

# 在线蒸馏-流动注射法快速测定土壤中的氰根

史敏杰<sup>1</sup> 胡凌霄<sup>2</sup> 沈碧君<sup>2</sup> 杨惠<sup>2</sup>

1 浙江省工程勘察设计院集团有限公司 2 宁波市环境监测中心

DOI:10.12238/eep.v3i10.1079

**[摘要]** 研究建立了基于在线蒸馏-流动注射法快速监测土壤中氰化物的方法,以满足应急环境监测的需求。土壤样品采集后,冷冻干燥机脱水,过筛混匀之后超声提取,然后3000rpm速度离心15min,0.45um滤膜过滤之后上机检测。方法检出限达到4.0ng/kg,测定下限为16.0ng/kg。在0.003-0.12mg/L浓度范围内,氰根在流动分析仪中具有良好的线性,相关系数达到0.9996。在浓度0.005-0.095mg/L范围内,方法精密度可达0.004%-0.05%,加标回收率范围在86-97%。该方法能够满足土壤中氰根的快速检测。

**[关键词]** 氰根; 土壤; 在线蒸馏; 流动注射法

**中图分类号:** F123.6 **文献标识码:** A

## Determination of CN<sup>-</sup> in Soil by on-line distillation-Flow Injection Chemiluminescence Method

Minjie Shi<sup>1</sup> Lingxiao Hu<sup>2</sup> Bijun Shen<sup>2</sup> Hui Yang<sup>2</sup>

1 The Motor Vehicle Exhaust Pollution Management Center 2 Ningbo Environmental Monitoring Center

**[Abstract]** A method has established for rapid monitoring of cyanide in soil based on online distillation flow injection method to meet the needs of emergency environmental monitoring. The soil samples are tested after they are collected, dehydrated by a freeze dryer, sieved and mixed, ultrasonic treatment, centrifuged at 3000 rpm for 15 minutes, then filtered with a 0.45um filter membrane. The detection limit and minimum limit of determination of this method were 4.0 ng/kg and 16.0 ng/kg. It was in good linearity when cyanide detected by flow analyzer between 0.003 mg/L and 0.12 mg/L, and the correlation coefficient is 0.9996. The method precision can reach 0.004%-0.05% in the concentration range of 0.005-0.095 mg/L, and the recovery rate of standard addition is 86-97%. This method can satisfy the rapid detection of cyanide in the soil.

**[Key words]** Cyanide group; Soil; on-line distillation; Flow Injection Chemiluminescence Method

## 引言

氰根,是碳原子和氮原子通过叁键相连接而成,具有很好的稳定性,在化学反应中通常以整体形势存在。通常所称的氰化物是指无机氰化物,但实际上氰根亦可以以基团的形式存在于有机物中。氰根与一个氢离子结合生成氢氰酸,其盐类广泛用于电镀、冶金、合成医药等方面。氰根毒性很强,一般痕量水平的无机氰根即会迅速导致人畜的死亡<sup>[1]</sup>。而且氰根性质类似卤素,水溶性很好,可以通过多种途径进入人体,如皮肤、黏膜、呼吸道和消化道等途径均可吸收,迅速导致中枢神经系统瘫痪,使呼吸酶及血液中血红蛋白中毒,引起

呼吸困难,全身细胞会因缺氧窒息而使机体死亡<sup>[2]</sup>。鉴于氰根的毒性,我国环保部门制订了电镀、冶金、煤气等工业废水中容许排放的最高浓度为0.0005g/L<sup>[3]</sup>。氰根容易出现在环境应急监测事故中,在泄漏或者是爆炸等事件情况下,氰根进入土壤中,通过雨水或者径流进入地下水或者江河湖海中,造成水生生物和人畜的危害。

目前国内测定氰根主要采用的标准分析方法见表1<sup>[4]</sup>,测定氰根的主要方法有离子色谱法、硝酸银滴定法、异烟酸-吡啶铜比色法等。但是目前没有针对土壤中氰根监测的方法,更没有针对应急监测的快速检测方法。近年来,国内外的

研究人员针对土壤、沉积物及固废中氰根离子快速监测技术研究方法大多数集中在实验室常规方法研究。目前较为常用的检测方法有离子色谱法<sup>[5]</sup>、气相色谱法<sup>[6]</sup>、流动注射法<sup>[7]</sup>等。离子色谱法分析速度虽然较快,但是离子色谱柱的填料很容易被有机溶剂或其它极性物质所破坏,色谱柱也较容易被堵塞,不适合土壤介质;气相色谱法是根据水中氰化物与硫酸二甲酯在一定的温度条件下发生甲基化反应,生成的衍生物用乙酸乙酯萃取,供气相色谱测定。此方法操作较为繁琐、耗时,不适合快速测定;氢化物发生原子荧光法测定氰根离子少有报道,而且原子荧光法测定过程中存在有严重

表1 国内氧化物的主要检测方法标准

方法标准	适用范围
HJ484-2009水质 氧化物的测定容量法和分光光度法	适合于地表水、生活污水和工业废水氧化物的测定
GB/T7487-1987水质氧化物的测定第一部分总氧化物的测定	适合于饮用水、地面水、生活污水和工业废水中氧化物的测定
GB 5085.3-2007危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别附录G	本方法适用于固体废物中氰根离子和硫离子的离子色谱法测定。

的金属干扰; 另外国标方法中测定水样中氧化物含量, 通常采用异烟酸-吡啶啉酮光度法, 此方法显色液不稳定, 需临用前现配, 且溶剂N-二甲基甲酰胺具有一定的毒性。因此在应急事故中应用也具有一定的局限性。

本文就流动注射在线测定土壤中氧化物的方法进行了研究和探讨, 在线蒸馏-流动注射分析法有分析快速、省力、分析精密度、准确度高优点, 尤其适用于应急事故中快速监测技术研究方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

流动分析仪(Bran+LuebbeAutoAnalyzer3型; 德国Bran+Luebbe公司): 仪器由XYZ取样器, AA3蠕动泵, AA3蒸馏设备[(125±2)℃], AA3氧化物用化学反应模块, AA3比色计组成。冷冻干燥机(宁波新芝仪器公司): 冷凝温度-50℃, 真空度<20Pa。电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司): 精密密度为0.001g。美国BRANSONIC超声波清洗机及其它一般实验室常用仪器及设备。

氰根标准溶液(60mg/L)来自于国家环保部标准样品研究所, 临用时稀释。

蒸馏试剂: 100g柠檬酸溶于700ml蒸馏水, 加240ml氢氧化钠溶(2.5mol/L), 用1mol/L的盐酸或1mol/L的氢氧化钠调pH=3.8, 稀释至1000ml。溶液混均。

邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液: 2.3g氢氧化钠和20.5g邻苯二甲酸氢钾溶于800ml蒸馏水, 用1mol/L的盐酸或1mol/L的氢氧化钠调pH=5.2, 稀释至1000ml。加1.0ml30%的Brij-35溶液, 混均。5℃稳定三个月。

氯胺-T: 2g氯胺-T溶于400ml蒸馏水, 稀释至1000ml。溶液混均。稳定一周。

显色剂: 把7g氢氧化钠溶于500ml

水, 加入16.8g1,3-二甲基巴比妥酸和13.6g异烟酸, 稀释至950ml。如果需要, 用1mol/L的盐酸或1mol/L的氢氧化钠调pH=5.2, 稀释至1000ml。加1.0ml30%的Brij-35溶液, 混均。置5℃可稳定三个月。

### 1.2 样品采集及前处理

土壤样品采集自某市某事故发生点, 一辆运载15吨氧化物的槽运车在某国道发生交通事故, 约一半以上的氧化物进入到公路旁边的土壤中。同时采集500米外的未受影响土壤作为背景参照。

土壤样品、固废样品和沉积物样品采集后, 大块试样经破碎后, 用冷冻干燥机快速干燥, 而后过80目筛孔, 混合均匀后, 装入聚乙烯塑料瓶中, 备用。

土壤、沉积物及固废超声提取液应尽快分析。如不能及时分析, 应在4℃条件下冷藏保存, 1月内完成分析。

### 1.3 样品前处理

样品前处理过程如下: 称取预先用冷冻干燥机快速干燥的固体样品5g(准确至0.001g)过80目筛, 置于250ml烧杯中, 加入80ml水, 超声提取30min。然后将其全部转移到100ml容量瓶中, 用水定容。摇匀后, 取部分溶液于3000rpm速度离心15min, 取上清液, 用0.45μm滤膜过滤, 进行分析。

在把试样注入到流动注射分析体系之前, 有时可能需要进行某种特殊处理, 如稀释、中和、过滤等, 即使是高浓度、高酸(碱)度或高粘度的试样, 也可以通过把数微升试样注入到汇合式流路中直接进行稀释。

### 1.4 仪器分析

标准溶液配置: 取水中氰标准溶液60mg/L(国家标物中心制备), 稀释成中

间标准溶液1.2mg/L, 再分别取中间标准溶液10ml, 5ml, 2ml, 1ml, 0.5ml, 0.25ml移入100ml容量瓶, 定容至刻线制成混合标准溶液, 最后配制标准溶液系列。标准系列浓度为: 0.120mg/L, 0.060mg/L, 0.024mg/L, 0.012mg/L, 0.006mg/L, 0.003mg/L。工作曲线的相关系数要大于0.995, 否则要重新绘制。

启动AA3自动分析仪, 打开工作软件, 设定工作程序, 待基线稳定后, 启动工作程序, 仪器自动分析水样。分析全部完毕后由电脑输出数据报表。

另外, 应急事故发生时, 时间紧迫无法重新建立工作曲线。因而在样品分析时可进行曲线中间浓度点检验。曲线中间浓度的测定值与初始曲线测定值的相对偏差应≤20%, 否则应重新绘制工作曲线。

在与分析标准工作溶液相同的测试条件下, 对样品提取液进行分析测定, 根据被测氰根离子的响应由标准工作曲线确定浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分析方法

应急事故发生时, 土壤、沉积物及固废中的氰根离子浓度往往较高。因此对于未知样品, 一定要先稀释后进样。由于样品和标准均需要在线蒸馏, 所以启动仪器时大约需要20—30分使样品预处理模块内的加热器温度达到100℃以上再将所有的试剂管泵入去离子水。流动注射分析仪样品到阀时间是由管线长度和流速决定, 不可以随意更改。进样时间的设置以能够完全充满样品环为最少时间。对于残留较低的项目, 因先极易被洗脱, 管路难以被污染, 因此清洗时间也可以进行一些降低。注入周期的确定应该根据具体项目具体分析, 以能够完全释放样品环中的样品流为最小时间。

### 2.2 检出限、测定下限和线性范围

按照《环境监测分析方法标准制修订技术导则》(HJ168-2010)的相关规定, 连续分析7个接近于检出限浓度的实验室空白加标样品, 计算其标准偏差S。用公式:  $MDL=St(n-1, 0.99)$  (连续分析7个

样品,在99%的置信区间,  $t(6, 0.99)=3.14$  进行计算。其中:  $t(n-1, 0.99)$  为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 $t$ 值;  $n$ 为重复分析的样品数。测定下限为4倍检出限。按本方法确定的分析测定条件及步骤,取7个浓度为 $0.003\text{mg/L}$ 的氰根离子空白加标水样进行测定,计算出氰根离子的标准偏差 $S$ ,则方法检出限为 $3.143$ 倍的标准偏差,试验结果显示,本方法检出限为 $4.0\text{ng/kg}$ ,测定下限为 $16.0\text{ng/kg}$ 。

在 $0.003\text{--}0.12\text{mg/L}$ 浓度范围内,氰根在流动分析仪中具有良好的线性,线性方程为:  $A=2.945\times 106C-6.15\times 103$ ,相关系数为 $0.9996$ ,其中 $C$ 为质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $A$ 为峰高。

### 2.3 准确度和精密度

按本方法确定的分析测定条件及步骤,对浓度为 $0.005\text{--}0.095\text{mg/L}$ 提取液进行精密度测定,重复6次测定的相对标准偏差要求 $0.1\%$ ,实测结果为 $0.004\text{--}0.05\%$ 。选取某一提取液高( $0.095\text{mg/L}$ )、中( $0.036\text{mg/L}$ )、低( $0.005\text{mg/L}$ )不同浓度

进行重复3次水样加标测定,高浓度平均加标回收率在 $97\%$ ,中浓度平均加标回收率为 $92\%$ ,其中低浓度的平均加标回收率相对较差,为 $86\%$ 。

### 2.4 实际样品检测

空白水样和土壤背景点无氰根检出。实际污染地块中,氰根检出浓度为 $0.005\text{--}2.43\text{mg/L}$ ,说明该区域范围内氰根污染严重,对周边的农作物和人畜等存在严重威胁,需要进行治理修复。

### 3 结论

本文建立了在线蒸馏-流动注射法快速测定土壤中氰根的方法,方法检出限达到 $4.0\text{ng/kg}$ 。在 $0.003\text{--}0.12\text{mg/L}$ 浓度范围内,氰根在流动分析仪中具有良好的线性;同时在线性范围内方法回收率达到 $86\text{--}97\%$ 。分析快速、省力、分析精密度、准确度高等优点,适用于应急事故中快速监测技术研究。

### [参考文献]

[1] 但国蓉,赵远鹏,赵吉清,等.氰化物中毒救治药物的研究进展[J].中华卫生应急电子杂志,2015,1(006):60-64.

[2] 曹兴,方臣.金矿尾矿中氰化物的固化处理及毒性浸出研究[J].矿业工程研究,2016,31(004):76-80.

[3] 马世豪,何星海.《污水综合排放标准》的实施与监测[J].环境监测管理和技术,1998,10(005):24-27.

[4] 江晓明.氰化物检测方法研究进展[J].探索科学,2016,(005):222.

[5] 温维丽,张红,郭晶晶,等.离子色谱法测定水样中的氰化物[J].化学分析计量,2018,27(01):54-56.

[6] 李南,何海茵,郑悦珊,等.顶空气相色谱法测定白酒中氰化物含量[J].食品安全质量检测学报,2019,10(01):248-252.

[7] 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(007):640-642.

### 作者简介:

史敏杰(1991--),男,汉族,浙江宁波人,本科,助理工程师,研究方向:样品实验。