

HUAXUE FENXI JISHU
YU YUANLI YANJIU

化学分析技术 与原理研究

杨玲娟 陈亚玲 马茹燕 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

HUAXUE FENXI JISHU

YU YUANLI YANJIU

化学分析技术 与原理研究



杨玲娟 陈亚玲 马茹燕 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书主要讲的是化学中常见的分析技术,如滴定分析技术、色谱分析技术、分子发光分析技术、原子光谱分析技术、电化学分析技术、核磁共振波谱分析技术、质谱与质谱联用技术、生化分析技术等。另外,本书还简单介绍了化学分析方面较前沿的技术,如放射分析技术、X射线粉末衍射技术、活体分析技术、危险物品分析技术等。本书可供化学、药学、产品分析、环境监测等相关研究人员参考和学习。

图书在版编目(CIP)数据

化学分析技术与原理研究/杨玲娟,陈亚玲,马茹
燕编著. —北京:中国水利水电出版社,2014.3
ISBN 978-7-5170-1773-8

I. ①化… II. ①杨… ②陈… ③马… III. ①化学分
析 IV. ①O65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 038517 号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元泓 封面设计:崔 蕾

书 名	化学分析技术与原理研究
作 者	杨玲娟 陈亚玲 马茹燕 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址:www. waterpub. com. cn E-mail:mchannel@263. net(万水) sales@waterpub. com. cn
经 售	电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16 开本 17.25 印张 420 千字
版 次	2014 年 6 月第 1 版 2014 年 6 月第 1 次印刷
印 数	0001—3000 册
定 价	60.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

现代分析化学的研究范围和应用领域非常广泛,在推动科技的进步和社会的发展方面起着重要作用。化学分析技术是从事化学研究、开发、生产、检测和控制等人必备的专业技能。

分析科学是研究物质的组成、结构和性质等理论和方法的一门科学,并正发展为一门综合性科学,不断深入到物理、数学、计算机等领域。随着科学技术的发展,分析化学由过去的经典方法为主转向以仪器分析方法为主,仪器设备和分析方法的发展使分析技术的发展有了迅猛的突破。

仪器分析对科技的发展和社会的进步越来越重要。近年来,仪器分析逐渐向药学、医学和生物学等领域渗透,特别是在新药研究、中药等痕量分析、临床检验和复杂体系研究等方面都取得了广泛的应用,其重要性越来越大。另外,随着生命、环境和能源发展要求的不断增大,化学分析技术面临着极大挑战。

本书主要介绍化学分析技术的原理和应用,共分为10章。第1章的绪论简要阐述分析化学的形成、发展与分类;第2~9章为多种分析技术的介绍,如滴定分析技术、色谱分析技术、分子发光分析技术、原子光谱分析技术、电化学分析技术、热分析技术、质谱技术、质谱联用技术、生化分析技术;第10章讲的是新型化学分析技术。

本书在编撰过程中主要突出以下几个特点:

- (1)突出重点理论,力求理论鲜明,详略得当、层次清晰;
- (2)内容的安排以简明、易懂、实用为原则;
- (3)强调各个分析技术的实用性,部分分析技术适当引入实例;
- (4)在仪器分析技术中适当增加仪器设备的结构和功能内容;
- (5)注重理论的前沿性,在传统分析技术的基础上引入新型分析技术,以增强理论的先进性。

本书在编撰的过程中参考了大量同类书籍,并咨询了众多同行的参考意见,再次对相关作者和支持者表示感谢。由于作者能力有限,书中难免存在疏漏和错误,望广大读者批评指正。

作者
2013年11月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的发展简史	1
1.2 分析技术分类	2
第 2 章 滴定分析技术	4
2.1 酸碱滴定技术	4
2.2 氧化还原滴定技术	16
2.3 沉淀滴定技术	30
2.4 配位滴定技术	41
2.5 电位滴定技术	53
2.6 电导滴定技术	55
2.7 永停滴定技术	58
第 3 章 色谱分析技术	61
3.1 气相色谱分析技术	61
3.2 高效液相色谱分析技术	69
3.3 平面色谱技术	79
3.4 超临界色谱技术	83
3.5 离子色谱技术	87
3.6 电泳色谱技术	99
第 4 章 分子发光分析技术	105
4.1 分子荧光分析技术	105
4.2 分子磷光分析技术	118
4.3 化学发光分析技术	122
4.4 新型分子光谱分析技术	128
第 5 章 原子光谱分析技术	132
5.1 原子吸收光谱分析技术	132

5.2 原子发射光谱分析技术	143
第 6 章 电化学分析技术	159
6.1 电位分析技术	159
6.2 极谱分析技术	171
6.3 电解分析技术	184
6.4 化学修饰电极技术	186
6.5 扫描隧道电化学分析技术	189
第 7 章 核磁共振波谱分析技术	190
7.1 常用核磁共振分析技术	190
7.2 多维 NMR 技术	204
7.3 异核直接检测技术	205
7.4 超极化增强灵敏度技术	205
第 8 章 质谱与质谱联用技术	207
8.1 常用质谱分析技术	207
8.2 质谱成像技术	223
8.3 色谱-质谱联用技术	224
第 9 章 生化分析技术	236
9.1 信号放大技术	236
9.2 分子印迹分析技术	239
9.3 细胞电化学分析技术	240
9.4 生物免疫分析技术	241
第 10 章 化学分析前沿技术	245
10.1 放射分析技术	245
10.2 X 射线粉末衍射技术	252
10.3 活体分析技术	257
10.4 危险物品分析技术	259
10.5 化学分析的前沿领域	267
参考文献	269

第 1 章 绪 论

分析化学是化学学科的重要分支,它通过建立、改进和应用分析方法,对物质的化学组成、结构及现象进行定性鉴别和定量检测的科学。分析化学与物质的理化性质有关,从分析技术与方法的建立,到物质化学特征与相关信息的获取、解析和确定,均依赖于物质所特有的物理性质或化学性质。

分析化学主要是为了建立和改进分析方法,鉴别物质的化学组成与结构,测定其组成的含量,以及确定产生特定化学效应的物质基础等。

分析化学在国民经济的发展、国防力量的壮大、自然资源的开发及科学技术的进步等各个方面的作用是举足轻重的。例如,从土壤成分、化肥、农药到作物生长过程的研究;从武器装备的生产和研制到刑事犯罪案件的侦破;从资源勘探、矿山开发到“三废”的处理和综合利用,无一不需要分析化学的配合。

在医药卫生事业方面,临床检验、新药研制、药品质量控制、中药有效成分的分离和测定、药物代谢和药物动力学研究、药物制剂稳定性研究及生物利用度研究都离不开分析化学的知识。在中药学教育中,分析化学是一门重要的专业基础课,其理论知识在中药化学、中药药剂学、中药鉴定学、中药炮制学、药理学和中药制剂分析等各个学科领域都有广泛应用。

分析化学是一门获得物质的组成和结构信息的科学,这些信息对于生命科学、材料科学、环境科学和能源科学都是必不可少的,因此分析化学被称为科学技术的眼睛,是进行科学研究的基础。

分析化学起始于人们对物质组成奥秘的探索,在其过程中必然涉及一些技术和方法的使用,如通过简单的分离或提纯手段,逐步加深对组成物质中不同组分特性的了解与认识。反之,又依据物质组分特性,改进和发展所使用的技术和方法。所以,分析化学作为人们认识物质世界运动规律的有效手段与工具,在不断的实践、认识、再实践、再认识的过程中逐步形成和发展。其显著的特点表现在:

①在人们对物质世界的深入探索进程中,对新的分析技术与方法的需求不断加剧。

②其他学科以及化学相关学科的发展,尤其是与这些学科的交叉、渗透和结合,引起分析化学的革命性变革。

③科学技术研究和国民经济发展的各个领域所面对的复杂问题,促使分析技术与方法不断改进和创立。

1.1 分析化学的发展简史

现代科学技术的发展促进了分析化学迅速发展,同时,分析化学的发展也为现代科学提供了更多的关于物质组成和结构的信息。就近代分析化学而言,一般认为分析化学经历了三次巨大的变革。

(1) 第一次变革(20 世纪初)

随着物理化学的溶液平衡理论的建立,并且被引入到分析化学,从而使分析化学由一种检测技术发展成为一名具有系统理论的科学,确立了作为化学分支学科的地位。

(2) 第二次变革(20 世纪 40 年代后)

由于物理学和电子学、半导体以及原子能技术的发展,促进了分析化学中物理方法的发展,出现了以光谱分析、极谱分析为代表的仪器分析方法,改变了以化学分析为主的局面,使经典分析化学发展成为现代分析化学。

(3) 第三次变革(20 世纪 70 年代末至今)

由于生命科学、环境科学、新材料科学等发展的要求,生物学、信息科学、计算机技术的引入,分析化学的内容和任务不断地扩大和复杂;再者,由于学科之间的相互交叉与促进,特别是与生物学、信息学、计算机技术等学科的交叉与渗透,使得分析化学的新理论、新技术、新方法、新仪器不断产生和发展,已经成为人们获取物质全面信息,进一步认识自然、改造自然的重要科学工具,标志着分析化学已经发展到具有综合性和交叉性特征的分析科学阶段。

很多学科的理论 and 实际问题的解决越来越需要分析化学的参与。分析化学在许多涉及人类健康和生命安全的领域得到了充分的发挥,如食品安全、环境保护、突发事件的处理等;另一方面,分析化学建立在高灵敏度、高选择性、自动化和智能化的新方法基础上,内容随之丰富起来了。这必然要求分析化学的分析手段越来越灵敏、准确、快速、简便和自动化。

分析化学的发展趋势可概括为:

- ①在分析理论上与其他学科相互渗透。
- ②在分析方法上趋于与各类方法相互融合。
- ③在分析技术上趋于更灵敏、快速、实用、遥测、仪器化、自动化、信息化、智能化和仿生化。

1.2 分析技术分类

分析化学的技术有多种不同分类方式。

1. 按分析目的分类

按照需要解决实际问题的测量要求,分为定性分析、定量分析和结构分析。

定性分析的任务为鉴定试样的组成,即试样由哪些元素、离子、基团或者化合物组成。

定量分析的任务为测定试样中某一或某些有关组分的含量,例如,大气污染中 NO_x 、 SO_2 等的分析,继而给出了空气污染的信息。有时是测定所有组分,即全分析,此时所有分析量之和等于原始样品的质量。

结构分析的任务为研究物质内部的分子结构或晶体结构。

定量分析是最常用的分析方式。通常应先对试样进行定性分析,了解试样的组成,即对主要成分和各种微量成分进行定性,而后根据试样组成和分析要求选择适当的方法进行定量。在试样成分已知的情况下,则可直接进行定量分析。对于结构未知的化合物,则需要进行结构分析,从而确定化合物的分子结构。随着现代分析技术尤其是联用技术、计算机和信息学的发展,往往可以同时进行定性、定量和结构分析。

2. 按分析试样的用量及操作规模分类

可分为常量分析、半微量分析、微量分析和超微量分析。无机定性分析一般为半微量分析；化学定量分析一般为常量分析；进行微量分析和超微量分析时，往往采用仪器分析法。分类情况如表 1-1 所示。

表 1-1 不同分析方法的试样用量

分析方法	试样质量 (mg)	试液体积 (mL)
常量分析法	>100	>10
半微量分析法	$10\sim100$	$10\sim1$
微量分析法	$10\sim0.1$	$1\sim0.01$
超微量分析法	<0.1	<0.01

3. 按仪器属性分类

随着分析化学的发展，仪器分析已成为分析化学的主体内容，且不断丰富和发展。主要的仪器分析技术包括光学分析技术、电化学分析技术、色谱分析技术和其他分析技术等，如表 1-2 所示。

表 1-2 主要仪器分析的分类

类别	基本原理	具体方法
光学分析技术	基于被测物质与电磁辐射的相互作用产生辐射信号变化而建立的分析方法	分子光谱技术、原子光谱技术等
电化学分析技术	根据物质在溶液中的电化学性质及其变化规律而建立的分析方法	电位分析技术、库仑分析技术、极谱分析技术等
色谱分析技术	基于物质的物理化学性质及相互作用特性而建立的分离分析方法	气相色谱技术、高效液相色谱技术等
其他分析法	质谱分析技术 物质被电离形成带电离子，在质量分析器中按离子质荷比进行测定的分析方法	串联质谱技术、质谱成像技术等
	热分析技术 基于物质的质量、体积、热导或反应热等与温度之间关系，建立的分析方法	差热分析技术、热重分析技术、差示扫描量热技术

各种分析技术都有其各自的特长和局限性，且有其特定的应用范围。虽然仪器分析技术应用越来越重要，但化学分析法仍旧有着其重要的作用，始终为整个分析化学的基础。如仪器分析法通常要与样品处理、富集、分离和掩蔽等化学手段相结合，并且依靠化学方法给出标准物质作相对分析。其实化学分析法和仪器分析法是相互补充、相辅相成的。

另外，还有一些专门的、特殊的分析技术。例如，在分析过程中不损坏试样，称之为无损分析；对试样的微小空间中的物质进行分析，称之为微区分析；对固体试样的表面组成和分布进行分析，称之为表面分析；一般化验室日常生产中的分析称之为例行分析等。

第 2 章 滴定分析技术

滴定分析是将一种已知准确浓度的试剂即标准溶液滴加到一定体积的被测物质的溶液中,直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应为止,然后根据标准溶液的浓度和用量,求算被测物质含量的分析方法。因为这类分析方法是以测量容积为基础的方法,故又称容量分析。

用滴定管把标准溶液滴加到被测物溶液中的操作过程称为滴定。当滴入的标准溶液的物质的量与被测组分的物质的量正好符合化学反应方程式所表示的化学计量关系时,称反应到达了化学计量点。

滴定分析适用于常量组分的测定,准确度较高,一般情况下,测定的相对误差 $\leq \pm 0.1\%$,故常作为标准方法使用。该法所需仪器设备简单,易于操作,快速,用途广泛。因此滴定分析至今仍有重要的实用价值,是化学定量分析中很重要的一种方法。

2.1 酸碱滴定技术

酸碱滴定法以酸碱反应为基础,其特点是反应速度快、反应过程简单、完全程度高,滴定终点较易确定。因此,酸碱滴定法的应用比较广泛。酸碱滴定法的理论研究主要是研究滴定过程中溶液的 pH 值变化规律、化学计量点的确定、指示剂的选择以及终点误差的计算等。要解决上述问题,必须了解有关酸碱平衡理论。除此而外,溶液的酸碱度对其他类型的化学反应如氧化还原反应、配位反应、沉淀反应等有着重要影响。

2.1.1 概述

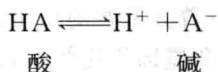
1. 酸碱的定义

酸碱质子理论认为:凡是能给出质子的物质都是酸,如 HCl 、 HAc 、 HCO_3^- 、 NH_4^+ 等都是酸。凡能接受质子的物质都是碱,如 Cl^- 、 Ac^- 、 NaOH 、 HCO_3^- 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ 等都是碱。

从酸碱质子理论定义可看出:

①酸和碱可以是分子,也可以是阳离子或阴离子。

②酸和碱不是孤立的,酸给出质子后生成碱,碱接受质子后就变成酸。例如:

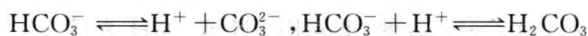


上述反应称为酸碱半反应。反应中或是 HA 失去一个质子生成其共轭碱 A^- ;或是碱 A^- 得到一个质子转变为其共轭酸 HA 。 HA 和 A^- 称为共轭酸碱对,共轭酸碱对彼此只相差一个质子,而酸碱半反应就是共轭酸碱对之间质子传递过程。

由上述反应可以看出,酸给出质子的能力越强,则酸越强,其共轭碱就越弱;反之,碱得到

质子的能力越强,碱越强,其共轭酸则越弱。

③有些物质既能体现酸也能体现碱的性质。即既能给出质子,又能接受质子。这样的物质称为两性物质。如:

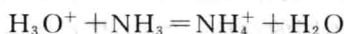


HCO_3^- 就是两性物质,按质子理论,两性物质是非常多的。

④质子理论中没有盐的概念。酸碱解离理论中的盐,在质子论中都是离子酸或离子碱,如 NH_4Cl 中的 NH_4^+ 是酸, Cl^- 是碱。

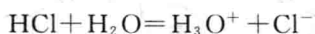
2. 酸碱反应

酸碱反应是质子转移的反应,酸给出质子而碱同时接受质子,如:



上述反应中, H_3O^+ 和 H_3PO_4 给出质子,同时 NH_3 和 OH^- 接受质子,所以上述反应都是酸碱反应。

酸碱在水中的解离过程就是酸碱与水分子之间的质子传递过程。



在酸的解离过程中, H_2O 接受质子称为碱;而在 NH_3 的解离过程中, H_2O 给出质子称为酸,所以水是两性物质。

水的自偶解离也体现了酸碱的共轭关系:



酸碱的中和反应也是酸碱之间质子的传递过程:



酸碱质子理论中没有盐的概念,也没有盐的水解反应之说。解离理论中的水解反应相当于质子理论中水与离子酸、离子碱的质子传递反应。



酸碱的质子理论扩大了酸碱的含义和酸碱反应的范围,摆脱了酸碱必须在水中发生反应的局限性,并把水溶液中的各种离子反应系统地归纳为质子传递的酸碱反应。

3. 水的离解平衡

水为两性物质,既能给出质子又能接受质子。反应式为:



这种质子在水分子之间发生的传递过程,称为溶剂水的质子自递反应。反应的平衡常数称为水的质子自递常数 K_w ,也称水的离子积。

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

为了方便,以 H^+ 代表 H_3O^+ , 则有:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

每种水溶液中都存在水的离解平衡,水的离子积适用于任何水溶液。在酸碱溶液中 H^+ 和 OH^- 的浓度一般很小,为了表示方便,通常用 pH 或 pOH 表示:

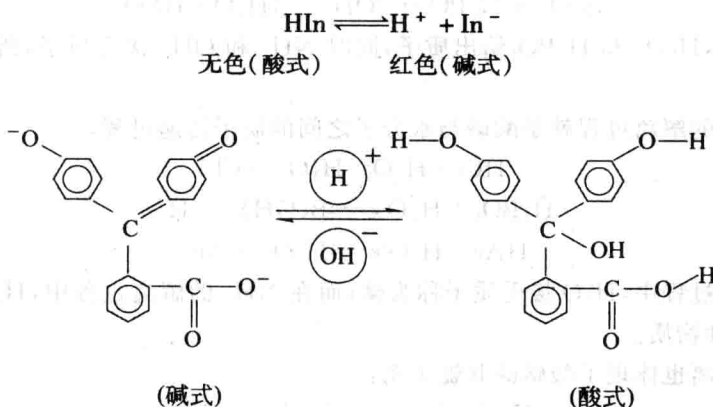
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

在 198.15 K 时,水溶液中 $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$,即 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ 。

4. 酸碱指示剂

(1)指示剂作用原理

酸碱指示剂一般为弱的有机酸或有机碱，它们在溶液中或多或少地离解成离子。其分子和离子具有不同的结构，且具有不同的颜色。例如：酚酞是一种弱酸，它在溶液中存在如下离解平衡：



指示剂的颜色和酸度有关。

离解常数

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HIn}} \cdot \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} - \lg \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

当 $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ 时, $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$ 。

由此可见,溶液的 pH 值即酸度是由 $\left\{ \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \right\}$ 决定的,也即指示剂颜色的变化是由

$$\left\{ \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \right\} \text{决定的。}$$

当 $\left\{ \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \right\} \leq \frac{1}{10}$, 即 $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 时, 溶液以 $[\text{In}^-]$ 为主要存在形式, 肉眼所见为碱性色;

当 $\left\{ \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \right\} \geq 10$, 即 $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 时, 溶液以 $[\text{HIn}]$ 为主要存在形式, 肉眼所见为酸

式色；

$$\frac{1}{10} \leq \left\{ \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \right\} \leq 10 \text{ 时, 溶液呈现为酸式和碱式的混合色。}$$

当 $[\text{HIn}]/[\text{In}^-]=1$ 时, 溶液的 $\text{pH}=\text{p}K_{\text{HIn}}$, 称为指示剂的理论变色点, 又称指示剂滴定指数 pT 。

指示剂的变色范围为人们的视觉能明显看出指示剂由一种颜色转变为另一种颜色的 pH 范围。即：

$$\text{pH}=\text{p}K_{\text{HIn}}\pm 1$$

称为指示剂的理论变色范围。

(2) 影响指示剂变色范围的因素

① 指示剂的用量。

由于指示剂本身为弱酸或弱碱, 用量过多会消耗滴定剂, 另外, 指示剂浓度大时将导致终点颜色变化不敏锐。但指示剂也不能太少, 否则颜色太浅, 不易观察到颜色的变化, 通常每 10 ml 溶液加 1~2 滴指示剂。

② 溶剂的种类。

指示剂在不同的溶剂中, $\text{p}K_{\text{HIn}}$ 值不同。例如甲基橙在水溶液中 $\text{p}K_{\text{HIn}}=3.4$, 而在甲醇中 $\text{p}K_{\text{HIn}}=3.8$ 。

③ 温度。

指示剂的变色范围和 K_{HIn} 有关, 而 K_{HIn} 随着温度的变化而变化。如 18°C 酚酞的变色范围为 $8.0\sim 10.0$, 而在 100°C 时则为 $8.0\sim 9.2$ 。因此, 滴定时应注意控制合适的滴定温度。

④ 滴定的方向。

由于肉眼对不同颜色的敏感程度不同, 滴定时应注意根据滴定的步骤选择适当的指示剂。例如, 用 NaOH 滴定 HCl 时, 选用酚酞作指示剂, 终点由无色变到红色, 变化明显, 易于辨认; 若用甲基橙作指示剂, 终点由红色变成黄色, 变色不太明显, 滴定剂易滴过量。当用 HCl 滴定 NaOH 时, 则宜选用甲基橙作指示剂。

(3) 混合指示剂

混合指示剂的颜色变化明显, 变色范围较窄。混合指示剂可分为两类。

① 惰性染料。

例如, 由甲基橙和靛蓝组成的混合指示剂, 靛蓝颜色不随 pH 改变而变化, 只作甲基橙的蓝色背景, 其单独存在和混合后的颜色随 pH 变化的如下:

甲基橙	红色	橙色	黄色
	$\text{pH}=3.1$		$\text{pH}=4.4$
靛蓝	蓝色	蓝色	蓝色
	$\text{pH}=3.1$		$\text{pH}=4.4$
甲基橙+靛蓝	紫色	灰色	绿色
	$\text{pH}=3.1$		$\text{pH}=4.4$

此类指示剂能使颜色变化敏锐,易于观察,但变色范围不变。

②两种及以上的混合物。

如溴甲酚绿和甲基红组成的混合指示剂,其单独存在和混合后的颜色随 pH 变化如下。

溴甲酚绿	黄色	绿色	蓝色
	pH=4.0	pH=5.6	
甲基红	红色	橙色	黄色
	pH=4.4	pH=6.2	
溴甲酚绿+甲基红	酒红色	浅灰色	绿色
	pH=5.1		

5. 酸碱缓冲溶液

许多药物的制备、分析测定条件等都与控制溶液的酸碱度有重要关系,许多化学反应,特别是生物体内发生的化学反应,必须在适宜而稳定的 pH 范围内才能进行,缓冲溶液常用于控制溶液的 pH。

缓冲溶液要具有缓冲酸碱的能力,需要存在抗酸和抗碱的缓冲对,组成缓冲溶液的缓冲对常见的有以下三种类型:

- ①弱酸及其对应的盐,例如 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 等。
- ②弱碱及其对应的盐,例如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 等。
- ③多元酸的酸式盐及其对应的次级盐,例如 $\text{NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 等。

缓冲溶液总是由一对共轭酸碱组成。现以 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 缓冲系为例来讨论缓冲溶液的抗酸性和抗碱性。在 $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 溶液中存在着如下解离平衡:



由于同离子效应, HAc 解离度减小,则 HAc 与 Ac^- 都具有足够大的浓度。当外加少量强酸时, H^+ 浓度增加,大量存在的共轭碱 Ac^- 立即接受质子生成难解离的 HAc ,使平衡左移。当达到新的平衡时, H^+ 离子浓度不会显著增加,溶液的 pH 不会明显下降。 Ac^- 在此起抵抗酸的作用,称之为抗酸成分。若加入少量强碱时,溶液中 $[\text{OH}^-]$ 增加, OH^- 立即接受 H^+ 生成难解离的 H_2O ,促使大量存在的 HAc 立即将质子转移给 H_2O ,平衡右移,以补充碱所消耗的那部分 H^+ ,当建立新平衡时,溶液中的 pH 也几乎不变。 HAc 在此起抵抗碱的作用,称之为抗碱成分。

缓冲溶液是由共轭酸碱对组成的,其中共轭酸是抗碱成分,共轭碱是抗酸成分。缓冲溶液因有足够浓度的抗碱成分和抗酸成分,当外加少量强酸、强碱时,可以通过解离平衡的移动来保持溶液的 pH 基本不变。需要注意的是,不同的缓冲溶液只有在有效的 pH 的范围内才能起到缓冲作用。

在实际工作中,需要配制一定 pH 的缓冲溶液,一般按下列原则和步骤进行:

- ①所选缓冲对不能对所要进行的反应产生干扰。

②选择一个缓冲对,使其中弱酸的 pK_a 尽可能与所配缓冲溶液的 pH 相等或接近,以保证缓冲溶液有较大的缓冲容量。

③为使缓冲溶液具有较大的缓冲能力,通常缓冲溶液的总浓度宜选在 $0.05 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

④按所要求的 pH ,利用缓冲公式计算所需共轭酸碱的量。配制药用缓冲溶液时,还需要考虑其稳定性及其对人体的毒副作用。如硼酸-硼酸盐缓冲液对人体有一定毒性,就不能作注射液或口服液的缓冲溶液。

2.1.2 酸碱滴定原理

不同类型的酸碱反应的化学计量点的 pH 不同,不同指示剂变色的 pH 也不同。为了减小滴定误差,必须了解滴定过程中溶液 pH 的变化,尤为重要是化学计量点前后相对误差为 $\pm 0.1\%$ 以内溶液 pH 的变化情况,以便选择一个刚好能在化学计量点附近变色的指示剂,正确地确定滴定终点。

在酸碱滴定过程中,以所加入滴定液的体积为横坐标,以相应溶液的 pH 为纵坐标,每一个滴加的滴定液体积对应一个 pH ,将这些点连成曲线,称为酸碱滴定曲线。酸碱滴定曲线能很好的描述滴定过程中溶液 pH 的变化情况,且能直观显示不同类型的反应的特点。在酸碱滴定过程中, pH 的变化的特点、滴定曲线的形状和指示剂的选择都有所不同。

1. 强酸(强碱)的滴定

滴定反应为:



现以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定 $20.00 \text{ ml} (V_0)$ 等浓度的 HCl 溶液为例进行讨论,设滴定中加入 NaOH 的体积为 $V (\text{ml})$,整个滴定过程可以分为四个阶段。

滴定前($V=0$),溶液的酸度等于 HCl 的原始浓度。

$$[H^+] = c_{\text{HCl}} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, pH = 1.00$$

滴定开始至化学计量点前($V < V_0$)这段时间内,随着滴定剂的加入,溶液中 $[H^+]$ 取决于剩余 HCl 的浓度,即:

$$[H^+] = \frac{V_0 - V}{V_0 + V} \times c_{\text{HCl}}$$

当滴入 19.98 ml NaOH 溶液时($Er = -0.1\%$)

$$[H^+] = \frac{(20.00 - 19.98)}{(20.00 + 19.98)} \times 0.1000 = 5.00 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$pH = 4.30$$

当达到化学计量点时($V = V_0$),滴入 20.00 ml NaOH 溶液时, HCl 与 NaOH 恰好完全反应,溶液呈中性, H^+ 来自水的离解。

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$pH = 7.00$$

在计量点后($V > V_0$),溶液的 pH 由过量的 NaOH 的浓度决定,即:

$$[\text{OH}^-] = \frac{V_0 - V}{V + V_0} \times c_{\text{NaOH}}$$

当滴入 20.02 ml 溶液时($E_r = +0.1\%$)

$$[\text{OH}^-] = \frac{(20.02 - 20.00)}{(20.00 + 20.02)} \times 0.1000 = 5.00 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{pOH} = 4.30$$

$$\text{pH} = 9.70$$

如此逐一计算滴定过程中各阶段溶液 pH 变化的情况,将主要计算结果列入表 2-1 中。

表 2-1 0.1000 mol · L⁻¹ NaOH 溶液滴定 0.1000 mol · L⁻¹ HCl 溶液 20.00 ml pH 变化

加入的 NaOH(ml)	HCl 被滴定百分数	剩余 HCl(ml)	过量 NaOH(ml)	[H ⁺]/(mol · L ⁻¹)	pH
0.00	0.00	20.00		1.0 × 10 ⁻¹	1.00
18.00	90.00	2.00		5.26 × 10 ⁻³	2.28
19.80	99.00	0.20		5.02 × 10 ⁻⁴	3.30
19.98	99.90	0.02		5.00 × 10 ⁻⁵	4.30
20.00	100.0	0.00		1.00 × 10 ⁻⁷	7.00
20.02	100.1		0.02	2.00 × 10 ⁻¹⁰	9.70
20.20	101.0		0.20	2.01 × 10 ⁻¹¹	10.70
22.00	110.0		2.00	2.10 × 10 ⁻¹²	11.68
40.00	200.0		20.00	2.00 × 10 ⁻¹³	12.70

以 NaOH 加入量为横坐标,以溶液的 pH 为纵坐标,绘制滴定曲线如图 2-1 所示。

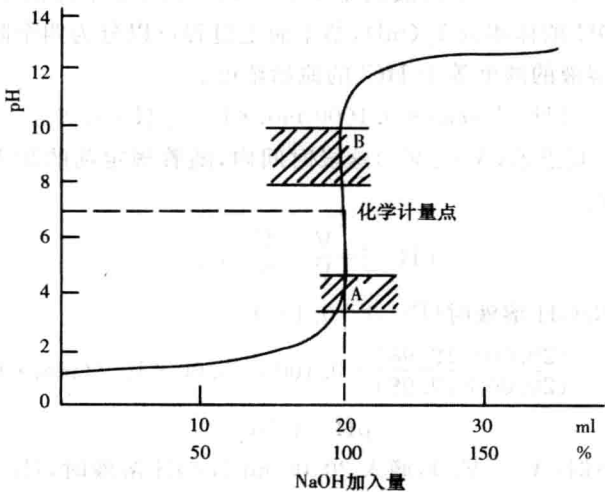


图 2-1 0.1000 mol · L⁻¹ NaOH 溶液滴定 0.1000 mol · L⁻¹ HCl 溶液 20.00 ml 的滴定曲线

由此可知,从滴定开始到加入 NaOH 液 19.98 ml 时, HCl 被滴定了 99.9%, 溶液的 pH 仅改变了 3.30 个 pH 单位, 但从 19.98~20.02 ml, 即在化学计量点前后 $\pm 0.1\%$ 范围内, 溶液的 pH 由 4.30 急剧增到 9.70, 增大了 5.40 个 pH 单位, 即 $[\text{H}^+]$ 降低了 25 万倍, 溶液由酸性突变到碱性。这种 pH 的突变称为滴定突跃, 突跃所在的 pH 范围称为滴定突跃范围。

凡在突跃范围以内能发生颜色变化的指示剂都可以在该滴定中使用, 例如酚酞、甲基红等。虽然使用这些指示剂确定的终点并非计量点, 但是可以保证由此差别引起的相对误差不超过 $\pm 0.1\%$ 。

在其他条件不变的情况下, 如果用 HCl 溶液滴定 NaOH 溶液, 其滴定曲线与上述曲线互相对称, 但溶液 pH 变化的方向相反。滴定突跃由 pH=9.70 降至 pH=4.30, 可选择酚酞和甲基红为指示剂; 若采用甲基橙, 从黄色滴定至溶液显橙色 (pH=4.0), 将产生 $\pm 0.2\%$ 的相对误差。

强碱与强酸的滴定具有较大的滴定突跃, 正是这类反应具有很高完全程度的体现。但滴定突跃的大小还与滴定剂和被滴定物的浓度有关, 如图 2-2 所示, 浓度越大, 滴定突跃亦越大。例如, 用 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 ml 的 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 突跃范围为 pH=3.3~10.7。说明强酸、强碱溶液的浓度各增大 10 倍, 滴定突跃范围则向上下两端各延伸一个 pH 单位。滴定突跃越大, 可供选用的指示剂亦越多, 此时甲基橙、甲基红和酚酞均可采用。若 NaOH 和 HCl 的浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则突跃范围为 pH=5.3~8.7, 此时欲使终点误差不超过 0.1% , 采用甲基红为指示剂最适宜, 酚酞略差一些, 甲基橙则不可使用。

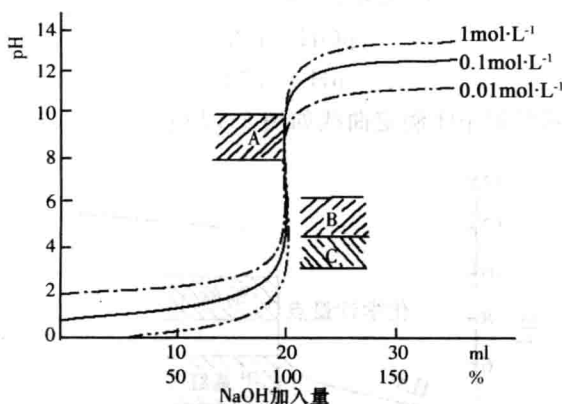


图 2-2 不同浓度 NaOH 溶液滴定不同浓度 HCl 溶液的滴定曲线

A. 酚酞; B. 甲基红; C. 甲基橙

2. 一元弱酸(碱)的滴定

以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 20.00 ml (V_0) 等浓度的 HAc 溶液为例进行讨论。滴定前, 溶液的 $[\text{H}^+]$ 根据 HAc 在水中的离解平衡计算。求得

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1000} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.89$$