

一种新的阴离子表面活性剂电极的研制及应用

李从容

但德忠* 王 嵩 孙忆仲 侯世健

(成都石油化学总厂科研所, 成都 610083)

(四川联合大学环境科学与工程系, 成都 610065)

摘要 研制出一种新的阴离子表面活性剂电极, 电极膜最佳组成: THDA-DBS 5 mg, DBP 0.4 ml, NB 0.3 ml, PVC 粉 0.2 g, 电极线性范围 $1 \times 10^{-3} - 8.1 \times 10^{-7}$ mol/L, 级差 58 mV/dec, 对 DBS 和 SDS 检测限分别为 5.6×10^{-7} mol/L 和 7.4×10^{-7} mol/L。电极制作简单, 成本低廉, 性能稳定, 已用于环境水样中阴离子表面活性剂的快速准确测定。

关键词 离子选择电极, 阴离子表面活性剂, 环境监测, 水样。

在前人工作^[3-5]基础上, 笔者研制成功一种新的碳棒涂膜式 PVC 膜阴离子表面活性剂电极(CAS 电极), 电极性能稳定、灵敏度高、线性范围宽, 且采用简捷的直接法制备活性物质, 文献未见报道。将 CAS 电极用于环境水样中阴离子表面活性剂的测定, 得到令人满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器

pHS-2C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂), GSP-84-02 型磁力恒温搅拌器(山东电讯七厂), 甘汞电极 232 型(上海电光器件厂)。

1.2 主要试剂

三庚基十二烷基碘化铵(AR, THDA), 十六烷基苄基二甲基氯化铵(Purum, 瑞士进口), 十二烷基苯磺酸钠(DBS, 汕头光华化学厂), 十二烷基硫酸钠(SDS, 苏州第二化工研究所), 邻苯二甲酸二丁酯(AR, DBP, 太原溶剂厂), 其余试剂均为国产分析纯。

1.3 电极的研制

1.3.1 活性物质的制备

称取 THDA 3.2 mg, DBS 1.8 mg, 依次加入硝基苯(NB) 0.3 ml, PVC 粉 0.2 g, DBP 0.4 ml, 搅匀, 再加入 10—15 ml 四氢呋喃(THF), 充分搅拌, 使溶液均匀透明, 放置 10 h 左右涂膜。

1.3.2 电极的制备

电极的制备见文献[3]。制备好的电极使用前须浸泡在 10^{-3} mol/L DBS 溶液中活化约 2 h, 再用蒸馏水洗至电位读数稳定。再次使用时不必活化, 用后洗净, 置密闭容器中存放。

1.4 阴离子表面活性剂含量的测定

将 CAS 电极与饱和甘汞电极(SCE)组成测量电池, 采用电位滴定法或 Gran 作图法测定。

(1) 电位滴定法 准确移取试液 5—15 ml 于 50 ml 烧杯中, 加蒸馏水 10—25 ml, 插入 CAS 和 SCE 电极, 在电磁搅拌下滴加滴定剂十六烷基苄基二甲基氯化铵 (1.25×10^{-3} mol/L), 同时记录滴入体积 V 和相应电位值 E , 作 $E-V$ 或 $\Delta E/\Delta V-V$ 曲线, 突跃点为滴定终点。

(2) Gran 作图法 准确吸取 50 ml 试液于 100 ml 烧杯中, 插入 CAS 和 SCE 电极, 电磁搅拌 1—2 min, 读取电位值 E_x , 依次加入 0.1, 0.5, 1, 1, 1, 1 ml 加标用 DBS 标准溶液, 记录相应电位值, 将电极斜率校正后作图。

2 结果与讨论

2.1 电极性能测试

分别试验了 CAS 电极对 DBS、SDS 的响应

* 通信联系人

收稿日期: 1996-03-17

特性,其响应曲线相互交盖,可见电极对 SDS 或 DBS 的选择性近似于 1,即溶液中长碳链有机磺(硫)酸根离子 $R-SO_3^-$ 能与涂膜界面的 $[(C_7H_{15})_3C_{12}H_{25}N]^+DBS^-$ 离子对化合物发生相同的交换反应,因此电极性能考察只选用 DBS。

2.1.1 电极适宜的 pH 范围

分别测定 10^{-3} 、 10^{-4} 、 10^{-5} mol/L DBS 溶液的 $E-pH$ 曲线,电极适宜的 pH2.5—10,完全能满足环境水样中阴离子表面活性剂的测定。

2.1.2 电极响应时间

在搅拌情况下,DBS 浓度高于 10^{-5} mol/L 时,电极立即响应。 $<10^{-5}$ mol/L,响应时间约 1—2 min。

2.1.3 响应曲线

电极对 DBS 和 SDS 标准溶液在 1×10^{-3} — 8.1×10^{-7} mol/L 范围内呈 Nernst 响应,级差 58 mV/dec,对 DBS 和 SDS 检测限分别为 5.6×10^{-7} mol/L 和 7.4×10^{-7} mol/L。

2.1.4 电极的稳定性和重现性

室温下于 10^{-4} mol/L DBS 溶液中连续测定

2 h,电位漂移 $\Delta E = \pm 1.5$ mV。反复测定 10^{-3} 、 10^{-4} mol/L DBS 溶液电位值,8 次测定平均值分别为 -200.6 mV、-259.8 mV,标准偏差分别为 0.48 mV 和 0.83 mV。用常规法测得电极内阻 0.18 M Ω 。

2.2 干扰物的影响

Cl^- 离子浓度低于 1000 mg/L 不干扰测定, >1000 mg/L,呈负干扰。 NO_3^- 离子浓度低于 100 mg/L 无干扰,100 mg/L 以上呈正干扰。

2.3 电位滴定的精密度

DBS 浓度分别为 8.1×10^{-5} mol/L、 8.1×10^{-6} mol/L 时,电位滴定法测定 5 次获得的结果见表 1。

2.4 样品分析

采用自来水、河水、生活污水、印染废水进行分析。自来水直接取样测定。河水、生活污水、印染废水需经定量滤纸过滤,取滤液 10—25 ml 测定。因使用过程中电极涂膜对废水中染料分子的吸附导致电极斜率不稳,故不宜采用工作曲线法或一次标准加入法,宜采用电位滴定

表 1 电位滴定的精密度/mg $\cdot$ L $^{-1}$

浓 度	测 定 结 果						标准偏差	变异系数 /%
	1	2	3	4	5	$\bar{x}$		
280.9	276.6	283.0	274.4	266.6	267.9	273.7	6.70	2.45
28.90	27.87	27.91	27.87	28.26	28.56	28.09	0.30	1.04

表 2 环境水样中 LAS 的测定结果/mg $\cdot$ L $^{-1}$

水样	n	$\bar{x}$	加标回收率/%	方法
蒸馏水	3	0		Gran 作图法
四川联合大学(西区)自来水	3	0.28		Gran 作图法
成都理工学院生活污水	3	1.38	101.8	电位滴定法
府南河水 ¹⁾	3	2.38	90.4	电位滴定法
府南河水	4	0.74	96.1	电位滴定法
川棉印染废水	4	36.77	86.2	电位滴定法
川棉印染废水(放置 3 d)	4	35.41	95.1	电位滴定法

1) 不同采样点

法或 Gran 作图法。分析结果见表 2。

3 结语

CAS 电极制作简单,成本低廉,性能可靠,操作方便,可直接用于环境水样中阴离子表面活性剂的测定,具有较好的实用价值。

CAS 电极对长碳链有机磺(硫)酸盐(如

DBS、SDS)均能响应,因而用于环境水样分析,测定的是阴离子表面活性剂总量。

参 考 文 献

- 1 卢平生,潘惠.上海环境科学,1988,7(9):33
- 2 何亚明.中国环境监测,1989,5(1):25
- 3 Dan Dezhong, Dong Yalan. Talanta, 1988, 35(7):589
- 4 秦天莺,但德忠.分析化学,1989,17(4):328
- 5 但德忠,彭涌涛.岩矿测试,1989,8(4):307

08%, 90% and 90% respectively.

Key words: gangue, polyaluminum ferric chloride, preparation, structure, wastewater treatment.

Spectrophotometric Determination of Trace Fluoride Based on the Inhibitory Effect on the Formation of Trinary Complex. He Ronghuan and Xiu Huanhong (Chemistry Department of Yantai Teachers College, Yantai 264025); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 64–66

A kinetic method for the determination of trace fluoride was established based on the inhibitory effect of fluoride on the formation of trinary complex among Zr (IV), salicyl fluoronol (SAF) and cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTMAB). The determination conditions were $[\text{SAF}] = 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CTMAB}] = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Zr (IV)}] = 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C . The calibration graph was linear for $0.08 - 0.48 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, and the detection limit was $2 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Key words: inhibitory on trinary complex formation, spectrophotometry, fluoride, determination.

Gas Chromatographic Determination of Chlorinated Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Sediment Using Ultrasonic Extraction and Steam Distillation Extraction (SDE). Zou Shichun and Zhang zhanxia et al. (Dept. of Chem, Zhongshan University, Guangzhou 510275); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 67–70

This paper described a new method for the extraction of trace organochlorinated pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments using a combined technique of ultrasonic extraction (UE) with steam distillation extraction (SDE). The sediment sample was blended with water or n-hexane prior to the SDE step and the high recoveries for DDTs and PCBs, especially for PCBs, could be obtained by an auxiliary UE method. However, the recoveries for BHCs in sediment are unsatisfactory. Further experiments showed that the recoveries for β -, γ -BHC could be enhanced when a small amount of n-hexane was mixed with the sediment sample and was treated with the UE prior to the SDE step. It is possible that this combined technique is used in the extraction for semi-volatile compounds in other solid samples.

Key words: steam distillation extraction, ultrasonic bath, organochlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls analysis.

A New PVC-Coated Carbon Rod Electrode for Anionic Surfactants and Its Application in Environmental Monitoring. Li Congrong (Chengdu Factory of Petroleum Chemistry, Chengdu 610083), Dan Dezhong et al. (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Sichuan Union University, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 71–72

A new anionic surfactant selective electrode prepared by coating a graphite rod with PVC compound containing triheptyl-dodecyl ammonium and dodecylbenzene sulfonate THDA-DBS is developed. The optimum coating membrane composition is THDA-DBS 5 mg, DBP 0.4 ml, NB0.3 ml and PVC 0.2 g. The electrode exhibits nernstain response to the surfactant anions over the concentration range 1×10^{-3} to $8.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ with a slope of 58 mV per decade. The detection limits are $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ for DBS and $7.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ for SDS. The electrode shows high stability and selectivity, and it is easy to make and store, and inexpensive. The electrode has been used successfully for the determination of anionic detergents in environmental water samples.

Key words: ion selective electrode, anionic surfactant, environmental monitoring, water sample.

Observation on Concentrations of Ammonia in Atmosphere by Diffusive Sampling. Chen Letian and Tong Yuqin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 73–74

Simple passive diffusion samplers were used for the determination of ammonia concentrations in atmosphere. The gas was collected by molecular diffusion on phosphoric-acid-impregnated paper and subsequently determined spectrophotometrically. In a survey of 3 apartments, concentrations of NH_3 indoors were higher than those outdoors. These preliminary data suggest that humans themselves may be a source of ammonia.

Key words: ammonia, diffusive sampling, environmental observation.

The Strategy, Countermeasures and Cost-Benefit Analysis of Industrial Wastewater Control in