

铂族元素的极谱催化波

高小霞 姚修仁

科学出版社

铂族元素的极谱催化波

高小霞 姚修仁

科学出版社

内 容 简 介

本书介绍极谱催化波的理论和应用,总结我国在催化波,特别是无产阶级文化大革命以来对铂族元素提出的多种新的催化波方面的研究工作。这些铂族元素的新分析法具有我国自己的特点,用普通极谱仪就可进行分析,方法简便,有较好的选择性及较高的灵敏度,超过国外文献报导所能分析的限度,并已应用于复杂的矿石分析。同时还对分析方法作了理论上的解释,对进一步开展极谱催化波的工作提出了一些看法。本书可供化学分析工作者参考。

铂族元素的极谱催化波

高小霞 姚修仁

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1977 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1977 年 10 月第一次印刷 印张: 6 1/4

印数: 0001—4,240 字数: 140,000

统一书号: 13031·624

本社书号: 905·13—4

定 价: 0.65 元

序 言

铂族金属在国防和国民经济各部门中有着广泛而重要的用途。铂族元素在自然界含量稀少而性质相似，所以它们的分离和测定是分析化学中的难题之一。利用极谱催化波的灵敏度很高的特点，可以较好地解决痕量铂族元素的分析问题。

无机极谱催化波是根据金属离子尤其是过渡金属离子能催化电极表面的化学反应而产生的极谱波。它们的波形往往呈峰状，峰电流远大于扩散电流，其大小与作为催化剂的微量金属离子的浓度有线性关系，因此催化波可用来作为一种灵敏的分析方法。

无产阶级文化大革命以来，地质和冶金部门的科技人员破除迷信、解放思想，提出了多种新的极谱催化波，其中铂族元素的几种灵敏度很高，在普通极谱仪上有的达到 10^{-8} — 10^{-10} 克分子/升，个别达到 5×10^{-11} 克分子/升，超过国外文献报导所能分析的限度。这些我国独创的铂族元素的极谱催化波方法，操作比较简便，有选择性，已成功地应用于复杂的矿石分析，是我国分析化学科学研究中的一项可喜成果。

1973 年 11 月冶金部地质调查所召开了全国第一次极谱催化波学术讨论会，会上很多同志提出这样的问题：如何去寻找某一元素的灵敏的催化波？从哪些方面去考虑和选择实验条件？如何研究催化波的机理，从而找出它们的规律性？

要回答这些很有意义的问题是不容易的，但说明广大分析工作者迫切要求对极谱催化波的理论和实践有所总结。

32864

• i •

毛主席教导我们：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”我们编写这本小册子的目的，就是初步总结一下极谱催化波的理论与实践，特别是我国分析工作者的实践经验，以便从中找出某些规律性的东西，为今后探索更新的、选择性更好、灵敏度更高的极谱催化波提供参考。

在这本小册子的第一、二章里从极谱催化波的基本理论谈起，对于数学公式不作详尽的推导，而强调它们的物理意义，结合具体例子，列出可行的实验方法，然后逐步阐述铂族催化波的发生、性质和机理。在第三章里简短描述铂族元素的矿石处理和铂族元素的富集与分离以及极谱测定的方法。第四章里详细介绍我国各单位提出的三个铂族元素的极谱催化波的方法和应用于矿石分析的操作步骤。

由于我们水平有限，书中难免有错误和不当之处，欢迎读者批评指正。

1974年7月1日

目 录

第一章 极谱催化波的理论	1
第一节 可逆和不可逆电极过程	1
第二节 双电层结构对电极反应速度的影响	8
第三节 滴汞电极上的吸附现象和吸附催化波	15
第四节 极谱动力波-平行催化波的理论	23
第五节 极谱氢催化波的理论	42
第六节 有机化合物的氢催化波	51
第七节 金属络合物的催化波	63
第八节 配位场理论和铂族金属的络合物	80
第九节 铂族元素的氢催化波	87
第二章 极谱催化波的特性和机理的研究方法	95
第一节 一般实验方法	95
第二节 催化波的一些其他验证方法	114
第三节 催化活性络合物的结构和稳定常数的测定	119
第三章 铂族元素的分析分离和极谱测定方法	128
第一节 铂族元素的分析分离	128
第二节 铂族元素的测定方法——极谱法	134
第四章 铈、铈、铂的极谱催化波和在矿石 分析中的应用	147
第一节 铈的催化波	147
第二节 铈的氢催化波	170
第三节 铂的氢催化波	180
参考文献	190

第 一 章

极谱催化波的理论

催化波是极谱波中颇为特殊的一种，它与普通的极谱扩散波不一样，无论电极过程或化学过程都比较复杂，波形往往呈现畸峰，而不是一般的极谱“极大”。催化波的发生必须有催化剂存在，由于催化剂的化学和电极反应而产生的催化电流总比同浓度催化剂的扩散电流大得多。当催化剂浓度很低时与相应的催化电流大小有线性关系，因此测量催化电流可以作为测定痕量催化剂的一种灵敏方法，一般可达 10^{-6} — 10^{-8} 克分子/升，有的可测 10^{-9} — 10^{-10} 克分子/升，个别的甚至达到 5×10^{-11} 克分子/升。

为了比较深入地了解催化波的电极反应和伴随着的化学反应，以便从复杂的现象中看到本质的规律性的东西，这一章里分节叙述各种电极过程的实验现象，并由实验引出理论，然后再回去指导实践，借以克服科研工作的盲目性，使极谱催化波能更好地为社会主义建设服务。

第一节 可逆和不可逆电极过程

1. 可逆电极过程

在合适的支持电解质中某些金属阳离子如 Cu^{2+} ， Pb^{2+} ， Tl^+ ， Cd^{2+} ， Zn^{2+} 等能在滴汞电极上还原，它们的电流-电位曲线即极谱波的波形良好，电流大小与离子浓度成正比，半波电

位不随离子浓度而改变,此种极谱波称为可逆极谱波^[1]。所谓可逆是指电极过程可逆。在滴汞电极上金属离子的氧化形和还原形很快达成平衡,其电极电位可用热力学方程式,即Nernst方程来表示。简单地说,在一定电位下,某金属离子从溶液中向电极扩散,一接近电极表面,立即获得电子而还原为金属原子,并立即形成汞齐向滴汞内部扩散,此时电流大小只决定于该金属离子向电极扩散的速率,故可逆波又称为扩散控制波。

对于某些有高低价的金属离子,在合适的条件下,能得到可逆的阴-阳极联合波如图1所示。

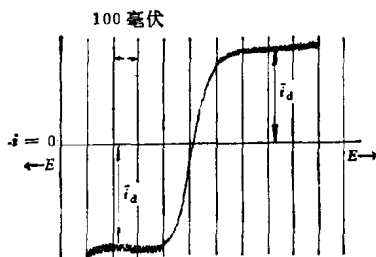


图1 可逆波 $10^{-3}MFe^{3+} + 10^{-3}MFe^{2+}$ 在 $0.2M$ 草酸盐中的极谱波 ($S=1/30$) (硫酸亚汞作参比电极)

关于可逆极谱波的理论已相当完整^[1]。例如图1中的阴极波的方程为

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}}$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \sqrt{\frac{D'}{D}} \quad (1)$$

式中 $\bar{i}_d$ 为平均扩散电流, D, D' 为去极剂氧化形和还原形的扩

散系数,当 $D=D'$ 时, $E_{1/2}=E^0$,即变价元素的可逆极谱波的半波电位等于标准电极电位(均相对于参比电极)。可逆波的电流与离子浓度的关系可根据扩散定律来推导。所谓扩散是某一物质由于在固体、液体或气体介质的不同部分中的浓度有所不同而引起的方向性运动,即由浓度大的部分向浓度小的部分扩散。扩散的速率与浓度差成正比,也与扩散的物质与介质的性质有一定的关系。由此推导的扩散电流方程,即 Ilkovič 方程^[1]

$$\bar{i}_d = 627 n F c D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2)$$

式中 m 为滴汞流速(毫克/秒), D 为扩散系数(厘米²/秒), t 为滴汞时间(秒)。平均扩散电流 $\bar{i}_d$ (微安)与离子浓度 c (克分子/升)成正比关系,这是极谱定量分析的依据,大量实验证明了它。

利用可逆波测定溶液中金属离子的浓度,在普通极谱上为 10^{-2} — $10^{-5}M$ 。目前常用于分析的可逆波只有二十多种,不少变价元素的电极过程是不可逆的,这是无机极谱分析在应用上受到一些限制的一个原因。如何选择合适的支持电解质使不可逆电极过程变为可逆电极过程,也是极谱分析中研究的课题之一。

2. 不可逆电极过程

电极过程或电化学反应是非均相的反应,它是溶液中去极剂与电极间的电子交换反应,许多离子的氧化形和还原形与电极电位间的平衡是缓慢地建立的,与可逆电极过程相对而言,它是慢电极反应。慢电极反应是因为去极剂与电极交换电子的过程比较缓慢,需要一定的活化能^[2]。

不可逆电极过程的研究属于动力学范围。当电极反应速度远小于扩散速度,则极谱波形伸延,半波电位比可逆波的半

波电位负得多,如图 2 中的 II,称为完全不可逆波。

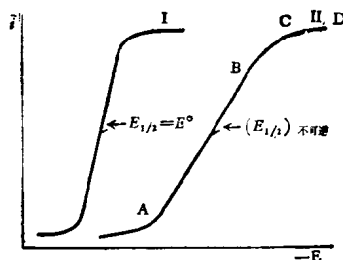


图 2 可逆波与不可逆波

I. 可逆波

II. 不可逆波

不可逆波的半波电位与可逆波的半波电位之差称为超电压 $\eta = (E_{1/2})_{\text{不可逆}} - (E_{1/2})_{\text{可逆}}$ 。超电压大于 100 毫伏便是完全不可逆, 小于 100 毫伏为部分或半不可逆。在同一波上如波 II 的 AB 部分为完全不可逆, 电流比相同电位下可逆波的电流小得多, 但达到 CD 部分时的电流与可逆波的电流相等, 此时电极反应速度很快, 电流大小只受去极剂扩散速度的控制。

超电压与电极反应速度的密切关系可由实验数据看出, 例如当电极反应达到平衡时的速率常数 $k_s = 10^{-3}$ 厘米/秒, 超电压为 ± 0.0002 伏; $k_s = 10^{-10}$ 厘米/秒时, 超电压为 ± 0.59 伏, 所以电极反应速度愈小, 超电压愈大, 超电压的大小表示了不可逆的程度。因此也可以人为地规定: 一个电化学反应测量不出它的超电压, 电极反应便是可逆的, 而有一个可测的超电压便是半可逆的或不可逆的。这表现在极谱波上便是它的对数分析的斜率若符合能斯特方程的要求,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化形}]_0}{[\text{还原形}]_0}$$

即 $n=1$ 时,约 59 毫伏; $n=2$ 时,约 29 毫伏,是可逆的;若大于这些相应的数值便是不可逆的,其中波形十分不好的,不宜作定量分析。

不可逆波的电位既由超电压来表示,它的电流方程式也要根据动力学的反应速度理论来推导.这里只作简单介绍^[22]。

设电极反应为



式中 A 为金属离子 M^{n+} , B 为金属 M 。 k_1, k_2 为正逆方向反应的速率常数(厘米/秒)。用近似推导法, (3)式的平均电流 $\bar{i}$ 为

$$\bar{i} = nF\bar{A}(q_A - q_B) = nF\bar{A}(k_1 c_A^* - k_2 c_B^*) \quad (4)$$

(4)式中 $\bar{A}$ 为滴汞电极平均面积(厘米²); q_A, q_B 为 A, B 的流量(克分子/厘米²·秒),两者所产生的电流方向相反; c_A^*, c_B^* 为 A, B 在电极表面的浓度(克分子/厘米³)。滴汞电极在一个滴落周期 t_1 的平均面积为

$$\bar{A} = 0.51 m^{2/3} t_1^{2/3} \quad (5)$$

式(4)中的 c_A^*, c_B^* 是不知道的,因为不可逆波既受电极反应速度的控制也受扩散速度的控制,当到达极限电流时主要受扩散速度的控制,故可以近似地用 Ilkovič 扩散电流方程来得到另一电流方程,以便合并两式,消去未知的 c_A^* 和 c_B^* 。这样最后可以得到不可逆还原波的方程

$$\begin{aligned} \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} &= 0.81 \sqrt{\frac{t_1}{D_A}} k_1 \\ &= 0.81 \sqrt{\frac{t_1}{D_A}} k_s \exp(-\alpha n F \Delta E / RT) \end{aligned} \quad (6)$$

或极谱波的公式

$$E = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 0.81 \sqrt{\frac{t_1}{D_A}} k_s + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}}$$

$$= E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}} \quad (7)$$

$$\left(E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 0.81 \sqrt{\frac{t_1}{D_A}} k_s \right)$$

(7)式中 α 为电荷转移系数,它几乎是一个常数,在氢离子的还原过程中 $\alpha=0.5$; D_A 为A的扩散系数, k_s 为 M^{n+}/M 体系在它标准平衡电位时的反应速率常数,此时 $k_s = k_1 = k_2$; α 和 k_s 是表示不可逆电极反应的两个参数。

将(7)式中 $\log \frac{\bar{i}_d - \bar{i}}{\bar{i}}$ 与 E 对画,可得一直线,其斜率为 $\frac{\alpha n F}{2.303 RT}$, 截距为 $E_{1/2}$ 。若 n 已知,可求得 α 和不可逆波的半波电位 $E_{1/2}$, 而已知 α , $E_{1/2}$, 滴汞时间 t_1 和 A 的扩散系数 D_A , 可由(7)式求出标准平衡电极反应的速率常数 k_s 。

可逆波和不可逆波可借下式来进行比较:

$$\bar{i} = \bar{i}_{\text{可逆}} \cdot \frac{0.81 \sqrt{t_1} \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_A}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_B}} \right)}{1 + 0.81 \sqrt{t_1} \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_A}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_B}} \right)} \quad (8)$$

它表明同电位上的不可逆电流只能比可逆电流小。式中 D_A , D_B 为 A, B 的扩散系数。若 $\bar{i} \ll \bar{i}_{\text{可逆}}$, $\frac{k_1}{\sqrt{D_A}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_B}}$ 的值很小, (8)式可写为

$$\bar{i} = \bar{i}_{\text{可逆}} \cdot 0.81 \sqrt{t_1} \left(\frac{k_1}{\sqrt{D_A}} + \frac{k_2}{\sqrt{D_B}} \right) \quad (9)$$

已知可逆电流与 $m^{2/3} t_1^{1/6}$ 成正比, 根据(9)式不可逆电流与 $n t_1^{2/3} t_1^{1/6} \times t_1^{1/2} = m^{2/3} t_1^{2/3}$ 成正比, 即电流与汞柱高无关, 这也是

不可逆波的一个特征。

不可逆波也可做定量分析,但有时因为波形延伸,波高不易正确测量,且达到极限电流的电位若是太负便会和氢波或底液阳离子的还原波重合或干扰。因此设法将不可逆波变为可逆或半可逆波可使波形变好,灵敏度提高。现在示波、方波、脉冲等新型极谱仪达到 10^{-6} — $10^{-8}M$ 的高灵敏度,主要是对可逆的离子来说的,若是不可逆波则灵敏度往往要低一些。

利用合适的络合剂使不可逆波变为可逆或近于可逆波,这是扩大极谱分析应用的一个途径。

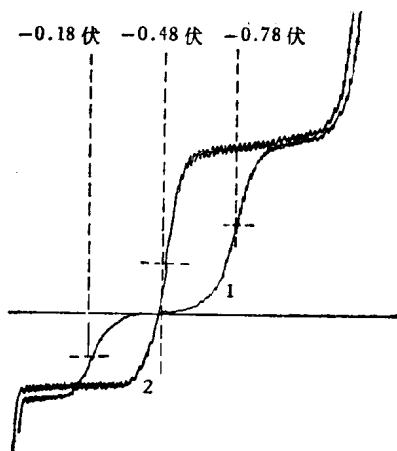


图 3 钛的可逆和不可逆波

1. $Ti(III)-Ti(IV)-HCl$

2. $Ti(III)-Ti(IV)-\text{酸性酒石酸或柠檬酸}$

图 3 中 1 是 $Ti(III)-Ti(IV)$ 在盐酸中的不可逆波。1 中加入酒石酸或柠檬酸后变为可逆波 2。可逆波的 $E_{1/2} = -0.48$ 伏,不可逆阳极波的 $E_{1/2}$ 为 -0.18 伏,阴极波为 -0.78 伏,所以超电压为 300 毫伏。

文献上也有把不可逆波变为可逆波称为“催化波”的,从

超电压得到降低、活化能得到减少的意义上说确实也是催化了或加速了电极反应。但这种“催化波”从分析的角度来看，电流最多只能提高到扩散电流的高度，对痕量物质的测定还远不能达到要求。

对慢电极反应，人们作过不少研究工作，因为这是牵涉动力学问题，故属于电极过程动力学^[3]。在这些工作中对 H^+ 或 H_3O^+ 的慢放电过程研究得最多，极谱分析就是利用 H_3O^+ 在汞电极上比在铂电极上大得多的超电压，可以在水溶液中从 0—2 伏间测定许多阳离子的还原波而不受氢波的干扰。至于氢的催化波也是使氢放电的超电压降低，在较正于正常氢波的电位上析出氢，但它的过程比较复杂，与变不可逆波为可逆波的所谓“催化波”不同，下面要详细讨论。

第二节 双电层结构对电极反应速度的影响

1. 双电层

电化学过程是在金属电极表面和溶液之间很薄的界层内进行的。这一薄层称谓“双电层”^[3]。

电极反应只有当离子与电极直接接触时才能进行，随着离子离开电极，电子跃迁并传递给离子的可能性便减小了。因此并不是双电层中所有的质点都产生电化学反应，只是在离电极不超过有效离子半径范围内的离子最有可能。

双电层是由金属上的电荷和分布在金属表面附近溶液中的符号相反的离子所组成的。因此双电层可视作一个平面电容器，它的电荷与其平面间的电位有如下的关系：

$$C = \frac{Q}{E} = \frac{\varepsilon}{4\pi d} \quad (10)$$

式中 C 为每厘米²表面上的双层电容(微法拉/厘米²), Q 为金属表面上的电荷密度, E 为金属与溶液间的电位差, ϵ 为电容器面间介质的介电常数, d 为面间距离, 即金属表面与离子中心之间的距离。

在滴汞电极上, 氯化钾溶液中的电容值为 18 微法拉/厘米²。如果电极电容随电极电位的变化而改变, 则用微分电容 $C_d \left(= \frac{\partial Q}{\partial E} \right)$ 来表示, 称为微分电容曲线(图 5), 用它可以用来研究双电层的结构。

双电层中的电位分布如图 4 所示。图中 E 为电极电位。当电极表面带(-)电荷时, E 为负值, 带(+)电荷时, E 为正值。当溶液电解质浓度大于 1 M 时, 双电层便形成紧密的双层, 这双层的厚度 d 相当于离开电极表面一个离子半径($\sim 10^{-7}$ 厘米)的距离。紧密双层外层的电位与溶液中的电位相等, 这时双层分散部分的电位降 $\psi_1 = 0$ 。假使电解质的浓度较小, 例如极谱中常用的浓度 0.1—0.5 M , 双层的结构就比较分散, $\psi_1 \neq 0$ 。在没有特性吸附的情况下, ψ_1 的正负号与电极表面的正负号相同。 ψ_1 值的大小除与电解质浓度有

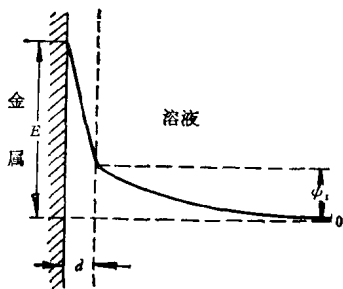


图 4 双层紧密和分散部分中的电位分布

E 金属和溶液间的电位差

ψ_1 离金属表面一个离子半径处的平均电位值

关外,还和电解质的离子价态、离子的特性吸附以及有无表面活性物质有很大关系。因为电极反应是在双电层内进行, ψ_1 的符号和大小直接影响电极反应的速度,所以研究电极过程必须对双层的结构和双层电位的改变情况有所了解。

2. 双电层结构对极谱波可逆性的影响

分散层的电位降 ψ_1 对电极过程的影响主要表现在两个方面: 第一、由于 ψ_1 电位的存在,电极表面电荷与离子间的静电相互作用,使电极表面附近去极剂的浓度与没有 ψ_1 电位存在下的浓度不一样。在电极表面负充电时, ψ_1 为负值,阳离子 A (价数 $z \geq 1$) 在电极表面的浓度 c_A^s 大于当 $\psi_1 = 0$ 时 A 在电极表面的浓度 c_A^* , 而阴离子 ($z \geq 1$) 的电极表面浓度则相反。当电极表面带正电荷时, ψ_1 为正值,则 c_A^s 小于 c_A^* 。其关系以下式表示之:

$$c_A^s = c_A^* \exp\left(\frac{-zF\psi_1}{RT}\right) \quad (11)$$

第二、决定电极反应速度的电位值不是电极与溶液间的总电位差 E , 而是 $E - \psi_1$ 。由此可推导出不可逆波的 $i-E$ 方程, 而其半波电位可写为

$$E_{1/2} = E^0 + \psi_1 \left(1 - \frac{z}{\alpha n}\right) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 0.81 k_s \sqrt{\frac{t_1}{D}} \quad (12)$$

$$\text{所以} \quad \Delta E_{1/2} = \Delta \psi_1 \left(1 - \frac{z}{\alpha n}\right) \quad (13)$$

(13)式表明 ψ_1 电位与极谱波的半波电位的关系, 也就是说 ψ_1 电位的改变要影响极谱波的可逆性。

3. 微分电容曲线

研究双电层结构的实验方法就是作微分电容曲线。利用

阻抗电桥能够准确地测量电极的微分电容,可极化的电极和参比电极一起组成交流阻抗电桥的四臂之一。在电桥平衡时由标准电容值得出双电层的电容值。将不同电位下测得的微分电容值与相应的电位对画便得微分电容曲线。从图 5 上可以看出纯硫酸钠溶液的曲线随着负电位的增加而降低。当有表面活性物质例如正庚醇存在,由于它在汞电极上的吸附明显地改变了微分电容,在它吸附和脱附的电位处微分电容突然改变,出现相应的尖形峰。

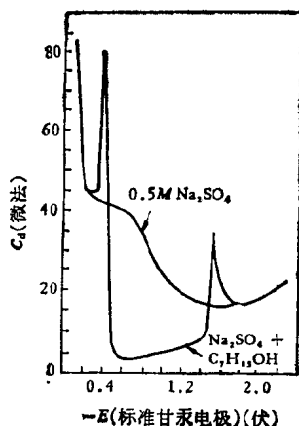


图 5 双电层的微分电容曲线
0.5 MNa₂SO₄ 溶液中和有正庚醇存在下汞和溶液间的微分电容曲线

卤族阴离子和一般阴离子 NO₃⁻, SO₄²⁻ 等对电容的影响在相应的微分电容曲线上得到描绘。卤族离子中以 I⁻ 最有吸附力,它的微分电容随着电位负移急剧下降,在零电荷电位处降到最低,此时 I⁻ 的吸附最为显著。零电荷电位以后 I⁻ 受汞极表面负电荷的排斥而吸附减少,电容值稍微回升。