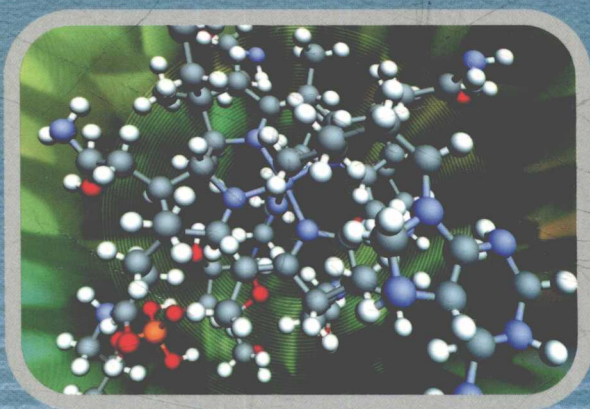


分析化学方法 及质谱技术研究

李炳龙◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

分析化学方法 及质谱技术研究

李炳龙◎著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

• 北京 •

内 容 提 要

随着科学技术的飞速发展,分析化学领域取得了巨大的成就。

本书主要阐述了分析化学概论、酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法、原子光谱分析法、分子光谱分析法、色谱分析法、经典质谱技术、质谱仪、质谱成像与联用技术等,力求突出分析化学的实用性,反映分析化学的发展和新成就。

本书结构合理,条理清晰,内容丰富新颖,可供有关的科技及分析工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学方法及质谱技术研究/李炳龙著. —北京:

中国水利水电出版社, 2017. 9

ISBN 978-7-5170-5913-4

I. ①分… II. ①李… III. ①分析化学—分析方法—
研究②质谱法—研究 IV. ①O657.63

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 236580 号

书 名	分析化学方法及质谱技术研究 FENXI HUAXUE FANGFA JI ZHIPU JISHU YANJIU
作 者	李炳龙 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:sales@waterpub.com.cn 电话:(010)68367658(营销中心)
经 售	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	北京亚吉飞数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	170mm×240mm 16 开本 19.25 印张 345 千字
版 次	2018 年 1 月第 1 版 2018 年 1 月第 1 次印刷
印 数	0001—2000 册
定 价	87.00 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

分析化学是关于研究物质的组成、含量、结构和形态等化学信息的分析方法及理论的一门科学。它是化学学科的一个重要分支,被称为工农业生产的“眼睛”、科学研究的“参谋”,可见其重要性非同一般。分析化学的研究范围和应用领域非常广泛,其广泛应用于地质普查、矿产勘探、冶金、化学工业、能源、农业、医药、临床化验、环境保护、商品检验、考古分析、法医刑侦鉴定等领域。

随着生命、材料和环境的发展变化,逐渐造成分析对象的多样性、不确定性和复杂性急剧增加,从而使分析化学的研究面临严峻挑战。化学分析已经发展成为一门以多学科为基础的综合学科,因而早有分析科学的称谓。分析科学可分为化学分析和仪器分析两大类。化学分析是分析科学的基础,用于常量分析;而仪器分析代表了分析科学的发展方向,主要用于痕量分析和复杂体系分析。正因如此,本书分别从化学分析和仪器分析两个方面进行了研究。

本书从系统性、权威性、新颖性、实用性和可操作性原则出发,按由浅入深、循序渐进的原则撰写,力求做到理论严谨、内容丰富、重点突出、层次清晰。全书共12章:第1章为分析化学概论,让读者对分析化学有一个较为初步的认识;第2~6章为化学分析部分,对各种化学分析方法进行了研究,分别为酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法、重量分析法等;第7~12章为仪器分析部分,对各种仪器分析方法进行了研究,分别为原子光谱分析法、分子光谱分析法、色谱分析法、经典质谱技术、质谱仪、质谱成像与联用技术等。

本书在撰写过程中,参考了大量有价值的文献与资料,吸取了许多人的宝贵经验,在此向这些文献的作者表示敬意。此外,本书的撰写还得到了出版社领导和编辑的鼎力支持和帮助,同时也得到了学校领导的支持和鼓励,在此一并表示感谢。由于分析化学方法发展日新月异,加之作者自身水平及时间有限,书中难免有错误和疏漏之处,敬请广大读者和专家给予批评指正。

作者

2017年7月

目 录

第 1 章	分析化学概论	1
1.1	分析化学的任务与作用	1
1.2	分析过程及分析结果的表示	2
1.3	分析化学的发展趋势	6
第 2 章	酸碱滴定法	8
2.1	水溶液中的酸碱平衡	8
2.2	酸碱滴定原理	11
2.3	酸碱指示剂	20
2.4	酸碱滴定法的应用	26
第 3 章	配位滴定法	32
3.1	EDTA 及其配合物	32
3.2	配位平衡	34
3.3	配位滴定原理	39
3.4	金属指示剂	45
3.5	配位滴定法的应用	49
第 4 章	氧化还原滴定法	55
4.1	氧化还原平衡	55
4.2	氧化还原滴定原理	62
4.3	氧化还原滴定指示剂	66
4.4	常用氧化还原滴定法及其应用	69
第 5 章	沉淀滴定法	80
5.1	沉淀溶解平衡	80
5.2	沉淀滴定原理	82
5.3	常用的沉淀滴定法	85
5.4	沉淀滴定法的应用	93
第 6 章	重量分析法	100
6.1	重量分析法概述	100

6.2	沉淀的溶解度	101
6.3	沉淀的纯度	108
6.4	沉淀的类型及其形成过程	111
6.5	沉淀重量分析法的应用	117
第 7 章	原子光谱分析法	122
7.1	原子吸收光谱法	122
7.2	原子发射光谱法	134
第 8 章	分子光谱分析法	155
8.1	紫外-可见分光光度法	155
8.2	红外吸收光谱法	173
第 9 章	色谱分析法	184
9.1	气相色谱法	184
9.2	高效液相色谱法	195
9.3	超临界流体色谱法	214
第 10 章	经典质谱技术	219
10.1	质谱及其基本原理	219
10.2	质谱中有机分子裂解	222
10.3	主要离子峰类型	223
10.4	质谱定性分析及谱图解析	250
10.5	质谱定量分析	255
10.6	质谱解析程序	257
第 11 章	质谱仪	260
11.1	概述	260
11.2	进样系统	261
11.3	离子源	263
11.4	真空系统	274
11.5	质量分析器	275
11.6	检测器和记录系统	280
11.7	串联质谱仪(法)和多级质谱仪(法)	284
第 12 章	质谱成像与联用技术	288
12.1	质谱成像技术	288
12.2	质谱联用技术	289
参考文献		301

第1章 分析化学概论

1.1 分析化学的任务与作用

分析化学的主要任务是通过各种方法与手段,应用各种仪器测试得到图像、数据等相关信息来鉴定物质体系的化学组成,测定其中有关成分的含量和确定体系中物质的结构和形态。它们分别隶属于定性分析、定量分析、结构分析和形态分析研究的范畴。

分析化学不仅对化学学科本身的发展起着重要作用,而且在国民经济、科学技术、医药卫生等各方面都有着举足轻重的作用。

1. 在化学学科发展中的作用

在化学学科发展中,从元素到各种化学基本定律(质量守恒定律、定比定律、倍比定律)的发现;原子论、分子论创立;相对原子质量测定;元素周期律建立及元素特征光谱线的发现等各种化学现象的揭示,都与分析化学的卓越贡献密不可分。在现代化学各研究领域也同样离不开分析化学,例如,中药化学活性成分的研究,采用色谱法对其各成分进行分离,得到单体化合物后使用光谱、核磁、质谱等分析方法对其进行定性、定量、确定结构。又如,在生物化学的细胞分析中,对细胞内容物蛋白质、DNA 和糖类的结构和含量进行测定等。事实上,无论是中药化学家还是生物化学家,在研究过程中均需花费大量时间获取所研究物质的定性和定量信息。

2. 在国民经济建设中的作用

在国民经济建设中,工业生产上原材料的选择,中间体、成品和有关物质的检验;资源勘探方面,天然气、油田、矿藏的储量确定;煤矿、钢铁基地的选址;农业生产中,土壤成分检定、作物营养诊断、农产品与加工食品质量检验;建筑行业中,各类建筑材料与装饰材料的品质、机械强度和建筑质量评判;商业流通领域中,商品的质量监控等都需要分析化学提供相关信息。可以说,分析化学在国民经济建设中起着不可替代的作用。

3. 在科学技术研究中的作用

在科学技术研究中,当今研究热点生命科学、材料科学、环境科学和能源科学等都涉及研究物质的组成、含量和结构等信息。例如,环境科学家在治理环境污染时首先要确定污染物的成分、分析查找污染源,再采用适当方法治理污染,而这每一步都离不开分析化学。因此,不妨说,凡是涉及化学现象的任何一种科学研究领域,分析化学都是它们所不可缺少的研究工具与手段。实际上,分析化学已成为“从事科学研究的科学”,是现代科学技术的“眼睛”。

4. 在医药卫生事业中的作用

在医药卫生事业中,临床检验、疾病诊断、新药研发、药品质量控制、中药有效成分的分离和鉴定;药物构效关系、量效关系研究;药动学、代谢组学研究;药物制剂稳定性研究;突发公共卫生事件的处理等都离不开分析化学。分析化学不仅用于发现问题,而且参与实际问题的解决。

1.2 分析过程及分析结果的表示

1.2.1 取样

根据分析对象是气体、液体或固体,采用不同的取样方法。送到分析实验室的试样量通常是很少的,但它却应该能代表整批物料的平均化学成分。

这里以矿石为例,简要说明取样的基本方法。

①根据矿石的堆放情况和颗粒的大小选取合理的取样点和采集量。

②将采集到的试样经过多次破碎、过筛、混匀、缩分后才能得到符合分析要求的试样。破碎应由粗到细进行。破碎后过筛时,应将未通过筛孔的粗粒进一步破碎,直至全部通过筛孔。

③将试样量进行缩分,使粉碎后的试样量逐渐减少。缩分一般采用四分法,即将过筛后的试样堆为圆饼状,通过中心分为四等份,弃去对角的两份,剩下的两份继续缩分至所需的采样量。

药品的抽样检验中要遵循一定的取样方案。中药分析时,除应注意品种正确外,还要注意产地和采收期等因素对化学成分与中药质量的影响。

1.2.2 试样的制备

制备的试样应适用于所选用的分析方法,一般分析工作中,除干法分析外,通常先将试样制成溶液再进行分析。试样的制备包括干燥、粉碎、研磨、分解、提取、分离和富集等步骤。在制备过程中应尽量少引入杂质,不能丢失待测组分。

1. 试样的分解

试样的分解同样是样品预处理步骤中极为重要的一环。

(1) 试样分解原则

一般试样的分解应遵循如下要求和原则。

①分解完全。这是分析测试工作的首要条件,应根据试样的性质,选择适当的溶(熔)剂、合理的溶(熔)解方法和操作条件,并力求在较短时间内将试样分解完全。

②避免待测成分损失。分解试样往往需要加热,有些甚至蒸至近干。这些操作往往会发生暴沸或溅跳现象,使待测组分损失。此外,加入不恰当的溶剂也会引起组分的损失。

③不能额外引入待测组分。在分解试样过程中,必须注意不能选用含有被测组分的试剂和器皿。

④不能引入干扰物质。防止引入对待测组分测定引起干扰的物质。这主要是要注意所使用的试剂、器皿可能产生的化学反应而干扰待测组分的测定。

⑤适当的方法。选择的试样分解方法与组分的测定方法相适应。

⑥与溶(熔)剂匹配的器皿。根据溶(熔)剂的性质,选用合适的器皿。因为有些溶(熔)剂会腐蚀某些材质制造的器皿,所以必须注意溶(熔)剂与器皿间的匹配。

(2) 分解试样方法

①湿法分析。大多数分析方法为湿法分析,需要分解试样并将待测组分转入溶液方能进行测定。常用的分解试样的方法为酸溶法,少数试样可采用碱溶法,一些不易溶解的试样可采用熔融法。

②酸溶法。酸溶法是利用酸的酸性、氧化性或还原性和配位性将试样中的被测组分转移入溶液中的一种方法。这是一种最常用的分解试样方法,所采用的酸有盐酸、硝酸、磷酸、氢氟酸和高氯酸等。为了提高酸分解的效果,除了采用单一酸作为溶剂外,也常用两种或两种以上的混合酸对某些

较难分解的试样进行处理。

③碱熔法。常用的碱性熔剂有碳酸钾、碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠、过氧化钠或它们的混合物。碱熔法常用于酸性氧化物、酸不溶残渣等酸性试样的分解。近年来,由于采用聚四氟乙烯坩埚在微波炉中熔融试样,简化了操作程序,加快了熔融速度。

2. 试样的分离处理

为了避免分析测定过程中其他组分对待测组分的干扰,在试样分解后有时还应进行分离处理,以便得到足够纯度的物质供下一步分析测定。常用的分离方法有沉淀分离法、萃取分离法、色谱分离法等。此外,还可利用蒸馏、挥发、电泳与电渗、区域熔融、泡沫分离等手段进行分离。有些情况下可利用掩蔽剂掩蔽干扰成分消除干扰,以简化操作手续。

1.2.3 分析测定

一个分析试样的分析结果都需要进行测定。进行实际试样测定前必须对所用仪器进行校正。实际上,实验室使用的计量器具和仪器都必须定时经过权威机构的校验。所使用的具体分析方法必须经过认证以确保分析结果符合要求。定量方法认证包括准确度、精密度、检出限、定量限和线性范围等的确定。

1.2.4 分析结果的计算

根据分析过程中有关反应的计量关系及分析测量所得数据,计算试样中待测定组分的含量。对测定结构及其误差分布情况,应用统计学方法进行评价,例如,平均值、标准差、相对标准差、测量次数和置信度等。

1.2.5 分析结果的表示方法

1. 被测组分的表示形式

对所测定的组分通常有以下几种表示形式。

①以实际存在的型体表示测定结果以实际存在型体的含量表示。如水质理化检验中测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 NO_2^- 等,其测定结果直接以其实际存在型体的含量表示。

②以元素形式表示将测定结果折算为元素的含量表示。如进行 Fe、Mn、Al、Cu、N、S 等元素分析,测定结果常以元素的含量表示。

③以氧化物形式表示将测定结果折算为氧化物的含量表示。如中国表示水的硬度的方法是将被测得的钙、镁的量折算成 CaO 的质量,以每升水中含有 CaO 的质量表示,并且规定 1 L 水中含有相当于 10 mg 的 CaO 为 1 度(°dH)。

④以化合物的形式表示将测定结果折算为化合物的含量表示,如用重量法测定试样中 S,测定结果以 BaSO₄ 的含量表示。

以上所列的四种表示形式只是一般的规则,实际工作中往往按需要或历史习惯表示。

2. 被测组分含量的表示方法

被测组分的含量通常以单位质量或单位体积中被测组分的量来表示。由于试样的物理状态和被测组分的含量不同,其计量方法和单位不同。

(1) 固体试样

固体试样中某一组分的含量,用该组分在试样中的质量分数 ω 表示。

$$\omega = \frac{m}{m_s}$$

式中, m 和 m_s 分别为被测组分和试样的质量, g。

如果被测组分为常量组分,则 ω 的数值可用百分率(%)表示,这里的“%”是表示质量分数,如 $\omega = 0.25$,可记为 25%;如果被测组分含量很低,则 ω 可用指数形式表示,如 $\omega = 1.5 \times 10^{-5}$,也可以用不等的两个单位之比表示, $\mu\text{g/g}$ 、 ng/g 等表示。

(2) 液体试样

液体试样的分析结果一般用物质的量浓度 c 表示,单位为 mol/L、mmol/L 等。在卫生检验工作中,被测物质往往以多种形态存在,没有固定的摩尔质量,因此,测定结果常用质量浓度 ρ 表示,单位为 g/L、mg/L、 $\mu\text{g/L}$ 、mg/mL 或 $\mu\text{g/mL}$ 等。

(3) 气体试样

气体试样中被测组分的含量表示方法,随其存在状态不同分为两种。

①质量浓度。用每立方米气体中被测组分的质量表示,单位为 mg/m^3 。目前,空气污染物浓度大都采用这种表示方法,如空气中 SO₂ 的浓度用 mg/m^3 表示。

②体积分数。当被测组分以气体或蒸气状态存在时,其含量可用体积分数,即以每立方米气体中所含被测物质的体积表示,单位为 mL/m^3 。

1.3 分析化学的发展趋势

环境科学、材料科学、宇宙科学、生命科学以及化学学科的发展,既促进了分析化学的发展,又对分析化学提出了更高的要求。现代分析化学已不再局限于测定物质的组成和含量,它实际上已成为“从事科学研究的科学”,正向着更深、更广阔的领域发展。当前的发展趋势主要表现在以下几个方面。

1. 智能化

智能化主要体现在计算机的应用和化学计量学的发展方面。计算机在分析数据处理、实验条件的最优化选择、数字模拟、专家系统和各种理论计算的研究中以及在农业、生物、环境测控与管理中都起着非常重要的作用。

2. 自动化

自动化主要体现在自动分析、遥测分析等方面。如遥感监测地面污染情况,就可以通过植物的种类、长势及其受害程度,间接判断土壤受污染的程度,这是因为植物受污染后发生的生理病变可在陆地卫星影像上有明显的显示。又如,红外遥测技术在环境监测(大气污染、烟尘排放等),流程控制,火箭、导弹飞行器尾气组分测定等方面具有独特作用。

3. 精确化

精确化主要体现在提高灵敏度和分析结果的准确度方面。如激光微探针质谱法对有机化合物的检出限量为 $10^{-15} \sim 10^{-12}$ g,对某些金属元素的检出限量可达 $10^{-20} \sim 10^{-19}$ g,且能分析生物大分子和高聚物;电子探针分析所用试液体积可低至 1 012 mL,高含量的相对误差值已达到 0.01% 以下。

4. 微观化

微观化主要体现在表面分析与微区分析等方面。如电子探针、X 射线微量分析法可分析半径和深度为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 的微区,其相对检出限量为 0.01%~0.1%。

分析化学的发展必须也必将和当代科学技术的发展同步进行,并将广泛吸收当代各种技术的最新成果,如化学、物理、数学与信息学、生命科学、计算科学、材料科学、医学等,利用一切可以利用的性质和手段,完善和建立

新的表征、测定方法和技术,并广泛应用和服务于各个科学领域。同时计算机技术、激光、纳米技术、光导纤维、功能材料、等离子体、化学计量学等新技术、新材料和新方向同分析化学的交叉研究,更促进了分析化学的进一步发展。因此,分析化学已经不是单纯提供信息的科学,它已经发展成一门以多学科为基础的综合性科学。它将继续沿着高灵敏度(达原子级、分子级水平)、高选择性(复杂体系)、快速、简便、经济、分析仪器自动化、数字化、计算机化和信息化的纵深方向发展,以解决更多、更新、更复杂的课题。

第2章 酸碱滴定法

2.1 水溶液中的酸碱平衡

酸碱滴定法是以质子转移反应为基础的滴定分析方法,它包括水溶液和非水溶液中进行的酸碱滴定法两大类。一般酸、碱以及能与酸、碱直接或间接发生质子转移反应的物质,几乎都可以用酸碱滴定法滴定,因此应用十分广泛。

酸碱滴定的理论基础是酸碱平衡,它不仅决定酸碱滴定反应进行的程度,而且影响溶液中其他的平衡过程,如碳酸钙、草酸钙溶解于酸,高锰酸钾在不同酸碱性条件下被还原成不同价态,向铜氨络离子的溶液中加入过量强碱会产生氢氧化铜沉淀的现象,就是酸碱平衡影响沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡的例子。通过控制溶液的酸碱性,可以达到改变溶液中物质存在形式——也就是反应条件的目的。可见,处理好酸碱平衡是研究其他平衡过程、控制滴定反应条件的基础。

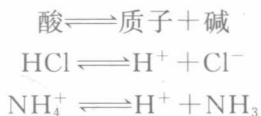
2.1.1 酸碱质子理论

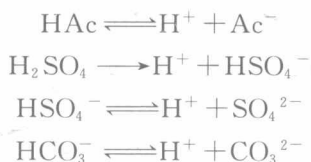
酸碱质子理论认为:凡是能给出质子的物质都是酸,如 HCl 、 HAc 、 HCO_3^- 等都是酸。凡能接受质子的物质都是碱,如 Cl^- 、 Ac^- 、 NaOH 、 HCO_3^- 等都是碱。

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。相应的酸碱之间存在的互相依存关系称为共轭关系。这种因得失一个质子而互相转变的每一对酸碱称为共轭酸碱对。下面列出一些共轭酸碱对:





可以看出,给出质子的能力越大,酸越强,其共轭碱就越弱;给出质子的能力较弱,其共轭碱则较强。

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。例如,



HCO_3^- 就是两性物质,按质子理论,两性物质是非常多的。

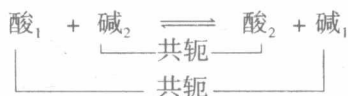
④质子理论中没有盐的概念。酸碱解离理论中的盐,在质子论中都是离子酸或离子碱,如 NH_4Cl 中的 NH_4^+ 是酸, Cl^- 是碱。

2.1.2 酸碱反应的实质

酸碱质子理论不仅扩大了酸和碱的范围,还可以把解离理论中的解离作用、中和作用、水解作用等统统包括在酸碱反应的范围之中,皆可看作是质子传递的酸碱反应,酸碱反应的实质就是酸碱之间的质子传递。

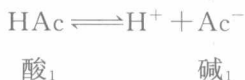
共轭酸碱体系中的酸或碱是不能独立存在的,即酸碱半反应都不能单独发生。因而当溶液中某一种酸给出质子后,必须有另一种能接受质子的碱存在才能实现。

酸碱反应的一般式可写为

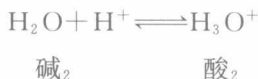


现以醋酸在水溶液中水解为例:

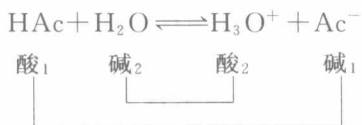
半反应 1



半反应 2



总反应



其结果是质子从 HAc 转移到 H_2O , 溶剂 H_2O 起着碱的作用, 才使得 HAc 的解离得以实现。通常为书写方便, 将 H_3O^+ 简写成 H^+ , 以上反应式可简写为



需要注意的是, 这个简化式代表的是一个完整的酸碱反应, 而不是酸碱半反应。

酸碱质子理论中, 酸碱反应实际上是两个共轭酸碱对共同作用的结果, 其实是质子的转移。比如说, H_2O 在水中的离解就是 HCl 与 H_2O 之间的质子转移作用, 是由 $\text{HCl}-\text{Cl}^-$ 与 $\text{H}^+-\text{H}_2\text{O}$ 两个共轭酸碱对共同作用的结果。

2.1.3 酸碱反应的平衡常数

酸碱反应进行的程度可以用平衡常数的大小来衡量, 其中最基本的是酸(碱)解离平衡常数和水的自递常数。例如, 酸在水溶液中的解离,



反应的平衡常数称为酸解离常数, 用 K_a 表示,

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (2-1)$$

又如, 碱在水溶液中的解离,



反应的平衡常数称为碱解离常数, 用 K_b 表示:

$$K_b = \frac{a_{\text{OH}^-} a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} \quad (2-2)$$

式(2-1)和式(2-2)为标准平衡常数, 即活度平衡常数, a 表示活度, 在稀溶液中, 通常将溶剂的活度系数视为 1。活度和溶度可以通过活度系数相互转换, 活度系数和溶液的离子强度有关。由于反应经常在较稀溶液中进行, 所以通常忽略离子强度的影响, 这样, 活度系数就可以视为 1, 即可用平衡溶度代替活度, 式(2-1)可写为

$$K_a^c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

式中, K_a^c 被称为浓度常数。

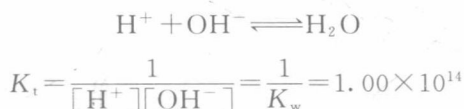
2.2 酸碱滴定原理

酸碱滴定过程中,随着滴定剂不断地加入到被滴定溶液中,溶液的 pH 不断地变化,根据滴定过程中溶液 pH 的变化规律,选择合适的指示剂,才能正确地指示滴定终点。下面通过几种类型的酸碱滴定过程的讨论,掌握酸碱滴定原理。

2.2.1 强酸(碱)的滴定

滴定反应的平衡常数叫作滴定常数,它反映滴定反应进行的完全程度,一般用 K_t 表示。

强酸与强碱的滴定反应式为



可以看出,强酸强碱滴定反应的滴定常数 K_t 值特别大,强酸强碱滴定反应也是在水溶液中反应程度最完全的酸碱滴定。

1. 滴定曲线

现以 0.100 0 mol/L NaOH 溶液滴定 20.00 mL(V_0)等浓度的 HCl 溶液为例,来讨论滴定过程中溶液 pH 的变化,假设滴定中加入 NaOH 的体积为 $V(\text{mL})$ 。

(1) 滴定开始前

溶液的组成为 HCl(0.100 0 mol/L, 20.00 mL), 此时($V_b=0$), 溶液的酸度等于 HCl 的初始浓度。

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} = 0.100 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 1.00$$

(2) 滴定开始至化学计量点前

溶液的组成为 HCl+NaCl, 此时溶液中的 $[\text{H}^+]$ 取决于剩余 HCl 的浓度, 即

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

例如, 当滴入 19.98 mL NaOH 溶液时(化学计量点前 0.1%):