

# 电化分析 在环境 监测中的应用 论文集

咸阳市秦都区城乡建设环境保护局 编  
咸阳市环境科学学会

中国环境科学出版社

# 电化学分析在环境监测中的 应用论文集

咸阳市秦都区城乡建设环境保护局 编  
咸阳市环境科学学会

陕西人民出版社

1987

## 内 容 简 介

本论文集收集整理了近年来在电化学分析方面获得成果的论文。其中包括十二篇采用不同电极法测定硫酸离子的论文、三篇应用直接电位法、连续标准加入法的论文、二篇氟电极法测定水中的氟、铬铝液中铝的论文、十一篇镀铈D<sub>H</sub>电极的制备和性能研究、环境土壤中微量铀的测定、膜理论简介、格氏作图法及计算机解法等论文。每篇论文都有理论研究和实际应用，是一本较为适用的电化学应用技术书籍。

本书可供从事环境监测工作的科研、分析人员参考，并适于农业、化工、轻工等部门的有关人员参考。

## 电 化 学 分 析 在 环 境 监 测 中 的 应 用 论 文 集

咸阳市秦都区城乡建设环境保护局

咸 阳 环 境 科 学 学 会

责任编辑 吴淑岱

重 庆 环 境 科 学 出 版 社 出 版

北京崇文区东兴隆街69号

水利电力印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1987年8月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1987年8月第一次印刷 印张:9 13/16

印数:0001—8,000 字数:228千字

ISBN 7-80010-015-4/X0020

统一书号:13239·0076

定价: 2.15元

## 前 言

环境监测，是环境管理的耳目，是环境保护事业的重要组成部分。它的功能和作用已日益为人们所认识。当前，科学技术的发展日新月异，环境监测技术已经从一般的化学分析的传统方法扩展到利用电子、物理光学、遥感、遥测等先进技术。人们要求对环境中的各种污染物进行测量和监视并及时获得数据，对环境质量进行定性和定量的分析。环境监测已逐步形成为一门崭新的科学，它要求很高的技术精度，更需要运用系统论的方法进行综合分析研究。几年来，我国的环境监测工作者无论在理论和实践上都已积累了成功的经验，在技术装备方面也有较快进展。

为了进一步总结和推广电化学分析法在我国环境监测中的应用，陕西省咸阳市秦都区城乡建设环境保护局和咸阳市环境科学学会的同志认真地收集近年来这方面的科研成果及应用方面的总结资料，汇编成书，奉献给从事环境监测的分析人员和环境管理工作。这是一件有意义的事情。

本论文集在收集、整理过程中，咸阳市环境科学学会理事长、西北轻工业学院教授田家乐同志做了大量的工作。并邀请了西北轻工业学院、陕西师范大学、贵州大学、中国科学院青海盐湖研究所、中国科学院西北水保所、江苏省计量测试技术研究所、陕西省环境保护科学研究所等十三所大专院校、科研部门的专家、教授进行了审稿。在此向参加编写与审定的有关专家、教授，表示诚挚的敬意，并希望今后有更多这类书籍出版问世。

朱 钟 杰

一九八六年五月一日

## 目 录

- 关于离子电极分析中的直接电位法.....吴国梁 ( 1 )
- 硫离子测定仪研制报告.....西北轻工业学院 ( 27 )
- 微量硫离子和巯基硫的分别测定.....王鸿彰 ( 61 )
- 低浓度硫离子和亚硫酸根离子稳定性的探讨.....  
.....王鸿彰 ( 69 )
- 新型酸性还原剂及其在微量硫测定中的应用.....  
.....王鸿彰 ( 80 )
- 简单碱性还原法与微量低价硫的测定.....王鸿彰 ( 89 )
- 大气中 $H_2S$ 、 $SO_2$ 和总硫量的分别测定.....王鸿彰 ( 101 )
- $S^{2-}$ 电极指示、连续标准加入法测定 $S^{2-}$ .....  
杜秀月 吴国梁 吴解生 皇甫金焕 田家乐 ( 104 )
- 硫离子测定方法.....田家乐 ( 109 )
- 硫离子选择电极在土壤测试中的应用.....  
.....张一平 赵高霞 徐为民 ( 120 )
- 银络离子溶液电位滴定法测定制革脱毛废水  
和总污水中的硫离子.....皇甫金焕 田家乐 ( 126 )
- 硫化银电极试样减量法测定黑液中的 $S^{2-}$ 和 $S_x^{2-}$   
总含量.....吴解生 田家乐 ( 136 )
- 硝酸汞标准液电位滴定法测定制革脱毛废水中的半  
胱氨酸、胱氨酸和硫代硫酸根离子.....  
.....皇甫金焕 田家乐 ( 142 )
- 应用铅电极测定制革废液中的 $SO_4^{2-}$ .....  
.....高永勤 张福海 ( 154 )

- 啤酒中微量硫化氢含量测定.....  
 .....王世安 王可镒 王定河 ( 162 )
- 离子电极分析中的等电位变化连续标准加入法的原理和应用.....吴国梁 杜秀月 王凤琴 张晓凤 ( 167 )
- 双中间体库仑法测定水体与废水中的微量铬.....  
 贵州大学化学系 西北工学院应用化学研究室 ( 176 )
- $F^-$  电极法测定水中  $F^-$  .....  
 吴国梁 王凤琴 张晓凤 李建中 王作晰 ( 188 )
- 氟离子选择性电极测定铬铝液中的铝.....  
 .....郭培植 孙惠久 钟盈科等 ( 197 )
- $Ag^+/S^{2-}$  电极法监测环境中超微量的氰 .....  
 .....王德龙 高颀卿 ( 207 )
- 镀铈pH电极的制备和性能研究... 龙志远 李斌元 ( 213 )
- 氨气敏电极法测定河水和各种污水中的氨氮.....  
 .....高颀卿 ( 226 )
- 环境土壤中微量铀的极谱测定.....信文瑞 陈永良 ( 234 )
- 设计和应用酸雨pH值测量仪器之技术关键的探讨  
 .....张尧良 ( 242 )
- 膜理论简介.....夏紫明 ( 253 )
- 格氏作图法及计算机解法.....夏紫明 ( 269 )
- 格氏法测定水体中低含量氯化物.....  
 .....王乐忠 付德黔 王素芳 ( 288 )
- 应用电化学原理, 不需再生的离子色谱抑制柱.....  
 .....胡荣宗 林华水 吴金漆 ( 298 )

# 关于离子电极分析中的直接电位法

吴 国 梁

(中国科学院青海盐湖研究所)

## 一 离子选择电极分析法的特点

十几年来,离子选择电极得以迅速发展与此法特点有关。电极法最吸引人的是它的简便和快速。常用的直接测定(即标准比较)法中,原则地说,只需将离子电极和参比电极插入样品溶液中,可直接从离子计或 $E - \lg a$ (或 $\lg c$ )校正曲线上读出结果。由于能不破坏试液的组成,所以本法适用于在线监测,同时与其他的仪器分析法相比,所需的仪器轻便,能用电池供电,而且价廉、易于购得。所以此法便于推广普及,适于野外和现场分析,当采用电极分析法时,应注意:

1) 离子电极响应的是活度,而不是浓度。只有通过适当的校正,才能得到待测物的浓度。

某些场合必须要测定活度,如研究化学反应的速率和平衡、测量活度系数以及生化检验等。不过一般的分析工作者需要测定的是浓度,要解决此矛盾,使标准溶液和样品溶液的离子强度( $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$ )趋于一致即可。固定了 $\mu$ ,由德拜-尤格尔或迪瓦斯公式可知,标准溶液和样品溶液中的待测离子的活度系数( $\gamma$ )相同,此时的离子电极电位 $E$ 与待测物浓度 $c$ 的对数呈线性关系,有

$$E = E^0 + S \lg c \quad (1)$$

如参比电极以另一离子电极代替,则可用来测定试液中的活度(或浓度)比<sup>[21]</sup>。

2) 电极法可测范围宽,但常用方法的测定误差较大。

一般电极响应的线性范围宽达四个数量级以上 ( $10^{-1} - 10^{-5} \text{ mol/l}$ )。高浓度溶液的可测上限主要受活度系数的影响。经适当稀释,并调节离子强度,可以放宽上限。检测下限常受制于电极膜材料的溶度积,降低温度或者加入有机溶剂,可获更低的检测下限。

除了以离子电极指示的电位滴定法,一般的离子电极分析法的误差都比较大,而且影响的因素颇多,如下节所述的直接测定法,1mV电位测量误差导致的浓度相对误差 $RE$ ,对1价离子为4%,2价为8%;加入法更差。即使严格控制测定条件,这些方法的精密度也难优于1%。从理论上可推得 $RE$ 与待测物的实际浓度无关,仅电位测量误差(直接测定法)和加入的浓度增量与待测浓度的比值(加入法)有关。因此,离子电极法比较适合于低浓度的测定,或者用于控制分析。

采用电极分析法时,分析者应根据任务和现有的条件,选择合适的方法。

## 二 关于离子电极分析中的直接电位法

离子选择电极分析法有直接电位法和电位滴定法。由测量的电极电位直接求得待测物的浓度(活度)的为直接电位法;以离子电极的电位突跃指示容量分析中滴定终点的方法属电位滴定法。本文中讨论的直接电位法包含了直接测定法和加入法。

### (一) 直接测定法

通常所说的离子电极分析法的特点均指本法而言。它适用于各种浓度或活度的测定。



表1 KCl, NaCl, KF溶液活度标准推荐值25°C(1)

KCl						NaCl						KF			
m	M	$\gamma_K^+$	$\gamma_{Cl^-}$	$pK^{\text{①}}$	$pCl^{\text{①}}$	m	M	$\gamma_{Na^+}$	$\gamma_{Cl^-}$	$pNa^{\text{①}}$	$pCl^{\text{①}}$	m	M	$\frac{\gamma_F^-}{\gamma_K^+} = \frac{pF^{\text{①}}}{\gamma_{\pm}}$	
0.001	0.000997	0.965	0.985	3.016	3.016	0.001	0.000997	0.965	0.965	3.015	3.015	0.0001	0.000997	0.988	4.005
0.01	0.00997	0.901	0.901	2.045	2.045	0.01	0.00997	0.993	0.902	2.044	2.045	0.0005	0.000499	0.975	3.312
0.1	0.0994	0.772	0.768	1.115	1.115	0.1	0.0995	0.783	0.773	1.106	1.112	0.005	0.00498	0.927	2.334
0.2	0.1993	0.723	0.713	0.844	0.846	0.2	0.1987	0.744	0.727	0.828	0.838	0.05	0.0498	0.902	2.045
0.3	0.2967	0.693	0.680	0.682	0.690	0.3	0.2975	0.721	0.697	0.664	0.680	0.1	0.0996	0.773	1.112
0.5	0.4916	0.659	0.639	0.482	0.495	0.5	0.4941	0.701	0.662	0.455	0.480	0.3	0.2982	0.699	0.678
1.0	0.9692	0.623	0.586	0.206	0.232	1.0	0.9789	0.696	0.620	0.157	0.208	0.75	0.4961	0.670	0.475
1.5	1.4329	0.611	0.558	0.0376	0.078	1.5	1.4543	0.718	0.620	—	—	1.0	0.7424	0.652	0.311
2.0	1.8827	0.609	0.539	—	—	2.0	1.9200	0.752	0.593	—	—	1.5	0.9873	0.645	0.190
												2.0	1.4729	0.646	0.014
													1.9523	0.653	-0.119

注①表中pK, pNa, pCl, pF值的 uncertainty 不超过  $\pm 0.01$

表2 常用的离子强度、pH调节剂\*

电极		稀释比
NH <sub>3</sub>	10mol/l NaOH (或再加2mol/l NaI)	1:100
Ba <sup>2+</sup>	1mol/l Mg(AC) <sub>2</sub> (PH4)	1:20
Br <sup>-</sup>	5mol/l NaNO <sub>3</sub>	1:50
Cd <sup>2+</sup>	5mol/l NaNO <sub>3</sub>	1:50
Ca <sup>2+</sup>	4mol/l KCl	1:50
CO <sub>2</sub>	PH4.5 1mol/l 柠檬酸钠 (HCl调PH)	1:10
Cl <sup>-</sup>	5mol/l NaNO <sub>3</sub>	1:50
Cu <sup>2+</sup>	5mol/l NaNO <sub>3</sub>	1:50
CN <sup>-</sup>	10mol/l NaOH	1:100
F <sup>-</sup>	1mol/l NaCl + 0.75mol/l NaAC + 0.25mol/l HAC + 10 <sup>-3</sup> mol/l CDTA (或10 <sup>-1</sup> mol/l 柠檬酸钠)	1:1
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10mol/l NH <sub>4</sub> F	1:100
I <sup>-</sup>	5mol/l NaClO <sub>4</sub> (或0.5mol/l K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1:50, 1:5
Pb <sup>2+</sup>	5mol/l NaClO <sub>4</sub> (或再加2×10 <sup>-3</sup> mol/l 甲醛的甲醇溶液)	1:50 (1:1)
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2mol/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 或 10 <sup>-2</sup> { 1mol/l HAC + 1mol/l NaAC mol/l Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 微酸性 } 5×10 <sup>-2</sup> mol/l K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 缓冲液 (试液含Cl <sup>-</sup> 大时用) + 10 <sup>-3</sup> mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:10
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	190g 无水 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶于800ml 水中加入53ml 浓硫酸稀至1l	1:10
Na <sup>+</sup>	玻璃电极: 4mol/l NH <sub>4</sub> Cl + 1mol/l NH <sub>4</sub> OH (1:50), pH9 (HCl调) 1mol/l 三羟甲基氨基甲烷 PVC膜: 1mol/l MgCl <sub>2</sub> + 0.1mol/l MgSO <sub>4</sub> + 0.1mol/l Mg(AC) <sub>2</sub> (1:10)	(tv, s) (1:20)
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10mol/l NH <sub>4</sub> F	1:100
Ag <sup>+</sup>	5mol/l NaNO <sub>3</sub>	1:50
K <sup>+</sup>	缬氨霉素: 6mol/l NaCl (1:50), 天冠化合物: 1mol/l MgCl <sub>2</sub> + 0.1mol/l MgSO <sub>4</sub> Mg(AC) <sub>2</sub>	(1:10)
S <sup>2-</sup>	1mol/l NaOH + 1mol/l 水杨酸钠 + 0.2mol/l 抗坏血酸, 试液含Mg <sup>2+</sup> 大时加适量EDTA	1:1
SCN <sup>-</sup>	5mol/l NaNO <sub>3</sub>	1:50

\* 参考资料[2]和[3]

要测定活度，在分析前不应改变试液的组成，因为加入任何试剂都将改变试液的离子强度，从而影响待测离子的活度系数。此外，还应采用活度标准。国际理论和应用化学联合会（IUPAC）推荐了可用于校正  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  等离子活度的标准溶液，如表 1 所示。

前已提及，为了测定浓度，必须使标准溶液和样品溶液的活度系数  $\gamma$  相同。为此常借助含有高浓度惰性电解质，适当浓度的 pH 缓冲液和解络剂的离子强度调节缓冲液，使试液有类似的离子强度。常用的离子强度调节缓冲液如表 2 所示。概言之，离子强度调节缓冲液的作用在于固定试液中待测离子的  $\gamma$ ，保持试液的 pH 一致，消除残余液接电位，消除试液中可能存在的能与待测物形成络合物或难溶物的干扰物质的影响。固定了  $\gamma$  不仅使响应电位  $E$  与  $\lg c$  呈线性关系，而且能改善电极的灵敏度。如以  $\text{Cu}^{2+}$  电极测定  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  mol/l  $\text{CuSO}_4$ ，电位变化 23 mV ( $\gamma$  由 0.74 变到 0.44)；如以 0.1 mol/l  $\text{NaNO}_3$  或  $\text{NaClO}_4$  为离子强度调节缓冲液，则电位变化增大到 29 mV。

表 3 直接测定法中电位测量误差为 1 mV 时相应的  $RE$  值 (25°C 遵从能斯特方程电极)

待测离子	1 价				2 价			
	阳 离 子		阴 离 子		阳 离 子		阴 离 子	
$\Delta E^*$ (mV)	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1
$RE$ (%)	+4.0	-3.8	-3.8	+4.0	+8.1	-7.5	-7.5	+8.1

在电位测量误差不大时，它对浓度测定误差的影响可由能斯特方程式微分得到<sup>[4]</sup>

$$RE \approx 3.9 Z dE$$

表4 一次加入法概况

特性	标准加入法		样品加入法		固样减量法
	已知增量法	已知减量法	分析液增量法	分析液减量法	
电极对待测物直接响应吗?	是	是	是	非, 样品沉淀或络合标准物	非, 样品沉淀或络合标准物
电极对标准物响应吗?	是	非, 标准沉淀或络合样品	是	是	是
最初测量电极电位的溶液	已知体积样品液 (典型100ml)	已知体积标准液 (典型1到10ml)	已知体积标准液 (典型100ml) 预计为样品浓度的1/100-1/10	已知体积标准液 (典型100ml) 电极已知物的当量数 = 预计的样品当量数	已知体积标准液 (典型100ml) 电极已知物的当量数 = 预计的样品当量数
加入的量	已知体积的标准液 (典型1到10ml) 的200到20倍	已知体积的标准液 (典型1到10ml)	已知体积的样品液 (典型1到10ml)	已知重量的固样 (典型1g)	已知重量的固样 (典型1g)
最后测量电极电位的溶液	$C_x \leq \Delta_x \leq 4C_x$ , 对一价离子电极, 15mV $\leq \Delta E \leq 40$ mV; 二价, 8mV $\leq \Delta E \leq 20$ mV	样品液 + 标准液	标准液 + 样品液	标准液 + 溶解的样品	标准液 + 溶解的样品
计算公式: $\ominus c_x =$	$\frac{P c_s}{(1+P)10^{\Delta \frac{m}{s}} - 1} \quad (4)$	$c_s [1 + P] 10^{\frac{1}{s} (\frac{m}{s} - P)} \quad (5)$	$c_s [1 + P] 10^{\frac{1}{s} (\frac{m}{s} - P)} \quad (6)$	$c_s (10^{\Delta \frac{m}{s}} - 1) \quad (7)$	$c_s (10^{\Delta \frac{m}{s}} - 1) \quad (8)$
方法准确度	$3.9Z \left( 1 + \frac{c_x V_x}{c_s V_s} \right) \times \left[ \frac{\Delta E}{S} ds - d(\Delta E) \right] \quad (9)$	$3.9Z \left( 1 + \frac{c_s V_s}{c_x V_x} \right) \times \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (10)$	$3.9Z \left( 1 + \frac{c_s V_s}{c_x V_x} \right) \times \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (11)$	$3.9Z \left( 1 + \frac{c_s}{c_x} \right) \times \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (12)$	$3.9Z \left( 1 + \frac{c_s}{c_x} \right) \times \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (13)$
$RE =$ (电位测量误差大时)	$\frac{V_x}{V_s} > > V_s \text{ 时,}$ $3.9Z \left[ 1 + (10^{\Delta \frac{m}{s}} - 1)^{-1} \right] \left[ \frac{\Delta E}{S} ds - d(\Delta E) \right] \quad (10)$	$V_s > > V_x \text{ 时}$ $3.9Z \left( 1 + (10^{\Delta \frac{m}{s}} - 1)^{-1} \right) \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (11)$	$V_s > > V_x \text{ 时}$ $3.9Z \left( 1 + (10^{\Delta \frac{m}{s}} - 1)^{-1} \right) \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (12)$	$V_s > > V_x \text{ 时}$ $3.9Z \left( 1 + (10^{\Delta \frac{m}{s}} - 1)^{-1} \right) \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (13)$	$V_s > > V_x \text{ 时}$ $3.9Z \left( 1 + (10^{\Delta \frac{m}{s}} - 1)^{-1} \right) \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (14)$

① 为增量法计算公式, 如为减量法,  $c_s$  前乘以  $-m$ ,  $m$  为1标准物分子 (离子) 借沉淀或络合除去待测离子数;  $P = V_s/V_x$ ;  $\Delta E = E_{\text{终}} - E_{\text{始}}$ , 加入前后的电位差;  $s$  带符号, 为增量误差公式。

② 为增量误差公式。

电位测量误差 $\Delta E^*$ 较大时，它与浓度相对误差 $RE$ 的关系式有<sup>(5)</sup>

$$RE = \frac{\Delta c}{c} \times 100 = (10^{\pm \Delta E^* / S} - 1) \times 100 \quad (3)$$

由式(2)和(3)可知， $RE$ 与待测物的浓度范围和试液体积无关，仅决定于电位测量误差 $\Delta E^*$ 。 $\Delta E^*$ 为1mV时的 $RE$ 值如表3所示。

## (二) 一次加入法

一次加入法的概况如表4所示，加入法适用于待测离子总浓度的测定。当样品溶液中含有过量的络合剂，体系复杂，则标准加入法是用离子电极测定总浓度的唯一方法。样品加入法适用于测定很少量的样品，只要加入样品后能产生一个有效的电位差即可。

从误差分析可知一次加入法的最优化条件。以标准加入法为例，此法的误差由式(4)可知，取决于标准溶液加入前后的电位和离子电极实际响应斜率( $S$ )测定的误差。 $S$ 可藉模拟样品溶液组分的二个不同浓度的标准溶液测定。如 $\Delta E$ 和 $S$ 的测量误差不大，可由式(4)得到待测物浓度相对误差 $RE$ (%)的表示式<sup>(6)</sup>：

$$RE = 3.9Z \left(1 + \frac{c_x V_x}{c_s V_s}\right) \left[ \frac{\Delta E}{S} dS - d(\Delta E) \right] \quad (7)$$

如 $V_s \ll V_x$ ，由式(7)可得

$$RE = 3.9Z [1 + (10^{\Delta E / S} - 1)^{-1}] \left[ \frac{\Delta E}{S} dS - d(\Delta E) \right] \quad (10)$$

图1表示 $V_x \gg V_s$ 时( $\Delta E$ 和 $S$ 的测量误差均为 $\pm 1mV$ )，最大的 $RE$ 值与 $\Delta E$ 的关系。对1价电极， $\Delta E$ 为40mV；2价电极， $\Delta E$ 为20mV时，由同样的 $\Delta E$ 和 $S$ 测量误差导致的 $RE$

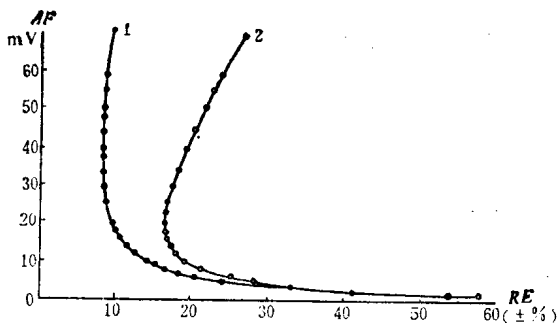


图1  $\Delta E$ 和 $S$ 的测量误差均为 $\pm 1\text{mV}$ 时,最大浓度的相对误差 $RE$ 与 $\Delta E$ 的函数关系

曲线1——1价离子电极,  $S = 59\text{mV/pC}$ ;

曲线2——2价离子电极,  $S = 29.5\text{mV/pC}$ ;

$$RE = 3.9Z \left[ 1 + \left( 10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1 \right)^{-1} \right] \left[ \frac{\Delta E}{S} JS - d(\Delta E) \right].$$

有最小值。

如将 $S$ 看成常数,单由 $\Delta E$ 测量误差导致 $RE$ 有如下关系:

$$RE = -3.9Z \left( 1 + \frac{c_x V_x}{c_s V_s} \right) d(\Delta E) \quad (12)$$

$V_x \gg V_s$ 时, $\Delta E$ 测量误差为 $\pm 1\text{mV}$ 时的 $RE$ 与 $\Delta E$ 的关系如图2曲线1与曲线2所示。

$\Delta E$ 确定时,单由 $S$ 测量误差导致的 $RE$ 有:

$$RE = 3.9Z \left( 1 + \frac{c_x V_x}{c_s V_s} \right) \frac{\Delta E}{S} dS \quad (13)$$

$V_x \gg V_s$ 时, $S$ 测量误差为 $\pm 1\text{mV}$ 时的 $RE$ 与 $\Delta E$ 的关系如图2曲线3与4所示。谢声洛<sup>(7)</sup>和马斯纳(Mascini)<sup>(8)</sup>等推导了电极斜率偏差导致的浓度误差公式,不过后者的结果有误。

如同标准加入法,当 $\Delta E$ 和 $S$ 的测量误差不大时,可微分

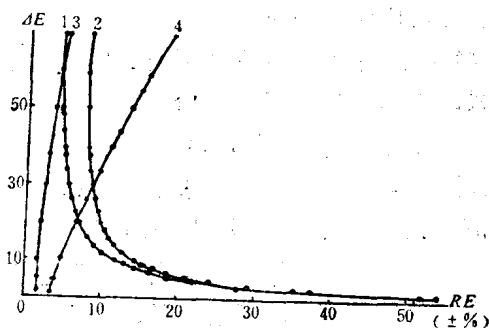


图2  $\Delta E$ 和 $S$ 的测量误差均为 $\pm 1\text{mV}$ 时它们分别对浓度相对误差的贡献

曲线1——1价离子电极,  $S = 59\text{mV/pC}$ ;

曲线2——2价离子电极,  $S = 29.5\text{mV/pC}$ ;

$$RE = -3.9Z [1 + (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}] d(\Delta E)$$

曲线3——1价离子电极,  $S = 59\text{mV/pC}$ ;

曲线4——2价离子电极,  $S = 29.5\text{mV/pC}$ ;

$$RE = 3.9Z [1 + (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}] \frac{\Delta E}{S} dS.$$

式(5)得到样品加入法中待测物浓度相对百分误差 $RE$ 与 $\Delta E$ 和 $S$ 测量误差的关系式:

$$RE = 3.9Z \left( 1 + \frac{e_s V_s}{c_x V_x} \right) \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (8)$$

当 $V_s \ll V_x$ 时, 有

$$RE = 3.9Z [1 + (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}] \times \left[ d(\Delta E) - \frac{\Delta E}{S} dS \right] \quad (11)$$

比较式(10)和(11)可知,除了 $\Delta E$ 和 $S$ 的测量误差 $d(\Delta E)$ 和 $dS$ 的正负号互换外,其他形式都相同,所以图1和2的结果适用于样品加入法,由此可得:

1) 一次加入法中的浓度测定误差不仅取决于 $\Delta E$ 和 $S$ 的测量误差,而且也依赖于试液中待测离子的初始浓度和其增

量的比值（或者说也依赖于 $\Delta E$ 值）。

2)  $\Delta E$ 值增大时，由它的测量误差导致的 $RE$ 值迅速减小，对1价电极， $\Delta E > 15\text{mV}$ 后，2价的 $> 8\text{mV}$ 后， $RE$ 变化开始缓慢，并趋近直接测定法的 $RE$ 值；但由 $S$ 值测量误差导致的 $RE$ 值却随着 $\Delta E$ 值的增大逐渐变大。在 $\Delta E$ 值不超过 $S$ 值时，如 $\Delta E$ 和 $S$ 有相同的测量误差，则 $\Delta E$ 的测量误差对 $RE$ 的贡献是主要的。在推导加入法的计算式时，假定了标准溶液或样品加入前后的待测离子的活度系数，它的络合分数保持不变，因此 $\Delta E$ 值（或浓度增量）不能过大。由图1综合考虑， $\Delta E$ （mV）值适宜区对1价电极在15—40之间，2价的在8—20之间。

3)  $\Delta E$ 和 $S$ 的测量误差对 $RE$ 的贡献相反。它们的符号相同时，误差抵消导致 $RE$ 减小，符号相反时，误差迭加导致 $RE$ 增大。

鉴于上述，利用一次标准加入法测定，欲得准确结果的必要条件可归纳为：

1) 保持离子强度稳定，加入标准后其改变应可忽略。当试液的离子强度 $\mu$ 仅决定于待测物，而其浓度 $\geq 10^{-3}\text{mol/l}$ 时，宜用离子强度调节缓冲液。

2) 加入标准后，试液中的络合平衡（如有的话）应不移动。不存在络合剂或者存在的络合剂充分过量，即游离的络合剂浓度大于或等于100倍已络合的络合剂时，络合平衡不会因加入标准而有显著的变化。若络合剂不足，在测定前应添加过量的络合剂。对于已知减量法，加入的标准与待测离子的反应必须是定量的。

3) 试液中不应含电极干扰物。

4) 标准加入前后的待测物浓度均应在线性响应范围内。应准确测定电极的实际响应斜率，其测定条件应尽可能



与标准加入样品时一样。

5) 加入适量的标准溶液, 使有合宜的  $\Delta E$  值和测量精密度。

样品加入法操作中的注意事项类似标准加入法。由于本法中离子强度等为标准溶液中的本底控制, 所以样品的本底如与其不同时, 由于可能存在的络合作用的不同而产生误差。

标准加入一已知稀释液中也应参照标准加入法。加入的标准应控制总浓度变化在一倍左右。稀释时应保持体系的离子强度一致, 作等体积稀释。

### (三) 连续标准加入法

如果离子电极的响应斜率未知, 或者测得标准溶液与样品溶液不一致, 可采用连续加入法。连续标准加入法的计算式如(14)所示。<sup>(9)</sup>

$$E_n = E^0 + S \lg \frac{c_x V_x + \sum c_s V_n}{V_x + \sum V_n} \quad (14)$$

结果可用电子计算机求得, 或由(14)式得到的图表中查得, 格氏作图法也是常用的解法。

二次标准加入法的一些特例的计算法较为简便。使每次加入的标准溶液体积  $V_s$  相等 (在  $V_s \gg V_x$  时, 浓度增量  $\Delta c = c_s V_s / (V_x + V_s)$  近似一致), 由电位变化求得  $c_x$  的为等体积 ( $V_x$ ) 加入法; 由电位变化相同时加入的标准溶液的体积, 以算法求得的  $c_x$  为等电位变化 ( $\Delta E$ ) 连续标准加入法。其原理如下:

#### 1. 等 $V_s$ 法

浸电极于  $V_x$  ml, 浓度为  $c_x$  的样品溶液中, 测得电位  $E_1$ 。