

生活饮用水中氰化物的测定

张嘉芮

（“环境应激与慢病防控教育部重点实验室（中国医科大学）”

中国医科大学公共卫生学院，辽宁省沈阳市 110000）

摘要：在 PH=7.0 的溶液中，用氯胺 T 将氰化物转变为氯化氰，再与异烟酸-吡唑啉酮（1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮）作用，生成蓝色染料，比色定量。

关键词：生活饮用水；氰化物

Determination of cyanide in drinking water

Zhang Jiarui

(Key Laboratory of Environmental Stress and Chronic Disease Control & Prevention (China Medical University), Ministry of Education

School of Public Health, China Medical University, Shenyang, Liaoning 110000)

Abstract:In a solution with pH=7.0, the cyanide is converted into cyanide chloride using chloramine T, and then reacts with isonicotinic acid pyrazolone (1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone) to generate a blue dye, which is quantified by colorimetry.

Keywords:Drinking water, cyanide

1 检测方法

依据国家标准 GB/T 5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法之无机非金属指标：4 氰化物：

4.1 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法。

2 试剂和材料

2.1 试剂的制备

2.1.1 酒石酸 ($C_4H_6O_6$): 分析纯

2.1.2 乙酸锌溶液 (100g/L): 称取 50g 二水合乙酸锌 ($Zn(CH_3COOC)_2 \cdot 2H_2O$), 溶于纯水中, 并稀释至 500ml。

2.1.3 氢氧化钠溶液 (20g/L): 称取 2.0g 氢氧化钠溶液 (NaOH), 溶于纯水中, 并稀释至 100ml。

2.1.4 氢氧化钠溶液 (1g/L): 将氢氧化钠溶液 (20g/L) 用纯水稀释 20 倍。

2.1.5 磷酸盐缓冲溶液 (PH=7.0): 称取 34.0g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和 35.5g 磷酸氢二钠

(Na_2HPO_4) 溶于纯水中，并稀释至 1000ml。

2.1.6 异烟酸-吡唑啉酮（1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮）溶液：称取 1.5g 异烟酸（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ ），溶于 24ml 氢氧化钠溶液（20g/L）中，用纯水稀释至 100ml；另取 0.25g 吡唑啉酮（1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮）（ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ ），溶于 20ml N-二甲基甲酰胺（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ）中，合并两种溶液，混匀。

2.1.7 氯胺 T 溶液（10g/L）：称取 1g 三水合氯胺 T（ $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ），溶于纯水中，并稀释至 100ml，现配现用。

2.1.8 试银灵指示剂（0.2g/L）：称取 0.02g 试银灵（对二甲氨基苄罗丹宁， $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}_2$ ）溶于 100ml 丙酮中。

2.1.9 甲基橙指示剂（0.5g/L）：称取 50 mg 甲基橙，溶于纯水中，并稀释至 100ml。

2.2 材料与仪器

2.2.1 全玻璃蒸馏器：500ml。

2.2.2 具塞比色管：25 ml 和 50 ml。

2.2.3 恒温水浴锅

2.2.4 分光光度计

3 标准品的制备

3.1 硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 0.01920\text{mol/L}$]：称取 3.2617g 硝酸银（ AgNO_3 ），溶于纯水，并定容在 1000ml 容量瓶中，按照氯化物测定法法标定。此溶液 1.00ml 相当于 1.00 mg 氰化物。

3.2 氰化钾标准溶液 [$\rho(\text{CN}^-) = 100\mu\text{g/ml}$]：称取 0.25g 氰化钾（ KCN ），溶于纯水中，并定容至 1000ml。此溶液 1ml 约含 0.1 mg (CN^-)。其准确度可在使用前用硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 0.01920\text{mol/L}$] 标定，计算溶液中氰化物的含量，再用氢氧化钠溶液（1g/L）稀释成 $\rho(\text{CN}^-) = 1\mu\text{g/ml}$ 的标准使用溶液。或使用有证标准物质。

氰化钾溶液标定方法：吸取 10.00ml 氰化钾溶液于 100ml 锥形瓶中，加入 1ml 氢氧化钠溶液（20g/L），使 PH 在 11 以上，加入 0.1ml 试银灵指示剂（0.2g/L），用硝酸银标准溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 0.01920\text{mol/L}$] 滴定至溶液有黄色变为橙色。消耗硝酸银溶液的毫升数即为该 10.00ml 氰化钾标准溶液中氰化物（以 CN^- 计）的质量数（单位为 mg）。

4 实验步骤

4.1 操作步骤

4.1.1 量取 250mL 水样（氰化物含量超过 20μg 时，可取适量水样加纯水稀释至 250ml），置于 500mL 全玻璃蒸馏器内，加入数滴甲基橙指示剂(0.5g/L)，再加 5mL 乙酸锌溶液(100g/L)，加入 1-2g 固体酒石酸，此时溶液颜色由橙黄变成橙红，迅速进行蒸馏，蒸馏速度控制在每分钟 2-3mL,收集馏出液于 50mL 具塞比色管中（管内预先放置 5mL 氢氧化钠溶液（20g/L）为吸收液），冷凝管下端应插入吸收液中。收集馏出液至 50mL，混合均匀。取 10mL 馏出液，置于 25mL 具塞比色管中。

4.1.2 另取 25mL 具塞比色管 9 支，分别加入氰化钾标准使用溶液[ρ（CN⁻）=1μg/ml]0mL、0.1mL、0.20mL、0.40mL、0.60mL、0.80mL、1.00mL、1.50mL 和 2.00mL，加氢氧化钠溶液（1g/L）至 10mL。使氰化物质量分别为 0μg、0.1μg、0.2μg、0.4μg、0.6μg、0.8μg、1.0μg、1.5μg、2.0μg（以 CN⁻ 计）。

4.1.3 向水样和标准管中各加 5.0mL 磷酸盐缓冲液（PH=7.0），置于 37℃左右恒温水浴中，加入 0.25mL 氯胺 T 溶液（10g/L），加塞混合，放置 5min ，然后加入 5.0ml 异烟酸吡唑酮（1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮）溶液，加纯水至 25mL 混匀，于 25-40℃放置 40min，于 638nm 波长，用 3cm 比色皿，以纯水做参比，测量吸光度。

4.1.4 绘制标准曲线，在曲线上查出样品管中氰化物质量。

4.1.5 计算公式：
$$\rho \text{ (CN}^-) = (m \times V_1) / (V \times V_2)$$

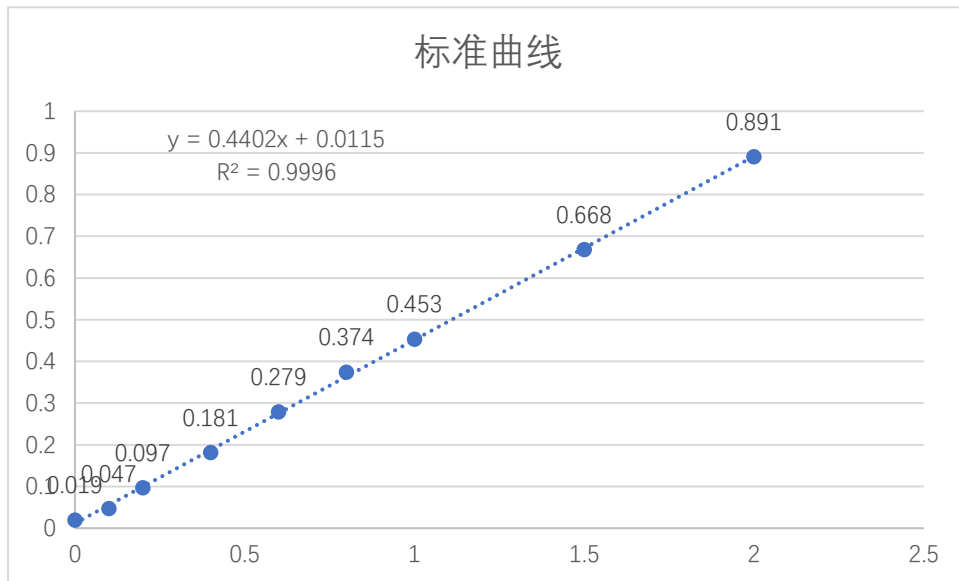
式中：ρ（CN⁻）——水样中氰化物（以 CN⁻计）的质量浓度，单位为毫克每升（mg/L）
m——从标准曲线中查得样品中氰化物（以 CN⁻计）的质量，单位为微克（μg）
V₁——馏出液总体积，单位为毫升(mL)
V₂——比色所用馏出液体积，单位为毫升(mL)
V——水样体积，单位为毫升(mL)。

结果的表述：结果修约至小数点后三位。

5 实验结果

5.1 标准曲线

项目	编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	R ²
氰化物	质量 (μg)	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.5	2	0.9996
	吸光度 (A)	0.019	0.047	0.097	0.181	0.279	0.374	0.453	0.668	0.891	



5.2 水样测定

5.2.1 质控水样配制:

- 1) 水样 1: 吸取 1ml 氰化钾标准使用溶液[$\rho(\text{CN}^-) = 1\mu\text{g/ml}$], 加入 250ml 的生活饮用水中, 使其氰化物质量为 $1\mu\text{g}$, 质量浓度为 $0.004\mu\text{g/ml}$ 。
- 2) 水样 2: 吸取 1.5ml 氰化钾标准使用溶液[$\rho(\text{CN}^-) = 1\mu\text{g/ml}$], 加入 250ml 的生活饮用水中, 使其氰化物质量为 $1.5\mu\text{g}$, 质量浓度为 $0.006\mu\text{g/ml}$ 。

5.2.1 质控水样测定

按照 4.1.1 操作步骤对水样进行蒸馏, 取 10ml 馏出液至 25ml 具塞比色管中, 按照 4.1.3 操作步骤进行比色测定。并从标准曲线上查出水样管的氰化物质量。

项目	编号	1	2
质控水样	吸光度 (A)	0.456	0.667
	质量 (μg)	1.010	1.489

根据 4.1.5 计算公式得出质控水样的质量浓度为: 水样 1= $0.0040\mu\text{g/ml}$; 水样 2= $0.0059\mu\text{g/ml}$

6 实验结果

本方法最低检测质量为 $0.1\mu\text{g}$, 若取 250ml 水样蒸馏测定, 则最低检测质量浓度为 0.002mg/L 。根据《生活饮用水卫生标准》GB5749-2022 毒理指标中氰化物检出限值为 0.05mg/L 。

根据以上实验结果可知, 本方法可以达到国标方法要求。