

HZ-HJ-SZ-0070

水质—硫氰酸盐的测定—异烟酸—吡唑啉酮分光光度法

1 范围

本方法规定了测定火工品工业废水中硫氰酸盐的异烟酸—吡唑啉酮分光光度法。

本方法适用于火工品生产厂工厂排出口废水中硫氰酸盐含量的测定。

当取样体积为 100mL，比色皿厚度为 10mm 时，硫氰酸根的最低检出浓度为 0.04mg/L；测定范围为 0.15~1.5mg/L。汞氰络合物的含量超过 1mg/L 时，对测定有一定干扰。

2 原理

在中性介质中，于 50℃条件下，样品中硫氰酸根与氯胺 T 反应生成氯化氰，再与异烟酸作用，经水解后生成戊烯二醛，最后与吡唑啉酮缩合生成蓝色染料，在 638nm 波长处进行分光光度测定。

3 试剂

本方法所用试剂均为分析纯试剂；所用的水为去离子水或具有同等纯度的水。

3.1 亚硫酸钠(Na_2SO_3)。

3.2 硫酸(H_2SO_4)溶液：1+3 (V/V)。

3.3 乙酸(CH_3COOH)溶液：1+4 (V/V)。

3.4 氢氧化钠(NaOH)溶液：100g/L。

3.5 磷酸钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)溶液：100g/L。

3.6 磷酸盐缓冲溶液：称取磷酸二氢钾(KH_2PO_4)34.0g，磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)35.5g，以水溶解，并稀释至 1L。

3.7 氯胺 T($\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶液：10g/L，临用时配制。

3.8 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)溶液：25g/L。

3.9 异烟酸—吡唑啉酮显色溶液。

3.9.1 异烟酸溶液：15g/L。1.5g 异烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)溶于 24mL 浓度为 20g/L 的氢氧化钠溶液中，加水稀释至 100mL，混匀。于棕色瓶中避光保存。

3.9.2 吡唑啉酮溶液：12.5g/L。0.25g 3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$)溶解于 20mL 二甲基甲酰胺 [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$]中，于棕色瓶中避光保存。

临用前，将吡唑啉酮酰胺(3.9.2)和异烟酸溶液(3.9.1)以 1+5 混合。

3.10 硫氰酸钠(NaCNS)标准溶液。

3.10.1 硫氰酸钠标准贮备液： $c(\text{NaCNS})=0.1\text{mol/L}$ 。配制与标定方法见附录 A。

3.10.2 硫氰酸钠标准中间液。先按式(1)计算出配制 500mL 硫氰酸钠标准中间液所需硫氰酸钠标准贮备液(3.10.1)的体积 $V(\text{mL})$ ：

$$V = \frac{150 \times 500}{c \times 58084} \dots\dots\dots(1)$$

式中： $c \times 58084$ —1.00mL 硫氰酸钠标准贮备液中含硫氰酸根的量， μg ；

150—1.00mL 硫氰酸钠标准中间液中含 150 μg 硫氰酸根；

500—欲制备硫氰酸钠标准中间液的体积，mL。

准确吸取 $V(\text{mL})$ 硫氰酸钠标准贮备液(3.10.1)于 500mL 棕色容量瓶中，以水稀释至标线，混匀。1.00mL 此溶液含 150 μg 硫氰酸根。

3.10.3 硫氰酸钠标准使用液。临用前，吸取 10.00mL 硫氰酸钠标准中间液于 100mL 容量瓶中，以水稀释至标线，混匀。1.00mL 此溶液含 15.0 μg 硫氰酸根。

3.11 酚酞指示液：10g/L。称取 1g 酚酞(C₂₀H₁₄O₄)溶于 100mL 乙醇中。

4 仪器

4.1 常用的实验室仪器。

4.2 分光光度计。

4.3 恒温水浴。

5 采样及样品

样品采集于玻璃瓶中，立即于每升水样中加入 2.5g 亚硫酸钠(3.1)，在不断摇动下加氢氧化钠溶液(3.4)调整其 pH≥12，于 2~5℃下冷藏。水样应于 24h 内进行测定。

6 操作步骤

6.1 试料

分别量取两份同体积的均匀试样(体积不大于 100mL，准确至 0.1mL，其中含硫氰酸根的量应小于 0.15mg)于 400mL 烧杯中，按 6.3.1 的步骤处理后，用水定容，过滤，将滤液作为试料。

6.2 空白试验

用同体积的水代替试样，加入试剂的量及试验步骤和 6.3 条测定完全相同，进行空白试验。

6.3 测定

6.3.1 前处理

于盛有试样的烧杯中加入 10mL 硫代硫酸钠溶液(3.8)，移放通风橱中(注意：整个加热蒸发操作均在通风橱中进行！)，加入 2mL 硫酸溶液(3.2)，放入十余粒玻璃珠，盖以表面皿。于电炉上小心加热至溶液微沸，逐渐蒸发至其体积为 100mL 时，再加水 100mL¹⁾，继续蒸发溶液至体积为 100mL 后，取下冷却至室温。

向溶液中加入 2 滴酚酞指示液(3.11)，5mL 磷酸钠溶液(3.5)，以氢氧化钠溶液(3.4)调至溶液呈现红色后，转入 150mL 容量瓶中，用水冲洗烧杯，洗液并入容量瓶中，以水稀释至标线，混匀。用干的慢速滤纸过滤于已经干燥的具塞容器中，作为试料。

注：¹⁾当水样中汞氰络化合物含量超过 0.1mg 时，在第二次加水的同时，补加 10mL 硫代硫酸钠溶液(3.8)，再行蒸发。

6.3.2 显色

量取试料 10.00mL 于 25mL 容量瓶中，滴加乙酸溶液(3.3)至试料溶液红色消失后，加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液(3.6)，0.4mL 氯胺 T 溶液(3.7)，立即塞好已经润湿的瓶塞，混匀。于 50℃水浴(4.3)中放置 5min 后，取下冷却。加入 5mL 异烟酸—吡啶啉酮显示色溶液(3.9)，以水稀释至标线，混匀，于 40±2℃的恒温水浴(4.3)中放置 30min，取下迅速冷却。

6.3.3 测量

以空白试验溶液为参比，用 10mm 比色皿，在 638nm 波长处测定其吸光度。

从校准曲线(6.4.2)上查出试料中含硫氰酸根的量。

6.4 校准

6.4.1 标准工作溶液的制备、显色和测量

分别量取 0, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00mL 硫氰酸钠标准使用液(3.10.3)于 400mL 烧杯中，按 6.3 条测定步骤，以空白试验(零浓度)溶液为参比，对其他各浓度标准工作溶液进行吸光度的测定。同时也可以水为参比，测定空白试验溶液吸光度。

6.4.2 校准曲线的绘制

以测定的吸光度为纵坐标、显色测定时实取硫氰酸根的量作为横坐标绘制校准曲线。

7 结果计算

硫氰酸盐含量 c 以硫氰酸根计，按式(2)计算：

$$c = \frac{m}{V_0} \cdot \frac{150}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中： c —水样中硫氰酸根的含量，mg/L；
 m —从校准曲线上查出试料中硫氰酸根的量， μg ；
 V_0 —试样体积，mL；
 V —显色时分取试料的体积，mL；
 150 —试样消解定容后的体积，mL。

8 精密度和准确度

五个实验室分别对浓度为 1~3mg/L 范围的火工品工业废水及加标水样按第 6 条分析步骤进行测定。

8.1 精密度

相对标准偏差范围为 0.4%~4.4%。

8.2 准确度

加标回收率范围为 91%~107%。

9 参考文献

GB/T 13897-1992。

附录 A

硫氰酸钠标准贮备液的配制和标定(补充件)

A1 试剂

A1.1 硫氰酸钠

A1.2 硝酸银(AgNO_3)标准溶液： $c(\text{AgNO}_3)=0.1\text{mol/L}$ 。

A1.3 硝酸(HNO_3)溶液：2+3 (V/V)。

A1.4 硫酸高铁铵($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)溶液：

A2 硫氰酸钠标准贮备液的配制

称取 8.2g 硫氰酸钠溶于水中，并稀释至 1L，混匀。避光贮存于棕色容量瓶中。

A3 硫氰酸钠标准贮备液的标定

准确吸取 30~35mL (准确至 0.01mL)硝酸银标准溶液(A1.2)于 250mL 锥形瓶中，加入 60mL 水，5mL 硝酸溶液(A1.3)及 1mL 硫酸高铁铵溶液(A1.4)，在摇动下以欲标定的硫氰酸钠标准贮备液进行滴定。当接近终点时，充分摇动溶液至清亮后，继续滴定至溶液呈浅棕红色保持 30s 不消失为止。

A4 计算

硫氰酸钠标准贮备液浓度 c_1 (mol/L) 按式(A1)计算：

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1} \dots\dots\dots (A1)$$

式中： c_2 —硝酸银标准溶液浓度，mol/L；
 V_1 —滴定消耗硫氰酸钠标准贮备液体积，mL；
 V_2 —加入硝酸银标准溶液体积，mL。