

海水中痕量氰的测定

——三元络合物间接分光光度法

中山大学化学系 黄均惠 南海海洋研究所 林植青

研究微量氰化物的测定方法已有不少报导⁽¹⁻⁷⁾，但在水质分析中仍多采用吡啶——联苯胺法，该法的精密度、准确度及灵敏度均好，操作简便。但联苯胺是致癌物质，吡啶又具有异常的臭味，影响使用者的健康。

R. M. Dagnall等⁽⁸⁾应用银——邻菲罗啉——溴苯三酚红三元络合物间接光度法测定氰，据介绍灵敏度可达0.2ppm。我们发现，三元络合物 $[Ag(phen)_2]_2BPR$ 极易沉淀，该反应体系中存在多种平衡过程亦不够稳定，所以该方法的重现性很差，线性关系不好。

我们试图找寻更合适的条件，使能应用于海水中痕量氰的测量。试验表明，通过加热及改变主要试剂用量，加入少量聚乙烯醇溶液，就能使反应平衡稳定和使生成的三元络合物不致聚沉，从而改善了方法的精密度及准确度。结合蒸馏分离浓集水样测定，回收率达90%以上，灵敏度达ppb.级。

(一) 试剂及仪器

1、硝酸银标准溶液

$10^{-1}M$. $AgNO_3$: 用Mohr法标定。

$10^{-3}M$. $AgNO_3$: 用上述经标定的 $AgNO_3$ 准确稀释。

$10^{-5}M$. $AgNO_3$: 用 $10^{-3}M$. $AgNO_3$ 准确稀释(当天配)。

2、氰化钾标准溶液

$10^{-1}M$. KCN: 用Liebig法或用改进方法⁽⁹⁾标定。

$10^{-3}M$. KCN: 用已标定的 $10^{-1}M$. KCN准确稀释。

$10^{-5}M$. KCN: 用 $10^{-3}M$. KCN准确稀释。(当天配)

3、溴苯三酚红: 0.006%, 100毫升中含有1克 NH_4Ac 水溶液(当天配)。

4、邻菲罗啉: 0.2%,

5、EDTA二钠: 3%,

6、醋酸铵: 20%,

7、聚乙烯醇: 0.5%,

8、酒石酸: 饱和溶液。

9、氢氧化钠: 0.1N。

10、硝酸锌，1.5%，

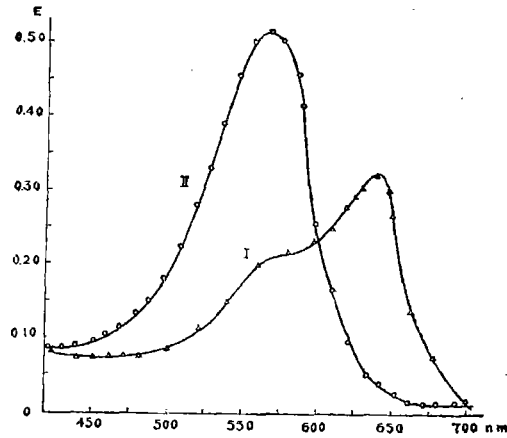
11、72型分光光度计

12、磨口蒸馏器：（1000毫升容量）

(二) 条件试验

1、吸收曲线：

银——邻菲罗啉——溴苯三酚红为蓝色三元络合物。溴苯三酚红在醋酸胺缓冲溶液中显紫红色，由于加入过量，所以试验溶液是双色溶液，选择合适的波长具有重要意义。曾分别测量两者的吸收曲线(见附图)，前者在635nm附近有一最大吸收峰，但后者在该处恰是低点，与R.M.Dagnall等⁽¹⁰⁾提出的一致，因此宜选择635nm波长进行测量。



I：BPR吸收曲线

II：[Ag(Phen)₂]₂BPR吸收曲线

2、硝酸银用量的试验：

按照工作曲线的方法，加入不同量的银溶液，则有 不同的色阶，试验结果如表 I 所示。

表 I 不同银量试验结果

A + Ag (ml)	CN ⁻ (ml)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
		5.00	0.184	0.159	0.139	0.113	0.080
6.00	0.229	0.207	0.173	0.148	0.125	0.100	
7.50	0.279	0.260	0.235	0.208	0.184	0.156	

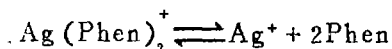
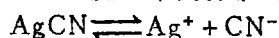
AgNO₃ 10⁻⁵ M , KON 10⁻⁵ M , 20%NH₄ Ac 1ml ,
3%EDTA 0.5ml , Phen 0.2% 0.4ml , PA 0.5% 2ml ,

BPR 0.006% 1.5ml.

随着银量的增加,吸光度相应也增大,考虑 CN^- 含量不大时,使用5~6ml AgNO_3 较好。

3、邻菲罗啉用量试验:

按照工作曲线的方法,加入不同邻菲罗啉量,得到相应的吸光度变化不大,结果参看表 I。根据文献^[10]提供银——邻菲罗啉——溴苯三酚红三元络合物的组成中, $[\text{Phen}]/[\text{Ag}^+]$ 比为2, 本文已大大过量, 尽管影响不很显著, 但随着邻菲罗啉用量的增加, 能改变反应中两种平衡:



使生成 $\text{Ag}(\text{Phen})_2^+$ 占有优势, 从而导致 AgCN 离解, 因此加入0.7毫升邻菲罗啉时, 看到试验结果稍有偏低倾向。

表 II 不同邻菲罗啉量试验结果

A \ phen (ml) \ CN^- (ml)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
0.30	0.188	0.167	0.135	0.118	0.078	0.053
0.40	0.188	0.165	0.135	0.115	0.083	0.055
0.70	0.190	0.168	0.150	0.120	0.097	0.060

其它试剂浓度及用量同表 I

4、溴苯三酚红用量试验:

按照工作曲线的方法,加入不同量的溴苯三酚红,尽管选择波长635nm下,溴苯三酚红的光吸收很小,已如前述,但也有一定的影响。试验结果见表 III。

表 III 不同溴苯三酚红量试验结果

A \ BPR (ml) \ CN^- (ml)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
0.50	0.152	0.126	0.130	0.081	0.068	0.031
1.50	0.190	0.164	0.139	0.114	0.083	0.050
3.00	0.224	0.201	0.185	0.157	0.123	0.102

其它试剂浓度及用量同表 I。

(三) 工作曲线的绘制:

取25毫升容量瓶6个, 分别加入 $10^{-5}M$. KCN标准溶液0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00毫升, $10^{-5}M$. $AgNO_3$ 标准溶液5.00毫升, 于约 $80^{\circ}C$ 水浴中摇荡半分钟, 并在水流中冷却至室温, 然后加入20% NH_4Ac 毫升, 3% EDTA二钠0.5毫升, 0.2% 邻菲罗啉0.4毫升, 0.5% 聚乙烯醇2毫升, 最后加入0.006% 溴苯三酚红1.5毫升, 加水至标线摇匀在30分钟内完成测定光吸收, 用3CM液皿在波长635nm以水作对照用空白吸光值与各点吸光值差 ΔA 对氰微克数作曲线。结果见表IV

表 IV

CN ⁻ (ml)	0.00	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
A	0.187	0.164	0.139	0.112	0.083	0.050
ΔA		0.023	0.048	0.075	0.114	0.137

(四) 干扰及其消除试验

在干扰试验中, 取含氰试液两份, 一份加入干扰离子, (F^{-} 20倍于 CN^{-} 量, CNS^{-} 3倍, Cl^{-} 、 Br^{-} 、 I^{-} 、 SO_4^{2-} 、 S^{-2} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 AsO_3^{3-} 、 Pb^{+2} 、 Cu^{+2} 、 Al^{+3} 、 Zn^{+2} 、 Fe^{+3} 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Co^{+2} 、 Hg^{+2} 100倍于 CN^{-} 量), 然后直接加试剂测定, 对比两者结果, I^{-} 、 S^{-2} 、 Fe^{+3} 、 Hg^{+2} 有干扰, 其他则可允许存在, 若按海水样品测量方法, 分别加入 $317\mu g I^{-}$ 、 $8\mu g S^{-2}$ 、 $280\mu g Fe^{+3}$ 、 $10\mu g Hg^{+2}$ 于含氰试液中, 然后蒸馏分离浓集, 再如法显色测定, 从结果可知, 在实际水样分析中, 也允许一定量的 I^{-} 、 Fe^{+3} 、 Hg^{+2} 存在, 唯 S^{-2} 的干扰显得很大, 最后在蒸馏前加入亚硒酸掩蔽。

表 V

未加 S^{-2} 时读数	加入 H_2SeO_3 量	加入 $8\mu g S^{-2}$ 后读数
0.038	$4 \times 10^{-1} mM$	0.096

附注: 500ml水样中加入量

(五) 海水中氰的测定步骤

取样品500毫升, 置于已安装好的1升的磨沙口蒸馏瓶中, 加甲基橙指示剂三滴, 1.5% 硝酸锌10毫升, 加饱和酒石酸至酸性并过量2毫升, 立刻盖上瓶盖及连接冷凝管, 冷凝管末端连接一玻管, 使之插入预先准备好的装有5毫升0.1N NaOH溶

液的50毫升容量瓶中液面下,加热蒸馏,待接得的蒸馏液约40毫升左右,放低容量瓶使玻璃管末端离开液面,继续蒸馏至50毫升刻度停止。

吸取10毫升蒸馏液置于25毫升容量瓶中,同工作曲线方法加入试剂和测量光吸收。

测量结果($\mu\text{g/l}$) = 试剂空白吸光值与样品吸光值差相当的微克数 $\times 10$

表Ⅵ

样 品	测 量 结 果 $\mu\text{g/l}$			均 平
海 水 I	1.69	1.69	1.69	1.68
	1.50	1.95	1.69	
	1.43	1.69	1.76	
海 水 II	4.10	3.64	3.84	3.82
	3.58	4.10	4.03	
	3.64	3.64	3.84	
海 水 III	5.07	4.55	4.68	4.62
	4.68	4.68	4.38	
	4.55	4.71	4.45	

试验海水样品系用聚乙烯瓶采集并加氢氧化钠(4克/升)作固定剂,样品放置七天后测量结果仍未改变,十五天则变低了,蒸馏液可允许放置一天后测量。

(六) 与吡啶——联苯胺法比较

取试液500毫升,如法蒸馏得50毫升馏液。

分别用本法和吡啶——联苯胺法测定其中氰含量,同时在另一份上述试液500毫升中,加已知量的标准氰化钾溶液,如法蒸馏,同样用两法进行测定,后一测定结果减去原试液测得结果,所得的结果如表Ⅶ。

表Ⅶ

CN ⁻ 加入量	三元络合物法测得量	吡啶——联苯胺法测得量
5.2 $\mu\text{g/l}$	6.04 $\mu\text{g/l}$	5.68 μg
	6.14	5.26
	4.66	4.68
	4.80	4.98
	5.46	4.52
平 均	5.42	5.02
平均偏差	0.55	0.36
标准偏差	0.68	0.45

(七) 讨论

1、本文工作系基于氰与银生成稳定 AgCN ，因而阻止银、邻菲罗啉、溴苯三酚红在近中性水溶液中生成蓝色的三元络合物 $[\text{Ag}(\text{Phen})_2]_2\text{BPR}$ ，从而用间接分光光度法测定氰。

2、在测量过程中，用水的纯度问题必须予以注意，蒸馏水电阻在 $600\text{K}\Omega$ 以上为宜。即用电阻已达到上述要求的水，也存在一定的底值，用 $2000\text{K}\Omega$ 以上的去离子水，结果应更好。

3、考虑到海水含氰较少，本试验仅限于工作曲线所做的氰量范围，从上面加入不同银量的试验结果看到，含氰量较高的水质，增加相应量的银用量，也应达到测定目的。

4、溴苯三酚红的浓度必须一致，否则引起误差，必须是当天新配，尤其是气温高时溴苯三酚红更易变质。

5、试剂容器的吸附现象，试剂离子的水解、挥发，在溶液中的存在形式等不稳定情况也应注意，稀溶液要临时配制。

参 考 文 献

- (1) W. N. Aldridge, *Analyst*, 69 (1944), 262.
- (2) L. S. Bark and H.G. Higson, *Talanta*; 11 (1964), 471.
- (3) L.S.Bark and H.G. Higson, *Talanta*, 11 (1964), 621.
- (4) 石井惠一郎等, 分析化学, 22 (1973), 448.
- (5) J.Epstein, *Anal. Chem.* 19 (1947), 272.
- (6) G.V.L.N.Murty and T.S. Viswanathan, *Anal. Chim. Acta.* 25 (1961), 293.
- (7) 中山大学分析化学教研室编, 水中酚、氰、铬、汞、砷、镉测定法及有关基本知识, (1975)。
- (8) R. M. Dagnall et al. *Talanta*, 15 (1968), 107.
- (9) I. M. Kolthoff et al, *Quantitative Chemical Analysis*, 4th. Ed., 1968, 811—812.
- (10) R.M.Dagnall et al, *Talanta*, 11 (1964), 1533.