

第3章 络合滴定法

教学目的: 掌握络合物的平衡常数, 副反应系数及条件平衡常数; 了解金属离子指示剂, 掌握络合滴定法的基本原理、方式及应用。

教学重点: 累积形成常数 β (stepwise complex cumulative constants), 副反应系数 α (side reaction coefficient or alpha coefficient) 及条件平衡常数 (apparent or conditional stability constant)

教学难点: 计算条件平衡常数, 林邦误差公式的推导和应用, 混合金属离子滴定的酸度控制。

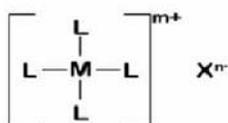
络合滴定法: 络合滴定法是以络合反应为基础的滴定分析方法。

络合反应: 由中心原子(或离子)与配位体(阴离子或分子)以配位键的形式结合成复杂离子(络合物)的过程。
$$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$$

中心离子 配位体 络合物

3.1 分析化学中常用的络合物

一般结构



简写为 $[\text{ML}_n]^{m+}$ L---配位体

M---中心原子(离子)

X---相反电荷离子

中心原子(离子): 必须具有接受电子对的空轨道, 如金属离子(最多可接受六对, d^2sp^3 杂化, sp^3d^2 杂化)

配位体: 至少能提供一对孤对电子的阴离子或中性分子, 如卤素离子、 NH_3 、 SCN^- 、 CN^- 、乙二胺等

相反电荷离子: 当络合物带电时, 是保持物质电中性必不可少的。络合物的分类:

Monodentate 配位体 (单基配位体) Monodentate 配位体, 是指提供一对孤对电子的配位体, 一个 Monodentate 配位体与中心离子只形成一个配位键, 与配位体本身存在的孤对电子以及配位数无关。如 H_2O

尽管 H_2O 分子中存在两对孤对电子, 但只易提供一对与中心离子配合。

单基配位体与中心离子(原子)形成的络合物叫简单络合物

3.1.1 简单络合物: 由中心离子和配位体 (ligand) 形成, 分级络合。逐级稳定常数接近, 溶液中有多种络合形式同时存在, 作掩蔽剂、显色剂和指示剂。

例如: Cu^{2+} 与 NH_3 的络合。 $\text{Cu}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$ $k_1 = 2.0 \times 10^4$

$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ $k_2 = 4.7 \times 10^3$

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ $k_3 = 1.1 \times 10^3$

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+} + \text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $k_4 = 2.0 \times 10^2$

3.1.2 螯合物 (chelate): 应用最广, 稳定性高, 有一定的选择性。控制反应条件, 能得到所需要的络合物。作滴定剂和掩蔽剂等。络合滴定通常指以 EDTA 络合剂的滴定分析。

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + \dots + [H_6Y]}{[Y]} = 1 + K_1^H [H^+] + K_1^H K_2^H [H^+]^2 + \dots + K_1^H K_2^H \dots K_6^H [H^+]^6$$

$$= 1 + \beta_1^H [H^+] + \beta_2^H [H^+]^2 + \dots + \beta_6^H [H^+]^6 = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^H [H^+]^i = \frac{1}{\delta_Y}$$

<例> 铬黑T (EBT) 是一种有机弱酸, 它的 $\lg K_1^H = 11.6$, $\lg K_2^H = 6.3$, 计算在 $\text{pH} = 10.0$ 时的 $\alpha_{\text{EBT}(H)}$ 。

(2) 共存离子效应及共存离子效应系数

共存离子效应: 由于共存离子的存在引起的副反应称为共存离子效应。 $N + Y = NY$

共存离子效应系数: 共存离子效应的副反应系数称为共存离子效应系数 $\alpha_{Y(N)}$, 定义为

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} = 1 + K_{NY} [N] \text{ 当有多种共存离子 } N_1、N_2 \dots N_n \text{ 存在时,}$$

——副反应系数的加和性

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [N_1Y] + [N_2Y] + \dots + [N_nY]}{[Y]} = 1 + K_{N_1Y} [N_1] + K_{N_2Y} [N_2] + \dots + K_{N_nY} [N_n]$$

$$= \alpha_{Y(N_1)} + \alpha_{Y(N_2)} + \dots + \alpha_{Y(N_n)} - (n-1)$$

Y 的总副反应系数 (酸效应, 一种共存离子)

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [HY] + [H_2Y] + \dots + [H_nY] + [NY]}{[Y]} = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1 \text{ <例>}$$

2. 金属离子 M 的副反应及副反应系数

(1) 络合效应及络合效应系数

络合效应: 由于其他络合剂存在使金属离子参加主反应能力降低的现象称为络合效应。络合

效应系数: 络合剂 L (包括 OH^-) 引起副反应时的副反应系数称为络合效应系数 $\alpha_{M(L)}$ 。

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]}{[M]} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$$

(2) 金属离子 M 的总副反应系数溶液中存在两种络合剂 L 和 A, $\alpha_{M(L)} = \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(A)} - 1$

b. 存在多种络合剂: $\alpha_M = \alpha_{M(L_1)} + \alpha_{M(L_2)} + \alpha_{M(L_3)} + \dots + \alpha_{M(L_n)} - (n-1)$

注意: 多种络合剂共存下, 只有一种或少数几种络合剂的副反应是主要的。

3. 络合物 MY 的副反应及副反应系数

在较高酸度下, M 与 EDTA 除形成 MY, 还会形成酸式络合物 MHY (对主反应有利)

$$\alpha_{MY(H)} = \frac{[MY] + [MHY]}{[MY]}; \text{同理, 在碱性溶液中, M 与 Y 还会生成 MOHY } \alpha_{MY(OH)} = \frac{[MY] + [MOHY]}{[MY]}$$

注: 多数情况下, MHY 与 MOHY 均不够稳定, 因此常常忽略络合物 MY 的副反应。

3.3.2 条件稳定常数 K'_{MY}

当试剂和被测物在分析体系中不止有一种型体时，在主反应达到平衡，试剂、被测物、产物的各型体均达到平衡，实际的平衡状态不能用 K 表示，需要有一种用总平衡浓度表达的平衡常数，即条件平衡常数 K' ，或称表观平衡常数。

$$K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']} \quad \begin{aligned} [MY'] &= \alpha_{MY}[MY] \\ [M'] &= \alpha_M[M] = [M] + [MOH] + \dots + [M(OH)_n] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \\ [Y'] &= \alpha_Y[Y] = [Y] + [HY] + \dots + [H_6Y] + [NY] \end{aligned}$$

$$K'_{MY} \text{ 与 } K_{MY} \text{ 的关系: } K'_{MY} = \frac{\alpha_{MY}[MY]}{\alpha_M[M] \cdot \alpha_Y[Y]} = \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} \cdot \frac{[MY]}{[M][Y]} = K_{MY} \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y}$$

$$\text{取对数: } \lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{MY}$$

讨论: (1) K'_{MY} 表示在有副反应的情况下，络合反应进行的程度。(2) 一定条件下， α_M 、 α_Y 、 α_{MY} 为定值，所以 K'_{MY} 也为常数，称为条件稳定常数。

(3) 判断某络合反应是否进行彻底，要用 K'_{MY} 判断而不是 K_{MY} 判断。

(4) 如果忽略 α_{MY} ，则 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$ 。

3.3.3 金属离子缓冲溶液

$pM = \lg K_{MY} + \lg \frac{[Y]}{[MY]}$ ，控制 $[Y]/[MY]$ ，可得到 pM 值稳定的溶液。类似酸碱缓冲溶液。

考虑 Y 的副反应，则以相应的条件常数表示： $pM = \lg K'_{MY} + \lg \frac{[Y']}{[MY]}$ 缓冲溶液为什么具有控制 pM 的作用？



在金属离子缓冲溶液中，若加入少量金属离子 M ，则大量存在的络合剂 Y 将与之络合(平衡右移)从而抑制 pM 降低 (M 增大)；若加入少量能与 M 作用的其它络合剂时，溶液中大量存在的络合物 MY 离解出 M (平衡左移)以阻止 pM 增多 (M 减少)。类似酸碱缓冲溶液，

3.4 金属离子指示剂

3.4.1 金属离子指示剂的作用原理

1. 原理：在络合滴定中，通常利用一种能与金属离子生成有色络合物的显色剂来指示滴定过程中金属离子浓度的变化，这种显色剂称为金属离子指示剂（简称金属指示剂）

滴定前： $M + In = MIn$ 溶液颜色是金属离子 M 与 MIn 叠加色
color0 color1 color2

化学计量点时： $MIn + Y = MY + In$ 溶液的颜色是 MY 与 In 的叠加色

2. 金属离子指示剂应具备的条件：a、显色络合物 (MIn) 与指示剂 (In) 的颜色应显著不同；b、显色反应灵敏、迅速，有良好的变色可逆性；c、显色络合物的稳定性要适当。d、金属离子指示剂应比较稳定，便于贮藏和使用。e、显色络合物应易溶于水。

3.4.2 金属离子指示剂的选择

选择原则：要求指示剂在突跃范围内发生颜色变化，且使指示剂变色点的 pM_{ep} 与化学计量点的 pM_{sp} 尽量一致。

1. 指示剂变色点的 pM_{ep} 计算：根据金属离子M与指示剂形成的有色络合物MIn在溶液中的离解平衡，有：

$$pM = \lg K'_{MIn} + \lg \frac{[In']}{[MIn]} \quad \text{——考虑酸效应}$$

指示剂变色点时 $[MIn]=[In']$ ，因此： $pM_{ep} = \lg K'_{MIn}$

2. 络合滴定中应用较多的指示剂是铬黑 T 和二甲酚橙，其有关常数列于附录 14 中；
3. 实际工作中大多采用实验方法来确定金属指示剂。先试验颜色变化的敏锐性，然后检查滴定结果的准确度。
4. 金属指示剂的条件与选择都比较苛刻，因为，在实际工作中，金属指示剂易发生封闭与僵化现象。

3.4.3 指示剂的封闭与僵化

1. 封闭：

- (1) 定义：至化学计量点时，MIn 络合物颜色不变的现象。
- (2) 产生的原因：溶液中可能存在某些离子与指示剂形成十分稳定的络合物，且比该金属离子与 Y 形成的螯合物还稳定，因而造成颜色不变。
- (3) 消除方法：可采用适当掩蔽剂加以消除。例：EDTA 滴定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 时，若有 Fe^{3+} 、

Al^{3+} 存在，就会发生封闭现象，可用三乙醇胺、KCN 或硫化物掩蔽。

2. 僵化

定义：至化学计量点时，MIn 络合物颜色变化缓慢的现象。

产生的原因：金属离子与指示剂生成了难溶于水的有色络合物。消除方法：加入适当有机溶剂或加热使之溶解。

3.5 络合滴定法的基本原理

3.5.1 络合滴定曲线

1. 滴定曲线： $pM \sim$ 滴定分数 a

$M+Y \rightleftharpoons MY$ $a=0\%$ ： pM' 由金属离子的初始浓度决定

$a=0\% \sim 100\%$ ：溶液由未被滴定的 M 和 MY 组成，溶液 pM' 按剩余的 $[M]$ 计；化学计量点：溶液由 MY 组成 $pM_{sp} = 1/2(\lg K_{MY} + pc_M^{sp})$ c_M^{sp} — 化学计量点时的浓度 **化学计量点后：**

溶液由过量的 Y 和 MY 组成的金属缓冲溶液

2. 影响络合滴定 pM 突跃的因素 **主要因素是** K'_{MY} 和 c_M 。

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$$

(1) c_M : c_M 越大, pM' 突跃就越大, 反之, pM' 越小;

(2) K_{MY}' 越大, pM' 突跃就越大, 反之, pM' 越小;

A. K_{MY}' 越大, K_{MY}' 越大, pM' 突跃就越大; B. pH 越小, $a_{Y(H)}$ 越大, K_{MY}' 越小, 使 pM' 突跃变小; C. 如缓冲剂或辅助络合剂与金属离子络合时, 当缓冲剂浓度增大时, $a_{M(L)}$ 增大, K_{MY}' 减小, pM' 突越减小。

3.5.2 终点误差—林邦终点误差公式

络合滴定终点误差公式与酸碱滴定的类似 $E_t = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{c_M^{sp}} \times 100\%$

化学计量点后溶液中 Y 来源于 MY 的电离 ($= [M']$) 和过量的滴定剂, 因此 $[Y']_{ep} - [M']_{ep}$ 等于过量的滴定剂浓度。由于 $[Y']_{ep}$ 、 $[M']_{ep}$ 通常不直观易得, 有必要对上式进行整理。(1) 设滴定终点 (ep) 与化学计量点 (sp) 的 pM' 值之差为 $\Delta pM'$, pY' 值之差为 $\Delta pY'$

$$\Delta pM' = pM'_{ep} - pM'_{sp}, [M']_{ep} = [M']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pM'}, \text{同理: } [Y']_{ep} = [Y']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pY'} \quad (2)$$

近似认为 $K_{MY}(sp) \approx K'_{MY}(ep)$, $[MY]_{ep} \approx [MY]_{sp}$ 则 $\frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}} = \frac{[MY]_{ep}}{[M']_{ep}[Y']_{ep}}$,

$$\frac{[M']_{ep}}{[M']_{sp}} = \frac{[Y']_{sp}}{[Y']_{ep}}, \text{取负对数得: } pM'_{ep} - pM'_{sp} = pY'_{sp} - pY'_{ep} \quad \Delta pM' = -\Delta pY'$$

(3) 化学计量点时 $[M']_{sp} = [Y']_{sp} = \sqrt{\frac{c_M^{sp}}{K'_{MY}}}$

$$E_t = \frac{[Y']_{sp} 10^{\Delta pM'} - [M']_{sp} 10^{-\Delta pM'}}{c_M^{sp}} \times 100\%$$

$$= \frac{\sqrt{\frac{c_M^{sp}}{K'_{MY}}} (10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'})}{c_M^{sp}} \times 100\%$$

$$= \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} c_M^{sp}}} \times 100\%$$

$$[Y']_{ep} = [Y']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pY'}$$

$$[M']_{ep} = [M']_{sp} \cdot 10^{-\Delta pM'}$$

$$pM'_{ep} - pM'_{sp} = pY'_{sp} - pY'_{ep}$$

$$\Delta pM' = -\Delta pY'$$

3.5.3 准确滴定判别式

要判断某金属离子能否用 EDTA 准确滴定 (终点误差 $E_t \leq \pm 0.1\%$), 需满足

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} c_M^{sp}}} \times 100\% \leq 0.1\% \quad \text{指示剂的变色点与计量点完全一致, 仍有可能造成 } \pm 0.2 \sim 0.5 pM' \text{ 单位的不确定性}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta pM' = 0.2, \text{ 有 } c_M^{sp} K'_{MY} \geq 10^6, \lg(c_M^{sp} K'_{MY}) \geq 6 \text{ --- } E_t \leq |\pm 0.1\%| \\ \lg(c_M^{sp} K'_{MY}) \geq 5 \text{ --- } E_t \leq |\pm 0.3\%| \end{array} \right\} \text{准确滴定判别式}$$

3.5.4 分别滴定判别式

如果 M、N 两种金属离子, $K_{MY} > K_{NY}$, 在化学计量点的分析浓度分别为 c_M^{sp} 、 c_N^{sp} , 要准确

滴定 M 而不受 N 干扰的条件是 (误差为 0.3%; $\Delta pM' = 0.2$):

$$\lg(K_{MY} c_M^{sp}) - \lg(K_{NY} c_N^{sp}) \geq 5 \quad \text{公式推导思路: 根据所给条件,}$$

由林邦误差公式求出金属离子 M 准确滴定的条件为 $\lg(c_M^{sp} K'_{MY}) \geq 5$, 把金属离子 N 与 Y 的反应看成是主反应 $M+Y=MY$ 的副反应, 将相应的关系代入准确滴定的条件中即可整理得

3.6 络合滴定中酸度的控制

为什么要控制酸度?

1. 络合滴定过程中指示剂的使用有合适的酸度范围;
2. 滴定剂 EDTA 存在酸效应;
3. 金属离子与 OH^- 会发生副反应, 甚至生成沉淀而影响络合滴定。

通常采用酸碱缓冲溶液控制络合滴定的 pH 值。

3.6.1 单一离子络合滴定的适宜酸度范围

1. 为什么要控制最高酸度? 酸度太高, Y 的酸效应太大, 条件稳定常数较小, pM' 突跃小, 终点误差大, 因此, 要控制酸度的上限值。

$$\text{最高酸度为多少?} \quad E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} c_M^{sp}}} \times 100\% \quad K'_{MY} \text{ 的最小值}$$

$$\left(\lg K'_{MY}\right)_{\min} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} \quad \left(\lg \alpha_{Y(H)}\right)_{\max} = \lg K_{MY} - \lg K'_{MY} \quad \text{查表}$$

<例 15>2. 为什么要控制最低酸度? 大多金属离子, 在酸度过低的情况下易发生水解甚至形成 $Mn(OH)_n$ 沉淀, 也会使条件稳定常数降低, 因此, 络合滴定过程中需控制一个最低酸度。

最低酸度为多少? 最低酸度是防止生成沉淀 $M(OH)_n$ 沉淀, 可由溶度积求得

$$[OH]^n [M] \leq K_{sp(M(OH)_n)}, \quad [OH] \leq \sqrt[n]{\frac{K_{sp(M(OH)_n)}}{[M]}}$$

<例 17>

3.6.2 分别滴定的酸度控制

1. 分步滴定 M、N 两金属离子 ($K_{MY} > K_{NY}$) 的酸度控制较单一离子滴定复杂, 但酸度选择的总原则是类似的。

2. 在滴定 M 的过程中, N 是干扰离子, $N+Y=NY$ 的反应为副反应

3. 当 $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$, 忽略 N 离子对滴定过程的影响, 酸度的选择与单一离子滴定相同

4. 当 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$, 忽略 EDTA 的酸效应, 此时 K'_{MY} 不受酸度的影响, 粗略的认为

$\alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)}$ (此条件下的最大值 $\alpha_{Y(H)}$ 只能为 $\alpha_{Y(N)}$) 时所对应的酸度为最大酸度, 最低酸度同单一离子滴定。

3.7 提高络合滴定选择性的途径

滴定金属离子 M 时, 当有共存离子 N 存在时, 要求 $\lg(K_{MY}c_M^{sp}) - \lg(K_{NY}c_N^{sp}) \geq 5$

如果 $\lg(K_{MY}c_M^{sp}) - \lg(K_{NY}c_N^{sp}) < 5$ 时, N 对 M 有干扰, 要消除 N 的干扰, 必须降低 $\lg(K_{NY}c_N^{sp})$, 设法使其满足分别滴定判别式。

降低 $\lg(K_{NY}c_N^{sp})$ 的途径有: 1. 降低 N 的游离浓度, 可采用络合掩蔽法或沉淀掩蔽法

2. 通过改变 N 离子的价态, 降低 K_{NY} 或者使 N 不与 Y 络合

3. 选择其它络合剂, 使 $\Delta \lg(KC) \geq 5$ 。

3.7.1 络合掩蔽法

与 L 形成稳定的络合物 NL, 这样 [N] 会降到很低, 可使 $\Delta \lg(KC) \geq 5$, 从而 N 已不构成

干扰, $\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}[N] = 1 + K_{NY} \frac{c_N^{sp}}{\alpha_{N(L)}}$ 络合掩蔽法的具体实施方法:

1. 先加络合掩蔽剂, 再用 EDTA 滴定 M

2. 先加络合掩蔽剂 L, 使 N 生成 NL 后, 用 EDTA 准确滴定 M, 再用 x 破坏 NL, 从 NL 中将 N 释放出来, 以 EDTA 再准确滴定 N。x 称为解蔽剂。

3. 先以 EDTA 直接滴定或返滴定测出 M、N 的总量, 再加络合掩蔽剂 L, L 与 NY 络合, $NY+L=NL+Y$, 释放 Y, 再以金属离子标准溶液滴定 Y, 测定 N 的含量。

3.7.2 沉淀掩蔽法 加入能与干扰离子生成沉淀的沉淀剂, 并在沉淀存在下直接进行络合滴定, 这种消除干扰的方法就是沉淀掩蔽法。

在强碱溶液 ($pH > 12$) 中, 用 EDTA 滴定 Ca^{2+} 时, 强碱与 Mg^{2+} 形成 $Mg(OH)_2$ 沉淀而不干扰 Ca^{2+} 的滴定, 此时 OH^- 就是 Mg^{2+} 的沉淀掩蔽剂。

缺点:

- 1.掩蔽效率不高（因为沉淀反应不完全）；
- 2.易有共沉淀现象（ Ca^{2+} 也随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀而沉淀），影响滴定的准确性；
- 3.沉淀吸附金属指示剂时，会影响终点观察；
- 4.某些沉淀颜色很深，影响终点观察。

3.7.3 氧化还原掩蔽法加入一种氧化还原剂，使与干扰离子发生氧化还原反应改变其价态以消除干扰，这种消除干扰的方法就是氧化还原掩蔽法。

举例： Fe^{3+} 与 Bi^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Hg^{2+} 等离子共存时，会干扰这些离子的络合滴定，可采用氧化还原掩蔽法将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，增大 $\Delta\lg(KC)$ ，从而消除Fe的干扰。

3.7.4 其他滴定剂的应用

	$\cdot\text{Mg}^{2+}$	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$\cdot\lg K_{\text{M}}\text{-EGTA}$	5.21	10.97	8.50	8.41
$\cdot\lg K_{\text{M}}\text{-EDTA}$	8.7	10.69	8.73	7.86

•在大量 Mg^{2+} 存在下，用 EGTA 滴定 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} ，比用 EDTA 干扰小得多。

	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}
$\cdot\lg K_{\text{M}}\text{-EDTP}$	15.4	7.8	6.0	4.7	1.8
$\cdot\lg K_{\text{M}}\text{-EDTA}$	18.8	16.5	16.46	13.87	8.7

•控制一定的 pH 值，用 EDTP 滴定 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 不干扰。

3.8 络合滴定方式及其应用

络合滴定方式：1.直接滴定法；2.返滴定法；3.置换滴定法；4.间接滴定法周期表中大多数元素都能用络合滴定法测定，采用不同的滴定方式，其选择性也不一样。

3.8.1 直接滴定法直接滴定法是络合滴定最基本的方法。是在适当条件下，直接用 EDTA 滴定被测离子。

采用直接滴定法必须满足下列条件：

- (1).被测离子 $\lg(c_{\text{M}}K_{\text{MY}}') \geq 6$ （至少在5以上）；
- (2).络合速度快；
- (3).应有变色敏锐的指示剂，且没有封闭现象；
- (4).在选用的滴定条件下，被测离子不发生水解和沉淀反应。

3.8.2 返滴定法返滴定法是试液中加入已知量的 EDTA 标准溶液，用另一种金属盐类的标准溶液滴定过量的 EDTA，根据两种标准溶液的浓度和用量，即可求得被测物质的含量。

返滴定法主要用于以下情况：

1. 被测离子与 EDTA 络合缓慢；
2. 被测离子在滴定的 pH 下会发生水解，又找不到合适的辅助络合剂；
3. 被测离子对指示剂有封闭作用，又找不到合适的指示剂。

举例：① Al^{3+} 与 EDTA 络合缓慢；② 易水解；③ Al^{3+} 又封闭指示剂二甲酚橙。因此常常采用返滴定法滴定 Al^{3+} 。**步骤：**① 先在 Al^{3+} 试验中加入一定量的 EDTA 标准溶液。在 $\text{pH}=3.5$ 时，煮沸溶液（在此条件下，酸度较大， Al^{3+} 不发生水解，EDTA 过量，因此 Al^{3+} 与 EDTA 反应完全）。② 络合完全后，调节 pH 至 5~6 (AlY 稳定，不会重新水解)，加入指示剂二甲酚橙，即可用 Zn^{2+} 标准溶液进行返滴定。思考：返滴定剂的 K'_{ZnY} 与 $K'_{\text{被测}}$ 的关系？

测的关系？

3.8.3 置换滴定法利用置换反应，置换出等物质的量的另一金属离子，或置换出 EDTA，然后滴定，这就是置换滴定法。

1. 置换出金属离子 $\text{M} + \text{NL} = \text{ML} + \text{N}$ ；例， Ag^+ 与 EDTA 络合物不稳定，不能直接滴定，如果将 Ag^+ 加入到 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 溶液中，则 $2\text{Ag}^+ + \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} = 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ni}^{2+}$ ，在适当条件滴定 Ni^{2+} 即可求得 Ag^+ 的含量。

2. 置换出 EDTA， $\text{MY} + \text{L} = \text{ML} + \text{Y}$ 滴定 Y

利用置换滴定法可改善指示剂指示滴定终点的敏锐性

例如：铬黑 T 与 Ca^{2+} 显色不灵敏，但对 Mg^{2+} 显色较灵敏，在 $\text{pH}=10$ 滴定 Ca^{2+} 时加入少量 MgY ，

此时发生以下置换反应： $\text{Ca}^{2+} + \text{MgY} = \text{CaY}$ （较 MgY 稳定）+ Mg^{2+} ， $\text{Mg}^{2+} + \text{EBT} = \text{Mg-EBT}$ 滴定时， $\text{Y} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaY}$ ；终点时， $\text{EDTA} + \text{Mg-EBT}$ （深红色） \rightleftharpoons $\text{MgY} + \text{EBT}$ （显蓝色）

3.8.4 间接滴定法

有些金属离子和非金属离子不与 EDTA 络合或者络合物不稳定，可采用间接滴定法。例 1：

K^+ 不与 EDTA 络合，可将其沉淀为 $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，沉淀过滤溶解后，用 EDTA 滴定其中的 Co^{2+} ，以间接测定 K^+ 含量。例 2： PO_4^{3-} ，可将其沉淀为 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，沉淀过滤溶解于 HCl ，加入过量 EDTA 标准液，调至氨性，用 Mg^{2+} 标准溶液返滴过量的 EDTA，通过 Mg^{2+} 即可间接求 PO_4^{3-} 。**EDTA 标液的配制与标定：**

直接法配制：将 EDTA 二钠盐在 80°C 或 120°C 干燥到恒重，准确称取重量，直接配制。

标定法配制：为使测定的准确度高，标定的条件应与测定条件尽可能接近。

5.8.5 络合滴定结果的计算

由于 EDTA 通常与各种金属离子以 1:1 络合，因此结果计算比较简单。

$$W = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} M_s}{m_s \times 1000} \times 100\%$$

作业：P₁₃₂ 3, 5, 7, P₁₃₃ 9, 10, P₁₃₄ 13, 14, P₁₃₅ 19, 20。