

HZ-HJ-SZ-0083

水质—二乙烯三胺的测定—水杨醛分光光度法

1 范围

本方法规定了测定水中二乙烯三胺的水杨醛分光光度法。

本方法适用于地面水、航天工业废水中二乙烯三胺的测定。

二乙烯三胺的测定范围：0.4~3.2mg/L。水样中二乙烯三胺含量大于 3.2mg/L 时，可稀释后按本方法测定。

水中存在偏二甲基胍、硝基甲烷、 NH_4^+ 等干扰物，其浓度为二乙烯三胺浓度 5 倍以内时，干扰很小，可不计；水中存在二甲苯胺、三乙胺、 NO_3^- 、 NO_2^- 等干扰物，其浓度为二乙烯三胺浓度 10 倍以内时，干扰很小，可不计；甲醛含量高于 0.8mg/L 时，会产生负干扰。

2 原理

二乙烯三胺和水杨醛的碱性反应产物，在 pH 为 3.5 左右时可与硫酸钴产生化学反应，生成黄色化合物，颜色的深度和二乙烯三胺的含量成正比，用分光光度计在 390nm 波长处测定。

3 试剂

除另有说明，本方法所用试剂均为符合国家标准或专业标准试剂、蒸馏水或等纯度的水。

3.1 硫酸： $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

3.2 乙醇：95% 以上。

3.3 二乙烯三胺($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$)： $\rho=0.9586\text{g/mL}$ ，纯度 98% 以上。

3.4 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=1.0\text{mol/L}$ 。

在 1000mL 容量瓶中加入蒸馏水 500mL，缓慢注入浓硫酸(3.1)55.5mL，用水稀释至标线，摇匀。

3.5 氢氧化钠溶液：0.2g/100mL。

称取氢氧化钠(NaOH)0.2g，溶于 100mL 水中。

3.6 水杨醛—乙醇溶液。

吸取水杨醛($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCHO}$)0.4mL，溶于 100mL 乙醇中，此液配制后暗处保存可使用 3 天。

3.7 硫酸钴溶液：1g/100mL。

称取硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)1.0g，溶于 100mL 水中。

3.8 乙酸—乙酸钠缓冲溶液： $\text{pH} \approx 3.5$ 。

1 份体积 $c(\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=1\text{mol/L}$ 乙酸钠与 16 份体积 $c(\text{CH}_3\text{COOH})=1\text{mol/L}$ 乙酸均匀混合。

3.9 二乙烯三胺贮备液：46mg/mL。

吸取二乙烯三胺(3.3)1.2mL 放入已含少量水并已称准至 0.0001g 的 25mL 容量瓶中，再次称重(准确至 0.0001g)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液低温保存可使用三个月以上。

3.10 二乙烯三胺标准溶液：20 $\mu\text{g/mL}$ 。

吸取一定量的二乙烯三胺贮备液(3.9)，用水稀释至 20 $\mu\text{g/mL}$ ，此溶液常温下可使用 15 天左右。

4 仪器

4.1 分光光度计：配 3cm 比色皿。

4.2 玻璃仪器：

4.2.1 比色管：25mL 具塞比色管。

4.2.2 容量瓶：1000mL，500mL，100mL。

4.2.3 移液管：10mL，5mL，1mL。

5 操作步骤

5.1 标准曲线绘制

5.1.1 分别吸取 0, 0.5, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 4.00mL 二乙烯三胺标准溶液(3.10), 注入一组 25mL 的比色管中, 加入水, 水与二乙烯三胺标准溶液体积和为 10mL。加入氢氧化钠溶液(3.5)0.2mL, 混匀后, 加入水杨醛—乙醇溶液(3.6)1.5mL, 充分振荡后放置 6min, 加入硫酸钴溶液(3.7)0.2mL, 充分振荡后, 放置 4min, 加入乙酸—乙酸钠缓冲溶液 2.0mL, 摇匀后, 用水稀释至标线。

5.1.2 放置 10min 后, 在分光光度计 390nm 处, 以空白液为参比液, 使用 3cm 光程比色皿测定吸光度。

5.1.3 根据测得的吸光度与相应的二乙烯三胺含量, 绘制标准曲线, 求出回归方程 $Y=bX+a$ 。

5.2 测定

采集水样经澄清后, 用 $c(H_2SO_4)=1.0mol/L$ 硫酸调 pH 值为 7 左右, 吸取水样 10.0mL 于 25mL 具塞比色管中, 按 5.1.1~5.1.3 方法测定吸光度。从标准曲线上查得或按回归方程算出相应的二乙烯三胺含量。

5.3 水中存在胍时的测定方法

5.3.1 取不同含量的胍溶液于 25mL 具塞比色管中, 用 5.1.1~5.1.3 方法制作胍的校正曲线(注意比色前需用定量滤纸过滤)。

5.3.2 按 5.1.1~5.1.3 方法测出水样的吸光度值 A_1 。

5.3.3 水样中胍的含量 C_1 的测定, 可参照附录 A(参考件)。

5.3.4 在胍的校正曲线上, 查出 C_1 含量的相对的吸光度值 A_2 。

5.3.5 $A_3=A_1-A_2$, 在二乙烯三胺的标准曲线上查出 A_3 吸光度值相对应的含量, 即为水样中二乙烯三胺的含量。

6 结果计算

按下式计算水中二乙烯三胺的浓度:

$$C = \frac{W}{V}$$

式中: C —水中二乙烯三胺浓度, mg/L;

W —标准曲线中查得或按回归方程算出的样品中二乙烯三胺含量, μg ;

V —分析时所取水样的体积, mL。

7 精密度

二乙烯三胺浓度在 0.4mg/L 时, 相对标准偏差为 5.5%; 二乙烯三胺浓度在 3.2mg/L 时, 相对标准偏差为 1.25%。

8 注意事项

8.1 温度会对测量结果有影响, 温度高时, 测量值偏低。水样的二乙烯三胺含量测定应与标准曲线制作同时进行。

8.2 本方法适宜温度范围 5~30℃。

9 参考文献

GB/T 4378-1993。

附录 A
水中肼的测定-对二甲氨基苯甲醛分光光度法
(参考件)

A1 方法原理

水中微量肼在硫酸介质中与对二甲氨基苯甲醛—乙醇溶液反应，生成黄色联氮化合物。在测定范围内黄色深度与肼含量成正比。符合郎伯—比尔定律，黄色络合物最大吸收波长是458nm。

水中偏二甲基肼、硝酸盐、氨、氟对本方法无干扰。

一甲基肼含量在肼含量3倍以内干扰可不计。

肼测定范围：0.002~0.30mg/L，水样中肼含量大于0.30mg/L时，可稀释后按本方法测定。

A2 仪器与器皿

A2.1 分光光度计：721型配有光程1cm和5cm比色皿。

A2.2 容量瓶：1000mL，4只；500mL，2只；50mL，16只。

A2.3 棕色容量瓶：500mL，2只。

A2.4 分度吸管：10mL，3只；5mL，3只；1mL，2只。

A2.5 酸式滴定管：500mL，1只；15mL，1只。

A3 试剂

A3.1 对二甲氨基苯甲醛：分析纯。

A3.2 硫酸肼：分析纯。

A3.3 乙醇：分析纯，含量95%。

A3.4 硫酸：分析纯。

A3.5 硫酸： $c(1/2 H_2SO_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ 。

在1000mL容量瓶中加入500mL蒸馏水，缓缓注入13.9mL浓硫酸，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

A3.6 硫酸： $c(1/2 H_2SO_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 。

在1000mL容量瓶中加入500mL蒸馏水，缓缓注入27.8mL浓硫酸，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

A3.7 硫酸： $c(1/2 H_2SO_4) = 9.0 \text{ mol/L}$ 。

在1000mL容量瓶中加入500mL蒸馏水，缓缓注入250mL浓硫酸，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

A3.8 显色剂：对二甲氨基苯甲醛—乙醇溶液。

称取2.0g对二甲氨基苯甲醛250mL于棕色容量瓶中，加入100mL乙醇，缓缓注入9mol/L硫酸10mL。摇匀。

A3.9 肼标准贮备液。

准确称取4.066g硫酸肼，用0.5mol/L硫酸溶液溶解后，移入100mL容量瓶中，用0.5mol/L硫酸稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含肼1000 μ g。

A3.10 肼标准工作液

吸取1mL肼标准贮备液于1000mL容量瓶中，用0.5mol/L硫酸稀释至刻度，摇匀。此溶液1mL含肼1 μ g。

A4 操作步骤

A4.1 标准曲线绘制

A4.1.1 水样中不存在一甲基肼和偏二甲基肼时肼标准曲线绘制

取50mL容量瓶8只，依次加入0，0.20，0.40，0.50，1.00，1.50，2.00mL肼标准工作液，再向每只容量瓶中加入1mol/L硫酸10mL，加蒸馏水至总体积约为43mL，加显色剂5mL。然后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置15~30min，用5cm光程比色皿以蒸馏水作参比，在波长458nm处测吸光度，减去空白液的吸光度为每种溶液的净吸光度，在坐标纸上绘制肼含量

(μg)—吸光度曲线，求出回归方程 $Y=bX+a$ 。

A4.1.2 水样中存在一甲基胂和偏二甲基胂标准曲线绘制

取 50mL 容量瓶 8 只，依次加入 0, 0.20, 0.40, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00mL 胂标准工作液，加 1mol/L 硫酸 30mL，加蒸馏水至体积约为 43mL。再加显色剂 5mL，然后用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 15~30min，按 A4.1.1 方法绘制曲线。

A4.2 样品分析

A4.2.1 采样

水样用玻璃瓶采集，采集后加酸或加碱调 pH 至中性，尽快测定。

A4.2.2 样品前处理

A4.2.2.1 水样中不存在一甲基胂和偏二甲基胂时，取 A4.2.1 中性水样约 400mL 置于一只清洁、干燥的 500mL 容量瓶中，慢慢加入浓硫酸 8.3mL，再加此中性水样至刻度，摇匀，冷却即为样品溶液(I)。

A4.2.2.2 水样中存在一甲基胂和偏二甲基胂时，取 A4.2.1 中性水样约 400mL 置于一只清洁、干燥的 500mL 容量瓶中，慢慢加入浓硫酸 8.3mL，再用此水样加至刻度，摇匀，冷却即为样品溶液(II)。

A4.2.3 比色测定

取 50mL 清洁、干燥的容量瓶 3 只，分别加入 5mL 显色剂，然后分别加入样品溶液(I)或样品溶液(II)至刻度，摇匀，放置 15~30min，在 458nm 波长处用 5cm 光程比色皿，以蒸馏水做参比液，测定吸光度，减去空白试验测得的吸光度后，从 A4.1.1 或 A4.1.2 标准曲线上查得胂的含量(μg)或按回归方程计算得胂的含量(μg)。

A5 结果计算

$$c = m/V$$

式中： c —水样中胂的浓度， $\mu\text{g/mL}$ ；

m —标准曲线上查得或按回归方程计算出的水样中胂的含量， μg ；

V —样品溶液体积，mL。

测样品溶液(I)时， V 为 44.75mL。

测样品溶液(II)时， V 为 44.24mL。

A6 测定误差

在 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 硫酸 10mL 的条件下测胂时，相对标准偏差为 0.8%；在 $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 硫酸 30mL 的条件下测胂时，相对标准偏差为 1.5%。

A7 注意事项

A7.1 本分析方法灵敏度及显色所需时间均受环境温度的影响，因此，水样中胂含量的测定应与绘制工作曲线同时进行。

A7.2 当被测样品溶液中含氯量较高时，可在绘制胂标准曲线的每个胂标准工作液中加入 1 mol/L 盐酸 1mL。然后按 A4.1.1 或 A4.1.2 操作。