

仪器分析——电分析化学

Chapter 0 电化学基本概念

原电池中，发生氧化反应的电极称之为阳极（负极），发生还原反应的电极称之为阴极（正极）；电解池中发生氧化反应的电极称之为阳极（正极），发生还原反应的电极称之为阴极（负极）。（电子流入的电极为正极、电子流出的电极为负极）

参比电极：在一定温度和压强下，**电极电位不随溶液中被测离子活度变化**的电极，如：标准氢电极、Ag/AgCl 电极、甘汞电极。

Tips：甘汞电极：为汞-甘汞-氯化钾溶液三元体系，电极表达式为：Hg|Hg₂Cl₂(s),KCl, **电极反应为：** $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ 。NCE 表示标准甘汞电极，其中 KCl 浓度为 1.0M，SCE 则表示饱和甘汞电极。Ag/AgCl 电极反应为 $\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 。

指示电极：**电极电位随溶液中被测离子活度变化**的电极，如：离子选择性电极（膜电极）、零类电极（Pt 电极、滴汞电极）、金属-金属离子电极（M-Mⁿ⁺电极）。

工作电极：在分析过程中**引起待测离子浓度变化**（电解）的电极（如在库仑分析、伏安分析中），如：玻碳电极、Pt 电极。

辅助电极/对电极：为工作电极提供电流回路的电极。

Chapter I 电位分析

一. 相关基本概念：

电位分析是在**零电流条件**下测定两电极间（指示电极+参比电极）的电位差（即对应原电池的电动势）进行分析，具有较好的选择性与较高的灵敏度；分为电位测定法和电位滴定法。

零电流的目的：**使电极氧化还原反应以极低速度进行，以减少浓差极化。**

零电流的实现：**通过测量电路的高阻抗。**

二. 电位法测 pH：

指示电极：玻璃电极（负极）——由玻璃膜、内参比溶液（0.1M HCl）、内参比电极（Ag-AgCl 电极，恒电位，与被测液 pH 无关）组成。

参比电极：饱和甘汞电极（正极，SCE）。

膜电位：

$$\Delta E_M = \frac{2.303RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}^+, \text{待测溶液}}}{a_{\text{H}^+, \text{内参比溶液}}} = K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{待测溶液}}$$

原电池总电动势：

$$E = E_{\text{SCE}} - (E_{\text{AgCl/Ag}} + \Delta E_M) + \Delta E_{\text{不对称}} + \Delta E_L = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_{\text{待测溶液}}$$

其中， $\Delta E_{\text{不对称}}$ 为玻璃膜两侧的固定**不对称电位差**， ΔE_L 为**液接电位**。

这样，若已知标准溶液的 pH 以及电池电动势，即可求得 K'，从而可通过测定待测样的电动势计算待测溶液的 pH：

$$\text{pH}_{\text{待测溶液}} = \text{pH}_{\text{标准}} + \frac{E - E_{\text{标准}}}{\frac{2.303RT}{F}}$$

三.离子选择性电极:

离子选择性电极结构: 敏感膜+内参比电极+内参比溶液。

离子选择性电极中膜电位如下:

$$\Delta E_M = K \pm \frac{2.303RT}{n_i F} \lg[a_i + K_{i,j}(a_j)^{n_i/n_j}]$$

式中对阳离子为正号,对阴离子为负号(在负极时)。 i 为待测离子, j 为共存干扰离子, n_i/n_j 为两者电荷数的比值, $K_{i,j}$ 是干扰离子 j 对待测离子 i 的选择性系数:

$$K_{i,j} = \frac{a_i}{(a_j)^{n_i/n_j}}$$

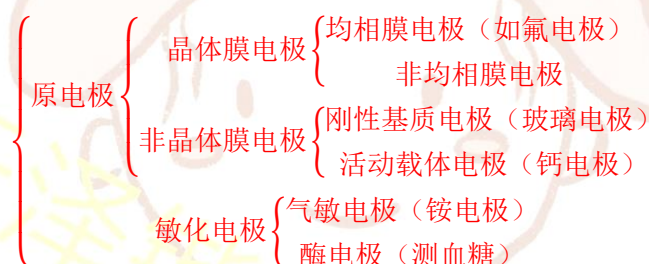
选择性系数可以理解为其他条件相同时提供能相同电位的 i 与 j 离子活度的比值。显然 **选择性系数越小,干扰越小**。

进一步可以引申出干扰离子对体系测量造成的相对误差计算:

$$\text{相对误差} = K_{i,j} \times \frac{(a_j)^{n_i/n_j}}{a_i} \times 100\%$$

应用于前述的 pH 玻璃电极测定 pH, 当 pH 过高时 ($\text{pH} > 9$), 由于碱金属离子 (Na^+ 等), 玻璃电极电位响应偏离理想线性关系, 导致 **pH 值测得比实际偏低 (负误差)** (测得 H^+ 浓度比实际值高), 称之为 **钠误差**。pH 过低时存在 **酸差**, 所测 pH 偏高 (正误差, 由于 H^+ 活度下降)。

离子选择性电极的分类:



均相膜电极——氟离子选择性电极:

电极膜: LaF_3 单晶 (掺杂少量 EuF_2 ——增加导电性)

内参比电极: Ag-AgCl 电极

内参比溶液 (0.1M NaCl +0.1M NaF 溶液, 氟离子用于控制表膜内表面电位, 氯离子控制内参比电极电位)

电极机理: 晶格缺陷 (空穴) 选择性离子迁移。

膜电位公式: $\Delta E_M = K - \frac{2.303RT}{F} \lg(a_{\text{F}^-})$

干扰: pH 过高: LaF_3 水解为 Li(OH)_3 , 释放出 F^- 产生正干扰。

pH 过低: F^- 与 H^+ 结合形成 HF 、 HF_2 等, 产生负干扰。

类似地比如柠檬酸根可以与 La^{3+} 配位释放氟离子, 产生正干扰。

类似的还有 Ag_2S 电极, 响应离子是 Ag^+ 。

刚性基质电极——玻璃电极:

敏感膜: 玻璃膜

内参比电极: Ag-AgCl 电极

内参比溶液: 一价阳离子的氯化物溶液

常见的有 pH 玻璃电极和钠玻璃电极

液膜电极 (活动载体电极) ——钙离子选择性电极:

敏感膜：溶解在与水不相溶的有机溶剂中的活性物质所构成的薄膜

内参比电极：Ag-AgCl 电极

电极内溶液：0.1M CaCl₂ 水溶液（内部溶液）——液体离子交换剂（有机相）

敏化电极：

分为气敏电极（如测氨）和酶电极。

四.电位分析定量方法：

1.标准曲线法：（要求标准溶液和待测液有接近的组成和离子强度，否则产生误差）

关键关系：

$$E = K' - \frac{2.303RT}{nF} \lg(a_{\text{阴离子}})$$

$$E = K' + \frac{2.303RT}{nF} \lg(a_{\text{阳离子}})$$

（需要注意的是若正负极交换，正负号也要变）

标准曲线法即 ***E* 对 *lga* 作图**。一般 **不通过计算活度系数来求浓度**，而是 **控制溶液离子强度** 并绘制 *E* 对 *lgc* 曲线；控制离子强度的方法有二：

I. **恒定离子背景法**：（试样中含有一种含量高且恒定的非待测离子时可用）
以试样本身为基础用相似组成配置标准溶液。

II. **离子强度缓冲剂法**：（非待测离子不恒定或含量不确定）

加入浓度很高的、对待测离子没有干扰的电解质溶液。

总离子强度调节缓冲剂（TISAB）：调节离子强度的同时含有 pH 缓冲剂和配位掩蔽剂。

TISAB 的作用：1. 维持大的稳定的离子强度，使离子强度恒定；

2. 维持适宜的 pH 范围以满足电极要求；

3. 掩蔽干扰离子。

TISAB 典型组成：NaCl（维持离子强度）；HAc-NaAc（维持 pH）；柠檬酸钠（掩蔽）。

2.标准加入法：（解决标准曲线法要求组成相似的方法，待测液基体成分复杂时可用）

标准加入公式：

$$\Delta E = \frac{2.303RT}{nF} \lg\left(1 + \frac{c_{\Delta}}{c_x}\right)$$

ΔE 为两次电动势测量的差值， c_x 为待测的未知浓度， c_{Δ} 为加入标准样后浓度增量：

$$c_{\Delta} = \frac{V_s c_s}{V_s + V_0} \approx \frac{V_s c_s}{V_0}$$

3.格式作图法（连续标准加入法）：

每次加入标准溶液 V_s 后测量 E 值，根据下式：

$$(V_s + V_0)10^{ES} = k(V_0 c_x + V_s c_s)$$

以 $(V_s + V_0)10^{ES}$ 为纵坐标，以 V_s 为横坐标作图，得直线延长至与横坐标相交，按照

$$c_x = -\frac{V_s c_s}{V_0}$$

可计算待测浓度。

4.电位分析的误差来源：

I. 温度（控制恒温）

II. 电动势测量（要求测电位仪器高灵敏度）

- III. 干扰离子（掩蔽、沉淀）
- IV. pH（测量一价离子的玻璃电极如钠电极都对 H^+ 敏感，故酸度不能过高）
- V. 被测离子浓度（保证在线性范围内）
- VI. 迟滞效应：测定电位值与测定前接触的试液成分有关。
- VII. 响应时间（搅拌、保证电极光洁等）

电位分析中当电极电位的测量误差为 1mV 时，直接电位法对一价离子的测量误差为 4%，二价离子为 8%。

五. 电位滴定法：

特点：

准确度较直接电位法高（原因：直接电位法是通过测量零电流条件下原电池的电动势，根据能斯特方程式来确定待测物质含量的分析方法。而电位滴定法是以测量电位的变化为基础的，因此，在电位滴定法中溶液组成的变化、温度的微小波动、电位测量的准确度等对测量影响较小。）。

能用于难以用指示剂判断终点的浑浊或有色溶液的滴定。

用于非水溶液的滴定（不易选择指示剂）。

能用于连续滴定和自动滴定，并适用于微量分析。

定量方法： $E-V$ 曲线法、 $(\Delta E/\Delta V)-V$ 曲线法，二级微商法。

主要利用 $E-V$ 关系确定终点：以 V/mL 为横坐标，逐步列表表示出 E 、 $\Delta E/\Delta V$ 、 $\Delta^2 E/\Delta V^2 = \frac{\Delta(\Delta E/\Delta V)}{\Delta V}$ ，然后根据线性插值法确定终点体积并进行计算。

Chapter II 库仑分析

一. Faraday 电解定律(库仑分析的理论基础)：

电极上发生反应的物质的质量与通过该体系的电荷量成正比。

Faraday 常数： $F=96487C/mol$

二. 库仑分析概念：

库仑分析是绝对分析，不需要标准样品。

库仑分析的前提是 100% 的电流效率。

电流效率影响因素：溶剂的电极反应、杂质被电解、水中溶解氧、电解产物的再反应、**充电电容**等。

故满足前提的方法：**控制电位库仑分析、恒电流库仑滴定。**

三. 控制电位库仑分析：

控制阴极电位的原因：通过控制阴极电位，可以选择性使待测金属离子析出，而随着待测金属离子的析出，其浓度下降，电位降低，此时也需要调节阴极电位；低到一定程度后另一种金属离子析出，从而实现离子的分离或者分开检测。

控制阴极电位的方法：采用三电极系统：阳极、阴极（析出金属端）、参比电极（与阴极组成电极对，使用电位计指示电位，实现阴极电位控制）

电量的测定：使用库仑计：

重量库仑计（银库仑计）、滴定库仑计、气体库仑计（直接读数适合常规分析，如

氮氢库仑计在低电流密度时可用于微量分析)、电流积分库仑计(适合常规分析)。

具体实施方法:

1. 通 N_2 除氧;
2. 不接通库仑计, 预电解除杂质至达到背景电流;
3. 调合适的阴极电位, 接库仑计电解试样至背景电流;
4. 用电量求物质含量。

特点: 无需基准物质(绝对分析)、选择性好、灵敏度高、准确度高、可测定无法析出的物质、可分别测定不同离子。

四. 恒电流库仑滴定:

原理: 在试液中加入大量物质, 使该物质电解产生一种滴定剂, 滴定剂与被测物定量反应后, 借助于电位法或指示剂来指示滴定终点, 电解随即结束。

实例: 测 Fe^{2+} 的含量, 加入大大过量的 Ce^{3+} , 电解时亚铁离子先被氧化, 低到一定值后 Ce^{3+} 离子被氧化, 生成的 Ce^{4+} 氧化 Fe^{2+} 。此时实现了电流恒定, 阳极电位由于大量 Ce^{3+} 的存在而稳定, 因此防止溶剂电极反应的发生, 可使电流效率近 100%。

特点: 电流密度高故速度快, 测量准确、灵敏度高、精密度高, 可实现自动滴定, 无需使用基准物质标准溶液等引入误差。

Chapter III 伏安分析

一. 基本定义:

伏安分析法: 以测定电解过程中的电流-电压曲线为基础的电化学分析方法。

极谱分析法: 采用滴汞电极作为工作电极的伏安分析法。

极化:

浓差极化: 电极界面层溶液离子浓度与本体溶液浓度不同引起电极电位偏离平衡电位。(减小浓差极化的办法: a. 减少电流密度(增大电极面积、减小电流); b. 搅拌)

电化学极化: 有电流通过时, 由于电化学反应进行的迟缓性造成电极带电程度与可逆情况时不同, 从而导致电极电势偏离。

极化电极: 面积小, 电解电流密度大, 易发生浓差极化的电极(滴汞电极)。

去极化电极: 面积大, 电解电流密度小, 不易发生浓差极化的电极(甘汞电极或大面积汞层电极)

电解时, 理论上电流与电压为线性关系 $i = E/R$, 但实际上由于浓差极化, 达到某电流需要更高的电压, 这导致 $i-E$ 线的线性偏离。当使用表面积小的电极(微铂电极)且不搅拌时, 极化强烈, 微电极表面的金属离子浓度随外加电压增大迅速下降直到 0, 此时电流不再随外加电压的增大而增大, 而受到金属离子扩散速率的限制达到极限电流, 这也是极谱分析的依据。

Q: 达到极限扩散电流后, 进一步增大外加电压, 是否会引起滴汞电极电位的变化? 是否会引起参与电极反应的物质在电极表面浓度的变化?

A: 前者会, 因为滴汞电极电位受外加电压控制; 后者不会, 因为滴汞电极表面待测离子浓度已经降低到很小, 本体中离子来不及扩散到电极表面, 故不会引起变化。

二. 极谱分析基本概念:

1. 电极:

采用滴汞电极(DME),因为使用一般微电极会有金属析出、气体吸附等影响因素出现,导致重复性差。

滴汞电极的优势:

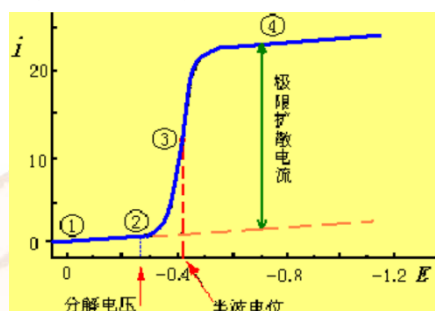
- I. 汞滴很小, 易浓差极化;
- II. 汞滴不断滴落, 等价于电极表面不断更新, 可重复性好;
- III. H^+ 在 Hg 表面的超电势大不容易析出, 可在酸性环境下进行测定;
- IV. 金属与 Hg 可形成汞齐, 降低了金属的析出电位(更容易析出), 使碱金属碱土金属也可分析。(几乎无超电势)

基本构造: 阳极可用甘汞电极(去极化电极), 使用去极化电极保证阳极浓差极化小, 电位恒定, 使极化电极的电位完全由外加电压控制。

阴极使用滴汞电极(极化电极), 电位可控。

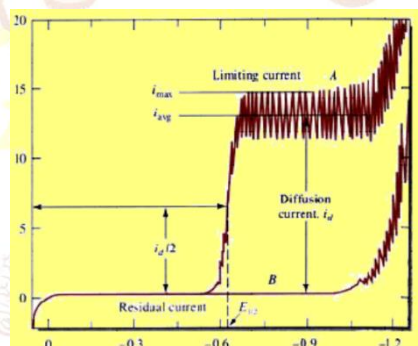
电流大时甘汞电极容易超负载, 故可使用三电极系统(加 Pt 阳极)控制阴极电位。

2. 极谱曲线:



1 部分此时只有残余电流; 2 时达到待测离子的分解电压; 3 时电流急剧上升, 因为产生了浓差极化形成了扩散层; 4 为极限扩散区, 完全浓差极化达到极限电流。

事实上由于汞滴周期性滴落, 汞滴面积变化导致电流曲线为锯齿状周期变化:



三. 极谱分析定量原理:

扩散电流方程式: $i_d = Kc$, c 为溶液中的待测离子浓度 (mmol/L), K 为尤考维奇系数:

$$K = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

其中 n 为电极反应电子转移数, D 为电极反应物的扩散系数 ($cm^2 \cdot s^{-1}$), m 为汞流速率 ($mg \cdot s^{-1}$), t 为滴汞周期 (s)。即主要有两个影响平均极限扩散电流的因素: 扩散系数、毛细管特性。进一步, 我们可以知道扩散电流与汞柱高度的关系: $i_d \propto h^{1/2}$ 。

定量方法:

1. 直接比较: 标准溶液和待测液同一实验条件下分别测极谱峰高, 则:

$$c_x = \frac{h_x}{h_s} c_s$$

2. 标准曲线法: 多个标准溶液测峰高得标准曲线, 样品测峰高对应标准曲线找出浓度。

3. 标准加入法：分析个别试样时用此法：

$$\begin{cases} h_x = Kc_x \\ H = K \frac{Vc_x + V_s c_s}{V + V_s} \end{cases}$$

由此可见**定量分析不需要测定极限电流的绝对值，测定峰高**即可。

四. 极谱分析定性原理：

半波电位：**电流等于极限扩散电流的一半的时候对应的电位，该电位与浓度无关，是极谱定性分析的依据。**

极谱波方程式：对于滴汞电极反应： $A + ne^- = B$ ：

$$\text{滴汞电极电位：} E_{de} = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\gamma_A c_{Ae}}{\gamma_B c_{Be}} = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{\gamma_A k_B}{\gamma_B k_A} \cdot \frac{i_d - i}{i} \right)$$

$i = 0.5i_d$ 时，对应的电位称之为半波电位 $E_{1/2}$ ，此时：

$$\lg \left(\frac{i_d - i}{i} \right) = 0$$

故：

$$E_{1/2} = E^\theta + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{\gamma_A k_B}{\gamma_B k_A} \right)$$

可知半波电位与浓度无关，故用作定性。

小写 c 表示还原电流则可写出还原波方程：

$$E_{de} = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{(i_d)_c - i_c}{i_c} \right)$$

类似地氧化波方程：

$$E_{de} = E_{1/2} - \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{(i_d)_a - i_a}{i_a} \right)$$

若同时存在氧化态和还原态，可以合并得到综合波：

$$E_{de} = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \lg \left(\frac{(i_d)_c - i}{i - (i_d)_a} \right)$$

如上的综合波描述的是**可逆电极反应**，即**电极反应速率很快，极谱波上每一点的电流都由扩散速率控制，其氧化波与还原波的半波电位相同**；而对于**电极反应缓慢，极谱波电流不完全由扩散速率控制、还受电极反应速率制约（超电势明显）**，且极谱波波形差延伸长，且由于**还原过程超电势为负值，氧化过程超电势为正值**，这使得**氧化波与还原波的半波电位不一致**。相比于可逆波，不可逆波的波形更差，并且延伸更长。

如前的讨论针对于水溶液中的简单金属离子（水合离子），若为**配离子，则金属离子的配离子的半波电位往往比简单金属离子更负**，且**配离子的稳定常数越高，半波电位越负**；这提供了两待测离子半波电位接近导致波重叠无法分析的解决方案：加入配位性质的离子，利用配合物稳定常数的差异，使两者的半波电位产生更大的差异从而实现分别分析。

五. 极谱分析中的干扰电流及消除方法：

1. 残余电流：

电解之初，外加电压还没达到被测物质的分解电压，但仍有微小电流通过，即**残余电流**。

产生原因：

I. 溶液中存在微量易在滴汞电极上还原的物质，如微量金属离子与溶解氧，（解决方案：试剂提纯、预电解）

II. 电容电流（充电电流）：滴汞上充电形成双电层导致的。电容电流是影响极谱分析的主要因素，由于当金属离子浓度较低时，电容电流的值已经大于残余电流，导致无法对较微量的成分进行测量。

2. 迁移电流：

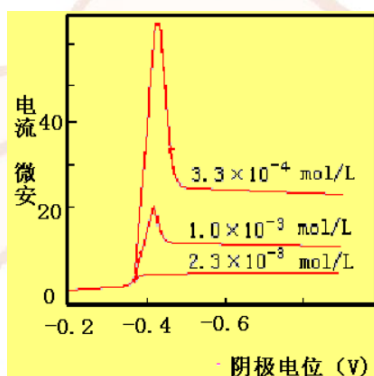
若使电流完全由扩散速率控制，必须消除溶液中待测离子的对流与迁移：滴汞电极中一般无对流，而会对阳离子产生库仑引力作用，这使得更多阳离子趋向于滴汞电极表面而被还原，使得观察到的电流比只有扩散电流时高，这种对应库仑引力产生的额外电流称之为迁移电流，与分析浓度之间无绝对比例关系，故应消除。

（解决方案：添加支持电解质——惰性电解质如 KCl、HCl、H₂SO₄）

Tips：加入电解质后电解池的电阻降低，为何电流不增大？

A：电流大小只受待测离子的扩散速度（浓度）的影响。

3. 极大（畸峰）：



电解开始后电流随着电位的增加迅速达到一个很大的数值，随着电位进一步变负又恢复正常。原因：滴汞上部离子不易接近，导致电荷不均匀引起表面张力变化，汞表面切向运动加速离子扩散和还原。

（解决方法：加入少量极大抑制剂（表面活性剂如动物胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素），不能过多否则影响正常扩散电流）

4. 氧波：

试液中的溶解氧在滴汞电极上被还原产生两个极谱波：

第一个波： $E_{1/2} = -0.05V(vs.SCE)$ ：

电极反应：中性/碱性溶液： $O_2 + 2H_2O + 2e^- = H_2O_2 + 2OH^-$

酸性溶液： $O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$

第二个波： $E_{1/2} = -0.94V(vs.SCE)$ ：

电极反应：中性/碱性溶液： $H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$

酸性溶液： $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$

（消除方法：1.向试液中通入惰性气体 N₂/H₂ 约 10-20min 以除氧；2.加入少量 Na₂SO₃，只能在中性或碱性溶液中使用，因为酸性体系亚硫酸根会在滴汞电极上被还原）

5. 氢波：

只有电位足够负时才会析出，一般于（-1.2~-1.4V 起波），故半波电位比此更负的要碱性溶液中测量。

六. 常规极谱法的分析过程：

两支电极：工作电极为极化电极；

需要加支持电解质和极大抑制剂；

获得一个极谱峰要近百滴 Hg；

测试前除氧；

静止状态下进行电压扫描并得出 i - E 曲线。

常规法的特点：

- I. 灵敏度低，适合测量浓度范围 (10^{-2} ~ 10^{-4} M)。
- II. 选择性一般，可同时测 4~5 种物质。
- III. 可对同一份溶液多次测量。
- IV. 分析所需试样很少，且分析速度快，适合同一品种大量试样的分析测定。
- V. 用于可发生电极反应的电极活性物质测量。

缺陷：

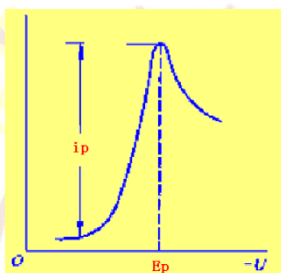
- I. **电容电流**导致灵敏度受限、检出限高。
- II. 分辨率低，不干扰的前提至少要半波电位差>100mV 的可逆波。
- III. 当试样中含有的大量组分比待测组分更容易还原时，大量组分会产生一个**前波**导致半波电位更负的组分被掩蔽。

七. 单扫描极谱分析法：

在一滴汞的形成时间内施加一段线性电压的快速扫描（在滴汞后期加线性增长的锯齿波脉冲电压，加压与滴汞同步），因为扫描速度快 (0.25V/s ，普通极谱为 0.2V/min) 故使用示波器为信号检测器。

使用**三电极体系**：滴汞电极 (DME)、参比电极 (SCE)、辅助电极（对电极，一般用铂电极），保证 DME 完全受外加电压控制而参比电极电位恒定。

扩散电流特征：迅速增加，然后下降（由于扩散层加厚），产生峰：



峰电流 i_p 与待测浓度成正比，可用于定量：

峰电位与普通极谱的半波电位关系如下，可用于定性：

$$E_p = E_{1/2} \pm 0.028/n$$

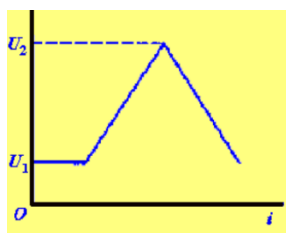
特点：

- I. 灵敏度高 (10^{-7}M)。
- II. 峰高的形式更易测量。
- III. 扫描速度快（一个汞滴的时间）。
- IV. 分辨率高（半波电位差 35mV 即可）。
- V. **前还原物质不影响**（后期电压扫描）。

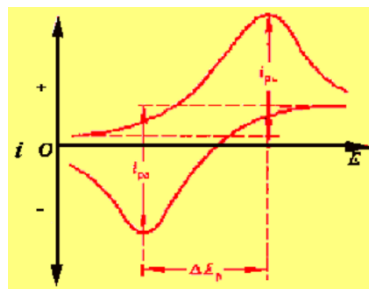
但**无法测量不可逆波**（电极反应速率慢跟不上电压扫描速率，峰不明显）；这同时降低了氧波（不可逆波）的干扰，故**无需除溶解氧**。

八. 循环伏安法：

使用**等腰三角形脉冲电压**代替单扫描极谱法中的锯齿波，这样一次扫描循环对应一次氧化-还原循环：



极化曲线：



对可逆波： $\Delta E_p = E_{pa} - E_c = 56.5/n \text{ (mV)}$

对不可逆波： $\Delta E_p > 56.5/n \text{ (mV)}$

九．方波极谱法：

向电解池均匀而缓慢施加直流电压的同时叠加一个振幅很小的**交流方形波电压**。由于电解电流在电压叠加区按照**平方根规律**随时间衰减，而电容电流按照**指数规律**随时间衰减，后者远快于前者，这样在方波电压的**后期记录**中，电容电流基本可以被消除。且只记录方波的交流电流（滤去直流电流），得到**i为峰形**。（并非一滴 Hg 加一次电压，而是长时间持续电压）

特点：

- I. **灵敏度高： $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ M}$** （原因：1.**较为彻底地消除了电容电流的影响**；2.方波电压变化的一瞬间电极的电位变化速率很大，离子在极短的时间内迅速反应，这种脉冲电解电流值远超常规极谱扩散电流值）
- II. **电极反应的可逆性会影响灵敏度**；可逆性差的电极反应会导致峰高大大降低。
- III. 为消除电容电流，应减小体系内阻，故需要使用高浓度的支持电解质，可能引入杂质增大空白，不利于痕量测定。
- IV. **毛细管噪声**：由滴汞收缩引起，高于仪器噪声，影响灵敏度提高。
- V. 方波极谱法不需要加入表面活性物质抑制极谱极大；反而电极吸附表面活性物质会使电极反应速率受阻影响测定。

十．脉冲极谱法：

是对方波极谱的改进。方波极谱中叠加的**方波电压是连续的**，而脉冲极谱是在**滴汞周期的末端加矩形脉冲电压**，一滴汞记录一次。

特点：

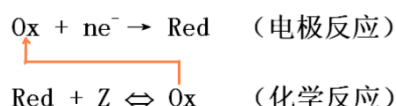
- I. **脉冲电解电流值大**；
- II. **消除了电容电流的影响**；
- III. 叠加脉冲电压的时间约 60ms 长于方波极谱，故体系内阻可以容许增加 10 倍，故**不用加大量支持电解质**，可用于痕量分析；且由于毛细管噪声也是随时间衰减的，衰减速率比电解电流衰减来得快，故脉冲持续时间增长可以**有效消除毛细管噪声**。

IV. **是目前最灵敏的极谱方法**：对不可逆电极反应灵敏度提高约 10 倍，可用于一些有机物的测定。

十一. 极谱催化波：

极谱动力波有三种：化学反应超前于电极反应、化学反应滞后于电极反应，以及电极反应和化学反应平行，前两者不能增加极谱波的灵敏度。

对于平行反应：



虽然电流是 Ox 还原产生的，但本质上消耗的是 Z ， Ox 本质上是**催化剂**的性质。这样，由催化反应而增加了的电流称之为**催化电流**，**其与催化剂 Ox 的浓度成正比**（定量依据），其数值比单纯的扩散电流大很多倍。催化电流与汞柱的高度无关，而扩散电流有 $i_d \propto h^{1/2}$ （判别依据）。

物质 Z 的要求：**氧化性强，能迅速氧化 Red**，且**化学反应部分的速率越大，催化电流也越大**；要求 Z 在电极上还原要有**很大的超电势**，使 Ox 被电极还原时 Z 不被电极还原，从而形成催化循环。

特点：

- I. 灵敏度高： $10^{-8} \sim 10^{-11} \text{ M}$ 。
- II. 选择性好。
- III. 催化电流与 Hg 高无关。
- IV. **受温度影响很大**。
- V. 适用于微量至超痕量金属元素含量分析。
- VI. 使用**普通极谱分析装置**即可。

十二. 溶出伏安法：

使被测的物质在适当的条件下电解一段时间，使待测物质**富集在电极上**，然后改变电极的电位使富集在该电极上的物质**重新溶出**，根据溶出过程得到的伏安曲线进行定量。

预电解：被测物质在适当电压下电解，**还原沉积在阴极上**（形成**汞齐**）

溶出：施加反向电压，使沉积在**阴极上的金属氧化溶出**，并产生大的**峰电流**。汞齐上金属扩散到电极表面析出，**扩散影响了电流进一步增大而出现峰形**。**峰电流的大小与被测物质浓度成正比**。

溶出伏安法使用**普通的极谱仪**即可完成（**悬汞、汞膜电极**）。

测**金属离子**一般是**阳极溶出伏安法**，测**阴离子**如卤素、硫、钨酸根等一般是**阴极溶出伏安法**。

特点：

- I. 灵敏度很高，一般可达 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$ （**预电解富集的缘故**）；
- II. 电流信号呈峰型，便于测量，可**同时测量多种金属离子**。