

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-201□

水质 氰化物和总氰化物的测定
流动注射分析-分光光度法

Water quality-Determination of cyanide and total cyanide

by flow injection analysis (FIA) and spectrophotometric method

(征求意见稿)

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发 布

目 次

前 言	II
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 干扰和消除	2
5 试剂和材料	2
6 仪器和设备	5
7 样品	5
8 分析步骤	5
9 结果计算与表示	6
10 精密度和准确度	6
11 质量保证和质量控制	6
12 注意事项	7

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，规范水中氰化物和总氰化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定水中氰化物和总氰化物的流动注射分析-分光光度法。

本标准为首次发布。

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：江苏省环境监测中心。

本标准验证单位：北京市环境保护监测中心、无锡市环境监测中心站、淮安市环境监测中心站、扬州市环境监测中心站、常熟市环境监测站和徐州市环境监测中心站。

本标准环境保护部 201□年□□月□□日批准。

本标准自 201□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氰化物和总氰化物的测定 流动注射分析-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带防护器具，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

本标准规定了测定水中氰化物和总氰化物的流动注射分析-分光光度法。

本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中氰化物和总氰化物的测定。

吡啶-巴比妥酸法测定水中氰化物和总氰化物的检出限为 0.002 mg/L，测定下限 0.008 mg/L；异烟酸-巴比妥酸法测定水中氰化物和总氰化物的检出限为 0.001 mg/L，测定下限为 0.004 mg/L。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ 484	水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法
HJ/T 91	地表水和污水监测技术规范
HJ/T 164	地下水环境监测技术规范

3 方法原理

3.1 流动注射分析仪工作原理

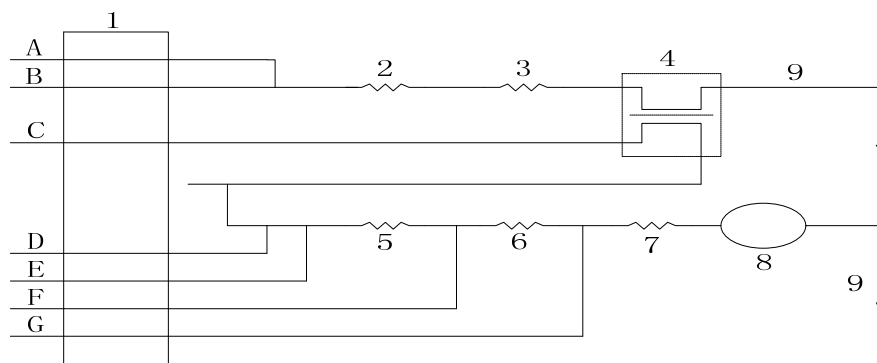
将一定体积的样品注射到一个流动的、无空气间隔的试剂溶液连续载流中，样品与试剂在分析模块中按选定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行光度检测，定量测定样品中被测物质的含量。

3.2 化学反应原理

3.2.1 吡啶-巴比妥酸法

在酸性条件下，样品通过在线蒸馏释放出的氰化氢气体被氢氧化钠溶液吸收。在中性条件下，吸收液中的氰化物与氯胺 T 反应生成氯化氰，再与吡啶反应生成戊烯二醛，最后与巴比妥酸生成缩合红紫色染料，在 570nm 处比色测定，其响应值与样品中的氰化物成正比。

具体工作流程图，见图 1。



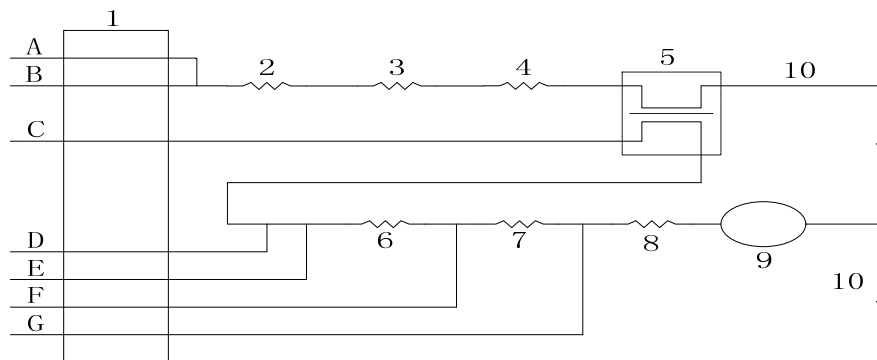
1-蠕动泵 2-加热块 3-UV 灯 4-扩散池 5、6-反应环 7-加热块 8-检测器 9-废液
 A-样品 B-磷酸溶液 (5.7) C、D-氢氧化钠溶液 (5.9) E-磷酸盐缓冲溶液 (5.14)
 F-氯胺-T 溶液 (5.15) G- 吡啶-巴比妥酸溶液 (5.17)

图 1 流动注射分析-分光光度法测定氰化物工作流程图 (吡啶-巴比妥酸法)

3.2.2 异烟酸-巴比妥酸法

在酸性条件下,样品通过在线蒸馏释放出的氰化氢气体被氢氧化钠溶液吸收。吸收液中的氰化物与异烟酸和巴比妥酸反应生成有色物质,在 600 nm 处测定,其响应值与样品中的氰化物成正比。

具体工作流程图,见图 2。



1——蠕动泵 2——加热块 3——冷却块 4——UV 灯 5、6——扩散池
 7——反应环 8——加热块 9——检测器 10——废液
 A-样品 B-磷酸溶液 (5.7) C、D-氢氧化钠吸收液 (5.9) E——磷酸盐缓冲溶液 (5.14)
 F——氯胺-T 溶液 (5.16) G——异烟酸-巴比妥酸溶液 (5.18)

图 2 流动注射分析-分光光度法测定氰化物工作流程图 (异烟酸-巴比妥酸法)

4 干扰和消除

样品中硫化物、活性氯、亚硝酸盐等干扰氰化物的测定。具体参见 HJ 484。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准分析纯试剂,实验用水为新制备的去离子水或蒸馏水。实验所用试剂和水均需用氦气或超声除气,具体方法:使用 140KPa 的氦气通过氦除气管 1min 除气,或使用超声波振荡 15min~30min 除气。

5.1 浓磷酸 (H_3PO_4): $\rho=1.69 \text{ g/ml}$ 。

5.2 浓盐酸 (HCl): $\rho=1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.3 氢氧化钠 (NaOH): 优级纯。

5.4 氯化钠 (NaCl): 基准级

在 600°C 下干燥 1h, 干燥器内冷却, 待用。

5.5 硝酸银 (AgNO_3)。

5.6 氰化钾 (KCN)。

5.7 磷酸溶液: $c=0.67 \text{ mol/L}$

在 700ml 左右水中, 缓慢加入 45ml 浓磷酸 (5.1), 用水稀释至 1000ml, 混匀。

5.8 氢氧化钠溶液: $\rho=20 \text{ g/L}$

称取 2.0g 氢氧化钠 (5.3) 溶于适量水中, 溶解后加水定容至 100ml。该溶液移至塑料容器中保存。

5.9 氢氧化钠溶液: $c=0.025 \text{ mol/L}$

称取 1.0g 氢氧化钠 (5.3) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000ml 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。该溶液移至塑料容器中保存。

5.10 酒石酸溶液: $\rho=150 \text{ g/L}$

称取 150 g 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) 溶于适量水中, 溶解后加水定容至 1000ml, 摇匀。

5.11 硝酸锌溶液: $\rho=100 \text{ g/L}$

称取 100 g 硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 溶于适量水中, 溶解后加水定容至 1000ml, 摇匀。

5.12 氢氧化钠溶液: $\rho=10 \text{ g/L}$

称取 10 g 氢氧化钠 (5.3) 溶于适量水中, 溶解后加水定容至 1000ml, 摇匀。

5.13 氢氧化钠溶液: $\rho=40 \text{ g/L}$

称取 40 g 氢氧化钠 (5.3) 溶于适量水中, 溶解后加水定容至 1000ml, 摇匀。

5.14 磷酸盐缓冲液: $\text{pH}=4.24$

称取 95.0 g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 溶于 800ml 水中 (磁力搅拌 2h 左右可完全溶解), 溶解后加水定容至 1L。若有沉淀形成, 可过滤或弃去不用。该溶液可保存 1 个月。

5.15 氯胺-T 溶液 I: $\rho=6 \text{ g/L}$

称取 3.0g 氯胺-T [$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 溶于 500ml 水中, 混匀。临用时现配。

5.16 氯胺-T 溶液 II: $\rho=2 \text{ g/L}$

称取 1.0g 氯胺-T [$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] 溶于 500ml 水中, 混匀。临用时现配。

5.17 吡啶-巴比妥酸溶液

称取 7.5g 巴比妥酸于 500 ml 烧杯中, 加入 50ml 水, 边搅拌边加入 37.5ml 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), 再加入 7.5ml 浓盐酸 (5.2) 及 412ml 水, 直到巴比妥酸完全溶解。该溶液可保存一周。

5.18 异烟酸-巴比妥酸溶液

在 700ml 水中加入 12g 氢氧化钠 (5.3), 边搅拌边加入 12g 巴比妥酸和 12g 异烟酸, 溶解后加水定容至 1000ml。该溶液可保存一周。

5.19 氯化钠标准溶液: $c=0.0100 \text{ mol/L}$

称取 0.2922g 氯化钠 (5.4) 溶于适量水中, 溶解后移至 500ml 容量瓶中, 加水定容至标

线，混匀。

5.20 硝酸银标准溶液： $c=0.0100\text{mol/L}$

称取 0.850g 硝酸银（5.5）溶于水，溶解后加水定容至 500ml。该溶液贮存于棕色瓶中，临用前用氯化钠标准溶液标定。

标定方法：量取 10.00ml 氯化钠标准溶液（5.19）于 150ml 锥形瓶中，加入 50ml 水。向锥形瓶中加入 3~5 滴铬酸钾指示液（5.24），在不断旋摇下，从滴定管加入待标定的硝酸银标准溶液（5.20）直至溶液由黄色变成浅砖红色为止，记录硝酸银标准溶液用量（ V ）。同时，用 10.00ml 水代替氯化钠标准溶液做空白试验。按照公式（1）计算硝酸银标准溶液的浓度（ mol/L ）。

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

式中：

c ——硝酸银标准溶液的浓度， mol/L ；

c_1 ——氯化钠标准溶液的浓度 mol/L ；

V ——滴定氯化钠标准溶液时，硝酸银标准溶液的用量， ml ；

V_0 ——空白滴定时，硝酸银标准溶液的用量， ml 。

5.21 氰化物标准贮备液： $\rho \approx 1000\text{mg/L}$ （以 CN^- 计）

称取 1.0g 氢氧化钾（ KOH ）溶于 400ml 左右水中，再加入 1.2515g 氰化钾（5.6），完全溶解后加水定容至 500ml，混匀。该溶液需每周进行标定。

标定方法：量取 10.00ml 氰化物标准贮备液于锥形瓶中，加入 50ml 水和 1ml 2% 氢氧化钠溶液，加入 0.2ml 试银灵指示液（5.23），用硝酸银标准溶液（5.20）滴定，溶液由黄色刚好变为橙红色为止，记录硝酸银标准溶液用量（ V_1 ）。同时，用 10ml 水代替氰化物标准贮备液作空白试验，记录硝酸银标准溶液用量（ V_0 ）。按照公式（2）计算氰化物标准贮备液的浓度（以 CN^- 计， mg/L ）。

$$\rho = \frac{C \times (V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \times 10^6 \quad (2)$$

式中：

ρ ——氰化物标准贮备液的浓度（以 CN^- 计）， mg/L ；

c ——硝酸银标准溶液浓度， mol/L ；

V_0 ——滴定空白溶液时，硝酸银标准溶液用量， ml ；

V_1 ——滴定氰化钾标准贮备液时，硝酸银标准溶液用量， ml ；

52.04——氰离子（ 2CN^- ）的摩尔质量， g/mol ；

10.00——氰化钾标准贮备液的体积， ml 。

5.22 氰化物标准使用液： $\rho = 500\mu\text{g/L}$ （以 CN^- 计）

量取适量的氰化物标准贮备液（5.21），用氢氧化钠溶液（5.9）逐级稀释制备。

5.23 试银灵指示液

称取 0.02g 试银灵（对二甲氨基亚苄基罗丹宁）溶于 100ml 丙酮中。该溶液贮存于棕色瓶中，暗处保存，可保存 1 个月。

5.24 铬酸钾指示液

称取 10g 铬酸钾（ K_2CrO_4 ）溶于少量水中，滴加几滴硝酸银溶液至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至 100ml。

6 仪器和设备

6.1 流动注射分析仪：自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流动检测池）、蠕动泵、数据处理系统。

6.2 分析天平：精度为 0.0001g。

6.3 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集。样品应采集在密闭的塑料样品瓶中。样品采集后，应立即加入氢氧化钠（5.3）调节 pH 至 12~12.5 之间。采集的样品应及时进行测定，如不能及时测定，应将样品贮存于 4℃ 以下，并在采样后 24h 内进行测定。

测定总氰化物，采用不带在线蒸馏的方法模块进行分析时，预处理操作按照 HJ 484 中的规定进行。测定易释放氰化物，预处理操作按照 HJ 484 中的规定进行。

8 分析步骤

8.1 仪器的调试与校准

安装分析系统，按照仪器说明书给出的最佳工作参数进行仪器调试。仪器开机待加热器达到规定温度后，所有管路泵入水，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。约 30 min 后，系统加热均衡，开始泵入试剂，等基线走稳后，开始校准和测定。

8.2 校准

8.2.1 标准系列的制备

（1）吡啶-巴比妥酸法

于一组容量瓶中分别量取适量的氰化物标准使用液（5.22），用氢氧化钠溶液（5.9）稀释至标线并混匀，制备 6 个浓度点的标准系列，氰化物质量浓度（以 CN^- 计）分别为：0.00 μ g/L、5.00 μ g/L、50.0 μ g/L、125.0 μ g/L、250.0 μ g/L、500.0 μ g/L。

（2）异烟酸-巴比妥酸法

于一组容量瓶中分别量取适量的氰化物标准使用液（5.22），用氢氧化钠溶液（5.9）稀释至标线并混匀，制备 6 个浓度点的标准系列，氰化物质量浓度（以 CN^- 计）分别为：0.00 μ g/L、2.00 μ g/L、5.00 μ g/L、10.0 μ g/L、50.0 μ g/L、100.0 μ g/L。

8.2.2 初始校准曲线的绘制

量取约 10ml 标准系列溶液（8.2.1）分别置于样品杯中，从低浓度到高浓度依次取样分析，得到不同浓度氰化物的信号值（峰面积）。以信号值（峰面积）为纵坐标，对应的氰化物质量浓度（以 CN^- 计， μ g/L）为横坐标，绘制校准曲线。

8.3 测定

按照与绘制校准曲线相同测定条件，量取约10ml待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。

8.4 空白试验

用10ml水代替样品，按照与样品分析相同步骤进行测定，记录信号值（峰面积）。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

样品中的氰化物浓度（以CN⁻计，mg/L），按照公式（3）进行计算。

$$\rho = \rho_1 \times f \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中：

ρ ——样品中的氰化物浓度，mg/L；

ρ_1 ——由校准曲线查得的氰化物浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

f ——样品稀释比。

9.2 结果表示

当测定结果小于1mg/L时，保留小数点后三位，测定结果大于等于1mg/L时，保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

吡啶-巴比妥酸法：5家实验室分别对氰化物质量浓度为0.050mg/L、0.100mg/L、0.450mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为：1.80~6.09%、0.33%~4.96%、0.12%~3.25%；实验室间相对标准偏差分别为：5.71%、1.89%、1.10%；重复性限分别为：0.005 mg/L、0.018 mg/L、0.021mg/L；再现性限分别为：0.009 mg/L、0.021 mg/L、0.025mg/L。

异烟酸-巴比妥酸法：1家实验室对氰化物质量浓度为0.010mg/L、0.050mg/L、0.090 mg/L的统一样品进行了测定，相对标准偏差分别为：3.88 %、2.78 %、2.23 %。

10.2 准确度

吡啶-巴比妥酸法：3家实验室对浓度为（0.504±0.039）mg/L、（65.6±5.8） $\mu\text{g/L}$ 、（0.126±0.011）mg/L的3种有证标准物质进行了测定，相对误差分别为：-1.26%~6.15%、0.15%~5.2%、-3.4%~7.14%，相对误差最终值分别为：1.63±3.96%、1.97±2.81%、3.10±5.72%。5家实验室分别对地表水及工业废水进行了加标分析测定，加标回收率范围为79.0 %~107 %。

异烟酸-巴比妥酸法：1家实验室对浓度为（0.126±0.011）mg/L的有证标准物质进行了测定，相对误差为5.98%；对浓度为（65.6±5.8） $\mu\text{g/L}$ 的有证标准物质进行了测定，相对误差为3.81%。

11 质量保证和质量控制

11.1 校准曲线的相关系数 $\gamma \geq 0.999$ 。

11.2 每批样品应至少做一个全程空白，测定空白值不得超过方法检出限。

11.3 每分析 10 个样品，应分析一个校准曲线的中间点浓度标准溶液，其测定结果与最近一次初始校准曲线该点浓度的相对偏差应小于等于 10%。

11.4 每批样品应至少测定 10% 的室内平行双样，样品数少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。两次平行测定结果的相对偏差应小于 20%。

11.5 每批样品应至少测定 10% 的加标回收样品，样品数少于 10 个时，应至少测定一个加标样品。加标回收率范围应在 75%~120% 之间。

11.6 分析有证标准物质或实验室自行配制的质控样时，有证标准物质应控制在一倍标准偏差范围内，实验室自行配制的质控样测试结果应控制在 90%~110%。实验室自行配制的质控样应注意与国家有证标准物质的比对。

12 注意事项

12.1 应注意管路系统的保养，经常清洗管路；每次实验前都应检查泵管是否磨损，并及时更换已损坏的泵管。

12.2 如仪器分析精度下降，一般需更换脱气管。

12.3 每次样品分析结束后，要让分离膜充分干燥。

12.4 氯胺-T 易氧化，开封后应尽量贮存在干燥器中。此试剂开盖六个月后，建议不再使用。

12.5 巴比妥酸试剂开盖一年后，建议不再使用。

12.6 在废液收集瓶中，应加入氢氧化钠（5.3）使得 $\text{pH} \geq 11$ （一般每升废液中加入约 7g 氢氧化钠），以防止气态 HCN 逸出。应定期摇动废液瓶，以防在瓶中形成浓度梯度。