

库仑银量法测定氰化物

严辉宇 张宏图

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文研究了在碱性介质中电生一价银作为库仑滴定剂的条件。实验结果表明,用金属银为发生阳极,在0.1N氢氧化钠溶液中,以0.2N氨作为电生银离子的络合剂,当电流密度在0.5—10毫安/厘米²范围内,电生一价银的电流效率可以接近100%。用双银电极安培法指示终点,当指示阳极与指示阴极面积之比为2:1时,测定100—600微克氰的平均误差约为±0.2%,测定0.5微克氰时,误差为±2%。

前 言

氰化物的分析方法有容量法、比色法及电化学分析法等。在库仑滴定中,目前主要是以电生次溴酸根为库仑滴定剂的恒电流库仑滴定法⁽¹⁻³⁾。这类方法需要严格控制溶液的pH值,而且由于电生的溴是较活泼的元素,能与许多有机与无机化合物反应,在实际应用中干扰较严重。Przybylowicz等⁽⁴⁾曾提出以电生二价汞为库仑滴定剂测定氰化物的方法。他们在pH9的磷酸盐缓冲溶液中,以金汞齐为发生电极,电生二价汞离子测定了0.032—2.55毫克的氰,平均误差±0.7%。他们发现在上述条件下,若采用直接滴定法,由于滴定曲线与等当点不一致,致使结果严重偏低,因而必须采用予滴定法。由于金汞齐电极须要经常更新,使用不便,而且招致汞的污染,因而此法很少应用。

银量法测定氰化物是一个较好的方法,适用范围较广。硝酸银容量法至今仍作为工业例行分析的标准方法。因此,研究电生银离子的库仑滴定法测氰有一定的意义。在文献(5)中也曾提到电生银离子测氰的问题,但他们发现在他们的条件下测定的结果不理想。

Bombi等⁽⁶⁾在LiNO₃—KNO₃熔盐中电生银离子测定了氰化物。他们也曾提到在水溶液中测定氰化物用安培法指示终点重现性很差,但并未说明试验的条件。我们研究了在碱性介质中,以金属银为发生阴极,电解产生银离子滴定氰化物的各种条件。结果表明在0.1N氢氧化钠溶液中以0.2M氨作为银离子的络合剂,在选择适当的指示终点方法时,电解产生银离子直接滴定氰化物可以获得满意的结果。

一、实 验 部 分

1. 仪 器

- (1) 恒电流库仑仪(本所自制),可供0.1—20毫安恒电流,精度达0.05%。
- (2) 毫安表 量程0—50毫安,四档,精度0.5级,上海第二电表厂产品。

(3) 微安表 量程0—25级微,上海第二电表厂产品。

(4) 滴定池 25毫升的烧杯,阳极为直径2.5毫米的银棒。阴极为铂丝,置于底部为垂熔玻璃的玻璃管内,与阳极隔开。阴极电解液为0.1*N* 氢氧化钠溶液。指示电极为直径2.5毫米的银棒。仪器装置如图1。

2. 试剂

(1) 电解质溶液 由0.1*N* 氢氧化钠和0.2*M* 氨组成。所用试剂均为分析纯。

(2) 硝酸银标准溶液 称取经在100°C 干燥二小时的硝酸银(分析纯,北京化工厂出品)3.2615克溶于蒸馏水中,加二滴硝酸,放入1000毫升棕色容量瓶中并用蒸馏水稀至刻度,摇匀。此溶液为0.0192*N* 硝酸银标准溶液。

(3) 氰化钾标准溶液 称取分析纯的氰化钾0.2502克溶于100毫升0.01*N* 氢氧化钾中。1毫升为1毫克的CN⁻,其准确浓度用标准硝酸银溶液在使用前进行标定。低浓度的氰化钾标准溶液由此溶液稀释至所需浓度。

3. 实验步骤与计算

取1毫升含氰化物溶液(视含CN⁻量而定)于滴定池中,加入15毫升电解质溶液,插入电极,指示电极两端加150毫伏外加电压,在电磁搅拌下进行恒电流库仑滴定。在等当点前后记录电生时间与指示电流。由滴定曲线求得终点滴定时间。根据法拉第定律计算CN⁻含量。

$$\text{CN}^{-}(\text{mg}/l) = \frac{t \times 52.04 \times A \times 1000}{96487 \times V}$$

式中 t 为滴定时间(秒), A 为恒电流(毫安), V 为取样体积(毫升)。

二、结果与讨论

1. 银离子络合剂——氨的浓度的选择

在酸性或中性介质中,电解产生银离子的电流效率很容易达到100%。但在高pH条件下,从银阳极电生银离子,由于生成氢氧化银,进而它又转变为氧化银,使得电生银的电流效率远远低于100%。为了保证电生银离子的电流效率为100%,我们曾试验了各种银的络合剂,结果表明氨的效果比较好。为求得氨的适量浓度,在0.1*N* 氢氧化钠碱性条件下,我们做了如下试验。

在电解池中,先分别加入12.3毫升,12毫升,11.5毫升,10毫升,7.5毫升的蒸馏水,然后加入1*N* 氢氧化钠溶液1.5毫升,再分别加入3*N* 氨水0.25毫升,0.5毫升,1毫升,2.5毫升,5毫升,最后加入每毫升含CN⁻124.1微克的KCN标准溶液1毫升,总体积为15毫升,使氨的浓度分别为0.05*M*, 0.1*M*, 0.2*M*, 0.5*M*, 1*M*。以选定的外加电压和指示电极面积进行库仑滴定。结果见表1。

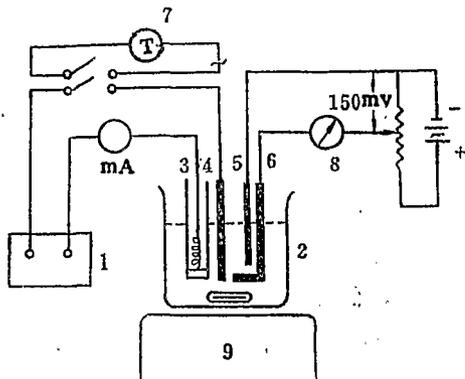


图1 仪器装置示意图

1. 恒流源; 2. 电解池; 3. 辅助电极; 4. 发生阳极; 5. 指示阴极; 6. 指示阳极; 7. 计时器; 8. 微安表; 9. 电磁搅拌器。

由表 1 可以看出,在 $0.1N$ 氢氧化钠溶液中,氨的浓度必须在 $0.1M$ 以上,才能保证电生银离子的电流效率达 100% 。考虑到氨的挥发性及其具有刺激性气味,以及在高浓度氨的溶液中,过终点后指示电流变化不如在低浓度氨中显著。因此我们认为在 $0.1N-NaOH$ 溶液中,用电生银离子滴定氰化物时,络合剂氨的浓度采用 $0.2M$ 较好。

表 1 氨的浓度选择试验

氨的浓度 (M)	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
加入 CN^- 量 (μg)	124.1	124.1	124.1	124.1	124.1
恒电流 (mA)	2	2	2	2	2
滴定时间 (sec)	117.5	115.4	115.0	115.0	115.0
理论时间 (sec)	115.2	115.2	115.2	115.2	115.2
滴定效率 (%)	98.0	99.8	100.2	100.2	100.2

2. 终点指示方法

我们采用双银电极安培法指示终点。考查了外加电压和指示电极面积对终点指示的影响。结果表明,用此法指示终点时,外加电压以 150 至 200 毫伏较为适宜。当外加电压为 100 毫伏时,滴定曲线的后半部分线性较差,指示电流变化也较小,而且终点时间略低于理论值。若外加电压高于 250 毫伏,指示电流不太稳定,且在终点附近拖尾现象比较严重。因此我们选用 150 毫伏作为指示系统的外加电压。

在实验过程中,我们发现两个指示电极面积的比例对终点的指示有明显的影响。为此我们在 $0.1N-NaOH$ 和 $0.2M-NH_3$ 的溶液中,加入 126 微克 CN^- ,考察了指示电极的面积与滴定终点的关系,结果见图 2。

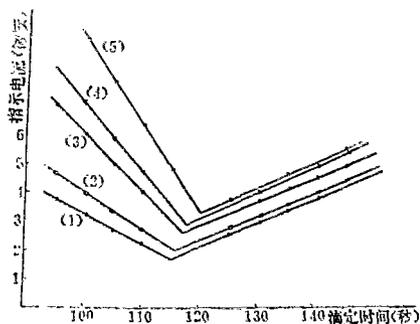


图 2 固定指示阴极的面积,改变指示阳极面积时的滴定曲线

减少,结果见表 2。

表 2 改变指示阴极面积时的滴定结果

指示阴极面积 (mm^2)	7	14	28	55	83	198
指示阳极面积 (mm^2)	60	60	60	60	60	60
阳极与阴极面积比	8.6	4.3	2.1	1.1	0.7	0.3
终点时间 (sec)	118.5	117.5	117	115.5	113.5	102.5
理论时间 (sec)	117	117	117	117	117	117

由上述试验可以看出,采用双银电极安培法指示终点时,指示电极面积比例与终点指示有一定的关系。根据我们的实验结果,当指示阳极的面积与指示阴极面积的比例为 $2:1$

图 2 中滴定曲线 (1), (2), (3), (4), (5) 分别表示指示阳极面积为 $15mm^2$, $30mm^2$, $60mm^2$, $90mm^2$, $198mm^2$ 指示阴极面积都为 $28mm^2$, 发生电流 2.00 毫安, 加入 CN^- 量为 126 微克, 理论滴定时间为 117 秒。

从图 2 可以看出,当指示阴极的面积固定时,改变阳极的面积,随着阳极面积的增大,终点时间逐渐增长。

若固定指示阳极面积不变,改变指示阴极的面积,则终点时间将随着阴极面积的增大而

时, 终点指示的时间与理论时间相一致。若阳极与阴极的面积比例小于2:1, 滴定的终点时间将偏低于理论值。如果二者比例大于2:1时, 则终点时间将会略高于理论值。

此外, 在测定过程中, 指示电极表面有时会发生钝化, 造成指示电流变小, 灵敏度降低, 严重时会影响测定的准确度。为消除钝化, 可在1:3的稀硝酸中浸5秒钟, 然后用蒸馏水冲洗干净, 电极可恢复原来灵敏度。若钝化严重, 可用酒精棉球轻擦电极表面, 使电极清洁光亮。

我们也试用过金电极指示终点, 结果与上述情况相类似。但用双铂电极指示终点时, 在等当点前后电流变化很不明显。

3. 氢氧化钠浓度对滴定效率的影响

我们保持0.2M 氨的浓度不变, 改变溶液的 pH, 研究了氢氧化钠浓度对滴定效率的影响。

在滴定池中分别加入蒸馏水 12.9ml, 10ml, 8.5ml, 7ml及3N 氨水 1ml, 再分别加入 1N—NaOH 0.15ml, 3ml, 4.5ml, 6ml, 最后加入 1ml 标准 KCN 溶液 (每毫升含 CN⁻ 124.1微克), 总体积为 15ml, 这样配制的溶液, NaOH的浓度分别为 0.01N, 0.2N, 0.3N, 0.4N (0.1N 上面已做过试验)。在选定的条件下, 进行库仑滴定, 结果见表 3。

实验结果表明, 氨的浓度为 0.2M 时, NaOH 的浓度从 0.01N—0.3N, 用电生银库仑滴定氰化物其滴定效率都接近 100%。当 NaOH 浓度高于 0.3N 时需增加氨的浓度, 否则滴定效率显著偏低。

表 3 NaOH 浓度对滴定效率的影响

NaOH (N)	加入 CN ⁻ (μg)	恒 电 流 (mA)	理 论 时 间 (sec)	滴 定 时 间 (sec)	滴 定 效 率 (%)
0.01	124.1	2.000	115.2	115.3	99.9
0.2	124.1	2.000	115.2	115	100.2
0.3	124.1	2.000	115.2	115	100.2
0.4	124.1	2.000	115.2	117	98.5

4. 电流密度与电生银离子电流效率的关系

本实验的银离子不是由发生电解质产生的, 而是从银阳极自身氧化来产生的, 因此不能利用常规的电流—电极电位关系曲线求得电流效率。为了研究在碱性溶液中, 由银阳极电生银离子的实际电流效率, 我们在 0.1N—NaOH 和 0.2M 氨的溶液作为支持电解质的条件下, 以恒电流电解产生一定量的银离子, 记录电生时间, 然后加入稍过量的氰化钾标准溶液使它与电生的银离子作用, 剩余少量的氰化钾 (约相当于加入总量的 5%) 再以恒电流继续电解至终点。从加入氰的总量所需的理论滴定时间和实际滴定时间计算电生银的电流效率。改变电流密度进行不同试验, 结果如表 4。

实验结果表明, 在 0.1N—NaOH 和 0.2M 氨的支持电解质中, 电流密度在 0.5~10mA/cm², 电生银的电流效率都很接近 100%。

5. 氰化钾纯溶液的测定

在电解池中加入已配好的支持电解质溶液 15ml, 然后再加入不同量的经标定过的 KCN 标准溶液, 在电磁搅拌下进行库仑滴定, 结果见表 5。由表 5 可以看出, 应用此法测

表 4 电流效率与电流密度的关系

电 流 密 度 (mA/cm ²)	加 入 CN ⁻ (μg)	恒 电 流 (mA)	理 论 时 间 (sec)	终 点 时 间 (sec)	电 流 效 率 (%)
0.1	14.7	0.1	273.6	292	93.7
0.5	73.7	0.5	273.4	273.5	100
1	120.2	1	223	222.5	100.2
3	120.2	2	111.5	111.2	100.2
5	121.5	2	112.7	112.8	99.9
10	306.3	5	113.7	114	99.7
20	306.3	5	113.7	114.8	99.0
40	304.5	6	94.2	96.2	97.9

定100微克以上的CN⁻,平均误差约为±0.2%, 1微克CN⁻平均误差约为±2%。

由于银与氰化物络合能力很强,银电极浸入含氰化物的溶液中,CN⁻可能与银自发地发生反应,因此测定时操作应力求迅速。

表 5 氰化钾纯溶液的测定

加 入 CN ⁻ (μg)	恒 电 流 (mA)	理 论 滴 定 时 间 (sec)	实 测 时 间 (sec)	相 对 误 差 (%)
625.7	10.000	116.1	116.0	-0.08
625.7			116.2	+0.08
625.7			116.0	-0.08
250.3	4.000	116.1	115.5	-0.5
250.3			115.8	-0.2
250.3			116.2	+0.06
125.1	2.000	116.1	115.8	-0.3
125.1			116.2	+0.08
125.1			116.0	-0.08
62	2.000	57.5	57.5	±0
62			57.0	-0.9
62			57.0	-0.9
6.14	0.500	22.8	22.6	-0.9
6.14			22.6	-0.9
6.11			23.2	+1.8
0.98	0.100	18.2	18.4	+1.1
0.98			18.8	+3.3
0.98			18.6	+2.2
0.49	0.100	9.1	9.4	+3.3
0.49			9.2	+1.1
0.49			8.9	-2.2

6. 共存离子的影响

在上述条件下,在含CN⁻0.15毫克的溶液中,分别加入不同量的其它离子,然后进行

库仑滴定, 结果见表 6.

表 6 共存离子影响试验

加入离子	加入量 (mg)	相当于CN ⁻ 倍数	相对误差 (%)	加入离子	加入量 (mg)	相当于CN ⁻ 倍数	相对误差 (%)
Cl ⁻	15	100	+0.6	C ₉ H ₆ O ₆ ²⁻	10	67	0
Br ⁻	0.75	5	+2.0	C ₆ H ₆ O ₇ ³⁻	10	67	0
I ⁻	0.5	3.3	+1.3	苯 酚	5	33	0
SCN ⁻	0.75	5	+1.5	Fe(CN) ₆ ³⁻	0.05	0.33	-1.5
SO ₃ ²⁻	0.4	2.5	-1.3	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.3	2	+1.3
S ₂ O ₃ ²⁻	5	33	0	S ²⁻			干扰
SO ₄ ²⁻	5	33	0	Ca ²⁺	5	33	0
CO ₃ ²⁻	10	67	0	Mg ²⁺	10	67	0
PO ₄ ³⁻	15	100	0	Zn ²⁺	10	67	0
CrO ₄ ²⁻	15	100	0	Fe ³⁺	2	13	0
Ac ⁻	18	120	0	Mn ²⁺	2	13	0
NO ₂ ⁻	10	67	0	Cd ²⁺	5	33	0

实验表明, 大量的酚、Cl⁻、NO₂⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、S₂O₃²⁻、CrO₄²⁻、CO₃²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺等离子均不干扰, 少量的Br⁻、I⁻、SO₃²⁻也不影响。S²⁻严重干扰, 可用碳酸铅沉淀除去。

7. 样品分析

被测样品中若含有悬浮物或沉淀物时, 首先应将样品进行过滤。若含有S²⁻, 在溶液pH值大于11的条件下, 用碳酸铅沉淀除去。若干扰严重时, 应采用蒸馏法进行预处理, 消除干扰。

取过滤后的水样或蒸馏液 10ml (视 CN⁻ 含量而定), 于滴定池中, 用 1N—NaOH 和 3N 氨水调节使溶液为 0.1N—NaOH 和 0.2M 氨。采用适宜的恒电流, 在电磁搅拌下进行库仑滴定, 样品分析结果见表 7。

表 7 含氰工业废水分析结果

样品编号	本法测定结果 (mg/l)	容量法结果 (mg/l)	加入 CN ⁻ (μg)	回收 CN ⁻ (μg)	CN ⁻ 回收率 (%)
焦化废水(1)	16.45	16.24	121.5	122.4	100.7
焦化废水(2)	3.20	3.02	121.5	121.8	100.2
电镀废水	4.05	3.99	121.5	122	100.4
化工废水	6.61	6.41	121.5	121.1	99.7

(1981年5月16日收到)

参 考 文 献

- (1) F. S. Trafalda, Colln. Czech. Chem. Commun., 31, 2851 (1966).
- (2) J. Mocał, D. I. Bustin and M. Ziakova, Chemicke Zvesti, 26, 126 (1972).
- (3) R. A. Gibbs et al., Analyt. Lett., 7, 167 (1974).
- (4) 中国科学院环化所无机室, 环境科学参考资料, 4, 41 (1976).
- (5) E. P. Przybyłowicz and L. B. Rogers Anal. Chem., 30, 65 (1958).
- (6) G. Giorgio Bombi, Mario Fiorani and Gian-Antonio Mazzocchin, J. Electroanal. Chem., 9, 457 (1965).