

分析化学

余忠谊, 黎兰馨编

湖北科学技术出版社

高等医药院校教材

分析化学

余忠谊 黎兰馨 主编

湖北科学技术出版社

主编 余忠谊(同济医科大学)

黎兰馨(中山医科大学)

编者 (以姓氏笔画为序)

文翰章(广西医学院)

江继文(湖南医学院)

李开密(河南医科大学)

余忠谊(同济医科大学)

何世文(同济医科大学)

邹学贤(昆明医学院)

张世忠(中山医科大学)

胡曼玲(湖南医学院)

黎兰馨(中山医科大学)

高等医药院校教材

分析化学

余忠谊 黎兰馨 主编

*

湖北科学技术出版社出版发行

湖北省新华印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 25.25印张 插页 630,000字

1986年4月第1版 1986年4月第1次印刷

印数 1—6,000

统一书号: 14304·101 定价: 4.85元

前 言

本书是根据卫生部关于教材建设的指示精神，为适应医药院校对《分析化学》这门必修基础课程的需要而编写的。可供卫生系、法医系和检验专业作为教科书使用，也可作为医药、卫生、环境保护、工矿企业有关科技人员的参考书。

本书内容分为定性化学分析、定量化学分析和仪器分析三部分。根据医学专业的特点，定性化学分析主要介绍阳离子的系统分离和鉴定，以及阴离子的个别鉴定；化学定量分析，包括酸碱滴定法、络合滴定法、重量法、沉淀滴定法和氧化还原滴定法等；仪器分析部分，包括电化学分析法（电位法、伏安法、库仑滴定法和电导滴定法）；光学分析法（紫外可见分光光度法、原子吸收分光光度法、分子荧光分析法）；色谱分析法（液相色谱法、气相色谱法、高效液相色谱法等）。此外，还编写了误差及分析数据处理；样品分析的一般步骤等章节。根据卫生、检验等专业的特点和发展的要求，仪器分析部分占较大的篇幅。各院校可根据具体情况，适当取舍。

全书共分十七章，每章配合一定数量的例题、思考题及习题，并附有习题答案。

本书由同济医科大学和中山医科大学主编，参加编写的单位（以校名笔画顺序）有广西医学院、昆明医学院、河南医科大学、湖南医学院。初稿完成后，曾在编委之间初审，并于1985年10月在广州中山医科大学召开审稿会议，除编委外，还有山东医科大学林乐文、山西医学院刘晋敏、广东医药学院沈林芬、包头医学院刘春林、昆明医学院张禄、河南医科大学张洪权，福建医学院黄娜娜等同志也参加了审稿会，并提出许多宝贵意见。

同济医科大学曾仁端同志为本书绘制了全部插图。湖北科学技术出版社给予大力支持，使本书得以及时出版。在编写过程中得到同济医科大学和中山医科大学有关同志的协助，在此一并致谢。

由于编者水平有限，脱稿仓促，有错误和不妥之处，敬请广大读者给予批评指正。

编 者

1985年12月

四、滴定分析法的计算	58	二、掩蔽	109
习题	61	三、选用其它络合剂滴定	112
第四章 酸碱滴定法	63	第六节 络合滴定的方法和应用	112
第一节 酸碱平衡及有关浓度计算	63	一、滴定方法	112
一、酸碱质子理论	63	二、EDTA 标准溶液的配制和标定	114
二、酸碱平衡中有关浓度的计算	64	习题	115
第二节 酸碱指示剂	68	第六章 重量分析法和沉淀滴定法	117
一、酸碱指示剂的变色原理	68	第一节 重量分析法概述	117
二、混合指示剂	71	第二节 气化重量法	117
第三节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择	71	第三节 萃取重量法	118
一、强碱滴定强酸	71	第四节 沉淀重量法	119
二、强碱滴定弱酸	74	一、采样及溶解	119
三、强酸滴定弱碱	76	二、沉淀的制备	119
四、强碱滴定多元酸和混合酸	77	三、沉淀的过滤和洗涤	123
五、多元碱(水解盐)的滴定	79	四、沉淀的干燥、灼烧和称量	123
六、关于滴定误差	80	五、沉淀重量法测定水中硫酸盐	123
第四节 酸碱标准溶液的配制和标定	80	第五节 沉淀滴定法概述	123
一、0.1N HCl 溶液的配制和标定	80	第六节 银量法和指示剂	124
二、0.1N NaOH 溶液的配制和标定	81	一、莫尔法(铬酸钾指示剂)	124
第五节 酸碱滴定法应用实例	82	二、法扬司法(吸附指示剂)	125
一、直接滴定法的应用实例	82	三、佛尔哈德法(铁铵矾指示剂)	127
二、间接滴定法的应用实例	84	第七节 银量法的应用	128
三、返滴定法的应用实例	85	一、硝酸银、硫氰酸钾标准溶液的配制及标定	128
习题	85	二、水样中氯化物的测定	129
第五章 络合滴定法	87	三、有机卤化物的测定	129
第一节 络合物的分类及其特点	87	习题	130
一、简单配位络合物	87	第七章 氧化还原滴定法	132
二、螯合物	88	第一节 氧化还原反应的基本知识	132
第二节 乙二胺四乙酸及其络合物	89	一、氧化还原反应的特点	132
一、EDTA 的离解平衡	89	二、氧化还原反应与电极电位	132
二、EDTA 金属螯合物的特点	90	三、外界因素对氧化还原反应方向的影响	134
三、EDTA 金属螯合物的离解平衡	91	四、氧化还原反应的平衡常数	136
第三节 络合滴定法的原理	97	第二节 氧化还原滴定曲线	137
一、滴定曲线	97	第三节 氧化还原滴定用的指示剂	141
二、络合滴定中条件的判断	100	一、氧化还原指示剂	141
三、络合滴定中溶液酸度的控制	101	二、专属指示剂	142
第四节 金属离子指示剂	103	三、自身指示剂	143
一、金属离子指示剂的原理	103	第四节 高锰酸钾法	143
二、常用的金属离子指示剂	104	一、方法概要	143
第五节 混合离子的滴定	106	二、标准溶液的制备	144
一、控制溶液酸度进行分步滴定	107		

三、应用实例	145	一、定量分析方法	190
第五节 碘量法	146	二、极谱分析法的应用	191
一、方法概要	146	第四节 极谱催化波	192
二、标准溶液的制备	147	一、平行催化波反应机理的模式	192
三、应用实例	149	二、催化电流的性质	193
第六节 重铬酸钾法	150	第五节 溶出伏安法	193
习题	151	一、溶出伏安法的基本原理	193
第八章 电位分析法	153	二、溶出伏安法的两个主要步骤	194
第一节 电位分析法基础知识	153	三、溶出峰电流公式	196
一、化学电池	153	四、溶出伏安法常用的几种工作电极	196
二、相间电位	154	五、仪器和操作技术	197
第二节 电位分析法	155	第六节 单扫描极谱(示波极谱)	198
一、参比电极	156	一、单扫描极谱分析的基本原理	199
二、指示电极	157	二、峰电流与峰电位方程式	199
第三节 离子选择性电极	158	三、方法特点	200
一、pH 玻璃电极与膜电位	158	习题	200
二、离子选择性电极的特性	162	第十章 库仑分析法及电导分析法	202
三、离子选择性电极的种类	164	第一节 库仑分析法	202
第四节 直接电位法	168	一、简介	202
一、电位法测溶液的 pH 值	168	二、法拉弟电解定律	202
二、测定离子活(浓)度的方法	170	三、控制电位的库仑分析法	202
三、直接电位法的准确性	172	四、恒电流库仑分析法	205
四、直接电位法的特点	172	五、库仑滴定法的应用	208
第五节 电位滴定法	173	第二节 电导分析法	210
一、确定滴定终点的方法	174	一、关于电导的基本知识	210
二、电位滴定法的应用和指示电极的选择	175	二、电导仪和电导测定方法	213
习题	177	三、电导法的应用	214
第九章 伏安法	179	习题	216
第一节 极谱法的基础知识	179	第十一章 紫外及可见分光光度法	218
一、电解	179	第一节 光的基本性质	218
二、分解电压	179	第二节 分子吸收光谱	219
三、极化作用和超电位	180	一、分子吸收光谱的产生	219
第二节 极谱法的基本原理	182	二、分子吸收光谱的特性	220
一、极谱分析的基本装置	182	三、有机化合物的紫外吸收光谱	221
二、外加电压与滴汞电极电位的关系	183	四、常见发色团、助色团的吸收特性	222
三、极谱波的形成及其定量原理	183	五、溶剂效应	222
四、扩散电流方程式	185	第三节 光的吸收定律	224
五、半波电位	186	一、光的吸收定律——Lambert-Beer 定律	224
六、干扰电流及其消除方法	187	二、偏离 Lambert-Beer 定律的情况及原因	227
第三节 极谱定量分析方法及极谱分析的应用	190	第四节 分光光度计	229

一、分光光度计的主要部件	229	三、化学干扰及其消除	271
二、分光光度计的分类	234	四、物理干扰及其消除	271
三、几种分光光度计简介	235	五、背景吸收与扣除	271
四、分光光度计的波长校正	238	第六节 分析条件的选择	272
第五节 定性及定量分析方法	238	一、吸收线的选择	272
一、定性分析	238	二、狭缝宽度的选择	273
二、定量分析	239	三、灯电流的选择	273
第六节 分光光度法反应条件和测量条件的选择	245	四、火焰的选择及调节	273
一、显色反应及其条件的选择	245	第七节 原子吸收分光光度法的应用实例	273
二、共存离子的干扰及消除	247	习题	274
三、测量条件的选择	248	第十三章 分子荧光分析法	276
第七节 提高分析灵敏度和准确度的方法	250	第一节 分子荧光的产生	276
一、胶束增溶分光光度法	250	一、荧光的发生	276
二、萃取分光光度法	252	二、荧光效率	278
第八节 紫外及可见分光光度法的应用	253	三、激发光谱和荧光光谱	281
一、络合物组成的测定	253	第二节 溶液的荧光强度	281
二、双硫脲法测定尿中微量镉	254	一、荧光强度与溶液浓度的关系	281
三、苯酚的紫外分光光度测定	255	二、影响荧光强度的因素	282
习题	255	第三节 测量荧光的仪器	284
第十二章 原子吸收分光光度法	257	一、荧光计的主要部件	284
第一节 概述	257	二、荧光计的类型	285
第二节 原子吸收分光光度法的基本原理	258	第四节 荧光分析方法和应用	286
一、原子吸收光谱和共振线	258	一、定量分析	286
二、原子吸收线的形状	258	二、荧光分析法的应用和示例	287
三、原子吸收值与原子浓度间的关系	259	习题	290
第三节 原子吸收分光光度计	261	第十四章 液相色谱法	292
一、光源	261	第一节 概述	292
二、原子化器	262	一、色谱法简介	292
三、分光系统	266	二、色谱法的分类	292
四、检测系统	266	第二节 柱色谱法	293
五、原子吸收分光光度计的类型	266	一、吸附柱色谱法	294
六、灵敏度和检出限	267	二、分配柱色谱法	298
第四节 定量分析方法	268	三、离子交换色谱法	299
一、标准曲线法	268	四、凝胶色谱法简介	301
二、标准加入法	268	第三节 薄层色谱法	303
第五节 干扰及其消除方法	269	一、基本原理和特点	303
一、光谱干扰及其消除	269	二、操作技术	304
二、电离干扰及其消除	269	三、定性、定量	307
		四、薄层色谱的新进展	308
		五、应用实例	309
		第四节 纸色谱法	310

较.....	383
表五、EDTA 整合物的 $\lg k_{MY}$ ($I = 0.1$, 20~25℃)	383
表六、标准电极电位表(25℃).....	384
表七、克式量电极电位表.....	388

表八、常用式量表.....	390
表九、原子量表.....	391
表十、国际单位制(SI)及常用常数.....	392
主要参考资料.....	394

应当指出，这样的分类都不是绝对的，彼此之间并无明显的分界线，只具有相对的意义。取用量不同，操作方法也会有所差异。在定性分析中，一般采用半微量分析；在经典的定量化学分析中，通常采用常量分析；进行微量或超微量分析时，则用仪器分析。

表1 按样品用量的分析方法分类

方 法	样 品 重 量	试 液 体 积
常量分析	>0.1克	>10毫升
半微量分析	0.01~0.1克	1~10毫升
微量分析	0.1~10毫克	0.01~1毫升
超微量分析	<0.1毫克	<0.01毫升

此外，样品中待测组分的含量，有时也被作为分类的依据。组分含量在1%以上的分析为主成分分析(major analysis)，在0.01~1%之间的为次成分分析(minor analysis)，少于0.01%的则为痕量成分分析(trace analysis)。

四、例行分析和裁判分析

按照分析工作的性质，分析方法还可分为例行分析(routine analysis)和裁判分析(judicial analysis)。前者是指一般实验室中日常进行的分析工作，因而又叫常规分析；后者则是当不同单位对某一分析结果发生争论时，要求其它单位(通常是公认技术水平较高的)用指定的方法对同一样品进行的重复分析，以判断原分析结果的可靠性，所以这种分析又叫仲裁分析。

第三节 分析化学的发展趋势

生产和科学实验的需要是分析化学发展的动力，一个时期分析化学能发展到怎样的水平，要看那个时代向分析化学提出什么要求，并为分析化学的发展提供了什么条件。例如，五十年代由于原子能科学的发展需要，建立了放射化学分析法；六十年代半导体技术的兴起，纯物质的分析方法得以建立；七十年代由于环境科学和宇宙科学的发展，引起痕量分析、超微量分析以及遥测分析方法的建立，当前由于人们生产、生活方面的需要，分析对象和分析任务不断扩大和复杂化，对分析化学提出了新的要求。今后，分析化学发展趋势是：向着高灵敏度、高精度度、快速分析、计算机化和自动化的方向发展。

在高灵敏度方面，仪器分析的检出下限从微克(10^{-6} 克)、纳克(10^{-9} 克)，发展到皮克(10^{-12} 克)水平。例如，食物中汞含量的检出下限已经从1ppm、ppb①下降到10ppt②数量级。这是仪器分析向着高灵敏度发展的结果。

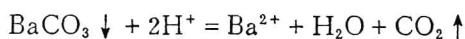
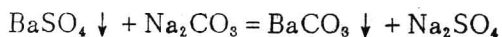
在高精确度方面，仪器分析的精确度虽比不上化学分析，因为取样量小，分析结果的相对误差比较大。随着仪器的分辨率的不断提高，以及仪器的自动校准和数据处理，从而降低测定方法的误差，提高分析的精确度。例如，中子活化分析法，质谱法已成为标准分析方法。

电子计算机与分析仪器的结合，使分析仪器发展为智能化自动分析系统，具有自动进样、

①② ppm, ppb, ppt 分别为 parts per million, billion, trillion 的缩写，分别表示百万分之几，十亿分之几，万亿分之几。

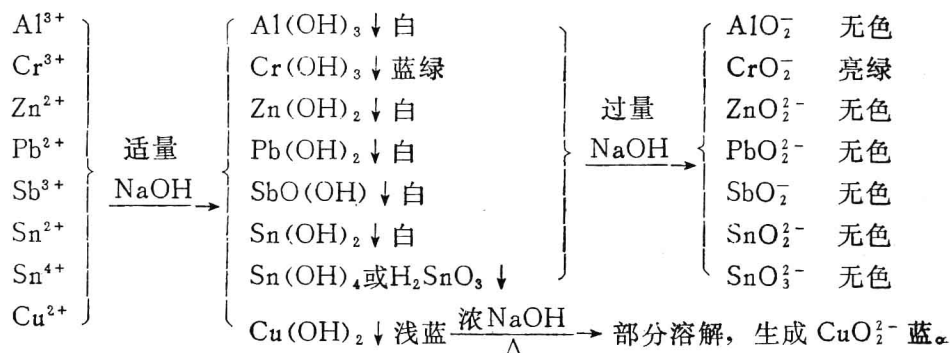
CaSO_4 的溶解度较大, 只有当 Ca^{2+} 浓度很大时才析出沉淀。在饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 由于生成了 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ 而不析出 CaSO_4 沉淀, 这是 Ca^{2+} 与 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 在性质上的差别。

BaSO_4 、 SrSO_4 不溶于强酸, 但可使之转化为碳酸盐后, 即可溶于酸:

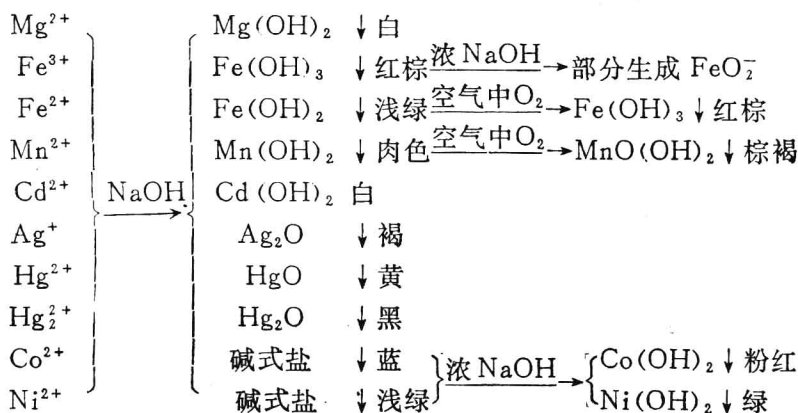


三、与氢氧化钠反应

(一) 生成两性氢氧化物沉淀, 能溶于过量 NaOH 的有

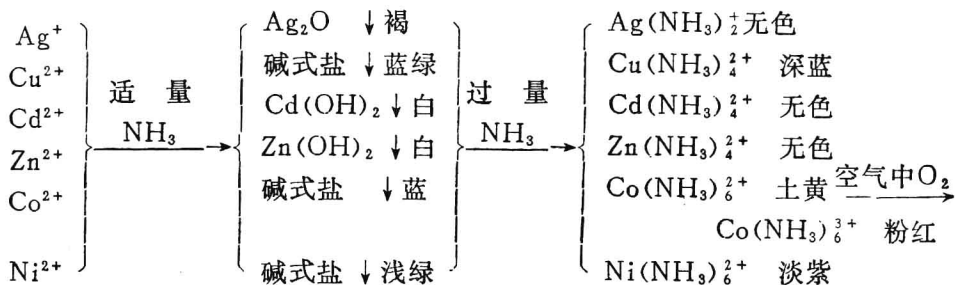


(二) 生成氢氧化物、氧化物或碱式盐沉淀, 不溶于过量 NaOH 的有

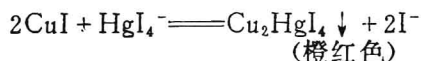


四、与氨反应

(一) 生成氢氧化物、氧化物或碱式盐沉淀, 能溶于过量氨水, 生成络氨离子的有



(二) 生成氢氧化物或碱式盐沉淀, 不与过量氨生成络氨离子的有



Cu^{2+} 与过量 I^- 反应时有 I_2 析出, 影响检出, 故需加 Na_2SO_3 将 I_2 除去。

检出限量为 $0.05\mu\text{g}$, 最低浓度为 1ppm 。

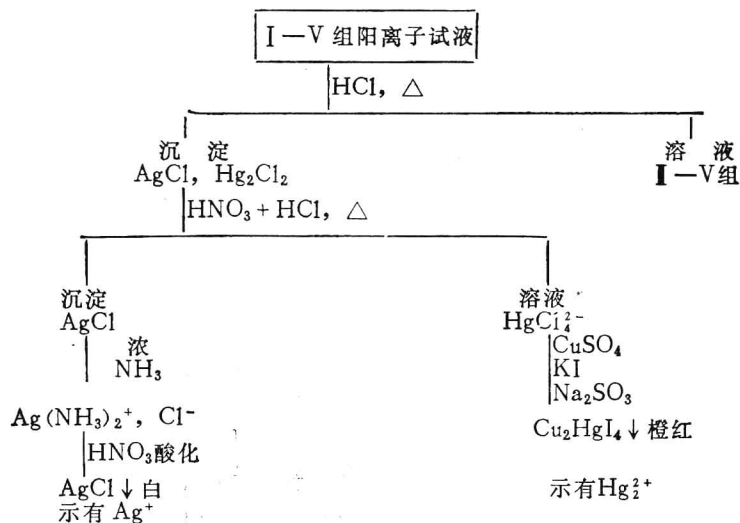
2. Ag^+ 的鉴定 于上面所得 AgCl 沉淀上加浓氨水, 由于生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 而溶解, 再加入 6NHNO_3 酸化, 重新得到 AgCl 沉淀, 表示 Ag^+ 存在。

检出限量为 $0.5\mu\text{g}$, 最低浓度为 10ppm 。

盐酸组分析步骤见表1—4。

表 1—4

盐酸组阳离子分析步骤



第三章 定量分析概论

分析化学主要包括定性分析和定量分析。关于定性分析第一章已经作了介绍，它是解决物质中含有哪些组分。定量分析是在定性分析的基础上，进一步来确定待测组分的含量。

定量分析包括定量化学分析(第四至七章)和仪器分析(第八至第十六章)。本章是定量分析方法概论，着重讨论滴定分析法概述及滴定分析的计算等内容。至于样品的采集和处理等技术，将在第十七章介绍。关于实验数据的统计处理及对分析结果的评价，已在第二章“误差及分析数据处理”中作了介绍。

第一节 定量分析的过程

定量分析的任务是测定样品中有关组分的含量。要完成一项定量分析工作，通常包括以下几个步骤。

一、取 样

取样是定量分析的一个重要过程。根据分析对象是气体、液体或固体，采用不同的取样方法。在取样时要保证所取样品均匀而有代表性，否则在以后的分析工作中不管做得如何认真、准确，也是毫无意义的，甚至可能导致错误的结论。

二、试样的分解

定量化学分析大多采用湿法分析，通常要求将试样全部分解并转变成溶液，然后进行测定。根据样品来源和性质，采用不同的分解方法。通常采用的是水溶、酸溶或碱溶等方法。

三、干扰物质的分离

在实际分析工作中，经常会遇到复杂物质中其它组分可能对测定有干扰。可以设计或试用络合掩蔽或改变氧化态等方法来消除干扰。如果这些方法无效，则采用其它分离方法，包括沉淀法、挥发法、萃取法和色谱法等。

四、测 定

根据被测组分的性质、含量和对分析结果准确度的要求，再根据实验室的具体情况，选择最合适的化学分析方法或仪器分析方法进行测定。各种方法在灵敏度、选择性和适用范围等方面有较大的差别，所以应该熟悉各种方法的特点、适用范围和局限性，以便在需要时能正确选择分析方法。

五、计算分析结果

根据试样重量，测定所得数据和分析过程中有关反应的计量关系，计算试样中被测组分

的含量。

第二节 定量分析结果的表示

一、被测组分的化学表示形式

分析结果通常以被测组分实际存在形式的含量表示。例如,测得试样中氮的含量以后,根据实际情况,可以用氨(NH_3),硝酸盐(NO_3^-)或亚硝酸盐(NO_2^-)等形式表示分析结果。

如果被测组分的实际存在形式不清楚,则分析结果最好以氧化物或元素形式的含量表示。例如,在土壤分析中,各种元素的含量常以其氧化物形式(如 K_2O , Na_2O , CaO , 和 Al_2O_3 等)的含量表示;在水和血液中无机成分的分析,常以所存在离子的含量表示,如 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- 及 PO_4^{3-} 等。

二、被测组分含量的表示方法

(一) 固体试样 固体试样中被测组分含量,通常以相对含量表示。最常用的是百分含量,其计算式为:

$$x\% = \frac{\text{被测组分重(克)}}{\text{试样重(克)}} \times 100 \text{①}$$

当被测组分的含量很低时,常用百万分率(ppm)、十亿分率(ppb)或万亿分率(ppt)表示。1 ppm, 1 ppb 和 1 ppt 分别表示 10^6 、 10^9 和 10^{12} 份重的试样中含 1 份重的被测组分。其计算式为:

$$x(\text{ppm}) = \frac{\text{被测组分重(克)}}{\text{试样重(克)}} \times 10^6$$

$$x(\text{ppb}) = \frac{\text{被测组分重(克)}}{\text{试样重(克)}} \times 10^9$$

$$x(\text{ppt}) = \frac{\text{被测组分重(克)}}{\text{试样重(克)}} \times 10^{12}$$

(二) 液体试样 液体试样中被测组分的百分含量,通常以不同的方法表示。这些方法也是百分率。

1. 重量百分数%(w/w) 表示被测组分在试液中所占的重量百分数。

2. 体积百分数%(v/v) 表示试液中被测组分所占的体积百分数。

3. 重量体积百分数(w/v) 表示100毫升试液中被测组分的克数。

对于试液中的微量组分,也常以 mg/l , $\mu\text{g/ml}$, ppm, ppb, ppt 等表示其含量。

(三) 气体试样 气体试样中的常量或微量组分的含量,通常以体积百分数%(v/v)表示。而对于微量或痕量组分的含量,则更多的以 ppm 等表示,此时 1 ppm 是指 10^6 份体积的气体试样中含 1 份体积的被测气体组分。在大气监测中也常用 mg/m^3 单位,表示 1 立方米气体试样中含被测气体毫克数。

① 参阅《分析化学》武汉大学主编(第二版)76页①

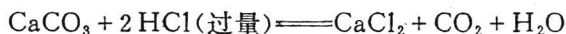
ation) 例如, 用标准盐酸溶液滴定氢氧化钠溶液, 都属于直接滴定法。直接滴定法是滴定分析法中最常用和最基本的滴定方式。以 HCl 滴定 NaOH 为例, 其计量关系为:

酸的毫克当量数 = 碱的毫克当量数。

但是, 有时反应不能完全符合上述要求, 因而不能采用直接滴定法。遇到这种情况时, 可采用下述几种方法进行滴定。

2. 返滴定法 有时由于反应较慢(如 Al^{3+} 离子与 EDTA 的反应), 或者用滴定剂直接滴定固体试样(如用 HCl 滴定固体 CaCO_3) 时, 反应不能立即完成, 故不能用直接滴定法进行滴定。此时可先准确地加入已知过量的 HCl, 待反应完全后, 再用 NaOH 标准溶液滴定剩余的 HCl。这种滴定方法称为返滴定法(back titration) 又称剩余量滴定法。

上述以过量 HCl 溶解 CaCO_3 , 然后以 NaOH 返滴定过剩 HCl 的方法, 其反应过程为:



其计量关系为:

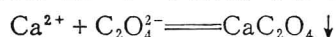
CaCO_3 的毫当量数 = HCl 的毫当量数 - NaOH 的毫当量数

3. 置换滴定法 对于不按确定的反应式进行(伴有副反应)的反应, 可以不直接滴定被测物质, 而是先用适当的试剂与被测物质起反应, 置换出一定量能被滴定的物质来, 然后用适当的滴定剂进行滴定。这种滴定方法称为置换滴定法(displacement titration)。例如, 硫代硫酸钠不能直接滴定重铬酸钾及其它强氧化剂, 因为这些强氧化剂在酸性溶液中将 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化为 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 及 SO_4^{2-} 等的混合物, 反应没有定量关系。但是, 如果在酸性的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中, 加入过量 KI, 使产生一定量的 I_2 , 即可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液进行滴定。这种滴定方法常用于以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度。其反应式为

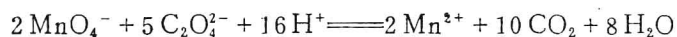


计量关系为: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的毫当量数 = I_2 的毫当量数 = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的毫当量数

4. 间接滴定法 不能与滴定剂直接反应的物质, 有时可以通过另外的化学反应, 以滴定法间接进行测定。例如, 钙盐不能直接用高锰酸钾标准溶液滴定, 可加入草酸铵定量地沉淀为草酸钙后, 用 H_2SO_4 溶解, 其反应过程为:



再用 KMnO_4 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子, 其反应式为:



由于 Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等当量地结合, 从而可间接求出 Ca^{2+} 的含量。这种滴定方法称为间接滴定法(indirect titration)。

上述 KMnO_4 测定 Ca^{2+} 的计量关系为:

Ca^{2+} 的毫当量数 = $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的毫当量数 = KMnO_4 的毫当量数

由于在滴定分析中可以采用返滴定, 置换滴定, 间接滴定等方式, 从而扩大了滴定分析的应用范围。

三、标准溶液和基准物质

在滴定分析中, 不论采用何种滴定方法, 都离不开标准溶液, 否则无法计算分析结果。

二、混合指示剂

混合指示剂常用两种指示剂混合而成，或者是由某一种指示剂和另一种惰性染料组成。利用颜色之间的互补作用或互相加强作用，使变色更加敏锐。例如，由溴甲酚绿($pK_{\text{HIn}} = 4.9$)和甲基红($pK_{\text{HIn}} = 5.1$)所组成的混合指示剂，在 $pH = 5.1$ 时，由于溴甲酚绿的碱色成分较多，显绿色；而甲基红的酸色成分较多，显橙红色。这两种颜色互补，产生灰色，因而使颜色在这时发生突变，变化非常敏锐。又如由甲基橙和靛蓝所组成的混合指示剂，因靛蓝只作为甲基橙的蓝色背景，在滴定过程中，它本身的颜色不随溶液 pH 值的改变而发生改变，但它的颜色却可与甲基橙的颜色产生互补。在 $pH \geq 4.4$ 的溶液中，这个混合指示剂显绿色（甲基橙的黄色与靛蓝的蓝色配合）；在 $pH \leq 3.1$ 的溶液中，混合指示剂显紫色（红与蓝配合）；而在 $pH = 4$ 的溶液中，混合指示剂呈浅灰色，颜色变化极为敏锐。表4—2列出了一些常用的酸碱混合指示剂。混合指示剂颜色变化是否明显，取决于配制中两者的比例是否适当。因此在配制时必须注意这一点。

必须指出：在使用酸碱指示剂时，指示剂的用量不能过多，否则，指示剂色调变化不敏锐，使终点难以判断，而且指示剂本身也会消耗一些滴定剂，带来滴定误差，但指示剂用量也不宜太少，否则不容易观察到颜色的变化。指示剂的较适宜用量可参阅表4—1。

第三节 酸碱滴定曲线和指示剂的选择

在酸碱滴定中，如何选择一种适宜的指示剂，使指示剂的变色刚好在等当点附近发生，这是一个重要的问题。如果指示剂选择不适当，滴定的误差就大。为了在某一滴定中选择一种适宜的指示剂，除了要懂得前面所讨论的指示剂变色原理和指示剂变色范围之外，还必须知道滴定过程中溶液的 pH 变化情况，特别是要知道在等当点附近一滴酸或一滴碱所引起溶液的 pH 变化情况。因为只有一滴酸或一滴碱所引起的 pH 变化能包括某一指示剂的变色范围时，这种指示剂才能用来指示这一滴定的终点。至于在滴定过程中溶液 pH 变化的情况，通常可以计算滴定过程中标准酸（或碱）溶液滴加到某一体积(V)时溶液的 pH 值，然后根据计算所得数据来绘制 $pH-V$ 曲线，此曲线称为中和滴定曲线(neutralization titration curve)。从滴定曲线上就能一目了然地知道滴定过程中溶液的 pH 变化情况。下面，讨论各种类型滴定中的滴定曲线和如何选择适宜指示剂的问题。

一、强碱滴定强酸

强碱滴定强酸时，其基本反应为： $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

（一）滴定过程中 pH 值的计算和滴定曲线的制作 现以 $0.1000N$ 的 $NaOH$ 溶液滴定 20.00 毫升 $0.1000N$ 的 HCl 为例，计算滴定过程中几个阶段的溶液的 pH 值，作出滴定曲线，然后加以讨论。

1. 滴定前 溶液的 pH 值取决于 HCl 的原始浓度。 $0.1000N$ 的 HCl 溶液中，

$$[H^+] = 0.1000M$$

$$pH = -\lg 10^{-1} = 1.00$$

2. 滴定开始至等当点前 这一阶段的溶液 pH 值取决于剩余 HCl 的浓度。可按下式计算：

多的离解,过早显示出指示剂本身的颜色,使终点提前到达。而且溶液中会出现 $M-In$ 与游离指示剂两者的混合色,使变色不敏锐而难以判断终点。

3. $M-In$ 的稳定性应小于 MY 的稳定性,即 $K'_{MIn} < K'_{MY}$ 。一般要求相差 100 倍以上,即 $\lg K'_{MY} - \lg K'_{MIn} > 2$,到等当点时才能将指示剂从 MIn 络合物中置换出来。否则,过了等当点指示剂也不变色。

4. 指示剂应具有较好的选择性,即在一定条件下,只对某一种离子发生显色反应。在符合上述要求的前提下,指示剂的颜色反应最好又有一定的广泛性,即改变了滴定条件,还能作滴定其它离子的指示剂。这样就能在连续滴定两种或两种以上的离子时,避免加入多种指示剂而发生颜色干扰。

此外,金属离子指示剂应比较稳定,便于贮存和使用。

(三)指示剂的封闭、僵化现象及其消除

1. 指示剂的封闭现象 有时指示剂的颜色变化受到干扰,以致到达等当点后虽滴入过量的 EDTA 也不能从 $M-In$ 络合物中夺取金属离子,指示剂释放不出来,看不到溶液颜色的变化,这种现象称为指示剂的封闭现象。

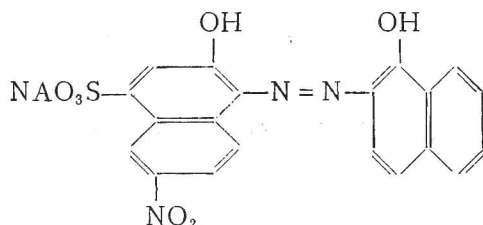
产生封闭现象的原因,可能是由于溶液中存在的某些离子与指示剂形成了十分稳定的有色络合物,不能被 EDTA 破坏。例如,滴定 Mg^{2+} 离子时, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子可以封闭铬黑 T。为了消除封闭现象,则需加入另一种试剂,使封闭离子不再与指示剂络合而消除干扰,这种试剂称为掩蔽剂(masking agent)。如为了消除 Al^{3+} 离子的干扰,可加入 NH_4F 或 NaF 形成稳定的 AlF_6^{3-} ,以掩蔽 Al^{3+} 离子。

有时指示剂的封闭现象是由于有色络合物的颜色变化为不可逆反应所引起。虽然 MIn 有色络合物的稳定性没有 $M-EDTA$ 螯合物的稳定性高,但由于其颜色变化为不可逆,有色络合物 MIn 不能很快地被 EDTA 所破坏,因而产生封闭。如果封闭现象是被滴定离子本身所引起的,可用返滴定法予以消除。如 Al^{3+} 离子对二甲酚橙有封闭作用,测定 Al^{3+} 离子时可先加入过量的 EDTA 标准溶液,使 Al^{3+} 离子与 EDTA 完全络合后,再加入二甲酚橙,用 Zn^{2+} 离子或 Pb^{2+} 离子标准溶液返滴定 EDTA,就可避免指示剂的封闭现象。

2. 指示剂的僵化现象 有些金属指示剂与金属离子形成的络合物溶解度很小,终点时与滴定剂置换缓慢,使终点拖长,这种现象称为指示剂的僵化。消除的办法是,加入有机溶剂或加热,以增大其溶解度。例如,用 PAN 作指示剂时,加入少量乙醇,可使指示剂变色较明显。

二、常用的金属离子指示剂

(一) 铬黑 T 又名埃罗黑 T,简称 EBT,属于偶氮染料。其结构式为



可以用 NaH_2In 表示。铬黑 T 溶于水时,磺酸基上的 Na^+ 全部离解,形成 H_2In^- 。两个酚羟基具有弱酸性。在水溶液中按下式离解:

存在。而EDTA又能与许多金属离子形成稳定的螯合物。因此,如何提高络合滴定的选择性,是络合滴定中的重要问题。

提高络合滴定选择性的方法,可以通过控制溶液酸度进行分步滴定和用掩蔽的方法,下面分别加以讨论。

一、控制溶液酸度进行分步滴定

判断是否能分步滴定的方法是将共存离子N与螯合剂EDTA的反应看作是一种副反应,求出有共存金属离子时的MY的条件稳定常数 K'_{MY} ,然后根据 K'_{MY} 值就可按滴定一种金属离子的条件来作出判断。

(一) 分步滴定的可能性 若溶液中含有能与EDTA螯合的M、N两种金属离子,且 $K_{MY} > K_{NY}$,能否准确地选择性地滴定M而不受N的干扰?从式(5-3)可知,由共存离子N引起的副反应称为共存离子效应,同样有其副反应系数——共存离子效应系数 $\alpha_{Y(N)}$ 。



$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} \quad (5-16)$$

$$\text{而 } K_{NY} = \frac{[NY]}{[N][Y]} \quad [NY] = K_{NY}[N][Y]$$

将[NY]代入式(5-16)得

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y] + [N][Y]K_{NY}}{[Y]} = 1 + K_{NY}[N] \quad (5-17)$$

设在M的等当点附近N与Y的络合极少,这时 $[N] = C - [NY] \approx C_N$

故式(5-17)可用 $\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}C_N$ 表示 (5-18)

C_N 是溶液中N离子起始浓度之半。

当溶液中有共存离子N时,EDTA就可能有两种副反应——酸效应和共存离子效应。

螯合剂的总副反应系数 $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)}$ (5-19)

其中 $\alpha_{Y(H)}$ 随溶液酸度增大而增大(见5-6式); $\alpha_{Y(N)}$ 与酸度无关。(见5-18式)

图5-8是 $\lg \alpha_{Y(H)}$ 、 $\lg \alpha_{Y(N)}$ 和 $\lg \alpha_Y$ 三者对pH的关系图。

图中曲线ad为螯合剂的总副反应系数 $\lg \alpha_Y$ 随pH变化的曲线; $\lg \alpha_{Y(H)}$ (曲线ab)为一随pH增高而下降的曲线; $\lg \alpha_{Y(N)}$ (cd线)为一水平线。ab与cd两线相交于 pH_a 点(此时 $\alpha_{Y(H)} = \alpha_{Y(N)}$)。

下面分两种情况讨论。

1. 在酸度较高的情况。即在 $pH < pH_a$ 区域内, $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$; $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(H)}$ 这时EDTA的酸效应是主要的,共存离子效应可以忽略。这与单独滴定M的情况一样。

2. 在酸度较低的情况。即在 $pH > pH_a$ 区域内, $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$; $\alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)}$ 这时EDTA的酸效应可以忽略,只考虑共存离子的影响。

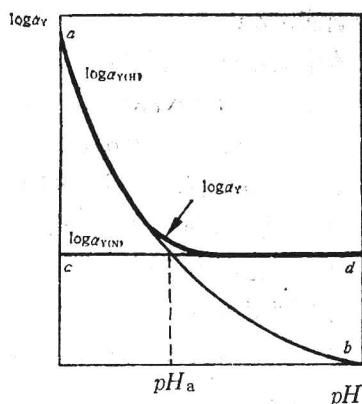


图 5-8 $\lg \alpha_Y$, $\lg \alpha_{Y(H)}$, $\lg \alpha_{Y(N)}$ 与 pH 的关系示意图