

F-HZ-HJ-SZ-0025

水质—氰化物的测定（第二部分 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 HZ-HJ-SZ-0024（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 HZ-HJ-SZ-0024（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 HZ-HJ-SZ-0024（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—吡啶啉酮比色法；

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—吡啶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—吡啶啉酮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

在 pH4 的介质中，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（碱金属的氰化物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。

2 原理

向水样中加入酒石酸和硝酸锌，在 pH4 的条件下，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，并用氢氧化钠吸收。

3 试剂

3.1 酒石酸溶液，150g/L。

称取 150g 酒石酸（ $C_4H_6O_6$ ，tartaric acid）溶于 1000mL 水中。

3.2 甲基橙指示剂，0.5g/L。

3.3 硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶液，100g/L。

3.4 乙酸铅试纸。

称取 5g 乙酸铅 $[Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O]$ 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(Na_2SO_3)溶液，12.6g/L。

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

3.9 氢氧化钠(NaOH)溶液，40g/L。

3.10 氢氧化钠(NaOH)溶液，10g/L。

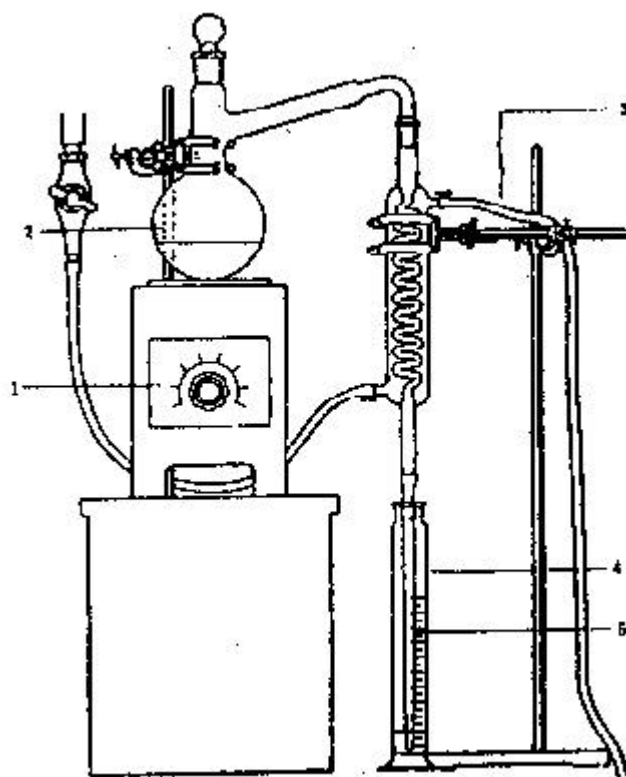
4 仪器

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 仪器装置如下图所示。



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。

5.3 当水样中含有大量硫化物时，应先加碳酸镉(CdCO_3)、碳酸铅(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 内要分析样品, 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(3.10), 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 硝酸锌溶液(3.3)加入蒸馏瓶(2)内, 加入 7~8 滴甲基橙指示剂(3.2), 迅速加入 5mL 酒石酸溶液(3.1), 立即盖好瓶塞, 使瓶内溶液保持红色, 打开冷凝水, 馏出液以 2~4mL/min 速度进行加热蒸馏。

6.1.5 接收瓶(4)内溶液近 100mL 时停止蒸馏, 用少量水洗涤馏出液导管(5), 取出接收瓶(4), 用水稀释至标线, 此碱性馏出液“C”待测定氰化物用。

6.2 空白试验

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

第二篇 硝酸银滴定法

7 原理

经蒸馏得到的碱性馏出液“C”, 用硝酸银标准溶液(8.4)滴定, 氰离子与硝酸银作用形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, 进行比色测定。

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, paradimethylaminobenzalrhodanine)溶于 100mL 丙酮中。贮存在棕色瓶中并于暗处可稳定一个月。

8.2 铬酸钾(K_2CrO_4)指示剂。

称取 10g 铬酸钾溶于少量水中, 滴加硝酸银溶液(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(NaCl)标准溶液: 0.01mol/L。

将氯化钠置瓷坩埚内, 经 500~600℃灼烧至爆烈声后, 在干燥器内冷却, 称取 0.5844g 于烧杯内, 用水溶解, 移入 1000mL 容量瓶, 并稀释至标线, 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, 摇匀, 待标定后使用。

8.4.2 硝酸银溶液的标定

a. 吸取 0.01g/mol 氯化钠标准溶液 18.3)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_0)。

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。

8.6 氢氧化钠(NaOH)溶液, 20g/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“C”(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(9.1)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_a 。

10.2 空白试验

另取 100mL 空白试验馏出液“D”于锥形瓶(9.2)中, 按 10.1.2 进行滴定, 记下读数 V_0 。

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

氰化物含量 c_2 (mg/L)以氰离子(CN^-)计, 按式(2)计算:

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

式中: c ——硝酸银标准溶液浓度, 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 ——样品体积, mL;

V_1 ——试样(馏出液“C”)的体积, mL;

V_2 ——试份(测定时, 所取馏出液“C”)的体积, mL;

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

第二篇 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, 此染料与氰化物的含量成正比, 进行比色测定。

13 试剂

13.1 氢氧化钠(NaOH)溶液, 20g/L。

13.2 氢氧化钠(NaOH)溶液, 1g/L。

13.3 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)于烧杯内,加水溶解后,稀释至 1000mL,摇匀,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($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, 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 30mL N, N—二甲基甲酰胺[$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, N, N-dimethyl forma-mide]中。

临用前,将吡唑啉吡唑啉溶液(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!)溶于氢氧化钠(13.2)中,并稀释至 100mL,棍匀,避光贮存于棕色瓶中。

吸取 10.00mL 氰化钾贮备溶液于锥形瓶(9.2)中,加入 50mL 水和 1mL 2% 氢氧化钠溶液(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(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(2CN^-)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(1.00mL 含 10.00 μ g 氰离子)。

先按式(4)计算出配制 500mL(1.00mL 含 10.00 μ g 的氰离子)氰化钾标准中间溶液时,所需氰化钾贮备溶液(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 氰化钾贮备溶液中氰化物含量, μ g;

10.00 ——1mL 氰化钾标准中间溶液含 10.00 μ 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 μ 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(“C”(6.1)和 10.00mL 空白试验馏出液“D”(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

氰化物含量 c_4 (mg/L)以氰离子(CN⁻)计，按式(5)计算：

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

式中： m_a ——从校准曲线上空出试份的氰化物含量， μg ；

m_b ——从校准曲线上查出空白试验(馏出液“D”)的氰化物含量， μg ；

V ——样品的体积，mL，

V_1 ——试样(馏出液“C”)的体积，mL；

V_2 ——试份(比色时，所取馏出液“C”)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 的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%。

第三篇 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(glutacondialdehyde)，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($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ，barbituric acid)，加入 3mL 吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ，pyridine)及 10mL 盐酸(18.1)，待溶解后，加水至 100mL，摇匀，贮存在棕色瓶中。本溶液若有不溶物可过滤，存于暗处可稳定一天，存放于冰箱中可稳定一周。

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。

18.4 0.5mol/L 盐酸溶液。

18.5 0.1%(m/V)酚酞指示剂。

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, 各加氢氧化钠溶液(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 吡啶一巴比妥酸溶液(18.2), 加水稀释至标线, 混匀。

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

20.2 测定

20.2.1 分别取 10.00mL 馏出液“C”(6.1)和 10.00mL 空白试验出液“D”(6.2)于具塞比色管(19.3)中, 按 20.1.2、20.1.3 和 20.1.4 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

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 ——从校准曲线上查出试份的氰化物含量, μg ;

m_b ——从校准曲线上查出空白试验(馏出液“D”)的氰化物含量, μg ;

V ——样品的体积, mL;

V_1 ——试样(馏出液“C”)的体积, mL;

V_2 ——试份(比色时, 所取馏出液“C”)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

GB7487-87。

附录 A(参考件)

- A.1 标准中使用计量仪器、如天平、砝码、容量瓶、移液管、滴定管等应校正后使用。
- A.2 标准中使用的水，除特别说明外，均用蒸馏水或去离子水。
- A.3 标准中所使用的化学试剂均为分析纯以上试剂。
- A.4 标准中，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。