

F-HZ-HJ-DQ-0113

环境空气—氰化氢的测定—巴比妥酸分光光度法

1 范围

检出限为 $0.05\mu\text{g}/10\text{mL}$ ，若采样体积 20L 时，检出下限浓度为 $0.0025\text{mg}/\text{m}^3$ ；其测定范围为 $0.005 \sim 0.1\text{mg}/\text{m}^3$

2 原理

空气中氰化氢被氢氧化钠溶液吸收，在弱酸性条件下与氯胺 T 作用，生成氯化氰，再与异菸酸钠作用，经水解生成戊烯二醛酸。然后与巴比妥酸缩合生成紫色化合物，分光光度法定量。

3 试剂

3.1 吸收液： 0.01mol/L 氢氧化钠溶液。

3.2 酚酞指示剂溶解 0.1g 酚酞于 50mL 乙醇中，加水稀释至 100mL 。

3.3 磷酸盐缓冲溶液($\text{pH} = 5.8$)，溶解 68g 磷酸二氢钾及 7.6g 磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 于 1L 水中。

3.4 5% 乙酸溶液。

3.5 1% 氯胺 T 溶液：临用前配制。

3.6 显色剂：溶解 1g 异菸酸和 1g 巴比妥酸于 100mL 0.1mol/L 氢氧化钠溶液中，过滤，滤液于棕色瓶中，冰箱内保存备用。

3.7 标准溶液：称量 0.3g 氰化钾于 100mL 吸收液中，此液为标准储备液，用下述标准硝酸银溶液标定其准确浓度。

标定方法：精确吸取储备液 10.0mL 于锥形瓶中，加入 0.1mL 试银灵指示剂 (0.02g 试银灵溶解于 100mL 丙酮中)，用 0.0200mol/L 硝酸银溶液滴定，使溶液由黄色变成混浊的橙红色即为滴定终点。滴定操作重复两次，两次滴定所用标准硝酸银溶液的体积误差不超过 0.05mL 。然后，按下式计算氰化氢的浓度：

$$c = \frac{M \cdot V}{10} \times 1.08$$

式中： c —— 氰化氢溶液的浓度， mg/mL ；

M —— 硝酸银溶液浓度， mol/L ；

V —— 硝酸银溶液的体积， mL ；

1.08 —— 氰化物换算成氰化氢的系数。

使用时，用吸收液稀释成 1.00mL 含 $1\mu\text{g}$ 氰化氢的标准溶液。

4 仪器

4.1 多孔玻板吸收管：普通型。

4.2 空气采样器：流量范围 $0.2 \sim 1\text{L}/\text{min}$ ，流量稳定。使用时，用皂膜流量计校准采样系列在采样前和采样后的流量，流量误差应小于 5% 。

4.3 具塞比色管： 20mL ，刻度应校正。

4.4 分光光度计：用 30mm 比色皿，在波长 600nm 下，测定吸光度。

5 采样

用一个内装 8mL 吸收液的多孔玻板吸收管，以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量，采气 20L 。记录采样时的气温和大气压力。

6 操作步骤

6.1 标准曲线的绘制

用 7 支 20mL 比色管，按下表制备标准色列管。

	0	1	2	3	4	5	6
HCN 标准溶液 V/mL	0	0.10	0.30	0.50	1.0	1.50	2.0
吸收液 V/mL	10	9.9	9.7	9.5	9.0	8.5	8.0
HCN 含量 m/μg	0	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0

各管加入 1 滴酚酞指示剂，滴加 5% 乙酸中和酚酞刚褪色，各加 1.5mL 磷酸盐缓冲液和 0.2mL 1% 氯胺 T 溶液，摇匀，加盖塞紧，放置 5min，再加入 5mL 异菸酸钠-巴比妥酸钠显色剂，加水至总体积为 20mL，充分混匀，于 25~35℃ 放置 40min。然后，用 30mm 比色皿，以水作参比，在波长 600nm 下，测定吸光度。以氰化氢的含量 (μg) 为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归线的斜率。以斜率的倒数作样品测定的计算因子 B_s (μg)。

6.2 样品测定

采样后，将样品溶液全部转移至比色管中，并用少量水洗吸收管，合并于比色管中使总体积为 10mL。然后，按绘制标准曲线的操作步骤测定吸光度。

在每批样品测定的同时，用 10mL 未采样的吸收液，按相同的操作步骤作试剂空白测定。

若样品浓度超过测定范围时，取部分样品溶液用吸收液稀释后再测定，计算时，再乘以稀释倍数。

7 结果计算

$$c = \frac{(A - A_0) \cdot B_s}{V_0} \cdot D$$

式中： c ——空气中氰化氢的浓度，mg/m³；

A ——样品溶液的吸光度；

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；

B_s ——用标准溶液绘制标准曲线得到的计算因子，μg；

D ——稀释倍数；

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积，L。

8 精密度和准确度

精密度：当氰化氢浓度为 0.10μg/10mL 和 1.0μg/10mL 时，重复测定的相对标准差分别为 4% 和 1%。

9 说明

9.1 采样效率，吸收管串联采样，分别测定前后吸收管中氰化氢含量。前管采样效率为 99% 以上，后管均未检出。

9.2 加入氯胺 T 时，溶液应为中性，并应加盖，盖紧后再振摇，否则氯化氰挥发造成损失。

9.3 本法溶液的最适宜 pH 在 5.6 ± 2。加入显色剂后，在温度 25~40℃ 放置 40min，显色最完全，当温度低于 25℃ 时，显色不完全。

9.4 异菸酸钠的用量对测定结果影响较大，使用异菸酸钠浓度不能低于 1%。

10 参考文献

10.1 崔九思，王钦源，王汉平主编，大气污染监测方法（第二版），pp.849~852，化学工业出版社，北京，1997