

气相色谱法测定岩溶水中氰化物

中国地质科学院岩溶地质研究所 周家贵 陈正明 刘松林

岩溶水中低含量氰化物的测定,应用气相色谱法是一良好的途径。

本工作是在酸性溶液下,用溴将氰根转化为CNBr形式,利用电子捕获的高选择性,测定CNBr色谱峰。CN⁻在10⁻¹¹—10⁻⁹克时获得良好线性。

一 色谱条件

103 气相色谱仪, H³ 源电子捕获检测器。

色谱柱 1.5M × 4mm 玻璃柱。内填401有机担体后在不接检测器, 低载气流速 (15

—20毫升/分) 下, 于120℃老化三小时, 升温至 180℃ 保持 7 小时, 冷后接入检测器即可。

工作条件 色谱柱温 140℃, 检测器温度 160℃, 气化室温度 160℃。载气为高纯 N₂, 流速90毫升/分。脉冲间隔 50μs。

二 主要试剂及标准曲线

无水硫酸钠 分析纯。在300℃烘 3 小时后冷却备用。

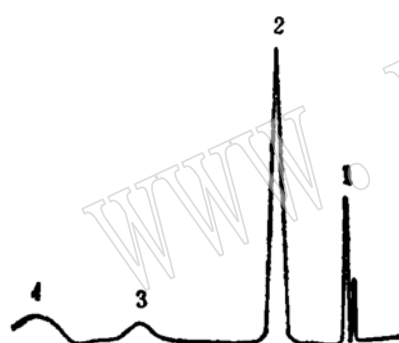
CN⁻标准0.25克KCN溶于水中, 加10克 NaOH, 溶解后用水稀至 100毫升然后标定。

用标定过的标准溶液按分析程序配成1毫升=0.1微克 CN^- 的苯溶液作为工作标准液。

标准曲线 取1毫升=0.1微克 CN^- 的工作标准溶液0.2、0.4、……1微升进入色谱仪,测定色谱峰,绘制峰高一含量标准曲线。

三 样品处理

方法1. 取待测水样20毫升于50毫升小三角瓶中,加5滴1:1 H_3PO_4 酸化后,加入饱和溴水2—3滴使成黄色不褪,加盖并放置10分钟。加入10% NaNO_2 2滴使溴黄色褪尽。摇匀并使可能附着于瓶塞及瓶颈部的 Br_2 还原完全。准确加入苯10毫升,电磁搅拌15分钟、静置分层后,将苯移入10毫升比色管中,加入1—2克无水硫酸钠,取5微升测定峰高。(色谱图见下)。



氰化物色谱峰

1.水峰 2. CNBr 峰 3. 4.杂质峰

方法2. 取水样50毫升于100毫升三角瓶中,加无水硫酸钠7克,待溶解后进行酸化。以下同方法1。

四 讨论

1. 关于萃取剂与样品量的比例关系,实验证实苯与水样比例为1:2时,其回收率最高,平均可达94.61%。

2. 根据盐析效应,加入 Na_2SO_4 作为盐析剂可提高萃取率。但当 Na_2SO_4 浓度达2M时,对待测物有正干扰约10—15%。 Na_2SO_4 浓度在1M时未发现干扰。

3. 401有机担体对水很灵敏。水峰保留

时间为30秒。当进入水样量达0.5微升时,水峰保留值很大以至干扰氰峰。因此不宜将水直接注入色谱仪。

4. 磷酸(1:1)加入5—15滴均未发现影响。

5. 游离氯及溴有干扰。岩溶地下水中游离氯极少。若水样含游离氯时,可用氯胺T代替溴作氧化剂即可。此时以 CNCl 形式检出。溴的干扰,用亚硝酸钠还原即可。

6. CNS^- 有正干扰。水中含 CNS^- 甚微,可不考虑。个别样品 CNS^- 高时可用差减法除去,方法如下:

取甲、乙两样品,甲样按常法测定峰高为 CN^- 与 CNS^- 之和,乙样用冰乙酸酸化后,在红外灯下照射一小时(此时液温在35—40℃),并不时吹气。然后按分析手续测定。所得峰高为 CNS^- ,甲与乙峰高之差为 CN^- ,我们曾将含有 CN^- (KCN 形式)和 CNS^- (KCNS 形式)的样品在低温电炉上加热至刚沸,取下自然冷却后测定 CNS^- ,亦未发现 CNS^- 损失。

7. 萃取剂苯由于制造厂家不同,有的含少量杂质而干扰 CN^- 测定,因此用前需检查合格后方可应用。

8. 样品萃取后至少稳定七天。放在冰箱中两个月亦未发现分解。

本法敏感度为 1×10^{-13} 克/秒,按本操作程序可测至0.0005毫克/升的氰化物。

本法已经过300余个样品试验,灵敏度高,重现性好,劳动强度低。一色谱柱进样千次,性能仍很稳定。

参 考 文 献

1. 木间春雄等 分析化学(日) 28卷12期 昭和54年12月。
2. 梁乃化 任耐安 环境科学情报资料1981,12。
3. 关根达也 长谷川佑子 溶剂萃取化学 原子能出版社。
4. 岩石矿物编写小组 岩石矿物分析 地质出版社1974。

Gas Chromatographic Determination of Cyanide in Karst Water

Zhou Jia-gui

A rapid and sensitive method for determination of small amounts of cyanide in karst water by gas chromatography was studied. In acidic medium, CN^- could be converted into CNBr with bromine, and extracted with benzene. The benzene extract was introduced through the chromatographic column and a fine peak was obtained. A straight line was obtained over the range of 10^{-11} - 10^{-9} gram of cyanide

www.yskw.ac.cn