

极 譜 技 術

L. 麦 蒂 斯 著

胡 蔭 华 譯

LOUIS MEITES
POLAROGRAPHIC TECHNIQUES

Interscience Publishers, Inc., New York

Interscience Publishers Ltd., London

1955

內 容 簡 介

本書是極譜學方面一本實用的和理論的簡明入門書。作者對極譜分析的各方面詳細地提供了許多實際經驗和理論指導，利用極譜結果的各種現象幫助讀者分析、判斷，並同時闡明極譜學的理論原理。在研究電極反應性質，影響極譜結果的各個因素數據的測求等各方面，總結地介紹和討論了各種決定它們的方法。每章末，附有精選實驗，幫助說明本書中所討論的理論。書末附有總結許多主要文獻的無機離子半波電位和擴散電流常數表。因此這本書對於在自己範圍內採用或準備採用極譜的各方面化學家來說，特別是對分析人員，極譜分析研究人員，是有廣泛幫助的。對於教師和學生也可做為教學和自學參考之用。

極 譜 技 術

L. 麥蒂斯 著

胡 蔭 華 譯

※

科學出版社出版 (北京朝陽門大街 117 號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 061 號

中國科學院印刷廠印刷 新華書店總經售

※

1958 年 8 月第 一 次

書號：1305 字數：143,000

1959 年 9 月第 二 次印刷

開本：850×1168 1/32

(京) 2,670—4,669

印張：7 1/4 插頁：1

定價：(10) 1.20 元

前 言

虽然用極譜法和伏安法 (voltammetry) 来进行理論問題的研究, 目前还屬於电無机和电有机化学范圍內, 但是極譜法, 伏安法和电流滴定法 (amperometry) 在分析上的应用变得很普遍, 現在已經是分析、生化、工業、医疗和其他實驗室中每天常用的技术。

鑒于影响極譜結果的許多因素, 那末分析人員必須在这一門的理論和实用的兩方面都得到培养。極譜實驗上的技巧和試驗結果的明智解釋是不可能單單从一本書得到的。这需要理論基礎的了解, 結合着在进行說明这些原理的一些試驗中所获得的实际經驗。为此, 作者在許多例子对一些試驗給出詳細的步驟, 而这些試驗能說明書中所討論的理論。本書的目的和任务就是在極譜学領域提供一实用的和理論的簡明入門。

由于在教学上的經驗和在極譜学各方面的貢獻, L. Meites 博士是很适宜来完成上述目标。他这一本極譜学入門并不是准备写成一部詳备的巨著; 但对于許多在自己領域內采用或准备采用極譜的各类化学家這本書是應該受欢迎的。

I. M. Kolthoff

目 录

前言	i
序	ii
第一章、極譜測定的性質和範圍	1
第二章 儀器裝置	4
1. 極譜綫路	4
2. 極譜池	11
3. 滴下電極裝置。毛細管的製造和保養	18
4. 輔助設備	21
第三章 極譜的極限電流	25
1. 殘余電流	25
2. 迁移電流	27
3. 擴散電流理論	29
4. 影響擴散電流的因素	31
A. 可還原物質的濃度	31
B. 毛細管特征。影響 m 和 t 的因素	33
C. 溫度	36
D. 溶劑成分	33
E. 極譜擴散係數	39
5. 測量擴散電流的方法	40
6. 從擴散電流數據估定 n	48
7. 動電流	53
8. 接觸電流	54
9. 吸附波	56
實驗	57
第四章 電流-電壓曲綫的理論	64
1. 還原為能溶于汞的金屬	64
2. 還原或氧化為不溶于汞的固相	67
3. 均勻電極反應	68
4. 可逆性的判斷	72
5. 不可逆波的詮釋	76
實驗	76
第五章 半波電位數據的詮釋	80
1. 非均勻電極反應形成絡合物時對 $E_{1/2}$ 的影響	80
2. 均勻電極反應的半波電位詮釋	83
3. 影響半波電位的因素的概略	85
4. 定性極譜分析	87

实验	88
第六章 極大及其抑制方法	91
1. 極大的性質及其在实际工作中的意义	91
2. 極大抑制剂	93
3. 極大抑制剂的一些不良效应	96
实验	98
第七章 極譜定量分析技术	99
1. 波的隔离	99
A. 一般的考虑	99
B. 介質的选择	99
C. 非綫性的波高与濃度之关系	108
D. 間接分析法	109
2. 用于不稳定溶液的特殊技术	111
A. 与鹽桥成分起作用的溶液	111
B. 强氧化剂溶液	112
C. 强还原剂溶液	114
3. 極譜分析前的分离	115
A. 沉淀法	115
B. 萃取法	116
C. 化学还原法	117
D. 电解还原法	117
4. 波高的詮釋	118
A. 绝对法	119
B. 比較法	121
实验	124
第八章 电流滴定	127
1. 电流滴定的类型和对应的电流-体积曲线	127
A. 沉淀滴定	127
B. 氧化还原滴定	129
C. 絡合物形成滴定	132
D. “补偿”滴定	132
2. 技术和仪器	133
3. 旋轉鉑微电极	135
实验	136
第九章 特殊技术	140
1. 控制电位的电解	140
2. 控制电位的庫倫法	147
3. 毫庫倫法	150
4. 其他極譜电流-時間曲线	152
5. 导数極譜	153
引用文献	155
附录 A 極譜綫路中事故的探寻	160
附录 B 無机物的半波电位和扩散电流常数	168

第一章 極譜測定的性質和範圍

極譜學是電分析化學的一支，用來測量和判斷在電解溶液時兩電極間的電流-電壓關係，其中一電極是很小的。

假使一含有可還原物質而充分攪動的溶液，譬如二價銅離子的溶液在兩只大的惰性金屬電極間電解時，電流-電壓曲線的形狀如圖 1a。當外加於電解池的電壓小於溶液的分解電壓 (E_d) 時，僅有極小的電流流過，而在較大電壓下，電流可用歐姆定律： $i = (E - E_d)/R$ 求出。在這情況下，電流僅受溶液的電解電阻的限制。二價銅離子在陰極表面的濃度保持與在溶液本體中的濃度相等：不發生濃度極化。

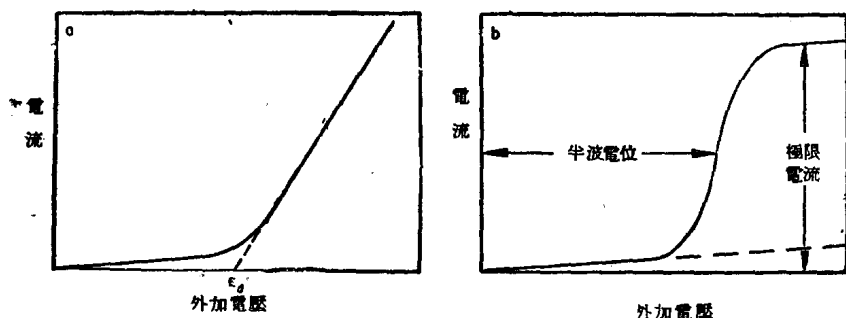


圖 1. 電解含可還原物質溶液時，用 (a) 一大的不極化的陰極和 (b) 一濃度極化的微電極所得到的電流-電壓曲線簡圖。

但如果陰極很小，而不攪動溶液時，電流-電壓曲線的形狀如圖 1b。在微電極表面的二價銅離子的濃度隨着外加電壓的逐漸增加而降低，直到實際上變成零。繼續增加外加電壓不能再增加電流，此時的電流是由二價銅離子從溶液本體達到電極表面的速度來控制，在達到電極表面處銅離子便立即還原。於是就說陰極是濃度極化了，流過電解池的電流決定於二價銅離子在溶液本體的濃度。

這種極限電流由遷移電流和擴散電流三部份所組成。

残余电流是甚至在没有任何銅离子时流过的小量电流。迁移电流是由于靜电力把二价銅离子吸引到陰極的还原作用所引起的，而且在实际工作中，这种电流用加入相当大濃度的“支持电解質”(supporting electrolyte)来消除，就是加入一种鹽，其离子在所用的电压范围内，在微電極上既不还原亦不氧化。剩下的極限电流的成分就是扩散电流，称为扩散电流是因为它由于在電極-溶液边界与溶液本体間的濃度陡度影响而自由扩散到電極表面的离子的还原。

扩散电流决定于許多因素，包括去極化物質 (depolarizing substance) 的扩散系数和它在溶液本体的濃度，一克分子電極反应所消耗的法拉第数，和電極的面积。極譜測量最常用于測定溶液里离子或分子的濃度，但也常用来研究扩散系数和電極反应的产物。用这样的方法获得了有关希有元素化学的很多有价值的知識。

半波电位 ($E_{1/2}$) 是另外一項極譜上很有兴趣的数据，它是在校正过残余电流后，电流为扩散电流的一半时的电位。这种电位通常为常数，并且不受在任何支持电解質中任何去極化物質的濃度的影响，因此可以用来辨認發生該波的物質。如電極反应是热力学上可逆的，很容易找到半波电位与電極反应的标准电位間的关系，并且从溶液組成的不同对于一可还原的金屬絡离子或有机分子的半波电位影响的数据上，可以引导出很多有价值的热力学的知識。

靜止微電極在極譜上很少应用，因为它们对振動太敏感，也因为电流依赖于电解經歷的时间長短，因此常用滴汞電極作極化電極。这是一根很細的浸在溶液中并連接在汞柱上的玻璃毛細管。当汞由毛細管中流过时，在毛細管尖端形成小滴。小滴在几秒鐘內長大，直到它已經达到准确再現性的大小为止，大小决定于毛細管的几何尺寸和汞与溶液間的界面張力；然后一滴就落下，而另一滴又在原地开始長大。滴汞電極比靜止微電極有許多优点。第一，每一滴的行为正与前一滴相同，因此用电流計或其他長周期的测电流仪器所測出的平均电流，从一滴到另一滴是准确而有再現性的。第二，由于跳躍或振動只影响一滴的行为不正常而不影响其后的一滴，因此滴下電極对于机械的攪扰就远不如靜止微電極那样灵敏。第三，氫在汞表

面上的淀积作用 (deposition) 需要很高的超电压, 使得对那些标准电位远在氢离子之上的离子有可能得到明晰的波形。在中性溶液中, 甚至钠和钾离子也能用极谱来测定。

由于汞在阳极易溶解, 用汞电极的一个缺点是不能得到很正的电位。这种限制能借使用一旋转铂微电极来避免, 它对振动颇不敏感, 给出的电流不随时间改变, 而且, 因为氧在铂电极沉积的超电压高, 测定能在比用汞电极所能得到的更正的电位下进行。另一方面, 氢在铂极比在汞极在更低的电位下开始沉积。用旋转铂微电极得到的极谱图的再现性似乎比用滴下电极所得到的为差。因为这些原因, 旋转铂微电极除了用于电流滴定外, 直到目前还较少采用。电流滴定是靠加入适当试剂的规定溶液而使扩散电流改变, 借此找出反应的情形; 也可以使用滴汞电极。

虽然极谱测定最适合的浓度范围约为 $0.01-10$ 毫克分子浓度 ($10^{-5}-10^{-2}M$), 但也可以用稀至如 10^{-4} 毫克分子浓度的溶液, 体积小一到两滴。极谱测定已经用于分析固体, 液体和气体, 和研究水解, 溶解度和络合物形成的平衡, 动力反应和化学计算法, 标准电位, 离解常数, 分子大小和许多其他的现象。自从 Heyrovský 在三十年前提出极谱法以后, 在极谱技术的发展, 修正和实际应用上已经做了很多工作, 而使极谱学成为化学家的最有用和最灵活的工具之一。而极谱测定的新的和不同的应用还是总在以增长的速度而陆续出现。

第二章 儀器裝置

1. 極譜綫路

極譜測量所使用的電仪表必須執行兩種任務。一是在電解池兩端施加約 2.5 伏特以下的任何希望的直流電壓。另一是測量所引起而流過電解池的電流，此電流可以在 0.01 到 100 微安培間的變化。雖然這些任務能夠用相當簡單的儀器完成，許多的實驗人員覺得一個更為精巧的儀器所增加的速度、便利、和靈活性是很值得為它所多費的價錢。

極譜綫路有兩類：人工操作的和自動的（或記錄的）。用人工操作的儀器，是將外加到電解池上的電壓調節到某一預先決定的數值上，測量電流，在所研究的溶液的電流-電壓曲線上得到單獨的一點。記錄極譜儀是利用馬達帶動的分壓器，把連續變化的電壓外加到電解池上，並且用照相的或是筆和墨水的記錄器給出一完全的電流-電壓曲線。這兩種類型綫路的選擇根據將在第 11 頁討論。

圖 2 表示極譜綫路的主要元件。所需要的直流電壓（3—4 伏特）可以從一對干電池或鉛蓄電池得到，在使用前應當使它們部份放電以便得到最大的穩定度。實驗室的直流電源的電壓起伏無常，故不適用。用粗略的和精細的電位計 R_1 和 R_2 調節橋路 R_3 兩端的電位到某一合宜的數值，例如在伏特計 V 上讀出 1.00 或 3.00 伏特。這伏特計應當能讀 0—3 伏特的範圍；雖然一個廉價的 3 吋的伏特計已適合於多種工作，但如 Triplett 725 型 (Triplett 電儀器公司，Bluffton, Ohio) 的伏特計，鏡面刻度 6.4 吋是更為準確和易于讀數的。假使是用極譜儀來測量半波電位，這伏特計就必須要用精密電位計來校正；如果要求十分精確的半波電位數據，則在電流-電壓曲綫每一點上，電解池的平均電位降必須直接用精密電位計測量。

橋路 R_3 用來加已知部分的電壓到包括電解池和電流測量元件

这部分綫路上，因此 R_3 是当作精确直綫分压器来用的，它的电阻必須小于电解池路的电阻甚多。因为后者的电阻差不多不会小于几千欧姆，一个 100 欧姆的桥路一般已很够准确，虽然一个 10 或 25 欧姆的桥路的价錢并不貴些而且供給更大的安全幅度。一个連續繞的單圈电位計，如 Helipot G 型 (Helipot Corp., So. Pasadena, California)，可以采用，同时还要一个大的刻度盤(例如，可以从許多無線电供应商店买到的 National 牌 5 号刻度盤)，用后者使滑子的地位可直接讀到整个刻度的 $\frac{1}{200}$ 。如用一个 25A1 Helipot (或任何其他十圈 25 欧姆 0.1% 綫性的螺旋式电位計)和一个相当的 Duodial，或者用一个 Kohlrausch 滑綫电桥 (Leeds 和 Northrup 公司) 可以得到更大的准确度。

在电流測量元件的选擇中我們可以得到極多的选择。像 Triplett 726 型的微安培計，具有 6.4 吋的刻度尺和可量 0—50 微安培，为学生用是十分合宜的，而且比較不貴。如微安培計沒有阻尼，由汞滴的周期性漲落而引起的振蕩就寬得不适用了，应当在微安培計的兩接綫端連接一个大的(約 1000 微法拉)电解質电容器。

較大的准确度和較寬的范围是选择电流計的条件，除非是为制造与使用的簡便不得不牺牲准确度与范围。圖 3 是典型的电流計綫路。这里 R_4 用为 Ayrton 型分路，以調节电流計的有效灵敏度，使在整个可能遇到的电流范围中能得到容易讀的偏轉。如 s^0 是电流計的最大灵敏度，在 R_4 的任何位置下它的灵敏度 s 即为

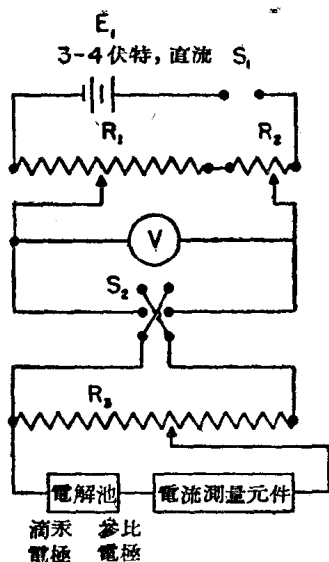


圖 2. 人工操作極譜儀簡圖

S_1 : 單極單投肘形开关; S_2 : 双極双投肘形开关; R_1 : 500 欧姆綫性錐削电位計; R_2 : 10 欧姆綫性錐削电位計; R_3 : 分压器(見正文); V : 0—3 伏特直流伏特計。

$$s = (R_{AC}/R_{AB})s^0$$

借此可以检查分路的性能，当稳定电流通过 R_4 时，比较在不同分路位置下所得到的电流计偏转。

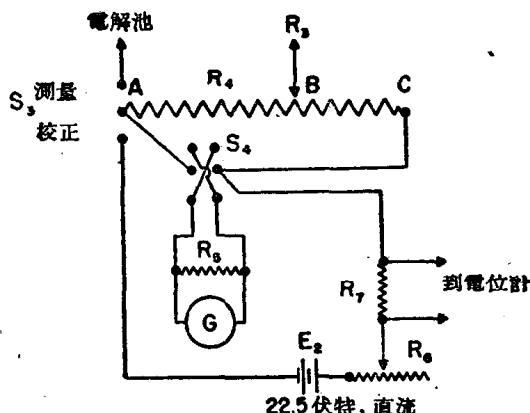


圖 3. 人工操作極譜儀的基本電流計綫路

ABC : Ayrton 型分路(見正文); S_3 : 單極雙投形開關;
 S_4 : 雙極雙投形開關; R_5 : 調節電流計周期的阻尼電阻器
 ($\leq$ 電流計的臨界阻尼電阻); R_6 : 2 兆歐姆綫性錐削電位器;
 R_7 : 10,000 歐姆 ($\pm 0.1\%$) 精密電阻器。

为使在不同分路位置下所得到的数据容易比较，应令 R_{AC} 等于某一整数(如 1000 欧姆)会方便些。可以用两个十进电阻箱，从一个箱上减去与另一箱上所加的相同的电阻来保持它们的电阻总和永远等于 1000 欧姆。如果是由三对十进电阻元件所组成的装配件来自动执行这项任务 (General Radio Co., Cambridge, Massachusetts)，久而久之就能省下不少的时间。Helipot 1000A1 也可以采用，除测量很高的电流外，是很方便而且够准确。

上述任何一种比起买到的 Ayrton 分路的优点是有更多的位置 (settings) 可供选择。这就让实验人员在需要特别准确的电流测量时能利用电流计的全部刻度。每对相邻位置的差别要大到十倍的分路不适宜用在極譜綫路中。

阻尼电阻 R_5 不应大于所用电流计的临界阻尼电阻，并应选择为

給出的周期約为 10—15 秒。因为难于得到临界阻尼周期有这样長的电流計，那就需要把电流計过分阻尼。这牽涉到在灵敏度上有些損失，因此應該小心选择电流計，要它的临界阻尼灵敏度大到即使大量过阻尼而不致把灵敏度值减少到大于在一米距离上每毫米 0.005 微安培。使用 Leeds and Northrup HS 型电流計或用 Rubicon 3514 型紧悬电流計都能滿意。

不幸，很灵敏的电流計就自然对振动和碰撞很敏感。为电流計和滴下电極裝置等划适当的抗震座常是極其苦惱的，詳細討論关于减少或消除振动方法不在本書范围之內。

因为电流計的零点位置与灵敏度受温度变化的影响，所以电流計應該放在气流吹不到的地方，并且如果可能的話，應該放在用玻璃絲或棉花做襯里的小箱中。

應該时常校正电流計，进行校正时用圖 3 中包含 E_2 , R_6 , R_7 和 S_3 的綫路。要測定在 R_4 的任何位置时电流計灵敏度須將滴下电極断路或从电解池上拆除，然后把單極双投开关 S_3 放在“校正”位置上，并把 2 兆欧姆的綫性錐削电位器 R_6 調节到能給出一便于測量的偏轉。用一精密电位計測量 10,000 欧姆精密电阻器 R_7 兩端的水位降 E ，而灵敏度可从方程 $s=100E/d$ 算得。如 E 用伏特而偏轉 d 用毫米表示，灵敏度單位是微安培/毫米。这法消除了 Ayrton 型分路中任何誤差的影响。

如缺乏精密电位計，可以按下列进行。取下滴下电極电解池而代以一个 1000 欧姆精密电阻器。然后适当地調节 R_3 使外加电压約为 1 伏特，并且調节分路 R_4 使电流計偏轉易于測量。如 E_1 是外加于精密电阻器和电流計及其分路的总电压， R 是 R_4 , R_5 和电流計的有效电阻（随分路的位置而变动并在 R_{AB} 和 R_{AC} 約略相等时为最大），

$$E_1 = i(1000 + R)$$

現在用 2000 欧姆精密电阻器代替 1000 欧姆的电阻器，并不改变分路位置，增加外加电压直到电流計偏轉（亦即电流）完全恢复原有数值为止。則

$$E_2 = i(2000 + R)$$

因为在兩次測量中 R 相同,

$$E_2 - E_1 = 1000i$$

如 d 为电流計偏轉而 s 为灵敏度,

$$i = sd$$

如將 i 的單位从安培改变成微安培, 就得

$$s = 1000(E_2 - E_1)/d$$

如 E 用伏特, d 用毫米表示, 則 s 为微安培/毫米. 在其他的分路位置 $f(=R_{AB}/R_{AC})$ 的灵敏度根据假定 sf 乘积为常数而計算.

电流計偏轉可以用灯和刻度尺或用望远镜和刻度尺来測量, 其中前者通常使設備的布置更为紧凑. 在兩者中都应注意电流計的“正切誤差”. 这是由于在直的刻度尺上所觀測到的偏轉 d 与角偏轉 θ 的正切成正比, 而 θ 本身則与流过电流計的电流成正比. 因此只有在 θ 与 $\tan \theta$ 差不多相等时 d 始与电流成正比. 如最大誤差为 1%, 則 θ 应小于 9.7° , 而电流計距刻度尺至少应六倍于刻度尺长度. 这在大多数實驗室里是很不容易布置的, 除非是使刻度尺短得使偏轉讀数的相对誤差变得相当可觀. 因此較好的办法是用曲刻度尺, 其曲率半徑約等于从电流計鏡面到刻度尺的距离.

換向开关 S , 是用于測量陽極电流 (在滴下電極的氧化作用). 如果, 像要获得陰極电流測量的最大精密度通常所做的, 把电流計零点調节在靠近刻度尺的左端时, 陽極电流会使电流計偏轉到刻度尺之外. 把 S_4 投到适当的位置就可以不問电流的符号而使电流計偏轉發生在同一方向.

在应用“电阻-电位計”法的仪器, 測量与电解池串联的一已知电阻兩端的 iR 降而求得电流, 它的構造是从圖 2 略去 R_1 , R_2 和 V 并用精密电位計 (“学生型” 电位計已足够准确) 在桥路的每一位置測量电解池兩端的电位降. 流过电解池电流的測量是把这同一电位計連接到与池串联的精密电阻器兩端 (視电流强弱, 用一單極三位旋轉开关能選擇 1000, 10,000, 或 100,000 欧姆的电阻器, 如此連接頗为便当). 用作探測零点的匣型 (box-type) 电流計的周期必須不小于

15 秒。按下電鍵，調節電位計直到光點在電流計零点兩邊的最大偏轉相等為止，以求得平衡點。

雖然這種排列可能比量電流的儀器稍準確些，但測量所需的時間實際上要加倍。它的主要用途可能是在極譜工作做得太少而不值得買一架電流計的實驗室里，而在那里有精密電位計可供偶而使用。

用電流計的基本綫路加上一恆速馬達來拖動電橋 R_3 ，再通過齒輪帶拖動一裝放大感光紙的圓柱形大轉筒就變成自動記錄極譜儀。轉筒置于一不透光的匣中，在匣上切開一條細縫，這縫應該準確與圓筒軸平行并略長于此感光紙的寬度。電流計燈的像必須與縫垂直并尽可能狹一點，聚焦在紙上，紙上就產生一點，其位置決定于電流計的偏轉和紙與橋路的位置。因此電壓的自動變化給出電流-電壓曲綫的感光記錄。電流計的燈和電流計本身必須與轉筒一同裝在另一不透光的匣子里，防止雜散光綫侵入。

因為感光紙在印洗和干燥時，面積上可能有頗大的改變，就必須在每一張極譜圖上定出電壓尺標和電流尺標。為了標記電壓尺標，調節電流計使其光點正落在紙的下面（左手）邊緣上；然后把橋路放到零点，并打開細縫幾秒鐘。沿着橋路重複做許多點，結果就在已知外加電壓的數值下得到一連串的点。然后把電流計的零点放在所希望的位置[陰極波放在靠紙的左邊緣，陽極波放在右邊緣，連合波（composite wave）放在靠近中間]，并把這位置記錄下來，辦法是在橋路轉到每一頂端時把點記在紙上。電流計的“紙靈敏度”是用同樣方法記錄，把一點放在相當于在校正時（第 8 頁）所用的偏轉：這與“目視刻度尺靈敏度”不同，因為自電流計到紙上和到目視刻度尺上的距離是不等的。

在 Sargent XII 型極譜儀上，當電流計燈開亮以後，光點的零点-電流位置繼續改變約一小時之久，并且只有在燈絲達到熱平衡后才變為穩定。

要避免溴化物乳膠過分模糊，裝紙和沖洗的操作最好在照相暗室中進行。如無暗室，不管增加的價錢，最好用記錄電位計來代替電流計。這一類型儀器的典型綫路簡圖見圖 4。

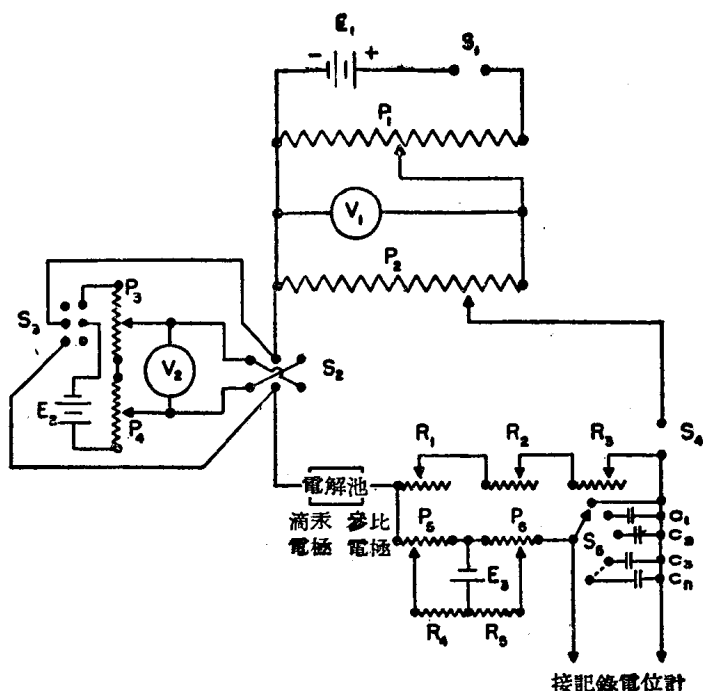


圖 4. 典型自动記錄極譜儀的簡圖

E_1, E_2 : 3 伏特(直流); E_3 : 1.5 伏特(直流); S_1, S_4 : 單極單投形开关; S_2, S_3 : 雙極雙投形开关; S_5 : 12 點旋轉接开关; V_1, V_2 : 0—3 伏特, 直流伏特計; P_1, P_2, P_3, P_5, P_6 : 25 欧姆十圈螺旋电位器 (P_2 有 $\pm 0.1\%$ 綫性); P_4 : 500 欧姆十圈螺旋电位器; R_1, R_2, R_3 : 十進电阻箱, 0— 100×10 欧姆, 0— 1000×100 欧姆, 和 0— $10,000 \times 1000$ 欧姆, $\pm 0.1\%$ 允許限; R_4 : 10,000 欧姆(炭)电阻; R_5 : 2000 欧姆(炭)电阻; C_1-n : 50, 100, 200, 400, ..., 6000 微法拉电解質电容器(選擇寄生电动势小的); 記錄電位計: 0—2.5 毫伏特(直流), 長条記錄紙記錄計, 筆速度(全刻度尺偏轉) 1—2 秒; 記錄紙速度 60—90 吋/小时; P_2 用每分鐘一轉的同步時鐘马达通过可分开的閑輪傳動裝置來帶動。

在圖 4 綫路, E_2, V_2 和与它們連接在一起的几个电位器使实验人員能够仅仅在波开始前的十分之几伏特的外加电压下, 和用較小數值的桥路电位开始作極譜圖, 因此大为擴張了电压軸, 以便精密測量半波电位。 E_3 和与它一起的电位器用于調節記錄計的零点, 記錄

陽極波時零点向上或“补偿”前波的扩散电流时向下(第三章第五节)。

在这样的仪器里,極譜圖的电压軸决定于帶动电桥和記錄紙的两个同步馬达的速度。这就需要有一开关,能在極譜圖开始时同时开动这两个馬达。如連接电桥軸和馬达的离合器或閑輪傳动裝置分开,記錄計就画出在恒电位下扩散电流对時間的連續記錄:这在反应动力学的研究上是有用的(第九章第四节)。电流軸决定于与电解池串联的电阻和記錄电位計的灵敏度。某些这种仪器是这样設計的,記錄計的电桥自动对一韋斯頓(Weston)電池經常作校正:由于这种校正时常在極譜圖的重要部分發生,所以建議把自动機構断开并在極譜圖之間用人工操作来进行校正。

当兴趣是在整个極譜圖时,如半波电位測量,分析方法研究等等有关的大多数工作里,記錄極譜仪無疑地要比人工操作的好。一部分原因是由于用記錄仪器所节省下的時間(每一条曲綫要节省 15 分鐘或以上,至少是用人工操作仪器所需的時間之半),一部分原因是保證了曲綫上没有什么特征会漏掉(如用人工操作仪測量,在电压距离不够密时就会發生),并且也由于能够得到一永久記錄,这在許多工業和备諮詢的實驗室里很重要。另一方面,人工操作仪器在例行分析(除了極譜圖很复杂的或者欲量的波很不明显以外),电流滴定,大多数动力学的研究,毫庫倫电解,和其他只对扩散电流感兴趣的一些应用里都是同样方便;而且在做極其准确的半波电位或扩散电流的測量时比記錄仪器还要好。因为記錄極譜仪比人工的要貴很多,明显地預备購買極譜仪的人應該仔細估計在他本門特殊的应用中記錄的用处。

2. 極譜池

極譜池是仪器中盛試液的那部份。它也包括有一不極化電極,用来比較在电流-电压曲綫上的每一点之滴汞電極的电位。通常又需要附有通入惰性气体如氮或氫的設備,以便除掉溶液中溶解的氧,然后惰性气体在溶液表面上流过,以防止在測定过程中空气重行溶

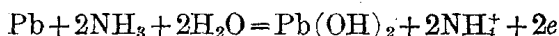
解。

制造極譜池的特殊細節由于各人的兴趣不同，以致在文献里出現大量的極譜池。在作者看来其中有一些構造簡單或使用方便的，值得詳細敘述，不过其他許多样式由于篇幅所限沒有討論——可注意的有在許多實驗室例行工作中采用的“單元化”(unitized)極譜池——無疑的也很值得考慮。

參比電極可能是極譜池的最重要部分，它規定滴汞電極的電位。參比電極必須具有與流過極譜池的電流無關的電位(即，它必須是非極化的)。一般採用兩類參比電極——“內”參比電極和“外”參比電極。“內”電極直接與試液接觸，而“外”電極是用鹽橋或多孔膜與溶液分開。

最好的內參比電極也許是用一根長約15厘米的14號銀絲圍繞滴汞電極成螺旋形。在含有形成不溶性銀鹽的陰離子 X^- 的溶液里，這種電極的電位僅與 X^- 在溶液內的活度(activity)有關，當然要假定該溶液為 AgX 所飽和。如果它的溶解度很小，當空氣飽和的溶液在排除空氣(deaeration)以前與電極接觸時，與溶解的氧起作用而生成的 AgX 足夠滿足這種要求。這種電極只有在加入一滴0.01M硝酸銀到10毫升試液里發生沉淀時才能使用。否則，溶解的銀離子濃度以及銀電極的電位在電解過程中將有顯著改變，因而使測出的任何半波電位都失去意義。溶液中含氨，氰化物，硫代硫酸鹽和高濃度鹵化物，以及僅含硝酸根，醋酸根，高氯酸根和類似的離子時，不能使用銀電極。在長久使用後，附在電極上的一層不溶解鹽，應當不時用氨，硫代硫酸鹽或氰鹽處理以除去之，接着用蒸餾水徹底洗淨。

鉛絲在氨性溶液里有用，陽極反應是



為得到足夠的平衡，溶液中應同時含有比較高濃度(0.1M或更大)的氨及銨離子。

汞沼電極(mercury pool electrode)在極譜分析的早期就已經廣泛採用，它只是在極譜池底部的一層純汞，有幾平方厘米的面積，用封閉在極譜池壁的鉛絲，鎢絲或鎳絲與外面綫路相連。溶液中必