

中等专业学校教学用书

仪 器 分 析

(一)

极谱分析部分

武汉地质专科学校化学分析科編



中国工业出版社

中等专业学校教学用书



仪 器 分 析

(一)

极 谱 分 析 部 分

武汉地质专科学校化学分析科編

(中等地质学校化学分析专业用)

中 国 工 业 出 版 社

本書包括極譜分析、電流滴定和極譜分析等部分，對各部分均有較詳盡的敘述，且附實驗課題與習題，可作中等技術學校化學分析專業的教本，對從事極譜分析的工作人員亦有參考價值。

儀 器 分 析

(一)

極譜分析部分

武漢地質專科學校化學分析科編

(武漢地質出版社紙型重印)

中國工業出版社出版 (北京佟園廠路10號)

(北京市書刊出版事業許可證出字第110號)

地質印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行·各地新華書店經售

開本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印張 $4^{1/8}$ ·字數100,000

1960年9月北京第一版

1961年6月北京新一版·1961年6月北京第一次印刷

印數0001—2033 定價(9)0.54元

統一書號: 15165·436(地質—1)

目 录

第一章 极谱分析概论	7
第一节 极谱分析的大意	7
第二节 极谱定性分析及定量分析的依据	9
第三节 滴汞微电极的特点	10
第二章 极谱分析的特点和应用	11
第三章 扩散电流与定量分析的基本理论	13
第一节 迁移电流	13
第二节 固体微电极的扩散电流	14
第三节 滴汞微电极的扩散电流	15
第四节 汞的毛细管现象对电流电压曲线的影响	17
第五节 影响扩散电流的某些因素	20
第六节 极谱电流峯	26
第四章 定量分析方法	29
第一节 氧波的消除	29
第二节 波的分离	39
第三节 扩散电流的补偿	32
第四节 极谱分析前的分离	33
第五节 波高的测量	37
第六节 定量分析方法	38
第五章 半波电位与定性分析原理	44
第一节 极谱波方程式	44
第二节 半波电位的测定	49
第三节 定性分析方法	51
第六章 极谱分析仪器	53
第一节 手工式仪器	53
第二节 自动记录式仪器	60
第七章 电流滴定	68
第一节 电流滴定的原理	68
第二节 电流滴定的优点和所受到的限制	71

第三节 电流滴定的实施	71
第八章 极谱分析的新技术	73
第一节 示差极谱	73
第二节 导数极谱	74
第三节 示波极谱	76
氧化 还原电位表	87
金属离子还原为金属时的半波电位	91
复习题·习题	92
实验课题	95
实验一 手工式极谱计的装置	95
实验二 电流峯, 氧的极谱图和残余电流	98
实验三 迁移电流	100
实验四 半波电位的测定	102
实验五 工作曲线法——样品溶液中 Cd^{2+} 的测定	194
实验六 扩散电流常数法——铜的测定	103
实验七 电流滴定——铅的测定(1)	107
实验八 电流滴定——铅的测定(2)	109
实验九 铅锌矿中铅的测定(比较法)	110
实验十 铜矿中Cu的测定(工作曲线法)	112
实验十一 矿样中Zn的测定(标准加入法)	113
实验十二 矿样中铜的测定(比较法)	114
实验十三 铝合金中铝、铅、镍、锌量的测定	116
实验十四 锡铁中锡的安培滴定法	119
附 录	121
一 标准溶液的配制	121
二 显影液和定影液的配制	122
三 铅蓄电池的使用常识	122
四 极谱分析的辅助工作	125
五 氢气发生装置	128
六 电解池电阻的测量	128
七 V-301型自动拍照记录极谱仪的使用说明	129
八 水银蒸气的预防	131

第一章 极谱分析概論

第一节 极谱分析的大意

极谱分析法是捷克斯洛伐克物理化学家海洛夫斯基于1922年首先提出的一种电化学分析法。极谱分析法是电化学分析法的一个分支，它是一门研究在微电极上电解时电流-电压关系的一门科学。实际上，极谱分析是一种特殊的电解分析，为明了此种实质，可作如下比较：

設有一种可还原的物质，例如 Cd^{++} 离子在溶液搅拌的情况下，于两个大面积电极間进行电解，可获得如图 1-1 的电流电压关系曲线，在外加于电解池的电压 V 小于溶液的分解电压 V_d 时，电解池中只有微量的“残余电流”^① 通过，但是，当外加电压 V 大于分解电压 V_d 时，则电流

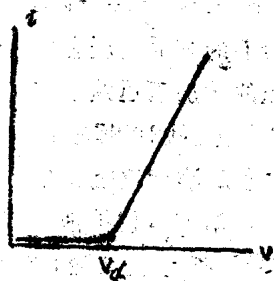


图 1-1. 电流电压曲线

按照欧姆定律而增加，因此曲线可以按下列公式表示：

$$i = (V - V_d) / R$$

i ——电流

R ——电解池电阻

在此种情况下，电流只受电解液电阻的限制，在阴极表面上 Cd^{++} 离子的浓度与溶液本体中的浓度相同，无浓差极化的存在。

假如阴极改用面积很小的滴汞微电极，阳极改用面积大的汞池作电极，溶液不加搅拌而采用如图 1-2 的装置进行电解，则

①残余电流是溶液中微量杂质在未达到待测物质的分解电压前在电极上还原的结果，关于残余电流的理论将在第二章中讨论。

电流电压曲线采取另一形式，如图 1—3 所示。

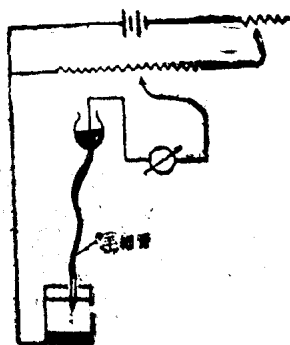


图 1—2. 极谱分析基本装置

溶液的分解电压之后， Cd^{++} 离子开始析出，此时电流随着外加电压的增加而迅速增加，电流电压关系相当于图 1—3 曲线的 2—3 部分。从 2 点起继续增加外加电压时，滴汞微电极的表面上 Cd^{++} 离子的浓度就迅速减小，此时电流的大小基本上只决定于 Cd^{++} 离子从溶液本体扩散到滴汞微电极表面的速度，但此扩散速度是和 Cd^{++} 离子在溶液本体中的浓度 C 及 Cd^{++} 离子在滴汞微电极表面的浓度 C_0 之差 $(C - C_0)$ 成正比的，当外加电压增加到一定数值以后，滴汞微电极表面上 Cd^{++} 离子的浓度实际上接近于零，所以电流的大小就只决定于溶液中离子的浓度 C 了。此时再增加电压，电流也不再增加，电流电压关系相当于图 1—3 中 3—4 的平坦部分，称为扩散电流。

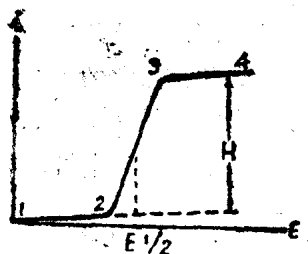


图 1—3

所以，阴极改用了滴汞微电极后，电流电压关系曲线就有别于普通电解的关系曲线。在普通电解过程中，极化是要避免的，因而最适宜的条件是增大电极表面积以使电流密度减小，同时要进搅拌与加温，借以消除浓差极化。但在极谱分析法中，

正是要利用浓差极化现象，因而阴极的表面积应该很小，同时不允许搅拌，使能迅速地达到浓差极化，这就是它们之间的主要不同点。

第二节 极谱定性分析及定量分析的依据

图 1—3 的曲线在极谱分析上称为极谱波，由于扩散电流是与待测离子的浓度成正比的，从图 1—3 中 2—4 的平坦部分至残余电流 1—2 部分的距离 H ，称为波高，它可以代表扩散电流的大小，因此可以根据极谱波的波高求得溶液中待测离子的浓度，此即极谱定量分析的依据。

图 1—3 中波的中点，即电流等于扩散电流的一半时，对应的外加电压 $E_{1/2}$ ，称为半波电位。半波电位在极谱分析中是一个具有特征性的数值，每种离子在一定的溶液中其半波电位均为一定，不随其浓度而变化。图 1—4 说明半波电位是与离子的浓

●：极谱分析中的电流—电压曲线可作为电流—滴汞微电极电位曲线（极化曲线）看待，因为外加电压与滴汞电极电位有如下的关系

$$V = (E_a - E_c) + i \cdot R$$

V ——外加电压

E_a ——阳极电位

E_c ——滴汞电极电位

i ——通过的电流

R ——电解池电阻

因为阳极是一大面积的汞池，它的电位是不变的，相当于参比电极作用， i 为通过电解池的电流， $i \cdot R$ 为电解池的电压降，通常 i 的数值是很小的，在极谱分析中， i 的数值最多不超过几十安培，所以 $i \cdot R$ 的数值在某些情况下可以忽略的，此时上式变为：

$$V = (E_a - E_c)$$

即外加电压在数值上等于对阳极来说的滴汞微电极电位，如果阳极采用甘汞电极，则外加电压在数值上等于对甘汞电极而言的滴汞微电极电位，所以电流—电压曲线可看作是电流—滴汞微电极电位曲线，这样，在以后的讨论中是较为方便的。

在一般的极谱分析中，滴汞微电极是作为阴极，所以滴汞微电极电位冠以负号。图 1—3 中横坐标原为外加电压 V ，但根据以上说明就不难理解为什么横坐标可用滴汞电极电位 E 代替了。

度无关的，因此可根据这一特性作为定性分析的基础。

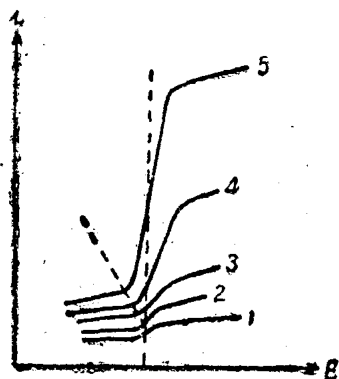


图 1—4. 半波电位与分解电压

第三节 滴汞微电极的特点

在极谱分析中应用滴汞微电极，是因为它具有一系列的特点，这些特点列举如下：

1. H_2 在汞上的超电压是很大的，当滴汞微电极的电位达到很负时， H_2 还不致析出，因此某些在电位序中位置较 H 为低的金属也有可能在滴汞微电极上析出，因而扩大了极谱分析的范围。

2. 滴汞电极的表面积很小，很快就能达到浓差极化。

3. 当使用其他微电极时会产生电极产物聚积，但当使用滴汞微电极时由于汞滴的不断下落，汞滴表面经常翻新，所以上述现象实际上可以完全消除。

4. 某些硷金属如 K ， Na 等能和汞生成汞齐，可使分解电压减小，因而在硷性溶液中可用极谱法测定硷金属和硷土金属的离子。

5. 滴汞电极如作为阳极，电压一般不能超过 $+0.4$ 伏，否则汞本身会被氧化。

第二章 极谱分析的特点和应用

极谱分析现在已经发展成为仪器分析领域中最实用和最先进的方法之一。从方法的良好再现性，很高的灵敏度以及其他突出的特点等方面看来，极谱分析法实为现代化实验室中不可缺少的工具。

极谱分析的测定范围很大，其能够测定的浓度限度约为 10^{-6}M 左右，是一种灵敏度很高的分析方法，也是一种快速分析法。在被分析溶液准备好以后，只须数分钟就可以测定完毕，而且所需溶液的数量也是很少的，在特殊的情况下，溶液可少至 1 或 2 滴。由于在测定时通过溶液的电流是很小的，所以溶液经过分析后其浓度可基本上看作不变，因而可进行重复测定。极谱分析法的另一特点为在合适的情况下，可同时测定数种离子，不须事先进行分离。例如在 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中， Cd^{2+} ， Ni^{2+} ， Zn^{2+} ，

Mn^{2+} 均有其自己的极谱波，而这些波是互相分开的，图 2—1 为这些离子的极谱波，由半波电位的数值可以决定这些极谱波是属于什么离子的，而由波的高度则可推算出这些离子的浓度，因而在 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中就可以同时作出这些离子的定性与定量分析。这些特点是远远超过化学分析法的。

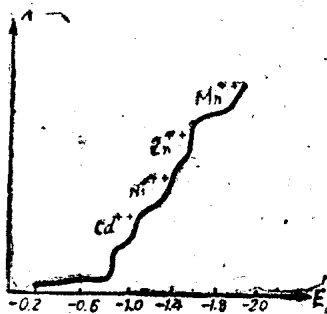


图 2—1

极谱分析法的应用非常广泛，在适当的条件下，几乎能够测定所有的金属离子和许多含氧与不含氧的阴离子。这种方法常被

用作測定金屬和矿石中的某些主要成分和雜質，例如在矿石中測定Cu、Pb、Zn、Ni、Co、Mo、Cd，鋁合金中測定Cu、Pb、Cd、Zn，鉛合金中測定Al、Pb、Ni、Zn等。

在純化學藥品制造中也常用極譜法來測定極微量的雜質。因此适用于檢查試劑的純度，例如曾在最純的檸檬酸中找到0.003%的Cu，化學純的氯化鋰中測得0.006%的鉛，0.0005%的鋅，0.0003%的鐵和0.001%的鋁等。

在生理學、藥學和醫學等方面，極譜分析也有不少的应用，例如分析人體血漿，腦脊髓分泌液，尿，淋巴，植物種子，蛋類，奶粉中的可溶性蛋白的組成等。

極譜分析還可用于氣體和水的分析，如爐中廢氣和鍋爐水中痕量的氧氣等。

除了作分析方法外，極譜法還廣泛地应用于研究工作方面，例如，用于研究水解，溶解度，絡合反應，反應動力學等，也用于測定許多物質的標準氧化還原電位，研究電極反應速度和電毛细現象以及其他電化學現象等。

總上所述，極譜分析法已廣泛地应用于化學工業、鋼鐵工業、有色金屬工業、地質勘探、礦物分析、食品工業、制藥工業、科學研究等方面。極譜分析的新技术和新方法正在迅速發展，我國解放後的十年中，在極譜分析的研究工作中也取得了很大的成績，今後隨着工業建設和地質事業的發展，極譜分析在我國將有極其廣闊的前途。

第三章 扩散电流与定量分析的基本理論

第一节 迁移电流

在电解池两极加上电压后，可还原离子在滴汞电极上的浓度就迅速减小，因此滴汞微电极表面与溶液本体間就产生浓差梯度，因为可还原离子是带电荷的，所以在产生浓差梯度的同时，滴汞表面与溶液本体間就有电位梯度的存在。如果可还原离子为阳离子，带有正电荷，则溶液本体比滴汞表面具有較正的电位，所以推动可还原离子到滴汞表面有两种力，一种是由于浓差梯度而产生的扩散力，另一种是由于电位梯度而产生的电场力，由于前者所产生的电流称为扩散电流，由于后者所产生的电流称为迁移电流（这是海洛夫斯基提出的名称），但是只有扩散电流才是与可还原离子的浓度成正比的，因而在极譜分析中应该除去迁移电流。

消除迁移电流的方法頗简单，只須要在待分析溶液中加入支持电解質即可，所謂支持电解質，就是这些电解質具有很負的还原电位，在待测离子可还原的电位下它們并不起反应，所以又称为惰性电解質。常用的支持电解質有KCl, NH_4Cl , KNO_3 , Na_2SO_4 , HCl , KOH ……等。

在溶液中支持电解質的浓度至少 应该是待测离子的浓度的100倍以上，例如：含有 10^{-3}M 的 ZnCl_2 在 0.1N KCl 支持电解質溶液中就是一个很适宜于作极譜分析的溶液，在此溶液中，电位梯度不仅推动 Zn^{++} 离子向滴汞微电极移动，同时也推动 K^+ 离子，但是由于 K^+ 和 Cl^- 离子的浓度要比 Zn^{++} 离子的浓度大得多，所以平衡滴汞微电极附近电位的不均匀絕大部分是 K^+ 和 Cl^{++} 担負的，而KCl的浓度比 Zn^{++} 的浓度大得多，这样电位梯度就可以消除了，也就是說迁移电流被消除了。所以在欲测溶液中加入支持电

解質后，得到的极限电流就是与浓度成正比的扩散电流了。

第二节 固体微电极的扩散电流

在討論滴汞微电极的扩散电流之前，我們先来討論固体微电极的扩散电流，这是因为固体微电极的表面积是固定不变的，处理起来較為简单。

現設 C_e 及 C 分別代表可还原(或可氧化)物質在电极表面上和在溶液中的浓度, 单位为克分子/厘米³, δ 代表扩散层的有效厚度, 单位为厘米, 其数量級約为 0.005 厘米, 則浓差梯度为 $(C - C_e)/\delta$, 单位为克分子/厘米²。

按照斐克第一扩散定律, 物質的扩散速度 W 与浓度梯度成正比, 故

$$W \propto (C - C_e) / \delta \quad (3.1)$$

W 的单位为克分子/秒·厘米²

将式 (3.1) 写成等式, 加入一比例常数, 則:

$$W = D \cdot (C - C_e) / \delta \quad (3.2)$$

D 称为扩散系数, 单位为厘米²/秒

又設 n 为离子的价数,

F 为法拉第常数,

則按照法拉第定律,

$$i_{\text{固}} = n \cdot F \cdot A \cdot W = n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot (C - C_e) / \delta \quad (3.3)$$

$i_{\text{固}}$ 为电流, 单位为安培。当达到扩散电流时, C_e 接近零, $i_{\text{固}}$ 趋向于一极限值 (i_d)_固, 因此 (3.3) 式写成

$$i_{\text{固}} = n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot C / \delta \quad (3.4)$$

对于某一物質, 在一定大小和一定形态的固体微电极和一定的实验条件下 n , F , A , D 和 δ 均为常数, 所以

$$i_{\text{固}} = K \cdot C \quad (3.5)$$

其中 $K = n \cdot F \cdot A \cdot D / \delta$

(3.5) 式說明, 在固体微电极上的电流是和可还原 (可氧化) 物質在溶液中的浓度成正比的。

第三节 滴汞微电极的扩散电流

1. 尤考維奇方程式

滴汞微电极表面积是随時間而改变的, 如果把 (3.4) 式中的 (i_d) 換成 $(i_d)_t$, 并把 A 換成 A_t , 則

$$(i_d)_t = n \cdot F \cdot A_t \cdot D \cdot C / \delta \quad (3.6)$$

現在来研究 A_t 随着時間变化的情况, 令汞在毛细管中滴下的速度为 m 克/秒或 $m \cdot \rho^{-1}$ 毫升/秒 (ρ 为汞的比重, 单位为克/毫升), 令汞滴开始生成的時間为 $t=0$ (这时汞滴的体积和表面积都等于零), 在 t 秒后汞滴的体积为 $V_t = m \cdot \rho^{-1} \cdot t$, 它的表面积就是 (3.6) 式中的 A_t , 如果把汞滴看成球形, 并令 r_t 为時間 t 时汞滴的半径, 則

$$V_t = m \cdot \rho^{-1} \cdot t = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_t^3 \quad (3.7)$$

$$A_t = 4\pi \cdot r_t^2 \quad (3.8)$$

合併 (3.7) 式和 (3.8) 式可得

$$A_t = 4\pi \left(\frac{m \cdot \rho^{-1} \cdot t}{\frac{4}{3} \cdot \pi} \right)^{2/3} = (36\pi \cdot m^2 \cdot t^2 \cdot \rho^{-2})^{1/3} \quad (3.9)$$

对于球形的滴汞电极來說, 由斐克第二扩散定律可求得扩散层的有效厚度 δ ,

$$\delta = \sqrt{\frac{3}{7} \cdot \pi \cdot D \cdot t} \quad (3.10)$$

将 (3.9) 式和 (3.10) 代入 (3.6) 式并加以整理得

$$(i_d)_t = \left[(36\pi \cdot \rho^{-2})^{1/3} \cdot \left(\frac{7}{3\pi} \right)^{1/2} \cdot F \right] \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} C$$

$$(3.11)$$

(3.11)式中括号内均为常数,可用 K 表示,于是(3.11)式写成。

$$(i_a)_t = K \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (3.12)$$

(3.12)式就是极谱分析中著名的尤考维奇方程式,现在来讨论 K 的数值,

水银比重为13.6克/毫升

法拉第常数 $F = 96500$ 库仑/克当量,

故常数 K 为 $K = [36 \times 3.1416 / (13.6)^2]^{1/3} \times$

$$\frac{7 \times 96500}{3 \times 3.1416} = 70600 \quad \text{将此数值代入 (3.12) 式得}$$

$$(i_a)_t = 70600 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (3.13)$$

在(3.13)式中 $(i_a)_t$ 的单位为安培, m 的单位是克/秒, C 的单位是克分子/毫升,但是在极谱分析中, C 的单位是毫克分子/升(10^{-6} 克分子/毫升), $(i_a)_t$ 的单位为微安(10^{-6} 安培), m 的单位是毫克/秒(10^{-3} 克/秒),所以如果改用这些单位,则常数 K 之数值为

$$K = 70600 \times 10^{-6} \times (10^{-3})^{2/3} / 10^{-6} = 706$$

所以(3.13)式应为

$$(i_a)_t = 706 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C \quad (3.14)$$

2. 平均扩散电流与电流计的振荡

(3.14)式表示扩散电流 $(i_a)_t$ 是随时间的 $1/6$ 次方而增加的。设 τ 为滴汞周期(一滴汞下落所需时间),则当 $t=0$ (汞滴开始成长)时, $(i_a)_t=0$, 当 $t=\tau$ (汞滴刚滴下的时间)时, $(i_a)_t$ 为最大,以 $(i_a)_m$ 来表示。

$$(i_a)_m = 706 \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C \quad (3.15)$$

当汞滴下落后,电流迅速减小至0,然后逐渐上升至 $(i_a)_m$, 现今 i_a 为平均扩散电流,(即从 $t=0$ 到 $t=\tau$ 时扩散电流的平