

# Chapter 5 配位滴定法

## 5.1 概述

## 5.2 EDTA与金属离子的配合物 及其稳定性

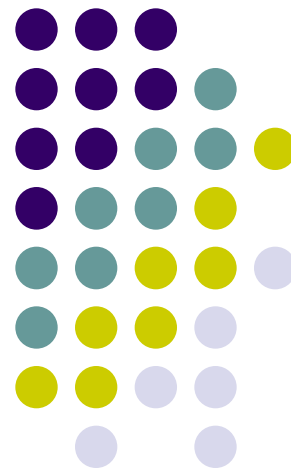
## 5.3 外界条件对EDTA与金属离子 配合物稳定性的影响

## 5.4 滴定曲线

## 5.5 金属指示剂确定滴定终点的方法

## 5.6 混合离子的分别滴定

## 5.7 配位滴定的方式和应用

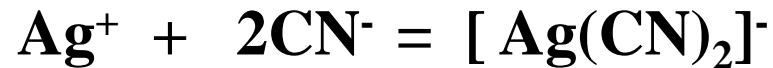




## 5.1 概述

配位滴定：以配位反应为基础的滴定分析方法

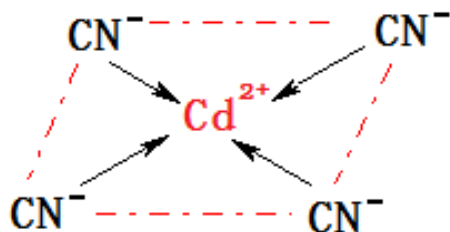
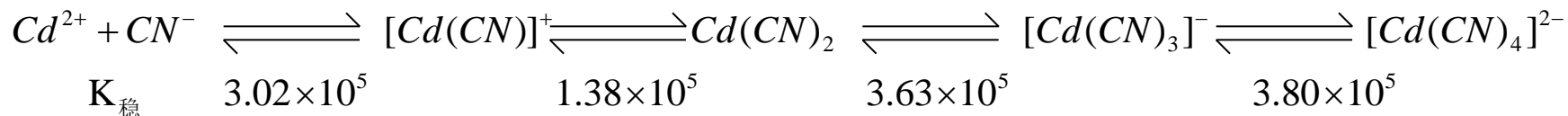
例如：AgNO<sub>3</sub> 滴定 CN<sup>-</sup>



终点时：Ag<sup>+</sup> + [Ag(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> = Ag [Ag(CN)<sub>2</sub>]↓白色

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

# 无机配合剂



## 特点:

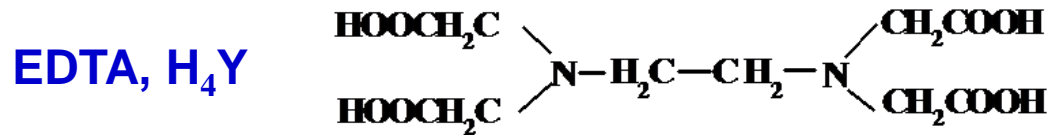
- ① 稳定常数比较小，形成的配合物不太稳定。
- ② 各级配合物的稳定常数相差较小。

除个别反应外，大多数简单配合反应不能用于配合滴定。



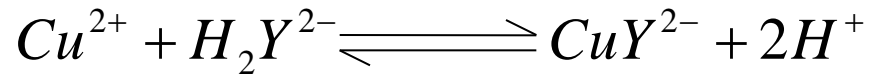
# 有机配合剂

- 羧基配位剂：**
- (1) 有氨基和羧基两种配位离子
  - (2) 能与多种金属离子形成稳定的可溶性配合物。

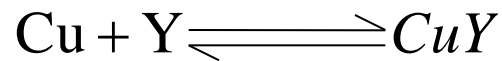


- 优点：**
- (1) **EDTA**与许多的金属离子可以形成配位**1:1**的稳定配合物
  - (2) **EDTA**与多数金属离子形成的配合物具有相当的稳定性
  - (3) **EDTA**与金属离子的配合物大多数带电荷，水溶性好，反应速率快。
  - (4) 无色金属离子水溶液，加入**EDTA**后，溶液仍为无色；有色金属离子水溶液，加入**EDTA**后，溶液颜色加深。

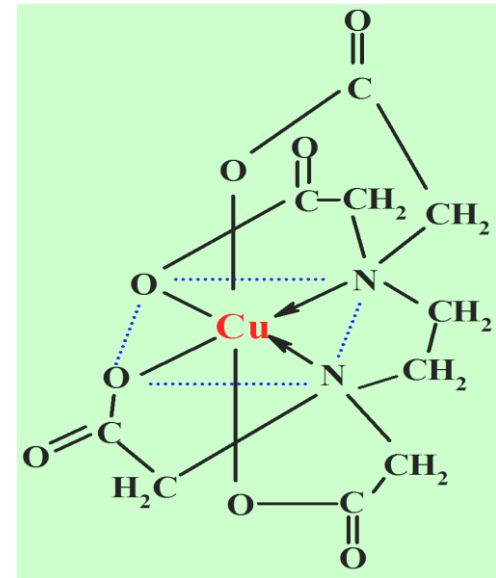
<b>CuY<sup>2-</sup></b>	<b>NiY<sup>2-</sup></b>	<b>CoY<sup>2-</sup></b>	<b>MnY<sup>2-</sup></b>	<b>CrY<sup>-</sup></b>	<b>FeY<sup>-</sup></b>
深蓝	蓝绿	紫红	紫红	深紫	黄



略去电荷，简化为

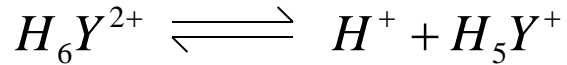


$$\text{其稳定常数 } K_{\text{CuY}} = \frac{[\text{CuY}]}{[\text{Cu}][\text{Y}]} = 10^{18.80}$$

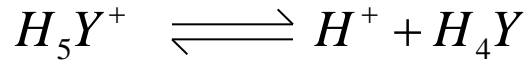


**特点：**配位体EDTA分子中有六个配位原子，可以与金属离子形成具有五个五元环的1:1的配合物。这类配合反应可以作为滴定反应。

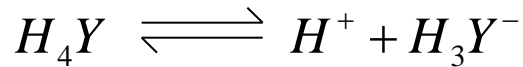




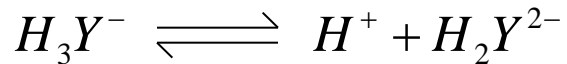
$$\frac{[H^+][H_5Y^+]}{[H_6Y^{2+}]} = K_{a_1} = 10^{-0.9}$$



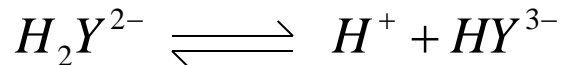
$$\frac{[H^+][H_4Y]}{[H_5Y^+]} = K_{a_2} = 10^{-1.6}$$



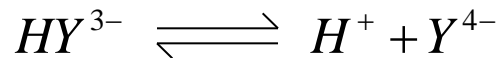
$$\frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} = K_{a_3} = 10^{-2.0}$$



$$\frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} = K_{a_4} = 10^{-2.67}$$



$$\frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} = K_{a_5} = 10^{-6.16}$$

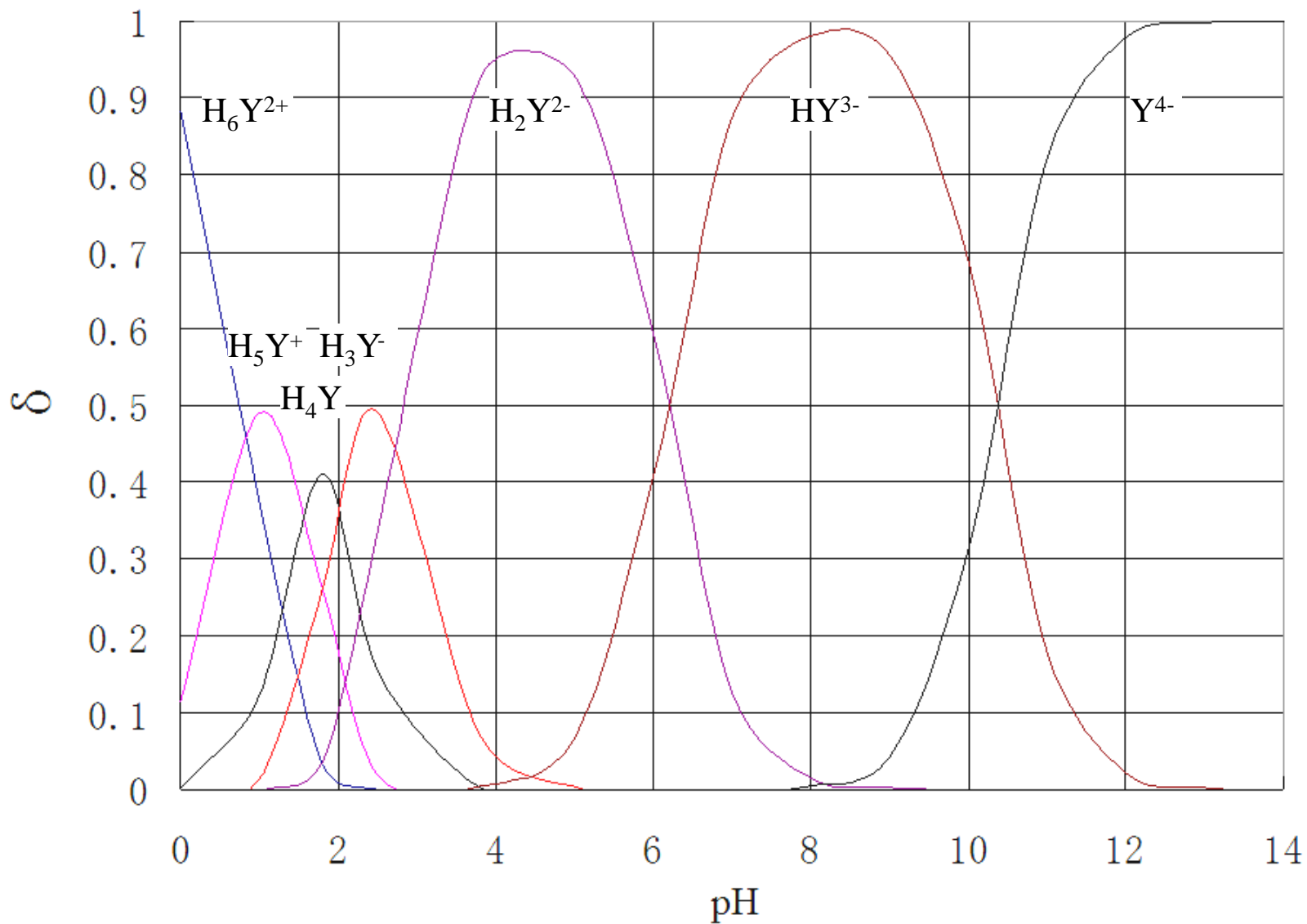


$$\frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} = K_{a_6} = 10^{-10.26}$$

$$Na_2H_2Y \cdot 2H_2O \text{ 水溶液的 pH} = \frac{pK_{a_4} + pK_{a_5}}{2} = \frac{2.67 + 6.16}{2} = 4.42$$



# EDTA的7种存在形式的分布曲线如图5-1所示



EDTA的分布曲线



## 5.2.3 EDTA配合物的稳定常数

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



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>3+</sup>	15.98	Cu <sup>2+</sup>	18.80
Li <sup>+</sup>	2.79	Al <sup>3+</sup>	16.3	Ti <sup>3+</sup>	21.3
Ag <sup>+</sup>	7.32	Co <sup>2+</sup>	16.31	Hg <sup>2+</sup>	21.8
Ba <sup>2+</sup>	7.86	Pt <sup>2+</sup>	16.4	Sn <sup>2+</sup>	22.1
Sr <sup>2+</sup>	8.73	Cd <sup>2+</sup>	16.46	Th <sup>4+</sup>	23.2
Mg <sup>2+</sup>	8.69	Zn <sup>2+</sup>	16.50	Cr <sup>3+</sup>	23.4
Be <sup>2+</sup>	9.20	Pb <sup>2+</sup>	18.04	Fe <sup>3+</sup>	25.1
Ca <sup>2+</sup>	10.69	Y <sup>3+</sup>	18.09	U <sup>4+</sup>	25.8
Mn <sup>2+</sup>	13.87	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	18.1	Bi <sup>3+</sup>	27.94
Fe <sup>2+</sup>	14.33	Ni <sup>2+</sup>	18.60	Co <sup>3+</sup>	36.0
La <sup>2+</sup>	15.50	VO <sup>2+</sup>	18.8		

金属离子与EDTA形成配合物的稳定性主要决定于金属离子的电荷、离子半径和电子层结构等因素。

## 5.3 外界条件对EDTA与金属离子配合物稳定性的影响

如果不考虑任何副反应，则Y滴定M的反应及其平衡常数表达式为：



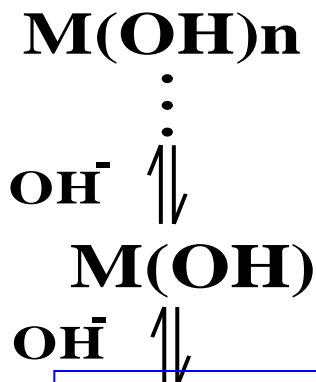
$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

$K_{MY}$ 是手册上直接查到的稳定常数，又称**绝对稳定常数**。

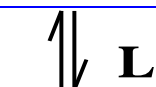
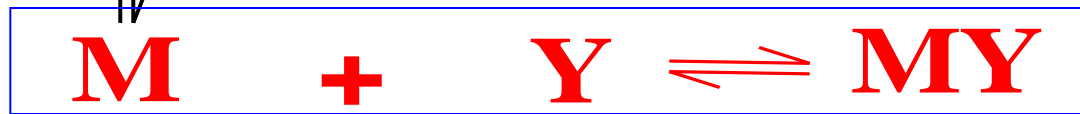
# 但实际情况是：滴定反应存在着各种副反应



羟基配合效应



干扰离子效应



⋮



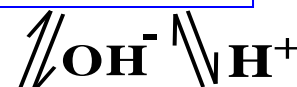
辅助配合效应



⋮



酸效应



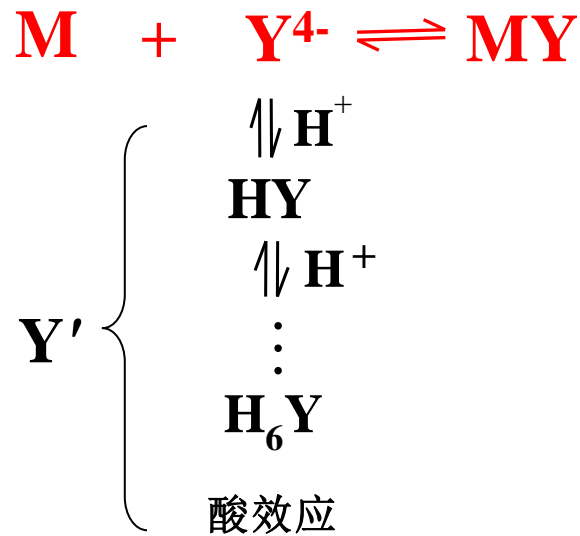
混合配合效应

主反应的  $K'$  比表上给出的绝对稳定常数  $K$  小。



### 5.3.1 EDTA的酸效应及酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$

酸效应—  $H^+$ 与 $Y^{4-}$ 结合，使EDTA配合M的能力降低的现象。



酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$

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



$$\begin{aligned}\alpha_{Y(H)} &= \frac{[Y']}{[Y^{4-}]} = \frac{1}{\delta_Y} \\ &= \frac{[Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^+] + [H_6Y^{2+}]}{[Y^{4-}]} \\ &= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a_6}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a_6}K_{a_5}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a_6}K_{a_5}K_{a_4}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a_6}K_{a_5}K_{a_4}K_{a_3}} + \frac{[H^+]^5}{K_{a_6}K_{a_5}K_{a_4}K_{a_3}K_{a_2}} + \frac{[H^+]^6}{K_{a_6}K_{a_5}K_{a_4}K_{a_3}K_{a_2}K_{a_1}} \\ &= 1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3 + \beta_4[H^+]^4 + \beta_5[H^+]^5 + \beta_6[H^+]^6\end{aligned}$$

式中 $\beta$ 为累积稳定常数，其中

$$\beta_1 = \frac{1}{K_{a_6}} = K_{1\text{稳}};$$

$$\beta_2 = \frac{1}{K_{a_6}K_{a_5}} = K_{1\text{稳}} \cdot K_{2\text{稳}};$$

$$\beta_3 = \frac{1}{K_{a_6}K_{a_5}K_{a_4}} = K_{1\text{稳}} \cdot K_{2\text{稳}} \cdot K_{3\text{稳}};$$

$$\beta_4 = \frac{1}{K_{a_6}K_{a_5}K_{a_4}K_{a_3}} = K_{1\text{稳}} \cdot K_{2\text{稳}} \cdot K_{3\text{稳}} \cdot K_{4\text{稳}};$$

$$\beta_5 = \frac{1}{K_{a_6}K_{a_5}K_{a_4}K_{a_3}K_{a_2}} = K_{1\text{稳}} \cdot K_{2\text{稳}} \cdot K_{3\text{稳}} \cdot K_{4\text{稳}} \cdot K_{5\text{稳}};$$

$$\beta_6 = \frac{1}{K_{a_6}K_{a_5}K_{a_4}K_{a_3}K_{a_2}K_{a_1}} = K_{1\text{稳}} \cdot K_{2\text{稳}} \cdot K_{3\text{稳}} \cdot K_{4\text{稳}} \cdot K_{5\text{稳}} \cdot K_{6\text{稳}};$$

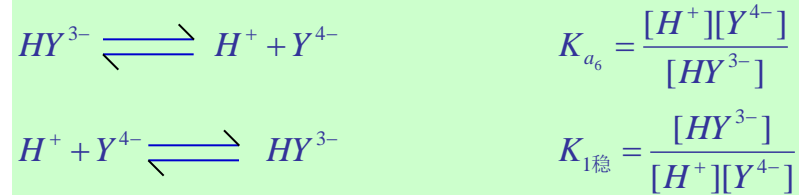




表5-2 不同pH时的 $\lg\alpha_{Y(H)}$

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	18.014	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
2.8	11.09	6.4	4.06	11.0	0.07
3.0	10.60	6.8	3.55	12.0	0.01
3.4	9.7	7.0	3.32	13.0	0.00

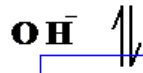


## 5.3.2 金属离子的配位效应及其副反应系数 $\alpha_M$

羟基配合效应



⋮



⋮



辅助配合效应

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]}$$



$$\begin{aligned}\alpha_M &= \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \cdots + [M(OH)_n] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]}{[M]} \\ &= \frac{[M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \cdots + [M(OH)_n]}{[M]} + \frac{[ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]}{[M]} + \frac{[M]}{[M]} - \frac{[M]}{[M]} \\ &= \alpha_{M(OH)} + \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]}{[M]} - 1 \\ &= \alpha_{M(OH)} + \alpha_{M(L)} - 1\end{aligned}$$

其中

$$\alpha_{M(OH)} = \frac{[M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \cdots + [M(OH)_n]}{[M]}$$

$$= 1 + \beta_1[OH^-] + \beta_2[OH^-]^2 + \cdots + \beta_n[OH^-]^n$$

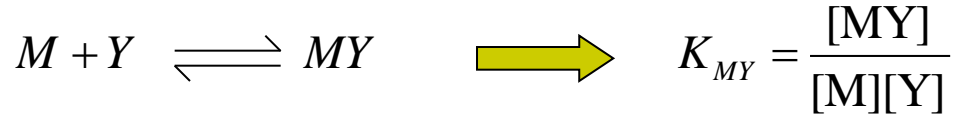
$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \cdots + [ML_n]}{[M]}$$

$$= 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n$$





### 5.3.3 条件稳定常数



$$K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{\frac{[(MY)']}{\alpha_{MY}}}{\frac{[M']}{\alpha_M} \cdot \frac{[Y']}{\alpha_Y}} = K'_{MY} \cdot \frac{\alpha_M \cdot \alpha_Y}{\alpha_{MY}} \quad \longrightarrow \quad K'_{MY} = K_{MY} \cdot \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \cdot \alpha_Y}$$

若不考虑产物MY的副反应，则

$$K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{\alpha_M \cdot \alpha_Y} \quad \longrightarrow \quad \lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y$$



## 5.3.4 直接配位滴定的条件

$$TE \leq \pm 0.1\%, \quad \Delta pM \geq 0.2$$

$$K'_{MY} c_M \geq 10^6$$

$$\lg (K'_{MY} c_M) \geq 6$$

$$\lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y + \lg c_M \geq 6$$

$$\text{若 } c_M = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{则 } \lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y \geq 8$$



### 5.3.5 配位滴定中适宜pH条件的控制

配位滴定中适宜pH条件的控制由**EDTA的酸效应**和**金属离子的羟基配位效应**决定。根据酸效应可确定滴定时允许的**最低pH**，根据羟基配位效应可大致估计滴定允许的**最高pH**，从而得出滴定的适宜pH范围。

$$\lg(c_M K'_{MY}) \geq 6$$

只考虑酸的副反应的情况下

$$\lg c_M + \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 6$$

$$\text{即 } \lg \alpha_{Y(H)} \leq \lg c_M + \lg K_{MY} - 6$$



## 例5.1 0.01mol/L $\text{Mg}^{2+}$ 在pH=6 时，能否直接滴定？

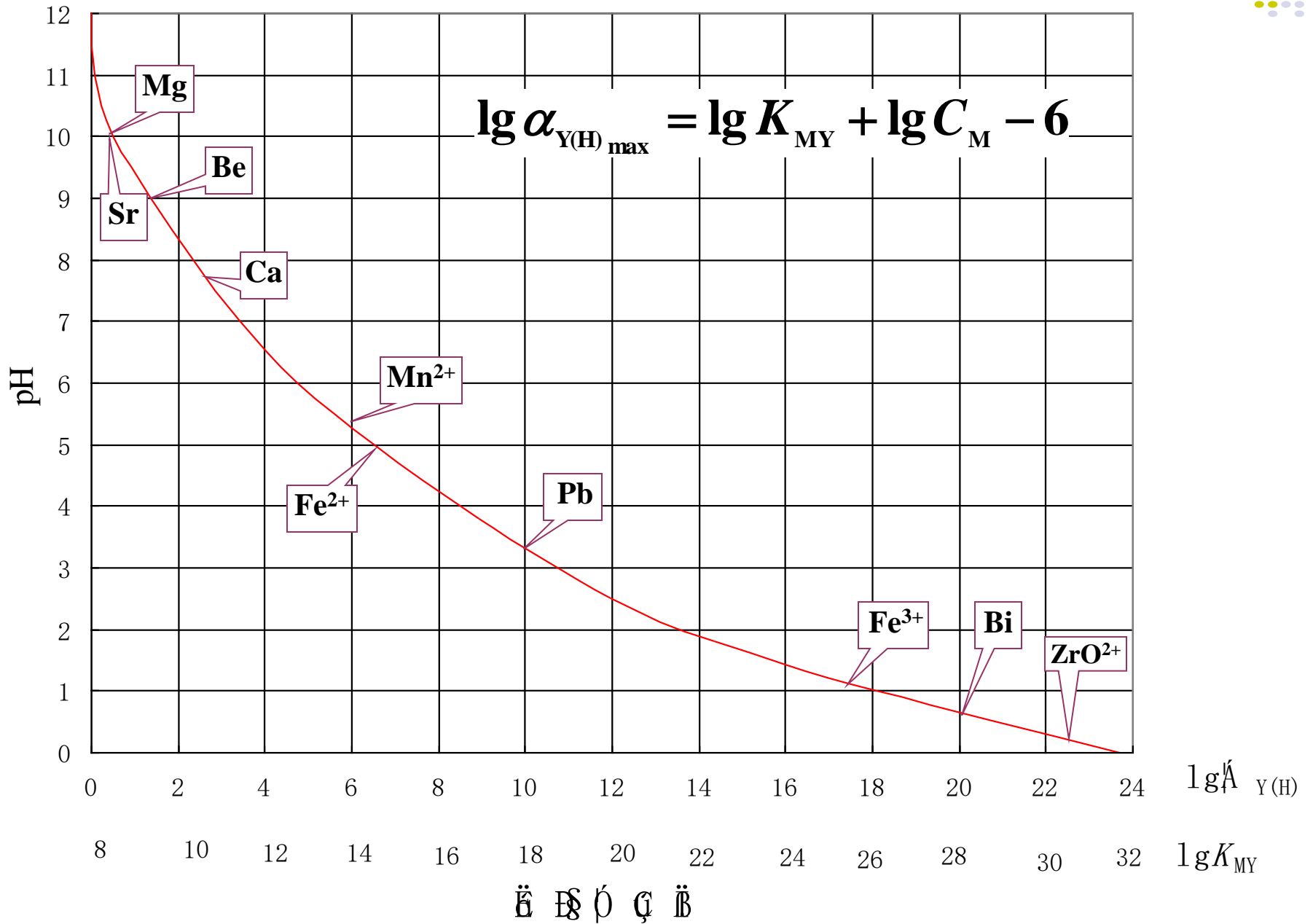
解：已知  $\lg K_{\text{MgY}}=8.69$ ，计算或查5-2表得pH=6时， $\lg \alpha_{\text{Y(H)}}=4.65$ ，

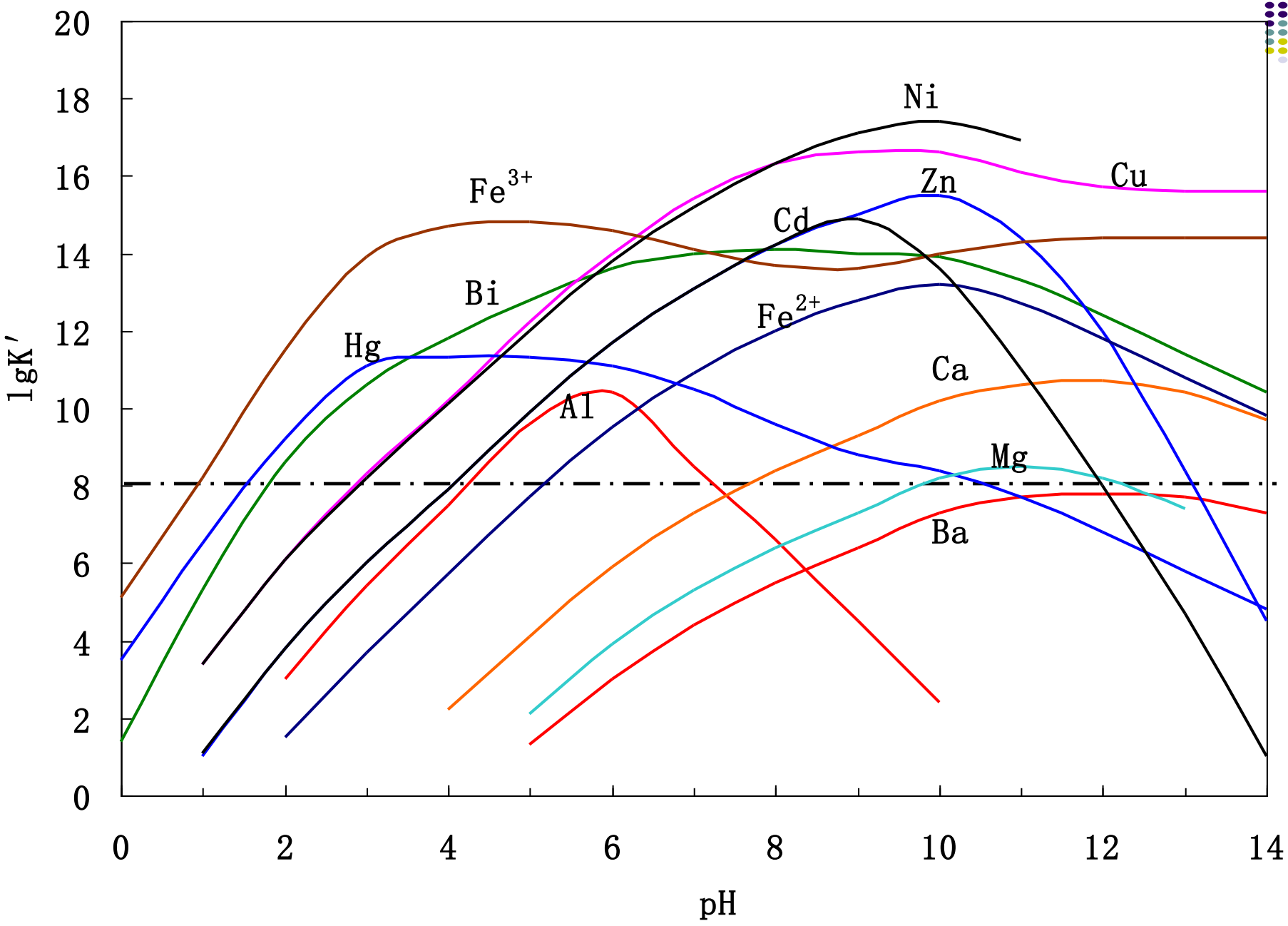
$$\begin{aligned} \text{则 } \lg K_{\text{MgY}}, C_{\text{M}} &= \lg K_{\text{MgY}} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} + \lg 0.01 \\ &= 8.69 - 4.65 - 2 = 2.04 < 6 \end{aligned}$$

∴ 在pH=6 时不能直接滴定  $\text{Mg}^{2+}$ 。

直接滴定  $\text{Mg}^{2+}$  的最小pH：

$$\begin{aligned} \lg \alpha_{\text{Y(H)}}_{\text{max}} &= 8.69 - 2 - 6 = 0.69, \text{ 查p109表5-2, 并计算} \\ \frac{10.0 - 9.5}{0.45 - 0.83} &= \frac{10.0 - \text{pH}_{\text{min}}}{0.45 - 0.69} \\ \text{pH}_{\text{min}} &= 9.68 \end{aligned}$$





$\lg K'$  -pH曲线



## 例5.2 计算滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 的适宜pH范围

解：已知 $\lg K_{\text{FeY}} = 25.1$ ,

$$\lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})_{\max}} = 25.1 - 8 = 17.1$$

用插值法求得： $\text{pH}_{\min} = 1.2$ （最小pH）

$\text{Fe}^{3+}$ 水解时的酸度：

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \sqrt[3]{\frac{K_{\text{SP}}^{\theta}}{C_{\text{Fe}^{3+}}}} \\ &= \sqrt[3]{\frac{3.5 \times 10^{-38}}{0.01}} \\ &= 7.0 \times 10^{-11} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\text{pOH} = 10.2$$

$$\text{pH}_{\max} = 3.8$$

**适宜pH范围**——被滴金属离子所允许的最小pH值到它水解产生沉淀时的pH值范围。

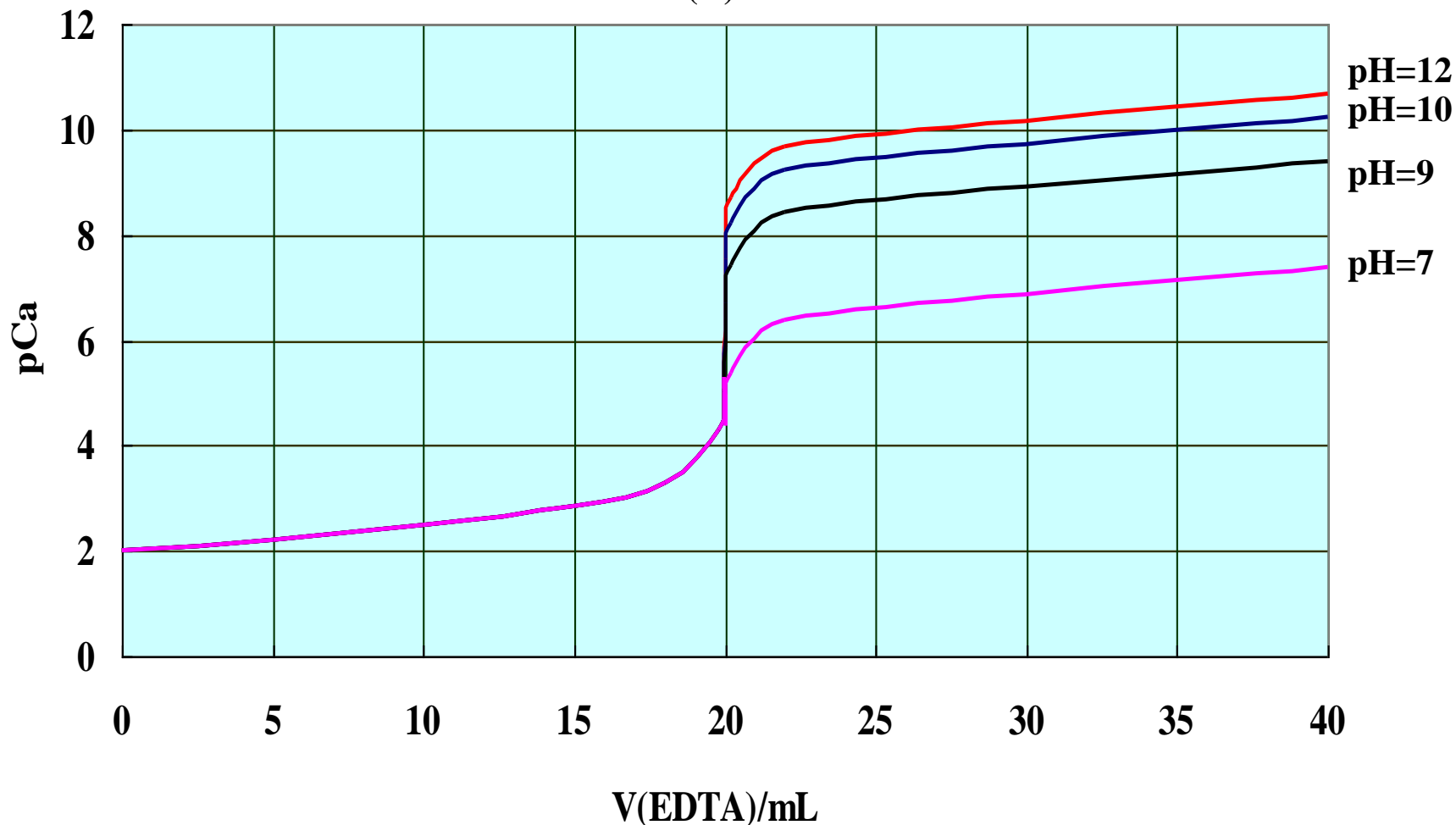
适宜pH范围是1.2~3.8(2.2)，实际工作中还要考虑指示剂的适用酸度。

## 5.4 滴定曲线



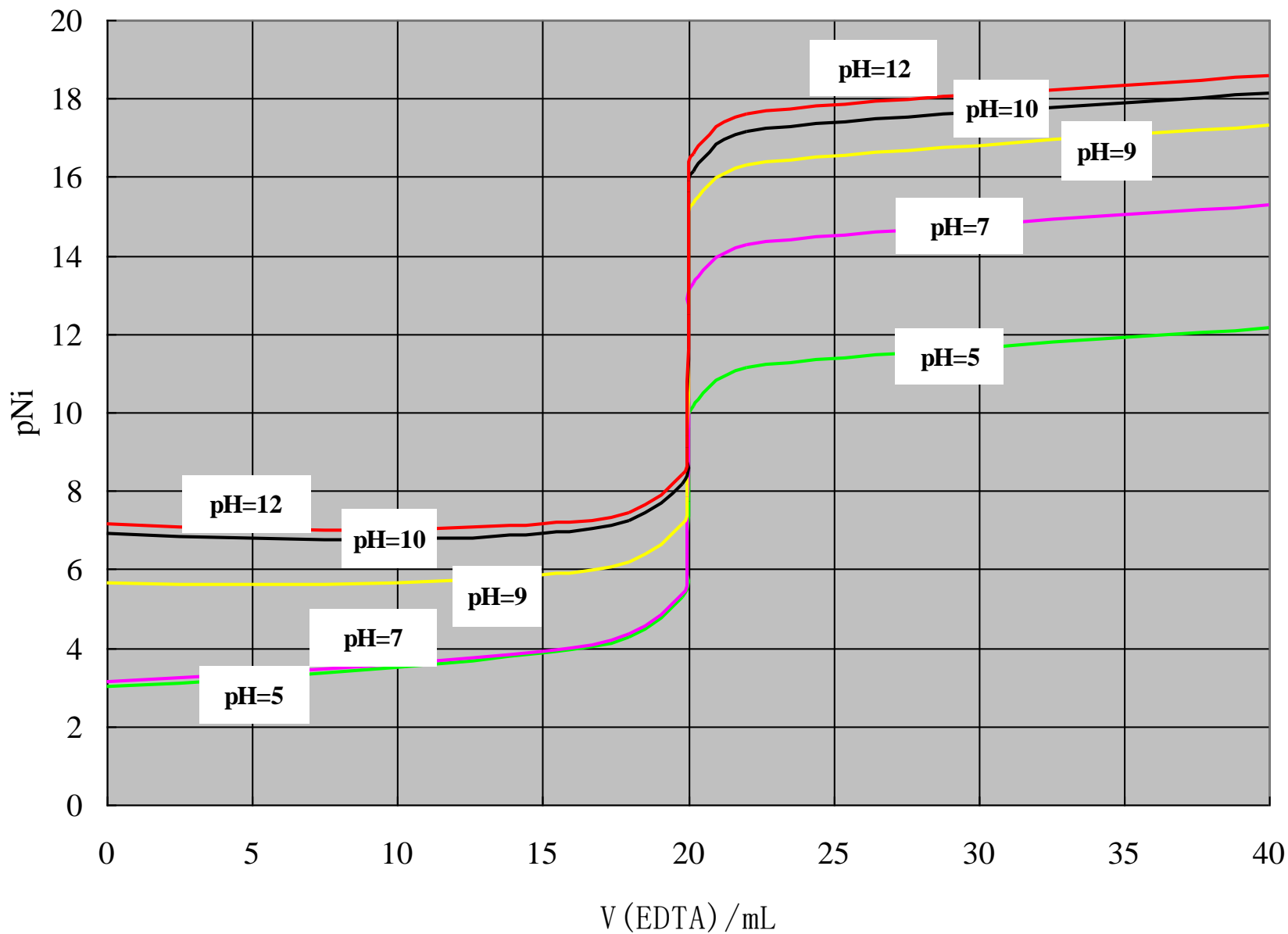
被滴金属离子没有副反应的情况

$$\lg C_{\text{Ca}} K_{\text{CaY}'} = \lg K_{\text{CaY}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} + \lg 0.01 \geq 6$$



0.0100mol/L EDTA滴定20.00mL0.0100mol/L Ca<sup>2+</sup>





$C_{\text{NH}_3} = 0.1 \text{ mol/L}$ , 不同pH值条件下,  $0.001 \text{ mol/L}$  EDTA 滴定  $20.00 \text{ mL } 0.001 \text{ mol/L Ni}^{2+}$



## 5.5 金属离子指示剂确定滴定终点的方法

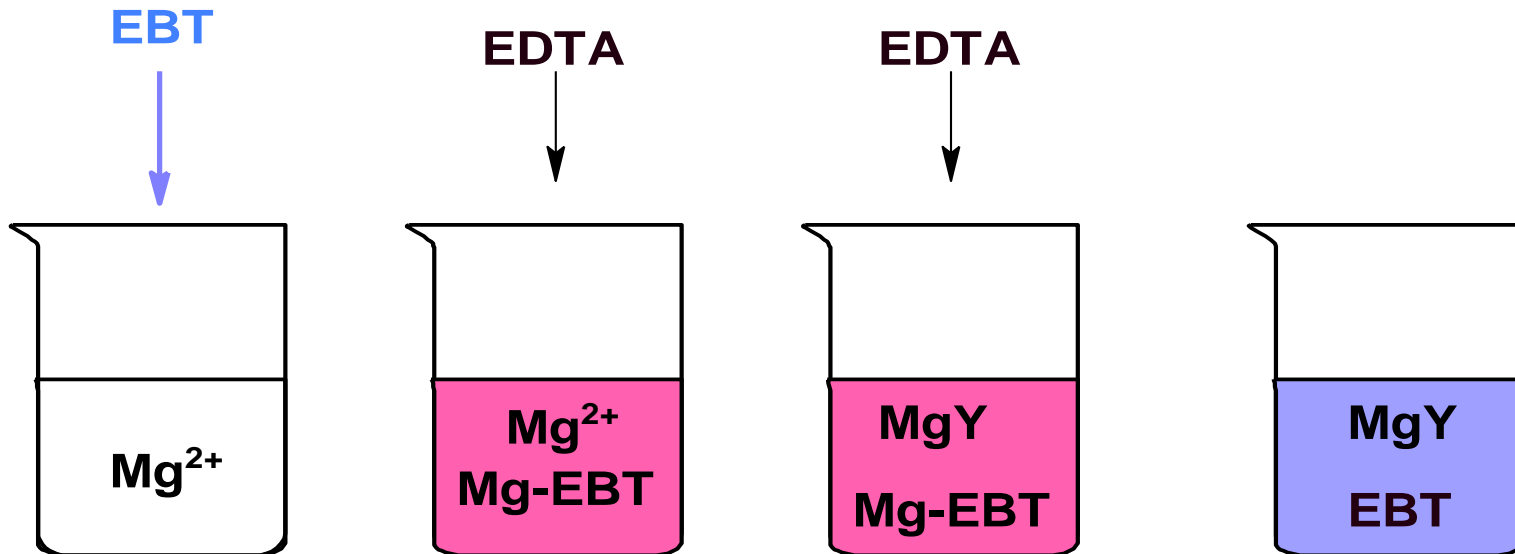
### 5.5.1 金属指示剂的性质及作用原理

#### 1. 指示剂的性质

- ① 本身是有机配合剂，能与M形成有色配合物MIn。
- ② 配合物MIn与指示剂In本身的颜色差别较大。
- ③ 指示剂In具有酸效应，而且它的各种存在形式可能有着不同的颜色。

#### 2. 作用原理

例：以铬黑T（EBT）为指示剂，EDTA滴定 $Mg^{2+}$ ，



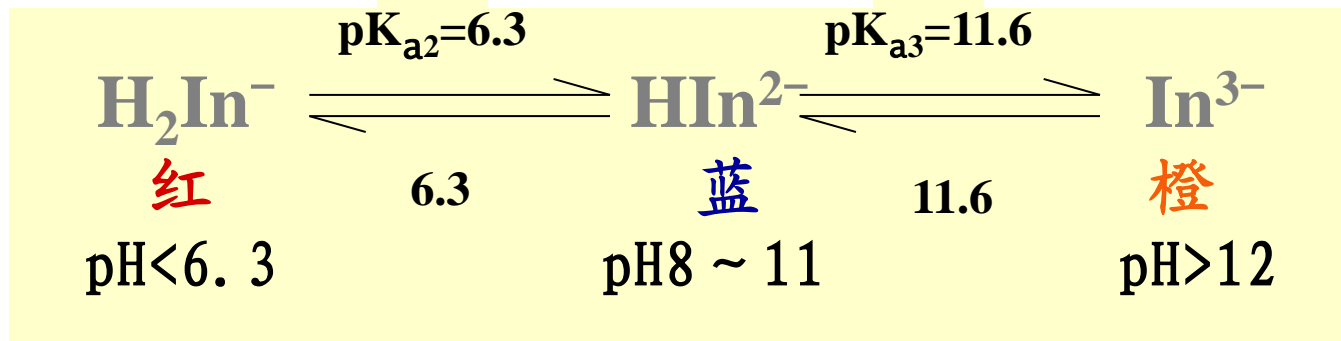


### 3. 溶液的酸度对指示剂的影响

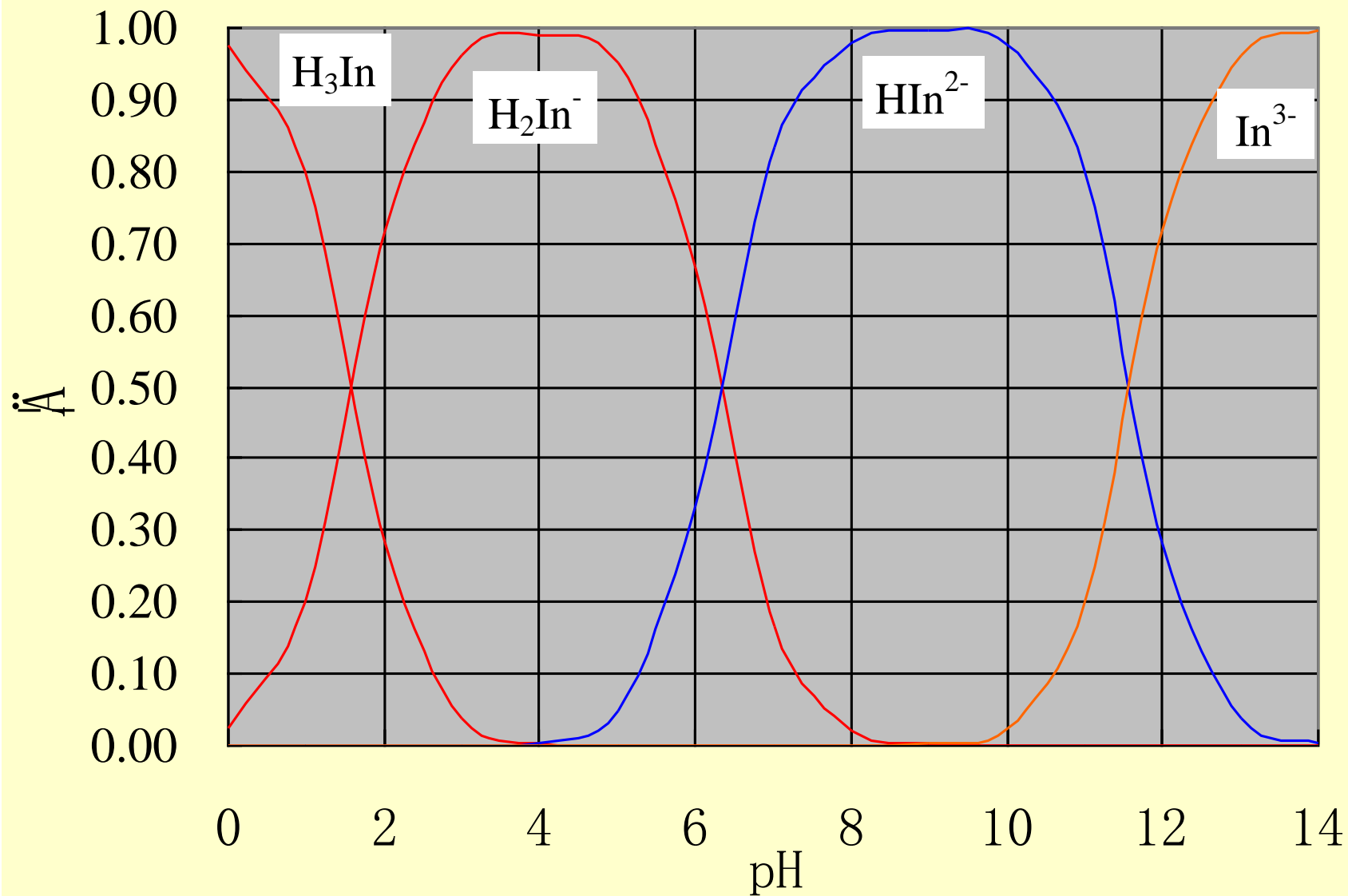
① 由于指示剂的配合物也存在酸效应,因此溶液酸度应当控制在有色配合物能稳定存在的范围内。

② 由于指示剂在不同酸度下有不同的颜色,为使游离指示剂的颜色明显区别于其金属离子配合物的颜色,所以必须控制酸度。

如铬黑T指示剂的使用酸度pH=8~11。



p116表5-3给出了一些常用指示剂使用时的适宜pH范围。



0 2 4 6 8 10 12 14

ϕ Ú TÄ Ö ¼ Ç Æ



表5-3 常用的金属指示剂

指示剂	适宜pH范围	颜色变化		直接滴定的离子	指示剂配制	注意事项
		In	MIn			
铬黑T	8~10	蓝	红	pH=10, Mg、Zn、Cd、Pb、Mn、稀土元素	5g/L溶液	Fe <sup>3+</sup> 、Al <sup>3+</sup> 、Cu <sup>2+</sup> 、Ni <sup>2+</sup> 等离子封闭指示剂。
二甲酚橙	<6	亮黄	红	pH<1, ZrO <sup>2+</sup> pH=1~3.5, Bi <sup>3+</sup> 、Th <sup>4+</sup> pH=5~6, Tl <sup>3+</sup> 、Zn <sup>2+</sup> 、Pb <sup>2+</sup> 等离子	5g/L溶液	Fe <sup>3+</sup> 、Al <sup>3+</sup> 、Ni <sup>2+</sup> 、Ti <sup>4+</sup> 等离子封闭指示剂。



## 5.5.2 金属指示剂应具备的条件

(1) 在滴定的pH范围内，In和MIn两者的颜色应有显著的差别。

(2)  $K_{MIn} < K_{MY}$ ，通常 $K_{MY} = 100K_{MIn}$ 。

$K_{MIn}$ 太小，MIn中的M会被Y提前置换出来；

$K_{MIn}$ 太大，MIn中的M不被Y置换，指示剂被封闭。

(3) 显色反应  $M + In \rightleftharpoons MIn$  灵敏、迅速、可逆。

(4) 指示剂在空气中稳定不变质。

(5) 指示剂与金属离子形成的配合物应易溶于水。



## 消除指示剂封闭的办法:

① **被测离子**封闭指示剂时, 不宜采用直接滴定。如  $\text{Al}^{3+}$  的测定要采用返滴定法。

② **共存离子**封闭指示剂时, 常采取掩蔽的办法消除封闭。

如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  对 EBT 的封闭可用三乙醇胺来掩蔽;  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  可用 KCN 或  $\text{Na}_2\text{S}$  来掩蔽。



## 指示剂的僵化

指示剂与金属离子形成了胶体或沉淀，使化学计量点时指示剂与EDTA的置换反应缓慢，终点拖长的现象。

造成指示剂僵化的原因： $MIn$ 在水中的溶解度小。

### 消除指示剂僵化的办法：

- ① 溶液中加入与水互溶的有机溶剂，如乙醇等，增大 $MIn$ 的溶解度。
- ② 加热溶液，促使 $MIn$ 溶解。
- ③ 若接近终点时才产生僵化现象，要缓慢滴定，剧烈振荡溶液以防 $MIn$ 凝聚产生沉淀。

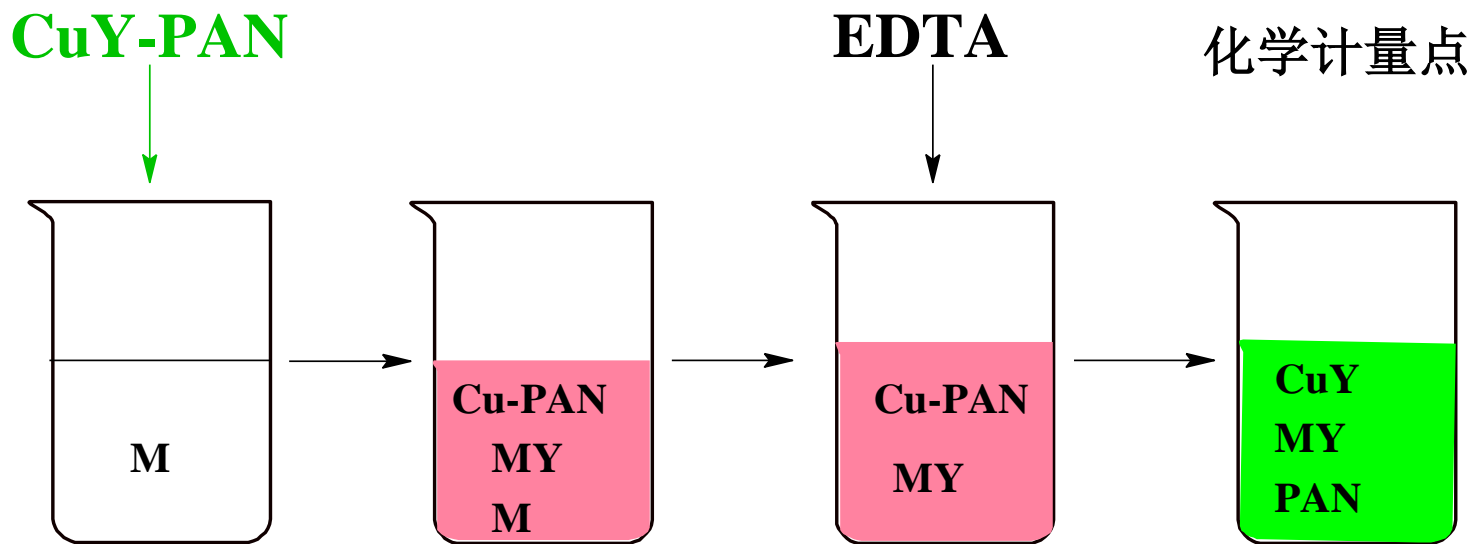




## 5.5.3 Cu-PAN指示剂

由CuY和少量PAN指示剂混合形成的溶液。

### (1) 作用原理



(2) 指示剂的使用酸度 $\text{pH}=2\sim 12$ 。 $\text{Ni}^{2+}$ 对指示剂有封闭作用。溶液中有能跟 $\text{Cu}^{2+}$ 形成更稳定配合物的掩蔽剂时，不能使用该指示剂。



## 5.6 混合离子的分别滴定

### 5.6.1 用控制溶液酸度的方法进行分别滴定

对于混合离子M和N的分别滴定，可以把N看作M的干扰离子，  
则

$$\lg(c_M K'_{MY}) \approx \lg K_{MY} - \lg K_{NY} + \lg \frac{c_M}{c_N}$$

因此，当两种金属离子配合物的稳定常数差值 $\Delta \lg K$ 越大，被测离子浓度 $c_M$ 越大，干扰离子浓度 $c_N$ 越小，则在N存在下准确滴定M的可能性就越大。

当 $c_M = c_N$ 时，

一般以 $\Delta \lg K = 5$ 作为判断能否利用控制酸度进行分别滴定的条件。



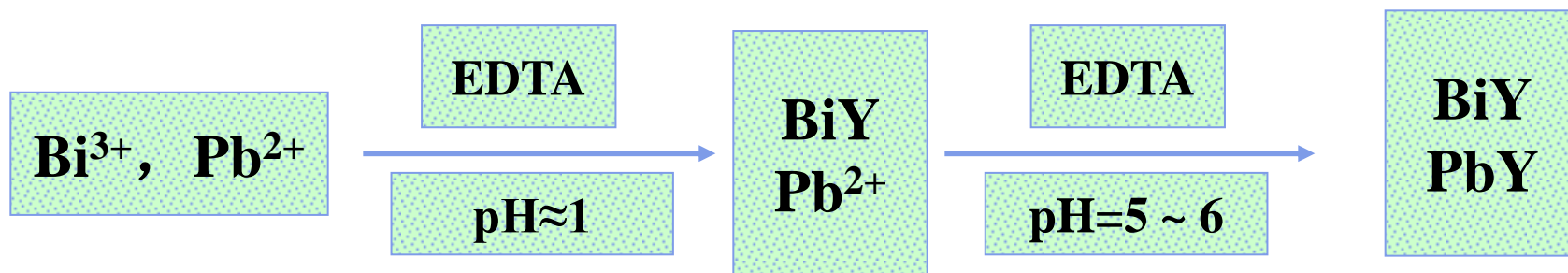
例5.3: 浓度均为 $0.01 \text{ mol L}^{-1}$ 的 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 混合溶液, 能否用控制酸度的办法, 以EDTA进行分别滴定?

解: 查p432附录五:

$$\lg K_{\text{BiY}} = 27.94, \lg K_{\text{PbY}} = 18.04$$

$$\begin{aligned} \Delta \lg K &= \lg K_{\text{BiY}} - \lg K_{\text{PbY}} \\ &= 27.94 - 18.04 = 9.90 > 5 \end{aligned}$$

$\therefore$  可以用控制酸度的方法分别滴定 $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ , 它们不相互干扰。滴定 $\text{Bi}^{3+}$ 时的适宜 $\text{pH}=0.7\sim 2$ ; 滴定 $\text{Pb}^{2+}$ 的适宜 $\text{pH}=3.4\sim 7.5$ 。



例5.4: 一含 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的溶液, 浓度均是 $0.01\text{mol/L}$ , 问能否用EDTA分别滴定 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ?

$$\begin{aligned} \text{已知 } \lg K_{\text{FeY}} &= 25.1 & \lg K_{\text{AlY}} &= 16.3 \\ \lg K_{\text{CaY}} &= 10.69 & \lg K_{\text{MgY}} &= 8.69 \end{aligned}$$

$$\Delta \lg K_1 = \lg K_{\text{FeY}} - \lg K_{\text{AlY}} = 25.1 - 16.3 = 8.8 > 5$$

$$\Delta \lg K_2 = \lg K_{\text{AlY}} - \lg K_{\text{CaY}} = 16.3 - 10.69 = 5.61 > 5$$

上述判断说明, 可以通过控制酸度分别滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ , 而 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 不影响铁和铝的滴定。

参考计算 $\text{Fe}^{3+}$ 的适宜pH范围的例子, 并考虑磺基水杨酸指示剂的酸度要求, 控制 $\text{pH}=1.5\sim 2.2$ 滴定 $\text{Fe}^{3+}$ 。然后用六次甲基四胺缓冲液调节 $\text{pH}=4\sim 6$ , 加入过量的EDTA, 用 $\text{Cu}^{2+}$ 标准溶液滴定剩余的EDTA, 借此测定 $\text{Al}^{3+}$ 。



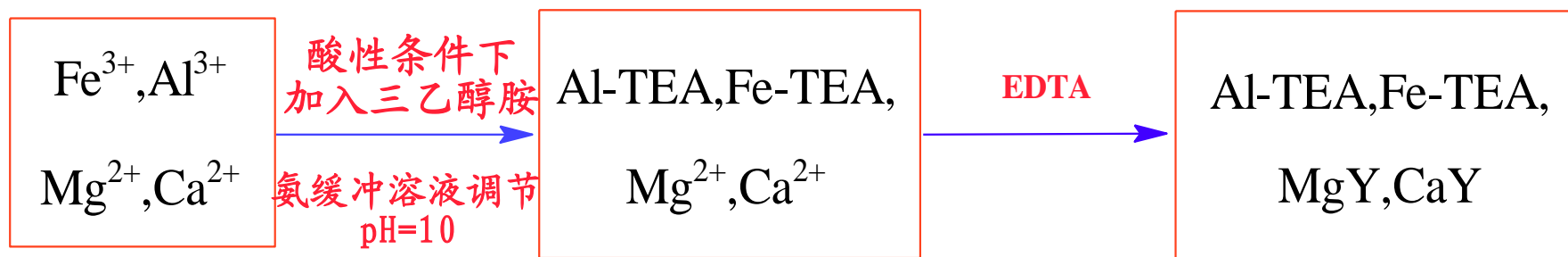
## 5.6.2 用掩蔽和解蔽的方法进行分别滴定

如果 $\Delta \lg K < 5$ , 则不能用控制酸度的办法进行滴定, 但可以采取一定的办法降低 $[N]$ , 从而使下式成立

$$\Delta \lg K + \lg \frac{C_M}{[N]} \geq 5$$

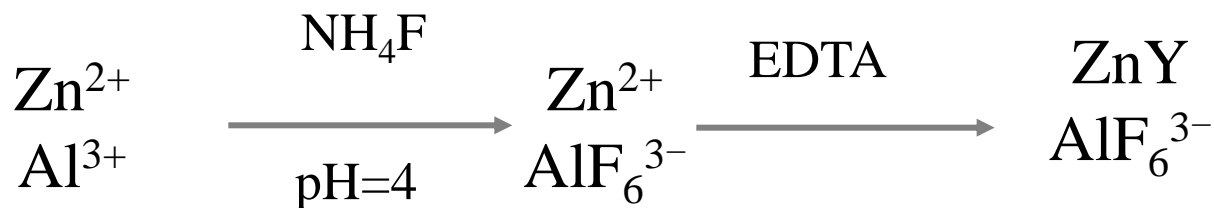
**配合掩蔽法** 加入掩蔽剂使干扰离子N与之形成稳定的配合物, 从而降低 $[N]$ 。

**例5.5** 少量 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 干扰水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 总量的测定, 可以用配合掩蔽法加以消除。





例5.6 滴定含铝溶液中的锌，已知 $\lg K_{ZnY}=16.5$ ， $\lg K_{AlY}=16.3$ 。



配合掩蔽剂必须具备的条件

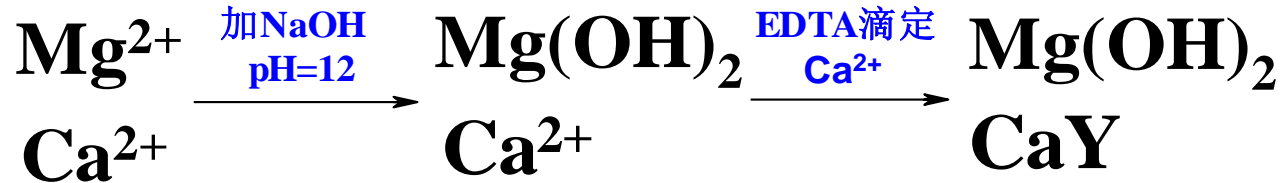
- ①  $\lg K_{NL} \gg \lg K_{NY}$ 。
- ② NL配合物为无色或浅色，不影响终点判断。
- ③ 不形成ML，或 $\lg K_{ML} \ll \lg K_{MY}$ 。
- ④ 掩蔽剂的使用 pH范围与测定M的pH范围一致。
- ⑤ 掩蔽剂在使用时对人体不产生毒害。



**沉淀掩蔽法** 加入选择性沉淀剂，使干扰离子形成沉淀以降低其浓度。

**例5.7，天然水中Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>的分别测定。**

已知 $\lg K_{\text{CaY}}=10.69$ ， $\lg K_{\text{MgY}}=8.69$ ， $\Delta \lg K < 5$ 。



另取一份，用氨缓冲溶液调节pH=10，滴定Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的总量。以此确定Mg<sup>2+</sup>含量。

**沉淀掩蔽法对沉淀的要求：**

- (1) 沉淀的溶解度要小。
- (2) 沉淀为白色或浅色。
- (3) 沉淀最好为晶型沉淀。

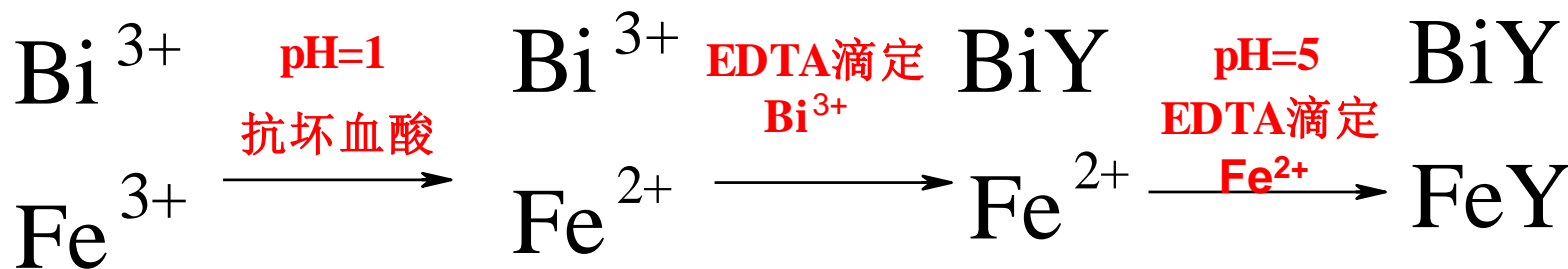


**氧化还原掩蔽法** 利用氧化还原反应，改变干扰离子的价态，从而消除其干扰。

**例5.8:** 以EDTA滴定 $\text{Bi}^{3+}$ ，共存的 $\text{Fe}^{3+}$ 将干扰，已知

$$\lg K_{\text{BiY}}=28.2, \quad \lg K_{\text{Fe(III)Y}}=25.1, \quad \lg K_{\text{Fe(II)Y}}=14.33。$$

用抗坏血酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )或盐酸羟胺( $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ )等还原剂将 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ，再通过控制酸度就可分别准确滴定 $\text{Bi}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 。



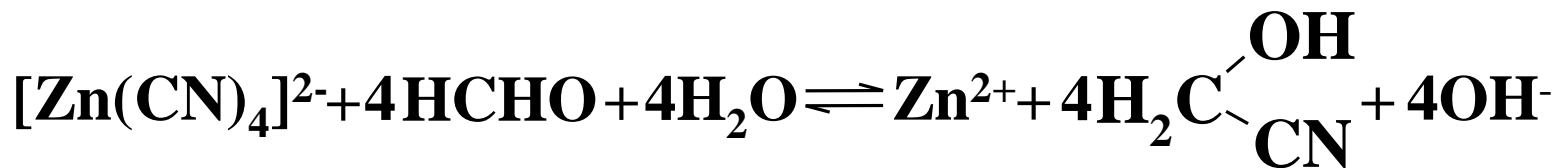
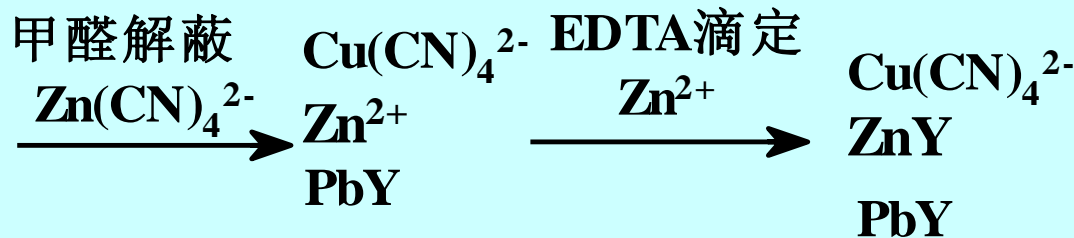
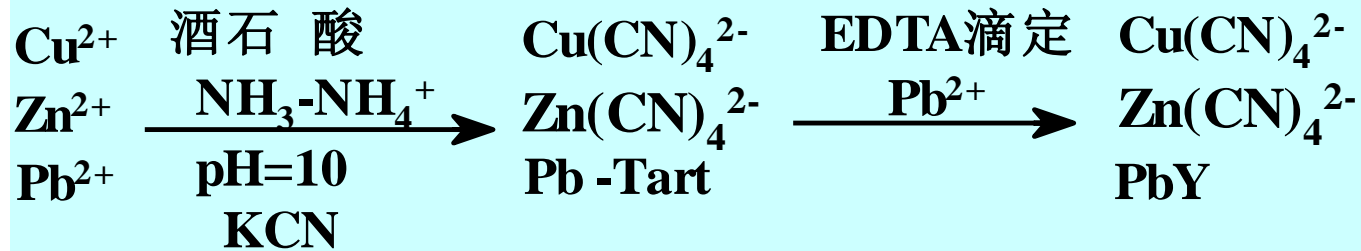




# 解蔽方法

用配合剂先将被测离子M和干扰离子N一起络合，然后再破坏被测离子的配合物，用EDTA滴定释放出来的被测离子M。

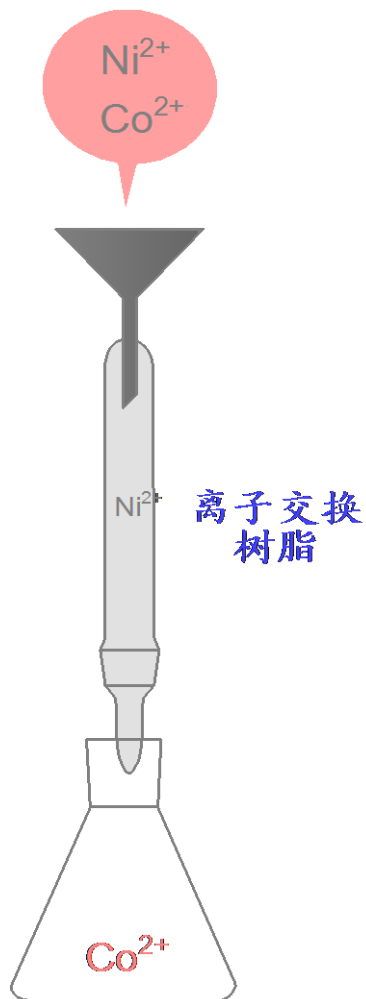
**例5.9**  $\lg K$ :  $\text{Cu}^{2+}$  18.80;  $\text{Zn}^{2+}$  16.50;  $\text{Pb}^{2+}$  18.04





## 预先分离

用沉淀、离子交换、萃取等分离手段，使干扰离子或者被测离子从原来的溶液中分离出来，再滴定待测离子。



	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>
<b>lgK</b>	<b>18.60</b>	<b>16.31</b>

## 用其他配合剂滴定

例5.10

	<b>lgK<sub>MY</sub></b>	<b>lgK<sub>M-EGTA</sub></b>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>10.69</b>	<b>11.0</b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>8.69</b>	<b>5.2</b>
<b>ΔlgK</b>	<b>&lt;5</b>	<b>&gt;5</b>



## 5.7 配位滴定的方式和应用

- 直接滴定
- 返滴定
- 置换滴定
- 间接滴定