

# Analytical Chemistry

## 第四章

# 络合滴定

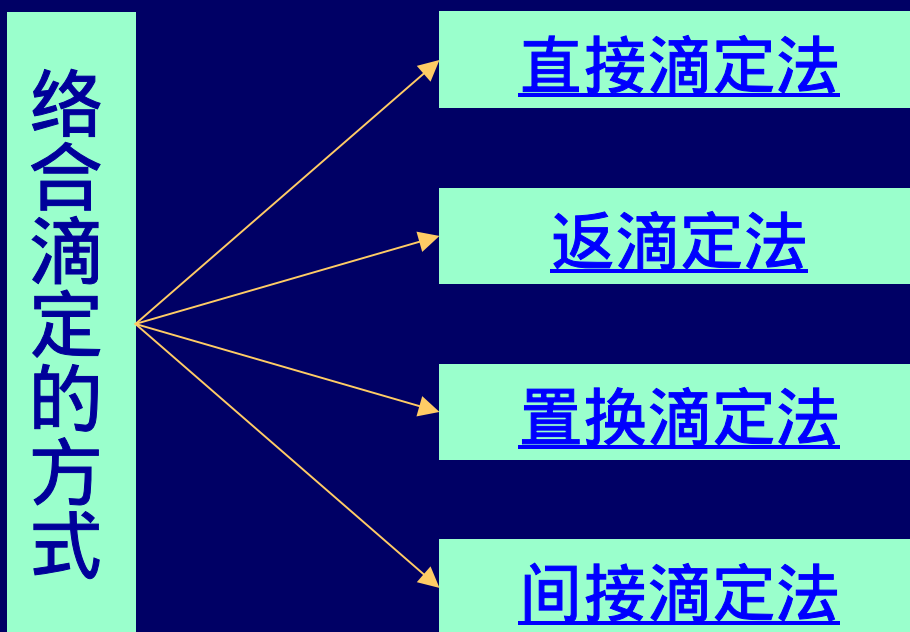
(3)

## 4.5 络合滴定的方式及应用

### 4.5.1 各种滴定方式

### 4.5.2 EDTA标准溶液的配制与标定（自学）

## 4.5.1 各种滴定方式



# 直接滴定法

直接滴定的条件：

- (1)  $\lg CK' \geq 6$ ；
- (2) 反应速度快；
- (3) 有合适的指示剂，无指示剂封闭现象；
- (4) 在控制的pH条件下，金属离子不发生水解；

例：

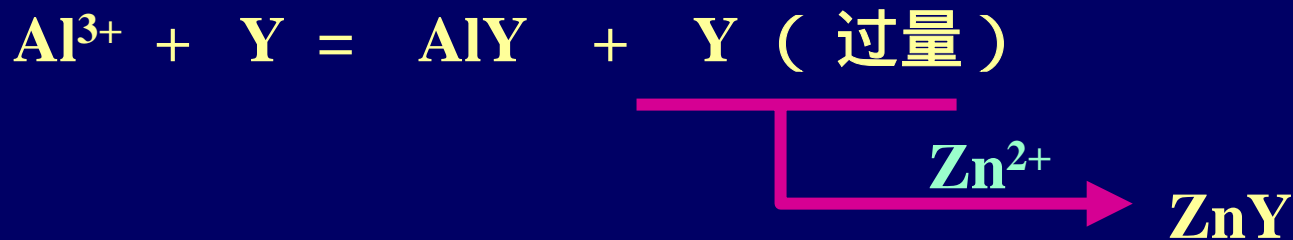
在酸性介质中	$Zr^{2+}, Th^{3+}, Ti^{3+}, Bi^{3+}, \dots$
在弱酸性介质中	$Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, \dots$
在氨性介质中	$Ca^{2+}, Mg^{2+}, \dots$

# 返滴定法

例： $\text{Al}^{3+}$ 的测定， $\lg K = 16.1$ ，足够稳定，但由于

- (1)  $\text{Al}^{3+}$ 与EDTA的络合反应缓慢；
- (2)  $\text{Al}^{3+}$ 对二甲酚橙有封闭作用，缺乏合适的指示剂；
- (3)  $\text{Al}^{3+}$ 易水解生成多核羟基化合物；

故不能用EDTA进行直接滴定。



$$n_{\text{Al}} = n_{\text{EDTA}} - n_{\text{Zn}}$$

# 返滴定

## 返滴定中应注意的问题

### (1) 热力学条件

若用N作为返滴定剂，要求

$$\lg K_{MY} > \lg K_{NY}$$

否则会发生置换反应



### (2) 动力学条件

$$\lg K_{AlY} = 16.1 < \lg K_{ZnY} = 16.5$$

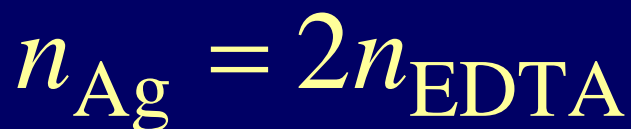
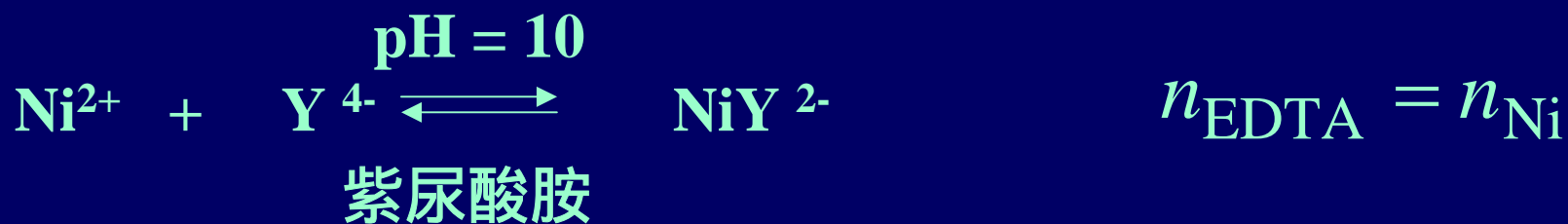
由于 $Al^{3+}$ 与EDTA的反应缓慢，且逆向反应同样是缓慢的，即， $AlY$ 一旦形成就很稳定，故实际上可用 $Zn^{2+}$ 作返滴定剂。

# 置换滴定法

## 置换出金属离子

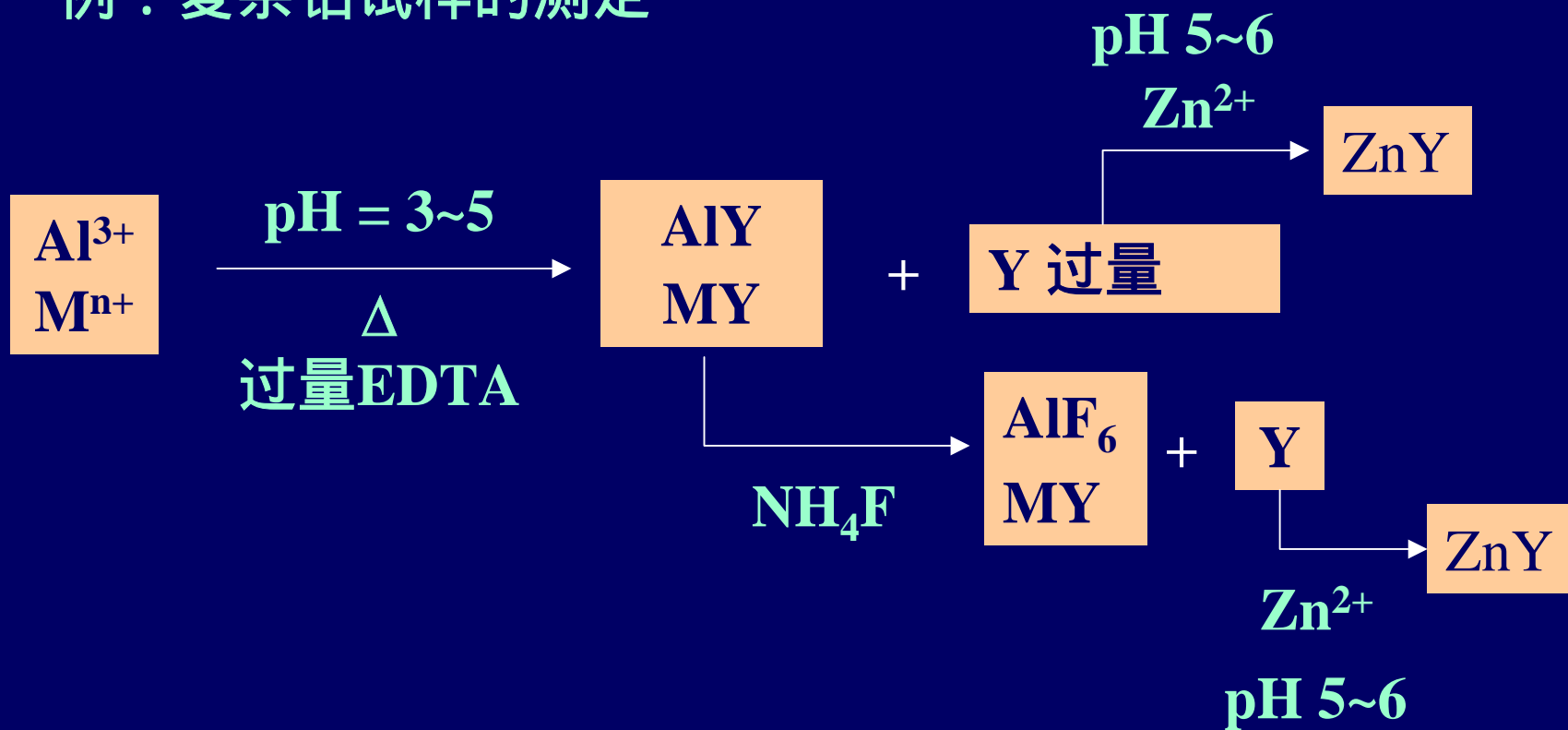
例：Ag<sup>+</sup>的测定  $\lg K_{AgY} = 7.3$  若  $C(Ag^+) = 0.01 \text{ mol/L}$ ,

那么  $\lg(cK') < 6$  难以直接滴定。一般采用的方案是



## 置换出EDTA

例：复杂铝试样的测定



$$n_{\text{Al}} = n_{\text{Zn}(2)}$$



## 改善指示剂的性能

例：EDTA 滴定 $\text{Ca}^{2+}$ ，EBT +MgY 作指示剂。

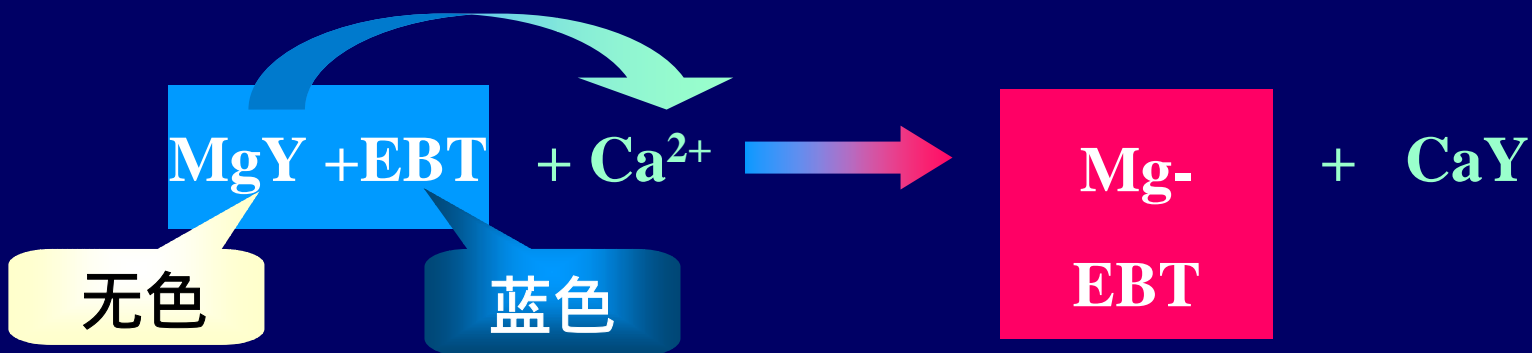
$$\lg K_{\text{CaIn}} = 5.4$$

$$\lg K_{\text{MgIn}} = 7.4$$

$$\lg K_{\text{CaY}} = 10.7$$

$$\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$$

滴定前，加入指示剂：



终点时：



# 间接滴定法

例：钾盐的测定



$$n_{\text{K}^+} = 2n_{\text{EDTA}}$$