

F-HZ-HJ-SZ-ISO-030

水质—总氰化物和游离氰化物的测定—连续流动分析法

1 适用范围

本方法适用于不同类型的水(地下水、饮用水、地表水、浸取液、废水)中浓度(以氰离子计)大于 $3\mu\text{g}/\text{L}$ 的氰化物的测定。连续流动分析法适用的质量浓度范围为 $10\mu\text{g}/\text{L} \sim 100\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2 原理概要

总氰化物浓度的测定:络合氰化物在连续流动中被紫外光分解。用一个UV-B灯(312nm)和一个硼硅玻璃分解螺旋管滤掉 290nm 的紫外光,这样防止硫氰酸盐转变成氰化物。或者使用一个长波的紫外灯,它不会发射 290nm 以下的光,并配有石英玻璃或聚四氟乙烯的分解螺旋管。 pH 为 3.8 时存在的氰化氢在 125°C 管道内蒸馏时被分离,或使用一疏水膜在 30°C 经气体扩散分离。然后氰化氢通过氰化物与氯胺-T反应生成氯化氰的反应进行光度测定。它与毗啶-4-碳酸和1,3—二甲基巴比土酸反应产生红色染料。

游离氰化物浓度的测定:测定游离氰化物时紫外灯要关闭,在 pH 为 3.8 蒸馏分离氰化氢时,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。

3 主要仪器和试剂

3.1 仪器

常规实验室仪器,蒸馏法所用的连续流动分析装置,气体扩散法所用的连续流动分析装置,容量瓶,醋酸铅试纸,吸移管,烧杯,膜滤器, pH 值测量装置。

3.2 主要试剂

所用试剂均为分析纯。水为ISO 3696所述的一级水, $12\text{mol}/\text{L}$, $1\text{mol}/\text{L}$, $0.1\text{mol}/\text{L}$ 的盐酸, $2.5\text{mol}/\text{L}$, $1.0\text{mol}/\text{L}$, $0.1\text{mol}/\text{L}$, $0.01\text{mol}/\text{L}$ 的氢氧化钠溶液,表面活性剂(聚氧乙烯十二烷基醚),一水柠檬酸,七水硫酸锌,邻苯二甲酸氢钾,三水氯胺-T,1,3—二甲基巴比土酸,毗啶-4-碳酸,铁氰酸钾,铁氰化钾,氰化钾,四氰合锌酸钾,蒸馏和气体扩散法所用缓冲剂($\text{PH}=3.8$),硫酸锌溶液(蒸馏法用),光度检测用缓冲溶液,显色剂,抗坏血酸,粉状碳酸铅。

4 过程简述

4.1 采样准备

用氢氧化钠溶液将水样的 pH 值调至 12 。采样后尽快分析。

4.2 干扰物的处理

4.2.1 氧化剂

采样后立即处理样品,用碘化钾-淀粉试纸测试样品,呈蓝色说明需要处理。加入抗坏血酸,每次加少量,直至样品在试纸上无颜色,然后在每 1000mL 样品中加 0.6g 抗坏血酸。

4.2.2 硫化物

若样品滴在醋酸铅试纸上表明有硫化物,取比测氰所需量多 25mL 的稳定的样品,用粉状的碳酸铅处理。重复操作直至处理过的样品溶液不使醋酸铅试纸变黑。用干燥的滤纸将溶液滤至一干燥的烧杯中,用滤液进行分析。

4.3 测试

需校准和做空白实验。

5 准确度与精密度

经多个实验室间饮用水、废水、地表水的测试数据验证,游离氰化物的回收率 $91\% \sim 105\%$,重现性标准偏差 $2.50 \sim 4.98\mu\text{g}/\text{L}$,重现性变异系数 $6.48\% \sim 20.3\%$,重复性标准偏差 $0.428 \sim 0.916\mu\text{g}/\text{L}$,重复性变异系数 $1.53\% \sim 2.96\%$ 。

总氰化物的回收率 $81\% \sim 97\%$,重现性标准偏差 $3.91 \sim 16.2\mu\text{g}/\text{L}$,重现性变异系数 $8.09\% \sim 14.8\%$ 。

28.1% , 重复性标准偏差 $0.535 \sim 0.971 \mu\text{g/L}$, 重复性变异系数 1.26% ~ 2.17%。

6 来源

国际标准化组织 , ISO 14403 : 2002 (E)

中国分析网