

# 模块一

## 药物常用电分析技术





# 项目一

## 常用注射液pH测定

### 学习目标

- 知识目标：掌握用 pH 计测定溶液 pH 的原理，掌握 pH 计的操作方法和注意事项。
- 能力目标：能够熟练使用和维护 pH 计，能正确记录分析结果并能给出正确的药物检测报告。

### 任务一 pH S - 25 型 pH 计介绍

pHS - 25 型 pH 计是一种常用的数字显示 pH 计(图 1 - 1), 可同时显示 pH、温度值, 也可以同时显示电位(mV)、温度值, 适用于测定水溶液的 pH。



图 1 - 1 pH S - 25 型 pH 计外观



## 一、仪器结构

仪器外形结构如图 1-1 所示。图 1-2 是 pH S-25 型 pH 计结构说明图。

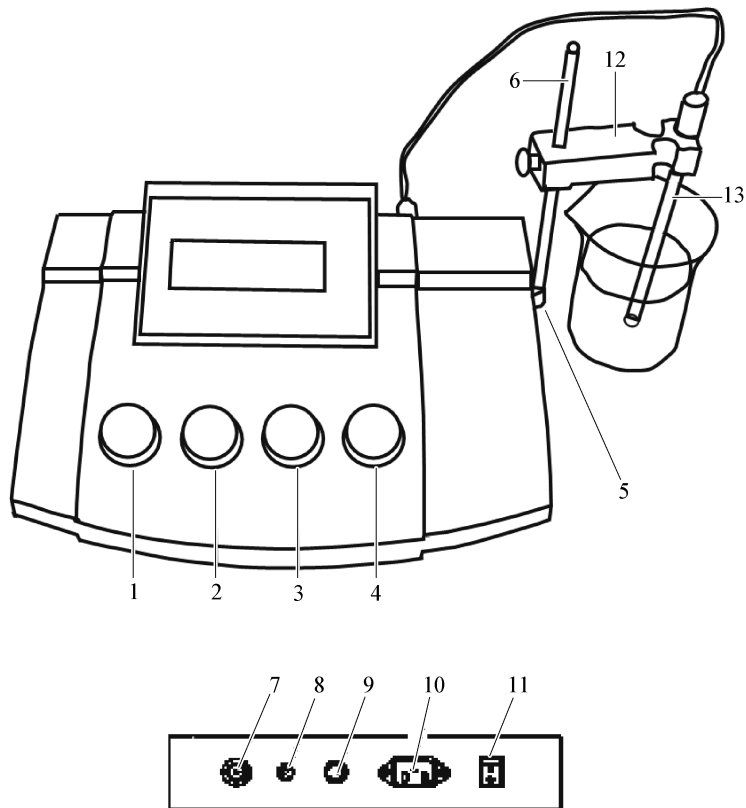


图 1-2 pH S-25 型 pH 计结构

1. 温度补偿调节旋钮 2. 斜率补偿调节旋钮 3. 定位调节旋钮 4. 选择开关旋钮 (pH、mV) 5. 电极梗插座 6. 电极梗 7. 测量电极插座 8. 参比电极接口 9. 保险盒 10. 电源插座 11. 电源开关 12. 电极夹 13. 电极

## 二、pH S-25 型 pH 计标准操作规程

### (一) 熟悉 pH 计操作规程,填写操作规程表

药物检测过程中,学生(或质管部 QC 检验人员)必须按照规范的 pH S-25 型酸度计操作规程进行操作,填写操作规程表(表 1-1)。

表 1-1 pH S-25 型酸度计操作规程记录表

题 目	pH S-25 型酸度计操作规程		编 号	共 页
制定人		审核人	批准人	生效日期: _____
制定日期		审核日期	批准日期	
颁发部门		分发部门		



## (二) 操作规程

### 1. 开机前准备

- (1) 电极梗(6)旋入电极梗插座(5),调节电极夹(12)到适当位置;
- (2) 复合电极(13)夹在电极夹(12)上,拉下电极前端的电极套;
- (3) 拉下橡皮套,露出复合电极(13)上端小孔;
- (4) 用蒸馏水清洗电极。

### 2. 开机

- (1) 电源线插入电源插座(10);
- (2) 按下电源开关(11),电源接通后,预热 30 min。

### 3. 定位

仪器使用前,先要进行定位。一般说来,仪器在连续使用时,每天要定位一次。

- (1) 在测量电极插座(7)处拔去短路插头;
- (2) 在测量电极插座(7)处插上复合电极(13);
- (3) 如不用复合电极,则在测量电极插座(7)处插上电极转换器上的插头;玻璃电极插头插入转换器插座处,参比电极接入参比电极接口(8)处;
- (4) 把选择开关旋钮(4)调到 pH 挡;
- (5) 调节温度补偿旋钮(1),使旋钮白线对准溶液温度值;
- (6) 把斜率调节旋钮(2)顺时针旋到底(即调到 100%位置);
- (7) 把用蒸馏水清洗过的电极插入 pH=6.86 的缓冲溶液中;
- (8) 调节定位调节旋钮(3),使仪器显示读数与该缓冲溶液当时温度下的 pH 相一致(如用混合磷酸盐定位温度为 10℃时,pH=6.92);
- (9) 取出电极,用蒸馏水清洗后,用过滤纸吸干玻璃球泡上的水份。
- (10) 将电极插入 pH=4 的溶液或 pH=9 的溶液中,显示值应是溶液当时温度下的 pH,否则调节斜率调节器,使其与溶液在该温度下 pH 相符(如苯二钾酸盐标准缓冲液在 10℃时,pH=4.00。硼砂标准缓冲液在 10℃时,pH=9.33)。
- (11) 重复步骤(7)~(10),直至反复测定两种标准缓冲溶液时仪器示值与标准缓冲液在该温度下的 pH 一致。
- (12) 用纯化水冲洗电极,用滤纸吸干后,即可测被测溶液的 pH。



## 小贴士

### 专家提醒

1. 经定位后,定位调节旋钮及斜率调节旋钮不应再有变动。
2. 定位的缓冲溶液应接近被测溶液 pH 的缓冲液,如被测溶液为酸性时,定位缓冲溶液应选 pH=4 的苯二酸盐标准缓冲液;如被测溶液为碱性时,则定位缓冲溶液应选 pH=9 的硼砂标准缓冲液。
3. 一般情况下,在 24 个小时内仪器不需再定位。



## 4. 测量 pH

经定位过的 pH 计即可用来测量被测溶液,具体步骤如下:

- (1) 用蒸馏水清洗电极头部,用滤纸吸干;或用待测溶液充分淋洗电极;
- (2) 把电极浸入被测溶液中,用玻璃棒搅拌溶液使其均匀后读出该溶液的 pH。

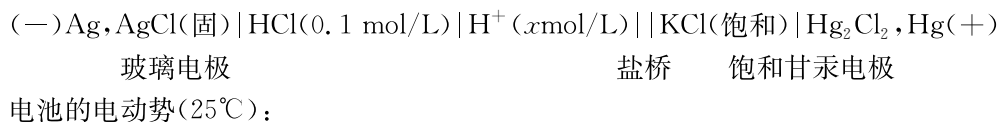
## 5. 结束工作

测量完毕,用纯化水冲洗电极,再用滤纸吸干;套上电极保护套(套中盛满电极保护液);填写使用记录。

## 任务二 pH 计工作原理

运用 pH 计测量溶液 pH 属于直接电位法,以待测试液作为化学电池的电解质溶液,并于其中浸入两个电极,其中一个是指示电极,另一个是参比电极,用 pH 计在零电流条件下,测定这个电池的电动势,再根据其电极电位与待测物质的活(浓)度间的函数关系计算出待测物质的含量。

pH 计通常以玻璃电极为指示电极( $\phi_{\text{玻璃}} = K - 0.059 \text{ pH}$ ),以饱和的甘汞电极( $\phi_{\text{甘汞}}$ )为参比电极,组成电池。其中玻璃电极为负极;饱和甘汞电极为正极。原电池组成表示如下:



$$\begin{aligned} E &= \phi_{\text{甘汞}} - \phi_{\text{玻璃}} \\ &= \phi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - (K - 0.059 \text{ pH}) \\ &= K' + 0.059 \text{ pH} \end{aligned} \quad (1-1)$$

式(1-1)中  $K'$  为常数。该式表明,电池的电动势与溶液 pH 呈线性关系。由于每支玻璃电极的  $K'$  均不同,并且每一支玻璃电极的不对称电位也不同,因此导致公式中常数  $K'$  值很难确定。在具体测定时常采用两次测量法消除其影响,其方法为:用同一支玻璃电极,先测量已知 pH( $\text{pH}_s$ ) 的标准溶液的电池电动势为  $E_s$ ,然后再测量未知 pH( $\text{pH}_x$ ) 的待测溶液的电池电动势为  $E_x$ 。在 25℃ 时,两次测定中,电池电动势与 pH 之间的关系满足下式:

$$\begin{aligned} E_x &= K' + 0.059 \text{ pH}_x \\ E_s &= K' + 0.059 \text{ pH}_s \end{aligned}$$

$$\text{两式相减,即可计算出待测溶液的 pH: } \text{pH}_x = \text{pH}_s - \frac{E_s - E_x}{0.059} \quad (1-2)$$

理论上,通过式(1-2)可计算出待测溶液的 pH。实际工作中,常通过定位的方法解决“ $K'$  值很难确定”的问题。



## 任务三 倍他米松磷酸钠、盐酸苯海拉明注射液 pH 检查

### 一、仪器与试剂准备

【仪器】 pH S-25 型 pH 计, 50 ml 烧杯 5 只

【试剂】 标准缓冲溶液, 倍他米松磷酸钠注射液, 盐酸苯海拉明注射液, 去离子水

### 二、标准缓冲溶液配制

标准缓冲溶液的 pH 与温度有关, 它们之间的关系见表 1-2。

#### 1. 苯二钾酸盐标准缓冲液

精密称取在  $115^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  干燥 2~3 h 的邻苯二甲酸氢钾 10.21 g, 加水使溶解并稀释至 1 000 ml。

#### 2. 磷酸盐标准缓冲液

精密称取在  $115^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  干燥 2~3 h 的无水磷酸氢二钠 3.55 g 与磷酸二氢钾 3.40 g, 加水使溶解并稀释至 1 000 ml。

#### 3. 硼砂标准缓冲液

精密称取硼砂 3.81 g (注意避免风化), 加水使溶解并稀释至 1 000 ml, 置聚乙烯塑料瓶中, 密塞, 避免空气中二氧化碳进入。

表 1-2 标准缓冲溶液的 pH 与温度关系对照表

温度/ $^{\circ}\text{C}$	苯二钾酸盐标准缓冲液	磷酸盐标准缓冲液	硼砂标准缓冲液
5	4.00	6.95	9.40
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.23
25	4.01	6.86	9.18
30	4.02	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.04	6.84	9.07
45	4.05	6.83	9.04
50	4.06	6.83	9.01
55	4.08	6.83	8.99
60	4.09	6.84	8.96



### 三、倍他米松磷酸钠注射液 pH 检查

#### 1. pH 计准备

按任务一中“操作规程”，安装 pH S-25 型 pH 计并接通电源预热。

#### 2. 定位

用磷酸盐标准缓冲液和硼砂标准缓冲液进行校准定位。

#### 3. 测定

将电极冲洗干净，用滤纸吸干，插入倍他米松磷酸钠注射液中，轻轻摇动溶液使均匀，均匀后显示的读数即为待测溶液的 pH，反复测定两次，取平均值，并记录。

### 四、盐酸苯海拉明注射液 pH 检查

#### 1. 定位

用苯二钾酸盐标准缓冲液和磷酸盐标准缓冲液对 pH 计重新进行校准定位。

#### 2. 测定

将电极冲洗干净，用滤纸吸干，插入盐酸苯海拉明注射液中，轻轻摇动溶液使均匀，均匀后显示的读数即为待测溶液的 pH，反复测定两次，取平均值，并记录。

## 任务四 检测报告

### 检验原始记录纸

检验日期： 年 月 日 共 页第 页

检品编号：\_\_\_\_\_ 检品名称：\_\_\_\_\_

检验项目：\_\_\_\_\_

实验条件：温 度：\_\_\_\_\_

湿 度：\_\_\_\_\_

仪器型号：\_\_\_\_\_

检验依据：\_\_\_\_\_

数据记录：倍他米松磷酸钠注射液 pH：① \_\_\_\_\_ ② \_\_\_\_\_ 平均值 \_\_\_\_\_

盐酸苯海拉明注射液的 pH：① \_\_\_\_\_ ② \_\_\_\_\_ 平均值 \_\_\_\_\_

结果判断：

1. 倍他米松磷酸钠注射液 pH：\_\_\_\_\_

《中华人民共和国药典》(2010 版)规定倍他米松磷酸钠注射液的 pH 应为 7.0~9.0。故本次测定的样品倍他米松磷酸钠注射液的 pH 检查  符合规定  不符合规定

2. 盐酸苯海拉明注射液 pH：\_\_\_\_\_

《中华人民共和国药典》(2010 版)规定盐酸苯海拉明注射液的 pH 应为 4.0~6.0。故本次测定的样品盐酸苯海拉明注射液的 pH 检查  符合规定  不符合规定

检验者：\_\_\_\_\_





## 案例解析

【案例】用下面电池测量溶液 pH:

(-)玻璃电极 |  $H^+$  (x mol/L) || SCE (+)

用 pH=4.00 缓冲溶液, 25 °C 时测得电动势为 0.208 V。改用未知溶液代替缓冲溶液, 测得电动势为 0.268 V。计算未知溶液 pH。

解析:

$$pH_x = pH_s - \frac{E_s - E_x}{0.059} = 4.00 - \frac{0.208 - 0.268}{0.059} = 5.02$$

答: 未知溶液 pH 为 5.02。

## 目标检测

### 一、填空题

1. 玻璃电极在使用前, 需在去离子水中浸泡 24 h 以上, 目的是\_\_\_\_\_ ; 饱和甘汞电极半电池组成是\_\_\_\_\_, 其使用温度不得超过 \_\_\_\_\_ °C, 这是因为当温度较高时\_\_\_\_\_。
2. 在电位分析中常用的参比电极是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。
3. 常用来测量 pH 的离子选择性电极是\_\_\_\_\_。
4. 在电位滴定中, 几种确定终点方法之间的关系是: 在  $E-V$  图上的\_\_\_\_\_, 就是一次微商曲线上的\_\_\_\_\_ , 也是二次微商曲线\_\_\_\_\_的点。

### 二、选择题

1. pH 玻璃电极在使用前一定要在水中浸泡几小时, 目的在于 ( )  
A. 清洗电极      B. 活化电极      C. 校正电极      D. 除去玷污的杂质
2. pH 玻璃电极膜电位产生的原因是 ( )  
A.  $H^+$  透过玻璃膜      B.  $H^+$  得到电子  
C.  $Na^+$  得到电子      D. 溶液和敏感膜中的  $H^+$  产生扩散
3. 直接电位法测定溶液 pH 时, 通常所使用的两枝电极为 ( )  
A. pH 玻璃电极和饱和甘汞电极      B. pH 玻璃电极和 Ag - AgCl 电极  
C. pH 玻璃电极和标准甘汞电极      D. 饱和甘汞电极和 Ag - AgCl 电极
4. pH 玻璃电极产生的不对称电位来源于 ( )  
A. 内外玻璃膜表面特性不同      B. 内外溶液中  $H^+$  浓度不同  
C. 内外溶液的  $H^+$  活度系数不同      D. 内外参比电极不一样
5. 玻璃膜钠离子选择电极对氢离子的电位选择性系数为 100, 当钠电极用于测定  $1 \times 10^{-5}$  mol/L  $Na^+$  时, 要满足测定的相对误差小于 1%, 则试液的 pH 应当控制在大于 ( )  
A. 3      B. 5      C. 7      D. 9
6. 若  $K^+$  离子选择性电极对  $Na^+$  离子的选择性系数的数值越大, 说明该电极抗钠离子干扰的能力 ( )  
A. 越强      B. 越弱      C. 无法确定      D. 时强时弱



### 三、简答题

1. 为什么要用与待测溶液 pH 接近的标准缓冲液来校准仪器?
2. 使用 pH 计时应注意哪些问题?
3. 分析邻苯二甲酸氢钾的缓冲原理。





## 一、仪器结构

图 2-2(a)与图 2-2(b)是 ZD-2 型电位滴定仪前后面板结构说明图。

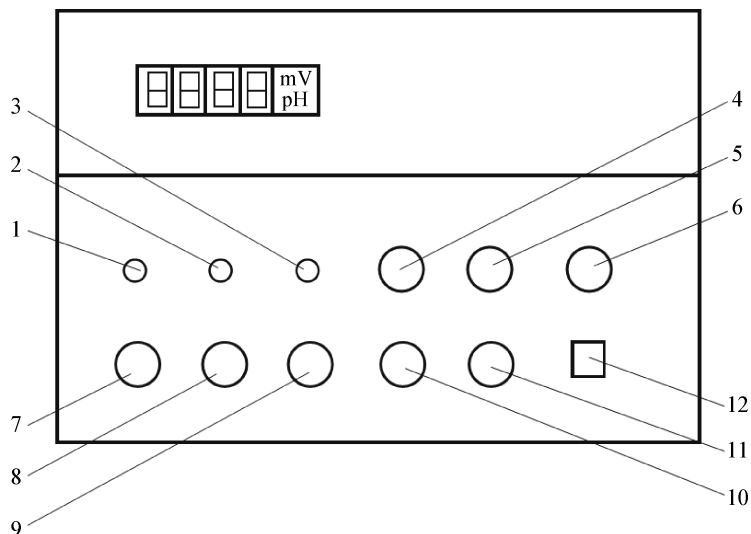


图 2-2(a) ZD-2 型电位滴定仪前面板

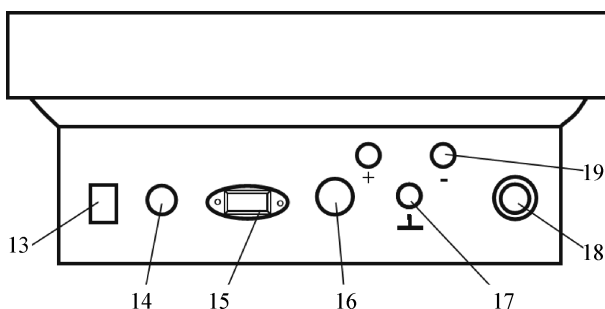


图 2-2(b) ZD-2 型电位滴定仪后面板

1. 电源指示灯 2. 滴定指示灯 3. 终点指示灯 4. 斜率补偿调节旋钮 5. 温度补偿调节旋钮 6. 定位调节旋钮 7. “设置”选择开关 8. “pH/mV”选择开关 9. “功能”选择开关 10. “终点电位”调节旋钮 11. “预控点”调节旋钮 12. “滴定开始”按钮 13. 电源开关 14. 保险丝座 15. 电源插座 16. 电磁阀接口 17. 接地接线柱 18. 电极插口 19. 记录仪输出

## 二、ZD-2 型自动电位滴定仪操作规程

### (一) 熟悉电位滴定仪操作规程,填写操作规程表

药物检测过程中,学生(或质管部 QC 检验人员)必须按照规范的 ZD-2 型自动电位滴定仪操作规程进行操作,填写操作规程表(表 2-1)。



表 2-1 ZD-2 型自动电位滴定仪操作规程表

题 目	ZD-2 型自动电位滴定仪操作规程			编 号		共 页
制定人		审核人		批准人		生效日期： _____
制定日期		审核日期		批准日期		
颁发部门		分发部门				

## (二) 操作规程

仪器安装连接好以后,插上电源线,打开电源开关,电源指示灯亮。经 30 min 预热后再使用。

### 1. mV 测量

- (1) “设置”开关置“测量”,“pH/mV”选择开关置“mV”;
- (2) 将电极插入被测溶液中,将溶液搅拌均匀后,即可读取电极电位(mV)值;
- (3) 如果被测信号超出仪器的测量范围,显示屏会不亮,作超载报警。

### 2. pH 定位及测量

(1) 定位: 仪器在进行 pH 测量之前,先要定位。一般来说,仪器在连续使用时,每天要定位一次。其步骤如下:

- ① “设置”开关置“测量”,“pH/mV”开关置“pH”;
- ② 调节“温度”旋钮,使旋钮白线指向对应的溶液温度值;
- ③ 将“斜率”旋钮顺时针旋到底(100%);
- ④ 将清洗过的电极插入 pH 为 6.86 的缓冲溶液中;
- ⑤ 调节“定位”旋钮,使仪器显示读数与该缓冲溶液当时温度下的 pH 相一致(表 1-2);

⑥ 用蒸馏水清洗电极,再插入 pH 为 4.00(或 pH 为 9.18)的标准缓冲溶液中,调节斜率旋钮使仪器显示读数与该缓冲溶液当时温度下的 pH 相一致;

⑦ 重复⑤~⑥直至不用再调节“定位”或“斜率”调节旋钮为止,至此,仪器完成定位。定位结束后,“定位”和“斜率”旋钮不应再动,直至下一次定位。

(2) pH 测量: 经定位过的仪器即可用来测量 pH,其步骤如下:

- ① “设置”开关置“测量”,“pH/mV”开关置“pH”;
- ② 用蒸馏水清洗电极头部,用滤纸吸干,或用待测溶液充分淋洗电极;
- ③ 用温度计测出被测溶液的温度值;
- ④ 调节“温度”旋钮,使旋钮白线指向对应的溶液温度值;
- ⑤ 电极插入被测溶液中,搅拌溶液使溶液均匀后,读取该溶液的 pH。

### 3. 滴定前的准备工作

(1) 安装好滴定装置,在试杯中放入搅拌棒,并将试杯放在搅拌器上;

(2) 电极的选择: 取决于滴定时的化学反应,如果是氧化还原反应,可采用铂电极和甘汞电极;如果是中和反应,可用 pH 复合电极(玻璃电极和甘汞电极);如果是银盐与卤素反应,可采用银电极和特殊甘汞电极。



#### 4. 电位自动滴定

(1) 终点设定：“设置”开关置“终点”，“pH/mV”开关置“mV”，“功能”开关置“自动”，调节“终点电位”旋钮，使显示屏显示你所要设定的终点电位值。终点电位选定后，“终点电位”旋钮不可再动。

(2) 预控点设定：预控点的作用是在离开终点较远时，滴定速度很快；当到达预控点后，滴定速度很慢。设定预控点就是设定预控点到终点的距离，其步骤如下：“设置”开关置“预控点”，调节“预控点”旋钮，使显示屏显示所要设定的预控点数值。例如：设定预控点为 100 mV，仪器将在离终点 100 mV 处转为慢滴。预控点选定后，“预控点”调节旋钮不可再动。

(3) 终点电位和预控点电位设定好后，将“设置”开关置“测量”，打开搅拌器电源，调节转速使搅拌从慢逐渐加快至适当转速。

(4) 按一下“滴定开始”按钮，仪器即开始滴定，滴定灯闪亮，滴液快速滴下，在接近终点时，滴速减慢。到达终点后，滴定灯不再闪亮，过 10 s 左右，终点灯亮，滴定结束。



#### 特别注意

到达终点后，不可再按“滴定开始”按钮，否则仪器将认为另一极性相反的滴定开始，而继续进行滴定。

(5) 记录滴定管内滴液的消耗读数。

#### 5. 电位控制滴定

“功能”开关置“控制”，其余操作同第 4 条。在到达终点后，滴定灯不再闪亮，但终点灯始终不亮，仪器始终处于预备滴定状态，同样，到达终点后，不可再按“滴定开始”按钮。

#### 6. pH 自动滴定

(1) 按本操作规程第 2 条中(1)进行定位。

(2) pH 终点设定：“设置”开关置“终点”，“功能”开关置“自动”，“pH/mV”开关置“pH”，调节“终点电位”旋钮，使显示屏显示你所要设定的终点 pH。

(3) 预控点设置：“设置”开关置“预控点”，调节“预控点”旋钮，使显示屏显示你所要设置的预控点 pH。例如，你所要设置的预控点为 2pH，仪器将在离终点 2pH 左右处自动从快滴转为慢滴。其余操作同本操作规程的第 4 条中(3)~(5)。

#### 7. pH 控制滴定(恒 pH 滴定)

“功能”开关置“控制”，其余操作同第 6 条。

#### 8. 手动滴定

(1) “功能”开关置“手动”，“设置”开关置“测量”。

(2) 按下“滴定开始”开关，滴定灯亮，此时滴液滴下，控制按下此开关的时间，即控制滴液滴下的数量，放开此开关，则停止滴定。



## 任务二 电位滴定仪工作原理

电位滴定法是在滴定过程中通过测量电位变化以确定滴定终点的方法。容量分析中,如果待测溶液有颜色或浑浊,无法用指示剂指示终点,或某些反应原本就没有合适的指示剂,此时可考虑采用电位滴定法指示终点。

进行电位滴定时,在滴定过程中,每加一次滴定剂,测量一次电动势,直到超过化学计量点为止。这样就得到一系列的滴定剂用量  $V$  和相应的电动势  $E$  数据。一般滴定中只需准确测量和记录化学计量点前后  $1 \sim 2$  ml 的电动势变化即可。应该注意,在化学计量点附近,减少滴定剂的加入量,并保持每次加入滴定剂的数量相等,以使数据处理方便、准确。现利用表 2-2 的数据具体讨论三种常用的确定终点的方法。

表 2-2 典型的电位滴定数据

滴定液 $V(\text{ml})$	电位计读数 $E(\text{mV})$	$\Delta E$	$\Delta V$	$\Delta E/\Delta V$ ( $\text{mV}/\text{ml}$ )	平均体积 $\bar{V}(\text{ml})$	$\Delta(\Delta E/\Delta V)$ ( $\times 10^3$ )	$\Delta^2 E/\Delta^2 V$ ( $\times 10^3$ )
24.80	161	13	0.20	65	24.9		
25.00	174	9	0.10	90	25.05		
25.10	183	11	0.10	110	25.15	0.28	2.8
25.20	194	39	0.10	390	25.25	0.44	4.4
25.30	233	83	0.10	830	25.35	-0.59	-5.9
25.40	316	24	0.10	240	25.45	-0.13	-1.3
25.50	340	11	0.10	110	25.55		
25.60	351	7	0.10	70	25.65		
25.70	358	15	0.30	50	25.85		
26	373						

### 一、绘 $E-V$ 曲线法

以滴定剂体积  $V$  为横坐标,电池电动势  $E$  为纵坐标作图,得到一条  $E-V$  曲线,如图 2-2(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。此法应用方便,适用于滴定突跃内电动势变化明显的滴定曲线。

### 二、绘 $\Delta E/\Delta V-\bar{V}$ 曲线法

又称一次微商曲线。 $\Delta E/\Delta V$  为  $E$  的变化值与相对应的加入滴定剂体积的增量之比,用表 2-2 中  $\Delta E/\Delta V$  值对  $\bar{V}$ (计算  $\Delta E$  值时前后两体积的平均值)作图可得到一条峰状曲线,图 2-2(b)尖峰所对应的  $V$  值即为滴定终点。

### 三、绘 $\Delta^2 E/\Delta^2 V-V$ 曲线法

又称二次微商曲线或二阶导数曲线,用  $\Delta^2 E/\Delta^2 V$  对滴定剂体积  $V$  作图,得到一条具有



两个极值的曲线,如图 2-2(c)所示。近终点时,曲线上、下两点连线为零时所对应的体积,即为化学计量点的体积。由于滴定终点附近的曲线可以近似地看成直线,因此可利用表 2-2 数据,不用作图法,而用数学内插法予以确定。例如,从表中查得加入 25.30 ml 滴定剂时,  $\Delta^2 E/\Delta V^2 = 4\,400$ , 加入滴定剂 25.40 ml 时,  $\Delta^2 E/\Delta V^2 = -5\,900$ , 设滴定终点 ( $\Delta^2 E/\Delta V^2 = 0$ ) 时,加入滴定剂  $x$  ml, 可得:

$$\frac{25.40 - 25.30}{x - 25.30} = \frac{-5\,900 - 4\,400}{0 - 4\,400}$$

解得,  $x = 25.34$  ml。

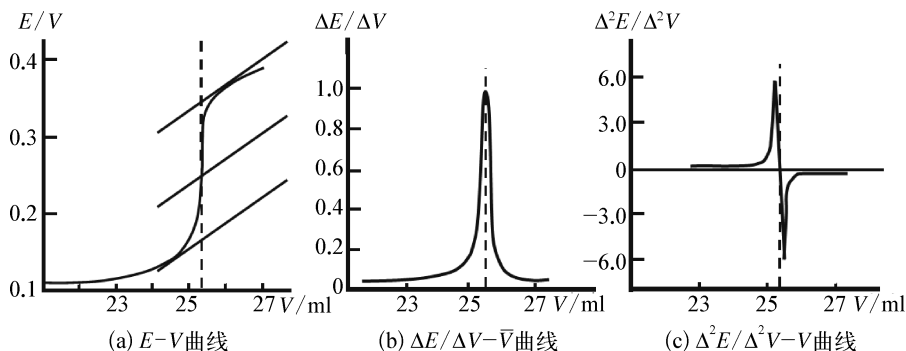


图 2-2 电位滴定数据曲线及滴定终点

在实际的电位滴定中,传统的操作方法正逐渐被自动电位滴定所取代,自动电位滴定能判断滴定终点,并自动绘制出  $E-V$  曲线或  $\Delta E/\Delta V-V$  曲线,在很大程度上提高了测定的灵敏度和准确度。

选用适当的电极系统,电位滴定法可以作酸碱滴定、氧化还原滴定、配位滴定、沉淀滴定、重氮化滴定等的终点指示。例如:酸碱滴定时使用 pH 玻璃电极为指示电极;在氧化还原滴定中,可以用铂电极作指示电极;在配位滴定中,若用 EDTA 作滴定剂,可以用汞电极作指示电极;在沉淀滴定中,若用硝酸银滴定卤素离子,可以用银电极作指示电极。

## 任务三 亮氨酸含量测定

### 一、仪器与试剂准备

【仪器】 ZD-2 型自动电位滴定仪,干燥箱,分析天平

【试剂】 无水冰醋酸,醋酐,高氯酸(70%~72%),邻苯二甲酸氢钾(AR),结晶紫指示液,亮氨酸粉剂,无水甲醇

### 二、标准溶液配制与标定

#### (一) 高氯酸标准溶液配制

取无水冰醋酸(按含水量计算,每 1 g 水加醋酐 5.22 ml)750 ml,加入高氯酸(70%~





72%)8.5 ml, 摇匀, 在室温下缓缓滴加醋酐 23 ml, 边加边摇, 加完后再振摇均匀, 放冷, 加无水冰醋酸适量使成 1 000 ml, 摇匀, 放置 24 h。

### (二) 高氯酸标准溶液标定

取在 105℃ 干燥至恒重的基准邻苯二甲酸氢钾约 0.16 g, 精密称定, 加无水冰醋酸 20 ml 使溶解, 加结晶紫指示液 1 滴, 用上述高氯酸溶液缓缓滴定至蓝色, 并将滴定的结果用空白试验校正。每 1 ml 的高氯酸滴定液 (0.1 mol/L) 相当于 20.42 mg 的邻苯二甲酸氢钾。根据本液的消耗量与邻苯二甲酸氢钾的取用量, 算出高氯酸溶液的实际浓度。

高氯酸滴定液的浓度  $c(\text{mol/L})$  按下式计算:

$$c(\text{mol/L}) = \frac{M_s}{(V_1 - V_0) \times 204.2} \quad (2-1)$$

式(2-1)中,  $M_s$  为基准邻苯二甲酸氢钾的称取量 (mg),  $V_1$  为标定中本滴定液的用量 (ml),  $V_0$  为空白试验中本滴定液的用量 (ml), 204.2 为每 1 ml 的高氯酸滴定液 (0.1 000 mol/L) 相当的以 mg 表示的邻苯二甲酸氢钾的质量。

标定好的高氯酸标准溶液置棕色玻璃瓶中, 密闭保存, 有效期 2 个月。

### 小贴士

#### 专家提醒

1. 由于冰醋酸随温度升高而膨胀, 体积变化较大, 当溶液使用时, 如与标定温度有差别, 则应重新标定或作浓度校正。若温度相差在 10℃ 内, 可以根据下式将滴定液的浓度加以校正:

$$F = \frac{F_0}{1 + 0.0011 \times (t_1 - t_0)}$$

式中  $F_0$  为标定  $t_0$  时的浓度换算值,  $t_1$  为滴定时的温度,  $t_0$  为标定时的温度, 0.0011 为冰醋酸的膨胀系数。

2. 若本液在使用时与标定时温度相差在 10℃ 以上或放置在 1 个月以上, 使用时应重新标定。
3. 如滴定液含有 10%~15% 的无水丙酸, 则在使用时应重新标定。

### 三、亮氨酸粉剂含量测定

取亮氨酸粉剂约 0.1 g ( $m_{\text{试样}}$ ), 精密称定, 加无水甲醇 1 ml 溶解后, 加冰醋酸 25 ml, 按照电位滴定法操作规程, 用高氯酸标准溶液滴定, 并将滴定结果用空白试验校正。因为每 1 ml 的高氯酸滴定液 (0.1 mol/L) 相当于 13.12 mg 的  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ 。亮氨酸粉剂含量可用下式计算:

$$\omega\% = \frac{\frac{c \cdot V}{0.1} \times 13.12}{m_{\text{试样}}} \times 100\% \quad (2-2)$$

式(2-2)中,  $c$  为高氯酸准确浓度, 单位 mol/L;  $V$  为滴定终点所用高氯酸的体积, 单位



ml;  $m_{\text{试样}}$  为亮氨酸粉剂质量, 单位 mg。

## 任务四 检测报告

### 检验原始记录纸

检验日期: \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日 共 \_\_\_\_\_ 页第 \_\_\_\_\_ 页

检品编号: \_\_\_\_\_ 检品名称: \_\_\_\_\_

检验项目: \_\_\_\_\_

实验条件: 温 度: \_\_\_\_\_

湿 度: \_\_\_\_\_

仪器型号: \_\_\_\_\_

数据记录: 高氯酸准确浓度: \_\_\_\_\_ mol/L

称取亮氨酸的质量: \_\_\_\_\_ g

待测样品滴定到终点时消耗高氯酸标准溶液的体积: \_\_\_\_\_ ml

空白试验消耗高氯酸标准溶液的体积: \_\_\_\_\_ ml

计算百分含量:

结论: 此亮氨酸检品的含量为: \_\_\_\_\_ %

检验者 \_\_\_\_\_



### 案例解析

【案例】 检测硝酸硫酸含量, 精密称取硝酸硫酸粉末 0.1893 g, 加无水甲酸 5 ml 使溶解, 加醋酐 70 ml, 按照电位滴定法操作规程, 用高氯酸滴定液 (0.1005 mol/L) 滴定, 并将滴定的结果用空白试验校正。滴定原始数据如下:

体积 (ml)	5.00	8.00	10.00	11.00	11.20	11.25	11.30	11.35	11.40	11.45	11.50	12.00	13.00
电位 $E$ (mV)	130	145	168	202	218	225	238	265	291	306	316	352	377

解析: 数据处理:

滴定液 $V$ (ml)	电位计读数 $E$ (mV)	$\Delta E$	$\Delta V$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ (mV/ml)	平均体 $\bar{V}$ (ml)	$\Delta(\Delta E/\Delta V)$	$\Delta^2 E/\Delta^2 V$
5.00	130	15	3.00	5.0	6.50		
8.00	145	23	2.00	11.5	9.00		
10.00	168	34	1.00	34	10.50		
11.00	202	16	0.20	80	11.10		
11.20	218	7	0.05	140	11.225	120	2400
11.25	225	13	0.05	260	11.275	280	5600
11.30	238	27	0.05	540	11.325	-20	-400



续表

滴定液 V(ml)	电位计读数 E(mV)	$\Delta E$	$\Delta V$	$\Delta E/\Delta V$ (mV/ml)	平均体 $\bar{V}$ (ml)	$\Delta(\Delta E/\Delta V)$	$\Delta^2 E/\Delta V$
11.35	265	26	0.05	520	11.375	-220	-4400
11.40	291	15	0.05	300	11.425		
11.45	306	10	0.05	200	11.475		
11.50	316	36	0.50	72	11.75		
12.00	352	25	1.00	25	12.50		
13.00	377	12	1.00	12	13.50		

从表中查得加入 11.30 ml 滴定剂时,  $\Delta^2 E/\Delta V^2 = 5\ 600$ ; 加入 11.35 ml 滴定剂时,  $\Delta^2 E/\Delta V^2 = -400$ 。设滴定终点时加入  $x$  ml, 可得:  $\frac{11.35 - 11.30}{x - 11.30} = \frac{-400 - 5\ 600}{0 - 5\ 600}$ , 得  $x = 11.35$  ml。

## 目标检测

### 一、填空题

- 用氟离子选择电极的标准曲线法测定试液中  $F^-$  浓度时, 对较复杂的试液需要加入\_\_\_\_\_剂, 其目的有: 第一\_\_\_\_\_; 第二\_\_\_\_\_; 第三\_\_\_\_\_。
- 在电位分析中, 若要测定溶液的 pH 的变化, 常选用\_\_\_\_\_电极为指示电极, \_\_\_\_\_作参比电极。
- 离子选择电极的选择性系数  $K_{ij}$  表明\_\_\_\_\_离子选择电极抗\_\_\_\_\_离子干扰的能力。系数越小表明\_\_\_\_\_。

### 二、简答题

- 说出电位滴定法有哪些确定终点的方法, 并在相应的曲线上指出终点的位置。
- 电位滴定仪的基本装置包括哪些?
- 与指示剂法相比, 电位滴定法的优势?

### 三、计算题

- pH 玻璃电极和饱和甘汞电极组成如下测量电池:  
pH 玻璃电极 |  $H^+$  ( $a = x$ ) || SCE  
在 25°C 时, 测得 pH 为 5.00 标准缓冲溶液的电动势为 0.218V; 若用未知 pH 溶液代替标准缓冲溶液, 测得电动势为 0.06V, 计算未知溶液的 pH。
- 以甘汞电极和氟离子选择电极组成如下电池:  
SCE || 试液或标准溶液 | 氟离子选择电极  
当氟离子浓度为  $0.001\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 测得的电动势为 15.8 mV; 于同样的池中, 放入未知浓度的含氟试液, 测得电动势为 15.8 mV。已知电极响应斜率为 59.0 mV/pF, 计算未知液的 pF 值。
- 用氟离子选择电极作正极, SCE 作负极, 取不同体积的含氟标准溶液 ( $c_{F^-} = 2.0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 加入一定量的 TISAB, 稀释至 100 ml, 进行电位法测定, 测得数据如下:

$F^-$ 标准溶液体积, V/ml	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
测得的电池电动势, E/mV	400	391	382	365	347	330	314



取试液 20.00 ml, 在相同条件下测定,  $E=359$  mV。

- (1) 绘制  $E-pF$  标准曲线;
- (2) 计算试液中  $F^-$  的浓度。