

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市污水 氰化物的测定

CJ/T 59—1999

Municipal sewage—Determination of cyanide

第一篇 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定城市污水中的氰化物。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中氰化物的测定。

1.1 测定范围

本方法测定氰化物的浓度范围以氰离子(CN^-)计为 0.008~0.30 mg/L。

1.2 干扰

样品中油干扰测定时,可用正己烷进行萃取排除干扰。蒸馏时加硝酸银,消除硫化物的干扰。

2 方法原理

用酒石酸溶液将样品控制在 pH 约为 4 的条件下加热蒸馏,简单氰化物及部分络合氰化物以氰化氢的形式蒸出,用碱液吸收。显色时,在碱性条件下, CN^- 经氯胺 T 氧化生成氯化氰,氯化氰在中性条件下与异烟酸作用并经水解生成戊烯二醛,此戊烯二醛再与吡唑啉酮缩合成蓝色染料,此染料颜色深浅与氰化物含量成正比,可用分光光度法进行测定。

3 试剂和材料

均使用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

3.1 1.5%(m/V)硝酸银溶液

称取 1.5 g 硝酸银(AgNO_3)溶于 100 mL 水中,贮存于棕色瓶内。

3.2 20%(m/V)酒石酸溶液

称取 200 g 酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)溶于 1 000 mL 水中。

3.3 2.5%(m/V)氢氧化钠溶液

称取 25 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 1 000 mL 水中。

3.4 1%氯胺 T 溶液

称取 0.5 g 氯胺 T($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,chloramine-T)溶于 50 mL 水中。用时现配。

3.5 磷酸盐缓冲溶液(pH=6.8)

称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 35.5 g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4),溶于 1 000 mL 水中。

3.6 异烟酸-吡唑啉酮溶液

3.6.1 异烟酸溶液

称取 1.5 g 异烟酸溶于 100 mL 0.5%(m/V)氢氧化钠溶液,加热溶解。

3.6.2 吡唑啉酮溶液

中华人民共和国建设部 1999-06-04 批准

1999-06-04 实施

称取 0.25 g 吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, $C_{10}H_{10}ON_2$)溶于 20 mL N,N-二甲基甲酰胺 [$HCON(CH_3)_2$]中。

吡唑啉酮溶液(3.6.2)和异烟酸溶液(3.6.1)按体积比 1:5 混合。用时现配。

3.7 0.1%(m/V)氢氧化钠溶液

称取 1 g 氢氧化钠(NaOH),溶于 1 000 mL 水中。

3.8 氯化钠基准溶液: $c(NaCl)=0.02\text{ mol/L}$

称取经 140℃干燥的氯化钠(NaCl)0.292 2±0.000 3 g 于烧杯内,用水溶解,移入 250 mL 容量瓶,稀释至标线,混匀。

3.9 硝酸银标准滴定溶液: $c_1(AgNO_3)=0.020\text{ mol/L}$

3.9.1 称取 0.85 g 硝酸银($AgNO_3$)溶于水,稀释至 250 mL,贮于棕色瓶中,摇匀,待标定后使用。

3.9.2 标定方法

吸取 20±0.05 mL 氯化钠基准溶液(3.8)于 150 mL 锥形瓶中,加 30 mL 水,1 mL 铬酸钾指示剂(3.14),用待标定的硝酸银溶液(3.9)滴定至微桔红色,同时用 50 mL 水做空白。

硝酸银标准滴定溶液浓度 $c_1(\text{mol/L})$ 用下式计算:

$$c_1 = \frac{20.00 \times c}{V - V_0} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c ——氯化钠基准溶液浓度, mol/L;

V ——滴定氯化钠基准溶液时硝酸银溶液用量, mL;

V_0 ——滴定空白时硝酸银溶液用量, mL。

3.10 氰化钾贮备溶液

3.10.1 称取 0.25 g 氰化钾(KCN),溶于氢氧化钠溶液(3.7)中,移入 250 mL 容量瓶,用氢氧化钠溶液(3.7)稀释至刻度,摇匀,于棕色瓶中避光贮存。

氰化物是剧毒物品,操作时要特别小心,避免直接接触和入口,实验要在通风橱内或通风良好的地方进行。

3.10.2 标定方法

吸取 20±0.05 mL 氰化钾溶液于 150 mL 锥形瓶,加 30 mL 水和 1 mL 氢氧化钠溶液(3.3)再加 4 滴试银灵指示剂(3.15),用硝酸银标准滴定溶液(3.9)滴定,滴到溶液由黄色刚变为红色为止。用 50 mL 水按同样方法做空白试验。

氰化物的含量 $c_{CN^-}(\text{mg/L})$ 用下式计算:

$$c_{CN^-} = \frac{c_1(V_1 - V_2) \times 52.04 \times 1\,000}{20.00} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c_1 ——硝酸银标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定氰化钾贮备液时硝酸银标准滴定溶液的用量, mL;

V_2 ——空白试验时硝酸银标准溶液的用量, mL;

52.04——与 1 mol 硝酸银相当的氰离子($2CN^-$)的质量, g;

20.00——氰化钾贮备溶液的体积, mL。

3.11 氰化钾标准溶液: $c_{CN^-}=2.00\text{ mg/L}$

将贮备溶液用氢氧化钠溶液(3.7)逐级稀释成标准溶液,第一次约稀释 10 倍,第二次稀释 20 倍。用时现配。

3.12 酚酞指示剂

称取 0.5 g 酚酞,溶于 100 mL 酒精中。

3.13 甲基橙指示剂

称取 0.1 g 甲基橙,溶于 100 mL 水中。

3.14 铬酸钾指示剂

称取 10 g 铬酸钾(K_2CrO_4)溶于少量水中,滴加硝酸银溶液(3.9)至产生橙红色沉淀为止,放置过夜后,过滤,用水稀释至 100 mL。

3.15 试银灵指示剂

称取 0.02 g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁)溶于 100 mL 无水乙醇中。

4 仪器

4.1 500 mL 全玻璃蒸馏装置及 300 W 电炉(见图 1)。

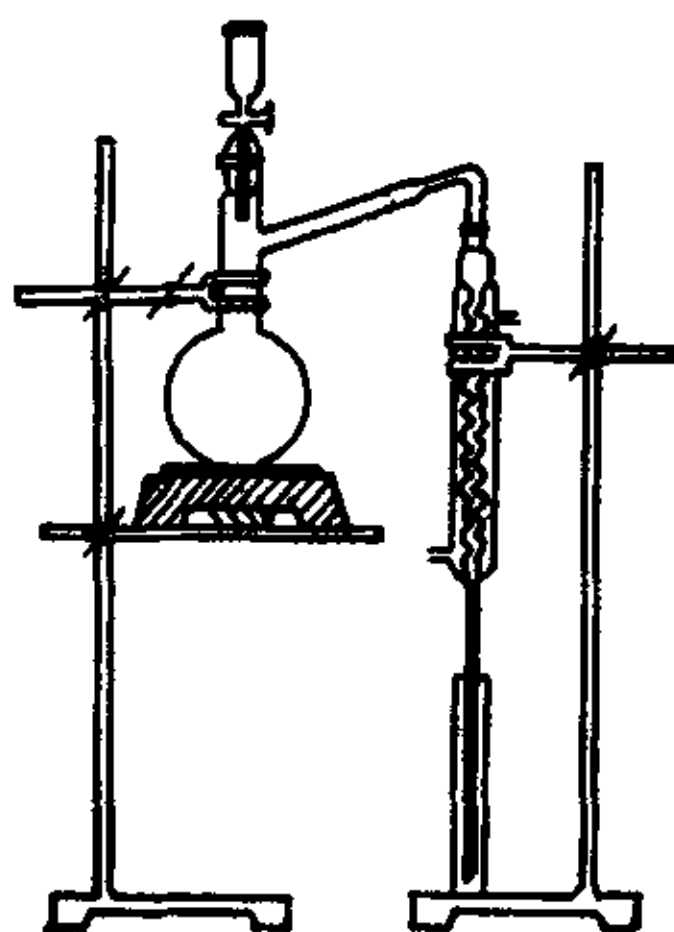


图 1 蒸馏装置

4.2 分光光度计。

4.3 电热恒温水浴锅。

5 样品

采样后将 pH 小于 12 的样品,用氢氧化钠调节 pH 至 12~13。采样后应尽快分析。

6 分析步骤

6.1 空白试验

用 100 mL 水按 6.2~6.3 进行。用所得吸光度在工作曲线上查得空白的值。

若空白值超出置信区间时应检查原因。空白值置信区间可按 CJ 26.25—91 附录 B 确定。

6.2 蒸馏

将实验室样品 100 mL 作为试料放入 500 mL 蒸馏瓶,加 1 mL 硝酸银溶液(3.1)和 2~3 颗玻璃珠,再加 3~4 滴甲基橙指示剂(3.13),将蒸馏瓶置于电炉上,接好冷凝管。50 mL 比色管中加入 5 mL 氢氧化钠溶液(3.3)用来吸收馏出液,导液管插到比色管内的液面下。装上分液漏斗,在不漏气的情况下通过分液漏斗加入 5 mL 酒石酸溶液(3.2),关闭漏斗活塞。若试料碱度大,增加酒石酸使甲基橙呈桔红色,加热蒸馏,待馏出液约 40 mL,停止蒸馏,用洗瓶吹洗冷凝管及导液管,最后定容至 50 mL,摇匀。

6.3 显色测定

取 10 mL 馏出液到 25 mL 比色管中,加 2 滴酚酞指示剂(3.12),加 4 滴氯胺 T(3.4)溶液,盖上盖子,摇匀,放置 3~5 min,加 5 mL 磷酸盐缓冲溶液(3.5),摇匀,再加 5 mL 异烟酸-吡唑啉酮溶液(3.6),用水稀释至标线,摇匀,在 30℃~35℃ 水浴中放置 40 min,然后用 10 mm 比色皿,以水为参比在 638 nm 处测定吸光度。

6.4 确定氰化物含量

用测得的吸光度减去空白试验的吸光度,从工作曲线查得氰化物的含量。

6.5 工作曲线的绘制

分别取氰化钾标准溶液(3.11)0、0.50、1.50、2.50、7.50、10.00、15.00 mL,稀释至100 mL。按第6.2~6.3条步骤进行操作,测定各标准的吸光度,减去零标准吸光度绘制吸光度对氰化物含量(10 mL馏出液中)的工作曲线。

7 结果的表述

氰化物的浓度 c_{CN^-} (mg/L)用下式计算:

$$c_{\text{CN}^-} = \frac{m}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: m ——工作曲线上查得的氰化物含量,mg;

V_1 ——试料的体积,mL;

V_2 ——馏出液的体积 mL;

V_3 ——显色时所取馏出液的体积,mL。

8 精密度

五个实验室分析含 CN^- 0.20 mg/L 的标准溶液,实验室内相对标准偏差 2.59%,实验室间相对标准偏差为 3.34%。

第二篇 银 量 法

9 主题内容与适用范围

本标准规定了用银量法测定城市污水中的氰化物。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中氰化物的测定。

测定浓度范围为 0.5~200 mg/L。

10 方法原理

在碱性条件下,以试银灵作指示剂,用硝酸银滴定,形成可溶性银氰络合物 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$,到达终点时,刚过量的银离子与指示剂作用,生成橙红色。

11 试剂和材料

同(3.1)、(3.2)、(3.3)、(3.9)、(3.13)、(3.15)。

12 仪器

同(4.1)。

13 分析步骤

13.1 空白试验

用 100 mL 水,按第 13.2~13.3 条进行操作。

13.2 蒸馏:同(6.2)。

13.3 滴定:将馏出液转移到 150 mL 锥形瓶中,加 4 滴试银灵指示剂(3.15),用硝酸银标准滴定溶液(3.9)滴定,滴定到溶液由黄色刚转至橙红色为止。

14 分析结果表述

氰化物的浓度 c_{CN^-} (mg/L) 用下式计算:

$$c_{\text{CN}^-} = \frac{c_1(V_1 - V_0) \times 52.04}{100} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: c_1 ——硝酸银标准滴定溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定试料时硝酸银标准滴定溶液的用量, mL;

V_0 ——滴定空白时硝酸银标准滴定溶液的用量, mL;

52.04——与 1 mol 硝酸银相当的氰离子质量, g。

附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人刘卫国。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。