟十一号飞船为例，其采用的火箭使用的是偏二甲胍和四氧化二氮液体燃料，前者是火箭的燃料，后者则作为氧化剂。这种燃料类型的优点是便于储运，因为它们常温下以液态形式存在，可以长期储存。火箭发射时只要将这两种液体在发动机燃烧室混合即可，不用单独进行点火，混合之后会自行燃烧。

胍类燃料对环境的污染涉及面比较广，不仅有生产制造过程中的污染，而且还有运输、转注、贮存环节的污染，同时还有加注、发射过程的污染。

另外，胍是一种应用广泛的化工原料，在高压锅炉水处理时用以脱除二氧化碳和氧气以防止腐蚀；在胍的分子中，由于有两个亲核的氮和四个可供置换的氢，可以合成各种衍生物，其中包括塑料发泡剂、抗氧化剂、各种聚合物、聚合物交联剂和链延长剂等；农业上用作植物生长抑制剂，也用于烟草、土豆、玉米等的贮藏。医药上用于制备异菸胍。另外，还用于尼龙、环氧树脂以及食用盐酸的制造，也可用作再生催化剂、除草剂和燃料电池。甲胍是合成 N-甲基二甲酰胍的主要原料。偏二甲胍同样被用作生产植物生长调节剂，其苯酚盐可减少润滑盐的沉积现象，还可用于吸收酸性气体，也可用作高能原料。

三胍类物质属于国家军事和航天严格管控化学品，其生产和使用信息近年来受政策限制可查信息极少。

2.1.3 三胂类物质的环境危害

三胂类物质都属于中等或者高毒性物质，其中胂有剧毒，对皮肤及粘膜有强烈的腐蚀作用，能引起肝和血液的损伤，是较强的致癌物。甲胂属于高毒性化合物，能经呼吸道、皮肤和消化道吸收引起中毒。主要毒理作用是兴奋中枢神经系统，产生阵挛性痉挛，导致急性中毒。偏二甲胂属于中等毒性化合物，能经呼吸道、皮肤和消化道吸收引起中毒，有潜在的致癌性和可能的致突变性，可对人体的中枢神经系统、肝脏、肾脏等造成伤害。高浓度的胂、甲基胂和偏二甲胂皆对呼吸道有刺激作用。人吸入高浓度的胂、甲胂和偏二甲胂，可引起咽喉疼痛、咳嗽、胸部紧迫、呼吸困难，重者出现喉炎、肺水肿。

2.2 相关环保标准和环保工作的需要

美国环保署（EPA）将三胂类物质列入到国家优先污染物名单，美国有毒物质与疾病登记署（ATSDR）将其列入到优先污染物名录。

美国职业安全与健康标准（OSHA）规定胂和偏二甲胂的车间空气卫生标准限值分别为 0.1 mg/m^3 和 0.5 mg/m^3 ，美国国家工业安全与健康研究所（NIOSH）建议胂、甲胂、偏二甲胂的的车间空气卫生标准限值分别为 0.03 mg/m^3 、 0.08 mg/m^3 和 0.15 mg/m^3 。美国政府工业卫生专家协会（AGGIH）规定空气中皮肤接触的胂和偏二甲胂的可引起癌症的限值为 0.1 mg/m^3 。日本产业卫生学会对车间空气中胂和偏二甲胂的标准限值也为 0.1 mg/m^3 。

表 1 其他国家及国际组织有关三胂类物质的大气质量标准

国家及国际组织	类型	项目	标准限值 (mg/m^3)
美国OSHA	车间空气	胂	0.1
		甲胂	0.35
		偏二甲胂	0.5
美国NIOSH	车间空气	胂	0.03
		甲胂	0.08
		偏二甲胂	0.15
美国AGGIH	皮肤接触	胂	0.1
		偏二甲胂	0.1
日本产业卫生学会	车间空气	胂	0.1
		偏二甲胂	0.1

2000年，我国卫生部颁布的标准—GB 18061，GB 18062，GB 18063，规定了生活饮用水中胂、甲胂和偏二甲胂的最高容许浓度分别为 0.02 mg/L 、 0.04 mg/L 、 0.1 mg/L 。我国卫生部在2007年修订的《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》（GBZ 2.1-2007）^[1]中规定了胂在工作场所中的时间加权平均容许浓度（PC-TWA）和短时间接触容许浓度（PC-STEL）分别为 0.06 mg/m^3 和 0.13 mg/m^3 ；甲胂的职业接触限值为 0.08 mg/m^3 ；偏二甲胂的在工作场所中的时间加权

平均容许浓度 (PC-TWA) 为 0.5 mg/m^3 。

《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)^[2]将胂、甲胂、偏二甲胂列入石油化工业废气中有机特征污染物,规定其排放限值分别为 0.6 mg/m^3 、 0.8 mg/m^3 、 5 mg/m^3 。该排放标准自 2015 年 7 月 1 日实施,但是目前没有匹配的三胂类国家污染物监测方法标准。

本次标准制定主要对方法的适用范围、方法原理、试剂和材料、仪器设备、样品采集和保存、样品衍生和分析步骤等内容进行了规定,通过实验工作验证方法的精密度和正确度,明确质量保证和质量控制手段。

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

国外对三胂类化合物的标准测定方法主要是美国 NIOSH 方法和 ASTM 方法。美国国家工业安全与健康研究所 (NIOSH) 建议的三胂类化合物分析方法为分光光度法,其中 NIOSH method 3503^[3]、3510^[4]和 3515^[5]分别规定了胂、甲胂、偏二甲胂的分光光度法。美国 EPA 无相关标准分析方法。美国 ASTM D1385-07 方法与 NIOSH 相同。

NIOSH method 3503 规定了用于测定环境空气中胂的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。用 15 ml 0.1 M 的盐酸溶剂吸收空气中的胂,采样器流速为 $0.2 \text{ L/min} \sim 1.0 \text{ L/min}$,采样体积为 $7 \text{ L} \sim 100 \text{ L}$ 。采完样的溶剂转移至玻璃瓶中盖上盖子带回实验室。溶液加入氢氧化钠调节至中性或碱性,然后加入 10 ml 0.168 M 的对二甲氨基苯甲醛,反应 30 min。反应溶液用冰醋酸溶液稀释定容后进入分光光度法检测。在采样体积为 91 L 时该方法检出限可达 $0.59 \text{ mg/m}^3 \sim 3.4 \text{ mg/m}^3$ 。

NIOSH method 3510 规定了用于环境空气中甲胂测定的磷钼酸分光光度法。用 15 ml 0.1 M 的盐酸溶剂吸收空气中的甲胂,采样器流速为 $0.5 \text{ L/min} \sim 1.5 \text{ L/min}$,采样体积为 $3 \text{ L} \sim 20 \text{ L}$ 。采完样的溶剂转移至玻璃瓶中盖上盖子带回实验室。溶液加入 7.5 ml 的磷钼酸,然后用 0.1 M 的盐酸溶剂定容至 25 ml。转移到一个大试管中,在 $87 \text{ }^\circ\text{C}$ 情况下恒温 50 min,用自来水冷却之后待测。在采样体积为 20 L 时该方法检出限可达 $0.17 \text{ mg/m}^3 \sim 0.78 \text{ mg/m}^3$ 。

NIOSH method 3515 规定了用于环境空气中偏二甲胂测定的磷钼酸分光光度法。用 15 ml 0.1 M 的盐酸溶剂吸收空气中的偏二甲胂,采样器流速为 $0.2 \text{ L/min} \sim 1.0 \text{ L/min}$,采样体积为 $2 \text{ L} \sim 100 \text{ L}$ 。采完样的溶剂转移至玻璃瓶中盖上盖子带回实验室。溶液加入 10 ml 的磷钼酸,然后用 0.1 M 的盐酸溶剂定容至 50 ml。转移到一个大试管中,在 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 情况下恒温 60 min,用自来水冷却之后待测。在采样体积为 91 L 时该方法检出限可达 $0.506 \text{ mg/m}^3 \sim 2.22 \text{ mg/m}^3$ 。

这三个标准方法无法区分胂类,在实际应用中各种胂类互相形成干扰。同时由于采用分光光度法,该方法同时受到亚锡离子、亚铁离子、锌、二氧化硫、硫化氢的正干扰,受到氧气等氧化性物质的负干扰。

近年来,外文文献中报道了多种新型的分析三胂类物质的方法,比如采用新型的电位滴定法^[6-7]、新型的金纳米颗粒比色探针法^[8]、采用新型衍生试剂之后的流动注射法^[9]等,这些方法在灵敏度和选择性上有大幅度改善,但是方法对于技术难度和仪器先进性要求太高,尚无法大规模推

广。

3.2 国内相关分析方法研究

卫生部标准 GBZ/T 160.71-2004《工作场所空气有毒污染物测定 胂类化合物》^[10]中规定了三种测定空气中三胂类物质的方法：(1) 胂、甲胂、偏二甲胂溶剂解吸—气相色谱法。该方法用酸性硅胶管采集空气中的三胂类物质，用硫酸溶液解吸，测定胂和偏二甲胂采用糠醛/乙酸钠溶剂衍生，反应 1 h 之后，再用乙酸乙酯萃取 1 min 进入气相色谱—氢火焰检测器检测；测定甲胂用 2, 4-戊二酮衍生，反应 1 h 之后再乙酸乙酯萃取 30 min 进入气相色谱—氢火焰检测器检测。以采集 15 L 空气样品计，胂、甲胂、偏二甲胂的方法检出限分别为 0.007 mg/m³、0.001 mg/m³、0.13 mg/m³。该方法的缺陷在于无法同时检测三种胂类，需要分开衍生。(2) 胂和甲胂的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。该方法用酸性硅胶管采集空气中的胂和甲胂，用硫酸溶液解吸，与对二甲氨基苯甲醛反应生成黄色的连氮化合物，用分光光度计进行检测。以采集 15 L 空气样品计，胂和甲胂的方法检出限分别为 0.05 mg/m³ 和 0.06 mg/m³。该方法的缺陷在于胂和甲胂共存时该方法不能分别测定，另外氯和偏二甲胂也对方法产生干扰。(3) 偏二甲胂的氨基亚铁氰化钠分光光度法。该方法用酸性硅胶管采集空气的偏二甲胂，用硫酸溶液解吸，与氨基亚铁氰化钠反应生成红色络合物，用分光光度计进行检测。以采集 15 L 空气样品计，偏二甲胂的方法检出限为 0.12 mg/m³。该方法的缺陷在于只能检测偏二甲胂，同时该方法无法区分其他胂类物质的干扰。

《水质 胂和甲基胂的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法》(HJ 674-2013) 规定了水和工业废水中胂和甲胂的分光光度法：(1) 水样采集后调节至中性，24 h 内进行测定。样品过滤之后加入盐酸溶液，再加入对二甲氨基苯甲醛溶液，在 458 nm 处用分光光度法检测胂。(2) 水样采集后调节至中性，24 h 内进行测定。样品过滤之后加入硫酸溶液，再加入乙醇和对二甲氨基苯甲醛溶液。在 470 nm 处用分光光度法检测甲胂。该方法的问题在于，无法区分各种胂类，在试验中任何胂类存在都对胂和甲胂的检测会有明显干扰，一些还原性物质的存在也会产生类似干扰。

本标准参考了西北大学张彦凤等人的研究成果^[11]，以甲醛作为衍生试剂同时衍生三种醛类物质，反应生成的腈类化合物有较强的紫外吸收，利用高效液相色谱紫外检测器进行测定。该衍生反应条件温和，在室温下，中性水溶液中反应 5 min 即可反应完全。传统的以水杨醛为衍生剂测定偏二甲胂的方法中，衍生剂的分子结构中皆存在苯环结构，在高效液相色谱紫外检测器上都存在很强的吸收，对样品的测定产生很大干扰，而甲醛分子结构相对简单，不存在较大基团，不存在干扰而且在含水流动相中具有较好的溶解度，不会在柱内析出结晶。衍生反应在水溶液中进行，因此可取溶液直接进样，缩短了分析时间，同时有利于采用吸收液采样。

3.3 文献资料研究

从资料调研情况来看，对三胂类的标准检测方法中常见有分光光度法、气相色谱法等，目前未见液相色谱法作为标准方法使用。本标准规定用液相色谱法进行检测，从文献调研情况来看可以通过醛类与胂的衍生反应生成对应的腈类来实现。

通过初步的实验和理论分析结合可知，本实验的难点在于：

- (1) 寻找一种能够与三种肼类同时反应的醛；
- (2) 寻找合适的固定剂来保证样品采集后能够稳定一段时间；
- (3) 采样条件的摸索；
- (4) 方法验证需要的实际污染源寻找。

由于本方法的特殊性，开题论证会上采样条件和实际污染源的问题不用考虑。

4 标准制订的基本原则和技术路线

4.1 标准制修订的基本原则

(1) 符合《国家环境保护方法制修订工作管理办法》(国环规科技〔2017〕1号)和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010)的要求，新的《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规〔2020〕4号)和《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168-2020)发布实施后从其规定。

(2) 相关环保标准和环保工作的要求：本标准制定的目的是为了满足不同《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)要求，方法检出限和测定范围应满足该排放标准的需求。

(3) 标准制订的方法具有科学性，方法准确可靠。

(4) 方法具有普遍适用性，易于推广使用。

4.1.1 标准的适用范围

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中肼、甲肼、偏二甲肼的高效液相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中肼、甲肼、偏二甲肼的测定。

4.1.2 标准的主要技术内容

本标准采用高效液相色谱法测定固定污染源有组织排放废气中的肼、甲肼和偏二甲肼，通过条件实验的优化确定相关技术参数。主要技术内容包括样品采集、保存、衍生、分析仪器条件优化和方法性能评价。

样品采集：根据2018年1月30日召开的开题论证会意见，由于本标准的特殊性，不对采样和吸收效率提出要求。

样品保存：肼、甲肼和偏二甲肼都是还原性极强的物质，在空气中极易与氧气等氧化性物质反应。NIOSH method 3503^[3]、3510^[4]和3515^[5]采用了盐酸溶剂以酸碱反应来固定空气中的三肼类物质。本标准参考文献方法以三肼类与醛反应生成稳定的腙类物质，设计了样品保存实验，重点考察了pH值对样品保存时间的影响。

样品衍生：肼、甲肼、偏二甲肼由于分子结构简单，没有共轭响应，在紫外检测器中信号响应较弱。本标准参考文献方法以三肼类与醛反应生成腙类物质，同时设计了不同醛酮类与三肼类

物质的反应，并考察了衍生反应时间。

分析仪器条件优化：重点考察了液相色谱流动相、缓冲盐等对分离效果等的影响。

方法性能评价：通过收集汇总并分析比对单位的相关数据，给出检出限、精密度和正确度等相关指标。

4.2 标准制订的技术路线

4.2.1 标准拟采用的分析测试方法

本标准拟采用的分析测试技术方案主要从样品采集方法和仪器分析方法两方面做比较。固定污染源废气中三胂类化合物的样品采集方法比较见表2，仪器分析方法比较见表3。

表2 固定污染源废气中三胂类化合物的样品采集方法比较

比较内容	固体吸附剂	溶剂吸收
适用性	固定污染源废气	固定污染源废气
优势	便于保存，吸附之后相对稳定性好	便于制备，随用随配
劣势	在实际应用中难以对三种胂类同时衍生	吸收不完全
技术难点	合适的吸附剂	加入合适的衍生剂

《工作场所空气有毒污染物测定 胂类化合物》(GBZ/T 160.71-2004)采用了酸性硅胶作为固体吸附剂，利用与酸反应来采集车间空气中的三胂类物质；美国NIOSH method 3503^[3]、3510^[4]和3515^[5]用15 ml 0.1 M的盐酸溶剂吸收空气中的三胂类物质。

表3 固定污染源废气中三胂类化合物的仪器分析方法比较

比较内容	分光光度法	气相色谱法	液相色谱法（紫外检测器）
优势	方法简单，成本低	灵敏度高，选择性较好	灵敏度高
劣势	无法区分三种胂类，抗干扰能力差	需要衍生反应，无法同时衍生三种胂类	需要衍生反应
技术难点	需要前处理去除干扰及分离三种胂类	合适的衍生剂	具有一定抗干扰能力
应用前景	差	较麻烦	便于推广

《工作场所空气有毒污染物测定 胂类化合物》(GBZ/T 160.71-2004)采用了气相色谱法（糠醛衍生胂和偏二甲胂，2,4-戊二酮衍生甲胂）和分光光度法（对二氨基苯甲醛衍生胂和甲胂，氨基亚铁氰化钠衍生偏二甲胂），美国NIOSH method 3503^[3]、3510^[4]和3515^[5]采用了分光光度法（对二氨基苯甲醛衍生胂，磷钼酸衍生甲胂和偏二甲胂）。

即便在酸性条件下，三胂类物质仍不稳定；气相色谱法无法同时检测三种胂类，需要分开衍生化；分光光度法干扰问题严重。本标准拟选取溶剂吸收配合液相色谱紫外检测器的方法用于固定污染源废气中胂、甲胂、偏二甲胂的检测。

4.2.2 今后国内环境监测工作中拟采用的分析测试技术方案前景分析

目前，就国内环境监测系统相关仪器设备的装备情况而言，地市级环境监测站均配备有液相

色谱等分析仪器；冲击式溶剂吸收法由于成本低廉也在生态环境系统内得到了大力的推广。因此，目前国内环境监测系统在硬件配备上均具备检测固定污染源废气中三苯类化合物的能力。

本标准所采用的样品采集及分析测试技术，均与国际发达国家的标准体系接轨，同时也非常适应当前我国环境监测工作开展的需要。由于液相色谱发展已有多年的历史，该方法将会在未来的环境监测工作中有良好的应用前景。

4.2.3 标准制订的技术路线

本标准的制订是建立在上述实验测试方法的基础之上，优化样品的保存条件、前处理方法、仪器分析方法及质量保证和质量控制等内容，并进行方法验证，具体实验内容见表4。

表4 方法实验内容

实验内容	具体步骤		备注
实验准备	药品	甲醛、磷酸二氢钾等	
	采样	烟气采样器、冲击式吸收瓶	
	分析仪器	液相色谱仪（紫外检测器）	
实验步骤	标准曲线配置	6个曲线点（包括0点）	
	样品采集	甲醛吸收液	吸附曲线
	样品保存	研究具体样品可以保存的条件和时间，研究保存期间浓度的衰变	降解曲线
	干扰和消除	来自试剂杂质的影响	
	精密度和正确度	分别对不同浓度的样品重复测定6次以上，研究本方法的精密度和正确度	
	结果的计算	包括方法检出限、测定下限	检出限应该满足本标准的技术性能指标
标准验证	检出限	按照HJ 168-2010仪器测定方法计算该方法检出限	
	精密度	各验证实验室对标准样品和实际样品进行精密度研究	
	正确度	各验证实验室对标准未知样和加标样进行正确度分析	

具体技术路线见图2

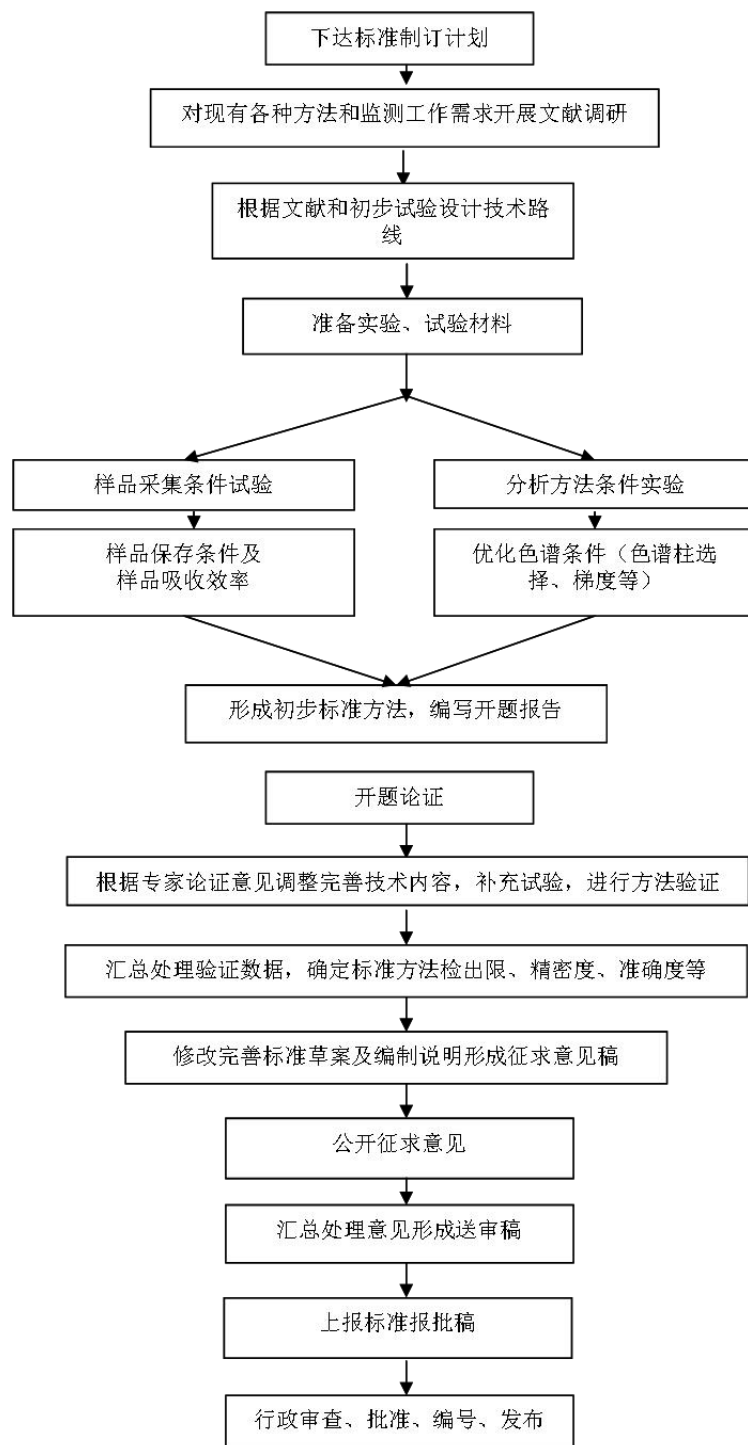


图 2 标准制订的技术路线图

5 方法研究报告

5.1 方法研究的目标

本标准规定了测定固定污染源有组织排放废气中胂、甲胂、偏二甲胂的高效液相色谱法。

(1) 研究建立适用于固定污染源废气中胂、甲胂、偏二甲胂的测定方法，确定方法的检出限、测定下限、精密度、正确度等参数。

(2) 进行方法验证，确定方法的可行性和适用性。

(3) 依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2010) 要求编写标准文本。2020年4月，HJ 168-2020正式实施后，本标准部分内容从其规定。

5.2 方法原理

在 pH 值为 2.4~2.6 的条件下，固定污染源有组织排放废气中的胂、甲胂、偏二甲胂与吸收液中的甲醛发生衍生化反应，生成胂类化合物，经高效液相色谱分离，紫外或二极管阵列检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

5.3 存在的问题及解决情况

(1) 标准物质购买问题

根据国防科工委发布的《武器装备科研生产许可管理条例》(新版发布时间2020-05-17) 第三章保密管理的第二十六条、第二十七条，三胂类标准物质生产单位主要是军工单位，相关信息及标准物质难以获取。在实际航天领域中，胂(剧毒致癌)、甲胂(高毒)逐渐停止使用，目前主要使用偏二甲胂作为火箭燃料。我们最终通过代理商找到美国 Chem Service 公司，定制了两个浓度(100 mg/L 和 10000 mg/L) 的标准液体，目前没有标准气体生产。

经过多次会议专家的讨论，本标准作为试行标准，最终决定通过液体标准物质进行采样模拟实验。我们补充了动态平衡实验：串联三支冲击式吸收瓶，均内置 4.0 ml 10% 的中性或酸性甲醛吸收液，在气流通过的第一支吸收瓶中分别加入 1 mg/L、10 mg/L 的三胂类标准物质，安装装置后以 1.0 L/min 的流速在环境空气中进行采样，采样 60 min。将三支吸收瓶中的吸收液取出之后分别定容检测，实验结果可控，证明该采样方法能够满足实际监测需求。

(2) 污染源寻找

三胂类物质生产单位多为军工涉密生产单位，因此根据多次专家讨论结果，本方法作为试用标准不再进入军工实际生产单位作为实际样品采集验证，仅进行实验室采样模拟。

5.4 试剂和材料

5.4.1 乙腈(CH₃CN)：液相色谱纯。

作为液相色谱的流动相使用，普通的分析纯试剂无法满足分析需求，必须使用液相色谱级或

更高级别的试剂。另外，在实际实验中发现，乙腈和甲醇在本标准推荐的流动相体系分析结果中几乎没有差别，乙腈产生柱压比甲醇低，有利于色谱柱寿命，因此采用乙腈作为本实验的流动相组分。

5.4.2 甲酸 (HCOOH)：液相色谱纯。

用于调节甲醛吸收液 pH 值。

5.4.3 甲醛 (HCHO)： $w(\text{HCHO}) \geq 37\%$ ，含 10%~15% 甲醇防止聚合。

市售的高浓度甲醛，用于制备甲醛吸收液。

5.4.4 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)：优级纯。

用于制备磷酸二氢钾溶液。

5.4.5 氢氧化钾 (KOH)。

用于制备氢氧化钾溶液。

5.4.6 甲醛吸收液：1+9。

移取 100 ml 甲醛 (5.4.3) 于 1000 ml 棕色容量瓶中，用水定容，混匀，用甲酸 (5.4.2) 调节 pH 值至 2.4~2.6，转移至棕色试剂瓶中于 4 °C 下冷藏、避光保存，7 d 内有效。

作为衍生剂使用，用于样品采集和标准样品衍生。

5.4.7 磷酸二氢钾溶液： $c=10 \text{ mmol/L}$ 。

称取 0.680 g 磷酸二氢钾 (5.4.4)，用水溶解并定容至 500 ml，混匀。转移至试剂瓶中于 4 °C 下冷藏、避光保存。

用于缓冲盐制备。

5.4.8 氢氧化钾溶液： $c=1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 14.0 g 氢氧化钾 (5.4.5)，用水溶解并定容至 250 ml，混匀。

用于缓冲盐制备。

5.4.9 磷酸二氢钾缓冲溶液。

量取 200 ml 的磷酸二氢钾溶液 (5.4.7)，用约 1.5 ml 氢氧化钾溶液 (5.4.8) 调节至 pH 值为 7.0，混匀之后转移至试剂瓶中于 4 °C 下冷藏、避光保存。

用于流动相。

5.4.10 肼类化合物标准溶液： $\rho=100 \text{ mg/L}$ 。

直接购买市售有证的肼、甲肼、偏二甲肼混合标准溶液，溶剂为甲醇。参考标准溶液证书进行保存。

该标准溶液是从美国 Chem Service 公司定制的混合标准溶液。

5.5 仪器和设备

5.5.1 烟气采样器：采样流量 0.5 L/min~1.5 L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 中的相关规定。

烟气采样器能够显示温度和压力，性能和技术指标应符合 HJ/T 47 的规定，可自动定时。采

样前须用标准流量计对采样流量进行校准。

5.5.2 吸收瓶：10 ml 棕色冲击式吸收瓶，也可以用同规格的棕色气泡式吸收瓶替代。

用于样品采集。

5.5.3 高效液相色谱仪：配备紫外或二极管阵列检测器。

通用的液相色谱检测仪器。肼类物质衍生之后生成的腙类化合物具有稳定的紫外响应信号。

5.5.4 色谱柱：填料为十八烷基硅烷键合硅胶，粒径 5 μm ，柱长 250 mm，内径 4.6 mm 的反相色谱柱，或其他等效色谱柱。

一般的市售 C₁₈ 反相色谱柱均能满足要求，采用 C₁₈ 色谱柱能够较好的分离三种肼类物质对应的衍生物。

5.5.5 天平：感量为 0.01 g。

5.5.6 一次性注射器：2.0 ml。

5.5.7 微孔滤膜：0.22 μm ，水相。

5.5.8 超声波清洗仪。

5.5.9 一般实验室常用仪器和设备。

5.6 样品

5.6.1 样品采集

固定污染源废气监测点位、频次、排气参数及采样方法按照GB/T 16157和HJ/T 397中的相关规定执行。

在烟气采样器后串联两支吸收瓶（5.5.2），瓶中各装4.0 ml甲醛吸收液（5.4.6）。考虑到仪器灵敏度和方法检出限的影响，以0.5 L/min~1.0 L/min（一般烟气采样器均可达到）流量连续1小时采样，可根据实际浓度适当缩短采样时间。

注：现场采样时，操作人员做好个人防护措施，戴好防毒面具，防止中毒。

三肼类物质具有极强的还原性，在空气中迅速与氧气等氧化性物质反应。本标准采用了酸性甲醛水溶液进行样品采集。

（1）固定污染源废气监测点位、频次、排气参数及采样方法按照GB/T 16157和HJ/T 397中的相关规定执行。

由于三肼类化合物多用于航天领域，实际样品采集存在困难，采样地点大多涉及军工行业。通过宁波地区污染源调查的相关数据显示，宁波市某单位以肼去除给水（包括冷凝水）中残留的氧，防止设备的氧腐蚀。本标准选取了该厂的锅炉烟气出口进行实际样品采集。

（2）采样前须用标准流量计对烟气采样流量进行校准。

采样时应注意检查采样系统的气密性和可靠性、流量等，连接管用聚四氟乙烯软管或内衬聚四氟乙烯薄膜的硅橡胶管，尽可能短。

（3）采集样品：

在烟气采样器后串联两支吸收瓶(5.5.2)，瓶中各装 4.0 ml 甲醛吸收液(5.4.6)。以 0.5 L/min~

1.0 L/min 的流量连续采样 1 小时,可根据实际浓度适当延长或者缩短采样时间以及降低采样流速,同时记录温度、压力等参数。

(4) 动态平衡实验:

通过专家论证会的讨论,由于本方法的特殊性,目前不对采样吸附效率提出要求。由于没有气体标准物质,因此采用标准溶液加标的动态平衡来研究该方法的吸收效率以及条件实验。

串联三支冲击式吸收瓶,均内置 4.0 ml 10%的中性甲醛吸收液,在气流通过的第一支吸收瓶中分别加入 1 mg/L、10 mg/L 的三胂类标准物质,安装装置后以 1.0 L/min 的流速在环境空气中进行采样,采样 60 min。分别检测三个瓶中三胂类的浓度,实验结果见表 5。

表 5 中性条件下三胂类物质动态平衡实验 (单位: mg/L)

浓度	瓶号	胂		甲胂		偏二甲胂	
		起始浓度	采样后浓度	起始浓度	采样后浓度	起始浓度	采样后浓度
1 mg/L	第 1 瓶	0.95	0.55	0.96	0.67	0.97	0.64
	第 2 瓶	0	<0.30	0	<0.30	0	<0.12
	第 3 瓶	0	<0.30	0	<0.30	0	<0.12
10 mg/L	第 1 瓶	9.41	5.99	9.71	6.62	9.83	7.15
	第 2 瓶	0	<0.30	0	<0.30	0	0.59
	第 3 瓶	0	<0.30	0	<0.30	0	<0.12

一般醛酮类与胂的反应在酸性条件下效果更佳,串联三支冲击式吸收瓶,均内置 4.0 ml 10%的甲醛吸收液,用甲酸(5.4.2)调节 pH 值至 2.4~2.6,在气流通过的第一支吸收瓶中分别加入 1 mg/L、10 mg/L 的三胂类标准物质,安装装置后以 1.0 L/min 的流速在环境空气中进行采样,采样 60 min。分别检测三个瓶中三胂类的浓度,实验结果见表 6。

表 6 酸性条件下三胂类物质动态平衡实验 (单位: mg/L)

浓度	瓶号	胂		甲胂		偏二甲胂	
		起始浓度	采样后浓度	起始浓度	采样后浓度	起始浓度	采样后浓度
1 mg/L	第 1 瓶	0.96	0.67	0.95	0.79	0.95	0.82
	第 2 瓶	0	<0.30	0	<0.30	0	<0.12
	第 3 瓶	0	<0.30	0	<0.30	0	<0.12
10 mg/L	第 1 瓶	9.73	7.18	9.62	7.55	9.81	8.11
	第 2 瓶	0	<0.30	0	<0.30	0	<0.12
	第 3 瓶	0	<0.30	0	<0.30	0	<0.12

从实验结果来看,酸性条件吸收效率明显提高,反应更加彻底,说明了酸性条件确实更加有利于三胂类与甲醛的反应效率;但是另一方面,从数据可以看出,实际上还是有三胂类物质从第一个瓶中转移到第二个瓶中甚至第三个瓶中。

为了进行方法比对,我们同样对卫生部标准《工作场所空气有毒污染物测定 胂类化合物》

(GBZ/T 160.71-2004) 采用的酸性硅胶采样方法以及美国 NIOSH method 3503^[3]、3510^[4]和 3515^[5] 采用的盐酸溶剂吸收法进行了条件实验。

GBZ/T 160.71-2004: 串联两支酸性硅胶管, 在第一支酸性硅胶管中分别用注射器注入 10 mg/L 的胂、甲胂和偏二甲胂 0.2 ml, 然后在采样点以 1 L/min 流量采集 15 min 空气样品。将样品用糠醛和 2,4-戊二酮分别衍生解吸衍生之后用气相色谱法进行定量。

表 7 酸性硅胶管吸附效率实验 (%)

	胂	甲胂	偏二甲胂
第 1 管	19.2%	22.1%	27.3%
第 2 管	9.7%	11.9%	2.2%

美国 NIOSH: 在两支串联的 25 ml 冲击式吸收瓶中各加入 15 ml 的 0.1M 盐酸吸收液, 在第一支吸收瓶中分别加入 10 mg/L 的胂、甲胂和偏二甲胂 0.2 ml, 以 1.0 L/min 流量在空气中连续采集 15 min 空气样品。用对二甲氨基苯甲醛和磷钼酸分别衍生之后用分光光度法检测。

表 8 盐酸吸收液吸附效率实验 (%)

	胂	甲胂	偏二甲胂
第 1 瓶	31.6%	23.9%	20.9%
第 2 瓶	14.7%	17.5%	9.6%

综上, 目前的采样方法都不是特别理想, 无论是固体吸附剂还是盐酸溶液吸收法, 动态平衡方法采样效率均低于 50%, 而加入甲醛在现场衍生之后, 吸附效果明显提升。

通过动态平衡实验, 我们对吸收瓶的种类进行了条件实验, 常用的溶剂吸收瓶有多孔玻板吸收瓶、气泡吸收瓶和冲击式吸收瓶三种, 取规格为 10 ml 的吸收瓶进行比较实验。每种吸收瓶均串联三支吸收瓶, 内置 4.0 ml 10% 的甲醛吸收液, 用甲酸调节 pH 值至 2.4~2.6, 在气流通过的第一支吸收瓶中分别加入 1 mg/L、10 mg/L 的三胂类标准物质, 安装装置后以 1.0 L/min 的流速在环境空气中进行采样, 采样 60 min。分别检测三个瓶中三胂类的浓度, 实验结果见表 9。

表 9 三种不同吸收瓶吸收效率对比 (%)

吸收瓶种类	瓶号	胂吸收效率 (%)		甲胂吸收效率 (%)		偏二甲胂吸收效率 (%)	
		1 mg/L	10 mg/L	1 mg/L	10 mg/L	1 mg/L	10 mg/L
冲击式	第 1 瓶	69.7	73.8	83.1	78.4	86.3	82.7
	第 2 瓶	0	0	0	0	0	0
	第 3 瓶	0	0	0	0	0	0
气泡式	第 1 瓶	67.1	77.9	79.9	65.5	64.3	78.9
	第 2 瓶	0	0	0	0	0	0
	第 3 瓶	0	0	0	0	0	0
玻板式	第 1 瓶	63.5	72.6	73.8	73.1	68.1	62.3

	第2瓶	0	0	7.7	1.0	12.8	19.2
	第3瓶	0	0	0	0	2.1	3.1

从实验结果看，冲击式吸收瓶和气泡式吸收瓶吸收效率接近，并无显著差异；由于采样流速比较快（1.0 L/min），玻板式吸收瓶发泡情况明显，会有部分吸收液通过气泡破碎飘逸至第二支管中，因此第一管溶液体积减少了约 10%~30%。因此本标准选取了冲击式吸收瓶，也可以用气泡式吸收瓶代替。故使用冲击式吸收瓶或者气泡式吸收瓶时，采用两个吸收瓶串联即可。

5.6.2 样品保存

样品采集后，应密封后于 0~4 °C 下避光运输保存，尽快分析，2 d 内完成测定。

用 10% 甲醛吸收液（5.4.6）配制 4.0 ml 浓度为 10.0 mg/L 的三胂类标准溶液，转移至 10 ml 冲击式吸收瓶中。样品在 0~4 °C 冰箱中避光密封保存，通过不同时间测定其中目标物的浓度，生成的胂类化合物的降解情况如表 10。在两天内，胂（胂）在该加标样中衰减了 26.5% 和 35.8%，甲胂（甲胂）衰减了 33.0% 和 32.6%，偏二甲胂（偏二甲胂）衰减了 33.9% 和 30.3%。

表 10 中性条件下的样品稳定性（单位：mg/L）

时间	样品 1			样品 2		
	胂	甲胂	偏二甲胂	胂	甲胂	偏二甲胂
第 1 天	6.71	7.45	7.58	7.03	7.37	7.38
第 2 天	5.88	6.15	6.23	5.49	5.96	6.09
第 3 天	4.93	4.99	5.01	4.51	4.97	5.14
第 4 天	4.14	4.09	3.67	3.87	4.34	3.97
第 5 天	3.57	3.37	2.84	3.41	3.46	3.19
第 6 天	3.01	2.85	1.98	2.88	3.05	2.32
第 7 天	2.42	1.96	1.42	2.16	2.46	1.77

为了考察 pH 值对样品反应效率和样品稳定性的影响，设计了下列实验：用 10% 甲醛吸收液（5.4.6）配制 10 ml 的 10.0 mg/L 的三胂类标准溶液，转移至 10 ml 冲击式吸收瓶中，用甲酸调节 pH 值。样品在 0~4 °C 冰箱中避光密封保存，每日取样进液相色谱分析，其检测结果如表 11：

表 11 pH 值对样品稳定性的影响（单位：mg/L）

pH 值	第一天			第二天			第三天		
	胂	甲胂	偏二甲胂	胂	甲胂	偏二甲胂	胂	甲胂	偏二甲胂
2.0	8.68	8.89	9.03	7.68	7.99	7.91	6.55	7.11	7.16
2.5	9.17	9.08	9.35	8.36	8.33	8.64	7.48	7.52	7.59
3.0	9.15	9.14	8.94	8.04	7.88	8.01	7.18	7.26	7.05
4.0	8.66	8.86	8.54	7.66	7.73	7.83	6.87	6.78	6.57
5.0	8.32	7.88	8.11	6.48	6.41	7.07	6.33	5.87	6.03
7.0	7.68	8.34	8.47	5.99	6.61	6.77	5.39	5.69	5.72

实验结果可见，pH 值为 2.5 情况下三种肼类物质反应效率和稳定性都达到最佳条件。用甲酸调节 10% 甲醛吸收液至 pH 值为 2.5，加入三肼类标准物质配制成 10.0 mg/L，转移 10 ml 至冲击式吸收瓶中，避光密封保存至 0~4 °C 冰箱。每日取样进液相色谱分析，其检测结果如表 12：

表 12 酸性条件下的样品稳定性（单位：mg/L）

	肼	甲肼	偏二甲肼
第 1 天	9.17	9.08	9.35
第 2 天	8.36	8.33	8.64
第 3 天	7.48	7.52	7.59
第 4 天	6.73	6.76	6.52
第 5 天	5.66	5.97	6.02
第 6 天	5.01	5.55	5.43
第 7 天	4.39	4.92	4.82

实验结果表明，在 3 天内肼、甲肼、偏二甲肼在酸性条件下样品降解率分别为 26.6%、25.6%、30.3%，2 天的降解率分别为 18.4%、17.2%、18.8%，在酸性条件下规定三肼类标准物质的稳定储存时间为 2 d。实际实验中，准确调节样品 pH 值至 2.5 比较困难，因此将其范围扩展至 2.4~2.6。

5.6.3 试样的制备

将两支吸收瓶中的样品溶液转移至 10 ml 比色管中，用少量甲醛吸收液（5.4.6）洗涤吸收瓶内壁，润洗液一并转移至比色管，定容。充分混匀后，经微孔滤膜（5.5.7）过滤至样品瓶中待测。

5.6.4 实验室空白试样

用甲醛吸收液（5.4.6）代替样品，按照与试样的制备（5.6.3）相同的步骤进行实验室空白试样的制备。

5.7 分析步骤

5.7.1 色谱参考条件

流动相：乙腈（5.4.1）/磷酸二氢钾缓冲溶液（5.4.9）=15/85，超声 10 min；流速：1.0 ml/min；柱温：40 °C；检测波长：230 nm；进样量：20 μ l；等度洗脱，液相分析时间为 30 min。

肼、甲肼和偏二甲肼分子由于分子结构简单，没有共轭响应，在紫外检测器中信号响应较弱，见图 3。肼类与醛酮类化合物的反应是醛酮类化合物的特征反应之一，醛酮类化合物在液相中检测时通常采用 2,4-二硝基苯肼（简称 DNPH）衍生。编制组尝试用苯甲醛、对溴苯甲醛、水杨醛等先后与三种肼类反应，这三种醛与甲肼的反应生成的目标物稳定性较差，在液相色谱柱中几乎不出峰。

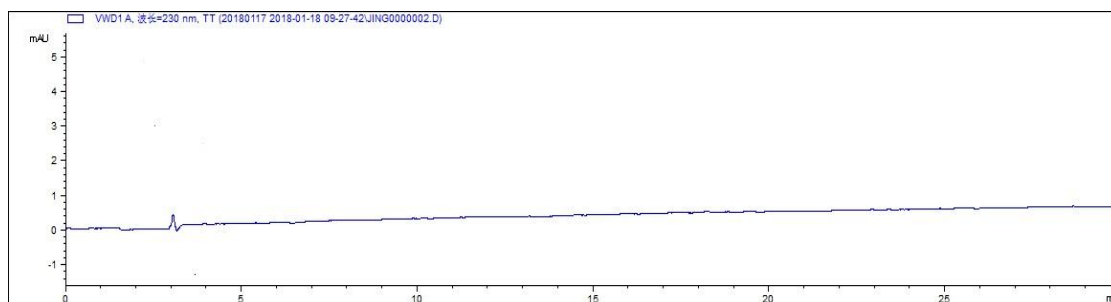
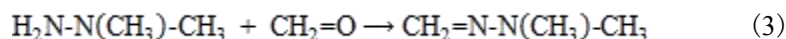
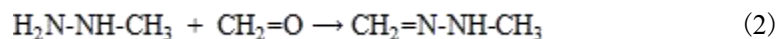
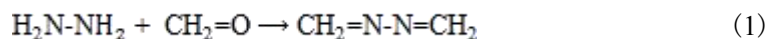


图3 肼、甲肼、偏二甲肼直接进样的色谱图

本实验参照前人研究结果以甲醛作为衍生化试剂与肼、甲肼、偏二甲肼反应，用紫外检测器检测产生的腈类化合物。肼、甲肼、偏二甲肼与甲醛反应的化学方程式如公式（1）（2）（3）。根据前人报道，这三个化学反应充分平衡时间不足 5 min，在标线配置过程中为免出现异常情况，标准中要求等待 20 min 之后再仪器进样。



分别配制 3 种肼的标准溶液，用甲醛衍生后，在 190~360 nm 波长下，用带扫描功能的紫外检测器进行扫描，得到腈、甲腈、偏二甲腈的最佳紫外吸收波长分别为 230 nm、230 nm、240 nm，由于偏二甲腈灵敏度高，而且标准限值的浓度高，因此选取了腈和甲腈的紫外波长 230 nm 作为实验统一波长。

腈在水中容易发生水解，因此在流动相中加入磷酸盐的中性缓冲溶剂抑制其水解。从生成的腈、甲腈、偏二甲腈分子结构来看，这三种腈类分子均属于极性大且分子量小的物质，在反相色谱柱中保留较弱，为增加保留应增加流动相中水相的比例；同时三种腈类物质性质差别不大，在实际监测中，以 10 mmol/L 的磷酸二氢钾溶液用氢氧化钾调节 pH 值为 7.0，然后与乙腈按体积比 70:30 混合，腈和甲腈无法实现基线分离。为了增加腈和甲腈的分离度，采用了填料为 5 μm ODS，柱长 25 cm，内径 4.6 mm 的反相色谱柱；同时，考虑到甲醇带来高柱压的影响，采用了乙腈作为有机相。最终采用了 10 mmol/L 的磷酸二氢钾溶液用氢氧化钾溶液（5.4.8）调节至 pH 值为 7.0，然后与乙腈按体积比 85:15 混合，等度洗脱。

5.7.2 工作曲线的建立

移取一定量的腈类化合物标准溶液（5.4.10），用甲醛吸收液（5.4.6）稀释，制备至少 5 个浓度点的标准系列，其参考浓度分别为 1.0 mg/L、2.5 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L 和 50.0 mg/L。标准溶液配制完成后混匀，避光放置 20 min 等待衍生反应完成。由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，按色谱参考条件（5.7.1）分析。以标准系列溶液中目标物浓度为横坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立工作曲线。

标准系列：曲线系列的选择可以根据实际工作需要，如果出于环境管理需要，就要考虑标准

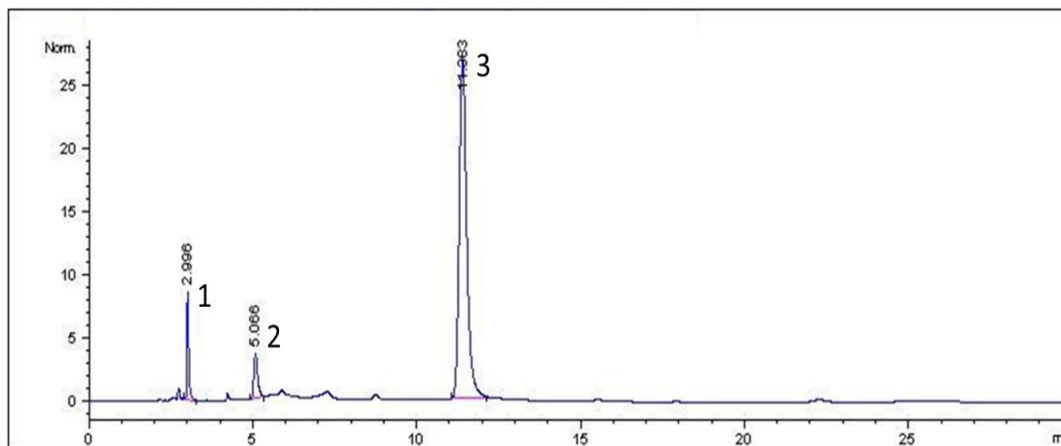
限值，保证曲线系列一定要覆盖相应的标准限值。本标准制定的目的是为了为了满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）要求，应该达到胂、甲胂、偏二甲胂的最低检出限分别不超过 0.6 mg/m^3 、 0.8 mg/m^3 和 5 mg/m^3 。经过计算之后，配置的标准系列为：用10%甲醛水溶液制备至少5个点的标准系列，胂、甲胂、偏二甲胂的浓度分别为 1.0 mg/L 、 2.5 mg/L 、 10.0 mg/L 、 20.0 mg/L 、 50.0 mg/L ，当采集体积为 60 L （ 1 L/min 的流量1小时连续采样）时，对应的气体中的浓度为 0.17 mg/m^3 、 0.42 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 、 3.33 mg/m^3 和 8.33 mg/m^3 。

配制工作曲线的范围不是一个固定范围，实验室可以根据自身仪器的状况及所测污染物可能的浓度范围来设置。

工作曲线按上述仪器参考条件，经液相色谱分离、紫外检测器测定。以各目标物峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，建立工作曲线。

5.7.3 标准色谱图

在本标准规定的色谱参考条件（5.7.1）下，胂、甲胂、偏二甲胂（浓度均为 10.0 mg/L ）衍生物的标准色谱图见图4。



1——胂衍生物（2.997 min）；2——甲胂衍生物（5.066 min）；3——偏二甲胂衍生物（11.363 min）

图4 胂、甲胂、偏二甲胂衍生物的标准色谱图

5.7.4 试样测定

按照与工作曲线的建立（5.7.2）相同的步骤进行试样（5.6.3）的测定。

5.7.5 空白试验

按照与试样测定（5.7.4）相同的步骤进行空白试样（5.6.4）的测定。

在分析样品的同时应做空白试验，用等浓度10%甲醛吸收液代替实际样品，按相同步骤分析，检查分析过程中是否有污染。本方法的前处理过程中使用的玻璃器皿材质和有机溶剂均不含有目标物。仪器进样系统、色谱柱系统及连接管路也不含有目标物，因此正常情况下，本方法的实验

室内空白是小于检出限的。如果空白样品有检出，则需要检查是否玻璃器皿被高浓度样品污染，一旦存在交叉污染，必须对所有可能引起污染的器皿进行有效清洗；或者检查色谱柱是否被高浓度样品污染，如果存在污染则需要对色谱柱进行清洗。

5.8 结果计算与表示

5.8.1 定性分析

根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性。

5.8.2 结果计算

样品中目标化合物的浓度按照公式（4）计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V}{V_{nd}} \quad (4)$$

式中： ρ ——样品中目标化合物的浓度， mg/m^3 ；

ρ_i ——由工作曲线得到的试样中目标化合物的浓度， mg/L ；

V ——试样的定容体积， ml ；

V_{nd} ——标准状况下干烟气的采样体积， L 。

5.8.3 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。

5.9 检出限和测定下限

按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2010）的相关规定，连续分析 7 个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品，计算其标准偏差 S 。用公式： $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ （连续分析 7 个样品，在 99% 的置信区间， $t_{(6,0.99)} = 3.143$ ）进行计算。其中： $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为 99%、自由度为 $n-1$ 时的 t 值； n 为重复分析的样品数。测定下限为 4 倍检出限。

按照样品分析的全部步骤，在 10 ml 10% 甲醛吸收液中加入 60 μl 含有 100 mg/L 三胂类标准混合溶液，用 0.22 μm 滤膜过滤后进样检测。平行测定 7 份加标样品中目标物的浓度，计算其标准偏差 S ，此时检出限 $\text{MDL} = 3.143 \times S$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

按照开题论证报告会议的专家建议，为了满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的要求，在没有浓缩的情况下提升至需要采集 60 L 气体样品。

从表 13 的结果可以得知，当采样体积为 60 L（标准状态下干烟气），定容体积为 10.0 ml 时，胂、甲胂、偏二甲胂的仪器检出限分别为 0.30 mg/L 、0.30 mg/L 、0.12 mg/L ，方法检出限分别为 0.05 mg/m^3 、0.05 mg/m^3 和 0.02 mg/m^3 ，测定下限分别为 0.20 mg/m^3 、0.20 mg/m^3 和 0.08 mg/m^3 。

表 13 方法检出限及测定下限

平行		胂	甲胂	偏二甲胂
测定结果 (mg/L)	1	0.585	0.577	0.631
	2	0.599	0.564	0.642
	3	0.568	0.549	0.577
	4	0.332	0.567	0.567
	5	0.597	0.391	0.561
	6	0.488	0.552	0.575
	7	0.565	0.384	0.536
平均值 X_i (mg/L)		0.533	0.512	0.584
标准偏差 S_i (mg/L)		0.096	0.086	0.038
t 值		3.143	3.143	3.143
仪器检出限 (mg/L)		0.30	0.30	0.12
仪器测定下限 (mg/L)		1.20	1.20	0.48
方法检出限 (mg/m ³)		当采样体积为 60 L (标准状态下干烟气) 时, 吸收溶剂的体积为 10.0 ml 时, 方法检出限为: $0.30 \text{ mg/L} \times 10 \text{ ml} / 60 \text{ L} = 0.05 \text{ mg/m}^3$	当采样体积为 60 L (标准状态下干烟气) 时, 吸收溶剂的体积为 10.0 ml 时, 方法检出限为: $0.30 \text{ mg/L} \times 10 \text{ ml} / 60 \text{ L} = 0.05 \text{ mg/m}^3$	当采样体积为 60 L (标准状态下干烟气) 时, 吸收溶剂的体积为 10.0 ml 时, 方法检出限为: $0.12 \text{ mg/L} \times 10 \text{ ml} / 60 \text{ L} = 0.02 \text{ mg/m}^3$
方法测定下限 (mg/m ³)		0.20 mg/m ³	0.20 mg/m ³	0.08 mg/m ³

5.10 精密度

在两支串联的 10 ml 冲击式吸收瓶中各加入 4.0 ml 的 10% 甲醛吸收液, 在第一支冲击式吸收瓶中加入 1.0 μl 、10 μl 、50 μl 的 10000 mg/L 三胂标准混合溶液。将两管溶液全部转移到 10 ml 比色管中, 用吸收液洗涤冲击式吸收瓶, 合并转移到比色管中, 加入 10% 甲醛吸收液定容, 用 0.22 μm 滤膜过滤后进样检测。平行测定 6 份加标样品中目标物的浓度, 计算其平均值、标准偏差和相对标准偏差。

结论: 由表 14~16 可以看出, 胂三个浓度相对标准偏差在 7.3%~12% 之间, 甲胂三个浓度相对标准偏差在 8.0%~13% 之间, 偏二甲胂三个浓度相对标准偏差在 6.3%~9.4% 之间。符合精密度质控要求。

表 14 胂精密度实验数据

平行号		胂精密度实验		
		1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.75	8.15	47.9
	2	0.84	9.05	49.8
	3	0.99	9.95	42.5
	4	0.92	9.66	40.6
	5	0.74	9.75	43.3
	6	0.81	9.83	44.6
平均值 (mg/L)		0.84	9.40	44.8

标准偏差 (mg/L)	0.10	0.69	3.5
相对标准偏差 (%)	12	7.3	7.7

表 15 甲胂精密度实验数据

平行号		甲胂精密度实验		
		1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.89	8.04	46.3
	2	0.69	8.19	48.4
	3	0.76	8.91	42.1
	4	0.97	9.16	40.5
	5	0.81	9.67	49.5
	6	0.95	7.88	47.8
平均值 (mg/L)		0.85	8.64	45.8
标准偏差 (mg/L)		0.11	0.71	3.6
相对标准偏差 (%)		13	8.3	8.0

表 16 偏二甲胂精密度实验数据

平行号		偏二甲胂精密度实验		
		1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.78	8.72	47.9
	2	0.89	7.57	43.1
	3	0.94	9.77	47.9
	4	0.87	9.25	44.5
	5	0.76	9.48	42.9
	6	0.96	8.21	41.0
平均值 (mg/L)		0.87	8.83	44.6
标准偏差 (mg/L)		0.08	0.83	2.8
相对标准偏差 (%)		9.4	9.4	6.3

5.11 正确度

在两支串联的 10 ml 冲击式吸收瓶中各加入 4.0 ml 的 10% 甲醛吸收液，在第一支冲击式吸收瓶中加入 1.0 μ l、10 μ l、50 μ l 的 10000 mg/L 三胂标准混合溶液。将两管溶液全部转移到 10 ml 比色管中，用吸收液洗涤冲击式吸收瓶，合并转移到比色管中，用 10% 甲醛吸收液定容，用 0.22 μ m 滤膜过滤后进样检测。平行测定 6 份加标样品中目标物的浓度，计算其加标回收率。

结论：由表 17~19 可以看出，胂三个浓度平均加标回收率范围为 84.2%~94.0%，甲胂三个

浓度平均加标回收率范围为 84.5%~91.6%，偏二甲肼三个浓度平均加标回收率范围为 86.7%~89.2%，符合正确度质控要求。

表 17 肼加标测试结果

平行号		肼空白加标					
		1.0 mg/L		10.0 mg/L		50.0 mg/L	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (µg/L)	1	<0.30	0.75	<0.30	8.15	<0.30	47.9
	2	<0.30	0.84	<0.30	9.05	<0.30	49.8
	3	<0.30	0.99	<0.30	9.95	<0.30	42.5
	4	<0.30	0.92	<0.30	9.66	<0.30	40.6
	5	<0.30	0.74	<0.30	9.75	<0.30	43.3
	6	<0.30	0.81	<0.30	9.83	<0.30	44.6
平均值 (µg/L)		<0.30	0.84	<0.30	9.40	<0.30	44.8
平均加标回收率 (%)		84.2		94.0		89.6	

表 18 甲肼加标测试结果

平行号		甲肼空白加标					
		1.0 mg/L		10.0 mg/L		50.0 mg/L	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (µg/L)	1	<0.30	0.89	<0.30	8.04	<0.30	46.3
	2	<0.30	0.69	<0.30	8.19	<0.30	48.4
	3	<0.30	0.76	<0.30	8.91	<0.30	42.1
	4	<0.30	0.97	<0.30	9.16	<0.30	40.5
	5	<0.30	0.81	<0.30	9.67	<0.30	49.5
	6	<0.30	0.95	<0.30	7.88	<0.30	47.8
平均值 (µg/L)		<0.30	0.85	<0.30	8.64	<0.30	45.8
平均加标回收率 (%)		84.5		86.4		91.6	

表 19 偏二甲肼加标测试结果

平行号		偏二甲肼空白加标					
		1.0 mg/L		10.0 mg/L		50.0 mg/L	
		样品	加标	样品	加标	样品	加标
测定结果 (µg/L)	1	<0.12	0.78	<0.12	8.72	<0.12	47.9
	2	<0.12	0.89	<0.12	7.57	<0.12	43.1
	3	<0.12	0.94	<0.12	9.77	<0.12	47.9

	4	<0.12	0.87	<0.12	9.25	<0.12	44.5
	5	<0.12	0.76	<0.12	9.48	<0.12	42.9
	6	<0.12	0.96	<0.12	8.21	<0.12	41.0
平均值 (µg/L)		<0.12	0.87	<0.12	8.83	<0.12	44.6
平均加标回收率 (%)		86.7		88.3		89.2	

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 空白

每批样品（不超过 20 个样品）应至少做 1 个实验室空白样品，其目标化合物的测定值应低于方法检出限。

5.12.2 校准

每批样品应建立工作曲线，工作曲线相关系数应 ≥ 0.995 ，否则应查找原因，重新建立工作曲线。

每批次（不超过 20 个样品）样品应测定一次工作曲线中间点浓度的标准溶液，测定结果与曲线该点浓度的相对误差应在 $\pm 20\%$ 以内，否则应查找原因，或重新建立工作曲线。

5.12.3 基体加标

每批样品（不超过 20 个样品）应至少做 1 个空白样品加标和实际样品加标。空白样品加标回收率应控制在 60%~110%之间，实际样品加标回收率应控制在 50%~120%之间。

5.13 废物处置

实验中产生的废液及分析后的高浓度样品应集中收集，并做好相应标识，依法委托有资质的单位进行处理。

5.14 注意事项

由于目标物具有极强还原性，在样品采集及保存过程中应尽量避免与氧化性物质接触，样品采集后尽快完成分析。

6 方法验证

6.1 方法验证方案

6.1.1 方法验证实验室和人员情况

由于本标准的特殊性，根据开题研讨会和开题论证会的要求，本标准只需要在编制单位间进行实验室间比对验证。三胂类物质具有极强的毒性、致癌性和腐蚀性，而且极易爆炸，实验室分析人员应具备一定操作水平和实验经验，实验设备符合方法要求。实验人员首先在浙江省宁波生态环境监测中心培训具备一定操作基础之后再进行交叉实验。验证结果应该对实验分析人员的单位、姓名、性别、年龄、职称、所学专业、从事工作年限等因素予以登记，以便掌握实验结果与操作人员的关系。

参加验证的实验室及验证人员情况见表 20：

表 20 参与方法验证的实验室和人员基本情况

姓名	性别	年龄	职称	所学专业	工作年限	验证单位
冯加永	男	35	工程师	分析化学	10	浙江省宁波生态环境监测中心
胡凌霄	女	29	工程师	环境工程	3	
余卫娟	女	37	高级工程师	水生生物学	10	浙江省嘉兴生态环境监测中心
胡文凌	女	39	高级工程师	分析化学	14	

6.1.2 方法验证方案

根据影响方法的精密度和正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。方法验证主要包括了检出限及测定下限的验证、精密度验证和正确度验证三方面的内容。

方法验证前，由标准编制组编写方法验证的作业指导书，使参加验证的操作人员熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程（必要时提供培训）。由标准制订承担单位统一准备及发放高中低浓度的标准样品和实际样品。参加验证的操作人员及标准编制组应按照要求如实填写《方法验证报告》中的“原始测试数据表”。标准编制组根据方法验证数据及统计、分析、评估结果，最终形成《方法验证报告》。

(1) 方法检出限和测定下限验证：按照样品分析的全部步骤，在 10 ml 10% 甲醛吸收液中加入 60 μ l 含有 100 mg/L 三胂类标准混合溶液，用 0.22 μ m 滤膜过滤后进样检测。平行测定 7 份加标样品中目标物的浓度，计算其标准偏差 S，按 HJ 168-2010 中检出限的计算公式此时检出限 MDL = $S \times 3.143$ 。本方法以 4 倍检出限为目标物的测定下限。

(2) 精密度验证：在两支串联的 10 ml 冲击式吸收瓶中各加入 4.0 ml 的 10% 甲醛吸收液，在第一支冲击式吸收瓶中加入 1.0 μ l、10 μ l、50 μ l 的 10000 mg/L 三胂标准混合溶液。按照样品分析的全部步骤平行测定 6 份加标样品中目标物的浓度，计算其平均值、标准偏差和相对标准偏差。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析。

(3) 正确度验证：在两支串联的10 ml冲击式吸收瓶中各加入4.0 ml的10%甲醛吸收液，在第一支冲击式吸收瓶中加入1.0 μl、10 μl、50 μl的10000 mg/L三胂标准混合溶液。按照样品分析的全部步骤平行测定6份加标样品中目标物的浓度，计算其加标回收率。编制组对各验证实验室的数据进行汇总统计分析，计算加标回收率的均值及变动范围。

6.2 方法验证过程及结论

6.2.1 方法验证过程

由于本标准的特殊性，只在两个实验室间进行方法验证。首先组织验证实验室间关于本标准的技术交流，对实验室人员进行培训；确定两家单位的方法检出限之后，规定精密度和正确度验证的各个浓度，开展协作验证；汇总实验数据，给出验证结论。

6.2.2 方法验证结论

胂、甲胂、偏二甲胂的仪器检出限分别为0.30 mg/L、0.30 mg/L、0.12 mg/L，仪器测定下限分别为1.2 mg/L、1.2 mg/L、0.48 mg/L，当采样体积为60 L（标准状态下干烟气）时，胂、甲胂、偏二甲胂方法检出限分别为0.05 mg/m³、0.05 mg/m³、0.02 mg/m³，方法测定下限分别为0.20 mg/m³、0.20 mg/m³、0.08 mg/m³。

通过对两家实验室目标化合物检测精密度进行汇总，验证结果表明：对于1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L（相当于废气样品浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.34 mg/m³）的空白加标样品，胂的实验室内相对标准偏差分别为10%~12%、5.5%~7.3%、6.5%~7.7%；甲胂的实验室内偏差分别为6.6%~13%、4.9%~8.3%、6.6%~8.0%；偏二甲胂的实验室内相对标准偏差分别为8.1%~9.4%、9.1%~9.4%、5.0%~6.3%。

两家实验室分别对胂、甲胂、偏二甲胂的加标量为1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L空白甲醛吸收液进行了分析测定，验证结果表明：对于1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L（相当于废气样品浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.34 mg/m³）的空白加标样品，胂的加标回收率分别为80.2%~84.2%、84.4%~94.0%、89.4%~89.6%；甲胂的加标回收率分别为79.2%~84.5%、84.1%~86.4%、91.0%~91.6%；偏二甲胂的加标回收率分别为78.3%~86.7%、83.6%~88.3%、89.2%~90.8%。

编制组在进行数据统计时，所有验证数据全部采用，未进行取舍。方法检出限和测定下限取编制组及验证实验室结果的最大值。《方法验证报告》见附一。本方法各项特性指标均达到预期要求。

7 与开题报告的差异说明

开题报告中，本标准的题目为《固定污染源排气 胂、甲胂、偏二甲胂的测定 液相色谱法》，在2018年1月30日召开的开题论证会上，与会专家参考近年发布的标准，建议将题目修改为《固定污染源废气 胂、甲胂、偏二甲胂的测定 高效液相色谱法》。

在2018年10月16日召开的研讨会上，经过与专家的讨论后，减少了采样管体积和定容体积，重新做了动态保留效率实验及方法效果实验。

8 标准实施建议

本标准将作为试行标准使用。

9 参考文献

- [1]GBZ 2.1-2007. 工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素[S]. 北京，人民卫生出版社，2008.
- [2] GB 31571-2015. 石油化学工业污染物排放标准[S]. 北京，中国环境科学出版社，2015.
- [3]National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), HYDRAZINE: METHOD 3503, Issue 2[S]. dated 15 August 1994.
- [4]National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), MONOMETHYLHYDRAZINE: METHOD 3510, Issue 1[S] dated 15 August 1994.
- [5]National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE: METHOD 3515, Issue 2[S]. dated 15 August 1994.
- [6]Chuan Z, Junfeng S, Juncai Z. Flow-injection biamperometric direct determination of hydrazine at two oxide-modified platinum electrodes[J]. Analytical Letters, 2001, 34(12):2111-2124.
- [7]Tabatabaee M, Ensafi A A, Babaei M. Spectrophotometric determination of trace amounts of hydrazine by the inhibition of the alizarin navy blue reaction[J]. Asian Journal of Chemistry, 2007, 19(2):1385-1390.
- [8]Zargar B, Hatamie A. A simple and fast colorimetric method for detection of hydrazine in water samples based on formation of gold nanoparticles as a colorimetric probe[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 182:706-710.
- [9]Ohura H, Imato T, Yamasaki S. Potentiometric : flow-injection determination of trace hydrazine and its application to boiler water[J]. Bunseki Kagaku, 1996, 45(7):689-695.
- [10] GBZ/T 160.71-2004. 工作场所空气有毒污染物测定 胍类化合物[S]. 北京，人民卫生出版社，2004.
- [11]张彦凤. 甲醛与三种胍反应的光谱特征及其在液相色谱分析中的应用[D]. 西北大学, 2008.

附一

方法验证报告

方法名称：固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法

项目承担单位：浙江省宁波生态环境监测中心

协作单位：浙江省嘉兴生态环境监测中心

项目负责人及职称：冯加永 工程师

通讯地址：浙江省宁波市海曙区宝善路 105 号 电话：0574-56889372

报告编制人及职称：冯加永 工程师

报告日期：2021 年 3 月 8 日

1 原始测试数据

由于本标准的特殊性，作为试行标准制订，仅在编制单位间进行实验室间比对：分别为1-浙江省宁波生态环境监测中心、2-浙江省嘉兴生态环境监测中心。对比对结果进行汇总及统计分析，结果如下：

1.1 实验室基本情况

附表 1 参与方法比对的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职称	所学专业	参与分析 工作年限	验证单位
冯加永	男	35	工程师	分析化学	10	浙江省宁波生态环境监测中心
胡凌霄	女	29	工程师	环境工程	3	
余卫娟	女	37	高级工程师	水生生物学	10	浙江省嘉兴生态环境监测中心
胡文凌	女	39	高级工程师	分析化学	14	

附表 2 参与比对单位仪器情况登记表

仪器名称	生产厂商和规格型号	仪器编号	性能状况	验证单位
高效液相色谱仪	Aglient LC1100	DE11115681	良好	浙江省宁波生态环境监测中心
高效液相色谱仪	Aglient LC 1200	DE62969362	良好	浙江省嘉兴生态环境监测中心

附表 3 参与验证单位试剂及溶剂情况登记表

名称	生产厂家、规格	纯化处理方法	纯度	验证单位
乙腈	Fisher, 4 L	无	HPLC, 99.9%	浙江省宁波生态环境监测中心
甲酸	Dikma, 50 mL	无	HPLC, 99.0%	
甲醛	国药, 500 mL	无	分析纯, 37.0~40.0%, 含 8%~14%甲醇防止聚合	
磷酸二氢钾	阿拉丁, 250 g	无	优级纯, 99.5%	
氢氧化钾	国药, 500 g	无	分析纯, 85%	
乙腈	Baker, 4 L	无	HPLC, 99.9%	浙江省嘉兴生态环境监测中心
甲酸	安谱, 500 mL	无	HPLC, 99.0%	
甲醛	国药, 500 mL	无	分析纯, 37.0~40.0%, 含 8%~14%甲醇防止聚合	
磷酸二氢钾	国药, 250 g	无	优级纯, 95.0%	
氢氧化钾	国药, 500 g	无	分析纯, 85%	

1.2 方法检出限、测定下限数据

附表 4-1 方法检出限及测定下限 (卅)

实验室编号	1 宁波	2 嘉兴	
测定结果 (mg/L)	1	0.585	0.534
	2	0.599	0.551
	3	0.568	0.539
	4	0.332	0.588
	5	0.597	0.431

	6	0.488	0.497
	7	0.565	0.551
平均值 X_i (mg/L)		0.533	0.527
标准偏差 S_i (mg/L)		0.096	0.050
t 值		3.143	3.143
仪器检出限 (mg/L)		0.30	0.16
仪器测定下限 (mg/L)		1.20	0.64
采样体积 (L)		60	60
方法检出限 (mg/m ³)		0.05	0.026
方法测定下限 (mg/m ³)		0.20	0.10

附表 4-2 方法检出限及测定下限 (甲胂)

实验室编号		1 宁波	2 嘉兴
测定结果 (mg/L)	1	0.577	0.518
	2	0.564	0.551
	3	0.549	0.579
	4	0.567	0.511
	5	0.391	0.603
	6	0.552	0.477
	7	0.384	0.499
平均值 X_i (mg/L)		0.512	0.534
标准偏差 S_i (mg/L)		0.086	0.045
t 值		3.143	3.143
仪器检出限 (mg/L)		0.30	0.14
仪器测定下限 (mg/L)		1.20	1.20
采样体积 (L)		60	60
方法检出限 (mg/m ³)		0.05	0.026
方法测定下限 (mg/m ³)		0.20	0.10

附表 4-3 方法检出限及测定下限 (偏二甲胂)

实验室编号		1 宁波	2 嘉兴
测定结果 (mg/L)	1	0.631	0.552
	2	0.642	0.585
	3	0.577	0.534
	4	0.567	0.533
	5	0.561	0.560
	6	0.575	0.519
	7	0.536	0.584
平均值 X_i (mg/L)		0.584	0.552
标准偏差 S_i (mg/L)		0.038	0.026
t 值		3.143	3.143
仪器检出限 (mg/L)		0.12	0.08
仪器测定下限 (mg/L)		0.48	0.32
采样体积 (L)		60	60
方法检出限 (mg/m ³)		0.02	0.014
方法测定下限 (mg/m ³)		0.08	0.06

1.3 方法精密度测试数据

比对实验室采用三种(低、中、高)不同浓度空白加标样品,对本方法的精密度进行了测试。数据结果分别汇总于附表5-1(胂)、5-2(甲胂)、5-3(偏二甲胂)。

附表 5-1 肼 (mg/L) 空白加标样品精密度测试结果表

实验室编号		1 宁波			2 嘉兴		
加标浓度		1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L	1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.75	8.15	47.9	0.84	8.72	43.3
	2	0.84	9.05	49.8	0.77	8.33	39.9
	3	0.99	9.95	42.5	0.88	7.92	46.5
	4	0.92	9.66	40.6	0.74	9.15	47.3
	5	0.74	9.75	43.3	0.69	7.99	44.1
	6	0.81	9.83	44.6	0.89	8.55	47.2
平均值 (mg/L)		0.84	9.40	44.8	0.80	8.44	44.7
标准偏差 (mg/L)		0.1	0.69	3.5	0.08	0.46	2.9
相对标准偏差 (%)		12	7.3	7.7	10	5.5	6.5

附表 5-2 甲肼 (mg/L) 空白加标样品精密度测试结果表

实验室编号		1 宁波			2 嘉兴		
加标浓度		1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L	1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.89	8.04	46.3	0.83	7.89	45.7
	2	0.69	8.19	48.4	0.72	8.18	47.3
	3	0.76	8.91	42.1	0.85	8.37	46.5
	4	0.97	9.16	40.5	0.83	9.04	48.2
	5	0.81	9.67	49.5	0.75	8.74	39.7
	6	0.95	7.88	47.8	0.77	8.25	45.5
平均值 (mg/L)		0.85	8.64	45.8	0.79	8.41	45.5
标准偏差 (mg/L)		0.11	0.71	3.6	0.05	0.41	3.0
相对标准偏差 (%)		13	8.3	8.0	6.6	4.9	6.6

附表 5-3 偏二甲肼 (mg/L) 空白加标样品精密度测试结果表

实验室编号		1 宁波			2 嘉兴		
加标浓度		1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L	1.0 mg/L	10.0 mg/L	50.0 mg/L
测定结果 (mg/L)	1	0.78	8.72	47.9	0.78	8.34	43.2
	2	0.89	7.57	43.1	0.83	8.55	47.1
	3	0.94	9.77	47.9	0.67	7.92	46.4
	4	0.87	9.25	44.5	0.76	7.15	42.6
	5	0.76	9.48	42.9	0.82	8.79	48.3
	6	0.96	8.21	41.0	0.84	9.38	44.8

平均值 (mg/L)	0.87	8.83	44.6	0.78	8.36	45.4
标准偏差 (mg/L)	0.08	0.83	2.8	0.06	0.76	2.3
相对标准偏差 (%)	9.4	9.4	6.3	8.1	9.1	5.0

1.4 方法正确度测试数据

比对实验室采用三种（低、中、高）不同浓度空白加标样品，对本方法的正确度进行了测试。数据结果分别汇总于附表6-1（胂）、6-2（甲胂）、6-3（偏二甲胂）。

附表 6-1 胂 (mg/L) 空白加标样品正确度测试结果汇总表

实验室编号		1 宁波			2 嘉兴		
		低	中	高	低	中	高
测 定 结 果 (mg/L)	1	0.75	8.15	47.9	0.84	8.72	43.3
	2	0.84	9.05	49.8	0.77	8.33	39.9
	3	0.99	9.95	42.5	0.88	7.92	46.5
	4	0.92	9.66	40.6	0.74	9.15	47.3
	5	0.74	9.75	43.3	0.69	7.99	44.1
	6	0.81	9.83	44.6	0.89	8.55	47.2
平均值 (mg/L)		0.84	9.40	44.8	0.80	8.44	44.7
平均加标回收率 (%)		84.2	94.0	89.6	80.2	84.4	89.4

附表 6-2 甲胂 (mg/L) 空白加标样品正确度测试结果汇总表

实验室编号		1 宁波			2 嘉兴		
		低	中	高	低	中	高
测 定 结 果 (mg/L)	1	0.89	8.04	46.3	0.83	7.89	45.7
	2	0.69	8.19	48.4	0.72	8.18	47.3
	3	0.76	8.91	42.1	0.85	8.37	46.5
	4	0.97	9.16	40.5	0.83	9.04	48.2
	5	0.81	9.67	49.5	0.75	8.74	39.7
	6	0.95	7.88	47.8	0.77	8.25	45.5
平均值 (mg/L)		0.85	8.64	45.8	0.79	8.41	45.5
平均加标回收率 (%)		84.5	86.4	91.6	79.2	84.1	91.0

附表 6-3 偏二甲胂 (mg/L) 空白加标样品正确度测试结果汇总表

实验室编号		1 宁波			2 嘉兴		
		低	中	高	低	中	高
测定结果 (mg/L)	1	0.78	8.72	47.9	0.78	8.34	43.2
	2	0.89	7.57	43.1	0.83	8.55	47.1
	3	0.94	9.77	47.9	0.67	7.92	46.4
	4	0.87	9.25	44.5	0.76	7.15	42.6
	5	0.76	9.48	42.9	0.82	8.79	48.3
	6	0.96	8.21	41.0	0.84	9.38	44.8
平均值 (mg/L)		0.87	8.83	44.6	0.78	8.36	45.4
平均加标回收率 (%)		86.7	88.3	89.2	78.3	83.6	90.8

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限及测定下限汇总

附表 7 方法检出限及测定下限结果汇总表

序号	化合物	实验室编号				汇总结果	
		1 宁波		2 嘉兴			
		检出限	测定下限	检出限	测定下限	检出限	测定下限
1	胂	0.05	0.20	0.026	0.10	0.05	0.20
2	甲胂	0.05	0.20	0.026	0.10	0.05	0.20
3	偏二甲胂	0.02	0.08	0.014	0.06	0.02	0.08

结论：通过对两家实验室对《固定污染源废气 胂、甲胂、偏二甲胂的测定 液相色谱法》中目标化合物检出限数据进行汇总，根据HJ168-2010，检出限为各验证实验室所得数据的最高值，附表7显示：胂、甲胂、偏二甲胂的仪器检出限分别为0.30 mg/L、0.30 mg/L、0.12 mg/L，仪器测定下限分别为1.2 mg/L、1.2 mg/L、0.48 mg/L，当采样体积为60 L（标准状态下干烟气）时，胂、甲胂、偏二甲胂的方法检出限分别为0.05 mg/m³、0.05 mg/m³、0.02 mg/m³，方法测定下限分别为0.20 mg/m³、0.20 mg/m³、0.08 mg/m³。

2.2 方法精密度数据汇总

附表 8 方法精密度结果汇总表

序号	化合物	加标浓度 (mg/L)	总均值	实验室内相对标准 偏差 (%)
1	胂	1.0	0.82	10~12

		10.0	8.92	5.5~7.3
		50.0	44.8	6.5~7.7
2	甲胂	1.0	0.82	6.6~13
		10.0	8.53	4.9~8.3
		50.0	45.7	6.6~8.0
3	偏二甲胂	1.0	0.83	8.1~9.4
		10.0	8.60	9.1~9.4
		50.0	45.0	5.0~6.3

通过对两家实验室目标化合物检测精密度进行汇总，附表8表明：对于1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L（相当于废气样品浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.34 mg/m³）的空白加标样品，胂的实验室内相对标准偏差分别为10%~12%、5.5%~7.3%、6.5%~7.7%；甲胂的实验室内偏差分别为6.6%~13%、4.9%~8.3%、6.6%~8.0%；偏二甲胂的实验室内相对标准偏差分别为8.1%~9.4%、9.1%~9.4%、5.0%~6.3%。

2.3 方法正确度数据汇总

附表9 方法正确度结果汇总表

序号	化合物	加标浓度	宁波		嘉兴		平均加标回收率(%)	加标回收率相对偏差(%)
			平均值	加标回收率(%)	平均值	加标回收率(%)		
1	胂	1.0	0.84	84.2	0.80	80.2	82.2	4.9
		10.0	9.40	94.0	8.44	84.4	89.2	11
		50.0	44.8	89.6	44.7	89.4	89.5	0.2
2	甲胂	1.0	0.85	84.5	0.79	79.2	81.9	6.5
		10.0	8.64	86.4	8.41	84.1	85.3	2.7
		50.0	45.8	91.6	45.5	91.0	91.3	0.7
3	偏二甲胂	1.0	0.87	86.7	0.78	78.3	82.5	11
		10.0	8.83	88.3	8.36	83.6	86.0	5.5
		50.0	44.6	89.2	45.4	90.8	90.0	1.8

两家实验室分别对胂、甲胂、偏二甲胂的加标量为1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L空白甲醛吸收液进行了分析测定，验证结果表明：对于1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L（相当于废气样品浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.34 mg/m³）的空白加标样品，胂的加标回收率分别为80.2%~84.2%、84.4%~94.0%、89.4%~89.6%；甲胂的加标回收率分别为79.2%~84.5%、84.1%~86.4%、91.0%~91.6%；偏二甲胂的加标回收率分别为78.3%~86.7%、83.6%~88.3%、89.2%~90.8%。

3 方法验证结论

3.1 方法检出限和测定下限

胂、甲胂、偏二甲胂的仪器检出限分别为0.30 mg/L、0.30 mg/L、0.12 mg/L，仪器测定下限分别为1.2 mg/L、1.2 mg/L、0.48 mg/L，当采样体积为60 L（标准状态下干烟气）时，胂、甲胂、偏二甲胂方法检出限分别为0.05 mg/m³、0.05 mg/m³、0.02 mg/m³，方法测定下限分别为0.20 mg/m³、0.20 mg/m³、0.08 mg/m³。

3.2 方法精密度

通过对2家实验室目标化合物检测精密度进行汇总，验证结果表明：对于1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L（相当于废气样品浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.34 mg/m³）的空白加标样品，胂的实验室内相对标准偏差分别为10%~12%、5.5%~7.3%、6.5%~7.7%；甲胂的实验室内偏差分别为6.6%~13%、4.9%~8.3%、6.6%~8.0%；偏二甲胂的实验室内相对标准偏差分别为8.1%~9.4%、9.1%~9.4%、5.0%~6.3%。

3.3 方法正确度

通过对2家实验室目标化合物检测正确度进行汇总，验证结果表明：对于1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L（相当于废气样品浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.34 mg/m³）的空白加标样品，胂的加标回收率分别为80.2%~84.2%、84.4%~94.0%、89.4%~89.6%；甲胂的加标回收率分别为79.2%~84.5%、84.1%~86.4%、91.0%~91.6%；偏二甲胂的加标回收率分别为78.3%~86.7%、83.6%~88.3%、89.2%~90.8%。

该方法具有较好的重复性和再现性，方法各项特性指标达到预期要求。