

HJ

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 484—2009

代替 GB 7486-87 和 GB 7487-87

水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法

Water quality—Determination of Cyanide

Volumetric and Spectrophotometry method

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2009-09-27 发布

2009-11-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言.....	II
1 适用范围.....	1
2 术语和定义.....	1
3 干扰及消除.....	2
第一部分 样品的采集与制备	
4 方法原理.....	2
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	3
7 样品的采集和保存.....	4
8 样品的制备.....	4
第二部分 样品分析方法	
方法 1 硝酸银滴定法	
9 适用范围.....	6
10 方法原理.....	6
11 试剂和材料.....	6
12 仪器和设备.....	7
13 分析步骤.....	7
14 结果计算.....	7
15 精密度和准确度.....	8
方法 2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	
16 适用范围.....	8
17 方法原理.....	8
18 试剂和材料.....	8
19 仪器和设备.....	10
20 分析步骤.....	11
21 结果计算.....	11
22 精密度和准确度.....	12
方法 3 异烟酸—巴比妥酸分光光度法	
23 适用范围.....	12
24 方法原理.....	12
25 试剂和材料.....	12
26 仪器和设备.....	13
27 分析步骤.....	13
28 结果计算.....	13
29 精密度和准确度.....	13
方法 4 吡啶—巴比妥酸分光光度法	
30 适用范围.....	14
31 方法原理.....	14
32 试剂和材料.....	14
33 仪器和设备.....	15
34 分析步骤.....	15
35 结果计算.....	16
36 精密度和准确度.....	16

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国水污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范水中氰化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了地表水、生活污水和工业废水中氰化物的样品采集与制备，及容量法和分光光度法样品分析方法。

本标准分为两个部分：

——第一部分 样品采集与制备

——第二部分 样品分析方法，其中包括四个分析方法：

方法 1 硝酸银滴定法

方法 2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

方法 4 吡啶-巴比妥酸分光光度法

本标准首次发布于 1987 年，原标准的起草单位：北京市环境保护科学研究所，本次为第一次修订。修订的主要内容如下：

——整合了“易释放氰化物”和“总氰化物”样品的采集与制备部分；

——增加了异烟酸-巴比妥酸分光光度法。

自本标准实施之日起，原国家环境保护局 1987 年 3 月 14 日批准、发布的国家环境保护标准《水质 氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定》(GB 7486-87)和《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》(GB 7487-87)废止。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：沈阳市环境监测中心站。

本标准环境保护部 2009 年 9 月 27 日批准。

本标准自 2009 年 11 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法

警告：氰化物和吡啶属于剧毒物质，操作时应按规定要求佩戴防护器具，避免接触皮肤和衣服；检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

1 适用范围

本标准规定了地表水、生活污水和工业废水中氰化物的分析测定方法。

本标准适用于地表水、生活污水和工业废水中氰化物的测定。

本标准分为两个部分：

第一部分 样品的采集与制备

第二部分 样品分析方法

方法 1 硝酸银滴定法

方法 2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

方法 4 吡啶-巴比妥酸分光光度法

硝酸银滴定法检出限为 0.25mg/L，测定下限为 0.25mg/L，测定上限为 100mg/L。

异烟酸-吡啶啉酮分光光度法检出限为 0.004mg/L，测定下限为 0.016mg/L，测定上限为 0.25mg/L。

异烟酸-巴比妥酸分光光度法检出限为 0.001mg/L，测定下限为 0.004mg/L，测定上限为 0.45mg/L。

吡啶-巴比妥酸分光光度法检出限为 0.002mg/L，测定下限为 0.008mg/L，测定上限为 0.45mg/L。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

2.1 总氰化物(total cyanide)

在 pH<2 介质中，磷酸和 EDTA 存在下，加热蒸馏，形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物(多为碱金属和碱土金属的氰化物，铵的氰化物)和绝大部分络合氰化物(锌氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、铜氰络合物等)，不包括钴氰络合物。

2.2 易释放氰化物(easily liberatable cyanide)

在 pH=4 介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏，形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物(多为碱金属和碱土金属的氰化物)和锌氰络合物，不包括铁氰化物、亚铁氰化物、铜氰络合物、镍氰络合物、钴氰络合物。

3 干扰及消除

试样中存在活性氯等氧化物干扰测定，可在蒸馏前加亚硫酸钠溶液 (Na_2SO_3) 排除干扰。

试样中存在亚硝酸离子干扰测定，可在蒸馏前加氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$) 排除干扰。

试样中存在硫化物干扰测定，可在蒸馏前加碳酸镉 (CdCO_3) 或碳酸铅 (PbCO_3) 固体粉末排除干扰。

少量油类对测定无影响，中性油或酸性油大于 40mg/L 时干扰测定，可加入水样体积的 20% 量的正己烷 (C_6H_{14})，在中性条件下短时间萃取，分离出正己烷相后，水相用于蒸馏测定。

第一部分 样品的采集与制备

氰化物样品在蒸馏条件不同的情况下可作为总氰化物和易释放氰化物分别加以制备。

4 方法原理

4.1 总氰化物：向水样中加入磷酸和 EDTA 二钠，在 $\text{pH}<2$ 条件下，加热蒸馏，利用金属离子与 EDTA 络合能力比与氰离子络合能力强的特点，使络合氰化物离解出氰离子，并以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

4.2 易释放氰化物：向水样中加入酒石酸和硝酸锌，在 $\text{pH}=4$ 条件下，加热蒸馏，简单氰化物和部分络合氰化物 (如锌氰络合物) 以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

5 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

5.1 氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$)。

5.2 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.69\text{g/ml}$ 。

5.3 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=10\text{g/L}$

称取 10g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000ml，摇匀，贮于聚乙烯塑料容器中。

5.4 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=40\text{g/L}$

称取 40g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000ml，摇匀，贮于聚乙烯塑料容器中。

5.5 EDTA 二钠溶液： $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=100\text{g/L}$

称取 10.0g EDTA 二钠溶于水中，稀释定容至 100ml，摇匀。

5.6 酒石酸溶液： $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=150\text{g/L}$

称取 15.0g 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) 溶于水中，稀释定容至 100ml，摇匀。

5.7 硝酸锌溶液： $\rho [\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 100\text{g/L}$

称取 10.0g 硝酸锌溶于水中，稀释定容至 100ml，摇匀。

5.8 亚硫酸钠溶液： $\rho (\text{Na}_2\text{SO}_3) = 12.6\text{g/L}$

称取 1.26g 亚硫酸钠溶于水中，稀释定容至 100ml，摇匀。

5.9 硝酸银溶液： $c(\text{AgNO}_3) = 0.02\text{mol/L}$

称取 3.4g 硝酸银溶于水中，稀释定容至 1000ml，摇匀，贮于棕色试剂瓶中。

5.10 硫酸(H_2SO_4) (1+5) 溶液。

5.11 乙酸铅试纸

称取 5g 乙酸铅 $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于水中，并稀释至 100 ml。将滤纸条浸入上述溶液中，1h 后，取出晾干，贮于广口瓶中，密塞保存。

5.12 碘化钾-淀粉试纸

称取 1.5g 可溶性淀粉，用少量水搅成糊状，加入 200ml 沸水，混匀，放冷。加入 0.5g 碘化钾(KI) 和 0.5g 碳酸钠(Na_2CO_3)，用水稀释至 250ml，将滤纸条浸渍后，取出晾干，贮于棕色瓶中，密塞保存。

5.13 甲基橙指示剂： $\rho (\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}) = 0.5\text{g/L}$

称取 0.05g 甲基橙指示剂溶于水中，稀释至 100ml，摇匀。变色范围 3.2-4.4。

6 仪器和设备

本标准均使用经检定为 A 级的玻璃量器

6.1 600W 或 800W 可调电炉。

6.2 500ml 全玻璃蒸馏器。

6.3 250ml 量筒。

6.4 一般实验室常用仪器。

仪器装置如图 1 所示。

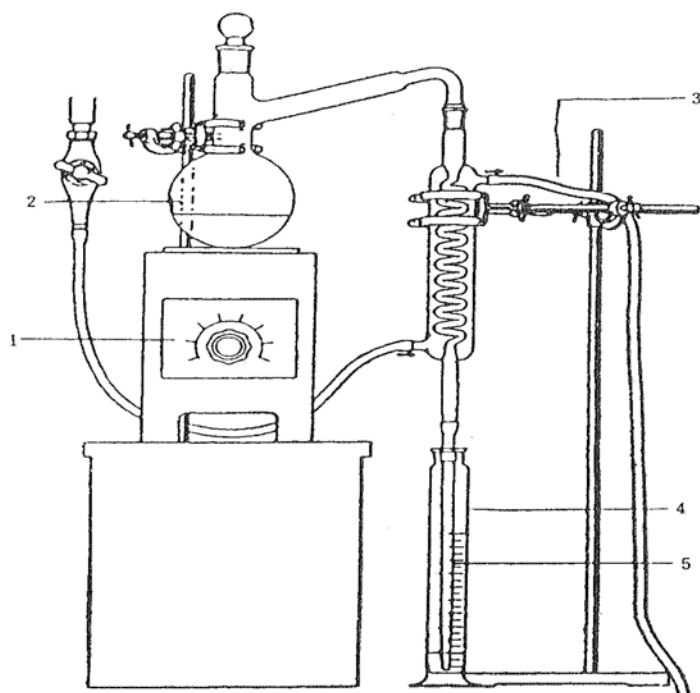


图1 氰化物蒸馏装置图

1-可调电炉 2-蒸馏瓶 3-冷凝水出口 4-接收瓶 5-馏出液导管

7 样品的采集和保存

7.1 采集的水样需贮存于用无氰水清洗并干燥后的聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。现场采样时需用所采水样淋洗3次后采集水样500ml，供实验室分析所用。样品采集后必须立即加氢氧化钠固定，一般每升水样加0.5g固体氢氧化钠。当水样酸度高时，应多加固体氢氧化钠，使样品的 $\text{pH}>12$ 。

7.2 采来的样品应及时进行测定。如果不能及时测定样品，必须将样品 4°C 以下冷藏，并在采样后24h内分析样品。

7.3 当样品中含有大量硫化物时，应先加碳酸镉或碳酸铅固体粉末，除去硫化物后，再加氢氧化钠固定。否则，在碱性条件下，氰离子和硫离子作用形成硫氰酸离子而干扰测定。

注1：检验硫化物方法，可取1滴水样或样品，放在乙酸铅试纸(5.11)上，若变黑色(硫化铅)，说明有硫化物存在。

8 样品的制备

8.1 氰化氢的释放和吸收

8.1.1 参照图1，将蒸馏装置连接。用量筒(6.3)量取200ml样品，移入蒸馏瓶(图1中2)中(若氰化物浓度高，可少取样品，加水稀释至200ml)，加数粒玻璃珠。

8.1.2 往接收瓶(图1中4)内加入10ml氢氧化钠溶液(5.3)，作为吸收液。当样品中存在亚硫酸钠和碳酸钠时，可用氢氧化钠溶液(5.4)作为吸收液。

8.1.3 馏出液导管(图1中5)上端接冷凝管的出口,下端插入接收瓶(图1中4)的吸收液中,检查连接部位,使其严密。蒸馏时,馏出液导管下端要插入吸收液液面下,使吸收完全。

如在试样制备过程中,蒸馏或吸收装置发生漏气现象,氰化氢挥发,将使氰化物分析产生误差且污染实验室环境,对人体产生伤害,所以在蒸馏过程中一定要时刻检查蒸馏装置的严密性并使吸收完全。

8.1.4 样品的制备步骤

8.1.4.1 总氰化物样品的制备步骤

将10ml EDTA二钠溶液(5.5)加入蒸馏瓶(图1中2)内。再迅速加入10ml磷酸(5.2),当样品碱度大时,可适当多加磷酸,使 $\text{pH}<2$,立即盖好瓶塞,打开冷凝水,打开可调电炉,由低档逐渐升高,馏出液以 $2\text{ml}/\text{min}\sim 4\text{ml}/\text{min}$ 速度进行加热蒸馏。

8.1.4.2 易释放氰化物样品的制备步骤

将10ml硝酸锌溶液(5.7)加入蒸馏瓶(图1中2)内,加入7-8滴甲基橙指示剂(5.13)。再迅速加入5ml酒石酸溶液(5.6),立即盖好瓶塞,使瓶内溶液保持红色。打开冷凝水,打开可调电炉,由低档逐渐升高,馏出液以 $2\text{ml}/\text{min}\sim 4\text{ml}/\text{min}$ 速度进行加热蒸馏。

注2:蒸馏时需使用600W或800W可调电炉,不能使用电热套。

8.1.5 接收瓶(图1中4)内试样体积接近100ml时,停止蒸馏,用少量水冲洗馏出液导管(图1中5),取出接收瓶(图1中4),用水稀释至标线,此碱性试样“A”待测。

8.2 干扰物的排除

8.2.1 若样品中存在活性氯等氧化剂,在蒸馏时,氰化物会被分解,使结果偏低。可量取两份体积相同的试样,向其中一份试样投加碘化钾-淀粉试纸(5.12)1~3片,加硫酸(5.10)酸化,用亚硫酸钠溶液(5.8)滴至碘化钾-淀粉试纸由蓝色变为无色为止,记下用量。另一份样品,不加碘化钾-淀粉试纸,仅加上述用量的亚硫酸钠溶液(5.8),然后按步骤8.1.1至8.1.5操作。

8.2.2 若样品中含有大量亚硝酸离子将干扰测定,可加入适量的氨基磺酸(5.1)分解亚硝酸离子,一般1mg亚硝酸离子需要加2.5mg氨基磺酸(5.1),然后按步骤8.1.1至8.1.5操作。

8.2.3 若样品中含有少量硫化物($\text{S}^{2-}<1\text{mg}/\text{L}$),可在蒸馏前加入2ml 0.02 mol/L硝酸银溶液(5.9)。若样品中有大量硫化物存在,将200ml试样(7.3)过滤,沉淀物用氢氧化钠(5.3)洗涤,合并滤液和洗涤液,然后按步骤8.1.1至8.1.5操作。

8.2.4 少量油类对测定无影响,中性油或酸性油大于40mg/L时干扰测定,可加入水样体积的20%量的正己烷,在中性条件下短时间萃取,分离出正己烷相后,水相用于蒸馏测定。

8.3 空白实验

用实验用水代替样品,按步骤8.1.1至8.1.5操作,得到空白试验试样“B”待测。

第二部分 样品分析方法

方法 1 硝酸银滴定法

9 适用范围

本方法适用于受污染的地表水、生活污水和工业废水。

本方法检出限为 0.25mg/L，测定下限为 0.25mg/L，测定上限为 100mg/L。

10 方法原理

经蒸馏得到的碱性试样“A”，用硝酸银标准溶液滴定，氰离子与硝酸银作用生成可溶性的银氰络合离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ，过量的银离子与试银灵指示剂反应，溶液由黄色变为橙红色。

11 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂，实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

11.1 氯化钠标准溶液： $c(\text{NaCl})=0.0100\text{mol/L}$

将氯化钠(NaCl，基准试剂)置瓷坩埚内，经 500℃-600℃灼烧至无爆烈声后，在干燥器内冷却，称取 0.5844g 溶于水，稀释定容至 1000ml，摇匀。

11.2 硝酸银标准溶液： $c(\text{AgNO}_3)=0.01\text{mol/L}$

称取 1.699g 硝酸银溶于水，稀释定容至 1000ml，摇匀，贮于棕色试剂瓶中，待标定后使用。

硝酸银标准溶液的标定：

吸取氯化钠标准溶液(11.1)10.00ml 于锥形瓶(12.2)中，加入 50ml 水。另取 60ml 实验用水作空白试验。

向溶液中加入 3~5 滴铬酸钾指示剂(11.4)，将待标定的硝酸银溶液(11.2.1)加入棕色酸式滴定管(12.1)中，在不断旋摇下，滴定直至氯化钠标准溶液由黄色变成浅砖红色为止，记下读数(V)。同样滴定空白溶液，记下读数(V_0)。

硝酸银标准溶液的浓度按式(1)计算：

$$c_1 = \frac{c \times 10.00}{V - V_0} \quad (1)$$

式中：

c_1 ——硝酸银标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

c —— 氯化钠标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V —— 滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液的用量, ml;

V_0 —— 滴定空白溶液时硝酸银溶液的用量, ml。

11.3 试银灵指示剂

称取 0.02g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁, paradimethylaminobenzalrhodanine)溶于丙酮中,并稀释至 100ml。贮存于棕色瓶并放于暗处可稳定一个月。

11.4 铬酸钾指示剂

称取 10.0g 铬酸钾(K_2CrO_4)溶于少量水中,滴加硝酸银标准溶液(11.2)至产生橙红色沉淀为止,放置过夜后,过滤,用水稀释至 100ml。

12 仪器和设备

本标准均使用经检定为 A 级的玻璃量器

12.1 10ml 棕色酸式滴定管。

12.2 250ml 锥形瓶。

12.3 一般实验室常用仪器。

13 分析步骤

13.1 样品的测定

取 100ml 试样“ A ”(如试样中氰化物浓度高时,可少取试样,用水稀释至 100ml)于锥形瓶(12.2)中。加入 0.2ml 试银灵指示剂(11.3),摇匀,在不断旋摇下,用硝酸银标准溶液(11.2)滴定至溶液由黄色变为橙红色为止,记下读数(V_a)。

注 3: 用硝酸银标准溶液滴定试样前,应以 pH 试纸试验试样的 pH 值。必要时加氢氧化钠溶液调节至 $pH > 11$ 。

13.2 空白实验

另取 100ml 空白试验试样“ B ”于锥形瓶(12.2)中,按 13.1.2 进行滴定,记下读数(V_0)。

14 结果计算

氰化物质量浓度以氰离子(CN^-)计,按式(2)计算:

$$\rho_1 = \frac{c \times (V_a - V_0) \times 52.04 \times \frac{V_1}{V_2} \times 1000}{V} \quad (2)$$

式中:

ρ_1 —— 氰化物质量浓度, mg/L;

c —— 硝酸银标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

- V_a —— 滴定试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;
- V_0 —— 滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量, ml;
- V —— 样品的体积, ml;
- V_1 —— 试样(试样“A”)的体积, ml;
- V_2 —— 试料(滴定时, 所取试样“A”)的体积, ml;
- 52.04 —— 氰离子($2CN^-$)摩尔质量, g/mol。

15 精密度和准确度

16 个实验室测定氰化物质量浓度 4.6mg/L 水样的相对标准偏差为 5%; 0.32mg/L 水样的相对标准偏差为 19%。

方法 2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

16 适用范围

本方法适用于地表水、生活污水和工业废水中氰化物的测定。

本方法检出限为 0.004mg/L, 测定下限为 0.016mg/L, 测定上限为 0.25mg/L。

17 方法原理

在中性条件下, 样品中的氰化物与氯胺 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, 在一定浓度范围内, 其色度与氰化物质量浓度成正比。

18 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂, 实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

18.1 氢氧化钠溶液: ρ (NaOH)=1g/L

称取 1g 氢氧化钠溶于水中, 稀释至 1000ml, 摇匀, 贮于聚乙烯塑料容器中。

18.2 氢氧化钠溶液: ρ (NaOH)=10g/L

配制方法见 5.3。

18.3 氢氧化钠溶液: ρ (NaOH)=20g/L

称取 20g 氢氧化钠溶于水中, 稀释至 1000ml, 摇匀, 贮于聚乙烯塑料容器中。

18.4 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7)

称取 34.0g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 35.5g 无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4) 溶于水, 稀释定容至

1000ml, 摇匀。

18.5 氯胺 T 溶液: $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=10\text{g/L}$

称取 1.0g 氯胺 T 溶于水, 稀释定容至 100ml, 摇匀, 贮于棕色瓶中, 用时现配。

注 4: 氯胺 T 发生结块不易溶解, 可致显色无法进行, 必要时需用碘量法测定有效氯浓度。氯胺 T 固体试剂应注意保管条件以免迅速分解失效, 勿受潮, 最好冷藏。

18.6 异烟酸-吡唑啉酮溶液

18.6.1 异烟酸溶液

称取 1.5g 异烟酸($\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$, iso-nicotinic acid)溶于 25ml 氢氧化钠溶液(18.3), 加水稀释定容至 100ml。

18.6.2 吡唑啉酮溶液

称取 0.25g 吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, 3-methy-1-phenyl-5-pyrazolone)溶于 20ml N, N-二甲基甲酰胺[$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, N, N-dimethyl formamide]。

18.6.3 异烟酸-吡唑啉酮溶液

将吡唑啉酮溶液(18.6.2)和异烟酸溶液(18.6.1)按 1:5 混合, 用时现配。

注 5: 异烟酸配成溶液后如呈现明显淡黄色, 使空白值增高, 可过滤。为降低试剂空白值, 实验中以选用无色的 N, N-二甲基甲酰胺为宜。

18.7 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.01\text{mol/L}$

配制方法见 11.2。

18.8 氰化钾(KCN)标准溶液

18.8.1 氰化钾贮备溶液的配制和标定

称取 0.25g 氰化钾(KCN, 注意剧毒!避免尘土的吸入或与固体或溶液的接触)于 100ml 棕色容量瓶中, 溶于氢氧化钠(18.1)并稀释至标线, 摇匀, 避光贮存于棕色瓶中, 4℃以下冷藏至少可稳定 2 个月。本溶液氰离子(CN⁻)质量浓度约为 1g/L, 临用前用硝酸银标准溶液(18.7)标定其准确浓度。

氰化钾贮备溶液的标定:

吸取 10.00ml 氰化钾贮备溶液于锥形瓶(19.3)中, 加入 50ml 水和 1ml 氢氧化钠(18.3), 加入 0.2ml 试银灵指示剂(18.9), 用硝酸银标准溶液(18.7)滴定至溶液由黄色刚变为橙红色为止, 记录硝酸银标准溶液用量(V_1)。

另取 10.00ml 实验用水作空白试验, 记录硝酸银标准溶液用量(V_0)。

氰化物贮备溶液质量浓度以氰离子(CN⁻)计, 按式(3)计算:

$$\rho_2 = \frac{c \times (V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \quad (3)$$

式中:

ρ_2 —— 氰化物贮备溶液的质量浓度, g/L;

c —— 硝酸银标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V_1 —— 滴定氰化钾贮备溶液时硝酸银标准溶液的用量, ml;

V_0 —— 滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量, ml;

52.04 —— 氰离子(2CN^-)摩尔质量, g/mol;

10.00 —— 氰化钾贮备液的体积, ml。

18.8.2 氰化钾标准中间溶液: $\rho(\text{KCN}) = 10.00\text{mg/L}$

先按式(4)计算出配制 500ml 氰化钾标准中间溶液时, 应吸取氰化钾贮备溶液(18.8.1)的体积 V :

$$V = \frac{10.00 \times 500}{\rho \times 1000} \quad (4)$$

式中:

V —— 吸取氰化钾贮备溶液的体积, ml;

ρ —— 氰化物贮备溶液的质量浓度, g/L;

10.00 —— 氰化钾标准中间溶液的质量浓度, mg/L;

500 —— 氰化钾标准中间溶液的体积, ml。

准确吸取 $V(\text{ml})$ 氰化钾贮备溶液(18.8.1)于 500ml 棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液(18.1)稀释至标线, 摇匀, 避光, 用时现配。

18.8.3 氰化钾标准使用溶液: $\rho(\text{KCN}) = 1.00\text{mg/L}$

吸取 10.00ml 氰化钾标准中间溶液(18.8.2)于 100ml 棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液(18.1)稀释至标线, 摇匀, 避光, 用时现配。

18.9 试银灵指示剂: 配制方法见 11.3。

19 仪器和设备

本标准均使用经检定为 A 级的玻璃量器

19.1 分光光度计或比色计。

19.2 恒温水浴装置, 控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

19.3 250ml 锥形瓶。

19.4 25ml 具塞比色管。

19.5 一般实验室常用仪器。

20 分析步骤

20.1 校准曲线的绘制

20.1.1 取 8 支具塞比色管(19.4)，分别加入氰化钾标准使用溶液(18.8.3)0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml，再加入氢氧化钠溶液(18.1)10ml。

20.1.2 向各管中加入 5.0ml 磷酸盐缓冲溶液(18.4)，混匀，迅速加入 0.20ml 氯胺 T(18.5)溶液，立即盖塞子，混匀，放置 3 min~5min。

注 6：当氰化物以 HCN 存在时易挥发，因此，加入缓冲溶液后，每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧塞子。

20.1.3 向各管中加入 5.0ml 异烟酸-吡唑啉酮溶液(18.6)，混匀。加水稀释至标线，摇匀。在 25℃~35℃的水浴装置(19.2)中放置 40min，立即比色。

20.1.4 分光光度计(19.1)在 638nm 波长处，用 10mm 比色皿，以试剂空白(零浓度)作参比，测定吸光度，绘制校准曲线。

20.2 试样的测定

吸取 10.00ml 试样“A”于具塞比色管(19.4)中，按 20.1.2 至 20.1.4 进行操作。

从校准曲线上计算出相应的氰化物质量浓度。

注 7：当用较高浓度的氢氧化钠溶液作为吸收液时，加缓冲溶液前应以酚酞为指示剂，滴加盐酸溶液至红色褪去。同时需要注意绘制校准曲线时，和水样保持相同的氢氧化钠浓度。

20.3 空白实验

另取 10.00ml 空白试验试样“B”于具塞比色管(19.4)中，按 20.1.2 至 20.1.4 进行操作。

21 结果计算

氰化物质量浓度 ρ_3 以氰离子(CN⁻)计，按式(5)计算：

$$\rho_3 = \frac{A - A_0 - a}{b} \times \frac{V_1}{V_2 \times V} \quad (5)$$

式中：

ρ_3 —— 氰化物的质量浓度，mg/L；

A —— 试样的吸光度；

A_0 —— 空白试样的吸光度；

a —— 校准曲线截距；

b —— 校准曲线斜率；

V —— 样品的体积，ml；

V_1 —— 试样(试样“A”)的体积，ml；

V_2 —— 试料(比色时，所取试样“A”)的体积，ml。

22 精密度和准确度

6 个实验室测定氰化物质量浓度 0.022mg/L~0.032mg/L 实际水样的相对标准偏差为 7.4%；6 个实验室测定氰化物质量浓度 0.206mg/L~0.236mg/L 实际水样的相对标准偏差为 1.8%。

实际水样加标回收率为 92%~97%。

方法 3 异烟酸—巴比妥酸分光光度法

23 适用范围

本方法适用于地表水、生活污水和工业废水中的氰化物的测定。

本方法检出限为 0.001mg/L，测定下限为 0.004mg/L，测定上限为 0.45mg/L。

24 方法原理

在弱酸性条件下，水样中氰化物与氯胺 T 作用生成氯化氰，然后与异烟酸反应，经水解而成戊烯二醛 (glutacondialdehyde)，最后再与巴比妥酸作用生成一紫蓝色化合物，在一定浓度范围内，其色度与氰化物质量浓度成正比。

25 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯化学试剂，实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

25.1 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=1\text{g/L}$

配制方法见 18.1。

25.2 氢氧化钠溶液： $\rho(\text{NaOH})=15\text{g/L}$

称取 15g 氢氧化钠溶于水中，稀释至 1000ml，摇匀，贮于聚乙烯塑料容器中。

25.3 氯胺 T 溶液： $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=10\text{g/L}$

配制方法见 18.5。

25.4 磷酸二氢钾缓冲溶液 (pH=4.0)

称取 136.1g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 溶于水，稀释定容至 1000ml，加入 2.00ml 冰乙酸 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) 摇匀。

25.5 异烟酸—巴比妥酸显色剂

称取 2.50g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, iso-nicotinic acid) 和 1.25g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, barbituric acid) 溶于氢氧化钠溶液 (25.2)，稀释定容至 100ml，用时现配。

25.6 氰化钾 (KCN) 标准溶液：配制方法见 18.8。

26 仪器和设备

本标准均使用经检定为 A 级的玻璃量器

26.1 分光光度计或比色计。

26.2 25ml 具塞比色管。

26.3 一般实验室常用仪器。

27 分析步骤

27.1 校准曲线的绘制

27.1.1 取 8 支具塞比色管(26.2)，分别加入氰化钾标准使用溶液(18.8.3)0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml，再加入氢氧化钠溶液(25.1)10ml。

27.1.2 向各管中加入 5.0ml 磷酸二氢钾缓冲溶液(25.4)，混匀，迅速加入 0.30ml 氯胺 T(25.3)溶液，立即盖塞子，混匀，放置 1 min~2min。

注 8：当氰化物以 HCN 存在时易挥发，因此，加入缓冲溶液后，每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧塞子。

27.1.3 向各管中加入 6.0ml 异烟酸-巴比妥酸显色剂(25.5)，加水稀释至标线，混匀。于 25℃ 显色 15min(15℃ 显色 25min；30℃ 显色 10min)。

27.1.4 分光光度计(26.1)在 600nm 波长处，用 10mm 比色皿，以试剂空白(零浓度)作参比，测定吸光度，并绘制校准曲线。

27.2 试样的测定

吸取 10.00ml 试样“A”于具塞比色管(26.2)中，按 27.1.2 至 27.1.4 进行操作。

从校准曲线上计算出相应的氰化物质量浓度。

27.3 空白实验

另取 10.00ml 空白试验试样“B”于具塞比色管(26.2)中，按 27.1.2 至 27.1.4 进行操作。

28 结果计算

氰化物质量浓度 ρ_4 以氰离子(CN⁻)计，按式(6)计算：

$$\rho_4 = \frac{A - A_0 - a}{b} \times \frac{V_1}{V_2 \times V} \quad (6)$$

式中：

ρ_4 —— 氰化物的质量浓度，mg/L；

A —— 试样的吸光度；

A_0 —— 空白试样的吸光度；

a —— 校准曲线截距；

b —— 校准曲线斜率；

V —— 样品的体积, ml;

V_1 —— 试样(试样“A”)的体积, ml;

V_2 —— 试剂(比色时, 所取试样“A”)的体积, ml。

29 精密度和准确度

8个实验室测定 $0.188\text{mg/L} \pm 0.015\text{mg/L}$ 的氰化物标准物质, 平均结果是 0.188mg/L , 实验室内相对标准偏差为 0.6%, 实验室间相对标准偏差为 4.2%。

实际水样加标回收率为 93.4%~102.6%。

方法 4 吡啶-巴比妥酸分光光度法

30 适用范围

本方法适用于地表水、生活污水和工业废水中的氰化物的测定。

本方法检出限为 0.002mg/L , 测定下限为 0.008mg/L , 测定上限为 0.45mg/L 。

31 方法原理

在中性条件下, 氰离子和氯胺 T 的活性氯反应生成氯化氰, 氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛 (glutacondialdehyde), 戊烯二醛与两个巴比妥酸分子缩和生成红紫色化合物, 在一定浓度范围内, 其色度与氰化物质量浓度成正比。

32 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明, 分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂, 实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

32.1 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=1\text{g/L}$

配制方法见 18.1。

32.2 盐酸(HCl) (1+3) 溶液。

32.3 盐酸溶液: $c(\text{HCl})=0.5\text{ mol/L}$

量取 45ml 浓盐酸 ($\rho=1.19\text{g/L}$) 缓慢注入水中, 放冷后, 稀释至 1000ml。

32.4 氯胺 T 溶液: $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O})=10\text{g/L}$

配制方法见 18.5。

32.5 吡啶-巴比妥酸溶液

称取 0.18g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, barbituric acid), 加入 3 ml 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, pyridine) 及 10ml 盐酸溶液 (32.2), 待溶解后, 稀释定容至 100ml, 摇匀, 贮于棕色瓶中, 用时现配。

注 9: 本溶液若有不溶物可过滤, 存于暗处可稳定 1d, 存放于冰箱内可稳定一周。吡啶有毒, 此操作必须在通风橱内进行。

32.6 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7): 配制方法见 18.4。

32.7 氰化钾 (KCN) 标准溶液: 配制方法见 18.8。

32.8 酚酞指示剂: ρ (C₂₀H₁₆O₄)=1g/L

称取 0.10g 酚酞指示剂 (phenolphthalein) 溶于 95%乙醇中, 稀释至 100ml, 摇匀。变色范围 8.0-10.0。

33 仪器和设备

本标准均使用经检定为 A 级的玻璃量器

33.1 分光光度计或比色计。

33.2 恒温水浴装置, 控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

33.3 25ml 具塞比色管。

33.4 一般实验室常用仪器。

34 分析步骤

34.1 校准曲线的绘制

34.1.1 取 8 支具塞比色管 (33.3), 分别加入氰化钾标准使用溶液 (18.8.3) 0.00、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00ml, 再加入氢氧化钠溶液 (32.1) 10ml。

34.1.2 向各管中加入 1 滴酚酞指示剂 (32.8), 用盐酸溶液 (32.3) 调节溶液红色刚消失为止。

34.1.3 向各管中加入 5.0ml 磷酸盐缓冲溶液 (32.6), 混匀, 迅速加入 0.20ml 氯胺 T (32.4) 溶液, 立即盖塞子, 混匀, 放置 3min~5min。

注 10: 当氰化物以 HCN 存在时易挥发, 因此, 加入缓冲溶液后, 每一步骤操作都要迅速, 并随时盖紧塞子。

34.1.4 向各管中加入 5.0ml 吡啶-巴比妥酸溶液 (32.5), 加水稀释至标线, 混匀。在 40℃ 的水浴装置 (33.2) 中放置 20min, 取出冷却至室温后立即比色。

34.1.5 分光光度计 (33.1) 在 580nm 波长处, 用 10mm 比色皿, 以试剂空白 (零浓度) 作参比, 测定吸光度, 并绘制校准曲线。

34.2 样品的测定

吸取 10.00ml 试样 “A” 于具塞比色管 (33.3) 中, 按 34.1.2 至 34.1.5 步骤进行操作。

从校准曲线上计算出相应的氰化物质量浓度。

34.3 空白实验

另取 10.00ml 空白试验试样“B”于具塞比色管(33.3)中,按 34.1.2 至 34.1.5 步骤进行操作。

35 结果计算

氰化物质量浓度以氰离子(CN⁻)计,按式(7)计算:

$$\rho_5 = \frac{A - A_0 - a}{b} \times \frac{V_1}{V_2 \times V} \quad (7)$$

式中:

ρ_5 —— 氰化物的质量浓度, mg/L;

A —— 试样的吸光度;

A_0 —— 空白试样的吸光度;

a —— 校准曲线截距 ;

b —— 校准曲线斜率;

V —— 样品的体积, ml;

V_1 —— 试样(试样“ A”)的体积, ml;

V_2 —— 试剂(比色时,所取试样“ A”)的体积, ml。

36 精密度和准确度

实验室间测定氰化物质量浓度 0.020mg/L~0.025mg/L 实际水样的相对标准偏差为 4.9%;实验室间测定氰化物质量浓度 0.148mg/L~0.153mg/L 实际水样的相对标准偏差为 1.5%。

实验室间测定 0.040 mg/L 氰化物标准样品,相对标准偏差为 1.2%,相对误差为 0.3%。