

極譜分析法

J. HEYROVSKÝ 原著

周 南 譯

科學技術出版社

極譜分析操作法

J. HEYROVSKÝ 原著

周 南 譯

科學技術出版社

內 容 提 要

本書係根據極譜分析的創始者海路夫斯基教授所著的原書譯出。全書共分作二部分：第一部分為儀器裝置，分章論述極譜儀及其附屬裝置與自動記錄極譜儀等，並就各種基本概念為深入討論。此外又涉及儀器的檢驗法、操作時發生故障的原因及預防汞中毒的基本知識。第二部分的操作方法，計分毋須去氧法及各種去氧分析法、微量分析法、畸峯壓制法、未知溶液分析法以及新穎的示波極譜分析法的等數章。

本書所舉實例甚多，涉及的範圍亦甚廣，凡金屬、無機物、有機物、純粹試劑、藥物的分析以及生物化學與物理化學方面的應用均搜羅無遺，故可供從事分析及研究工作者學習與參考之用。

極 譜 分 析 操 作 法

POLAROGRAPHISCHES PRAKTIKUM

原 著 者 J. HEYROVSKÝ

原出版者 SPRINGER VERLAG,
BERLIN, (1948)

譯 者 周 南

*

科學技術出版社出版

(上海建國西路336弄1號)

上海市書刊出版業營業許可證出○七九號

中科藝文聯合印刷廠印刷 新華書店上海發行所總經售

*

書號：21

(原中中科版印2,000冊)

開本 762×1066 耗 1/32·4 1/2 印張·80,000 字

一九五六年三月新一版

一九五六年三月第一次印刷·印數1—2,020

定價：六角五分

原 序

著者鑒於霍恩氏所著極譜分析法一書早已絕版，且其內容亦不能與極譜分析的最新發展相配合；乃覺有出版本書的必要。在極譜分析方面，著者已積有二十餘年的實際經驗，對於極譜分析的方法，亦時加改進，故能根據自身的經驗，從事本書的著述。爲了對初學者闡明極譜分析方法關於物理方面的原理起見，本書首先所述的各種分析方法祇需數種最簡單的物理儀器——例如：電流計、滑線電橋以及電解池等。且附圖極多，更易明瞭。此點對於手頭尙無極譜儀的讀者裨益尤多。但本書最後部分所述的各種分析方法，則需一種工業上用的新穎工具——陰極射線示波器。

本書可補著者所著極譜分析一書之不足。極譜分析（一九四一年維也納出版，全書共五百十四頁）係一篇幅較多的專書，其內容偏重於極譜分析的理論與各方面的應用，對於操作方法、實驗示例以及實際問題的解答諸方面則並未作系統性的敘述。本書則從實際出發，由於爲篇幅所限，僅能就理論與分析方法中最必要的部分加以論述。著者專心致力於採取實驗的方式，向讀者介紹各種不同的極譜分析方法，俾使讀者在實際操作時不

致發生困難。 參考文獻在極譜分析一書中搜集甚多;故本書引證極少。

約·海路夫斯基

譯 序

現在我國已經開始了經濟建設的第一個五年計劃。由於經濟建設事業發展的飛速，傳統的化學分析方法已不能滿足客觀形勢的迫切要求。因此，掌握新穎的快速的器械分析與物化分析的方法已經成為我國科技工作者當前的急務了。

就各種器械分析方法而論，當推極譜分析用途最廣，故亦最為重要。近來已引起國內科技界的普遍重視與莫大興趣，惟關於極譜分析的專書則尚付缺如。譯者有鑒於此，乃覺有譯述本書的必要。

本書的原著者約·海路夫斯基教授 (J. Heyrovský) 係極譜分析的創始者，毋待介紹。本書通暢易曉，處處從實際出發，不尚艱深的理論，且附圖極多，按圖可以索驥；但另一方面，在列舉觀察所得各種現象的同時，又多加以理論上的說明。著者的旨趣在運用教育學上“直觀”的原則，通過觀察所得的種種表面現象，把讀者的感性認識提高到理性認識，藉以明瞭現象的本質。本書圖文並茂，深入淺出，從實際出發，同時又結合理論，是其特色，乃海氏近年來精心結構之作，亦為渠二十餘年來所累積的寶貴經驗的總結，實為一本良好的參考書籍。

本書譯名，多以學術名詞統一工作委員會所編訂的物理學名詞、化學物質名詞、化學儀器名詞以及化學名詞草案為依據。至於尚無譯名的名詞，亦皆由譯者仔細推敲，務求能表達原意，通暢易曉。

本書譯成後，承中國科學院徐墨耕先生校閱全稿；又承王康同志代為整理底稿、並繪附圖；在譯書之初，老友蕭學忠教授遠在東北，給予鼓勵極多。譯者謹於此致以衷心的感謝。

在譯述本書期間，譯者雖謹慎從事；但自知各方面的水平均極有限，謬誤與未盡妥善之處恐仍所不免，尚請讀者隨時予以指正！

甚望本書能給予參加祖國偉大的社會主義建設事業的科技工作者們一些幫助！

譯 者

一九五四年國慶節於上海

目 次

原序·····	i
譯序·····	iii

第一編 儀器裝置

導言·····	1	七、極譜滴定法·····	25
一、最簡單的裝置·····	2	八、極譜儀及其附屬裝置·····	27
1. 滴汞電極·····	3	1. 測定靜汞電極電位的裝置·····	30
2. 電流電壓曲線·····	6	2. 分壓滑線上電壓降的調節裝置·····	31
3. 應用示例·····	8	3. 滴汞電極的陽陰極化裝置·····	31
二、應用鏡測電流計的裝置·····	10	4. 負荷電流的抵消裝置·····	33
1. 阻尼的調節裝置·····	10	5. 其他裝置·····	34
2. 靈敏度的調節裝置·····	11	九、自動記錄極譜儀·····	34
三、電解池·····	13	十、汞中毒的預防方法·····	34
四、去氧的方法·····	19	十一、儀器的檢驗方法·····	35
五、去極電壓與半階電位的 測定法·····	21	十二、拍攝曲線過程中受到干擾 的原因·····	41
六、惰性電解質的重要性·····	24		

第二編 極譜分析法

導言·····	45	3. 有機物的還原反應：	
一、毋須去氧的方法·····	48	醛類的測定·····	51
1. 金屬的澱積：		蜂蜜與轉化糖中左旋糖的測定·····	51
錫製劑中跡量鎂的測定·····	48	乙醚的純度檢驗·····	52
2. 無機物的還原反應：		丙酮的間接測定·····	53
過氧化氫的測定·····	49	苯胺中跡量硝基苯的測定·····	54

4. 有機物的氧化反應:

測定維生素丙用的標定曲線圖 55

5. 催化性的放氫作用:

測定胱氨酸用的標定曲線圖 58

蛋白質分解過程的探討 60

二、二氧化碳去氧法

(毋須隔絕空氣) 62

1. 金屬的澱積: 加入標定法 62

2. 測定鐵時的無機氧化還原反應 64

3. 有機物的還原反應:

片劑中糖精的測定 66

4. 氯離子的陽化去極作用 66

三、亞硫酸鈉去氧法

(毋須隔絕空氣) 67

1. 金屬的澱積:

極譜與半階電位的測定法 67

黃銅中銅與鋅的測定 71

銅中跡量鉛的測定 72

2. 陰離子的還原反應 73

四、氮氣或氫氣去氧法

(須隔絕空氣) 75

1. 金屬的澱積:

銅階與鋅階的分離 75

鉛階與銻階的分離 77

2. 陽離子的還原反應 78

3. 陰離子的逐級還原反應 79

4. 硝酸鹽與亞硝酸鹽的測定 80

5. 電解質的陰化階與陽化階 82

6. 有機物的還原反應 83

7. 有機溶劑 85

五、微量分析法 86

1. 電解池 86

2. 蒸餾水中跡量金屬的測定 88

3. 調節靈敏度至最高檔的方法 89

4. 利用反向電流測定非貴金屬

元素的方法 91

六、壓制畸峯的方法 93

1. 以染料壓制畸峯的方法 93

2. 以天然產物壓制畸峯的方法 94

3. 水的純度檢定法 95

七、分析未知溶液組成的方法 96

八、示波器上的電位時間曲線 106

1. 電極反應的可逆性的研究 107

2. 示波器上的極譜 111

3. 電位時間曲線的導微函數 113

4. 流汞電極 114

九、附表 117

1. 無機化合物的還原電位 117

2. 澱積時的半階電位 118

3. 陽極極化時的去極電位 119

4. 若干氧化還原反應的半階電位 120

5. 重要有機化合物的還原電位 120

十、實驗所需的試劑與儀器 124

附 錄

參考文獻 127

中德文學術名詞對照表 129

人名地名音譯對照表 133

第一編 儀器裝置

導 言

極譜分析係一種利用電解作用的分析方法，所得到的電流電壓曲線可供試液中某些成分的定性和定量分析之用。爲了使操作條件完全相同起見，特採用滴得極慢的汞電極。汞滴係自一厚壁玻璃的毛細管滴入待分析的試液中。電解池的底部鋪有一層汞層，作第二電極之用。分析時逐漸增加滴汞電極上的電壓；並用一靈敏的電流計測定通過試液的電流。試液中如有各種不同成分存在，當電壓到達一定的數值時，電流將有增加。應用滴汞電極進行電解的優點如下：

1. 由於汞滴的有規則的滴落，電解時經常出現新的電極表面，故可不受以前的電極反應的影響。電極表面的光滑程度亦合乎理想。因此，電流的大小完全決定於試液的組成與加在滴汞電極上的電壓；但與電解時間的久暫無關。故分析結果可完全重演。

2. 由於滴汞電極的表面很小，當電流強度極小時，其上的電流密度已相當高，足能使滴汞電極極化。極化作用係由於電極本身電位的增加，產生一種力，與所加的電壓相對抗。故電流

的通過受到一定的限制。試液中的成分有一部分在汞滴的很小表面層中由於電解而告損失，惟爲量極微，可以略而不計。故此項電解可任意重演，試液的組成並不因此而具有顯著的改變。

3. 由於在新的汞表面上氫的過電壓很高，故滴汞電極的電位可達到很大的負值，並無發生氫氣的干擾作用。所以鹼金屬的澱積可在中性溶液中進行。

4. 此種方法的另一優點是：所需儀器均極簡單，容易製造。如應用以後所述的自動儀器——極譜儀，則可得到迅速和客觀的分析結果。

由於上述種種優點，著者曾採用此種方法，研究各種不同性質的電極反應；並發現其中有很多反應可適用於分析方面。

一、最簡單的裝置

應用滴汞電極進行電解的方法，即使採用最簡單的裝置，亦能供分析之用。此種最簡單的裝置，對初學者來說，在理論上亦最易於理解。所需各種簡單儀器在一所高等學校內均不虞缺乏，故此種分析方法宜列爲電化學實驗的內容之一。

最簡單的裝置（圖 1）可用一滑線電橋，其電阻爲 10~20 歐姆。電橋的兩端 A 與 B 係與一 2 或 4 伏特的鉛蓄電池相聯接。滴汞電極上所需的電壓係從 A 端與滑動接觸 S 處分出。盛放試液的電解池 Z 係一普通的燒杯，其容量爲 5~20 毫升，杯底鋪有一層汞層，其厚度約爲 5 毫米。滴汞電極則浸沒在試液中。

滴汞電極乃整個裝置中最重要的部分，故其製法和特點有加以詳述的必要。

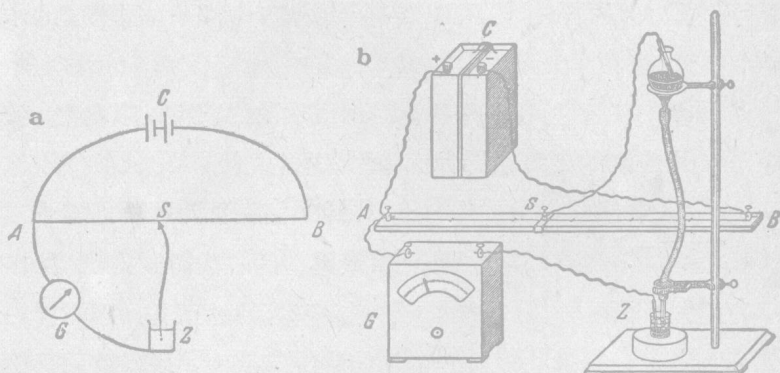


圖1. 用滴汞電極電解的裝置簡圖

1. 滴汞電極 最適於大多數分析用的是一種厚壁玻璃的毛細管，其外徑約為 5 毫米，其內徑約為 0.08 毫米，其長度以 25 厘米為最適宜。於距末端 7~8 厘米處，用銼刀刻劃一痕，輕輕折斷，斷口愈平愈佳。貯汞瓶係高懸在鐵架上的鐵環中，其寬度約為 6~7 厘米（圖 1 與 6）。瓶的下端接一橡皮管，其長度約為 60 厘米，其外徑為 6~7 毫米，管壁的厚度為 1~1.5 毫米。毛細管即插在橡皮管的下端，插入的深度約為 2 厘米。貯汞瓶中充滿汞以後，將橡皮管搖盪數下，即可驅出其中的空氣泡。毛細管的上端用一鉗子夾住，使之固定不動；其下端則浸入 1*N* 氯化鉀溶液中。盛放溶液的燒杯底部鋪有一層汞層。毛細管的下端至

少須較液面低數毫米,但應高出汞層數毫米至一厘米。毛細管的位置以在溶液的正中為最佳。爲了在掉換溶液時便於燒杯上下不致觸及毛細管起見,可在燒杯下面墊一塊 3~4 厘米厚的木塊。

鐵架的高度應為 40~50 厘米,鐵環的內壁應襯以木圈(橡皮管如用透明的聚氯乙烯合成橡膠代替,尤佳)。然後將滴汞電

極的汞滴滴落時間調節至 3 秒(最適當的汞滴時間),此時停錶係必不可缺的工具。因爲在一特定的溶液中,汞滴時間係由汞壓與電極電位所決定,故須將滴汞電極與靜汞電極短路,俾使滴汞電極的電位等於當量甘汞電極的電位。燒杯與貯汞瓶中各放入鉑汞接觸管,電路即由此接出。鉑汞接觸管係一小玻管,其密閉的一端熔有一段鉑絲在內,管內貯汞。放在燒杯中的鉑汞接觸管,其下端須彎曲(圖 2),俾使露出的鉑絲尖能完全浸沒在汞層中而不易折斷。放在貯汞瓶中的鉑汞接

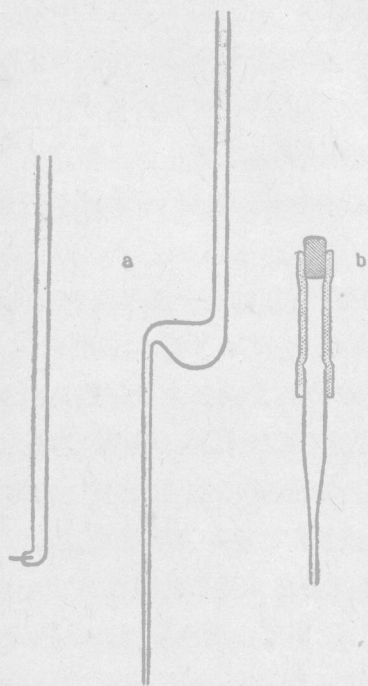


圖 2. 鉑汞接觸管與吸管

觸管，其彎曲處的底部應稍隆起，藉以消除接觸管阻塞貯汞瓶的可能性。接觸管中的汞係用圖 2 所示的吸管滴入。當二電極短路時，將貯汞瓶徐徐下降直至汞滴時間為 3 秒為止。為了使汞滴速度在今後操作中永不改變起見，應注意此時螺旋（旋緊鐵環用）在鐵架上的位置與貯汞瓶中汞的高度，可在鐵架和貯汞瓶上各做一標誌。按照上述毛細管的規格，當汞滴時間為 3 秒時，貯汞瓶高出毛細管下端 28 厘米，此時汞滴速度為每秒 0.0028 克。汞滴速度的求法如下：取一乾燒杯，稱其重量後，放在滴汞電極的下面，收集在一至三分鐘內所滴落的汞滴，再稱其重量。二次重量之差，即為滴落的汞量，除以時間（以秒為單位），即得汞滴速度。鐵架上應掛一硬紙片，上面寫有毛細管直徑、汞滴時間與汞滴速度等數據。操作完畢以後，毛細管應浸在蒸餾水中，同時將貯汞瓶下降至無汞滴滴落為止。在此種條件之下，毛細管可任意久放。

因為厚壁毛細管不易斷裂，故可無限期使用。偶然的阻塞現象可在水噴真空唧筒的強大抽吸力下，先用硝酸洗滌乾淨，再依次用蒸餾水和乙醇洗滌，然後用無塵埃的空氣吹乾。將毛細管放在小火上微熱，往往已能驅出其中餘留的水滴或汞滴。

極譜分析中所用的汞必須不含其他金屬，故經通常化學純淨法處理以後，應先在常壓下蒸餾一次，再行減壓蒸餾（真空蒸餾）一次。濕潤的汞可供靜汞電極之用。如重金屬淤積時所通過的電流不大，滴汞電極與靜汞電極經蒸餾水洗滌、用分液漏斗

分去水層後，即可再度使用。

2. 電流電壓曲線 爲了能測量通過電解池 Z 的電流起見，可用一靈敏的指針電流計與之串聯。電流計的靈敏度約爲每格 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ 安培。先於蒸餾水中投入亞硫酸鈉小晶體一粒，溶解後（約成 2% 溶液）傾入電解用的小型燒杯中。這是一種導電性很好的溶液；亞硫酸鈉又能將溶解在水中的氧（從空氣中來）除去。次將靜汞電極放入，並按照圖 1 所示接好線路。然後觀察當電壓不斷增加時電流計上相應的偏轉。首先加在電極上的電壓爲 0.2 伏特，設所用的蓄電池爲 2 伏特，則相當於滑線電橋全長的十分之一。靜汞電極係與蓄電池的正極連接，故爲陽極；滴汞電極則爲陰極。當電壓爲 0.2 伏特時，電流計上的偏轉極微，幾乎無法測量。於是移動滑線電橋上的滑動接觸，將電壓增加至 0.4 伏特；此時電流計上的偏轉仍極微。故須繼續增加電壓，每次增加 0.2 伏特。當電壓爲 1.7 伏特時，電流計上的偏轉較大。從此時起，每次祇可增加 0.05 伏特，電流計上的偏轉亦隨之逐漸增大。繼續增加電壓，直至電流計偏轉至標尺的一端爲止。由於汞滴滴落的原因，電流計偏轉時亦產生相應的振動。在繪製曲線圖時，可取每次偏轉的最大值，亦可取其振動的平均值。

如以加在電極上的電壓作橫坐標，電流計上相應的偏轉（亦即所通過的電流）作縱坐標，連接各點，即得電流電壓曲線（圖 3

曲線 1)。在 1.7 伏特處的彎曲顯示亞硫酸鈉溶液的分解電壓，在此電壓時，陰極上有金屬鈉澱積，形成含鈉甚少的鈉汞齊；陽極上則有汞溶解於溶液中的作用。曲線 1 稱為空白試液的曲線，因為此項溶液僅由導電性很好的基本電解質所組成，並不含有其他能起電解作用的成分在內。能起電解作用的物質稱為去極劑。

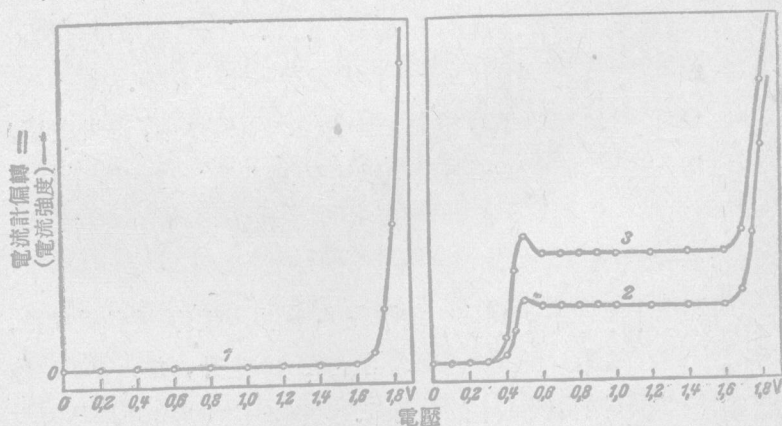


圖 3. 電流電壓曲線

如於 10 毫升亞硫酸鈉溶液中加入硫酸亞鉍飽和溶液（其濃度約為 0.2N）4 滴，則得電流電壓曲線的另一種形態。當電壓在 0.4 伏特以下時，電流計偏轉甚微；自 0.4 伏特開始，則隨電壓的增加而逐漸增大，直至達到一最高值。此一最高值係自 0.5 伏特附近開始，直至 1.7 伏特為止。當電壓大於 1.7 伏特時，電流計產生更大的偏轉，顯示電流又有新的升高。在此一溶液的

電流電壓曲線(圖 3 曲線 2)中,當越過 0.4 伏特處亞鉍鹽的分解電壓以後,有所謂“階”出現。越過 0.4 伏特後電流所達到的最高值,稱為極限電流,在圖上即以階的高度表示。滴汞電極上所澱積的亞鉍離子數有一極限值,即不能大於單位時間內所能擴散到陰極表面上的離子數,故此種極限電流亦稱擴散電流。設汞滴時間與汞滴速度保持不變,換言之,即貯汞瓶的高度保持不變,則擴散電流與亞鉍離子的濃度成正比。如於試液中再加入硫酸亞鉍飽和溶液 4 滴(曲線 3),即能證明此一關係。

在每次掉換試液時,須將毛細管浸入蒸餾水中,洗滌乾淨,以免帶入雜質,此點務須特別加以注意。

3. 應用示例

溶液中氧含量的測定 如改用 0.1N 硫酸鈉溶液作電解液,代替上述的亞硫酸鈉溶液,取此項溶液 10 毫升,加入 0.5% 明膠溶液 2 滴,則得圖 4 中的曲線 1。在 0.2 伏特與 1.0 伏特處有二個等高的階。此係由於溶解在溶液中的氧(從空氣中來)在滴汞電極上起還原反應所致,第一個階相當於氧還原成過氧化氫的反應,第二個階則相當於還原成水的反應。

室溫時氧在水中的溶解度為每升 8 毫克,故上述二階相當於 0.001N 的氧溶液。然後通入二氧化碳氣體約一分鐘,再繪製溶液的電流電壓曲線,所得的階特別低(曲線 2),因為此時溶液中絕大部分的氧已被驅出。如再通入二氧化碳氣體二至