

# 第五章 配位滴定法

理论教学：6学时

实验教学：2学时

## 目录

### 本章要求

- § 5.1 配位滴定法概述
- § 5.2 EDTA及其配合物
- § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响
- § 5.4 滴定曲线
- § 5.5 金属指示剂
- § 5.6 混合离子的分别滴定
- § 5.7 配位滴定方式及其应用

下页



帮助

返回

# 第五章 配位滴定法

- ▶ § 5.1 配位滴定法概述
- ▶ § 5.2 EDTA及其配合物
- ▶ § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响
- ▶ § 5.4 滴定曲线
- ▶ § 5.5 金属指示剂
- ▶ § 5.6 混合离子的分别滴定
- ▶ § 5.7 配位滴定方式及其应用

## 第五章 配位滴定法

### § 5.1 配位滴定法概述

- 1.配位滴定法
- 2.配位滴定对配位反应的要求
- 3.配位剂(无机配位剂和有机配位剂)

## § 5.1 配位滴定法概述

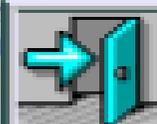
- **1. 配位滴定法**
- **1.1 配位滴定法定义**
- **以配位反应为基础的滴定分析方法。**
- **AgNO<sub>3</sub> 滴定 CN<sup>-</sup>:**
- **滴定反应:  $\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^-$**
- **指示反应:**
- **$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ag}^+ = \text{Ag} \cdot \text{Ag}(\text{CN})_2 \downarrow (\text{白})$**

## § 5.1 配位滴定法概述

- 1.2 配合物的稳定性
- $\text{Ag}(\text{CN})_2^- = \text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^-$
- 配合物的稳定性用  $K_{\text{稳}}$  表示

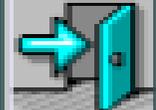
$$K_{\text{稳}} = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21.1}$$

$K_{\text{稳}}$  越大，配合物稳定性也越大。



## § 5.1 配位滴定法概述

- **2.配位滴定法对配位反应的要求**
- **(1)** 配合物稳定（反应定量完成）
- **(2)** 反应速度快
- **(3)** 有适当的方法确定滴定终点。
- 配合反应的种类和数量很多，但能够用于滴定分析的配合反应并不是很多。



## § 5.1 配位滴定法概述

### ■ 3. 配位剂(无机配位剂和有机配位剂)

#### ■ 3.1 无机配位剂

- 无机配位剂由于和金属离子形成的配合物不稳定，并且存在分级配合现象，因此，很少用于配位滴定分析法。



## § 5.1 配位滴定法概述

- **3.2 有机配位剂**
- 螯合剂: 含有多个配位原子, 与金属离子形成稳定的螯合物, 而被广泛使用。
- 氨羧配位剂:  $[-N(CH_2COOH)_2]$
- **EDTA: 乙二胺四乙酸**
- **CyDTA: 环己烷二胺四乙酸**
- **EGTA: 乙二醇二乙醚二胺四乙酸**
- **EDTP: 乙二胺四丙酸**



## § 5.2 EDTA 及其配合物

# § 5.2 EDTA 及其配合物

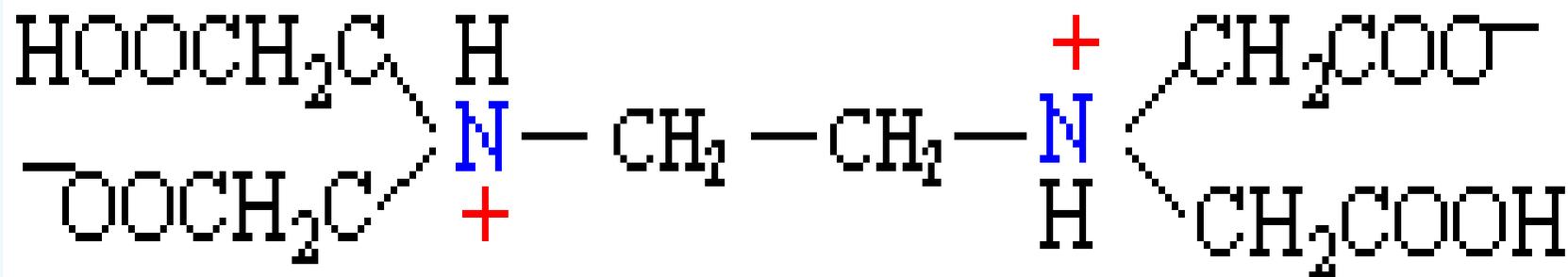
- 5.2.1 EDTA的性质
- 5.2.2 EDTA与金属离子的配合物

## § 5.2 EDTA 及其配合物

### ■ 5.2.1 EDTA的性质

#### ■ 1. EDTA

#### ■ 乙二胺四乙酸 $H_4Y$

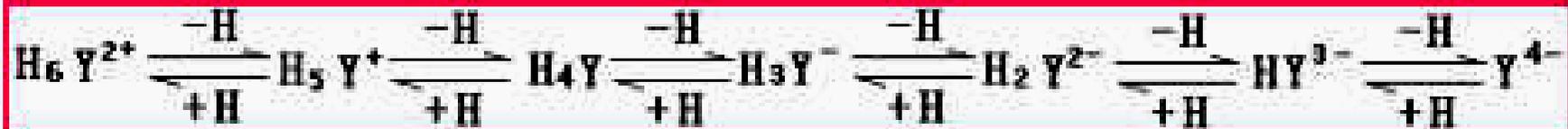


## § 5.2 EDTA 及其配合物

- **EDTA:**
- 水中溶解度较小(22℃,0.02g/100mlH<sub>2</sub>O)  
常用其二钠盐: **Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y** (EDTA)
- (22℃,11.1g/100mlH<sub>2</sub>O 0.3mol.L<sup>-1</sup>)
- **pH≈4.5** 酸式滴定管
- 在高酸度条件下, **EDTA**是一个六元弱酸: **H<sub>6</sub>Y<sup>2+</sup>**, 在溶液中存在有六级离解平衡和七种存在形式:

## § 5.2 EDTA 及其配合物

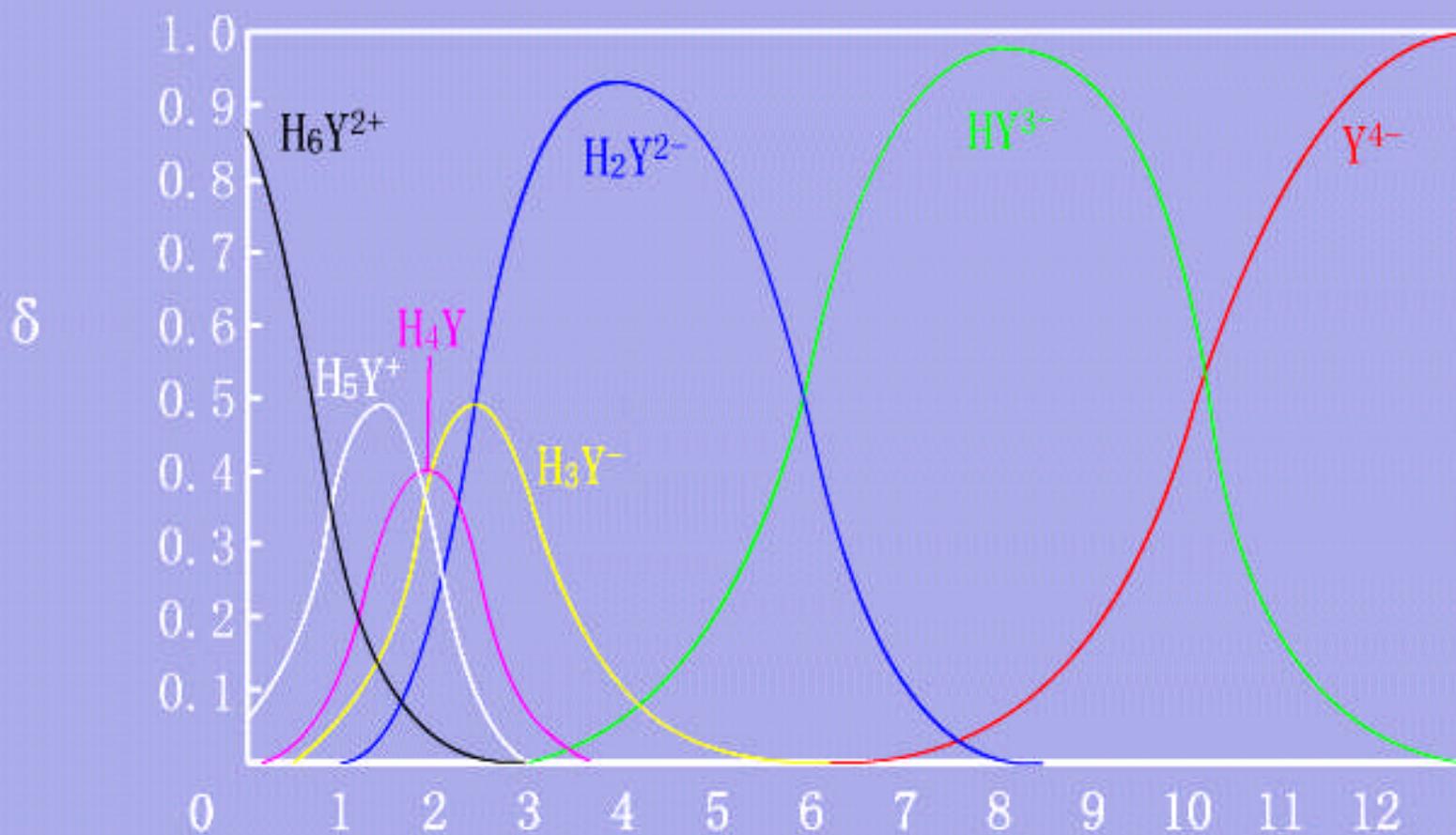
- **2.EDTA**的分布曲线
- **EDTA** :七种存在形态
- **$H_6Y^{2+}$ ;  $H_5Y^+$ ;  $H_4Y$ ;  $H_3Y^-$ ;  $H_2Y^{2-}$ ;  $HY^{3-}$ ;  $Y^{4-}$**
- $\delta_0$      $\delta_1$      $\delta_2$      $\delta_3$      $\delta_4$      $\delta_5$      $\delta_6$

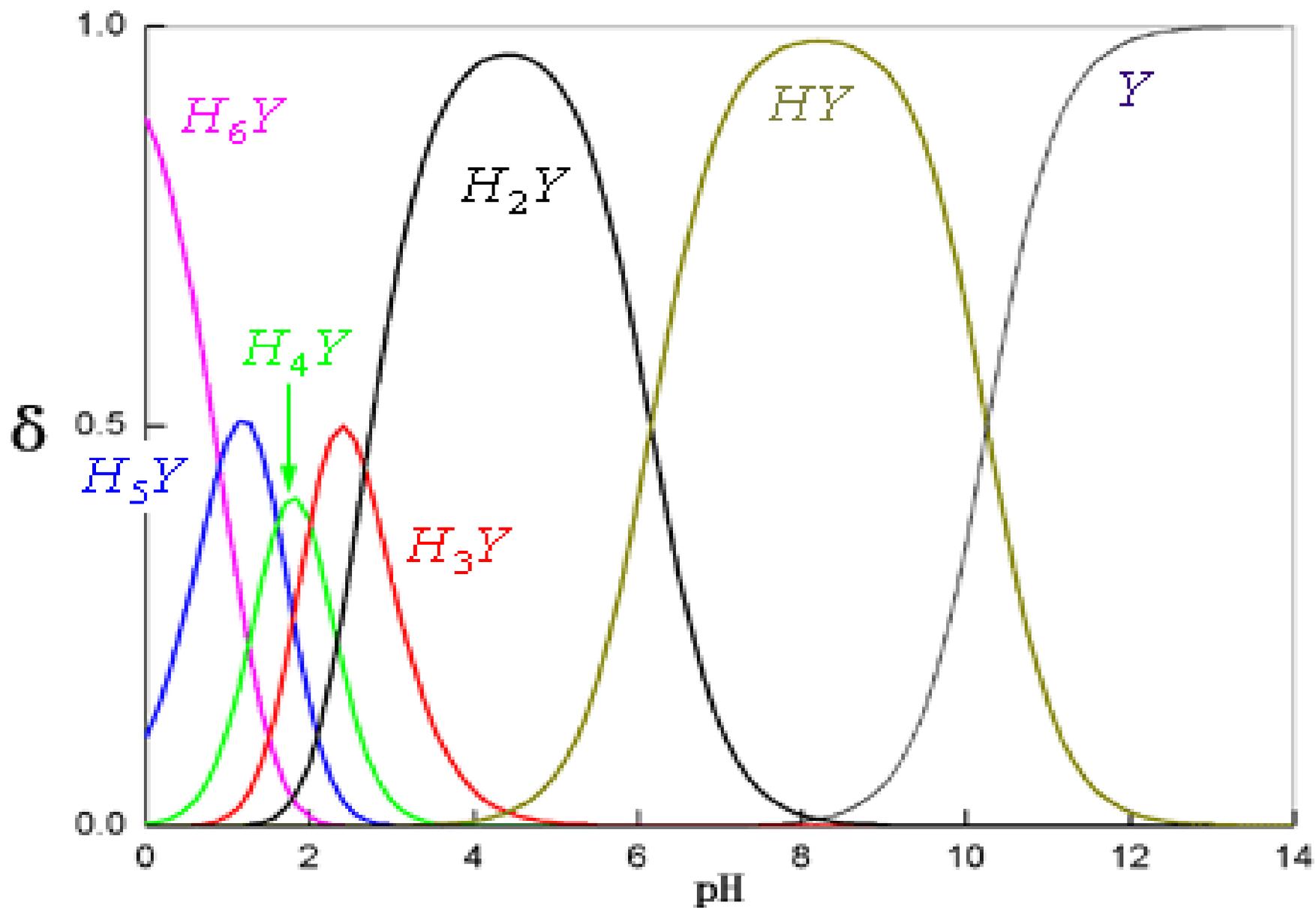


•分布曲线如图：5-1

## § 5.2 EDTA 及其配合物

EDTA各种存在形式在不同pH值时的分布曲线

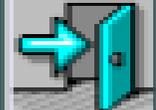




EDTA型体分布图

## § 5.2 EDTA 及其配合物

- 不同pH溶液中，EDTA各种存在形式的分布曲线：如图5-1所示
- (1) 在pH > 12时以Y<sup>4-</sup>形式存在；
- (2) Y<sup>4-</sup>形式是配位的有效形式。
- (3) H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>: pH : 2.67~6.16



## § 5.2 EDTA 及其配合物

### ■ 5.2.2 EDTA与金属离子的配合物

#### ■ 1. EDTA的配位性质

■ 金属离子与**EDTA**的配位反应，略去电荷，可简写成：



■ 稳定常数：
$$K_{MY} = [MY] / ([M][Y])$$

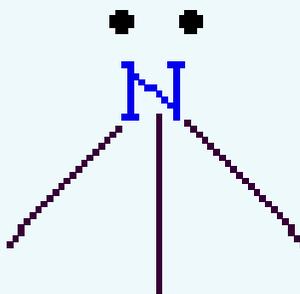


## § 5.2 EDTA 及其配合物

- EDTA共有6个配位原子

- 

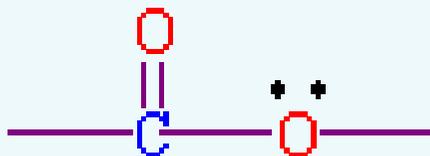
- 2个氨基



- 

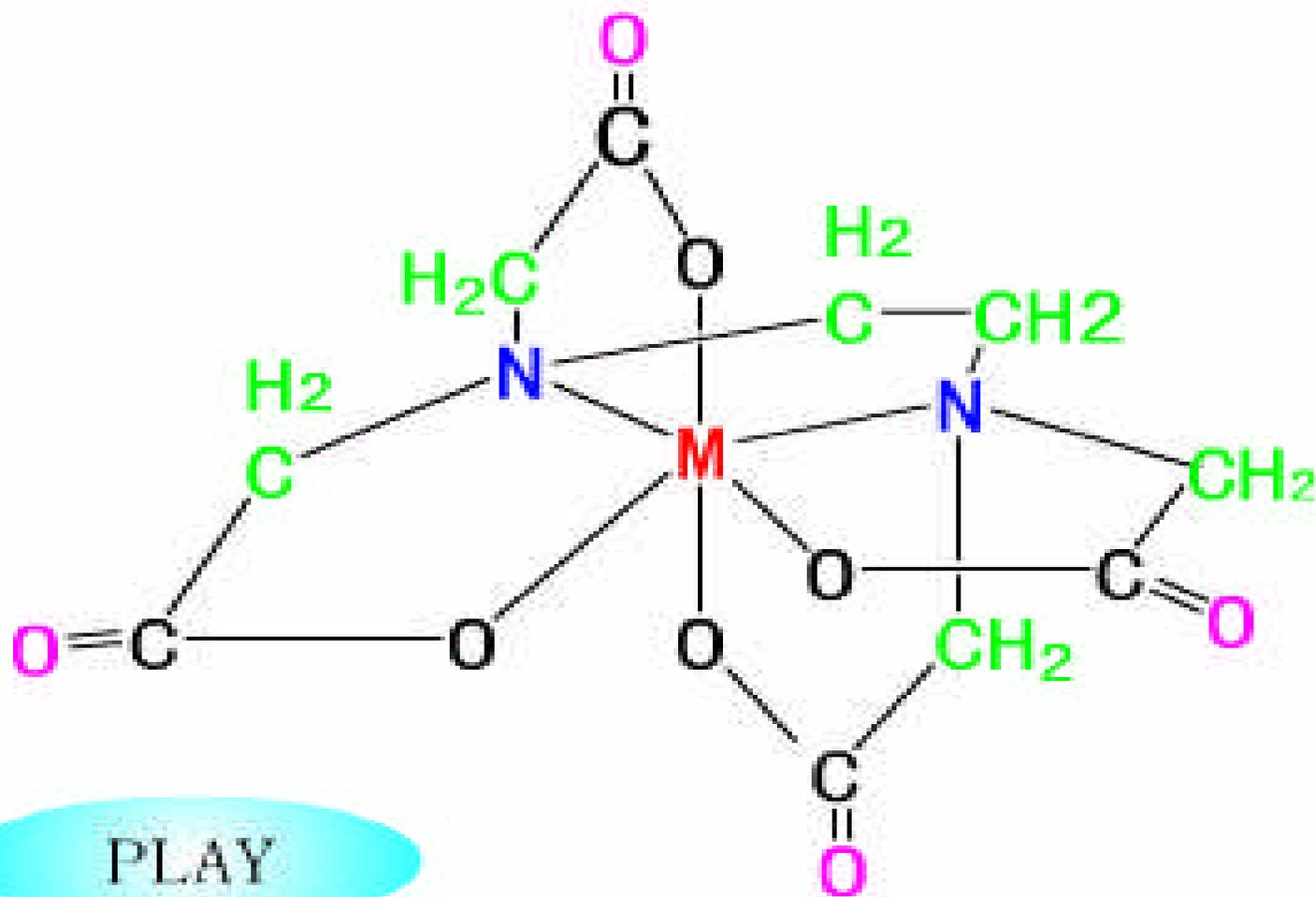
- 

- 4个羧氧



-

## § 5.2 EDTA 及其配合物



## § 5.2 EDTA 及其配合物

- **2. EDTA络合物的特点**
- **(1)配合比简单： 1:1**
- **(2)配合物稳定： $K_{\text{稳}}$ 较大。**
- **$M^{n+}$ ： $n+$ 越大，MY： $K_{\text{稳}}$ 越大。**
- **(3)MY:水溶性好。**
- **(4)配合反应速度快。**
- **(5) MY: MY颜色决定于M的颜色。**
  - **$Zn^{2+}$ (无色) $\rightleftharpoons ZnY$  (无色)**
  - **$Cu^{2+}$ (蓝色) $\rightleftharpoons CuY$  (深蓝色)**

## 表5-1 EDTA配合物稳定常数

阳离子	$\lg K_{MY}$	阳离子	$\lg K_{MY}$	阳离子	$\lg K_{MY}$
Na <sup>+</sup>	1.66	Ce <sup>4+</sup>	15.98	Cu <sup>2+</sup>	18.80
Li <sup>+</sup>	2.79	Al <sup>3+</sup>	16.3	Ga <sup>3+</sup>	20.3
Ag <sup>+</sup>	7.32	Co <sup>2+</sup>	16.31	Ti <sup>3+</sup>	21.3
Ba <sup>2+</sup>	7.86	Pt <sup>2+</sup>	16.31	Hg <sup>2+</sup>	21.8
Mg <sup>2+</sup>	8.69	Cd <sup>2+</sup>	16.46	Sn <sup>2+</sup>	22.1
Sr <sup>2+</sup>	8.73	Zn <sup>2+</sup>	16.50	Th <sup>4+</sup>	23.2
Be <sup>2+</sup>	9.20	Pb <sup>2+</sup>	18.04	Cr <sup>3+</sup>	23.4
Ca <sup>2+</sup>	10.69	Y <sup>3+</sup>	18.09	Fe <sup>3+</sup>	25.1
Mn <sup>2+</sup>	13.87	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	18.1	U <sup>4+</sup>	25.8
Fe <sup>2+</sup>	14.33	Ni <sup>2+</sup>	18.60	Bi <sup>3+</sup>	27.94
La <sup>3+</sup>	15.50	VO <sup>2+</sup>	18.8	Co <sup>3+</sup>	36.0



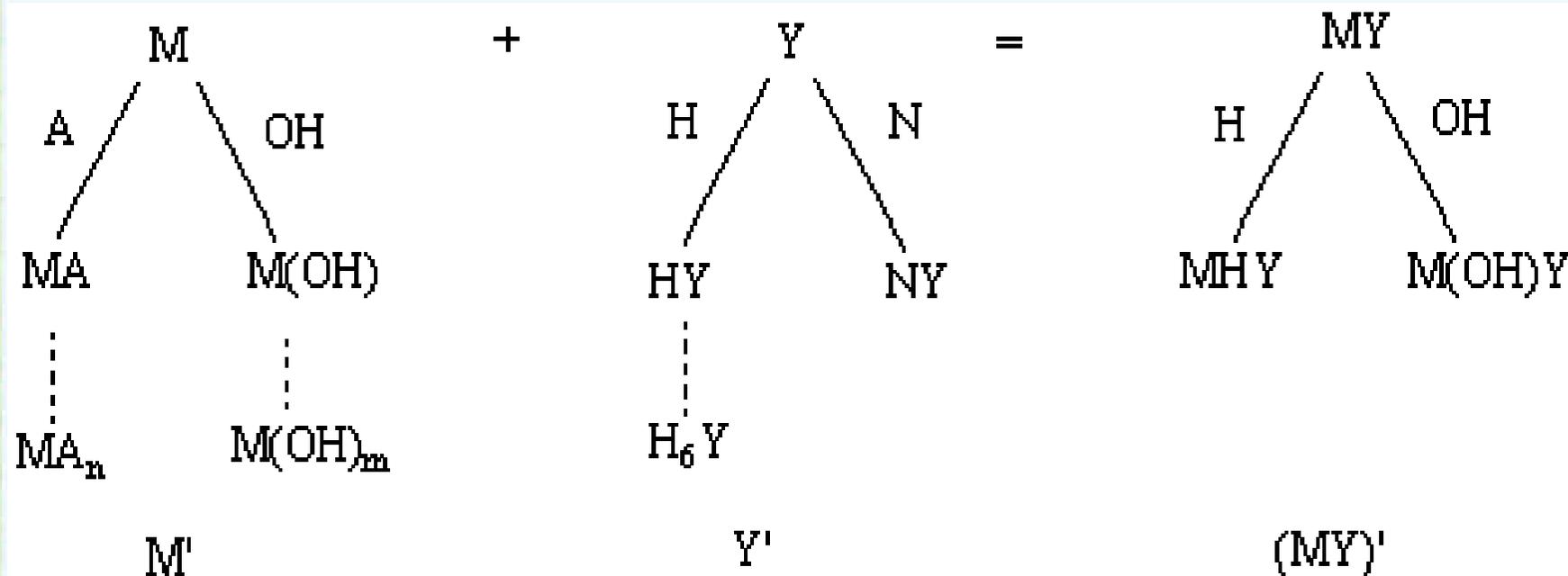
## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

# § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- 在络合滴定中，**主反应**是被测离子**M**与滴定剂**Y**的络合反应；
- 同时，溶液中还不可避免地存在各种副反应。
- 设某一反应体系的各种平衡关系可表示如下：

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

### 配合反应的副反应



### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- **金属离子**与**OH<sup>-</sup>**离子或辅助配位剂**A**发生的副反应，**EDTA**与**H<sup>+</sup>**离子或干扰离子**N**发生副反应，都不利于主反应的进行，
- **反应产物MY**发生的副反应，在酸度较高情况下，生成酸式配合物**MHY**；在碱度较高时，生成**M(OH)Y**、**M(OH)<sub>2</sub>Y**...等碱式配合物，这些副反应称为**混合配位效应**，它有利于主反应的进行。
- 下面着重讨论**酸效应**、**配位效应**。

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- 5.3.1 **EDTA的酸效应及  $\alpha_{Y(H)}$**
- 5.3.2 **金属离子的配位效应及其  $\alpha_M$**
- 5.3.3 **条件稳定常数  $K'_{MY}$**
- 5.3.4 **配位滴定中适宜pH条件的控制**

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- **5.3.1 EDTA的酸效应及  $\alpha_{Y(H)}$**
- **EDTA**与金属离子的反应本质上是 $Y^{4-}$ 离子与金属离子的反应。
- **EDTA**:七种存在形态,
- **$H_6Y^{2+}; H_5Y^+; H_4Y; H_3Y^-; H_2Y^{2-}; HY^{3-}; Y^{4-}$** 只有当\geq 12时, **EDTA**才全部以 $Y^{4-}$ 离子形式存在。
- 溶液pH减小,将产生 $HY^{3-}; H_2Y^{2-} \dots H_6Y^{2+}$ ,  **$Y^{4-}$** 减小,因而使**EDTA**与金属离子的反应能力降低。

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

### ■ 1. EDTA的酸效应

- 由于 $\text{H}^+$ 离子与 $\text{Y}^{4-}$ 离子作用,而使 $\text{Y}^{4-}$ 离子参与主反应能力下降的现象称为**EDTA的酸效应**。
- 介质的酸性越强, **EDTA**的酸效应影响也越大。
- **EDTA**的酸效应的大小用酸效应系数  $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 来衡量。

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

### ■ 2. 酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$

- 酸效应系数表示在一定pH下未参加配位反应的EDTA的各种存在形式的总浓度 $[Y']$ 与能参加配位反应的 $Y^{4-}$ 的平衡浓度之比。即：

- $$\alpha_{Y(H)} = [Y'] / [Y^{4-}]$$

- (酸效应系数与分布系数呈倒数关系)

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

■ 表5-2 不同pH值时的 $\lg \alpha_{Y(H)}$

pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg \alpha_{Y(H)}$
0.0	23.64	3.8	8.85	7.4	2.88
0.4	21.32	4.0	8.44	7.8	2.47
0.8	19.08	4.4	7.64	8.0	2.27
1.0	18.01	4.8	6.84	8.4	1.87
1.4	16.02	5.0	6.45	8.8	1.48
1.8	14.27	5.4	5.69	9.0	1.28
2.0	13.51	5.8	4.98	9.5	0.83
2.4	12.19	6.0	4.65	10.0	0.45

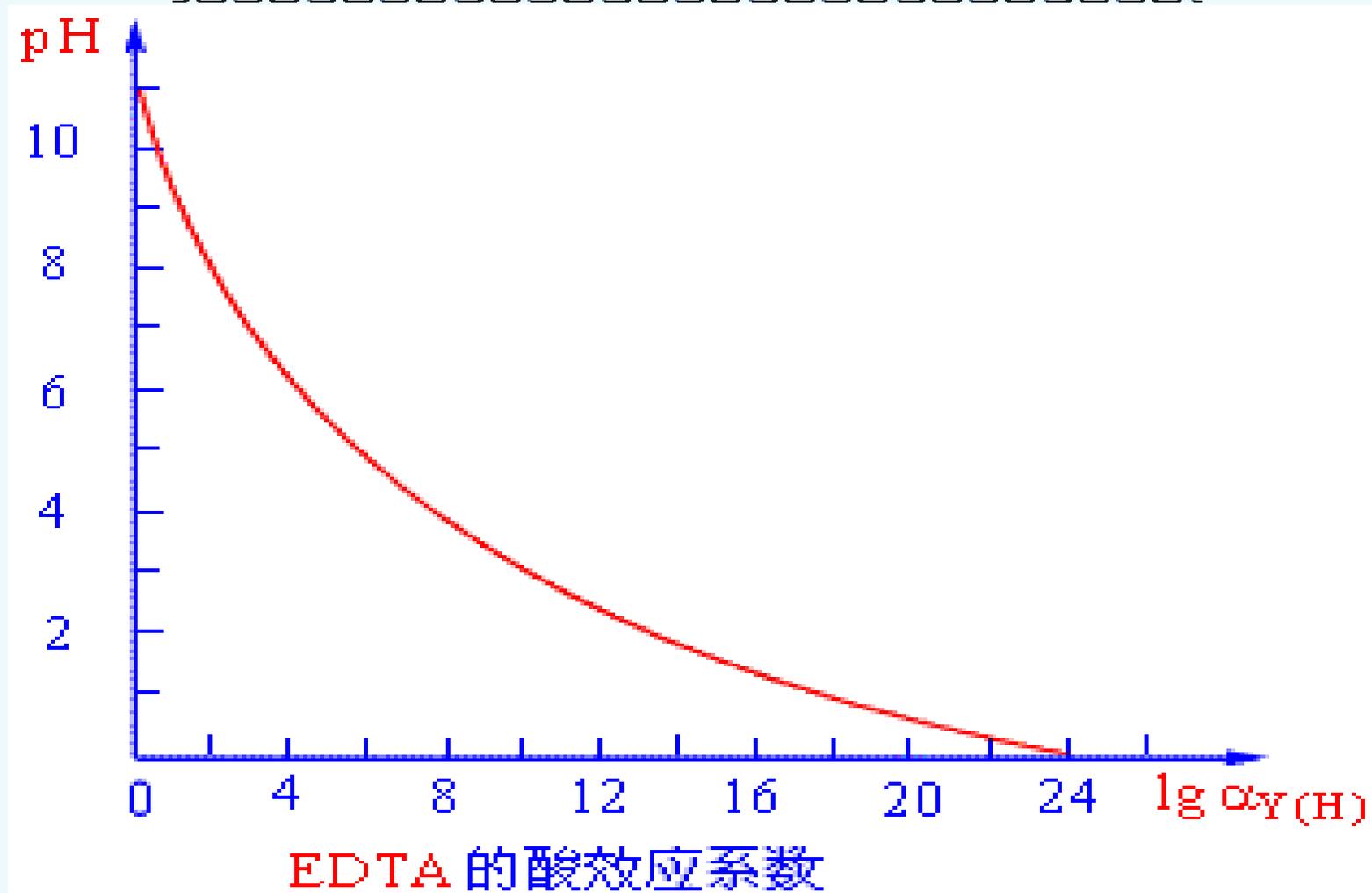
### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- **讨论**: 由上式和表中数据可见
- **a** . 酸效应系数随溶液酸度增加而增大, 随溶液pH增大而减小;
- **pH  $\geq$  12 时  $\alpha_{Y(H)} = 1$   $[Y] = [Y^{4-}]$**
- **b** .  $\alpha_{Y(H)}$  的数值越大, 表示酸效应引起的副反应越严重;

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- **c . 通常  $\alpha_{Y(H)} > 1, [Y'] > [Y]$ 。**  
 **$\alpha_{Y(H)} = 1$ 时，表示总浓度  $[Y'] = [Y]$**
- **d 酸效应系数与分布系数为倒数关系**  
$$\alpha_{Y(H)} = 1 / \delta$$
- **酸效应曲线:  $\text{pH} - \lg \alpha_{Y(H)}$**

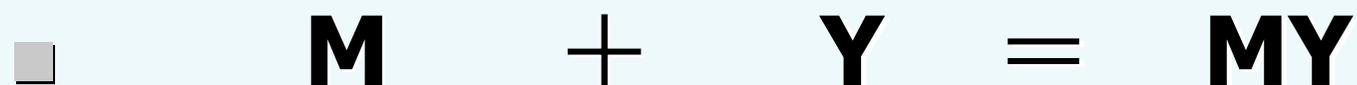
### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响



## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

### ■ 5.3.2 金属离子的配位效应及其 $\alpha_M$

- 由于其它配位剂的存在而使金属离子参加主反应的能力降低的现象，称为金属离子的配位效应。



## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- 副反应系数:  $\alpha_{M(L)}$
- 金属离子的副反应系数定义为未参加主反应金属离子M的总浓度[M']与平衡浓度[M]的比值。
- $\alpha_{M(L)} = [M'] / [M]$
- $[M'] = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots$



## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响



### ■ 5.3.3 条件稳定常数 $K'_{MY}$

- $K'_{MY}$ : 考虑了各种副反应后配合物的实际稳定常数。
- 当各种副反应（**EDTA**的酸效应，**M**的配位效应）发生后，配合物的稳定性要降低。
- $K'_{MY}$ : 条件稳定常数。

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- **1.考虑酸效应:**
- 滴定反应:  $M^{n+} + Y^{4-} = MY$
- $K_{MY} = [MY] / ([M^{n+}][Y^{4-}])$
- $[Y^{4-}]$ 为平衡时的浓度 (未知), EDTA总浓度 $[Y']$ 已知。
- 由:  $\alpha_{Y(H)} = [Y'] / [Y^{4-}]$ 可得:
- $[MY] / ([M][Y']) = K_{MY} / \alpha_{Y(H)} = K'_{MY}$
- $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

### ■ 2.考虑配位效应

■ 副反应系数:  $\alpha_M = [M'] / [M^{n+}]$

■  $[MY] / ([M'][Y]) = K_{MY} / (\alpha_M)$   
■  $= K_{M'Y}$

■  $K'_{MY}$ 是条件稳定常数的笼统表示。

■  $K_{MY}'$  EDTA的酸效应影响

■  $K_{M'Y}$  M配位效应影响

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- $K_{MY} = [MY] / ([M][Y])$
- $= [MY] / \{ ([M'] / \alpha_M) ([Y'] / \alpha_{Y(H)}) \}$
- $[MY] / ([M'][Y']) = K_{M'Y'} = K'_{MY}$
- $= K_{MY} / (\alpha_{Y(H)} \alpha_M)$
- $K'_{MY} = K_{MY} / (\alpha_{Y(H)} \alpha_M)$
- $K'_{MY}$  越大，配合物越稳定。

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- 只考虑酸效应的影响：
- $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$
- $C_{H^+}$  越大，pH 越小， $\alpha_{Y(H)}$  越大，
- $K'_{MY}$  则越小，配合物越不稳定。

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- **例题:** 计算  $\text{pH} = 2.0$  和  $\text{pH} = 5.0$  时的条件稳定常数  $\lg K'_{\text{ZnY}}$
- **解:** 查表得:  $\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$
- $\text{pH} = 2.0$  时,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 13.51$
- $\text{pH} = 5.0$  时,  $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 6.6$
- $\lg K'_{\text{MY}} = \lg K_{\text{MY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}}$
- $\text{pH} = 2.0$  时,  $\lg K'_{\text{ZnY}} = 16.5 - 13.5 = 3.0$
- $\text{pH} = 5.0$  时,  $\lg K'_{\text{ZnY}} = 16.5 - 6.6 = 9.9$



## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

### ■ 5.3.4 配位滴定中适宜pH条件的控制

#### ■ 1. M准确滴定的判据

■ Y: C; M: C 准确度:  $\geq 99.9\%$



■ 起始 C C

■ 平衡  $\leq 0.1\%C$   $\leq 0.1\%C$   $\geq 99.9\% C$

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响



$$K'_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y']} \geq \frac{99.9\%C}{0.1\%C \cdot 0.1\%C} = \frac{10^6}{C}$$

$$\Rightarrow CK'_{MY} \geq 10^6$$

$$\Rightarrow \lg CK'_{MY} \geq 6$$

$$C = 0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \lg K'_{MY} \geq 8$$

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

### • M准确滴定的判据

$$\lg CK'_{MY} \geq 6$$

$$\lg K'_{MY} \geq 8$$

### § 5.3 外界条件对Y与金属离子配合物稳定性的影响

- **0.01mol/L  $Zn^{2+}$**
- **pH = 2.0 :  $\lg K'_{ZnY} = 16.5 - 13.5 = 3.0$**
- **pH = 5.0:  $\lg K'_{ZnY} = 16.5 - 6.6 = 9.9$**
- **pH = 2.0  $Zn^{2+}$ 不能够被EDTA准滴。**
- **pH = 5.0  $Zn^{2+}$ 能够被EDTA准滴。**

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

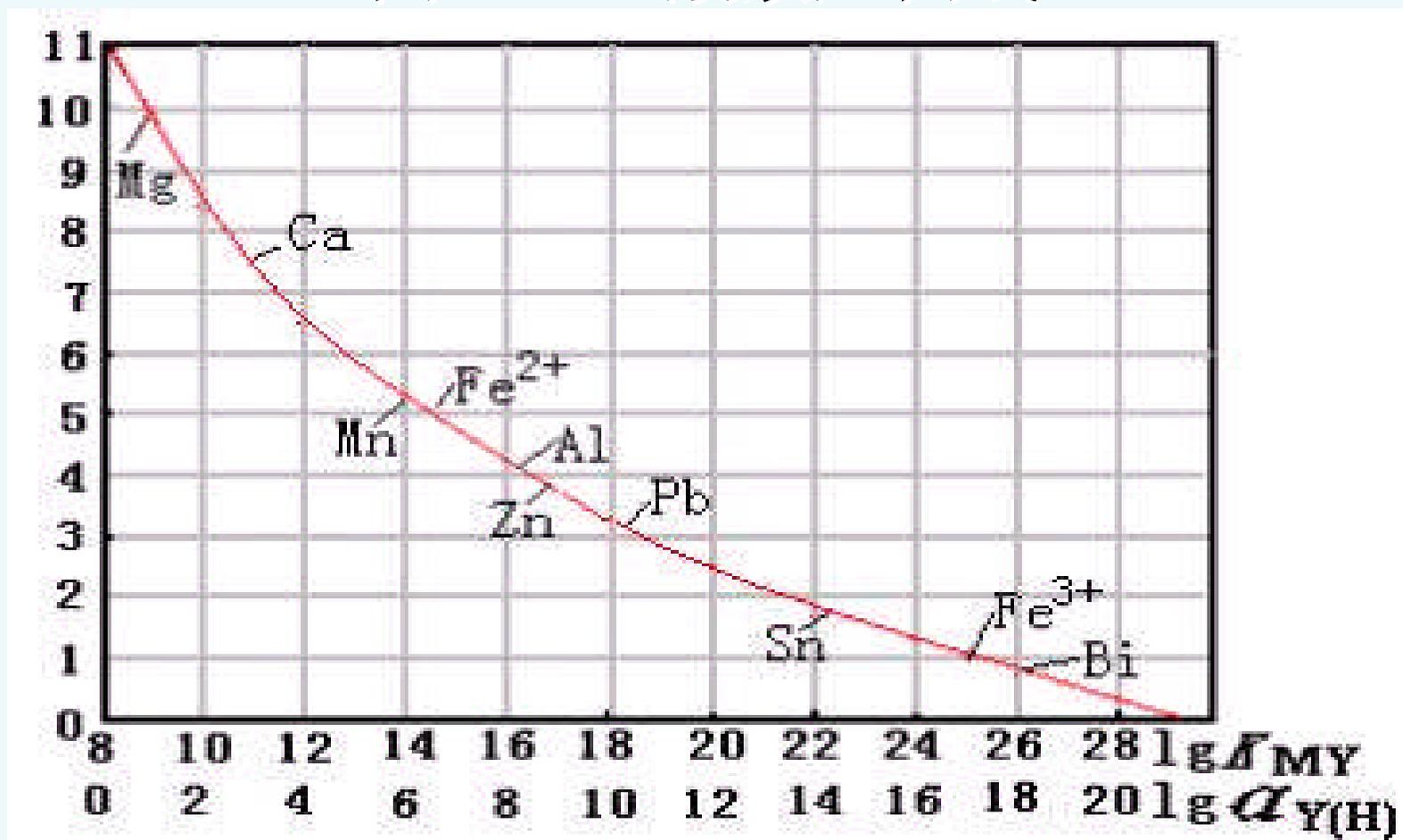
- **2.M准滴的最高酸度(最低pH)**
- **$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)}$**
- **$\lg K'_{MY} \geq 8$**
- **$\lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 8$**
- **$\lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg K_{MY} - 8$**
- **$\lg \alpha_{Y(H)} \Rightarrow \text{pH M准滴时的最低pH。}$**

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

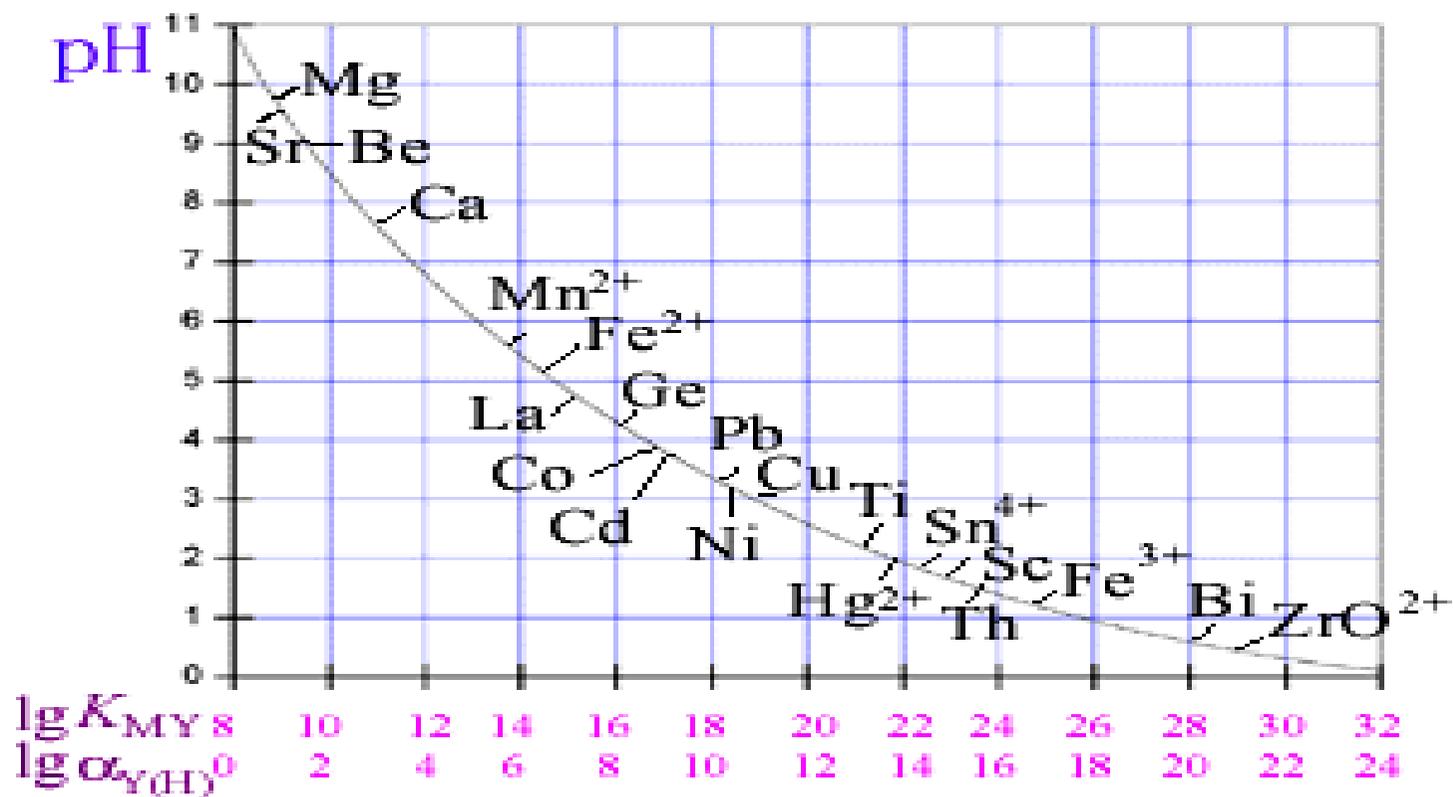
- **3. 酸效应曲线**
- **$\lg K_{MY}$  — pH 做图 —— 酸效应曲线**
- 不同金属离子与EDTA形成配合物的  $\lg K_{MY}$  值不同。为使  $\lg K'_{MY}$  达到8.0的最低pH值也不同，若以不同的  $\lg K_{MY}$  值的最低pH值作图，就得到酸效应曲线。

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

■ 图5-2 酸效应曲线



## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响



EDTA 的酸效应系数

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- 随着pH值升高，**EDTA**的酸效应减弱，条件稳定常数增大，滴定反应的完全程度增大。
- 但pH值增高至某一特定值时，金属离子发生水解，甚至生成 **$M(OH)_n$** 沉淀，滴定反应不能准确进行。

### § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- **最低酸度(最高pH)**: 即是保证滴定反应能在允许误差要求下准确进行的最低允许酸度。
- 在没有共存配合剂存在下, 直接滴定金属离子的最低允许酸度, 通常可由  $M(OH)_n$  的溶解度求得, 即

$$[OH^-] \leq \sqrt[n]{\frac{K_{sp, M(OH)_n}}{C_M^0}}$$

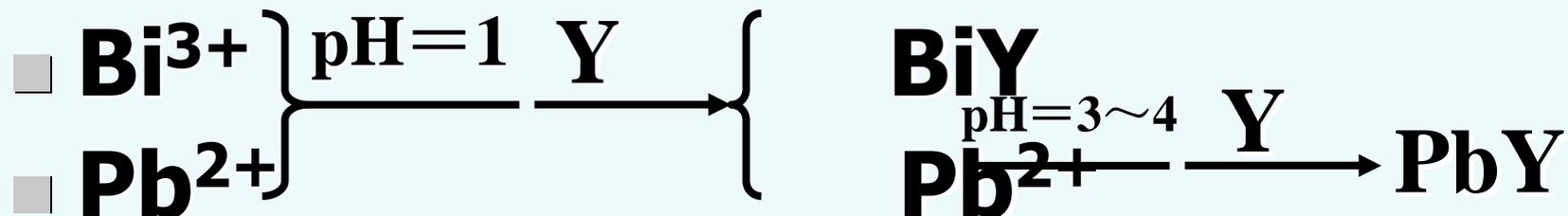
## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

- **最佳酸度：**
- **(1) 保证M能够准滴；**
- **(2) 防止M水解。**

## § 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

### 4. 酸效应曲线的应用

- (1) 查找M准滴的最低pH
- (2) 判断干扰情况。
- (3) 通过控制酸度进行：  
选择滴定和连续滴定。



上页

下页

## § 5.4 滴定曲线

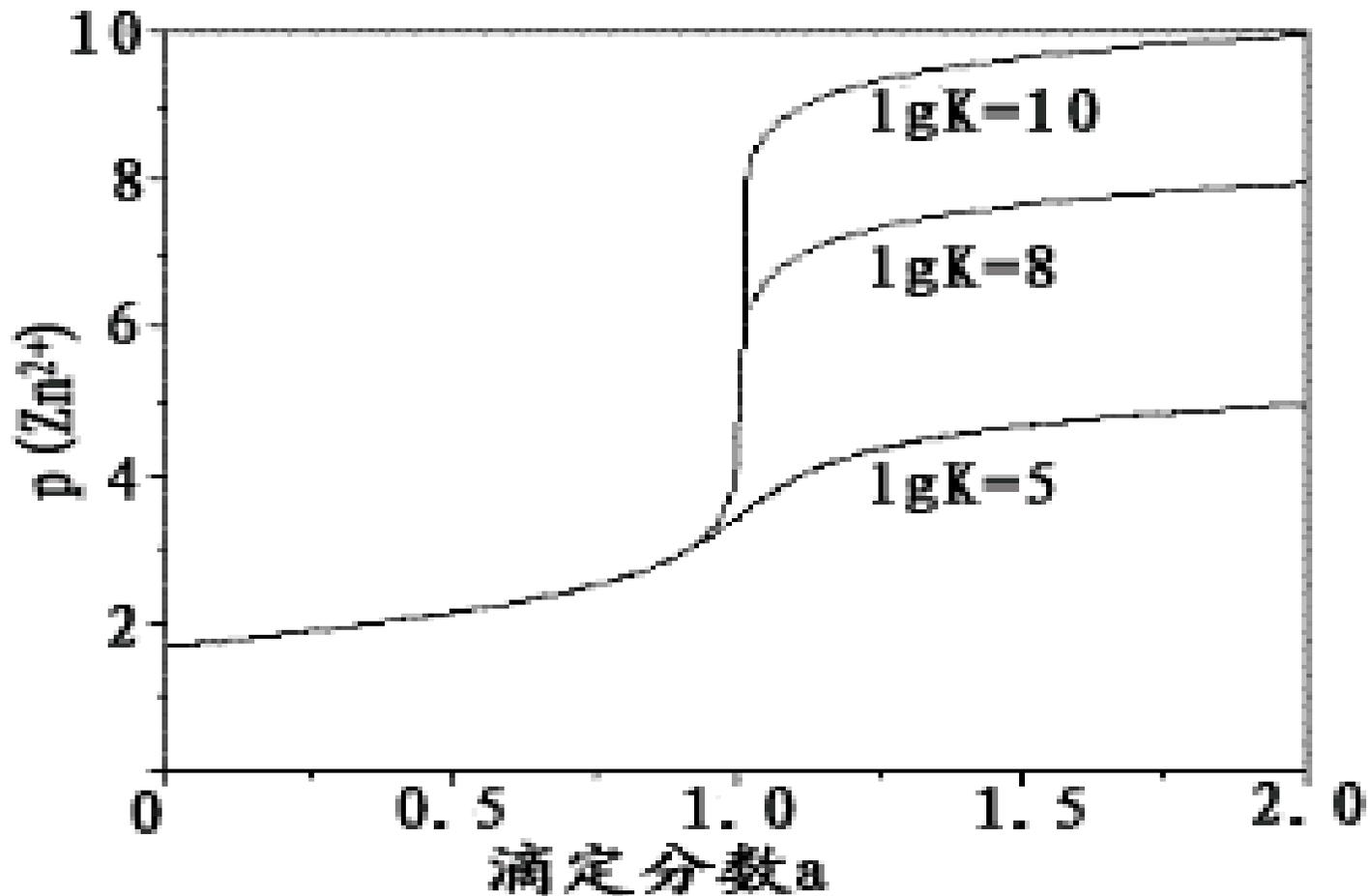
### ■ § 5.4 滴定曲线

#### ■ 1. 配位滴定曲线

配位滴定通常用于测定金属离子，当溶液中金属离子浓度较小时，其浓度通常用浓度的负对数 **pM** 来表示

- 以被测金属离子浓度的 **pM** 对应滴定剂加入体积作图，可得配位滴定曲线。计算时，需要用条件平衡常数。

## § 5.4 滴定曲线

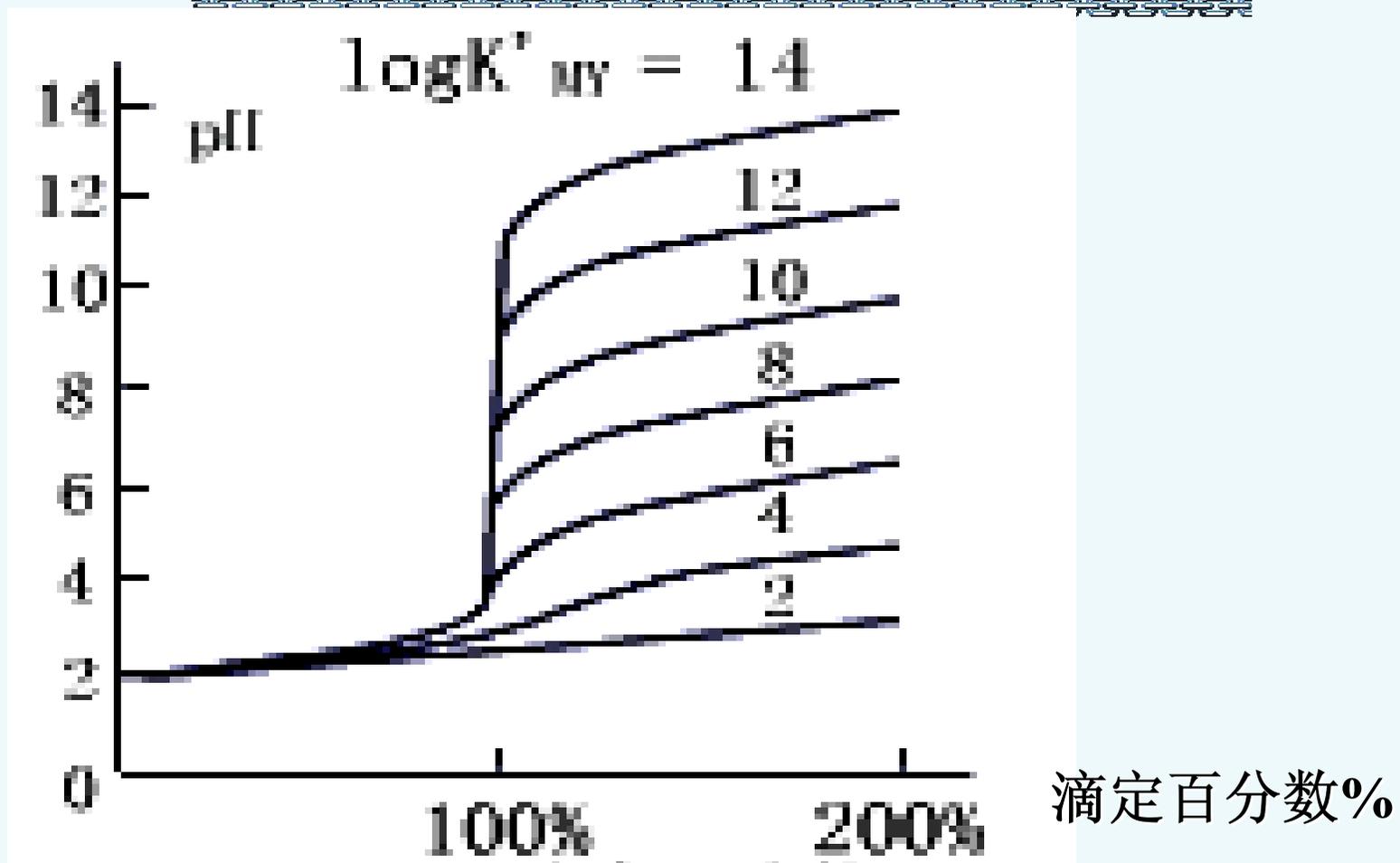


0.02000 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 滴定 0.02000 mol·L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup>

## § 5.4 滴定曲线

- 2. 影响滴定突跃的因素
- 1.  $K'_{MY}$  的影响:
- $K'_{MY}$  增大10倍, 滴定突跃增加一个单位
- 2.  $c_M$  的影响:
- $c_M$  增大10倍, 滴定突跃增加一个单位

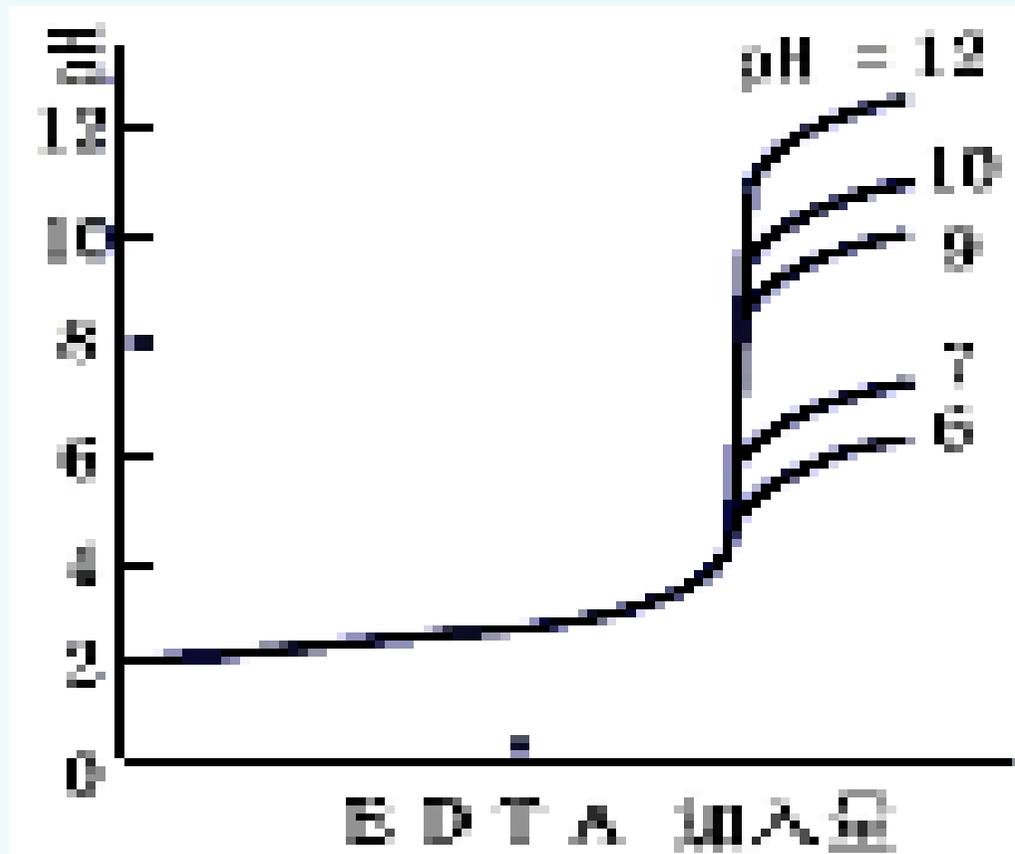
## § 5.4 滴定曲线



配位滴定中 $K'_{MY}$ 对突跃范围的影响

## § 5.4 滴定曲线

### ■ 配位滴定中pH对突跃范围的影响



## § 5.4 滴定曲线

# § 5.5 金属指示剂

- 5.5.1 金属指示剂的作用原理
- 5.5.2 金属指示剂应具备的条件
- 5.5.3 金属指示剂的封闭和僵化现象
- 5.5.4 常用的金属指示剂

## § 5.5 金属指示剂

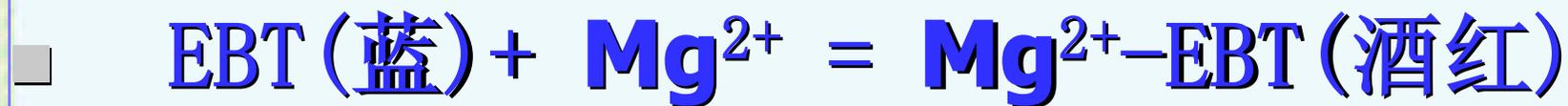
### ■ 5.5.1 金属指示剂的作用原理

- 金属指示剂是一种配位试剂，与被测金属离子配位前后具有不同颜色
- 利用配位滴定终点前后，溶液中被测金属离子浓度的突变造成的指示剂两种存在形式（游离和配位）的转变而引起的颜色不同，指示滴定终点的到达。

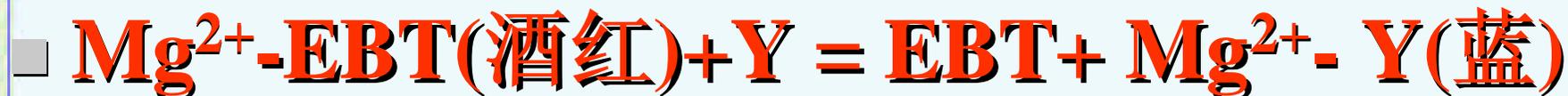


## § 5.5 金属指示剂

- 例： 滴定前， $\text{Mg}^{2+}$ 溶液（pH 8-10）中加入铬黑T (EBT) 后，溶液呈酒红色，发生如下反应：



- 终点时，滴定剂EDTA夺取 $\text{Mg}^{2+}\text{-EBT}$ 中的 $\text{Mg}^{2+}$ ，使铬黑T游离出来，溶液呈蓝色，反应如下：



## § 5.5 金属指示剂

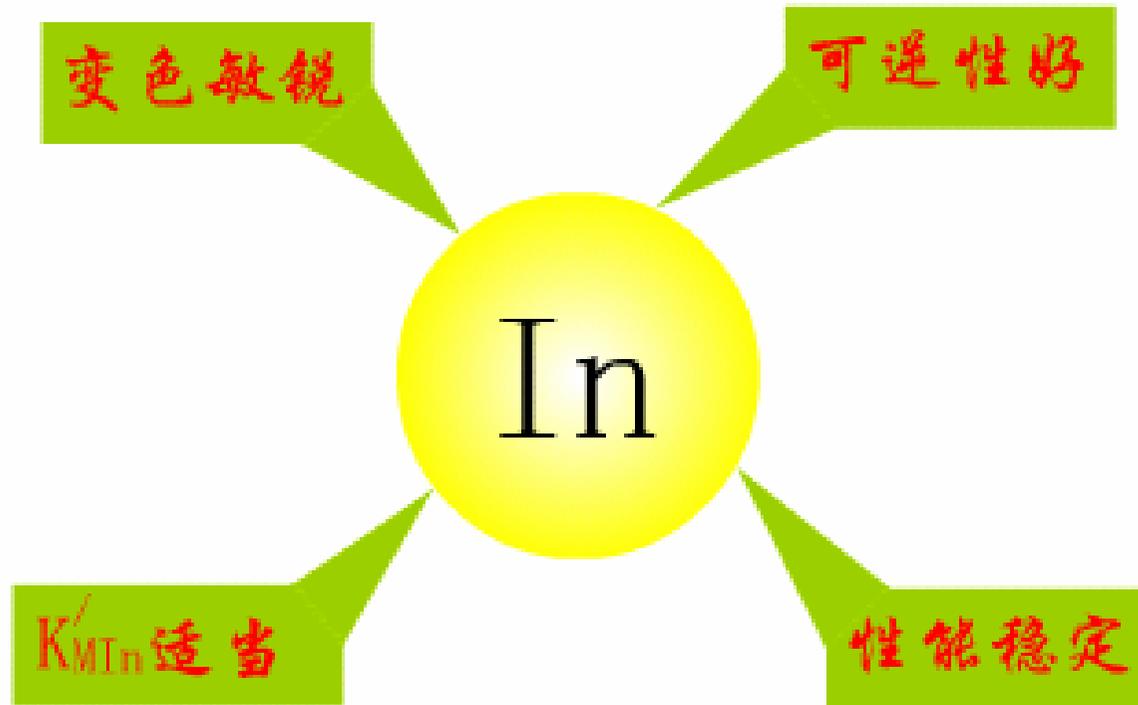
- 使用时应注意金属指示剂的适用pH范围，如铬黑T不同pH时的颜色变化：铬黑T

■	$\text{H}_2\text{In}^-$	$\text{HIn}^{2-}$	$\text{In}^{3-}$
■ pH	< 6	8~11	> 12
■ 溶液颜色	红	蓝	橙红



## § 5.5 金属指示剂

### ■ 5.5.2 金属指示剂应具备的条件



## § 5.5 金属指示剂

- (1) 在滴定的pH范围内，游离指示剂与其金属配合物之间应有明显的颜色差别；
- (2) 指示剂与金属离子生成的配合物应有适当的稳定性；
  - a. 不能太大。
- 应能够被滴定剂置换出来；

## § 5.5 金属指示剂

- **b. 不能太小。**
- 否则，未到终点时就游离出来，使滴定终点提前到达。
- **(3)指示剂与金属离子生成的配合物应易溶于水。**



## § 5.5 金属指示剂

### ■ 5.5.3 金属指示剂的封闭和僵化现象

#### ■ 1. 指示剂的封闭现象

■ 指示剂与金属离子生成了稳定的配合物而不能被滴定剂置换。

■ 例：铬黑T 能被  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  封闭，可加三乙醇胺掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 。KCN 掩蔽  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$

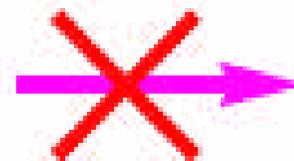
## § 5.5 金属指示剂

当  $K_{MY} < K_{MIn}$  时

终点时



+



- 指示剂的封闭现象可以是待测金属离子产生，也可以由体系中共存离子产生。

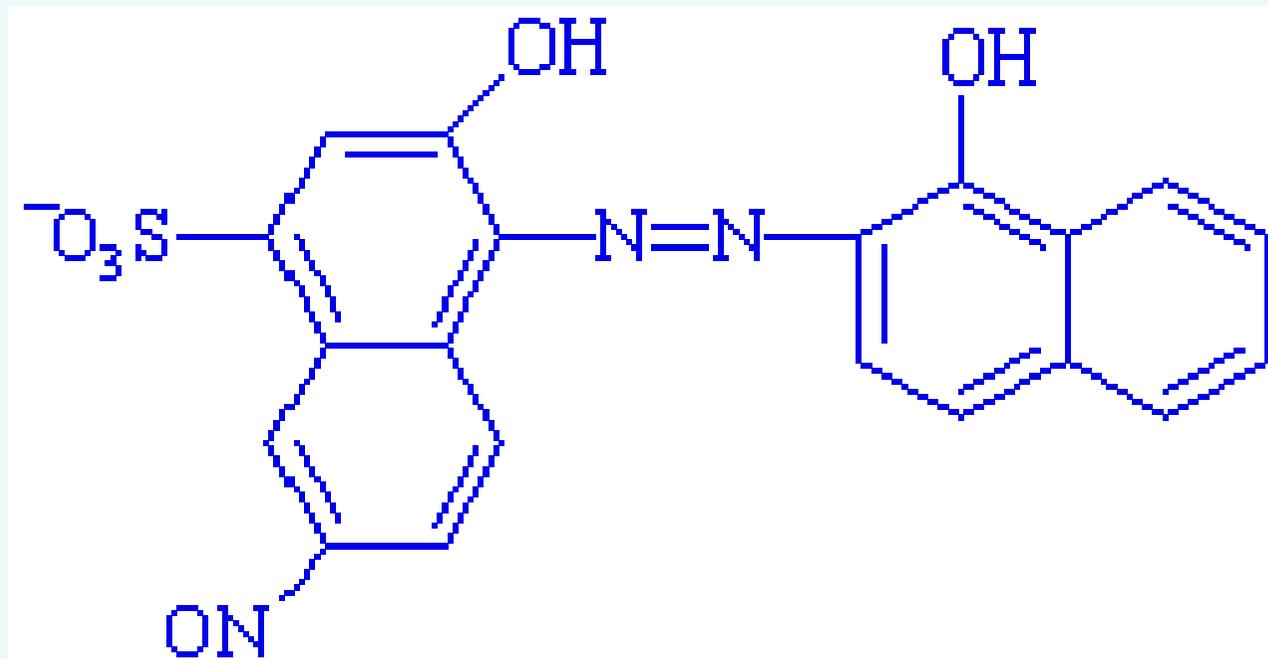
## § 5.5 金属指示剂

- 2. 指示剂的僵化现象
- 指示剂的僵化现象是指金属离子与指示剂生成难溶于水的有色络合物，虽然它的稳定性比该金属离子与EDTA生成的螯合物差，但置换反应速度慢，使终点拖长。
- 一般采用加入适当的有机溶剂或加热来使指示剂颜色变化敏锐。
- 如用PAN作指示剂时，加入乙醇或丙酮或加热，可使指示剂颜色变化明显。



## § 5.5 金属指示剂

- **5.5.4 常用的金属指示剂**
- **1. 铬黑T(EBT)**



## § 5.5 金属指示剂



pH < 6.3



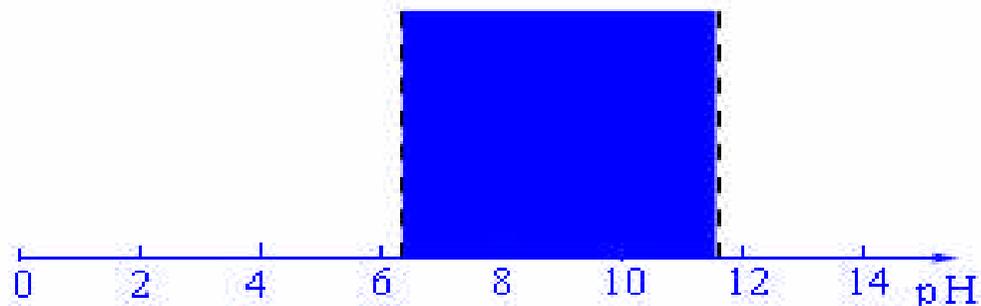
6.3 < pH < 11.6



pH > 11.6

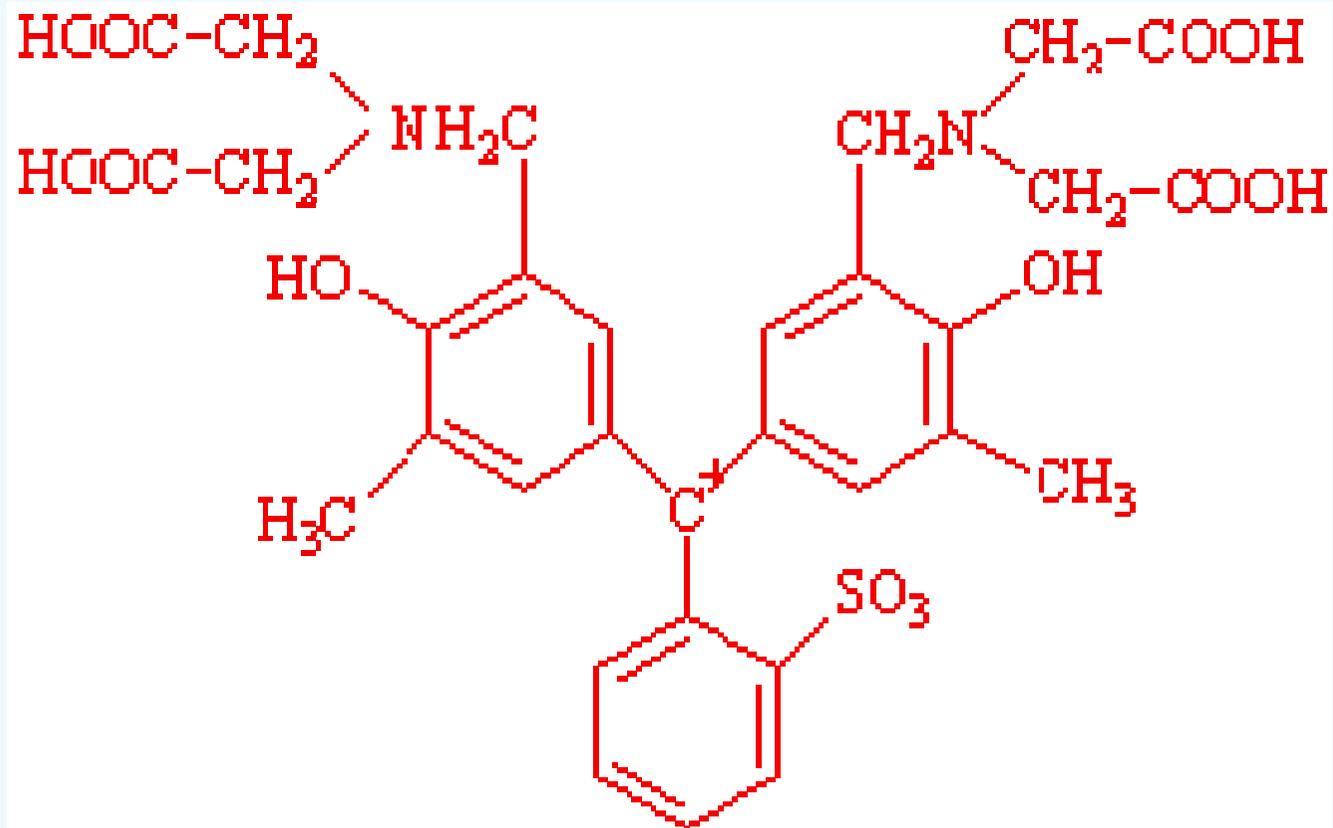


EBT 适宜的 pH 区间

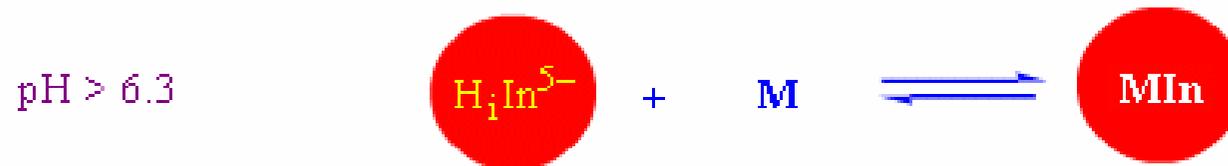
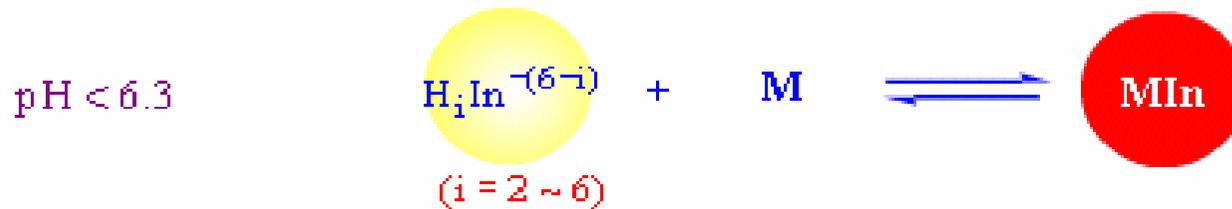
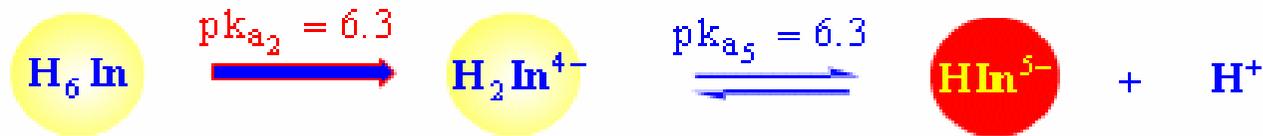


## § 5.5 金属指示剂

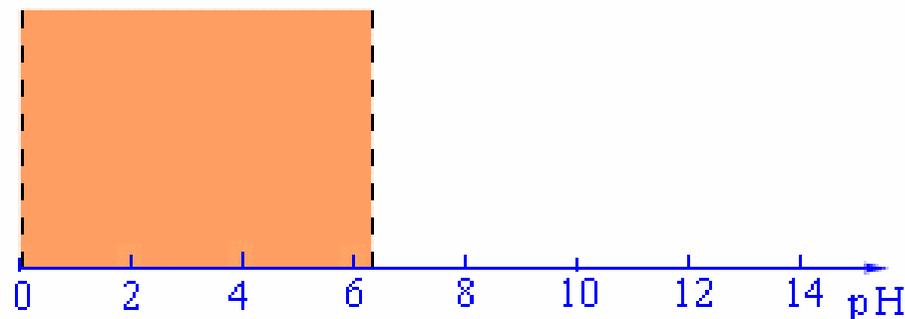
### ■ 2.二甲酚橙(XO)



## § 5.5 金属指示剂



XO 适宜的pH区间 (颜色变化明显)



## § 5.6 混合离子的分别滴定

### § 5.6 混合离子的分别滴定

混合离子溶液中,提高配位滴定的选择性的方法:

- 5.6.1 控制酸度
- 5.6.2 掩蔽和解蔽
- 5.6.3 预先分离
- 5.6.4 其它配位剂滴定

## § 5.6 混合离子的分别滴定

### ■ 5.6.1 控制酸度

■ 例：在浓度均为  $0.01 \text{ mol/L}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  离子混合溶液中，两种离子滴定时的最低 pH 值为：1.2和4.0。

■ 可通过控制溶液的酸度的方法实现这两种共存离子的分步测定或称连续测定，

■ 控制  $\text{pH}=1.2$  时滴定  $\text{Fe}^{3+}$ ，再调节溶液  $\text{pH}=4.0$  后，滴定  $\text{Al}^{3+}$  离子。

## § 5.6 混合离子的分别滴定

- 通过控制溶液的酸度的方式来测定混合离子的判断条件:
- 两种离子:  $M$  与  $N$ ,
- 当  $K_{MY} > K_{NY}$ ,
- 且酸效应系数  $\alpha_{Y(H)N} \gg \alpha_{Y(H)M}$
- $\lg c_M K'_{MY} \approx \lg K_{MY} - \lg K_{NY} + \lg(c_M/c_N)$
- $= \Delta \lg K + \lg(c_M/c_N)$
- 当  $c_M = c_N$  时, 一般取  $\Delta \lg K = 5$  作为判断标准: 能进行分别滴定.

## § 5.6 混合离子的分别滴定

当 $K_{MY}$ 与 $K_{NY}$ 相差不大，或 $K_{MY}$ 小于 $K_{NY}$ 时不能通过控制溶液酸度的方法来进行混合离子的选择性滴定或者分别滴定。

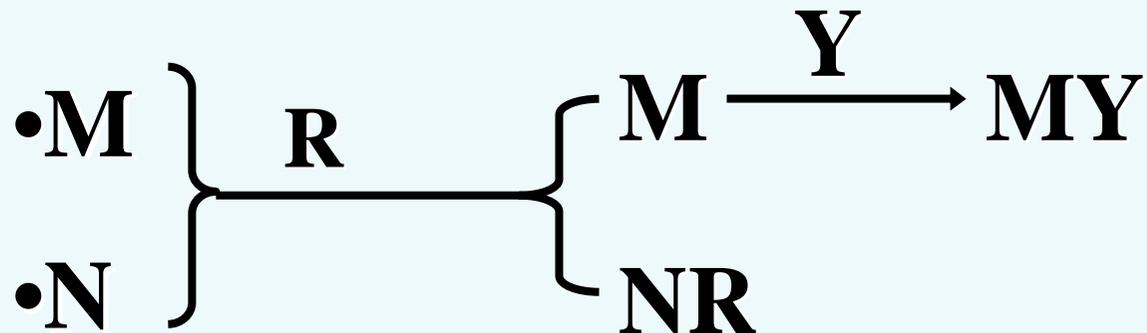
此时,可以采用掩蔽方法消除共存离子的干扰,实现混合离子的分别或选择滴定。

**掩蔽作用的本质是降低能与滴定剂作用的干扰离子的浓度。**采用的方法可以是配合掩蔽法，沉淀掩蔽法或氧化还原掩蔽法。



## § 5.6 混合离子的分别滴定

### ■ 5.6.2 掩蔽和解蔽



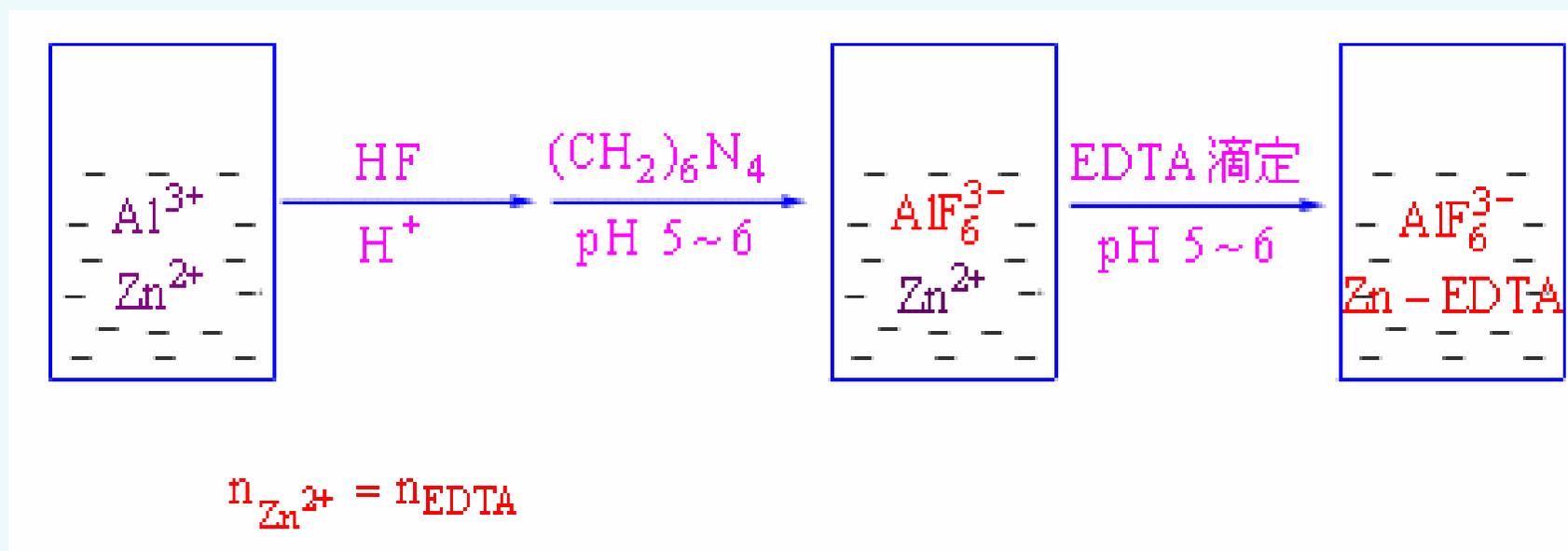
- **R**: 掩蔽剂
- 配位掩蔽法: 配位剂
- 沉淀掩蔽法: 沉淀剂
- 氧化还原掩蔽法: 氧化剂或还原剂

## § 5.6 混合离子的分别滴定

- **1. 配位掩蔽法: 配位剂**
- 通过加入一种能与干扰离子生成更稳定配合物的试剂。
- 例: 测定钙、镁离子时, 铁、铝离子产生干扰, 可采用加入三乙醇胺(能与铁、铝离子生成更稳定的配合物)来掩蔽干扰离子铁、铝离子。
- 铜、锌: 氰化钾      铝: 氟化钠

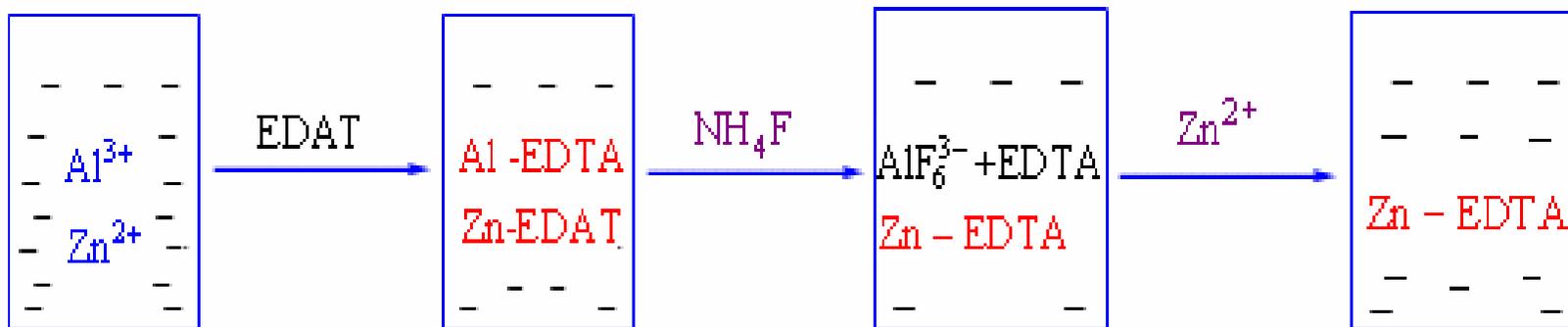
## § 5.6 混合离子的分别滴定

- 掩蔽N，滴定M。



## § 5.6 混合离子的分别滴定

- 不加掩蔽剂，滴定**M**、**N**的总量；再加掩蔽剂，置换出**NY**中化学计量的**Y**，滴定**Y**。

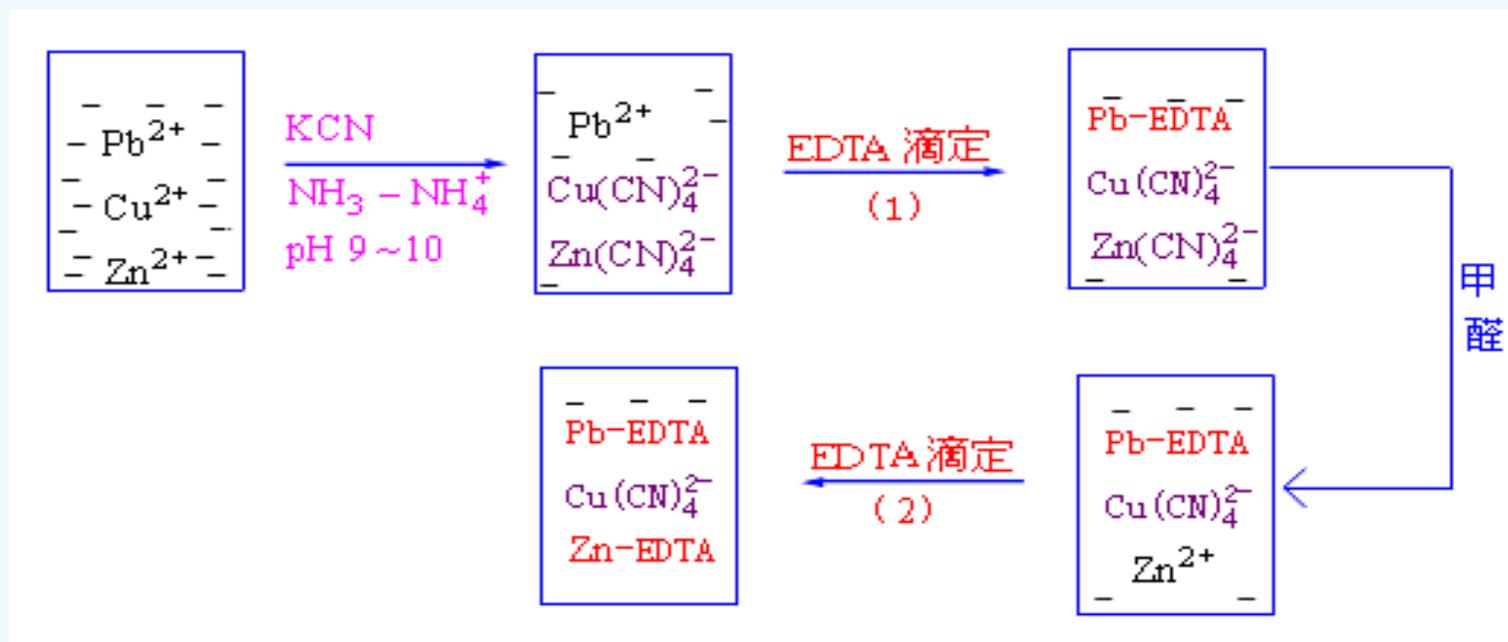


$$n_{\text{Al}^{3+}} = n_{\text{Zn}^{2+}, \text{标}}$$

$$n_{\text{Zn}^{2+}} = n_{\text{EDTA, 总}} - n_{\text{Al}^{3+}}$$

## § 5.6 混合离子的分别滴定

- 先掩蔽**N**，滴定**M**；
- 再**解蔽N**，滴定**N**。

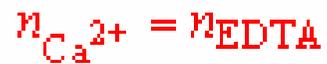
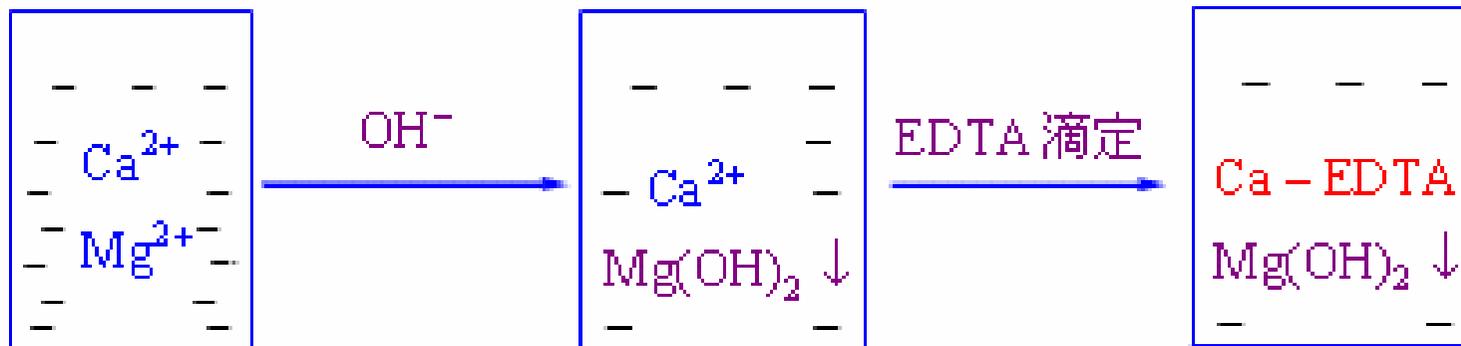


## § 5.6 混合离子的分别滴定

### ■ 2. 沉淀掩蔽法 利用沉淀反应

- 于溶液中加入一种沉淀剂，使其中的干扰离子浓度降低，在不分离沉淀的情况下直接进行滴定，这种消除干扰的方法称为沉淀滴定法。
- 例如：为消除 $\text{Mg}^{2+}$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 测定的干扰，利用 $\text{pH} \geq 12$ 时， $\text{Mg}^{2+}$ 与 $\text{OH}^-$ 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，可消除 $\text{Mg}^{2+}$ 对 $\text{Ca}^{2+}$ 测定的干扰。

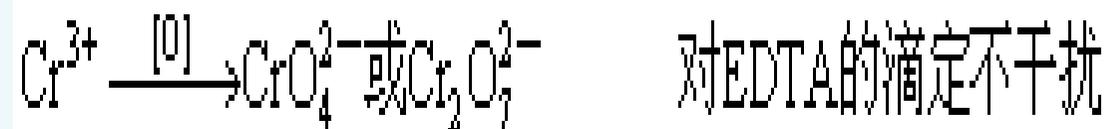
## § 5.6 混合离子的分别滴定



## § 5.6 混合离子的分别滴定

- **3. 氧化还原掩蔽法**
- **利用氧化还原反应,改变干扰离子的价态,以消除其干扰.**
- 例如: **Fe<sup>3+</sup>**干扰**Bi<sup>3+</sup>**、**Zr<sup>2+</sup>**的测定,加入盐酸羟胺等还原剂使**Fe<sup>3+</sup>**还原生成**Fe<sup>2+</sup>**,达到消除干扰的目的。

## § 5.6 混合离子的分别滴定



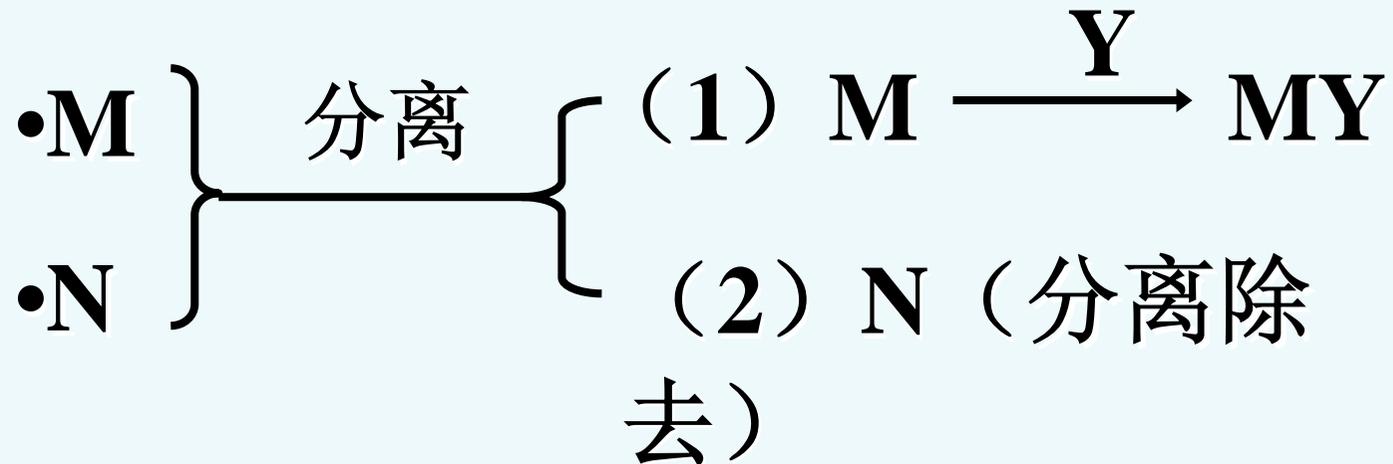
## § 5.6 混合离子的分别滴定

- **4. 利用掩蔽解蔽法测定混合离子**
- 例如： $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  三种离子共存的分别滴定。
- 用氨水中和试液，加KCN来掩蔽 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  两种离子，在  $\text{pH} = 10$  滴定 $\text{Pb}^{2+}$ 后，加入甲醛或三氯乙醛，破坏 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ，释放出 $\text{Zn}^{2+}$ ，滴定之。



## § 5.6 混合离子的分别滴定

### ■ 5.6.3 预先分离



• 分离方法：沉淀分离、离子交换分离、溶剂萃取分离等等。

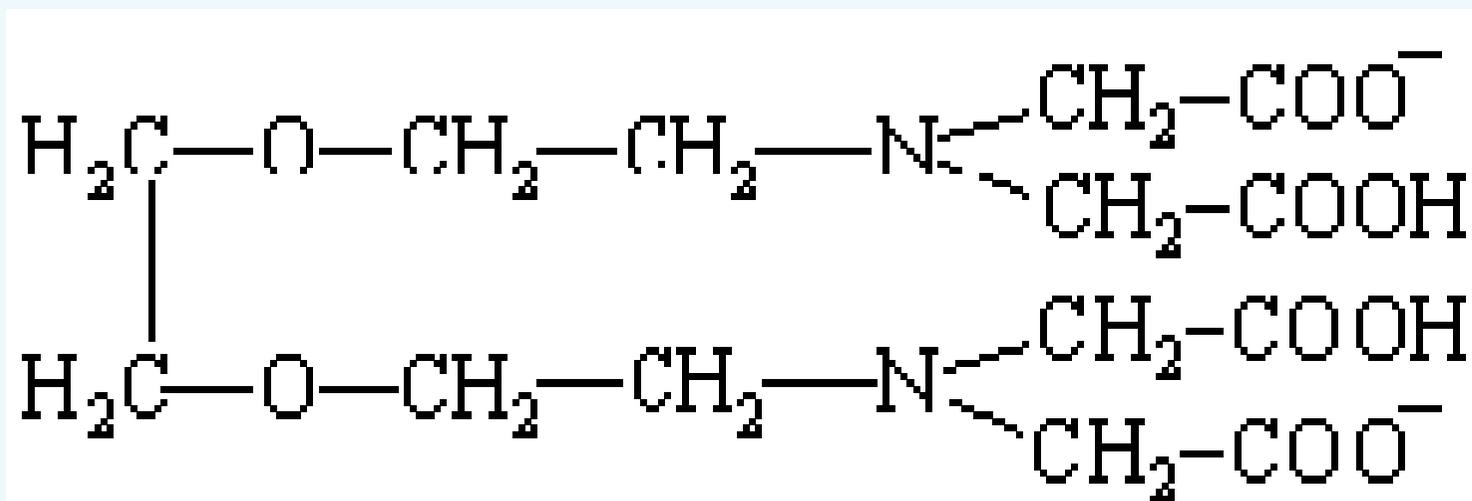


## § 5.6 混合离子的分别滴定

- **5.6.4 其它配位剂滴定**
- 氨羧络合剂的种类很多，除**EDTA**外，其他许多氨羧络合剂也能与金属离子生成稳定的络合物，其稳定性与**EDTA**络合物的稳定性有时差别较大，故可选择不同的络合滴定剂对不同的金属离子进行选择滴定。

## § 5.6 混合离子的分别滴定

### ■ EGTA (乙二醇二乙醚二胺四乙酸)



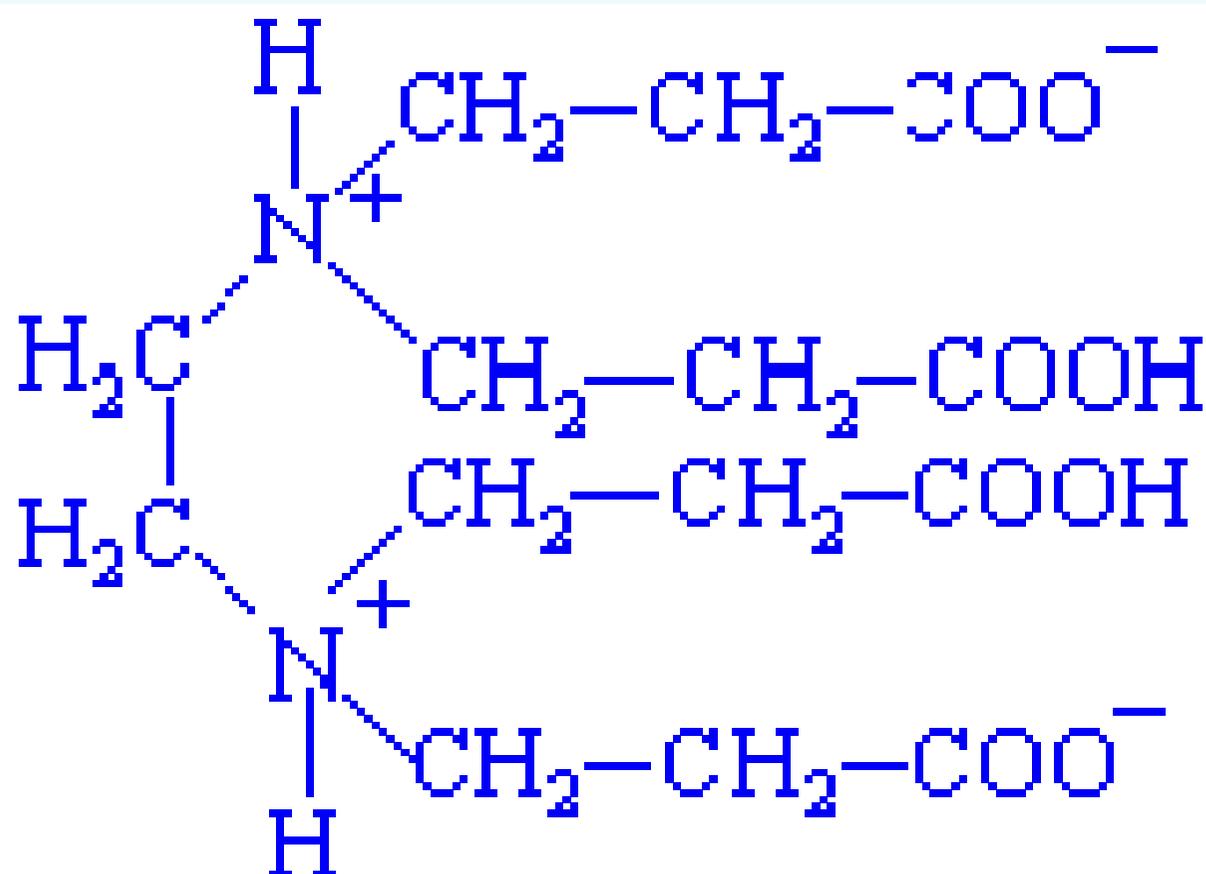
## § 5.6 混合离子的分别滴定

- **EGTA和EDTA与Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>螯合物lgK值比较:**

	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
lg K <sub>M-EGTA</sub>	5.21	10.97	8.50	8.41
lg K <sub>M-EDTA</sub>	8.7	10.69	8.73	7.86

## § 5.6 混合离子的分别滴定

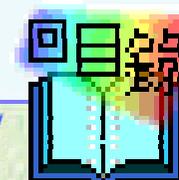
### ■ EDTP(乙二胺四丙酸)



## § 5.6 混合离子的分别滴定

- EDTA和EDTA与 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 螯合物的 $\lg K$ 值比较:

	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
$\lg K_{\text{M-EDTP}}$	15.4	7.8	6.0	4.7	1.8
$\lg K_{\text{M-EDTA}}$	18.80	16.50	16.46	13.87	8.7



## § 5.7 配位滴定方式及其应用

### § 5.7 配位滴定方式及其应用

- 5.7.1 直接滴定
- 5.7.2 返滴定
- 5.7.3 置换滴定
- 5.7.4 间接滴定

## § 5.7 配位滴定方式及其应用

### ■ 5.7.1 直接滴定

- 配位滴定中的基本方法。
- 这种方法是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。

## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- 直接滴定法时，必须符合下列条件：
  - **1. 被测离子的浓度  $c_M$ 。及其EDTA配合物的条件稳定常数  $K'_{MY}$  应满足： $\lg CK'_{MY} \geq 6$  的要求；**
  - **2. 络合速度应该很快；**
  - **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。**



## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- 5.7.2 返滴定
- 返滴定法主要用于下列情况。
  1. 采用直接滴定法时，缺乏符合要求的指示剂，或者被测离子对指示剂有封闭作用；
  2. 被测离子与EDTA的络合速度很慢
  3. 被测离子发生水解等副反应，影响测定。

## § 5.7 配位滴定方式及其应用

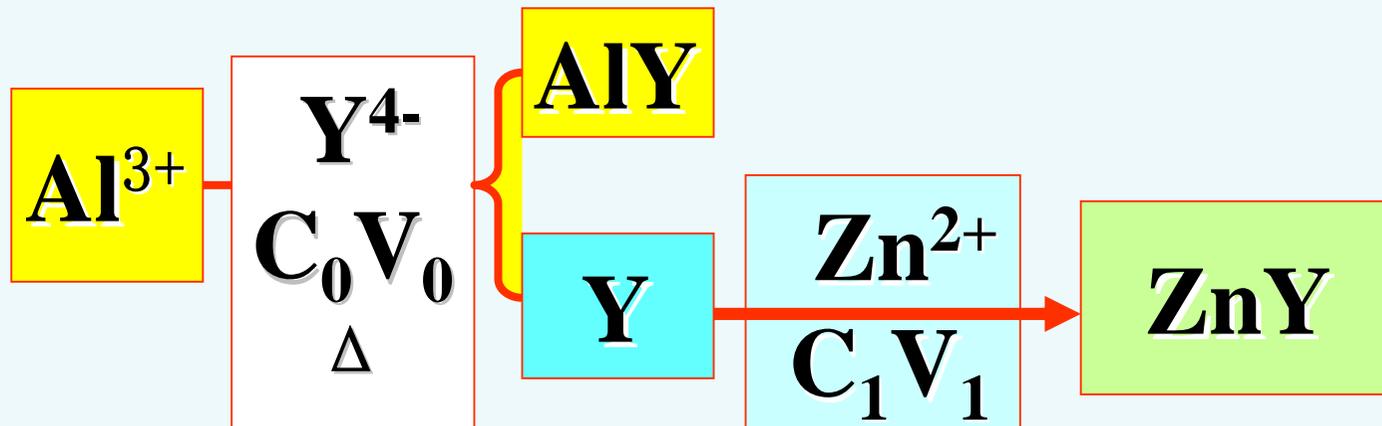
- 例如**Al<sup>3+</sup>**的滴定，由于存在下列问题，故不宜采用直接滴定法。
- a **Al<sup>3+</sup>**对二甲酚橙等指示剂有封闭作用
- b **Al<sup>3+</sup>**与**EDTA**络合缓慢，需要加过量**EDTA**并加热煮沸，配合反应才比较完全。

## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- **c** 在酸度不高时， $\text{Al}^{3+}$ 水解生成一系列多核氢氧基络合物：
  - $[\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_3]^{3+}$ ， $[\text{Al}_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_6]^{3+}$ 等，即使将酸度提高至EDTA滴定 $\text{Al}^{3+}$ 的最高酸度（ $\text{pH} \gg 4.1$ ），仍不能避免多核络合物的形成。
  - 铝的多核络合物与EDTA反应缓慢，络合比不恒定，故对滴定不利。

## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- 可采用返滴定法。
- $\text{Al}^{3+}$  与 **EDTA** 反应速度较慢，测定时，先加入一定量体积的 **EDTA** 标准溶液，加热使其反应，用  $\text{Zn}^{2+}$  标准溶液测定过量的 **EDTA**。

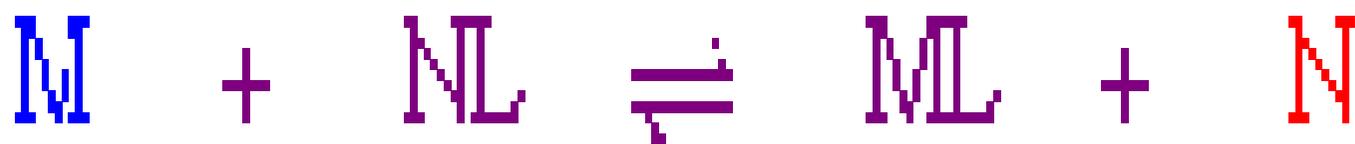


## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- 5.7.3 置换滴定
- 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。
- 置换滴定法的方式灵活多样。

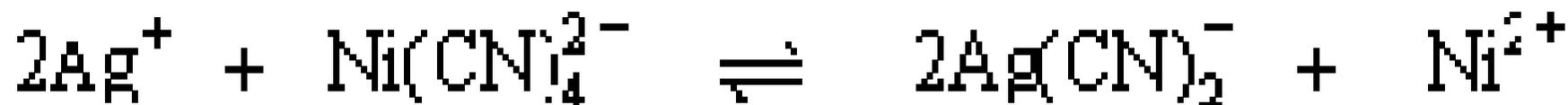
## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- 1. 置换出金属离子
- 被测离子M与EDTA反应不完全或所形成的络合物不稳定。可让M置换出另一络合物（如 NL）中等物质的量的N，用 EDTA滴定N，即可求得M的含量。



## § 5.7 配位滴定方式及其应用

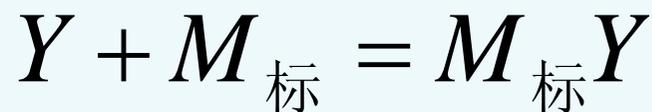
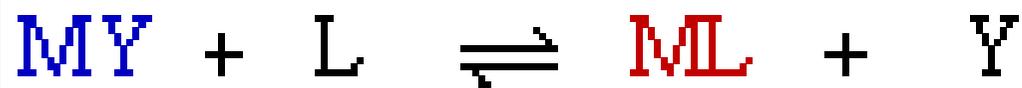
- 例如，**Ag<sup>+</sup>**与**Y**的配合物不稳定，不能用**Y**直接滴定，但将**Ag<sup>+</sup>**加入到**Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>**溶液中，即可置换出**Ni<sup>2+</sup>**在**pH=10**的氨性溶液中，以紫脲酸铵作指示剂，用**EDTA**滴定置换出来的**Ni<sup>2+</sup>**，即可求得**Ag<sup>+</sup>**的含量。



## § 5.7 配位滴定方式及其应用

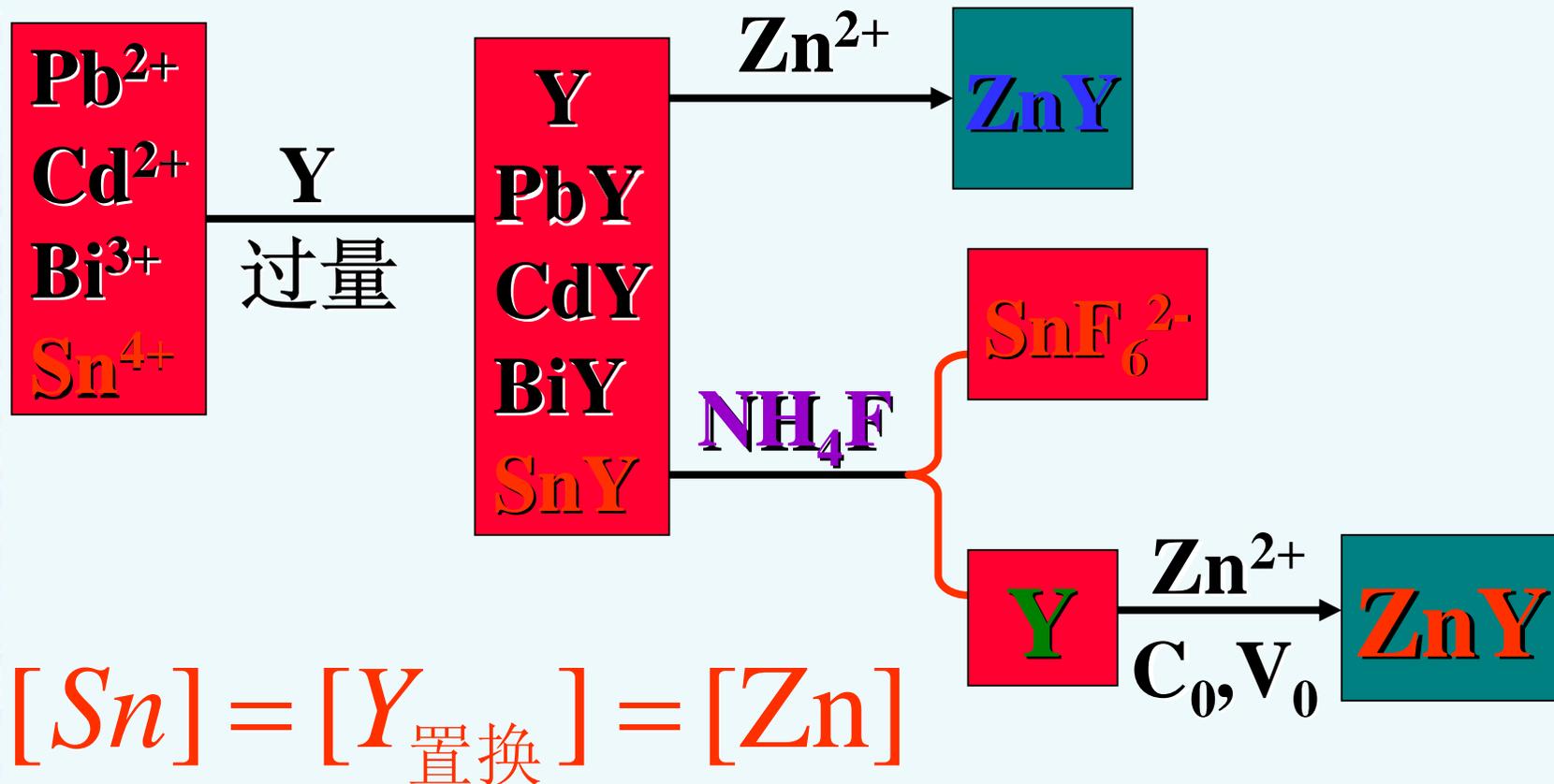
### ■ 2. 置换出Y(EDTA)

- 将被测离子**M**与干扰离子**N**全部用**Y**络合，加入选择性高的络合剂**L**以夺取**M**，并释放出与**M**等物质的量的**Y**：用标准金属离子溶液滴定释放出来的**Y**，即可测得**M**的含量。



$$[M] = [Y_{\text{置}}] = [M_{\text{标}}]$$

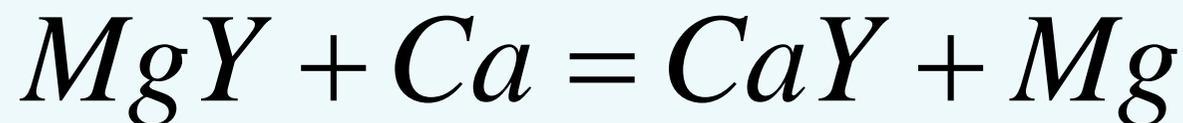
## § 5.7 配位滴定方式及其应用



置换滴定法是提高络合滴定选择性的途径之一

## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- **3. 利用置换滴定法的原理，可以改善指示剂指示滴定终点的敏锐性。**例如，铬黑T与 $\text{Mg}^{2+}$ 显色很灵敏，但与 $\text{Ca}^{2+}$ 显色的灵敏度较差，为此，在 $\text{pH}=10$ 的溶液中使用EDTA滴定 $\text{Ca}^{2+}$ 时，常于溶液中先加入少量MgY，此时发生下列置换反应：

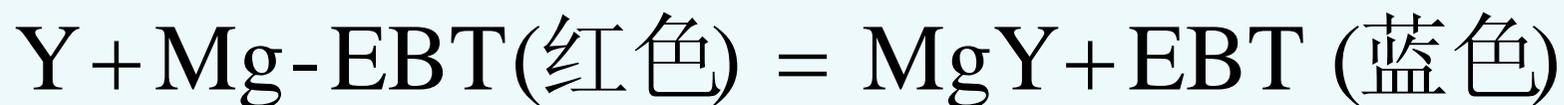


## § 5.7 配位滴定方式及其应用

滴定前:  $Mg + EBT = Mg-EBT$  (红色)

滴定时:  $Y + Ca = CaY$

计量点时:



- 在这里，滴定前加入的**MgY**和最后生成的**MgY**的物质的量是相等的，故加入的**MgY**不影响滴定结果。



## § 5.7 配位滴定方式及其应用

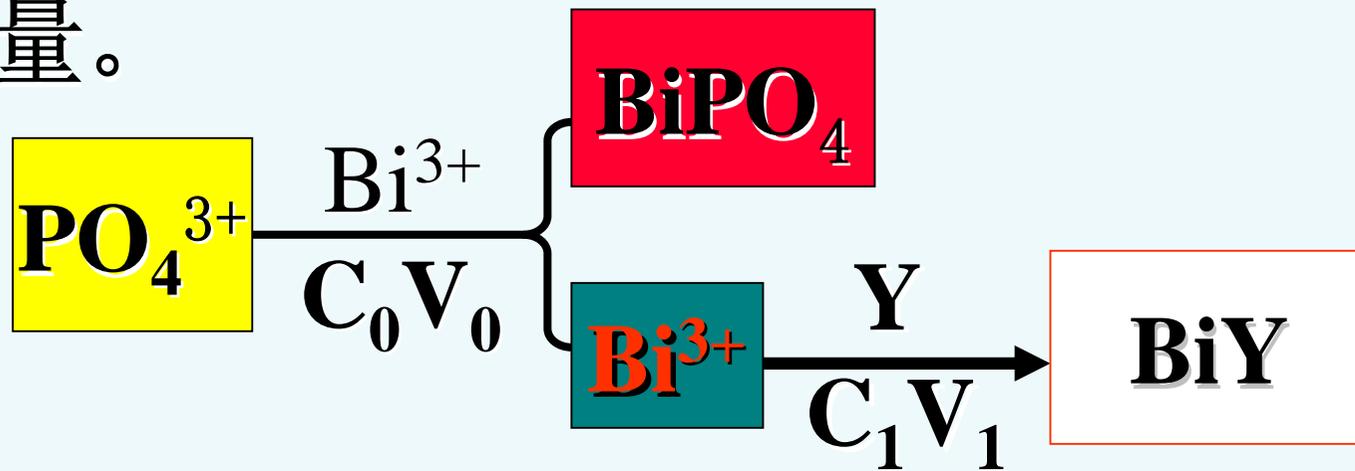
### 5.7.4 间接滴定

有些金属离子和非金属离子不与EDTA配合或生成的配合物不稳定，这时可以采用间接滴定法。

如钠的测定，将 $\text{Na}^+$ 沉淀为醋酸铀酰锌钠 $\text{NaAc} \cdot \text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，分出沉淀，洗净并将它溶解，然后用EDTA滴定 $\text{Zn}^{2+}$ ，从而求得试样中 $\text{Na}^+$ 的含量。

## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- $\text{PO}_4^{3-}$  的测定:
- $\text{PO}_4^{3-}$  的测定可利用过量  $\text{Bi}^{3+}$  与其反应生成  $\text{BiPO}_4$  沉淀，用Y滴定过量的  $\text{Bi}^{3+}$ ，可计算出  $\text{PO}_4^{3-}$  的含量。



$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{Bi}]_{\text{总}} - [\text{Y}]$$

## § 5.7 配位滴定方式及其应用

- EDTA标准溶液的配制与标定
  - (1) 通常使用  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot\text{H}_2\text{O}$  配制溶液； (2) 标准溶液浓度：
    - 一般为  $0.01\sim 0.05 \text{ mol/L}$ ；
  - (3) 间接法配制：水及其他试剂中常含金属离子，不能直接配制，故需要标定其浓度；  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{ZnO}$ .
  - (4) 贮存在聚乙烯塑料瓶中或硬质玻璃瓶中。

