

一九八一年

电分析化学学术会议论文集

上册

昆明



《1981年电分析化学学术会议》纪要

(10月9日全体代表通过)

中国化学会、中国金属学会联合召开的《1981年电分析化学学术会议》于10月5日至9日在昆明举行,这次会议是建国三十二年来电分析化学界召开的第一次学术会议,与会代表来自全国27个省、市、自治区,正式代表共156人,列席代表共111人,来自科研单位、高等院校、工矿企业、仪器制造单位和与分析化学有关的出版界。其中有声望卓著、学术上有成就的老一辈电分析化学家;也有许多年轻有为、朝气蓬勃,在攀登科学高峰上大有希望的后起之秀;多数代表是长期从事电分析化学研究工作,成绩显著的中年科学家,是我国电分析化学界的骨干力量。

这次会议是在中国化学会、中国金属学会的领导下,由冶金工业部贵金属研究所和南京大学具体负责筹办的。会议期间,云南省科委的领导同志接见了大会主席团的成员和部分代表。这次会议得到了全国各地有关单位的大力支持。会议共征集到学术论文近四百篇,经过全国各地有关的教授、专家和会议筹备组的评审,共选出251篇论文在大会上交流。除全文外,还印发了论文摘要集。

会议的第一天举行了全体大会。大会安排了由高小霞教授、高鸿教授、汪厚基总工程师和张月霞工程师分别作的《电分析化学的过去与未来》、《示波极谱滴定法》、《离子选择性电极的发展趋势》、《从国际极谱学会议看电分析的发展》等四个特邀报告和关于新极谱法、化学修饰电极、库仑滴定进展、新电极体系等四个专题报告。

会议举行了两天的小组学术报告。分《极谱分析法》、《催化极谱法》、《溶出伏安法》、《离子选择性电极》、《库仑分析及其它电化学滴定法》等五个小组进行。

会议期间还进行了专题讨论、仪器展览、仪器讲座、座谈会等学术活动,形式多种多样,内容丰富多采,活跃了学术空气。

在以上这些活动中,代表们心情舒畅,畅所欲言,热烈探讨共同关心的学术问题。

总的看来,这次会议的论文质量是比较高的。表现在以下四个方面:

1.电分析化学领域中主要的几种分析方法,如极谱法(包括伏安法)、离子电极法、库仑法和电滴定法在实际应用中发挥了愈来愈大的作用。这次会议的论文中,很大的一部分都具有很好的实用价值。在冶金、地质、医药、卫生、石油化工、生命科学和环境保护等工农业生产、国防建设、科学研究方面解决了许多重要的分析问题,取得了很好的结果。

2.近年来国外出现许多新的电分析方法在这次会议上都有所反映,有的已开始进行比较有系统的研究工作。

例如,新极谱法、电位溶出分析法、流动分析法、生物电化学、化学修饰电极、固体电解质电极,离子选择场效应管、酶电极以及环盘电极等。

3.原来国内已有较好基础的电分析方法,有了新的发展。

关于出版《1981年电分析化学学术会议论文集》的决定(会议《纪要》附件)摘要

一、编 审:

总编审: 南京大学高鸿同志主持。

1. 极谱分析法编审组: 长春应用化学研究所汪尔康同志主持;
2. 催化极谱法编审组: 北京大学高小霞同志主持;
3. 溶出伏安法编审组: 钢铁研究总院张月霞同志主持;
4. 离子选择电极编审组: 上海冶金所汪厚基同志主持;
5. 库仑分析编审组: 环境化学研究所严辉宇同志主持;
6. 电化学滴定法编审组: 贵金属研究所赵多仲同志主持。

二、编辑出版:

中国化学会、中国金属学会《1981年电分析化学学术会议论文集》编委会。

三、编辑原则:

1. 凡评选为本学术会议交流的论文均编入本文集;
2. 凡未在国内外公开发行的刊物发表的论文, 本文集全文发表;
3. 已(将)在国内外公开发行的刊物发表的论文, 本文集只刊载题目、作者姓名及单位、刊物名称、年代等;
4. 凡在本文集上刊登的论文, 作者仍可送国内外公开发行的刊物发表。

四、印刷发行:

江苏电分析仪器厂沈子琛同志主持。

本文集分上、下二册出版。

上册包括极谱分析法、催化极谱法、溶出伏安法三个部分;

下册包括离子选择电极、库仑分析、电化学滴定法三个部分。

催化极谱法不仅获得了许多新的、灵敏的催化体系,使催化波的应用更加广泛,并在机理探讨、理论研究方面都有新的进展。催化波的发展很有前途,并具有我国的特色。

示波、脉冲、方波、溶出伏安法,从理论、方法到应用都有新的进展。有机极谱日益受到重视。无机极谱扩大了测定对象,对过去认为难以测定的元素硅、钍、硫、稀土等提出了良好的测定方法。交流示波极谱滴定的应用也在不断扩大。

试制成功了许多新的离子选择性电极,并且成功地应用于分析工作。以茜素S离子电极为代表的染料大阴离子选择性电极的应用为将大量金属螯合试剂用于电极分析开辟了道路,离子电极在生物医学及溶液化学方面的应用,日益重要,在滴定分析中的应用也更加受到重视。

库仑分析也有很多新的进展,提出了许多具有实用价值的新方法,如稀土元素的连续络合库仑滴定,以及库仑法在分析有机物质和石油产品中的应用。

高精密度库仑滴定也取得很好的成绩。

4.在电分析仪器方面,从展出的产品来看,我国电分析仪器的质量均有很大的提高,一天比一天好。计算机在电分析仪器上的应用开始受到重视,计算技术开始用于电极分析的数据处理和溶出伏安法中多电极的连续测定,流动体系的自动测定仪器开始出现,并应用于化学探测。

在总结成绩的同时,我们更加感到:为了实现四个现代化,我们电分析化学工作者责任重大。在电分析化学领域里,我们与国外的差距还不小,需要我们迎头赶上。例如我们在电分析化学方面的研究,比较地偏于实际应用,理论研究工作还很薄弱,在电分析仪器的自动化,微处理机化方面,我们也差的很远,远远不能适应国家建设的需要。

代表们一致认为,这次会议开得很好,检阅了成果,交流了经验,加强了团结,为进一步提高电分析化学的科学研究水平,打下了良好的基础。

展望未来,我们充满信心,为了进一步广泛地交流研究成果,巩固和发展我们已经取得的成绩,会议决定,出版《1981年电分析化学学术会议论文集》(详细办法见附件),并且初步决定在二、三年内在长春召开第二次电分析化学学术会议,我国电分析化学正在兴旺发达。我们相信全国的电分析化学工作者和与会的各位代表在今后的工作中一定能取得更大的成绩。

中国化学会
中国金属学会 1981年电分析化学学术会议

议交流中最为活跃，有论文80多篇。其中不少新的络合吸附催化体系，如稀土元素络合吸附波等是我国首创；示波滴定又有了新发展，如从无机到有机；药物分析等。第二，一些研究领域从十年前的引进、发展，到目前趋近或赶上世界先进水平。如修饰电极、累积伏安法、电位溶出法和离子选择电极等方面理论研究更为深入、实际应用更为广泛。第三，注意发展前沿学科，在电分析化学最新领域中，如油—水界面电化学、生物电化学和光谱电化学等方面均作出了一些很有特色的工作，活体分析、微电极的研究等也已取得了引人注目的成果。此外，在电分析化学的其它领域，如有机极谱、计算机及“流动注射分析法”在电分析化学中的应用等方面均有了进一步的发展与提高。总之，不论是从数量、还是从质量上看，本届会议的论文均充分显示出我国电分析化学近几年来又有了新的飞跃。

会议期间，上海雷磁仪器厂、广州登峰分析仪器厂、江苏泰县电分析仪器厂、山东电讯七厂、天津分析仪器厂、成都仪器厂、复旦大学科教仪器厂和中山大学电子厂展出了一些较为先进的分析仪器。

会议委请上海化学化工学会、上海金属学会、华东师范大学、复旦大学和上海工业大学等单位负责筹备二、三年后在上海举办第四届电分析化学学术会议。

大会代表对中山大学为保证本次会议取得圆满成功提供了良好的学术交流和生活条件表示十分满意和衷心感谢。

中国化学会 1987年电分析化学学术会议
中国金属学会

1987年10月9日于广州

中国化学会 中国金属学会

第三届全国电分析化学学术会议纪要

(1987年10月9日全体代表会议通过)

一九八七年十月五日至九日,中国化学会、中国金属学会在广州联合召开“第三届全国电分析化学学术会议”。本次会议是继一九八四年长春会议后的又一次规模盛大的本学科学术讨论会。与会代表375人,来自全国27个省、市、自治区,代表着高等院校、科研院所以及产业部门,包括了冶金、环保、能源、化工、地质、海洋、生态和医疗卫生等不同学术领域和有关分析化学出版部门的220个单位。代表中有国内外知名、学术成就卓著的老一辈电分析化学家,有一大批年富力强、在电分析化学研究中作出了显著成绩的教授、学者和专家,还有不少初露锋芒的年轻博士、硕士研究生。这一支由老、中、青知识分子组成的朝气蓬勃的电分析化学队伍聚会于五羊城,是我国电分析化学学科欣欣向荣、蒸蒸日上的体现。

本届学术会议是在中国化学会和中国金属学会的领导下,由广东省化学会和中山大学负责筹备的。在开幕式上,中国化学会分析化学专业委员会主任汪尔康教授致开幕词,阐明会议的目的、意义和要求,对会议的筹备工作给予了充分肯定;广东省化学会副理事长、中山大学莫金垣教授汇报了会议筹备经过;学部委员高小霞教授发言勉励中青年电分析化学工作者团结一致,同心同德,赶超世界科学先进水平,为祖国四化多作贡献;广东省副省长王屏山对大会表示了祝贺;学部委员、广东省科协主席蒲蛰龙教授和中山大学副校长张纯祥均莅会致词;中国化学会常务理事、广东省化学会理事长林尚安教授等出席了开幕式。

会议共征集论文600篇,经专家评审后录用387篇参加交流。主要采用大会报告、分会报告、专题讨论、报展和自由讨论等方式进行交流。会议前将所有录用论文铅印成约109万字的《一九八七年电分析化学学术会议论文集》上、下两册,为代表们及时了解整个会议论文概貌,相互交流,取长补短,深入开展学术研讨提供了方便。此外,会议还设法为代表们创造了多种接触机会,增进友谊,促进学术交流,得到代表们的一致好评。

会上共有21篇论文的作者作了大会或分会专题报告,其余论文参加了报展。按照极谱、伏安法,催化波,溶出法,离子选择电极,库仑法和其它电分析方法等不同学科分支进行了讨论。代表们敞开思想,切磋学问,充分交流,洋溢着浓厚的学术气氛,会议还安排了研究生座谈会,充分体现老一辈科学家对年轻一代的殷切期望。

综观本届会议的研究论文,集中反映了近几年来我国电分析化学研究的丰硕成果,具有以下三个特点:第一,许多研究工作具有中国特色。络合吸附催化伏安法在这次会

议交流中最为活跃，有论文80多篇。其中不少新的络合吸附催化体系，如稀土元素络合吸附波等是我国首创；示波滴定又有了新发展，如从无机到有机；药物分析等。第二，一些研究领域从十年前的引进、发展，到目前趋近或赶上世界先进水平。如修饰电极、卷积分安法、电位溶出法和离子选择电极等方面理论研究更为深入、实际应用更为广泛。第三，注意发展前沿学科，在电分析化学最新领域中，如油—水界面电化学、生物电化学和光谱电化学等方面均作出了一些很有特色的工作，活体分析、微电极的研究等也已取得了引人注目的成果。此外，在电分析化学的其它领域，如有机极谱、计算机及“流动注射分析法”在电分析化学中的应用等方面均有了进一步的发展与提高。总之，不论是从数量、还是从质量上看，本届会议的论文均充分显示出我国电分析化学近几年来又有了新的飞跃。

会议期间，上海雷磁仪器厂、广州登峰分析仪器厂、江苏泰县电分析仪器厂、山东电讯七厂、天津分析仪器厂、成都仪器厂、复旦大学科教仪器厂和中山大学电子厂展出了一些较为先进的分析仪器。

会议委请上海化学化工学会、上海金属学会、华东师范大学、复旦大学和上海工业大学等单位负责筹备二、三年后在上海举办第四届电分析化学学术会议。

大会代表对中山大学为保证本次会议取得圆满成功提供了良好的学术交流和生活条件表示十分满意和衷心感谢。

中国化学会
中国金属学会

1987年电分析化学学术会议

1987年10月9日于广州

1981年电分析化学学术会议论文集(上)

目 录

《1981年电分析化学学术会议》纪要.....	(Ⅵ)
关于出版《1981年电分析化学学术会议论文集》的决定(会议《纪要》附件)摘要	(Ⅶ)

第 一 部 分

1. 紫脲酸铵——钙络合物的极谱研究.....	郭 渡 汪尔康	(1)
2. 硝酸根和亚硝酸根在无铵含镉(Ⅲ)的醋酸缓冲溶液中的脉冲极谱	林祥钦 汪尔康	(1)
3. 半微分电分析仪.....	区炳燊 莫金垣 蔡沛祥 梁军明	(1)
4. 半微分电化学溶出法测定海水中痕量重金属... 莫金垣 蔡沛祥 张哲 区炳燊		(1)
5. 利用金电极极谱测定矿石中的铁.....	杨小兰 韩海灵 高健民 薛子文	(1)
6. 用极谱法快速测定水中的微量黑索金.....	沈志松	(1)
7. SJ—80数字极谱仪的研制.....	裘民洲 鞠炳生 薛子文	(1)
8. N—101型脉冲极谱仪的试制.....	冯建兴等	(1)
9. 新极谱学研究(一)多性能新极谱仪及其性能.....	朱果逸 汪尔康	(1)
10. 新极谱学研究(二)玻碳汞膜电极新极谱溶出法.....	朱果逸 汪尔康	(2)
11. 新极谱学研究(三)悬汞电极阳极溶出新极谱法.....	朱果逸 汪尔康	(8)
12. 半微分电分析法.....	王耀光 林文如	(14)
13. 阳极溶出半微分电分析法——锡中痕量铅镉的测定.....	王耀光 林文如	(21)
14. 放射极谱评述.....	陆介禧	(24)
15. 放射性核素 $^{125}\text{I}^-$ 、 $^{125}\text{IO}_3^-$ 、 $^{125}\text{IO}_4^-$ 的放射电泳研究.....	杨兰萍 陆介禧	(27)
16. 方波计时电流法测定CE及EC过程化学反应速度常数的研究.....	林心如 冯强生	(30)
17. 痕量硅的导数脉冲极谱测定.....	王梦霞 汪尔康	(41)
18. 硫离子的脉冲极谱.....	俞泽穆 汪尔康	(46)
19. 固体平面电极极谱性能探讨.....	苏天文 蔡彩珠	(51)
20. 单池二次导数极谱法同时测定镍化合物中微量铜、镉.....	潘建刚 王 曙	(59)
21. 纯银中痕量铋的示波极谱测定.....	骆汝简 罗一江	(62)
22. 示波极谱法测定某些贵金属冶金中间产物中的铈.....	骆汝简 罗一江	(67)
23. 四丁基溴化铵—溴化钾—硫酸底液中微量锡的示波极谱测定.....	周如娥	(71)
24. 离子交换分离富集示波极谱测定矿石中微量和低含量锡.....	彭士宣	(75)

25. 铝、镓、铟—茜素S络合物的示波极谱研究 I. 水中及纯二氧化硅中痕量铝的测定..... 莫茂生 (78)
26. 二乙醇胺——氢氧化钠底液极谱测铜..... 江惠龙 黄裕健 (82)
27. 金属与 2-吡啶偶氮试剂中的成络极谱研究 铜(II)-PAR 络合物的示波极谱性能及测定..... 毛怀定 刘式谦 高菊英 (87)
28. 极谱同时测定粮食中铜、锌、锰、铁、钼含量..... 曾绍娟 周葆初 (91)
29. 环境水质中微量铅的示波极谱测定..... 刘建华 (96)
30. 葡萄糖底液极谱法测定矿石中的铅..... 郑森芳 陈光学 (100)
31. 锡青铜中铅和锌的快速极谱分析..... 王禧官 (104)
32. 示波极谱连续测定镍白铜中的铅和锌..... 宋俊峰 胡荫华 吴克夫 郝素芹 (108)
33. 大气中铅尘的快速导数示波极谱测定..... 刘立尧 (113)
34. 有机农药多菌灵的极谱研究..... 徐兆瑜 冯远璜 何章桂 侯玉娥 (118)
35. N-(1-吡啶-2-乙基)-B-(5-硝基-2-呋喃)丙烯酰胺盐酸盐的示波极谱和脉冲极谱分析..... 袁倬斌 高新建 钟毓濠 (123)
36. 硫喷妥钠的交流示波极谱分析..... **韩组康** 袁倬斌 (129)
37. JP-1A 示波极谱仪与 LZ3 系列函数记录仪联用..... 赵玉湘 贾桂英 陈永乐 (134)
38. 管步电极用于电分析化学..... 韩英敏 (139)
39. 在酸性介质中 3, 4-二羟基苯甲醛存在下方波极谱测定超导中间合金中的锗..... 刘翰晟 (142)
40. 锡的示波极谱法——TPAC—NaCl—乙醇—硫酸底液法..... 郭秋泉 (146)
41. 用于极谱分析标准加入法的电算程序与计算表的建立..... 黎树绩 (151)
42. 化探试样中锰、铁的极谱测定..... 段福森 (157)
43. 微量铟的示波极谱测定..... 叶华利 (162)
44. 矿石中微量铈的示波极谱测定..... 杨银川 (165)
45. 钼的示波极谱测定..... 谭政之 (169)
46. 岩石中微量钍的导数示波极谱测定(TBP—聚三氟氯乙烯及相色层分离富集)..... 卢巽珍 蓝英 (173)
47. 微量铜、铅的示波极谱测定..... 段福森 (177)
48. 示波极谱法连续测定含钴和锡矿石中的锌、铜、铅、镉..... 何醒群 陈达仁 代先容 张学文 (182)
49. 示波极谱法测定铅时用硫氰酸钾消除铜的干扰..... 郑森芳 (185)

第 二 部 分

50. 金属卟啉络合物的极谱吸附波 I. 四(4-三甲胺苯基)卟啉络合物的吸附波..... 罗登柏 高进松 吴莹阶 赵藻藩 (189)
51. 金属卟啉络合物的极谱吸附波 II. 四(4-三甲胺苯基)卟啉-锌络合物的吸附波..... 罗登柏 赵藻藩 (189)
52. 金属卟啉络合物的极谱吸附波 III. 四(4-三甲胺苯基)卟啉-镁络合物的吸附波..... 罗登柏 赵藻藩 (189)

53. 钴—1,10二氮菲—硫脲体系的极谱催化波…………… 赵藻藩 王愚 (189)
54. 铜—胱氨酸、半胱氨酸络合物的极谱吸附波…………… 吴志强 赵藻藩 (189)
55. 示差脉冲极谱催化电流的理论和验证…………… 张祖训 高齐家 (189)
56. 示差脉冲极谱研究Ⅳ络合吸附电流方程式…………… 张祖训 高齐家 (189)
57. 稀土元素的电分析化学研究—Ⅱ钪—铜铁试剂—二苯胍体系络合吸附波
机理的研究…………… 高小霞 焦奎 (189)
58. 稀土元素的电分析化学研究—Ⅲ铈—二甲酚橙极谱催化波研究
…………… 高小霞 张曼平 (189)
59. 稀土元素的电分析化学研究—Ⅳ镱—硝酸根(或亚硝酸根)氯化铵中的
极谱催化波…………… 高小霞 张立群 (190)
60. 稀土元素的电分析化学研究—Ⅴ钇—罗丹明 B—二苯胍体系的示波极谱研究
…………… 焦奎 高小霞 (190)
61. 稀土元素的电分析化学研究—Ⅵ钇—罗丹明 B—氯化铵体系的极谱研究
…………… 叶宪曾 高小霞 (190)
62. 钪、铈、钍、镨稀土元素的极谱吸附催化波研究 Ⅱ. 铈的催化波及其
在矿石分析中的应用…………… 姚修仁 周继兴 尹明 李春芳 (190)
63. 镓—二甲氨基苯茚酮的极谱吸附催化波和应用…………… 陈靖英 邓益和 (190)
64. 锰(Ⅱ)的极谱催化波…………… 韦进宝 杨元焱 (190)
65. 钼(Ⅵ)—硝酸钠—硫酸亚铁—硫酸体系的极谱催化电流
Ⅰ. 反应机理的探讨…………… 丛阳滋 (191)
66. 钼—硝酸钠—硫酸亚铁—硫酸体系的极谱催化电流
Ⅱ. 矿石中钼的快速示波极谱测定…………… 丛阳滋 (195)
67. 微分脉冲极谱催化波测定粮食中微量钨…………… 王起超 吴敦虎 (198)
68. 固体膜电极的极谱性能研究 一、汞膜电极上微量钼的极谱催化波
…………… 王宅中 李儒发 (201)
69. 地下水中钼、钨、钒的极谱催化法测定…………… 杨孙楷 臧树良 (206)
70. 矿石中微量钨的自动催化伏安分析法…………… 陈永乐 林艺 蔡秀凤 (211)
71. $\text{Ti(IV)}-\text{HC}_2\text{O}_4^- - \text{NO}_2^- - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 体系极谱行为研究及其应用
…………… 宋俊峰 胡荫华 (215)
72. 氨性介质中 Cr(Ⅵ) 存在下 NO_3^- 和 NO_2^- 的极谱催化波… 赵瑞 胡荫华 (224)
73. 铬(Ⅲ)—联吡啶—羟胺体系中亚硝酸根单扫描示波极谱行为的研究
…………… 赵瑞 胡荫华 (229)
74. 巯基棉富集分离—微分脉冲极谱催化法的应用—大量钼存在下测定水、粮、
土壤中钨的背景值…………… 吴敦虎 王起超 (236)
75. 矿石中微量钨的催化极谱测定…………… 陈德真 (239)
76. 线性变位极谱法研究Ⅲ吸附催化电流理论…………… 张祖训 (241)
77. 线性变位极谱法研究Ⅳ络合吸附电流理论…………… 张祖训 (248)
78. 氯化钾—氨基乙酸—溴邻苯三酚红体系中镓的催化极谱探讨及其应用
…………… 卢巽珍 (253)

79. 超微量铂、铑连续催化极谱测定条件的选择及其催化波机理的探讨	舒柏崇	郑日云	(257)
80. 在硫酸—氯化铵—甲醛体系中铑的催化波	舒柏崇	郑日云	(269)
81. 微量铅的吸附催化波示波极谱测定		赵振明	(274)
82. 微量铜的吸附催化波示波极谱测定		赵振明	(278)
83. 高温合金中痕量硒的催化极谱测定	戴兆琛	顾斐斐	朱乐庆 (282)
84. 钢铁中痕量硒的催化极谱法测定	刘春玉	肖文达	(286)
85. 粗铅中痕量硒的催化极谱试验报告		郑传铎	(289)
86. 特号镍中痕量铅的萃取催化极谱测定	曾宗英	梁禄	罗心荣 (293)
87. 示波阳极导数催化极谱法测痕量钒		李力行	(298)
88. 活性炭富集, 极谱催化波测定水样中微量铍	孙以苓	刘秀连	(302)
89. 催化示波极谱法快速测定矿物原料和工业污水中硒		贾广化	(305)
90. XJP—821型新极谱仪	刘宜安	魏钟立	黄鸿年 (308)

第 三 部 分

91. 砷的溶出伏安法及其在环保分析中的应用	吕荣山	彭图治	(309)
92. 阳极溶出伏安法测定某些痕量二硫代磷酸酯类农药的研究	彭图治	吕荣山	(309)
93. 海带、紫菜中碘的阳极溶出伏安法测定	宋鸿铤	汪乃兴	(309)
94. 人血清中硫的阴极溶出伏安法测定	宋鸿铤	汪乃兴	(309)
95. 长叶车前花叶病毒(上海分离物)外壳蛋白中硫—硫键的阴极溶出伏安法测定	宋鸿铤	汪乃兴	(309)
96. 单晶硅电极的制备及其在阳极溶出伏安法中的应用		刘锦明	(309)
97. 某些可变形阴离子对铑的微分脉冲阳极溶出电流的增高效应		张月霞	(309)
98. 阳极溶出伏安法测定水中溶解氧	廖 明	仰蜀薰	(310)
99. 汞膜电极的某些性质讨论及其阳极溶出法在有色轻金属极谱分析中的应用		李金声	(310)
100. 在玻碳汞膜电极上的电位溶出分析	张寿松	李文红	(310)
101. 从国际极谱会议看电分析的发展		张月霞	(311)
102. 电位溶出法的研究	周端赐	李德玉	吴应亮 (316)
103. 用阳极溶出伏安法测定铅血清蛋白络合物条件生成常数及血清蛋白的分子量	张祖训	张新民	(317)
104. 脉冲极谱溶出法测定高纯钢中镉和铜	周淑萍	刘仙庄	(322)
105. 阴极溶出伏安法测定氰化物的研究	吕荣山	彭图治	(326)
106. 流动体系固体微电极伏安法研究	杨孙楷	黄会良	丘东旻 (331)
107. 阴极溶出法测定 10^{-9} M 锑	王宪章	杜霞	(334)
108. 碘的阴极溶出伏安法研究	宋鸿铤	汪乃兴	(338)
109. 有机溶剂中锡的阳极溶出伏安法——水和土壤中锡的BPHA络合物的萃取和测定	陆宗鹏	谢光国	(343)

110. 旋转环—圆盘电极在电分析化学中的应用·····	蒲国刚	(343)
111. 硝酸根在铜盘电极上还原的初步研究·····	蒲国刚	(350)
112. 重金属电势溶出分析·····	韩英敏 王立仁	(354)
113. 碲的电位溶出分析·····	王曙 潘建刚 张淑云	(357)
114. 电位溶出分析测定饮用水中的锌、镉、铅和铜·····	郭学文	(363)
115. 关于不除氧玻璃碳电极阳极溶出法测定水中 ppb 级铜、铅、镉、锌的探讨 ·····	都昌杰 谭英秋	(367)
116. 微量镓的微分脉冲阳极溶出测定法及其在矿石分析中的应用·····	韩铠	(371)
117. 痕量锗在金膜电极上阳极溶出伏安法的研究·····	邓家祺 张庆元 王宅中	(376)
118. 阳极溶出伏安法测定高纯铝中的铜、铅、锌·····	李金声	(379)
119. 地面水和降水中痕量银的阳极溶出分析·····	陆宗鹏 谢光国 曾宪英	(384)
120. 多电极阳极溶出伏安法测定岩盐中痕量铜、铅、锌 ·····	黎树绩 李石伦 詹松	(388)
121. 黄金电极阳极溶出法直接测定水中汞·····	崔春国	(391)
122. 79—1 型伏安分析仪及其性能测试·····	陆宗鹏等	(395)
123. 汞膜电极某些性质的讨论及其在 883 型笔录式极谱仪上的应用·····	李开全	(398)
124. UJP—1 溶出极谱仪研制设计的一些特点·····	王长明 肖光屹 吴莉莉	(405)
125. 银的电位溶出分析·····	张寿松	(408)
126. 阳极溶出法测定精铝中微量铁·····	杨运发	(413)
127. 化学修饰电极的研究 I. 等离子体聚合法制备聚乙烯二茂铁膜电极 ·····	董绍俊 刘柏峰	(417)
128. 阴极溶出催化极谱法测定微量硒·····	唐嗣霖 许宏鼎 张寒琦	(421)
129. 阳极溶出催化极谱法测定微量碲·····	唐嗣霖 许宏鼎 刘再新	(425)
130. 导数脉冲溶出法测定水中三价和五价铋·····	邹明珠	(430)
131. 流动体系微电解池阳极溶出伏安法测定矿石中微量铋 ·····	陈永乐 赵玉湘 贾桂英	(433)
132. 人脑脊液中锌的测定—阳极溶出伏安法·····	林义祥 陆瑞良	(437)
133. 环境水样中痕量锡的测定方法研究—巯基棉富集、分离—阳极溶出伏安法 ·····	张玉祥 王春明	(441)
134. 提高溶出伏安法测金灵敏度的探讨·····	赵多仲	(445)
135. 共存元素对溶出伏安法测定钨的影响·····	赵多仲	(448)
136. 阴极溶出法—碘离子溶出机理的研究·····	夏玉宇 李赛君 王彤文 邵可声	(451)
137. 银微电极阴极溶出伏安法测定痕量碘·····	姜治文 张道悌 华百行	(454)
138. ATA—1 型旋转圆盘电极的研制及其电化学测试·····	石宝祥 应太林 漆德瑞	(458)
139. 电化学方法在土壤学研究中的—些新应用·····	于天仁 张效年	(463)
140. 流动体系固体电极使用与说明·····		(466)

第一部分

紫脲酸胺—钙络合物的极谱研究

郭 渡 汪尔康 (中国科学院长春应用化学研究所)
分析化学, 10, (1982)

硝酸根和亚硝酸根在无铵含镜(Ⅲ)的醋酸缓冲溶液中的脉冲极谱

林祥钦 汪尔康 (中国科学院长春应用化学研究所)
理化检验, 18, (1982)

半微分电分析仪

区炳荣 莫金垣 蔡沛祥 梁军明 (中山大学化学系)
化学通报, 2, 32 (1982)

半微分电化学溶出法测定海水中痕量重金属

莫金垣 蔡沛祥 张 哲 区炳荣 (中山大学化学系)
海洋学报, (1982)

利用金电极极谱测定矿石中的铁

杨小兰 韩海灵 高健民 薛子文 (江苏冶金所)
江苏冶金, (1982)

用极谱法快速测定水中的微量黑索金

沈志松 (国营山东鲁光化工厂)
分析化学, 10, (1982)

SJ—80数字极谱仪的研制

袁民洲 鞠炳生 薛子文 (江苏冶金研究所)
冶金分析, (1982)

N—101型脉冲极谱仪的试制

冯建兴等 (天津第三分析仪器厂) (南开大学化学系环境保护教研室)
分析仪器, (1982)

新极谱学研究(一)多性能新极谱仪及其性能

朱果逸 汪尔康 (中国科学院长春应用化学研究所)
仪器仪表学报, 3, 76 (1982)

新极谱学研究(二)

玻炭汞膜电极新极谱溶出法

朱果逸 汪尔康

(中国科学院长春应用化学研究所)

新极谱法是近年发展起来的一种新的电分析方法^[1-6]。它具有灵敏度高, 分辨能力强、分析速度快以及仪器简单等优点。已逐渐为人们所重视^[7,8]。

后滕正志^[9]等人将玻炭汞膜阳极伏安技术用于半微分电分析法, 取得了良好结果。但阳极溶出技术应用于1.5次微分和2.5次微分新极谱的理论和实际应用均未见报道。本文在前人工作的基础上经理论推导得出了1.5次和2.5次微分汞膜阳极溶出新极谱法的有关公式, 并用我们研制的新极谱仪^[10]进行了验证。作了一些实际样品的分析。

理 论

阳极溶出过程包括两个独立而又有联系的过程即富集和溶出过程。对于富集过程, 在一定浓度的Hg(II)存在下, 氧化体O_x的还原产物溶于汞中。当电解时间为t_p时, 富集于汞膜电极的还原体Red在汞中的浓度可表示为:

$$C_R = 0.62 D_O^{3/2} (2\pi N)^{1/2} \nu^{-1/2} l^{-1} t_p C_O \quad (1)$$

式中C_R为Red在汞膜中的浓度, D_O为O_x在溶液中的扩散系数, N为电极转速, ν 为溶液的动粘度, l为汞膜厚度, t_p为予电解富集时间, C_O为O_x在主体溶液中的浓度。

对于溶出过程, 如汞膜很薄, 及没有动力学反应且为化学计量溶出则可得: ^[9]

$$\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}} Z(x) = \frac{\varphi}{\sqrt{H}} \left\{ 1 - e^{\frac{d-1/2}{clx-1/2}} \left[\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}} Z(x) \right] \right\} + \frac{d^{-1}}{dx^{-1}} \left[\frac{d^{1/2}}{dx^{-1}} Z(x) \right] \quad (2)$$

式中 $\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}}$ 为半微分算符, $\frac{d^{-1/2}}{dx^{-1/2}}$ 为半积分算符, $\frac{d^{-1}}{dx^{-1}}$ 为一阶积分算符,

$$Z(x) = \frac{\varphi(x)}{\sqrt{H}}, \varphi(x) = \frac{J(x)}{C_R \sqrt{D_R \sigma}} \quad \sigma = \frac{nF}{RT} V, \quad H = \frac{e^2 \sigma}{D_R}, \quad \psi = \theta \sqrt{\frac{D_O}{D_R}},$$

$\theta = \frac{f_R}{f_O} \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_s) \right]$, $x = \sigma t$, 其中D_R为还原体Red在汞中的扩散系数, V为电压扫描速度, f_R和f_O分别代表还原体和氧化体的活度系数, E为外加电压, E_s为该物质在标准状态下的氧化还原电位。

(2) 式即为近似的线性扫描汞膜电极阳极溶出半微分曲线方程式。

将(2)式对X进行一次求导得:

$$\frac{d^{1/2}}{dx^{3/2}} Z(x) = \frac{d^{-1}}{dx^{-1}} \left[\frac{d^{3/2}}{dx^{3/2}} Z(x) \right] - \frac{\psi}{\sqrt{H}} e^x \left\{ \frac{d^{-1/2}}{dx^{1/2}} \left[\frac{d^{1/2}}{dx^{3/2}} Z(x) \right] + \frac{d^{-3/2}}{dx^{-3/2}} \times \left[\frac{d^{3/2}}{dx^{3/2}} Z(x) \right] \right\} \quad (3)$$

(3) 式即为近似的线性扫描汞膜阳极溶出1.5次微分新极谱法曲线方程式。

将(3)式对X进行一次求导可得:

$$\begin{aligned} \frac{d^{5/2}}{dx^{5/2}} Z(x) &= \frac{d^{-1}}{dx^{-1}} \left[\frac{d^{5/2}}{dx^{5/2}} Z(x) \right] - \frac{\psi}{\sqrt{H}} e^x \frac{d^{-1/2}}{dx^{-1/2}} \left[\frac{d^{5/2}}{dx^{5/2}} Z(x) \right] \\ &\quad - 2 \frac{\varphi}{\sqrt{H}} e^x \frac{d^{-3/2}}{dx^{-3/2}} \left[\frac{d^{5/2}}{dx^{5/2}} Z(x) \right] - \frac{\psi}{\sqrt{H}} e^x \frac{d^{-5/2}}{dx^{-5/2}} \times \\ &\quad \left[\frac{d^{5/2}}{dx^{5/2}} Z(x) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

(4) 式即为线性扫描汞膜电极2.5次微分阳极溶出新极谱法的曲线方程式。

现进一步考虑峰高, 峰电位关系式。根据法拉第定律可知:

$$J(t) = - \frac{i(t)}{nFA} \quad (5)$$

$$\text{则 } i(t) = - \frac{n^2 F^2}{RT} V A I C_R Z(x) \quad (6)$$

式中A为电极面积。

将(6)式对X半微分得:

$$e(t) = \frac{n^{2.5} F^{2.5}}{R^{1.5} T^{1.5}} V^{1.5} A I C_R \frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}} Z(x) \quad (7)$$

将(7)式对X求导得:

$$e'(t) = - \frac{n^{3.5} F^{3.5}}{R^{2.5} T^{2.5}} V^{2.5} A I C_R \frac{d^{3/2}}{dx^{3/2}} Z(x) \quad (8)$$

将(8)式对X求导得:

$$e''(t) = \frac{n^{4.5} F^{4.5}}{R^{3.5} T^{3.5}} V^{3.5} A I C_R \frac{d^{5/2}}{dx^{5/2}} Z(x) \quad (9)$$

当处于峰值时 $\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}} Z(x)$, $\frac{d^{3/2}}{dx^{3/2}} Z(x)$, $\frac{d^{5/2}}{dx^{5/2}} Z(x)$ 分别为一常数 Ke , Ke' 和

Ke'' 。同时联合(1)式则可得:

$$e_{pp} = k_1 \frac{n^{5/2} F^{5/2} D_0^{3/2} N^{1/2} V^{3/2}}{R^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}} A t_p Co \quad (10)$$

$$e'_{pp} = k_2 \frac{n^{1/2} F^{1/2} D^{3/4} N^{1/2} V^{1/2}}{R^{3/2} T^{3/2} \nu^{1/2}} A t_p C_0 \quad (11)$$

$$e''_{pp} = k_3 \frac{n^{3/2} F^{3/2} D^{5/4} N^{3/2} V^{3/2}}{R^{5/2} T^{5/2} \nu^{3/2}} A t_p C_0 \quad (12)$$

其中 k_1 值已为后藤正志^[9]等人提出, k_2 , k_3 值我们正进一步计算验证。

利用JP-S1型新极谱仪^[10]在相应的实验条件下记录Cd(Ⅱ)的汞膜阳极溶出法的 $e' \sim E$ 和 $e'' \sim E$ 曲线, 曲线图形与理论推导相符。同时对该方法的分析性能进行了研究。

实验部分

仪器: 所用仪器为JP-S1型新极谱仪。旋转玻炭电极为工作电极, 系国营吉林省 8270 厂产品。Ag/AgCl, 饱和KCl为参比电极, 铂丝为对极。

试剂: 所用试剂均为超纯或保证级试剂。用三次石英容器蒸馏水。标准溶液均配成 $10^{-3}M$ 贮备液, 用时稀释成所需浓度。支持电解质为加入一定量Hg(Ⅱ)的不同浓度的 KNO_3 , HCl和NaAc-HAc缓冲溶液。电解池和所有制备样品及标准溶液的器皿均用1:1 HNO_3 浸泡过液, 用时再用三次蒸馏水冲净。电极在每次使用前用碳化硼抛光粉抛光, 然后依次用氨水, 乙醇, 三次蒸馏水冲净待用。

手续: 将样品和支持电解质按需要份数和浓度混合到最终10毫升, 注入电解池。通高纯氮气2~5分钟除氧。然后在通氮气, 旋转电极的情况下予电解, 予电解电压在测Cd(Ⅱ)时为-1.0V, 同时测Cu(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Pb(Ⅱ), Zn(Ⅱ)时为-1.5V电解富集一定时间。测定ppt(10^{-12})级时至少富集5分钟, 测ppb级时大约须2分钟。予电解富集后电极停止旋转, 静止30秒后以一定的扫描速度正向扫描, 同时记录相应曲线。

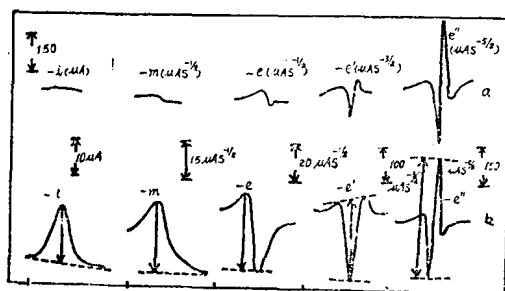


图1. Cd(Ⅱ)的各类溶出曲线

a. 同一灵敏度档记录的各类曲线

b. 不同灵敏度档记录的各类曲线

10ppbCd(Ⅱ), 0.1M KNO_3 +

0.01M HNO_3 + $10^{-4}M$ Hg(Ⅱ)

于-1.0V富集2分钟 $V=60mV/S$

i, 电流, m, 电流的半积分; e,

电流的半微分 e' 电流的1.5次微分;

e'' 电流的2.5次微分。

实验结果

1. 各类溶出曲线比较

从图1-a可见, $e' \sim E$ 曲线为一具有高度不等的两个负峰和一个较大的正峰; $e'' \sim E$ 曲线为一具有一大一小的正峰和一大一小的负峰。图中两个小的正峰和负峰在扫描速度较快和被测离子浓度较低时不明显。这些分别符合(8)式和(9)式的方程式。

比较图1-b可见, 随着微分阶次的增加, 峰形逐步尖锐愈有利于提高分辨能力。在同一扫速时, 特别是扫速较快的情况下, 随着微分阶次的增加, 峰高大幅度地增加。因此有利于提高灵敏度。

2. 分析灵敏度

图 2 可见, 5 ppt 的 Cd (I) 峰峰型良好。如进一步降低空白和增加予电解时间可使灵敏度进一步提高。

3. 峰高与测定物浓度的关系

从图 3 可见, Cd (I) 的 ppb 级关系良好, ppt 级也呈线性关系, 须要严格控制操作条件。

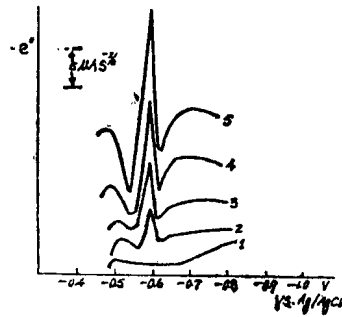


图 2 ppt 级 Cd (I) 溶出 $e'' \sim E$ 曲线

0.01M HCl+ 10^{-5} M Hg(I),
-1.0V 富集 5 分钟
 $V=100\text{mV/S}$
1 : 0; 2 : 5; 3 : 10; 4 : 20; 5 : 40ppt

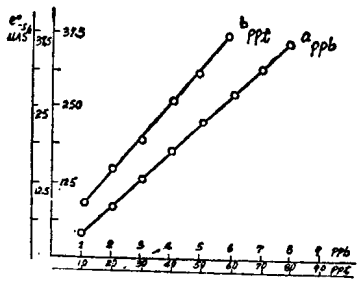


图 3 Cd (I) 的峰高一浓度关系

a. ppb 级 0.1M HCl+ 10^{-4} M Hg(I),
-1.0V 富集 2 分钟
b. ppt 级 0.01M HCl+ 10^{-5} M Hg(I),
-1.0V 富集 5 分钟

4. 重现性

表 1 列出了十次测定结果的重现性。

表1 PPb和Ppt级Cd (I) 测定结果*

次 数		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	均值	标准偏差
10 ppb	e'_{PP}	154	152	148	156	154	154	148	150	156	150	152.2	3.05
	e''_{PP}	465	460	460	470	468	472	460	458	470	462	464.5	5.15
100 ppt	e'_{PP}	20.5	20.4	20.4	20.6	20.5	21.2	20.3	19.0	19.2	21.4	20.35	0.75
	e''_{PP}	62	60	60	63	63	65	60	59	60	65	61.7	2.21

*10 ppbCd (I) 于 0.1M KNO₃ 中, -1.0 富集 2 分钟, $V=100\text{mV/S}[\text{Hg}(\text{ I })]$; $1 \times 10^{-4}\text{M}$

100 pptCd (I) 于 0.1M HCl 中, -1.0 富集 5 分钟, $V=100\text{mV/S}[\text{Hg}(\text{ I })]$; $1 \times 10^{-5}\text{M}$

5. 扫速 (V) 与峰高 (h), 峰宽 (w_{pp}) 和峰电位 (E_p , E_{pp}) 的关系。

从图 4 可知, $e'_{pp} \propto V^{2.5}$ 和 $e''_{pp} \propto V^{3.5}$ 。故可用较快的扫描速度获得较高的灵敏度。但提高扫速受记录器响应速度和半积分元件时域响应下限以及汞膜厚度的影响。

从表 2 可见, 在扫速不太快的情况下, 峰宽与扫速无关。当扫速较快时峰宽加大, 其原因同上。从表 2 还可见, 峰电位随扫速的增加有正移趋势, 这符合理论上的预示 [9] ,