



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 674-2013

代替GB/T 15507-1995, GB/T 14375-1993

水质 肼和甲基肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

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

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2013-11-21发布

2014-02-01实施

环 境 保 护 部 发 布

目 录

前 言	II
第一部分 肼的测定	1
1 适用范围	1
2 方法原理	1
3 干扰和消除	1
4 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品.....	2
7 分析步骤	2
8 结果计算	3
9 精密度和准确度	4
10 质量保证和控制	4
11 废弃物处置	4
第二部分 甲基肼的测定	4
1 范围.....	4
2 引用标准	5
3 方法原理	5
4 干扰和消除.....	5
5 试剂和材料.....	5
6 仪器和设备	6
7 样品.....	6
8 分析步骤	6
9 结果计算	7
10 精密度和准确度	7
11 质量保证与质量控制.....	8
12 废弃物处置	8

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，规范水中肼和甲基肼监测分析方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中肼和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、地下水、生活废水和工业废水中肼和甲基肼的测定。

本标准是对《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 14375-1993)的修订，原标准首次发布于1995年和1993年。原标准主要起草单位分别为，GB/T 15507-1995：辽宁省丹东市环保研究所、原航空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；GB/T 14375-1993：原航空航天部第七设计研究院。

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甲基肼。

本标准是第一次修订，主要修订内容如下：

——将GB/T 15507-1995和GB/T 14375-1993合并为一个标准(HJ 674-2013)。标准第一部分为肼的测定，第二部分为甲基肼的测定；

——用对二氨基磺酸取代叠氮化钠，对消除亚硝酸盐干扰的方法进行了修改；

——对原标准中出现的编辑性错误及格式进行了修订。

自本标准实施之日起，《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 14375-1993)废止。

本标准由国家环境保护总局科技标准司组织修订。

本标准主要修订单位：国家环境分析测试中心，中国航天科技集团六院101所（中国航天液体推进剂研究中心）。

参加本标准验证的单位有：国家环境分析测试中心、中国航天液体推进剂研究中心、北京市环境保护监测中心、北京理化测试中心、总装备部推进剂检测防护中心、总装备部陆军装备科研订购部防化计量站。

本标准环境保护部2013年11月21日批准。

本标准自2014年2月1日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 胍和甲基胍的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法

本标准规定了测定水中胍和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。

本标准适用于水和工业废水中胍的测定。

按取水样 50mL，采用 5cm 吸收池计算，本方法检测限以胍计为 0.003 mg/L，定量测定范围为 (0.012~0.240) mg/L。如采用 1cm 吸收池，检出限为 0.015 mg/L，定量测定范围为 (0.060~1.00) mg/L。水样中胍的浓度大于 1.00 mg/L 时，可稀释后测定。

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。在 458nm 波长处测量吸光度，在一定浓度范围内其吸光度与胍的含量成正比。

3 干扰和消除

氨基脲、硫脲、脲素分别为 20 mg/L、50 mg/L、200 mg/L 时干扰测定；甲基胍为胍含量的 3 倍时有干扰。

当水样中含有铬时，可向 10mL 水样内加入 2mL HCl (4.2)，再加 0.4mL 1% 碘化钾，摇匀，放置 10min。

水样中 NO_2^- 大于 1 mg/L 时对测定有负干扰。水样中 NO_2^- 浓度为 1.0mg/L~4.5mg/L 时，可向 10mL 水样中加入 1.0mL 氨基磺酸铵或氨基磺酸溶液 (4.5)，充分振荡使反应进行完全，以消除干扰。对于不同 NO_2^- 浓度，按以上比例调节氨基磺酸加入量。

4 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

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

4.2 盐酸溶液： $c(\text{HCl}) = 0.12 \text{ mol/L}$ 。

取 250mL 烧杯，加入 200 水，盐酸 (4.1) 5.0mL，搅拌均匀，转入 500mL 容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。转入 500mL 试剂瓶备用。

4.3 乙醇 (95%)。

4.4 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 20.0 mL 盐酸 (4.1) 中, 储存于棕色瓶中, 避光保存。

4.5 氨基磺酸铵或氨基磺酸溶液: $\rho=5.0$ mg/mL。

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

4.6 肼标准储备溶液: $\rho(\text{N}_2\text{H}_4) = 100$ mg/L。

称取 0.3280g 盐酸肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$)或 0.4060g 硫酸肼($\text{N}_2\text{H}_4 \text{H}_2\text{SO}_4$)于烧杯中, 加入 HCl 溶液 (4.1) 10.0mL 溶解, 定量移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线备用。也可使用有证标准样品。

4.7 肼标准使用液: $\rho(\text{N}_2\text{H}_4) = 1.00$ mg/L。

吸取 10.0mL 肼标准储备液(4.6)入 1000 mL 容量瓶中, 加入 HCl 溶液(4.1) 10.0mL, 用水稀释至标线。

5 仪器和设备

除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

5.1 分光光度计: 配 1 cm 和 5 cm 吸收池。

5.2 具塞比色管: 50mL, 100mL。

5.3 实验室一般仪器。

6 样品

6.1 采集与保存

采样与贮存样品均使用玻璃瓶。采样后, 水样立即加酸或碱至中性, 在 24 小时内测定。

6.2 水样预处理

如水样 (6.1) 中含有微小的固体颗粒物, 可用快速滤纸过滤, 弃去开始滤出的数毫升水样后, 滤液待用, 或离心分离。

6.3 试样制备

取 100mL 比色管, 加入水样至 50mL 标线, 加入 HCl 溶液(4.1)1.0mL, 用水稀释至 100mL 标线。

7 分析步骤

7.1 地表水、地下水中肼的测定

7.1.1 校准

取 5 支 50mL 具塞比色管, 分别加入肼标准溶液(4.7), 0, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00 mL, 用 HCl 溶液(4.2)稀释至 50mL 标线, 加入 10.0mL 对二甲氨基苯甲醛溶液, 混匀, 放置 20min。用 5 cm 吸收池于 458nm 波长处以蒸馏水为参比, 测量吸光度, 以肼含量为横坐标, 扣除试

剂空白的标准溶液吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

7.1.2 样品测定

取水样（6.3）于 50mL 干燥的具塞比色管中，小心滴加水样至 50mL 标线。加入 10.0mL 对二甲氨基苯甲醛溶液（4.4），混匀。20min 后用 5 cm 吸收池于 458nm 波长处以蒸馏水为参比，测量吸光度。

7.2 高浓度肼的测定

7.2.1 校准

取 5 支 50mL 具塞比色管，分别加入肼标准溶液（4.7），0, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.0 mL，用 HCl 溶液（4.2）稀释至 25mL 标线，加入 5.0mL 对二甲氨基苯甲醛溶液，混匀，放置 20min。用 1 cm 吸收池于 458nm 波长处以蒸馏水为参比，测量吸光度，以肼含量为横坐标，扣除试剂空白的标准溶液吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。用线性回归分析方法求得其斜率用于样品含量计算。

7.2.2 样品测定

取水样（6.3）于 25mL 干燥的具塞比色管中，小心滴加至 25mL 标线（如果工业废水浓度较高，可根据需要取水样（6.3）1.0mL, 5.0mL 或 10.0mL，然后用 HCl 溶液（4.2）稀释至 25mL 标线）。加入 5.0mL 对二甲氨基苯甲醛溶液（4.4），混匀。20min 后用 1 cm 吸收池于 458nm 波长处以蒸馏水为参比，测量吸光度。

8 结果计算

8.1 结果计算

样品中肼含量 ρ (mg/L) 按下式计算：

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

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（例如地表水、地下水为 50mL，工业废水为实际取样体积，如 1.0, 5.0, 10.0 或 25.0mL）；

k ——稀释倍数（此处 $k=2$ ）。

如测定结果以水合肼计，将结果乘以 1.56 即可。因 1.56 份 $N_2H_4 \cdot H_2O$ 中含有 1 份 N_2H_4 。

8.2 结果表示

当结果大于等于 0.100 mg/L 时，计算结果取 3 位有效数字；当结果小于 0.100 mg/L 时，小数点后保留到第 3 位。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

六个实验室对肼浓度为 0.021 mg/L, 0.152 mg/L, 0.392 mg/L 的统一水样进行了测定, 实验室内相对标准偏差分别为 0.5~6.1 (%), 0.6~5.7 (%), 0.3~2.5 (%); 实验室间相对标准偏差分别为 13.1%, 7.0%, 5.0%。重复性限分别为 0.0019 mg/L, 0.011 mg/L, 0.017 mg/L。再现性限分别为 0.0078 mg/L, 0.031 mg/L, 0.057 mg/L。

9.2 准确度

六家实验室对地表水加标 0.020 mg/L 和 0.10 mg/L、工业废水加标 0.10 mg/L 和 0.40 mg/L 的 4 个样品分别进行了测定, 加标回收率 (%) 结果范围分别为: 96.9~102.2; 98.6~103.0; 95.5~101.6; 98.1~103.7。回收率分别为 101.2±8.6; 100.2±3.0; 98.7±4.4; 103.0±4.4。

10 质量保证和控制

10.1 可采用标准加入法与标准工作曲线法的结果进行比较来判断样品中是否存在基体干扰。两者结果相对偏差在 10%以内, 其基体干扰可忽略。如果大于 10%, 则可判断样品中存在基体干扰。以同样方法判断校准曲线法制作和处理样品时加入氨基磺酸铵消除干扰的效果。

10.2 每分析一批 (≤10 个) 样品应有一个全程序空白。

10.3 每分析一批 (≤10 个) 样品必须有一个空白加标, 回收率合格指标在 90%~110%之间。

10.4 每分析一批 (≤10) 个样品应有一个平行样。数量较多时, 应按 10%比例选取平行样个数。平行样结果的相对偏差应小于 10%。

10.5 每次制定的校准曲线回归方程的相关系数应大于 0.999。

11 废弃物处置

实验中产生的废液应定期收集, 按实验室废物进行安全处理。必要时委托有资质的单位进行处置。

第二部分 甲基肼的测定

1 范围

本标准规定了测定水中甲基肼的对二甲氨基苯甲醛分光光度法。

本标准适用于水和工业废水中甲基肼的测定。

按采用 2cm 吸收池, 取地表水 15 mL 计算, 甲基肼检出限为 0.015 mg/L, 定量测定范围为 (0.060~1.50) mg/L。水样中甲基肼含量大于 1.50 mg/L 时, 可稀释后测定。

2 引用标准

本标准内容引用了下列文件。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB/T 14376 水质 偏二甲基胍的测定 氨基亚铁氰化钠分光光度法

3 方法原理

在酸性条件下，甲基胍与对二甲氨基苯甲醛作用，生成黄色缩合物，在 470nm 波长处测量吸光度。在一定浓度范围内其吸光度与甲基胍的含量成正比。

4 干扰和消除

胍干扰甲基胍的测定。偏二甲基胍含量高于甲基胍时，可用校准曲线校正。

5 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。

5.1 硫酸： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

5.2 乙醇：95%以上。

5.3 甲基胍(CH_3NHNH_2)：纯度 98%以上。

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

在 500mL 烧杯中加入 50mL 水，缓慢注入 27.8mL 硫酸 (5.1)，搅拌后转入 500mL 容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。转入 500mL 试剂瓶备用。

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

在 1000mL 烧杯中加入 100mL 水，缓慢注入 50mL 硫酸 (5.4)，搅拌后转入 1000mL 容量瓶，用水稀释至标线，摇匀。转入 1000mL 试剂瓶备用。

5.6 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 20mL 硫酸溶液(5.4)，混匀后加入 100mL 乙醇(5.2)，使其溶解。

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

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

5.8 甲基胍标准贮备液： $\rho=10.0\text{ mg/mL}$ 。

吸取 5mL~10mL 硫酸溶液(4.4)于 25mL 容量瓶中。对此容量瓶进行称量，称准至 0.0001g。

用移液器吸取约 0.25mL~0.30mL 甲基胍(4.3)，逐滴注入上述容量瓶中，轻轻摇动瓶子，再次称重，称准至 0.0001g，使加入的甲基胍(4.3)量为 0.2500g。用硫酸溶液(4.4)稀释至标线。或根据实际加入的甲基胍量 (0.245~0.255) g 计算标准储备液浓度。

5.9 甲基胍标准中间溶液： $\rho=200\text{ mg/L}$ 。

吸取 2.0mL 甲基胍贮备液(5.8)，移入 100mL 容量瓶中，用硫酸溶液(4.5)稀释至标线，在 2°C~5°C 下保存。

5.10 甲基胍标准使用溶液： $\rho=2.00\text{ mg/L}$ 。

吸取 5.00mL 甲基胍溶液(5.9), 移入 500mL 容量瓶中, 用硫酸溶液(5.5)稀释至标线, 混匀。使用前当天配制。

6 仪器和设备

6.1 分光光度计: 配 2 cm 吸收池。

6.2 一般实验室设备。

6.2.1 比色管: 25mL, 100mL。

6.2.2 容量瓶: 25mL, 100mL, 500mL。

7 样品

7.1 采集与保存

采样与贮存样品均使用玻璃瓶。采样后, 水样立即加酸或碱至中性, 24 小时内测定。

7.2 水样预处理

如水样(7.1)中含有微小的固体颗粒物, 可用快速滤纸过滤, 弃去开始滤出的数毫升水样后, 滤液待用, 或离心分离。

7.3 试样制备

7.3.1 工业废水: 取 100mL 干燥比色管, 加入经预处理后的水样(7.2)至 50mL 标线附近, 小心滴加至刻度, 加入硫酸溶液(5.4) 5.0mL, 用水稀释至 100mL 标线, 混匀。

7.3.2 地表水、地下水: 量取适量(100-200mL)样品入烧杯中, 用硫酸(5.1)将水样调 pH 值为 1.0 左右, 混匀。

8 分析步骤

8.1 校准

8.1.1 不存在亚硝酸盐时标准曲线的制作

取一组 25mL 的容量瓶或比色管, 分别加入 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00mL 甲基胍标准溶液(4.10), 加入乙醇(5.2)4.5 mL, 加入显色剂(5.6)5.0mL, 用硫酸溶液(5.5)稀释至标线, 摇匀。放置 40min 后, 在分光光度计 470nm 处, 以蒸馏水为参比液, 使用 2 cm 吸收池测量吸光度。其吸光度减去试剂空白液吸光度后, 与相应的甲基胍含量, 绘制校准曲线, 用线性回归分析方法求得其斜率。

8.1.2 存在亚硝酸盐时标准曲线的制作: 按 8.1.1 取出一组甲基胍标准溶液后, 加入 0.2mL 氨基横酸铵溶液(5.7), 其余步骤与 8.1.1 相同。

8.2 样品测定

8.2.1 水样中无亚硝酸盐和其他胍类时的测定方法。

吸取水样 15mL 于 25mL 容量瓶或比色管中, 加入 4.5mL 乙醇(5.2), 5.0mL 对二甲氨基苯甲醛溶液(5.6), 摇匀后用硫酸溶液(5.5)稀释至标线。放置 40min。于 470nm 波长, 用 2 cm 吸收池, 以蒸馏水为参比液, 测量溶液的吸光度, 扣除试剂空白液吸光度, 利用校准曲线线性

回归方程斜率计算得到相应的甲基肼含量(μg)。

8.2.2 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 0.2mL 氨基磺酸铵溶液(5.7)，其余步骤按 8.2.2 进行。在 25 mL 定容体积中，若 NO_2^- 总量超过 $20\mu\text{g}$ ，应同时进行两个加标回收实验，甲基肼的测定结果要用平均回收率加以校正。加标回收平行样之间的相对偏差不能超过 10%。

注：加标实验步骤如下：在装有 15mL 水样的 25mL 比色管中加入 3.0mL 甲基肼标准溶液(5.10)，0.2mL 氨基磺酸铵溶液(5.7)，其余步骤按 8.2.1 进行。

8.2.3 水中存在偏二甲基肼时的测定方法

水样中偏二甲基肼含量高于甲基肼时，应先按偏二甲基肼测定方法（参见 GB/T 14376）测出偏二甲基肼的含量。按 8.1.1 或 8.1.2 制作偏二甲肼校准曲线，并在曲线上查得偏二甲肼含量相应的吸光度 A_1 。按 8.2.1 或 8.2.2 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甲基肼含量。

9 结果计算

9.1 结果计算

样品中甲基肼含量 ρ (mg/L) 按下式计算：

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

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 ——分析时所取试样体积；

k ——稀释倍数（根据样品类型取值，参见下表）。

k 值取值示例

样品类型	分析时所取试样体积 (mL)	k	备注
地表水或地下水	15	1	§7.3.2
工业废水	2~15	2	§7.3.1

9.2 结果表示

当结果大于等于 0.100 mg/L 时，计算结果取 3 位有效数字；当结果小于 0.100 mg/L 时，小数点后保留到第 3 位。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对甲基胂浓度为 0.043 mg/L, 0.103 mg/L, 0.396 mg/L 的统一水样进行了测定。实验室内相对标准偏差分别为 2.0~6.6 (%), 0.5~8.7 (%), 0.2~2.8 (%); 实验室间相对标准偏差分别为 10.2%, 7.6%, 4.2%。重复性限分别为 0.0049 mg/L, 0.012 mg/L, 0.021 mg/L。再现性限分别为 0.013 mg/L, 0.025 mg/L, 0.050 mg/L。

10.2 准确度

6 家实验室对地表水加标 0.040 mg/L 和 0.100 mg/L、工业废水加标 0.100 mg/L 和 0.400 mg/L 的 4 个样品进行测定, 加标回收率分别为 97.1±7.2 (%); 99.2±4.0 (%); 102.2±6.8 (%); 102.8±6.0 (%)。

11 质量保证与质量控制

11.1 本方法灵敏度随温度升高而降低, 水样的甲基胂含量测定应与校准曲线制作同时进行。

11.2 本方法实验温度合适范围 (15~30) °C。

11.3 每分析一批 (≤20 个) 样品必须有一个全程空白。

11.4 每分析一批 (≤20 个) 样品必须有一个空白加标, 回收率合格指标在 90%~110%之间。

11.5 每分析一批 (≤20 个) 同一采样点的样品应有一个样品加标实验, 以判断基体干扰。不同来源的样品应考虑加做样品加标实验。

11.6 每分析一批 (≤20) 个样品应有一个平行样。数量较多时, 应按 10%比例选取平行样个数。平行样结果的相对偏差应小于 10%。

11.7 每次制做的校准曲线回归方程的相关系数应大于 0.999。

12 废弃物处置

实验中产生的废液应定期收集, 按实验室废物进行安全处理。必要时委托有资质的单位进行处置。