

附录Ⅶ A 电位滴定法与永停滴定法

电位滴定法与永停滴定法是容量分析中用以确定终点或选择核对指示剂变色域的方法。选用适当的电极系统可以作氧化还原法、中和法（水溶液或非水溶液）、沉淀法、重氮化法或水分测定法第一法等终点指示。

电位滴定法选用两支不同的电极。一支为指示电极，其电极电位随溶液中被分析成分的离子浓度的变化而变化；另一支为参比电极，其电极电位固定不变。在到达滴定终点时，因被分析成分的离子浓度急剧变化而引起指示电极的电位突减或突增，此转折点称为突跃点。

永停滴定法采用两支相同的铂电极，当在电极间加一低电压（例如 50mV）时，若电极在溶液中极化，则在未到滴定终点时，仅有很小或无电流通过；但当到达终点时，滴定液略有过剩，使电极去极化，溶液中即有电流通过，电流计指针突然偏转，不再回复。反之，若电极由去极化变为极化，则电流计指针从有偏转回到零点，也不再变动。

仪器装置 电位滴定可用电位滴定仪、酸度计或电位差计，永停滴定可用永停滴定仪或按图示装置。

（图略）

电流计的灵敏度除另有规定外，测定水分时用 10^{-6} A / 格，重氮化法用 10^{-9} A / 格。所用电极可按下表选择。

方法	电极系统	说明
水溶液氧化还原法	铂-饱和甘汞	铂电极用加有少量三氯化铁的硝酸或用铬酸清洁液浸洗
水溶液中和法	玻璃-饱和甘汞	
非水溶液中和法	玻璃-饱和甘汞	饱和甘汞电极套管内装氯化钾的饱和和无水甲醇溶液。玻璃电极用过后应立即清洗并浸在水中保存
水溶液银量法	银-玻璃	银电极可用稀硝酸迅速浸洗
	银-硝酸钾盐桥-饱和甘汞	
-C≡CH 中氢置换法	玻璃-硝酸钾盐桥-饱和甘汞	
硝酸汞电位滴定法	铂-汞-硫酸亚汞	铂电极可用 10%(g/ml)硫代硫酸钠溶液浸泡后用水清洗。汞 硫酸亚汞电极可用稀硝酸浸泡后用水清洗
永停法	铂-铂	铂电极用加有少量三氯化铁的硝酸或

		用铬酸清洁液浸洗
--	--	----------

滴定法 (1) **电位滴定法** 将盛有供试品溶液的烧杯置电磁搅拌器上，浸入电极，搅拌，并自滴定管中分次滴加滴定液；开始时可每次加入较多的量，搅拌，记录电位；至将近终点前，则应每次加入少量，搅拌，记录电位；至突跃点已过，仍应继续滴加几次滴定液，并记录电位。

滴定终点的确定 终点的确定分为作图法和计算法两种。作图法是以指示电极的电位 (E) 为纵坐标，以滴定液体积 (V) 为横坐标，绘制滴定曲线，以滴定曲线的陡然上升或下降部分的中点或曲线的拐点为滴定终点。根据实验得到的 E 值与相应的 V 值，依次计算一级微商 $\Delta E / \Delta V$ (相邻两次的电位差与相应滴定液体积差之比) 和二级微商 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ (相邻 $\Delta E / \Delta V$ 值间的差与相应滴定液体积差之比) 值，将测定值 (E, V) 和计算值列表。再将计算值 $\Delta E / \Delta V$ 或 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 作为纵坐标，以相应的滴定液体积 (V) 为横坐标作图也有助于终点的确定，一级微商 $\Delta E / \Delta V$ 的极值和二级微商 $\Delta^2 E / \Delta V^2$ 等于零 (曲线过零) 时对应的体积即为滴定终点。前者称为一阶导数法，终点时的滴定液体积可由计算求得，即 $\Delta E / \Delta V$ 达极值时前、后两个滴定液体积读数的平均值；后者称为二阶导数法，终点时的滴定液体积采用曲线过零前、后两点坐标的线性内插法计算，即：

$$V_0 = V + \left[\frac{a}{(a+b)} \right] \Delta V$$

式中 V_0 为终点时的滴定液体积

a 为曲线过零前的二级微商绝对值

b 为曲线过零后的二级微商绝对值

V 为 a 点对应的滴定液体积

ΔV 为由 a 点至 b 点所滴加的滴定液体积

由于计算法较作图法准确，故以计算法为好。

采用自动电位滴定仪可方便地获得滴定数据或滴定曲线。

如系供终点时指示剂色调的选择或核对，可在滴定前加入指示剂，观察终点前至终点后的颜色变化，以确定该品种在滴定终点时的指示剂颜色。

(2) **永停滴定法** 用作重氮化法的终点指示时，调节 R_1 使加于电极上的电压约为 50mV。取供试品适量，精密称定，置烧杯中，除另有规定外，可加水 40ml

与盐酸溶液（1→2）15ml，而后置电磁搅拌器上，搅拌使溶解，再加溴化钾 2g，插入铂-铂电极后，将滴定管的尖端插入液面下约 $2/3$ 处，用亚硝酸钠滴定液（0.1mol/L 或 0.05mol/L）迅速滴定，随滴随搅拌，至近终点时，将滴定管的尖端提出液面，用少量水淋洗尖端，洗液并入溶液中，继续缓缓滴定，至电流计指针突然偏转，并不再回复，即为滴定终点。

用作水分测定法第一法的终点指示时，可调节 R_1 使电流计的初始电流为 5~10 μ A，待滴定到电流突增至 50~150 μ A，并持续数分钟不退回，即为滴定终点。