



药品



第八章

电位法和永停滴定法



目录

第一节 电化学分析法概述



第二节 直接电位法测定溶液的pH

第三节 电位滴定法



第四节 永停滴定法

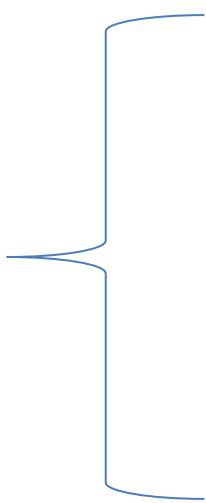
重点难点

- ☑ **掌握** 指示电极、参比电极的概念；
直接电位法测定溶液pH的原理和方法；
永停滴定法的原理及应用。
- ☑ **熟悉** 电位滴定法的原理、特点。
- ☑ **了解** 电位滴定法确定终点的方法。



一、电化学分析法的分类

根据测量的电化学
参数不同，可分为：

- 
1. 电导法
 2. 电位法
 3. 电解法
 4. 伏安法



二、指示电极与参比电极

(一)指示电极 电位值随溶液待测离子浓度的变化而变化的电极。一般分为以下两大类。

1. 金属基电极

(1) 金属-金属离子电极

(2) 金属-金属难溶盐电极

(3) 惰性金属电极

2. 离子选择性电极

离子选择性电极 (ISE) 也称膜电极, 是20世纪60年代发展起来的一类新型电化学传感器。



二、指示电极与参比电极

(二)参比电极 电位值不随待测离子浓度的变化而变化，具有恒定电位值的电极。

常用的参比电极有甘汞电极、银 - 氯化银电极。

1.甘汞电极

甘汞电极是由金属汞、甘汞(Hg_2Cl_2)和KCl溶液组成。如右图

电极反应式： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

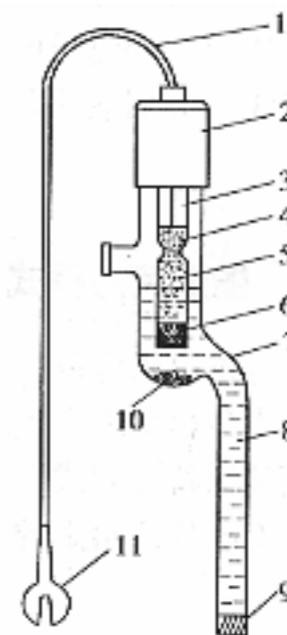


图 饱和甘汞电极

- 1. 导线 2. 电极帽 3. 铂丝
- 4. 汞 5. 汞与甘汞糊 6. 棉絮塞 7. 外玻璃管 8. KCl饱和液 9. 石棉丝或素瓷芯等 10. KCl结晶 11. 接头

● 饱和甘汞电极示意图



二、指示电极与参比电极

25°C (298.15K) 时，其电极电位表示为：

$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi'_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - 0.0591 \lg c_{\text{Cl}^-}$$

可以看出，甘汞电极的电位随氯离子浓度的变化而变化，当氯离子浓度一定时，则甘汞电极的电位就为一定值。

在25°C时，三种不同浓度的KCl溶液的甘汞电极的电位分别为：

KCl溶液浓度	0.1mol/L	1 mol/L	饱和
电极电位 $\varphi(\text{V})$	0.3337	0.2801	0.2412

二、指示电极与参比电极

2. 银-氯化银电极

银-氯化银电极是由涂镀一层氯化银的银丝浸入到一定浓度的氯化钾溶液中所构成。如右图

银-氯化银电极结构简单，可以制成很小的体积，因此，常用作其他离子选择电极的内参比电极。

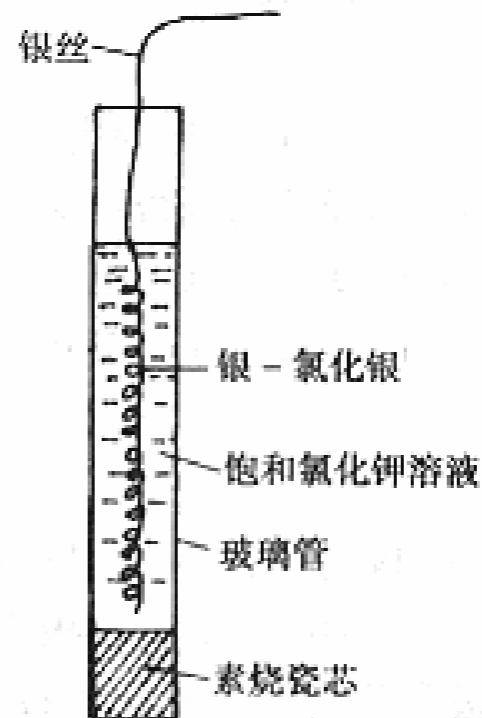


图 银-氯化银电极



一、pH玻璃电极

电位法测定溶液pH，目前最常用的指示电极是pH玻璃电极、最常用的参比电极是饱和甘汞电极。

(一) pH玻璃电极的构造

pH玻璃电极的构造如图所示。它的主要部分是电极下端接的玻璃球形薄膜，球膜是有特殊成分的玻璃制成，膜内盛有一定浓度的KCl的pH缓冲溶液，作为内参比液，溶液中插入一支银-氯化银电极作为内参比电极。

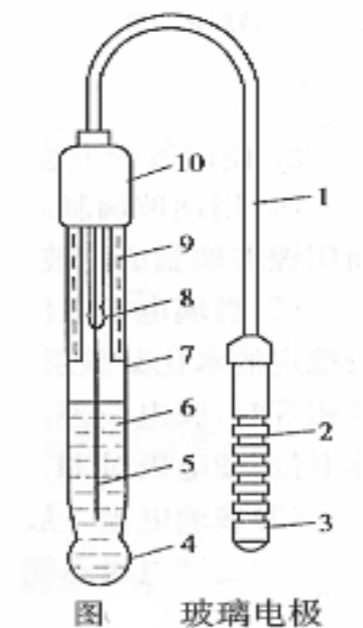


图 玻璃电极
1. 绝缘屏蔽电缆 2. 高绝缘电极插头 3. 金属接头 4. 玻璃薄膜 5. 内参比电极 6. 内参比溶液 7. 外管 8. 支管圈 9. 屏蔽层 10. 塑料电极帽

玻璃电极结构示意图

一、pH玻璃电极

(二) pH玻璃电极电位的产生

玻璃电极浸泡水中后，在玻璃膜表面形成一层很薄的水化凝胶层，浸泡好的玻璃电极插入到待测溶液中时，水化凝胶层与溶液接触， H^+ 便从浓度高的一侧向浓度低的一侧迁移，当达到平衡时就产生了一定的内、外膜相界电位。如右图。

玻璃电极的电位是由膜电位与内参比电极的电位决定，在 $25^\circ C$ 时玻璃电极的电位可表示为：

$$\varphi_{GE} = K' + 0.0591 \lg [H^+]_{外} = K' - 0.059 \text{pH}_{外}$$

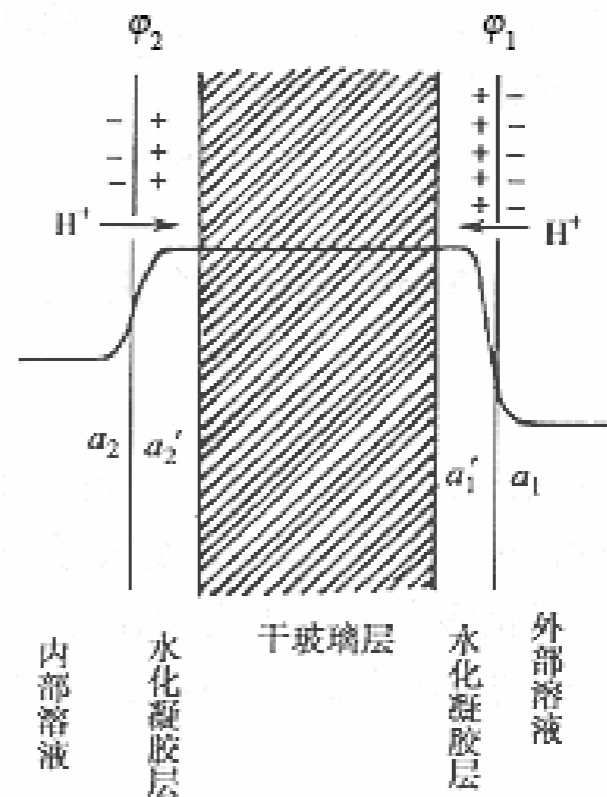


图 膜电位产生示意图

● 膜电位产生示意图



一、pH玻璃电极

(三) pH玻璃电极的性能

- ①电极斜率：当溶液中的pH值改变一个单位时，引起玻璃电极电位的变化值称为电极斜率。
- ②碱差和酸差：普通玻璃电极在pH大于9的溶液中测定时，对 Na^+ 也有响应，因此测得的浓度高于真实值，这种误差称为碱差。若用pH玻璃电极测定pH小于1的酸性溶液时，pH读数大于真实值，即称酸差。
- ③不对称电位：从理论上讲，玻璃膜内、外两侧溶液的 H^+ 浓度相等时，膜电位应为零，但实际上并不为零，此电位差称为不对称电位。使用前将玻璃电极放入水或酸性溶液中充分浸泡（一般浸泡24小时左右），可以使不对称电位值降至最低，并趋于恒定。
- ④温度：一般玻璃电极只能在 $5\sim 60^\circ\text{C}$ 范围内使用，并且在测定标准溶液和待测溶液的pH时，温度必须相同。



二、测定原理和方法

电位法测定溶液pH，常以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，浸入待测溶液中组成原电池。其原电池符号表示为：



25℃时，该电池的电动势E为：

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{GE}} \\ &= 0.2412 - (K' - 0.059\text{pH}) \\ &= 0.2412 - K' + 0.059\text{pH} \\ &= \text{常数} + 0.059\text{pH} \end{aligned}$$

该式表明，电池的电动势与溶液pH呈线性关系。



二、测定原理和方法

实际测定时每支玻璃电极的 K' 均不同，并且每一支玻璃电极的不对称电位也不相同，因此导致公式中“常数”值很难确定。在具体测定时常采用两次测量法以消除其影响。

两次测定法方法为：先测量已知 pH_S 的标准溶液的电池电动势为 E_S ，然后再测量未知 pH_X 的待测液的电池电动势为 E_X 。在 25°C 时，电池电动势与pH之间的关系满足下式：

$$E_X = K + 0.059\text{pH}_X$$

$$E_S = K + 0.059\text{pH}_S$$

两式相减并整理得：

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S - \frac{E_S - E_X}{0.059}$$

在实际工作中，pH计可直接显示出溶液的pH，而不必通过上述两次测定法计算被测溶液的pH。



三、其他离子浓度的测定

直接电位法除用于测定溶液pH外，还可用于测定其他离子浓度。在后者的应用中，目前多采用离子选择性电极（ISE）作指示电极。

由于液接电位、不对称电位的存在，以及活度因子难于计算，故在直接电位法中一般不采用能斯特方程式直接计算待测离子浓度，而采用标准曲线法与两次测定法。

一、电位滴定法的基本原理

电位滴定法是根据滴定过程中电池电动势的变化来确定滴定终点的电位法。

进行电位滴定时，待测液中插入一支指示电极和一支参比电极组成原电池。随着滴定液的加入，滴定液与待测液发生化学反应，使待测离子的浓度不断降低，因而指示电极的电位也相应发生变化。电位滴定的装置如图所示。

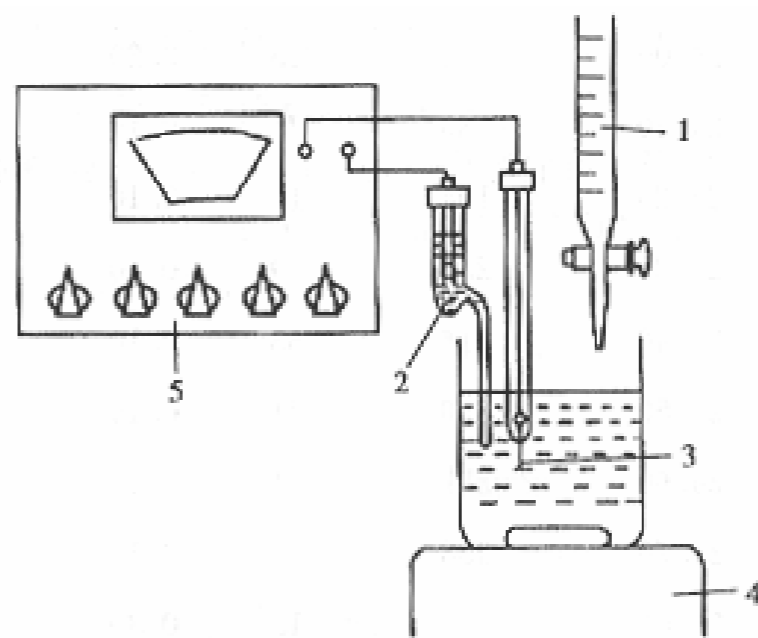


图 电位滴定装置图

1. 滴定管 2. 参比电极 3. 指示电极 4. 电磁搅拌器 5. 电子电位计 (pH-mV计)



二、确定终点的方法

◆进行电位滴定时，记录加入滴定剂的体积和相应的电动势。电位滴定数据的处理方法，如表8-1所示：

表8-1 电位滴定部分数据

滴定液体积 V (ml)	电位计读数 E (mV)	ΔE	ΔV	$\Delta E/\Delta V$ (mV/ml)	平均体积 \bar{V} (ml)	$\Delta (\Delta E/\Delta V)$	$\Delta^2 E/\Delta V^2$
23.80	161						
24.00	174	13	0.20	65	23.90		
24.10	183	9	0.10	90	24.05		
24.20	194	11	0.10	110	24.15		
24.30	233	39	0.10	390	24.25	280	2800
24.40	316	83	0.10	830	24.35	440	4400
24.50	340	24	0.10	240	24.45	-590	-5900
24.60	351	11	0.10	110	24.55	-130	-1300
24.70	358	7	0.10	70	24.65		
25.00	373	15	0.30	50	24.85		

二、确定终点的方法

(一) $E-V$ 曲线法

以表8-1中滴定剂体积 V 为横坐标，电池电动势为纵坐标作图，得到一条 $E-V$ 曲线，如图(a)所示。此曲线的转折点（拐点）所对应的体积即为化学计量点的体积。

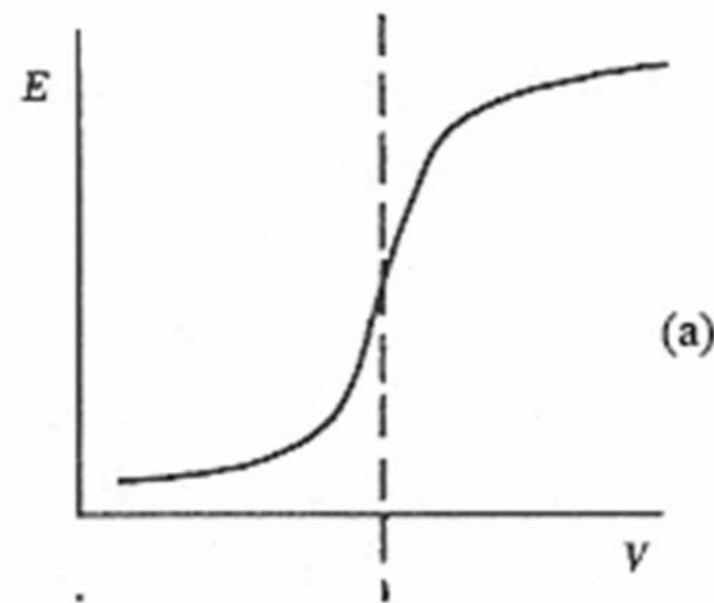


图 电位滴定曲线



电位滴定曲线

二、确定终点的方法

(二) $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$ 曲线法

如图 (b) 所示。该曲线可看作 $E-V$ 曲线的一阶导数曲线，所以该法又称为一级微商法。峰状曲线的最高点（极大值）所对应的体积即为化学计量点的体积。

(三) $\Delta^2 E/\Delta V^2-V$ 曲线法

如图 (c) 所示。曲线上 $\Delta^2 E/\Delta V^2$ 为零时所对应的体积，即为化学计量点的体积。

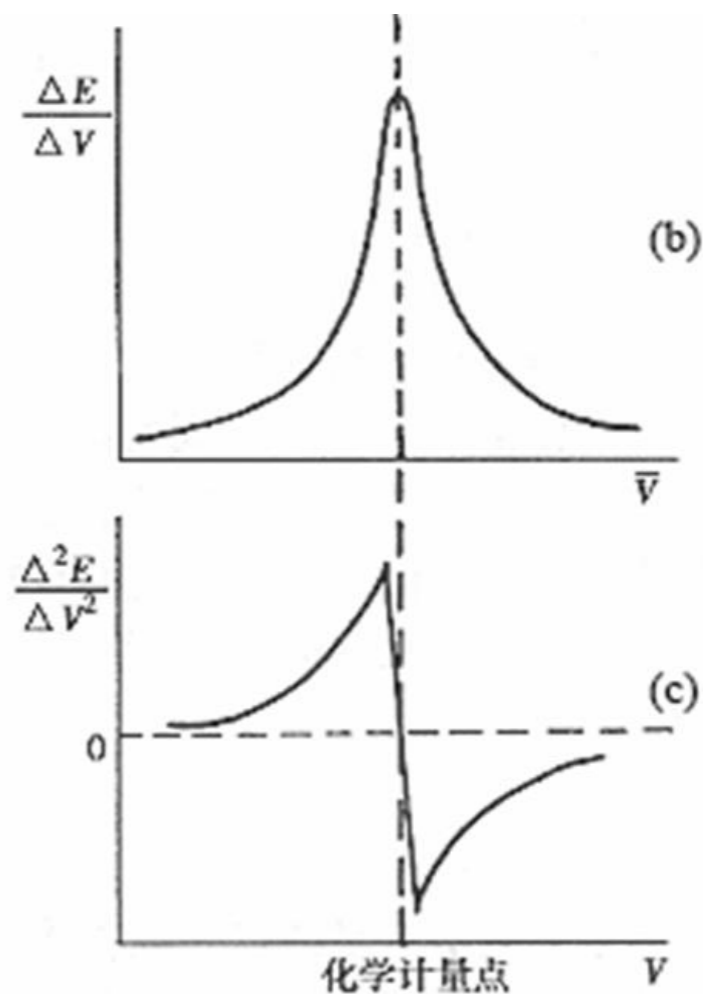


图 电位滴定曲线



三、电位滴定仪

自动电位滴定仪是将计量电磁阀、滴定装置、搅拌装置、自动清洗装置等部件通过自动控制程序复合在一起的电位滴定装置，有半自动与全自动两种。

随着科技的发展，自动电位滴定仪正越来越多地用于多种滴定分析中。自动电位滴定仪的应用省去了复杂的计算，并提高了滴定终点的准确度。



一、永停滴定法的基本原理

永停滴定法又称双电流滴定法。测量时，把两个相同的铂电极插入待滴定的溶液中，在两个铂电极间外加一小电压（10~100mV），然后进行滴定，通过观察滴定过程中电流计指针的变化与电流变化的特性，确定滴定终点。

像 I_2/I^- 这样的电对，在溶液中与双铂电极组成电池，当外加一个很小的电压时，一支电极发生氧化反应，另一支电极则发生还原反应，同时产生电解，并有电流通过。这样的电对称为可逆电对。

若溶液中的电对是 $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ ，，则在该电对溶液中同时插入两只相同的铂电极，同样外加一小电压， $S_2O_3^{2-}$ 在阳极上能发生氧化反应 $S_4O_6^{2-}$ 而在阴极上不能发生还原反应，不能产生电解，无电流通过，这样的电对称为不可逆电对。

二、几种类型滴定终点的确定方法

1. 滴定剂为可逆电对，待测物为不可逆电对。用碘滴定液滴定硫代硫酸钠溶液即属于这种类型。终点前，溶液中只有 I^- 和不可逆电对 $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ ，电极间无电流通过，电流计指针停在零点。终点后，碘液略有过剩，溶液中出现了可逆电对 I_2/I^- ，在两支铂电极上发生电解反应。此时电极间有电流通过，电流计指针突然偏转，从而指示终点的到达。其滴定过程中电流变化曲线如图所示。

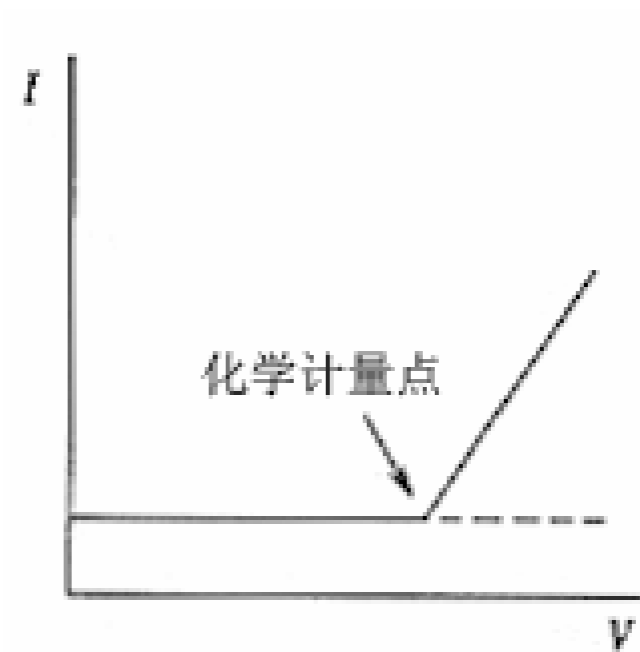


图 碘滴定硫代硫酸钠的滴定曲线

● 永停滴定曲线

二、几种类型滴定终点的确定方法

2. 滴定剂为不可逆电对，待测物为可逆电对
 用硫代硫酸钠滴定含有KI的 I_2 溶液即属于这种类型。在滴定刚开始时，电解电流随 $[I^-]$ 的增大而增大。当反应进行到一半时，电解电流达到最大。滴定至化学计量点时降至最低。化学计量点时电解反应停止，滴定过程中电流变化曲线如图所示。

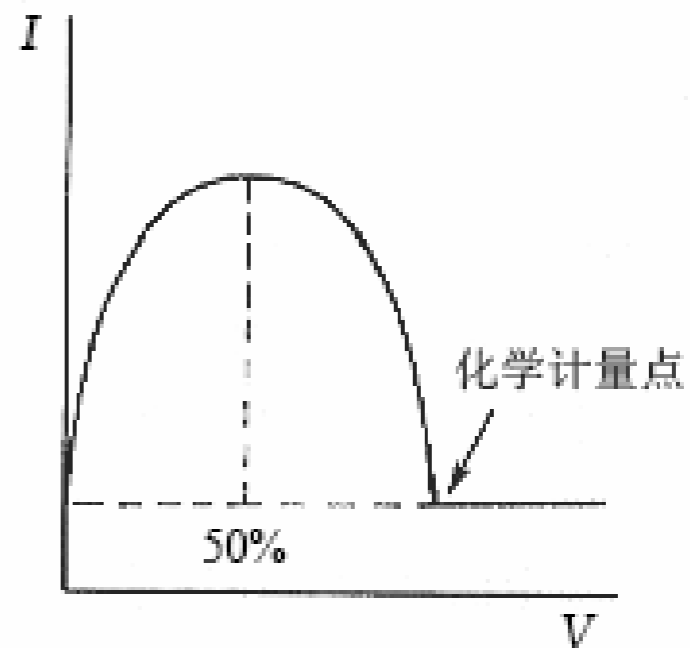


图 硫代硫酸钠滴定碘的
 滴定曲线

● 永停滴定曲线

二、几种类型滴定终点的确定方法

3. 滴定剂与被滴定剂均为可逆电对 用硫酸铈溶液滴定硫酸亚铁溶液即属于这种类型。化学计量点前滴定曲线类似于上述第二种类型,化学计量点电流计指针停在零点附近,化学计量点后指针又远离零点,随着 Ce^{2+} 的增大二电流也逐渐增大。滴定过程中电流变化曲线如图所示。

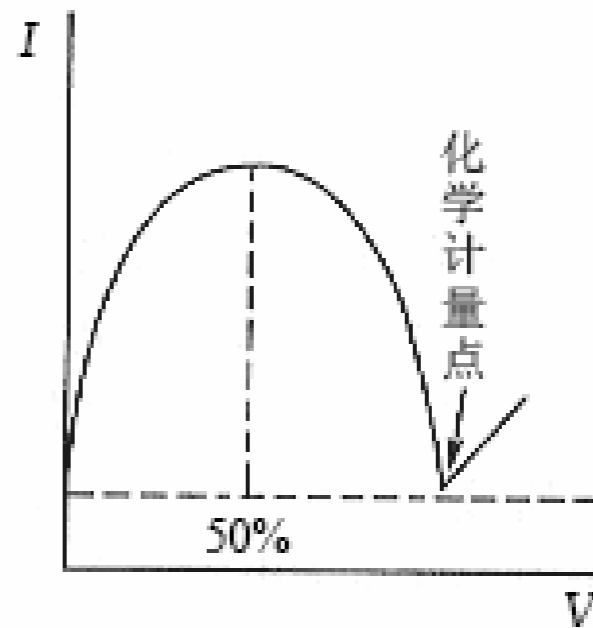


图 硫酸铈滴定硫酸亚铁的滴定曲线



永停滴定曲线



三、永停滴定仪

永停滴定仪是容量分析中确定终点的一种方法。它是容量实验分析中必不可少的测定仪器。具有精度高、测定准确、使用方便、小巧轻便、性能稳定等优点。《中国药典》（2015年版）规定重氮化滴定法采用永停滴定法确定化学计量点。

小结

选择合适的参比电极和指示电极是电位法的基础。指示电极是电极的电位值随溶液中待测离子浓度的变化而变化的电极；参比电极是电位值已知且较恒定的电极，常见的参比电极有甘汞电极和银-氯化银电极。

直接电位法测定溶液pH时，玻璃电极作指示电极，饱和甘汞电极作参比电极，采用两次测定法。在实际工作中，pH计可直接显示出溶液的pH，而不必通过两次测定法计算供试品溶液的pH。

电位滴定法是依据滴定过程中电池电动势的变化确定滴定终点的电位分析法。电位滴定法确定化学计量点的方法包括 $E-V$ 曲线法、 $\Delta E / \Delta V - \bar{V}$ 曲线法和 $\Delta^2 E / \Delta V^2 - V$ 曲线法。

永停滴定法是根据电池中双铂电极的电流，随滴定液的加入而发生变化来确定化学计量点的电流滴定法。《中国药典》（2015年版）规定重氮化滴定法采用永停滴定法确定化学计量点。



药品

第八章 电位法和永停滴定法

THANKS

谢谢观看