

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.03.005

连续流动-分光光度法测定固体废物中 氰化物浸出毒性的研究

韩少强¹ 杨璟爱^{1*} 杨健安²

(1. 天津市生态环境监测中心, 天津 300000;

2. 天津市环境保护技术开发中心设计所, 天津 300000)

摘 要 建立了一种利用连续流动-分光光度法测定固废中氰化物的浸出毒性的方法, 当氰化物浓度在 0~200 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 校准曲线的相关系数 r 为 0.999 8; 方法的检出限可以达到 0.33 $\mu\text{g/L}$; 不同浓度样品测定的相对标准偏差低于 2.6%, 实际固体废物样品加标回收率为 96%~103%, 方法精密度良好并且准确度较高; 通过实际样品测定结果比对, 证明方法与传统国家标准方法测定结果有着较高的吻合度, 具有良好的应用前景。

关键词 连续流动; 氰化物; 固体废物; 浸出毒性

中图分类号: O657.32; TH744.12

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2020)03-0023-05

Determination of Leaching Toxicity of Cyanide in Solid Waste by Continuous Flowing Spectrophotometry

HAN Shaoqiang¹, YANG Jingai^{1*}, YANG Jian'an²

(1. Tianjin Eco-Environmental Monitoring Center, Tianjin 300000, China;

2. Design Institute of Tianjin Environmental Protection Technology Development Center, Tianjin 300000, China)

Abstract In this paper, the analysis method for the determination of leaching toxicity cyanide in solid waste by continuous flowing spectrophotometry has been developed. The result indicated that linear curve was obtained in the range of 0—200 $\mu\text{g/L}$ with a good linearity. The linear correlation coefficient could reach 0.999 8 and the limit of detection was 0.33 $\mu\text{g/L}$. The precision is less than 2.6%, the recoveries of real samples are between 96%—103%, the continuous flow injection method has good agreement with traditional GB method in determination of real sample.

Keywords continuous flow analysis method; cyanide; solid waste; leaching toxicity

前言

随着社会经济和工业生产的飞速发展, 固体废

物污染日益增多的问题引起了人们的广泛关注。危险固体废物的排放已成为国际社会公认最为严重的环境问题之一^[1-2]。固体废物中的毒性物质不仅对

收稿日期: 2019-12-04 修回日期: 2020-02-21

作者简介: 韩少强, 男, 工程师, 主要从事水、土、气、固废等环境监测技术研究。E-mail: hsq8699@126.com

* 通信作者: 杨璟爱, 女, 助理工程师, 主要从事水、土、气及固体废物的监测分析与研究。E-mail: yja216@163.com

本文引用格式: 韩少强, 杨璟爱, 杨健安. 连续流动-分光光度法测定固体废物中氰化物浸出毒性的研究[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(3): 23-27.

HAN Shaoqiang, YANG Jingai, YANG Jian'an. Determination of Leaching Toxicity of Cyanide in Solid Waste by Continuous Flowing Spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(3): 23-27.

自然环境存在巨大危害,还会损害人体健康。与此同时,由于固体废物有潜伏性和长期性,当其受到雨雪冲淋、浸泡,有害物质将随水流渗透污染土壤及地下水或流至江河湖海,从而导致二次污染,对环境造成持久而难以恢复的破坏^[3]。因此,进一步加强固体废物的监测与管理,是生态环境保护工作的重要任务之一。固体废物浸出毒性鉴别,是通过规定方法制备固体废物浸出液,用于鉴别固体废物的浸出毒性;当浸出液中任何一种有害物质的浓度超过规定值时,则认为其具有浸出毒性,属于危险废物^[4]。

氰化物广泛地存在于电镀、金矿、油漆、燃料、橡胶、化工等行业的固体废物中,固废浸出液中的氰化物以简单氰化物和络合氰化物的形式存在^[5]。氰化物是一种剧毒物质,对水生生物、家畜乃至人类危害极大,因此,固体废物中氰化物浸出毒性是环境监测的重要指标之一^[6]。当发生危险事故后,应急监测工作要求测定大量的环境样品并在较短的时间内报出准确结果,这就需要建立固体废物中氰化物的快速、准确且灵敏的分析方法。

目前对于固体废物中氰化物的分析方法主要有两种,国家标准方法采用离子色谱法,通过安培检测器测定氰化物^[6],对于化学组成复杂的废水,若过滤固废浸出液后直接进样,只能检测到溶解性氰化物,因此利用该方法测定固废浸出液中的总氰化物,需将水样进行手工酸化蒸馏预处理,再利用离子色谱法测定氰化物的含量^[7]。另外一种方法是异烟酸-吡唑啉酮分光光度法,该方法通过手工酸化蒸馏固废浸出液,向馏出液中加入一系列试剂进行显色反应^[8],测定吸光度从而得到氰化物的含量。异烟酸-吡唑啉酮分光光度法受环境因素和试剂影响较大,样品预处理采用酸化蒸馏,显色反应步骤繁琐,导致该法具有一定的局限性,并未广泛应用于固废氰化物浸出毒性的测定^[9]。上述两种方法分析过程耗时长、步骤繁琐、手工酸化蒸馏安全风险较大,难以满足大批量样品的应急监测要求。

因此,为了适应前日益繁重的环境监测需求,必须建立一种快速准确的固体废物中氰化物浸出毒性的分析方法。本文中用连续流动法测定固废氰化物浸出毒性,不需要手工酸化蒸馏的预处理步骤,简化了繁琐的手工操作;用在线蒸馏代替手工蒸馏,节约了分析时间;封闭的反应系统减少了氰化物在人为操作过程中的损失,降低了外界环境对实验的干扰。因此该方法具有分析时间短、操作简单、数据处理简单、能够实现大批量样品连续测定等优点。本

文以蒸馏水为浸提剂,利用翻转振荡法对固体废物中的氰化物进行浸提,模拟固体废物在填埋堆存后,其含有的氰化物在降水的影响下,从废物中进入环境的过程,并利用连续流动法测定固废氰化物浸出毒性,研究了方法的检出限、准确度以及精密度。对连续流动-分光光度法、离子色谱法和异烟酸-吡唑啉酮分光光度法的准确度进行了比较研究,为提高固废分析效率提供参考。

1 实验部分

1.1 方法原理

向固废样品中加入蒸馏水振荡浸提,将得到的浸出液样品与试剂混合,经在线蒸馏后生成氰化氢,用氢氧化钠吸收该气体,得到的氰化物在酸性条件下与氯胺 T 作用生成氯化氰,氯化氰再与 1,3-二甲基巴比妥酸及异烟酸反应生成红色物质,于 600 nm 下测定吸光度^[10]。

1.2 仪器原理

连续流动分析仪利用蠕动泵,将待测固体废物浸出液样品、试剂和空气按照特定顺序和比例连续吸入一个密闭流路系统中,使样品和试剂在由空气分隔开的一小段液体中混合均匀。通过加热蒸馏、紫外消解等步骤使密闭流路中的溶液充分反应,最后流入检测池测定吸光度,根据朗伯-比尔定律得出固体废物浸出液样品中氰化物的含量^[10]。

1.3 仪器与主要试剂

SKALAR 连续流动分析仪。

蒸馏试剂:将 50 g 柠檬酸溶于水稀释,加入 12 g 氢氧化钠,用水定容到 1 L,混匀。

缓冲溶液:将 2.3 g 氢氧化钠溶于 500 mL 水中,加入 20.5 g 邻苯二甲酸氢钾并加水约到 975 mL,用 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节 pH 值于 5.2,用水定容于 1 L,加入 Brij35 试剂,混匀。

氯胺 T 溶液:取 2.0 g 氯胺 T,溶解于水中到并定容至 1 L,混匀。

显色剂:将 7.0 g 氢氧化钠溶解于约 500 mL 的水中,分别加入 16.8 g 1,3-二甲基巴比妥酸以及 13.6 g 异烟酸,用水定容于 1 L,混匀。

氢氧化钠溶液:称取 4.0 g 氢氧化钠溶解于 1 L 水中,混匀。

所有实验用水均为超纯水。

1.4 仪器参数

仪器最佳工作参数为检测波长 600 nm,蒸馏温度 125 ℃,峰高忽略 0.000 1,取样时间 70 s,清洗时

间 90 s,起始忽略时间 400 s,最长追踪时间 1 800 s。

1.5 实验步骤

称取 150~200 g 固体废物样品置于提取瓶中,根据样品含水率按固液比为 10 : 1(L/kg)向提取瓶中加入蒸馏水。将提取瓶固定于翻转振荡器,设定转速为(30±2) r/min,在(23±2) °C 下振荡(18±2) h。振荡结束后,将提取瓶中液体过滤得到待测浸出液样品。

依次打开连续流动分析仪进样器、分析及气泵模块、控温模块以及数据处理器,将试剂管路插入对应试剂瓶中。将配制的系列工作溶液和固废浸出液样品放入取样盘。打开分析软件,设置相应参数,待加热器的两个加热模块分别升温至 125 °C 和 38 °C,基线平稳后,开始分析样品。

样品分析结束后,关闭加热器,将试剂管路插入超纯水中,清洗 30 min,清洗结束后依次关闭连续流动分析仪进样器、分析及气泵模块,待温度降到 65 °C 以下后关闭冷凝器。

2 结果与讨论

2.1 振荡时间的优化

固废样品在翻转振荡器上振荡的时间会影响浸提的效率。将液固比确定为 10 : 1(L/kg),选择氰化物含量较高的固废实际样品进行平行测定,当振荡时间分别为 2、6、10、14、18 和 22 h,固废样品浸出液中氰化物的含量如图 1 所示。

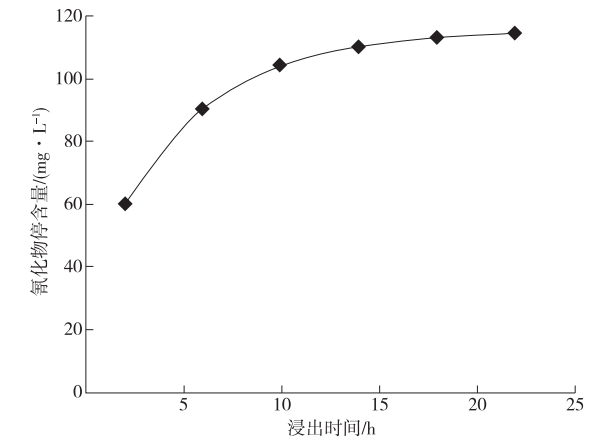


图 1 振荡时间对浸提结果的影响

Figure 1 Influence of oscillation time on extraction result.

由图 1 可知,当振荡时间小于 14 h 时,固废氰化物的浸出浓度与振荡时间呈正比,当振荡时间大于 14 h 时,氰化物浸出浓度随振荡时间的变化趋于平缓。振荡 18 h 后,固废氰化物的浓度达到最高,因此实验选择(18±2) h 为振荡时间。

2.2 液固比的选择

浸提过程中的液固比(L/kg)即浸提剂的体积与样品的质量之比,是影响浸提效率的重要因素之一。一般来说,当液固比较小,体系将处在过饱和状态,氰化物浸出的质量较低;液固比大,体系可能处于不饱和状态,氰化物浸出的质量会增大。

编制组对 3 种固体废物样品进行不同液固比的实验。当振荡时间为 18 h,称样量相同时,测定液固比分别为 5 : 1、10 : 1 及 25 : 1 的情况下,氰化物浸出的质量,结果见表 1。

表 1 液固比对浸提结果的影响
Table 1 Effect of liquid-solid ratio on the result of extraction

样品	5 : 1	10 : 1	25 : 1
1#	19.1	20.1	20.4
2#	90.8	95.1	96.6
3#	162	170	174

由表 1 可知,液固比大有利于组份的浸出,对比液固比分别为 10 : 1 和 25 : 1 时的固废氰化物含量的测定结果,发现二者相对偏差在 0.8%~1.4%,变化较小。因此,为满足浸出完全且实验可操作性强,选择液固比为 10 : 1 进行测定。

2.3 校准曲线

将 50.0 mg/L 氰化物标准溶液加入 0.025 mol/L 的氢氧化钠溶液中,分别配制成 0、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0、100、200 μg/L 系列标准溶液。

表 2 中实验结果证明,氰化物在 0~200 μg/L 浓度范围内线性关系良好,满足一般方法对线性关系的要求。

表 2 校准曲线测定结果
Table 2 Standard operating curve equation and linear correlation coefficient

化合物名称	线性回归方程	相关系数 r
氰化物	y=0.00 412x+0.000 504	0.999 8

2.4 方法检出限研究

根据 USEPA 法,按公式 $MDL=t_{(n-1,0.99)} \cdot S$ 计算氰化物检出限(表 3)。式中:MDL 为方法检出限(μg/L);S 为 n 次平行测定的标准偏差; $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度 99%,自由度为 n-1 时的 t 分布(单侧),n 为重复测定的样品数,在 99% 的置信区间, $t_{(6,0.99)}=3.143$ 。按照样品分析的全部步骤,对浓度为 2 μg/L 的氰化物标准溶液进行 7 次重复测定,结果见表 3。

表 3 方法检出限测定结果

Table 3 Result of method detection limit experiment (n=7)								/(μg·L ⁻¹)
化合物名称	测定结果							方法检出限
氰化物	2.16	2.07	1.97	1.95	1.92	1.86	2.07	0.33

由表 3 数据可知,该方法的检出限为 0.33 μg/L,满足固体废物氰化物检测的要求。

2.5 方法精密度实验

选取氰化物含量为高、中、低的不同固废实际样品,分别进行 6 次重复测定,计算测定结果的相对标

准偏差,结果见表 4。

由表 4 可知,连续流动-分光光度法测定不同浓度实际样品得到的相对标准偏差在 0.70%~2.6%,精密度较高,在实际样品分析中具有较好的可重复性。

表 4 方法精密度测定结果

Table 4 Result of precision experiment (n=6)									
实际样品序号	1 [#]			2 [#]			3 [#]		
测定值/(μg·L ⁻¹)	12.8	13.8	13.5	61.9	65.1	63.1	112	113	114
	13.1	13.5	13.4	63.1	63.2	64.2	113	114	113
平均值/(μg·L ⁻¹)	13.4			63.4			113		
相对标准偏差/%	2.6			1.7			0.70		

2.6 实际样品加标回收率对比实验

分别向实际样品中加入标准溶液,计算氰化物加

标回收率。分别运用 3 种分析方法对 3 个固体废物进行实际样品测定及加标回收实验,测定结果见表 5。

表 5 实际样品及加标回收结果

Table 5 Result of actual samples and spike recovery				
实际样品序号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
加标量/(μg·L ⁻¹)	10.0	50.0	100	
样品测定值/(μg·L ⁻¹)	连续流动-分光光度法	13.4	63.4	113
	离子色谱法	14.8	61.9	110
	异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	11.3	62.7	109
加标样测定值/(μg·L ⁻¹)	连续流动-分光光度法	23.2	115	209
	离子色谱法	24.0	116	216
	异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	22.4	106	207
加标回收率/%	连续流动-分光光度法	98.0	103	96
	离子色谱法	92.0	108	106
	异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	111	86.6	98.0

连续流动-分光光度法加标回收率在 96.0%~103%,该方法准确度高,能够在实际样品分析中提供可靠数据。离子色谱法的加标回收率为 92.0%~106%,异烟酸-吡唑啉酮分光光度法的加标回收率为 86.6%~111%。与离子色谱法和异烟酸-吡唑啉酮分光光度法相比,连续流动-分光光度法分析过程耗时短、步骤简单并且手工操作少,降低了向体系中引入干扰的风险,且连续流动在线蒸馏模块是密闭流路,比手工蒸馏装置气密性高,因此连续流动-分光光度法测定结果准确度高于另外两种方法。

由表 5 中样品测定值可知,连续流动-分光光度法与离子色谱法测定结果的相对偏差低于 5.0%,与异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定结果的相对偏差低于 8.6%,表明连续流动-分光光度法对实际样品的测定结果与其他方法有较高的吻合度,可以用

于分析检测固体废物中氰化物浸出毒性。

3 结论

连续流动-分光光度法测定固体废物中氰化物浸出毒性的方法具有校准曲线线性好、检出限低、精密度好、准确度高等优点,测定结果与离子色谱法吻合度高。与离子色谱法及异烟酸-吡唑啉酮分光光度法等测定氰化物的传统方法相比,连续流动-分光光度法不需要手工酸化蒸馏的预处理步骤,简化了繁琐的手工操作,降低了实验人员的安全风险;用在线蒸馏代替手工蒸馏,节约了分析时间;封闭的反应系统减少了氰化物在人为操作过程中的损失,降低了外界环境对实验的干扰。因此,连续流动-分光光度法测定固体废物中氰化物浸出毒性的方法具有测定准确,分析时间短,操作简单,数据处理简便,自动

化程度高等优势,能够实现大批量样品连续快速测定,适用于固体废物中氰化物浸出毒性的常规监测和应急监测。

参考文献

[1] 孙瑞林,金关莲.工业固体废物中硫化物的浸出毒性试验[J].环境导报,1989(5):9-10.
SUN Ruilin,JIN Guanlian. Leaching toxicity of sulfide from industrial solid waste[J]. Environment Herald, 1989(5):9-10.

[2] 尹洧,章连香.环境固体废物的监测技术及其应用[J].中国无机分析化学,2019,9(5):19-24.
YIN Wei,ZHANG Lianxiang. Monitoring technology of environmental solid waste and its application[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(5):19-24.

[3] 王玉功,刘婧晶,余志峰.电感耦合等离子体发射光谱法测定固体废物浸出液与消解液中六价铬[J].中国无机分析化学,2019,9(5):1-4.
WANG Yugong,LIU Jingjing,YU Zhifeng. Determination of chromium Cr(VI) in solid waste leachate and digester by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(5):1-4.

[4] 曹旭静,赵爱娟,黎莉.危险固废中多氯联苯 Aroclor 的浸出毒性的分析[J].资源节约与环保,2014,20(6):147.
CAO Xujing,ZHAO Aijuan,LI Li. Analysis of leaching toxicity of polychlorinated biphenyl Aroclor in hazardous solid waste[J]. Resources Economization & Environmental Protection,2014,20(6):147.

[5] 应忠真,金衍健,胡红美,等.流动注射分析海水中氰化物[J].山东化工,2017,46(20):80-84.
YING Zhongzhen,JIN Yanjian,HU Hongmei, et al. Flow injection analysis of cyanide in seawater[J]. Shandong Chemical Industry,2017,46(20):80-84.

[6] 国家环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别:GB5085. 3—2007[S].北京:中国环境科学出版,2007.
Ministry of Environmental Protection, State Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine. Identification standard for leaching toxicity of hazardous wastes:GB 5085. 3—2007[S]. Beijing:China Environmental Science Press,2007.

[7] 林冬,郭晶晶,王鑫.安培检测-离子色谱法测定固废中痕量氰根离子[J].广州化工,2017,45(18):96-97.
LIN Dong, GUO Jingjing, WANG Xin. Determination of trace cyanide ions in solid waste by ampere-ion chromatography[J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology,2017,45(18):96-97.

[8] 国家环境保护部.水质氰化物的测定容量法和分光光度法:HJ 484—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2009.
Ministry of Environmental Protection of China. Water quality cyanide determination volumetric method and spectrophotometric method: HJ 484—2009[S]. Beijing: China Environmental Science Press,2009.

[9] 纪昝,陆喜红,徐荣,等.固体废物中氰化物浸出效率的影响因素[J].资源节约与环保,2017,16(9):161-162.
JI Die, LU Xihong, XU Rong, et al. The influence factors of solid waste in the cyanide leaching efficiency[J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2017,16(9):161-162.

[10] 薛慧,李银贺,宫博,等.连续流动-分光光度法测定地表水中挥发酚和总氰化物[J].中国无机分析化学,2018,8(5):9-13.
XUE Hui,LI Yinhe,GONG Bo,et al. Determination of volatile phenols and total cyanide in surface water by continuous flow analysis (CFA) and spectrophotometric method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(5):9-13.