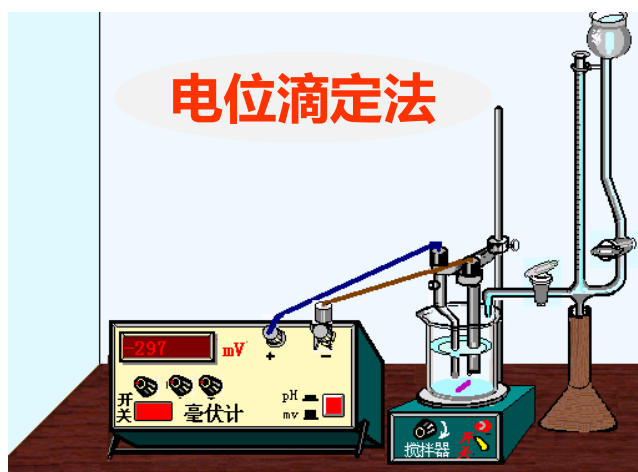
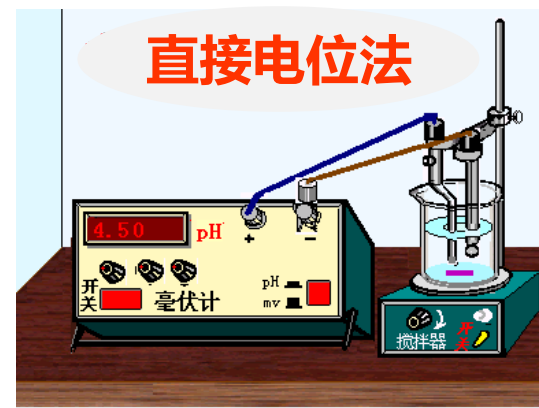


电位分析法 potentiometry analysis

- 电位分析法的基本原理
- 直接电位法
- 电位滴定法

电位分析法 按应用方式分为两类

直接电位法： 电极电位与溶液中电活性物质的活度有关，通过测量溶液的电动势，根据能斯特方程计算被测物质的含量。



电位滴定法： 分析法用电位测量装置指示滴定分析过程中被测组分的浓度变化，通过记录或绘制滴定曲线来确定滴定终点的分析方法。

第一节 电位分析法的基本原理

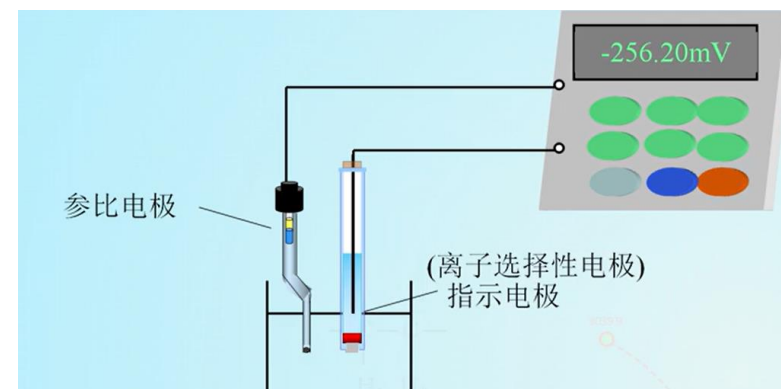
实质是通过在零电流条件下测定两电极间的电势差

在25° C下，电极反应的电极电位大小遵守能斯特方程

$$\varphi = \varphi^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Re})} = \varphi^{\theta} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Re})} \quad (25^{\circ}\text{C})$$

对于金属电极，还原态为金属，其活度为1mol·L⁻¹，则

$$\varphi = \varphi^{\theta}_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$$



电池通路简图



一. 指示电极

常用的指示电极主要是一些金属电极及各种离子电极。

1. 第一类电极——金属-金属离子电极

第一类电极的电位与金属离子的活度成能斯特关系。

2. 第二类电极——金属-金属难溶盐电极

第二类电极的电位与金属难溶盐的阴离子的活度成能斯特关系。

3. 第三类电极——汞电极

4. 零类电极(惰性金属电极)

这四类电极能
用于实际样品
测定吗？



5. 离子选择性电极（膜电极）

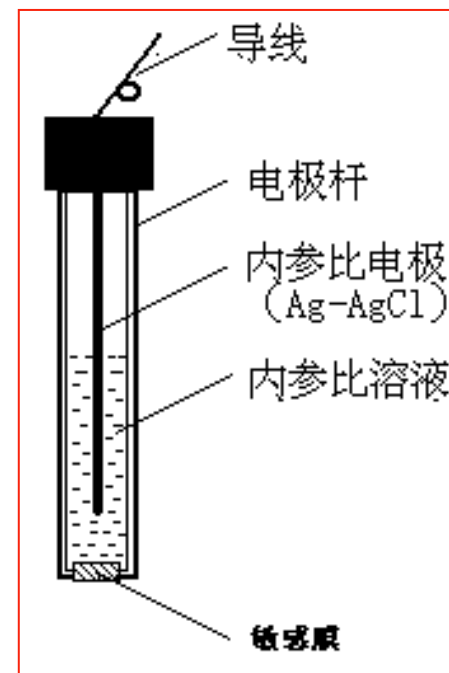
特点：

仅对溶液中特定离子有选择性响应。

膜电极的关键：是一个称为**选择膜**的敏感元件。

敏感元件：单晶、混晶、液膜、高分子功能膜及生物膜等构成。

膜内外被测离子活度的不同而产生电位差。



离子选择性电极结构示意图

I . 离子选择性电极的分类

离子选择性电极(膜电极)。

1976年IUPAC基于膜的特征, 推荐将其分为以下几类:

- 原电极 (primary electrodes)
 - 晶体膜电极 (crystalline membrane electrodes)
 - 均相膜电极 (homogeneous membrane electrodes), 如氟电极
 - 非均相膜电极 (heterogeneous membrane electrodes)
 - 非晶体膜电极 (amorphous membrane electrodes)
 - 刚性基质电极 (rigid matrix electrodes), 如玻璃电极
 - 流动载体电极 (electrodes with a mobile carrier)
- 敏化电极 (sensitized electrodes)
 - 气敏电极 (gas sensing electrodes)
 - 酶电极 (enzyme electrodes)
- 全固态电极 (all-solid-state ion-selective electrodes)



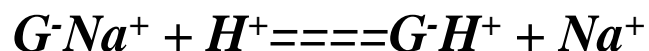
(1) 玻璃（膜）电极

电极构造：

球状玻璃膜(Na_2SiO_3 , 厚 $0.1mm$) + [内参比电极($Ag/AgCl$) + 缓冲液]

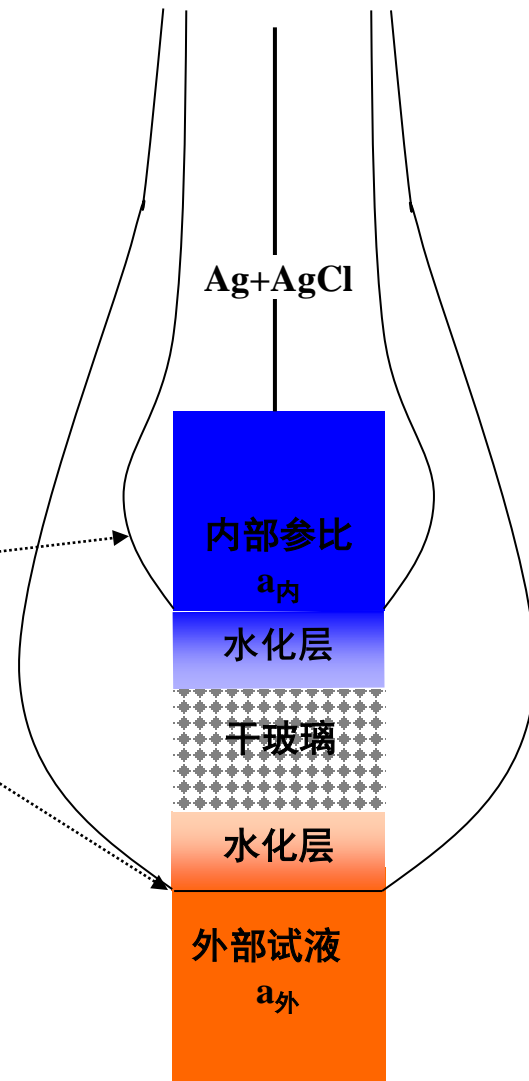
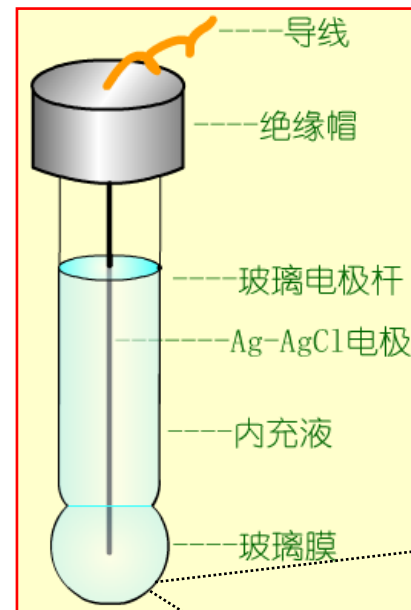
膜电位产生机理：

当内外玻璃膜与水溶液接触时, Na_2SiO_3 晶体骨架中的 Na^+ 与水中的 H^+ 发生交换：

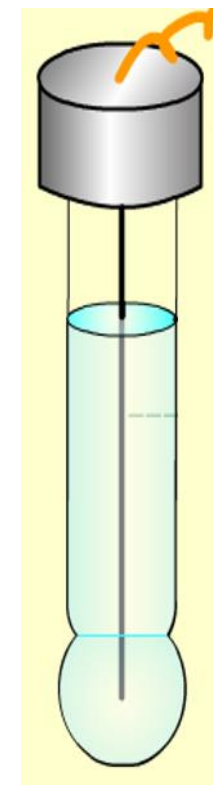
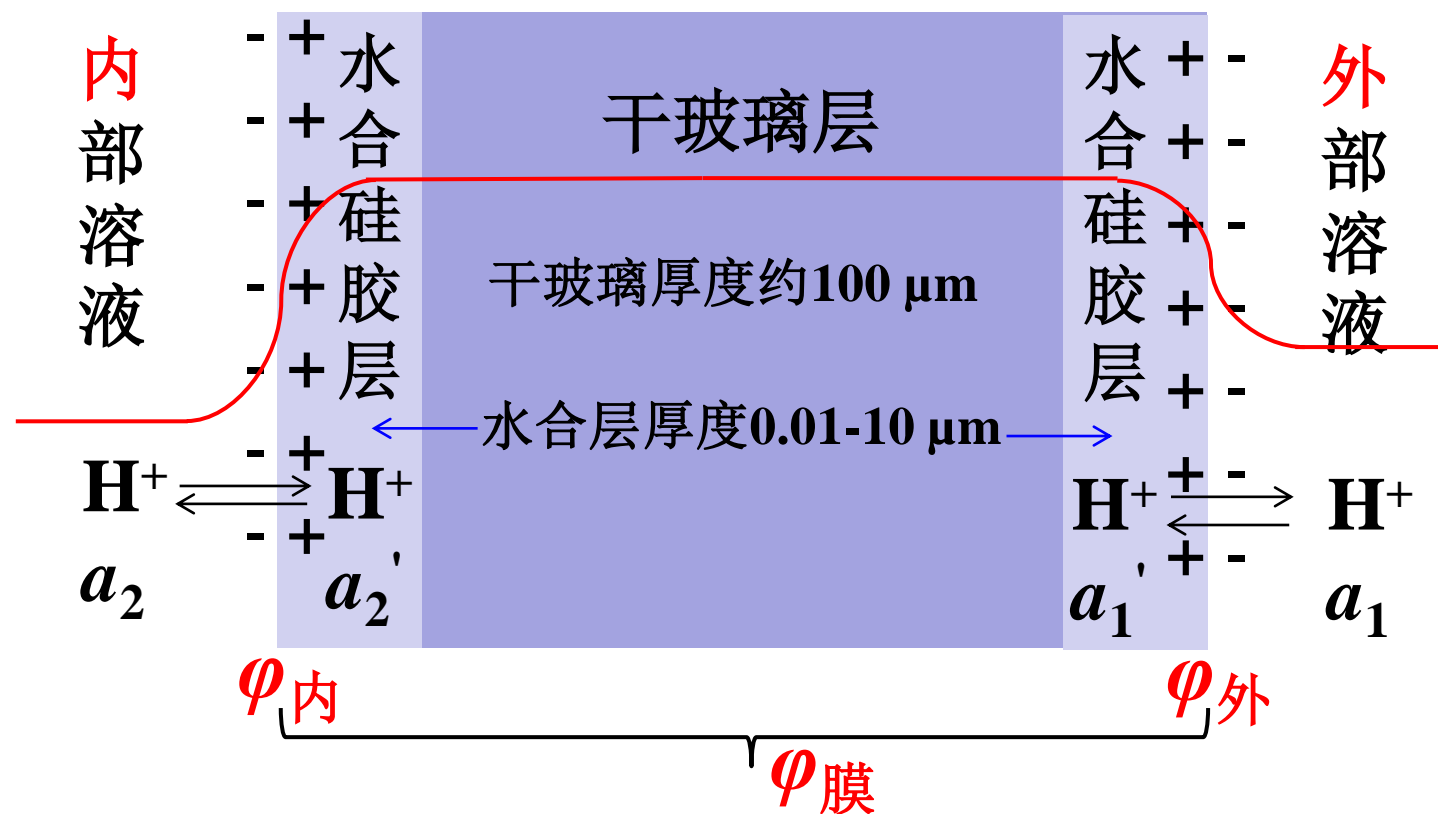


因为平衡常数很大, 因此, 玻璃膜内外表层中的 Na^+ 的位置几乎全部被 H^+ 所占据, 从而形成所谓的“水化层”。

为什么玻璃电极在使用前必须在水溶液中浸泡？水浸泡时, 表面的 Na^+ 与水中的 H^+ 充分交换, 使表面形成水合硅胶层。此外, 长时间浸泡后, 玻璃膜内、外表面含钠量、表面张力以及机械和化学损伤的细微差异所引起的不对称电位可为定值。



玻璃膜电位的形成



$$\phi_{内} = k_1 + 0.05915 \lg(a_2/a_2') \quad \phi_{外} = k_2 + 0.05915 \lg(a_1/a_1')$$

$$\phi_{膜} = \phi_{外} - \phi_{内} = k_2 - k_1 + 0.05915 \lg(a_1/a_2) \quad (a_1' \approx a_2')$$

$$\phi_{膜} = K' + 0.05915 \lg a_1 = K' - 0.05915 \text{ pH}_{\text{试液}} \quad (a_2 \text{ 固定})$$



$$\varphi_{\text{膜}} = K' + 0.05915 \lg a_1 = K' - 0.05915 \text{pH}_{\text{试液}}$$

讨论

(1) 玻璃膜电位与试样溶液中的pH成线性关系。式中 K' 是由玻璃膜电极本身性质决定的常数

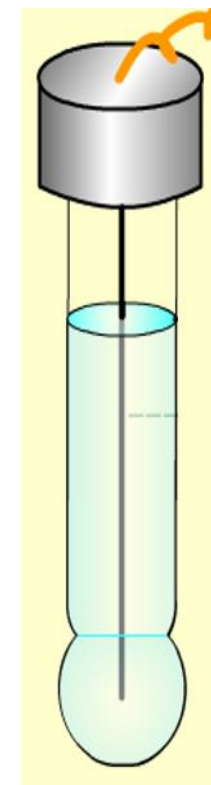
(2) 电极电位为内参比电极电位和玻璃膜电位之和

(3) 不对称电位(25℃):

$$\text{由 } \varphi_{\text{膜}} = \varphi_{\text{外}} - \varphi_{\text{内}} = 0.05915 \lg(a_1 / a_2)$$

如果: $a_1 = a_2$, 则理论上 $\varphi_{\text{膜}} = 0$, 但实际上 $\varphi_{\text{膜}} \neq 0$

不对称电位产生的原因: 玻璃膜内、外表面含钠量、表面张力以及机械 和化学损伤的细微差异所引起的, 长时间浸泡后(24hr) 恒定(1~30mV)



$$\varphi_{\text{膜}} = K' + 0.05915 \lg a_1 = K' - 0.05915 \text{ pH}_{\text{试液}}$$

讨论

(4) 高选择性：膜电位的产生不是电子的得失。
其它离子不能进入晶格产生交换；

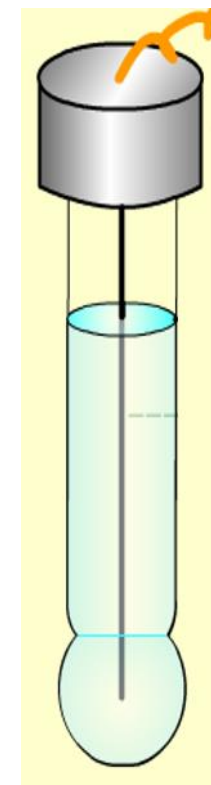
(5) 酸差：测定溶液酸度太大（ $\text{pH} < 1$ ）时，电位值偏离线性关系，产生误差；

(6) “碱差”或“钠差”： $\text{pH} > 12$ 产生误差，主要是 Na^+ 参与相界面上的交换所致；

(7) 改变玻璃膜的组成，可制成对其它阳离子响应的玻璃膜电极；

(8) 优点：不受溶液中氧化剂、还原剂、颜色及沉淀的影响，不易中毒；

(9) 缺点：电极内阻很高，电阻随温度变化。



使用玻璃电极测定pH值的注意事项:

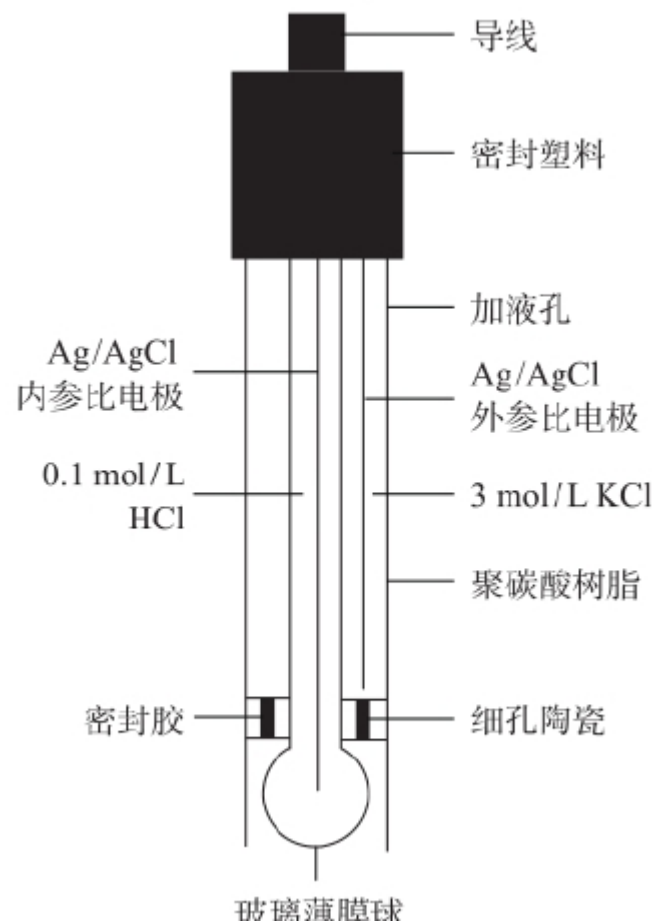


注意!

- (1) 玻璃电极的适用 **pH范围**;
- (2) 玻璃电极需在蒸馏水中**浸泡 24 h** 以上;
- (3) 温度校正, 且标准缓冲溶液与待测液的温度 必须相同;
- (4) 所选标准缓冲的溶液的pHs应尽量与待测溶液的pH_x值接近;
- (5) 可用于有色、混浊液、胶体溶液的pH测定, 但**不宜F含量高的溶液**测定;
- (6) 不用时, 宜浸在蒸馏水中保存。



Typically, KCl solutions of concentrations ranging from **3 molar to saturated** are used. Why?



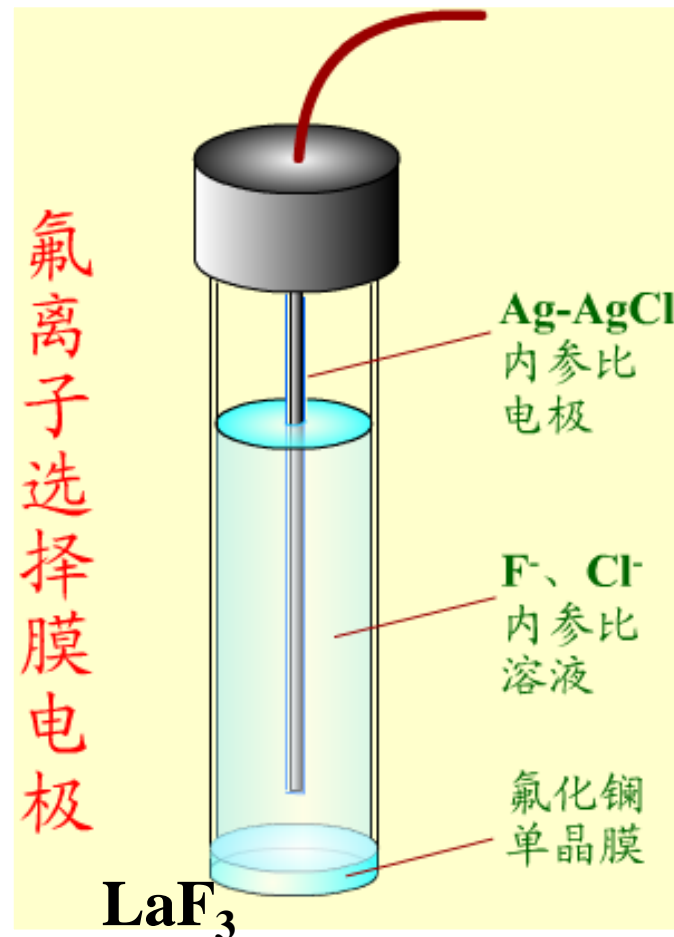
(2) 晶体膜电极（氟电极）

结构：右图

敏感膜：（氟化镧单晶）

掺有 EuF_2 的 LaF_3 单晶切片；

内参比电极： Ag-AgCl电极(管内)。



内参比溶液： 0.1 mol/L的NaCl和 0.10 mol/L的NaF混合溶液（ F^- 用来控制膜内表面的电位， Cl^- 用以固定内参比电极的电位）。

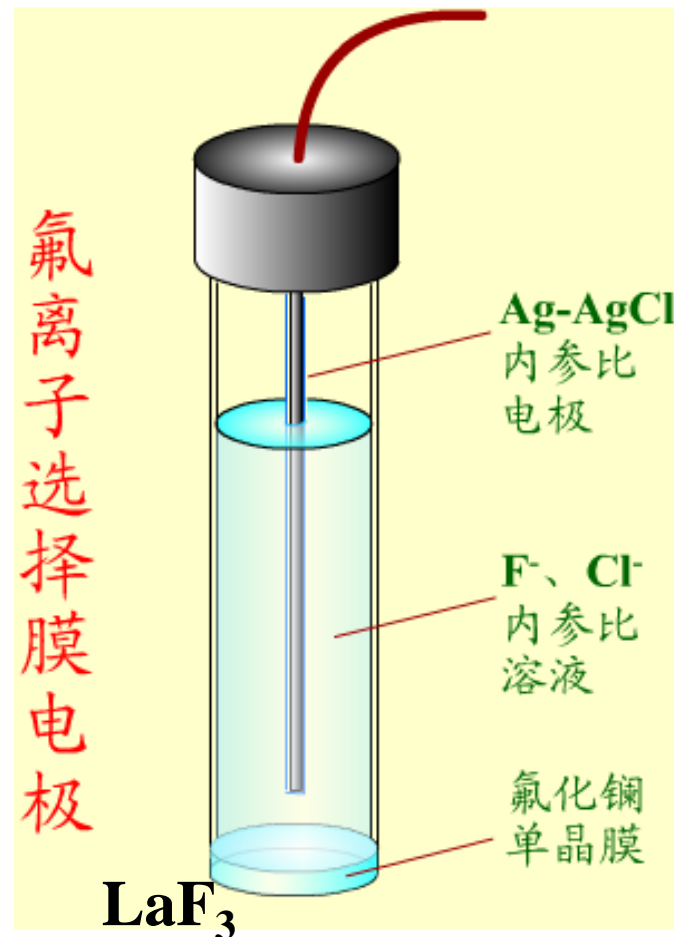
原理:

LaF₃的晶格中有空穴，在晶格上的F⁻可以移入晶格邻近的空穴而导电。对于一定的晶体膜，离子的大小、形状和电荷决定其是否能够进入晶体膜内，故膜电极一般都具有较高的离子选择性。

当氟电极插入到F⁻溶液中时，F⁻在晶体膜表面进行交换。25°C时：

$$\varphi_{\text{膜}} = K - 0.05915 \lg a_{\text{F}^-} = K + 0.05915 \text{ pF}$$

具有较高的选择性，需要在pH5~7之间使用，pH高时，溶液中的OH⁻与氟化镧晶体膜中的F⁻交换，pH较低时，溶液中的F⁻生成HF或HF₂⁻。

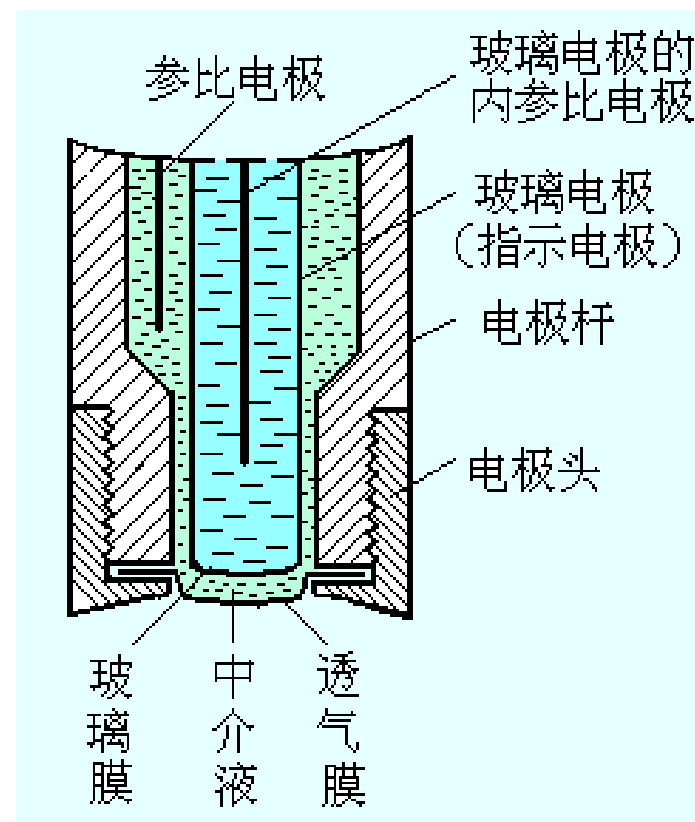


(3) 气敏电极

基于界面化学反应的敏化电极；

结构特点：在原电极上覆盖一层膜或物质，使得电极的选择性提高。

对电极：指示电极与参比电极组装成复合电极；



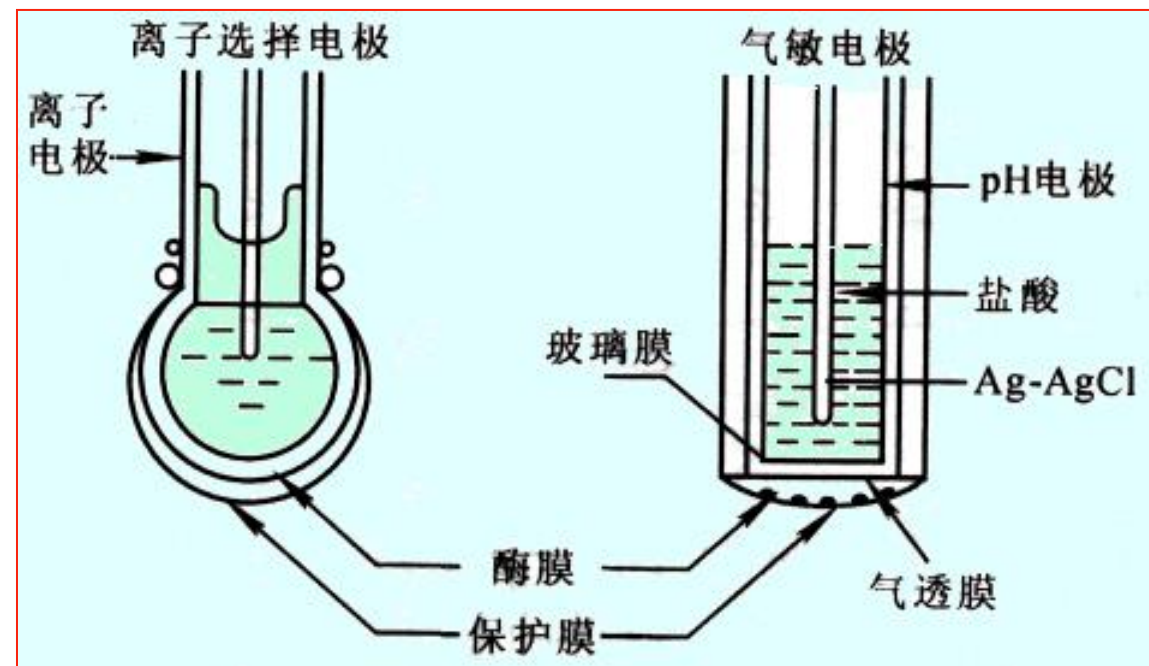
试样中待测组分气体扩散通过透气膜，进入离子选择电极的敏感膜与透气膜之间的极薄液层内，使液层内离子选择电极敏感的离子活度变化，则离子选择电极膜电位改变，故电池电动势也发生变化。

气敏电极也被称为探头、探测器、传感器，常见的气敏电极有 CO_2 、 NH_3 气敏电极。

(4) 酶电极

基于界面**酶催化**化学反应的敏化电极；

酶特性：酶是具有特殊生物活性的催化剂，对反应的选择性强，催化效率高，可使反应在常温、常压下进行；



可被现有离子选择性电极检测的常见的酶催化产物：

CO_2 , NH_3 , NH_4^+ , CN^- , F^- , S^{2-} , I^- , NO_2^-

(5) 组织电极

特性：以动植物组织为敏感膜；

优点：

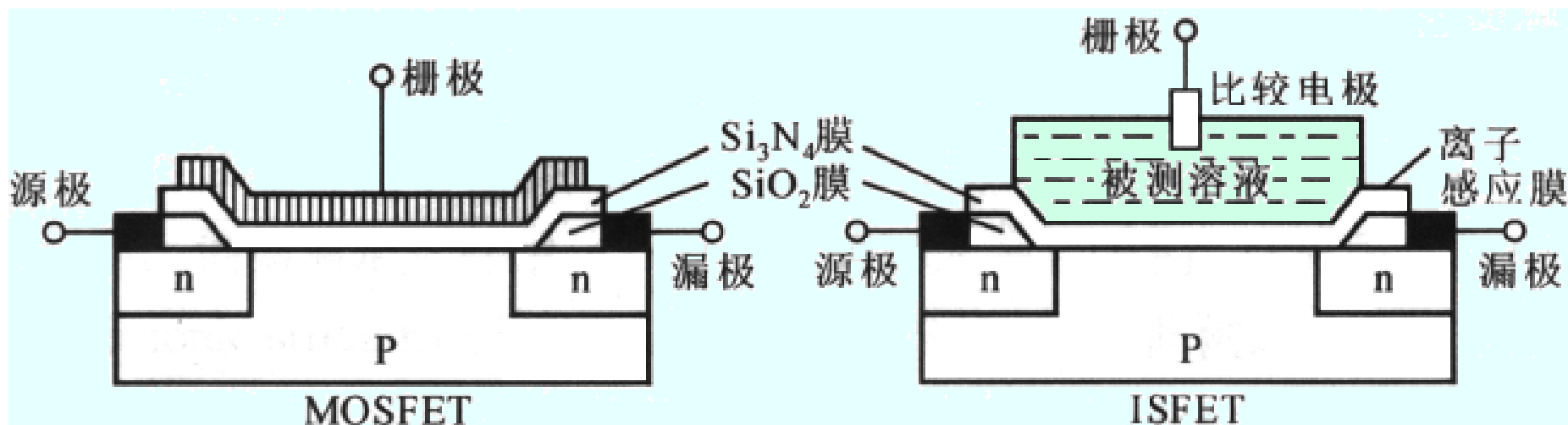
- a. 来源丰富，许多组织中含有大量的酶；
- b. 性质稳定，组织细胞中的酶处于天然状态，可发挥较佳功效；
- c. 专属性强；
- d. 寿命较长；
- e. 制作简便、经济，生物组织具有一定的机械性能。

制作关键：生物组织膜的固定，通常采用的方法有物理吸附、共价附着、交联、包埋等。

(6) 离子敏感场效应晶体管 ISFET

微电子化学敏感器件，既具有离子选择性电极对离子敏感的特性，又保留场效应晶体管的性能。

在源极和漏极之间施加电压（ V_d ），电子便从源极流向漏极（产生漏电流 I_d ）， I_d 的大小受栅极和与源极之间电压（ V_g ）控制，并为 V_g 与 V_d 的函数。



金属－氧化物－半导体场效应晶体管(MOSFET)和
离子敏场效应晶体管(ISFET)的比较

II 离子选择性电极的主要性能参数

(1) 离子选择性电极的选择性系数

若测定离子为 i ，电荷为 z_i ；干扰离子为 j ，电荷为 z_j 。当共存的干扰离子 j 也产生电位时，则膜电位的一般式可写成：

$$\varphi_{\text{膜}} = K \pm \frac{RT}{nF} \ln \left[a_i + K_{ij} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right]$$

K_{ij} 称为电极的**选择性系数**，

其意义为：在相同的测定条件下，待测离子和干扰离子产生相同电位时待测离子的活度 a_i 与干扰离子活度 a_j 的比值：

$$K_{ij} = a_i / a_j$$

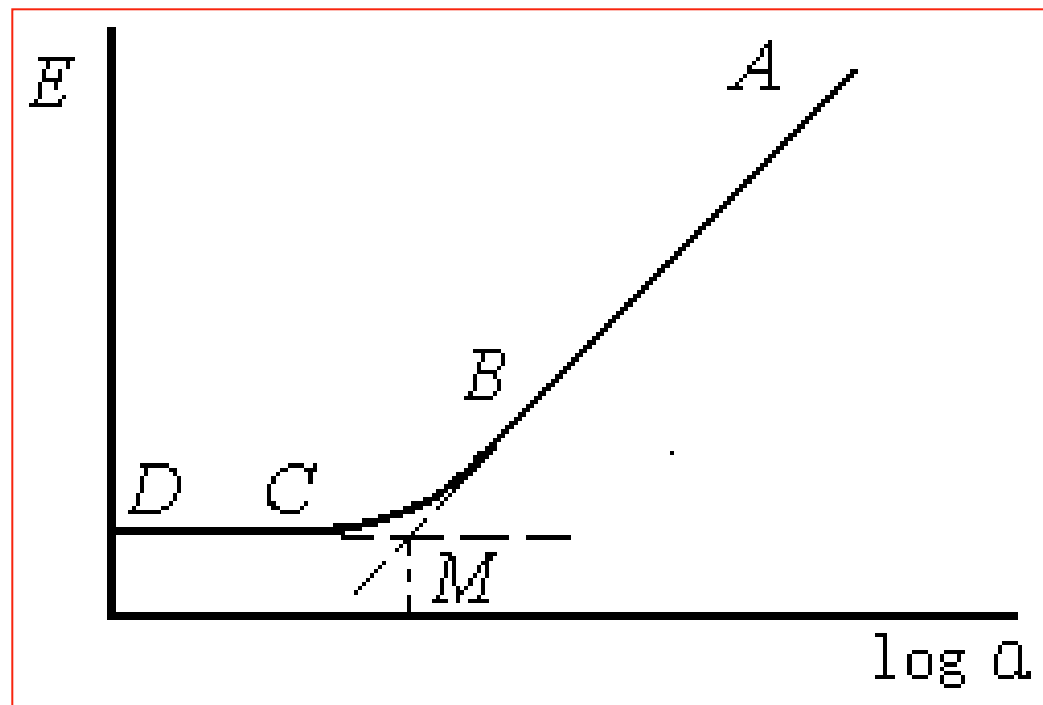
通常 $K_{ij} \ll 1$ 。 **K_{ij} 值越小，表明电极的选择性越高**。如： $K_{ij} = 0.001$ 时，意味着干扰离子 j 的活度比待测离子 i 的活度大 1000 倍时，两者产生相同的电位。**一般要求 $K_{ij} \leq 10^{-3}$**

(2) 线性范围和检测下限

线性范围

AB 段对应的检测离子的活度（或浓度）范围。

检测下限



图中 AB 与 CD 延长线的交点 M 所对应的测定离子的活度（或浓度）。离子选择性电极一般不用于测定高浓度试液（ 1.0mol/L ），高浓度溶液对敏感膜腐蚀溶解严重，也不易获得稳定的液接电位。

(3) 响应时间和温度系数

响应时间:是指参比电极与离子选择电极一起接触到试液起直到电极电位值达到稳定值的95%所需的时间。

温度系数

离子选择性电极的电极电位受温度影响。
将能斯特方程式对温度 T 微分可得:

$$\frac{d\phi}{dT} = \frac{d(\phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_i)}{dT} = \underbrace{\frac{d\phi^0}{dT}}_{\text{①}} + \underbrace{\frac{R}{nF} \ln a_i}_{\text{②}} + \underbrace{\frac{RT}{nF} \frac{d \ln a_i}{dT}}_{\text{③}}$$

$$\frac{d\phi}{dT} = \underbrace{\frac{d\phi^0}{dT}}_{\text{①}} + \underbrace{\frac{1.984 \times 10^{-4}}{n} \lg a_i}_{\text{②}} + \underbrace{\frac{1.984 \times 10^{-4}}{n} T \frac{d \lg a_i}{dT}}_{\text{③}}$$

第①项: **标准电位温度系数**。取决于电极膜的性质、离子特性、内参电极和内充液等因素。

第②项: **能斯特方程中的温度系数项**。对于 $n=1$, 温度每改变 1°C , 校正曲线的斜率改变 0.1984mV 。离子计中通常设有温度补偿装置, 对该项进行校正。

第③项: **溶液的温度系数项**。温度改变导致溶液中的离子活度系数的改变, 可忽略。



二. 参比电极

1. 标准氢电极

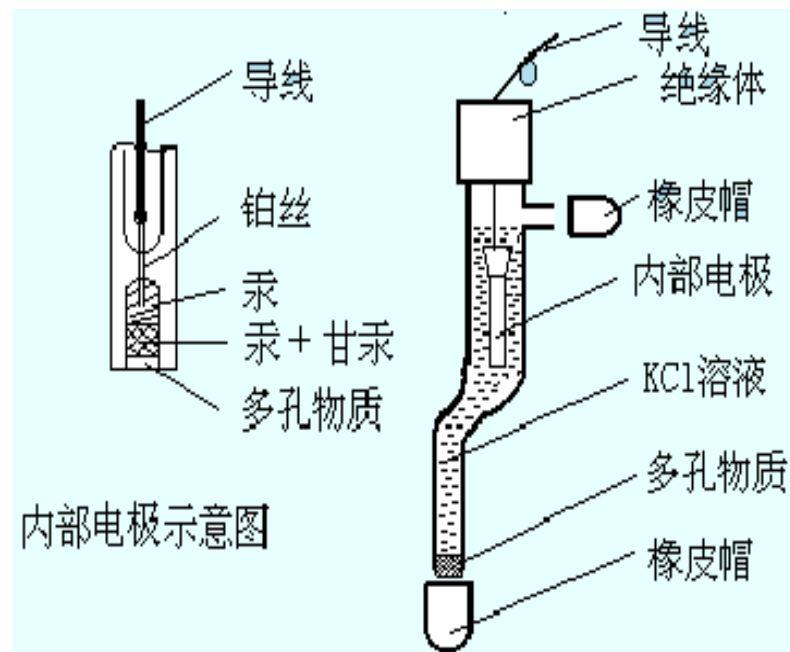
基准，电位值为零(任何温度)

2. 甘汞电极 (右图)

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

半电池符号: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{固}) \text{KCl}$

电极电位 (25°C) :



	0.1mol/L 甘汞电极	标准甘汞电极(NCE)	饱和甘汞电极(SCE)
KCl 浓度	0.1 mol / L	1.0 mol / L	饱和溶液
电极电位 (V)	+0.3365	+0.2828	+0.2438

温度校正，对于SCE， $t^\circ\text{C}$ 时的电极电位为：

$$\varphi_t = 0.2438 - 7.6 \times 10^{-4} (t - 25) \quad (\text{V})$$

二. 参比电极

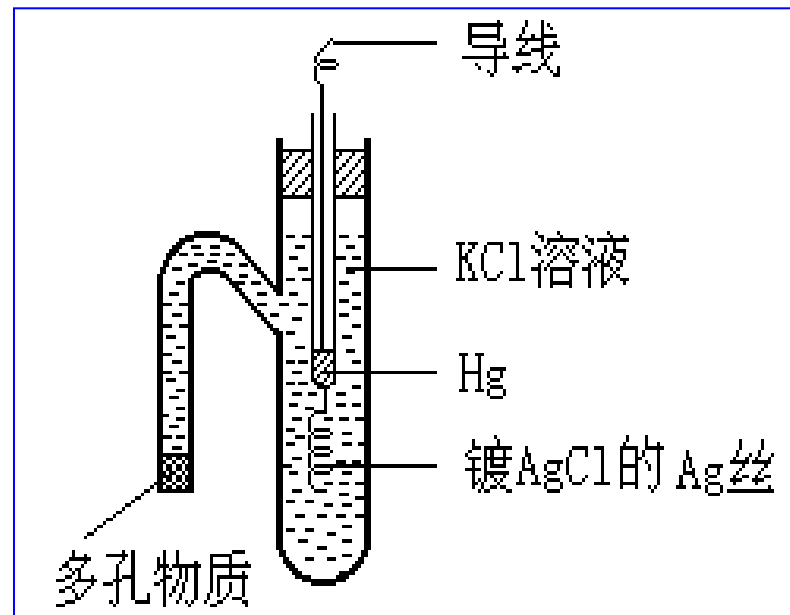
3. 银-氯化银电极

银丝镀上一层AgCl沉淀,浸在一定浓度的KCl溶液中即构成了银-氯化银电极。

电极反应: $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

半电池符号: $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{固}) \mid \text{KCl}$

电极电位 (25°C) :



	0.1mol/L Ag-AgCl 电极	标准 Ag-AgCl 电极	饱和 Ag-AgCl 电极
KCl 浓度	0.1 mol / L	1.0 mol / L	饱和溶液
电极电位 (V)	+0.2880	+0.2223	+0.2000

温度校正: (标准Ag-AgCl电极), $t^\circ\text{C}$ 时的电极电位为:

$$\varphi_t = 0.2223 - 6 \times 10^{-4}(t-25) \quad (\text{V})$$



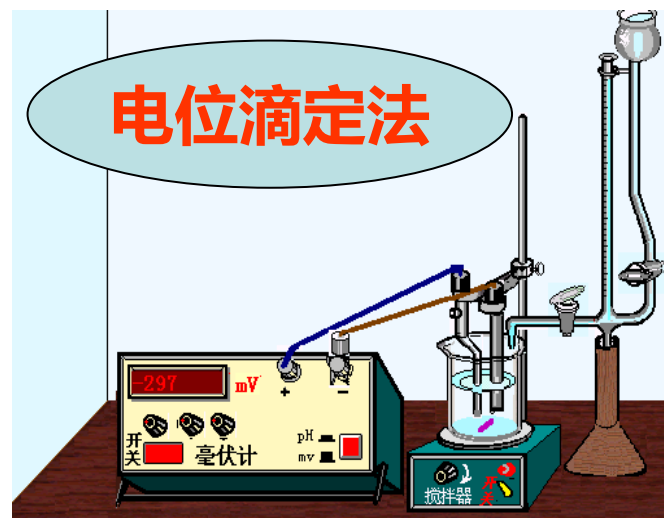
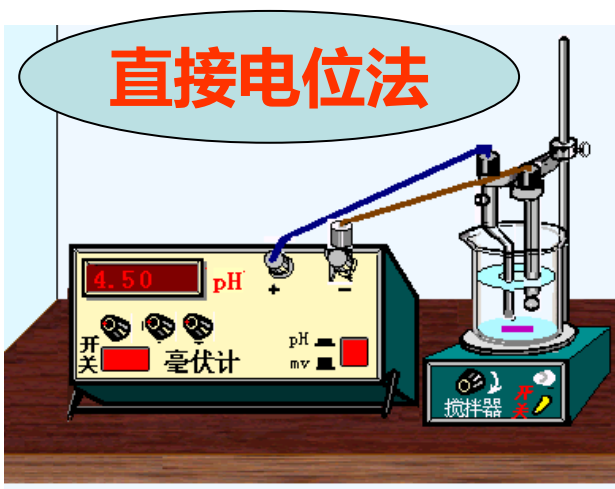
电位分析法

电位分析法(potentiometry)是在零电流条件下测定两电极间的电位差（电池电动势）所进行的分析测定。

$$E = \varphi_+ - \varphi_- + \varphi_{\text{液接}}$$

装置：参比电极、指示电极、电位差计(potentiometer)

测定时，参比电极的电极电位保持不变，电池电动势随指示电极的电极电位而变；而指示电极的电极电位与溶液中待测离子活度相关。所以，电池电动势与溶液待测离子活度相关。



电位差计
(离子计
/pH计)：

输入阻
抗要足够
高



第二节 直接电位法 direct potentiometry

(一) pH 测定原理与方法

指示电极：pH玻璃膜电极，参比电极：饱和甘汞电极



电池电动势： $E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻璃}} + \varphi_{\text{液接}}$

$$= \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - (\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} + \varphi_{\text{膜}}) + \varphi_{\text{液接}}$$

$$= \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}} - K - \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{H}^+} + \varphi_{\text{液接}}$$

常数 K' 包括：

参比电极电位
内参比电极电位
不对称电位
液接电位

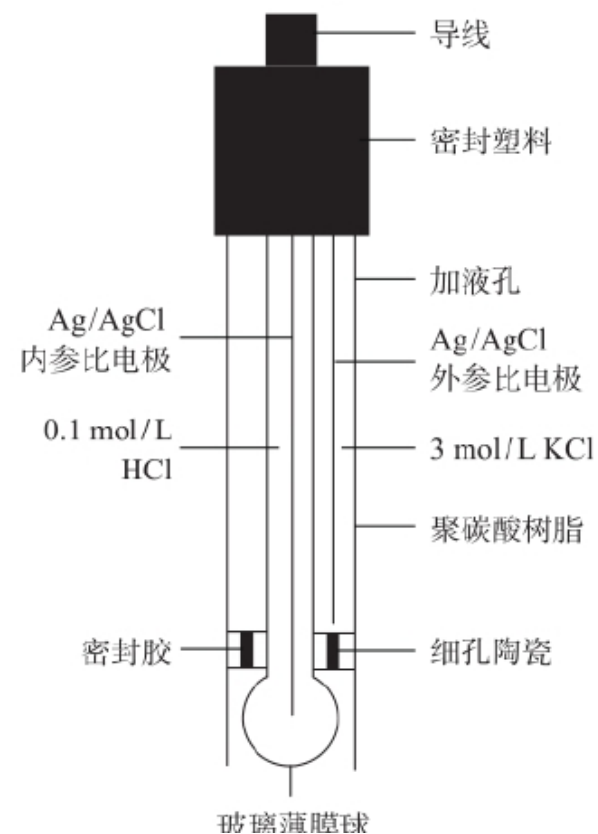
$$\therefore E = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

$$25\text{ }^\circ\text{C: } E = K' + 0.05915\text{pH}$$



为何有两个参比电极（内参比和外参比）

内参比虽然叫参比，但它的作用并不是作为参比，可将其视作指示电极的一个性能。传统的基于**电子**交换的指示电极可以直接建立起溶液中离子和电极电位之间的关系，而膜电极（又称之为离子选择性电极）是基于**离子**的交换建立起的一种浓差电位，但是这种电位差由于不在电极表面，所以电极无法感知到，所以还是需要一个传统的基于**电子**交换的电极来衔接，以实现电势的测定。为什么称之为内参？因为我们用的内参是一个电位固定的电极，如果我们用本身电位值固定的电极反应来衔接，这样就使得整个电势差（电极电势差+交换膜电势差）仅取决于待测例子的浓度，这样才能用来测量其浓度。这里的内参比这个名字是用了特点属性来命名，而不是功能属性，因此容易产生歧义和误导。我更倾向于将其理解为内电极而非内参比，但名字倒不必纠结，理解了也就适应了。（知乎）



(一) pH 测定原理与方法

比较法确定待测溶液的 pH

分别测量两溶液：已知pH的**标准缓冲溶液S**，和**pH待测试液X**。各自的电动势为：

$$E_S = K'_S + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_S \quad ; \quad E_X = K'_X + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_X$$

若测定条件完全一致，则 $K'_S = K'_X$ ，两式相减得：

$$\text{pH}_X = \text{pH}_S + \frac{E_X - E_S}{2.303RT/F}$$

式中 pH_S 已知，实验测出 E_S 和 E_X 后，即可计算出试液的 pH_X 。
IUPAC推荐上式作为pH的实用定义。使用时，尽量使温度保持恒定并选用与待测溶液pH接近的标准缓冲溶液。



(一) pH 测定原理与方法

比较法确定待测溶液的 pH

标准 pH 溶液

温度 t °C	0.05 mol/L 草 酸 三 氢 钾	25 °C 饱 和 酒 石 酸 氢 钾	0.05 mol/L 邻 苯 二 甲 酸 氢 钾	0.01mol/L 硼 砂	25°C Ca(OH) ₂
10	1.671		3.996	9.330	13.011
15	1.673		3.996	9.276	12.820
20	1.676		3.998	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	9.105	12.130

应用“pH计”测量时，将玻璃电极和参比电极插入标准溶液中，调整“pH计”上“定位”旋钮，至读数与该标准溶液pH一致。



(二) 离子活度(浓度)的测定原理与方法

将离子选择性电极（指示电极）和参比电极插入试液可以组成测定各种离子活度的电池，

离子选择性电极的电极电位为：

$$\varphi = K' \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg a_i$$

对阳离子响应的电极，取正号；

对阴离子响应的电极，取负号。

(二) 离子活度(浓度)的测定原理与方法

1. 标准比较法(两次测量法)

被测液:
$$E_x = \varphi_{SCE} - \varphi_{\text{离}}$$
$$= \varphi_{SCE} - (K' \pm \frac{2.303RT}{nF} \lg C_x)$$

$$E_x = K \mp \frac{2.303RT}{nF} \lg C_x$$

标准液:
$$E_s = K \mp \frac{2.303RT}{nF} \lg C_s$$

两式相减:
$$E_x - E_s = \mp \frac{2.303RT}{nF} (\lg C_x - \lg C_s)$$



(二) 离子活度(浓度)的测定原理与方法

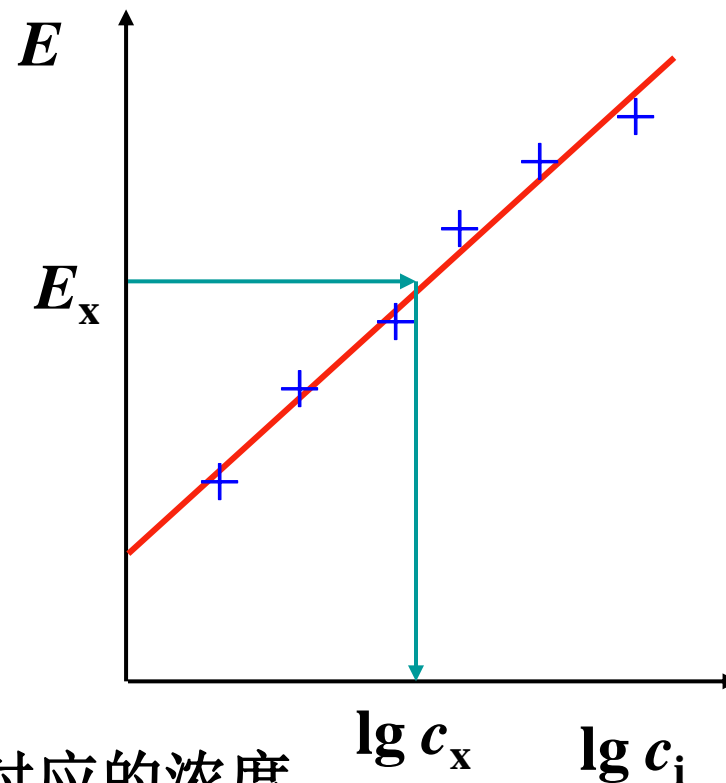
2. 标准曲线法

配制一系列不同浓度的标准溶液，并在每份溶液(包括试样)中加入总离子强度调节缓冲溶液 (Total Ionic Strength Adjustment Buffer, 简称TISAB) 保持溶液的离子强度相同，分别测定各溶液的电位值。

绘制 $E - \lg c_i$ 关系曲线。

测定试液的电位值，从曲线查出对应的浓度。

注意：离子活度系数保持不变时，膜电位才与 $\lg c_i$ 呈线性关系。



(二) 离子活度(浓度)的测定原理与方法

TISAB的作用:

- ①保持较大且相对稳定的离子强度，使活度系数恒定；
- ②维持溶液在适宜的pH范围内，满足离子电极的要求；
- ③掩蔽干扰离子。

测F⁻过程所使用的TISAB典型组成:

1mol/L 的 NaCl，使溶液保持较大稳定的离子强度；
0.25mol/L HAc 和 0.75mol/L NaAc, 使溶液pH在5左右；
0.001mol/L的柠檬酸钠, 掩蔽Fe³⁺、Al³⁺等干扰离子。

(二) 离子活度(浓度)的测定原理与方法

3. 标准加入法

设某一试液**体积**为 V_0 ，其待测离子的**浓度**为 c_x ，测定的**电池电动势**为 E_1 ，则：

$$E_1 = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg(x_i \gamma_i c_x)$$

式中， χ_i 为游离态待测离子占总浓度的分数； γ_i 是活度系数； c_x 是待测离子的总浓度。

往试液中**准确加入**一小体积 V_S (大约为 V_0 的**1/100**)的用待测离子的纯物质配制的**标准溶液**，浓度为 c_S (约为 c_x 的**100倍**)。由于 $V_0 \gg V_S$ ，可认为溶液体积基本不变。

浓度增量为： $\Delta c = c_S V_S / V_0$

(二) 离子活度(浓度)的测定原理与方法

3. 标准加入法

再次测定电池的电动势为 E_2 :

$$E_2 = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg(x_2 \gamma_2 c_x + x_2 \gamma_2 \Delta c)$$

可以认为 $\gamma_2 \approx \gamma_1$, $\chi_2 \approx \chi_1$ 。则:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{2.303RT}{nF} \lg\left(1 + \frac{\Delta c}{c_x}\right)$$

令: $S = \frac{2.303RT}{nF}$ (即斜率) $\Delta E = S \lg\left(1 + \frac{\Delta c}{c_x}\right)$

$$c_x = \Delta c (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1}$$



(三) 影响测定准确性的因素

(1) 测量温度

温度对测量的影响主要表现在对电极的**标准电极电位**、**直线的斜率**和**离子活度**的影响上，有的仪器可同时对前两项进行校正，但多数仅**对斜率进行校正**。温度的波动可以使离子活度变化而影响电位测定的准确性。在测量过程中应尽量**保持温度恒定**。

(2) 线性范围和电位平衡时间

一般**线性范围**在 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{mol / L}$ ，平衡时间越短越好。测量时可通过**搅拌**使待测离子快速扩散到电极敏感膜，以缩短平衡时间。测量不同浓度试液时，应**由低到高顺序测量**。

(三) 影响测定准确性的因素

(3) 溶液特性

溶液特性主要是指溶液离子强度、pH及共存组分等。溶液的总离子强度保持恒定。溶液的pH应满足电极的要求。避免对电极敏感膜造成腐蚀。干扰离子的影响，一是能使电极产生一定响应，二是干扰离子与待测离子发生络合或沉淀反应。

(4) 测量误差

能斯特方程 E 对 c 微分

$$dE = \frac{RT}{nF} \frac{dc}{c} \quad \Delta E = \frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c}$$

$$\boxed{\frac{\Delta c}{c} = \Delta E \frac{nF}{RT}} = 39.0n\Delta E$$

如果电动势测量误差 ΔE 为 1mV，298K 时，对于一价离子 ($n=1$)，由此引起的浓度相对误差 $\Delta c/c$ 为 3.9%，对二价离子，则相对误差为 7.8%



第四节 电位滴定法

potentiometric titration

一. 电位滴定装置与滴定曲线

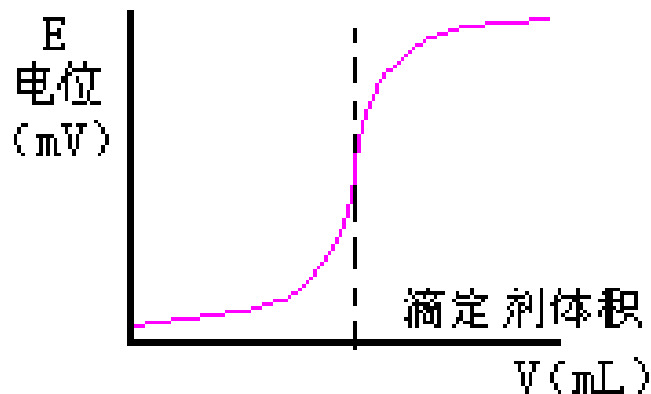
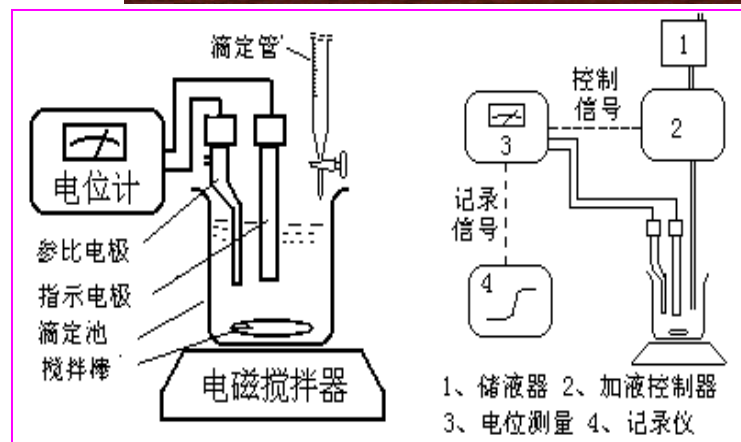
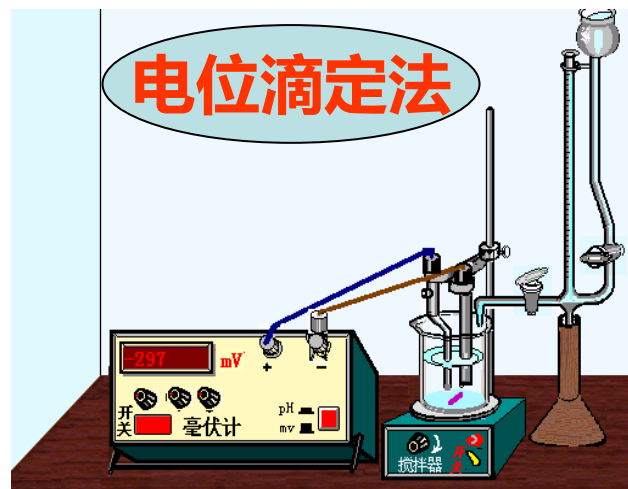
每滴加一次滴定剂，平衡后测量电动势。

关键：确定滴定反应的化学计量点时，所消耗的滴定剂的体积。

快速滴定寻找化学计量点所在的大致范围。

突跃范围内每次滴加体积控制在0.1mL。

记录每次滴定时的滴定剂用量 (V) 和相应的电动势数值 (E)，作图得到滴定曲线。



二. 滴定终点确定方法

(1) E - V 曲线法: 图 (a)

简单, 准确性稍差。

(2) $\Delta E/\Delta V$ - V 曲线法: 图 (b)

一阶微商由电位改变量与滴定剂体积增量之比计算之。

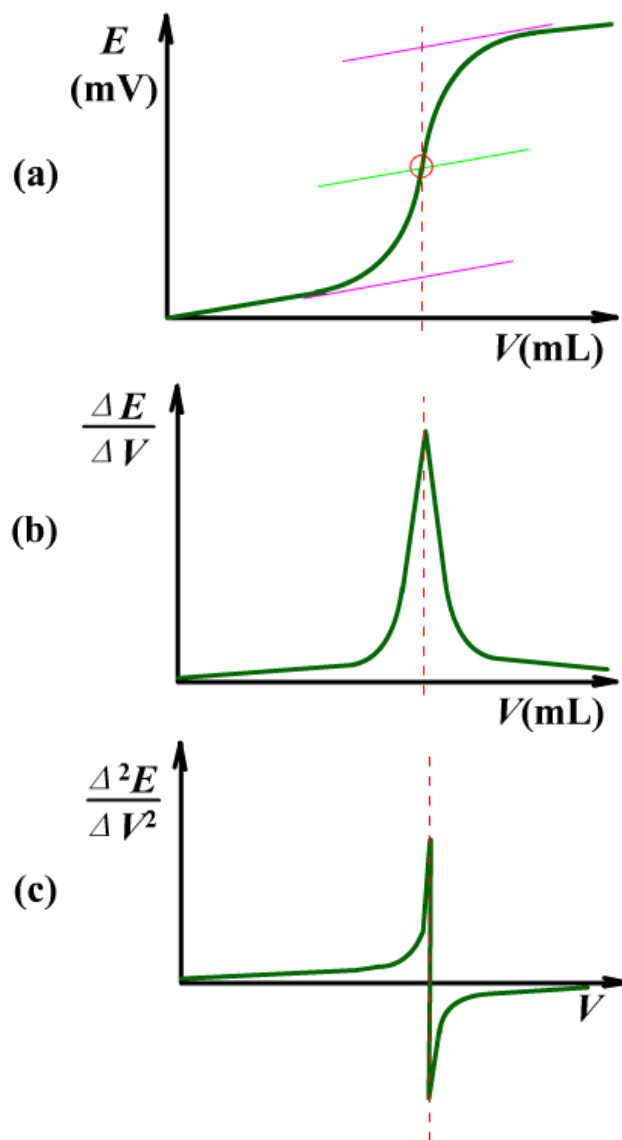
曲线上存在着极值点, 该点对应着 E - V 曲线中的拐点。

(3) $\Delta^2 E/\Delta V^2$ - V 曲线法: 图 (c)

$\Delta^2 E/\Delta V^2$ 二阶微商。

计算:

$$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{(\frac{\Delta E}{\Delta V})_2 - (\frac{\Delta E}{\Delta V})_1}{\Delta V}$$



电位滴定法优点

(与指示剂指示终点相比)

- 1、准确度高、易于实现自动化
- 2、不受溶液有色、浑浊的限制

应用：

- 1、确定指示剂的变色终点或范围
- 2、检查新的指示剂滴定分析方法的可靠性
- 3、样品的快速滴定