

极谱分析操作法

〔捷克〕J. 海路夫斯基著

周 南 译



54.641
05

极谱分析操作法

(第二版)

J. 海路夫斯基 著

周 南 译

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书系根据极谱分析的創始者海路夫斯基院士所著的原书增訂版譯出。全书共分两部分：第一部分为仪器裝置，分章論述极谱仪及其附属装置与自动记录极谱仪等，并就各种基本概念作深入討論。此外又涉及仪器的檢驗法、操作时发生故障的原因及預防汞中毒的基本知識。第二部分为操作方法，計分毋須去氧法及各种去氧分析法、微量分析法、崎峰压制法、未知溶液分析法等章。

本书所举实例甚多，涉及的范围亦甚广，凡金属、无机物、有机物、純粹試剂、药物的分析以及生物化学与物理化学方面的应用均搜罗无遺，可供从事分析及研究工作者学习与参考之用。

极 谱 分 析 操 作 法

(第二版)

POLAROGRAPHISCHES PRAKTIKUM

原 著 者 J. Heyrovský

原出版者 Springer-Verlag, Berlin (1960)

譯 者 周 南

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷三厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 5 4/32 插頁 1 字数 107,000

(原中科、科技版共印 10,500 册，1955年7月第1版)

1959年10月新1版印2次共印4,000册

1962年12月第2版 1962年12月第1次印刷

印数 1—1,000

統一书号：15119·80

定 价：(十四) 0.76 元

譯 序

在我国伟大的社会主义建設中，經濟建設事业正在飞跃发展，經典的化学分析方法已不能滿足客观形势的迫切要求，因此，掌握新穎的、快速的仪器分析方法，已成为我国科学技术工作者当前的急务。

就各种仪器分析方法而論，当推极譜分析法用途最广，亦最为重要。近年来已引起国内科学技术界的普遍重視。譯者鉴于 J. 海路夫斯基院士是极譜分析的創始者，所著“极譜分析操作法”一书是极譜学方面的名著之一，内容通畅易晓，处处从实际出发，不尚艰深的理論；但另一方面，在列举观察所得各种现象的同时，又多加以理論上的說明。著者运用教育学上“直观”的原則，把讀者的感性認識提高到理性認識，借以明了现象的本质。且图文并茂，深入浅出，实为一本良好的参考书，曾将其初版逐譯出版，受到讀者欢迎，到现在已七年多了。最近看到該书的第二版，与初版对照，修改和补充之处甚多：新加了“极譜分析时所出现的各种电流”、“极譜图的用法”、“极譜分析的定量測定方法”、“鋰化合物中鈉或鉀的測定(导数极譜法)”、“氯酸根离子的測定法”、“嗎啡的間接測定法”等章节；对原有的“其他各种极譜仪”、“极限电流滴定法”等章則作了彻底的修改。插图亦由 89 幅增至 105 幅。为了配合极譜分析工作者的需要，原有的中譯本自应作必要的修訂。

譯者在譯述期間仍本一貫的謹严态度，审慎从事。譯稿

目 录 序

先后作了多次修改，力求信达。原书中間有前后未尽符合之处亦一一加以訂正。在提高出版物的质量方面虽已作了最大的努力，但限于水平，謬誤与不妥之处恐仍所不免。敬請讀者指正！

甚望本书能給予我国的科学技术工作者一些帮助！

譯 者 1961 年 10 月于上海

再版原序

自从“极譜分析操作法”初版問世以来，迄今已十有二年。在这一段时期內，极譜学在理論方面与实际应用方面都取得了进一步的发展。以各国文字新发表的研究論文不下数千篇，所出版的专门著作亦有好多种，因此，本书必須重加修訂，并增补若干更为新穎的方法，始能与极譜学的最新进展相适应。鉴于示波极譜学的发展极其迅速，已成为經典极譜学以外的一独立分支，现今又有专门的論著問世，故初版中的第二編第八章特予刪去。

本书原属极譜学实验入門的性质。捷克布拉格市查理士大学的高級班每年均采用本书作实验教材，俾与同时讲授理論相配合。

本书限于篇幅，所涉及的仅系各种常用的基本方法以及操作实践方面的技术指导，故应視為极譜分析操作法的导論。

本书的主要对象是从事极譜常规分析的工作者。至于研究极譜学的同志，則于閱毕本书之后，尚須进一步参考最新出版的专门著作。

J. 海路夫斯基

1960年1月于布拉格

目 录

譯序

再版原序

第一編 仪器装置

导言	1
一、最简单的装置	3
1. 滴汞电极	4
2. 电流电压曲线	7
3. 应用示例	9
試液中氧含量的測定	9
水中总碱量的測定	11
二、应用鏡測电流計的装置	12
1. 阻尼的調节装置	12
2. 相对灵敏度的調节装置	13
三、极譜分析用的电解池	15
四、去氧的方法	21
五、去极电压与半阶电位的測定法	23
六、惰性电解质的重要性	26
七、极譜分析时所出現的各种电流	30
八、极限电流滴定法	39
九、极譜仪	44
1. 分压滑綫上电势降的調节装置	47
2. 測定靜汞电极电位的装置	47
3. 滴汞电极的阳阴极化装置	48
4. 电容电流的抵消装置	49

5. $\frac{di}{dE}$ — E 导数曲线装置	50
6. 电流计振动的阻尼装置	52
7. 其他附件	53
十、其他各种极谱仪	53
十一、极谱图的用法	56
十二、极谱分析的定量测定方法	58
十三、汞中毒的预防方法	59
十四、仪器的检验方法	61
十五、电流电压曲线记录过程中受到干扰的原因	68

第二編 极谱分析法

导言	72
一、毋須去氧的方法	73
1. 金属的淀积反应	73
2. 无机物的还原反应	76
3. 有机物的还原反应	77
4. 有机物的氧化反应	82
5. 催化性的放氢作用	84
二、二氧化碳去氧法(毋須隔絕空气)	88
1. 金属的淀积反应	88
2. 测定鉄时的无机氧化还原反应	90
3. 有机物的还原反应	91
4. 氯离子的阳极去极作用	92
三、亚硫酸鈉去氧法(毋須隔絕空气)	93
1. 金属的淀积反应	93
2. 阴离子的还原反应	99
四、氮气或氢气去氧法(須隔絕空气)	101
1. 金属的淀积反应	101
2. 阳离子的还原反应	104

VI 目 录

3. 阴离子的还原反应	105
4. 硝酸盐与亚硝酸盐的测定	106
5. 电解质的还原阶与氧化阶	109
6. 有机物的还原反应	110
7. 有机溶剂	113
五、微量分析法	114
1. 电解池	114
2. 蒸馏水中微量金属的测定	117
3. 调节相对灵敏度至最高档的方法	117
4. 利用反向电流测定后出现阶的成分	119
六、压制畸峰的方法	121
1. 以染料压制畸峰的方法	121
2. 以天然产物压制畸峰的方法	122
3. 水的纯度检定法	123
七、分析未知溶液组成的方法	124
八、附表	134
1. 无机化合物的还原电位	134
2. 淀积时的半阶电位	135
3. 阳极极化时的去极电位	136
4. 若干氧化还原反应的半阶电位	137
5. 重要有机化合物的还原电位	138
九、实验所需的试剂与仪器	141

附 录

极谱学文献集锦	145
参考文献	147
极谱学文献索引目录	149
中德文术语对照表	152
人名地名音译对照表	154

第一編 儀器裝置

導 言

滴汞电极的优点 极譜分析系一种利用电解作用的分析方法，所得到的电流电压曲线可供試液中某些成分的定性和定量分析之用。为了使操作条件完全相同起见，特采用滴得极慢的汞电极（图1）。汞滴系自一厚壁玻璃的毛细管滴入待分析的試液中。电解池的底部鋪有一层汞层，作第二电极之用。分析时逐渐增加滴汞电极上的电压；并用一灵敏的电流計測定通过試液的电流。試液中如有各种不同成分存在，当电压到达一定的数值时，电流将有增加，可作为定性和定量分析的依据。应用滴汞电极进行电解的优点如下：

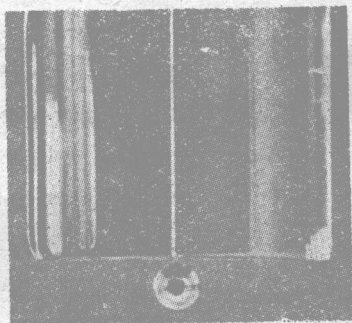


图1 滴汞电极(放大倍数約 1:10)

1. 由于汞滴的有規則的滴落，电解时經常出現新的电极表面，故可不受以前的电极反应的影响。电极表面的光滑程度亦合乎理想(图2)。因此，电流的大小完全决定于試液的組成与加在滴汞电极上的电压；但与电解时间的久暫无关。故分析結果可完全重演。

2. 由于滴汞电极的表面很小，当电流强度极小时，其上

的电流密度已相当高，足能使滴汞电极极化。极化作用系由于电极本身电位的增加，产生一种力，与所加的电压相对抗，



图2 汞滴的形成与滴落过程(每隔 1/24 秒摄影一次)

致使电流的通过受到一定的限制。試液中的成分有一部分在汞滴的很小表面层中由于电解而告損失，惟为量极微，可以略而不計。故此項电解可任意重演，試液的組成并不因此而具有显著的改变。

3. 由于在新的汞表面上氢的过电压很高，故滴汞电极的电位可达到很大的負值，并无发生氢气的干扰作用。所以碱金属的淀积可在中性溶液中进行。

4. 滴汞的表面光滑純淨，又能不断更新，实为一种理想的电极。且能在瞬間立即反映变化着的氧化还原平衡状态，故与电位滴定法中的铂电极相仿。

5. 由于汞电极的阳极溶解反应，而导致某些物质与汞离子化合。此类物质可借此一一加以确証。

去极剂的浓度范围通常在 $10^{-6} \sim 10^{-2} M$ 之間，用极譜分析方法可获得良好的結果，其誤差約为 $\pm 1 \sim 5\%$ 。去极剂的浓度高出上述范围时，准确度尚可相应提高。

設試液的容积为 0.005 毫升，去极剂的检定极限为 0.0001~0.01 微克，足见此种方法的灵敏度是极高的。

此种方法的另一优点是：所需仪器均极简单，容易制造。如应用以后所述的自动仪器——极谱仪，则可得到迅速和客观的分析结果。

由于上述种种优点，著者曾采用此种方法，研究各种不同性质的电极反应；并发现其中有很多反应可适用于分析方面。

有时亦使用流汞、静汞或悬汞滴电极代替滴汞电极，以供特殊用途之需。汞电极的惟一缺点在于：极化时的电位值较负，不能超过 +0.45 伏特（以当量甘汞电极的电位为基准），因为当电极的电位较此值为正时，汞将起阳极溶解反应。如欲施加校正的电压于极化电极上，则此电极须由惰性金属（例如：铂或其他贵金属）所组成。氧在其表面上的过电压应极高。此种电极必须迅速旋转或振动，使其表面不断更新，且无电解产物附着于其上。故分析装置中应附有一种很复杂的机构。极谱分析装置可大别为使用固体电极与使用滴汞电极二类，就所得电流电压曲线的重演性而言，前者不及后者。

本书所涉及的仅限于使用滴汞电极的各项实验。

一、最简单的装置

应用滴汞电极进行电解的方法，即使采用最简单的装置，亦能供分析之用。此种最简单的装置，对初学者来说，在理论上亦最易于理解。所需各种简单仪器在一所高等学校内均不虞缺乏，故此种分析方法宜列为电化学实验的内容之一。

最简单的装置可用一附有滑动接点的分压滑线，例如：滑线电桥、供电导测定用的柯尔劳许氏鼓或供补偿测量用的电位计，其电阻为 10~20 欧姆。分压滑线的两端 A 与 B（图 3a）系与一 2 或 4 伏特的铅蓄电池相联接。滴汞电极上所需的电

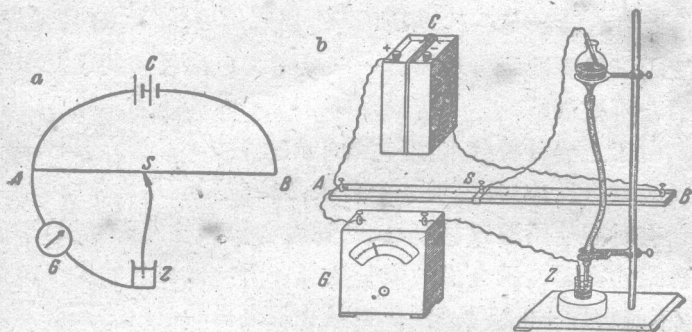


图3 用滴汞电极电解的装置简图

压系从 A 端与滑动接点 S 处分出。盛放試液的电解池 Z 系一普通的烧杯，其容量为 $5 \sim 20$ 毫升，杯底鋪有一层汞层，其厚度約为 5 毫米。滴汞电极則浸沒在試液中(图 4)。滴汞电极乃整个装置中最重要的部分，故其制法和特点有加以詳述的必要。

1. 滴 汞 电 极

最适于大多数分析用的是一种厚壁玻璃的毛細管，其外径約为 5 毫米，其內径約为 0.08 毫米，其长度以 25 厘米为最适宜。于距末端 $7 \sim 8$ 厘米处，用銼刀刻划一痕，輕輕折断，断口愈平愈佳。貯汞瓶系固定在支架上的鉄环中，其寬度約为 $6 \sim 7$ 厘米(图 5)。瓶的下端接一橡皮管，其长度約为 60 厘米，其外径为 $6 \sim 7$ 毫米，管壁的厚度为 $1 \sim$

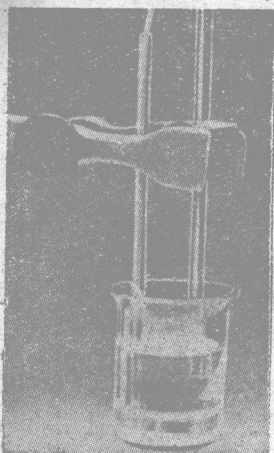


图4 极譜分析用的最简单的电解池

1.5 毫米。毛细管即插在橡皮管的下端,插入的深度约为 2 厘米。贮汞瓶中充满汞以后,将橡皮管摇荡数下,即可驱出其中的空气泡。毛细管的上端用一鉗子夹住(图 4),使之固定不动;其下端则浸入 $1N$ 氯化钾溶液中。盛放溶液的烧杯底部铺有一层汞层。毛细管的下端至少须较液面低数毫米,但应高出汞层数毫米至一厘米。毛细管的位置以在溶液的正中为最佳。为了在掉换溶液时便于烧杯上下不致触及毛细管起见,可在烧杯下面垫一块 3~4 厘米厚的木块。

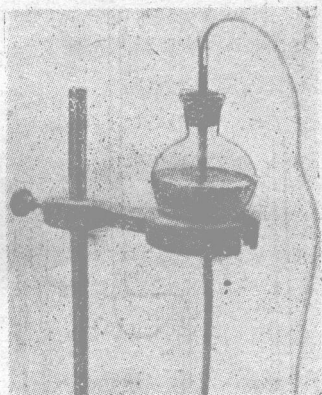


图 5 插有铂汞接触管的贮汞瓶

支架的高度应为 40~90 厘米,铁环的内壁应衬以木圈,如用透明的塑料(例如:聚氯乙烯)管代替橡皮管尤佳。然后将滴汞电极的汞滴时间调节至 3 秒(最适当的汞滴时间),此时停表系一必不可缺的工具。因为在一特定的溶液中,汞滴时间系由汞压与电极电位所决定,故须将滴汞电极与静汞电极短路,俾使滴汞电极的电位等于当量甘汞电极的电位。烧杯与贮汞瓶中各放入铂汞接触管,电路即由此接出。铂汞接触管系一小玻管,其密闭的一端熔有一段铂丝在内,管内贮汞。放在烧杯中的铂汞接触管,其下端须弯曲(图 6),俾使露出的铂丝尖能完全浸没在汞层中而不易折断。放在贮汞瓶中的铂汞接触管,其弯曲处的底部应稍隆起,借以消除此管阻塞贮汞瓶的可能性。铂汞接触管中的汞系用图 6 所示的吸管滴入。当二电极短路时,将贮汞瓶徐徐下降直至汞滴时间为 3 秒为止。

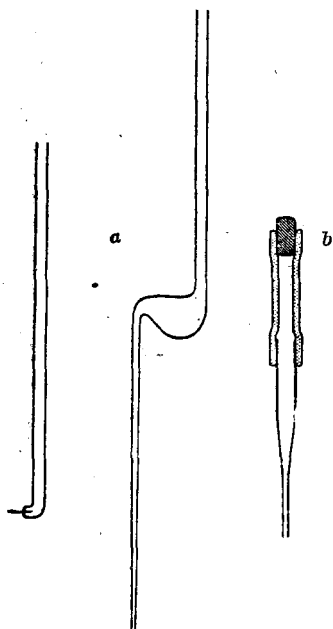


图6 铂汞接触管a与吸管b(供注入汞滴用)

为了使汞滴速度在今后操作中并无变动起见，应注意此时螺旋(旋紧鉄环用)在支架上的位置与貯汞瓶中汞的高度，可在支架和貯汞瓶上各做一标志。

按照上述毛細管的规格，当汞滴时间为3秒时，貯汞瓶高出毛細管下端28厘米，此时汞滴速度为每秒0.0028克。汞滴速度的求法如下：取一干烧杯，称其重量后，放在滴汞电极的下面，收集1~3分钟内所滴落的汞滴，再称其重量。二次重量之差，即为滴落的汞量，除以时间(以秒为单位)，即得汞滴速度。

支架上应挂一硬紙片，上面写有毛細管直径、汞滴时间与汞滴速度等数据。操作完毕以后，毛細管应先經仔細洗滌再浸在蒸餾水中，同时将貯汞瓶下降至无汞滴滴落为止。在此种条件之下，毛細管可任意久放。

因为厚壁毛細管不易断裂，故可无限期使用。偶然的阻塞现象可在水噴真空唧筒的强大抽吸力下，先用硝酸洗滌干净，再依次用蒸餾水和乙醇洗滌，然后用无尘埃的空气吹干。将毛細管放在小火上微热，往往已能驅出其中余留的水滴或汞滴。

极譜分析中所用的汞必須不含其他金属，故經通常化学

純淨法处理以后，应先在常压下蒸餾一次，再行减压蒸餾（真空蒸餾）一次^[1]。湿润的汞可供靜汞电极之用。如重金属沉积时所通过的电流不大，滴落的汞滴与靜汞层經蒸餾水洗涤、用分液漏斗分去水层后，即可再度使用。

2. 电流电压曲线

为了能测量通过电解池 Z 的电流起见，可用一灵敏的指针式电流計或微安培計（图 3 b）与之串联。电流計的灵敏度約为每格 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 安培。先于蒸餾水中投入亚硫酸鈉小晶体一粒，溶解后（約成 2% 溶液）傾入极譜分析用的小型烧杯中。这是一种导电性很好的溶液；亚硫酸鈉又能将溶解在水中的氧（从空气中来）除去。次将靜汞电极放入，并按照图 3 a 所示接好綫路。然后观察当电压不断增加时电流計上相应的偏轉。首先加在电极上的电压为 0.2 伏特，設所用的蓄电池为 2 伏特，則相当于滑綫电桥全长的十分之一。靜汞电极系与蓄电池的正极連接，故为阳极；滴汞电极則为阴极。当电压为 0.2 伏特时，电流計上的偏轉极微，几乎无法测量。于是移动分压滑綫上的滑动接点，将电压增加至 0.4 伏特；此时电流計上的偏轉仍极微。故須繼續增加电压，每次增加 0.2 伏特。当电压为 1.7 伏特时，始看到电流計有較大的偏轉。从此时起，每次只可增加 0.05 伏特，电流計上的偏轉亦随之逐漸增大。繼續增加电压，直至电流計偏轉至标尺的一端为止。由于汞滴滴落的原因，电流計偏轉时产生相应的振动。在繪制电流电压曲线图时，可取每次偏轉的最大值，亦可取其振动的平均值。

如以加在电极上的电压作横坐标，电流計上相应的偏轉

(亦即所通过的电流强度)作纵坐标,连接各点,即得电流电压曲线(图7曲线1)。在1.7伏特处的弯曲显示亚硫酸钠溶液的分解电压,在此电压时,阴极上有金属钠淀积,形成含钠甚少的钠汞齐;阳极上则有汞溶解于试液中的反应。曲线1称为空白试液的曲线,因为此项试液仅由导电性很好的“惰性”电解质(对电解反应并无干扰影响的电解质)所组成,并不含有其他能起电解反应的成分在内。能起电解反应的物质称为去极剂。

如于10毫升亚硫酸钠试液中加入硫酸亚铈饱和溶液(其浓度约为0.2N)4滴,则得电流电压曲线的另一种形态。当电压在0.4伏特以下时,电流计偏转甚微;自0.4伏特开始,则随电压的增加而逐渐增大,直至达到一最高值。此一最高值系自0.5伏特附近开始,直至1.7伏特为止。当电压大于

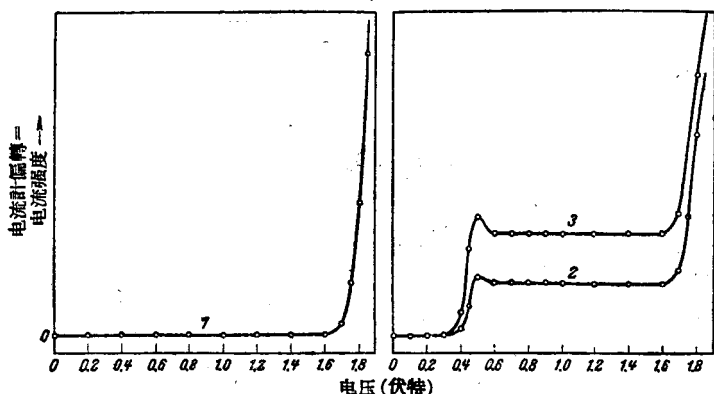


图7 电流电压曲线

于亚硫酸钠(空白试液)溶液中加入硫酸亚铈饱和溶液:

1. 0滴; 2. 4滴; 3. 8滴