

银电极测氰化物技术

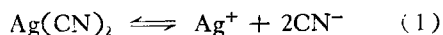
冯亚平

(岳阳化工总厂环保监测站)

氰化物是水质监测中重要的分析项目之一。用化学法测氰化物干扰物质多,所用试剂的毒性也较大。以碘化银为敏感膜的银电极,光敏性强,使用寿命短,灵敏度较低。为适应水质监测工作的需要,我们对应用银电极测定微量氰化物的方法进行了初步摸索。认为银电极测定低浓度氰化物及较复杂的水质时,具有灵敏度高,选择性好,快速等优点。本文介绍用银电极测定水中微量氰化物的原理和方法,并对电极性能及测定条件的选择进行了初步探讨。

一、原 理

本法用银氰络合物作指示剂,此络合物在溶液中存在如下平衡:



在银氰络合物的离解平衡中,银离子活度与氰离子活度之间存在如下关系:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{离解}}[\text{Ag}(\text{CN})_2]}{[\text{CN}^-]^2} \quad (2)$$

由于银氰络合物的 $K_{\text{离解}}$ 极小,因此 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ 可视为常数。

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K}{[\text{CN}^-]^2} \quad (3)$$

由(3)式可见:当氰离子活度变化10倍时,银离子活度将相应变化100倍。如在待测溶液中加入一定浓度的银氰络合物作为指示剂,待测体系中 CN^- 活度的改变将导致 Ag^+ 活度的改变,以银电极作指示电极,饱和甘汞电极作参比电极,测定时,电极电位可用下式

表示:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \lg [\text{Ag}^+] \quad (4)$$

将(3)代入(4)

$$\begin{aligned} E &= E_1^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{K}{[\text{CN}^-]^2} \\ E &= E_1^0 - 2K_1 \lg [\text{CN}^-] \\ &= E_2^0 - K_2 \lg [\text{CN}^-] \end{aligned} \quad (5)$$

在 25℃ 时,电极的理论斜率为 118 毫伏。

二、实 验 部 分

(一) 仪器与试剂

银电极(HD-Ag型银电极);

饱和甘汞电极(217型),外套管中充入 10% KNO_3 , 0.01M KOH 溶液;

pHS-2型酸度计;

电磁搅拌器;

0.1M 氰化钾标准溶液:称取 3.2556 克分析纯 KCN,溶于 500 毫升去离子水中,用 AgNO_3 标定其浓度,其余溶液均由此溶液临用时配制;

$5 \times 10^{-4}\text{M}$ 银氰指示剂:配制方法见电位滴定部分;

饱和高锰酸钾;

5% 抗坏血酸;

0.1M EDTA;

1M NaOH。

以上试剂均为 AR 级,用去离子水配制。

(二) 实验方法

1. 样品制备:取 100 毫升水样,加 1 毫

升 0.1M EDTA, 1 毫升 1M NaOH, 滴加饱和高锰酸钾至搅拌后红色小退, 加 5% 抗坏血酸, 使高锰酸钾红色退去, 加 1 毫升 5×10^{-4} M 银氰指示剂, 即可进行测定。

2. 样品测定: 指示电极与酸度计负极相连, 参比电极与酸度计正极相连, 插入样品溶液中, 开启搅拌器, 根据电位值估计氰化物浓度, 加入适当浓度的标准氰溶液 3—5 次, 每次 1 毫升, 每次加入标准氰溶液后, 读取平衡时的电位值, 根据得到的电位值, 在 Gran's 图纸上作图, 即可求出样品氰的浓度。

Gran's 图纸是根据下方程式设计出来的:

$$\text{反对数} \frac{E}{K} = K' \left[C + \frac{nSV_a}{V} \right]$$

式中, E 为电位值, K 为斜率, K' 为常数, C 为样品待测物的浓度, S 为加入的标准溶液的浓度, n 为加入标准溶液的次, V_a 为每次加入标准溶液的体积, V 为样品体积。

从上式可见, 当 E 对 $\frac{nSV_a}{V}$ 作图时, 为一直线, 它与横轴的交点在 $\frac{nSV_a}{V}$ 等于 C 处, 故可求出样品的原始浓度。图 1 是 Gran's 图纸应用实例。

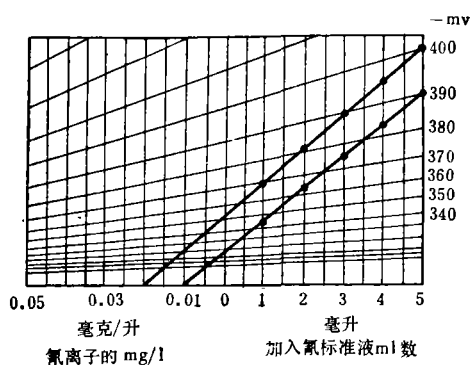


图 1 Gran's 图纸应用实例

将测 ≈ 1 微克的标准氰液加到样品中, 溶液体积 100 毫升, pH 值 12, 指示剂浓度 5×10^{-6} M。

由图可见, 两个样品溶液浓度分别为 0.01、0.02 毫克/升。

在选择标准溶液浓度 S 时, 要适当考虑

待测氰化物的浓度, 要使 Gran's 图纸法方便和准确。就要求:

$$S \approx \frac{C_{\max} V}{V_a}$$

式中, $C_{\max}$ 是待测物的最大浓度, V 是样品体积, V_a 是加入标准的体积。

三、结果和讨论

(一) 电极性能试验

将电极依次放入 1×10^{-6} M— 1×10^{-3} M 的氰溶液中, 其中 NaOH 浓度为 1×10^{-2} M, 指示剂浓度为 5×10^{-6} M, 用 KNO_3 维持离子强度 $\mu = 0.1$, 结果见表 1。

表 1 电极性能

CN ⁻ 浓度	电位值 (毫伏)	级 差 (毫伏)
1×10^{-6} M	-366	110
1×10^{-5} M	-476	112
1×10^{-4} M	-588	108
1×10^{-3} M	-696	

在此浓度范围内, 电极级差与理论值差异不大, 浓度高于 10^{-2} M 时, 会产生相当数量的 $Ag(CN)_2^-$, 氰浓度与银浓度的关系就不符合 $[Ag^+] = \frac{K}{[CN^-]^2}$ 的关系式, 使电极感应偏离理论值, 因此高浓度样品分析前需稀释, 电位平衡时间一般为 2—5 分钟。

(二) 测定条件的选择

1. 溶液 pH 值的影响: 将 0.05 毫克/升氰溶液调至不同 pH 值, 用 Gran's 图纸法测定, 结果如图 2 所示。pH 值低于 11, 部分 CN^- 以 HCN 形式存在, 不为电极感应, pH 值过高, 指示剂不能反应生成 $[Ag(OH)CN]^-$, 因此, 测定时将 pH 控制在 12 左右。

2. 指示剂浓度选择: 据资料报导, 指示剂浓度一般以不大于氰化物最低检出浓度 10 倍为宜, 我们在 1×10^{-5} — 1×10^{-6} M $Ag(CN)_2^-$ 浓度范围内进行选择, 结果见表 2。指示剂浓度太低, 导致电位平衡时间加长; 指

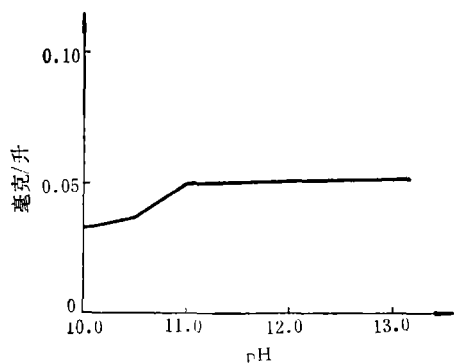


图2 pH 值对测定的影响

示剂浓度过高,使空白增高,对低浓度测定不利。根据试验,选择 $5 \times 10^{-6} M$ 指示剂浓度。

3. 干扰试验及消除: 对本法有干扰的物质包括: 能与 CN^- 形成稳定络合物的金属离子; 能与 Ag^+ 形成比 $Ag(CN)_2^-$ 更稳定的阴离子, 唯一可能干扰的阴离子是 S^{2-} ; 某些有机还原性物质, 如对苯二酚, 因将 Ag^+ 还原为 Ag , 干扰测定。

金属离子的干扰可用 EDTA 掩蔽, Zn^{2+} 、

表2 指示剂浓度的影响

指示剂浓度(M) 氟浓度(M)	1×10^{-6}		5×10^{-6}		1×10^{-5}	
	电位值	级差	电位值	差级	电位值	级差
1×10^{-6}	384	108	366	110	347	99
1×10^{-5}	492		476		446	
1×10^{-4}	599	107	588	112	563	117
1×10^{-3}	696	97	696	108	677	114

Cd^{2+} 等较弱的氟络合物, 在样品中直接加入 EDTA 即可掩蔽, 含有 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 等能与氟形成稳定络合物的样品, 需用常规的蒸馏法分离 CN^- 、 S^{2-} 和有机还原性物质的干扰, 可用高锰酸钾氧化, 再用抗坏血酸除去过量高锰酸钾的方法消除, 如无机氟与有机腈(如丙烯腈)共存, 则应用吹气法分离无机氟, 否则有机腈被氧化后将同时测出。见表3的干扰试验情况。

(三) 回收试验及对照试验

在饮用水和地面水中加入已知量氟, 污水经蒸馏后, 加入已知量氟, 按样品测定方法做回收试验, 结果见表4。

在地面水中及污水中加入 CN^- , 用电极法和比色法对照, 结果如表5。

以上回收试验及对照试验的污水, 均为石油化工生产中排出的综合性污水, 其中有大量有机物、无机物, 经常规蒸馏后, 尽管很

表3 干 扰 试 验

共存离子 (括号内系加入形式)	含 量 (毫克/升)	CN^- 量 (毫克/升)	测定 CN^- 浓度时电位 对标准的偏差 ΔE (毫伏)
$S^{2-}(Na_2S)$	5 0.1	0.1 0.005	-0.5* -2
$SCN(KCNS)$	119.5 3.2	0.1 0.01	-1 -1
$Cl^-(NaCl)$	500	0.01	-0.5
$Zn^{2+}[Zn(Ac)_2]$	1.675 0.75	0.01 0.005	+1.5** +0.5

* 加高锰酸钾和抗坏血酸后测得的电位值。

** 样品中含 $1 \times 10^{-3} M$ EDTA。

表 4 回收试验结果

样 品	加入 CN^- 量 (毫克/升)	测出 CN^- 量 (毫克/升)	回 收 率 (%)
饮 用 水	0.005	0.0055	110
	0.010	0.010	100
地 面 水	0.005	0.0054	108
	0.010	0.011	110
	0.050	0.051	102
1	0.010	0.012	120
污 水 2	0.100	0.100	100
3	0.300	0.290	97

表 5 对 照 试 验

地面水含 CN^- 量 (毫克/升)		污 水 含 CN^- 量 (毫克/升)	
电 极 法	吡啶联苯胺法	电 极 法	吡啶喹酮异菸酸法
0.011	0.010	0.45	0.44 (4)
0.051	0.055	0.69	0.69 (5)
0.11	0.11	0.11	0.10 (6)

多沸点较低的物质仍被蒸出,从回收试验及对照试验来看,对测定无影响,电极经多次使用,性能和表面状态未见改变。

(四) 电位滴定

用银电极作指示电极,用 AgNO_3 作滴定

剂,可进行 CN^- 的电位滴定,本试验中标定氰标准溶液和配制银氰指示剂,均采用此法,在滴定终点,可观察到很大的电位突跃。图 3 是用 $1 \times 10^{-2} M \text{AgNO}_3$ 滴定 $1 \times 10^{-2} M \text{KCN}$ 的电位滴定曲线,滴定结果与理论计算值一致。同时与用试银灵作指示剂进行的滴定结果也是一致的。

图 4 是配制指示剂时显示的电位滴定曲线,配制时将电极插入 $1 \times 10^{-3} M \text{KCN}$ 溶液中,用 $1 \times 10^{-2} M \text{AgNO}_2$ 滴定,根据绘制的电位滴定曲线,用 $1 \times 10^{-2} M \text{AgNO}_3$ 滴定 $1 \times 10^{-3} M \text{KCN}$ 溶液至接近终点时,用 $1 \times 10^{-3} M \text{AgNO}_3$ 仔细地滴至终点,再滴入 1 滴 $1 \times 10^{-3} M \text{KCN}$ 溶液,使溶液中有微量过量 CN^- 存在,此溶液浓度为 $5 \times 10^{-4} M$,欲测定 ppb 含量的氰化物,指示剂的配制是一个很关键的问题,因指示剂中过量的 CN^- 将同样品中的 CN^- 同时被测出。

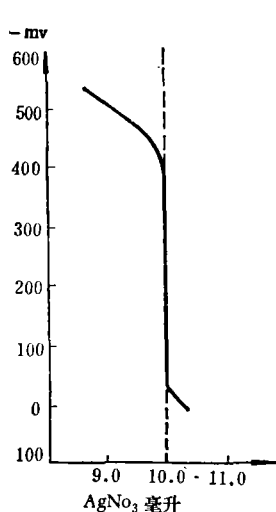
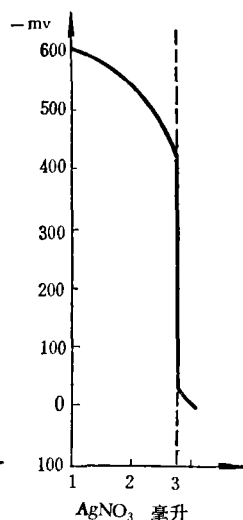
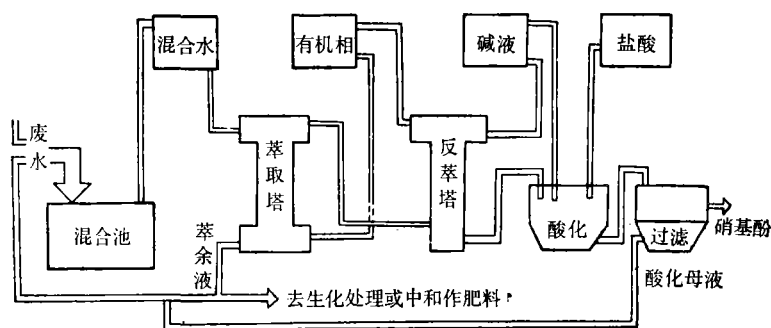


图 3 电位滴定曲线

图 4 配制指示剂
显示的滴定曲线

(下转第 26 页)



萃取处理流程示意图

大量对硝基间甲酚钠结晶析出,过滤分离,碱母液重复使用,对硝基间甲酚钠进行酸化。

六、结 束 语

(一) 本文提出了以 N 503—煤油为溶剂的处理工艺流程。经配水、萃取,废水中的对硝基间甲酚去除率达 75—90%,COD 去除率为 30—40%。不经套用的含酚废水,萃后残留对硝基间甲酚 100 毫克/升左右;经多次套用的含酚废水,萃后残留 300—500 毫克/升。

(二) 处理 1 立方米废水可回收 1.02 公斤对硝基间甲酚,其质量与车间生产的硝化物相近,可回用于缩合工段。扣除处理 1 立

方米废水用的原料消耗,尚盈余 5.70 元。

(三) 经萃取处理后的废水,对生化处理无不利影响,并可减轻生化处理中不挥发酚和 COD 负荷。单酸一步硝化法工艺废水,经萃取处理后用氨中和和游离硝酸后,含氮量约 10 克/升,硝酸钠约 140 克/升,有一定的肥效,目前正进行肥效和药害试验。

萃后废水再进行中和、加热处理后再萃取一次,可使挥发酚和 COD 进一步降低。

(四) 溶剂萃取法处理杀螟松含酚废水,工艺流程和设备较简单,操作易连续化。本文所得数据,可以放大设计处理量为 20—30 吨/日的流程,对处理不同生产流程的杀螟松含酚废水,均有参考价值。

(上接第 41 页)

四、小 结

1. 用银电极做指示电极,用 Gran's 图纸法,样品 pH 值控制在 12 左右,指示剂浓度维持 $5 \times 10^{-6} M$,可测至 5 ppb 的氰化物。

2. 对含 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 等氰络合物的样品及成分复杂的有机废水,经常规蒸馏后,

可用电极测定。

3. 此法较以往的方法干扰少,灵敏度高,节省试剂,分析结果基本一致。

参 考 资 料

- [1] Frant, M. S., et al., Anal. Chem., 44, 2227 (1972).
- [2] Frant, M. S., et al., U. S. Patent 3,859,191.
- [3] 湖南大学化工系电极组,《银离子选择电极测定工业丙烯腈中的总氰》,1976 年(内部资料)。