

# 对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定水中胍

孙 宏 姜维功 杨清平 于洪冰

刘静秋

(本溪市环境保护监测站,辽宁本溪 117021)

(丹东市环境保护科学研究所 118000)

**摘要** 胍与对二甲氨基苯甲醛在酸性条件下反应,生成黄色对二甲氨基苄连氮。在 1.00—0.002mg/L 范围内,反应物浓度与颜色成正比,最大吸收波长 458nm。利用该原理可以测定水质中胍的含量。方法简便,灵敏度高,干扰物质少。经 8 个实验室对 0.100、0.500、0.800mg/L 胍标准溶液的验证,实验室内标准偏差 3.7%、0.9%、0.6%。实验室间相对偏差 4.4%、1.3%、0.9%。回收率为 88%—110%。能满足水和废水中胍测定的要求。

**关键词** 胍,对二甲氨基苯甲醛,分光光度法。

胍( $H_2N-NH_2$ )溶于水,称水合胍,又名水合联氨( $H_2N-NH_2 \cdot H_2O$ )。强还原性,极毒,具有强烈的刺激和腐蚀性<sup>[1]</sup>。随着科学技术的发展,胍越来越多地应用于航天、化工、制药等领域,水质污染日趋严重。目前,我国对水质中胍含量的分析还没有颁布统一监测分析方法。1990 年国家环保局下达了“水质中胍的分析方法制订”任务,笔者经过 2 年多的实际工作,对水质中胍的对二甲氨基苯甲醛分光光度法的测定进行了研究。结果表明,该方法具有灵敏度高、分析速度快、抗干扰性能好、方法简便等优点。最低检出限为 0.002mg/L。适用于水和废水中胍的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂

- (1)盐酸( $\rho_{20}=1.19$ );
- (2)1mol/L 盐酸溶液;
- (3)乙醇(95%);
- (4)对二甲氨基苯甲醛溶液 称取 4g 对二甲氨基苯甲醛,溶于 200ml 95%乙醇及 20ml 盐酸( $\rho_{20}=1.19$ )中;
- (5)胍标准贮备液 称 0.3280g 盐酸胍( $NH_4 \cdot 2HCl$ )或 0.4060g 硫酸盐( $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ),用 1mol 盐酸溶液稀释至 1000ml。此溶液每 ml 含胍 100 $\mu$ g;
- (6)胍标准溶液(I) 吸胍标准贮备液 10ml,移入 1000ml 容量瓶中,用 1mol/L 盐酸溶液稀释至刻度。此溶液每 ml 含胍 1.00 $\mu$ g;

(7)胍标准溶液(II) 吸胍标准溶液(I) 10ml,移入 100ml 容量瓶中,用 1mol/L 盐酸溶液稀释至刻度。此溶液每 ml 含胍 0.10 $\mu$ g;

(8)1%叠氮化钠溶液。

### 1.2 仪器

- (1)25ml 具塞比色管;
- (2)722 分光光度计,10mm、30mm 光程比色皿。

### 1.3 实验

#### 1.3.1 实验原理

在酸性条件下,胍与对二甲氨基苯甲醛反应,生成黄色对二甲氨基苄连氮。在一定范围内,化合物浓度与颜色成正比。最大吸收波长为 458nm。

#### 1.3.2 实验方法

(1)校准曲线的绘制 取 8 支 25ml 具塞比色管,分别加入胍标准溶液(I) 0.00、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00ml,加蒸馏水至 10ml,加对二甲氨基苯甲醛溶液 10ml,加蒸馏水至刻度,混匀放置 20min,用 10mm 光程比色皿于 458nm 波长处,以未加胍标准溶液的蒸馏水为空白,测定吸光度。以胍含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。该曲线测定试样的范围为 0.05—1.00mg/L。

如试样浓度低于 0.05mg/L 时,取胍标准溶液(II) 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、

8.00、10.00ml。加入 5ml 对二甲氨基苯甲醛溶液,其它步骤同上。用 30mm 光程比色皿比色,绘制校准曲线,该曲线测定试样的范围为 0.002—0.100mg/L。

(2)试样的测定 ①试样采集与保存:使用玻璃瓶采集样品,现场用盐酸溶液调 pH 小于 2,可保存 3d<sup>[2]</sup>。②试样的测定:取样品 10ml 于 25ml 具塞比色管中,同绘制校准曲线同样步骤进行测定。如试样中含有亚硝酸根时,调 pH 至中性,加 1ml 叠氮化钠溶液,同校准曲线绘制方法同样操作。从校准曲线上查出肼含量,计算出肼浓度。

$$c = m/V \quad (1)$$

表 1 8 个实验室肼标准溶液(I)相关系数

浓度(mg/L)		吸光度						
0.05	0.043	0.040	0.043	0.035	0.043	0.035	0.035	0.035
0.10	0.080	0.082	0.080	0.080	0.082	0.075	0.076	0.075
0.20	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.162	0.160
0.40	0.320	0.320	0.320	0.320	0.320	0.320	0.320	0.320
0.60	0.480	0.480	0.480	0.480	0.480	0.480	0.480	0.480
0.80	0.640	0.640	0.640	0.635	0.640	0.640	0.640	0.635
1.00	0.809	0.800	0.800	0.800	0.800	0.790	0.800	0.800
相关系数(r)	0.9999	0.9997	0.9998	0.9997	0.9999	0.9998	0.9999	0.9999

表 2 肼标准溶液(I)相关系数<sup>1)</sup>

浓度(mg/L)	0.002	0.005	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
吸光度	0.006	0.011	0.022	0.045	0.089	0.132	0.174	0.218

1) 相关系数  $r=0.9999$

方法有较好的线性关系。

## 2.2 精密度

精密度用标准偏差和相对标准偏差表示<sup>[3]</sup>。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$CV\% = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

经 8 个实验室对 0.100、0.500、0.800mg/L 标准溶液的检验,实验室内标准偏差分别为 3.7%、0.9%、0.6%。实验室间相对偏差为 4.4%、1.3%、0.9%。

## 2.3 准确度

式中,  $c$ : 试样中肼含量(mg/L),  $m$ : 从校准曲线上查得试样肼含量( $\mu\text{g}$ ),  $V$ : 试样测定体积(ml)。

## 2 实验结果

对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定水质中肼浓度的方法,线性关系好,有较高的精密度和准确度。

### 2.1 校准曲线线性相关

用肼标准溶液(I),8 个实验室测定该方法的线性相关。结果见表 1。

使用肼标准溶液(II)测定的吸光度,结果见表 2。

结果表明,肼浓度在 0.002—1.00mg/L,该

准确度用加标回收率(A)表示:

$$A = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times 100\% \quad (4)$$

测定结果见表 3。

表 3 回收率测定结果

试样测定值( $\mu\text{g}$ )	加标量( $\mu\text{g}$ )	试样加标测定值( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)
0.64	0.50	1.13	98.0
1.28	1.00	2.25	97.0
1.60	1.50	3.16	104.0
1.60	3.00	4.67	102.3
0.65	4.00	4.57	98.0
0.65	6.00	6.57	98.7
0.65	8.00	8.41	97.7

回收率在 97%—104%之间,平均回收率为

99.6%。8 个实验室测定回收率在 88%—110% 之间。

### 3 讨论

对二甲氨基苯甲醛与胍反应,受酸度、对二甲氨基苯甲醛加入量、亚硝酸根干扰等影响。调整酸度、加适量的对二甲氨基苯甲醛可提高分析方法的灵敏度,加入叠氮化钠可排除亚硝酸根的干扰。

#### 3.1 酸度对显色的影响

取胍标准溶液(Ⅱ)1ml,用盐酸调整酸度,加入对二甲氨基苯甲醛溶液,30mm 光程测定吸光度,结果见表 4。

当酸度小于 1mol/L,吸光度比较稳定,同时可获得较高的灵敏度。

#### 3.2 对二甲氨基苯甲醛加入量

取胍标准溶液(Ⅰ)10ml,加入不同量的对二甲氨基苯甲醛,测定吸光度。结果见表 5。

表 4 酸度对显色的影响

盐酸浓度(mol/L)	4	1.8	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.04
吸光度	0.003	0.008	0.014	0.013	0.012	0.015	0.017	0.020	0.022

表 5 对二甲氨基苯甲醛加入量对显色的影响

加入量(ml)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
吸光度	0.410	0.558	0.645	0.694	0.732	0.736	0.770	0.772	0.800

该方法检出范围 0.002—1.00mg/L。当测定高浓度时,加入 10ml 对二甲氨基苯甲醛可满足测定要求。显色剂本身有一定颜色。为提高灵敏度,加入 5ml 对二甲氨基苯甲醛,减低空白,检出下限达 0.002mg/L。

#### 3.3 显色稳定时间

取不同量的胍标准溶液(Ⅰ),加入对二甲氨基苯甲醛,间隔一定时间测定 1 次,结果见表 6。

表 6 显色稳定时间

浓度 (mg/L)	时间(min)				
	10	20	30	40	60
0.05	0.045	0.045	0.045	0.043	0.050
0.20	0.170	0.171	0.171	0.170	0.174
0.40	0.344	0.345	0.342	0.344	0.332
0.60	0.505	0.521	0.524	0.524	0.505
0.80	0.685	0.692	0.693	0.698	0.707

10min 后,各种浓度的胍吸光度均达稳定,最长稳定时间可达 72h。

#### 3.4 温度对显色的影响

在 10℃、20℃、30℃ 3 种条件下,加入对二甲氨基苯甲醛溶液测定胍标准溶液的吸光度,结果完全一致,说明在 10℃—30℃ 之间,温度对显色不影响。

#### 3.5 干扰

氨、甲醛、甲醇对该方法不干扰。氨基脲、硫脲、脲素小于 20、50、200mg/L,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  小于 500mg/L,  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  小于 1000mg/L 不干扰。 $\text{NO}_2^-$  严重干扰。结果见表 7。

加入叠氮化钠可排除  $\text{NO}_2^-$  的干扰。结果见表 8。

当试样有  $\text{NO}_2^-$  存在,将水样调至中性,加入

表 7  $\text{NO}_2^-$  的干扰结果<sup>1)</sup>

$\text{NaNO}_2$ (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸光度	0.273	0.264	0.245	0.214	0.198	0.188	0.188	0.126	0.142

1) 胍含量 0.100mg/L

表 8 叠氮化钠溶液排除 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 干扰的结果<sup>1)</sup>

NaNO <sub>2</sub> (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
吸光度	0.273	0.268	0.269	0.272	0.276	0.270	0.272	0.271	0.270

1) 胍含量 0.100mg/L, 加 1% 叠氮化钠 1ml

1ml 叠氮化钠摇匀, 再进行测定, 可排除 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的干扰。

#### 4 结论

含胍废水用对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定, 操作简便, 分析速度快, 灵敏度高, 干扰物质少。经 8 个实验室对 0.100、0.500、0.800mg/L 标准溶液的验证, 实验室内标准偏差为 3.7%、

0.9%、0.6%。实验室间相对偏差 4.4%、1.3%、0.9%。加标回收率在 88%—110% 之间。符合水和废水监测的要求。

#### 参考文献

- 1 中国医学科学院卫生研究所. 地面水水质监测方法注解. 重庆: 四川涪陵《群众报》社, 1980, 63
- 2 孙宏. 环境科学. 1993, 13(4): 35
- 3 国家环保局等. 水和废水监测分析方法. 第三版, 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 48

(上接第 31 页) 件限制, IMC 菌球充填率没有达到最佳水平, 若提高此项指标, 预计 COD 去除率将会大大提高。

#### 3 结论

(1) 应用固定化细胞技术, 采用厌氧-好氧工艺处理四环素结晶母液(经回收草酸并稀释约 4 倍和调整 pH 值) 是可行的。效果优于普通 A/O 法, 容积负荷提高 16%。

(2) 固定化 PVA 小球内部的多孔结构对污染物有吸附作用, 有利于四环素的降解。同时, 甲

烷菌在球内部生长良好, 由于固定化对外界条件的耐受压力增大。

(3) 固定化法防止了污泥的上浮, 菌体流失, 同时气、液、固三相易于分离, 便于管理。

#### 参考文献

- 1 Chevalier. Biotechnol. Lett.. 1985, 7(6): 395
- 2 中岛. 月刊下水道. 1985, 8(8): 64
- 3 橋本. 下水道協会誌. 1986, 23(261): 16
- 4 橋本. 下水道協会誌. 1986, 23(262): 16
- 5 譚渝云. 水生生物学学报. 1986, 10(3): 9
- 6 李彤, 俞毓馨, 胡纪萃. 环境科学. 1990, 11(5): 41
- 7 王蕾, 俞毓馨. 环境科学. 1992, 13(3): 51

(上接第 47 页) 染料 (ABS)、总铬 (Cr<sub>T</sub>) 等污染物的净化率可达 50%—70% 以上。

(2) 污水在粗粒沉积物中的渗透属氧化条件。间歇式污水注入有利于产生较多的腐殖质, 腐殖质对 Mn(II) 有较强的离子交换吸附和螯合作用, 使 Mn(II) 的转化率达 76.15%; 而连续注入试验对 Mn(II) 的转化率只有 24.7%。

(3) 污水在粗粒沉积物中的入渗有利于硝化作用进行, 使污水中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 大部分转化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, 渗出液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度大于污水供给液。尤其是间歇式污水注入, 经 1.5m 厚的粗粒沉积层, 渗出液中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度增长近 1 倍。

(4) 尽管薄层粗粒松散沉积物对污水具有净化能力, 但净化率是有限的, 加之粗粒沉积物易

于污水入渗, 随着污水入渗时间的延续, 其净化能力还会降低。因此, 在地下水浅埋的粗粒沉积物分布地区, 应严格限制污水直接排放和渗入, 以保证地下水源免遭污染。

#### 参考文献

- 1 夏增禄. 土壤环境容量及其应用. 北京: 气象出版社, 1988: 96—119
- 2 夏增禄, 李勋光等. 土壤环境容量研究. 北京: 气象出版社, 1986: 75—83
- 3 刘兆昌等. 环境科学学报. 1990, 10(2): 160
- 4 朱而勤. 大洋锰结核矿物学. 济南: 山东大学出版社, 1987: 75—100
- 5 王宝贞. 水污染控制工程. 北京: 高等教育出版社, 1990: 194—195, 293—301

# Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

recoveries were 96.1%—103.3%, and RSD ( $n=6$ )=2.1%—4.0%.

**Key words:** nitrite, catalytic decolouring spectrophotometry, determination procedure.

**Study on the Spectrophotometric p-Dimethylaminobenzaldehyde in water.** Sun Hong et al. (Benxi Municipal station of Environ. Monitoring, Benxi 117021); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 74—77

The condition for reaction of hydrazine with dimethylaminobenzaldehyde and the composition of complex formed in the presence of acid have been studied. The concentration of the complex is in proportion to the colour in a range of 1.00—0.002mg/L. The maximum absorbance is at 458nm. The relative standard deviations with in the labs are 3.7%, 0.9% and 0.6% at 0.100, 0.500 and 0.800mg/L, respectively; and those among different labs are 4.4%, 1.3% and 0.9%, respectively. The recoveries are 88% to 110%.

**Key words:** hydrazine, dimethylaminoben, spectrophotometric.

**Analysis of the environmental pollution sources in the oil and gas fields in China.** Chen Changxing et al. (Environ. Monitoring Centre, China National Petroleum Corporation, Langfang, Hebei 102801); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 78—82

The paper focuses on the macroscopic analysis and study of the characteristics of distribution, emission and pollution of pollution sources and also on the environmental impact, based on a general study on the overall constitution of oil and gas pollution sources. It described the differences between the environment pollution sources of oil and gas fields

and other industries.

**Key words:** oil and gas fields, environmental effect, review.

**Evaluation and Discussion on the Test Method for the Catalytic Converter of Automobile Exhaust.** Li Beilu and Li Shiyao (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 83—86

By measuring the initial ignition temperatures at a 50% conversion of CO and HC and studying the effect of oxygen content in exhaust on the initial ignition temperature over many of practical catalysts available from home and abroad, an initial ignition temperature in the range of 210—230°C was considered generally normal. It was found that under the condition of an idling speed the exhaust temperature and oxygen content in exhaust were both at the lowest levels, leading to a conclusion that the use of an idling speed condition at present to evaluate a catalytic converter for vehicle exhaust in this country is unreasonable.

**Key words:** vehicle exhaust, evaluation, measure, initial ignition temperature.

**Chemistry in Space Environment.** Hu Dingxi (Sichuan Education College, Chengdu 610041), Zhou Tianze (Capital Normal University, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 87—90

In this paper, a review has been made based on a survey of chemistry in the space environment, particularly, environmental chemistry in space flights and the adaptability of astronauts to the space environment.

**Key words:** space environment, chemistry, review.