

# 测定氰化物的等效方法

刘 怡, 曾巧云, 杨晓云

(华南农业大学 资源环境学院, 广东 广州 510642)

摘要: 以异烟酸-巴比妥酸作为显色剂测定废水中的氰化物( $\lambda_{\max}=598\text{ nm}$ ), 与异烟酸-吡唑啉酮和吡啶-巴比妥酸的国标方法具有良好的可比性, 通过实验确定最佳条件, 废水加标回收率为 98.3%~102.5%。

关键词: 氰化物; 分光光度法; 异烟酸-巴比妥酸

中图分类号: O651

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2003)04-0116-02

水中微量氰化物的测定是环境监测的重要项目之一, 目前 2 种国标方法的反应机理是: 用氯胺 T 将  $\text{CN}^-$  氧化成活性的  $\text{CN}^+$  而定量生成  $\text{CNCl}$ ,  $\text{CNCl}$  与异烟酸(或吡啶)反应生成戊烯二醛, 再与吡唑啉酮(或巴比妥酸)反应生成有色染料, 进行光度法测定。但是, 异烟酸-吡唑啉酮的显色时间较长(40 min), 而且要用有机溶剂配制, 稳定性也不好; 吡啶-巴比妥酸的显色温度较高( $40^\circ\text{C}$ ), 而且吡啶有恶臭气味, 危害操作者的健康和污染周围的环境。本文将显色剂重新组合为异烟酸-巴比妥酸, 避开使用有恶臭气味的吡啶, 并对操作条件进行了探讨, 提高了测定的灵敏度, 通过实际样品的分析, 与原方法比较, 获得满意的测定结果。

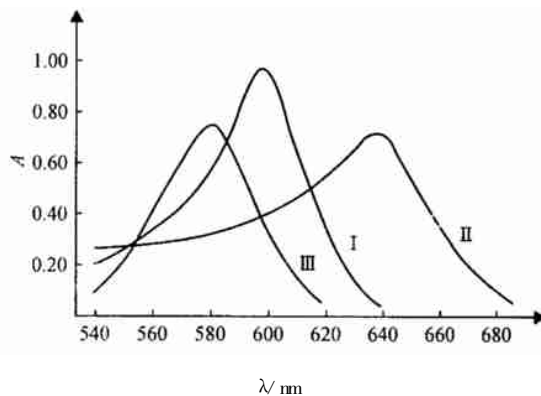
## 1 材料与方法

废水取自广州番禺超卓电镀厂, 所用试剂均为分析纯, 仪器采用 754 型分光光度计和 pH5-3C 酸度计。准确移取定量的含  $\text{CN}^-$  废水于 25 mL 容量瓶中, 加入 1 滴酚酞, 用醋酸调至酚酞褪色, 加入 5 mL  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 和 5 mL pH 5.8 的缓冲溶液, 加入 0.2 mL 的  $w$  为 0.5% 氯胺 T, 立即加塞摇匀。放置 3 min 后加入 2 mL 的异烟酸-巴比妥酸, 用水稀释至刻度,  $25^\circ\text{C}$  下显色 20 min, 以试剂空白为参比, 用 1 cm 比色皿在 598 nm 处测其吸光度值。

## 2 结果

### 2.1 吸收光谱曲线

在相同的显色条件下, 分别以异烟酸-巴比妥酸、异烟酸-吡唑啉酮和吡啶-巴比妥酸作为显色剂, 以各自的试剂空白为参比绘制吸收光谱曲线, 最大吸收波长分别为 598、638 和 580 nm(图 1)。



I 异烟酸-巴比妥酸 isonicotinic acid-barbituric acid;  
II 异烟酸-吡唑啉酮 isonicotinic acid-pyrazolone;  
III 吡啶-巴比妥酸 pyridine-barbituric acid

图 1 吸收光谱曲线

Fig. 1 Absorption spectrum

### 2.2 显色反应的影响因素

以异烟酸-巴比妥酸为显色剂进行条件试验, 观察酸度、氯胺 T 的加入量及其反应时间、显色剂的用量及其显色时间和显色温度对显色反应的影响。

2.2.1 酸度 配制一系列不同 pH 的磷酸盐缓冲溶液, 以相应酸度的试剂空白为参比, 改变 pH(5.0~8.0), 吸收强度发生变化, 最大吸收波长并不变, 因此选择 pH 5.8, 既保证吸光物质的稳定性, 又降低氰化物的毒性。

2.2.2 试剂用量 采用不同用量的氧化剂, 显著地影响着显色的效果, 而显色剂的加入量影响不太大, 选择适当的试剂用量原则上要在规定的时间内得到稳定的最大吸光度值, 因此选择加入氯胺 T 0.2 mL, 显色剂 2 mL。

2.2.3 反应时间 观察显色效果随氯胺 T 氧化  $\text{CN}^-$  和  $\text{CNCl}$  与异烟酸-巴比妥酸显色的时间变化情况, 找出氯胺 T 氧化  $\text{CN}^-$  3 min 和  $\text{CNCl}$  与异烟酸-巴比妥酸显色 20 min, 吸光度就能达到最大值。

2.2.4 显色温度 本方法在 15~45℃ 的温度范围内均能形成显色物质, 25℃ 时吸光度值最大。

2.2.5 干扰及其消除 共存的金属离子在水中可能形成有色化合物, 干扰氯胺 T 氧化 CN<sup>-</sup> 的反应, 消除的办法是在试样中加入 EDTA 络合金属离子, 也能防止产生氢氧化物的沉淀。另外, 以磷酸盐作为缓冲介质, 还可利用其络合性来消除高铁离子的干扰。

2.2.6 最佳测定条件 通过上述条件实验, 确定出

最佳的测定条件。结果见表 1。

## 2.4 校正曲线及回收率

取一系列 CN<sup>-</sup> 标准溶液于 25 mL 容量瓶中, 加入 5 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> EDTA, 在最佳操作条件下分别绘制校正曲线。在水样中加入一定量的 CN<sup>-</sup> 标准溶液, 按照相同的方法测其吸光度值, 从校正曲线上求出其中 CN<sup>-</sup> 的回收浓度, 回收浓度与加入浓度之比即为回收率。结果见表 2。

表 1 3 种显色剂测定 CN<sup>-</sup> 的最佳操作条件

Tab 1 The optimum conditions of the determination of cyanide by three chromogenic agents

| 测试方法          | pH  | 氯胺 T          | 反应时间          | 显色剂         | 显色时间        | 显色温度          |
|---------------|-----|---------------|---------------|-------------|-------------|---------------|
| determination |     | chloroamide T | reaction time | chromogenic | chromogenic | chromogenic   |
| methods       |     | /mL           | /min          | agents/mL   | time/min    | temperature/℃ |
| 异烟酸-巴比妥酸      | 5.8 | 0.2           | 3             | 2           | 20          | 25            |
| 异烟酸-吡唑啉酮      | 7.0 | 0.4           | 4             | 5           | 40          | 25            |
| 吡啶-巴比妥酸       | 7.0 | 0.4           | 4             | 5           | 20          | 40            |

表 2 最佳条件下的校正曲线

Tab. 2 The calibration curves under their optimum conditions

| 测试方法          | 回归方程                 | 相关系数        | 线性范围                   | 摩尔消光系数                                    | 回收率        |
|---------------|----------------------|-------------|------------------------|---|------------|
| determination | regression           | correlation | linear range           | mole absorption coefficient               | recovery   |
| methods       | equation             | coefficient | /(mg·L <sup>-1</sup> ) | /(L·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ) | rate/%     |
| 异烟酸-巴比妥酸      | $y = 4.173x - 0.006$ | 0.999 9     | 0.001~0.500            | $1.01 \times 10^5$                        | 98.3~102.5 |
| 异烟酸-吡唑啉酮      | $y = 1.928x + 0.005$ | 0.998 5     | 0.004~0.250            | $4.56 \times 10^4$                        | 95.6~104.7 |
| 吡啶-巴比妥酸       | $y = 2.187x - 0.002$ | 0.997 8     | 0.002~0.450            | $5.29 \times 10^4$                        | 96.5~103.2 |

## 3 结论

本方法灵敏度高, 试剂用量少, 显色反应在常温下短时间内完成, 简单易行, 适用于水中低浓度氰化物的快速分析。

## 参考文献:

- [1] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1998: 306-318.

## Determination of Cyanide in Wastewater by Isonicotinic Acid-Barbituric Acid

LIU Yi, ZENG Qiao-yun, YANG Xiao-yun

(College of Resources and Environment, South China Agric. Univ., Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** The determination method of determining cyanide in wastewater by isonicotinic acid-barbituric acid was introduced in this paper. The optimum condition of spectroscopic measurement was determined and the measuring wavelength was 598 nm. The standard recovery rate to wastewater is between 98.3% and 102.5%. This method was comparable to the pyridine-barbituric acid and isonicotinic acid-pyrazolone method.

**Key words:** cyanide; spectrophotometry comparison; isonicotinic acid-barbituric acid

【责任编辑 周志红】