

水汽蒸馏-流动注射分光光度法 测定固废样品中氰化物

刘春霞*, 袁润蕾, 张芳, 王曼曼, 刘丽, 张辰子

(河南省岩石矿物测试中心, 自然资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南 郑州 450012)

摘要: 高效定量地测定固体废物中氰化物含量对环境应急监测、加强生态环境保护及修复具有重要意义。通过对试样预处理及测试仪器条件的优化, 建立了水汽蒸馏提取-全自动流动注射分析仪测定固废中氰化物的分析方法。氰化物的质量浓度在 0~200.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 范围内呈现良好的线性关系, 相关系数 R 为 0.999 9, 方法的检出限为 0.005 mg/kg , 测定下限为 0.02 mg/kg , 测定结果的相对标准偏差为 2.49%~8.45% ($n=6$), 样品加标回收率为 90%~110%。试验方法与 HJ 745—2015 分光光度法进行比对, 分析结果基本一致。本方法拓展了固体废物中氰化物的测定方法, 提高了检测效率, 有效降低了测试过程中对环境和人体的危害。

关键词: 全自动流动注射分析仪; 氰化物; 固体废物; 水汽蒸馏

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0255-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.045

Determination of cyanides in solid waste samples by steam distillation-flow injection analysis-spectrometric method

LIU Chun-xia*, YUAN Run-lei, ZHANG Fang, WANG Man-man, LIU Li, ZHANG Chen-zi

(Precious Metals Analysis and Exploration Technology Key Laboratory of Ministry of

Natural Resources, Henan Provincial Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450012, China)

Abstract: The efficient and quantitative determination of cyanide content in solid waste is of great significance to environmental emergency monitoring, environmental protection and restoration. Through pretreating the samples and optimizing the testing instrument conditions, a method is established for the determination of cyanides in solid waste by steam distillation extraction-fully automatic flow injection analyzer. By using this method, the mass concentration of cyanide exhibits a good linear relationship within the range of 0–200.0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, the correlation coefficient is 0.999 9, the detection limit 0.005 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the lower limit 0.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, the relative standard deviation 2.49%–8.45% ($n=6$), and the recoveries 90%–110%. The results are basically consistent when the test method is compared with HJ 745—2015 Spectrophotometer. This method extends the determination methods for cyanides in solid waste, improves the detection efficiency and effectively reduces the harm in the test process to environment and human body.

Key words: fully automatic flow injection analyzer; cyanide; solid waste; steam distillation

氰化物是一类含有氰基(—CN)或氰离子(CN^-)的强烈毒性化合物。氰化物的毒性强度:氰化钠>氰化钾>氢氰酸盐>亚铁氰化钾,亚铁氰化钾虽含有氰基,但因氰基离子解离度很小,所以毒性相对比较弱。氰化物可通过皮肤直接接触和管腔黏膜、呼吸吸入、口服和注射等方式进入人体,而后分解成氰离子,氰离子进入人体后“绑架”血细胞中的3价铁离子,血细胞失去送氧能力进而导致缺氧中毒。人们常谈“氰”色变,然而这种被称为“死亡入口”的剧毒物质广泛存在于自然界和人们的生活中^[1-2]。绿水长流青山长青是当前社会发展的重要目标,随着生态文明建设的推进,环境污染问题已成为人们关注的热点。氰化物的污染主要来源于有机合成、冶金行业、医药行业、农药生产、电镀、金属硬

化等工业生产产生的尾矿废渣及其排放的废水流入土壤或河道中沉淀形成的淤泥质固废等。当固体废物中氰化物的污染量超过环境的净化能力时,就会在环境中残留、蓄积,不仅造成农作物减产、农产品品质降低、地下水和地表水污染,并且长时间会造成人类器官和组织形成功能障碍性不可逆的伤害。因此,准确高效地测定固体废物中氰化物含量,对保护生态环境及人类健康具有重要意义。

目前常用于检测氰化物的分析方法主要有分光光度法^[3-6]、容量法^[7-8]、色谱法和流动注射法^[9-13]。分光光度法对于显色时间和温度要求高且稳定性差,易受颜色干扰且试剂耗量大,在操作过程中高含量的氰化氢容易溢出,会对检测人员的身体及环境造成危害;容量滴定法适用于浓度大于1 mg/L 的氰

收稿日期:2024-05-07;修回日期:2024-12-05

基金项目:河南省自然资源厅2023年度自然资源科研项目(2023-3,豫地矿科研[2021]Z-32)

作者简介:刘春霞(1988-),女,本科,高级工程师,研究方向为农产品、环境样品、地球化学样品等分析测试,通讯联系人,441603959@qq.com。

化物,测定范围受限且终点不易判断。试银灵指示剂中加入的丙酮会对人体中枢神经系统造成损害,对眼睛、皮肤及呼吸道黏膜产生强烈的刺激,且在配制使用过程中如操作不当,将会对人体及环境产生不可逆伤害;色谱法灵敏度高,能够实现多组分氰化物及硫化物、碘化物、溴化物的定性和定量分析,但该方法衍生化试剂和萃取试剂毒性较大,操作步骤繁杂,需要购置特定的检测器,检测成本较高。因此,以上几种均不是氰化物理想的分析方法。

流动注射法因进样速度快,频率高、进样量少、精密度高、二次污染少,对人类和环境健康友好等优点成为当今使用最多的方法^[14-17],且样品全封闭蒸馏、吸收和检测,减少了试剂对环境的污染和对人体的危害,尤其在应急监测大批量样品上具有突出优势,是当代绿色化学检测中相对前沿的检测技术。

本文中建立了固体废物样品经水汽蒸馏提取后与全自动流动注射分析仪相结合,测定氰化物的分析方法。本方法进样速度快、进样量少、精密度高,提高了分析效率,全封闭测定流程避免了因敞口比色对人与环境的污染问题。该方法操作简单、准确高效,能够实现氰化物突发性污染事件中应急监测大批量样品的快速分析。

1 试验部分

1.1 主要仪器和试剂

BDFIA-8000 型全自动流动注射分析仪,6000Pro 型全自动智能蒸馏仪,XY15-400A 数控超声清洗液。

氰化物标准储备溶液(1 000.0 mg/L):称取 1.0 g 氢氧化钾(优级纯)溶于 400 mL 水中,再加 1.252 g 氰化钾,完全溶解后加水定容至 500 mL,混匀,该溶液需每周进行标定。或购买有证标准物质。

氰化物标准溶液(50.0 mg/L):量取适量的氰化物标准储备溶液(1 000.0 mg/L),用氢氧化钠(0.025 mol/L)逐级稀释制备。

氰化物标准溶液(1.0 mg/L):量取适量的氰化物标准溶液(50.0 mg/L),用氢氧化钠(0.025 mol/L)逐级稀释制备。

异烟酸-巴比妥酸:称取 12.0 g 氢氧化钠(优级纯)溶于 500 mL 水中,溶解完全加水后加入 16.8 g 1,3-二甲基巴比妥酸,待溶解完全后,加入 13.6 g 异烟酸,搅拌溶解,用水定容至 1 000 mL 棕色玻璃瓶中。此溶液可保存 1 个月。

缓冲溶液(pH=4.24):称取 97.0 g 无水磷酸二氢钾,溶于 800 mL 水中(磁力搅拌 2 h 左右可完全溶解),溶解后加水定容至 1 000 mL 容量瓶中,若有沉淀形成,可过滤或弃去不用。此溶液可保存 1 个月。

氯胺-T 溶液(4.0 g/L):称取 2.0 g 氯胺-T 溶于 500 mL 水中放置于棕色玻璃瓶中,临用现配。氯胺-T 易氧化,开封后应尽量贮存于干燥器中。

氰化物蒸馏试剂:量取 50.0 mL 磷酸(1.69 g/mL)缓慢注入水中,放冷后定容至 1 000 mL,摇匀。

1.2 仪器工作条件

全自动流动注射分析仪工作条件见表 1。

表 1 全自动流动注射分析仪工作条件

设置对象	参数	设置对象	参数
洗针时间/s	10	注射时间/s	50
进样时间/s	140	出峰时间/s	30
进载流时间/s	50	峰宽/mm	50
到达阀时间/s	280	试样周期时间/s	30
蠕动泵转速/(r·min ⁻¹)	35	设定温度 1/°C	125
试样分析频率/(个·h ⁻¹)	20	设定温度 2/°C	60

1.3 方法原理

在锌盐存在的弱酸介质中,将固体废物中蒸馏形成的氰化氢化合物,通过强碱吸收与氯胺 T 生成氯化氰,氯化氰与异烟酸反应,经水解后生成戊烯二醛,戊烯二醛与巴比妥酸缩合成紫蓝色配合物,在波长 600 nm 处测定吸光度,计算氰化物的含量。

2 结果与讨论

2.1 称样量的选择

称样量的多少直接影响蒸馏效率和测定结果的精密度。试样的采集方法按照 HJ/T 166 执行,采集后用可密封的聚乙烯或者玻璃容器在 4℃ 左右冷藏保存,试样要充满容器,并在 48 h 内完成分析测定。试验称取 2.0~20.0 g 不同用量的固废样品进行分析,另取试样测定干物质为 91%,结果如表 2。

表 2 不同称样量测定结果

称样量/g	测定值/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	氰化物含量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
2.0	1.45	0.08
5.0	4.09	0.09
10.0	9.10	0.10
15.0	12.30	0.09
20.0	12.70	0.07

由表2可知,当取样量为2.0 g时,由于试样的代表性不强,导致结果出现偏差,测定结果与称样量的倍数关系不成立;当取样量低于5.0 g时,随着样品量的增大,测定结果也随之增大,说明取样量偏低,试样代表性不强;当取样量在15.0~20.0 g时氰化物无法有效蒸馏提取并收集测定,影响分析结果的准确性;当称取5.0 g和10.0 g试样测定结果稳定,由于称取10.0 g试样对pH的改变程度相对来说更小,因此,确定10.0 g试样为最终称样量。

2.2 提取液质量的影响

蒸馏提取液的质量直接影响固体废物中氰化物的提取率及回收率。称取6份10.0 g经500℃烘4 h的石英砂,分别加入氰化物标准溶液(QHWBQ)(10.0 mg/L)1.70 mL,随同2个实际试样SJYP1和SJYP2进行蒸馏预处理。当馏出液质量为60~80 g定容至100 mL容量瓶时,上机测定后加标回收率偏低,仅为52%~73%,表明氰化物未被完全有效蒸馏,不符合分析质控的要求(当被测组分含量<1 mg/L时,回收率的允许限为80%~120%);当馏出液质量为90~95 g,定容至100 mL容量瓶时,随着提取液质量的增加,氰化物蒸馏完全,加标回收率符合要求(89%~110%),试验结果的重现性及回收率提高,试验结果见图1、图2。因此,试验确定馏出液为90~95 g、定容体积为100 mL时,测定效果最佳。

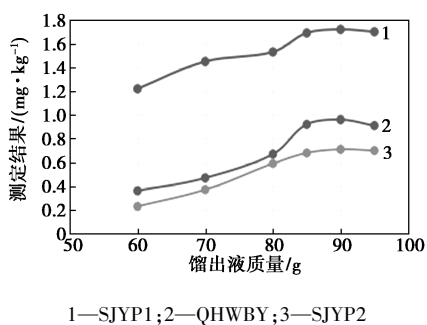


图1 馏出液质量对测定结果的影响

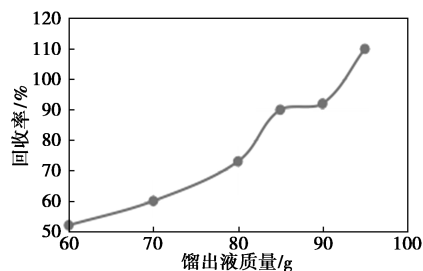


图2 馏出液质量对回收率的影响

2.3 到阀时间的选择

到阀时间是影响氰化物测定准确与否的一个重

要因素。到阀时间或长或短,都会显著改变管路中试样的实际截取量,从而改变试样中氰化物浓度。确定合适的到阀时间,应是连续测定标准曲线的高点3~5次之后的空白无残留峰。试验选取了250~330 s中的9个到阀时间,分别对浓度为100.0 μg/L的标准溶液进行测定,每个到阀时间平行测定6组数据,平均测定值见图3。

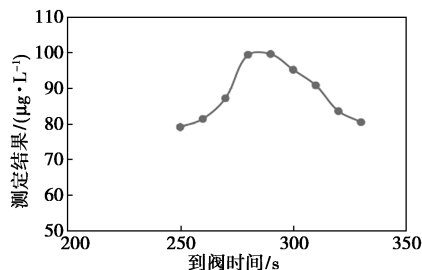


图3 到达阀时间对测定结果的影响

由图3可知,到阀时间在250~270 s区间内,第一个峰的信号值显著偏低,氰化物浓度呈现递增状态,说明到阀时间不够,反应不完全;在310~330 s区间内,在连续进样后,第一个峰信号值升高之后呈现递减状态,说明到阀时间过长;其中,到阀时间为280 s和290 s时,测得氰化物最接近标准理论值(100.0 μg/L),连续测定峰面积一致。因此,本次试验选取280~290 s作为最佳到阀时间。

2.4 蠕动泵速的选择

固定其他参数条件不变的情况下,采用单一条件逐一试验法,选择标准浓度50.0 μg/L氰化物标准溶液进行不同泵转速条件下的测定,试验不同泵转速对氰化物测定的灵敏度,泵转速对测定灵敏度的影响见图4。

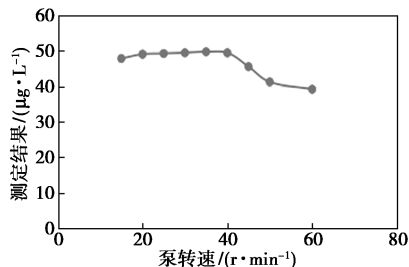


图4 泵转速对测定结果的影响

图4表明,当转速过快时,进样速度大于雾化器的处理能力,液滴变大,导致雾化效率急剧下降,进入矩管的样品量减少,显色不充分,造成信背比降低,灵敏度下降,甚至出现雾化室内积液的现象;当转速过慢时,又会延长反应周期,导致分析效率降低。因此泵转速的最佳选择范围在35~40 r/min。

2.5 进样周期的选择

固定泵转速 35 r/min,考察改变进样周期对测定结果的影响。氰化物显色时间的长短直接影响测定的灵敏度,若进样周期太长或太短就会使已缩合的蓝色染料颜色发生变化,因此吸光度会随着时间的变化而产生差异性改变。由图 5 表明进样周期为 200 s 最佳。

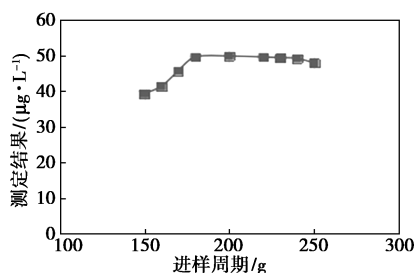


图 5 进样周期对测定结果的影响

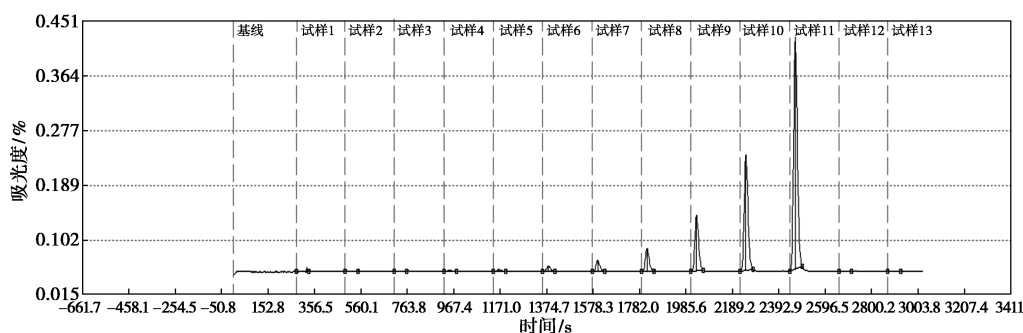


图 6 氰化物标准曲线图谱

按照 HJ 168 附录 A 中的规定,对浓度(含量)值为估计方法检出限 3~5 倍的样品进行 11 次平行测定,采用经 500℃ 烘 4 h 的石英砂为空白样品,称取 10.0 g 石英砂加入浓度为 1.0 mg/L 的氰化物标准使用液 0.20 mL,得到含量为 0.02 mg/kg 的样品,按照样品分析的全部步骤,进行 11 次平行测定。

按公式 $DL=t(n-1, \alpha=0.99) \times S$ 计算方法的检出限,结果如表 3 所示。当称样量为 10.0 g,浸提液体积为 100 mL 时,计算出固体废物中氰化物的检出限为 0.005 mg/kg,测定下限为 0.02 mg/kg。

表 3 方法检出限 mg/kg

测定值	平均值	检出限	测定下限
0.0186, 0.0192, 0.0213, 0.0206,	0.01967	0.005	0.02
0.0223, 0.0180, 0.0177, 0.0213,			
0.0173, 0.0218, 0.0183			

2.7 精密度试验

按照试验方法对(1[#])城建渣土、(2[#])河道底

2.6 校准曲线与检出限

由于固体废物中氰化物的含量跨度范围比较大,对配制的氰化物质量浓度进行了扩展,分别为 0.000、0.001、0.002、0.005、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2 mg/L。仪器条件调到最优状态,将标准系列溶液分别置于样品管中,由自动进样器依次从低质量浓度到高质量浓度取样分析。以吸光度峰面积为横坐标,对应的氰化物质量浓度(mg/L)为纵坐标,由计算机自动绘制氰化物校准曲线,按一元线性回归方程计算相关系数 R,试验结果表明,氰化物的质量浓度在 0.001~2.00 mg/L 内与对应的峰面积呈线性关系,峰高特异性比较强,图谱特征明显,线性回归方程为 $y = 0.001408x + 0.004135$,相关系数为 0.9999。校准曲线图谱如图 6。

泥、(3[#])冶金固体废渣 3 个实际样品进行精密度试验,每个样品平行测定 6 次,计算测定结果的相对标准偏差。由表 4 可知,3 个高中低含量不同的实际样品的相对标准偏差为 2.49%~8.45%,满足相关规范的质控要求。

表 4 精密度试验结果

样品编号	测定值/(mg·kg ⁻¹)	测定平均值/(mg·kg ⁻¹)	RSD/%
1 [#]	0.09, 0.10, 0.09, 0.11, 0.10, 0.09	0.097	8.45
2 [#]	0.32, 0.33, 0.30, 0.28, 0.29, 0.31	0.305	6.13
3 [#]	3.21, 3.26, 3.25, 3.15, 3.31, 3.09	3.210	2.49

2.8 加标回收试验

加标回收是试验室内部质控的一种质量手段,能够反映测定时存在的系统误差,试验选取 4 个不用类型实际样品,按照表 5 分别加入高中低不同量的氰化物标准溶液,以统计方法的加标回收效率。结果表明,回收率范围均在 90%~110%,加标回收率均大于 80%,满足相关规范要求。

表5 回收试验结果

样品类型	本底值/ (mg·kg ⁻¹)	加标量/ (mg·kg ⁻¹)	测得总量/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/ %	样品类型	本底值/ (mg·kg ⁻¹)	加标量/ (mg·kg ⁻¹)	测得总量/ (mg·kg ⁻¹)	回收率/ %
固体废渣	0.54	0.10	0.65	110	固体废渣	0.38	0.10	0.47	90
		0.30	0.83	97			0.30	0.66	93
		0.50	1.01	94			0.50	0.87	98
河道底泥	0.19	0.10	0.28	90	河道底泥	0.10	0.10	0.19	90
		0.30	0.48	97			0.30	0.38	93
		0.50	0.71	104			0.50	0.61	110

2.9 方法比对

选择实际样品(BY1523、BY1706、BY1709、BY0622)和标准物质(CUST-14075、CUST-14076、CUST-14077、BWS0032-2016),按照试验方法和分

光光度法(HJ 745—2015)、离子色谱法(GB/T 37907—2019)和HJ 484—2009第二部分硝酸银容量法分别测定比较,结果见表6。结果表明,测定值无显著性差异。

表6 不同分析方法的测定结果比较

样品编号	认定值/ (mg·kg ⁻¹)	本法		容量法 HJ 484—2009		离子色谱法 GB/T 37907—2019		分光光度法 HJ 745—2015	
		测定值/ (mg·kg ⁻¹)	RD/% (n=6)	测定值/ (mg·kg ⁻¹)	RD/% (n=6)	测定值/ (mg·kg ⁻¹)	RD/% (n=6)	测定值/ (mg·kg ⁻¹)	RD/% (n=6)
CUST-14075	5.0	4.89	1.80	4.83	2.59	4.91	1.98	4.85	2.41
CUST-14076	8.0	7.93	1.89	8.12	2.36	8.06	1.81	7.86	2.53
CUST-14077	13.0	13.10	2.35	12.60	3.63	13.10	2.20	132.00	2.54
BWS0032-2016	47.8	46.90	2.93	45.70	4.26	47.30	3.06	46.20	2.81
BY1523	—	0.53	2.63	0.48	3.00	0.51	2.79	0.50	3.12
BY1706	—	0.09	3.52	0.06	4.21	0.10	3.63	0.11	4.13
BY1709	—	0.12	1.79	0.10	2.73	0.11	1.74	0.14	1.93
BY0622	—	0.29	2.93	0.26	3.52	0.28	2.63	0.25	2.78

3 结论

采用水汽蒸馏提取的前处理方式,建立了全自动流动注射分析仪测定固体废物中氰化物的方法。该方法具有检出限低、精密度好、准确度高、污染小、分析速度快等优点,为高效精准地处理氰化物污染事件及环境监测及治理的分析提供科学依据。

参考文献

- [1] 孙晓亮,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.
- [2] 田芹,江林,王丽平.水中氰化物的测定及保护研究[J].分析试验室,2010,29(5):82-84.
- [3] 李方方,邓金花,黄报亮,等.试剂盒法现场快速测定水中氰化物的研究[J].现代化工,2016,36(1):180-182.
- [4] HJ 745—2015.土壤 氰化物和总氰化物的测定—分光光度法[S].
- [5] HJ 823—2017.水质 氰化物的测定 流动注射-分光光度法[S].
- [6] DB43/T 1404—2018.水和土壤 总氰化物的测定 气液分离收集分光光度法[S].
- [7] 汪青.环境中氰化物测定方法评述[J].环境污染与防治,2005,

(4):259-262,236.

- [8] 王明国,李社红,肖唐付,等.氰化物测定研究进展[J].地球与环境,2010,38(4):519-526.
- [9] 俞佳铭,沙贤亮,朱炳祺,等.连续流动注射分光光度法测定杏仁中氰化物和挥发酚的含量[J].理化检验:化学分册,2023,59(6):678-682.
- [10] 韩少强,杨璟爱,杨健安.连续流动-分光光度法测定固体废物中氰化物浸出毒的研究[J].中国无机化学分析,2020,10(3):23-27.
- [11] 姜汉硕,余波,伊萍.水中氰化物连续流动注射分析的改进[J].环境与健康杂志,2016,33(7):640-642.
- [12] 王镇浦,吴宏,高秀平,等.水中痕量氰化物的反相流动注射-分光光度测定[J].环境科学,1999,6(25):91-93.
- [13] 蔡晔,李月娥.连续流动分析法测定土壤和底泥中总氰化物的方法研究[C]//中国环境科学学会,2014.
- [14] 李文,吕赫,程李,等.基于流动注射法结合分光光度法的水质痕量总氮在线监测[J].现代化工,2019,39(7):224-228.
- [15] 张徐燕,张蓉,李乔惠,等.利用绿色碳点-流动注射荧光法测定环境中化学需氧量[J].现代化工,2023,43(4):237-241.
- [16] 姜珊,王婷,王晨.氰化物测定研究进展[J].资源节约与环保,2015,(11):65.
- [17] 刘烁,刘亚梅,陶雪梅,等.固体废物氰化物总量和浸出毒性测定方法的比较[J].中国环境监测,2020,36(6):36-43.■