

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 水中存在偏二甲胍、硝基甲烷、 $\text{NH}_4^+$ 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、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 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1000 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 水中存在胍时的测定方法

5.3.1 取不同含量的胍溶液于 25 mL 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,  $\mu\text{g}$ ;

$V$  ——分析时所取水样的体积,  $\text{mL}$ 。

#### 7 精密度

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

 美析仪器  
MACY INSTRUMENT  
专业光度计系列生产厂家  
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686

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: $c(1/2H_2SO_4)=0.5\text{ mol/L}$ 。

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: $c(1/2H_2SO_4)=1.0\text{ mol/L}$ 。

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: $c(1/2H_2SO_4)=9.0\text{ mol/L}$ 。

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  $\mu\text{g}$ 。

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  $\mu\text{g}$ 。

## 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( $\mu\text{g}$ )-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( $\mu\text{g}$ )或按回归方程计算得胂的含量( $\mu\text{g}$ )。

## 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,  $\mu\text{g}$ ;

$V$  —— 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。

 **美析仪器**  
MACY INSTRUMENT  
**专业光度计系列生产厂家**  
HTTP://www.macylab.com TEL:400-616-4686