



环境科学丛书

• 电化学分析法 •

在环境监测中的应用

高 小 霞

科学出版社

电化学分析法在环境 监测中的应用

高小霞

1982

内 容 简 介

本书介绍国内外使用的电化学分析方法，重点介绍大气和水质的环境监测的新方法和新技术。全书从基本原理讲到线路、仪器和具体应用。全书分六章，计有：电化学分析法的一些基本概念；各种电池的组成和作用原理；电导法和库仑法在大气监测中的应用；气敏电极和气体扩散电极在环境监测中的应用；离子选择电极在水质监测中的应用；极谱分析在环境监测中的应用。

本书可供从事环境监测的科技人员和高等学校有关专业师生参考。

电 化 学 分 析 法 在 环 境 监 测 中 的 应 用

高小霞

责任编辑 尚久方

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街137号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982年8月第一版 开本：787×1092 1/32

1982年8月第一次印刷 印张：7 插页：1

印数：6001—6,600 字数：160,000

统一书号：13031·1970

本社书号：2676·13-4

定 价： 1.15 元

序 言

七十年代的环境科学是国际上发展十分迅速的一门新学科。环境保护工作首先要对大气和水质的监测做到心中有数，然后才可以科学地和有计划地采取预防、治理和保护的措施，造福人民。由于环境监测的复杂性，需要应用现代科学的各种新技术。环境监测工作者必须掌握这些现代科学技术，才能为四个现代化服务，起到为环境保护充当“眼睛”和“尖兵”的作用。

在本书中我们只介绍电化学分析法的应用，因为它具有快速、灵敏、准确、仪器简单而便于自动化等特点，适用于对大气、水质、土壤和某些生产流程中进行连续自动的测定。我们从电化学的基本原理讲起，然后着重介绍大气、水质两方面目前国内外的监测方法和仪器，并展望这些监测手段的发展远景。

我们的实际经验不多，编写时间仓促，错误和遗漏是难免的，只希望本书对环境监测工作者能有一些参考价值。

黄慰曾同志为本书修改、誊写，顾孝襄同志代为绘图，谨致以谢意。

高小霞

1978年2月

目 录

第一章 电化学分析法的一些基本概念	1
一、电极电势(位)的产生和标准电极电势.....	1
1. 参比电极.....	4
2. 测量电极电势的补偿法.....	5
二、平衡电势(电动势)与溶液离子浓度的关系—— 能斯特方程.....	7
三、电解分析——法拉第定律.....	9
四、电解过程与极化现象.....	10
1. 超电压.....	12
2. 浓差极化.....	12
3. iR 降.....	13
第二章 各种电池的组成和作用原理	15
一、电极的种类.....	15
1. 参比和辅助电极.....	15
2. 指示和工作电极.....	17
3. 离子选择电极和气敏电极.....	18
二、各种电池的组成.....	18
1. 原电池和电解电池.....	19
2. 库仑电池和极谱电池.....	24
3. 离子选择电极和气敏电极.....	33
4. 气体扩散电极.....	58
5. 固体电解质电池(浓差电池).....	70
6. 半导体嗅敏电池.....	76
第三章 电导法和库仑法在大气监测中的应用	78
一、电导法.....	80
二、动态库仑法.....	84
1. 二氧化硫检测仪.....	85

2. 氮氧化物监测仪	92
3. 臭氧和总氧化剂(O ₃)监测仪	103
三、国外几种库仑监测仪	112
1. 荷兰 Philips 公司生产的四种大气监测仪	112
2. 美国提出的两种仪器	116
第四章 气敏电极和气体扩散电极在环境监测中的应用	
.....	120
一、气敏电极的应用	120
1. 二氧化碳气敏电极	121
2. 氨气敏电极	122
3. 二氧化硫气敏电极	126
4. 氰化氢气敏电极	129
5. 原电池型气敏电极	131
6. 电解电池型气敏电极	135
二、气体扩散电极的应用	142
1. 日本理研 EC-231 型一氧化碳监测仪	142
2. 控制电位的电化学池监测仪	144
三、半导体和类硫半导体(类硫玻璃)电极	160
1. 半导体电极	160
2. 类硫半导体电极	161
3. 固体电解质电池	162
第五章 离子选择电极在水质监测中的应用	163
一、水质监测中的一些离子	165
二、各种电极的制备和应用	172
第六章 极谱分析在环境监测中的应用	190
一、灵敏的极谱仪	190
二、阳极溶出法	198
三、极谱催化波	208
参考文献	217

第一章 电化学分析法的一些基本概念

在介绍各种电化学分析方法以前，我们先复习一下电化学的一些基本原理，以便在各种方法前面不致眼花缭乱，迷惑不解。

电的现象在我们日常生活中确实随处可见。将化学变化与电的现象紧密联系起来便是电化学；应用电化学的基本原理来作分析，便形成了各种电化学分析方法。

电化学主要是研究电解质溶液和电极。所谓电解质溶液是指水溶液中的酸、碱和盐由于电离为带电的阳离子（例如 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ ）和阴离子（例如 OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} ）而成为能导电的离子导体，它与金属电子导体（例如 Cu 、 Zn 、 Pt ）串联起来便形成一个电池（图 1）。电化学就是研究在溶液与电极相

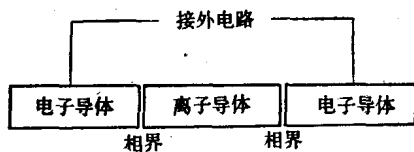


图 1 电池

界面发生的电化学反应，也就是研究电极过程的一门学科。

一、电极电势(位)的产生和标准电极电势

当金属电极包括石墨电极浸没在电解质溶液中，在它们的相界面上(图 1)会产生一个电势差。这是由于固体电极表

面和非常靠近表面的溶液中的离子形成了双电层。双电层的结构可用图 2 中的模型来示意。(1)当金属电极与浓溶液接

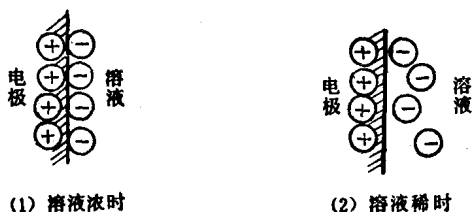


图 2 双电层

触时,在电极表面带正电荷的情况下,溶液中的阴离子整齐地排列在电极-溶液界面上。(2)当溶液稀时,阴离子便比较疏散地分布着。

当金属表面带负电荷,阳离子浓度较大,它们就整齐地排列在电极-溶液界面上,如图 3 所示。其中金属锌电极 [Zn(I)] 表面带负电荷,它是由 Zn^{2+} 离子和自由电子组成, Zn^{2+} 离子以点阵结构排列,电子在其中运动;而溶液 [ZnSO₄(II)] 是离子

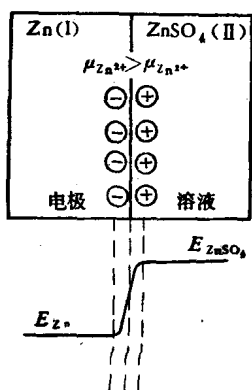


图 3 电势差

导体, Zn^{2+} 和 SO_4^{2-} 可以自由运动。当 Zn(I) 和 ZnSO₄(II) 接触时,因为 Zn^{2+} (I) 和 Zn^{2+} (II) 的化学势不同(化学势以 μ 表示,图上 $\mu_{Zn^{2+}(I)} > \mu_{Zn^{2+}(II)}$),在固相中的 Zn^{2+} (I) 便要离开晶格,水化进入溶液,成为 Zn^{2+} (II),这时相界发生了带电粒子的跃迁,破坏了原来两相间的电中性,使金属表面带负电,溶液带正电,在(I)和(II)两

相间便形成了双电层,也就建立起了电势差。随着电势差的

产生, Zn^{2+} 受着溶液中正电荷的排斥和金属 Zn 表面负电荷的吸引, 又有从 $Zn^{2+}(II)$ 变到 $Zn^{2+}(I)$ 的趋势。达到平衡时, 这种趋势可用 $E_{Zn} - E_{ZnSO_4}$ 来表示, 称为平衡相界电势, 也就是平衡电极电势。

这个单电极的平衡电势是无法测量的, 它必须和另一个电极连结成一个电池, 然后测量这个可逆电池的电动势, 即在没有电流通过的情况下, 测量它的平衡电动势。所以实验中要有一个参比电极来组成电池, 并用补偿法来对消电流, 以达到正确测出电极电势的目的。

当电极是良导体时, 电极中的剩余电荷总是紧贴地分布在“电极/溶液”界面上, 而溶液中的剩余电荷假如是分散地分布着, 此时电极与溶液之间的电势差实际上包含两个组成部分(图4)。

(1) 紧密双电层中的电势差, 又称为“界面上的”电势差, 其数值为 $E - \phi_1$, 其中 E 是电极电势, ϕ_1 是分散层中的电势差。

(2) 分散层中的电势差, 又称为“液相中的”电势差, 其数值为 ϕ_1 。

在电极过程动力学的研究中, ϕ_1 电势的大小和符号对电极反应有很显著的影响, 它与溶液性质、离子浓度和表面活性物吸附等都有密切关系。

电极电势既然是与一个参比电极组成的电池的电动势, 所以它的数值都是相对的。实验中要注意用了什么参比电极, 在测出的电势上注明是对标准氢电极(S.H.E. 或 N.H.E.)

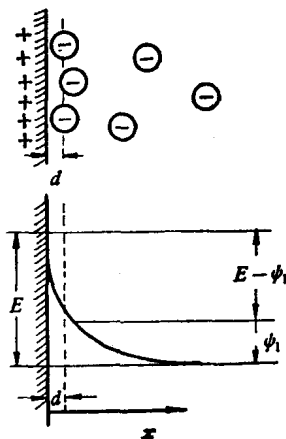


图4 分散层中的电势差

或对饱和甘汞电极 (S.C.E.) 等。

1. 参比电极

对参比电极的要求是它本身的电极电势是恒定的。参比电极有好几种,其中氢电极是一个参比电极,也是一个标准电极,因为在电化学中习惯地把它的电极电势作为零(见图5)。

当镀铂黑的铂片插入氢离子活度为 1 ($a_{\text{H}^+} = 1$) 的溶液中,并不断通入 1 个大气压的氢气,则在 25°C 时达到平衡的电极反应为

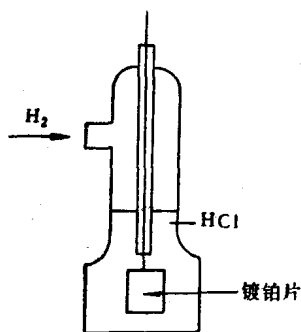
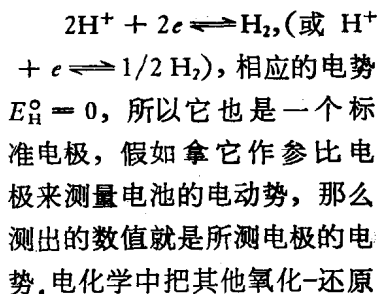


图 5 氢电极

电极例如 Cu^{2+}/Cu 、 Zn^{2+}/Zn 、 I^-/I_2 等, 在离子活度等于 1, 气压等于 1 个大气压, 25°C 时从实验或从热力学数据得出的数值(相对于氢标准电势), 称为标准电极电势或标准氧化还原电势 E° 。

我们以后都采用还原电势, 例如 $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$, $E^{\circ} = -0.763$ 伏, 式中负号表示对锌电极而言, 若对溶液而言, 便是氧化电势: $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$, $E^{\circ} = +0.763$ 伏。目前书中、文献中大都用还原电势。常用的一些 E° 列于表 1。

因为氢电极在实验室中用起来不方便, 目前常用的参比电极是饱和甘汞电极, 它在 25°C 时, 电势稳定, $E_{\#} = +0.242$

伏，也是对氢电极说的。其它如 Ag/AgCl 电极 (+0.200 伏) 和 Hg/Hg₂SO₄ 电极 (+0.615 伏) 也常用到。

2. 测量电极电势的补偿法

测量平衡电势要在没有电流的情况下进行，因为一有电流，便有电极过程，也就引起电极极化，其电势便偏离它的平衡电势，所以要用补偿法，参看图 6。先用标准镉-汞电池 (25°C, $E_s = 1.0184$ 伏) 校正 AB 电位器(均匀的电阻丝)，将接触键放在 D 点，读数为 1.0184 伏，关上 K，调动电阻 R，使检流计 G 上指零。然后接上欲测电

池 E_x ，移动接触键 D 点的位置，使 G 上仍旧指零，则在 AB 上读出的 D 的数值就是 E_x 的电动势。假如参比电极是饱和甘汞电极，那末在读数上加 0.242 伏，便是对氢标的电极电势了。

现在电极的种类很多，有的电极电阻高达几百兆欧，因此不能用上述输入阻抗低的检流计来指零，而是用输入阻抗很高的电子管或晶体管放大

线路，例如电子管伏特计(见图 7)，其中 A 为供电子管灯丝用的电池，B 为供板流电压用的电池。欲测电池的负极接于电子管栅极，而指零电流计 (μA 表) 接于板极，这样当微安 (μA) 计上指零时，通过 E_x 电池的电流是非常小的，所以即使它的阻抗很高， E_x 值也可以在电位计上准确测量出来。

实验室里还用直读式毫伏计，是利用放大线路将电动势

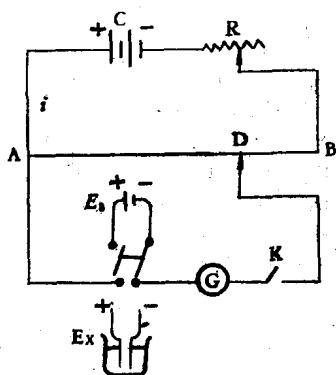


图 6 补偿法线路

表 1 标准电极电势(伏), 25°C^[1]

反 应	E°(伏)	反 应	E°(伏)
$F_2(\text{气}) + 2H^+ + 2e = 2HF$	3.06	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e =$ $SO_2(\text{水}) + 2H_2O$	0.17
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07	$S + 2H^+ + 2e = H_2S(\text{气})$	0.141
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.77	$2H^+ + 2e = H_2$	0.0000
$Ce(IV) + e =$ $Ce(III)(1M HClO_4)$	1.61	$*2CO_2 + 4H^+ + 4e =$ $2CO + H_2O$	-0.12
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e =$ $Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.126
$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	1.36	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0.136
$O_2(\text{气}) + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1.229	$N_2 + 5H^+ + 4e = H_2N$ $\cdot NH_2^+$	-0.23
$*NO_2(\text{气}) + 2H^+ + 2e =$ $NO + H_2O$	1.03	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0.246
$HNO_2 + H^+ + e =$ $NO(\text{气}) + H_2O$	1.00	$Co^{2+} + 2e = Co$	-0.277
$*NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO$ $+ 2H_2O$	0.96	$Ag(CN)_2^- + e = Ag$ $+ 2CN^-$	-0.31
$NO_3^- + 3H^+ + 2e =$ $HNO_2 + H_2O$	0.94	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0.403
$Ag^+ + e = Ag$	0.799	$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	-0.41
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.771	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0.440
$O_2(\text{气}) + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0.682	$2CO_2(\text{气}) + 2H^+ + 2e =$ $H_2C_2O_4$	-0.49
$Hg_2SO_4(\text{固}) + 2e =$ $2Hg + SO_4^{2-}$	0.615	$Zn^{2+} + e = Zn$	-0.763
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e =$ $HAsO_2 + 2H_2O$	0.581	$Cr^{2+} + 2e = Cr$	-0.91
$*CH_3OH + 2H^+ + 2e =$ $CH_4 + H_2O$	0.58	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1.18
$I_2 + 2e = 2I^-$	0.545	$Ti^{3+} + 3e = Ti$	-1.63
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.337	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1.66
$Hg_2Cl_2(\text{固}) + 2e = 2Hg$ $+ 2Cl^-$	0.2676	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2.37
$*C_2H_5OH \sim CH_3CHO$	0.19	$La^{3+} + 3e = La$	-2.52
		$Na^+ + e = Na$	-2.714
		$Sr^{2+} + 2e = Sr$	-2.89
		$K^+ + e = K$	-2.925
		$Li^+ + e = Li$	-3.045

* 由专书找来插入备用。

直接读出来。近年来更广泛应用数字电压表, 输入阻抗很高, 适用于测量各种电池的电动势。例如国产 PZ-8 数字电压表的阻抗为 1000 千欧, 而动电容静电计可高达 10^{10} — 10^{11} 欧。

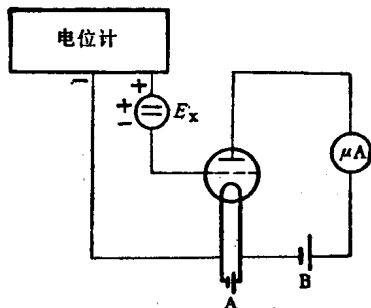


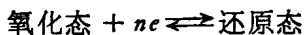
图7 电子管伏特计

二、平衡电势(电动势)与溶液离子浓度的关系——能斯脱方程

上面讲了如何正确测量电池的电动势，从电化学分析的角度便要求所测电动势或电极电势（对标准氢电极或饱和甘汞电极）与溶液离子浓度的定量关系，这可由电化学中最重要的理论公式之一——能斯脱方程来表达：

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (1)$$

这里 E 是可逆电极反应



的电极电势， E° 是相对于标准氢电极的标准电势， R 是气体常数 (8.314 焦耳/°K/克分子)， T 是绝对温度 (273°C)， n 是反应中电子转移数， F 是法拉第常数 (96500 库仑)， a 是反应中氧化态和还原态的活度。将这些常数代入式 (1)，并将自然对数换成常用对数，在 25°C 时，

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (2)$$

对金属离子来说，还原态是固体金属，它的活度是一常数，均定为 1，所以式 (2) 又可写为

$$E = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log a_{M^{n+}} \quad (3)$$

式 (3) 是电位分析的理论根据，经常要用到它。

在分析中我们要测的是溶液浓度，而能斯特方程中用的是活度。这是因为电解质在溶液中电离为阳、阴离子，而阳、阴离子间的库仑力作用，使很稀的溶液也明显地偏离理想溶液。例如 0.01M 的 $ZnSO_4$ 溶液，它的“有效浓度”只有实际浓度的 39%。活度和浓度的关系为

$$a = c \cdot \gamma \quad (4)$$

a 是活度， c 是浓度， γ 是活度系数，通常小于 1。当溶液无限稀释时，离子间的相互作用趋于零，活度也就接近于浓度。在一定温度下活度系数是和离子强度有关的。离子强度为 μ ：

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_n c_n z_n^2,$$

其中 c_n 是各个离子的克分子浓度， z_n^2 是各个离子的价数的平方。表 2 示出 KCl 溶液的离子强度和相应的活度系数。

表 2 KCl 的活度系数

μ	γ_{KCl}
0.001	0.975
0.01	0.901
0.10	0.769
1.0	0.603

在实际应用中，我们设法使标准溶液和被测溶液的离子强度相同，活度系数也就不变，这时便可以用浓度来代替活度。

三、电解分析——法拉第定律

上面所讲是关于电池或电极的平衡电势，即处于无净电流通过的平衡状态下的可逆电池电动势以及它和溶液离子浓度的关系。现在来讨论电解电池的电流与溶液离子浓度的关系或电量与溶液离子浓度的关系。当有电流通过电解池，在电极上必然发生氧化和还原反应。如果在一个电极上发生的反应是溶液中欲测离子的化学计量反应，即这种离子按照一定的化学方程式进行得失电子的反应，换句话说，电极反应的电流效率是100%，没有用之于其它电化副反应，那末电池所通过的电量 Q 和欲测物质的量之间有下列关系：

$$Q = nF \frac{w}{M} \quad (5)$$

式(5)便是法拉第定律：一克当量物质氧化或还原所需的电量为一常数，即一个法拉第(96500库仑)。上式中 Q 是通过电解池的电量，它等于电流 i 与时间 t 的乘积(安 \times 秒=库仑)； n 是反应中电子转移数， F 是法拉第常数。 w 是欲测物质的重量(克)， M 是欲测物质的分子量，所以也可以写为

$$w = \frac{Q \times M}{nF} = \frac{i \times t \times M}{96500 \times n} \quad (6)$$

式(6)是库仑分析的理论根据。因为电流和时间都是可以精密测量的量，因此所测物质的量 w 也就可以测至微量而很精确。

法拉第定律是电化学中又一个重要的基本规律，在电化分析中经常要用到它。

四、电解过程与极化现象

应用法拉第定律的库仑分析也是一种电解分析，不过它与一般电解分析不同，测量的是电量，而经典的电解分析是电重量分析，即称量电解出来的欲测物质的重量。虽然经典电解分析已不适用于环境监测，但它的基本原理还有弄清楚的必要。

电解电池和原电池（自发电池）相反，是在外加电压下电极上才能发生电氧化和电还原的反应，才有电流通过。图 8

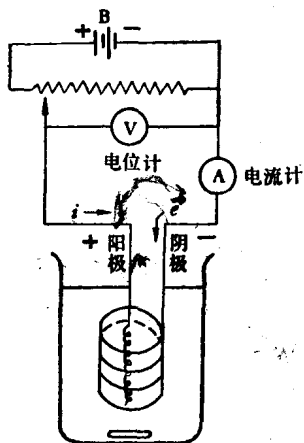


图 8 电解分析

是一个电解电池线路。B 是一个铅蓄电池或晶体管直流电源，它供给电能来推动电解池的电极反应。它的 (+) 极接于电解池的阳极，(-) 极接于电解池的阴极。电流由电源的 (+) 极流出，使电解池的阳极上产生氧化反应，电流经过溶液到阴极流出，在阴极上产生还原作用，电子 (e^-) 的流动方向则相反。所以对电解池来说，阳极是氧化极也是 (+) 极，阴极

是还原极也是 (-) 极。但对电源电池来说，(+) 极是还原极，是阴极，(-) 极是氧化极，是阳极。

图 8 中假设电解液含 0.01 M CuSO_4 和 0.05 M 硫酸，在 25°C 下进行电解。阳极为铂丝作螺旋状，放在阴极网之中是使阴极有一个均匀的电场，可得较为均匀的电解产物铜。并联的电位计和串连的电流计可相应读出电解所需的外加电压和

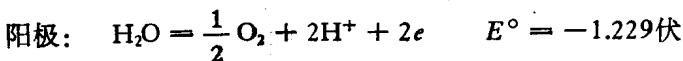
电解时的电流。

现在来计算一下这个电解电池的反电动势。

阴极：

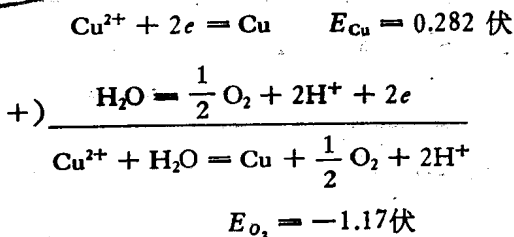


$$\left\{ \begin{aligned} E_{\text{Cu}} &= E^\circ + \frac{0.059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = +0.34 \\ &\quad + 0.029 \log 10^{-2} = 0.282 \text{ 伏} \\ \text{H}^+ + e^- &= \frac{1}{2} \text{H}_2 \quad E_{\text{H}}^\circ = 0.00 \text{ 伏} \\ E_{\text{H}} &= E^\circ + 0.059 \log [\text{H}^+] = -0.059 \text{ 伏} \end{aligned} \right.$$



$$E_{\text{O}_2} = E^\circ - 0.059 \log 10^{-1} = -1.229 + 0.059 = -1.17 \text{ 伏}$$

在阴极上 Cu^{2+} 还原比 H^+ 还原容易得多，因此阴极上首先是 Cu^{2+} 的还原，不考虑 H^+ 的还原。阳极上是氧的逸出。电池总反应为



$$E_{\text{总}} = 0.282 - 1.17 = -0.888 \text{ 伏}$$

这个 $E_{\text{总}}$ 是表示上列电池作为一个自发电池时的电动势，因为它的值是负值，所以是一个反电动势。按热力学能量转化公式：

$$-\Delta F = nE_{\text{总}} \quad (7)$$

式(7)表示体系自由能的减少 ($-\Delta F$) 等于对外所做的电功 ($nE_{\text{总}}$)，其中 n 为电子转移数， \mathcal{F} 为法拉第常数， E 便是