中华人民共和国国家标准

水质 偏二甲基肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法

GB/T 14376—93

Water quality—Determination of asymmetrical dimethyl hydrazine —Amino ferrocyanide sodium spectrophotometric method

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定水中偏二甲基肼的氨基亚铁氰化钠分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于地面水、航天工业废水中偏二甲基肼的测定。

1.2.2 偏二甲基肼的测定范围:0.01～1.0 mg/L。水样中偏二甲基肼含量大于 1.0 mg/L 时,可稀释后按本方法测定。

1.2.3 氨、尿素对本方法测定基本无干扰。肼、一甲基肼、甲醛含量在偏二甲基肼含量 5 倍以上干扰测定。

2 方法原理

微量的偏二甲基肼与氨基亚铁氰化钠在弱酸性水溶液中生成红色络合物。在测定范围内,颜色的深度与偏二甲基肼的含量成正比,用分光光度计在 500 nm 处测定。

3 试剂

本标准所用试剂除另有说明外,均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或等纯度的水。

3.1 氢氧化钠(NaOH)。

3.2 氯化钠(NaCl)。

3.3 柠檬酸($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)。

3.4 磷酸氢二钠($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)。

3.5 亚硝基铁氰化钠[$Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$]。

3.6 硫酸(H_2SO_4):$\rho = 1.84$ g/L。

3.7 甲醇。

3.8 氨水。

3.9 氯化钙。

3.10 偏二甲基肼[$(CH_3)_2NNH_2$]:含量 98%以上。

3.11 氨基磺酸铵($NH_4SO_3NH_2$)溶液:5%。

3.12 硫酸溶液:$c(1/2H_2SO_4) = 12$ mol/L。

在 100 mL 容量瓶中,加入蒸馏水 50 mL,小心加入浓硫酸(3.6)33.3 mL,用水稀释至标线,摇匀。

国家环境保护局1993-05-22批准 1993-12-01实施

3.13 氨基亚铁氰化钠(TPF)($Na_3[Fe(CN)_5NH_3 \cdot 3H_2O]$)。

称取亚硝基铁氰化钠 45 g 于 250 mL 锥形瓶中,缓慢加入氨水 140.0 mL,边加边摇,至全部溶解。将此瓶放入 0℃左右的冰箱中过夜,加入甲醇 250 mL,即析出黄色结晶,将结晶滤出、抽干,再用甲醇洗一次。所得结晶放入装有氯化钙的棕色真空干燥器中,干燥 4~6 h。干燥后的氨基亚铁氰化钠装入棕色细口瓶中,于暗处保存,有效期一年。

3.14 TPF 显色剂:0.15 g/100 mL。

在 100 mL 棕色容量瓶中,用蒸馏水溶解 0.15 gTPF,并稀释至标线。

3.15 柠檬酸、磷酸氢二钠缓冲溶液:pH4.8。

称取柠檬酸 13.138 g 和磷酸氢二钠 48.868 g,用 150 mL 煮沸过的蒸馏水将其溶解,并移入 250 mL容量瓶中,用煮沸过的水稀释至标线。

3.16 偏二甲基肼标准贮备液:1 mg/L。

在 50 mL 容量瓶中加入蒸馏水 25 mL 及硫酸(3.12)5 mL,盖上塞,摇匀。用微量注射器吸取偏二甲基肼(3.10)65 μL,仔细注入容量瓶中,以增量法称取 0.050 0 g。轻轻摇动容量瓶,使偏二甲基肼充分溶解。20 min 后,用蒸馏水稀释至刻度。常温下可保存两周。

3.17 偏二甲基肼工作液:1 μg/mL。

在 1 000 mL 容量瓶中,加入偏二甲基肼标准贮备液(3.16)1.0 mL 并用水稀释至标线。常温下可保存一周。

3.18 氮气:99.99%。

4 仪器

4.1 分光光度计:配 5 cm 比色皿。

4.2 氧气吸入器:浮标式氧气吸入器。

4.3 真空泵。

4.4 水浴:超级恒温水浴。

4.5 玻璃仪器:

4.5.1 磨口蒸馏器:1 000 mL。

4.5.2 磨口导气管。

4.5.3 微量注射器:100 μL。

4.5.4 具塞刻度管:50 mL。

4.5.5 真空干燥器。

4.5.6 分度吸管:1 mL,2 mL,5 mL,10 mL。

4.5.7 干燥塔:500 mL。

4.5.8 砂芯过滤漏斗:4 号。

5 样品保存

水样以当天测试为宜。必需保存时,可在水样中每 100 mL 加入硫酸溶液(3.6)1 mL,此水样可放置 1 d。

6 分析步骤

6.1 校准曲线绘制

取 6 只 50 mL 具塞刻度管,分别加入偏二甲基肼工作液(3.17)0.00,2.00,5.00,7.00,10.0,13.0 mL。然后分别向各管加入蒸馏水至 25 mL,加缓冲溶液 1.0 mL 及 TPF 显色剂 1.0 mL,摇匀。

将比色管放入 30℃恒温水浴中,放置 1 h。在分光光度计 500 nm 处,用 5 cm 比色皿测定吸光度。根

据测得的吸光度及相应的偏二甲基肼含量绘制校准曲线，求出回归方程：$Y = bX + a$。

6.2 测定

当水样中亚硝酸根含量大于偏二甲基肼2倍以上时，应在加入缓冲溶液后，分别再向各管加入5%氨基磺酸胺0.2 mL，然后再加入显色剂1.0 mL。

6.2.1 水样中偏二甲基肼含量在50 μg/L以上时的测定：

6.2.1.1 先调水样pH在3.0～8.0。水样混浊时，要用4号砂芯漏斗过滤。

取适当体积的上述预处理过的水样于具塞刻度管中，用蒸馏水准确稀释至25 mL，然后按6.1条步骤进行测定。根据测定的吸光度，按校准曲线的回归方程或查标准工作曲线，算出偏二甲基肼含量。

6.2.1.2 按式(1)计算水样的偏二甲基肼含量：

$$C = \frac{C_0 \times n}{V} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：C ——水样中偏二甲基肼含量，mg/L；

C_0 ——6.2.1.1中算出的偏二甲基肼含量，μg；

n ——稀释倍数；

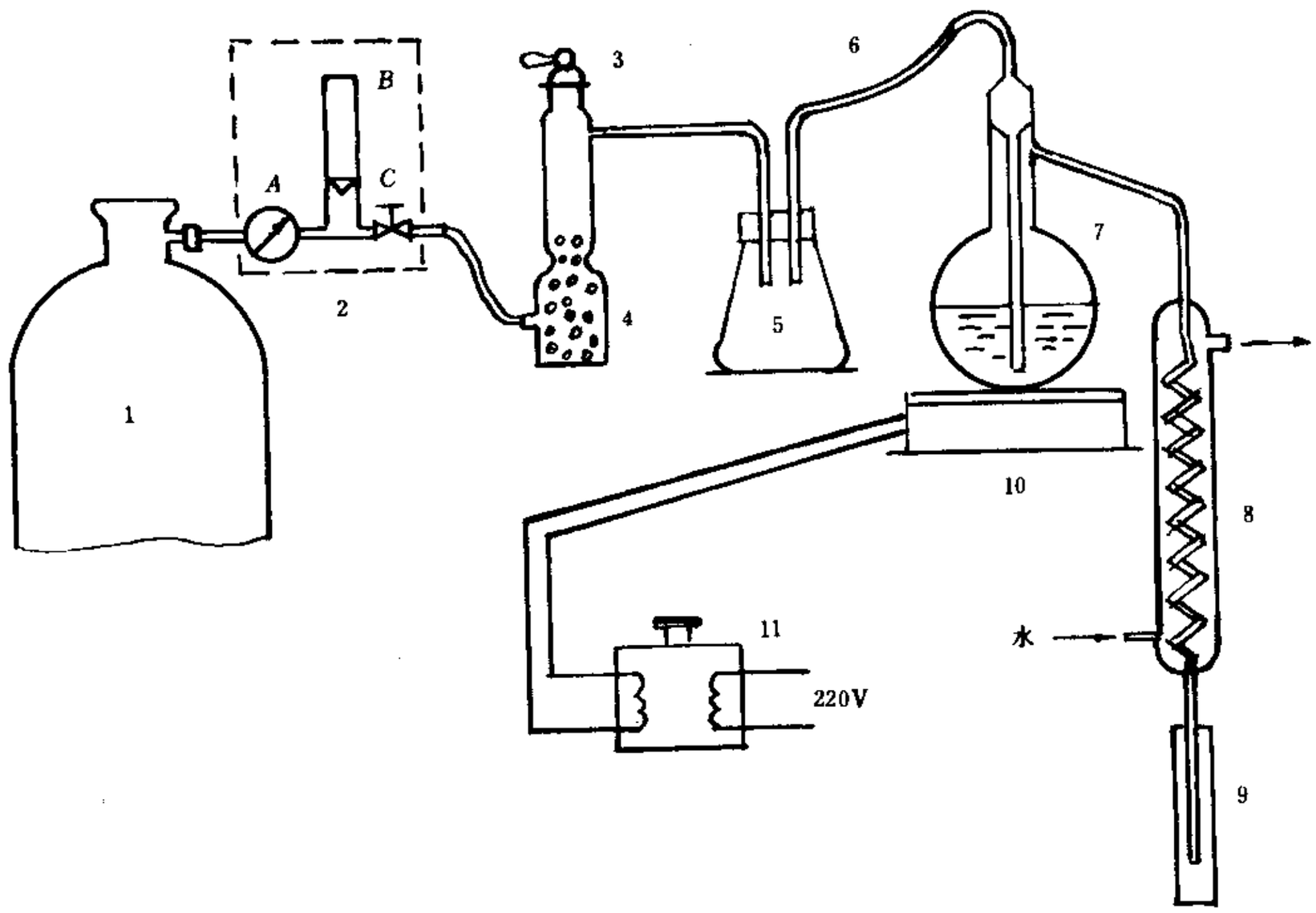
V ——比色时所取水样体积，mL。

6.2.2 水样中偏二甲基肼含量小于50 μg/L时的测定：

6.2.2.1 水样的富集(蒸馏浓缩法)：

蒸馏装置如下图。

在1 000 mL圆底烧瓶中，加入氯化钠90 g和氢氧化钠120 g，以流量50 mL/min通氮气15 min，取水样500 mL仔细的注入烧瓶中，轻轻摇动几下，然后加热蒸馏。继续通氮，接通冷却水，用具塞刻度管在冷凝管口收集冷凝液。当水样即将沸腾时，调节调压器电压在150 V左右，以控制电炉加热温度，使每25 mL馏分的流出时间在11～15 min。连续收集3管馏分，每管准确收集25 mL。按6.2.1测得每管内的偏二甲基肼含量。



蒸馏装置流程图

1—氮气钢瓶;2—氧气吸入器(A 为减压阀,B 为流量计,C 为针形阀);3—干燥塔;
4—干燥剂;5—缓冲瓶;6—导气管;7—支管烧瓶;8—蛇形冷凝管;9—比色管
10—电炉;11—调压器

6.2.2.2 按式(2)计算水样的偏二甲基肼含量:

$$C = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{500 \times N} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中: C——水样中偏二甲基肼含量,mg/L;

W_1, W_2, W_3——分别为 3 只装有馏分具塞刻度管中偏二甲基肼含量,μg;

500——蒸馏水样的体积,mL;

N——回收率,71%。

6.2.3 取平行测定两个结果的算术平均值为水样中的偏二甲基肼含量。

7 允许差

对于偏二甲基肼不同含量的水样,分析结果的允许差列入下表。

偏二甲基肼含量范围,mg/L	允许差,%
0.01～0.1	20
>0.1～1.0	10

附加说明：

本标准由国家环境保护局科技标准司、原航空航天工业部建设司联合提出。

本标准由原航空航天工业部第七设计研究院负责起草。

本标准主要起草人奚惠敏、徐志通、王兰翠。

本标准由国家环保局负责解释。