

第三章 络合滴定法

3.5 络合滴定法的基本原理

3.5.2 终点误差

3.5.3 准确判别滴定式

3.5.4 分别滴定判别式（难点）

3.6 络合滴定中酸度的控制（重点）

3.6.1 单一离子络合滴定的适宜酸度范围

3.6.2 分别滴定的酸度控制

3.7 提高络合滴定选择性的途径

3.7.1 络合掩蔽法

3.7.2 沉淀掩蔽法

3.7.3 氧化还原掩蔽法

3.8 络合滴定方式及其应用

3.8.1 直接滴定法

3.8.2 返滴定法

3.5.2 终点误差

络合滴定中终点误差的计算方法，与酸碱滴定中的方法相同。通过分析络合滴定的平衡情况，可得到计算终点误差公式：

$$E_t = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{C_M^{ep}} \times 100\%$$

设滴定终点(ep)与化学计量点(sp)的pM'值之差为 $\Delta pM'$ ，即

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

同理可得到： $[Y']_{ep} = [Y']_{sp} \times 10^{-\Delta pY'}$

在化学计量点时 K'_{MY} 终点时 K'_{MY} 非常接近，

$$\frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}} = \frac{[MY]_{ep}}{[M']_{ep}[Y']_{ep}} \quad \frac{[M']_{ep}}{[M']_{sp}} = \frac{[Y']_{sp}}{[Y']_{ep}}$$

将上式取负对数：

$$pM'_{ep} - pM'_{sp} = pY'_{sp} - pY'_{ep} \quad \Delta pM' = -\Delta pY'$$

化学计量点时：

$$[M']_{sp} = [Y']_{sp} = \sqrt{\frac{C_M^{sp}}{K'_{MY}}}$$

又因为终点在化学计量点附近, $C_M^{sp} = C_M^{ep}$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}}$$

由上式可知: 终点误差既与 $\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}$

还与 $\Delta pM'$ 有关, K'_{MY} 越大,

被测离子在化学计量点的分析浓度越大, 终点误差越小。 $\Delta pM'$ 值越小, 即终点离化学计量点越近, 终点误差就越小。

3.5.3 准确滴定判别式

在络合滴定中，通常采用指示剂指示终点，由于人眼判别颜色的局限性，即使指示剂的变色点与计量点完全一致，仍有可能造成 $\pm 0.2 \sim 0.5 \text{pM}'$ 单位的不确定性。

设 $\Delta \text{pM}' = \pm 0.2$ ，用等浓度的EDTA滴定初始浓度为 c 的金属离子 M ，若要求终点误差

$$E_t \leq |\pm 0.1\%| \quad \text{则} \quad c_M^{sp} K'_{MY} \geq \left(\frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{0.001} \right)^2$$

$$\text{即} \quad c_M^{sp} K'_{MY} \geq 10^6$$

3.5.4 分别滴定判别式

在实际工作中，经常遇到的情况是多种金属离子共存于同一溶液中，而EDTA与很多金属离子形成稳定的络合物。因此判别能否进行分别滴定是极其重要的。

现在讨论一种比较简单的情况。设溶液中含有M,N两种金属离子，且 $K_{MY} > K_{NY}$ ，在化学计量点的分析浓度分别为 c_M^{sp} 和 c_N^{sp} 。在此种情况下，准确地选择性地滴定M而不受N干扰的条件是什么？

设 $\Delta pM=0.2$ ， $E_t=0.3\%$ ，由误差公式可得：

$$\lg(K'_{MY}c_M^{sp}) \geq 5$$

若金属离子无副反应：

$$\begin{aligned}\lg(K'_{MY}c_M^{sp}) &= \lg(K_{MY}c_M^{sp}) - \lg\alpha_Y \\ &= \lg(K_{MY}c_M^{sp}) - \lg(\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)})\end{aligned}$$

当 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$

$$\alpha_Y \approx \alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}c_N^{sp} \approx K_{NY}c_N^{sp}$$

$$\lg(K'_{MY}c_M^{sp}) = \lg(K_{MY}c_M^{sp}) - \lg(K_{NY}c_N^{sp}) \geq 5$$

$$\Delta \lg(Kc) \geq 5$$

若在滴定反应中有其他副反应存在，则分别滴定的判别式以条件常数来表示：

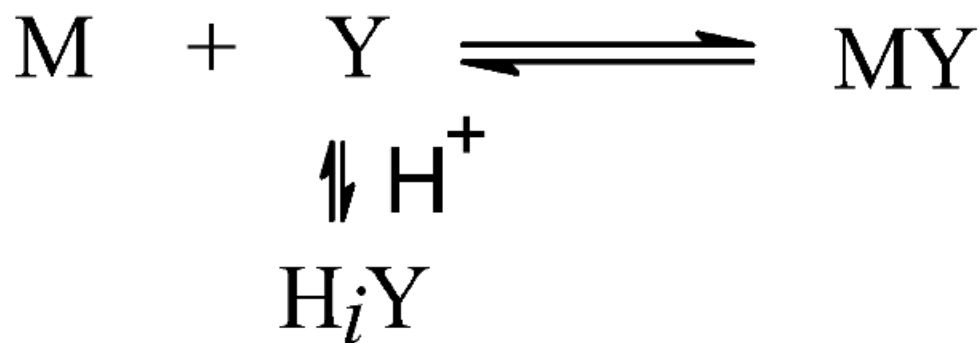
$$\Delta \lg(K'c) \geq 5$$

3.6 络合滴定中酸度的控制

在以EDTA二钠盐溶液进行络合滴定的过程中，随着络合物的生成，不断有 H^+ 释放，使溶液的酸度增大， K'_{MY} 变小，造成 pM' 突跃减小，同时，络合滴定所用的指示剂的变色点也随 pH 而变，导致较大误差。因此，在络合滴定中需加入缓冲溶液来控制溶液的 pH 值。

3.6.1 单一离子络合滴定的适宜酸度控制

对单一离子的滴定，络合剂的副反应只有酸效应。



最高酸度

准确滴定的要求： $\lg(C_{M,sp} K') \geq 6$

当 $C_{M,sp} = 0.01$

$$\lg K'_{MY} \geq 6 - \lg C_{M,sp} = 6 + 2 = 8$$

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$$

$$\begin{aligned}\lg \alpha_{Y(H)_L} &= \lg K_{MY} - \lg K'_{MY} \\ &= \lg K_{MY} - 8\end{aligned}$$

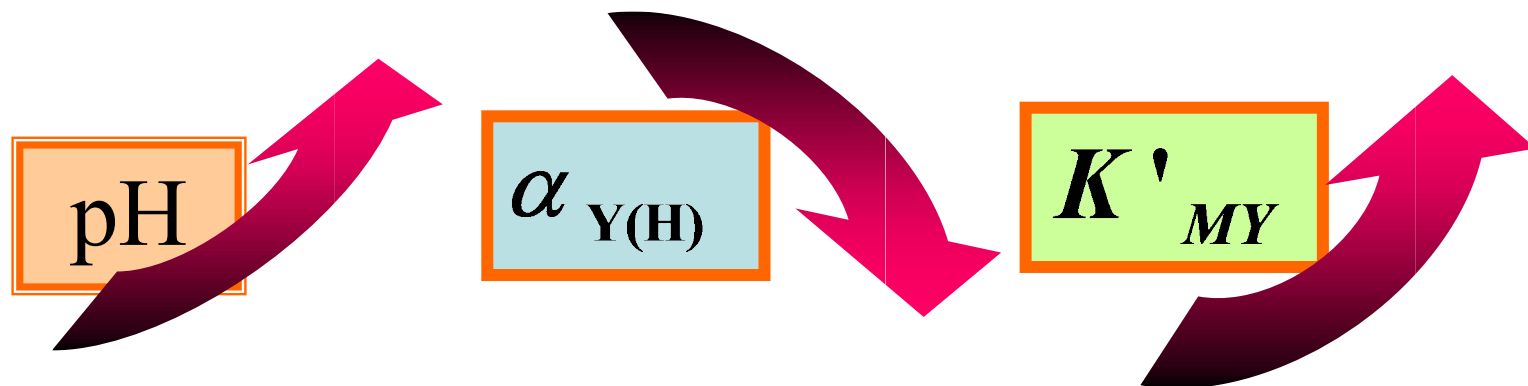
$$\lg \alpha_{Y(H)_L} \longrightarrow \text{pH}_L$$

最低pH, 最高酸度

例： P114-115

最低酸度

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$$



金属离子水解酸度即最低酸度，对应的是最高pH值， pH_H

例：P115

3.6.2 分别滴定的酸度控制

在络合滴定中，当有共存离子存在时，溶液酸度的控制较单一离子滴定复杂，但酸度选择的原则是类似的。

如果有共存离子存在，当 $\alpha_{Y(H)} \gg \alpha_{Y(N)}$ 时，与单独滴定M一样， K'_{MY} 将随着溶液酸度降低而增大。但是当 $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$ 时，则可忽略EDTA的酸效应，此时：

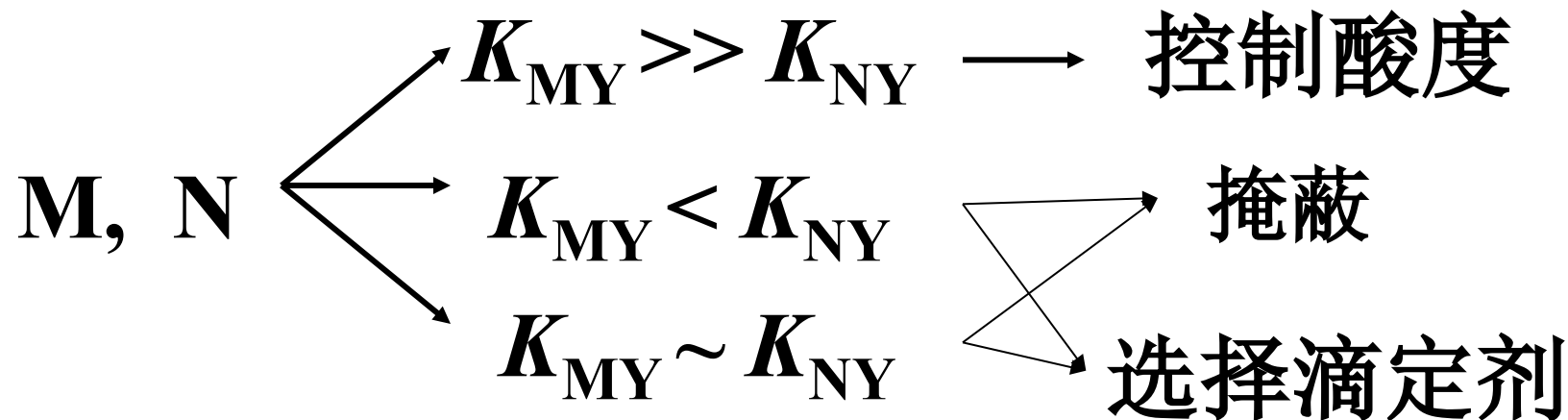
$$K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{\alpha_{Y(N)}} = \frac{K_{MY}}{1 + K_{NY}[N]} \approx \frac{K_{MY}}{K_{NY}[N]}$$

故 K'_{MY} 将不受溶液酸度的影响，显然，此时 K'_{MY} 达到最大值，在这种情况下滴定，突跃更为明显，有利于滴定进行。因此以它作为N存在时滴定M的最高酸度。即当 $\alpha_Y = \alpha_{Y(N)}$ 时所对应的酸度作为最高酸度。

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(N)}$$

$$\approx \lg K_{MY} - \lg K_{NY} + pC_{N,sp} = \Delta \lg K + pC_{N,sp}$$

混合离子体系分别滴定的思路



控制酸度分步滴定

解决的问题 $\begin{cases} \Delta \lg K = ? \\ \text{pH} = ? \end{cases}$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/986100203012010215>