

# 土壤和水研究中的 电化学方法

于天仁 季国亮 等 编著

科学出版社

# 土壤和水研究中的 电化学方法

王德成 主编

科学出版社

# 土壤和水研究中的 电化学方法

于天仁 李国亮 等 编著

国家自然科学基金资助项目

科学出版社

1991

## 内 容 简 介

本书先论述电化学方法的理论基础——电极电位，然后分别介绍电位法、电导法和伏安法等三类主要电化学方法。在电位法方面，除电位法原理、参比电极、液接电位、电位测量中的常见问题及离子选择电极的性能等共通性的部分外，还分别介绍了玻璃电极、固体膜电极、液体膜电极、气敏电极和氧化还原电极，包括其原理、制造、性能及在土壤和水研究中的应用。书中还专门介绍了电化学仪器及原位连续测定。

本书可供从事土壤学以及化学、生物学、地质学、海洋学、湖沼学、环境科学等学科的研究工作者及某些工矿单位在应用电化学方法时参考。

## 土壤和水研究中的电化学方法

于天仁、季国亮等 编著

责任编辑：梁淑文 唐云江

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100707

北京怀柔县黄坎印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1991年2月深圳第一版 开本：787×1092 1/32

1991年2月第一次印刷 印张：15 3/4

印数：001—940 字数：360 000

ISBN 7-03-002290-4/S·71

定 价：12.00 元

## 序

电化学方法是根据在电极-溶液界面间进行的电化学反应研究介质的化学组成和性质的方法。它的发展是建立在电化学与分析化学相结合的基础上，而其应用则涉及到许多研究领域，包括土壤和水。

土壤是包括固体颗粒、溶液和空气的多相体系。它的组成较许多天然体系复杂，更比溶液复杂。因此，当将许多在分析化学中看来可行的电化学方法应用于土壤时，常常需要解决一些特殊的问题。

土壤和天然水的一个重要的特点是，在自然条件下，它们的许多性质是处于不断变化之中。当将样品取出并运至实验室时，这些性质可能发生很大的改变。因此，为了了解这些体系的本性，最好尽可能地在田间进行测定。电化学方法的应用可以在许多方面实现这个目的。

有鉴于此，中国科学院南京土壤研究所土壤电化学研究室自从建立以后即注意发展适用于土壤(和水)的研究的电化学方法。事实上，这些方法已经帮助我们开辟了许多新的研究领域。

本书是根据本室的有关人员在过去30年中积累的经验写成的。它的前身是1980年出版的《电化学方法及其在土壤研究中的应用》一书。本书的英文版在该书的基础上进行了补充或重写。本书则是从英文版译出，并增加了“原位连续测定”一章。

经验表明，对于不熟悉电化学方法的初学者，如果对有关方法的原理没有透彻的了解，往往在工作中会遇到各种各样的问题，或者会出现很大的测定误差而不能觉察或不知其原因。因此在本书中以较大的篇幅介绍有关的原理，并有一章专门讨论在土壤和水的研究中较常使用的电位法中经常遇到的问题及其发生的原因。基于同样的理由，书中包括了“液接电位”一章。这是由于，液接电位不仅对胶体（如土壤）体系具有特殊的重要性，而且对离子强度较低的溶液，如天然水也是一个经常遇到的问题。但迄今为止，大多数学者没有对这个重要而复杂的问题给予足够的注意。

本书中有关的研究工作为国家自然科学基金资助项目。我们也感谢瑞士科技大学的 W. Simon 教授提议出版本书的英文版。中文版在编辑过程中得到孔晓玲的协助。插图由中国科学院土壤研究所绘图室清绘，在此一并致谢。

于天仁 季国亮

1990年4月

# 目 录

## 序

|                 |                |
|-----------------|----------------|
| 第一章 电极电位        | 于天仁 ( 1 )      |
| 1.1 电极电位的发生     | ( 1 )          |
| 1.2 Nernst 公式   | ( 8 )          |
| 1.3 电动势         | ( 20 )         |
| 1.4 电极极化        | ( 30 )         |
| 第二章 电位法的原理      | 于天仁 季国亮 ( 47 ) |
| 2.1 离子活度        | ( 47 )         |
| 2.2 电位法         | ( 57 )         |
| 2.3 电位滴定法       | ( 63 )         |
| 第三章 参比电极        | 张效年 ( 73 )     |
| 3.1 参比电极的基本条件   | ( 73 )         |
| 3.2 甘汞电极        | ( 75 )         |
| 3.3 银-氯化银电极     | ( 83 )         |
| 3.4 汞-硫酸亚汞电极    | ( 91 )         |
| 3.5 氧化-还原电极     | ( 92 )         |
| 3.6 野外用参比电极     | ( 95 )         |
| 第四章 液接电位        | 张效年 ( 99 )     |
| 4.1 引言          | ( 99 )         |
| 4.2 原理          | ( 100 )        |
| 4.3 涉及胶体体系的液接电位 | ( 110 )        |
| 4.4 液接电位与盐桥的关系  | ( 112 )        |

|     |               |                   |
|-----|---------------|-------------------|
| 4.5 | 实验条件对电极电位的影响  | (117)             |
| 4.6 | 残余液接电位        | (120)             |
| 4.7 | 液接电位的减小和消除    | (121)             |
| 第五章 | 离子选择性电极的性能    | 苏渝生 (126)         |
| 5.1 | 引言            | (126)             |
| 5.2 | 电位响应          | (127)             |
| 5.3 | 检测下限          | (129)             |
| 5.4 | 选择性           | (132)             |
| 5.5 | 电阻            | (137)             |
| 5.6 | 响应时间          | (142)             |
| 5.7 | 其它性能          | (148)             |
| 第六章 | 玻璃电极及其应用      | 苏渝生 (153)         |
| 6.1 | 电极玻璃的组成和结构    | (154)             |
| 6.2 | 电极玻璃的性质       | (164)             |
| 6.3 | 电极电位的机理       | (170)             |
| 6.4 | 玻璃电极的制造       | (176)             |
| 6.5 | 应用            | (182)             |
| 第七章 | 固体膜电极及其应用     | 刘志光 潘淑贞 张道明 (193) |
| 7.1 | 原理            | (193)             |
| 7.2 | 类型            | (201)             |
| 7.3 | 构造和制备         | (204)             |
| 7.4 | 几种固体膜电极的性能及应用 | (210)             |
| 第八章 | 液体膜电极及其应用     | 季国亮 (227)         |
| 8.1 | 原理            | (227)             |
| 8.2 | 基本性质          | (235)             |
| 8.3 | 结构            | (248)             |



|      |                |               |
|------|----------------|---------------|
| 8.4  | 几种主要液体膜电极的应用   | (253)         |
| 第九章  | 气敏电极及其应用       | 保学明 潘淑贞 (280) |
| 9.1  | 原理             | (280)         |
| 9.2  | 构造             | (290)         |
| 9.3  | 使用             | (299)         |
| 9.4  | 几种气敏电极的应用      | (303)         |
| 第十章  | 氧化还原电位及其测定     | 刘志光 (311)     |
| 10.1 | 原理             | (311)         |
| 10.2 | 氧化还原电极的制备和处理   | (319)         |
| 10.3 | 氧化还原电位的测定      | (322)         |
| 第十一章 | 电位测量中的常见问题及其原因 | 于天仁 (329)     |
| 11.1 | 一般检查           | (329)         |
| 11.2 | 读数的问题          | (332)         |
| 11.3 | $S$ 值的问题       | (339)         |
| 11.4 | 溶液的问题          | (344)         |
| 11.5 | 液接问题           | (345)         |
| 第十二章 | 电导法            | 李成保 (348)     |
| 12.1 | 原理             | (349)         |
| 12.2 | 交流测量法          | (357)         |
| 12.3 | 直流测量法          | (367)         |
| 12.4 | 电导滴定           | (372)         |
| 12.5 | 应用             | (375)         |
| 第十三章 | 伏安法            | 丁昌璞 王敬华 (383) |
| 13.1 | 一般原理           | (384)         |
| 13.2 | 测量装置           | (396)         |
| 13.3 | 土壤中还原性物质的测定    | (406)         |

|      |                       |                 |
|------|-----------------------|-----------------|
| 13.4 | 污水中 COD 的测定           | ( 409 )         |
| 13.5 | 土壤和水中氧的测定             | ( 412 )         |
| 13.6 | 亚铁、亚锰离子及其络合物的稳定性常数的测定 | ( 421 )         |
| 13.7 | 电流滴定                  | ( 424 )         |
| 第十四章 | 电化学仪器                 | 方建安 ( 432 )     |
| 14.1 | 电位测量仪器                | ( 432 )         |
| 14.2 | 电导测量仪器                | ( 452 )         |
| 14.3 | 伏安法测量仪器               | ( 461 )         |
| 14.4 | 袖珍电化学复用仪              | ( 467 )         |
| 第十五章 | 原位连续测定                | 苏渝生 方建安 ( 472 ) |
| 15.1 | 传感器                   | ( 473 )         |
| 15.2 | 测量系统                  | ( 483 )         |
| 15.3 | 应用举例                  | ( 492 )         |

# 第一章 电极电位\*

于天仁

电化学方法的基本原理是，将一对电极置于试液中，构成一个电池，然后根据在电极-溶液界面上所发生的电化学反应，测定有关物质的性质和数量。在电位法中，测定所依据的是电极电位与离子数量之间的关系。在伏安法中，是依据在一定的外加电压下流经电极的电流与离子数量的关系。而在电导法中，所依据的则是两电极之间的电阻与溶液中离子数量的关系。因此，电极是进行电化学反应的场所，是所有电化学方法中的关键性元件。

在本章中，首先讨论电池中没有电流流过的电极-溶液界面间的电极电位，然后讨论电流对电极电位的影响，即电极极化问题。

## 1.1 电极电位的发生

### 1.1.1 界面反应

任何两种物质相互接触时，在其接触处就会形成一个界面。这两种物质，又称为两相，可以是固体-固体、固体-液体或者液体-液体。由于两相中的化学组成不同，所以将在界面

---

\* 本章由张宏整理。

处发生物质迁移。如果迁移的物质带有电荷（电子、离子、偶极子），则在两相之间将产生一个电位差。

在电化学分析中，固-液界面最为常见。在固相部分中，一般都涉及到金属导体。下面首先讨论金属-溶液界面上发生物质迁移的情形。

假定，将一片金属锌浸于硫酸锌水溶液中。金属中含有电子和锌离子，溶液中含有锌离子、硫酸根以及由水离解所产生的氢离子和氢氧离子。此外，溶液中还可能含有少量从离子或不带电荷的分子逸出的游离电子。

在界面上，锌离子可以从金属锌向溶液中迁移，也可向相反的方向迁移。在一定的时间间隔内，由溶液向金属锌迁移的锌离子的数目与溶液中该种离子的数目成正比。但在通常情况下，由溶液向金属锌迁移的锌离子的数目总是少于以相反方向迁移者。因此，溶液带正电荷，而金属锌则带负电荷。两相之间的电位差将阻止锌离子进一步迁移，直到两相间建立起动态平衡。

在两相界面上也会发生电子迁移。在溶液中，某些游离电子暂时被氢离子捕获，生成中性氢原子。从位于界面层中的这些中性氢原子释放出的某些电子则可能向金属锌迁移。另一方面，金属上的某些过剩电子会向溶液中迁移，其中的一部分将被氢离子所捕获。达到平衡后，在一定的时间间隔内，从金属锌向溶液迁移的电子的数目与从溶液向金属锌迁移者相等。

在上述关于锌电极的例子中，电子电流极小，因而界面上的交换电流几乎完全由锌离子所携带。

如果将一支铂电极浸于一含有  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子的溶液中，情况就有所不同。在这种情况下，金属铂和溶液之间的

交换电流主要由金属铂与  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  离子之间的电子迁移所致，只有很小一部分是由铂离子从金属铂向溶液中迁移所引起的。这意味着，电子可以离开金属铂而被  $\text{Fe}^{3+}$  离子捕获，或者从  $\text{Fe}^{2+}$  离子上释放出来而被金属铂捕获。 $\text{Fe}^{2+}$  离子放出电子的速度决定于溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  离子的浓度。这些电子中的一部分被  $\text{Fe}^{3+}$  离子获得，而其余的电子将迁向铂电极。 $\text{Fe}^{3+}$  离子获得电子的速度决定于溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  离子的浓度。因此，在开始时，电子迁向铂电极的速度决定于溶液中两种铁离子的浓度。由于在这种溶液中电子从铂电极迁向溶液的速度大于以相反方向迁移的速度，因此铂电极带正电荷，而溶液则带负电荷。两相间所产生的电位差将阻止电子进一步迁移，直至达到动态平衡。

如果将镀铂黑的铂电极浸于含氢离子的溶液中，并在溶液中通以氢气，铂黑微粒可吸附一部分氢于其表面，并催化氢分子离解为氢原子和氢原子化合为氢分子的反应。某些中性氢原子被铂吸收，并离解为质子和电子。大部分从铂迁向溶液的质子与水分子结合成为  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子。

这些反应也可以相反的方向进行。

在上述诸反应中，质子从铂向溶液的迁移以及相反方向的迁移是最重要的，因为它们都是决定速度的反应。如果这两个方向相反的质子迁移速度不同，那么达到平衡后，在铂和溶液之间就会产生一个电位差，其大小决定于铂电极上和溶液中  $\text{H}^+$  离子的相对浓度，并进而决定于氢气的分压和溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子的浓度。

如果除了质子迁移之外，铂与溶液之间还有电子迁移，那么达到平衡后，两相间的电位差也将决定于氢气的分压和溶液中质子的浓度，因为电子将从氢原子上释放到铂上，或者

在进入溶液时与  $H^+$  离子结合成为氢原子。

上面讨论了三种情况,即电极-溶液界面间的离子 ( $Zn^{2+}$ ) 迁移、电子迁移和质子迁移。在这些反应中, 固体电极都是金属。目前电位法中使用的大多数离子选择性电极的关键材料不是金属, 而是其它的固体导体或不与水相混溶的液体。在这种情况下, 带电粒子也会在电极与溶液之间发生迁移。对于离子型固体, 如玻璃、 $LaF_3$  单晶及  $Ag_2S$  多晶片, 电荷载体为离子, 通常还伴有少量电子。对于导电的液体, 电荷载体为离子。

以玻璃膜电极为例。玻璃膜中可移动的电荷载体主要是碱金属离子 (如  $Li^+$  离子)。当膜浸于溶液中时, 膜表面的碱金属离子将迁入溶液, 而等当量的一价离子 (如  $H^+$  离子) 将由溶液迁至膜的表面, 以中和表面上的固定负电荷点。由于膜表面的固定负电荷点的密度很大, 所以表面上的一价阳离子的浓度也很高。对于 pH 敏感玻璃, 浓度可高达 20 摩尔/升。在达到平衡后, 两相间离子交换的程度决定于玻璃的化学组成、两种有关的阳离子的种类以及溶液中原有的阳离子的数量。例如对于 pH 敏感玻璃膜, 其表面的负交换点几乎全为  $H^+$  离子所中和。而对于钠敏感玻璃膜, 则主要为  $Na^+$  离子所中和。在达到平衡后, 所产生的界面电位将阻止进一步的离子交换, 而这两种阳离子从溶液向膜表面和从膜表面向溶液中迁移的速度趋于相等。

### 1.1.2 界面电位差

上面已经提到, 由于带电质点的迁移, 使在两相的界面两边产生一个界面电位差, 简称界面电位。现在看看这个界面电位是如何产生的。

首先，说明一下化学位 ( $\mu$ )，电位 ( $\phi$ ) 和电化学位 ( $\bar{\mu}$ ) 的含义及它们之间的相互关系。

在热力学上，将一个体系中第  $i$  个组分的偏摩尔自由能定义为化学位 ( $\mu$ )。在无限大的体系中， $\mu_i$  是一摩尔  $i$  物质对体系的自由能 ( $G$ ) 的贡献，可以数学式表示为：

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, n_2, \dots} \quad (1-1)$$

式中  $n_i$  为  $i$  组分的摩尔分数，注脚  $T$ 、 $P$  等表示除  $i$  组分以外，温度、压力和其它组分不变。

一种物质的化学位是其浓度的函数，它与浓度的关系为：

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1-2)$$

式中  $a_i$  称做活度，也是浓度的一个函数。在一任意规定的标准状况下，使  $a_i$  为 1，则  $\mu_i = \mu_i^0$ ，也就是说， $\mu_i^0$  是在标准状况下  $i$  物质的化学位。因为一种物质的化学位是其浓度（活度）的函数，所以在不均匀的体系中，像温度、压力等一样，物质有由化学位较高的一相向化学位较低的一相迁移的趋势，直到两相的化学位相等为止。所以化学位也可以看做为物质由该相中逃逸出去的趋势的一个尺度。

对于带电荷的组分（离子和电子），还需要考虑其电荷及与之有关的内电位 ( $\phi$ ) 对体系自由能的贡献：

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + ZF\phi \quad (1-3)$$

$\bar{\mu}_i$  称做电化学位。由上式可见，电化学位是化学位和克离子电荷 ( $ZF$ ) 与内电位 ( $\phi$ ) 之积的总和。式中  $Z$  为离子的电荷数，其值可以为正，也可为负。

什么是一相的内电位 ( $\phi$ )？在物理学上，电场中某点的电位等于在真空中将一单位正电荷由无限远处移至该点时所需要做的功。在电化学上，将这个定义应用到一相的电位时，

称  $\phi$  为该相的内电位。这一电位又可分为两部分,即外电位 ( $\psi$ ) 和表面电位 ( $\chi$ ):

$$\phi = \chi + \psi \quad (1-4)$$

外电位是距相表面很近 (约  $10^{-5}$  厘米) 处的电位, 它代表将单位电荷移至该处时所需要克服的长距离库伦力。表面电位代表电荷通过表面层上定向偶极子时所需要克服的短距离力。

以上讨论的  $\mu$ 、 $\bar{n}$ 、 $\phi$ 、 $\chi$  和  $\psi$  等参数, 都是就一相来说的。当两个相接触时, 由于电荷的不均匀分布, 就会在界面两边产生电位差。界面电位差的存在是一个普遍现象, 它可以由于各种原因而产生。如果构成界面的物质带有可移动的自由电荷 (电子或离子), 则可在界面之间进行电荷迁移。因此, 可以通过外电路向界面两侧充电而产生电位差。如果两相中含有偶极子或能够产生感应偶极子的分子, 那么偶极子的定向排列也可产生界面电位差。

与上述定义相关的,  $\Delta\phi$  称为 Galvani 电位差、绝对电位差或总电位差, 而  $\Delta\psi$  则称为 Volta 电位差。

因此, 对于金属 (M) 和溶液 (S) 之间的界面, 各种电位差之间的关系为:

$$\begin{aligned} {}^M\Delta^S\phi &= \Delta\psi + \Delta\chi = (\psi_M - \psi_S) + (\chi_M - \chi_S) \\ &= (\psi_M + \chi_M) - (\psi_S + \chi_S) = \phi_M - \phi_S \end{aligned} \quad (1-5)$$

### 1.1.3 电极-溶液界面的电位分布

当电极与溶液处于动态平衡时, 由于静电力和热动力这两个相反的力的共同作用, 使在电极表面附近产生电荷的不均匀分布。在紧靠电极表面, 为由定向排列的水偶极子和未水合的离子所构成的内 Helmholtz 层 ( $H_{内}$ ), 此层两边的



电位差为 $\Delta\chi$ 。内Helmholtz层外为由水合离子构成的外Helmholtz层 ( $H_{\text{外}}$ )。再向外为一扩散层。 $H_{\text{内}}$ 与 $H_{\text{外}}$ 间的 $\Delta\psi$ 的变化为直线式的，而扩散层内 $\Delta\psi$ 的变化为指数式，在自由溶液中 $\Delta\psi$ 则为零。

#### 1.1.4 电极电位

在电化学研究中，较为关心的是能够用实验直接测量的电极与溶液之间的电位差。

然而遗憾的是，单个界面电位差的数值是无法直接测量的。例如，如果要测量一个金属电极 ( $M_1$ ) 和溶液 (S) 之间的电位差，即  ${}^{M_1}\Delta^S\phi$ ，必须使用一台测量仪器（电位差计）和一个导体 ( $M_2$ ) 来构成测量回路（图 1.1），该导体必须与溶液接触。但是这个导体的引入不可避免地又引入了另一个界面电位差  ${}^S\Delta^{M_2}\phi$ 。此外，如果  $M_1$  和  $M_2$  不是同一种物质，则在两者接触处又会产生一个接触电位差  ${}^{M_1}\Delta^{M_2}\phi$ 。因此，所测量的  $E$  实际上是三个界面电位之和：

$$E = {}^{M_1}\Delta^S\phi + {}^S\Delta^{M_2}\phi + {}^{M_2}\Delta^{M_1}\phi \quad (1-6)$$

由此可见，一个界面的电位差的绝对值是无法直接测量的。

然而，如果可以确定一个共同的标准，就有可能将界面电位差与这个标准相比较，从而测量它们的相对变化。这类似于把海平面的高度作为零来测量一座山的高度。在电化学中，国际上普遍同意，把标准氢电极的电位作为零，并且其

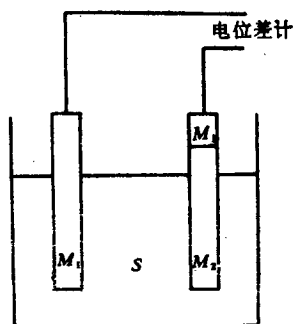


图 1.1 单个界面电位差的测定