

中华人民共和国国家标准

UDC 614.777  
:543.2  
:546.267  
GB 7487—87

# 水质 氰化物的测定

## 第二部分 氰化物的测定

Water quality—Determination of cyanide  
Part 2 Determination of cyanide

氰化物属于剧毒物，在操作氰化物及其溶液时，要特别小心。避免沾污皮肤和眼睛，吸取溶液一定要用安全移液管或用洗耳球吸溶液，切勿吸入口中！

除氰化物剧毒外，吡啶也具有毒性，应注意安全使用。

氰化物可能以氰氢酸、氰离子和络合氰化物的形式存在于水中，这些氰化物可作为总氰化物和氰化物加以测定。

本标准适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水。

活性氯等氧化物干扰，使结果偏低，可在蒸馏前加亚硫酸钠溶液排除干扰，见GB 7486—87 6.1.7 a。

硫化物干扰，可在蒸馏前加碳酸铅或碳酸镉排除干扰，见GB 7486—87 6.1.7 c。

亚硝酸离子干扰，可在蒸馏前加适量氨基磺酸排除干扰，见GB 7486—87 6.1.7 b。

少量油类对测定无影响，中性油或酸性油大于40mg/L时干扰测定，可加入水样体积的20%量的正己烷，在中性条件下短时间萃取排除干扰。

本标准分四篇：

第一篇 氰化氢的释放和吸收；

第二篇 硝酸银滴定法；

第三篇 异烟酸—吡啶啉酮比色法；

第四篇 吡啶—巴比妥酸比色法。

硝酸银滴定法最低检测浓度为0.25mg/L，检测上限为100mg/L。

异烟酸—吡啶啉酮比色法最低检测浓度为0.004mg/L，检测上限为0.25mg/L。

吡啶—巴比妥酸比色法最低检测浓度为0.002mg/L（用72型分光光度计吸光度为0.020左右），检测上限为0.45mg/L（10mm比色皿）、0.15mg/L（30mm比色皿）。

### 第一篇 氰化氢的释放和吸收

#### 1 定义

在pH 4的介质中，硝酸锌存在下，加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物（碱金属的氰化物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。

#### 2 原理

向水样中加入酒石酸和硝酸锌，在pH 4的条件下，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，并用氢氧化钠吸收。

### 3 试剂

#### 3.1 15% (m/V) 酒石酸溶液。

称取150g酒石酸 ( $C_4H_6O_6$ , tartaric acid) 溶于1000ml水中。

#### 3.2 0.05% (m/V) 甲基橙指示剂。

#### 3.3 10% (m/V) 硝酸锌 [ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ] 溶液。

#### 3.4 乙酸铅试纸。

称取5g乙酸铅 [ $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ ] 溶于水中, 并稀释至100ml。将滤纸条浸入上述溶液中, 1h后, 取出晾干, 盛于广口瓶中, 密塞保存。

#### 3.5 碘化钾-淀粉试纸。

称取1.5g可溶性淀粉, 用少量水搅成糊状, 加入200mL沸水, 混匀, 放冷, 加0.5g碘化钾和0.5g碳酸钠, 用水稀释至250ml, 将滤纸条浸渍后, 取出晾干, 盛于棕色瓶中, 密塞保存。

#### 3.6 1 + 5 硫酸溶液。

#### 3.7 1.26% (m/V) 亚硫酸钠 ( $Na_2SO_3$ ) 溶液。

#### 3.8 氨基磺酸 ( $NH_2SO_2OH$ , sulfamic acid)。

#### 3.9 4% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

#### 3.10 1% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

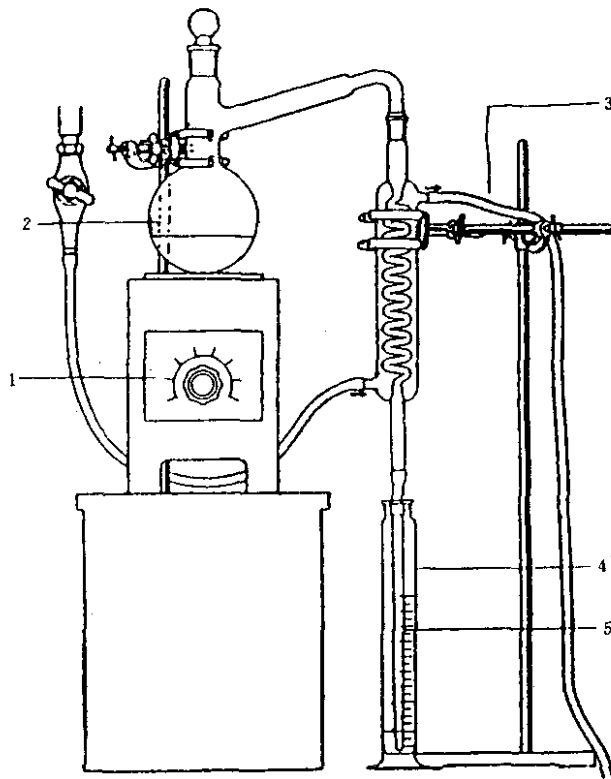
### 4 仪器

#### 4.1 500ml全玻璃蒸馏器。

#### 4.2 600W或800W可调电炉。

#### 4.3 100ml量筒或容量瓶。

#### 4.4 仪器装置如图所示。



氰化物蒸馏装置图

1—可调电炉；2—蒸馏瓶；3—冷凝水出口水；  
4—接收瓶；5—馏出液导管

## 5 采样和样品

5.1 采集水样时，必须立即加氢氧化钠固定，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 > 12，并将样品存于聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。

5.2 当水样中含有大量硫化物时，应先加碳酸镉( $\text{CdCO}_3$ )、碳酸铅( $\text{PbCO}_3$ )固体粉末，除去硫化物后，再加氢氧化钠固定。否则，在碱性条件下，氰离子和硫离子作用形成硫氰酸离子而干扰测定。

注：检验硫化物方法，可取1滴水样或样品，放在乙酸铅试纸(3.4)上，若变黑色(硫化铅)，说明有硫化物存在。

5.3 如果不能及时测定样品，采样后应在24h内要分析样品，必须将样品存放在冷暗的冰箱内。

## 6 步骤

### 6.1 氰化氢释放和吸收

6.1.1 量取200ml样品，移入500ml蒸馏瓶(2)中(若氰化物含量高，可少取样品，加水稀释至200ml)，加数粒玻璃珠。

6.1.2 往接收瓶(4)内加入10ml氢氧化钠(3.10)，作为吸收液。

当样品中存在亚硫酸钠和碳酸钠时，可用4%氢氧化钠溶液(3.9)作为吸收液。

6.1.3 馏出液导管(5)上端接冷凝管的出口，下端插入接收瓶(4)的吸收液中，检查连接部位，使其严密。

6.1.4 将10ml硝酸锌溶液(3.3)加入蒸馏瓶(2)内，加入7~8滴甲基橙指示剂(3.2)，迅

速加入 5 ml 酒石酸溶液 (3.1)，立即盖好瓶塞，使瓶内溶液保持红色，打开冷凝水，馏出液以 2 ~ 4 ml/min 速度进行加热蒸馏。

6.1.5 接收瓶 (4) 内溶液近 100 ml 时停止蒸馏，用少量水洗涤馏出液导管 (5)，取出接收瓶 (4)，用水稀释至标线，此碱性馏出液“C”待测定氰化物用。

## 6.2 空白试验

按步骤 6.1.1 至 6.1.5 操作，用实验用水代替样品，进行空白试验，得到空白试验馏出液“D”待测定氰化物用。

## 第二篇 硝酸银滴定法

### 7 原理

经蒸馏得到的碱性馏出液“C”，用硝酸银标准溶液 (8.4) 滴定，氰离子与硝酸银作用形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 (8.1) 反应，溶液由黄色变为橙红色，进行比色测定。

### 8 试剂

#### 8.1 试银灵指示剂。

称取 0.02g 试银灵 (对二甲氨基亚苄基罗丹宁, paradimethylaminobenzalrhodanine) 溶于 100ml 丙酮中。贮存在棕色瓶中并于暗处可稳定一个月。

#### 8.2 铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) 指示剂。

称取 10g 铬酸钾溶于少量水中，滴加硝酸银溶液 (8.4) 至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至 100ml。

#### 8.3 氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ) 标准溶液：0.01 mol/L。

将氯化钠置瓷坩埚内，经 500 ~ 600 °C 灼烧至爆烈声后，在干燥器内冷却，称取 0.5844g 于烧杯内，用水溶解，移入 1000ml 容量瓶，并稀释至标线，混合摇匀。

#### 8.4 硝酸银标准溶液：0.01 mol/L。

8.4.1 称取 1.699g 硝酸银溶于水中，稀释至 1000ml，贮于棕色试剂瓶中，摇匀，待标定后使用。

#### 8.4.2 硝酸银溶液的标定：

a. 吸取 0.01 mol/L 氯化钠标准溶液 (8.3) 10.00 ml，于 150 ml 具柄瓷皿或锥形瓶 (9.2) 中，加 50ml 水，同时另取一具柄瓷皿或锥形瓶 (9.2)，加入 60ml 水作空白试验。

b. 向溶液中加入 3 ~ 5 滴铬酸钾指示剂 (8.2)，在不断搅拌下，从滴定管加入待标定的硝酸银溶液 (8.4.1) 直至溶液由黄色变成浅砖红色为止。记下读数 ( $V$ )。同样滴定空白溶液，读数 ( $V_0$ )。

硝酸银浓度  $c_1$  (mol/L) 按式 (1) 计算：

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

式中： $c$ ——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；  
 $V$ ——滴定氯化钠标准溶液时硝酸银溶液用量，ml；  
 $V_0$ ——滴定空白溶液时硝酸银溶液用量，ml。

#### 8.5 硝酸银标准溶液：0.001 mol/L。

#### 8.6 2% (m/V) 氢氧化钠 (NaOH) 溶液。

### 9 仪器

9.1 10ml 棕色酸式滴定管。

9.2 150 ml 具柄瓷皿或 250 ml 锥形瓶。

## 10 步骤

### 10.1 测定

10.1.1 取100ml馏出液“C”（如试样中氰化物含量高时，可少取试样，用水稀释至100ml）于具柄瓷皿或锥形瓶（9.1）中。

10.1.2 加入0.2ml试银灵指示剂（8.1），摇匀，用硝酸银标准溶液（8.4）滴定至溶液由黄色变为橙红色为止。记下读数 $V_a$ 。

### 10.2 空白试验

另取100ml空白试验馏出液“D”于锥形瓶（9.2）中，按10.1.2进行滴定，记下读数 $V_0$ 。

注：若样品氰化物浓度小于1mg/L，可用0.001mol/L硝酸银标准溶液（8.5）滴定。

## 11 结果的表示

### 11.1 计算方法

氰化物含量 $c_2$ (mg/L)以氰离子(CN<sup>-</sup>)计，按式(2)计算：

$$c_2 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times \frac{V_1}{V_2} \times 1000}{V} \dots\dots\dots (2)$$

式中： $c$ ——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

$V_a$ ——测定试样时硝酸银标准溶液用量，ml；

$V_0$ ——空白试验硝酸银标准溶液用量，ml；

$V$ ——样品体积，ml；

$V_1$ ——试样（馏出液“C”）的体积，ml；

$V_2$ ——试份（测定时，所取馏出液“C”）的体积，ml；

52.04——相当于1L的1mol/L硝酸银标准溶液的氰离子(2CN<sup>-</sup>)质量，g。

## 第三篇 异烟酸-吡唑啉酮比色法

## 12 原理

在中性条件下，样品中的氰化物与氯胺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，此染料与氰化物的含量成正比，进行比色测定。

## 13 试剂

13.1 2% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

13.2 0.1% (m/V) 氢氧化钠(NaOH)溶液。

13.3 磷酸盐缓冲溶液(pH = 7)。

称取34.0g无水磷酸二氢钾(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)和35.5g无水磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)于烧杯内，加水溶解后，稀释至1000ml，摇匀，存于冰箱。

13.4 1% (m/V) 氯胺T溶液。

临用前，称取1.0g氯胺T(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClNNaO<sub>2</sub>S·3H<sub>2</sub>O, chloramine-T)溶于水，并稀释至100ml，摇匀，贮存于棕色瓶中。

13.5 异烟酸-吡唑啉酮溶液。

13.5.1 异烟酸溶液。

称取1.5g异烟酸(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, iso-nicotinic acid)溶于24ml 2%氢氧化钠溶液(13.1)中，加水稀释至100ml。

**13.5.2 吡唑啉酮溶液。**

称取0.25g吡唑啉酮(3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮,  $C_{10}H_{10}ON_2$ , 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone)溶于20ml N,N-二甲基甲酰胺 [ $HCON(CH_3)_2$ , N,N-dimethyl formamide] 中。

临用前, 将吡唑啉酮溶液(13.5.2)和异烟酸溶液(13.5.1)按1+5混合。

**13.6 氰化钾(KCN)标准溶液。****13.6.1 氰化钾贮备溶液的配制和标定:**

称取0.25g氰化钾(KCN, 注意剧毒!)溶于氢氧化钠(13.2)中, 并稀释至100ml, 摇匀, 避光贮存于棕色瓶中。

吸取10.00ml氰化钾贮备溶液于锥形瓶(9.2)中, 加入50ml水和1ml 2%氢氧化钠溶液(13.1), 加入0.2ml试银灵指示剂(8.1), 用硝酸银标准溶液(8.4)滴定, 溶液由黄色刚变为橙红色为止, 记录硝酸银标准溶液用量( $V_1$ )。同时另取10.00ml实验用水代替氰化钾贮备液作空白试验, 记录硝酸银标准溶液用量( $V_0$ )。

氰化物含量  $c_3$  (mg/ml) 以氰离子( $CN^-$ )计, 按式(3)计算:

$$c_3 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 52.04}{10.00} \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $c$  —— 硝酸银标准溶液浓度, mol/L;

$V_1$  —— 滴定氰化钾贮备溶液时硝酸银标准溶液用量, ml;

$V_0$  —— 空白试验硝酸银标准溶液用量, ml;

52.04 —— 相当于1L的1mol/L硝酸银标准溶液的氰离子( $2CN^-$ )的质量, g;

10.00 —— 氰化钾贮备液体积, ml。

**13.6.2 氰化钾标准中间溶液(1.00ml含10.00 $\mu$ g氰离子)。**

先按式(4)计算出配制500ml(1.00ml含10.00 $\mu$ g的氰离子)氰化钾标准中间溶液时, 所需氰化钾贮备溶液(13.6.1)的体积( $V$ , ml):

$$V = \frac{10.00 \times 500}{T \times 1000} \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $T \times 1000$  —— 1ml氰化钾贮备溶液中氰化物含量,  $\mu$ g;

10.00 —— 1ml氰化钾标准中间溶液含10.00 $\mu$ g氰离子;

500 —— 氰化钾标准中间溶液体积, ml。

准确吸取 $V$ (ml)氰化钾贮备溶液(13.6.1)于500ml棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液(13.2)稀释至标线, 摇匀。

**13.6.3 氰化钾标准使用溶液(1.00ml含1.00 $\mu$ g氰离子)。**

临用前吸取10.00ml氰化钾标准中间溶液(13.6.2)于100ml棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液(13.2)稀释至标线, 摇匀。

**14 仪器****14.1 分光光度计或比色计。****14.2 25ml具塞比色管。****15 步骤****15.1 校准**

**15.1.1** 取8支具塞比色管(14.2), 分别加入氰化钾标准使用溶液(13.6.3) 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00和5.00ml, 各加氢氧化钠溶液(13.2)至10ml。

**15.1.2** 向各管中加入5ml磷酸盐缓冲溶液(13.3), 混匀, 迅速加入0.2ml氯胺T溶液(13.4),

立即盖塞子，混匀，放置 3 ~ 5 min。

15.1.3 向管中加入 5 ml 异烟酸 - 吡唑啉酮溶液 (13.5)，混匀，加水稀释至标线，摇匀，在 25 ~ 35℃ 的水浴中放置 40 min。

15.1.4 用分光光度计，在 638 nm 波长下，用 10 mm 比色皿，以试剂空白（零浓度）作参比，测定吸光度，并绘制校准曲线。

## 15.2 测定

15.2.1 分别吸取 10.00 ml 馏出液“C” (6.1) 和 10.00 ml 空白试验馏出液“D” (6.2) 于具塞比色管 (14.2) 中，按 15.1.2、15.1.3 和 15.1.4 进行操作。

15.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

## 16 结果的表示

### 16.1 计算方法

氰化物含量  $c_4$  (mg/L) 以氰离子 (CN<sup>-</sup>) 计，按式 (5) 计算：

$$c_4 = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (5)$$

式中： $m_a$ ——从校准曲线上查出试份的氰化物含量， $\mu\text{g}$ ；

$m_b$ ——从校准曲线上查出空白试验（馏出液“D”）的氰化物含量， $\mu\text{g}$ ；

$V$ ——样品的体积，ml；

$V_1$ ——试样（馏出液“C”）的体积，ml；

$V_2$ ——试份（比色时，所取馏出液“C”）的体积，ml。

### 16.2 精密度和准确度

6 个实验室测定氰化物含量 0.022 ~ 0.032 mg/L 的加标水样的结果如下（1982 年 10 月）：

#### 16.2.1 重复性

相对标准偏差分别为 7.4% 和 1.8%。

#### 16.2.2 准确度

回收率为 92 ~ 97%。

## 第四篇 吡啶 - 巴比妥酸比色法

## 17 原理

在中性条件下，氰离子和氯胺 T 的活性氯反应生成氯化氰，氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛 (glutacondialdehyde)，戊烯二醛与两个巴比妥酸分子缩合生成红紫色染料，进行比色测定。

## 18 试剂

18.1 1 + 3 盐酸 (HCl)。

18.2 吡啶 - 巴比妥酸溶液。

临用前，称取 0.18 g 巴比妥酸 ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ , barbituric acid)，加入 3 ml 吡啶 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , pyridine) 及 10 ml 盐酸 (18.1)，待溶解后，加水至 100 ml，摇匀，贮存在棕色瓶中。本溶液若有不溶物可过滤，存于暗处可稳定一天，存放于冰箱中可稳定一周。

18.3 磷酸盐缓冲溶液 (pH 7)。

称取 2.79 g 无水磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 和 4.14 g 无水磷酸氢二钠 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )，溶于水中，稀释至 1000 ml。

18.4 0.5 mol/L 盐酸溶液。

18.5 0.1% (m/V) 酚酞指示剂。

**19 仪器**

19.1 分光光度计或比色计。

19.2 25ml具塞比色管。

**20 步骤****20.1 校准**

20.1.1 取8支具塞比色管(19.2)，分别加入氰化钾标准使用溶液(13.6.3) 0、0.20、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00和5.00ml，各加氢氧化钠溶液(13.2)至10ml。

20.1.2 向各管中加入1滴酚酞指示剂(18.5)，用盐酸(18.4)调节溶液红色刚消失为止。

20.1.3 加入5ml磷酸盐缓冲溶液，摇匀，迅速加入0.2ml氯胺T溶液(13.4)，立即盖塞子，混匀，放置3~5min，再加入5ml吡啶-巴比妥酸溶液(18.2)，加水稀释至标线，混匀。

20.1.4 在40℃水浴中，放置20min，取出冷至室温，在分光光度计上，在580nm波长下，用10mm比色皿，以试剂空白(零浓度)作参比，测定吸光度，并绘制校准曲线。

**20.2 测定**

20.2.1 分别取10.00ml馏出液“C”(6.1)和10.00ml空白试验出液“D”(6.2)于具塞比色管(19.2)中，按20.1.2、20.1.3和20.1.4进行操作。

20.2.2 从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

**21 结果的表示****21.1 计算方法**

氰化物含量  $c_s$  (mg/L) 以氰离子(CN<sup>-</sup>)计，按式(6)计算：

$$c_s = \frac{(m_a - m_b)}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (6)$$

式中： $m_a$ ——从校准曲线上查出试份的氰化物含量， $\mu\text{g}$ ；

$m_b$ ——从校准曲线上查出空白试验(馏出液“D”)的氰化物含量， $\mu\text{g}$ ；

$V$ ——样品的体积，ml；

$V_1$ ——试样(馏出液“C”)的体积，ml；

$V_2$ ——试份(比色时，所取馏出液“C”)的体积，ml。

**21.2 精密度和准确度**

4个实验室测定含氰离子0.020~0.024mg/L加标水样结果和0.148~0.153mg/L加标水样结果如下(1982年10月)：

**21.2.1 重复性**

相对标准偏差分别为4.9%和1.5%。

**21.2.2 再现性**

4个实验室测定0.040mg/L统一已知氰化物样品，相对标准偏差为1.2%。

**21.2.3 准确度**

4个实验室测定0.040mg/L统一已知氰化物样品，相对误差为0.3%。



附录 A  
(参考件)

- A.1 标准中使用计量仪器,如天平、砝码、容量瓶、移液管、滴定管等应校正后使用。
- A.2 标准中使用的水,除特别说明外,均用蒸馏水或去离子水。
- A.3 标准中所使用的化学试剂均为分析纯以上试剂。
- A.4 标准中,液体试剂配制的水溶液,以试剂的体积加水的体积表示时,例如 1 + 3 盐酸溶液系指 1 体积盐酸和 3 体积水混合配制。
- A.5 标准中固体试剂配制的水溶液并以 % ( $m/V$ ) 表示均为  $m$  (mg) 固体试剂和  $V$  (ml) 水混合配制。
- A.6 空白试验系指不加试样,以蒸馏水代替试样,操作步骤同试样测定的试验。

---

附加说明:

本标准由国家环境保护局规划标准处提出。

本标准由北京市环境保护科学研究所负责起草。

本标准主要起草人陈繁荣。

本标准由中国环境监测总站负责解释。