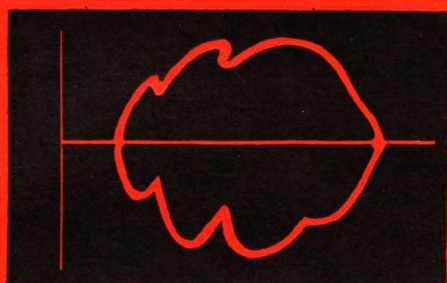


示波极谱滴定



江苏科学技术出版社

示波极谱滴定

高 鸿 著

江苏科学技术出版社

1985·南京

特约编辑 蒋硕孝
封面设计 余连如

示波极谱测定

高 鸿 著

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：盐城市印刷厂

开本850×1168毫米 1/32 印张 6.5 字数 160,000

1985年4月第1版 1985年4月第1次印刷

印数1—3,800册

书号:13196·180 定价:(精)1.80元

责任编辑 赵所生

序

示波极谱滴定是捷克学者于五十年代中期提出的一种容量分析方法。由于当时使用滴汞电极并用作图法确定滴定终点,这个方法并未受到重视,很少有人研究。1966年至1968年期间,南斯拉夫学者使用铂电极做了一些工作,但未能继续下去。本书作者和南京大学的同事从1964年开始这方面的工作。常用的电极是汞膜电极。最近几年的工作表明,这是一个很有发展前途的领域。示波极谱滴定既有一般物理化学滴定法的优点,又有指示剂滴定法的优点:装置简单,终点直观,操作方便,应用广泛,特别适用于药物分析。本书主要是在我们多年工作的基础上写成的。

此外,本书还收集了国内外(主要是国内)示波极谱滴定方面的文章,目的是起交流、推广的作用。打算每三年将此书修订一次,以及时反映这一领域的最新成果。如果本书能对“四化”有所贡献,能为社会主义建设添加一砖一瓦,作者将感到莫大的欣慰。

本书在各方面都存有缺陷,希望读者多加指正。

高 鸿

1983年于南京

目 录

序

第一章 绪论

第一节 交流示波极谱的定义及其在极谱分析中的地位.....	1
I. 两种电解过程.....	1
II. 极谱方法的分类	2
III. 交流示波极谱的定义	3
第二节 交流示波极谱曲线的由来	3
I. $E-t$ 曲线.....	3
II. $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线.....	5
III. $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线	7
第三节 示波极谱的用途和示波极谱滴定的特点	8
I. 检验物质	8
II. 痕量分析	9
III. 常量分析 示波极谱滴定法的特点	10
第四节 示波极谱滴定的发展历史	13
I. 对比滴定法	14
II. 稀释滴定法	14
III. 示波极谱滴定法	14
第五节 示波极谱滴定的仪器装置	17

I. 装置	17
II. 线路	18
III. 电极	18
参考文献	19

第二章 沉淀滴定法

第一节 铬酸钾滴定法	21
I. 铅的滴定	22
II. 钡的滴定	25
III. 石膏中硫酸根的测定	28
第二节 铅滴定法	33
I. 钼酸根 MoO_4^{2-}	34
II. 钨酸根 WO_4^{2-}	37
III. 磷酸根 PO_4^{3-}	40
第三节 肟滴定法	44
I. 丁二酮肟滴定镍	44
第四节 四苯硼钠滴定法	49
I. 钾的测定	49
II. 铊的滴定	57
III. 硫酸阿托品的滴定	57
IV. 氨基比林的滴定	59
V. 三乙胺的滴定	60
VI. 四乙基氢氧化铵的直接滴定	61
VII. 甲基硫酸新斯的明注射液	62
VIII. 盐酸普鲁卡因注射液	67
IX. 溴丁东莨菪碱	74
第五节 锌盐滴定法	81
I. 亚铁氰根	82
第六节 银盐滴定法	84

I. 硝酸银直接滴定叶酸	84
I. 磺胺噻唑和磺胺吡啶	86
第七节 亚铊滴定法	91
I. 铬酸根	91
I. 钒酸根及马钱子碱	92
参考文献	96

第三章 络合滴定法

第一节 EDTA滴定Ca	100
I. 像的直接滴定	100
I. 反滴定	103
第二节 EGTA滴定Ca	104
I. 纯钙溶液的滴定	106
I. 大量镁存在下EGTA滴定钙	107
III. 石灰岩和超基性岩矿样品中CaO含量的滴定	108
IV. 纯钙锶钡碳酸盐混合物中钙的滴定	109
V. 矿石中CaO的滴定	112
第三节 EDTA滴定Zn	117
I. 氨性底液中用EDTA滴定Zn	117
I. 锌矿中锌的滴定	120
第四节 锌和镉的连续滴定	122
I. 锌和镉的连续滴定	124
I. 矿渣样品中锌镉的连续滴定	126
III. 金属镉中Cd与Zn的滴定	126
第五节 EDTA滴定Al	126
I. 水溶液中铝的滴定	127
I. 铝合金中铝的滴定	129
III. Na-X型分子筛中Al的滴定	130
IV. 氯化铝溶液中铝的滴定	130

V.胃舒平中 Al_2O_3 含量的滴定	131
第六节 镉滴定二巯基丁二钠	133
I.二巯基丁二钠的测定	133
第七节 EDTA滴定 $\text{Fe}(\text{III})$	135
I.EDTA滴定 $\text{Fe}(\text{III})$, SnCl_2 反滴法	135
I.铁矿中Fe的测定EDTA- SnCl_2 法	136
III.EDTA测定 $\text{Fe}(\text{III})$, Zn^{2+} 反滴法	137
IV.铁矿中Fe的测定, Zn^{2+} 反滴法	137
参考文献	138

第四章 中和滴定法

第一节 中和指示剂	140
I.金属指示剂	140
I.有机指示剂	141
第二节 弱酸与弱碱的相互滴定	145
I.醋酸滴定氢氧化铵	146
I.氢氧化铵滴定醋酸	146
第三节 强碱滴定极弱酸	148
I.硼酸的直接滴定	148
I.苯酚的直接滴定	149
第四节 强酸滴定极弱碱—盐酸滴定氨基比林	153
第五节 强酸滴定弱酸盐—盐酸滴定碳酸钠	155
第六节 有机碱及有机酸的盐类药物在水液中的中和滴定	158
I.硫酸阿托品	159
I.盐酸麻黄碱	161
III.盐酸普鲁卡因	164
IV.枸橼酸哌嗪	165
V.荧光素钠	168
VI.苯巴比妥钠	169

参考文献	170
------------	-----

附录

测定步骤中使用的试剂	172
------------------	-----

滴定步骤索引	183
--------------	-----

主题索引	191
------------	-----

作者索引	194
------------	-----

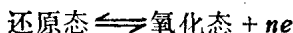
第一章 绪 论

利用交流示波极谱图的突然变化指示滴定终点的容量分析方法，称为示波极谱滴定法。要了解示波极谱滴定的原理，首先要了解交流示波极谱和它的曲线。

第一节 交流示波极谱的定义及其在极谱分析中的地位

I. 两种电解过程

奈恩斯特方程式告诉我们，对于可逆电极反应，



不论电极反应朝哪个方向进行，电极电位总遵守下列公式：

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{氧化态}]^0}{[\text{还原态}]^0}$$

这个公式的涵义有两个方面：(1)对于一定的氧化还原体系，电极表面氧化态与还原态活度的比率决定于电极电位；(2)对于一定的氧化还原体系，电极电位决定于电极表面氧化态与还原态活度比率。电极电位和活度比率究竟哪一个起主导作用呢？要看电解过程。

有两种电解过程：控制电位电解过程和 控制电流电解过程。〔1〕

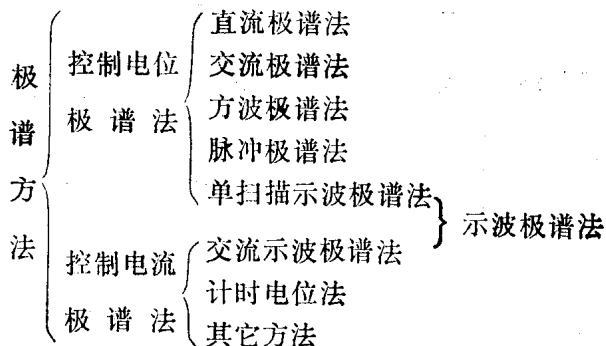
在控制电位电解过程中, 电极电位是被控制的对象。人们调节外加电压使工作电极(被测离子起反应的电极)的电位控制在一定值或某一小范围内, 使被测离子在电极上析出, 其它离子留在溶液中。电极电位决定哪一个氧化还原体系在电极上起反应以及反应进行到什么样的程度, 即电极电位决定活度比率。

在控制电流电解过程中, 电流是被控制的对象。外加电压一般比较大, 保证电极上总有电极反应不断发生, 使电流强度保持不变。容易在电极上起反应的氧化还原体系先在电极上起作用, 等到电极表面这一体系消耗到一定程度以后, 另一体系接替它在电极上起反应。这时工作电极的电位决定于哪一个氧化还原体系在电极上起反应以及反应进行到什么程度, 即电极电位决定于活度比率。

由于电解过程分为上述两大类, 所以凡是建立在电解过程上的电化学分析法(电解分析、库仑分析和极谱分析)无不分为两大类。

I. 极谱方法的分类

极谱方法同样分为两大类: 控制电位极谱法和控制电流极谱法。



在控制电位极谱法中,极化电极的电位是被控制的对象,是激发信号;电流是被测定的对象,是响应讯号。根据电位变化的方式不同,控制电位极谱法细分为好几种方法。在控制电流极谱法中,通过电解的电流是被控制的对象,是激发信号;电位是被测定的对象,是响应讯号。根据电流变化的方式不同,控制电流极谱法也细分为好几种方法。

Ⅱ. 交流示波极谱的定义

在以上方法中,单扫描示波极谱法和交流示波极谱法都要借助阴极射线示波器观察极谱曲线,所以都叫“示波极谱法”。为了区别这两种方法,1976年国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)建议:把交流示波极谱法命名为“示波极谱法”,而把另一方法叫做“单扫描极谱法”。〔2〕由于人们还没有普遍接受这个建议,所以本文仍沿用原来的名称。交流示波极谱首先是由 Heyrovsky 在 1941 年提出的。〔3〕第一台利用正弦波的交流示波极谱仪是 1943 年由 Heyrovsky 与 Forejt〔4〕提出的。交流示波极谱法因而又称 Heyrovsky-Forejt 法。

第二节 交流示波极谱曲线的由来〔5,6〕

在交流示波极谱中,送进电解池的是恒振幅的交流电,测定的是电极电位的变化。有三种电位曲线:

$$E-t, \frac{dE}{dt}-t \text{ 和 } \frac{dE}{dt}-E \text{ 曲线。}$$

I. $E-t$ 曲线

获得 $E-t$ 曲线的仪器装置见图 1-1, 将 220V 的交流电通过一个兆欧的高电阻通入电解池 C, 电解池的极化电极常用汞膜

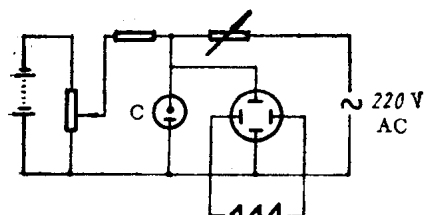


图1-1 获得 $E-t$ 曲线的装置

电极，去极化电极常用沾汞银电极，钨电极等。为了使极化电极的电位变化控制在0至-2V之间，使用1V左右的直流偏压。由于外线路中的电阻很大，交流电的电压降几乎全部落在高电阻上，所以通过电解池的交流电振幅是恒定的，与电解池的反电压无关。

极化电极电位随时间的变化($E-t$ 曲线)在示波器荧光屏上显示出来。此时示波管垂直偏向板和两个电极相连；在水平偏向板上用锯齿波扫描。

$E-t$ 曲线的形状见图1-2，当溶液中不含任何去极剂(包括支持电解质在内)，电极上没有任何电极反应时，通过电解池的只有充电电流 i_c 。

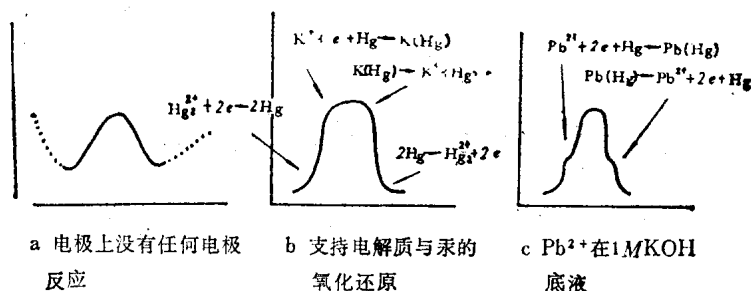


图1-2 $E-t$ 曲线的解释

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt} = \frac{V}{R} \sin \omega t \quad (1)$$

式中 V 为交电流的振幅， R 为高电阻， C 为电极上的微分电容。由(1)

$$dE = \frac{V}{RC} \sin \omega t dt$$

$$\text{积分, } E = \frac{-V}{RC\omega} \cos \omega t = \frac{i_0}{\omega C} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (2)$$

这就是图 1-2 中曲线 a 的方程式。溶液中仅含支持电解质（例如 1M KOH）时， $E-t$ 曲线如图 b 所示。底部和顶部都出现了水平部分。水平部分的出现说明极化电极上有物质在起反应。当电极上有物质起反应时，电极电位决定于电极表面氧化态与还原态的活度比率。比率改变 10 倍，电位变化 $0.059/n(25^\circ\text{C})$ 。因此，电极上有物质起反应就能使电位相对稳定下来，出现电位的“时滞现象”。图 b 中左边底部的平坦部分来源于汞离子的还原，右边底部的平坦部分来源于汞的氧化。左边顶部的平坦部分来自钾离子的还原，右边顶部的平坦部分来自钾的氧化。在 $E-t$ 曲线的左半边，电极上起还原反应，电极是阴极，这半边称为阴极支。在 $E-t$ 曲线的右半边，电极上起氧化反应，电极是阳极，这半边称为阳极支。当溶液中含有去极剂时，在阴极支或（和）阳极支产生折扭（图 c）。如果去极剂的电极反应是可逆反应，则在阴极支和阳极支的同一电位产生两个对称的折扭。如果电极反应的可逆性差，两个折扭不对称，甚至只有一个折扭。物质在电极上吸附，减小双电层的电容，也会产生折扭。

I. $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线

获得 $dE/dt-t$ 曲线的装置见图 1-3。在两个电极之间并联一个小电容 C' （约为 $0.01 \mu\text{F}$ ）和一个电阻 R' ，通过这个旁路的电流为 i'_c 。通过电极的充电电流为 i_c 。

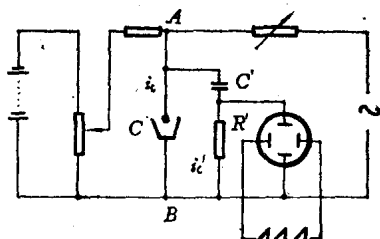


图 1-3 获得 $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线的装置

电极表面双电层的电容 C 约为零点几个微法,比 C' 大得多,有下列关系:

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dE}{dt} \quad (1)$$

$$i_c' = C' \frac{dE'}{dt} \quad (3)$$

$$E' = E - i_c' R' \quad (4)$$

E' 为加在 C' 上的电压, E 为AB间的电位差。由于 $i_c' R'$ 很小, E' 可以看作等于 E 。所以

$$\frac{i_c'}{C'} = \frac{dE}{dt} = \frac{i_c}{C} \quad (5)$$

$$i_c' R' = R' C' \frac{dE}{dt} \quad (6)$$

所以加在垂直偏向板上的讯号与 $\frac{dE}{dt}$ 成正比,水平偏向板上用锯齿波扫描,荧光屏上的图象为 $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线。

$\frac{dE}{dt}-t$ 曲线是 $E-t$ 曲线的微分曲线(图1-4)。当有去极剂存在

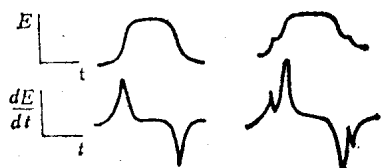


图1-4 $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线和与之对应的 $E-t$ 曲线

时, $E-t$ 曲线上出现折扭, $\frac{dE}{dt}-t$ 曲线上出现切口,去极剂的浓度愈大切口愈深(图1-5)。由于通过电解池的电流是恒定的,其值

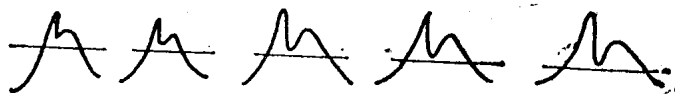


图1-5 当 Pb^{2+} 在 $1N NaOH$ 中的浓度由 $1 \times 10^{-4} M$ 增至 $8 \times 10^{-4} M$ 时,切口的深度逐步加大

为 $V/R \cdot \sin \omega t$ 。电解电流增大,充电电流减小,所以切口深度代表由于电解电流增加而引起的电容电流的缩减量。切口深度与去极剂的浓度有关:

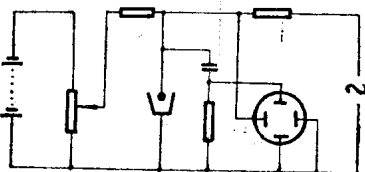
$$h = \frac{(n^2 F^2 / R T) \sqrt{D} C^*}{(n^2 F^2 / R T) \sqrt{D} C^* + 4 C \sqrt{\omega}} \quad (7)$$

式中 C^* 为去极剂的浓度, C 为微分电容, $\omega = 2 \pi f$ 。

II. $\frac{dE}{dt} - E$ 曲线

常用的示波极谱曲线是 $\frac{dE}{dt} = f(E)$ 曲线。获得这种曲线的装置见图1-6, 这时示波管垂直偏向板反映 $\frac{dE}{dt} - t$, 水平偏向板反

图1-6 获得 $\frac{dE}{dt} - E$ 曲线的装置



映 $E - t$, 最后得到的是 $\frac{dE}{dt} - E$ 曲线。空白溶液的 $\frac{dE}{dt} - E$ 曲线及其由来见图1-7。空白溶液左边的亮点是零V, 右边的亮点是 -2V。在左边亮点Hg被氧化, Hg_2^{2+} 被还原(1,2,5,6), 在右边亮点支持电解质离子(例如 Na^+ , K^+) 被还原, 所生汞齐被氧化(3, 4)

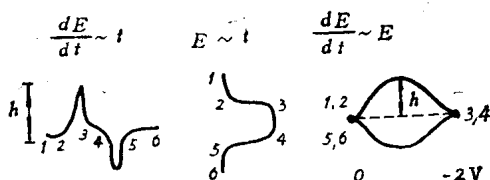


图1-7 空白溶液 $\frac{dE}{dt} - E$ 曲线的由来

当溶液中存在去极剂时, $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线上出现切口(图1-8), 当阴极支上的切口和阳极支切口是在同一电位, 说明电极反应是可逆的。离子的浓度愈大, 切口愈深。

切口的深度与去极剂的浓度 C^* 有关〔7〕

$$h = ae^{-bC^*} \quad (8)$$

式中 h 为切口尖端距电位轴(图1-8)的距离。公式8中 a, b 为常数。

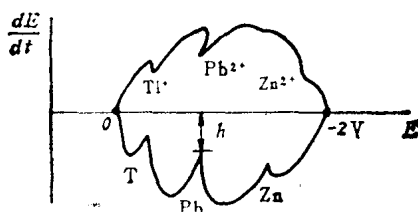


图1-8 Tl^+, Pb^{2+}, Zn^{2+} 的 $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线

第三节 示波极谱的用途和示波极谱滴定的特点

交流示波极谱曲线至少有三种用途。

I. 检验物质

图1-8为三种无机离子的 $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线。图1-9为一些有机物质的 $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线。这些示波极谱曲线可用来检验物质, 在化工厂和药厂中可能很有用处。可惜灵敏度一般为 $10^{-5}M$, 不是很高, 否则用它来作环境检测倒很省事。