

痕量元素的极谱分析

戴兆琛

极谱分析是电化学分析方法之一。它是研究在滴汞电极上(包括各种形式的汞电极或固体电极)的电化学反应的一门学科,即研究电流-电压变化的曲线(见图1)。

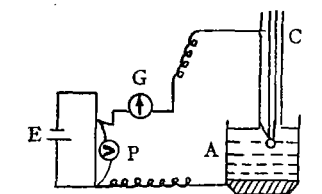
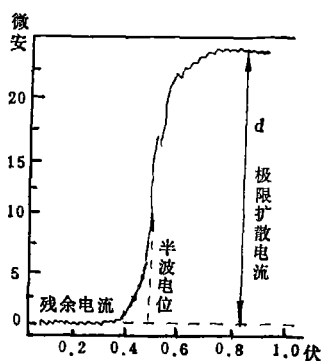


图 1



A—电解池;
E—电源;
G—检流计;
C—毛细管;
P—电位计。

早在1925年,捷克电化学专家J·海洛夫斯基和日本志方益三制成了第一台极谱仪,当时并没有引起人们的重视,直到三十年代中期以后才被公认为是一种有用的分析方法。用极谱法测定了当时用经典的重量法、容量法不易测定的铅、锌等元素之后,推动了极谱分析工作的进展。

极谱分析是一种测定低含量物质的方法。依据不同元素或基团所具有的特定的半波电位进行定性分析,依据扩散电流正比于元素或基团浓度的依尔柯维茨(Ilikovic)方程式进行定量分析。经典的直流极谱分析所能测定物质的含量一般为 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 克分子/升(约相当于 $x\% \sim 0.0x\%$)。凡能在电极上进行氧化或还原反应的有机物也可用极谱方法进行测定。在有机极谱分析中尚可利用半波电位的不同区对位、邻位及间位有机物的差别。

随着生产和科学技术的发展,原有的直流

☆ ☆ ☆
体板条和网状位错,这些位错大部分集中在马氏体相界上。在板条马氏体内也有少量的位错网(见图6),但是在挤压强化层内形成了大量的位错圈、位错网和位错缠结,产生很高的内应力。随着挤压强化程度的提高,位错密度升高,晶体产生的内应力也愈来愈高。正是这些内应力的存在,使得变形以后的材料再受到外力作用时位错迁移困难,使材料的屈服强度提高,因为材料的屈服强度依赖于反抗位错运动的内应力。在一般情况下,材料的疲劳强度极限 σ_1 与材料的 $(\sigma_s E)^{\frac{1}{2}}$ 成正比关系(E为弹性模量)。由此看出,挤压提高了强化层的屈服强度,也相应提高了疲劳强度。

3. 光洁度的影响

测量结果表明,未挤压强化表面光洁度为

☆ ☆ ☆
化▽6,经挤压强化后表面光洁度为▽11。挤压强化时,由于表层金属塑性变形,孔内表面原有的微观凸峰高度减小,峰距拉长,从而提高表面光洁度。这样可消除孔内表面的机械划伤、微观裂纹等原始缺陷,减弱裂纹对疲劳破坏的敏感性,从而提高疲劳强度。

四、结 论

1. 孔内壁挤压强化,可以成倍地提高30CrMnSiNi2A钢和LC9铝合金的室温疲劳强度极限。

2. 挤压强化层内形成的残余压应力,嵌镶块细化,大量的位错缠结和表面光洁度的提高,导致疲劳强度极限的增高。

极谱已不能适应,如在半导体、原子能、航天、航空等工业所用的纯物质及超纯物质的分析中,需要测定杂质元素的含量都比较低(一般小于 0.000% 以下);另一方面经典的直流极谱无论在分析速度,灵敏度,抗先还原干扰及相邻波之间的分辨率等方面都存在着缺点,远远满足不了测定的要求。为此,科学工作者从仪器设备的改进到电极反应过程等方面进行了大量工作,使一度进展不大的直流极谱分析,近几年来又有了较快的发展。

经典的直流极谱分析方法在测定的金属离子浓度很低时及在应用滴汞电极测定扩散电流时,由于电容电流的干扰,测定浓度的下限差不多是 5×10^{-6} 克分子/升。因此,为了消除电容电流的影响以获得较高的测定灵敏度,设计了不同类型的新的极谱。国际上对示波极谱、方波极谱等较早时候已经普及,近年来微分及积分脉冲极谱等亦已普遍应用。借助这些仪器测定下限可在 10^{-7} 克分子/升以下,使痕量的金属离子的测定成为可能。此外,还有与其相当的反向伏安法及极谱催化波可作为补充的方法,或者将现代的极谱仪与反向伏安法或极谱催化波结合起来进行测定,则具有更高的测定灵敏度。

下面对反向伏安法及极谱催化波作一简单介绍。

1. 反向伏安法

反向伏安法又称极谱溶出法或阳(阴)极溶出法。它是使被测定的物质在适当的条件下电解一定的时间,然后改变电极的电势,使富

集在微电极上的物质重新溶出,根据电解过程中所得到的极化曲线来进行定量分析(图2)。反向溶出法是测定电极上金属溶解的瞬时电流,因为先经过预电解富集,所以能够测定经典直流极谱在电解时觉察不到的微小电流,大大提高了分析灵敏度。

悬汞电极的溶出分析早在50年代已经有人从事研究,嗣后国内外每年都有一定数量的研究报告,尽管用简单而便宜的设备(与直流极谱仪相连接),可以获得高灵敏度的分析,但一方面由于汞在 $+0.2$ 伏即开始氧化,另一方面能否获得大小一致的悬汞滴电极以保证测定的重现性尚难解决,因而其应用一直不很广泛。为了克服悬汞电极的缺点,有些学者研究采用某些固体电极(如铂球镀汞的汞膜电极、银丝镀汞电极,石墨电极,玻璃炭电极,碳糊电极等)以代替悬汞电极。

1970年由 Florence 提出的同位镀汞(in situ)对于溶出法的测定是一个很大的推动。它在被测定的电解液中加入 $x \times 10^{-5}$ 克分子/升汞离子,在被测金属离子富集的同时,汞离子在电极上还原形成极薄的汞膜($0.001 \sim 0.01$ 微克分子/升)。它同时具有固体电极和汞膜电极的特点,溶出峰能分开,重现性良好,为痕量元素的测定开辟了一条新的途径,目前已广泛地应用于水质、环保、地质材料,并进一步应用到高纯金属材料及合金中的痕量杂质的测定。

1975年日本的三轮智夫、水池 敦列举了反向伏安法与其他电化学分析方法测定下限的比较。由表1可以看出,溶出分析在现有的极谱

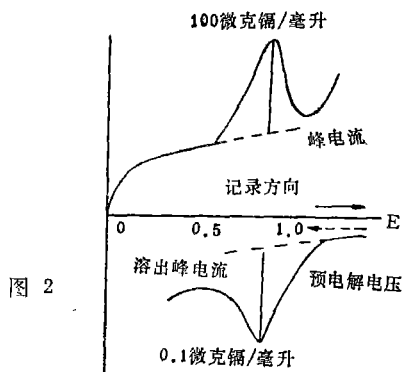


图 2

表 1 溶出法与其他电化学定量下限的比较

方 法	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	(克分子/升)
	1	0.1	0.01	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	(微克/毫升)*
直流极谱							
示波极谱							
方波极谱							
脉冲极谱							
溶出极谱							

* 原子量以100计算。

测试手段中灵敏度是最高的。当然它与所选用的仪器设备的性能有关,利用现代的极谱分析仪,在溶出分析中以多次扫描的方法消除电容电流,或改变电极的形状呈圆盘型以消除电容电流均能提高测定的灵敏度。

2. 极谱催化波

极谱催化波是在电化学和化学动力学的理论基础上来提高极谱分析的测定灵敏度和选择性的一种方法。催化波是极谱波中颇为特殊的一种,它与普通的极谱扩散波不一样,无论电解过程或化学过程都比较复杂,波形往往呈现畸峰,而不是一般的极谱“极大”。极谱催化波的发生必须有催化剂存在,由于催化剂的化学和电极反应而产生的催化电流总比同浓度催化剂的扩散电流大得多,当催化剂浓度很低时与相应的催化电流大小有线性关系。因此测量催化电流可以作为测量痕量催化剂的一种灵敏方法。在一般的直流极谱上可测至 $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 克分子/升,有的可测 $10^{-9} \sim 10^{-10}$ 克分子/升,个别的甚至可测至 5×10^{-11} 克分子/升。因为它无需其他的设备和条件,方法简便、快速,并且测定的元素具有选择性。它的测定灵敏度完全可以和反向伏安法媲美,应用的范围更为广泛。

关于电化学及化学反应动力学的理论,国外多年来一直在研究,每年有相当数量的文献报导,但是对于实际应用的报导,相对的比较少。而我国着重研究极谱催化波的实际应用,因此极谱催化波的分析具有我国的特色,目前国内已经提出了三十多个元素四十多种催化波体系,其中铂族元素(铂、钯、钇、铌等)的催化波及正在研制中的混合稀土中单个稀土元

素的催化波测定及其形成条件,具有较高的学术价值和实际应用意义。

3. 近代极谱分析

极谱分析发展到今天已经作为一个检测手段而应用于广泛的领域。它不仅可测定阳离子,也可测定阴离子。不仅用人工操作而且实现了测定过程的全盘自动化,用微型计算机控制程序,对于几个元素的同时测定有良好的分辨率和灵敏度,如美国普林斯顿应用研究公司(PARC)70年代中期以来生产的374型极谱包括了微分极谱及其溶出法,经典的极谱及其溶出法,线性电位扫描伏安法等;174A型极谱仪包括微分和积分脉冲极谱及其溶出法,断续极谱,经典的极谱及其溶出法,线性电位扫描伏安法,相敏交流极谱等。这些仪器本身及其配件联用均带有计算机程序控制,样品自动除氧,电极(悬汞或滴汞)自动清洗更新,样品自动更换,电磁搅拌、预电解富集、工作条件的设计等可程序控制,扫描自动开始和停止,背景扣除,数据存储、直接数字显示或记录极谱分析结果等,一批可变换36个电解池的样品,进行极谱及其溶出分析。不久前更新的384型亦已问世。

可以设想极谱催化波的测定进一步实现自动化,提高分析速度和灵敏度的潜力是很大的。

总之,极谱分析尤其是极谱催化波的发展,作为痕量元素及合金中的杂质测试手段之一,有着广泛的应用价值,它和其他的测试手段互为补充,相辅相成;对于一些电化学特性好的元素还有它独特之处。

会动 义态

TS-1脱水防锈油鉴定会 在南京召开

1980年11月25日至30日石油部、三机部联合主持在南京召开了TS-1脱水防锈油(浓缩型;5号复合剂)鉴定会。部内外40多个单位50多名代表参加了会议。

会上621所作了TS-1脱水防锈油研制总结报告,南京长江石油化工厂和兰州炼油厂作了试生产报告,113厂、133厂、135厂、370厂、410厂、503厂等作了使用小结报告,有的厂(如430厂、242厂等)寄来了

该油的使用小结。经这些工厂1~2年的试用,都得到了满意的效果,一致认为TS-1脱水防锈油适用于钢、铜、铝等多种金属材料 and 镀锌、镀锡纯化等镀层;它可在机加工、表面处理、研磨和水剂清洗等各工序间使用。防锈期为1个月。

该油原材料立足于国内,工艺成熟,质量稳定,已具备了正式生产的条件,鉴定后将由长江石油化工厂和兰州炼油厂大批量生产。

会上还鉴定了“F-35封存防锈油”,“703防锈添加剂”,“8#航空润滑防锈两用油”,“硬质阳极保护腊”等4个产品。(唐俊其 唐安明)