

HUAXUE FENXI FANGFA
YU JISHU YANJIU

化学分析方法 与技术研究

苏候香 白慧云 陈亚红 编著

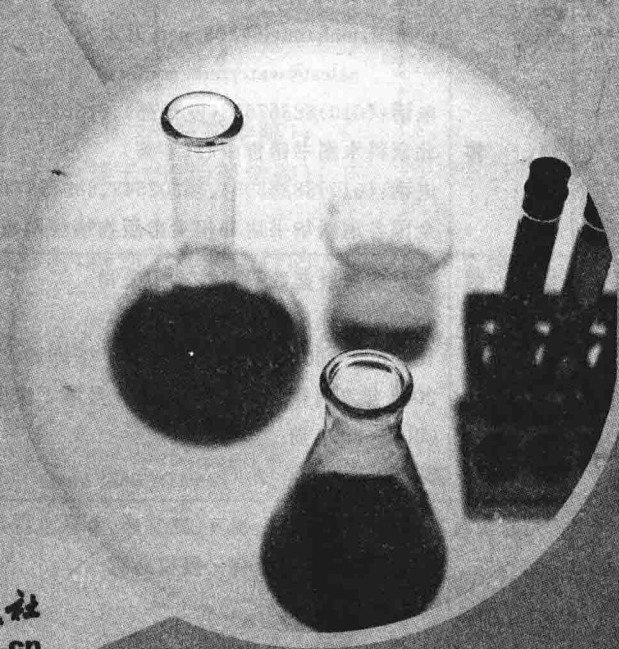


中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

HUAXUE FENXI FANGFA
YU JISHU YANJIU

化学分析方法 与技术研究

苏候香 白慧云 陈亚红 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

全书包括了绪论、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、电化学分析法、色谱分析法和复杂物质分析法 11 章的内容。书中每一章都科学有层次地介绍了化学分析方法的基本内容和理论知识,体系完整,重点突出,语言简明扼要,文字流畅,注重实例,强调理论与实践的结合。本书适合作为从事化学分析、仪器分析、过程分析等相关领域的科研或技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学分析方法与技术研究/苏候香,白慧云,陈亚红编著. —北京:中国水利水电出版社,2013.9

ISBN 978-7-5170-1280-1

I. ①化… II. ①苏… ②白… ③陈… III. ①化学分析—研究 IV. ①O651

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 225943 号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:张玉玲 封面设计:崔 蕾

书 名	化学分析方法与技术研究
作 者	苏候香 白慧云 陈亚红 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 16.75 印张 407 千字
版 次	2013 年 9 月第 1 版 2013 年 9 月第 1 次印刷
印 数	0001—3000 册
定 价	62.00 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

分析化学是发展和应用各种方法、仪器和策略,以获得有关物质在空间和时间方面组成和性质的一门学科,包括化学分析和仪器分析两部分,是化学的一个重要分支,是研究物质及变化的重要方法之一。分析化学的研究范围和应用领域非常广泛,在矿物学、地质学、环境学、海洋学、天文学、生物学、医药学、农业科学和材料科学等方面都起着重要作用,这些科学都需要用分析化学作为研究手段来解决研究中的问题。

分析化学是研究物质化学组成、含量和结构的一门科学,其主要任务是运用各种各样的分析方法来获得信息,然后通过分析这些信息得出的数据确定物质体系的化学组成、有关成分的含量、物质的结构和形态。

本书详尽地介绍了化学分析和仪器分析的各种方法。全书共有 11 章,主要包括了绪论,化学分析方法中的酸碱滴定法、配位滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和重量分析法,以及仪器分析方法中的原子光谱分析法、分子光谱分析法、电化学分析法、色谱分析法和复杂物质分析法,还有一些其他仪器分析法,每章都简明扼要地阐述了各种分析方法的基本原理,而且用了很多实例来加深读者对其原理的理解。比如在撰写第 2 章酸碱滴定法时,强酸强碱滴定、一元弱酸的滴定和多元酸的滴定都用实例很详细地阐述了各种方法的原理。

本书的写作特点可以总结为:

1. 科学、有层次地阐述基本内容和理论知识。
2. 在撰写过程中,力求做到阐述时语言简明扼要,文字流畅通顺,避免重复叙述。
3. 使用表格和图标使读者能更直观了解本书。
4. 注重实例应用,强调理论和实验相结合。

全书由苏侯香、白慧云、陈亚红撰写,具体分工如下:

第 2 章、第 4 章、第 8 章、第 9 章第 2 节~第 5 节:苏侯香(吕梁学院);

第 1 章、第 3 章、第 5 章、第 6 章、第 9 章第 1 节:白慧云(长治医学院);

第 7 章、第 10 章、第 11 章:陈亚红(周口师范学院)。

本书在撰写过程中参阅了大量的著作与文献资料,得到了许多同行的大力帮助和支持,在此,向有关作者、同行表示感谢!

由于作者水平有限,本书虽经过多次修正,仍难免有疏漏和不当之处,热忱欢迎专家、学者批评指正。

作者

2013 年 7 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 分析化学的形成与发展	1
1.2 化学分析方法的分类	2
1.3 试样分析的基本程序	3
第 2 章 酸碱滴定法	6
2.1 概述	6
2.2 水溶液中的酸碱平衡	6
2.3 酸碱指示剂	8
2.4 酸碱滴定曲线	14
2.5 酸碱滴定方式	23
2.6 非水滴定法	26
第 3 章 配位滴定法	32
3.1 概述	32
3.2 EDTA 及其配合物	33
3.3 配位平衡	36
3.4 配位滴定法原理	41
3.5 提高配位滴定选择性的方法	50
3.6 配位滴定方式	53
第 4 章 氧化还原滴定法	55
4.1 概述	55
4.2 氧化还原平衡	55
4.3 氧化还原滴定	61
4.4 常用氧化还原滴定法	66
第 5 章 沉淀滴定法及重量分析法	79
5.1 概述	79
5.2 常用重量分析法	81
5.3 常用沉淀分析法	94

第 6 章	原子光谱分析法	102
6.1	原子光谱分析法	102
6.2	原子发射光谱分析法	105
第 7 章	分子光谱分析法	127
7.1	紫外-可见分光光度法	127
7.2	红外光谱法	139
7.3	分子发光分析法	150
第 8 章	电化学分析法	158
8.1	电位分析法	158
8.2	极谱法和伏安法	168
8.3	库仑分析法	175
8.4	永停滴定法	179
8.5	新型电化学分析法	181
第 9 章	色谱分析法	184
9.1	经典液相色谱法	184
9.2	高效液相色谱法	189
9.3	气相色谱法	200
9.4	毛细管电泳法	208
9.5	超临界液体色谱	213
第 10 章	复杂物质分析法	217
10.1	分离及富集方法	217
10.2	复杂物质分析示例	231
第 11 章	其他仪器分析法	234
11.1	热分析法	234
11.2	表面分析法	238
11.3	质谱法	243
11.4	拉曼光谱法	253
11.5	流动注射分析	256
参考文献		260
索引		261
后记		262

第 1 章 绪 论

1.1 分析化学的形成与发展

分析化学 (Analytical Chemistry) 是通过建立、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。

分析化学应该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”的往复过程中逐步形成和发展。其显著的特点表现在:

(1) 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。

进入 20 世纪,一些重大的科学发现为新方法的建立和发展提供了良好的基础,分析化学学科的发展经历了三次重大变革。第一次是在 20 世纪初,由于物理化学溶液理论的发展,为分析化学提供了理论基础,建立了溶液四大平衡理论,使分析化学由一种技术发展成为一门科学。第二次变革发生在第二次世界大战前后,物理学和电子学的发展,促进了各种仪器分析方

法的发展,改变了经典分析化学以化学分析为主的格局。第三次变革始于 20 世纪 70 年代,信息时代的到来,生命科学、环境科学、材料科学等学科发展的需要与相互促进,使分析化学成为当代最富活力的学科之一。现代分析化学完全能提供各种物质的组成、含量、结构、分布、形态等全面的信息。而微区分析、无损分析、联用技术、在线检测等新技术、新方法的应用正使分析化学向更高的境界发展,孕育着一次新的飞跃。

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)在分析方法上趋于各类方法相互融合。

(3)在分析技术上趋于更灵敏(达原子级、分子级水平)、快速、实用(如实现在线分析、原位分析、活体分析和实时分析等)、遥测、仪器化、自动化、信息化、智能化和仿生化。

1.2 化学分析方法的分类

分析方法是分析化学的基本组成部分,通常依据不同的分析任务、分析对象、测定原理、试样用量和任务性质等,可以对分析方法进行较为系统的分类,如表 1-1 所示,以便读者了解分析方法的特殊作用和实际应用。

表 1-1 常用分析方法分类

	依据	名 称	应 用
I	分析任务	定性分析	鉴别物质是由哪些元素、原子团或化合物所组成
		定量分析	测定物质中有关组分的含量
		结构分析	研究物质的分子结构、晶体结构或分子形态
II	分析对象	无机分析	无机物质,如冶金分析、地质分析、材料分析等
		有机分析	有机物质,如药物分析、生物分析等
III	测定原理	化学分析	以物质的化学反应及其计量关系为基础的分析方法,又称经典分析法,如重量分析法、容量分析法等
		仪器分析	以物质的物理性质和物理化学性质为基础的分析方法。又称物理分析法和物理化学分析法
IV	试样用量 组分含量	常量分析	试样质量>0.1 g,或试液体积>10 ml,或被测组分含量>1%
		半微量分析	试样质量 0.01~0.1 g,或试液体积 1~10 ml
		微量分析	试样质量 0.1~10 mg,或试液体积 0.01~1 ml,或被测组分含量<0.01%~1%
		超微量分析	试样质量<0.1 mg,或试液体积<0.01 ml,或被测组分含量<0.01%

续表

	依据	名 称	应 用
V	任务性质	例行分析	一般分析实验室对日常生产流程中的产品质量指标进行检查控制的分析
		仲裁分析	不同企业部门间对产品质量和分析结果有争议时,提请权威分析测试部门进行的裁判分析

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。主要的仪器分析方法包括光学分析法、电化学分析法、色谱分析法和其他分析法等,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
光学分析法		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	分子光谱法、原子光谱法、化学发光法
电化学分析法		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	电位分析法、库仑分析法、伏安分析法、极谱分析法等
色谱分析法		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	气相色谱法、高效液相色谱法、毛细管电泳法等
其他分析法	质谱分析法	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	有机质谱法、生物质谱法
	热分析法	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、热重法、差示扫描量热法
	放射分析法	利用物质的放射性同位素进行分析的方法	放射化学分析法、放射免疫分析法

1.3 试样分析的基本程序

1.3.1 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。在取样过程中最重要的一点是要使分析试样具有代表性,否则分析工作将毫无意义,甚至会导致得到错误的结论。

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。首先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。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。破碎应由粗到细的进行。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。缩分的目的是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。

1.3.2 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,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

为保证分析结果的正确性,试样分解必须完全,分解过程中,待测组分不应挥发或溅失。

由于试样的性质不同,采用分解的方法也不同。常用的分解方法有熔融和溶解。熔融就是将试样和固体熔剂混合,在高温下熔融,使待测组分转变为可溶于水、酸、碱或其他溶剂的化合物;溶解就是将试样溶解在水、酸、碱或其他溶剂中。熔(溶)解分解法应根据试样的性质选择熔(溶)剂。除在常温和加热熔(溶)解外,可采用在封闭容器内微波分解技术。利用试样和适当的熔(溶)剂吸收微波产生热量加热试样加速其分解。

(1)熔融分解法根据所用的熔剂性质可分为酸熔法和碱熔法两种。

①酸熔法碱性试样常采用酸熔法分解,常用的酸性熔剂有焦硫酸钾($K_2S_2O_7$)或硫酸氢钾($KHSO_4$)。这种熔剂在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上可与碱性或中性氧化物作用而生成可溶性硫酸盐。

②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(如硅酸盐、黏土、酸性炉渣)、酸不溶残渣等酸性试样的分解。近年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)溶解分解法溶解法比较简单,所以分解试样尽可能采用此法,当试样不溶解或溶解不完全时,才用熔融法分解。溶解试样常用的溶剂有以下几种。

①水。水溶法是最简便的方法,能溶于水的试样有硝酸盐、醋酸盐、铵盐、钾盐、钠盐及大部分氯化物、硫酸盐,有机的低级醇、多元醇、多元酸、糖类、氨基酸及有机酸的碱金属盐等。

②酸。对在水中不溶解的试样可采用酸溶法溶解,常用的溶剂有 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 HClO_4 、 HF 及它们之间按不同配合比例组成的混合酸。酸溶法主要是利用溶剂的酸性、氧化还原性和形成配合物的作用使试样溶解。

③碱。对在水及酸中不溶的某些试样可采用碱溶法溶解。常用溶剂有 NaOH 、 KOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 等。例如常用 $20\% \sim 30\%$ 的 NaOH 溶液分解铝、铝合金及其他某些酸性氧化物。

④有机溶剂常用于溶解有机试样中的某些组分。如中药有机试样中的某些待测组分常采

用醇、乙酸乙酯、丙酮、卤代烷、石油醚等溶剂溶解。根据相似相容原理,一般极性有机化合物易溶于甲醇、乙醇等极性溶剂中,非极性有机化合物易溶于三氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯等非极性溶剂中。

对中药中卤素、硫、磷、硼及金属元素汞、锌、镁、钴、镍的测定,可采用氧气燃烧瓶法分解测定。此外,还可采用定温灰化法分解测定一些金属或非金属元素。

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。

1.3.3 分析测定

根据待测组分的性质、含量多少和对分析结果准确度的要求,选择合适的分析方法。因为每个试样的分析结果都是由“测定”来完成的,熟悉各种方法的特点,根据它们在灵敏度、选择性及适用范围等方面的差别来正确选择适合不同试样的分析方法。另外,还应根据试样制备方法不同进行空白试验或回收试验等来估计试样制备过程可能给测定结果带来的误差。

1.3.4 分析结果的计算与评价

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。

第 2 章 酸碱滴定法

2.1 概述

酸碱滴定法是一种根据酸碱反应来做定量分析的方法。酸碱滴定具有简单、方便、应用广泛的特点,其理论基础是酸碱平衡。酸碱平衡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。

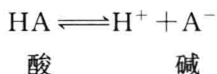
2.2 水溶液中的酸碱平衡

2.2.1 酸碱质子理论

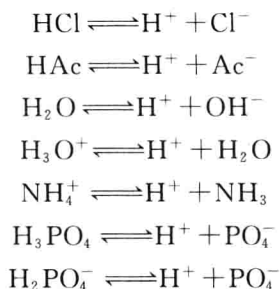
酸碱理论有很多种,但在分析中普遍使用的是布朗斯特和劳莱提出的酸碱质子理论。

酸碱质子理论认为:凡是能给出质子的物质都是酸,例如, H^+ 、 H_3O^+ 等;凡能接受质子的物质就是碱,例如, OH^- 、 Ac^- 、 NH_3 等。能给出多个质子的物质叫做多元酸;能接受多个质子的物质叫做多元碱。

根据这一定义,一种酸(HA)给出质子后就成了碱(A^-),而碱(A^-)接受质子后就成为了酸(HA)。这种关系可以表示为:



可以看出,酸与碱并不是彼此孤立存在的,它们是相互依存的,这种相互依存的关系称为共轭关系。仅相差一个质子的这一对酸碱称为共轭酸碱对。HA 是 A^- 的共轭酸, A^- 是 HA 的共轭碱。该反应被称为酸碱半反应,其中酸给出一个质子形成共轭碱,或碱接受一个质子形成共轭酸。下面是一些酸碱半反应:



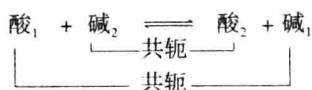
上述的这些反应式中 HCl 、 HAc 、 H_2O 、 H_3O^+ 、 NH_4^+ 、 H_2PO_4^- 都能给出质子，它们都是酸，而 Cl^- 、 Ac^- 、 OH^- 、 H_2O 、 NH_3 、 H_2PO_4^- 都能得到质子，它们都是碱。同一种物质，在某一种条件下可能是酸，而在另一种条件下可能就变成了碱，例如上述反应中 H_2O 、 H_2PO_4^- 。这种既可以给出质子又可以接受质子的物质称为两性物质。

2.2.2 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。

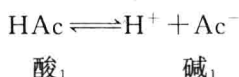
共轭酸碱体系中的酸或碱是不能独立存在的，即酸碱半反应都不能单独发生。因而当溶液中某一种酸给出质子后，必须有另一种能接受质子的碱存在才能实现。

酸碱反应的一般式可写为

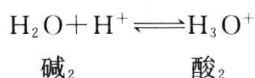


现以醋酸在水溶液中水解为例：

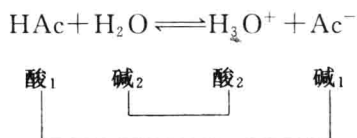
半反应 1



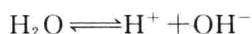
半反应 2



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，其实质是质子的转移。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。

2.2.3 水的质子自递反应

同种溶剂分子间的质子转移作用称为质子自递反应。 H_2O 作为两性物质,既能给出质子起酸的作用,又能接受质子起碱的作用,存在着质子自递反应:



参与该反应的两个共轭酸碱对是 $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ 和 $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ 。该反应的平衡常数称为水的质子自递常数,又称水的离子积,用 K_w 表示。

K_w 值与温度有关,随着温度的升高而增大,22℃时, $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

2.2.4 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:

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

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:

$$K_b = \frac{a_{\text{OH}^-} a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} \tag{2-2}$$

式 2-1 和 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。

2.3 酸碱指示剂

酸碱滴定中的酸碱反应,绝大多数没有外观上的变化,因此必须借助酸碱指示剂颜色的变化来确定终点是否到达。常用的酸碱指示剂一般都是有机弱酸或有机弱碱。它们的酸式(或碱式)和共轭碱式(或共轭酸式)具有不同的结构,不同的颜色,当溶液 pH 值发生改变时,指示

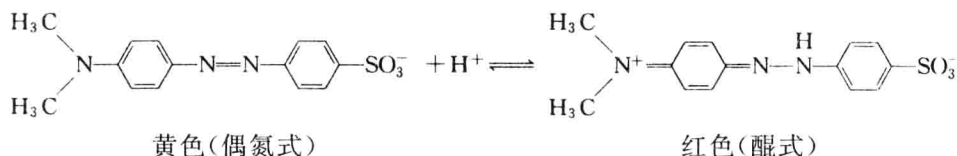
剂失去质子由酸式变为共轭碱式,或者得到质子由碱式变为共轭酸式,从而引起颜色变化,这种变化是可逆的。酸碱指示剂通常有以下三类:①单色指示剂,在酸式型体或碱式型体中仅有一种型体具有颜色的指示剂,如酚酞;②双色指示剂,指示剂的酸式型体和碱式型体具有不同的两种颜色,称为双色指示剂,如甲基橙;③混合指示剂,由两种或两种以上酸碱指示剂按一定比例混合的指示剂称为混合指示剂。它与前两种指示剂的最大区别是:混合指示剂利用了颜色之间的互补,具有很窄的变色范围,且在滴定终点有很敏锐的颜色变化,其变色与某一 pH 值相关,而无变色范围,因此变色更为敏锐。

2.3.1 酸碱指示剂的作用原理

现在以甲基橙和酚酞为例来说明酸碱指示剂的作用原理

1. 甲基橙

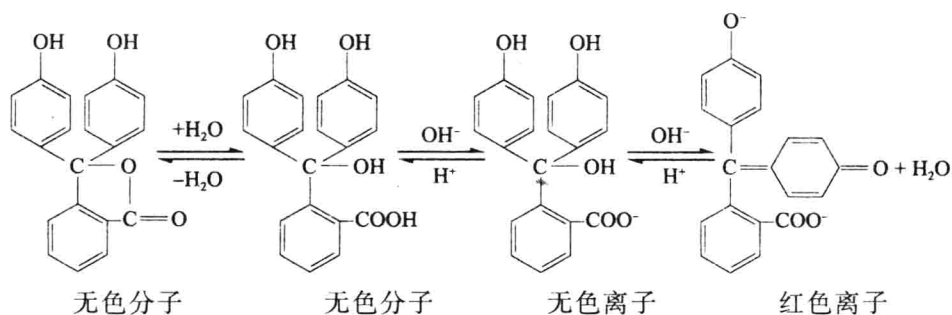
甲基橙是一种有机弱碱,在溶液中存在如下平衡:



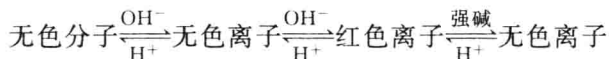
由平衡关系可以看出,当溶液 H^+ 浓度增加时,平衡向左移动,溶液由黄色变成红色;反之,当加入碱时, OH^- 与 H^+ 结合生成水,使平衡向右移动,此时,溶液由红色变成黄色。像甲基橙这类酸色型和碱色型均有颜色的指示剂,称为双色指示剂。

2. 酚酞

酚酞是一种有机弱酸,在溶液中存在如下平衡:



上述过程可简单表示为:

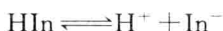


这个变化过程是可逆的,当溶液的 pH 逐渐升高时,酚酞给出一个质子 H^+ ,形成无色的离子,然后再给出第二个质子 H^+ 并发生结果的变化,成为具有共轭体系醌式结构,呈红色,第二步解离过程 $\text{p}K_{a_2} = 9.1$ 。当碱性进一步加强时,醌式结构转变为无色羧酸盐式离子。

由此可见,酸碱指示剂的变色与指示剂本身的结构和溶液的 pH 的改变有关。酸碱指示剂变色的内因是指示剂本身结构的变化,外因则是溶液 pH 的变化。

2.3.2 酸碱指示剂的变色范围

对于酸碱滴定,重要的是要了解指示剂在什么 pH 条件下颜色发生改变,以指示滴定终点。因此,必须了解指示剂的变色与溶液 pH 值之间量的关系。现以弱酸指示剂 HIn 为例来讨论其在溶液中的离解平衡为:



用 K_{HIn} 表示指示剂的离解常数,则有:

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

由于 K_{HIn} 在一定温度下为常数,上式可改写为:

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

HIn 和 In^- 具有不同的颜色,HIn 是酸,它的颜色称为酸式色; In^- 是碱,它的颜色称为碱式色。 $[\text{HIn}]$ 、 $[\text{In}^-]$ 不仅表示指示剂酸式、碱式的浓度,也表示它们所代表的颜色的浓度,所以 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$ 值决定了溶液的颜色,而这个比值的大小由指示剂常数 K_{HIn} 和溶液的 pH 值决定。

又因为在一定温度系, K_{HIn} 是一常数,因此,指示剂在溶液中的颜色只取决于溶液的 pH 值,即在一定的 pH 条件下,溶液有一定的颜色,当 pH 值改变时,溶液的颜色也就相应地发生变化。

不难理解,在一定酸度条件下,溶液中指示剂的颜色是两种不同颜色的混合色。由于肉眼对颜色分辨有一定限度,当两种颜色的溶度之比是 10 倍或 10 倍以上时,我们只能看到浓度较大的那种颜色。

当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \geq 10$ 时, $\text{pH} \geq \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$, 只能看到碱式色。

当 $\frac{1}{10} < \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} < 10$ 时, $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1 < \text{pH} < \text{p}K_{\text{HIn}} + 1$, 可以看到颜色逐渐变化的混合色。

当 $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq \frac{1}{10}$ 时, $\text{pH} \leq \text{p}K_{\text{HIn}} - 1$, 只能看到酸式色。

由上可知,当 pH 小于 $\text{p}K_{\text{HIn}} - 1$ 或大于 $\text{p}K_{\text{HIn}} + 1$ 时,都观察不出溶液的颜色随酸度而变化的情况,我们只能在一定浓度比范围内看到指示剂的颜色变化。而且指示剂并不是突然从一种颜色变为另一种颜色,而是通过变色范围逐渐改变的。指示剂的理论变色范围为:

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

而对于不同的指示剂,其 $\text{p}K_{\text{HIn}}$ 是不同的,所以各有着不同的变色范围。当指示剂的 $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$ 时,则 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$, 此 pH 为酸碱指示剂的理论变色点,这一点是指示剂变色最灵敏的一点。理想的情况是滴定的计量点与指示剂的变色点的 pH 完全一致。

根据以上推算可知,指示剂的变色范围应该是 2 个 pH 单位。可通过实验发现甲基橙的变色范围在 3.1~4.4,只有 1.3 个 pH 单位,这主要是因为人眼对混合色调中两种颜色的敏锐

程度不同形成的,人眼对红色要比对黄色更为敏感,而且红色对黄色的掩盖能力远比黄色对红色掩盖能力强。

2.3.3 影响酸碱指示剂变色范围的因素

为了使滴定终点更接近于化学计量点,要求在化学计量点时,溶液的 pH 稍有改变指示剂即可发生颜色转变,因此指示剂的变色范围越窄越好。影响指示剂变色范围的因素主要有以下几个方面:

1. 温度

指示剂的理论变色范围是 $pK_a \pm 1$,当温度发生改变时,指示剂的解离平衡常数也随之改变,这样,指示剂的实际变色范围也就发生改变了。从表 2-1 可以看出,甲基橙在温度为 18℃ 时,它的变色范围为 3.1~4.4,而在 100℃ 时,它的变色范围则为 2.5~3.7。所以我们进行滴定实验的时候都应该在室温下进行,如果需要加热煮沸,也必须等到冷却至室温后再滴定。

表 2-1 温度对指示剂变色范围的影响

指示剂	变色范围	
	18℃	100℃
百里酚蓝	1.2~2.8	1.2~2.6
甲基橙	3.1~4.4	2.5~3.7
溴酚蓝	3.0~4.6	3.0~4.5
甲基红	4.4~6.2	4.0~6.0
酚红	6.4~8.0	6.6~8.2
酚酞	8.0~10.0	8.0~9.2

2. 滴定顺序

因为人的眼睛对于色调变化的敏感度不同,颜色变化从浅色到深色较明显,易被辨认。例如,用 NaOH 滴定 HCl,可选用酚酞,也可选用甲基橙作指示剂。如果用酚酞,溶液颜色由无色变成红色,颜色变化明显,易于辨认;若用甲基橙作指示剂,溶液颜色由红色变成黄色,颜色变化反差较小,难以辨认,易滴过量。因此用 NaOH 滴定 HCl 时选用酚酞作指示剂比较适宜,而用 HCl 滴定 NaOH 时可选用甲基橙作指示剂。所以在选择滴定程序时,最好选择指示剂从浅色变到深色的转变过程。

3. 溶剂

因为不同的溶剂它们的介电常数和酸碱性都不同,所以当溶剂不同时,指示剂的解离常数和变色范围都会不同。例如,甲基橙在水溶液中 $pK_a=3.4$,而在甲醇溶液中则为 3.8。

4. 指示剂用量

指示剂的用量是影响到指示剂变色敏锐的一个重要因素,无论是对双色指示剂还是单色