

編 号：0473

科学技术研究报告

催化波的理论和在超纯
分析中的应用

中华人民共和国科学技术委员会出版

1965年8月 北京

06 017
52/3
档案号: 000782

分类:

科学技术研究报告

催化波的理论和在超纯 分析中的应用

作者: 高小霞

北京大学 (编号: 北化-016)

高教部 (编号: 高教(65)-014)

江苏工业学院图书馆
藏书章

中华人民共和国科学技术委员会

1964年5月20日 登记

目 录

摘要····· (1)

前言····· (2)

1. 气催化波····· (4)

2. 化学反应与电极反应相平行的
催化波····· (9)

3. 络合物的催化波····· (16)

4. 铂表面上的催化波····· (18)

5. 自催化波····· (20)

参考文献····· (21)

摘 要

本報告提出極譜催化波的理論和催化波在超純物質分析中的應用。

在普通極譜儀上利用催化反應可使許多金屬離子的測定灵敏度提高到 10^{-6} — $10^{-9}M$ ，方法適用於半導體材料和高純金屬中微量雜質的測定。初步將催化波分為五類，1. 氫催化波 2. 化學反應平行於電極反應的催化波 3. 絡合物的催化波 4. 鉑表面上的催化波 5. 自催化波。各類都列舉了典型的例子，並對砷、銻、錫、鎳、銻、銻、鏷、鈷、鈷、鈷、鈷、鈷等十多種元素的催化波進行了研究，提出了十多種新的催化波，灵敏度高，可用於定量分析。其中如半導體中銻、銻、銅的測定，高純金屬鏷、銻、銅中砷、銻、錫、鎳、銻的測定以及純鏷中鈷、鈷的測定，得到滿意的結果。

在各類催化波機理的研究中除運用一般極譜分析技術外，還自製示波極譜儀、瞬時電流曲線，三角波電位掃描示波極譜來研究電極過程，並應用動力學方法，分光光度法，離子交換劑，電遷移等研究絡合物組成，用電毛细管曲線，表面活性物質，示踪原子等方法研究吸附現象和極譜催化峰形成的原因，取得了一定的成果。

催化波的理论和在超纯

分析中的应用

前 言

极谱分析是一种比较灵敏的分析方法。一般在滴汞电极上氧化或还原的无机离子准确测定至 10^{-4} 克分子/升 (M) 是不困难的。但是, 尖端科学技术的发展, 要求测定的量只有 10^{-7} — 10^{-9} M 或甚至更少。为了提高极谱分析的灵敏度, 近年来从仪器上应用示波、方波、脉冲和射频等新技术, 有较大进展。我国应尽量利用实验室现有条件, 且考虑切实要研究极谱分析的基本理论又要结合分析任务, 不如先从极谱催化波做起, 一边探索催化波的原理, 一边寻找新方法。因为催化波的灵敏度一般可达 10^{-6} — 10^{-7} M, 与别的元素可测定至 10^{-9} — 10^{-10} M, 是一个有发展前途的分析方法, 而且使用的仪器简单, 在普通的 V-301 型或 LP-55 型极谱仪上便可以做起来。当然, 要系统地进行这方面的工作也还存在着不少困难。例如催化波的原理是一个复杂问题这

，目前我们掌握的研究工具和研究方法不够多，而且现有的催化波比较少，实验条件要求严格，能否适用于其他物质中痕量杂质的测定，需要大胆尝试。我们本着需要的就干的精神，自1960年开始，收集有关催化波方面的资料，初步做了文献总结^们，尝试将根谱催化反应用于痕量金属离子的测定，获得成功。文献上虽有关于铈(IV)-草酸-羟氨，铈(IV)-草酸-氟酸钾的催化反应，并按催化电流理论求出反应速率常数，但没有应用。我们重复过实验并改进条件，使催化波能作为测定微量铈的一种方法。结果证明这类催化波可以用来测定纯硅中的铈^们，干扰很少，条件掌握不困难。理论上对电极过程和催化反应机理^们有了进一步的了解，因此树立起信心，决定在这方向系统地来开展工作。逐步深入理论，扩大应用，为根谱分析开辟一条我们自己的道路。本文总结这三年来的工作，取得的一些成绩，存在着的问题，在展望未来。

为了讨论的方便，我们将催化波分成下列

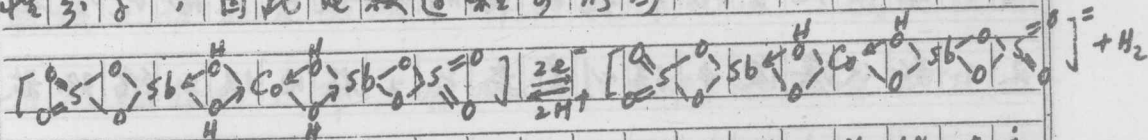
几类，逐一加以介绍。

1. 氧催化波

捷克斯洛伐克学派早在1930年就有关于氧催化波的研究。我们对这个方法很感兴趣，因为氧离子的放电机理至今还是理论电化学中没有完全解决的一个问题，而氧的催化波更是一个值得深入研究的课题。在应用方面，氧催化波比较灵敏，有机和生化中的应用已获得出色的成绩。我们首先做了砷的氧催化波^[1]，发现没有有机酸存在，即只有 Na_2SO_4 、 CoSO_4 和微量 As(III) 时也出现催化波，波高与砷的 10^{-7}M 数量级浓度成正比。为了探讨机理，在催化峰电位下电解数十小时，结果峰高在电解前后不变，证明 As(III) 不还原。 Co^{2+} 在此溶液中也未还原，而电解度 Na_2SO_4 浓度的改变会引起峰电位的改变， pH 的改变也有相应的改变，基本上符合弗鲁姆金关于氧起电位的理论，从而证明催化波是氧的催化波。但氧离子为什么能被催化放电呢？根据有机化合物中半胱氨酸在 Co^{2+} 存在下的氧催化波机理，认为 Co^{2+} 与 As(III) 之间也可形成络

合物。因為催化液發生在 pH 3-4 的溶液中，As(III) 有溶解平衡 $H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^-$ ，所以它們之間可形成 $Co(H_2AsO_3)_2$ 的化合物。我們用類似於分光光度的濃比遞變法，在極譜上證明其組成，並按此絡合物組成在 Co^{2+} 濃度對電流影響的曲線上計算此絡合物的穩定常數 $K = 10^{23.2}$ 。催化液是一個峰，不是一般的“极大”，這也是氣催化液的一個特征。我們試解釋為 $Co(H_2AsO_3)_2$ 吸附于汞滴，催化絡合物中氧的氧化和放電，而絡合物又不斷從溶液中得到氧離子，在電極上循環放電。所以這絡合物是催化劑，它本身不還原。由於這絡合物在汞滴上吸附，而後又解吸形成了峰，這與近年來提出的表面氣催化液理論^[4]相符。利用此催化液，最低可測 $4 \cdot 10^{-7} M$ 砷。銅(VI) 和錒(IV) 有干擾，若有適量的酒石酸 ($1.5-4.5 \times 10^{-2} M$) 可使 pH 為 3.7，就可以避免。錒(IV) 在類似的溶液中也有催化液^[5]，液高與錒的 $10^{-6}-10^{-7} M$ 濃度成正比。若有一定量的砷存在，峯形反而變好，不與正常氣液連接，而峯高仍與錒濃度有正比關係。通過電解試驗，直接觀察電極上氣

它的发生以及对波性质的分析证明铈(IV)的氧化
 波(峰电位-1.35伏,对饱和甘汞电极,下同)也是氧
 化波。常用 Co^{60} 示踪,证明氧化波发生时,
 Co^{2+} 不还原。峰电位的温度系数在 $10-25^\circ\text{C}$ 为负
 值,溶液中加入表面活性性的 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 则使氧化
 波与正常氧化分开,这些现象说明该氧化波
 也是由于络合物吸附而形成的氧化波。又从
 阳-阴离子交换剂的实验,证实此络合物为中
 性分子,因此电极过程可列为



在最宜的条件下可以测定 $2 \cdot 10^{-7} \text{M}$ 铈。若铈浓度
 小于 $8 \cdot 10^{-7} \text{M}$, 溶液中需加入季胺盐 $9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ 和砷
 (IV) 的 10^{-6}M , 因为砷的氧化波的峰电位-1.29伏
 在铈的前面,可使铈的波形改善,便于测量。

因此,若在试样中测定微量砷和铈时,可先在
 一份溶液中有酒石酸存在下测定砷,而在另一
 份溶液中加入季胺盐和砷,经调节 pH 后测定铈
 。这方法是目前极谱测定砷和铈的一个灵敏的
 方法。我们曾用它来测定半导体硅和二氧化硅
 中的含量。由于测定时溶液需调节 pH, 不但

手續比較麻煩，有時還引起波的重複性不好。

以後我們又在 2N HCl 中有 Co^{2+} 存在下探討 $As(III)$

和 $Sb(III)$ 的氧化波，靈敏度比上述的稍低，已能

用於此金屬條中微量砷、銻的測定，方法更為

簡便。這類氧化波的波形示於圖 1。

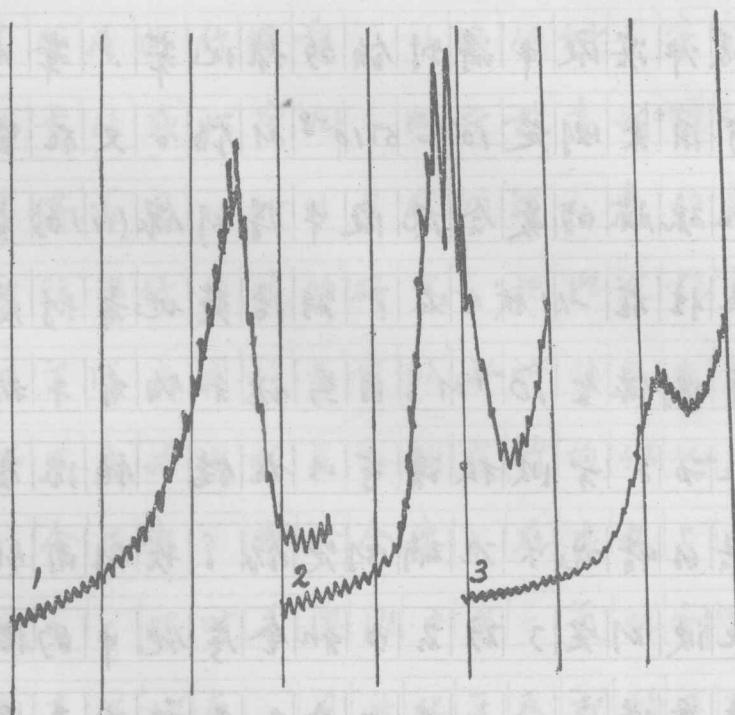


圖 1. 砷和銻的氧化波

1. $As(III)$ $2 \cdot 10^{-6} M$, Co^{2+} $10^{-4} M$, Na_2SO_4 $0.4 M$
 $pH = 2.50$

2. $Sb(III)$ $4 \cdot 10^{-6} M$, Co^{2+} $10^{-4} M$, Na_2SO_4 $0.4 M$
 $pH = 2.0$

3. $Sb(III) \sim 10^{-7} M$, 同 2. 加入 $N(C_4H_9)_4 Br$.

在无机离子中最有可能产生氧催化波的贵金属族元素，铂族元素在汞电极上很容易还原，但它们的络合物在较负的电位还原。我们因生产上的需要，与有关单位协作，试探铂族元素的催化波。已有的铂(IV)-盐酸中的氧催化波，灵敏度不高。我们在邻苯二甲酸存在的醋酸、醋酸钠缓冲溶液中得到铂的催化峰，峰电位为-1.4伏，可用束测定 10^{-6} - $5 \cdot 10^{-8}$ M铂。又在盐酸、碘化钾和硫脲的复合底液中得到铂(IV)的氧催化波⁶¹。峰电位在-1.1伏左右，能清楚地看到氧化的逸出，可测铂至 10^{-9} M。因为铈和铂有干扰，用自装的振荡子方波极谱可以在铈、铂浓度大于铂1-2倍的情况下准确测定铂。我们用铂、铈的氧催化波测定了矿石中和合金皮层中的微量铂和铈，结果满意。方法比分光光度法来得灵敏，准确，故已推荐给其他单位试用。关于铂族元素的氧催化波机理一般均认为首先是贵金属的还原，而氧在贵金属上析出的超电位低于在汞上的超电位，因而还原在汞上痕量的贵金属形成催化氧离子的放电。在铂、铈的情况下我们认

為貴金屬還原是一個方面，另一方面是貴金屬
的有機化合物形成絡合物，催化氧離子的放電
，而後者是更為重要的。我們用自裝的示波極
譜儀，心七曲儀、三角波等裝置來研究鉻族元
素氧催化波的机理，得到一定的結果。為了更
加地深入理論，逐漸掌握規律，我們正在對其
他几个貴金屬進行探索，以便從科學實驗中獲
得比較大量的感性資料，然後提高創理論，再
來指導具體應用。所以關於鉻族元素的氧催化
波我們打算進行系統的研究，把理論提高到
高度，把方法應用於當前的分析任務中去。

2. 化學反應的電極反應相伴行的催化波

當一金屬離子或絡合離子在電極上還原為
低價的離子，此時若溶液中有一氧化劑則把它
氧化為原來價態，且此化學反應的速度是如此
之快，離子就沒有擴散到溶液中去以前又在
電極上還原，這樣循環進行，波的半波電位不
變而電流大為增加，這是提高靈敏度的一個簡
便而巧妙的方法。這種方法文獻上報導不多，
更少應用。這種催化波是動力波中的一個特殊

形式，催化剂是电活性的，电流是由它而产生的，可是它的量在反应前后基本不变，因为通过平行的电子反应它得到再生。根据这原理，变价的金属离子都有可能产生这类催化剂。这类催化剂应该是很多的。我们从铁(II)的硝酸盐和硝酸盐的催化剂中认识到这类催化剂可以用来测定痕量的催化剂，它的电极反应最好是可逆的，被催化还原的物质(如羟氧或硝酸盐)在催化剂的电位内不起电化学反应，而这催化反应的速率常数 k 值则愈大愈好。例如铁在羟氧中 $k = 37 \text{ 升/克分子秒}$ ，铁在硝酸盐中 $k = 2.8 \times 10^4 \text{ 升/克分子秒}$ ，则铁在前者溶液中可测至 10^{-5} M ，而在后者溶液中可测至 10^{-6} M 。我们曾把已有的 k 值作比较，大致是这样， k 值大的，即电化学反应速度快的，测定的灵敏度也就高。例如以(II)的 NO 反应的 k 值达 10^6 ，测定铂的灵敏度也较高。但是这两者之间并没有简单的正比关系。捷克斯洛伐克学者们在理论上做了不少工作，恐怕我们要从更多的实验事实中来进一步丰富和发展理论。

根据以上线索，我们想找铁的催化波。铁
 (Ⅱ)在碱性三乙醇胺(TEA)中为氧气的催化波^[7]的
 $k = 1.86 \cdot 10^2$ 升/克分子秒。实验证明催化波不灵敏。
 当铁(Ⅱ)浓度降低时，氧气不但不能增加波高反
 而降低波高。而不加氧气，溶液不除氧，铁(Ⅱ)
 低量 $10^{-6} M$ 也有极谱波，证明是 H_2O_2 的作用，因
 此我们改作 $Fe^{III}-TEA-H_2O_2$ 催化波的研究。这个催化
 波文献^[8]上也有提到，但不作分析之用。我们
 试验了 $NaOH$ 、 TEA 、 H_2O_2 和相应 Fe^{III} 浓度的关系。
 找到在最宜的条件下，催化波可测定低至 2×10^{-7}
 M 的铁^[9]，波形是正常极谱波，曾用于测定超纯
 盐酸、半导体硅中的痕量铁，数据与其他方法
 测得的相符合。关于这催化波的机理是清楚的
 ，因为 $Fe^{III}-H_2SO_4-H_2O_2$ 催化反应是这类催化波中研
 究得最早的一行。反应是一分子 H_2O_2 与两个 Fe^{III}
 离子(或络合离子)作用，故写为 $Fe^{III} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{III} +$
 $OH^- + OH^-$ ； $Fe^{III} + OH^- \rightleftharpoons Fe^{III} + OH^-$ 。其中自由基的生
 成是要证明的。我们用丙烯腈作了试验，证明
 在碱性溶液中也是生成自由基的。因此可以用
 Koutecký 公式来求反应速率常数 k ($= 2.5 \times 10^5$ 升/克分子秒)

，这数值与 Koryta^[10] 在汞电极上求得的 3×10^6 克分子的有很大差别。这是由于溶液不合，电极不合，但更重要的^是 H_2O_2 在催化氧化附近也有还原，上面说到被催化还原的物质不能有电化反应，而这例中 H_2O_2 有还原，而且 H_2O_2 的用量极少，使实际情况复杂化，用理论处理所得直线也不通过原点。铁与过氧化氢的催化反应在不合的溶液有相差很大的数值，例如 10^{10} , 10^8 , 10^6 , 10^3 , 10^2 克分子/秒，所以是一个值得深入研究的理论问题，我们准备在多看一些催化反应后再来探讨。

从铁的催化反应容易联想到锰的催化反应。Mn(III) 还原电位太正，不仅在滴汞电极上进行研究，而 Mn(III) 还原为金属，也不能产生催化反应平行于电极反应的催化波。可是 Mn(II) 在 NaOH 和 TEA 溶液中能被重铬酸钾氧化成暗绿色的 Mn(IV) 络离子，这 Mn(IV) 可以在电极上还原为 Mn(II)。在这 Mn(IV) 溶液^中 加入 H_2O_2 ，液高增加，但不能用于分析。若加入 KIO_4 ，液高增加 10 倍，即可测定量为 $1 \cdot 10^{-5}$ M^[11]。 IO_4^- 离子使原来的绿色溶液变为红色。可

铜是一种过氧络合物或氧桥络合物。我们曾以分光光度法、电导络法来研究绿色和红色络合物的组成，因为过氧化合物很复杂，这里还仅是一个开始。

铁和锰的催化波是正常的极谱波，波高与汞柱高度无关，温度系数大于1.3%，均有动力波的性质，波形示于图2。

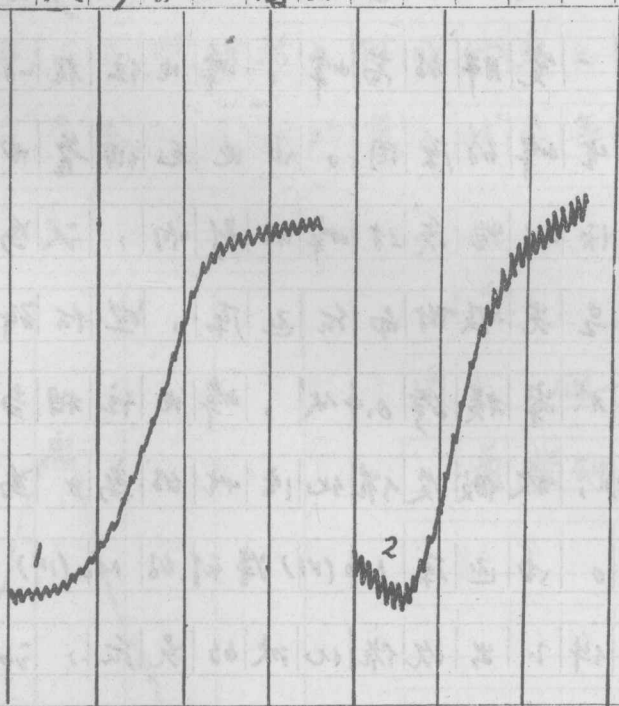
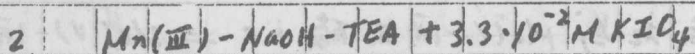
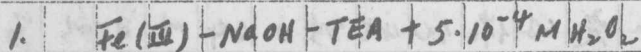


图2. 铁和锰的催化波



钼(VI)的催化液是文献上报导得最多的一个，有具体应用。我们曾将钼的各种催化液作了比较^[12]，并对其中 $KClO_3$ 催化的一种作了比较详细的研究。得到 $Mo(VI)$ 在 $0.07 M H_2SO_4$ 、 $0.02 M$ 酒石酸钾和 $0.14 M KClO_3$ 中的一种催化液是灵敏的，可测至 $8 \times 10^{-8} M$ ，而且重现性好，适宜于作为分析方法^[13]。酒石酸在这里有特别重要的意义，它使催化液成一宽胖的高峰，峰电位在 -0.24 伏。我们探讨了产生峰的原因。由电毛细管曲线上的现象，表明活性物质对峰的影响，认为 $Mo(VI)$ -酒石酸络离子是先吸附而后还原，然后解吸而形成高峰。由于峰横跨 0.4 伏，峰电位相当于 $Mo(VI)$ 还原为 $Mo(IV)$ ，故假设催化液性的离子为 $Mo(IV)$ -酒石酸络离子。由还原 $Mo(VI)$ 得到的 $Mo(IV)$ 和 $Mo(V)$ 溶液在合条件下出液催化液的先后，证明主要的催化活性离子是 $Mo(IV)$ ，而 $Mo(V)$ 和 $Mo(V)$ 络离子也有一定的催化性能。所以可以写出主要的电极反应为 $Mo(VI)$ -酒石酸 $+ e = Mo(V)$ -酒石酸，而主要的催化反应为 $6 Mo(IV)$ -酒石酸 $+ ClO_3^- + 6 H^+ \xrightarrow{\text{电}} 6 Mo(V)$ -酒石酸 $+ Cl^- + 3 H_2O$ 。这里的负值因催化电流比