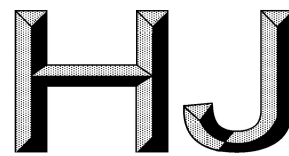


附件 2



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（试行）

**Stationary source emission - Determination of hydrazine,
methylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine –High performance liquid
chromatography (on trial)**

（征求意见稿）

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
11 废物处置.....	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：实验中使用的有机溶剂具有一定的毒性和挥发性，标准物质具有强致癌性。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（标准状态下干烟气），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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 2.4~2.6 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衍生化反应，生成腙类化合物，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的分析纯试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

4.1 乙腈（ CH_3CN ）：液相色谱纯。

4.2 甲酸（ HCOOH ）：液相色谱纯。

4.3 甲醛（ HCHO ）： $w(\text{HCHO}) \geq 37\%$ 。

4.4 磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）：优级纯。

4.5 氢氧化钾 (KOH)。

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 °C 下冷藏、避光保存，7 d 内有效。

4.7 磷酸二氢钾溶液： $c=10$ mmol/L。

称取 0.68 g 磷酸二氢钾 (4.4)，用水溶解并定容至 500 ml，混匀。转移至试剂瓶中于 4 °C 下冷藏、避光保存。

4.8 氢氧化钾溶液： $c=1.0$ 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。

4.9 磷酸二氢钾缓冲溶液。

量取 200 ml 的磷酸二氢钾溶液 (4.7)，用约 1.5 ml 氢氧化钾溶液 (4.8) 调节 pH 值至 7.0，混匀之后转移至试剂瓶中于 4 °C 下冷藏、避光保存。

4.10 肼类化合物标准溶液： $\rho=100$ 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 0.5 L/min~1.5 L/min，其他性能和技术指标应符合 HJ/T 47 规定。

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

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 μ m，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 天平：感量为 0.01 g。

5.6 一次性注射器：2.0 ml。

5.7 微孔滤膜：0.22 μ m，水相。

5.8 超声波清洗仪。

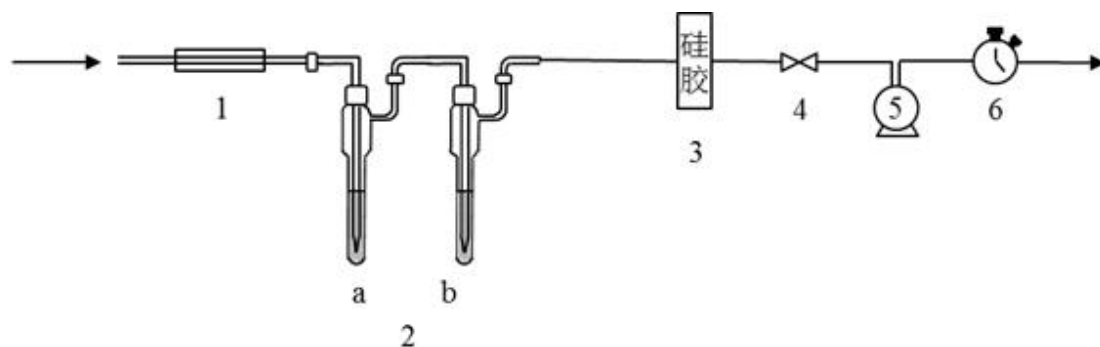
5.9 一般实验室常用仪器和设备。

6 样品

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。



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

图 1 胍类化合物采样装置示意图

6.2 样品的运输和保存

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

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。

6.4 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 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 °C；检测波长：230 nm；进样体积：20 μl；等度洗脱。

7.2 校准

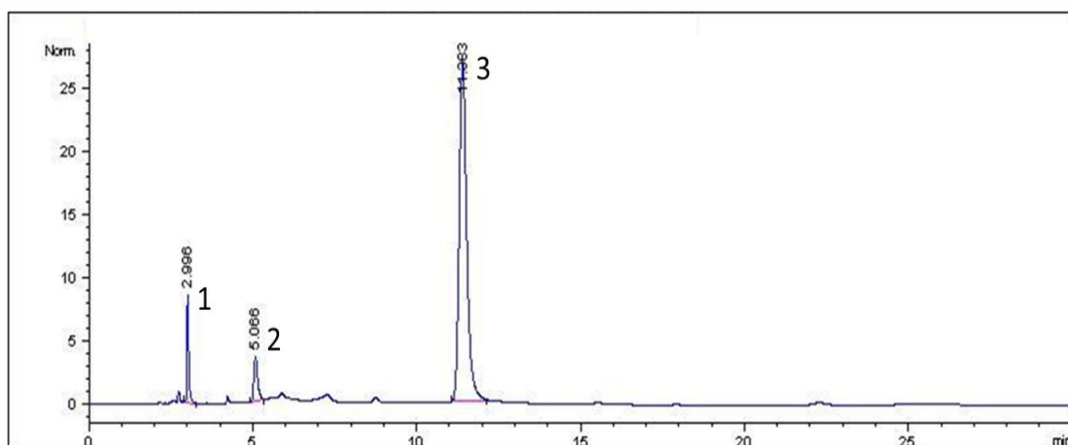
7.2.1 工作曲线的建立

移取一定量的胍类化合物标准溶液（4.10），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（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。

7.2.2 标准色谱图

在本标准规定的色谱参考条件（7.1）下，胍、甲胍、偏二甲胍（浓度均为 10.0 mg/L）

衍生物的标准色谱图见图 2。



1——肼衍生物 (2.997 min)；2——甲肼衍生物 (5.066 min)；3——偏二甲肼衍生物 (11.363 min)

图 2 肼、甲肼、偏二甲肼衍生物的标准色谱图

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。

7.4 实验室空白试样的测定

按照与试样测定 (7.3) 相同的步骤进行实验室空白试样 (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进行定性。

8.2 结果计算

样品中目标化合物的浓度按照公式 (1) 计算。

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

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， L 。

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。

9 准确度

9.1 精密度

2家实验室分别对胂、甲胂、偏二甲胂的加标量为1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L空白甲醛吸收液进行了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家实验室分别对胂、甲胂、偏二甲胂的加标量为1.0 mg/L、10.0 mg/L、50.0 mg/L空白甲醛吸收液进行了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。

10 质量保证和质量控制

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。

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 $\pm 20\%$ 以内，否则应查找原因，或重新建立工作曲线。

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。

11 废物处置

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

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/L)	加标量相当于废气样品的浓度 (mg/m ³)	实验室内相对标准偏差 (%)
胂	1.0	0.17	10~12
	10.0	1.67	5.5~7.3
	50.0	8.33	6.5~7.7
甲胂	1.0	0.17	6.6~13
	10.0	1.67	4.9~8.3
	50.0	8.33	6.6~8.0
偏二甲胂	1.0	0.17	8.1~9.4
	10.0	1.67	9.1~9.4
	50.0	8.33	5.0~6.3

表 A.2 方法正确度汇总表

名称	加标浓度 (mg/L)	加标量相当于废气样品的浓度 (mg/m ³)	加标回收率 (%)
胂	1.0	0.17	80.2~84.2
	10.0	1.67	84.4~94.0
	50.0	8.33	89.4~89.6
甲胂	1.0	0.17	79.2~84.5
	10.0	1.67	84.1~86.4
	50.0	8.33	91.0~91.6
偏二甲胂	1.0	0.17	78.3~86.7
	10.0	1.67	83.6~88.3
	50.0	8.33	89.2~90.8