

杜宝中 编著



# 环境监测中的 电化学分析法



化学工业出版社  
环境科学与工程出版中心

# 环境监测中的电化学分析法

杜宝中 编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境监测中的电化学分析法/杜宝中编著. —北京:  
化学工业出版社, 2003. 4  
ISBN 7-5025-4380-5

I. 环… II. 杜… III. 电化学分析-应用-环境  
监测 IV. X83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 020025 号

---

环境监测中的电化学分析法

杜宝中 编著

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 李彦玲

责任校对: 郑捷

封面设计: 于兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
北京市昌平振南印刷厂印刷  
三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 7 $\frac{1}{4}$  字数 188 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4380-5/X·261

定 价: 20.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 前 言

电化学分析法是仪器分析中普遍应用的一类重要方法。该法具有简便、快速、灵敏、较准确及易于实现自动连续测定等特点。所用仪器结构简单、价格低廉，适用范围广、技术容易掌握，既可作为常规分析的工具，又可用于微量和痕量的分析。特别是化学传感器可远离二次仪表，因此在现场监测和过程控制与分析中具有其他分析方法所无可比拟的优势，随着计算机和分析仪器的相互结合，使电化学分析的操作程序及数据处理更易趋向于自动化。

电化学分析法应用于环境监测领域，在我国已愈来愈显示出其强大的生命力和优越性。但是，目前国内尚未见到该方面实用性较强的专著。为了适应电化学分析日益发展和广泛应用的需要，本书参考国内外最新有关文献资料，并结合作者多年来的科研工作及教学实践，介绍电化学分析方法在环境监测中的应用。书中详细地叙述了电化学分析中三个重要部分离子选择性电极、库仑分析和伏安分析的原理方法及在环境监测中的应用，并在各章之末列出主要参考文献。

本书可作为环境监测部门有关科技和化验人员的工作资料和手册，也可作为高等院校与中专技校有关专业的教学及科研参考书。

在编写过程中，薛力同志参加了部分工作，书稿承田家乐教授审阅，并提出了宝贵的建议和意见，在此一并致谢。

由于作者水平所限，书中难免有不妥和错误之处，敬请读者批评指正。

2003年2月于西安理工大学

## 内 容 简 介

本书介绍了环境监测中的电化学分析法，涉及离子选择电极、库仑分析、微库仑分析、极谱法和溶出伏安法。其中详细地介绍了离子选择电极、库仑分析和溶出伏安法的基本原理、分析方法及在环境监测中的应用。强调了实用性，对应用中出现的一些具体问题作了解释与说明，是实际工作者的指南。

本书可供从事化学、化工、冶金、地质、土壤、生物化学、医学、卫生防疫、食品检验，海洋等领域应用电化学分析的工作者，特别是从事环境监测的科技人员以及大专院校与中专技校有关专业师生参考。

# 目 录

<b>1 离子选择电极</b> .....	1
1.1 概述 .....	1
1.2 离子选择电极的基本理论 .....	3
1.2.1 离子活度、活度系数及离子强度 .....	3
1.2.2 膜电位的概念 .....	5
1.2.3 不同离子选择电极的响应特性 .....	6
1.2.4 离子选择电极的主要性能指标 .....	8
1.3 离子选择电极的分类及结构 .....	14
1.3.1 基本(原)电极 .....	15
1.3.2 敏化电极 .....	16
1.4 离子选择电极的分析技术 .....	18
1.4.1 直接电位法 .....	18
1.4.2 电位滴定法 .....	21
1.4.3 Gran 图解法 .....	24
1.4.4 流动注射分析法 .....	28
1.5 离子选择电极的误差来源 .....	29
1.5.1 电极 .....	30
1.5.2 溶液制备 .....	30
1.5.3 测量仪器 .....	31
参考文献 .....	32
<b>2 离子选择电极在环境监测中的应用</b> .....	33
2.1 大气及烟道废气中氟的测定 .....	33
2.2 水体中氟的测定 .....	37
2.3 空气中氰含量的测定 .....	41
2.4 工业废水中氰化物的测定 .....	42
2.5 硫电极测定地表水中微量氰化物 .....	45
2.6 工业废水中硫化物的测定 .....	47

2.7	海洋底质中硫化物的测定 .....	49
2.8	工业废水中微量银的测定 .....	52
2.9	水体中铅的测定 .....	53
2.10	汽油中四甲基铅的测定 .....	55
2.11	电位滴定法测定水体中硫酸根的含量 .....	57
2.12	天然水及工业废水中镉的测定 .....	59
2.13	间接法测定污水中二价汞和总汞 .....	60
2.14	天然水中硝酸盐含量的测定 .....	62
2.15	天然水中总硬度的测定 .....	63
2.16	废水中氨氮的测定 .....	64
2.17	大气中氧化氮的测定 .....	66
2.18	大气及烟道气中二氧化硫的测定 .....	67
2.19	污水中硫、硫化氢的测定 .....	69
2.20	工业废水中甲醛的测定 .....	70
2.21	土壤原位 pH 值测定 .....	72
2.22	铬鞣液 pH 值测定 .....	73
	参考文献 .....	74
<b>3</b>	<b>库仑分析</b> .....	<b>76</b>
3.1	电解分析基本原理 .....	76
3.1.1	电解 .....	76
3.1.2	电解分析法 .....	80
3.2	库仑分析法 .....	86
3.2.1	库仑分析法的分类 .....	86
3.2.2	电解定律 .....	87
3.2.3	电流效率 .....	90
3.3	控制电位库仑分析法 .....	91
3.3.1	银库仑计 .....	92
3.3.2	气体库仑计 .....	92
3.3.3	化学库仑计 .....	93
3.3.4	库仑式库仑计 .....	94
3.3.5	电子积分仪 .....	94
3.4	恒电流库仑滴定法 .....	95
3.4.1	原理与装置 .....	95

3.4.2	终点指示方法 .....	97
3.4.3	电生滴定剂的方式 .....	100
3.4.4	电流效率与滴定效率 .....	102
3.5	动态库仑分析法 .....	105
3.5.1	原理 .....	105
3.5.2	微库仑滴定池 .....	107
3.5.3	偏置电压的选择 .....	109
	参考文献 .....	110
<b>4</b>	<b>库仑分析在环境监测中的应用 .....</b>	<b>111</b>
4.1	工业废水中铬的测定 .....	111
4.2	污水中化学耗氧量(COD)的测定 .....	113
4.3	制革废水中挥发酚的测定 .....	116
4.4	大气中二氧化硫的测定 .....	118
4.5	大气中氮氧化物的测定 .....	120
4.6	水体中氰化物的测定 .....	122
4.7	废水中砷的测定 .....	124
4.8	大气中臭氧和总氧化剂的测定 .....	126
4.9	大气中一氧化碳的测定 .....	129
4.10	废水中甲醛的测定 .....	132
4.11	微库仑法测定抗坏血酸 .....	134
4.12	油品中溴值的测定 .....	136
	参考文献 .....	139
<b>5</b>	<b>溶出伏安法 .....</b>	<b>141</b>
5.1	极谱-伏安法概述 .....	141
5.2	阳极溶出伏安法 .....	146
5.2.1	悬汞电极上的电流公式 .....	151
5.2.2	厚汞膜电极上的电流公式 .....	153
5.2.3	薄汞膜电极上的电流公式 .....	154
5.3	阴极溶出伏安法 .....	155
5.3.1	预电解 .....	156
5.3.2	溶出 .....	157
5.4	变价离子溶出伏安法 .....	158
5.5	定性和定量分析方法 .....	159



5.5.1	标准曲线法	160
5.5.2	标准加入法	160
5.5.3	内标法	161
5.6	电极及仪器	162
5.6.1	“电积”和“溶出”所需仪器装置	162
5.6.2	工作电极	162
5.7	影响溶出电流的因素	174
5.7.1	电积电位	174
5.7.2	电积时间	175
5.7.3	电位扫描速度	176
5.7.4	搅拌	176
5.7.5	电极的形状和面积	178
5.7.6	支持电解质	178
5.7.7	被测离子浓度	179
5.7.8	表面活性物质和氧	179
5.7.9	温度	180
5.7.10	金属间化合物	180
5.8	提高灵敏度和分辨能力的方法	181
5.8.1	使用汞膜电极	181
5.8.2	在对流扩散的条件下溶出测定	181
5.8.3	分步溶出提高分辨能力	181
5.8.4	加入配位体或变换支持电解质	182
5.8.5	改进电解池的结构	182
5.8.6	改进溶出方法	182
5.8.7	小波自卷积法	182
	参考文献	182
<b>6</b>	<b>溶出伏安法在环境监测中的应用</b>	<b>184</b>
6.1	微量酚的测定	184
6.2	甲醛和乙醛的测定	185
6.3	空气中二甲苯的测定	187
6.4	农药残留量杀虫双的测定	188
6.5	水体中六价铬及总铬的测定	189
6.6	工业废水中镉、铜、锌、铅的连续测定	190

6.7	污水中汞的测定	193
6.8	水质中钙的测定	195
6.9	水质中镁的测定	196
6.10	污水中钴的测定	197
6.11	废水中铊的测定	198
6.12	废水中硫化物的测定	199
6.13	废水中砷的测定	201
6.14	水体中硒的测定	202
6.15	水体中亚硝酸根的测定	204
6.16	污水中磷的测定	205
6.17	水质中碘的测定	206
6.18	污水中氰化物的测定	208
6.19	大气中四乙基铅的测定	210
6.20	大气中氮氧化物的测定	212
6.21	水体中溶解氧的测定	213
	参考文献	215

# 1 离子选择电极

## 1.1 概述

离子选择电极是 20 世纪 70 年代在分析化学领域出现的一个崭新分支。它是一类电化学传感器，它所产生的电位与溶液中被测离子的活度（或浓度）的对数呈线性关系。在此基础上建立的分析方法称为离子选择电极分析法。

早在 20 世纪初，Cremer 等<sup>[1]</sup>发现玻璃膜电位的大小依赖于溶液的酸度，产生了 pH 玻璃电极，随后人们又研制了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  等一价阳离子选择性玻璃电极。特别是 1966 年，Frant 和 Ross<sup>[2]</sup> 研制成功以  $\text{LaF}_3$  单晶膜材料的具有高选择性和灵敏度的氟离子选择电极以来，为离子选择电极的研究工作开创了新局面，从而推动了离子选择电极迅速发展。之后，各类电极相继问世。在我国，离子选择电极的研制和应用早在 1964 年就已开始，但发展最快的还是 70 年代，1975 年在长沙召开了“氟离子选择电极技术座谈会”，这是我国第一次全国性的离子选择电极专业会议，它宣传了离子选择电极技术，扩大了影响。从此，我国的离子选择电极的研究和应用，就以氟离子电极为中心的固膜电极开始并迅速发展起来。1977 年 1 月在福州召开了“离子选择性电极及离子计技术交流会”<sup>[3]</sup>，会上交流的均为固膜电极的报告，约 50 多篇，涉及近二十种电极，反映了我国离子选择电极达到了高潮，形成了仪器分析中一门新的测试技术。1979 年 12 月在泰县召开了“离子选择电极技术交流会”<sup>[4]</sup>，交流的论文和报告 120 多篇，题材广泛，内容丰富。明显的特点是电极的研究与应用已由固膜电极转向液膜电极、气敏电极和酶电极。这标志着我国离子选择电极由研制和应用阶段发展到一个更新的阶段。目前电极

品种剧增的时期已过，而转入到电极广泛应用的阶段，与此同时对电极响应机理的研究正在深入展开。特别是进入 20 世纪 90 年代，离子选择电极的应用和响应机理的研究已成为历届全国离子选择电极学术交流会的主題<sup>[5,6]</sup>。

我国离子选择电极技术的迅速发展，是与环境监测中要求对大气、水质及土壤中微量物质测定密切相关的。目前国内商品电极已多达 30 余种，而非商品电极则更多。电极品种的增多，为解决分析化学领域中某些难以解决的问题提供了有效的手段，特别是在自动控制监测方面具有广泛的应用前景。由于离子选择电极检测下限一般为  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  mol/L，有些电极还可测至更低浓度，因此可广泛应用于环境污染监测，特别是水质和大气的监测，而且可以进行连续自动监测。

离子选择电极所需仪器设备价廉、便携，分析操作简单、快速，测量线性范围广，选择性和灵敏度较高，颜色和浊度不影响测定。所以可现场用于江河湖泊中  $Pb^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $S^{2-}$ 、 $CN^{-}$ 、 $F^{-}$  等有害物质的分析，也可在船舶上对海洋污染进行监测。可以预计，离子选择电极在环境自动监测中将会愈来愈显示出其独特的优越性。因此，用离子选择电极进行环境监测是重要的监测手段之一。其主要优点如下所述。

(1) 离子选择电极分析法具有简便、快速的特点。所需测量仪器易于小型化、自动化，适于现场分析。还可以在不破坏测试体系的情况下直接进行分析测定。

(2) 多数离子选择电极灵敏度可达 1mg/L，且测定离子与干扰离子的选择性系数多在  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  之间，一般勿需化学分离即可进行现场监测。

(3) 离子选择电极分析法一般响应时间仅需几分钟甚至更短，便于对环境污染进行快速分析。

(4) 离子选择电极分析法不仅可用气敏电极测定环境中  $CO_2$ 、 $NH_3$ 、 $NO_2$ 、 $SO_2$ 、 $HCN$  等，亦可直接测定游离态离子含量，便于进行环境质量评价。

(5) 离子选择电极法可在不破坏测试体系的情况下，直接进行分析测定，又由于电极响应速度快，可以连续测试、记录并与控制系统及计算机联用。

(6) 离子选择电极法可以测定其他分析方法较难测定的阴离子，如  $F^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $CN^-$  等可进行快速分析，而且测试手续简便，不受试液颜色、浑浊的影响。

(7) 离子选择电极在环境监测中用作指示电极进行电位滴定，可提高分析的准确度和精密密度，亦可扩大其应用范围。

离子选择电极学科发展的时间还不长，仍处于发展时期，像 pH 玻璃电极和氟离子电极一样成熟的电极尚不多，用于环境监测的离子选择电极尚需提高其选择性和稳定性。同时仍需在延长电极的使用寿命和克服共存离子干扰以及提高测量精度等方面有待今后工作使之逐渐完善。在环境监测中，应用离子选择电极作为传感器发送电信号进行自动记录和连续监控是应用研究的方向。

## 1.2 离子选择电极的基本理论

### 1.2.1 离子活度、活度系数及离子强度

离子化合物和强极性键的共价化合物，在水的作用下能够形成水合离子，完全电离，其水溶液导电性很强，这类化合物为强电解质。

强电解质在水中全部电离。实际上，即使在较稀的溶液中，由于离子间的相互作用，使相反电荷的离子形成一定数量的、暂时结合的“离子对”，抑制了离子的活动性，使离子表现出来的浓度往往低于其真实浓度。这种表现出来的浓度称为离子在水溶液中的“有效浓度”，即离子的“活度”。假定在 0.1mol/L 盐酸溶液中，氢离子的真实浓度是 0.1mol/L，而有效浓度(活度)是 0.084mol/L，这种情况下，氢离子参加化学反应的不是 0.1mol/L，而是 0.084mol/L。

离子的活度  $a_i$  与离子的浓度  $c_i$  关系是：

$$a_i = f_i c_i \quad (1-1)$$

式中  $f_i$  —— 离子的活度系数。

在极稀溶液中,  $f_i \approx 1$ ; 在较浓溶液中,  $f_i < 1$ 。

在溶液中正、负离子总是共同存在的, 实际上单个离子的活度和活度系数至今尚无严格的方法测定, 而只能测定两种离子的平均活度, 即

$$a_{\pm} = \sqrt{a_{H^+} \cdot a_{Cl^-}} \quad (1-2)$$

式中  $a_{\pm}$  —— 两种离子的平均活度;

$a_{H^+}$  —— 溶液中  $H^+$  的活度;

$a_{Cl^-}$  —— 溶液中  $Cl^-$  的活度。

所以用平均活度系数来表示平均活度与平均浓度之间的关系:

$$a_{\pm} = f_{\pm} c_{\pm} \quad (1-3)$$

1921年 Lewis 将溶液中离子浓度和离子电荷结合起来, 提出了离子强度的概念, 活度系数随“离子强度”增加而减小。若溶液中的离子强度用  $\mu$  表示, 则它们之间存在以下关系:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad (1-4)$$

例如, 在 0.1 mol/L HCl 溶液中, 总离子强度为

$$\mu = \frac{1}{2} (0.1_{H^+} \times 1_{H^+}^2 + 0.1_{Cl^-} \times 1_{Cl^-}^2) = 0.1 \text{ mol/L}$$

在 0.1 mol/L  $CaCl_2$  溶液中, 总离子强度为

$$\mu = \frac{1}{2} (0.1_{Ca^{2+}} \times 2_{Ca^{2+}}^2 + 2 \times 0.1_{Cl^-} \times 1_{Cl^-}^2) = 0.3 \text{ mol/L}$$

溶液中离子的活度是离子强度的函数。Debye-Hückel 推导了计算离子活度系数的近似公式:

$$\lg f_{\pm} = -A |Z_+ Z_-| \sqrt{\mu} \quad (1-5)$$

A 是与温度和溶剂有关而与溶液浓度无关的常数，在 20℃、25℃、38℃ 的水溶液中，A 分别为 0.507、0.512、0.524。

上述的 Debye-Hückel 公式仅适用稀溶液，随着溶液浓度增加，理论计算结果就偏高于实验值。当溶液浓度在 0.05~0.1mol/L 范围内，可用下列修正公式：

$$\lg f_{\pm} = -0.511 |Z_+ Z_-| \left[ \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \right] \quad (1-6)$$

根据 Debye-Hückel 理论，对于溶液中的中性分子或者说弱电解质，由于它们不是以离子状态存在的或电离成极少的离子，故在溶液中的离子强度可以忽略，因而得到以下关系式：

$$\lg f_i = 0$$

即溶液中离子的活度系数  $f_i = 1$

### 1.2.2 膜电位的概念

离子选择电极为何对溶液中某种离子具有选择性响应，可由膜表面离子交换平衡产生的膜电位简单地加以说明。

在离子选择电极中薄膜能使溶液中某些组分有选择地、不平等地渗透，这种膜称为电化学膜。它的重要性质是在两个溶液间能形成电位差，即膜电位。若将离子选择电极模拟成图 1-1，假设离子电极对  $i$  离子有选择性响应，则选择性电极膜仅允许  $i$  离子由薄膜外部表面接触的溶液进入电极内部溶液。而内部溶液中含有一定活度的平衡离子，当电极浸入试样溶液中时，由于薄膜内外离子活度不同，可移动的离子将由活度高的试样溶液向活度低的内充溶液有一瞬间的通透，而其他离子  $j$  就被阻止不能通过。因离子带有电荷，此时电极膜两侧电荷分布不

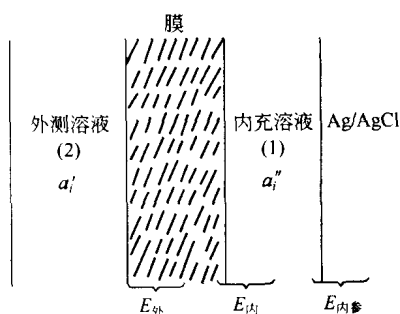


图 1-1 电极电位模拟图

部溶液。而内部溶液中含有一定活度的平衡离子，当电极浸入试样溶液中时，由于薄膜内外离子活度不同，可移动的离子将由活度高的试样溶液向活度低的内充溶液有一瞬间的通透，而其他离子  $j$  就被阻止不能通过。因离子带有电荷，此时电极膜两侧电荷分布不

均，就形成了双电层，产生了一定的电位差。此电位即所谓的电极的选择性膜电位。事实上，在上述体系中，膜电位可以看成是一种浓差电位。因此，膜电位  $E_M$  与离子活度的关系，可用浓差电池表示：

$$E_M = \frac{2.303RT}{Z_i F} \lg \frac{a_i}{a_i'} \quad (1-7)$$

式中  $a_i$  —— 离子  $i$  的活度；  
 $Z_i$  —— 离子  $i$  的电荷。

因为，离子选择电极的内充溶液中离子活度  $a_i'$  是固定的，故式 (1-7) 可表示为

$$E_M = E^\ominus \pm \frac{2.303RT}{Z_i F} \lg a_i \quad (1-8)$$

$Z_i$  是溶液中被测离子的电荷数。被测离子是阳离子时取“+”号；阴离子时取“-”号。即试液中阳离子浓度愈大，电池电动势  $E_M$  愈大，反之愈小；试液中被测阴离子浓度愈大，电池电动势  $E_M$  愈小，反之愈大。

式 (1-8) 表明，离子选择电极膜电位对溶液中  $i$  离子活度的对数呈线性关系。这是离子选择电极测定离子活度的最基本公式。在测量中只要有一支在一定条件下电位稳定的参比电极与离子选择电极构成一个完整的电化学电池，即可由测定的电池电动势计算出溶液中离子的活度。

### 1.2.3 不同离子选择电极的响应特性

膜电位究竟怎样产生？膜为何对离子  $i$  具有选择性响应等，即膜电位产生的机理至今仍众说纷纭，但是离子选择电极的膜电位是由相界过程（离子交换）与扩散过程（离子迁移）所产生的，这一看法目前还是被人们所接受，也较为合理。

利用不同离子选择电极的离子传导机制，可以对膜的离子交换与离子迁移过程予以简单阐述。

氟离子选择电极的敏感膜是由氟化镧单晶制备的。氟化镧单晶具有六方晶系结构，在此结构中  $La^{3+}$  离子有五个  $F^-$  离子围绕着，



其次最近邻的是第六个  $F^-$  离子，这样由  $La^{3+}$  和  $F^-$  离子与  $LaF_2^+$  两边的一层  $F^-$  离子组成了网络结构。通过核磁共振与电导的测量证明，在这种结构中  $F^-$  离子活动性很大，适合作氟离子电极的薄膜。

在氟化镧晶体中掺入  $Eu^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  杂质离子后，可使晶体的导电性增加，内阻降低，因而测量时响应时间缩短。氟化镧晶体敏感膜具有很好的选择性，就是由于氟离子是电荷载体。H. M. Stahr 和 D. O. Clardy<sup>[7]</sup> 已用同位素  $^{18}F$  证明了氟离子的迁移，在外加电压下， $^{18}F$  在电极表面迅速积集并扩散进入单晶内部，且由于氟离子的迁移和积集从而改变了电极膜表面电荷分布，形成双电层，在一定条件下，产生了电位差，该电位即为膜电位。它是建立在电极响应离子-氟离子传导电荷基础之上的。镧离子不是电荷的传导者，在含有过量  $La^{3+}$  的溶液中，测得电阻值较不含  $La^{3+}$  的电解质溶液要高<sup>[8]</sup>。其原因是，由于单晶表面双电层霍姆赫兹外层中  $F^-$  离子与  $La^{3+}$  离子的结合使  $F^-$  活度下降，电阻则因传导电荷的离子减少而上升。

从晶体化学的角度看，氟化镧单晶敏感膜的选择性，是由于晶体点阵缺陷使氟离子起传导作用。邻近空穴（缺陷）的氟离子能够迁移到另一空穴，而空穴的大小、形状及电荷分布，只适应流动的氟离子，对其他离子则不起作用，单晶膜总是这样排除其他离子而表现出选择性的。

硫化银膜电极的响应机理是银离子传导电荷，但也不能完全排除  $S^{2-}$  参与电荷的传递。电极在  $Ag^+$  活度极低的情况下，对  $S^{2-}$  离子的响应时间很短，这可能是  $S^{2-}$  离子与晶格空穴中  $Ag^+$  的反应。



$S^{2-}$  离子本身成为晶格的一部分而且参与电荷传递。

对于液态膜离子选择电极而言，其膜是由带正电荷或负电荷的有机离子或配离子为活动载体并分散在有机溶液相内构成。膜相内的有机离子被限制在膜内，但可以活动，而相应的被测离子则可自