



“十二五”  
国家重点图书

Handbook of Analytical Chemistry

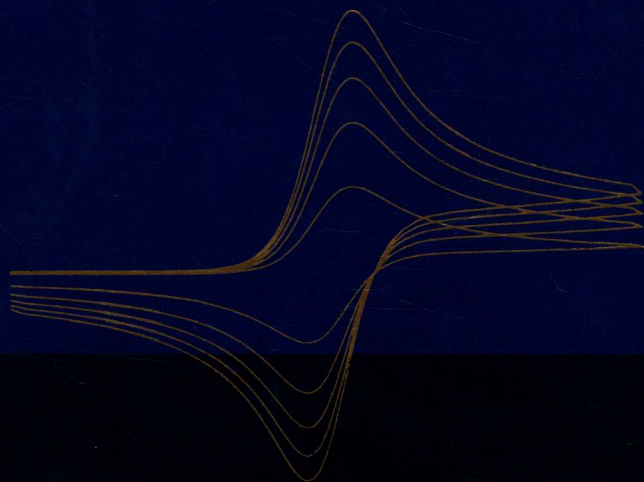
# 分析化学手册

第三版

4

## 电分析化学

苏彬 主编



化学工业出版社

# 分析化学手册

第三版

4

## 电分析化学

苏 彬 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《分析化学手册》第三版在第二版的基础上作了较大幅度的增补和删减,保持原手册 10 分册的基础上,拆分了其中 3 个分册成 6 册,最终形成 13 册。

本分册共有十章,包含了电分析化学的经典方法和近十年来发展起来的新方法、新技术及其在各领域中的应用。内容涵盖了电分析化学基础知识和电分析实验测量中所涉及的各种仪器、装置及测量步骤,各种电化学分析方法,如电解分析、库仑分析、电导分析、电位分析、伏安分析、极谱分析和溶出分析方法,以及电化学传感器、联用技术、生物活体分析等电化学分析技术,介绍了各种方法与技术的基本原理、适用范围、优缺点、方法的应用等。

适合从事电化学和电分析化学研究的技术人员,以及相关研究人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

分析化学手册. 4. 电分析化学/苏彬主编. —3 版.  
北京:化学工业出版社, 2016.4  
ISBN 978-7-122-26350-6

I. ①分… II. ①苏… III. ①分析化学—手册②电化学分析—手册 IV. ①O65-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 034443 号

---

责任编辑: 李晓红 傅聪智 任惠敏  
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 刘志茹  
装帧设计: 王晓宇

---

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司  
装 订: 三河市胜利装订厂  
787mm×1092mm 1/16 印张 34¼ 字数 879 千字 2016 年 10 月北京第 3 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 118.00 元

版权所有 违者必究

# 《分析化学手册》(第三版)编委会

主任:汪尔康

副主任:江桂斌 陈洪渊 张玉奎

委员(按姓氏汉语拼音排序):

柴之芳	中国科学院院士 中国科学院高能物理研究所
陈洪渊	中国科学院院士 南京大学
陈焕文	东华理工大学
陈义	中国科学院化学研究所
丛浦珠	中国医学科学院药用植物研究所
邓勃	清华大学
董绍俊	发展中国家科学院院士 中国科学院长春应用化学研究所
郭伟强	浙江大学
江桂斌	中国科学院院士 中国科学院生态环境研究中心
江云宝	厦门大学
柯以侃	北京化工大学
梁逸曾	中南大学
刘振海	中国科学院长春应用化学研究所
庞代文	武汉大学
邵元华	北京大学
苏彬	浙江大学
汪尔康	中国科学院院士 中国科学院长春应用化学研究所
王敏	浙江大学

吴海龙	湖南大学
许国旺	中国科学院大连化学物理研究所
严秀平	南开大学
杨峻山	中国医学科学院药用植物研究所
杨芑原	复旦大学
杨秀荣	中国科学院院士 中国科学院长春应用化学研究所
姚守拙	中国科学院院士 湖南大学, 湖南师范大学
于德泉	中国工程院院士 中国医学科学院药物研究所
俞汝勤	中国科学院院士 湖南大学
张新荣	清华大学
张玉奎	中国科学院院士 中国科学院大连化学物理研究所
赵墨田	中国计量科学研究院
郑国经	北京首钢冶金研究院 (现北冶功能材料有限公司)
郑健	中华人民共和国科学技术部
朱俊杰	南京大学
庄乾坤	国家自然科学基金委员会化学科学部

# 序

分析化学是人们获得物质组成、结构及相关信息的科学，即测量与表征的科学。其主要任务是鉴定物质的化学组成及含量测定、确定物质的结构形态及其与物质性质之间的关系。分析化学是一门社会和科技发展迫切需要的、多学科交叉结合的综合性科学。现代分析化学必须回答当代科学技术和社会需求对现存的方法和技术的挑战，因此实际上已发展成为“分析科学”。

《分析化学手册》是一套全面反映现代分析技术，供化学工作者使用的专业工具书。《分析化学手册》第一版于1979年出版，有6个分册；第二版扩充为10个分册，于1996年至2000年陆续出版。手册出版后，受到广大读者的欢迎，成为国内很多分析化验室和化学实验室的必备图书，对我国科技进步和社会发展都产生了重要作用。

进入21世纪，随着科技进步和社会发展对分析化学提出的种种要求，各种新的分析手段、仪器设备、信息技术的出现，极大地丰富了分析化学学科的内涵、促进了学科的发展。为更好总结这些进展，为广大读者服务，化学工业出版社自2010年起开始启动《分析化学手册》(第三版)的修订工作，成立了由分析化学界30余位专家组成的编委会，这些专家包括了10位中国科学院院士、中国工程院院士和发展中国家科学院院士，多位长江学者特聘教授和国家杰出青年基金获得者，以及各领域经验丰富的专家。在编委会的领导下，作者、编辑、编委通力合作，历时六年完成了这套1800余万字的大型工具书。

本次修订保持了第二版10分册的基本架构，将其中的3个分册进行拆分，扩充为6册，最终形成10分册13册的格局：

- |    |           |    |              |
|----|-----------|----|--------------|
| 1  | 基础知识与安全知识 | 7A | 氢-1核磁共振波谱分析  |
| 2  | 化学分析      | 7B | 碳-13核磁共振波谱分析 |
| 3A | 原子光谱分析    | 8  | 热分析与量热学      |
| 3B | 分子光谱分析    | 9A | 有机质谱分析       |
| 4  | 电分析化学     | 9B | 无机质谱分析       |
| 5  | 气相色谱分析    | 10 | 化学计量学        |
| 6  | 液相色谱分析    |    |              |

其中，原《光谱分析》拆分为《原子光谱分析》和《分子光谱分析》；《核磁共振波谱分析》拆分为《氢-1核磁共振波谱分析》和《碳-13核磁共振波谱分析》；《质谱分析》新增加了无机质谱分析的内容，拆分为《有机质谱分析》和《无机质谱分析》，并对仪器结构及方法原理进行了全面的更新。另外，《热分析》增加了量热学方面的内容，分册名变更为《热分析与量热学》。

本版修订秉承的宗旨：一、保持手册一贯的权威性和典型性，体现预见性和前瞻性，突出新颖性和实用性；二、继承手册的数据查阅功能，同时注重对分析方法和技术的介绍；三、着重收录了基础性理论和发展较成熟的方法与技术，删除已废弃的或过时的内容，更新有关数据，增补各领域近十年来的新方法、新成果，特别是计算机的应用、多种分析技术联用、分析技术在生命科学中的应用等方面的内容；四、在编排方式上，突出手册的可查阅性，各分册均编排主题词索引，与目录相互补充，对于数据表格、图谱比较多的分册，增加表索引和谱图索引，部分分册增设了符号与缩略语对照。

手册第三版获得了国家出版基金项目的支持，编写与修订工作得到了我国分析化学界同仁的大力支持，全套书的修订出版凝聚了他们大量的心血和期望，在此谨向他们，以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研院所及厂矿企业的专家和同行，致以诚挚的谢意。同时我们也真诚期待广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》(第三版)编委会

2016年4月

# 前 言

在《分析化学手册》第一版中，电分析化学和光谱分析作为一个分册，于 1983 年出版。随着 20 世纪八九十年代我国改革开放和科技教育事业的飞速发展，电分析化学跃上了一个新的台阶，因而在第二版编排时将电分析化学单独成册定为第四分册。第二版于 1998 年出版，至今已有 18 年，这期间电分析化学领域取得了令人瞩目的发展。为适应当前科学发展的需要，在化学工业出版社的组织下，于 2010 年开始进行第三版的编写。

这次编写仍然按照理论联系实际、注重实用的原则。在保持原有特色的前提下，着重收集了近十几年来在文献资料上发表的重要结果、方法和应用。随着现代科学技术的不断发展，电分析化学的应用焕发出了新的生机与活力，不仅使经典的方法面目一新，而且还出现了许多新的方法和技术，应用于现代仪器分析和生产生活之中。

经调整后本分册内容共有十章，第一章补充了按 1997 年 IUPAC 推荐的电分析化学分类、名词和定义，归纳了已出版的电分析化学学术书籍、手册和公开的网络资源。第二章主要内容是关于电分析化学的实验测量，简要介绍了电化学的基础知识以及电分析化学实验测量所需的材料和准备工作。删除了第二版中有关电重量分析的大部分内容，将剩余内容与库仑分析法整合为第三章。在修订原有内容的基础上，电导分析法、电位分析法和溶出伏安法补充了大量近年来取得的进展，如电位分析法中增补了电化学活性分子的氧化还原电位、液/液界面离子转移吉布斯自由能、离子选择性电极分析应用和全固态离子选择性电极等数据。考虑到极谱法已较少使用，删减了其大部分内容，只保留了基本原理的介绍，并与伏安分析法整合为第六章。第八章为超微电极，介绍了超微电极的类型和制备，补充了在体和无损电化学分析的新进展。近年来电化学传感器研究取得了丰硕的成果，第九章不仅收录了化学修饰电极分析应用的数据，还根据研究对象收录了电化学气体传感器、酶电极、免疫电化学分析和生物分子直接电化学分析等数据。新增了第十章电化学联用技术，包括光谱电化学技术、电化学发光分析、电化学石英晶体微天平和电化学与色谱/电泳技术联用等内容以及相关的分析数据。

本分册的第一版由原杭州大学的吕荣山、施清照、王国顺等编写，第二版由彭图治、王国顺主编，杨丽菊、吕荣山和施清照参与了编写。本版编写人员：浙江大学苏彬（第一章~第五章、第七章、第八章的第五节及第十章的第一、第三和第四节，研究生吴锁柱、许林茹、李婉珍、孙琴琴和刘香红等参与了部分编写）、浙江工业大学刘文涵（第六章）、北京科技大学张美琴（第八章的第一、三节）、西安交通大学的李菲（第八章的第二、四节）、聊城大学刘继锋（第九章和第十章的第二节）。全书由苏彬统稿。



本分册由我国著名分析化学家、中国科学院长春应用化学研究所汪尔康院士审稿，并提出了许多宝贵的意见，对全书的定稿起到了重要作用。在本书确定编写大纲和修订过程中得到了本手册编委会的诸多专家和化学工业出版社编辑的指导和帮助，在此一并致以衷心的感谢。

在手册修订过程中，我们全力以赴，力求新版手册能全面反映电分析化学的最新进展，以满足读者的要求和期望。但电分析化学涉及面很广，尤其近年来发展迅速，文献数据浩瀚，加之我们知识面和水平有限，虽力求谨慎并仔细校对，但书中难免有遗漏，还可能存在种种缺点、不足乃至错误之处，热忱期待专家和广大读者批评指正。

**编 者**

2016年6月于杭州

# 目 录

<b>第一章 电分析化学导论</b> ..... 1	
第一节 电分析化学分类..... 1	
一、1960年的分类..... 1	
二、1963年的分类..... 2	
三、1975年的分类..... 2	
四、1997年的分类..... 3	
五、其他文献分类方法..... 7	
六、本分册的分类原则..... 8	
第二节 电分析化学术语和符号..... 9	
第三节 电分析化学学术和网络资源..... 16	
一、学术期刊..... 16	
二、网络资源..... 17	
三、参考书籍..... 18	
<b>第二章 电分析化学基础知识与实验测量</b> ..... 23	
第一节 电化学基础知识..... 23	
一、界面双电层..... 23	
二、法拉第过程和非法拉第过程..... 23	
三、电极反应..... 24	
四、电极/溶液界面的传质过程..... 25	
五、电极反应动力学..... 26	
第二节 电分析化学实验测量..... 28	
一、三电极体系..... 29	
二、工作电极..... 29	
三、辅助电极..... 42	
四、参比电极..... 42	
五、电解池..... 55	
六、溶剂和电解质..... 56	
<b>第三章 电解和库仑分析法</b> ..... 60	
第一节 电解分析法..... 60	
一、电解过程..... 60	
二、过电位..... 60	
三、电解液的选择..... 62	
四、无机物的电解分析和分离..... 62	
第二节 库仑分析法..... 67	
一、初级库仑分析法..... 68	
二、次级库仑分析法..... 77	
三、控制电流库仑滴定分析..... 89	
四、控制电位库仑分析..... 121	
五、微库仑分析..... 134	
<b>第四章 电导分析法</b> ..... 138	
第一节 基本原理..... 138	
一、电导和电导率..... 138	
二、摩尔电导率和极限摩尔电导率..... 140	
三、盐的摩尔电导率和阳离子迁移数..... 145	
第二节 电导滴定分析..... 148	
第三节 某些物理化学常数的测定..... 150	
一、弱电解质的解离度和离解常数的测定..... 150	
二、难溶盐的溶解度和溶度积的测定..... 151	
三、反应速率常数的测定..... 151	
第四节 自动连续监测..... 152	
第五节 高频滴定和高频法..... 153	
一、在水介质中的高频滴定..... 153	
二、在非水介质中的高频滴定..... 154	
三、高频法测量组成或取决于组成的性质..... 155	
<b>第五章 电位分析法</b> ..... 157	
第一节 电极电位..... 157	
一、标准电极电位..... 157	
二、条件电极电位..... 166	
第二节 液/液界面标准电位..... 189	
第三节 pH 电位法测定..... 191	
一、pH 的定义..... 191	

二、标准缓冲溶液	192	<b>第七章 溶出伏安法</b>	288
三、指示电极	201	第一节 金属在汞中的溶解度及离子的富集电位	289
四、非水溶剂介质中的酸度	206	一、金属和汞的相互溶解度	289
<b>第四节 离子选择性电极</b>	209	二、金属原子在汞中的扩散系数	289
一、离子选择性电极的分类	209	三、金属的零电荷电位	290
二、电位选择系数	218	四、离子富集电位	290
三、测定电位选择系数的方法	219	<b>第二节 工作电极</b>	293
四、离子选择性电极的分析测试方法	223	一、汞电极	293
五、离子选择性电极在分析测试中的应用	225	二、碳电极	297
<b>第六章 极谱和伏安分析法</b>	240	<b>第八章 超微电极</b>	305
第一节 极谱分析法	241	第一节 概述	305
一、概述	241	一、超微电极的性质与类型	305
二、线性扫描(直流)极谱分析	244	二、超微电极的应用领域	306
三、交流极谱、方波极谱和脉冲极谱分析	248	三、基本原理	307
<b>第二节 伏安分析法</b>	256	<b>第二节 超微电极的制备</b>	308
一、概述	257	一、微电极的制备简介	308
二、线性扫描伏安分析	259	二、玻璃管超微电极的类型和制备	318
三、交流伏安分析	260	三、超微电极阵列的类型和制备	319
四、方波伏安分析	265	四、超微电极的预处理和表征	321
五、脉冲伏安分析	265	<b>第三节 在体电分析化学</b>	321
<b>第三节 卷环伏安分析法</b>	266	一、测定原理	322
一、技术方法概述	266	二、伏安法在体分析	324
二、半积分伏安分析	269	三、微型离子选择性电极在体分析	330
三、半微分伏安分析	271	<b>第四节 无损微测分析</b>	333
四、1.5次微分伏安分析	272	一、无损微测分析简介	333
五、2.5次微分伏安分析及各阶次新伏安分析的对比	273	二、工作原理	333
六、各阶次新伏安谱图示例	275	三、无损微测系统的组成	335
<b>第四节 循环伏安分析法</b>	277	四、无损微测技术的影响因素	336
一、可逆、准可逆、不可逆电极过程的判据	278	五、无损微测技术的特点	336
二、偶联化学反应电极过程的判据	280	六、无损微测技术的应用	337
<b>第五节 极谱、伏安分析常用仪器及原理</b>	281	七、无损微测技术和膜片钳技术的区别	340
一、经典极谱仪电路原理	281	八、无损微测技术与其他技术的结合与展望	341
二、示波极谱仪电路原理	281	<b>第五节 超微电极的发展方向</b>	342
三、恒电位电路原理	282	<b>第九章 电化学生物传感器</b>	350
四、新伏安极谱电路原理	283	第一节 化学修饰电极	350
五、双工作电极伏安分析仪原理	284	一、化学修饰电极研究进展	350
六、微型机电化学伏安工作站	285	二、化学修饰电极的预处理	351
		三、化学修饰电极的制备	352

四、化学修饰电极在分析测试中的应用·····	354	一、概述·····	454
第二节 电化学气体传感器·····	365	二、电极表面的光透射和光反射·····	455
一、气体传感器的研究现状·····	365	三、紫外-可见光谱电化学·····	456
二、气体传感器分类·····	366	四、发光光谱电化学·····	464
三、电化学气体传感器的原理·····	368	五、振动光谱电化学·····	466
四、气体传感器的性能指标·····	369	第二节 电化学发光分析·····	473
五、气体传感器的应用·····	370	一、联吡啶钌及其衍生物电化学发光	
第三节 酶电极·····	378	体系·····	474
一、酶电极结构·····	378	二、鲁米诺电化学发光体系·····	495
二、酶电极发展过程·····	381	三、量子点电化学发光体系·····	498
三、固化技术·····	384	四、其他电化学发光体系·····	500
四、酶电极特性·····	388	第三节 电化学石英晶体微天平·····	500
五、固化酶电极的应用·····	389	一、基本原理·····	500
第四节 电化学免疫分析·····	413	二、分析应用·····	502
一、电化学免疫分析原理·····	414	第四节 电化学与色谱/电泳技术联用·····	505
二、电化学免疫传感器的分类·····	414	一、液相色谱-电化学检测联用技术及其	
三、电化学免疫传感器中抗体固定方法·····	426	应用·····	505
四、电化学免疫传感器的发展方向·····	428	二、毛细管电泳-电化学检测联用技术及其	
第五节 生物分子直接电分析化学·····	429	应用·····	509
一、蛋白质-电极界面的构筑方法·····	429	三、微流控电化学检测系统及其应用·····	516
二、直接电化学中常用的几类生物分子·····	431		
三、生物分子直接电化学的研究意义·····	452		
		主题词索引·····	526
第十章 电化学联用分析·····	454		
第一节 光谱电化学技术·····	454	表索引·····	533

# 第一章 电分析化学导论

将化学变化和电现象紧密联系起来学科便是电化学,运用电化学的基本原理和实验技术研究物质的组成,分析待测物质的性质、成分及含量,从而产生了各种电化学分析方法,称为电化学分析 (electrochemical analysis), 或泛称电分析化学 (electroanalytical chemistry)。电分析化学作为分析手段,方法多样,所使用的仪器简单,便于与计算机联机实现自动化,是当代分析化学的重要分支之一。自 20 世纪 80 年代起,经过 30 多年的发展,电分析化学从经典的极谱分析、固体电极及固/液界面研究、电解分析、电化学滴定等,逐步发展到电极界面修饰和有序组装、电化学生物传感器、电化学免疫分析、生命电分析化学研究等领域。此外,电分析化学与其他学科,诸如光(谱)学技术、纳米技术、生物技术的交叉结合,促进了许多新方法、新技术的出现,并在生命科学、能源科学、材料科学、环境科学等领域得到广泛应用。本章主要介绍电分析化学的分类、术语和名词的定义、涉及的基本概念,并对电分析化学研究有关的文献和网络资源作简要介绍。

## 第一节 电分析化学分类

电分析化学的分类迄今有四次变动。

### 一、1960 年的分类<sup>[1]</sup>

1960 年,美国著名电化学家 G. Delahay、H. A. Laitinen 和法国的 G. Charlot 拟定了一个“电分析化学的分类和命名建议”,征求各国学者的意见,分别发表在“Anal Chem, 1960, 32(6): 103A”和“J Electroanal Chem, 1960, 1: 425”上。当时他们建议用滴汞电极的为极谱分析,而用固体电极和静止电极(包括悬汞电极)的为伏安法,并根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对非电的物理量和电的物理量符号的规定,把当时所有的分析方法分为三大类。

(1) 没有电极反应。如电导、电导滴定和低频滴定等。

(2) 只有双层现象而法拉第电流等于零。如表面张力法、非法拉第的电池电流、电容电流和双层微分电容电流。

(3) 有电极反应。它又可分为两种。

第一种电解电流等于零 ( $I=0$ ), 如电位法和电位滴定法。

第二种电解电流不等于零 ( $I \neq 0$ ), 分以下三种情况。

① 短暂的电极过程, 如计时电位法、计时电流法及其滴定法、电位扫描极谱法、阳极溶出法、极谱及极谱滴定、控制电位和电流极谱等。

② 加周期性电压或电流成分, 如交流极谱及其滴定法、方波极谱及其滴定法、单扫描和多扫描示波极谱、交流示波极谱等。

③ 稳态电极过程, 如双电流法、库仑滴定等。

## 二、1963 年的分类<sup>[2]</sup>

1963 年, I. M. Kolthoff 和 Elving 主编的“Treatise on Analytical Chemistry”一书中, 以激发方式, 对电分析化学方法进行了如下分类。

### (1) 控制电位的电分析化学方法

溶液静止的: 计时电流法、极谱法、伏安法、循环伏安法、交流极谱法、方波极谱法等。

溶液搅动的: 伏安法、电重量法、库仑分析 ( $E$  恒定)、直接电导法等。

### (2) 控制电流的电分析化学方法

溶液静止的: 计时电位法、控制电流极谱法、加小振幅交流电的计时电位、计时电流法、交流示波极谱法等。

溶液搅动的: 伏安法 ( $E$  恒定)、恒电流电重量法、直接电位法 ( $I=0$ ) 等。

### (3) 滴定法

溶液静止的: 极谱滴定法、双滴汞电极的双电流滴定法等。

溶液搅动或旋转电极: 电位滴定法 ( $I=0$ )、一个极化电极的恒电流电位滴定和电流滴定、两个极化电极的恒电流双电位滴定和双电流滴定、电导和低频滴定、库仑滴定 (电位、电流指示终点)。

## 三、1975 年的分类

为适应电分析化学发展的需要, 1975 年国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 通过了对 1960 年电分析化学方法分类和命名的修改建议, 并于 1976 年刊登在 IUPAC 的杂志上, 其简要分类如下。

(1) 既不涉及双电层, 又不涉及电极反应的电分析化学方法。包括电导法、电导滴定法、高频电导法、高频电导滴定法、介电常数分析法和介电常数滴定法等。

(2) 涉及双电层现象, 但不涉及任何电极反应的电分析化学方法。包括界面张力或与之有关的参数, 如滴汞电极的滴下时间和极谱极大相对高度的测量、非法拉第型导纳的测量等。

(3) 有电极反应的电分析化学方法。它又分为两种。

① 第一种为有电极反应并施加恒定激发信号的电分析化学方法, 包括: 电位法、库仑法、安培法及其他。

a. 电位法 (potentiometry), 如示差电位法、电位滴定法、示差电位滴定法、导数电位滴定法、反向导数电位滴定法、二阶导数电位滴定法、控制电流电位法、双指示电极控制电流电位法、控制电流电位滴定法、双指示电极控制电流电位滴定法、计时电位法、导数计时电位法等。

b. 库仑法 (coulometry), 如库仑滴定法 (恒电流库仑法)、计时库仑法、极谱库仑法、控制电位库仑法、对流计时库仑法等。

c. 安培法 (amperometry), 如安培法、双指示电极安培法、示差安培法、安培滴定法、双指示电极安培滴定法、计时安培法、对电流计时安培法等。

d. 其他, 如电重量分析法 (electrogravimetry)、控制电位电重量分析法、电解分离法 (electroseparation)、控制电位电解分离法、电谱法 (electrography)。

② 第二种为有电极反应并施加可变激发信号的电分析化学方法, 根据施加的激发信号的振幅大小, 可分类如下。

a. 具有大激发振幅的激发信号 (通常远大于  $2 \times 2.3RT/FV$ , 约  $0.12V$ ,  $25^\circ C$ ) 方法, 包括: 线性电流扫描计时电位法、按程序变化电流的计时电位法、阶梯电流计时电位法、循

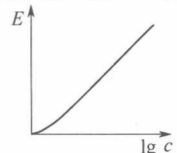
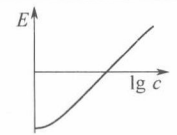
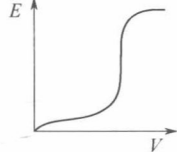
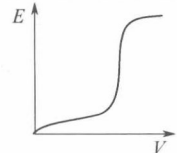
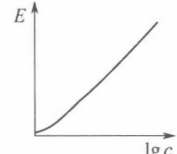
环计时电位法、交流计时电位法；极谱法、直流极谱法、电流扫描极谱法、示波极谱法、导数极谱法、示差极谱法、间隙极谱法、单扫描极谱法、多扫描极谱法、三角波极谱法、循环三角波极谱法、脉冲极谱法、导数脉冲极谱法、电荷增量极谱法；线性扫描伏安法、流体动力学伏安法、导数伏安法、示差伏安法、三角波伏安法、循环三角波伏安法；双电位阶梯计时安培法；双电位阶梯计时库仑法等。

b. 具有小激发振幅的激发信号（通常远小于  $2.3RT/FV$ ，约  $0.06V$ ， $25^{\circ}C$ ）方法，包括：叠加交流计时电位法、交流电压计时电位法；交流极谱法、台阶极谱法、示差脉冲极谱法、方波极谱法、交流电压极谱法、多次谐波交流极谱法、具有相位敏感整流的多次谐波交流极谱法、解调极谱法、射频极谱法、双因调极谱法；高电平法拉第整流法等。

#### 四、1997 年的分类<sup>[3,4]</sup>

为适应现代化的要求和分析化学的迅猛发展，1997 年国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 制定了分析化学的命名和术语纲要 (Compendium of Analytical Nomenclature, Definitive Rules 1997)，书籍于 1998 年出版，相应的电子版于 2002 年 8 月发表于 IUPAC 官方网站。在此框架下，电分析化学的分类进行了调整，具体归纳为四大类：(1) 电位法及相关技术，见表 1-1；(2) 安培法及相关技术，见表 1-2；(3) 伏安法及相关技术，根据可变激发信号的振幅大小又可分为两类，分别见表 1-3 和表 1-4；(4) 阻抗/电导法及相关技术，见表 1-5。

**表 1-1** 电位分析法及相关电分析化学方法

方法	激发信号	变量	体系	测量对象	典型的响应曲线	备注
电位法 (potentiometry)	电流 $I = 0$	浓度 $c$	一个指示电极 (或两个指示电极) 和一个参比电极置于同一溶液中	电位 $E = f(c)$		测量电流为零时指示电极与参比电极 (或另外一个指示电极) 之间的电位差；不推荐使用“零电流电位法”和“无电流电位法”
示差电位法 (differential potentiometry)	电流 $I = 0$	浓度 $c$	两个指示电极分别放在用离子导体连通的两种溶液中	电位 $E = f(c, c')$		不推荐使用“精确零点电位法”
电位滴定法 (potentiometric titration)	电流 $I = 0$	体积 $V$	一个指示电极 (或两个指示电极) 和一个参比电极置于同一溶液中	电位 $E = f(V)$		不推荐使用“零电流电位滴定”和“无电流电位滴定”
示差电位滴定法 (differential potentiometric titration)	电流 $I = 0$	体积 $V$	两个指示电极分别放在用离子导体连通的两种溶液中	电位 $E = f(V)$		
控制电流电位法 (controlled current potentiometry)	电流 $I \neq 0$	浓度 $c$	一个指示电极和一个参比电极置于同一溶液中	电位 $E = f(c)$ 或 $E = f(\lg c)$		测量指示电极与参比电极之间的电位差，电流不为零

续表

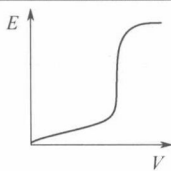
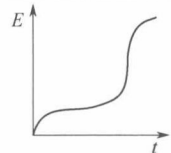
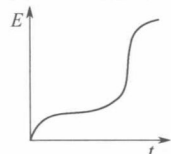
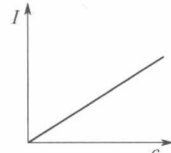
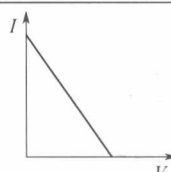
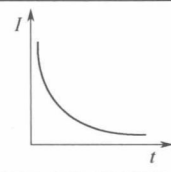
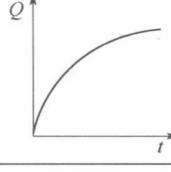
方法	激发信号	变量	体系	测量对象	典型的响应曲线	备注
控制电流电位滴定法 (controlled current potentiometric titration)	电流 $I = 0$	体积 $V$	两个指示电极分别放在用离子导体连通的两种溶液中	电位 $E = f(V)$		
计时电位法 (chrono potentiometry)	电流 $I = 0$	时间 $t$	静止的指示电极置于静止的溶液中	电位 $E = f(t)$		测量指示电极电位与时间之间的关系, 该电位可反映出电活性物质表面浓度随时间的变化
库仑滴定法/控制电流库仑法 (coulometric titration/controlled current coulometry)	电流 $I = 0$		对流传质至工作电极	电位 $E$ 、吸光度 $A$ 或其他依赖溶液组成的性质		需要确定滴定终点时, 推荐使用“电位库仑滴定”或“通过电位确定终点的控制电流库仑”

表 1-2 安培分析法及相关电分析化学方法

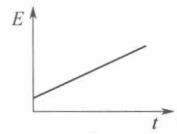
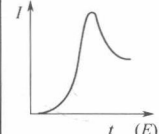
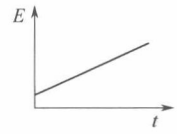
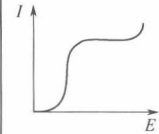
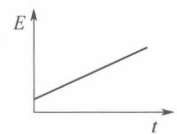
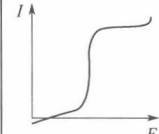

方法	激发信号	变量	体系	测量对象	典型的响应曲线	备注
安培法 (amperometry)	电位 $E$	浓度 $c$ 时间 $t$ 其他变量	一个指示电极和一个参比电极置于同一溶液中	电流 $I(I) = f(c)$		推荐使用“旋转铂丝电极安培法”和“搅拌汞池安培法”等术语
安培滴定法 (amperometric titration)	电位 $E$	体积 $V$ 其他变量	一个指示电极和一个参比电极置于同一溶液中	电流 $I(I) = f(V)$		当采用极谱法时, 推荐使用“基于滴汞电极的安培滴定”
计时安培法 (chronoamperometry)	电位 $E$	时间 $t$	静止的工作电极和参比电极置于静止的溶液中	电流 $I(I) = f(t)$		电流-时间曲线反映化学反应过程的传质和动力学
计时库仑法 (chronocoulometry)	电位 $E$	时间 $t$	一个指示电极和一个参比电极置于同一溶液中	电量 $Q(I) = f(t)$		
电重量法 (electrogravimetry)	电位 $E$ 电流 $I = 0$		一个阴极电极, 一个阳极电极	沉积到工作电极上的物质质量 $m$		推荐使用“内电重量法”和“自发重量法”描述自发沉积过程



续表

方法	激发信号	变量	体系	测量对象	典型的响应曲线	备注
电谱法 (electrography)	电位 $E$ 电流 $I = 0$			测定或 鉴定被溶 出的物质		固体阳极或 阴极溶出物质 进入多孔介质 中的电解质溶 液, 主要用于 金属的定性分 析
控制电位库仑法 (controlled potential coulometry)	电位 $E$	时间 $t$	工作电 极、参比电 极和辅助电 极置于同一 搅动溶液中	电量 $Q = \int I dt$		通常在对流 条件下测定, “控制电位库 仑滴定”不适 用, 因此不推 荐使用
控制电位电重量法 (controlled potential electrogravimetry)	电位 $E$	时间 $t$	工作电 极、参比电 极和辅助电 极置于同一 搅动溶液中	沉积到 工作电极 上的物质 质量 $m$		需要确定滴 定终点时, 推 荐使用“电位 库仑滴定”或 “通过电位确 定终点的控制 电流库仑”

表 1-3 使用可变大振幅激发信号的伏安分析法及相关电分析化学方法

方法	激发信号	变量	体系	测量对象	典型的响应曲线	备注
线性扫描伏安法 (linear sweep voltammetry) 静态电极伏安法 (stationary electrode voltammetry) 线性电位扫描计时安 培法 (chronoamperometry with linear potential sweep)	电位 $E = E_i + at$ <sup>①</sup>		扩散传质至 表面不更新 的工作电极	电流 $I(I) = f(t)$ 或者 $i(I) = f(E)$		
流体动力学伏安法 (hydrodynamic voltammetry)	电位 $E = E_i + at$		对流传质至 表面不更新 的工作电极	电流 $I(I) = f(E)$		
极谱法 (polarography)	电位 $E = E_i + at$		滴汞(或其他 液态导体)电 极, 或表面不 断更新的任 意其他工作 电极	电流 $I(I) = f(E)$		
间隙极谱法 (tast polarography)	电位 $E = E_i + at$		滴汞(或其他 液态导体)电 极, 或表面不 断更新的任 意其他工作 电极, 但只在 汞滴存在期 间记录电 流	电流 $I(I) = f(E)$	