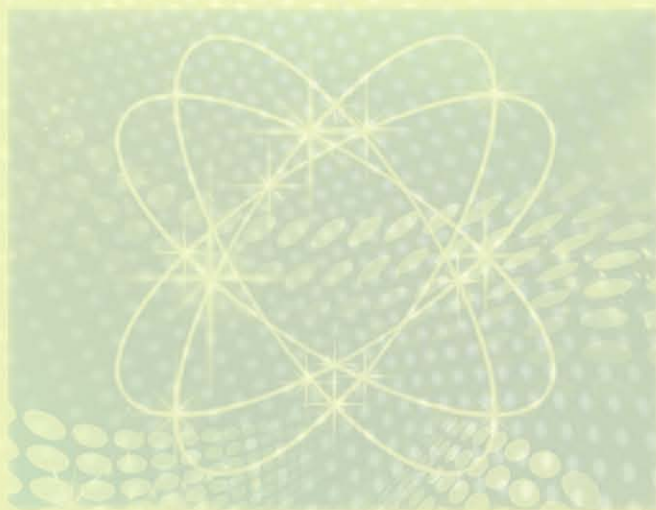


分析化学基础



目 录

项目十一 电位分析法和永停滴定法	182
任务一 电位分析法概述	182
任务二 直接电位法	189
活动一 直接电位法概述	189
活动二 直接电位法在药品检验中的应用	194
任务三 电位滴定法	196
活动一 电位滴定法概述	196
活动二 电位滴定法在药品检验中的应用	201
任务四 永停滴定法	202
活动一 永停滴定法概述	203
活动二 永停滴定法在药品检验中的应用	206
项目十二 紫外 - 可见分光光度法	210
任务一 紫外 - 可见分光光度法概述	210
活动一 紫外 - 可见分光光度法简介	210
活动二 紫外 - 可见分光光度计	216
任务二 紫外 - 可见分光光度法在药品检验中的应用	222
活动一 紫外 - 可见分光光度法定性分析	222
活动二 紫外 - 可见分光光度法定量分析	227
项目十三 红外分光光度法	236
任务一 红外分光光度法概述	236
活动一 红外分光光度法简介	236
活动二 红外光谱仪	241
任务二 红外分光光度法在药品检验中的应用	244
项目十四 薄层色谱法	251
任务一 薄层色谱法概述	251
活动一 了解色谱分析法	251
活动二 薄层色谱法简介	255
任务二 薄层色谱法在药品检验中的应用	258

项目十五 纸色谱法 264

 任务一 纸色谱法概述 264

 任务二 纸色谱法在药品检验中的应用 266

项目十六 气相色谱法 269

 任务一 气相色谱法概述 269

 活动一 气相色谱法简介 269

 活动二 气相色谱仪 277

 活动三 气相色谱条件的选择 282

 任务二 气相色谱法在药品检验中的应用 285

 活动一 气相色谱法在药品定性分析中的应用 285

 活动二 气相色谱法在药品定量分析中的应用 287

项目十七 高效液相色谱法 297

 任务一 高效液相色谱法概述 297

 活动一 高效液相色谱法概述 297

 活动二 高效液相色谱仪 303

 活动三 高效液相色谱条件的选择 306

 任务二 高效液相色谱法在药品检验中的应用 308

 活动一 高效液相色谱法在药品定性分析中的应用 309

 活动二 高效液相色谱法在药品定量分析中的应用 310

项目十八 原子吸收分光光度法 317

 任务一 原子吸收分光光度法概述 317

 活动一 原子吸收分光光度法简介 317

 活动二 原子吸收分光光度计 320

 任务二 原子吸收分光光度法在药品检验中的应用 324

项目十九 荧光分析法 334

 任务一 荧光分析法概述 334

 活动一 了解荧光分析法 334

 活动二 认识荧光分光光度计 338

 任务二 荧光分析法在药品检验中的应用 341

项目十一 电位分析法和永停滴定法

任务一 电位分析法概述

学习目标

1. 掌握电化学分析法的概念和分析原理。
2. 掌握电化学分析法的分类。
3. 掌握原电池和电解池的概念、组成和原理。
4. 掌握指示电极的概念、作用、要求和分类。
5. 掌握参比电极的概念、作用、要求和分类。

药检案例

案例 11-1 银黄口服液的 pH 值测定

应为 5.5 ~ 7.0(附录 VII G)。

案例 11-2 盐酸氯丙嗪的含量测定

取本品约 0.2 g,精密称定,加冰醋酸 10 mL 与醋酐 30 mL 溶解后,照电位滴定法(附录 VII A)。用高氯酸滴定液(0.1 mol/L)滴定,并将滴定的结果用空白试验校正。每 1 mL 高氯酸滴定液(0.1 mol/L)相当于 35.53 mg 的 $C_{17}H_{19}ClN_2S \cdot HCl$ 。

案例 11-3 盐酸克伦特罗的含量测定

取本品约 0.25 g,精密称定,置 100 mL 烧杯中,加盐酸溶液(1→2) 25 mL 使溶解,再加水 25 mL,照永停滴定法(附录 VII A),用亚硝酸钠滴定液(0.05 mol/L)滴定,每 1 mL 亚硝酸钠滴定液(0.05 mol/L)相当于 15.68 mg 的 $C_{12}H_{19}C_{13}N_2O \cdot HCl$ 。

问题探究

1. 上述案例中药品的分析检验采用了哪类分析方法?
2. 电化学分析法的分析依据是什么? 测量的电化学参数有哪些? 电化学分析法分为几类?
3. 电化学分析法进行分析检验的基本装置是什么? 分为几类?
4. 电化学分析法中是如何将物质的量转变为电参数的?
5. 什么是原电池? 原电池的基本组成包括哪些部分? 如何表示?
6. 原电池是哪类电化学分析法的基本装置? 原电池用于分析的原理是什么?
7. 什么是指示电极? 在电位分析法中的作用是什么? 分为几类?
8. 什么是参比电极? 在电位分析法中的作用是什么? 分为几类?

知识链接

一、电位分析法的概念

电化学分析法是依据电化学原理和物质的电化学性质进行分析的方法,即以试样溶液和适当的电极构成化学电池,根据电池电化学参数(如电位、电流、电导、电量等)的强度或变化情况对被测组分进行分析的方法。

根据分析中测定的电化学参数不同,电化学分析法可分为电导分析法、电位分析法、电解分析法和伏安分析法。

电位分析法是通过测量原电池的电动势来进行被测组分含量分析的电化学分析法。电位分析法分为直接电位法和电位滴定法。

二、化学电池

电化学分析法进行分析的基本装置是化学电池,化学电池是一种电化学反应器,电化学分析是通过化学电池内的电化学反应来实现的。化学电池由两个电极插入适当的电解质溶液中组成,在电极上发生电化学反应。根据电极反应是否自发进行,将化学电池分为原电池和电解池两类。

(一) 原电池

将化学能转变为电能的装置称为原电池,原电池的电极反应是自发进行的。如铜-锌原电池(图 11-1)。

上述原电池可用简式表示为: $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}(c_{\text{Zn}^{2+}})||\text{Cu}^{2+}(c_{\text{Cu}^{2+}})|\text{Cu}(+)$

根据规定,用“-”表示负极,写在左边,负极上发生氧化反应,用“+”表示正极,写在右边,正极上发生还原反应;电极的两相界面和不相混溶的两溶液之间的界面,用“|”或“;”表示;连接两溶液、消除液接电位的盐桥用“||”表示;电池中的溶液应注明浓度(活度),如有气体应注明温度和压力,如不注明,系指 25℃及 101.33kPa;固体或纯液体的浓度(活度)规定为 1;气体或均相的电极反应,不能单独组成电极,须同时使用惰性导体(如

铂、金或碳等) 以传导电流。

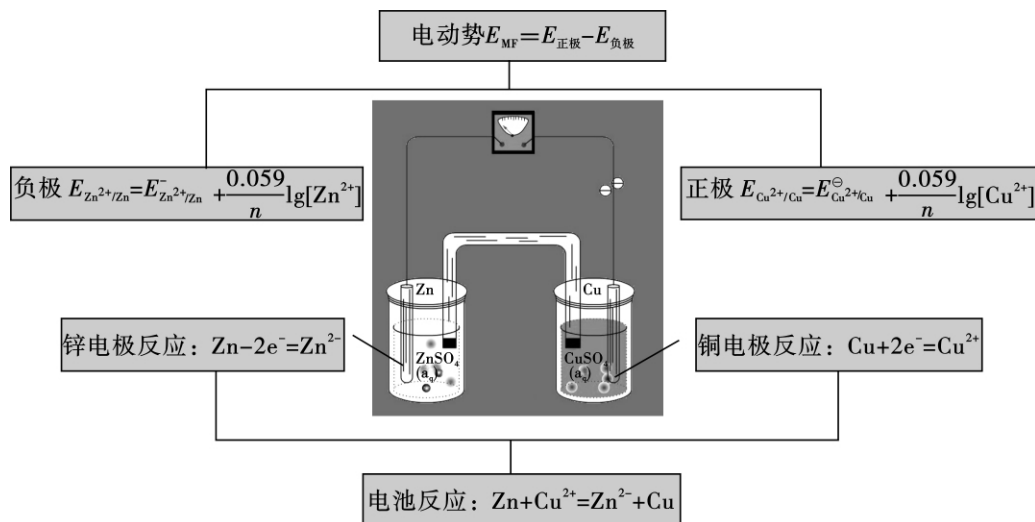


图 11-1 铜-锌原电池示意

(二) 电解池

将电能转变为化学能的装置称为电解池, 电解池的电极反应不能自发进行, 只有在两个电极上外加一电压后才能发生。如含有电对 I_2/I^- 的溶液与双铂电极组成的电解池 (图 11-2)。

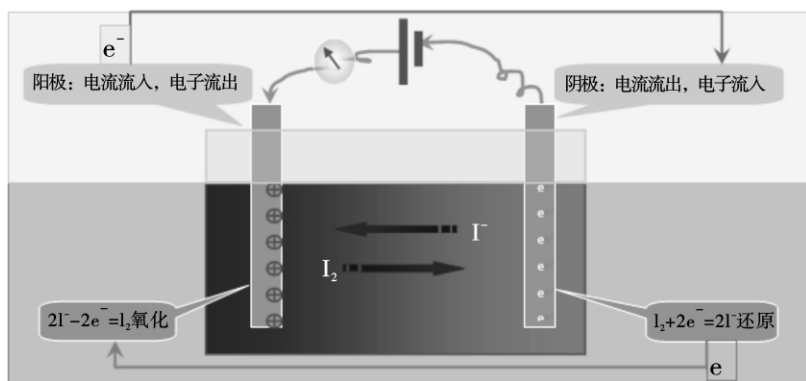
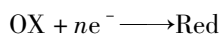


图 11-2 电解池示意

三、电位分析法的基本原理

(一) 被测组分浓度与电极电位的关系

对于某氧化-还原电对 (OX/Red) 组成的电极, 电极反应为:



电极电位(E)和物质浓度的关系遵守能斯特(Nernst)方程式:

$$E_{\text{ox/Red}} = E_{\text{ox/Red}}^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX]}{[Red]}$$

式中, E 为电极电位; $E_{\text{ox/Red}}^{\ominus}$ 为标准电极电位; R 为气体常数($8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为热力学温度(K); F 为法拉第常数(96486 C/mol); n 为电极反应中转移的电子数。

在 25°C 时,把各常数代入,将自然对数转换成常用对数,则上式可写成:

$$E_{\text{ox/Red}} = E_{\text{ox/Red}}^{\ominus} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[OX]}{[Red]}$$

(二) 电极电位的测定

理论上讲,通过测量电极电位 E ,根据能斯特方程式即可求出相应的氧化态或还原态的浓度。但实际上,单个电极的电位无法测定,因此须再选择一个电位恒定不变的电极与之组成原电池,由于此原电池的电动势与被测离子浓度的关系同样符合能斯特方程,故可根据测定的原电池电动势进行分析。

四、指示电极和参比电极

电位分析法中,必须使用两支电极和被测组分溶液组成原电池,将被测组分的浓度转变为电动势。为了使电动势和被测组分浓度之间的关系符合能斯特方程,一支电极的电位应随被测组分浓度变化,而另一支电极的电位应与被测组分浓度无关且保持不变。根据电极的作用不同,电位分析法中使用的电极可分为参比电极和指示电极。

(一) 指示电极

1. 指示电极的概念

电极电位随被测离子浓度的变化而改变的电极称为指示电极。

2. 指示电极的作用

将被测离子的浓度大小转变为一定的电极电位。

3. 指示电极的种类

(1) 金属基电极 金属基电极是以金属为基体的电极,电极电位的建立是基于电子转移反应。

①金属-金属离子电极(第一类电极)。

a. 组成:能够发生可逆氧化还原反应的金属(Ag 、 Pb 、 Cu 、 Zn 、 Hg 等)和该金属离子的溶液。

b. 电极电位:取决于溶液中金属离子的浓度。

c. 应用:测定金属离子的浓度。

d. 实例:如银电极,记为 $\text{Ag} | \text{Ag}^{+}$

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

电极电位 $E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\ominus} + 0.059 \lg [\text{Ag}^{+}]$ (25 °C)

②金属-金属难溶盐电极(第二类电极)。

a. 组成:金属表面涂上金属难溶性盐和该难溶盐的阴离子溶液。

b. 电极电位:取决于该难溶盐阴离子的浓度。

c. 应用: 测定难溶性盐相关阴离子的浓度。

d. 实例: 如 $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 电极, 记为 $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{Cl}^-$

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

电极电位 $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\ominus - 0.059 \lg [\text{Cl}^-]$ (25 °C)

③惰性金属电极(零类电极)。

a. 组成: 惰性金属(Au、Pt)与某氧化型和还原型电对的溶液(惰性金属不参与电极反应,在电极反应过程中仅起传递电子的作用)。

b. 电极电位: 取决于溶液中氧化型和还原型电对的浓度比值。

c. 应用: 测定有关电对的氧化型或还原型浓度及它们的比值。

d. 实例: 如将铂丝插入含有 Ce^{4+} 和 Ce^{2+} 溶液中组成 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{2+}$ 电对的铂电极, 记为 $\text{Pt} | \text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{2+}$ 。

电极反应 $\text{Ce}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{2+}$

电极电位 $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{2+}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{2+}}^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{2+}]}$ (25 °C)

(2) 离子选择电极 离子选择电极是一种电化学传感器,也称为膜电极。它是一种利用选择性电极膜对溶液中特定离子产生选择性响应,从而指示该离子浓度的电极。电极电位的建立是基于离子的扩散和交换反应。

4. 指示电极的基本要求

(1) 电极电位与被测离子浓度的关系符合能斯特方程。

(2) 对离子浓度响应速度快,重现性好。

(3) 结构简单。

(二) 参比电极

1. 参比电极的概念

电极电位值已知并且基本保持不变的电极。

2. 参比电极的作用

指示电极电位的测量基准。

3. 参比电极的种类

(1) 标准氢电极 标准氢电极作为测量其他电极电位的基准,国际上规定它的电极电位为零,是一级标准。但标准氢电极制作麻烦,操作条件难以控制,使用不方便,实际电位测量时很少采用。

(2) 甘汞电极(图 11-3)

①组成: 金属汞、甘汞(Hg_2Cl_2)和 KCl 溶液。

②构造: 甘汞电极由内、外两个玻璃管构成,内管盛 Hg 和 $\text{Hg} - \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 的糊状混合物,下端用石棉或纸浆类多孔物堵住,组成内部电极,上端封入一段铂丝与导线连接。外部套管内盛 KCl 溶液,电极下部与待测试液接触部分是用素烧瓷等微孔物质作隔离层,其作用是能阻止电极内外溶液的相互混合,又为内外溶液提供离子的通道,兼作测量电位时的盐桥。如图 11-4 所示。可表示为: $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl 溶液}$



图 11-3 甘汞电极

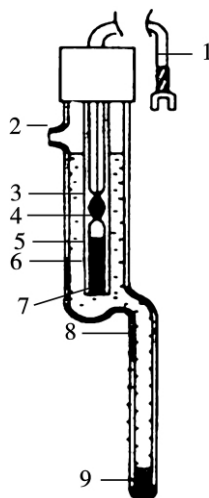


图 11-4 甘汞电极的构造

- ③电极反应: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$
④电极电位(25 ℃):

甘汞电极的电位取决于 $[\text{Cl}^-]$, 当 $[\text{Cl}^-]$ 一定时, 甘汞电极的电位为一定值, 见表 11-1。

表 11-1 不同浓度 KCl 溶液的甘汞电极的电位(25 ℃)

KCl 溶液的浓度/(mol/L)	0.1	1	饱和
电极电位 E/V	0.3337	0.2807	0.2415

- ⑤特点: 结构简单、制作容易、使用方便、电位稳定。

(3) 银-氯化银电极

- ①组成: 银、氯化银和 KCl 溶液。

②构造: 银-氯化银电极由涂镀一层氯化银的银丝插入一定浓度的氯化钾溶液中构成。电极内充溶液用素烧瓷或其他合适的微孔材料作隔层与待测溶液隔开, 其作用是阻止电极内外溶液互相混合, 如图 11-5 所示。可表示为: $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl 溶液}$ 。

- ②电极反应: $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

- ④电极电位(25 ℃):

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^\ominus - 0.0591 \lg [\text{Cl}^-]$$

银-氯化银电极的电位取决于 $[\text{Cl}^-]$, 当 $[\text{Cl}^-]$ 一定时, 银-氯化银电极的电位便为一定值, 见表 11-2。

表 11-2 不同浓度 KCl 溶液的银-氯化银电极的电位(25 ℃)

KCl 溶液的浓度/(mol/L)	0.1	1	饱和
电极电位 E/V	0.2880	0.2223	0.2000

⑤特点: 构造简单、体积小,常作玻璃电极和其他离子选择性电极的内参比电极。

4. 参比电极的基本要求

电极电位稳定,可逆性好;重现性好;制作简单;使用方便,使用寿命长。

(三) 复合电极

为使测量操作更加简便,减少测量用溶液的用量,将指示电极有标准和参比电极结合在一起,构成复合电极。如将玻璃电极和参比电极结合在一起的复合 pH 玻璃电极,如图 11-6 所示。

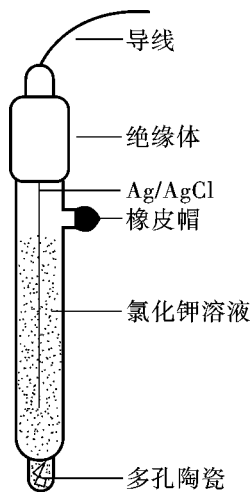


图 11-5 银-氯化银电极的构造



图 11-6 E201-9C 型复合 pH 玻璃电极

五、电位分析法的基本要求

- (1) 被测组分溶液能够与适当的电极组成原电池,表现出一定的电动势。
- (2) 原电池的电动势与被测组分的浓度之间的关系符合 Nernst 方程式。
- (3) 原电池的电动势可以准确测量。

六、电位分析法法的特点

准确度高,重现性和稳定性好;灵敏度高,选择性好(排除干扰);应用广泛(常量、微量和痕量分析);仪器设备简单,易于实现自动化。

任务二 直接电位法

学习目标

1. 知道直接电位法的概念。
2. 知道玻璃电极的测量原理和性能指标。
3. 知道直接电位法测定 pH 的原理和测定方法。
4. 会按照操作规程使用酸度计测定 pH。

活动一 直接电位法概述

药检案例

案例 11-4 纯化水的酸碱度检查

取本品 10 mL,加甲基红指示液 2 滴,不得显红色;另取 10 mL。加溴麝香草酚蓝指示液 5 滴,不得显蓝色。

案例 11-5 维生素 E 的酸度检查

置锥形瓶中,加酚酞指示液 0.5 mL,滴加氢氧化钠滴定液(0.1 mol/L)至微显粉红色,加本品 1.0 g。溶解后,用氢氧化钠滴定液(0.1 mol/L)滴定,消耗的氢氧化钠滴定液(0.1 mol/L)不得超过 0.5 mL。

案例 11-6 青霉素钠的酸碱度检查

取本品,加水制成每 1 mL 中含 30 mg 的溶液,依法测定(附录 VIIH),pH 值应为 5.0~7.5。

问题探究

1. 溶液酸碱度的测定方法有几种? 药品 pH 值的测定方法是哪一种?
2. 什么是直接电位法? 直接电位法测定 pH 值时为什么用玻璃电极作为指示电极?
3. 玻璃电极的性能指标包括哪几项?
4. 直接电位法测定 pH 值的理论依据是什么?
5. 直接电位法测定 pH 值的方法有几种? 使用条件是什么? 药品检验采用哪种方法?
6. 什么是标准 pH 值缓冲溶液? 它的作用是什么?
7. 直接电位法测定 pH 值的仪器名称是什么? 有何用途?

知识链接

一、直接电位法的概念

根据待测组分的电化学性质,选择合适的指示电极与参比电极,浸入试样溶液组成原电池,通过测量原电池的电动势,并根据能斯特方程式中电极电位与有关离子浓度的关系,直接求得待测组分含量的方法称直接电位法。

在药品检验中,pH 值测定法采用直接电位法。

二、直接电位法测定 pH 的依据

(一) 玻璃电极

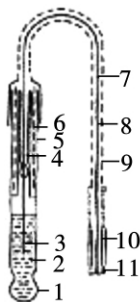
直接电位法测定溶液的 pH 值时,可使用的指示电极氢电极、氢醌电极和玻璃电极,其中以玻璃电极(图 11-7)最常用。

1. 玻璃电极的构造

由特殊组成的玻璃材料制成,把这种玻璃连接在厚壁硬质玻璃管的一端,吹制成厚度约为 0.05 ~ 0.1 mm 的球形膜,球内装有 pH 一定的内参比缓冲液〔一般用 HCl (0.1 mol/L) - KCl (0.1 mol/L) 组成〕,在溶液中插入一支银 - 氯化银电极作为内参比电极,如图 11-8 所示。可表示为: $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{Cl}^- (\text{C}_{\text{内部}}), \text{H}^+ (\text{C}_{\text{内部}}) | \text{玻璃膜} | \text{H}^+ (\text{C}_{\text{外部}})$ 。



图 11-7 玻璃电极



- 1.玻璃球膜
- 2.缓冲溶液
- 3.Ag/AgCl电极
- 4.电极导线
- 5.玻璃管
- 6.静电隔离层
- 7.电极导线
- 8.塑料绝缘线
- 9.金属隔离层
- 10.塑料绝缘线
- 11.电极接头

图 11-8 玻璃电极的构造

2. 玻璃电极的电极电位

玻璃电极是膜电极。膜电极电位的产生是由于溶液中的氢离子与敏感膜中的钠离子发生离子扩散和交换的结果。

玻璃膜浸入水溶液中后,溶液中的 H^+ 可进入玻璃膜与晶格内的 Na^+ 进行交换,但其他高价阳离子和阴离子都不能进出晶格。当玻璃电极在水中充分浸泡(浸泡 24 h 以上)后, H^+ 可向玻璃膜内渗透,并使交换反应达到平衡,在玻璃膜表面形成 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mm}$ 的水化凝胶层。在水化层外表面的几乎全被交换,越深入水化层内部,交换的数量越少,达到干玻璃层则无交换。

由于溶液中和水化凝胶层中 H^+ 浓度不同, H^+ 将由浓度高的一方向低的一方扩散, 剩下过剩的阴离子在溶液中, 最后达到动态平衡, 在两相界面上形成双电层, 产生电位差即相界电位。

由于球形膜有内、外两个界面, 内部参比溶液和内膜水化层界面上产生的相界电位称为内膜电位, 用 $E_{\text{内膜}}$ 表示, 外部溶液和外膜水化层界面上产生的相界电位称为外膜电位, 用 $E_{\text{外膜}}$ 表示, 玻璃电极的膜电位为内、外膜电位之差。玻璃电极膜电位产生如图 11-9 所示。

玻璃电极的组成除玻璃膜外, 还有内参比电极银-氯化银电极, 则玻璃电极的电极电位为:

$$E_{\text{玻}} = E_{\text{膜}} + E_{\text{内参比}} = E_{\text{玻}}^{\ominus} + 0.0591 \lg [\text{H}_{\text{外部溶液}}] = E_{\text{玻}}^{\ominus} - 0.059 \text{pH} (25\text{ }^{\circ}\text{C})$$

即玻璃电极的电位与外部溶液 pH 为直线关系, 符合能斯特方程式, 因此玻璃电极可作为溶液中氢离子浓度的指示电极, 用于测定溶液的 pH。

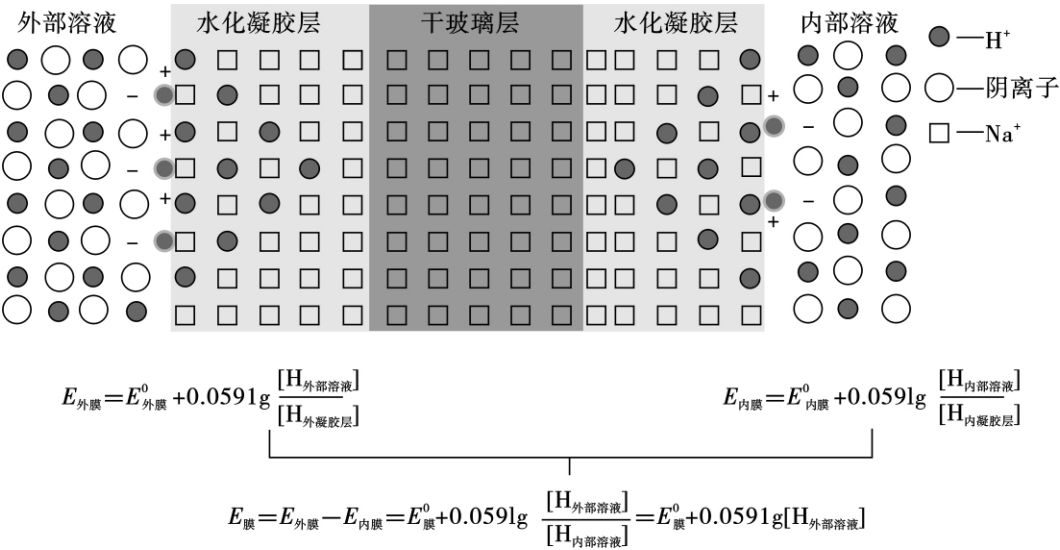


图 11-9 玻璃电极膜电位产生的示意图

3. 玻璃电极的性能

(1) 电极斜率 当溶液的 pH 变化一个单位时, 引起玻璃电极的电位变化称为电极斜率, 用 S 表示。

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}$$

S 的理论值为 $2.303RT/F$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时为 0.059 V 。玻璃电极长期使用老化, 电极斜率会变小而导致测定误差。在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时斜率低于 0.052 V 时就不宜使用。

(2) 酸差和碱差 玻璃电极的电位与溶液 pH 的关系, 只在一定范围内符合能斯特方程式。当 $\text{pH} > 9$ 时, Na^+ 相当于 H^+ 也向凝胶层扩散, 使测得的 pH 低于真实值, 产生负误差, 称为碱差或钠差。当 $\text{pH} < 9$ 时, 水分子与 H^+ 结合, 使测得的 pH 高于真实值, 产生正

误差,称为酸差。

(3) 不对称电位 从理论上说,当玻璃膜内外溶液的 pH 相同时,膜电位应该为零,但实际上往往有 1 ~ 30 mV 的电位差,这个电位差称为不对称电位。造成不对称电位的原因,可能是由于制造时玻璃膜两侧的表面张力不均,或是玻璃受机械或化学侵蚀,以及表面被吸附物质沾污等原因所造成。玻璃电极在刚浸入溶液时,不对称电位往往较大,但会随着浸泡时间的延长逐渐减小,并达到恒定。

(4) 电极的内阻 玻璃电极的内阻很大(50 ~ 500 MΩ),用其组成原电池测定电动势时,只允许有很小的电流通过,否则会引起很大的测量误差,因此测定 pH 必须使用高输入阻抗的专用电子电位计。

(5) 使用温度 玻璃电极一般使用温度为 5 ~ 45 ℃。

4. 特点

有较高的 $[\text{H}^+]$ 响应灵敏度,不受溶液中氧化剂或还原剂存在的影响,对混浊或胶体溶液均可使用。

5. 注意事项

玻璃电极(221 型)的使用范围为 $\text{pH} = 1 \sim 9$,当 $\text{pH} > 9$ 时就产生碱误差,如测定 $\text{pH} > 9$ 的溶液时,必须使用测定范围为 $\text{pH} = 1 \sim 14$ 的 231 型高碱玻璃电极;玻璃电极在使用之前必须在蒸馏水中浸泡 24 h 以上;玻璃电极不能用硫酸或乙醇洗涤;不能用于含有氟化物的酸性溶液;否则会腐蚀玻璃;玻璃膜极薄,容易损坏,使用时要特别小心。

(二) 测量电池

直接电位法测定溶液的 pH,选择玻璃电极(GE) 为指示电极,饱和甘汞电极(SCE) 为参比电极,与待测溶液组成原电池,记为: (-) 玻璃电极 | 待测溶液 | 饱和甘汞电极(+)。

(三) 电池电动势(E_{MF})

$$E_{\text{MF}} = E_{\text{SCE}} - E_{\text{GE}} = k + 0.059\text{pH}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$$

电池的电动势与溶液 pH 的关系符合能斯特方程式。

三、测定方法

(一) 理论方法

理论上,在玻璃电极、饱和甘汞电极与待测溶液组成的原电池电动势和溶液 pH 的关系式中,如果常数 k 确定,玻璃电极的斜率与理论值一致,那么,根据测量得到的电动势即可直接计算溶液的 pH,计算公式如下:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{MF}} - k}{0.059}$$

(二) 两次测量法

即一次校正法。实际测量时,虽然 $k_{\text{玻}}$ 值对同一支玻璃电极来说是一定值,但对同一种玻璃吹制的多支玻璃电极,由于内充溶液 pH、氯离子浓度的差异及吹制时造成的玻璃膜表面状态的差异, $k_{\text{玻}}$ 值会有不同。即使是同一支玻璃电极,随电极使用时间的增加, $k_{\text{玻}}$ 值会发生微小的变动,且变动值不易被准确测定。因此无法应用理论方法测量,故 pH 的

测量采用“两次测量”法。

第一次,将电极插入溶液 pH 准确已知的标准缓冲溶液中,测量电动势。

$$E_{\text{MFs}} = k_s + 0.059\text{pH}_s$$

第二次,将电极插入 pH 未知的待测溶液中,测量电动势。

$$E_{\text{MFx}} = k + 0.059\text{pH}_x$$

由于是同样的电极系统,故式中的 $k_s = k_x$, E_{MFx} 、 E_{MFs} 、 pH_s 均为已知值,两式相减后,即可计算出溶液的 pH。

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_{\text{MFx}} - E_{\text{MFs}}}{0.059}$$

按“两次测量”法的公式计算待测溶液的 pH,只要知道 E_{MFx} 和 E_{MFs} 的测量值和标准缓冲溶液的 pH_s ,无须知道 $k_{\text{玻}}$ 的具体数据,因此可以消除由于 $k_{\text{玻}}$ 是不确定性常数带来的误差。

(三) 药典方法

两次校正法。

(1) 第一次校正:用一 pH 准确已知的标准缓冲溶液与玻璃电极和饱和甘汞电极组成原电池,调节“定位”旋钮,使电动势与溶液 pH 的关系符合能斯特方程式。

$$E_{\text{MFs1}} = k_{s1} + 0.059\text{pH}_{s1}$$

(2) 第二次校正:用另一 pH 准确已知的标准缓冲溶液与玻璃电极和饱和甘汞电极组成原电池,调节“斜率”旋钮,使电动势随溶液 pH 的变化率与理论变化率一致。

$$E_{\text{MFs2}} = k_{s1} + 0.059\text{pH}_{s2}$$

(3) 用待测溶液与玻璃电极和饱和甘汞电极组成原电池,测定其电动势。

$$E_{\text{MFx}} = k_{s1} + 0.059\text{pH}_x$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{s2} + \frac{E_{\text{MFx}} - E_{\text{MFs2}}}{0.059}$$

两次校正法不仅可以消除由于 $k_{\text{玻}}$ 是不确定性常数带来的误差,而且可以消除电极斜率与理论值不一致而引起的误差,使测定结果的准确度更高。

四、标准缓冲溶液

酸度计校正用的标准缓冲溶液及其 pH 值如表 11-3。

表 11-3 酸度计校正用的标准缓冲溶液

温度/℃	草酸盐标准 缓冲液	苯二甲酸盐标准 缓冲液	磷酸盐标准 缓冲液	硼砂标准 缓冲液	氢氧化钙标准缓冲溶液 (25℃饱和溶液)
0	1.67	4.01	6.98	9.64	13.43
5	1.67	4.00	6.95	9.40	13.21
10	1.67	4.00	6.92	9.33	13.00
15	1.67	4.00	6.90	9.28	12.81
20	1.68	4.00	6.88	9.23	12.63
25	1.68	4.01	6.86	9.18	12.45
30	1.68	4.02	6.85	9.14	12.49
35	1.69	4.02	6.84	9.10	12.13
40	1.69	4.04	6.84	9.07	11.98
45	1.70	4.05	6.83	9.04	11.84
50	1.71	4.06	6.83	9.01	11.71

五、酸度计

1. 酸度计的概念

酸度计是一种专为使用玻璃电极测量溶液 pH 值而设计的电子电位计,可以测量电动势,也可以将电动势直接转换为 pH 值。

2. 酸度计的种类

目前国产酸度计的测量精度有 $\pm 0.2\text{pH}$ 、 $\pm 0.1\text{pH}$ 、 $\pm 0.02\text{pH}$ 、 $\pm 0.01\text{pH}$ 、 $\pm 0.001\text{pH}$ 五个级别。常用的有 25 型、pHS-2 型、pHS-3 型等,它们的主要差异是测量精度不同。

3. 酸度计的构造

酸度计主要包括电极和主机(电位计)两个部分。主机部分主要包括功能选择旋钮、量程选择钮、定位旋钮、斜率旋钮、温度补偿旋钮、显示装置等。

4. 药检要求 酸度计必须定期检定;精确度和准确度均应符合要求。

活动二 直接电位法在药品检验中的应用

药检案例

案例 11-7 苋星青霉素的酸碱度检查

取本品 50 mg,加水 10 mL 制成混悬液,依法测定(附录 VIH) pH 值应为 5.0~7.5。

问题探究

1. 苋星青霉素的酸碱度检查采用了哪一种分析方法?
2. 混悬液是否可以直接测量? 对测量准确度是否产生影响?
3. 校正酸度计的标准 pH 缓冲溶液应选择哪两种?
4. 直接电位法测定溶液 pH 的过程包括哪些步骤?

知识链接

按照药典规定,苋星青霉素的酸碱度检查采用的是直接电位法。直接电位法测量溶液 pH 值时,不受溶液颜色、混浊或其他氧化剂、还原剂的影响。

直接电位法测定 pH 值时,应选择两个相差约 3 个 pH 值单位的标准缓冲溶液,并使样品溶液的 pH 值处于两者之间。其中与样品溶液 pH 值接近的一个标准缓冲溶液用于进行第一次校正(定位),另一个标准缓冲溶液用于第二次校正(斜率调节)。

操作解析

一、直接电位法测定溶液 pH 值操作规程

1. 酸度计的准备

- (1) 将按照规定检定合格的酸度计,根据仪器说明书要求,接通电源预热数分钟。
- (2) 转动功能选择开关,选择 pH 测定档。
- (3) 选择“手动”温度补偿模式,用温度计测量溶液的温度,将温度补偿旋钮调节至溶液的温度;或连接温度传感器,使用“自动”温度补偿模式。
- (4) 将定位旋钮、斜率旋钮旋至规定的位置。

2. 电极的安装

将按照电极说明书要求事先处理好的电极安装在电极支架上,并于酸度计连接。

3. 试液的准备

(1) 样品溶液的准备 液体样品直接取样,置于小烧杯中。固体样品须先称取规定量的样品溶解于定量的水中进行测定或加水振摇过滤后取滤液测定。

(2) 标准缓冲溶液的选择和配制 按药典规定,应选择两个相差约 3 个 pH 值单位的标准缓冲溶液,并使样品溶液的 pH 值处于两者之间。其中与样品溶液 pH 接近的一个标准缓冲溶液用于进行第一次校正(定位)。

4. 酸度计的校正

(1) 定位 将电极插入装有与样品 pH 值接近的标准缓冲溶液的小烧杯中,轻轻摇动溶液后,调节“定位”旋钮使仪器显示的 pH 值与标准缓冲溶液的 pH 值相等。

(2) 校正斜率 将电极插入装有另一标准缓冲溶液的小烧杯中,轻轻摇动溶液后,仪器示值与标准缓冲液的 pH 值相差应不大于 $\pm 0.02\text{pH}$ 单位。否则,调节“斜率”旋钮使仪器显示的 pH 值与标准缓冲溶液的 pH 值相等。

(3) 重复上述两个操作,直至仪器示值与标准缓冲液的 pH 值相差不大于 $\pm 0.02\text{pH}$ 单位。