

**HZ-HJ-SZ-0081**

水质—偏二甲基胍的测定—氨基亚铁氰化钠分光光度法

**1 范围**

本方法规定了测定水中偏二甲基胍的氨基亚铁氰化钠分光光度法。

本方法适用于地面水、航天工业废水中偏二甲基胍的测定。

偏二甲基胍的测定范围：0.01~1.0mg/L。水样中偏二甲基胍含量大于 1.0mg/L 时，可稀释后按本方法测定。氨、尿素对本方法测定基本无干扰。胍、一甲基胍、甲醛含量在偏二甲基胍含量 5 倍以上干扰测定。

**2 原理**

微量的偏二甲基胍与氨基亚铁氰化钠在弱酸性水溶液中生成红色络合物。在测定范围内，颜色的深度与偏二甲基胍的含量成正比，用分光光度计在 500nm 处测定。

**3 试剂**

本方法所用试剂除另有说明外，均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和蒸馏水或等纯度的水。

3.1 氢氧化钠(NaOH)。

3.2 氯化钠(NaCl)。

3.3 柠檬酸( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )。

3.4 磷酸氢二钠( $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ )。

3.5 亚硝基铁氰化钠( $Na_2Fe(CN)_5NO \cdot 2H_2O$ )。

3.6 硫酸( $H_2SO_4$ )： $\rho=1.84g/mL$ 。

3.7 甲醇。

3.8 氨水。

3.9 氯化钙。

3.10 偏二甲基胍 $[(CH_3)_2NNH_2]$ ：含量 98% 以上。

3.11 氨基磺酸铵( $NH_4SO_3NH_2$ )溶液：50g/L。

3.12 硫酸溶液： $c(1/2H_2SO_4)=12mol/L$ 。

在 100mL 容量瓶中，加入蒸馏水 50mL，小心加入浓硫酸(3.6)33.3mL，用水稀释至标线，摇匀。

3.13 氨基亚铁氰化钠(TPE) ( $Na_3[Fe(CN)_5NH_3 \cdot 3H_2O]$ )。

称取亚硝基铁氰化钠 45g 于 250mL 锥形瓶中，缓慢加入氨水 140.0mL，边加边摇，至全部溶解。将此瓶放入 0℃左右的冰箱中过夜，加入甲醇 250mL，即析出黄色结晶，将结晶滤出、抽干，再用甲醇洗一次。所得结晶放入装有氯化钙的棕色真空干燥器中，干燥 4~6h。干燥后的氨基亚铁氰化钠装入棕色细口瓶中，于暗处保存，有效期一年。

3.14 TPF 显色剂：0.15g/100mL。

在 100mL 棕色容量瓶中，用蒸馏水溶解 0.15g TPF，并稀释至标线。

3.15 柠檬酸、磷酸氢二钠缓冲溶液：pH=4.8。

称取柠檬酸 13.138g 和磷酸氢二钠 48.868g，用 150mL 煮沸过的蒸馏水将其溶解，并移入 250 mL 容量瓶中，用煮沸过的水稀释至标线。

3.16 偏二甲基胍标准贮备液：1mg/L。

在 50mL 容量瓶中加入蒸馏水 25mL 及硫酸(3.12)5mL，盖上塞，摇匀。用微量注射器吸取偏二甲基胍(3.10)65 $\mu$ L，仔细注入容量瓶中，以增量法称取 0.0500g。轻轻摇动容量瓶，使偏二甲基胍充分溶解。20min 后，用蒸馏水稀释至刻度。常温下可保存两周。

3.17 偏二甲基胍工作液：1 $\mu$ g/mL。

在 1000mL 容量瓶中，加入偏二甲基胍标准贮备液 (3.16) 1.0mL 并用水稀释至标线。常温下可保存一周。

3.18 氮气：99.99%。

#### 4 仪器

4.1 分光光度计：配 5cm 比色皿。

4.2 氧气吸入器：浮标式氧气吸入器。

4.3 真空泵。

4.4 水浴：超级恒温水浴。

4.5 玻璃仪器：

4.5.1 磨口蒸馏器：1000mL。

4.5.2 磨口导气管。

4.5.3 微量注射器：100 $\mu$ L。

4.5.4 具塞刻度管：50mL。

4.5.5 真空干燥器。

4.5.6 分度吸管：1mL，2mL，5 mL，10mL。

4.5.7 干燥塔：500mL。

4.5.8 砂芯过滤漏斗：4 号。

#### 5 样品保存

水样以当天测试为宜。必须保存时，可在水样中每 100mL 加入硫酸溶液(3.6)1mL，此水样可放置 1 天。

#### 6 操作步骤

##### 6.1 校准曲线绘制

取 6 只 50mL 具塞刻度管，分别加入偏二甲基胍工作液(3.17) 0，2.00，5.00，7.00，10.00，13.0mL。然后分别向各管加入蒸馏水至 25mL，加缓冲溶液 1.0 mL 及 TPF 显色剂 1.0 mL，摇匀。

将比色管放入 30℃恒温水浴中，放置 1h。在分光光度计 500nm 处，用 5cm 比色皿测定吸光度。根据测得的吸光度及相应的偏二甲基胍含量绘制校准曲线，求出回归方程：Y=bX+a。

##### 6.2 测定

当水样中亚硝酸根含量大于偏二甲基胍 2 倍以上，应在加入缓冲溶液后，分别再向各管加入 5%氨基磺酸铵 0.2mL，然后再加入显色剂 1.0mL。

6.2.1 水样中偏二甲基胍含量在 50 $\mu$ g/L 以上时的测定：

6.2.1.1 先调水样 pH 在 3.0~8.0。水样混浊时，要用 4 号砂芯漏斗过滤。

取适当体积的上述预处理过的水样于具塞刻度管中，用蒸馏水准确稀释至 25mL，然后按 6.1 条步骤进行测定。根据测定的吸光度，按校准曲线的回归方程或查标准工作曲线，算出偏二甲基胍含量。

6.2.1.2 按式(1)计算水样的偏二甲基胍含量：

$$C = \frac{C_0 \times n}{V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：C—水样中偏二甲基胍含量：mg/L；

C<sub>0</sub>—6.2.1.1 中算出的偏二甲基胍含量： $\mu$ g；

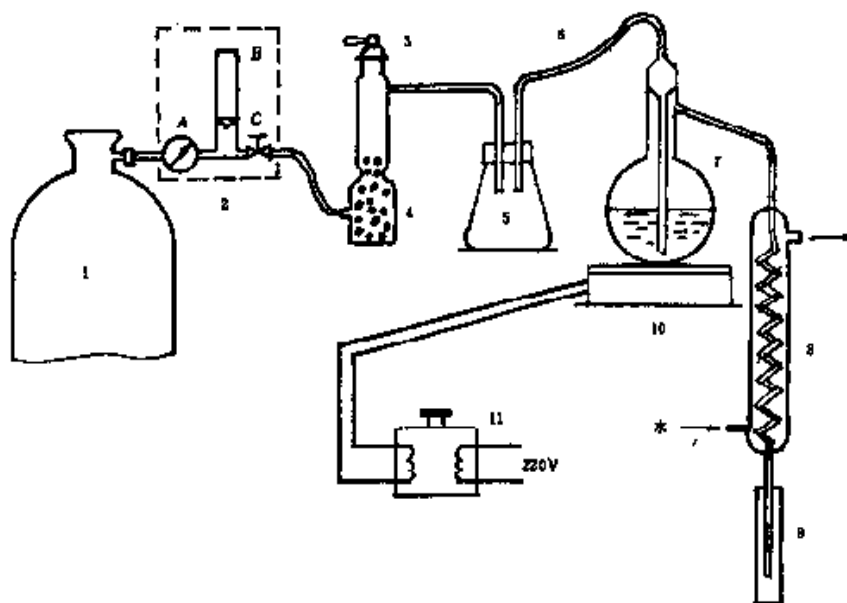
n—稀释倍数；

V—比色时所取水样体积，mL。

6.2.2 水样中偏二甲基胍含量小于 50 $\mu$ g/L 时的测定：

6.2.2.1 水样的富集(蒸馏浓缩法)：

蒸馏装置如下图。



蒸馏装置流程图

1—氮气钢瓶；2—氮气吸入器（A为减压阀，B为流量计，C为针形阀）；3—干燥管；  
4—干燥剂；5—缓冲瓶；6—导气管；7—支管烧瓶；8—蛇形冷却管；9—比色管  
10—电炉；11—调压器

在 1000mL 圆底烧瓶中，加入氯化钠 90g 和氢氧化钠 120g，以流量 50mL/min 通氮气 15min，取水样 500mL 仔细地注入烧瓶中，轻轻摇动几下，然后加热蒸馏。继续通氮，接通冷却水，用具塞刻度管在冷凝管口收集冷凝液。当水样即将沸腾时，调节调压器电压在 150V 左右，以控制电炉加热温度，使每 25mL 馏分的流出时间在 11~15min。连续收集 3 管馏分，每管准确收集 25mL。按 6.2.1 测得每管内的偏二甲基胍含量。

6.2.2.2 按公式(2)计算水样的偏二甲基胍含量：

$$c = \frac{W_1 + W_2 + W_3}{500 \times N} \dots \dots \dots (2)$$

式中：c—水样中偏二甲基胍含量，mg/L；

$W_1, W_2, W_3$ —分别为 3 只装有馏分具塞刻度管中偏二甲基胍含量， $\mu\text{g}$ ；

500—蒸馏水样的体积，mL；

N—回收率，71%。

6.2.3 取平行测定两个结果的算术平均值为水样中的偏二甲基胍含量。

## 7 允许差

对于偏二甲基胍不同含量的水样，分析结果的允许差列入下表。

偏二甲基胍含量范围，mg/L	允许差，%
0.01~0.1	20
>0.1~1.0	10

## 8 参考文献

GB/T 14376-1993。