

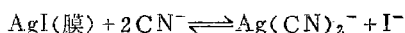
离子选择性电极测定 污染土壤或废水中的氰

中国科学技术大学 分析化学专业
中国科学院南京土壤研究所电极组

用离子选择性电极测定工业废水^[1,2]或饲料^[3]等样品中的氰是快速而简便的方法,但用于污染土壤中氰的测定尚未见报导。本文报告用 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{S}$ 制得的氰离子电极测定污染土壤和废水中氰的方法,讨论了影响测定的几个因素。

一、原 理

氰离子选择性电极的敏感膜系 AgI 或 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{S}$ 制成。膜浸入含氰离子和碘离子的溶液时,发生下述反应:



膜电位公式为:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left\{ [\text{I}^-] + \frac{1}{2} [\text{CN}^-] + K_{\text{I,CN}} [\text{CN}^-]^2 \right\} \quad (1)$$

其中 $[\text{I}^-]$ 和 $[\text{CN}^-]$ 分别为碘和氰离子的活度; $K_{\text{I,CN}}$ 为 AgI 对氰离子的离解常数,为 0.1; 又 $K_{\text{I,CN}} [\text{CN}^-]^2$ 远小于括弧中的第 1、2 项,因此式(1)可简化为:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \{ [\text{CN}^-] + 2[\text{I}^-] \} \quad (2)$$

若溶液原来不含碘离子,式(2)可简化为

$$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln [\text{CN}^-] \quad (3)$$

故可用这样的膜电极指示氰离子的活度,维持离子强度一定,即可测定氰离子的浓度。

二、氰离子选择性电极的制备

用纯 AgI 制备氰离子电极国内已有报导。本文是采用 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{S}$ 制备的氰离子电极,制备方法如下:首先,制备含 AgI 和 Ag_2S 为 1:1 (克分子比)的混合沉淀,取干燥磨细的沉淀 1.0 克置模具中于 12 吨压力下压成厚约 1.5 毫米,直径 10 毫米的圆片,然后仔细抛光,用超声波清洗,干燥备用。最后装配成结构如图 1 所示的电极,其中内参比溶液为

用 AgCl 饱和的 $0.1\text{M KCl} + 0.1\text{M KI}$ 溶液, 内参比电极为 Ag/AgCl 电极, 银丝用铂丝过渡封接入玻璃管。按本文方法制备电极不必在暗室中进行。从试测结果看来电极性能与暗室条件由纯 AgI 制备的电极性能接近, 但操作简易快速得多, 且这种电极对光的敏感性很小, 稳定性尚好。

测定时, 用 0.1M KNO_3 盐桥联接饱和甘汞电极和测试溶液, 构成测量电池, 在慢速稳定的电磁搅拌下, 用 $\text{pH S}-2$ 型酸度计测定电池的电动势。

试剂 (1) 0.200M ($\text{pH}12$) 氰化钾标准溶液: 定期用硝酸银容量法标定, 贮于聚乙烯瓶中。(2) 离子强度和 pH 调节液: $1\text{M KNO}_3 - 0.1\text{M NaOH}$ 溶液。

三、氰离子选择性电极的一般性能

1. 电动势和 pH 的关系 在 $10^{-3} \sim 10^{-5}\text{M CN}^-$ 范围内, 适宜的 $\text{pH} > 11$ (图 2), 本实验维持 $\text{pH}12 \sim 13$ 。

2. 电动势和氰离子浓度的关系 用硝酸钾维持测试溶液的离子强度为 0.1 , 用 NaOH 调节 pH , 一般 100 毫升总体积含 10 毫升 $1\text{M KNO}_3 - 0.1\text{M NaOH}$ 溶液即可。氰离子浓度在 $5 \times 10^{-3}\text{M} \sim 10^{-2}\text{M}$ 范围内遵从公式 (3), $E - \text{pCN}$ 曲线呈线性关系 (图 3), 曲线斜率一般为 $57 \sim 60$ 毫伏 (20°C)。

3. 搅拌的影响 氰离子浓度低于 10^{-5}M 时平衡较慢, 搅拌有助于加速平衡。本试验发现低速搅拌较好, 否则结果重复性不良。高浓度平衡较快, $1 \sim 2$ 分钟即达平衡电位值。

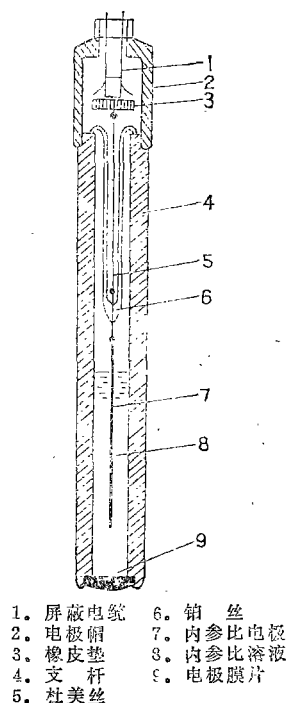


图1 电极的装配结构

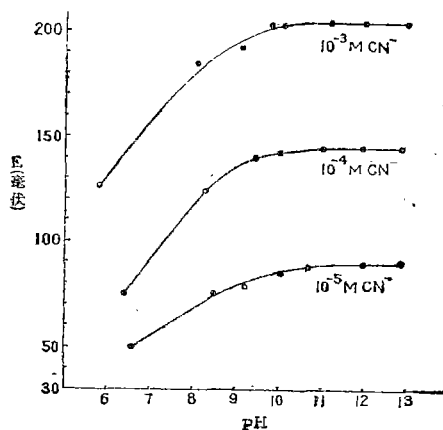


图2 pH对电动势的影响

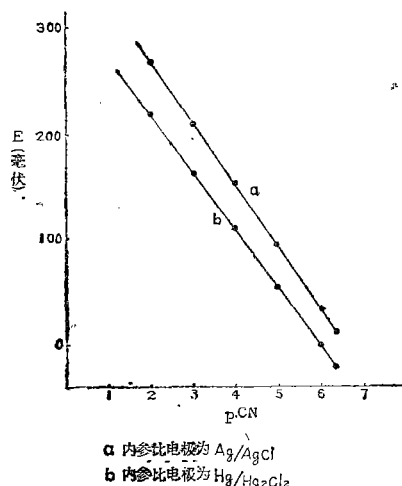


图3 $E - \text{pCN}$ 曲线

4. 硫干扰的消除 硫离子干扰氰的测定, 当 $[\text{S}^{2-}] < 10^{-4}\text{M}$ 时, $[\text{S}^{2-}]/[\text{CN}^-] \leq 5$ 和当 $[\text{S}^{2-}] > 10^{-4}\text{M}$ 时 $[\text{S}^{2-}]/[\text{CN}^-] \leq 1$, 用碳酸铅能消除硫离子的干扰。有时发现干扰不能完全排除, 其原因并非硫离子未除去, 乃因生成的 $\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$ 络合物降低了游离氰离子所

致。操作时加入碳酸铅量不宜过多,搅拌时间不宜超过十分钟,最后取滤液测定,测定结果如表 1 所示。

表 1 硫离子干扰的消除 (0.1M KNO_3 介质)

CN ⁻ 浓度(M)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴
S ⁻ 浓度(M)	0	0	1×10 ⁻⁵	5×10 ⁻⁵	10×10 ⁻⁵	0	0	1×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	10×10 ⁻⁴
碳酸铅粉末	未加	加	加	加	加	未加	加	加	加	加
E (毫伏)	85	85	84	83	70	147	146	145	128	113

5. 碘离子的干扰和消除 氰离子电极也是一支碘离子电极,因而碘离子干扰氰的测定(参见公式(2))。若使溶液 pH 值为 4, 氰离子成氢氰酸形式不被电极响应, 而碘离子仍被电极响应。从表 2 结果可见, 含氰与不含氰的同浓度的碘离子在 pH 4 时测得的电位一致, 因而, 可首先在 pH12 时测得氰、碘总量, 然后将溶液用邻苯二甲酸粉末调至 pH4, 测得碘量, 因为

$$E_{\text{pH}12} = E^{\circ'} + S \log\{[\text{CN}^-] + 2[\text{I}^-]\} \quad (2')$$

$$E_{\text{pH}4} = E^{\circ'} + S \log\{2[\text{I}^-]\} \quad (3')$$

(2') - (3') 式得:

$$[\text{CN}^-] = 2[\text{I}^-] \left\{ \text{antilog} \frac{E_{\text{pH}12} - E_{\text{pH}4}}{S} - 1 \right\} \quad (4)$$

其中 $S = 2.303 \frac{RT}{F}$ 。

表 2 电极对碘离子的响应以及碘离子干扰的消除 (0.1M KNO_3 介质)

项 目	电极对碘离子的响应					碘离子干扰的消除				
CN ⁻ 浓度(M)	0	0	0	0	0	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
I ⁻ 浓度(M)	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
E(pH12)						285	227	167	107	49
E(pH4)	271	214	155	97	37	272	215	155.5	96	37
回收CN ⁻ 浓度(M)						1.3×10 ⁻²	1.2×10 ⁻³	1.1×10 ⁻⁴	1.1×10 ⁻⁵	1.2×10 ⁻⁶

表 2 所列回收氰离子浓度即为使用 (4) 式计算的结果, 与加入值基本一致。但需注意误差来源于不同 pH 时碘离子活度的差异和 $E^{\circ'}$ 值的变化。且在 pH4 时氢氰酸易挥发, 需注意安全。

综上所述, 用 $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{S}$ 制备的氰离子电极测定氰的适宜条件为 $\text{pH} > 11$; 用 KNO_3 维持离子强度, 用碳酸铅粉末消除 S^- 的干扰; 用调节 pH 的办法消除碘离子的干扰; 可在 $5 \times 10^{-7} \text{M} \sim 10^{-2} \text{M}$ 范围内用工作曲线法或标准加入法测定氰的含量。

四、污染土壤中氰的测定

1. 测定方法 (1) 蒸馏分离法: 称取 20—30 克风干土样, 加 50 毫升水搅成悬浊液, 用氢氧化钠和醋酸调至中性, 加 20% 醋酸锌 20 毫升和 2 滴醋酸(维持 pH 4—5), 加热蒸馏。用 25 毫升 0.1M NaOH 溶液吸收馏出液, 至 80 毫升停止蒸馏, 用醋酸调至 pH7—9, 加入

10毫升1M KNO₃—0.1M NaOH溶液,稀释至100毫升,混匀。用氰离子电极法测定,同时用吡啶联苯胺比色法或硝酸银容量法^[4]对照。(2) 浸取法: A. 直接浸取法—称取20—30克风干土样,加入0.1 M NaOH溶液25毫升*和1 M KNO₃—0.1 M NaOH溶液10毫升,加水至总液量为100毫升。用玻棒搅拌,30分钟后取澄清液或滤液用氰电极测定;B. 样品加入标准浸取法—称两份样品,其中一份加入已知量的氰标准溶液,按A法浸取。测定两份浸取液的电位值之差ΔE,按已知添加法计算氰的含量

$$\text{氰含量(毫克/1克土)} = \frac{C_{\Delta} \cdot 10^{-3}}{\left(\text{antilog} \frac{\Delta E}{S} - 1 \right) W} \quad (5)$$

式中C_Δ为加入的标准氰量(毫克),W为样品重(克),S的意义同前。

2. 测定结果比较 各种方法测定结果列于表3。从表3可见,土样经蒸馏分离处理后,电极法和硝酸银容量法及比色法结果一致;而浸取法A与蒸馏分离法相差较大,浸取法B与蒸馏分离法的结果相差较小。试验中发现,浸取时间对结果有明显影响(表4),当浸取时间在60分钟左右时,能得到较好的结果。

表3 蒸馏分离法、浸取法结果的比较 (ppm)

样品编号	蒸 馏 分 离 法			浸 取 法	
	氰离子电极法	硝酸银容量法	吡啶联苯胺比色法	A	B
0 1	58.3	61.5		20.1	
0 2	11.9	12.9	12.6	4.4	
0 3	4.1	4.0		1.9	2.7
0 4	6.0	5.3		1.6	4.4
0 5	3.9	2.9		0.5	2.5
0 6	10.2	10.8	9.5		7.7
0 7	4.7	4.8			4.1
0 8	13.3	13.8			11.5
0 9	40.6		34.0		36.1
1 0	0.20		0.21		*

* 浸提液的氰浓度低于电极检测下限。

表4 浸取时间对浸取法B的影响

浸取时间(分)	15	30	45	60	蒸 馏 分 离 法
测得值(ppm)	10.2	11.4	11.8	12.7	13.2

五、废水中氰的测定

取适量水样,加入1M KNO₃—0.1M NaOH溶液以调节离子强度和使pH>11,用pCN电极法或已知添加法测定。采用pCN电极法时,将仪器的pH标度视为pCN标度,但使氰离子电极接“+”极,饱和甘汞电极接“-”极,用标准pCN溶液校正仪器后,即可直接读出未知溶液的pCN值,类似于pH测定法。以本文制备的电极和分析方法,用

* 为便于和蒸馏分离法对照,加入同量的氢氧化钠,以便离子强度一致。一般使浸取液pH值在12—13即可。

于含氰废水的普查效果良好。

六、结 论 和 讨 论

1. 用 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{S}$ 沉淀制备的氰离子选择性电极性能良好,在 0.1 M KNO_3 介质中,相对于一般的阴离子如 Cl^- 、 F^- 、 Ac^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等的选择性常数小于 10^{-4} , 不干扰氰的测定。而 I^- 和 S^{2-} 的干扰可用适当方法消除。将其用于污染土壤和工业废水中氰的测定,结果和硝酸银容量法及比色法一致,且测定范围宽,操作简便。

2. 土壤中氰的测定,可在 $\text{pH}4-5$ 时加入醋酸锌或硝酸锌加热蒸馏分离后测定。曾用 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{EDTA}$ 蒸馏法^[5]以测全氰,但此时重金属硫化物分解,需除 S^{2-} 致使操作繁琐。快速测定污染土壤中的氰可采用样品加入标准浸提法,求得与未加标准氰的浸提液电位值之差,用已知添加法计算氰的含量。此法结果虽稍偏低,但在碱性条件下浸提,重金属硫化物无害,且不需蒸馏,操作简便,适于野外测定。

3. 浸取法 A 与蒸馏法相差较大,疑因土壤胶体强烈吸附所致。而在浸取法 B 中,加入样品里的标准氰经受同样的作用,和体系达到平衡,结果可与蒸馏法接近。但平衡非瞬时能完成,因而结果仍有偏低现象。

参 考 文 献

- [1] E. Pungor, Anal. Chem. Acta, 51,221—30,1970.
- [2] 沈阳林业土壤研究所,分析化学,3,217—20,1974.
- [3] J. T. Gillingham, M. M. Shirer and N. R. Page, J. Agron., 61,717—9,1969.
- [4] 中国医学科学院卫生研究所编著,水质分析法,302—4,人民卫生出版社,1974年.
- [5] 日本分析化学会关东支部编,日本公害指针(5),64—9共立出版株式会社,1973年.

土 壤 全 钾 的 测 定

——四苯硼酸钾光电比浊法

焦云飞 蔡琴芳 许世国 杨长府

(贵 阳 师 范 学 院)

应用四苯硼酸钾光电比浊法测定钾的含量,过去已有报导。由于工作需要,我们在应用四苯硼酸钾光电比浊法测定土壤中全钾含量方面进行了一些探索。本法是在 pH 值相当于 $9-11$ 的条件下,钾离子与四苯硼酸钠反应生成四苯硼酸钾沉淀^[1,2,3],其浊度与钾含量在一定范围内成正比例关系。在比浊操作中,为提高测定结果的准确度,采用 EDTA 消除汞、铜等重金属离子的干扰,用甲醛消除铵离子的干扰。