

责任编辑：崔泽海

示波极谱及其应用 **汪尔康等编著**

四川科学技术出版社出版 (成都盐道街三号)

四川省新华书店重庆发行所发行

渡口新华印刷厂印刷

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 14 插页 6 字数 343 千

1984 年 5 月第一版 1984 年 5 月第一次印刷

印数：1—7,250 册

书号：15298·14

定价：1.93 元

前 言

自 1922 年海洛夫斯基发明极谱学以来,极谱学在理论研究及其实际应用等方面都取得了很大的发展。我国科学工作者在极谱学的发展中也做了大量的工作。成都仪器厂设计生产的 $Jp-IA$ 型直流示波极谱仪,为极谱分析工作者提供了良好的测试工具,在生产建设和科研、教学中发挥了很大的作用。为了使广大极谱分析工作者系统地掌握直流示波极谱法的原理、仪器及其在常规和导数示波极谱、催化极谱、溶出极谱法方面的应用,了解极谱新技术的进展,我们特编了此书。

全书共分四章:第一章直流示波极谱法,重点讨论极谱分析中的基本问题,示波极谱分析法的原理、仪器及其应用;第二章极谱催化波,重点介绍催化波的分类、机理、研究方法及其应用;第三章极谱溶出法,重点讨论溶出极谱法的原理,常用固体电极及其应用;第四章极谱新技术,扼要介绍了极谱的发展概况,列表比较了各类极谱法和国内外生产的极谱仪及其性能。按各章顺序由刘立尧、段士斌、奚治文、汪尔康编写。全书由汪尔康汇总编定。

本书承翁心协总工程师系统审阅,朱盈权工程师提了宝贵的意见,在此表示衷心地感谢。

希望本书的出版对“四化”建设能有所贡献。但由于我们水平有限,时间仓促,错误之处,在所难免,欢迎读者批评指正。

编著者 1982年7月

目 录

序

第一章 直流示波极谱	(1)
第一节 直流示波极谱法的基本原理	(1)
1. 一般操作法(1); 2. 电流—电位曲线(4); 3. 极谱分析中的基本问题(8)	
第二节 $Jp-1A$ 型示波极谱仪	(25)
1. 仪器的基本组成部分(25); 2. 各基本组成部分的原理电路及其作用(28)	
第三节 $Jp-1A$ 型示波极谱仪的维修	(66)
1. 电源部分(68); 2. 主机部分(71); 3. 电极系统(77).	
第四节 直流示波极谱法的特点和功能	(78)
1. 用示波管显示 $i-E$ 曲线(79); 2. 极化速度快(80); 3. 三电极法与痕量和常量分析的关系(83); 4. 直流示波极谱可作多种测定(84)	
第五节 极谱操作技术	(84)
1. 滴汞电极的制备、保养和汞的纯化(84); 2. 支持电解质的选择(86); 3. 极谱定量分析方法(89)	
第六节 直流示波极谱法在分析化学中的应用	(93)
1. 纯锡中铜、铁、铋的同时测定(95); 2. 纯锡中铜、铋、铅、镉、锌的同时测定(96); 3. 纯铅中铜、铅、锌的同时测定(98); 4. 金属铅中锡的测定(98); 5. 金属铋中锌的测定(100); 6. 金属铋中铅的测定(100); 7. 纯锌中铜、铅、镉的同时测定(101); 8. 纯银中铜、镍、锌的同时测定(102); 9. 纯镉中锡、铋的同时测定(103); 10. 纯镉中锌的测定(104); 11. 纯镉中铜、铅、锌的同时测定(105);	

12. 纯镍中铜的测定(106); 13. 纯铈中铅的测定(106); 14. 纯铈中硫的测定(107); 15. 纯铅中铜、铋的同时测定(108); 16. 电铅中铜、镉、镍、锌的同时测定(109); 17. 纯铜中锡的测定(110); 18. 金属铜中铅、铋的同时测定(110); 19. 金属铜中镉、锌、镍、铁、锰的同时测定(112); 20. 纯钴中铜、铅的同时测定(113); 21. 纯钴中铅、镉的同时测定(113); 22. 硒中铁、铜、铅、镉和碲的同时测定(114); 23. 纯锆中锌的测定(115); 24. 锡铅焊料中铈的测定(116); 25. 锡铅焊料中铜、铋的同时测定(116); 26. 锡铅焊料中镉的测定(117); 27. 银焊料中镉、锌的同时测定(118); 28. 铝合金中锡、铟的同时测定(119); 29. 铝合金中锌的测定(119); 30. 铝合金中铜的测定(120); 31. 镁合金中铜、镉、锌的同时测定(120); 32. 黄铜中铜、锌的同时测定(121); 33. 锡磷青铜中铅、锌的同时测定(122); 34. 锡锌青铜中铅、锌的同时测定(122); 35. 锰铜中锗的测定(123); 36. 锰铜中铝的测定(124); 37. 铜钛合金中钛、锡、镉、锌、镍的同时测定(125); 38. 钎合金中铀的测定(127); 39. 镍钼铁中铁、锰的同时测定(128); 40. 银铜钼合金中钼的测定(129); 41. 银铜钼合金中铟的测定(130); 42. 德银中镍、锌的同时测定(130); 43. 可伐合金中镍、钴的同时测定(131); 44. 钢和铸铁中铜、镍的同时测定(132); 45. 不锈钢中钛的测定(132); 46. 高速工具钢中钨的测定(133); 47. 合金工具钢中钼的测定(134); 48. 合金工具钢中铬的测定(135); 49. 轴承合金中铜、镉、镍、锌的同时测定(135); 50. 钨基合金中铜、镍的同时测定(136); 51. 氧化镍中镉锌的同时测定(137); 52. 纯三氧化钼中锡的测定(138); 53. 瓷料中二氧化锡和氧化锌的测定(139); 54. 镍钴锰混料中镍、钴、锰的同时测定(140); 55. 石英砂和金属硅中氧化钨的测定(140); 56. 氧化铝中氧化镱的测定(141); 57. 氧化铈中氧化钼的测定(142); 58. 石墨中镉的测定(143); 59. 铅钡玻璃中氧化锌和氧化镉的测定(144); 60. 锂系微晶玻璃中氧化铈和氧化砷的测定(145); 61. 铬玻璃中氧化钼的测定(146); 62. 橡胶中游离硫的测定(146); 63. 包装纸中氯化物的测定(147); 64. 铜锡镀层中铜、锡的分析及厚度测定(148); 65. 磷化液中铁、锌

的同时测定(150); 66.矿石中铜的测定(150); 67.矿石中铅的测定(152); 68.矿石中锌的测定(153); 69.矿石中镍的测定(154); 70.矿石中金的测定(155); 71.矿物原料中铜、镉、锌的同时测定(156); 参考文献(157)

第二章 直流示波极谱催化波.....(159)

第一节 极谱催化波的分类.....(160)

- 1.吸附催化波(160);
- 2.平行催化波(169);
- 3.氢催化波(175);
- 4.其它类型的催化波(185)

第二节 催化波机理的研究方法 (190)

- 1.电流与汞柱高度的关系(190);
- 2.温度系数(191);
- 3.瞬时电流—时间曲线($i-t$ 曲线)(193);
- 4.三角波扫描(199);
- 5.电毛细管曲线(200);
- 6.表面活性物的应用(200);
- 7.恒电位电解(201);
- 8.其它方法(201)

第三节 极谱催化波在分析化学中的应用.....(202)

催化波在矿物原料分析中的应用.....(202)

- 1.铜的测定(202);
- 2.铅的测定(203);
- 3.锌的测定(204);
- 4.镉的测定(205);
- 5.钴的测定(209);
- 6.钴、镍同时测定(211);
- 7.钼的测定(212);
- 8.钨的测定(214);
- 9.镍、钨的同时测定(215);
- 10.锡的测定(218);
- 11.钒的测定(220);
- 12.铬的测定(223);
- 13.钨的测定(225);
- 14.砷的测定(227);
- 15.铀的测定(228);
- 16.钼的测定(229);
- 17.铈的测定(230);
- 18.硒的测定(232);
- 19.碲的测定(233);
- 20.铊的测定(234);
- 21.铍的测定(237);
- 22.铋的测定(238);
- 23.铟的测定(240);
- 24.钛的测定(241);
- 25.锆的测定(242);
- 26.铈的测定(244);
- 27.铂的测定(248);
- 28.钡的测定(251);
- 29.铀的测定(254);
- 30.锡、铋的测定(255)

催化波在环境监测中的应用.....(258)

- 31.大气中铅的测定(258);
- 32.工业废水中微量铅、镉的测定(259);
- 33.尿铅的测定(260);
- 34.水样中痕量钒的测定(261);
- 35.土壤和水中痕量钼的测定(262);
- 36.生物组织中痕量钴的测定(263);
- 37.人发中痕量砷的测定(264);
- 38.天然水中微量硒的测定(263);

测定(265); 39.微量铜的测定(266); 40.铍的测定(267); 41.微量锌的测定(269); 42.胱氨酸、半胱氨酸的测定(270); 43.废水中酚类的测定(271); 44.工业废水中 NO_2^- 和 Cr^{6+} 的测定(272); 45.地下水中钨、钼、钒的测定(274); 参考文献(298)

第三章 直流示波极谱溶出法.....(305)

第一节 阳极溶出极谱法.....(306)

1.汞电极阳极溶出极谱法(306); 2.非汞电极阳极溶出极谱法(317)

第二节 阴极溶出极谱法.....(319)

1.被测离子与电极本身的氧化产物形成难溶盐沉淀的阴极溶出极谱法(319); 2.被测离子在电极上氧化后与试液中某一试剂形成难溶化合物沉淀的阴极溶出极谱法(322)

第三节 溶出极谱法中常用的工作电极.....(323)

1.汞电极(323); 2.非汞固体电极(327)

第四节 溶出极谱法在分析化学中的应用.....(330)

1.金属铝中镉、铜和铅的测定(338); 2.金属铝中镉的测定(340); 3.金属锡中铜、铅、锌的测定(341); 4.金属锡中铈的测定(342); 5.金属镉中铜、铈的测定(343); 6.金属镓中铅、镉和铈的测定(344); 7.金属镓中硫的测定(345); 8.金属铟中铜、镉、锌和铅的测定(346); 9.金属铟中铜的测定(348); 10.金属铟中锗的测定(348); 11.砷中铜和铅的测定(349); 12.砷中硫的测定(350); 13.硒中铅和镉的测定(351); 14.砷化镓中铜和铅的测定(352); 15.氯化稀土中微量铅的测定(353); 16.亚硝中碘的测定(354); 17.矿石中微量金的测定(355); 18.岩石土壤中痕量铋和铜的测定(357); 19.水中微量铅和镉的测定(359); 20.水中铜、铅、镉和锌的测定(361); 21.水中汞的测定(363); 22.水中砷的测定(364) 参考文献(365)

第四章 极谱新技术.....(371)

第一节 直流极谱.....(375)

1.消除残余电流与微分极谱装置(375); 2.断续极谱仪(376);

3.脉冲极谱仪(378); 4.渐增极谱仪(387); 5.快速极谱仪(389);	
6.新极谱法(390); 7.其它(395)	
第二节 交流极谱	(397)
1.交流极谱分类(397); 2.交流示波极谱的原理(400); 3.交流极谱法的特点(404); 4.交流极谱法的改良(404)	
第三节 其它极谱新技术	(407)
1.方波极谱(407); 2.放射极谱(410); 3.电流扫描极谱法(413);	
4.恒电量(库仑)法(电荷脉冲法)(415); 5.计时电位法(417);	
6.其它(419); 参考文献(432)	

第一章 示波极谱法

利用阴极射线示波器作为测量工具的极谱分析法，称之为示波极谱法。示波极谱法种类很多，通常运用的一般分为两大类，一类在电解池两极加一线性变化的电压，记录电流随电压变化的曲线，即 $i-E$ 曲线，称为直流示波极谱法（或单扫描示波极谱法）。另一类附加交流电流，记录电压随时间变化的曲线，即 $E-t$ 曲线，称为交流示波极谱法。在分析工作中常用的是直流示波极谱法，或简称示波极谱法。

1953 年英国最先生产直流示波极谱仪 K1000 型。尔后苏联和日本也相继生产直流示波极谱仪，其基本原理与 K1000 型相同。在我国，长春应化所最先制成直流示波极谱仪，其性能和 K1000 型相似。成都仪器厂翁心协等人在 K1000 型基础上作了改进，制成 JP-1(A) 型示波极谱仪，并投入批量生产，因其性能良好，已被国内各极谱实验室普遍使用。本书着重介绍 JP-1A 型示波极谱仪的原理和应用。

直流示波极谱法的原理，与普通直流极谱法基本相似，加到电解池两电极间的也是直流电压，所不同的是直流示波极谱施加极化电压的速度是比较快的，而普通直流极谱加极化电压的速度是非常缓慢的。因此，一般地说来，凡是普通直流极谱上能得到极谱波的物质亦能用直流示波极谱法来测定。

第一节 直流示波极谱法的基本原理

一、一般操作法

例如极谱分析测定铅，其操作过程概述如下：称取适量样品，

制成试液后使铅离子浓度约在 $10^{-5} M$ 左右，在 3N 盐酸—2N 氯化钠溶液中，加入 1 滴 0.1% 的动物胶，通入 N_2 或 H_2 或 CO_2 气体数分钟后，取部分试液于电解池中，用图 1-1 的装置进行测定。

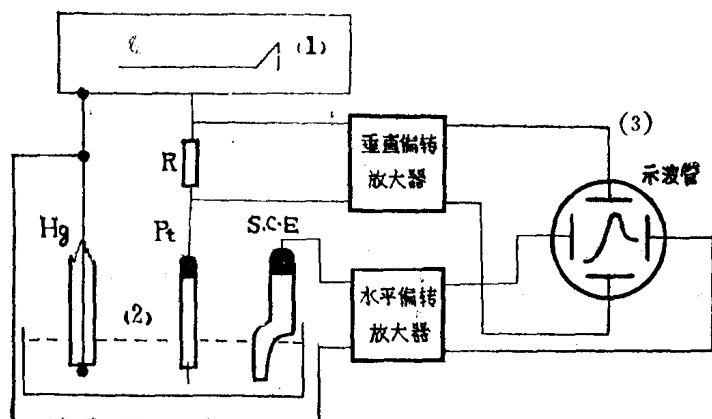


图1-1 示波极谱仪的基本线路

图1-1为直流示波极谱的原理线路。图中线性电压发生器(1)产生的电压加于电解池(2)中的滴汞电极和铂辅助电极上，待测物在滴汞电极上还原后相应的电解电流在测量电阻 R 上产生电压降，经垂直偏转放大器放大后加到示波管(3)的垂直偏转板上，电解过程中的电位变化，经水平偏转放大器放大后加到示波管的水平偏转板上，则电解电流随电极电位变化的 $i-E$ 曲线直接从示波管荧光屏上显示出来，如图1-2(5)所示。在一个汞滴的末期加一次一定幅度(0.5 伏)的线性变化电压，用示波管显示电流—电压变化的曲线，这种方法称为直流示波极谱法。

以上所指的电流，同普通直流极谱法一样，包括电解电流与充电电流之和。在普通直流极谱法中，由于电极上电压的变化速度极慢，其充电电流较小，只有分析到 $10^{-5} M$ 量级的可还原物质时，充电电流才显出影响；但是，当提高加到滴汞电极上电位变

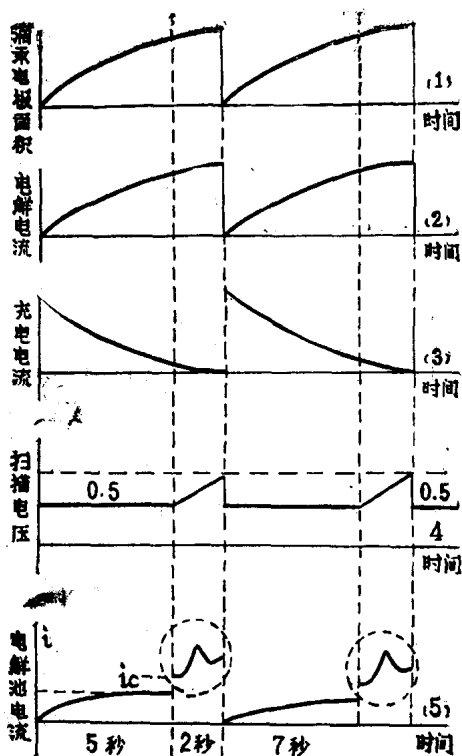


图1-2 直流示波极谱原理示意图

化速度时,充电电流就会显著上升。假如在 2 秒内, 电位变化 0.5 伏, 滴汞电极的平均双电层电容为 0.3 微法拉, 则:

$$I_c = C \frac{dE}{dt} = 0.3 \times 10^{-6} \times \frac{0.5}{2} = 7.5 \times 10^{-8} \text{ 安培}$$

根据实验测定, 在去极剂浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的溶液中, 电解电流一般约为 3×10^{-6} 安培。因此, 在示波图上的电解电流显然比充电电流大。所以采用 (0.25 伏/秒) 线性扫描电压, 而且用时间控制器使扫描电压加到生长末期的滴汞电极上(图1-2(4)), 就能

在电解电流较大、充电电流较小的情况下，进行分析测量，这样就能提高分析的灵敏度。

二、电流—电位曲线

直流示波极谱的电流—电位曲线与普通直流极谱不同，呈峰形(不是崎峰)，如图 1-3 所示。

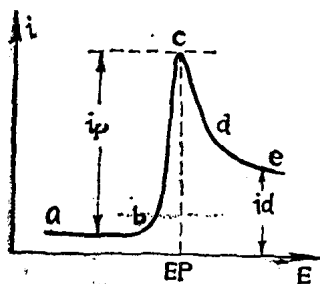


图 1-3 Pb^{2+} 在 $3\text{N HCl}-1\text{N NaCl}$ 中的示波极谱图

i_p —峰电流； i_d —极化电流；
ab—基线；de—波尾；c—波峰

形(不是崎峰)，如图 1-3 所示。

i_p 称为峰电流； E_p 称为峰电位。根据峰电位和峰电流就可进行定性和定量分析。

示波极谱曲线中出现峰状的原因，是由于加在滴汞电极上的电压变化速度很快，当达到待测物质的析出电位时，该物质在电极上迅速还原，产生很大的电流；后来由于电极附近待测物的浓度急剧降低，扩散层厚度随之逐渐增大，电流又

下降到取决于扩散控制的值。因此出现了如图 1-3 的波形。

这种方法所得的峰电流 i_p 比普通直流极谱法的扩散电流要大，因为 $i = \frac{Q}{t} = n f_{ol} A / t$ 。式中 f_{ol} 为瞬时流量。直流示波极谱法中，由于电位达到极限电流的时间间隔很短，即 t 很小；而在普通直流极谱法中， t 很大。因此，对一定的电量 Q 而言，则 t 越小，其电流 i 就越大。同时，由于再经过高倍率直流放大器放大，所以此法的灵敏度较高。

(一) 峰电流与峰电位方程式

对于电极反应物能溶于汞或电极反应为可逆的物质，可用 Ševčík-Randles 方程式来表示：

$$i_p = K n^{\frac{3}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{2}{3}} D^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} c \quad (1-1)$$

式中 ν 为扫描速度，即 $\frac{dE}{dt}$ ，也就是电压的变化率(伏/秒)；

t 为出现波峰的时间(秒); i_p 为峰电流(微安); 其它与尤考维奇方程式相同。

峰电位 E_p 可用下面方程式表示:

$$E_p = E_{\frac{1}{2}} \pm 1.1 \frac{RT}{nF} \quad (1-2)$$

在 25℃ 时, $E_p = E_{\frac{1}{2}} \pm \frac{0.028}{n}$ 物质在滴汞电极上还原时, $\frac{0.028}{n}$ 前用“-”号, 氧化时用“+”号。这表明峰电位是被测物质的特征, 它与被测物的浓度无关。据此进行定性分析。

(二) 影响峰电流的因素

1. 去极剂浓度 C

由式 (1-1) 可知, 当其它条件一定时, 峰电流 i_p 与被测物质的浓度 C 成正比例。

$$i_p = KC \quad (1-3)$$

这是该法定量分析的基础。

2. 电子转移数 n

当其它条件一定时, 因 $i_p = Kn^{\frac{3}{2}}$, 所以同一浓度的不同离子, 其 n 越大, i_p 亦越大, 反之越小; 另一方面 n 也决定了 i - E 曲线的峰宽度, 对于可逆反应来讲, n 越大, 峰的宽度越窄, 如图 1-4 所示。

用直流示波极谱法求其电极反应电子转移数是很方便的。例如 Cu^{2+} 在 $1\text{M K}_2\text{CO}_3$ - 0.1M EDTA 溶液中的极谱波对数分析, 如图 1-5 和 1-6 所示。

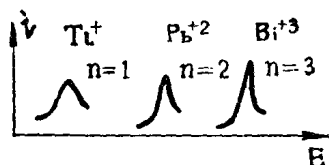


图1-4 n 对峰电流宽度的影响

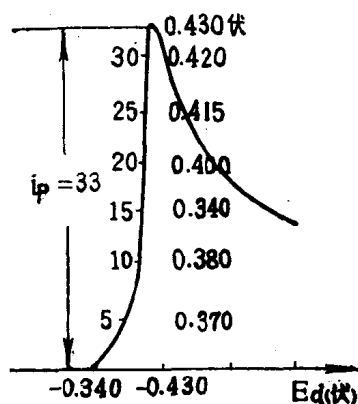


图1-5 Cu^{2+} 在 $1\text{M K}_2\text{CO}_3$ - 0.1M EDTA 中的极谱波

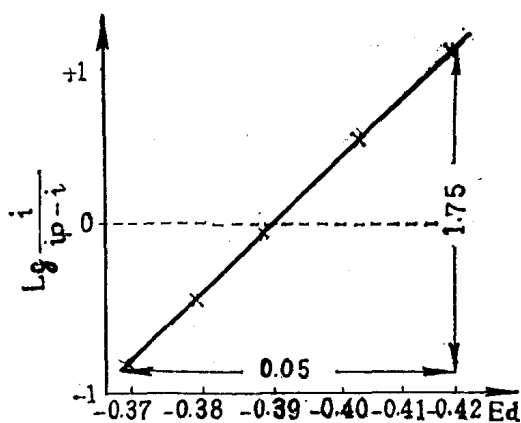


图1-6 图1-5的对数分析 (伏)

i_p (微安)	i	$\lg \frac{i}{i_p - i}$	E_p (对S·C·E)
33	0	—	-0.340
	5	-0.7447	-0.370
	10	-0.3665	-0.380
	15	-0.0909	-0.390
	20	0.1875	-0.400
	25	0.4955	-0.415
	30	1.0000	-0.420

由直线的斜率为 $\frac{n}{0.0592}$ (25°C) 可知:

$$\frac{1.75}{0.05} = \frac{n}{0.0592}$$

$$\therefore n = 2$$

$$\text{或由 } \frac{\Delta E}{\Delta \lg \frac{i}{i_p - i}} = \frac{0.380 - 0.370}{0.7447 - 0.3665} = \frac{0.01}{0.3782} = 0.02584$$

$$\therefore n = 2$$

从以上计算可知, Cu^{2+} 在 $1\text{M K}_2\text{CO}_3$ - 0.1M EDTA 支持电解质中的电极反应电子数为 2。

3. 扫描速度

其它条件一定时, 因 $i_p = K\nu^{\frac{1}{2}}$, 扫描速度越大, 则峰电流越大, 如图 1-7 所示。因此, 可以通过适当增加扫描速度来提高本法的灵敏度。然而扫描速度增加时, 充电电流也增加, 因 $i_c \propto \nu$, 而 $i_p \propto \nu^{\frac{1}{2}}$, 充电电流的增长比电解电流还要大, 灵敏度不只是取决于电解电流, 而是取决于电解电流和充电电流的比值 i_p/i_c 。因而单靠增加扫描速度来提高灵敏度是不行的。

4. m, t

峰电流与 $m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{2}{3}}$ 的乘积成正比。

m, t 是滴汞面积的函数。

$$\text{滴汞面积: } A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi d} \right)^{\frac{2}{3}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{2}{3}} \quad (1-4)$$

峰电流随滴汞面积变化而变化, 因此在测定过程中, 滴汞的面积要保持不变。引起滴汞面积变化的因素有: 贮汞瓶的高度,

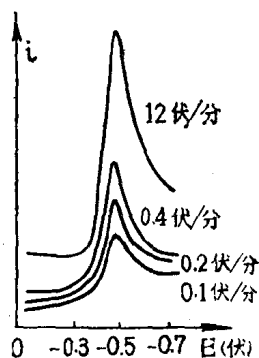


图 1-7 不同电压变化速度下 10^{-5}M Pb^{2+} 的 i - E 曲线

汞滴不同步等。

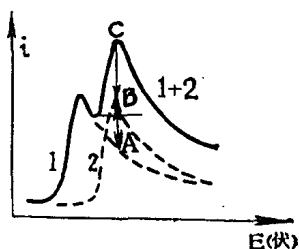
滴汞面积的变化与时间有如下关系：

$$\frac{dA}{dt} \propto \left(\frac{1}{t}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1-5)$$

t 是从每滴汞开始生长时算起的，所以在滴汞的生长初期，电极表面积的变化率是很大的（图 1-2 (1)）这就会出现一个随 dA/dt 而变的充电电流，干扰电解电流的测定。同时，因 $i_p \propto A$ ，若 dA/dt 值过大，反映在极谱图上， i_p 值和波峰出现的时间先后有明显的关系。到了滴汞生长后期 dA/dt 值大大减小，则电极表面积变化率对示波极谱曲线的影响亦大大降低。

5. 先还原离子

当溶液中有离子 1 和 2 同时存在时，离子 1 的先还原会对离子 2 产生影响，如图 1-8。离子 1 的



电流过电流峰后，由于扩散层厚度随时间增加，其电流随之下降到扩散控制的值。如果没有离子 1 时，则离子 2 的曲线是图中虚线 2。当两者共存时，所得 $i-E$ 曲线如图中 1+2 所示。

图 1-8 离子 1 还原对离子 2 的影响

现在要测定离子 2 的峰高，本应测定 AC 值，但因 A 点不好找，实际上是测定 BC 值，因而对离子 2 的测定引入了误差，此误差可能超过 10%。若前波浓度越大，则其测定误差也就越大。如将起始电位移至比离子 1 的峰电位稍负一些，然后测定离子 2 的浓度，便可减小离子 1 对离子 2 的影响。

三、极谱分析中的基本问题

(一) 滴汞电极的特点

1. 它具有一光滑的不断更新而重现的新鲜表面，因而使所得的极谱图具有高度的再现性，其测量结果代表性好。

2. 汞能与许多金属生成汞齐(铁、钴、镍、钨、钼等除外)。而且在汞电极上有些金属离子的还原反应是可逆的,特别是同碱金属和碱土金属形成汞齐时,能大大降低还原电位。如 $K^+ + e \rightleftharpoons K^\circ$,其标准电位值 $E^\circ = -2.925(N \cdot H \cdot E)$ 或 $E^\circ = -(2.93 + 0.24) = -3.17(S \cdot C \cdot E)$ 。但 $K^+ + e + Hg \rightleftharpoons K - Hg$ 时,其 $E_{\frac{1}{2}} = -2.13$ 伏 $(S \cdot C \cdot E)$ 。

3. 扩大了工作电压的范围,它能在 $+0.64$ 至 -2.7 伏间进行工作。因为用滴汞电极(DME)作为阴极时,由于氢在汞上的超电压很大,在酸性溶液中,外加电压在 -1.3 伏以前时,不受逸出氢气的干扰;当其在KOH中,则在 -2.0 伏以前无K-Hg生成;若采用 $N(CH_3)_4X$ 时,其外加电压可达 -2.4 伏,如改用 $N(C_4H_9)_4I$ 时,还可增大外加电压,例如氧茛在75%对二氧六环的 $0.17M N(C_4H_9)_4I$ 的底液中,其 $E_{\frac{1}{2}} = -2.76$ 伏 $(S \cdot C \cdot E)$ 。当滴汞电极作为阳极,由于汞的氧化,应根据所选的底液情况而定。如底液为卤化物时,则外加电压到 $+0.1$ 伏,汞就氧化了;如若用硝酸盐时,因为形成 $Hg(NO_3)_2$ 是溶解性的盐,所以汞的氧化电位向正电位方向扩大。例如:0.1NNaNO₃底液中,其主要极潜波的 $E_{\frac{1}{2}} = +0.59$ 伏 $(S \cdot C \cdot E)$ 。

4. 滴汞电极的表面积小,电解时,所通过的电流密度大,可以很快达到浓差极化,从而可使电流立即达到稳定数值。

5. 汞容易提纯(比纯化金属电极容易制备),这是保证结果重现性好的原因之一,同时,也使这种电极在理论上比较容易进行处理,且可由汞滴的重量计算其表面积。

从以上讨论中看出,由于滴汞电极具有上述优点,所获的实验数据真实可靠,使极谱理论得到了客观的验证,促进了理论的发展。理论的发展又反过来指导实践,促进了极谱分析的发展。但滴汞电极也有不足之处,如有毒,在生物研究中受到限制;应用到校正电位时,受到汞氧化的限制;在有机活性物质的分析中,

毛细管易受堵塞；在电压太负或加入表面活性物时，常引起汞滴的大小发生变化。因此，长期以来，极谱工作者就在寻找各种固体电极，代替滴汞电极。目前获得比较广泛应用的有铂电极，玻璃石墨电极和各种固体电极做成的汞膜电极，但仍不能满意地代替滴汞电极。

(二) 浓差极化

电解池中电极的浓差极化，是极谱分析的主要理论依据。在电解过程中，如果充分搅拌溶液，使电极表面的金属离子浓度与溶液主体的金属离子浓度相等，则通过溶液的电流是符合欧姆定律的($i = \frac{V}{R}$)，此时可以得到图 1-9 所示的电流—电压曲线。当其电解溶液不搅拌，溶液保持静止，而电流又很大，电解反应又

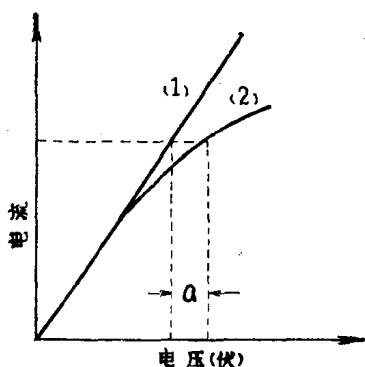


图 1-9 浓差极化

进行得很快时，这个关系就不能保持。此时，可发现所得电流—电压曲线发生倾斜情况，如曲线(2)所示。这说明要得到同样大小的电流，外加电压一定要大些(大 a 伏)。

在极谱学中，把电压增加而电流不变(或变化极微)的现象，称为“极化”现象；

反之，当一个电极，不管它的电流的大小如何，其电位始终保持一定时，称为“去极化”。

在进行极谱分析时，若分析液中的可还原离子，在有一定量的支持电解质存在，且不搅拌溶液(即没有对流现象存在)的情况下，发生的整个极谱过程，可用图 1—10 来说明。

1. 被测离子未达到分解电位时，体系处于“极化状态”。这时在极谱图上，即相当于 $i-E$ 曲线的残余电流 i_r 的 aa 部分。