

焦炉煤气脱硫废液中 CN^- 、 SCN^- 的测定

刘钲楠¹ 付本全² 胡辉^{1*} 曾为一¹ 王丽娜¹ 黄浩¹

(1. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 武汉 430074;

2. 武汉钢铁(集团公司)研究院, 武汉 430080)

摘要 为解决焦炉煤气脱硫产生的废水中多种离子干扰导致 CN^- 、 SCN^- 难以准确检测问题,基于分析化学和消除离子间干扰的基本原理,提出常规无机化学分析方法检测真空碳酸钾法焦化煤气脱硫产生的碱性废液中 CN^- 、 SCN^- ,包括预处理方法和仪器检测步骤。其中,易释放氰化物通过第一次酸化蒸馏,第二次沉淀配合蒸馏的预处理方法实现了消除 SCN^- 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对硝酸银容量法检测 CN^- 过程中的干扰,再利用硝酸银容量法测定 CN^- 浓度。利用沉淀、萃取和配合的预处理方法实现 CN^- 、 S^{2-} 和苯酚对 SCN^- 检测干扰的消除,在此基础上再利用硫氰酸铁分光光度法测定 SCN^- 。还给出了更明确的检测步骤和影响因素讨论,方法可用于复杂环境样品中 CN^- 、 SCN^- 的检测,为焦炉荒煤气脱硫过程控制和废水处理提供更好的技术支持。

关键词 氰根;硫氰酸根;干扰;荒煤气;脱硫废液

中图分类号: O657.31 X132 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2024)10-1369-09

Determination of CN^- and SCN^- in Coke Oven Gas Desulfurization Waste Liquid

LIU Zhengnan¹, FU Benquan², HU Hui^{1*}, ZENG Weiyi¹, WANG Lina¹, HUANG Hao¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science & Technology, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Wuhan Iron and Steel Research Institute, Wuhan, Hubei 430080, China)

Abstract The aim of this study is to solve the problem of the difficulty of accurate detection of CN^- and SCN^- due to the interference of multiple ions in the wastewater produced by coke oven gas desulfurization. To this end, based on the basic principles of analytical chemistry and elimination of inter-ionic interferences, this paper proposed a conventional inorganic chemical analytical method for the detection of CN^- , SCN^- in the alkaline wastewater generated from coking gas desulfurization by vacuum potassium carbonate method, including pretreatment method and instrumental detection step. Among them, the elimination of SCN^- , S^{2-} , SO_3^{2-} and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ from the interference of silver nitrate volumetric method on CN^- was realized by the pretreatment method of the first acidification and distillation, and the second precipitation with distillation, and then the concentration of CN^- was determined by silver nitrate

收稿日期: 2023-11-20 修回日期: 2024-04-21

基金项目: 湖北省技术创新专项项目(2019ACA158)

作者简介: 刘钲楠, 男, 硕士研究生, 主要从事环境治理等研究。E-mail: 15367810389@163.com

* 通信作者: 胡辉, 男, 教授, 主要从事环境治理等研究。E-mail: huihu822@sina.com

引用格式: 刘钲楠, 付本全, 胡辉, 等. 焦炉煤气脱硫废液中 CN^- 、 SCN^- 的测定[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(10): 1369-1377.

LIU Zhengnan, FU Benquan, HU Hui, et al. Determination of CN^- and SCN^- in Coke Oven Gas Desulfurization Waste Liquid[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(10): 1369-1377.

volumetric method. The elimination of the interference of CN^- , S^{2-} and phenol on SCN^- detection by precipitation, extraction and coordinated pretreatment methods was realized, on the basis of which SCN^- was then determined spectrophotometrically by ferric thiocyanate. More explicit detection steps and discussion of influencing factors were also given. The method can be used for the detection of CN^- and SCN^- in complex environmental samples, which will provide better technical support for the control of coke oven barren gas desulfurization process and wastewater treatment.

Keywords CN^- ; SCN^- ; interference elimination; raw gas; desulfurization waste liquid

焦化行业炼焦产生的焦炉煤气主要成分是 H_2 和 CO 可燃气体, 还含有一定浓度的 H_2S 、 HCN 和 NH_3 等气态污染物, 这导致焦炉煤气难以直接利用及满足相关指标要求^[1-2]。为了实现 H_2S 、 HCN 和 NH_3 的有效去除, 国内外已开发十余种煤气净化技术^[3], 其中真空碳酸钾法在实现经济高效脱除气态污染物 H_2S 、 HCN 和 NH_3 的同时, 能获得高品质的焦炉煤气而逐渐得到广泛应用。然而, 该方法不可避免地产生了包含高浓度 S^{2-} 、 CN^- 和 SCN^- 等离子体的脱硫碱性废液。其中 CN^- 和 SCN^- 是影响焦化废水生化处理效率和活性污泥生物效用的重要因子^[4-5], 因此 CN^- 和 SCN^- 等离子体浓度的准确检测, 对调控焦化污水处理厂进水水质工艺运行参数及焦化废水出水水质的达标排放具有重要意义。

目前, 针对简单溶液的 CN^- 或 SCN^- 浓度的检测有许多相对成熟的分析方法, 包括容量法、分光光度法^[6-8]、色谱法^[8-11]、荧光光谱法^[12-13]、流动注射分析法^[14-16]、电化学法^[17-18]和数码比色法^[19]等。但针对含有高浓度的 CN^- 、 SCN^- 、 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 等离子体的复杂溶液中采用上述检测分析方法时共存离子干扰明显, 严重影响检测结果^[1]。因此, 有必要开展针对焦炉煤气脱硫新工艺方法形成的复杂溶液中 CN^- 和 SCN^- 等离子体浓度的检测方法的适用性分析。

对于溶液中同时存在 CN^- 和 SCN^- 浓度的检测, 目前主要采用间接离子色谱法^[20-21]和流动注射分析法^[22]。前者需要联用荧光光谱、紫外光谱和电导等检测器, 检测结果准确可靠, 但对检测仪器和试剂有较高要求; 后者则需要借助微孔膜分离两种离子再进行检测。另一方面, 国家对氰化物标样的严格管控也限制了焦化行业对 CN^- 浓度的有效检测工作的开展。本文针对焦化行业对真空碳酸钾湿法焦化荒煤气脱硫复杂废液中高浓度 CN^- 和 SCN^- 检测的需要, 在比较已有检测方法的基础上, 通过对脱硫碱性废液样品的重复检测分析实验结果, 针对性提出适用于焦化行业日益广泛使用的真空碳酸钾

湿法脱硫废液中 CN^- 和 SCN^- 浓度的检测方法。

1 材料与方法

1.1 CN^- 浓度的检测

1.1.1 试剂与仪器

硝酸银溶液: 滴定溶液浓度 $c(\text{AgNO}_3) = 0.005 \text{ mol/L}$, 屏蔽溶液浓度 $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ (棕色瓶常温可稳定保存 3 个月)。

试银灵指示剂: 称取 0.02 g 对二甲氨基亚苄基罗丹宁($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}_2$), 溶于丙酮中再定容于 100 mL 容量瓶中(棕色瓶常温可稳定保存 2 个月)。

硝酸锌溶液: 称取 10 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 定容于 100 mL 容量瓶中, 配制成 100 g/L 的浓度。

100 g/L 乙二胺四乙酸二钠盐(Na_2EDTA)、 NaOH 吸收液(10 g/L)、稀磷酸溶液(1+1)、二次去离子水。

CPA225D 电子天平(sartorius, 感量 0.000 1 g)、101-0AB 电热恒温干燥箱(武汉亚华, 1.6 kW)、智能电热套(力辰, LC-ZNHW-1L)。

1.1.2 检测样品的预处理

按图 1 所示连接好蒸馏装置, 将蒸馏冷却导管插入含有 20 mL NaOH 吸收液的 100 mL 比色管的液面下方。量取废液 5 mL 于烧杯中, 用去离子水稀释定容至 200 mL 后转入到 500 mL 蒸馏烧瓶中。向蒸馏烧瓶内加入 10 mL 硝酸锌溶液后, 迅速加入 5 mL 酒石酸溶液并盖好瓶塞, 同时打开冷凝水开始第一次蒸馏。当馏出液体积达到 80 mL 左右时停止蒸馏, 用去离子水冲洗馏出液导管至比色管中。

将前述馏出液用去离子水稀释定容至 200 mL 后加入到另一个 500 mL 蒸馏烧瓶中, 连接好前述蒸馏装置后, 在蒸馏瓶内加入 10 mL 的 0.5 mol/L 硝酸银溶液和 10 mL 的 Na_2EDTA 溶液, 并用稀磷酸调节溶液 $\text{pH} < 2$ 后盖好瓶塞, 打开冷凝水开始第二次蒸馏。当馏出液体积达到 80 mL 左右停止蒸馏, 用去离子水冲洗馏出液导管至比色管中并定容至 100 mL。

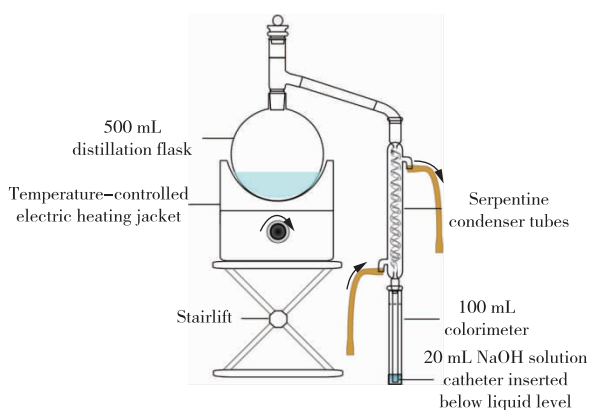


图 1 预处理蒸馏装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of pretreatment distillation unit.

1.1.3 检测样品 CN^- 浓度的测定

取上述预处理后待测样 50 mL, 用氢氧化钠稀释定容至 100 mL, 加入 1.0 mL 试银灵指示剂, 用硝酸银溶液滴定至溶液由橘黄色变为橙红色止, 记下滴定终点硝酸银溶液的消耗量 (V_a)。同理, 用 100 mL 去离子水以相同方式做空白对照, 记下滴定终点硝酸银溶液消耗量 (V_0)。滴定结束后, 按照公式(1)计算样品中溶液中 CN^- 的浓度:

$$\rho(\text{CN}^-) = \frac{c \times (V_a - V_0) \times 52.4 \times \frac{V_1}{V_2}}{V} \times 1000 \quad (1)$$

式中: $\rho(\text{CN}^-)$ ——样品中氰化物的浓度, mg/L;

c ——硝酸银标准溶液浓度, 0.01 mol/L;

V_a ——滴定试样时硝酸银标准溶液的用量, mL;

V_0 ——滴定空白时硝酸银标准溶液的用量, mL;

V_1 ——预处理后所得蒸馏液总体积, 本实验中为 100 mL;

V_2 ——取预处理后蒸馏液参与滴定的体积, 本实验中为 50 mL;

V ——所取样品的体积, 本实验中为 5 mL;

52.04——氰离子 (2CN^-) 摩尔质量, g/mol。

1.2 SCN^- 浓度的检测

1.2.1 试剂与仪器

硫氰酸钾标准溶液 (1 g/L): 将硫氰酸钾置于 110 °C 干燥 2 h, 待冷却后称取 0.100 0 g 溶于去离子水中, 稀释定容至 100 mL, 摇匀, 放置于 100 mL 容量瓶中待用。

硝酸铁溶液 (50 g/L): 称取 16.6 g 硝酸

铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶于去离子水中并定容于 200 mL 容量瓶中。

吐温-80 增敏增稳剂 (20%): 吸取 20 mL 吐温-80 (失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚) 于水中, 稀释至 100 mL, 热水浴促溶等待完全溶解后使用。

稀盐酸溶液 (1+10)、甲醛水溶液 (30%~40%)、固体碳酸镉、乙酸乙酯、二次去离子水。

CPA225D 电子天平 (sartorius, 感量 0.000 1 g)、101-0AB 电热恒温干燥箱 (武汉亚华, 1.6 kW)、可见分光光度计 (日本三量, 722N)

1.2.2 标准曲线的绘制

准确移取 0、0.10、0.20、0.40、1.00、3.00、5.00 mL 的 SCN^- 标准溶液于 50 mL 比色管中, 依次加入 1 mL 吐温-80 溶液、5 mL 硝酸铁溶液, 用稀硝酸溶液调节 pH 值在 2 以下^[23-24]。用水稀释至 50 mL 标线并混匀, 在暗处放置 5 min。以去离子水作空白参比, 用 10 mm 比色皿在 480 nm 处测量吸光度 A 。以 SCN^- 质量 (mg) 为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

1.2.3 试样的预处理

取 1 mL 样品于烧杯中稀释至 40 mL 左右, 加入过量碳酸镉固体粉末约 1 g, 搅拌, 过滤除去硫化物; 向分液漏斗中加入滤液和 20 mL 乙酸乙酯, 充分振摇分液漏斗 5 min (每分钟放一次气), 萃取完成后取下层萃取液至 50 mL 比色管中, 加入 1 mL 甲醛水溶液后用去离子水定容至 50 mL, 摇匀。

1.2.4 试样的测定

吸取预处理后待测液 5 mL 于比色管中, 用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调节 pH 值在 2 以下后依次加入 1 mL 吐温-80 溶液、5 mL 硝酸铁溶液, 用水稀释至标线并混匀。在暗处放置 5 min, 以去离子水作空白参比, 用 10 mm 比色皿在 480 nm 处测量吸光度 A 。

样品中硫氰化物的浓度 $\rho(\text{SCN}^-)$ 按照公式(2)进行计算:

$$\rho(\text{SCN}^-) = \frac{(A - A_0 - a) \times \frac{V_1}{V_2}}{b \times V \times 10^{-3}} \quad (2)$$

式中: $\rho(\text{SCN}^-)$ ——样品中硫氰化物的浓度, mg/L;

A ——试样的吸光度;

A_0 ——空白试样的吸光度;

a ——标准曲线的截距;

b ——标准曲线的斜率;

V_1 ——样品预处理后待测液的体积, 50 mL;

V_2 ——进行分光光度法所取待测液的体积, 5 mL;

V ——所取样品进行试验的体积, 1 mL。

2 结果与分析

2.1 CN^- 浓度检测的基本原理

焦炉脱硫碱性废液中 CN^- 是焦炉荒煤气中 HCN 被吸收后形成的, 因此采用简单酸化加热蒸馏方法, 即可使 CN^- 以 HCN 的形式重新释放出来被吸收液吸收。在此基础上采用硝酸银容量法, 即可得到 CN^- 浓度。其中硝酸银容量法是指在样品中定量加入试银灵指示剂, 用硝酸银滴定, 氰根离子与银离子形成银氰配合离子 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, 过量的银离子与试银灵反应, 使溶液由橘黄色变为橙红色, 此时到达滴定终点, 记录硝酸银标准溶液的用量, 即可计算得到溶液中 CN^- 浓度。

由于脱硫废液中存在的 S^{2-} 、 SCN^- 和 SO_3^{2-} 都会与 Ag^+ 反应, 分别产生 Ag_2S (黑色沉淀)、 AgSCN (浅红色沉淀)、 Ag_2SO_3 (白色沉淀), 这将影响滴定终点的形成并导致检测结果偏高; 同时, 脱硫废液中存在的过量 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 也会与 Ag^+ 反应, 因此在滴定开始时过量的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 将生成稳定的 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, 此时没有沉淀产生, 继续滴定 Ag^+ 时将产生白色的 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉淀, 从而导致检测结果偏高, 沉淀相关参数见表 1、表 2。因此, 如何消除焦化荒煤气脱硫废液中 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 对 CN^- 浓度检测的干扰, 成为实现准确检测 CN^- 浓度的关键。为此, 第一步对通过预处理后的检测样品进行第一次酸化蒸馏, 使 HCN 与 H_2S 从溶液中挥发出来进入吸收液中, 以实现 CN^- 与 S^{2-} 、 SCN^- 、 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等离子的分离; 第二步是在吸收液中加入一定量的 AgNO_3 , 使其中的 S^{2-} 与 Ag^+ 反应生成 Ag_2S 沉淀, CN^- 则以溶解态的银氰配合物形式存在于溶液中; 第三步是在沉淀后的吸收液中加入一定量的 EDTA-二钠溶液, 生成 EDTA-氰 (易释放氰化物)。调节溶液 $\text{pH} < 7$ 后进行蒸馏, 蒸馏得到的 HCN 进入吸收液中, 实现 CN^- 与 S^{2-} 的分离。在此基础上, 利用硝酸银容量法即可得到 CN^- 浓度。

表 1 相关银沉淀物的溶度积

Table 1 Solubility product of related silver-containing precipitates

Substance	Formula	K_{sp}
Silver sulfide	Ag_2S	6.3×10^{-50}
Silver sulfite	Ag_2SO_3	1.50×10^{-14}
Silver thiosulfate	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
Silver thiocyanate	AgSCN	1.03×10^{-12}

表 2 相关银配合离子的稳定常数

Table 2 Stabilization constants for related silver-containing coordination ions

Equilibrium	K_{stab}
$\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	1.0×10^{21}
$\text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	1.0×10^{13}

2.2 SCN^- 浓度检测的基本原理

焦化脱硫碱性废液中 SCN^- 通常是含硫化合物与 CN^- 结合形成的, 利用其与 Fe^{3+} 在酸性条件下形成红色络合物的浓度与吸光度成正比特性, 通过配制标准溶液, 绘制标准曲线, 测定样品吸光度, 即可计算得到溶液中 SCN^- 浓度。

由于脱硫碱性废液中存在的苯酚、 S^{2-} 、 CN^- 均可与 Fe^{3+} 反应, 分别产生六苯氧基合铁离子 (蓝紫色配合物)、 FeS (黑色沉淀)、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (黄绿色铁氰根配合物)。此外, Fe^{3+} 在高碱度的脱硫废液中可以生成深棕色絮状沉淀, 这些都将影响检测溶液的吸光度, 从而影响 SCN^- 浓度的检测结果。因此, 如何消除脱硫废液中苯酚、 S^{2-} 、 CN^- 对 SCN^- 浓度检测的干扰, 成为准确检测焦化脱硫碱性废液中 SCN^- 浓度的关键。为此, 第一步将通过在预处理后的检测样品中加入过量碳酸镉生成 CdS 沉淀, 以实现 SCN^- 与 S^{2-} 的分离; 第二步是在滤液中加入乙酸乙酯后在分液漏斗中进行萃取, 以实现分离苯酚的目的; 最后是在下层清液中加入甲醛, 以实现 CN^- 的屏蔽。在此基础上, 利用分光光度法即可得到 SCN^- 浓度。

2.3 样品 CN^- 浓度检测结果的影响因素

由表 3 可知, HCN 在溶液中的存在形式与 pH 值存在密切关系, 当溶液呈酸性时, 溶液中 CN^- 的浓度几乎为零, 随着 pH 值的升高, CN^- 的浓度逐渐增加, 并在 pH 值为 8~10 水解程度大幅增加, 当 $\text{pH} > 12$ 时 HCN 几乎不再水解。由于现场脱硫废液样品本身 pH 值在 12~13 (表 3), 因此采样后只需在 4~8 °C 冰箱保存即可。

表 3 溶液中 CN⁻、HCN 的分配与 pH 值的关系

Table 3 Distribution of CN⁻ and HCN in solution as a function of pH value

pH value	1	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Proportion of CN ⁻	0	0	0	0.04	0.41	3.9	29	82	97.6	99.8	99.98	≈100
Proportion of HCN	100	100	100	99.96	99.59	96.1	71	18	2.4	0.2	0.02	≈0

2.3.1 预处理方式的影响

依据 HJ 484—2009 标准的要求,在 CN⁻ 浓度的检测中,S²⁻ 是需要去除的干扰离子之一,为此,该标准中提出可先加过量 CdCO₃ 固体粉末,通过沉淀预处理方

法,以去除溶液中的 S²⁻。然而,能与 S²⁻ 生成沉淀的金属离子基本上都能与 CN⁻ 生成稳定的配合物,Cd²⁺ 也能与 CN⁻ 反应生成稳定的配合物[Cd(CN)₄]²⁻,如表 4 所示,这使得两者的分离难度加大。

表 4 不同金属离子与 S²⁻ 反应的溶解平衡常数和与 CN⁻ 反应的稳定常数

Table 4 Solvation equilibrium constants for the reaction of different metal ions with S²⁻ and stabilization constants for the reaction with CN⁻

Metal ion	Sedimentation equilibrium	K _{sp}	Complexation equilibrium	K _{stab}
Ag ⁺	Ag ⁺ + 2S ²⁻ = Ag ₂ S ↓	K _{sp} = 6.3 × 10 ⁻⁵⁰	Ag ⁺ + 2CN ⁻ = [Ag(CN) ₂] ⁻	1.0 × 10 ²¹
Cd ²⁺	Cd ²⁺ + S ²⁻ = CdS ↓	K _{sp} = 8.0 × 10 ⁻²⁷	Cd ²⁺ + 4CN ⁻ = [Cd(CN) ₄] ²⁻	7.1 × 10 ¹⁶
Cu ²⁺	Cu ²⁺ + S ²⁻ = CuS ↓	K _{sp} = 6.3 × 10 ⁻³⁶		
	2Cu ²⁺ + 2CN ⁻ = (CuCN) ₂ ↓			
	2Cu ⁺ + S ²⁻ = Cu ₂ S ↓	K _{sp} = 2.5 × 10 ⁻⁴⁸	Cu ⁺ + 4CN ⁻ = [Cu(CN) ₄] ³⁻	2.0 × 10 ²⁷
Cu ⁺	Cu ⁺ + CN ⁻ = CuCN ↓	K _{sp} = 3.5 × 10 ⁻²⁰		
Fe ²⁺	Fe ²⁺ + S ²⁻ = FeS ↓	K _{sp} = 6.3 × 10 ⁻¹⁸	Fe ²⁺ + 6CN ⁻ = [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	ca. 10 ²⁴
Fe ³⁺	2Fe ³⁺ + 3S ²⁻ = Fe ₂ S ₃ ↓	K _{sp} = 1.0 × 10 ⁻⁸⁸	Fe ³⁺ + 6CN ⁻ = [Fe(CN) ₆] ³⁻	ca. 10 ³¹
Zn ²⁺	Zn ²⁺ + S ²⁻ = ZnS ↓	K _{sp} = 6.3 × 10 ⁻¹⁸	Zn ²⁺ + 4CN ⁻ = [Zn(CN) ₄] ²⁻	5.0 × 10 ¹⁶
Pb ²⁺	Pb ²⁺ + S ²⁻ = PbS ↓	K _{sp} = 8.0 × 10 ⁻²⁸	Pb ²⁺ + 4CN ⁻ = Pb(CN) ₄ ²⁻	

基于上述分析,为探究金属离子与 CN⁻ 反应生成的配合物对 CN⁻ 浓度检测的影响,本论文对样品设计了三种预处理方案:

1) 10 mL 样品稀释至 80 mL 后加入过量 CdCO₃,沉淀去除 S²⁻ 后经 0.45 μm 滤膜过滤,滤液用去离子水定容至 100 mL。

2) 10 mL 样品稀释至 80 mL 后加入过量 CdCO₃,沉淀去除 S²⁻ 后经 0.45 μm 滤膜过滤,滤液用去离子水定容至 200 mL 后,转移至蒸馏装置中加入硝酸锌、酒石酸进行蒸馏处理,馏出液用去离子水定容至 100 mL (HJ 484—2009)。

3) 10 mL 样品按拟定的方法进行两次蒸馏处理。

将这三种预处理方案得到的检测样品分别进行 4 次平行检测分析,得到了如表 5 所示的样品 CN⁻ 浓度的检测结果。由表 5 可知,方案 2) 相比方案 3),对硫离子的预处理方式不同,没有考虑 Cd²⁺ 与 CN⁻ 配合反应的影响,因此结果偏低,相对误差为 6.31%~10.86%;方案 1) 与方案 2) 采取相同的 S²⁻ 去除方法,但没有进行蒸馏预处理,样品中共存的 S²⁻、SCN⁻、SO₃²⁻ 和 S₂O₃²⁻ 没有得到有效分离,这表明某些共存离子可能影响指示剂显色或与 Ag⁺ 反应,因此结果偏低;方案 1) 与方案 3) 相比,虽然是一种极其便捷快速的预处理方法,但检测结果的相对误差达到 12.78%~16.6%,是三种方案中最大的。

表 5 三种不同预处理方案的 CN⁻ 浓度检测结果

Table 5 Analytical results of CN⁻ concentration detection with three different pretreatments for samples

Experimental	Measurement results/(mg · L ⁻¹)				Average/(mg · L ⁻¹)	RSD/%
	1	2	3	4		
Plan 1)	2 186	2 246	2 179	2 109	2 180	2.6
Plan 2)	2 256	2 370	2 235	2 255	2 279	2.7
Plan 3)	2 567	2 489	2 468	2 594	2 529	2.4

2.3.2 蒸馏条件的影响

第一次蒸馏时是按照样品易释放 HCN 的预处理步骤,此时用稀磷酸调节溶液 pH 值在 4 左右,以

实现溶液中的 CN⁻ 与 S²⁻ 分别以 HCN 与 H₂S 形式蒸出后被 NaOH 吸收液吸收。第一次蒸馏过程中不加入 AgCl 的原因,是由于银氰配合物在此条件

下难以完全蒸出,从而导致测定结果偏低;馏出液在二次蒸馏时按照总 CN^- 样品的预处理步骤,此时加入屏蔽剂会生成 Ag_2S 沉淀,由于 EDTA-二钠与氰结合能力比银强,因此实现 S^{2-} 干扰的去除,最后只蒸出 HCN ,从而保证检测结果的准确性。

2.3.3 滴定终点的影响

由于检测样品中存在多种共存离子,其滴定终点的显色不易控制,为此滴定时选择白色为背景,以观察滴定过程中的颜色变化。图 2 为该方法的滴定时可能出现的几种颜色变化,其中图 2a 为加入试银灵时呈现的橘黄色;图 2b 为滴定过程橙色加深的颜色变化,此时还未到达滴定终点;图 2c 为到达滴定终点时呈现的橙红色。值得注意的是,滴定过程中需要均匀适当地晃动锥形瓶,以保证滴定终点的准确出现。若过度不均匀摇晃则会出现如图 2d 所示的胶状沉淀分散现象,导致滴定终点难以出现而出现结果偏高或滴定失败情况;若预处理屏蔽剂添加过少,则将出现如图 2e 所示的 Ag_2S 黑色沉淀而无法正确显色,滴定终点难以出现导致滴定失败的情况。

2.3.4 方法检出限与测定下限

根据空白实验中检测出目标物质按照样品分析的全部步骤,重复 10 次平行空白实验,计算得出方法检出限为 24.55 mg/L,检出下限为 98.20 mg/L;通常真空碳酸钾法脱硫废液中 CN^- 的浓度在 1 500~

2 500 mg/L,按标准^[6]中提到的容量法检测上限得出,使用本方法检测的原水中 CN^- 的浓度须低于检出上限 4 000 mg/L。

2.3.5 干扰物质的浓度影响参考值

废液中干扰离子及浓度如下: S^{2-} (18.64~31.93 g/L)、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (69.46~70.18 g/L)、 SO_3^{2-} (38.03~42.77 g/L)、 SCN^- (2472.42~2 769.86 mg/L)。

2.3.6 精密度与加标回收实验

取不同批次的真空碳酸钾脱硫废液检测,均加入 10 mL 浓度为 100 mg/L 的 CN^- 标准溶液进行加标回收实验,加标回收率和相对标准偏差见表 6。相较之下高浓度样品相对标准偏差较小,加标回收率在 91.1%~107%。

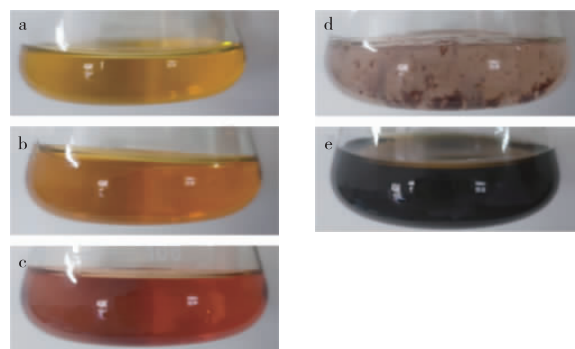


图 2 容量法滴定时颜色变化

Figure 2 Color changes during volumetric titration.

表 6 精密度和加标回收实验结果

Table 6 The test results of precision and spiked recovery

Items	Measured values/(mg · L ⁻¹)	Recoveries/%	Measured values/(mg · L ⁻¹)	Recoveries/%
1	2 240	97.8	1 345	96.6
2	2 226	108	1 463	104
3	2 336	91.1	1 392	106
4	2 206	103	1 423	107
Average value	2 251		1 406	
RSD ^①	4.0		4.5	

Note: ① The unit is %, the same below.

2.4 SCN^- 浓度检测的影响因素

2.4.1 不同预处理方式的影响

有研究对真空碳酸钾脱硫废液中存在的 CN^- 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 进行干扰实验,认为该 6 种离子的影响在稀释后可以忽略不计^[23]。也有人指出除 S^{2-} 、 CN^- 等,其他常规阴阳离子不干扰测定,但进行稀释后可消除干扰^[24]。对此为探究共存离子对 SCN^- 检测的影响,设计预处理方法作结果对比:

① 1 mL 样品稀释至 40 mL 后加入过量 CdCO_3 去除 S^{2-} ,经 0.45 μm 滤膜过滤,用去离子水定容至 50 mL。

② 1 mL 样品稀释至 40 mL 后加入过量 CdCO_3

去除 S^{2-} ,经 0.45 μm 滤膜过滤,再经过乙酸乙酯萃取,最后用去离子水定容至 50 mL。

③ 1 mL 样品按拟定方法进行预处理。

表 7 通过实验比对了三种预处理的数据,其中方案①相比方案②,样品未经萃取使得苯酚与 Fe^{3+} 反应显色,从而导致 SCN^- 浓度偏高,相对误差为 34.04%~39.98%;方案②相比方案③,样品都经过萃取屏蔽了苯酚的干扰,但未加入甲醛屏蔽 CN^- 的干扰从而导致 SCN^- 浓度偏低,相对误差为 11.71%~17.80%;方案①相比方案③,没有考虑苯酚和 CN^- 的干扰,最终影响叠加的结果导致的误差不大。

表 7 三种不同预处理方案的 SCN⁻ 浓度检测结果
Table 7 Analytical results of SCN⁻ concentration assay for three different pretreatment for samples

Experiments	Measured values/(mg · L ⁻¹)			Average values/ (mg · L ⁻¹)	RSD/ %
	1	2	3		
Plan ①	2 584	2 646	2 534	2 588	2.2
Plan ②	1 977	1 840	1 853	1 890	4.0
Plan ③	2 472	2 770	2 533	2 592	6.1

2.4.2 样品保存的影响

SCN⁻在强酸强碱环境下均能稳定存在,但在煤气真空碳酸钾法脱硫废液还有高浓度的硫化物与 CN⁻,碱性条件下会较快转化为 SCN⁻ 达到平衡,其采样后只需保存在 4~8 ℃ 的冰箱中即可,以防 pH 值变化引起硫化物与 CN⁻ 浓度的改变,进而导致化学反应平衡移动使得 SCN⁻ 浓度发生变化。

2.4.3 分光光度法检测时的影响

预处理后在进行样品测定时需要先调节 pH 值于强酸性条件下,一方面剩余的 S²⁻、CN⁻ 会部分转化为 H₂S 和 HCN,减少检测过程其他离子干扰,另一方面溶液仅在 pH 值 1.0~1.5 能保持较为平稳的吸光值^[25]。由 Fe³⁺ 与 SCN⁻ 形成的红色络合物容易受温度、太阳折射光等因素影响,因此加入吐温-80 增敏增稳剂,同时保证温度在 15~30 ℃,避免光照,并在显色后 10 min 内完成吸光度的检测。

2.4.4 方法检出限与测定下限

根据空白实验中检测出目标物质按照样品分析的全部步骤重复 10 次平行空白实验,按照 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算得出方法检出限为 7.7 mg/L,检测下限为 31 mg/L;通常真空碳酸钾法脱硫废液中 SCN⁻ 的浓度在 700~2 500 mg/L 左右,WANG 等^[23]得到的铁盐分光光度法检测结果,得出使用本方法检测的废水中 SCN⁻ 的浓度须低于检出上限 3 480 mg/L。

2.4.5 干扰物质的浓度影响参考值

废液中干扰离子及浓度如下:S²⁻ (18.64~31.93 g/L)、S₂O₃²⁻ (69.46~70.18 g/L)、SO₃²⁻ (38.03~42.77 g/L)、CN⁻ (1 921.24~2 206.04 mg/L)。

需要注意的是对于某类含氰废水若经过或是引入过铁盐,则需要将除硫化物干扰剂碳酸镉替换成碳酸锌或者硫酸锌,用锌盐去除铁氰配合物方能使硫氰化铁正常显色,否则会出现不同颜色铁氰配合物影响正常显色。

2.4.6 精密度与加标回收实验

取不同批次的真空碳酸钾脱硫废液检测,均加入 1 mL 浓度为 2.238 g/L 的 SCN⁻ 标准溶液进行加标回收实验,加标回收率和相对标准偏差见表 8。相较之下高浓度样品相对标准偏差较小,加标回收率在 90.6%~106%。

表 8 精密度和加标回收实验结果

Table 8 The test results of precision and spiked recovery

Items	Measured values/(mg · L ⁻¹)	Recoveries/%	Measured values/(mg · L ⁻¹)	Recoveries/%
1	2 828	97.3	432.5	104
2	2 753	90.6	453.2	99.1
3	2 803	94.0	449.6	98.5
4	2 701	104	465.1	106
Average values	2 771		450.1	
RSD ^①	2.0		3.0	

3 结论

由于焦炉脱硫碱性废液中污染物浓度高且复杂,常规的检测手段难以实现此类废液中 CN⁻ 和 SCN⁻ 的检测,文中提出了在不同预处理方法下的检测方式,并探讨了影响因素。通过两次蒸馏实现 CN⁻ 与 S²⁻、SCN⁻、SO₃²⁻ 和 S₂O₃²⁻ 等组分的分离,再利用硝酸银容量法计算 CN⁻ 浓度。对于 SCN⁻ 浓度的检测,通过加入过量碳酸镉、乙酸乙酯和甲醛,以实现 S²⁻、苯酚的分离以及 CN⁻ 的屏蔽,再利用分光光度法计算 SCN⁻ 浓度,在实验室准确规范

的操作下两种方法均有较好的精密度与准确度,有利于此类复杂废水在有限条件下的初步分析,但较长的操作步骤也限制了指标测定的效率。

参考文献

[1] 中华人民共和国工业和信息化部. 关于《焦化行业规范条件》的公告[EB/OL]. (2020-06-11) https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/2020-06/17/content_5519872.htm. Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Announcement on the normative conditions for the coking industry[EB/OL]. (2020-06-11) <https://www.gov.cn/zhengce/zhengceku/>

- 2020-06/17/content_5519872.htm.
- [2] 中国炼焦行业协会. 关于印发《焦化行业“十四五”发展规划纲要》的通知[EB/OL]. (2021-01-06) 20210108140153_94541.pdf (cnljxh.org.cn).
- China Coking Industry Association. Notice on the issuance of the outline of the fourteenth five-year development plan for the coking industry[EB/OL]. (2021-01-06) 20210108140153_94541.pdf (cnljxh.org.cn).
- [3] 张莹, 王海堂, 李挺, 等. 焦炉煤气脱硫工艺的应用研究[J]. 广东化工, 2022, 49(7): 131-133.
- ZHANG Ying, WANG Haitang, LI Ting, et al. Applied research on coke oven gas desulfurization process[J]. Guangdong Chemical, 2022, 49(7): 131-133.
- [4] 潘霞霞, 李媛媛, 黄会静, 等. 焦化废水中硫氰化物的生物降解及其与苯酚、氨氮的交互影响[J]. 化工学报, 2009, 60(12): 3089-3096.
- PAN Xiaxia, LI Yuanyuan, HUANG Huijing, et al. Biodegradation of sulfur cyanide in coking wastewater and its interaction with phenol and ammonia nitrogen[J]. Journal of Chemical Engineering, 2009, 60(12): 3089-3096.
- [5] 王启伟, 李雅, 王美娇, 等. 电池综合放电废水脱氰除COD技术研究[J]. 现代化工, 2023, 43(4): 205-208.
- WANG Qiwei, LI Ya, WANG Meijiao, et al. Battery integrated discharge wastewater de-cyanidation and COD removal technology research[J]. Modern Chemical, 2023, 43(4): 205-208.
- [6] 吉林省生态环境厅. 水质-含硫氰酸盐废水中氰化物的测定-容量法和分光光度法: DB22/T 3427—2023[S]. <https://sthjt.jl.gov.cn/ywdt/gkgs/hbbz/dfhjbbzb/202303/P020230302415075639094.pdf>.
- Department of Ecology and Environment of Jilin Province. Water quality-determination of cyanide in wastewater containing thiocyanate-volumetric and spectrophotometric methods: DB22/T 3427—2023[S]. <https://sthjt.jl.gov.cn/ywdt/gkgs/hbbz/dfhjbbzb/202303/P020230302415075639094.pdf>.
- [7] 中华人民共和国生态环境部. 水质-氰化物的测定-容量法和分光光度法: HJ 484—2009[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Water quality-determination of cyanide-Volumetric and spectrophotometric methods: HJ 484—2009[S]. Beijing: China Environmental Science Publishing House, 2009.
- [8] 李腾, 黄桂兰, 袁铃, 等. 氰化物分析研究进展[J]. 化学分析计量, 2017, 26(2): 115-119.
- LI Teng, HUANG Guilin, YUAN Ling, et al. Advances in cyanide analytical research[J]. Measurement of Chemical Analysis, 2017, 26(2): 115-119.
- [9] 李晓森, 黄桂兰, 吴姬娜, 等. 固相萃取-固相辅助衍生-气相色谱-串联质谱对水样和尿液中氰化物的分析检测[J]. 分析化学, 2023, 51(4): 611-622.
- LI Xiaosen, HUANG Guilin, WU Jina, et al. Analysis and determination of cyanide in water and urine by solid phase extraction (SPE)-solid phase assisted derivatization (SPAD)-gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS) [J]. Analytical Chemistry, 2023, 51(4): 611-622.
- [10] 刘冰, 刘金蓉, 王莹, 等. 双系统离子色谱法同时检测水中硫化物、氰化物、总磷和总氮[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(4): 349-355.
- LIU Bing, LIU Jinrong, WANG Ying, et al. Simultaneous determination of sulfide, cyanide, total phosphorus and total nitrogen in water by dual system ion chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(4): 349-355.
- [11] 张水峰, 陈小珍, 张东雷, 等. 离子色谱-电导检测法测定不同乳制品中硫氰酸盐[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(3): 60-63.
- ZHANG Shuifeng, CHEN Xiaozhen, ZHANG Donglei, et al. Determination of thiocyanate in different dairy products by ion chromatography with conductivity detection[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2012, 2(3): 60-63.
- [12] 徐芹芹, 刘兆强, 王华子, 等. 荧光探针在氰化物分析中的应用研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(11): 1155-1162.
- XU Qinqin, LIU Zhaoqiang, WANG Huazi, et al. Advances in the application of fluorescent probes in cyanide analysis[J]. Chemistry Bulletin, 2021, 84(11): 1155-1162.
- [13] LONG L L, YUAN X Q, CAO S Y, et al. Determination of cyanide in water and food samples using an efficient naphthalene-based ratiometric fluorescent probe[J]. ACS Omega, 2019, 4(6): 10784-10790.
- [14] 胡馨月, 吴永强, 赖晋锋, 等. 连续流动分析法测定杏仁中氰化物[J]. 化学分析计量, 2021, 30(9): 22-25.
- HU Xinyue, WU Yongqiang, LAI Jinfeng, et al. Determination of cyanide in almonds by continuous flow analysis[J]. Measurement of Chemical Analysis, 2021, 30(9): 22-25.
- [15] HAJ-HUSSEIN A T. Spectrophotometric determination of cyanide by flow injection analysis[J]. Analytical Letters, 1988, 21(7): 1285-1296.
- [16] 韩少强, 杨璟爱, 杨健安. 连续流动-分光光度法测定固体废物中氰化物浸出毒性的研究[J]. 中国无机分析化

- 学,2020,10(3):23-27.
- HAN Shaoqiang, YANG Jing' ai, YANG Jian' an. Determination of cyanide leaching toxicity in solid wastes by continuous flow-spectrophotometric method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020,10(3):23-27.
- [17] VIRENDER K, KUMAR V, SINGH A K, et al. A potentiometric biosensor for cyanide detection using immobilized whole cell cyanide dihydratase of flavobacterium indicum MTCC 6936 [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2018,73(10):1014-1019.
- [18] SHIRMARDI A, SHAMSIPUR M, AKHOND M, et al. Electronic tongue for simultaneous determination of cyanide, thiocyanate and iodide [J]. Measurement, 2016,88:27-33.
- [19] 陈沛宇,罗琳,杨远,等. 智能手机图形比色法快速测定水中的高氯酸盐[J]. 中国无机分析化学,2024,14(4):379-385.
- CHEN Peiyu, LUO Lin, YANG Yuan, et al. Rapid determination of perchlorate concentration in environmental water based on smartphone [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024,14(4):379-385.
- [20] CHINAKA S, TAKAYAMA N, MICHIGAMI Y, et al. Simultaneous determination of cyanide and thiocyanate in blood by ion chromatography with fluorescence and ultraviolet detection[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1998,713(2):353-359.
- [21] DESTANOĞLU O, GÜMÜŞ YILMAZ G. Determination of cyanide, thiocyanate, cyanate, hexavalent chromium, and metal cyanide complexes in various mixtures by ion chromatography with conductivity detection[J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2016,39(9):465-474.
- [22] MA H C, LIU J F, FENG J Z, et al. Study on the continuous determination of cyanide and thiocyanide by reverse flow injection analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 1993(4):283-286.
- [23] WANG L Y, DONG L, SONG W H. Determination of thiocyanate in the vacuum carbonate desulfurization wastewater [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013,25:S89-S92.
- [24] 潘霞霞. 硫氰化物对焦化废水稳定达标控制的敏感性分析[D]. 广州:华南理工大学,2010.
- PAN Xiaxia. Sensitivity analysis of sulfur cyanide on the control of coking wastewater to stable standards[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [25] 潘霞霞,黄会静,冯春华,等. 焦化废水中硫氰化物的快速检测方法[J]. 煤化工,2011,39(1):15-18.
- PAN Xiaxia, HUANG Huijing, FENG Chunhua, et al. Rapid method for the determination of sulfur cyanide in coking wastewater [J]. Coal Chemical, 2011,39(1):15-18.