

中华人民共和国国家生态环境标准

HJ □□□-202□

固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法

**Stationary source emission - Determination of hydrazine,
methylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine –High performance liquid
chromatography method**

（报批稿）（二次征求意见）

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□实施

生态环境部 发布

目 次

前 言	ii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品	2
7 分析步骤	3
8 结果计算与表示	4
9 准确度	5
10 质量保证和质量控制	5
附录 A（资料性附录）方法准确度汇总表	6

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》，防治生态环境污染，改善生态环境质量，规范固定污染源废气中胂、甲胂、偏二甲胂的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固定污染源废气中胂、甲胂、偏二甲胂的高效液相色谱法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准主要起草单位：浙江省宁波生态环境监测中心、浙江省嘉兴生态环境监测中心。

本标准验证单位：浙江省生态环境监测中心、青海省生态环境监测中心、浙江省杭州生态环境监测中心、浙江省温州生态环境监测中心、浙江省台州生态环境监测中心和宁波市北仑区环境保护监测站。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定

高效液相色谱法

警告：本实验中使用的乙腈、甲醛等有机溶剂和标准物质具有一定的毒性和挥发性。现场采样时，操作人员应做好个人防护措施，戴好防毒面具；样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道、接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定固定污染源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。

当采集有组织排放废气 60 L，试样定容体积 10.0 ml，进样量 20 μ l 时，肼、甲肼、偏二甲肼方法检出限分别为 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 。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

HJ/T 47 烟气采样器技术条件

HJ/T 397 固定源废气监测技术规范

3 方法原理

在 pH 值为 2.3~2.8 的条件下，固定污染源有组织排放废气中的肼、甲肼、偏二甲肼与吸收液中的甲醛发生生化反应，生成腓类化合物，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。

4 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为新制备的不含目标化合物的纯水。

4.1 乙腈（ CH_3CN ）：色谱纯。

4.2 甲酸（ HCOOH ）：色谱纯。

- 4.3 甲醛 (HCHO) : $w \geq 37\%$ 。
- 4.4 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄) : 优级纯。
- 4.5 氢氧化钾 (KOH) : 优级纯。
- 4.6 甲醛吸收液。

甲醛 (4.3) 和水按 1:9 体积比混合, 用甲酸 (4.2) 调节 pH 值至 2.3~2.8 后转移至棕色试剂瓶中, 临用现配。

- 4.7 氢氧化钾溶液: $c(\text{KOH})=1.0 \text{ mol/L}$ 。

称取 14.0 g 氢氧化钾 (4.5), 用水溶解并定容至 250 ml, 混匀。

- 4.8 磷酸二氢钾缓冲溶液。

称取 0.68 g 磷酸二氢钾 (4.4), 用水溶解并定容至 500 ml, 混匀, 用氢氧化钾溶液 (4.7) 调节 pH 值至 7.0, 临用现配。

- 4.9 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。

5 仪器和设备

- 5.1 烟气采样器: 采样流量 0.2 L/min~1.5 L/min, 采样管具备加热和保温功能, 加热温度 $\geq 120 \text{ }^\circ\text{C}$, 其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 规定。
- 5.2 棕色冲击式吸收瓶: 10 ml。
- 5.3 高效液相色谱仪: 配备紫外或二极管阵列检测器。
- 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。
- 5.5 pH 计: 精度为 0.01 个 pH 单位, 具有温度补偿功能。
- 5.6 微孔滤膜: 0.22 μm , 聚四氟乙烯或其他等效材质。
- 5.7 超声波清洗仪。
- 5.8 比色管: 10 ml。
- 5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

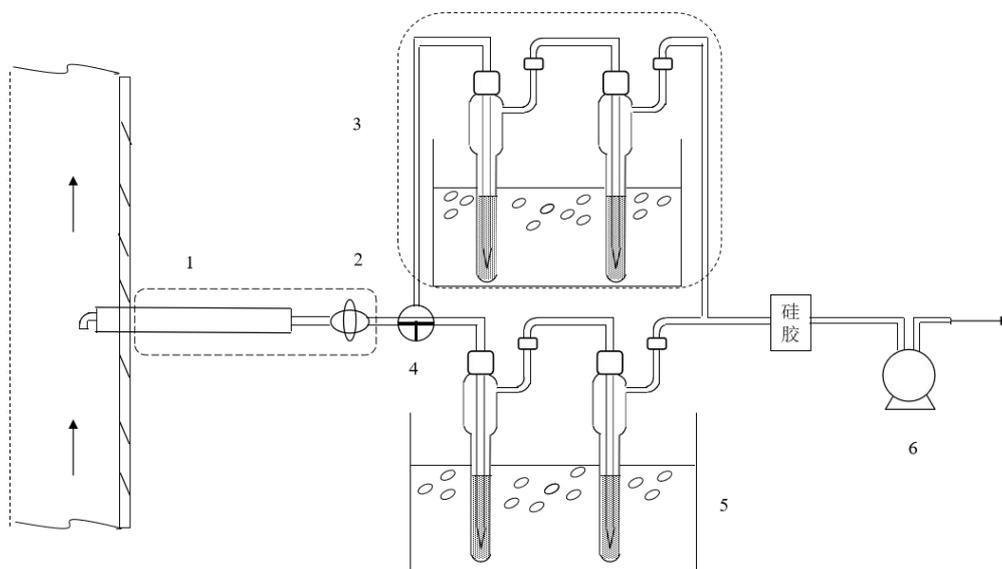
6.1 样品采集

6.1.1 固定污染源有组织排放废气样品

固定污染源有组织排放废气的布点、采样及参数测定按照 GB/T 16157 和 HJ/T 397 的相关规定执行。

采样装置示意图见图 1。在烟气采样器后串联两支吸收瓶 (5.2), 瓶中各装 4.0 ml 甲醛吸收液 (4.6)。将采样管加热至 $\geq 120 \text{ }^\circ\text{C}$, 以 0.5 L/min~1.5 L/min 的流量, 连续采样 1 小时。若样品中目标化合物浓度含量较高, 可适当缩短采样时间, 在 1 h 内以等时间间隔采

集 3~4 个样品。采样前后流量校准相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内。



1——恒温加热采样管；2——滤膜夹套；3——旁路吸收装置；4——分流阀；5——温控装置；
6——流量计量和控制装置

图 1 采样装置示意图

6.1.2 全程序空白样品采集

每批次样品应至少带 1 个全程序空白样品。将同批次内装 4.0 ml 甲醛吸收液 (4.6) 的两支吸收瓶 (5.2) 串联后带至采样现场，打开进气口和出气口的连接管两端，不与采样器连接，打开后立即密封，采样结束后与样品相同条件运输和保存。

6.2 样品的保存

样品采集密封后于 4 °C 以下避光保存，2 d 内完成测定。

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 (5.8) 中，用少量甲醛吸收液 (4.6) 洗涤吸收瓶内壁，洗涤液一并转移至比色管，用甲醛吸收液 (4.6) 定容。充分混匀后，经微孔滤膜 (5.6) 过滤至样品瓶中待测。

6.4 空白试样的制备

6.4.1 全程序空白试样的制备

将全程序空白样品 (6.1.2)，按照试样的制备 (6.3) 相同步骤制备全程序空白试样。

6.4.2 实验室空白试样的制备

用甲醛吸收液 (4.6) 代替样品，按照与试样的制备 (6.3) 相同步骤进行实验室空白试

样的制备。

7 分析步骤

7.1 仪器参考条件

流动相 A: 乙腈 (4.1); 流动相 B: 磷酸二氢钾缓冲溶液 (4.8); 流动相 A: 流动相 B=15:85 (体积比); 流速: 1.0 ml/min; 柱温: 40 °C; 检测波长: 230 nm; 进样体积: 20 μ l。

7.2 工作曲线的建立

分别移取适量胍类化合物标准溶液 (4.9), 用甲醛吸收液 (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。标准溶液制备后充分混匀后由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样, 按仪器参考条件 (7.1) 分析。以标准系列溶液中目标物浓度为横坐标, 对应的峰面积为纵坐标, 建立工作曲线。

7.3 试样测定

按照与工作曲线的建立 (7.2) 相同的仪器参考条件 (7.1) 进行试样 (6.3) 的测定。

7.4 空白试样的测定

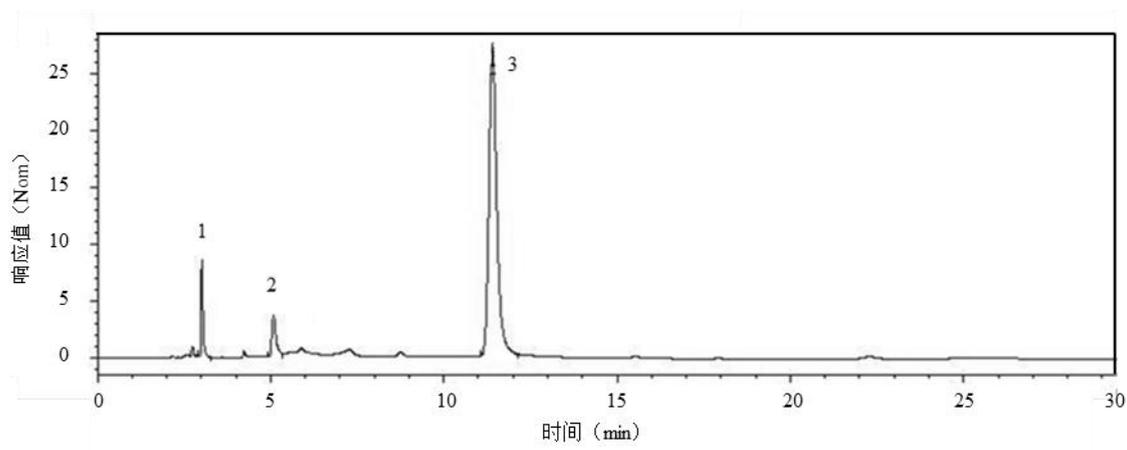
按照与试样测定 (7.3) 相同的步骤进行空白试样 (6.4) 的测定。

8 结果计算与表示

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定性。必要时, 可采用扫描紫外吸收光谱等方法进行辅助定性。

在本标准规定的仪器参考条件 (7.1) 下, 目标化合物的标准参考色谱图见图 2。



1——胂衍生物；2——甲胂衍生物；3——偏二甲胂衍生物。

图2 胂、甲胂、偏二甲胂衍生物的标准参考色谱图（ $\rho=10.0\text{ mg/L}$ ）

8.2 结果计算

样品中目标化合物的浓度按照公式（1）计算。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times D}{V_{nd} \times 1000} \quad (1)$$

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， m^3 ；
- D —— 稀释倍数；
- 1000 —— 单位换算系数。

8.3 结果表示

测定结果的小数点位数与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

9 准确度

9.1 精密度

6家实验室分别对胂浓度为 0.17 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 和 8.33 mg/m^3 空白加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 $6.1\% \sim 9.7\%$ 、 $2.9\% \sim 6.5\%$ 、 $1.2\% \sim 4.1\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 11% 、 7.0% 、 5.9% ，重复性限分别为 0.03 mg/m^3 、 0.23 mg/m^3 、 0.73 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.06 mg/m^3 、 0.37 mg/m^3 、 1.44 mg/m^3 。

6家实验室分别对甲胂浓度为 0.17 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 和 8.33 mg/m^3 空白加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 $5.9\% \sim 10\%$ 、 $2.8\% \sim 8.2\%$ 、 $1.6\% \sim 6.4\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 9.7% 、 9.0% 、 7.3% ，重复性限分别为 0.03 mg/m^3 、 0.26 mg/m^3 、 0.89 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.05 mg/m^3 、 0.45 mg/m^3 、 1.78 mg/m^3 。

6家实验室分别对偏二甲胂浓度为 0.17 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 和 8.33 mg/m^3 空白加标样品进行了6次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 $3.8\% \sim 6.3\%$ 、 $1.6\% \sim 4.2\%$ 、 $1.5\% \sim 3.4\%$ ，实验室间相对标准偏差分别为 5.3% 、 5.2% 、 6.8% ，重复性限分别为 0.03 mg/m^3 、 0.14 mg/m^3 、 0.53 mg/m^3 ，再现性限分别为 0.03 mg/m^3 、 0.26 mg/m^3 、 1.55 mg/m^3 。

详见附录A。

9.2 正确度

6家实验室分别对肼浓度为 0.17 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 和 8.33 mg/m^3 空白加标样品进行了6次重复测定，样品回收率范围分别为： $78.4\%\sim 101\%$ 、 $82.6\%\sim 101\%$ 和 $86.0\%\sim 98.3\%$ ；加标回收率最终值分别为 $91\pm 18\%$ 、 $93\pm 13\%$ 和 $93\%\pm 11\%$ 。

6家实验室分别对甲肼浓度为 0.17 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 、 8.33 mg/m^3 空白加标样品进行了6次重复测定，样品回收率范围分别为： $75.5\%\sim 101\%$ 、 $80.4\%\sim 102\%$ 和 $82.0\%\sim 100\%$ ；加标回收率最终值分别为 $90\pm 18\%$ 、 $92\pm 17\%$ 和 $93\%\pm 14\%$ 。

6家实验室分别对偏二甲肼浓度为 0.17 mg/m^3 、 1.67 mg/m^3 、 8.33 mg/m^3 空白加标样品进行了6次重复测定，样品回收率范围分别为： $80.4\%\sim 96.1\%$ 、 $83.6\%\sim 97.6\%$ 和 $82.1\%\sim 98.8\%$ ；加标回收率最终值分别为 $90\pm 12\%$ 、 $92\pm 10\%$ 和 $93\%\pm 13\%$ 。

详见附录A。

10 质量保证和质量控制

10.1 空白试验

每批样品（不超过 20 个）应至少分析 1 个全程序空白和 1 个实验室空白，其目标化合物的测定值应低于方法检出限。否则，应查找原因或重新采样。

10.2 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。

每批样品（不超过 20 个）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。

10.3 空白加标

每批样品（不超过 20 个）应至少分析 1 个空白加标样品，其回收率范围应在 $60\%\sim 120\%$ 之间。

附录 A
(资料性附录)
方法准确度汇总表

表 A.1 方法精密度汇总表

名称	加标浓度 (mg/m ³)	实验室内相对 标准偏差 (%)	实验室间相对 标准偏差 (%)	重复性限 (mg/m ³)	再现性限 (mg/m ³)
胂	0.17	6.1~9.7	11	0.03	0.06
	1.67	2.9~6.5	7.0	0.23	0.37
	8.33	1.2~4.1	5.9	0.73	1.44
甲胂	0.17	5.9~10	9.7	0.03	0.05
	1.67	2.8~8.2	9.0	0.26	0.45
	8.33	1.6~6.4	7.3	0.89	1.78
偏二甲胂	0.17	3.8~6.3	5.3	0.03	0.03
	1.67	1.6~4.2	5.2	0.14	0.26
	8.33	1.5~3.4	6.8	0.53	1.55

表 A.2 方法正确度汇总表

名称	加标浓度 (mg/m ³)	\bar{P} (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
胂	0.17	91	8.8	91 ± 18
	1.67	93	6.6	93 ± 13
	8.33	93	5.5	93 ± 11
甲胂	0.17	90	9.0	90 ± 18
	1.67	92	8.3	92 ± 17
	8.33	93	6.8	93 ± 14
偏二甲胂	0.17	90	6.2	90 ± 12
	1.67	92	4.9	92 ± 10
	8.33	93	6.3	93 ± 13