

極譜學

(第一冊)

I. M. 柯爾蜀夫等著

科學出版社

學 譜 極

第一冊 理論原理

I. M. Kolthoff 著
J. J. Lingane

許 大 興 譯
朱 新 德 校
梁 樹 權 重 校

科 學 出 版 社

1955年7月

第二版原序

本書第一版出版以後的十二年中，有關極譜的文獻已增加了三倍而且發展速度已超過了平均每年二百篇論文。這個進展包括了在實際知識上和理論詮釋上的若干新的貢獻。在內容方面是如此廣泛，因而在修正本書過程中，必需完全加以重新的組織，並將原有的許多章的內容重新加以整理——同時還新增加了幾章。

在新的幾章中有第五章，其中總結了非水溶劑的一般特性；第六章，其中討論了與擴散電流有關的某些非常現象，及第十五章，敘述了決定於反應速度的極限電流——“動力電流”(kinetic current)——的特性。新的第十八章中則總結了極譜測量中應該考慮的各種重要的實驗因素，以及常用的操作及技巧，並為初學者指出了方向以便有助於他們開始學習實際的極譜分析，在第三部分的各章中的元素的極譜化學和第四部分中的碳化物的極譜都加以巨大的校正並重新整理。

雖然由於內容的增加有必要分成兩卷，然而我們還是遵守着第一版序言中所提及的計劃與目的。目前第一卷中討論理論上的原理，實用的基礎，儀器，及方法等，第二卷中包括了元素的極譜化學並選擇了許多測定元素的實用分析方法，有機物質的極譜，生物學上的應用，以及電流滴定等，最後列有作者及題目的索引。

雖然在極譜理論的某些方面近年來已得到較深入的發展，但某些方面仍然缺乏適當的詮釋，還需要作許多基本的研究，例如布拉格的 R. Brdicka 雖然就極限電流受反應速度所控制的現象有了很明確的詮釋，但該詮釋有關量的概念仍然是不完備的。精密的分析了擴散是受電流所控制的概念雖然使我們增加了更好的控制實際極譜分析過程中的各種影響擴散電流的因素，但仍然存在有很多的謎。關於用滴汞電極所觀察到的各種不同的接觸過程比起十年前我們現在已經知道的更多。另一方面，極譜波中極大發生的原因，極大抑制劑的作用原理，仍然和以前一樣是很好的爭辯的題目，許多關於不可

逆反應的極譜波的概念也都是一樣，而整個電極反應的詳細歷程的問題還應作為進一步的研究。雖然如此，近來在解決這些問題的革新方法中，特別是陰極射線示波器的應用，將加速的促進了這些問題的解決。

大多數發表的文章都是敘述分析上的特殊問題，說明了極譜學在實用上的逐漸成熟。但因為討論所有這些專門的應用是不容易做到的，所以我們祇能有選擇的詳細敘述某些實用上的方法，而這些方法可作為在個別分析問題上不同巧妙方法的典型例證，按我們的判斷是在類似的所有發表的文章中它們是最可靠及最便利並可以普遍應用者。至於其他專門應用可參閱第一章末表中所列的各種文獻。

極譜學的應用到化學領域內各種有關的特殊問題上，和有關學科如生物學，地質學，由於我們的能力所限，不得不局限於我們自己的學術範圍以內，因而使有批判的述說整個文獻更為困難。我們希望最近能在分析，無機，以及物理化學範圍以外的教本能討論到極譜在他們的特殊範圍內的特殊應用。在這裏我們特別感謝 Iowa 大學的 Stanley Wawzonek 教授，他在本書第四部分有機極譜的幾章中進行了主要的整理工作，同樣，Minnesota 大學的 W. Stricks 博士收集了許多有關生物學上應用的知識使得第五部分的內容增加了不少，我們也向 Clemens Auerbach 博士致謝，因為他在增訂第三部分無機的極譜文獻中給予了協助。

我們相信所包括的一直到 1950 年底的文獻是相當完全，除了極少數的例外，最近發表的參考文獻不可能予以包括。現在已出版的良好文獻目錄則列於第一章的最後部分。J. Heyrovsky 最近所發表的文獻目錄 (Part II of the Proceedings of 1st International Polarographic Congress, Prague, 1951)，是最新而完全。

Minneapolis, Minnesota

I. M. Kolthoff

Cambridge, Massachusetts

James J. Lingane

1952 年 2 月 15 日

第一冊 理論原理 目錄

第二版原序	1
第一章 緒論	1
1. 以鉑指示電極所獲得的電流-電壓曲線	2
2. 以滴汞電極所獲得的電流-電壓曲線	7
3. 極譜學的範圍	10
4. 極譜學的文獻	12
第二章 擴散電流的理論	15
1. 引言	15
2. 線狀擴散及線狀擴散電流	16
3. 線狀擴散電流的溫度係數	25
4. 對稱的球形擴散	26
5. 用鉑絲微電極所得的不對稱擴散和擴散電流	30
6. 在滴汞電極上的擴散。Ilkovic 公式	30
7. 滴汞電極擴散電流的修正公式	38
第三章 擴散係數的數值	42
1. 引言	42
2. 擴散分子及離子的擴散係數與離子強度之間的關係	42
3. 單獨離子的擴散係數	44
4. 離子擴散係數的溫度係數	47
5. 鹽類的擴散係數	47
6. 不帶電荷的物質的擴散係數。Stokes-Einstein 擴散公式	50
7. 擴散係數為擴散物質的濃度和離子強度的函數	53
8. 極譜上的擴散係數	54
第四章 控制擴散係數的因數	57
1. 前言	57
2. 擴散電流的測量和殘餘電流的校正	57
3. 擴散電流與濃度之間的線狀關係	61
4. 毛細管特性對擴散電流的影響。擴散電流常數	63
汞滴壽命期間的電流-時間曲線	68
5. 各種因素對 m 和 t 的影響	70
6. 擴散電流與作用在汞滴上的壓力之間的關係	77
7. 滴汞電極的電位對擴散電流的影響	79

8. 溫度對擴散電流的影響	82
9. 滴汞電極傾斜的影響	85
10. 擴散電流的觀察值與理論值的比較	86
11. 絡離子的形成對金屬擴散電流的影響	88
12. 溶劑的粘滯度對擴散電流的影響	89
第五章 在非水介質中的極譜	93
1. 乙醇和甲醇	93
2. 乙二醇	94
3. 冰醋酸	95
4. 液體氨	95
5. 熔融鹽介質	97
第六章 擴散電流的非常現象	99
1. 電極反應間的干擾	99
2. “水電流”	107
3. 金屬離子的水解電流	107
4. 陽極-陰極擴散電流的補償	109
第七章 電遷移電流	115
1. 支持電解質濃度對極限電流的影響	115
2. 遷移電流受不帶電物質的同時失去電荷而增加或“上升”	121
3. 遷移電流受其他可遷原離子的同時失去電荷而上升	125
第八章 汞的毛細管電荷曲線	127
1. 毛細管電荷曲線在極譜工作中的意義	127
2. 毛細管電荷曲線	128
3. 毛細管活性離子對毛細管電荷曲線的影響	131
4. 毛細管活性的非電解質對毛細管電荷曲線的影響	134
第九章 電容或充電電流。殘餘電流	136
1. 滴汞及靜止汞在不同溶液中的電位	136
2. 電容或充電電流	137
3. 電容電流的大小與在汞-溶液界面間雙層的電容量之關係	139
4. 殘餘電流在極譜工作中的意義	142
5. 用擴散電流補正的電容電流。以滴汞電極為指示電極用電位計測定氧	143
連續使用的電解池	144
連續用之電解池的使用法	145

第十章 極譜中的極大現象	148
1. 極大的特性	148
2. 極大的消除	151
陽極大與陰極大	151
3. 毛細管電荷零點的現象	157
4. 極大的解釋	159
Heyrovsky 及 Ilkovic 吸附理論	159
Antweiler 及 von Stackelberg 動電學說	160
5. 電池電路的外電阻對極大的影響	169
6. 極大的抑制在分析上的應用。吸附分析	174
第十一章 簡單金屬離子的極譜波。半波電位的意義	180
1. 引言	180
2. 第一類。能溶於汞中的簡單金屬離子的還原反應	181
離子強度對半波電位的影響	189
熱力學上簡單金屬離子的半波電位之解釋	190
半波電位的溫度係數	192
不可逆的還原反應	193
3. 第二類。金屬離子還原至金屬狀態而不溶於汞	193
4. 第三類。金屬離子在滴汞電極上的還原和氧化作用使之從一種氧化狀態至另一種氧化狀態	195
5. 第四類。簡單金屬離子的逐步還原反應	199
6. 滴汞齊電極	199
第十二章 金屬絡離子的極譜波	202
1. 引言	202
2. 還原到金屬狀態	202
酸性鉛酸鹽離子的還原反應	206
3. 從一種可溶性的氧化狀態到另一種氧化狀態的還原和氧化作用	208
鐵與亞鐵的草酸鹽絡離子	209
高價和低價的金屬絡離子的離解常數對半波電位的影響	212
4. 金屬絡離子的逐步還原反應	215
銅氨絡離子	217
5. 不完全離解的金屬鹽類的波的分析。氯化汞	222
6. 金屬絡離子的不可逆還原反應所產生的極譜波	224
第十三章 氫失去電荷的波。氫接觸波	226

1. 氫在滴汞電極上失去電荷時,其電位、電流及氫離子濃度之間的關係	226
2. 氫(H^2)	229
3. 氫接觸波	229
4. 氫在強酸性及弱酸性溶液中析出的電流-電壓曲線的特性和半波電位	232
強酸類(有過量無關電解質存在時)	232
弱酸類(有過量無關電解質存在時)	233
弱酸中有其本身陰離子的過量存在	235
第十四章 有機物質的極譜波	237
1. 緩衝溶液中可逆波的一般特性	237
對苯二酚-醌系統	238
2. 用滴汞電極以測量氧化電位	240
3. 在未緩衝溶液中電極上的氫離子濃度	241
4. 隨半醌類之形成的可逆電解還原反應	244
(a) 無二聚作用時的半醌類的生成	245
(b) 半醌類的完全二聚化	246
5. 氧化體的吸附及(或)由還原反應所生成的物質的吸附對極譜波的影響	247
前波的出現	247
6. 吸附物質對於可逆氧化或還原波的影響	252
7. 電極反應本身為可逆而淨反應則為非可逆	254
8. 電極反應為不可逆的例子	256
第十五章 受反應速度控制的波。接觸波	259
1. 滴汞電極反應的速度可以部分的或全部的決定波高	259
(a) 兩個波的發生。波間的關係為 pH 的函數	259
(b) 決定於貯蓄器中汞高度的各種電流	265
2. 發生一個波而其高度決定於速度常數。還原糖及甲醛的波	266
3. 決定於電極反應的接觸電流。過氧化氫的接觸波	271
接觸波的公式	274
鐵-過氧化氫系統	275
鉬酸鹽、鎢酸鹽或鉬酸鹽與過氧化氫各體系中的接觸(動力)電流	276
4. 由活化氫接觸而發生的陽極電流	279
5. 氫接觸波的極限電流(實得擴散電流)。溶解狀態下的接觸劑之反應	280

第一章

緒論

化學分析的極譜法是由捷克 Jaroslav Heyrovsky 教授約於 1920 年^[1]時在布拉格城查理大學所發明的，主要的是奠立於可還原物質和可氧化物質在電解池中電解時（電極之一為微細而繼續下落的汞滴）所獲得的電流-電壓曲線的獨特性質的基礎上。從電流-電壓曲線上不僅可以鑑定而且同時還可以測定存在於溶液的幾種或全部的可還原或可氧化的物質，即可以同時獲得溶液的定性和定量的分析結果。在有利的條件下，溶液中含有多至五六種的物質，而濃度範圍從 10^{-6} — $0.01 M$ ，也可以從一個電流-電壓曲線中加以鑑定。極譜法適用於很小的濃度，而分析時所需的溶液還不到 1 毫升，因此，極譜法是屬於最靈敏的分析方法之一。除大多數的元素外，還可用於測定各種不同的有機物質，也能應用於非水（但極化的）溶劑的溶液中，甚至在熔融鹽中亦可應用。

1925 年 Heyrovsky 及志方益三^[2]發明了一種儀器——極譜儀——可以在很短的時間內自動記錄電流-電壓曲線，較之逐點去測量省時很多，因此 Heyrovsky 教授及其合作者不僅確立了極譜分析的理論基礎，而且也領導了製備自動儀器中的道路。這也是開拓任何物理化學方法在分析上的實用所需要的。

“極譜法”的名稱也是由 Heyrovsky 所提出的，它表示利用滴汞電極測定電流-電壓曲線，特別是指“極化曲線”（polarization curves）的自動記錄 Kolthoff 及 Laitinen^[3]則主張以更普遍而適當的名稱“伏安法”（voltammetry），表示所測量的數值是電壓和電流。前者啓示了存在的電活性物質的本質，後者則指示了它們的濃度。“伏安法”的名稱也可以包括了以人工測量電流-電壓曲線，或使用鉍或其他微電極以代替滴汞電極。電流滴定法（amperometric

titrations) 的名稱是說明基於測量在指示電極電位保持不變時的電解電流,從而找出濃度。

1. 以鉑指示電極所獲得的電流-電壓曲線

電解是在電動勢的影響下,在浸入溶液的電極上所發生的化學反應。電極反應的特點是電子在電極及溶液中的物質之間的遷移。此種電子之遷移使在電極表面的溶液中的正離子及負離子有失去平衡的傾向,而此傾向又為在溶液中移動的正負離子,即“流過溶液的電流”所抵消,此電流可以電子在連兩電極之外電路上移動的速度而決定。該電流僅為電極反應的結果而非為其原因。當兩電極發生短路時,自然進行的電極反應稱為“原電池”,但當電極反應是由外加電動勢所引起時,則此電池將稱為“電解池”。在上列兩種情況下,一電極的反應是電子從電極遷移到溶液內的物質上(還原反應),另一電極的反應是當量的電子從溶液中的物質遷移至電極(氧化反應),若不考慮其相對極性對另一電極而言為+或-號,則發生還原反應的電極為陰極(cathode),發生氧化反應的則為陽極(anode),繪製電解池的外加電動勢對所得的電流的曲線即為電流-電壓曲線。

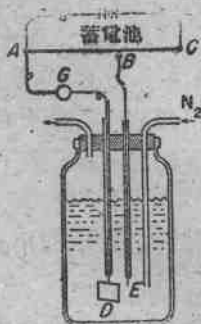
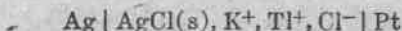


圖 I-1. 電解池及鉑指示電極^[5]

圖 I-1 為電解裝置,可作為伏安法原理的說明;假定電池中有濃度相當大的氯化鉀溶液(0.1M)並含有很稀的氯化亞鉍溶液(0.001M),因為氧氣易於還原,而其還原電流或多或少掩蔽其他物質的電流,故在電池上裝備一個玻璃管以便通入氮氣或氫氣,以除去溶液中的溶解空氣。E 為鉑絲,作指示電極用。另一電極 D 為銀-氯化銀電極,該電極的面積相當大(幾個平方厘米),故當相當小的電解電流通過時,該電極的電位實際上保持不變(保持“去極化”),ABC 為一電橋,以一蓄電池作為動力,利用電橋調節施於電解池的電動勢,可以從零一直到蓄電池的電壓為止。

電解前的電池可用下式表示之：



而 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極的電位較將在溶液中形成的金屬鉈電極的電位為正(即更易氧化),鉈指示電極在沒有氧存在的氯化亞鉈-氯化鉀溶液中的電位易於變動而很難確定,但較 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極為更負(即更易還原),因此,若電池發生短路則實際上可以認為沒有電流通過,因為若有電流,必須產生一個自然的電池反應包括在銀電極上的氯化銀還原到銀,而在鉈電極上有某些當量物質的氧化。既然溶液中不含任何易於氧化的物質而在這情形下鉈本身也不氧化,此時電池若發生短路並沒有可以覺察的電流通過,而鉈電極的電位簡直就是銀-氯化銀電極的電位。在這樣的情形下,我們可以認為鉈電極發生了極化現象,因為它的電位能在某一範圍內改變而無須發生一個連續的電極反應。

實際上當上述電池發生短路時仍有一微弱的電流霎時通過,也就是相當於鉈電極表面電荷密度的變化,以適應於外加的電位。當一定的直流電壓加於一電容器時所產生的極短暫的電流應可以比擬於“負荷電流”(charging current)。雖然以一個面積一定的電極,在極短時間內流過的負荷電流在直流測量儀器上可以略而不計,但在電極表面不斷更換的滴汞電極上則不然,而且是相當重要的(見第九章)。在電極的面積一定,而電位也保持不變時,不斷流過的電流(也就是我們目前所注意的電流)必須服從法拉第定律並稱之為“法拉第電流”。

我們必須清楚的了解“極化電極”及“去極化電極”的意義。當電極採用了外加電位而電極反應速度很小或不變化時,即電流不變,則認為發生極化現象。在上例中電流可以為零或具有一定的數值,這種情況可由實驗證明。極化電極的電位隨外加總電動勢的變化而產生大的變動,若電池僅有一個極化電極,則其電位的變化應與外加電動勢的變化相同。

另一極端理想的去極化電極是一種能保持電位不變而不論電流

大小的電極，這是根據電極的電位不隨施於電池上的總電動勢的變化而有所改變的事實而能用實驗證明，極化與去極化僅僅是相對的名詞，在實際應用中要按照實驗條件的不同有各種不同的極化程度。方才討論的銀-氯化銀電極在 $0.1 M$ 氯化鉀溶液中是非常近於理想的去極化電極，當電流密度很小時（如 10^{-4} 安培/厘米² 或更小）能保持電位不變。加入一外電動勢於此電極上，使下列反應



向右或向左進行，其電位則受氯離子的濃度所支配，因為氯離子的濃度相當大，故當電流密度甚小時氯離子濃度隨電流而起的變化很小。

若上述例中的氯離子濃度很小（如 $10^{-6} M$ ），即使一個相當小的還原電流也能將使氯離子的濃度發生顯著的增大。因而 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極的電位也將隨同電極表面的氯離子濃度的變化而變化，這種性質在熱力學意義的可逆電極中可以觀察到，通常稱為“濃差極化”（concentration polarization），也就是極譜所依據的主要現象*。

若外加電動勢到圖 I-1 的電池中，使其方向為使鉑電極對 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極而言為負。將溶液充分攪動，使鉑微電極表面的亞鉍離子濃度變化減小。在這種多少是理想情況下所獲得的電流-電壓曲線如圖 I-2 中 ABC 所示。從 A 到 B 的電流實際上等於零。當鉑電極的電位等於氯化亞鉍溶液中鉍電極的電位（ B 點）時，再增加電動勢便使亞鉍離子在鉑電極上還原， $\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$ ，同時電流也相對的迅速增加。換言之，在 B 點及越過 B 點由於亞鉍離子的還原反應而使鉑微電極發生極化。當外加電動勢增加時，電流將按照歐姆定律而直線的增加，直線的斜率與電池的電阻成反比例。若達到 C 點後，逐漸減小外加電動勢，則電流將再沿 CB 線而減小，一直到 B 點為止。 B 點即為鉍-亞鉍離子對 $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極而言的可逆電位。再將

* 不論合理與否，“極化”一詞一般是和“不可逆”相關連的。如果給極化電極下定義，認為它是一種電極，其真正電位和根據 Nernst 公式所算出的電位不同，只要算出的電位是根據決定電位的物質在電極表面的而不是在溶液中的濃度或活度，則“濃差極化”將不可能存在。上文所用的實驗上的定義並不指明極化電極所發生的反應是可逆的或不可逆的。

外加電動勢減小，則將電流引向相反的方向 (BD)，這是因為鉍在微電極上氧化所產生自發的電池反應 $Tl + AgCl \rightleftharpoons Tl^+ + Ag + Cl^-$ 。若將外加電動勢保持在低於 B 點的某一定數值時，則所有以前沉積於微電極上的鉍將完全除去，而陽極電流將減退至零。

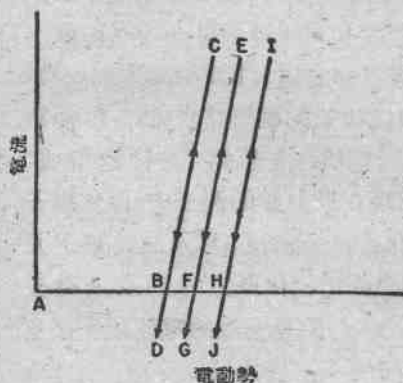


圖 I-2. 沒有極化現象
的電流-電壓曲線^[4]

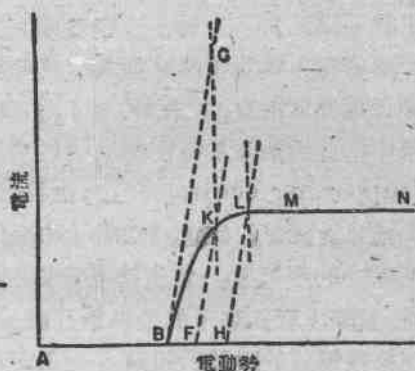


圖 I-3. 有濃差極化現象的
電流-電壓曲線^[4]

假定重複進行上述實驗，但溶液不加攪動。若電動勢保持不變而相當於圖 I-2 中的 C 點，則最初相當大的電流將因亞鉍離子在電極表面的由於還原而缺乏的情況而減小。若在電極表面上溶液中的亞鉍離子濃度減少到在整個溶液中的濃度的十分之一，則電流將從圖 I-3 中的 C 點降至 K ，此時鍍鉍的電極是和電極表面減少十倍濃度的亞鉍離子成平衡狀態。最後電流降至一穩定數值，該數值是決定於溶液中亞鉍離子擴散到電極表面的速度。亞鉍離子從溶液中擴散到電極的數目等於到達穩定狀態以後的沉積數。同樣，圖 I-3 中的 L 點相當於亞鉍離子在電極表面的濃度為在溶液中濃度的百分之一。當微電極的電位逐漸更負時，電極表面的亞鉍離子將繼續減少，一直到 M 點，此時電極表面亞鉍離子的濃度與在溶液中的濃度相比較已可略去不計。若再繼續增加外電動勢從 M 到 N ，則電極表面的亞鉍離子濃度的減少將不可覺察。此時的微電極實際上完全處

於濃差極化的狀態，電流也不能再增加，因為電流決定於亞鉍離子由溶液中擴散到實際上濃度已等於零的區域去的速度。

MN 區稱之為擴散電流區。因為擴散速度是和發生擴散現象的兩區間的濃度差成正比例的，也就是溶液中亞鉍離子的濃度與擴散電流成正比例。這種成正比例的特性是從電流-電壓曲線作定量測定的基礎。

若在上述實驗中曾加入濃度相當大的（與 $TlCl$ 的濃度相比較）非可還原電解質（氯化鉀）以消除亞鉍離子的電遷移現象。在極譜學中稱此種加入於電解溶液中的非可還原電解質為“支持電解質”（supporting electrolyte）。在我們現在所討論的例子中，亞鉍離子的遷移速度是決定於亞鉍離子和氯化鉀相對濃度，以及亞鉍離子及鉀離子的遷移數。當支持電解質的濃度比氯化亞鉍的濃度大得多時，實際上亞鉍離子的遷移數已減少至零，流過溶液的電流幾完全為支持電解質的離子所擔負。亞鉍離子去到陰極主要靠擴散，而此極限電流稱為擴散電流，因為它完全受擴散所控制。若亞鉍離子的遷移不能完全避免，則極限電流將大於擴散電流，此兩種電流之差稱為“遷移電流”（migration current）。關於遷移電流將在第七章中加以詳細的討論。

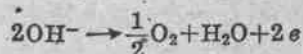
在第十九章中的“伏安法”中用固定的及轉動的鉑電極。但從實用的觀點看來轉動電極要比固定電極為可取，因為轉動電極可以立刻產生穩定的電流，而使用固定電極時，每次在測量電流時需要等候幾分鐘才能到達穩定狀態。在測量濃度很小的可還原物質中轉動電極是非常有效的，同樣在電流滴定法（見第四十七章）中轉動電極也是非常重要的。

當以鉑微電極記錄可逆電極反應的電流-電壓曲線時也往往因為化學極化現象的影響而很難與理論曲線相符合，但若用滴汞電極則無此弊。

在應用金屬絲電極於電解還原反應中要比滴汞電極受更多的限制，因為氫離子和當容易在固體金屬電極上還原，但在滴汞電極上的

超電壓很高。因此，在測定鹼金屬，鹼土金屬及鋁等的離子時不能使用金屬絲電極，但這些離子可以用滴汞電極加以測定。用滴汞電極作為電解還原反應的定量研究無論在無機化學或者在有機化學上的應用範圍內都很廣泛。

若將滴汞電極用作陽極，則較鉑微電極的使用範圍更受限制。因為汞是介於貴金屬和賤金屬之間的金屬，在電位相當正時即可溶解於溶液中。另一方面貴金屬電極作為陽極的限制是氫氧離子氧化成氧



滴汞電極要比金屬絲電極為便利的另一原因是滴汞電極的表面可以經常保持新鮮，而金屬絲電極很易於染污，並且在金屬澱積時改變了電極的面積。

2. 以滴汞電極所獲得的電流-電壓曲線

滴汞電極有如圖 I-4 所示。其主要構成部分為一個玻璃毛細管以及供給汞的貯蓄器。毛細管的直徑(約為 0.03—0.05 毫米)及貯蓄

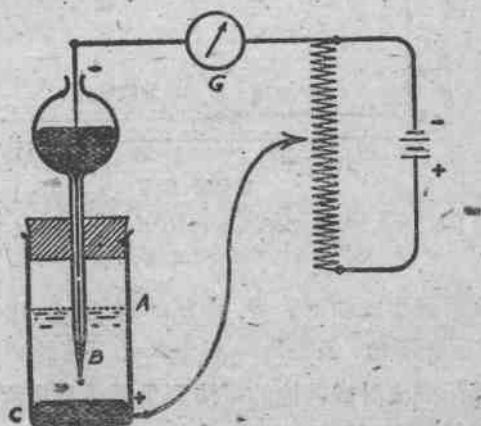
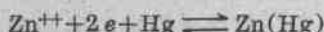


圖 I-4. 作極譜分析用的儀器的示意圖

器中汞的高度應調節至使汞滴能逐滴的由尖端落下，其速度剛好約為每3秒鐘一滴。每一汞滴的最大直徑應約為0.5毫米。因為電解電流很少超過50微安培 (5×10^{-6} 安培)，所以必須要採用靈敏的測量電流技術和一個長週期的檢流計。

氧既在滴汞電極的相當正的電位時即發生還原反應，則其還原電流將隱蔽了其他許多物質的電流。故通常要在未進行電解以前先通入下列一種惰性氣體(氮, 氫, 二氧化碳)以除去溶解的空氣。

圖 I-5 是用一個不含空氣的 1.3 毫克分子濃度硫酸鋅在 0.1 M 氯化鉀中所得到的典型電流-電壓曲線。決定電流的陰極反應是鋅離子在滴汞電極表面還原成鋅再生成極稀的鋅汞齊



這一個“極譜波”和用鉑微電極所得到的電流-電壓曲線在質上是相似的。其極限電流是由擴散所控制而且與鋅離子的濃度成正比例。

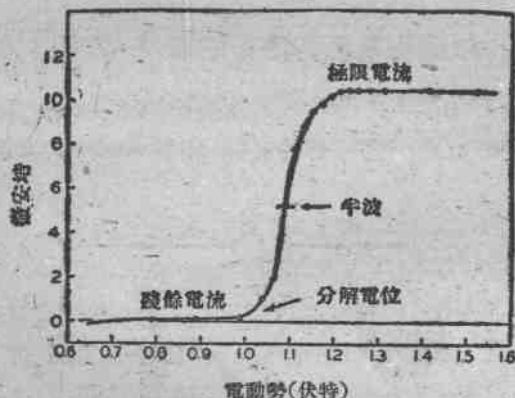


圖 I-5. 用 0.0013 M ZnSO_4 在 0.1 N KCl 中，無空氣存在時，用滴汞電極所獲得的電流-電壓曲線

每一個汞滴生成和下落時，面積的週期性變化是使電流振盪於在接近於零的極小值，及在每一汞滴開始下落的瞬間的最大值間的原因。普通用檢流計或其他的電流測量儀器加以測量，而儀器週期要比每一汞滴的落下間隔要大好幾倍，使外表的振盪值僅為總電流

的5%，因而也就測量了振盪電流的平均值。用一個正常的滴汞電極可以容易的量得振盪電流的平均值而且也精確。

以滴汞電極觀察的電流（振盪的平均值），在每次調整電動勢之後，立即達到穩定狀態。這個有利的特性是由於汞滴的逐漸成長而不斷的暴露出新鮮表面的結果；在每一滴汞上所發生的現象又重現於隨後的另一滴汞。總之，電流僅為外加電動勢的函數而與電解以前的歷史無關。不斷的增加外電動勢所得到的電流-電壓曲線，在逐漸減小外電動勢時，又通過原電流-電壓曲線。

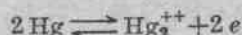
因為電解電流非常小，所以電解時整個電極反應的量也很渺小，同一個溶液可以重複的進行電解而不改變電流-電壓曲線，也就是說溶液的成份沒有顯著的改變。例如，1毫克分子濃度的還原物質的溶液產生5微安培的極限電流，若僅以10毫升的溶液進行電解，則從法拉第定律可知當電解時間延長至一個鐘點以上，此時可還原物質的濃度僅減少了百分之一。

由於氫在汞表面上的超電壓很高，所以在觀察到最後電流無限增加之前，滴汞電極能極化至較鉑微電極為更負的電位。事實上，當以中性氯化鉀為支持電解質時，其最後電流的增加是由於鉀離子還原



而不是氫離子還原，因為汞齊的形成大為減小鹼金屬離子的還原電位，以致在中性或鹼性介質中鹼金屬離子要比氫離子更容易還原。在使用中性或鹼性的四烷基銨鹽（tetraalkylammonium salt）作為支持電解質時用滴汞電極可以得鹼金屬離子的良好的波。

雖然滴汞電極的陰極範圍要比鉑微電極的大得多，但滴汞電極的陽極範圍則較小。當陽極極化（anodic polarization）而電位相當正的時候，電流最後無限制的增加，因為汞本身氧化的緣故。



發生這種情況的電位是決定於溶液中所含的物質是否與汞形成了不溶的鹽或穩定的絡化合物。該電位的範圍是從在鹼性硫化物溶