

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—202X

焦化废水中硫氰酸盐含量的测定

Determination of thiocyanate in coking wastewater

(报批稿)

202X - XX - XX 发布

202X - XX - XX 实施

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会（SAC/TC63/SC5）归口。

本文件起草单位：河北协同水处理技术有限公司、江苏姚氏环保技术有限公司、湖南得成检测有限公司、深圳准诺检测有限公司、南京高科环境科技有限公司、瑞士万通中国有限公司、浙江水知音检测有限公司、天津陕鼓新能源开发有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、天津正达科技有限责任公司。

本文件主要起草人：芦云红、顾青军、蒋志强、彭伟志、吴飞、王崇璞、宋炳信、王黎青、王建军、姚立君、李琳、郭明英。

焦化废水中硫氰酸盐含量的测定

1 范围

本文件描述了焦化废水中硫氰酸盐含量的测定方法——硫酸铁铵分光光度法和离子色谱法。

本文件适用于焦化工艺生产产生的废水中硫氰酸盐含量（以SCN⁻计）的测定。本文件中硫酸铁铵分光光度法适用于硫氰酸盐含量（以SCN⁻计）为0.5mg/L~1000 mg/L的测定，离子色谱法适用于硫氰酸盐含量（以SCN⁻计）为0.125mg/L~1000 mg/L的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 33087—2016 仪器分析用高纯水规格及试验方法

HJ 2022—2012 焦化废水治理工程技术规范

3 术语和定义

HJ 2022—2012界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

焦化废水 coking wastewater

炼焦、煤气净化、化工产品回收和化工产品精制过程中产生的废水。

[来源：HJ 2022—2012，3.2，有修改]

3.2

剩余氨水 excess ammonia water

分离出焦油渣及焦油后的焦炉荒煤气冷凝液，其产量主要取决于炼焦煤所含水分。

[来源：HJ 2022—2012，3.3]

3.3

蒸氨废水 wastewater from ammonia stripper

焦化厂剩余氨水经蒸氨脱除挥发氨和固定氨后的废水。

[来源：HJ 2022—2012，3.4，有修改]

3.4

二沉出水 secondary sedimentation tank effluent

蒸氨废水经二级生化处理后进入的沉淀池为二沉池，经二沉池沉降后溢流出的水。

3.5

深度处理出水 advanced treated effluent

二沉出水经混凝沉降、吸附、高级氧化等深度处理措施处理后的水。

4 硫酸铁铵分光光度法

警告：本试验方法所使用的强酸具有腐蚀性，使用时避免吸入或接触皮肤。溅到身上应立即用大量水冲洗，严重时应立即就医。

4.1 方法提要

在强酸性条件下，硫氰酸根与三价铁离子结合，生成红色络合物，在456nm波长处测定吸光度。该络合物的吸光度与硫氰酸根离子浓度呈线性关系，可定量求出水样中硫氰酸盐含量。

4.2 试剂或材料

4.2.1 本方法所用试剂和水，除非另有规定，应使用分析纯及以上试剂和符合 GB/T 6682—2008 规定的三级水。

4.2.2 试验中所需试剂及制品，在没有注明其他要求时，应按 GB/T 603 的规定制备。

4.2.3 硝酸溶液：25%。

4.2.4 硫酸铁铵溶液：160g/L。称取 80g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ，用约 80mL 水溶解后，加 5mL 硫酸，加水至 500mL。此溶液贮存于棕色瓶中。

4.2.5 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准贮备溶液：500mg/L。称取 0.8365 g 硫氰酸钾（KSCN）（预先于 105°C~110°C 干燥 4h~5h），溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

4.2.6 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准溶液I：50.0mg/L。移取 10.00 mL 硫氰酸盐标准贮备溶液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.2.7 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准溶液II：25.0mg/L。移取 5.00 mL 硫氰酸盐标准贮备溶液于 100mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.3 仪器设备

分光光度计：配有光程1cm的比色皿。

4.4 样品的采集和保存

4.4.1 采集的剩余氨水、蒸氨废水、二沉出水或深度处理出水等水样应贮存于清洁并干燥的采样瓶中。现场采样时需用所采水样淋洗三次后采集水样至少 500 mL，供试验测试用。

4.4.2 采集的样品应及时进行测定。如果不能及时测定样品，将样品置于 4°C 以下冷藏，并在采样后 72h 内分析样品。

4.4.3 当样品中含有大量硫化物时，应先加碳酸镉或碳酸铅固体粉末，过滤除去硫化物后，再进行测定。

4.5 试验步骤

4.5.1 校准曲线的绘制

4.5.1.1 高浓度校准曲线的绘制

分别用移液管量取 0.00 mL（空白）、1.00mL、2.50mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准溶液I置于 50 mL 比色管中，加水至刻度。该系列校准溶液中硫氰酸根的质量分别为 0.0mg、0.050mg、0.125mg、0.250mg、0.500mg、0.750mg、1.000mg。加入 3.0mL 硝酸溶液，摇匀，再加入 2.0mL 硫酸铁铵溶液，摇匀，避光放置 10min。用 1 cm 比色皿，在波长 456nm 处，以试剂空白为参比，测定其吸光度。以测得的吸光度为纵坐标，以硫氰酸根的质量为横坐标，绘制校准曲线，并计算回归方程。

4.5.1.2 低浓度校准曲线的绘制

分别用移液管量取 0.00 mL（空白）、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、9.00mL、10.00mL 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准溶液II置于 50 mL 比色管中，加水至刻度。该系列校准溶液中硫氰酸根的质量分别为 0.0mg、0.025mg、0.075mg、0.125mg、0.175mg、0.225mg、0.250mg。加入 3.0mL 硝酸溶液，摇匀，再加入 2.0mL 硫酸铁铵溶液，摇匀，避光放置 10min。用 1 cm 比色皿，在波长 456nm 处，以试剂空白为参比，

测定其吸光度。以测得的吸光度为纵坐标，以硫氰酸根的质量为横坐标，绘制校准曲线，并计算回归方程。

4.5.2 测定

用移液管量取适量水样置于50mL比色管中，加水至刻度，加入3.0mL硝酸溶液，摇匀，再加入2.0mL硫酸铁铵溶液，摇匀，避光放置10min。用1 cm比色皿，在波长456nm处，以试剂空白为参比，测定其吸光度。

4.6 结果计算

水样中硫氰酸盐的含量以质量浓度 (ρ) 计，数值以毫克每升 (mg/L) 表示，按式 (1) 计算：

$$\rho = \frac{m}{V} \times 1000 \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m ——从校准曲线上查得或根据回归方程计算出的硫氰酸盐的质量的数值，单位为毫克 (mg)；

V ——量取水样的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

4.7 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的相对偏差不大于2%。

5 离子色谱法

5.1 方法提要

样品中的硫氰酸根离子随淋洗液进入离子交换柱系统（由保护柱和分离柱组成），根据其在色谱柱上离子交换能力的差别与其他离子实现分离。被分离后的硫氰酸根离子随淋洗液进入电导检测器进行测定，以色谱峰的相对保留时间定性，以峰高或峰面积定量。

5.2 试剂或材料

除非另有规定，应使用分析纯以上试剂。

5.2.1 水：GB/T 33087-2016，电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega$ 。

5.2.2 淋洗液：根据所用分析柱的特性，参考分析柱使用说明书，选择适合浓度的碳酸钠/有机溶剂淋洗液。

5.2.3 硫氰酸盐 (SCN⁻) 标准贮备溶液：500mg/L。同 4.2.5。

5.2.4 硫氰酸盐 (SCN⁻) 标准溶液：50.0mg/L。同 4.2.6。

5.3 仪器设备

离子色谱仪：配有电导检测器、电化学抑制器或化学抑制器、分离柱和保护柱等。

5.4 色谱条件

根据仪器和分析柱特性，选择合适的色谱条件。

5.5 试验步骤

5.5.1 校准曲线的绘制

5.5.1.1 校准溶液的配制：分别用移液管量取 0.00 mL (空白)、1.00mL、2.50mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL 硫氰酸盐 (SCN⁻) 标准溶液置于 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。该系列校准溶液中硫氰酸根的质量浓度分别为 0.0mg/L、1.0mg/L、2.5mg/L、5.0mg/L、10.0mg/L、15.0mg/L、20.0mg/L。

5.5.1.2 测定：根据选择的色谱条件，分别对空白溶液、校准溶液进行分析测定，记录色谱图上的出峰时间。具体色谱条件下标准色谱图示例见附录 A。

5.5.1.3 曲线绘制：以峰高或峰面积为纵坐标，对应的硫氰酸盐浓度为横坐标，绘制校准曲线或计算回归方程，线性相关系数应大于 0.995。

5.5.2 测定

5.5.2.1 试样溶液的制备：用移液管量取适量水样于 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.5.2.2 测定：在与校准曲线绘制相同的测试条件下，测定试样溶液中硫氰酸盐的浓度。

5.6 结果计算

水样中硫氰酸盐含量以质量浓度 (ρ) 计，数值以毫克每升 (mg/L) 表示，按式 (2) 计算：

$$\rho = \frac{\rho_1 V}{V_s} \dots \dots \dots (2)$$

式中：

ρ_1 ——从校准曲线上查得或根据回归方程计算出的试样溶液中硫氰酸盐的浓度，单位为毫克每升 (mg/L)；

V ——试样溶液的总体积，单位为毫升 (mL) ($V=50$)；

V_s ——量取水样 (5.5.2.1) 的体积，单位为毫升 (mL)。

5.7 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的相对偏差不大于 3%。

6 试验报告

试验报告应包含下列内容：

- a) 样品来源；
- b) 结果和所使用的方法；
- c) 测定中观察到的异常现象；
- d) 已采取的任何本文件未规定的操作或认为应改变的操作。

附录 A

(资料性)

离子色谱条件的设置及标准色谱图示例

A.1 色谱条件如下：

- 色谱柱：以配有季铵盐官能团的聚乙烯醇为填料；
- 淋洗液：20 mmol/L Na_2CO_3 + 5%丙酮；
- 流速：0.7mL/min；
- 柱温：45℃；
- 进样体积：50 μL ；
- 检测器：电导检测器。

A.2 采用上述色谱条件得到的硫氰酸盐离子的标准色谱图，见图 A.1。

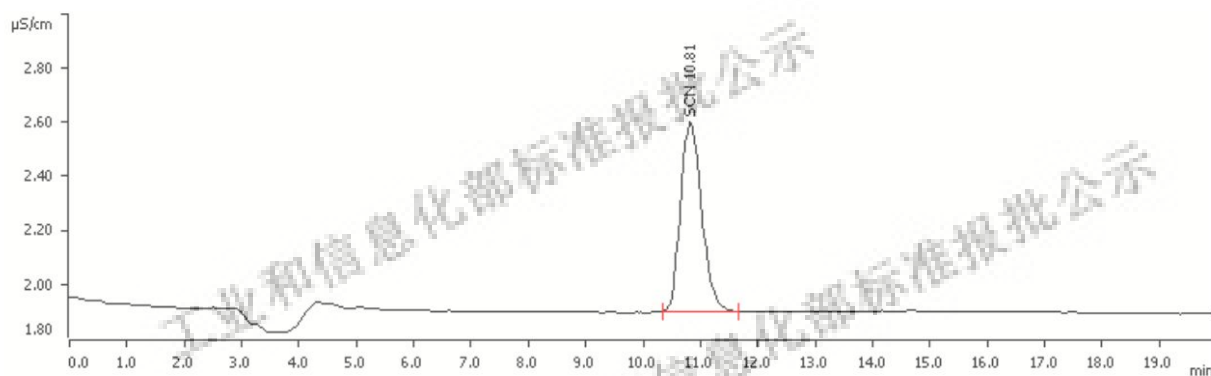


图 A.1 1mg/L 的硫氰酸盐离子标准色谱图