

附件21

《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效
液相色谱法（报批稿）（二次征求意见）》
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

二〇二五年十月

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、浙江省嘉兴生态环境监测中心

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

环境标准研究所技术负责人：雷 晶

生态环境监测司项目负责人：仇 鹏

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	6
2.1	三胂类物质的环境危害	6
2.2	相关环保标准和环保工作的需要	7
3	国内外相关分析方法研究	8
3.1	主要国家、地区及国际组织相关分析方法研究	8
3.2	国内相关分析方法研究	9
3.3	文献资料研究	9
4	标准制订的基本原则和技术路线	10
4.1	标准制修订的基本原则	10
4.2	标准制订的技术路线	11
5	方法研究报告	15
5.1	方法研究的目标	15
5.2	方法原理	15
5.3	存在的问题及解决情况	15
5.4	试剂和材料	15
5.5	仪器和设备	17
5.6	样品	18
5.7	分析步骤	26
5.8	结果计算	30
5.9	检出限和测定下限	30
5.10	精密度	31
5.11	正确度	33
5.12	质量保证和质量控制	34
5.13	注意事项	34
6	方法验证	35
6.1	方法验证方案相关内容	35
6.2	方法验证过程及结论	36
7	与开题报告的差异说明	39
8	标准实施建议	39
9	标准征求意见情况	40
10	标准送审稿技术审查情况	37

11 参考文献.....	40
附一 方法验证报告.....	41
附二 国家生态环境标准公开征求意见情况汇总处理表.....	63

《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》（报批稿）（二次征求意见） 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。标准验证单位有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。

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，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从事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，开展相关法律、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 建立标准方法并进行实验分析

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在国内处于停售状态，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，补充了精密度和准确度技术指标，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，即便是在采样管中加入液体标准物质，仍然会有少量目标物转移到串联的瓶中，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，未查询到美国、日本、欧盟等发达国家和地区关于固定污染源废气中三苯类物质的标准分析方法，决定自行建立分析方法。

1.2.6 第二次开题论证会

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 苯、甲苯、偏二甲苯的测定 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 第一次方法验证工作

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（详见附件一）。

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 征求意见稿研讨会

2018年10月16日，编制单位组织对本标准征求意见稿初稿进行专家评审，经质询、讨论，形成以下意见：

- （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和数据表述。

1.2.10 征求意见稿技术审查会

2019年5月9日，受环境监测司委托，生态环境部环境标准研究所在北京组织召开了本标准的征求意见稿技术审查会。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，专家组通过该标准的审议，并形成了以下意见：

- （1）本方法很难找到实际污染源验证，建议定为试行标准；
- （2）鉴于目标化合物生产和应用行业的特殊性，建议不公开征求意见；
- （3）鉴于环境中不存在目标物，标准文本中只保留实验室空白；

（4）根据与会专家意见，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对征求意见稿进行修改完善。

1.2.11 征求意见稿（公开版）专家函审

经咨询危化品管理部门和安全管理部，本标准不涉及保密物质的生产、存储、使用及其他流通环节，标准正文和编制说明中内容不涉及保密信息。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，讨论本标准是否公开征求意见。专家组函审后，建议本标准公开征求意见。因此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）。

1.2.12 标准征求意见情况

2021年9月26日，生态环境部生态环境监测司对于《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）在全国公开征求意见。编制组于2021年10月27日收到回复意见，一共有25家单位回函，共计47条意见。编制组经过讨论、研究，并与25家单位的专家反复进行电话沟通，最终采纳及原则采纳46条，占97.9%；部分采纳1条，占2.1%；未采纳0条，占0%。对于修改意见，编制组按照要求补充了相关实验和数据，说明了情况和理由，对标准文本和编制说明做出了相应修改，并与提出问题的专家进行过交流，得到意见提出单位的认可（详见附件二）。结合回复意见，编制组完成了《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）》（送审稿）文本和编制说明，提交标准所审查。

1.2.13 标准送审稿技术审查情况

2024年4月2日，受环境监测司委托，生态环境部环境标准研究所组织召开了本标准的送审稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位关于标准送审稿的主要技术内容、编制工作过程、征求意见及对征集意见的处理情况的汇报，经质询、讨论，形成如下审议意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容基本完整、格式规范；
- 二、制订的标准具有科学性、一定的适用性和可操作性；
- 三、标准主编单位对征集意见的回复意见处理基本恰当、合理。

专家组通过该标准的审议，提出的修改意见和建议如下：

（1）本标准属于试行标准，编制说明中补充完善采样部分关于流量、温度相关要求，标准溶液保存时间，保存条件中避光要求，甲醛吸收液 pH 值 2.4~2.6，衍生条件的说明。修改完善对征求意见稿的回复。

（2）标准文本中，修改工作曲线中的稳定时间，修改色谱图，增加辅助定性要求，采样部分加入烟气保温相关要求的表述。

（3）按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中部分要求和《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修改。

会后，项目编制组根据专家委员会的意见对送审稿进行修改完善，主要修改内容如下：

（1）在编制说明 5.6.1 第（4）部分增加了对采样流量的实验，明确了采样流速确定为 0.5 L/min~1.5 L/min，明确了伴热温度 ≥ 120 °C；在编制说明 5.6.2 中用实验明确了标准溶液保存时间以及避光要求；在编制说明 5.6.2 中证明了甲醛吸收液 pH 值 2.4~2.6 是最优条件；同时编制

说明 5.7.2 说明了衍生条件和衍生速度。同时完善了征求意见回复。

(2) 标准文本中, 通过编制说明 5.7.2 中的实验证明衍生速度极快, 去除了标准文本 7.2 中避光放置 20min 的描述; 标准文本 7.2 去除了色谱图中的色谱峰时间, 标准文本 8.1 增加了“必要时, 可采用扫描紫外吸收光谱等方法进行辅助定性”。标准文本 6.1 采样部分加入烟气保温相关要求的表述。

项目编制组根据专家委员会的意见对送审稿进行修改完善, 形成标准报批稿。

1.2.14 监测司标准审查会情况

2025 年 4 月 21 日, 生态环境部环境标准研究所组织召开了本标准的监测司标准审查会。审查会上专家指出仅在编制单位间进行实验室间比对不足以说明标准适用性, 要求开展六家单位的验证实验, 并重新征求意见。

会后, 项目编制组根据专家意见对送审稿进行修改完善, 并在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六家不同级别的监测单位中开展了标准方法验证实验, 2025 年 6 月份开展了线上的方法验证方案宣贯会, 会上统一了方法验证工作要求, 明确工作内容、注意事项、工作时限等, 6 家实验室于 2025 年 6-8 月完成了方法验证工作, 并编写完成了《固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法》的验证报告。编制组汇总方法验证数据, 完善征求意见稿和编制说明。

2 标准制订的必要性分析

2.1 三肼类物质的环境危害

2.1.1 三肼类物质的基本理化性质

肼、甲肼和偏二甲肼合称“三肼”, 具有比重大、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。肼、甲肼和偏二甲肼的化学结构式如图 1, 均具有还原性极强的肼基团, 在常温下均为无色透明、具有氨臭的碱性油状液体。肼、甲肼和偏二甲肼的熔点分别为 1.4 °C、-24.1 °C 和 -57.2 °C, 沸点分别为 113.5 °C、87.5 °C 和 63.9 °C, 25 °C 下的饱和蒸汽压分别为 14 mmHg、50 mmHg 和 153 mmHg。三肼类物质吸湿性很强, 易溶于水、醇、乙醚、苯和石油醚, 且具有极强还原性, 极易爆炸。

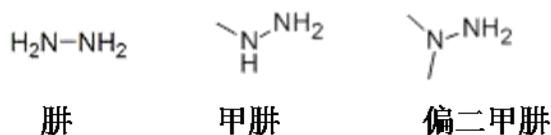


图 1 肼、甲肼和偏二甲肼的化学结构式

2.1.2 环境中的分布及主要来源

三胂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日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胂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。

胂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。

三胂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，对皮肤及黏膜有强烈的腐蚀作用，可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 相关生态环境标准和生态环境保护工作的需要

美国环保署（EPA）将三胂类物质列入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 。其他国家及国际组织有关三胂类物质的标准限值见表1。

表1 其他国家及国际组织有关三胂类物质的标准限值

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 2019 年修订的《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素》(GBZ 2.1—2019)^[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/m³和 0.13 mg/m³;甲胂的职业接触限值为 0.08 mg/m³;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/m³。

《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学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/m³、0.8 mg/m³、5 mg/m³。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包括美国 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 L/min~1.0 L/min,采样体积为 7 L~100 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 mg/m³~3.4 mg/m³。

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 L/min~1.5 L/min,采样体积为 3 L~20 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 °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 mg/m³~0.78 mg/m³。

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 L/min~1.0 L/min，采样体积为 2 L~100 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 °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 mg/m³~2.22 mg/m³。

这三种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《工作场所空气有毒物质测定 第 140 部分：胂、甲基胂和偏二甲胂》(GBZ/T 300.140-2017)^[10]中规定了三种测定空气中三胂类物质的方法：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 之后再用乙酸乙酯萃取 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、0.007 mg/m³。该方法的缺陷在于无法同时检测三种胂类，需要分开衍生化。

《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，反应生成的腙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

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胂类来实现。

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胂类同时反应的醛；
- (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) 摸索采样条件；
- (4) 寻找方法验证需要的实际污染源。

由于本方法的特殊性，基于保密原则本标准不涉及采样条件和实际污染源的讨论。

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》（国环法规〔2020〕4号）和《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）发布实施后从其规定。

(2) 相关生态环境标准和生态环境保护工作的要求：制定本标准的目的是满足《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胂、甲胂、偏二甲胂的高效液相色谱法。

本标准适用于固定污染源有组织排放废气中胂、甲胂、偏二甲胂的测定。

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胂、甲胂和偏二甲胂，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：胂、甲胂和偏二甲胂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胂类物质。本标准参考文献方法以三胂类与醛反应生成稳定的腈类物质，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：胂、甲胂、偏二甲胂由于分子结构简单，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胂类与醛反应生成腈类物质，同时设计了不同醛酮类与三胂类物质的反应，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作比较。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

《工作场所空气有毒物质测定 第140部分：胂、甲基胂和偏二甲基胂》（GBZ/T 300.140-2017）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

《工作场所空气有毒物质测定 第140部分：胂、甲基胂和偏二甲基胂》（GBZ/T 300.140-2017）采用了气相色谱法（糠醛衍生胂和偏二甲基胂，2,4-戊二酮衍生甲基胂），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，磷钼酸衍生甲基胂和偏二甲基胂）。

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、甲基胂、偏二甲基胂的检测。

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，就国内生态环境监测系统相关仪器设备的装备情况而言，地市级生态环境监测机构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，国内生态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胂类化合物的能力。

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生态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生态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	标准曲线配制	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 168-2020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。

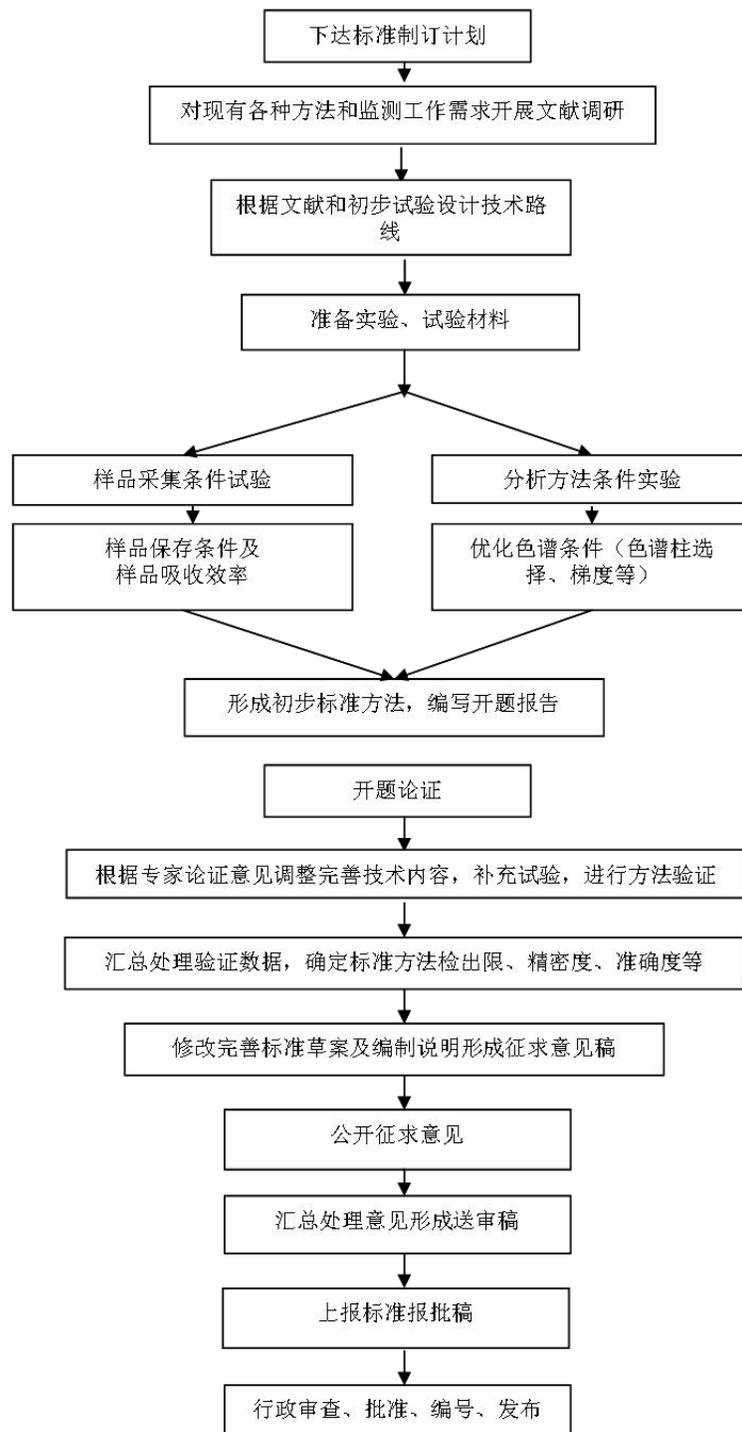


图 2 标准制订的技术路线和工作程序图

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 2.3~2.8 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

由于三胂类物质比重大、热值高等特点，目前主要用于航天、军事领域，经调研发现，目前没有三胂类标准气体出售，液体标准物质（水溶液或者是溶于有机溶剂）在美国 Chem Service 公司等均有生产，混标和单标都有市售。因此三胂类物质的分析方法中，关于采样方法的内容无法通过实际生产企业开展，也没有标准气体可以用于条件实验。

经过多次会议专家的讨论，最终决定通过液体标准物质进行采样模拟实验，且本标准作为试行标准。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 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) 实际样品采集

本标准针对的目标物质胂、甲胂和偏二甲胂均属于航天军工用品，生产、贮存和使用企业均为涉密单位，无法开展实际样品采集实验。因此根据多次专家讨论结果，仅进行实验室采样模拟。

5.4 试剂和材料

5.4.1 乙腈 (CH₃CN)：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，有利于延长色谱柱使用寿命，因此采用乙腈作为本实验的流

动相组分。

5.4.2 甲酸 (HCOOH)：色谱纯。

用于调节甲醛吸收液 pH 值。

5.4.3 甲醛 (HCHO)：w≥37%。

市售的高浓度甲醛，用于制备甲醛吸收液。商用的甲醛溶剂中一般均标注含有 10%~15%甲醇防止聚合，不影响本标准技术实验开展。

5.4.4 磷酸二氢钾 (KH₂PO₄)：优级纯。

用于制备磷酸二氢钾溶液。

5.4.5 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。

用于制备氢氧化钾溶液。

5.4.6 甲醛吸收液。

甲醛 (5.4.3) 和水按 1:9 体积比混合，用甲酸 (5.4.2) 调节 pH 值至 2.3~2.8 后转移至棕色试剂瓶中，临用现配。

作为衍生剂使用，用于样品采集和标准样品衍生。甲醛吸收液中甲醛的比例可根据废气中腈类物质含量进行调整。

由于不同品牌甲酸、甲醛试剂、不同品牌或不同纯水机制备的纯水等情况对调节甲醛吸收液 pH 时，甲酸的加入量均有影响，因此甲酸加入量需要各个实验室根据实际情况进行调整。

编制组实验室使用的试剂条件下甲酸加入量与 pH 值的对照表见表 5。每 500 ml 甲醛吸收液中加入 0.7 ml 甲酸时，pH 值为 2.81；加入 2.4 ml 甲酸时，pH 值为 2.49；加入 4.6 ml 甲酸时可将 pH 值调节为 2.30。即用甲酸调节甲醛吸收液 pH 值至 2.3~2.8 每 500 ml 甲醛吸收液甲酸加入量范围为 0.7 ml~4.6 ml。

表5 甲酸加入量与pH值参考对照表

甲酸加入量 (ml)	pH值
0.0	4.72
0.3	3.04
0.5	2.90
0.7	2.81
1.0	2.71
2.0	2.54
3.2	2.40
4.6	2.30

5.0	2.27
-----	------

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

称取 14.0 g 氢氧化钾（5.4.5），用水溶解并定容至 250 ml，混匀。
用于缓冲盐制备。

5.4.8 磷酸二氢钾缓冲溶液。

称取 0.68 g 磷酸二氢钾（5.4.4），用水溶解并定容至 500 ml，混匀，用氢氧化钾溶液（5.4.7）调节 pH 值至 7.0，临用现配。用于流动相缓冲盐。

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

直接购买市售有证的胍、甲胍、偏二甲胍混合标准溶液，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 0.2 L/min~1.5 L/min，采样管具备加热和保温功能，加热温度 $\geq 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ，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 棕色冲击式吸收瓶：10 ml。

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。胍类物质衍生之后生成的脲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 ODS 反相色谱柱均能满足要求，能够较好的分离三种胍类物质对应的衍生物。

5.5.5 pH 计。

精度为 0.01 个 pH 单位，具有温度补偿功能。

5.5.6 微孔滤膜：0.22 μm，聚四氟乙烯或其他等效材质。

5.5.7 超声波清洗仪。

5.5.8 比色管：10 ml。

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

通常固体吸附剂和溶剂吸收法都适用于气体污染物的采集，但是三胂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，与固体吸附剂结合后难以洗脱。此外对于含湿量较高的废气，水不仅能够吸收三胂类物质，而且容易造成固体吸附管的吸水饱和。结合文献调研结果^[1]，本标准采用溶剂吸收法，用甲醛吸收液在吸收采集三胂类物质的同时，衍生反应生成化学活性更弱的胂，采样和衍生固定同时进行，具有操作简单、安全环保、吸收瓶可重复使用等优点。

根据开题论证会的意见，考虑本标准的特殊性，不对采样和吸收效率提出要求。在没有气体标准物质的情况下，编制组采用标准溶液加标的动态保留效率实验来粗略模拟研究该方法的吸收效率，开展条件实验。

(1) 动态保留效率实验

串联三支冲击式吸收瓶，均内置 4.0 ml 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 三胂类物质动态保留效率实验（不加甲酸）（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	第 1 瓶	0.95	0.55	0.96	0.67	0.97	0.64
	第 2 瓶	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.
	第 3 瓶	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.
10	第 1 瓶	9.41	5.99	9.71	6.62	9.83	7.15
	第 2 瓶	0	N.D.	0	N.D.	0	0.59
	第 3 瓶	0	N.D.	0	N.D.	0	N.D.

一般醛酮类与胂的反应在较强的酸性条件下效果更佳^[2]，因此考虑将甲醛吸收液调节为酸性。串联三支冲击式吸收瓶，均内置 4.0 ml 甲醛吸收液，分别用甲酸（5.4.2）调节 pH 值至 1.5 ± 0.1、2.5 ± 0.1、3.5 ± 0.1、4.5 ± 0.1 这 4 个不同的 pH 值水平，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 不同 pH 值下三胂类物质动态保留效率实验（单位：mg/L）

浓度	瓶号	胂					甲胂					偏二甲胂				
		起始浓度	不同 pH 采样后浓度				起始浓度	不同 pH 采样后浓度				起始浓度	不同 pH 采样后浓度			
			1.5	2.5	3.5	4.5		1.5	2.5	3.5	4.5		1.5	2.5	3.5	4.5
1	第 1 瓶	0.98	0.69	0.78	0.63	0.58	0.96	0.77	0.74	0.63	0.65	0.97	0.85	0.91	0.79	0.65
	第 2 瓶	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	第 3 瓶	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
10	第 1 瓶	9.88	8.21	8.17	7.19	5.94	9.59	7.37	7.92	7.14	6.68	9.87	7.11	8.54	8.27	7.22
	第 2 瓶	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	第 3 瓶	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

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有利于三胂类与甲醛的反应效率，其中调节 pH 值至 2.4~2.6 (2.5±0.1) 反应已达最佳效果；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。

由于在实际实验操作中，pH 值调节至 2.4~2.6 (2.5±0.1) 操作较复杂、耗时，因此在 pH 值为 2.5±0.5 进行细化实验，以讨论更宽泛 pH 值范围下目标化合物的动态保留效率，实验结果见表 7。

表 7 动态保留效率实验的 pH 值优化（单位：mg/L）

浓度		1			10			
瓶号		第 1 瓶	第 2 瓶	第 3 瓶	第 1 瓶	第 2 瓶	第 3 瓶	
胂	起始浓度	0.97	0	0	9.86	0	0	
	不同 pH 采样后浓度	2.0	0.75	N.D.	N.D.	7.37	N.D.	N.D.
		2.3	0.79	N.D.	N.D.	8.02	N.D.	N.D.
		2.5	0.83	N.D.	N.D.	8.53	N.D.	N.D.
		2.8	0.79	N.D.	N.D.	7.76	N.D.	N.D.
		3.0	0.71	N.D.	N.D.	7.27	N.D.	N.D.
甲胂	起始浓度	0.98	N.D.	N.D.	9.71	N.D.	N.D.	
	不同 pH 采样后浓度	2.0	0.69	N.D.	N.D.	6.74	N.D.	N.D.
		2.3	0.78	N.D.	N.D.	7.78	N.D.	N.D.
		2.5	0.77	N.D.	N.D.	7.92	N.D.	N.D.

	度	2.8	0.69	N.D.	N.D.	7.18	N.D.	N.D.
		3.0	0.64	N.D.	N.D.	6.45	N.D.	N.D.
偏二甲胂	起始浓度		0.99	N.D.	N.D.	9.83	N.D.	N.D.
	不同 pH 采样 后浓 度	2.0	0.87	N.D.	N.D.	7.14	N.D.	N.D.
		2.3	0.86	N.D.	N.D.	8.28	N.D.	N.D.
		2.5	0.91	N.D.	N.D.	8.64	N.D.	N.D.
		2.8	0.83	N.D.	N.D.	7.93	N.D.	N.D.
		3.0	0.74	N.D.	N.D.	7.26	N.D.	N.D.

从实验结果来看，pH 在 2.3~2.8 范围内，三胂类与甲醛的反应效率均在可接受范围内。因此确定本实验甲醛吸收液的 pH 值范围为 2.3~2.8。

(2) 方法比对实验

编制组对卫生部标准《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]采用的盐酸溶液吸收法进行了条件实验，与本实验采用的甲醛吸收液采样方法进行方法比对。

《工作场所空气有毒污染物测定 胂类化合物》(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。实验结果见表 8，2 支吸收管的胂、甲胂、偏二甲胂总吸附率在 28.9%~34.0%之间。

表 8 酸性硅胶管吸附效率实验 (单位：%)

瓶号	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
合计	28.9	34.0	29.5

美国 NIOSH 方法：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。实验结果见表 9，2 支吸收管的胂、甲胂、偏二甲胂总吸附率在 30.5%~46.3%之间。

表 9 盐酸吸收液吸附效率实验 (单位：%)

瓶号	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
合计	46.3	41.4	30.5

综上，无论是卫生部标准《工作场所空气有毒污染物测定 肼类化合物》（GBZ/T 160.71-2004）中用酸性硅胶固体吸附剂进行采样还是美国 NIOSH 方法中使用盐酸溶液吸收目标化合物，其动态平衡方法采样效率均低于 50%。与（1）中结果进行对比，本实验利用甲醛作为吸收液（pH 为 2.3~2.8）将目标化合物在现场衍生之后，吸收液吸附效率提升至 80%以上，提升效果明显。

（3）吸收瓶的选择

通过动态保留效率实验，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 甲醛吸收液，用甲酸调节 pH 值至 2.3~2.8，在气流通过的第一支吸收瓶中分别加入 1 mg/L、10 mg/L 的三肼类标准物质，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肼类的浓度，实验结果见表 10。

表 10 三种不同吸收瓶吸收效率对比（单位：%）

吸收瓶种类	瓶号	肼吸收效率		甲肼吸收效率		偏二甲肼吸收效率	
		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	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	第3瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
气泡式	第1瓶	67.1	77.9	79.9	65.5	64.3	78.9
	第2瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	第3瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
玻板式	第1瓶	63.5	72.6	73.8	73.1	68.1	62.3
	第2瓶	N.D.	N.D.	7.7	1.0	12.8	19.2
	第3瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.1	3.1

从实验结果看，冲击式吸收瓶吸收效率最好。与冲击式吸收瓶相比，玻板式吸收瓶发泡相对更充分、气泡体积更小，部分吸收液随着气泡破碎飘逸至第二支管中，实际实验过程中，采样结束后第一管溶液体积减小约 10%~30%。因此本标准选取了冲击式吸收瓶，采用两个吸收瓶串联进行采样。

（4）采样流速

为考察采样流速对本实验的影响：串联三支吸收瓶，内置 4.0 ml 甲醛吸收液，用甲酸调节 pH 值至 2.3~2.8，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 0.5 L/min、1.0 L/min、1.5 L/min 三种不同采样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 11。

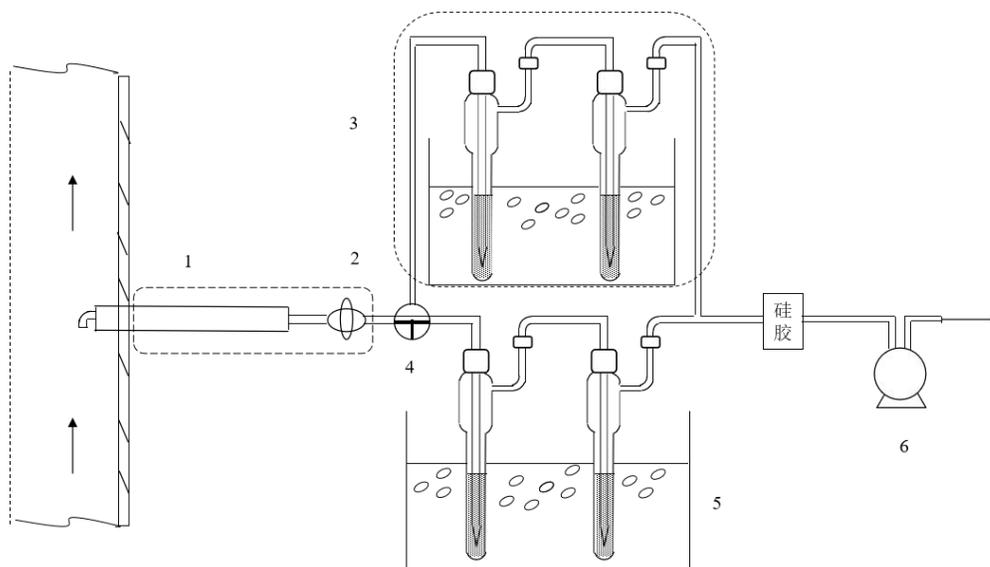
表 11 不同采样流速对回收率的影响（单位：%）

采样流速	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
0.5 L/min	第 1 瓶	85.4	89.9	87.3	89.1	83.6	87.7
	第 2 瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	第 3 瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1.0 L/min	第 1 瓶	82.4	85.7	82.6	86.9	85.1	83.4
	第 2 瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	第 3 瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1.5 L/min	第 1 瓶	80.9	83.2	79.6	81.4	82.3	84.1
	第 2 瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	第 3 瓶	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

实验结果显示，胂、甲胂、偏二甲胂的吸收效率在 0.5 L/min、1.0 L/min、1.5 L/min 三种不同采样流速下，目标化合物的吸收效率无显著性差异，其主要的原因可能是三胂与甲醛的反应速度快，即甲醛吸收液对目标化合物的吸收速率高，二者结合生成胂之后保留效果较好。因此本实验采样流速确定为 0.5 L/min~1.5 L/min。

综上所述，最终采样条件优化结果为：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、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）。将采样管加热至 ≥ 120 °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。采样装置示意图见图 3。



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 3 采样装置示意图

5.6.2 样品保存

用未加入甲酸调节 pH 值的甲醛吸收液配制 10 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，7 天内每天测定其中目标物的浓度，降解情况见表 12。可以看出，48 h 内，胂（胂）回收率降低了 26.5%和 35.8%，甲胂（甲胂）回收率降低了 33.0%和 32.6%，偏二甲胂（偏二甲胂）回收率降低了 33.9%和 30.3%，因此在中性条件下保存样品效果不能满足要求。

表 12 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
0 h	6.71	7.45	7.58	7.03	7.37	7.38
24 h	5.88	6.15	6.23	5.49	5.96	6.09
48 h	4.93	4.99	5.01	4.51	4.97	5.14
72 h	4.14	4.09	3.67	3.87	4.34	3.97
96 h	3.57	3.37	2.84	3.41	3.46	3.19
120 h	3.01	2.85	1.98	2.88	3.05	2.32
144 h	2.42	1.96	1.42	2.16	2.46	1.77

根据文献^[12]和本编制说明 5.6.1 (1) 结果证明酸性条件对于目标化合物的反应更有利, 因此编制组考察了 pH 值对样品反应效率和样品稳定性的影响, 进行下列实验: 用甲酸调节甲醛吸收液 pH 值为 2~5, 加入三胂类标准物质配制成 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, 每日取样检测分析, 实验结果见表 13。可以看出, 在 pH 在 2.5~5 之间, 随着 pH 值下降, 样品保存效率变高, pH 值为 2.5 时目标化合物检测的浓度最高。因此样品保存的条件应为 pH 值 2.5 左右的酸性条件。当保存时间为 3 天时, 胂的降解率已将近 25%, 初步估计样品保存时间为 2 天。

表 13 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

根据本编制说明 5.6.1 (1), 采样时甲醛吸收液的 pH 为 2.3~2.8, 因此采样后含目标化合物的吸收液在此范围内, 根据表 16 该条件恰好也是样品保存的最佳条件。因此样品可在采集后直接进行密封保存, 无需其他步骤。

下一步条件实验证明样品在该条件下的保存时间。用甲酸调节甲醛吸收液 pH 值为 2.3~2.8, 加入三胂类标准物质配制成 10.0 mg/L, 转移 10 ml 至冲击式吸收瓶中, 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, 实验结果见表 14。实验结果表明, 在 pH 值为 2.3~2.8 条件下, 2 天时胂、甲胂、偏二甲胂的降解率分别为 18.4%、17.2%、18.8%, 与表 13 中 pH 为 2.5 时的降解率相同, 均可满足样品保存要求。而 3 天时胂、甲胂、偏二甲胂的降解率上升, 分别为 26.6%、25.6%、30.3%, 已无法满足样品保存要求。因此本实验规定酸性条件下样品的稳定储存时间为 2 天。

表 14 酸性条件下的样品稳定性 (单位: mg/L)

时间	胂	甲胂	偏二甲胂
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

时间	胂	甲胂	偏二甲胂
第 6 天	5.01	5.55	5.43
第 7 天	4.39	4.92	4.82

一般情况下，有机样品通常需要采用避光保存，下一步考察避光与否对样品保存的影响。用甲酸调节甲醛吸收液至 pH 值为 2.3~2.8，加入三胂类标准物质配制成 10.0 mg/L，转移 10 ml 至冲击式吸收瓶中，密封不避光保存至 0~4 °C 冰箱。每日取样进液相色谱分析，其检测结果如表 15。实验结果表明，不避光的条件下，在 3 天内胂、甲胂、偏二甲胂在酸性条件下样品降解率分别为 23.3%、20.4%、24.9%，2 天的降解率分别为 15.1%、12.8%、18.0%，与表 14 的数据结果相比，没有显著性差异，说明反应生成的胂稳定性较好，受光照影响不大。但是考虑到实际样品的复杂性，结合即便采用避光成本也不高，所以仍然规定采用避光保存样品。

表 15 不避光情况下样品稳定性（单位：mg/L）

时间	胂	甲胂	偏二甲胂
第 1 天	9.59	9.44	9.67
第 2 天	8.71	8.93	8.82
第 3 天	8.14	8.23	7.93
第 4 天	7.36	7.51	7.26
第 5 天	6.73	6.94	6.83
第 6 天	6.24	6.58	6.51
第 7 天	5.87	5.95	6.10

综上，确定样品采集密封后于 4 °C 下避光保存，2 d 内完成测定。

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，洗涤液一并转移至比色管，用甲醛吸收液（5.4.6）定容。充分混匀后，经微孔滤膜过滤至样品瓶中待测。

通过比较不同材质的滤膜，选择最合适的滤膜进行试样制备。常用的滤膜材质有 PTFE（聚四氟乙烯）、NY（尼龙）、GF/NY（玻璃纤维/尼龙）、CA（醋酸纤维）、PES（聚醚砜）等，考察这 5 种滤膜材质的针头过滤器对于目标化合物的保留。从表 16 看出，胂、甲胂、偏二甲胂均在滤膜上没有保留，5 种滤膜均能满足要求。本标准选择最常用的 PTFE 滤膜进行过滤。

表 16 不同材质滤膜对胍、甲胍、偏二甲胍的保留情况

膜类型	胍				甲胍				偏二甲胍			
	1.0 mg/L		50.0 mg/L		1.0 mg/L		50.0 mg/L		1.0 mg/L		50.0 mg/L	
	浓度 (mg/L)	回收率 (%)										
PTFE	0.98	98.4	49.7	99.4	0.96	96.4	50.0	100	0.98	98.1	49.7	99.8
NY	0.96	95.9	49.1	98.2	0.95	94.8	49.7	99.4	0.97	97.2	49.2	98.4
GF/NY	0.98	98.3	48.2	96.4	0.97	96.7	49.8	99.6	0.98	97.8	49.8	99.6
CA	0.101	101	49.7	99.4	0.94	93.8	48.9	97.8	0.96	96.0	49.0	98.0
PES	0.97	96.9	49.9	99.8	0.97	97.4	49.6	99.2	0.96	95.9	49.6	99.2

5.6.4 全程序空白试样制备

将全程序空白样品，按照试样的制备（5.6.3）相同步骤制备全程序空白试样。

5.6.5 实验室空白试样制备

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 仪器参考条件

流动相 A：乙腈（5.4.1）；流动相 B：磷酸二氢钾缓冲溶液（5.4.8）；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；进样量：20 µl；液相分析时间为 30 min。

胍、甲胍和偏二甲胍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 4。胍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 2,4-二硝基苯胍（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胍类反应，这三种醛与甲胍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。

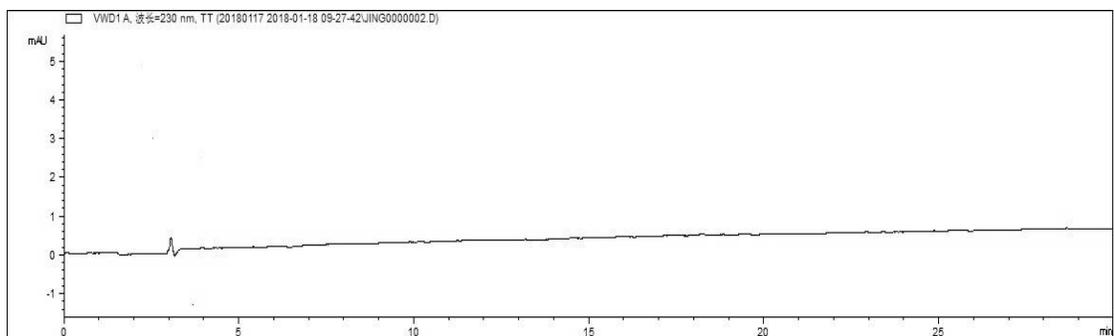
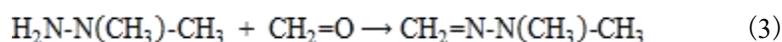
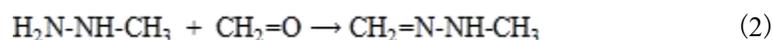


图 4 胍、甲胍、偏二甲胍直接进样的色谱图

本实验参照前人研究结果^[1]以甲醛作为衍生化试剂与胍、甲胍、偏二甲胍反应，用紫外检测器检测生成的腙类化合物。化学方程式如公式（1）（2）（3）。



分别配制 3 种胍的标准溶液，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（图 5），得到胍、甲胍、偏二甲胍的最佳紫外吸收波长分别为 230 nm、230 nm、240 nm，由于偏二甲胍灵敏度高，而且标准限值的浓度高，因此选取了胍和甲胍的紫外波长 230 nm 作为实验统一波长。必要时，可采用扫描紫外吸收光谱等方法进行辅助定性。

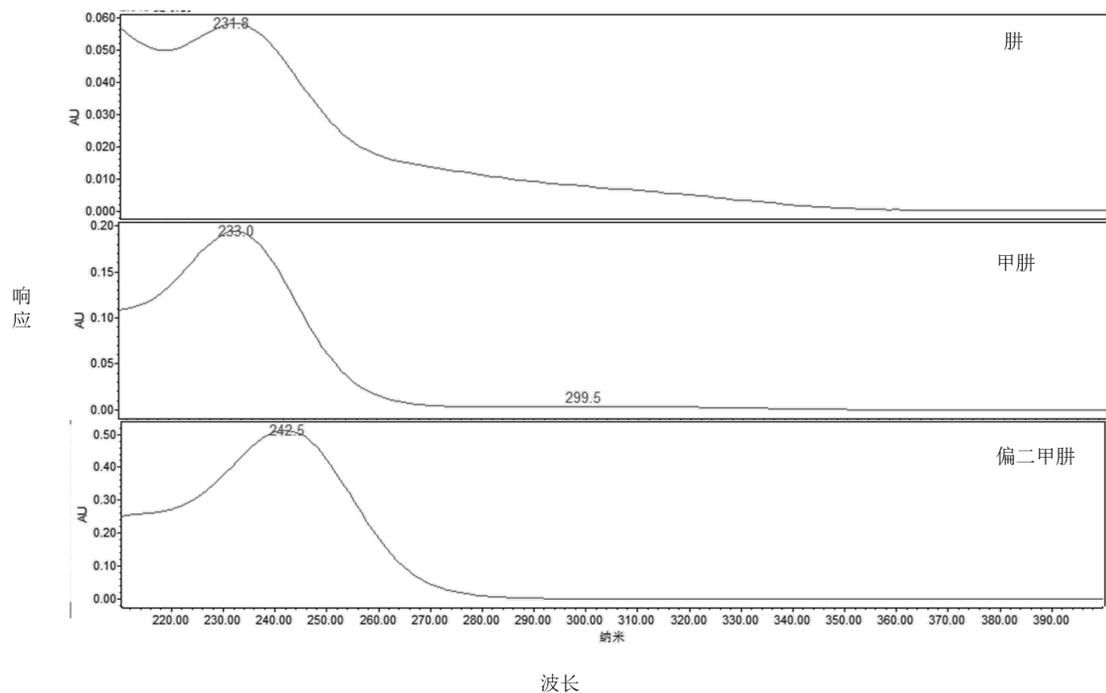


图 5 胍、甲胍、偏二甲胍的紫外吸收谱图

胍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。实验结果表明（图 6），磷酸二氢钾缓冲溶液作为水相有助于改善峰形、提高灵敏度。

从生成的胍、甲胍、偏二甲胍分子结构来看，这三种胍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，宜采用高比例的水相分离，并且采用等度分离稳定性；同时三种胍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，胍和甲胍无法实现基线分离。为了增加胍和甲胍的分离度，选取适合强极性物质、亲水性较强的色谱柱 3 款反相色谱柱进行对比，分别是：（1）Dikma Platisil ODS 5 μm 4.6 mm \times 250 mm，基础填料为十八烷基键合硅胶，键合相密度加强，端基封尾，pH 范围为 1 到 11，可耐受高水相比例的流动相；

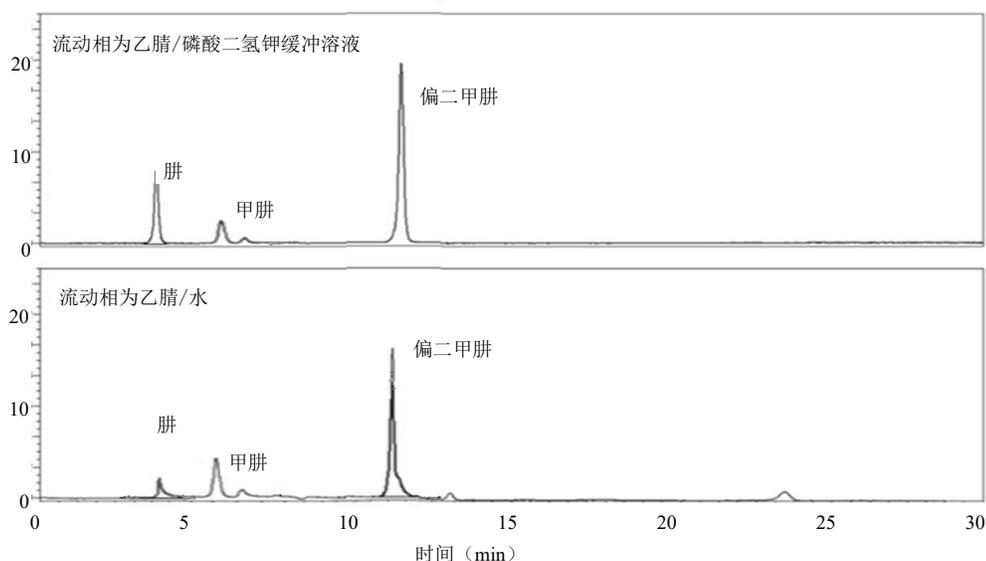


图 6 流动相加入磷酸盐对目标化合物的影响

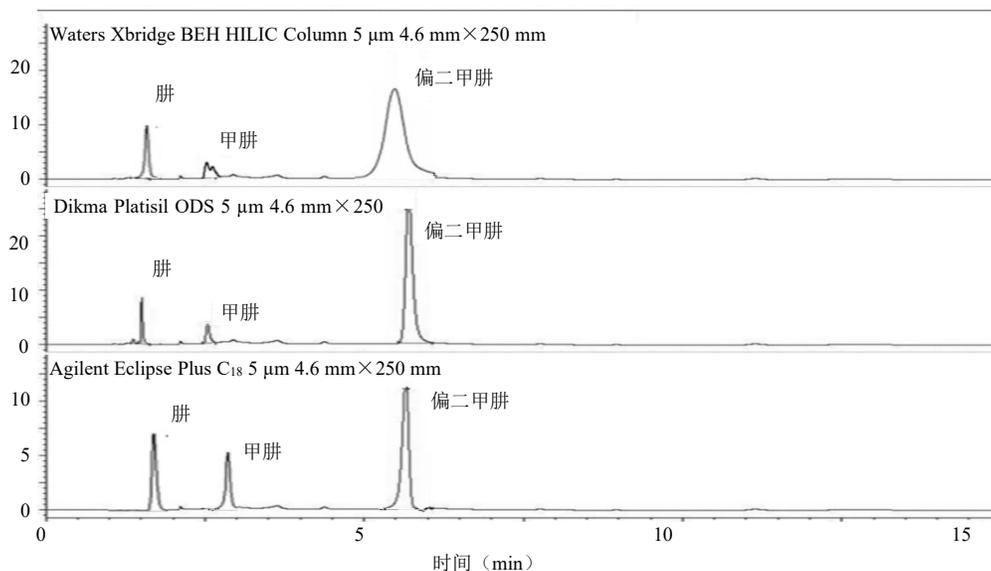


图 7 3 种色谱柱对比的色谱图

(2) Agilent Eclipse Plus C18 5 μm 4.6 mm \times 250 mm, 基础填料为十八烷基键合硅胶, 相超密键合、双封端, pH 范围为 2 到 9, 适合碱性化合物; (3) Waters XBridge BEH HILIC Column 5 μm 4.6 mm \times 250 mm, 填料为硅胶基质, 包含未键合的全多孔亚乙基桥杂化颗粒 (BEH), pH 范围为 1 到 9, 适合极性非常强的化合物。3 种色谱柱的对比结果见图 7。HILIC 柱具有很好的保留能力, 但是灵敏度和峰形相对较差; Agilent Eclipse Plus C18 柱与 Dikma Platisil ODS 柱保留能力相近, 但灵敏度不如后者。因此本实验选用 Dikma Platisil ODS 5 μm 4.6 mm \times 250 mm 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 pH 值至 7.0, 然后与乙腈按体积比 85:15 混合, 等度洗脱。此条件下, 色谱柱的死时间约为 2.2 min, 而脘、甲脘、偏二甲脘的保留时间分别为 3.0 min、5.1 min、11.4 min, 在死时间之后才有目标物流出, 因此不会因为死体积产生影响。

5.7.2 工作曲线的建立

移取一定量的脘类化合物标准溶液 (5.4.9), 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满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015) 要求, 应该达到脘、甲脘、偏二甲脘的测定下限分别不超过 0.6 mg/m^3 、0.8 mg/m^3 和 5 mg/m^3 。经过计算之后, 配制的标准系列为: 用 10% 甲醛水溶液制备至少 5 个点的标准系列, 脘、甲脘、偏二甲脘的浓度分别为 1.0 mg/L、2.5 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L, 标准状态下干烟气体积为 60 L 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。

为考察脘类化合物和甲醛吸收液的衍生反应速度, 对标准曲线系列进行反应时间研究。以参考曲线系列的最低点 1.0 mg/L 和最高点 50.0 mg/L 为例, 用甲醛吸收液 (5.4.6) 稀释混匀后, 定时 2 min、5 min、8 min、10 min、20 min, 分别进入液相色谱检测, 结果见表 17。

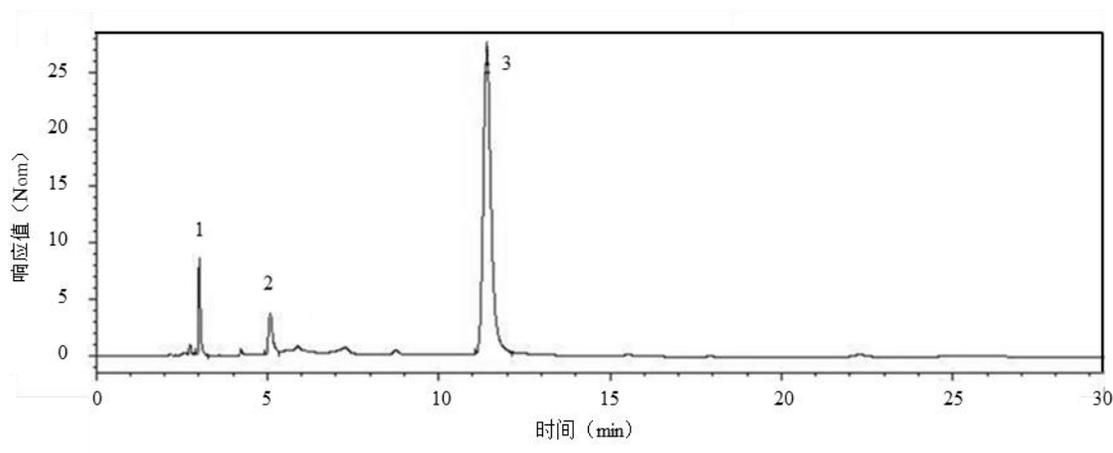
表 17 标准系列中胂、甲胂、偏二甲胂与甲醛吸收液的衍生化速度

反应时间 (min)	胂		甲胂		偏二甲胂	
	1.0 mg/L	50.0 mg/L	1.0 mg/L	50.0 mg/L	1.0 mg/L	50.0 mg/L
	浓度 (mg/L)	浓度 (mg/L)	浓度 (mg/L)	浓度 (mg/L)	浓度 (mg/L)	浓度 (mg/L)
2	0.98	49.2	0.94	49.4	0.98	50.2
5	0.97	49.4	0.97	49.6	0.97	49.5
8	0.92	48.7	0.99	49.1	0.98	49.3
10	0.94	48.4	0.92	49.5	0.96	49.6
20	0.92	48.9	0.96	50.6	0.96	49.7

结果显示，混匀后反应时间从 2~20 min，胂类浓度没有显著性变化，说明三胂类物质和甲醛吸收液的反应速度在很短时间内即达到平衡状态，标准系列配制好后即可进行工作曲线的建立。

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、偏二甲胂衍生物的标准色谱图见图 8。



——胂衍生物；2——甲胂衍生物；3——偏二甲胂衍生物。

图 8 胂、甲胂、偏二甲胂衍生物的标准色谱图（ $\rho=10.0$ mg/L）

5.7.4 试样测定

按照与工作曲线的建立（5.7.2）相同的色谱参考条件（5.7.1）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 和 5.6.5）的测定。

在分析样品的同时应做空白试验，用等浓度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，日常环境中通常也不存在目标物。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。

$$\rho = \frac{\rho_i \times V \times D}{V_{nd} \times 1000} \quad (4)$$

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， m^3 ；

D ——稀释倍数。

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 168-2020）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 甲醛吸收液中加入 60 μl 含有 100 mg/L 三苯类标准混合溶液，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。

为了满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）的检出限要求，在没有浓缩的情况下提升至需要采集 60 L 气体样品。

从表 18 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，脘、甲脘、偏二甲脘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/m³、0.05 mg/m³ 和 0.02 mg/m³，测定下限分别为 0.20 mg/m³、0.20 mg/m³ 和 0.08 mg/m³。

表 18 方法检出限及测定下限

平行		脘	甲脘	偏二甲脘
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 mg/L×10 ml/60 L =0.05 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 mg/L×10 ml/60 L =0.05 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 mg/L×10 ml/60 L =0.02 mg/m ³
方法测定下限 (mg/m ³)		0.20	0.20	0.08

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 三脘标准混合溶液。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 19~21 可以看出，脘三个浓度相对标准偏差在 7.3%~12%之间，甲脘三个浓度相对标准偏差在 8.0%~13%之间，偏二甲脘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 19 肼精密度实验数据

平行号		肼精密度实验		
		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 20 甲肼精密度实验数据

平行号		甲肼精密度实验		
		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 21 偏二甲肼精密度实验数据

平行号		偏二甲肼精密度实验		
		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 22~24 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%，偏二甲胂三个浓度平均加标回收率范围为 86.7%~89.2%。

表 22 胂加标测试结果

平行号		胂空白加标					
		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 (μ g/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 (μ g/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 23 甲胂加标测试结果

平行号		甲胂空白加标					
		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 (μ g/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 24 偏二甲胂加标测试结果

平行号		偏二甲胂空白加标					
		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。

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。

5.12.3 空白加标

每批样品（不超过 20 个样品）应至少做 1 个空白加标样品，其回收率范围应在 60%~120%之间。

6 方法比对

目前，气中砷、甲砷、偏二甲砷监测尚无现行环境监测分析方法标准，因此方法研究过程中未开展方法比对。

7 方法验证

7.1 方法验证方案相关内容

7.1.1 方法验证实验室和人员情况

本标准依据HJ168-2020的要求，组织6家覆盖不同类型且有丰富实践经验的单位进行验证工作。由于第二次征求意见的时间要求较短，所以选择了相对比较近的本省其他地市，但是也充分考虑到了省市区三个不同级别；另外本标准未开展实际样品监测，是由标样模拟动态平衡开展的实际实验，不同地区的差异不会影响模拟实验的结果；考虑到青海省有实际应用需求，添加了青海省生态环境监测中心作为验证单位。参与方法验证的实验室分别是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、宁波市北仑区环境保护监测站。具体验证实验室及验证人员的基本情况，见表25。

表 25 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	参与分析 工作年限	验证单位
陈书鑫	男	30	工程师	环境科学与工程	5	浙江省生态环境监测中心
邵鲁泽	男	30	工程师	环境工程	5	
柳春辉	男	34	工程师	环境工程	11	青海省生态环境监测中心
李红红	女	35	工程师	物理化学	8	
张宝锋	男	36	工程师	环境工程	8	浙江省杭州生态环境监测中心
贾璇	女	28	工程师	环境工程	4	
何平	女	42	高级工程师	环境科学	17	
王立群	男	32	工程师	环境监测	8	
冯孙林	男	43	高工	有机化学	13	浙江省温州生态环境监测中心

赵小敏	男	44	高工	环境学	22	
叶绍佐	男	45	高工	应用化学	21	
徐方曦	男	41	高级工程师	化学	13	浙江省台州生态环境监测中心
陈宜钦	男	42	工程师	环境工程	23	
蒋晓晓	女	30	助理工程师	化学	5	
张爽	女	42	工程师	环境科学	20	宁波市北仑区环境保护监测站
许海婴	女	49	工程师	环境监测	20	
陈章跃	男	53	高级工程师	工业分析	32	

7.1.2 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》（HJ168-2020）的规定，组织6家实验室进行方法验证。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，完善方法验证方案，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。参加验证的操作人员及标准编制组应按要求如实填写《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 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，按HJ 168-2020中检出限的计算公式得出此时检出限 $\text{MDL} = S \times 3.143$ 。本方法以4倍检出限为目标物的测定下限。

（2）精密度验证：本次验证采用在实验室内模拟现场采样方式，在两支串联的10 ml冲击式吸收瓶中各加入4.0 ml的甲醛吸收液，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，换算到废气中加标浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³。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：本次验证采用在实验室内模拟现场采样方式，在两支串联的10 ml冲击式吸收瓶中各加入4.0 ml的甲醛吸收液，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，换算到废气中加标浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³。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。

7.2 方法验证过程及结论

7.2.1 方法验证过程

筛选有资质的验证单位，向验证单位提供方法验证草案、方法验证作业指导书、标准草案、标准物质和验证报告格式，及时与参加验证的技术人员沟通，讲解操作要点，保证方法验证工作顺利进行。

7.2.2 方法验证数据的取舍

- (1) 检出限：将6家实验室的结果的最大值，确定为本方法的检出限。
- (2) 本标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。
- (3) 方法精密度和正确度统计结果能满足排放标准限值的要求。

7.2.3 方法验证结论

(1) 方法检出限和测定下限：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 μl 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 。方法检出限满足《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)对固定污染源废气中肼、甲肼、偏二甲肼排放浓度限值的要求。

(2) 方法精密度：采用空白加标样品测定，通过对6家实验室测试精密度数据进行汇总，肼低浓度(0.17 mg/m^3)、中等浓度(1.67 mg/m^3)和高浓度(8.33 mg/m^3)加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为6.1%~9.7%、2.9%~6.5%、1.2%~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 ；甲肼低浓度(0.17 mg/m^3)、中等浓度(1.67 mg/m^3)和高浓度(8.33 mg/m^3)加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为5.9%~10%、2.8%~8.2%、1.6%~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 ；偏二甲肼低浓度(0.17 mg/m^3)、中等浓度(1.67 mg/m^3)和高浓度(8.33 mg/m^3)加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为3.8%~6.3%、1.6%~4.2%、1.5%~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 。

方法具有良好的精密度。

(3) 方法准确度：6家实验室分别对肼的加标浓度为0.17 mg/m^3 、1.67 mg/m^3 、8.33 mg/m^3 空白样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：78.4%~101%、82.6%~101%和86.0%~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的加标浓度为0.17 mg/m^3 、1.67 mg/m^3 、8.33 mg/m^3 空白样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：75.5%~101%、80.4%~102%和82.0%~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的加标浓度为0.17 mg/m^3 、1.67 mg/m^3 、8.33 mg/m^3 空白样品进行

方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：80.4%~96.1%、83.6%~97.6%和 82.1%~98.8%；加标回收率最终值分别为 $90\pm 12\%$ 、 $92\pm 10\%$ 和 $93\pm 13\%$ 。

方法具有良好的正确度。

方法各项特性指标达到预期要求。

《方法验证报告》见附件一。

8 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 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 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 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 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。

9 标准征求意见情况

2021年9月26日，生态环境部生态环境监测司对于《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）在全国公开征求意见。编制组于2021年10月27日收到回复意见，一共有25家单位回函，共计47条意见。编制组经过讨论、研究，并与25家单位的专家反复进行电话沟通，最终采纳及原则采纳46条，占97.9%；部分采纳1条，占2.1%；未采纳0条，占0%。对于修改意见，编制组按照要求补充了相关实验和数据，说明了情况和理由，对标准文本和编制说明做出了相应修改，并与提出问题的专家进行过交流，得到意见提出单位的认可（详见附件二）。结合回复意见，编制组完成了《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）》（送审稿）文本和编制说明，提交标准所审查。

10 标准送审稿技术审查情况

2024年4月2日，受环境监测司委托，生态环境部环境标准研究所组织召开了本标准的送审稿技术审查会。专家组听取了标准主编单位关于标准送审稿的主要技术内容、编制工作过程、征求意见及对征集意见的处理情况的汇报，经质询、讨论，形成如下审议意见：

- 一、标准主编单位提供的材料齐全、内容基本完整、格式规范；
- 二、制订的标准具有科学性、一定的适用性和可操作性；
- 三、标准主编单位对征集意见的回复意见处理基本恰当、合理。

专家组通过该标准的审议，提出的修改意见和建议如下：

（1）本标准属于试行标准，编制说明中补充完善采样部分关于流量、温度相关要求，标准溶液保存时间，保存条件中避光要求，甲醛吸收液 pH 值 2.4~2.6，衍生条件的说明。修改完善对征求意见的回复。

（2）标准文本中，修改工作曲线中的稳定时间，修改色谱图，增加辅助定性要求，采样部

分加入烟气保温相关要求的表述。

(3) 按照《环境监测 分析方法标准制订技术导则》(HJ168-2020) 中部分要求和《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修改。

会后, 项目编制组根据专家委员会的意见对送审稿进行修改完善, 形成标准报批稿。

11 参考文献

- [1]GBZ 2.1-2019. 工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分: 化学有害因素[S]. 北京, 人民卫生出版社, 2019.
- [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 300.140-2017. 工作场所空气有毒物质测定 第 140 部分: 胍、甲基胍和偏二甲基胍 [S]. 北京, 人民卫生出版社, 2017.
- [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.
- [12]李利荣, 关玉春, 吴宇峰, 崔连喜, 张肇元, 王效国, 赵志强, 王艳丽. 2, 4-二硝基苯胍衍生-固相萃取-液相色谱法测定环境固体基质中 15 种醛酮类羰基化合物的含量[J].理化检验-化学分册, 2018, 第 54 卷(7): 841-846

附件一

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 2

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、宁波市北仑区环境保护监测站 2

项目负责人及职称：冯加永 高级工程师 8

通讯地址：浙江省宁波市北明程路 789 号 电话：0574-87086837 2

报告编制人及职称：冯加永（高级工程师）、胡凌霄（工程师） 8

报告日期：2025 年 9 月 1 日

1 原始测试数据

1.1 实验室基本情况

参加验证的实验室及人员基本情况、仪器使用情况及试剂使用情况见附表1-1-1至附表1-1-3。其中实验室编号1为浙江省生态环境监测中心，编号2为青海省生态环境监测中心，编号3为浙江省杭州生态环境监测中心，编号4为浙江省温州生态环境监测中心，编号5为浙江省台州生态环境监测中心，编号6为宁波市北仑区环境保护监测站。

附表 1-1-1 参与方法验证的人员情况登记表

姓名	性别	年龄	职称	所学专业	参与分析 工作年限	验证单位
陈书鑫	男	30	工程师	环境科学与工程	5	浙江省生态环境监测中心
邵鲁泽	男	30	工程师	环境工程	5	
柳春辉	男	34	工程师	环境工程	11	青海省生态环境监测中心
李红红	女	35	工程师	物理化学	8	
张宝锋	男	36	工程师	环境工程	8	浙江省杭州生态环境监测中心
贾璇	女	28	工程师	环境工程	4	
何平	女	42	高级工程师	环境科学	17	
王立群	男	32	工程师	环境监测	8	
冯孙林	男	44	高级工程师	有机化学	13	浙江省温州生态环境监测中心
赵小敏	男		高级工程师	环境学	22	
叶绍佐	男		高级工程师	应用化学	21	
徐方曦	男	41	高级工程师	化学	13	浙江省台州生态环境监测中心
陈宜钦	男	42	工程师	环境工程	23	
蒋晓晓	女	30	助理工程师	化学	5	
张爽	女	42	工程师	环境科学	20	宁波市北仑区环境保护监测站
许海婴	女	49	工程师	环境监测	20	
陈章跃	男	53	高级工程师	工业分析	32	

附表 1-1-2 参与验证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 LC1200	DE62970221	良好	浙江省生态环境监测中心

高效液相色谱仪	Aglient 1260	DEAB802803	良好	青海省生态环境监测中心
高效液相色谱仪	Waters e2695 HPLC	W1N1R8062M /J11475121W/J 11998283A	良好	浙江省杭州生态环境监测中心
高效液相色谱仪	Aglient 1290 infinity II	DEBAY01036	良好	浙江省温州生态环境监测中心
高效液相色谱仪	Thermo Ultimate- 3000	8113705/80858 47/8085999	良好	浙江省台州生态环境监测中心
高效液相色谱仪	Waters e2695 HPLC	C15SM7493A	良好	宁波市北仑区环境保护监测站

附表 1-1-3 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	Tedia, 4 L	无	HPLC, 99.9%	浙江省生态环境监测中心
甲酸	Tedia, 500 L	无	HPLC, 99.0%	
甲醛	国药, 500 mL	无	分析纯, 37.0%~40.0%	
磷酸二氢钾	国药, 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	青海省生态环境监测中心
甲酸	安谱, 500 mL	无	HPLC	
甲醛	国药, 500 mL	无	分析纯	
磷酸二氢钾	国药, 250 g	无	优级纯	
氢氧化钾	国药, 500 g	无	分析纯	
乙腈	Fisher, 4 L	无	HPLC, 99.9%	浙江省杭州生态环境监测中心
甲酸	Dikma, 50 mL	无	HPLC, 99.0%	
甲醛	国药, 500 mL	无	分析纯, 37.0%~40.0%	
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	Supelco, 4 L	无	HPLC, 99.9%	浙江省温州生态环境监测中心
甲酸	CNW, 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	
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%	
乙腈	CNW, 4 L	无	色谱纯, 99.9%	浙江省台州生态环境监测中心
甲酸	TEDIA, 500 mL	无	HPLC, 99.0%	
甲醛	上海久亿化学试剂有限公司, 500 mL	无	分析纯, 37.0%~40.0%	

磷酸二氢钾	国药, 500 g	无	分析纯, 99.5%	
氢氧化钾	国药, 500 g	无	分析纯, 85%	
乙腈	Baker, 4 L	无	HPLC, 99.9%	宁波市北仑区环境保护监测站
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	
磷酸二氢钾	国药, 500 g	无	优级纯, 99.5%	
氢氧化钾	国药, 500 g	无	优级纯, 85%	

1.2 方法检出限、测定下限数据

6家实验室对浓度为0.6mg/L的胂、甲胂和偏二甲胂空白加标样品，按照样品分析全步骤进行7次平行测定，按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ168-2020）计算方法检出限和测定下限，原始数据见附表1-2-1~附表1-2-6。

附表 1-2-1 实验室 1 方法检出限及测定下限

验证单位：浙江省生态环境监测中心
测试时间：2025-6-29

化合物名称	测定结果 (mg/L)							平均值 X_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	t 值	仪器检出限 (mg/L)	仪器测定下限 (mg/L)	方法检出限 (mg/m ³)	方法测定下限 (mg/m ³)
	1	2	3	4	5	6	7							
胂	0.594	0.523	0.511	0.629	0.575	0.611	0.581	0.575	0.044	3.143	0.14	0.56	0.03	0.12
甲胂	0.624	0.539	0.493	0.593	0.592	0.639	0.484	0.566	0.062	3.143	0.20	0.80	0.04	0.16
偏二甲胂	0.642	0.567	0.554	0.585	0.576	0.613	0.569	0.587	0.031	3.143	0.10	0.40	0.02	0.08

附表 1-2-2 实验室 2 方法检出限及测定下限

验证单位：青海省生态环境监测中心
测试时间：2025-6-13

化合物名称	测定结果 (mg/L)							平均值 X_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	t 值	仪器检出限 (mg/L)	仪器测定下限 (mg/L)	方法检出限 (mg/m ³)	方法测定下限 (mg/m ³)
	1	2	3	4	5	6	7							
胂	0.607	0.652	0.576	0.533	0.588	0.683	0.649	0.613	0.052	3.143	0.17	0.68	0.03	0.12
甲胂	0.612	0.638	0.524	0.585	0.515	0.644	0.639	0.594	0.055	3.143	0.18	0.72	0.03	0.12
偏二甲胂	0.599	0.633	0.593	0.587	0.583	0.647	0.636	0.611	0.027	3.143	0.09	0.36	0.02	0.08

附表 1-2-3 实验室 3 方法检出限及测定下限

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

测试时间：2025-6-25

化合物名称	测定结果 (mg/L)							平均值 X_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	t 值	仪器检出 限 (mg/L)	仪器测定 下限 (mg/L)	方法检出 限 (mg/m ³)	方法测定 下限 (mg/m ³)
	1	2	3	4	5	6	7							
胂	0.592	0.541	0.609	0.558	0.491	0.644	0.637	0.582	0.055	3.143	0.18	0.72	0.03	0.12
甲胂	0.581	0.587	0.645	0.539	0.477	0.667	0.596	0.585	0.064	3.143	0.20	0.80	0.04	0.16
偏二甲胂	0.558	0.594	0.643	0.544	0.556	0.604	0.553	0.579	0.036	3.143	0.12	0.48	0.02	0.08

附表 1-2-4 实验室 4 方法检出限及测定下限

验证单位：浙江省温州生态环境监测中心

测试时间：2025-7-19

化合物名称	测定结果 (mg/L)							平均值 X_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	t 值	仪器检出 限 (mg/L)	仪器测定 下限 (mg/L)	方法检出 限 (mg/m ³)	方法测定 下限 (mg/m ³)
	1	2	3	4	5	6	7							
胂	0.469	0.423	0.459	0.537	0.588	0.504	0.603	0.512	0.067	3.143	0.22	0.88	0.04	0.16
甲胂	0.425	0.449	0.433	0.464	0.546	0.533	0.588	0.491	0.064	3.143	0.21	0.84	0.04	0.16
偏二甲胂	0.473	0.485	0.498	0.508	0.537	0.502	0.574	0.511	0.034	3.143	0.11	0.44	0.02	0.08

附表 1-2-5 实验室 5 方法检出限及测定下限

验证单位：浙江省台州生态环境监测中心

测试时间：2025-7-8

化合物名称	测定结果 (mg/L)							平均值 X_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	t 值	仪器检出 限 (mg/L)	仪器测定 下限 (mg/L)	方法检出 限 (mg/m ³)	方法测定 下限 (mg/m ³)
	1	2	3	4	5	6	7							
胂	0.544	0.524	0.423	0.515	0.538	0.391	0.448	0.483	0.062	3.143	0.20	0.80	0.04	0.16

化合物名	测定结果 (mg/L)							平均值 \bar{X}_i	标准偏差 \hat{S}_i	t 值	仪器检出限	仪器测定下限	方法检出限	方法测定下限
	1	2	3	4	5	6	7							
甲胚	0.565	0.532	0.508	0.489	0.488	0.399	0.447	0.490	0.055	3.143	0.18	0.72	0.03	0.12
偏二甲胚	0.527	0.548	0.487	0.504	0.506	0.483	0.426	0.497	0.039	3.143	0.13	0.52	0.02	0.08

附表 1-2-6 实验室 6 方法检出限及测定下限

验证单位：宁波市北仑区环境保护监测站

测试时间：2025-8-08

化合物名称	测定结果 (mg/L)							平均值 \bar{X}_i (mg/L)	标准偏差 S_i (mg/L)	t 值	仪器检出限 (mg/L)	仪器测定下限 (mg/L)	方法检出限 (mg/m ³)	方法测定下限 (mg/m ³)
	1	2	3	4	5	6	7							
胚	0.529	0.598	0.639	0.514	0.448	0.619	0.452	0.543	0.078	3.143	0.25	1.0	0.05	0.20
甲胚	0.554	0.543	0.657	0.495	0.412	0.545	0.435	0.520	0.082	3.143	0.26	1.1	0.05	0.20
偏二甲胚	0.547	0.538	0.592	0.509	0.473	0.519	0.504	0.526	0.038	3.143	0.12	0.48	0.02	0.08

1.3 方法精密度测试数据

验证实验室采用三种（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1-3-1~附表1-3-6。

附表 1-3-1 实验室 1 精密度测试结果表

验证单位：浙江省生态环境监测中心

测试时间：2025-6-29

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
肼	0.17 mg/m ³	0.17	0.17	0.16	0.18	0.18	0.14	0.17	0.02	9.0
	1.67 mg/m ³	1.66	1.52	1.58	1.75	1.46	1.65	1.60	0.10	6.5
	8.33 mg/m ³	8.70	7.75	8.20	8.42	8.08	7.97	8.19	0.34	4.1
甲肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.18	0.15	0.16	0.17	0.14	0.16	0.01	8.8
	1.67 mg/m ³	1.66	1.43	1.66	1.74	1.55	1.75	1.63	0.12	7.5
	8.33 mg/m ³	8.13	8.07	8.13	8.03	7.60	8.40	8.06	0.26	3.2
偏二甲肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.17	0.15	0.18	0.16	0.16	0.16	0.01	6.3
	1.67 mg/m ³	1.61	1.60	1.59	1.65	1.52	1.53	1.58	0.05	3.1
	8.33 mg/m ³	8.07	8.28	8.38	8.33	7.90	8.42	8.23	0.20	2.5

附表 1-3-2 实验室 2 精密度测试结果表

验证单位： 青海省生态环境监测中心
 测试时间： 2025-6-13

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
肼	0.17 mg/m ³	0.17	0.15	0.18	0.17	0.19	0.17	0.17	0.01	7.7
	1.67 mg/m ³	1.62	1.65	1.79	1.58	1.65	1.80	1.68	0.09	5.4
	8.33 mg/m ³	7.85	8.27	8.00	8.28	8.18	8.33	8.15	0.19	2.3
甲肼	0.17 mg/m ³	0.19	0.15	0.18	0.15	0.18	0.18	0.17	0.02	10.0
	1.67 mg/m ³	1.65	1.67	1.82	1.58	1.66	1.84	1.70	0.10	6.1
	8.33 mg/m ³	8.43	8.73	8.43	7.80	8.67	8.05	8.35	0.36	4.3
偏二甲肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.15	0.17	0.15	0.16	0.16	0.16	0.01	4.8
	1.67 mg/m ³	1.61	1.59	1.64	1.64	1.58	1.72	1.63	0.05	3.1
	8.33 mg/m ³	8.00	8.08	8.50	7.92	8.07	8.00	8.10	0.21	2.6

附表 1-3-3 实验室 3 精密度测试结果表

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

测试时间：2025-6-25

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
胂	0.17 mg/m ³	0.16	0.14	0.18	0.15	0.17	0.17	0.16	0.01	9.1
	1.67 mg/m ³	1.70	1.56	1.63	1.70	1.53	1.60	1.62	0.07	4.4
	8.33 mg/m ³	8.13	8.22	8.55	8.08	8.18	7.57	8.12	0.32	3.9
甲胂	0.17 mg/m ³	0.16	0.14	0.17	0.16	0.18	0.16	0.16	0.01	8.2
	1.67 mg/m ³	1.65	1.58	1.66	1.61	1.56	1.67	1.62	0.05	2.8
	8.33 mg/m ³	7.93	8.28	8.53	7.93	8.32	7.87	8.14	0.27	3.3
偏二甲胂	0.17 mg/m ³	0.17	0.17	0.16	0.15	0.16	0.17	0.16	0.01	5.0
	1.67 mg/m ³	1.61	1.62	1.56	1.61	1.57	1.57	1.59	0.03	1.6
	8.33 mg/m ³	8.33	7.93	7.90	8.20	7.98	8.15	8.08	0.17	2.1

附表 1-3-4 实验室 4 精密度测试结果表

验证单位：浙江省温州生态环境监测中心

测试时间：2025-7-19

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
胂	0.17 mg/m ³	0.14	0.14	0.12	0.16	0.14	0.15	0.14	0.01	9.4
	1.67 mg/m ³	1.58	1.57	1.40	1.46	1.35	1.44	1.47	0.09	6.3
	8.33 mg/m ³	7.46	7.25	7.55	6.86	7.31	7.60	7.34	0.27	3.7
甲胂	0.17 mg/m ³	0.15	0.16	0.14	0.16	0.13	0.14	0.15	0.01	8.3
	1.67 mg/m ³	1.50	1.54	1.25	1.38	1.50	1.32	1.42	0.12	8.2

	8.33 mg/m ³	7.58	7.31	6.71	7.36	7.30	8.18	7.41	0.48	6.4
偏二甲肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.15	0.01	5.6
	1.67 mg/m ³	1.50	1.56	1.46	1.58	1.61	1.46	1.53	0.06	4.2
	8.33 mg/m ³	7.48	7.97	7.75	7.62	7.21	7.50	7.59	0.26	3.4

附表 1-3-5 实验室 5 精密度测试结果表

验证单位：浙江省台州生态环境监测中心

测试时间：2025-7-08

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏 差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
肼	0.17 mg/m ³	0.14	0.12	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.01	6.1
	1.67 mg/m ³	1.42	1.38	1.32	1.39	1.42	1.35	1.38	0.04	2.9
	8.33 mg/m ³	7.35	7.30	7.50	7.13	6.93	6.75	7.16	0.28	3.9
甲肼	0.17 mg/m ³	0.13	0.12	0.13	0.12	0.13	0.14	0.13	0.01	5.9
	1.67 mg/m ³	1.38	1.34	1.36	1.41	1.26	1.31	1.34	0.05	4.0
	8.33 mg/m ³	6.78	6.86	7.03	6.73	6.76	6.83	6.83	0.11	1.6
偏二甲肼	0.17 mg/m ³	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.14	0.14	0.01	3.8
	1.67 mg/m ³	1.38	1.34	1.41	1.36	1.43	1.46	1.40	0.05	3.2
	8.33 mg/m ³	6.76	6.63	6.70	6.91	7.03	6.98	6.84	0.16	2.4

附表 1-3-6 实验室 6 精密度测试结果表

验证单位：宁波市北仑区环境保护监测站

测试时间：2025-8-08

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	标准偏差 (mg/m ³)	相对标准偏差 (%)
		1	2	3	4	5	6			
胂	0.17 mg/m ³	0.16	0.13	0.15	0.16	0.17	0.14	0.15	0.01	9.7
	1.67 mg/m ³	1.44	1.51	1.58	1.59	1.70	1.49	1.55	0.09	5.9
	8.33 mg/m ³	7.50	7.53	7.65	7.73	7.50	7.60	7.58	0.09	1.2
甲胂	0.17 mg/m ³	0.15	0.14	0.14	0.14	0.17	0.13	0.14	0.01	9.5
	1.67 mg/m ³	1.46	1.52	1.52	1.63	1.56	1.38	1.51	0.08	5.6
	8.33 mg/m ³	7.46	7.26	7.73	8.08	7.33	7.62	7.58	0.30	4.0
偏二甲胂	0.17 mg/m ³	0.16	0.14	0.15	0.16	0.16	0.15	0.15	0.01	5.3
	1.67 mg/m ³	1.43	1.54	1.54	1.61	1.55	1.49	1.53	0.06	4.0
	8.33 mg/m ³	7.57	7.45	7.63	7.57	7.38	7.36	7.49	0.11	1.5

1.4 方法正确度测试数据

6家实验室采用三种（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1-4-1~附表1-4-6。

附表 1-4-1 实验室 1 正确度测试结果汇总表

验证单位：浙江省生态环境监测中心
测试时间：2025-6-29

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	平均加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
胂	0.17 mg/m ³	0.17	0.17	0.16	0.18	0.18	0.14	0.17	98.0
	1.67 mg/m ³	1.66	1.52	1.58	1.75	1.46	1.65	1.60	96.0
	8.33 mg/m ³	8.70	7.75	8.20	8.42	8.08	7.97	8.19	98.3
甲胂	0.17 mg/m ³	0.16	0.18	0.15	0.16	0.17	0.14	0.16	94.1
	1.67 mg/m ³	1.66	1.43	1.66	1.74	1.55	1.75	1.63	97.7
	8.33 mg/m ³	8.13	8.07	8.13	8.03	7.60	8.40	8.06	96.8

偏二甲肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.17	0.15	0.18	0.16	0.16	0.16	96.1
	1.67 mg/m ³	1.61	1.60	1.59	1.65	1.52	1.53	1.58	94.8
	8.33 mg/m ³	8.07	8.28	8.38	8.33	7.90	8.42	8.23	98.8

附表 1-4-2 实验室 2 正确度测试结果汇总表

验证单位：青海省生态环境监测中心

测试时间：2025-6-13

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	平均加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
肼	0.17 mg/m ³	0.17	0.15	0.18	0.17	0.19	0.17	0.17	101
	1.67 mg/m ³	1.62	1.65	1.79	1.58	1.65	1.80	1.68	101
	8.33 mg/m ³	7.85	8.27	8.00	8.28	8.18	8.33	8.15	97.9
甲肼	0.17 mg/m ³	0.19	0.15	0.18	0.15	0.18	0.18	0.17	101
	1.67 mg/m ³	1.65	1.67	1.82	1.58	1.66	1.84	1.70	102
	8.33 mg/m ³	8.43	8.73	8.43	7.80	8.67	8.05	8.35	100
偏二甲肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.15	0.17	0.15	0.16	0.16	0.16	93.1
	1.67 mg/m ³	1.61	1.59	1.64	1.64	1.58	1.72	1.63	97.6
	8.33 mg/m ³	8.00	8.08	8.50	7.92	8.07	8.00	8.10	97.2

附表 1-4-3 实验室 3 正确度测试结果汇总表

验证单位：浙江省杭州生态环境监测中心

测试时间：2025-6-25

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	平均加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.14	0.18	0.15	0.17	0.17	0.16	95.1
	1.67 mg/m ³	1.70	1.56	1.63	1.70	1.53	1.60	1.62	97.0

	8.33 mg/m ³	8.13	8.22	8.55	8.08	8.18	7.57	8.12	97.5
甲胛	0.17 mg/m ³	0.16	0.14	0.17	0.16	0.18	0.16	0.16	95.1
	1.67 mg/m ³	1.65	1.58	1.66	1.61	1.56	1.67	1.62	97.1
	8.33 mg/m ³	7.93	8.28	8.53	7.93	8.32	7.87	8.14	97.8
偏二甲胛	0.17 mg/m ³	0.17	0.17	0.16	0.15	0.16	0.17	0.16	96.1
	1.67 mg/m ³	1.61	1.62	1.56	1.61	1.57	1.57	1.59	95.2
	8.33 mg/m ³	8.33	7.93	7.90	8.20	7.98	8.15	8.08	97.0

附表 1-4-4 实验室 4 正确度测试结果汇总表

验证单位：浙江省温州生态环境监测中心

测试时间：2025-7-19

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	平均加标回收 率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
胛	0.17 mg/m ³	0.14	0.14	0.12	0.16	0.14	0.15	0.14	83.3
	1.67 mg/m ³	1.58	1.57	1.40	1.46	1.35	1.44	1.47	87.8
	8.33 mg/m ³	7.46	7.25	7.55	6.86	7.31	7.60	7.34	88.1
甲胛	0.17 mg/m ³	0.15	0.16	0.14	0.16	0.13	0.14	0.15	86.3
	1.67 mg/m ³	1.50	1.54	1.25	1.38	1.50	1.32	1.42	84.7
	8.33 mg/m ³	7.58	7.31	6.71	7.36	7.30	8.18	7.41	88.9
偏二甲胛	0.17 mg/m ³	0.16	0.14	0.14	0.15	0.15	0.14	0.15	86.3
	1.67 mg/m ³	1.50	1.56	1.46	1.58	1.61	1.46	1.53	91.5
	8.33 mg/m ³	7.48	7.97	7.75	7.62	7.21	7.50	7.59	91.1

附表 1-4-5 实验室 5 正确度测试结果汇总表

验证单位：浙江省台州生态环境监测中心

测试时间：2025-7-08

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	平均加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
肼	0.17 mg/m ³	0.14	0.12	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	78.4
	1.67 mg/m ³	1.42	1.38	1.32	1.39	1.42	1.35	1.38	82.6
	8.33 mg/m ³	7.35	7.30	7.50	7.13	6.93	6.75	7.16	86.0
甲肼	0.17 mg/m ³	0.13	0.12	0.13	0.12	0.13	0.14	0.13	75.5
	1.67 mg/m ³	1.38	1.34	1.36	1.41	1.26	1.31	1.34	80.4
	8.33 mg/m ³	6.78	6.86	7.03	6.73	6.76	6.83	6.83	82.0
偏二甲肼	0.17 mg/m ³	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.14	0.14	80.4
	1.67 mg/m ³	1.38	1.34	1.41	1.36	1.43	1.46	1.40	83.6
	8.33 mg/m ³	6.76	6.63	6.70	6.91	7.03	6.98	6.84	82.1

附表 1-4-6 实验室 6 正确度测试结果汇总表

验证单位：宁波市北仑区环境保护监测站
测试时间：2025-8-08

化合物名称	加标浓度	测定结果 (mg/m ³)						平均值 (mg/m ³)	平均加标回收率 (%)
		1	2	3	4	5	6		
肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.13	0.15	0.16	0.17	0.14	0.15	89.2
	1.67 mg/m ³	1.44	1.51	1.58	1.59	1.70	1.49	1.55	92.9
	8.33 mg/m ³	7.50	7.53	7.65	7.73	7.50	7.60	7.58	91.1
甲肼	0.17 mg/m ³	0.15	0.14	0.14	0.14	0.17	0.13	0.14	85.3
	1.67 mg/m ³	1.46	1.52	1.52	1.63	1.56	1.38	1.51	90.5
	8.33 mg/m ³	7.46	7.26	7.73	8.08	7.33	7.62	7.58	91.0
偏二甲肼	0.17 mg/m ³	0.16	0.14	0.15	0.16	0.16	0.15	0.15	90.2
	1.67 mg/m ³	1.43	1.54	1.54	1.61	1.55	1.49	1.53	91.4
	8.33 mg/m ³	7.57	7.45	7.63	7.57	7.38	7.36	7.49	90.0

2 方法验证数据汇总

2.1 方法检出限及测定下限汇总

6 家实验室胍、甲胍、偏二甲胍的方法检出限、测定下限汇总情况分别见附表2-1-1~附表2-1-3。

附表 2-1-1 胍方法检出限及测定下限结果汇总表

实验室编号		1	2	3	4	5	6
测定值 (mg/L)	第一次	0.594	0.607	0.592	0.469	0.544	0.529
	第二次	0.523	0.652	0.541	0.423	0.524	0.598
	第三次	0.511	0.576	0.609	0.459	0.423	0.639
	第四次	0.629	0.533	0.558	0.537	0.515	0.514
	第五次	0.575	0.588	0.491	0.588	0.538	0.448
	第六次	0.611	0.683	0.644	0.504	0.391	0.619
	第七次	0.581	0.649	0.637	0.603	0.448	0.452
平均值 (mg/L)		0.575	0.613	0.582	0.512	0.483	0.543
标准偏差 (mg/L)		0.044	0.052	0.055	0.067	0.062	0.078
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
采样体积 (L)		60	60	60	60	60	60
方法检出限 (mg/m ³)		0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05
测定下限 (mg/m ³)		0.12	0.12	0.12	0.16	0.16	0.20

附表 2-1-2 甲胍方法检出限及测定下限结果汇总表

实验室编号		1	2	3	4	5	6
测定值 (mg/L)	第一次	0.624	0.612	0.581	0.425	0.565	0.554
	第二次	0.539	0.638	0.587	0.449	0.532	0.543
	第三次	0.493	0.524	0.645	0.433	0.508	0.657
	第四次	0.593	0.585	0.539	0.464	0.489	0.495
	第五次	0.592	0.515	0.477	0.546	0.488	0.412
	第六次	0.639	0.644	0.667	0.533	0.399	0.545
	第七次	0.484	0.639	0.596	0.588	0.447	0.435
平均值 (mg/L)		0.566	0.594	0.585	0.491	0.490	0.520
标准偏差 (mg/L)		0.062	0.055	0.064	0.064	0.055	0.082
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
采样体积 (L)		60	60	60	60	60	60
方法检出限 (mg/m ³)		0.04	0.03	0.04	0.04	0.03	0.05
测定下限 (mg/m ³)		0.16	0.12	0.16	0.16	0.12	0.20

附表 2-1-3 偏二甲胍方法检出限及测定下限结果汇总表

实验室编号		1	2	3	4	5	6
测定值 (mg/L)	第一次	0.642	0.599	0.558	0.473	0.527	0.547
	第二次	0.567	0.633	0.594	0.485	0.548	0.538
	第三次	0.554	0.593	0.643	0.498	0.487	0.592
	第四次	0.585	0.587	0.544	0.508	0.504	0.509
	第五次	0.576	0.583	0.556	0.537	0.506	0.473

	第六次	0.613	0.647	0.604	0.502	0.483	0.519
	第七次	0.569	0.636	0.553	0.574	0.426	0.504
平均值 (mg/L)		0.587	0.611	0.579	0.511	0.497	0.526
标准偏差 (mg/L)		0.031	0.027	0.036	0.034	0.039	0.038
t值		3.143	3.143	3.143	3.143	3.143	3.143
采样体积 (L)		60	60	60	60	60	60
方法检出限 (mg/m ³)		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
测定下限 (mg/m ³)		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08

结论:

对于固定污染源废气,通过对6家验证实验室对本标准中目标化合物检出限数据进行汇总,根据HJ 168-2020,检出限为各验证实验室所得数据的最高值,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/m³、0.05mg/m³和0.02 mg/m³,测定下限分别为0.20 mg/m³、0.20 mg/m³和0.08 mg/m³。

2.2 方法精密度数据汇总

6家实验室肼、甲肼、偏二甲肼的精密度测试结果汇总见附表2-2-1~附表2-2-3。

附表 2-2-1 肼精密度测试数据结果汇总表 (单位: mg/m³)

实验室号	1.67			16.7			83.4		
	X_i	S_i	RSD_i (%)	X_i	S_i	RSD_i (%)	X_i	S_i	RSD_i (%)
1	0.17	0.02	9.0	1.60	0.10	6.5	8.19	0.34	4.1
2	0.17	0.01	7.7	1.68	0.09	5.4	8.15	0.19	2.3

3	0.16	0.01	9.1	1.62	0.07	4.4	8.12	0.32	3.9
4	0.14	0.01	9.4	1.47	0.09	6.3	7.34	0.27	3.7
5	0.13	0.01	6.1	1.38	0.04	2.9	7.16	0.28	3.9
6	0.15	0.01	9.7	1.55	0.09	5.9	7.58	0.09	1.2
平均值	0.15			1.55			7.76		
标准偏差 <i>S'</i>	0.02			0.11			0.45		
相对标准偏差 <i>RSD'</i> (%)	11			7.0			5.9		
重复性限 <i>r</i>	0.03			0.23			0.73		
再现性限 <i>R</i>	0.06			0.37			1.44		

附表 2-2-2 甲胛精密度测试数据结果汇总表 (单位: mg/m³)

实验室号	1.67			16.7			83.4		
	<i>X_i</i>	<i>S_i</i>	<i>RSD_i</i> (%)	<i>X_i</i>	<i>S_i</i>	<i>RSD_i</i> (%)	<i>X_i</i>	<i>S_i</i>	<i>RSD_i</i> (%)
1	0.16	0.01	8.8	1.63	0.12	7.5	8.06	0.26	3.2
2	0.17	0.02	10	1.70	0.10	6.1	8.35	0.36	4.3
3	0.16	0.01	8.2	1.62	0.05	2.8	8.14	0.27	3.3
4	0.15	0.01	8.3	1.42	0.12	8.2	7.41	0.48	6.4
5	0.13	0.01	5.9	1.34	0.05	4.0	6.83	0.11	1.6
6	0.14	0.01	9.5	1.51	0.08	5.6	7.58	0.30	4.0
平均值	0.15			1.54			7.73		
标准偏差 <i>S'</i>	0.01			0.14			0.57		

相对标准偏差 RSD' (%)	9.7	9.0	7.3
重复性限 r	0.03	0.26	0.89
再现性限 R	0.05	0.45	1.78

附表 2-2-3 偏二甲肼精密度测试数据结果汇总表 (单位: mg/m^3)

实验室号	1.67			16.7			83.4		
	X_i	S_i	RSD_i (%)	X_i	S_i	RSD_i (%)	X_i	S_i	RSD_i (%)
1	0.16	0.01	6.3	1.58	0.05	3.1	8.23	0.20	2.5
2	0.16	0.01	4.8	1.63	0.05	3.1	8.10	0.21	2.6
3	0.16	0.01	5.0	1.59	0.03	1.6	8.08	0.17	2.1
4	0.15	0.01	5.6	1.53	0.06	4.2	7.59	0.26	3.4
5	0.14	0.01	3.8	1.40	0.05	3.2	6.84	0.16	2.4
6	0.15	0.01	5.3	1.53	0.06	4.0	7.49	0.11	1.5
平均值	0.15			1.54			7.72		
标准偏差 S'	0.01			0.08			0.53		
相对标准偏差 RSD' (%)	5.3			5.2			6.8		
重复性限 r	0.03			0.14			0.53		
再现性限 R	0.03			0.26			1.55		

结论:

采用空白加标样品测定，通过对6家实验室测试精密度数据进行汇总，肼低浓度（0.17 mg/m³）、中等浓度（1.67 mg/m³）和高浓度（8.33 mg/m³）加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为6.1%~9.7%、2.9%~6.5%、1.2%~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/m³、0.23 mg/m³、0.73 mg/m³，再现性限分别为0.06 mg/m³、0.37 mg/m³、1.44 mg/m³；甲肼低浓度（0.17 mg/m³）、中等浓度（1.67 mg/m³）和高浓度（8.33 mg/m³）加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为5.9%~10%、2.8%~8.2%、1.6%~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/m³、0.26 mg/m³、0.89 mg/m³，再现性限分别为0.05mg/m³、0.45 mg/m³、1.78 mg/m³；偏二甲肼低浓度（0.17 mg/m³）、中等浓度（1.67 mg/m³）和高浓度（8.33 mg/m³）加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为3.8%~6.3%、1.6%~4.2%、1.5%~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/m³、0.14 mg/m³、0.53 mg/m³，再现性限分别为0.03 mg/m³、0.26 mg/m³、1.55 mg/m³。

2.3 方法正确度数据汇总

6家实验室肼、甲肼、偏二甲肼的精密度测试结果汇总见附表2-3-1。

附表 2-3-1 方法正确度结果汇总表

序号	化合物名称	加标浓度	P_i (%)						\bar{P} (%)	S_p (%)	$\bar{P} \pm 2S_p$ (%)
			1	2	3	4	5	6			
1	肼	0.17 mg/m ³	98.0	101.0	95.1	83.3	78.4	89.2	91	8.8	91±18
		1.67 mg/m ³	96.0	100.7	97.0	87.8	82.6	92.9	93	6.6	93±13
		8.33 mg/m ³	98.3	97.9	97.5	88.1	86.0	91.1	93	5.5	93±11
2	甲肼	0.17 mg/m ³	94.1	101.0	95.1	86.3	75.5	85.3	90	9.0	90±18
		1.67 mg/m ³	97.7	102.0	97.1	84.7	80.4	90.5	92	8.3	92±17
		8.33 mg/m ³	96.8	100.3	97.8	88.9	82.0	91.0	93	6.8	93±14
3	偏二甲肼	0.17 mg/m ³	96.1	93.1	96.1	86.3	80.4	90.2	90	6.2	90±12
		1.67 mg/m ³	94.8	97.6	95.2	91.5	83.6	91.4	92	4.9	92±10
		8.33 mg/m ³	98.8	97.2	97.0	91.1	82.1	90.0	93	6.3	93±13

结论：

6家实验室分别对肼的加标浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³空白样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：78.4%~101%、82.6%~101%和 86.0%~98.3%；加标回收率最终值分别为91±18%、93±13%和93%±11%。

6家实验室分别对甲肼的加标浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³空白样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：75.5%~101%、80.4%~102%和 82.0%~100%；加标回收率最终值分别为90±18%、92±17%和93%±14%。

6家实验室分别对偏二甲肼的加标浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³空白样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：80.4%~96.1%、83.6%~97.6%和 82.1%~98.8%；加标回收率最终值分别为90±12%、92±10%和93%±13%。

3 方法验证结论

本标准编制组在进行方法验证报告数据统计时，所有数据全部采用，未进行取舍。6家实验室验证结果表明：

3.1 方法检出限和测定下限

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 μl时，肼、甲肼、偏二甲肼方法检出限分别为0.05 mg/m³、0.05 mg/m³和0.02 mg/m³，测定下限分别为0.20 mg/m³、0.20 mg/m³和0.08 mg/m³。方法检出限满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）对固定污染源废气中肼、甲肼、偏二甲肼排放浓度限值的要求。

3.2 方法精密度

采用空白加标样品测定，通过对6家实验室测试精密度数据进行汇总，肼低浓度（0.17 mg/m³）、中等浓度（1.67 mg/m³）和高浓度（8.33 mg/m³）加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为6.1%~9.7%、2.9%~6.5%、1.2%~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/m³、0.23 mg/m³、0.73 mg/m³，再现性限分别为0.06 mg/m³、0.37 mg/m³、1.44 mg/m³；甲肼低浓度（0.17 mg/m³）、中等浓度（1.67 mg/m³）和高浓度（8.33 mg/m³）加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为5.9%~10%、2.8%~8.2%、1.6%~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/m³、0.26 mg/m³、0.89 mg/m³，再现性限分别为0.05 mg/m³、0.45 mg/m³、1.78 mg/m³；偏二甲肼低浓度（0.17 mg/m³）、中等浓度（1.67 mg/m³）和高浓度（8.33 mg/m³）加标样品的实验室内相对标准偏差范围分别为3.8%~6.3%、1.6%~4.2%、1.5%~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/m³、0.14 mg/m³、0.53 mg/m³，再现性限分别为0.03 mg/m³、0.26 mg/m³、1.55 mg/m³。

方法具有良好的精密度。

3.3 方法正确度

6家实验室分别对肼的加标浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³空白样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：78.4%~101%、82.6%~101%和 86.0%~98.3%；加标回收率最终值分别为91±18%、93±13%和93%±11%。

6家实验室分别对甲肼的加标浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³空白样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：75.5%~101%、80.4%~102%和 82.0%~100%；加标回收率最终值分别为90±18%、92±17%和93%±14%。

6家实验室分别对偏二甲肼的加标浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³空白样品进行方法正确度测定，其样品回收率范围分别为：80.4%~96.1%、83.6%~97.6%和 82.1%~98.8%；加标回收率最终值分别为90±12%、92±10%和93%±13%。

方法具有良好的正确度。

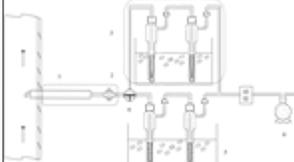
方法各项特性指标达到预期要求。

附件二

国家生态环境标准公开征求意见情况汇总处理表

标准名称		固定污染源废气 肼、甲肼、偏二甲肼的测定 高效液相色谱法					
标准主编单位		浙江省宁波生态环境监测中心					
序号	标准条款编号	意见内容	提出单位	处理意见及理由	修改前内容	修改后内容	备注
一、国务院有关部门的意见（无）							

二、地方有关部门、科研机构、高等院校、有关企业及其他单位的意见

1	标准文本6.1及编制说明5.6.1	建议详细说明文本中图1中的1采样管。	辽宁省大连生态环境监测中心	<p>采纳。参照《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》(HJ 1153-2020)，对采样图进行了修改。修改前文本 6.1 及编制说明 5.6.1 采样图中没有对采样管、滤膜夹套、温控装置等说明。修改后采样图均标注“1——恒温加热采样管；2——滤膜夹套；5——温控装置”，并根据最新国标对采样图进行优化。</p>	<p>标准文本 6.1.1：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。</p> <p>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)。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缩短采样时间。</p>  <p>1——采样管；2——吸收瓶；3——硅胶；4——流量调节装置；5——采样泵；6——计时器</p> <p>图 1 醛类化合物采样装置示意图</p>	<p>标准文本 6.1.1：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、HJ/T 397 和 HJ 1405 中的相关规定执行。</p> <p>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。</p>  <p>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</p> <p>图 1 采样装置示意图</p>	
2	标准文本5.5	文本中甲醛吸收液需要测定pH值范围，建议文本中“5仪器与设备”中增加pH计，用来测定pH值范围。		采纳。	无	标准文本5.5 pH计：精度为0.01个pH单位，具有温度补偿功能。	
3	编制说明5.6.1	固定污染源废气监测一般需要测定吸收液穿透效率，建议增加吸收液		原则采纳。在编制说明5.6.1中增加“(1)动态保留效率	无	编制说明5.6.1(1)动态保留效率实验	

		穿透效率测定结果范围。		实验”章节内容。		串联三支冲击式吸收瓶，均内置4.0 ml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。	
4	标准文本10.3	标准征求意见稿中10.3要求每批次样品应至少做1个空白样品加标和实际样品加标。实际样品加标回收率应控制在50%~120%之间。关于实际样品加标如何操作，标准征求意见稿及其编制说明未有相关说明，也没有实际样品加标测试参考数据。建议删除实际样品加标质控要求。	广东环境保护工程职业学院	采纳。三胂类物质作为军用爆炸物，其生产、储存、使用和流通等环节均属于保密信息，因此本标准未进行实际样品采集。根据建议删除了标准文本和编制说明中实际样品加标要求。保留	标准文本10.3 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。	标准文本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%~120%之间。	
5	附件一	方法验证报告，方法名称缺（试行）与标准题目不一致，建议加上。		采纳。按照审核专家要求，方法验证报告和标准名称均改为“固定污染源废气 胂、甲胂、偏二甲胂的测定 高效液相色谱法”	标准名称：固定污染源废气 胂、甲胂、偏二甲胂的测定 高效液相色谱法（试行）	标准名称：固定污染源废气 胂、甲胂、偏二甲胂的测定 高效液相色谱法	
6	编制说明5.4.6	一些关键参数缺少实验数据佐证或来源依据，如10%甲醛吸收液，其他浓度是否可以。	国家环境分析测试中心	采纳。甲醛吸收液的浓度比例可以根据废气中胂类物质的含量改变，在编制说明5.4.6补充了说明：“作为衍生剂使用，用于样品采集和标准样品衍生。甲醛吸收液中甲醛的比例可根据废气中胂类物质含量进行调整。”关于pH、吸收瓶等其他关键参数在编制说明5.6.1和5.6.2进行补充。	编制说明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℃下冷藏、避光保存，7 d内有效。	编制说明5.4.6 甲醛吸收液。 甲醛（5.4.3）和水按1:9体积比混合，用甲酸（5.4.2）调节pH值至2.3~2.8后转移至棕色试剂瓶中，临用现配。 作为衍生剂使用，用于样品采集和标准样品衍生。甲醛吸收液中甲醛的比例可根据废气中胂类物质含量进行调整。	
7	标准文本5.1及编制说明	采样流量为0.5 L/min-1.5 L/min		采纳。	无	标准文本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	

	明5.5.1					应符合HJ/T 47规定。
8	编制说明5.7.1	检测波长为230 nm，建议提供三种腺的吸收谱图	采纳。	无		在编制说明5.7.1中增加“分别配制3种胂的标准溶液，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（图5），得到胂、甲胂、偏二甲胂的最佳紫外吸收波长分别为230 nm、230 nm、240 nm”。
9	编制说明5.7.1	洗脱条件为等度洗脱，第一个物质胂-甲醛衍生物出峰时间约3分钟，250mm柱子的死体积相近，是否可以出峰延后？	原则采纳。1.三胂类生成的腺极性较强，在普通C18色谱柱中保留较弱，所以出峰时间较短。本实验已经采取乙腈/磷酸二氢钾缓冲溶液（15/85）作为流动相，已经属于极弱的洗脱剂。2.250mm柱在1.0 ml/min流速下的死时间约为2 min，本标准所用的色谱柱的死时间小于2.2 min。3 min出峰可以满足要求，而且在出峰的位置并没有明显的干扰峰。3.通过空白样、曲线等数据证明，该出峰不影响实验结果，也佐证了该方法的有效性。	无		编制说明5.7.1中：此条件下，色谱柱的死时间约为2.2 min，而出峰最快的胂保留时间是3 min，因此不会因为死体积产生影响。
10	编制说明5.6	模拟样品是否考虑了废气湿度的影响。	原则采纳。废气样品除湿技术是有组织污染源废气采样、监测的难点技术之一，如何高效地去除废气中的水分，又不影响待测目标化合物的测定，是目前环境监测实践面临的一个共同问题。由于本标准采用的吸收液吸收采样方法，能够有效地避免上述问题，故本标准不要	无		无

				求采样系统具有除湿装置。			
11	编制说明5.7.2	文本采用的是衍生化反应，衍生化反应的反应条件需要包括反应时长、温度等，缺少相关的数据展示		采纳。该衍生反应发生非常迅速，在编制说明5.7.2中加入了衍生反应条件的实验数据。	无		为考察肼类化合物和甲醛吸收液的衍生反应速度，对标准曲线系列进行反应时间研究。以参考曲线系列的最低点1.0 mg/L和最高点50.0 mg/L为例，用甲醛吸收液（5.4.6）稀释混匀后，定时2 min、5 min、8 min、10 min、20 min，分别进入液相色谱检测，结果见表17。
12	标准文本8.1	标准中未讨论干扰问题。与待测物保留时间相近且在分析波长230nm处有吸收的其他有机化合物，是否可能对检测存在干扰。		原则采纳。在标准文本8.1定性分析中加入了“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。”在编制说明5.7.1中加入了三种肼类物质的紫外吸收光谱图。	标准文本：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。		标准文本：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。
13	标准文本10	标准制订时虽然特殊情况，仅进行了实验室模拟采样。但标准文本，建议增加对全程序空白或运输空白的要求，规范实际监测过程。	江西省生态环境监测中心	采纳。	标准文本：10.1 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。		标准文本：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。
14	标准文本8.2	完善“8.2 结果计算”，公式中增加稀释倍数。如果存在超过曲线的样品，可能需要稀释。		采纳。于“标准文本8.2”和“编制说明5.8.2”中进行了修改，公式中增加了稀释倍数。	标准文本：8.2结果计算 样品中目标化合物的浓度按照公式（1）计算。 $\rho = \frac{\rho_i \times V}{V_{nd}}$ （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，		标准文:8.2: 结果计算 样品中目标化合物的浓度按照公式（1）计算。 $\rho = \frac{\rho_i \times V \times D}{V_{nd} \times 1000}$ 式中： ρ —— 样品中目标 ρ_i —— 由工作曲线 V —— 试样的定容

					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。	V _{nd} —— 标准状况下 D —— 稀释倍数; 1000 —— 单位换算系
15	标准文 本9	“9.1精密度”“9.2正确度”中“加标量” 和“进行了6次重复测定”建议修改。	部分采纳。参考丙烯酸和甲 基丙烯酸（HJ 1316-2023）、 萘酚（HJ 1073-2019）、醛酮 类（HJ 1153-2020）、17种苯 胺类（HJ 1153-2020）等最新 国标的表述，“加标量”、 “加标浓度”表述均可， “进行了6次重复测定”、 “重复6次测定”等表述均 可，本标准中“加标量”修改 为“加标浓度”。	标准文本：9 准确度 9.1 精密度 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，实验室内相 对标准偏差范围分别为 5.4%~9.5%、2.9%~6.6%、 1.2%~4.1%，实验室间相对 标准偏差分别为9.8%、 7.1%、5.9%，重复性限分别 为0.04 mg/m ³ 、0.24 mg/m ³ 、 0.73 mg/m ³ ，再现性限分别 为0.05 mg/m ³ 、0.38 mg/m ³ 、 1.44 mg/m ³ 。 6家实验室分别对甲肼浓度为 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，实验室内相 对标准偏差范围分别为 5.4%~10%、2.9%~8.4%、 1.6%~6.4%，实验室间相对 标准偏差分别为10%、 9.0%、7.3%，重复性限分别 为0.04 mg/m ³ 、0.26 mg/m ³ 、 0.89 mg/m ³ ，再现性限分别 为0.06 mg/m ³ 、0.46 mg/m ³ 、 1.78 mg/m ³ 。 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 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	标准文本：9 准确度 9.1 精密度 2家实验室分别对肼、甲肼、 偏二甲肼的加标量为1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L 空白甲醛吸收液进行了6次重 复测定。实验室内相对标准 偏差分别为：5.5%~12%、 4.9%~13%，5.0%~9.4%。 详见附录A.1。 9.2 正确度 2家实验室分别对肼、甲肼、 偏二甲肼的加标量为1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L 空白甲醛吸收液进行了6次重 复测定。加标回收率分别 为：80.2%~94.0%，79.2%~ 91.6%，78.3%~90.8%。详见 附录A.2。	

					<p>3.8%~6.2%、1.7%~4.0%、1.5%~3.4%，实验室间相对标准偏差分别为6.6%、5.3%、6.8%，重复性限分别为0.02 mg/m³、0.14 mg/m³、0.53 mg/m³，再现性限分别为0.03 mg/m³、0.26 mg/m³、1.55 mg/m³。 详见附录A。</p> <p>2家实验室对胂、甲胂、偏二甲胂加标浓度为1.00 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L的空白样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为：5.5%~12%，4.9%~13%，5.0%~9.4%。详见附录A。</p> <p>9.2 正确度</p> <p>6家实验室分别对胂浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³和8.33 mg/m³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：79.0%~103%、82.6%~101%和85.8%~98.2%；加标回收率最终值分别为92±18%、93±13%和93%±11%。</p> <p>6家实验室分别对甲胂浓度为0.17 mg/m³、1.67 mg/m³、8.33 mg/m³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：76.7%~104%、80.4%~102%和81.9%~100%；加标回收率最终值分别为91±19%、92±17%和93%±14%。</p> <p>6家实验室分别对偏二甲胂浓</p>
--	--	--	--	--	--

						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：81.5%~98.0%、83.7%~97.7%和 82.0%~98.7%；加标回收率最终值分别为92±12%、92±10%和93±13%。 详见附录A。
16	标准文本10	“10.1空白”“10.2校准”“10.3基体加标”中“每批次样品”建议修改		原则采纳。编制组查阅了近些年发布的方法标准，基本都使用了类似表述，如《土壤和沉积物6种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 1184-2021)等，修改为“每批样品”。	标准文本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±20%以内，否则应查找原因，或重新建立工作曲线。	标准文本：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±20%以内，否则应查找原因，或重新建立工作曲线。
17	编制说明5.7.2	编制说明5.7.1色谱参考条件中，建议补充标准溶液配制完成后，放置时间（等待20min之后再仪器进样）的试验依据。	江苏省南京环境监测中心	采纳。该衍生反应发生非常迅速，在编制说明5.7.2中加入了衍生反应条件的实验数据。通过详细试验之后，删除了“等待20 min之后再仪器进样”的表述。	编制说明5.7.2 工作曲线的建立 移取一定量的胍类化合物标准溶液（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	5.7.2 工作曲线的建立 移取一定量的胍类化合物标准溶液（5.4.9），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

					<p>坐标，以其对应的峰面积为纵坐标，建立工作曲线。</p> <p>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满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）要求，应该达到肼、甲肼、偏二甲肼的测定下限分别不超过0.6 mg/m³、0.8 mg/m³和5 mg/m³。经过计算之后，配制的标准系列为：用10%甲醛水溶液制备至少5个点的标准系列，肼、甲肼、偏二甲肼的浓度分别为1.0 mg/L、2.5 mg/L、10.0 mg/L、20.0 mg/L、50.0 mg/L，标准状态下干烟气体积为60 L时，对应的气体中的浓度为0.17 mg/m³、0.42 mg/m³、1.67 mg/m³、3.33 mg/m³和8.33 mg/m³。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>为考察肼类化合物和甲醛吸收液的衍生反应速度，对标准曲线系列进行反应时间研</p>
--	--	--	--	--	--

						<p>究。以参考曲线系列的最低点1.0 mg/L和最高点50.0 mg/L为例，用甲醛吸收液（5.4.6）稀释混匀后，定时2 min、5 min、8 min、10 min、20 min，分别进入液相色谱检测，结果见表17。</p> <p>结果显示，混匀后反应时间从2~20 min，脲类浓度没有显著性变化，说明三胂类物质和甲醛吸收液的反应速度在很短时间内即达到平衡状态，标准系列配制好后即可进行工作曲线的建立。</p>
18	标准文本10.3	标准文本P5中10.3基体加标回收率控制范围如何得出？两家验证单位回收率均在78%—94%，为何放宽比较多，且空白加标和基体加标范围不一致，是如何确定的？	上海市浦东新区环境监测中心	<p>原则采纳。两家验证单位回收率均在78%~94%，因条件限制，本标准无法开展实际样品实验，考虑放宽空白加标回收率。由于空白加标和标准曲线点的配制过程完全一致，标准曲线中间点浓度相对误差在±20%，因此规定空白样品加标回收率建议控制在60%~120%之间。</p>	标准文本10.3 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。	标准文本：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%~120%之间。
19	标准文本10	因无法购买气体标准物质，基体加标应该如何做？该方法采用10%甲醛溶液吸收，何种情况为基体加标，何种情况为空白加标？	上海市浦东新区环境监测中心	<p>原则采纳。基体加标指在实际样品中添加了已知量的待测目标物，用于评价目标物的回收率和样品的基体效应，空白加标是在纯水或实验室配置的基体中进行已知量的待测目标物加标。考虑到本标准的特殊性未采集到实际样品，因此无法进行基体加标，加标实验均为空白加标进行。</p>	无	无

20	标准文本7.1及编制说明5.7.1	流动相：乙腈（5.4.1）/磷酸二氢钾缓冲溶液（5.4.9）=15/85，超声10min；建议说明两个流动相是混合前超声10min，还是混合后超声10min？		采纳。本标准采用混合后超声，混合前超声和混合后超声都是为了去气泡，由于色谱仪器中都自带去气泡功能，在实际实验中无明显影响，这个属于基础操作，经过与提问老师沟通，在标准文本7.1和编制说明5.7.1中删除了超声，让操作人员自己决定混合前或者后超声。	标准文本：7.1 色谱参考条件 流动相：乙腈（4.1）/磷酸二氢钾缓冲溶液（4.9）=15/85，超声10 min；流速：1.0 ml/min；柱温：40 ℃；检测波长：230 nm；进样体积：20 μl；等度洗脱。	标准文本：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 ℃；检测波长：230 nm；进样体积：20 μl。	
21	标准文本7.3	7.3试样测定中“按照与工作曲线的建立（7.2.1）相同的步骤进行试样（6.3）的测定。”其中：工作曲线的建立步骤是肼和甲醛反应的过程，而6.3 试样的制备中样品经微孔滤膜（5.7）过滤至样品瓶中，可以直接测定。建议更改7.3试样测定的说法。	天津市生态环境监测中心	采纳。	标准文本：7.3 试样测定按照与工作曲线的建立（7.2.1）相同的步骤进行试样（6.3）的测定。	标准文本：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。	
22	标准文本10.3	10.3基体加标，其中如何实现实际样品加标？		原则采纳。考虑到本标准的特殊性未采集到实际样品，因此无法进行基体加标，加标实验均为空白加标进行。在征求意见稿技术审查会后删除了基体加标，修改为10.3空白加标。	标准文本：10.3 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。	标准文本：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%~120%之间。	
23	标准文本1	标准文本中“适用范围”以上正文的题目中需同时注明“试行”	中国环境监测总站	原则采纳。按照最新情况将标准的试行全部删除，保持了前后的一致。	无	无	
24	标准文本10	建议方法中增加样品运输空白，并明确样品运输空白的质量控制要求。	中国环境科学研究院	原则采纳。参照最新标准要求，在标准中明确了全程序空白。	标准文本：10.1 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。	标准文本：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。	

25	标准文本6.1	关于“6.1样品采集”，建议此处增加使用流量校准器具对采样泵采样前后的流量进行校准，并明确采样泵采样前后流量需满足的偏差。		<p>采纳。标准文本采样部分经过了重新描述和定义。修改为“6.1 样品采集 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 和 HJ 1405 中的相关规定执行。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。”</p>	<p>标准文本：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。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）。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缩短采样时间。</p>	<p>标准文本：6.1 样品采集 6.1 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、HJ/T 397 和 HJ 1405 中的相关规定执行。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。</p>	
26	标准文本10	关于“10 质量保证和质量控制”，建议每20个样品中增加一个样品平行，以控制实验精密密度。		<p>原则采纳。由于污染源样品难以保证同步双样测定结果的一致性，一般污染源废气监测不要求采集平行样。</p>	无	无	
27	标准文本4.6及编制说明5.4.6	标准文本建议：“4.6 甲醛吸收液：1+9。移取 100 ml 甲醛（4.3）于 1000 ml 棕色容量瓶中，用水定容，混匀，用甲酸（4.2）调节 pH 值至 2.4~2.6，转移至棕色试剂瓶中于 4 $^{\circ}\text{C}$ 下冷藏、避光保存，7d 内有效。”建议增加所用甲酸的体积，方便标准的快速有效执行。	广东省生态环境监测中心	<p>原则采纳。由于不同品牌甲酸、甲醛试剂、不同品牌或不同纯水机制备的纯水等情况对调节甲醛吸收液 pH 时，甲酸的加入量均有影响，因此甲酸加入量需要各个实验室根据实际情况进行调整。编制组给出了甲酸的参考加入量，在编制说明 5.4.6 中进行描述。</p>	无	<p>编制说明：5.4.6 甲醛吸收液。 甲醛（5.4.3）和水按 1:9 体积比混合，用甲酸（5.4.2）调节 pH 值至 2.3~2.8 后转移至棕色试剂瓶中，临用现配。 作为衍生剂使用，用于样品采集和标准样品衍生。甲醛吸收液中甲醛的比例可根据废气中肼类物质含量进行调整。 由于不同品牌甲酸、甲醛试剂、不同品牌或不同纯水机制备的纯水等情况对调节甲</p>	

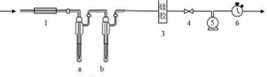
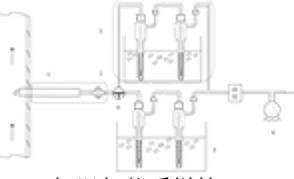
						醛吸收液pH时，甲酸的加入量均有影响，因此甲酸加入量需要各个实验室根据实际情况进行调整。	
28	编制说明5.7.1	“7.2.2 标准色谱图 图 2 胂、甲胂、偏二甲胂衍生物的标准色谱图”。色谱图中胂的保留时间约为3min，保留时间太短，实际样品分析时非常容易受样品中杂质峰干扰而产生假阳性，导致结果不准确，建议进一步优化条件，延迟该化合物的保留时间，重新开展验证。	采纳。1.三胂类生成的腺极性较强，在普通C ₁₈ 色谱柱中保留较弱，所以出峰时间较短。本实验已经采取乙腈/磷酸二氢钾缓冲溶液（15/85）作为流动相，已经属于极弱的洗脱剂。2. 250mm柱在1ml/min 流速下的死时间约为2 min，3 min出峰可以满足要求。3.通过空白样、曲线等数据证明，该出峰不影响实验结果，也佐证了该方法的有效性。	无		编制说明 5.7.1 中：此条件下，色谱柱的死时间约为2.2 min，而出峰最快的胂保留时间是3 min，因此不会因为死体积产生影响。	
29	标准文本10.3	“10.3 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。”建议将该范围调整至120%，原因为：校准文本“10.2”中已规定，标准曲线中间点浓度相对误差在±20%，从前文看空白加标和标准曲线点的配制过程完全一致，而空白加标的上限仅110%，则空白加标的范围与中间点校正要求冲突，结合实际工作经验，建议调整至一致 120%比较合适。	采纳。	标准文本：10.3 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。		标准文本：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%~120%之间。	
30	编制说明5.3	鉴于标准尚无开展实际样品分析测试，难以评估实际样品使用的情况，建议补充。	原则采纳。根据开题论证会的要求，由于本标准无法采集实际样品的特殊性，无法进行实际样品监测，不完全按照《环境监测 分析方法	无		无	

				标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求进行实验和方法验证。在编制说明1.2.6中进行描述。			
31	标准文本6.3	“6.3 试样的制备 将两支吸收瓶中……, 润洗液一并转移至比色管, 定容。……”应写清楚用什么溶剂定容。		采纳。标准文本和编制说明已修改。“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。”	标准文本: 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(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(5.7)过滤至样品瓶中待测。	标准文本: 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。	
32	标准文本5.4及编制说明5.5.4	“7.1 色谱参考条件”中未写色谱柱的类型。	江苏省环境监测中心	原则采纳。色谱柱类型按照要求在“5.4色谱柱色谱柱: 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。”即标准文本5.4中进行描述。	无	标准本文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。	
33	标准文本7.3	“7.3 试样测定 按照与工作曲线(7.2.1)相同的步骤进行试样(6.3)的测定”表述应该改为“按照与工作曲线建立相同的色谱参考条件(7.1)进行测定”。		原则采纳。查阅近期发布的方法标准, 改为“按照与工作曲线的建立(7.2.1)相同的色谱参考条件(7.1)进行试样(6.3)的测定”。	标准文本: 7.3 试样测定按照与工作曲线的建立(7.2.1)相同的步骤进行试样(6.3)的测定。	标准文本: 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。	
34	标准文本4.9及编制说明5.4.9	标准样品购买是否方便? 有效期多久? 标准样品衍生化有效期多久?		采纳。关于标准样品购买问题, 在编制说明“1.2.3 建立标准方法并进行实验分析”和“5.4.10 胍类化合物标准溶液”中已作出说明。我们最终通过代理商找到美国Chem Service公司, 定制了标准样品。标准样品衍生化有效期	无	无	

			见编制说明5.6.2中对样品的保存时间进行探讨。由于无实际样品，该实验是用10%甲醛吸收液配制的标准样品完成，该样品即衍生后的标准样品。实验结果表明，在酸性条件下规定三胂类标准物质的稳定储存时间为2 d。			
35	标准文本7.2	标准中最低浓度衍生化后仪器检出限是否能满足要求？	采纳。能够满足要求，标准中最低浓度胂、甲胂、偏二甲胂衍生化后的浓度为1.0 mg/L，而胂、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，均小于1.0 mg/L，能够满足要求。	无	无	
36	编制说明5.4.3	标准中请详细标注甲醛溶液中甲醇含量和保存要求。	原则采纳。国药、沪试、沃凯等厂家市售的甲醛及甲醇含量基本一致。甲醇含量为10%~15%，已在编制说明中注释，对试剂保存无特殊要求。	无	无	
37	全文	编制说明中关于甲醛吸收液的表述，有的写的是甲醛吸收液，有的写的是10%甲醛吸收液，应统一表述。	采纳。全文已统一为“甲醛吸收液”。		编制说明多处已经改为甲醛吸收液	
38	编制说明5.7.2	5.7.1 第三段中，“根据前人报道，……在标线配制过程中为避免出现异常情况，标准中要求等待20min之后再仪器进样”，异常情况指的是什么？为什么需要等待20min，文本中没有20min这个时间优化的实验数据，“为免”应该为“为避免”。	采纳。该衍生反应发生非常迅速，在编制说明5.7.2中加入了衍生反应条件的实验数据。通过详细试验之后，去除了“等待20 min之后再仪器进样”的表述。	无	无	
39	编制说明5.7.1	5.7.1 第五段开头“胂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液抑制其水解”，那么在样品保存中是如何抑制其水解	采纳。原文有描述，通过在甲醛吸收液中加入甲酸调节pH来抑制样品水解。选择pH的过程在“5.6.2样品保存”实	无	无	

		的?		验中作了详细描述。		
40	编制说明5.6.2	5.6.2样品的保存稳定性比较中, 中性条件下配制的是4 mL浓度为10.0 mg/L的三胂标准溶液, 在酸性条件下配制的是10 mL浓度10.0 mg/L的三胂标准溶液, 两种条件下比较的体积大小不一致;		采纳。已修改一致。均使用10 ml浓度为10.0 mg/L的三胂无类标准溶液。	无	表格数据请参照原文(编制说明5.6.2)
41	编制说明5.6.2	6.5.6.2中pH值对样品稳定性试验中得出pH在2.5时最佳, 然后将其范围扩展至2.4~2.6。可否将范围扩展至2.5~3.0, 更易于实际操作, 因为pH=3.0时三种化合物2天的降解率在20.5~21.5%, 与pH 2.5时未有显著差异。		采纳。在编制说明5.6.2部分加入了详细的对pH值范围的讨论, 现已经将pH值范围扩展至2.3~2.8。	无	表格数据请参照原文(编制说明5.6.2)
42	编制说明5.7.2	7.2工作曲线的建立中标准溶液配制完成后需要避光放置20min用来发生衍生反应, 那么在采样过程中如何避光20min让溶液发生衍生化的?		采纳。在编制说明5.7.2部分增加了衍生时间的讨论, 5.6.2部分增加讨论了避光的影响。	无	编制说明5.7.2: 结果显示, 混匀后反应时间从2~20 min, 胂类浓度没有显著性变化, 说明三胂类物质和甲醛吸收液的反应速度在很短时间内即达到平衡状态, 标准系列配制好后即可进行工作曲线。
43	编制说明1.2.6	本方法适用于固定污染源废气的监测方法, 但编制说明中的试验数据皆以液标代替气体进行操作, 且缺少实际样品的测定分析, 建议补充实际样品的监测分析数据。	上海市环境监测中心	原则采纳。根据开题论证会的要求, 由于本标准无法采集实际样品的特殊性, 无法进行实际样品监测, 不完全按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168-2020)的要求进行实验和方法验证。	无	无
44	编制说明1.2.6	干扰因素: 本方法是通过胂和甲醛的衍生化反应进行分析, 则任何干扰衍生化反应, 影响衍生化反应效率的因素都会影响最后的定量或定性, 尤其是对于固定污染源废气, 建议增加污染源相关的试验与讨		原则采纳。根据开题论证会的要求, 由于本标准无法采集实际样品的特殊性, 无法开展污染源相关实验, 不完全按照《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》	无	无

		论。		(HJ 168-2020)的要求进行实验和方法验证。		
45	标准文本7.1及编制说明5.7.1	液相色谱条件，标准草案中以乙腈/磷酸二氢钾缓冲溶液=15/85，等度洗脱的色谱条件进行分析。流动相可否以乙酸铵等其他挥发性缓冲盐替代？能否以梯度洗脱更方便仪器维护的色谱条件来进行？建议增加相关方法条件性试验过程的描述。		采纳。参考最新发布各类液相色谱标准方法，标准文本中提及的方法条件均为“仪器参考条件”，并不是强制条件。因此在色谱柱条件允许的情况下，使用者可根据实际条件去选择合适的缓冲盐和流动相体系。具体到本标准，由于胍类极性极强，使用乙酸铵等挥发性缓冲盐对胍类物质的保留达不到所需的效果。但是不排除随着技术进步，新的色谱柱填料出现后，采用挥发性缓冲盐也可达到效果，此处仅为参考条件。由于胍类物质极性极强，生成的脲极性也比较强，在色谱柱中的保留较弱，梯度洗脱的空间很小，此处也仅为参考条件。对于色谱柱的维护可以放到整个样品完成之后。增加了方法条件实验的描述，见编制说明5.7.1。	无	标准文本：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 ℃；检测波长：230 nm；进样体积：20 μl。
46	标准文本6.1.1及编制说明5.6.1	建议对“采样装置示意图”进一步完善，增加对采样管，（是否需要过滤，是否需要加热）等的描述，增加样品流量测量装置。		采纳。完善了采样装置图，增加了加热条件和流量测量装置。	标准文本 6.1.1：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。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）。以 0.5 L/min~1.0 L/min 的流量，连续采样 1 小时，可根据实际	标准文本 6.1.1：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、HJ/T 397 和 HJ 1405 中的相关规定执行。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≥120 ℃，以 0.5 L/min~1.5 L/min 的流量，连续采样

					<p>浓度适当缩短采样时间。</p>  <p>1——采样管；2——吸收瓶；3——硅胶；4——流量调节装置；5——采样泵；6——计时器</p> <p>图1 胍类化合物采样装置示意图</p>	<p>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1h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±10%以内。</p>  <p>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</p> <p>图1 采样装置示意图</p>	
47	标准文本6.1	<p>在6.1样品采集部分，建议改为“连续采样1h，或在1h内以等时间间隔采集3~4个样品，可根据样品浓度，适当延长或缩短采样时间。”与HJ397等标准的表述保持一致。</p>	<p>采纳，在标准文本6.1和编制说明5.6.1样品采集中加入了在1h内以等时间间隔采集3~4个样品，与HJ397等标准的表述保持一致。</p>	<p>标准文本：6.1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。</p> <p>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）。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缩短采样时间。</p>	<p>标准文本：6.1 样品采集</p> <p>6.1 6.1.1 固定污染源有组织排放废气样品</p> <p>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、HJ/T 397和HJ 1405中的相关规定执行。</p> <p>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1h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±10%以内。</p>		

三、生态环境部有关业务司局的意见（无）				
四、通过生态环境部政府网站留言、寄送信函等方式提出的意见（无）				
五、征求意见单位名单及返回意见情况				
序号	发送征求意见稿单位名称	是否复函	是否提出书面意见	备注
1	北京市生态环境监测中心	否	否	
2	天津市生态环境监测中心	是	是	
3	河北省生态环境监测中心	否	否	
4	内蒙古自治区环境监测总站	否	否	
5	辽宁省生态环境监测中心	否	否	
6	吉林省生态环境监测中心	否	否	
7	黑龙江省生态环境监测中心	否	否	
8	上海市环境监测中心	是	是	
9	江苏省环境监测中心	是	是	
10	浙江省生态环境监测中心	否	否	
11	安徽省生态环境监测中心	否	否	
12	福建省环境监测中心站	否	否	
13	江西省生态环境监测中心	是	是	
14	山东省生态环境监测中心	否	否	
15	河南省生态环境监测中心	否	否	

16	湖北省生态环境监测中心站	否	否	
17	湖南省生态环境监测中心	否	否	
18	广东生态环境监测中心	是	是	
19	广西壮族自治区生态环境监测中心	否	否	
20	海南省生态环境监测中心	否	否	
21	重庆市生态环境监测中心	是	否	
22	四川省生态环境监测总站	否	否	
23	贵州省生态环境监测中心	否	否	
24	云南省生态环境监测中心	否	否	
25	西藏自治区生态环境监测中心	否	否	
26	陕西省环境监测中心站	是	否	
27	甘肃省生态环境监测中心	否	否	
28	青海省生态环境监测中心	否	否	
29	宁夏回族自治区生态环境监测中心	否	否	
30	新疆维吾尔自治区生态环境监测总站	是	否	
31	新疆生产建设兵团生态环境第一监测中心站	否	否	
32	河北省石家庄生态环境监测中心	否	否	
33	山西省太原生态环境监测中心	否	否	
34	内蒙古自治区呼和浩特生态环境监测站	否	否	

35	辽宁省沈阳生态环境监测中心	是	否	
36	吉林省长春生态环境监测中心	否	否	
37	黑龙江省哈尔滨生态环境监测中心	否	否	
38	江苏省南京环境监测中心	是	是	
39	浙江省杭州生态环境监测中心	否	否	
40	安徽省合肥生态环境监测中心	否	否	
41	福建省福州环境监测中心	是	否	
42	江西省南昌生态环境监测中心	否	否	
43	山东省济南生态环境监测中心	否	否	
44	河南省郑州生态环境监测中心	否	否	
45	湖北省生态环境厅武汉生态环境监测中心	否	否	
46	湖南省长沙生态环境监测中心	否	否	
47	广东省广州生态环境监测中心	是	否	
48	广西壮族自治区南宁生态环境监测中心	否	否	
49	海南省海口生态环境监测中心	否	否	
50	四川省成都生态环境监测中心	否	否	
51	贵州省贵阳生态环境监测中心	否	否	
52	云南省生态环境厅驻昆明市生态环境监测站	否	否	
53	拉萨市环境监测站	否	否	

54	西安市环境监测站	否	否	
55	甘肃省兰州生态环境监测中心	否	否	
56	西宁市生态环境监测站	否	否	
57	银川市环境监测中心站	否	否	
58	乌鲁木齐市环境监测中心站	否	否	
59	辽宁省大连生态环境监测中心	是	是	
60	山东省青岛生态环境监测中心	否	否	
61	福建省厦门环境监测中心站	否	否	
62	广东省深圳生态环境监测中心站	否	否	
63	河北省秦皇岛生态环境监测中心	否	否	
64	河北省唐山生态环境监测中心	否	否	
65	河北省保定生态环境监测中心	否	否	
66	河北省邯郸生态环境监测中心	否	否	
67	山西省长治生态环境监测中心	否	否	
68	山西省临汾生态环境监测中心	否	否	
69	山西省阳泉生态环境监测中心	否	否	
70	山西省大同市生态环境监测中心	否	否	
71	内蒙古自治区包头生态环境监测站	否	否	
72	内蒙古自治区赤峰生态环境监测站	否	否	

73	辽宁省鞍山生态环境监测中心	否	否	
74	辽宁省抚顺生态环境监测中心	否	否	
75	辽宁省本溪生态环境监测中心	否	否	
76	辽宁省锦州生态环境监测中心	否	否	
77	吉林省吉林生态环境监测中心	否	否	
78	黑龙江省牡丹江生态环境监测中心	否	否	
79	黑龙江省齐齐哈尔生态环境监测中心	否	否	
80	黑龙江省大庆生态环境监测中心	否	否	
81	江苏省苏州环境监测中心	否	否	
82	江苏省南通环境监测中心	否	否	
83	江苏省连云港环境监测中心	否	否	
84	江苏省无锡环境监测中心	否	否	
85	江苏省常州环境监测中心	否	否	
86	江苏省扬州环境监测中心	否	否	
87	江苏省徐州环境监测中心	否	否	
88	浙江省温州生态环境监测中心	否	否	
89	浙江省嘉兴生态环境监测中心	否	否	
90	浙江省绍兴生态环境监测中心	否	否	
91	浙江省台州生态环境监测中心	否	否	

92	浙江省湖州生态环境监测中心	否	否	
93	安徽省马鞍山生态环境监测中心	否	否	
94	安徽省芜湖生态环境监测中心	否	否	
95	福建省泉州生态环境监测中心站	否	否	
96	江西省九江生态环境监测中心	否	否	
97	山东省烟台生态环境监测中心	否	否	
98	山东省淄博生态环境监测中心	否	否	
99	山东省泰安生态环境监测中心	否	否	
100	山东省威海生态环境监测中心	否	否	
101	山东省枣庄生态环境监测中心	否	否	
102	山东省济宁生态环境监测中心	否	否	
103	山东省潍坊生态环境监测中心	否	否	
104	山东省日照生态环境监测中心	否	否	
105	河南省洛阳生态环境监测中心	否	否	
106	河南省安阳生态环境监测中心	否	否	
107	河南省焦作生态环境监测中心	否	否	
108	河南省开封生态环境监测中心	否	否	
109	河南省平顶山生态环境监测中心	否	否	
110	湖北省生态环境厅荆州生态环境监测中心	否	否	

111	湖北省生态环境厅宜昌生态环境监测中心	否	否	
112	湖南省岳阳生态环境监测中心	否	否	
113	湖南省湘潭生态环境监测中心	否	否	
114	湖南省张家界生态环境监测中心	否	否	
115	湖南省株洲生态环境监测中心	否	否	
116	湖南省常德生态环境监测中心	否	否	
117	广东省湛江生态环境监测站	否	否	
118	广东省珠海生态环境监测站	否	否	
119	广东省汕头生态环境监测站	否	否	
120	广东省佛山生态环境监测站	否	否	
121	广东省中山生态环境监测站	否	否	
122	广东省韶关生态环境监测站	否	否	
123	广西壮族自治区桂林生态环境监测中心	否	否	
124	广西壮族自治区北海生态环境监测中心	否	否	
125	广西壮族自治区柳州生态环境监测中心	否	否	
126	海南省三亚生态环境监测中心	否	否	
127	四川省绵阳生态环境监测中心	否	否	
128	四川省攀枝花生态环境监测中心	否	否	
129	四川省泸州生态环境监测中心	否	否	

130	四川省宜宾生态环境监测中心	否	否	
131	贵州省遵义生态环境监测中心	否	否	
132	云南省生态环境厅驻曲靖市生态环境监测站	否	否	
133	咸阳市环境监测站	否	否	
134	延安市环境保护监测站	否	否	
135	宝鸡市环境监测中心站	否	否	
136	铜川市环境监测站	否	否	
137	甘肃省金昌生态环境监测中心	否	否	
138	石嘴山市生态环境监测站	否	否	
139	克拉玛依市环境科研监测中心站	否	否	
140	中国科学院生态环境研究中心	否	否	
141	中国环境科学研究院	是	是	
142	中国环境监测总站	是	是	
143	生态环境部环境发展中心	是	否	
144	生态环境部南京环境科学研究所	是	否	
145	生态环境部华南环境科学研究所	否	否	
146	国家环境分析测试中心	是	是	
147	山东省东营生态环境监测中心	否	否	
148	上海市浦东新区环境监测中心	是	是	

149	生态环境部监测司	是	否	
150	生态环境部法规司	是	否	
151	生态环境部大气司	是	否	
152	生态环境部执法局	是	否	
153	广东环境保护工程职业学院	是	是	
154	河北环境工程学院	否	否	

五、附加说明

征求意见回复意见数目：47条；采纳及原则采纳46条，占97.9%；部分采纳1条，占2.1%；未采纳0条，占0%。