

水中微量氰化物的异菸酸— 巴比妥酸分光光度法测定

谭 昆 森

(广西环保科研所、监测站)

摘 要

本文叙述了以异菸酸-巴比妥酸为显色体系的氰化物光度测量法。试验结果表明,其最佳测量波长为600nm,于25℃发色,15min即达最大吸光度。表观摩尔吸光系数为 $1.2 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。本法最低测定浓度为 $0.0006 \mu\text{g/ml}$ 。

前 言

水中氰化物的测定是环境监测的重要项目之一。多年来其光度法测定多采用吡啶-吡啶啉酮和吡啶-巴比妥酸法,后者目前仍作为环境监测分析方法之一。这两种方法的最大缺陷是试剂不稳定,且吡啶具恶臭,能危害分析人员及周围环境。

近几年出现了异菸酸-吡啶啉酮法^[1-2],以异菸酸取代了吡啶,后又几经改进使方法更趋完善,且保持了灵敏度较高的特点。唯其显色时间较长,需在30℃环境中保持40min,试剂需用有机溶剂配制且稳定性不佳。近年来又有人提出以巴比妥酸取代吡啶啉酮的方法^[3],但目前探讨不多,应用也少。

为此,本实验对采用异菸酸-巴比妥酸为显色剂测定水中氰化物作了探讨,本法是使水中氰化物在弱酸性条件下先与氯胺T作用,再与所加入的异菸酸-巴比妥酸反应生成一紫蓝色化合物。发色在25℃温度中进行,15min可达最大吸光度。

本法与吡啶-巴比妥酸及异菸酸-吡啶啉酮法^[4]相比,对前者而言,试剂无臭,具有明显的环境效益,且灵敏度有所提高。与后者相比,灵敏度约提高30%,试剂配制简便,无需有机溶剂,发色时间可缩短25min,显著的提高了工作效率。对于含氰水样测定结果令人满意。数据经统计处理与异菸酸-吡啶啉酮法一致。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

使用仪器为721型分光光度计(上海第三分析仪器厂)。pHS-3型酸度计。500ml

全玻璃蒸馏器等。

(1) 氯胺T: 1%水溶液; (2) 氢氧化钠吸收液: 1%水溶液; (3) 磷酸二氢钾溶液: 1 L 1 M KH_2PO_4 水溶液中加入 2.00 ml 冰醋酸, 混匀。该溶液的 pH 为 4.0; (4) 异菸酸-巴比妥酸试剂: 称取 2.50 g 异菸酸 (C. P, 上海试剂二厂) 和 1.25 g 巴比妥酸 (C. P, 上海试剂三厂) 溶于 100 ml 1.5% 氢氧化钠溶液中; (5) 氰化物标准溶液: 吸取经银量法标定过的 $1000 \mu\text{g CN}^-/\text{ml}$ 贮备液稀释至含 CN^- 为 $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 和 $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液备用。

试剂除特殊证明外, 均为分析纯; 水为一次蒸馏再经离子交换处理。

2. 实验方法

取适量 CN^- 标准液于 25 ml 显色管中, 以水稀释至 10 ml, 加入 1 M 的磷酸二氢钾溶液 5.0 ml, 加入 0.30 ml 1% 氯胺 T 溶液, 立即密塞, 轻轻摇匀。放置 1—2 min 后加入 5.0 ml 异菸酸-巴比妥酸溶液, 以水稀至刻度, 摇匀。于 25°C 保持 15 min 显色。以试剂空白为参比, 用 1 cm 比色皿, 于 600 nm 处测其吸光度。

结 果 及 讨 论

1. 吸收光谱

吸取 $3.0 \mu\text{g CN}^-$ 于 25 ml 显色管中发色后, 于 450—650 nm 间测其吸光度, 得到了如图 1 所示的吸收光谱, 其最大吸收在 600—602 nm 间。

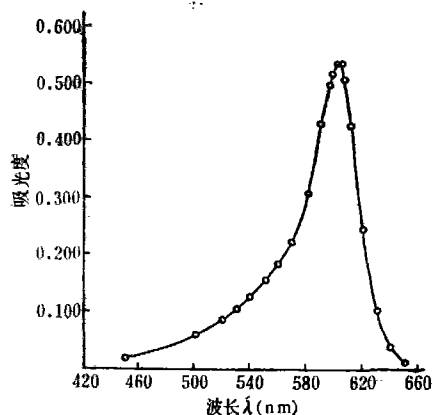


图 1 吸收光谱, $\text{CN}^- 3.0 \mu\text{g}/25 \text{ml}$

2. 酸度、异菸酸、巴比妥酸及氯胺 T 浓度对显色的影响

对显色反应所需的酸度和异菸酸、巴比妥酸及氯胺 T 浓度 (表 1) 选用 $L_{16}(4^4)$ 正交表^[5]进行了正交设计试验。试验在 25 ml 溶液中 (含 $2.5 \mu\text{g CN}^-$) 进行。结果及极差分析列于表 2。

从表 2 可知, 其极差大小为: $R_C > R_A$, $R_B > R_D$, 即在上述试验的条件范围内, 各因素对显色影响的主次顺序为: 巴比妥酸浓度 → 发色酸度 → 异菸酸浓度 → 氯胺 T 加入量。各因素的最佳条件为: 巴比妥酸,

表 1 正交试验因素及水平安排表

因素	A	B	C	D
水平	酸度 (实测 pH)	异菸酸浓度 (%)	巴比妥酸浓度 (%)	氯胺 T 加入量 (ml)
1	4.70	0.20	0.10	0.10
2	5.31	0.40	0.20	0.20
3	5.83	0.60	0.30	0.30
4	6.16	0.80	0.40	0.40

表 2 结果及极差分析表

试验号	酸 度 (A)(实测pH)	异菸酸浓度 (B)(%)	巴比妥酸浓度 (C)(%)	氯胺T加入量 (D)(ml)	吸光度二次均值
1	4.70	0.20	0.10	0.10	0.170
2	4.70	0.40	0.20	0.20	0.340
3	4.70	0.60	0.30	0.30	0.417
4	4.70	0.80	0.40	0.40	0.428
5	5.31	0.20	0.20	0.30	0.406
6	5.31	0.40	0.10	0.40	0.337
7	5.31	0.60	0.40	0.10	0.456
8	5.31	0.80	0.30	0.20	0.446
9	5.83	0.20	0.30	0.40	0.458
10	5.83	0.40	0.40	0.30	0.466
11	5.83	0.60	0.10	0.20	0.363
12	5.83	0.80	0.20	0.10	0.440
13	6.16	0.20	0.40	0.20	0.445
14	6.16	0.40	0.30	0.10	0.450
15	6.16	0.60	0.20	0.40	0.410
16	6.16	0.80	0.10	0.30	0.349
K_1	1.355	1.479	1.219	1.516	
K_2	1.645	1.593	1.596	1.594	
K_3	1.727	1.646	1.771	1.638	
K_4	1.654	1.663	1.795	1.633	
R	0.372	0.184	0.576	0.122	
k_1	0.339	0.370	0.345	0.379	
k_2	0.411	0.398	0.399	0.399	
k_3	0.432	0.412	0.443	0.410	
k_4	0.414	0.416	0.449	0.408	

K_1-K_4 为同一列中同一水平吸光度总和, k_1-k_4 分别为 K_1-K_4 的平均值; R为极差。

0.4%; 发色酸度, pH5.83; 异菸酸, 0.8%; 氯胺T加入量为0.30ml(25ml液中)。但考虑到巴比妥酸和异菸酸次佳条件浓度与最佳条件浓度所得吸光度相差甚微, 以及浓度受到其溶解度限制等, 故而选用其次佳条件浓度, 即各因素的选用浓度为巴比妥酸, 0.3%; 发色酸度, pH5.83; 异菸酸, 0.6%; 氯胺T加入量为0.3ml。将正交表直观分析法所得的最佳和次佳条件与表2中最高和次高吸光度的浓度条件(9、10号)进行对比试验, 结果列于表3。

表 3 直观分析法所得条件与最大吸光度条件对比

编号	标准曲线, CN ⁻ 量 范围(μg/25ml)	酸 度 (pH)	异菸酸浓度 (%)	巴比妥酸浓度 (%)	氯胺T加入量 (1%)(ml)	标准曲线斜率 (μg/25ml)
1	0—5	5.6—5.9	0.20	0.30	0.40	0.182
2	0—5	5.6—5.9	0.40	0.40	0.30	0.185
3	0—5	5.6—5.9	0.60	0.30	0.30	0.186
4	0—5	5.6—5.9	0.80	0.40	0.30	0.187

1、2号为表2中9、10号条件, 3、4号为正交表直观分析法所得的次佳条件和最佳条件。

试验结果表明,以正交表直观分析法所得的条件优于表2中9、10号条件。考虑到巴比妥酸难溶于水的问题,故而选用表3中的3号条件,也即上述的直观分析法所得的次佳条件是合适的。

3. 酸度及缓冲液加入量对显色的影响

从以上正交试验结果可以看出,酸度对显色有较大影响,所得最佳酸度为pH5.83。实际应用中,酸度难于准确控制在某一点上。为弄清酸度的影响及得到可靠的最佳酸度范围,我们进行了酸度及缓冲液条件试验。

试验以 $2.5\mu\text{gCN}^-$ 及预先配制之磷酸二氢钾缓冲液进行。所得结果如图2。说明在本法中,最终反应液的pH在5.1—6.0时,吸光度高而稳定,最佳pH为5.5—5.8,此与前述之试验结果一致。

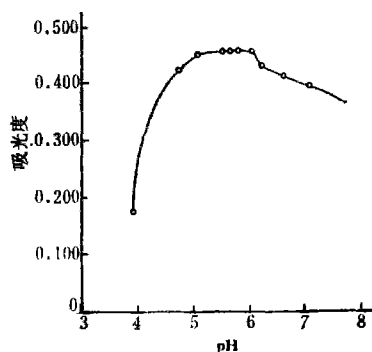


图2 显色酸度与吸光度的关系

在应用中,含氰样品一般以碱固定,或经预蒸馏处理,以氢氧化钠溶液吸收,所以样品液一般在 $\text{pH}=12$ 。取10ml显色测定,采用1M磷酸二氢钾缓冲液($\text{pH}4.2$)时,必须加入6.0ml以上方能控制pH在最佳范围;若用 $\text{pH}4.0$ 的磷酸二氢钾缓冲液(1000ml 1M磷酸二氢钾中加入2.00ml冰醋酸),加入5.0ml足以控制在最佳pH范围。当样品pH在5—12时,均可获得高而稳定的吸光度。

4. 温度对显色及稳定性影响

取 $2.5\mu\text{gCN}^-$ 于不同的温度中显色,并在不同时间测其吸光度。结果如图3。显色温度较高时,反应虽较快,但稳定时间较短;温度较低时,反应较慢,但反应完全(同量的 CN^- 所得最大吸光度较高),且稳定时间也较长。在 15°C 显色,25min可达最大吸光度,并可稳定80min。 25°C 显色,15min达最大吸光度,可稳定50min,若显色后即冷却到 25°C 以下,则稳定时间更长。 30°C 显色,10min即达最大吸光度,但只能稳定30min。从提高工作效率及满足测定所需稳定时间考虑,以 25°C 下显色测定为宜。若室温在 15°C 以下时,也可选用 15°C 的显色温度,此时测定结果更满意。

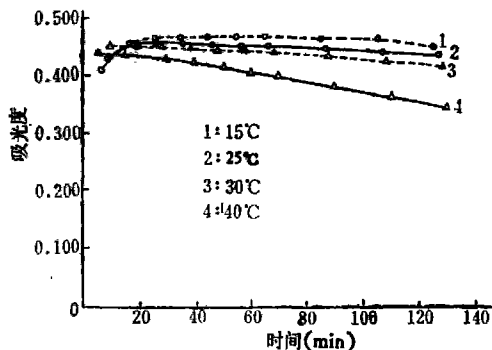


图3 显色反应的温度及稳定性

5. 浓度与吸光度的关系

在本实验条件下,当25ml溶液中含氰在1— $5\mu\text{g}$ 范围内,浓度与吸光度有良好的线

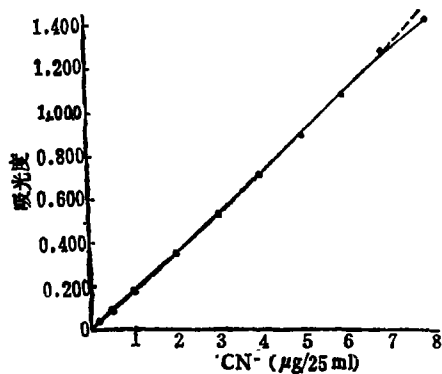


图 4 Cl^- -异菸酸-巴比妥酸体系中
 CN^- 校准曲线

性关系, 如图 4。相关系数 $1 \geq 0.9999$ 。

本法根据多次测定所得校准曲线计算其摩尔吸光系数(表观); 为 $\varepsilon' = 1.2 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 而异菸酸-吡唑酮法为 $\varepsilon' = 9.2 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 灵敏度提高约 30%。按国际纯粹与应用化学联合会通过的关于检出限的新规定^[6] 计算, 得到了本法的绝对检出限为 $0.12 \mu\text{g}$ (25ml 液, 10 个空白)。若取样 200 ml 蒸馏, 收集馏出液 100 ml, 再取 10 ml 显色测定, 则水样中氰化物的最低测得浓度可达 $0.0006 \mu\text{g/ml}$ 。

6. 显色剂稳定性

在 8°C 保存, 异菸酸-吡唑酮试剂及异菸酸-巴比妥酸试剂均可稳定 4 周, 而在室温 ($25-32^\circ\text{C}$) 条件下, 异菸酸-吡唑酮试剂保存四天即变为棕色, 随即出现沉淀而不宜使用, 而异菸酸-巴比妥酸保存一周, 用以绘制校准曲线时, 其斜率降低 4%, 二周为 9%, 4 周为 14%。

7. 干扰离子

用异菸酸-巴比妥酸法及异菸酸-吡唑酮法^[4] 进行了各种离子的干扰影响试验。结果列于表 4。对于上述两种方法来说, 硫化物、亚硝酸盐、亚硫酸盐、铁氰化物

表 4 异菸酸-巴比妥酸法及异菸酸-吡唑酮法的影响离子 (CN^- : $2.5 \mu\text{g}/25\text{ml}$)。

加入离子	加入物	加入量 (μg)	异菸酸-巴比妥酸法		异菸酸-吡唑酮法	
			测得 ($\text{CN}^- \mu\text{g}$)	相对误差 (%)	测得 ($\text{CN}^- \mu\text{g}$)	相对误差 (%)
S^{2-}	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	2.5	0	2.4	-4
		100	混浊	—	2.1	-16
		250	混浊	—	混浊	—
Cl^-	NaCl	1000	2.5	0	2.5	0
NO_2^-	NaNO_2	1000	2.1	-16	2.5	0
NO_3^-	KNO_3	1000	2.5	0	2.5	0
SO_3^{2-}	Na_2SO_3	500	2.5	0	0.2	-92
		1000	0.1	-96	0.0	-100
SO_4^{2-}	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1000	2.5	0	2.5	0
Fe^{3+}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100	2.6	4	2.5	0
Fe^{2+}	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	100	2.6	4	2.7	8
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	10	2.4	-4	2.4	-4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	2.6	4	2.6	4
SCN^-	NH_4SCN	2	2.5	0	2.5	0
		4	2.6	4	2.6	4
CH_3COO^-	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	2.5	0	2.5	0

会产生负干扰；而铁离子（Ⅱ、Ⅲ）、亚铁氰化物、硫氰酸盐则会产生正干扰，故当水样中存在上述离子时，需采用适当的预处理方法加以消除。

8. 两种方法测定样品的结果及检验

水样经磷酸-EDTA 预蒸馏法^[4]处理，馏出液为100ml。以两种方法分别测定。

异菸酸-巴比妥酸法，取10.0ml 上述馏出液（CN⁻须在 5 μ g 以下）于25ml 显色管中，加入pH4.0的磷酸二氢钾溶液5.0ml，加0.3ml 1%氯胺T，立即密塞轻轻摇匀，放1—2 min。加6.0ml 异菸酸-巴比妥酸显色液，以水稀至刻度，盖塞摇匀。于25℃显色15min。最后以空白为对照，用1 cm比色皿于600nm处测其吸光度。

同时配制 0—5 μ g CN⁻标准液，同样品方法操作。异菸酸-吡唑啉酮法按文献〔4〕进行。

在所用实验仪器及设备一致的条件下，用上述两方法测定江、湖水样及电镀厂废水的结果列于表 5。并用方差分析的方法^[7]检验两方法所测结果的差异。方差分析结果列于表 6。

表 5 两种方法所测水样总氰化物结果比较

样 品	异菸酸-巴比妥酸法				异菸酸-吡唑啉酮法			
	测得CN ⁻ , (μ g·ml ⁻¹) 八次均值	变异系数 (%)	CN ⁻ 加入量 (μ g·ml ⁻¹)	回收率 二次均值 (%)	测得CN ⁻ , (μ g·ml ⁻¹) 八次均值	变异系数 (%)	CN ⁻ 加入量 (μ g·ml ⁻¹)	回收率 二次均值 (%)
某 湖 水	0.004	12.5	0.01	92	0.004	20	0.01	99
			0.02	95			0.02	100
某 江 水	未检出	—	0.02	90	未检出	—	0.02	90
a某电镀废水	1.73	1.4	0.50	95	1.76	2.0	0.50	96
			1.00	96			1.00	97
b某电镀废水	0.466	0.5	—	—	0.464	0.6	—	—

表 6 电镀废水所测结果的方差分析

样 品	方差来源	平方和	自由度	均 方	F	显著性
某a 电镀 废水	批 间	4.0×10^{-3}	1	4.0×10^{-3}	4.00	NS
	批 内	1.4×10^{-2}	14	1.0×10^{-3}		
	总 和	1.8×10^{-2}	15			
某b 电镀 废水	批 间	1.6×10^{-5}	1	1.6×10^{-5}	2.35	NS
	批 内	9.6×10^{-5}	14	6.8×10^{-6}		
	总 和	1.1×10^{-4}	15			
F _{0.05} (1,14) = 4.60						

从以上测定结果及两电镀废水的方差分析结果可知，两方法所测样品结果的差异是由随机误差所致，两方法间并无系统误差，故认为两方法所测结果是一致的。

结 论

异菸酸-巴比妥酸法与异菸酸-吡唑啉酮法相比,明显的优点是灵敏度较高,显色时间短,显色剂配制简便,无需有机溶剂,8℃保存,稳定性良好,同时也保持了试剂安全无恶臭等特点。本法可用于地面水及废水(经预处理分离)中微量氰化物的测定。

致谢:感谢中国环境监测总站高级工程师章亚麟同志对本文的指导及帮助。

参 考 文 献

- [1] 石井惠一郎等,1973.分析化学(日),22(4):448
- [2] 渡道章等,1977.分析化学(日),26(7):505
- [3] Shigeru Nagashima and Takejiro Ozawa,1981. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 10(2):99-106
- [4] 城乡建设环保部环保局环监分析方法编写组,1983.环境监测分析方法,94-100
- [5] 中科院数学所统计组,1979.常用数理统计方法,科学出版社
- [6] 黄本立,1977.分析化学,5(6):491
- [7] 四川环境科学学会,1983.环境监测常用数理统计方法,四川科技出版社

1985年1月12日收到。

美国气溶胶研究协会(AAAR)1985年年会简况

1985年11月18日至22日在美国新墨西哥州阿尔伯格基(Albuquerque)举行了美国气溶胶研究协会(American Association for Aerosol Research)1985年年会,会议共提出论文200余篇。

从这次会议可以看到,气溶胶的研究既是基础科学又是应用科学和技术,在人们生活和军事国防上都有广阔的应用范围。例如,工业粉末和尘浆的制造和治理、环境保护、大气物理性质的研究、核爆炸的影响、化学战争的武器制造和防御、超清洁气体的制备和检测、大气气溶胶对太阳能传输影响、大气气溶胶对人体和生物的影响等等,因此,及早注意气溶胶的研究是十分必要的。

会议还讨论了气溶胶的定义,认为气溶胶是物质存在的一种体系,它包括气、固、液三态。固体粒状或液滴悬浮在气体中而形成气溶胶,有时常称固体颗粒为气溶胶。研究工作应考虑在气溶胶中有三态物质的存在,研究它们的物理化学性质、物理变化和化学转化,还应该研究这个体系对其周围物质的影响。

AAAR主席Friedlander教授和执行业务成员Wilson等人希望中国能派人参加1986年9月在柏林举行的欧洲气溶胶学会的学术讨论会,还希望中国成立气溶胶学会并参加1990年全世界气溶胶学会的大会。

(苏维瀚 供稿)