

DONGLI RANLIAO

JILIANG YU JIANYAN JISHU

动力燃料 计量与检验技术

林木松 李 智 张宏亮 文 胜 编 著
钟丁平 陈 刚 卢国华 杨培秀



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

DONGLI RANLIAO
JILIANG YU JIANYAN JISHU

动力燃料 计量与检验技术

林木松 李 智 张宏亮 文 胜 编 著
钟丁平 陈 刚 卢国华 杨培秀



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书是针对火力发电厂燃料计量与检验的实用型书籍,编写过程中以最新修订的国家标准为基础,遵循了电力行业与化学监督的要求与规定。

全书分为五篇,分别为基础知识、煤炭的计量与质量检验技术、燃料油的计量与质量检验技术、水煤浆的计量与质量检验技术、燃气的计量与质量检验技术,内容涵盖了煤炭、燃油、水煤浆、燃气等目前常见动力燃料的计量和质量检验技术,还包括了化学常规分析方法以及温度测定仪表的基础知识。

本书可作为火力发电厂燃料质量检验人员和生产管理人员的工作用书,也可作为相关行业从业人员的学习参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

动力燃料计量与检验技术/林木松等编著. —北京:中国电力出版社, 2011. 5

ISBN 978-7-5123-1675-1

I. ①动… II. ①林… III. ①火电厂-燃料-计量②火电厂-燃料-检验 IV. ①TM621. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 084624 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 <http://www.cepp.sgcc.com.cn>)

北京丰源印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

2011 年 5 月第一版 2011 年 5 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 26.5 印张 599 千字

印数 0001—3000 册 定价 60.00 元

敬告读者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

前 言

煤炭、燃油、水煤浆、燃气是火力发电厂的主要燃料。燃煤发电厂占最大的比例，约占全国总发电量的 80% 以上，因此以往有关燃料检验方面的书籍以煤炭为主。近年来，水煤浆、燃气、奥里乳化油等洁净燃料的应用得到蓬勃发展，急需对这些燃料的计量和检验技术进行了解。同时，随着燃料的短缺以及污染日益严重，人们对燃料的质量监督与检验越来越重视，很多新的检验方法和技术不断出现。过去对燃料的质量检验以容量法、质量法、比色法等常规化学分析方法为主，这些分析方法以人工分析为主，存在操作繁琐、试验时间长、影响因素多、准确度不高等缺点，已经不适应形势的发展，逐渐被高度自动化、快速分析、精确度高的仪器分析所代替，因此国家标准和行业标准也在不断更新。此外，我国的电力行业发展迅猛，随着燃料需求量的不断提高和燃料市场的开放，在燃料贸易过程中出现了质量上的弄虚作假以及数量上的短斤缺两等问题，容易引起贸易双方的纠纷，旧的商品煤采制样方法和计量方法已经不适应新的形势。2008 年修订的国家标准对商品煤采制方法作了较大幅度的改动，大大提高了采制样的代表性，同时也修订了计量方法。基于这些情况，特编写了本书，在编写过程中以最新的国家标准作为参考资料。

入厂燃料的数量计量和质量检验工作对火力发电厂非常重要，能否保证工作过程中的公正性和公平性，将直接影响到电厂的发电成本，关及电厂的盈亏和发展前景。与以往有关燃料的书籍相比，本书对发电厂各种燃料的计量和检验技术进行了全面的介绍，不仅局限于煤炭，而且包括煤炭、燃料油、水煤浆、燃气等目前常见动力燃料的计量和检验方法的介绍，同时还介绍了化学常规分析方法以及温度测定仪表的基础知识，对一线的检验人员非常有帮助。另外书中对同一个检验项目的多种检验方法也有所阐述，在介绍经典化学分析方法的同时，注重对仪器分析方法的介绍，如 X 荧光法等先进仪器分析方法。除了对各种检验方法进行详细介绍外，书中还介绍了各种检验方法的原理、影响因素、解决措施及相关概

念，以使读者能够对各检验方法有全面的了解。

本书第一篇由文胜编写，第二篇由林木松、李智、文胜编写，第三篇由张宏亮、陈刚编写，第四篇由卢国华、杨培秀编写，第五篇由林木松、钟丁平编写，全书由林木松、李智统稿、审核。本书在编写过程中得到了广东电网公司电力科学研究院各级领导的支持和帮助，在此表示感谢。

由于作者水平和时间所限，难免有疏漏与不妥之处，希望广大读者批评指正。

作 者

2011 年于广东电网公司电力科学研究院

目 录

前言

第一篇 基础知识

第一章 化学分析基础知识	2
第一节 酸碱滴定法	3
第二节 沉淀滴定法	4
第三节 络合滴定法	5
第四节 氧化还原法	8
第五节 质量分析法	11
第六节 比色分析法	13
第二章 煤质化验室测温仪表的基础知识	17
第一节 煤质化验室常用的温度测量方法	17
第二节 煤质化验室常用的温度测量仪表	20
第三章 天平及其使用	35
第一节 分析天平	35
第二节 电子天平	40

第二篇 煤炭的计量与质量检验技术

第四章 煤的物理化学性质	44
第一节 煤的物理特性	44
第二节 煤的化学性质	47
第五章 煤炭的数量验收方法	49
第一节 称量衡器	49
第二节 水尺计重	55
第三节 煤场存煤量盘点	57
第六章 煤质分析概述	60
第一节 煤质分析试验项目及其代表符号	60
第二节 煤质分析的“基”及其换算	63
第三节 煤质分析的一般规定	64
第四节 煤质分析中溶液的浓度表示方法	65

第七章 商品煤采样	67
第八章 煤样的制备	80
第九章 机械采制样	97
第一节 机械采样方法	97
第二节 机械采样机性能鉴定试验	108
第十章 煤的工业分析	130
第一节 煤中水分及其测定	130
第二节 煤中灰分及其测定	134
第三节 煤中挥发分及其测定	138
第四节 快速煤质工业分析仪	142
第十一章 煤的相对密度测定方法	147
第十二章 煤的元素分析	151
第一节 煤中碳、氢、氧、氮的存在形态和测定意义	151
第二节 煤中碳、氢的测定（常规法）	152
第三节 煤中氮的测定	157
第四节 电量—质量法	159
第五节 高温燃烧红外热导法	161
第六节 高温燃烧热导法	164
第七节 氧的计算	166
第十三章 煤中全硫及其测定	168
第一节 煤中硫元素	168
第二节 测定硫的重要意义	168
第三节 艾氏卡法	169
第四节 高温燃烧中和法	170
第五节 库仑法	174
第六节 红外光谱法	180
第七节 煤中各种形态硫的测定	182
第十四章 煤的发热量及其测定	185
第一节 煤的发热量测定的意义	185
第二节 煤的发热量定义、单位及表示方法	185
第三节 氧弹量热法原理	187
第四节 校正	188
第五节 实验室条件设备及测定步骤	191
第六节 结果计算	194
第七节 热容量标定和 V 与 $(t-t_i)$ 关系曲线的绘制	195

第十五章 煤的可磨性指数及磨损指数的测定	198
第一节 煤的可磨性指数及其测定方法	198
第二节 煤的磨损性及其测定方法	203
第十六章 煤灰成分分析	207
第一节 煤灰的化学组成及灰样熔融	207
第二节 煤灰中 SiO_2 含量测定	209
第三节 煤灰中 Fe_2O_3 含量测定	215
第四节 煤灰中 Al_2O_3 含量测定	216
第五节 煤灰中 CaO 含量测定	219
第六节 煤灰中 MgO 含量测定	221
第七节 煤灰中 TiO_2 含量测定	223
第八节 煤灰中 P_2O_5 含量测定	226
第九节 煤灰中 SO_3 含量测定	228
第十节 煤灰中 K_2O 和 Na_2O 含量测定	232
第十一节 原子吸收分光光度法	235
第十二节 能量色散 X 射线荧光法	239
第十三节 煤灰成分分析在生产中的应用	243
第十七章 煤灰熔融性及其测定	244
第一节 概述	244
第二节 煤灰熔融性测定方法——角锥法	245
第三节 特征熔融温度的观察	249
第四节 影响煤灰熔融性结果的因素	249
第五节 炉内气氛性质的检查	251
第六节 煤灰黏度	252
第十八章 煤质在线检测技术	253
第一节 应用煤质在线检测技术的意义	253
第二节 在线煤质检测技术的方法和原理	254
第三节 在线测量方法的比较	256
第四节 煤质在线测量技术在国内外应用情况	256

第三篇 燃料油的计量与质量检验技术

第十九章 燃料油的分类、特性及基准换算	260
第一节 普通燃料油的分类与特性	260
第二节 奥里油	262
第三节 燃料油的基准	266
第二十章 燃料油质量监督及计量	268

第一节	燃料油质量监督	268
第二节	燃料油的计量	269
第二十一章	燃料油采样	275
第二十二章	燃料油密度的测定	284
第一节	密度的表示方式及影响因素	284
第二节	密度计法	285
第三节	密度瓶法	287
第二十三章	燃料油黏度的测定	291
第一节	黏度的表示方式及影响因素	291
第二节	运动黏度和动力黏度测定方法	295
第三节	恩氏黏度	298
第四节	重油的黏温特性	301
第二十四章	燃料油中灰分和机械杂质含量的测定	303
第一节	燃料油中灰分含量的测定	303
第二节	燃料油中机械杂质含量的测定	305
第二十五章	燃料油中水分含量的测定	308
第一节	燃油中水分的来源及存在形式	308
第二节	蒸馏法	309
第三节	其他方法介绍	311
第二十六章	燃料油中全硫含量测定	313
第一节	燃油中硫的存在形式和常用测定	313
第二节	弹筒法	314
第三节	X 荧光法	315
第四节	燃灯法	317
第五节	管式炉法	319
第二十七章	燃料油闪点及凝点等物理特性的测定	322
第一节	燃料油闪点、燃点、自燃点的测定	322
第二节	燃料油的凝点和低温流动性	325
第二十八章	燃料油的发热量测定及 C、H、N 元素分析	329
第一节	燃料油的发热量测定	329
第二节	燃油元素的组成与分析方法	331
第三节	改进开氏法测定燃油中的 N	332

第四篇 水煤浆的计量与质量检验技术

第二十九章	水煤浆特性及基准换算	336
-------	------------	-----

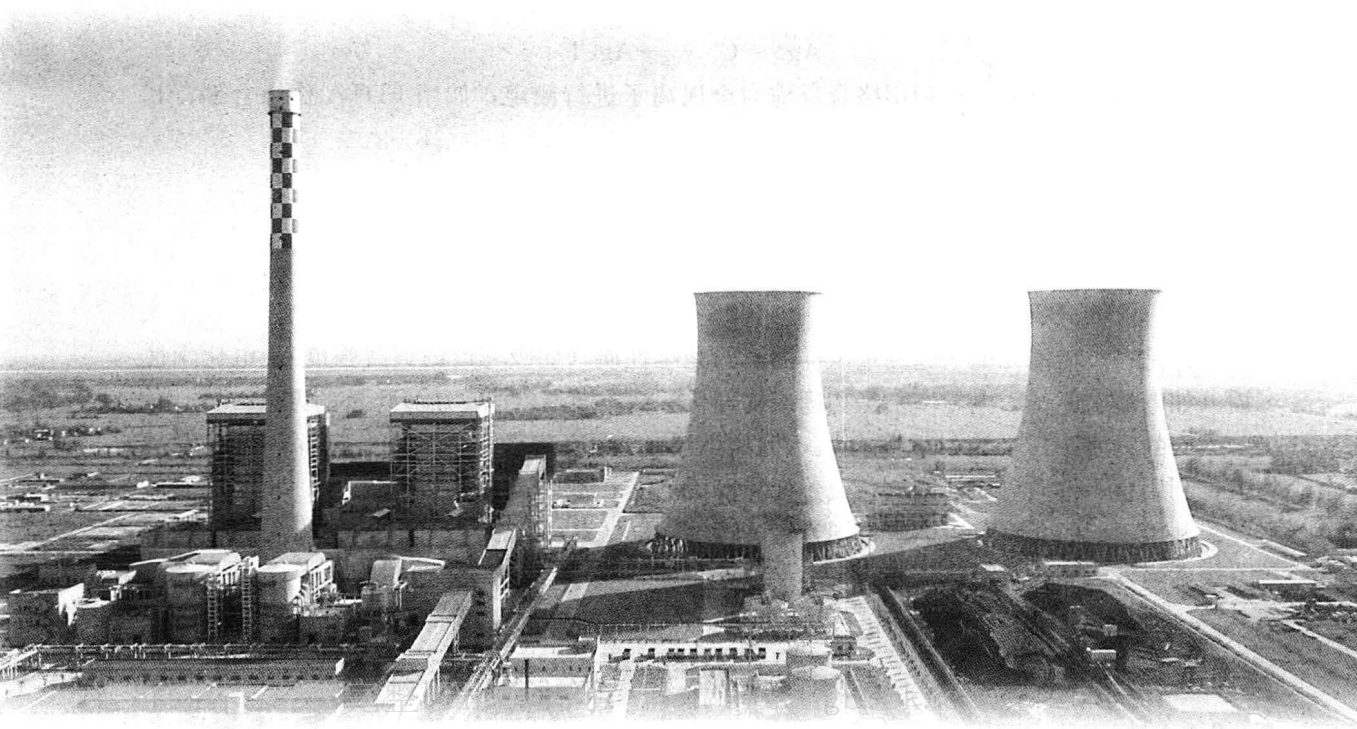
第一节	水煤浆特性	336
第二节	水煤浆的基准及换算	339
第三节	水煤浆常规分析项目的分析方法说明	340
第三十章	水煤浆的质量监督与计量、采制样方法	341
第一节	水煤浆的质量监督	341
第二节	水煤浆的计量	342
第三节	水煤浆的采样方法	344
第三十一章	水煤浆的表观黏度和密度测定	347
第一节	水煤浆的表观黏度	347
第二节	水煤浆的密度	349
第三十二章	水煤浆的稳定性和 pH 值测定	352
第一节	水煤浆的稳定性	352
第二节	水煤浆 pH 值的测定	355
第三十三章	水煤浆的粒度分析	358
第一节	筛分试验	358
第二节	激光粒度仪	360

第五篇 燃气的计量与质量检验技术

第三十四章	燃气的特性	364
第一节	燃气的分类	364
第二节	燃气的特性指标	365
第三十五章	燃气的计量方法	367
第三十六章	燃气的采样方法	373
第三十七章	燃气的烃类组成分析	385
第三十八章	燃气中水分含量的测定	396
第三十九章	燃气中硫含量测定	399
第一节	碘量法测定燃气中 H_2S 的含量	399
第二节	燃气中总硫的测定	403
第四十章	燃气发热量及相对密度的测定	407
第一节	燃气发热量的测定	407
第二节	燃气的相对密度测定	411
参考文献		413

第一篇

基础知识





第一章 化学分析基础知识

分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。它主要可以分成定性分析和定量分析两个部分,定性分析的任务是鉴定物质是由哪些元素或离子所组成,定量分析是测定各组成部分的含量。

根据分析任务、分析对象和具体要求的不同,分析方法又可分为两大类,即化学分析方法与仪器分析方法。

一、化学分析方法

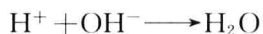
以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。

经过化学反应及一系列操作步骤,使试样中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物,再通过称量该化合物的质量,从而计算出待测组分的百分含量,这样的方法称为重量分析法。

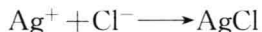
将一种已知准确浓度的溶液(称为标准溶液)滴加到被测试样的溶液中,直到所加入标准溶液的量与被测组分的含量相当时(称为等当点),由所用标准溶液的体积及其浓度计算出被测组分的含量,这样的方法称为容量分析法。滴加标准溶液的操作过程称为滴定。

属于容量分析的测定方法一般可分为四类:

(1) 酸碱滴定法(又称中和法)——利用中和反应对酸碱进行测定,其反应可表示为



(2) 沉淀滴定法(又称容量沉淀法)——利用生成沉淀的反应进行测定,如银量法,其反应为



(3) 络合滴定法——利用络合反应对金属离子进行测定,如用 EDTA 作络合剂,其反应为



(4) 氧化还原法——利用氧化还原反应进行测定,其反应为



二、仪器分析方法

这是一类借助光电一起测量试样溶液的光学性质(如吸光度或谱线强度)、电学性质(如电流、电位、电导率)等物理或物理化学性质而求出待测组分含量的方法。

有的物质,其吸光与浓度有关,例如 KMnO_4 的溶液越浓,其颜色越深,吸光度越大,利用这一性质可作锰的比色或分光光度法测定。

利用不同的元素可以产生不同光谱的特性,根据谱线的强度不同进行定量测定,这种方法称为发射光谱分析。

由于测量技术的不断改进,近年来,利用不同的元素可以吸收不同波长的光的性质,而有了原子吸收分光光度法。

另外,还有一些应用物质的电学及电化学性质来测定物质组分的含量,称为电学分析法。

仪器分析的优点是操作简便而快速,最适用于生产过程中的控制分析,尤其在含量很低时,更加需要用仪器分析。在进行仪器分析之前,时常要用化学分析方法对实验进行预处理(如富集、除去干扰物质等),在建立测定方法的过程中,要把未知物的分析结果和已知的标准作比较,而该标准则常需要采用化学测定,因此化学分析方法与仪器分析方法是互为补充的。

第一节 酸碱滴定法

酸碱滴定法又称为中和法,是以酸碱反应为基础的滴定分析法。在酸碱滴定中,经常要用到酸、碱标准溶液,它们的浓度是经过标准测定的。过去用克分子、克当量浓度表示溶液的浓度,现在用物质的量浓度表示,其单位是 mol。本节主要简述溶液的浓度。

一、摩尔

摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg 碳 12 的原子数目相等。在使用摩尔单位时,应该指明其基本单元是原子、分子、离子、电子或其他粒子,或是这些粒子的特定组合。

在实际使用中,用摩尔单位就可以把化学反应的数量关系简单地表达出来。

例如:



式(1-1)表达为:1mol 的碳原子与 1mol 的氧分子化合成 1mol 的二氧化碳分子。

式(1-2)制备三氧化硫表达为:2mol 的二氧化硫分子与 1mol 的氧分子完全反应生成 2mol 的三氧化硫分子。

二、量浓度

这种浓度是表示单位体积溶液中所含溶质的物质的量,也可以说某物质所具有摩尔数除以该物质所占的总体积,单位为摩尔/升,符号为 mol/L。

物质的量浓度与过去的克分子浓度不完全相同。克分子浓度与克分子有关,只有当基本单元为 1 个克分子时,物质的量浓度才与过去的克分子浓度相同;否则不同。

如 $c(\text{HCl}) = 1\text{mol/L}$,基本单元是盐酸分子,相当于克分子浓度 1mol/L。

物质的量浓度表示溶液浓度的表达式如下:

$c(\text{NaOH}) = 1\text{mol/L}$,表示溶质的基本单元是氢氧化钠分子,其摩尔质量为 40g/mol,溶液的浓度为 1mol/L,即每升溶液中含有 40g 氢氧化钠。

$c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 3\text{mol/L}$,表示溶质的基本单元是 $\frac{1}{2}$ 个硫酸分子,其摩尔质量为 49g/

mol, 溶液的浓度为 3mol/L, 即每升溶液含有 49g 硫酸。

$c\left(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}\right)=1\text{mol/L}$, 表示溶质的基本单元是 $\frac{1}{2}$ 个钙离子, 其摩尔质量为 20.04g/mol, 溶液的浓度为 1mol/L, 即每升溶液中含有 20.40g 钙的阳离子。

【例 1-1】 为了测定 NaOH 溶液的浓度, 吸取 NaOH 溶液 20.00mL, 用 0.2mol/L 的 HCl 标准溶液滴定, 用去 HCl 溶液 25.00mL, 求 NaOH 的物质的量浓度。

解 其反应方程为



即 1mol 的 NaOH 与 1mol 的 HCl 反应, 所以 NaOH 的物质的量浓度为

$$0.2 \times 25.00 = 20.00X$$

则

$$X = 0.25\text{mol/L}$$

三、酸碱指示剂

在酸碱滴定中, 采用一种能在酸碱溶液中改变颜色的物质 (称为指示剂) 来判断反应的完成点。通常把这种“点”称为达到中和, 酸碱完全反应, 溶液变成中性, 从化学计算的角度来说, 酸碱反应恰好, 即既没有过剩的酸, 也没有过剩的碱。分析化学中称这样的状态为等当点。对指示剂的要求, 就是要尽可能准确地指出等当点, 根据指示剂发生颜色变化而终止滴定的一点称为滴定终点。例如酚酞指示剂在酸性溶液中, 当 H^+ 浓度较高时, 形成无色分子, 但随着溶液中 H^+ 浓度的降低, OH^- 浓度的增加, 酚酞结构发生变化, 进一步电离成红色离子。

第二节 沉淀滴定法

沉淀滴定法是基于沉淀反应的容量分析方法。应用于沉淀滴定法的沉淀反应必须符合下列条件:

- (1) 沉淀反应进行得相当迅速, 生成的沉淀溶解度很小。
- (2) 能够用适当的指示剂或其他方法指示反应的等当点。
- (3) 沉淀的吸附现象应不妨碍终点的确定。

如利用下列生成难溶银盐的反应, 即

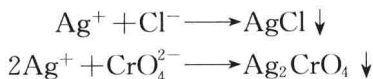


这种利用生成难溶银盐反应的测定方法称为银量法。

一、分步沉淀

在含有多种离子的沉淀中加入某种试剂时, 该试剂往往可以和这些离子生成难溶化合物。

如在含有 0.10mol/L Cl^- 和 0.10mol/L CrO_4^{2-} 的溶液中, 逐滴加入 AgNO_3 溶液, 可发生下列反应, 即



AgCl 和 Ag_2CrO_4 这两种化合物中首先达到溶度积的先沉淀。它们开始生成沉淀时所需要的 Cl^- 浓度可通过其溶度积分别计算出来。

例如：已知 $K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9.0 \times 10^{-12}$, 所以 Cl^- 开始沉淀时所需的 Ag^+ 浓度为

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.56 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

CrO_4^{2-} 开始沉淀时所需的 Ag^+ 浓度为

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.10}} = 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

可见 Cl^- 开始沉淀时所需要的 Ag^+ 浓度比 CrO_4^{2-} 开始沉淀时所需要的 Ag^+ 浓度小得多, 即 AgCl 首先达到溶度积, 先沉淀。

Ag_2CrO_4 沉淀开始生成后, 随着 AgNO_3 溶液的不断加入, AgCl 沉淀的不断析出, 溶液中 Cl^- 浓度不断降低, 为了继续析出 AgCl 沉淀, 必须继续加入 AgNO_3 溶液, 使 Ag^+ 浓度不断增加, 当 Ag^+ 浓度增加到 $9.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, 即达到了 Ag_2CrO_4 同时沉淀。此时, Cl^- 浓度应为

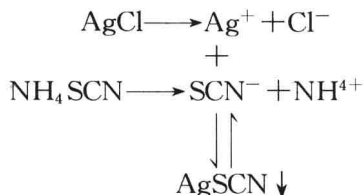
$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}, \text{AgCl}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{9.5 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

即 Ag_2CrO_4 开始沉淀时, Cl^- 已几乎沉淀完了。这种利用溶度积的大小不同进行沉淀的方法称为分步沉淀。

二、沉淀的转化

一种难溶的化合物, 例如 AgCl 受到 NH_4SCN 作用时, 可转变成另一种难溶的化合物 AgSCN , 这种现象称为沉淀的转化。

上述反应的进行可以解释如下: 在有 AgCl 沉淀的溶液中含有 Ag^+ , 当在此溶液中加入 NH_4SCN 溶液时, 由于 AgSCN 溶度积 ($K_{\text{sp}, \text{AgSCN}} = 0.49 \times 10^{-12}$) 小于 AgCl 的溶度积 ($K_{\text{sp}, \text{AgCl}} = 1.56 \times 10^{-10}$), 因此溶液中的 Ag^+ 与 SCN^- 浓度的乘积超过了 AgSCN 的溶度积, 于是析出 AgSCN 沉淀。由于 AgSCN 沉淀析出, 溶液中 Ag^+ 浓度降低, 此时溶液对于 AgCl 来说是未饱和的, AgCl 沉淀就开始溶解。由于 AgCl 沉淀的溶解, Ag^+ 浓度增加, AgSCN 沉淀将不断地析出。如此继续进行, 直达到平衡。转化过程的反应式为



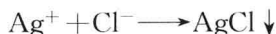
第三节 络合滴定法

近年来, 在煤灰分析中普遍应用络合滴定法来分析 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属

离子。络合滴定法是利用形成稳定络合物的络合反应来进行滴定的容量分析方法。

一、络合物

在 AgNO_3 溶液中滴入 NaCl 溶液，将立即有白色 AgCl 沉淀生成，即



如果在这一体系中加入过量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，则白色 AgCl 溶解，体系成为无色透明的液体，这时再滴加 Cl^- ，就不会出现白色的沉淀，可见溶液中已没有足够量的 Ag^+ 生成 AgCl ，也就是说大量 Ag^+ 消失了。这是因为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加到 AgCl 中生成了可溶于水的复杂离子——银氨络合离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，另外 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 本身的电离度很小，以致在溶液中只有极微量的 Ag^+ ，其浓度和加入的 Cl^- 之乘积小于 $K_{\text{sp}, \text{AgCl}}$ ，所以没有 AgCl 沉淀。类似于 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的电离度很小的这类复杂离子称为络合离子。

银氨络合离子中的 Ag^+ 称为络合离子的中心离子，其中的 NH_3 称为络合离子的内配位体。因此，络合离子是由中心离子和一定数量的内配位体构成的。内配位体的数量称为中心离子的配位数。 Ag^+ 的配位数为 2。内配位体可以是分子，也可以是与中心离子具有

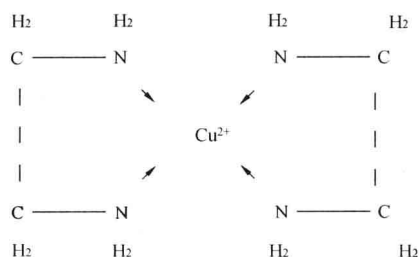


图 1-1 铜离子与乙二胺络合物结构图

相反电荷的离子，例如铜氯络合离子 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 中的 Cl^- 是具有和中心离子 Cu^{2+} 相反电荷的离子。络合离子的电荷数等于中心离子的电荷数和内配位体电荷数的代数和。

在 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中， Ag^+ 的配位数为 2，每一个内配位体 NH_3 只能满足 Ag^+ 的一个配位数。如果一个内配位体能满足一个中心离子的两个配位数，并且和中心离子构成环状结构，则这种络合物称为

螯合物。如 Cu^{2+} 的配位数为 4，乙二胺可以满足 Cu^{2+} 的两个配位数，因而有两个乙二胺就能满足 Cu^{2+} 的全部配位数，见图 1-1。

二、络合离子的稳定常数

以煤灰分析中络合滴定 Ca^{2+} 为例，即



用质量作用定律表示为

$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 4.9 \times 10^{10}$$

$K_{\text{稳}}$ 称为络合物稳定常数，不同的络合物，均有各自的稳定常数。从络合物稳定常数的大小可以比较络合物的稳定性，稳定常数越大，络合物越稳定。

$$K_{\text{不稳}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{CaY}^{2-}]} = 2.04 \times 10^{-11}$$

不稳定常数越小，络合物越稳定。

三、络合剂

凡能和正离子形成络合离子的物质均称为络合剂，常用的有机络合剂是胺二乙酸基团 $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 的衍生物。由于应用最广的络合剂乙二胺四乙酸在水中溶解度很

小, 因此用其二钠盐, 分子式见图 1-2。

在化学反应式中, 又常用 H_4Y 代表乙二胺四乙酸, 用 Na_2H_2Y 代表其二钠盐。

不论金属离子的原子价为多少, 在一般情况下, EDTA 与 1~4 价的金属离子都能形成配位比为 1:1 而易溶于水的络合物。例如:



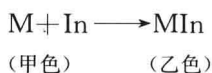
以上特点是络合滴定法得以发展的主要原因。

四、金属指示剂

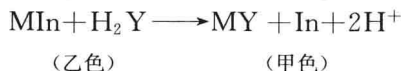
金属指示剂多属有机染料, 它在一定的 pH 值条件下, 能与溶液中的被测金属离子发生络合反应, 生成具有一定颜色的络合物。

其作用原理如下:

如以 M 表示金属离子, In 表示指示剂的阴离子, 则两者发生络合反应, 可用下式表示为



由上式可见, 金属离子与指示剂所生成的金属指示剂络合物 (MIn) 的颜色 (乙色) 不同于指示剂原来的颜色 (甲色), 但此络合的稳定性比金属—EDTA 络合物的稳定性差, 因此在用 EDTA 溶液滴定时, 开始 EDTA 只与溶液中的金属离子络合, 接近终点时, EDTA 才逐渐夺取金属与指示剂所形成络合物中的金属离子 (M), 使指示剂的阴离子 (In) 游离出来。滴定时, 指示剂的颜色变化可用下式表示, 即



所以, 当溶液显示指示的颜色时, 即为滴定终点。

五、络合滴定的方式及其应用

在络合滴定中, 采用不同的滴定方式可以扩大络合滴定的应用范围, 常用的有以下几种。

1. 直接滴定法和返滴定法

直接滴定法: 将试样处理成溶液后, 调节至所需要的酸度, 加入必要的其他试剂和指示剂, 直接用 EDTA 滴定。

返滴定法: 在试液中先加入过量的 EDTA 标准溶液, 用另一种金属盐类标准溶液滴定过量的 EDTA, 由两种标准溶液的浓度和用量即可求得被测物的含量。

2. 置换滴定法

在直接滴定法和返滴定法都遇到困难时, 可以利用置换反应置换出相当量的另一金属

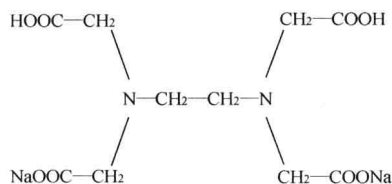


图 1-2 EDTA 二钠盐分子式