

上部气体气相色谱法测定水中氰化物

高贵春 黄贞子 赵 晶 赵常海

(沈阳市卫生防疫站)

氰化物是水质监测的重要指标之一。常用的比色法^[1]需蒸馏分离后测定,操作繁琐。基于 CN^- 与 Br_2 在酸性条件下反应生成 CNBr , 用电子捕获检测器进行色谱测定虽有报道^{[2][3][4]}, 但多是在水样溴化后经溶剂萃取用液体注样法测定, 易造成色谱柱和检测器的污染并产生干扰, 操作亦较麻烦。

我们根据 CNCl 具有沸点低(15°C), 易挥发的特点, 提出用上部气体色谱法测定, 并探讨了测定条件。本法操作简便、干扰少, 相对标准偏差 5.6%, 平均回收率 100.8%, 0.005—0.30ppm 呈良好线性关系。

一、仪器与试剂

气相色谱仪 北分 SP-2305E, 具氚钨源电子捕获检测器(图门市分析仪器厂)。

卡介苗注射器(1毫升)。输液瓶(医用 600 ± 5 毫升具反堵胶塞)。

氰化钾标准溶液 以分析纯氰化钾, 用水配制成 1 毫升含 1 毫克 CN^- 的溶液。用时以硝酸银标准溶液标定, 再稀释至所需浓度。

硫氰化钾标准溶液 以分析纯硫氰化钾, 用水配制成 1.00 毫升含 1.00 毫克 CN^- (以 CN^- 计) 的溶液。

氯胺 T、磷酸二氢钠、氢氧化钠、36% 甲醛均为分析纯试剂, 试验用水为二次蒸馏水。

二、操作

取 200 毫升含 CN^- 水样(pH12)于输液瓶中, 加 2M 磷酸二氢钠溶液 10 毫升, 1%

氯胺 T1 毫升, 立即盖塞, 振荡 1 分钟, 置 30°C 恒温水浴中恒温 30 分钟, 用注射器取上部气体 1.00 毫升注入色谱仪测定。同时测标准样, 用峰高-浓度标准曲线法求得 CN^- 含量。

三、结果与讨论

1. 色谱柱的选择

对填充有机担体 407, 5% SE-30/6201, 5% OV-17/6201, 10% PEG-1500/6201 和 15% DNP/6201 等柱进行了筛选, 以填充 15% DNP/6201 (60—80 目) 的内径 4 毫米, 长 3 米的不锈钢柱较好, 见图 1。该柱分离效果好, 无杂峰, CNCl 保留时间短 (1 分 50 秒)。

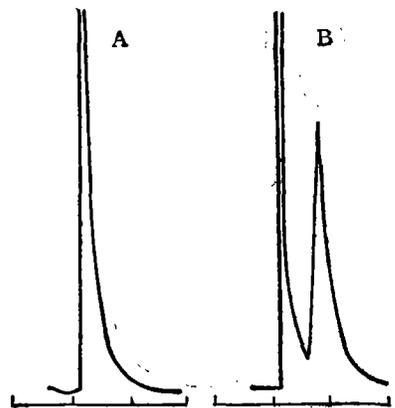


图 1 氯化氰色谱图

A—空白 B—氯化氰 (CN^- 0.10 ppm) 柱温 52°C ; 检测器温度 130°C ; 载气 N_2 (99.99%) 50 ml/min; 灵敏度 $10^2 \Omega$; 衰减 1/30

2. 溶液 pH

含同量 CN^- 的标准液,按操作方法在不同 pH 条件下反应,结果在 pH1—6 范围内响应值一致. 如于 200 毫升加碱固定的水样中,加 2M 磷酸二氢钠溶液 10 毫升,可使溶液 pH 为 5.5, 与在磷酸酸性下测定结果一致^[2].

3. 氯胺 T 加入量

含同量 CN^- 的标准液,按操作方法只改变 1% 氯胺 T 加入量(0.5—5.0 毫升),其响应值一致. 直接注入 1% 氯胺 T 溶液的上部气体则亦未见响应. 当水样含还原性物质多时,为使 CN^- 反应完全,可增加氯胺 T 量,不会干扰测定.

4. 温度的影响

上部气体法是根据挥发性溶质,于一定温度、气压条件下,在气、液相中有一定分配系数(气相浓度/液相浓度),借测定气相中的浓度,得出原来的浓度,故温度条件很重要. 我们用同一浓度的水样,当其它条件相同,温度不同时,所得响应值与温度关系如图 2 所

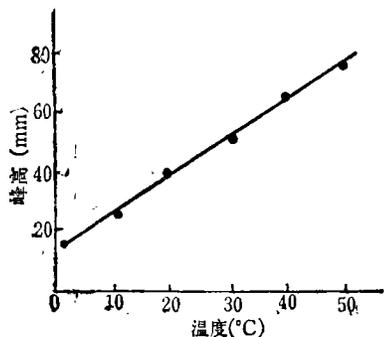


图 2 温度的影响

示. 随温度升高响应值亦明显增高. 为缩小取样用注射器与所取气样的温差, 将注射器在 30°C 下恒温.

5. 平衡时间

同一水样,按操作方法进行,待恒温后每隔 10 分钟测定一次,结果见图 3. 实验证明在 30°C 恒温水浴中恒温 30 分钟后可达平衡状态,响应值较为恒定. 本反应虽可瞬间完

成^[5],但因温度对 $CNCl$ 在气液相中的分配系数影响较大,故恒温 30 分钟,待达平衡状态后测定是必要的.

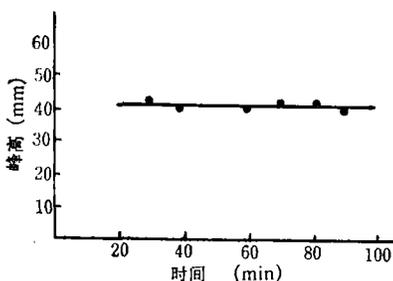


图 3 平衡时间

6. 干扰

SCN^- 亦能与氯胺 T 反应生成 $CNCl$. 同浓度的 CN^- 与 SCN^- 标准溶液(以 CN^- 计),在操作条件下,所得响应值一致,干扰测定. 在碱性下, CN^- 与甲醛反应生成氰醇,而 SCN^- 不反应,见图 4. 当有 SCN^- 共存时,可另取 1 份水样,用氢氧化钠溶液调至 pH 9 以上,加入 36% 甲醛溶液 1 毫升,充分混合,放置 10 分钟后,再按操作方法测得 SCN^- 量,

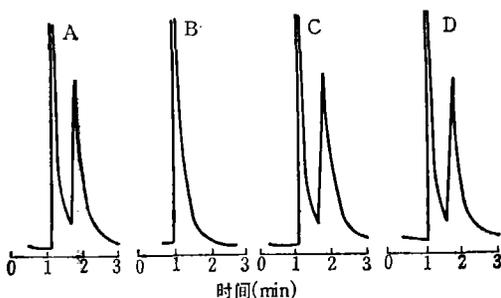


图 4 CN^- , SCN^- 及加甲醛的色谱图

- A— CN^- (0.10ppm);
- B— CN^- (0.10ppm) + HCHO
- C— SCN^- (0.10ppm 以 CN^- 计)
- D— SCN^- (0.10ppm 以 CN^- 计) + HCHO

用差减法求得 CN^- 量. 水中常见离子及卤代烷烃未见干扰.

由于 SCN^- 溶液较稳定,用 SCN^- 标准溶液代替 CN^- 标准溶液对常规分析较为方便. 此作法文献已有报道^{[2][3]}.

7. 重现性及回收率

同一水样,按操作方法重复七次测定,其峰值为 51.0, 54.5, 53.5, 52.5, 59.5, 58.0 及 53.0 毫米,平均为 54.6 毫米,相对标准偏差为 5.6%。用五种含 CN^- 水样做回收率试验,其结果见表 1。平均回收率为 100.8%。

表 1 回收率

样品号	$\text{CN}^- \mu\text{g}/200\text{ml}$			回收率(%)
	原有量	加入量	实测量	
1	8.67	10.00	19.12	104.5
2	5.31	10.00	14.34	90.3
3	23.01	10.00	33.96	109.5
4	7.54	20.00	28.21	103.4
5	9.66	20.00	28.90	96.2

表 2 与化学法比较

样号	异烟酸-吡啶酮法 (ppm)	本法 (ppm)
1	0.042	0.043
2	0.025	0.026
3	0.114	0.115
4	0.047	0.038
5	0.054	0.048

8. 与化学法比较

五份含 CN^- 水样,分别用异烟酸-吡啶酮比色法和本法测定,其结果见表 2。数据经统计处理, $0.6 > P > 0.5$, 两法结果是基本一致的。

四、小结

将 CN^- 转变为 CNCl , 用上部气体气相色谱法测定尚未见报道。与所报道的色谱法相比,本法操作简便,干扰少,可避免色谱柱和检测器的污染。0.005—0.30ppm 呈线性关系,相对标准偏差 5.6%,平均回收率 100.8%。可用硫氰化钾配制标准溶液(以 CN^- 计)。

参 考 文 献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所, 地面水水质监测检验方法, 158 页, 人民卫生出版社, (1979)。
- [2] 本間 春雄等, 分析化学, 28(4), T56, (1979)。
- [3] 中国科学院环境化学研究所情报资料研究室, 环境污染分析译文集, 第十集, 201 页, (1981)。
- [4] 梁迺伦, 分析化学, 第 9 卷, 第 4 期, 501 页, (1981)。
- [5] 山縣 登等编, 环境污染分析法 5, p 13 页, 大日本圖書, (1973)。

植物根系环境氯、硫含量对叶片氯、硫含量和抗性的影响

陈锐章 彭桂英

(广西壮族自治区植物研究所)

根据近年来的报道,植物叶片含氯、硫量与大气中氯、硫污染程度有密切关系。根据叶片分析资料,可以估计大气氯、硫污染的程度和范围。把同一大气环境中各种植物叶片氯、硫含量作比较,可以用来评价植物净化大气中氯、硫污染的能力^[1,2]。但是,根系环境中氯、硫含量对其在叶片中的含量有无影响,叶片含氯、硫量的多寡是否会影响植物对大气氯、硫污染的抗性,本文就此问题进行探讨。

一、材料和方法

用氯、硫含量不同的培养液浇灌砂培或土培的植物以便调节根系环境氯、硫含量。培养液系采用 Knop's solution (含硫 32.5 毫克/升,含氯 59.5 毫克/升)作为对照,并在此基础上配制缺氯、多氯(含氯 722 毫克/升)和缺硫,二倍硫(含硫 2×32.5 毫克/升)、三倍硫(含硫 3×32.5 毫克/升)培养液。pH6—7。

氯的试验于 1980 年 6—7 月进行,用玉