

连续流动分析法测定水质中总氰化物的方法研究

杨敏, 黄丽, 刘志标, 尹艳梅

(广东省东莞市疾病预防控制中心, 广东东莞 523016)

[摘要] 目的:研究连续流动分析法检测水质中总氰化物的方法。方法:采用 BRAN + LUEBBE AA3型连续流动分析仪,样品在酸性条件下经紫外灯照射分解后,125℃在线蒸馏得到 HCN,被氯胺 T氧化生成氯化氰,再与异烟酸 - 巴比妥酸生成红色配合物,在 600 nm 处被检测。结果:方法的相关性好 ($r > 0.9990$, $n = 6$),标准及样品测定的相对标准偏差分别为 $RSD \leq 9.11\%$ 、 $RSD \leq 3.61\%$,检出限为 $1.0 \mu\text{g/L}$ (EPA 论证值),回收率范围:92.78% ~ 106.23%。结论:方法快速、准确、灵敏度高,结果令人满意。

[关键词] 连续流动分析法;总氰化物;水

[中图分类号] O652

[文献标识码] A

[文章编号] 1004 - 8685 (2007) 10 - 1791 - 03

Determination of total cyanide in water by air - segmented continuous flow - analysis

Yang Min, Huang Li, Liu Zhi-biao, Yin Yan-mei

(Dongguan Center for Disease Control and Prevention, Dongguan 523016, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a method for total cyanide in water by air - segmented continuous flow - analysis **Methods:** In this study, BRAN + LUEBBE AutoAnalyzer 3 was selected. The sample was decomposed in an acidic medium by UV - B light. The hydrogen cyanide present was separated by on - line distillation at 125℃. The hydrogen cyanide was then determined photometrically by the reaction of cyanide with chloramines - T to cyanogens chloride which reacts with pyridine - 4 - carbonic and 1,3 - dimethylbarbituric acid to give a red dye whose absorbance was measured at 600 nm. **Results:** This method had a good relativity ($r > 0.9990$, $n = 6$), the $RSD\%$ of standards and samples was less than 9.11% and 3.61% respectively. The spike recovery rate in samples was between 92.78% and 106.23% and the method detection limit was $1.0 \mu\text{g/L}$. **Conclusion:** The method is rapid, accurate and highly sensitive. The results are satisfactory.

[Key words] Air - segmented continuous flow - analysis; Total cyanide; Water

氰化物属于剧毒物质,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。水中氰化物可分为简单氰化物和络合氰化物两种。总氰化物包括简单氰化物(多为碱金属和碱土金属的氰化物、铵的氰化物)和绝大部分络合氰化物(锌氰络合物、铁氰络合物、镍氰络合物、铜氰络合物等),不包括钴氰络合物。水和废水中总氰化物的测定是环境水监测的主要项目。目前国内外用于测定氰化物的方法有滴定法、比色法和电极法,而水质分析以分光光度法为主。但都需要经过水样蒸馏、显色反应、比色分析等步骤,操作复杂、费时,而且手工操作的因素会带来许多误差,影响结果的准确性。连续流动分析法可以实现自动化在线检测,避免人工操作带来的不确定因素,提高结果的准确性,对大批量样品尤为适合。本文就连续流动分析法测定水质中总氰化物的检测方法进行研究。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 BRAN + LUEBBE AA3型连续流动分析仪、总氰化物分析模块, MILLI-Q超纯水器。

1.1.2 试剂与标准 2.5 mol/L 氢氧化钠溶液:称取氢氧化钠 100 g溶于 1000 ml蒸馏水中。

蒸馏试剂 (pH 3.8):称取 100 g柠檬酸溶于 700 ml蒸馏水,在其中加入 240 ml 2.5 mol/L 氢氧化钠溶液,充分混合后用 1 mol/L 的盐酸或 1 mol/L 的氢氧化钠调节至 pH 3.8,并稀释到 1000 ml混匀。

水 + Brij - 35溶液:将 5 ml Brij35 30%与 500 ml蒸馏水混合均匀。

邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液 (pH 5.2):将 2.3 g 氢氧化钠溶于 500 ml蒸馏水中,加入 20.5 g 邻苯二甲酸氢钾使其完全溶解,稀释至 975 ml混匀,用 1 mol/L 的盐酸或 1 mol/L 的氢氧化钠调节至 pH 5.2,稀释至 1000 ml,加入 1 ml Brij35 30%溶液混匀。

氯胺 - T溶液:将 2.0 g 氯胺 - T溶于 800 ml蒸馏水中,稀释至 1000 ml。试剂应每周配制。

显色剂 (pH 5.2):将 7.0 g 氢氧化钠溶于 500 ml蒸馏水

[作者简介] 杨敏 (1979 -),女,大学本科,检验技师,主要从事理化检验工作。

中,加入 16.8 g 1,3-二甲基巴比妥酸和 13.6 g 异烟酸,稀释至 975 ml,混匀,用 1 mol/L 的盐酸或 1 mol/L 的氢氧化钠调节至 pH 5.2,稀释至 1000 ml, 30℃下磁力搅拌 1 h,然后过滤。

进样器清洗水:不含活化剂的纯水。

系统清洗液:使用加入 1 ml Brij35 30% 的蒸馏水 1000 ml。

氰化物标准储备溶液 [GBW (E) 080115]:由国家标准物质研究中心提供,标准值为 60 mg/L。临用时配成 6 mg/L 标准使用液。用标准使用液配制 0.3, 0.18, 0.06, 0.03, 0.012, 0.006 mg/L 的标准曲线系列。

本实验所有试剂均为优级纯或分析纯,实验用水均来自 MILLI-Q 超纯水系统,电导率 <1.0 μs/cm。

1.2 实验方法

1.2.1 方法 水样在 pH 3.8 的酸性条件下经过紫外灯照射分解后, 125℃在线蒸馏可得到 HCN,被氯胺-T 氧化生成氯化氰,再与异烟酸及巴比妥酸反应生成红色配合物,在 600 nm 处被检测。

自动进样器 → 蠕动泵 → 总氰化物分析模块 → 检测器 → 数据处理系统

1.2.2 测定参数 10 mm 比色池; 600 nm 滤光片;带过 < 0.5%;延迟时间为 18 min;进样速率为 30 个样/h;进样清洗比为 2:1。

1.2.3 水样保存 采集水样后,必须加入氢氧化钠使其 pH ≥ 12。采集的水样应及时进行测定,否则,必须将其存放于约 4℃的暗处,并在 24 h 内测定。

1.2.4 样品预处理 水样中不含悬浮物,低色度的清洁地表水可直接测定。对混浊、色度较深的水样,用滤膜过滤以除去大于 0.1 mm 的颗粒。

1.2.5 测定步骤 按操作手册开机连接好管路,打开在线紫外消解器和在线蒸馏器,设置蒸馏温度为 125℃,将所有试剂泵管放入相应试剂瓶,打开蠕动泵,试剂泵入相应管路,激活分析项目,等试剂的基线稳定后,调整基线至设定值(一般为 5%)。用标准系列的最高浓度点调节增益(一般为 85%),编辑运行程序,包括基线校正、带过校正、漂移校正、标准曲线测定和样品测定等。执行运行程序,最后给出分析结果。

1.2.6 分析结果的表述 水质中总氰化物(以 CN⁻计)的质量浓度以 mg/L 表示,可按下式计算:

$$\rho = \rho_{\text{测}} \cdot d$$

式中:

ρ —样品中总氰化物的质量浓度, mg/L

$\rho_{\text{测}}$ —仪器测量的总氰化物的质量浓度, mg/L

d —样品稀释倍数

2 结果与讨论

2.1 几种氰络合物的蒸馏回收率

按照本方法测得的结果为有机氰化合物、游离氰、复合氰化物和除钴氰络合物之外其他金属络合物的总和(不包括硫氰酸盐),分别以质量浓度为 0.100 mg/L 的以下物质测试其蒸馏回收率,结果见表 1。

表 1 几种氰络合物的蒸馏回收率

物质	KCN	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	Fe[III](CN) ₆	Fe[II](CN) ₆	Ni[II](CN) ₄
回收率 (%)	98.4	84.1	97.6	98.9	99.1

2.2 方法的线性范围、线性方程、相关系数和方法检出限

为研究方法的线性,设定不同的增益,分别作标准曲线,求算方法的线性方程、相关系数(见表 2)。减小增益可使线性范围扩宽,增大增益时,可获得较低的检出浓度,方法线性范围广,相关性好。配制一系列氰化物标准,在本实验条件下,氰化物质量浓度在 0~0.300 mg/L (10 mm 比色池)范围内线性关系良好, $r > 0.9990$ 。重复测定零浓度样品 21 次,求得空白平行测定标准偏差 δ ,根据美国环境保护协会规定:检出限 (MDL) = 3.143 δ ,得出总氰化物的检出限为 1.0 μg/L。

表 2 方法的线性范围 (mg/L)、线性方程、相关系数 (r)

增益	线性范围	线性方程	r
35	0.006~0.3	$C = -6.0351 \times 10^{-2} X + 7.449 \times 10^{-6}$	0.9997
180	0.0064~0.064	$C = -2.8301X + 1.3228 \times 10^{-3}$	0.9998

2.3 方法的精密度和准确度

选取高、中、低 3 种质量浓度氰化物标准溶液,分别平行测定 6 次, RSD% 为 3.10%~9.11%,见表 3。取井水、出厂水、水源水各 4 份,其中 3 份分别加入高、中、低 3 种质量浓度氰化物标准溶液,平行测定 11 次,计算总氰化物的加标回收率,见表 4。

表 3 总氰化物精密度试验 (n=6)

氰化物质量浓度 (mg/L)	测定值 (mg/L)						平均测定值 (mg/L)	RSD (%)
	1	2	3	4	5	6		
0.180	0.179	0.179	0.182	0.180	0.178	0.193	0.182	3.10
0.030	0.031	0.029	0.030	0.030	0.028	0.030	0.030	3.44
0.006	0.005	0.004	0.004	0.005	0.004	0.004	0.005	9.11

表 4 总氰化物加标回收试验 (n=6)

样品	本底值 (mg/L)	加入量 (mg/L)	平均测定值 (mg/L)	回收率范围 (%)	平均回收率 (%)
井水	0.010	0.180	0.189	96.41~102.51	97.26
		0.050	0.059	95.53~105.04	99.32
		0.020	0.031	96.03~102.54	98.23
出厂水	0.008	0.180	0.187	97.04~106.23	104.62
		0.050	0.058	92.78~100.35	93.68
		0.020	0.028	97.04~103.79	101.95
水源水	0.015	0.180	0.195	94.49~104.15	96.12
		0.050	0.064	95.42~103.77	100.05
		0.020	0.035	96.24~104.36	99.88

(下转第 1796 页)

2 结果与讨论

2.1 方法准确度与精密度

苏丹红 I 标准系列连续测定 7 次的保留时间标准差为 0.002 min, 积分面积相对标准偏差 (RSD) 为 0.27% ~ 3.97%。按 0.5、1.0 mg/kg 分别向对照样品基质中添加苏丹 I 标准品, 进行检测, 回收率达 91.3% ~ 96.8%。

2.2 方法最低检测限

配制浓度为 0.01 $\mu\text{g/ml}$ 的苏丹红 I 标样, 进样检测, 结果见图 1。由图 1 可知: 本方法灵敏度高, 对苏丹红 I 最低检测浓度可达到 0.01 mg/kg, 能够满足日常监测需要。

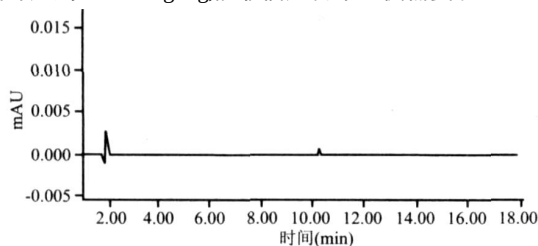


图 1 浓度为 0.010 $\mu\text{g/ml}$ 的苏丹红 I 标样图谱

2.3 线性关系

苏丹 I 系列标准工作液 7 次进样检测, 平均结果见表 2。结果表明: 苏丹 I 在 0.1 ~ 1.0 $\mu\text{g/ml}$ 范围内, 峰面积回归方程 $Y = 168369X + 61204$, $r = 0.99994$, 峰高线性方程为 $Y = 9131X + 5803$, $r = 0.9999$ 。

表 2 标准工作液线性相关性数据

浓度 ($\mu\text{g/ml}$)	峰高 (μAU)	峰面积 ($\mu\text{AU} \times \text{s}$)
0.10	10069	142508
0.20	15192	233776
0.50	28761	480716
0.80	42330	734363
1.00	51376	903459
相关系数 (r)	0.9999	0.9999

(上接第 1792 页)

2.4 干扰试验

当水样中含有大量硫化物时, 应先加碳酸镉 (CdCO_3) 或碳酸铅 (PbCO_3) 固体粉末, 除去硫化物后, 再加氢氧化钠固定。否则, 在碱性条件下, 氰离子与硫离子作用而形成硫氰酸离子干扰测定。样品中含有大量亚硝酸盐时将干扰测定, 加入适量的氨基磺酸可使之分解, 通常每毫克亚硝酸盐加入 2.5 mg 氨基磺酸。少量油类对测定无影响。

2.5 方法的应用

应用本方法测定水源水、井水、医院污水各 20 份, 平行测定 6 次, 样品测定结果的相对标准偏差 < 3.61%。

3 方法引进应用存在的问题及改进

原方法采用 100 ml 乙腈对样品进行振荡提取, 取提取液直接上机测定。实验发现, 该方法有机溶剂用量过大, 提取后的样品溶液存在浑浊现象, 易使色谱柱入口发生阻塞。本方法采用 50 ml 乙腈振荡提取样品, 经离心、有机滤膜过滤后直接进样测定。方法经过改进后, 比原方法使用的有机溶剂量减少 1 倍, 减少了有机溶剂对人体造成的危害; 增加了离心、过滤步骤, 可以很好地将杂质去除, 保证了色谱柱的分离效果, 达到了降低检验成本, 提高检测灵敏度的目的。

在我们所用仪器上采用原方法仪器条件进行的实验过程中, 发生了基线漂移, 噪声增加。主要由于流动相的 pH 值过低 ($\text{pH} < 2$) 所引起, 此现象对色谱柱可产生较大的破坏, 并使基线发生漂移。调整流动相的组成和梯度洗脱条件, 改善流动相的 pH 值, 使流出的基线平直, 无漂移, 噪声低, 抑制了峰展宽, 保证了色谱柱的安全, 达到了延长色谱柱使用寿命的目的。

我国在 2005 年 3 月 29 日发布实施的国家推荐标准方法 (GB/T19681 - 2005) 采用了层析柱净化法。本方法采用的提取、净化步骤与之比较, 简便适用, 改变了繁杂的样品前处理程序, 减少有机溶剂使用种类和使用量, 既降低了检测成本, 又加快了检验速度。

4 小结

HPLC 检测食品中苏丹红具有灵敏、准确、稳定性好等优点, 适用于一般食品安全实验室检测苏丹红的需要。

通过本方法的引进应用, 使添加苏丹红的食品得到有效控制, 提高了食品安全系数, 对确保饮食安全和身体健康起到了积极作用, 取得了一定的社会效益。

[参考文献]

- [1] 欧洲委员会, 健康与消费者保护委员会. 苏丹红检测方法.
- [2] GB/T19681 - 2005. 食品中苏丹红染料的检测方法 - 高效液相色谱法 [S].

(收稿日期: 2007 - 04 - 10)

3 小结

连续流动分析法测定水中总氰化物, 方法灵敏度高、检出限低、操作简便快捷, 每小时可连续分析 30 个样品。经方法学试验其方法的线性、精密度和准确度符合分析要求。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 144 - 153.
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法指南 [M]. 下册. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 212 - 226.

(收稿日期: 2007 - 05 - 29)