



药品



第六章

配位滴定法

目录



第一节 配位滴定法概述



第二节 配位滴定基本原理



第三节 金属指示剂



第四节 滴定液的配制和标定与配位滴定法的应用

重点难点

- ☑ **掌握** ① EDTA的性质 ② 配位滴定条件的选择和控制 ③ 配合物的条件稳定常数
- ☑ **熟悉** 配位滴定中的酸效应，以及配位滴定准确性的判断
- ☑ **了解** 配位滴定法的应用



第一节

配位滴定法概述





一、配位滴定的概念及条件

配位滴定法：以配位反应为基础的滴定分析法

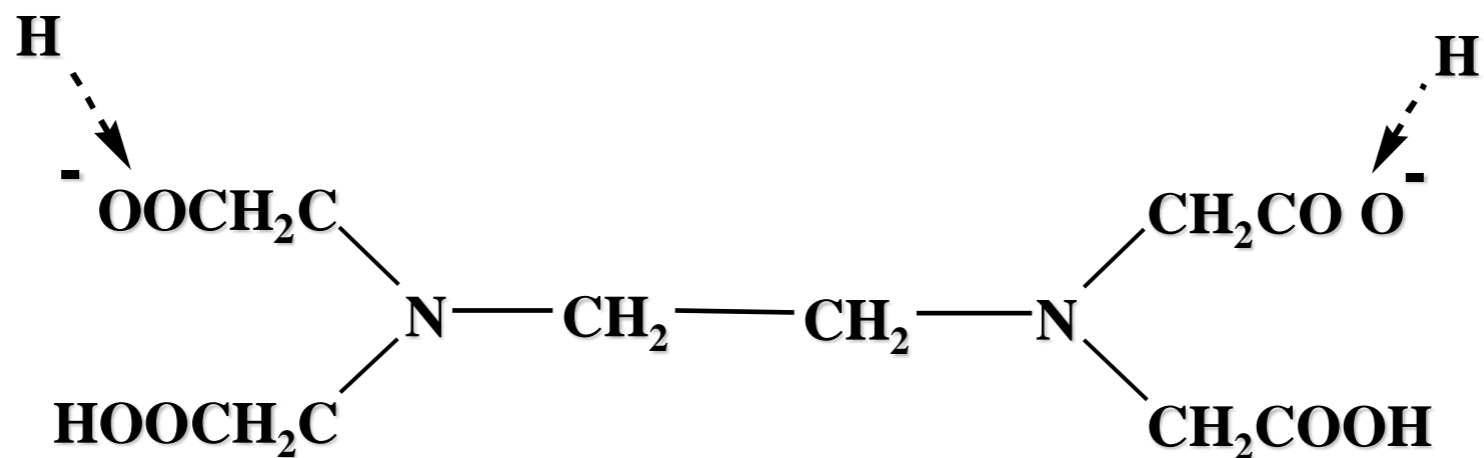
条件：

1. 生成的配合物必须稳定且可溶于水。
2. 配位反应必须按一定的计量关系进行。
3. 配位反应迅速。
4. 有适当的方法指示滴定终点。



二、EDTA的结构与性质

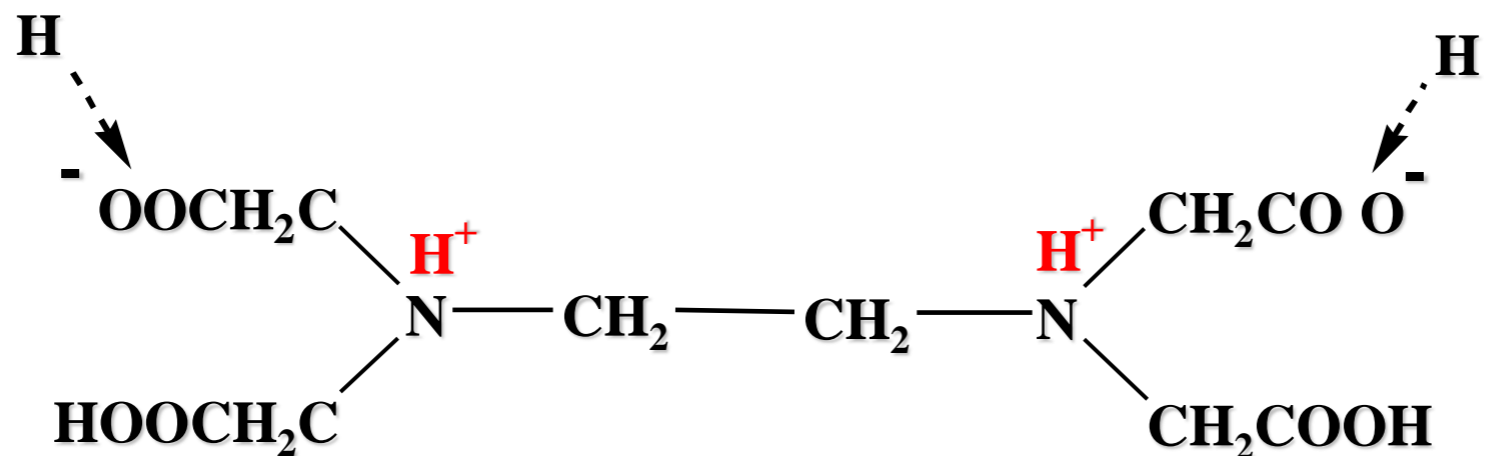
目前应用较为广泛的氨羧配位剂是乙二胺四乙酸，简称EDTA。



EDTA为四元有机弱酸，可用H₄Y表示其化学式。



三、乙二胺四乙酸在水溶液中的电离平衡

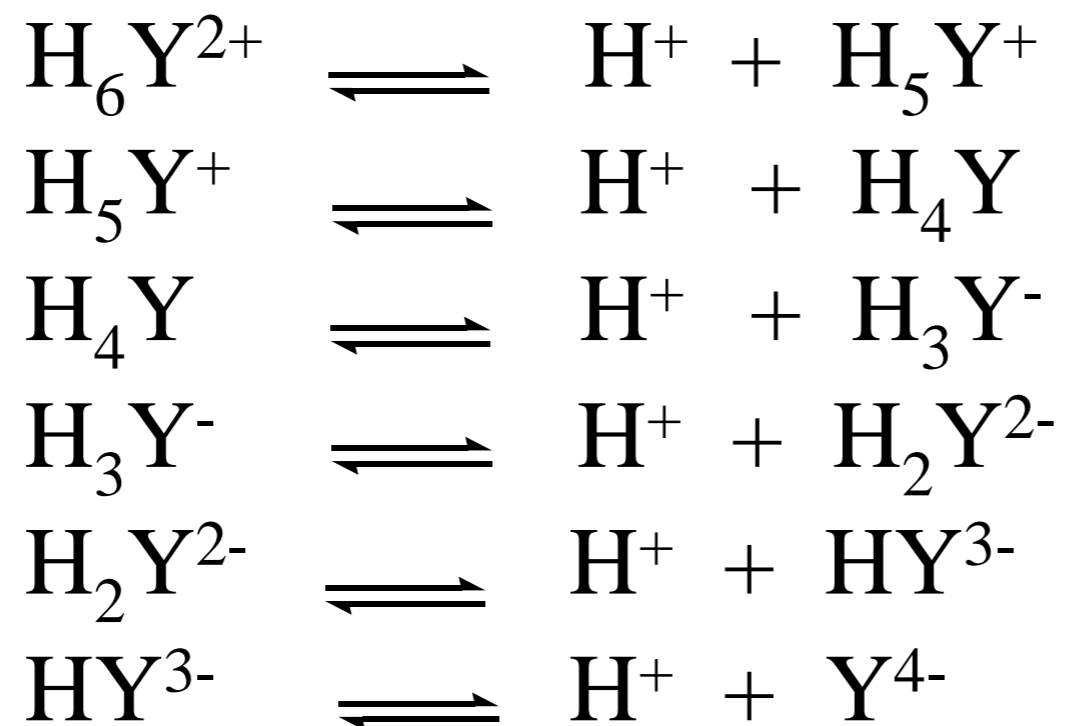


在强酸性溶液中，EDTA可看作是六元酸。



三、乙二胺四乙酸在水溶液中的电离平衡

在强酸性溶液中，EDTA可看作是六元酸，在溶液中有六级离解平衡：



只有 Y^{4-} 才能与金属离子直接生成稳定的配合物，即称为EDTA的有效离子。



四、EDTA与金属离子配位反应的特点

1. 配合物稳定
2. 计量关系简单
3. 配位反应速率快
4. EDTA与无色金属离子形成的配合物仍为无色



第二节

配位滴定基本原理





目录



一、EDTA配合物的稳定常数



二、副反应与副反应系数



三、配位滴定条件的选择



一、EDTA配合物的稳定常数





稳定常数

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

不同的金属离子与EDTA的配合物的稳定常数不同。

无外界因素影响下，可用 K_{MY} 大小判断配位反应完成的程度。

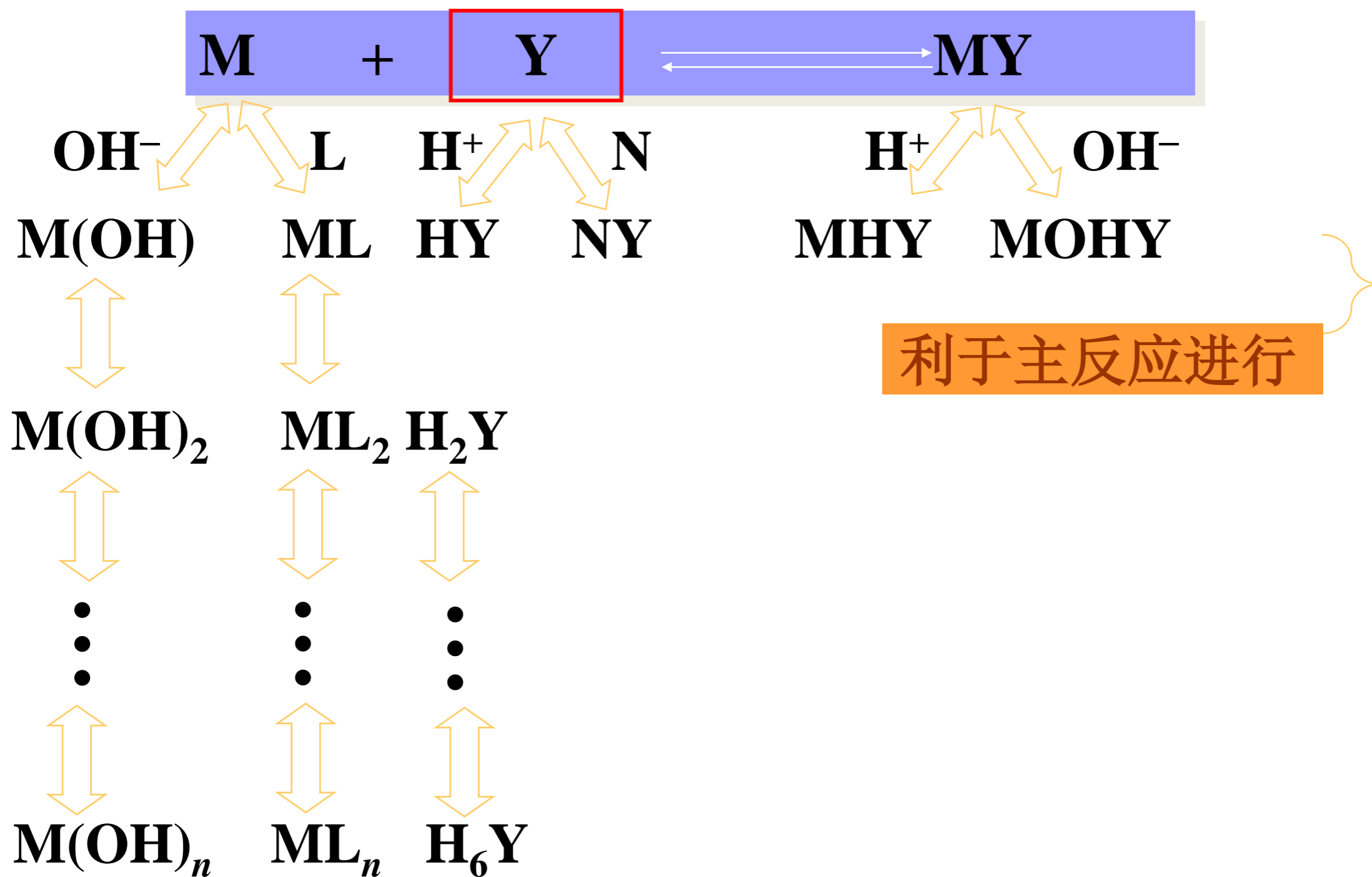


二、副反应与副反应系数





第二节 配位滴定的基本原理



不利于主反应进行



1. 酸效应及酸效应系数

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

Y' 指未参加配位反应的EDTA各种形式总浓度

Y指平衡时游离EDTA的有效离子浓度

- $\alpha_{Y(H)}$ 越大, 酸效应引起的副反应越严重
- 酸效应系数随溶液pH减小而增大



2. 配位效应及配位效应系数

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

M' 指未与Y参加反应的各种金属离子总浓度

M 指平衡时游离的金属离子浓度

➤ $\alpha_{M(L)}$ 越大，酸效应引起的副反应越严重



3. 配合物条件稳定常数

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

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



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

➤ $\alpha_{Y(H)}$ 越大, 酸效应引起的副反应越严重



三、配位滴定条件的选择





影响滴定突跃范围大小的因素：

① 配合物的稳定常数

② 被测金属离子的浓度

③ 溶液的酸度

➤ 配合物的稳定常数 \uparrow ，被测金属离子浓度 \uparrow ，溶液pH \uparrow



配位滴定的突跃范围 \uparrow



(一) 酸度的选择

1) 考虑酸效应影响 \Rightarrow 最低pH值

2) 防止水解效应影响 \Rightarrow 最高pH值



1. 最高酸度 (最低pH)

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

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

- 求出酸效应系数，从表中查出对应的pH，即是最高酸度



2.最低酸度 (最高pH)

- 可用氢氧化物溶度积常数计算

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}}{C_{\text{M}}}}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$



(二) 掩蔽及解蔽作用

(1) 配位掩蔽法：利用加入某种配位剂（掩蔽剂）与干扰离子形成稳定的配合物从而消除干扰的方法。

例：EDTA \rightarrow Ca²⁺，Mg²⁺，

加入三乙醇胺掩蔽Al³⁺、Fe³⁺



(二) 掩蔽及解蔽作用

(2) 沉淀掩蔽法：加入沉淀剂，使干扰离子生成沉淀而被掩蔽，从而消除干扰。

例：Ca²⁺，Mg²⁺共存溶液，加入NaOH溶液，使pH>12，

Mg²⁺→Mg(OH)₂，从而消除Mg²⁺干扰



(二) 掩蔽及解蔽作用

(3) 氧化还原掩蔽法：加入沉淀剂，使干扰离子生成沉淀而被掩蔽，从而消除干扰。

例：EDTA测 Bi^{3+} ， Fe^{3+} 等

加入抗坏血酸将 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$



第三节

金属指示剂





目录



一、金属指示剂的作用原理及条件



二、常用的金属指示剂

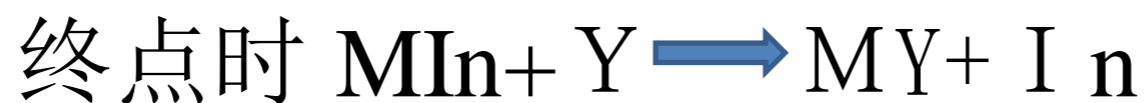
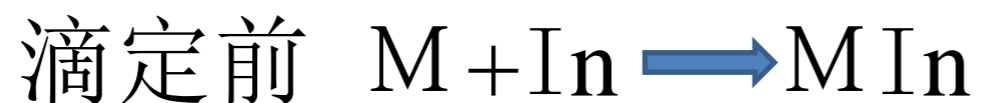
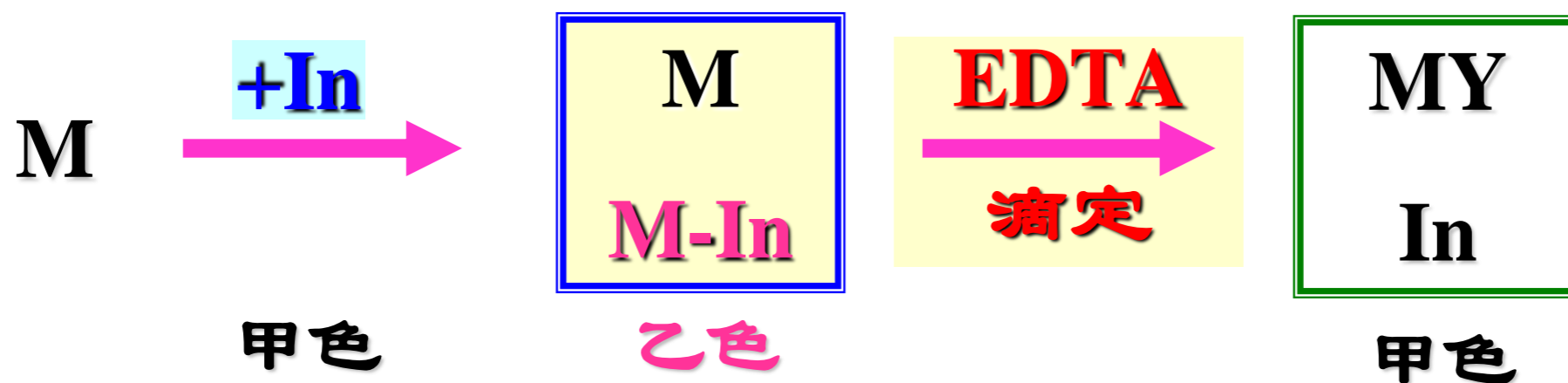


一、金属指示剂的作用原理及条件





(一) 金属指示剂的作用原理





(二) 金属指示剂的条件

1. MIn 与 In 本身颜色有明显区别。
2. MIn 要有足够的稳定性，但又要比 MY 稳定性低。

$$K'_{MY} / K'_{MIn} \geq 10^2$$

3. 显色反应灵敏、迅速，有较好的变色可逆性。



(二) 金属指示剂的条件

金属指示剂使用注意事项：

1. 指示剂的封闭现象

——加入适当的掩蔽剂

2. 指示剂的僵化现象

——加入有机溶剂或加热，同时放慢滴定速度。



二、常用的金属指示剂





1. 铬黑T

- 简称EBT，为黑褐色固体粉末
- 使用铬黑T最适宜的pH为8 ~ 11
- 铬黑T常用于EDTA直接滴定 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等离子及水的硬度测定的指示剂
- 终点时溶液由红色变为蓝色



2. 钙指示剂

- 简称NN，又称钙红，为紫色固体粉末
- 钙指示剂与 Ca^{2+} 形成酒红色配合物，常在 $\text{pH}=12 \sim 13$ 时，作为滴定 Ca^{2+} 的指示剂
- 终点时溶液由酒红色变为蓝色



3. 二甲酚橙

- 简称XO，紫红色固体粉末
- 二甲酚橙与金属离子形成的配合物呈红色，在 $\text{pH} < 6.3$ 的酸性溶液中，可作为EDTA直接滴定 Bi^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等离子时的指示剂
- 终点时溶液由红色变为亮黄色



第四节

滴定液的配制和标定与配位滴定法的应用





目录



一、滴定液的配制和标定



二、配位滴定法的应用



一、 滴定液的配制与标定





(一) EDTA滴定液的配制和标定

- 常用其二钠盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 配制。纯的EDTA二钠盐常含有少量的吸湿水, 所以常用间接法配制。
- EDTA的标定常用 ZnO 或金属 Zn 为基准物, 用EBT或二甲酚橙作指示剂。



(二) ZnSO_4 滴定液的配制和标定

- 间接法配制
- 用EDTA滴定液标定



二、配位滴定法的应用





1.直接滴定法

- 直接滴定法方便、简单、快速
- 测定结果的准确度较高
- 应尽可能采用直接滴定法



水的总硬度的测定

用移液管准确量取水样100.0 ml，置250 ml锥形瓶中，加NH₃ ~ NH₄Cl缓冲液（pH≈10）10 ml，铬黑T指示剂少许，用EDTA滴定液（0.01 mol/L）滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色。记录所消耗的EDTA滴定液的体积。

按下式计算硬度：

$$\text{水的硬度 (CaCO}_3\text{ mg/L)} = \frac{c_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{CaCO}_3}}{V_{\text{水}}} \times 10^3$$



2.返滴定法

适用条件

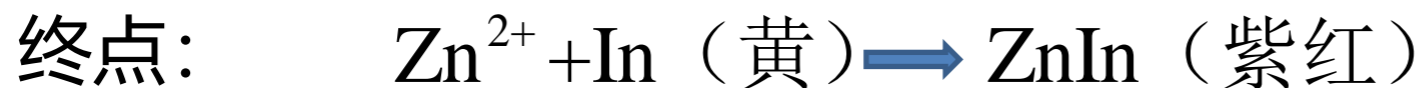
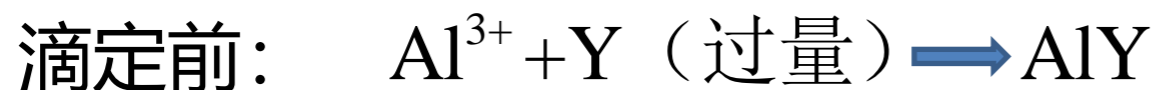
- (1) 被测金属离子与EDTA的反应速率慢;
- (2) 直接滴定时, 无适当的指示剂, 或被测金属离子对指示剂有封闭作用;
- (3) 被测金属离子发生水解等副反应干扰测定。



铝盐的测定

铝盐因与EDTA的反应速率慢不能用EDTA直接滴定，

只能采用返滴定法进行测定，滴定过程中的反应为：





药品

第六章 配位滴定法

THANKS

谢谢观看