

Ag⁺-双硫脲-CN⁻体系分光光度法测定痕量氰化物*

徐茂蓉

(盐城工学院 化学工程系,江苏 盐城 224003)

摘 要 研究了在 pH=9 左右的氨水—氯化铵介质中,Ag⁺能与双硫脲的四氯化碳溶液形成络合物,加入氰根后形成 Ag⁺-双硫脲-CN⁻的三元体系,借此建立了测定痕量 CN⁻的分光光度法。线性范围为 0.5~4.0 μg/25 mL,检测限为 2.8×10⁻¹⁰ g/L。方法简单快速,用于测定水样中 CN⁻含量,结果满意。

关键词 氰化物;水;废水;分光光度法

中图分类号: TQ032

文献标识码: A

文章编号: 1671-532X(2002)01-0053-03

氰化物对人体可引起急性中毒,亦可造成慢性中毒。鉴于氰化物所具有的明显毒性和含氰废水对环境水体的污染,水中氰化物的测定是环境检测的重要项目之一。长期以来人们就其测定方法进行了大量的研究,大致分为重量法^[1]、滴定法^[2]、光谱法^[3-5]、电化学法、色谱法等。然而在实际应用上,可见分光光度法仍占主导地位。

笔者试用双硫脲作为试剂,尝试一种新的方法间接测定 CN⁻。在 pH=9 左右的氨水—氯化铵介质中,Ag⁺能与双硫脲的四氯化碳溶液形成络合物^[6]。加入氰根后形成 Ag⁺-双硫脲-CN⁻的三元体系,其吸光度在 CN⁻浓度为 0.0~4.0 μg/25 mL 范围内成线性关系。方法简单快速,干扰少。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);pHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂);7156 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);

双硫脲溶液:1.0×10⁻⁴ mol/L 双硫脲-CCl₄ 溶液;

银标准溶液:以优级纯的 AgNO₃ 配制成含 Ag⁺ 1.00 mg/mL 的水溶液作为贮备液,使用前用蒸馏水稀释,使其含量减至 10.0 μg/mL;

氰标准溶液:以分析纯的氰化钠配制,并用 AgNO₃ 标准溶液标定,稀释至 CN⁻ 为 1.00 μg/mL;

pH=9 左右的氨水-氯化铵缓冲溶液;

0.1% NaOH 溶液;

以上未注明试剂级别的药品均为分析纯,所用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

准确移取 5.00 mL pH=9 左右的氨水-氯化铵缓冲溶液于 25 mL 容量瓶中,加入 3.00 mL 双硫脲的四氯化碳溶液,2.00 mL 硝酸银标准液(10.0 μg/mL),摇匀、振荡。再加入 2.00 mL 氰根标准液,用蒸馏水稀释至 25 mL。转移于分液漏斗中摇匀、振荡,放置 10 min 后,取出四氯化碳层,以 CCl₄ 作参比。用 0.5 cm 比色皿,在 721 型分光光度计上,波长 470 nm 处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 体系的确立

本实验在碱性条件下,试用 Ag(I)与双硫脲的四氯化碳溶液作用,形成银-双硫脲络合物,当遇 CN⁻时,原来的粉红色 Ag-双硫脲体系变成金黄色络合体系,在 0.0~4.0 μg/25 mL 范围内,吸光度与 CN⁻ 浓度成线性关系。实验还表明,无 Ag(I)时,在同样条件下,CN⁻不与双硫脲的四氯化碳溶液作用。故推测形成了 Ag⁺-双硫脲-CN⁻的

* 收稿日期 2001-11-30

作者简介:徐茂蓉(1967-),女,江苏盐都县人,盐城工学院讲师,硕士。

三元络合物,可用来测定 CN^- 含量。

2.2 条件实验

2.2.1 吸收曲线

按实验方法进行操作,以 CCl_4 作参比,用 0.5 cm 比色皿在 300~600 nm 波长下,在 7156 型分光光度计上进行光谱扫描,所得吸收曲线如图 1 所示。

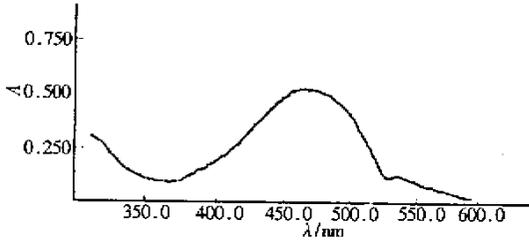


图 1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra

三元体系的最大吸收波长为 470 nm,故确定测定波长为 470 nm。

2.2.2 最佳测定时间的确定

取 2.00 mL CN^- 标准液在同等条件下摇匀振

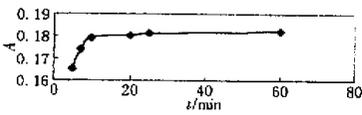


图 2 放置时间的选择

Fig.2 Relationship between colour - stable and absorbance

荡,在不同的时间测定吸光度,结果如下:由图 2 可见,络合物在 7 min 后趋于稳定,故放置时间选用 10 min。

2.2.3 酸度的影响

因为在有机相萃取中,水相的 pH 值影响的是水溶液中的 Ag^+ 和 CN^- 。所以, pH 值对本实验有一定的影响。选用 5.00 mL 不同 pH 值的氨水-氯化铵缓冲溶液,固定其它条件不变,测定吸光度。pH 值与吸光度的关系如图 3 所示,适宜的测定酸度为 pH8.45~9.60。

实验选用 pH 值约为 9 的氨水-氯化铵缓冲溶液。

2.2.4 银离子用量的选择

实验发现固定其它条件不变,银离子(10.0 $\mu g/mL$)的用量为 1.00~3.00 mL 时,吸光度基本不变。

本实验选用 2.00 mL $AgNO_3$ 溶液。

万方数据

2.2.5 双硫腙用量

固定其它条件不变,改变双硫腙用量。

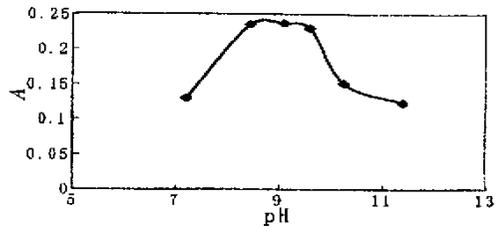


图 3 酸度的选择

Fig.3 Effect of buffer pH

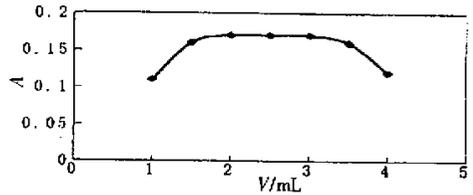


图 4 双硫腙用量的选择

Fig.4 Effect of dithizone concentration

由图 4 表明,双硫腙四氯化碳溶液的加入量在 1.5~3.5 mL 范围内吸光度基本不变。本实验采用了 3.00 mL 双硫腙的四氯化碳溶液进行萃取。

2.2.6 干扰实验

当 CN^- 为 2.00 $\mu g/25 mL$ 相对误差小于 5% 时,下列共存离子(以倍数计): S^{2-} (100), Pb^{2+} (50), 其它共存的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 允许大量存在。

2.2.7 标准曲线及检测限

标准曲线的绘制:分别取浓度为 1.00 $\mu g/mL$ 的 CN^- 标准液 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 4.00 mL 于 8 只 25 mL 容量瓶中,各加入 pH 为 9 左右的缓冲液 5.00 mL,双硫腙溶液 3.00 mL,10.0 $\mu g/mL$ 硝酸银溶液 2.00 mL,按实验方法处理,测定吸光度。以 25 mL 溶液中 CN^- 微克量为横坐标, A (吸光度)为纵坐标作图,工作曲线如图 5 所示。

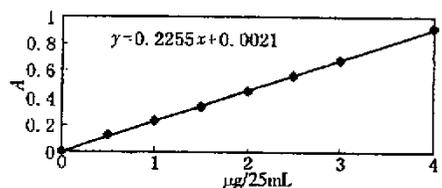


图 5 标准曲线

Fig.5 Calibration curve

最低检测限:做 11 个平行空白测定。

$$D = 3\delta/K = 3 \times 0.000522/0.2255 = 0.00694$$

$$\mu\text{g}/25 \text{ mL} = 2.8 \times 10^{-10} \text{ g/L}$$

配制标准系列,测其吸光度。以吸光度为纵坐标,以 25 mL 溶液中 CN^- 微克为横坐标作图得到标准曲线,标准曲线的工作范围为 0.0 ~ 4.0 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$ 。

2.3 回收率及样品分析

2.3.1 回收率

采用在某废水样中加标回收的方法测定回收率,加入水样含氰 0.63 μg ,测定结果如下。

表 1 回收率的测定(所加水样含 CN^- 0.63 μg)

Table 1 Recovery results for water samples

标准加入量/ μg	实测值/ μg	回收率/%
0.75	1.41	104.0
0.75	1.40	102.7
1.25	1.92	103.2
1.25	1.90	101.6
1.75	2.43	102.9
1.75	2.45	104.0

方法的回收率范围为 101.6% ~ 104.0%,该

参考文献:

- [1] 威廉斯 WJ. 阴离子测定手册[M]. 曲长菱译. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [2] 范修荣. 双指示剂银量法测定水中氰化物[J]. 环境与健康杂志, 1989 (6): 20-21.
- [3] 郜洪文. 吡啶-巴比妥酸主波长光度法测定氰化物[J]. 江苏化工, 1992 (4): 50-52.
- [4] Amin T, Haj-Hussein. Flow injection spectrophotometric determination of cyanide by the phenolphthalin method[J]. Talanta, 1997, 44(4): 545-551.
- [5] Sulistyarti H, Cardwell TJ, Kolev SD. Determination of cyanide as tetracyanonickelat(II) by flow injection and spectrophotometric detection[J]. Anal Chim Acta, 1997, 357: 103-109.
- [6] 张有贤. 双硫脲-OP-10 双波长分光光度法测定微量银[J]. 冶金分析手册, 1984 (1): 1-4.

Study on the spectrophotometric determination of trace cyanide with Ag^+ -DZ- CN^- system

XU Mao-rong

(Department of Chemical Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, China)

Abstract: In this paper a highly sensitive spectrophotometry was developed for the determination of cyanide based on the formation of a ternary complex of $\text{Ag}(\text{I})$ -cyanide-dithizone in a carbon tetrachloride phase and in a $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ buffer solution of pH 9. The detection wavelength was 470 nm and the linear range of determination was 0.5 ~ 4.0 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$. The detection limit was $2.8 \times 10^{-10} \text{ g/L}$.

Keywords: cyanide; water; wastewater; spectrophotometry

准确度已能满足分析的要求。

2.3.2 样品测定

由金坛某化工厂提供的 1 号、2 号生产废水,经过稀释后,分别制得样 A、样 B,各取一定量水样,按实验方法测吸光度,计算 CN^- 的含量。

表 2 废水实测结果

Table 2 Determination results of cyanide in water samples

水样	测得含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$						RSD/%
A	0.325	0.321	0.328	0.329	0.324	0.330	1.1
B	0.398	0.391	0.390	0.396	0.397	0.399	1.0

由表 2 可知,相对标准偏差不大于 1.1%。

3 结论

确立了 Ag^+ -双硫脲- CN^- 的三元体系分光光度法测定氰化物, S^{2-} 对本实验方法干扰不明显,而在工业废水中, S^{2-} 为测定氰化物的主要干扰,因此用本法测定废水中的氰化物非常方便。用本法测定,最低检测限为 0.007 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$,线性范围为 0.0 ~ 4.0 $\mu\text{g}/25 \text{ mL}$,回收率在 101.6% ~ 104.0% 之间, RSD 为不大于 1.1%。