

实用极谱分析

刘詠洲 增 編

中 国 工 业 出 版 社

54.41
191
2.3

实用极谱分析

刘詠洲增編



中国工业出版社

本书对极谱分析的基本原理作了比较全面的介绍；简单扼要地叙述了示波极谱、方波极谱以及预电解富集后测定的新技术；按周期表系统地介绍了各元素的极谱性能；书中并列元素的半波电位表等资料。本书是在《极谱分析实用参考资料》一书的基础上增补修订的。

本书供工厂、研究机关和学校的分析工作者参考。

实用极谱分析

刘咏洲增编

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑（北京灯市口71号）

中国工业出版社出版（北京修门内大街10号）

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $9\frac{5}{16}$ ·插页1·字数244,000

1966年3月北京第一版·1966年3月北京第一次印刷

印数0001—4,890·定价（科六）1.40元

*

统一书号：15165·4308（冶金-657）

修訂本序言

极譜分析是測定微量物质的一种有效手段。随着科学技术的迅速发展，极譜技术也不断日益改进，用途愈来愈广。就极譜对分析而言，为了适应冶金工业、机械工业以及医药卫生事业对微量物质分析的要求，在經典极譜的基础上不断改进，相继出现了交流极譜、示波极譜、方波极譜以及近年发展起来的先經預电解富集然后測定的新技术，使极譜分析的灵敏度与准确度不断提高。目前极譜分析已能达到 $10^{-8} \sim 10^{-10} M$ 的灵敏度。

在我国社会主义建設迅速发展的今日，无疑地，在科学研究和生产企业，极譜分析的应用定必日广。可是这一类书籍，国内出版尚不多，編者借《极譜分析实用参考資料》一书的重印再版的机会，参考国内外一些資料，显浅地論述了极譜分析的基本原理，并介紹了示波极譜、方波极譜以及預电解后測定的技术。

由于編者水平所限，錯誤与不妥之处在所难免，尚希讀者多提宝贵意見，俾便将来改正。

編 者

一九六五年四月于北京

2k609/10

目 录

修订本序言

第一篇 极谱分析的基本原理	1
第一章 经典极谱	1
第二章 示波极谱	111
第三章 方波极谱	132
第四章 反向极谱与伏安法 (汞齐氧化波)	143
第二篇 元素的极谱性能	154
第一章 砷金属、砷土金属及砷盐	154
第二章 铜、银、金	160
第三章 锌、镉、汞	164
第四章 硼、铝、镓、铟、铊	167
第五章 钛、锆、锡、铅	175
第六章 钒、铌、钽	181
第七章 砷、锑、铋	184
第八章 铬、钼、钨和钍	186
第九章 锰、铈、铁、钴、镍	192
第三篇 各种元素的半波电位表	199
参考文献	292

08562

第一篇 极谱分析的基本原理

第一章 經典极谱

绪 论

极谱分析是捷克斯洛伐克物理化学家 J. Heyrovsky 教授于本世纪二十年代初首先提出的一种电化学分析法。早在 1834 年 Faraday 从电化学中已总结出电解定律。1887 年 Arrhenius 发表了电离学说。1893 年 Frenenburg 测出了许多种金属元素的分解电位。1907 年 Euckén 用类似极谱分析的装置得到了“S”形的曲线。至此电化学的理论有了很大的进展。

极谱分析主要是奠立于可还原（或可氧化）的物质在以毛细管滴汞电极作阴极（在某些情况下作为阳极）的电解池中在均匀施加递增电压的情况下电解时所获得的电压-电流曲线的独特性质的定性及定量分析方法。

1925 年 J. Heyrovsky 与志方益三共同发明了第一台极谱仪。用这种极谱仪，可以在很短的时间内自动记录电压-电流曲线，因而较之以前逐点的测量方法省时很多。但是，那时极谱分析并没有引起人们应有的重视。直到 1936 年德国分析化学家 W. Börtiger 编写的“分析化学物理法”一书出版后，极谱分析才被公认为一种有用的分析方法，并获得了应有的地位。

1934 年捷克斯洛伐克物理化学家 Ilkovic 导出了极谱扩散电流的方程式。1935 年 J. Heyrovsky 和 Ilkovic 又导出了极谱波的方程式。至此，极谱分析的基本理论已趋完善。

1938 年 Matheson 等首先提出了电压-电流式的示波极谱线路。1943 年 J. Heyrovsky 等提出了电压-时间式的示波极谱线路。1952 年 G. C. Barker 等又提出了方波极谱的线路，从而大大提高了极谱分析的灵敏度及波峰分辨力。

极谱分析的特点

极谱分析的特点，归纳起来有以下几点：

(1) 灵敏度高。用经典极谱法可以测定浓度在 10^{-5} — 10^{-6} 克分子/升的物质；用示波极谱或方波极谱时，测定的灵敏度更高，可达 10^{-7} — 10^{-8} 克分子/升，相对误差一般在 ± 2 — 5% ，可与比色法及光谱分析法相媲美。

(2) 在条件适宜的情况下，含量相差不悬殊的几个元素（例如 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} ）可同时进行测定，不必事先分离。

(3) 分析速度快。因为在某些情况下不必进行分离或只进行简单的分离，大大简化了测定手续，因此分析速度较快。

(4) 需用试样及试剂较少，对价值昂贵的高纯金属及高纯试剂尤为合适。

(5) 电解时通过溶液的电流很小（一般约几个微安培），所以经过极谱分析后的溶液的浓度基本上没有什么改变，在发生怀疑时可重行摄图，不必像容量法等要重新取样进行分析。

极谱分析的应用范围

极谱法在分析化学领域中应用很广。凡是在滴汞电极上能起氧化还原反应的物质，大多数均可用极谱法测定（在理论上，凡是在水溶液中能被汞还原的物质均可用极谱测定）。在滴汞阴极上还原的类型有下列三种：

(1) 阳离子还原至金属，如 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$ 。

(2) 阳离子还原至低价状态，如 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ 。

(3) 阴离子或中性分子的还原，如 $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{I}^-$ ； $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ；醛 $\rightarrow$ 醇。

极谱分析尤其适用于纯金属、合金、矿物及纯化学药品中微量杂质的测定。纯锌中的微量 Cu、Pb、Cd，钢铁中的微量 Cu、Ni、Co、Mn、Cr，铝镁合金中的 Cu、Pb、Cd、Mn、Zn，矿

石中的微量 Cu、Pb、Cd、Zn 等元素，均可用极譜法进行測定。在阴离子中， IO_3^- 、 BrO_3^- 、 CrO_4^{2-} 、 TeO_3^{2-} 、 SeO_3^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 VO_3^- 等，可用阴极波进行測定；而 N_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 S^{2-} 、 OH^- 、 CN^- 、 CNS^- 等，可用阳极波进行測定。

許多有机化合物可以在滴汞电极上发生反应，因此极譜法也成为有机化学、生物学、农业化学及葯物化学中重要分析工具之一。有机化合物，包括不飽和烴类、卤化物、醛类、酮类、醌类、醖类、不飽和酸类、硝基及亚硝基化合物、偶氮及重氮化合物、过氧化物等，都可以用极譜法測定。

在有机化学工业上，极譜分析常用于酒类中醛、酮、醌及不飽和酸的含量的測定。极譜法可用于石油工业，以測定各馏分中存在的萘、某些其它不飽和碳氢化物及硫化物。在农葯上，六六六中 γ 体的測定，用极譜分析法最为簡便。在炸葯工业上，极譜法有很大的重要性，它可以正确地記錄产品中氧化氮、硝酸盐或亚硝酸盐的含量。所有有机硝化物都可以在滴汞阴极上还原。許多有机染料可以在滴汞阴极上还原，所以可用极譜法測定。

极譜法还可用于血浆、尿、淋巴、植物种子、蛋类、奶粉、啤酒中的可溶性蛋白质組成（含量在 0.0001% 以上）的測定；又可用于維生素 B、C 和 K_3 中內分泌激素，磺胺类葯品及六六六等的检查。因此，极譜对于生理学、葯物学及医学方面的工作有一定的推动作用。

极譜分析不仅适用于水溶液，也可适用于某些非水溶液（如二硫磺等），只要溶液能有适当的导电度即可。极譜分析还可用于熔融的盐类（如氯化銨等熔融盐）。

除了作为分析方法以外，极譜法用于研究溶液中的氧化还原反应的机构及它們的动力学；确定用电化学方法制备无机及有机化合物时的最适当的操作条件；研究超电压、电极反应的速度和电毛细管現象。极譜法还用于分子重排作用和聚合作用的研究，以及有机化合物异构体的鑑別及測定，絡合物的結構及稳定常数的測定等。

綜上所述，極譜分析對於分析化學和科學研究工作都起着重要的作用，在廠礦的分析室以及化學、生物化學和工業研究機構的實驗室中都被廣泛地採用。

極譜分析的基本概念

極譜分析的基本線路

極譜分析是一種特殊電解。它是借毛細管（內徑約0.05毫米）汞滴下電極作陰極（在某些情況下也可以作陽極），在不攪動的情況下緩緩均勻連續增加遞增電壓的電解。測量出通過電解池（溶液）的微小電流（在實際工作中乃測量檢流計偏轉的幅度），根據所得的波浪式的電壓-電流曲線中的分解電位（實際工作中利用不隨濃度改變的半波電位）和波高（檢流計偏轉幅距）來進行試驗溶液中微量物質的定性和定量分析。陽極大多數使用電解池底部的汞層或甘汞電極等外參考電極（此時滴汞電極為指示電極）。極譜分析的基本線路示於圖1。

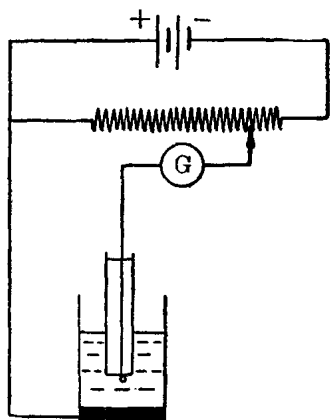


圖1 極譜分析的基本線路

極譜裝置的略圖如圖2所示。

電解儀器包括一個直徑約0.05毫米的玻璃毛細管，其上端通過一塑料管（或無硫橡皮管）與梨形汞儲藏球連接，下端插入被分析的溶液中，滴下汞滴（約3—4秒1滴）；陽極可用汞池或甘汞、硫酸亞汞、銀-氯化銀等。當在兩電極間施加均勻遞增的線性直流電壓進行電解，且當電壓達到溶液中存在的某種離

子的分解電壓時，該離子在滴汞陰極上就發生還原，並開始有電流流動。電流是由鏡式反射檢流計量出的。將投射燈的線狀光源的光線反射投入裝有感光紙的暗匣中（匣子的狹縫與光源線成垂

直), 摄取电解时的极谱图。

电压-电流曲线的最重要的意义是用作定量分析。虽然它可以作定性分析, 但仪器必须事先进行精确的校正。因而, 复杂而费时, 而且在某一特定的介质中只能判别有限的几种元素, 范围狭窄。光谱分析可以在一定的条件下一次摄谱, 即能由所获得的谱图作全面的定性测定, 简单而又快速。因此, 在实际应用中极谱分析只作定量测定。

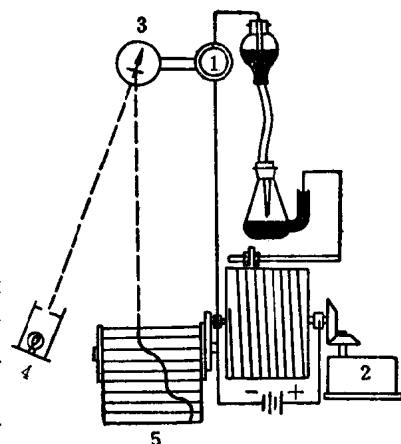


图 2 极谱装置图

1—灵敏度分路; 2—马达; 3—反射检流计; 4—投射灯; 5—照相机

极谱分析与一般电解分

析的不同点

极谱分析与一般的电解分析的不同点在于:

(1) 不搅动溶液的静止电解。

(2) 从电压-电流曲线上计算出试样的含量, 因此不必像普通电解分析那样将溶液中全部欲测元素的离子沉积在电极上, 由增加的重量来计算。因为极谱分析所用的毛细滴汞电极的面积很小, 绘画电压-电流曲线需时很短, 电解前后溶液的浓度可视为不变。

(3) 必须有大量的惰性盐 (对欲测元素而言) 存在, 以消除迁移电流。

(4) 一个电极面积很小 (如滴汞电极), 一个电极面积很大, 从而利于浓差极化。

如果在含有可还原离子例如 Cu^{2+} 的溶液 中用两个大的惰性金属电极 (例如铂网电极与螺旋状铂丝电极) 在充分搅拌的情况下电解, 则会得到图3(a)所示的电压-电流曲线。假如加在电解池的电位小于 Cu^{2+} 的分解电位 E_d , 则只有很小的电流流过 (残余

电流)。在較高的电位下电流服从欧姆定律 $i = (E - E_d)/R$ 。在此攪拌的情况下，电流由溶液的电阻所控制，阴极表面 Cu^{2+} 的浓度与整体溶液中 Cu^{2+} 的浓度一样，无浓差极化现象。

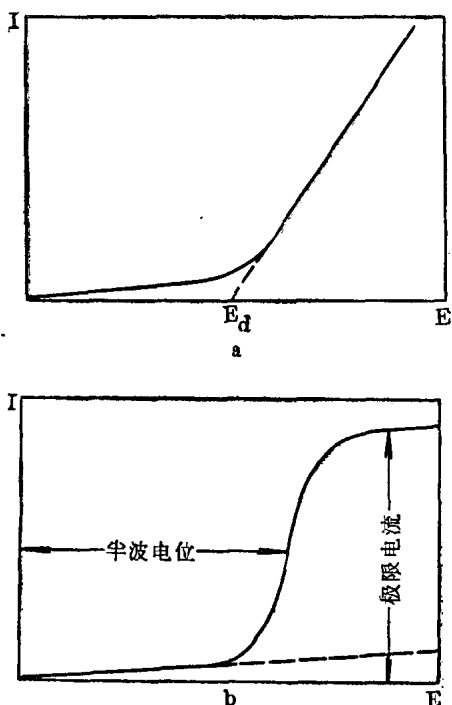


图 3 在攪拌 (a) 和静止 (b) 情况下的电解

和：a) 残余电流；b) 迁移电流；c) 扩散电流。

微小的残余电流在沒有 Cu^{2+} 存在下也存在。这是因为溶液中含有微量的杂质以及滴汞阴极与溶液界面間形成一个电容的缘故。因为施加了电压并发生充电，因此残余电流又称电容电流或充电电流。

迁移电流是由于去极剂离子因受电场影响被吸引到阴极上而还原所产生的。这种电流与浓度沒有一定关系，因此在实际工作中加入相当浓度的“支持电解质”（在操作的电解范围内不在电

假如阴极面积很小，阳极面积相对地来说很大，而且溶液在不攪拌下电解，則所得的电压-电流曲线如图 3 (b) 所示。在施加电位小于 Cu^{2+} 的分解电位时，只有很小的残余电流通过；加大施加电压，則在微电极（阴极）上 Cu^{2+} 的浓度逐渐减小，直至趋近于零；再增加电压，电流就不再增加，犹如到达一极限一样。此时，电流受 Cu^{2+} 从溶液扩散到电极表面的速度所控制，阴极称作浓差极化。此极限电流是下列三个組份的总和：

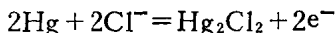
极上起氧化还原作用)以消除之。剩下的扩散电流即因电极-溶液界面与溶液间还原离子浓度梯度扩散至电极表面起还原作用而产生的电流。

极谱图 (I-E 曲线)

在极谱电解池中进行电解时发生的现象是什么呢? 在电解池中盛 CdCl_2 溶液(例如 $10^{-3}M$ 的 CdCl_2 在 $0.1N$ KCl 支持电解质中), 通入氮气以除去溶解的氧, 使汞滴以每 3~4 秒一滴的速度滴下, 使施加电压自零逐渐增加。在未达到 Cd^{2+} 的分解电位以前, 只有极微小的残余电流通过, 相当于图 4 中电压-电流曲线 ab 部份, 当电压增加至 Cd^{2+} 的分解电位(在 $-0.5 \sim -0.6$ 伏之间)时, Cd^{2+} 开始在滴汞电极上还原为金属镉而与汞结合为汞齐, 如下式所示:



此时阳极上的汞氧化为 Hg_2^{2+} 并与溶液中的 Cl^- 化合为甘汞, 如下式所示:



此时, 如果电压稍稍增加, 电流就迅速增加, 相当于 I-E 曲线 bc 部份。滴汞表面的 Cd^{2+} 的浓度逐渐减少, 此时电流大小基本上决定于 Cd^{2+} 自溶液中扩散到滴汞表面的速度。此扩散速度和离子在溶液中的浓度 C 及离子在电极表面的浓度 C_0 之差 $(C - C_0)$ 成正比。因为施加电压已到达 Cd^{2+} 的还原电位, 故扩散至电极表面的 Cd^{2+} 实际上已全部还原, 即 $C_0 \rightarrow 0$, 因而扩散电流与浓度 C 成正比关系。在 I-E 曲线 cd 部份, 电流不随电压的增加而增加。此时电流达到最大值, 称为极限电流。严格说

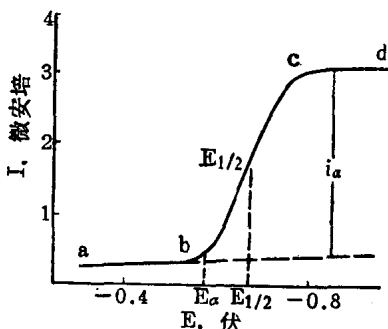


图 4 Cd^{2+} 的极谱图

来，极限电流要减去残余电流后才是与浓度 C 成正比的扩散电流。所以，从扩散电流的大小可以求得溶液中可还原离子的浓度，此即极谱定量分析的基础。

上述现象通常称为“浓差极化”。要获得阴极上的浓差极化，阴极的表面积必须很小，这样才能使电流密度相当大。因此，阴极附近的去极剂浓度趋向于零，以达到浓差极化。滴汞电极是一个面积很小的电极，而汞层阳极的表面积相对地要大得多，电流密度很小。阳极表面上 Cl^- 的浓度基本上与溶液中 Cl^- 的浓度没有什么区别，因此阳极上没有浓差极化现象。只有这样，扩散电流才与可还原离子的浓度成正比而与 Cl^- 的浓度无关。此时，阳极称为“不极化电极”或“参比电极”，而滴汞阴极称为“极化电极”或“指示电极”。

滴汞电极的特点

滴汞电极具有如下的特点：

(1) 汞的氢超电压很高，在电解时电压增加至 -1.5 伏(对饱和甘汞电极)以前还不至于有氢气逸出。

(2) 汞能与许多金属组成汞齐，降低了它们的分解电位，所以在硷性溶液中可用极谱法测定硷金属和硷土金属的离子。

(3) 汞滴表面不断在变换，经常保持电极新鲜，因此所摄得的极谱波有高度的再现性(所得的曲线因汞滴不断下落而成锯齿状)。

(4) 汞可以用减压蒸馏法以获得较高的纯度。

(5) 当用滴汞电极作为阳极时，电压不能超过 $+0.4$ 伏，否则汞就会氧化成 Hg_2^{2+} 。

(6) 汞蒸气有毒，操作时宜特别小心。

极谱定性分析

各种元素在各种不同的特定电解质(支持电解质或称底液)中具有不同的分解电位；利用这一特有的性质，可以作定性分

析。但因各元素的分解电位随该离子的浓度而稍有改变。所以极谱分析中不用分解电位而用不随浓度改变的半波电位来作定性分析。

半波电位就是当电流等于扩散电流一半时的电位。从图 5 可以看出, Cd^{2+} 的半波电位的数值与它的浓度无关, 是在与横轴的垂直线 A 上, 而分解电位则在倾斜线 B 上。因此, 半波电位是最具有特征的数值, 可以用作定性分析的基础。但是, 使用极谱来作定性分析, 施加的电压必须准确, 仪器必须先经过精密的校正, 而且固体试样又必须经过化学处理转变成特定的支持电解质进行测定, 每一种电解质又只能决定几种元素, 往往用了几种电解质底液费去了许多时间, 还不能全面定性, 不如光谱法使用固

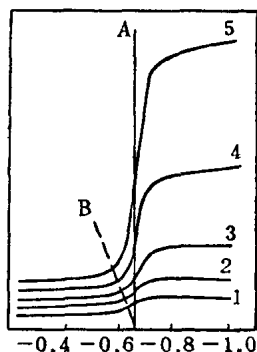


图 5 Cd^{2+} 在 0.1N KCl 中的极谱图

- 1— 2.8×10^{-4} 克离子/升 Cd;
- 2— 5.6×10^{-4} 克离子/升 Cd;
- 3— 1.1×10^{-3} 克离子/升 Cd;
- 4— 2.5×10^{-3} 克离子/升 Cd;
- 5— 5×10^{-3} 克离子/升 Cd

体试样 (不用制备或只作简单处理) 经过火花或电弧激发后一次摄谱即可作全面定性, 故极谱在定性分析上的应用是有限的。

极谱定量分析

前面已经谈过, 在外加于电解池的电压超过溶液中欲测离子的分解电压后, 即获得极限电流, 在有足够的惰性支持电解质存在下迁移电流即被抑制。此时极限电流减去微小的残余电流以后即能获得与溶液中欲测离子的浓度 C 成正比的扩散电流。由扩散电流即可计算溶液中去极剂的浓度。

扩散电流的测量方法 (波高的测量) 与结果计算的方法如下: 极谱定量分析只需知道相对的波高 (以毫米表示), 不必测量扩散电流的绝对值, 故正确的测量波高可以减小测定的误差。测量波高的方法很多。当波形良好时, 只要在波的两头取电流端

齿振盪中点延綫（即极限电流与残余电流的延長綫），此两綫（基本上是平行的）間的距离即为所求的波高，如图 6 a。如波

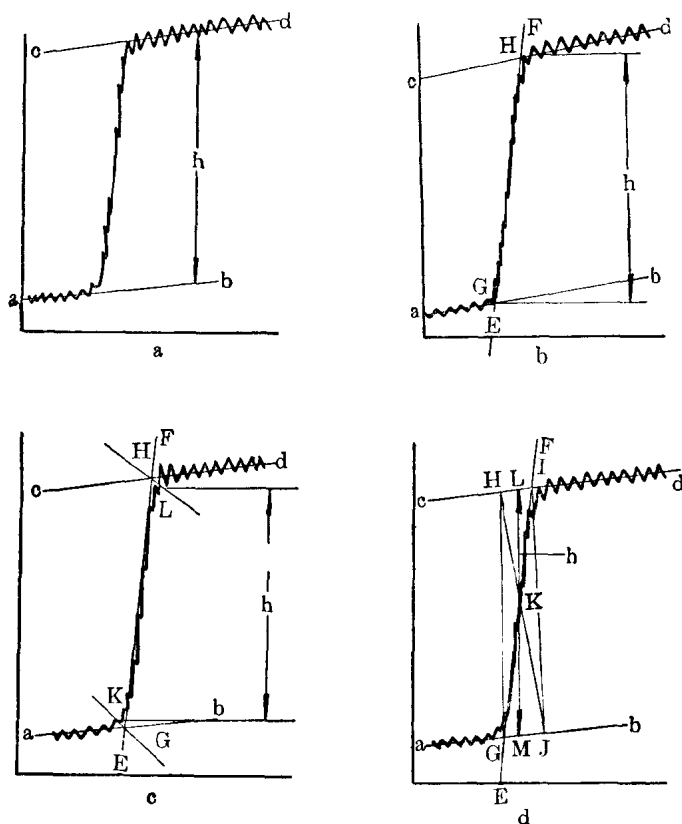


图 6 波高的测量

a—测量波的两头电流锯齿振盪中点延綫之間的距离；b—交点测量法；c—分角綫法；d—矩形法

形不良，特别是在测定分解电位的負值較大的元素，它們的极限电流与残余电流的延長綫不平行（由于在电压的負值較大时电压对滴速的影响較大，因此在残余电流部份的汞滴速度与极限电流部份的汞滴滴速相差較大，至使两綫的斜率不同）时，可以用交点法、分角綫法或矩形法（见图 6 b、c、d）。

交点法即将残余电流与极限电流中点連線延長获得直綫 ab 与 cd ，再繪极譜波的切綫 EF 。 EF 与 ab 、 cd 分別交于 G 、 H 两点，通过 G 与 H 繪画平行于橫軸的平行綫，此两平行綫間的垂直距离 h 即为波高。

分角綫法如同交点法一样，作直綫 ab 、 cd 和 EF ，再在 ab 与 EF 及 cd 与 EF 所形成的两夹角 $\angle EGb$ 与 $\angle FHc$ 作它們的分角綫分別交于极譜 $I-E$ 曲綫上 KL 两点。通过 K 与 L 作与橫軸的平行綫；此两平行綫間的垂直距离 h 即为波高。

矩形法的划法較复杂，但适用于波形不良的极譜图。先将残余电流与扩散电流中点延長，获得直綫 ab 与 cd 。再划极譜波的切綫 EF 。在 EF 綫上取与 ab 及 cd 等距离点 K （ K 即为半波电位点）。通过 ab 与 EF 的交点 G 繪直綫 GH （ GH 垂直于橫軸）；通过 cd 与 EF 的交点 I 繪垂直于橫軸的直綫 IJ 。連結 HJ 与 EF 交于 K ，通过 K 点垂直于橫軸繪划直綫与 ab 及 cd 分別交于 L 及 M 。 LM 即为波高 h 。

波高測量以后，即可与已知量的波高对比来获得未知样品中的含量。

极譜定量方法大概有以下几种：

1. 绝对定量法

所謂绝对定量法即利用 Ilkovic 方程式（下面将討論这个公式），从測得的扩散电流 I_d 、滴汞电极上汞滴自毛細管中流出的速度 m ，滴汞的滴落時間 t 和还原物质在該溶液中的扩散系数 D 直接計算浓度 C 。此方法的最大困难是測定离子的扩散系数 D ，因为 D 随溫度及溶液的組成而改变，而且文献上只載有少数溶液中某些阳离子的扩散系数。因此，在实际应用中极少采用绝对定量法。

2. 工作曲线法

配制一系列含有不同浓度欲測离子的溶液，在相同的条件下（如相同的溫度、相同的支持电解质、同一滴汞电极及相同的汞柱高度等）測定扩散电流（波高），繪制浓度-波高曲綫，然后

由未知样品的波高,从曲线上求得浓度。此法最适合于情况大致相同的大批试料(如选矿及地质勘探试料)。对固定称样量甚至可绘成波高-百分含量曲线。例如,固定称样量为1克,则1毫克的波高即相当于0.1%……。

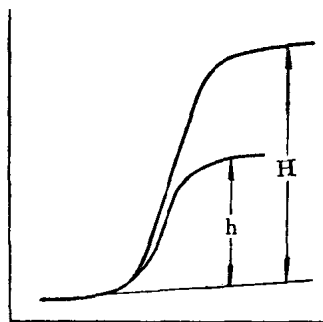


图 7 标准加入法

3. 标准加入法

在同一份试样溶液中先摄取极谱图,然后加入一定量已知标准液,再测量一次。具体操作如下:先取试样溶液 m 毫升。设其浓度为 X ,测定极谱波高 h 。然后,在此份试液中加入欲测离子的标准液 n 毫升,已知其浓度为 C ,再测一次波高为 H (图7)。

因为两次测定是在同样情况下进行的,所以

$$h = kx$$

$$H = k \left(\frac{mx + nC}{m + n} \right)$$

故

$$x = \frac{nCh}{(m+n)H - mh} \quad (1)$$

此法在分析少数试样时最为适用。如果试样组份比较复杂,波高受影响的因数较多,则此法可以相对减去许多影响因素,因而结果较为准确。

极谱分析的理论

残余电流

由上节可见,当电解镉盐时,在滴汞电位未达到镉离子还原的程度的情况下,虽然电极上没有 Cd^{2+} 的还原,但仍有微量的电流可以量出。这个电流称为残余电流。图8示出在 $0.1M$ KCl - $0.1M$ HCl 中的极谱图。从图8中可以看出,在 H^+ 析出以及 K^+ 还原之前有微量电流通过电解池。此种电流包括毛细管滴汞电极