

分析仪器使用与维护丛书

电化学分析仪器

卢小泉 薛中华 刘秀辉 编著



化学工业出版社

分析仪器使用与维护丛书

电化学分析仪器

卢小泉 薛中华 刘秀辉 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

序（一）

科学技术发展的历史表明，科学仪器对认识自然界的规律，促进生产技术的进步和革命，起着非常重要的作用。科学仪器水平直接反映了一个国家科学技术和工业发展水平。世界发达国家都将科学仪器作为信息产业源头，列入新兴产业范畴，把发展科学仪器工业作为提高整个社会劳动生产力和社会经济效益的强有力的支柱。所以发展科学仪器对我国科技进步和经济、社会发展具有极为重要的战略意义。

分析仪器是科学仪器的重要组成部分。当前，分析仪器的仪器拥有量增加很快，据统计，2002 年分析仪器全球销售额比 2000 年增长了 23%。我国分析仪器进口额，2002 年比 2000 年增长了 78%。分析仪器的应用范围也越来越广，特别在营养与食品安全、药物与代谢产物、生态环境、材料科学、石化与油田化学、公共卫生等直接关系到人类生存和发展的各学科和领域的应用，更受到普遍的关注。同时，由于新原理、新技术、新材料和新工艺的广泛采用，分析仪器得到了日新月异的发展。仪器的小型化、微型化、智能化发展十分迅速；为适应过程分析要求，各种实时、非侵入式在线分析仪器得到快速发展，科学仪器也正从通用型转向专用型；各种新技术、新方法的广泛应用，使仪器灵敏度更高、分析速度更快、适用范围更广；仪器可靠性和自动化程度不断提高，仪器的操作更为简便。因此，加强分析仪器知识的继续教育，对分析仪器研究、开发、生产、使用者，乃至一切关心我国分析仪器发展的同志都是一个极为重要的问题。

为此目的，经化学工业出版社提议，中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》。这套丛书以“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”为主导思想，着重介绍分析仪器结构、原理、应用领域，也扼要介绍仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正，力图反映分析仪器领域的基本知识、基本方法以及最新成果。这套丛书由长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家撰写，其完整性、实用性非常突出，不失为从事和关心仪器分析的人员更好地了解 and 掌握分析仪器及其使用和维护保养知识的专业参考书。

中国仪器仪表学会分析仪器学会
王顺昌理事长

序（二）

现代科技和产业的发展，促进了分析测试仪器的迅猛发展和推广应用。当今发展最快的科技领域如生命科学、生物工程、环境科学和生态保护、现代医学和中药药物、纳米科技等领域的基础研究和应用工作，都离不开各种类型的分析测试仪器，分析仪器已成为最基础的设备之一，其对国民经济的重要作用任何其他方法与手段所无法替代的。

分析测试是科技与生产的眼睛，是衡量一个国家经济与科技发展水平的主要标志。随着我国科学技术的飞速发展，分析仪器的应用领域越来越广阔，越来越深入，从事分析仪器使用和管理工作的有关人员也在迅速增多。为了适应这一形势的需要，化学工业出版社与中国仪器仪表学会分析仪器学会组织编写了《分析仪器使用与维护丛书》，以帮助有关科技人员了解和掌握分析仪器的使用和维护保养，提高仪器使用效率与使用寿命。

这套丛书贯穿了“简明实用、选材新颖、特色鲜明、通俗易懂”的主导思想。不仅对于不同分析仪器的基本知识和基本方法扼要介绍，也重点对不同类型、用途分析仪器的使用方法、维护要点、故障处理与校正等作了较为详尽的介绍，为广大分析工作者提供了一套实用、便捷的案头书。

这套丛书的所有执笔者皆为长期从事仪器分析或分析仪器实际工作的专家学者，也有在第一线工作的年轻人。他们欲通过这套丛书把自己的经验与大家分享，因此当作者提出请我为《分析仪器使用与维护丛书》做序时便欣然应允。我真切地希望广大分析工作者可以通过这套书能更好地掌握和利用分析仪器，为各领域科研与生产，为提高国民经济总体目标服务。



前 言

《分析仪器使用与维护丛书》是中国仪器仪表学会分析仪器学会与化学工业出版社共同组织编写的一套丛书。该丛书涉及面广，几乎涵盖了所有分析仪器的类型。而就电化学分析仪器而言，很少有系统介绍其结构、原理、应用领域、使用方法及维护要点的参考书，本丛书编写组织者建议由我们来承担编写任务，这就是本书的由来。

虽然我们长期从事电化学分析仪器方面的教学、科研和仪器研发工作，并在国家自然科学基金项目（No. 20927004、No. 20875077、No. 20335030 等）的资助下，自主研发了部分电化学分析仪器，但并不是所有类型的电化学仪器都一一安装、调试以及维护和使用过，因此在编写过程中也克服了重重困难。完成初稿后，又经本实验室各位教师、博士生和硕士生传阅修改了部分内容。即便如此，书中仍难免有疏漏和不足之处，诚恳欢迎各位专家、读者批评指正。

本书第1章、第2章、第4章和第5章由卢小泉编写，第3章、第6章、第8章由薛中华编写，第7章和第9章由刘秀辉编写，最后由卢小泉负责统稿。在编写过程中，本课题组王金凤、张霞参与编写了部分章节内容，李慧、李亚亚、漆贺同、赵文高在整理文献和内容修改方面做了大量的工作，西北师范大学化学化工学院康敬万教授、高锦章教授对书稿提出了许多宝贵的意见和建议。

在本书的撰写过程中，引用了国内外一些公开发表的文献资料，在此向这些文献的原作者表示衷心的感谢，参加本丛书的各位同仁对本分册内容的安排提出了许多建议，在此也表示衷心的感谢。尤其要感谢国家自然科学基金委对本研究课题组多年来的关心与支持，这是我们从事教学、科研工作的动力和源泉。

编著者

2010年1月于兰州

目 录

第 1 章 引论	1
1.1 电化学分析技术	1
1.2 电化学以及电化学分析技术的发展	2
1.2.1 电化学发展简介	2
1.2.2 电化学分析技术的发展历史	5
1.3 电化学分析仪器分类	6
1.3.1 分析仪器分类及其特征	7
1.3.2 电化学分析仪器分类	8
1.4 电化学分析仪器的发展趋势	9
参考文献	11
第 2 章 电化学测量基础	12
2.1 电化学基础概念	12
2.1.1 氧化还原与电化学反应	12
2.1.2 法拉第过程和非法拉第过程	13
2.1.3 电化学池	14
2.1.4 电解质溶液	16
2.1.5 极化	19
2.1.6 盐桥	21
2.1.7 界面双电层	22
2.1.8 电极分类	23
2.2 电化学分析基础	25
2.2.1 电极过程动力学简介	25
2.2.2 电极过程的速度控制步骤	26
2.2.3 电极反应与电极反应速率	27
2.2.4 交换电流	30
2.2.5 电流-超电势方程	31
2.2.6 电极反应的可逆性	33
2.2.7 电极体系中的传质过程	33
2.3 电化学测量基础	36
2.3.1 电化学测量的原理	36
2.3.2 电化学测量中的电极反应体系的组成和结构	37
2.3.3 相对电极电势及其测量	38
2.3.4 电流的测量	44
2.3.5 稳态测量与暂态测量	44
参考文献	46

第3章 电化学分析仪器技术	48
3.1 控制电势阶跃技术	48
3.1.1 常用的阶跃电势波形	48
3.1.2 控制电势阶跃的电流-电势特征	49
3.1.3 扩散控制下的电势阶跃	49
3.1.4 计时电流法与计时库仑法	51
3.1.5 双电势阶跃	51
3.1.6 恒电势法应用	53
3.2 控制电流技术	56
3.2.1 控制电流阶跃过程的特点	56
3.2.2 常见的阶跃电流波形	57
3.2.3 控制电流阶跃的一般理论	58
3.2.4 控制电流阶跃的电势-时间曲线特征	60
3.2.5 控制电流技术的应用	61
3.3 脉冲技术	65
3.3.1 原理	65
3.3.2 常见的脉冲波形	66
3.3.3 库仑脉冲法	67
3.3.4 脉冲伏安法	67
3.3.5 脉冲伏安法的应用	71
3.4 线性电势扫描技术	71
3.4.1 线性电势扫描过程中响应电流的特点	72
3.4.2 线性电势扫描伏安法	73
3.4.3 循环伏安法	78
3.4.4 薄层伏安法	81
3.4.5 线性电势扫描技术的应用	82
3.5 交流阻抗技术	84
3.5.1 交流电路的基本性质	85
3.5.2 法拉第阻抗	88
3.5.3 由法拉第阻抗求动力学参数	90
3.5.4 交流阻抗的测量技术	91
3.5.5 交流电化学阻抗谱	93
3.5.6 交流伏安法	94
3.6 光谱电化学技术	97
3.6.1 现场光谱技术	98
3.6.2 非现场光谱技术	107
3.6.3 现场显微技术	110
3.6.4 其他现场技术	110
参考文献	112
第4章 电化学分析仪器原理	115
4.1 基本工作原理	115
4.1.1 运算放大器	115

4.1.2	电流反馈	117
4.1.3	电压反馈	119
4.1.4	恒电势仪	120
4.1.5	恒电流仪	123
4.2	电势法分析仪器	124
4.2.1	基本原理	125
4.2.2	仪器组成	127
4.2.3	离子选择性电极	128
4.2.4	常见的电位法分析仪器及使用	129
4.3	电导法分析仪器	139
4.3.1	基本原理	139
4.3.2	仪器组成	141
4.3.3	电磁浓度计工作原理	142
4.3.4	常见的电导法分析仪器介绍	143
4.4	电量式分析仪器	147
4.4.1	基本原理	148
4.4.2	控制电势库仑分析法	148
4.4.3	恒电流库仑分析法	151
4.4.4	微库仑分析法	153
4.4.5	常见的电量法分析仪器介绍	156
参考文献		161

第5章 电化学分析数据处理和模拟 163

5.1	拉普拉斯变换 (Laplace) 技术	163
5.1.1	电化学问题中的偏微分方程	163
5.1.2	拉普拉斯变换定义	164
5.1.3	Laplace 的基本性质和定理	165
5.1.4	单位阶跃函数及其 Laplace 变换	166
5.1.5	微分方程的解法	166
5.2	泰勒 (Taylor) 展开式	167
5.2.1	多变量函数的展开	168
5.2.2	单变量函数的展开	168
5.3	傅里叶分析	168
5.3.1	傅里叶级数	168
5.3.2	傅里叶变换	169
5.3.3	Fourier 平滑、Fourier 插值及 Fourier 卷积和自去卷积	169
5.3.4	Fourier 分析应用	170
5.4	小波分析	171
5.4.1	小波的定义	172
5.4.2	用小波实现多分辨分析	172
5.4.3	小波变换	173
5.4.4	小波分析在电分析化学中的应用	174
5.5	电化学数值模拟	176

参考文献	181
第 6 章 电化学扫描探针显微技术	183
6.1 扫描隧道显微镜	184
6.1.1 扫描隧道显微镜的原理	184
6.1.2 扫描隧道显微镜的两种模式	184
6.1.3 扫描隧道显微镜仪器及特点	185
6.2 电化学扫描隧道显微镜	186
6.2.1 电化学 SIM 的工作环境及隧道理论	186
6.2.2 ECSTM 装置	188
6.2.3 针尖	189
6.2.4 ECSTM 应用	190
6.3 原子力显微镜	191
6.3.1 AFM 的基本原理	192
6.3.2 AFM 的工作模式	193
6.3.3 电化学原子力显微镜 (ECAFM)	193
6.3.4 ECAFM 的应用	194
6.3.5 ECAFM 的展望	196
6.4 扫描电化学显微镜	196
6.4.1 SECM 的装置	196
6.4.2 SECM 的原理	197
6.4.3 SECM 的定量分析理论	199
6.4.4 SECM 的应用	200
6.4.5 SECM 的展望	203
参考文献	203
第 7 章 电化学传感器	205
7.1 电化学生物传感器	205
7.1.1 电化学生物传感器概述	205
7.1.2 电化学生物传感器的基本组成	207
7.1.3 电化学生物传感器信号转化器	207
7.1.4 电化学生物传感器的分类	207
7.1.5 电化学生物传感器进展	211
7.1.6 电化学生物传感器的应用	213
7.2 电化学气体传感器	213
7.2.1 电化学气体传感器的基本组成	213
7.2.2 电化学气体传感器的分类	214
7.2.3 电化学气体传感器应用	218
参考文献	219
第 8 章 常见的电化学综合测试系统	220
8.1 电化学综合测试系统概述	220
8.2 CHI 系列电化学工作站	221
8.2.1 CHI 电化学工作站原理	221
8.2.2 CHI 电化学工作站功能	222

8.3	Princeton 公司电化学综合测试系统	225
8.3.1	PAR 电化学仪器	225
8.3.2	VersaSTAT	227
8.4	部分国内外电化学综合测试系统介绍	229
8.4.1	兰力科公司电化学综合测试系统	229
8.4.2	韦斯仪器公司电化学综合测试系统	230
8.4.3	科斯特公司 CS 系列电化学综合测试系统	231
8.4.4	Solartron (输力强) 综合电化学测试仪	233
	参考文献	233
第 9 章	电化学分析仪器的新发展	235
9.1	电化学分析仪器的自动化与智能化	235
9.2	各种联用技术在电化学分析仪器设计中的应用	236
9.2.1	流动注射-电化学检测联用技术	236
9.2.2	液相色谱-电化学检测	238
9.2.3	毛细管电泳-电化学检测	243
9.3	电化学分析仪器的现场/原位技术研发	244
9.4	单分子分析中的电分析方法和仪器设计	245
9.5	未来电分析化学仪器设计研发的方向和未来电化学分析的使命	246
	参考文献	247

第1章 引 论

电化学过程是物质运动中最基本的过程之一，例如，光合作用，将太阳的电磁辐射能转换为化学能，这一过程的实质是电子转移过程；再如，生物大分子的氧化还原过程对于生命体的能量转换和物质代谢具有决定性作用，其实质亦为电子转移。因此，能量转换过程实际上就是电子转移过程，其包括电子的能量提升、传输、储存和使用等过程。现代科学和技术发展的一个重要目标之一就是研究掌握控制电子转移过程的方法，使之向有利于人们需要的方向进行。而电化学方法是其中最直接的，发展最快的控制方法之一^[1]。

1.1 电化学分析技术

目前，电化学在各个国家作为一个很活跃的研究领域正越来越引起人们的重视。其中，基于电化学原理和电化学性质而建立起来的电化学分析方法已作为一种有效的手段和技术被不断地更新发展，并推动着科学研究不断地向前发展。把基于电化学原理和电化学性质建立起来的分析技术，称为电化学分析技术。它是根据被测物质溶液的各种电化学性质（电极电势、电流、电量、电导或电阻等）来确定其组分及含量的分析方法。电化学分析法可分为两个步骤，即信号的转换与信号的显示测量。信号转换就是把样品中有关待测组分的参数与干扰因素分离后，正确地转换为电参数 [如电动势、电势差、电流、电量、电阻（电导）、电容等]，这是由探测部分完成的；再通过电子线路和测量仪表完成信号的显示测量。必须指出，决定电化学参数的因素与温度、压力及样品的成分、含量有关，环境条件与样品中待测成分以外的其他成分对分析结果也有较大的影响，因此，在电化学分析中必须克服这些因素的影响才能获得准确的结果^[2]。实际上，正是这些基于物质的电化学性质如电极电势、电量、电流、电导或电阻等的技术手段，我们才得以更好地研究物质的结构、性质特点，不断地认识新物质，不断地掌握新原理和新方法。在整个分析测试过程中，电化学分析方法作为一个相对独立的技术手段，同时又在分析过程中发挥着积极的作用。

电化学技术作为一门实验技术被越来越多的关注，同时作为仪器分析的一个分支，随着科学技术的不断发展，分析测试方法的灵敏度、选择性、自控等各个方面都面临着前所未有的挑战。电化学技术在过去的几十年里，由最基本的伏安技术和电流理论逐步完善和发展成了一门以实验技术为基础的学科——电分析化学。逐步形成了完整的关于表面现象、界面过程动力学以及机理分析等方面的理论体系。

电化学技术作为现代分析测试中的一种，其分析手段多样，分析范围广泛。电化学在理论、技术和装置上的不断革新与创造，使得它比以往任何时候更具有迎接

社会经济发展中各种问题挑战的能力。在全球环境问题日益严峻的今天，电化学及其技术将日益显其重要作用。电化学技术由于具有环境相容性高、能量利用率高、可控制、多功能、经济等优点和特性，已为解决能源、材料、环境等相关的问题发挥了不可低估的作用，毫无疑问，伴随着科技的进步，电化学技术将在海洋技术、信息技术、新材料技术、新能源技术、生物技术和空间技术的发展中继续发挥其显著的作用，其技术手段主要有以下几方面的特点^[3]。

① 能够进行快速分析，如极谱分析法有时一次可以同时测定数种元素。试样的处理也很简单。

② 选择性差，电化学分析的选择性一般都较差，但离子选择性电极法、极谱法及控制阴极电势电解法选择性较高，由于修饰电极的出现，选择性较差的缺陷已经发生很大的改观。

③ 仪器简单、经济、易微型化，仪器的调试和操作都较简单。

④ 灵敏度高，电化学分析适用痕量组分的分析，如离子选择性电极法的检出限可达 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，有的电化学分析法检出限可达 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

⑤ 一般测定值是活度而不是浓度，从而在生理、医学上广泛运用。

⑥ 需要试样的量少，适用微量操作。

⑦ 易自动控制，采用电子线路自控，适用在工业流程中测定。

⑧ 电化学分析法还可用于各种化学平衡常数的测定以及化学机理和历程的研究。

⑨ 测量范围宽，电势分析法及微库仑分析法等可用于微量组分的测定；电解分析法、电容量分析法及库仑分析法则可用于中等含量组分及纯物质的分析。

1.2 电化学以及电化学分析技术的发展

1.2.1 电化学发展简介

在古老的定义中，有这样一种描述^[4]，所谓电化学，“即是化学的一部分，是研究物质的化学性质或化学反应与电的关系的科学（龟山直人，1890—1963）”。而 John O' M. Bockris 则把电化学体系分为电子相（electrodics）和离子相（ionics），从而将电化学定义为“电化学就是研究带电界面上所发生现象的科学”。电化学的起源比较古老，电化学学科的起源和发展在科学发展的长河中有着奇特的历史，目前公认的主要为以下 3 个特殊的事件^[5]。第一个事件，1791 年伽伐尼（Luigi Galvani）的青蛙解剖实验，他这样描述实验：“我解剖了一只青蛙，把它放在桌旁，桌上当时有台电机，而我着手做其他事情去了。青蛙是完全与电机隔开的，而且二者的距离还不是很短。当我的助手之一轻轻地而且是偶然地用他的外科手术小刀的刀尖触及到青蛙内部的脚杆神经时，突然地看到青蛙四肢的全部肌肉发生如此强烈的收缩，以致看来完全陷入了僵硬性的痉挛中……”。当时得出的结论是在生物学与电化学的偶然事件中有着一一种“深奥的联系”。第二个事件，法拉第（Michael Faraday）在 1834 年发表了他的电解定律，这一定律揭示了通过一定量的电荷就会

沉积出一定量的物质。第三个重大的事件是 1839 年格罗夫 (Sir William Grove) 的燃料电池。在此之后的很长一段时间里,人们开始注意了有关的实验现象,并进行了不断的总结与探索,逐步将这个让人在偶然的实验现象中感兴趣的问题逐渐深入地认识和发展起来,最终形成了一门应用性强的学科,有关电化学学科发展中的历史阶段和重要理论见表 1-1^[6~8]。

表 1-1 电化学学科发展中的历史阶段和重要理论

年代	创始人	成 果	重大意义
1799	Alessandro Volta	将锌片和铜片叠起来,中间用浸有 H_2SO_4 的毛呢隔开,构成电堆	世界上出现了第一个化学能转变为电能的化学电源
1800	Alessandro Count Volta	证实了 Volta 电堆	使利用电动势和电流方面的研究成为可能
	William Nicholson 和 Sir Anthony Carlisle	做了水电解的研究工作	
1807. 10	Sir Humphry Davy	做了碱金属的制取工作	
1820	Hans Christian Oersted	发现了电流的电磁作用	
1826	Georg Simon Ohm	发现了欧姆(Ohm)定律	
1831	Michael Faraday	发现了电磁感应现象,并总结出电与磁之间存在密切关系	使得 Ernst Werner Von Siemens 得到启发,从而发明了发电机
1833	Michael Faraday	发现了法拉第(Faraday)定律	
	Michael Faraday	依据有关电解的法拉第定律,指出电量的不连续性	
1839	Alexandre Edmond Becquerel	发现溶液中电极的光电动势	引入了光电化学
	Sir William R. Grove	就水电解生成氢气和氧气系统,考察了氢氧燃料电池	
		试制了燃料电池	
1845	Michael Faraday	发现了表示磁旋光的电磁光学的法拉第效应,在这期间,他与科学史学家 William Whewell 一起提出了有关电化学的术语(阴离子、阳极、阳离子、阴极、电极、电解等)	
1879	Hermann Ludwig Ferdinand Von Helmholtz	提出了所谓的 Helmholtz 的固定双电层模型	
1887	Svante August Arrhenius	阿伦尼乌斯提出了电离学说	
1889	Hermann Walter Nernst	建立了电极电势的理论,提出了表示电极电势与电极反应各组分浓度间关系的能斯特公式	

续表

年代	创始人	成 果	重大意义
1894	Friedrich Wilhelm Ostwald	氢氧燃料电池的能量转换效率不受卡诺发动机的制约	
	Wilhelm Ostwald	认识到电化学能源转换的想法的重要;谈论到有关为污染与充满烟雾苦恼的城市问题了	
1897	Jacques	在 Harper 杂志上发表了一篇大胆的文章,谈论使用燃料电池作船舶动力的详细设计,做了横渡大西洋需要多少能量的计算,并十分正确地指出所需要的燃料量比通常燃煤的船舶所消耗的燃料要少得多	
1899	R. A. Lehfeldt	发现“电离溶压”并没有物理意义	
1905		发现了电流密度 j (单位为 $A \cdot m^{-2}$) 与在该电流密度下的电极电势和无电流通过时的电极电势之间的差值 η 的关系为: $\eta = a + blgj$, 式中 a 与 b 为常数	它告诉我们,为了得到一定的电流密度,电极电势自其没有电流通过时的平衡值算起要做多少改变
	Julius Tafel	由速度论的过程确定了氢气过电势和电流密度的关系,从而提出了 Tafel 方程式	
1907	P. Henderson	提出了液体间电位的理论式	
1911	Frederick G. Donnan	把介于半透膜的高分子离子膜的平衡电位用 Nernst 方程求了出来	
1923	Peter J. W. Debye Erich Huckel	提出了有关离子活度系数的 Debye-Huckel 的理论	
1923~1924	John A. V. Butler	根据 Boltzman 统计及速度论的平衡条件,提出了可逆电极电势理论	
1927~1932	Lars Onsager	导出了 Onsager 方程式	
1930	Max Volmer	确立了电流-过电势曲线的一般关系式,即 Butler-Volmer 方程式	
1932~1938	A. N. Frumkin Carl Wagner	提出了混合电位的速度论的研究方法,即克服了所谓的“伟大的能斯特疏漏”	
1933	Aleksandr N. Frumkin	从电极反应速度论的立场出发,论述了双电层对电荷移动过程(或是说活化过程)的影响	
1935	Jaroslav Heyrovsky Dionyz Ilkovic	推导出了扩散电流的 Heyrovsky-Ilkovic 方程式	
1947	Daivid Caldwell Grahame	在双电层中发现了特异吸附现象	
1952	Wendell M. Latimer	从热力学角度算出了水溶液体系中各种离子的标准氧化还原电势,并把此电位图称为 Latimer 图线	
1963	M. A. V. Devanathan, J. OM. Bockris, Klaus Muller	提出了具有特异吸附的双电层模型	

1.2.2 电化学分析技术的发展历史

电化学分析技术的演变过程可以从电分析化学的发展历史看出,实际上,电化学分析技术的不断更新与发展促进了电分析化学学科的形成。电分析化学是利用物质的电学和电化学性质进行表征和测量的学科。电分析化学的发展具有悠久的历史,是与尖端技术和学科的发展紧密相关的。电分析化学作为分析化学分支之一,它的基本理论和发展与电化学密切相关。如前所述,早在1791年Galvani发表了其著名的关于“青蛙实验”的论文,揭示了生物学和电化学之间的深奥联系。作为一种分析方法,早在18世纪就出现电解分析和库仑滴定法,19世纪出现电导滴定法,玻璃电极测pH值和高频滴定法。1922年极谱法问世,标志着电分析化学的发展进入了新的阶段。19世纪后期,有关电化学电池的Nernst方程式的建立,表明这一时期电化学研究的热力学基础。极谱学创始人海洛夫斯基获得了诺贝尔奖。20世纪中期发展并形成了电极过程动力学理论和方法。20世纪中后期交叉科学方法的发展使电化学/电分析化学的研究进入了分子水平。但传统的电化学研究仅仅限制在对电极-电解液界面的被动认识上。20世纪60年代离子选择性电极及酶电极相继问世,而且离子选择性电极已进入稳定发展时期,在环境、医药、在线分析等方面获得广泛应用,70年代发展了不限于酶体系的各种传感器^[9]。1973年,Lane和Hubbard^[10]提出改变电极表面结构以控制电化学过程的新概念,标志着化学修饰电极的萌芽。1975年,Miller^[11]和Murray^[12]分别报道了按人为设计对电极表面进行化学修饰的研究,标志化学修饰电极诞生。1980年后由于生物分析及生命科学的发展,生物传感器应运而生。近几年生物传感器的发展,已成为电分析化学中活跃的研究领域。仿生生物传感器和化学修饰微电极制作生物传感器已经成为热门课题。20世纪80年代发展起来的化学修饰电极、光谱电化学、色谱电化学使电分析化学从宏观深入到微观,实现了新功能电极体系的分子设计及分子生物学研究^[13]。将光谱(包括波谱)和电化学研究方法相结合,同时测试电化学反应过程的变化,形成了现场(in situ)光谱电化学。这项研究已发展到利用现场紫外、可见和红外光谱、拉曼光谱和表面增强拉曼光谱、电子自旋共振波谱、电子能谱等光谱及波谱技术研究电极过程动力学、电极表面、界面(液-固、液-液)电化学。20世纪80年代电化学扫描探针显微技术的诞生,为电极-溶液界面的研究提供了强有力的现场分析技术,甚至可以直接“看到”原子分子级的电极-溶液界面的图像。光谱电化学将电化学及电分析化学的研究从宏观深入到微观,进入分子水平的新时代。与此同时,在20世纪80年代发展起来的微电极伏安技术(简称微电极技术)作为一种新的电化学测试技术被广泛应用于生物分析及生命科学,如在活体分析中,微电极用作电化学微探针,检测动物脑神经传递物质的扩散过程。微电极直径一般为几微米,最小达 $0.3\mu\text{m}$,随着电极的缩小,物质在电极表面的扩散由于边缘效应而成球形,使传质过程极大地增加。微电极的优异性能表现在电极响应速度快、扫描速度高、极化电流小,在电化学免疫分析中,取 $\text{nL}(10^{-9})$ 量样品,可以测定 $10^{-19}\sim 10^{-20}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 免疫球蛋白-G。在流动注射和高效液相色谱流动体系,以及低极性、高阻抗的有机溶剂中,微电极可以构成性能优良的电化学检测器。微电极响应速度快的独特性能在光谱电化学的测量上已经显示出光辉的应用前景。20世纪90年代出现了自组膜(SAMs)电极,能在分子水平上有序组装电极界面,控制

界面微结构和宏观电极响应之间的关系，达到单分子层化学修饰电极的最高形式。通过物理或化学方法，在电极表面接上一层化学基团形成某种微结构，得到人们预定的新功能电极，有选择地进行所期望的反应，在分子水平上实现了电极新功能体系的设计，步入人们向往已久的分子设计及分子工程学研究阶段，成为电化学及电分析化学中最活跃的前沿领域之一。金属卟啉类、酞菁类、聚合物、无机物化学修饰电极在电催化、光电催化、电化学传感器、选择性富集分离等方面的广阔应用，显示了它在当代前沿领域研究及应用中的光辉前景。SAMs 电极在长程界面电子转移、电（生物）催化、分子识别三大方面以及构造第三代生物传感器方面有重要意义。可以说电化学界面为各种科学研究提供了最好的实验场所。近 10 年来，电化学分析得到飞速发展，呈现出以下特点：电化学研究从最初的固-液界面拓展到现今液-液、固-固、气-固界面；电化学界面可人为设计，有序组装；电化学界面可进行合成、聚合、电积；电极尺寸可按需要而变化，从微米到纳米；易于与其他科技交叉结合。目前电化学分析中的重大科学问题主要包括功能化有序界面的构建与再生、纳米界面的修饰与组装、蛋白质（酶）与核酸等生物大分子电化学、细胞电化学、生物大分子间电子传递的本质、纳米通道电化学反应的调控与数据获得、纳米领域电极过程动力学等。电化学分析与生命科学、材料科学、环境科学和信息科学领域的学科交叉，拓宽了电化学分析的研究领域，诸如，研究生物膜与仿生界面的电荷传输转换机制；研究生命活动过程中的电生理现象（肌肉、神经、脑等）的电化学机制以及参与生命过程的电活性分子检测；研究对细胞各种行为影响和控制的电化学方法；研究纳米器件和分子器件组装新方法和组装过程机理；进一步提高电化学分析方法检测的灵敏度、选择性和通量，提高时间和空间分辨率，实现实时、动态地观察活细胞或其他体系中单分子（原子）的相互作用行为；研究软界面上分子相互作用；研究环境友好和生物医用材料（特别是绿色化材料）的电化学制备新方法；研究材料表面保护、防腐的电化学新方法和机理；电化学分析仪器、装置、关键部件的研发，实现分析方法上的创新。

电化学分析未来的发展集中在以下几个方面^[14]：理论上，发展不同电化学界面上电极过程动力学、长程电子转移；方法上，追求超高灵敏和选择性，适应复杂环境、极端条件，达到实时、现场、活体检测；技术上，利用交叉学科方法将声、光、电、磁结合在电极界面，以及微型化导致由宏观、介观到微观尺度迈进，提高分子水平认识；应用上，重点研究生命科学领域中有关问题，如生物医学、药物、人口与健康，为解决生命现象中的某些基本过程和分子识别显出潜在的价值，在信息科学中的应用正在探索之中。此外，在电化学界面上联合多种技术（CD，FTIR，UV-Vis，SPR，QCM 等）进行交叉，可实现复杂体系的高选择、高灵敏检测，适应在线、活体实时要求，达到分子水平。总之，以电化学界面为基体，仿生化、信息化、微型化及联用技术的发展将成为电化学分析的主攻方向。

1.3 电化学分析仪器分类

在介绍电化学仪器分类之前，有必要先简单概述一下常见分析仪器的类别及其发展特征。

1.3.1 分析仪器分类及其特征

分析仪器是用于研究和检测物质的化学成分、结构以及某些物理特性的一大类仪器的总称。随着仪器分析方法的广泛应用和发展,各种分析仪器在工业、农业、科研、环境监测、医疗卫生以及资源勘探等部门得到越来越多的使用。数十年来,分析仪器得到了迅速的发展,不仅各种新产品推向市场的周期逐渐缩短,而且一些新的分析仪器不断推出。这就使得现有分析仪器的型号、种类繁多,并且其原理亦不相同。依据分析仪器的工作原理和用途,可分为电化学式分析仪器,光学式分析仪器,热学式分析仪器,波谱仪,质谱仪,色谱仪,能谱及射线分析仪器,物理特性分析仪器,其他分析仪器等,常见的分析仪器分类见表 1-2^[15]。

表 1-2 分析仪器分类表

仪器类别	仪器品种
电化学式仪器	酸度计(离子计)、电势滴定仪、电导仪、库仑仪、伏安仪等
热学式仪器	热导式分析仪、热化学式分析仪、差热分析仪
磁式分析仪	热磁式分析仪、核磁共振波谱仪、电子顺磁共振波谱仪等
光学式仪器	吸收式光谱分析仪(分光光度计)、发射光谱分析仪、荧光计、磷光计等
机械仪器	X 射线式分析仪器、放射性同位素分析仪、电子探针等
离子和电子光学式仪器	质谱仪、电子显微镜、电子能谱仪
色谱仪器	气相色谱仪、液相色谱仪
物理特性仪器	黏度计、密度计、水分仪、浊度仪、气敏式分析仪

当代分析仪器对科技领域的发展起着关键作用,一方面科技领域对分析仪器不断提出更高的要求,另一方面随着科学技术的发展,新材料、新器件不断涌现又大大推动分析仪器的快速更新,目前,分析仪器有以下特征^[16,17]。

(1) 微机化、自动化、智能化 计算机技术是 20 世纪最伟大的发明之一。它向分析仪器领域的全面渗透,使分析仪器的面貌发生了巨大的变化。特别是微型处理机芯片的制造成功,使越来越多的分析仪器带有内部计算处理系统,计算机已成为分析仪器必不可少的一部分。计算机技术的广泛应用,使分析仪器在数据处理能力、数字图像处理功能等方面有了很大的提高。分析仪器在逐渐实现微机化、自动化、智能化的同时,为方便野外等离线分析工作,加快了分析仪器的小型化、微型化的进程,出现了不少便携式、微型化的分析仪器,而功能也更加完善,测定灵敏度更高。

(2) 专业化、微型化 随着各个学科的发展,尤其在环境科学领域,研制对化学毒物、噪声、电磁波、热源污染进行监测的专用型分析仪器成为必然。随着新材料、新器件、微电子技术的发展,已使仪器制造商有可能采用新的仪器工作原理来制造小型化、性能优异、自动化程度高的分析仪器。

(3) 多维化 如气相色谱仪、高效液相色谱仪、超临界流体色谱仪和毛细管电泳仪已对相对分子质量、沸点、热稳定性、生物活性存在差别的化合物的分离发挥