ICS 01.040.13
CCS Z 16

DB63

青 海 省 地 方 标 准

DB 63/T ××××—2024

水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法

Water quality-Determination of 1,1-dimethylhydrazine-High performance liquid chromatography

报批稿

2024－××－××发布 2024－××－××实施

青海省生态环境保护厅

青海省市场监督管理局 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　干扰和消除 1
5　方法原理 1
6　试剂和材料 1
7　仪器和设备 2
8　样品 3
9　分析步骤 3
10　结果计算与表示 4
11　精密度和正确度 5
12　质量保证和质量控制 5
13　废物处置 6

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。

本文件由青海省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：青海省生态环境监测中心。

本文件主要起草人：窦筱艳、李红红、高海鹏、柳春辉、邓玉兰、陈周杰、钟丹丹、王雅雯、姜虹、陈珂、艾雪、吕晨瑶、孙文。

本文件由青海省生态环境厅监督实施。

水质 偏二甲肼的测定 高效液相色谱法

警告：本文件所使用的试剂和标准物质具有一定的毒性，实验过程中需注意做好防护。

1 范围

本文件规定了测定水中偏二甲肼的高效液相色谱法。

本文件适用于地表水、工业废水中偏二甲肼的测定（生活污水经过验证可参照）。

当进样体积为20.0 μl时，偏二甲肼方法检出限为0.005 mg/L，测定下限为0.020 mg/L。

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/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

HJ 91.1 污水监测技术规范

HJ 91.2 地表水环境质量监测技术规范

HJ 493 水质 样品的保存和管理技术规定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 干扰和消除

总氯对本方法有干扰，如果水样中含有总氯，可加入适量抗坏血酸去除。可用消毒检测仪快速测定总氯后，再确定抗坏血酸的加入量，直至将总氯完全除去。

5 方法原理

水中的偏二甲肼与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，紫外检测器或二极管阵列检测器检测。根据保留时间定性，外标法定量。

6 试剂和材料

6.1 除非另有说明，分析时均使用优级纯试剂。

6.2 实验用水为符合 GB/T 6682 要求的一级水。

6.3 乙腈（CH3CN）：色谱纯。

6.4 甲醇（CH3OH）：色谱纯。

6.5 甲酸（HCOOH）：色谱纯。

6.6 甲醛（HCHO）：w(HCHO)≥37%。

6.7 磷酸二氢钾（KH2PO4）。

6.8 氢氧化钾（KOH）。

6.9 抗坏血酸。

6.10 磷酸二氢钾溶液：c=10 mmol/L。

6.11 称取 0.68 g 磷酸二氢钾（6.7），用水溶解并定容至 500 ml，混匀，转移至试剂瓶中。于 4℃下冷藏、避光保存。

6.12 氢氧化钾溶液：c=1.0 mol/L。

6.13 称取 14.0 g 氢氧化钾（6.8），用水溶解并定容至 250 ml，混匀。

6.14 磷酸二氢钾缓冲溶液。

6.15 量取 200 ml 的磷酸二氢钾溶液（6.10），用约 1.5 ml 氢氧化钾溶液（6.11）调节 pH 值至 7.0，混匀之后转移至试剂瓶中于 4℃下冷藏、避光保存。

6.16 偏二甲肼盐酸盐（(CH3)2NNH2•HCl）：含量≥98.0%。

6.17 偏二甲肼标准贮备液：ρ=1000 mg/L。

6.18 称取 0.1608 g 偏二甲肼盐酸盐标准品，用水溶解并定容至 100 mL，混匀。

6.19 偏二甲肼标准使用液：ρ=10 mg/L。

6.20 取适量偏二甲肼标准贮备液（6.14）用蒸馏水稀释，使得偏二甲肼浓度为 10.0 μg/ml（参考浓度），临用现配。

7 仪器和设备

7.1 采样瓶：40 ml 磨口或具聚四氟乙烯内衬垫瓶盖的棕色玻璃瓶。

7.2 高效液相色谱仪：配备紫外或二极管阵列检测器。

7.3 色谱柱：填料为 ODS，粒径 5μm，柱长 250 mm，内径 4.6 mm 的反相色谱柱，或其他等效色谱柱。

7.4 天平：感量为 0.01 g、0.0001 g。

7.5 微孔滤膜：0.45 μm，无机滤膜。

7.6 容量瓶：100 ml 棕色具塞磨砂口，玻璃材质。

7.7 样品瓶：2.0 ml 具聚四氟乙烯内衬垫螺旋盖的棕色玻璃瓶。

7.8 一般实验室常用仪器和设备。

8 样品

8.1 样品采集与保存

水样充满采样瓶（7.1），在0 ℃～4 ℃下冷藏、避光保存，5 d内完成测定。

8.2 试样制备

经微孔滤膜（7.5）过滤后，弃去2 ml收滤液，准确移取1.0 ml样品至样品瓶（7.7）中，加入10 μl甲醛（6.6），混匀，静置10 min，待测。

8.3 空白试样制备

用实验用水代替样品，按照与试样的制备（8.2）相同步骤进行实验室空白试样的制备。

9 分析步骤

9.1 液相色谱仪参考条件

流动相A：磷酸二氢钾缓冲溶液（6.12），流动相B：乙腈（6.3）；梯度洗脱程序见表1；流速：1.0 ml/min；柱温：40 ℃；进样体积：20.0 μl；检测波长：236 nm。

表 1 梯度洗脱程序

时间（min）	流动相 A（%）	流动相 B（%）
0	85	15
6.0	85	15
8.0	5	95
10.0	5	95
20.0	85	15
25.0	85	15

9.2 工作曲线的建立

取一定量偏二甲肼标准使用液（6.15），用水配制不少于5个浓度点的标准系列（参考质量浓度见表2），混匀后贮存在样品瓶（7.7）中，加入10 μl甲醛（6.6）混匀，静置10 min，待测。

由低浓度到高浓度依次对标准系列溶液进样，以标准系列溶液中目标组分的浓度为横坐标，以其对应的峰面积(或峰高)为纵坐标，建立工作曲线。

表 2 偏二甲肼工作曲线参考浓度点

目标化合物	工作曲线浓度点（单位：mg/L）							
	浓度点 1	浓度点 2	浓度点 3	浓度点 4	浓度点 5	浓度点 6	浓度点 7	浓度点 8
偏二甲肼	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	2.5

9.3 标准色谱图

在本文件规定的色谱参考条件（9.1）下，偏二甲肼（浓度为0.05mg/L）衍生物的标准色谱图见图1。

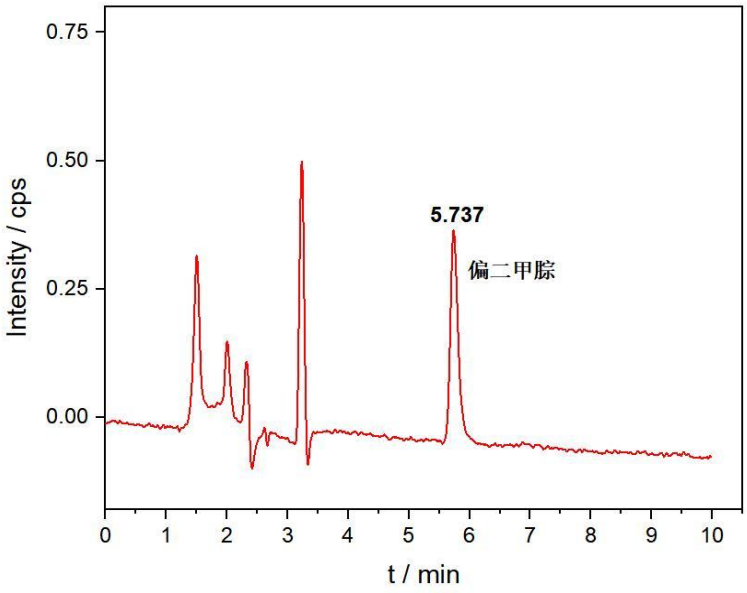

图 1　偏二甲肼衍生物（偏二甲腙）的标准色谱图

9.4　试样测定

取待测试样（8.2），按照与绘制工作曲线相同的仪器分析条件进行测定。当水样浓度超出工作曲线线性范围时，应重新取水样、适当稀释，按照（8.2）重新制备样品并测定。

9.5　空白试验

按与试样测定相同的条件（9.1）进行空白试样（8.3）的测定。

10　结果计算与表示

10.1　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。

10.2　定量分析

目标化合物经定性鉴别后，根据目标化合物定量离子的峰面积(或峰高)，用外标法定量。

10.3　结果计算

样品中目标化合物的浓度按照公式（1）计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \quad \text{.....} \quad (1)$$

式中：ρ——样品中目标物的质量浓度，mg/L；

ρ_1——从工作曲线上计算得到试样中目标物的浓度，mg/L；

f——稀释倍数；

10.4　结果表示

测定结果小数点后位数与方法检出限保持一致，最多保留3位有效数字。

11 精密度和正确度

11.1 精密度

6家实验室对偏二甲肼加标浓度为0.020 mg/L、0.200 mg/L和2.00 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1.2%～2.8%、0.84%～3.2%和0.58%～2.4%；实验室间相对标准偏差分别为5.6%、3.7%和2.6%；重复性限分别为0.001 mg/L、0.01 mg/L和0.09 mg/L；再现性限分别为0.003 mg/L、0.02 mg/L和0.2 mg/L。

6家实验室对偏二甲肼加标浓度为0.020 mg/L、0.200 mg/L和2.00 mg/L的地表水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为为2.8%～8.8%、2.1%～5.0%和2.0%～4.0%；实验室间相对标准偏差分别为6.5%、5.5%和5.6%；重复性限分别为0.003 mg/L、0.02 mg/L和0.2 mg/L；再现性限分别为0.004 mg/L、0.03 mg/L和0.3 mg/L。

6家实验室对偏二甲肼加标浓度为0.020 mg/L、0.200 mg/L和2.00 mg/L的工业废水样品进行了6次重复测定：实验室内相对标准偏差分别为1.2%～4.0%、0.55%～2.4%和0.70%～2.6%；实验室间相对标准偏差分别为5.1%、9.3%和3.4%；重复性限分别为0.002 mg/L、0.01 mg/L和0.09 mg/L；再现性限分别为0.003 mg/L、0.05 mg/L和0.2 mg/L。

11.2 正确度

6家实验室对偏二甲肼加标浓度为0.020 mg/L、0.200 mg/L和2.00 mg/L的空白样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为94.3%～111%、94.2%～102%和98.4%～105%；加标回收率最终值为105%±10.6%、99.1%±6.6%和101%±5.0%。

6家实验室对偏二甲肼加标浓度为0.020 mg/L、0.200 mg/L和2.00 mg/L的地表水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为87.2%～106%、83.1%～94.3%和87.5%～101%；加标回收率最终值为97.1%±11.4%、90.1%±9.0%和92.0%±9.4%。

6家实验室对偏二甲肼加标浓度为0.020 mg/L、0.200 mg/L和2.00 mg/L的工业废水样品进行了6次重复测定：加标回收率范围分别为91.3%～103%、85.4%～107%和99.1%～109%；加标回收率最终值为97.9%±9.2%、101%±17.0%和104%±6.6%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白分析

每次分析至少做一个实验室空白，实验室空白中检出目标化合物的浓度不得超过方法的检出限。

12.2 校准

12.2.1 每批样品应绘制工作曲线，相关系数应≥0.995，否则重新绘制工作曲线。

12.2.2 每 20 个样品或每批次样品（少于 20 个样品/批）应测定一个工作曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度的相对误差应在±20%以内，否则，需重新绘制工作曲线。

12.3 平行样测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需做1个平行双样，平行双样测定结果的相对偏差应≤10%。

12.4 样品加标回收率测定

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）需做1个基体加标样，加标样与原样品在完全相同的测试条件下进行分析，加标回收率应在80%~120%之间。

13 废物处置

实验过程中产生的废弃物应分类收集，集中保管，并做好相应标识和台账，依法委托有资质单位处置。