

环境监测 实用极谱分析

王德龙等 编著

云南人民出版社

环境监测 实用极谱分析

● 环境化学第一版

● 环境化学第二版

环境监测实用极谱分析

王德龙等 编著

云南人民出版社

环境监测实用积谱分析

王德龙等 编著

*

云南人民出版社出版发行

(昆明市书林街100号)

云南新华印刷二厂印装 云南省新华书店经销

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 11 字数: 262,000

1986年9月第一版 1986年9月第一次印刷

印数: 1—10,500

统一书号: 13466·5 定价: 2.55 元

编写人员

王德龙 绪论 第六章

第七章

宋俊峰 第一章

胡荫华 第二章

王 曙 第三章

薛子文 第四章

田英炎 第五章

责任编辑 悟 猷

封面设计 张 进

插图描绘 鸣 馨

目 录

绪论	(1)
第一章 极谱法基础	(9)
§ 1—1 极谱法的基本装置和概念	(9)
§ 1—2 极谱过程的特点	(12)
§ 1—3 极谱法的干扰电流及其消除	(17)
§ 1—4 扩散电流方程及极谱定量分析	(21)
§ 1—5 极谱波方程	(26)
§ 1—6 单扫描示波极谱法	(30)
§ 1—7 脉冲极谱法简介	(36)
第二章 溶出伏安法	(42)
§ 2—1 基本原理	(42)
§ 2—2 电极反应类型	(44)
§ 2—3 基本理论	(51)
§ 2—4 实验技术	(54)
§ 2—5 提高灵敏度的几种方法	(63)
第三章 电位溶出分析和恒电流电位溶出分析	(66)
§ 3—1 电位溶出分析	(66)
§ 3—2 恒电流电位溶出分析	(84)
§ 3—3 电位溶出分析和恒电流电位溶出分析的应用	(93)
第四章 极谱催化波	(100)
§ 4—1 催化极谱的特点与类型	(100)
§ 4—2 催化波特性的鉴别方法	(117)

§ 4—3	催化极谱在实际中的应用	(121)
第五章	交流示波极谱与交流示波极谱滴定	(140)
§ 5—1	交流示波极谱简介	(140)
§ 5—2	线路分析	(141)
§ 5—3	极谱曲线的说明	(150)
§ 5—4	切口的测量	(156)
§ 5—5	交流示波极谱的应用	(159)
§ 5—6	交流示波极谱滴定	(163)
§ 5—7	沉淀滴定	(164)
§ 5—8	络合滴定	(171)
§ 5—9	中和滴定	(174)
第六章	极谱分析在环境监测中的应用	(178)
§ 6—1	溶出伏安法的应用	(180)
§ 6—2	极谱催化波的应用	(187)
§ 6—3	溶出催化极谱法	(190)
§ 6—4	电位溶出分析法	(190)
第七章	环境监测极谱分析方法	(195)
§ 7—1	水质分析 (清洁水、污水、废水)	(195)
一、	水中铜、铅、镉、锌的阳极溶出伏安法	(195)
二、	阳极溶出伏安法直接同时测定地下水和泉水中痕量的 (ppb) 级 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}	(199)
三、	不除氧导数波阳极溶出法测定天然水中ppb级铜、铅、镉	(201)
四、	阳极溶出伏安法测定水中痕量镉和铅	(202)
五、	电位溶出法分析测定饮用水中的锌、镉、铅和铜	(203)
六、	黄金电极阳极溶出伏安法测定水中痕量铜	(204)
七、	阳极溶出伏安法测定水中的镉和铅	(206)
八、	环境水质中铅的示波极谱测定	(207)
九、	水中微量铅的催化波示波极谱测定	(208)
十、	水中微量铜的催化波示波极谱测定	(209)

十一、黄金电极阳极溶出法同时测定水中铋和铜	(211)
十二、催化极谱测定地面水中痕量铅	(212)
十三、饮水中痕量镉阳极溶出法的测定	(214)
十四、水中痕量砷阳极溶出伏安法的测定	(216)
十五、水中砷黄金电极逆向伏安法的测定	(218)
十六、天然水中痕量砷阳极溶出法的测定	(219)
十七、天然水中的微量砷 (Ⅲ) 及总无机砷阳极 溶出伏安法的测定	(221)
十八、水中砷阳极溶出法的测定	(223)
十九、水中痕量砷的脉冲极谱溶出法测定	(224)
二十、纯水中痕量汞脉冲极谱溶出法的测定	(225)
二十一、水中汞阳极溶出法的直接测定	(226)
二十二、地下水中钼、钨、钼的极谱催化法的测定	(227)
二十三、水中痕量钼的催化示波极谱测定	(228)
二十四、水中微量钼的催化极谱法测定	(229)
二十五、水中超痕量铋巯基棉富集——阳极溶出法的测定	(231)
二十六、水中铋阳极溶出法的测定	(232)
二十七、水中银阳极溶出法的测定	(233)
二十八、水中铋巯基棉富集——阳极溶出法的测定	(234)
二十九、水中钼催化极谱法的测定	(235)
三十、水中钨微分脉冲极谱催化法的测定	(237)
三十一、水中铋微分脉冲极谱溶出法的直接测定	(239)
三十二、水中三价和五价铋导数脉冲溶出法的测定	(239)
三十三、环境水样中痕量锡的阳极溶出测定	(241)
三十四、地面水和降水中痕量银的阳极溶出测定	(242)
三十五、痕量钒示波阳极导数催化极谱法的测定	(244)
三十六、极谱催化波测定水样中微量铍	(245)
三十七、自来水中碘阴极溶出法的测定	(246)
三十八、水中痕量铝的铝——茜素S络合物的示波极谱测定	(247)
三十九、地下水中氰离子的极谱催化波的测定	(248)
四十、水中 NO_2^- 和 Cr^{6+} 的测定	(250)

四十一、氨性介质中Cr (Ⅵ) 存在下 NO_2^- 和 NO_3^- 的极谱	
催化波	(251)
四十二、水中硒阳极溶出法的测定	(252)
四十三、废水中铈的阳极溶出法测定	(254)
四十四、海水中重金属阳极溶出法的测定	(254)
四十五、冶金废水中铜的催化极谱测定	(255)
四十六、含铜废水中锌的阳极溶出法测定	(256)
四十七、冶金废水中铅、镉的催化极谱测定	(258)
四十八、工业废水痕量铅、镉阳极溶出法的测定	(259)
四十九、废水中微量铜的催化波示波极谱测定	(260)
五十、 冶金废水中锌的催化波极谱测定	(260)
五十一、冶金废水中铈的催化极谱测定	(261)
五十二、电镀废液中微量铜、铅、镉的极谱连续测定	(263)
五十三、废水中铅的催化波示波极谱测定	(264)
五十四、冶金废水中铍的催化极谱测定	(264)
五十五、冶金废水中钒的催化极谱测定	(266)
五十六、冶金废水中钼的催化极谱测定	(268)
五十七、冶金废水中碲的催化极谱测定	(269)
五十八、冶金废水中硒的催化极谱测定	(270)
五十九、废水中痕量锰的示波极谱直接测定	(272)
六十、冶金废水中镍、钴的催化极谱测定	(273)
六十一、放射性废水中的铊极谱法测定	(274)
六十二、冶金废水中总铬的催化极谱测定	(275)
六十三、冶金废水中铬(Ⅵ)和铬(Ⅲ)的催化极谱分别测定	(276)
六十四、电影洗印废水中银的电位溶出分析法测定	(277)
六十五、冶金废水中砷的催化极谱测定	(279)
六十六、工业污水中硒的催化示波极谱法快速测定	(280)
六十七、电镀废水中氰化物阴极溶出法的测定	(281)
六十八、水中溶解氧阳极溶出法测定	(283)
§ 7—2 大气、粮食、农药分析	(285)

一、大气中铅尘的快速导数示波极谱测定	(285)
二、粮食中微量钛导数脉冲极谱催化波的测定	(286)
三、异丙基苯胺中的硝基异丙苯极谱法测定	(287)
四、粮食中铈的阳极溶出法测定	(288)
五、粮食中银的阳极溶出法测定	(289)
六、粮食中钨的微分脉冲极谱催化法测定	(289)
七、粮食中铜的阳极溶出法测定	(290)
八、阳极溶出法测定面粉中的铅、镉	(291)
九、阴极溶出法测定食盐中碘	(291)
十、阴极溶出法测定某些二硫代磷酸脂类农药——茶叶表面 农药残留量的测定	(292)
十一、微分脉冲极谱溶出法测定粮食中铊	(293)
十二、黄金电极逆向伏安法测定粮食中硒	(294)
十三、小麦中砷的电位溶出分析	(294)
十四、极谱同时测定粮食中铜、锌、锰、铁、钼含量	(295)
十五、阳极溶出法测定小麦中的砷	(298)
十六、乐果的极谱分析法	(299)
十七、粮食中钼的催化极谱测定	(300)
§ 7—3 土壤分析	(300)
一、土壤中微量锌的极谱测定	(300)
二、土壤中铅、镉的催化极谱测定	(301)
三、阳极溶出法测定是土壤中的铅、镉	(303)
四、土壤中钼的催化极谱测定	(303)
五、示波极谱阳极溶出法测定土壤、粮食(大米)中的镉	(304)
六、巯基棉富集、分离——微分脉冲极谱催化法测定土壤中 的钨	(306)
七、黄金电极逆向伏安法测定土壤中砷	(307)
八、烟尘、污泥中砷的电位溶出法测定	(307)
九、土壤中铜、镉、铅、锌的阳极溶出极谱测定	(308)
十、玻碳电极阳极溶出法测定土壤中微量砷	(310)
十一、阳极溶出法测定土壤中的铈	(312)

十二、土壤中硒阳极溶出法的测定	(313)
十三、脉冲极谱溶出法测定土壤中铋	(314)
十四、巯基棉富集、分离——阳极溶出伏安法测定 土壤中痕量铋、锑	(314)
十五、黄金电极阳极溶出法测定土壤中铜	(315)
十六、黄金电极阳极溶出法测定土壤中硒	(316)
十七、土壤中铈的阳极溶出法测定	(316)
十八、催化极谱测定土壤中有价钼	(317)
十九、土壤中银的阳极溶出法测定	(318)
§ 7—4 生物分析	(319)
一、人脑脊液中锌的阳极溶出法测定	(319)
二、长叶车前花叶病毒(上海分离物)外壳蛋白中硫硫键 的阴极溶出法测定	(321)
三、头发中痕量锌的示波极谱测定	(322)
四、阳极溶出法测定鱼中的铅和镉	(322)
五、示波催化极谱法连续测定人发中痕量镍和钴	(323)
六、海带和紫菜中碘的阴极溶出法测定	(325)
七、示波极谱法测定湖泊水生植物体中微量锌	(326)
八、血清中硫的阴极溶出伏安法测定	(327)
九、碘离子在金电极上对铅阳极溶出峰的增感效应和 血铅、尿铅的测定	(328)
十、玻碳汞膜电极阳极溶出法测定血铅和尿铅	(330)
十一、粮食、鱼、肉等生物样品中砷阳极溶出法的测定	(331)
十二、生物样品中微量钼的催化波极谱测定	(332)
十三、极谱催化波法测定生物组织中痕量钴	(334)
十四、海洋沉积物中铈的阳极溶出法测定	(335)

绪 论

——极谱分析的发展和现代极谱法

极谱分析法简便快速、灵敏度高，应用非常广泛。六十年代以来，国外发展很快，国内亦如此。近年来，极谱分析在我国出现了气象一新的可喜景象，已成为电分析化学复兴的先驱。

一、极谱分析发展概况

极谱分析是捷克斯洛伐克物理化学家J. Heyrovsky教授于1922年首先提出的一种电化学分析法。早在1834年Faraday从电化学中已总结出电解定律。1887年Arrhenius发表了电离学说。1893年Freundenburg测出了许多金属元素的分解电位。1907年Eucken用类似极谱分析的装置得到“S”形的曲线。至此电化学的理论有了很大的进展。

极谱分析主要是奠立于可还原（或可氧化）的物质在以毛细管滴汞电极作阴极（在某些情况下作为阳极）的电解池中在均匀施加递增电压的情况下电解时所获得的电压——电流曲线的独特性质的定性及定量分析方法。

1925年J. Heyrovsky与志方益三共同发明了第一台极谱仪。用这种极谱仪可以在很短的时间内自动记录电压——电流曲线，因而较之以前逐点的测量方法省时很多。但是，那时极谱分析并没有引起人们重视。直到1936年德国分析化学家W. Börtiger编写

的“分析化学物理法”一书出版后，极谱分析才被公认为一种有用的分析方法，并获得了应有的地位。

1934年捷克斯洛伐克物理化学家 Ilkovic 又导出了极谱扩散电流的方程式。1935年J. Heyrovsky和Ilkovic 又导出了极谱波的方程式。至此，极谱分析的基本理论已趋完善。

1938年Matheson等首先提出了电压——电流式的示波极谱线路。1943年J. Heyrovsky等提出了电压——时间式的示波极谱线路。

1952年G. C. Barkler等又提出了方波极谱的线路，从而大大提高了极谱分析的灵敏度及波峰分辨力。

1960年Barker首先制成了A1700型脉冲极谱仪，它克服了方波极谱的缺点，波峰分辨力为25毫伏，灵敏度可达 $10^{-8}M$ 。

极谱测量技术的改进，很重要的一个方面就是与现代化电子仪器相结合，首先把光录或笔录式变为荧光显象或数字显示，进而同电子计算机连用就可以使极谱分析实现快速、自动化或连续化。如美国PAR公司目前生产的PAR374型系统和384型系统就是一类自动技术性能比较全面的极谱分析仪器。

1972年Oldham首先提出半积分电分析法，后来还有人提出半微分、1.5次微分、2.5次微分极谱法。汪尔康等人将它们称之为新极谱法，并于1981年又组装了能描绘 $i-E$ 、 $m-E$ 、 $e-E$ 、 $e'-E$ 、 $e''-E$ 关系曲线的多性能JP—S1型新极谱仪，它在分析过程中不考虑溶液的内阻大小，基本消除了充电电流的影响，所得的极谱图形对称，因而解决了一般极谱法中的不足之处，获得了较高的灵敏度和分辨率。

江苏金坛分析仪器厂已成批生产SDP—1型半微分极谱仪，性能良好，在冶金、环保、卫生防疫等方面得到了广泛的应用。

二、经典极谱的改进

经典极谱的弱点是：

1. 由于氧的残存和电容电流的干扰，使分析一般不超过 $10^{-5}M$ 。

2. 两种离子的半波电位相差不到0.15伏时，则两波重叠，无法分辨。

3. 在大量还原电位较正的物质后面，无法测量少量还原电位较负的物质。

所有这些，使极谱分析原有的快速、灵敏、准确的优点得不到充分的发挥，妨碍了它更广泛的应用，为此，不少学者对经典极谱提出了改进的意见。

(一) 导数极谱

导数极谱就是微分极谱。其极谱曲线是由电流变化的速率 $\Delta I / \Delta E$ 对电压 E 作图而成的，呈尖峰形。峰电位与半波电位相当，峰高与被测离子浓度成正比，因此可进行定性定量分析。导数极谱的明显特点是：能够将半波电位之差大于90毫伏的极谱波分开；可以消除分析时高量物质对低量物质的干扰；预先不必除氧等。但是，导数极谱并不能提高极谱分析的灵敏度，所以在应用上仍然受到不少限制。

记录导数极谱的线路有两种：一种是1947年Heyrovsky等设计的双电极导数极谱。在一份被分析的溶液中，同时插入两支毛细管电极，两电极间始终保持一定的电位差 ΔE 。检流计联在两电极之间，因此通过检流计的电流即通过两电极的电流之差 ΔI 。当电压加到被测离子的半波电位时， ΔI 的数值最大。用这种方法记录的 $\Delta I / \Delta E - E$ 曲线是一峰形，峰高可用于定量分析，峰电位等于原来的半波电位。

ΔI 的数值要比原来的扩散电流小得多，峰高约为原波高的50%。但它消除了残余电流及大量先还原电流的影响，可以使用高灵敏的检流计进行调补。

由于要获得两支性能完全相同的毛细管并控制滴汞同步是相当困难的。因此这个方法没有得到广泛应用。

另一种是1949年leveque和Roth提出的单电极导数极谱。它是在电阻 R 与检流计之间串连一个大电容 C (2000—3000微法)。因为直流电流是通不过电容器的，这样，引起检流计指针移动的电 流即是电容器 C 充放电的电容电流 I_c 。

由于去极剂在电极上产生反应之前，通过电解池的残余电流变化不大，而扩散电流达到极限时，电流大小几乎不变。所以，用此种方法记录下来的 I_c-E 曲线也有一尖峰，峰高可用作定量分析，峰电位等于该去极剂的半波电位。

目前很多极谱仪都附有这种微分电路。但为了获得足够大的电容电流 I_c ，减小时间常数，以利观测和定性定量分析往往又增加了一些辅助装置。示波极谱和脉冲极谱的导致图形分别呈“N”和“λ”状，都进一步改善了各自的分辨能力。

导数极谱法虽然很简单，但它能有效地消除某些干扰因素，波形清晰，使几个离子同时测定有了可能，因此实用价值很大。

近几年来，极谱催化波的试验和应用都很活跃，而作图时，一般都采用导数线路。

(二) 示差极谱

为了同样的目的，早在导数极谱法问世的前几年Semerano和Каневский就提出了示差极谱法。它是由两套电解池相并联而成的桥式电路。检流计指示的数值即通过两个电解池的电流之差。如果我们在一个电解池中加入被分析的溶液，在另一个电解池中除了不含被分析物质外，其他一切条件，例如支持电解质组分、浓度、滴汞电极的特性等尽量做到与前者一样。由于两个电

解池中含有同量的干扰物质和一样的底液，干扰物质产生的扩散电流彼此抵消，只有当欲测物质开始还原时才有电流通过检流计。因此流经检流计电流的大小，实际反映了被分析物质的含量。

用这种方法得到的波形比常规极谱法清晰，确能消除大量先还原物质对微量后还原物质的影响，使定量测定的下限达 $10^{-5}M$ 。如果将上述措施与示波极谱联系起来（即示差示波极谱），不仅消除了充电电流，而且克服了背景电流的影响，使灵敏度进一步提高，定量测定下限达 $10^{-7}M$ 。

示差极谱法（与常规极谱法比较），虽然有其明显的优点，比如能够克服半波电位临近的先还原物质及氧的干扰，使测定灵敏度有所提高，但它并不能消除所有的极谱噪音（充电电流等）。

三、极谱分析的新技术

（一）示波极谱

为了消除经典极谱法在分析速度、灵敏度方面，以及在抗先还原干扰能力和对相邻波的分辨能力方面存在着的明显缺陷，早在一九三八年和一九四三年Matheson和Heyrovsky等人就先后提出了电压—电流式的示波极谱线路和电压—时间式的示波极谱线路。后来，Sevick和Randles又推导出了直流示波极谱（对可逆的电极过程）峰电流与离子浓度的关系式。Heyrovsky又阐明了交流示波极谱定性定量的数学依据，从而使示波极谱法在理论上日趋完善，在应用上更加广泛，至今仍是极谱分析中的一个重要方法。

示波极谱法，就是利用阴极射线示波器作为显示和测量极谱图形的工具，进行物质定性定量分析的方法。按施加电压的方式不同，又分直流示波极谱和交流示波谱极谱两大类。前者与普通

极谱一样，记录电压—电流曲线 ($I-E$)，后者所加的电压是恒振幅的交流电压，用示波器记录电压随时间变化的曲线 ($E-t$)。

单扫法示波极谱在每滴汞的末期通常加入0.1—1伏/秒的快速极化扫描，因此灵敏度可以提高。示差示波极谱不仅减小了电容电流，而且克服了背景电流，灵敏度得到进一步提高，定量测定下限达 $10^{-7}M$ 。在直流电压上叠加正弦波电压，记录通过电解池交流电流与直流电压关系的交流极谱，由于 IR 电位降的影响，电容电流也难以消除，定量测定下限一般没超过 $10^{-6}M$ 。

(二) 方波极谱

方波极谱和示波极谱一样是从普通极谱发展起来的一类新的极谱分析法。在这类极谱法中，当向电解池均匀而缓慢地加入直流电压时，同时又加入一个振幅很小的交流电压，此时，通过电解池的电解电流，除了直流成分之外，还有交流成分。通过测量不同外加直流电压时交流电流的大小，得到 i （交流电流）— E （直流电压）曲线进行定量分析。由于这种曲线具有相当于普通极谱波的导数形式即呈峰状，因此分辨能力和减少前波对后波测定影响的能力都大大提高。在交流极谱中，如果加入的是正弦波电压，则一般称为交流极谱；如果加入的是方形波电压，则称为方波极谱。方波极谱较之一般交流极谱的特点是灵敏度高，对于电极反应可逆的物质，灵敏度为 $4 \times 10^{-8}M$ 。

(三) 脉冲极谱

提高极谱分析灵敏度的关键在于提高信号噪声比。所谓极谱噪声除仪器本身的电子噪声外，主要指的是残余电流 I_R ，它又包括溶液中残存的痕量物质所引起的法拉第电流 i_f 和滴汞电极双电层所引起的电容电流 i_c 两部分。其次是毛细管噪声、振动电流以及吸附现象所引起的电流等，这些只在高灵敏度时才反映出来。各类提高灵敏度的极谱技术，一方面从适当增加极化速度考虑，另一方面则是以消除极谱噪声，特别是消除电容电流 i_c 。