固体废物浸出液中氰化物测定方法的探讨

徐荣，陆喜红，杨丽莉
（南京市环境监测中心站，江苏　南京　210013）

摘　要：用金矿废渣样品进行氰化物的浸提试验，对浸提剂的 pH 值、浸提次数等条件进行优化。经实际样品验证，确定 pH 值 > 12 的碱性水溶液为最佳浸提剂，浸出液中易释放氰化物和总氰化物可用硝酸银滴定法或异烟酸 - 巴比妥酸分光光度法测定，方法检出限分别为 0.25 mg/L、0.001 mg/L，加标回收率为 90.0% ~92.0%，测定结果的 RSD < 8%。

关键词：氰化物；浸出液；滴定法；分光光度法；固体废物
中图分类号：O655.2、O657.32　　**文献标识码**：B　　**文章编号**：1006 - 2009(2014)04 - 0045 - 03

Discussion on the Determination of Cyanide in Leaching Solution of Solid Waste

XU Rong, LU Xi-hong, YANG Li-li
(*Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu* 210013, *China*)

Abstract: Determining of cyanide in solid wastes was investigated, using a kind of slag waste as actual sample. Experimental conditions such as the pH of leaching fluid and extraction times were optimized. It had been verified by the actual sample that alkaline solution(pH > 12) could be used as the best extraction fluid. Easily released cyanide and total cyanide in leaching liquid could be measured by silver nitrate volumetric and nicotinic-barbituric spectrophotometry method. The method detection limits come to be 0.25 mg/L and 0.001 mg/L, the recoveries ranged from 90.0% to 92.0%, and the precision was lower to 8%.

Key words: Cyanide; Leaching fluid; Titration method; Spectrophotometry; Solid waste

随着我国现代化工业的快速发展，固体废物对环境的危害以及对固废的监管日益受到人们关注。环保部在 2007 年对危险废物管理名录、危险废物鉴别等标准进行了修订，浸出液中氰化物的含量是危险废物鉴别的重要指标之一。含有氰化物的固体废物主要产生于电镀、染料、医药、冶金、合成树脂等行业[1]，所含氰化物可能具有多种形态，毒性差别较大，一定条件下可转化，可能随着储存环境的变化而迁移、转化，污染地表水、地下水或土壤。

虽然国家给出了固废中氰化物的鉴别标准，但没有相应的标准测定方法，仅在《危险废物鉴别标准　浸出毒性鉴别》(GB 5085.3 - 2007)[2]中给出附录参考方法。该方法是以纯水为浸提剂，超声浸提，用离子色谱法测定水溶液中氰化物(以 CN^- 计)，然而用纯水浸提特定固废样品中氰化物浸出效率不高，超声浸提方法也不满足鉴别标准要求，且未给出各种形态氰化物不同的前处理方法，检测仪器难以普及，故实际应用效果较差。此外，目前对固废中氰化物测定方法的研究也较少。今根据氰化物存在特点，参考《固体废物　浸出毒性浸出方法　硫酸硝酸法》(HJ/T 299 - 2007)[3]和美国 EPA 方法[4]，结合国内普遍使用的水中氰化物的测定方法，探讨适合固体废物浸出液中氰化物的测定方法，并用含氰化物的金矿废渣样品进行方法验证。

1　试验

1.1　主要仪器与试剂

收稿日期：2014 - 01 - 15；修订日期：2014 - 05 - 27
基金项目：2009 年环保部标准制修订基金资助项目(1121)
作者简介：徐荣(1979—)，男，江苏泰州人，工程师，本科，从事环境监测与管理工作。

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

T6 型新世纪紫外可见分光光度计，北京普析通用有限责任公司；34R4BFCl－Z3 型翻转振荡装置（配套 2 L 广口提取瓶），美国 Millipore 公司；PB－10 型 pH 计，赛多利斯公司。

铁氰化钾（纯度为 99.95%），Aladdin 公司，配制成 1 000 mg/L 总氰化物标准溶液；50.0 mg/L 易释放氰化物标准溶液，中国计量科学研究院；其他试剂均按照《水质　氰化物的测定　容量法和分光光度法》（HJ 484－2009）[5] 配制。

1.2　浸出液的制备

准确称取 20 g 固体废物样品置于广口提取瓶中，加入 pH 值 > 12 的氢氧化钠水溶液 2 000 mL（固液比为 1∶100），密闭后将提取瓶固定在翻转式振荡装置上，调节转速为（30 ± 2）r/min，于室温下翻转振荡约 18 h。振荡完毕静置，过滤，滤液 4 ℃ 下避光保存，待测。

1.3　氰化物的测定

量取 200 mL 浸出液按照文献[5]规定的方法，加入硝酸锌溶液、酒石酸和甲基橙指示剂，蒸馏制备含易释放氰化物试样；加入 EDTA－2Na 溶液和磷酸溶液制备含总氰化物试样。根据氰化物的浓度范围选择容量法或分光光度法测定。

2　结果与讨论

2.1　浸提剂 pH 值对浸提效率的影响

对石英砂模拟的空白固废样品进行加标试验，易释放氰化物和总氰化物标液加标量为 0.100 mg/L 和 0.400 mg/L，分别用 pH 值为 7.0、9.0、10.0、11.0、12.0 和 > 12 的氢氧化钠水溶液，按 1.2 所述振荡提取，考察浸提效率。结果表明，当浸提液 pH 值 > 9.0 时，浸提效率基本保持稳定。

为反映实际样品浸提效果，选择含氰废渣样品进行浸提效率确认。将某金矿废渣样品粉碎，过 9.5 mm 孔径筛充分混匀，第一份用纯水作浸提剂，其余 7 份样品分别用 pH 值为 9.0、10.0、11.0、11.5、12.0、12.5 和 13.0 的氢氧化钠水溶液，按 1.2所述振荡提取。按 1.3 所述测定实际样品浸出液中易释放氰化物和总氰化物，结果见图 1。

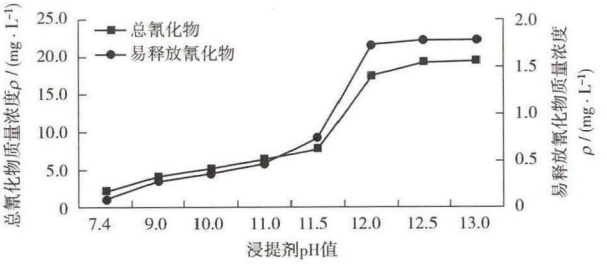

图 1　浸提剂 pH 值对金矿废渣样品浸提效率的影响

Fig. 1　Effect of the extraction fluid's pH on the leaching rate of the slag waste sample

由图 1 可见，实际样品中含有不同形态的氰化物，且易释放氰化物和总氰化物的浸提效率均与浸提剂的 pH 值密切相关，当溶液 pH 值 > 12 时浸提效率基本保持稳定。

2.2　浸提次数对浸提效率的影响

上述含氰金矿废渣样品用 pH 值为 12 的浸提剂反复浸提 3 次，考察浸提效率。以 3 次测定的总和计算每次的浸出效率，结果见表 1。由表 1 可见，废渣样品通过 2 次浸提将所含氰化物基本浸提出来；若将第 2 次振荡时间缩短至 9 h，2 次浸提效率也能达近 95%。

表 1　浸提效率实验结果

Table 1　Results of leaching rate experiment

浸提次数	易释放氰化物		总氰化物	
	测定值 ρ/(mg·L^{-1})	浸提效率/%	测定值 ρ/(mg·L^{-1})	浸提效率/%
第一次	1.81	90.0	18.8	88.1
第二次(9 h)	0.122	6.07	1.46	6.85
第二次(18 h)	0.191	9.50	1.97	9.25
第三次	0.011	0.55	0.576	2.70
总和	2.01	100	21.3	100

2.3　测定方法与方法检出限

文献[5]中硝酸银滴定法及异烟酸－巴比妥酸分光光度法均可使用，由于固废样品复杂，含量变化范围可能较大，对于浸出液氰化物质量浓度在

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

1.00 mg/L 以上的可以选择滴定法测定。根据《环境监测　分析方法标准制修订技术导则》(HJ 168 -2010)[6]相关规定,分别对空白模拟样品进行 2 ~5倍加标,异烟酸 - 巴比妥酸分光光度法和硝酸银滴定法的加标量分别为 0.005 mg/L 及 1.00 mg/L,按照样品分析全部步骤,平行测定 7 份,通过计算得到 2 种方法 7 次测定结果的标准偏差 s 分别为 0.000 4 mg/L 和 0.08 mg/L,按 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times s$ 计算(当 $n = 7$ 时,$t = 3.143$),得出 2 种测定方法的检出限分别为 0.001 mg/L(异烟酸 - 巴比妥酸分光光度法)和 0.25 mg/L(硝酸银滴定法)。

2.4　精密度与准确度

称取 10.0 g 金矿废渣样品,按固液比为1∶100 加入 pH 值为 12.0 的浸提剂,按照 1.2 步骤浸提。将浸出液过滤,均匀分出 4 份 200 mL 的试样,2 份直接测定易释放氰化物和总氰化物浓度,另外 2 份分别加入总氰化物标液(加标量10.0 mg/L)及易释放氰化物标液(加标量1.00 mg/L)再测定。平行制备 6 份浸出液试样,考察方法的精密度与准确度,结果见表 2。由表 2 可见,回收率在 90.0% ~ 92.0% 之间,测定结果的 RSD < 8%,精密度和准确度良好,能满足固体废物浸出液中氰化物的测定要求。

表 2　精密度与准确度测定结果($n = 6$)

Table 2　The determination results of precision and accuracy($n = 6$)

总氰化物					易释放氰化物				
本底值 ρ /(mg·L^{-1})	RSD/%	测定值 ρ/(mg·L^{-1})	RSD/%	平均回收率/%	本底值 ρ /(mg·L^{-1})	RSD/%	测定值 ρ/(mg·L^{-1})	RSD/%	平均回收率/%
17.6	7.7	26.8	3.9	90.0	1.72	5.7	2.56	3.5	92.0
16.7		25.7			1.55		2.45		
19.8		27.8			1.67		2.47		
15.8		25.4			1.56		2.67		
17.4		26.3			1.63		2.55		
18.1		27.6			1.47		2.44		

3　结语

用金矿废渣样品进行氰化物的浸提试验,确定用 pH 值 >12 的氢氧化钠水溶液作浸提剂、浸提 2 次浸提效果最佳,能保证易释放氰化物和总氰化物浸提效率的稳定。实际样品的测定表明该方法精密度、准确度良好,实用性较好。

[参考文献]

[1] 肖祖菊. 含氰化工废渣的毒性研究及健康风险评价[D/OL]. [2012 - 04 - 26]. http://d.wanfangdata.com.cn/Thesis_D180835.aspx.

[2] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. GB 5085.3 -2007　危险废物鉴别标准　浸出毒性鉴别[S]. 北京:中国环境科学出版社,2007.

[3] 国家环境保护总局. HJ/T 299 -2007　固体废物　浸出毒性浸出方法　硫酸硝酸法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2007.

[4] US. EPA. EPA Method 9013A　Cyanide extraction procedure for solids and oils[S]. Washington DC: US. EPA,2004.

[5] 环境保护部. HJ 484 -2009　水质　氰化物的测定　容量法和分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2009.

[6] 环境保护部. HJ 168 -2010　环境监测　分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.

·简讯·

《2014 年中国省市区生态文明水平报告》出炉

党的十八大把生态文明建设纳入中国特色社会主义事业总体布局,标志着我国生态文明建设理论与实践进入了新的历史阶段。自 2009 年开始,以北京大学杨开忠教授为首席科学家的北京大学中国生态文明指数(Ecology Civilization Index, ECI)研究小组开始对各省区市生态文明水平进行研究,并推出相关报告。近日,研究组再次推出《2014 年中国省市区生态文明水平报告》,结合我国生态文明发展的特点和需求,尤其是人们对于环境质量关注的提升,在以往的研究方法基础上,加入了以空气质量水平为核心指标的环境质量指数(EQI)。

摘自 www.jshb.gov.cn 2014 - 07 - 02

?1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net