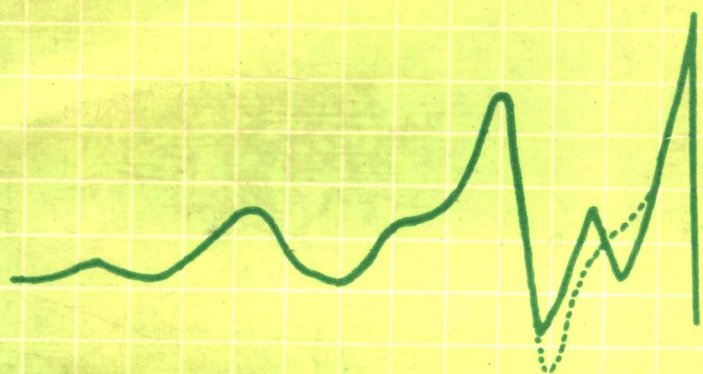


高 鸿 著



示波滴定

南京大学出版社

示 波 滴 定

高 鸿 著

国家

江苏工业学院图书馆
藏书章

南 京 大 学 出 版 社

1990 · 南京

特约编辑 方惠群

责任编辑 丁 益

示 波 清 定

高 鸿 著

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内)

江苏省新华书店发行 江苏村前印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 1/32 印张: 18.25 字数: 456千

1990年3月第1版 1990年3月第1次印刷

印数: 1—2000

ISBN 7-305-00467-7

O · 28

定价: 6.70元

序

1978年以来的十年，我国出现了政治稳定、人人心情舒畅、经济繁荣和科学技术迅速发展的局面。

作者从事的科学研究工作在这十年中也取得了迅速的发展。在国家自然科学基金的资助下，在研究生和同事们的努力下，示波滴定——一个崭新的电滴定分析领域，在中国诞生并成长起来了。1985年已出版的专著《示波极谱滴定》，总结了在汞膜电极上利用 $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线上切口突变的一种滴定方法。此后，示波极谱滴定

研究发展很快。从汞膜电极到微铂电极；从一个极化电极到两个极化电极；从 $\frac{dE}{dt}-E$ 曲线到 $\frac{d^2E}{dt^2}-E$ 、 $\frac{d^3E}{dt^3}-E$ 曲线；从使

用切口到不用切口，甚至不用示波极谱图等等，从而出现了一系列新的滴定方法。作者将这些新的科研成果，归纳总结，编写成这本称为《示波滴定》的专著，奉献给读者。本书包括了作者和研究生、同事在示波滴定研究方面发表的100多篇论文的主要内容。这是迄今为止世界上第一本有关示波滴定的专著。

由于时间仓促，本书还存在一些不够的地方，希望读者指正。如果本书能够对我国的四化建设发挥一点作用，作者将感到莫大的欣慰。

作 者

1988年12月于南京

目 录

第一章 总 论

§ 1.1 容量分析存在的问题	(1)
§ 1.2 示波滴定的定义	(2)
§ 1.3 示波滴定的发展简史	(3)
§ 1.4 示波滴定方法的分类	(4)
§ 1.5 示波滴定的特点	(5)

第二章 示波极谱理论

§ 2.1 示波极谱曲线的由来	(8)
§ 2.2 Micka-Kao方程式	(14)
§ 2.3 底液的示波极谱图	(17)
§ 2.4 去极剂的切口	(30)
§ 2.5 示波极谱图的变形: iR 降的影响	(40)
§ 2.6 三角波交流示波极谱	(44)

第三章 汞膜电极示波极谱沉淀滴定法

§ 3.1 示波极谱滴定的仪器装置	(60)
§ 3.2 铬酸钾滴定法	(63)
§ 3.3 铅滴定法	(77)
§ 3.4 肟滴定法	(90)

§ 3.5 四苯硼钠滴定法·····	(94)
§ 3.6 铟盐滴定法·····	(130)
§ 3.7 银盐滴定法·····	(133)
§ 3.8 亚铈滴定法·····	(140)

第四章 汞膜电极示波极谱中和滴定法

§ 4.1 中和指示剂·····	(146)
§ 4.2 弱酸与弱碱的相互滴定·····	(152)
§ 4.3 强碱滴定极弱酸·····	(155)
§ 4.4 强酸滴定极弱碱——盐酸滴定氨基比林·····	(159)
§ 4.5 强酸滴定弱酸盐——盐酸滴定碳酸钠·····	(161)
§ 4.6 有机碱及有机酸的盐类药物在水液中 的滴定·····	(164)

第五章 汞膜电极示波极谱络合滴定法

§ 5.1 EDTA滴定Ga·····	(177)
§ 5.2 EGTA滴定Ca·····	(182)
§ 5.3 EDTA滴定Zn·····	(195)
§ 5.4 铟和铊的连续滴定·····	(200)
§ 5.5 EDTA滴定Al·····	(205)
§ 5.6 EDTA滴定Fe(Ⅲ)·····	(211)
§ 5.7 利用氨羧络合剂自身切口的示波 极谱络合滴定法·····	(214)
§ 5.8 铊滴定二巯基丁二钠·····	(225)

第六章 微铂电极示波极谱滴定法

§ 6.1 络合滴定法·····	(228)
§ 6.2 沉淀滴定法·····	(250)

§ 6.3 氧化还原滴定法·····	(257)
§ 6.4 金电极上的示波极谱滴定法·····	(289)

第七章 双极化电极上的示波极谱滴定法

§ 7.1 前言·····	(302)
§ 7.2 原理·····	(304)
§ 7.3 滴定方法·····	(317)
§ 7.4 络合滴定·····	(319)
§ 7.5 沉淀滴定: DDTC直接滴定金属离子 ·····	(324)

第八章 高次微分示波极谱滴定法

§ 8.1 基本原理·····	(330)
§ 8.2 仪器线路·····	(339)
§ 8.3 方法的特点·····	(342)
§ 8.4 铝锰合金中锰的测定·····	(351)
§ 8.5 铜锰合金中锰的测定·····	(353)
§ 8.6 锰铁合金中锰的测定·····	(354)

第九章 电流反馈示波极谱滴定法及 $\text{Antilg} \frac{dE}{dt} - E$

曲线上的示波极谱滴定法

§ 9.1 电流反馈示波极谱滴定的基本原理·····	(356)
§ 9.2 仪器装置·····	(364)
§ 9.3 方法应用·····	(369)
§ 9.4 方法特点·····	(375)
§ 9.5 电流反馈高次微分示波极谱滴定法·····	(376)
§ 9.6 $\text{Antilg} \frac{dE}{dt} - E$ 曲线上的示波极谱滴定·····	(386)

第十章 不用切口的示波极谱滴定法

- § 10.1 电容电流下的示波极谱滴定法……………(395)
- § 10.2 小法拉第电流下两铂电极示波极谱滴定法…(403)
- § 10.3 溴酸钾滴定法 ……………(414)
- § 10.4 亚硝酸钠滴定法……………(419)

第十一章 示波电位滴定法

- § 11.1 示波电位滴定法的分类……………(431)
- § 11.2 非电对型铂电极上的电位滴定……………(433)
- § 11.3 微分示波电位滴定法……………(450)

第十二章 示波双电位滴定法

- § 12.1 两铂电极示波电位滴定法……………(464)
- § 12.2 两个Ag-AgX电极上的示波电位滴定法 …(484)
- § 12.3 两个Ag-TPB电极上的示波
电位滴定法……………(489)
- § 12.4 两个金属电极上的中和滴定法……………(495)
- § 12.5 双电位中和滴定理论公式的推导……………(506)
- § 12.6 不同预处理条件下铂电极pH响应的机理…(521)

第十三章 控制电流示波电位滴定法

- § 13.1 直流示波电位滴定法……………(533)
- § 13.2 交流示波双电位滴定法……………(548)

第十四章 小结与展望

- § 14.1 小结……………(556)
- § 14.2 示波电导滴定……………(558)
- § 14.3 示波技术在痕量分析中的应用……………(564)
- § 14.4 IUPAC关于示波滴定方法的英文
名称、定义及分类的讨论……………(565)

第 一 章

总 论

示波滴定是近十年多来在我国迅速发展起来的一个新的电滴定分析领域。它的成长大大地促进了容量分析的发展。

§ 1.1 容量分析存在的问题

近代的容量分析使用两大类方法：指示剂滴定法和物理化学滴定法。指示剂滴定法利用化学指示剂的变色反应指示滴定终点，具有准确快速、仪器便宜、操作简单、终点直观等优点，是日常分析中最常用的方法。但是，指示剂法有两个致命的弱点：第一，由于缺乏合适的指示剂，很多快速的定量的化学反应不能用于容量分析，妨碍了容量分析的发展；第二，由于颜色变化的观察受到有色物质及沉淀的干扰，而消除干扰，又使测定手续变得过于冗长费时。当然，指示剂法不能应用于测定颜色太深的样品。

为了弥补指示剂法的不足，人们发展了为数众多的物理化学滴定法。这些方法不用指示剂，克服了指示剂法的缺点。但是，除了个别的方法以外，大多数物理化学滴定法却失去了指示剂法原来固有的优点。确定终点不用目视式，一般都要用作图法。如用手工式作图法，太麻烦，太慢，如用自动化记录的方法，仪器的

价格又太昂贵。这些方法虽然很多，在日常分析中真正使用的并不多。例如极谱滴定法，文献中储存了大量的方法，可测定很多金属离子，但由于使用滴汞电极，要在除氧的条件下进行，而且要作图法确定终点，方法太麻烦，很少有人使用。就拿最简单的电位滴定法来说，除非用电位计指针的变化来指示终点，或者用ZD-2型自动电位滴定仪进行滴定。当两者都不行时，就要用手工式的方法确定终点，实在太慢太烦；若用全自动化的方法，仪器设备又太昂贵；因此，文献中储备的电位滴定方法不少，真正能用于例行分析中者不多。于是就出现了一个怪现象：时至80年代，中外药典中，测定药物“甲基硫酸新斯的明”还使用Kjedahl法定氮的冗长方法；有些药物还没有好的测定方法。

因此，在日常例行分析中，人们需要一类滴定方法，它们既有指示剂法的优点，又没有它的缺点，不需要指示剂；它们既有物理化学滴定法的优点，又没有它们的缺点，终点直观，像指示剂法一样，是直接目视式的，不要作图。示波滴定就是这样的滴定方法。

§ 1.2 示波滴定的定义

用阴极射线示波器为终点指示仪，利用荧光屏上示波图的突然变化指示滴定终点的电容量分析方法称为示波滴定法，其装置如图1-1所示。示波图的突变包括：示波极谱图上切口的出现或消失，示波极谱图的位移，示波极谱图的扩张或收缩，荧光线的伸缩以及荧光点的

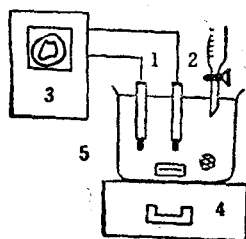


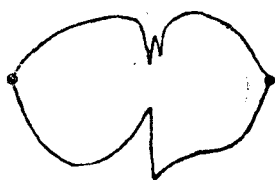
图 1-1 示波滴定装置
1—指示电极(汞膜电极，铂电极等)；
2—参比电极(汞银电极，铂片，钨电极等)；
3—终点指示仪器(示波器)；
4—电磁搅拌器

位移等。用示波图的变化指示滴定终点，像观察指示剂颜色变化一样简单，电极均为固体电极，滴定在烧杯中进行，用电磁搅拌器的转子搅拌溶液，整个滴定和指示剂法一样简单。

§ 1.3 示波滴定的发展简史

1941年J. Heyrovsky 首先提出了交流示波极谱法^[1]，1943年Heyrovsky与Forejt提出了第一台交流示波极谱仪^[2]。

1954年R. Kalvoda 和他的捷克同事们打开了示波滴定的大门，他们首先把交流示波极谱用于滴定。Kalvoda与Macku^[3]提出了“对比滴定法”。他们使用两个同步的滴汞电极，一个插在被测定的溶液中，另一个插在纯底液中，然后向底液中加入被测物质直至两个示波图上的切口大小相等为止。同年Molnar^[4]提出了“稀释法”，将被测定溶液用纯底液稀释，直至示波图上的



1mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

4×10^{-3} mol/L In^{3+}

4×10^{-3} mol/L Cd^{2+}

图 1-2 In^{3+} 的示波极谱图

的切口消失为止。本书所讲的示波极谱滴定法最早是由Treindl在1956年提出的^[5]。在1mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 底液中，他利用EDTA滴定 In^{3+} ，利用示波图上(图1-2) In^{3+} 切口的消失指示滴定终点。由于使用滴汞电极，要通 N_2 除去溶液中的 O_2 ，滴定液的消耗在1毫升以内，误差超过1%。

1962年，E. Szyszko^[6]用 Pb^{2+} 滴定 HPO_4^{2-} 。他使用滴汞电极，测量滴定过程中 Pb^{2+} 切口深度的变化，用作图法确定终点，测定误差也在1%左右。

本书作者从1964年开始了示波滴定的研究工作^[7]。我们在



图 1-3 Ga的示波极谱图

(NH_4)₂SO₄-NH₄OH底液中用EDTA 滴定 Ga³⁺, 以Ga 切口的消失(图1-3) 指示滴定终点。由于使用挂汞电极为极化电极, 铂电极为参比电极, 滴定不受氧的干扰, 滴定可在烧杯中进行, 用观察切口消失确定

终点, 滴定误差一般在2%左右, 完全符合常量分析的要求。我们把这个方法称为“交流示波极谱滴定法”。当时我们就预言“它可能大大推广容量分析的应用范围”。这个预言今天已成为事实。

D.K.Stefanovich 等使用铂电极为极化电极, 在1966至1968年期间, 将示波极谱滴定应用于中和、沉淀、络合与氧化还原滴定, 并把他们的方法叫做“示波计时电位滴定法”^[8-12]。

1978年以后, 示波滴定在我国有了很快的发展, 目前已成为一个重要的滴定分析的新领域。

§ 1.4 示波滴定方法的分类

目前, 已有的示波滴定方法可分为三大类(表1-1)。示波极谱滴定法以Heyrovsky的交流示波极谱为基础, 使用固体电极(微铂电极或汞膜电极)为极化电极, 实际上是一种cyclic derivative chronopotentiometry, 因此, D. K. Stefanovich称为“示波计时电位滴定”。由于在我国一直沿用“交流示波极谱滴定”或“示波极谱滴定”这一名称, 现虽已不再使用滴汞电极, 但是仍然叫它“示波极谱滴定”。

表 1-1 示波滴定方法的分类

-
- I. 滴汞电极上的示波极谱滴定法
 - 1. Kalvoda-Macku法
 - 2. Molnar法
 - 3. Treindl法
 - II. 固体电极上的示波极谱滴定法
 - 1. 一次微分示波极谱滴定法
 - 2. 高次微分示波极谱滴定法
 - 3. 两个极化电极上的示波极谱滴定法
 - 4. 电流反馈示波极谱滴定法
 - 5. Antilg $\frac{dE}{dt}$ - E曲线上的示波极 滴定法
 - 6. 不用切口的示波极谱滴定法
 - III. 示波电位滴定方法
 - 1. 示波电位滴定法
 - 2. 示波微分电位滴定法
 - 3. 控制电流(D. C.)示波微分电位滴定法
 - 4. 示波双电位滴定法
 - 5. 控制电流(A.C.)示波双电位滴定法
 - VI. 示波电导滴定法
-

§ 1.5 示波滴定的特点

如前所述,示波滴定既有指示剂法的优点,又有一般物理化学滴定法的优点,而无它们的缺点。它具有终点直观、设备便宜、操作简易、快速准确、易于推广等优点,特别适合于药物分析。由于它不需要指示剂,可使大量的、快速的、定量完成的化学反应第一次应用于容量分析,因而大大地扩充了容量分析的范围。

本书将总结近十年来示波滴定在我国的发展。这些工作主要是由本书作者及其研究生、同事和进修教师完成的。它适应祖国四化建设的需要，具有中国的特点。

本书首先总结了汞膜电极上的示波极谱滴定法，揭示了示波极谱滴定的突出优点，它能做到通常指示剂法无法办到的事情：(1) 它大大地扩充了沉淀滴定的范围，很多快速、定量的沉淀反应，第一次使用于滴定分析，很多重量分析方法可以容易地转化为容量方法，由于时间比较短，还来不及做更多的工作，但道路已经开通，新领域的开拓，仅仅是时间问题。(2) 在络合滴定中，它提出一系列快速简便的新方法，使滴定分析达到了一个新的境界：在氨底液中，可连续滴定 Cd^{2+} 与 Zn^{2+} ， Zn/Cd 比高达1000！ Ca 、 Mg 滴定的老问题可迎刃而解。可在 Mg 浓度高达40至50倍的情况下准确地用EGTA滴定 Ca^{2+} ，可在 $\text{Ca}:\text{Mg}=80:1$ 的情况下，连续滴定 Ca^{2+} 。又如，人们可直接用EDTA滴定锌矿样品溶液中的 Zn^{2+} ，而让那些与EDTA络合的其它金属离子被铜试剂沉淀，可在不分离沉淀的情况下进行滴定，因而大大地简化了测定手续。(3) 在中和滴定中，在水溶液中，人们可以用强碱直接滴定像苯酚、硼酸这样的极弱酸而不加强化剂。在看到有关示波极谱滴定的论文后，美国著名分析家J. T. Stock写到：“当今时代，由于重视设计耗资数以十万美元计的仪器，人们往往忽视发掘滴定方法本身所具有的经济、快速、准确和高度精密等潜在因素”^[8]，高度评价了示波极谱滴定的开拓工作。

由于汞膜电极不适用于氧化还原滴定，作者们发展了一系列微铂电极上的滴定方法。

上述这些方法都使用 $dE/dt = f(E)$ 曲线上切口的出现或消失指示滴定终点(图1-3)。如果切口不够灵敏，滴定便无法进行。作者们提出了一系列提高灵敏度的技术，发展了一系列新的方法。

上述这些方法都需要去极剂在示波极谱图上产生切口, 如果没有切口, 滴定便无法进行。作者们提出了一些不用切口的示波极谱滴定法, 进一步扩大了示波极谱滴定的范围。

有些试剂如铁氰化钾和亚硝酸钠是很好的滴定剂, 能与多种物质起反应。多年来由于缺乏指示剂, 不能发挥作用, 示波极谱技术使它们重新活跃起来。

示波电位滴定为古老的电位滴定法带来了新的活力。由于示波器能显示瞬时的电位变化, 终点指示比较灵敏, 示波电位滴定有它的优点。它能进行非配对型电极(uncoupled electrode)上的电位滴定, 这种电位滴定完全不是Nernst型的, 它使电位滴定成为直接目视式的, 用荧光点的跳跃指示终点并大大扩充了双电位滴定的应用范围。这些都是一般的电位滴定无法作到的事情。它还使古老的电导滴定法不再使用作图法确定终点。一个新的电滴定分析的领域正在成长。

参 考 文 献

- [1] J. Heyrovsky, Chem. Listy, 35, 155(1941).
- [2] J. Heyrovsky and J. Forejt, Z. Physik, Chem., 193, 77(1943).
- [3] R. Kalvoda and J. Macku, Chem. Listy, 48, 378(1954);
Collection 20, 254(1955).
- [4] L. Molnar, Chem. Zvesti, 8, 912(1954).
- [5] L. Treindl, Chem. Listy 50, 543(1956); Collection 22, 1574
(1957).
- [6] E. Szyszko, Chem. Zveste, 16, 273(1962).
- [7] 高鸿, 彭慈贞, 俞秀南, 吴美玉, 南京大学学报(自然科学) 8, 417
(1964).
- [8] J. T. Stock, 致高鸿教授的信, 1982年12月30日。

第 二 章

示 波 极 谱 理 论

§ 2.1 示波极谱曲线的由来

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：

$$E-t, \frac{dE}{dt}-t \text{ 和 } \frac{dE}{dt}-E \text{ 曲线}^{[1,2]}$$

一、 $E-t$ 曲线

获得 $E-t$ 曲线的仪器装置见图2-1，将220V的交流电通过1

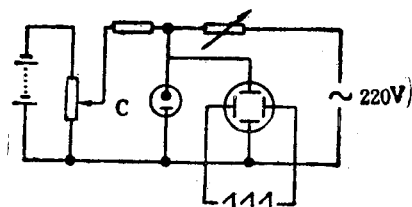


图 2-1 获得 $E-t$ 曲线的装置

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 $0 \sim -2V$ 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2-2, 当溶液中含有任何去极剂(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 。

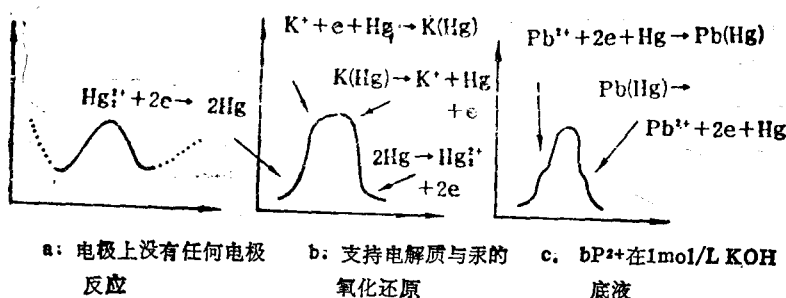


图 2-2 $E-t$ 曲线的解释

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

式中 V 为交流电的振幅, R 为高电阻, C_d 为电极上的微分电容。由(1)式得:

$$\begin{aligned} -dE &= \frac{V}{RC_d} \sin \omega t dt \\ E &= \bar{E} - \frac{V}{R C_d \omega} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \\ &= \bar{E} - \frac{i_0}{\omega C_d} \sin \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$