

气热提取法快速测定液样中的痕量氰化物

张苗苗, 陈 皓, 郜洪文*

(同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 应用自主研发的便携式多功能样品处理仪, 按所选择的条件(空气流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 加热时间为 20 min), 用氰化物预处理剂气热提取水样和食品中痕量氰化物, 按此条件可使水体中氰化物浓缩富集 5 倍。将所得提取液移入显色管中, 加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液 1 滴, 加水至 5.0 mL , 加入氰化物检测剂 I, 摇匀, 静置 2 min 后, 加入氰化物检测剂 II, 摇匀并静置 20 min 后, 在水质检测仪上测定其 $c.v$ 值。方法的检出限为 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 测定值的相对标准偏差 ($n=6$) 均小于 3.5% , 按标准回收试验测得方法的回收率为 $92.5\% \sim 103\%$ 。方法可用于野外现场快速分析。

关键词: 氰化物; 气热提取法; 水质检测仪; 快速测定

中图分类号: O652.6 文献标志码: A 文章编号: 1001-4020(2018)04-0379-04

氰化物属于高剧毒物质, 对人体的毒性主要是与高铁细胞色素氧化酶结合, 生成氰化高铁细胞色素氧化酶而失去传递氧的作用, 引起组织缺氧窒息^[1]。氰化物的主要污染源是金矿的开采及冶炼、电镀、有机化工、选矿、炼焦、造气、化肥等工业排放废水。氰化物是我国饮用水源和地表水常规监测项目, 目前国内外总氰化物分析方法主要有容量法(硝酸银滴定法)^[2]、色谱法^[3]、流动注射分析法^[4]。色谱法、流动注射分析法灵敏快速, 样品无需预处理, 但目前国内无相关标准; 容量法(硝酸银滴定法)技术成熟, 成本低, 但检出限无法满足现行环境监测要求。HJ 484—2009《水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法》中有 4 种标准分析方法, 均需要对样品进行蒸馏预处理后才能进一步分析。

预处理方法多种多样, 国内外也有不少学者对预处理方法进行过研究^[5-7]。文献[8]开发的抽气法预处理装置, 操作简便、省时, 且抽气过程中整个装置处于负压下, 氰化氢外逸、瓶爆裂等问题基本可得到解决; 但此方法抽气装置复杂, 抽真空对试验仪器质量要求较高, 且能源消耗大。文献[9]研发的丘氏气提定氰器对含氰废水进行预处理, 该方法装置简便, 且不易漏气, 但存在操作流程复杂, 数据可能

随季节变化, 其准确性受到影响。文献[10]通过传统的蒸馏法进行氰化物废水预处理, 选用 9 种常见的预处理体系, 结果表明有 6 种预处理体系均能达到较好的结果, 但此方法存在氰化氢容易溢出、蒸馏效率低、检测周期长等缺点。文献[11]采用分布式控制系统(DCS)系列蒸馏仪研究水质氰化物的自动蒸馏预处理方法, 其加标回收率和精密度均符合环境监测水质分析技术要求, 但需水样量大, 且蒸馏时间长, 不适于现场快速检测。文献[12]采用微波蒸馏预处理代替传统的电炉蒸馏法, 不适用于现场快速检测。目前国内对氰化物的野外快速检测方法研究较少, 文献[13]采用检测管法快速测定废水中氰化物的含量, 回收率和精密度较高, 且反应时间短, 但其检出限不能达到环境水体检测需求。

哈希、默克等便携式仪器开发公司只有氰化物检测剂, 没有相应的预处理装置。精密仪器能够做到对氰化物准确定性测量, 但针对经济发展落后的农村和偏远地区, 以及应对突发性污染事件, 需要一种快速、便携且准确的现场检测技术。本工作采用自主研发的便携式多功能样品处理仪和水质检测仪, 开发出氰化物气热提取预处理方法及野外快速检测方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

GEO 型便携水质快速检测仪, 用于测量显色溶

收稿日期: 2017-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(21577098)

作者简介: 张苗苗, 硕士研究生, 从事环境化学检测研究

* 通信联系人。hwgao@tongji.edu.cn

液矢量色度(*c. v.*);自制 GE STD01 型便携式多功能样品处理仪,结构见图 1,用于水中氰化物的气热提取。



1—洗气管;2—吸收管;3—反应管;4—导气管;5—时间设置按钮;
6—加热器;7—气泵开关;8—气体流量计;9—加料口

图 1 多功能样品处理仪

Fig. 1 Multifunctional sample processor

氰标准储备溶液: $50.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,系国家标准物质 GBW(E) 080115。

氰标准溶液: $2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

氰化物预处理剂:由乙二胺四乙酸二钠与磷酸混合而成(硫酸钠为填充剂,不影响反应),于 $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干,取粉装胶囊 0.1 g ,密封保存在通风干燥处,用于水样预处理^[14]。

氰化物检测剂 I:由磷酸二氢钾与氯胺 T 混合而成,研磨成粉,取粉装胶囊 0.1 g ,密封保存在通风干燥处,用于显色反应^[14]。

氰化物检测剂 II:由异烟酸与巴比妥酸混合而成,取粉装胶囊 0.1 g ,密封保存在通风干燥处,用于显色反应^[14]。

野外或现场检测使用的氰化物检测试剂盒均按上述方法制备而得。

氢氧化钠、乙二胺四乙酸二钠、磷酸二氢钾、氯胺 T、异烟酸、巴比妥酸、磷酸均为分析纯;试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 氰化物预处理

结合图 1,在洗气管 1 中加入蒸馏水 5 mL ,滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液 2 滴,在吸收管 2 中加入蒸馏水约 4 mL ,滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液 1 滴,在反应管 3 中加入水样或液体饮料 25 mL ,按图示将管路连接好,从上加料口 9 加入氰化物预处理剂(注意:氰化氢易挥发,勿摇混!),立即连接导气管

4,接通电源,调节时间按钮 5 为 20 min ,接通加热器 6,打开气泵开关 7,空气从装置侧面进气口进入洗气管,调节气体流量计 8 为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.2.2 标准溶液测定

取氰化物标准溶液 5 mL 置于显色瓶中,加入氰化物检测剂 I,摇动溶解,静置 2 min ,再加入氰化物检测剂 II,摇动溶解,静置 $15 \sim 20 \text{ min}$,在便携式水质快速检测仪上测定 *c. v.*。

1.2.3 样品测定

样品预处理结束后,将吸收管中的液体全部倒入 5 mL 显色瓶中,滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液 1 滴,加水定容至 5.0 mL ,加入氰化物检测剂 I,摇动溶解,静置 2 min ,再加入氰化物检测剂 II,摇动溶解,静置 $15 \sim 20 \text{ min}$,在便携式水质快速检测仪上测定 *c. v.*。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的选择

2.1.1 气流量

按氰化物预处理方法对 $0.300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化物标准溶液进行气热提取,保持加热时间为 20 min ,考察了气流量分别为 $0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的影响。结果表明:当气流量小于 $0.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, CN^- 未能完全从样品中分离;而当气流量大于 $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, CN^- 在吸收液中吸收不完全。试验选择气流量为 $0.3 \sim 0.6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜, CN^- 气提率大于 88% 。

2.1.2 加热与通气时间

按氰化物预处理方法对 $0.300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化物标准溶液进行气热提取,固定气流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,考察了加热与通气时间分别为 $5, 10, 15, 20, 25, 30 \text{ min}$ 时的影响。结果表明:当加热与通气时间大于 5 min 时,氰化物提取率大于 88% ;当加热与通气时间为 20 min 时,提取率接近 93% ;当加热与通气时间大于 25 min 时,提取率开始下降。试验选择加热与通气时间为 $15 \sim 25 \text{ min}$ 均可。

2.1.3 磷酸用量

按氰化物预处理方法对 $0.300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化物标准溶液进行气热提取,固定加热与通气时间为 20 min 、气流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,分别加入 $0.27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸溶液 $0, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5, 2.0 \text{ mL}$,考察了磷酸用量的影响。结果表明:当 $0.27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸溶液用量

小于 0.1 mL 或大于 1.0 mL 时,氰化物提取率显著减小。试验选择 $0.27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸用量为 0.2~0.5 mL。

2.1.4 显色时间

在 $0.300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化物标准溶液中加入氰化物检测剂 I,摇动溶解,静置 2 min,再加入氰化物检测剂 II,摇动溶解,显色 5,10,15,20,25,30,35,40 min,在便携式水质快速检测仪上测定 $c.v.$ 。结果表明:当显色时间大于 10 min,测定结果趋于稳定。试验选择显色时间为 15~20 min。

2.2 浓缩富集率

取 $2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化物标准溶液 1 mL,加水定容至 25 mL,按氰化物预处理方法在溶液中加入氰化物预处理剂,吸收液为 4 mL,加热气提 20 min,用氰化物检测剂 I、II 显色,平行测定 6 次,相对标准偏差(RSD)为 8.5%。按试验方法可以有效将氰化物浓缩 5 倍。

2.3 干扰试验

取 $2.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化物标准溶液 0.5 mL,分别加入表 1 中干扰物质,加水定容至 25 mL,按氰化物预处理方法对溶液进行预处理(其中存在 Al^{3+} 干扰时,预处理加入 3 个氰化物预处理剂胶囊),再用氰化物检测剂 I、II 显色,结果见表 1。

表 1 干扰物质对氰化物测定的影响

Tab. 1 Effect of interfering substances on cyanide determination

共存物质		CN ⁻ 测定值 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
种类	质量浓度 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)		
无	—	0.174	—
Mg ²⁺	20	0.153	87.9
Ca ²⁺	12	0.169	97.3
Al ³⁺	4	0.168	96.4
Zn ²⁺	2	0.157	90.0
Cu ²⁺ 、Mn ²⁺ 、Ni ²⁺ 、Pb ²⁺	1		
As ²⁺ 、Cr ⁶⁺ 、Fe ³⁺	0.5		
Cd ²⁺	0.1		
Hg ²⁺	0.05		
CH ₃ COO ⁻ 、C ₅ H ₇ O ₅ COO ⁻	100	0.158	91.0
L-抗坏血酸、L-亮氨酸、L-半胱氨酸	100		

结果表明:氰化物回收率为 87.9%~97.3%,这说明氰化物气热提取法对水体中常见金属离子及

部分阴离子、有机物有不同的抗干扰能力。对于含有较高金属离子及金属氰络合物的样品,可选择适当增加氰化物预处理剂个数。

2.4 标准曲线、检出限和精密度试验

按标准溶液测定方法,分别取 0,0.040,0.100,0.200,0.300,0.400 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化物标准溶液进行直接显色,测定 $c.v.$ 。以氰化物的质量浓度为横坐标, $c.v.$ 值为纵坐标绘制标准曲线,回归方程为 $y = -178.3 x^2 + 167.4 x + 0.0271$,相关系数为 0.9997。

配制 20 个平行试剂空白,测定 $c.v.$,按 $3S_b/m$ (S_b 为试剂空白试验标准偏差; m 为校准曲线斜率, $m=167$) 计算 CN⁻ 检出限为 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

分别对 0.040,0.300 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 氰化物标准溶液各平行测定 6 次,RSD 分别为 1.2%,3.0%。

2.5 样品分析

按试验方法分别对湖水、河水和市场上某杏仁饮料进行氰化物检测和加标回收试验,结果见表 2。

表 2 样品分析结果和回收试验结果

Tab. 2 Analytical results of the samples and results of test for recovery

水样	本底值 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定总量 $\rho/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
湖水	0.036	0.040	0.073	92.5
河水	0.035	0.040	0.076	103
杏仁露	0.021	0.020	0.040	95.0

由表 2 可知:氰化物的加标回收率为 92.5%~103%,符合现场快速检测要求。

本工作采用氰化物预处理剂气热提取水样和食品中痕量氰化物,仅 15~20 min 即可完成提取,且可准确有效将水体中氰化物浓缩富集 5 倍,而配合便携式水质分析仪,采用氰化物检测试剂盒进行显色、测量时,10~20 min 即可完成测定。所建立的方法可在野外或现场检测水体氰化物,操作简便、迅速,显色效果好,灵敏度高,结果稳定、可靠,尤其在农村、偏远地区以及突发性氰化物污染事件的快速检测中具有重要推广应用价值。

参考文献:

[1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京:中国环境科学出版,2002.
 [2] HJ 484-2009 水质 氰化物的测定 容量法和分光光度法[S].
 [3] CHRISTISON T T, ROHRER J S. Direct determina-

- tion of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection [J]. Journal of Chromatography A, 2007,1155(1):31-39.
- [4] 夏倩,刘凌,王流通,等.连续流动分析仪在水质分析中的应用[J].分析仪器,2012(2):64-68.
- [5] 水质分析大全编写组.水质分析大全[M].重庆:科学技术出版社重庆分社,1989.
- [6] 申开莲,林大泉.紫外分光光度法测定炼油废水中总氰化物[J].化工环保,1984,4(1):42-46.
- [7] 奚旦立,刘秀英,郭安然.环境监测[M].北京:高等教育出版社,1987.
- [8] 郭明明.抽气预处理法测定氰化物[J].环境科学与管理,2006,31(9):174-177.
- [9] 刘经才,丘山,丘星初.废水中总氰化物测定的新方法[J].中国环境监测,2000,16(5):35-36.
- [10] 李德豪,陈建军,刘先国.几种总氰化物预处理方法的比较及离解机理的探讨[J].广东工业大学学报,1997(增刊1):151-154.
- [11] 王燕,许雄飞,龙加洪,等.自动蒸馏预处理测定水中氰化物[J].中国环境监测,2016,32(1):94-97.
- [12] 陈泽智,杨金兰,翁柱,等.微波辅助蒸馏测定废水中总氰化物[J].化学工程与装备,2015(5):189-190.
- [13] 王爱月,魏玉霞.检测管法快速测定废水中氰化物含量[J].现代预防医学,1999(3):372-373.
- [14] 郜洪文,张苗苗.一种测定水样或食品中氰化物的样品预处理方法:201710411454.1[P].2017-09-08.

Gas-Thermo Extraction and Rapid Determination of Trace Amounts of Cyanide in Liquid Samples

ZHANG Miaomiao, CHEN Hao, GAO Hongwen*

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Trace amounts of cyanide in water samples and foodstuff were extracted by reaction with the CN^- -pretreatment reagents in the self-made portable multi-functional sample processor under the gas-thermo-condition of air flow-rate of $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ and time of heating of 20 min, by which the concentration of CN^- in water sample could be enriched and concentrated to the extent of 5 times. The extract containing CN^- was transferred to the coloration tube and after one drop of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ was added, volume of the solution was made up to 5.0 mL, and the CN^- -reagent I was added, shaken well and stood for 2 min. The CN^- -reagent II was added and after shaking well and standing for 20 min, value of *c. v.* was measured by the water-quality determinator. Detection limit of the method was found to be $0.003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and RSDs ($n=6$) found were all less than 3.5%. Values of recovery found by standard addition method were in the range of 92.5%—103%. The proposed method was advantageous to be used for rapid analysis at field or testing site.

Keywords: cyanide; gas-thermo extraction; water-quality determinator; rapid determination