

蒸馏法收集氰化氢实验条件的优化

谢少涛, 危俊婷, 唐灿坚

(佛山市南海区环境监测站, 广东 佛山 528200)

中图分类号: O652.6

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2005)03-0039-02

有资料显示^[1],不同总氰化物浓度的样品,同一时间内蒸馏出的氰化氢浓度和馏出速率存在较大差异,选择合适浓度和体积的氢氧化钠溶液是充分吸收氰化氢的关键。另外,蒸馏是耗时、耗水、耗电的过程,当氰化氢和可挥发性酸性气体的绝大部分已收集至蒸馏初期的若干毫升馏出液中时,蒸馏后期蒸馏出的只是水蒸气,故选择合适的馏出液体积,既可满足实验准确度要求,又可节能省时。

1 试验

1.1 蒸馏法收集氰化氢方法原理

总氰化物是在磷酸和 EDTA 存在下,在 pH < 2 的介质中,加热蒸馏,以氰化氢形式蒸馏出来后用氢氧化钠溶液吸收。

1.2 试剂

100 g/L EDTA 溶液;磷酸;10 g/L、20 g/L 和 30 g/L 氢氧化钠溶液。

1.3 操作步骤

取 200 mL 混匀水样于 500 mL 蒸馏瓶中,连接冷凝管和吸收液装置(吸收液浓度按试验要求而定),分别加入 100 g/L EDTA 溶液和磷酸 10 mL,连接蒸馏装置,首先将炉温调在低档,待气泡冒出的速度放缓后,把炉温调到中档,以 2 mL/min 速度蒸馏,按试验要求收集蒸馏液体积。

1.4 总氰化物测定的实验条件和方法

测定总氰化物的方法见文献[2]。当样品总氰化物浓度 < 1 mg/L 时,用异烟酸-吡啶酮比色法, > 1 mg/L 时,用硝酸银容量滴定法。

2 讨论

2.1 氢氧化钠溶液浓度和用量的影响

分别用浓度为 10 g/L、20 g/L、30 g/L 和体积为 10 mL、15 mL、20 mL 氢氧化钠溶液作吸收液进行试验,测定电镀废水中 3 个含不同浓度总氰化物的样品,结果见表 1。

表 1 总氰化物含量和氢氧化钠溶液的关系

样品	氢氧化钠溶液		测定值 / (mg · L ⁻¹)			均值 / (mg · L ⁻¹)
	浓度 / (g · L ⁻¹)	用量 V/mL	1	2	3	
A ₁	10	10	0.269	0.262	0.261	0.264
	20	15	0.273	0.275	0.267	0.272
	30	20	0.274	0.270	0.268	0.271
A ₂	10	10	10.2	9.65	11.0	10.3
	20	15	10.3	10.4	10.1	10.3
	30	20	10.1	10.3	10.5	10.3
A ₃	10	10	50.3	47.9	53.4	50.5
	20	15	48.3	50.2	52.0	50.2
	30	20	48.6	50.2	52.1	50.3

从表 1 可见,3 个含不同总氰化物浓度的样品采用不同浓度和用量的氢氧化钠溶液作吸收液时,得出的结果经 t 检验后,无显著性差异。

2.2 馏出液收集体积的影响

测定 4 个含不同浓度的总氰化物电镀废水样

品,在给定实验条件下蒸馏氰化氢,收集馏出液总体积(包括吸收液),结果见表 2。

收稿日期: 2004-08-10; 修订日期: 2005-02-21

作者简介: 谢少涛(1986—),女,广东花县人,工程师,大专,从事环境监测工作。

表 2 不同馏出液体积的测定结果比较

样品	体积 V/mL	测定值 / (mg · L ⁻¹)			均值 /(mg · L ⁻¹)
		1	2	3	
B ₁	30	0.018	0.022	0.027	0.022
	40	0.025	0.030	0.027	0.027
	50	0.026	0.030	0.028	0.028
	60	0.027	0.029	0.026	0.027
	100	0.028	0.026	0.026	0.027
B ₂	30	0.882	0.928	0.907	0.888
	40	0.931	0.918	0.925	0.925
	50	0.947	0.927	0.939	0.938
	60	0.929	0.924	0.938	0.930
	100	0.929	0.923	0.939	0.930
B ₃	30	5.63	5.16	5.97	5.59
	40	6.25	6.08	6.41	6.23
	50	6.51	6.24	6.31	6.35
	60	6.50	6.16	6.21	6.29
	100	6.21	6.15	6.43	6.26
B ₄	30	80.2	75.6	81.2	79.0
	40	87.9	86.9	88.4	87.7
	50	89.1	85.7	88.5	87.8
	60	88.1	87.9	88.6	88.2
	100	88.8	88.2	87.5	88.2

氢氧化钠吸收液的浓度均为 10 g/L;用量 B₁、B₂ 为 10 mL, B₃、B₄ 为 15 mL。

由表 2 可见,当馏出液收集体积约为 40 mL ~ 50 mL 时,绝大部分总氰化物已从水样中蒸馏出来。结果表明,馏出液体积接近 50 mL 时,即可停止蒸馏,用少量水冲洗馏出液导管,定容至 50 mL。

用该实验条件测定国家环境保护总局标准物质研究所的两个总氰化物标准物质,结果均在保证值范围内。综合以上实验结果,当水样中总氰化物浓度 < 50 mg/L 时,使用 10 g/L 氢氧化钠溶液 10 mL 作吸收液是可行的;当蒸馏液的收集体积接近 50 mL 时停止蒸馏,用少量水冲洗导管,并定容至 50 mL,吸收基本完全。

[参考文献]

- [1] 《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南 [M]. 上册,北京:中国环境科学出版社,1992. 104.
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 第四版,北京:中国环境科学出版社,2002. 148~151.

本栏目责任编辑 李延嗣 张启萍

(上接第 36 页)

液混合后生成白色的氢氧化锌沉淀,再经过硫酸铵水解,其溶液显酸性,氢氧化锌沉淀在酸性溶液中重新达到新的动态平衡。溶于锌铵溶液中的硫化钠溶液呈细微、均匀、稳定的硫化锌乳白色混悬液。实验表明,1 000 mg/L 硫化钠标准贮备液放置一个月,浓度下降 2.3%。5.4 mg/L 标准使用液一周后浓度下降 2.9%,放置两周后,浓度下降 4.5%,比较稳定。

2.2 锌铵吸收液的吸收效率

用锌铵溶液作吸收液,按《第四版》方法测定硫化钠标样(内含 29.7 μg S²⁻),4 次测定结果的平均值为 29.96 μg,吸收效率为 94.1%。

2.3 空白值偏高问题

用亚甲蓝法测定时,有时空白值偏高,一般是因试剂含有杂质或变质所致。配制对氨基二甲基苯胺溶液,可在其配好的溶液中,加入该溶液质量 1% 的活性炭,剧烈振摇 10 min,用滤纸过滤,同样,

硫酸铁铵溶液亦可采用滤纸过滤,均能降低空白值。另外,在加入对氨基二甲基苯胺溶液和硫酸铁铵 10 min 后,加入 1 滴磷酸氢二铵溶液亦可降低空白值。这是因为 Fe³⁺ 能与 HPO₄²⁻ 形成无色稳定的 [Fe(HPO₄)]⁺ 络离子,掩蔽了溶液中 Fe³⁺ 的颜色。通过上述措施,空白吸光值可降至 0.002。

3 结论

(1) 锌铵溶液极大地提高了硫化钠标准溶液的稳定性,减少了频繁的标定工作,1 000 mg/L 硫化钠标准储备液可稳定使用 1 个月,10 mg/L 标准使用液至少可稳定使用两周。

(2) 采用锌氨溶液作为酸化-吹气预处理方法吸收液时,对硫化氢的吸收率可达 94.1%。

(3) 显色液经活性炭处理,比色前加磷酸氢二铵掩蔽,可大大降低空白值。