

吉林省地方标准

《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》

编制说明

一、工作简况

（一）任务来源

本任务来源于吉林省市场监督管理局发布的《关于下达 2020 年度吉林省地方标准制修订项目计划的通知》（吉市监标准字[2020]81 号），计划编号为 DBXM105-2020，项目名称为《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》。

（二）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。

二、制订标准的必要性、目的和意义

（一）必要性

目前，某些行业如金银的湿法提取、化学纤维的生产、炼焦、合成氨、电镀、煤气生产等行业均会产生含氰化物的废水，如果废水中同时存在硫化物，在碱性条件下，会使一部分氰化物会转化为硫氰酸盐，由于硫氰酸盐和氰化物共存时在一定的条件下如强氧化剂存在或者长期日光照射会发一定量转化，并且硫氰酸盐本身就存在 CN 官能团，所以在对低浓度氰化物进行测定时，往往测定结果中会包含一部分硫氰酸盐贡献的 CN 量，这就使得氰化物测定结果偏高。在对含硫氰酸盐的高浓度氰化物废水测定时，如果硫氰酸盐含量较高，采用硝酸银滴定过程中会发生滴定发黑，无法确定滴定终点。会造成测定结果不准确，甚至是无法测定氰化物含量。而硫氰酸盐作为准确测定水质中总氰化物和易释放氰化物的重要干扰因素。无论对于高含量氰化物的测定还是低浓度的氰化物测定，硫氰酸盐都会使氰化物的测定结果受到严重影响。现行的国家和行业标准中尚未提及如何消除硫氰酸盐的干扰，因此大多数企业和环境监测部门在测定氰化物时并未考虑硫氰酸盐的干扰，因此对于工业生产中，如果同时产生氰化物和硫氰酸盐的企业，氰化物则很难准确测定，因此有必要消除硫氰酸盐的干扰，从而解决含硫氰酸盐废水中氰化物的测定问题。

（二）目的

为了解决上述问题，本文件着重从消除硫氰酸盐干扰入手，拟通过大量资料研究及验证实验，在不影响氰化物含量准确测定的前提下，寻找出一套科学的样品制备方法，使之完美的解决硫氰酸盐干扰问题。从而达到含硫氰酸盐废水中氰化物的准确测定的目的

（三）意义

本文件的制定可有效的解决含硫氰酸盐废水中氰化物准确测定的问题，随着国家对环境保护力度的不断加强，环境管理对数据的精准度要求越来越高，这就需要更加准确且有针对性的监测

方法来测定含硫氰酸盐水质中的氰化物；环境监测部门也需要更加严谨的监测技术为环境管理提供强有力的数据支撑，同时对含硫氰酸盐和氰化物的企业氰化物含量的准确监测及工业废水达标排放起到重要指导作用。

三、主要起草过程

（一）预研阶段

起草组发现废水中硫氰酸盐会严重干扰氰化物的准确测定后，组织进行集体讨论，查阅国家标准、行业标准、地方标准及文献资料后发现相关研究很少，为找出切实有效的解决方法，收集大量基础资料，咨询了相关专家，开展前期基础实验获得了一些数据，整理分析后拟定了标准框架及内容提纲，编写了《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》草案。

（二）立项阶段

标准编制组基于预研阶段的初步成果，于2020年2月将《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》草案提交至吉林省生态环境厅，拟申请立项吉林省地方标准，经过专家审核，提出修改意见，修改后依照吉林省市场监督管理厅《2020年地方标准立项指南》有关要求形成标准草案、编制说明，由吉林省生态环境厅标准与法规处推荐到吉林省市场监督管理厅正式提出立项申请。2020年4月23日吉林省市场监管厅组织召开吉林省地方标准申报项目线上答辩会，经过项目基本情况汇报，专家质询等环节，同意该项目立项。2020年7月6日，吉林省市场监督管理厅下达立项通知。

（三）起草阶段

本标准项目任务下达后，吉林省生态环境监测中心与长春黄金研究院有限公司立即成立了标准起草工作组（见表1）。标准起草工作组根据前期预研结果，进一步开展方法研究实验，对各项实验方案、分析干扰进行反复研究，同时查阅相关国外标准、国家标准、行业标准及地方标准，反复研读并总结学习，结合《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》（GB/T 1.1-2020）和《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）的要求，对标准草案及编制说明进一步的修改和完善，形成了标准征求意见稿。

表1 工作组任务分工表

姓名	专业领域及职称	所在单位及职务	分工
宋金洪	环境监测工程师	吉林省生态环境监测中心 分析部副部长	整体方案制定及实施总负责人
陈永红	分析化学高级工程师	长春黄金研究院有限公司 测试中心主任	项目及研究方案检测技术层面审核
武中波	环境监测高级工程师	吉林省生态环境监测中心 分析部部长	项目及研究方案科研规范层面审核
王菊	分析化学	长春黄金研究院有限公司	试验方案制定及实施负责人

	高级工程师	环境检测室主任	
陈学伟	环境监测 正处	吉林省生态环境监测中心 主任	项目及研究方案总体审核
芦新根	化学工程 高级工程师	长春黄金研究院有限公司 测试中心副主任	项目及研究方案资源配备层面审核
赵立臣	环境监测 正高级工程师	吉林省生态环境监测中心 副主任	项目及研究方案质量保证层面审核
葛仲义	无机化学 工程师	长春黄金研究院有限公司 检验员	成果验证方案制定及实施负责人
刘贺	环境监测 工程师	吉林省生态环境监测中心 化验员	成果审查方案制定及实施负责人
张灵芝	环境工程 高级工程师	长春黄金研究院有限公司 环境检测室副主任	标准验证方案制定及实施负责人
廉志刚	环境监测 高级工程师	吉林省生态环境监测中心 化验员	项目组织协调方案制定及实施负责人
于春来	环境监测 工程师	吉林省生态环境监测中心 化验员	项目管理与支撑

（四）征求意见阶段

2021年4月15日，吉林省生态环境厅在长春市主持召开了《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》地方标准咨询会，来自吉林大学，东北师范大学，吉林省长春生态环境监测中心等专家组成了咨询专家组，与会专家听取了项目承担单位对标准草案、编制说明的汇报，审阅了相关材料，经过认真讨论和质询，一致认为起草的标准数据充分，结论可信，所提出的测定方法可行，要求根据专家所提意见对标准文本和编制说明做进一步修改和完善，形成征求意见稿，尽快向社会征求意见。2021年6月7日，吉林省生态环境厅通过厅门户网站向吉林省环境系统内10个监测分中心征求意见，征求时限为一个月，期间发放征求意见表10份，收回反馈意见10份；2021年12月13日，吉林省市场监督管理厅按照《地方标准管理办法》要求，通过厅门户网站向社会公开征求意见，征求时限为一个月，征求期满，均无相关反馈意见。

（五）审查阶段

2022年8月20日，吉林省市场监督管理厅和吉林省生态环境厅共同组织召开了《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》标准审查会，来自吉林省标准研究院、吉林大学、吉林省长春生态环境监测中心、吉林省环境科学研究院、吉林省农业环境保护与农村能源管理总站等5个单位的7位专家出席会议，并组成了标准审查委员会。审查委员会听取并审阅了标准起草小组提交的《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》（送审稿）的

标准文本、编制说明等文件资料。审查专家对《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》（送审稿）文本进行了逐章审查，并提出了 3 条修改意见，标准起草小组成员对专家提出的修改意见进行认真汇总，对本文进行必要的修改与凝练，审查委员会一致同意该标准通过审查。

（六）报批阶段

标准起草小组对吉林省地方标准《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》（送审稿）审查会中专家提出的意见进行汇总，并对标准文本和编制说明进行了进一步修改和完善后，向吉林省市场监督管理厅进行报批。

四 制订标准的原则和依据，与现行法律、法规、标准的关系

（一）原则

本标准在制定过程中严格遵循事物发展规律，研究中发现有问题后，积极分析问题原因所在，同事改进及优化实验方案，最后得出解决问题的方法，编制组广泛调查研究，对核心技术不断试验验证，保证了研究结果的科学性、客观性、适用性，同时结合实际工作，制定了本标准。

（二）依据

本标准是起草组在大量的实验数据支撑下完成的，并且充分的考虑了各类监测实验室所具备的环境和条件，最大程度的保证各实验室可以利用该标准开展监测工作。同时紧紧围绕吉林省生态环境保护发展总体方向，每个研究环节都充分考虑了生态环境保护的最终目的，旨在助力吉林省打好污染防治攻坚战。

（三）与现行法律、法规、标准的关系

本标准制定的符合《中华人民共和国环境保护法》中鼓励相关基础研究的要求。

目前环境行业标准中关于水质氰化物的测定主要采用《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》（HJ 484-2009）及《水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度计法》（HJ 823-2017），同时生活饮用水检验方法、化工行业《含氰废液中氰化物含量的测定》（HG/T 5544-2019），这些标准方法中并未提及硫氰酸盐的干扰消除方法，因此本标准在参照国内现行有效的标准测定方法的基础上着重从消除硫氰酸盐干扰入手，通过大量对比实验，优化实验方案，重点强调样品前处理过程中干扰的去除方法，与国内现行的强制性（国家、行业、地方）标准没有冲突和矛盾，保持一致性，是对水质氰化物测定方法的重要补充。

五 主要条款的说明，主要技术指标、参数、试验验证的论述

4.1 试样制备原理

通过分析实验发现，硫氰酸盐对氰化物测定过程的干扰分为两部分：一部分是在氰化物预蒸馏阶段转化产生的，即在复杂的水质中，酸性条件及其他条件共同作用下，硫氰酸盐部分转化为氰化物；另一部分是在高温蒸馏过程中，少量的硫氰酸盐被馏出。因此要了解硫氰酸盐转化氰化物的条件和馏出液中硫氰酸盐对氰化物测定的干扰，采取不同的方法对两部分硫氰酸盐的干扰都

消除掉才能达到准确测定硫氰酸盐的目的。

对于含高浓度氰化物的废水中，硫氰酸盐的干扰主要体现在蒸馏过程中的转化，一般转化为氰化物的部分很少，对于氰化物的测定结果影响不大，硫氰酸盐的干扰主要体现在硝酸银滴定过程中对滴定终点的影响，硫氰酸盐含量高时滴定发黑，无法确定滴定终点，因此需要在预蒸馏时加入相应的试剂消除硫氰酸盐的干扰。在消除干扰方面，主要的难点在于加入的试剂既可以起到消除硫氰酸盐的干扰的作用，又要保证其不对测定氰化物产生干扰，也就是要保证加入的试剂不会与氰化物结合生成稳定的络合氰化物或是破坏氰化物，从而造成测定结果偏低。而对于易释放氰化物，预蒸馏时加入的试剂为硝酸锌和酒石酸，由于硝酸锌与氰化物的络合能力没有 EDTA 强，一般金属的盐加入预蒸馏过程中，都会络合氰化物而不被释放出来，使得结果严重偏低，因此选用的去除干扰的试剂更加有难度。

目前现行的标准中，硫氰酸盐的测定方法为异烟酸-吡唑啉酮分光光度法，显色时加入的试剂分别为磷酸盐缓冲溶液、氯胺 T 和异烟酸-吡唑啉酮显色剂，而氰化物的测定方法中异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定显色时加入的试剂也是磷酸盐缓冲溶液、氯胺 T 和异烟酸-吡唑啉酮显色剂，也就是说氰化物蒸馏液中若存在硫氰酸盐，则在测定氰化物时所有的硫氰酸盐将全部贡献为氰化物的含量，使氰化物的含量偏高。对于异烟酸-巴比妥酸和吡啶-巴比妥酸分光光度法测定氰化物时，虽然没有标准或方法证明硫氰酸盐也可以采取同样的方法测定，但是通过初步的实验，配制含有硫氰酸盐的溶液来测定氰化物，结果显色时和氰化物的显色颜色相同，也就是说这两种氰化物的测定方法同样受到硫氰酸盐的干扰。由此大胆推测，在所有的低浓度氰化物的测定中，CN 官能团与显色剂反应生成特征色，而由于硫氰酸盐中同样包含了 CN 的官能团，所以不管用何种方法去进行检测，由于官能团的存在，这就决定硫氰酸盐对测定氰化物有贡献值，造成氰化物测定结果的偏高。

鉴于硫氰酸盐对氰化物的分光光度法测定的影响，对于低含量的总氰化物和易释放氰化物的测定，要想去除干扰，必须在预蒸馏阶段消除硫氰酸转化为氰化物的干扰，也要使馏出液中不含硫氰酸盐，才能准确测定两种形式的氰化物，因此如何能同时消除掉硫氰酸盐的干扰成为准确测定含硫氰酸盐废水中低含量氰化物的重要影响因素。

基于上述理论，开展以下试验研究硫氰酸盐对氰化物测定结果的影响。按照表 2 配制 1#和 2#浓度的样品，同时配制在 1#和 2#浓度基础上加入硫氰酸盐的样品（硫氰酸盐含量为 1000 mg/L），同时测定含硫氰酸盐和不含硫氰酸盐时样品中总氰化物和易释放氰化物的含量，其中 1#样品采用分光光度法进行测定，2#样品采用硝酸银滴定法进行测定，确定硫氰酸盐对总氰化物和易释放氰化物的干扰情况，测定结果见表 3 和表 4。

表 2 实验样品信息

单位 mg/L

编号	1#	2#
总氰化物	0.020	36.9
易释放氰化物	0.014	19.6

表 3 硫氰酸盐对总氰化物的影响试验

样品编号	硫氰酸盐含量 (mg/L)	总氰化物测定结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4			
1#	0	0.020	0.019	0.019	0.021	0.020	-1.25	2.96
	1000	0.469	0.500	0.481	0.489	0.485	2.3×10^3	4.33
2#	0	37.1	36.9	36.9	36.6	36.9	-0.07	0.56
	1000	无终点				-	-	-

表 4 硫氰酸盐对易释放氰化物的影响试验

样品编号	硫氰酸盐含量 (mg/L)	易释放氰化物测定结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4			
1#	0	0.015	0.014	0.014	0.015	0.014	3.57	3.98
	1000	0.052	0.045	0.045	0.048	0.048	239.3	6.98
2#	0	19.9	19.7	19.4	19.6	19.6	0.26	1.06
	1000	无终点				-	-	-

由表 3 和表 4 可知：溶液中存在硫氰酸盐时低含量氰化物测定结果偏高，高含量氰化物滴定终点变黑，无法判断终点。

硫氰酸盐的干扰在预蒸馏阶段转和高温蒸馏过程中，都会有部分硫氰酸盐的转化和馏出，因此要解决硫氰酸盐转化氰化物的条件和馏出液中硫氰酸盐对氰化物测定的干扰，采取不同的方法对两部分硫氰酸盐的干扰都消除掉才能达到准确测定氰化物的目的。在预蒸馏阶段消除硫氰酸盐对氰化物的干扰，测定总氰化物时的掩蔽剂相对容易，因为加入掩蔽硫氰酸盐的盐类往往可以被 EDTA 结合，而不对氰化物测定产生影响；对于易释放氰化物的测定，由于预蒸馏处理时加入的盐类没有可以络合的试剂，若金属盐类与氰根络合为较稳定的氰化物，会造成测定结果偏低。因此选择一种试剂在消除硫氰酸盐干扰的同时不影响总氰化物和易释放氰化物的测定是本次研究的重点。

对于含硫氰酸盐的样品中氰化物的准确测定取决于是否能去除硫氰酸盐的干扰，因此本选择常规试剂硝酸银、碳酸铅、碳酸镉、氯化亚铜、硫酸铜按照计算最佳量与 EDTA 和磷酸混合进行一次蒸馏预处理去除 1000 mg/L 的硫氰干扰，实验室样品取样体积为 200 mL，常规试剂使用 10 mL EDTA 和 10 mL 磷酸，其他试剂加入量见表 5，结果见表 6。

表 5 总氰化物一次蒸馏干扰去除预选实验方案

序号	加入试剂名称	试剂浓度	试剂量
1	硝酸银	0.1mol/L	10mL
2	碳酸铅	固体	1.5g
3	碳酸镉	固体	0.6g
4	氯化亚铜	固体	1.0g
5	硫酸铜	100g/L	5.0mL

表 6 总氰化物一次蒸馏干扰去除预选实验结果

样品编号	加入试剂	测定结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4			
1#	硝酸银	0.362	0.300	0.280	0.295	0.309	1.45×10^3	11.70
	碳酸铅	0.768	0.762	0.782	0.752	0.766	3.73×10^3	1.64
	碳酸镉	0.488	0.712	0.485	0.765	0.613	2.97×10^3	24.02
	氯化亚铜	0.132	0.096	0.131	0.112	0.118	489	14.58
	硫酸铜	0.844	0.831	0.669	0.752	0.774	3.77×10^3	10.46
2#	硝酸银	38.6	37.5	35.7	39.8	37.9	2.71	4.60
	氯化亚铜	26.3	29.8	31.0	32.5	29.9	-18.97	8.84

由表 6 可知, 对于 1#样品, 加入碳酸铅、碳酸镉和硫酸铜使对去除硫氰酸盐无效果, 反而产生更大的正干扰, 使结果继续偏高, 硝酸银和氯化亚铜有一定的去除效果, 但是也无法完全去除硫氰酸盐的干扰。对于 2#样品重点考察硝酸银和氯化亚铜的去除效果, 由结果可知, 硝酸银对硫氰酸盐处理效果较好, 但滴定终点发黑, 仍然有部分硫氰酸盐蒸馏至馏出液中, 氯化亚铜使测定结果偏低, 这是由于氯化亚铜与 EDTA 络合消耗大量 EDTA, 使得高含量氰化物没有被完全蒸馏出来。因此本方法选择使用硝酸银作为去除硫氰酸盐的去干扰试剂。

原理总结: 测定总氰化物时向试样中加入硝酸银掩蔽硫氰酸盐, 加入乙二胺四乙酸二钠和磷酸, 在 pH<2 条件下, 加热蒸馏, 利用金属离子与 EDTA 络合能力比与氰离子络合能力强的特点, 使络合氰化物解离出氰离子, 并以氰化氢形式被蒸馏出, 用氢氧化钠溶液吸收馏出液。馏出液转移至另一蒸馏瓶中, 加入硝酸银络合馏出液中硫氰酸盐, 加入乙二胺四乙酸二钠和磷酸, 在 pH<2 条件下, 加热进行二次蒸馏, 用氢氧化钠溶液吸收馏出液。测定易释放氰化物时向试样中加入硝酸锌和酒石酸, 在 pH=4 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, 用氢氧化钠溶液吸收馏出液。馏出液转移至另一蒸馏瓶中, 加入硝酸银络合馏出液中硫氰酸盐, 加入乙二胺四乙酸二钠和磷酸, 在 pH<2 条件下, 加热进行二次蒸馏, 用氢氧化钠溶液吸收馏出液。

7 干扰物消除

相关文献及实际工作中发现测定氰化物时干扰因素主要为硫化物、亚硝酸盐、碳酸根、油类、次氯酸盐等氧化性物质，由于少量油类对测定无干扰，所以本研究不考虑油类的干扰影响。在碱性条件下次氯酸盐与硫氰酸盐不共存，因此在含硫氰酸盐的废水中不存在次氯酸盐的情况，大多数含氰废水中硫氰酸盐都是由于采用芬顿处理氰化物时产生了硫氰酸盐，因此氧化性物质主要考察过氧化氢干扰。为了研究在含有硫氰酸盐的废水中如果存在以上干扰物，对氰化物测定会产生怎样的影响，本部分主要考察有硫氰酸盐存在时这些干扰物质对氰化物测定的干扰及去除方式。

分别量取 1#和 2#样品 200 mL，分别加入上述干扰物质，其中硫化物 200 mg/L，亚硝酸盐 100 mg/L，碳酸根 200 mg/L，过氧化氢 60 mg/L，测定结果见表 7 和表 8。

表 7 总氰化物干扰情况

样品编号	干扰物质	测定次数及结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD/%
		1	2	3	4			
1#	硫化物	0.021	0.022	0.020	0.022	0.021	6.25	4.51
	亚硝酸盐	0.813	0.918	0.925	0.836	0.873	4.26×10^3	6.51
	碳酸盐	0.022	0.023	0.020	0.021	0.021	7.5	6.00
	过氧化氢	34.0	34.5	33.5	34.9	34.2	1.71×10^5	1.78
2#	硫化物	37.2	37.1	36.8	37.2	37.1	0.47	0.51
	亚硝酸盐	39.3	39.2	40.2	39.8	39.6	7.38	1.17
	碳酸盐	37.5	37.6	37.8	37.8	37.7	2.10	0.40
	过氧化氢	60.2	60.8	60.7	61.2	60.7	64.5	0.68

表 8 易释放氰化物干扰情况

样品编号	干扰物质	测定次数及结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD/%
		1	2	3	4			
1#	硫化物	0.016	0.015	0.017	0.017	0.016	16.1	5.89
	亚硝酸盐	0.016	0.017	0.015	0.016	0.016	14.3	5.10
	碳酸盐	0.016	0.015	0.017	0.017	0.016	16.1	5.89
	过氧化氢	30.2	29.5	29.1	29.8	29.6	2.12×10^5	1.57
2#	硫化物	19.9	19.9	19.6	19.7	19.8	0.89	0.76
	亚硝酸盐	19.8	19.5	19.7	19.4	19.6	0	0.93
	碳酸盐	19.5	19.7	20.0	19.5	19.7	0.38	1.20
	过氧化氢	52.6	53.7	51.2	52.7	52.6	168	1.96

由表 7 和表 8 可知，硫化物和碳酸盐含量为 200 mg/L 时对含硫氰酸盐水质中氰化物的测定无干扰，亚硝酸盐对总氰化物测定产生正干扰，对易释放氰化物无干扰，过氧化氢对总氰化物和易释放氰化物均存在正干扰。

7.1 过氧化氢干扰去除试验

过氧化氢属于氧化性物质，其处理方式参照水质氰化物中活性氯等氧化性物质的干扰去除方式取两份等量的试样。一份加入（1+5）的硫酸 5 mL 调节 pH<2，加入 1 g 碘化钾，以淀粉为指示剂，用无水亚硫酸钠溶液滴定至蓝色消失，记录无水亚硫酸钠的滴定体积；向另一份加入等量的无水亚硫酸钠，进行蒸馏预处理。测定结果见表 9。

表 9 过氧化氢干扰去除实验

样品编号	测定项目	无水亚硫酸钠	测定次数及结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
			1	2	3	4			
1#	总氰化物	—	30.2	29.5	29.1	29.8	29.6	1.48×10 ⁵	1.57
		加入	0.022	0.024	0.027	0.023	0.024	20.0	9.00
—		60.2	60.8	60.7	61.2	60.7	64.6	0.68	
加入		37.0	37.4	37.2	37.5	37.3	1.02	0.59	
2#	易释放氰化物	—	30.2	29.5	29.1	29.8	29.6	2.11×10 ⁵	1.57
		加入	0.018	0.014	0.015	0.017	0.016	14.3	11.41
—		52.6	53.7	51.2	52.7	52.6	168	1.96	
加入		19.4	19.2	19.8	19.5	19.5	-0.64	1.28	

通过定量加入无水亚硫酸钠可以很好的去除过氧化氢的干扰。

7.2 高含量硫化物干扰去除试验

含硫氰酸盐废水通常由于溶液中存在大量硫化物与氰化物反应生成硫氰酸盐，通过表 7，表 8 可见硫化物含量小于 200 mg/L 时不干扰测定，但两次预蒸馏时加入的硝酸银共计 15 mL，有一部分硝酸银还要用来沉淀硫氰酸盐，因此考虑高含量硫化物时对测定的影响，以 2#样品为试验样品，加入硫化物使溶液中硫化物含量为 1000 mg/L，分别采用以下方案测定总氰化物和易释放氰化物的结果：方法一：溶液中固体碳酸铅，过滤后预蒸馏测定；方法二：一次蒸馏后加入固体碳酸铅过滤后进行二次蒸馏测定；方法三：在预蒸馏液中加入固体碳酸铅预蒸馏测定。测定结果见表 10。

表 10 高含量硫化物干扰去除实验

测定项目	处理方式	测定次数及结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4			
总氰化物	方案一	37.1	37.2	37.5	36.9	37.2	0.75	0.67
	方案二	38.6	35.2	39.5	37.9	37.8	2.44	4.90
	方案三	30.2	31.5	31.8	32.5	31.5	-14.63	3.06
易释放氰化物	方案一	15.4	15.6	16.3	17.2	16.1	-17.73	5.05
	方案二	19.4	20.1	19.8	19.5	19.7	0.51	1.61
	方案三	10.5	10.9	11.2	11.8	11.1	-43.37	4.93

由表 10 可知，总氰化物的测定方案一精密度和准确度结果良好，方案二准确度测定结果较好，精密密度结果较差，滴定时终点稍黑，影响终点判断，方案三测定结果准确度差。易释放氰化物测定时方案一和方案三测定结果准确度差，方案二测定结果准确度和精密密度结果均好。因此高含

量硫化物测定时总氰化物测定前，加入适量固体碳酸铅，过滤后进行测定，易释放氰化物测定时，对一次溜出液加入碳酸铅过滤后，再次加入硝酸银溶液、乙二胺四乙酸二钠及磷酸后进行二次蒸馏后测定。

9.1.3 总氰化物一次蒸馏预处理硝酸银加入量试验

在一次预蒸馏时加入 0.10 mol/L 的硝酸银分别为 5 mL、10 mL 和 15 mL，摇匀后加入 10 mL EDTA 和 10 mL 磷酸进行预蒸馏，实验结果见表 11。

表 11 总氰化物一次蒸馏硝酸银量的选择实验

样品编号	硝酸银加入量 (mL)	测定结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4			
1#	5	0.430	0.410	0.412	0.421	0.418	1.99×10^3	2.19
	10	0.305	0.320	0.365	0.358	0.337	1.59×10^3	8.63
	15	0.362	0.300	0.280	0.290	0.308	1.44×10^3	11.99
2#	5	36.8	41.3	38.5	39.4	39.0	5.69	4.81
	10	38.6	37.5	35.7	39.8	37.9	2.71	4.60
	15	35.0	37.2	38.5	39.2	37.5	1.56	4.93

注：2#样品滴定时终点发黑，终点不易判断。

由表 11 可知，一次蒸馏时，随着硝酸银用量的增加，氰化物的干扰逐渐降低，硝酸银用量为 10 mL 和 15 mL 时，样品测定结果相近，再增加硝酸银的用量也无太显著作用，因此选择一次蒸馏时硝酸银加入量为 10 mL。经过一次蒸馏后，1#样品测定结果仍偏高，对蒸馏液调节 pH 至酸性，加入三价铁，溶液显血红色，表明蒸馏液中含有硫氰酸盐，对氰化物的测定产生了正干扰，而 2#样品滴定时终点发黑，是由于硫氰酸盐在蒸馏过程中有部分转化，生成了少量的硫化物，同样也需要去除其测定干扰，因此选择对一次蒸馏液进行再次蒸馏去除残余硫氰酸盐和硫化物干扰。

9.1.6 总氰化物二次蒸馏预处理硝酸银加入量试验

分别量取 1#和 2#试验样品 200 mL 若干份，在一次蒸馏时分别加入 10 mL 硝酸银、10 mL EDTA 和 10 mL 磷酸进行预蒸馏，蒸馏结束后，将蒸馏液全部转入另一蒸馏瓶中，加入 100 mL 蒸馏水，进行二次蒸馏，二次蒸馏时其中三组分别加入 2 mL、5 mL、10 mL 硝酸银和 10 mL EDTA、10 mL 磷酸进行预蒸馏（方法一），另外一组加入 10 mL 硝酸锌和 5 mL 酒石酸，按易释放氰化物的蒸馏方法进行预蒸馏（方法二），测定结果见表 12。

表 12 总氰化物二次蒸馏试验结果

样品编号	二次蒸馏方法	二次加入硝酸银量 (mL)	测定结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
			1	2	3	4			
1#	方法一	2	0.024	0.025	0.028	0.021	0.024	22.5	11.78

	方法一	5	0.023	0.025	0.024	0.021	0.023	16.3	7.35
	方法一	10	0.022	0.021	0.026	0.025	0.024	17.5	10.13
	方法二	—	0.022	0.02	0.022	0.025	0.022	58.9	9.27
2#	方法一	2	37.9	38.1	37.1	39.3	38.1	3.25	2.39
	方法一	5	36.9	37.1	37.1	37.3	37.1	0.54	0.44
	方法一	10	37.1	36.9	36.9	37.2	37.0	0.34	0.41
	方法二	—	终点无法判断				—	—	—

由表 12 结果可知，二次蒸馏时硝酸银加入量 2 mL、5 mL 和 10 mL 时对于低含量的总氰化物测定相对误差均在 20%内；对于高含量的样品硝酸银加入量为 2 mL 时测定结果略微偏高，是由于滴定终点发黑，判断不明确，硝酸银加入量为 5 mL 和 10 mL 时结果无明显差异，准确度和精密度良好，二次蒸馏采用易释放氰化物预处理方法时，低含量氰化物测定结果准确且精密度良好，但高含量氰化物仍存在大量干扰，滴定终点无法判断，因此二次蒸馏时选择加入 5 mL 硝酸银、10 mL EDTA 和 10 mL 磷酸作为预蒸馏试剂。

对于高含量硫氰酸盐的试验，用 2# 样品进行试验，考察硫氰酸盐含量为 2000 mg/L 和 3000 mg/L 时，一次蒸馏加入 10 mL 硝酸银，二次蒸馏加入 5 mL 硝酸银时是否能够完全去除硫氰酸盐的干扰，测定结果见表 13。

表 13 高含量硫氰酸盐干扰去除试验结果

样品编号	硫氰酸盐量 (mg/L)	一次加入硝酸银量 (mL)	二次加入硝酸银量 (mL)	测定结果 (mg/L)				平均 (mg/L)	相对误差 (%)	RSD (%)
				1	2	3	4			
2#	2000	10	5	37.1	36.9	36.9	37.8	37.2	0.75	1.15
	3000	10	5	36.8	37.1	37.1	37.5	37.1	0.61	0.77

由表 13 可知，样品中硫氰酸盐含量达到 3000 mg/L 时，采用一次蒸馏加入 10 mL 硝酸银，二次蒸馏加入 5 mL 硝酸银的方式能够完全去除硫氰酸盐的干扰，因此本方法在测定总氰化物的预蒸馏时选择一次蒸馏时先加入 10 mL 硝酸银摇匀后加入 10 mL EDTA 和 10 mL 磷酸，蒸馏至终点时，将一次蒸馏液全部转入另一蒸馏瓶中，加入 100 mL 蒸馏水，加入 5 mL 硝酸银摇匀，加入 10 mL EDTA 和 10 mL 磷酸进行蒸馏。

9.2.6 易释放氰化物二次蒸馏预处理硝酸银加入量试验

易释放氰化物测定时，实验样品干扰为硫氰酸盐，对溶液 pH 值影响不大，则仍选择 HJ 484 中硝酸锌的 10 mL 和酒石酸的 5 mL 的加入量。由于易释放氰化物包括简单氰化物(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，因此在排除硫氰酸盐干扰时，如果引入铁、铜、镍、钴等金属元素时，都可能使易释放氰化物转化为络合氰化物的可能，使测定结果偏低，表 14 为一次蒸馏引用硝酸银后易释放氰化

物的测定结果。

表 14 硝酸银对易释放氰化物测定的干扰实验

样品编号	硝酸银 (mL)	测定结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误 差 (%)	RSD (%)
		1	2	3	4			
2#	0	19.9	19.7	19.4	19.6	19.6	0	1.06
	10	11.5	10.8	12.1	12.5	11.7	-40.18	6.32

从表 14 可以看出，在去除硫氰酸盐干扰时，在一次蒸馏引用金属离子，使测定结果偏低，所以考虑使用硝酸锌和酒石酸进行一次蒸馏，使得所有易释放氰化物完全蒸馏出，馏出液再排除硫氰酸盐的干扰，在去除干扰上依然选择使用硝酸银。分别量取 1#和 2#样品 200 mL 若干份，选择使用不同量的硝酸银按总氰化物的蒸馏方式进行二次蒸馏（方法一）和二次蒸馏时仍然按易释放氰化物的蒸馏方式进行蒸馏（方法二），测定结果见表 15。

表 15 硫氰酸盐干扰易释放氰化物的干扰去除结果

样品编 号	二次蒸 馏方法	二次蒸馏硝 酸银加入量 (mL)	测定结果 (mg/L)				平均值 (mg/L)	相对误 差 (%)	RSD (%)
			1	2	3	4			
1#	方法二	—	0.014	0.015	0.014	0.016	0.015	5.36	6.49
	方法一	2	0.022	0.025	0.024	0.021	0.023	15.0	7.94
	方法一	5	0.015	0.016	0.016	0.014	0.015	-23.75	6.28
	方法一	10	0.015	0.017	0.016	0.015	0.016	-21.25	6.08
2#	方法二	—	终点发黑，无法判断						
	方法一	2	22.3	25.1	24.1	26.7	24.6	-33.47	7.51
	方法一	5	19.9	19.6	19.4	19.5	19.6	0.00	1.10
	方法一	10	19.8	20.1	19.4	19.3	19.7	0.00	1.88

由表 15 可知，对于氰化物含量低的样品，二次蒸馏时采用易释放氰化物蒸馏方法时结果准确度和精密度良好，但氰化物含量高的样品二次蒸馏时采用易释放氰化物蒸馏方法时终点发黑，无法判断终点。二次蒸馏采用总氰化物蒸馏方法中加入硝酸银时，硝酸银加入量为 2 mL 时，氰化物测定结果偏高，用三价铁离子检定馏出液，溶液显红色，说明硫氰酸盐未全部去除掉。硝酸银加入量为 5 mL 和 10 mL 时，测定结果精密度和准确度良好。本方法选择易释放氰化物预蒸馏采用一次蒸馏加入 10 mL 硝酸锌和 5 mL 酒石酸蒸馏，蒸馏结束后将全部蒸馏液转入另一蒸馏瓶中，加入 5mL 硝酸银、10 mL EDTA 和 10 mL 磷酸进行蒸馏。

方法验证

参与方法验证的实验室选择：

编制组邀请吉林省白城生态环境监测中心、吉林省四平生态环境监测中心、临江市环境保护监测站、吉林省精科环保科技有限公司、吉林省长卿熙禹环境科学技术研究有限公司、吉林省文翰环保工程有限公司、吉林省有色地质勘查局研究院有限公司、吉林省海沟矿业有限公司、中国

黄金集团夹皮沟矿业有限公司参与方法验证，这 9 家单位均对氰化物测定有深入的研究，且有资深检测人员，涉及环境监测、地质冶炼及第三方检测等多个行业。方法验证依据《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》（HJ 168-2020）的规定，组织 9 家有资质的实验室进行验证。

方法验证过程：

本次方法验证样品为起草单位统一准备样品，各方法验证单位按照方法验证方案开展方法验证工作。在方法验证前，标准编制组对参加验证的分析人员进行培训，使其熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程。确保方法验证过程中所用的试剂和材料、仪器和设备及分析步骤符合方法相关要求。最后按 HJ168-2020 的要求完成《方法验证报告》。验证统计结果能满足方法特性指标要求。

方法精密度验证结论：

硝酸银滴定法

9 家实验室分别对平均浓度为 32.1 mg/L、70.8 mg/L、906 mg/L 的总氰化物统一样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为 0.58%~3.8%、0.35%~2.8%和 0.33%~1.2%；实验室间相对标准偏差分别为 1.9%、1.3%和 1.0%；重复性限分别为 1.9 mg/L、2.6 mg/L 和 21 mg/L；再现性限分别为 2.5 mg/L、3.5 mg/L 和 32 mg/L。

9 家实验室分别对平均浓度为 16.5 mg/L、29.7 mg/L、475 mg/L 的易释放氰化物统一样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为 1.2%~4.6%、0.46%~2.2%和 0.7%~1.9%；实验室间相对标准偏差分别为 1.5%、3.5%和 1.7%；重复性限分别为 1.0 mg/L、1.1 mg/L 和 16 mg/L；再现性限分别为 1.2 mg/L、3.0 mg/L 和 27 mg/L。

异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

9 家实验室分别对平均浓度为 0.031 mg/L、0.410 mg/L 和 1.84 mg/L 的总氰化物统一样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为 2.4%~4.9%、0.46%~1.4%和 0.2%~3%；实验室间相对标准偏差分别为 6.7%、0.95%和 0.90%；重复性限分别为 0.003 mg/L、0.010 mg/L 和 0.012 mg/L；再现性限分别为 0.006 mg/L、0.014 mg/L 和 0.016 mg/L。

9 家实验室分别对平均浓度为 0.022 mg/L、0.272 mg/L 和 0.911 mg/L 的易释放氰化物统一样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为 3.3%~7.3%、0.94%~3.4%和 0.44%~5.2%；实验室间相对标准偏差分别为 4.4%、3.3%和 5.6%；重复性限分别为 0.003 mg/L、0.015 mg/L 和 0.067 mg/L；再现性限分别为 0.004 mg/L、0.029 mg/L 和 0.070 mg/L。

异烟酸—巴比妥酸分光光度法

9 家实验室分别对平均浓度为 0.032 mg/L、0.413 mg/L 和 1.845 mg/L 的总氰化物统一样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为 2.2%~3.8%、0.24%~1.6%和 0.17%~1.8%；实验室间相对标准偏差分别为 6.6%、1.0%和 1.0%；重复性限分别为 0.003 mg/L、0.011 mg/L 和 0.012 mg/L；再现性限分别为 0.004 mg/L、0.015 mg/L 和 0.016 mg/L。

9家实验室分别对平均浓度为0.021 mg/L、0.275 mg/L和0.970 mg/L的易释放氰化物统一样品进行测定。实验室内相对标准偏差分别为3.2%~6%、0.84%~3%和0.47%~3.5%；实验室间相对标准偏差分别为4.4%、1.8%和7.9%；重复性限分别为0.003 mg/L、0.015 mg/L和0.064 mg/L；再现性限分别为0.004 mg/L、0.019 mg/L和0.124 mg/L。

方法准确度验证结论

硝酸银滴定法

9家实验室分别对总氰化物平均浓度为1.880 mg/L、32.1 mg/L、70.8 mg/L、906 mg/L，加标量为300 μg、7 mg、9 mg和10 mg的总氰化物统一样品进行测定，加标回收率分别为88.8%~116.7%、89.4%~97.9%、90.3%~98.8%和89.8%~102%，加标回收率最终值为102.7%±16.3%、94.1%±5.8%、95%±6.3%和95%±6.8%；对易释放氰化物平均浓度为1.1 mg/L、16.5 mg/L、29.7 mg/L、475 mg/L，加标量为200 μg、4 mg、10 mg和5 mg的易释放氰化物统一样品进行测定，加标回收率为84.2%~103.3%、88.4%~94.8%、89%~97.5%和86.1%~97.6%，加标回收率最终值为94.4%±12.7%、92.4%±4.1%、94.3%±4.9%和93.9%±6.7%。

9家实验室对总氰化物平均浓度为92.1 mg/L，加标量为10 mg的实际样品进行总氰化物测定，加标回收率为87.4%~93.0%，加标回收率最终值为93.0%±6.8%；对易释放氰化物平均浓度为18.0 mg/L，加标量为3 mg的实际样品进行易释放氰化物的测定，加标回收率为90.1%~92.4%，加标回收率最终值为92.4%±3.8%。

异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

9家实验室对总氰化物平均浓度为0.031 mg/L、0.410 mg/L，加标量为6 μg和100 μg的总氰化物统一样品进行测定，加标回收率分别为87.2%~103.3%和90.4%~96.2%，加标回收率最终值为95%±11.4%和94.2%±4.2%；对易释放氰化物平均浓度为0.022 mg/L、0.272 mg/L、0.911 mg/L，加标量为4 μg、60 μg和200 μg的易释放氰化物统一样品进行测定，加标回收率为85.8%~101.7%、87.5%~100.3%和82.9%~104.3%，加标回收率最终值为94.9%±12.1%、95.0%±8.8%和92.0%±12.5%。

异烟酸—巴比妥酸分光光度法

9家实验室对总氰化物平均浓度为0.032 mg/L、0.413 mg/L，加标量为6 μg和100 μg的总氰化物统一样品进行测定，加标回收率分别为90.6%~98.3%和91.1%~98.6%，加标回收率最终值为94.9%±4.6%和94.4%±4.6%；对易释放氰化物平均浓度为0.021 mg/L、0.275 mg/L、0.970 mg/L，加标量为4 μg、60 μg和200 μg的易释放氰化物统一样品进行测定，加标回收率为80.8%~103.3%、91.2%~108.6%和89.3%~96%，加标回收率最终值为96%±13.1%、97.5%±10.9%和92.0%±4.6%。

六 重大分歧意见的处理经过、依据和结果

该标准在征求意见过程中无重大分歧意见。

七 采用国际标准或国外先进标准的，说明采标程度，以及国内外同类标准水平的对比情况

本标准与现行国内国外关于氰化物测定的标准相比，充分考虑了硫氰酸在测定时对氰化物测定的干扰，考虑到含硫氰酸盐废水在测定时，有一定硫氰酸盐分解，释放出氰根离子，还有一部分硫氰酸根随蒸馏液馏出，造成在采用硝酸银滴定法测定氰化物时，无法看清终点，在采用比色法测定时，氰化物测定结果不稳定，结果偏高，且平行性差。在测定总氰化物时引入硝酸银对硫氰的干扰进行了消除，并采用二次蒸馏的方式，对测定结果进行更正，彻底消除硫氰酸盐对总氰化物测定的干扰；在测定易释放氰化物时，在二次蒸馏时引入硝酸银，对硫氰酸盐在易释放氰化物测定时的干扰进行消除，结果平行性好。

八 贯彻标准的措施建议

（一）技术措施

为了有效贯彻标准实施，相关环境监测机构需已经开展氰化物监测的项目，且分析人员应熟悉水质氰化物的测定技术方法，并有相应上岗资质，学习本标准的关键技术，掌握分析方法，熟练规范的进行监测分析。

（二）管理措施

各级环境管理部门要收集本省涉及含硫氰酸盐废水的排污单位，其废水中氰化物的监测按照本标准进行测定分析。同时加强相关环境监测机构对标准的学习和执行。保证监测数据的质量

（三）实施方案

- 1 环境主管部门应积极的对标准进行宣贯和推广，在相关网站上提供标准文本的下载链接，引导相关环境监测机构和企事业单位进行标准方法的学习和使用。
- 2 各环境监测机构要认真的对标准进行方法验证，以达到准确测定的能力。
- 3 各环境监测机构应指导相关行业对标准的使用，鼓励标准适用行业利用新标准进行自我监测，根据监测结果，调整生产工艺及污水处理方式，真正的实现达标排放。

九 预期效益分析

（一）经济效益

本标准的实施，对于相关排污单位，可以及时掌握生产废水中氰化物污染的真实情况，并根据污染物含量调整污水处理工艺，降低生产成本。

（二）社会效益

标准实施后，对于含硫氰酸盐的废水可以准确的测定其氰化物的含量，得到更加准确的监测数据，为环境保护主管部门进行环境管理提供有力的技术支撑。

（三）生态效益

本标准的制定，解决了含硫氰酸盐废水中氰化物准确测定的问题，相关监测机构依据本标准监测得出真实可靠的数据，从源头控制氰化物的环境污染，有利于我省环境监测部门及相关排污

单位实现氰化物的准确测定，使监测数据达到统一性和一致性，从而助力打赢污染防治攻坚战。

十 参考文献

- [1] 梁明,胡天波,樊华,朴美红.焦化废水中硫氰化物的处理方法[J].燃料与化工,2019,50(02):61-62.
- [2] 张维宇,张土秀.对土壤中氰化物和总氰化物前处理方法的改进探讨[J].环境科学导刊,2017,36(06):90-92.
- [3] 伍晓萍.工业污水中氰化物测定的影响因素分析[J].全面腐蚀控制,2014,28(08):50-52+87.
- [4] 葛仲义,陈永红,王菊,张灵芝,芦新根,孟宪伟.含硫化物、硫氰酸盐水质中易释放氰化物测定方法研究[J].黄金,2021,42(02):90-93.
- [5] 陆洪宇,孙亚全,董春娟,耿焯宇.焦化废水中 COD、挥发酚和硫氰化物同步高效去除[J].环境工程学报,2014,8(07):2848-2852.
- [6] 葛仲义,陈永红,周旭亮,肖千鹏,王菊,张灵芝.含硫化物、硫氰酸盐水质中总氰化合物测定方法的研究[J].黄金,2019,40(10):76-79.
- [7] 曹桂香.废水氰化物的测定影响因素[J].辽宁科技学院学报,2008(02):17-18.
- [8] 张骞英,刘建,王萃.废水中总氰化物含量测定条件的研究[J].陕西理工学院学报(自然科学版),2006(03):32-36.
- [9] 袁玉璐,康艺微.工业废水中总氰化物测定干扰物的排除[J].环境科学丛刊,1984(06):57-61.
- [10] 范燕英.含硫废水中氰化物、硫氰化物及总氰化物的测定[J].化工环保,1981(03):43-52.
- [11] 陶锐,任玉贞.含氰化物废渣、废水中游离氰化物的测定[J].分析化学,1978(06):438-441.

《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》标准起草小组

2022年10月30日