

金属极谱分析法

顧里之、袁裕生編譯

机械工业出版社

54.641

170

金屬極譜分析法

顧里之、袁裕生編譯



冶金工業出版社

出版者的話

本書簡明扼要地敘述了極譜分析的基本原理和實際操作，對安培滴定法和示波極譜法也作了簡單的介紹，而重點是介紹金屬極譜分析方法，因此對這方面的文獻資料收集得比較多，敘述也比較詳細。

本書可供工廠實驗室從事金屬快速分析的技術人員參考，也可供專科學校學生參考。

NO. 1594

1953年1月第一版 1957年5月第一版第二次印刷

850×1168^{1/32} 字數 157 千字 印張 6^{3/16} 2,601—4,100 冊

機械工業出版社(北京東交民巷 27 號)出版

機械工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

北京市書刊出版業營業許可証出字第 008 號 定價(10) 1.20 元

序

極譜分析是一種比較新穎而快速的分析方法，為現代化驗室中不可缺少的工具。自1951年到1955年，已發表了四千多篇論文，但所有文獻均分散於各國的雜誌上，參考時須費許多時間與精力。我所顧里之、袁裕生兩同志收集了許多國外書刊資料，經過整理與翻譯而成此書，以方便讀者參考。

本書內容以實際應用的分析方法為主，另附若干必要的說明，以便讀者更容易掌握與了解其中的關鍵問題。全書四十三節分析方法，包括了極譜分析法中的安培滴定法與示波極譜法。其中有幾節雖沒有實際的操作方法，但對這些元素的極譜性質闡述較詳；在理論方面，本書也作了一般扼要的介紹，並介紹了示波極譜法的演變過程，均可供化驗分析參考。

第一機械工業部機械科學研究院
上海材料應用科學研究所

1957年8月

目 次

序	6
第一章 極譜分析的原理	7
1 一般原理	7
2 滴汞電極上的擴散電流	10
3 極譜曲綫	14
4 電容電流	18
5 極譜電流峰	20
6 氧氣對波高的影響	22
7 極譜分析的補償法	23
8 強制滴汞電極	24
第二章 極譜分析的實際應用	27
第三章 極譜分析用儀器	32
第四章 極譜分析的一般說明	38
1 極譜波高的測量	38
2 殘余電流的測量	38
3 極譜分析結果的計算	39
4 各種金屬鹽的標準溶液的配制	41
第五章 安培滴定	44
1 一般原理	44
2 用滴汞電極作安培滴定	47
3 用轉動的鉑微電極作安培滴定	48
4 滴汞電極的應用	49
5 轉動鉑微電極的應用	51
第六章 示波極譜	52
第七章 極譜測定法	60
1 金屬鋁中鉛及鋅的測定法	60
2 鋁合金中鐵、銅、鉛、鎳及鋅的測定法	61

1468488

3 鋁合金中鎘的測定法	70
4 鋁合金中鈦的測定法	76
5 鋁合金中銻的測定法	80
6 金屬鋅中鉛、鎘、錫、銅及鐵的測定法	81 ✓
7 金屬鋅中鉛及鎘的快速測定法	83
8 鋅合金中鉛、錫、鎘及鐵的測定法	83 ✓
9 金屬銅中鉍、鉛、鎳及鋅的測定法	85
10 銅基合金中錫、鉛、鎳及鋅的測定法	88
11 銅族元素銅、鉍、鉛及鎘的系統分析	95
12 鎂合金中鉛、鋅、鋁及錳的測定法	102
13 鎂合金中鋅的測定法	102
14 冶煉鉛時爐渣中鉛的測定法	103
15 金屬鉛中銅、鎘、鎳、鋅、鉍及鐵的測定法	104 ✓
16 金屬鉛中錫、銻、銅、鉍及鋅的測定法	106
17 鉛基軸承合金中銅、鎘、鎳、銻及錫的測定法	110
18 鉛基合金中銻的測定法	112
19 金屬錫與鉛錫焊條中銅、鉍、鉛、鎘及鋅的測定法	112
20 白合金中銅、鎘、鎳及鋅的測定法	114
21 金屬鈷中銅、鉛及鎳的測定法	116
22 金屬鎘中鋅的測定法	117
23 金屬鎘中銅、鉛及鋅的測定法	123
24 鎳及鈷的測定法	124
25 鈦合金中銅、鎳、鈷、錳及鉻的測定法	130 ✓
26 鈦中鋅的測定法	135
27 金中鋅的測定法	137
28 金的測定法	138
29 鈾的測定法	142
30 鋼鐵及鎳礦中鎳的測定法	149
31 鋼中錫的測定法	151
32 鋼及鑄鐵中銅的測定法	153 ✓
33 鋼鐵中鈦的測定法	154
34 鋼及鐵合金中鈮的測定法	155
35 鋼鐵中鉬的測定法	157

36 鋼鉄中鉛の安培滴定法	162
37 合金鋼与生鉄中錳、鉻及釩の安培滴定法	163
38 錳鉄和鉛鉄中錳及鉛の安培滴定法	168
39 錫鉄中錫の安培滴定法	170
40 青銅中鉄及鋁の安培滴定法	171 ✓
41 鈉及鉀の測定法	172
42 鈣の測定法	178
43 鈦の示波極譜測定法	184
中俄英名詞对照表	192
参考文献	193

金屬極譜分析法

顧里之、袁裕生編譯



機械工業出版社

出版者的話

本書簡明扼要地敘述了極譜分析的基本原理和實際操作，對安培滴定法和示波極譜法也作了簡單的介紹，而重點是介紹金屬極譜分析方法，因此對這方面的文獻資料收集得比較多，敘述也比較詳細。

本書可供工廠實驗室從事金屬快速分析的技術人員參考，也可供專科學校學生參考。

NO. 1594

1953年1月第一版 1957年5月第一版第二次印刷

850×1168^{1/32} 字數 157 千字 印張 6^{3/16} 2,601—4,100 冊

機械工業出版社(北京東交民巷 27 號)出版

機械工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

北京市書刊出版業營業許可証出字第 008 號 定價(10) 1.20 元

目 次

序	6
第一章 極譜分析的原理	7
1 一般原理	7
2 滴汞電極上的擴散電流	10
3 極譜曲綫	14
4 電容電流	18
5 極譜電流峰	20
6 氧氣對波高的影響	22
7 極譜分析的補償法	23
8 強制滴汞電極	24
第二章 極譜分析的實際應用	27
第三章 極譜分析用儀器	32
第四章 極譜分析的一般說明	38
1 極譜波高的測量	38
2 殘余電流的測量	38
3 極譜分析結果的計算	39
4 各種金屬鹽的標準溶液的配制	41
第五章 安培滴定	44
1 一般原理	44
2 用滴汞電極作安培滴定	47
3 用轉動的鉑微電極作安培滴定	48
4 滴汞電極的應用	49
5 轉動鉑微電極的應用	51
第六章 示波極譜	52
第七章 極譜測定法	60
1 金屬鋁中鉛及鋅的測定法	60
2 鋁合金中鐵、銅、鉛、鎳及鋅的測定法	61

1468488

3 鋁合金中鎘的測定法	70
4 鋁合金中鈦的測定法	76
5 鋁合金中銻的測定法	80
6 金屬鋅中鉛、鎘、錫、銅及鐵的測定法	81 ✓
7 金屬鋅中鉛及鎘的快速測定法	83
8 鋅合金中鉛、錫、鎘及鐵的測定法	83 ✓
9 金屬銅中鉍、鉛、鎳及鋅的測定法	85
10 銅基合金中錫、鉛、鎳及鋅的測定法	88
11 銅族元素銅、鉍、鉛及鎘的系統分析	95
12 鎂合金中鉛、鋅、鋁及錳的測定法	102
13 鎂合金中鋅的測定法	102
14 冶煉鉛時爐渣中鉛的測定法	103
15 金屬鉛中銅、鎘、鎳、鋅、鉍及鐵的測定法	104 ✓
16 金屬鉛中錫、銻、銅、鉍及鋅的測定法	106
17 鉛基軸承合金中銅、鎘、鎳、銻及錫的測定法	110
18 鉛基合金中銻的測定法	112
19 金屬錫與鉛錫焊條中銅、鉍、鉛、鎘及鋅的測定法	112
20 白合金中銅、鎘、鎳及鋅的測定法	114
21 金屬鈷中銅、鉛及鎳的測定法	116
22 金屬鎘中鋅的測定法	117
23 金屬鎘中銅、鉛及鋅的測定法	123
24 鎳及鈷的測定法	124
25 鈦合金中銅、鎳、鈷、錳及鉻的測定法	130 ✓
26 鈦中鋅的測定法	135
27 金中鋅的測定法	137
28 金的測定法	138
29 鈾的測定法	142
30 鋼鐵及鎳礦中鎳的測定法	149
31 鋼中錫的測定法	151
32 鋼及鑄鐵中銅的測定法	153 ✓
33 鋼鐵中鈦的測定法	154
34 鋼及鐵合金中鈮的測定法	155
35 鋼鐵中鉬的測定法	157

36 鋼鉄中鉛の安培滴定法	162
37 合金鋼与生鉄中錳、鉻及釩の安培滴定法	163
38 錳鉄和鉛鉄中錳及鉛の安培滴定法	168
39 錫鉄中錫の安培滴定法	170
40 青銅中鉄及鋁の安培滴定法	171 ✓
41 鈉及鉀の測定法	172
42 鈣の測定法	178
43 鈦の示波極譜測定法	184
中俄英名詞对照表	192
参考文献	193

序

極譜分析是一種比較新穎而快速的分析方法，為現代化驗室中不可缺少的工具。自1951年到1955年，已發表了四千多篇論文，但所有文獻均分散於各國的雜誌上，參考時須費許多時間與精力。我所顧里之、袁裕生兩同志收集了許多國外書刊資料，經過整理與翻譯而成此書，以方便讀者參考。

本書內容以實際應用的分析方法為主，另附若干必要的說明，以便讀者更容易掌握與了解其中的關鍵問題。全書四十三節分析方法，包括了極譜分析法中的安培滴定法與示波極譜法。其中有幾節雖沒有實際的操作方法，但對這些元素的極譜性質闡述較詳；在理論方面，本書也作了一般扼要的介紹，並介紹了示波極譜法的演變過程，均可供化驗分析參考。

第一機械工業部機械科學研究院
上海材料應用科學研究所

1957年8月

第一章 極譜分析的原理 [15, 16]●

1 一般原理

極譜分析法是捷克查禮士大学教授赫洛夫斯基及其同事在本世紀二十年代發明的。

極譜分析的理論基礎，在許多書籍[1, 2, 3, 4, 5]和期刊上的科學論文中曾有詳細論述，此處僅對一般原理作簡短的介紹。

極譜分析的基本原理與普通的電解一樣。在溶液的電解過程中，電極上的電壓逐漸增加，測量因電壓增加而通過溶液的電流所發生的變化，便是極譜分析的理論基礎。測量的結果得到電流和電壓的關係曲線。

1925年赫洛夫斯基利用特制的儀器自動地記錄電壓不斷增加時電流對電壓的關係曲線，這種儀器便稱為極譜儀，而這種關係曲線便叫做極譜圖。從這極譜圖能判斷在陰極上還原的是哪一種物質和它在溶液中的濃度怎樣。倘溶液中含有能夠氧化的物質，同樣可以求得其性質和濃度。因此極譜分析可以用來作定性和定量分析。

極譜分析與普通電解所不同的便是在電解時陰極是從玻璃毛細管中滴下的微小汞滴（滴汞電極），陽極也是汞，但其面積較大，約幾個平方公分（靜汞電極），如圖1。

任何溶液電解時，陰極上發生還原作用，而陽極上發生氧化作用。例如，稀的硫酸鋅溶液在有氯化鉀存在進行電解時，滴汞電極上（陰極）鋅離子被還原，生成鋅與汞的合金，而靜汞電極上（陽極）進行汞的溶解，生成一價的氯化亞汞（甘汞）。

反應作用按照下列方程式進行：

● 括號內的數字為參考文獻編號，下同。——編者

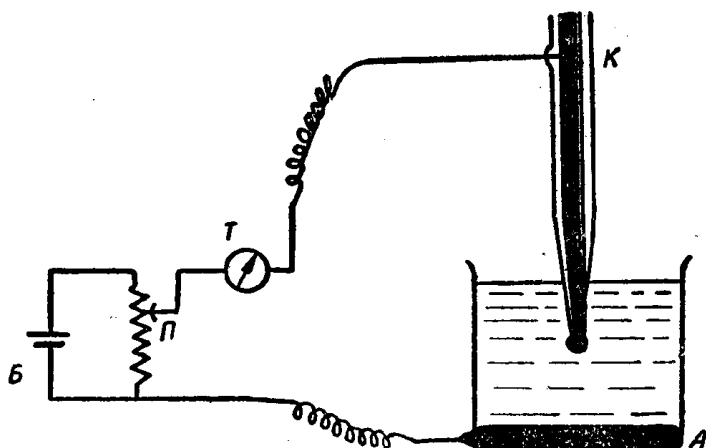
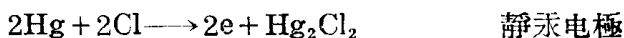
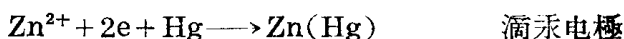


圖1 極譜儀簡圖：

K —滴汞電極； A —靜汞電極； Π —電位差計； T —檢流計。



供給到電解池上的外加電壓 E ，與兩電極的電位及由於電流通過而使溶液中發生的電阻電壓降之間的關係，可用下式表示：

$$E = E_A - E_C + IR,$$

式中 E_A ——陽極電位， E_C ——陰極電位。 E_A 和 E_C 都與電流密度有關。通常在極譜測定中用作輔助電極的，或者是不極化的甘汞電極，或者是當密度較小的電流通過時用極化小、面積大、置於電解池底的汞電極。因此，只要在溶液中有足夠的惰性電解質時，對 IR 值和 E_A 的變化就可以略而不計。所以實際上所有用來改變滴汞電極電位的外加電壓 $\Delta E = -\Delta E_C$ 。如果條件不完全，那末還必須考慮溶液中的電阻電壓降。

溶液中金屬離子的還原作用在陰極上進行。當外加電壓達到某一定數值時，便有電流通過該溶液，同時金屬離子被還原，這時的電位稱為該金屬的還原電位、分離電位或分解電位。

還原電位是每一種金屬在一定條件下的特性數值。例如，酸性溶液中的銅，在通常的條件下，當電位等於 0.1 伏時還原，鋅則在 1.2 伏，而鹼金屬則在相當高的電位時才還原。

圖 2 是在 0.10N 氯化鉀溶液中電解 0.0013M 硫酸鋅溶液所得的電流電壓曲線。外加電壓繪于橫軸，相當于該電壓的電流繪于縱軸。從圖 2 可以明顯地看出，最初只有微弱的電流（稱為殘余電流）通過電解池，一直到鋅開始分離的還原電位時，即相當于外加電壓約 1.0 伏時，電解才開始，而電流就有了顯著的增長。但是當外加電壓繼續增加時，電流則接近某一定值而維持不變，不再隨

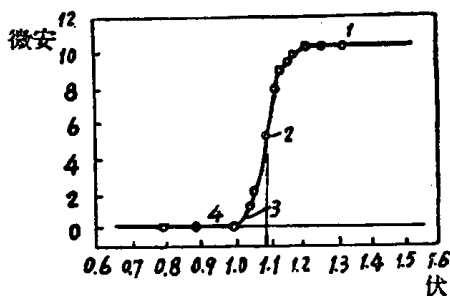


圖 2 電流電壓曲線：
1—極限電流；2—半波電位；3—分解電位；4—殘余電流。

電壓的增加而改變。電流停止增長的原因是由于接近陰極表面的地區（即擴散層）在外加電壓達到鋅離子的還原電位時，擴散層里的鋅離子濃度開始降低而發生濃差極化現象，當濃差極化繼續增加，擴散層里的鋅離子實際上降低到零而電流達到極限值。此時溶液內的鋅離子僅受擴散作用而達到陰極表面進行還原。被這種擴散作用所決定的電流，稱為擴散電流，而這電流的大小則被擴散到汞滴表面的速度所控制。某金屬離子的擴散速度在一定的溶液中和一定的電解條件下是一定的，它隨整個溶液和擴散層里還原離子的濃度差而異。但擴散層里的離子濃度事實上可以視作零，因此，在所有其他條件不變的時候，擴散速度與溶液中還原離子的濃度成正比。換言之，擴散電流的大小，即與溶液中還原離子的濃度，亦即與溶液中被測定金屬的濃度成正比。這一規律，便是極譜定量分析的基礎。

相當于擴散電流半值時滴汞電極的電位，稱為半波電位。不同的離子有不同的半波電位，與離子的濃度無關，所以半波電位可以用來作極譜定性分析的基礎。

上面已經講過，還原離子的濃度和擴散電流的大小之間，若要保持比例關係，只有當還原離子僅受擴散的影響而達到汞滴表

面时才有可能。但离子移向汞滴的速度同时也受陰極和陽極間電場的影响，該靜電場与被測溶液的电压降成比例。在電場影响下，离子移向汞滴所引起的电流称为迁移电流。迁移电流影响極譜分析的准确性，因为这种电流与被測定物的濃度不成比例。

为了防止迁移电流的产生，可在待試溶液中加入相当量的惰性電解質，該電解質含有比被測定金屬还原电位更高的陽离子。加入大量的電解質可以大大地增加溶液的导电率，使電場的分布不因濃差極化而發生改变，因此接近汞滴表面的电压降，可以降低到对于还原的离子不再起相吸作用。在这种情况下，仅有扩散电流通过溶液。

惰性電解質在極譜分析中称为輔助電解質，又称为基本溶液或基液。它是各种鹼金屬与鹼土金屬的鹽，如氯化鉀、氯化銨等，其濃度較被測定的物質約大 50~100 倍。

極譜分析法的优点很多，如所用的滴汞電極，其汞滴經常保持新鮮純潔，在整个电解时期里具有相同的性質，因为每一汞滴的表面与前一滴完全相同；又如电解的时候，因为通过溶液的电流極小，被测物的濃度不發覺有任何变化，因此待試溶液的極譜分析可以重复若干次而結果仍旧一致。

極譜分析的其他优点是滴汞電極上氢的过电压很大，即氢在汞電極上析离的电位不在氢電極的标准电位，而在相当大的負电位，这在極譜分析上是具有很大意义的。因为如果没有氢的过电压，或氢的过电压很小的話，那末極譜分析应用的範圍便要受到很大的限制。对極譜分析具有同等重要意义的是在电解过程中生成許多金屬的汞齐，而使它們在較小的負电位还原。

極譜分析迅速簡便，灵敏度高，对于微量分析尤其适合，在一張極譜圖上往往可以同时測定几个元素，这些都是它的优点。

2 滴汞電極上的扩散电流

为了計算扩散的極限电流值，必須分析向滴汞電極扩散的現