

适用于快速远程检测海水中氰化物的方法研究

姚竞芳, 袁 涛, 敖俊杰, 顾佳媛, 李佳凡

(上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 建立了一种适用于海洋远程快速检测氰化物的检测方法, 设计了一体化检测装置, 未来可搭载到无人艇上实现自动快速检测。针对最佳检测条件进行了一系列优化, 得到最佳检测条件: 对于 100 mL 的待测样品, 加入酒石酸固体 1.5 g; 用 1~2 滴浓度为 150 g/L 的碳酸钠溶液浸润苦味酸试纸; 加热温度 80°C, 加热时间 10 min。在最佳检测条件下, 检测检出限达 0.3 mg/L。该方法实现了适用于海水氰化物的远程检测, 大大提高了检测效率, 无需人员进入污染现场, 安全性高。可广泛用于海洋危化品泄漏、湖泊污染、现场应急筛选等场合的水体样品快速检测。

关键词: 海水; 氰化物; 快速检测; 试纸

中图分类号: X834 **文献标识码:** A

文章编号: 1000-3096(2018)11-0024-05

DOI: 10.11759/hyxx20180709001

氰化物是一种重要的基本化工原料, 用于基本化学合成、电镀、冶金和有机合成医药、农药及金属处理方面^[1]。氰化物为立方晶系, 白色结晶颗粒或粉末, 易潮解, 有微弱的苦杏仁气味。氰化物属于高毒物质, 它的有害性和快速的致命效应使其成为重点监控的食源性和水体污染物之一^[2]。

含氰化物浓度很低的水(<0.05 mg/L)也会使鱼等水生物中毒死亡^[3], 它能抑制呼吸酶, 造成细胞内窒息, 生物吸入、口服或经皮吸收均可引起急性中毒^[4]。成人口服 50~100 mg 即可引起猝死^[5]。同时, 氰化物还会造成农作物减产^[6]。因此, 海洋中一旦发生氰化物的泄露, 需要对该海域进行封锁, 并且第一时间获取直观、准确、可靠的监测数据, 确定氰化物污染情况, 对其进行处理以去除氰化物的污染。

目前, 氰化物的检测方法主要集中于色谱法^[7], 光谱法^[8], 硝酸银滴定法和电化学法^[9], 甲基橙-氯化汞(II)试纸法^[10]等。其中, 色谱法常用的有气相色谱法和液相色谱法。气相色谱法^[11]检测结果好, 但是检测依托大型仪器, 无法做到快速检测。光谱法常用的有原子光谱法^[12]、荧光光谱法^[13]、和红外光谱法^[14]等。该检测方法存在操作复杂、对样品要求高、检测仪器繁多、检测灵敏度低^[15]、安全性较低等问题, 应用受到较大限制。橙-氯化汞(II)试纸条遇氰化物, 颜色由橙色变粉红色, 变化不明显, 如剂量较小, 无法用肉眼判别。

本文拟研发一种基于苦味酸试纸的一体化检测

装置, 对海水中的氰化物进行现场快速检测, 同时适用于后期搭载无人艇, 来实现检测结果的远程传输。本检测方法快速灵敏, 操作简单, 灵活性好, 无需人员进入现场, 可达到实时监控。该方法构建了一种新颖的、适用于海上危化品自动化无人艇跟踪监测和检测系统, 提升了海上危化品突发事件快速检测评估和污染损害的预警预测能力, 可广泛用于海水氰化物泄露现场的检测。

1 研究方法

1.1 材料与试剂

苦味酸乙醇饱和溶液: 将无水乙醇稀释成 95% 的乙醇溶液, 取 20 mL 95% 的乙醇溶液中, 加入 1 g 苦味酸晶体, 小心溶解, 不断搅拌, 至苦味酸过饱和。

苦味酸试纸条: 将圆形的定性滤纸裁剪成 70 mm 长, 5 mm 宽的试纸条^[16], 将裁剪好的试纸条浸入配置好的饱和苦味酸乙醇溶液中, 一段时间后取出, 放在常温下阴干, 避光储存。

碳酸钠溶液: 取 1 g 碳酸钠, 加超纯水定容到 100 mL。

收稿日期: 2018-07-09; 修回日期: 2018-10-18

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1402403)

[Foundation: National Key R & D Program of China, No. 2016YFC1402403]

作者简介: 姚竞芳(1994-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: yjyf6017@sjtu.edu.cn; 袁涛, 通信作者, 男, 副教授, 主要研究方向为环境化学, E-mail: taoyuan@sjtu.edu.cn

酒石酸: 订购于百灵威科技有限公司。

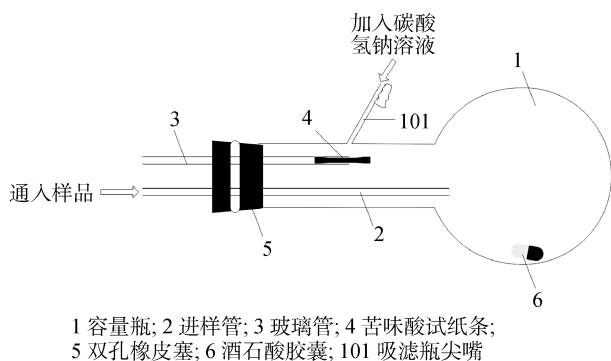
人工海水: 按照国标 GB/T 10834-2008 的标准进行配置, 人造海水配方如附录 A。

氰化物固体(分析纯): 公安局报备申请。

1.2 仪器与装置

电子天平(精度 0.01 g); 水浴锅。

设计一体化实验装置: 容量瓶(1)采用 250 mL 吸滤容量瓶, 瓶口配一个双孔橡皮塞(5), 其中一孔插入进样管(2), 使样品通过进样管(2)进入吸滤容量瓶(1), 另一孔插入一根玻璃管(3), 在玻璃管(3)内粘贴有苦味酸试纸条(4)。把容量瓶(1)放在加热装置(水浴锅)内, 用一根橡皮管把吸滤瓶的尖嘴(101)与碳酸钠注射器连接起来。同时, 在容量瓶(1)中, 放置有酒石酸胶囊(6), 见图 1。



1 容量瓶; 2 进样管; 3 玻璃管; 4 苦味酸试纸条;
5 双孔橡皮塞; 6 酒石酸胶囊; 101 吸滤瓶尖嘴

图 1 设计一体化装置图
Fig. 1 Integrated device chart

其中, 所述的酒石酸胶囊(6), 外壳采用的主要材料为明胶, 同时加入 5% 的甲基纤维素、海藻酸盐类, 使其在温度到达 50℃ 时易于溶解, 且不会对实验结果造成影响。胶囊采用 00 号胶囊大小, 帽长度 11.6 mm±0.4 mm, 体长度 19.8 mm±0.4 mm, 帽壁厚 0.110 mm±0.015 mm, 体壁厚 0.110 mm±0.015 mm, 帽口部外径 8.48 mm±0.03 mm。内部装有酒石酸固体。

1.3 实验原理

氰化物与苦味酸反应的原理如下图 2 所示:

氰化钠在酒石酸作用下, 水解生成氢氰酸, 氢氰酸遇碳酸钠生成氰化物, 氰化物再与苦味酸反应生成异氰紫酸钠, 呈玫瑰红色。

1.4 实验方法

首先用镊子夹取制备好的苦味酸试纸条粘贴到

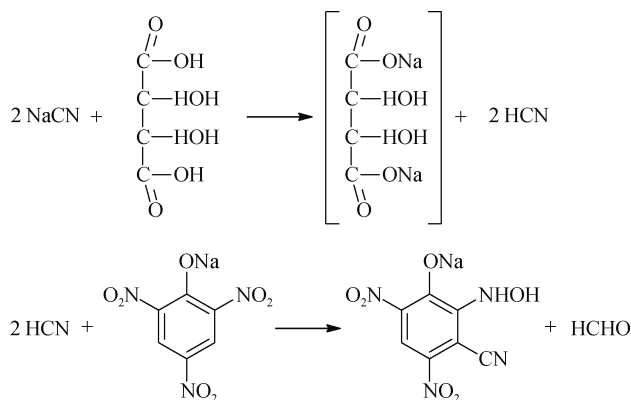


图 2 氰化物与苦味酸反应方程式

Fig. 2 Reaction equation between sodium cyanide and picric acid

玻璃管(3)上, 用新鲜配置的碳酸钠溶液通过尖嘴(101)浸润苦味酸试纸条, 小心试纸条褶皱, 并让试纸条前端小部分暴露在玻璃管外。加入酒石酸胶囊, 塞上橡皮塞。称取 0.01 g 氰化物固体用 100 mL 高纯水定容, 配置成 0.1 g/L 氰化物储备溶液, 根据实验需要吸取一定量氰化物溶液进行稀释为待测样品。待测样品通过进样品管(2)通入, 加入样品后, 将装置放入水浴锅上加热至 80℃, 维持 10 min 后观察试纸条的颜色变化并记录结果。

为优化该装置在海水中检测条件, 配制一定量人工海水, 称取 0.01 g 氰化物固体用 100 mL 人工海水定容, 配置成 0.1 g/L 人工海水储备溶液, 根据实验需要吸取一定量人工海水溶液进行稀释为待测样品。分别对碳酸钠浓度、酒石酸加入量、加热温度与加热时间进行优化实验, 以确定该检测方法在海水中检测的最佳条件。

最后于上海市东南沿海区域进行海水采样作为待测样品, 对该方法的可行性进行判断。

2 结果分析

2.1 实验条件优化

本研究分别对碳酸钠浓度、苦味酸加入量、加热温度与加热时间进行实验, 以确定检测方法的最佳条件。

2.1.1 碳酸钠浓度与苦味酸加入量的最优化

在 0.5 mg/L 的氰化物投加量下, 考察不同的碳酸钠溶液浓度浸润试纸条和不同酒石酸加入量的显色结果, 结果如表 1 所示。

表 1 不同碳酸钠浓度和酒石酸添加量对氰化测定的影响

Tab. 1 Effects of different sodium carbonate concentration and tartaric acid addition on cyanide determination

酒石酸/g	碳酸钠/(g/100mL)		
	5	10	15
1	—	+	+
1.5	—	++	+++
2	—	+	+

注：“—”表示试纸颜色没有变化，“+”代表试纸条颜色变红，且“+”越多，表明颜色越深。下同

由表 1 可以看出，两种酸的用量对氰化物的测定有一定影响，对于 100 mL 的样品溶液，加入 1.5 g 酒石酸固体，同时用 150 g/L 的碳酸钠溶液浸润试纸条可以得到较好的效果。

2.1.2 加热温度与加热时间的最优化

在 0.5 mg/L 的氰化物投加量下，考察加热温度区间在 50~80℃内，加热时间在 5~20 min 内的显色效果。在恒温水浴锅内进行加热，每隔段时间对显色结果进行记录，结果如表 2 所示。

表 2 不同反应温度对氰化物测定的影响

Tab. 2 Effects of different reaction temperatures of on the determination of sodium cyanide

加热温度/℃	加热时间/min	颜色
50	5	—
	10	—
	20	—
60	5	—
	10	+
	20	+
70	5	+
	10	++
	20	+++
80	5	++
	10	+++
	20	+++

由表 2 所示结果可知，加热温度过低时，影响样品中氰化物溶液的蒸发，使显色结果不理想。而温度过高时，可能导致氰化物溶液蒸发过快，难以得到理想效果。因此考虑到该装置后续搭载无人艇在海洋上使用，加热时间不宜过长，选择加热温度为 80℃，加热时间为 10 min 较为适宜，所得显色结果较为理想。

2.2 检出限的测定

根据所得实验最优化条件，在胶囊内放置 1.5 g 酒石酸，采用 150 g/L 浓度的碳酸钠溶液浸润试纸条，将装置放置到水浴锅中，温度设置 80℃，加热时间设置 10 min，对添加不同浓度氰化物的海水样品进行测试，结果如表 3 所示。

表 3 氰化物在海水中检出限初试结果

Tab.3 Preliminary test results of sodium cyanide in seawater

浓度/(mg/L)	是否阳性	试纸条颜色	浓度/(mg/L)	是否阳性	试纸条颜色
空白	否	—	2	是	+++
0.05	否	—	4	是	+++
0.1	否	—	6	是	+++
0.5	是	+	8	是	+++
1	是	++			

根据表 3 可知检出限在 0.5 mg/L 左右，进一步在 0.1~0.5 mg/L 设置梯度进行检测，结果如表 4 所示。

表 4 氰化物在海水中检出限测定结果

Tab. 4 Detection limit of sodium cyanide in seawater

浓度/(mg/L)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
颜色	—	—	+	+	+

由表 4 可知，氰化物浓度在 0.3 mg/L 还可以明显显示反应颜色。一般苦味酸试纸条检测氰化物的检出限在 0.2~0.4 mg/L^[17]。如表 4 所示，本研究利用苦味酸试纸测定水体氰化物浓度时，最低检出限可达 0.3 mg/L。

2.3 方法的远程适用性分析

该装置可搭载无人艇上对区域水体中的氰化物进行现场检测。检测时，无人艇位于海洋或湖泊中，控制室位于母船或陆地上。无人艇上的现场检测设备包括机械臂、检测一体化装置、滴管、容器等实验器皿，数据传输设备包括照相机、拍摄平台、处理器、信号发射器等通讯设备。

海洋或湖泊如出现氰化物泄漏或事故，无人艇可进入事故现场。利用无人艇上自动化机械臂和加热板进行取样、加样和加热等动作后，试纸条会显现变红色或未变色(仍为黄色)的结果，利用照相机对试纸条进行拍摄，之后将拍摄的试纸条照片经过数

据压缩后无线传输至控制室内，控制室内的管理人员根据试纸条照片上显示的试纸条颜色，实时判断水样中氰化物浓度。

2.4 海水样品分析

本研究于上海市东南沿海区域采取海水样品 3 L 于塑料桶中，对于较为浑浊的水样先进行过滤预处理。对处理后的水样进行加标，并按 2.4 的实验方法对样品进行分析，结果如表 5 所示。

表 5 海水样品加标测试结果

Tab. 5 Test result of sea water sample addition

浓度 /(g/L)	是否 阳性	试纸条 颜色	浓度 /(g/L)	是否 阳性	试纸条 颜色
空白	否	—	2	是	++
0.05	否	—	4	是	++
0.1	否	+	6	是	+++
0.5	是	+	8	是	+++
1	是				

由表 5 可知，该装置的海水检出限与实验所测基本一致，为 0.3 mg/L 左右。

3 结论

本文建立了一种适用于远程快速检测海水中氰化物的方法，同时优化了检测条件：对于 100 mL 待测样品，酒石酸最佳加入量为 15 g，浸润试纸的碳酸钠的浓度为 150 g/L，加热温度为 80℃，加热时间为 10 min。该方法检出限为 0.3 mg/L。

本文为海洋等大型水体的危化品应急监测与管理提供了新的思路。研发的海水氰化物检测一体化装置可进行量产，在无人艇出海检测时搭载该装置，每到达一处检测点利用一套检测装置进行自动采样检测，之后采用照片传输的方式将检测结果及时反馈至控制台中，即可实现对海洋氰化物污染情况进行快速检测。该方法大大提高了检测效率，无需人员进入污染现场，安全性较高，对实验室及工作人员的依赖性小，无需将待测样品运回实验室即可现场检测氰化物的存在与否，可广泛用于海洋污染品泄漏、湖泊污染、现场筛选等场合的样品快速检测。

参考文献:

[1] 李钢, 邹海龙. 对氰化物污染处理技术的探讨[J]. 中国化工贸易, 2017, 9(21): 160.

Li Gang, Zou Hailong. Discussion on cyanide pollution treatment technology[J]. China Chemical Trade, 2017, 9(21): 160.

[2] Rice N C, Rauscher N A, Langston J L, et al. Behavioral toxicity of sodium cyanide following oral ingestion in rats: Dose-dependent onset, severity, survival, and recovery[J]. Food & Chemical Toxicology, 2018, 114: 145-154.

[3] Baskin S I, Rockwood G A. Neurotoxicological and behavioral effects of cyanide and its potential therapies[J]. Military Psychology, 2002, 14: 159-177.

[4] Rubec P J. The Effects of sodium cyanide on coral reefs and marine fish in the Philippines[J]. 1986, 125: 297-302.

[5] 黄宗海. 剧毒化学物质——氰化物[J]. 云南化工, 2017, 44(9): 73-75.
Huang Zonghai. A highly toxic chemical substance——Sodium cyanide[J]. Yunnan Chemical Technology, 2017, 44(9): 73-75.

[6] 于晓章, Trapp Stefan. 氰化物污染的植物修复可行性研究[J]. 生态科学, 2004, 23(2): 97-100.
Yu Xiaozhang, Trapp Stefan. Feasibility of phytoremediation of cyanide contamination by soybean and corn[J]. Ecologic Science, 2004, 23(2): 97-100.

[7] 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.

[8] 董明. 利用红外光谱快速检验氰化物[J]. 刑事技术, 2001, (3): 16.
Dong Ming. Rapid detection of cyanide by infrared spectroscopy[J]. Forensic Science and Technology, 2001, (3): 16.

[9] 江晓明. 氰化物检测方法研究进展[J]. 探索科学, 2016, 5: 222.
Jiang Xiaoming. Progress in cyanide detection[J]. Science Research, 2016, 5: 222.

[10] 陈浩, 张玉芹. 水中氰化物的气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2004, 20(2): 45-46.
Chen Hao, Zhang Yuqin. Determination of cyanide in water by gas chromatography[J]. Occupation and Health, 2004, 20(2): 45-46.

[11] 路新华, 鲁小明. 吡啶-吡唑酮分光光度法测定水及食品中的氰化物[J]. 预防医学论坛, 1999, (4): 399-400.
Lu Xinhua, Lu Xiaoming. Spectrophotometric determination of cyanide in water and food by pyridine-pyrazolone[J]. Preventive Medicine Tribune, 1999, 4: 399-400.

[12] 黄淦泉, 王十一. 歧化反应冷原子吸收光谱法测定水中痕量氰化物[J]. 理化检验: 化学分册, 1991, 5: 264-266.
Huang Ganquan, Wang Shiyi. Determination of trace

- cyanide in water by disproportionation reaction cold atomic absorption spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B (Chemical Analysis)*, 1991, 5: 264-266.
- [13] 杨栋, 倪小波, 彭梦姣, 等. 香豆素类亚硫酸氢根离子探针的合成及荧光性质研究[J]. *精细化工*, 2011, 28(3): 308-312.
Yang Dong, Ni Xiaobo, Peng Mengjiao, et al. Study on the synthesis and fluorescence of coumarin-based bisulfite anion probes[J]. *Fine Chemicals*, 2011, 28(3): 308-312.
- [14] Yu-Min D I, Zhu J, Chang J, et al. Recent advance of detection method of cyanide[J]. *Physical Testing & Chemical Analysis*, 2011, 47(12): 1491-1494.
- [15] 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.
Cheng Xuchu, Cheng Junrui. Comparison of the impact of different volumes of containers on detecting cyanide by spectrophotometric[J]. *Environmental Science Survey*, 2014, 33(3): 87-89.
- [16] 胡明燕, 车明秀. 白酒中氰化物含量定性检测方法的研究[J]. *酿酒科技*, 2014: 105-107.
Hu Mingyan, Che Mingxiu. Research on quantitative detection of cyanide in baijiu(liquor)[J]. *Liquor-Making Science & Technology*, 2014: 105-107.
- [17] 赖玲扬, 吴文辉. 苦味酸试纸法快速检验水中氰化物[J]. *净水技术*, 1997, 2: 37-39.
Lai Lingyang, Wu Wenhui. Rapid determination of cyanide in water by picric acid test paper method[J]. *Water Purification Technology*, 1997, 2: 37-39.

A method for rapid and remote detection of cyanides in seawater

YAO Jing-fang, YUAN Tao, AO Jun-jie, GU Jia-yuan, LI Jia-fan

(School of Environment Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Received: Jul. 9, 2018

Key words: seawater; cyanides; rapid detection; test paper

Abstract: This study aims to establish a method for rapid detection of cyanides in the ocean using picric acid test paper and to design an integrated detection device. In the future, this device can be mounted on an unmanned boat to realize automatic rapid detection. Optimizations were conducted to obtain the optimal detection conditions for the seawater sample of 100 mL, the weight of tartaric acid solid was 1.5 g, 1~2 drops of 150 g/L sodium carbonate were used to soak the picric acid test paper, the heating temperature was set at 80°C, and the heating time was 10 min. Under the optimal conditions, the test result was satisfactory and the detection limit was 0.3 mg/L. This method realizes the remote and rapid detection of cyanides in seawater, which greatly improves the detection efficiency and does not require personnel to enter the contaminated site. It can be widely used for rapid detection scenarios, such as leakage accident of sea transportation, meeting emergency of lake pollution, and on-site screening.

(本文编辑: 康亦兼)