

试剂盒法现场快速测定水中氰化物的研究

李方方¹, 邓金花^{1,2}, 黄报亮¹, 吴清平^{1,2*}

(1. 广东省微生物科技有限公司, 广东 广州 510663;

2. 广东省微生物研究所, 广东 广州 510070)

摘要:建立了一种快速、简单、准确的试剂盒目视比色法现场快速测定水中氰化物的方法。探讨了温度、共存离子等因素对显色深浅的影响。在最佳实验条件下, 氰化物质量浓度在 0.005 ~ 0.5 mg/L 范围内与吸光度呈良好的线性关系, 相关系数为 0.999 9, 与国标法测定结果相近。该方法应用于生活污水和河涌水中氰化物的测定, 加标回收率为 96.0% ~ 113.0%。

关键词: 氰化物; 试剂盒; 快速检测

中图分类号: 0661.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0180-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.044

Rapid determination of cyanide in water by test kit on site

LI Fang-fang¹, DENG Jin-hua^{1,2}, HUANG Bao-liang¹, WU Qing-ping^{1,2*}

(1. Guangdong Huankai Microbial Sci. & Tech. Co., Ltd., Guanzhou 510663, China;

2. Guangdong Institute of Microbiology, Guangzhou 510070, China)

Abstract: objective A new visual colorimetry of test kit is used for rapid, simple and accurate determination of cyanide in water on site. The effect of temperature and coexistent ions on the chromogenic reaction is studied. Under optimal conditions, the linear concentration for cyanide is from 0.005 - 0.5 mg/L with a correlation coefficient of 0.999 9, which is close to the results determined by National Standard Method. When this approach is applied to the determination of cyanide in the wastewater and river water, recoveries is in the range from 96.0 - 113.0.

Key words: cyanide; test kit; rapid determination

氰化物属于剧毒物质, 以 HCN、CN⁻ 和络合氰离子的形式存在于水中, 对水生生物和人体具有很大的毒性。地表水一般不含氰化物, 水中的氰化物主要来源于金属开采、冶炼、电镀、塑料厂和化肥厂等工业排放废水^[1]。我国《生活饮用水卫生标准》规定的氰化物标准值为 0.05 mg/L, 世界卫生组织《饮用水水质标准》规定的氰化物标准值为 0.07 mg/L, 因此需严格控制水中氰化物的质量浓度。

环境水样中氰化物的分析方法包括分光光度法^[2]、荧光法^[3]、原子吸收法^[4]、色谱法^[5]、流动注射法^[6]、电化学法^[7]、容量法^[8]、速测仪^[9]、试纸法^[10-11]等。分光光度法是氰化物的经典分析方法, 操作简单, 灵敏度高, 但是步骤繁琐; 容量法适用于测定高浓度氰化物; 电化学法测量范围宽, 不需对样品进行前处理, 但目前电极寿命和再现性尚存在问题; 色谱法对操作过程和分析人员要求较高; 流动注射法分析速度快, 精密度高, 重现性好, 检出限低, 同

时采用在线蒸馏模块, 可实现大批样品的全自动化测定, 广泛应用于环境监测领域; 试纸法、速测仪、速测试剂等可应用于氰化物的现场快速检测中。开发迅速、简单、准确的水中氰化物测定方法和在线实时监测及其仪器自动化与联用技术是未来发展的新趋势^[12]。

在室温下, 笔者改用吡啶络合物代替有恶臭的液体吡啶, 利用吡啶络合物-吡啶酮比色法的原理, 定量固体化包装粉剂, 研制出一种快速测定水中氰化物的试剂盒。研究表明, 该试剂盒可在室温下快速、有效、准确地现场测定水中氰化物的含量, 相对于国内外某些同类产品, 该试剂盒室温下可显色, 不需水浴加热, 无液体试剂, 灵敏度高, 便于携带, 因此具有良好的应用前景。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

UV-1800 紫外分光光度计(日本岛津生产); 低

收稿日期: 2015-06-09

作者简介: 李方方(1986-), 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向为水质理化快速检测, 020-32078333, lifangchen45@163.com; 吴清平(1962-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为食品微生物安全, 通讯联系人, wuqp203@163.com。

温恒温槽;pHS-3C酸度计等。

Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 Na_2SO_4 、 LiOH 、二氯海因、4-吡啶基吡啶氯酸盐、吡啶啉酮、抗坏血酸等,所有试剂均为分析纯;水为二次蒸馏水;氰化物标准溶液(50 mg/L)购自国家计量局。

试剂 I:用分析天平按 m (二氯海因): $m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$: $m(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 2:3.06:94.94$ 称取,混匀后用粉末自动包装机进行分装:0.10 g/包。

试剂 II:用分析天平按 m (抗坏血酸): m (4-吡啶基吡啶氯酸盐): $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 25:15:60$ 称取,混匀后用粉末自动包装机进行分装:0.20 g/包。

试剂 III:用分析天平按 m (吡啶啉酮): $m(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$: $m(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 10:32:58$ 称取,混匀后用粉末自动包装机进行分装:0.20 g/包。

1.2 测定原理

在近中性条件下,样品中的氰化物与二氯海因反应生成氯化氢,再与吡啶络合物作用,经水解后生成戊烯二醛,最后与吡啶啉酮生成蓝色染料,此染料与氰化物的含量成正比,目视比色。

1.3 实验方法

1.3.1 标准比色卡的制作

分别配制质量浓度分别为 0.005、0.01、0.05、0.10、0.20、0.50 mg/L 的氰化物标准溶液,按照试剂盒使用方法的操作步骤对每个质量浓度点进行显色,对照标准显色液的颜色调制比色卡,结果如图 1 所示。

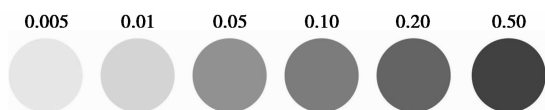


图 1 标准比色卡

1.3.2 使用方法

取洁净比色管加待测水样至 10 mL 刻度线,加入 1 包试剂 I,摇匀;30s 后加入 1 包试剂 II,摇匀溶解后,立即加入 1 包试剂 III,20 min(25℃)后,在光线充足且通风的地方旋开管盖,将比色管放置于比色卡中间空白区,自管口向下目视比色,与管中溶液色调相同的色阶指示质量浓度即为样品中氰化物的质量浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 测试波长选择

用 1 cm 石英比色皿,以纯水为参比液建立基线,在紫外可见分光光度计上 400~900 nm 波长范

围内进行扫描,结果如图 2 所示。由图 2 可知,体系的最大吸收波长在 598 nm。

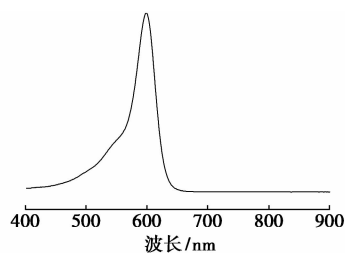


图 2 氰化物紫外吸收光谱

2.2 显色时间及温度的影响

温度对氰化物显色反应有显著影响,考察了 0.01、0.05、0.2 mg/L 氰化物在 10~40℃ 温度内的显色效果。调节低温恒温槽的温度,待温度稳定后将比色管置于水浴中 5 min,取出后按照 1.3 所述步骤,每隔 5 min,测其吸光度值。试验结果表明,该显色体系在温度 10~40℃ 之间均能显色,10~20℃ 显色完全需 30 min,25~30℃ 显色完全需 20 min,35~40℃ 显色完全需 10 min,30℃ 以上测试结果偏低,结果如表 1 所示。

表 1 显色时间及温度对显色反应的影响

测试温度/℃	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	不同显色时间下吸光度值 A					
		5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
0	0.010	0.021	0.026	0.031	0.032	0.043	0.041
	0.050	0.103	0.146	0.162	0.178	0.189	0.192
	0.200	0.387	0.542	0.654	0.700	0.723	0.739
15	0.010	0.022	0.032	0.036	0.043	0.045	0.048
	0.050	0.125	0.176	0.195	0.202	0.213	0.217
	0.200	0.329	0.499	0.607	0.679	0.715	0.737
20	0.010	0.026	0.034	0.038	0.040	0.041	0.043
	0.050	0.145	0.199	0.215	0.222	0.227	0.225
	0.200	0.572	0.726	0.770	0.798	0.797	0.796
25	0.010	0.032	0.043	0.043	0.044	0.045	0.043
	0.050	0.163	0.205	0.225	0.221	0.222	0.219
	0.200	0.598	0.745	0.779	0.784	0.782	0.774
30	0.010	0.035	0.043	0.045	0.044	0.044	0.042
	0.050	0.163	0.203	0.227	0.225	0.219	0.216
	0.200	0.626	0.770	0.786	0.786	0.778	0.772
35	0.010	0.037	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043
	0.050	0.175	0.225	0.225	0.220	0.218	0.215
	0.200	0.725	0.784	0.780	0.775	0.764	0.732
40	0.010	0.035	0.041	0.039	0.039	0.039	0.038
	0.050	0.151	0.176	0.173	0.173	0.173	0.165
	0.200	0.712	0.744	0.739	0.730	0.718	0.706

2.3 共存物质的影响

考察了一些共存离子对氰化物测定的影响, 结果发现, 10 mg/L Co^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 对氰化物的测定略有干扰; 10 mg/L Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} , 100 mg/L K^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 、曲拉通-100、CTMAB、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 NO_3^- 、 S^{2-} 对氰化物的测定无干扰。

2.4 线性范围、检出限和精密度

配制一系列氰化物标准溶液, 按照 1.3 所述步骤, 于分光光度计上测其吸光度值。结果表明, 氰化物在 0.005 ~ 0.50 mg/L 范围内与其吸光度呈良好的线性关系, 其标准曲线为 $Y = 3.8242X + 0.0091$, $R^2 = 0.9999$, 如图 3 所示。对 0.10 mg/L 氰化物标准溶液进行 5 次平行测定, 其 RSD 为 1.6%。因试剂盒采用目视比色法, 0.001 mg/L 氰化物显色接近无色, 故确定试剂盒检测范围为 0.005 ~ 0.50 mg/L。

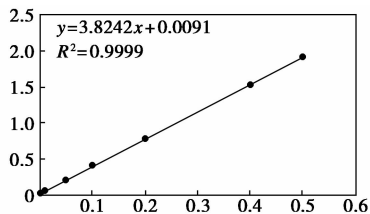


图 3 氰化物试剂盒标准曲线

2.5 样品分析

分别采集河水、生活污水等水样于玻璃瓶中, 对于浑浊的水样过滤后再按 1.3 所述方法进行测定, 同时对样品进行加标回收测定, 回收率在 96.0 ~

表 2 水样中氰化物的加标回收测定

样品	试剂盒	国标法	加入	试剂盒	国标法	回收
	初始值/ (mg·L ⁻¹)	测得值/ (mg·L ⁻¹)	量/ (mg·L ⁻¹)	测得值/ (mg·L ⁻¹)	测得值/ (mg·L ⁻¹)	
河涌水	0.012	0.010	0.050	0.060	0.060	96.00
			0.100	0.120	0.110	109.00
			0.200	0.220	0.200	102.50
生活污水	0.016	0.014	0.050	0.060	0.050	102.30
			0.100	0.120	0.100	112.60
			0.200	0.240	0.220	113.30

113.0% 之间; 同时于分光光度计上测其吸光度值, 发现结果与国标法测定结果无明显差异, 如表 2 所示。

3 结论

建立了水中氰化物快速试剂盒检验方法, 该方法操作简单、方便, 无需专业人员, 特别适用于企业或水源突发性的氰化物污染的现场检测, 结果与国标法无明显差异, 因此, 该试剂盒具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版, 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 144 - 145.
- [2] 祝旭初, 程军蕊. 不同容器中操作速度对分光光度法测定氰化物影响的比较[J]. 环境科学导刊, 2014, 33(3): 87 - 89.
- [3] 施宏亮. 氰化物发生-原子荧光法测定水中氰化物[J]. 仪器仪表学报, 2001, 22(4): 424 - 425.
- [4] 侯建华, 石玉好, 曲昌娟, 等. 原子吸收法测定氰化物在水质分析中的应用[J]. 山东水利, 2004, 3: 33 - 34.
- [5] Christison T, Rohrer J. Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1155(1): 31 - 39.
- [6] Hassan Saad S M, Hamza Mohamed S A, Kelany Ali E. A novel spectrophotometric method for batch and flow injection determination of cyanide in electroplating wastewater[J]. Journal of Talanta, 2007, 71(3): 1088 - 1095.
- [7] Leandro G Nandi, Celso R Nicoletti, Ismael C Belletini, et al. Optical chemosensor for the detection of cyanide in water based on ethyl (hydroxyethyl) cellulose functionalized with brooker's merocyanine [J]. Journal of Analytical Chemistry, 2014, 86(10): 4653 - 4656.
- [8] 王汝辉. 用双指示剂银量法测定水中氰化物[J]. 辽宁城乡环境科技, 2006, 26(6): 36 - 37.
- [9] 杨伟群, 管月清. 便携式多参数水质检测仪测定水样中的氰化物、氟化物、氨氮和硝酸盐[J]. 化学试剂, 2014, 36(5): 446 - 448.
- [10] 赵露. 快速检测水中氰化物-苦味酸试纸法[J]. 城镇供水, 2008, 5: 67 - 68.
- [11] Gill J R, Marker E, Stajic M. Suicide by cyanide: 17 deaths[J]. Journal of Forensic Science 2004, 49(4): 826 - 828.
- [12] 唐溢甜, 张飞, 秦浩, 等. 环境水样中氰化物检测方法研究进展[J]. 上海环境科学, 2013, 32(1): 42 - 44. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。