

工业废水 总硝基化合物的测定 分光光度法

UDC 628.54
:628.31
:543.42
GB 4918—85

Waste water from manufacturing process—
Determination of total nitro compounds—
Spectrophotometric method

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-甲苯乙烯二盐酸盐（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。

1 三硝基化合物的测定（CPC法）

1.1 原理

1.1.1 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）。

1.2 仪器

除一般通用化学分析仪器外，应具备：

1.2.1 分光光度计。

1.2.2 具塞刻度比色管：25ml。

1.3 试剂

本方法所使用的试剂，除指明者外，均为分析纯；所有百分比浓度，除指明者外，均为重量体积百分比（W/V）。

1.3.1 亚硫酸钠：5%；有效期为三天。

1.3.2 氯代十六烷基吡啶：0.3%，以CPC表示。

1.3.3 二乙氨基乙醇：33%，以DEAE表示；有效期为两天。

1.3.4 浓硫酸：比重1.84。

1.3.5 硫酸：7.5%溶液。

1.3.6 2,4,6-三硝基甲苯标准溶液：准确称取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。

1.4 操作步骤

1.4.1 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,2 ml, 稀释至25ml摇匀后用1 cm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(μg), 取3次平均值回归法计算, 绘制标准工作曲线。

1.4.2 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。

1.5 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。

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

式中: W ——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。

1.6 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%。

1.7 注意事项

1.7.1 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。

1.7.2 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7.0~9.0为宜。

1.7.3 当水样中有可见悬浮物时, 应过滤后再测定。

1.7.4 如水样浓度很大, 可稀释后测定。

2 一硝基化合物、二硝基化合物的测定

2.1 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。

2.2 仪器

除一般通用化学分析仪器外, 应具备:

2.2.1 分光光度计。

2.2.2 具塞刻度比色管。

2.3 试剂

本方法所使用的试剂, 除指明者外, 均为分析纯, 所有百分浓度除指明者外, 均为重量体积百分比(W/V)。

2.3.1 盐酸: 1:1, 比重1.19。

2.3.2 亚硝酸钠: 0.5%, 有效期为二天。

2.3.3 锌粉。

2.3.4 浓硫酸: 比重1.84。

2.3.5 氨基磺酸铵: 2.5%, 有效期为一周。

2.3.6 N-甲萘乙二胺二盐酸盐: 1%, 有效期为三天。

2.3.7 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2~3 ml, 使完全溶解后, 移入1000ml量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度。此溶液1 ml相当于含有10.0μg 2,4-二硝基甲苯。

2.4 操作步骤

2.4.1 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 2~3ml 蒸馏水洗涤比色管及漏斗 3~5 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（10~15℃）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 2~3 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。

2.4.2 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 ）。

2.5 计算

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。

$$\text{一硝基化合物、二硝基化合物 (mg/l)} = \frac{W}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中： W ——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。

2.6 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%。

2.7 注意事项

2.7.1 本法反应过程中间产物见光易分解，应避免直射日光或强光操作。

2.7.2 浓度大于 50mg/l 时，应稀释测定。

2.7.3 当样品中含有三硝基甲苯时，可按第 2 章（CPC 法）测定并进行修正，修正方法如式（3）。

$$\text{实际测定的含量} = C_2 - \frac{6300}{33000} \times C_1 \dots\dots\dots (3)$$

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。

3 废水中总硝基化合物浓度的计算

废水中总硝基化合物浓度（mg/l）按式（4）计算。

$$\text{总硝基化合物浓度 (mg/l)} = X_1 + X_2 \dots\dots\dots (4)$$

式中： X_1 ——按 1.5 计算三硝基甲苯的浓度，mg/l；

X_2 ——按 2.5 计算的一硝基化合物、二硝基化合物的浓度，mg/l。

附加说明：

本标准由原国务院环境保护领导小组提出。

本标准由兵器工业部第五设计院、国营庆阳化工厂负责起草。

本标准主要起草人陆雍森、孙琳、苑淑清。

本标准委托兵器工业部环境保护部门负责解释。

