

F-HZ-HJ-SZ-0001

工业废水—总硝基化合物的测定—分光光度法

本方法适用于梯恩梯生产废水中三硝基化合物(以 2, 4, 6—三硝基甲苯计)和一硝基化合物、二硝基化合物(以 2, 4—二硝基甲苯计)总和的测定。

本法所测定的硝基化合物, 系指采用亚硫酸钠—氯代十六烷基吡啶—二乙氨基乙醇(简称 CPC 法), 测定废水中三硝基化合物(以 2, 4, 6—三硝基甲苯计); 采用锌粉还原、亚硝酸钠重氮化、N—甲萘乙烯二盐酸盐(简称锌粉还原法), 测定废水中一硝基化合物和二硝基化合物(以 2, 4—二硝基甲苯计)。认为两者之和接近总硝基化合物的浓度。

第一篇 三硝基化合物的测定 (CPC 法)

1 原理

2, 4, 6—三硝基甲苯(α -TNT)等三硝基化合物在亚硫酸钠—氯代十六烷基吡啶—二乙氨基乙醇溶液中生成灵敏的有色加成化合物, 在 465nm 的波长下测定吸光度, 计算其浓度(以 α -TNT 计)。

2 试剂

本方法所使用的试剂, 除指明者外, 均为分析纯。

2.1 亚硫酸钠: 50g/L; 有效期为三天。

2.2 氯代十六烷基吡啶: 3g/L, 以 CPC 表示。

2.3 二乙氨基乙醇: 330g/L, 以 DEAE 表示; 有效期为两天。

2.4 浓硫酸: 比重 1.84。

2.5 硫酸溶液: 1.35mol/L。取 7.5mL 浓硫酸 (2.4), 用水稀释至 100mL。

2.6 2, 4, 6—三硝基甲苯标准溶液: 准确称取入 10.0mg(精确至 0.0002g)2, 4, 6—三硝基甲苯标准样品, 加浓硫酸 2~3mL, 使完全溶解后移入 1000mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。此溶液 1mL 相当于含有 10 μ g 2, 4, 6—三硝基甲苯。

3 仪器

除一般通用化学分析仪器外, 应具备:

3.1 分光光度计。

3.2 具塞刻度比色管: 25mL。

4 操作步骤

4.1 标准工作曲线的绘制

分别吸取标准溶液 0、0.5、1.0、3.0、5.0、7.0mL 于 25mL 比色管中, 稀释至 10mL 后, 加入 7.5%硫酸溶液 2.0mL, 摇匀后加入 5%亚硫酸钠溶液 1.5mL, 摇匀, 加入 0.3%氯代十六烷基吡啶溶液 2mL 和 33%二乙氨基乙醇溶液 2mL, 稀释至 25mL 摇匀后用 1cm 比色皿以蒸馏水调零, 在波长 465nm 下测定吸光度。纵坐标为吸光度, 横坐标为 2, 4, 6—三硝基甲苯含量(μ g), 取 3 次平均值回归法计算, 绘制标准工作曲线。

4.2 水样的测定

取一定量的水样(根据含量确定取样体积, 小于 10mL 时应稀释至 10mL)。按标准工作曲线相同操作步骤加入试剂显色后, 测定吸光度。

5 结果计算

三硝基化合物浓度(以 2, 4, 6—三硝基甲苯计)按式(1)计算。

$$\text{三硝基化合物 (mg/l)} = \frac{m}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中： m —由被测水样的吸光度在标准工作曲线查得的 2, 4, 6—三硝基甲苯含量， μg ；
 V —水样体积， mL 。

6 测定误差

废水浓度小于 1.0mg/L 时，允许相对误差不大于 10% ；废水浓度大于 1.0mg/L 时，相对误差不大于 5% 。

7 注意事项

7.1 当废水色度较大时，可取同样体积水样，用水稀释至 25mL 作为空白，以抵消色度的影响。

7.2 当水样酸度很大，而且取水样体积较大时，可减少加入硫酸的数量，以保持显色后溶液的 pH 等于 $7.0\sim 9.0$ 为宜。

7.3 当水样中有可见悬浮物时，应过滤后再测定。

如水样浓度很大，可稀释后测定。

8 参考文献

GB 4918-85。

第二篇 一硝基化合物、二硝基化合物的测定

1 原理

在强酸性介质中，芳香族一硝基化合物、二硝基化合物可被锌粉还原成氨基化合物，加入亚硝酸钠进行重氮化反应，生成重氮化合物，多余的亚硝酸根用氨基磺酸铵除去，再加入 N -甲萘乙二胺二盐酸盐与重氮化合物偶合，生成紫红色的偶氮化合物。

2 试剂

本方法所使用的试剂，除指明者外，均为分析纯。

2.1 盐酸：1:1，比重 1.19。

2.2 亚硝酸钠： 5g/L ，有效期为二天。

2.3 锌粉。

2.4 浓硫酸：比重 1.84。

2.5 氨基磺酸铵： 25g/L ，有效期为一周。

2.6 N -甲萘乙二胺二盐酸盐： 10g/L ，有效期为三天。

2.7 2, 4-二硝基甲苯标准溶液：准确称取 10.0mg (精确至 0.0002g) 2, 4-二硝基甲苯标准样品，加硫酸 $2\sim 3\text{mL}$ ，使完全溶解后，移入 1000mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。此溶液 1mL 相当于含有 $10.0\mu\text{g}$ 2, 4-二硝基甲苯。

3 仪器

除一般通用化学分析仪器外，应具备：

3.1 分光光度计。

3.2 具塞刻度比色管。

4 操作步骤

4.1 标准工作曲线的绘制

分别取 0 、 0.5 、 1.0 、 1.5 、 2.0 、 2.5mL 标准溶液于 25mL 比色管中，加锌粉 0.2g ，稀释至 3mL ，加入 1:1 盐酸 3mL ，再滴加 2% 硫酸铜 1 滴，反应 30min 后，过滤到另一支比色管中，以每次 $2\sim 3\text{mL}$ 蒸馏水洗涤比色管及漏斗 $3\sim 5$ 次 (过滤洗涤后溶液总体积不超过 20mL)，将此比色管放在冷水中 ($10\sim 15^\circ\text{C}$) 冷却，加入亚硝酸钠溶液 1.5mL ，振摇混匀后放置 5min ，加入氨基磺酸铵 2.5mL ，振摇 $2\sim 3$ 次，放置 5min 后，加入 0.5mL N -甲萘乙二胺二盐酸盐，用蒸馏水准确稀释至 25mL ，混匀，放置 20min 后用 1cm 比色皿以蒸馏水调零，在波长 540nm 下测定吸光度。取测定 3 次平均值，以纵坐标为吸光度，横坐标为相当于 2, 4-二硝基甲苯含量

(μg), 绘制标准工作曲线。

4.2 水样的测定

取水样 0.5~3.0mL, 最多为 5mL, 按标准工作曲线操作步骤进行测定其吸光度(A)。为了消除其他成分的干扰。另取一个同体积水样不加锌粉, 其他条件按标准工作曲线操作测定其吸光度(A_0)。

5 结果计算

5.1 一硝基化合物、二硝基化合物(以 2, 4-二硝基甲苯计)按式(2)计算。

$$\text{一硝基化合物、二硝基化合物浓度 (mg/L)} = \frac{m}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中: m —以吸光度 $A-A_0$ 从曲线查得相当于 2, 4-二硝基甲苯含量。 μg ;

V —所取水样体积, mL。

5.2 废水中总硝基化合物浓度(mg/L)按式(3)计算。

$$\text{总硝基化合物浓度 (mg/L)} = X_1 + X_2 \dots\dots\dots(3)$$

式中: X_1 —按式 (1) 计算三硝基甲苯的浓度, mg/L;

X_2 —按式 (2) 计算的一硝基化合物、二硝基化合物的浓度, mg/L。

6 测定误差

废水浓度小于 1.0mg/L 时, 允许测定误差不大于 15%, 废水浓度大于 1.0mg/L 时, 允许测定误差不大于 10%。

7 注意事项

7.1 本法反应过程中间产物见光易分解, 应避开直射日光或强光操作。

7.2 浓度大于 50mg/L 时, 应稀释测定。

7.3 当样品中含有三硝基甲苯时, 可按第 1 篇(CPC 法)测定并进行修正, 修正方法如式(4)。

$$\text{实际测定的含量} = c_2 - \frac{6300}{33000} \times c_1 \dots\dots\dots(4)$$

式中: c_1 —三硝基甲苯浓度;

c_2 —锌粉还原测定的一硝基化合物和二硝基化合物浓度。

8 参考文献

GB 4918-85。