



جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization



استاندارد ملی ایران

۲۰۹۳۸

چاپ اول

۱۳۹۳

INSO

20938

1st.Edition

2015

نمونه برداری و اندازه گیری هیدروژن
سیانید (HCN) در سیال خروجی احتراق و
سایر منابع ساکن

**Sampling and Determination of Hydrogen
Cyanide(HCN) in Combustion Effluents
and Other Stationary Sources**

ICS:13.040.40

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است. تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح و بررسی و در صورت تصویب، به‌عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکتروتکنیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به‌عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی‌شده در قانون، برای حمایت از مصرف‌کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست‌محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده‌کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گران‌بها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2 - International Electrotechnical Commission

3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)

4 - Contact point

5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

« نمونه برداری و اندازه‌گیری هیدروژن سیانید (HCN) در سیال خروجی احتراق و سایر منابع ساکن »

رئیس:

گودرزی، غلامرضا
(دکترای بهداشت محیط)

سمت و / یا نمایندگی

هیات علمی دانشگاه جندی شاپور اهواز
دانشکده بهداشت

دبیر:

حاتمی، امیر
(دکتری شیمی)

مدیرعامل شرکت پرشیا پژوهش شریف

اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

آتشی، مژگان
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس آزمایشگاه اداره کل محیط
زیست

آذریان، علیرضا
(فوق لیسانس محیط زیست)

کارشناس مسئول آزمایشگاه هوا اداره کل
محیط زیست

جولاباف، الهام
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس

رستم‌پور، لیلا
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس دانشگاه علوم و تحقیقات استان
خوزستان

صبوحی‌نژاد، سحر
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس دانشگاه علوم و تحقیقات استان
خوزستان

صفدری، فرهاد
(لیسانس بهداشت محیط)

کارشناس آلودگی هوای معاونت بهداشت
دانشگاه

فتاحی‌نیا، مهناز
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد خوزستان

کارشناس دانشگاه شهید چمران اهواز

کجباف، نسیم
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

لطیفیان، مرضیه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس اداره کل استاندارد استان
خوزستان

مهرمولایی، فاطمه
(فوق لیسانس شیمی)

کارشناس شرکت زرگستر روبینا

نقدی، تینا
(فوق لیسانس شیمی)

فهرست مندرجات

صفحه	عنوان
ب	آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران
ج	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
و	پیش گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۲	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصول آزمون
۳	۴ وسایل
۴	۵ مزاحمت‌ها
۴	۶ مواد و یا/ واکنشگرها
۶	۷ روش انجام آزمون
۱۰	۸ دقت و انحراف

پیش گفتار

استاندارد " نمونه برداری و اندازه گیری هیدروژن سیانید (HCN) در سیال خروجی احتراق و سایر منابع ساکن " که پیش نویس آن در کمیسیون های مربوط توسط شرکت پرشیا پژوهش شریف تهیه و تدوین شده است و در شصت و یکمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۹۳/۱۲/۱۶ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدیدنظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدیدنظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و ماخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ASTM D 7295 : 2011, Sampling and Determination of Hydrogen Cyanide(HCN) in Combustion Effluents and Other Stationary Sources

نمونه‌برداری و اندازه‌گیری هیدروژن سیانید (HCN) در سیال خروجی احتراق و سایر منابع ساکن

هشدار- در این استاندارد به تمام موارد ایمنی مرتبط با کاربرد آن اشاره نشده است. در صورت وجود چنین مواردی مسئولیت برقراری ایمنی، سلامتی و تعیین حدود قوانین کاربری قبل از استفاده به عهده کاربر می‌باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه‌گیری غلظت هیدروژن سیانید (HCN) گازی حاصل از هر نوع ابزار احتراق یا اتمسفری است که احتمال حضور سیانید در آن‌ها وجود دارد. اگرچه این استاندارد اصولاً برای اندازه‌گیری HCN در فاز گازی کاربرد دارد، اما روش جمع‌آوری نمونه توصیف شده در این استاندارد، برای یون‌های سیانید (CN^-) که جذب شده با ذراتی که در اتمسفر نمونه‌برداری وجود دارند نیز کاربرد دارد.

نمونه‌ها را می‌توان از یک محفظه بسته مانند جعبه دود NBS^۱ که در استاندارد ASTM E 662 توصیف شده در صورتی که مجهز به دریچه‌های نمونه‌برداری باشد، جمع‌آوری کرد.

این استاندارد برای پایش HCN در محفظه‌های باز مانند فضا‌های کاری صنعتی یا آتش سوزی‌هایی که با مقیاس وسیع اتفاق می‌افتد، کاربرد دارد.

نشر HCN از سیستم‌های با عبور جریان^۲ را می‌توان با نمونه‌برداری از هوای خروجی دودکش آن اندازه‌گیری کرد. نمونه‌های چنین سیستم‌هایی شامل کاربردهای صنعتی در مقیاس بزرگ و گرماسنج‌های مخروطی است که در استاندارد ASTM E 1354 توصیف شده است.

این استاندارد برای پایش سطوح HCN در سیال خروجی دود آتش در مقیاس آزمایشگاهی، به منظور تخمین سمیت گازهای تولید شده از مواد اشتعال‌زا کاربرد دارد. استاندارد ASTM E 800 را ببینید.

محدوده غلظت هیدروژن سیانید به حجم گاز نمونه‌برداری شده، حجم محلول سدیم هیدروکسید قرارگرفته در گازشوی^۳ در طول نمونه‌برداری و روش آنالیز مورد استفاده برای اندازه‌گیری سیانید بستگی دارد. به عنوان مثال چنانچه از سیستم آنالیزی تزریق جریان (FIA)^۴ توصیف شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۸۴ استفاده شده باشد، زمانی که 0.1 m^3 از سیال خروجی درون محلول ۱۰۰ ml سدیم هیدروکسید، بر پایه حد تشخیص 0.002 mg/l سیانید، درون محلول گازشوی جمع‌آوری شود، حد تشخیص پایینی روش 0.002 mg/m^3 خواهد بود.

1- National Bureau of Standards
2- Flow Through Systems
3-Impinger
4- Flow injection analysis

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود. در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است. استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۴۸: کیفیت آب- اندازه‌گیری سیانید موجود با جابه جایی لیگاند به روش آنالیز تزریق جریان (FIA) با استفاده از جداسازی نفوذ گاز و آشکارسازی آمپرومتری

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸، آب مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه- ویژگی‌ها و روش‌های آزمون

2-3 ASTM D 1356 Terminology Relating to Sampling and Analysis of Atmospheres

2-4 ASTM D 2036 Test Methods for Cyanides in Water

2-5 ASTM D 2777 Practice for Determination of Precision and Bias of Applicable Test Methodes of Commmitte D19 on Water

2-6 ASTM D 3154 Test Method for Average Velocity in a Duct(Pitot Tube Method)

2-7 ASTM D3614 Guide for Labratories Engaged in Sampling and Analysis of Atmospheres and Emissions

2-8 ASTM D 3685/D3685M Test Methods for Sampling and Determination Particulate Matter in Stack Gases

2-9 ASTM D 4841 Practice for Estimation o Holding Time for Water Samples Containing Organic and Inorganic Constituents

2-10 ASTM D 5337 Practice for Flow Rate Calibration of Personal Sampling Pumps

2-11 ASTM D 6696 Guide for Understanding Cyanide Species

2-12 ASTM D7365 Practice for Sampling, Preservation and Mitigating Interferences in Water Samples for Analysis of Cyanide

2-13 ASTM E337 Test Methods for Measuring Humidity with a Psychrometer(the Measurement of Wet- and Dry-Bulb Temperatures)

2-14 ASTM E662 Test Methods for Specific Optimal Density of Smoke Generated by Solid Materials

2-15 ASTM E800 Guide for Measurement of Gases Present or Generated During Fires

2-16 ASTM E1354 Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter

2-17 US EPA method 2 Determination of Stack Gas Velocity and Volumetric Flow Rate(Type Pitot Tube)

2-18 US EPA method 4 Determination of Moisture Content in Stack Gases

2-19 US EPA method 5 Determination of Particulate Matter Emissions From Stationary Sources

۳ اصول آزمون

حجم مشخصی از نمونه گازی با به کارگیری یک سیستم پمپاژ کالیبره شده از میان یک گازشوی حاوی محلول ۰/۱ mol/l سدیم هیدروکسید عبور داده می‌شود. مواد ذره‌ای که ممکن است از گازشوی عبور کنند، بر روی یک صافی فیبری شیشه‌ای گیراندازی شده و پیش از آنالیز، دوباره در محلول گازشوی ترکیب می‌شوند.

از آنجایی که HCN در محلول‌های آبی، قابل انحلال است. ممکن است در قطرات آب تشکیل شده از یک سیستم اسکرابر^۱ تر یا میعان موجود در دودکش حضور داشته باشد. به همین دلیل نمونه‌های حاوی هوای مرطوب باید در شرایط نزدیک به ایزوکینتیک^۲ نمونه‌برداری شوند.

در طول فرایند نمونه‌برداری، هیدروژن سیانید (HCN) در محلول سدیم هیدروکسید به یون سیانید (CN⁻) تبدیل می‌شود. CN⁻ به کمک یک سیستم آنالیز تزریق جریان (FIA) توصیف شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۴۸، یا یک روش آنالیزی مناسب مانند کروماتوگرافی یونی که در استاندارد ASTM D2036 توصیف شده است، آنالیز می‌شود.

روش‌های رنگ‌سنجی و الکتروود یون‌گزین توصیف شده در استاندارد ASTM D2036 را نیز می‌توان برای اهداف غربال‌گری به کار برد.

غلظت HCN اتمسفر یا درون دودکش، مطابق روش توصیف شده در بند ۷-۶ محاسبه می‌شود.

۴ وسایل

۴-۱ مجموعه جمع‌آوری نمونه

۴-۱-۱ سیستم پمپاژ با جریان ثابت، پمپ‌های مورد استفاده جهت جمع‌آوری نمونه باید توانایی پمپاژ با دقت ۰/۱ l/min تا ۱۵ l/min یا سرعت جریان مطلوب را داشته باشند. مجاز است از پمپ‌های نمونه‌برداری بهداشتی شخصی صنعتی یا پمپ‌های نمونه‌برداری با حجم بالا استفاده شود. با استفاده از یک چند راهه با شیرهای کنترل جریان می‌توان بیش از یک نمونه را با یک پمپ منفرد جمع‌آوری کرد. سیستم باید به روش توصیف شده در استاندارد ASTM D 5337 یا با استفاده از یک کالیبره کننده تجاری مناسب در دسترس، کالیبره شود.

۴-۱-۲ لوله‌های جمع‌آوری نمونه گازشوی، شامل گازشوی‌های کوچک یا ریز با سر استاندارد است. از گازشوی‌های گرینبرگ-اسمیت^۳ مجهز به سر استاندارد با ظرفیت ۵۰۰ ml، زمانی که نرخ‌های جریان بزرگ‌تری مورد نظر است، استفاده شود. اتصالات گازشوی باید شامل اتصالات شیشه‌ای سنباده‌ای بدون نشستی باشد تا از هدر رفت HCN در طول نمونه‌برداری جلوگیری شود. همچنین این اتصالات باید عاری از روغن سیلیکون باشد. مشخص شده است که با استفاده از یک گازشوی منفرد، میانگین بازده ۹۷٪ در خروجی‌های احتراق حاصل می‌شود. دستیابی به بازده‌های بالاتر با به‌کارگیری گازشوی‌های اضافی در مجموعه‌ها، امکان‌پذیر است.

1- Scrubber
2- Isokinetic
3- Greenberg-Smith

پیشنهاد می‌شود بدون آگاهی قبلی از اتمسفر، از یک گازشوی پشتیبان^۱ جهت تعیین نقطه شکست^۲ ایجاد شده استفاده شود. هر گازشوی را برای سیانید، به عنوان یک نمونه جدا، به منظور تعیین بازدهی گیراندازی، آزمون کنید. با محاسبات ریاضی، نتایج به دست آمده را با اضافه کردن غلظت‌های مشاهده شده، ترکیب کنید.

۳-۱-۴ لوله‌ها و پراب‌های^۳ جمع‌آوری نمونه، لوله‌ها و پراب‌های جمع‌آوری باید از مواد بی‌اثری مانند پلی‌تترافلوئورو اتیلن (PTFE)^۴ یا فولاد زنگ نزن با روکش PTFE ساخته شده باشند. در مواردی که لوله‌های انعطاف‌پذیر ضروری است، می‌توان در مجموعه نمونه از لوله‌های وینیلی استفاده کرد اما مواد فوق‌الذکر ترجیح داده می‌شوند. هنگامی که دودکش به درون هوای مرطوب منتشر می‌شود، جهت اجتناب از میعان در مجموعه نمونه، خطوط نمونه باید در دمای $(120 \pm 5)^\circ\text{C}$ حرارت داده شوند.

۴-۱-۴ صافی‌های فیبر شیشه‌ای - نوع A/E، صافی فیبر شیشه‌ای بوروسیلیکات $1\ \mu\text{m}$ بدون اتصال و کارتریج سوار شده نواری برای به کارگیری در نمونه‌برداری هوا. صافی‌های به کار رفته میان گازشوی و سیستم پمپاژ، جهت به دام انداختن مواد ذره‌ای که ممکن است از میان گازشوی عبور کنند و نیز جهت حفاظت از سیستم پمپاژ به کار می‌روند. پیشنهاد می‌شود که از صافی‌های $13\ \text{mm}$ برای گازشوی‌های کوچک و از صافی‌های $47\ \text{mm}$ برای گازشوی‌های گرینبرگ - اسمیت استفاده شود.

۵-۱-۴ مجموعه‌های نمونه دوتایی و بافت اسپایک، پیشنهاد می‌شود به منظور ارزیابی دقت، گازشوی‌های دوتایی نصب شود. علاوه بر این می‌توان یک مجموعه ثانویه از گازشوی‌ها را با مقدار مشخصی از سیانید (بند ۶-۱۰ را ببینید)، جهت ارزیابی بازیابی، برقرار کرد. شکل ۱ نمونه‌ای از چنین سیستمی را نشان می‌دهد.

۶-۱-۴ دماسنج، دمای دودکش یا اتمسفر، با استفاده از یک دماسنج جیوه‌ای یا یک دماسنج دیجیتالی معادل، با درستی قرائت در محدوده $(\pm 0.1)^\circ\text{C}$ ، اندازه‌گیری می‌شود.

۵ مزاحمت‌ها

۱-۵ سولفیدها، آلدهیدها و عوامل اکسیدکننده در اتمسفر، عوامل مزاحم احتمالی هستند.

۲-۵ پیش از انجام نمونه برداری و آنالیز، به منظور اجتناب از تخریب سیانید و نتایج نادرست، بند ۷-۴ را بازبینی کنید.

۶ مواد و یا واکنشگرها

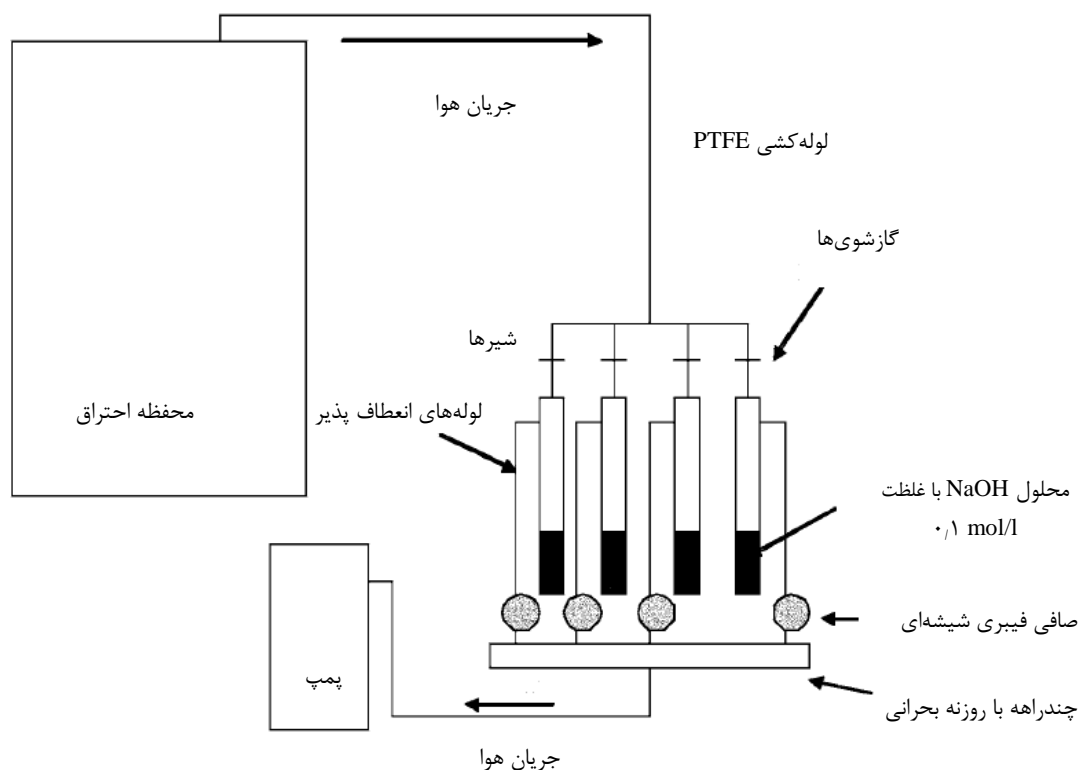
در طول آزمون به جز در موارد ذکر شده، فقط از مواد شیمیایی با درجه خلوص واکنشگر استفاده کنید. درجات دیگر می‌توانند مشروط بر دارا بودن به اندازه کافی بالا و بدون کاهش درستی اندازه‌گیری استفاده شوند.

۱-۶ آب، به غیر از موارد ذکر شده، باید از آب درجه ۱، ۲ یا ۳ مطابق استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ استفاده کنید.

4- Backup impinger
5- Breakthrough
1-Probes
2- Polytetrafluoroethylene

- ۲-۶ محلول گازشوی NaOH، ۰/۱ mol/l - ۴/۰ g سدیم هیدروکسید را درون یک بالن حجم‌سنجی ۱ l، در تقریباً ۸۰۰ ml آب آزمایشگاهی حل کرده و تا حجم ۱ l رقیق کنید.
- ۳-۶ محلول اتیلن دی آمین (EDA) ۱، ۳/۵ g EDA را وزن کرده و درون یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ ml تا تا خط نشانه با آب رقیق کنید.
- ۴-۶ کادمیم کلرید، دانه‌ای، پودر شده
- ۵-۶ نوارهای آزمون سرب استات، برای آزمون حضور سولفید در محلول‌های گازشوی
- ۶-۶ صافی سرنگ لور لاک^۲، صافی ۰/۴۵ μm متصل شده به سرنگ
- ۷-۶ نوارهای آزمون کاغذ نشاسته KI، جهت نشان دادن حضور عوامل اکسید کننده
- ۸-۶ سدیم آرسنیت، NaAsO₂ برای خنثی کردن عوامل اکسید کننده
- ۹-۶ نوارهای شناساگر pH، کاغذهای pH با محدوده وسیع
- ۱۰-۶ محلول اسپایک بافت سیانید (CN⁻)، با غلظت ۱۰۰۰ μg/ml، ۲/۵۱ g پتاسیم سیانید و ۲/۰ g سدیم هیدروکسید را در ۱ l آب حل کرده و با محلول نقره نیترات، به صورت شرح داده شده در استاندارد ASTM D2036، استاندارد کنید. محلول را در یخچال نگه‌داری کرده و تقریباً هر شش ماه، غلظت آن را بررسی کرده و در صورت لزوم تصحیح کنید. محلول‌های آماده تجاری نیز در دسترس بوده و می‌توان برای اهداف اسپایک کردن از آنها استفاده کرد.
- هشدار ۱- به دلیل سمیت سیانید باید در استفاده از آن مراقبت زیادی به عمل آورید. اسیدی کردن محلول‌های سیانید، تولید هیدروسیانیک اسید (HCN) سمی می‌کند. کل اقدامات باید زیر هود انجام شود به طوری که گاز HCN که ممکن است آزاد شود به طور ایمن تهویه شود.
- هشدار ۲- هیدروژن سیانید بسیار سمی است و در مقادیر نسبتاً کم می‌تواند موجب خفگی و مرگ شود. انجمن ملی حفاظت حریق^۳، نرخ آتشگیری ۴ (هشدار جدی حریق) را به هیدروژن سیانید اختصاص داده است.

3- Ethylenediamine
1- Luer Lock Syringe Filter
3- National Fire Protection Association



شکل ۱ - مثالی از مجموعه نمونه (نمونه برداری در محفظه بسته، غیر ایزوکینتیک)

۷ روش انجام آزمون

۷-۱ ارزیابی دودکش (سیستم‌های با عبور جریان)

۷-۱-۱ سرعت دودکش را به صورت شرح داده شده در استاندارد ASTM D3154، یا مطابق روش US EPA method 2 اندازه‌گیری کنید.

۷-۱-۲ به دلیل انحلال‌پذیری HCN در محلول‌های آبی، ممکن است این ماده در قطرات آب تشکیل شده از یک سیستم اسکرابر تر یا میعان در دودکش حضور داشته باشد. به همین دلیل، نمونه‌هایی که حاوی هوای مرطوب هستند را باید در شرایطی نزدیک به ایزوکینتیک نمونه برداری کنید. در صورتی که رطوبت موجود در دودکش اشباع شده، برای تعیین رطوبت، آزمونی را مطابق روش حباب تر یا خشک^۱ که در استاندارد ASTM E337 شرح داده شده یا تخمین مقدار رطوبت به روش US EPA method 4 انجام دهید.

۷-۱-۳ اگر نمونه برداری ایزوکینتیک نیاز است، برای اندازه‌گیری قطر پراب و نرخ جریان نمونه برداری، استانداردهای ASTM D3685/D3685 M یا US EPA method 5 را ببینید. این نرخ جریان باید در تمام طول نمونه برداری ثابت نگه داشته شود.

۷-۲ سیستم‌های محفظه باز و محفظه بسته (سیستم‌های بدون عبور جریان^۱)

۷-۲-۱ زمانی که نمونه‌ها را از فضاهای پایش محیط کار یا ابزارهای محفظه بسته احتراق جمع‌آوری می‌کنید، نرخ نمونه‌برداری (که حجم نمونه جمع‌آوری شده را تعیین می‌کند) باید بر مبنای غلظت مورد انتظار HCN یا حد تشخیص مورد نیاز انتخاب شود.

۷-۲-۲ از آنجا که سیستم‌های محفظه باز و محفظه بسته مستقل از جریان نیست (در این‌جا جریان قابل اندازه‌گیری وجود ندارد)، نمونه‌برداری ایزوکینتیک امکان‌پذیر نیست. از نرخ‌های نمونه‌برداری مناسب و زمان‌های نمونه‌برداری مناسب باید جهت جمع‌آوری یک نمونه نماینده استفاده کنید. پیشنهاد می‌شود زمانی که انتشارات احتراق مواد مختلف را با هم مقایسه می‌کنید، نرخ نمونه‌برداری برای هر آزمون احتراقی، ثابت نگه‌داشته شود.

۷-۳ نمونه‌برداری

۷-۳-۱ مجموعه نمونه را با یک گازشوی حاوی حجم مشخص از محلول گازشوی (0.1 mol/l NaOH) نصب کنید. حجم محلول گازشوی بستگی به اندازه گازشوی دارد. پیشنهاد می‌شود در صورت استفاده از گازشوی‌های گرینبرگ-اسمیت، 100 ml محلول و در صورت استفاده از گازشوی‌های کوچک، 20 ml محلول گازشوی استفاده شود. میان هر گازشوی و سیستم پمپاژ، یک صافی فیبر شیشه‌ای (بند ۴-۱-۴ را ببینید) وصل کنید. صافی هرگونه مواد ذره‌ای را که از میان گازشوی عبور کرده باشد گرفته و از سیستم پمپاژ و شیرها حفاظت می‌کند.

یادآوری - این استاندارد در ابتدا جهت اندازه‌گیری غلظت HCN و هرگونه ذرات سیانیدی که به سادگی به سیانید آزاد تفکیک شده‌اند، به کار می‌رود. جهت اندازه‌گیری خاص ذرات سیانید، می‌توانید یک پیش‌صافی را قبل از گازشوی قرار دهید. پس از نمونه‌برداری، این صافی و جامدات به دام افتاده را توسط 0.1 mol/l NaOH استخراج کرده و توسط هر روش آزمون توصیف شده در بند ۷-۵، آنالیز کنید. اگر ذرات، حاوی کمپلکس‌های فلزی سیانید تفکیک‌پذیر توسط اسید قوی، مانند پتاسیم فری سیانید یا فرو سیانید باشد، ضروری است که پیش از آنالیز، مواد استخراج شده و ذرات را به روش آزمون A توصیف شده در استاندارد ASTM D2036، هضم کنید.

۷-۳-۲ در صورت نیاز، جهت جلوگیری از میعان در پراب نمونه و خط انتقال، هنگام نمونه‌برداری، پراب نمونه و خط انتقال را تا دمای 120°C حرارت دهید.

۷-۳-۳ سیستم مجموعه نمونه را پیش از نمونه‌برداری برای نشت بررسی کنید. پمپ‌ها را روشن کرده و نمونه را برای مدت زمان معین جمع‌آوری کنید. مدت زمان نمونه‌برداری بسته به میزان انتشارات سیانید مورد انتظار، تغییر می‌کند. نمونه‌های دودکش، نوعاً برای ۳۰ دقیقه تا ۶۰ دقیقه نمونه‌برداری می‌شوند. اگرچه خروجی‌های دود آتش ممکن است بسته به مواد محترق شده اساساً به زمان‌های کوتاه‌تری برای نمونه‌برداری نیاز داشته باشند. ممکن است محیط‌های کاری، جهت دستیابی به حدهای تشخیص مورد نیاز، به دوره‌های زمانی طولانی‌تری برای نمونه‌برداری نیاز داشته باشند.

۷-۳-۴ اگر مقداری از محلول گازشوی هنگام نمونه برداری، در نتیجه تبخیر از بین برود، محلول را تا حجم اولیه با آب واکنشگر تا زمان تکمیل نمونه برداری تنظیم کرده یا حجم باقی مانده را با یک استوانه مدرج اندازه گیری کنید. محلول های گازشوی را به بطری های با برچسب پلی اتیلنی، انتقال دهید.

۷-۳-۵ هنگام نمونه برداری اتمسفرهای اسیدی، با نوارهای آزمون شناساگر، pH متر، یا یک محلول شناساگر مانند زرد آلزارین (نارنجی تند) که می توان پیش از جمع آوری نمونه به محلول اضافه کرد، تصدیق کنید که pH بالاتر از ۱۲ نباشد. اگر از زرد آلزارین استفاده می کنید، در صورت تغییر رنگ واکنش دهنده از قرمز خونی به زرد کم رنگ، نمونه برداری را متوقف کنید. مجاز است در صورت لزوم، با گازشوی های حاوی غلظت بالاتر سدیم هیدروکسید (تا NaOH با غلظت ۰/۱ mol/l) و یا با استفاده از گازشوی های اضافی در مجموعه نمونه، نمونه ها را مجدداً جمع آوری کنید.

۷-۳-۶ صافی های ذکر شده در بند ۴-۱-۴ را باید با محلول های گازشوی مشابه ترکیب کرده و سپس هم بزنید. به محض دریافت نمونه ها در آزمایشگاه، اجازه دهید ذرات جامد به مدت حداقل ده دقیقه ته نشین شوند. پس از این زمان در صورت لزوم نمونه ها را صاف کنید. اگرچه اغلب می توانید به جای این کار، نمونه ها را سرریز کنید.

۷-۳-۷ تا حد امکان سریعاً بعد از جمع آوری نمونه ها، آن ها را به آزمایشگاه انتقال داده و آنالیز کنید. اگر نمونه ها را فوراً آنالیز نکنید، باید در دمای 4°C نگهداری کنید. به شرط عدم حضور مزاحمت ها نمونه ها باید تا ۱۴ روز پایدار بمانند. جهت گسترش زمان ذخیره سازی، بر طبق زمان نگهداری تخمین زده شده در استاندارد ASTM D4841 عمل کنید. در صورت تردید در وجود مزاحمت ها، مطابق روش توصیف شده در بند ۴-۷، آن ها را حذف کنید.

۴-۷ حذف مزاحمت ها

۷-۴-۱ برخی مواد ممکن است در طول احتراق آلدئیدها را آزاد کنند. سیانیدها در محلول های آبی می توانند با آلدئیدها واکنش داده و سیانویدرین ها را تولید کنند. در صورتی که اتمسفرهای نمونه برداری شده شناخته شده بوده یا شک دارید که حاوی فرمالدهید، استالدهید یا دیگر آلدئیدهای محلول در آب باشد، پیش از جمع آوری نمونه ها، ۲۰ ml محلول EDA (بند ۶-۳ را ببینید) را به ۱ l محلول گازشوی (بند ۶-۲ را ببینید)، اضافه کنید. افزودن EDA، مانع از واکنش سیانید با آلدئیدها می شود که به دلیل تشکیل سیانویدرین ها، از هدررفت سیانید جلوگیری می کند.

۷-۴-۲ واکنشگر کاهنده سولفید به کار رفته در آنالیز تزریق جریان استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۴۸، به طور مؤثر باعث کاهش یون S^{2-} تا غلظت 50 mg/l می شود. در صورت تردید در وجود غلظت های بالاتری از سولفید، ماده کاهنده سولفید بیش تری را باید بلافاصله پس از تکمیل نمونه برداری، اضافه کنید.

۷-۴-۱-۲ آزموون وجود سولفید را با قرار دادن یک قطره نمونه گازشوی روی کاغذ سرب استات انجام دهید. در صورتی که کاغذ سیاه شود، غلظت سولفید به اندازه ای بالاست که بتواند مزاحمت ایجاد کند. در صورتی که نوار آزمون سرب استات مشخص کند که نمونه حاوی سولفید بوده و یا مشخص شود که نمونه حاوی

سولفیدهایی است که با این روش آزمون مزاحمت ایجاد می‌کند، جهت دستیابی به روش‌های اضافی درباره ماده کاهنده سولفید، به استاندارد ASTM D7365 مراجعه کنید.

یادآوری- سرب‌استات و سرب‌کربنات از گذشته جهت حذف مزاحمت سولفید برای آنالیز سیانید مورد استفاده قرار گرفته است. اگرچه یون سیانید می‌تواند در حضور سرب به سرعت به تیوسیانات تبدیل شود. بنابراین پیشنهاد می‌شود که از این واکنشگرها برای حذف سولفید استفاده نشود، مگر آن‌که نمونه بلافاصله پس از آماده سازی، صاف شود.

۷-۴-۲-۲ نمونه‌هایی که حاوی سولفید بوده و یا تردید دارید که حاوی سولفید باشند را باید تا آن‌جا که ممکن است به سرعت آنالیز کنید.

۷-۴-۳ عوامل اکسیدکننده می‌توانند سیانید موجود در محلول گازشوی را آنالیز کنند.

۷-۴-۳-۱ حضور عوامل اکسیدکننده را با آزمون محلول گازشوی توسط نوار آزمون نشاسته پتاسیم یدید (KI)، تصدیق کنید. در صورتی که پاسخ آزمون مثبت بود، 100 mg/l NaAsO_2 اضافه کنید که کلر را تا غلظت بیش از 50 mg/l ، کاهش دهد.

۷-۴-۳-۲ در صورتی که پاسخ آزمون گازشوی برای عوامل اکسیدکننده مثبت بود، پیشنهاد می‌شود که پیش از نمونه‌برداری جهت اجتناب از هدررفت سیانید در طول جمع‌آوری نمونه، یک نمونه‌برداری مجدد را با NaAsO_2 افزوده شده، انجام دهید. در چنین مواردی باید یک گازشوی ثانویه تقویت شده^۱ با سیانید(بافت اسپایک) را جهت تعیین بازیابی، آنالیز کرد.

۷-۵ اندازه‌گیری تجزیه‌ای

۷-۵-۱ نمونه‌ها باید برای اندازه‌گیری سیانید توسط تزریق جریان با به‌کارگیری جداسازی نفوذ گاز و آشکارسازی آمپرسنجی توصیف شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۴۸ یا یک روش که قابلیت تولید پاسخ‌های مشابه را داشته باشد، آنالیز کنید.

یادآوری- این استاندارد توسط استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۴۸، به عنوان مرحله کمی، ارزیابی شده است. در صورت استفاده از روش آنالیز دیگر، مسئولیت اثبات اینکه دقت و انحراف، الزامات برنامه نمونه‌برداری را برآورده می‌کند به عهده کاربر خواهد بود.

۷-۵-۱-۱ نمونه را در سیستم تزریق جریان توسط H_2SO_4 با غلظت 1 mol/l ، به همراه واکنشگر کاهنده سولفید در مواردی که گاز HCN از میان یک غشاء نفوذ گازی آب‌گریز، به درون یک جریان گیرنده قلیایی نفوذ می‌کند، اسیدی کنید.

۷-۵-۱-۲ سیانید را توسط یک سیستم تشخیص آمپرسنجی عبور جریان اندازه‌گیری کنید.

۷-۵-۱-۳ نتایج را بر حسب میلی‌گرم‌های یون سیانید (CN^-) در هر لیتر محلول گازشوی محاسبه کنید.

۷-۵-۲ روش‌های معمول استفاده شده مانند رنگ‌سنجی و الکتروود یون گزین ممکن است در معرض مزاحمت‌های موجود در خروجی‌های گاز احتراق و نمونه‌های اتمسفری صنعتی قرار گیرد، توصیه می‌شود از

این روش‌ها تنها برای اهداف غربال‌گری استفاده کنید. برای بحث بیشتر درباره مزاحمت‌ها، استاندارد ASTM D2036 را ببینید.

۶-۷ محاسبات

۶-۷-۱ اگر غلظت یون سیانید (CN⁻) در ابتدا بر حسب میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شده است، با تقسیم نتایج بر ۱۰۰۰، آن‌ها را به میلی‌گرم بر لیتر تبدیل کنید.

۶-۷-۲ غلظت HCN را در اتمسفر نمونه برداری شده محاسبه و گزارش کنید. دمای اتمسفر را باید برای هر اندازه‌گیری مشخص کنید.

$$HCN, mg/m^3 = (1.039 C V) / (F T) \quad (1)$$

$$HCN, ppmv = [(HCN, mg/m^3) 24.45] / 27.03 \quad (2)$$

که در آن:

C غلظت CN⁻ در محلول گازشوی بر حسب میلی‌گرم بر لیتر؛
 V حجم محلول گازشوی بر حسب میلی‌لیتر؛
 F میزان جریان پمپ بر حسب لیتر بر دقیقه؛
 T زمان جمع‌آوری نمونه بر حسب دقیقه.

۸ دقت و انحراف

۸-۱ این روش در یک آزمایشگاه منفرد ارزیابی و اعتبارسنجی شده است. در مطالعه آزمایشگاهی، این روش برای اندازه‌گیری میزان HCN در طول احتراق چندین بافت طبیعی و سنتزی مانند چوب، پشم، کتان و مواد پلی‌اورتانی مناسب است. دقت و انحراف این روش بر اساس روش ارزیابی میدانی ۳۰۱ US EPA اندازه‌گیری شده است. داده‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است.

۸-۲ مرحله اندازه‌گیری این روش بر پایه روش ارایه شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۴۸ می‌باشد. روش ارایه شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۴۸ برای دقت و انحراف، با یک مطالعه بین‌آزمایشگاهی که شامل ۱۰ آزمایشگاه می‌باشد، مطابق روش ارایه شده در استاندارد ASTM D2777 ارزیابی شده است. داده‌های بین‌آزمایشگاهی در استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۹۴۸ خلاصه شده است.

جدول ۱- نتایج آماری برای اندازه‌گیری‌های سیانید

مقدار	ارقام شایستگی
۰٫۲۴۸	انحراف استاندارد نمونه‌های اسپایک شده (SDs)
۰٫۱۵۶	انحراف استاندارد نمونه‌های اسپایک نشده (SDu)
۱۲٫۸	میانگین نمونه‌های اسپایک شده (Sm)
۳٫۴۰	میانگین نمونه‌های اسپایک نشده (Mm)
۲٫۲۳	انحراف استاندارد نسبی نمونه‌های اسپایک شده (%RSDs)
۴٫۵۹	انحراف استاندارد نسبی نمونه‌های اسپایک نشده (%RSDu)
-۰٫۶۴۶	مقدار عددی انحراف (B)
-۶٫۴۶	درصد انحراف (% Bias)
۰٫۳۲۴	انحراف استاندارد میانگین (SDM)
۱٫۹۹۱	انحراف معنادار، مقدار آماری t (T)
۲٫۲۰۱	مقدار بحرانی، ۱۱ درجه آزادی (CV)
t < CV	ضریب تصحیح (CF) به کار نرفته است
<p>داده‌های آماری بر اساس روش اعتبارسنجی میدانی US EPA Method 301 بوده و تمام الزامات آن را برآورده می‌کند. حجم گازشوی = ۱۰۰ ml NaOH با غلظت ۰٫۱ mol/l نمونه‌ها برای مدت ۱۰ دقیقه با سرعت پمپاژ ۱۰ l/min جمع‌آوری شده‌اند. اسپایک بافت/ اسپایک بافت دوتایی = ۱۰٫۰ mg/l CN⁻ در هر گازشوی (معادل ۱۰ mg/m³) آزمونه = دودکردن صفحه پلی‌اورتان در جعبه دود NBS</p>	