

水中痕量氰化物的反相流动注射-分光光度测定*

王镇浦¹ 吴 宏² 高秀平³ 陈国松¹

(1. 南京化工大学应用化学系, 南京 210009, E-mail: zhpuwang@jlonline.com; 2. 徐州师范大学; 3. 北京燕京水处理中心)

摘要 采用巴比土酸-吡啶(BA-P)反相流动注射分光光度法测定了水中痕量易释放氰化物和包括易释放氰化物和络合氰化物在内的无机总氰化物。将 BA-P 溶液注入到 pH 6.2 NaH₂PO₄-NaOH 缓冲溶液、氯胺-T 溶液和预蒸馏水样的混合流中, 在 $\lambda_{\max}$ 580nm 处对反应形成的蓝紫色聚亚甲基染料进行分光光度检测。线性范围为 0.02~0.90mg/L CN⁻, 检测限为 0.003mg/L, 测定频率为 30 次/h。本法灵敏度高, 选择性较好, 分析速度快。应用本法测定工业废水中痕量易释放氰化物和无机总氰化物, 获得满意结果。

关键词 流动注射分析, 分光光度法, 氰化物, 巴比土酸, 水。

Reversed Phase Flow Injection-Spectrophotometric Determination of Trace Cyanides in Water

Wang Zhenpu Wu Hong Gao Xiuping Chen Guosong

(Dept. of Applied Chem., Nanjing Univ. of Chemical Tech., Nanjing 210009, China E-mail: zhpuwang@jlonline.com)

Abstract Barbituric acid-pyridine (BA-P) reversed phase flow injection-spectrophotometric determination of traces of easily liberated cyanides and total inorganic cyanides including the former and complexes cyanides in water was studied. BA-P solution was injected into the mixed flow of pH 6.2 NaH₂PO₄-NaOH buffer solution, chloramine-T solution and pre-distilled water sample. Bluish violet polymethylene dye formed by the reactions was spectrophotometrically detected at $\lambda_{\max}$ 580nm. The linear range is 0.02 to 0.90 mg/L CN⁻ with the detection limit of 0.003 mg/L and the determination frequency of 30 times per hour. This method has high sensitivity, better selectivity and fast analytical speed. It was applied to determination of traces of easily liberated cyanides and total inorganic cyanides in waste water with satisfactory results.

Keywords flow injection analysis, spectrophotometry, cyanide, barbituric acid, water.

目前, 测定水中痕量氰化物的方法主要有异烟酸-吡啶啉酮或巴比土酸-吡啶(BA-P)分光光度法^[1~3]、氰化物选择性电极法^[4]和流动注射分析法(FIA)等^[5~10]。本文对水样进行2种不同方法的蒸馏预处理, 分别形成易释放氰化物和包括易释放氰化物和络合氰化物在内的无机总氰化物。鉴于 BA-P 分光光度法为国标法和 ISO 法, FIA 与分光光度法联用可大大缩短分析时间, 反相 FIA(rFIA)的灵敏度比 FIA 高得多, 试剂消耗量也大大减少, 故本文研究建立了测定痕量氰化物的 BA-P-rFIA-分光光度法。将其应用于测定废水中的易释放氰化物和无机总氰化物, 取得了满意的结果。

1 试验部分

1.1 试剂和仪器

氰化物标准溶液: 用 KCN (AR) 配制 250mg/L CN⁻ 储备溶液, 用 AgNO₃ 标准溶液标定后, 将其稀释成 10.00mg/L CN⁻ 标准溶液; BA-P 溶液: 将 15g 巴比土酸(AR)、75ml 吡啶(AR)和 15ml 浓盐酸(AR)混合后稀释至 1L; pH 6.2 NaH₂PO₄-NaOH 缓冲溶液: 将

* 江苏省科学基金资助项目
作者简介: 王镇浦(1937~), 男, 教授, 主要研究方向为分子光谱多元分析应用、有机试剂合成和水中痕量污染物的流动注射在线检测
收稿日期: 1999-03-27

11.9g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 0.6g NaOH (AR) 溶解后,用水稀释至 1L.

PU 8800 型自动记录分光光度计(英国)和 752 型紫外光栅分光光度计;RD-4 型八通道层状压片蠕动泵;进样阀(黄海水产研究所);HCS-M 型比色数据处理仪.

1.2 试样预处理

(1) 易释放氰化物的释放和吸收 量取 200ml 水样于 500ml 蒸馏瓶中,加数粒沸石,向接受容器中加入 10g/100ml NaOH 溶液作为吸收液.向蒸馏瓶中加入 7~8 滴 0.05g/100ml 甲基橙指示剂溶液和 10ml 0.1g/ml ZnNO_3 溶液,迅速加入 5ml 0.15g/ml 酒石酸溶液,盖好瓶塞,以 2~4ml/min 速度蒸馏,收集馏出液 100ml.

(2) 总氰化物的释放和吸收 量取 200ml 水样置于 500ml 蒸馏瓶中,加数粒沸石,向接受器内加入 10ml 0.01g/ml NaOH 溶液作为吸收液.将 10ml EDTA 溶液加入蒸馏瓶内,迅速加入 10ml 磷酸,使 $\text{pH} < 2$,以 2~4ml/min 速度蒸馏,收集馏出液 100ml.

1.3 实验方法

BA-P-T-FIA-分光光度测定的最佳流路条件和最佳显色条件如图 1 所示.测定时间和采

样中易释放氰化物和无机总氰化物.

2 结果与讨论

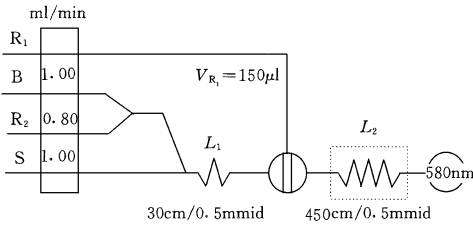
2.1 最佳流路条件的确定

试样流速为 1.00ml/min 时,吸光度达到最大值.本实验选用 1.00ml/min; R_2 的流速为 0.80ml/min 时,吸光度达到最大值;选用 0.80ml/min; B 的流速为 1.00ml/min 时,吸光度达到最大值;选用 1.00ml/min; 管长 L_1 为 30cm 时,吸光度达最大值;管长 L_2 大于 450cm 后,吸光度趋于稳定的最大值.分别选用 30 和 450cm (0.5mmid); V_{R_1} 在 150 μl 后,吸光度趋于稳定的最大值.选用 150 μl ; 吸光度先随温度升高而急剧增大,55 $^{\circ}\text{C}$ 以后趋于最大值,但高于 40 $^{\circ}\text{C}$ 后易形成气泡.本研究选用 40 $^{\circ}\text{C}$.

上述影响因素中,以反应温度和氯胺-T 溶液流速对测定灵敏度的影响更为重要.

2.2 最佳显色条件的确定

CN^- 首先被氯胺-T 氧化成氯化氰;它使吡啶开环,生成戊烯二醛;后者与巴比土酸反应生成蓝紫色聚亚甲基染料.其吸收光谱见图 2. 本研究选用最大吸收波长 580nm 为测量波长.



R_1 : BA-P 溶液(1.5g/100ml BA+ 7.5% (体积分数) P);
B: pH 6.2 NaH_2PO_4 - NaOH 缓冲溶液; R_2 : 0.40g/100ml 氯胺-T 溶液;S: 试样 V_{R_1} : R_1 注入体积

图 1 BA-P-T-FIA 分光光度法流路

样时间均为 30s,测定频率为 30 次/h.以 10.00mg/L CN^- 标准溶液配制成间隔 0.10mg/L 的 0.00~0.90mg/L 范围内的 10 个校准溶液系列,按上述方法操作而测得吸光度值,绘制回归校准曲线.以预蒸馏的待测水样代替校准溶液操作而测得吸光度值,由校准曲线求得待测水

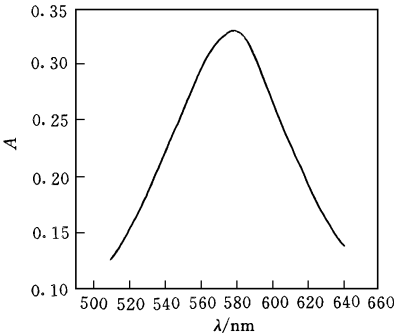


图 2 聚亚甲基染料的吸收光谱

缓冲溶液 pH 为 6.2 时,吸光度达到最大值.选用 pH6.2.

BA-P 溶液中巴比土酸质量浓度为 1.50g/100ml 和吡啶体积分数为 7.50% 后,吸光度均趋于稳定的最大值.分别选用 1.50g/100ml 和 7.50% (体积分数).

氯胺-T 溶液的质量浓度为 0.40g/100ml 时,吸光度达到最大值.选用 0.40g/100ml.

上述4项显色条件影响因素中,以测量波长和氯胺-T溶液浓度对测定灵敏度的影响更为重要。

2.3 共存离子的影响

在最佳实验条件下,对于0.50mg/L CN⁻的测定,测定的相对误差不超过±5%时,共存离子允许存在的浓度如表1所示。试样经预处理后,本法的选择性较高。

表1 共存离子或物质的影响

允许浓度 /mg·L ⁻¹	共存离子 或物质	允许浓度 /mg·L ⁻¹	共存离子 或物质
> 1000	K ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	10	Fe ³⁺ (加EDTA)
300	NO ₂ ⁻	6	S ²⁻
270	C ₂ O ₄ ²⁻	4	Cu ²⁺ (加EDTA)
250	CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ ,	0.50	Fe ³⁺
220	Ca ²⁺	0.25	SCN ⁻ , Br ⁻ , Cu ²⁺
150	Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , NH ₄ ⁺	0.10	I ⁻

2.4 线性范围、灵敏度和检测限

按1.3操作,绘制成回归标准曲线(图3)。其

表2 废水中易释放氰化物和无机总氰化物测定结果/mg·L⁻¹

测定物	本法			BA-P分光光度法		
	测得值	平均值	RSD/%	测得值	平均值	RSD/%
易释放 氰化物	0.198, 0.201, 0.207, 0.206, 0.209, 0.203	0.204	2.0	0.208, 0.205, 0.211, 0.214, 0.207, 0.211	0.209	1.6
无机总 氰化物	0.258, 0.262, 0.267 0.270, 0.265, 0.263	0.264	1.6	0.270, 0.268, 0.273, 0.277, 0.280, 0.272	0.273	1.6

参 考 文 献

1 GB/T 7486-1987. 水质 氰化物的测定. 第一部分: 总氰化物的测定

2 GB/T 7487-1987. 水质 氰化物的测定. 第二部分: 氰化物的测定

3 国家环保局编. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 306~315

4 日本工业用水协会编, 陈履安译. 水质试验法(修订版). 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 454~456

5 Haj-Hussein A T, Christian G D, Ruzicka J. Determination of Cyanide by Atomic Absorption Using a Flow Injection Conversion Method. Anal. Chem., 1986, **58**(1): 38~42

6 Fogg A G, Alonso R M. Oxidative Amperometric Flow

回归方程为 $A = 0.719c - 0.0074$ (c 单位为 mg/L), 相关系数为 0.9997. 灵敏度为 0.719L/mg. CN⁻测定的线性范围为 0.02~0.90mg/L. 按 I-UPAC 对检测限的规定, 测得其为 0.0033mg/L.

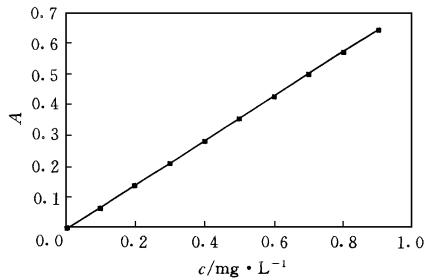


图3 校准曲线

2.5 精密度和准确度

对含0.50mg/L CN⁻的溶液,按1.3操作,10次测定结果的平均值为0.49mg/L, RSD为0.4%,平均相对误差为-2%,结果满意。

2.6 试样分析

采用本法分别测定了南京电镀厂工业废水,并同用BA-P-分光光度法测定结果进行对照(表2)。

Injection Determination of Cyanide at an Electrochemically Pre-treated Glassy Carbon Electrode. Analyst, 1987, **112**(7): 1071~1072

7 Linares P, Luque de Castro M D, Valcarcel M. Spectrofluorometric Flow-Injection Determination of Cyanide. Anal. Chim. Acta, 1984, **161**: 257~263

8 Wu X Z, Yamada M, Hobo T, Suzuki S. Urinary Sensitized Chemiluminescence for Alternative Determinations of Copper(II) and Free Cyanide by the Flow Injection Method. Anal. Chem., 1989, **61**(14): 1505~1510

9 朱兆海, 方肇伦. 污水中氰化物的气体扩散分离流动注射分析. 科学通报, 1986, **31**(10): 800

10 Schonendorf G, Engelhardt H. Determination of Cyanide in Waste Water by Flow-Injection Analysis. Fresenius J. Anal. Chem., 1989, **333**(7): 719~723