

中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-201□

土壤 氰化物的测定 分光光度法

Soil quality—Determination of cyanide—Spectrometric method

（征求意见稿）

201□-□□-□□发布

201□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前言.....	IV
1 异烟酸-巴比妥酸分光光度法.....	1
1.1 适用范围.....	1
1.2 规范性引用文件.....	1
1.3 术语和定义.....	1
1.4 方法原理.....	1
1.5 干扰和消除.....	2
1.6 试剂和材料.....	2
1.7 仪器和设备.....	3
1.8 样品.....	4
1.9 分析步骤.....	5
1.10 结果计算与表示.....	5
1.11 精密度和准确度.....	6
1.12 质量保证和质量控制.....	7
1.13 废弃物的处理.....	7
2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法.....	7
2.1 适用范围.....	7
2.2 规范性引用文件.....	7
2.3 术语和定义.....	7
2.4 方法原理.....	8
2.5 干扰和消除.....	8
2.6 试剂和材料.....	8
2.7 仪器和设备.....	9
2.8 样品.....	10
2.9 分析步骤.....	10
2.10 结果计算与表示.....	10
2.11 精密度和准确度.....	10
2.12 质量保证和质量控制.....	11
2.13 废弃物的处理.....	11
3 吡啶-巴比妥酸分光光度法.....	11
3.1 适用范围.....	11
3.2 规范性引用文件.....	11
3.3 术语和定义.....	11
3.4 方法原理.....	11
3.5 干扰和消除.....	11
3.6 试剂和材料.....	11
3.7 仪器和设备.....	13

3.8 样品.....	13
3.9 分析步骤.....	13
3.10 结果计算与表示.....	13
3.11 精密度和准确度.....	13
3.12 质量保证和质量控制.....	14
3.13 废弃物的处理.....	14
附录 A（资料性附录）铁氰化钾标准溶液的配制和标定	15

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体安全健康，规范土壤中氰化物的测定方法，制订本标准。

本标准规定了测定土壤中氰化物和总氰化物的分光光度法。

本标准的附录A为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：上海市环境监测中心。

本标准验证单位：江苏省环境监测中心、南京市环境监测中心站、苏州市环境监测中心站、上海市浦东新区环境监测站、上海市普陀区环境监测站、上海纺织节能环保中心

本标准环境保护部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤 氰化物的测定 分光光度法

警告：氢氰酸和氰酸盐有剧毒，因此在使用氰酸盐和被其污染的样品的操作过程中应倍加小心。在氰酸盐的酸性溶液中，剧毒的氢氰酸气体（带有刺鼻的杏仁味）会挥发出来。故除非是在特定步骤下进行实验，否则不应酸化样品。整个实验过程应在通风橱内进行，实验员在处理被污染的样品时应戴上合适的防毒面具。

1 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

1.1 适用范围

本标准适用于土壤中氰化物和总氰化物的测定。

称取10 g试样蒸馏吸收定容至100ml，异烟酸-巴比妥酸分光光度法的检出限为0.01mg/kg，测定下限为0.04mg/kg。

1.2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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	水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法
HJ 613	土壤 干物质和水分的测定 重量法
HJ/T 166	土壤环境监测技术规范

1.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

1.3.1 氰化物 Cyanide

是指在pH=4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(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。

1.3.2 总氰化物 Total Cyanide

是指在pH<2磷酸介质中，二价锡和二价铜存在下，加热蒸馏，能形成氰化氢的氰化物，包括全部简单氰化物(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。

1.4 方法原理

1.4.1 氰化物制备

向试样中加入酒石酸和硝酸锌，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。

1.4.2 总氰化物制备

向试样中加入磷酸，在 $\text{pH}<2$ 条件下加热蒸馏，加入二价锡和二价铜以抑制硫化物的干扰并且催化络合氰化物分解，以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

1.4.3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

在弱酸性条件下，水样中氰化物与氯胺T作用生成氯化氰，然后与异烟酸反应，经水解而成戊烯二醛，最后再与巴比妥酸作用生成一紫蓝色化合物，在一定浓度范围内，其色度与氰化物质量浓度成正比。

1.5 干扰和消除

试样中存在硫化物会干扰测定，蒸馏时加入的硫酸铜可以抑制硫化物的干扰。

当试样微粒不能完全在水中均匀分散，而是积聚在试剂-空气表面或试剂-玻璃器壁界面时，其不均匀分散将导致准确度和精密度的降低，可在蒸馏前加5ml乙醇混合以消除干扰。

油脂类的挥发物沸点低，蒸出后进入氢氧化钠吸收液，致使吸收液产生浑浊，会影响后续比色分析，可在显色前加入十二烷基硫酸钠以消除干扰。

1.6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

1.6.1 酒石酸溶液， $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=150\text{g/L}$ 。

称取15.0g酒石酸溶于水中，稀释至100ml，摇匀。

1.6.2 硝酸锌溶液， $\rho[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]=100\text{g/L}$ 。

称取10.0g硝酸锌溶于水中，稀释至100ml，摇匀。

1.6.3 磷酸， $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.69\text{g/ml}$ 。

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

1.6.5 盐酸溶液， $\rho(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 。

量取83ml盐酸(1.6.4)缓慢注入水中，放冷后稀释至1000ml。

1.6.6 氯化亚锡溶液， $\rho(\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})=50\text{g/L}$ 。

称取5.0g二水合氯化亚锡溶于40ml盐酸溶液(1.6.5)中，用水稀释至100ml，用时现配。

1.6.7 硫酸铜溶液， $\rho(\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O})=200\text{g/L}$ 。

称取200g五水合硫酸铜溶于水中，稀释至1000ml，摇匀。

1.6.8 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH})=100\text{g/L}$ 。

称取100g氢氧化钠溶于水中，稀释至1000ml，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

1.6.9 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH})=10\text{g/L}$ 。

称取10.0g氢氧化钠溶于水中，稀释至1000ml，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

1.6.10 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH})=15\text{g/L}$ 。

称取15.0g氢氧化钠溶于水中，稀释至1000ml，摇匀，贮于聚乙烯容器中。

1.6.11 氯胺 T 溶液， $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O})=10\text{g/L}$ 。

称取1.0g氯胺T溶于水，稀释至100ml，摇匀，贮存于棕色瓶中，用时现配。

1.6.12 磷酸二氢钾溶液（pH=4）。

称取136.1g无水磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）溶于水，加入2.00ml冰乙酸（ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ），用水稀释至1000ml，摇匀。

1.6.13 异烟酸—巴比妥酸显色剂

称取2.50g异烟酸（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ ，iso-nicotinic acid）和1.25g巴比妥酸（ $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ，barbituric acid）溶于100ml氢氧化钠溶液（1.6.10），摇匀，用时现配。

1.6.14 氰化钾标准溶液， $\rho(\text{KCN})=50\mu\text{g/ml}$ 。

购买市售有证标准物质。如需自行配制，可参照HJ 484执行。

1.6.15 氰化钾标准使用溶液， $\rho(\text{KCN})=1.00\mu\text{g/ml}$ 。

吸取10.00ml氰化钾标准溶液（1.6.14）于500ml棕色容量瓶中，用氢氧化钠溶液（1.6.9）稀释至标线，摇匀，用时现配。

1.7 仪器和设备

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准A级玻璃量器。

1.7.1 分析天平

1.7.2 分光光度计，带 10mm 比色皿

1.7.3 600W 或 800W 可调电炉

1.7.4 500ml 全玻璃蒸馏器

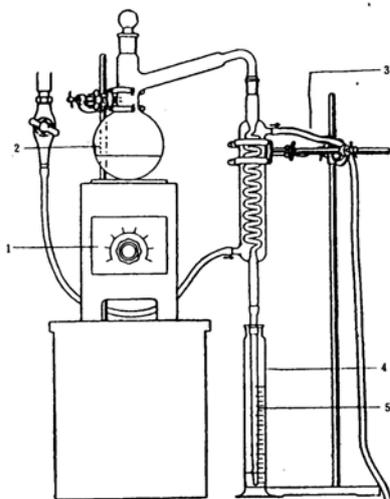
1.7.5 250ml 量筒

1.7.6 100ml 具塞比色管

1.7.7 25ml 具塞比色管

1.7.8 一般实验室常用仪器

仪器装置如图1所示。



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 全玻璃蒸馏器

1.8 样品

1.8.1 样品采集与保存

1.8.1.1 采样点和采样方法按照 HJ/T 166 执行,样品采集后应将样品置于洁净干燥的聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中。

1.8.1.2 样品应及时进行测定。如果不能及时测定样品,必须将样品在 4℃ 以下冷藏保存,并在采集后 48h 内完成样品分析。

1.8.2 样品制备

1.8.2.1 样品称量

1.8.2.1.1 分析前不要打开装有湿样的样品瓶,在样品测试过程中应快速称量。

1.8.2.1.2 称取相当于 10 g 干样的原始样品于称量纸上,略微裹紧后移入 500ml 蒸馏瓶 (图 1 中 2)中(若氰化物含量高,可少取样品)。如样品不均匀,应当在满足精密度的要求下做至少两个平行样的测定。

1.8.2.1.3 另称取一份样品按照 HJ 613 进行水分的测定。

1.8.2.2 氰化氢释放与吸收

1.8.2.2.1 参照图 1,连接蒸馏装置。

1.8.2.2.2 在加入试样后的蒸馏瓶(图 1 中 2)中加 200ml 水和 3.0ml 氢氧化钠溶液 (1.6.8), 摇匀。

1.8.2.2.3 在接收瓶(图 1 中 4)中加入 10ml 氢氧化钠溶液(1.6.9), 作为吸收液。

1.8.2.2.4 馏出液导管(图 1 中 5)上端接冷凝管的出口, 下端插入接收瓶(图 1 中 4)的吸收液中, 检查连接部位, 使其严密。蒸馏时, 馏出液导管下端要插入吸收液液面下, 使吸收完全。

注1: 如在试样制备过程中, 蒸馏或吸收装置发生漏气现象, 氰化氢挥发, 将使氰化物分析产生误差且污染实验室环境, 所以在蒸馏过程中一定要时刻检查蒸馏装置的严密性并使吸收完全。

1.8.2.3 试样制备

1.8.2.3.1 氰化物制备

将 10ml 硝酸锌溶液(1.6.2)加入蒸馏瓶(图 1 中 2)内, 摇匀, 迅速加入 5ml 酒石酸溶液(1.6.1), 立即盖好瓶塞。打开冷凝水, 打开可调电炉, 由低档逐渐升高, 馏出液以 2ml / min~4ml / min 速度进行加热蒸馏。

1.8.2.3.2 总氰化物制备

将 2ml 氯化亚锡溶液(1.6.6)和 10ml 硫酸铜溶液(1.6.7)加入蒸馏瓶(图 1 中 2)内, 摇匀, 迅速加入 10ml 磷酸(1.6.3), 立即盖好瓶塞, 打开冷凝水, 打开可调电炉, 由低档逐渐升高, 馏出液以 2ml / min~4ml / min 速度进行加热蒸馏。

1.8.2.3.3 接收瓶(图 1 中 4)内试样近 100ml 时, 停止蒸馏, 用少量水洗馏出液导管(图 1 中 5), 取出接收瓶(图 1 中 4), 用水稀释至标线, 此碱性试样“A”待测。

1.8.2.4 空白试验

蒸馏瓶(图 1 中 2)中只加 200ml 水和 3.0ml 氢氧化钠溶液(1.6.8), 按步骤 1.8.2.3.1 或 1.8.2.3.2 操作, 得到空白试验试样“B”待测。

1.9 分析步骤

1.9.1 校准曲线绘制

1.9.1.1 取 8 支具塞比色管(1.7.7), 分别加入氰化钾标准使用溶液(1.6.15) 0.00、0.10、0.30、1.00、2.00、4.00、8.00 和 10.00ml, 再加入氢氧化钠溶液(1.6.9)至 10ml。

1.9.1.2 向各管中加入 5 ml 磷酸二氢钾溶液(1.6.12), 混匀, 迅速加入 0.30ml 氯胺 T(1.6.11)溶液, 立即盖塞子, 混匀, 放置 1 min~2min。

1.9.1.3 向各管中加入 6.0ml 异烟酸-巴比妥酸显色剂(1.6.13), 加水稀释至标线, 摇匀, 于 25℃ 显色 15 min (15℃ 显色 25 min; 30℃ 显色 10 min)。

注: 氰化氢易挥发, 因此从 1.9.1.1 后每一步骤操作都要迅速, 并随时盖紧瓶塞。

1.9.1.4 分光光度计(1.7.2)在 600nm 波长下, 用 10mm 比色皿, 以水作参比测定吸光度, 扣除试剂空白后绘制校准曲线。

1.9.2 试样测定

根据氰化物含量高低, 从试样“A”中吸取 1.00 ml~10.00 ml 试样“A”于具塞比色管(1.7.7)中, 按 1.9.1.2 至 1.9.1.4 进行操作。

1.9.3 空白试验

1.9.3.1 从试样“B”中吸取 10.00ml 空白试样“B”于具塞比色管(1.7.7)中, 按 1.9.1.2 至 1.9.1.4 进行操作。

1.9.3.2 扣除试剂空白后从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

1.10 结果计算与表示

1.10.1 结果计算

氰化物质量浓度 ρ (mg / kg), 以氰离子(CN⁻)计, 按式 (1) 计算:

$$\rho = \frac{\frac{A - A_0 - a}{b} \times \frac{V_1}{V_2}}{m \times (1 - f)} \quad (1)$$

式中:

ρ ——氰化物 (105℃干重) 的质量浓度, 单位为毫克每千克;

A ——试料“ A ”的吸光度;

A_0 ——空白试料“ B ”的吸光度;

a ——校准曲线截距;

b ——校准曲线斜率;

V_1 ——试样“ A ”的体积, 单位为毫升;

V_2 ——试料“ A ”的体积, 单位为毫升;

m ——称取样品的重量, 单位为克;

f ——样品中水分的含量, 单位为百分数。

1.10.2 结果表示

当测量结果小于1mg/kg, 结果保留到小数点后2位; 当测量结果大于1mg/kg, 结果保留三位有效数字。

1.11 精密度和准确度

1.11.1 精密度

6个实验室对含氰化物浓度为0.176mg/kg、0.182 mg/kg、1.48 mg/kg的统一样品进行了测定:

实验室间相对标准偏差分别为: 9.0%、22%、23%

重复性限为: 0.042 mg/kg、0.041 mg/kg、0.23 mg/kg

再现性限为: 0.058 mg/kg、0.12 mg/kg、0.96 mg/kg

6个实验室对含总氰化物浓度为0.189 mg/kg、0.411 mg/kg、23.0 mg/kg的统一样品进行了测定:

实验室间相对标准偏差分别为: 8.9%、8.5%、13%

重复性限为: 0.056mg/kg、0.092 mg/kg、3.2 mg/kg

再现性限为: 0.069 mg/kg、0.13 mg/kg、9.0 mg/kg

1.11.2 准确度

6个实验室对含氰化物浓度为0.176mg/kg、0.182 mg/kg的统一样品进行了加标分析测定:

加标回收率分别为: 72.1%~95.8%、71.8%~94.8%

加标回收率最终值: 87.7%±16.6%、85.4%±18.8%

6个实验室对含总氰化物浓度为0.189mg/kg、0.411 mg/kg的统一样品进行了加标分析测定：
加标回收率分别为：72.8%~118.7%、83.0%~112.1%
加标回收率最终值：92.6%±29.8%、96.2%±21.4%

6个实验室对含总氰化物浓度为25.7mg/kg的标准物质进行了测定：
相对误差分别为：-26%~8.2%
相对误差最终值：-10.3%±23.6%

1.12 质量保证和质量控制

1.12.1 空白试验

空白试验的氰化物含量不能大于方法检出限，否则应采取措施排除污染并重新分析同批样品。

1.12.2 平行样测定

每批样品应做 10~20%的平行样分析，其氰化物的相对偏差控制在小于 25%，总氰化物的相对偏差控制在小于 15%。

1.12.3 加标样测定

加标物的形态应该和待测物的形态相同。氰化物的加标物使用氰化钾标准溶液，总氰化物的加标物可使用铁氰化钾标准溶液（配制与标定见附录 A）。加标后的样品与待测样品同步处理。

每批样品要有 10~20%的加标样分析。加标量控制在待测物含量的 0.5~2 倍，并保证加标后的样品吸光度不超过校准曲线最高浓度吸光度的 90%。氰化物和总氰化物的加标回收率均应控制在 70~120%之间。

1.12.4 有证标准物质

定期使用有证标准物质进行检验。有条件的话可每批样品进行一次有证标准物质的测定，或当测定条件发生较大改变时，通过有证标准物质的测定进行检验。

1.13 废弃物的处理

分析完的实验样品应暂时保存在有盖的容器中，并清楚地做好标记贴上标签，如“有毒废液”或“氰化物”。定期清除存有氰化物的容器，将其交于特定厂商处理。

2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

2.1 适用范围

本标准适用于土壤中氰化物和总氰化物的测定。

称取10 g试样蒸馏吸收定容至100ml，异烟酸-吡啶啉酮分光光度法的检出限为0.04mg/kg，测定下限为0.16mg/kg。

2.2 规范性引用文件

同1.2。

2.3 术语和定义

同1.3。

2.4 方法原理

2.4.1 氰化物制备

同1.4.1。

2.4.2 总氰化物制备

同1.4.2。

2.4.3 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

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，最后与吡啶啉酮缩合生成蓝色染料，在一定浓度范围内，其色度与氰化物质量浓度成正比。

2.5 干扰和消除

同1.5。

2.6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂，实验用水为不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

2.6.1 酒石酸溶液， $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=150\text{g/L}$ 。

同1.6.1。

2.6.2 硝酸锌溶液， $\rho[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]=100\text{g/L}$ 。

同1.6.2。

2.6.3 磷酸， $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4)=1.69\text{g/ml}$ 。

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

2.6.5 盐酸溶液， $\rho(\text{HCl})=1\text{mol/L}$ 。

同 1.6.5

2.6.6 氯化亚锡溶液， $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=50\text{g/L}$ 。

同1.6.6。

2.6.7 硫酸铜溶液， $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=200\text{g/L}$ 。

同1.6.7。

2.6.8 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH})=100\text{g/L}$ 。

同1.6.8。

2.6.9 氢氧化钠溶液， $\rho(\text{NaOH})=10\text{g/L}$ 。

同1.6.9。

2.6.10 氢氧化钠溶液, $\rho(\text{NaOH})=20\text{g/L}$ 。

称取20.0g氢氧化钠溶于水中, 稀释至1000ml, 摇匀, 贮于聚乙烯容器中。

2.6.11 氯胺 T 溶液, $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O})=10\text{g/L}$ 。

同1.6.11。

2.6.12 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7)。

称取34.0g无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和35.5g无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 溶于水, 稀释至1000ml, 摇匀。

2.6.13 异烟酸-吡唑啉酮溶液

2.6.13.1 异烟酸溶液

称取 1.5g 异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$, iso-nicotinic acid) 溶于 25ml 氢氧化钠溶液(2.6.10), 加水稀释定容至100ml。

2.6.13.2 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, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, 3-methy-1-phenyl-5-pyrazolone) 溶于 20ml N, N-二甲基甲酰胺 [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, N, N-dimethyl formamide]。

2.6.13.3 异烟酸-吡唑啉酮溶液

将吡唑啉酮溶液(2.6.13.2)和异烟酸溶液(2.6.13.1)按 1:5 混合, 用时现配。

注3: 异烟酸配成溶液后如呈现明显淡黄色, 使空白值增高, 可过滤。为降低试剂空白值, 实验中以选用无色的 N, N-二甲基甲酰胺为宜。

2.6.14 氰化钾标准溶液, $\rho(\text{KCN})=50\mu\text{g/ml}$ 。

同1.6.14。

2.6.15 氰化钾标准使用溶液, $\rho(\text{KCN})=1.00\mu\text{g/ml}$ 。

同1.6.15。

2.7 仪器和设备

2.7.1 分析天平

2.7.2 分光光度计, 带 10mm 比色皿

2.7.3 600W 或 800W 可调电炉

2.7.4 500ml 全玻璃蒸馏器

2.7.5 250ml 量筒

2.7.6 100ml 具塞比色管

2.7.7 25ml 具塞比色管

2.7.8 恒温水浴装置，控温精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$

2.7.9 一般实验室常用仪器

2.8 样品

同1.8。

2.9 分析步骤

2.9.1 校准曲线绘制

2.9.1.1 取 8 支具塞比色管(2.7.7)，分别加入氰化钾标准使用溶液(2.6.15) 0.00、0.10、0.30、1.00、2.00、4.00、8.00 和 10.00ml，再加入氢氧化钠溶液（2.6.9）至 10ml。

2.9.1.2 向各管中加入 5.0 ml 磷酸盐缓冲溶液(2.6.12)，混匀，迅速加入 0.20ml 氯胺 T(2.6.11)溶液，立即盖塞子，混匀，放置 3 min~5min。

2.9.1.3 向各管中加入 5.0ml 异烟酸-吡唑啉酮溶液(2.6.13)，加水稀释至标线，摇匀，于 25°C ~ 35°C 的水浴装置（2.7.8）中放置 40min，立即比色。

注4：氰化氢易挥发，因此从2.9.1.1后每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧瓶塞。

2.9.1.4 分光光度计（2.7.2）在 638nm 波长下，用 10mm 比色皿，以水作参比测定吸光度，扣除试剂空白后绘制校准曲线。

2.9.2 试样测定

根据氰化物含量高低，从试样“A”中吸取 1.00 ml~10.00 ml 试料“A”于具塞比色管（2.7.7）中，按 2.9.1.2 至 2.9.1.4 进行操作。

2.9.3 空白试验

2.9.3.1 从试样“B”中吸取 10.00ml 空白试料“B”于具塞比色管（2.7.7）中，按 2.9.1.2 至 2.9.1.4 进行操作。

2.9.3.2 扣除试剂空白后从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

2.10 结果计算与表示

2.10.1 结果计算

同1.10.1。

2.10.2 结果表示

同1.10.2。

2.11 精密度和准确度

2.11.1 精密度

参见1.11.1。

2.11.2 准确度

参见1.11.2。

2.12 质量保证和质量控制

参见 1.12。

2.13 废弃物的处理

同 1.13。

3 吡啶-巴比妥酸分光光度法

3.1 适用范围

本标准适用于土壤中氰化物和总氰化物的测定。

称取10 g试样蒸馏吸收定容至100ml，吡啶-巴比妥酸分光光度法的检出限为0.02mg/kg，测定下限为0.08mg/kg。

3.2 规范性引用文件

同1.2。

3.3 术语和定义

同1.3。

3.4 方法原理

3.4.1 氰化物制备

同1.4.1。

3.4.2 总氰化物制备

同1.4.2。

3.4.3 吡啶-巴比妥酸分光光度法

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，戊烯二醛与两个巴比妥酸分子缩和生成红紫色化合物，在一定浓度范围内，其色度与氰化物质量浓度成正比。

3.5 干扰和消除

同1.5。

3.6 试剂和材料

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂，实验用水为不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

3.6.1 酒石酸溶液， $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)=150\text{g/L}$ 。

同1.6.1。

3.6.2 硝酸锌溶液, $\rho[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 100\text{g/L}$ 。

同1.6.2。

3.6.3 磷酸, $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.69\text{g/ml}$ 。

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

3.6.5 盐酸溶液, $\rho(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$ 。

同1.6.5。

3.6.6 氯化亚锡溶液, $\rho(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 50\text{g/L}$ 。

同1.6.6。

3.6.7 硫酸铜溶液, $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 200\text{g/L}$ 。

同1.6.7。

3.6.8 氢氧化钠溶液, $\rho(\text{NaOH}) = 100\text{g/L}$ 。

同1.6.8。

3.6.9 氢氧化钠溶液, $\rho(\text{NaOH}) = 10\text{g/L}$ 。

同1.6.9。

3.6.10 氯胺 T 溶液, $\rho(\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 10\text{g/L}$ 。

同1.6.11。

3.6.11 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7)。

同1.6.12

3.6.12 盐酸(1+3)溶液。

3.6.13 盐酸溶液, $\rho(\text{HCl}) = 0.5\text{mol/L}$ 。

量取45ml 盐酸(3.6.4)缓慢注入水中, 放冷后稀释至1000ml。

3.6.14 吡啶—巴比妥酸溶液

称取 0.18g 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 10ml 盐酸溶液(3.6.12), 待溶解后, 稀释至 100ml, 摇匀, 贮于棕色瓶中, 用时现配。

注5: 本溶液若有不溶物可过滤, 存于暗处可稳定 1d, 存放于冰箱内可稳定一周。吡啶有毒, 此操作必须在通风橱内进行。

3.6.15 酚酞指示剂, $\rho(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4) = 1\text{g/L}$ 。

称取 0.10g 酚酞指示剂(phenolphthalein)溶于 95%乙醇中, 稀释至 100ml, 摇匀。变色范围8.0-10.0。

3.6.16 氰化钾标准溶液, $\rho(\text{KCN}) = 50\mu\text{g/ml}$ 。

同1.6.12。

3.6.17 氰化钾标准使用溶液, $\rho(\text{KCN})=1.00\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

同1.6.13。

3.7 仪器和设备

同2.7。

3.8 样品

同1.8。

3.9 分析步骤

3.9.1 校准曲线绘制

3.9.1.1 取8支具塞比色管(3.7.7), 分别加入氰化钾标准使用溶液(3.6.17) 0.00、0.10、0.30、1.00、2.00、4.00、8.00和10.00ml, 再加入氢氧化钠溶液(3.6.9)至10ml。

3.9.1.2 向各管中加入1滴酚酞指示剂(3.6.15), 用盐酸溶液(3.6.13)调节溶液红色刚消失为止。

3.9.1.3 向各管中加入5.0ml磷酸盐缓冲溶液(3.6.11), 混匀, 迅速加入0.20ml氯胺T(3.6.10)溶液, 立即盖塞子, 混匀, 放置3min~5min。

3.9.1.4 向各管中加入5.0ml吡啶—巴比妥酸溶液(3.6.14), 加水稀释至标线, 摇匀, 在40℃的水浴装置(3.7.8)中放置20min, 取出冷却至室温后立即比色。

注6: 氰化氢易挥发, 因此从3.9.1.1后每一步骤操作都要迅速, 并随时盖紧瓶塞。

3.9.2 分光光度计(3.7.2)在580nm波长下, 用10mm比色皿, 以水作参比测定吸光度, 扣除试剂空白后绘制校准曲线。

3.9.3 试样的测定

根据氰化物含量高低, 从试样“A”中吸取1.00ml~10.00ml试料“A”于具塞比色管(3.7.7)中, 按3.9.1.2至3.9.1.4进行操作。

3.9.4 空白试验

3.9.4.1 从试样“B”中吸取10.00ml空白试料“B”于具塞比色管(3.7.7)中, 按3.9.1.2至3.9.1.4进行操作。

3.9.4.2 扣除试剂空白后从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

3.10 结果计算与表示

3.10.1 结果计算

同1.10.1。

3.10.2 结果表示

同1.10.2。

3.11 精密度和准确度

3.11.1 精密度

参见1.11.1。

3.11.2 准确度

参见1.11.2。

3.12 质量保证和质量控制

参见 1.12。

3.13 废弃物的处理

同 1.13。

附录 A

(资料性附录)

铁氰化钾标准溶液的配制和标定

A.1 试剂和材料

A.1.1 碘化钾(KI)

A.1.2 盐酸(1+1)溶液

A.1.3 1%淀粉溶液

称取 1g 可溶性淀粉用少量水调成糊状，再用刚煮沸水冲稀至 100ml。

A.1.4 冰乙酸(C₂H₄O₂)

A.1.5 15%硫酸锌溶液

称取 15g 硫酸锌(ZnSO₄)，再用刚煮沸水冲稀至 100ml。

A.1.6 重铬酸钾标准溶液：ρ(1/6K₂Cr₂O₇)=0.1000mol/L。

称取 105℃烘干 2h 的基准重铬酸钾 4.9030g 溶于水中，转移至 1000ml 容量瓶中，定容至标线，摇匀。

A.1.7 硫代硫酸钠标准溶液：ρ(Na₂S₂O₃)= 0.1mol/L

称取 24.5g 五水合硫代硫酸钠 (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) 和 0.2g 无水碳酸钠 (Na₂CO₃) 溶于水中，转移到 1000ml 棕色容量瓶中，定容至标线，摇匀。待标定后使用。

硫代硫酸钠标准溶液的标定：

吸取重铬酸钾标准溶液 (A.1.6) 15.00ml 于碘量瓶 (A.2.2) 内，加入 1g 碘化钾 (A.1.1) 及 50ml 水，加入 5ml 盐酸溶液 (A.1.2) 5ml，密塞混匀。置暗处静置 5min 后，用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时，加入 1ml 淀粉溶液 (A.1.3)，继续滴定至蓝色刚好消失，记录标准溶液用量，同时作空白滴定。

硫代硫酸钠标准溶液的浓度按式 (A.1) 计算：

$$c = \frac{15.00}{(V_1 - V_2)} \times 0.1000 \quad (\text{A.1})$$

式中：

V₁——滴定重铬酸钾标准溶液时硫代硫酸钠标准溶液用量，毫升

V₂——滴定空白溶液时硫代硫酸钠标准溶液用量，毫升

0.1000——重铬酸钾标准溶液的浓度，摩尔每升

A.1.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01\text{mol/L}$

移取 10.00ml 上述标定过的硫代硫酸钠标准溶液 (A.1.7) 于 100ml 棕色容量瓶中, 用水定容至标线, 摇匀, 使用时配制。

A.2 仪器和设备

A.2.1 25ml或50ml棕色滴定管

A.2.2 250ml碘量瓶

A.3 铁氰化钾标准贮备溶液的配制和标定

A.3.1 铁氰化钾标准贮备溶液 $\rho_1(\text{CN})$

A.3.1.1 铁氰化钾标准贮备溶液的配制

称取 1.3g 铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)溶于水中, 稀释至 500ml, 摇匀, 避光贮存于棕色瓶中, 4℃以下冷藏至少可稳定 2 个月。本溶液氰离子(CN^-)质量浓度约为 1g/L, 临用前用硫代硫酸钠标准溶液(A.1.8)标定其准确浓度。

A.3.1.2 铁氰化钾贮备溶液的标定

吸取 25.00ml 铁氰化钾标准贮备溶液于碘量瓶 (A.2.2) 中, 加入 25ml 水和 3g 碘化钾 (A.1.1), 摇动溶液使碘化钾溶解, 加入 1 滴冰乙酸 (A.1.4) 和 15%硫酸锌溶液 (A.1.5) 10ml, 塞紧瓶塞, 摇匀, 于暗处放置 10min 后, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液 (A.1.8) 滴定至溶液呈淡黄时, 加入 3ml 淀粉溶液 (A.1.3), 继续滴定至溶液蓝色消失为终点, 记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量。

另取 50.00ml 实验用水作空白试验, 记录硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量。

注意: 铁氰化钾和碘化钾的反应是可逆的, 只有在含有锌盐的微酸性溶液中, 生成亚铁氰化锌沉淀后, 反应才能定量; 在滴定时, 必须严格控制酸度, 反应液只能呈微酸性 (几乎接近中性), 如稍偏碱, 就有次硫酸盐生成, 影响标定结果。

铁氰化钾标准贮备溶液的浓度以氰离子 (CN^-) 计, 按式 (A.2) 计算:

$$\rho_1 = \frac{(V_3 - V_4) \times c \times 104.08}{25.00} \quad (\text{A.2})$$

式中:

ρ_1 ——铁氰化钾标准贮备溶液的质量浓度, 克每升;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的摩尔浓度, 摩尔每升;

V_3 ——滴定铁氰化钾标准贮备溶液时硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量, 毫升;

V_4 ——滴定空白试验时硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量, 毫升;

104.08 ——氰离子(2CN^-)摩尔质量, 克每摩尔;

25.00 —— 铁氰化钾标准贮备溶液的体积，毫升。

A.3.2 铁氰化钾标准中间溶液 $\rho_2(\text{CN})= 10.00\text{mg/L}$

A.3.2.1 铁氰化钾标准中间溶液的浓度计算

先按式（A.3）计算出配制 500ml 铁氰化钾标准中间溶液（A.3.2）时，应吸取铁氰化钾标准贮备溶液（A.3.1）的体积。

$$V = \frac{10.00 \times 500}{\rho_1 \times 1000} \quad (\text{A.3})$$

式中：

V —— 吸取铁氰化钾贮备溶液的体积，ml；

ρ_1 —— 铁氰化物贮备溶液的质量浓度，g/L；

10.00 —— 铁氰化钾标准中间溶液的质量浓度，mg/L；

500 —— 铁氰化钾标准中间溶液的体积，ml。

A.3.2.2 铁氰化钾标准中间溶液的配制

准确吸取 V ml 铁氰化钾贮备溶液（A.3.1）于 500ml 棕色容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，避光，用时现配。

A.3.3 铁氰化钾标准使用溶液： $\rho_3(\text{CN})= 1.00\text{mg/L}$

吸取 10.00ml 铁氰化钾标准中间溶液（A.3.2）于 100ml 棕色容量瓶中，用水定容至标线，摇匀，避光，用时现配。