

極譜分析是一門新興的科學，在我國已經比較廣泛應用這種方法。為了進一步滿足生產和科學研究的需要，冶金工業部有色金屬研究院分析室把他們在工作中常用的資料加以整理並參照有關書籍編成這本書，供廣大讀者參考。

本書除介紹各種元素的極譜性能外，還附有元素的半電波電位表等資料。

本書適合工廠、研究機關和學校的分析人員參考。

極譜分析實用參考資料

冶金工業部有色金屬研究院分析室 編

— * —

冶金工業出版社出版（北京南河沿口甲45號）

北京市書刊出版業營業許可証出字第093號

中央民族印刷廠印 新華書店發行

— * —

1959年9月第一版

1959年9月北京第一次印刷

印數 4,520冊

850×1168 · 1/32 · 116,000字 · 印張 · 4 $\frac{14}{32}$

— * —

統一書號15062 · 1739

定價0.58元

目 录

第一篇 元素的極譜性能

第一章	鹼金屬、鹼土金屬及銨盐.....	1
第二章	銅、銀、金.....	6
第三章	鋅、鎳、汞.....	10
第四章	硼、鋁、鎳、鈮、鉕.....	12
第五章	鈦、鎳、錫、鉛.....	20
第六章	釩、鉍、鉕.....	26
第七章	砷、銻、鉍.....	29
第八章	鉻、鉬、鎢和鈾.....	31
第九章	錳、銻、鐵、鈷、鎳.....	37

第二篇 各种元素的半波电位表

第一篇 元素的極譜性能

第一章 鹼金屬、鹼土金屬及銨鹽

本族元素的半波电位：

Rb $E_{1/2} = -2.07\text{V}$ Cs $E_{1/2} = -2.09\text{V}$ Na $E_{1/2} = -2.15\text{V}$

K $E_{1/2} = -2.17\text{V}$ Li $E_{1/2} = -2.4\text{V}$ Ra $E_{1/2} = -1.89\text{V}$

Ba $E_{1/2} = -1.98\text{V}$ Sr $E_{1/2} = -2.15\text{V}$ Ca $E_{1/2} = -2.26\text{V}$

由上表可知鹼金屬、鹼土金屬的半波电位都是在 -1.8V 后，而 H^+ 之半波电位在 -1.6V 左右，但在中性溶液中可以得到正常的波形，而不受 H^+ 淀积的干扰，其原因則是由于下列三个事实所决定〔28〕。

(a)稳定的汞化物和鹼金屬化物的生成，無論是固态或液态汞齐均可使还原电位較純金屬的电位减小約1伏特。

(b)氢离子在汞上还原所需的电位要比在鉑極上負0.8伏特(超电压)。

(c)在中性或碱性溶液中氢离子的还原电位要比酸性溶液中負0.5至0.8伏特。

在測定鹼金屬时選擇支持电解質受到相当的限制，唯一可应用的盐类是卤化或氢氧化四烷基銨銨离子本身的半波电位为 -0.205V ，但四烷基銨离子的还原电位要更負到十分之几伏特，若用四烷基銨盐，則其电位范围可扩大至 -2.4V ，四乙基盐的还原电位更負，所以通常在氢氧化四甲基銨或四乙基銨溶液內求得鹼金屬及鹼土金屬的極譜波，鋇、鈉、鉀还原可以銨盐为支持电解質，电解質中含有 NO_3^- 存在时，必須除去，氧气仅当所測物質含量少时，才会有干扰，各种鹼金屬元素的当量，并不产生單值的波高，在有机溶剂中各种鹼金屬得到相等的波高。

鹼金屬在水和乙醇混合溶液中的波要比在水溶液中的好，但波高随着乙醇浓度的增加而减低，直到約80%时为止，此后浓

度增加而略有增加。碱金屬在有机溶剂中波高按下列順序减小，水、乙二醇、丙二醇、及丙三醇，在70~80%二氧陆圖中扩散电流的常数不及在其他混合溶剂中的大。

由于測定碱金屬及碱土金屬的支持电解質只有几种，而这些支持电解質中，它們的还原电位很相近，所以要單獨測定碱金屬及碱土金屬必須用化学法將它們分开。

近代在極譜上利用間接法測定碱金屬及碱土金屬是很廣泛的，如鉀同六硝基二苯胺生成难溶的化合物，然后按沉淀鉀盐前后極譜測定六硝基二苯胺来求出鉀的含量。以相似的方法用氯代苯醌酸来測定鈣。

(1) 鉀、鈉

在50%的酒精溶液內以0.1M氫氧化四乙基銨为支持电解質，碱金屬的半波电位为：

$$\begin{aligned} \text{Li}^+ E_{1/2} &= -2.35\text{V} & \text{Na}^+ E_{1/2} &= -2.11\text{V} & \text{K}^+ E_{1/2} &= -2.13\text{V} \\ \text{Rb}^+ E_{1/2} &= -1.99\text{V} & \text{Cs}^+ E_{1/2} &= -2.05 \end{aligned}$$

或以氯化鋰的酒精溶液为支持电解質測定鉀鈉，在氫氧化三甲基苯銨支持电解質中，氫氧化三甲基苯胺的还原电位較鉀或鈉的还原电位負-0.2V，在这支持电解質中浓度与波高成比例关系，但鈣、鎂、鋁干扰鉀和鈉的測定。在通常情況下，鈉与鉀的波在一起，只能定其含量，在必要單獨測定时，必須先用化学方法分离，如用过氯酸或鉍氯酸將鉀沉淀后再定鈉，或把鈉变为醋酸鈉鹽鋅鈉后定鈉的波。

(a) 搪瓷材料中鈉、鉀的測定〔29〕：

取磨細的試料5~20mg，加3ml 1N硫酸及2.5ml 40%氟化氫，將試料溶解后蒸發至干，加数滴磷酸、1ml 0.5N氫氧化四甲基銨及0.5ml水，混和后置于电解池內照圖，电压在-1.5V处开始。

(b) 金屬鋁及鋁盐中鉀、鈉的測定：

取0.2ml 0.5N鋁盐溶液或15mg金屬鋁，加0.2N氫氧化四甲基銨（2~3ml）至氫氧化鋁完全溶解后照圖。

(c) 玻璃中鈉、鉀的測定：

称 1 克试样于铂金皿中，用 3 ml (1 : 1) H_2SO_4 、3 ml 1 : 1 HNO_3 和 250 ml 40% HF 溶解，并蒸发至干，残渣溶解在 1 : 1 HCl 中稀至 250 ml，取 10 ml 溶液加 2 ml NH_4PO_4 、25 ml 氢氧化三甲基苯胺，进行极谱测定，氫气存在时干扰测定，测定误差为 $\pm 0.1\%$ 。

氢氧化三甲基苯胺的配制。

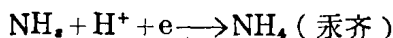
溶解 33 克 $C_6H_5(CH_3)_3NI$ 在 50 ml 水中同 AgO 混匀 (22 克 $AgNO_3$ 用 1N $NaOH$ 沉淀用倾泻法过滤，并洗至无 Na^+)，稀至 250 ml 摇匀，滤液为 0.5N 氢氧化三甲基苯胺溶液。

(2) 锂

在无水酒精溶液中锂所产生的波极微小，而在 80% 的酒精溶液内可产生良好的波， $E_{1/2} = -2.32V$ ，氢氧化甲基胺的还原电位比锂的还原电位更负，因此可用他作为支持电解质来测定含锂化合物中之锂 [29]。

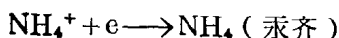
(3) 胺与氨

在 pH 大于 9.2 时，胺盐溶液内的还原作用可用下式表示 [29]：



在这溶液内氨的半波电位随 pH 之值而变，pH 改变 ± 1 时，半波电位移动 $\pm 58mV$ 。

pH 小于 9.2 时，还原作用以下式表示：



从式中可知这作用不受 pH 的影响。

在缓冲溶液内 (如 $LiCl$ 、 $NaCl$) 常因电极表面 H^+ 的消耗而增加碱度，所生之波很倾斜，因此半波电位只能在缓冲液或强碱性溶液内测定。

(a) NH_4^+ 的半波电位

pH	7.1	8.5	10	13
$E_{1/2}$ (实验值)	-2.08V	-2.09V	—	-2.29V
$E_{1/2}$ (计算式)	-2.08V	-2.09V	-2.13V	-2.30V

计算式可写成：

$$E_{\frac{1}{2}} = -2.08 - 0.058 \log (10\text{pH} - 9.2 + 1)$$

(b) 測定鉍有兩種辦法：

(甲) 海洛夫斯基的方法，先測定 NH_4^+ 及其他碱族離子的總量，然後趕去鉍，再測定碱金屬離子，兩者之差即鉍之量。

(乙) 在近真空的情況下將氨蒸出來，以 0.1N HCl 吸收，蒸至原溶液的體積剩 $1/3$ 時為止， 0.1N 鹽酸吸收液，加 1 滴酚酞，加氫氧化四甲基鉍溶液變紅止，滴加稀 HCl 使溶液內的紅色剛退去後稀至 10ml 後照圖。

又因氨之波隨 pH 值而變，故由與 NH_4Cl 組成之電解質溶液中氨的析出電位隨氨與 NH_4Cl 的濃度比而變。

(4) 鎂 [28, 29]

直到現在還沒有用直接的方法進行測定，在中性溶液內，氫氧化鎂要沉澱，在中性溶液內，由於鎂起接觸作用所析出的 H^+ 使鎂的波非常高， pH 值越低，波愈高，這種鎂接觸出的 H^+ 的還原電位在 -23V 處，它的半波電位在 1N 鎂鹽溶液內為 -2.0V ，氯化物為 -2.1V ，硫酸鹽為 -1.9V 。

8-羥基喹啉在 KCl 、 NH_4 和 NH_4Cl 及 NaAc 的緩衝溶液中產生兩個波： $E_{\frac{1}{2}} = -1.3\text{V}$ 和 $-1.5 \sim -1.7\text{V}$ ，可用作間接法測定鎂。

Stone 及 Furman 在氫氧化鉍——氯化鉍緩衝溶液中定 8-羥基喹啉，在此種溶液內，8-羥基喹啉的還原反應產生兩個波： $E_{\frac{1}{2}} = -1.39\text{V}$ 及 -1.61V ，第二個波不明顯，故僅用第一個波作為定量分析的基礎。

(5) 鈣 [28, 29]

鈣波一個很突出的極大所畸變，在通常情況下不好抑制，故直接用極譜法測定鈣是比較困難的，極稀的鈣溶液在氫氧化四甲基鉍溶液內可產生無極大現象之波，不過支持電解質的濃度要小，水銀滴下之速度要快。

Zlorcvski 及 Kolttoff 發現加酒精 ($50 \sim 80\%$) 後可以減弱極大現象，在水-乙醇介質中極大可因加入痕量鋇離子而完全消失，鋇離子的還原波在鈣波前 0.2V ，在 $50 \sim 80\%$ 的乙醇溶液中鋇

离子存在时，鈣显出良好的还原波，在50%乙醇和碘化四甲基銨中鈣波可以和前面的鎂波和鋇波很好的分开，鎂量为1%时产生氢的波对鈣有影响，又鋇的波与鈣的波合在一起，二者共存时可先定含量，然后用磷酸根将鈣沉淀定鋇，由两次波高之差可算出鈣的含量。

在强氨性溶液中 (NH_4OH 不小于 4 N)，鈣可以从鋅与ED-TA 形成的絡合物中定量置换出鋅来，在这原則上可作为極譜法測定鈣的基础〔5〕。

但其余的碱土金屬由于形成較弱的絡合物只是置换出部份的鋅离子，所以干扰鈣的測定。

血清中鈣的測定〔5〕：

取 1 ml 血清，在 10 ml 容量瓶中与 5 ml 支持电質及 0.5 ml 中性磷酸銨混，加入 2 滴 0.5% 动物胶溶液。然后把溶液稀释到刻度，小心搖匀，經過 1 小时后，溶液加 1 滴辛醇，通氮气除氧后照圖。

在相似的条件进行空白試驗，两个極譜波之差数相当于鈣的含量。

支持电解質的配制：取 2.48 克乙二胺四乙酸鈉 9170 克硫酸鋅 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) 置于小量水中，加入足量的氨水稀释至一升（最后氢氧化銨的浓度为 8 N）。

磷酸銨溶液：取 70 克 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶解在 100 ml 二次蒸餾水中。

(6) 鋇〔28、29、31〕

鋇在稀水溶液（其浓度为 0.001M 或更小）或在乙醇溶液和乙醇及水的溶液可用極譜法測定。在这些条件下，極大現象很不显著，可以不用表面活性物質。

在碘化四甲基銨的 50% 酒精溶液內，鋇的波很好，其極大現象不能被一般表面活性物質抑制（甲基紅、酚酞、琼胶等），但鈣盐能抑止鋇的極大，鈣对鋇的測定沒有影响。动物胶也能抑置鋇的極大，在抑制極大后的極限电流值与溶液中鋇浓度之間保持正比。

鋇波与其前面的波分离得比較远，故即使有20倍于鋇的鋇存在也能測定鋇。鋇波甚至在大量鈣和鎂存在时也可測定，因鈣鎂的波在鋇波之后，碱金屬（除鋇外）和鉍均对鋇波有影响。

在0.1N LiCl 水溶液中鋇的半波电位为-2.10V，在鋇的極譜波上呈现出極大，随着鋇浓度的增大而增大，在極大存在时，極限电流与鋇的浓度之間不能保持正比。动物胶可抑制鋇的極大，但当鋇的浓度增大时，动物胶的量也应当有所增加。

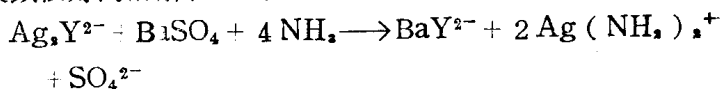
(7) 鋇〔28、29〕

鋇和鋇在50%的酒精溶液——碘化四甲基鉍为支持电解質的溶液中波形很好，波高和浓度成正比，其半波电位随酒精溶积分率之增加而移向正电压的方向，每增加1%酒精鉍稀15mV及鋇稀1mV，波高亦随之降低，用極譜測定鋇鋇准确度为3%。两者的浓度比为1:20或20:1的範圍內可以同时測定。

在以0.1M 氯化鉍为支持电解質的溶液中，鋇波出現一个不能被动物胶、茴香油、甲基紅或亞甲基藍所抑制的極大，但在0.05M 氯化鈣存在时得到正常的波。

在-36°C的无水液体氨中，鈣鋇和鋇的極譜性能在碘化四乙基鉍存在时所观察到的还原波很正常，对汞阳極的半波电位分别为：Ca-1.96V，Sr-1.68V及Ba-1.54V。

硫酸鋇很好的溶解在鋇的 EDTA 絡合物溶液中〔5〕。

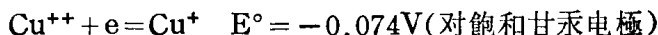
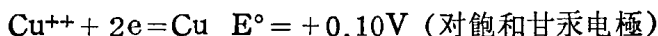
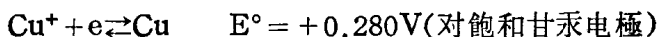


因为鋇的EDTA絡合物在滴汞阴極上在比較負的电位时可以还原，要比鋇离子順利，可以根据所置換出鋇的波高定量硫酸鋇的含量，在上述情况下 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{Y}^{2-}$ 混合物产生两个波，它們在电極还原的形态还需要加以特殊的解释。

第二章 銅、鋇、金

(1) 銅〔28、29〕

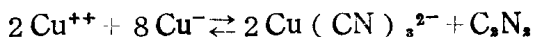
銅是極譜法易測的金屬之一，兩價銅離子有很大的極大，但可以用動物膠或色素抑制，從下列關於單純的兩價銅離子、單純的亞銅離子以及金屬銅的標準電位可以知道，由兩價銅還原至金屬銅所需要的能量要比還原至亞銅離子為少：



換言之，單純的亞銅離子不可能以高濃度存在，而化合成二價銅離子和金屬銅。

在鹼性溶液內 ($E_{1/2} = -0.5\text{V}$) 只能定極少量的銅，因為 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶解度很小，銅含量太高時要沉澱。

銅在氰化物溶液中不還原，因為二價銅被氰離子還原，而生成亞銅的氰根離子。



而亞銅—氰化物絡離子非常穩定，因此可用氰化鉀除去銅的波。

銅與水楊酸形成較穩定的絡合物，絡合物的穩定度隨 pH 的增高而增加，在鹼性溶液中銅與水楊酸的組成 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCO}_2)_2]^{2-}$ (其 $K_H = 2.8 \times 10^{-34}$)，在 $\text{pH} = 10 \sim 11$ 時，在 0.2M 水楊酸鈉溶液中還原電位為 -0.48V ，在水楊酸鈉支持電解質中可以極譜法測定鋁合金中的銅。

銅在酒石酸鹽支持電解質中可以同時測定銅鎳鉛和鎘，各極譜波是按上述順序出現，其最適宜的條件為 pH 為 4 至 5。

銅與乙二胺、丙二胺、二乙基三胺以及乙氨酸所形成的絡合物產生相當於直接還原至金屬狀的單波，並且均是可逆的。

用特里隆極譜測定銅，銅的擴散電流與它的濃度從 (10^{-5} 到 10^{-3}N 範圍內) 成正比，並且在還原時得到相當於 $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ 過程的一個波。

半波電位值與 pH 和其他因素有關。

鎳與銅的波通常是很相近，但在 0.1N 醋酸溶液 (pH) +

0.025NKCNS 的支持電解質中，銻沒有波，但銅與鉛的波在一起。

(2) 矿石中銅的測定（半微量法）

称0.1克試样于50ml 燒杯中，加3 ml 王水加热溶解并蒸干。冷却后，加1 ml HCl，用水洗淨燒壁，再蒸干（不能蒸得太干）。冷却后，加10ml 支持電解質（2 NNH₄OH——1 N NH₄Cl 含有0.01%动物胶及10%亞硫酸鈉），用玻璃棒攪勻，并稍稍加热一下，不用过滤，可直接将滴汞極及飽和甘汞電極插入照圖。

(3) 金屬銻或錫及其合金中銅、鋁、鎳及鋅的測定

称2—5 克試样于250ml 燒杯中，加热溶于40~60ml 王水中，将溶液蒸至小体积。加5 ml 氢溴酸、几滴溴，并重新蒸至近干，将此操作重复4—5 次，加8—10ml HCl 重复蒸干，然后加4 ml HCl，加热使盐类溶解，移入50ml 容量瓶中，用NH₃ 中和并过量5 ml，加0.5ml 1%的动物胶及小量亞硫酸鈉稀释照圖。

(4) 銀〔29、28〕

因为銀是貴金屬，不及水銀活潑，又容易和水銀作用生成汞齐，其穩定度与汞离子相近，通常在水銀滴下電極上很难得到銀的真半波电位，銀的还原电位在絕多数的支持電解質內都在水銀溶下的陽極波之前，因此用水銀滴汞電極時銀的波总是在开始加电压时就升起。

硝酸銀溶液在碱性的过氯酸盐或硝酸盐支持電解質內，銀的波很好，可以分析。銀在氰化鉀溶液內无过量氰离子存在时，波在加电压时就升起，波有一極大現象，但其扩散电流能很好地測定。 $10^{-4}M$ KAg(CN)₂ 溶液无过量之CN⁻ 存在时，得到一很好的波，其半波电位为-0.3V。

在0.01~1 N Na₂S₂O₃ 溶液中得到很好的扩散电流，及在0.05~0.5M/立升Na₂S₂O₃ + 0.1gM/立升NaNO₃ 和0.2g 动物胶溶液中也用来定量測定銀。

用旋轉鉑微電極測定銀是个很好的方向。

矿石中銀的測定：

取3 克矿石以过氧化物熔融，以水浸出，用盐酸中和調整硫

酸浓度在 $2 \sim 3 \text{ M}$ ，用銅作聚集剂以硫化氫沉澱銀，硫化物沉澱用硝酸溶解后，蒸發至干。加底液 (0.1 M 檸檬酸鈉 + 0.01 M EDTA + 0.15 M NH_4) 进行銀的測定 (用旋轉鉑微電極，旋轉速度以 900 轉/分 左右时較為适宜)。

(5) 金 [28]

因为金的还原电位在水銀氧化电位以前，要得到真正的波，須將离子变为絡离子，使它比水銀更稳定，始能达到測定的目的。

在过量的 KCN 溶液內，金产生極好的双波，第一波在电位 0 点，可能是由于金氰絡离子还原为亞金氰絡离子，第二波是在 -1.4 V 还原，亞金氰絡离子还原为金屬，在 0.1 N KCN 內产生極好的波，半波电位在 -1.4 V 处，溶液过滤以后，波更好，因为是由滤紙中吸取出来了毛細管活性物質，亞金氰絡离子产生可分析用的好波。

金在 KOH 溶液內产生三个波： -0.2 V 、 -0.4 V 及 -1.1 V ，最后一个波很平，久放或加热后，在 -0.4 V 即减小，而在 -1.1 V 处的波則增加。金的氢氧化物絡离子还原为亞金最后还原为金屬的状态。金可以在二乙胺、乙二胺、二亞乙基二胺、乙—三羥基乙胺、六甲基四胺和乙二胺酒石酸盐作支持电解質中来測定。

在 1 N 乙二胺酒石酸支持电解質中 $E_{1/2} - 0.1 \text{ V}$ ，但在上述支持电解質中，大多数絡合剂对金的測定是不利的，因为所得到的極譜波是十分小的。

金在酒石酸支持电解質中，使 Au 成絡离子来測定，在 0.6 M 酒石酸溶液中加 0.1 M $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，三价金之半波电位为 -0.02 伏特 。在这种条件下銅为 -0.25 伏特 ，鉍为 -0.4 伏特 ，三价鉄为 -0.43 伏特 ，鉛 -0.58 伏特 ， $\text{UO}_2^{+2} - 0.60 \text{ 伏特}$ ，鈹 -0.64 伏特 ，四价鈾 -0.66 伏特 ，三价鐳 -0.70 伏特 ，鐳 -0.77 伏特 ，四价鈾 -0.82 伏特 ，6 价鉬 -0.93 伏特 ，鎳 -1.04 伏特 ，四价碲 -1.13 伏特 ，四价硒 -1.15 伏特 ，三价鉻、五价釷不还原。由于金的电位在一般元素电位之前，可以在上述金屬存在时測定金，也可以同其他元素同时測定。

(a) 玻璃中金的測定〔33〕:

取1克玻璃同15克鉛粉、0.4克銀和1克无水硼砂,在馬沸爐中熔融使同銀、鉛熔融,冷卻后打碎,并用酸使鉛分離,金和銀留在殘渣中,加2ml硝酸溶解銀,殘渣溶解在王水中,溶液在水浴上除去硝酸,加小量水溶解移入容量瓶中,加入10ml含有2ml 2N NaOH的溶液及0.5ml動物膠(50ml+0.25克動物膠+3ml 1:1 HCl),稀至刻度,除氧后照圖。

(b) 氰化物中金的測定〔34〕:

取氰化物在燒杯中,加10%的 $N_2H_4 \cdot HCl$ 溶液煮沸使氰化物分解,殘渣溶在王水中同鹽酸蒸發至干,向得到的 $HAuCl_4$ 溶液中加KOH溶液及動物膠,除氧后进行照圖。

第三章 鋅、鎳、汞

(1) 鋅

鋅在許多支持電解質中均可產生很好的波,因此很容易進行極譜測定。

在1N KCNS、1N NaOH、1N NH_4 ——1N NH_4Cl 及酒石酸鹽的溶液內能產生很好的定量波,在酸溶液中鋅與鎳的波在一起,當二者共存時,必須用化學法進行分離后測定。

(a) 錳礦中鋅的測定:

稱0.5~1克試樣于250燒杯中,加15ml王水分解,并蒸發至干。加1:3 HCl 1ml,使鹽類溶解在10ml水中。冷卻后移入50ml容量瓶中,慢慢加入5~10ml飽和 $BaCl_2$ 溶液,使鐵完全沉澱,加10ml 5M KCNS,加0.5ml 1%的動物膠稀至刻度,在-0.85~1.25伏特照圖。

(b) 礦石中鋅的測定(半微量法):

稱0.1克試樣于50ml燒杯中加3ml王水,加熱溶解并蒸干。冷卻后,加1ml HCl,用水洗淨燒壁再蒸干(不能蒸得太干),冷卻后,加10ml支持電解質(1N NH_3 ——1N NH_4Cl 含有0.01%動

物胶及10%亞硫酸鈉)，用玻璃棒攪勻，并稍稍加熱一下，不用過濾，可直接把滴汞電極及飽和甘汞電極插入照圖。

(c) 大量鎳中鋅的測定：

鎳鈷和銅、鋅、錳、鎘一樣，在強鹼性溶液中同乙二胺四乙酸鈉形成很穩定的絡合物，這絡合物不產生極譜波，向這溶液中加入含有鈣離子的溶液，依次置換出這些陽離子，置換秩序從鎘至鎳，所以利用這一特點，向含有鎳和鋅的4~5 N NH_3 支持電解質溶液，加入過量的乙二胺四乙酸鈉，為了使鎳的波不給出，所以加入不小于相當於溶液中存在鋅量的硝酸鈣，但不能過量，稀釋以後即能照圖。

類似的方法也能測定鎳中銅和鈷。

(2) 鎘〔28、29〕

鎘可以在酸性、鹼性、中性及銨鹽、酒石酸鹽內產生良好的波，在氯化物與硫酸鹽內無極大現象，在其他溶液內雖產生極大現象，但也能很容易地抑制之，因此鎘是易于用極譜測定的元素之一。酒精可以使鎘的波降低，在普通情況下，除銻以外，沒有其他元素干擾測定，鎘與銻的分离，可以利用銨鹽溶液來完成，在鹼性溶液內，鎘與鉛在一起析出。

碘根—鎘絡離子（可能為 CdI_4^{2-} ）在1 M 碘化鉀溶液中的半波電位為-0.74 V，該波現出一個顯著的極大，且不易抑制。

(a) 礦石中鎘的測定（半微量法）：

稱0.1克試樣于50ml 燒杯中，加3 ml 王水加熱溶解并蒸干。冷卻後，加1 ml HCl ，用水洗淨杯壁，再蒸干（不能蒸得太干），冷卻後，加10ml 支持電解質（2 N NH_4OH ——1 N NH_4Cl 含有0.01%動物膠及10%亞硫酸鈉）用玻璃棒攪勻，并稍稍加熱一下，不用過濾，可直接將滴汞電極及飽和甘汞電極插入照圖。

(b) 金屬鋅中鎘，鉛之測定：

稱50g試樣于800ml 燒杯中，加350ml 硝酸（1:1）溶解。冷卻後倒入25% NH_4OH 至氫氧化鋅溶解為止，將溶液加熱至80°C，在劇烈攪拌下加25ml 10% Na_2S ，分次加入，并在90—95°C 之水

浴上放置 1 小时。

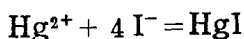
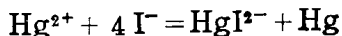
过滤，将未洗之沉澱移入原燒杯中，先用 5—8 滴 H_2O_2 潤湿濾紙，再用 1:1HCl 溶解，并用以 HCl 酸化之水洗淨濾紙，將溶液蒸發至 20—30ml，移入 50ml 容量瓶中照圖。

(3) 汞

汞及亞汞离子都产生易于测定的扩散电流，其电流大小与汞及亞汞盐的浓度成正比，用水銀的電極波在电压等于 0 时就升起，产生極大現象，但易于抑制。

$Hg_2(NO_3)_2$ 与 $Hg(NO_3)_2$ 在 HNO_3 內， $HgCl_2$ 在 KNO_3 內产生与浓度成正比的波，所产生的極大可用 $10^{-5}M$ 甲基紅或 0.01% 动物胶抑制。

西瓦次用等量的試液与支持电解質 [20gKI + 35g $CH_3COO-Na \cdot 3H_2O$ + 50ml 2% T 泰鈉 (Tyloselewig) 溶液 + 500ml 水] 混和以后測定亞汞与汞离子，在此溶液中水銀的反应如下。



在第一种情况下，有水銀析出使溶液变成黑色，但无影响，不过在計算时应考虑此点，而定亞汞盐时仅有一半汞可以定出，溶液中有强氧化剂或还原剂及鉄，銀存在时有影响。氧气不影响，弱酸性溶液內应加上亞硫酸鈉。

測定方法略述如下：

5 ml 試液（微酸性）加 5 ml 支持电解質、1 ml 新配制的 1M Na_2SO_3 在空气中照圖，如測定檢流計的 0 点，需先測定支持电解質及亞硫酸鈉的波高，此溶液不加水銀。

第四章 硼、鋁、鎂、銻、鉍

(1) 硼 [28、35]

硼化四甲基銻溶液曾被用于測定硼酸，硼酸在此溶液內产生一个或二个波（取决于硼酸的浓度），其 $E_{1/2} = -1.9V$ ，波的呈

显是在离解 H_3BO_3 时所产生的氢离子还原为先决条件, 加入甘油和其他多元醇会增加波高。

H_3BO_3 在甘露醇中也能得到良好的波, 加入小量亚硫酸钠会增加波高, 在 $0.2 \sim 0.33M$ 甘露醇 $pH = 6.0 \sim 8.2$, 其 $E_{1/2} = -0.55 \sim -0.50V$ 。

(2) 鋁〔29〕

鋁之半波电位随 pH 之值变化而变, 在盐酸溶液内其变化之相对情况如下:

pH	1.9	2.15	2.6	3.0	4.0
$E_{1/2}$	-1.88	-1.86	-1.80	-1.70	-1.66

因为硫酸鋁不像其他鋁盐(氯化鋁)易水解, 所以試料常用硫酸蒸發后再用 H_2SO_4 酸化后进行測定。

克拉尔建議在 $0.1M$ 四丁基銨氫氧化物溶液中測定鋁, 支持电解質本身的还原电位为 $-0.28V$, 鋁在这支持电解質中在 $-2.33V$ 时产生波。

加特逊和克洛維爾曾确定, 在 $pH = 4.5$ 的 $0.02 \sim 0.05M$ 氯化鋁溶液内可以測定, 其 $E_{1/2} = -1.63V$, 但此电位同鋇、鈉、鉀的还原电位很相近, 故当有大量鋇或鈉离子存在时, 鋁波不能測定, 因此用鋇盐或四烷基銨盐作支持电解質則較好。

在存在于碱性溶液中的鋁酸离子不显示还原波。

(a) 石英岩中鋁的測定:

称 $0.5 \sim 2$ 克試样于鉑坩堝中, 加 $1:1 H_2SO_4$ $3 ml$ 及 HF $3 \sim 6 ml$, 加热溶解, 并蒸發至冒浓白烟。冷却, 再加 HF $2 ml$ 蒸發至干, 再保持 5 分鐘, 加 $20ml$ $2 NH_4SO_4$ 浸出盐类, 煮沸数分鐘, 移入 $100ml$ 容量瓶中, 加 3 滴溴酚蓝, 用 $NaOH$ 中和至溶液变色成黄綠色或綠兰色。加 $1 ml$ 动物胶稀释, 在 $-1.55 \sim -1.9$ 伏特时照圖。

(b) 鈦合金中鋁的測定〔36〕:

試料以酸分解, 使鈦和鋁分离。含鋁的溶液用 0.1% 的酸性鉻紫染料以醋酸作为緩冲液 $pH = 4.6$ 在 $-0.2 \sim -0.8$ 伏特时照圖。

酸性鉻紫染料同鋁形成絡合物，呈現出兩個極譜波，第一個波是通過酸性鉻紫染料的波，第二個是酸性鉻紫染料鋁絡合物的波，其半波電位為 -0.44 伏特。

(3) 鎳〔28、29〕

在以汞陽極電解時，鎳在陽極上，實際上不從酸性溶液中折出，例如在 $1.5N$ 硫酸溶液中，當電流密度約 0.1 安培/厘米²時， 10 克鎳在 8 小時內共沉淀 $100mg$ 鎳，而在同樣的條件下，從 $6N$ 硫酸溶液中鎳一般不能析離，這是由於氫對鎳的過電壓較低的緣故，對固體金屬在 $230-0.46$ 伏時形成。所有這一切乃是極譜測定鎳的困難。

Zeltzer觀察到三價鎳在含不超過 $10^{-3}M$ 鹽酸溶液中在 -1.1 伏處產生波，此波為三價鎳還原為金屬，如氫離子濃度大時，鎳即為氫波所隱蔽，如在中性溶液中鎳產生水解作用，所以鎳的極譜測定較困難。伯茨卡在不同電解質中測定了鎳的半波電位，例如，在 $1MNH_4 + 1MKCl$ 支持電解質中 $E_{1/2} = -1.58V$ ，如在 $0.1MKNO_3$ 電解質中 $E_{1/2} = -1.12V$ ， $0.1MKCl$ 中 $E_{1/2} = -1.42V$ ， $0.1MKNO_3$ 中 $E_{1/2} = -1.12V$ 等。

在 $0.2MNH_4$ 支持電解質中 $E_{1/2} = -1.6V$ ，可認為是定量波，並可以用這電解質中測定鋁中的鎳，但有大量鋅存在時有影響。

在硫氰化鉍溶液中 $pH1.7$ ， $E_{1/2} = -0.85V$ ，產生良好的波，並且波形很穩定，對鎳所產生的極大，不能用動物膠及其他表面活性物質來抑制，因為當有表面活性物質存在時鎳不產生波，作者指出在 $\sim 80^\circ C$ 時對定量測定鎳更為有利。

在過氯酸鈉溶液中 pH 為 3 時， $E_{1/2} = -1.0$ 伏產生波，在這溶液中含有 0.05% 的動物膠作為極大抑制劑，若濃度再大時能使鎳的波高降低，過氯酸鎳擴散電流的大小由氫離子的濃度來決定，最適當的酸度是 $pH3.0 \sim 3.2$ ，過氯酸鎳在 $0.14N$ 過氯酸鈉溶液中測定的範圍從 $2.7 \times 10^{-3}M/L$ 至 $1.5 \times 10^{-4}M/L$ ，其 $E_{1/2}$ 從 $-1.11V$ 至 $-0.87V$ 。

$Ga(ClO_4)_3M/L$ $E_{1/2}$ $Ga(ClO_4)_3M/L$ $E_{1/2}$ $Ga(ClO_4)_3M/L$ $E_{1/2}$

2.4×10^{-3} -1.11 1.4×10^{-3} -1.11 2×10^{-4} -0.91
 2.1×10^{-3} -1.11 9.3×10^{-4} -1.07 1.5×10^{-4} -0.87

鍍在1NNaNO₃支持電解質中 pH=3.0, $E_{1/2} = -1.0V$, 在0.1NNa₂SO₄支持電解質中 pH為3.2, $E_{1/2} = -1.35V$, 但鍍的極限電流同氫波合在一起。

在5%EDTA溶液中 pH=5, $E_{1/2} = -1.5V$, 極譜測定鍍, 向15ml 0.0018M Ga(ClO₄)₃溶液在0.14NNaClO₄支持電解質中 pH=3.0加入5%EDTA溶液(EDTA的濃度為0.001M)。在1N醋酸鈉溶液中加入0.0012M Ga(ClO₄)₃, 用鹽酸調至 pH=3.2, $E_{1/2} = -1.7V$ 產生波。

在1N檸檬酸鉀溶液中不管 pH 是任何值時鍍都不產生波。NaOH 溶液中也不還原。鍍在1N磺酰水楊酸鹽離子支持電解質中, pH=3 時, 在-1.58V 和-1.8V 產生兩個波, 在適當的條件下, 兩個波合併, 鍍的第二個波同氫的波合在一起, 為了不要同氫離子的波合在一起, 調整溶液的 pH, 但酸度小時, 鍍成氫氧化鍍沉淀, 所以不能產生波。

在0.001N的水楊酸溶液中加入0.00128N Ga(ClO₄)₃溶液, 用氫氧化鈉調至 pH=3.2, 鍍在 $E_{1/2} = -0.88V$ 產生波。

在0.1N NH₄Cl溶液中含有0.008M水楊酸的支持電解質中鍍給出很好的波, 鍍的濃度從0.000028M至0.0014M時, 保持I=CK, 在這條件下不同濃度鍍的半波電位如下表:

Ga ^M /l	$E_{1/2}$	I _d	n
1.28×10^{-3}	-0.9	21.5	0.86
1.50×10^{-3}	-0.89	16.5	0.85
1.14×10^{-3}	-0.85	11.9	0.92
2.28×10^{-4}	-0.85	2.7	0.95
1.14×10^{-4}	-0.85	1.3	—
1.5×10^{-4}	-0.85	1.7	—
1.67×10^{-4}	-0.85	0.8	—
2.29×10^{-4}	-0.85	0.5	—