

氟离子选择电极在复杂化工有机废水体系中的应用

吴秉亮、童华宜 (北京大学汉中文分校环境分析化学专业)

选矿、冶金、炼焦、石油化工、电镀等工业废水中含有大量氟化物。及时、有效地监测工业废水中氟化物是十分重要的。

氟离子选择电极法测氟，是近年来发展很快的一种技术手段。优点是方法简单快速，可直接测定未经处理的水样，为自动化连续监测提供了前景^[1,3,4,5,6,9]。氟电极在一般工业废水中的应用已有不少报导^[2,5,7]，并收到一定的效果，但是在复杂的有机废水体系中用离子选择电极法，常常产生严重干扰。用离子选择电极法测得的数据要比“吡啶联苯胺比色法”高几倍、几十倍，甚至百倍，有的根本得不到稳定的电势值，而且电极也很容易失效。即使水样经过常规蒸馏处理，并除去 S^{2-} 后，无机物干扰已基本排除，有机物干扰有时还非常严重，一部分水样仍然无法测定。因此，研究有机物干扰的机制，排除有机物对氟电极测量的干扰，就成了氟电极在这类体系中应用的主要矛盾。为此我们进行了试验，探索水样预处理方法，如常规蒸馏法、分馏法、在保护 CN^- 的条件下氧化有机物、离子交换法、氯仿萃取法、吹气回流法等。并在某污水处理厂现场检验，证明吹气回流法的效果较好。

一、方法原理

1. 氟电极原理

所用自制氟电极结构如图1。敏感膜为

纯 AgI 压片制成，由于 AgI 是 Ag^+ 导电的晶体，如果不考虑膜的不均匀性，根据热力学推导，该电极电势(25℃)：

$$E = \frac{\mu_{Ag^+}^0 - \mu_{Ag(固)}}{F} + 0.059 \lg a_{Ag^+}$$

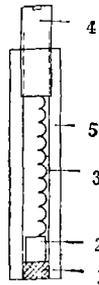


图 1

1. AgI片
2. 银棒
3. 弹簧
4. 金属螺栓
5. 聚四氟乙烯管

其中 $\mu_{Ag^+}^0$ ，为水溶液中 Ag^+ 的标准化学势， $\mu_{Ag(固)}$ 为纯 Ag 的标准化学势。 a_{Ag^+} 为 AgI 膜表面的银离子活度

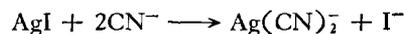
由于 $\frac{\mu_{Ag^+}^0 - \mu_{Ag(固)}}{F}$ 就等于 Ag/Ag⁺ 电极的标准电势，因此，

$$E = E^0 + 0.059 \lg a_{Ag^+} \quad (1)$$

由于电极表面存在着 AgI，方程(1)也可写成

$$E = E^0 + 0.059 \lg K_{s,p} - 0.059 \lg a_{I^-} \quad (2)$$

其中 $K_{s,p}$ 为 AgI 的活度积， a_{I^-} 为膜表面碘离子活度。 $E^0 = E^0 + 0.059 \lg K_{s,p}$ 应等于 Ag/I⁻ 电极的标准电势。该电极如果放到含 CN^- 的溶液中，将发生如下反应：



此反应在一般条件下能够自发进行 ($-\Delta F > 0$)。根据 Evans 等人的模型^[1]认为 CN^- 由溶液内部向溶液/电极界面的扩散和碘离子由电极表面向溶液内部的扩散是该反应的步骤。而电极电势取决于电极表面碘离子活度(方程 2)。由此得出该 I^- 电极对 CN^- 的选择常数 $K_{I^-, CN^-} = 0.63$ 。

$$E = E^0 - 0.059 \lg(a_{I^-} + 0.63a_{CN^-})$$

当溶液内部没有碘离子时,即 $a_{I^-} = 0$ 时,

$$E = E^0 - 0.059 \lg 0.63 - 0.059 \lg a_{CN^-}$$

$$= E^{0'} - 0.059 \lg a_{CN^-}$$

该电极就可以当作 CN^- 选择性电极用。如果不考虑不对称电势

$$E^{0'} = E^0 - 0.059 \lg K_{I^-, CN^-}$$

$$= -0.152 + 0.012 = -0.140 \text{ (伏)}$$

这个数值和我们的实验数据是基本相符合的。

2. 预处理原理

当溶液中存在着大量无机物和有机物时,可将 CN^- 在酸性溶液中以 HCN 的形式蒸馏出来。但是,很多有机物、 H_2S 和 SO_2 也会同时蒸出,为了克服这一缺点,我们采用了吹气回流法用空气将 HCN 带出,而绝大部分有机物被回流到蒸馏瓶中。吹出的 HCN 用 $NaOH$ 吸收,其中 SO_2 在碱性溶液中被空气中的氧氧化成硫酸根而排除,生成的 S^{2-} 可加入少量 $PbCO_3$ 固体沉淀除去。

二、实验部分

1. 仪器、试剂及装置

PHS-2 精密酸度计
自制氰离子选择性电极
232 型甘汞电极
浓硫酸、0.04N $NaOH$ 、 $PbCO_3$ 粉末。
吹气回流装置如图 2。

2. 操作步骤

(1) 按图 2 所示,将回流装置装好,注意

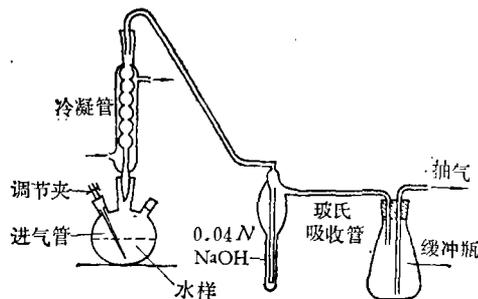


图 2 吹气回流装置

检查整个系统是否严密,于玻氏吸收管内准确加入 10 毫升(或 5 毫升) 0.04N $NaOH$ 吸收液。

(2) 根据样品含氰量的多少酌情取样放入三口瓶内(如 1ppm 以上可取 10 毫升水样, 1ppm 以下可取 50 毫升或更多的水样)加蒸馏水至总体积为 250 毫升。

(3) 加 1 毫升浓硫酸,立即塞好塞子,打开抽气装置,调节毛细管上端的螺旋夹至空气流量约在每秒 1—3 个气泡,气流必须平稳。

(4) 打开冷凝水,电炉加热速度控制在 20—25 分钟沸腾,沸腾 20 分钟,停止加热,取下玻氏吸收管,将吸收液冷却至室温,必要时加入少许 $PbCO_3$ 粉末。

(5) 配制含氰量分别为 0.1、1、10、100 ppm 的 0.04N $NaOH$ 标准溶液,用氰电极和饱和甘汞电极分别测量电势,在半对数座标纸上以 E 对 $\lg C$ (ppm) 作图,工作曲线如图 3。

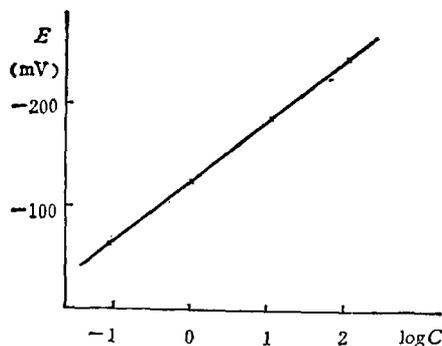


图 3 工作曲线

(6) 用同一氟电极、甘汞电极测(4)所得吸收液之电势。

(7) 为了证实电极本身没有发生电势漂移,将电极插入1ppm CN^- -0.04N NaOH 溶液中,如电势与(5)所测电势相差小于 ± 2 毫伏,则用(6)所测电势在工作曲线上求出相应的浓度 C_A 。

如果发现工作曲线有所变化,必须再重复(5)一(7)步骤,直至工作曲线不再变化(除非电极中毒,这种情况很少见)。

$$\text{原水样含氟量 (ppm)} = C_A \cdot \frac{\text{吸收液体积}}{\text{取样体积}}$$

3. 结果

本文将上述方法(下面简称电极法)与常规蒸馏后的吡啶联苯胺法(化学法)比较,所得结果见表1、表2、表3(浓度皆用 ppm 表示)。最大相对误差 $< 10\%$,一般废水的相对测定误差在 6% 以下。

表1 电极法与化学法对照数据

水 样	化学法	电极法	相对误差 (%)
某水厂调节池(混合污水)1	4.9	4.8	-2%
某水厂调节池(混合污水)2	5.5	6.0	+9%
某水厂调节池(混合污水)3	2.1	2.1	-
×××厂水样	< 0.1	< 0.1	-

表2 方法回收率

水 样	化学法	电极法	标准加入量	电极法	回收率 (%)
蒸馏水	0	0	2.0	2.1	105%
蒸馏水	0	0	0.05	0.046	92
蒸馏水	0	0	2.0	2.2	110
蒸馏水	0	0	0.2	0.18	90
某污水厂调节池废水	6.0	6.0	3.0	9.2	107
某污水厂调节池废水	4.9	4.9	3.0	7.9	100
某污水厂废水	-	3.1	2.0	5.3	110

有几种特殊废水,对化学法测氟产生严重干扰,根本无法测定,但用电极法则可以得到平行的结果。

由于某化学公司污水厂的废水体系是非

表3 平行样品的精密度(电极法)

水 样	A 样	B 样	相对误差 (%)
×××厂废水	34	34	-
×××厂废水	0.19	0.21	10
污水厂调节池废水1	2.5	2.5	-
污水厂调节池废水2	4	4	-
污水厂调节池废水3	4.5	4.8	6

常复杂的,吹气回流预处理后用氟离子选择性电极测氟法在这样的体系中能够应用,则该电极在其他废水体系中的应用也是很有希望的。该法设备简单,试剂少,操作容易,对人体没有危害,而且在预处理过程中能浓缩水样,有利于降低 CN^- 的检出下限。因此,此法是有前途的。

三、讨 论

若干有机物对氟电极干扰机制的探讨。

在实验过程中,发现有些有机物对氟电极有严重干扰,而另一些有机物却没有干扰。为了探讨一些有机物对氟电极干扰的机制,我们用混合法测量了该电极在 CN^- -对苯二酚(简写成 H_2Q)体系中的电势 E - $\lg C$ 曲线(在0.04N NaOH中),并求出该电极对 H_2Q 的选择常数 K_{CN^-} , H_2Q 曲线如图4。

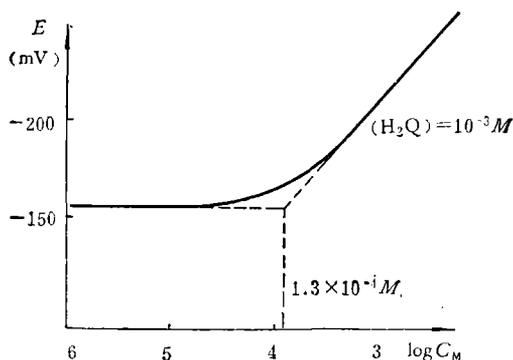
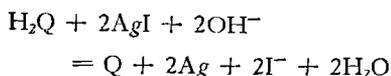


图4 典型曲线图

图中 C_M 为 CN^- 的克离子浓度。由图4可得

$$K_{\text{CN}^-, \text{H}_2\text{Q}} = \frac{1.3 \times 10^{-4}}{10^{-3}} = 0.13$$

由于对苯二酚是还原剂, 当它遇到 AgI 时会发生下列反应



由标准电势可以求出该反应的平衡常数

$$K = \frac{[\text{Q}][\text{I}^-]^2}{[\text{H}_2\text{Q}][\text{OH}^-]^2} = 0.146$$

由于溶液中的 $[\text{I}^-] \ll [\text{OH}^-]$, 因此 $\frac{[\text{Q}]}{[\text{H}_2\text{Q}]} \gg 1$, 反应能向右方进行。为了简化起见, 假设, 该反应是可逆的, 因此在电极表面 $[\text{H}_2\text{Q}]$ 非常小, 可以假设 $[\text{H}_2\text{Q}]$ 趋近于零。溶液内部的 H_2Q 不断向电极表面扩散, 而反应中产生的 I^- 则不断由电极表面向溶液内部扩散, 假设这一扩散过程是反应的限制步骤, 而电极电势是由电极表面的 I^- 浓度决定的。当扩散过程达到稳态时, 电极表面的碘离子浓度不再随时间变化, 电势也就稳定了。这时在电极表面(即 $x = 0$ 处) H_2Q 的流量(根据第一扩散定律)

$$F_1 = D_{\text{H}_2\text{Q}} \left(\frac{dC_{\text{H}_2\text{Q}}}{dx} \right)_{x=0}$$

$D_{\text{H}_2\text{Q}}$ 为 H_2Q 的扩散系数, 而碘离子的流量

$$F_2 = D_1 \left(\frac{dC_1}{dx} \right)_{x=0}$$

D_1 为 I^- 的扩散系数。

在稳定条件下, 一个分子的对苯二酚能产生两个碘离子, 因此 I^- 的流量应为对苯二酚流量的二倍

$$2F_1 = -F_2$$

即:

$$2D_{\text{H}_2\text{Q}} \left(\frac{dC_{\text{H}_2\text{Q}}}{dx} \right)_{x=0} = -D_1 \left(\frac{dC_1}{dx} \right)_{x=0}$$

假设扩散层厚度为 δ , 则

$$\begin{aligned} \left(\frac{dC_{\text{H}_2\text{Q}}}{dx} \right)_{x=0} &= \frac{C_{\text{H}_2\text{Q}}^* - C_{\text{H}_2\text{Q}}}{\delta} = \frac{C_{\text{H}_2\text{Q}}^*}{\delta} \\ \left(\frac{dC_1}{dx} \right)_{x=0} &= \frac{C_1^* - C_1}{\delta} = -\frac{C_1 - C_1^*}{\delta} \end{aligned}$$

$C_{\text{H}_2\text{Q}}^*$, C_1^* 分别为溶液内部 H_2Q , I^- 浓度, $C_{\text{H}_2\text{Q}}$, C_1 为电极表面各自的浓度
代入上式, 得

$$2D_{\text{H}_2\text{Q}} \frac{C_{\text{H}_2\text{Q}}^*}{\delta} = D_1 \frac{C_1 - C_1^*}{\delta}$$

$$C_1 = C_1^* + \frac{2D_{\text{H}_2\text{Q}}}{D_1} C_{\text{H}_2\text{Q}}^*$$

代入方程(2)

$$E = E^{\circ'} - 0.059 \lg C_1$$

$$= E^{\circ'} - 0.059 \lg \left(C_1^* + \frac{2D_{\text{H}_2\text{Q}}}{D_1} C_{\text{H}_2\text{Q}}^* \right)$$

由此可得作为碘离子选择电极的膜电极, 对对苯二酚的选择常数

$$K_{1, \text{H}_2\text{Q}} = \frac{2D_{\text{H}_2\text{Q}}}{D_1}$$

由于碘电极对氰离子的选择常数 $K_{\text{ICN}} = 0.63$, 因此当该电极作为氰电极时对 H_2Q 的选择常数

$$K_{\text{CN}, \text{H}_2\text{Q}} = \frac{K_{1, \text{H}_2\text{Q}}}{K_{\text{ICN}}} = \frac{2D_{\text{H}_2\text{Q}}}{0.63D_1}$$

其中 $D_1 = 2 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒^[10], $D_{\text{H}_2\text{Q}}$ 没有查到, 类似大小的分子如对氨基苯甲酸等的扩散系数都在 $0.8-0.7 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒左右, 如取 $D_{\text{H}_2\text{Q}} = 0.8 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒, 则

$$K_{\text{CN}, \text{H}_2\text{Q}} = \frac{2 \times 0.8 \times 10^{-5}}{0.63 \times 2 \times 10^{-5}} = 1.3$$

理论计算的选择常数比实验测出的高一个数量级, 这可能是由于对苯二酚和碘化银的反应并不完全是扩散控制, 由于化学反应本身具有一定的不可逆性, 使选择常数比预计得更小一些。实际上, 相当多的有机物从热力学角度说都能和碘化银反应, 干扰电极的测定, 但是, 实际上反应速度极慢, 看不出什么明显的干扰, 因此在这种情况下, 动力学的因素是非常重要的。

参 考 资 料

- [1] Frant M. S., Ross T. W., Anal. Chem., 44 2227 (1972).

(下转第 58 页)

表 1 新脱砷剂初活性数据

脱砷累计时间 (时)	常顶油流量 (米 ³ /时)	空 速 (时 ⁻¹)	馏出口砷含量 (ppb)		累计油剂比 (体)	常顶油累计量 (米 ³)	备 注
			脱前	脱后			
3	0.02	0.53	6820		1.58	0.060	控制速为 0.53 试验时间很长。93 小时后空速由 0.53 提至 1.50。
27	0.02	0.53		<1	14.2	0.540	
75	0.02	0.53		5	39.5	1.50	
99	0.057	1.50		224	60	2.276	

表 2 非芳烃解吸试验数据

解吸累计时间 (时)	非芳烃流量 (米 ³ /时)	空 速 (时 ⁻¹)	解吸馏出口含砷 (ppb)		解吸油剂比 (体)	非芳烃累计量 (米 ³)
			解吸前	解吸后		
2	0.04	1.05	5	98.5	2.86	0.08
50	0.04	1.05		37	52.6	2.00
74	0.04	1.05		16	77.8	2.96
98	0.04	1.05		12	103	3.92
146	0.04	1.05		14	154	5.84

表 3 经再生脱砷剂活性数据

脱砷累计时间 (时)	常顶油流量 (米 ³ /时)	空 速 (时 ⁻¹)	脱砷馏出口含砷 (ppb)		脱砷油剂比 (体)	常顶油累计量 (米 ³)	备 注
			脱前	脱后			
2	0.02	0.53	6820	<1	1.05	0.04	为了便于比较再生活性试验完全模拟初活性试验条件,在脱砷 93 小时后亦将空速由 0.53 提至 1.5。
26	0.02	0.53		1	13.7	0.52	
50	0.02	0.53		3.2	26.3	1.00	
74	0.02	0.53		4	38.9	1.48	
98	0.057	1.5		164	59.5	2.256	
122	0.057	1.5		1398	95	3.624	

表 2.

表 3 中数据是经过非芳烃解吸后,再生脱砷剂通入常顶油后活性数据。

根据表 1、2、3 中的数据可看到,酸硫铜浸泡硅铝小球是可以非芳烃进行再生的,再生后脱砷剂的活性基本能恢复到新脱砷剂的水平。为了缩短试验时间,把空速由 0.53

提至 1.5 时⁻¹,馏出口砷含量上升很快。说明接触时间过短,大大影响脱砷效果。故实际生产中空速不宜过高,以 0.5 时⁻¹为宜。由于试验所需时间较长,对于脱砷剂的总寿命和允许的再生次数没做,有待进一步在实践中证实。

湖南长岭炼油厂供稿

(上接第 19 页)

- [2] Riseman J. H., Amer. Lab., 4 63 (1972)
- [3] Fleet B. et al., Anal. Chem., 43 1575 (1971).
- [4] Fleet B. et al., Anal. Chem., 4 425 (1971)
- [5] Collombell C. et al., J. Eur. Toxicol, 3 291 (1970).
- [6] Blaedel W. J et al., Anal. Chem. 43 890 (1971).
- [7] Пунгор Э., Ж. Анал. Хим. 25 1182 (1970).
- [8] 中国计量科学院化学室,《分析化学》4 192 (1976).
- [9] 沈阳林土所,《分析化学》3 217 (1974).
- [10] Evans D. H. et al., Anal. Chem., 44 875 (1972).
- [11] Evans D. H. et al., Anal. Chem., 45 788 (1973).
- [12] Toth K. et al., Anal. Chim. Acta, 51 221 (1970).