

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

焦化废水中硫氰酸盐含量的测定

Determination of thiocyanate in coking wastewater

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上

（征求意见稿）

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

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。

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：。

本文件主要起草人：。

焦化废水中硫氰酸盐含量的测定

1 范围

本文件规定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。
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。
当取样量为50mL时，本方法的测定范围为 0.125~20 mg/L。

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 13897 水质 硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法
HJ 2022—2012 焦化废水治理工程技术规范

3 术语和定义

HJ 2022界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

焦化废水 coking wastewater

指煤炼焦、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]

3.2

剩余氨水 excess ammonia water

指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 waste water 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，经二沉池沉降后的溢流水为二沉出水。

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出水。

4 硫酸铁铵分光光度法

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450nm波长处，吸光度值与硫氰酸根离子浓度呈线性关系，因此可定量求出水样中硫氰酸盐含量。

4.2 试剂或材料

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。

4.2.1 本方法所用试剂和水，除非另有规定，应使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682—2008 三级水的规定。

4.2.2 试验中所需试剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 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 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ （预先于 105℃~110℃干燥 4-5h），用约 80mL 水溶解后，加 5mL 硫酸，移入 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。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℃~110℃干燥 4-5h），溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。此溶液于 4℃冷藏贮存。

4.2.6 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准溶液I：50mg/L。移取 50mL 硫氰酸盐标准贮备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.2.7 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准溶液II：25mg/L。移取 25mL 硫氰酸盐标准贮备溶液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。使用当天制备该溶液。

4.3 仪器设备

分光光度计：配备有光程1cm的比色皿。

4.4 样品的采集和保存

4.4.1 采集的水样需贮存于清洁并干燥的硬质玻璃瓶中。现场采样时需用所采水样淋洗 3 次后采集水样 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，必须立即加固体氢氧化钠固定，使样品的 $\text{pH} > 12$ ，将样品在 4℃以下冷藏，并在采样后 24 h 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，除去硫化物后，再加氢氧化钠固定。

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450nm处，以试剂空白为参比，测量其吸光度。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）、0.25mL、0.50mL、1.00mL、3.00mL、5.00mL、7.00mL、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、0.00625mg、0.0125mg、0.025mg、0.075mg、0.125mg、0.175mg、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450nm处，以试剂空白为参比，测量其吸光度。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，加水至标线，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450nm处，以试剂空白为参比，测量其吸光度。同时做空白试验。

4.6 试验数据处理

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 ——按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

样品中待测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

5.2.1 水：电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega$ 。

5.2.2 碳酸钠：分析纯。

5.2.3 碳酸氢钠：分析纯。

5.2.4 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/碳酸氢钠淋洗液。

5.2.5 硫氰酸盐（SCN⁻）标准贮备溶液：100mg/L。

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：移取适量硫氰酸盐标准贮备溶液于一系列 50mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

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。标准谱图参见附录 A 图 A.1。

5.5.1.3 曲线绘制：以离子浓度为横坐标，以峰高或峰面积为纵坐标，绘制校准工作曲线或计算出回归方程，线性相关系数应大于 0.99。

5.5.2 试样测定

5.5.2.1 试样溶液的制备：移取适量焦化废水于 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离子浓度。

5.6 结果计算

焦化废水中硫氰酸盐含量质量浓度 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 ——移取焦化废水的体积，单位为毫升（mL）。

6 试验报告

试验报告包含下列内容：

- 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)
硫氰酸盐离子色谱图

A.1 色谱条件：等梯度淋洗，淋洗液 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 浓度为 5mmol/L/25mmol/L，流速 1.2mL/min，进样量 10 μL 。

A.2 在上述色谱条件下得到的硫氰酸盐离子色谱图，参见图A.1。
