

三、电分析化学的发展

电化学方法在 20 世纪初引起了相当大的注意,不过除了几种电镀操作法外,并没有找到什么特别有效的方法。到了 1925 年,电化学仪器普遍被搁置在顶楼上或展览馆里,无人过问。电势滴定法要求可随时进行调节的仪器,而且在大多数滴定中,这种方法也并不比指示剂优越。电导滴定法也需要特殊的仪器,在大多数情况下,还得描绘电导率变化曲线,判定溶液的电导率显示突变的位置。然而,在电极材料和电流测定装置得到改进后,并对适合测定特殊试样的方法有了需求后,这些操作法才开始在某些方面重新受到欢迎。

电势滴定法获得成功靠的是一种应用方便的测量电势系统,这一系统自然与 pH 测定法的发展联系着的。氢电极作为一种参考电极,尽管测试范围很广并具有抗盐误差的性质,但也不是日常分析工作的一种方便易用的电极。氢醌电极测试范围狭窄,并与氢电极一样不能用于有氧化剂和还原剂存在的场合。铈电极足够耐蚀,适于工业应用,并有其它某些优点,但仍不能用于氧化剂存在的地方,且很易受某些离子的侵蚀。1909 年,哈伯和克莱门西维兹提出了一种玻璃电极,这种电极 30 年后最终发展成为一种实用电极。

由于玻璃电极的出现,有可能制造出实验室和工业上都应用方便的轻型 pH 计。这种电极又重新引起了人们对电势滴定法的注意。这种测试技术非常适用于测定混浊溶液和有色溶液的酸碱性,比如测定脂油的酸值和存在丹宁酸存在下锅炉用水的酸度。它还能用来滴定两种酸的混合物,假如这两种酸的浓度近似相等,而且电离常数相差 10^4 以上。在某些情况下,比如,测定有色液体中的维生素 C 以及用银导线作指示电极用银离子来滴定氯化物时,电势滴定法也有可能应用到氧化还原反应及沉淀反应里。

极谱分析法

极谱分析法是布拉格的 J·海洛夫斯基 (Heyrovsky, 1890—1967) 的研究成果。海洛夫斯基给一个滴汞阴极和一个汞池形成的阳极加以一个连续增加的负电势。他观察到,如果与电极接触的溶液含有还原性离子或离子团的话,电流就会按等级地而不是连续地增加。

海洛夫斯基因发现和发展了他在 1922 年描述的极谱法而知名。这是所有分析技术中最能应付多方面的技术之一。它的根据是:在电解时离子在电极放电,如果电极小,则电流能为离子移动到电极表面的速度所限制。在极谱法中阴极是一小滴汞(恒定地形成和滴下以保持表面清洁)。缓慢地增高电压,并绘制电流对电压的曲线。电流以台阶形增加,每一台阶相当于溶液中一种特有类型的正离子。台阶的高度表明该离子的浓度。由于他的成就,海洛夫斯基被授予 1959 年诺贝尔化学奖。

尽管海洛夫斯基在 1925 年就阐述了极谱仪的原理,但过了许多年它才开始具有实用价值。赫恩、海洛夫斯基、柯尔托夫和林根发表的有关该方面的书也有助于引起人们的注意。当时市面上可买到的极谱仪被用来测定混合物中低浓度的物质,即经初步分离含量已达最小的物质。极谱仪可用于测定阳离子,像铬酸根、硝酸根和溴酸根那样的阴离子以及含有电还原基因的有机化合物。它还可用于物理化学方面来研究有关溶质的性质和溶液反应的机理。虽然极谱仪难得应用到不定期的分析中,但它在解决已做了必要研究的特殊问题方面却是非常有用的。

自此以后，极谱分析很快成为电分析化学中最重要和最成功的一种分析方法。各国电化学家和分析化学家积极开展极谱学的研究，从理论到应用，长盛不衰，并且派生出许多新的方法和新的技术。