

膜伏安法 及其在分析化学中的应用

陈永乐 杨孙楷 等编著

地质出版社

54.641
283

膜 伏 安 法 及其在分析化学中的应用

陈永乐 杨孙楷 等编著

地 球 出 版 社

内 容 简 介

本书介绍一种新型的电化学分析方法——膜伏安法。内容主要为膜伏安法的各种电极过程,各种固体电极的制备和性能以及使用流动体系固体电极微电解池的各种膜伏安法如阴极伏安法,催化伏安法、溶出伏安法和循环伏安法。详细介绍了上述方法的基本原理和实验方法。最后以大量实例说明这些方法在地质、冶金、环保、卫生和工业分析工作中的广泛应用。

本书还重点介绍了新研制成功的自动伏安仪和智能伏安仪,后者是伏安仪和电子计算机联机。书稿对这种仪器的结构、线路和操作方法都作了较详尽的叙述,使读者能较容易地掌握这一新的分析手段。

本书编写分工如下:第一、二章陈永乐,第三、四章杨孙楷,第五章黄会良、马力、林守江,第六章陈永乐、蔡秀凤、吴继秋、罗洒坚。

本书可供化学分析工作者和大专院校有关专业师生参考。

膜伏安法及其在分析化学中的应用

陈永乐 杨孙楷 等编著

责任编辑:关英

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行,各地新华书店经售

开本: 850×1168¹/₃₂ *印张: 6⁵/₈ 插页: 4 页 字数: 163,000

1987年11月北京第1版·1987年11月北京第一次印刷

印数: 1—2,905册 国内定价: 2.00元

ISBN 7-116-00113-1/P·099

统一书号: 13038·新506

引 言

自从1922年捷克电化学教授海洛夫斯基提出以滴汞电极为阴极,研究了溶液在电解中的电压—电流的关系,进行物质的极谱定性定量分析以来,极谱分析的研究文章与日俱增,发展很快,从而成为分析化学中一个不可缺少的分支学科。

A.Н.Фрумкин曾经指出:滴汞电极具有两个基本的优点,保证了它在电化学研究中广泛的运用。(1)更新的电极表面不被污染,它的性质能够很好的再现。(2)在恒定的滴落速度下,极限扩散电流有完全确定值。另一方面他又指出:应用滴汞电极,由于电极表面随着时间而变化,带来许多噪音,这也成为极谱进一步发展的障碍。因此从20世纪40年代开始,人们就着手进行大量的工作,寻找其他更理想的电极。1940年Kolthoff和Laitinen就主张用固体电极(又称为伏安法)更为普遍而适当,因为更直观地表示了所测量的数值是电压(V)和电流(A),前者启示溶液中电活性物质的本质(定性),后者则指示了它们的浓度(定量)。

1960年以后,以溶出伏安法为先导的各种固体电极的应用便发展起来,到七十年代,国内外对固体电极伏安法的研究日益重视。由于固体电极便于预先电积富集待测的元素,(包括预先还原电解、吸附电积,接着和修饰等),因此能明显地提高分析的灵敏度,通常可以测定 $10^{-7} \sim 10^{-9}M$,在某些情况下甚至可测至 $10^{-12}M$,不仅大大地扩大了它的应用范围,而且对痕量和超痕量分析,具有某种独特的优势。

固体薄膜电极在溶出伏安法中的应用,对于提高分析灵敏度和扩大应用范围,也有其特色,它不仅能够连续测定可形成汞齐的几种金属元素,也能测定可在电极表面以金属膜或微溶化合物

的形式进行富集的许多物质。现在已经把溶出伏安法统称为膜溶出伏安法。膜溶出伏安法就具有将待测的痕量物质首先以一层固体膜富集在电极上，随后控制电极电位使膜沉积物电溶解出来，从而记录其溶解的伏安曲线进行痕量分析。这是一种新型的电化学分析方法，已广泛用于一些金属离子，阴离子及变价离子的测定中。诚然，作为一种正在兴起的新的分析手段，它仍存在一些待进一步解决的问题，这将在以后的实践中不断完善起来。

目 录

引言

第一章 膜伏安法的电极 1

一、参比电极和工作电极的选择和制备 1

1. 参比电极 1

2. 工作电极的选择和制备 1

二、介绍几种常用的固体电极 5

1. 碳糊电极 (CP) 5

2. 玻璃碳电极 (GC) 6

3. 玻璃碳旋转环盘电极 7

4. 银基汞膜电极 (MFE) 9

5. 管状碳电极和石墨布电极 13

6. 铂基汞膜电极 14

三、固体电极的装置类型 15

1. 微电解池电极 15

2. 旋转电极 16

3. 管状流通电极 16

第二章 流动体系的固体电极微电解池 17

一、微电解池的制备和装置 17

1. 微电解池的制备 17

2. 微电解池的特点 19

3. 微电解池的检验方法 20

二、流动体系微电解池的分类 21

1. 工作电极为滴状电极的伏安法 23

2. 以丝状 (汞膜) 电极为工作电极的溶出伏安法 24

三、流动体系微电解池的实验方法 25

1. 阴极伏安分析法 25

2. 催化伏安分析法	29
3. 阳极溶出伏安法	32
4. 循环伏安法	32
第三章 固体电极线性扫描伏安法	34
一、概述	34
二、线性扫描伏安法基本原理	35
三、可逆电极过程	39
四、不可逆电极过程	42
五、伴随化学反应的电极过程	45
1. 前行化学反应速率控制过程	46
2. 后行化学反应速率控制过程	47
六、平行化学反应速率控制过程	48
七、吸附控制过程	50
八、线性扫描伏安法在分析中的作用	51
第四章 溶出伏安法	56
一、金属的阳极溶出伏安法	58
二、金属阳极溶出伏安法的应用	64
三、电极上金属沉积间的相互作用	68
四、变价离子溶出伏安法	73
五、难溶化合物的溶出伏安关系式	76
六、溶出伏安法在变价离子分析中的应用	78
七、阴离子的阴极溶出伏安法	82
八、阴极溶出伏安法在分析中的应用	84
第五章 仪器	88
一、自动伏安仪的工作原理	88
1. 阴极伏安法	88
2. 催化波伏安法	89
3. 阳极溶出伏安法	90
4. 循环伏安法	90
二、TA—1型自动伏安仪电路剖析	91
1. 外加电压单元	91

2. 三电极恒电位电路	92
3. 电极电流测量单元	93
4. 程序控制单元 (逻辑电路)	94
5. 稳压电源	100
6. 微分电路	101
7. 特殊微分技术	101
三、智能伏安仪	101
1. 智能伏安仪系统简介	101
2. 伏安卡的原理和设计	104
3. 扫描电压的产生和数据采集	119
4. 数据处理	123
5. 仪器的操作规程	132
第六章 固体电极伏安法的应用	141
一、在矿石分析中的应用	141
1. 钼矿中高含量钼及化探样品中痕量钼的测定	141
2. 化探样品中痕量钨的测定及钨、钼同时测定	144
3. 常量锡及化探样品中痕量锡的测定	147
4. 常量钒及化探样品或其它样品中痕量钒的测定	150
5. 常量铬及化探样品中痕量铬的测定	153
6. 常量镍及化探样品中微量镍的测定	155
7. 常量钴及化探样品中痕量钴的测定	158
8. 常量铜及化探样品中微量铜的测定	160
9. 常量锌及化探样品中微量锌的测定	163
10. 常量铅及化探样品中痕量铅的测定	165
11. 常量铋及化探样品中痕量铋的测定	167
12. 常量锑及化探样品中痕量锑的测定	169
13. 矿石中微量钼及富钼料中钼的测定	171
14. 阳极泥中银的测定	175
15. 轻稀土元素的高压液相色谱分离及催化伏安法测定	176
二、在水质分析中的应用	178
1. 水中微量镍的测定	179
2. 水中微量钴的测定	181

3. 水中微量铬的测定·····	182
4. 水中钼含量的催化伏安分析·····	183
5. 水中微量钒的测定·····	184
6. 水中微量镉的测定·····	185
7. 水中微量锌的测定·····	186
8. 水中微量铜的测定·····	187
9. 水中微量铅的测定·····	188
10. 污水中镍、锌、铜、镉的连续测定·····	189
三、测定干电池中主要原材料和半成品的分析方法 ···	191
1. 锰粉中二氧化锰、铁、铜、镍的测定技术要求·····	191
2. 氯化锌中铁、铅的测定·····	196
3. 氯化铵中铁、铅的测定·····	197
4. 锌片中铜、铁、铅、镉的测定·····	198
5. 硫酸镍、氢氧化亚镍中镍、铁、铜、铅的测定·····	199
6. 干电池厂废水中镍、镉的分析方法·····	201

参考文献

第一章 膜伏安法的电极

一、参比电极和工作电极的选择和制备

1. 参比电极

- 通常对参比电极的要求是：(1) 电极的可逆程度比较好。
(2) 电极电位比较稳定，且较靠近零电位，不易极化或钝化。
(3) 实际使用比较方便，经久耐用。

常用的参比电极有氯化银电极 Ag/AgCl ，在 25°C 时，氯化银电极的标准电位为 0.2224 伏。也可以把甘汞 (Hg_2Cl_2) 和汞充分研磨后覆盖在汞层上和 KCl 组成甘汞电极作为参比电极。

在 20°C 时， $0.1\text{N}^*\text{KCl}$ 的标准电位为 $+0.3368$ 伏， $1\text{N}\text{KCl}$ (即当量甘汞电极 NCE) 的， $+0.2840$ 伏，饱和 KCl (即饱和甘汞电极 SCE) 的， $+0.2471$ 伏。电极电位也随温度变化而不同，以当量甘汞电极为例。

$$E_r = 0.2840 \text{ 伏} - 0.00024(t - 20) \text{ 伏}$$

其它用来作为参比电极的还有氢-醌电极，铈电极 ($\text{Sb}-\text{Sb}_2\text{O}_3$) 等。

2. 工作电极的选择和制备

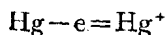
工作电极是伏安分析法的核心部件。伏安法工作电极的材料的选择、制备和维护等都直接影响分析结果。近来在这方面做了

• 换算： $\text{N} = \text{mol}/\text{L} \times \text{离子价数}$ ，下同。

大量的研究和探索工作。原来在阳极溶出伏安法 (ASV) 中曾获得广泛应用的静汞电极, 包括杯汞滴、卧汞滴等汞电极, 虽以其既保持了汞电极的优点又具有固体电极的特征曾盛行一时, 但终因其受自身灵敏度的限制和操作上的不便, 已逐渐地被灵敏度高、性能良好的各种固体电极所取代。(但其中的悬汞电极例外, 因为它在阴极溶出伏安法 (CSV), 在电化学机理研究中是颇受重视的电极之一。) 目前, 虽然由于分析问题的差异, 对不同电极的优缺点, 仍然进行着不懈的研究并不断提出争议。但从有关报导来看, 其中多以铂、金、银以及铂铑等贵金属为基体制成球形的汞膜电极, 在合金及矿物的直接极谱测定中获得了较为满意的结果。当然, 就其相对稳定性及理论研究而言, 目前还没有滴汞电极那么成熟, 因此还需对其机理作进一步探讨。目前用于伏安分析的工作电极材料有 Pt、C、玻炭、炭糊、Au、Ag、Hg、 PbO_2 、 SnO_2 、Ag-Hg、Au-Hg、Pb-Hg等。

对于工作电极材料的选择应注意以下几点:

(1) 应从热力学的观点出发。按电极过程的电位比较, 应该用还原电位较正的元素作为还原电位较负的待测离子的电极材料, 即以先波还原元素作为后波待测离子的工作电极, 这样就能使作为电极材料的元素在工作电位的范围内始终是稳定的物质而不参加任何电极反应。因为所有的极谱法、伏安法的工作电位范围只能是在工作电极材料被氧化的电位之后, 否则工作电极本身就要被氧化而无法工作。但是这里还必须充分估计动力学的因素。譬如滴汞电极在 +0.3 伏 (对 SCE) 就被氧化而产生下面的电极反应:



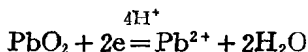
因此, 常规极谱使用的滴汞电极也就只能测定在负电位上还原的离子。如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子, 因为在零电位附近, 汞本身就开始溶解, 汞波干扰其他元素的测定, 那末汞就是上述这些待测元素的前波先还原物质, 而氢波的后移则是由于动力学因素的作用。专期从事伏安分析的人都知道, 使用滴汞

电极时，为了克服这个困难，只好把在较正电位上还原的待测离子用络合的办法使其负移至较负的电位上来进行测定。如：

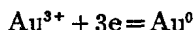


当用磺基水杨酸络合后，使铁的络合 $E_{1/2}$ 负移到 -0.56 伏，以便在滴汞电极上进行测定。

近来，大量的其他非汞电极的研究，使极谱的工作电位明显地扩大了，而且在正电位上氧不干扰测定。根据用前波先还原物质做后波待测元素的电极材料这样一种提法，就可以清楚地看到，在负电位上工作时，滴汞电极是很好的电极，但是在正电位上工作，就必须用还原电位更正的金属做电极。例如用 PbO_2 做指示电极可测定 Au ，因为



还原电位约 $+1.0$ 伏。而



其还原电位约 $+0.7$ 伏

(2) 应选择氢过电位较大的材料。所有的极谱及伏安法的工作电压范围，只能是在电极材料的溶出峰电位之后氢电位之前的电位范围内进行工作。因为当氢析出时，测定讯号就被氢的放电电流所淹没，也就无法工作。因此，为了扩大极谱法及伏安法的工作电压范围，就希望所用的电极材料有较大的氢过电位。

从我们的实验中体会到：如果能获得同等光洁度、同等几何形状的纯金属电极，在同一底液、温度、压力和电流密度以及相同的络合剂状况下，从电极金属本身对应的离子的还原电位到氢析出电位间的电压范围几乎相等。例如在酸性底液中，汞电极的工作电位范围是 $0 - 1$ 伏左右， Au 是 $+0.7 - -0.3$ 伏，而 Pt 却是在 $+1.0 - 0$ 伏左右，均将近相间 1 伏特的电位范围。

(3) 电极噪音要较小。例如用炭电极，由于多孔性，孔洞含有氧，明显影响背景电流，且记忆效应较严重，所以有时要用 Co^{60} 的 γ 射线轰击 100 小时，以破坏炭电极表面的微毛细孔，然后

浸腊，做成表面光滑的炭电极。也可以用环氧树脂和粉末石墨浆凝固后磨光，做成低噪音的炭糊电极等。目前较为普遍的是用玻璃炭电极，即把炭在高温、高压下做成玻璃状石墨，这种石墨密致、光亮，消除了普通石墨炭的毛细孔隙，做成的电极噪音低。

(4) 本身是惰性的材料，具有强的抗腐蚀性能。如用贵金属等材料制备电极，有的可加入适量其他的金属杂质，以增加抗腐蚀能力，如在Zn中渗入Pb、Cd之类，以防止Zn的自溶。

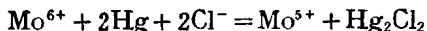
此外电极还要求内阻小，导电率高便于加工造型，价廉易得。

下面举几个实际应用的例子来作说明。

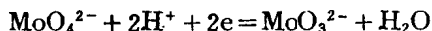
例1 在氨底液中测定Ag，其峰电位 $E_p \sim -0.12$ 伏，在这个电位上，汞峰干扰银的测定。因此不可用滴汞或汞膜做工作电极。必须用Pt或Au做工作电极，因为铂或金的还原电位比银离子的还原电位要正得多。

例2 在酸性介质中，用阴极伏安法测定常量Sb、Bi，或用阳极溶出伏安法测定痕量Sb、Bi时，其峰电位是 $E_p \sim -0.15$ 伏(Ag—AgCl为参比电极)，汞峰干扰Sb、Bi测定。这时工作电极可以用Au—Hg膜电极，因为在汞膜上形成Au—Hg互化物，使汞的氧化电位正移而不干扰Sb、Bi的测定。Au—Hg就是Sb、Bi的前波先还原物质。

例3 在HCl底液中测定常量Mo(VI)时，不可用汞或汞膜电极作工作电极，因为汞使 Mo^{6+} 还原：



在工作电极上的电极反应是：



其峰电位 $E_p \sim -0.12$ 伏。如果用Pt作工作电极， H^+ 在零电位上就还原，因而干扰Mo(VI)的测定，这时必须用金作工作电极，因为Au的氢超电压比Pt大。当用Au作工作电极时，可以在大约为 $+0.7 \sim -0.3$ 伏的电位范围进行工作。

例4 在HCl— HNO_3 底液中测定 Fe^{3+} 时，其峰电位 $E_p \sim +0.47$

伏，不可用汞或汞膜做工作电极，因为在 $+0.47$ 伏处，汞早就被氧化了，因此必须用Pt或Au做工作电极，因为Pt的氧化电位比 Fe^{3+} 的峰电位要正得多。

例5 用催化伏安法测定稀土时，稀土的还原电位比较负，一般是 $E_p \sim -1.85$ 伏左右，很容易受到氢波的干扰，因此，为了获得较大的氢过电位，使 H^+ 的还原电位负移而不干扰稀土的测定，其工作电极就必须用Ag-Hg膜电极而不用Au-Hg膜电极，因为Ag的过电位比Au大。

二、介绍几种常用的固体电极

1. 碳糊电极 (CP)

自1958年提出以来，碳糊电极一直被认为是阳极工作最实用的电极之一，因为它具有非常低的背景电流可用于测定低至 1.0-ppb 的金和 0.2ppb 的银。

碳糊电极是用石墨粉与医用润滑脂 (Nujol) 调成糊状物 (有时还加上溴仿)。石墨与润滑油配方有多种不同，有认为典型的配方是15克炭和9毫升润滑油混合调成粘稠糊状物后，填了聚四氟乙烯棒端的凹坑中，用粘合剂把一根通过玻管内部的铜线或铂丝封焊在玻璃上以与碳糊接触 (图1—1)，铜导线应沿玻管内壁插入碳糊数毫米处，以防产生 i_R 降。麻烦的是碳糊电极在每次测定之前要用新鲜的碳糊重新铺一层表面，而且应在硬的抛光纸上反复均匀地摩擦进行抛光，否则将影响其重现性。有的曾采用一组轮子安装一系列的碳糊电极，用8滴/分的速度使之从待测溶液中通过，以代替表面的更新操作。这种碳糊也可做成很小的面积在微型电解池中进行测定，例如仅有 0.1 毫升的试液，可以分析 5.0pg 的铈。因此，此种电极仍然引人注目。北京矿冶研究院已用碳糊成功地测定了矿石中的金。金和银在CPE上的阳极溶出曲线如图1—2所示。图中 0.06 伏的小尖峰是痕量铜杂质引起的。

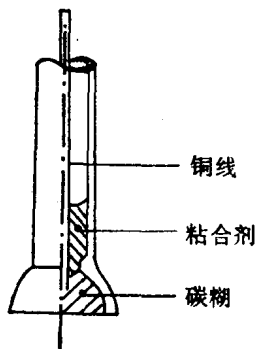


图 1—1 碳糊电极

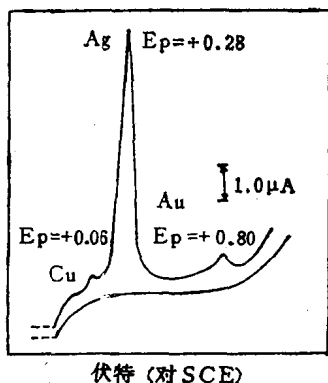


图 1—2 含银混合物的阳极溶出电流—电压曲线

金浓度: $1 \times 10^{-8} M$ 银浓度: $1 \times 10^{-7} M$

须电解时间: 15分

这种电极也可以用凡士林或减少滑润剂和石墨粉调配, 可以增加其灵敏度, 但因碳糊太干, 使重现性降低。

2. 玻璃碳电极 (GC)

玻璃碳电极是一种碳基电极。玻璃碳的硬度大, 电导率高, 并且具有高氢过电位及化学惰性等优点是一种发展较好的良好电极材料它用作溶出伏安法的工作电极, 只要将硝酸汞加进样品溶液中, 使汞和痕量金属同时沉积, 就地成膜。当改变电极电位时, 痕量金属可从电极上溶出, 即可得到良好的伏安曲线。根据报导, 这种办法产生的汞膜仅有0.001—0.01微米, 所得到的阳极溶出伏安图, 显示了迄今对溶出伏安法所报导的最高分辨率, 灵敏度和重现性也好, 测量精度接近常规极谱法, 而且运用的电极电位范围较宽, 适应的支持电解质和样品类型也较广泛, 很适合于日常分析。最近还有在试样溶液中用金盐代替汞盐成膜, 成功地测定了痕量铈。

玻璃碳电极, 虽有不同的装配构形, 但根据原理基本相同,

目前关于这种电极的装置和应用的文章数目，在溶出伏安法中居于首位，是一种很有前途和广泛应用的电极，国内外市场均有出售。

3. 玻璃碳旋转环盘电极

把一支玻璃碳棒 ($\phi=5.15$ 毫米)装进一个玻璃碳管中($\phi_{外}=8.15$ 毫米, $\phi_{内}=5.40$ 毫米), 棒和管的外表都进行仔细的研磨, 直到获得理想的棒-管间隙和均匀的管厚 (即环宽), 接着把它们装配成活塞—汽缸结构, 其间隙用硅橡胶充满, 特别注意两者的同心按装。在硅橡胶硬化之后, 用银导通环氧树脂把玻璃碳管和

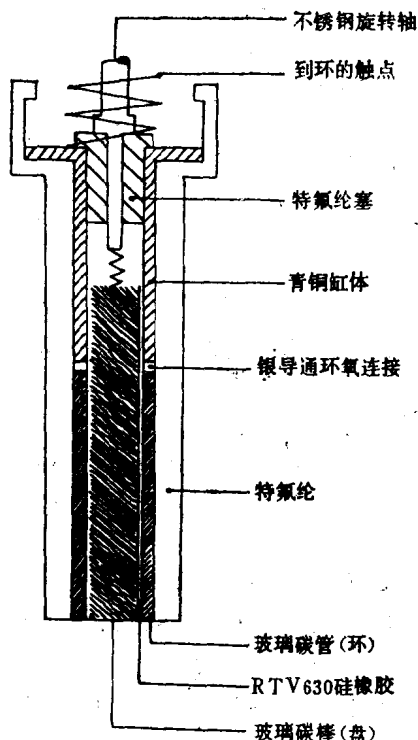


图 1—3 玻璃碳旋转环盘电极

一个直径相同的青铜缸体粘接起来。然后把石墨棒（盘）管（环）部件压配到一个特氟纶缸体之中，用常规金相技术对电极表面进行研磨和抛光。通过一根不锈钢旋转轴使之与玻璃碳棒连接，并用特氟纶塞塞紧，旋转轴接在同步马达上以恒速旋转（图 1—3）。

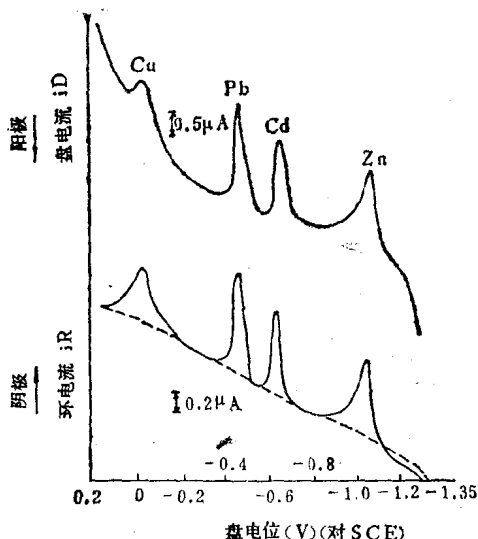


图 1—4 阳极（盘）溶出电流和阳极（环）收集电流曲线

0.04M HAC—NH₄AC缓冲液pH4.8, $1.5 \times 10^{-5}M$ Hg²⁺, $9.5 \times 10^{-9}M$ Zn²⁺, $5.2 \times 10^{-9}M$ Cd²⁺, $6.7 \times 10^{-6}M$ Pb²⁺, $9.5 \times 10^{-9}M$ Cu²⁺
沉积电位-1.350伏, 沉积时间7分钟, 收集电位-1.300伏, 电位扫描速率133毫伏/秒, 电极旋转速度2900转/分

工作时，用恒电位仪独立地控制盘和环的电位，盘和环的电流记录在双笔x—y函数记录仪上，其x轴输入（盘电位）对二者是公共的。用精度为0.5%的电阻完成电流—电压变换。用盐桥把电解池和SCE参比电极连接起来，所有电位皆参照此电极。用

* M = mol/L下同