

水中的氰化物含量的测定及影响因素探究

李黎明 周礼川

四川省达州生态环境监测中心站 四川达州 635000

摘要: 氰化物易溶于水并且毒性较大,它是地表水监测中的常见项目。常见的分析方法有三种。本文分析了异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定水中氰化物准确度的影响因素,提出了解决措施,并通过实验得到了最佳的加热时间和显色温度。

关键词: 氰化物; 测定; 准确度; 加热时间; 温度

Determination of cyanide content in water and exploration of influencing factors

Liming Li, Lichuan Zhou

Sichuan Province, Dazhou Ecological Environment Monitoring Center Station Sichuan Dazhou 635000

Abstract: Cyanide, which is soluble in water and highly toxic, is a common item in surface water monitoring. There are three common methods of analysis. This paper analyzes the factors affecting the accuracy of spectrophotometric determination of cyanide in water by isonicotinic acid-pyrazolone. And it puts forward the solutions and obtains the best heating time and color temperature through experiments.

Keywords: cyanide; Determination; Accuracy; Heating time; Temperature

氰化物是指含有氰基(CN)的一系列化学物质。氰化物在地表水中存在的形式一般是无机氰化物只有少量是有机氰化物^[1, 2]。它们易溶于水且毒性很大,因此,氰化物是地表水监测中的一个常见项目^[3, 4]。地表水体中氰化物污染主要来源为工业生产、石油化工、农药生产等未被处理就排放的污水。但随着中国的快速发展,许多的地方得水体都受到了不同程度的污染。实验室常用的监测方法是异烟酸-吡唑啉酮分光光度法^[5, 6]。但很少有文献中对其测定准确度及其影响因素进行探究优化。本文用异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定水中氰化物并对其影响因素进行探究、优化,得到了测定的最佳条件。

作者简介: 李黎明,男,1991年生,四川南充人,硕士研究生,四川省达州生态环境监测中心站,工程师,长期从事环境监测分析工作。

通讯作者简介: 周礼川,男,1986年生,四川达州人,硕士研究生,四川省达州生态环境监测中心站,工程师,长期从事环境监测分析工作。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

磷酸,氢氧化钠,乙二胺四乙酸二钠,硫酸,甲基橙指示剂均购自于成都市科龙试剂化工厂;磷酸盐缓冲液,氯胺T,异烟酸,吡唑啉酮购自于国药试剂有限公司。氰化钾标准溶液购置于中国计量科学技术研究院。实验室所用的试剂都是符合国家标准和分析纯试剂,实验空白对照组用水为新制备且不含有氰离子和活性氯离子纯水。分光光度计(722s,上海棱光技术有限公司)恒温水浴装置(DC系列,上海衡平仪器仪表厂)量筒,容量瓶,比色皿等其他实验室常用器皿。

1.2 实验方法

在中性条件下,氯胺T与样品里的氰化物发生反应生成氯化氰,然后与异烟酸反应经水解生成戊烯二醛,最后与吡唑啉酮合成蓝色的染料,用分光光度仪在波长638nm处测定吸光度,然后以最小二乘法绘制的校准曲线定量。

2 结果讨论

2.1 样品前处理对总氰化物测定的影响

2.1.1 原理

向水样中加入磷酸和EDTA二钠，在pH < 2条件下，加热蒸馏，金属离子与EDTA络合能力比氰离子强，因而络合氰化物解离出氰离子，并以氰化氢形式被蒸馏出，用氢氧化钠溶液吸收。

2.1.2 样品前处理对总氰化物测定的影响及其应对措施

由原理可以看出，准确测定样品中氰化物含量的关键是能否将氰离子全部解离并全部吸收，所以OH⁻和H⁺的浓度和用量一定要严格控制。当样品含量超出标准曲线时，应适当减少取样量，保证OH⁻和H⁺的量足够。另外HCN极易挥发，在蒸馏过程中要时刻检查蒸馏装置的严密性并使其完全吸收，加入磷酸后的每步操作应迅速进行，随时盖紧塞子。当接收瓶内试样体积接近100mL时，停止蒸馏，用少量水冲洗馏出液导管。

2.2 试剂配制对总氰化物测定的影响及其应对措施

试剂的配制是影响准确度的第二个关键因素，实验中的关键试剂主要是EDTA二钠溶液和异烟酸——吡啶啉酮溶液。如果EDTA二钠不能完全溶解，试样中的氰离子很难完全解离出来，使测定难以进行。特别在室温较低的冬季，EDTA二钠很难溶于水，此时需将溶液加热直至EDTA二钠完全溶解。

异烟酸难溶于冷水，易溶于热水，在实验中即使使用分析纯的异烟酸也很难全部溶解，所以在配制过程中应先将异烟酸晶体置于氢氧化钠溶液中，然后用电炉加热直至异烟酸全部溶解。如果异烟酸配成溶液后呈现明显的淡黄色，可能会使空白值增高，可以采用过滤的方法降低空白值。异烟酸——吡啶啉酮溶液应用时现配，实验中应选用无色的N，N-二甲基甲酰胺为宜。

2.3 显色反应对总氰化物测定的影响及其应对措施

2.3.1 显色原理

在中性条件下，氰化钠与氯胺T反应生成氯化氢，氯化氢与异烟酸反应，水解生成戊烯二醛，再与吡啶啉酮进行缩合反应生成蓝色染料。特别注意的是氯胺T固体试剂应注意保存，最好冷藏。氯胺T变质也会使显色反应无法进行。

加热时间和显色温度在显色反应中尤为重要，加热时间也会对显色反应产生影响，加热时间不足会使反应不能完全进行，过长的加热时间会导致CNCl分解，从而影响测定样品的准确度。过高或者过低的温度都会导致显色反应无法完全进行。过高的温度会使反应逆向进行，使CNCl分解。

2.3.2 不同加热时间对总氰化物测定的影响及优化

在同一温度，不同加热时间下分别显色后，测定吸光度绘制同一浓度系列的标准曲线。在30° 恒温水浴锅中，分别在加热时间为30min，40min和50min下显色后测得氰化物标准系列吸光度值(A)，由此得到的标准曲线回归方程及回归系数(r)如表1所示。

由表1的测定结果可知，显色时间不同，同一浓度测定的吸光度值不同。由此得到的回归方程和相关系数r也不同。加热时间为40min，50min时，相关系数为0.9999大于加热30min时得到的标准曲线相关系数。加热40min得到的回归方程斜率为0.1402大于加热50min得到的回归方程斜率。说明加热40min得到的回归方程测试灵敏度更高。

2.3.3 不同显色温度对总氰化物测定的影响及优化

在同一加热时间，不同显色温度下，测定吸光度绘制同一浓度系列的标准曲线。在28℃、30℃、32℃下分别加热40min下显色后测得氰化物标准系列吸光度值(A)，由此得到的标准曲线回归方程及回归系数(r)如表2所示。

表1 同一浓度不同加热时间下的氰化物标准曲线测定结果

时间 (分)	吸光度 含量微克 WEIKE (微克)	0	0.2	0.5	1	2	3	4	5	回归方程及相关系数
30	A1	0	0.026	0.07	0.136	0.281	0.407	0.559	0.684	Y=0.1377x+0.0002 r=0.9996
40	A2	0	0.027	0.069	0.139	0.283	0.418	0.557	0.703	Y=0.1402x-0.0007 r=0.9999
50	A3	0	0.025	0.068	0.135	0.279	0.415	0.551	0.694	Y=0.1388x-0.0016 r=0.9999

表2 同一浓度不同加热温度下的氰化物标准曲线测定结果

温度 ℃	吸光度 含量微克	0	0.2	0.5	1	2	3	4	5	回归方程及相关系数
28	A1	0	0.024	0.067	0.131	0.283	0.415	0.542	0.679	Y=0.1365x-0.0003 r=0.9996
30	A2	0	0.027	0.069	0.139	0.283	0.418	0.557	0.703	Y=0.1402x-0.0007 r=0.9999
32	A3	0	0.023	0.066	0.131	0.283	0.401	0.538	0.679	Y=0.1357x-0.0012 r=0.9995

由表2的测定结果可知,显色温度不同,同一浓度得到的吸光度值不同。由此得到的回归方程和相关系数 r 也不同。显色温度为 30°C 时相关系数为0.9999大于显色温度为 28°C 、 32°C 得到的标准曲线相关系数。并且显色温度为 30°C 时得到的回归方程斜率为0.1402大于其它显色温度下得到的回归方程斜率。说明显色温度为 30°C 时得到的回归方程测试灵敏度更高。

3 饮用水中包含氰化物的检测处理技术

在客观存在并且普遍分布的水体生态环境体系中,氰化物的存在形态具备复杂性和多样性,部分简单结构的氰化物容易溶解于水,且其实际能够发挥的生物毒性较为严重,形如KCN物质,以及 NH_4CN 物质等。除此之外,部分种类的呈现络合物物质状态的氰化物,其实际具备的生物毒性尽管弱于易溶于水的氰化物,但是其在长期持续存在的温度环境因素、日照过程持续时间环境因素,以及所处水体环境体系pH值高低水平因素的影响作用之下,其能够基于水体环境体系内部逐渐发生物质分解技术过程,继而形成和展现出具备较高生物毒性的氰化物,继而针对我国城乡各界普通民众的基本性身体健康状态,施加显著且鲜明的不良影响和破坏。

需要关注和重视的基本方面是,在氰化物进入人体之后,其通常能够迅速转变成处在游离物质形态之下的 CN^- 离子物质,继而与人体内部分布的铁离子物质或者是铜离子物质等完成相互结合过程,继而引致人体内部分布的生物酶类活性物质丧失其活性,甚至引致人体中分布的基本性呼吸生理活动链条发生中断结果,影响破坏人体内部分布的各类细胞实际具备的生物活性,最终引致人体内部分布的各类细胞发生窒息死亡事件。

3.1 电极检测技术形态

要借助于对极谱的运用,具体化推进完成检测分析技术工作环节。在检测技术活动环节具体化组织推进过程中,要依赖和借助于“电流-电位”曲线工具推进完成具体化的分析技术工作环节,具体化分析确定溶液物质环境内部特定种类被检测物质成分所具备的浓度参数高低水平,并且推进开展具体化的化学分析技术工作环节。

在电极检测技术形态的具体化运用过程中,要借助于对相关种类的检验用仪器设备的运用,重点分析和揭示具体涉及的各项环境技术参数、介质物质相关性技术参数,以及实际化的检测试剂物质使用消耗数量技术参数,继而获取指向具体的被检测氰化物的峰值数值技术参数和峰电位技术参数,继而评估揭示被检测水样内部

实际包含的总体性氰化物含量高低水平。

在择取运用离子选择电极技术方法针对包含在饮用水检测样本中的氰化物物质成分展开检验分析技术活动环节过程中,要选择运用具备特殊化技术特征的电极推进开展测定技术活动环节,且还要控制确保实际使用的电极,包含有敏感膜结构,且能够在特定种类的技术环境内部,针对离子物质和分子物质展示出稳定且扎实的选择性。

3.2 气相色谱检测技术形态

气相色谱检测技术形态是色谱检测分析技术系统中需要包含的关键性分支结构组成部分,其主要借助于气相色谱技术所具备的应用性原理,被具体划分处理成吸附色谱分析技术方法,以及分配色谱分析技术方法两种表现类型,其能够有效且充分地支持完成针对饮用水检验样本内部氰化物物质成分的检验揭示技术环节。在气相色谱检测技术具体运用过程中,要针对需要展开分离处理环节或者是分析处理环节的被检测物质对象展开恰当化技术控制,继而将其添加到管柱内部,最终在标准化配置的气相色谱检测技术设备的支持条件下,借由规范化推进开展各项技术操作环节,支持获取到具备充分准确性和合理性的检测数据结果。

4 结论

1) 测定过程中 OH^- 和 H^+ 的浓度和用量一定要严格控制,蒸馏过程中要随时盖紧塞子。保证氰离子全部解析和全部吸收是准确测定的关键。

2) 加热时间和显色温度也会对测定准确度产生影响。最佳的显色温度是 30°C ,加热时间为40min。

参考文献:

- [1]罗毅,李国刚.《地表水环境监测实用分析方法》[J].中国环境科学出版社,2009.12.1
- [2]刘先国,胡圣虹等.环境水样中氰化物的分光光度测定的研究[J].武汉化工学院学报,2002,24.
- [3]胡浩光,黄建生等.应用连续流动分析仪测定环境水样中氰化物[J].理化检验-化学分册,2010,46(9):1078-1079,1083.
- [4]田芹,江林,王丽萍.水中氰化物的测定与保存研究[J].分析实验室,2010,5.
- [5]汪玉艳.测定总氰化物的影响因素[J].吉林化工学院学报,2009(2):32-34.
- [6]刘先国,周炼,李德象.环境水样中氰化物测定的预处理体系的研究[J].国外分析仪,2002(3):50-53.