

海水中微量氰化物的气相色谱测定法

王中柱 崔仙舟 沈洁莉

徐习军 刘兴华

(青岛海洋大学)

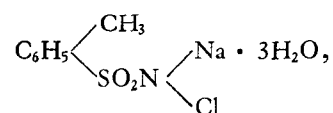
提要 本文介绍了一种海水中微量氰化物的气相色谱测定法。取 10ml 清洁水样,用稀醋酸将 pH 调节至 6—7,加入磷酸缓冲液,混合均匀后,加入 0.25ml 1% 氯胺 T, 水中的氰化物转变为氯化氰,以还原剂除去剩余氧化剂后,用乙醚萃取分层,直接取样进行色谱测定。本方法快速简便,易于操作,且灵敏度高,最低检出浓度可达 0.5 $\mu\text{g/L}$ 。该法已用于青岛胶州湾沿岸表层水中氰化物的测定,并与海洋污染调查规范法进行过对照实验。

天然水体中的氰化物是指 HCN, KCN, NaCN, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 等,在水中它们以 CN^- 、络离子及悬浊态形式存在,其中游离的 CN^- ,在 pH 值较低、温度较高的情况下,可很快生成 HCN 而进入大气,此外还易于被氧化成 NH_4^+ ,在微生物的作用下进一步产生脱氮作用。水体的 pH 值越低、温度越高,混合得越均匀充分,其分解速度也就越快。以络合状态存在的氰化物则较稳定,但在加热、光照的情况下,它们也可能分解成 HCN 进入大气。对于某些金属(如 Ni, Cd 等)氰化物的络合物,在 pH 值较低的情况下,也易生成 HCN。

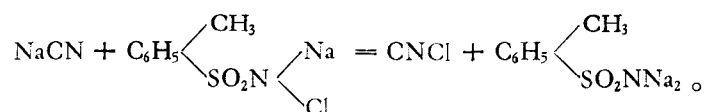
氰化物对水体中的生物体的毒害性很大,当 CN^- 的浓度为 0.01mg/L 时,就不能作为饮用水源;0.03mg/L 时,鱼类就有中毒现象;0.3mg/L 时,就会影响水体中的生物,使其难于进行生物净化作用。所以它是水环境中污染物的重要监测项目之一。

海水中微量氰化物的测定,一般采用吡啶-联苯胺法、吡啶-吡啶啉酮法等^[1]。吡啶有恶臭,毒性大;联苯胺是强致癌物质,所用的试剂都对分析者有较大的毒害,所以人们力求改善工作条件。目前已经提出几种测定水中微量氰化物的气相色谱法^[2-5]。本文采用氯胺 T 氧化水中的氰化物成氯化氰,比将氰化物氧化为溴化氰出峰快,能满足快速测定的要求。

氯胺 T 是对苯磺酰氯铵的钠盐,其化学式为



在中性或弱酸性 (pH 6—7) 的水溶液中,氰化物与氯胺 T 作用,转化为氯化氰 CNCl。即



用还原剂将剩余氧化剂除去后,再用乙醚将氯化氰萃取富集到有机层。取 $10\mu\text{l}$ 注入到色谱仪,经色谱柱分离后,用电子捕获检测器测定。

气相色谱法测定水中微量氰化物,具有简便、灵敏、快速、干扰少、重现性好、试剂毒性小等优点。方法的最低检出浓度为 $0.5\mu\text{g/L}$,回收率约为 99.6%,与吡啶联苯胺测定的结果符合较好。此法可用于各种天然水体如海水、河水、自来水、地面水、地下水、工业废水等氰化物的测定。

一、实验方法

1. 仪器装置

SP-501 气相色谱仪,装配电子捕获检测器,山东鲁南化工仪表厂产。

2. 试剂

(1) KCN 标准溶液 准确称取 0.2500g A.R. 纯的 KCN,溶于 100ml 高纯水中,此为储备液 (1mg/ml),须用 AgNO_3 标准溶液多次标定后备用。临用时用 0.025mol/L NaOH 溶液稀释成 $1\mu\text{g/L}$ CN^- 使用液。

(2) 氯胺 T 溶液 1%,临用时新配制。

(3) 0.5mol/L 磷酸盐缓冲液 ($\text{pH} = 7.0$) 称取 3.4g 无水 KH_2PO_4 和 8.95g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,溶于高纯水中,并稀释至 100ml 。

(4) 酚酞溶液 0.5%。

(5) HAC 溶液 0.25mol/L 。

(6) NaOH 溶液 0.25mol/L 和 0.025mol/L 。

(7) 亚砷酸溶液 0.5%。

3. 气相色谱分析条件

(1) 载体和色谱柱 401 有机担体(60—80 目),填充于长 2m ,内径 3mm 螺旋形玻璃柱内。

(2) 柱室温度 150°C 。

(3) 汽化室温度 210°C 。

(4) 检测器温度 190°C 。

(5) 载气 高纯氮,流量为 48ml/min 。

(6) 脉冲间隔 $15\mu\text{s}$ 。

(7) 放大器的灵敏度 10^2 。

(8) 衰减 1/1。

(9) 进样体积 $10\mu\text{l}$ 。

二、实验步骤

1. 标准工作曲线的制作

(1) 取 25ml 具塞比色管 8 支,分别加入 $1.0\mu\text{g/ml}$ 的 KCN 标准溶液 $0.0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70, 1.00\text{ml}$,加入 0.025mol/L NaOH 10ml 。

(2) 向标准溶液管中,分别加入 2—3 滴酚酞,用 0.25mol/L HAC 调整溶液至红色。

消失。

(3) 向标准溶液管中,加入磷酸缓冲溶液 1ml,混匀后,加 1% 氯胺 T 溶液 0.25ml,放置 5min,加 1 滴亚砷酸溶液,混匀,加 3.0ml 乙醚萃取液,振荡 3min,放置分层后,吸取 10 μ l 醚层进样。

(4) 根据色谱峰保留时间定性,根据峰高定量。标准溶液谱图见图 1。

(5) 将所得峰高及相应氰化物的含量,绘制工作曲线(图 2)。

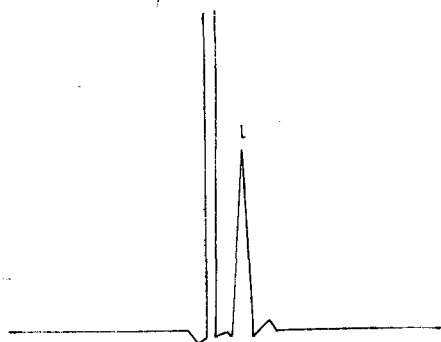


图 1 标准溶液色谱图
Fig. 1 Typical gas chromatogram
for cyanide determination
1. CNCl(52')

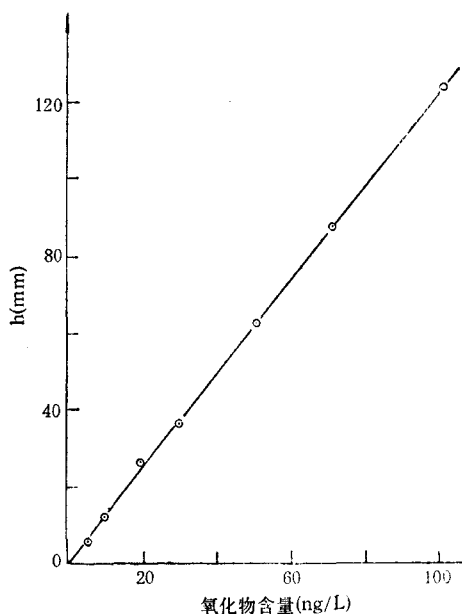


图 2 0—100 μ g/L 氰化物溶液的工作曲线
Fig. 2 The working curves of standard
solution with the cyanide concentrations
of 0—100 μ g/L

2. 样品的测定

(1) 对清洁不浑浊的水样,水样中 CN^- 的浓度小于 1mg/L, Ni^{2+} 的浓度小于 0.1mg/L, Co^{2+} 的浓度小于 1mg/L 时,可用直接法进行,即取 10ml 清洁水样,按照制作标准工作曲线的方法加入试剂,萃取并测定。

(2) 对于浑浊或有干扰物的水样,可用酒石酸蒸馏法,即取水样 250ml (CN^- 含量大于 100 μ g/L 时,可取适量水样,用纯水稀释至 250ml) 置于 500ml 全玻蒸馏器中,加入甲基橙指示剂数滴, 20ml 10% 醋酸锌, 2—3g 酒石酸,溶液由黄色变成橙红色,立即进行蒸馏,蒸馏速度以 2—3ml/min 为宜,蒸馏液收集于 50ml 比色管中,管内以 0.25mol/L NaOH 为吸收液,并使冷凝管下端插入吸收液中,收集蒸馏液至 50ml,混匀。取 10ml 此溶液于 25ml 具塞比色管中,按照制作工作曲线的方法进行测定,根据工作曲线计算其含量。

3. 水样的测定

水样采自青岛胶州湾沿岸处,水样瓶内要预先加入 0.5gNaOH, 采样后, 瓶内不得留有气泡, 并且要立即进行测定。对同一水样, 按海洋污染调查规范的方法, 进行平行测定, 结果见表 1。

表 1 水样测定结果

Table 1 The determination results of practical water sample

站 位	采 样 日 期	ECD 法 ($\mu\text{g/L}$)	规范法 ($\mu\text{g/L}$)
青岛栈桥	1987.6.12	8.5	8.2
青岛鲁迅公园	1987.6.12	10.1	9.3
青岛麦岛	1987.6.15	2.5	2.35
青岛沧口大桥	1987.6.15	27.5	25.0

三、讨 论

1. 进行此实验所采用的固定相, 可以用 3% DNP/GDX101; TDX-01; 键合 502 担体以及 Porapak-QS 等。本实验采用 401 有机担体, 分离效果也很好。从所得谱图上看, 在载气流速为 50ml/min 左右, 柱温为 150°C 时, 出峰较快(52''), 峰形陡峭而且对称。较在酸性溶液中, CN^- 与 Br_2 反应生成 CNBr_2 产物为好, 后者出峰时间为 2'36'', 峰形拖尾。

2. 以有机溶剂萃取是测定低含量 CN^- 水样和保护 ECD 检测器的手段, 可以得到很稳定的基线。此实验的关键在于 CNCl 不稳定, 所以在加入氯胺 T, 加亚硝酸去除过量氧化剂后, 需随即用乙醚萃取并进行测定。实验表明, 萃取液放置 3—5min 内, 色谱图峰高无明显变化, 若再增加放置时间, 峰高明显下降, 10min 后进行测定, 峰高减少约 42%。

3. 用与上述相似的方法, 对含 5, 10, 30, 50 $\mu\text{g/L}$ CN^- 的水样进行平行实验, 测得本实验方法的精密密度及回收率(表 2)。

表 2 不同浓度含氰水样的回收率

Table 2 The recovery of cyanide in water sample

含氰溶液浓度 ($\mu\text{g/L}$)	测 得 值										平均值 (\bar{X})	标准偏差 (σ_s)	变异系数 (CV)	回收率 (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
5.0	4.74	4.88	4.73	4.80	4.85	4.91	4.76	4.77	4.81	4.87	4.81	0.053	1.1	96.2
10.0	9.65	9.71	9.70	9.60	9.81	9.62	9.62	9.67	9.84	9.77	9.70	0.076	0.79	97.0
30.0	28.80	28.91	28.79	28.84	28.87	28.90	28.84	28.89	28.90	28.79	28.85	0.048	0.16	96.2
50.0	48.11	48.24	48.31	48.18	48.20	48.24	48.13	48.17	48.16	48.29	48.20	0.066	0.14	96.4

4. 本方法只测定水中的简单氰化物含量, 不包括络合氰化物。因为当对水样进行加酸蒸馏处理时, 加入了比氰氢酸更强的酒石酸, 可使简单盐类的氰化物如 Na^+ , K^+ , NH_4^+ 盐等, 以 HCN 被蒸馏出, 而被 NaOH 所吸收。在此酸性条件下, 氰络合物也能部分被分解生成简单氰化物而被蒸馏出, 从而干扰对简单氰化物的测定。为此, 在蒸馏时还要加入一定量的锌盐如醋酸锌等, 简单氰化物以 HCN 被蒸馏出, 而氰络合物由于生成不被有机酸分解的锌氰络合物 $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ 等, 而留在溶液中。再当水样中 CNS^- 的浓度大于 1mg/L 时会出现正干扰; Ni^{2+} 的浓度大于 0.1mg/L , Co^{2+} 的浓度大于 1.0mg/L 时会出现负干扰。在此情况下, 必定要选用蒸馏法来进行测定。

5. 关于水中总氰化物的测定, 即水中简单氰化物 $\text{A}(\text{CN})_x$ 的浓度 (A 为 H^+ , K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} 等) 与络合氰化物 $\text{A}_y\text{M}(\text{CN})_x$ 的浓度 (M 为 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Au^+ 等) 中氰基的总和。由于我国目前尚无海水中总氰化物允许浓度的标准, 故未进一步研究。我们预料, 如何使总氰化物完全分解成简单氰化物而被测定, 是实验是否成功的关键。

6. 供氰化物测定的水样, 宜用玻璃瓶采集, 内盛 NaOH , 使水样的 pH 值在 11 以上。最好在 4°C 以下保存, 24 小时内完成测定, 不可久置。

四、结 语

海水微量氰化物在 pH 为 6—7 溶液内, 用氯胺 T 氧化、乙醚萃取后, 用气相色谱仪 ECD 检测器进行测定, 较之规范法 (最低检出浓度 $1-2\mu\text{g/L}$) 中所用的光度法更为简便且无毒, 方法的最低检出浓度可达 $0.5\mu\text{g/L}$ 。本法也可适用于其他天然水体, 如自来水、地面水、地下水、工业废水、河水等微量氰化物的快速测定。

参 考 文 献

- [1] 国家海洋局, 1979. 海洋污染调查暂行规范. 海洋出版社。
- [2] Ditzler M. A., F. L. Kedhan and W. F. Gutknecht, 1982. Determination of Cyanide Ion by Homogeneous Catalysis and Gas Chromatography. *Anal. Chim. Acta.* 135: 69—75.
- [3] Faigle, W. and D. Klockow, 1982. Gas-Chromatographische Bestimmung von Spuren an Chlorid, Bromid, Iodid, Cyanid, Thiocyanat und Nitrat in wäbrigen Lösungen nach Derivatisierung mit Hilfe der Phasentransferkatalyse. *Z. Anal. Chem.* 310: 33—38.
- [4] Valentour, J. C., V. Aggarwal and I. Sunshine, 1974. Sensitive Gas Chromatographic Determination of Cyanide. *Anal. Chem.* 46: 924—925.
- [5] Hsinlung, W., H. Wenrung and F. Koichi et al., 1984. Electron capture gas chromatographic determination of cyanide as pentafluorobenzyl cyanide. *J. Chromatogr.* 284: 193—200.

GAS CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF TRACE CYANIDE IN SEAWATER

Wang Zhongzhu, Cui Xianzhou
Shen Jieli, Xu Xijun and Liu Xinghua
(*Ocean University of Qingdao*)

ABSTRACT

In this paper the method of determination of trace cyanide in seawater by gas chromatography is reported. The cyanide was oxidized by chloramine-T, and chlorocyanogen was extracted with ether and then determined by ECD detector. The concentration limit was about 0.5 $\mu\text{g/L}$ of cyanide anion. The effect of base, amount of chloramine-T, solvents, reaction time were investigated, and the optimal conditions were established. Interferences due to some anions commonly found in seawater were discussed. This method is better than that of pyridinebenzidine reagent method and pyridine-pyrazolone reagent method for the rapid and precise determination of trace cyanide in seawater. We have used this method for the determination of cyanide in Jiaozhou Bay (Qingdao) in 1987.