

**F-HZ-HJ-SZ-0024**

水质—氰化物的测定（第一部分 总氰化物的测定）

氰化物属于剧毒物，在操作氰化物及其溶液时，要特别小心。避免沾污皮肤和眼睛。吸取溶液一定要用安全移液管或用洗耳球吸溶液，切勿吸入口中！

除氰化物剧毒外，吡啶也具有毒性，应注意安全使用。

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，这些氰化物可作为总氰化物和氰化物分别加以测定。

本方法适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水。

活性氯等氧化物干扰，使结果偏低，可在蒸馏前加亚硫酸钠溶液排除干扰，见 6.1.7a。

硫化物干扰，可在蒸馏前加碳酸铅或碳酸镉排除干扰，见 6.1.7c。

亚硝酸离子干扰，可在蒸馏前加适量氨基磺酸排除干扰，见 6.1.7b。

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排除干扰。

本方法分四篇：

第一篇 氰化氢的释放和吸收；

第二篇 硝酸银滴定法；

第三篇 异烟酸—吡唑啉酮比色法；

第四篇 吡啶—巴比妥酸比色法。

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—吡唑啉酮比色法最低检测浓度为 0.004mg/L；检测上限为 0.25mg/L。

吡啶—巴比妥酸比色法最低检测浓度为 0.002mg/L(用 72 型分光光度计，吸光度为 0.020 左右)；检测上限为 0.45mg/L(10mm 比色皿)、0.15mg/L(30mm 比色皿)。

第一篇 氰化氢的释放和吸收

1 定义

总氰化物是指在磷酸和 EDTA 存在下  $\text{pH} < 2$  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 原理

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，用氢氧化钠吸收。

3 试剂

测定过程中，只能使用公认的分析纯试剂和不含氰化物和活性氯的蒸馏水或具有同等纯度的水。

3.1 磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )：1.69g/mL。

3.2 10g/L 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )溶液。

3.3 100g/L EDTA 二钠溶液。

3.4 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 100mL。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。

### 3.5 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 0.5g 碘化钾和 0.5g 碳酸钠，用水稀释至 250mL，将滤纸条浸渍后，取出晾干，盛于棕色瓶中，密塞保存。

### 3.6 1+5 硫酸溶液。

### 3.7 亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )溶液, 12.6g/L。

### 3.8 氨基磺酸( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , sulfamic acid)。

### 3.9 氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )溶液, 40g/L。

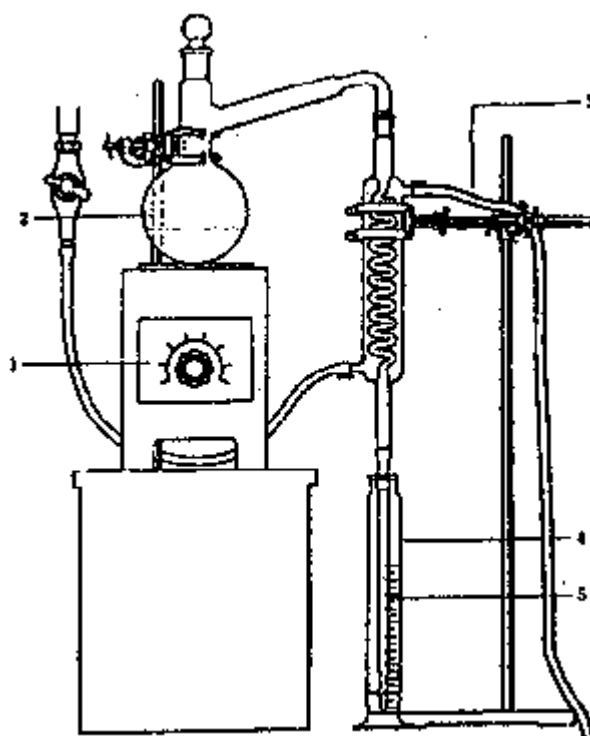
## 4 仪器

### 4.1 500mL 全玻璃蒸馏器。

### 4.2 600W 或 800W 可调电炉。

### 4.3 100mL 量筒或容量瓶。

### 4.4 仪器装置如图所示。



总氰化物蒸馏装置图

1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝水出口水；4—接收瓶；5—馏出液导管

## 5 采样和样品

5.1 采集水样时，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  $\text{pH} > 12$ ，并将样品存于聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。

5.2 当水样中含有大量硫化物时，应先加碳酸镉( $\text{CdCO}_3$ )或碳酸铅( $\text{PbCO}_3$ )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(3.4)上，若变黑色(硫化铅)，说明有硫化物存在。

5.3 如果不能及时测定样品，采样后，应在 24h 内分析样品，必须将样品存放在冷暗的冰箱内。

## 6 操作步骤

### 6.1 氰化氢的释放和吸收

6.1.1 量取 200mL 样品, 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。

6.1.2 往接收瓶(4)内加入 10mL 氢氧化钠溶液(3.2), 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(3.9)作为吸收液。

6.1.3 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。

6.1.4 将 10mL EDTA 二钠溶液(3.3)加入蒸馏瓶(2)内。

6.1.5 迅速加入 10mL 磷酸(3.1), 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 2~4mL/min 速度进行加热蒸馏。

6.1.6 接收瓶(4)内溶液近 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, 此碱性馏出液 “A” 待测定总氰化物用。

### 6.1.7 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样品, 向其中一份样品投加碘化钾—淀粉试纸(3.5)1~3 片, 加硫酸(3.6)酸化, 用亚硫酸钠溶液(3.7)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 6.1.1 至 6.1.6 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(3.8)分解亚硝酸离子, 一般 1mg 亚硝酸离子需要加 2.5mg 氨基磺酸(3.8), 然后按步骤 6.1.1 至 6.1.6 操作。

c. 若样品中有大量硫化物存在, 将 200mL 样品(5.2)过滤, 沉淀物用 1% 氢氧化钠(3.2)洗涤, 合并滤液和洗涤液, 然后按步骤 6.1.1 至 6.1.6 操作。

### 6.2 空白试验

用实验用水代替样品, 按步骤 6.1.1 至 6.1.5 操作, 得到空白试验馏出液 “B” 待测定总氰化物用。

## 第二篇 硝酸银滴定法

## 7 原理

经蒸馏得到的碱性馏出液 “A”, 用硝酸银标准溶液(8.4)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(8.1)反应, 溶液由黄色变为橙红色。

## 8 试剂

### 8.1 试银灵指示剂。

称取 0.02g 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁, poradimethylaminobenza1rhodanine)溶于 100mL 丙酮中, 贮存于棕色瓶并于暗处可稳定一个月。

### 8.2 铬酸钾( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ )指示剂。

称取 10g 铬酸钾溶于少量水中, 滴加硝酸银标准溶液(8.4)至产生橙红色沉淀为止, 放置过夜后, 过滤, 用水稀释至 100mL。

### 8.3 氯化钠标准溶液: 0.01mol/L。

将氯化钠置瓷坩埚内, 经 500~600℃灼烧至无爆烈声后, 在干燥器内冷却, 称取 0.5844g 于烧杯中, 用水溶解, 移入 1000mL 容量瓶, 稀释至标线, 混合摇匀。

### 8.4 硝酸银标准溶液: 0.01mol/L。

8.4.1 称取 1.699g 硝酸银溶于水中, 稀释至 1000mL, 贮于棕色试剂瓶中。格匀, 待标定后使

用。

#### 8.4.2 硝酸银溶液的标定:

a. 吸取 0.01mol 从氯化钠标准溶液(8.3)10.00mL, 于 150mL 具柄瓷皿或锥形瓶(9.2)中, 加 50mL 水, 同时另取一具柄瓷皿或锥形瓶(9.2), 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(8.2), 在不断搅拌下, 从滴定管加入待标定的硝酸银溶液(8.4.1), 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  $c_1$ (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, mol/L;

$V$  ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液用量; mL;

$V_0$  ——滴定空白溶液时硝酸银溶液用量, mL。

#### 8.5 硝酸银标准溶液: 0.001mol/L。

### 9 仪器

9.1 10mL 棕色酸式滴定管。

9.2 150mL 具柄瓷皿或 250mL 锥形瓶。

### 10 操作步骤

#### 10.1 测定

10.1.1 取 100mL 馏出液“ 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(9.2)中。

10.1.2 加入 0.2mL 试银灵指示剂(8.1), 摇匀。用硝酸银标准溶液(8.4)滴定至溶液由黄色变为橙红色为止, 记下读数(V<sub>a</sub>)。

#### 10.2 空白试验

另取 100mL 空白试验馏出液“ B ”于锥形瓶(9.2)中, 按 10.1.2 进行滴定, 记下读数(V<sub>0</sub>)。

注: 若样品氰化物浓度小于 1mg/L, 可用 0.001mol/L 硝酸银标准溶液(8.5)滴定。

### 11 结果计算

总氰化物含量  $c_2$ (mg/L)以氰离子(CN<sup>-</sup>)计, 按式(2)计算:

$$c_2 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \frac{V_1}{V_2} \times 1000}{V} \dots \dots \dots (2)$$

式中:  $c$  ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L,

$V_a$  ——测定试样时硝酸银标准溶液用量, mL;

$V_0$  ——空白试验硝酸银标准溶液用量, mL;

$V_1$  ——试样(馏出液“ A ”)的体积, mL;

$V_2$  ——试份(测定试样时, 所取馏出液“ A ”)的体积, mL;

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

## 第三篇 异烟酸-吡唑啉酮比色法

### 12 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。

### 13 试剂

13.1 20g/L 氢氧化钠溶液。

13.2 1g/L 氢氧化钠溶液。

13.3 磷酸盐缓冲溶液(pH=7)。

称取 34.0g 无水磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )和 35.5g 无水磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )于烧杯内,加水溶解后,稀释至 1000mL,摇匀,放入试剂瓶,存于冰箱。

13.4 氯胺 T 溶液, 10g/L。

临用前,称取 1.0g 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 100mL,摇匀。贮存于棕色瓶中。

13.5 异烟酸—吡唑啉酮溶液。

13.5.1 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 24mL 2% 氢氧化钠溶液(13.1)中,加水稀释至 100mL。

13.5.2 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]。

临用前,将吡唑啉酮溶液(13.5.2)和异烟酸溶液(13.5.1)按 1: 5 混合。

13.6 氰化钾(KCN)标准溶液

13.6.1 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!)溶于 1% 氢氧化钠(3.2)中,并稀释至 100mL,摇匀,避光贮存于棕色瓶中。

吸取 10.00mL 上述氰化钾贮备溶液于锥形瓶(9.2)中,加入 50mL 水和 1mL 2% 氢氧化钠(13.1),加入 0.2mL 试银灵指示剂(8.1),用硝酸银标准溶液(8.4)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( $V_1$ )。同时另取 10.00mL 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( $V_0$ )。

氰化物含量( $c_3$ , mg/mL)以氰离子( $\text{CN}^-$ )计,按式(3)计算:

$$c_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $c$  ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

$V_1$  ——滴定氰化钾贮备溶液时硝酸银标准溶液用量, mL;

$V_0$  ——空白试验硝酸银标准溶液用量, mL;

52.04 ——相当于 1L 的 1mol/L 硝酸银标准溶液的氰离子( $2\text{CN}^-$ )的质量, g;

10.00 ——氰化钾贮备液体积, mL。

13.6.2 氰化钾标准中间溶液(1mL 含 10.00 $\mu$ g 氰离子)。

先按式(4)计算出配制 500mL(1.00mL 含 10.0 $\mu$ g 氰离子)氰化钾标准中间溶液时,应吸取氰化钾贮备溶液(13.6.1)的体积  $V$ (mL):

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

式中:  $T \times 1000$  ——1mL 氰化钾贮备溶液含氰离子质量,  $\mu$ g;

10.00 ——1mL 氰化钾标准中间溶液含 10.00 $\mu$ g 氰离子;

500 ——氰化钾标准中间溶液体积, mL。

准确吸取  $V$ (mL)氰化钾贮备溶液(13.6.1)于 500mL 棕色容量瓶中,用氢氧化钠溶液(13.2)稀释至标线,摇匀。

13.6.3 氰化钾标准使用溶液(1.00mL 含 1.00 $\mu$ g 氰离子)。

临用前, 吸取 10.00mL 氰化钾标准中间溶液(13.6.2)于 100mL 棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液(13.2)稀释至标线, 摇匀。

#### 14 仪器

14.1 分光光度计或比色计。

14.2 25mL 具塞比色管。

#### 15 操作步骤

##### 15.1 校准

15.1.1 取 8 支具塞比色管(14.2), 分别加入氰化钾标准使用溶液(13.6.3)0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00mL。各加氢氧化钠溶液(13.2)至 10mL。

15.1.2 向各管中加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液(13.3), 混匀, 迅速加入 0.2mL 氯胺 T 溶液(13.4), 立即盖塞子, 混匀, 放置 3~5min。

15.1.3 向各管中加入 5mL 异烟酸—吡唑啉酮溶液(13.5), 混匀, 加水稀释至标线, 摇匀, 在 25~35℃的水浴中放置 40min。

15.1.4 用分光光度计, 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。

##### 15.2 测定

15.2.1 分别吸取 10.00mL 馏出液 “A ”(6.1)和 10.00mL 空白试验馏出液 “B ”(6.2)于具塞比色管(14.2)中, 按 15.1.2、15.1.3 和 15.1.4 进行操作。

15.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

#### 16 结果计算

##### 16.1 计算方法

总氰化物含量  $c_4$ (mg/L)以氰离子(CN<sup>-</sup>)计, 按式(5)计算:

$$c_4 = \left( \frac{m_a - m_b}{V} \right) \cdot \frac{V_1}{V_2} \dots \dots \dots (5)$$

式中:  $m_a$ ——从校准曲线上查出试份(比色时, 所取馏出液 “A ”)的氰化物含量,  $\mu\text{g}$ ;

$m_b$ ——从校准曲线上查出空白试验(馏出液 “B ”)的氰化物含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V$ ——样品的体积, mL;

$V_1$ ——试样(馏出液 “A ”)的体积, mL;

$V_2$ ——试份(比色时, 所取馏出液 “A ”)的体积, mL。

##### 16.2 精密度和准确度

6 个实验室测定氰化物含量 0.022~0.032mg/L 加标水样的结果和测定氰化物含量 0.206~0.236mg/L 加标水样的结果如下(1982 年 10 月):

###### 16.2.1 重复性

相对标准偏差分别为 7.4%和 1.8%。

###### 16.2.2 准确度

回收率为 92~97%。

## 第四篇 吡啶—巴比妥酸比色法

#### 17 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(glutamondialdehyde), 戊烯二醛与两个巴比妥酸分子缩合生成红紫色染料, 进行比色测定。

#### 18 试剂

18.1 1+3 盐酸(HCl)。

18.2 吡啶—巴比妥酸溶液。

临用前,称取 0.18g 巴比妥酸( $C_4H_4N_2O_3$ , barbituric acid),加入 3mL 吡啶( $C_5H_5N$ , pyridine)及 10mL 盐酸(18.1),待溶解后,加水至 100mL,摇匀,贮存在棕色瓶中。

注: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。

18.3 磷酸盐缓冲溶液(pH7)。

称取 2.79g 无水磷酸二氢钾( $KH_2PO_4$ )和 4.14g 无水磷酸氢二钠( $Na_2HPO_4$ )溶于水中,稀释至 1000mL,放入试剂瓶,存放冰箱。

18.4 盐酸溶液:0.5mol/L。

18.5 酚酞指示剂,1 g/L。

19 仪器

19.1 分光光度计或比色计。

19.2 25mL 具塞比色管。

20 操作步骤

20.1 校准

20.1.1 取 8 支具塞比色管(19.2),分别加入氰化钾标准使用溶液(13.6.3)0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00mL,各加氢氧化钠(13.2)至 10mL。

20.1.2 向各管中加入 1 滴酚酞指示剂(18.5),用盐酸(18.4)调节溶液红色刚消失为止。

20.1.3 加入 5mL 磷酸盐缓冲溶液,摇匀,迅速加入 0.2mL 氯胺 T 溶液(13.4),立即盖塞子,混匀。放置 3~5min,再加入 5mL 吡啶—巴比妥酸溶液(18.2),加水稀释至标线,混匀。

20.1.4 在 40℃水浴中,放置 20min,取出冷却至室温,在分光光度计上,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。

20.2 测定

20.2.1 分别取 10.00mL 馏出液“ A ”(6.1)和 10.00mL 空白试验馏出液“ B ”(6.2)于具塞比色管(19.2)中,按 20.1.2、20.1.3 和 21.1.4 进行操作。

20.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

21 结果计算

21.1 计算方法

总氰化物含量  $c_5$ (mg/L)以氰离子( $CN^-$ )计,按式(6)计算:

$$c_5 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (6)$$

式中:  $m_a$ ——以校准曲线上查出试份(比色时,所取馏出液“ A ”)的氰化物含量,  $\mu g$ ;

$m_b$ ——从校准曲线上查出空白试验(馏出液“ B ”)的氰化物含量,  $\mu g$ ;

$V$ ——样品的体积, mL;

$V_1$ ——试样(馏出液“ A ”)的体积, mL;

$V_2$ ——试份(比色时,所取馏出液“ A ”)的体积, mL。

21.2 精密度和准确度

4 个实验室测定含氰离子 0.020~0.024mg/L 加标水样结果和 0.148~0.153mg/L 加标水样结果如下(1982 年 10 月):

21.2.1 重复性

相对标准偏差分别为 4.9%和 1.5%。

21.2.2 再现性

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

21.2.3 准确度

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

## 22 参考文献

GB7486-87。

### 附 录 A

(参考件)

- A.1 方法中使用计量仪器，如天平、砝码、容量瓶、移液管、滴定管等应校正后使用。
- A.2 方法中使用的水，除特别说明外，均用蒸馏水或去离子水。
- A.3 方法中所使用的化学试剂均为分析纯以上试剂。
- A.4 方法中，液体试剂配制的水溶液，以试剂的体积加水的体积表示时，例如 1+3 盐酸溶液系指 1 体积盐酸和 3 体积水混合配制。
- A.5 空白试验系指不加试样，以蒸馏水代替试样，操作步骤同试样测定的试验。