

用铅离子选择性电极 测定污染土壤中铅量法的研究

杨秀荣 蒲国刚

(中国科学技术大学分析化学专业)

摘 要

本文研究以 $\text{PbS-Ag}_2\text{S}$ 压片烧结制作的铅离子选择性电极用于测定污染土壤中铅的方法。在 $0.1M$ 氯化钠介质中, 铅离子浓度在 5×10^{-6} — $10^{-2}M$ 范围内 $E - \log C_{\text{Pb}^{2+}}$ 呈线性关系。

污染土壤中的铅用 HCl-HNO_3 溶解, 在 $\text{pH}2$ 用双硫脲-四氯化碳溶液萃取除去 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ , 用抗坏血酸消除 Fe^{3+} 的干扰, 在 $\text{pH}3.5$ — 5.5 以标准加入法测定铅含量, 结果与双硫脲比色法、极谱法和容量法一致。

铅属第一类污染物质。土壤中的铅被农作物吸收, 人和动物食用这类农产品后就会在身体内积累, 引起慢性中毒。土壤中铅的测定多用原子吸收分光光度法、极谱法和比色法。常用的双硫脲比色法要使用剧毒的氰化钾, 甚为不便。近年来国内外已试制成功各种类型的铅离子选择性电极^[1,2,3,4,5], 本报告采用 $\text{PbS-Ag}_2\text{S}$ 膜铅离子选择性电极测定污染土壤中铅的含量。

方 法 原 理

由铅离子选择性电极和饱和甘汞电极组成测量电池如下:

铅离子选择性电极 $|\text{Pb}^{2+}\text{溶液}|$ 饱和甘汞电极

这个测量电池的电动势依赖于铅离子选择性电极的电位, 在恒定离子强度的条件下与铅离子浓度的负对数呈线性关系, 遵从能斯特方程:

$$E = \text{常数} - \frac{2.303RT}{2F} \log C_{\text{Pb}^{2+}}$$

其中: E ——测量电池的电动势

$C_{\text{Pb}^{2+}}$ ——铅离子浓度

R ——气体常数

T ——绝对温度

F ——法拉第常数

以能斯特方程为基础, 用标准加入法测定, 并按下面公式计算样品溶液中铅离子浓度^[6]:

$$C = C_{\Delta} \left[\text{anti log } \frac{\Delta E}{S} - 1 \right]^{-1}$$

其中: $\Delta E = E_2 - E_1$

E_1 为测得的未知溶液的电动势。

E_2 为添加标准溶液后测得的电动势。

C_{Δ} 为添加标准溶液后样品溶液浓度的变化。

S 为电极的实际响应斜率。

从而进一步计算土壤中铅的百分含量:

$$\begin{aligned} & \text{样品中铅的百分含量} \\ &= \frac{C \times 207.2 \times V \times 100}{1000 \times W} \end{aligned}$$

其中 V 为样品溶液体积, W 为样品重量。

仪 器

铅离子选择性电极: 南京土壤研究所研制的 $\text{PbS-Ag}_2\text{S}$ 压片烧结膜电极^[4]。

参考电极: 饱和甘汞电极(自制)。

盐桥: 0.1N NaCl 液体接界盐桥。

pHS-2型酸度计为阻抗转换器及示零器, 与 UJ-25 型高电势直流电位差计联用读数。

试 剂

Pb^{2+} 标准溶液: 称取分析纯硝酸铅 33.12 克溶于 1000 毫升蒸馏水中, 此溶液 Pb^{2+} 浓度为 0.1000M , 用时逐级稀释。

双硫脲-四氯化碳溶液: 溶解 250 毫克分析纯双硫脲于 50 毫升三氯甲烷中, 过滤, 用 $1:90$ 氨水洗提至有机相中的绿色消失, 然后用浓盐酸中和水相中的氨, 析出双硫脲沉淀, 这时用分析纯四氯化碳提取双硫脲沉淀, 最后稀释至 500 毫升, 此溶液浓度为 0.05% 。

10% 抗坏血酸溶液: 称取分析纯抗坏血酸 10 克, 溶于 100 毫升蒸馏水中。

2M 氢氧化钠溶液: 称取分析纯氢氧化钠 8 克, 溶于 100 毫升蒸馏水中。

实验中所用其它试剂均为分析纯, 水为去离子水再蒸一次。

条 件 实 验

一、在恒定离子强度下的工作曲线

根据实验, 在氯化钠、硝酸钠和过氯酸钠介质中, 测量电池的电动势与铅离子浓度的负对数呈线性关系, 而在醋酸钠-醋酸介质中则不然。鉴于处理样品用盐酸溶解, 而后用氢氧化钠调节 pH, 故用氯化钠维持测试溶液的离子强度较为方便。

图 1 表明, 在 0.1M 氯化钠介质中, Pb^{2+} 浓度在 5×10^{-6} — 10^{-2}M 范围内, 测量电池的电动势(E)与 Pb^{2+} 浓度的负对数($-\log C_{\text{Pb}^{2+}}$)呈线性关系 (Pb^{2+} 浓度大于 10^{-2}M 产生氯化

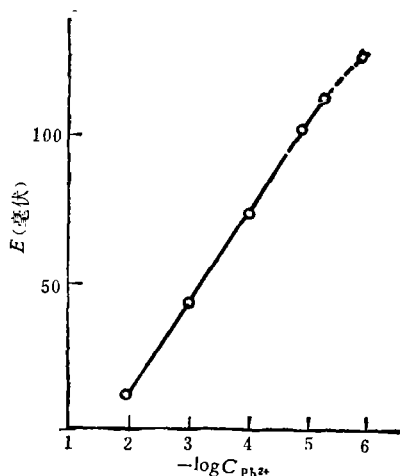


图 1 在 0.1M NaCl 介质中, E — $\log C_{\text{Pb}^{2+}}$ 关系曲线
铅沉淀)。响应斜率为 29.7 毫伏 (23°C)。

二、pH 影响

如图 2 所示, 在 0.1M 氯化钠介质中, pH 在 2.0 — 5.7 之间, 电位稳定。pH 较高时, 由于氢氧化铅沉淀的生成降低了 Pb^{2+} 浓度, 使测量电池的电动势改变; 而 pH 低时, H^+ 干扰。因此在实际测量中选择 pH 3.5 — 5.5 为宜。

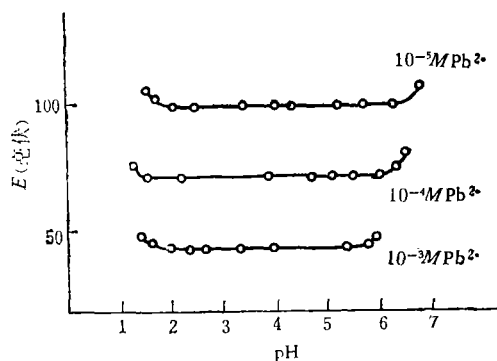


图 2 pH 的影响 (0.1M NaCl 介质)

三、响应时间

测量实际样品时, 铅的浓度低于 10^{-5}M , 5 分钟可达平衡; 高于 10^{-4}M , 1—2 分钟可达平衡。

四、各种离子的选择性系数和干扰的消除

用分别溶液法测得对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 的选择性系

数小于 10^{-3} ,对 Cd^{2+} 的选择性系数小于 10^{-1} .用混合溶液法测得对 K^{+} 、 Na^{+} 的选择系数小于 10^{-3} .可见 K^{+} 、 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 不干扰 Pb^{2+} 的测定.镉在土壤中含量极低,一般不会干扰 Pb^{2+} 的测定. Fe^{3+} 干扰 Pb^{2+} 的测定,把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 可消除其干扰. Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Ag^{+} 毒化电极,应在测定前除去.

1. Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Ag^{+} 干扰的消除

在 pH2 左右的酸性溶液中,以 0.05% 的双硫脲-四氯化碳溶液萃取至四氯化碳层的绿色不消失为止,可以从水相完全除去 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Ag^{+} .水相用氢氧化钠调至 pH3.5—5.5,以蒸馏水稀释至 100 毫升后,用铅离子选择性电极测定,记录测量电池电动势 E 的变化,结果如表 1.

表 1 双硫脲-四氯化碳萃取消除 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Ag^{+} 的干扰

100毫升溶液中加入干扰离子量(微克)	Cu^{2+}	0	10	100	1000
	Hg^{2+}	0	1	10	100
	Ag^{+}	0	1	10	100
萃取后 $E(\text{mv})$	10^{-3}MPb^{2+}	62.4	62.4	62.1	62.6
	10^{-5}MPb^{2+}	89.4	89.6	89.3	89.5

由表 1 可见,100 毫升测试液中, $\text{Cu}^{2+} < 1000$ 微克、 $\text{Hg}^{2+} < 100$ 微克和 $\text{Ag}^{+} < 100$

微克时,用双硫脲-四氯化碳溶液萃取分离完全可以消除其干扰.

2. 抗坏血酸消除 Fe^{3+} 干扰

Fe^{2+} 的存在不影响测定.因此用抗坏血酸或盐酸羟胺将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,可以消除 Fe^{3+} 的干扰.实验结果见表 2 和表 3.

表 2 表明,随着抗坏血酸用量的增加引起电动势微增,但加入同样量的抗坏血酸,含 Fe^{3+} 和不含 Fe^{3+} 的溶液测量电池的电动势是一致的.表 3 表明,100 毫升测试液中加入 2 毫升新鲜配制的 10% 抗坏血酸可以完全消除 0—50 毫克 Fe^{3+} 的干扰.工作曲线在

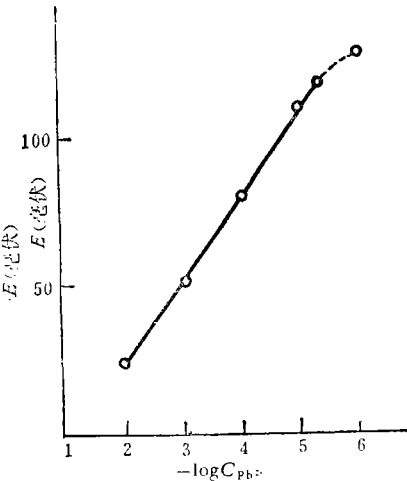


图 3 抗坏血酸消除 Fe^{3+} 干扰后的工作曲线
0.1MNaCl 介质,每 100 毫升测试液含 20 毫克 Fe^{3+} 和 2 毫升 10% 抗坏血酸

表 2 抗坏血酸用量对消除 Fe^{3+} 干扰的影响

(0.1MNaCl 介质,测试液总体积 100ml)

10% 抗坏血酸加入量 (ml)	0	0	1	1	2	2	4	4	5	5
Fe^{3+} 加入量 (mg)	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50
$E_{10^{-3}\text{MPb}^{2+}}(\text{mv})$	51.9	-100 ↓	51.5	51.5	51.4	51.4	53.9	53.5	55.1	55.3

表 3 抗坏血酸消除 Fe^{3+} 的干扰

(0.1MNaCl 介质,测试液总体积 100ml)

Fe^{3+} 加入量 (mg)		0	10	20	40	50
10% 抗坏血酸加入量 (ml)		2	2	2	2	2
$E(\text{mv})$	10^{-3}MPb^{2+}	51.3	51.5	51.6	51.0	51.5
	10^{-5}MPb^{2+}	81.7	81.5	81.2	81.0	81.0

5×10^{-6} — $10^{-2}M$ Pb^{2+} 浓度范围仍呈线性关系, 如图 3 所示。

综上所述, 用 $PbS-Ag_2S$ 制备的铅离子选择性电极测定 Pb^{2+} 的适宜条件为 $pH3.5-5.5$, 用氯化钠维持测试溶液的离子强度, 以双硫脲-四氯化碳溶液在 $pH2$ 萃取除去 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Ag^+ , 加入抗坏血酸消除 Fe^{3+} 干扰, 铅离子浓度在 5×10^{-6} — $10^{-2}M$ 范围内, E — $-\log C_{Pb^{2+}}$ 呈线性关系。

污染土壤中铅的测定

一、测定方法

准确称取 1 克风干土壤样品于 200 毫升锥形瓶中, 加入 10 毫升浓盐酸。待剧烈反应停止后, 加 3 毫升浓硝酸, 加热使之分解完全并蒸发至近干, 加 5 毫升浓盐酸, 再蒸至近干以逐去硝酸。另加 5 毫升浓盐酸, 继续加热, 快干时加入 20 毫升水, 加热煮沸, 趁热用快速滤纸滤入 250 毫升分液漏斗中, 用 2M 氢氧化钠调至 $pH2$ 左右, 加入 2 毫升 10% 抗坏血酸, 用双硫脲-四氯化碳溶液萃取至四氯化碳层的绿色不消失。水相转移至 100 毫升容量瓶中, 用氢氧化钠溶液调至 $pH3.5-5.5$, 然后加水至刻度摇匀, 用铅离子选择性电极, 以标准加入法测定。

表 4 离子选择性电极法与其它方法
测定结果的比较

土壤样品	测定结果 (Pb%)			
	离子选择性电极法	双硫脲比色法	极谱法	容量法
1	0.014	0.014		
2	0.016	0.016		
3	0.013	0.013		
4	0.020	0.020		
5	0.027	0.025		
6	0.035	0.035		
7	0.049	0.049		
8	0.055	0.058		
9	0.067	0.067		
10(尾渣)	0.126		0.13	
11(矿样)	1.16		1.10	1.14

二、测定结果和回收实验

表 4 是离子选择性电极法和其它方法测定的结果, 可见铅离子选择性电极法测定铅的结果与双硫脲比色法、极谱法或容量法是一致的, 且回收率良好(表 5)。

表 5 回收率实验

土壤编号	1 克土壤中铅的含量(微克)		回收率(%)
	加入铅量(微克)	测得值(微克)	
1	0	142	101.0
	500	647	
2	0	155	104.8
	1000	1203	
3	0	132	102.6
	500	645	
4	0	203	90.8
	500	657	
5	0	273	99.4
	500	770	
6	0	348	102.9
	1000	1377	
7	0	486	99.2
	1000	1478	
8	0	546	98.5
	1000	1535	
9	0	670	95.5
	1000	1652	

结 论

- 1. 铅离子选择性电极可用于污染土壤中铅的测定, 一般土壤中常见金属离子对测定无影响。但 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Fe^{3+} 有干扰, 可用本文所述方法进行消除。
- 2. 离子选择性电极对铅的测试范围宽 (5×10^{-6} — $10^{-2}M$), 所用仪器简单, 携带方便, 与比色法相比较不用剧毒的氰化钾, 有利于中小实验室或野外的条件进行测试。

(下转第 38 页)

表 6. 焙烧后氧化铝仍是灰色, 氟的损失量增大.

表 6 延长焙烧时间试验结果
(吸氟氧化铝含氟 0.535%)

焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (分)	排出的沥青挥发物 (%)	氧化铝中 残沥青 (%)	氧化铝中 含氟 (%)	氟损失 (%)
400	15	0.126	0.0052	0.477	10.84
400	30	0.183	0.0017	0.450	15.88

综上所述,焙烧温度为450—550℃,焙烧时间以10—15分钟为宜. 试验是固定料层焙烧,而实际工程若采用迴转窑或流态化焙烧,物料与空气接触较好,预计会得到比试验更好的结果.

3. 排出沥青挥发物的燃烧

焙烧过程中解吸出的沥青挥发物必须处理,如果能点火燃烧利用其热量,这是最好和最简单的方法. 为此,进行了点火烧除试验,试验装置如图2. 在燃烧器前的一段管道里,试验后曾发现冷凝的沥青挥发物,这在一定程度上影响试验数据的精确性. 试验结果如表 7.

表 7 排出的沥青挥发物燃烧的结果

项 目 \ 焙烧温度℃	450	500	550
未燃烧时沥青挥发物排出量(%)	0.290	0.393	0.652
燃烧后尾气中沥青挥发物量(%)	0.005	0.012	0.015
挥发物烧除率(%)	98.27	96.94	97.70

从试验结果中看出, 沥青挥发物的烧除率是很高的. 试验中仔细观察了燃烧情况,

(上接第 45 页)

3. 由于土壤成份复杂, 各地土壤成份变化较大,离子强度不易控制一致,为消除本底不同而引入的误差,故宜用标准加入法测定,不用工作曲线法.

参 考 文 献

[1] Hiroshi Hirata and Kenji Date, Anal. Chem. 43(2), 279 (1971).

在未通入沥青挥发物时, 只是石油气燃烧火焰呈兰色; 当通入沥青挥发物时, 火焰呈黄色,高度增加,说明在这种简单的燃烧中排出的沥青挥发物可大部分烧除. 若是在工程中采用完善的燃烧装置, 预计将有更好的烧除效果.

4. 饱和吸附氧化铝的焙烧

对饱和吸附料同样进行了不同温度和不同时间的焙烧试验,焙烧后的试样,从外观上看,当温度在 500℃ 以下时呈灰色(或黑色); 当温度高于 500℃ 时呈微红色, 即使再提高焙烧温度, 延长焙烧时间也未能恢复白色. 饱和吸附料和焙烧料经分析后, 其铁含量达 0.26% 和 0.28%. 而未饱和吸附料中含铁为 0.026—0.035%. 按氧化铝标准仍接近 I 级品位. 为了保证氧化铝质量不降低, 而且便于焙烧, 吸附操作中不宜采用饱和和吸附.

小 结

1. 自焙旁插电解槽烟气干法净化所使用过的氧化铝, 吸附了沥青烟和氟化氢后, 有必要加以焙烧处理, 再用于电解生产. 焙烧温度以 450—550℃, 焙烧时间以 10—15 分钟为宜. 在这种条件下, 氧化铝中沥青残留为 0.005% 左右, 氟的损失在 15% 以下.

2. 焙烧过程所排出的沥青挥发物, 可以采用燃烧装置用煤气伴燃烧除, 烧除率可达 97% 左右.

3. 为了保证氧化铝质量不降低和便于焙烧, 在吸附操作中不宜采用饱和和吸附.

[2] Hiroshi Hirata and Kenji Higashiyama, Anal. Chim. Acta, 54 415 (1971).
[3] 中国计量科学院化学室, “PbTe-Ag₂S 陶瓷膜铅离子选择性电极的制备和性能测试”(内部资料).
[4] 中国科学院南京土壤研究所电极组, “铅离子选择电极的制备”(内部资料).
[5] 中国科学院上海冶金所, “五年来离子选择电极的新进展”(内部资料).
[6] G.J. 穆迪, J. D. R. 托马斯, “选择性离子敏感电极”, 50—53 页, 科学出版社, (1975).