

Analytical Chemistry

第四章

络合滴定

(2)

4.3 络合滴定的基本原理

4.3.1 滴定曲线

4.3.2 金属指示剂

4.3.3 终点误差与可行性判断

4.3.4 单一离子滴定的酸度控制

4.4 混合离子的选择滴定

4.4.1 控制酸度进行分步滴定

4.4.2 利用掩蔽进行选择滴定

4.4.3 利用其它络合滴定剂

络合滴定与酸碱滴定

强酸滴定弱碱

假设弱碱滴定强酸

络合滴定

滴定反应

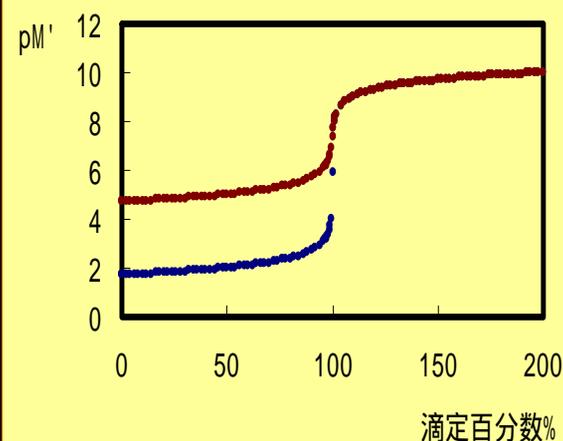
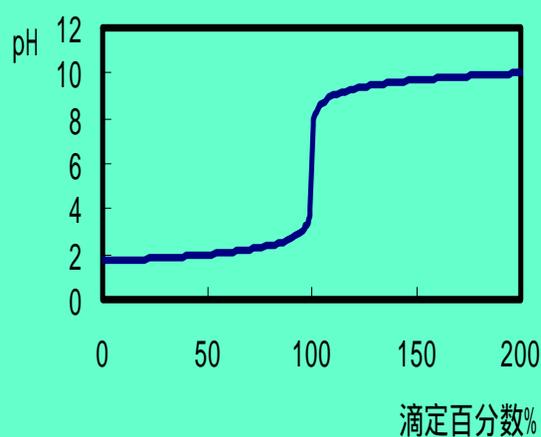
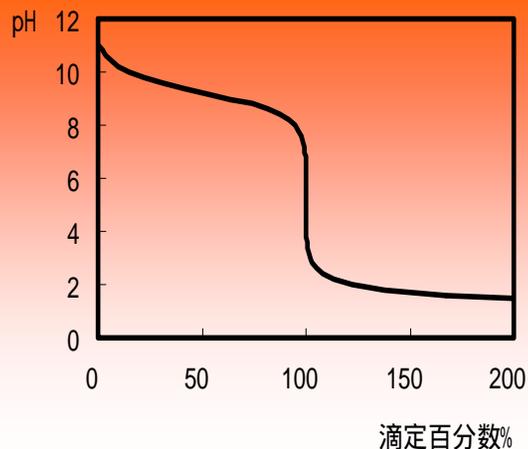


$$K_t = \frac{1}{K_a}$$

质子化反应



络合滴定反应

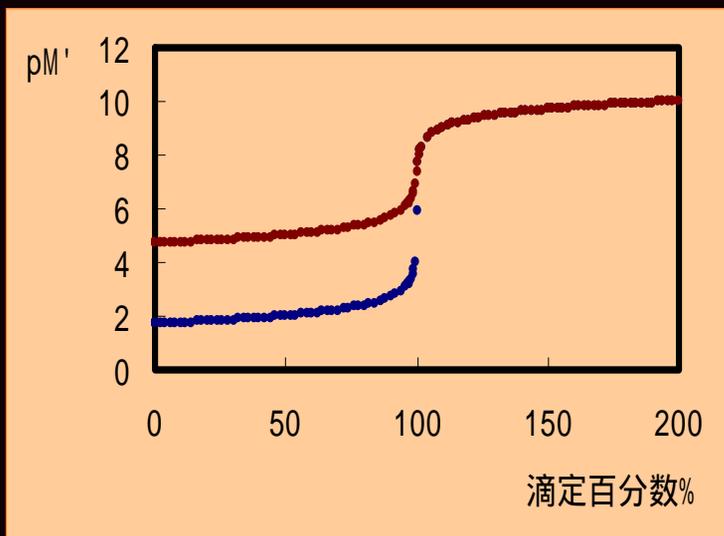


络合滴定曲线

滴定反应



$$K_t = K'_{MY} = \frac{[MY]}{[M'][Y']}$$



lgK = 10
 C_M (mol/L)
 2.0×10^{-5}
 2.0×10^{-2}

滴定阶段	体系	[M'] 计算式
滴定前	M	$[M'] = C_M$
化学计量点前	MY + M	按剩余的M 计算*
化学计量点	MY	$[M']_{sp} = \sqrt{\frac{C_{M,sp}}{K'_{MY}}}$
化学计量点后	MY + Y	$[M'] = \frac{[MY]}{[Y']K'_{MY}} = \frac{C_M}{[Y']K'_{MY}}$

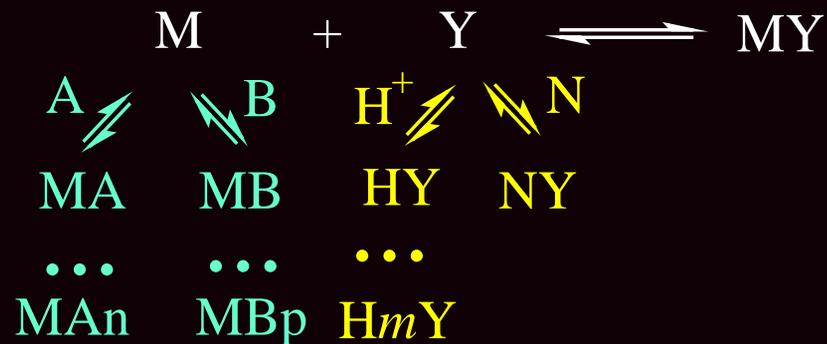
化学计量点的计算

化学计量点的 pM 、 pM' 、 pY 、 pY' 和 pC 的计算

$$pM = -\lg [M] \quad pM' = -\lg[M']$$

$$pY = -\lg[Y] \quad pY' = -\lg[Y']$$

$$pC = -\lg C$$



化学计量点：

$$[M']_{sp} = \sqrt{\frac{C_{M,sp}}{K'_{MY}}}$$

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

$$K' = \frac{[(MY)']}{[M'][Y']}$$

可写成：

$$pM'_{sp} = pY'_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} + pC_{M,sp})$$

有副反应时，

$$[M']_{sp} = [Y']_{sp}$$

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

但：

$$[M]_{sp} \neq [Y]_{sp}$$

$$pM_{sp} \neq pY_{sp}$$

例题4-6：

用0.020 mol / L EDTA 滴定同浓度的Zn²⁺。若溶液的pH = 9.0, C_{NH₃} = 0.20 , 计算化学计量点的pZn_{sp}, pZn'_{sp}, pY_{sp} 及pY'_{sp}。

解：化学计量点时 C_{NH₃} = 0.10(mol/L) C_Y = 0.010(mol/L)

C_{Zn} = 0.010(mol/L) 从例题4-5 , pH = 9.0, C_{NH₃} = 0.10 时

$$\lg \alpha_{Y(H)} = 1.3 \quad \lg \alpha_{Zn(OH)} = 0.2 \quad \lg \alpha_{Zn(NH_3)} = 3.2 \quad \lg K'_{ZnY} = 12.0$$

据 $pM'_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K'_{MY} + pC_{M,sp})$ $\updownarrow \text{H}^+ \text{得}$ $pZn'_{sp} = \frac{1}{2}(12.0 + 2.0) = 7.0$

又 $pY'_{sp} = pZn'_{sp} = 7.0$

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn^{2+}']}{\alpha_{Zn}}$$

得 $pZn_{sp} = pZn'_{sp} + \lg \alpha_{Zn} = (7.0 + 3.2) = 10.2$

又 $[Y] = \frac{[Y']}{\alpha_Y}$

得 $pY_{sp} = pY'_{sp} + \lg \alpha_Y$
 $= (7.0 + 1.3) = 8.3$

$$pY_{sp} \neq pZn_{sp}$$

影响滴定突跃的因素

$$E_t = -0.1\%, \quad [M']_{ep} = C_{M,余} + [Y']_{ep}$$

当条件稳定常数足够大时，络合物的离解可以忽略，

$$[M']_{ep} = C_{M,余} = \frac{0.1\% C_M}{2} = C_M \times 10^{-3.30}$$

$$pM'_{ep} = pC_M + 3.30$$

计量点前，与待滴定物浓度有关

$$E_t = +0.1\%, \quad [M'] = \frac{[MY]}{[Y']K'_{MY}}$$

计量点后，与条件稳定常数有关

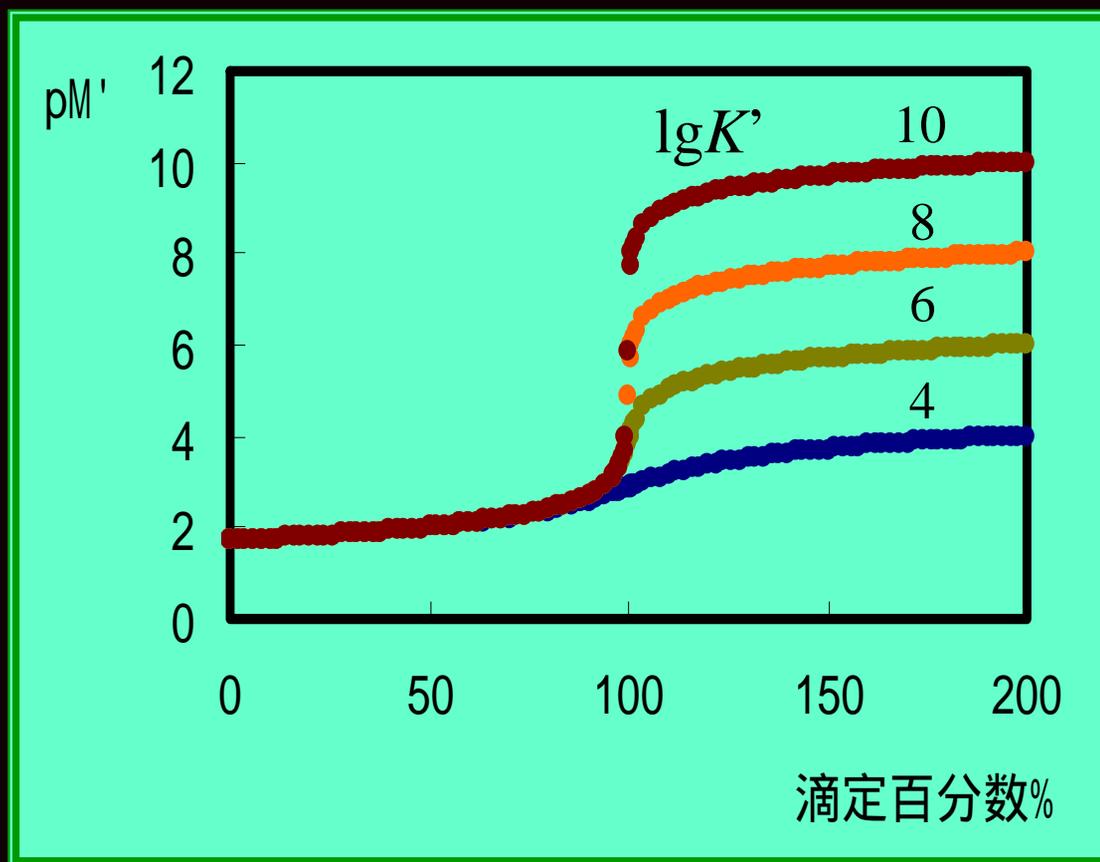
$$pM'_{ep} = \lg K'_{MY} + \lg \frac{[Y']}{[MY]} = \lg K'_{MY} + \lg \frac{1}{1000} = \lg K'_{MY} - 3$$

$$\text{滴定突跃} = (\lg K'_{MY} - 3) - (pC_M + 3.30) = \lg K'_{MY} - pC_M - 6.30$$

结论：

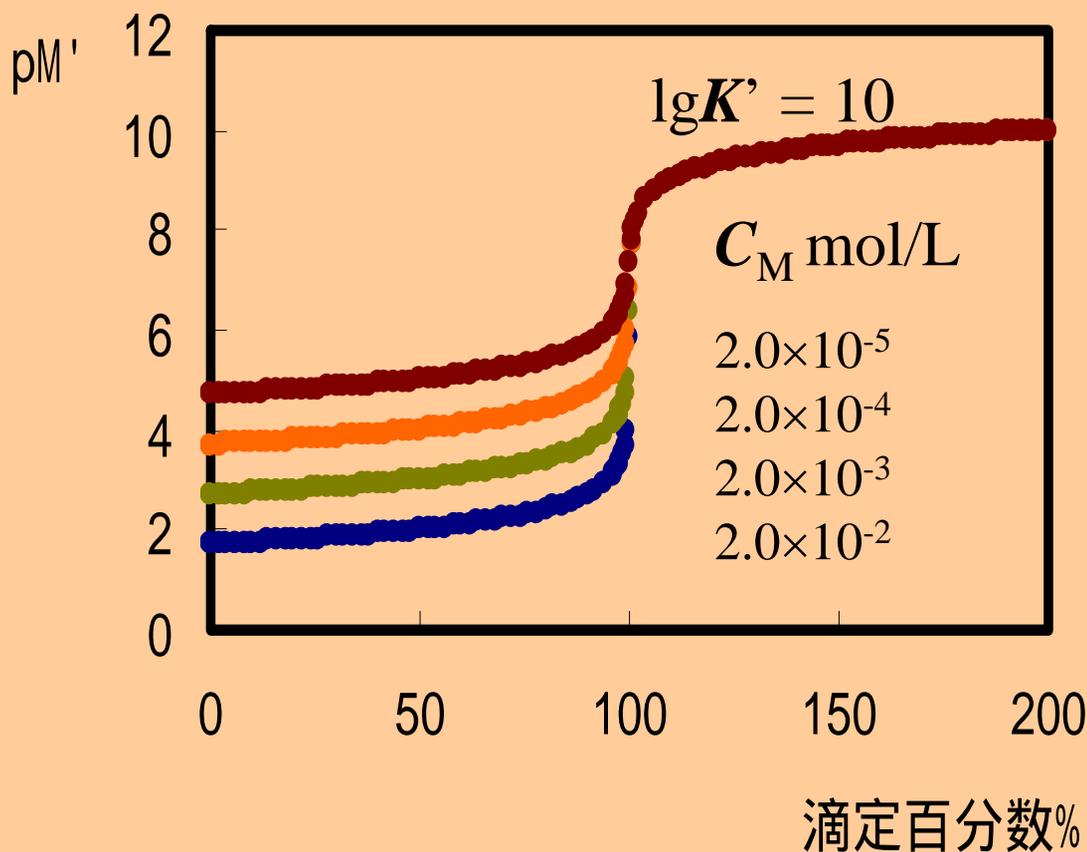
影响滴定突跃的因素

(1) $\lg K_{MY}$ 的影响： K_{MY} 增大10倍， $\lg K_{MY}$ 增加1，滴定突跃增加一个单位。



影响滴定突跃的因素

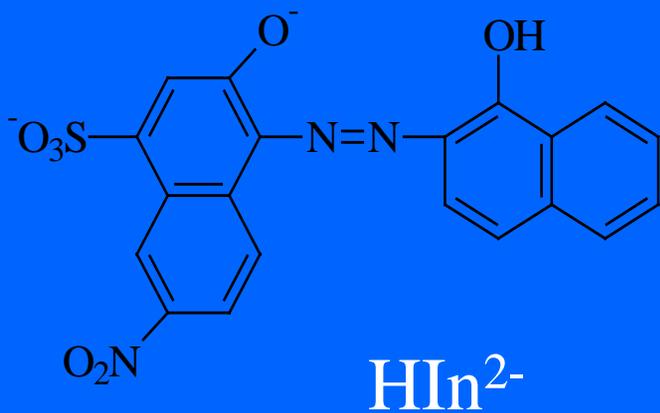
(2) C_M 的影响： C_M 增大10倍，滴定突跃增加一个单位。



[返回](#)

金属指示剂的显色原理

铬黑 T (EBT)



金属指示剂的显色原理

滴定前加入指示剂：



游离态颜色

络合物颜色

滴定开始至终点前：



MIn形成背景颜色

MY无色或浅色

终点：



络合物颜色

游离态颜色

金属指示剂
必备条件

颜色的变化要敏锐

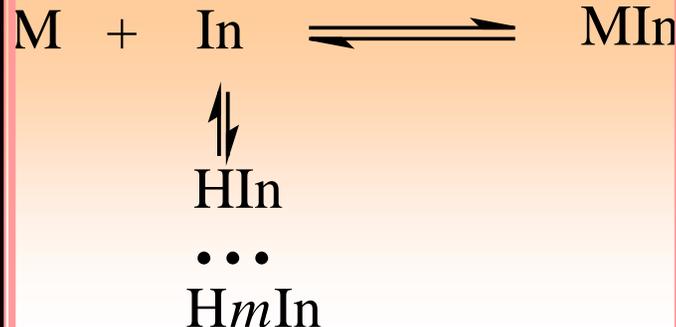
K_{MIn} 要适当, $K_{\text{MIn}} < K_{\text{MY}}$

反应要快, 可逆性要好。

金属指示剂颜色转变点 pM_{ep} 的计算

设金属离子没有副反应

$$K_{MIn'} = \frac{[MIn]}{[M][In']} = \frac{K_{MIn}}{\alpha_{In(H)}}$$



取对数 $pM + \lg \frac{[MIn]}{[In']} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$

当 $\lg \frac{[MIn]}{[In']} = 0$ 即 $\frac{[MIn]}{[In']} = 1$

理论变色点，也即终点：

$$pM_{ep} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$$

$$pM_{ep} = f(K_{MIn}, pH)$$

部分金属指示剂变色点 pM_{ep} 可由 p.333, 表14查得。

当 $\alpha_M > 1$

$$\begin{aligned} pM'_{ep} &= pM_{ep} - \lg \alpha_M \\ &= \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)} - \lg \alpha_M \end{aligned}$$

例题4-7：

pH = 9.0 的氨性缓冲溶液中，用 0.02 mol / L EDTA 滴定 0.02 mol / L Zn^{2+} 溶液，用铬黑 T 为指示剂，终点 $C_{NH_3} = 0.1 \text{ mol / L}$ ，求 pZn'_{ep}

解：终点时，pH = 9.0， $C_{NH_3} = 0.1 \text{ mol / L}$ ，

从前面的例题，

$$\lg \alpha_{Zn(OH)} = 0.2$$

$$\lg \alpha_{Zn(NH_3)} = 3.2$$

并已求出，

$$\lg \alpha_{Zn} = 3.2$$

查表：p.333, 表14，pH = 9.0 时，铬黑 T 作为滴定 Zn^{2+} 的指示剂变色点的 pM_{ep} 值

$$pZn_{ep} = 10.5$$

$$pZn'_{ep} = pZn_{ep} - \lg \alpha_{Zn} = 10.5 - 3.2 = 7.3$$

常用金属指示剂

掌握：作用原理、颜色变化，实用pH范围

铬黑T (EBT)

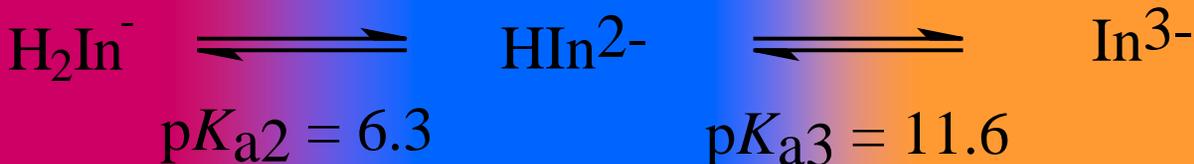
二甲酚橙

PAN金属指示剂

CuY—PAN金属指示剂

铬黑T (EBT)

是一多元酸，不同的酸碱型体具有不同的颜色：



pH

型体及颜色

指示剂络合物颜色

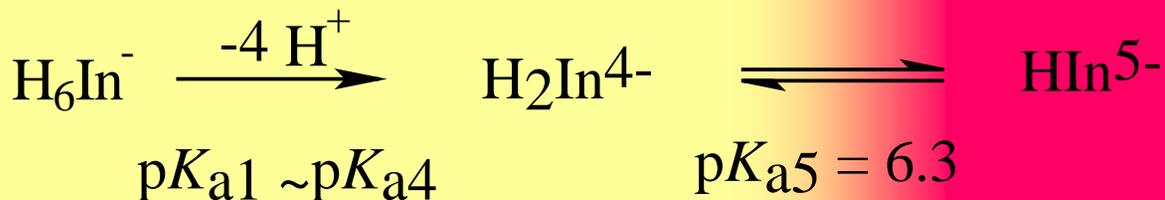
pH < 6.3	H_2In^-	$+ \text{M} \rightleftharpoons \text{MIn} + 2\text{H}^+$
6.3 < pH < 11.6	HIn^{2-}	$+ \text{M} \rightleftharpoons \text{MIn} + \text{H}^+$
pH > 11.6	In^{3-}	

适宜pH 范围：6.3 ~ 11.6

常用金属指示剂-2

二甲酚橙

是一多元酸，不同的酸碱型体具有不同的颜色：



pH	型体及颜色	指示剂络合物颜色
pH < 6.3	H_2In^{4-}	$+ \text{M} \rightleftharpoons \text{MIn} + 2\text{H}^+$
pH > 6.3	HIn^{5-}	$+ \text{M} \rightleftharpoons \text{MIn} + \text{H}^+$

适宜pH 范围：< 6.3

常用金属指示剂-3

PAN金属指示剂

PAN：1-(2-吡啶基偶氮)-2-萘酚



pH

型体及颜色

指示剂络合物颜色

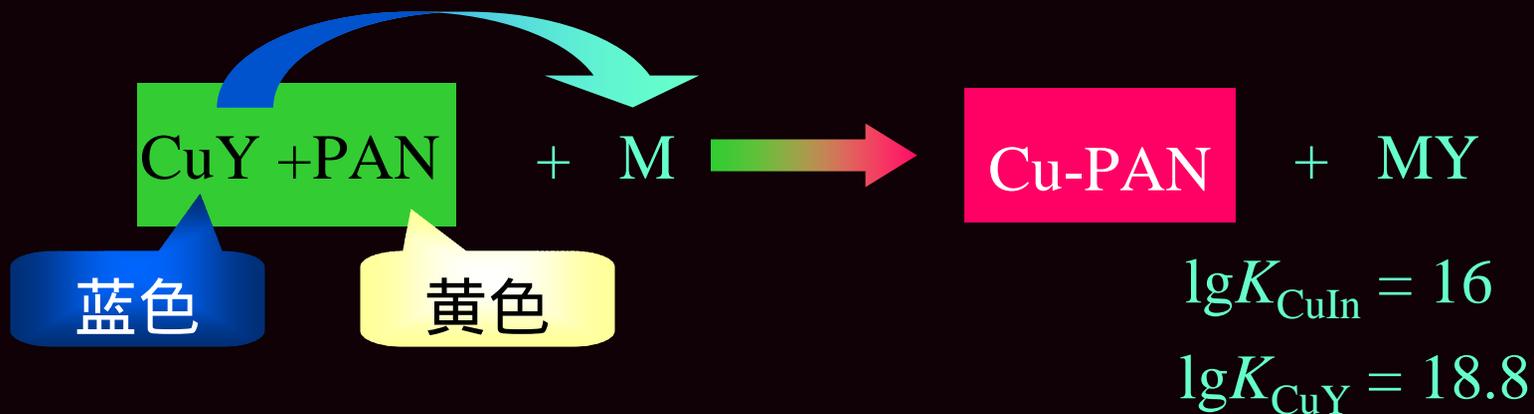
pH < 1.9	H ₂ In	
1.9 < pH < 12.2	HIn ⁻	+ M \rightleftharpoons MIn + H ⁺
pH > 12.2	In ²⁻	

适宜pH 范围：1.9 ~ 12.2

CuY—PAN金属指示剂的作用原理

——置换作用

滴定前，加入指示剂：

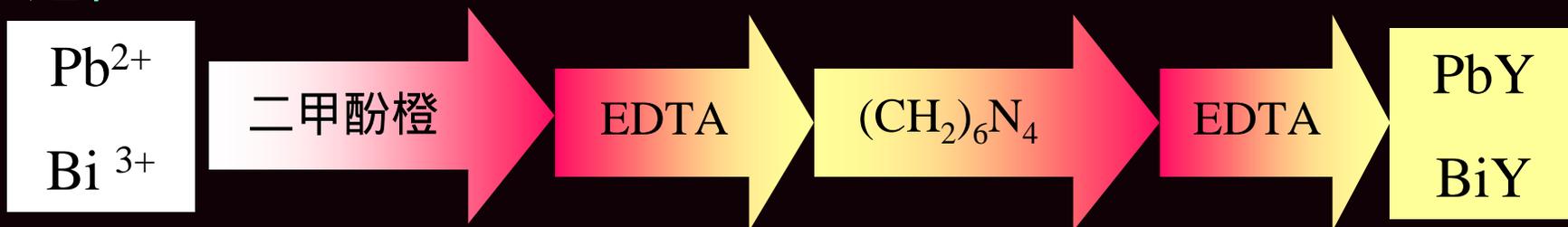


终点时：



Pb²⁺、Bi³⁺ 连续滴定中颜色的变化

过程



滴定过程

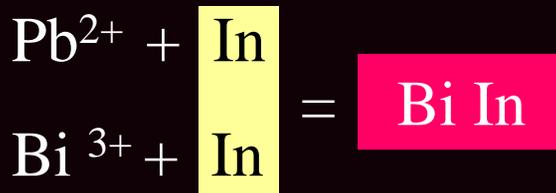
pH

变色原理

过程颜色变化

滴定开始时

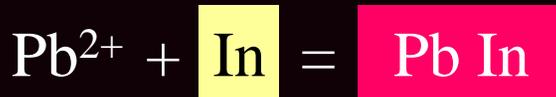
pH = 1



第一终点



加入(CH₂)₆N₄ pH = 5~6



第二终点



使用金属指示剂中存在的问题

[返回](#)

指示剂的封闭

滴定前加入指示剂



滴定开始至终点前



终点



由于 $K'_{\text{MY}} < K'_{\text{MIn}}$ ，反应不进行

例如： Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等对铬黑T 具有封闭作用。

终点



N

+

N

NIn

指示剂的僵化

指示剂溶解度小，反应慢，终点拖长。

体系中含有杂质离子N，NIn的反应不可逆

指示剂的氧化变质等

金属指示剂大多含有双键，易被日光、氧化剂及空气中的氧化还原性物质破坏，在水溶液中不稳定。

4.3.3 终点误差与可行性判断

代数法

化学计量点： $[Y']_{sp} = [M']_{sp}$

化学计量点后： $[Y']_{ep} > [M']_{ep}$ $[Y']_{\text{过}} = [Y']_{ep} - [M']_{ep}$

终点误差：
$$E_t = \frac{[Y']_{\text{过}}}{C_{M,ep}} = \frac{[Y']_{ep} - [M']_{ep}}{C_{M,sp}}$$

又

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

接近化学计量点， $C_{sp} \approx C_{ep}$

代入，得

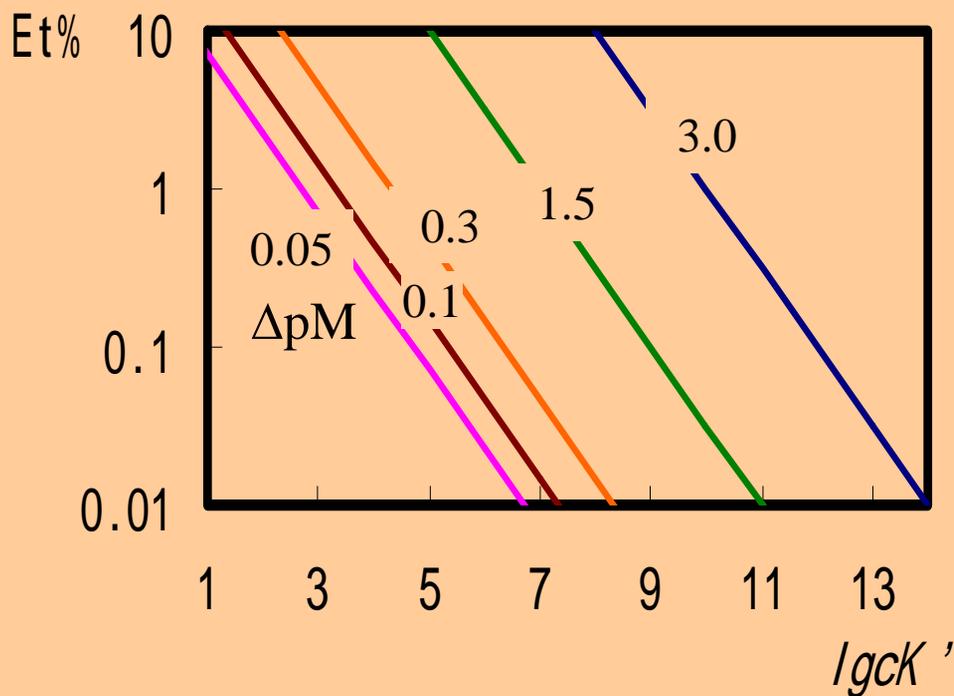
$$E_t = \frac{1}{K'_{MY} [M']_{ep}} - \frac{[M']_{ep}}{C_{M,ep}}$$

$$[M']_{ep} = [M]_{ep} \alpha_M$$

$[M]_{ep}$ 由指示剂变色点确定

误差公式

由于酸与碱的作用可以认为是碱的质子化反应，可以类推得络合反应的误差公式：



$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{C_{M,sp} K'}}$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{C_{M,sp} K'}}$$

终点与化学计量点接近， $\alpha_{M_{sp}} \approx \alpha_{M_{ep}}$ ， $\Delta pM \approx \Delta pM'$

$$\lg E_T = \lg(10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}) - \frac{1}{2} \lg(C_{M,sp} K')$$

误差公式与误差图的应用

可行性的判断

用络合滴定法测定时所需的条件，也取决于允许的误差 (E_t) 和检测终点的准确度 (ΔpM)。

目测确定终点： $\Delta pM = 0.2 \sim 0.5$ ，以 $\Delta pM' = 0.2$ 为例

$$\lg(C_{M,sp} K') = 4$$

$$E_t = \frac{10^{0.2} - 10^{-0.2}}{\sqrt{10^4}} = 1\%$$

同理：

$$\lg(C_{M,sp} K') = 6$$

$$E_t = 0.1\%$$

$$\lg(C_{M,sp} K') = 8$$

$$E_t = 0.01\%$$

准确滴定的条件：

$$\lg(C_{M,sp} K') \geq 6$$

$$E_t < 0.1\%, \Delta pM' = 0.2$$

误差公式与误差图的应用-2

[返回](#)

求稳定常数

例：pH = 5.0时，用0.02000 mol/L EDTA滴定20.00 mL 0.02000 mol/L的M溶液，当加入的EDTA体积分别为19.96 mL和20.04 mL时，用电位法测得终点时pM分别为4.7和7.3。试求出M与EDTA络合物的稳定常数。

解：据

$$E_T = \frac{10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM}}{\sqrt{C_{M,sp} K'}}$$

得

$$K' = \frac{(10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM})^2}{E_T^2 C_{M,sp}}$$

据题意 $\Delta pM = (7.3 - 4.7) / 2 = 1.3$,

$$E_T = \frac{20.00 - 19.96}{20.00} = 0.2\%$$

得：

$$K_{MY}' = 10^{10.0}$$

又查表得

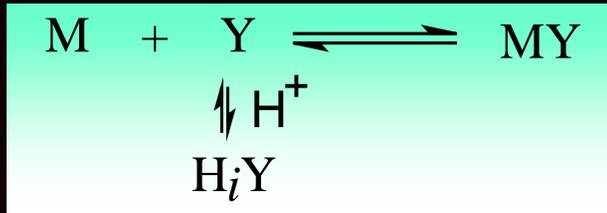
$$\lg \alpha_{Y(H)} = 6.6$$

所以

$$\lg K_{MY} = \lg K_{MY}' + \lg \alpha_{Y(H)} = 10.0 + 6.6 = 16.6$$

4.3.4 单一离子滴定的酸度控制

对单一离子的滴定，络合剂的副反应只有酸效应。



最高酸度

据

$$E_t = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{C_{M,sp} K'}}$$

设 $C_{M,sp} = 0.01$,

若 $E_t < 0.1\%$, $\Delta pM' = 0.2$

据准确滴定的条件

$$\lg(C_{M,sp} K') \geq 6$$

得

$$E_t \propto \frac{1}{\sqrt{K'_{MY}}}$$

得

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

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

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

$\alpha_M = 1$ 时

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

有

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

最低pH, 最高酸度

例题4-8

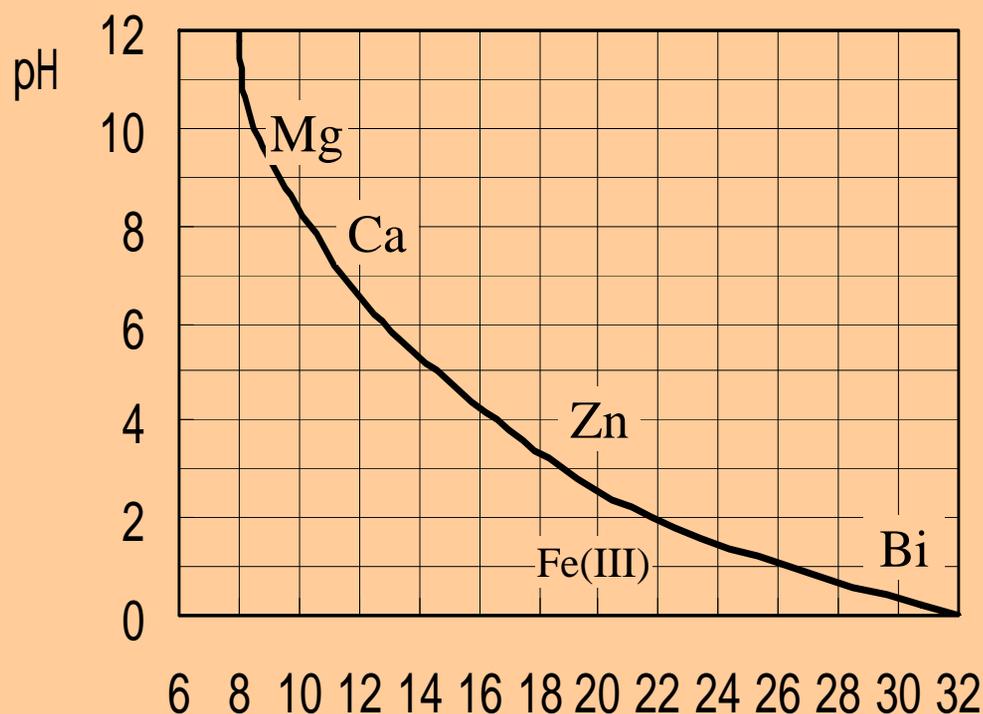
用0.02 mol/L EDTA滴定20.00 mL 0.02 mol/L 的 Zn^{2+} 溶液，求 pH_L 。

解：
$$\lg \alpha_{Y(H)_L} = \lg K_{ZnY} - 8 = 16.5 - 8 = 8.5$$

查p.331, 表10，
或查图3-5(p.98)

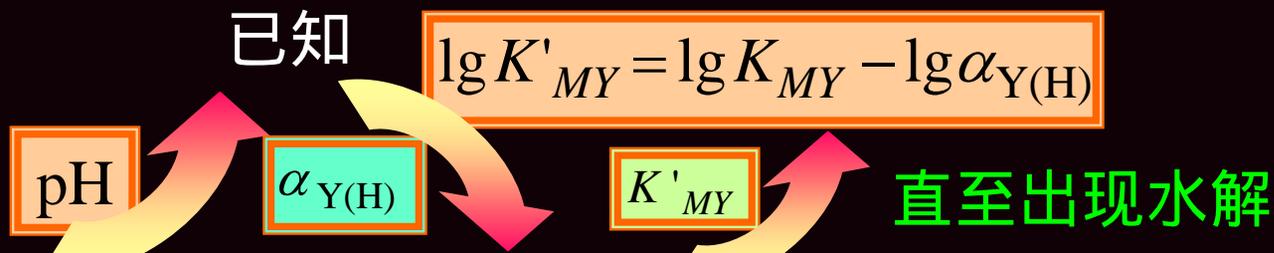
$$pH_L \approx 4$$

K_{MY} 不同，所对应的最高酸度也不同，将 pH_L 对 $\lg K_{MY}$ 作图，可得酸效应曲线。见p.98, 酸效应曲线。



EDTA的酸效应曲线 $\lg K$

最低酸度



金属离子水解酸度即最低酸度，对应的是最高pH值， pH_H

例：用0.01 mol / L EDTA滴定同浓度的 Fe^{3+} ，试计算 pH_H 。

解：

$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{sp, Fe(OH)_3}}{C_{Fe^{3+}}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-37.9}}{10^{-2}}} = 10^{-12.0}$$

$$pH_H = 2.0$$

溶度积

初始浓度

金属离子滴定的适宜酸度

从滴定反应本身考虑，滴定的适宜酸度是处于滴定的最高酸度与最低酸度之间，即在这区间，有足够大的条件稳定常数， K'_{MY} 。

最高酸度

pH_L

适宜酸度

pH_H

最低酸度

但滴定终点误差还与指示剂的变色点有关，
即与 ΔpM 有关，这就有一个最佳酸度的问题。

pH_0

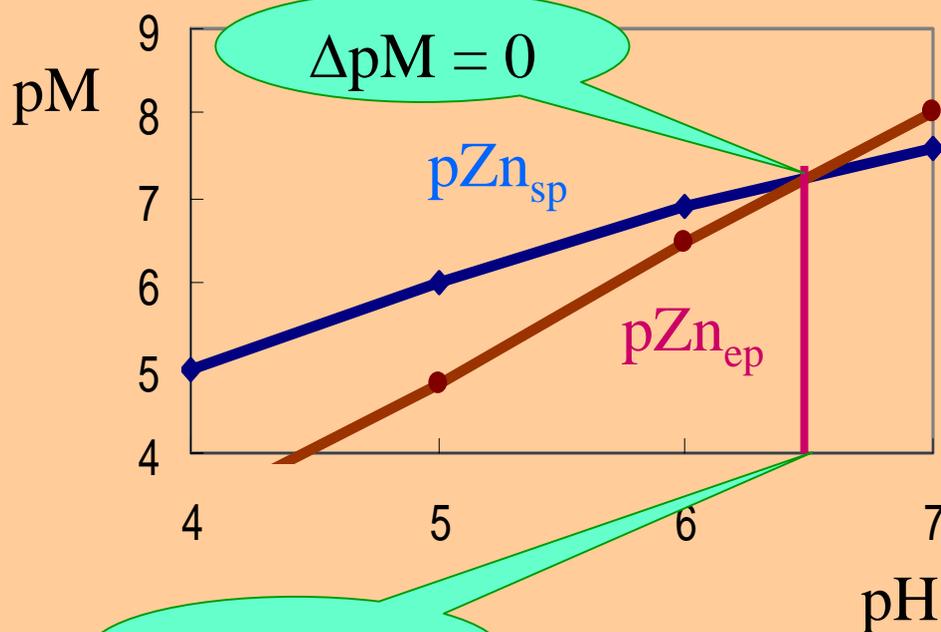
最佳酸度

$$\Delta pM = pM_{ep} - pM_{sp}$$

$$pM_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K_{MY'} + pC_{M,sp}) = \frac{1}{2}(\lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} + pC_{M,sp})$$

$$pM_{ep} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$$

求最佳pH



理论：在适宜pH范围内，计算出各个pH时的 $\alpha_{Y(H)}$ ， $\alpha_{In(H)}$ ， pM_{sp} ， pM_t ，作图，交叉点对应的pH，即为最佳酸度。

实验：误差最小点的pH。

络合滴定中缓冲溶液的使用

络合滴定中广泛使用pH缓冲溶液，这是由于：

- (1) 滴定过程中的 $[H^+]$ 变化： $M + H_2Y = MY + 2H^+$
- (2) K'_{MY} 与 K'_{MIn} 均与pH有关；
- (3) 指示剂需要在一定的酸度介质中使用。

络合滴定中常用的缓冲溶液

pH 4~5（弱酸性介质），

HAc-NaAc，

六次甲基四胺缓冲溶液

pH 8~10（弱碱性介质），

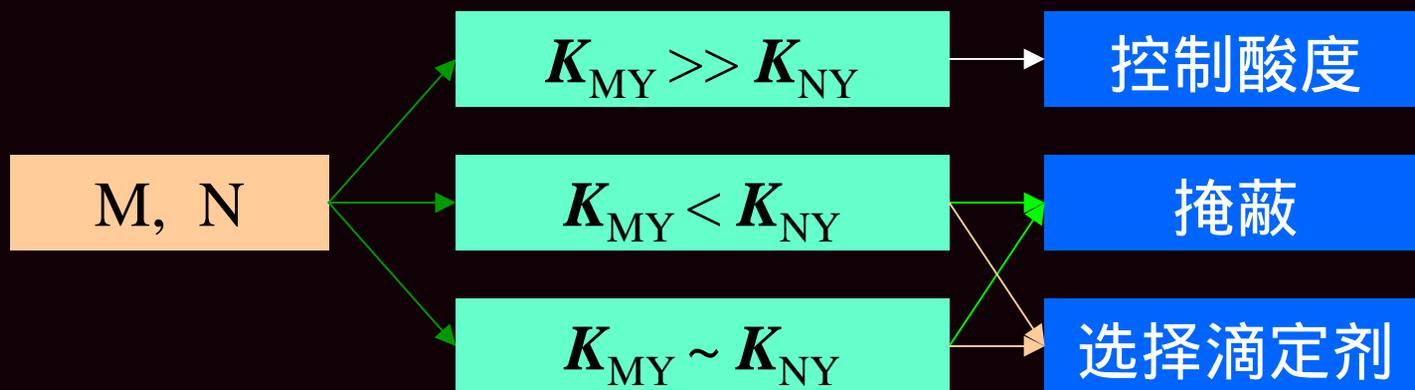
氨性缓冲溶液

pH < 1, 或 pH > 13,

强酸或强碱自身缓冲体系

4.4.1 控制酸度进行分步滴定

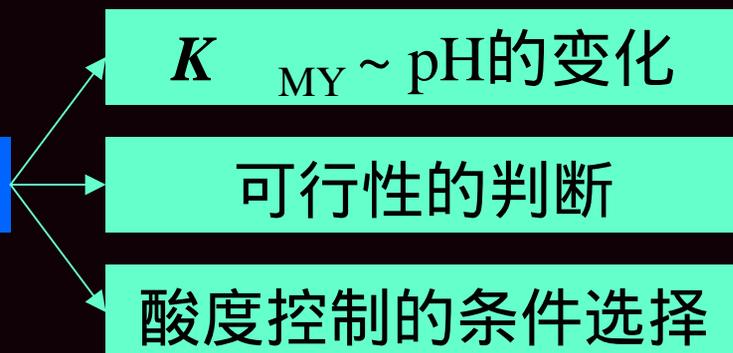
混合离子体系分别滴定的思路



控制酸度分步滴定



控制酸度分步滴定研究内容



1. K_{MY} 与酸度的关系

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \sum \beta_i [H]^i$$

$$\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY} [N]$$

$$\approx 1 + K_{NY} C_{N,sp}$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1$$

设有 $\alpha_M = 1$

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

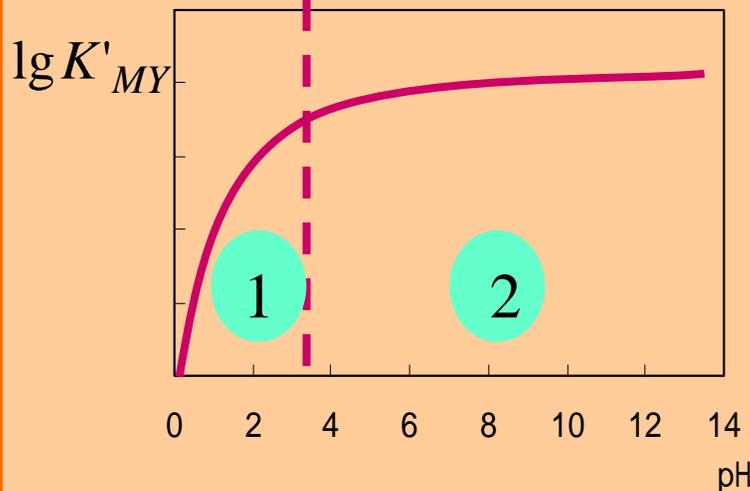
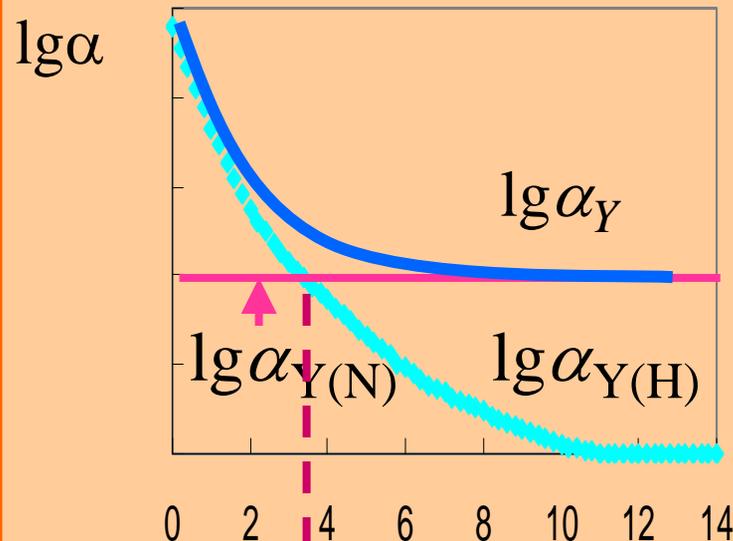
(1) $\alpha_{Y(H)} > \alpha_{Y(N)}$ 无 $\alpha_Y = \alpha_{Y(H)}$

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

(2) $\alpha_{Y(H)} < \alpha_{Y(N)}$ 无 $\alpha_Y = \alpha_{Y(N)}$

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

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



$$\lg K'_{MY} = \Delta \lg K + pC_{N,sp}$$

2. 适宜酸度与最佳酸度

适宜酸度

K_{MY} 在 $pH_a \sim pH_b$ 之间达到最大，一般将其视为滴定的适宜酸度。

$$pH_a \quad \alpha_{Y(H)} = \alpha_{Y(N)}$$

相对应的pH值。

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + K_{NY} C_N$$

水解对应的pH值。

pH_b

$$[OH^-] = n \sqrt{\frac{K_{sp}}{C_M}}$$

3. 最佳酸度

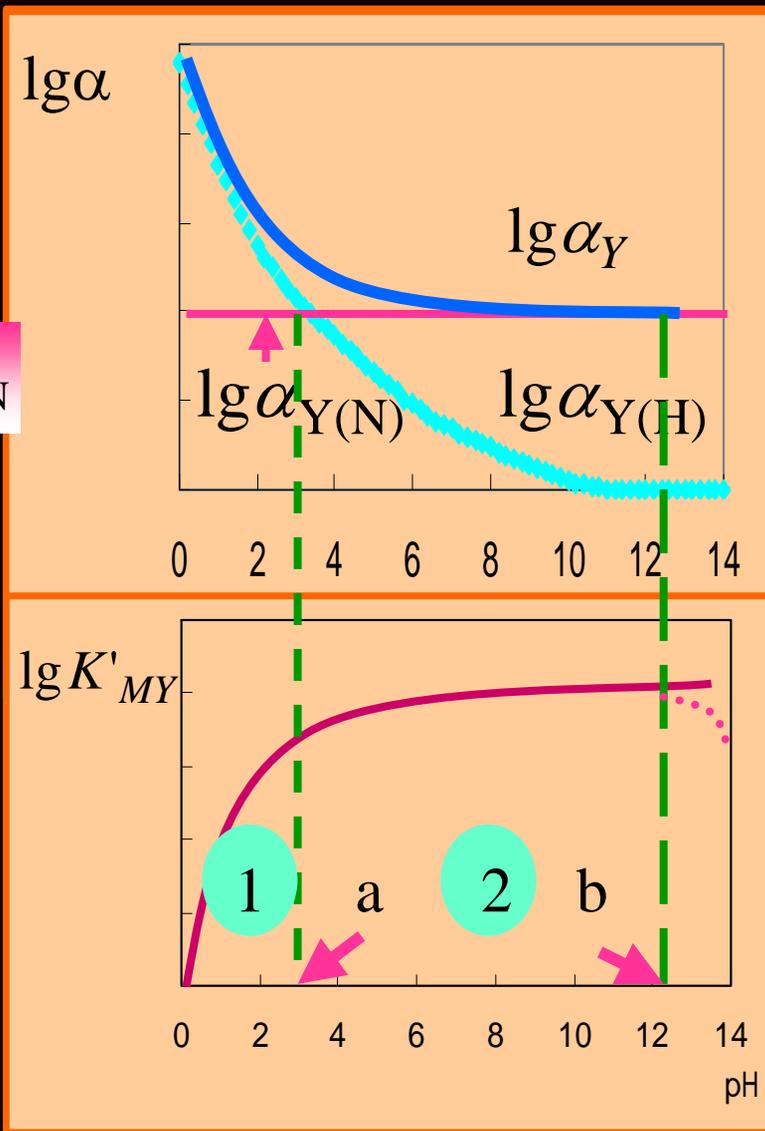
K'_{MY} 在 $pH_a \sim pH_b$ 之间达到最大，且不随pH变化。但在这一区间，

$$pM_{ep} = \lg K_{MIn} - \lg \alpha_{In(H)}$$

仍与pH有关，但通常可以找到一点满足：

$$\Delta pM = pM_{ep} - pM_{sp} = 0$$

对应的pH为最佳pH。



分步滴定可行性的判断

K_{MY} 在 $\text{pH}_a \sim \text{pH}_b$ 之间达到最大，此间

$$\lg K'_{MY} = \Delta \lg K + pC_{N,sp}$$

$$\lg C_{M,sp} K'_{MY} = \Delta \lg K + \lg \frac{C_{M,sp}}{C_{N,sp}}$$

目测终点，当 $E_t < 0.1\%$ ，

$\Delta \text{pM} = 0.2$ ，准确滴定的条件：

$$\lg(C_{M,sp} K') \geq 6$$

据此，有

$$\lg C_{M,sp} K'_{MY} = \Delta \lg K + \lg \frac{C_{M,sp}}{C_{N,sp}} \geq 6$$

或
$$\lg C_{M,sp} K_{MY} - \lg C_{N,sp} K_{NY} \geq 6$$

$$\Delta \lg K \geq 6 - \lg \frac{C_{M,sp}}{C_{N,sp}}$$

$$C_M = C_N,$$

$$\Delta \lg K \geq 6$$

$$C_M = 10 C_N$$

$$\Delta \lg K \geq 5$$

$$C_M = 0.1 C_N$$

$$\Delta \lg K \geq 7$$

注意：当 $\alpha_M \neq 1$ 和 $\alpha_N \neq 1$ 时

有：
$$\lg C_{M,sp} K'_{MY} - \lg C_{N,sp} K'_{NY} \geq 6$$

目测终点，当 $E_t < 0.3\%$ ，
 $\Delta \text{pM} = 0.2$ ，

$$\lg C_{M,sp} K'_{MY} - \lg C_{N,sp} K'_{NY} \geq 5$$

例题4-9

用0.02 mol / L EDTA滴定 0.02 mol / L Pb^{2+} 和0.2 mol / L Mg^{2+} 混合物中的 Pb^{2+} 。求：

- (1) 能否准确滴定 Pb^{2+} ；
- (2) 适宜的酸度范围；
- (3) 最佳酸度；
- (4) 若在pH = 5.0 进行滴定，以二甲酚橙作指示剂，终点误差为多少？
- (5) 终点时 Mg^{2+} 被滴定的百分数为多少？
- (6) 终点时 $[MgY] = ?$

已知： $\lg K_{PbY} = 18.0$,

$\lg K_{MgY} = 8.7$,

$K_{sp, Pb(OH)_2} = 10^{-15.7}$

解：

$$(1) \quad \Delta \lg K = 18.0 - 8.7 = 9.3 \geq 7$$

能准确滴定

$$(2) \quad \begin{aligned} \alpha_{Y(H)} &= \alpha_{Y(Mg)} \\ &= 1 + K_{MgY} C_{Mg^{2+}} \\ &= 1 + 10^{8.7-1.0} = 10^{7.7} \end{aligned}$$

$$pH_L = 4.4$$

$$\begin{aligned} [OH^-] &= \sqrt{\frac{K_{sp, Pb(OH)_2}}{C_{Pb^{2+}}}} \\ &= \sqrt{\frac{10^{-15.7}}{0.02}} = 1.0 \times 10^{-7.0} \end{aligned}$$

$$pH_H = 7.0$$

适宜pH范围为 4.4 ~ 7.0

例题4-9

用0.02 mol / L EDTA滴定
0.02 mol / L Pb^{2+} 和0.2 mol / L
 Mg^{2+} 混合物中的 Pb^{2+} 。求：

- (1) 能否准确滴定 Pb^{2+} ；
- (2) 适宜的酸度范围；
- (3) 最佳酸度；
- (4) 若在 $\text{pH} = 5.0$ 进行滴定，
以二甲酚橙作指示剂，终点
误差为多少？
- (5) 终点时 Mg^{2+} 被滴定的
百分数为多少？
- (6) 终点时 $[\text{MgY}] = ?$

$$(3) \quad \lg K'_{\text{PbY}} = \lg K_{\text{PbY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{Mg})} \\ = 18.0 - 7.7 = 10.3$$

$$\text{pPb}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2}(\lg K'_{\text{PbY}} + \text{p}C_{\text{Pb,sp}}) \\ = \frac{1}{2}(10.3 + 2.0) = 6.2$$

$$\alpha_{\text{Pb}} = 1$$

$$\text{pPb}'_{\text{sp}} = \text{pPb}_{\text{ep}}$$

查 pM_{ep} 表， $\text{pPb}_{\text{ep}} = 6.2$ 时，

$$\text{pH}_0 = 4.5$$

(4) $\text{pH} = 5.0$ 时， $\text{pPb}_{\text{ep}} = 7.0$

$$\Delta\text{pPb} = \text{pPb}_{\text{ep}} - \text{pPb}_{\text{sp}} = 7.0 - 6.2 = 0.8$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta\text{pPb}} - 10^{-\Delta\text{pPb}}}{\sqrt{C_{\text{Pb,sp}} K'_{\text{PbY}}}} = \frac{10^{0.8} - 10^{-0.8}}{\sqrt{10^{-2+10.3}}} = 0.044\%$$

已知： $\lg K_{\text{PbY}} = 18.0$,

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

$K_{\text{sp}, \text{Pb}(\text{OH})_2} = 10^{-15.7}$

例题4-9

用0.02 mol / L EDTA滴定
0.02 mol / L Pb^{2+} 和0.2 mol / L
 Mg^{2+} 混合物中的 Pb^{2+} 。求：

- (1) 能否准确滴定 Pb^{2+} ；
- (2) 适宜的酸度范围；
- (3) 最佳酸度；
- (4) 若在pH = 5.0 进行滴定，以二甲酚橙作指示剂，终点误差为多少？
- (5) 终点时 Mg^{2+} 被滴定的百分数为多少？
- (6) 终点时 $[MgY] = ?$

已知： $\lg K_{PbY} = 18.0$,

$\lg K_{MgY} = 8.7$,

$K_{sp, Pb(OH)_2} = 10^{-15.7}$

(5) pH = 5.0 时， $pPb_{ep} = 7.0$

$$[Y]_{ep} = \frac{[PbY]_{ep}}{K_{PbY}[Pb^{2+}]_{ep}}$$
$$= \frac{10^{-2}}{10^{-7.0+18.0}} = 10^{-13.0} (mol/L)$$

$$\delta_{MgY} = \frac{K_{MgY} [Y]_{ep}}{1 + K_{MgY} [Y]_{ep}} = 10^{-4.3}$$

(6) pH = 5.0 时，

$$pY_{ep} = 10^{-13.0} mol/L$$

$$[MgY]_{ep} = K_{MgY} [Mg^{2+}]_{sp} [Y]_{sp}$$
$$= 10^{8.7-1.0-13.0}$$
$$= 10^{-5.3} (mol/L)$$

易水解离子的测定

对易水解离子，往往有

$$\text{pH}_b < \text{pH}_a$$

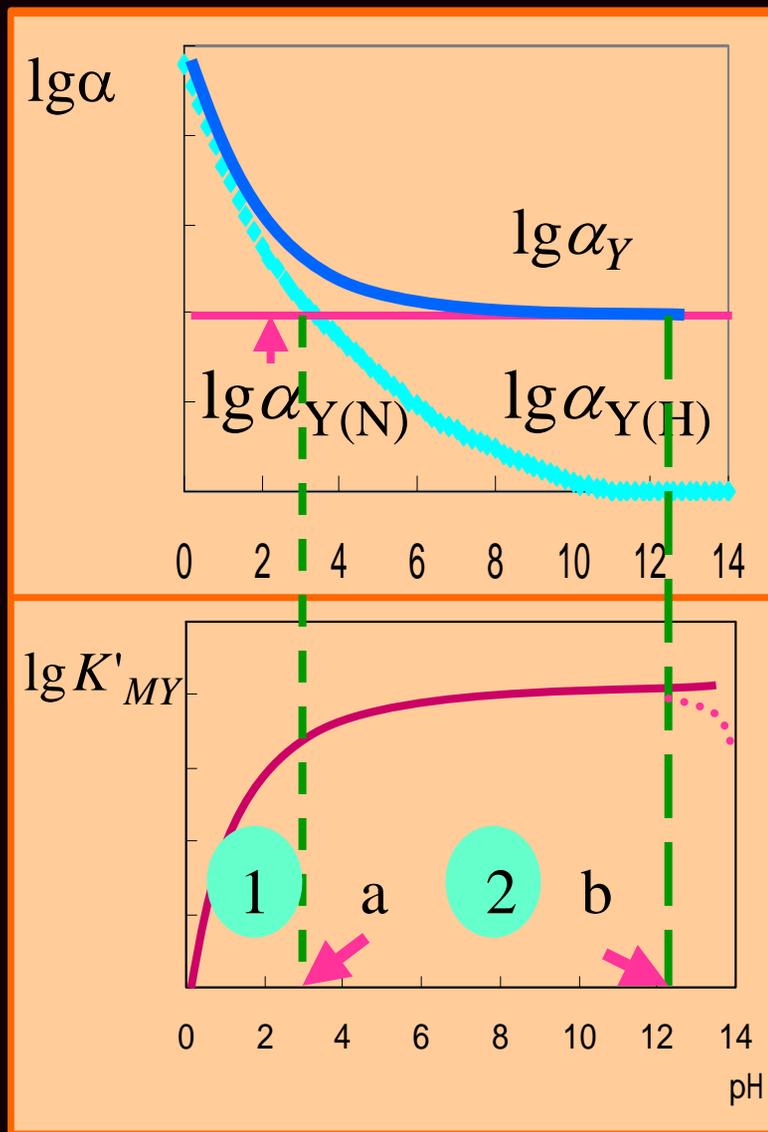
此时，应在区间（1）进行滴定。
这时酸度的控制与单一离子体系
滴定时一样选择。

$$\lg \alpha_{Y(H)_L} = \lg K_{MY} - 8$$

pH_L

$$[\text{OH}^-] = n \sqrt{\frac{K_{sp}}{C_M}}$$

pH_H



例题4-10 用0.02 mol / L EDTA滴定 0.02 mol / L Pb^{2+} 和
0.02 mol / L Bi^{3+} 混合物中的 Bi^{3+} 。

若在第(2)区间进行滴定，

$$\begin{aligned} \alpha_{Y(H)} = \alpha_{Y(Pb)} &= 1 + K_{PbY} C_{Pb^{2+}} \\ &= 1 + 10^{18.0-2.0} = 10^{16.0} \end{aligned}$$

$$pH_L = 1.4$$

若使 $\lg K_{BiY}$ 达到最大， $pH > 1.4$ ，但此时， Bi^{3+} 已水解。

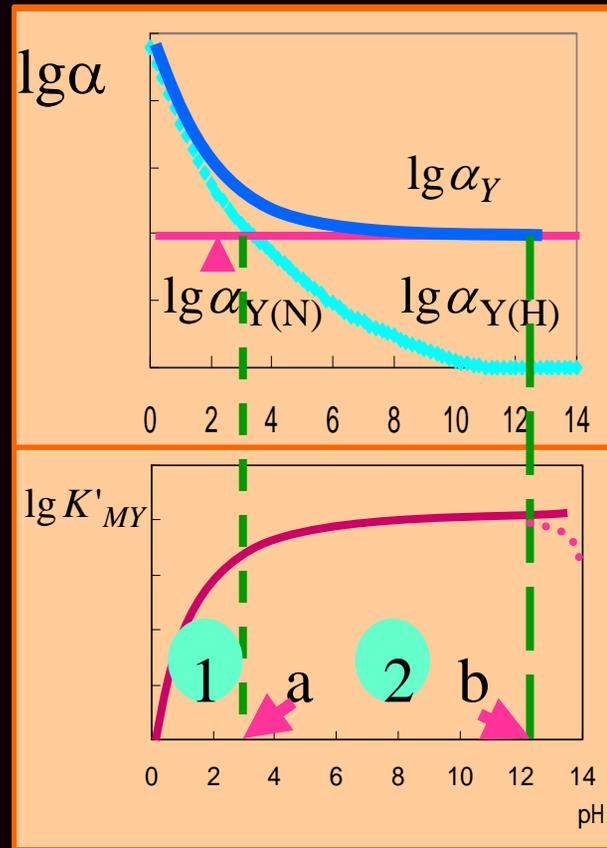
$$[OH^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{spBi(OH)_3}}{C_{Pb^{2+}}}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-30.4}}{0.02}} = 1.0 \times 10^{-9.6}$$

$pH_H = 4.4$ ，与实际不符合。

选在 $pH \sim 1$ 时滴定， $\lg K_{BiY} \approx 9.6$ ，仍能准确滴定。

$$\lg \alpha_{Y(H)_L} = \lg K_{BiY} - 8 = 27.9 - 8 = 19.9$$

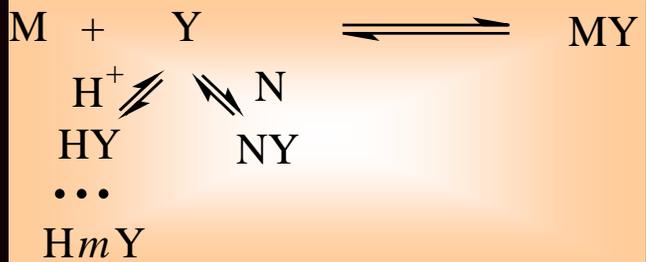
$$pH_L = 0.7$$



[返回](#)

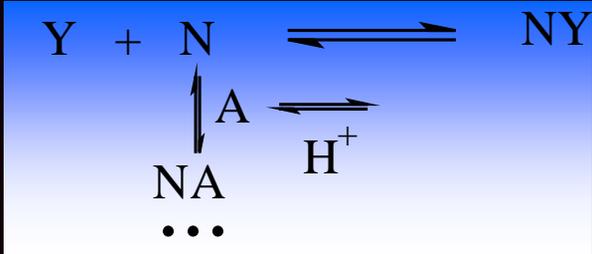
4.4.2 利用掩蔽进行选择滴定

酸度控制选择滴定

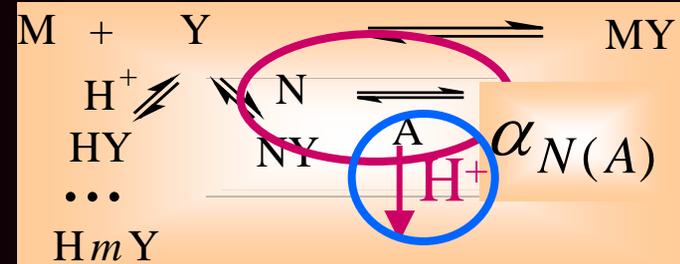


$$\begin{aligned}
 \alpha_{Y(N)} &= 1 + K_{NY}[N] \\
 &\approx K_{NY}C_N
 \end{aligned}$$

$$\Delta \lg K \geq 6 - \lg \frac{C_{M,sp}}{C_{N,sp}}$$



络合掩蔽选择滴定



$$\begin{aligned}
 \alpha_{Y(N)} &= 1 + K_{NY}[N] \\
 &\approx K_{NY}C_N / \alpha_{N(A)}
 \end{aligned}$$

$$\Delta \lg K \geq 6 - \lg \frac{C_{M,sp}}{C_{N,sp}} - \lg \alpha_{N(A)}$$

$$[A] = \frac{[A']}{\alpha_{A(H)}}$$

$$[A'] = [HA] + \dots + [H_m A] + [A]$$

掩蔽指数

(1) 当掩蔽效果很好时，

$$\alpha_{Y(H)} > \alpha_{Y(N)} \quad \alpha_Y = \alpha_{Y(H)}$$

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

N对M的滴定无影响，与单一离子的情况一样。

(2) 若加入掩蔽剂，仍有

$$\alpha_{Y(H)} < \alpha_{Y(N)}$$

则

$$\begin{aligned} \alpha_Y &= \alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}[N] \\ &\approx K_{NY}C_N / \alpha_{N(A)} \end{aligned}$$

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

$$\approx \lg K_{MY} - \lg K_{NY} + pC_{N,sp} + \lg \alpha_{N(A)}$$

$$\lg K'_{MY} = \Delta \lg K + pC_{N,sp} + \lg \alpha_{N(A)}$$

掩蔽指数

注意：此时没有考虑M离子的副反应，若M离子有副反应时，应计算M离子的副反应系数。

例题4-11 用0.02 mol / L EDTA滴定 0.02 mol / L Zn^{2+} 和0.02 mol / L Cd^{2+} 混合物中的 Zn^{2+} 。若在pH=5.5, 以KI 掩蔽, $[I^-]_{sp} = 0.5$ mol / L, 二甲酚橙为指示剂, 求 $E_t = ?$ 若 $[I^-]_{sp} = 1$ mol / L, $E_t = ?$

$$\lg K_{ZnY} = \lg K_{CdY} = 16.5$$

解: CdI_4^{2-} 的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_4$ 分别为2.4, 3.4, 5.0, 6.2

$$\alpha_{Cd(I)} = 1 + \sum \beta_i [I^-]^i = 10^{5.1}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{C_{Cd^{2+}}}{\alpha_{Cd^{2+}(I)}} = \frac{10^{-2}}{10^{5.1}} = 10^{-7.1} (mol / L)$$

$$\alpha_{Y(Cd)} \approx K_{CdY} [Cd^{2+}] = 10^{9.4}$$

据

得

pH = 5.5 $\alpha_{Y(H)} = 10^{5.5}$ $\alpha_{Y(H)} \ll \alpha_{Y(N)}$

$$\lg K_{ZnY'} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Y(Cd)} = 16.5 - 9.4 = 7.1$$

pH = 5.5, $pZn_{ep} = 5.7$



$$E_t = \frac{1}{K_{ZnY'} [Zn]_{ep}} - \frac{[Zn]_{ep}}{C_{Zn,ep}}$$

$$E_t = \frac{1}{10^{-5.7+7.1}} - \frac{10^{-5.7}}{10^{-2.0}} = 4\%$$

若 $[I^-]_{sp} = 1$ mol / L, 同理可得

$$\alpha_{Cd(I)} = 1 + \sum \beta_i [I^-]^i = 10^{6.2}$$

$$E_t = 0.3\%$$

由于掩蔽指数的增大, 滴定误差显著降低。

沉淀掩蔽法

例：Ca²⁺、Mg²⁺中Ca²⁺的测定，pH > 12, Mg(OH)₂↓。

氧化还原掩蔽法

例： $\lg K_{\text{Fe(III)Y}} = 25.1$

$\lg K_{\text{Fe(II)Y}} = 14.3$



例： $\lg K_{\text{Cr(III)Y}} = 23$

CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻ 不干扰



[返回](#)

4.4.3 利用其它络合滴定剂

例：以EGTA为滴定剂

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	
$\lg K_{\text{M-EGTA}}$	11.0	5.2	$\Delta \lg K \approx 6$
$\lg K_{\text{M-EDTA}}$	10.7	8.7	$\Delta \lg K = 2$

结束