

矿石極譜分析法

冶金工业部地質研究所 編著

冶金工业出版社

56.85
248

矿石極譜分析法

冶金工业部地質研究所 編著

冶金工业出版社

內 容 提 要

本書簡明扼要地討論了極譜分析的原理，介紹了一些極譜儀和極譜分析中必需的輔助設備以及儀器的操作過程。為了便于初學者迅速掌握極譜分析技術起見，書中對底液的选择、各種干擾元素的分离，極譜波作圖、計算方法以及礦石中微量和高量元素的測定技術等，均作了詳細的闡述。并介紹了半微量快速極譜測定的新方法。此外，詳細地列舉了礦石中銅、鋅等26種元素，共50多種極譜分析方法。

為了便于讀者參考和查找，書后附有各種電位表。

本書可供各廠礦實驗室和科學研究單位的分析工作者以及各高等、中等專業學校有關師生參考，尤其對初學極譜分析的人員，更是一本學習和工作中的參考書。

礦石極譜分析法

冶金工業部地質研究所 編著

1961年2月第一版 1961年2月北京第一次印刷 9,050 册

開本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 字數300,000 · 印張 $13^{12/32}$ · 插頁7 · 定價1.70元

統一書號：15062·2371 地質出版社印刷廠印

新華書店科技發行所發行 各地新華書店經售

冶金工業出版社出版（地址：北京市燈市口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

目 录

前 言	8
第一章 总論	9
第二章 极譜分析的基本原理	16
第一节 概述	16
第二节 电解現象与分解电位	18
第三节 残余电流	22
第四节 迁移电流和支持电解質的作用	25
第五节 扩散电流理論和定量分析原理	29
第六节 水銀毛細管电荷曲綫和极譜中的极大現象	38
第七节 半波电位和定性分析原理	48
第八节 氧的干扰与消除法	57
第三章 极譜分析的仪器和操作	60
第一节 极譜仪	60
第二节 电极和电解池	93
第三节 水銀的純化和預防中毒	105
第四节 极譜試驗室的要求与其它輔助設備	110
第四章 矿石极譜分析的技术	117
第一节 概述	117
第二节 底液的选择	119
第三节 矿样的分解和干扰元素的分离	133
第四节 半波电位和波高的度量及測定結果的計算	144
第五节 矿石中微量和高量元素的极譜測定技术	159
第六节 間接測定法和极譜滴定法	169
第七节 半微量快速极譜測定法	174
第八节 作图过程中不正常現象的发生原因及消除方法	179

04781

第五章 分析方法	187
第一节 铜	187
一、矿石中铜的极谱测定	187
二、铜的半微量快速极谱测定	189
第二节 锌	190
一、一般矿石中锌的极谱测定	191
二、含大量铜矿石中锌的极谱测定	192
三、含锰大于 0.5% 矿石中锌的极谱测定	194
四、精矿中高量锌的极谱测定	195
五、锌的半微量快速极谱测定	196
六、含钴、钒或镍量较高的矿石中微量锌的极谱测定	197
七、铜和锌	198
第三节 铅	199
一、一般矿石中铅的极谱测定	199
二、含可溶性锡矿石中铅的极谱测定	201
三、应用氯化钙溶液作底液测定矿石中的铅	202
四、富矿中高量铅的极谱测定	203
五、铅的半微量快速极谱测定	205
第四节 铅和锌	206
铅锌矿中铅锌同时极谱测定	206
第五节 镉	208
一、矿石中镉的简易极谱测定法	208
二、含铜矿石中镉的极谱测定	209
三、含铜矿石中镉的导数极谱测定	210
四、矿石中微量镉的极谱测定	211
五、矿石中镉的半微量快速极谱测定	213
六、含铜量不高的矿石中镉和锌的极谱测定	214
七、铜和镉	214

八、銅、鎘、鋅·····	215
第六節 鎳·····	215
一、矿石中鎳的極譜測定·····	215
二、酸不溶矿石中鎳的極譜測定·····	217
三、鎳的半微量快速極譜測定·····	218
第七節 鎳和鈷·····	219
一、矿石中鎳和鈷同時極譜測定·····	219
二、鎳和鈷的半微量快速極譜測定·····	221
第八節 錫·····	223
一、一般矿石中錫的極譜測定·····	223
二、含酸可溶性錫矿石中錫的極譜測定·····	226
三、錫的快速極譜測定·····	227
第九節 錫和鉛·····	229
矿石中錫和鉛的簡易極譜測定·····	229
第十節 砷·····	231
矿石中砷的極譜測定·····	231
第十一節 銻·····	233
矿石中銻的快速極譜測定法·····	233
第十二節 鉍·····	234
一、矿石中鉍的快速極譜測定法·····	234
二、矿石中鉍和銻的同時極譜測定·····	236
第十三節 鈦·····	238
矿石中鈦的極譜測定·····	238
第十四節 鋁·····	240
鋁土矿中鋁的極譜測定·····	240
第十五節 鎢·····	242
鎢矿中高量鎢的極譜測定·····	242
第十六節 鉬·····	244
一、鉬矿中鉬的極譜測定·····	244

二、富矿中钼的间接极谱测定.....	246
第十七节 铬.....	248
一、铬铁矿中铬的极谱测定.....	248
二、含铅矿石中铬的极谱测定.....	250
第十八节 铌.....	251
铌钽矿石中铌的极谱测定.....	251
第十九节 金.....	253
矿石中金的极谱测定.....	253
第二十节 镓.....	255
铝土矿中镓的极谱测定.....	255
第二十一节 铟.....	258
一、精矿中铟的极谱测定.....	258
二、多金属矿中微量铟的极谱测定.....	260
三、酸不溶矿石中铟的极谱测定.....	263
第二十二节 铊.....	264
一、含铜矿中微量铊的极谱测定.....	264
二、多金属矿石中铊的极谱测定.....	266
第二十三节 铊和铊.....	269
多金属矿石中铊和铊的同时极谱测定.....	269
第二十四节 铀.....	271
一、黑稀金矿中铀的极谱测定.....	271
二、矿石中铀的极谱测定.....	272
三、应用乙醚纸纤维分离, 极谱法测定矿石中的铀.....	274
第二十五节 钍.....	277
独居石中钍的极谱测定.....	277
第二十六节 铈和铈.....	279
稀土矿石中铈和铈的极谱测定.....	279
第二十七节 铈.....	281
矿石中铈的极谱测定.....	281

第二十八节 硒和碲·····	283
矿石中硒和碲的同时极谱测定·····	283
附 录·····	285
I、标准氧化还原电位表·····	285
II、各元素的半波电位表及有关文献·····	297
III、参比电极电位表·····	419
IV、 $m^{\frac{2}{3}}$ 和 $t^{\frac{1}{6}}$ 数值表·····	419
V、各种离子在无限稀释时的当量电导(λ°)和扩散系数 (D°)·····	421
VI、各元素在几种常用支持电解质中的极谱图·····	422
参考文献·····	424

前 言

在党的鼓足干劲、力争上游、多快好省地建设社会主义总路线的光辉照耀下，我国地质勘探工作获得了飞跃的发展。与此相适应的矿石分析工作也有很大的提高。在党的正确领导下，我所在矿石极谱分析方面取得了显著的成绩，制定了一些元素的简易、快速、经济的半微量分析法和某些痕量和高量元素的测定技术，扩大了极谱分析的范围。为了互相学习，广泛交流经验和进一步开展极谱分析工作，我们结合实际工作，并搜集有关资料编写成这本“矿石极谱分析法”一书。

为了使读者对矿石极谱分析过程有一个较为系统和全面的了解，本书除介绍我们的一些工作经验外，也引用了一些文献中的分析方法。书中简明扼要地阐述了极谱分析的理论，仪器的操作和测定技术，为便利读者，书后并列有一些必要的附录。

极谱分析在我国是解放以后，在党的大力支持下，才开始得到广泛应用和发展。现在，这一技术在分析化学中占有一定的地位，在生产和研究部门中均获得了广泛的应用，同时，我国的科学仪器部门也已制成了新型的极谱仪，无疑，这将促进今后极谱分析工作更快的发展。

我们希望本书的出版能对广大极谱分析工作者有所裨益，但由于时间短促以及我们的水平所限，错误和遗漏之处在所难免，希望读者指正。

冶金工业部地质研究所

1960年3月3日

第一章 总 論

极譜分析法是目前分析化学中常用的分析方法之一。随着科学事业的发展，极譜分析法也取得了很大的成就。这种方法現在已成为电化学領域中的一个分支。极譜学的意义原是指“极化曲线”，也就是說，在滴汞电极上当发生浓差极化时的电压-电流曲线。所以也有的学者主张把极譜分析法叫做电压-电流分析法。海洛夫斯基在“极譜分析发展的基本方向”〔1〕一文中指出，极譜学是研究再生表面汞电极上所发生的过程的科学。它不仅研究电流和电压的曲线关系，而且也研究“电流-时间”曲线、“电位-时间”曲线、电毛细管现象和电解質的流动等。除了极譜仪外，还必须把显微鏡、悬綫电流計和电子射綫示波器等列为极譜仪器之內。現今，可以将极譜学分为两个主要領域：1) 利用极譜仪和电流計并带有某些附加設備的古典极譜学；2) 使用带有較為复杂的电子仪器的阴极射綫示波器的示波极譜仪。另外，还有能使两个比較接近的还原波分开和消除在前面有大量物質还原影响的导数极譜以及有很高灵敏度并能克服电容电流影响的方波极譜〔2〕。但在目前应用于分析中，主要还是經典极譜学。使用的仪器有照相式和笔录式极譜仪和目視极譜計。

极譜分析的主要原理是用一支直径約 0.05 毫米的玻璃毛细管，其下端插入被分析溶液中，其上端通过一根橡皮管与水銀貯藏器相連接，水銀以 3—5 秒鐘一滴的速度流出，这样就成为滴汞电极，通常用作阴极。阳极是在电解池底部貯放一层水銀或用甘汞电极。它的最簡單的綫路图如图 1 所示。B 是直流电源，通常采用鉛蓄電池；a、b 为均匀滑綫电阻絲；R 为可变电阻，用来調节 a、b 两端的电压；V 为伏特計，即指示 a、b 两端的电压；G 为悬鏡式检流計；F 为貯汞器；C 为电解杯；P 为接触鍵。

当 P 点自 a 点到 b 点逐渐增加电压，而达到某一物质的分解电位时，电解杯中的某一物质即在滴汞电极上发生还原（或氧化）作用，产生的电流引起检流计的偏转，其反射的光线射入仪器的照相筒中的放大纸上，而摄得所需要的曲线。假如应用笔录式极谱仪，则产生的电流经过放大后，直接由记录笔在记录纸上画出所需要的曲线。电流产生的大小（即检流计的偏转程度，由极谱图的高度量出）与还原物质的浓度成比例关系，是作为极谱定量测定的依据。

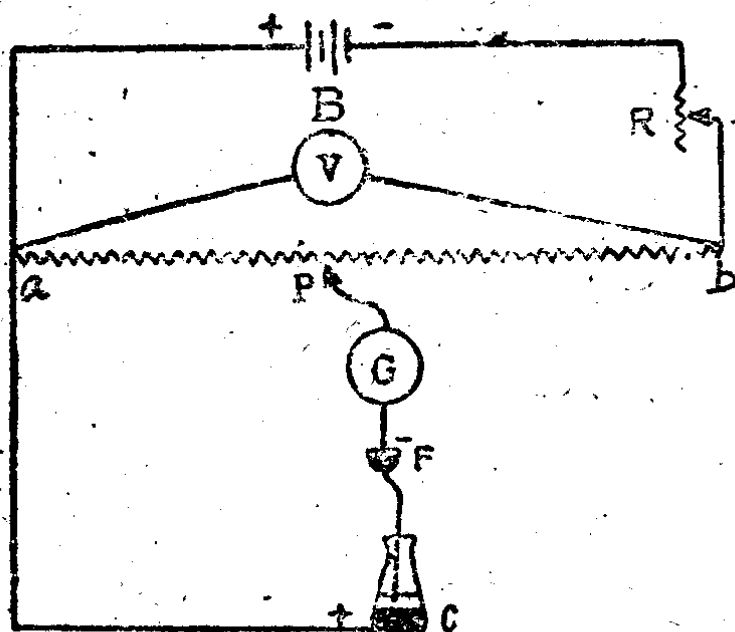


图1 极谱分析最简单的线路图

从以上介绍的主要原理来看，极谱分析有些类似电解分析。图2是电解分析的简单装置。 B 为蓄电池， R 用来调节电解某一物质时所需要的外加电压， $+$ 为螺旋状的铂丝，作为正极。 $-$ 为网状铂丝，作为负极， C 为电解杯。从图2来看，极谱分析和电解分析的线路图及其基本过程有相同的地方，即都是将要分析的溶液放在具有正负两个电极的电解杯中，通过正负两电极，施

以外加电压，当电压逐渐增加之初，几乎没有电流通过溶液，一定要等到外加电压增加到某一数值，即该物质的分解电位时，电极反应开始，电流便随着外加电压的增高而增大。但是，它们亦有不同之处。1) 电解分析时，要防止极化，因此要利用较大的电极面积，并以搅拌器不断地搅拌，使电极反应顺利进行。当达到分解电位之后，电流不断随外加电压增高而加大（如图 3-a 所示，它大致上服从欧姆定律

$$I = \frac{E}{R}$$

直到最后被分析的物

质全部析出，反应才告终结。极谱分析则相反，其阳极为面积较大的水银层或甘汞电极，而阴极为面积很小的滴汞电极。此时电极反应速度高于离子运动速度，在溶液保持平静的条件下，迅速发生浓差极化，电流不再随外加电压之增大而继续增高，达到一

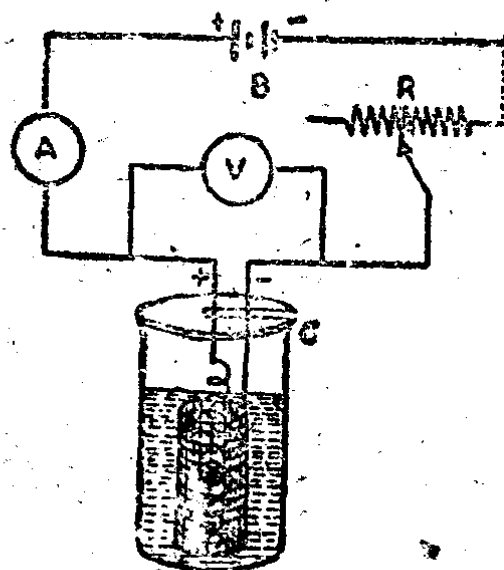


图2 电解分析的简单装置

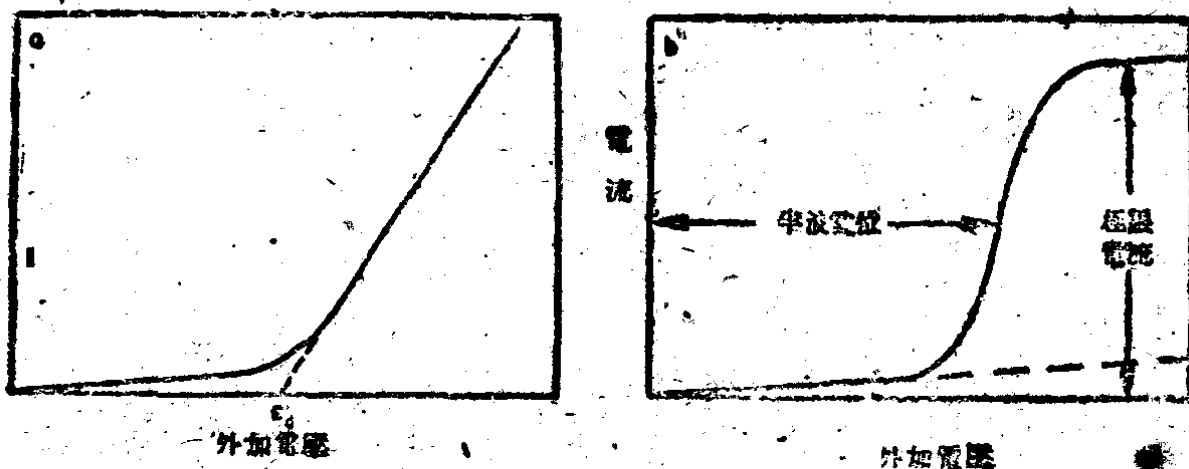


图3 a—为电解分析的电压-电流曲线，
b—为极谱分析的电压-电流曲线，
 E_d 为分解电位

个极限值，如图3-b所示。2) 电解分析时溶液中被测定物质的浓度比较高，电解结束时，浓度近于零，被还原的物质沉积在电极上，用重量法称重求得含量。极谱分析时溶液中物质的浓度一般是在 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ 克分子浓度的范围内，通过的电流为 10^{-5} 安培左右。浓差极化迅速发生，因此分析前后溶液浓度几乎保持不变。一个溶液重复几次测定，可得同样的极谱图。根据极谱图上电流的大小（以波高度量求得）以求得测定的结果。从以上比较来看，极谱分析法可以说是一种特殊的电解分析法。

极谱分析与电解分析的不同，滴汞电极具有最重要的意义，因为，它有其它电极所不能具备的如下一些特性。

1) 氢在汞电极上的超电压很大，所以当外加电压达到-1.3伏特以前，氢离子并不还原而产生氢，这样较多的金属元素就有可能在酸性溶液中进行极谱测定。另外， K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等离子与汞的具有很大的亲和力，使它们的分解电位降低，因此，在硷性溶液中可以测定硷金属和硷土金属。

2) 滴汞电极的表面比较光滑且不断更换，经常保持新鲜状态，因此，所得的极谱图具有高度的再现性，而使测定结果具有一定的正确性。

3) 滴汞电极表面积很小，很易达到浓差极化，而得到良好的极谱图。

4) 汞可以用减压蒸馏法提得很纯。

极谱分析在实际应用中也是很广泛的。从理论上来说，凡是能在滴汞电极上被还原（或氧化），而产生电流的物质都能进行极谱测定。有些物质本身虽不能在滴汞电极上起反应，但可以用其它能在滴汞电极上起反应的沉淀剂进行间接测定。例如，硫酸根可用铅沉淀为硫酸铅，然后测定过量的铅，或将硫酸铅溶于醋酸和醋酸铵中测定铅。另外，极谱法与容量法相结合的极谱滴定法（也称电流滴定法或安培滴定法），作为极谱分析的一个分支也得到了广泛的应用。例如，钍在滴汞电极上不易还原，但可用

鉬酸根进行滴定[3]，終点可由过量的鉬酸根产生的电流来确定，借鉬酸根溶液之耗量即可求得鉬之含量。因此，极譜分析法目前广泛应用于国民經济各个部門之中，已成为各厂矿实驗中常用的分析方法之一。极譜分析除在分析化学上的应用外，还可以研究化学动力学和反应机理、有机化合物的結構、化合物結構和反应之間的关系、氧化还原过程、絡合物的形成、电化学中电极所在处化学过程的經歷、超电压現象、吸附現象以及腐蝕問題等等。

在矿石分析方面，苏联科学工作者曾进行了不少的工作，制定不少的方法[4]、[5]、[6]。我国自解放以来，在党的英明领导下，国民經济得到了迅速的发展。由于大規模的地質勘探和冶金工业的需要，极譜分析工作就蓬勃地发展起来，許多实驗室均应用极譜分析到矿石分析中去，并且已做了不少的工作，完成大量的矿石檢驗任务。极譜分析所以能迅速发展，是因为它具有以下的特点。

1) 有較高的灵敏度 用极譜分析法能測定 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 克分子浓度的物質，甚至可达到 10^{-7} 克分子浓度。

2) 有較高的准确度 在普通分析条件下，測定 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 克分子浓度时，相对誤差为 $\pm 1\%$ ，測定 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 克分子浓度时，相对誤差为 $\pm 5\%$ 。

3) 在合适的条件下，一种溶液中可以同时測定两个以上的元素，如图4中，在含 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 的氯化銨和氢氧化銨中可以一次測定。

4) 分析速度快，对測定某些元素來說，不必事先經過分离杂质，只要將矿样分解后，配成一定的底液，就可进行測定。

5) 所用的药品均为一般試剂，故可降低分析成本。

6) 在矿石物相分析中，应用极譜法能提高分析的速度，如果能把物相分析中溶剂的选择与极譜底液的研究結合起来，更具有—定的意义。

7) 进行极谱测定时, 通过电流极小 (几个微安培), 经过分析后, 溶液的组成基本上没有什么改变。因此, 可进行反复测定。

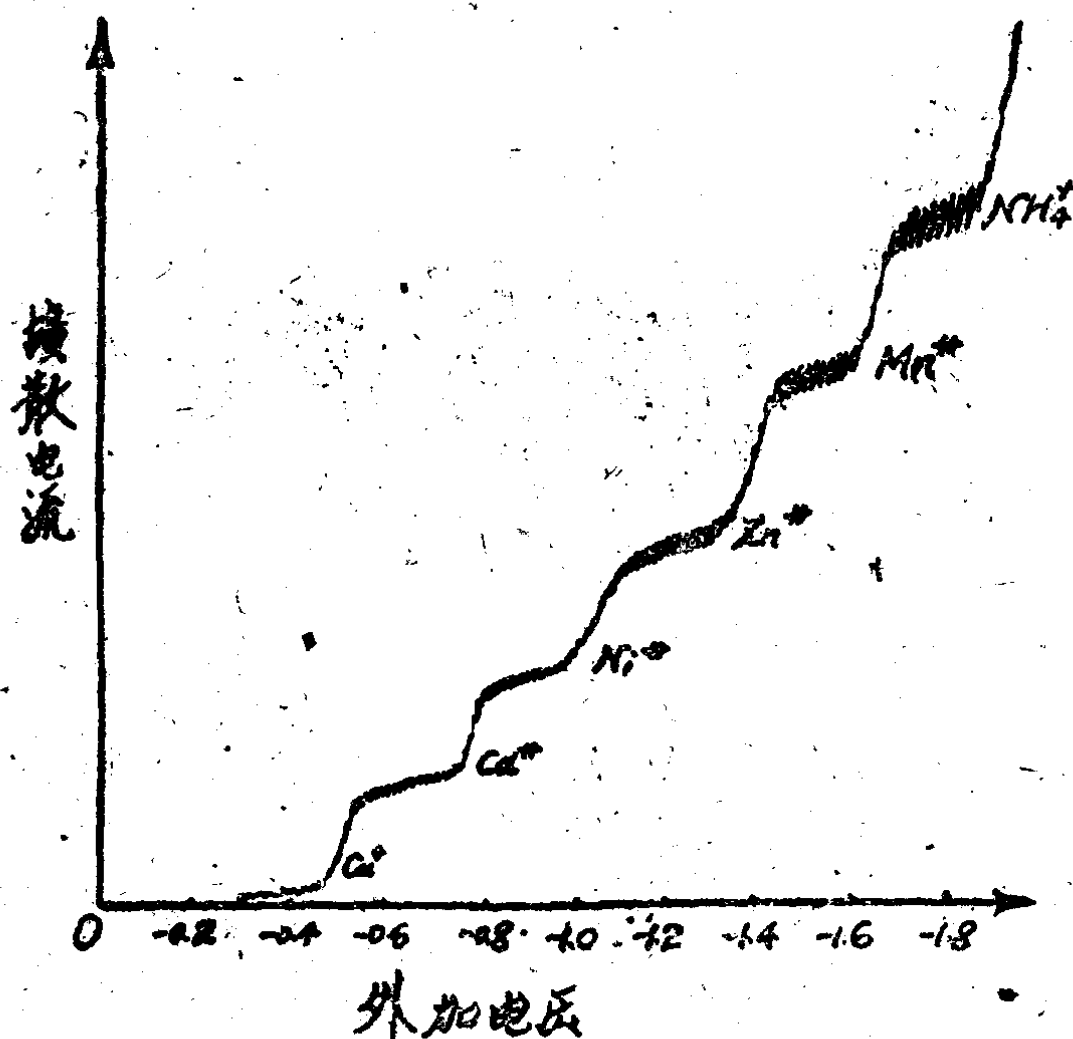


图4 含 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液的极谱图

极谱分析虽有一定的优点, 应用也较广泛, 但和其它分析方法一样, 也有一定局限性。从现在来看, 分离测定矿石中的硷金属、硷土金属和某些稀有元素还存在着一定的困难。为了使极谱分析发挥更大的效用, 提出今后矿石分析中有待进一步研究的几个问题。

1) 提高测定的灵敏度是今后研究工作的主要任务, 这一方

面可从仪器改进上（如应用方波极谱仪，等等）考虑。其次可用化学法使预测元素富集，如应用萃取法、离子交换色层法、共沉淀法等等。另外也可用元素的接触波来提高测定灵敏度（参阅第四章）。

2) 测定高量物质应用极谱法是可能的。在测定高量物质时可适当少称试样或稀释溶液体积，使离子浓度降低。

3) 利用少称矿样缩小体积的半微量快速极谱法也是发展的一个方面，因为它能简化极谱分析手续和降低试剂的耗量（参阅第四章）。

4) 同一底液进行几个元素的测定可进一步研究。

第二章 极谱分析的基本原理

第一节 概 述

极谱分析的原理是比较复杂的，它几乎应用了电化学的全部理论。本章准备介绍极谱分析法的基本原理。有关详细理论，读者可参阅柯尔蜀夫和林格的著作[7]。为了初学者容易了解起见，我们举矿石中锌的测定为例，然后从原理上加以讨论。

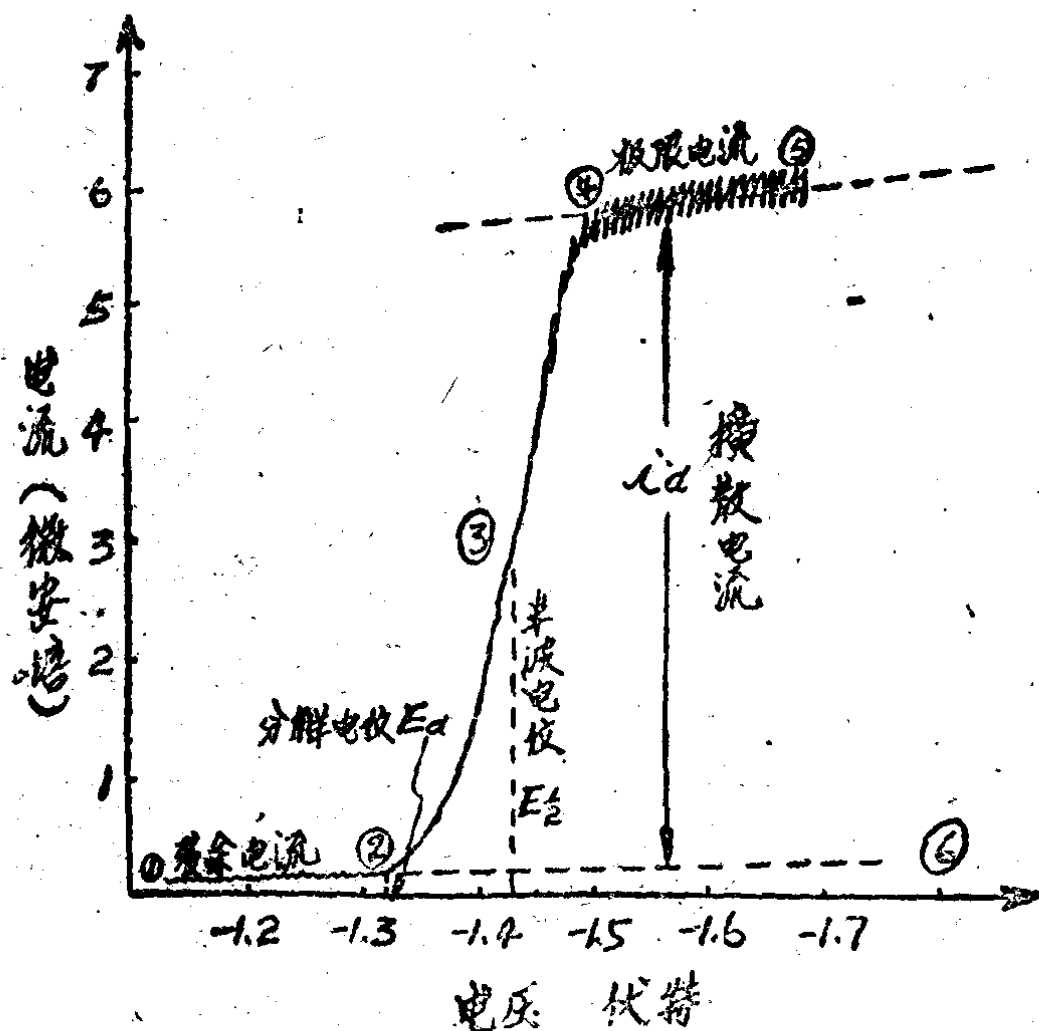


图5 锌在1N NH_4Cl 和3N NH_4OH 溶液中的极谱图
(100毫升中含锌5毫克)

铅锌矿中锌的测定，是将矿样以盐酸和硝酸分解后，以盐酸