

## 团 体 标 准

T/CIAD XXXX-XXXX

### 工业用甲基胂水溶液

Methyl hydrazine aqueous solution for industrial use01

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国城乡发展国际交流协会

发布



## 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 基本规定 .....	1
5 技术要求 .....	2
6 试验方法 .....	3
7 检验规则 .....	6
8 标志、包装、贮存和运输 .....	7

## 前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由陕西大美化工科技有限公司提出。

本文件由中国城乡发展国际交流协会归口。

本文件起草单位：陕西大美化工科技有限公司。

本文件主要起草人：×××

# 工业用甲基胂水溶液

## 1 范围

本文件规定了工业用甲基胂水溶液的基本规定、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、贮存和运输的要求。

本文件适用于以盐酸水合肼法及其他工业合成方法制得的工业用甲基胂水溶液的检验及应用。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 191 包装储运图示标志
- GB/T 601 化学试剂标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 15258 化学品安全标签编写规定

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**甲基胂水溶液** methylhydrazine aqueous solution

以甲基胂（化学名称：一甲基胂）为主要有效成分，与水按一定比例混合制成的工业用液体产品，具有毒性、腐蚀性和易燃性。

## 4 基本规定

### 4.1 分子式和相对分子质量

应如表 1 中所示。

表 1 分子式及相对分子质量

分子式	相对分子质量
CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	46.07*
注：*按 2021 年国际相对原子质量。	

## 4.2 安全管理

- 4.2.1 甲基胍水溶液具有毒性，吸入、皮肤接触或误食均会对人体造成伤害，接触后可能引起头痛、恶心、呕吐、呼吸困难等症状，严重时可导致中毒。
- 4.2.2 产品具有腐蚀性，会腐蚀皮肤、眼睛和呼吸道黏膜，接触后应立即用大量流动清水冲洗至少 15 min，必要时就医。
- 4.2.3 产品易燃，其蒸气与空气混合可形成爆炸性混合物，遇明火、高热易发生燃烧爆炸，应严格遵守防火防爆规定。
- 4.2.4 操作、检验、贮存及运输人员应接受专业安全培训，熟悉产品的危险特性和安全防护要求，配备必要的防护用品，避免直接接触。
- 4.2.5 发生泄漏、火灾或人员中毒等事故时，应立即启动应急预案，采取相应的应急处理措施，并及时报告相关部门。

## 5 技术要求

### 5.1 外观

室温下为无色透明液体，无可见机械杂质。

### 5.2 技术指标

工业用甲基胍水溶（40%规格）应符合表 2 的要求，其他浓度规格的技术指标可由供需双方协商明确。

表 2 40%甲基胍水溶液技术指标

项目	指标值	检测方法依据
甲基胍 (w/w) / %	≥ 40.0	滴定法
氨 (w/w) / %	≤ 0.10	气相色谱法 (GC)
胺 (w/w) / %	≤ 0.10	气相色谱法 (GC)
甲醇 (w/w) / %	≤ 0.10	气相色谱法 (GC)
胍 (w/w) / %	≤ 0.10	气相色谱法 (GC)
对二甲胍 (w/w) / %	≤ 0.10	气相色谱法 (GC)
*乙基胍 <sup>1</sup> (w/w) / %	≤ 0.06	气相色谱法 (GC)
*乙基胍 <sup>2</sup> (w/w) / %	≤ 0.16	高效液相色谱法 (HPLC)
其他各种杂质 (w/w) / %	≤ 0.10	气相色谱法 (GC)
氯化物 (以 Cl 计) / ppm	≤ 2	滴定法
铁 (以 Fe 计) / ppm	≤ 10	专用测定方法
注：乙基胍 <sup>1</sup> 为气相色谱法检测的特定组分；乙基胍 <sup>2</sup> 为高效液相色谱法检测的特定组分。		

## 6 试验方法

### 6.1 一般规定

本文件所用试剂和水，除特殊注明外，均应符合 GB/T 6682-2008 中的规定；试验中所用仪器设备应经校准合格；试验结果的修约与判定应符合 GB/T 8170 中的规定。

### 6.2 外观测定

在室温（20 °C ± 5 °C）下，取 30 mL ~ 40 mL 试样，置于洁净干燥的 50 mL 比色管中，在日光或日光灯照射下直接目测，应无可见机械杂质，且为无色透明液体。

### 6.3 甲基胍含量测定

#### 6.3.1 原理

甲基胍为碱性化合物，与强酸发生中和反应，通过标准酸溶液滴定，根据消耗的标准溶液体积计算甲基胍含量。

#### 6.3.2 试剂与仪器

##### 6.3.2.1 试剂

盐酸标准滴定溶液（ $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ ，按 GB/T 601 中配制与标定）、溴甲酚绿-甲基红混合指示剂、无水乙醇（分析纯）。

##### 6.3.2.2 仪器

电子天平（精度 0.1 mg）、滴定管（50 mL，分度值 0.01 mL）、锥形瓶（250 mL）、移液管（10 mL）。

#### 6.3.3 试验步骤

准确移取 10.00 mL 试样于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 无水乙醇稀释，滴加 3 滴 ~ 4 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂，用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色，且 30 s 内不褪色为终点，记录消耗盐酸标准滴定溶液的体积。同时做空白试验。

#### 6.3.4 结果计算

甲基胍的质量分数  $\omega_1$  (%) 按公式 (1) 计算：

$$\omega_1 = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times 0.04607}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$c$ ——盐酸标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$V_1$ ——试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_2$ ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

0.04607——与 1.00 mL 盐酸标准滴定溶液（ $c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$ ）相当的甲基胍的质量，单位为千克每摩尔（kg/mol）；

$m$ ——试样的质量，单位为克（g）。

## 6.4 氨、胺、甲醇、胍、对二甲胍、乙基胍<sup>1</sup>及其他杂质测定

#### 6.4.1 原理

试样经适当稀释后，注入气相色谱仪，通过毛细管色谱柱分离，氢火焰离子化检测器（FID）检测，采用外标法进行定量分析。

#### 6.4.2 试剂与仪器

##### 6.4.2.1 试剂

氨、胺类、甲醇、肼、对二甲肼、乙基肼标准品（纯度  $\geq 99.5\%$ ）、超纯水（符合 GB/T 6682-2008 中一级水要求）。

##### 6.4.2.2 仪器

气相色谱仪、毛细管色谱柱、自动进样器、电子天平（精度 0.1 mg）、容量瓶（10 mL、100 mL）。

#### 6.4.3 试验步骤

##### 6.4.3.1 标准曲线绘制

分别准确称取各杂质标准品，用超纯水配制系列标准工作液，浓度范围覆盖指标值的 50% ~ 150%。按设定的色谱条件进样分析，以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线，得到回归方程。

##### 6.4.3.2 试样测定

准确移取适量试样，用超纯水稀释至合适浓度，注入气相色谱仪，按与标准曲线相同的色谱条件进行分析，记录各杂质的峰面积，代入回归方程计算各杂质的含量。

#### 6.4.4 色谱条件（参考）

应符合下列各项：

- a) 柱温：初始温度 40 °C，保持 5 min，以 10 °C/min 升温至 150 °C，保持 3 min；
- b) 进样口温度：200 °C；
- c) 检测器温度：250 °C；
- d) 载气：氮气，纯度  $\geq 99.999\%$ ，流速 1.0 mL/min；
- e) 氢气：纯度  $\geq 99.999\%$ ，流速 40 mL/min；
- f) 空气：流速 400 mL/min；
- g) 进样量：1  $\mu$ L；
- h) 分流比：10 : 1。

#### 6.5 乙基肼<sup>2</sup>测定

##### 6.5.1 原理

试样经衍生化处理后，注入高效液相色谱仪，通过反相色谱柱分离，紫外检测器检测，外标法定量。

##### 6.5.2 试剂与仪器

###### 6.5.2.1 试剂

乙基肼标准品（纯度  $\geq 99.5\%$ ）、衍生化试剂（如丹磺酰氯，分析纯）、甲醇（色谱纯）、乙腈（色谱纯）、磷酸盐缓冲液（pH = 7.0）。

### 6.5.2.2 仪器

高效液相色谱仪（配备紫外检测器）、反相色谱柱（如 C18, 4.6 mm × 250 mm × 5 μm）、恒温水浴锅、离心机、电子天平（精度 0.1 mg）、容量瓶（10 mL、50 mL）。

### 6.5.3 试验步骤

#### 6.5.3.1 标准曲线绘制

准确称取乙基肼标准品，用甲醇配制系列标准工作液，加入衍生化试剂，在规定温度下反应一定时间后，冷却至室温，注入高效液相色谱仪分析，以峰面积为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

#### 6.5.3.2 试样测定

准确移取适量试样，按与标准品相同的衍生化条件处理后，注入高效液相色谱仪，记录峰面积，代入回归方程计算乙基肼<sup>2</sup>的含量。

### 6.5.4 色谱条件（参考）

应符合下列各项：

- a) 流动相：甲醇-磷酸盐缓冲液（60 : 40, V/V）；
- b) 流速：1.0 mL/min；
- c) 柱温：30 °C；
- d) 检测波长：254 nm；
- e) 进样量：20 μL。

## 6.6 氯化物测定

### 6.6.1 原理

在中性或弱碱性条件下，试样中的氯化物与硝酸银标准溶液反应生成白色氯化银沉淀，以铬酸钾为指示剂，当反应达到终点时，过量的硝酸银与铬酸钾生成砖红色铬酸银沉淀，根据消耗硝酸银标准溶液的体积计算氯化物含量。

### 6.6.2 试剂与仪器

#### 6.6.2.1 试剂

硝酸银标准滴定溶液（ $c(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ ，按 GB/T 601 中配制与标定）、铬酸钾指示剂（50 g/L）、硝酸（1 + 1）、氢氧化钠溶液（0.1 mol/L）。

#### 6.6.2.2 仪器

电子天平（精度 0.1 mg）、滴定管（25 mL，分度值 0.01 mL）、锥形瓶（250 mL）、移液管（20 mL）。

### 6.6.3 试验步骤

准确移取 20.00 mL 试样于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 水稀释，用硝酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值至 6.5 ~ 10.5，加入 1 mL 铬酸钾指示剂，用硝酸银标准滴定溶液滴定至溶液出现砖红色沉淀，且 30 s 内不消失为终点，记录消耗硝酸银标准滴定溶液的体积。同时做空白试验。

### 6.6.4 结果计算

氯化物的质量浓度  $\rho$  (ppm) 按公式 (2) 计算:

$$\rho = \frac{c \times (V_2 - V_1) \times 0.03545}{V_s} \times 10^6 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$c$ ——硝酸银标准滴定溶液的浓度, 单位为摩尔每升 (mol/L);

$V_2$ ——试样消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

$V_3$ ——空白试验消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, 单位为毫升 (mL);

0.03545——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 ( $c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$ ) 相当的氯的质量, 单位为千克每摩尔 (kg/mol);

$V_s$ ——试样的体积, 单位为毫升 (mL)。

## 6.7 铁含量测定

### 6.7.1 原理

在酸性条件下, 试样中的铁离子与磺基水杨酸生成稳定的橙红色络合物, 在一定波长下测定其吸光度, 与标准曲线比对进行定量分析。

### 6.7.2 试剂与仪器

#### 6.7.2.1 试剂

铁标准储备液 (100  $\mu\text{g/mL}$ , 按 GB/T 602 中配制)、铁标准工作液 (10  $\mu\text{g/mL}$ , 临用前稀释)、磺基水杨酸溶液 (100 g/L)、氨水 (1 + 1)、盐酸溶液 (1 + 1)。

#### 6.7.2.2 仪器

紫外-可见分光光度计、比色皿 (1 cm)、容量瓶 (50 mL)、移液管 (1 mL、5 mL、10 mL)、锥形瓶 (100 mL)。

### 6.7.3 试验步骤

#### 6.7.3.1 标准曲线绘制

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铁标准工作液于 50 mL 容量瓶中, 加水稀释至约 30 mL, 加入 5 mL 磺基水杨酸溶液, 用氨水调节 pH 值至 2.5 ~ 3.0, 加水定容至刻度, 摇匀。放置 10 min 后, 在 520 nm 波长处, 以空白溶液为参比, 测定各标准溶液的吸光度, 绘制标准曲线。

#### 6.7.3.2 试样测定

准确移取适量试样于 50 mL 容量瓶中, 按与标准曲线相同的步骤处理, 测定吸光度, 从标准曲线上查得对应的铁含量。

## 7 检验规则

### 7.1 检验分类

#### 7.1.1 出厂检验

表 2 中规定的外观、甲基胂含量、氨、胺、胂、对二甲胂、氯化物、铁为出厂检验项目，产品出厂前应逐批进行检验，检验合格并附产品质量检验合格证明后方可出厂。

### 7.1.2 型式检验

表 2 中规定的全部项目为型式检验项目。正常生产情况下，每 3 个月至少进行一次型式检验；有下列情况之一时，应及时进行型式检验：

- a) 更新关键生产工艺或生产设备；
- b) 主要原料供应商或原料规格发生变化；
- c) 产品停产超过 6 个月后恢复生产；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验结果有显著差异；
- e) 供需双方合同约定或国家质量监督部门提出型式检验要求。

### 7.2 组批

同等生产条件下、质量均匀的产品为一批。按生产周期组批时，每批产量不应超过企业规定的单批次生产能力；按储罐组批时，每个储罐内的产品为一批；槽车灌装时，每一辆槽车装载的产品为一批。

### 7.3 采样

采样应符合 GB/T 6678 和 GB/T 6680 中的规定。根据产品包装形式（桶装或槽车）明确采样单元数，用清洁干燥的玻璃采样管从每个采样单元的上、中、下部位采样，每批产品采样总量不少于 500 mL。将采集的样品充分混合均匀后，分装于两个清洁干燥的聚乙烯瓶或玻璃瓶中，密封保存。瓶上应粘贴标签，注明产品名称、批号、采样日期、采样人及生产企业名称。一瓶供检验用，另一瓶作为保留样品，保留期限为 1 年。

### 7.4 判定与复验

#### 7.4.1 判定

检验结果按 GB/T 8170 中的修约值比较法进行判定。所有检验项目均符合本文件要求时，判定该批产品为合格产品。

#### 7.4.2 复验

若检验结果中有一项指标不符合本文件要求，应重新自两倍量的采样单元中采样进行复验。复验结果中若仍有一项指标不符合本文件要求，则判定该批产品为不合格产品。

## 8 标志、包装、贮存和运输

### 8.1 标志

#### 8.1.1 产品标签

产品包装容器上应粘贴牢固、清晰的标签，标签内容应符合 GB 15258 的要求，应包括但不限于下列各项：

- a) 产品名称；
- b) 产品批号；
- c) 净含量（或体积）；
- d) 甲基胂质量分数；

- e) 生产企业名称、地址及联系方式;
- f) 危险特性警示;
- g) 安全说明和危险说明;
- h) UN 编号: 1244;
- i) 危险货物类别。

### 8.1.2 包装标志

包装容器上应涂刷符合 GB 190 中规定的危险货物包装标志, 包括“有毒物品”标志、“腐蚀品”标志和“易燃液体”标志; 同时粘贴符合 GB/T 191 中规定的包装储运图示标志, 包括“怕热”、“怕晒”、“远离火源”、“禁止撞击”等。

## 8.2 包装

### 8.2.1 包装容器

产品应采用清洁、干燥、无破损且经气密性检验合格的包装容器, 应包括下列各项:

- a) 桶装: 聚乙烯塑料桶或内衬聚乙烯胆的铁桶, 桶壁厚度应符合危险货物包装要求, 每桶净含量由供需双方协商明确;
- b) 槽车装: 专用密封式化工槽车, 槽车材质应与甲基胍水溶液兼容, 具备防腐蚀、防泄漏功能, 且经危险货物运输资质检验合格。

### 8.2.2 包装要求

包装前应明确容器内壁无油污、无杂质、无水分; 灌装过程中应控制流速, 防止产生静电; 灌装完毕后, 应立即密封, 明确无泄漏。包装容器外应采用适当的防护措施, 防止运输过程中破损。

## 8.3 贮存

### 8.3.1 贮存条件

产品应贮存于阴凉、通风、干燥的专用库房, 库房应符合危险化学品贮存安全要求, 具体条件如下:

- a) 环境温度:  $\leq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 远离火种、热源(如暖气、火炉等), 库房内严禁吸烟;
- b) 通风要求: 库房应配备强制通风设备, 保持室内空气流通, 防止甲基胍蒸气积聚;
- c) 密封要求: 产品包装应保持密封状态, 防止与空气接触发生氧化反应;
- d) 隔离要求: 应与氧化剂、酸类、食用化学品等分开存放, 间距不小于 10 m, 严禁混存混放;
- e) 安全设施: 库房应配备泄漏应急处理设备、消防器材及防护用品。

### 8.3.2 贮存管理

库房应建立健全贮存管理制度, 定期检查包装容器的密封情况和库房的安全设施, 发现泄漏应立即采取应急处理措施; 产品贮存期限自生产之日起不超过 6 个月, 逾期应重新检验, 合格后方可使用。

## 8.4 运输

产品运输应遵守下列各项要求:

- a) 运输车辆: 应使用具备危险货物运输资质的专用车辆, 车辆应配备防泄漏装置、消防器材及警示标志, 且经检验合格;
- b) 运输人员: 驾驶员和押运员应具备危险货物运输从业资格, 熟悉产品的危险特性及应急处理方法;

- c) 运输路线：应选择远离居民区、商业区、水源地等敏感区域的路线，避免在高温时段运输；
  - d) 装卸要求：装卸作业应在通风良好的场所进行，操作人员应穿戴好防护用品，轻装轻卸，严禁撞击、摔落、滚动包装容器；
  - e) 应急处理：运输过程中如发生泄漏，应立即停车，疏散周边人员，切断火源，采取相应的泄漏处理措施，防止污染环境或引发安全事故。
-