

铁盐比色法测定含铜、镍、汞水溶液中的硫氰酸盐

葛仲义¹, 杨凤萍^{1,2}, 李甘甜^{1,2}, 孟宪伟^{1*}, 柳华丽¹, 姜莹^{1,2}, 关国军^{1,2}

(1. 长春黄金研究院有限公司; 2. 国家金银及制品质量检验检测中心(长春))

摘要:黄金行业工艺废水含铜、镍、汞等金属离子,采用铁盐比色法测定时,显色不稳定,导致测定结果偏低。研究建立了一种去除铜、镍和汞干扰的硫氰酸盐测定方法,加入N,N-二甲基甲酰胺解决了铁盐比色法显色不稳定、短时间内褪色严重的问题;通过碱性条件下硫代硫酸钠掩蔽高浓度铜离子的干扰,使铜离子以硫化亚铜沉淀形式除去;而酸性条件下硫代硫酸钠可有效掩蔽镍、汞离子干扰。该方法测定结果的相对标准偏差为0.21%~1.33%,加标回收率为98.0%~101.3%,具有操作简单、成本低和准确度高、精密度好的优点,具有推广应用价值。

关键词:硫氰酸盐;硫代硫酸钠;铁盐比色法;干扰去除;掩蔽剂;消解方式

中图分类号:TD926.5

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)11-0126-04

doi:10.11792/hj20251118

引言

黄金^[1-3]、纺织、食品^[4-7]、化学制品^[8]等多个行业的废水中都会含有硫氰酸盐,同时硫氰酸盐也是重要的化工原料,在精细化工、医药工业等领域广泛使用。氰化提金工艺产生大量硫氰酸盐,其会影响选矿工艺指标,同时废水中的硫氰酸盐在一定条件下会转化为氰化物,威胁人类健康。从安全环保、回收、工艺流程控制等方面考虑,均需要准确测定硫氰酸盐的含量。现行测定方法有分光光度法^[9-12]、离子色谱法^[13-15]、液相色谱法^[16]、气相色谱法^[17-18]和电化学法^[19]等。对于硫氰酸盐的检测,宜采用分光光度法,操作简单,快速准确,而分光光度法大多采用铁盐比色法^[1,3]。根据黄金行业工艺流程水、废水的特点,可能含有其他金属离子如铜、铅、锌、铬、镉、锰、铁、镍、汞等,经过考察,铜、镍、汞会影响硫氰酸盐的测定,需去除干扰。关于水溶液中硫氰酸盐测定的文献报道较少,对于含铜、镍、汞水溶液中硫氰酸盐的测定也没有相关报道。此外,铁盐比色法显色不稳定,短时间内会褪色,测定结果偏低,不适合大批量样品的测定。本研究通过加入N,N-二甲基甲酰胺解决了铁盐比色法显色不稳定问题,并通过调整酸碱性有效去除了铜、镍、汞等离子的干扰,建立的分析方法准确度和精密度良好,具有推广应用价值。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

岛津μV-2700分光光度计。

氯化铁溶液(100 g/L):称取100 g氯化铁置于250 mL烧杯中,加入100 mL盐酸溶解,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

硫氰酸盐标准贮存溶液(1 000 μg/mL):称取1.673 0 g硫氰酸钾置于250 mL烧杯中,加入100 mL水,摇动至完全溶解,移入1 000 mL棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

硫氰酸盐标准溶液(100 μg/mL):移取10 mL硫氰酸盐标准贮存溶液于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

硫代硫酸钠溶液(25 g/L):称取2.5 g硫代硫酸钠溶于水中,定容到100 mL,混匀。

1.2 实验方法

1) 移取50 mL样品于250 mL烧杯中,置于电炉盘上,盖上表面皿,在150 ℃~170 ℃加热1~1.5 h。取下,冷却至室温。如果样品呈中酸性,加入Na₂CO₃溶液调节至中性并过量1 mL;如果样品pH值大于10,加入盐酸调节pH值至8~8.5,再加入1 mL Na₂CO₃溶液;如果样品中硫氰酸盐浓度较高,可以取少量样品,用蒸馏水补充到50 mL。

2) 利用双层慢速定量滤纸将试液过滤于250 mL

收稿日期:2025-06-28; 修回日期:2025-07-25

基金项目:中国黄金协会标准制定计划项目(2019-T-120306)

作者简介:葛仲义(1985—),男,高级工程师,硕士,研究方向为检测分析及标准化研究工作;E-mail:1262998367@qq.com

*通信作者:孟宪伟(1984—),男,正高级工程师,硕士,研究方向为检测分析及标准化研究工作;E-mail:75347877@qq.com

烧杯中,蒸馏水冲洗表面皿、烧杯、滤纸及沉淀3~4次。向滤液中加入10 mL硫代硫酸钠溶液,移入通风橱中,盖上表面皿,150 ℃加热1.5 h。取下烧杯,冷却至室温,用双层慢速定量滤纸过滤至新的250 mL烧杯中,蒸馏水冲洗表面皿、烧杯、滤纸及沉淀3~4次。向滤液中加入盐酸(1+3)调节pH至中性,并过量5 mL,加入15 mL硫代硫酸钠溶液,置于电炉盘在150 ℃~170 ℃加热1 h,取下,冷却至室温。利用双层慢速定量滤纸过滤至新的250 mL烧杯中,蒸馏水冲洗表面皿、烧杯、滤纸及沉淀3~4次。氨水调节滤液pH值至5~7,定容到100 mL比色管中。随同样品做全程序空白实验。

3)取一定量溶液置于50 mL棕色比色管中,加入5 mL氯化铁显色剂、1 mL N,N-二甲基甲酰胺,用水稀释至标线并摇匀,放在暗处显色5 min后,在波长460 nm条件下进行测定。

1.3 标准曲线绘制

分别移取0,0.50,1.00,2.00,3.00,5.00 mL硫氰酸盐标准溶液于1组50 mL棕色具塞比色管中,加入5 mL氯化铁显色剂、1 mL N,N-二甲基甲酰胺,用水稀释至标线并摇匀,放在暗处显色5 min后测定。以硫氰酸盐质量浓度为横坐标,吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

2 结果与讨论

2.1 显色稳定剂

铁盐比色法从加入显色剂开始,几分钟后开始褪色,导致测定结果偏低,对于工业生产中的检测时间不足,设计了甲醇、乙醇、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺4种物质作为显色稳定剂。配制100 mg/L硫氰酸盐溶液若干份,分别加入1 mL甲醇、乙醇、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺4种显色稳定剂,实验结果见表1。

表1 显色稳定剂种类实验结果

Table 1 Experimental results of chromogenic stabilizer types

稳定剂种类	稳定时间/min	测定结果/(mg·L ⁻¹)				平均值/(mg·L ⁻¹)
		1	2	3	4	
甲醇	10	97.8	99.1	98.0	99.5	98.6
乙醇	20	97.8	99.1	102.0	100.5	99.8
三氯甲烷	60	99.5	99.1	100.5	101.0	100.0
N,N-二甲基甲酰胺	5	97.2	98.3	101.3	100.6	99.4
	24 ¹⁾	99.6	99.8	101.1	100.5	100.2

注:1)单位为h。

由表1可知:不加入显色稳定剂时,10 min后吸光度开始下降;甲醇作为显色稳定剂加入后,20 min后吸光度开始下降;乙醇在60 min后吸光度开始下

降;三氯甲烷在5 min后吸光度开始下降;而N,N-二甲基甲酰胺在24 h内显色溶液都不会褪色,显色稳定,适合大批量样品的操作。因此,选择N,N-二甲基甲酰胺作为显色剂。

2.2 铜离子干扰去除

铜离子会影响硫氰酸盐的测定,需要进行掩蔽,掩蔽方案为碱性条件下加入硫代硫酸钠,使铜离子以硫化亚铜形式沉淀除去;在酸性条件下铜离子会生成硫氰化亚铜,导致测定结果偏低。

2.2.1 硫代硫酸钠用量

配制150 mg/L硫氰酸盐溶液若干份,铜离子质量浓度为200 mg/L,考察不同硫代硫酸钠用量对测定结果的影响,结果见表2。

表2 硫代硫酸钠用量实验结果

Table 2 Experimental results for sodium thiosulphate dosage

硫代硫酸钠 用量/mL	测定结果/(mg·L ⁻¹)				平均值/ (mg·L ⁻¹)
	1	2	3	4	
2	135.0	126.7	128.9	132.3	130.7
5	149.8	148.9	151.2	150.6	150.1
10	149.6	150.6	151.1	149.6	150.2
20	148.9	150.9	150.1	151.2	150.3

由表2可知:铜离子质量浓度为200 mg/L时,5 mL硫代硫酸钠已经完全掩蔽铜离子。综合考虑实际样品铜离子含量范围,选择10 mL硫代硫酸钠,可完全消除铜离子干扰。

2.2.2 消解时间

配制150 mg/L硫氰酸盐溶液若干份,铜离子质量浓度为200 mg/L,控制消解时间分别为30 min、60 min、90 min、120 min,同一样品平行测定4次,结果见表3。

表3 消解时间实验结果

Table 3 Experimental results for digestion time

消解时间/min	测定结果/(mg·L ⁻¹)				平均值/(mg·L ⁻¹)
	1	2	3	4	
30	100.7	100.3	104.8	109.6	105.0
60	147.5	150.3	151.1	148.2	149.3
90	151.3	150.2	150.3	149.3	150.3
120	150.3	149.0	149.3	148.1	149.2

由表3可知:消解时间较短时,干扰消除不完全,测定结果偏低。当消解时间为60~120 min时,测定结果基本稳定。综合考虑铜离子的干扰去除及时间成本,最终选择消解时间为90 min。

2.2.3 消解温度

配制500 mg/L硫氰酸盐溶液若干份,铜离子质量浓度为500 mg/L,控制消解温度分别为80 ℃、100 ℃、150 ℃、200 ℃、250 ℃,每个消解温度平行测定同一样品4次,结果见表4。

表4 消解温度实验结果

Table 4 Experimental results for digestion temperature

消解温度/℃	测定结果/(mg·L ⁻¹)				平均值/(mg·L ⁻¹)
	1	2	3	4	
80	470.7	471.6	475.3	478.3	474.8
100	498.0	501.3	503.1	497.6	500.0
150	500.3	499.6	501.1	498.0	499.8
200	501.3	498.6	503.1	499.0	500.5
250	495.3	493.6	494.1	493.0	494.0

由表4可知:当消解温度为80 ℃时,温度不足,干扰消除不完全,测定结果偏低;当消解温度为100 ℃~200 ℃时,可完全消除铜离子的干扰;当消解温度达到250 ℃时,测定结果又偏低,即消解温度不宜过高。因此,选择消解温度为150 ℃。

2.3 镍及汞干扰去除

2.3.1 硫代硫酸钠用量

配制150 mg/L硫氰酸盐溶液若干份,镍离子质量浓度为200 mg/L、汞离子质量浓度为10 mg/L,考察不同硫代硫酸钠用量对测定结果的影响,结果见表5。

表5 硫代硫酸钠用量实验结果

Table 5 Experimental results for sodium thiosulphate dosage

硫代硫酸钠用量/mL	测定结果/(mg·L ⁻¹)				平均值/(mg·L ⁻¹)
	1	2	3	4	
5	145.0	146.6	141.0	142.3	143.7
10	149.1	148.2	150.2	151.6	149.8
15	149.8	150.1	150.1	148.6	149.6
20	148.9	150.5	150.1	151.2	150.2

由表5可知:镍离子质量浓度为200 mg/L、汞离子质量浓度为10 mg/L时,10 mL硫代硫酸钠可完全掩蔽镍离子、汞离子。综合考虑实际样品镍离子、汞离子含量范围,选择硫代硫酸钠用量15 mL消除镍离子、汞离子。

2.3.2 消解酸碱性

配制300 mg/L硫氰酸盐溶液若干份,镍离子质量浓度为200 mg/L、汞离子质量浓度为10 mg/L,考察不同消解环境对测定结果的影响,结果见表6。由表6可知:中性和碱性环境都无法消除镍离子、汞离子的干扰,只有酸性条件下可消除镍离子和汞离子的干扰。

表6 酸碱性实验结果

Table 6 Acidity and alkalinity test results

酸碱性	测定结果/(mg·L ⁻¹)				平均值/(mg·L ⁻¹)
	1	2	3	4	
中性环境	213.2	221.3	218.8	223.2	219.1
碱性环境	245.1	256.1	244.1	249.3	248.6
酸性环境	299.2	299.4	300.5	300.2	299.8

3 方法的精密度和准确度

3.1 方法的精密度

选取4个含不同铜、镍和汞离子的样品,按照实验方法进行测定,每个样品平行测定4次,计算结果的相对标准偏差,结果见表7。由表7可知:该方法测定结果的相对标准偏差均小于1.50 %,表明方法的精密度良好。

表7 方法的精密度实验结果

Table 7 Precision test results for method

样品编号	测定结果/(mg·L ⁻¹)				平均值/(mg·L ⁻¹)	RSD/%
	1	2	3	4		
1	50.0	49.8	50.2	51.3	50.3	1.33
2	101.3	100.5	100.8	100.7	100.8	0.34
3	245.1	244.6	245.8	244.8	245.1	0.21
4	482.1	487.2	485.6	484.2	484.8	0.45

3.2 加标回收率实验

选取4个含不同铜、镍和汞离子的样品进行加标回收率实验,结果见表8。由表8可知:样品加标回收率为98.0 %~101.3 %,表明实验所确定的最佳条件完全满足水溶液中硫氰酸盐的测定,方法的准确度良好。

表8 加标回收率实验结果

Table 8 Results of spiked recovery experiment

样品编号	测定值/(mg·L ⁻¹)	标准物质加入量/(mg·L ⁻¹)	测定总量/(mg·L ⁻¹)	加标回收率/%
	1	2	3	
1	50.3	50.0	99.9	99.2
2	100.8	100.0	202.1	101.3
3	245.1	250.0	493.6	99.4
4	485.5	500.0	975.6	98.0

4 结语

实验研究发现,加入N,N-二甲基甲酰胺可显著提高显色溶液稳定性,即24 h内显色溶液不会褪色,适合大批量样品的测定。碱性条件下利用硫代硫酸钠掩蔽了高浓度铜离子的干扰,使铜离子以硫化亚铜形式沉淀除去;而酸性条件下利用硫代硫酸钠可有效掩蔽镍离子和汞离子的干扰,实现了含铜、镍和汞水溶液中硫氰酸盐含量的准确测定。本方法准确度和精密度良好,满足分析测试需求。

[参考文献]

- [1] 杨凤萍,王菊,张雨,等.分光光度法测定含铬(VI)氰渣中硫氰酸根[J].冶金分析,2025,45(2):82~86.
- [2] 张灵芝,王菊,陈永红,等.氰渣中硫氰酸盐测定方法研究[J].黄金,2024,45(9):101~103.
- [3] 中国黄金协会.黄金行业水质化学分析方法 硫氰酸盐的测定分光光度法:T/CGA 032—2022[S].北京:冶金工业出版社,2022.

[4] 张遴,王文瑞,蔡砚,等.分光光度法测定婴幼儿食品中硫氰酸钠[J].理化检验(化学分册),2013,49(6):717-719.

[5] 许东海.异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定乳及乳粉中的硫氰酸盐[J].中国卫生检验杂志,2012,22(6):1 277-1 280.

[6] 陈宏靖.乳品中硫氰酸钠的含量测定研究[J].福建分析测试,2012,21(2):35-38.

[7] 陈惠珠,宣栋梁,潘璐,等.乳与乳制品中硫氰酸盐含量的分光光度法测定[J].中国卫生检验杂志,2012,22(8):1 774-1 776.

[8] 孙明星,蒋海宁,屠虹,等.分光光度法测定化肥中有害成份硫氰酸盐[J].化学研究与应用,2004(4):556-558.

[9] 王菊,陈永红,葛仲义,等.氯化铁比色法测定硫氰酸盐的方法研究[J].黄金,2023,44(1):102-105.

[10] 张灵芝,杨凤萍,降向正,等.硝酸铁分光光度法测定硫氰酸盐的氧化剂干扰去除实验研究[J].黄金,2015,36(7):73-76.

[11] 崔丽英,赵振平.吸光光度法测定工业废水中硫氰酸盐[J].理化检验(化学分册),2004,35(6):352-353.

[12] 胡利敏,赵翠琴,柴艳兵,等.乳与乳制品中硫氰酸盐的测定[J].食品安全导刊,2016(33):141-143.

[13] 张水峰,陈小珍,张东雷,等.离子色谱-电导检测法测定不同乳制品中硫氰酸盐[J].中国无机分析化学,2012,2(3):60-63.

[14] 邓枫,黄霞.离子色谱法测定奶制品中的硫氰酸盐[J].食品安全导刊,2025(11):88-90,94.

[15] 赵好,查河霞,赵士权.牛奶中硫氰酸盐的离子色谱测定法的改进[J].现代预防医学,2015,42(11):1 979-1 981.

[16] 赵文荣,李倩倩,李刚,等.牛奶中硫氰酸盐高效液相色谱测定方法[J].食品科学技术学报,2013,31(1):43-45.

[17] 陈舒奕,钟茂生,钟国龙,等.水产品中硫氰酸盐的气相色谱-质谱测定方法研究[J].福建分析测试,2019,28(5):32-37.

[18] 苏晶,姜英杰,徐绍成.固相萃取-顶空气相色谱法测定奶粉中硫氰酸盐含量[J].中国科技信息,2013(9):52,55.

[19] 何书美,陈晓燕.硫氰化物测定法进展[J].河北师范大学学报,1999,23(3):388-392.

Determination of thiocyanate in aqueous solutions containing copper, nickel, and mercury by ferric salt colorimetry

Ge Zhongyi¹, Yang Fengping^{1,2}, Li Gantian^{1,2}, Meng Xianwei¹, Liu Huali¹, Jiang Ying^{1,2}, Guan Guojun^{1,2}

(1. Changchun Gold Research Institute Co., Ltd.; 2. National Gold & Silver Quality Inspection Center (Changchun))

Abstract: Process wastewater in the gold industry contains metal ions such as copper, nickel, and mercury, which cause unstable coloration and low determination results when using ferric salt colorimetry. A method for determining thiocyanate with the removal of copper, nickel, and mercury interference was developed. The addition of N,N-dimethyl-formamide addressed the issues of unstable coloration and severe fading within a short time. The interference from high-concentration copper ions was eliminated by masking with sodium thiosulfate under alkaline conditions, where copper ions were removed as cuprous sulfide precipitate. Meanwhile, sodium thiosulfate effectively masked nickel and mercury ions under acidic conditions. The relative standard deviations of determination results by this method ranged from 0.21 % to 1.33 %, with spiked recoveries of 98.0 %-101.3 %. This method offers advantages of simple operation, low cost, high accuracy, and good precision, demonstrating valuable potential for broad application.

Keywords: thiocyanate; sodium thiosulfate; ferric salt colorimetry; interference removal; masking agent; digestion method