

分析化学

第五章配位滴定法



October 31,
2017



本章主要讨论以EDTA为配位剂，在溶液中与金属离子发生定量反应，从而确定金属离子含量。EDTA与金属离子发生配位反应时，副反应比较多，严重影响金属离子的准确测定。因此，在配位滴定中，讨论的重点应放在配位滴定的条件控制及对金属离子的选择性滴定等方面，从而为实际生产科研解决复杂物质的分析和生产工艺打下坚实基础。

主要内容

- 5.1 概述
- 5.2 配位平衡
- 5.3 配位滴定曲线
- 5.4 金属离子指示剂
- 5.5 络合滴定方式及其应用

5.1 概述

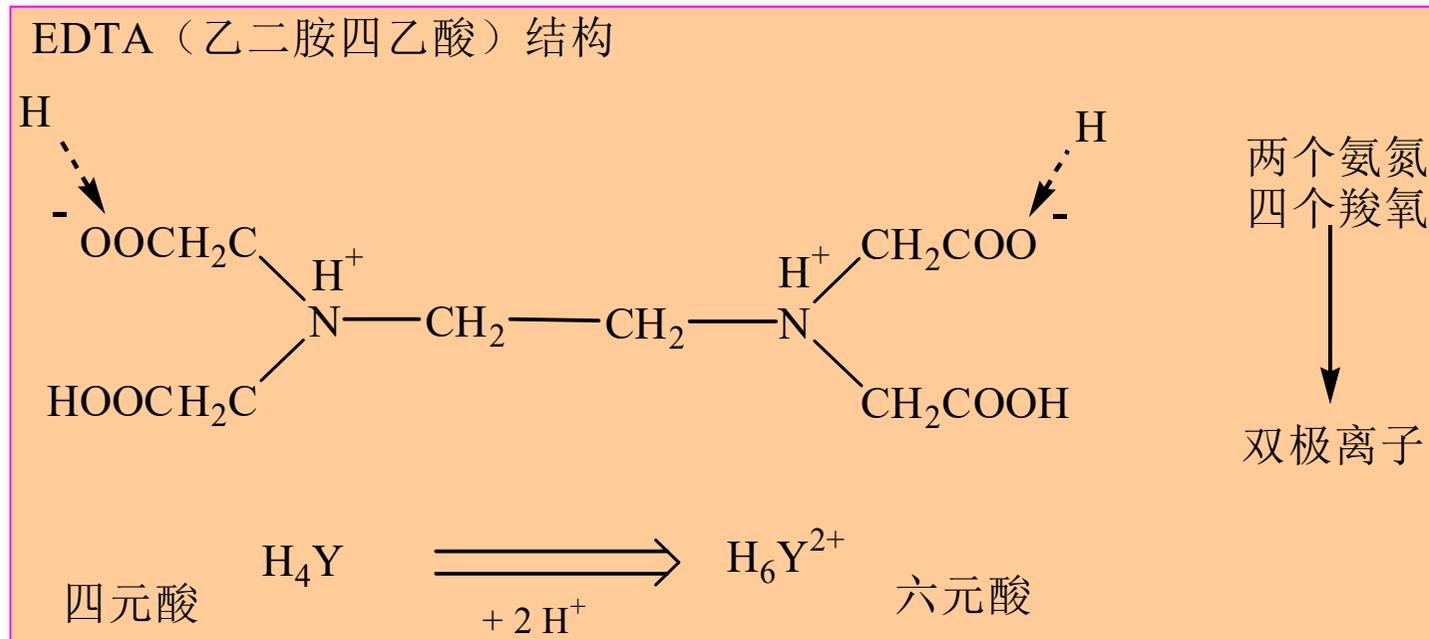
5.1.1 配位滴定法

- 1. 配位滴定法：以配位反应为基础的滴定分析法。
- 2. 作为配位滴定的反应必须符合的条件：
 - ① 生成的配合物要有确定的组成，即中心离子与配位剂严格按一定比例配合。
 - ② 生成的配合物要有足够的稳定性。
 - ③ 配位反应速度要足够快。
 - ④ 有指示终点到达的指示剂或其它指示终点的方法。

5.1.2 EDTA与金属离子的配合及其稳定性

1. EDTA特点:

- 1) 反应速度快
- 2) 反应彻底, 一步完成(1:1), 无分级络合现象
- 3) 生成的络合物易溶于水

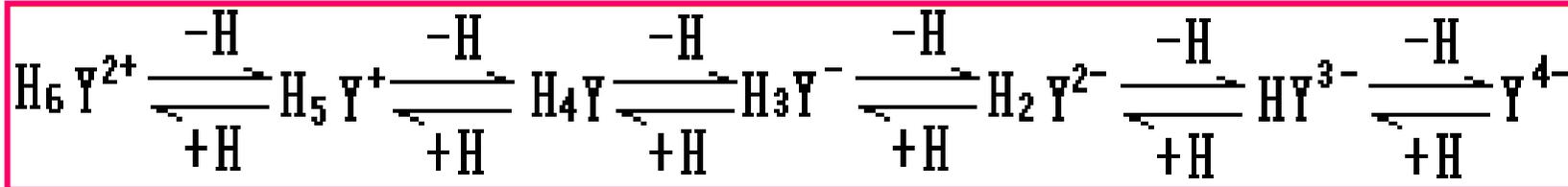


2. EDTA的物理性质

- (1) 溶于水，22℃时的溶解度为0.02g/100mL；
- (2) 难溶于酸和一般有机试剂；
- (3) 易溶于氨溶液、苛性碱溶液中；
- (4) 乙二胺四乙酸二钠 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，也称为EDTA。
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ：白色结晶状粉末，无臭无味，无毒，稳定。室温下饱和溶液的浓度为 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，中性， $\text{pH} = 4.7$ 。

3 . EDTA在溶液中的存在形式

在高酸度条件下，EDTA是一个六元弱酸，在溶液中存在有六级离解平衡和七种存在形式：



不同pH值下EDTA的主要存在型体

pH	EDTA主要存在型体
<0.9	H_6Y^{2+}
0.9~1.6	H_5Y^+
1.6~2.0	H_4Y
2.0~2.7	H_3Y^-
2.7~6.2	H_2Y^{2-}
6.2~10.3	HY^{3-}
>10.3	Y^{4-}

4. EDTA与金属离子配位的特点：

(1)广泛，EDTA几乎能与所有的金属离子形成配合物；

(2)稳定，与三、四价金属离子和大多数两价金属离子形成配合物时， $\lg K > 15$ ；

(3)配合比简单，一般为1 : 1；

二价金属离子： $M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons 2H^+ + MY^{2-}$ 1:1

三价金属离子： $M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons 2H^+ + MY^-$ 1:1

四价金属离子： $M^{4+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons 2H^+ + MY$ 1:1



- ∞ 碱金属离子: $\lg K_{MY} < 3$
- ∞ 碱土金属离子: $\lg K_{MY} 8 \sim 11$
- ∞ 过渡金属离子: $\lg K_{MY} 15 \sim 19$
- ∞ 高价金属离子: $\lg K_{MY} > 20$

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

5、有色EDTA螯合物

具有稠环（五元环，六元环）结构的配合物称为螯合物，具有很高的稳定性能。五元或六元稠环的螯合物稳定性，远高于其他环状配合物，很多螯合物具有鲜明的颜色。

螯合物	颜色	螯合物	颜色
CoY^{2-}	紫红	Fe(OH)Y^{2-}	褐
CrY^-	深紫	FeY^-	黄 (pH≈6)
Cr(OH)Y^{2-}	蓝 (pH>0)	MnY^{2-}	紫红
CuY^{2-}	蓝	NiY^{2-}	蓝绿

6. EDTA配合物特点:

- 1) 广泛配位性→五元环螯合物→稳定、完全、迅速
- 2) 具6个配位原子，与金属离子多形成1: 1配合物
- 3) 与无色金属离子形成的配合物无色，利于指示终点与有色金属离子形成的配合物颜色更深

5.2 配位平衡

5.2.1 配合物的稳定常数

1、稳定常数



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

➤ 讨论： K_{MY} ↑ 大，配合物稳定性 ↑ 高，配合反应完全

某些金属离子与EDTA的形成常数

IgK	IgK	IgK	IgK
Na⁺	Mg²⁺ 8.7	Fe²⁺ 14.3	Hg²⁺ 21.8
1.7	Ca²⁺ 10.7	La³⁺ 15.4	Th⁴⁺ 23.2
		Al³⁺ 16.1	Fe³⁺ 25.1
		Zn²⁺ 16.5	Bi³⁺ 27.9
		Cd²⁺ 16.5	ZrO²⁺ 29.9
		Pb²⁺ 18.0	
		Cu²⁺ 18.8	

2 溶液中金属离子各级配合物的分布

金属离子还能与其它配位剂L发生逐级配位，生成[ML]、 [ML₂]， …， [ML_n]，将逐级稳定常数相乘，就得到各级累积稳定常数 β_n



$$\text{一级稳定常数 } K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$



$$\text{二级稳定常数 } K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$



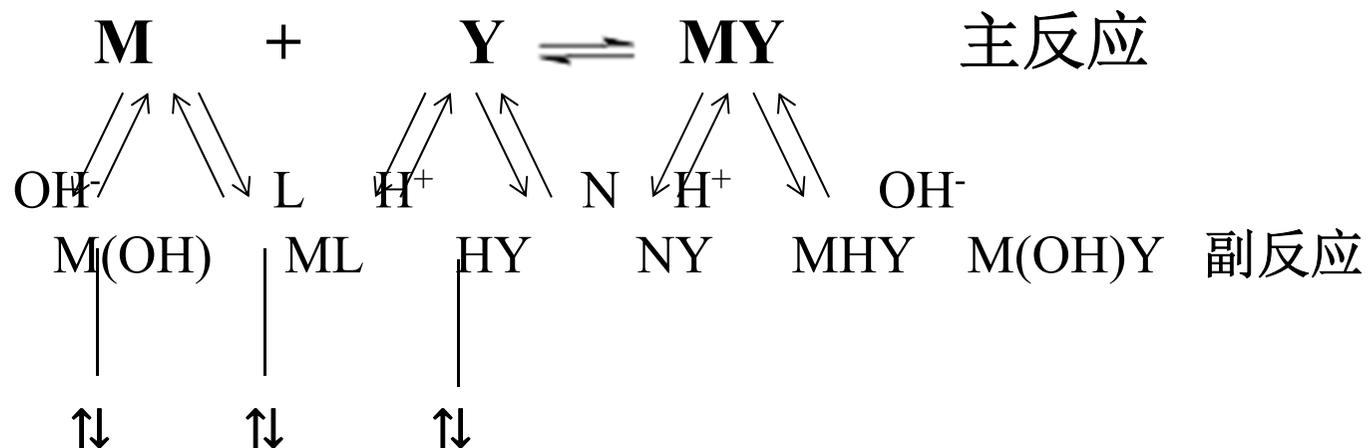
$$n\text{级稳定常数 } K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

$$\text{一级累积稳定常数 } \beta_1 = K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$\text{二级累积稳定常数 } \beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$\text{总累积稳定常数 } \beta_n = K_1 K_2 \wedge K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

5.2.2 配位反应中的主反应和副反应



水解效应 配位效应 酸效应 共存离子效应 混合配位效应

如果有副反应存在， K_{MY} 就不能反映M与Y配位时的实际情况。各种副反应都会对配合物的稳定性即主反应的完全程度产生影响，影响程度可用副反应系数表示。

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

5.2.3 酸效应和酸效应系数

1. 络合剂Y的副反应及副反应系数

1) 酸效应：由于 H^+ 存在使配位体参加主反应能力降低的现象。

酸效应系数($\alpha_{L(H)}$)： H^+ 引起副反应时的副反应系数。对于EDTA，用 $\alpha_{Y(H)}$

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

未与M络合的总浓度

Y的平衡浓度

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y] + \sum [H_i Y]}{[Y]}$$

$$= \frac{[Y] + \beta_1 [Y][H] + \beta_2 [Y][H]^2 + \dots + \beta_6 [Y][H]^6}{[Y]}$$

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

在一定pH值下， K_{MY} 与 $\alpha_{Y(H)}$ 之间有一系数关系，该系数大小与pH有直接关系。

$\alpha_{Y(H)}$ 越大，表示参加配位反应Y的浓度越小，副反应越严重；

$\alpha_{Y(H)}=1$ 时，表示EDTA全部以Y的形式存在，此时 $pH \geq 12$ 。

$\alpha_{Y(H)}$ 与pH的关系列表5-2，可通过表5-2查出不同pH值时的 $\lg \alpha_{Y(H)}$

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	3.4	9.70	6.8	3.55
0.4	21.32	3.8	8.85	7.0	3.32
0.8	19.08	4.0	8.44	7.5	2.78
1.0	18.01	4.4	7.64	8.0	2.26
1.4	16.02	4.8	6.84	8.5	1.77
1.8	14.27	5.1	6.45	9.0	1.29
2.0	13.51	5.4	5.69	9.5	0.83
2.4	12.19	5.8	4.98	10.0	0.45
2.8	11.09	6.0	4.65	11.0	0.07
3.0	10.60	6.4	4.06	12.0	0.00

例1 计算 pH5.00时EDTA的 $\alpha_{Y(H)}$

解: $\alpha_{Y(H)}$

$$= 1 + [H^+] \beta_1 + [H^+]^2 \beta_2 + \dots + [H^+]^6 \beta_6$$

$$= 1 + 10^{-5.00+10.34} + 10^{-10.00+16.58} + 10^{-15.00+19.33}$$

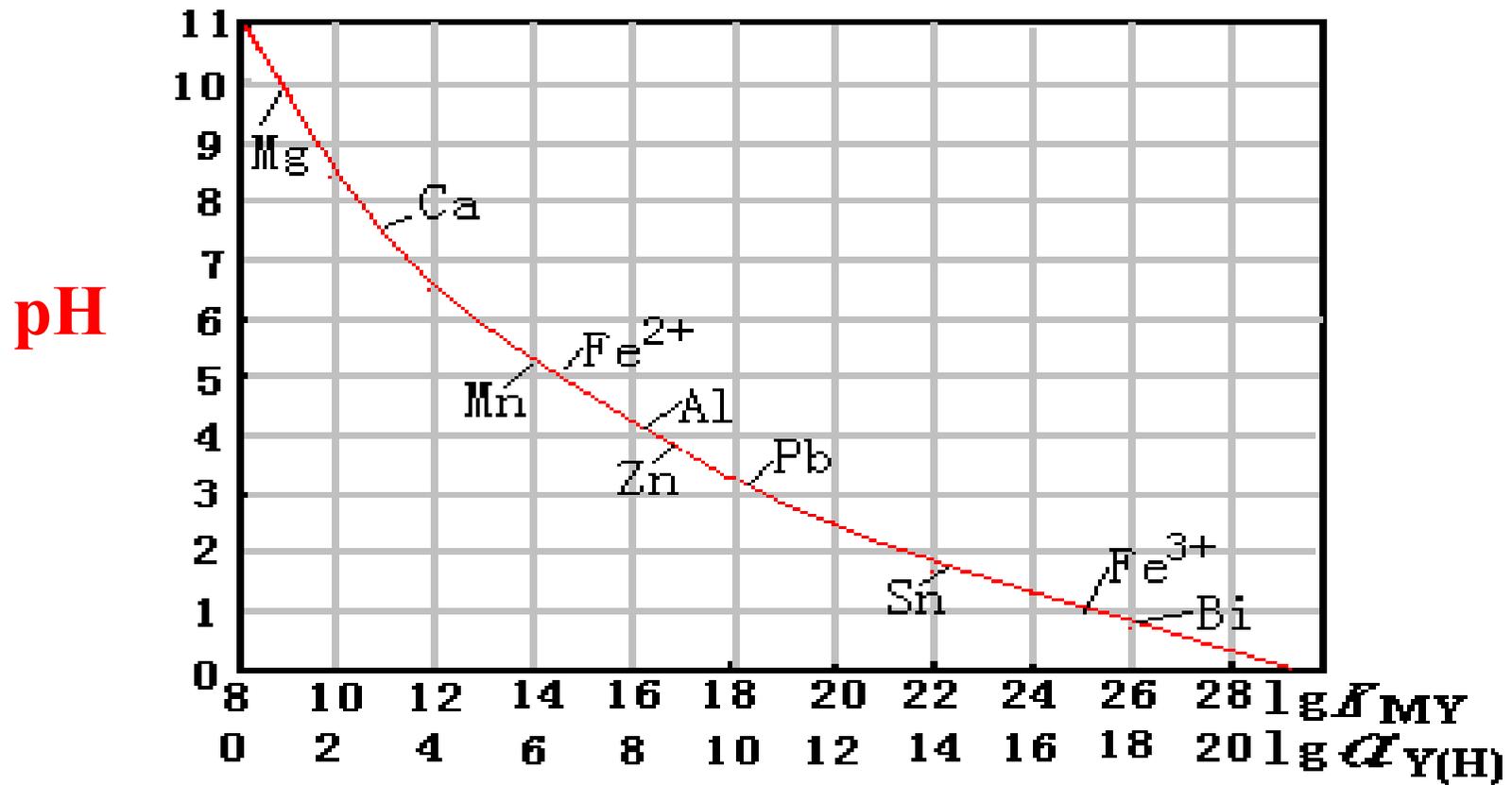
$$+ 10^{-20.00+21.40} + 10^{-25.00+23.0} + 10^{-30.00+23.9}$$

$$= \cancel{1} + 10^{5.34} + 10^{6.58} + 10^{4.33} + \cancel{10^{1.40}} + \cancel{10^{-2.0}} + \cancel{10^{-6.1}}$$

$$= 10^{6.60}$$

$$\lg \alpha_{Y(H)} = 6.60$$

2. 酸效应曲线



3.酸效应曲线的应用

- ✎ 确定金属离子单独进行滴定时，所允许的最低 pH_{\min} 值（最高酸度）。
- ✎ 从曲线上可以看出，在一定的pH范围内，什么离子可被滴定，什么离子有干扰；
- ✎ 利用控制溶液酸度的方法，在同一溶液中进行选择滴定或连续滴定。
- ✎ 利用金属离子形成氢氧化物沉淀的溶度积 K_{sp} ，求出滴定的最大值 pH_{\max} ；
- ✎ 还要考虑指示剂的使用的pH范围。

5.2.4 在酸效应下配合物的条件稳定常数

∞ pH越小 $\alpha_{Y(H)}$ 越大，即 $[Y]$ 越低。

∞ 酸度不同，EDTA与金属离子的配合能力就不同了。

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

$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M] \cdot \frac{[Y]}{\alpha_{Y(H)}}}$$

∞ 设定 $K'_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$

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

∞ 式中 K'_{MY} 称为条件稳定常数，随酸度增大而减小。

5.2.5 配位反应的完全程度及允许最小pH值

- 根据滴定分析完全度必须满足大于99.9%的要求，设金属离子和EDTA的初始浓度为： $C_M=C_Y=C$
- 完全反应后，所生成的配合物MY的平衡浓度为：

$$[M_Y'] = \frac{1}{2}C \approx C$$

- 剩余的M和Y的平衡浓度为：

$$[M'] = [Y'] \leq \frac{C}{1000}$$

∞ 根据平衡关系式:

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

∞ 满足完全反应的条件必须是:

$$K'_{MY} \geq \frac{C}{\frac{C}{1000} \cdot \frac{C}{1000}} = \frac{10^6}{C}$$

∞ 即 $K'_{MY} \cdot C \geq 10^6$

∞ 通常滴定分析中, 取 $C \approx 0.01$ mol · L⁻¹

∞ 所以, $K'_{MY} \geq 10^8$

也就是说满足配位反应完全的条件是：

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

由于EDTA的酸效应造成配位反应条件稳定常数下降，为保证配位滴定反应完全，不同金属离子存在着各自完全反应允许最小pH值问题。

根据 $\log K'_{MY} = \log K_{MY} - \log \alpha_{Y(H)} \geq 8$

即： $\log \alpha_{Y(H)} \leq \log K_{MY} - 8$

从表5-2查出该 $\log \alpha_{Y(H)}$ 所对应的pH，即是准确测定该金属离子所允许的最小pH值。

5.2.6 金属离子的副反应及其副反应系数 α_M

金属离子除了与EDTA主反应外，还能与羟基和其他辅助配位剂发生配位反应，并且多数是逐级配位反应，分别叙述如下：

1. 金属离子的辅助配位效应及副反应系数 $\alpha_{M(L)}$

在配位滴定中，常常为了控制反应条件（如控制溶液的pH值或掩蔽干扰离子等）而引入一些其他试剂（如 NH_3 、乙酰丙酮、柠檬酸等辅助配位剂），它们常常会跟金属离子发生不同程度配位反应，并且往往是逐级配位反应，如 NH_3 能与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等生成 $[\text{M}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 、 $[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ …… $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等配合物，使金属离子参加主反应浓度降低即主反应能力下降。这种现象称作金属离子的辅助配位效应，副反应系数为：

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]}$$

其中：为除了生成MY以外的金属离子的总浓度； $[M]$ 为游离金属离子浓度。

- 注意：此讨论中，假定金属离子未与OH-发生副反应。
- 根据溶液中金属离子各级配合物的分布公式：

∞

$$[M'] = [M] (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

- 即得：

∞

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n$$

- 其中：[L]为辅助配位剂的游离浓度（不是总浓度！）；
- 为金属离子与辅助配位剂的累积稳定常数。

2. 金属离子的羟基配位效应及副反应系数 $\alpha_{M(OH)}$

在溶液中，很多金属离子还能与OH⁻形成逐级配合物如Fe(OH)²⁺、Fe(OH)₂、Fe(OH)₃等，这一类副反应称为羟基配位效应。副反应系数为：

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]}$$

这里 $[M']$ 为金属离子的游离浓度和该金属离子与OH⁻形成各级羟基配合物浓度之和。此讨论假定金属离子未发生辅助配位效应。

不同金属离子在不同pH条件下与OH⁻形成各级羟基配合物的副反应系数 $\alpha_{M(OH)}$ 列于附表中。

∞ 3. 金属离子的总副反应系数 α_M

∞ 当金属离子上述两种副反应同时存在时，总副反应系数为：

$$\begin{aligned}\alpha_M &= \frac{[M']}{[M]} \\ &= \frac{([M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n] + [MA] + [MA_2] + \cdots + [MA_m])}{[M]} \\ &= \frac{[M]}{([M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n])} \\ &\quad + \frac{[M]}{[M] + [MA] + [MA_2] + \cdots + [MA_m]} - \frac{[M]}{[M]} \\ &= \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(A)} - 1\end{aligned}$$

∞ 假若溶液中有两种络合剂 L_1 、 L_2 、 $\dots\dots$ 、 L_n 共存

$$\begin{aligned}
 \alpha_M &= \frac{[M']}{[M]} \\
 &= \frac{([M] + [ML_1] + [ML_{12}] + \dots + [ML_{1n}] + \dots + [ML_{n1}] + [ML_{n2}] + \dots + [ML_{nn}])}{[M]} \\
 &= \frac{[M] + [ML_{11}] + [ML_{12}] + \dots + [ML_{1n}]}{[M]} \\
 &\quad + \dots + \frac{[M] + [ML_{n1}] + [ML_{n2}] + \dots + [ML_{nn}]}{[M]} - \frac{(n-1)[M]}{[M]} \\
 &= \alpha_{M(L_1)} + \alpha_{M(L_2)} + \dots + \alpha_{M(L_n)} - (n-1)
 \end{aligned}$$

5.2.7 EDTA的干扰离子副反应及副反应系数 $\alpha_{Y(N)}$

溶液中如有两种金属离子存在，待测离子为M，另一种离子N即为干扰离子。与金属离子副反应系数 α_M 的推导过程相似，EDTA的副反应系数 α_Y 的计算式为：

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

$\alpha_{Y(N)}$ 即为EDTA的干扰离子副反应系数。 $\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y']}{[Y]}$

其中， $[Y']$ 为没有酸效应情况下，溶液中除生成MY外剩余的EDTA总浓度；

$[Y']$ 为游离的EDTA平衡浓度。因此，

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

5.2.8 EDTA配位滴定总条件稳定常数计算式



$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{\frac{[MY']}{\alpha_{MY}}}{\frac{[M']}{\alpha_M} \times \frac{[Y']}{\alpha_Y}} = \frac{[MY']}{[M'][Y']} \times \frac{\alpha_M \alpha_Y}{\alpha_{MY}}$$

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

$$K_{MY} = K'_{MY} \times \frac{\alpha_M \alpha_Y}{\alpha_{MY}}$$

1. 条件稳定常数

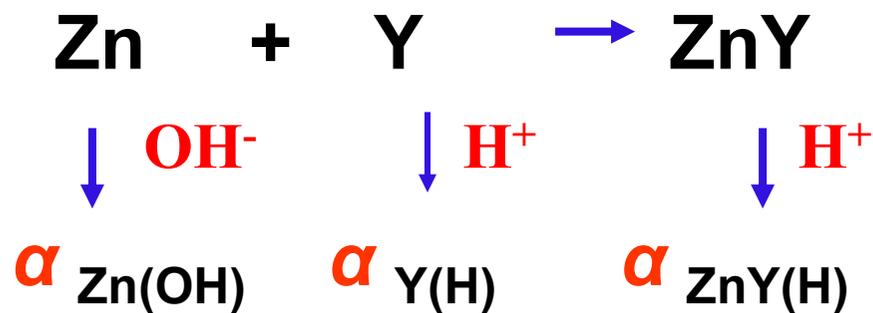
$$K'_{MY} = K_{MY} \times \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y}$$

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

∞ 在许多情况下, MY的副反应可以忽略

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

例6 计算pH2.00和5.00时的 $\lg K'_{ZnY}$



$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} + \lg \alpha_{ZnHY} - \lg \alpha_{Zn(OH)} - \lg \alpha_{Y(H)}$$

$$\lg K_{ZnY} = 16.5, \lg K^H_{ZnHY} = 3.0$$

$$\lg \alpha_{Y(H)} = 13.8, \lg \alpha_{Zn(OH)} = 0$$

pH=2.00

$$\alpha_{\text{ZnY(H)}} = 1 + [\text{H}^+] K_{\text{ZnHY}}^{\text{H}} = 1 + 10^{-2.0+3.0} = 10^{1.0},$$
$$\lg \alpha_{\text{ZnY(H)}} = 1.0$$

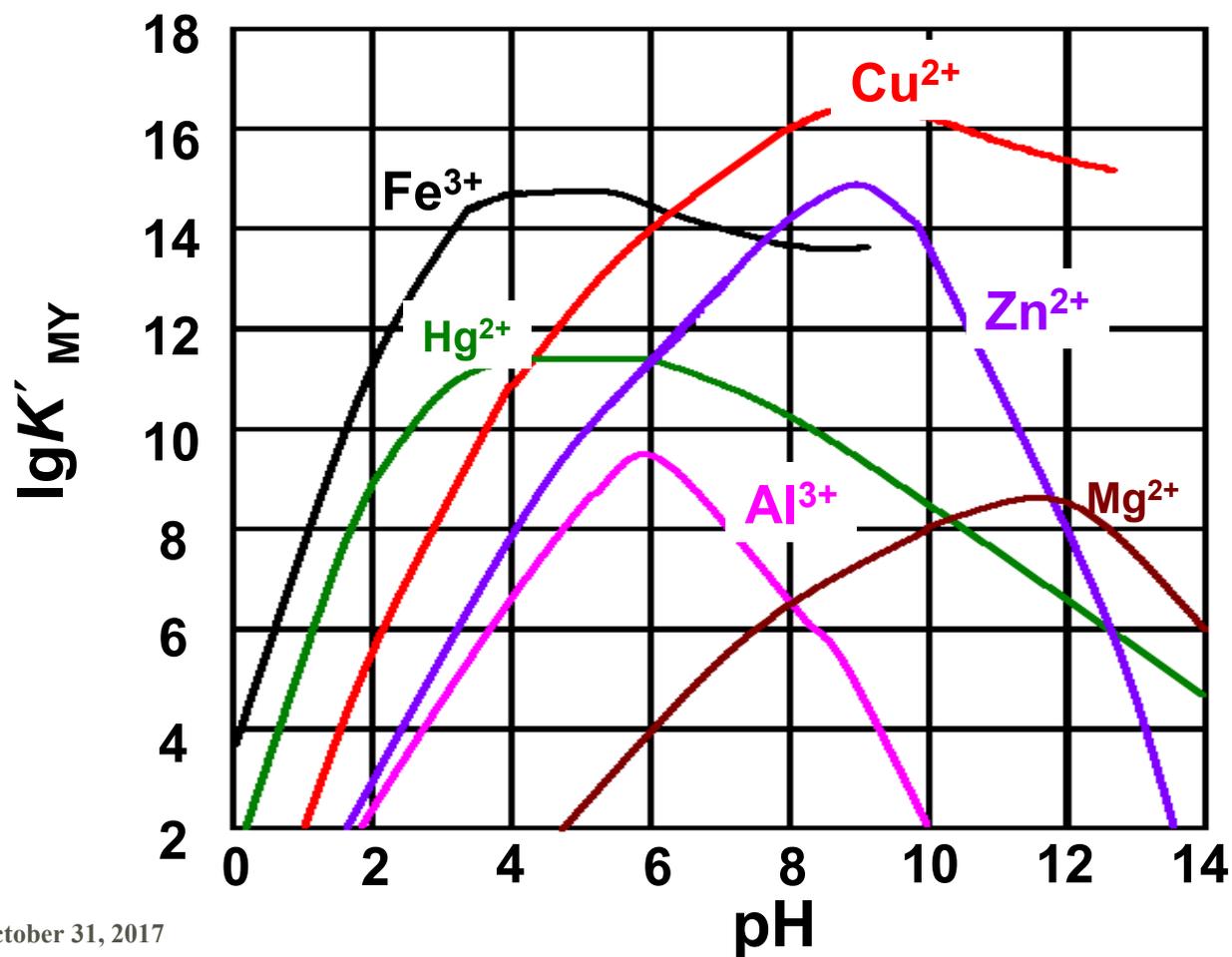
$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} + \lg \alpha_{\text{ZnHY}} - \lg \alpha_{\text{Zn(OH)}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}}$$
$$= 16.5 + 1.0 - 0.0 - 13.8 = 3.7$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 9.9$$

pH=5.00

$$\lg \alpha_{\text{ZnY(H)}} = 0, \quad \lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 6.6, \quad \lg \alpha_{\text{Zn(OH)}} = 0$$

$\lg K'_{MY} \sim \text{pH}$ 曲线



$$\lg K_{FeY^-} = 25.1$$

$$\lg K_{CuY^{2-}} = 18.8$$

$$\lg K_{AlY^-} = 16.1$$

5.3 配位滴定曲线

5.3.1、滴定曲线的绘制

∞ 酸碱滴定法将滴定过程分为四个阶段，即滴定前、滴定开始至计量点前、计量点时、计量点后四个阶段，计算溶液的pH值及其变化规律；对配位滴定可以采取类似的办法，分同样四个阶段计算溶液中金属离子的浓度变化，并绘制滴定曲线。

∞ 以EDTA的加入量为横坐标，以金属离子浓度的负对数即pM为纵坐标作图，即得滴定曲线。由滴定曲线可以看出在化学计量点附近出现了滴定突跃。滴定突跃的大小，主要取决于 K_{MY} 的大小，当 K_{MY} 后，滴定曲线就看不到突跃了。在pH = 5.50时，以0.02000 mol · L⁻¹ EDTA 标液滴定20.00 mL 0.02000 mol · L⁻¹ Zn²⁺ 溶液，讨论过程中pZn 的变化情况为例。

∞ 若只考虑酸效应

$$\log K'_{ZnY} = \log K_{ZnY} - \log \alpha_{Y(H)} = 16.50 - 5.65 = 10.85$$

∞ 则 $\log K'_{ZnY} = 10^{10.85}$

∞ 1. 滴定前: $C_{Zn^{2+}} = 0.02000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

∞
$$pZn = 1.70$$

∞ 2. 计量点前: 设加入19.98 mL的EDTA (99.9%)

∞
$$C_{Zn^{2+}} = 0.02000 \times \frac{0.02}{20.00 + 19.98} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

∞
$$pZn = 5.00$$

∞ 3. 计量点时: Zn^{2+} 几乎全部来自ZnY的离解, 则:

∞
$$C_{ZnY} = 0.02000 \times \frac{20.00}{20.00 + 20.00}$$

$$= 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由 $K'_{ZnY} = \frac{C_{ZnY}}{C_{Zn^+} \cdot C_{Y'}}$ 计量点时, $C_{Zn} = C_{Y'}$

ZnY稳定, 所以 $C_{ZnY} = C_{Zn'} - C_{Zn} \approx C_{Zn'}$

则 $C_{Zn} = \sqrt{\frac{C_{Zn}}{K'_{ZnY}}}$

∞

∞

∞ (若滴定剂和被测物质浓度相等, 则 c_{Zn} , 为金属离子初始浓度的一半)

$$pZn = \frac{1}{2} [\lg K'_{ZnY} + p(c_{Zn})]$$

∞ $pZn = 6.42$

4. 计量点后：过量Y⁴⁻抑制了ZnY的离解，所以ZnY的浓度可近似认为仍有 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

设加入20.02mL的EDTA，则：

$$c_Y = 0.02000 \times \frac{0.02}{20.00 + 20.02} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{Zn^{2+}} = \frac{c_{ZnY}}{c_Y} \times \frac{1}{K'_{ZnY}}$$

$$c_{Zn} = \frac{1.00 \times 10^{-2}}{1.00 \times 10^{-5} \times 10^{10.85}} = 10^{-7.85}$$

$$pZn = 7.85$$

按上述各步同样的方法，可求出不同滴定剂加入体积时的 pZn 值，作 pZn --VEDTA 曲线即滴定曲线。

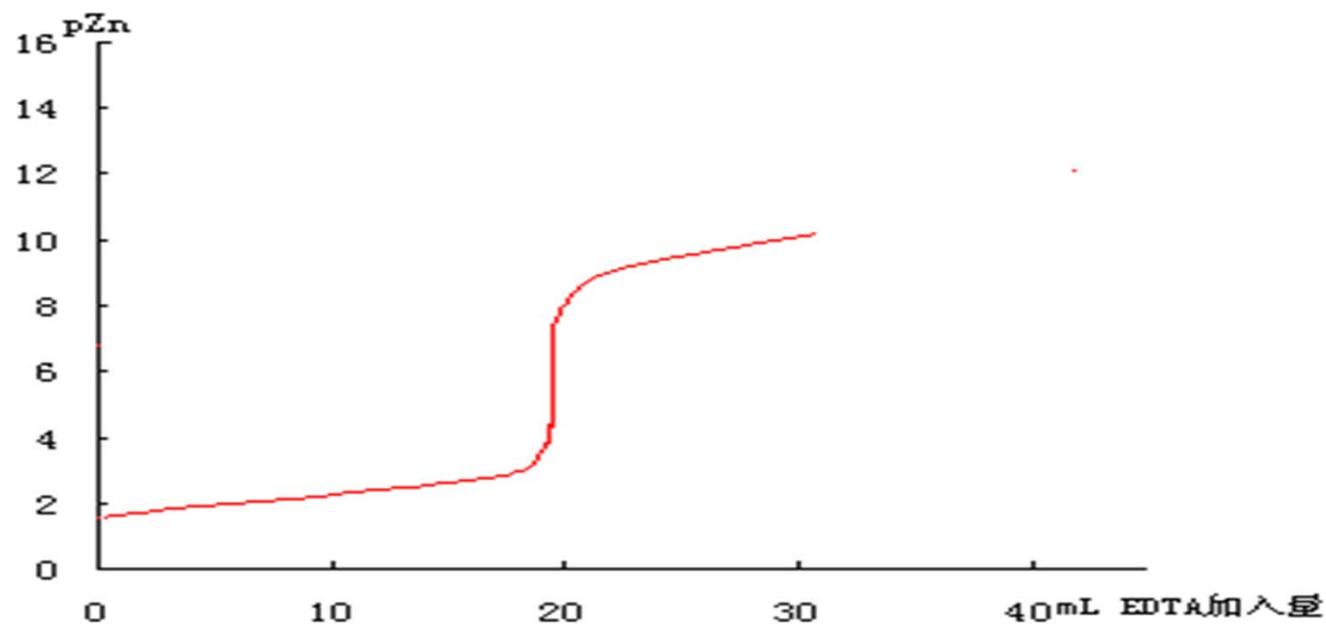


图5-2 EDTA滴定Zn的滴定曲线

($pH=5.0$, $EDTA 0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $Zn^{2+} 0.0200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

5.3.2 影响配位滴定突跃范围大小的因素

- 1. 突跃大小值随pH值变化而变化，pH值越大突跃范围越大；pH值越小，突跃范围越小。
 - 2. 越大，突跃范围越大。
 - 3. 金属离子起始浓度越大，突跃范围越大。
- 因此在滴定时要选择合适的条件同时，还要考虑指示剂颜色同pH的关系。

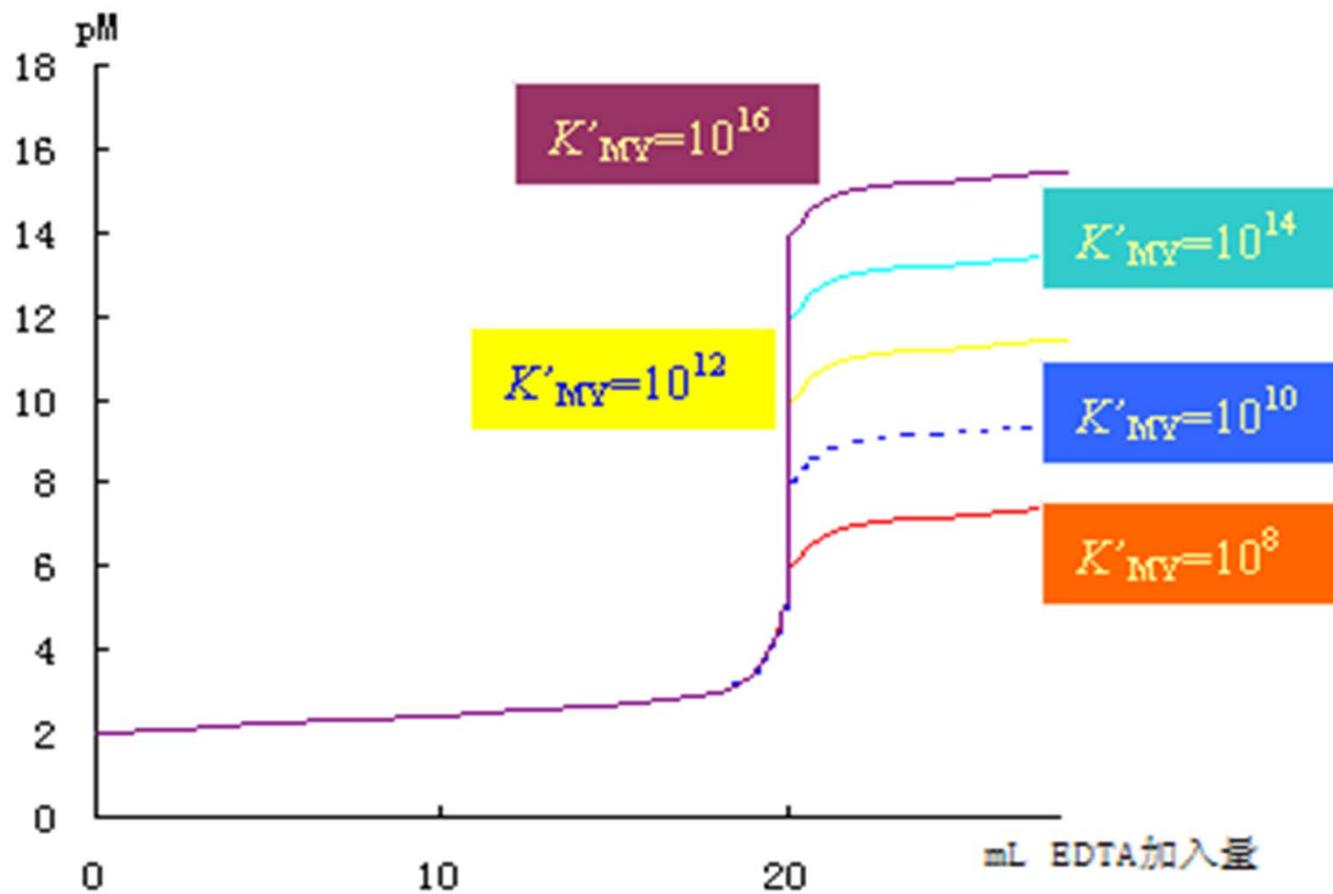


图5-3 用 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA滴定 $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 金属离子（形成1:1MY）的滴定曲线

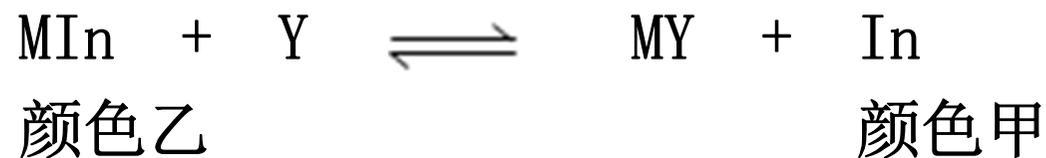
5.4 金属离子指示剂

5.4.1 金属离子指示剂的应具备的条件

- 1) 显色络合物 (MIn) 与指示剂 (In) 的颜色应显著不同。
- 2) 显色反应灵敏、快速, 有良好的变色可逆性。
- 3) 显色络合物的稳定性要适当。
- 4) 金属离子指示剂应比较稳定, 便于贮存和使用。

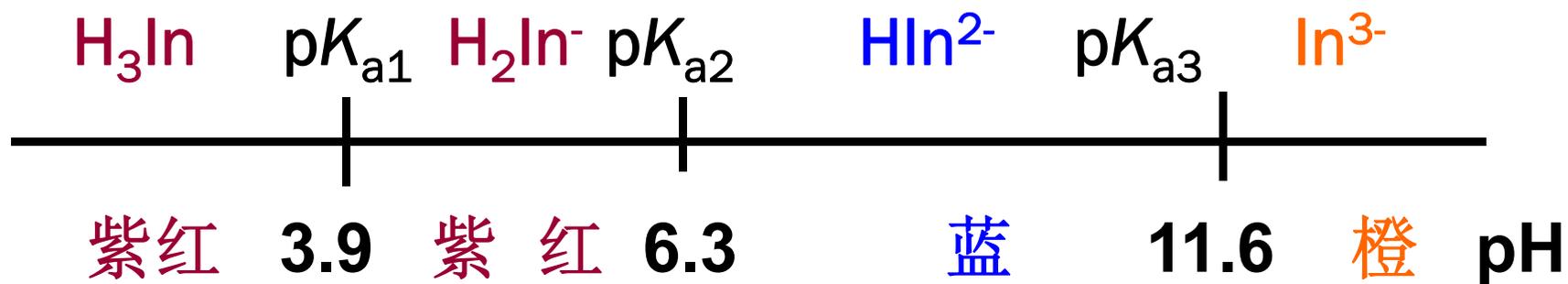


滴入EDTA时金属离子逐步被配合，当达到反应的化学计量点时，已与指示剂配合的金属离子被EDTA夺出，释放出指示剂。



要求：(1)指示剂与显色络合物颜色不同；
 (2)显色反应灵敏、迅速、变色可逆性好；
 (3)稳定性适当， $K_{\text{f}} MIn < K_{\text{f}} MY$ 。

例指示剂铬黑T(eriochromeblack T-EBT) EBT本身是酸碱物质



HIn^{2-} -蓝色 --- MIn^- -红色

EBT使用pH
范围：7—10

5.4.2 指示剂的封闭

当金属指示剂与某些金属离子形成更稳定配合物时，达到化学计量点后，过量EDTA并不能夺取金属指示剂有色配合物中金属离子，从而使指示剂在化学计量点附近没有颜色变化，这种现象称为指示剂的封闭。

即 $K_{MIn} > K_{MY}$ ，则封闭指示剂 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属离子对铬黑T (EBT)、二甲酚橙(XO)有封闭作用。另外，如果 K_{MIn} 太小，使终点提前。

例如：用EDTA滴定 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 测定水的硬度。 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等离子的存在对测定有干扰，若加入三乙醇胺使之与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 离子形成更稳定的配合物，则 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子就不会干扰测定，使封闭现象消失。

5.4.3 常用金属指示剂

∞ 在化学计量点附近，被滴定金属离子的pM产生突跃，要求指示剂能在此突跃范围内发生颜色变化。



$$K_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

常用金属指示剂

指示剂	pH范围	In	MIn	直接滴定M
铬黑T (EBT)	7-10	蓝	红	Mg ²⁺ Zn ²⁺
二甲酚橙 (XO) (6元酸)	< 6	黄	红	Bi ³⁺ Pb ²⁺ Zn ²⁺
磺基水杨酸 (SSa1)	1.5- 2.5	无	紫 红	Fe ³⁺
钙指示剂	10-13	蓝	红	Ca ²⁺
PAN (Cu-PAN)	2-12	黄	红	Cu ²⁺ (Co ²⁺ Ni ²⁺)

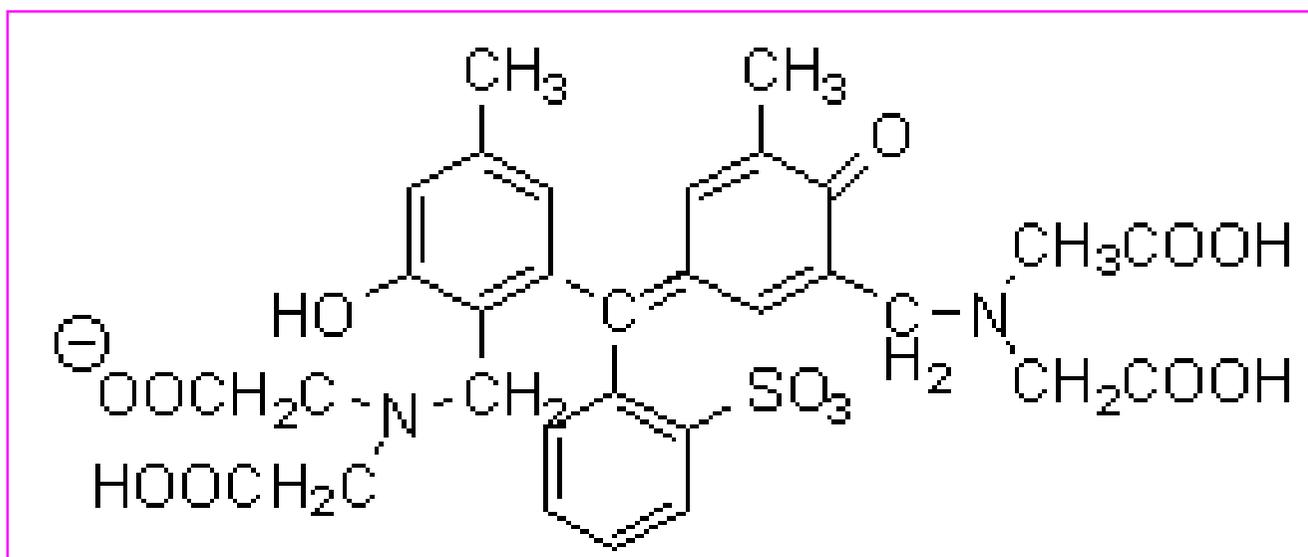
2.二甲酚橙



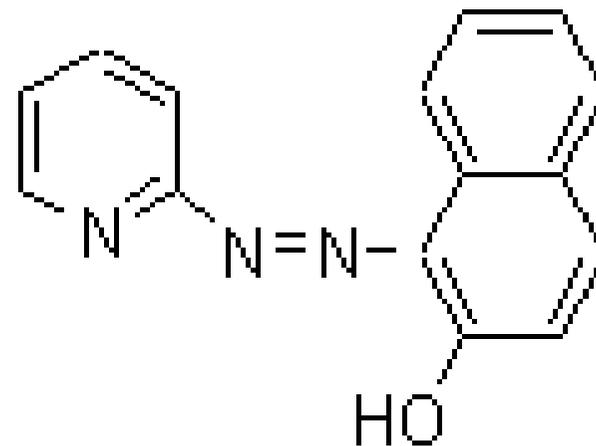
∞ 黄色 红色

∞ 它与金属离子形成的络合物为红紫色， Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 封闭作用。

∞ 使用范围： $\text{pH} < 6$ 的酸性溶液



3. PAN (pyridine azo (2-hydroxyl) naphthol)



☞

☞ $pK_{a1} = 1.9$ $pK_{a2} = 12.2$

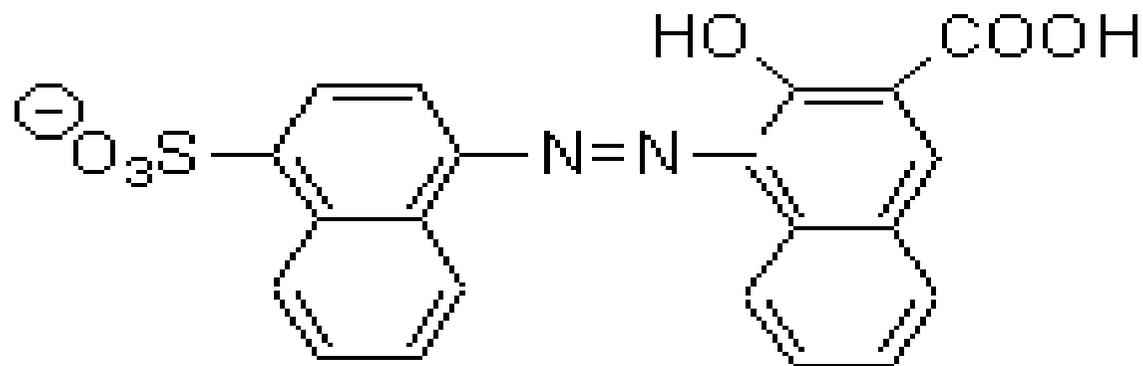


☞ 黄色 黄色 淡红色

☞ 它与金属离子形成的络合物为红色， Ni^{2+} 封闭作用。

☞ 使用范围： $pH 1.9 \sim 12.2$

4. 钙指示剂



- ∞ $pK_{a1} = 7.4$ $pK_{a2} = 13.5$
- ∞ $H_2In^- \rightleftharpoons HIn^{2-} \rightleftharpoons In^{3-} + H^+$
- ∞ 酒红色 蓝色 酒红色
- ∞ 它与金属离子形成的络合物为红色，
 Ca^{2+} , Fe^{3+} 和 Al^{3+} 封闭作用.
- ∞ 使用范围: $pH 8 \sim 11$

使用金属指示剂应注意

1. 指示剂的封闭现象

若 $K_{\text{Min}} > K'_{\text{MY}}$, 则封闭指示剂

Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 对EBT、XO有
封闭作用;

若 K_{MIn} 太小, 终点提前

2. 指示剂的僵化现象

PAN溶解度小, 需加乙醇或加热

3. 指示剂的氧化变质现象

EBT、Ca指示剂与NaCl配成固体混合物使用

5.5络合滴定方式用其应用

EDTA可以滴定大多数的金属离子，如果采用多种滴定方式，还能扩大测定范围，甚至连一些根本不能与EDTA配位的离子也能用配位滴定法测定。另外，改变滴定方法，还可以提高配位滴定的选择性，配位滴定的方式有四种。

∞ 5.5.1 直接滴定法

∞ 滴定条件:

- ∞ 1. $\lg K_{MY} \geq 8$
- ∞ 2. 反应速度快
- ∞ 3. 有合适指示剂，无封闭现象
- ∞ 4. 被测离子不水解

例 水硬度的测定： Ca^{2+} 、 Mg^{2+}

$$\lg K_{\text{CaY}}=10.7 \quad \lg K_{\text{Ca-EBT}}=5.4$$

$$\lg K_{\text{MgY}}=8.7 \quad \lg K_{\text{Mg-EBT}}=7.0$$

在 $\text{pH}=10$ 的氨性缓冲溶液中，EBT为指示剂，测
 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量；

$\text{pH}>12$ ， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，用钙指示剂，测 Ca^{2+} 量

例 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 的连续滴定

∞ Bi^{3+} ： $\text{pH} \sim 1$ ，二甲酚橙作指示剂

∞ Pb^{2+} ： $\text{pH} 5 \sim 6$ ，二甲酚橙作指示剂

- ∞ 在下列情况下，不能采用直接滴定法：
- ∞ (1)待滴定离子不与EDTA反应（如 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ）或所生成的配合物不稳定（如 K^+ 、 Na^+ ）。
- ∞ (2)待测离子虽能与EDTA反应生成稳定的配合物，但缺少变色敏锐指示剂（如 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等）。
- ∞ (3)待测离子与EDTA配位速率很慢，本身又易水解或封闭指示剂的（如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等）。

∞ 5.5.2 间接滴定法

∞ 属于第(1)种情况的离子，可用间接滴定法。

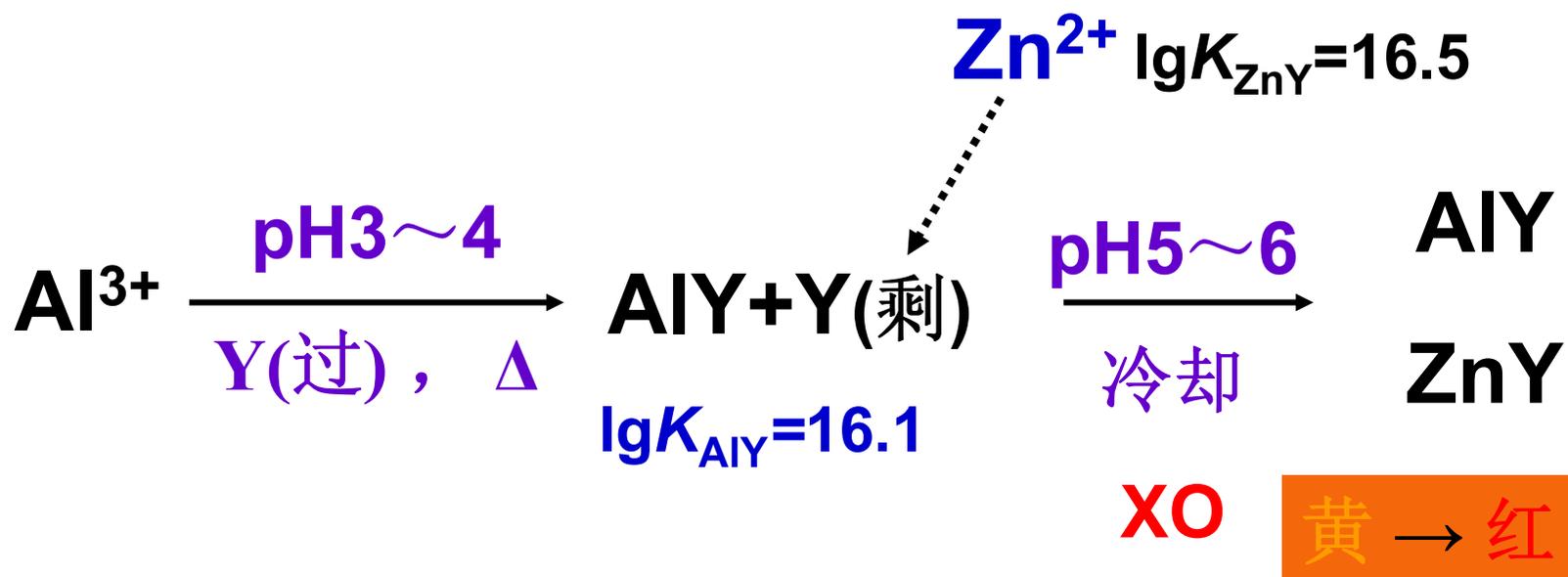
∞ 首先加入过量金属离子，使其与待测离子完全反应，再用EDTA滴定剩余的

∞ 金属离子，如测非金属离子： PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 。

5.5.3 返滴定法

- ∞ 在试液中先加入已知过量的EDTA标准溶液，用另一种金属盐类的标准溶液滴定过量的EDTA，根据两种标准溶液的用量和浓度，即可求得被测物质的含量。
- ∞ 返滴定法适用于下列情况：
 - ∞ 1. 采用直接滴定法，无合适指示剂，有封闭现象。
 - ∞ 2. 被测离子与EDTA的络合速度较慢。
 - ∞ 3. 被测离子发生水解等副反应，影响滴定。

例 Al^{3+} 的测定



5.5.4 置换滴定法

- 利用置换反应，置换出等物质的量的另一金属离子或EDTA，然后 滴定。
- 锡合金中Sn的测定
- 于含有 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和Sn的溶液中加入过量的EDTA将Sn(IV)一起络合，用 Zn^{2+} 标准溶液滴定过量的EDTA。然后，加入 NH_4F 选择性地把Sn从 SnY 中释放出来，再用 Zn^{2+} 标准溶液滴定释放出来的EDTA，即可求得Sn的含量。

5.5.5 络合滴定结果的计算

- ∞ 由于EDTA通常与各种金属离子以1:1络合，因此结果计算比较简单。

$$W = \frac{c_{EDTA} V_{EDTA} M_s}{m_s \times 1000} \times 100\%$$

直接滴定法应用实例

水的总硬度及钙镁含量的测定

【定义】水的硬度最初是指钙、镁离子沉淀肥皂的能力。水的总硬度指水中钙、镁离子的总浓度，其中包括碳酸盐硬度（即通过加热能以碳酸盐形式沉淀下来的钙、镁离子，故又叫暂时硬度）和非碳酸盐硬度（即加热后不能沉淀下来的那部分钙、镁离子，又称永久硬度）。

【硬度的表示方法】

硬度的表示方法尚未统一，目前我国使用较多的表示方法有两种：一种是将所测得的钙、镁折算成CaO的质量，即每升水中含有CaO的毫克数表示，单位为 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；另一种以度($^{\circ}$)计：1 硬度单位表示10万份水中含1份CaO(即每升水中含10mgCaO)， $1^{\circ} = 10\text{ppm CaO}$ 。这种硬度的表示方法称作德国度。

【工业用水和生活饮用水对水的硬度的要求】我国生活饮用水卫生标准规定以 CaCO_3 计的硬度不得超过 $450\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

第五章 小结

5.1 概述

5.2 络合平衡: 各级形成常数 K_i 、累积形成常数 β_i ; 络合反应的副反应系数 (α_Y 、 α_M 、 α_{MY}) 与条件常数 (K') 的计算。

5.3 络合滴定基本原理:

滴定曲线, 重点是化学计量点和 $\pm 0.1\%$ 时 pM' 的计算; 突跃大小与浓度、 K' 的关系, 可以准确滴定的条件 ($\lg cK' \geq 6$); 金属指示剂的作用原理, EBT、XO、SSa1、钙指示剂的应用, 指示剂的封闭、僵化及变质现象; 单一离子滴定时最高酸度与最低酸度的限制, 酸碱缓冲溶液的作用。

5.4 混合离子的选择性滴定(不计算误差):可控制酸度分步滴定的条件, 适宜酸度;

络合掩蔽及解蔽的应用; 氧化还原掩蔽法及沉淀掩蔽法的应用示例。会设计分析方案。

5.5 络合滴定的方式和应用:

直接滴定、返滴定、析出法、置换滴定、间接滴定法应用示例;

EDTA标准溶液的配制和标定, 水质对测定结果的影响。