

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 823-2017

水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法

Water quality-Determination of cyanide

-Flow injection analysis (FIA) and spectrophotometric method

(发布稿)

2017-03-30 发布

2017-05-01 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 术语和定义.....	1
4 方法原理.....	1
5 干扰和消除.....	2
6 试剂和材料.....	2
7 仪器和设备.....	5
8 样品.....	5
9 分析步骤.....	5
10 结果计算与表示.....	6
11 精密度和准确度.....	7
12 质量保证和质量控制.....	7
13 废物处理.....	8
14 注意事项.....	8

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，规范水中氰化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定地表水、地下水、生活污水和工业废水中氰化物的流动注射-分光光度法。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部环境监测司、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 2017 年 3 月 30 日批准。

本标准自 2017 年 5 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

水质 氰化物的测定 流动注射-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戴防护器具，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的流动注射-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的测定。

当检测光程为 10 mm 时，异烟酸-巴比妥酸法测定水中氰化物检出限为 0.001 mg/L，测定范围为 0.004 mg/L~0.10 mg/L；吡啶-巴比妥酸法测定水中氰化物的检出限为 0.002 mg/L，测定范围为 0.008 mg/L~0.50 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 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 总氰化物 total cyanide

在 pH<2 介质中，磷酸和 EDTA 存在下，加热蒸馏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。

3.2 易释放氰化物 easily liberatable cyanide

在 pH=4 介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏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）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。

4 方法原理

4.1 流动注射仪工作原理

在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的载液中，试样与试剂在化学反应模块中按特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。

4.2 化学反应原理

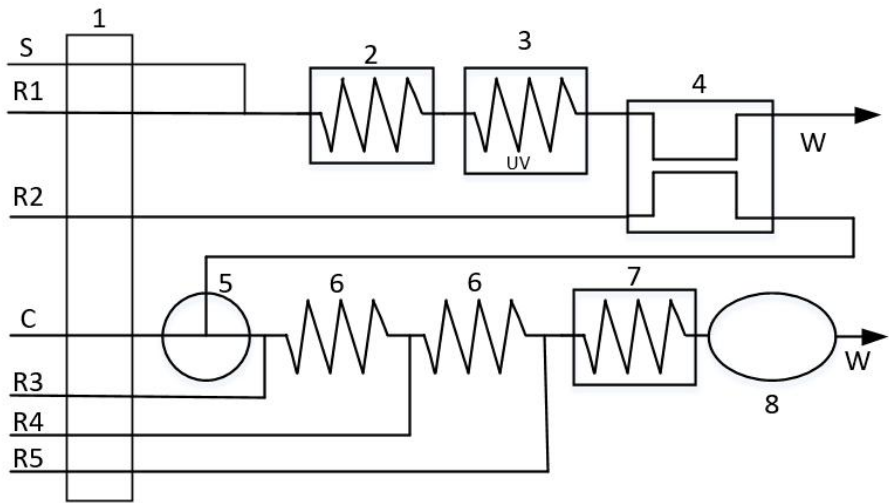
4.2.1 异烟酸-巴比妥酸法

在酸性条件下，样品经 140℃ 高温高压水解及紫外消解，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氯胺 T 反应生成氯化氰，然后与异烟酸反应水解生成戊烯二醛，再与巴比妥酸作用生成蓝紫色化合物，于 600 nm 波长处测量吸光度。具体工作流程见图 1。

4.2.2 吡啶-巴比妥酸法

在酸性条件下，样品经 140℃ 高温高压水解及紫外消解，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化合物，于 570 nm 波长处测量吸光度。具体工作流程见图 1。



1. 蠕动泵；2. 加热池(140℃)；3. 紫外消解装置；4. 扩散池；5. 注入阀；6. 反应环；7. 加热池(60℃)
8. 检测池 10mm, 600nm 或 570nm；R1. 磷酸溶液（6.17）；R2. 氢氧化钠溶液（6.19）；R3. 磷酸盐缓冲液（6.24）；R4. 氯胺-T 溶液（6.25 或 6.26）；R5. 吡啶-巴比妥酸溶液（6.27）或异烟酸-巴比妥酸溶液（6.28），C. 载液（氢氧化钠溶液，6.19）；S. 试样；W. 废液

图 1 流动注射-分光光度法测定氰化物参考工作流程图

5 干扰和消除

试样中存在活性氯等氧化性物质干扰测定，可在蒸馏前加亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）溶液消除干扰；试样中存在亚硝酸离子干扰测定，可在蒸馏前加氨基磺酸（ $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ）消除干扰；试样中存在硫化物干扰测定，可在蒸馏前加碳酸镉（ CdCO_3 ）或碳酸铅（ PbCO_3 ）固体粉末消除干扰；硫氰酸盐产生小于 1% 的正干扰。

6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂。实验用水为新鲜制备的去离子水或蒸馏水。除标准溶液外，其他溶液和实验用水均用氦气（6.35）或超声（7.3）除气。

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，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氦气或超声除气，具体方法：使用 140KPa 的氦气通过氦导气管 1min 除气，或使用超声波振荡 15min~30min 除气。

6.1 磷酸： $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.69\text{ g/ml}$ 。

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

6.3 氢氧化钠 (NaOH)：优级纯。

6.4 氢氧化钾 (KOH)：优级纯。

6.5 氯化钠 (NaCl)：基准级。

在 600°C 下干燥 1h，干燥器内冷却，待用。

6.6 硝酸银 (AgNO_3)。

6.7 氰化钾 (KCN)。

6.8 酒石酸 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)。

6.9 硝酸锌 [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$]。

6.10 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)。

6.11 氯胺-T [$\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$]。

6.12 吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)。

6.13 试银灵 (对二甲氨基亚苄基罗丹宁)。

6.14 铬酸钾 (K_2CrO_4)。

6.15 巴比妥酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$)。

6.16 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)。

6.17 磷酸溶液： $c(\text{H}_3\text{PO}_4)=0.67\text{ mol/L}$ 。

在 700 ml 左右水中，缓慢加入 45 ml 磷酸 (6.1)，用水稀释至 1000 ml，混匀。

6.18 氢氧化钠溶液： $\rho=20\text{ g/L}$ 。

称取 2.0 g 氢氧化钠 (6.3) 溶于适量水中，溶解后加水定容至 100 ml。该溶液移至塑料容器中保存。

6.19 氢氧化钠溶液： $c=0.025\text{ mol/L}$ 。

称取 1.0 g 氢氧化钠 (6.3) 溶于适量水中，溶解后移至 1000 ml 容量瓶中，加水至标线，混匀。该溶液移至塑料容器中保存。

6.20 酒石酸溶液： $\rho=150\text{ g/L}$ 。

称取 150 g 酒石酸 (6.8) 溶于适量水中，用水稀释至 1000 ml，混匀。

6.21 硝酸锌溶液： $\rho=100\text{ g/L}$ 。

称取 100 g 硝酸锌 (6.9) 溶于适量水中，用水稀释至 1000 ml，混匀。

6.22 氢氧化钠溶液： $\rho=10\text{ g/L}$ 。

称取 10 g 氢氧化钠 (6.3) 溶于适量水中，用水稀释至 1000 ml，混匀。

6.23 氢氧化钠溶液： $\rho=40\text{ g/L}$ 。

称取 40 g 氢氧化钠 (6.3) 溶于适量水中，用水稀释至 1000 ml，混匀。

注：6.20~6.23 为测定易释放氰化物时预处理操作所用。

6.24 磷酸盐缓冲液： $\text{pH}=4.24$ 。

称取 95.0 g 无水磷酸二氢钾 (6.10) 溶于 800 ml 水中 (磁力搅拌 2 h 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。

6.25 氯胺-T 溶液 I： $\rho=6\text{ g/L}$ 。

称取 3.0 g 氯胺-T (6.11) 溶于 500 ml 水中, 混匀。临用时现配。

注: 氯胺-T 易氧化, 开封后应尽量贮存在干燥器中。此试剂开封六个月后, 核查后再用。

6.26 氯胺-T 溶液 II: $\rho=2$ g/L。

称取 1.0 g 氯胺-T (6.11) 溶于 500 ml 水中, 混匀。临用时现配。

6.27 吡啶-巴比妥酸溶液。

称取 7.5 g 巴比妥酸 (6.15) 于 500 ml 烧杯中, 加入 50 ml 水, 边搅拌边加入 37.5 ml 吡啶 (6.12), 再加入 7.5 ml 盐酸 (6.2) 及 412 ml 水, 直到巴比妥酸完全溶解。贮存于棕色瓶中, 用时现配。存放于冰箱中可稳定一周。

注: 巴比妥酸试剂开盖一年后, 建议不再使用。

6.28 异烟酸-巴比妥酸溶液。

在 700 ml 水中加入 12 g 氢氧化钠 (6.3), 边搅拌边加入 12 g 巴比妥酸 (6.15) 和 12 g 异烟酸 (6.16), 溶解后加水定容至 1000 ml。用时现配。

6.29 氯化钠标准溶液: $c=0.0100$ mol/L。

称取 0.2922 g 氯化钠 (6.5) 溶于适量水中, 溶解后移至 500 ml 容量瓶中, 加水定容至标线, 混匀。

6.30 硝酸银标准溶液: $c=0.0100$ mol/L。

称取 0.850 g 硝酸银 (6.6) 溶于水中, 溶解后加水定容至 500 ml。该溶液贮存于棕色瓶中, 临用前用氯化钠标准溶液 (6.29) 标定。

标定方法: 量取 10.00 ml 氯化钠标准溶液 (6.29) 于 150 ml 锥形瓶中, 加入 50 ml 水。向锥形瓶中加入 3~5 滴铬酸钾指示液 (6.34), 在不断旋摇下, 从滴定管加入待标定的硝酸银标准溶液 (6.30) 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_1)。同时, 用 10.00 ml 水代替氯化钠标准溶液做空白试验。

硝酸银标准溶液的浓度按式 (1) 计算。

$$c = \frac{c_1 \times 10.00}{V_1 - V_0} \quad (1)$$

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_1 ——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。

6.31 氰化物标准贮备液: $\rho \approx 1000$ mg/L (以 CN⁻计)。

称取 1.0 g 氢氧化钾 (6.4) 溶于 400 ml 左右水中, 再加入 1.252 g 氰化钾 (6.7), 完全溶解后加水定容至 500 ml, 混匀。该溶液需每周进行标定。或购买有证标准物质。

配置的氰化物标准贮备液标定方法: 量取 10.00 ml 氰化物标准贮备液 (6.31) 于锥形瓶中, 加入 50 ml 水和 1 ml 氢氧化钠溶液 (6.18), 加入 0.2 ml 试银灵指示液 (6.33), 用硝酸银标准溶液 (6.30) 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 10 ml 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)。

氰化物标准贮备液的浓度按式（2）计算。

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

式中： ρ ——氰化物标准贮备液的浓度，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。

6.32 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（6.31），用氢氧化钠溶液（6.19）逐级稀释制备。

6.33 试银灵指示液。

称取 0.02 g 试银灵（6.13）溶于 100 ml 丙酮中。该溶液贮存于棕色瓶中，暗处保存，可保存 1 个月。

6.34 铬酸钾指示液。

称取 10.0g 铬酸钾（6.14）溶于少量水中，滴加几滴硝酸银溶液（6.30）至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至 100 ml。

6.35 氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。

7 仪器和设备

7.1 流动注射仪：包括自动进样器、化学反应模块（预处理通道、注入泵、反应通道及流动检测池，光程一般为 10 mm，通光管道孔径约 1.5 mm）、蠕动泵、数据处理系统。

7.2 分析天平：精度为 0.1 mg。

7.3 超声波仪：频率 40kHz。

7.4 一般实验室常用仪器和设备。

8 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（6.3）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 pH 至 12~12.5 之间。采集的样品尽快测定。否则，应将样品贮存于 4℃ 以下，并在采样后 24 h 内进行测定。

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

注：有明显颗粒物的样品应用超声仪超声粉碎后进样。

9 分析步骤

9.1 仪器的调试

按照仪器说明书安装分析系统、调试仪器及设定工作参数。按仪器规定的顺序开机后，以纯水代替所有试剂，检查整个分析流路的密闭性及液体流动的顺畅性。待基线稳定后（约 30 min），系统开始泵入试剂，待基线再次稳定后，按 9.2~9.4 进行操作。

9.2 校准

9.2.1 标准系列的制备

（1）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（6.32），用氢氧化钠溶液（6.19）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 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L。

（2）吡啶-巴比妥酸法

分别量取适量的氰化物标准使用液（6.32）于一组容量瓶中，用氢氧化钠溶液（6.19）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 μg/L、5.00 μg/L、50.0 μg/L、125 μg/L、250 μg/L、500 μg/L。

9.2.2 校准曲线的绘制

量取适量标准系列溶液（9.2.1）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，μg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 测定

按照与绘制校准曲线相同的测定条件，量取适量待测样品进行测定，记录信号值（峰面积）。如果浓度高于标准曲线最高点，要对样品进行稀释。

9.4 空白试验

用 10 ml 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）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中的氰化物浓度（以 CN⁻计，mg/L），按式（3）计算。

$$\rho = \frac{y - a}{b} \times f \times 10^{-3} \quad (3)$$

式中：ρ —— 样品中硫化物的质量浓度，mg/L；

y —— 测定信号值（峰面积）；

a —— 校准曲线方法的截距；

b —— 校准曲线方法的斜率；

f —— 稀释倍数。

10.2 结果表示

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

11 精密度和准确度

11.1 精密度

异烟酸-巴比妥酸法：实验室对氰化物质量浓度为0.010 mg/L、0.050 mg/L、0.090 mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为1.9%~3.9%、2.0%~2.8%、2.5%~2.8%。

吡啶-巴比妥酸法：6家实验室分别对氰化物质量浓度为0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.450 mg/L的统一样品进行了测定，实验室内相对标准偏差分别为1.8%~6.1%、0.3%~5.0%、0.12%~3.2%；实验室间相对标准偏差分别为5.3%、1.7%、2.7%；重复性限分别为0.005 mg/L、0.017 mg/L、0.021mg/L；再现性限分别为0.009 mg/L、0.019 mg/L、0.040mg/L。

11.2 准确度

异烟酸-巴比妥酸法：实验室对氰化物质量浓度为 (0.126 ± 0.011) mg/L的有证标准物质进行了测定，相对误差为0.6%~6.0%；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3.8%~7.8%。实验室对地表水及工业废水等实际样品进行加标分析测定，其加标回收率为70.8 %~94.1 %。

吡啶-巴比妥酸法：实验室对氰化物质量浓度为 (65.6 ± 5.8) $\mu\text{g/L}$ 、 (0.504 ± 0.039) mg/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0.2%~5.2%、0.0%~6.2%、-3.4%~7.1%，相对误差最终值分别为 (2.0 ± 5.6) %、 (1.6 ± 7.9) %、 (3.1 ± 11.4) %。6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 %。加标回收率最终值分别为 (98.6 ± 10.8) %、 (94.0 ± 17.2) %、 (94.0 ± 14.4) %。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白试验

每批样品须至少测定 2 个实验室空白，空白值不得超过方法检出限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.2 校准有效性检查

每批样品分析均须绘制校准曲线，校准曲线的相关系数 $r \geq 0.995$ 。

每分析 10 个样品需用一个校准曲线的中间浓度校准溶液进行校准核查，其测定结果与最近一次校准曲线该点浓度的相对偏差应 $\leq \pm 10\%$ ，否则应重新绘制校准曲线。

12.3 全程序空白

每批样品至少测定 1 个全程序空白，空白值不得超过方法测定下限。否则应查明原因，重新分析直至合格之后才能测定样品。

12.4 精密度控制

每批样品应至少测定 10%的平行双样，样品数量少于 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 $\leq \pm 20\%$ 。

12.5 准确度控制

每批样品应至少测定 10%的加标样品，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个加标样品，加标回收率应在 70%~120%之间。

必要时，每批样品至少分析一个有证标准物质或实验室自行配制的质控样，有证标准物质测定结果应在其给出的不确定范围内，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。

13 废物处理

分析过程中有氰化物废液产生，应集中回收，交有资质的废弃物专业处理公司处理。

14 注意事项

14.1 方法模块测定的是总氰化物，易释放氰化物预处理操作按照 HJ 484 中的规定进行后，吸收液再上机测定。

14.2 应注意流动注射仪管路系统的保养，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。

14.3 每次样品分析结束后，要让分离膜充分干燥。

14.4 异烟酸-巴比妥酸试剂配置后（3-5）d 将逐渐产生沉淀，沉淀进入管路会形成结晶堵塞管路，实验时应注意该试剂的状态，如沉淀过多，应及时更换。

14.5 在废液收集瓶中，应加入氢氧化钠（6.3）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。

14.6 当样品浓度超过校准曲线最高点时，应做适当的稀释。分析两个高浓度样品间要加测空白样品，测定空白值不得超过方法检出限。否则应重新分析。

14.7 有明显颗粒物或沉淀的样品应用超声仪超声粉碎后进样。
