



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ□□□-20□□

固体废物 氰化物的测定
容量法和分光光度法

Solid waste —Determination of Cyanide—Volumetric and
Spectrophotometry Method
(征求意见稿)

20□□-□□-□□发布

20□□-□□-□□实施

环 境 保 护 部 发布

目 次

前 言	iii
1 适用范围	1
2 规范性引用文件	1
第一部分 样品的采集与制备	2
3 试剂和材料	2
4 仪器和设备	2
5 样品的采集与保存	2
6 样品的制备	2
第二部分 试样的制备	3
7 方法原理	3
8 干扰和消除	3
9 试剂和材料	4
10 仪器和设备	4
11 试样的制备	5
第三部分 试样的分析	6
方法 1 硝酸银滴定法	6
12 适用范围	6
13 方法原理	6
14 试剂和材料	6
15 仪器和设备	7
16 分析步骤	7
17 结果计算与表示	7
18 精密度和准确度	8
19 质量保证和质量控制	10
20 废物处理	10
方法 2 异烟酸-吡啶啉酮分光光度法	10
21 适用范围	10
22 方法原理	10
23 试剂和材料	10
24 仪器和设备	11
25 分析步骤	11
26 结果计算与表示	12
27 准确度和精密度	13
28 质量保证和质量控制	14
29 废物处理	14
方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法	14

30	适用范围	14
31	方法原理	14
32	试剂和材料	14
33	仪器和设备	14
34	分析步骤	14
35	结果计算与表示	15
36	准确度和精密度	15
37	质量保证和质量控制.....	15
38	废物处理	15
附录 A （资料性附录）铁氰化钾标准溶液的配制和标定		16

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护环境，保障人体健康，规范固体废物及其浸出液中氰化物的测定方法，制定本标准。

本标准规定了固体废物及其浸出液中氰化物的容量法和分光光度法。

本标准首次发布。

本标准附录 A 为资料性附录。

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：南京市环境监测中心站。

本标准验证单位：泰州市环境监测中心站、南通市环境监测中心站、江苏省理化分析测试中心、无锡市环境监测中心站、江苏新锐环境监测有限公司、南京市江宁区环境监测站。

本标准环境保护部 2000 年 00 月 00 日批准。

本标准自 2000 年 00 月 00 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

固体废物 氰化物的测定 容量法和分光光度法

警告：氢氰酸和氰化物有剧毒，因此在使用氰化物和被其污染样品的操作过程中应倍加小心。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。检测后的残渣残液应做妥善的安全处理。

1 适用范围

本标准规定了测定固体废物及其浸出液中氰化物(包括易释放及总氰化物)的容量法和分光光度法。

本标准适用于固体废物及其浸出液中氰化物(包括易释放及总氰化物)的测定。

本标准分为三个部分：

第一部分 样品的采集与制备

指固体废物样品的采集与固体废物浸出液、固体废物的制备。

第二部分 试样的制备

指固体废物浸出液、固体废物中易释放氰化物及总氰化物试样的制备。

第三部分 试样的分析

共有三种分析方法：

方法1 硝酸银滴定法

方法2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

方法3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

固体废物浸出液中氰化物的方法检出限：

硝酸银滴定法检出限为0.25 mg/L，测定下限为1.00 mg/L。

异烟酸-吡唑啉酮分光光度法检出限为0.004 mg/L，测定下限为0.016 mg/L。

异烟酸-巴比妥酸分光光度法检出限为0.002 mg/L，测定下限为0.008 mg/L。

固体废物中氰化物的方法检出限：

硝酸银滴定法检出限为2.5 mg/kg，测定下限为10.0 mg/kg。

异烟酸-吡唑啉酮分光光度法检出限为0.04 mg/kg，测定下限为0.16 mg/kg。

异烟酸-巴比妥酸分光光度法检出限为0.02 mg/kg，测定下限为0.08 mg/kg。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

HJ/T 299 固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法

HJ 484 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法

第一部分 样品的采集与制备

3 试剂和材料

本标准所用试剂除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂,实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

3.1 氢氧化钠溶液: $\rho(\text{NaOH})=500\text{ g/L}$ 。

称取50.0 g氢氧化钠固体溶于水中,稀释至100 ml,摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

3.2 碱溶剂: $\rho(\text{NaOH})=2.5\text{ g/L}$ 。

量取5.0 ml氢氧化钠溶液(3.1)至1 000 ml水中,摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

3.3 石英砂: 分析纯。

3.4 pH试纸: 精密试纸(9.5~13)。

4 仪器和设备

4.1 振荡装置: 转速为 $30\pm 2\text{ r/min}$ 的翻转式振荡装置。

4.2 提取瓶: 2 L具盖广口瓶, 聚乙烯(PE)瓶。

4.3 过滤装置: 真空过滤器或正压过滤器(容积 $\geq 1\text{ L}$); 玻纤滤膜或微孔滤膜(孔径 $0.6\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$)。

4.4 筛: 孔径为9.5 mm。

4.5 一般实验室常用仪器和设备。

5 样品的采集与保存

按照HJ/T 20和HJ/T 298的规定进行固体废物样品的采集和保存。固体废物样品采集后,放冷藏箱中,到达实验室后,应尽快分析。若不能及时分析,将采集的样品4℃避光保存,保存期为14 d。

6 样品的制备

6.1 固体废物浸出液

按照 HJ/T 299 的相关规定进行浸出液的制备。浸出液需贮存于用蒸馏水清洗并干燥后的聚乙烯塑料瓶中,应加氢氧化钠固定,使其 $\text{pH}>12$ 。如不能及时分析样品,须将浸出液存放在4℃的冰箱内,并于48 h内分析。对于活性污泥类基体复杂、吸附性强的样品,应在24 h内进行分析。

6.2 固体废物

6.2.1 样品制备

按照 HJ/T 20 的相关规定进行固体废物样品制备。对于固态废物或可干化半固态废物样品,称取1 000 g(m_1 ,精确至0.1 g)样品,自然风干或冷冻干燥,再次称重(m_2 ,精确至0.1 g),研磨,全部过9.5 mm 孔径的筛备用。

6.2.2 碱溶步骤

6.2.2.1 对于固态样品或可干化半固态样品,称取约100 g(m_3 ,精确至0.1 g)过筛样品(6.2.1),从(6.2.2.3)开始进行碱溶制备。

6.2.2.2 对于液态或不可干化半固态样品,直接称取约100 g(m_3 ,精确至0.1 g)样品,从(6.2.2.3)开始进行碱溶制备。

6.2.2.3 将称取的样品,置于2 L提取瓶中(4.2),按液固比10: 1(ml/g)加入碱溶剂(3.2),盖紧提

取瓶盖后摇匀，静置1分钟后用精密pH试纸（3.4）测定碱溶液pH，若 $\text{pH} < 12$ ，则加入氢氧化钠溶液（3.1）调节，直至其 $\text{pH} > 12$ 。

6.2.2.4 将提取瓶盖紧瓶盖后，固定在翻转式振荡装置（4.1）上，调节转速为 $30 \pm 2 \text{ r/min}$ ，振荡 $18 \pm 2 \text{ h}$ ，振荡过程中碱溶液应保持 $\text{pH} > 12$ 。在振荡过程中有气体产生时，应定时在通风橱中打开提取瓶，释放过度的压力。

注1：对于碱溶过程中会释放氢离子的样品，在振荡进行的前4个小时内，可每隔1小时取下提取瓶，测定碱溶液pH值，必要时补加氢氧化钠溶液（3.1），直至其 $\text{pH} > 12$ 。

6.2.2.5 振荡结束后，取下提取瓶，再次测定碱溶液pH值，若其 $\text{pH} < 12$ ，则需从（6.2.2.3）开始重新碱溶操作。

6.2.2.6 在压力过滤器上装好滤膜，用蒸馏水淋洗过滤器及滤膜，弃掉淋洗液，过滤并收集碱溶液，并记录体积（ml），贮存于用蒸馏水清洗并干燥后的聚乙烯塑料瓶中，应及时进行分析。如不能及时测定样品，须存放在 4°C 的冰箱内，并于48 h 内分析。对于活性污泥类基体复杂、吸附性强的样品，应在24 h内进行分析。

6.2.3 空白样品

每批样品至少做一个碱溶空白。以石英砂（3.3）代替样品，步骤同6.2.1~6.2.2。

第二部分 试样的制备

7 方法原理

7.1 易释放氰化物：向待测样中加入酒石酸和硝酸锌，在 $\text{pH}=4$ 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。

7.2 总氰化物：向待测样中加入磷酸和EDTA二钠，在 $\text{pH}<2$ 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，使络合氰化物离解出氰离子，并以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

8 干扰和消除

8.1 待测样中存在活性氯等氧化物干扰测定。可量取两份体积相同的试样，向其中一份试样投加碘化钾-淀粉试纸（9.11）1~3 片，加硫酸（9.10）酸化，用亚硫酸钠溶液（9.8）滴至碘化钾-淀粉试纸由蓝色变为无色，记下用量。另一份样品，不加试纸，仅加上述用量的亚硫酸钠溶液，然后按步骤11.1至11.3操作。

8.2 待测样中存在亚硝酸离子干扰测定。可加入适量的氨基磺酸（9.1）分解亚硝酸离子，一般1mg 亚硝酸离子需要加2.5mg 氨基磺酸，然后按步骤11.1至11.3操作。

8.3 待测样中存在硫化物干扰测定。若待测样中含有少量硫化物（ $\text{S}^{2-} < 1 \text{ mg/L}$ ），可在蒸馏前加入2 ml 0.02 mol/L硝酸银溶液（9.9）。

8.4 少量油类对测定无影响，中性油或酸性油 $> 40 \text{ mg/L}$ 时干扰测定。可加入待测样体积20%量的正己烷（ C_6H_{14} ），在中性条件下短时间萃取，分离出正己烷相后，水相用于蒸馏测定。

9 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化学试剂,实验用水为新制备的不含氰化物和活性氯的蒸馏水或去离子水。

9.1 氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}$)。

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

9.3 氢氧化钠(NaOH)溶液: $\rho(\text{NaOH})=10\text{ g/L}$ 。

称取10.0 g氢氧化钠溶于水中,稀释至1 000 ml,摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

9.4 氢氧化钠(NaOH)溶液: $\rho(\text{NaOH})=40\text{ g/L}$ 。

称取40.0 g氢氧化钠溶于水中,稀释至1 000 ml,摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

9.5 乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)溶液: $\rho(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})=100\text{ g/L}$ 。

称取10.0 g乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)溶于水中,稀释定容至100 ml,摇匀。

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

称取15.0 g酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$)溶于水中,稀释定容至100 ml,摇匀。

9.7 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10.0 g硝酸锌溶于水中,稀释定容至100 ml,摇匀。

9.8 亚硫酸钠溶液: $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_3)=12.6\text{ g/L}$ 。

称取12.6 g亚硫酸钠溶于水中,稀释定容至100 ml,摇匀。

9.9 硝酸银溶液: $C(\text{AgNO}_3)=0.02\text{ mol/L}$ 。

称取3.4 g硝酸银溶于水中,稀释定容至1 000 ml,摇匀。贮于棕色试剂瓶中。

9.10 硫酸(H_2SO_4)溶液: 1+5 (v/v)。

9.11 碘化钾-淀粉试纸:

称取1.5 g可溶性淀粉,用少量水搅成糊状,加入200 ml沸水,混匀,放冷,加0.5 g碘化钾(KI)和0.5 g碳酸钠(Na_2CO_3),用水稀释至250 ml,将滤纸条浸渍后,取出晾干,盛于棕色瓶中,密塞保存。

9.12 甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}$)指示剂: $\rho(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S})=0.5\text{ g/L}$ 。

称取0.05 g甲基橙指示剂溶于水中,稀释至100 ml,摇匀。变色范围为pH 3.2~4.4。

10 仪器和设备

本标准均使用经检定为A级的玻璃量器。

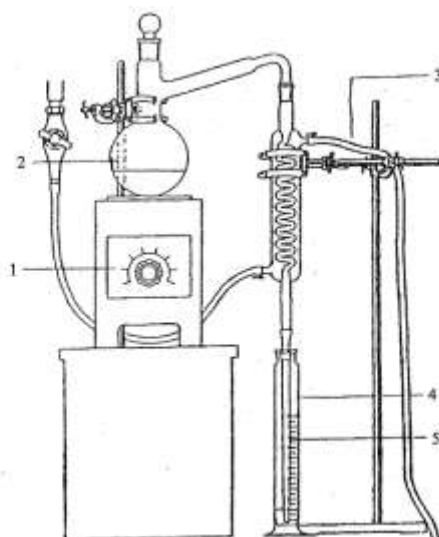
10.1 可调电炉: 600 W 或800 W。

10.2 全玻璃蒸馏器: 500 ml。

10.3 量筒: 250 ml。

10.4 一般实验室常用仪器和设备。

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 氰化物蒸馏装置图

11 试样的制备

11.1 试样制备前准备

11.1.1 参照图1，连接蒸馏装置。用量筒（10.3）量取200 ml待测样品，移入500 ml 蒸馏瓶（图1中2）中（若氰化物含量高，可少取样品，加水稀释至200 ml），加数粒玻璃珠。

11.1.2 往接收瓶（图1中4）内加入10 ml 氢氧化钠溶液（9.3）作为吸收液。当样品中存在亚硫酸钠和碳酸钠时，可用氢氧化钠溶液（9.4）作为吸收液。

11.1.3 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，使氰化氢吸收完全。

注2：在试样制备过程中，如蒸馏或吸收装置发生漏气现象造成氰化氢挥发，将使氰化物分析产生误差且污染实验室环境，并对人体产生伤害，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氰化氢吸收完全。

11.2 试样的制备步骤

11.2.1 总氰化物试样的制备

将10 ml EDTA-2Na溶液（9.5）加入蒸馏瓶（图1中2）内。迅速加入10 ml磷酸（9.2），当待测样碱度大时，可适当多加磷酸，使 $\text{pH} < 2$ ，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2~4 ml/min速度进行加热蒸馏。

11.2.2 易释放氰化物试样的制备

将10 ml 硝酸锌溶液（9.7）加入蒸馏瓶（图1中2）内，加入7~8滴甲基橙指示剂（9.12）。迅速加入5 ml 酒石酸溶液（9.6），立即盖好瓶塞，使瓶内溶液保持红色。打开冷凝水，打开可调电炉，由低档逐渐升高，馏出液以2~4 ml/min速度进行加热蒸馏。

注3：蒸馏时需使用600 w或800 w可调电炉，不能使用加热套。

11.2.3 接收瓶（图1中4）内试样体积接近100 ml时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管（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。

11.3 空白试验

用浸出或碱溶空白代替待测样品，按11.1~11.2操作，得到空白试验试样“B”待测。

第三部分 试样的分析

方法 1 硝酸银滴定法

12 适用范围

本标准适用于固体废物浸出液、固体废物中氰化物（包括易释放及总氰化物）的测定。

本方法浸出液检出限为0.25 mg/L，测定下限为1.00 mg/L；固体废物检出限为2.5 mg/kg，测定下限为10.0 mg/kg。

13 方法原理

经蒸馏得到的碱性试样，用硝酸银标准溶液滴定，氰离子与硝酸银作用可生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反应，溶液由黄色变为橙红色。

14 试剂和材料

14.1 氯化钠标准溶液：c (NaCl) = 0.010 0 mol/L。

将氯化钠（NaCl，基准试剂）置瓷坩埚内，经500℃ ~ 600℃灼烧至无爆烈声后，在干燥器内冷却，称取0.584 4 g溶于水，稀释定容至1 000 ml，摇匀。

14.2 硝酸银标准溶液：c (AgNO₃) = 0.010 0 mol/L。

称取1.699 g硝酸银溶于水中，稀释定容至1 000 ml，贮于棕色试剂瓶中，待标定后使用。

硝酸银溶液的标定：

吸取氯化钠标准溶液（14.1）10.00 ml于锥形瓶（15.2）中，加入50 ml水。另取60 ml 实验用水做空白试验。

向溶液中加入3~5滴铬酸钾指示剂（14.3），将待标定的硝酸银溶液（14.2）加入棕色酸式滴定管（15.1）中，在不断旋摇下，滴定直至氯化钠标准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，记下读数（V₀）。

硝酸银标准溶液浓度按式（1）计算：

$$C_1 = \frac{c \times 10.00}{V - V_0} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C₁ —— 硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

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的用量，ml；

V₀ —— 滴定空白溶液时硝酸银溶液的用量，ml。

14.3 铬酸钾指示剂。

称取 10.0 g 铬酸钾（K₂CrO₄）溶于少量水中，滴加硝酸银标准溶液（14.2）至产生橙红色沉淀为止，放置过夜后，过滤，用水稀释至 100 ml。

14.4 试银灵指示剂。

称取0.02 g 试银灵（对二甲氨基亚苄基罗丹宁，paradimethylaminobenzalrhodanine）溶于丙酮中，并稀释至100 ml。贮存于棕色瓶并于暗处可稳定一个月。

15 仪器和设备

15.1 棕色酸式滴定管：10 ml 。

15.2 锥形瓶：250 ml 。

15.3 一般实验室常用仪器和设备。

16 分析步骤

16.1 样品的测定

取100 ml试样“**A**”（如试样中氰化物含量高时，可少取试样，用水稀释至100 ml）于锥形瓶（15.2）中。加入0.2 ml试银灵指示剂（14.4），摇匀，在不断旋摇下，用硝酸银标准溶液（14.2）滴定至溶液由黄色变为橙红色为止，记下读数（ V_a ）。

注4：用硝酸银标准溶液滴定试样前，应以pH试纸试验试样的pH值。必要时，应加氢氧化钠溶液调节至pH>11。

16.2 空白实验

另取100 ml 空白试验试样“**B**”于锥形瓶（15.2）中，按16.1进行滴定，记下读数（ V_0 ）。

17 结果计算与表示

17.1 固体废物浸出液测试的结果计算

固体废物浸出液中氰化物质量浓度 ρ_1 (mg/L) 以氰离子 (CN^-) 计，按式（2）计算：

$$\rho_1 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times V_1 \times 1000}{V_2 \times V} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ_1 ——固体废物浸出液中氰化物的质量浓度，mg/L；

C ——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量，ml；

V_0 ——滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量，ml；

V ——样品的体积，ml；

V_1 ——试料（试样“**A**”）的总体积，ml；

V_2 ——试料（滴定时，分取试样“**A**”）的体积，ml；

52.04 ——氰离子（ 2CN^- ）摩尔质量，g/mol。

17.2 固体废物测试的计算结果

17.2.1 固态和可干化半固态固体废物

固体废物中氰化物的质量分数 ω_1 (mg/kg)，按式（3）计算：

$$\omega_1 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times V_1 \times V_T \times m_2 \times 1000}{V_2 \times V \times m_3 \times m_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

ω_1 ——固体废物中氰化物的含量, mg/kg;
 c ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;
 V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;
 V_0 ——滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量, ml;
 V ——样品的体积, ml;
 V_1 ——试料 (试样 “A”) 的总体积, ml;
 V_2 ——试料 (滴定时, 分取试样 “A”) 的体积, ml;
52.04 ——氰离子 (2CN^-) 摩尔质量, g/mol;
 V_T ——固体废物碱溶液总体积, ml;
 m_1 ——固体废物样品的称取量, g;
 m_2 ——干燥后固体废物样品的质量, g;
 m_3 ——过筛样品的称取量, g;

17.2.2 液态和不可干化的半固态固体废物

固体废物中氰化物的质量分数 ω_1 (mg/kg), 按式 (4) 计算:

$$\omega_1 = \frac{c(V_a - V_0) \times 52.04 \times V_1 \times V_T \times 1000}{V_2 \times V \times m_3} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ω_1 ——固体废物中氰化物的含量, mg/kg;
 c —— 硝酸银标准溶液浓度, mol/L;
 V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量, ml;
 V_0 ——滴定空白试验时硝酸银标准溶液的用量, ml;
 V ——样品的体积, ml;
 V_1 ——试料 (试样 “A”) 的总体积, ml;
 V_2 ——试料 (滴定时, 分取试样 “A”) 的体积, ml;
52.04 ——氰离子 (2CN^-) 摩尔质量, g/mol;
 V_T ——固体废物碱溶液总体积, ml;
 m_3 ——称取用于碱溶的样品质量, g。

17.3 结果表示

对于固体废物浸出液, 当测定结果小于1 mg/L时, 结果保留小数点后两位; 当测定结果大于1 mg/L时, 结果保留三位有效数字。

对于固体废物, 当测定结果小于10 mg/kg时, 结果保留小数点后一位; 当测定结果大于10 mg/kg时, 结果保留三位有效数字。

18 精密度和准确度

18.1 精密度

6个实验室对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物浸出液中易释放氰化物含量分别为0.021 mg/L和

0.195 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：9.6%~13.1%和3.6%~5.4%；

实验室间相对标准偏差分别为：13.9%和4.5%；

重复性限依次为：0.007 mg/L和0.027 mg/L；

再现性限依次为：0.010 mg/L和0.035 mg/L。

6个实验室对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物浸出液中总氰化物含量分别为0.030 mg/L和3.46 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：5.9%~13.8%和2.4%~3.5%；

实验室间相对标准偏差分别为：15.1%和3.6%；

重复性限依次为：0.010 mg/L和0.29 mg/L；

再现性限依次为：0.016 mg/L和0.44 mg/L。

6个实验室对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物中易释放氰化物含量分别为5.43 mg/kg和49.4 mg/kg的统一样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：5.0%~11.1%和4.9%~13.7%；

实验室间相对标准偏差分别为：12.6%和10.5%；

重复性限依次为：1.37 mg/kg和13.2 mg/kg；

再现性限依次为：2.30 mg/kg和18.8 mg/kg。

6个实验室对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物中总氰化物含量分别为106 mg/kg和 1.80×10^3 mg/kg的统一样品进行测定：

实验室内相对标准偏差分别为：3.2%~9.1%和2.2%~4.3%；

实验室间相对标准偏差分别为：8.3%和4.3%；

重复性限依次为：18.3 mg/kg和176 mg/kg；

再现性限依次为：30.2 mg/kg和272 mg/kg。

18.2 准确度

实验室内进行了固体废物碱溶法“前加标”验证，对电镀废渣、金矿废渣两种固废碱溶液中易释放氰化物含量为5.75 mg/kg和53.6 mg/kg的统一样品进行了6次加标回收平行测定，加标量依次为5.00 mg/kg和50.0 mg/kg，前加标回收率范围分别为2%~16%和0%~9%；对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物碱溶液中总氰化物含量为120 mg/kg和 1.83×10^3 mg/kg的统一样品进行了6次加标回收平行测定，加标量依次为100 mg/kg和 2.00×10^3 mg/kg，前加标回收率范围为7%~34%和33%~50%。考虑到前加标实验主要受固体样品基体效应影响，回收率低且平行性差，不能有效反映方法的准确性，故选择碱溶液后加标的方式进行实验室间方法验证。

6个实验室对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物浸出液中易释放氰化物含量分别为0.021 mg/L和0.195 mg/L，加标量依次为0.020 mg/L和0.200 mg/L的统一样品进行了加标回收实验，统计结果：

加标回收率分别为：87.5%~95.0%和88.8%~96.1%；

加标回收率最终值为(91.3 $\pm$ 5.64)%和(92.5 $\pm$ 5.46)%。

6 个实验室对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物浸出液中总氰化物含量分别为 0.030 mg/L 和 3.46 mg/L，加标量依次为 0.020 mg/L 和 3.00 mg/L 的统一样品进行了加标回收实验，统计结果：

加标回收率分别为：85.0%~94.2%和 91.8%~97.4%；

加标回收率最终值为（90.3±7.64）%和（94.1±3.96）%。

6 个实验室对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物中易释放氰化物含量分别为 5.43 mg/kg 和 49.4 mg/kg，加标量依次为 5.00 mg/kg 和 50.0 mg/kg 的统一样品进行了加标回收实验，统计结果：

加标回收率分别为：86.0%~101%和 88.4%~102%；

加标回收率最终值为（93.6±11.7）%和（95.2±11.2）%。

6 个实验室对电镀废渣、金矿废渣两种固体废物中总氰化物含量分别为 106 mg/kg 和 1.80×10^3 mg/kg，加标量依次为 100 mg/kg 和 1.00×10^3 mg/kg 的统一样品进行了加标回收回收实验，统计结果：

加标回收率分别为：89.8%~95.0%和 92.0%~98.0%；

加标回收率最终值为（91.8±3.58）%和（94.5±4.96）%。

19 质量保证和质量控制

19.1 空白试验

每批样品至少做一个全程序空白实验，其测定结果应低于方法检出限。

19.2 平行

每批样品应至少随机测定10%的平行样（样品数量少于10个时至少测定1个平行样），两次测定结果相对偏差不超过25%。

19.3 加标

每批样品应至少做10%加标回收试验（样品数量少于10个时至少做一个），加标回收率应在80~120%。

20 废物处理

实验过程中剩余或产生的废液及废物应分类收集，并委托相关有资质的单位进行处理。

方法 2 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

21 适用范围

本标准适用于固体废物浸出液、固体废物中氰化物（包括易释放及总氰化物）的测定。

本方法浸出液检出限为0.004 mg/L，测定下限为0.016 mg/L。固体废物检出限为0.04 mg/kg，测定下限为0.16 mg/kg。

22 方法原理

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，在波长 638 nm 处测量吸光度。

23 试剂和材料

23.1 氢氧化钠（NaOH）溶液：ρ（NaOH）=20 g/L。

称取20.0 g氢氧化钠溶于水中，稀释至1 000 ml，摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

23.2 氢氧化钠 (NaOH) 溶液: $\rho(\text{NaOH}) = 1 \text{ g/L}$ 。

称取1.0 g氢氧化钠溶于水中, 稀释至1 000 ml, 摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

23.3 磷酸盐缓冲溶液 (pH=7)。

称取34.0 g无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和35.5 g无水磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 溶于水, 稀释定容至1 000 ml, 摇匀。

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

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

注5: 氯胺T发生结块不易溶解, 可致显色无法进行, 必要时需用碘量法测定有效氯浓度。氯胺T固体试剂应避光冷藏保存, 若溶解后溶液浑浊应弃之。

23.5 异烟酸-吡唑啉酮溶液。

23.5.1 异烟酸溶液。

称取1.5 g异烟酸 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$, iso-nicotinic acid) 溶于25 ml氢氧化钠溶液 (23.1) 中, 加水稀释定容至100 ml。

23.5.2 吡唑啉酮溶液。

称取0.25 g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20 ml N, N-二甲基甲酰胺 [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, N,N-dimethyl formamide]。

23.5.3 异烟酸-吡唑啉酮溶液。

将吡唑啉酮溶液 (23.5.2) 和异烟酸溶液 (23.5.1) 按 1: 5 混合, 用时现配。

注6: 异烟酸配成溶液后如呈现明显淡黄色, 使空白值增高, 可用定性滤纸过滤。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。

23.6 氰化钾 (KCN) 标准溶液: $\rho(\text{KCN}) = 50 \text{ mg/L}$ 。

购买市售有证标准物质, 如需自行配制, 可参考HJ 484执行。

23.7 氰化钾标准使用溶液: $\rho(\text{KCN}) = 1.00 \text{ mg/L}$ 。

吸取10.00 ml氰化钾标准溶液 (23.6) 于500 ml棕色容量瓶中, 用氢氧化钠溶液 (23.2) 稀释至标线, 摇匀, 避光, 用时现配。

24 仪器和设备

本标准均使用经检定为A级的玻璃量器。

24.1 分光光度计, 带10 mm比色皿。

24.2 具塞比色管: 25 ml 。

24.3 恒温水浴锅: 温控精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

24.4 一般实验室常用仪器和设备。

25 分析步骤

25.1 校准曲线的绘制

25.1.1 取8支具塞比色管 (24.2), 分别加入氰化钾标准使用溶液 (23.7) 0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和5.00 ml, 再加入氢氧化钠溶液 (23.2) 至10 ml, 氰化物含量依次为0.00 μg 、0.20 μg 、0.50 μg 、1.00 μg 、2.00 μg 、3.00 μg 、4.00 μg 和5.00 μg 。

25.1.2 向各管中加入5 ml磷酸盐缓冲溶液 (23.3), 混匀, 迅速加入0.20 ml氯胺T (23.4) 溶液, 立即盖

塞子，混匀，放置3 min~5min。

注7：当氰化物以氰化氢存在时易挥发，因此，加入缓冲溶液后，每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧塞子。

25.1.3 向各管中加入5.0 ml异烟酸-吡唑啉酮溶液（23.5.3），加水稀释至标线，摇匀，在25~35 °C的水浴装置（24.3）中放置40 min，立即比色。

25.1.4 分光光度计（24.1）在638 nm波长处，用10 mm比色皿，以水作参比，测定吸光度，以氰化物的含量为横坐标，扣除试剂空白的吸光度为纵坐标，以最小二乘法绘制校准曲线。

25.2 试样的测定

吸取10.00 ml试样“ A ”于具塞比色管（24.2）中，按25.1.1至25.1.4进行操作。从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

注8：当用较高浓度的氢氧化钠溶液作为吸收液时，加缓冲溶液前应以酚酞为指示剂，滴加盐酸溶液至红色褪去。同时需要注意绘制校准曲线时，和待测样保持相同的氢氧化钠浓度。

25.3 空白实验

另取10.00 ml空白试验试样“ B ”于具塞比色管（24.2）中，按25.1.1至25.1.4进行操作。

26 结果计算与表示

26.1 固体废物浸出液测试的结果计算

固体废物浸出液中氰化物质量浓度 ρ_2 (mg/L) 以氰离子 (CN⁻) 计，按式（5）计算：

$$\rho_2 = \frac{(A - A_0 - a)}{b} \times \frac{V_1}{V_2 \times V} \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- ρ_2 ——固体废物浸出液中氰化物的质量浓度，mg/L；
- A ——样品的吸光度；
- A_0 ——试剂空白的吸光度；
- a ——校准曲线截距；
- b ——校准曲线斜率；
- V ——蒸馏时的取样体积，ml；
- V_1 ——馏出液（试样“ A ”）的总体积，ml；
- V_2 ——测定时所需试料（比色时，分取试样“ A ”）的体积，ml。

26.2 固体废物测试的结果计算

26.2.1 固态和可干化半固态固体废物

固体废物中氰化物的质量分数 ω_2 (mg/kg)，按式（6）计算：

$$\omega_2 = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1 \times V_T \times m_2}{b \times V_2 \times V \times m_3 \times m_1} \dots\dots\dots (6)$$

式中：

ω_2 ——固体废物中氰化物的含量, mg/kg;
 A ——样品的吸光度;
 A_0 ——试剂空白的吸光度;
 a ——校准曲线截距;
 b ——校准曲线斜率;
 V ——蒸馏时的取样体积, ml;
 V_1 ——馏出液(试样“A”)的总体积, ml;
 V_2 ——测定时所需试料(比色时, 分取试样“A”)的体积, ml。
 V_T ——固体废物碱溶液总体积, ml;
 m_1 ——固体废物样品的称取量, g;
 m_2 ——干燥后固体废物样品的质量, g;
 m_3 ——过筛样品的称取量, g;

26.2.2 液态和不可干化的半固态固体废物

固体废物中氰化物的质量分数 ω_2 (mg/kg), 按式(7) 计算:

$$\omega_2 = \frac{(A - A_0 - a) \times V_1 \times V_T}{b \times V_2 \times V \times m_3} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

ω_2 ——固体废物中氰化物的含量, mg/kg;
 A ——样品的吸光度;
 A_0 ——试剂空白的吸光度;
 a ——校准曲线截距;
 b ——校准曲线斜率;
 V ——蒸馏时的取样体积, ml;
 V_1 ——馏出液(试样“A”)的总体积, ml;
 V_2 ——测定时所需试料(比色时, 分取试样“A”)的体积, ml;
 V_T ——固体废物碱溶液总体积, ml;
 m_3 ——称取用于碱溶的样品质量, g。

26.3 结果表示

对于固体废物浸出液, 当测定结果小于1 mg/L时, 结果保留小数点后三位; 当测定结果大于1 mg/L时, 结果保留三位有效数字。

对于固体废物, 当测定结果小于1 mg/kg时, 结果保留小数点后两位; 当测定计算结果大于1 mg/kg时, 结果保留三位有效数字。

27 准确度和精密度

同18。

28 质量保证和质量控制

同19。

29 废物处理

同20。

方法 3 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

30 适用范围

本方法适用于固体废物浸出液、固体废物中氰化物（包括易释放及总氰化物）的测定。

本方法浸出液检出限为0.002 mg/L，测定下限为0.008 mg/L。固体废物检出限为0.02 mg/kg，测定下限为0.08 mg/kg。

31 方法原理

在弱酸性条件下，试样中氰化物与氯胺 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，在波长 600 nm 处测定吸光度。

32 试剂和材料

32.1 氢氧化钠（NaOH）溶液： ρ （NaOH）= 15 g/L。

称取15 g氢氧化钠溶于水，稀释至1 000 ml，摇匀。贮于聚乙烯塑料容器中。

32.2 氢氧化钠（NaOH）溶液： ρ （NaOH）= 1 g/L。

同23.2。

32.3 磷酸二氢钾溶液（pH=4.0）。

称取136.1 g无水磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）溶于水，并稀释定容至1 000 ml，加入2.00 ml冰乙酸（ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ）摇匀。

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

同23.4。

32.5 异烟酸—巴比妥酸显色剂。

称取2.50 g异烟酸（ $\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2$ ，iso-nicotinic acid）和1.25 g巴比妥酸（ $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ，barbituric acid）溶于氢氧化钠溶液（32.1），稀释定容至100 ml，用时现配。

32.6 氰化钾（KCN）标准溶液： ρ （KCN）=50 mg/L。

同23.6。

32.7 氰化钾标准使用溶液： ρ （KCN）= 1.00 mg/L。

同23.7。

33 仪器和设备

同24。

34 分析步骤

34.1 校准曲线的绘制

34.1.1 取8支具塞比色管（24.2），分别加入氰化钾标准使用溶液（32.7）0，0.20，0.50，1.00，2.00，3.00，4.00 和5.00 ml，再加入氢氧化钠溶液（32.2）至10 ml。氰化物含量依次为0.00 μg、0.20 μg、0.50 μg、1.00 μg、2.00 μg、3.00 μg、4.00 μg和5.00 μg。

34.1.2 向各管中加入5.0 ml磷酸二氢钾缓冲溶液（32.3），混匀，迅速加入0.30 ml氯胺T溶液（32.4），立即盖塞子，混匀，放置1 min~2min。

注9：当氰化物以氰化氢存在时易挥发，因此，加入缓冲溶液后，每一步骤操作都要迅速，并随时盖紧塞子。

34.1.3 向各管中加入6.0 ml异烟酸-巴比妥酸显色剂（32.5），加水稀释至标线，混匀。于25℃显色15 min（15℃显色25 min；30℃显色10 min）。

34.1.4 分光光度计（24.1）在600 nm 波长下，用10 mm比色皿，以水作参比，测定吸光度，以氰化物的含量为横坐标，扣除试剂空白的吸光度为纵坐标，以最小二乘法绘制校准曲线。

34.2 试样的测定

吸取10.00 ml试料“A”于具塞比色管（24.2）中，按34.1.1至34.1.4进行操作。从校准曲线上查出相应的氰化物含量。

34.3 空白实验

另取10.00 ml空白试验试样“B”于具塞比色管（24.2）中，按34.1.1至34.1.4进行操作。

35 结果计算与表示

同26。

36 准确度和精密度

同18。

37 质量保证和质量控制

同19。

38 废物处理

同20。

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 盐酸溶液: 1+1

A.1.3 1%淀粉溶液

称取 1 g 可溶性淀粉用少量水调成糊状, 再用刚煮沸水冲稀至 100 ml。

A.1.4 冰乙酸($C_2H_4O_2$)

A.1.5 15%硫酸锌溶液

称取 15 g 硫酸锌 ($ZnSO_4$) , 再用刚煮沸水冲稀至 100 ml 。

A.1.6 重铬酸钾标准溶液: $\rho(1/6K_2Cr_2O_7)=0.1000\text{ mol/L}$

称取 105 °C 烘干 2 h 的基准重铬酸钾 4.903 0 g 溶于水中, 转移至 1 000 ml 容量瓶中, 定容至标线, 摇匀。

A.1.7 硫代硫酸钠标准溶液: $\rho(Na_2S_2O_3)=0.1\text{ mol/L}$

称取 24.5 g 五水硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)和 0.2 g 无水碳酸钠(Na_2CO_3) 溶于水中, 转移到 1 000 ml 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) 15.00 ml 于碘量瓶(A.2.2)内, 加入 1 g 碘化钾(A.1.1)及 50 ml 水, 加入 5 ml 盐酸溶液(A.1.2) , 密塞混匀。置暗处静置 5 min 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:

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

式中:

V_1 ——滴定重铬酸钾标准溶液时硫代硫酸钠标准溶液用量, ml;

V_2 ——滴定空白溶液时硫代硫酸钠标准溶液用量, ml;

0.1000 ——重铬酸钾标准溶液的浓度, mol/L。

A.1.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液 $C(Na_2S_2O_3)=0.01\text{ mol/L}$

移取 10.00 ml 标定过的硫代硫酸钠标准溶液(A.1.7)于 100 ml 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 棕色滴定管: 25 ml 或 50 ml。

A.2.2 碘量瓶: 250 ml。

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 $\rho_1(CN) \approx 1\text{ g/L}$

A.3.1.1 铁氰化钾标准贮备溶液的配制

称取 1.3 g 铁氰化钾 ($K_3[Fe(CN)_6]$) 溶于水中, 稀释至 500 ml, 摇匀, 避光贮存于棕色瓶中, 4 °C

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 1 g/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 铁氰化钾标准贮备溶液的标定

吸取 25.00 ml 铁氰化钾标准贮备溶液于碘量瓶(A.2.2)中, 加入 25 ml 水和 3 g 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 10 ml 15% 硫酸锌溶液(A.1.5), 塞紧瓶塞, 摇匀, 于暗处放置 10 min 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 3 ml 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 50.00 ml 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 1: 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, g/L;

C ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的摩尔浓度, mol/L;

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, ml;

V_4 ——滴定空白试验时硫代硫酸钠标准滴定溶液的用量, ml;

104.08 ——氰离子 (4CN⁻) 摩尔质量, g/mol;

25.00 ——铁氰化钾标准贮备溶液的体积, ml。

A.3.2 铁氰化钾标准中间溶液 ρ_2 (CN⁻) = 10.00 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 500 ml 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。

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

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 A.3 式中计算结果 V (ml) 铁氰化钾贮备溶液(A.3.1)于 500 ml 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: ρ_3 (CN⁻) = 1.00 mg/L

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