

中华人民共和国国家标准

# 水质 硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

GB/T 13897—92

Water quality—Determination of thiocyanate—  
Isonicotinic acid-pyrazolone spectrophotometry

## 1 主题内容与适用范围

### 1.1 主题内容

本标准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。

### 1.2 适用范围

1.2.1 本标准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。

1.2.2 当取样体积为 100 mL, 比色皿厚度为 10 mm 时, 硫氰酸根的最低检出浓度为 0.04 mg/L; 测定范围为 0.15~1.5 mg/L。

1.2.3 汞氰络合物的含量超过 1 mg/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 638 nm 波长处进行分光光度测定。

## 3 试剂

本标准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( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )。

3.2 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )溶液: 1+3(V/V)。

3.3 乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )溶液: 1+4(V/V)。

3.4 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )溶液: 100 g/L。

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

3.6 磷酸盐缓冲溶液: 称取磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 34.0 g, 磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 35.5 g, 以水溶解, 并稀释至 1 L。

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: 10 g/L, 临时配制。

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: 25 g/L。

3.9 异烟酸-吡唑啉酮显色溶液。

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

3.9.2 吡唑啉酮溶液: 12.5 g/L。0.25 g 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 20 mL 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, 将吡唑啉酮溶液(3.9.2)和异烟酸溶液(3.9.1)以 1+5 混合。

国家环境保护局 1992-12-02 批准

1993-09-01 实施

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 500 mL 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  $V(\text{mL})$ ：

$$V = \frac{150 \times 500}{c \times 58\ 084} \dots\dots\dots(1)$$

式中： $c \times 58\ 084$ ——1.00 mL 硫氰酸钠标准贮备液中含硫氰酸根的量， $\mu\text{g}$ ；

150——1.00 mL 硫氰酸钠标准中间液中含 150  $\mu\text{g}$  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 500 mL 棕色容量瓶中，以水稀释至标线，混匀。

1.00 mL 此溶液含 150  $\mu\text{g}$  硫氰酸根。

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

3.11 酚酞指示液：10 g/L。称取 1 g 酚酞( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ )溶于 100 mL 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 2.5 g 亚硫酸钠(3.1)，在不断摇动下加氢氧化钠溶液(3.4)调整其  $\text{pH} \geq 12$ ，于 2~5  $^{\circ}\text{C}$  下冷藏。水样应于 24 h 内进行测定。

#### 6 分析步骤

##### 6.1 试料

分别量取两份同体积的均匀试样(体积不大于 100 mL，准确至 0.1 mL，其中含硫氰酸根的量应小于 0.15 mg)于 400 mL 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 10 mL 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 2 mL 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 100 mL 时，再加水 100 mL<sup>1)</sup>，继续蒸发溶液至体积为 100 mL 后，取下冷却至室温。

向溶液中加入 2 滴酚酞指示液(3.11)，5 mL 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 150 mL 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) 当水样中汞络合物含量超过 0.1 mg 时，在第二次加水的同时，补加 10 mL 硫代硫酸钠溶液(3.8)，再行蒸发。

### 6.3.2 显色

量取试料 10.00 mL 于 25 mL 容量瓶中,滴加乙酸溶液(3.3)至试料溶液红色消失后,加入 5 mL 磷酸盐缓冲溶液(3.6),0.4 mL 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 5 min 后,取下冷却。加入 5 mL 异烟酸-吡啶啉酮显色溶液(3.9),以水稀释至标线,混匀,于 40±2℃ 的恒温水浴(4.3)中放置 30 min,取下迅速冷却。

### 6.3.3 测量

以空白试验溶液为参比,用 10 mm 比色皿,在 638 nm 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 0,1.00,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 硫酸钠标准使用液(3.10.3)于 400 mL 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、显色测定时实取硫酸根量为横坐标绘制校准曲线。

## 7 结果的表示

硫酸盐含量  $c$  以硫酸根计,按式(2)计算:

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

式中:  $c$ ——水样中硫酸根的含量,mg/L;

$m$ ——从校准曲线上查出试料中硫酸根的量, $\mu\text{g}$ ;

$V_0$ ——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 1~3 mg/L 范围的火工品工业废水及加标水样按第 6 章分析步骤进行测定。

### 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%。

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<sub>3</sub>)标准溶液:c(AgNO<sub>3</sub>)=0.1 mol/L。  
 A1.3 硝酸(HNO<sub>3</sub>)溶液:2+3(V/V)。  
 A1.4 硫酸高铁铵(NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O)溶液:80 g/L。

## A2 硫氰酸钠标准贮备液的配制

称取 8.2 g 硫氰酸钠溶于水,并稀释至 1 L,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 30~35 mL(准确至 0.01 mL)硝酸银标准溶液(A1.2)于 250 mL 锥形瓶中,加入 60 mL 水,5 mL 硝酸溶液(A1.3)及 1 mL 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 30 s 不消失为止。记录消耗硫氰酸钠标准贮备液体积(V<sub>1</sub>)。

## A4 计算

硫氰酸钠标准贮备液浓度 c<sub>1</sub>(mol/L)按式(A1)计算:

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

式中: c<sub>2</sub>——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;  
 V<sub>1</sub>——滴定消耗硫氰酸钠标准贮备液体积, mL;  
 V<sub>2</sub>——加入硝酸银标准溶液体积, mL。

## 附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。  
 本标准由国家环境保护局负责解释。  
 本标准由西安庆华电器制造厂、抚顺华丰化工厂负责起草。  
 本标准主要起草人朱正明、鄂世忠、郑惠均、樊惠芳。