



# 中华人民共和国国家标准

GB/T ××××-××××

代替 GB/T 7486-1987 和 GB/T 7487-1987

---

## 水质 氰化物的测定

Water quality—Determination of Cyanide

(征求意见稿)

200×-××-××发布

200×-××-××实施

---

国家质量监督检验检疫总局 发布  
环 境 保 护 部

# 目 次

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

34	结果计算.....	12
35	精密度和准确度.....	12
	方法 5 流动注射法	
36	适用范围.....	12
37	方法原理.....	12
38	试剂和材料.....	13
39	仪器和设备.....	14
40	样品.....	14
41	分析步骤.....	14
42	结果计算.....	14
43	精密度和准确度.....	14

# 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。

本标准规定了饮用水、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、分光光度法和流动注射测定法。

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，其中包括五个分析方法：

方法 1 硝酸银滴定法

方法 2 异烟酸-吡啶啉酮比色法

方法 3 异烟酸-巴比妥酸比色法

方法 4 吡啶-巴比妥酸比色法

方法 5 流动注射法

本标准的技术内容采用了《水质 氰化物的测定 第一部分：总氰化物的测定》（ISO 6703/1-1984）和《水质 氰化物的测定 第二部分：氰化物的测定》（ISO 6703/2-1984）的相关内容。

本标准首次发布于 1987 年，本次为第一次修订。

本标准与原标准 GB 7486-87、GB 7487-87 相比，修订的主要内容如下：

——增加了“易释放氰化物”和“总氰化物”样品的采集和制备方法；

——增加了水中氰化物的异烟酸-巴比妥酸比色法和流动注射法两个分析方法。

自本标准实施之日起，《水质 氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定》（GB/T 7486-1987）和《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》（GB/T 7487-1987）废止。

本标准为指导性标准。

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：沈阳市环境监测站。

本标准自 200□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

# 水质 氰化物的测定

警告：氰化物和吡啶属于剧毒物质，操作时应按规定要求佩带防护器具，避免接触皮肤和衣服，吸取溶液时应宜用安全移液管，若使用吸耳球切勿吸入口中；检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

## 1 适用范围

本标准规定了饮用水、地表水、生活污水和工业废水中氰化物的分析方法。

本标准适用于饮用水、地表水、生活污水和工业废水中的氰化物的测定。

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-吡啶啉酮比色法

方法 3 异烟酸-巴比妥酸比色法

方法 4 吡啶-巴比妥酸比色法

方法 5 流动注射法。

硝酸银滴定法最低检测浓度为 0.25mg / L，检测上限为 100mg / L。

异烟酸-吡啶啉酮比色法最低检测浓度为 0.004mg / L，检测上限为 0.25mg / L。

异烟酸-巴比妥酸比色法最低检测浓度为 0.001mg / L。

吡啶-巴比妥酸比色法最低检测浓度为 0.002mg / L，检测上限为 0.45mg / L。

流动注射法最低检测浓度为 0.51μg / L，检测上限为 500μg / L。

## 2 术语和定义

### 2.1 总氰化物

在磷酸和 EDTA 存在下 pH<2 介质中，加热蒸馏，能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

在 pH 4 介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏，能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( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )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( $\text{CdCO}_3$ )或碳酸铅( $\text{PbCO}_3$ )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<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)，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

氰化物是剧毒物质，氰化物可能以氰氢酸、氰离子和络合氰化物的形式存在于水中，在蒸馏条件不同的情况下这些氰化物可作为总氰化物和易释放氰化物分别加以测定。

### 4 方法原理

**4.1 总氰化物：**向水样中加入磷酸和 EDTA 二钠，在 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 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。

5.1 氨基磺酸(NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>OH)。

5.2 磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>): 1.69g / ml。

5.3 1% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

5.4 4% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

5.5 10% (m/V) EDTA 二钠 (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) 溶液。

5.6 15% (m/V) 酒石酸(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)溶液。

5.7 10% (m/V) 硝酸锌[Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]溶液。

5.8 1.26% (m/V) 亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)溶液。

5.9 硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (1+5) 溶液。

5.10 乙酸铅试纸：

称取 5g±1 mg 乙酸铅[Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]，溶于水中，并稀释至 100mL±0.10 ml。将滤纸条浸入上述溶液中，1h 后，取出晾干，盛于广口瓶中，密塞保存。

5.11 碘化钾-淀粉试纸：

称取 1.5g±1 mg 可溶性淀粉，用少量水搅成糊状，加入 200ml 沸水，混匀，放冷，加 0.5g±1 mg 碘化钾 (KI) 和 0.5g±1 mg 碳酸钠 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)，用水稀释至 250ml±0.15 ml，将滤纸条浸渍后，取出晾干，盛于棕色瓶中，密塞保存。

5.12 0.05% (m/V) 甲基橙 (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>3</sub>S) 指示剂。

### 6 仪器和设备

6.1 500mL 全玻璃蒸馏器。

6.2 600W 或 800W 可调电炉。

6.3 100ml 量筒和 100ml 容量瓶。

6.4 250ml 量筒。

仪器装置如图 1 所示。

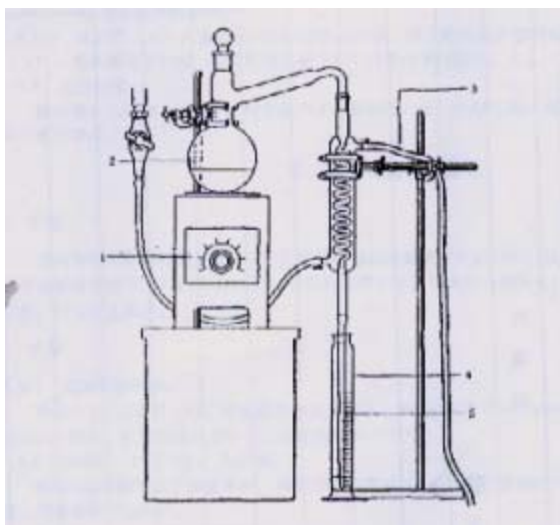


图 1 氰化物蒸馏装置图

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 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，必须将样品存放在 4℃ 的冰箱内，并在采样后 24h 内分析样品。

7.3 当水样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：检验硫化物方法，可取 1 滴水样或样品，放在乙酸铅试纸(5.10)上，若变黑色(硫化铅)，说明有硫化物存在。

## 8 分析步骤

### 8.1 氰化氢的释放和吸收

8.1.1 用量筒(6.4)量取 200ml±1.0 ml 试样，移入 500ml 蒸馏瓶(2)中(若氰化物含量高，可少取样品，加水稀释至 200ml)，加数粒玻璃珠。

8.1.2 往接收瓶(4)内加入 10ml±0.1 ml 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 4%氢氧化钠溶液(5.4)作为吸收液。

8.1.3 馏出液导管(5)上端接冷凝管的出口，下端插入接收瓶(4)的吸收液中，检查连接部位，使其严密。蒸馏时，冷凝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，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 测定总氰化物步骤

a)将 10ml±0.050 ml EDTA 二钠溶液(5.5)加入蒸馏瓶(2)内。

b)迅速加入 10ml±0.050 ml 磷酸 (5.2), 当样品碱度大时, 可适当多加磷酸, 使 pH 小于 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 2ml / min~4ml / min 速度进行加热蒸馏。氰化氢易挥发, 因此每一步骤操作都要迅速, 并随时盖紧瓶塞。

#### 8.1.5 测定易释放氰化物步骤

a)将 10ml±0.050 ml 硝酸锌溶液(5.7)加入蒸馏瓶(2)内, 加入 7-8 滴甲基橙指示剂(5.12)。

b)迅速加入 5ml±0.025 ml 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 2ml / min~4ml / min 速度进行加热蒸馏。氰化氢易挥发, 因此每一步骤操作都要迅速, 并随时盖紧瓶塞。

8.1.6 接收瓶(4)内试样近 100ml 时, 停止蒸馏, 用少量水洗馏出液导管(5), 取出接收瓶(4), 用水稀释至标线, 此碱性试样“A”待测。

#### 8.1.7 干扰物的排除

a)若样品中存在活性氯等氧化剂, 由于蒸馏时, 氰化物会被分解, 使结果偏低, 干扰测定。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 (5.11) 1~3 片, 加硫酸 (5.9) 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, 不加试纸, 仅加上上述用量的亚硫酸钠溶液, 然后按步骤 8.1.1 至 8.1.6 操作。

b)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, 然后按步骤 8.1.1 至 8.1.6 操作。

c)若样品中含有少量硫化物 ( $S^{2-}<1\text{mg} / \text{L}$ ), 可在蒸馏前加入 2ml±0.010 ml 0.02 mol / L 硝酸银溶液。若样品中有大量硫化物存在, 将 200ml 试样 (7.3) 过滤, 沉淀物用 1%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 8.1.6 操作。

d)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。

#### 8.2 空白实验

用实验用水代替样品, 按步骤 8.1.1 至 8.1.6 操作, 得到空白试验试样“B”待用。

## 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。

本方法最低检测浓度为 0.25mg / L, 检测上限为 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

11.1 氯化钠标准溶液:  $c(\text{NaCl})=0.01 \text{ mol / L}$

将氯化钠 (NaCl, 基准试剂) 置瓷坩埚内, 经 500°C-600°C 灼烧至无爆烈声后, 在干燥器内冷却, 称取 0.5844 g±1 mg 于烧杯中, 用水溶解, 移入 1000ml±0.40 ml 容量瓶, 稀释至标线, 混合摇匀。

11.2 硝酸银标准溶液:  $c(\text{AgNO}_3)=0.0100 \text{ mol / L}$

11.2.1 称取 1.699g±1 mg 硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)溶于水中, 稀释至 1000ml±0.40 ml, 贮于棕色试剂瓶中, 摇匀, 待标定后使用。

11.2.2 硝酸银溶液的标定

a) 吸取 0.01 mol / L 氯化钠标准溶液(11.1)10.00ml±0.020 ml, 于 150mL 具柄瓷皿或锥形瓶 (12.2) 中, 加 50ml 水, 同时另取一具柄瓷皿或锥形瓶, 加入 60ml 水作空白试验。

b) 向溶液中加入 3~5 滴铬酸钾指示剂 (11.5), 在不断搅拌下, 用滴定管加入待标定的硝酸银溶液(11.2.1), 直至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, 读数(V<sub>0</sub>)。

硝酸银浓度 C<sub>1</sub>(mol / L)按式 (1) 计算:

$$C_1 = \frac{c \times 10.00}{(V - V_0)} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- c —— 氯化钠标准溶液浓度的数值, 单位为摩尔每升(mol / L);
- V —— 滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液用量的数值, 单位为毫升 (ml);
- V<sub>0</sub> —— 滴定空白溶液时硝酸银溶液用量的数值, 单位为毫升 (ml)。

11.3 硝酸银标准溶液:  $c(\text{AgNO}_3)=0.00100 \text{ mol / L}$ 。

11.4 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 100 mL 丙酮中, 贮存于棕色瓶并于暗处可稳定一个月。

11.5 铬酸钾(K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)指示剂

称取 10g 铬酸钾溶于少量水中, 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**

- 12.1 10ml 棕色酸式滴定管。
- 12.2 150ml 具柄瓷皿或 250ml 锥形瓶。

**13 分析步骤**

13.1 样品的测定

13.1.1 取 100ml±0.080 ml 试样“A”(如试样中氰化物含量高时, 可少取试样, 用水稀释至 100ml)于具柄瓷皿或锥形瓶 (12.2) 中。

13.1.2 加入 0.2ml±0.006 ml 试银灵指示剂 (11.4), 摇匀。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<sub>a</sub>)。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, 应加氢氧化钠溶液调节至 pH>11。

### 13.2 空白实验

另取 100ml±0.080 ml 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<sub>0</sub>)。

注：若样品氰化物浓度小于 1 mg / L，可用 0.00100 mol / L 硝酸银标准溶液（11.3）滴定。

## 14 结果计算

氰化物含量 ρ<sub>1</sub>(mg / L)以氰离子(CN<sup>-</sup>)计，按式（2）计算：

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

式中：

- c —— 硝酸银标准溶液浓度的数值，单位为摩尔每升(mol / L)；
- V<sub>a</sub> —— 测定试样时硝酸银标准溶液用量的数值，单位为毫升 (ml)；
- V<sub>0</sub> —— 空白试验硝酸银标准溶液用量的数值，单位为毫升 (ml)；
- V —— 样品体积的数值，单位为毫升 (ml)；
- V<sub>1</sub> —— 试样体积的数值，单位为毫升 (ml)；
- V<sub>2</sub> —— 试料体积的数值，单位为毫升 (ml)；
- 52.04 —— 相当于 1L 的 1 mol / L 硝酸银标准溶液的氰离子(2CN<sup>-</sup>)质量，单位为克(g)。

## 方法 2 异烟酸-吡唑啉酮比色法

### 15 适用范围

本方法适用于饮用水、地表水、生活污水和工业废水中的氰化物的测定。

本方法最低检测浓度为 0.004mg / L，检测上限为 0.25mg / L。

### 16 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，其颜色与氰化物的含量成正比，进行比色测定。

### 17 试剂

17.1 0.1% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

17.2 1% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

17.3 2% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

17.4 磷酸盐缓冲溶液(pH=7)。

称取 34.0g±1 mg 无水磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)和 35.5 g±1 mg 无水磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)于烧杯内，加水溶解后，稀释至 1000ml±0.40 ml，摇匀，放入试剂瓶，存于冰箱。

注：实验室温度低时，磷酸盐缓冲溶液会析出结晶而改变溶液的 pH 值。因此，需在 20℃ 水浴中使结晶溶解混匀后方可使用。

17.5 1% (m/V) 氯胺 T 溶液。

称取 1.0 g±1 mg 氯胺 T(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClNNaO<sub>2</sub>S·3H<sub>2</sub>O, chloramine-T)溶于水，并稀释至 100

ml±0.10 ml, 摇匀, 贮存于棕色瓶中, 用时现配。

注: 氯胺 T 发生结块不易溶解而失败时, 可致显色无法进行, 必要时可作有效氯含量的测定。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。

### 17.6 异烟酸-吡唑啉酮溶液。

#### 17.6.1 异烟酸溶液。

称取 1.5 g±1 mg 异烟酸(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>, iso-nicotinic acid)溶于 24 ml±0.2 ml 2%氢氧化钠溶液(17.3)中, 加水稀释至 100 ml±0.10 ml。

注: 异烟酸配成溶液后如呈现明显淡黄色, 使空白值增高, 可用定性滤纸过滤。

#### 17.6.2 吡唑啉酮溶液。

称取 0.25 g±1 mg 吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, 3-methy-1-phenyl-5-pyrazolone)溶于 20ml±0.2 ml N,N-二甲基甲酰胺[HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N,N-dimethyl formamide]。

注: 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。

将吡唑啉酮溶液(17.6.2)和异烟酸溶液(17.6.1)按 1: 5 混合, 用时现配。

### 17.7 0.0100 mol / L 硝酸银标准溶液: 配制方法见方法 1: 11.2。

### 17.8 试银灵指示剂: 配制方法见方法 1: 11.4。

### 17.9 氰化钾(KCN)标准溶液。

#### 17.9.1 氰化钾贮备溶液的配制和标定。

称取 0.25g±1 mg 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)溶于 1%氢氧化钠(17.2)中, 并稀释至 100ml±0.10 ml, 摇匀, 避光贮存于棕色瓶中。

吸取 10.00 ml±0.020 ml 上述氰化钾贮备溶液于锥形瓶(方法 1: 12.2)中, 加入 50 ml±0.3 ml 水和 1ml±0.007 ml 2%氢氧化钠(17.3), 加入 0.2ml±0.006 ml 试银灵指示剂(17.8), 用硝酸银标准溶液(17.7)滴定, 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<sub>1</sub>)。同时另取 10.00ml±0.020 ml 实验用水代替氰化钾贮备液作空白试验, 记录硝酸银标准溶液用量(V<sub>0</sub>)。

氰化物含量(ρ<sub>2</sub>, mg / ml)以氰离子(CN<sup>-</sup>)计, 按式(3)计算:

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

式中:

c —— 硝酸银标准溶液浓度的数值, 单位为摩尔每升(mol / L);

V<sub>1</sub> —— 滴定氰化钾贮备溶液时硝酸银标准溶液用量的数值, 单位为毫升 (ml);

V<sub>0</sub> —— 空白试验硝酸银标准溶液用量的数值, 单位为毫升 (ml);

52.04 —— 相当于 1L 的 1mol / L 硝酸银标准溶液的氰离子(2CN<sup>-</sup>)的质量, 单位为克(g);

10.00 —— 氰化钾贮备液体积的数值, 单位为毫升 (ml)。

#### 17.9.2 氰化钾标准中间溶液 ρ(KCN)= 10.00μg / ml。

先按式(4)计算出配制 500mL(ρ(KCN)= 10.00μg / ml)氰化钾标准中间溶液时, 应吸取氰化钾贮备溶液(17.9.1)的体积 V(ml):

$$V = \frac{10.00 \times 500}{T \times 1000} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

T×1000 —— 1 ml 氰化钾贮备溶液中氰化物含量的数值, 单位为微克 (μg);

10.00 —— 1 ml 氰化钾标准中间溶液含 10. 00μg 氰离子;

500 —— 氰化钾标准中间溶液体积的数值, 单位为毫升 (ml)。

准确吸取 V(ml)氰化钾贮备溶液(17.9.1)于 500mL 棕色容量瓶中,用 0.1%氢氧化钠溶液(17.1)稀释至标线,摇匀。

17.9.3 氰化钾标准使用溶液  $\rho(\text{KCN})=1.00\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

吸取 10.00ml $\pm$ 0.020 ml 氰化钾标准中间溶液(17.9.2)于 100ml 棕色容量瓶中,用 0.1%氢氧化钠溶液(17.1)稀释至标线,摇匀,用时现配。

## 18 仪器和设备

18.1 分光光度计或比色计。

18.2 25ml 具塞比色管。

## 19 分析步骤

19.1 校准曲线的绘制

19.1.1 取 8 支具塞比色管(18.2),分别加入氰化钾标准使用溶液(17.9.3)0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00ml,各加 0.1%氢氧化钠溶液(17.1)10ml $\pm$ 0.020 ml。

19.1.2 向各管中加入 5 ml $\pm$ 0.015 ml 磷酸盐缓冲溶液(17.4),混匀,迅速加入 0.2ml $\pm$ 0.006 ml 氯胺 T(17.5)溶液,立即盖塞子,混匀,放置 3 min $\sim$ 5min。

注:当氰化物以 HCN 存在时,易挥发,因此,从加缓冲溶液后,每一步骤操作都要迅速,并随时盖紧瓶塞。

19.1.3 向各管中加入 5ml $\pm$ 0.015 ml 异烟酸-吡唑啉酮溶液(17.6),混匀,加水稀释至标线,摇匀,在 25 $^{\circ}\text{C}$  $\sim$ 35 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴中放置 40min。

19.1.4 分光光度计在 638nm 波长下,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。

19.2 样品的测定

19.2.1 吸取 10.00 ml $\pm$ 0.020 ml 试料“**A**”于具塞比色管中,按 19.1.2、19.1.3 和 19.1.4 进行操作。

19.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

19.3 空白实验

另取 10.00ml $\pm$ 0.020 ml 空白试验试料“**B**”于具塞比色管中,按 19.1.2、19.1.3 和 19.1.4 进行操作。

注:当吸收液用较高浓度的氢氧化钠溶液时,加缓冲液前应以酚酞为指示剂,滴加盐酸溶液至红色褪去。水样和校准曲线均应为相同的氢氧化钠浓度。

## 20 结果计算

氰化物含量  $\rho_3$  (mg / L)以氰离子(CN $^-$ )计,按式 (5) 计算:

$$\rho_3 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$m_a$ —— 从校准曲线上查出试料(比色时,所取试料“**A**”)的氰化物含量的数值,单位为微克 ( $\mu\text{g}$ );

$m_b$ —— 从校准曲线上查出空白试验(空白试验试料“**B**”)的氰化物含量的数值,单位为微克 ( $\mu\text{g}$ );

V —— 样品体积的数值,单位为毫升 (ml);

$V_1$ ——试样体积的数值,单位为毫升(ml);

$V_2$ ——试料体积的数值,单位为毫升(ml)。

## 21 精密度和准确度

6个实验室测定氰化物含量 0.022mg/L~0.032mg/L 加标水样的结果和测定氰化物含量 0.206mg/L~0.236mg/L 加标水样的结果如下:

### 21.1 精密度

相对标准偏差分别为 7.4%和 1.8%。

### 21.2 准确度

回收率为 92%~97%。

### 21.3 不确定度

总氰化物质量浓度 0.189 mg/L, 扩展不确定度为 4.2%。

## 方法 3 异烟酸—巴比妥酸比色法

## 22 适用范围

本方法适用于饮用水、地表水、生活污水和工业废水中的氰化物的测定。

本方法最低检测浓度为 0.001mg/L。

## 23 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,其色度与氰化物含量成正比。

## 24 试剂和材料

24.1 0.1% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

24.2 1.5% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

24.3 1% (m/V) 氯胺 T 溶液:配制方法见方法 2: 17.5。

24.4 磷酸二氢钾溶液 (pH4.0): 称取 136.1g±1 mg 无水磷酸二氢钾 ( $KH_2PO_4$ ) 溶于水,并稀释至 1000 ml±0.40 ml, 加入 2.00 ml±0.010 ml 冰乙酸 ( $C_2H_4O_2$ ) 摇匀。

24.5 异烟酸—巴比妥酸显色剂: 称取 2.50g±1 mg 异烟酸 ( $C_6H_6NO_2$ , iso-nicotinic acid) 和 1.25g±1 mg 巴比妥酸 ( $C_4H_4N_2O_3$ , barbituric acid) 溶于 100 ml±0.10 ml 1.5%氢氧化钠溶液 (24.2), 用时现配。

24.6 氰化钾(KCN)标准溶液:配制方法见方法 2: 17.9。

## 25 仪器和设备

25.1 分光光度计或比色计。

25.2 25ml 具塞比色管。

## 26 分析步骤

## 26.1 校准曲线的绘制

26.1.1 取 8 支具塞比色管(25.2)，分别加入氰化钾标准使用溶液(方法 2：17.9.3)0，0.20，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 和 5.00ml，各加 0.1%氢氧化钠溶液(24.1)10ml±0.020 ml。

26.1.2 向各管中加入 5 ml±0.015 ml 磷酸二氢钾溶液(24.4)，混匀，迅速加入 0.30ml±0.015 ml 氯胺 T(24.3)溶液，立即盖塞子，混匀，放置 1 min~2min。

26.1.3 向各管中加入 6.0ml±0.050 ml 异烟酸-巴比妥酸显色剂(24.5)，加水稀释至标线，混匀，摇匀，于 25℃显色 15 min (15℃显色 25 min；30℃显色 10 min)。氰化氢易挥发，因此每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧瓶塞。

26.1.4 分光光度计在 600nm 波长下，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。

## 26.2 样品的测定

26.2.1 吸取 10.00 ml±0.020 ml 试料“A”于具塞比色管中，按 26.1.2、26.1.3 和 26.1.4 进行操作。

26.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

## 26.3 空白实验

另取 10.00ml±0.020 ml 空白试验试料“B”于具塞比色管中，按 26.1.2、26.1.3 和 26.1.4 进行操作。

## 27 结果计算

氰化物含量  $\rho_4$ (mg / L)以氰离子(CN<sup>-</sup>)计，按式 (6) 计算：

$$\rho_4 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots(6)$$

式中：

$m_a$ —— 从校准曲线上查出试料(比色时，所取试料“A”)的氰化物含量的数值，单位为微克 (μg)；

$m_b$ —— 从校准曲线上查出空白试验(空白试验试料“B”)的氰化物含量的数值，单位为微克 (μg)；

V —— 样品体积的数值，单位为毫升 (ml)；

$V_1$  —— 试样体积的数值，单位为毫升 (ml)；

$V_2$  —— 试料体积的数值，单位为毫升 (ml)。

## 28 精密度和准确度

8 个实验室测定氰化物含量 0.178mg / L±0.015 mg / L 的统一试样，结果如下：

### 28.1 精密度

平均结果是 0.1779 mg / L，室内相对标准偏差为 0.6%；室间相对标准偏差为 4.2%。

### 28.2 准确度

加标 0.90μg~20.0μg，回收率为 93.4%~102.6%。

## 方法 4 吡啶—巴比妥酸比色法

## 29 适用范围

本标准适用于饮用水、地表水、生活污水和工业废水中的氰化物的测定。

本方法最低检测浓度为 0.002mg / L，检测上限为 0.45mg / L。

### 30 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，其色度与氰化物含量成正比。

### 31 试剂和材料

31.1 0.1% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

31.2 盐酸 (HCL) (1+3) 溶液。

31.3 盐酸溶液:  $c(\text{HCL})=0.5 \text{ mol / L}$ 。

31.4 1% (m/V) 氯胺 T 溶液:配制方法见方法 2: 17.5。

31.5 吡啶-巴比妥酸溶液:

称取 0.18g±1 mg 巴比妥酸( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ , barbituric acid), 加入 3 ml±0.025 ml 吡啶( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , pyridine) 及 10 ml±0.050 ml 盐酸 (31.2), 待溶解后, 加水至 100 ml±0.10 ml, 摇匀, 贮存于棕色瓶中, 用时现配。本溶液若有不溶物可过滤, 存于暗处可稳定一天, 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。

31.6 磷酸盐缓冲溶液(pH=7): 配制方法见方法 2: 17.4。

31.7 氰化钾(KCN)标准溶液:配制方法见方法 2: 17.9。

31.8 0.1% (m/V) 酚酞指示剂。

### 32 仪器

32.1 分光光度计或比色计。

32.2 25ml 具塞比色管。

### 33 分析步骤

33.1 校准曲线的绘制

33.1.1 取 8 支具塞比色管(32.2), 分别加入氰化钾标准使用溶液(方法 2: 17.9.3)0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00ml, 各加 0.1%氢氧化钠溶液(31.1)10ml±0.020 ml。

33.1.2 向各管中加入 1 滴酚酞指示剂(31.8), 用盐酸溶液(31.3)调节溶液红色刚消失为止。

33.1.3 向各管中加入 5 ml±0.015 ml 磷酸盐缓冲溶液(31.6), 混匀, 迅速加入 0.20ml±0.006 ml 氯胺 T(31.4)溶液, 立即盖塞子, 混匀, 放置 3min~5min。

33.1.4 向各管中加入 5ml±0.015 ml 吡啶-巴比妥酸溶液(31.5), 加水稀释至标线, 混匀。

33.1.5 在 40℃的水浴中放置 20min, 取出冷却至室温, 分光光度计在 580nm 波长下, 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。

33.2 样品的测定

33.2.1 吸取 10.00 ml±0.020 ml 试料“A”于具塞比色管中, 按 33.1.2、33.1.3、33.1.4 和 33.1.5 进行操作。

33.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

### 33.3 空白实验

另取 10.00ml±0.020 ml 空白试验试剂“B”于具塞比色管中，按 33.1.2、33.1.3、33.1.4 和 33.1.5 进行操作。

## 34 结果计算

氰化物含量  $\rho_5$ (mg / L)以氰离子(CN<sup>-</sup>)计，按式(7)计算：

$$\rho_5 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots(7)$$

式中：

$m_a$ —— 从校准曲线上查出试剂(比色时，所取试剂“A”)的氰化物含量的数值，单位为微克 (μg)；

$m_b$ —— 从校准曲线上查出空白试验(空白试验试剂“B”)的氰化物含量的数值，单位为微克 (μg)；

V—— 样品体积的数值，单位为毫升 (ml)；

$V_1$ —— 试样体积的数值，单位为毫升 (ml)；

$V_2$ —— 试剂体积的数值，单位为毫升 (ml)。

## 35 精密度和准确度

4 个实验室测定氰化物含量 0.020mg / L~0.024mg / L 加标水样和 0.148mg / L~0.153mg / L 加标水样的结果如下：

### 35.1 精密度

相对标准偏差分别为 4.9%和 1.5%。

### 35.2 准确度

4 个实验室测定 0.040 mg / L 统一已知氰化物样品，相对标准偏差为 1.2%，相对误差为 0.3%。

## 方法 5 流动注射法

## 36 适用范围

本标准适用于饮用水、地表水、生活污水和工业废水中的氰化物的测定。

本方法最低检测浓度为 0.51μg / L，检测上限为 500μg / L。

## 37 方法原理

在线氰化物蒸馏，水样首先与磷酸混和，进入加热块加热至 140℃，然后经过紫外光裂解金属氰化物和有机复合物。产生的氰化氢气体从样品基体中释放，穿过 Teflon 膜被氢氧化钠溶液吸收。此吸收液在磷酸盐缓冲溶液存在下，氰先与氯胺 T 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 570nm 处比色测定 (吡啶-巴比妥酸化学反应)，得到样品中总氰化物的含量。

## 38 试剂和材料

用 10MΩ 去离子水配制所有溶液。

为了防止形成气泡，全部溶液都必须用氮除气，标准液除外。使用 140KPa 的氮气通过氮除气管一分钟除气。

#### 38.1 磷酸溶液： $\varphi(\text{H}_3\text{PO}_4)=4.5\%$

在 1000ml $\pm$ 0.40 ml 的容量瓶里，加入 700ml 去离子水，然后再加入 45ml $\pm$ 0.3 ml 浓磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )。用磁力搅拌器混匀并使溶液冷却。当溶液完全冷却后稀释至刻度，每月制备。

#### 38.2 氢氧化钠储备溶液： $c(\text{NaOH})=1 \text{ mol / L}$

在 1000ml $\pm$ 0.40 ml 的容量瓶中，加入约 800ml 去离子水，然后加入 40.0g $\pm$ 1 mg 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ，高纯，99%)。稀释至刻度。磁力搅拌至完全溶解。转入塑料容器中保存。每月配制。

#### 38.3 氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH})=0.025 \text{ mol / L}$

量取 125ml $\pm$ 0.15 ml 氢氧化钠储备溶液(38.2)于 5000ml 容量瓶中，稀释至标线，磁力搅拌约 5 分钟后，用氮消除气泡，每天配制，转入塑料容器中保存。

此溶液当作载液，标准和样品的稀释液及收集溶液，因此需要多于 1L。为了得到最佳的结果，需要采用同一批配制。在一个容器中配制 5L，1L 用于载液，1L 用于收集溶液，3L 用于标准及样品的稀释。如果需要稀释大量的样品，请配制更多。

#### 38.4 磷酸盐缓冲液：

称取 97.0g $\pm$ 1 mg 无水磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )溶于水，并稀释至 1000 ml $\pm$ 0.40 ml，磁力搅拌 2 小时左右至完全溶解。用氮消除气泡，每月配制。

#### 38.5 氯胺-T 溶液：

称取 3.0 g $\pm$ 1 mg 氯胺 T( $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , chloramine-T)溶于水，并稀释至 500 ml $\pm$ 0.25ml，混匀，用氮除气。贮存于棕色瓶中，用时现配。氯胺-T 对于空气是敏感的。此试剂开盖六个月后，不再使用。

#### 38.6 吡啶-巴比妥酸溶液：

称取 15.0 g $\pm$ 1 mg 巴比妥酸( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ , barbituric acid)于 1L 烧杯内，再加入 100ml 去离子水，冲洗掉烧杯壁上的巴比妥酸。搅拌时加入 75ml $\pm$ 0.4 ml 吡啶( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , pyridine)。加入 15ml $\pm$ 0.2 ml 浓盐酸( $\text{HCl}$ , 12M)及 825ml $\pm$ 4.0 ml 去离子水，直到巴比妥酸完全溶解。每星期制备。巴比妥酸试剂开盖一年后，不再使用。吡啶有毒，此操作必须在通风橱内进行。

#### 38.7 氰化钾标准溶液

##### 38.7.1 氰化钾标准储备液： $\rho(\text{KCN})=1000\text{mg / L}$

称取 2.503g $\pm$ 1 mg 氰化钾( $\text{KCN}$ ，注意剧毒！避免尘土的吸入或与固体或溶液的接触)溶于氢氧化钠溶液(38.3)中，并稀释至 1000ml $\pm$ 0.40 ml，摇匀，避光贮存于棕色瓶中。每星期制备。标定方法见方法 2：17.9。

##### 38.7.2 氰化钾标准中间储备液： $\rho(\text{KCN})=500\text{mg / L}$

吸取 25.0ml $\pm$ 0.030 ml 氰化钾储备溶液(38.7.1)于 500ml 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液(38.3)稀释至标线，摇匀。每星期制备。

##### 38.7.3 氰化钾标准使用溶液 $\rho(\text{KCN})=500\mu\text{g / L}$ 。

吸取 2.50ml $\pm$ 0.025 ml 氰化钾标准中间储备液(38.7.2)于 250ml 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液(38.3)稀释至标线，摇匀，用时现配。

## 39 仪器

### 39.1 流动注射分析仪

按必要的顺序和比例传输样品和试剂并发生反应，由五个模块组成：

#### 39.1.1 自动进样器

39.1.2 多通道比例进样泵

39.1.3 反应单元和模块

39.1.4 比色检测器

39.1.5 数据处理系统

39.2 流动注射分析仪条件参数设置

仪器安装后，设置泵速 35s，蒸馏温度 140℃，运行染料样品确定仪器参数。本方法应使用 PVC 泵管。

## 40 样品

40.1 试样的制备

流动注射法测定水中总氰化物，试样可直接进样，如试样过于浑浊，需经过过滤或静置后取上清液。

## 41 分析步骤

41.1 校准曲线的绘制

41.1.1 根据样品浓度，选择设置 5 个浓度水平的标准系列，在线蒸馏。

41.1.2 以峰面积为纵坐标，以氰化钾溶液浓度为横坐标，绘制工作曲线。

41.2 样品的测定

41.2.1 测定样品峰面积，从工作曲线上查得相应的氰化物含量。

41.3 空白实验

41.3.1 以实验用水代替样品。

## 42 结果计算

氰化物含量  $\rho_6(\mu\text{g} / \text{L})$  以氰离子( $\text{CN}^-$ )计，按式(8)计算：

$$\rho_6 = M - M_0 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中：

M —— 从工作曲线上查出试样的氰化物含量的数值，单位为微克 ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )；

$M_0$  —— 从工作曲线上查出空白试验的氰化物含量的数值，单位为微克 ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )；

## 43 精密度和准确度

实验室分别对总氰化物含量为 10.4 $\mu\text{g} / \text{L}$ ，96.0 $\mu\text{g} / \text{L}$ ，190 $\mu\text{g} / \text{L}$  三个浓度的水样进行加标，结果如下：

43.1 精密度

低浓度水样回收率为 90.8%~105%，相对标准偏差为 4.7%；中浓度水样回收率为 92.5%~103%，相对标准偏差为 4.0%；高浓度水样回收率为 91.0%~105%，相对标准偏差为 5.0%。

43.2 准确度

总氰化物 (132 $\mu\text{g} / \text{L} \pm 14\mu\text{g} / \text{L}$ ) 的标准样品进行 11 次测定，平均测定值为 122 $\mu\text{g} / \text{L}$ ，相对标准偏差为 2.9%。