TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13667:2023

ASTM D7295-18

Xuất bản lần 1

LẤY MẪU KHÍ THẢI TỪ CÁC NGUỒN CHÁY VÀ CÁC NGUỒN TĨNH KHÁC ĐỂ XÁC ĐỊNH HYDRO XYANUA

Standard practice for sampling combustion effluents and other stationary sources for the subsequent determination of hydrogen cyanide

HÀ NỘI – 2023

Lời nói đầu

TCVN 13667:2023 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D7295-18 *Standard practice for sampling combustion effluents and other stationary sources for the subsequent determination of hydrogen cyanide* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D7295 – 18 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 13667:2023 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 146 *Chất lượng không khí* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lấy mẫu khí thải từ các nguồn cháy và các nguồn tĩnh khác để xác định hydro xyanua

Standard practice for sampling combustion effluents and other stationary sources for the subsequent determination of hydrogen cyanide

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này được sử dụng để thu thập các mẫu để xác định khí hydro xyanua (HCN) từ các thiết bị đốt cháy hoặc không khí có thể chứa xyanua. Chủ yếu được thiết kế để đo HCN pha khí, mẫu thu thập được mô tả trong tiêu chuẩn này cũng bao gồm các ion xyanua (CN^-) bị hấp thụ bởi các hạt có thể có trong không khí lấy mẫu.

1.1.1 Các mẫu có thể được thu thập từ một buồng kín như buồng khói NBS được mô tả trong Phương pháp thử ASTM E662 miễn là nó được trang bị các cổng lấy mẫu.

1.1.2 Các phòng mở như khu vực làm việc công nghiệp hoặc đám cháy quy mô lớn có thể được quan trắc HCN theo tiêu chuẩn này.

1.1.3 Sự phát thải HCN qua hệ thống có thể được xác định bằng cách lấy mẫu từ ống khói xả thải của nó. Ví dụ về các hệ thống như vậy bao gồm các ứng dụng sản xuất quy mô lớn và nhiệt lượng kế hình nón được mô tả trong ASTM E1354.

1.2 Tiêu chuẩn này có thể được sử dụng để quan trắc nồng độ HCN trong dòng thải khói lửa quy mô phòng thí nghiệm để ước tính độc tính của các khí được tạo ra từ vật liệu bị đốt cháy. Xem hướng dẫn trong ASTM E800.

1.3 Phạm vi nồng độ của hydro xyanua sẽ phụ thuộc vào thể tích khí được lấy mẫu, thể tích dung dịch natri hydroxit chứa trong bình hấp thụ trong quá trình lấy mẫu và phương pháp phân tích được sử dụng để đo xyanua. Ví dụ, giới hạn phát hiện dưới là 0,002 mg/m^3 khi lấy 0,1 m^3 khí đốt cháy vào trong 100 mL dung dịch natri hydroxit dựa trên giới hạn phát hiện xyanua trong dung dịch hấp thụ là 0,002 mg/L khi sử dụng hệ thống phân tích dòng bơm (FIA) được mô tả trong ASTM D6888.

1.4 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Trong tiêu chuẩn này không sử dụng hệ đơn vị khác.

1.5 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các quy tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các quy định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn quy định trước khi sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 2117 (ASTM D1193), *Nước thuốc thử - Yêu cầu kỹ thuật*

ASTM D1356, *Terminology relating to sampling and analysis of atmospheres* (Thuật ngữ liên quan đến việc lấy mẫu và phân tích không khí)

ASTM D2036, *Test method for cyanides in water* (Phương pháp thử xyanua trong nước)

ASTM D2777, *Practice for determination of precision and bias of applicable test method of Commitee D19 on water* (Xác định độ chính xác và độ chệch của các phương pháp thử nghiệm áp dụng của Ban kỹ thuật D19 về Nước)

ASTM D3154, *Test method for average velocity in a duct (Pitot tube method)* (Phương pháp đo vận tốc trung bình trong ống dẫn (Phương pháp ống Pitot)

ASTM D3614, *Guide for laboratories engaged in sampling and analysis of atmospheres and emissions* Hướng dẫn cho các phòng thí nghiệm tham gia lấy mẫu và phân tích không khí và khí thải

ASTM D3685/D3685M, *Test methods for sampling and determination of particulate matter in stack gases* (Phương pháp lấy mẫu và xác định bụi trong khí ống khói)

ASTM 4841, *Practice for estimation of holding time for water samples containing organic and inorganic constituents* (Ước lượng thời gian giữ mẫu nước có chứa thành phần hữu cơ và vô cơ)

ASTM D5337, *Practice for flow rate adjusments of personal sampling pumps* (Thực hành điều chỉnh tốc độ dòng chảy của bơm lấy mẫu cá nhân)

ASTM D6696, *Guide for understanding cyanide species* (Hướng dẫn để hiểu các loại xyanua)

ASTM D6888, *Test method for available cyanides with ligand displacement and flow injection analysis (FIA) utilizing gas diffusion separation and amperometric detection* (Phương pháp thử xyanua có sẵn với phân tích dòng bơm và dịch chuyển phối (FIA) sử dụng tách khuếch tán khí và phát hiện dòng điện)

ASTM D7365, *Pactice for sampling, preservation and mitigating interferences in water samples for analysis of cyanide* (Lấy mẫu, bảo quản và giảm thiểu cản trở trong mẫu nước để phân tích xyanua)

ASTM E337, *Method for measuring humidity with a psychrometer (the measurement of wet- and dry-bulb tempratures)* Phương pháp thử đo độ ẩm bằng ẩm kế (đo nhiệt độ cầu khô và nhiệt độ cầu ướt)

ASTM E662, *Test method for specific optical density of smoke generated by solid materials* (Phương pháp thử mật độ quang học cụ thể của khói tạo ra từ vật liệu rắn)

ASTM E800, *Guide for measurement of gases present or generated during fires* (Hướng dẫn đo khí hiện có hoặc tạo ra trong các đám cháy)

ASTM E1354, *Test method for heat and visible smoke release rates for materials and products using an oxygen consumption calorimeter* (Phương pháp thử nhiệt và tỉ lệ thoát của khói nhìn thấy của vật liệu và sản phẩm sử dụng nhiệt kế tiêu thụ oxy)

ASTM E2877, *Guide for digital contact thermometers* (Hướng dẫn về nhiệt kế tiếp xúc kỹ thuật số)

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Áp dụng thuật ngữ trong ASTM D1356 cho thuật ngữ liên quan đến lấy mẫu và phân tích không khí.

3.2 Để biết định nghĩa về các thuật ngữ liên quan đến thử nghiệm xyanua, áp dụng ASTM D6696 và ASTM D6888.

3.3 Để biết định nghĩa về các thuật ngữ liên quan đến việc đo khí có trong hoặc tạo ra trong các vụ cháy, xem hướng dẫn trong ASTM E800.

3.4 Để biết thêm thông tin liên quan đến việc lấy mẫu và phân tích không khí, xem hướng dẫn trong ASTM D3614.

4 Tóm tắt

4.1 Một thể tích đã biết của mẫu khí được sục qua một bình hấp thụ có chứa dung dịch natri hydroxit 0,1 M sử dụng một hệ thống bơm đã hiệu chuẩn. Các hạt có thể thoát qua bình hấp thụ được giữ lại trên phin lọc sợi thủy tinh sau đó được kết hợp lại trong dung dịch hấp thụ trước khi phân tích. Vì HCN hòa tan trong các dung dịch nước, nên có thể có trong các giọt nước được tạo thành từ hệ thống hấp thụ ướt hoặc ngưng tụ trong ống khói. Do vậy, các mẫu có chứa không khí ẩm cần được lấy mẫu gần với điều kiện đẳng động lực.

4.2 Trong quá trình lấy mẫu, hydroxyanua (HCN) được chuyển đổi thành ion xyanua $(CN)^-$ trong dung dịch natri hydroxit. Ion CN^- được phân tích bằng hệ thống phân tích bơm dòng (FIA) được mô tả trong ASTM D6888 hoặc với một phương pháp phân tích phù hợp như sắc ký ion được nêu trong ASTM D2036.

4.2.1 Các phương pháp điện cực chọn lọc ion và so màu, cũng được mô tả trong ASTM D2036 có thể được sử dụng cho mục đích sàng lọc.

4.3 Nồng độ HCN trong không khí hoặc trong ống khói được tính theo 9.6.

5 Ý nghĩa và ứng dụng

5.1 Hydroxyanua có độc tính cao. Với lượng tương đối thấp, hydroxyanua có thể gây ngạt thở và tử vong.

5.2 Hiệp hội phòng cháy quốc gia của Hoa Kỳ[1] đã ấn định xếp hạng cho hydro xyanua ở mức dễ cháy 4 (nguy cơ cháy nghiêm trọng).

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Hệ thống lấy mẫu

6.1.1 Hệ thống bơm dòng không đổi: Bơm được sử dụng để lấy mẫu cần phải có khả năng bơm chính xác từ 0,1 L/min đến 15 L/min hoặc ở lưu lượng dòng theo yêu cầu. Có thể sử dụng bơm lấy mẫu vệ sinh công nghiệp cá nhân hoặc bơm lấy mẫu thể tích lớn. Có thể lấy nhiều mẫu với cùng một bơm khi sử dụng bộ chia với các van kiểm soát dòng. Hệ thống cần được hiệu chuẩn như được nêu trong ASTM D5337 hoặc sử dụng một bộ hiệu chuẩn phù hợp có sẵn ngoài thị trường.

6.1.2 Bình hấp thụ thu mẫu: bình thu mẫu hấp thụ cỡ nhỏ hoặc trung bình tiêu chuẩn có các đầu chóp tiêu chuẩn. Có thể sử dụng bình hấp thụ Greenberg-Smith được trang bị một đầu chóp tiêu chuẩn với dung tích 500 mL khi cần lấy lưu lượng dòng lớn hơn. Các ống nối bình hấp thụ cần bao gồm các khớp thủy tinh nhám không bị rò rỉ để tránh mất HCN trong quá trình lấy mẫu và không được có mỡ silicon. Việc sử dụng một bình hấp thụ duy nhất đã cho thấy mang lại hiệu quả trung bình 97 % trong dòng khí thải của quá trình đốt; tuy nhiên, để đạt hiệu suất cao hơn có thể sử dụng bình hấp thụ bổ sung trong dãy bình. Nếu không có kiến thức về không khí, nên sử dụng một bình hấp thụ dự phòng để xác định xem hỏng hóc có xảy ra hay không. Kiểm tra xyanua trong mỗi bình hấp thụ như một mẫu riêng biệt để chứng minh hiệu suất bẫy; kết hợp toán học với các kết quả bằng cách thêm các nồng độ quan sát được.

6.1.3 Ống lấy mẫu và đầu lấy mẫu: Ống thu thập và đầu lấy mẫu cần được làm bằng vật liệu trơ như PTFE hoặc thép không gỉ có viền PTFE. Các ống làm bằng vinyl có thể được dùng trong hệ thống lấy mẫu, khi cần ống mềm, nhưng ưu tiên ống bằng vật liệu trơ. Ống lấy mẫu được làm nóng ở 120± 5 °C khi lấy mẫu phát thải ống khói trong không khí ẩm để ngăn ngừa sự ngưng tụ được tạo thành trong hệ thống lấy mẫu.

6.1.4 Phin lọc sợi thủy tinh. Loại A/E, phin lọc sợi thủy tinh borosilicat 1 µm không có nếp gấp và hộp đựng mẫu dạng cát sét cho các ứng dụng lấy mẫu không khí. Các phin lọc được sử dụng giữa các bình hấp thụ và hệ thống bơm để bẫy các hạt mịn có thể đi qua các bình hấp thụ và để bảo vệ hệ thống bơm. Nên sử dụng phin lọc 13 mm cho các bình hấp thụ cỡ nhỏ và phin lọc 47 mm cho bình hấp thụ Greenberg-Smith.

6.1.5 Hệ thống mẫu thêm chuẩn và mẫu kép: Nên thiết lập các bình hấp thụ kép để đánh giá độ chính xác. Ngoài ra, một bộ bình hấp thụ thứ hai có thể được tăng cường với một lượng xyanua đã biết (xem 8.11) để đánh giá độ thu hồi. Hình 1 trình bày ví dụ một hệ thống như vậy.

6.1.6 Nhiệt kế: Đo nhiệt độ của ống khói hoặc không khí bằng nhiệt kế như được quy định trong ASTM E2877 có độ chính xác trong phạm vi ± 0,1 °C.

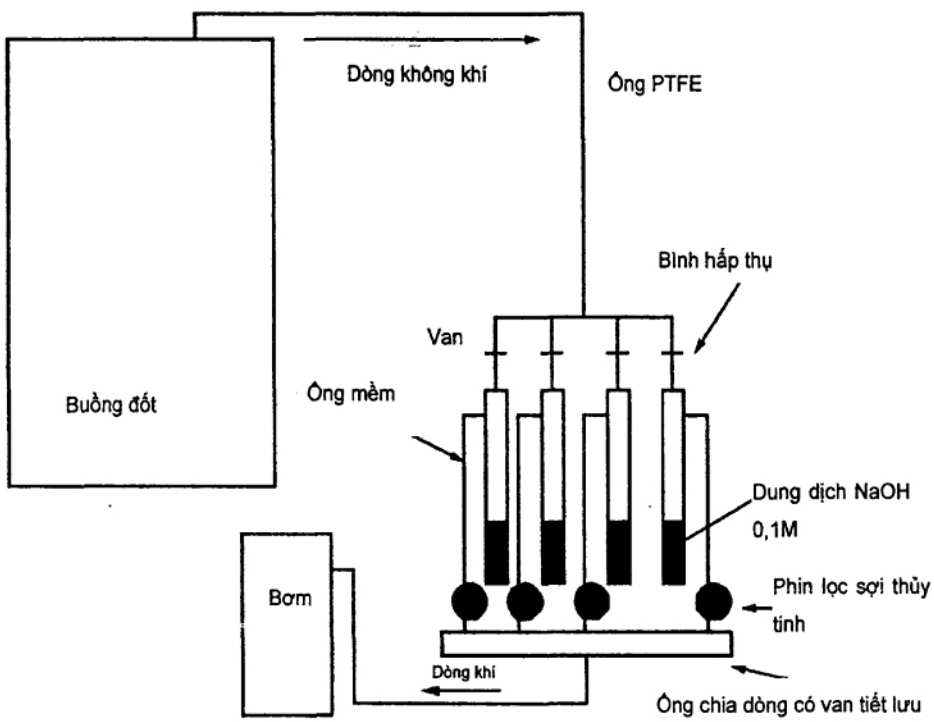
7 Cản trở

7.1 Sulfua, aldehyt và các chất oxy hóa trong không khí có thể gây cản trở.

7.2 Trước khi tiến hành lấy mẫu và phân tích, xem 9.4 để tránh phân hủy xyanua hoặc kết quả không chính xác.

8 Thuốc thử và vật liệu

8.1 Độ tinh khiết của thuốc thử: Hóa chất cấp thuốc thử phải được sử dụng trong tất cả các thử nghiệm. Trừ khi có quy định khác, tất cả các thuốc thử phải tuân theo quy định của Ủy ban Thuốc thử phân tích của Hiệp hội Hóa học Mỹ về thuốc thử ACS[2]. Các cấp độ khác có thể được sử dụng nếu thuốc thử có độ tinh khiết đủ cao để cho phép không mất độ chính xác của việc xác định.



Hình 1 – Ví dụ về hệ thống lấy mẫu (Lấy mẫu buồng kín, không đẳng động học)

8.2 Độ tinh khiết của nước. Ngoại trừ có chỉ định khác, nước là nước thuốc thử phù hợp với loại I, II hoặc III của TCVN 2117 (ASTM D1193).

8.3 Dung dịch hấp thụ (NaOH 0,10 M). Trong bình thể tích 1 L, hòa tan 4,0 g NaOH trong khoảng 800 mL nước và pha loãng đến 1 L.

8.4 Dung dịch ethylendiamin (EDA) Cân 3,5 g EDA cho vào bình thể tích 100 mL và pha loãng với nước đến vạch mức.

8.5 Cadimi clorua, dạng hạt, bột.

8.6 Que thử chì axetat, được sử dụng để kiểm tra sự có mặt của sunfua trong các dung dịch hấp thụ.

8.7 Phin lọc sơ ranh khóa Leur. Phin lọc 0,45 µm gắn liền với bơm tiêm.

8.8 Que thử tinh bột KI, được sử dụng để chỉ thị các tác nhân oxy hóa

8.9 Natri arsenit, $NaAsO_2$ được sử dụng để trung hòa các tác nhân oxy hóa.

8.10 Que chỉ thị pH, giấy pH dải rộng.

8.11 Dung dịch thêm chuẩn xyanua (1000 µg/mL CN^-) Hòa tan 2,51 g KCN và 2,0 g NaOH trong 1 L nước. Chuẩn hóa với dung dịch nitrat bạc như được mô tả trong ASTM D2036, điều 16.2. Bảo quản dung dịch trong tủ lạnh và kiểm tra nồng độ khoảng sáu tháng một lần và hiệu chỉnh nếu cần. Dung dịch có bán sẵn và có thể được sử dụng cho mục đích thêm chuẩn.

CẢNH BÁO: Vì độc tính của xyanua, phải hết sức cẩn thận trong việc xử lý. Axit hóa các dung dịch xyanua tạo ra axit hydroxyanic độc hại (HCN). Tất cả các thao tác phải được thực hiện trong tủ hút để khí HCN có thể thoát ra đều được thông hơi an toàn.

9 Quy trình

9.1 Đánh giá ống khói (Dòng qua hệ thống):

9.1.1 Xác định lưu lượng dòng của ống khói như được mô tả trong ASTM D3154 hoặc US EPA Method 2.

9.1.2 Vì HCN hòa tan trong các dung dịch nước, nó có thể có trong các giọt nước được hình thành từ hệ thống hấp thụ ướt hoặc ngưng tụ trong ống khói. Bởi vì điều này, các mẫu có chứa không khí ẩm nên được lấy mẫu gần điều kiện đẳng động học. Để xác định độ ẩm trong ống khói có bão hòa hay không, kiểm tra với quy trình sục khí ướt/khô được mô tả trong ASTM E337 hoặc ước tính độ ẩm theo US EPA Method 4.

9.1.3 Nếu cần lấy mẫu đẳng động học, xem ASTM D3685/D3685M hoặc US EPA Method 5 để xác định đường kính đầu lấy mẫu và lưu lượng dòng lấy mẫu. Lưu lượng dòng này được duy trì trong toàn bộ quá trình lấy mẫu.

9.2 Hệ thống buồng mở và khép kín (Không chảy qua hệ thống).

9.2.1 Khi các mẫu được thu thập từ các khu vực quan trắc tại nơi làm việc hoặc các thiết bị đốt buồng kín, lưu lượng lấy mẫu (sẽ xác định thể tích mẫu được thu thập) cần được chọn dựa trên nồng độ HCN dự kiến hoặc giới hạn phát hiện cần thiết.

9.2.2 Vì các hệ thống buồng mở và khép kín không phụ thuộc vào dòng chảy (nghĩa là không có dòng chảy có thể đo lường được) nên không thể lấy mẫu đẳng động học lực. Lưu lượng lấy mẫu đầy đủ và thời gian lấy mẫu cần thích hợp để thu được một mẫu đại diện. Khi so sánh lượng khí thải đốt cháy từ các vật liệu khác nhau, nên giữ lưu lượng lấy mẫu không đổi cho mỗi lần đốt thử nghiệm.

9.3 Lấy mẫu

9.3.1 Lắp ráp hệ thống lấy mẫu với một bình hấp thụ có chứa một thể tích đã biết của dung dịch hấp thụ (NaOH 0,1 M). Thể tích của dung dịch hấp thụ phụ thuộc vào kích thước của bình hấp thụ. Nên sử dụng 100 mL dung dịch hấp thụ khi sử dụng bình hấp thụ Greenberg-Smith hoặc 20 mL dung dịch hấp thụ khi sử dụng bình hấp thụ nhỏ. Kết nối một phin lọc sợi thủy tinh (xem 6.1.4) giữa từng bình hấp thụ và hệ thống bơm. Phin lọc sẽ bắt bất kỳ hạt đi qua bình hấp thụ và sẽ bảo vệ hệ thống bơm và van.

CHÚ THÍCH 1 Tiêu chuẩn này chủ yếu được sử dụng để xác định nồng độ HCN và bất kỳ hạt xyanua nào dễ dàng phân tách thành xyanua tự do. Để xác định cụ thể hạt xyanua, một phin lọc trước có thể được đặt trước (các) bình hấp thụ. Sau khi lấy mẫu, phin lọc này và các chất rắn thu được, sẽ chiết bằng NaOH 0,1 M sau đó được phân tích theo các phương pháp thử nghiệm được mô tả trong 9.5. Nếu các hạt có chứa các phức chất xyanua kim loại phân ly axit mạnh như kali ferrixyanua hoặc kali ferroxyanua, cần phải phân hủy dịch chiết và các hạt theo quy trình xyanua tổng thể được mô tả trong ASTM D2036, Phương pháp thử A trước khi phân tích.

9.3.2 Nếu cần, làm nóng đầu lấy mẫu và đường dẫn đến 120 °C trong quá trình lấy mẫu để ngăn ngừa sự ngưng tụ trong đầu lấy mẫu và đường dẫn.

9.3.3 Kiểm tra hệ thống lấy mẫu về rò rỉ trước khi lấy mẫu. Khởi động máy bơm và thu thập mẫu trong một khoảng thời gian đã biết. Thời gian lấy mẫu sẽ khác nhau tùy thuộc vào lượng khí thải xyanua dự kiến. Các mẫu ống khói thường được lấy mẫu trong 30 min đến 60 min; tuy nhiên, dòng thải khói lửa có thể yêu cầu thời gian lấy mẫu ngắn hơn đáng kể tùy thuộc vào vật liệu cháy. Môi trường nơi làm việc có thể cần được lấy mẫu trong thời gian dài hơn để đạt được giới hạn phát hiện cần thiết.

9.3.4 Nếu bất kỳ dung dịch hấp thụ nào bị mất do bay hơi trong quá trình lấy mẫu, điều chỉnh theo thể tích ban đầu bằng nước thuốc thử sau khi hoàn thành lấy mẫu hoặc đo thể tích còn lại bằng ống đong có chia vạch. Chuyển các dung dịch hấp thụ vào chai polyethylen có dán nhãn.

9.3.5 Khi lấy mẫu axit hoặc không khí có chứa CO_2, cần kiểm chứng độ pH của mỗi dung dịch hấp thụ lớn hơn 12 bằng que thử, máy đo pH hoặc dung dịch chỉ thị như Alizarin vàng (Mordant da cam), có thể được thêm vào dung dịch trước khi thu mẫu. Nếu dùng Alizarin vàng làm dung dịch chỉ thị, việc lấy mẫu cần được dừng lại nếu thuốc thử thay đổi từ màu đỏ máu sang màu vàng nhạt. Có thể cần phải thu lại các mẫu bình hấp thụ có chứa nồng độ natri hydroxit cao hơn (lên đến NaOH 1 M) hoặc sử dụng các bình hấp thụ bổ sung trong hệ thống lấy mẫu, hoặc cả hai.

9.3.6 Các phin lọc từ 6.1.4 cần được kết hợp với dung dịch hấp thụ sau khi khuấy. Các mẫu có thể

được vận chuyển đến phòng thí nghiệm ở giai đoạn này. Khi nhận được trong phòng thí nghiệm, cho phép các chất rắn để lắng trong ít nhất mười phút, sau thời gian đó các mẫu có thể được lọc nếu cần; tuy nhiên, các mẫu thường có thể được gạn thay thế.

9.3.7 Sau khi thu mẫu, các mẫu cần được vận chuyển đến phòng thí nghiệm và phân tích càng sớm càng tốt. Nếu các mẫu không được phân tích ngay, chúng nên được lưu giữ ở 4 °C. Các mẫu cần được lưu giữ ổn định trong tối đa 14 ngày miễn là không có chất cản trở. Để kéo dài thời gian lưu giữ, thiết lập thời gian lưu giữ ước tính theo ASTM D4841. Nếu dự kiến có các cản trở, cần giảm thiểu như được mô tả trong 9.4.

9.4 Loại bỏ các cản trở

9.4.1 Một số chất có thể phát thải aldehyd trong quá trình đốt cháy. Xyanua có thể phản ứng với aldehyt trong dung dịch nước tạo thành xyanohydrin. Nếu không khí lấy mẫu được biết hoặc nghi ngờ có chứa formaldehyt, axetaldehyt hoặc các aldehyt hòa tan trong nước khác, thì thêm 20 mL dung dịch EDA (xem 8,4) vào 1 L dung dịch hấp thụ (xem 8.3) trước khi thu mẫu. Việc bổ sung EDA sẽ ức chế phản ứng của xyanua với aldehyt, do đó sẽ ngăn ngừa sự mất xyanua do sự hình thành xyanohydrin.

9.4.2 Thuốc thử giảm sunfua được sử dụng trong phân tích bơm dòng của ASTM D6888 sẽ loại bỏ lên đến 50 mg/L S^{2-}. Nếu nghi ngờ nồng độ sunfua lớn hơn, thì các mẫu sẽ yêu cầu giảm sulfua bổ sung ngay sau khi lấy mẫu hoàn tất

9.4.2.1 Kiểm tra sulfua bằng cách nhỏ một giọt mẫu từ bình hấp thụ trên giấy chì axetat. Nếu giấy chuyển sang màu đen, sulfua có mặt ở nồng độ đủ cao để gây cản trở. Nếu mẫu có chứa sulfua như được chỉ thị với que thử axetat chì hoặc được biết là có chứa sulfua sẽ gây cản trở phương pháp thử, tham khảo ASTM D7365 để biết thêm kỹ thuật giảm sulfua.

CHÚ THÍCH 2 Chì axetat và chì cacbonat trước đây đã được sử dụng để loại bỏ cản trở sulfua để phân tích xyanua; tuy nhiên, ion xyanua có thể nhanh chóng chuyển đổi thành thioxyanate với sự có mặt của chì. Do đó, không khuyến nghị sử dụng các thuốc thử này để loại bỏ sulfua trừ khi các mẫu được lọc ngay sau khi xử lý.

9.4.2.2 Các mẫu được biết hoặc dự kiến có chứa sulfua cần được phân tích càng sớm càng tốt.

9.4.3 Các tác nhân oxy hóa có thể phân hủy xyanua trong dung dịch hấp thụ.

9.4.3.1 Xác nhận sự có mặt của các tác nhân oxy hóa bằng cách thử dung dịch hấp thụ bằng que thử tinh bột kali iodid (KI). Nếu dương tính, thêm 100 mg/L $NaAsO_2$ sẽ làm giảm hơn 50 mg/L clo.

9.4.3.2 Nếu các phép thử dung dịch hấp thụ dương tính với các tác nhân oxy hóa, nên lấy mẫu lại với $NaAsO_2$ đã thêm vào dung dịch hấp thụ trước khi lấy mẫu để tránh mất xyanua trong khi thu mẫu. Trong trường hợp này, một bình hấp thụ thứ hai được tăng cường bằng xyanua (mẫu thêm chuẩn) cũng cần được phân tích để chứng minh độ thu hồi.

Bảng 1 – US EPA Method 301[3] – Xác nhận giá trị sử dụng

Tóm tắt thống kê cho xác định xyanua		
SDs	Độ lệch chuẩn của các mẫu thêm chuẩn	0,284
SDu	Độ lệch chuẩn của các mẫu không thêm chuẩn	0,156
Sm	Trung bình của các mẫu thêm chuẩn	12,8
Mm	Trung bình của các mẫu không thêm chuẩn	3,40
% RSDs	Độ lệch chuẩn tương đối của các mẫu thêm chuẩn	2,23
% RSDu	Độ lệch chuẩn tương đối của các mẫu không thêm chuẩn	4,59
B	Giá trị số của độ chệch	-0,646
% Bias	Phần trăm độ chệch	-6,46
SDM	Độ lệch chuẩn của trung bình	0,324
T	Mức ý nghĩa độ chệch, giá trị thống kê t	1,991
CV	Giá trị tới hạn, mức tự do 11	2,201
CF	Hệ số hiệu chỉnh không áp dụng	t < CV
Thể tích bình hấp thụ = 100 mL NaOH 0,1 M Mẫu được thu thập trong 10 min ở 10 L/min. Mẫu thêm chuẩn/mẫu kép thêm chuẩn = 10,0 mg/L CN^- trong mỗi bình hấp thụ (tương đương 10 mg/m^3) Mẫu thử = bảng điều khiển polyurethan trong hộp hút khói NBS		

9.5 Phân tích

9.5.1 Mẫu phân tích xyanua cần có bơm dòng sử dụng tách khuếch tán khí và phát hiện dòng điện như được mô tả trong ASTM D6888 hoặc với một phương pháp phân tích có khả năng đưa ra kết quả tương đương.

CHÚ THÍCH 3 Tiêu chuẩn này được đánh giá theo ASTM D6888 là định lượng. Nếu một phương pháp phân tích khác được sử dụng, người dùng có trách nhiệm chứng minh độ chính xác và độ chệch đáp ứng các yêu cầu của chương trình lấy mẫu .

9.5.1.1 Mẫu được axit hóa trong hệ thống bơm dòng với H_2SO_4 1 M, với thuốc thử giảm sulfua nơi khí HCN khuếch tán qua màng khuếch tán khí kỵ nước thành dòng nhận kiềm.

9.5.1.2 Xyanua sau đó được xác định với một dòng chảy qua hệ thống phát hiện dòng điện.

9.5.1.3 Kết quả được tính bằng miligam ion xyanua (CN^-) trên mỗi lít dung dịch hấp thụ.

9.5.2 Các phương pháp so màu và điện cực chọn lọc ion thường được sử dụng chỉ được sử dụng cho mục đích sàng lọc vì các phương pháp này có thể bị cản trở trong dòng thải khí đốt và mẫu khí công nghiệp. Thông tin về cản trở này, xem ASTM D2036.

9.6 Tính toán

9.6.1 Nếu nồng độ ion xyanua (CN^-) ban đầu được đo bằng µg/L, chuyển đổi thành mg/L bằng cách chia kết quả cho 1000.

9.6.2 Tính và báo cáo nồng độ HCN trong không khí lấy mẫu; nhiệt độ của không khí phải được quy định cho mỗi phép đo.

$$HCN, mg/m^3 = (1{,}039\,C\,V)/(F\,T)$$

$$HCN, ppmv = [(HCN, mg/m^3)\,24{,}45]/27{,}03$$

Trong đó

C là nồng độ CN^- trong dung dịch hấp thụ, mg/L

V là thể tích dung dịch hấp thụ, mL

F là lưu lượng của bơm mẫu, L/min

T là thời gian lấy mẫu, min.

10 Độ chụm và độ chệch

10.1 Tiêu chuẩn này đã được đánh giá và xác nhận giá trị sử dụng trong một phòng thí nghiệm duy nhất. Trong nghiên cứu ở phòng thí nghiệm, quy trình này phù hợp để đo HCN trong quá trình đốt cháy một số nền mẫu tự nhiên và tổng hợp bao gồm gỗ, len, lanh và vật liệu polyurethan. Độ chụm và độ chệch được xác định theo Phương pháp xác nhận EPA 301 của Hoa Kỳ. Dữ liệu được tóm tắt trong Bảng 1.

10.2 Phương pháp xác định theo tiêu chuẩn này dựa trên ASTM D6888. Phương pháp thử ASTM D6888 đã được đánh giá cho về độ chụm và độ chệch với một nghiên cứu liên phòng thí nghiệm bao gồm 10 phòng thí nghiệm như được mô tả trong ASTM D2777. Dữ liệu liên phòng thí nghiệm được tóm tắt trong ASTM D6888.

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] *U.S National Fire Protection Association*

[2] *Reagent chemical American chemical society specifications, American chemical society*, Washington, D.C. For suggestions on testing of reagents not listed by *American chemical society, see Analar standards for Laboratory chemicals*, BDH Ltd., Pooole, Dorset, U.K. and the United States Pharmacopeia and National Formulary, U.S. Pharmacopeial Convention, Jnc. (USPC), Rockville, MD.

[3] *Method 301, Validation Protocol, U.S. Environmental Protection Agency*