

六、结 语

应用 717# 柱及 732# 柱复床式的离子交换法可以将 ppb 数量级的 Cr(III) 与 Cr(VI) 进行较完全的分离及有效的富集, 然后用 DPC 比色法做准确测定。对于相差百倍以上的不同浓度比例的 Cr(III) 及 Cr(VI) 溶液, 也能定量分离、富集及准确的测定。本方法仪器设备简单, 在分离过程中不引入其它化学试剂, 同时离子交换法对水样量没有限制, 而且溶液中铬含量愈低富集效果愈好, 这为环境中铬形态的测定, 研究其迁移转化提供

了一种方法和途径。

参 考 文 献

- [1] Pankow, J. F. et al., *Sci. Total Environ.* **7**, 17(1977).
- [2] Cresser, M. S. et al., *Analytica Acta*, **81**, 196 (1976).
- [3] 周家义等, 海洋与湖沼, **11**, 30(1980).
- [4] Pankow, J. F. et al., *Anal. Chim. Acta*, **69**, 97 (1974).
- [5] Griffin, R. A. et al., *J. Environ. Sci. and Health*, **A12**, 431(1977).
- [6] 铁道部西安信号工厂, 环境科学, (2), 19(1977).
- [7] Curl, H. Jr., N. Cutshall and C. Osterleng, *Nature*, **205**, 275(1965).

直 接 电 流 法 测 定 酚

李雨仙 王国明* 严辉宇

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文提出了一种测定酚的新方法——直接电流法。用金电极为工作电极, 银-氯化银电极为对电极(也是参考电极)。在 0.075M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 0.14M KCl 溶液中, 外加恒定电压 650mV 时, 酚在金电极上发生氧化反应所产生的电流与溶液中酚的含量成正比。

此法简易、快速、可以测定 ppm—ppb 数量级的酚。用此法测定了焦化废水中的总酚, 结果较为满意。

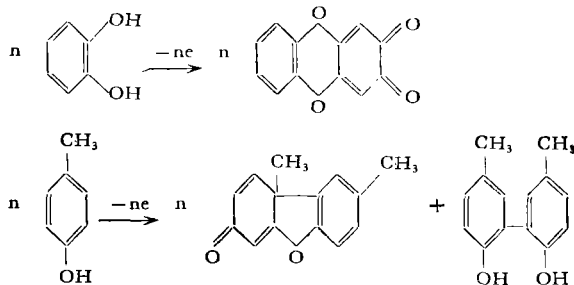
酚是环境污染中的重要毒物。含酚废水是污染范围广, 危害较大的工业废水之一。

酚的种类很多, 除单元酚外, 尚有二元酚, 多元酚近几百种。按其能否与水蒸汽一起挥发又可分为挥发性的酚(沸点 230℃ 以下)和非挥发性的酚(沸点 230℃ 以上)。通常认为挥发性酚具有强烈的毒性。但近年来发现非挥发性多元酚也具有很大的毒性。对于某些水生物来讲, 有些多元酚的毒性甚至超过单

元酚^[1]。故对总酚的测定具有重要意义。

本文研究了直接电流法测定酚的可能性。其原理是以金电极作为工作电极, 银-氯化银电极为对电极(参考电极), 在适当的介质和外加恒定电压下, 酚在金电极上发生氧化反应, 产生的电流与溶液中酚的含量成正比。因此可以利用此原理测定总酚的含量。现举两例^[2]如下:

* 科技大学化学系毕业生。



此法可测定 ppm—ppb 数量级的酚,灵敏度与比色法相当,但操作手续较比色法简便、快速。由于此法测定的结果是代表总酚的含量,所以要比测定挥发性酚的方法所得的结果高。

实 验 部 分

(一) 仪器和试剂

1. 恒电位调节器和微电流放大器(自制)。恒电压可在 0—1 伏任意选择。电流放大分三档,0—0.5、0—1、0—5 微安满刻度。

2. 工作电极为金片电极(纯度为 99.99%),面积为 2cm^2 。参考电极为银—氯化银电极,以长 100cm,直径 0.3mm 的银丝绕制而成,在 0.1N 盐酸溶液中用 1—3 毫安恒电流电解,使银丝表面形成牢固的氯化银膜。

3. 电磁搅拌器

4. 酚的标准溶液。将分析纯的苯酚经过蒸馏,收集 179—180℃ 的蒸馏物,取定量蒸馏物,溶解,稀释后,用溴化容量法进行标定。

5. 其他试剂均为分析纯。

(二) 电解质的选择和 pH 值的影响

仪器装置示意及放大器线路见图 1、2。

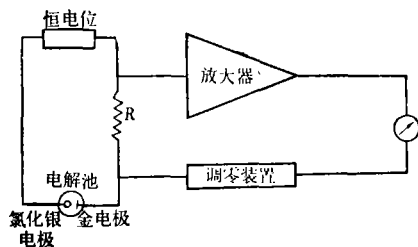


图 1 仪器装置示意图

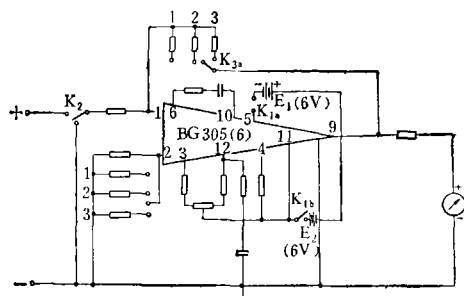


图 2 放大器电路图

由于酚的电极反应在不同组成的电解质溶液中所产生的电流响应情况也不同,因此必须对支持电解质的组成进行适当的选择。我们在 650mV 外加恒电压下,试验了各种组成的电解液,结果示于表 1 和表 2

表 1 电解质组成和 pH 值与响应电流的关系

电解质组成	pH 值	加入酚量 (μg)	响应电流 (μA)
NH_4Ac	7	2.0	0.10
NaHCO_3 NaCl	7	2.0	0.20
H_3BO_3 NaOH	8	2.0	0.35
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ HCl	9	2.0	0.45
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ NaOH	11	2.0	0.40

表 2 电解质浓度对响应电流的影响

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{M})$	加入酚量 (μg)	响应电流 (μA)
0.15	2.0	0.46
0.10	2.0	0.45
0.075	2.0	0.45
0.050	2.0	0.43
0.025	2.0	0.30

从表 1 可见在 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中 $\text{pH} = 9$ 时响应电流较大, pH 值过高, 响应电流反而下降. 表 2 显示了电解质浓度与响应电流有一定关系.

(三) 外加电压与响应电流的关系

从图 3 可以看出, 当工作电极电位超过 450mV 时, 响应电流迅速上升. 在 650mV 左右电流达到最大值. 在以后的实验中我们选用了 650mV.

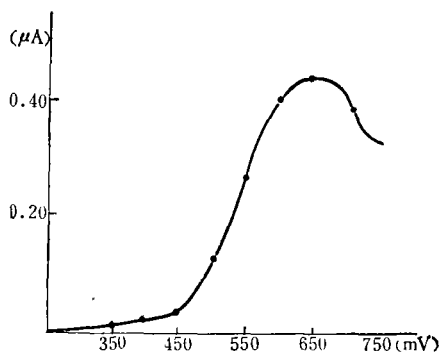


图 3 工作电极的电位与响应电流的关系

(四) 温度对测定的影响

从图 4 可见温度与电流之间的关系基本上是线性关系. 实验时必须注意温度的变化, 当有明显变化时, 需重作校正曲线. 最好用恒温装置.

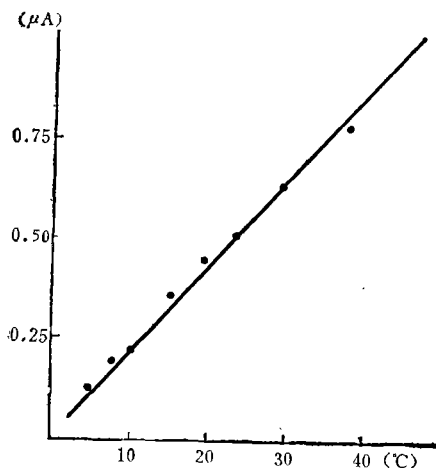


图 4 温度与电流的关系

(五) 工作电极的面积与响应电流的关系

图 5 可见, 工作电极的面积与响应电流的大小基本上成正比. 增加工作电极的面积可提高测定的灵敏度. 实际工作中工作电极的面积选择需根据分析任务的要求和具体条件. 如果电流指示系统比较灵敏, 稳定性较

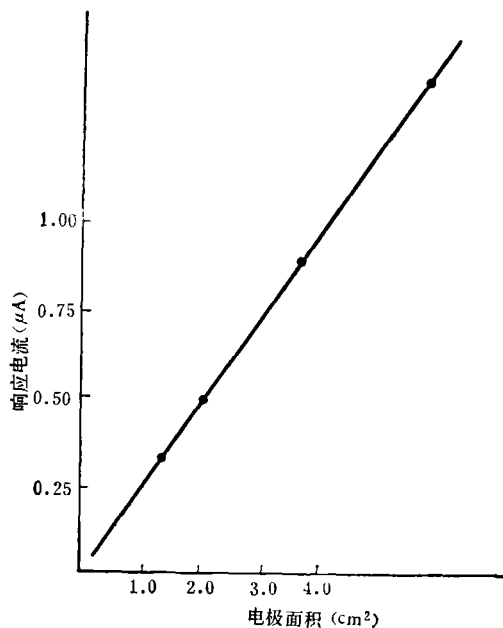


图 5 工作电极的面积与响应电流的关系

好, 可用面积较小的电极. 溶液中酚含量较高时 ($0.1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以上) 电极易钝化. 如钝化, 可于氯仿、乙醇、水的等比混合溶液 (用 HCl 调至 $\text{pH} = 3$) 中在外加电压 650mV 下电解二分钟即可恢复活性.

(六) 酚类化合物的响应电流及其定量关系曲线

以 2cm^2 的金片为工作电极. 电解液的组成为 $0.075M \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.3g\text{KCl}$. 溶液总体积 30ml, $\text{pH} = 9$. 工作电极电位 650mV. $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极为参考电极 (也可用饱和甘汞电极). 用电磁搅拌器使溶液充分搅拌. 加入酚之前, 观察背景电流, 稳定后, 将电信号

调至零点。分别加入不同量的酚记录响应电流并作图。(见图 6、7)

图 6、7 均表明酚类化合物的含量与响应

电流成定量关系,但曲线斜率有不同,例如间苯二酚(图 7 曲线 5)。

各种酚类化合物的响应电流见表 3。

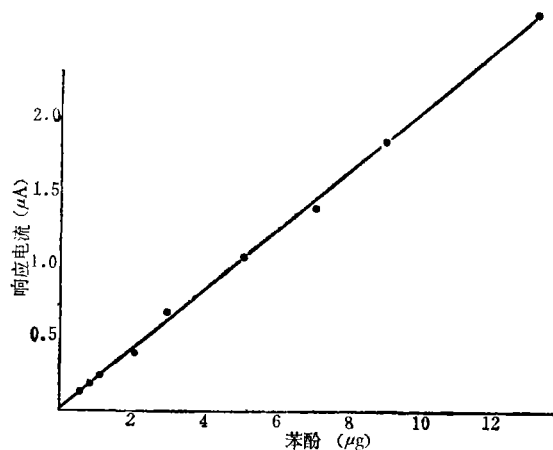


图 6 苯酚的定量关系曲线

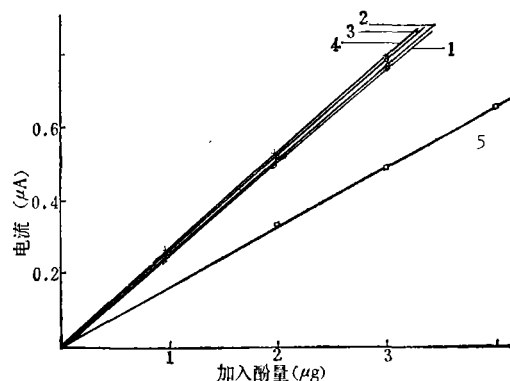


图 7 某些酚类化合物的含量与响应电流的关系

1——对甲酚 2——苯酚 3——间氨基酚
4——β-萘酚 5——间苯二酚

表 3 各种酚类化合物的响应电流(实验温度 24℃)

化合物名称	苯酚	对甲酚	间甲酚	间氨基酚	三氯代酚	对氯酚	β-萘酚	对甲基酚	4-硝基-2-氨基酚	间苯二酚	对苯二酚	邻苯二酚	间苯三酚	邻硝基酚
加入酚量(μg)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
响应电流(μA)	0.55	0.56	0.56	0.58	0.35	0.60	0.65	0.56	0.49	0.45	0.61	0.31	0.63	0

(七) 干 扰 试 验

为了观察其它物质对测定酚的影响,我

们试验了 20 多种物质。结果见表 4。

表 4 的结果表明绝大部分物质与酚共存

时,对酚的测定没有干扰。Ti⁺ 和抗坏血酸

表 4 干 扰 试 验 结 果

加入物质名称	加入量(μg)	加入苯酚(μg)	测得酚量(μg)	加入物质名称	加入量(μg)	加入苯酚(μg)	测得酚量(μg)
Co ²⁺	2.0	2.0	2.0	Ni ²⁺	10.0	2.0	2.0
Sb ³⁺	2.0	2.0	2.0	Pb ²⁺	10.0	2.0	2.1
Cd ²⁺	10.0	2.0	2.1	Bi ³⁺	10.0	2.0	2.1
Se ⁴⁺	2.0	2.0	2.0	Zn ²⁺	10.0	2.0	1.9
As ³⁺	2.0	2.0	2.0	Ti ⁴⁺	10.0	2.0	2.0
In ²⁺	10.0	2.0	2.1	Cr ⁶⁺	10.0	2.0	2.0
Te ⁴⁺	2.0	2.0	1.9	Cr ³⁺	10.0	2.0	2.1
Fe ³⁺	10.0	2.0	2.0	CN ⁻	2.0	2.0	3.9
Ba ²⁺	10.0	2.0	2.0	S ²⁻	2.0	2.0	7.9
Ca ²⁺	20.0	2.0	1.9	抗坏血酸	1.0	2.0	2.0
Mg ²⁺	20.0	2.0	2.0	对硝基甲苯	2.0	2.0	2.1
Al ³⁺	10.0	2.0	2.1	甲 醛	70	2.0	2.0
V ⁵⁺	20.0	2.0	2.0	丙 酮	700	2.0	2.0
Ti ⁺	1.0	2.0	2.1	乙 醚	700	2.0	2.0

含量不超过 $1\mu\text{g}$ 时,也不影响测定。 CN^- 和 S^{2-} 严重影响测定,但可先将样品用 HNO_3 酸化并充分搅拌,在冷却下中和以防止酚的损失,就可消除它们的干扰。

(八) 焦化废水中总酚的测定

水样用滤纸过滤,取 7—8ml 滤液于小烧

杯中,若水样中含 S^{2-} 较多时加入少量固体 PbCO_3 ,充分搅拌,过滤。取滤液 5ml,加入 3ml 2N HNO_3 酸化,在电磁搅拌器上搅拌 15 分钟,在冷水浴中,逐滴加入 4N NaOH 溶液至 $\text{pH} = 8-9$ 。将此溶液转入容量瓶中,用水稀至刻度。根据样品中酚的大致含量,取适当量进行测定。结果见表 5。

表 5 焦化废水中总酚测定结果

样品编号	取样量 (ml)	加入酚 (μg)	测得酚 (μg)	水 样 含 酚		备 注
				(μg)	mg/l	
1	0.5	0	7.0	7.0	14.0	
1	0.5	0	7.7	7.7	15.4	
1	0.5	2.0	9.2	7.4	14.8	回收率 90%
2	0.5	0	7.7	7.7	15.4	
2	0.5	2.0	9.5	7.7	15.4	回收率 90%
4	0.5	0	6.5	6.5	13.0	
4	0.5	0	7.6	7.6	15.2	
12	0.5	0	2.6	2.6	5.2	
12	0.5	0	2.9	2.9	5.8	
12	0.5	2.0	4.5	2.8	5.6	回收率 87%
3	0.5	0	12.1	1210	1210	
3	0.5	0	11.0	1100	1100	995*
11	0.5	0	7.0	710	710	723*
11	0.5	0	7.3	730	730	

* 溴化容量法测得酚量 (mg/l)。

参 考 文 献

[1] 冶金部国外冶金工业污染资料编译组,冶金工业污

染及其防治,石油工业出版社,45,(1975)。

[2] Несмеянова, А. Н., Механизм Окисления Органических Соединений, Издательство «МИР» Москва, 165—169(1966)。