

戴安 (DIONEX) 园地

# 紫外 离子色谱法直接检测金属氰化物

通常情况下，大多数金属氰化物都十分稳定。只有在酸性条件下，才能将氰根以氢氰酸的形式释放出来。金属氰化物的稳定性与其形成常数密切相关，(见表 1)。在以前的分析方法中，需将氰根用吡啶巴比妥酸衍生后，再用比色方法检测。这种方法的局限性在于它只能检测样品中的游离氰根，且方法的精密度和准确度容易受操作的影响。样品的检测方法包括检测“可氯化氰根”、“弱酸离解产生的氰根”、“游离氰根”和“总氰根”四类。这些方法的检测结果均极大地依赖于检测工艺和样品基体，且需要对样品进行预浓缩或者蒸馏，以减少硫离子、氯离子、硫代硫酸根以及其它化合物的干扰。

与其它分析方法相比，离子色谱法检测金属氰化物显然更加优异，只需一次进样即可将样品中各种金属氰化物以色谱峰的形式分离开来并定量。本方法使用 AS11/AG11 对  $[Ag(CN)_2]^{-3/}$ ， $[Au(CN)_2]^{-3/}$ ， $[Cu(CN)_3]^{-23/}$ ， $[Ni(CN)_4]^{-23/}$ ， $[Fe(CN)_6]^{-43/}$ 和  $[Co(CN)_6]^{-33/}$ 进行分离，于 215nm 的波长下进行定量检测。AS11/AG11 (2mm) 与 AS5/AG5 (4mm) 对离子的选择性不同，且 AS11 兼容有机溶剂的能力更强，消耗的淋洗液更少。

本文对两支色谱柱进行了比较，并在 ASTM/EPA 的多个实验室间进行了方法验证，被批准为环境水样中金属氰化物的检测方法。本方法对多种样品基体检测的重现性、线性、精密度、准确度以及加标回收率等均已经得到验证。

表 1 金属氰化物的稳定系数

| 金属氰化物              | $[Co(CN)_6]^{3-}$ | $[Fe(CN)_6]^{3-}$ | $[Pd(CN)_4]^{2-}$ | $[Pt(CN)_4]^{2-}$ | $[Hg(CN)_4]^{2-}$ | $[Au(CN)_2]^{-}$ | $[Fe(CN)_6]^{4-}$ | $[Ni(CN)_4]^{2-}$ | $[Cu(CN)_4]^{3-}$ | $[Cu(CN)_3]^{2-}$ | $[Ag(CN)_2]^{-}$ | $[Zn(CN)_4]^{2-}$ | $[Cd(CN)_4]^{2-}$ |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| 稳定系数<br>(25 时 log) | 64.0              | 43.6              | 42.4              | 40.0              | 39.0              | 37.0             | 35.4              | 30.2              | 23.1              | 不存在               | 20.5             | 19.6              | 17.9              |
| 络合物类型              | 强                 | 强                 | 强                 | 强                 | 强                 | 强                | 强                 | 弱                 | 弱                 | 弱                 | 弱                | 弱                 | 弱                 |

## 1 分析方法

Dionex ICS-2500 系统：GP50 梯度泵，AD25 紫外检测器，AS50 自动进样器（带温控装置）；离子色谱工作站。

分析柱：IonPac AS11 分析柱（2 × 250mm）；保护柱：IonPac AG11 分析柱（2 × 50mm）；阴离子捕获柱：IonPac ATC-3（两个）；温度：30 ；进样体积：25μl；检测器：紫外检测器（215nm）；淋洗液流速：0.25ml · min<sup>-1</sup>；淋洗液 A：20 mmol · l<sup>-1</sup> NaOH / 150 mmol · l<sup>-1</sup> NaCN；淋洗液 B：20 mmol · l<sup>-1</sup> NaOH / 300 mmol · l<sup>-1</sup> NaCD<sub>4</sub>；淋洗液 C：20 mmol · l<sup>-1</sup> NaOH；梯度程序：0.0—18.0min，10/10/80—10/45/45（%）；18.0—22.0min，10/45/45（%）；22.0—22.1min，10/45/45—10/10/80（%）；22.1—30.0 min，10/10/80（%）。

## 2 淋洗液及标准溶液的配制

所有溶液均用电阻率 ≥ 18.0MΩ · cm 的去离子水配制，且用 0.2μm 膜过滤后才能使用。

称取 14.70g NaCN 溶于 1.9L 已脱气处理的去离子水中，然后超声脱气 20min，用一个塑料移液管加入 2.08ml（3.2g）50%（w/w）氢氧化钠，以经过脱气的去离子水定容至 2L。盖紧塞子，然后颠倒容量瓶使其混匀（注意：防止溶液吸入空气中的二氧化碳）即为淋洗液 A（20mmol · l<sup>-1</sup> NaOH / 150mmol · l<sup>-1</sup> NaCN）。按上述步骤配制淋洗液 B（20mmol · l<sup>-1</sup> NaOH / 300mmol · l<sup>-1</sup> NaCD<sub>4</sub>）、淋洗液 C（20mmol · l<sup>-1</sup> NaOH）和稀释液（10mmol · l<sup>-1</sup> NaOH）。

按照表 2 中所列数据，称取适量金属氰化物溶于 100ml 10mmol · l<sup>-1</sup> NaOH 溶液中，配成 1000mg · l<sup>-1</sup> 对应金属氰化物的标准储备液，然后转移到琥珀色 HDPE 瓶中于 4—6 避光保存。（注意：避免接触到水或者酸）。

配制标准曲线时，浓度范围应该包括所有样品中待测离子的浓度。混合离子标准以 10mmol · l<sup>-1</sup> NaOH 定容，且最好现配现用。表 3 为 ASTM 实验室配制的标准浓度。

## 3 样品前处理

ASTM 研究人员检测了去离子水、饮用水、地下水、地表水、废水和海水等不同基体的样品，并且按表 3 所列 5 个浓度水平，对每个样品进行加标检测。样品前处理步骤参照“水和废水检验”标准方法。用碳酸铅去除样品中的硫化物，用硫代硫酸盐去除具有氧化性的干扰物质。然后，用氢氧化钠将其 pH 值调至 12.5，于 4—6 避光保存，稳定期为 14d。分析样品时，只需将其放置至室温，经 0.22μm 尼龙膜过滤后，即可进样分析。

表 2 金属氰化物储备液的配制

| 阴离子                                  | 化合物                                                   | 质量 /g                | 稳定期 <sup>***</sup> /d |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>  | KAg(CN) <sub>2</sub>                                  | 0.1244               | 1                     |
| [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>  | KAu(CN) <sub>2</sub>                                  | 0.1157               | 30                    |
| [Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> | CuCN和 NaCN                                            | 0.0632 <sup>*</sup>  | 1                     |
| [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | K <sub>2</sub> Ni(CN) <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O  | 0.1591 <sup>**</sup> | 1                     |
| [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> | K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ·3H <sub>2</sub> O | 0.1993               | 30                    |
| [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> | K <sub>3</sub> Co(CN) <sub>6</sub>                    | 0.1546               | 30                    |

\*称取 0.1384g NaCN和 0.0632g CuCN置于 50ml 10mmol·l<sup>-1</sup> NaOH中，搅拌或超声使其溶解，再用 10mmol·l<sup>-1</sup> NaOH定容至 100ml   \*\*保存时间超过其稳定期，储备液必须重新配制。   \*\*\*溶解量为 (1.4806 + 0.1107 n) g, n为氰化镍钾所含结晶水数。

表 3 金属氰化物标准溶液

| 阴离子                                   | 浓度 /mg·l <sup>-1</sup> |       |       |       |       |
|---------------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                                       | 浓度 1                   | 浓度 2  | 浓度 3  | 浓度 4  | 浓度 5  |
| [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>3/</sup>  | 100                    | 25    | 6.250 | 1.562 | 0.391 |
| [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>3/</sup>  | 50                     | 12.50 | 3.125 | 0.781 | 0.195 |
| [Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>23/</sup> | 2.0                    | 0.50  | 0.125 | 0.031 | 0.008 |
| [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>23/</sup> | 200                    | 50    | 12.50 | 3.125 | 0.781 |
| [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>43/</sup> | 20                     | 5.0   | 1.250 | 0.312 | 0.078 |
| [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>33/</sup> | 100                    | 25    | 6.250 | 1.562 | 0.391 |

4 结果与讨论

将各浓度水平金属氰化物的峰面积，以线性方程拟合而成标准曲线。表 4列出了一条典型标准曲线的相关数据。各金属氰化物在 215nm波长下的摩尔吸光系数不尽相同，所以各离子的线性范围也不尽相同。其中氰化银、氰化镍、氰化铁和氰化钴的线性范围均超过了两个数量级，氰化铜和氰化金的线性范围稍窄。使用 AS11进行分离测试时，淋洗液浓度过高会使氰化铜、氰化金和氰化镍共淋洗，需要手动积分使其相互区分。如果样品中氰化金或者氰化铜浓度较高，则必须将样品稀释后才能进样，防止它们相互干扰。通过连续七次进样五倍于背景噪音水平浓度的分析物（见表 4中第 3列），以获得方法的检出限。表 4中还对比列出了 AS5和 AS11对各金属氰化物的计算检出限。

表 4 各金属氰化物的线性范围及其最低检出限<sup>\*</sup>

| 金属氰化物                                | 线性范围<br>(mg·l <sup>-1</sup> ) | MDL 标准<br>(mg·l <sup>-1</sup> ) | r <sup>2</sup><br>(AS5) | r <sup>2</sup><br>(AS11) | MDL <sup>*</sup> AS5<br>(mg·l <sup>-1</sup> ) | MDL <sup>*</sup> AS11<br>(mg·l <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| [Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>  | 1—100                         | 5.0                             | 0.99936                 | 0.99921                  | 0.18                                          | 1.48                                           |
| [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>  | 1—50                          | 5.0                             | 0.99994                 | 0.99999                  | 0.64                                          | 0.28                                           |
| [Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> | 0.1—2                         | 0.1                             | 0.99985                 | 0.99993                  | 0.08                                          | 0.06                                           |
| [Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> | 1—200                         | 5.0                             | 0.99992                 | 0.99991                  | 1.10                                          | 0.77                                           |
| [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> | 0.1—20                        | 0.5                             | 0.99998                 | 0.99999                  | 0.12                                          | 0.09                                           |
| [Co(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> | 1—100                         | 5.0                             | 0.99998                 | 0.99996                  | 0.54                                          | 0.50                                           |

\*最低检出限计算公式：MDL = (t) × (S), t为置信度为 98%，自由度为 n - 1时的值。当连续七次平行进样上表中所示五倍于背景噪音水平浓度的混合标准时，t=3.14。S为待测离子平行测定值的标准方差。

对比两色谱柱上各金属氰化物的检出限，可以看出 AS11上氰化银的检出限略高，因为氰化银洗脱较快，拖尾的系统峰的干扰使氰化银的积分峰面积降低。实验中发现，两色谱柱上均有未知离子干扰低浓度氰化亚铁的分  
离检测，使氰化亚铁的检出限增加。AS5上，氰化亚铁的物质峰表现为拖尾；AS11上，总有一个未知小峰与氰化亚铁共淋洗。该干扰物质极有可能是未还原的氰化铁离子。通过改变梯度程序，AS11能很好地将氰化铁与氰化亚铁完全分离。

图 1对比显示了在相同梯度条件下，AS5和 AS11对各金属氰化物的分离。从图中可看出，AS5对氰化金、氰化铜、氰化镍的分离较好（图 1A），而 AS11对氰化镍、氰化铁、氰化钴的分离较好（图 1B）。因此，可利用它们选择性的不同做一些特定分析。例如：选择 AS11分离分析高氰化镍基体中痕量氰化铁；由于氰化金和氰化铜在两色谱柱上的保留顺序刚好相反，可选择 AS5检测高浓度的氰化铜基体中痕量氰化金。在实际分析中，可对梯度条件进行优化，以获得最佳分离效果。AS11（2mm）的淋洗液流速是 AS5（4mm）的 1/4，在相同条件下，AS11（2mm）消耗更少的淋洗液，花费更少的废液处理费用。

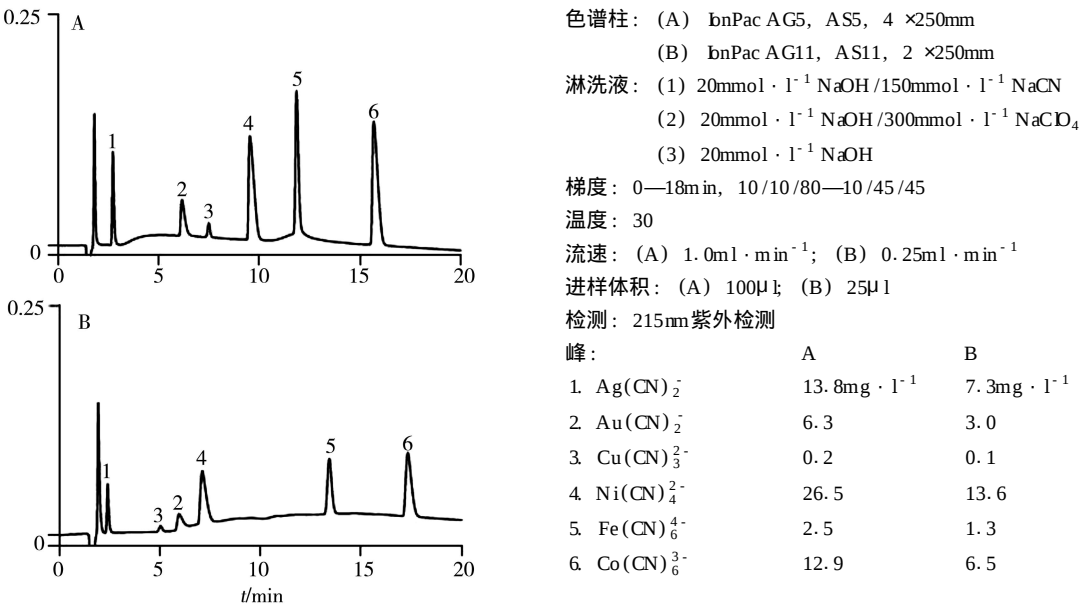


图 1 AS5和 AS11对金属氰化物的分离比较

图 2是 AS5与 AS11对地下水样品的分离比较. 对比检测结果可发现, 在这种基体浓度较低的样品中, 两者分离效果相当, 但 AS11能提供最佳的基线. 图 3是 AS5与 AS11对废水样品的分离比较. 对比检测结果可发现, 在这种基体浓度较高的样品中, 较大的系统峰严重影响氰化银的回收率. 在 AS5上 (图 3A), 氰化银与系统峰之间分离较 AS11(图 3B)好, 因此, AS5上氰化银的回收率更好. 尽管 AS11上氰化银易受系统峰干扰, 但由于其对氰化铜、氰化金和氰化镍的选择性不同, 仍可用来分析某些特殊样品.

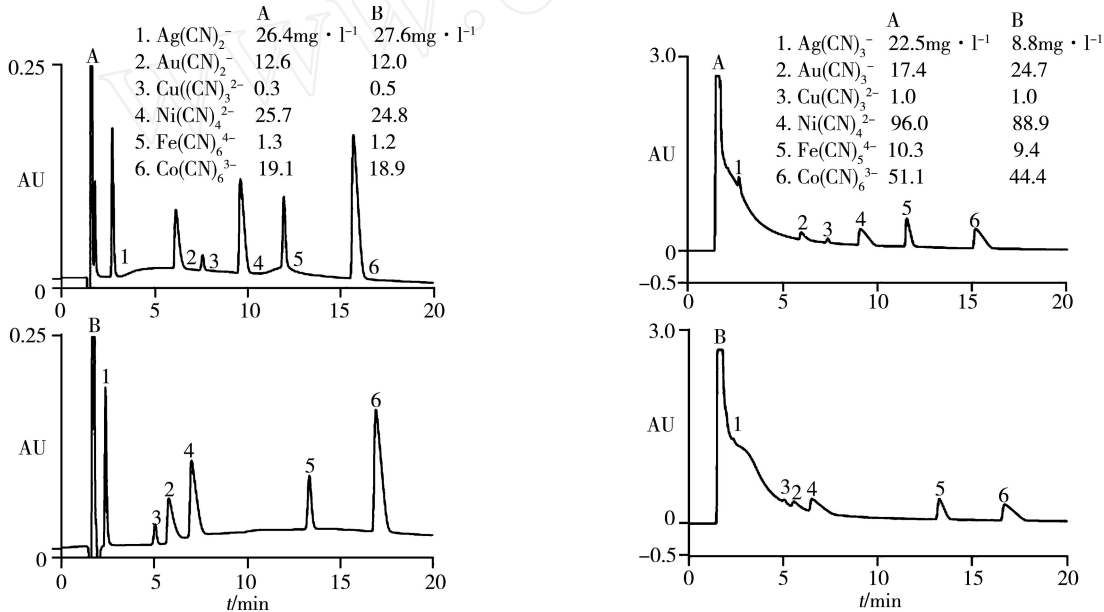


图 2 AS5和 AS11对地下水中金属氰化物的分离比较

图 3 AS5和 AS11对天然气加工厂废水中金属氰化物的分离比较

5 注意事项

本方法假设在碱性条件下氰化铁全部转化为氰化亚铁, 标准曲线也是以氰化亚铁配制的. 因此检出结果代表氰化铁和氰化亚铁的总量. 如果氰化铁在碱性条件下没有完全转化为氰化亚铁, 则它将和氰化亚铁共淋洗, 且峰型拖尾.

样品中的某些强保留组分可能由于洗脱不完全而累积在色谱柱上, 造成柱效降低, 这种情况下, AS11能用 100% 的乙腈进行冲洗, 但是 AS5最多只能忍受 5% 的有机溶剂.

某些金属氰化物曝光后可能被光解, 因此, 需将样品和标准保存在琥珀色的 HDPE瓶中以隔绝紫外光的照射.