

# 极谱分析 在染整工业中的应用

紀修睦編著



紡織工業出版社

0657.14  
75194

3805

~~14.647~~

~~0657-60~~

# 极谱分析在染整工业中的应用

纪修睦 编著

紡織工业出版社

# 目 錄

|    |       |
|----|-------|
| 緒論 | ( 5 ) |
|----|-------|

|             |       |
|-------------|-------|
| 第一章 極譜分析法概述 | ( 9 ) |
|-------------|-------|

|             |       |
|-------------|-------|
| 一、極譜分析法簡單原理 | ( 9 ) |
|-------------|-------|

|        |       |
|--------|-------|
| (一) 引言 | ( 9 ) |
|--------|-------|

|                  |        |
|------------------|--------|
| (二) 擴散電流與定量分析的關係 | ( 12 ) |
|------------------|--------|

|                  |        |
|------------------|--------|
| (三) 極大現象與吸附分析的關係 | ( 14 ) |
|------------------|--------|

|                  |        |
|------------------|--------|
| (四) 半波電位與定性分析的關係 | ( 17 ) |
|------------------|--------|

|         |        |
|---------|--------|
| 二、極譜分析法 | ( 19 ) |
|---------|--------|

|           |        |
|-----------|--------|
| (一) 極譜儀構造 | ( 19 ) |
|-----------|--------|

|              |        |
|--------------|--------|
| (二) 極譜儀的附屬裝置 | ( 20 ) |
|--------------|--------|

|            |        |
|------------|--------|
| 1. 電流計分路裝置 | ( 20 ) |
|------------|--------|

|         |        |
|---------|--------|
| 2. 滴汞電極 | ( 21 ) |
|---------|--------|

|        |        |
|--------|--------|
| 3. 電解池 | ( 22 ) |
|--------|--------|

|           |        |
|-----------|--------|
| (三) 極譜分析法 | ( 23 ) |
|-----------|--------|

|            |        |
|------------|--------|
| (四) 極譜圖的處理 | ( 25 ) |
|------------|--------|

|             |        |
|-------------|--------|
| 1. 極譜圖的測量方法 | ( 25 ) |
|-------------|--------|

|           |        |
|-----------|--------|
| 2. 定量分析方法 | ( 26 ) |
|-----------|--------|

|               |        |
|---------------|--------|
| 第二章 印染藥劑極譜鑑定法 | ( 29 ) |
|---------------|--------|

|            |        |
|------------|--------|
| 一、含硫化合物的分析 | ( 29 ) |
|------------|--------|

|         |        |
|---------|--------|
| (一) 硫化鈉 | ( 29 ) |
|---------|--------|

|           |        |
|-----------|--------|
| (二) 亞硫酸氫鈉 | ( 30 ) |
|-----------|--------|

|           |        |
|-----------|--------|
| (三) 硫代硫酸鈉 | ( 31 ) |
|-----------|--------|

|                              |      |
|------------------------------|------|
| (四) 低亞硫酸鈉 (即保險粉)             |      |
| 及其含雜的分析                      | (32) |
| (五) 雕白粉                      | (34) |
| (六) 硫酸離子的分析                  | (34) |
| (七) 硫脲                       | (35) |
| 二、含氮化合物的分析                   | (37) |
| 三、含鐵化合物的分析                   | (38) |
| 四、含鋅化合物的分析                   | (41) |
| 五、含鋁化合物的分析                   | (42) |
| 六、硅酸鈉的分析                     | (43) |
| <b>第三章 印染工業用助劑的鑑定</b>        | (46) |
| 一、吸附分析法及表面活性物質的分析            | (46) |
| 二、乙二胺四醋酸鈉 (Trilon B) 的分析     | (48) |
| <b>第四章 染料極譜鑑定法及其應用</b>       | (50) |
| 一、硝基染料                       | (54) |
| (一) 取代基對半波電位的影響              | (54) |
| (二) 其他影響硝基化合物半波電位的<br>幾個主要因素 | (55) |
| (三) 分析方法                     | (56) |
| 二、偶氮染料                       | (57) |
| 三、芳香重氮化合物及胺基化合物              | (63) |
| (一) 芳香重氮化合物的一般特性             | (63) |
| (二) 芳香重氮化合物的極譜               | (63) |
| (三) 分析法                      | (65) |
| 四、二芳基甲烷染料和三芳基甲烷染料            | (66) |

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| (一) 結晶紫                               | ( 68 ) |
| (二) 亮綠及孔雀石綠                           | ( 69 ) |
| (三) 金胺 O                              | ( 70 ) |
| 五、二苯駢呋喃染料                             | ( 71 ) |
| 六、吖啶, 吖嗪, 噁嗪及嚟嗪类染料                    | ( 72 ) |
| 七、蔥醌染料                                | ( 77 ) |
| (一) 媒染染料, 酸性染料及分散性<br>醋纖染料分析          | ( 78 ) |
| (二) 蔥醌还原染料                            | ( 80 ) |
| 八、偶合剂的測定                              | ( 84 ) |
| (一) 电流滴定法                             | ( 85 ) |
| (二) 极譜分析法                             | ( 86 ) |
| 九、其他染料的分析                             | ( 87 ) |
| 十、偶合速度的測定                             | ( 87 ) |
| 附表 I $m, t$ 值与 $m^{2/3}, t^{1/3}$ 换算表 | ( 95 ) |
| 附表 II 緩冲溶液表                           | ( 97 ) |

## 緒 論

極譜分析法是由捷克斯洛伐克傑出的物理化學家海洛夫斯基 (J. Heyrovsky) 于 1922 年發明的。1918 年海洛夫斯基在研究電毛細管現象時，發現在滴汞電極下可還原及可氧化的離子，可以得到獨特的電流-電壓曲線，從電流-電壓曲線中不僅可以得知溶液中存在的一種或數種物質的數量，而且還可用以區分不同的離子。于 1922 年他發表了第一篇論文 [1]。不久日本電化學家志方益三 (Masuzo · Shikata) 利用滴汞陰極來還原硝基苯也獲得成功 [2]，証明了電流-電壓曲線對有機化合物也可表示性和量的關係。從此就為極譜分析法奠定了定性和定量的實驗基礎。到 1934 年，茹爾考威斯 (Ilkovic) 發表了擴散電流的理論，又奠定了極譜分析的理論基礎。

極譜分析法開始應用時，是用人工操作，電流-電壓曲線要逐點測量，工作效率很低，每作一次試驗要數小時。後來由於海洛夫斯基和志方益三的努力，制成一種自動記錄電流-電壓曲線的儀器——即極譜儀 [3]。利用極譜儀從事分析，就大大縮短了工作時間，如果技術比較熟練的人員，十分鐘到二十分鐘即可分析一個樣品，現在我國通常用的照像記錄極譜儀 (V 301 型)，就是根據海洛夫斯基的設計而制造的。近幾年來極譜儀的構造又有新的改進，設計精巧了，並可自動劃線記錄。另外像交流極譜和示波極譜也正在不斷的發展着。

极譜分析法的迅速发展，还是近十年的事，它到1936年以后才引起世界学者的普遍重視。但作为一个正式的分析方法，那差不多到1945年左右。但近几年来却在飞跃发展，每年都有几百篇論文发表，尤其是在有机化合物分析方面研究的人逐渐增加起来。

极譜分析法是电解分析法的一种，不过它是在特定的条件下进行电解的。既然不同种类的物質都可借电解的方法进行氧化还原，所以极譜分析法的应用范围极广。在无机化合物的分析中，几乎可以用来测定全部元素，尤其在微量分析中，較古典方法更为迅速准确。在有机化合物方面，各种醛，酮，不飽和酸，硝基和亚硝基化合物，偶氮化合物，重氮化合物，卤化物及不同类型的醌类，均可在滴汞电极上进行反应。其他像水質硬度測定、水中含氧量測定也有它独到之处。

极譜分析不但可在水溶液中进行，而且可适用于非水溶剂；像浓硫酸，冰醋酸，有机溶剂，熔融盐类等介質，只要它是能够极化的都可应用。

极譜分析需用的样品很少，一般1~25毫升均可。而且溶液的浓度也不需很高，一般在 $10^{-2} \sim 10^{-4} M$ <sup>①</sup>之間。其准确程度可达到 $\pm 1\%$ ，即便在 $10^{-4} \sim 10^{-5} M$ 之間，如果操作得当，其准确程度亦可达到 $\pm 3\%$ 。而其測量的最低浓度可在 $10^{-6} M$ 。因此在微量分析中較光譜法和比色法尤为可靠。

解放后，我国的染整工业为了提高产品质量和滿足人民的需要，进行了許多技术改革，广泛的采用了新的染料、助

① /M——代表克分子浓度。

剂及各种新的工艺方法。同时对染料药品的分析鑑定及工艺测定工作引起普遍的重视，但目前我們所采用的方法多是手續繁雜，准确度不高又不能及时，因此不能满足生产的需要，如果我們能广泛采用极譜分析法，这对印染产品质量的提高，将会有很大的帮助。印染工业使用的染料药品虽然种类繁多，可是多数东西都可在滴汞电极下进行反应，所以应用极譜法来进行分析，也完全是可能的。另外在印染工业常用的表面活性剂也可用极譜分析法进行鑑定。关于这一类型的分析，海洛夫斯基名之为“吸附分析”[4]。海洛夫斯基和捷克斯洛伐克的学者們在这方面作了許多工作，它对我们研究利用表面活性物質是給予了巨大的帮助。

在染整工业常用的基本化学反应之一，是氧化还原反应，利用极譜法，可以来研究溶液中氧化还原反应的机理和它們的动力学，研究还原染料的性質[5]以及各項染液的性能，研究显色基重氮化的速度和偶合反应的时间等[6]。其他像超电压，电极反应速度等理論和实际問題，也不用极譜法来研究。事实上极譜分析法几乎应用了电化学的全部成就，所以它給印染化学的研究工作，提供了一个新的重要的方法和工具。

极譜分析法发展的另一成就，产生了一种新的电化学滴定法——极譜滴定法。这一方法的特点，是它系固定在某一不变的电压下，利用适当的試剂来滴定可氧化或可还原的物質，以此来測定电流变化的一种方法，这种方法可以用来測量微量的溶液。操作极为迅速，与电位滴定法相比等有不少的优点。这种方法現在已成独立的一支发展起来了。



解放后，我国的科学事业在党的领导和关怀下，一日千里的发展着，因此，极谱分析法也同样的迅速发展起来。现在各种不同的科学研究部门，工厂实验室已广泛的采用了这一新的方法。中国科学院长春应用化学研究所在介绍研究极谱分析方面和培养人材，作出了很大的成绩。极谱分析法应用在染整化学分析和研究上，现在尚在萌芽时期，过去这方面的研究不多，近几年来在国内外已普遍重视起来，诚如苏联中央棉纺织研究院院长佐洛塔列夫同志在谈到棉纺织工业技术发展的远景时指出：“为了改进工艺过程试验室的研究工作，计划设计一些专门的仪器，同时也将研究采用极谱分析法等为基础的新的试验方法”〔7〕。可见极谱分析法在印染工业中具有广阔的前途，党和政府提出在十二年内要把我国的科学的重要部门达到或接近国际的先进水平，那么，迅速的将极谱分析法应用到印染工业中来，就显得更加重要。可是，极谱分析法在染整工业用的应用的基础无论在国内国外还非常薄弱。在现有的这个薄弱的基础上进一步来开拓和发展极谱分析法，这是我们染整化学工作者的光荣任务。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 J. Heyrovsky: Chemické Listy 16. 256~264 (1922)
- 〔2〕 韓組康: 化学世界; 11, 117~120 (1956)
- 〔3〕 同上
- 〔4〕 Kolthoff 及 Lingane: Polarography. Vol 1., (1952)
- 〔5〕 Wawzonek: Anal. Reviews 第 638~649 頁 (1956)
- 〔6〕 R. M. Eloffson 等: Electrochem. Soc. 96; 166(1950)
- 〔7〕 H. И. 佐洛塔列夫: 中国纺织 1956, 第 5 期. (姜同义译)

# 第一章 極譜分析法概述

## 一、極譜分析法簡單原理

### (一) 引言

極譜分析法是電化學分析法的一種。它是在電極反應的過程中，借測量電流-電壓的變化情況作成曲線來進行定性分析和定量分析，但它不像一般的電解分析法，而必須具備下面的條件：即其兩個電極中必須有一個是微電極或極小的滴汞電極，以此來產生濃差極化現象。

當電解時，電流通過電極-電解質界面時，電極電勢平衡值同時發生了改變，這種現象叫做極化。產生極化現象的原因很多，如果是因為參與電極反應的物質的濃度在電極表面附近發生改變，因此引起溶液內部與電極附近液層之間的擴散過程而產生的極化現象，叫濃差極化。當電流通過電池時，同時在兩極上有極化作用和歐姆電勢發生，電池兩端的總電壓就等於

$$E = E_a - E_c + i_r \quad (1-1)$$

式(1-1)中  $E_a$  為極化陽極電勢， $E_c$  為極化陰極電勢， $i$  為通過電池的電流強度， $r$  是電池電阻。如果將其中一個電極採用微電極，而另一電極採用相當大的電極，於是流過這個電池的電流強度將受微電極的面積所控制。因此一定是極小的，這樣一極微小的電流對於另一很大的電極來講，它的電流密度必然很小，實際上處於恆定狀態。設將大電極作陽極，微電極作陰極，在溶液中又有足夠的電解質使電池電阻

减小到极小，于是  $i_r$  的数值也是极小的。如果以电势恒定的阳极为标准（设其等于一常数），同时将极小的  $i_r$  值忽略不计，则整个的电池电势将决定于极化微电极（阴极）的电势：

$$E = -E_c \quad (1-2)$$

极谱分析法就是根据上面的电化学原理而建立起来的，它使用大面积的汞层（或甘汞电极）作阳极，微小的汞滴作为阴极。使用滴汞作微电极有下列优点：

1. 氢离子在滴汞电极上的超电压很高，因此使用的范围很广。

2. 滴汞电极的表面均匀，同时週期性的更换，不易沾污，使电极表面经常保持新鲜恒定。

3. 滴汞电极的面积很小，可以很快达到浓差极化，因此再现性很高。

4. 若滴汞电极用作阳极时，当电位相当正时，汞本身将被氧化。



电流将无限制的增加，所以它的使用范围不能够超出 +0.4V。

含有可氧化或可还原物质的电解液，在滴汞电极下得到的电流-电压曲线，即为极谱图。

图 1 为极谱分析法的基本线路，图 2 为正常极谱图的形式。如在电解液中含有可还原离子  $Ca^{++}$ ，在进行极谱分析时，移动接触键  $c$  使电压由零逐步向负电位，在未到达  $Ca^{++}$  的分解电位时，只有极微小的电流产生，见图 2 中的 AB 部分，此部分称为残余电流。当外加电压增高至  $Ca^{++}$  的

分解电压时,  $\text{Ca}^{++}$  即被还原, 电解电流迅速上升, 形成图 2 的 BCD 部分, 但电解电流到达一定数值后, 即使繼續增加, 电解电流并不改变如图 DE 部分, 此部分称为极限电流。如果极限电流是受离子的扩散所控制, 这种电流叫做扩散电流。

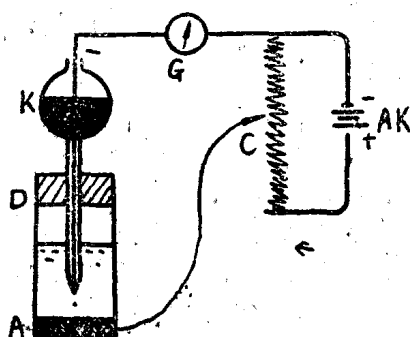


图 1 极谱仪基本线路  
AK—蓄电池 P—电位计  
G—精密电流计  
K—滴汞电极 B—静止汞电极

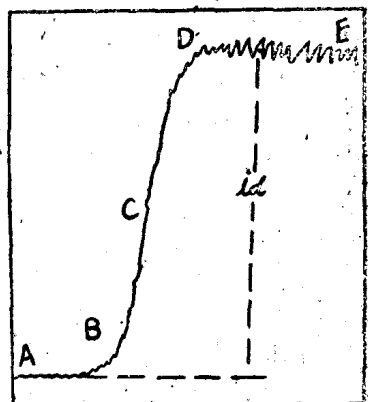


图 2  $\text{Cd}^{++}$  极谱图

在图 2 中 S 状的曲线我們也可叫它做极谱波。像由  $\text{Ca}^{++}$  还原所形成的波叫做还原波, 如果是因氧化形成的波叫做氧化波。残余电流与极限电流之间的距离叫做波高  $i_d$ 。BC 之間的中点 C 叫做半波电位。在一定条件下, 各种可还原或可氧化离子的半波电位具有一定值, 这就是极谱分析的定性基础。如果极限电流受离子的扩散所控制, 则波高可用茹尔考維奇公式 (式 I-1) 表示。

$$i_d = KnFCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (1-1)$$

式中  $i_d$ : 扩散电流,  $n$ : 还原反应电子变化数值,  $D$ : 离子扩散系数,  $C$ : 浓度,  $m$ : 汞滴流出重量,  $t$ : 汞滴滴下时间,  $F$ , 法拉第常数,  $K$ : 常数数值。在极谱分析中所得到的电流很小, 所以通常实际应用中  $i_d$  以微安培 ( $10^{-6}$  安培) 计,  $C$  以毫克分子/升 ( $10^{-6}$  克分子/毫升) 计,  $m$  以毫克/秒计,  $t$  以秒计,  $D$  以厘米<sup>2</sup>/秒计。如果将  $F$  和  $K$  代入数值, 则式 1-1 即成为

$$i_d = 607 nCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (1-2)$$

式 1-2 即实际应用的茹尔考维奇公式。扩散电流在一定的条件下, 是与浓度成比例的, 这是极谱分析定量基础。

## (二) 扩散电流与定量分析的关系

用滴汞电极所得到的极限电流, 是由于可电解还原或可电解氧化物发生电极反应而使电极表面浓度降低, 因而产生浓差极化所致。同时它的大小又以电解液中可电解还原或电解氧化物补充到电极表面上的程度所决定, 而补充的方法又受到扩散和迁移现象两方面的影响。但根据茹尔考维奇公式来看, 我们主要是测量扩散电流, 迁移电流必须加以消除, 否则会影响定量分析的结果。

电流在溶液里通过是由存在于溶液中所有的离子平均携带, 任何离子所带电量的多少, 主要是与该离子在溶液中的相对浓度有关, 当电解液中存在非可还原电解质时, 而可电解还原的离子的浓度甚小时, 实际上通过溶液的电量全部由非可还原电解质所携带, 于是可还原离子的迁移数减小到极小限度, 和非可还原电解质比较起来几乎等于零, 于是因迁

移現象所产生的电流即可消除。此时极限电流就是扩散电流。所以在极谱分析电解液中要加入大量非可还原电解质，普通要在 0.1N 浓度。此种非可还原的电解质叫做支持电解质。加入支持电解质的另一用途，还可消除因扩散场浓度不均而产生的扩散电位。

从茹尔考维奇公式可知扩散电流除与可电解还原的离子浓度有关外， $D$ ， $m$  和  $t$  对其也有很大影响。而扩散系数  $D$  又与离子淌度，温度，浓度有很大关系，如果是有机物或使用有机溶剂时，则与其分子半径和溶剂粘度又有很大关系。

$m$  和  $t$  主要是由滴汞电极的毛细管所决定，所以总的可以说是由毛细管特性所决定。如果使用同一毛细管，同时忽略溶液的反压力，则  $m$  与汞的压力成正比，而  $t$  与汞的压力成反比。即  $m = K'p$ ， $t = K''/p$ 。那么

$$m^2/st^{1/2} = (K'p)^2 / (K''/p)^{1/2} = Kp^{3/2} \quad (1-3)$$

由式 1-3 可知扩散电流是与汞压的平方根成比例。而汞压是由储汞器位置的高低所决定。

毛细管的特性虽然各不相同，但  $id/m^2/st^{1/2}$  却保持一定值，如果将茹尔考维奇公式写成 1-4 式并令其等于常数  $K$ ，则

$$id/Cm^2/st^{1/2} = 607 n D^{1/2} = K \quad (1-4)$$

$K$  即称为扩散电流常数，对任何已知物质  $K$  都是已知的，所以当实验时  $id$ 、 $m$  及  $t$  测出以后，就可计算出被测物质的浓度  $C$ ，这是极谱分析绝对定量法的基础。

为了能够得到准确的分析结果，所以在实验的过程中，必须对电解液加以严格的控制，即是要控制在一定的温度使

用一定的溶剂，一定的支持电解质（其浓度亦要准确），使用同一毛细管作滴汞电极，而且储汞器的高度也要相同。这样  $D$ 、 $m$  及  $t$  就会保持一定值。普通在实验时储汞器的高度可保持在 30~100 厘米。汞滴下落间隔保持在 3~6 秒，最好能作一次空白试验，以校正其残余电流，则结果更为准确。

如果上述条件均能保持一定，那么式 1-2 即可写成：

$$i_d = KC \quad (1-5)$$

于是  $i_d$  与  $C$  成正比例关系，这就是极谱分析法的定量基础。如果各种影响扩散电流的因素控制得当，其准确度很高。有时在实际应用中，上述各项因素虽已严格控制，但发现  $i_d$  与  $C$  仍不能成比例关系，这种情况可能是由于下列原因促成：

1. 如  $i_d$  大于  $C$  时，系由于残余电流的影响，应设法消除残余电流，或进行空白试验加以校正。

2. 汞滴流速过快时， $i_d$  与  $C$  也不是成比例关系，因汞滴下落速度太快，溶液受到扰动，使扩散应受到干扰，产生一个不正常的大电流。

3. 汞滴下落速度过慢时，得到的极谱图振幅过大，因而不易得到正确的平均振幅， $i_d$  与  $C$  也不能成比例。

前三个原因的克服办法上面已经谈过，此处不再重述。

### （三）极大现象与吸附分析的关系

极谱分析中常常出现一种特殊现象，就是在电流-电压曲线上，从曲线上升到极限电流的水平部分，常常可以发现一极短的线段间电流急剧上升又即急剧下降的不正常现象

(图 3 所示), 这种现象称为“极大”。

极大现象具有下列特征: 它完全具有复现性, 不论电压由正到负或由负到正都能产生, 根据溶液的性质不同, 它可以成尖状, 也可成扁平状。其极大峰的高度与参与电极反应物质的浓度有关, 不过不是成固定比例。极大峰与电解的时间无关, 若将极大峰的电位保持不变, 则此时电流为一常数。但当极大峰很尖锐时, 在未达到极大

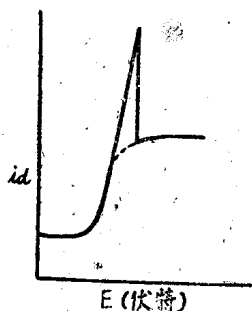


图 3 极谱波的极大现象

前的电流-电压曲线为一直线, 此直线部分的斜率等于电池电阻的倒数, 而且与欧姆定律相符合。这种现象说明在电极电位未达到极大前滴汞电极并没有浓差极化现象发生。海洛夫斯基将极大分为“正极大”和“负极大”二种, 在零电点 ( $-0.56V$  以饱和甘汞电极作参考电极, 以下简写成 S.C.E.) 前产生的

叫“正极大”, 在零电点后产生的叫“负极大”。如某一种离子恰在零电点时还原, 则无极大现象发生。

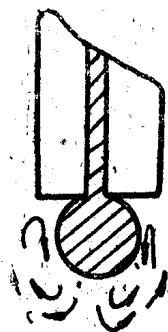


图 4 滴汞表面运动示意图

产生极大的原因现在有很多解释方法, 但都不够完善, 现在比较满意的是 A. 福卢根的理論。福卢根认为极大现象的出现, 是由于汞滴表面的运动所引起的液体搅动所致。汞滴从毛细管流出的过程中导致汞滴表面的切线方向运动 (见图 4)。同时汞滴的上部在某种程度上被毛细管壁所遮蔽, 可还原离



子比較不易接近汞滴，而汞滴下端可還原離子可以無阻礙的接近汞滴，因此電流在汞滴上的分佈不是均勻狀態，那麼它的表面張力也不會均勻，這樣又促成了汞滴表面的切向運動，正是由於這些原因，促使了溶液產生攪動現象出現了顯著的極大。當外加電壓等於零電點時，汞滴即不荷電，所以不產生切向運動，也無極大現象發生。

在極譜曲線上產生了極大，對於分析工作是不利的，它使我們無法準確的測量擴散電流，所以必須設法消除。根據實驗證明，只要在電解液內加入極微量的表面活性物質（如0.01%的骨膠）就可加以抑制<sup>①</sup>。這是由於表面活性物質加入後吸附在汞滴表面，可以拉勻汞滴表面各部分的表面張力，因而避免了汞滴表面的切向運動，消除了攪動溶液的因素。

通常使用的極大抑制劑有骨膠，甲基紅，品紅，冬菜等。其一般用量不超過0.01%。加得過多會使溶液的粘度增加，影響離子擴散，使擴散電流減小。但是使用某些有機溶劑或支持電解質（如四甲基銨鹽）時，可以不加極大抑制劑。同時在作有機化合物分析時，應該注意各種有機化合物對極大抑制劑是有選擇性的。另外在一般情況下，加入極大抑制劑擴散電流總要有不同程度的降低。個別的化合物對不同的極大抑制劑其半波電位也有所改變，這是在分析工作中應該注意的。

既然在許多情況下電解液中加入表面活性物質可以抑制可還原物質的極譜曲線中的極大現象，那麼我們反過來可以

① 這裡所指的表面活性物質，是指廣義的來講的，和染整工業中常用的表面活性劑不能相混淆。