

国家环境保护总局标准

固定污染源排气中氰化氢的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

HJ/T 28—1999

Stationary source emission—Determination of hydrogen cyanide—

Iso nicotinic acid-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone

spectrophotometric method

1 适用范围

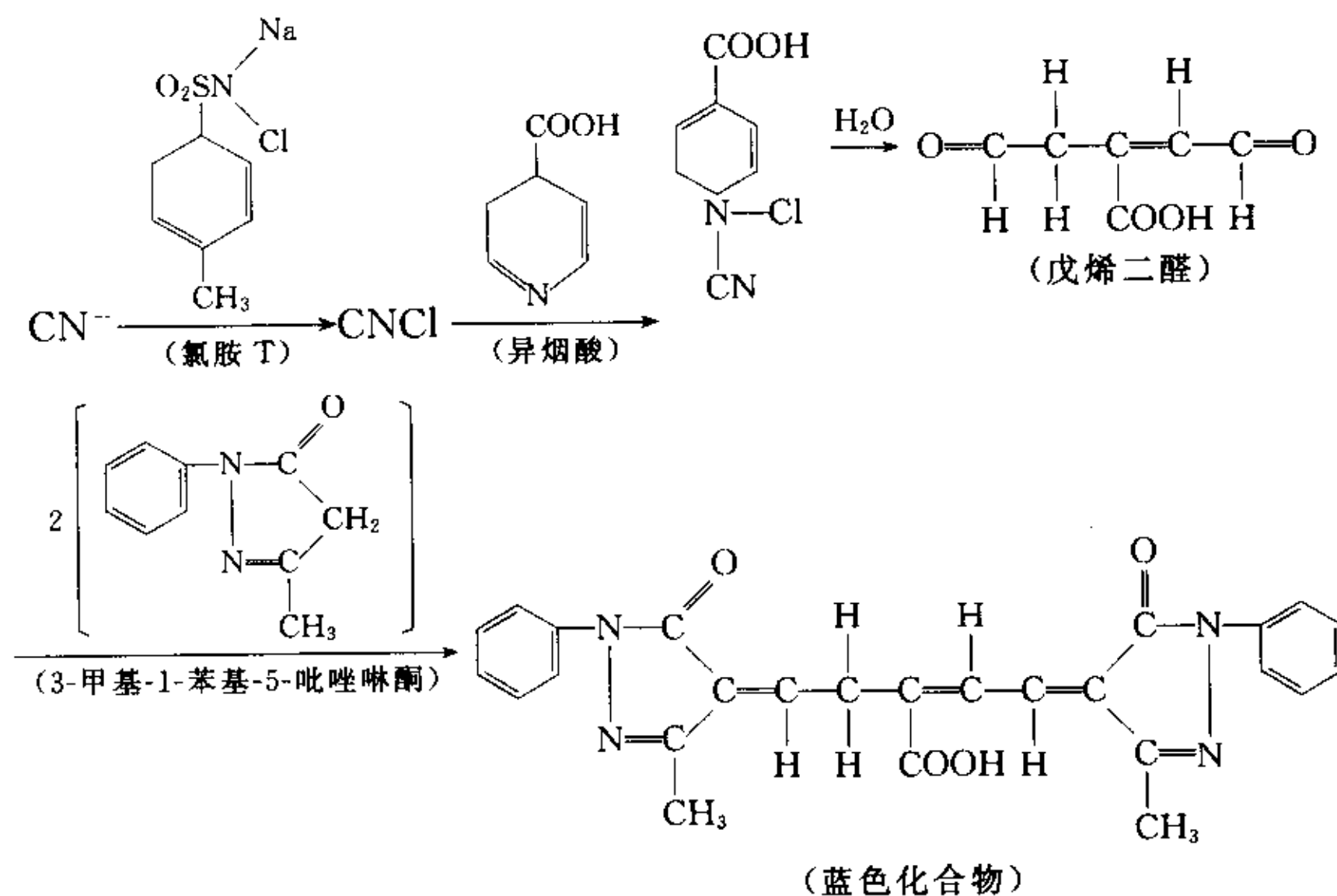
1.1 本标准适用于固定污染源有组织排放和无组织排放的氰化氢测定。

1.2 在氰化氢无组织排放的空气样品分析中,当采样体积为 30 L 时,方法的检出限为 2×10^{-3} mg/m³,定量测定的浓度范围为 0.005 0~0.17 mg/m³。在有组织排气样品分析中,当采样体积为 5 L 时,方法的检出限为 0.09 mg/m³,定量测定浓度范围为 0.29~8.8 mg/m³。

1.3 硫化氢和氧化剂(如 Cl₂)存在对测定有干扰。

2 方法原理

用氢氧化钠溶液吸收氰化氢(HCN),在中性条件下,与氯胺 T 作用生成氯化氰(CNCl),氯化氰与异烟酸反应,经水解生成戊烯二醛,再与吡唑啉酮进行缩聚反应,生成蓝色化合物,用分光光度法测定。反应方程式如下:



3 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中的引用而构成为本标准的条文:

GB 16297—1996 大气污染物综合排放标准

国家环境保护总局 1999-08-18 批准

2000-01-01 实施

4 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。

4.1 符合二级实验用水质量指标的纯水。

4.2 氢氧化钠。

4.3 冰乙酸。

4.4 氯化钠。

4.5 硝酸银。

4.6 氰化钾。

4.7 无水磷酸二氢钾。

4.8 无水磷酸氢二钠。

4.9 铬酸钾。

4.10 氯胺 T。

4.11 试银灵(对二甲胺基亚苄基罗丹宁)。

4.12 异烟酸。

4.13 吡唑啉酮。

4.14 N,N'-二甲基甲酰胺。

4.15 氢氧化钠溶液: $c=2\%$ 。

称取 2 g 氢氧化钠(4.2)溶解于少量水中,转移至 100 ml 容量瓶中,用水稀释至标线。

4.16 氢氧化钠溶液: $c=0.1\%$ 。

称取 1 g 氢氧化钠(4.2)溶解于少量水中,转移至 1 000 ml 容量瓶中,用水稀释至标线。

4.17 氢氧化钠吸收液 A: $c(\text{NaOH})=0.05 \text{ mol/L}$ 。

称取 2 g 氢氧化钠(4.2)溶解于适量水中,转移至 1 000 ml 容量瓶中,用水稀释至标线。

4.18 氢氧化钠吸收液 B: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

称取 4 g 氢氧化钠(4.2)溶解于适量水中,转移至 1 000 ml 容量瓶中,用水稀释至标线。

4.19 乙酸溶液: 0.6% 。

移取冰乙酸(4.3)3.0 ml 于 500 ml 容量瓶中,用水稀释至标线。

4.20 氯化钠标准溶液: $c(\text{NaCl})=0.020 0 \text{ mol/L}$ 。

将氯化钠(4.4)置于瓷坩埚内,经 400~500℃ 灼烧至无爆裂声后,于干燥器内冷却。称取 1.169 g 氯化钠于烧杯中,用水溶解,移入 1 000 ml 容量瓶中,并稀释至标线,混合均匀。

4.21 硝酸银标准溶液:

称取 3.4 g 硝酸银(4.5),溶解于水中并稀释至 1 000 ml。贮于棕色细口瓶中。

标定:吸取氯化钠标准溶液 10.00 ml,置于 150 ml 锥形瓶中,加水 50 ml 及 4~5 滴铬酸钾指示剂,用硝酸银标准溶液滴定,直至溶液由黄色变成浅砖红色。记下读数(V)。平行滴定所消耗硝酸银标准溶液体积之差应不大于 0.04 ml。

取水 60 ml,同法做空白滴定。按下式计算硝酸银标准溶液的浓度:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \times 10.00}{V - V_0}$$

式中: $c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液的浓度, mol/L;

$c(\text{NaCl})$ ——氯化钠标准溶液的浓度, mol/L;

V, V_0 ——分别为滴定氯化钠标准溶液、空白溶液时消耗硝酸银标准溶液体积, ml。

4.22 氰化钾标准贮备液

移取 0.25 g 氰化钾(注意:剧毒),溶解于 0.1% 氢氧化钠溶液(4.16)中,并用 0.1% 氢氧化钠溶液(4.16)稀释至 100 ml,混匀后避光贮存于棕色细口瓶中。该溶液每毫升约相当于 1.0 mg 氰化氢。

标定方法:吸取 10.00 ml 氰化钾贮备液,置于 150 ml 锥形瓶中,加 50 ml 水和 2% 氢氧化钠溶液 (4.15) 1.0 ml,加 2~3 滴试银灵指示剂,用硝酸银标准溶液滴定至溶液由淡黄色变为橙红色,记录消耗硝酸银标准溶液体积(V)。平行滴定所消耗硝酸银溶液体积之差应不超过 0.04 ml。

另取水 60 ml,同法做空白滴定。记录消耗硝酸银标准溶液体积(V_0):

$$c(\text{mg/ml}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \times (V - V_0) \times 54.04}{10.00}$$

式中: c ——氰化钾贮备液中相当于氰化氢的浓度,mg/ml;

$c(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液的浓度,mol/L;

V 、 V_0 ——分别为滴定氰化钾贮备液、空白溶液所消耗硝酸银标准溶液体积,ml。

10.00——氰化钾贮备溶液的体积,ml;

54.04——相当于 1 L 1 mol/L 硝酸银标准溶液的氰化氢(HCN)质量,g。

4.23 氰化钾标准溶液: $c=10.0 \mu\text{g}(\text{HCN})/\text{ml}$ 。

准确吸取一定体积氰化钾标准贮备液(4.22)于 100 ml 容量瓶中,用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液(4.18)稀释到标线,贮于冰箱(2~5℃)保存可稳定 5 天。

4.24 氰化钾标准使用液: $c(\text{HCN})=1.00 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

临用前吸取 10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 氰化钾标准溶液(4.23) 10.0 ml 于 100 ml 容量瓶中,用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液(4.18)稀释至标线。

4.25 磷酸盐缓冲溶液:pH=7.00。

称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾(4.7)和 35.5 g 无水磷酸氢二钠(4.8),溶解于水,移入 1 000 ml 容量瓶中。用水稀释至标线。

4.26 铬酸钾指示剂

称取 10.0 g 铬酸钾(4.9),溶解于少量水,滴加硝酸银标准溶液(4.21)至产生少量浅砖红色沉淀为止,放置过夜,过滤,滤液用水稀释至 100 ml,待用。

4.27 酚酞指示剂: $c=0.1\%$ 。

称取 0.1 g 酚酞,溶于 95% 乙醇中,稀释至 100 ml。若混浊应过滤。

4.28 氯胺 T 溶液

称取 0.50 g 氯胺 T($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NClNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Chloramine-T)(4.10),溶解于水,稀释至 50 ml,贮存于棕色细口瓶中,贮于冰箱可使用 3 天。

4.29 试银灵指示剂

称取 0.02 g 试银灵(对二甲胺基亚苄基罗丹宁,Paradimethylaminobenzalrhodanine)(4.11),溶于 100 ml 丙酮中。贮存于棕色细口瓶,于暗处可稳定 1 个月。

4.30 异烟酸溶液

称取 3.0 g 异烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, Iso nicotinic acid)(4.12),溶解于 2% 氢氧化钠溶液(4.15)中,溶解后,加水稀释至 200 ml。

4.31 吡唑啉酮溶液

称取 0.50 g 吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone)(4.13),溶解于 40.0 ml N,N'-二甲基甲酰胺[$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, N,N'-dimethylformamide](4.14)中。

4.32 异烟酸-吡唑啉酮溶液

临用前,将异烟酸溶液(4.30)和吡唑啉酮溶液(4.31)按 5:1 体积混合,贮于棕色试剂瓶中。

5 仪器

5.1 分光光度计:具 1 cm 比色皿。

5.2 具塞比色管:25 ml。

5.3 棕色酸式滴定管:25 ml。

5.4 采样仪器

5.4.1 有组织排放监测采样仪器

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3 配置采样仪器

5.4.1.1 采样管

材质为不锈钢、硬质玻璃或聚四氟乙烯,直径为 6~8 mm 的管料,并具有可加热至 120℃ 以上的保温夹套。

5.4.1.2 样品吸收装置

多孔玻板吸收瓶,125 ml。

5.4.1.3 流量计量装置

见 GB/T 16157—1996 中 9.3.6。

5.4.1.4 抽气泵

见 GB/T 16157—1996 中 9.3.7。

5.4.1.5 连接管

硅橡胶管或内衬聚四氟乙烯薄膜的乳胶管。

5.4.2 无组织排放监测采样仪器

5.4.2.1 引气管

聚乙烯、聚四氟乙烯软管,头部接一玻璃漏斗。

5.4.2.2 样品吸收装置

多孔玻板吸收管:10~25 ml。

5.4.2.3 流量计量装置

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3.6。

5.4.2.4 抽气泵

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3.7。

5.4.2.5 连接管

同 5.4.1.5。

6 样品采集和保存

6.1 有组织排放样品采集

6.1.1 采样位置和采样点

按 GB/T 16157—1996 中 9.1.1 和 9.1.2 确定采样位置和采样点。

6.1.2 采样装置的连接

参考 GB/T 16157—1996 中 9.3 图 28,按采样管、样品吸收装置、流量计量装置和抽气泵的顺序连接好采样系统,连接管要尽可能短,按 GB/T 16157—1996 中 9.4 的要求,检查采样系统的气密性和可靠性。

6.1.3 样品采集

串联两支内装 20 ml 氢氧化钠吸收液 B(4.18)的 125 ml 多孔玻板吸收瓶,并将它接入采样系统中,将采样管头部塞适量无碱玻璃棉,伸入排气筒采样点,以 0.5 L/min 流量采样 10~30 min,记录采样流量、时间、温度、气压等,密封吸收瓶进出口,避光运回实验室。

6.2 无组织排放样品采集

6.2.1 采样位置和采样点

按 GB 16297—1996 中附录 C 确定无组织排放监控点的位置,或按其他特定要求确定采样点。

6.2.2 采样装置的连接

按引气管、样品吸收装置、流量计量装置和抽气泵的顺序连接采样装置,连接管要尽可能短,如无必要,样品吸收装置前可不接引气管。参考 GB/T 16157—1996 中 9.4 的要求,检查采样系统的气密性和可靠性。

6.2.3 用装有 0.05 mol/L 氢氧化钠吸收液 A(4.17)5 ml 的多孔玻板吸收管,以 0.5 L/min 流量,采样 30~60 min。记录采样流量、时间、温度、气压等,密封吸收管进、出口,避光运回实验室。

6.3 样品保存

如果样品采集后不能当天测定,应将试样密封后置于 2~5℃ 下保存,保存期不超过 48 h。在采样、运输和贮存过程中应避免日光照射。

6.4 采样防护

采集有组织排气的人员必须两人以上,并戴好防毒面具才能进入现场采样。

7 分析步骤

7.1 绘制校准曲线

取 8 支 25 ml 具塞比色管,按表 1 配制标准色列。

表 1 氰化钾标准色列

管 号	0	1	2	3	4	5	6	7
氰化钾标准使用液,ml	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
0.10 mol/L 氢氧化钠吸收液,ml	5.00	4.80	4.50	4.00	3.00	2.00	1.00	0.00
氰化氢含量,μg	0.00	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

每管各加 1 滴 0.1% 酚酞指示剂(4.27),摇动下逐滴加入 0.6% 乙酸溶液(4.19),至酚酞指示剂刚好褪色为止,加磷酸盐缓冲溶液(4.25)5.00 ml,摇匀,再加氯胺 T 溶液(4.28)0.20 ml,立即盖好瓶塞,轻轻摇动,放置 5 min,加异烟酸-吡唑啉酮溶液(4.32)5.00 ml,立即盖好瓶塞,摇匀,用水稀释至标线,摇匀。在 25~35℃ 放置 40 min。于波长 638 nm 处,用 1 cm 比色皿,以水为参比,测定吸光度。以吸光度对氰化氢含量(μg)绘制校准曲线并计算其线性回归方程。

7.2 样品测定

7.2.1 无组织排放样品测定

采样后,将样品移入 25 ml 具塞比色管中,用少量水洗涤吸收管两次,洗涤液合并于具塞比色管中,使总体积不超过 10 ml,然后加 0.1% 酚酞指示剂(4.27)1 滴,以下操作同校准曲线的绘制。

7.2.2 有组织排放样品测定

采样后,将第一吸收瓶和第二吸收瓶中的吸收液转入 50 ml 容量瓶中,用少量水分别洗涤第一吸收瓶和第二吸收瓶,洗涤液并入 50 ml 容量瓶中,最后用水稀释至标线,摇匀。吸取 5.00 ml 样品溶液于 25 ml 具塞比色管中,以下步骤同校准曲线的绘制。

8 计算和结果表示

8.1 无组织排放样品浓度计算

$$\text{氰化氢(HCN, mg/m}^3\text{)} = \frac{W}{V_{nd}}$$

式中: W ——样品溶液中氰化氢含量,μg;

V_{nd} ——换算成标准状态下的干采气体积,L。

8.2 有组织排放样品浓度计算

$$\text{氰化氢(HCN, mg/m}^3\text{)} = \frac{W}{V_{nd}} \times \frac{V_t}{V_a}$$

式中：W——测定时所取样品溶液中氰化氢含量， μg ；

V_{nd} ——换算成标准状态下的干采气体积，L；

V_t ——样品溶液总体积，ml；

V_a ——测定时所取样品溶液体积，ml。

按 GB/T 16157—1996 中 10.1 或 10.2 计算 V_{nd} 。

8.3 氰化氢有组织排放的“排放浓度”计算

按照 GB/T 16157—1996 中 11.1.2 或 11.1.4 计算氰化氢的“排放浓度”。

8.4 氰化氢有组织排放的“排放速率”计算

按照 GB/T 16157—1996 中的 11.4 计算氰化氢的排放速率。

8.5 氰化氢的“无组织排放监控浓度值”计算

8.5.1 按下式计算一个无组织排放监控点的氰化氢平均浓度

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

式中：c——一个无组织排放监控点的氰化氢平均浓度；

c_i ——一个样品的氰化氢浓度；

n——一个无组织排放监控点采集的样品数目。

8.5.2 “无组织排放监控浓度值”的计算

按 GB 16297—1996 附录 C 中 C2.3 计算氰化氢的“无组织排放监控浓度值”。

9 精密度和准确度

9.1 精密度

五个实验室测定 HCN 浓度为 0.37 mg/m^3 的统一样品，得到方法的重复性标准偏差为 0.01 mg/m^3 ，重复性相对标准偏差为 3.1%，重复性为 0.030 mg/m^3 ；方法的再现性标准偏差为 0.016 mg/m^3 ，再现性相对标准偏差为 4.1%，再现性为 0.040 mg/m^3 。

五个实验室测定实际样品的相对标准偏差于 0.81%~11% 之间。

9.2 准确度

五个实验室分别测定浓度为 0.37 mg/m^3 的统一样品，测定总均值的相对误差为 2.90%；各实验室测定均值的相对误差于 $\pm 5.4\%$ 之间。

五个实验室测定统一样品的加标回收率于 93.2%~103% 之间；测定实际样品的加标回收率于 90.1%~102% 之间。

10 说明

10.1 氰化氢是易挥发的有毒物质，在操作过程中，除了加试剂外，比色管都应盖严。

10.2 绘制校准曲线和样品测定时的温度之差应不超过 3°C 。

10.3 如能获得硝酸银基准试剂，可用直接法配制硝酸银标准溶液，免去标定步骤。

10.4 为降低试剂空白值，实验中以选用无色的 N,N'-二甲基甲酰胺为宜。

10.5 含氰化钾的废液应加三价铁盐或漂白粉处理后排放。

10.6 氧化剂（如 Cl_2 ）和硫化氢存在对测定有干扰，检验试样中是否存在氧化剂和硫化氢及消除干扰的方法见本标准附录 A。

附录 A

(标准的附录)

检验试样中氧化剂和硫化物及消除干扰的方法

A1 检验试样中是否存在氧化剂(如有效氯),可取 1 滴试样滴在淀粉-碘化钾试纸上,若变蓝说明氧化剂存在。若有显著量的氧化剂存在,氰化氢的测定不能进行。若氧化剂存在量小,可向样品溶液中加入一定量的亚硫酸钠溶液消除其干扰。具体做法是:量取两份相同体积的同一样品,向其中一份样品中投入淀粉-碘化钾试纸 1~3 片,加硫酸酸化,用亚硫酸钠溶液滴定至淀粉-碘化钾试纸由蓝色变至无色为止,记录用量。另一份样品,不加试纸和硫酸,仅加上述同量的亚硫酸钠溶液,并将此溶液进行氰化氢测定。

A2 检验试样中是否存在硫化物,可取 1 滴试样滴在乙酸铅试纸上,若变黑,说明有硫化物存在。若试样中含有少量硫化物,可用预蒸馏的方法予以去除,蒸馏前加入 2 ml 0.02 mol/L 硝酸银溶液。

附加说明:

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准由中国纺织大学负责起草。

本标准主要起草人:奚旦立、汪永辉、姜佩华。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。