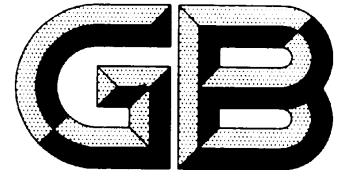


附件二十：



中华人民共和国国家标准

GB/T □□□□□-20□□

代替 GB/T 15507-1995 和 GB/T 14375-93

水质 肼、水合肼和一甲基肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

Water quality—Determination of hydrazine, hydrazine hydrate and
monomethyl hydrazine by p-Dimethylaminobenzaldehyde
spectrophotometric method

（征求意见稿）

200×-××-××发布

200×-××-××实施

国家质量监督检验检疫总局
环 境 保 护 部

发布

目 次

前 言	II
第一部分 肼和水合肼的测定.....	1
1 适用范围	1
2 方法原理	1
3 试剂和材料	1
4 仪器和设备	2
5 干扰及消除	2
6 样品	2
7 分析步骤	2
8 结果计算	3
9 准确度和精密度	3
第二部分 一甲基肼的测定.....	3
1 适用范围	3
2 方法原理	4
3 试剂和材料	4
4 仪器和设备	4
5 分析步骤	5
6 结果计算	6
7 精密度	6
8 注意事项	6

前 言

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》，保护环境，保障人体健康，规范水中肼、水合肼和一甲基肼监测方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中肼、水合肼和一甲基肼的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。本标准分为两部分：第一部分为对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定肼；第二部分为对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定一甲基肼。

本标准对《水质 肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法》（GB/T 15507-1995）和《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）进行整合修订。

《水质 肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法》（GB/T 15507-1995）首次发布于1995年，原标准起草单位是原航天部第七设计研究院；《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）首次发布于1993年，原标准起草单位是辽宁省丹东市环保研究所、原航天部第七设计研究院、原兵器工业部西安庆华电器制造厂；本次为首次修订，本次修订的主要内容如下：

——将GB/T 15507-1995和GB/T 14375-1993合并为一个标准。标准第一部分为肼和水合肼的测定，第二部分为甲基肼的测定；

——用对二氨基磺酸取代叠氮化钠，对亚硝酸盐干扰的去除方法进行了修改。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局1995年3月15日批准、发布的国家环境保护标准《水质 肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法》（GB/T 15507-1995）和原国家环境保护局1993年5月22日批准、发布的国家环境保护标准《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）废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织修订。

本标准主要起草单位：国家环境分析测试中心。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 胍、水合胍和一甲基胍的测定

对二甲氨基苯甲醛分光光度法

本标准规定了测定水中胍、水合胍和一甲基胍的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。本标准分为两部分：第一部分为对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定胍。第二部分为对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定一甲基胍。

第一部分 胍的测定

1 适用范围

本标准规定了测定水中胍的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。

本标准适用于地表水和工业废水中胍的测定。

试料体积 10mL，比色皿光程为 1.0cm 时，本方法检出限（以胍计）为 0.012 mg/L，测定下限为 0.048 mg/L，测定上限为 1.0 mg/L。更高浓度的样品，可稀释后再进行测定。

2 方法原理

在酸性溶液条件下，胍与对二甲氨基苯甲醛作用，生成对二甲氨基苄连氮黄色化合物。其颜色深浅，在一定浓度范围内与胍的含量成正比。显色化合物吸光度在 458nm 波长处，用分光光度计测量。

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂；实验用水为无氨的蒸馏水或去离子水。

3.1 盐酸（HCl）： $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。

3.2 盐酸溶液： $c(\text{HCl})=1\text{ mol/L}$ 。

3.3 乙醇（95%）。

3.4 对二甲氨基苯甲醛溶液

称取 4.0 g 对二甲氨基苯甲醛溶于 200 mL 95%乙醇和 20mL 盐酸（3.1）中。

3.5 氨基磺酸铵或氨基磺酸溶液： $\rho=5.0\text{ mg/mL}$ 。

称取氨基磺酸铵($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$)或氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 0.50g，溶于 100mL 水中。

3.6 胍标准贮备溶液： $\rho(\text{N}_2\text{H}_4)=100\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.3280g 盐酸胍($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$)或 0.4060g 硫酸胍($\text{N}_2\text{H}_4 \text{H}_2\text{SO}_4$)，用 HCl 溶液（3.2）溶

解，定量移入 1000mL 容量瓶中，并用 HCl(3.2)稀释至标线备用。

3.7 胍标准溶液： $\rho(\text{N}_2\text{H}_4) = 1.00\mu\text{g/mL}$ 。

吸取胍标准贮备液(3.6)10.0mL，移入 1000mL 容量瓶中，用 HCl 溶液(3.2)稀释至标线。

4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均适用符合国家标准的 A 级玻璃仪器。

4.1 分光光度计：带光程为 1.0cm 比色皿。

4.2 具塞比色管：25mL。

5 干扰及消除

氨基脲、硫脲、脲素分别高达 $20\mu\text{g/mL}$ 、 $50\mu\text{g/mL}$ 、 $200\mu\text{g/mL}$ 以上时干扰测定；一甲基胍为胍含量的 3 倍以上， NO_2^- 大于 $1\mu\text{g/mL}$ 时产生干扰。

水样中一般不含铬化合物。如个别水样有铬共存时，可将水样先加 2mL HCl (3.2) 于水样管中，再加 1% 碘化钾 0.4mL 混匀，放置 10min 后，再按分析步骤 (6.2) 进行。如果水样中 NO_2^- 含量为 (1.0-4.5) mg/L 时，可向水样中加入氨基磺酸铵或氨基磺酸溶液 (3.5) 1.0mL，充分振荡使反应进行完全，再按分析步骤 (6.2) 进行。对于不同 NO_2^- 含量，按以上比例调节氨基磺酸加入量。

6 样品

6.1 采集与保存

采样与贮存样品均使用玻璃瓶。水样现场用盐酸固定，pH 值调至小于 2，可保存 24h。

6.2 试样的制备

水样一般不需预处理。如水样中含有微小的固体颗粒，可先将水样用快速滤纸过滤，弃去开始滤出的数毫升水样后，滤液待用，或离心去除杂质。

7 分析步骤

7.1 校准曲线绘制

取 8 支 25mL 具塞比色管，分别加入胍标准溶液(3.7)0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL，加入蒸馏水至 10.0mL，加入 10mL 对二甲氨基苯甲醛溶液，加蒸馏水稀释至 25 mL 标线，混匀，放置 20min。用 1.0cm 光程的比色皿于 458nm 波长处测定吸光度，以胍含量为横坐标，扣除试剂空白的标准溶液吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。用线性回归分析求得斜率用于样品含量计算。

7.2 样品测定

用无分度吸管吸取 10.0mL 待测水样于 25mL 具塞比色管中，检查水样 pH 值，如水样不呈中性，则需用稀盐酸或氢氧化钠溶液将水样调至 7 左右，加入 10mL 对二甲氨基苯甲醛溶液（3.4），加蒸馏水稀释至 25mL 标线，混匀。20min 后用 1.0cm 光程的比色皿于 458nm 波长处测量吸光度。

7.3 空白试验

取 10.0 mL 蒸馏水代替水样，按与水样相同的步骤配制试剂空白液，并测量其吸光度。

8 结果计算

样品中肼含量 ρ ($\mu\text{g}/\text{mL}$) 按下式计算：

$$\rho = \frac{(A - A_0)}{B \times V}$$

式中：A ——样品溶液吸光度；

A_0 ——试剂空白液吸光度；

B ——用线性回归分析求得的校准曲线斜率；

V ——分析试样体积，mL。

如测定结果以水合肼计，将结果乘以 1.56 即可。因 1.56 份 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中含有 1 份 N_2H_4 。

9 准确度和精密度

8 个实验室对 0.100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、0.800 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液，按(6.2)操作步骤测定，结果如下：

9.1 重复性

三个浓度的实验室内相对标准偏差分别为 3.7%、0.9%、0.6%。

9.2 再现性

三个浓度的实验室间相对标准偏差分别为 4.4%、1.3%、0.9%。

9.3 准确度

加标回收率范围为 96%~104%。

第二部分 一甲基肼的测定

1 适用范围

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。

本标准适用于地表水，航天工业废水中一甲基肼的测定。

一甲基胂的测定范围为 0.02 ~0.80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。水样中一甲基胂含量大于 0.80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时，可稀释后测定。胂干扰一甲基胂的测定。偏二甲基胂含量高于一甲基胂时，可用校正曲线校正。

2 方法原理

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

3 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂；实验用水为无氨的蒸馏水或去离子水。

3.1 硫酸： $\rho=1.84\text{g}/\text{mL}$ 。

3.2 乙醇：95%以上。

3.3 一甲基胂(CH_3NHNH_2)：纯度 98%以上。

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

3.5 硫酸溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.050 \text{ mol}/\text{L}$ 。

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

3.7 氨基磺酸铵或氨基磺酸溶液： $\rho=10 \text{ g}/\text{L}$ 。

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

3.8 一甲基胂贮备液： $\rho=10.0 \text{ mg}/\text{mL}$ 。

吸取硫酸溶液(3.4) 5~10mL 于 25mL 容量瓶中。对此容量瓶进行称量，称准至 0.0001g。

用移液器吸取一甲基胂(3.3)约 0.25~0.30mL，逐滴注入上述容量瓶中，轻轻摇动瓶子，再次称重至 0.0001g，使加入的一甲基胂(3.3)量为 0.2500g。用硫酸溶液(3.4)稀释至标线。

3.9 一甲基胂溶液： $\rho=200\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

吸取溶液(3.8)2.0mL，移入 100mL 容量瓶中，用硫酸溶液(3.5)稀释至标线，在 2~5 $^{\circ}\text{C}$ 下保存。

3.10 一甲基胂标准溶液： $\rho=2.00 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。

吸取一甲基胂溶液(3.9)5.00mL，移入 500mL 容量瓶中，用硫酸溶液(3.5)稀释至标线，混匀。

4 仪器和设备

除非另有说明，分析时均适用符合国家标准的 A 级玻璃仪器。

4.1 分光光度计：配 2cm 比色皿。

4.2 玻璃仪器。

4.2.1 比色管：25mL。

4.2.2 容量瓶：500mL，100mL，25mL。

6 样品

6.1 采集

用玻璃瓶采样。

6.2 试样的制备

量取 500ml 样品，用硫酸（3.1）将水样调至 pH 值 1.0 左右。

5 分析步骤

5.1 校准曲线制作

5.1.1 不存在亚硝酸盐时标准曲线的制作

取一组 25mL 的容量瓶，分别注入 0.00、0.04、0.08、0.20、0.40、0.80、2.00、4.00mL 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)5.0mL，用硫酸溶液(3.5)稀释至标线，摇匀。放置 40min 后，在分光光度计 470nm 处，以试剂空白液为参比液，使用 2cm 光程比色皿测量吸光度。根据测得的吸光度与相应的一甲基胂含量，绘制校准曲线，用线性回归分析方法求得其斜率及截距。

5.1.2 存在亚硝酸盐时标准曲线的制作：按 5.1.1 取出一组一甲基胂标准溶液后，加入 0.2mL 氨基磺酸铵溶液(3.7)，其余步骤与 5.1.1 相同。

5.2 样品测定

5.2.1 水样中无亚硝酸盐和其他胂类时的测定方法。

吸取水样 15mL 于 25mL 比色管中，加入乙醇(3.2)4.5mL，对二甲氨基苯甲醛溶液(3.6)5.0mL，摇匀后用硫酸溶液(3.5)稀释至标线。放置 40min。于 470nm 波长，用 2cm 光程的比色皿，以蒸馏水为参比液，测定溶液的吸光度，扣除试剂空白液吸光度，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)。

5.2.2 水中存在亚硝酸盐时的测定方法

吸取水样 15mL 于 25mL 比色管中，加入氨基磺酸铵(3.7)0.2mL，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 $20\mu\text{g}$ ，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能超过 10%。

5.2.3 水中存在偏二甲基胂时的测定方法

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。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 。按 5.2.2 或 5.2.3 操作，记取吸光度 A_2 。取 $A_3=A_2-A_1$ ，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 结果计算

一甲基胂含量(ρ , $\mu\text{g/mL}$)按下式计算：

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

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胂含量， μg ；

V ——水样体积， mL 。

7 精密度

一甲基胂浓度低于 $0.10 \mu\text{g/mL}$ 时，相对标准偏差不大于 15%； $(0.10 \sim 0.80) \mu\text{g/mL}$ 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，水样的一甲基胂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 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 。
