

中国科学院 应用化学研究所集刊

第一集

(分析化学专号)

科学出版社

中国科学院应用化学研究所集刊

1958年 第一集

編輯者 中国科学院应用化学研究所

出版者 科 学 出 版 社
北京朝阳門大街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中国 科 学 院 印 刷 厂

发行者 科 学 出 版 社

1958年9月第一版

書号：1413

1958年9月第一次印刷

字数：288,000

道：1—1,000

开本：787×1092 1/16

(京) 报：1—1,500

印张：16 1/8

統一書号：13031·850

定 价：道林本 3.50 元
报纸本 2.50 元

发 刊 詞

几年来，中国科学院应用化学研究所在党的领导下，在无机、分析、有机、高分子、纖維素及物理化学等方面都进行了許多工作，为恢复国民經济及社会主义建設作出了一定的貢獻。这些工作的結果，虽已有少部分在有关的刊物上发表，或在有关的科学报告会上宣讀过，可供有关方面参考。但大部分都未曾及时出版。

为适应跃进形势的需要，出版了中国科学院应用化学研究所集刊。它是不定期刊物，它的内容是关于我所的研究工作报告和实验技术。本期是分析化学專号。以后出版的或者是某方面的專号，或者是綜合性的刊物。

我們的工作还不够成熟，因此，我們恳切地希望这个集刊能得到兄弟單位和广大科学技术工作者不断的批評和指正，以提高我們的工作水平，更好地貫徹党的建設社会主义的总路綫。賜教請寄：長春斯大林大街中国科学院应用化学研究所集刊編輯委员会。

吳 学 周

1958年7月30日

中国科学院应用化学研究所集刊

第一集 分析化学專号

目 录

发 刊 詞

黑稀金矿中鈾的极譜測定·····	張寿松 (5)
旋轉鉑綫电极測定矿石中的銀·····	張安远 (11)
利用固体草酸銨分离大量鎂中的小量鈣·····	袁秀順、王君仁、周貴林、肖燦玉 (21)
大量鎂中小量鈣的硫酸鹽分离法·····	王中紀、張安远、袁秀順 (30)
硅鉬酸—八羥基喹啉法測定二氧化硅·····	賈振国、袁秀順、徐 雯 (37)
冰晶石中二氧化硅的比色測定法·····	賈振国、袁秀順、徐 雯 (49)
鎢矿中鎢的重量測定法·····	陈 琪、周荣琪 (60)
鎢精矿中鎢的絡合滴定·····	王承宪、陈 琪 (69)
鉬矿中微量鎢的分离和測定·····	曹淑英、馬丽雅、董万堂 (76)
鉬、銻硫氰酸鹽比色法的研究·····	董万堂、孙 琯 (85)
鎢矿中鉬和鉬的同时測定·····	陈 琪、汪炳武、焦玉清 (95)
鎢矿中微量鉬的比色測定—1, 2, 4三羥基蒽醌法·····	周荣琪、陈 琪 (101)
鎢矿中銀的比色測定·····	陈 琪、倪嘉纘 (109)
鎢矿中微量鉻的比色測定·····	陈 琪、王承宪 (115)
鎢矿中鉍的絡合滴定法·····	陈 琪、汪炳武、刘瑞琴 (119)
鈦磁铁矿中微量鈦的測定·····	董万堂、孙 琯、严輝宇 (127)
鈦鈦鉄共存时鋁的8—羥基奎宁測定法·····	金凤鳴、宋殿金、宋克复 (132)
含砷鎢的錫矿中錫的測定·····	王中紀、任 英 (137)
錫的氧化苏木素比色測定法·····	王君仁、袁秀順、肖燦玉 (141)
矿石中微量錫的比色測定·····	許生杰、王中紀 (156)
錫的二硫酚光电比色測定·····	許生杰、王中紀 (167)
独居石中鈦的測定·····	王中紀、任 英 (174)
鈦—鄰苯二酚紫絡合物及鈦的分光光度測定法研究 ·····	王中紀、戴楨容、張慧敏 (184)
希土元素及鹼金属对草酸鈦溶解度的影响·····	王中紀、彭春霖、任 英 (194)
鈦的容量分析法的研究·····	姚克敏、陈毓麒 (205)

鈾的3-3'二甲基联苯胺磺酸比色法.....	彭春霖、王中紀 (213)
錫矿中銻的比色測定——茜素-S法	卢国仪、孔詠梅、杜新元 (218)
銻英石中銻(鉛)的絡合滴定.....	卢国仪、李新云 (224)
煤道灰中微量銻的測定.....	常业諦、原 彬、陈 琪 (230)
微量硼的比色測定法.....	董万堂、馬丽雅 (235)
鈇-对位亞硝基二甲苯胺萃取比色法.....	董万堂、項培英 (244)
鉍的孔雀綠比色測定.....	許生杰、陈 志、王中紀 (250)
附录：中国科学院应用化学研究所1951-1957年有关分析化学方面 已发表的报告目录.....	(256)

发 刊 詞

几年来，中国科学院应用化学研究所在党的领导下，在无机、分析、有机、高分子、纖維素及物理化学等方面都进行了許多工作，为恢复国民經济及社会主义建設作出了一定的貢獻。这些工作的結果，虽已有少部分在有关的刊物上发表，或在有关的科学报告会上宣讀过，可供有关方面参考。但大部分都未曾及时出版。

为适应跃进形势的需要，出版了中国科学院应用化学研究所集刊。它是不定期刊物，它的内容是关于我所的研究工作报告和实验技术。本期是分析化学專号。以后出版的或者是某方面的專号，或者是綜合性的刊物。

我們的工作还不够成熟，因此，我們恳切地希望这个集刊能得到兄弟單位和广大科学技术工作者不断的批評和指正，以提高我們的工作水平，更好地贯彻党的建設社会主义的总路綫。賜教請寄：長春斯大林大街中国科学院应用化学研究所集刊編輯委员会。

吳 学 周

1958年7月30日

1

2

中国科学院应用化学研究所集刊

第一集 分析化学專号

目 录

发 刊 詞

黑稀金矿中鈾的极譜測定·····	張寿松 (5)
旋轉鉑綫电极測定矿石中的銀·····	張安远 (11)
利用固体草酸銨分离大量鎂中的小量鈣·····	袁秀順、王君仁、周貴林、肖燦玉 (21)
大量鎂中小量鈣的硫酸鹽分离法·····	王中紀、張安远、袁秀順 (30)
硅鉬酸—八羥基喹啉法測定二氧化硅·····	賈振国、袁秀順、徐 雯 (37)
冰晶石中二氧化硅的比色測定法·····	賈振国、袁秀順、徐 雯 (49)
鎢矿中鎢的重量測定法·····	陈 琪、周荣琪 (60)
鎢精矿中鎢的絡合滴定·····	王承宪、陈 琪 (69)
鉬矿中微量鎢的分离和測定·····	曹淑英、馬丽雅、董万堂 (76)
鉬、銻硫氰酸鹽比色法的研究·····	董万堂、孙 琯 (85)
鎢矿中鉬和鉬的同时測定·····	陈 琪、汪炳武、焦玉清 (95)
鎢矿中微量鉬的比色測定—1, 2, 4三羥基蒽醌法·····	周荣琪、陈 琪 (101)
鎢矿中銀的比色測定·····	陈 琪、倪嘉纘 (109)
鎢矿中微量鉻的比色測定·····	陈 琪、王承宪 (115)
鎢矿中鉍的絡合滴定法·····	陈 琪、汪炳武、刘瑞琴 (119)
鈦磁铁矿中微量鈦的測定·····	董万堂、孙 琯、严輝宇 (127)
鈦鈦鉄共存时鋁的8—羥基奎宁測定法·····	金凤鳴、宋殿金、宋克复 (132)
含砷鎢的錫矿中錫的測定·····	王中紀、任 英 (137)
錫的氧化苏木素比色測定法·····	王君仁、袁秀順、肖燦玉 (141)
矿石中微量錫的比色測定·····	許生杰、王中紀 (156)
錫的二硫酚光电比色測定·····	許生杰、王中紀 (167)
独居石中鈷的測定·····	王中紀、任 英 (174)
鈷—鄰苯二酚紫絡合物及鈷的分光光度測定法研究 ·····	王中紀、戴楨容、張慧敏 (184)
稀土元素及鹼金属对草酸鈷溶解度的影响·····	王中紀、彭春霖、任 英 (194)
鈷的容量分析法的研究·····	姚克敏、陈毓麒 (205)

鈾的3-3'二甲基联苯胺磺酸比色法.....	彭春霖、王中紀 (213)
錫矿中銻的比色測定——茜素-S法	卢国仪、孔詠梅、杜新元 (218)
銻英石中銻 (鉛) 的絡合滴定.....	卢国仪、李新云 (224)
煤道灰中微量銻的測定.....	常业諦、原 彬、陈 琪 (230)
微量硼的比色測定法.....	董万堂、馬丽雅 (235)
鈮-对位亞硝基二甲苯胺萃取比色法.....	董万堂、項培英 (244)
鉈的孔雀綠比色測定.....	許生杰、陈 志、王中紀 (250)
附录：中国科学院应用化学研究所1951-1957年有关分析化学方面 已发表的报告目录.....	(256)

黑稀金矿中鈾的极譜測定

張 壽 松

黑稀金矿是一种鉍鉭酸鹽矿物，組成复杂，一般化学方法測定其中之鈾必須經過多次分离手續。用极譜法測定鈾，前人作过一些工作，其中有些方法必須經過分离步驟，然后才能进行极譜測定〔1.2.3〕；也有不經分离直接測定的方法〔4.5〕，但鉛和一些其他的元素有干扰，通常鈾矿中又常含有鉛，有干扰元素共存时仍需进行分离。

本文將矿样的溶解和基底液的选择結合起来考虑，这样就可以簡化操作，黑稀金矿难溶于酸，但是可以用焦硫酸鉀熔融，因此將硫酸鉀作为基底液組成之一，在此溶液中氧鈾离子虽然产生一个很好的波，但是鈦波与鈾波重叠在一起，影响鈾的測定；且矿中含有鈦，因此不能单独用硫酸鉀作为底液，必須另加試剂以消除鈦的干扰。我們找出在强酸性溶液中，五价鈾离子歧化反应速度很快，在記錄极譜电流的时间之內能达到平衡，可以得到稳定的两个电子的还原波，因此再加入磷酸作为底液組成之二，其目的在于增加溶液的酸度，并用以沉淀鈦，以消除鈦的干扰。

实 驗 部 分

仪 器 和 試 剂

极譜仪：捷克V301型，檢流計灵敏度为 $8.62 \times 10^{-11} A/mm/M$ 。毛細管特性常数：在 $0.1N KCl$ 溶液中，未加电压时为1.87和 $1.56 mg^{\frac{2}{3}} sec^{\frac{1}{3}}$ 。試驗溫度： $2.5 \pm 0.5^{\circ}C$ 。

試剂：所用試剂均为分析純試剂，水为二次蒸餾水。硝酸鈾标准溶液用重量法标定。

实 驗 結 果

支持电解質的选择：

首先固定磷酸濃度为1.0克分子濃度，每50毫升內以焦硫酸鉀含量計算从2.5克逐漸变到3.5克，观察到波高变化很小，但含量超过3.5克时，因溶液粘度增大，电

流稍見降低。如果熔矿需要 3.5 克以上的焦硫酸鉀时，則制定标准曲綫所用的焦硫酸鉀的量必須同样增加。

固定焦硫酸鉀含量 (3.0 克/50 毫升)，在 0.5~3.0 克分子濃度范围之間变化磷酸的濃度，如磷酸濃度 ≥ 1.5 克分子濃度，由于鈦溶解，出現与鈦波重叠在一起的鈦波，影响鈾的測定。当磷酸濃度为 1 克分子濃度时波形最好 (图 1)，半波电位为 $-0.18V$ (对 $S.C.E$)，磷酸濃度变化 ± 0.2 克分子濃度，极限电流的变化在划

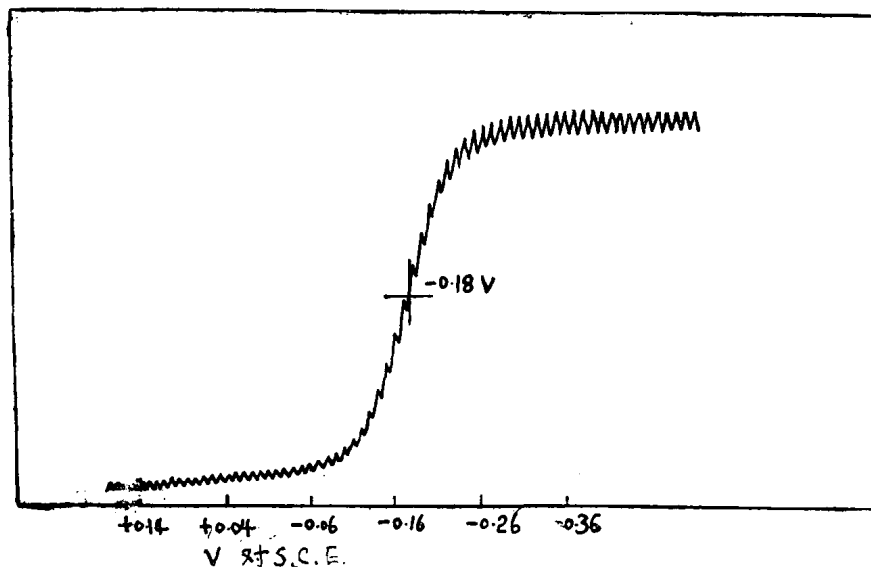


图 1, $4.71 \times 10^{-4} MUO_2^{++}$ 在 $1.0MH_3PO_4 + K_2SO_4 (3.0g/50ml) + 0.004\%$ 动物胶溶液中图誤差范围之內，不影响測定結果。因此我們采用 1.0 克分濃度的磷酸。

以下的条件試驗均用 1.0 克分子濃度磷酸和 3.0 克焦硫酸鉀 (經過熔融后) (每 50 毫升內) 的混合溶液作为支持电解液。

动物胶的影响

在磷酸和硫酸鉀的底液中鈾波产生极大，用动物胶很容易消除，动物胶有抑制

表 I
动物胶的影响

$UO_2^{++} mM$	动物胶%	波高 $\left(S = \frac{1}{100} \right)$ mm
6.324	0.002	38.0
6.324	0.004	37.6
6.324	0.008	36.9
6.324	0.012	28.3

电流的作用，其含量从 0.002% 增加到 0.012%，波高逐漸减低 (表 1)。含 0.002% 动物胶的溶液如制备好后立即照图，波形不好，还有一点极大，溶液放置几小时后波形变好。动物胶含量增加到 0.008% 时波高

降低, 故选用0.004%动物胶作为极大消除剂。

极限电流与浓度的关系

表 3

极限电流与浓度的关系

底液: $1MH_3PO_4$ +硫酸钾+004%动物胶

$UO_2^{++}mM$	$i_l, \mu A.$	i_l/C
2.108	10.87	5.16
1.054	5.46	5.19
0.843	4.40	5.21
0.632	3.30	5.22
0.422	2.20	5.21
0.211	1.09	5.15
0.169	0.871	5.16
0.127	0.655	5.18
0.084	0.440	5.21
平均5.20±0.23		

表 2

极限电流和汞柱高的关系

$h_{校正}cm.$	$i_l, \mu A$	$i_l/h_{校正}^{1/2}$
38.1	2.93	0.475
48.1	3.29	0.475
58.1	3.60	0.473
68.1	3.87	0.469
78.1	4.15	0.469

铈的波高随汞柱高度而变化, 其极限电流与汞柱高的平方根之间有直线关系。(表2), 故极限电流受扩散控制。 UO_2^{++} 的浓度在 $8.5 \times 10^{-5} \sim 2.1 \times 10^{-3}$ 克分子浓度范围之内, 极限电流与浓度成比例, 此浓度范围适用于铈的极谱测定。 UO_2^{++} 浓度 $\geq 4.2 \times 10^{-3}$ 克分子浓度时, 铈即开始析出沉淀。

波的分解

根据Krans.K.A[7]的研究在PH值等于2~4之间五价铈离子最稳定, 在酸度稍大的溶液中 $U(V)$ 产生歧化作用 ($2U(V) = U(IV) + U(VI)$)。在磷酸和硫酸钾的底液中 UO_2^{++} 产生一个波, 将实验测得值 i_d ($4.07 \mu A.$), $m^{2/3}t^{1/6}$ ($1.56 mg^{2/3} sec^{-1/2}$), C ($0.921 mM$) 及 $UO_2^{++} = 0.62 \times 10^{-5} cm^2 sec^{-1}$ [6] 代入 Ilkovič 方程式

$$n = \frac{id}{605 D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C},$$

计算得出 $n = 1.9$, 接近于2, 因此这个波是一个两个电子的还原波。假如五价铈的歧化反应速度很快, 在记录极谱电流的时间之内能达到平衡, 则能得到两个电子的还原波, 在这个电极过程中, 包含两个步骤: 电极反应和化学反应(即歧化反应),

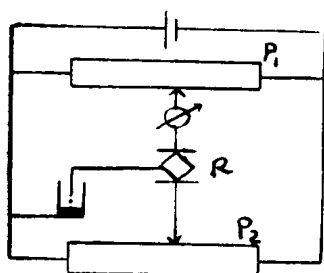


图2. M. Kalousek交流换向器

 P_1, P_2 ——电位计 R ——交流换向器

这个波应属于不可逆波。我们用交流换向器的装置进行实验(图2), 得不到阳极电流(图3曲线(2)), 证实这个波是不可逆的。因此我们可以假定电极反应历程如下:

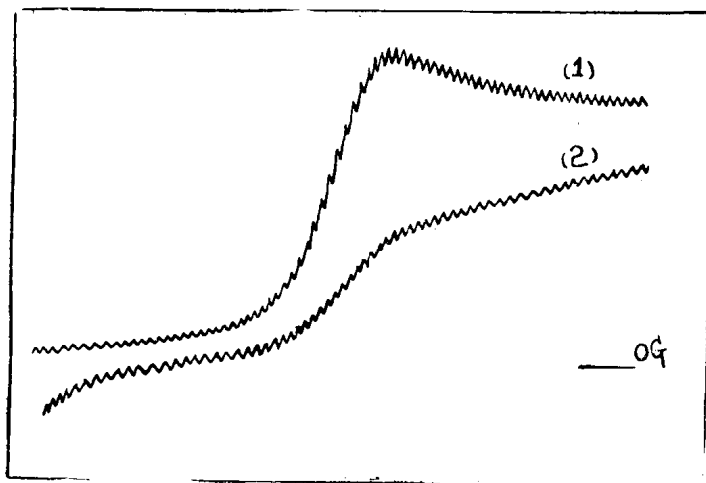
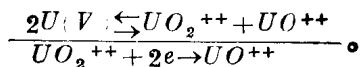
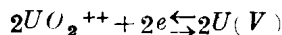


图3. UO_2^{++} 在 $H_3PO_4 + K_2SO_4$ 溶液中的普通极谱曲线(1)及用交流换向器得到的极谱曲线(2), 辅助电压(P_2)相当于 UO_2^{++} 扩散电流处的电压。

(OG代表检流计零线)

表 4

共存元素的影响

铌、钽、钍、铅、铜等共存元素的影响

在磷酸加硫酸钾底液中 Pb 被沉淀, 不产生波。 Cu 波在 U 波之前, $E_{1/2}$ 约相差 $0.2V$, 如不大量存在对 U 的测定也没有影响(表4)。 $As^{+3}, Sb^{+3}, Sn^{+2}$ 等离子产生波, 但这些元素的高氧化状态的离子都没有波, 加几滴稀高锰酸钾溶液氧化 As, Sb, Sn , 就可以消除其干扰。

共存元素mg	加入Umg	测得Umg
Nb_2O_5 20	7.02	7.04
52	7.02	7.04
83	7.02	6.96
Ta_2O_5 7	11.20	11.02
18	11.20	11.05
39	11.20	10.96
TiO_2 52	7.02	7.04
80	7.02	7.00
Pb 6.5	7.44	7.42
19.3	7.44	7.44
Cu 2.8	9.23	9.20
5.6	9.23	9.11

在这底液中黑稀金矿中含量较多的元素 Nb , Ti , Ta , 希土元素等在氩波之前都不产生波, 但生成沉淀, 共沉淀的影响必须考虑。

从实验结果(表4)看出: 50毫升中 TiO_2 含量为80毫克, Nb_2O_5 含量为83毫克, Ta_2O_5 含量为39毫克时, 不影响 U 的测定。如矿样中含 Ta 较多时可用标准加入法消除其影响。

表 5
铈与稀土氧化物的影响

共存元素mg	$NH_2OH \cdot HCl$ g	加入 U mg	测得 U mg
CeO_2 3	0	11.20	11.50
5	0	11.20	11.41
7	0	11.20	11.40
10	0	11.20	11.33
3.5	0.1	11.20	11.23
稀土氧化物 3	0	11.20	11.40
6	0	11.20	11.40
19	0	11.20	11.20

表 6
有铈共存时铀的波高与浓度的关系

UO_2^{++} mM	CeO_2 mg	$i_1 \mu A$	i_1/C
0.506	4.6	2.20	4.34
0.759	4.8	3.32	4.37
1.012	5.2	4.40	4.34

微量 Ce 与 U 共存时 U 波稍增高一点(表5), 这可能是由于 Ce^{4+} 将 U (IV)氧化成高价状态, 高价状态的 U 离子又可以在电极上还原。 Ce 的溶解度很小, 在这底液中生成胶状沉淀, 含量稍大时, 由于共沉淀又能使波高降低(表5)。希土氧化物中含有微量 Ce , 也能使测定结果偏高(表5)。微量 Ce 与 U 共存时, U 波增高一点, 但其波高仍与浓度成比例, 故 Ce 的影响用标准加入法即可消除(表6); 如加 $NH_2OH \cdot HCl$ 将 Ce^{4+} 还原成 Ce^{3+} 也能消除 Ce 的干扰。

矿样的分析

分析手续: 称0.2克矿样于磁坩锅中, 加入3.0克焦硫酸钾, 熔融15分钟, 冷却后, 用水洗入小烧杯中, 加热浸取, 溶液连同残渣一起移入50毫升容量瓶中, 加5.0克分子浓度磷酸10ml, 加稀高锰酸钾溶液数滴至溶液呈微红色(氧化 U (IV), S_n , As , Sb 等成高价状态), 加2毫升0.1%的动物胶溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 取

出上面清液几毫升于电解池中, 通氮气5~10分钟后, 在氮气流下从+0.2V~-0.5V (对S.C.E.) 记录极谱图, 用标准曲线定量。

标准曲线: 用移液管取不同量的标准硝酸铀溶液于磁坩埚中, 蒸发至干, 加入0.2克矿样, 与上述分析手续同样操作, 测得波高减去矿样波高后, 作出标准曲线。

测定结果:

表7. 矿样测定结果

矿样号	矿样重	U含量%	
		极谱法	化学分析法
I	0.1609	6.44	
	0.1583	6.44	
	0.2210	6.32	
	0.1710	6.42	
	0.1707	6.37	
		平均6.40±.04	6.40
II	0.1624	6.36	
	0.2105	6.36	
	0.1695	6.34	
	0.2079	6.33	
		平均6.35±.01	6.38

結 論

1. 在磷酸和硫酸钾的底液中U(V)歧化反应速度很快, UO_2^{2+} 产生稳定的两个电子的还原波, 其波高与浓度成比例, 可用于定量。

2. 在Nb, Ta, Ti, Pb及稀土元素等共存时, 不经预先分离即可测定U, 此法应用于分析黑稀金矿中的U, 其分析结果与化学分析结果符合并有良好的再现性, 全部分析时间不超过50分钟。

参 考 文 献

- [1] D.I. Legge: *Anal. Chem.* 26 1617. (1954)
- [2] H.I. Shalgosky: *Analyst* 81 512. (1956)
- [3] K. Kaarik: *Radiometer Polarographics*, 2, 105 (1953) *NSA.* 7, 5503
- [4] V. Šušić: *International Conference On the Peaceful uses Of atomic Energy. A/Conf. s/p /964 Yugoslavia 5 guly 1955.*
- [5] P. Přibil, A. Blazek: *Coll. Czech. Chem. Commun.* 16 (1951/1952) 567.
- [6] W.E. Harris, I.M. Kolthoff: *J. Am. Chem. soc.* 76, 1484, (1945); 69 446, (1947); 68 1175. (1946).
- [7] K.A. Krans; E. Nelson; G. L. Johnson: *J. Am. Chem. soc.* 71 2510. (1949)

旋轉鉑綫电极測定矿石中的銀

張安远

$Ag^+|Ag$ 的标准电位(+0.799V, vs. N.H.E)比 $\frac{1}{2}Hg^{++}|Hg$ 的标准电位(+0.798V)稍正一些。通常在滴汞电极上 Ag^+ 从非絡合的支持电解质(如 $HClO_4$, KNO_3 等)中还原时,扩散电流从零电位处即开始上升,得到的半波电位也就是汞的阳极溶解电位。一般只要將 Ag^+ 轉变为比 Hg^+ 更为稳定的絡合状态就可以使 Ag^+ 与 Hg 的氧化还原电位分开。但 Ag 与 Hg 这二者的絡合物和稳定度都是极相似的,所以在許多支持需解質中均有这种現象。当溶液中 Ag 的濃度較高时,此电流可直接应用于測定,如分析 $Cu-pb$ 合金[1]。 Ag 含量少时不显著,就很难应用了。

由于旋轉鉑綫电极,阳极极化时不会溶解,旋轉时又可以比滴汞电极增大20倍左右的扩散电流[2]。曾有人利用旋轉鉑綫电极測定氰化銀电解液中的銀[3],測定濃度可达 $1 \times 10^{-4}M$ 左右。但是否也能象滴汞电极一样在数个离子共存的情况下測定某一个微量成份,这方面尚未有人尝试过,我們选择 $Cu-pb$ 矿中微量成份 Ag 的測定为对象进行試驗。

以下的工作証实旋轉鉑綫电极与滴汞电极一样,在許多离子共存时只要适当选择絡合剂能使各个干涉离子的氧化还原电位分开,并作出了矿石中測定 Ag 的分析方法。

試 驗 部 分

仪器: Sargent XXI型自动記錄极譜仪, $\Delta E/\Delta t = -0.126V/\text{分}$ 。

电极: 將直径0.7mm,長約20cm的毛細管尾端封入鉑綫作成。工作中曾用了三个不同的电极。

电极A, 直径0.6mm, 長3.4mm

电极B, 直径0.6mm, 長4.3mm

电极C, 直径0.6mm, 長4.7mm

电极的轉动是以1500r.p.m的同步馬达来帶动。用不同直径的齿輪改变旋轉的

速度。

电解池：仿 *W. Donald, Cooke* 的式样，〔4〕以汞与铂线作为旋转部份电的导接。

药品：都是化学纯。实验时温度都在 $25^{\circ} \pm 0.5^{\circ}C$ 进行。

（甲）电极的前处理试验

从旋转铂线电极得到极限电流的再现性是非常差的，与电极前处理条件有关。我们下面几种处理的条件进行试验，以规定这个工作中所应用的处理方法。

A，电极在 $+1.0V$ 处前极化 5 分钟，然后重复第二次电解〔5〕。

B，电极先以 $10M HNO_3$ 洗涤，再以蒸馏水洗涤后进行第二次电解〔6〕。

C，电极不经任何处理，只在曲线起訖的电位处（如 $+0.2V$ ），使电流回到零后进行第二次电解〔5〕。

D，电极经 $+1.0V$ 处阳极前极化后再在 $20\% KI$ 和 $25\% HCl$ 的溶液中洗涤〔7〕。

得到的结果列在表（一）与图（一）中。

表（一）电极前处理条件对极限电流的影响。

Ag^+ 浓度： $1.009 \times 10^{-4} M$ ，底液： $0.1M Na_3 - Cit + 0.05M NH_4OH$

电极 B，490 r.p.m

电极前处理条件	重复次数	$i_d, \mu A$			$E_{1/2}, V, (r.s. S. C. E)$	
		平均值	均方误差	三次重复测定的差异%	平均值	范围
A	6	13.03	0.43	8.12	-0.117	0.020
B	5	11.46	0.19	4.01	-0.045	0.018
C	6	11.57	0.32	6.86	-0.013	0.037
D	5	12.02	0.18	3.62	-0.001	0.017

* 可信度 95%

上表中扩散电流 i_d 最后的一项是以重复三次，可信度在 95% 计算的。此数值愈小表示电极经这种处理条件所得的扩散电流的再现性愈好。从表中的结果及图（一）可以看出，A 的处理条件不论从再现性与波的形状来说都是最不好的，用这样前处理条件得到的电流—电位曲线好象是有二个波连在一起似的，这可能是在 $+1.0V$ 处阳极前极化时铂电极表面生成一层氧化膜，妨碍了以后 Ag^+ 在电极表面的沉积。这可以从 D 的处理条件得到证实，假如在 $+1.0V$ 处前极化后再用一还原剂处理，使生成的氧化膜还原，再电解时能得到非常好的极谱波，重复测定的偏差在 4%，但是手续麻烦，费事，以 HNO_3 洗涤的方法得到的曲线不呈对称的 S 型。 $E_{1/2}$ 在 5 次测定中最大与最小值间相差只有 $\pm 0.018V$ ，需要在铂电极上准确测定 $E_{1/2}$ 的数值时可以