

中华人民共和国国家标准

GB 14374—93
GB/T 14375~14378—93

航天推进剂水污染物排放与 分析方法标准

Discharge standard of water pollutant and
standard of analytical method for space propellant

1993-05-22 发布

1993-12-01 实施

国家环境保护局 发布
国家技术监督局

目 录

GB 14374—93	航天推进剂水污染物排放标准	(1)
GB/T 14375—93	水质 一甲基肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法	(4)
GB/T 14376—93	水质 偏二甲基肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法	(7)
GB/T 14377—93	水质 三乙胺的测定 溴酚蓝分光光度法	(12)
GB/T 14378—93	水质 二乙烯三胺的测定 水杨醛分光光度法	(15)

中华人民共和国国家标准

航天推进剂水污染物排放标准

GB 14374—93

Discharge standard of water pollutants
for space propellant

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，防治航天推进剂对水环境的污染，制订本标准。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准按照废水排放去向，分年限规定了航天推进剂水污染物最高允许排放浓度。

1.2 适用范围

本标准适用于航天使用推进剂的废水排放管理，以及建设项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的排放管理。

本标准也适用于使用肼类、胺类燃料的单位。

2 引用标准

- GB 3097 海水水质标准
- GB 3838 地面水环境质量标准
- GB 6920 水质 pH值的测定 玻璃电极法
- GB 7479 水质 铵的测定 纳氏试剂比色法
- GB 7487 水质 氰化物的测定 第二部分：氰化物的测定
- GB 7488 水质 五日生化需氧量(BOD₅)的测定 稀释与接种法
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 11889 水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法
- GB 11901 水质 悬浮物的测定 重量法
- GB 11914 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- GB 13197 水质 甲醛的测定 乙酰丙酮分光光度法
- GB/T 14375 水质 一甲基肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法
- GB/T 14376 水质 偏二甲基肼的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法
- GB/T 14377 水质 三乙胺的测定 溴酚蓝分光光度法
- GB/T 14378 水质 二乙烯三胺的测定 水杨醛分光光度法

3 技术内容

3.1 排放去向

本标准规定的污染物不得排入 GB 3838 中Ⅳ、Ⅴ类水域和 GB 3097 中三类海域以外的水域。

3.2 标准值

3.2.1 1993年12月1日以前立项的建设项目及其建成后投产的企业按表1执行。

表1

序号	污染物最高允许排放浓度,mg/L	
1	pH值	6~9
2	生化需氧量(BOD ₅)	80
3	化学需氧量(COD _{Cr})	200
4	悬浮物	250
5	氨氮	40
6	氰化物	0.5
7	甲醛	3.0
8	苯胺类	3.0
9	肼	0.1
10	一甲基肼	0.2
11	偏二甲基肼	0.5
12	三乙胺	10.0
13	二乙烯三胺	10.0

注：标准值为一次监测最大值。

3.2.2 1993年12月1日起立项的建设项目及其建成后投产的企业按表2执行。

表2

序号	污染物最高允许排放浓度,mg/L	
1	pH值	6~9
2	生化需氧量(BOD ₅)	60
3	化学需氧量(COD _{Cr})	150
4	悬浮物	200
5	氨氮	25
6	氰化物	0.5
7	甲醛	2.0
8	苯胺类	2.0
9	肼	0.1
10	一甲基肼	0.2
11	偏二甲基肼	0.5
12	三乙胺	10.0
13	二乙烯三胺	10.0

注：标准值为一次监测最大值。

4 监测

4.1 采样点

肼、一甲基肼、偏二甲基肼、三乙胺、二乙烯三胺的采样点应设在车间或处理设施的排放口；其他污染物在总排放口采样。排放口设置永久性标志。

4.2 采样频率

按生产周期确定监测频率。生产周期在 8 h 以内的，每 2 h 采样一次；生产周期大于 8 h 的，每 4 h 采样一次。

4.3 测定方法

本标准中污染物的测定方法按表 3 执行。

表 3

序号	项目	测定方法	方法标准号
1	pH 值	玻璃电极法	GB 6920
2	生化需氧量(BOD ₅)	稀释与接种法	GB 7488
3	化学需氧量(COD _{Cr})	重铬酸盐法	GB 11914
4	悬浮物	重量法	GB 11901
5	氨氮	纳氏试剂比色法	GB 7479
6	氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	GB 7487
7	甲醛	乙酰丙酮分光光度法	GB 13197
8	苯胺类	N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	GB 11889
9	一甲基肼	对二甲氨基苯甲醛分光光度法	GB/T 14375
10	偏二甲基肼	氨基亚铁氰化钠分光光度法	GB/T 14376
11	三乙胺	溴酚蓝分光光度法	GB/T 14377
12	二乙烯三胺	水杨醛分光光度法	GB/T 14378

5 标准实施监督

本标准由各级人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

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。

本标准主要起草人徐志通、王兰翠。

本标准由国家环境保护局解释。

中华人民共和国国家标准

水质 一甲基肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

GB/T 14375—93

Water quality—Determination of monomethyl hydrazine
—p-Dimethylaminobenzaldehyde 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一甲基肼的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于地面水、航天工业废水中一甲基肼的测定。

1.2.2 一甲基肼的测定范围为 0.02~0.80 mg/L。水样中一甲基肼含量大于 0.80 mg/L 时,可稀释后测定。

1.2.3 肼干扰一甲基肼的测定。偏二甲肼含量高于一甲基肼时,可用校正曲线予以校正。

2 方法原理

在酸性条件下,水中微量一甲基肼与对二甲氨基苯甲醛反应生成黄色缩合物,在测定范围内颜色的深度与一甲基肼的含量成正比,用分光光度计在 470 nm 处测定。

3 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 硫酸: $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。

3.2 乙醇: 95% 以上。

3.3 一甲基肼(CH_3NHNH_2): 纯度 98% 以上。

3.4 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.00 \text{ mol/L}$ 。

3.5 硫酸溶液: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。

3.6 对二甲氨基苯甲醛溶液: 称取对二甲氨基苯甲醛 $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}]$ 5.0 g, 加入硫酸溶液(3.4) 20 mL, 混匀后加入乙醇(3.2) 100 mL, 使其溶解。

3.7 氨基磺酸铵或氨基磺酸溶液: 1 g/100 mL。

称取氨基磺酸铵($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$)或氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 1.0 g, 溶于 100 mL 水中。

3.8 一甲基肼贮备液: 10 mg/mL。

吸取硫酸溶液(3.4) 5~10 mL 于 25 mL 容量瓶中, 称准至 0.000 1 g。

用注射器吸取一甲基肼(3.3) 0.3 mL, 注入上述容量瓶中, 轻轻摇动瓶子, 再次称重至 0.000 1 g, 用硫酸溶液(3.4) 稀释至标线。

3.9 一甲基肼溶液: 200 $\mu\text{g/mL}$ 。

吸取溶液(3.8) 2.0 mL, 移入 100 mL 容量瓶中, 用硫酸溶液(3.5) 稀释至标线, 在 2~5°C 下保存。

国家环境保护局 1993-05-22 批准

1993-12-01 实施

3.10 一甲基胂标准溶液:2 μg/mL。

吸取一甲基胂溶液(3.9)5 mL,移入 500 mL 容量瓶中,用硫酸溶液(3.5)稀释至标线,混匀。

4 仪器

4.1 分光光度计:配 2 cm 比色皿。

4.2 玻璃仪器:

4.2.1 比色管:25 mL。

4.2.2 容量瓶:500 mL,100 mL,25 mL。

5 分析步骤

5.1 校准曲线的绘制

5.1.1 不存在亚硝酸盐时标准曲线的绘制:

5.1.1.1 取一组 25 mL 的容量瓶,分别注入 0.00,0.04,0.08,0.20,0.40,0.80,2.00,4.00 mL 一甲基胂标准溶液(3.10),加入乙醇(3.2)4.5 mL,加入显色剂(3.6)5.0 mL 用硫酸溶液(3.5)稀释至标线,摇匀。

5.1.1.2 放置 40 min 后,在分光光度计 470 nm 处,以试剂空白液为参比液,使用 2 cm 光程比色皿测定吸光度。

5.1.1.3 根据测得的吸光度与相应的一甲基胂含量,绘制校准曲线,求出回归方程 $Y = bX + a$ 。

5.1.2 存在亚硝酸盐时校准曲线的绘制:按 5.1.1.1 取一甲基胂标准溶液后,加入 0.2 mL 氨基磺酸铵溶液(3.7),其余步骤与 5.1.1 相同。

5.2 测定

5.2.1 采样和样品处理

5.2.1.1 采样:用玻璃瓶采样。

5.2.1.2 样品处理:量取 500 mL 样品,用硫酸(3.1),将水样调制 pH 值 1.0 左右。

5.2.2 水样中无亚硝酸盐和其他胂类时的测定方法。

5.2.2.1 吸取水样 15 mL 于 25 mL 比色管中,加入乙醇(3.2)4.5 mL,对二甲氨基苯甲醛溶液(3.6)5.0 mL,摇匀后用硫酸溶液(3.5)稀释至标线。放置 40 min。

5.2.2.2 于 470 nm 波长,用 2 cm 光程的比色皿,以蒸馏水为参比液,测定溶液的吸光度,扣除空白吸光度,从校准曲线上查得或按回归方程算得相应的一甲基胂含量(μg)。

5.2.3 水中存在亚硝酸盐时的测定方法

吸取水样 15 mL 于 25 mL 比色管中,加入氨基磺酸铵(3.7)0.2 mL,其余步骤按 5.2.2 进行。在 25 mL 定容体积中,若 NO_2^- 总量超过 20 μg,应同时测加标回收率 2 个,测得值除以回收率为一甲基胂含量。平行样之间的相对偏差不超过 10%。

5.2.4 水中存在偏二甲基胂时的测定方法

5.2.4.1 水样中偏二甲基胂含量高于一甲基胂时,应先按偏二甲基胂测定方法测出偏二甲基胂的含量。

5.2.4.2 按 5.1.1 或 5.1.2 制作偏二甲基胂校正曲线,并在曲线上查得偏二甲基胂含量相应的吸光度 A_1 。

5.2.4.3 按 5.2.2 或 5.2.3 操作,记取吸光度 A_2 。

5.2.4.4 $A_2 - A_1 = A_3$,用 A_3 值在校准曲线上查得或用回归方程计算出水样中一甲基胂含量。

6 结果的表述

一甲基胂含量(C , mg/L)按下式计算:

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

式中：W —— 校准曲线上查得或按回归方程算出的水样中一甲基肼含量， μg ；
V —— 水样体积，mL。

7 精密度

一甲基肼浓度低于 0.10 mg/L 时，相对标准偏差不大于 15%；0.10~0.80 mg/L 时，相对标准偏差不大于 3.6%。

8 注意事项

- 8.1 本方法灵敏度随温度升高而降低，水样的一甲基肼含量测定应与校准曲线制作同时进行。
- 8.2 本方法温度适应范围 15~30℃。

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部第七设计研究院负责起草。

本标准主要起草人陈清宇、徐志通、范兆贵、王兰翠。

本标准由国家环保局负责解释。

中华人民共和国国家标准

水质 偏二甲基胍的测定 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胍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胍的测定。

1.2.2 偏二甲基胍的测定范围:0.01~1.0 mg/L。水样中偏二甲基胍含量大于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。胍、一甲基胍、甲醛含量在偏二甲基胍含量5倍以上干扰测定。

2 方法原理

微量的偏二甲基胍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胍的含量成正比,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 偏二甲基胍[$(CH_3)_2NNH_2$]: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)($\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$)。

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 g TPF,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 偏二甲基胍标准贮备液: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胍(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,使偏二甲基胍充分溶解。20 min 后,用蒸馏水稀释至刻度。常温下可保存两周。

3.17 偏二甲基胍工作液:1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

在 1 000 mL 容量瓶中,加入偏二甲基胍标准贮备液(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,分别加入偏二甲基胍工作液(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胂含量绘制校准曲线,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胂 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 水样中偏二甲基胂含量在 50 $\mu\text{g/L}$ 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,算出偏二甲基胂含量。

6.2.1.2 按式(1)计算水样的偏二甲基胂含量:

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

式中: C —— 水样中偏二甲基胂含量, mg/L ;

C_0 —— 6.2.1.1 中算出的偏二甲基胂含量, μg ;

n —— 稀释倍数;

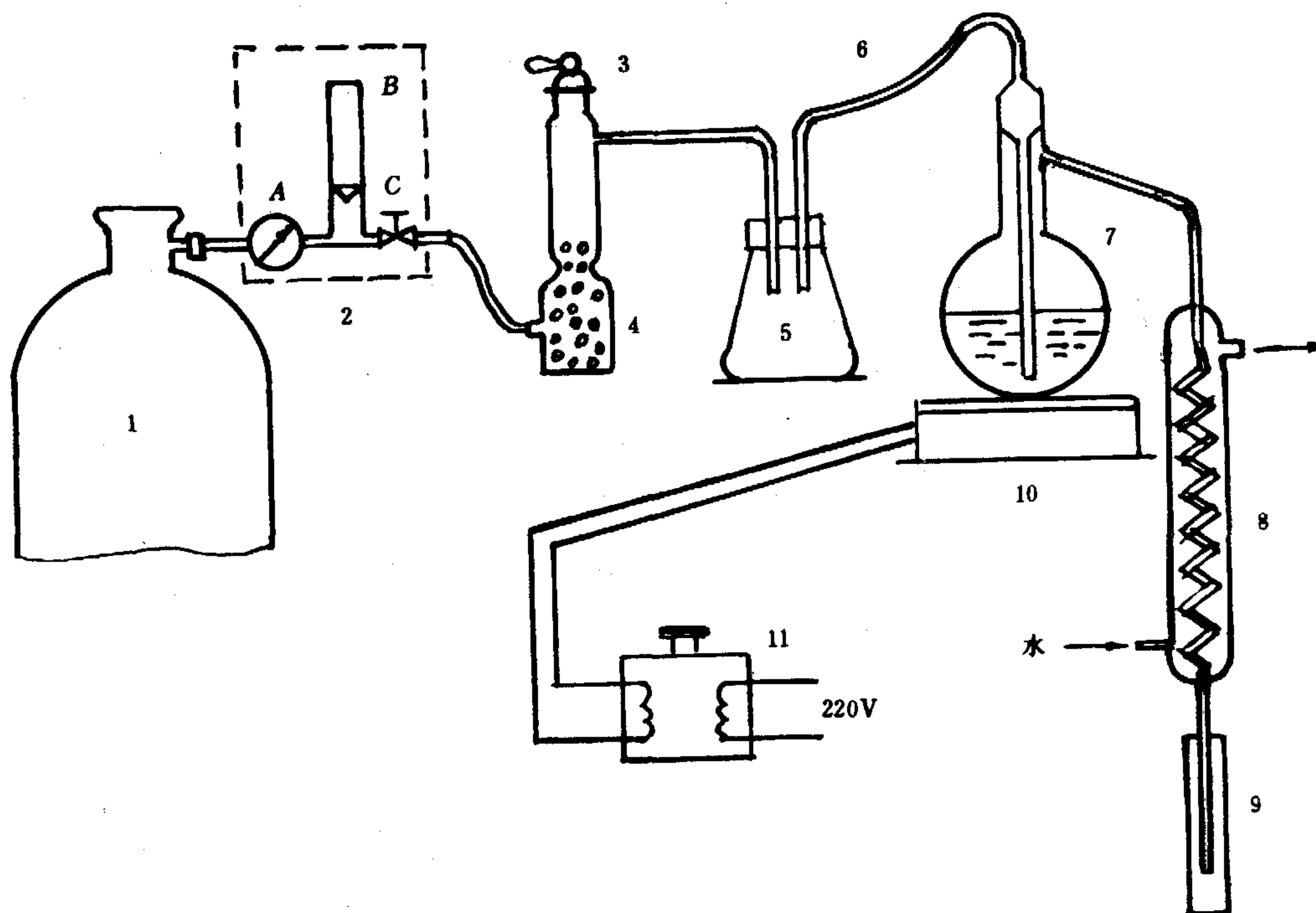
V —— 比色时所取水样体积, mL 。

6.2.2 水样中偏二甲基胂含量小于 50 $\mu\text{g/L}$ 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胂含量。



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胍含量:

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

式中: C——水样中偏二甲基胍含量,mg/L;
W₁,W₂,W₃——分别为3只装有馏分具塞刻度管中偏二甲基胍含量,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胍含量。

7 允许差

对于偏二甲基胍不同含量的水样,分析结果的允许差列入下表。

偏二甲基胍含量范围,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。

中华人民共和国国家标准

水质 三乙胺的测定 溴酚蓝分光光度法

GB/T 14377—93

Water quality—Determination of triethylamine
—Bromophenol blue 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三乙胺的溴酚蓝分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于地面水、航天工业废水中三乙胺的测定。

1.2.2 三乙胺的测定范围:0.5~3.5 mg/L。水样中三乙胺含量大于 3.5 mg/L 时,可稀释后按本方法测定。

2 方法原理

在碱性介质中,三乙胺被三氯甲烷定量萃取后,与酸性有机染料溴酚蓝反应生成黄色化合物。在测定范围内,颜色的深度与三乙胺含量成正比。用分光光度计在 410 nm 处测定。

3 试剂

除另有说明,所用试剂均为符合国家标准或专业标准试剂、去离子水或等纯度的水。

3.1 三氯甲烷(CHCl_3)。

3.2 碳酸钠(Na_2CO_3)。

3.3 硝酸(HNO_3)溶液:10%(V/V)。

3.4 三乙胺:大于 99%。

3.5 碳酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0.5 \text{ mol/L}$ 。

称取碳酸钠 53.0 g,溶于 500 mL 水中,转入到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀。

3.6 溴酚蓝显色剂:0.1 g/100 mL。

称取溴酚蓝 0.10 g 溶于 100 mL 三氯甲烷中,摇匀。用定量中速滤纸除去不溶物,贮于棕色瓶中。此溶液在室温下至少可稳定一个月。

3.7 三乙胺标准贮备液:1 500 mg/L。

在 100 mL 容量瓶中,加入水 50 mL,用注射器以减量法称取 0.15 g(0.2 mL,准确称至 0.000 1 g)三乙胺(3.4),仔细注入容量瓶中,轻轻摇动瓶子,使三乙胺充分溶解。用水稀释至标线并混匀。计算三乙胺标准贮备液的浓度,于冰箱中冷藏。至少可稳定一个月。注意:称量过程中必须用橡胶块密封针尖,防止三乙胺泄漏。

3.8 三乙胺标准中间液:100 $\mu\text{g/mL}$ 。

取三乙胺标准贮备液适量,用水稀释而成。

国家环境保护局 1993-05-22 批准

1993-12-01 实施

3.9 三乙胺标准工作液:5 μg/mL。

吸取三乙胺标准中间液(3.8)5.00 mL,用水稀释定容至 100 mL。摇匀。

4 仪器

4.1 分光光度计:配 1 cm 光程的比色皿。

4.2 玻璃仪器:所用玻璃器皿,在使用前应先用 10%(V/V)硝酸溶液浸泡。然后用水冲洗干净。

4.2.1 容量瓶:100 mL。

4.2.2 烧杯:50 mL。

4.2.3 具塞比色管:10 mL。

4.2.4 无分度吸管:5 mL。

4.2.5 分度吸管:5 mL,10 mL。

4.2.6 注射器:1 mL。

4.2.7 分液漏斗:60 mL。

4.2.8 酸式滴定管:25 mL。

5 分析步骤

5.1 标准曲线绘制

取 60 mL 分液漏斗 8 个。2 个作试剂空白,各加入水 10.0 mL。其余 6 个依次加入三乙胺标准工作液(3.9)1.00,2.00,3.00,4.00,5.00,7.00 mL,用水稀释到 10.0 mL。再向试剂空白及标准的分液漏斗中,加入碳酸钠溶液(3.5)1.0 mL,摇匀后用滴定管准确加入三氯甲烷(3.1)10.0 mL。振摇 1 min(大约 140~160 次,注意放气)。静置分层后,用干净脱脂棉擦去漏斗颈部可能带有的微量水分。弃去最初滤液,然后将萃取液放入干净的烧杯中。用无分度吸管准确吸取 5.00 mL 于 10 mL 具塞比色管中,加入溴酚蓝指示剂(3.6)0.5 mL,摇匀。在室温放置 15 min,以三氯甲烷为参比液,用 1 cm 比色皿,在波长 410 nm 处测定各管吸光度。减去空白液的平均吸光度,在坐标纸上绘制三乙胺含量(μg)-吸光度曲线,求出回归方程 $Y = bX + a$ 。

5.2 测定

5.2.1 采样

用玻璃瓶采样,24 h 内测定。否则,用硫酸将样品调至 pH 值小于 2 保存。

5.2.2 分析步骤

含有悬浮物的水样用 0.45 μm 的滤膜过滤后,再从中吸取水样。

吸取调至中性的水样(含三乙胺量在 30 μg 以内,体积不大于 10 mL),置于 60 mL 分液漏斗中,加水至 10.0 mL。按制作标准曲线的相同步骤进行比色,测定吸光度,扣除空白液平均吸光度,从标准曲线上查得或按回归方程算得相应的三乙胺含量。

6 结果的表述

按下式计算水中三乙胺浓度:

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

式中: C —— 水中三乙胺浓度,mg/L;

n —— 稀释倍数;

W —— 标准曲线中查得或按回归方程算出的样品中三乙胺含量,μg;

V ——分析时所取水样的体积, mL。

7 精密度

三乙胺浓度低于 3.5 mg/L 时, 相对标准偏差为 5%。

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。

本标准主要起草人周颖、徐志通、王兰翠。

本标准由国家环保局负责解释。

中华人民共和国国家标准

水质 二乙烯三胺的测定 水杨醛分光光度法

GB/T 14378—93

Water quality—Determination of diethylenetriamine
—Salicylaldehyde 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二乙烯三胺的水杨醛分光光度法。

1.2 适用范围

1.2.1 本方法适用于地面水、航天工业废水中二乙烯三胺的测定。

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

1.2.3 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 0.8 mg/L 时,会产生负干扰。

2 方法原理

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,颜色的深度与二乙烯三胺的含量成正比,用分光光度计在 390 nm 波长处测定。

3 试剂

除另有说明,本标准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 1 000 mL 容量瓶中加入蒸馏水 500 mL,缓慢注入浓硫酸(3.1)55.5 mL,用水稀释至标线,摇匀。

3.5 氢氧化钠溶液:0.2 g/100 mL。

称取氢氧化钠(NaOH)0.2 g,溶于 100 mL 水中。

3.6 水杨醛-乙醇溶液。

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

3.7 硫酸钴溶液:1 g/100 mL。

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

3.8 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH \approx 3.5。

国家环境保护局 1993-05-22 批准

1993-12-01 实施

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: 46 mg/mL。

吸取二乙烯三胺(3.3)1.2 mL 放入已含少量水并已称准至 0.000 1 g 的 25 mL 容量瓶中,再次称重(准确至 0.000 1 g),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 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

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

4 仪器

4.1 分光光度计:配 3 cm 比色皿。

4.2 玻璃仪器:

4.2.1 比色管:25 mL 具塞比色管。

4.2.2 容量瓶:1 000 mL,500 mL,100 mL。

4.2.3 移液管:10 mL,5 mL,1 mL。

5 分析步骤

5.1 标准曲线绘制

5.1.1 分别吸取 0.00,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50,3.00,4.00 mL 二乙烯三胺标准溶液(3.10),注入一组 25 mL 的比色管中,加入水,水与二乙烯三胺标准溶液之体积和为 10 mL。加入氢氧化钠溶液(3.5)0.2 mL,混匀后,加入水杨醛-乙醇溶液(3.6)1.5 mL,充分振荡后放置 6 min,加入硫酸钴溶液(3.7)0.2 mL,充分振荡后,放置 4 min,加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液 2.0 mL,摇匀后,用水稀释至标线。

5.1.2 放置 10 min 后,在分光光度计 390 nm 处,以空白液为参比液,使用 3 cm 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 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0 \text{ mol/L}$ 硫酸调 pH 值为 7 左右,吸取水样 10.0 mL 于 25 mL 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 水中存在胨时的测定方法

5.3.1 取不同含量的胨溶液于 25 mL 具塞比色管中,用 5.1.1~5.1.3 方法制作胨的校正曲线(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 水样中胨的含量 C_1 的测定,可参照附录 A(参考件)。

5.3.4 在胨的校正曲线上,查出 C_1 含量的相对应的吸光度值 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 结果的表述

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三乙胺含量, 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 0.4 mg/L 时, 相对标准偏差为 5.5% , 二乙烯三胺浓度在 3.2 mg/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 $5\sim 30^\circ\text{C}$ 。

附录 A
水中胂的测定
对二甲氨基苯甲醛分光光度法
(参考件)

A1 方法原理

水中微量胂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胂含量成正比。符合郎伯-比尔定律,黄色络合物最大吸收波长是 458 nm。

水中偏二甲基胂、硝酸盐、氨、氟对本方法无干扰。

一甲基胂含量在胂含量 3 倍以内干扰可不计。

胂测定范围:0.002~0.30 mg/L,水样中胂含量大于 0.30 mg/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 1 cm 和 5 cm 比色皿。

A2.2 容量瓶:1 000 mL,4 只;500 mL,2 只;50 mL,16 只。

A2.3 棕色容量瓶:500 mL,2 只

A2.4 分度吸管:10 mL,3 只;5 mL,3 只;1 mL,2 只

A2.5 酸式滴定管:50 mL,1 只;15 mL,1 只

A3 试剂

A3.1 对二甲氨基苯甲醛:分析纯。

A3.2 硫酸胂:分析纯。

A3.3 乙醇:分析纯,含量 95%。

A3.4 硫酸:分析纯。

A3.5 硫酸: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5\text{ mol/L}$ 。

在 1 000 mL 容量瓶中加入 500 mL 蒸馏水,缓缓注入 13.9 mL 浓硫酸,用蒸馏水稀释至刻度、摇匀。

A3.6 硫酸: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1.0\text{ mol/L}$ 。

在 1 000 mL 容量瓶中加入 500 mL 蒸馏水,缓缓注入 27.8 mL 浓硫酸,用蒸馏水稀释至刻度、摇匀。

A3.7 硫酸: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=9.0\text{ mol/L}$ 。

在 1 000 mL 容量瓶中加入 500 mL 蒸馏水,缓缓注入 250 mL 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 2.0 g 对二甲氨基苯甲醛于 250 mL 棕色容量瓶中,加入 100 mL 乙醇,缓缓注入 9 mol/L 硫酸 10 mL。摇匀。

A3.9 胂标准贮备液。

准确称取 4.066 g 硫酸胂,用 0.5 mol/L 硫酸溶液溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用 0.5 mol/L 硫酸稀释至刻度、摇匀。此溶液 1 mL 含胂 1 000 μg 。

A3.10 胂标准工作液

吸取 1 mL 胂标准贮备液于 1 000 mL 容量瓶中,用 0.5 mol/L 硫酸稀释至刻度,摇匀。此溶液 1 mL 含胂 1 μg 。

A4 分析步骤

A4.1 标准曲线绘制

A4.1.1 水样中不存在一甲基胂和偏二甲基胂时胂标准曲线绘制

取 50 mL 容量瓶 8 只,依次加入 0.0,0.10,0.20,0.40,0.50,1.00,1.50,2.00 mL 胂标准工作液,再向每只容量瓶中加入 1 mol/L 硫酸 10 mL,加蒸馏水至总体积约为 43 mL,加显色剂 5 mL。然后用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 15~30 min,用 5 cm 光程比色皿以蒸馏水作参比,在波长 458 nm 处测吸光度,减去空白液的吸光度为每种溶液的净吸光度,在坐标纸上绘制胂含量(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时胂标准曲线绘制

取 50 mL 容量瓶 8 只,依次加入 0.00,0.20,0.40,0.50,1.00,1.50,2.00 mL 胂标准工作液,加 1 mol/L 硫酸 30 mL,加蒸馏水至体积约为 43 mL。再加显色剂 5 mL,然后用蒸馏水稀释至刻度,摇匀,放置 15~30 min,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 400 mL 置于一只清洁、干燥的 500 mL 容量瓶中,慢慢加入浓硫酸 2.8 mL,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 400 mL 置于一只清洁、干燥的 500 mL 容量瓶中,慢慢加入浓硫酸 8.3 mL,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 50 mL 清洁、干燥的容量瓶 3 只,分别加入 5 mL 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 15~30 min,在 458 nm 波长处用 5 cm 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 计算

$$C = W/V \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: C —— 水样中胂的浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

W —— 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 44.75 mL。

测样品溶液(II)时, V 为 44.24 mL。

A6 测定误差

在 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ 硫酸 10 mL 的条件下测胂时,相对标准偏差为 0.8%;在 $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ 硫酸 30 mL 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,水样中胍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,可在绘制胍标准曲线的每个胍标准工作液中加入 1 mol/L 盐酸 1 mL。然后按 A4.1.1 或 A4.1.2 操作。

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。

本标准主要起草人陈清宇、徐志通、李冰清、王兰翠。

本标准由国家环保局负责解释。