

# 用硫离子选择电极测定 硫氰共渗盐浴中游离硫离子

鄢国强

(上海材料研究所)

本文提出了用硫离子选择电极测定硫氰共渗盐浴中游离硫离子的直接电位法。对硫氰共渗盐浴中游离硫离子的测定下限为0.000020%。方法简单、快速、可靠及无污染。标准加料试验的回收率为90—105%，相对偏差不大于15%。

硫离子选择电极已广泛用于各种材料及污水中硫的测定<sup>[1-3]</sup>。其中电极法测定硫氰共渗盐浴中游离硫离子，似尚未见报道。我们对离子选择电极法测定硫氰共渗盐浴中游离硫离子进行了探讨，经过条件试验及试样的实际应用，认为方法具有简单、快速、可靠及无污染等特点。在本方法拟定的实验条件下，可以测定共渗盐浴中0.000020% $S^{2-}$ （相当于试液硫浓度 $2.512 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ），扩大了硫离子选择电极直接电位法测定的应用。方法能满足控制表面处理效果的要求。

## 一、仪器及试剂

pHS-2型酸度计；JB-1型搅拌器；314型硫电极；217型双液接饱和甘汞电极，外盐桥充注0.1mol/L硝酸钾溶液；231型玻璃电极。

**硫离子抗氧化缓冲液 (SAOB)** 称取30g抗坏血酸、13g硝酸钠溶于约400mL水中，用1mol/L NaOH溶液调至pH 11.5，移入500mL容量瓶中，以水定容。贮于聚乙烯塑料瓶中，用时现配。

**硫标准溶液** 称取3.0g  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ，用水洗涤表面，将洗过的硫化钠结晶溶于100毫升1mol/L的NaOH溶液中，密封贮于聚乙烯塑料瓶中，置冰水中保存。用时，以硫电极作指示电极，乙酸铅标准溶液作滴定剂，电位滴定法标定其浓度。

所用水均为通氯气除氧气的去离子水。

## 二、试验方法

**1. 电极的活化与清洗** 将电极置于 $10^{-4} \text{ mol/L}$ 硫标准溶液中浸泡约2h，取出，用水淋洗后与参比

电极一起共置于SAOB溶液中，在搅拌下洗至电位值约480mV。

**2. 工作曲线绘制** 移取适量硫标准溶液于25mL容量瓶中，用SAOB溶液逐步稀释配制成含 $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ 硫的溶液。移入小烧杯中，在磁力搅拌下，用硫电极和双液接参比电极测定稳定电位，以电位为纵座标，硫离子浓度的负对数值为横座标作图。

## 3. 分析步骤

称取1.000g试样，置于50mL烧杯中，加入1mL甲醛溶液、15mL SAOB溶液，在搅拌器上搅拌溶解（约4min），用抗坏血酸溶液及氢氧化钠溶液调至pH  $11.5 \pm 0.2$ ，移入25mL容量瓶中，用SAOB溶液定容，摇匀。将溶液倒回原烧杯中，以下步骤同工作曲线。用工作曲线法计算硫含量。

## 三、结果与讨论

**1. 电极响应性能及试验条件的稳定** 由于 $Ag_2S$ 的溶度积很小，理论上认为硫选择电极对硫离子响应可低至 $10^{-17} \text{ mol/L}$ ，甚至更低，但是具有实用价值的测定范围仅限于 $1 \sim 10^{-5} \text{ mol/L } S^{2-}$ <sup>[4,5]</sup>。由此可见，在通常的测定条件下<sup>[6]</sup>，电极使用后，敏感膜光亮度下降，可能形成一层腐蚀产物，阻碍固液界面的正常电化学行为，使电极对低浓度硫失去能斯特响应。然而电极在pH 11.5的溶液中使用前后，其敏感膜表面没有明显的变异。图1中曲线I是电极在通常条件下测得的响应曲线。郭鼎力等<sup>[7]</sup>曾报道在pH 11.5，0.34mol/L抗坏血酸和0.30mol/L硝酸钠

溶液中, 硫浓度低于 $10^{-5}$  mol/L 与电极响应仍呈良好线性 (见图1中曲线II), 且电极响应的重现性很好。经试验表明, 在硫浓度为 $10^{-6}$  mol/L 溶液中, 电极响应时间不多于2min (见表1)。因此, 拟定在pH11.5, 0.34mol/L 抗坏血酸及 0.30mol/L 硝酸钠的抗氧化缓冲介质中进行测定。

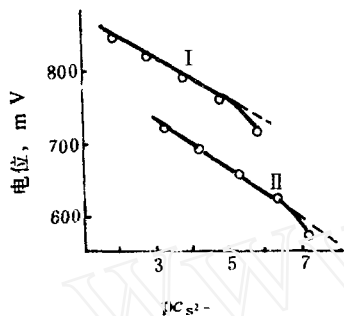


图1 电极响应曲线

I—1 mol/L NaOH溶液; II—pH11.5

硫浓度的测定范围与pH有关<sup>(8)</sup>因此在测定过程中要严格控制试液的pH, 考虑到试样的基体组成及选定的测定条件, 采用1mol/L 氢氧化钠及10%抗坏血酸溶液调节试液的pH值。

2. 共存元素干扰及消除 根据前人的经验<sup>(5)</sup>, 大量的碱金属离子,  $\text{CNS}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (1 mol/L),  $\text{SO}_4^{2-}$  (0.5 mol/L) 对测定无干扰,  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 及 $\text{CN}^-$ 产生干扰。在所讨论试液中,  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 不存在, 只有 $\text{CN}^-$ 干扰。试验结果见表2。

表1 电极的重现性及响应时间

硫浓度 (mol/L)	测得电位值 (mV)	响应时间 (min)
$5.322 \times 10^{-8}$	566, 568, 567	24
$5.322 \times 10^{-7}$	621, 622, 624	2
$5.322 \times 10^{-6}$	655, 656, 656	1
$5.322 \times 10^{-5}$	689, 690, 689	0.5
$5.322 \times 10^{-4}$	721, 723, 722	0.5

表2  $\text{CN}^-$ 的干扰及消除\*

溶液组成	测得值, mV	备注
$1.303 \times 10^{-5}$ mol/L $\text{S}^{2-}$	765	
$1.303 \times 10^{-5}$ mol/L $\text{S}^{2-}$ + 20mg KCN	765	
$1.303 \times 10^{-5}$ mol/L $\text{S}^{2-}$ + 100mg KCN	786	
$1.303 \times 10^{-5}$ mol/L $\text{S}^{2-}$ + 100mg KCN + 1 mL 甲醛 (1+9)	765	很快达到稳定值
$1.303 \times 10^{-5}$ mol/L $\text{S}^{2-}$ + 100mg KCN + 5 mL 丙酮	765	达到稳定值时间较长

\*  $\text{CN}^-$ 的干扰及消除试验在通常试验条件下进行。

由表2可见,  $\text{CN}^-$ 的存在对测定有干扰, 加入适当量甲醛或丙酮可以消除干扰。在所讨论体系中,  $\text{CN}^-$ 含量不大于8 mg无影响。

#### 四、标准加料回收试验及试样分析结果

按拟定方法, 对含硫量为0.0000x—0.00xx%的硫氰共渗盐浴试样作了标准加料回收试验及平行分析, 结果表明, 8—51μg硫标准加料试验的回收率为90—105%: 测定试样含硫量0.0001—0.001%的相对偏差不大于15%。

#### 参考文献

- (1) 邹爱民等, 化学通报, (5), 299 (1976)
- (2) 郭鼎力, 理化检验 (化), 20 (1), 30 (1984)
- (3) 冯建军, 离子选择电极通讯, 4 (2), 101 (1984)
- (4) R. P. Buck et al., Z. Anal. Chem., 240, 381 (1968)
- (5) 湖南大学化学化工系分析化学教研室, 分析化学, 2 (1), 24 (1974)
- (6) M. G. Glaister et al., Anal. Chim. Acta, 165, 281 (1984)
- (7) 郭鼎力等, 分析化学, 11 (3), 205 (1983)
- (8) 郭鼎力等, 化学通报, (1), 22 (1984)

# 碘的差分脉冲阴极溶出伏安法研究 ——微量血清试样中痕量碘的测定

孙长林 胡伟 徐腾\* 王悟明\*

(浙江工学院化工系)

本文以汞膜电极研究了碘的阴极溶出行为,并初步探讨了机理,认为低浓度下碘离子的电积过程为一种“特性吸附”过程。在Britton-Robinson溶液(pH5.0)中,碘的溶出峰敏锐,检出限低至 $1.8 \times 10^{-10}$  mol/L。且浓度在0.02—0.20 ng/mL时仍具有良好的线性关系。方法标准偏差及变异系数分别为0.038及3.6%。可直接用于微量血清试样中痕量碘的测定,回收率在92—110%之间。

夏玉宇等<sup>[1]</sup>用杯汞电极对碘的阴极溶出机理作了探讨,认为碘离子存在“特性吸附”现象。孙长林等<sup>[2]</sup>以汞膜电极差分脉冲阴极溶出伏安法测定了自来水、食盐等试样中痕量的碘,检出限为 $7.7 \times 10^{-10}$  mol/L。本文在文献<sup>[1,2]</sup>的基础上,对碘的阴极溶出机理作了研究,认为低浓度时其电积过程为碘离子的“特性吸附”过程。并用拟定的方法测定了微量血清试样中痕量碘,结果满意。

## 一、仪器与试剂

F-78型脉冲极谱仪; 79-1型伏安分析仪。采用铂球镀银汞膜电极(自制)、铂片电极及Ag-AgCl电极组成三电极系统。

碘标准溶液(0.01 mol/L)称取0.0635 g经105℃干燥过的碘化钾,用水溶解并稀释到500 mL。

需要更低浓度的溶液时,可在使用前以此溶液稀释。

Britton-Robinson缓冲溶液(B-R底液)浓度分别为0.04 mol/L的磷酸、硼酸、乙酸混合溶液,用0.2 mol/L的氢氧化钠调至所需pH值。

硫酸肼溶液(5%)。

本文所用试剂均为分析纯或优级纯;水为去离子水的二次重蒸馏水。

## 二、试验方法

取10 mL B-R底液于石英电解池中,通氮气搅拌除氧10 min。注入一定量碘标准溶液。在氮气保护下电积2 min,静置30 s,记录其溶出伏安曲线。同时选定仪器各参数为脉冲振幅100 mV,脉冲间隔0.5 s,扫描速度10 mV/s,扫描范围0.00—-0.50 V,电流总灵敏度( $S_T$ ) $2 \times 10^{-7}$  A/mV。

\* 本院85届分析专业毕业生。

**Determination of Free Sulfide Ion in Sulfocyanating Salt Baths with Sulfide Ion-selective Electrode Yan Guoqiang** (Shanghai Research Institute of Materials), Fenxi Shiyanshi, 1987, 6 (11), 35—37

A method for the determination of free sulfide ion in sulfocyanating salt baths with sulfide ion-selective electrode is described. It

is simple, rapid, reproducible, accurate, and without pollution. It is shown that the method can be used to determine not less than 0.000020% sulfur in sulfocyanating salt baths with recovery of from 90 to 105% and relative deviation of less than 15%.

收稿日期: 1986年10月27日