

極譜分析法

〔美〕O. H. 密勒 著

科技卫生出版社

極 譜 分 析 法

[美] O. H. 密勒 著

楊 靜 勤 譯

科 技 卫 生 出 版 社

內 容 提 要

本書介紹極譜分析法的基本原理和实际应用。对使用的仪器, 定量定性分析原理, 極譜法的一般理論和应用, 在近代的發展以及实用極譜的一些問題都分別加以敘述, 可供工业及研究部門在应用極譜分析时参考閱讀。

極 譜 分 析 法

THE POLAROGRAPHIC METHOD OF ANALYSIS

原著者 (美) Otto H. Müller

原出版者 Chemical Education Publishing Co.

譯 者 楊 靜 勤

科技卫生出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业許可證出093号

科學出版社上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所总經售

統一書号：15119·887

开本 787×1092 耗 1/32·印張 6·字數 128,000

1958年10月第1版

1958年10月第1次印刷·印數 1—4,500

定价：(10) 0.80 元

序 言

在最近二十五年里,極譜分析法已經發展成为仪器分析领域中先进方法之一。大約在十年以前,关于这种电化学方法的研究工作,几乎完全是由它的創始者布拉格 (Prague) 查理大学 (Charles' University) 的海洛夫斯基 (Jaroslav Heyrovský) 教授和他的助手們所完成的。

一九五〇年十二月二十日,海洛夫斯基博士举行了他的六十寿辰同时庆祝了第一个極譜仪創制二十五周年。但由于当时的国际局势,使其不能成为真正国际性的庆祝,我願意在这序言里向我的朋友和以前的老师表示祝賀。

在布拉格大学建立起極譜学的基本原理以后,世界各地的許多實驗室中亦随之进行了同样的研究,結果出现了大量的研究論文(总数現在已經超过 2500 篇);其中不但已証实了布拉格的工作,而且关于分析程序的許多細節也得到了解决,因而極譜分析目前在工業和研究方面已成为很有用了。

由于在學習極譜学原理方面还没有簡易的書本,我早就在 1941 年在化学教育杂志 (Journal Chemical Education) 上連續登載了关于这个問題的五篇文章。然后把这些文章組合在一起,就成为本書的初版。像当时所說过的,我的目的是“为研究物理化学及高等分析化学的教师和学生們提供关于極譜学的簡單叙述”。这次再版的目的主要还是一样,不过最近的发展已使它需

要修訂并增加內容。以前討論的仅是一些手工描繪的曲綫，在这一版里叙述了自动記錄的曲綫，現在美国已經有了各种式样的自动記錄仪器可以供应了。

在第一章中，先从电分析法的复習來說明海洛夫斯基教授所提出的一种在原理上与其他不同的方法。主要的仪器在第二章中叙述。在第三章所講的定量分析的原理中，已增加了动力电流和接触电流二节。在不良緩冲溶液中的反应則在第四章定性分析的原理中加以重点叙述。極譜法 (polarometry) 单独在第五章中討論，至于一些近代的發展如微分極譜、导数極譜和示波極譜等則收集在第六章中。应用則在第七章中討論，在这一章中已补充了許多材料。最后第八章实用極譜的一些問題是新增加的，其中特別注意到滴汞电極所用毛細管的特性和选择。

像以前一样，書中列举了一些用来解釋所討論的論点的典型試驗。它們完全可以用某些簡單的设备来进行，这些设备在一般物理化学和分析化学的商業研究實驗室或現代的数学實驗室中是一定具备的。

为了增加本書的功用，阿尔弗莱特大学 (Alfred University) 的沙尔斯博士 (Dr. Samuel R. Scholes) 为本書編了一个索引，特此表示感謝。同时我还要志謝已故的勃桀明 (W. E. Benjamin) 和紐約的戴維斯博士 (Dr. John Staige Davis)，他們曾帮助过本書初版的編著工作，并且对菲利浦先生 (Donald M. Philips) 和瑪丽小姐 (Miss Mary Jane Elwood) 所做的几个实验表示感激。

O. H. 密勒 (Otto H. Müller)

苏勒可斯 (Syracuse)

一九五〇年十二月

目 录

序言

第一章 緒論和电分析法的复習	1
第一节 緒論	1
第二节 以質点在电場中移动为依据的方法	2
1. 电导法	2
2. 电泳法	4
第三节 以氧化和还原为依据的方法	6
1. 術語	6
2. 电位法	14
(1) 酸-鹼滴定	15
(2) 沉淀反应	16
(3) 氧化-还原滴定	16
3. 电解法	19
4. 極譜法	20
第二章 仪器	26
第一节 概論	26
第二节 仪器的主要設備	27
1. 电的仪器	27
(1) 电动势的电源	29
(2) 極化單位	29
(3) 电流計	30
(4) 其他綫路	31

2. 电解池.....	32
(1) 滴汞电极.....	32
(2) 电解器皿.....	34
(3) 不极化参考电极.....	35
第三节 操作技术.....	36
第四节 线路中的电阻.....	40
第五节 节省时间的设备(记录仪器).....	41
第三章 定量分析的原理	44
第一节 緒論.....	44
第二节 残余电流.....	45
第三节 吸附电流.....	46
1. 極大的抑制.....	47
2. 極大的抑制在分析上的应用.....	48
第四节 迁移电流.....	50
1. 迁移电流的消除.....	50
2. 支持电解质不存在时电流的上升.....	53
第五节 扩散电流.....	53
1. 伊尔柯維茨方程式的因素.....	54
(1) $I_d = Kn$	54
(2) $I_d = KD^{\frac{1}{2}}$	56
(3) $I_d = KC$	57
(4) $I_d = Km^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{3}}$	58
2. 溫度和溶剂的影响.....	61
(1) 溫度的影响.....	61
(2) 溶剂的影响.....	61
第六节 动力电流.....	62
1. 超活性电极.....	62
2. 溶液中电极反应产物的再轉化.....	63

3. 平衡的重新建立.....	63
(1) 平衡建立得很快.....	63
(2) 平衡建立得很慢.....	63
(3) 平衡建立的速度适中.....	64
第七节 接触电流.....	65
第四章 定性分析的原理.....	68
第一节 緒論.....	68
第二节 術語.....	69
第三节 可逆反应.....	75
1. 一般概念.....	75
2. 游离金屬离子的电極沉积.....	79
3. 金屬絡离子中金屬离子的电極沉积.....	84
4. 高价离子还原到低价状态.....	85
5. 良好緩冲溶液中有機化合物的反应.....	86
6. 非緩冲溶液中有機化合物的反应及緩冲作用的說明.....	90
7. 溫度和溶剂对半波电位的影响.....	96
第四节 不可逆反应.....	97
1. 不可逆的还原反应.....	97
2. 不可逆的氧化反应.....	97
3. 氫离子的还原.....	98
4. 汞的氧化反应.....	99
第五章 極譜法.....	100
第一节 極譜法的一般討論.....	100
1. 在恒电压下測定扩散电流.....	100
2. 从电流計上直接讀出濃度.....	101
3. 極譜的“增量法”.....	102
第二节 动力反应的極譜研究.....	103
第三节 極譜滴定.....	104
第六章 近代的發展.....	109

第一节 微分極譜	109
第二节 导数極譜	110
1. 用二个滴汞电极的自动导数曲线	111
2. 用一个滴汞电极的自动导数曲线	111
第三节 示波極譜	113
1. 示波电流-电压曲线	113
2. 以电子管作指示器	114
3. 示波电位-时间曲线	116
第四节 非滴汞电极的極譜	118
1. 汞电极	119
2. 铂电极	121
第七章 应用	124
第一节 緒論	124
第二节 一般应用	125
1. 标准加入法	127
2. 阶-商法	127
3. 支持电解質	128
4. 波分离的必要	128
5. 極譜波的測量	132
6. 电流的补偿	134
第三节 無机方面的应用	135
1. 測定电位的指示离子	139
2. 極譜分析前的电解	140
第四节 有机方面的应用	140
1. 应用滴汞电极測量 pH	143
2. 在不同 pH 时測定 E_0'	143
3. 不可逆反应的应用	147
第五节 特殊应用	148
第八章 实用極譜的一些問題	151

第一节 概論	151
1. 电动势电源的不足	153
2. 極化單位的缺陷	153
3. 电流計放置得不适当	154
4. 电解池的不适合	154
第二节 滴汞电極所用毛細管的特性和選擇	155
1. 毛細管常数 k	155
2. 毛細管的洞孔半徑 ρ	160
3. 選擇具备一定特性的毛細管	162
附录	166
一般極譜参考文献	167
書目提要	168
实验目次	169
中外名詞对照表	171

第一章 緒論和电分析法的复習

第一节 緒論

極譜分析法是研究以滴汞陰極进行电解的分析方法,这是1922年由布拉格查理大学的,海洛夫斯基教授所首創的^①。在用手繪法描得的电流-电压曲綫做了很多試驗工作以后,海洛夫斯基和志方益三^②才發明了自动記錄曲綫的仪器;他們称它为極譜仪,用这种仪器繪得的曲綫称为極譜圖。由此就能够更簡便地进行大量的实验数据工作,新極譜法的一些基本原理也变得更易理解了,同时極譜法的实用价值也得以进一步的發展。

有很長時間仅以滴汞电極為陰極进行了反应过程的研究。同时对于陽極反应和使用其他金屬微电極进行电解亦开始了研究。关于金屬微电極,最初仅是使用和汞滴成長时相似的一种具有新鮮表面的电極;例如,一种具有很小面积的电極或者是在任何時間內仅有極小面积浸入溶液中的一种綫形电極。最后,在近几年中,常常对于靜止的或轉动的具有極小面积的电極进行了試驗。应用这种电極所得到的电流-电压曲綫也能引用在分析中,但是用滴汞电極所得到的結果是更有效的。我們曾用

① Chem. Listy, 16,256(1922)。

② Rec. Trav. Chim., 44,496(1925)。

間接的方法証實了納氏 (Nernst) 的實驗, 納氏首先用一個微電極和一個大的不極化電極相結合, 對於其中一個電極上所發生的反應過程進行了研究。現在, 由於海洛夫斯基和他的學生所做的工作, 使我們能夠更多地知道在這種電極上產生的現象, 因而能夠應用在分析化學中。

極譜分析法是基於在含有一個小的易極化和一個大的不極化電極的電解池中进行溶液的瞬間電解的一種分析方法。電解所需要的電壓決定於作用物質的種類, 所得的電流是物質濃度的函數。在這個普通定義中, 滴汞電極僅僅是一種特殊情況, 但是在目前實際應用上卻是非常重要的。與其他已有的電化學分析法相比較, 這種分析方法很顯然地是新型的。關於這些普通的敘述在一般教科書中已有記載, 但是基本原理解是很少直接討論到。

電化學分析法是以質點在溶液中的溶解或擴散二種根本不同性質為基礎的; 更明確地說, 就是帶電荷的質點在電場中的移動, 以及離子, 原子和分子接受或放出電子的能力。極譜分析法和電解法及電位法一樣, 是後一種性質的應用, 而電導法及二種電泳法是前一種性質的應用。電導法和二種電泳法與極譜法不是很有關係的, 但是因為在應用上有些相似, 所以在這裡進行了一些討論。

第二節 以質點在電場中移動為依據的方法

1. 電導法——在一種電解質中, 電流是由存在的正負離子所傳遞的。所以電導度就是在一定情況下帶電荷的質點在電場中移動的能力。為了精確地測定這些性質, 必須在操作中小心

地防止這個系統發生任何改變；例如，質點的淨移動必須等於零，溶液的任何組成不能在電極上析出，並且在任何情況下電極必須是不極化的。注意了上述的幾點，在使用支流電和相當大的鍍鉑的鉑電極時，就可以得到良好的結果。

電導法的實際應用是以二種現象為基礎的，那就是一些離子具備特別高的淌度，以及許多酸和一些鹽類往往是很少解離或者是相當地不溶解。應用這些條件，就能夠滴定這溶液了，當滴定溶液的電導產生突變時，就能得到滴定終點。例如用強鹼滴定強酸，當氫氧化鈉的量增加時，電導度就依直線下降，因為所形成的鹽比原来的酸具有較小的電導度。當超過終點後，由於游離氫氧離子的增加，使電導度又重新增加。以電導度和從

滴定管中所加溶液的體積數作圖，得到直線的相交點，那就是準確的滴定終點 [圖 1 (A)]。

另一種電導法是用強鹼滴定弱酸。這時電導曲線差不多是從零開始的，再慢慢地上升直到中和點，然後由於游離氫氧離子而使直線很快地上升 [圖 1 (B)]。當用

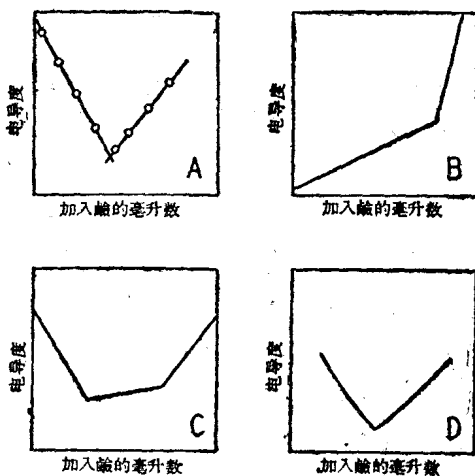


圖 1.

- (A) 強鹼滴定強酸；
- (B) 強鹼滴定非常弱的酸；
- (C) 強鹼滴定強酸和弱酸的混合液；
- (D) 氫氧化鋇滴定硫酸鎂。

强酸滴定弱酸所生成的鹽时,可以得到相似的曲綫;例如用鹽酸滴定醋酸鈉。在剛到达終点时,电导度的变化仅仅是氯离子和醋酸根离子二者电导度之差;但是当超过終点时,由于游离的过量氢离子而使曲綫上升。当用弱鹼滴定弱酸时,例如用氨水滴定醋酸,电导度將是一个常数,因为过量的氨水只有極小的电导度。强酸和弱酸的混合液也可以用强鹼来滴定,这时在曲綫上可以得到二个終点[圖 1 (C)]。最后,叙述一种沉淀反应,如用氢氧化鋇滴定硫酸鎂[圖 1 (D)]。在这类反应中,虽然电导曲綫不成直綫,但也可以得到一个灵敏的終点。因为沉淀生成非常緩慢,在其表面將吸附其他物質,或者形成一些不需要的絡合物,所以除了能够取得有效的証实,終点將是很难确定的。

电导測定的另一种特殊情况,就是用簡單測定电导度的方法来測定一个溶解物質的濃度。只有当溶液中仅包含一种已知的电解質,以及这一种电解質在不同濃度下的电导度是已知时,这样才有可能进行測定。假如以濃度对电导度作圖就能求出未知的濃度。

2. 电泳法——近年来由于应用电泳法研究蛋白質和其他膠体物質时所具有的价值,使其成为分析化学很突出的一部分。在这种方法中,电极必需能够傳遞大量的电流,因为在直流电經過电解池时,才使質点产生真正的运动。

当質点的顆粒很大而能在显微镜下分辨时,用直接观察法測定其移动是完全可能的。但是,許多物質仅具有很小的分子,或者他們的顆粒大小是超过任何显微镜所能察覺的范围。然而目前对这种技术的应用是完全可能的,因为当玻璃、石英、火棉膠和矿物油等物質的質点外面包上一薄層蛋白質,这时在电场

中的活動形態將具有蛋白質的特性而沒有質點的特性。

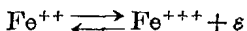
測定電泳遷移最常用的方法是基於在電泳電解池中物質的溶液層的移動。這可以用兩種不同的方法進行。遷移法 (transference method) 是以一已知量的電流通過電解池，然後用化學分析法或生物分析法測定在電解池內一定高度中物質數量的減少或增加。界面移動法 (moving boundary method) 是測定介於膠體溶液和上層介質間的界面的遷移距離。遷移法在研究酵素的工作中特別有用。它除了具有分析價值以外，對於蛋白質組成的分離和提純方面也是很重要的。界面移動法僅適用於有色物質，在分析一些無色物質時，只要使用紫外光也是可以進行的。但是蒂色里斯 (Tiselius) 所提出的根據折射率的一種方法是比其他方法更為優越。當光線通過電泳電解池時，由於折射率梯度 (refractive index gradient) 而在界面上產生折射。由於這種現象便可以用照相記錄界面，然後觀察其運動情況。為了使蛋白質溶液與上層緩衝溶液間產生一個明顯的界面，因此必需使用一種特制的電解池。蛋白質溶液的電荷，根據其帶電的多少和粒子的大小，以不同速度經過電場界面而進入電場中，結果產生一系列不同的折射率梯度。經過一個足夠的電泳時間以後，可以由照相得到代表梯度的一些類似光譜綫的分散綫條。關於詳細的情況不可能在這裡多說，這些綫條可以在一些有峰的曲綫——“電泳圖 (electrophoretic patterns)”、——中自動地得到解答。電泳法可以應用於定量和定性分析中。一個完善的光學系統是由一個大的光室 (optical bench) 和一個機械觀察輪所組成的，為了防止對流和驅散由於大量電流所產生的熱，常常使儀器製造得很笨重，直到最近進行了某些簡

化裝置以後，才在市場上普遍供應。“电泳圖”在生物化學和醫學領域中是有很大大價值的，因為它能夠定量地測定“西拉”(Sera)和植物中不同蛋白質的組成。很顯然的，這需要較貴的儀器和熟練的操作。使用這些方法和物理化學技術的电泳測定在實際應用上還是有限的。

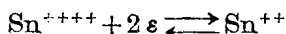
第三節 以氧化和還原為依據的方法

從實用觀點來看，最重要的還是電分析法(electro-analytical method)，它是基於分子、原子和離子能夠接受或放出電子，也就是能夠被還原或被氧化。電位法是測量在特殊電極上的電位，用以指示溶液的組成和滴定的終點。電解法是加入一個已知電壓的電流，從溶液中將所需要的組成分離出來，然後進行分析。極譜法雖具有類似的性質，但和上述二種方法是不同的。電解是將溶液中的一個組成完全地分離；但在極譜分析中，在一個微電極的周圍，只有極少部份溶液進行了電解，所以溶液本體是保持不變的。在微電極上所建立的電位，常常指示出瞬間到達電極上極少一部份溶液的組成。它是改變的，因為在任何時候，當有電流通過時，溶液的組成就改變。因此由極譜法和電位法所得到的電位，僅在某些例外的情況下才是相同的。當詳細討論所有這些方法的基本原理時，上面的簡單敘述將更形明了。

1. 求極——當電子從一個離子、原子或分子上離開時，物質就被氧化；當電子加到物質上時，物質就被還原。因為自由電子不可能存在於溶液中，所以每一個電化學的變化必定同時包括氧化和還原反應。例如亞鐵離子被氧化成高鐵離子，並失去一個電子：



如果存在另外一種能夠獲取電子而被還原的物質，這反應就只能向右边進行，例如高價錫離子：



假如在溶液中同時存在亞鐵和高錫二種離子，電子的轉移是直接從一個離子到另一個離子，結果形成高鐵和亞錫離子，直到反應平衡到達為止。反應的平衡決定於離子相對的濃度和二種反應物質所帶電子的相對量。如一種物質能夠氧化另一種物質，而自己在這過程中被還原，這就明顯地証明了它們攜帶電子的能力是有一定的差異的（電位差）。這種差異可以測得，各種物質可以依照這種差異排列成一個有次序的表，稱為電動序。

為了觀摩這種差異的程度，必需將亞鐵和高錫離子分別放在以多孔隔膜分成二室的電解池中，這樣便能防止其互相混和以及在離子間發生電子直接轉移的現象，同時隔膜還作為一種導體。如果在二個半電池中放入二個電極，並用導線相連接，這樣就構成了一個電路，電子能夠通過這電路自由流動，在二個溶液中，可以獲得像溶液混合時相同的平衡條件。電子從而離開溶液的電極稱為陽極；在電極表面產生氧化反應，它能供給一定的電子（亞鐵離子氧化成高鐵離子）。相反的，電子從而進入溶液的電極稱為陰極；在電極表面產生還原反應，它能接受一定的電子（高錫離子還原成亞錫離子）。現在便能夠根據所表示的電流測量電子的流動數，電子流動的梯度就是電位差。假定電解池具有很大的容量以及電極是不易極化的，那末用一個安培計和伏特計便可以進行測量了；一個灵敏的電流計和電位計是很需要的，它能測出極微電流的流過。每一個半電池包括一個