

T/NMRJ

内蒙古认证和检验检测协会团体标准

T/NMRJ 032—2025

水质 氰化物的测定 连续流动注射分析-分光光度法

Water quality—Determination of cyanide—Continuous flow injection analysis-spectrophotometry

(征求意见稿)

2025 - XX - XX 发布

2025 - XX - XX 实施

内蒙古认证和检验检测协会 发布

目 次

前 言	II
1 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	6
12 质量保证和质量控制	6
13 废物处理	7

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。

本文件由内蒙古自治区环境监测总站赤峰分站提出。

本文件由内蒙古自治区检验检测标准化技术委员会（SAM/TC 61）归口。

本文件起草单位：内蒙古自治区环境监测总站赤峰分站、内蒙古自治区环境监测总站鄂尔多斯分站、赤峰水文水资源分中心、鄂尔多斯市生态环境监测监控中心乌审旗站、通辽水文水资源分中心、宜春市袁州生态环境监测站、鄂尔多斯市生态环境监测监控中心。

本文件主要起草人：郭伟楠、钱凤珍、耿桐、杨丽霞、韩春霞、毛海芳、欧文雅、吕宏娟、邓起发、王宇佳、布乃兴、格根塔那、刘昕蕊、侯志超、徐敏轩、乌云嘎、刘朝晖、谷青荣、苏尼娜。

水质 氰化物的测定 连续流动注射分析-分光光度法

1 范围

本文件规定了采用连续流动注射-分光光度法测定水中氰化物的方法。

本文件适用于地表水、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 50 mm 时，本标准的方法检出限为 0.001 mg/L，测定下限为 0.004 mg/L。对于浓度高于方法测定上限的样品，可经适当稀释后进行测定。

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。

GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 2 部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6379.4 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第 4 部分：确定标准测量方法正确度的基本方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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。

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 连续流动注射仪工作原理

试样与相关试剂由蠕动泵推动进入泵管后连续流动，在流动过程中被特定形态的气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序比例混合、在紫外消解（总氰化物适用）、蒸馏、加热反应。反应完成后进入流动检测池进行吸光度检测。

4.2 总氰化物化学反应原理

样品中的络合氰化物在 pH 3.8 时被 UVB 紫外灯（波长 312 nm）分解，通过在 125 °C 和真空的条件下在线蒸馏，释放出氰化氢。在弱酸性条件性通过与氯胺 T 反应生成氯化氰，然后与异烟酸及 1,3 - 二甲基巴比妥酸反应形成红色化合物，于波长 600 nm 处测量吸光度，其吸光度与氰化物浓度成正比。

4.3 游离氰化物化学反应原理

测定试样中的游离氰化物时需关闭 UVB 紫外灯，并在样品流中加入硫酸锌溶液，使铁氰化物以铁氰化锌的形式沉淀下来，剩余游离氰化物在 pH 3.8 时通过在 125 °C 和真空的条件下在线蒸馏，释放出氰化氢。在弱酸性条件性通过与氯胺 T 反应生成氯化氰，然后与异烟酸及 1,3-二甲基巴比妥酸反应形成红色化合物，于波长 600 nm 处测量吸光度，其吸光度与氰化物浓度成正比。

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；试样中如果碳酸盐或重碳酸盐的浓度太高时必须用氢氧化钠溶液（6.17）稀释 5~10 倍。碳酸盐/重碳酸盐在酸性溶液中不稳定，容易生成二氧化碳。二氧化碳将干扰蒸馏液的气泡对测定产生干扰，可通过稀释将排除干扰，浓度高于 1000 mg/L HCO_3^- 对分析有干扰，必须稀释。硫氰酸盐产生小于 1% 的正干扰。

6 试剂和材料

6.1 氢氧化钠（NaOH）。

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

6.3 氰化钾（KCN）。

6.4 氯化钠（NaCl）：基准级。

在 600 °C 下干燥 1 h，干燥器内冷却，待用。

6.5 铬酸钾（ K_2CrO_4 ）。

6.6 氯胺-T（ $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）。

6.7 柠檬酸 [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$]。

6.8 邻苯二甲酸氢钾（ $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ ）

6.9 1,3-二甲基巴比妥酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$ ）。

6.10 硫酸锌（ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）。

- 6.11 异烟酸 (C₆H₅NO₂)。
- 6.12 Brij35(月桂醇聚氧乙烯醚, 30%)。
- 6.13 硝酸银 (AgNO₃)。
- 6.14 试银灵(对二甲氨基亚苄基罗丹宁)。
- 6.15 次氯酸钠 (NaClO)。
- 6.16 氢氧化钠溶液: c=2.5 mol/L。

称取 100 g 氢氧化钠 (6.1) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000 ml 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。

- 6.17 氢氧化钠溶液: c=0.5 mol/L。

称取 20 g 氢氧化钠 (6.1) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000 ml 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。4 °C 以下冷藏保存, 保存时间为 7 天。

- 6.18 氢氧化钠溶液: c=0.10 mol/L。

称取 4.0g 氢氧化钠 (6.1) 溶于适量水中, 溶解后移 1000 ml 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。4°C 以下冷藏保存, 保存时间为 7 天。

- 6.19 氢氧化钠溶液: c=0.01 mol/L。

称取 0.4 g 氢氧化钠 (6.1) 溶于适量水中, 溶解后移至 1000 ml 容量瓶中, 加水至标线, 混匀。4°C 以下冷藏保存, 保存时间为 7 天。

- 6.20 盐酸溶液: c=1.0 mol/L。

量取 88 ml 盐酸 (6.2) 于 1000 ml 容量瓶中, 加水到刻度, 混匀。4 °C 以下冷藏保存, 保存时间为 7 天。

- 6.21 pH 5.2 缓冲溶液

称取 2.3 g 氢氧化钠 (6.1) 溶于 500 ml 的蒸馏水中, 加入 20.5 g 邻苯二甲酸氢钾 (6.8) 并加蒸馏水约到 975 ml, 混匀, 用盐酸溶液 (6.20) 和氢氧化钠溶液调节 pH 值于 5.2, 加水定容至 1000 ml, 加入 1 ml Brij35 (6.12) 试剂, 混匀。该溶液于 4 °C 避光保存, 可以保存 3 个月。

- 6.22 氯胺-T 溶液: 2.0 g/L

称取 2.0 g 氯胺-T (6.6) 溶于 1000 ml 水中, 混匀。临用时现配, 并过滤。

注 1: 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。

- 6.23 显色剂

称取 7.0 g 氢氧化钠 (6.1) 溶于 500 ml 的蒸馏水中, 加入 16.8 g 1,3-二甲基巴比妥酸 (6.9) 和 13.6 g 异烟酸 (6.11), 再加蒸馏水约到 975 ml, 混匀, 用盐酸溶液 (6.20) 和氢氧化钠溶液调节 pH 值于 5.2, 加水定容至 1000 ml, 在 30°C 剧烈振荡或搅拌 1 小时, 临用时现配。

- 6.24 蒸馏溶液

称取 2.0 g 柠檬酸 (6.7) 溶于 700 ml 蒸馏水中, 加入 120 ml 氢氧化钠 (6.16), 混匀, 用盐酸溶液

和氢氧化钠溶液调节 pH 值于 3.8，加水定溶到 1000 ml。4 ℃ 以下冷藏保存，保存时间为 7 天。

6.25 硫酸锌溶液：10.0 g/L

称取 10.0 g 硫酸锌溶于 700 ml 蒸馏水中，加水定溶到 1000 ml。

6.26 取样器冲洗液

称取 0.4 g 氢氧化钠（6.1）溶于适量水中，溶解后移至 1000 mL 容量瓶中，加水至标线。4 ℃ 以下冷藏保存，保存时间为 7 天。

6.27 氯化钠标准溶液：c=0.0100 mol/L。

称取 0.2922 g 氯化钠（6.4）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。

6.28 硝酸银标准溶液：c=0.0100 mol/L。

称取 0.850 g 硝酸银（6.13）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（6.27）标定。

标定方法：量取 10.00 mL 氯化钠标准溶液（6.27）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（6.32），在不断旋摇下，从滴定管加入待标定的硝酸银标准溶液（6.28）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。同时，用 10.00 mL 水代替氯化钠标准溶液做空白试验。

6.29 氰化物标准储备液：ρ=100 mg/L（以 CN⁻计）。

称取 0.4 g 氢氧化钠（6.1）溶于 800 mL 左右水中，再加入 0.25 g 氰化钾（6.3），完全溶解后加水定容至 1000 mL，混匀。该溶液保存在棕色瓶中，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 氰化物标准贮备液于锥形瓶中，加入 50 ml 水和 1 ml 氢氧化钠溶液（6.17），加入 0.2 ml 试银灵指示液（6.31），用硝酸银标准溶液（6.28）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。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。

6.30 氰化物标准使用液：ρ=10.0 mg/L（以 CN⁻计）。

量取 10.00 ml 的氰化物标准贮备液，用氢氧化钠溶液 0.01 mol/L（6.19）稀释定容到 100 ml。4 ℃ 以下冷藏保存，保存时间为 7 天。

6.31 试银灵指示液

称取 0.02 g 试银灵（6.14）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。

6.32 铬酸钾指示液

称取 10.0 g 铬酸钾（6.5）溶于少量水中，滴加硝酸银溶液（6.28）至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至 100 ml。

7 仪器设备

- 7.1 一般实验室常用仪器和设备，分析时应使用符合国家 A 级标准玻璃量器。有另行规定的除外。
- 7.2 连续流动分析仪：自动进样器，整流单元，化学反应模块，检测单元，数据处理单元。监测单元配 10 mm～50 mm 比色池，配备 505 nm 滤光片。
- 7.3 pH 计：精度为 0.01。
- 7.4 天平：精度为 0.0001 g。
- 7.5 超声波清洗仪：超声频率 40 kHz，超声功率 500 W。

8 样品

按照 HJ/T 91 和 HJ/T 164 的相关规定进行水样的采集。每升样品加入 2 ml 10 mol/L 氢氧化钠溶液，使样品的 pH \geq 12，然后避光 4 ℃ 保存。采集的样品尽可能在 24 h 内进行测定。当没有硫化物时，最长保存时间是 14 天。

9 分析步骤

9.1 仪器的调试与校准

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，以实验用水代替所有试剂，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 20 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

于一组 100 ml 容量瓶中分别移取 0 ml、0.20 ml、0.40 ml、0.60 ml、0.80 ml 和 1.00 ml 的氰化物标准使用液（6.30），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 mg/L、0.020 mg/L、0.040 mg/L、0.060 mg/L、0.080 mg/L、0.100 mg/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，由进样器依次从低浓度到高浓度取样分析，得到不同浓度氰化物的信号值（峰高）。以信号值（峰高）为纵坐标，对应的氰化物质量浓度（以苯酚计，mg/L）为横坐标，绘制校准曲线。

9.3 试样的测定

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

9.4 空白实验

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（峰高）。

10 结果计算与表示

10.1 结果计算

样品中氰化物的浓度（以 CN⁻计，mg/L），按照公式（1）进行计算：

$$\rho = \frac{y-a}{b} \times f \quad (1)$$

式中：

ρ ——样品中氰化物的质量浓度，mg/L；

y ——测定信号值（峰高）；

a ——校准曲线方法的截距；

b ——校准曲线方法的斜率；

f ——试样稀释倍数。

10.2 结果表示

当测定结果小于 1.00 mg/L 时，保留小数点后三位，测定结果大于等于 1.00 mg/L 时，保留三位有效数字。

11 精密度和准确度

11.1 精密度

4 家实验室对氰化物质量浓度为 0.020mg/L、0.050 mg/L、0.080 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 0.38%~3.36%、0.25%~1.20%、0.19%~0.70%；实验室间相对标准偏差为 1.49%、2.33%、1.49%；重复性限为 0.001 mg/L、0.001 mg/L、0.001mg/L；再现性限为：0.088 mg/L、0.220 mg/L、0.356 mg/L。

11.2 准确度

4 家实验室对氰化物质量浓度为 0.0655±0.0042 mg/L、0.223±0.014 mg/L、0.0854±0.0046 mg/L 的有证标准物质进行了测定，相对误差分别为 0.20%~2.52%、0.90%~4.66%、0.39%~2.91%，相对误差最终值分别为：1.35±1.90%、1.75±4.00%、1.91±2.15%。

4 家实验室对地下水、地表水、生活污水、生产废水进行了加标分析测定，加标回收率分别为 98.2%~101.1%、99.1%~100.8%、98.4%~100.7%、91.3%~102.7%。

12 质量保证和质量控制

12.1 空白检查

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 $\gamma \geq 0.999$ 。

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

分析过程中产生的废液应集中回收，交有资质的废弃物专业处理公司处理。
