

绪论

仪器分析有什么特点？

AES 原子发射光谱

原理：根据待测物质的气态原子被激发时所发射的特征线状光谱的波长（定性）及其强度（定量）来测定物质的元素组成和含量

- （1）由光源提供能量使样品蒸发、形成气态原子、并进一步使气态原子激发而产生光辐射；
- （2）将光源发出的复合光经单色器分解成按波长顺序排列的谱线，形成光谱；
- （3）用检测器检测光谱中谱线的波长和强度。

线光谱和带光谱，原子光谱是线光谱

同一种元素有许多条发射谱线，但我们往往只关注其中一个：灵敏线 共振线 最后线
不是所有能级之间都能跃迁，遵循光谱选律

谱线宽度的影响：

- 1、自然变宽
- 2、多普勒变宽（热变宽）
- 3、碰撞变宽（压力变宽）
- 4、自吸变宽-峰底宽不变，半峰宽变了。峰宽的测量：测半峰宽

温度对原子光谱的影响（玻尔兹曼公式）：T 升高， N_i 增大

AES 构造：

光源和试样架—波长选择—光电转换器—信号处理和输出

AES 光源

作用：使样品气化，原子化；为原子的跃迁提供能量；“降低自吸”

类型，及适用范围：

- 1、直流电弧：定性分析，矿物、纯物质、难挥发元素的定量分析
- 2、交流电弧：试样中低含量组分的定量分析
- 3、火花：金属与合金、难激发元素的定量分析
- 4、ICP（电感耦合等离子体）：溶液的定量分析

电感耦合等离子体 ICP：

等离子体：电离度大于 0.1% 的电离气体，由电子、离子、原子和分子组成。是气态物质温度升高到一定程度后发生电离产生的。

原理：

以高频发生器提供的高频能量加到感应耦合线圈上，并将等离子炬管置于该线圈中心，因而在炬管中产生高频电磁场，用电火花点燃，使通入炬管中的氩气电离，产生电子和离子而导电，导电的气体受高频电磁场作用形成与耦合线圈同心的涡流区，强大的电流产生热，从而形成等离子体焰炬，由于高频电流的趋肤效应，等离子体呈环状结构。样品以气溶胶的形式

进入等离子体，在高温中被充分蒸发、原子化、电离和激发，发射出所含元素的特征谱线，根据特征谱线的存在与否和谱线强度大小分别进行定性分析和定量分析。

ICP-AES 的结构：高频发生器、试样雾化器、光谱系统、**等离子体炬管**

等离子体炬管：

1、高频感应线圈

2、三层同心石英玻璃炬管（外管冷却气，将等离子体焰炬和石英管隔开；中管辅助气，点燃 ICP，点燃后切断；内管载气，携带样品）

3、工作气体：Ar

优点：惰性，本身光谱简单，价格便宜

4、环形结构：焰心区、内焰区（10-20mm，6000-8000K，测光区）、尾焰区

特点：

具有良好的原子化、激发能力，具有很好的检出限；

光源具有很好的稳定性，精密度高；

受基体影响很小，一般情况下可以不用内标；

分析校正曲线具有很宽的线性范围，5-6 个数量级；

自吸系数通常为 1，方便定量；

雾化效率低，固体样品依赖前处理，设备维修费用较高（Ar）。

检测器：全谱直读检测器（CCD）

AES 的定性（波长）：铁光谱比较，谱线均匀、丰富、已知

AES 的定量（强度）： $I=ac^b$ ，b 为自吸系数，b 会随着 c 的减小而减小直到 1，要保持 a 为常数，需严格控制实验条件，很难，所以根据谱线绝对强度定量分析用的较少。

在定量分析中，为解决光源不稳定性和自吸效应，采用内标法：以分析线和内标线绝对强度的比值与分析元素含量的关系进行定量

内标元素的选择：不存在于样品或者样品中的基体元素含量极稳

内标线的选择：分析线对选择要匹配；波长、强度接近；无自吸，干扰小

AAS 原子发射光谱

根据玻尔兹曼方程，处于基态的原子数量远远大于激发态的原子数量，AAS 检测的是基态原子，AES 检测的是激发态原子，所以 AAS 的灵敏度好于 AES

结构：锐线光源-原子化器-单色器-检测器

积分吸收：若用一般光源照射时，吸收光的强度变化很小，灵敏度极差；测出谱线下所围成的面积，分辨率不够，无法实现。

峰值吸收：采用锐线光源（用 K_0 替代 K_λ 计算积分），光源发射线半宽度很小，并且发射线和吸收线的中心频率一致，发射线的轮廓看成很窄的矩形，峰值吸收系数 K_λ 在此区域内看成常数，问题得到简化。

锐线光源需要满足：吸收线和发射线的频率一致、发射线的半宽度小于吸收线的半宽度
提供锐线光源的方法，**空心阴极灯**

为什么阴极？ 在电子和阳离子中选择的是阳离子，动能大！

为什么空心？ 透光！

如何达到要求？

1、吸收线和发射线的频率一致：测一个元素用这个元素对应的灯

2、发射线的半宽度小于吸收线的半宽度：（多普勒变宽）降温—不用 ICP 了，采用离子轰击的方式；（碰撞变宽）减压—抽真空；（自吸变宽）元素不放太多，合适电流、脉冲工作模式

原子化器：火焰原子化器、石墨炉原子化器的选择和比较

1、火焰原子化器（试样雾滴在火焰中蒸发，解离，原子化产生大量基态原子）

火焰温度的选择：保持待测元素能充分解离的情况下，尽量低温

火焰类型的选择：中性火焰（适用于许多元素的测定）富燃火焰（还原性，适于测定易形成难熔氧化物的元素铁钴镍）贫燃火焰（易电离的元素碱金属）

特点：稳定性好，但原子停留时间短暂

2、石墨炉原子化器

四个步骤：干燥、灰化、原子化、净化

优点：原子很难出去，灵敏度高，原子化程度高，用量少，检测限低

缺点：原子很难出去，残渣处理，净化过程麻烦，测定速度慢、精密度差

干扰的产生与消除：

物理干扰、化学干扰、电离干扰、光谱干扰

背景干扰（原子化过程中的分子吸收和分子散射）

氘灯连续光谱背景校正、塞曼效应背景校正

AAS 定量分析中的条件选择：

1、分析线（待测元素的灵敏线）

2、通带

3、空心阴极灯电流

4、火焰类型

5、观测高度

AAS 为金属元素痕量分析的首选方法

特点和局限性：

检出限低，选择性高，准确度好，应用广；不能同时测多种元素

AFS 原子荧光光谱

基于基态原子和暗背景的检测，信噪比大，灵敏度更高

但适用性低，不是所有元素都有荧光

色谱理论（重要，但公式字母写起来不方便，就省略了）

气相色谱：

五大系统：载气、进样、分离、温控、检测

载气系统：气密性好、流速压力稳定、流量可测

载气的选择取决于选用的检测器

单柱单气路（恒温分析） 双柱双气路（程序升温）

净化器 稳压恒流装置：稳压阀，稳流阀（程序升温需要稳流阀）

进样系统：流速稳定、压力稳定

进样器的类型：六通阀进样器（气体样品）隔膜进样器（液体样品，控制温度、一部分样品会分流出去）分流进样器（毛细管柱）

分离系统：

分类：填充柱（不锈钢制成、内径、长）毛细管柱（石英制成、强度好、内径、长）

毛细管柱优点：传质阻力小、柱长提高、分离效率提高、速度快用量小

固定相如何选择？

温控系统：试样在色谱柱中必须保持气体状态

温度对扩散系数、分配系数等也有影响

恒温；程序升温（在一个分析周期内使柱温按预定的程序由低到高逐渐变化，适用于各组分沸点范围较宽的试样）

检测系统：

（1）热导检测器

原理（根据载气和组分的导热系数差异进行检测）

适用范围（通用-普适性检测器）

特点（可测所有物质，但灵敏度较差）

载气（导热系数较高的气体 H_2 ， He ）

（2）氢火焰离子化检测器

原理：有机物在氢火焰中电离产生正负离子，在电场中向两极定向移动，形成离子流

适用范围（含碳有机物）

特点（结构简单、稳定性好、灵敏度高）

(3) 电子捕获检测器

原理（电负性强的元素捕获电子能力，测的是凹陷下去的电子倒峰）

适用范围（具电负性元素的物质）

特点（灵敏度高、选择性差、线性范围窄、重现性差）

分离系统的流动相和固定相：

流动相：载气，惰性气体，与组分无相互作用就行

固定相：

(1) 固体固定相，气固色谱

分类：活性炭、活性氧化铝、硅胶、分子筛、高分子多孔微球

特点：种类有限，能分离的物质不多

(2) 液体固定相，气液色谱（固定液+惰性载体）

固定液在常温下不一定为液体，在使用温度下一定为液体

固定液种类繁多、选择余地大、应用范围不断扩大

对固定液的要求（5点）：有适当的溶解能力、选择性好、挥发性小、热稳定性好、不与被分离组分发生不可逆的化学反应

固定液的选择原则（根据相似相溶原理）：极性、官能团的相似性；根据特征常数选择

条件的把控，举个例子，讨论温度：

在范氏方程的基础上，还要考虑到沸点，**程序升温法！**

衍生化气相色谱法：

气相色谱用于可汽化物质的分离检测，不可汽化的怎么办？化学反应进行衍生！

当被测组分的沸点或极性受到限制时，可以采取化学反应的方法将其转变为它的衍生物，再用气相色谱法分析（降低沸点，降低极性！）

优点：扩大范围，改善分离，改善定量，衍生、非衍生除杂

液相色谱：

经典的液相色谱法（20世纪初）：纸色谱、薄层色谱（属于吸附色谱种类）、柱色谱

高效液相色谱法的发展？（色谱理论、高效细微固定相、高压恒流泵、高灵敏度检测器的开发应用）

HPLC 的填料和经典 LC 的填料的区别，高效固定相：颗粒细，直径范围窄，能承受高压。降低传质阻力小，分离效率高。现代 HPLC 采用**键合固定相**（早期是涂渍方法），**固定相膜薄**，提高柱效

带来的问题：柱流动阻力增大，填柱阻力增大

特点：高效、高速、高灵敏度、定量准确

四大系统： 高压泵、进样、分离、检测

高压泵：产生稳定的高压和流速，任意比例混合溶剂，进行梯度洗脱
进入泵之前，脱气（抽真空、超声、加热煮沸、通氮气）
目前恒流泵（分为注射泵和往复泵）

进样：六通阀进样装置（定量环，快速切换、精准定量）

分离：（不锈钢，耐压）干法装柱、等比重匀浆装柱

检测：

（1）紫外检测器：分为固定波长的紫外检测器、可变波长的紫外检测器、光电二极管阵列检测器（检测技术的重大发展）

（2）示差折光检测器：（除紫外检测器之外用的最多的）灵敏度低，对温度敏感，不能用于梯度洗脱

（3）荧光检测器：高灵敏度、高选择性；有些化合物不能发荧光，衍生的方法（柱前衍生、柱后衍生）；能用于梯度洗脱

（4）蒸发激光检测器：灵敏度高、对温度变化不敏感，可进行梯度洗脱，普适性

（5）电导检测器

以上五种，荧光、电导、紫外是选择性

示差折光、蒸发激光是普适性

HPLC 五大分离模式：

吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱、尺寸排阻色谱（大小）、亲和色谱（亲和力）

色谱柱：（固定相、流动相）

（1）键合固定相：（背景：分配色谱）固定相通过化学键固定在填料颗粒中，不容易丢失。80%的 HPLC 采用此固定相 举例：硅羟键的键合，需要控制 pH 和温度

键合固定相类型：C₈、C₁₈、ODS

（2）流动相：流动相可选择范围较大是液相色谱的特点，流动相的选择和优化很重要
溶剂强度：正相色谱？反相色谱？在正相色谱中溶剂强度随溶剂极性增大而增大，反相色谱随极性增大而减小 扇形图的理解

在液相色谱中常使用混合溶剂做流动相，极性具有加和性

梯度洗脱，改变流动相的极性随时调整组分 k 值，改变 α 值，达到最佳分离

梯度洗脱的特点：加快分析速度、改善峰的形状、增加峰容量、强烈滞留的组分不容易残留在柱上、可能会引起基线漂移

毛细管电泳：

1、什么是 EOF？

当固体与液体接触时，固体表面由于某种原因带一种电荷，则因静电引力使其周围液体带有相反的电荷，在界面形成双电层。在液体两端施加电压，液体就会相对固体表面进行移动。整体流动着的液体叫做电渗流（EOF）。

2、EOF 怎么产生的？

石英毛细管柱，内充液 $\text{pH}>3$ 时，表面电离成 $-\text{SiO}^-$ ，管内壁带负电荷，形成双电层。在高电场的作用下，带正电荷的溶液表面及扩散层向阴极移动，由于这些阳离子实际上是溶剂化的，故将引起柱中的溶液整体向负极移动。

3、为什么毛细管电泳的柱效会提高？

两项重要的改进：采用短内径的毛细管；采用了高压

毛细管的采用可以增大比表面积，使产生的热量能够较快地散发，大大减小了温度效应，使电压可以加的很高；

电压升高，电场推动力大，又可进一步减小内径，提高柱长；

存在电渗流，电渗流的流形是塞流 PKHPLC 的流形层流，峰展宽变小，柱效提高。

分子光谱绪论

掌握各种分子光谱的形成机理

掌握基态、激发态、单线态和三线态的概念

基态和激发态：分子吸收入射光能量之后，发生了价电子从较低的能级到较高能级的跃迁，处于激发态

单线态和三线态：受激过程中电子自旋方向不发生改变是单线态，发生了改变是三线态

分子光谱包括吸收光谱和发光光谱

吸收光谱包括红外吸收光谱和紫外可见吸收光谱：分子的振动转动能级跃迁吸收的能量为 $0.05\text{-}1\text{eV}$ ，为红外吸收光谱；分子的电子能级之间的跃迁吸收的能量为 $1\text{-}20\text{eV}$ ，为紫外可见吸收光谱。

发光光谱包括光致发光、化学发光和电致化学发光

光致发光：荧光、磷光，他们时间上有差别，荧光消失得快，磷光保持的时间长

化学发光：高能量的化学反应所放出的化学能可以激发产物分子或共存分子发光

室温下不能观察到磷光：从受激三重态到单重态的跃迁是禁戒的，但这一过程会发生，不过速率比较慢。受激三线态的寿命比单线态长得多，因此受激三重态与溶剂分子的碰撞而转移的几率就大得多。

其他分子光谱：拉曼光谱、光声光谱、核磁共振波谱

拉曼光谱机理：入射光子通过非弹性散射从分子中交换的能量和两个能级的能级差相等

紫外可见吸收光谱法

掌握朗伯比尔定律以及局限性和吸光度具有加和性的性质的基本原理

紫外可见的几种分光光度计：单光束、双光束、双波长等

紫外可见吸收光谱，了解有机物、无机物的紫外可见吸收光谱，如何鉴别，掌握常用的术语（什么是蓝移、什么是红移）

影响紫外可见吸收光谱的因素（自身的结构、环境）

分光光度计：单组分、双组分（单波长、双波长、导数光谱）

有机物的紫外可见吸收光谱：

$n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁、 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁、电荷转移跃迁（怎么鉴别？什么特点？）

无机物的紫外可见吸收光谱：

电荷转移跃迁、配位场跃迁

常用术语：

生色团、助色团、红移和蓝移、增色效应和减色效应、强带和弱带、R带、K带、B带、E带

影响紫外可见吸收光谱的因素：共轭效应、溶剂效应、pH的影响

朗伯比尔定律局限性和原因

吸光度具有加和性的性质的基本原理

仪器（4种）：单光束、双光束、双波长、多通道

应用：定性分析、结构分析（顺反异构体、互变异构体、构象异构体的判别）、定量分析（单组分定量方法、多组分定量方法、双波长、三波长、导数分光光度法）

荧光 磷光光谱法

荧光和磷光的产生

掌握辐射跃迁、非辐射跃迁

荧光的寿命和量子产率

荧光与分子结构的关系

影响分子发光的环境因素

荧光的淬灭相关的概念

荧光强度跟浓度的关系

激发光谱和发射光谱的概念

荧光分析法：直接分析和间接分析

所观察到的荧光现象通常是来自 S_1 态的最低振动能级的辐射跃迁：假如分子被激发到 S_2 以上的某个电子激发单重态的不同振动能级上，会很快发生振动弛豫衰变到该电子态的最低振动能级（寿命短，内转化速率又快），然后又经由内转化及振动弛豫而衰变到 S_1 态的最低振动能级。

S_1 到 S_0 的四种方式：发生荧光（ S_1-S_0 的辐射跃迁）；内转化（非辐射跃迁的一种形式）；系间窜越+磷光（ T_1-S_0 的辐射跃迁）；系间窜越（ S_1-T_1 ）+系间窜越（ T_1-S_0 ）

荧光（ S_1-S_0 ）：发光速率常数大，激发态寿命短

磷光（ T_1-S_0 ）：发光速率常数小，激发态寿命长

淬灭剂与荧光分子相互碰撞作用：动态淬灭（激发态）、静态淬灭（基态）

典型的淬灭剂：卤素离子、重金属离子、氧分子、硝基化合物

类型：碰撞熄灭、组成化合物的熄灭、转入三重态的熄灭（重原子或三线态的氧分子所致，大多与溶剂碰撞消耗能量去了）、发生转移电子反应的熄灭、荧光物质的自熄灭（浓度大）

如何消除：稀释；通氮气除去溶解氧

仪器

与紫外可见的区别：检测方向与入射方向垂直、两个单色器、检测池四面透明、激发光谱和发射光谱

光源两种 单色器：光栅 光检测器：光电倍增管和电荷耦合器件

激发光谱和发射光谱是什么？

荧光发射光谱的形状通常与激发波长无关的原因？

绝大多数情况下，即使分子被激发到 S_2 电子态以上的不同振动能级，由于内转化和振动弛豫的速率很快，以致激发态在发射荧光之前就失去能量而衰变到 S_1 态的最低振动能级。

为什么发射波长总是比激发波长要长？

激发态分子在发光之前，很快经历了振动弛豫和内转化的过程而损失部分激发能。

为什么荧光发射光谱与吸收光谱呈镜像关系？

基态 S_0 态到 S_1 态为吸收光谱， S_1 态到基态为荧光光谱。一般而言， S_0 和 S_1 的振动能级间距相对比较接近，所以光谱的形状比较相似；另外，从 S_0 态到 S_1 的振动态（吸收光谱中）的能量相比于 S_1 的振动基态的各个振动能级（荧光光谱）的能量要高，所以荧光光谱谱线对于吸收光谱要有所红移，于是形成了镜像。

荧光分析法包括直接分析和间接分析

直接分析：本身发荧光，工作曲线法

间接分析：荧光衍生法、荧光淬灭法、荧光增强法、敏化荧光法

化学发光

化学发光的原理

化学发光的分类 产生的条件和机理

化学发光的效应（在黑板上）

化学发光分析的原理 仪器和特点

了解重要的化学发光反应和应用：鲁米诺、光泽精、过氧化草酸酯、邻非罗林体系（哪几类能测？）机理？

化学发光是由化学反应提供能量激发物质所产生的光辐射，利用化学发光建立起来的分析方法

化学发光的产生的条件（3点）：

反应放出的能量高；

反应的历程应有利于激发态产物的生成；

产物的激发态分子能以辐射跃迁的方式返回基态。

化学发光的分类：直接发光和间接发光

机理（3种）：

激发态氧生成型；

双氧基化合物分解（鲁米诺）；

电子转移反应（自由基阴离子与氧化剂、自由基阳离子与还原剂）。

化学发光分析的特点：

灵敏度高，线性范围宽（没有光源没有背景线，负高压可加到极限）；

仪器简单，价格便宜；

分析时间短；

选择性差（多种都可以被检出，需事先分离，采用技术的联用）。

电致化学发光

电致化学发光的原理

典型的电致化学发光反应

电致化学发光的仪器

特点：优点和缺点

电致化学发光：通过在电极上施加一定波形的电压或电流信号进行电解反应的产物之间或与体系中共存组分反应产生的化学发光

机理多环芳烃的 ECL（单重态途径和三重态途径）、鲁米诺的 ECL、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的 ECL

电致化学发光的特点：（7+3）

电化学分析绪论

法拉第过程（有电子在界面上转移而引起氧化还原）和非法拉第过程（热力学或动力学的吸附或脱附过程，如双电层、充电电流）

充电电流、法拉第电流随时间衰减的规律（指数衰减和平方根衰减，前者衰减较快）

标准电极电位（后跟活度）、条件电位（后跟浓度）

极化的概念

理想的极化电极（通过电流，电位变化很大）、理想的去极化电极（通过电流，电位不变）
传质越快，浓差极化越小

静态{非极化条件}和动态{极化条件}（ i 是否为 0） 稳态和瞬态（ i 是否恒定）
旋转圆盘是典型的稳态

二电极系统、三电极系统（工作、参比，电流较大时需要辅助电极）

电位分析法

指示电极：第一类电极（金属和金属离子）、第二类电极（金属和难溶盐）、第三类电极（金属和两种具有共同阴离子的难溶盐）、第零类电极（惰性电极）、膜电极（离子选择电极）

参比电极（可逆性、重现性、稳定性）：标准氢电极、甘汞电极、银—氯化银电极

膜电位的产生：扩散电位（膜内部，离子扩散速度不同引起）、界面电位（两相界面电位差）
离子选择电极电位（ISE）：内参比电位和膜电位的和

$E_{膜} =$

$E_{ISE} =$

$E_{电池} =$

离子选择电极的类型：

玻璃电极：玻璃膜浸泡在纯水或稀酸溶液时，由于 Si-O 与 H^+ 的结合力大于与 Na^+ 的结合力，发生了一个交换反应，表面形成水化胶层，因此水中浸泡后的玻璃膜由三部分组成：**膜内、外两表面的两个水化胶层及膜中间的干玻璃层**。取决于玻璃膜的工艺质量，在内外两个水化胶层与干玻璃之间形成的两个扩散电位不太相等从而形成不对称电位（电极校准），这样膜电位决定于内外两个水化胶层与溶液界面上的相间电位和不对称电位。

流动载体电极：载体是可以与被测离子发生作用的活性物质，可在膜相中流动，离子自由穿过膜与其生成缔合物完成响应。

能斯特响应理论斜率（ $59.2/n$ mV）、电位选择性系数公式、误差计算公式
实际能斯特斜率有偏差，需要双 pH 校准仪器斜率与电极相同

极谱与伏安法

液相传质方式：对流（自然对流和强制对流，旋转圆盘电极？）；电迁移（可消除）；扩散

柯泰尔方程（平面电极） **边界条件的书写**

扩散层的概念 厚度，随时间的变化；对流传质可保持扩散层稳定不变（旋转圆盘电极）

直流极谱：为什么直流（扫描速率慢，滴汞周期相对较短，电位基本不变）

极限扩散电流、半波电位（极限扩散电流的一半对应的电位）

特点：重现性高、许多金属析出电位降低易于析出、H⁺ 过电位高难产生干扰、电位不能太正，否则汞会被氧化

扩散电流方程（滴汞电极） $i_d = Kc$ ，K 包含了**扩散电流常数**和**毛细管常数**

干扰电流：

残余电流（微量杂质和充电电流）

迁移电流（可消除）

极谱极大（汞滴生长过程的对流效应使电流密度分布不均，加入表面活性剂改善）

氧电流（中、碱性加 Na_2SO_3 ，强酸性加 Fe 或 Na_2CO_3 ；或通惰性气体）

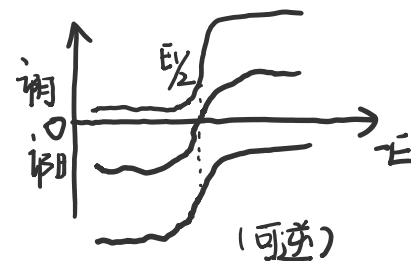
可逆波与不可逆波

可逆波电流受扩散速度控制，不可逆波电位不够负的时候电流变化不明显

氧化波与还原波

如果可逆，两者半波电位相同；不可逆则不同

如果氧化态和还原态都存在，可以轻松判断是否可逆（ $i=0$ 时看电压）



极谱波方程的形式（简单金属、络合物），**半波电位的推导**

方波极谱（脉冲频率高，充电电流不能充分衰减，灵敏度低）

常规脉冲极谱（后周期施加脉冲，电流采样周期间隔长，充电电流得到了充分衰减）

示差脉冲极谱（类似，采样方式不同，前期采样后期采样作差能更好的消除误差）

灵敏度为什么好？

线性扫描伏安法：固体电极或悬汞电极（表面积不变）

与极谱法的区别：随着 E 的变化，t 也会变，所以 i 会因扩散层的变厚在达到 i_p 后降低

注意：起点永远是电流较低的那一端！

E_p 、 $E_{p/2}$ 和 $E_{1/2}$ 的关系（后者是前面两个的平均值）

循环伏安法：两种 $E_{1/2}$ 的得出方式、电极可逆如何判断？

完全可逆、完全不可逆的形状固定不变

旋转圆盘电极——稳态，电流不变（扩散层厚度由于对流传质不变）

电解与库仑法

电解 分解电压和析出电位 过电压和过电位 电解析出的次序

控制电流电解法

控制电位电解法（选择合适电位，选择性高），**电流指数衰减，关系式如何推？**
如何缩短电解时间？增大 k 值：表面积大、溶液体积小、升高温度、搅拌

电流效率 库仑法，测的电荷量而不是质量

控制电位库仑法，使用库仑计，积分放大库仑计， Q 与 i_0 的关系怎么得？积分

控制电流库仑法（库仑滴定法）

装置：

（1）工作电极系统：滴定剂发生电极+对电极

（2）指示电极系统：参比电极 1 和两个铂片电极 2、3；指示方法有三种（选其中两个用）

滴定终点的确定？化学指示剂法、电流法：（原理是**反应产生的电流与浓度成正比**）

单指示电极电流法（4 种情况的图像：待测物质反应、滴定剂反应、先后反应、同时反应）

双指示电极电流法，根据图理解：采用两个相同的电极，并加一个很小的外电压。从指示电流的变化率大小判断终点 可逆电对的组成产生电流（前提是电对的浓度足够）

电位法（跟普通电位滴定相似）

电化学分析新技术

化学修饰电极的电催化功能：

修饰层先被溶液氧化，再通过夺取电极上的电子被还原

介体型酶传感器：

（介体的作用：**是一种具有良好电化学活性的相对分子质量小的化合物，担负着从酶的氧化还原中心到电极表面传递电子的作用**）

微电极的特点（传质快、电流小、降低充电电流的干扰、无损测试）

性质（易达到稳态、时间常数小、适用高阻抗溶液体系）

注：电化学部分千万别背书