

《焦化废水中硫氰酸盐含量的测定》行业标准编制说明（讨论稿）

一、工作简况

（一）任务来源

1 基本信息

根据工信厅科函〔2019〕276号《工业和信息化部办公厅关于印发2019年第四批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》的要求，制定推荐性行业标准《焦化废水中硫氰酸盐含量的测定》，计划编号为2019-1623T-HG。按照制修订计划，本标准应于2021年完成报批。

本标准由河北协同水处理技术有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、等单位共同起草。本标准由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会（SAC/TC 63/SC 5）归口。

2 简要情况

2.1 目的、意义

本标准符合《原材料工业质量提升三年行动方案（2018-2020年）》中“（十六）提升公共服务能力——提高检验检测技术基础支撑能力”的要求。符合《中共中央国务院关于开展质量提升行动的指导意见》中“三、破除质量提升瓶颈——（十二）实施质量攻关工程——加强试验与验证技术开发应用，推广采用先进成型方法”的要求。

焦化行业是国民经济不可或缺的行业，同时焦化废水也是世界公认的难降解的废水之一。焦化废水之所以难处理，是因为其成分复杂。目前国内已知的组分有581种，其中硫氰酸根就是焦化废水中含量较高的一种特征组分。硫氰酸根的存在不仅污染生态环境，而且影响焦化废水中COD、色度及氨氮等指标的降解。研究表明，硫氰酸根是焦化废水宏观指标COD控制的重要内容，其生物降解过程较为缓慢且敏感，易与焦化废水中的酚类、氨氮等其他污染物产生交互抑制影响，使焦化废水的处理变得复杂且难以控制，还容易引发连锁效应，使系统难以稳定运行。因此，应将硫氰酸根纳入焦化废水处理的安全监控指标，并将其生化过程控制效果作为焦化废水系统运行调控指导参数之一。

此外，该指标的准确检测能够监控蒸氨废水水质波动，避免造成对生化系统的冲击；过程点该指标的监测能有效控制其生化过程中硫氰酸根转化为氨氮的进程，保证生化系统稳定；此外，硫氰酸盐是贡献总氮指标的一个重要因素，准确监测硫氰酸盐对焦化废水生化系统的稳定运行具有重要的意义。

由于焦化废水成分复杂，现有的水质检测标准并不适用，缺少科学、有效、高效的检测方法标准，影响到焦化废水处理的效果评价，因此制定快速、简捷、准确测定焦化废水中硫氰酸盐含量的方法十分必要和迫切。本标准的制定能够规范焦化废水检测技术，为废水处理系统中总氮的达标排放提供基础支撑。

2.2 国内外情况说明

目前硫氰酸盐的检测技术主要包括色谱法、光谱法、电化学法、滴定法等。相关水质标准仅有：GB/T 13897-1992《水质 硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法》。但由于焦化废水的成分复杂，干扰测定的因素较多，该方法并不适用于焦化废水中硫氰酸根的测定。根据铁离子与硫氰酸根在酸性条件下形成血红色络合物，采用分光光度法测定硫氰酸根的含量。该方法操作简单，实用性强。可以达到很高的实验数据精密性和准确性。

经查，本标准无对应的国际标准或国外先进标准。

目前国内关于测定硫氰酸根的相关标准有：《乳及乳制品中硫氰酸根的测定》（BJS 201709）、《水质 硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法》（GB/T 13897-1992）、《出口乳制品中硫氰酸钠含量的测定》（SN/T 3927-2014）《尿中硫氰酸盐的吡啶-巴比妥酸分光光度测定方法》（WS/T 39-1996）。由于与焦化废水的水质特征相差较大，因此上述标准均不适用。国内尚无检测焦化废水中硫氰酸盐的方法标准。

（二）主要工作过程

1 起草阶段（2020 年 1 月-2021 年 6 月）

1.1 起草工作组

由河北协同水处理技术有限公司（简称“河北协同”）、中海油天津化工研究设计院有限公司（简称“天津院”）、等单位组成。

1.2 分工情况

河北协同、天津院主要负责标准制修订工作总体协调及资料收集、组织召开标准工作会议、提出试验方案、征集试验样品、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

其他单位主要负责参与试验方案的讨论、开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

1.3 调查研究过程

归口单位接到上级部门下达的制定推荐性行业标准《焦化废水中硫氰酸盐含量的测定》的计划后，将计划通知发给牵头起草单位河北协同，成立标准研制小组，同时归口单位查阅了国内外标准及有关技术资料，并向相关单位发函，进行调查并广泛征求对标准制定工作的意见。

2020 年 1 月～2021 年 4 月，调研和收集国内外相关标准和技术资料，了解焦化废水中硫氰酸盐含量测定现状，并进行相应的试验，在此基础上制定标准草稿和编制说明。

2021 年 4 月 25 日～28 日，全国化学标准化技术委员会水处理剂分会在江苏南京召开标准方案会，出席会议的有分会秘书处、标准起草单位、科研院所、大专院校及生产厂家等共计 91 家单位的 137 位代表。会上，由起草单位详细讨论了标准草案具体内容，讨论了标准制定需做试验的具体内容、目标要求、试验方法等。会后提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

1.4 验证过程（试验过程）

2020 年 1 月至 2021 年 4 月，由河北协同、瑞士万通等单位对以下试验内容进行了验证试验：

- 1) 样品处理方法；
- 2) 分光光度法试验条件的选择；
- 3) 校准曲线范围；
- 4) 回收率试验；
- 5) 干扰试验；
- 6) 精密度试验；
- 7) 离子色谱法。

验证试验的结果详见“三、主要试验（或验证）的分析”。

1.5 工作组讨论稿（征求意见稿）的形成

根据前期讨论及试验验证等起草阶段工作情况，起草工作组于2021年6月提出工作组讨论稿。

2 标准征求意见阶段（2021 年 7 月-2021 年 9 月）

2.1 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，起草小组提出标准草案征求意见稿及编制说明，经归口单位修改后，于2021年7月向水处理剂分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在网上（www.trici.com.cn）公开征求意见。

2.2 意见的反馈与处理

发送征求意见稿的单位数 个，收到征求意见稿后回函单位数 个，收到征求意见稿后回函并有建议或意见的单位数 个，没有回函的单位数 个。对收到的意见全部进行处理，处理意见详见意见汇总处理表。

3 标准审查阶段（2021 年 10 月）

4 报批阶段（2021 年 11 月~2021 年 12 月）

二、标准编制原则、标准体系和确定标准主要内容

（一）标准编制原则

本标准在制定过程中，起草单位遵循规范性、科学性、适用性原则，旨在能提供更为科学准确的试验方法，以达到能完善现有标准的目的。

1、规范性原则：根据 GB/T 1.1-2020、GB/T 20000、GB/T 20001 等相关规定进行编写。

2、科学性原则：任务下达后，归口单位联合起草单位查阅了相关的国内外资料。由此确定了科学准确的测定方法，并进行了相关验证实验，确保标准试验方法的可行性和可靠性，保障了标准的科学性要求。

3、适用性原则：本标准制定过程中，归口单位、起草单位以及相关检测单位多次相互交换意见及建议，探讨标准内容的可行性，确保标准要求可以有效适用于方法检测的需要。

（二）标准体系

本标准在水处理剂标准体系中的位置：

体系类目名称：水处理剂-基础通用-水质及水处理剂通用方法

体系类目编号：01-063-05-01-01

（三）确定标准制定主要内容的论据（如参数、公式、性能要求、试验方法等）的论据（包括试验、统计数据）

本标准以硫酸铁铵分光光度法原理为依据，通过试验验证来确定反应条件。为确定最佳显色波长，对最大吸收波长进行了扫描。酸度对反应的影响比较大，所以合适的酸度选择是关键步骤。同时也验证了显色时间、光照的影响。进行了校准曲线的绘制，以确定合适的检测范围。

验证回收率、偏差，保证试验结果准确度和精密度。干扰物质会影响硫氰酸盐的检测，对其影响程度进行了探究。确定样品的保存条件，以保证数据的准确性。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

1 对重要步骤过程的分析

1.1 硫酸铁铵分光光度法试验条件的确定

1.1.1 最大吸收波长的选择

采用不同波长，由基准硫氰酸钾溶液与硫酸铁铵溶液反应后在紫外可见分光光度计波长350nm～580nm进行波长扫描，确定硫氰酸铁红色络合物的最大吸收波长。试验结果见图1。

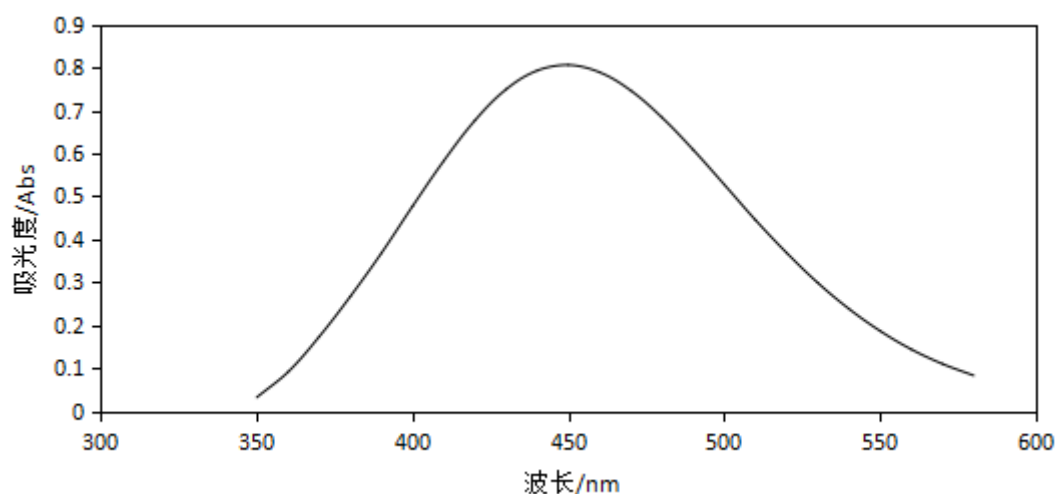


图 1 硫氰酸铁波长与吸光度的曲线

从图1可以看出，硫氰酸盐显色反应，显色产物的最大吸收峰在450nm处，因此选定在波长450 nm处进行光度测定。

1.1.2 酸度的影响

在硝酸酸性介质中干扰离子相对较少，且络合物的稳定性相对较高，故试验条件选择在酸性溶液中进行。采用25%硝酸溶液进行试验，如表1所示，在一系列50mL比色管中，加入硫氰酸盐标准溶液2.00mL，分别加入0.1mL、0.25mL、0.5mL、1.0mL、2.0mL、3.0mL、4.0mL、5.0mL硝酸溶液，再加入2.0mL硫酸铁铵溶液，用水稀释至刻度并摇匀。避光放置10min。用1 cm比色皿，在450nm波长下测量其吸光度。

表1

25%硝酸溶液 体积 mL	硝酸浓度 mol/L	吸光度 Abs	pH 体系
0.1	0.0086	0.5228	1.64
0.25	0.0215	0.5882	1.59
0.5	0.043	0.6291	1.42
1	0.086	0.7216	1.24
2	0.172	0.7721	0.92
3	0.258	0.8237	0.79

4	0.344	0.8357	0.67
5	0.43	0.8428	0.58

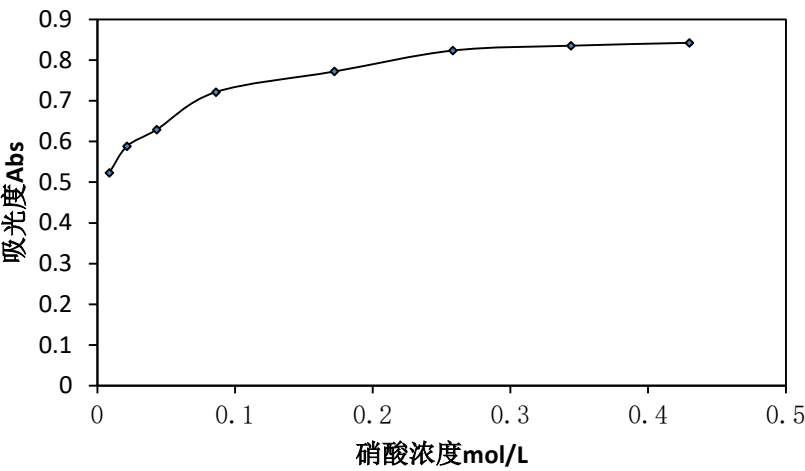


图2 吸光度随硝酸浓度的变化

从表 1 和图 2 可以看出，当 25%硝酸溶液的加入量为 3mL 时，体系硝酸浓度 0.258mol/L，此时吸光度值趋于平稳。因此，选择硝酸溶液的用量为 3mL。

1.1.3 显色时间的选择

取硫氰酸盐标准溶液2.00mL，加入3.0mL硝酸溶液，再加入2.0mL硫酸铁铵溶液，用水稀释至刻度并摇匀。避光放置一段时间（显色时间）。用1 cm比色皿，在450nm波长下测量其吸光度。不同静置时间（显色时间）对吸光度的影响见表2。

表 2 静置时间对吸光度的影响

显色时间 min	吸光度 Abs
1	0.904
2	0.889
3	0.888
4	0.891
5	0.893
10	0.894
15	0.893
20	0.892
30	0.893
35	0.892
40	0.890
45	0.885
50	0.883
60	0.874

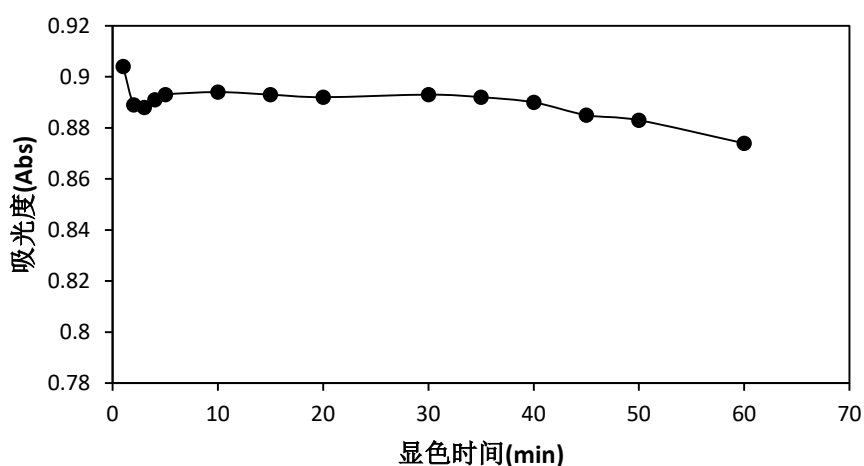


图 3 吸光度随时间的变化

从图3可以看出，显色时间5min-30min时吸光度比较平稳，因此选择静置（显色时间）10 min，在30min内显色完成即可。

1.1.4 光照的影响

考虑光照对试验的影响，分别选择阳光照射下、室内灯光下、完全避光下放置10min，测定其吸光度，试验结果见表3。

表3

	吸光度 Abs	吸光度 Abs	吸光度 Abs	平均 Abs
阳光照射	0.841	0.851	0.825	0.839
室内灯光	1.043	1.049	1.045	1.046
完全避光	1.066	1.061	1.068	1.065

当完全避光时，样品的吸光度比较稳定，故反应条件选择避光。

1.2 硫酸铁铵分光光度法校准曲线的绘制

按照标准草案，分别进行不同浓度范围的校准曲线的绘制，结果见表4、表5、表6。校准曲线见图4、图5、图6。

表 4 高浓度曲线，1cm 比色皿

标液浓度 mg/L	标液取样体积 ml	SCN ⁻ 质量 ug	体系浓度 ug/ml	吸光度 A	差值 A-A ₀
50	0	0	0	0.007	0
50	1	50	1	0.04	0.033
50	2.5	125	2.5	0.097	0.09
50	5	250	5	0.192	0.185
50	10	500	10	0.379	0.372
50	15	750	15	0.567	0.56
50	20	1000	20	0.753	0.746

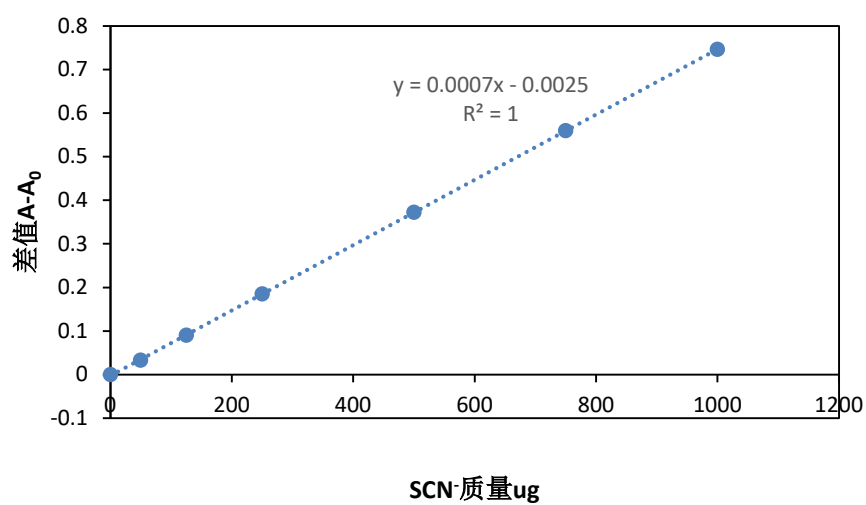


图 4

表 5 低浓度曲线，10mm 比色皿

标液浓度 mg/L	标液取样体积 ml	SCN ⁻ 质量 ug	体系浓度 ug/ml	吸光度 A	差值 A-A ₀
25	0	0	0	0.008	0
25	0.25	6.25	0.125	0.01	0.002
25	0.5	12.5	0.25	0.014	0.006
25	1	25	0.5	0.024	0.016
25	3	75	1.5	0.062	0.054
25	5	125	2.5	0.099	0.091
25	7	175	3.5	0.137	0.129
25	10	250	5	0.196	0.188

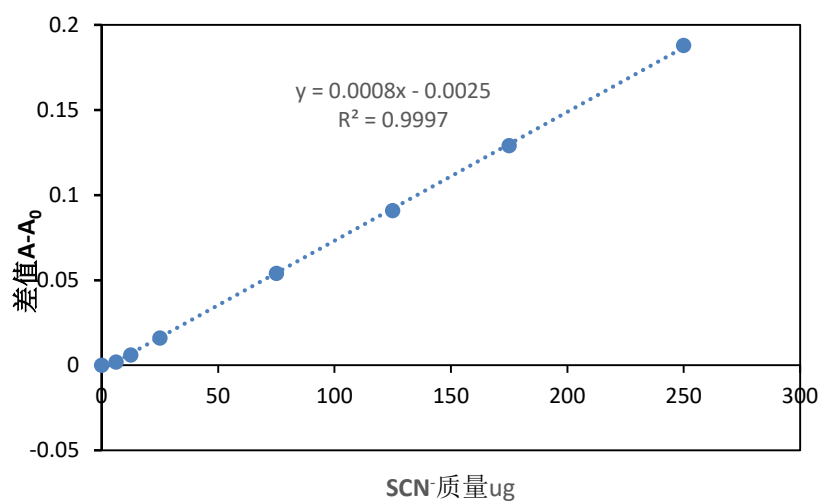


图 5

表 6 低浓度曲线，40mm 比色皿

标液浓度 mg/L	标液取样体积 ml	SCN ⁻ 质量 ug	显色体系 ug/ml	吸光度 A	差值 A-A ₀
10	0	0	0	0.021	0
10	0.25	2.5	0.05	0.029	0.008
10	0.5	5	0.1	0.035	0.014
10	1	10	0.2	0.049	0.028
10	3	30	0.6	0.110	0.089
10	5	50	1	0.171	0.15
10	7	70	1.4	0.226	0.205
10	10	100	2	0.321	0.3

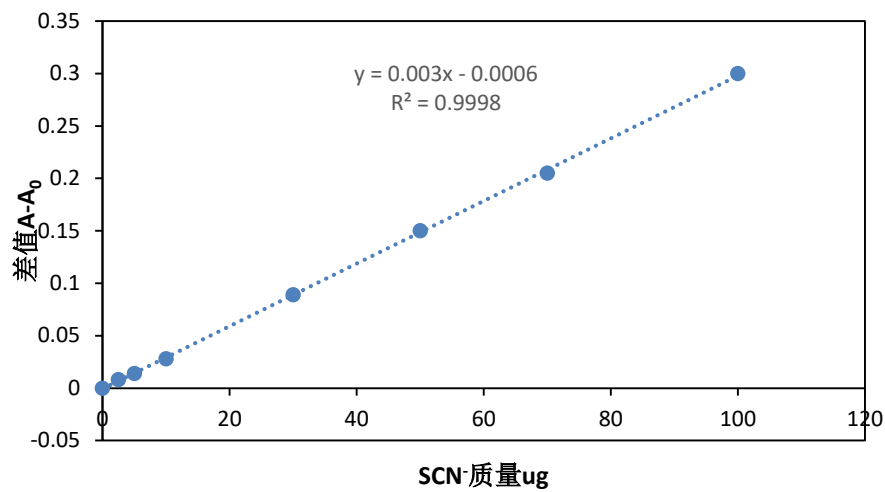


图 6

1.3 回收率试验

对焦化废水样进行测定，结果见表 7。可以看出本方法加标回收率均在 $100 \pm 5\%$ ，表明该方法准确可行。

表 7

加标浓度,mg/L	实测浓度,mg/L	实测加标浓度,mg/L	回收率,%
250	744.25	255.98	102.39
500	997.62	509.35	101.87
1000	1529.72	1041.45	104.15

高硫化物水样，S²⁻208mg/L。

水中 SCN ⁻ 含量,mg/L	加标浓度,mg/L	实测浓度,mg/L	实测加标浓度,mg/L	回收率,%
590	301.96	876.82	286.82	94.99
590	585.98	1149.1	559.1	95.41
590	886.74	1430.97	840.97	94.84

1.4 干扰试验

1.4.1 硫化物的干扰

焦化废水中的硫化物对该方法存在干扰，其他因素不存在干扰。干扰试验见表8。

表8

S ²⁻ mg/L	SCN ⁻ mg/L	干扰误差%
0	499.29	-
10	501.21	0.38
20	505.04	1.15
30	507.44	1.63
50	510.80	2.30
70	516.55	3.46
90	519.90	4.13
120	526.62	5.47

水样中 S²⁻浓度超过 50mg/L 时，可用蒸馏水稀释水样，至 S²⁻浓度低于其干扰允许浓度后，再进行分析。

硫化物干扰去除试验见表9。

表9

	碳酸铅（PbCO ₃ ）质量 g	S ²⁻ mg/L	SCN ⁻ mg/L
蒸氨废水 1	0	105.43	401.15
	0.1	87.44	383.82
	0.3	63.06	386.71
	0.5	40.69	383.82
	1	18.46	384.40
	2	10.76	380.94
蒸氨废水 2	0	68.94	141.87
	0.5	26.90	131.48
	1	4.62	131.48
	2	3.53	127.44
	3	3.93	126.86
	4	6.05	129.17

碳酸铅能去除水样中S²⁻，碳酸铅去除水样中S²⁻是可行的。

1.4.2 其他干扰

经试验验证，挥发酚与氰化物在硫氰化物显色条件下，不影响硫氰化物的测定。

1.5 精密度试验

精密度试验结果见表10。

表10

样品	蒸氨废水 1 SCN ⁻ mg/L	缺氧出水 1 SCN ⁻ mg/L	蒸氨废水 2 SCN ⁻ mg/l	蒸氨废水 3 SCN ⁻ mg/l	蒸氨废水 4 SCN ⁻ mg/l	缺氧出水 2 SCN ⁻ mg/l
平行样 1	499.31	159.30	324.80	526.75	845.89	617.55

平行样 2	505.23	160.46	324.13	529.42	840.55	604.20
平行样 3	502.30	158.84	326.80	522.74	839.21	601.53
平行样 4	501.32	159.77	323.46	525.41	845.89	624.23
平行样 5	503.56	158.61	326.80	517.40	827.19	604.20
平行样 6	504.56	159.30	321.46	532.09	832.53	617.55
平行样 7	510.23	160.00	327.47	533.43	853.90	622.89
平行样 8	508.87	159.30	326.80	518.74	815.17	618.89
平均值	504.42	159.45	325.22	525.75	837.54	613.88
标准偏差	3.69	0.60	1.97	5.50	11.46	8.52
相对标准偏差 (%)	0.73	0.38	0.61	1.05	1.37	1.39

从表 10 可以看出，水样的相对标准偏差小于 2%。

1.6 采样和样品

将标准溶液分别贮存于聚乙烯瓶、白色玻璃瓶及棕色玻璃瓶中，于常温下放置不同天数，测定标准溶液浓度变化，结果见图 7。从图 7 可以看出，三种容器的影响不大，因此不做特别要求。对标准溶液放置于常温和冷藏保存的条件进行试验，结果见图 8。从图 8 可以看出，冷藏保存下，溶液浓度变化更小。

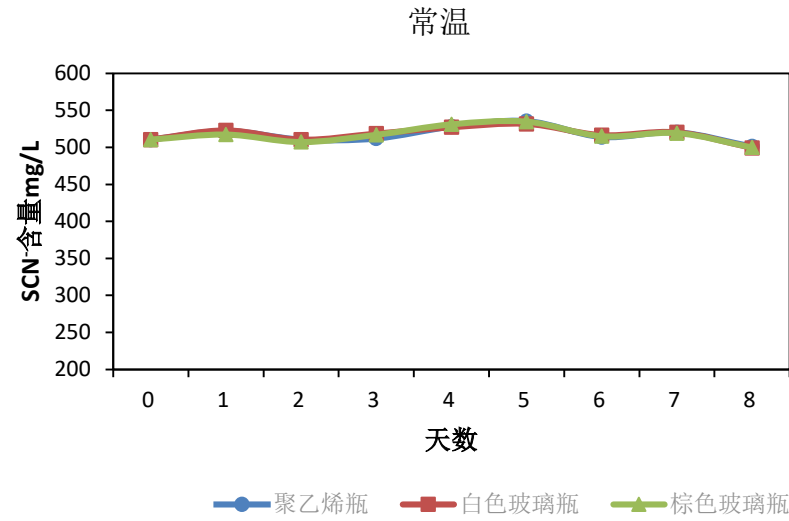


图7

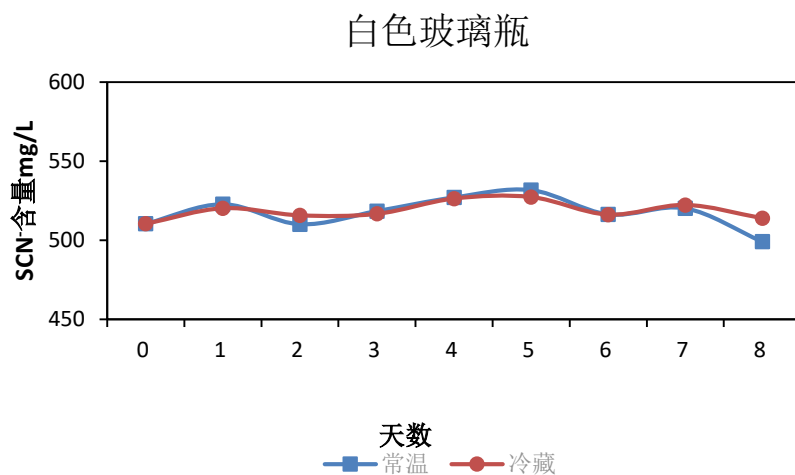


图8

对于水样，在未加氢氧化钠固定下分别于常温和冷藏条件下保存，浓度变化见图 9。从图 9 可以看出，冷藏条件下浓度变化较小。

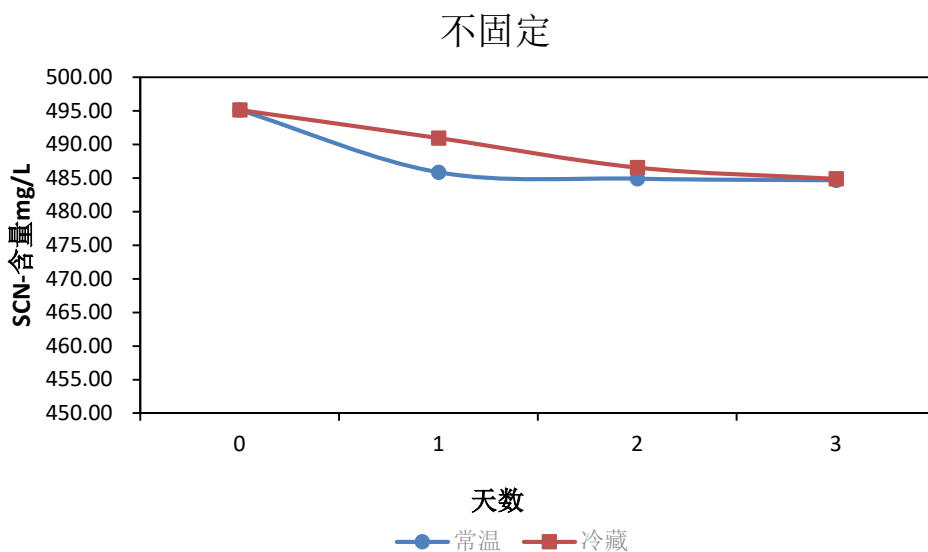


图 9

综上，样品应采集于玻璃瓶中，**冷藏保存**。水样应于 24h 内进行测定。

1.7 离子色谱法试验验证

采用电导检测器，色谱柱 Metrosep A Supp 5-150/4.0mm+ A Supp 4/5 Guard/4.0 保护柱，淋洗液浓度：20mM Na₂CO₃ + 5%丙酮，定量环 50 μL，采用 858 自动进样器，测定焦化废水中的硫氰酸根离子的含量。标准曲线见图 10。标准溶液的谱图见图 11。

样品：取一定量的样品，加入到 50 mL 容量瓶中，加入超纯水，定容至刻度线，摇晃混合，取稀释后的溶液适量依次过 0.22 μm 尼龙滤膜、RP 柱，弃去前 3mL 滤液，收集后面滤液进行测试，电导检测器检测。测定结果见表 11。

加标：称取 0.5g 样品加入一定体积的硫氰酸根标样（1000mg/L），用前处理同样的方法处理加标后的样品计算加标回收率。（加标的浓度分别为样品本底浓度的 50%，100%，200%）。结果见表 12。

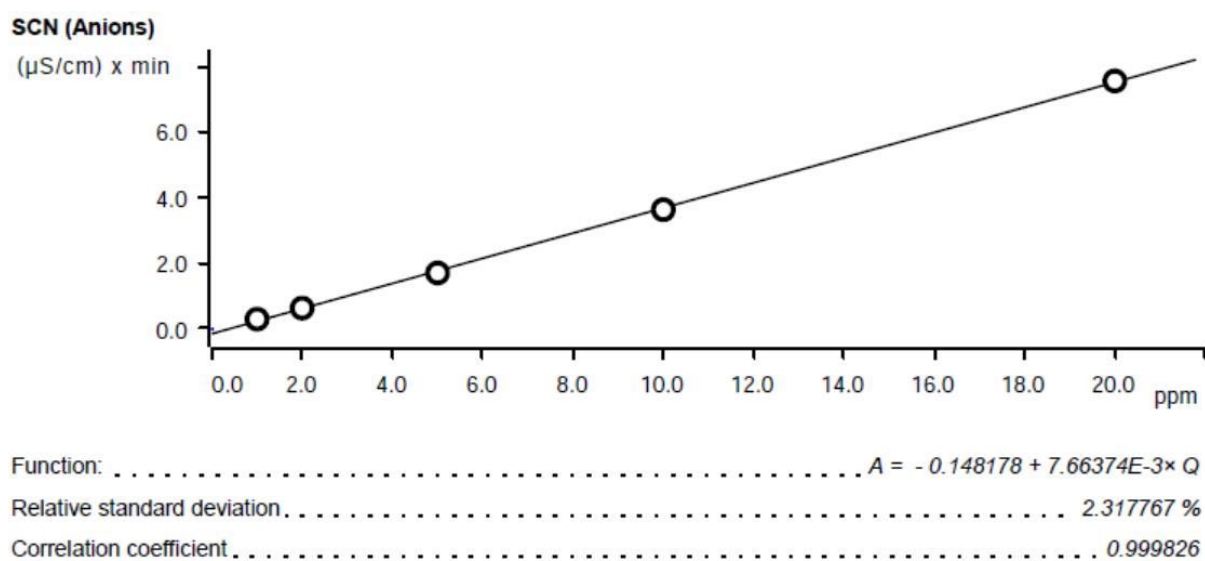


图 10 硫氰酸盐标准曲线

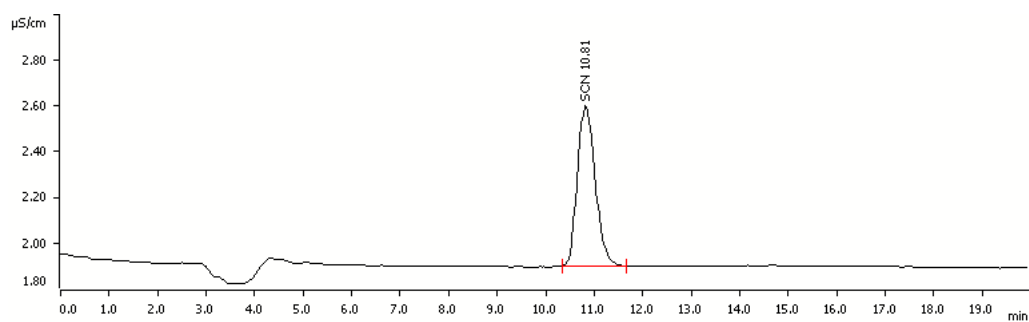


图 11 1mg/L SCN 离子标液谱图

表 11 离子色谱法测定焦化废水中硫氰酸盐含量结果

样品编号	样品质量 g	测试浓度 mg/L	样品浓度 mg/Kg	平均值 mg/Kg	RSD %
1#	0.2689	5.650	1050.57	1056.68	0.43
	0.2797	5.914	1057.20		
	0.2762	5.868	1062.27		
2#	0.5326	4.923	462.16	468.44	1.25
	0.5214	4.894	469.31		
	0.5620	5.326	473.84		
3#	0.5345	4.294	401.68	401.14	0.20
	0.5241	4.209	401.54		
	0.5165	4.131	399.90		
4#	0.5215	2.730	261.745	261.68	0.12
	0.5180	2.714	261.969		
	0.5424	2.835	261.338		

表 12 焦化废水中硫氰酸根回收率结果

样品编号	1#	2#	3#	4#
测试浓度 (mg/L)	5.868	4.630	4.017	2.611
加标 1 (mg/L)	3.00	3.00	2.00	1.00
加标后浓度 1 (mg/L)	8.853	7.633	6.020	3.652
回收率 1 (%)	99.5	100.1	100.1	104.1
加标 2 (mg/L)	6.00	5.00	4.00	3.00
加标后浓度 2 (mg/L)	12.510	9.941	7.961	5.730
回收率 2 (%)	110.7	106.2	98.6	103.9
加标 3 (mg/L)	12.0	10.0	8.00	5.00
加标后浓度 3 (mg/L)	18.874	15.370	12.08	7.884
回收率 3 (%)	108.4	107.4	100.8	105.4

从上述试验可以看出，（1）在此色谱条件下，SCN⁻ 的分离度大于 3，分离较好，出峰时间 11min，采样时间较短。（2）样品的平行性实验 RSD 均小于 3%，加标回收率均在 90-110%之间，前处理方法稳定，结果可靠。（3）测试高浓度 S²⁻和 SCN⁻，提高 SCN⁻ 浓度，SCN⁻ 出峰时间会前移，在本色谱条件下，S²⁻在 3min 到 6min 出峰，对 SCN⁻ 无干扰。

2、预期达到的经济效果

通过技术论证和大量试验制定了硫酸铁铵分光光度法。该方法能快速、简捷、准确地测定焦化废水中硫氰酸盐的含量。该指标的准确检测能够监控蒸氨废水水质波动，避免造成对生化系统的冲击；过程点该指标的监测能有效控制其生化过程中硫氰酸根转化为氨氮的进程，保证生化系统稳定；此外，硫氰酸盐是贡献总氮指标的一个重要因素，准确监测硫氰酸盐对焦化废水生化系统的稳定运行具有重要的意义。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准遵循相关的法律、法规和强制性国家标准的要求，与我国现行相关法律、法规、规章及相关标准无冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中无重大分歧意见。

七、标准性质的建议说明

建议将本标准作为推荐性标准使用。

八、贯彻标准的要求和措施建议

建议尽快发布本标准并自发布之日起6个月实施。建议标准实施后组织标准宣贯，使标准应用单位了解标准内容，促进标准实施应用。

九、废止现行有关标准的建议

十、其他应予说明的事项