

离子选择电极法测定水中氯化物

付志军, 罗桂娟, 李雅妍, 张静, 曾波

(江西省新余钢铁集团公司环境监测站, 江西 新余 338028)

摘要: 采用离子选择电极法测定水中氯化物, 通过试验确定参比溶液、离子强度调节剂的配制, 并用添加氯离子氧化剂和离子浓度调节剂的方法排除干扰离子对测定的影响, 使得复合氯离子电极测得的能斯特曲线响应系数为93.2%。标准品的加标回收率为99.8% ± 0.6%, 测定结果的RSD为0.4%。用该方法与国标硝酸银滴定法同时测定实际水样, 两种方法的测定值绝对误差在允许范围内。

关键词: 氯化物; 离子选择电极法; 水质

中图分类号: O657.15

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2014)01-0049-04

Determination of Chloride in Water by Ion Selective Electrode Method

FU Zhi-jun, LUO Gui-juan, LI Ya-yan, ZHANG Jing, ZENG Bo

(Environmental Monitoring Centre, Xinyu Iron & Steel Co., Xinyu, Jiangxi 338028, China)

Abstract: Ion selective electrode method was established to determine chloride in water. Reference solution and ionic-strength adjustment buffer were ascertained. Through filling special ion liquid, the Nernst response curve slope of ion selective electrode was up to more than 93.2%. The recovery of standard solution was 99.8% ± 0.6%, with the RSD 0.4%. Compared with national standard of silver nitrate titration method, the detection error is acceptable.

Key words: Chloride; Ion selective electrode method; Water quality

现阶段, 采用国家标准^[1]测定环境水中氯化物, 该方法具有操作简便、实用性强、结果准确的特点, 由于用到重金属不仅增加了监测成本也容易引起环境污染。近年来, 离子选择电极法测定水中氯化物受到环境监测工作者的关注, 并展开大量试验^[2-3]。今采用离子选择电极法测定水中氯化物, 系统分析复合氯离子电极测定的原理, 找到影响电极准确测定的各类因素。通过对不同参比溶液进行扩散对比, 对离子强度调节剂进行条件优化, 使测定的能斯特响应曲线斜率在90%以上, 单个样品检测时间在3 min内, 样品检测重复性低于1%, 标准样品质控在不确定度范围内。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

S40-SevenMulti 综合测试仪, perfectION™ 型复合氯离子电极, 上海梅特勒·托利多仪器有限公司。

公司。

500 mg/L 的氯化物标准溶液, 编号 GSB 07-1195-2000(201833) [(50.3 ± 1.3) mg/L] 的标准样品, 环保部标准物质研究所; 离子强度调节剂溶液 (ISAB): 将 101 g 硝酸钾和 73.5 g 二水合柠檬酸三钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于 1 L 水中; 参比溶液: 将 101 g 硝酸钾溶于 1 L 水中; 氯离子氧化剂: 称取 30 g 溴酸钠溶于 1 L 1 mol/L 的稀硝酸溶液中; 所用试剂均为分析纯以上, 用水为去离子水。

1.2 试验方法

将 500 mg/L 氯化物标液配制成 4.82 mg/L、19.82 mg/L、44.75 mg/L、76.82 mg/L、98.65 mg/L 的标准系列。量取各质量浓度标液各 50 mL, 分别加入 6 mL 氯离子氧化剂和 1 mL 离子强度调节剂,

收稿日期: 2013-05-20; 修订日期: 2013-09-24

作者简介: 付志军 (1972-) 男, 江西新余人, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测分析研究工作。

混匀。向复合氯离子电极填充孔中加入 1 mol/L 的硝酸钾溶液, 填充液高度约 11.5 cm。按照设定的程序在综合测试仪上绘制工作曲线。

量取待测样品 50 mL, 每个样品中分别加入 6 mL 氯离子氧化剂和 1 mL 离子强度调节剂, 混匀, 利用绘制好的工作曲线测定。

2 结果与讨论

2.1 参比溶液的选择

通常, 最佳的参比溶液为 KCl 溶液^[4], 由于试验测定的是氯离子含量, 故不能选择 KCl 溶液。从分析成本、环境污染和采购容易度等几个因素考虑, 以复合电极为试验载体, 将几类盐液(同一盐类浓度越高扩散速度越快, 可浓度过高时间长了易在电极腔体中形成结晶, 阻碍盐类的进一步扩散, 故选择 1 mol/L 的盐液) 分别注入电极, 同等条件下测定电导率, 结果见表 1。

盐溶液扩散速度与其电导率成正比, 可以根据电导率选择合适的填充液。由表 1 可见, 钾盐的扩散速度比钠盐和铵盐普遍要快, 而钾盐中硝酸钾的扩散速度最快, 因此选择 1 mol/L 的硝酸钾溶液作为参比溶液。

表 2 硝酸钾和柠檬酸三钠的质量浓度选择试验

Table 2 Concentration test of potassium nitrate and trisodium citrate

| 硝酸钾的质量浓度 $\rho/(g \cdot L^{-1})$ | 柠檬酸三钠的质量浓度 $\rho/(g \cdot L^{-1})$ | 试验现象 |
|----------------------------------|------------------------------------|-------------|
| 50.5 | 36.5 | 电位值缓慢下降、不稳定 |
| 50.5 | 73.5 | 电位值缓慢下降、不稳定 |
| 50.5 | 147 | 电位值缓慢下降、不稳定 |
| 101 | 36.5 | 电位值缓慢下降、不稳定 |
| 101 | 73.5 | 电位值平衡快、稳定 |
| 101 | 147 | 电位值平衡快、稳定 |
| 202 | 36.5 | 电位值缓慢下降、不稳定 |
| 202 | 73.5 | 电位值平衡快、稳定 |
| 202 | 147 | 电位值平衡快、稳定 |

由表 2 可知, 当硝酸钾的质量浓度为 50.5 g/L 时, 无论柠檬酸三钠溶液的质量浓度如何变化, 电位值都不稳定; 当硝酸钾质量浓度调整为 101 g/L 时, 加入柠檬酸三钠的质量浓度为 73.5 g/L 及以上时, 电位值平衡快且稳定; 当硝酸钾的质量浓度提高到 202 g/L 时, 电位值的测定现象与质量浓度为 101 g/L 时相似。考虑到检测成本和试剂空白的影 响, 离子强度调节剂由 101 g/L 的硝酸钾和 73.5 g/L 的二水合柠檬酸三钠配制而成。

表 1 几类盐液的电导率

Table 1 The conductivity of different salts

| 盐类名称 | 填充液高度 h/cm | 放置时间 t/min | 电导率 $\kappa/(\mu S \cdot cm^{-1})$ |
|---|--------------|--------------|------------------------------------|
| NaNO ₃ | 11.5 | 1 | 47 |
| KNO ₃ | 11.5 | 1 | 68 |
| NH ₄ NO ₃ | 11.5 | 1 | 48 |
| Na ₂ SO ₄ | 11.5 | 1 | 34 |
| K ₂ SO ₄ | 11.5 | 1 | 49 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 11.5 | 1 | 35 |

2.2 离子强度调节剂的配制

电位法测定的是水中氯离子质量浓度, 而与电极电位呈能斯特响应关系的是溶液中氯离子活度。离子活度和离子浓度之间存在系数差异, 必须要选择一种离子强度调节剂, 使溶液中离子强度相对稳定。参照《水质 氯化物的测定 离子选择电极法》(GB 7484-87)^[5], 根据氯离子存在形态和干扰离子种类, 以及外加离子强度调节剂不应影响待测样品 pH 值的原 则, 选用硝酸钾-二水合柠檬酸三钠混合溶液为离子强度调节剂试验。固定离子强度调节剂的加入量为试样量的 2%, 硝酸钾和柠檬酸三钠的质量浓度为变量, 结果见表 2。

2.3 干扰离子的影响及解决方法

影响测定的主要是对电极敏感膜 AgCl 发生置换反应的离子。资料^[6]显示, 与 Ag⁺ 形成银盐且 K_{sp} 比氯化银 K_{sp} 高的主要有 Br⁻、I⁻、S²⁻、CN⁻ 等易与 Ag⁺ 形成不溶性银盐的离子。生成的银盐会堆积在电极膜表面, 造成电极故障, 阻碍氯化银与氯离子交换, 影响测定。消除干扰的最佳方法是改变它们的价态, 使之转化成不与 Ag⁺ 反应的物质, 但加入的氧化剂又不能增加对复合电极的干扰。这

些阴离子半反应标准电极位都低于溴酸根的电动势,故选择溴酸钠作为氯离子氧化剂。

为得到准确的氯离子氧化剂加入量,选定 3 个环境水质:除盐水、净环水、煤气冷凝水,进行电极测定稳定性试验,结果见图 1。

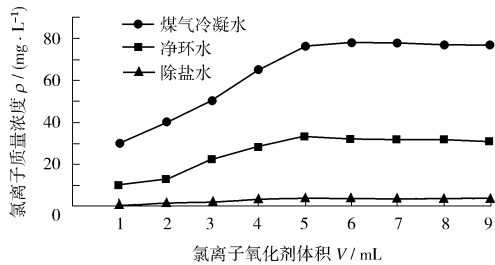


图 1 电极测定稳定性试验

Fig. 1 Stability test of measuring electrode

由图 1 可见,对于不同的水样,氯离子氧化剂加入体积的不同,其到达氯离子稳定期的速度也不一样。氧化剂在加入 5 mL 后,氯离子质量浓度都趋于稳定,考虑到不同环境水质的差异性,以及加入过多会造成稀释误差,确定加入体积为 6 mL。

此外,OH⁻也会与 Ag⁺ 反应,腐蚀复合电极的

表面层,影响测定准确性,可通过中和的方法来消除干扰。

部分金属离子 Bi³⁺、Cd²⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Sn²⁺、Ti³⁺ 等会与氯离子发生络合反应,影响测定。试验表明,柠檬酸三钠易与金属离子络合,从而释放出氯离子,使检测快速、准确,因此部分金属离子的干扰可通过加入离子强度调节剂来消除。

2.4 方法效能验证

按上述方法测定标准系列,并绘制工作曲线,得到曲线响应系数为 93.2%,满足电位测定法中准确测定响应系数大于 85% 的要求^[4]。对编号 GSB 07-1195-2000(201833) 的标准样品 [(50.3 ± 1.3) mg/L] 进行精密度和准确度试验,10 次测定结果的不确定度在国标允许范围内,RSD 为 0.4%。另移取 5 份标准品,分别加入 500 mg/L 的氯离子标准溶液各 1 mL 进行回收试验,回收率为 99.8% ± 0.6%。

2.5 实际样品测定

选定 13 个环境和工业用水样品,同时进行离子选择电极法和硝酸银滴定法的比对,结果见表 3。

表 3 离子选择电极法和硝酸银滴定法比对结果

Table 3 Comparison results of ion selective electrode method and the silver nitrate titration method

| 样品名称 | 测定值 ρ / (mg · L ⁻¹) | | 检测时间 t / min | | 绝对差值 ρ / (mg · L ⁻¹) |
|--------|---------------------------------|-------|--------------|-----|----------------------------------|
| | 电极法 | 滴定法 | 电极法 | 滴定法 | |
| 除盐水 | 3.51 | 3.72 | 1.5 | 3.2 | 0.21 |
| 高炉冷却水 | 13.68 | 13.54 | 1.6 | 3.5 | 0.14 |
| 转炉冷却水 | 15.31 | 15.69 | 1.5 | 3.8 | 0.38 |
| 结晶器冷却水 | 7.21 | 7.43 | 1.5 | 3.4 | 0.22 |
| 除磷水 | 22.36 | 21.78 | 1.7 | 4.2 | 0.58 |
| 净环水 | 34.69 | 34.67 | 2.1 | 4.6 | 0.02 |
| 浊环水 | 87.66 | 88.02 | 2.3 | 5.5 | 0.36 |
| 河水 | 3.21 | 3.47 | 1.9 | 4.5 | 0.26 |
| 生活用水 | 28.74 | 28.53 | 1.7 | 4.4 | 0.19 |
| 消防水 | 35.68 | 35.89 | 1.9 | 4.6 | 0.21 |
| 锅炉用水 | 8.36 | 8.42 | 2.1 | 3.9 | 0.06 |
| 煤气冷凝水 | 77.93 | 77.04 | 2.5 | 5.3 | 0.89 |
| 水封溢流水 | 69.34 | 68.99 | 2.2 | 5.6 | 0.35 |

由表 3 可知,离子选择电极法与硝酸银滴定法相比,测定结果最大绝对差为 0.89 mg/L,是煤气冷凝水,这主要是水样成分太复杂所致。其余样品测定各绝对差值都在 0.60 mg/L 内,达到《水质氯化物的测定 硝酸银滴定法》(GB 11896-89)

中再现性的要求。从测定时间看,离子选择电极法测定时间在 2 min 左右,相比硝酸银滴定法,节约了不少时间。

2.6 离子选择电极的维护

离子选择电极盐桥中有银电极,如果短期不使

用,会使银电极与盐桥的导电性产生后滞现象。使用前,在确定盐桥中还有硝酸钾溶液时,应将电极倒置 30 min,以充分润湿银电极和电极中的 O 型圈。离子选择电极的敏感膜非常灵敏,虽然已采取消除被测溶液中干扰离子的措施,但时间久了,电极敏感膜还是会受到一定的腐蚀。当曲线响应系数低于 80% 时,应该用抛光条对敏感膜抛光处理,如此不但可延长电极的使用寿命,还能提高测定的准确性。

3 结论

采用离子选择电极法测定水中氯化物,测定时间短、结果准确度高。离子选择电极法的成功使用不仅降低了测定成本,且避免了硝酸银滴定法中重金属离子对环境的污染。该方法提高了效率,降低

了监测人员的工作强度,在面对多样化的监测对象时多了一种选择。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护局. GB 11896-89 水质 氯化物的测定 硝酸银滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [2] 余辉菊, 杨晓松. 氯离子选择电极法测定饮用水中氯化物[J]. 中国公共卫生, 2000, 16(8): 701.
- [3] 魏美涛, 陈集, 王滢, 等. 氯离子选择性电极测定钻井废水中的氯离子含量[J]. 天津化工, 2007, 21(1): 58-60.
- [4] 武汉大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 362-383.
- [5] 国家环境保护局. GB 7484-87 水质 氟化物的测定 离子选择电极法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [6] 华东理工大学化学系, 四川大学化工学院. 分析化学[M]. 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 202-224.

• 简讯 •

全球碳市场有望在 2014 年出现反弹

人民网消息 据彭博新能源财经预测,由于欧盟计划推迟排污许可的销售,全球碳市场价值今年将上涨 15% 至 460 亿欧元(1 欧元约为 8.27 元人民币,下同)。欧盟的这项措施或将推动欧洲的碳价格从现在的每吨不到 5 欧元上涨到 7.5 欧元,增幅超过 50%。而预计北美碳市场的价值也将在 2014 年出现上涨。

欧盟 28 个成员国代表近期投票支持了一项新措施——将未来 3 a 共 9 亿 t 碳排放配额的拍卖时间延至 2019 和 2020 年,以消除导致碳价走低的富余碳排放许可。这相当于世界上最大的碳交易市场、欧盟碳排放市场半年左右的供应量。

伦敦杰富瑞集团有限责任公司碳分析师马修·格雷(Matthew Gray)表示,减少碳指标供应将缩小欧盟碳价格的波动。“在政策开始执行一段时间后,市场将逐渐正常化,交易量可能减少,碳价格波动在下半年也会趋于稳定。”

新能源财经预测,2014 年,碳排放配额和许可证的交易量将从 2013 年的 101 亿 t 二氧化碳当量下降到 83 亿 t,降幅达 18%。根据新能源财经资料,2013 年的碳市场价值比 2012 年下降了 19%,至 400 亿欧元,为 2007 年以来的最低值。

摘自 www.jshb.gov.cn 2014-01-21

厄尔尼诺现象或将增加 1 倍

据科学家新闻网报道,因气候变化,可造成成千上万人伤亡的极端厄尔尼诺现象本世纪出现的频次可能将增加 1 倍。这一发现为全球变暖将导致更极端的天气提供了强有力的证据。

厄尔尼诺是一种对全球气候产生重大影响的现象。当暖水在太平洋的表面流动,可以为东太平洋带来降水,并引发美洲洪涝、澳大利亚干旱。厄尔尼诺也会对印度洋产生影响,导致部分地区出现干旱或洪涝灾害。此外,厄尔尼诺与拉尼娜现象往往交替出现,但两者影响正好相反。尽管厄尔尼诺影响巨大,但一直以来,在关于气候变化是否会推动该现象产生没有达成共识,因为现有气候模型对于未来太平洋温度是否波动难以给出结论。

研究人员将大范围的降雨变化定义为一次厄尔尼诺现象。通过重新定义,气候模型可以得到一致的结论,即极端的厄尔尼诺现象发生的概率是以往的 2 倍,自 1990 年以来,每 10 a 约 1 次,并将一直持续到 2090 年。而此前 100 a 约每 20 a 发生一次厄尔尼诺现象。蔡教授表示,东太平洋变暖的速度比西太平洋更快。即使表面温度波动变化保持像今天一样,温度峰值在东部出现的频率仍然会更多。由于高温峰值会带来降雨,大规模降雨变化将会更加普遍。

澳大利亚墨尔本亚莫纳大学的迪特马尔·多蒙吉特(Dietmar Dommengot)表示,过去人们一直从海水表面温度上来看待厄尔尼诺现象。现在来看,真正最重要的应该是降雨。

摘自 www.jshb.gov.cn 2014-02-12