

水质 含硫氰酸盐废水中氰化物的测定 容量法和分光光度法

Water quality—Determination of cyanide in thiocyanate wastewater—
Volumetric and spectrophotometry methods

地方标准信息服务平台

2023 - 01 - 13 发布

2023 - 03 - 01 实施

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由吉林省生态环境监测中心和长春黄金研究院有限公司提出。

本文件由吉林省生态环境厅归口。

本文件起草单位：吉林省生态环境监测中心、长春黄金研究院有限公司。

本文件主要起草人：宋金洪、陈永红、武中波、王菊、陈学伟、芦新根、赵立臣、葛仲义、刘贺、张灵芝、廉志刚、于春来。

地方标准信息服务平台

水质 含硫氰酸盐废水中氰化物的测定 容量法和分光光度法

警告：氰化物属于剧毒物质，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 范围

本文件规定了水质含硫氰酸盐工业废水中氰化物的测定原理、试剂、仪器设备、干扰物消除、样品、式样制备、试验步骤、数据处理、精密度与测量不确定度、质量保证和控制、试验报告。

本文件适用于含硫氰酸盐工业废水中氰化物的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

HJ 484—2009 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法

3 术语和定义

HJ 484 界定的术语和定义适用于本文件。

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。

[来源：HJ 484—2009，定义2.1]

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，不包括铁氰化物、亚铁氰化物、铜氰络合物、镍氰络合物、钴氰络合物。

[来源：HJ 484—2009，定义2.2]

4 原理

4.1 试样制备原理

碱性条件下，加入硝酸银，在乙二胺四乙酸二钠存在时，硫氰酸盐与银离子作用，生成硫氰化银沉淀，消除测定时硫氰酸盐的干扰。

4.2 试样测定原理

4.2.1 硝酸银滴定法

应符合 HJ 484 中的要求。

4.2.2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

应符合 HJ 484 中的要求。

4.2.3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

应符合按 HJ 484 中要求。

5 试剂

5.1 氢氧化钠 (NaOH)。

5.2 碘化钾 (KI)。

5.3 碳酸铅 (PbCO₃)。

5.4 磷酸 (H₃PO₄)。

5.5 硫酸 (H₂SO₄)。

5.6 硫酸 (1+5)。

5.7 氢氧化钠溶液 ρ (NaOH) = 20 g/L: 称取 10 g 氢氧化钠 (5.1)，精确至 0.1 g，溶解后置于 500 mL 容量瓶中，定容至刻度，贮于聚乙烯塑料容器中。

5.8 乙二胺四乙酸二钠 (Na₂EDTA) 溶液 ρ (C₁₀H₁₄N₂O₆Na₂ · 2H₂O) = 100 g/L: 称取 50 g 乙二胺四乙酸二钠 (Na₂EDTA)，精确至 0.1 g，溶解后置于 500 mL 容量瓶中，定容至刻度，贮于试剂瓶中。

5.9 酒石酸溶液 ρ (C₄H₆O₆) = 150 g/L: 称取 150 g 酒石酸 (C₄H₆O₆)，精确至 0.1 g，溶解后置于 1000 mL 容量瓶中，定容至刻度，贮于试剂瓶中。

5.10 六水合硝酸锌溶液 ρ [Zn(NO₃)₂ · 6H₂O] = 100 g/L: 称取 50 g 六水合硝酸锌 (Zn(NO₃)₂ · 6H₂O)，精确至 0.1g，溶解后置于 500mL 容量瓶中，定容至刻度，贮于试剂瓶中。

5.11 亚硫酸钠溶液 ρ (Na₂SO₃) = 12.6 g/L: 称取 1.26 g 亚硫酸钠 (Na₂SO₃)，精确至 0.01 g，溶解后置于 100 mL 容量瓶中，定容至刻度，贮于试剂瓶中。

5.12 硝酸银溶液: c (AgNO₃) = 0.10 mol/L: 称取 17 g 硝酸银 (AgNO₃)，精确至 0.1 g，溶解后置于 1000 mL 容量瓶中，定容至刻度，贮于试剂瓶中。

5.13 淀粉溶液 (5 g/L): 取 0.5 g 淀粉用少量水润湿，加入煮沸的水溶解，并稀释至 100 mL，摇匀。

5.14 甲基橙指示剂: ρ (C₁₄H₁₄N₂NaO₃S) = 0.5 g/L: 称取 0.05 g 甲基橙指示剂 (C₁₄H₁₄N₂NaO₃S)，精确至 0.01 g，溶解后置于 100 mL 容量瓶中，定容至刻度，贮于棕色试剂瓶中。

注: 上述试剂纯度为分析纯及以上。

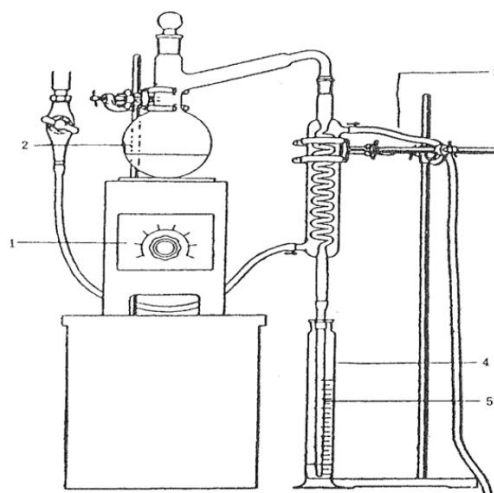
6 仪器设备

6.1 可调温加热装置。

6.2 500 mL 全玻璃蒸馏器，或等效的蒸馏仪及配套装置，见图 1 和图 2。

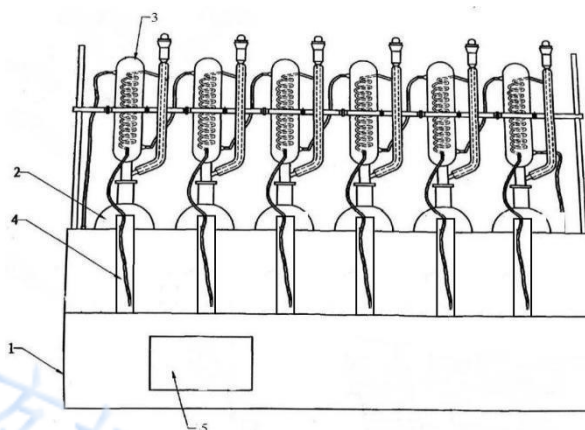
6.3 可见分光光度计，具 10 mm 比色皿。

6.4 电子天平，感量 0.001 g。



注：1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝水出口；4—接收瓶；5—馏出液导管。

图1 氰化物蒸馏装置



注：1—主机；2—蒸馏瓶；3—冷凝管；4—接收瓶；5—操作面板。

图2 专用氰化物蒸馏仪

7 干扰物消除

7.1 样品中含有过氧化氢等氧化剂时，在蒸馏前，量取两份体积相同的试样，向其中一份试液中加入 5 mL 硫酸 (5.6) 调节 $\text{pH} < 2$ ，加入 1 g 碘化钾 (5.2)，以淀粉溶液 (5.13) 为指示剂，用亚硫酸钠溶液 (5.11) 滴定至蓝色消失，记录亚硫酸钠溶液的滴定体积；向另一份样品中加入等量的亚硫酸钠溶液，再进行试样制备。

7.2 样品中硫化物含量大于 200 mg/L 时，总氰化物试样制备前，加入固体碳酸铅 (5.3)，过滤沉淀后进行制备。易释放氰化物试样制备前，对一次馏出液加入碳酸铅过滤沉淀后，再次加入硝酸银溶液 (5.12)、乙二胺四乙酸二钠 (5.8) 及磷酸 (5.4) 后进行二次蒸馏后测定。

7.3 样品中含有亚硝酸根离子时，应按照 HJ 484 中的规定执行。

8 样品

样品的采集与保存，应按照 HJ 484 中的规定执行。

9 试样制备

9.1 总氰化物试样

9.1.1 连接氰化物蒸馏装置(6.2)，打开冷凝水，在 100 mL 接收瓶中加入 10 mL 氢氧化钠溶液(5.7)作为吸收液。

9.1.2 取 200 mL 样品置于 500 mL 蒸馏瓶中(氰化物含量高时可适量少取样品，不足 200 mL 时补充蒸馏水至 200 mL)。

9.1.3 将 10 mL 硝酸银溶液加入蒸馏瓶内摇匀，加入 10 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液，再迅速加入 10 mL 磷酸，使 $\text{pH} < 2$ ，立即盖好瓶塞。

9.1.4 打开可调加热装置(6.1)，由低档逐渐升高，馏出液以 2 mL/min~4 mL/min 速度进行加热蒸馏。当接收瓶内试样体积接近 100 mL 时，停止蒸馏，用少量蒸馏水冲洗馏出液导管。

9.1.5 另取一 100 mL 接收瓶，向其中加入 10 mL 氢氧化钠溶液作为吸收液，将一次蒸馏接收瓶内试液转移至另一个蒸馏瓶中，加蒸馏水至 200 mL。

9.1.6 将 5 mL 硝酸银溶液加入蒸馏瓶内摇匀，加入 10 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液，再迅速加入 10 mL 磷酸，使 $\text{pH} < 2$ ，立即盖好瓶塞。

9.1.7 打开可调加热装置，由低档逐渐升高，馏出液以 2 mL/min~4 mL/min 速度进行加热蒸馏，接收瓶内试液近 100 mL 时，停止蒸馏，用少量蒸馏水冲洗馏出液导管后取下接收瓶，用蒸馏水定容，摇匀待测。

9.2 易释放氰化物试样

9.2.1 连接氰化物蒸馏装置，打开冷凝水，在 100 mL 接收瓶中加入 10 mL 氢氧化钠溶液作为吸收液。

9.2.2 取 200 mL 样品置于 500 mL 蒸馏瓶中(氰化物含量高时可适量少取样品，不足 200 mL 时补充蒸馏水至 200 mL)。

9.2.3 将 10 mL 的硝酸锌溶液(5.10)加入蒸馏瓶内，加入 7 滴~8 滴甲基橙指示剂(5.14)，再迅速加入 5 mL 酒石酸溶液(5.9)，使蒸馏瓶内溶液保持红色。

9.2.4 打开可调加热装置，由低档逐渐升高，馏出液以 2 mL/min~4 mL/min 速度进行加热蒸馏，当接收瓶内试样体积接近 100 mL 时，停止蒸馏，用少量蒸馏水冲洗馏出液导管。

9.2.5 另取一接收瓶，向其中加入 10 mL 氢氧化钠溶液作为吸收液，将一次蒸馏接收瓶内试液转移至另一个蒸馏瓶中，加蒸馏水至 200 mL。

9.2.6 将 5 mL 硝酸银溶液加入蒸馏瓶内摇匀，加入 10 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液，再迅速加入 10 mL 磷酸，使 $\text{pH} < 2$ ，立即盖好瓶塞。

9.2.7 打开可调加热装置，由低档逐渐升高，馏出液以 2 mL/min~4 mL/min 速度进行加热蒸馏，接收瓶内试液近 100 mL 时，停止蒸馏，用少量蒸馏水冲洗馏出液导管后取下接收瓶，用蒸馏水定容，摇匀待测。

9.3 空白试样

用试验用水代替样品，按照 9.1 或 9.2 操作。

10 试验步骤

应按照 HJ 484 中的规定执行。

11 试验数据处理

应按照 HJ 484 中的规定执行。

12 精密度和测量不确定度

应按照 HJ 484 中的规定执行。

13 质量保证和控制

13.1 每批样品至少分析 10 % 的平行样品，样品不足 10 个时，至少分析一个平行样品。

13.2 其他质量保证措施应按照 HJ 484 中的规定执行。

14 试验报告

应包括任务名称、试验日期、使用标准、样品标识、环境条件、取样体积、稀释倍数、试样体积、样品含量、校准曲线及质量控制等信息。

地方标准信息服务平台