

ICS 13.030.01
Z 04

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5544—2019

含氰废液中氰化物含量的测定

Determination of cyanide in cyanide waste liquid

2019-11-11 发布

2020-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本标准起草单位：河北诚信集团有限公司、安徽省安庆市曙光化工股份有限公司、深圳市艾科尔特检测有限公司、烟台招金励福贵金属股份有限公司、深圳市华保科技有限公司、上海市固体废物处置有限公司、浙江水知音检测有限公司、潍坊大耀新材料有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心、国家无机盐产品质量监督检验中心、中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司。

本标准主要起草人：杨扬、陈琼、吴燕凌、潘华辉、蓝福燕、卢青、俞明华、王强、郭凤鑫、王云肖、徐卫表、崔鹤、杜毅鹏、赵美敬。

含氰废液中氰化物含量的测定

警示——氰化物属于剧毒物质，操作时应在通风橱中进行，操作人员应按规定佩戴防护器具，避免其接触皮肤和衣物；检测后的残渣残液应按实验室危险废物进行处理处置。

1 范围

本标准规定了含氰废液中氰化物含量测定的术语和定义、一般规定、试样的采集和保存、试验溶液的制备、氰化物含量的测定。

本标准适用于含氰废液中氰化物含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 31197—2014 无机化工产品 杂质阴离子的测定 离子色谱法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第1部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分：制剂及制品的制备

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

易释放氰化物 easily releasable cyanide

在 pH 为 4 条件下，硝酸锌介质存在下，加热蒸馏可形成氰化氢的氰化物。

注：包括全部简单氰化物（多为碱金属的氰化物、碱土金属的氰化物和铵的氰化物）和锌氰络合物，不包括铁氰络合物、亚铁氰络合物、铜氰络合物、镍氰络合物、钴氰络合物。

3.2

总氰化物 total cyanide

在 pH 小于 2 条件下，磷酸和 EDTA 介质存在下，加热蒸馏可形成氰化氢的氰化物。

注：包括全部简单氰化物（多为碱金属的氰化物、碱土金属的氰化物和铵的氰化物）和绝大部分络合氰化物（锌氰络合物、铁氰络合物、亚铁氰络合物、镍氰络合物、铜氰络合物等），不包括钴氰络合物。

4 一般规定

本标准所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3696.1、

HG/T 3696.3 的规定制备。

5 试样的采集和保存

5.1 试剂或材料

氢氧化钠。

5.2 仪器设备

采样容器：不小于 500 mL。带盖并密封良好的高密度聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶，使用前洗净并干燥。

5.3 采集和保存

5.3.1 未知试样可参见附录 A 规定的方法判别是否含有氰化物。

5.3.2 用所采试样 3 次淋洗采样容器，采集不少于 500 mL 试样，贮存于采样容器中。试样采集后应立即加入氢氧化钠，使试样溶液的 pH 大于 12（一般 1 L 试样加 0.5 g 氢氧化钠）。

5.3.3 采集的试样应尽快进行测定，在 2℃~5℃ 条件下保存期为 24 h。

6 试验溶液的制备

6.1 原理

6.1.1 总氰化物

在含氰废液中加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠，在 pH 小于 2 条件下加热蒸馏，利用金属离子与乙二胺四乙酸二钠络合能力比与氰离子络合能力强的特点，使络合氰化物离解释放出氰离子，并以氰化氢形式被蒸出，用氢氧化钠溶液吸收。

6.1.2 易释放氰化物

在含氰废液中加入酒石酸和硝酸锌，在 pH 为 4 条件下加热蒸馏，简单氰化物和部分络合氰化物（络合稳定常数小于 35）以氰化氢形式被蒸出，用氢氧化钠溶液吸收。

6.2 试剂或材料

6.2.1 氨基磺酸（ $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ ）。

6.2.2 碳酸铅（ PbCO_3 ）。

6.2.3 磷酸。

6.2.4 正己烷。

6.2.5 氢氧化钠溶液：10 g/L。

6.2.6 氢氧化钠溶液：40 g/L。

6.2.7 乙二胺四乙酸二钠溶液：100 g/L。

6.2.8 酒石酸溶液：150 g/L。

6.2.9 硝酸锌溶液：100 g/L。

6.2.10 亚硫酸钠溶液：12.6 g/L。

6.2.11 硝酸银溶液：3.4 g/L。

贮于棕色瓶中。

6.2.12 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶液：200 g/L。

6.2.13 硫酸溶液：1+5。

6.2.14 碘化钾-淀粉试纸。

称取 1.5 g 可溶性淀粉，用少量水搅成糊状，加入 200 mL 沸水，混匀，放冷。加入 0.5 g 碘化钾和 0.5 g 无水碳酸钠，溶解后用水稀释至 250 mL，摇匀。将滤纸条浸入上述溶液中，取出晾干，贮于棕色瓶中，密闭保存。

6.2.15 乙酸铅试纸。

称取 5 g 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，用水稀释至 100 mL，摇匀。将滤纸条浸入上述溶液中，1 h 后取出晾干，贮于广口瓶中，密闭保存。

6.2.16 甲基橙指示液：0.5 g/L。

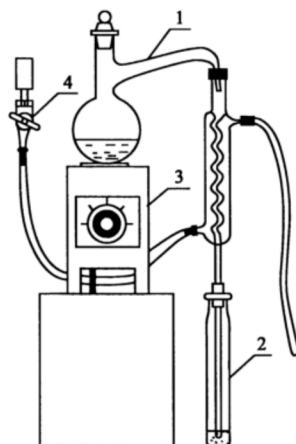
6.3 仪器设备

6.3.1 可调温加热装置。

6.3.2 蒸馏瓶：玻璃材质，容积 500 mL。

6.3.3 接收瓶：容积大于 100 mL，带体积刻度。

6.3.4 氰化物蒸馏装置：仪器装置如图 1 所示。



说明：

1——蒸馏瓶；

2——接收瓶（带体积刻度）；

3——可调温加热装置；

4——冷凝水出口。

图 1 氰化物蒸馏装置图

(19)

6.4 制备步骤

6.4.1 总氰化物试验溶液的制备

按图 1 将蒸馏装置连接，蒸馏之前先检查蒸馏装置的气密性，使其严密无漏气，并且在蒸馏过程中随时检查蒸馏装置的气密性。

向接收瓶内加入 10 mL 氢氧化钠溶液（见 6.2.5）作为吸收液。当试样中存在易生成酸性气体的物质（如亚硫酸钠或碳酸钠）时，可用氢氧化钠溶液（见 6.2.6）作为吸收液。馏出液导管下端插入接收瓶内的吸收液中，蒸馏过程应使馏出液导管下端始终插在吸收液液面下。

用移液管移取 200 mL 试样（若氰化物浓度高，可少取试样，加水稀释至约 200 mL），置于蒸馏瓶中，加入数粒玻璃珠。加入 10 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液，再迅速加入 10 mL 磷酸（当试样碱度大时，可适当补加磷酸，使溶液 pH 小于 2），立即盖好瓶塞，打开冷凝水，打开可调温加热装置，由低档逐渐升温，馏出液以 2 mL/min~4 mL/min 的速率进行加热蒸馏。

当接收瓶内的吸收液体积接近 80 mL 时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管，取下接收瓶，将溶液转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液为总氰化物试验溶液。

6.4.2 易释放氰化物试验溶液的制备

按图 1 将蒸馏装置连接，蒸馏之前先检查蒸馏装置的气密性，使其严密无漏气，并且在蒸馏过程中随时检查蒸馏装置的气密性。

向接收瓶内加入 10 mL 氢氧化钠溶液（见 6.2.5）作为吸收液。当试样中存在易生成酸性气体的物质（如亚硫酸钠或碳酸钠）时，可用氢氧化钠溶液（见 6.2.6）作为吸收液。馏出液导管下端插入接收瓶内的吸收液中，蒸馏过程应使馏出液导管下端始终插在吸收液液面下。

用移液管移取 200 mL 试样（若氰化物浓度高，可少取试样，加水稀释至约 200 mL），置于蒸馏瓶中，加入数粒玻璃珠。在蒸馏瓶中加入 10 mL 硝酸锌溶液，加入 7 滴~8 滴甲基橙指示液，再迅速加入 5 mL 酒石酸溶液，立即盖好瓶塞，溶液应保持红色，打开冷凝水，打开可调温加热装置，由低档逐渐升温，馏出液以 2 mL/min~4 mL/min 的速率进行加热蒸馏。

当接收瓶内的吸收液体积接近 80 mL 时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管，取下接收瓶，将溶液转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液为易释放氰化物试验溶液。

6.4.3 空白试验溶液的制备

用水代替试样，按步骤 6.4.1 和 6.4.2 操作，制备空白试验溶液。

6.5 干扰的消除

6.5.1 活性氯等氧化剂干扰的消除：量取两份体积相同的试样，向其中一份试样投加 1 片~3 片碘化钾-淀粉试纸，加硫酸溶液酸化至 pH 为 5.8~6.3，滴加亚硫酸钠溶液至碘化钾-淀粉试纸由蓝色变为无色为止，记下用量。另一份试样不加碘化钾-淀粉试纸，仅加上述用量的亚硫酸钠溶液，之后按 6.4 操作。

6.5.2 亚硝酸根离子干扰的消除：可加入适量的氨基磺酸分解亚硝酸根离子，一般 1 mg 亚硝酸根离子需要加 2.5 mg 氨基磺酸，之后按 6.4 操作。

6.5.3 硫化物干扰的消除：

- a) 少量硫化物 [硫 (S) 含量小于 1 mg/L]：蒸馏前加入 2 mL 硝酸银溶液或 10 mL 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶液，之后按 6.4 操作；

- b) 大量硫化物：将试样 pH 调节至大于 11，加入碳酸铅（ PbCO_3 ）至溶液中不含硫化物，过滤除去沉淀物，保留滤液按 6.4 操作；
- c) 检验硫化物的方法：取 1 滴试样，放在乙酸铅试纸上，若变黑色，证明有硫化物存在。

6.5.4 油类干扰的消除：少量油类物质对测定无影响。含油量大于 40 mg/L 时干扰测定，可加入试样体积 20% 量的正己烷，在中性条件下短时间萃取，分离出正己烷，水相按 6.4 操作。

7 氰化物含量的测定

7.1 硝酸银滴定法

7.1.1 适用范围

使用 0.01 mol/L 硝酸银标准滴定溶液，本方法检出限为 0.25 mg/L，测定下限为 1.00 mg/L。当移取的试样量为 200 mL 时，测定上限为 100 mg/L。

注：可以通过使用更高浓度的硝酸银标准滴定溶液，提高测定上限。

7.1.2 原理

经蒸馏得到的试验溶液用硝酸银标准滴定溶液滴定，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。

7.1.3 试剂或材料

7.1.3.1 氢氧化钠溶液：10 g/L。

7.1.3.2 硝酸银标准滴定溶液： $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 或 0.02 mol/L 。

将按 HG/T 3696.1 配制的硝酸银标准滴定溶液准确稀释至所需浓度。使用时置于棕色酸式滴定管中。

7.1.3.3 试银灵指示剂。

称取 0.02 g 试银灵（对二甲氨基亚苄基罗丹宁），溶于丙酮中，并用丙酮稀释至 100 mL。贮存于棕色瓶中并置于暗处，有效期为 30 d。

7.1.4 试验步骤

用移液管移取适量（ V_2 ）试验溶液 [氰(CN)质量不大于 20 mg]，置于锥形瓶中，加水至 100 mL。以 pH 试纸检验溶液的 pH，加氢氧化钠溶液调节至 pH 大于 11。加入 0.2 mL 试银灵指示剂，摇匀，在不断摇动下用硝酸银标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为橙红色为止。

同时用空白试验溶液（见 6.4.3）做空白试验。除不加试样外，其他加入的试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液完全相同，并与试验溶液同样处理。

7.1.5 试验数据处理

氰化物含量以氰(CN)质量浓度 ρ_1 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按公式（1）计算：

$$\rho_1 = \frac{c(V_1 - V_0)M \times 1000}{V \times (V_2/100)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

c ——硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

(21)

V_1 ——滴定试验溶液时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白试验溶液时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

M ——氰（2CN）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=52.04$ ）；

V ——试料（见 6.4）的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——移取试验溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对偏差符合表 1 的规定。

表 1 硝酸银滴定法平行测定结果的相对偏差

| 氰化物含量范围/(mg/L) | 相对偏差/% |
|----------------|--------|
| >10 | ≤0.8 |
| 1~10 | ≤10 |

7.2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

7.2.1 适用范围

本方法检出限为 0.003 mg/L，测定下限为 0.012 mg/L。当移取的试料量为 200 mL 时，测定上限为 0.25 mg/L。

7.2.2 原理

在中性条件下，试样中的氰化物与氯胺 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，在 638 nm 波长处测量吸光度，其吸光度与氰化物质量浓度成正比。

7.2.3 试剂或材料

7.2.3.1 氢氧化钠溶液：1 g/L。

7.2.3.2 磷酸盐缓冲溶液：pH=7。

称取 34.0 g 无水磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）和 35.5 g 无水磷酸氢二钠（ Na_2HPO_4 ），溶于水，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。

7.2.3.3 氯胺 T 溶液：10 g/L。

称取 1.0 g 氯胺 T（ $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），溶于水，用水稀释至 100 mL，摇匀，贮于棕色瓶中。现用现配。

7.2.3.4 异烟酸-吡唑啉酮溶液：

- 异烟酸溶液：称取 1.5 g 异烟酸（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ ），溶于 25 mL 氢氧化钠溶液（20 g/L），用水稀释至 100 mL；
- 吡唑啉酮溶液：称取 0.25 g 吡唑啉酮（3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮， $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ ），溶于 20 mL N,N -二甲基甲酰胺 [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$]；
- 异烟酸-吡唑啉酮溶液：将吡唑啉酮溶液和异烟酸溶液按 1：5（体积比）混合。现用现配。

注：宜选用无色的 N,N -二甲基甲酰胺。

7.2.3.5 氰化物标准使用溶液：1 mL 溶液含氰（CN）0.001 mg。

移取 10.00 mL 按附录 B 配制的氰化物标准中间溶液，置于 100 mL 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液稀释至刻度，摇匀。避光保存，现用现配。

7.2.4 仪器设备

7.2.4.1 分光光度计：配有 1 cm 比色皿。

7.2.4.2 恒温水浴：温度能控制在 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.2.5 试验步骤

7.2.5.1 标准曲线的绘制

取 7 支 25 mL 容量瓶，分别移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氰化物标准使用溶液，加氢氧化钠溶液至 10 mL。加入 5.0 mL 磷酸盐缓冲溶液，混匀，迅速加入 0.20 mL 氯胺 T 溶液，立即盖紧塞子，混匀，放置 3 min~5 min。加入 5.0 mL 异烟酸-吡啶啉酮溶液，混匀。用水稀释至刻度，摇匀。在 $30\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴装置中放置 40 min，立即比色。

使用分光光度计，在 638 nm 波长处，用 1 cm 比色皿，以水调零，测量吸光度。以扣除试剂空白的吸光度值为纵坐标、氰 (CN) 的质量 (mg) 为横坐标，绘制标准曲线。

注：加入磷酸盐缓冲溶液后的每一步操作都要迅速，并随时盖紧塞子。

7.2.5.2 试验

用移液管移取 10 mL 试验溶液和空白试验溶液，分别置于 25 mL 容量瓶中，按 7.2.5.1 从“加入 5.0 mL 磷酸盐缓冲溶液……”开始，至“……以水调零，测量吸光度。”为止。

根据试验溶液和空白试验溶液的吸光度，从标准曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中氰 (CN) 的质量 (mg)。

7.2.6 试验数据处理

氰化物含量以氰 (CN) 质量浓度 ρ_2 计，数值以毫克每升 (mg/L) 表示，按公式 (2) 计算：

$$\rho_2 = \frac{(m - m_0) \times 1000}{V \times (10/100)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m ——由标准曲线上查得试验溶液中氰 (CN) 的质量的数值，单位为毫克 (mg)；

m_0 ——由标准曲线上查得空白试验溶液中氰 (CN) 的质量的数值，单位为毫克 (mg)；

V ——试料 (见 6.4) 的体积的数值，单位为毫升 (mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对偏差符合表 2 的规定。

表 2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法平行测定结果的相对偏差

| 氰化物含量范围/(mg/L) | 相对偏差/% |
|----------------|--------|
| >0.1 | ≤5 |
| 0.05~0.1 | ≤10 |
| <0.05 | ≤15 |

7.3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

7.3.1 适用范围

本方法检出限为 0.001 mg/L，测定下限为 0.004 mg/L。当移取的试料量为 200 mL 时，测定上

限为 0.25 mg/L。

7.3.2 原理

在弱酸性条件下，含氰废液中氰化物与氯胺 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，再与巴比妥酸作用生成紫蓝色化合物，在 600 nm 波长处测量吸光度，其吸光度与氰化物质量浓度成正比。

7.3.3 试剂或材料

7.3.3.1 氢氧化钠溶液：1 g/L。

7.3.3.2 氯胺 T 溶液：10 g/L。

配制方法见 7.2.3.3。

7.3.3.3 磷酸二氢钾缓冲溶液：pH=4.0。

称取 136.1 g 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)，溶于水，用水稀释至 1 000 mL，加入 2.0 mL 冰乙酸，摇匀。

7.3.3.4 异烟酸-巴比妥酸显色剂。

称取 2.50 g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) 和 1.25 g 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$)，溶于氢氧化钠溶液 (15 g/L) 中，用氢氧化钠溶液 (15 g/L) 稀释至 100 mL。现用现配。

7.3.3.5 氰化物标准使用溶液：1 mL 溶液含氰 (CN) 0.001 mg。

配制方法见 7.2.3.5。

7.3.4 仪器设备

分光光度计：配有 1 cm 比色皿。

7.3.5 试验步骤

7.3.5.1 标准曲线的绘制

取 7 支 25 mL 容量瓶，分别加入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氰化物标准使用溶液，加氢氧化钠溶液至 10 mL。加入 5.0 mL 磷酸二氢钾缓冲溶液，混匀，迅速加入 0.30 mL 氯胺 T 溶液，立即盖紧塞子，混匀，放置 1 min~2 min。加入 6.0 mL 异烟酸-巴比妥酸显色剂，用水稀释至刻度，混匀。于 25 ℃ 显色 15 min (15 ℃ 显色 25 min，30 ℃ 显色 10 min)。

使用分光光度计，在 600 nm 波长处，用 1 cm 比色皿，以水调零，测量吸光度。以扣除试剂空白的吸光度值为纵坐标、氰 (CN) 的质量 (mg) 为横坐标，绘制标准曲线。

注：加入磷酸二氢钾缓冲溶液后的每一步操作都要迅速，并随时盖紧塞子。

7.3.5.2 试验

用移液管移取 10 mL 试验溶液和空白试验溶液，分别置于 25 mL 容量瓶中，按 7.3.5.1 从“加入 5.0 mL 磷酸二氢钾缓冲溶液……”开始，至“……以水调零，测量吸光度。”为止。

根据试验溶液和空白试验溶液的吸光度，从标准曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中氰 (CN) 的质量 (mg)。

7.3.5.3 试验数据处理

氰化物含量以氰 (CN) 质量浓度 ρ_3 计，数值以毫克每升 (mg/L) 表示，按公式 (3) 计算：

$$\rho_3 = \frac{(m - m_0) \times 1\,000}{V \times (10/100)} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m ——由标准曲线上查得试验溶液中氰(CN)的质量的数值，单位为毫克(mg)；

m_0 ——由标准曲线上查得空白试验溶液中氰(CN)的质量的数值，单位为毫克(mg)；

V ——试料(见6.4)的体积的数值，单位为毫升(mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对偏差符合表3的规定。

表3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法平行测定结果的相对偏差

| 氰化物含量范围/(mg/L) | 相对偏差/% |
|----------------|--------|
| >0.1 | ≤5 |
| 0.05~0.1 | ≤10 |
| <0.05 | ≤15 |

7.4 离子色谱法

7.4.1 适用范围

本方法检出限为0.002 mg/L，测定下限为0.008 mg/L。当移取的试料量为200 mL时，测定上限为0.5 mg/L。

7.4.2 原理

同GB/T 31197—2014第4章。

7.4.3 试剂或材料

7.4.3.1 乙酸钠：纯度不小于99.0%。

7.4.3.2 乙二胺：纯度不小于99.0%。

7.4.3.3 氢氧化钠溶液：质量分数50%。

用优级纯配制。

7.4.3.4 氢氧化钠溶液：1 g/L。

用优级纯配制。

7.4.3.5 氰化物标准使用溶液：1 mL溶液含氰(CN) 0.001 mg。

配制方法见7.2.3.5。

7.4.3.6 水：符合GB/T 6682—2008中规定的一级水。

7.4.4 仪器设备

7.4.4.1 离子色谱仪：配安培检测器、银电极、Ag/AgCl参比电极。

7.4.4.2 滤膜：0.22 μm。

7.4.5 试验步骤

7.4.5.1 色谱条件

7.4.5.1.1 色谱柱：同时拥有磺酸功能团和烷基季铵功能团的乳聚凝胶型阴离子分析柱和保护柱。

7.4.5.1.2 淋洗液：100 mmol/L 氢氧化钠-500 mmol/L 乙酸钠-0.5% 乙二胺。

取约 800 mL 水，加入 41 g 乙酸钠，振摇使乙酸钠溶解后，加入 5.2 mL 氢氧化钠溶液（见 7.4.3.3），再加入 5 mL 乙二胺，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。

7.4.5.1.3 流速：1.0 mL/min。

7.4.5.1.4 进样量：25 μ L。

7.4.5.1.5 检测器：包括安培检测器、银电极、Ag/AgCl 参比电极。检测池温度为 35 $^{\circ}$ C；检测波形见表 4。

表 4 检测波形

| 时间/min | 电位/mV | 备 注 |
|--------|-------|------|
| 0 | -0.10 | |
| 0.20 | -0.10 | 积分开始 |
| 0.90 | -0.10 | 积分结束 |
| 0.91 | -1.00 | |
| 0.93 | -0.30 | |
| 1.00 | -0.30 | |

7.4.5.2 标准曲线的绘制

取 6 支 100 mL 容量瓶，分别加入 1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 氰化物标准使用溶液，用氢氧化钠溶液（见 7.4.3.4）稀释至刻度，摇匀。

调整离子色谱仪至最佳状态，在 7.4.5.1 规定的色谱条件下测定标准曲线溶液，记录色谱图上的出峰时间，确定氰化物的保留时间。以氰（CN）浓度（ μ g/L）为横坐标、对应的峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

7.4.5.3 试验

用移液管移取 10 mL 试验溶液和空白试验溶液，分别置于 100 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液（见 7.4.3.4）稀释至刻度，经滤膜过滤。使用离子色谱仪，在 7.4.5.1 规定的色谱条件下测定试验溶液和空白试验溶液，记录色谱图上氰化物的峰面积，根据峰面积从标准曲线上查出试验溶液中氰（CN）浓度（ μ g/L）。

7.4.5.4 试验数据处理

氰化物含量以氰（CN）质量浓度 ρ_4 计，数值以毫克每升（mg/L）表示，按公式（4）计算：

$$\rho_4 = \frac{(\rho - \rho_0) \times 0.1}{V \times (10/100)} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ ——由标准曲线上查得试验溶液中氰(CN)浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

ρ_0 ——由标准曲线上查得空白试验溶液中氰(CN)浓度的数值，单位为微克每升($\mu\text{g/L}$)；

V ——试料(见 6.4)的体积的数值，单位为毫升(mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对偏差符合表 5 的规定。

表 5 离子色谱法平行测定结果的相对偏差

| 氰化物含量范围/(mg/L) | 相对偏差/% |
|-----------------|-----------|
| >0.1 | ≤ 2 |
| $0.05 \sim 0.1$ | ≤ 5 |
| <0.05 | ≤ 10 |

附 录 A
(资料性附录)
氰化物快速定性检验方法

A.1 适用范围

适用于现场定性检测样品中是否含有氰化物。

A.2 原理

氰离子选择电极与参比电极组成化学电池，用 pH 计测量电池的电动势，与氰离子浓度的对数呈线性关系，借此判断是否含有氰化物。

A.3 试剂或材料

A.3.1 碳酸铅：粉末状。

A.3.2 离子强度调节剂：乙二胺四乙酸二钠溶液（75 g/L）、氢氧化钠溶液（40 g/L）和硝酸钾溶液（100 g/L）等体积混合。

A.4 仪器设备

A.4.1 便携式 pH 计。

A.4.2 复合氰离子选择电极。

A.5 试验步骤

A.5.1 样品预处理

取适量未知试样，加入 1 g~2 g 碳酸铅，搅拌 2 min，静置。

A.5.2 测定

将复合氰离子选择电极浸泡在去离子水中洗至空白电位。将复合氰离子选择电极与 pH 计接好。

向 100 mL 塑料烧杯中加入约 20 mL 水，再加入 2 mL 离子强度调节剂，摇匀。将复合氰离子选择电极放入烧杯中，不停摇匀，待读数稳定后，停止摇动，记录电位值 E_1 （不一定为零）。吸取适量待测试样上清液加入到烧杯中，不停摇匀，待读数稳定后，停止摇动，记录电位值 E_2 。若 $\Delta E = E_2 - E_1 > 30$ ，即初步判定样品中含有氰化物。

附 录 B
(规范性附录)
氰化物标准溶液的配制

B.1 氰化物标准贮备溶液的配制和标定**B.1.1 配制**

称取 0.25 g 氰化钾，精确至 0.000 2 g。置于 100 mL 烧杯中，加氢氧化钠溶液（1 g/L）溶解，转移至 100 mL 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（1 g/L）稀释至刻度，摇匀。避光贮存于棕色瓶中，4℃以下保存有效期为 2 个月。该溶液 1 mL 含氰（CN）约 1 mg，临用前用硝酸银标准滴定溶液标定其准确浓度。

B.1.2 标定

用移液管移取 10 mL 氰化物标准贮备溶液于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 水和 1 mL 氢氧化钠溶液（20 g/L），再加入 0.2 mL 试银灵指示剂（见 7.1.3.3），用硝酸银标准滴定溶液（见 7.1.3.2）滴定至溶液由黄色刚变为橙红色为止。同时做空白试验。

B.1.3 计算

氰化物标准贮备溶液的浓度以氰（CN）质量浓度 ρ 计，数值以毫克每毫升（mg/mL）表示，按公式（B.1）计算：

$$\rho = \frac{c(V_1 - V_0)M}{10} \quad \text{..... (B.1)}$$

式中：

c ——硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——滴定氰化物标准贮备溶液时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白试验溶液时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

M ——氰（2CN）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=52.04$ ）。

测定结果保留 3 位有效数字。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的相对偏差不大于 0.5%。

B.2 氰化物标准中间溶液的配制

氰化物标准中间溶液：1 mL 溶液含氰（CN）0.010 mg。

准确吸取一定量（ V ）氰化物标准贮备溶液（见 B.1）于 500 mL 棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（1 g/L）稀释至刻度，摇匀。避光保存，现用现配。

配制 500 mL 氰化物标准中间溶液应吸取氰化物标准贮备溶液的体积 V ，数值以毫升（mL）表示，按公式（B.2）计算：

$$V = \frac{0.01 \times 500}{\rho} \quad \text{..... (B.2)}$$

式中：

- ρ ——氰化物标准贮备溶液的质量浓度的数值，单位为毫克每毫升（mg/mL）；
0.01——氰化物标准中间溶液的质量浓度的数值，单位为毫克每毫升（mg/mL）；
500——氰化物标准中间溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）。

结果保留至小数点后 1 位。
