

氰化物测定研究进展

王明国^{1,2}, 李社红^{1*}, 肖唐付¹, 郑宝山¹

1 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要: 氰化物是广泛应用于工矿业有毒化学物质, 不同存在形式的氰化物具有不同的毒性和地球化学行为, 因此测定环境样品中不同存在形式的氰化物具有重要意义。总体而言, 简单氰化物、总氰化物的分析技术相对成熟, 而络合氰化物的分析逐渐成为氰化物测定中的难点和重点。本文主要对环境样品氰化物分析中的光度法(分光光度法、荧光法和原子吸收光度法)、电化学法(离子选择电极法、极谱法)、色谱法、放射化学法、流动注射分析法的原理、特点及分析效果进行详细的对比与讨论。

关键词: 氰化物; 测试技术; 综述

中图分类号: X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2010)04-0519-08

氰化物是含有氰基(-CN)的一类化合物的总称, 属于剧毒物, 是危险化学品之一。依据与-CN结合的化学键和性质的不同, 可分为无机氰化物、有机氰化物和氰化物衍生物。无机氰化物依其组成及性质又可分为简单氰化物和络合氰化物。简单氰化物包括氢氰酸(氰化氢)及其碱金属、碱土金属、铵的盐类等, 其毒性大、反应快。络合氰化包括锌氰络合物、镉氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、钴氰络合物等, 其毒性虽比简单氰化物小, 但由于在水体中受pH值、水温、日光照射等影响, 易分解成为简单氰化物, 故潜在毒性较大。常见金属氰化络合物的稳定常数见表1。

表1 金属氰化络合物稳定常数

Table 1 Stability constants of cyanide complexes

金属离子	络合物	稳定常数 (logβ)	金属离子	络合物	稳定常数 (logβ)
Ag(I)	Ag(CN) ₂ ⁻	20.9	Hg(II)	Hg(CN) ₄ ²⁻	40.6
Au(I)	Au(CN) ₂ ⁻	37.0	Mn(III)	Mn(CN) ₆ ³⁻	9.7
Cd(II)	Cd(CN) ₄ ²⁻	18.9	Mo(IV)	Mo(CN) ₆ ⁴⁻	57.0
Co(III)	Co(CN) ₆ ³⁻	64.0	Ni(II)	Ni(CN) ₄ ²⁻	31.0
Cr(III)	Cr(CN) ₆ ³⁻	35.0	Pd(II)	Pd(CN) ₄ ²⁻	51.7
Cu(I)	Cu(CN) ₃ ⁻	27.9	Pt(II)	Pt(CN) ₄ ²⁻	40.0
Fe(II)	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	36.9	Zn(II)	Zn(CN) ₄ ²⁻	21.5
Fe(III)	Fe(CN) ₆ ³⁻	43.9			

数据来源: Inczedy^[1] 和 Beck^[2]

氰化物广泛应用于合成纤维、医药、杀虫剂、化肥、冶金及电镀等行业。环境中的氰化物可以通过呼吸道、消化道或者皮肤进入人体, 其中的氰基(-CN)与细胞色素氧化酶的含铁辅基(血红素A)结合使之不能传递电子, 导致整个呼吸链的电子传递无法进行, 细胞的氧化代谢过程受阻, 造成内缺氧, 引起急性中毒^[3]。同时, 氰化物能影响植物的生长发育, 并造成减产, 而且氰化物造成的安全事故也时有发生^[4, 5]。不同形态氰化物的毒性差异显著, 测定氰化物的不同形态在环境监测中尤其重要。

氰化物的分析方法主要有色谱法、离子选择电极法、荧光法、原子吸收光度法、极谱法、流动注射分析(FIA)法等。以下就氰化物样品采集处理的注意事项以及相关分析方法的原理、特点及进展作一扼要叙述。

1 氰化物样品采集处理的注意事项

采集用于氰化物分析的水样时, 若含有硫化物则应先加碳酸铅去除, 并用硫代硫酸盐去除具有氧化性的干扰物质, 之后加氢氧化钠调节pH至12.5固定。所采样品需冷冻避光保存, 若使用色谱等仪器测定还需用孔径≤0.45 μm的滤膜过滤^[6, 7]。此外, 由于样品成分复杂, 氰化物易于氧化分解(见公

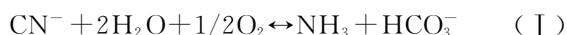
收稿日期: 2010-05-27; 改回日期: 2010-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(40773068)。

第一作者简介: 王明国(1983-), 男, 博士研究生, 主要从事微量元素环境地球化学研究。E-mail: wangmingguo@mails.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 李社红。E-mail: lisheshong@vip.skleg.cn.

式 I), 样品中宜加标准样品进行校正。水样的保存需使用深色瓶, 并使用箔纸包裹避光^[8]。样品在保存过程中, 冰冻能阻止细菌对氰化物的降解, 但在保存和解冻时, 须避免紫外光和氧气对氰化物的降解。固体样品密封袋采集, 避光保存。空气样品采集时吸收液需加入过量的碱。同时, 整个实验过程中, 样品与标准不得接触酸, 操作人员需避免呼吸道、皮肤或者口摄入氰化物。



2 氰化物测定常用方法

2.1 色谱法

色谱法包括气相色谱(Gas Chromatography)、高效液相色谱(High-performance Liquid Chromatography)和离子色谱(Ion Chromatography)等, 均可用于定量测定氰化物。

2.1.1 气相色谱法

气相色谱主要用于测定简单氰化物及包含部分络合物在内的总氰化物, 通过将简单氰化物及部分金属氰化络合物转化为氰化氢或某种特定氰化物(如氯化氰)后直接或间接测定。

气相色谱主要应用于测定废水、空气和血液中的氰化物。例如, 武和平等^[9]采用衍生化顶空进样技术对空气中的氰化物进行了定量测定, 其原理过程为: 氰化物用过量氢氧化钠溶液吸收采集, 之后加入 0.2 mol/L 盐酸将样品调至中性, 再加入 1% 氯胺 T 及 0.2 mol/L 盐酸, 在酸性环境中与氯胺 T 反应生成氯化氰^[10](常温常压下为气态, 沸点为 14℃^[11]), 在 40℃ 水浴条件下平衡 40 min, 顶空法进样, 气相色谱仪 ECD 检测器定量测定。该方法的最低检出量为 0.028 μg, 若取空气 3 L, 方法检出限 0.009 mg/m³, 加标回收率为 96%~102%, 操作简便, 抗干扰能力强, 线性范围宽, 检测限低, 适用大气或车间空气中氰化物的测定。该原理亦可用于血液中氰化物的测定, 其最低检测限为 0.01 mg/L^[12]。另外, 亦可以加入内标的方法测定氰化物。如以邻二甲苯为内标, 氰化物在铜离子的催化作用下, 与苯胺和亚硝酸钠的生成物进一步反应生成苯腈。用苯胺萃取后, 通过内装涂有 1% 有机皂土+1% 聚乙二醇 20 M 的上试 101 白色担体(60~80 目)的色谱柱分离测定其氰化物^[13], 该法检测限为 0.03 mg/L。

气相色谱还与质谱联用测定血液和尿中氰化物。Murphy^[14]将血液样中加入一定量的标准 K¹⁵

C¹⁵N⁺, 在磷酸的作用下生成¹H¹³C¹⁵N⁺, 血液中氰化物则生成¹H¹²C¹⁵N⁺, 通过 GC-MS 测定其比值, 进而测定血液中氰化物的含量。每个样品分析时间为 15 min, 能够准确且快速的测定血液中 ng/g 至 μg/g 的氰离子含量。Liu 等^[15]以 SLE (solid-supported liquid-liquid extraction, 固载液-液萃取) 技术为基础采用气相色谱质谱联用两步分离测定血浆和尿中的氰化物, 其回收率分别 90.6%~115.6%, 93.01%~114.6%, 最低检测限分别为 0.04 mg/L、0.01 mg/L。每个样品分析总时间为 25 分钟, 方法简便、准确, 适于临床和法医方面血液和尿中氰化物测定。

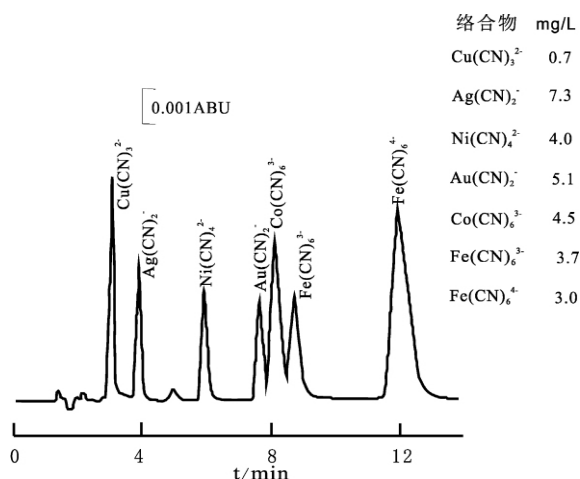
2.1.2 高效液相色谱法

高效液相色谱不仅能够测定简单氰化物, 而且能测定络合氰化物, 尤其是梯度洗脱技术和衍生技术的发展, 使液相色谱能够完成对氰化络合物的测定。样品通过梯度洗脱或者衍生, 使不同形态氰化物依次通过色谱柱, 进入检测器而分离测定。

高效液相色谱能测定食品、环境、生物等样品中游离氰化物。Ni(II)在氨水存在的条件下能与游离氰离子生成稳定的 Ni(CN)₄²⁻ 络合物^[16], Ni(CN)₄²⁻ 对 267 nm 紫外光有很强的吸收, 采用高效液相色谱-紫外检测法(HPLC-UV)进行检测。该法检出限为 4.0 μg/L, 线性范围 0.014~0.540 mg/L, 方法简便快速, 抗干扰能力强, 灵敏度高^[17]。

由于金属氰化络合物易分解, 金属氰化络合物在特定的环境条件下才能较稳定存在。目前, 液相色谱对金属氰化络合物的测定多集中于金矿提取过程产生的各级浸取液和废水样品中金属氰化络合物的测定。例如 Giroux 等^[18]利用高效液相色谱测定了金矿浸取液中的金属氰化络合物(图 1)。该法能高效稳定地分离测定 Ag(I)、Cu(I)、Au(I)、Ni(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)的氰化络合物, 每个样品的测定时间在 15 min 之内, 部分金属氰化络合物的最低检测限达 0.1 mg/L。河水中金属氰化络合物亦可以采用柱后衍生高效液相色谱荧光测定(图 2), Fe(CN)₄⁴⁻、Fe(CN)₃³⁻、Ni(CN)₄²⁻ 的检测限为 0.01 mg/L, 检测范围 0.02~0.5 mg/L, Co(CN)₃³⁻ 光解效率低, 其检测限为 0.053 mg/L, 检测范围 0.15~1 mg/L^[7]。若使用柱前浓缩, 则能进一步降低金属氰化络合物的检测限。例如 Haddad 等^[19]使用液相色谱紫外检测器(214 nm)测定 Fe(CN)₄⁴⁻、Cu(CN)₄²⁻、Fe(CN)₃³⁻、Co(CN)₃³⁻、

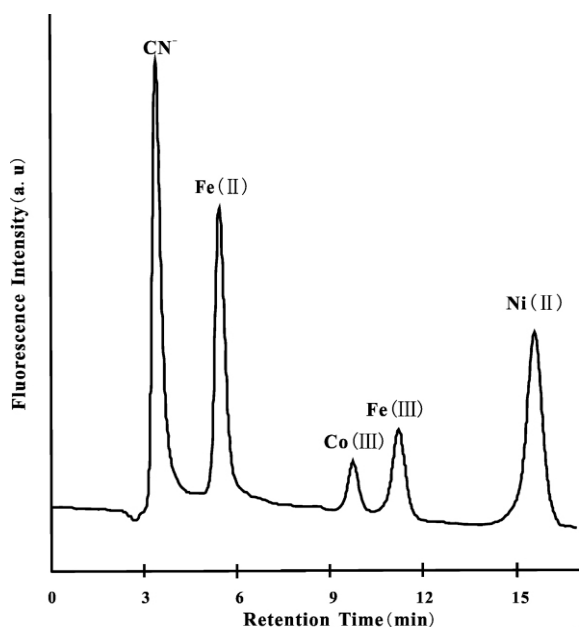
Ni(CN)₄²⁻ 和 Cr(CN)₆³⁻, 以甲醇、四氢呋喃、磷酸盐 (pH=7.9)(25+1+74 V/V/V) 含 5 mM 四丁基



(测定条件: Du Pont-Zorbax R_x-C₁₈, 流动相, 4 mM (C₄H₉)N⁺, 35% V/V 乙腈, 1, 25 mM NaH₂PO₄, pH=8; 流速, 1 mL/min; 检测器, 紫外, 215 nm; 进样量: 50 μL)

图 1 高效液相色谱法测定标准混合样品中金属氰化络合物^[18]

Fig. 1 Chromatogram of a synthetic mixture with HPLC



(测定条件, C18 色谱柱, 流动相: 甲醇、四氢呋喃和水 (7.25 mM 氢氧化四丁基铵, 15 mM H₃PO₄, 10 mM Na₂SO₄, pH=7.5) (30:1:69 V/V/V), 流速, 1 ml/min; 检测器, 荧光; 进样量: 25 μL)。图中各氰化物浓度: (1) CN⁻, 0.2 mg/L; (2) Fe(CN)₆⁴⁻, 0.28 mg/L; (3) Co(CN)₃³⁻, 0.95 mg/L; (4) Fe(CN)₆³⁻, 0.56 mg/L; (5) Ni(CN)₄³⁻, 0.22 mg/L。

图 2 柱后衍生高效液相色谱荧光法测定金属氰化络合物^[7]

Fig. 2 Chromatogram of a mixture of cyanide complexes by HPLC with post column reagent

氧化铵为流动相, 检测限为 0.01~0.5 mg/L。若采用自动在线柱前浓缩后, 除 Fe(CN)₆⁴⁻ 和 Cu(CN)₂⁺ 外检测限可降至 0.08×10⁻³~1.58×10⁻³ mg/L。

2.1.3 离子色谱法

离子色谱测定氰化物及金属氰化络合物的方法较为成熟。离子色谱和高效液相色谱均属于液相色谱, 其原理相同, 样品通过梯度洗脱, 不同形态氰化物通过色谱柱分离, 依次进入检测器测定。龙素群等^[20]采用 Metrosep A Supp1 作为氰化物分离柱, Metrosep RP 作为保护柱, 0.1 mol/L 氢氧化钠和 10% 丙酮(V/V) 为淋洗液, 流速为 1.0 mL/min, 工作电压 80 mV 测定氰化物, 在浓度 0.67×10⁻⁴~1.34 mg/L 范围内, 线性关系良好 (r 大于 0.9990), 测定结果相对偏差小于 10%。进样量为 100 μL 时, 该方法检出限为 0.05 μg/L, 检测氰化物前处理所需时间由原来的 2 h 缩短至约 10 min, 方法操作简便、快速、选择性好, 中间过程不用有毒试剂, 减少了二次污染。Christison 等仅依不同浓度的氢氧化钠作为流动相离子色谱测定饮用水中的简单氰化物, 最低检测限为 1 μg/L^[21]。

离子色谱为环境水样中金属氰化络合物测定的推荐方法。以 ICS-2500 系统, 一次进样, 梯度洗脱, AS11 及 AS5 色谱柱, 紫外检测器 215 nm 分离测定, 所测氰络合物包括 Ag(CN)₂⁻、Au(CN)₂⁻、Cu(CN)₃²⁻、Ni(CN)₄²⁻、Fe(CN)₆⁴⁻、Co(CN)₃³⁻ 等 (表 2, 图 3)^[6]。在相同梯度条件下, AS5 和 AS11 对各金属氰化络合物分离的效果不同, AS5 对氰化金、氰化铜、氰化镍的分离较好, 而 AS11 对氰化镍、氰化铁、氰化钴的分离较好, 可依此进行某些特定分析, 如选择 AS11 分离分析高氰化镍基体中痕量氰化铁。AS11(2 mm) 相对 AS5(4 mm) 色谱柱分离, 所需载流少, 废液处理费用低, 成本低。

2.2 光度法

2.2.1 分光光度法

分光光度法广泛应用于水、土壤、动植物、焦炉煤气、金精矿等样品中氰化物测定^[22-27]。该方法适合低浓度(1 mg/L 以下)的氰离子的定量分析, 作为一般的高灵敏度分析方法, 被国内外广泛作为法定的分析方法。其原理是基于: 氰离子与吡啶或吡啶啉酮等生成一定颜色的衍生物。该方法成熟, 成本低, 但存在安全、二次污染以及由于干扰物较多而常需进行预蒸馏处理等问题。

表2 离子色谱测定样品中氰化物其线性范围及其最低检测限^[6]

Table 2 Liner ranges and method detection limit (MDL) for metal cyanide complexes

金属 氰化物	线性范围 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	MDL 标准 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	r^2 (AS5)	r^2 (AS11)	MDL · AS5 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	MDL · AS11 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	1~100	5.0	0.99936	0.99921	0.18	1.48
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	1~50	5.0	0.99994	0.99999	0.64	0.28
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$	0.1~2	0.1	0.99985	0.99993	0.08	0.06
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	1~200	5.0	0.99992	0.99991	1.10	0.77
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.1~20	0.5	0.99998	0.99999	0.12	0.09
$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	1~100	5.0	0.99998	0.99996	0.54	0.50

最低检出限计算公式: $\text{MDL}:(t) \times (s)$, t 为置信度 98%, 自由度为 $n-1$ 时的值。当连续七次平行进样上表中所示五倍于背景噪音水平浓度的混合标准时, $t=3.14$ 。 s 为待测离子平行测定值的标准方差。

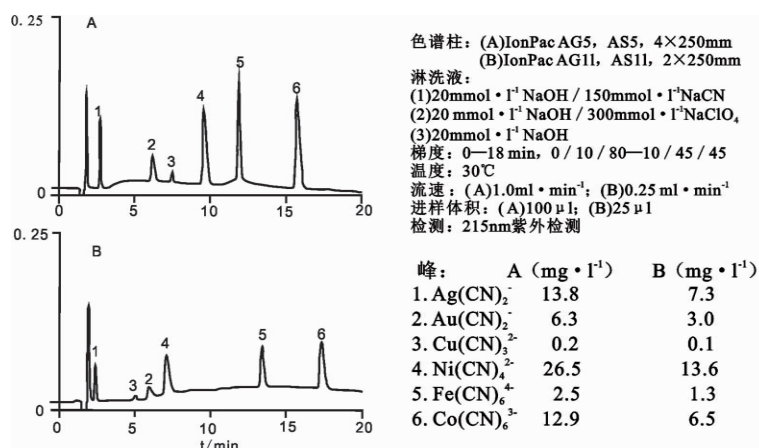
图3 不同色谱柱 AS5 和 AS11 对金属氰络合物的分离比较^[6]

Fig. 3 Comparison of metal cyanide complexes between chromatogram columns AS5 and AS11

不同蒸馏条件所蒸馏出来的氰化物的种类不同,常用的蒸馏介质有酒石酸—硝酸锌和磷酸—EDTA。前者蒸馏出来的氰化物通常称为易释放氰化物,包括全部简单氰化物(碱金属的氰化物)和部分易释放的络合氰化物(如锌氰络合物等)。后者蒸馏出来的氰化物则为总氰化物,包括全部简单氰化物和绝大部分络合氰化物(不包括钴氰络合物)。齐占虎等^[26]以乙酸锌和酒石酸为介质蒸馏土壤样品,蒸馏出的氰化物即为易释放氰化物,用氢氧化钠溶液作为吸收液,然后用吡啶—吡啶酮分光光度法测定。该法加标回收率为 95.1%~101.4%,最低检测量为 0.05 μg,最佳检测范围 $0.25 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mg/kg,具有灵敏度高、精密度好的特点。王晓芳等^[27]使用异烟酸—吡啶酮分光光度法测定木薯中氰化物含量,以无水乙醇代替 N,N—二甲基甲酰胺作为显色剂吡啶酮的溶剂,在 0~4 μg 范围内线性良好,加标回收率为 93.8%~97.2%,

相对标准偏差 0.32%~1.21%,同一品种木薯的 6 次平行测定结果的相对标准偏差小于 5%,最低检测限为 0.02 mg/kg,方法稳定性好,简单实用。

分光光度法测定氰化物显色剂的研究中,Co(II)Pc—COOH 试剂作为一种新的显色试剂,干扰离子相对较少,除了亚硫酸根离子外,其他离子的干扰可以忽略^[28]。

2.2.2 荧光光度法

荧光光度法测定氰化物是基于氰化物能和各种醌类化合物以及邻苯二甲醛(OPA)等物质发生 Konig 反应制成荧光物质。荧光光度法测定氰化物,简便快捷,灵敏度高,无须蒸馏即可直接测定水样。20 世纪 50 年代, Hanker 就曾利用菸酰胺与 CNCl 生成荧光化合物来测定氰。贾秀莲等^[29]基于无色荧光素钠在铜离子和氰化物存在的条件下能生成荧光素的原理,以 pH=9.0 的硼酸盐为缓冲溶液,测定了水中痕量氰化物。该方法 CN⁻ 含量在

0.0~0.01 mg/L 范围内线性关系良好,最低检测限为 0.4×10^{-3} mg/L,加标回收率为 92%~100%。该法也可用于酒精中氰化物的测定^[30],其检测下限为 6.8×10^{-6} mg/L,同一样品 8 次测定相对标准偏差为 1.61%,五个不同样品加标回收率在 93.6%~101.0%。此外,也可利用 Hg^{2+} 与 CN^- 形成稳定络合物,而使加入的乙酸汞的荧光强度减弱的原理测定氰化物^[31]。

2.2.3 原子吸收分光光度法

其原理是利用氰离子与过渡金属离子形成稳定络合物,分离后使用原子吸收分光光度法(AAS)测定溶液中过剩的金属离子或络合物的浓度,从而间接测定样品中的氰化物。例如,汪明礼^[32]利用石墨炉原子吸收法间接测定了水中氰化物。氰化物与铜离子生成络合物,将络合物用正丁醇萃入有机相,再测定络合物中铜的含量,进而测定氰化物的含量,其检测限为 0.05×10^{-3} mg/L,加标回收率为 97.6%~102.4%。此外还可利用过量 HgCl_2 溶液吸收空气中氰化物,形成稳定的配合离子 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$,然后利用 SnCl_2 能还原游离的汞离子而不能还原配合状态汞的特点,测定吸收后 HgCl_2 溶液中残余的游离汞离子,进而计算出配合状态的汞量,间接测得空气中氰化物的含量,其最低检测限为 1.54×10^{-4} mg/L,加标回收率为 94%~108%^[33]。

2.3 电化学方法

2.3.1 离子选择电极法

离子电极法为电位分析方法的一种,操作简单、快速,其电极是一种对某种特定的离子具有选择性的指示电极,基于在待测离子一定浓度范围内,电极与待测离子活度呈线性响应。如温孚波等^[34]采用氰离子选择电极测定水中的氰化物。氰电极在 $\text{pH}=12$ 的碱性溶液中, CN^- 离子浓度在 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/L 范围内,氰离子活度呈线性能斯特响应,以此定量。此法氰离子浓度在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L 线性范围内较理想,最低检测限为 2.6×10^{-3} mg/L,合成水样和井水加标回收率在 92.9%~108.0%之间,实验操作需尽量在光线较暗且保持实验温度相对稳定的环境中进行,适宜测定环境水样。利用类似原理以 $\text{pH}=12$ 的 0.1 mol/L KNO_3 底液氰离子选择电极可测定酒中的氰化物^[35],在其他离子存在下电极对氰离子具有高度选择性,方法检出限 0.50 mg/L,加标回收率 92%~105%。除利用氰离子电极外,还可利用银离子电

极测定了水中氰化物,其方法基于 $\text{Ag}(\text{CN})$ 浓度为 10^{-5} mol/L 时,银离子电极对 CN^- 浓度在 0.04~20 mg/L 内呈线性响应,该法可现场快速定性和半定量测定水中氰化物^[36]。

2.3.2 极谱法

极谱法是通过测定电解过程中所得到的极化电极的电流-电位曲线来确定溶液中被测物质浓度的一类电化学分析方法。在 $\text{pH}=7.0$ 的磷酸盐底液中,氰化物经氯胺 T 作用生成的氯化氰与异烟酸-吡啶啉酮反应生成的蓝色染料,该蓝色染料在峰电位-0.78V 处产生灵敏的极谱还原波,其二阶导数峰电流与氰化物的含量成正比,以此测得溶液中氰化物含量^[37]。该方法最低检测限:酒样 5×10^{-3} mg/L,杏仁露饮料 6×10^{-4} mg/L,水样 6×10^{-5} mg/L,加标回收率为 85.8%~102.0%,适于食品和水中痕量氰化物的测定。一些无机离子及有机物对氰根离子的测定有干扰,可通过蒸馏等去除,实验表明,蒸馏酒取样量控制在 0.3 mL 以内,配制酒在 0.5 mL 以内,测定结果准确。亦可以 0.01 g/mL 硼砂溶液为底液,单扫描极谱法测定食品及水样中氰化物,氰化物浓度在 0.05~5 mg/L 范围内线性关系良好,最低检测限粮食及其制品为 0.11 mg/kg,白酒为 0.55 mg/L,水为 5.5×10^{-3} mg/L,矿泉水为 0.73×10^{-3} mg/L^[38]。

2.4 流动注射分析技术

流动注射分析(Flow Injection Analysis)是 1975 年丹麦化学家 Ruzicka 和 Hansen 提出的一种新型的连续流动分析技术^[39],其原理是把一定体积的试样溶液注入到一个流动着的,非空气间隔的试剂溶液(或水)载流中,被注入的试样溶液流入反应盘管,形成一个区域,并与载流中的试剂混合、反应,再通过流通检测器进行测定分析及记录。该技术分析速度快、样品试剂消耗少、精密度高、自动化程度高,广泛应用于各水样和金矿液中氰化物的测定及监测。

地下水、地表水、饮用水及污水中总氰化物均可用流动注射法在线测定。水样与磷酸混合于加热块加热至 140°C ,释放简单氰化物,然后经过紫外灯裂解金属氰化络合物和有机复合物,产生的氰化氢气体穿过气液分离膜被氢氧化钠溶液吸收,吸收液中氰在磷酸盐缓冲溶液存在下,先与氯胺 T 生成氯化氰,氯化氰与吡啶反应产物与两个巴比妥酸分子缩合生成红紫色颜料,在 570 nm 处比色测定,该法检

测限为 0.63×10^{-3} mg/L, 加标回收率 90.8% ~ 102%, 每小时可测定约 20 个样品, 相对标准偏差小于 3%^[40]。亦可在酸性条件下 125℃ 在线蒸馏, 蒸馏后的氰化物和氯胺反应生成氯化氰, 然后与异烟酸及 1,3-二甲基巴比妥酸反应生成红色络合物, 在 600 nm 处检测, 每小时可测定约 30 个样品^[41]。此外, 流动注射法也应用于测定“弱酸可解离氰化物”^[42, 43], 前处理需去除硫离子的干扰。

顺序注射仪还可与分光光度计、原子吸收分光光度计等联用测定氰化物。顺序注射仪与分光光度计联用不仅能测定饮用水、电镀废水中的氰化物, 还应用于金矿液中氰化物的监测, 监控矿液中氰化物与金的质量浓度, 实现在线取样、长时间连续监测、自动化操作^[44-47], 但部分方法检测下限略高, 达 0.2 mg/L。

3 结论

综上所述, 离子选择电极、荧光法、原子吸收光度法、极谱法多用于简单氰化物和包含部分络合氰化物的总氰化物的测定, 方法成熟, 检测限多在 $\mu\text{g/L}$ 级, 各方法的优缺点对比如表 3 所示。流动注射分析(FIA)具有快速、自动化的特点, 将更多的应用于废水或者环境中氰化物的自动在线监测。色谱法能测定简单氰化物、总氰化物和络合氰化物, 尤其对络合氰化物的测定具有优势, 以无氰化钠等有毒试剂作流动相实现无毒化操作及无毒废液的排放, 更符合未来分析发展的趋势。其他方法还有容量法等测定高浓度的氰化物, 但这些方法由于需要大量耗时手工操作, 需要格外小心, 将渐被更安全快捷的方法取代。

表 3 不同氰化物分析方法优缺点对比

Table 3 Comparison of different assay methods for cyanide

方法技术	应用范围及测定指标	优点	缺点
气相色谱法	废水、空气、血液、尿液; 测定简单氰化物为主	操作快速, 灵敏度高, 干扰少, 分离效果好	设备及人员技术要求较高
液相色谱	食品、酒、废水、矿液, 固体废弃物; 可测定简单氰化物、金属氰化物络合物	操作快速, 干扰少, 分离效果好, 能分离测定不同形态的络合氰化物	设备及人员技术要求较高, 目前络合氰化物检测限高
光度法	水、土壤、动植物、焦炉煤气、金精矿; 测定简单氰化物及包含部分络合物的总氰化物	应用广泛, 测定简单, 灵敏度高, 多被推荐为标准方法	前处理过程繁琐, 设备及人员技术要求较高
电化学法	土壤、水、食品、矿液; 测定简单氰化物及包含部分络合物的总氰化物	灵敏度高, 快速、联用流动注射能在线测定	离子选择电极和极谱法前处理繁琐、流动注射分析成本较高

参 考 文 献

- [1] Inczedy J. Analytical applications of complex equilibria[M]. New York: Halsted Press, 1976.
- [2] Beck M. Critical survey of stability constants of cyano complexes[J]. Pure and Appl, 1987, 59(12): 1703-1720.
- [3] 胡望钧. 常见有毒化学品环境事故应急处置技术与监测方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
- [4] 孙小亮, 蔡忠林. 氰化物的危害和销毁技术研究进展[J]. 环境科技, 2009, 22(1): 79-81.
- [5] Bhattacharya R, Flora S J S. Cyanide toxicity and its treatment[A]. Ramesh C G. Handbook of toxicology of chemical warfare agents[C]. San Diego: Academic Press, 2009.
- [6] 戴安(DIONEX)(中国)有限公司. 紫外-离子色谱法直接检测金属氰化物[J]. 环境化学, 2008, 27(3): 405-407.
- [7] Miralles E, Compano R, Granados M, et al. Determination of metal-cyanide complexes by ion-interaction chromatography with fluorimetric detection[J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 403(1-2): 197-204.
- [8] Barnes D, Wright P, Graham S, et al. Techniques for the determination of cyanide in a process environment: A review[J]. Geostandards Newsletter, 2000, 24(2): 183-185.
- [9] 武和平, 张爱霞, 武景福. 空气中氰化物气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2008, 24(12): 1163-1164.

- [10] 刘凤海, 陈亚娜, 陈伟东, 等. 顶空气相色谱法快速测定水中氰化物[J]. 中国卫生检验杂志, 1999, 9(5): 369—370.
- [11] 张洪祥. 卫生试验法注解[M]. 北京: 华文出版社, 1995.
- [12] Felby S. Determination of cyanide in blood by reaction head-space gas chromatography[J]. Forensic Science Medicine and Pathology, 2009, 5(1): 39—43.
- [13] 黄绳炳. 气相色谱法测定电镀废水中氰化物[J]. 海峡科学, 2008, 3: 27—29.
- [14] Murphy K, Schantz M, Butler T, *et al.* Determination of cyanide in blood by isotope-dilution gas chromatography-mass spectrometry[J]. Clinical Chemistry, 2006, 52(3): 458—467.
- [15] Liu G J, Liu J T, Hara K, *et al.* Rapid determination of cyanide in human plasma and urine by gas chromatography-mass spectrometry with two-step derivatization[J]. Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Bio-medical and Life Sciences, 2009, 877(27): 3054—3058.
- [16] Jermak S, Pranaityt B, Padarauskas A. Ligand displacement, headspace single-drop microextraction, and capillary electrophoresis for the determination of weak acid dissociable cyanide[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1148(1): 123—127.
- [17] 孟梁, 申贵隽, 张强. 金属配位剂衍生—高效液相色谱法测定粮食及白酒中的游离氰化物[J]. 分析科学学报, 2009, 25(5): 587—589.
- [18] Giroux L, Barkley D. Separation of metal-cyanide complexes by reversed-phase ion-interaction high-performance liquid chromatography[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1994, 72(2): 269—273.
- [19] Haddad P, Kalambaheti C. Advances in ion chromatography: speciation of $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ levels of metallo-cyanides using ion-interaction chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 1991, 250: 21—36.
- [20] 龙素群, 钟志京, 刘秀华, 等. 离子色谱法测定氰化物方法研究[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2006, 43(6): 1352—1356.
- [21] 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.
- [22] 张文德, 张光仲, 郭忠, 等. 酒中微量氰化物的测定方法研究[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16(3): 232—235.
- [23] 金安宝, 郑黎明. 狗肉中氰化物的测定[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(4): 481.
- [24] 梁永清, 郭慧理. 金精矿中氰化物的测定[J]. 黄金, 2006, 27(12): 63—64.
- [25] 谭洪波. 分光光度法测定焦炉煤气中的氰化氢[J]. 燃料与化工, 2008, 39(2): 41—44.
- [26] 齐占虎. 吡啶—吡啶酮分光光度法测定土壤中的氰化物[J]. 河北化工, 2009, 32(3): 66—67.
- [27] 王晓芳, 陈美, 杨春亮, 等. 木薯中氰化物含量的异烟酸—吡啶林酮分光光度法测定[J]. 分析仪器, 2009, 1: 32—34.
- [28] EI-Nemma EM, Abd-Rabboh HSM. A novel spectrophotometric method for determination of cyanide using cobalt (II) phthalocyanine tetracarboxylate as a chromogen[J]. International journal of environmental analytical chemistry, 2010, 90(2): 148—158.
- [29] 贾秀莲, 赵维. 用无色荧光素钠—荧光法测定水中的痕量氰化物研究[J]. 理化检验: 化学分册, 1997, 33(10): 447—448.
- [30] 李文奇, 白芸. 荧光光度法测定食用酒精中氰化物含量的研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2000, 36(2): 49—50.
- [31] 石崴, 胡涛. 冷原子荧光法间接测定水中氰化物[J]. 分析测试学报, 1996, 15(5): 56—59.
- [32] 汪明礼, 许真树. 水中氰化物的间接石墨炉原子吸收法测定[J]. 仪器仪表与分析监测, 2005, 2: 34—35.
- [33] 余秋月, 郭智勇. 冷原子吸收法测定空气中氰化物[J]. 中国卫生检验杂志, 2002, 12(6): 685—686.
- [34] 温孚波, 王娟. 离子选择电极法测定水中氰化物方法探讨[J]. 中华预防医学杂志, 2001, 35(2): 125—126.
- [35] 余月仙. 氰离子选择电极测定酒中氰化物[J]. 浙江预防医学, 1999, 11(2): 61—63.
- [36] 潘腊青. 银离子电极法现场快速测定水中氰化物[J]. 中国环境监测, 2000, 16(3): 51—53.
- [37] 郭忠, 张文德, 孙仕萍, 等. 单扫示波极谱法测定氰化物的方法研究[J]. 分析科学学报, 2005, 21(1): 109—110.
- [38] 杜洪凤, 向仕学, 殷德桂, 等. 单扫描极谱法测定食品及水样中氰化物[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16(4): 339—341.
- [39] Ruzicka J and Hansen EH. Flow injection analysis[M]. Wiley-Interscience, 1988.
- [40] 李春颖. 流动注射法测定水中总氰化物[J]. 环境科学与管理, 2005, 30(6): 101—102.
- [41] 潘双叶, 罗宏德. AA3 流动注射仪测定地表水中氰化物[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(4): 598—600.

- [42] Surleva A, Neshkova M. A new generation of cyanide ion-selective membranes for flow injection application Part III. A simple approach to the determination of toxic-metal cyanide complexes without preliminary separation[J]. *Talanta*, 2008, 76(4): 914–921.
- [43] Dai X, Jeffrey M I, Breuer P L. The development of a flow injection analysis method for the quantification of free cyanide and copper cyanide complexes in gold leaching solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 76(1–2): 87–96.
- [44] 张桃英,赵连佳. 饮用水中氰化物的流动注射分光光度测定法[J]. *环境与健康杂志*, 2006, 23(1): 72–73.
- [45] 冯金垣,崔迎超,杨启洪,等. 氰化物紫外光谱在线检测[J]. *郑州轻工业学院学报(自然科学版)*, 2004, 19(4): 64–66.
- [46] 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]. *Talanta*, 2007, 71(3): 1088–1095.
- [47] Noroozifar M, Khorasani-Motlagh M, Hosseini S N. Flow injection analysis-flame atomic absorption spectrometry system for indirect determination of cyanide using cadmium carbonate as a new solid-phase reactor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 528(2): 269–273.

Techniques for the Determination of Cyanide in Environmental Samples: A Review

WANG Ming-guo^{1, 2}, LI She-hong¹, XIAO Tang-fu¹, ZHENG Bao-shan¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. The Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Cyanides are used widely in agriculture and industry, including gold extraction, plastics production, electroplating, tanning and chemical synthesis, and expose high toxic risks to the environment. It is of significance to determine cyanide species beyond the total concentrations of cyanide, because various species of cyanides pose varying toxicity and have different environmental behaviors. The aim of this paper is to review the progress in cyanide determination in environmental samples by means of chromatography, spectrometry and flow injection analysis.

Key words: cyanide; cyanide complex; cyanide determination