

镉离子选择电极在天然水及工业污水中的应用

中国计量科学研究院化学室

目前镉的检测一般用双硫腈比色法和原子吸收光谱法。前者过程复杂不易掌握,后者设备昂贵,也不便于实现自动连续检测。

国外报导了用离子选择电极检测镉^[1-3],但样品需经较复杂的预处理,检出下限仅达0.1毫克/升。

本工作要点是将镉离子选择电极用于各种水样中镉的检测,找出消除干扰的简便办法,提供快速、准确、便于自动连续的检测方法。用自制的镉离子选择电极直接测定了河水、井水、海水、化工污水、炼钢污水中的镉。用氰化钾络合掩蔽法同时消除 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的干扰,测定了电镀污水和炼锌污水中的镉。检测范围(基本上是电极的线性范围)对河水及井水为 0.0005—1000 毫克/升,对海水及工业污水为 0.003—1000 毫克/升,测定的重现性为 $\pm 10\%$ 左右。

实验条件及测定方法

1. 试剂及标准溶液的配制

99.999% 的高纯镉。优级纯硝酸。去离子水。过氯酸、氢氧化钾、氰化钾等为一级或二级试剂。

标准溶液配制: 在分析天平上准确称取 1.000 克高纯镉,加入少量 1:1 HNO_3 ,在加热条件下溶解,蒸发至近干,再加入去离子水蒸发至近干,反复几次。将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 转移至 1000 毫升容量瓶中,稀释至刻度,贮存备用。其它浓度的溶液用逐级稀释法配制。

2. 测定方法

用 pH 计测量电动势和 pH 值。测量时用电磁搅拌器搅拌溶液。测量工作在 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 下进行。用标准添加法测定各种水样中的镉。测量池如下:

镉离子选 || 被测 || 饱和 KNO_3 || 饱和 KCl || 甘汞
择电极 || 溶液 || 琼脂盐桥 || 溶液 || 电极

工作电极用自制 $\text{CdTe-Ag}_2\text{S}$ 陶瓷膜离子选择电极。参比端由市售饱和甘汞电极及饱和 KNO_3 琼脂盐桥组成。

电池电动势 E 由 Nernst 公式表达:

$$E = E^0 + S \log a$$

或

$$= E^0 + S \log C \quad (1)$$

其中 E^0 是与电极材料、电极结构和溶液组成有关的常数。 S 为转换系数(或斜率),其理论值为 $2.303 \frac{RT}{ZF}$ (各种温度下的 S 值列于附录 I)。

如果在体积为 V_0 、镉浓度为 C_0 的样品中加入体积为 V ($V \ll V_0$)、镉浓度为 C 的标准溶液,测得电动势 E ,则根据公式(1)得

$$E' = E^0 + S \log (C_0 + \Delta) \quad (2)$$

其中 $\Delta = \frac{V \cdot C}{V_0}$ (忽略 V 对浓度的影响)。

(2) 式减 (1) 式,移项则得:

$$\frac{C_0}{\Delta} = \frac{1}{\text{antilog} \frac{E' - E}{S} - 1} \quad (3)$$

由已知增量的 Δ 和测得的 E' 和 E 之差 (ΔE)

及 S 值,可求出 C_0 (各 S 值下 $\frac{C_0}{\Delta} \sim \Delta E$ 的数据列于附录 II)。

3. 操作步骤

用量筒量取 100 毫升样品,放入干燥的烧杯中,浸入镉离子选择电极及盐桥,测得稳定的电动势 E 。然后用 2 毫升带刻度的移液管把适当浓度和体积的标准溶液添加到样品中,再测得稳定的电动势 E' 。为测得实际的 S 值,可进行第二次标准添加,测得稳定的电动势 E'' 。暂用 S 的理论值和测得的 ΔE 及添加的 Δ_1 代入公式 (3) 求出近似的 C_0 。然后再由 C_0 、 $C_0 + \Delta_1$ 、 $C_0 + \Delta_1 + \Delta_2$ 及对应的 E 、 E' 、 E'' 求出实际的 S 值。用实际的 S 值计算出精确的 C_0 。

镉离子选择电极使用前必须在搅拌下用去离子水反复清洗至电势稳定。如接连测定几个样品,中间清洗可以从简,一般冲洗后再搅拌洗涤 3 次可接着使用。如果电极被毒化,经充分洗涤后性能可以恢复。必要时可以在 $10^{-4}M$ HNO_3 (或 $HClO_4$) 中清洗一次。

二、干扰消除方法

用镉离子选择电极测定镉离子的浓度 (或活度) 时,共存的 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 产生严重干扰。文献报导了双硫脲-氯仿液分离方法^[1],抗坏血酸-碘化钾热还原隐蔽法^[2]。这两种方法的缺点是手续较繁杂,检出下限

仅达 0.1 毫克/升。本工作用 KCN 络合隐蔽法消除 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的干扰,检出下限可达 0.001 毫克/升。 CN^- 与各种金属络合物的相对稳定性及方法回收率列于表 1 和表 2。

此外,铅对镉离子电极也有明显干扰。加入适量 Na_2HPO_4 或 KH_2PO_4 , 可消除铅的干扰。

表 1 CN^- 与各种金属络合物的相对稳定性

络合物分子式	K_f	$[CN^-]$
$Ag(CN)_2^-$	8.0×10^{-22}	2.8×10^{-11}
$Hg(CN)_4^{2-}$	4.0×10^{-42}	4.5×10^{-11}
$Cu(CN)_2^-$	1.0×10^{-24}	1.0×10^{-12}
$Fe(CN)_6^{4-}$	1.0×10^{-42}	1.0×10^{-7}
$Cd(CN)_2^-$	5.0×10^{-16}	3.7×10^{-5}
$Cd(CN)_4^{2-}$	1.4×10^{-19}	1.9×10^{-5}

注: $K_f = [M^{+x}][CN^-]^y/[M(CN)_y^{(y-x)}]$,
当 $[M^{+x}] = [M(CN)_y^{(y-x)}]$ 时, $[CN^-] = K_f^{1/y}$ 。
以此 CN^- 平衡浓度表示 CN^- 与各种金属络合物的相对稳定性。

三、样品测定

用镉离子电极测定了各种水样中的镉含量,用算术平均偏差表示测定结果的重现性,与原子吸收光谱法进行了对照。用连续标准添加法考察了电极在各种水样中的响应情况。结果列于表 3、4 和图 1、2 中。

由所得结果可见,电极法与吸光法基本

表 2 KCN 络合隐蔽法的回收率

镉离子浓度 (毫克/升)	干扰离子浓度(毫克/升)				KCN 加入浓度 (M/升)	镉离子检出浓度(毫克/升)	回收率 (%)
	Ag^+	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}			
0.0014	0.0005	0.001	0.1	0.3	2.5×10^{-5}	0.0013	93
0.0104	0.001	0.001	0.1	0.3	3.0×10^{-5}	0.0104	100
0.0104	0.003	0.05	1.0	3.0	1.2×10^{-4}	0.0126	121
0.100	0.003	0.05	1.0	3.0	1.2×10^{-4}	0.086	86
1.000	—	0.5	1.0	3.0	4.0×10^{-2}	0.91	91

注: 1. 隐蔽剂 KCN 加入浓度与样品的 pH 值及其组成有关。2. 镉离子检出浓度用理论 S 值 (即 29 毫伏) 计算。

表3 各种水样中镉的含量

序号	水样名称	电极法测定条件			镉含量(毫克/升)	
		pH	稀释倍数	KCN 加入浓度(M/升)	电极法	吸光法
1	水库水 1	—	—	—	0.0009	<0.001
2	水库水 2	—	—	—	0.0007±15%	”
3	河水 1	—	—	—	0.0008	”
4	河水 2	—	—	—	0.0005	”
5	河水 12	—	—	—	0.0007	”
6	湖水	—	—	—	0.0006	”
7	井水	—	—	—	0.0004	”
8	河水 3	—	—	—	0.001	<0.002
9	钢厂总排污水	—	—	—	0.003	0.004
10	化肥厂总排污水	—	—	—	0.001	<0.002
11	化工厂总排污水	—	—	—	0.002	0.002
12	污水处理厂污水	—	—	—	0.002	<0.004
13	炼锌反萃液 1	6.80	10	—	0.089×10	0.05×10
14	炼锌反萃液 2	10.5	—	—	0.20±6%	0.70
15	炼锌溶渣液	7.00	100	10 ⁻⁵	0.097×100±16%	0.41×10
16	电镀厂总排污水 1	—	100	2×10 ⁻⁵	0.0034×100±8%	0.25
17	电镀厂总排污水 2	—	100	2.5×10 ⁻⁵	0.0045×100	0.41
18	镀镉钝化洗液	—	—	—	0.69±2%	1.0
19	镀镉洗液 1	1.99	—	—	18	20
20	镀镉洗液 2	2.18	10	—	12.9×10	10.3×10
21	镀镉洗液 3	2.09	10	—	144×10±6%	1.3×1000

注：吸光法数据均由 SP1900 型原子吸收光谱仪测定。序号 1—7 的数据由北京防疫站提供；8—12 的数据由本院用甲基异丁基甲酮萃取法测定；其它数据用直接火焰吸光法测量。

表4 镉离子选择电极在各种天然水及工业污水中的响应(20±2℃)

在井水中的响应	pCd	8.40	7.47	6.87	6.36	5.84	5.35	4.84	
	E(毫伏)	-195.0	-170.5	-153.6	-139.0	-124.3	-110.0	-95.3	
在水库水 2 中的响应	pCd	8.15	7.77	7.33	6.82	6.35	5.82	5.35	4.85
	E(毫伏)	-195.2	-184.2	-171.2	-156.0	-141.7	-126.6	-111.9	-97.0
在海水中的响应	pCd	7.13	6.77	6.33	5.83	5.35	4.84	4.35	3.84
	E(毫伏)	-193.2	-183.5	-171.8	-158.2	-145.2	-131.0	-117.4	-103.3
在钢厂总排污水中的响应	pCd	7.52	7.15	6.77	6.33	5.82	5.35	4.85	3.96
	E(毫伏)	-189.2	-180.1	-168.3	-155.4	-141.3	-127.2	-112.2	-85.1
在电镀厂总排污水中的响应*	pCd	7.40	6.47	5.87	5.20	4.79	4.18	3.78	
	E(毫伏)	-142.5	-118.5	-101.0	-84.5	-72.5	-55.4	-43.5	
在炼锌污水中的响应**	pCd	6.18	5.44	4.86	4.36	3.84	3.32	2.80	
	E(毫伏)	-127.3	-109.2	-93.3	-79.6	-65.7	-51.0	-36.6	

* 稀释 100 倍, KCN 加入浓度为 $2.5 \times 10^{-5} M$ 。

** 稀释 10 倍。

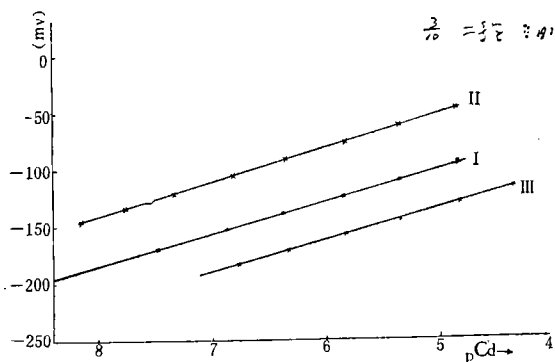


图1 镉离子选择电极在天然水中的响应

I: 井水, 镉本底 0.0004 毫克/升, S28 毫伏/浓度变化 10 倍
 II: 水库水, 镉本底 0.0007 毫克/升, S30 毫伏/浓度变化 10 倍
 III: 海水, 镉本底 0.007 毫克/升, S28 毫伏/浓度变化 10 倍
 曲线 II 纵座标向正向移动 50 毫伏

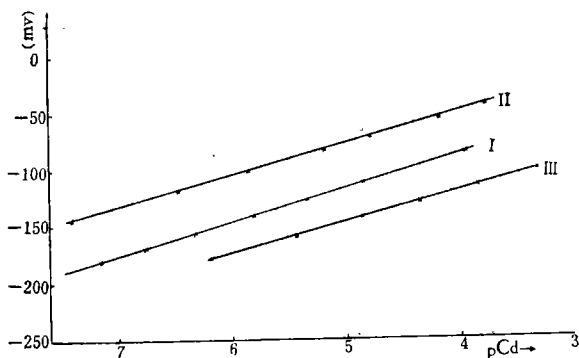


图2 镉离子选择电极在工业污水中的响应

I: 钢厂总排污水, 镉本底 0.003 毫克/升, S29 毫伏/浓度变化 10 倍
 II: 电镀厂总排污水, 镉本底 0.0045 毫克/升, S27 毫伏/浓度变化 10 倍
 III: 炼锌污水, 镉本底 0.089 毫克/升, S27 毫伏/浓度变化 10 倍
 曲线 III 纵座标向负向移动 50 毫伏

一致, 镉离子电极在各种天然水及工业污水中的响应符合 Nernst 方程。

(上接第 21 页)

参 考 资 料

- [1] 荒井弘通, 化学工业(日), 26, 60 (1975).
- [2] 英国专利 882, 484 (1961).
- [3] J. S. Howitt, Ceramic Industry, 104, 19 (1975).
- [4] 西德专利 2, 435, 437 (1975).

附录 I. 各温度下的 S 值 $\left(2.303 \frac{RT}{ZF}\right)$

t(°C)	15	20	25	30	35
S(毫伏)	28.6	29.1	29.6	30.1	30.6

附录 II. 各 S 值下的 $C_0/\Delta \sim \Delta E$ 的数值

ΔE (毫伏)	S	27	28	29	30
		C_0/Δ	C_0/Δ	C_0/Δ	C_0/Δ
5		1.883	1.968	2.053	2.141
6		1.497	1.567	1.639	1.709
7		1.223	1.285	1.346	1.406
8		1.020	1.075	1.127	1.179
9		0.866	0.912	0.959	1.005
10		0.743	0.784	0.825	0.867
11		0.643	0.680	0.717	0.754
12		0.561	0.595	0.628	0.661
13		0.492	0.523	0.554	0.584
14		0.435	0.463	0.490	0.519
15		0.386	0.411	0.437	0.463
16		0.343	0.367	0.390	0.414
17		0.307	0.328	0.350	0.372
18		0.274	0.295	0.315	0.335
19		0.247	0.265	0.284	0.303
20		0.222	0.239	0.257	0.275
21		0.200	0.216	0.233	0.249
22		0.181	0.196	0.211	0.227
23		0.164	0.178	0.192	0.205
24		0.148	0.161	0.175	0.188
25		0.135	0.147	0.159	0.172

参 考 资 料

- [1] 多贺、光彦等, 分析化学(日), 23(9), 1053(1974).
- [2] 平田宽、新井正直、东山健二等, National Technical Report, Vol. 20, No.5 (1974); 环境制御技术特集, 553—561.
- [3] 高桥昭, 72 公害技术全国会议, 技术资料合本 3—1 至 3—5, 日本能率协会 (1972).
- [4] 中国计量科学研究院化学室, CdTe-Ag₂S 陶瓷膜镉离子选择电极制备和性能测试(1975).

- [5] 《成都工学院学报》第一期, 40 页 (1976).

- [6] 美国专利 3,785,998 (1974), 3,870,545 (1975), 3,816,344 (1974), 3,856,707 (1974), 3,894,765 (1975).

- [7] 西德专利 2,423,086 (1975), 2,254,454 (1973), 2,359,771 (1974), 2,416,753 (1975).

- [8] H. D.Brand, Chemiker Zeitung, 95 458 (1971).