

水质 氰化物的测定

编制说明

(征求意见稿)

沈阳市环境监测站

2008 年4 月

水质 氰化物的测定

一、任务来源

2006 年国家质检总局（国质检财函[2006]909 号）和 2007 年国家质检总局（国质检财函[2007]971 号）下达了 GB 7486-87 《水质 氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定》和 GB 7487-87 《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》国家环保标准制修订计划，项目统一编号为 1184、1186，任务承担单位为沈阳市环境监测站。

二、国内外概况

氰化物是剧毒物质，对人体的毒性主要是与高铁细胞色素氧化酶结合，生成氰化高铁细胞色素氧化酶而失去传递氧的作用，引起组织缺氧窒息。氰化物危害极大，可在数秒之内出现中毒症状。因此，氰化物的测定在环境监测中显得尤为重要。

本标准是根据 GB 7486-87 《水质 氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定》和 GB 7487-87 《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》两个标准方法，参照 ISO 6703/1-1984 Water quality—Determination of cyanide Part1: Determination of total cyanide、ISO 6703/2-1984 Water quality—Determination of cyanide Part2: Determination of easily liberatable cyanide 和 ASTM D2036-2006 Standard Test Methods for cyanides in Water，对两个标准方法进行修订和整合。

由于 GB 7487-87，GB 7486-87 制定实施的时间比较久远，分析方法制定得不十分规范，而且两标准中分析方法从方法原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤、结果计算等方面均有共同之处。因此，需要对水质氰化物标准分析方法进行重新修订和整合，使之符合 HJ/T 168-2004 《环境监测分析方法标准制订技术导则》中的要求，规范水质中氰化物的监测方法，使氰化物的测定有一个规范统一的科学依据。

三、修订原则

制修订工作的中心任务是将 GB 7486-87《水质 氰化物的测定 第一部分 总氰化物的测定》和 GB 7487-87《水质 氰化物的测定 第二部分 氰化物的测定》两标准方法进行修订，使之符合 HJ/T 168-2004《环境监测分析方法标准制订技术导则》中的要求，并将其进行整合。

本标准在编制过程中查阅了大量的国内外相关文献，通过参阅 ISO 6703/1-1984、ISO 6703/2-1984、ASTM D2036-2006、HJ/T 168-2004，本标准与原标准 GB 7486-87、GB 7487-87 相比，主要存在如下技术性差异：本标准将标准中的试样的制备氰化氢的释放与吸收加以整合，在氰化物分析方法上增加了异烟酸—巴比妥酸比色法和流动注射法，修订了异烟酸—吡啶啉酮比色法，吡啶—巴比妥酸比色法和硝酸银滴定法，符合了 HJ/T 168-2004《环境监测分析方法标准制订技术导则》中的要求，规范了水质中氰化物的监测方法。

四、修订要点

第一篇 氰化氢的释放与吸收的整合

水中氰化物可分为简单氰化物和络合氰化物。简单氰化物包括碱金属（钠、钾、铵）的盐类（碱金属氰化物）和其他金属的盐类（金属氰化物）。在碱金属氰化物的水溶液中，氰基 CN 和 HCN 分子的形式同时存在，二者之比取决于 pH。大多数天然水体中，HCN 占优势。在简单的金属氰化物的溶液中，氰基也可能以稳定度不等的各种金属-氰化物的络合阴离子的形式存在。络合氰化物有多种分子式，其在水中的离解程度，要由几个因素决定，同时释放出 CN 离子和络合氰离子。在酸性溶液中氰化物可生成 HCN 而挥发。各种氰化物分解出 CN 及 HCN 的难易程度是不相同的，其毒性也不相同。简单的化合物如 KCN、NaCN 可解离出 CN，有剧毒性，较易分解的络合物如锌氰、镍氰等也有相当的毒性，较稳定的络合物如铁氰和 CNO 氧化物则基本无毒。但是在稀溶液中，经阳光直接照射，容易发生迅速的光解作用，产生有毒的 HCN。

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。通过查阅国内外相关文献得知，ISO 6703/1-1984、ISO 6703/2-1984 和 GB 7487-87，GB 7486-87 一样将总氰化物和易释放氰化物分别加以说明，而两标准从试剂、仪器、分析步骤等诸多方面均有雷同之处，所以本标准将 GB 7487-87，GB 7486-87

两标准中的第一篇氰化氢的释放与吸收加以整合,归类到本标准的第一部分样品的采集与制备。本标准对其内容未作重大改动,只是从分析方法标准化角度对定义、方法原理、试剂和材料、仪器和设备、分析步骤五个方面进行重新整合,使之符合 HJ/T 168-2004《环境监测分析方法标准制订技术导则》中的要求。

第二篇 异烟酸—巴比妥酸比色法的增加

国内测定水中高含量氰化物的标准分析方法通常采用硝酸银滴定法;测定水中低含量氰化物的标准分析方法通常采用异烟酸-吡唑啉酮比色法或吡啶-巴比妥酸比色法。ISO 6703/1-1984、ISO 6703/2-1984、ASTM D2036-2006 测定水中氰化物含量的标准分析方法采用硝酸银滴定法、吡啶-巴比妥酸比色法和离子选择性电极法。由于电极法具有较大的测定范围,并且本身不稳定,目前较少使用,所以本标准不再推荐使用此方法。

异烟酸-吡唑啉酮比色法或吡啶-巴比妥酸比色法虽然准确度高,但吡啶恶臭,毒性大,对人体有害,使用时需注意安全。异烟酸-吡唑啉酮比色法需在(25℃—35℃)水浴锅中放置 40 min,易受温度影响,不易控制。而异烟酸-巴比妥酸比色法仅在常温下放置 10 min~15 min 就可以比色测定,不受温度影响,显色条件易于控制,具有简便、快速、准确、降低成本的优点,国内一些文献有所报道,所以经考虑在氰化物分析方法上增加了异烟酸-巴比妥酸比色法。^{【1】}

异烟酸-巴比妥酸比色法简要测试方案:^{【2】}

分别采用异烟酸-吡唑啉酮比色法和异烟酸-巴比妥酸比色法测定水中氰化物,实验结果加以对照,所测结果经统计学处理,两种方法无显著性差异,精密度、准确度等各项分析指标均符合分析标准。

表 1 异烟酸-吡唑啉酮比色法和异烟酸-巴比妥酸比色法结果比对

方法	样品数	已知考核样		未知考核样		回收率 %
		标准保证值 mg/L	标准偏差 %	标准保证值 mg/L	标准偏差 %	
异烟酸-巴比妥酸比色法	10	0.153±0.002	1.40	0.303±0.002	0.77	99.80
异烟酸-吡唑啉酮比色法	10	0.154±0.002	1.45	0.304±0.003	0.88	99.10

第三篇 流动注射法的增加

在国外发达国家，流动注射技术应用已有多多年，国内现在逐步开始推广使用此技术。它具有缩短分析时间，分析速度快，准确度、精密度高，重现性好，检出限低，检测浓度范围大，自动进样，自动稀释，操作简单，样品和试剂消耗量小等特点，并且样品全封闭蒸馏、吸收和检测，减少了氰化物对环境的污染和对人体的危害，尤其在检测大批量的样品上有突出的优势，是现今水质检测中比较先进的检测手段，所以在本标准中增加流动注射法，希望此技术能够在国内推广和普及。

我站自从 2004 年使用 Lachat 公司生产的 QC-8000 型流动注射分析仪，用 QuikChem 10-204-00-2-D 在线蒸馏吡啶-巴比妥酸法测定总氰化物以来，一直发挥着很大的作用，解决了光度法前处理时间长，蒸馏吸收条件不好控制等问题。

流动注射法测定水质中总氰化物我们已作了一些相关分析，特供探讨：

1. 检出限：以浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 标准溶液测定，计算公式： $\text{MDL}=3.143 \delta$

表 2 检出限测定结果

次数	1	2	3	4	5	6	7
测量值 $\mu\text{g/L}$	5.49	5.58	5.52	5.41	5.43	5.22	5.32
平均值 $\mu\text{g/L}$	5.42						
标准偏差 δ	0.12						
检出限 $\mu\text{g/L}$	0.39						

2. 线性范围：采用一次回归方程，总氰化物的线性范围为 $0.00 \mu\text{g/L} \sim 500 \mu\text{g/L}$

表 3 总氰化物标准曲线

序号	Conc ($\mu\text{g/L}$)	Rep	Peak Area (Volt-s)	Residual (%)
1	500	1	24.3	7.6
2	500	2	26.3	0.2
3	250	1	14.1	-6.7
4	250	2	13.2	0.3
5	125	1	7.25	-8.7
6	125	2	7.13	-6.9
7	50.0	1	2.91	-6.1
8	50.0	2	2.84	-3.3
9	5.00	1	0.366	5.2
10	5.00	2	0.324	16.1
11	0.00	1	0.135	
12	0.00	2	0.133	

$$\text{Area}=0.0524* \text{Conc}+0.125$$

Conc=19.0* Area-2.33

Correlation Coefficient (r)=0.99984

3. 准确度和精密度

3.1 国家标准样品测定

对国家环境标准样品编号 202234 的总氰化物标样 ($132 \mu\text{g/L} \pm 14 \mu\text{g/L}$) 进行 11 次测定, 结果见表 4:

表 4 标准样品测定结果

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
测量值 ($\mu\text{g/L}$)	126	120	119	119	119	120	128	127	120	119	122
平均值 ($\mu\text{g/L}$)	122										
相对标准 偏差(%)	2.9										
真值 ($\mu\text{g/L}$)	132 ± 14										

3.2 实际样品测定

实验室分别对总氰化物含量为 $10.4 \mu\text{g/L}$, $96.0 \mu\text{g/L}$, $190 \mu\text{g/L}$ 三个浓度的水样进行加标分析, 结果见表 5:

表 5 实际样品测定结果

	次数	样品背景浓度 ($\mu\text{g/L}$)	加标后的浓度 C_s ($\mu\text{g/L}$)	加标量 S ($\mu\text{g/L}$)	回收率 R (%)
低 浓 度	1	10.2	19.8	9.8	98.0
	2	10.1	20.1	9.8	102
	3	10.7	19.6	9.8	90.8
	4	10.0	20.2	9.8	104
	5	10.2	20.5	9.8	105
	6	11.1	21.1	9.8	102
	7	10.7	19.7	9.8	91.8
	8	10.6	20.1	9.8	96.9
	9	10.6	20.4	9.8	100
	10	10.4	20.4	9.8	102
	11	10.6	20.2	9.8	98.0
	12	10.1	20.3	9.8	104
	平均值	10.4	20.2	9.8	100
	相对标准偏差(%)	3.2	2.0	—	4.7

中 浓 度	1	95.1	189	99.6	94.3
	2	98.4	191	99.6	93.0
	3	94.4	195	99.6	101
	4	96.9	189	99.6	92.5
	5	95.6	198	99.6	103
	6	94.6	187	99.6	92.8
	7	97.3	199	99.6	102
	8	94.3	189	99.6	95.1
	9	92.6	186	99.6	93.8
	10	97.5	192	99.6	94.9
	11	99.1	194	99.6	95.3
	12	96.8	189	99.6	92.6
	平均值	96.0	192	99.6	95.9
	相对标准偏差(%)	2.0	2.2	—	4.0
高 浓 度	1	188	381	200	96.5
	2	194	376	200	91.0
	3	195	379	200	92.0
	4	198	392	200	97.0
	5	179	388	200	105
	6	186	395	200	105
	7	189	377	200	94.0
	8	192	384	200	96.0
	9	190	376	200	93.0
	10	191	392	200	101
	11	191	379	200	94.0
	12	191	394	200	102
	平均值	190	384	200	97.2
	相对标准偏差(%)	2.5	1.9	—	5.0

注：回收率 R(%) 按下式计算：

$$R = \frac{(C_s - C)}{S} \times 100\%$$

式中：C_s—加标后浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）；

C—样品背景浓度平均值的数值，单位为微克每升（μg/L）；

S—样品加标量浓度的数值，单位为微克每升（μg/L）。

对国家环境标准样品编号 202234 的总氰化物标样（132 μg/L ± 14 μg/L）进行 11 次测定，平均测定值为 122 μg/L，相对标准偏差分别为 2.9%。

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

105%，相对标准偏差分别为 5.0%。上述测定结果均经统计检验无异常值存在。

流动注射的检出限、线性范围、准确度和精密度能满足测定实际样品的要求，QC-8000 型流动注射分析仪的精密度和准确度能满足测定实际样品的要求，流动注射法适用于测定水中的总氰化物。

第四篇 硝酸银滴定法、异烟酸-吡啶啉酮比色法和吡啶-巴比妥酸比色法修订

由于硝酸银滴定法和异烟酸-吡啶啉酮比色法、吡啶-巴比妥酸比色法测定水中氰化物含量的标准方法是经过大量实验获取的许多宝贵信息和数据制定出的方法，是比较成熟和完善的，且与 ISO 6703/1-1984、ISO 6703/2-1984、ASTM D2036-2006 适用。就目前而言，非常适合我国监测系统对环境监测使用。经查阅大量的国内外相关文献，对上述三个标准方法也没有建树性和原则性改动。因此，本标准对其内容未作改动。

只是根据 HJ/T 168-2004 的相关规定，从分析方法标准化角度对方法原理、试剂和材料、仪器和设备、样品、分析步骤、结果计算、精密度和准确度等七个方面进行重新修订。从氰化物剧毒方面在标准开头处增加了警告。同时对原标准多处印刷错误进行了更正。

参考文献：

【1】 水和废水监测分析方法(第四版)

【2】 廖建萍，两种方法测定质控水样中氰化物的比较，环境与健康，2002 年 11 月第 19 卷第 6 期：451