

关键字

有效的氰化物

氰化物

流动注射分析

Flow Solution IV

方法 OIA-1677

水

采用 USEPA 方法 OIA-1677 和 Flow Solution® IV 测量有效的氰化物

简介

这里描述了按照 USEPA 方法 OIA-1677^{1,4}，通过价位交换、流动注射分析 (FIA) 和安培计检测有效氰化物的方法。这个方法用于 USEPA 关于清洁水法案，资源保护与回收法案，全面环境响应，补偿与责任法案和安全饮用水法案的数据采集和检测程序，采用这个方法检测水中的氰化物离子 (CN⁻)、氰化氢 (HCN (aq))，以及相关锌、铜、镉、汞、镍和银的氰络合物。

氰化物广泛应用于电镀和金属采矿操作过程中。它们也应用于合成纤维和塑料的生产，并作为除草剂和农业化学物质。氰化物按照清洁水法案¹的 307 (a) (1) 节，是法规限制的毒性污染物，是来自于毒性污染物列表²中的主要污染物。

OI 分析仪器公司的 Flow Solution IV (FS-IV)，是一台高分析能力的自动离子分析系统，并且采用 FIA 技术应用于这个方法。采用增强的扩展范围 (ER)TM 检测技术，允许一条校准曲线扩展到 3-4 个数量级，这样明显减少了超标样品必须重复分析的次数。系统的 WinFLOWTM 软件包允许随机获取采样、自动重新校准、实时结果和质控的监视。

方法总结

在分析之前，处理样品以去除潜在的干扰。然后加入价位交换试剂到样品中。热力学稳定的络合物与跃迁的金属离子结合，从氰络合物中释放出氰离子。经过处理的液体样品被注入到 FIA 系统。加入盐酸将氰离子转换为氰化氢气体 (HCN)，通过一片气体扩散膜片的下部。扩散过膜片的氰化氢气体，进入碱性的接受溶液中，在这里转换回氰化物离子。氰化物离子采用包括银工作电极、银/氯化银参比电极和施加 0V 电位的铂/不锈钢计数电极的安培计进行测量。生成的电流比例于样品中存在的氰化物浓度。



用于有效氰化物测量的 FIA 系统的常规流程图显示于图 1。

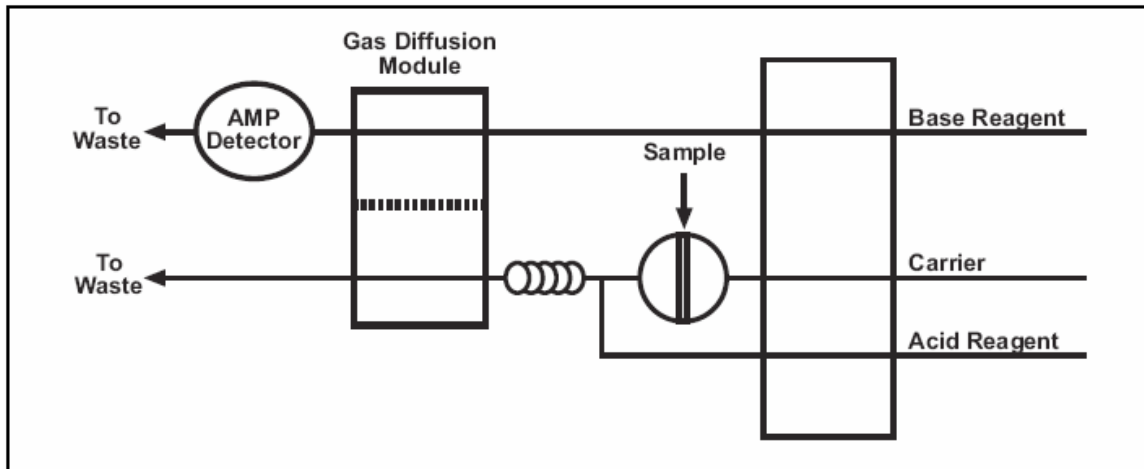


图 1 采用 FIA 有效氰化物测量的常规流程图

实验

装置

Flow Solution IV 系统（见表 1 的部件号）
有效氰方法 OIA-1677 模板（部件 #319786），包括安培检测器和流通池

表 1 Flow Solution IV 系统的部件号

FS-IV 系统	系统部件号	FIA 选项部件号
1 通道	A002470	317716
2 通道	A002471	317784
3 通道	A002472	317792
4 通道	A002572	319053
5 通道	A002573	319061
6 通道	A002574	319079

注意：每个模板需要一个一通道的 FIA 选项。

试剂

冰醋酸， $C_2H_4O_2$ （分子量 60.05）

丙酮， C_3H_6O （分子量 58.08）

5-[4-(二甲氨基)苯亚甲基]绕丹宁， $C_{12}H_{12}N_2OS_2$ （分子量 264.37）

无水乙二胺， $C_2H_8N_2$ （分子量 60.10）

氰化汞， $Hg(CN)_2$ （分子量 82.03）

氰化镍， $Ni(CN)_2$ （分子量 110.73）

氰化钾， KCN （分子量 65.12）

硝酸银， $AgNO_3$ （分子量 169.88）

无水醋酸钠， $C_2H_3O_2Na$ （分子量 82.03）

氢氧化钠， $NaOH$ （分子量 40.00）

WAD 氰试剂 A（部件号#A001416）

WAD 氰试剂 B（部件号#A001417）

干扰

在这个方法中硫化物是正干扰。⁸当硫化物被酸化后，其形成硫化氢，穿过气体扩散膜片，将在银电极上产生信号。另外，硫化物离子与溶液中的氰化物反应，随时间变化减少氰化物的浓度。

包含水溶性醛的样品，例如甲醛或乙醛，通过加入乙二胺溶液进行处理。

通过加入抗坏血酸去掉那些分解氰化物的氧化物物质。

高浓度的碳酸盐会对安培检测器产生负的反应，此时二氧化碳通过气体渗透膜扩散进入碱性接受溶液中，减低了样品的。含有高浓度碳酸盐的污染排放物，例如煤气化污水和大气颗粒净化水，采用水合的石灰进行处理以中和样品。⁸

测量含有大量胶体的样品时会发现快速的氰化物损失。过滤可以去掉这些胶体，但将对氰化物的测量结果产生不利的影响。

结果

表 2 表明了这个方法能够获得的性能指标。图 2 显示了要检测浓度的应用范围，也定义了这个方法的工作范围。由这些数据生成的校准曲线见图 3。图 4-7 证明了这个方法的重复性。

表 2 有效氰化物测量的方法性能指标

范围:	2.0 $\mu\text{g/L}$ – 5.0 mg/L
通过率:	30
精密度:	
2.0 $\mu\text{g/L}$	< 2% RSD
50 $\mu\text{g/L}$	< 2% RSD
500 $\mu\text{g/L}$	< 2% RSD
5.0 mg/L	< 1% RSD
方法检出限 (MDL):	0.5 $\mu\text{g/L}$

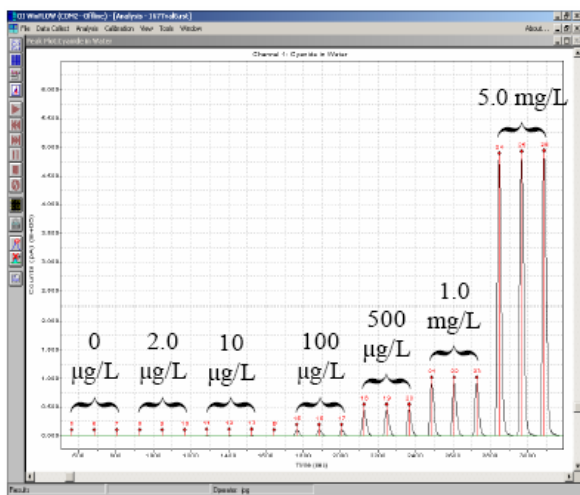


图 2 有效氰化物测量的浓度范围
(2.0 $\mu\text{g/L}$ – 5.0 mg/L)

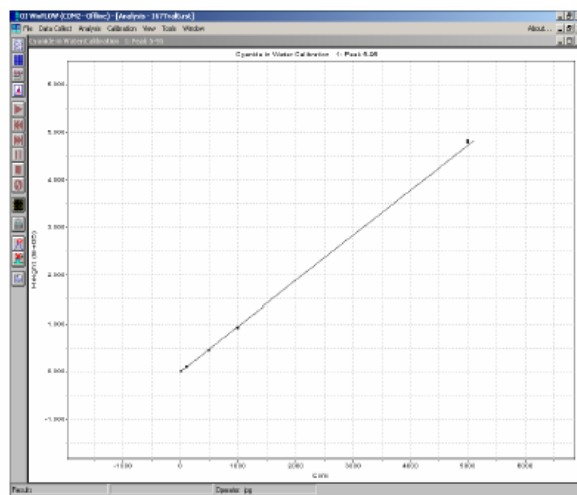


图 3 有效氰化物测量的校准曲线
(2.0 $\mu\text{g/L}$ – 5.0 mg/L)

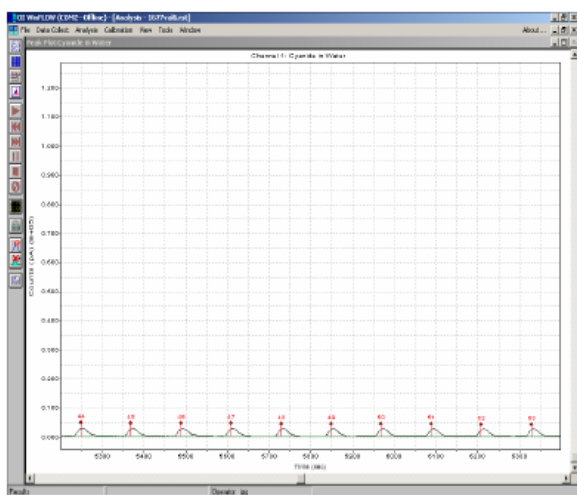


图 4 2.0 µg/L 的方法精密度 (<2% RSD)

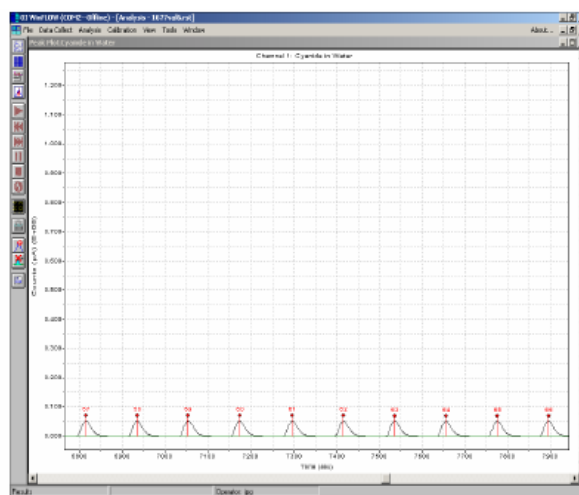


图 5 50 µg/L 的方法精密度 (<2% RSD)

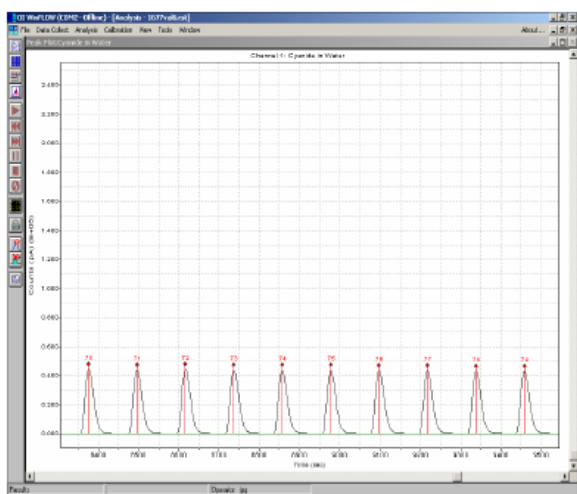


图 6 500 µg/L 的方法精密度 (<2% RSD)

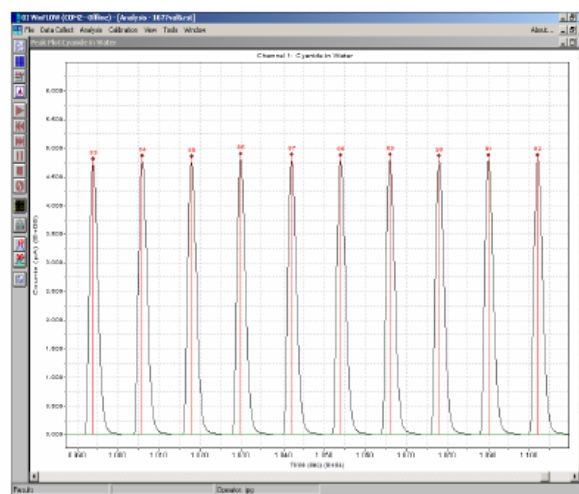


图 7 5.0mg/L 的方法精密度 (<2% RSD)

结论

OI 分析仪器公司 Flow Solution IV 以及有效氰化物方法 OIA-1677 的模板，为水溶液中的有效氰化物提供了准确的和精密的测量。这个方法的重复性和线性被证明是杰出的。

参考书目

1. Ingersol, D.; Harris, W.R.; Bomberger, D.C.; Coulson, D.M. 水和废水中的简单氰化物、总氰化物和硫氰酸盐分析的发展和评价过程：1983 年；EPA-600/4-83-054；环境保护署，环境监测系统实验室，美国国家官方办公室；华盛顿特区，1983 年。
2. Milosavljevic, E.B.; Solujic, L.; Hendrix, J.L. 环境科技，1995 年，29 (No. 2)，426-430 页。
3. 草拟方法 OIA-1677 实验室间验证研究的报告，1997 年 3 月。可以从 OI 分析仪器公司获得，Box 9010，College Station，TX 77842-9010。
4. 草拟方法 OIA-1677 单个实验室验证研究的报告，1996 年 11 月。可以从 OI 分析仪器公司获得，Box 9010，College Station，TX 77842-9010。

5. 40 CFR 401.15. 毒性污染物。
6. 40 CFR 423. 附录。
7. Wilmont, J.C.; Solujic, L.; Milosavljevic, E.B.; Hendrix, J.L.; Rader, W.S. 检测氰化物之前, 在去除以硫化铅方式存在的硫化物时硫氰酸盐的形成。 *Analyst*, 1996 年, 121, 799-801 页。
8. 水和废水检测的标准方法, 20 版; 美国公众健康协会: 华盛顿特区, 1998 年。



P.O. Box 9010
College Station, TX 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com