

第八章 配位滴定法

- ❖ **配位滴定法 (coordinate titration) :**
 - ⌘ **是以生成配位化合物反应为基础的滴定分析方法**
- ❖ **用于配位滴定的反应必须具备下述条件:**
 - ⌘ **1、配位反应要进行完全，形成的配合物要稳定。**
 - ⌘ **2、配位反应要按一定化学反应式定量地进行。**
 - ⌘ **3、反应必须迅速。**
 - ⌘ **4、要有适当的方法确定滴定终点。**

第八章 配位滴定法

- ❖ 第一节 EDTA 及其配合物
- ❖ 第二节 配位平衡
- ❖ 第三节 配位滴定条件的选择
- ❖ 第四节 金属指示剂
- ❖ 第五节 滴定液
- ❖ 第六节 应用实例

第一节 EDTA 及其配合物

- ❖ 一、 EDTA 的结构与性质
- ❖ 二、 EDTA 在溶液中的离解平衡
- ❖ 三、 EDTA 与金属离子形成配合物的特点

一、EDTA 的结构与性质

❖ EDTA 的性质

- ❖ EDTA 是一种白色粉末状晶体，无臭、无毒，相对分子质量为 292.1 ；
- ❖ **微溶于水**，22℃ 时 100mL 水中可溶 0.02g ，水溶液呈酸性，pH 约为 2.3 ；
- ❖ **难溶于酸和有机溶剂**，易溶于碱。

一、EDTA 的结构与性质

❖ EDTA 的二钠盐

通常也称之为EDTA，为白色粉末状晶体，无臭、无毒，相对分子质量为372.2；较易溶于水，22℃时100mL水中可溶解11.1g，饱和溶液的浓度约为0.3mol/L，其pH为4.4。

第四节 金属指示剂

❖ 金属指示剂:

❧ 配位滴定中，能与金属离子生成有色配合物从而指示滴定过程中金属离子浓度变化的显色剂（多为有机染料、弱酸）

❖ 与酸碱指示剂比较:

❧ 金属离子指示剂：通过 $[M]$ 的变化确定终点

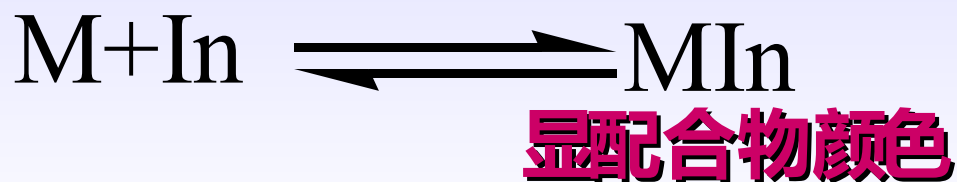
❧ 酸碱指示剂：通过 $[H^+]$ 的变化确定终点

第四节 金属指示剂

- ❖ 一、金属指示剂的变色原理
- ❖ 二、金属指示剂应具备的条件
- ❖ 三、金属指示剂的封闭现象
- ❖ 四、常用的金属指示剂

一、金属指示剂的变色原理

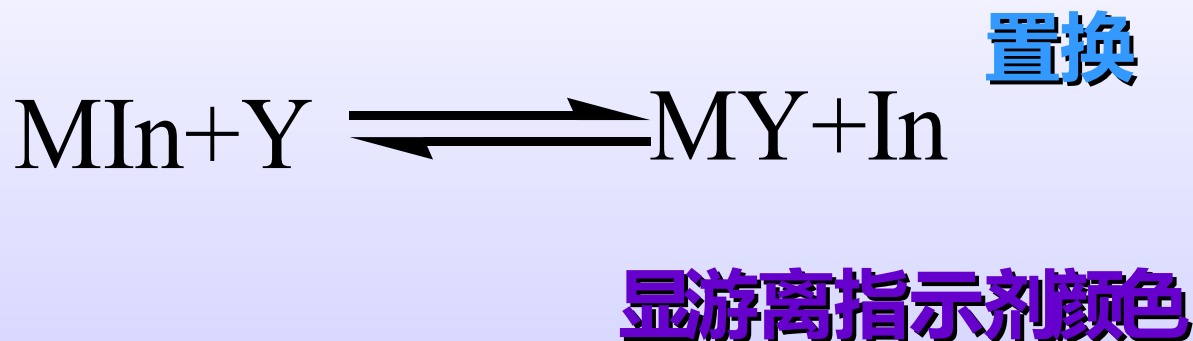
终点前



滴定过程

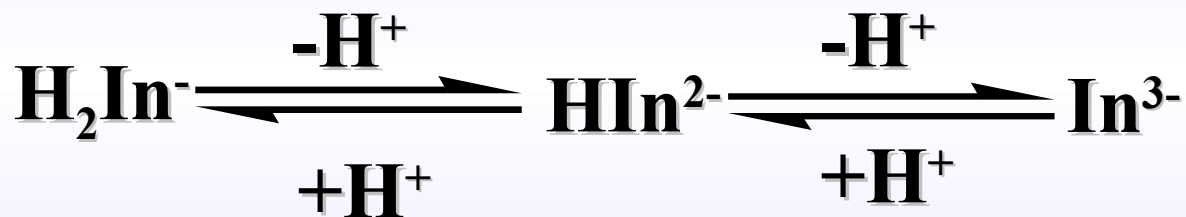


终点时



二、金属指示剂应具备的条件

1. MIn 与 In 颜色明显不同



红色

蓝色

橙色

pH

<6.3

8~11

>

11.6

二、金属指示剂应具备的条件

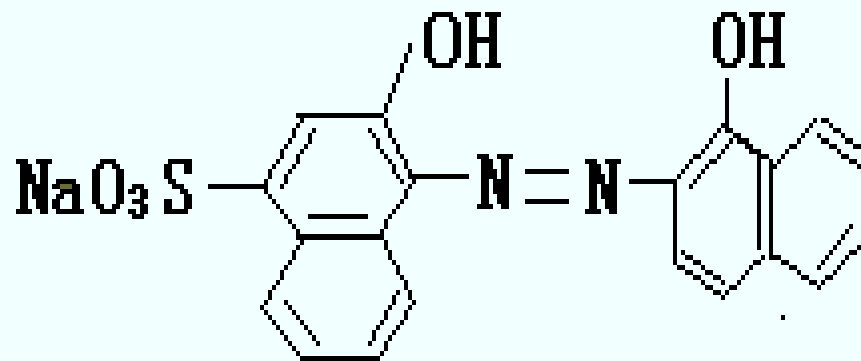
- ❖ 2. 显色迅速，变色可逆性好
- ❖ 3. MIn 的稳定性要适当： $K_{MY} / K_{MIn} > 10^2$
 - ↪ a. K_{MIn} 太小 → 置换速度太快 → 终点提前
 - ↪ b. $K_{MIn} > K_{MY}$ → 置换难以进行 → 终点拖后或无终点
- ❖ 4. MIn 易溶于水，不应形成胶体或沉淀

四、常用的金属指示剂

- ❖ 1. 铬黑 T (EBT)
- ❖ 2. 钙指示剂 (NN)
- ❖ 3. 二甲酚橙 (XO)

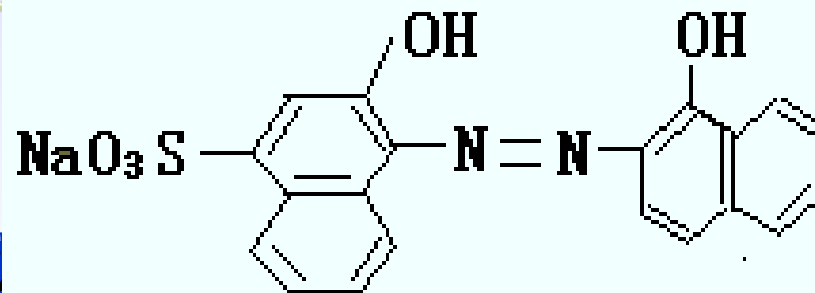
四、常用的金属指示剂

1. 铬黑 T (EBT)



- ❖ 终点：酒红→纯蓝
- ❖ 适宜的 pH：8 ~ 10（碱性区）
- ❖ 缓冲体系： $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$
- ❖ 封闭离子： $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$
- ❖ 掩蔽剂：三乙醇胺，KCN

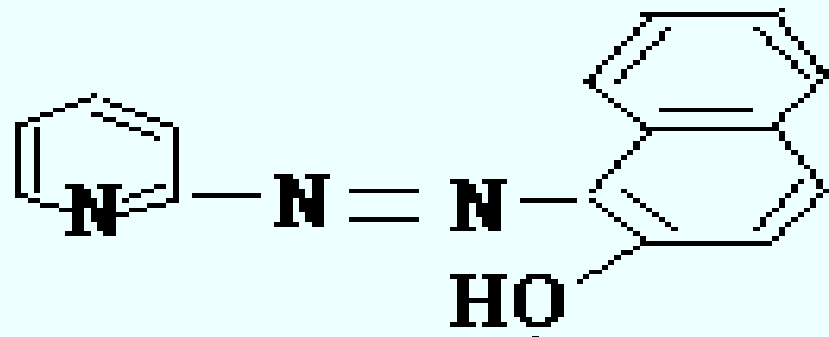
2. 钙指示剂 (NN)



- ❖ 终点：酒红→蓝
- ❖ 适宜的 pH 范围 12 ~ 13 (碱性区)
- ❖ 调节酸度：NaOH 溶液
- ❖ 封闭离子： Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ,

❖ 掩蔽剂：三乙醇胺 氰化胺

3. 二甲酚橙 (XO)



- ❖ 终点：紫红→亮黄
- ❖ 适宜的 pH 范围 <6.0 (酸性区)
- ❖ 缓冲体系：HAc-NaAc
- ❖ 封闭离子： Al^{3+} ， Fe^{3+} ，
(Cu^{2+} ， Co^{2+} ， Ni^{2+})
- ❖ 掩蔽剂：三乙醇胺，氟化胺

第五节 滴定液

- ❖ 一、 0.05mol/L EDTA 滴定液的配制和标定
- ❖ 二、 0.05mol/L Zn 滴定液的配制和标定

一、0.05mol/L EDTA 滴定液的配制和标定

❖ 1. 配制

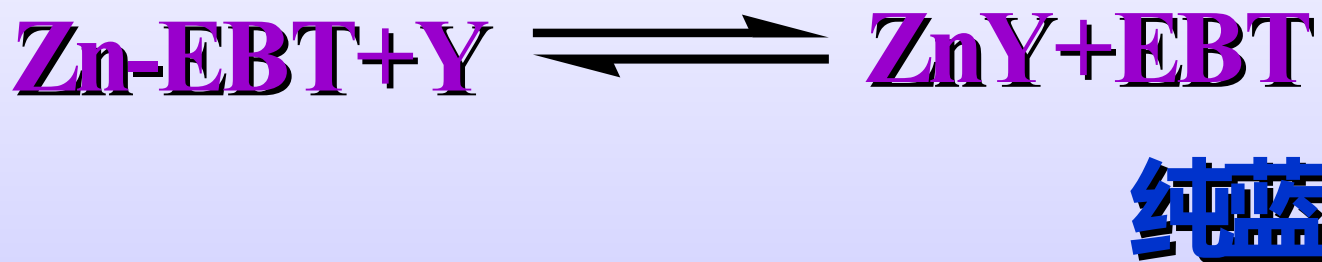
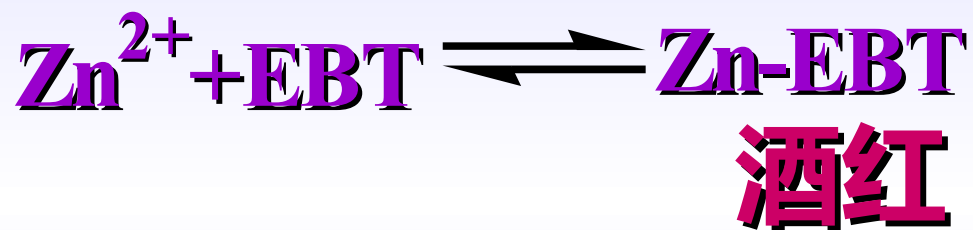
❧ 乙二胺四乙酸在水中溶解度小，不能直接使用，所以常用其二钠盐配制滴定液。配制浓度约0.05mol/L的溶液，取 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 19g，溶于300mL的温蒸馏水中，冷却后用水稀释至1L，摇匀，贮存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中，待标定。

2. 标定

- ❖ **基准物：ZnO 或 Zn 粒，以 HCl 溶解**
- ❖ **指示剂：EBT**
- ❖ **酸 度：pH 8.0~10.0 氨性缓冲溶液**
- ❖ **终 点：酒红——纯蓝**

2. 标定

❖ 1) 原理



2. 标定

❖ 2) 步骤

精密称取于 800°C 灼烧至恒重的基准 ZnO 约 0.12g ，加稀盐酸 3mL 使溶解，加蒸馏水 25mL 与 $\text{pH} = 10$ 的氨 - 氯化铵缓冲液 10mL ，再加少量铬黑 T 指示剂，用 EDTA 滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色即为终点。

2. 标定

❖ 3) 计算

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{ZnO}} \cdot 10^3}{M_{\text{ZnO}} V_{\text{EDTA}}}$$

二、0.05mol/L Zn 滴定液的配制和标定

❖ 1. 配制

取硫酸锌 15g，加稀盐酸 10mL 与水适量使溶解，加水至 1000mL，摇匀即得浓度约为 0.05mol/L 的锌溶液，待标定。

2. 标定（对比法）

- ❖ **标准溶液：EDTA 滴定液**
- ❖ **指示剂：EBT**
- ❖ **酸 度：pH 8.0~10.0 氨性缓冲溶液**
- ❖ **终 点：酒红——纯蓝**

2. 标定 (对比法)

❖ 1) 原理



2. 标定（对比法）

❖ 2) 步骤

❖ 精密移取待标定锌溶液 25.00mL，加甲基红指示剂 1 滴，滴加氨试液至溶液呈微黄色，再加蒸馏水 25mL、氨 - 氯化铵缓冲液 10mL 与铬黑 T 指示剂数滴，然后用 EDTA 滴定液滴定至溶液由紫红色恰变为蓝色即为终点。

2. 标定 (对比法)

❖ 原理

$$C_{Zn^{2+}} V_{Zn^{2+}} = C_{EDTA} V_{EDTA}$$

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{C_{EDTA} V_{EDTA}}{V_{Zn^{2+}}}$$

第六节 应用实例

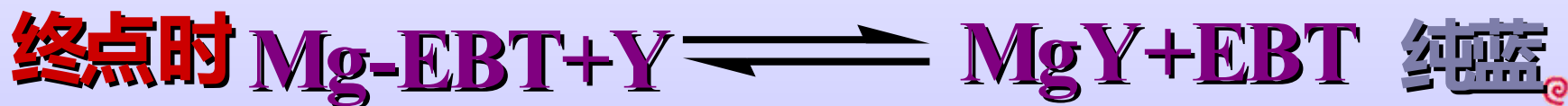
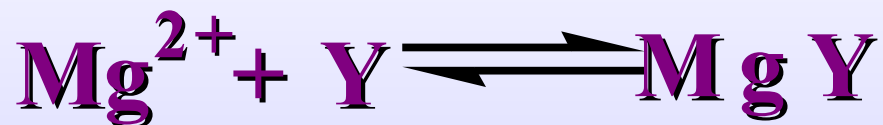
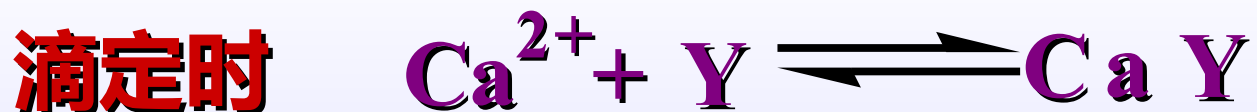
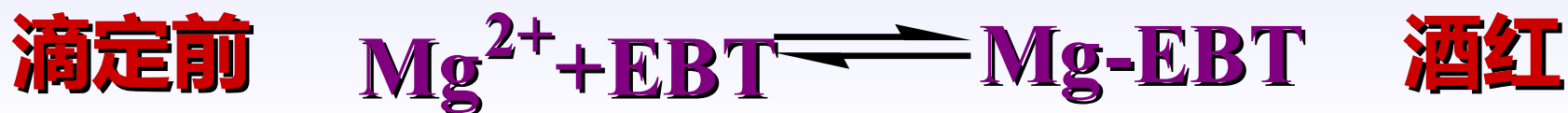
- ❖ 一、 水的总硬度测定
- ❖ 二、 血清钙的测定
- ❖ 三、 铝盐的测定

一、水的总硬度测定

- ❖ 水的硬度是指溶解于水中的钙盐和镁盐的含量。
 - ⌚ 含量越高即表示水的硬度越大。
- ❖ 水的硬度表示方法为：
 - ⌚ 将水中所含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的总量，折算成的 CaCO_3 的质量，以每升水中含有多少毫克 CaCO_3 表示硬度，
 - ❖ 单位为 mg/L 。或用 CaCO_3 ppm 表示，即每升水中含 1mgCaCO_3 则为 1ppm。

一、水的总硬度测定

❖ 1. 原理



一、水的总硬度测定

❖ 2. 步骤

❖ 精密吸取一定量（50mL 或 100mL）的水样，用氨 - 氯化铵缓冲液调节 pH 约为 10，加铬黑 T 指示剂少量，用 EDTA 滴定液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色即为终点。

一、水的总硬度测定

❖ 3. 计算

$$n_{\text{EDTA}} = n_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{Ca}^{2+}} + n_{\text{Mg}^{2+}}$$

水的总硬度 $\text{CaCO}_3 \text{mg/L}$

$$= \frac{(CV)_{\text{EDT}} M_{\text{CaCO}_3} \times 1000}{A V_{\text{水样}}}$$

二、血清钙的测定

❖ 1. 原理



二、血清钙的测定

❖ 2. 步骤

❖ 在 30mL 锥形瓶中加入 0.50mL 血清，再加入 5mL 0.2mol/L NaOH 溶液和 2 滴钙指示剂的甲醇溶液，混匀，用 1mL 相当于 0.10mg 钙的 EDTA 滴定液滴定，至溶液由红色变为蓝色即到达滴定终点。

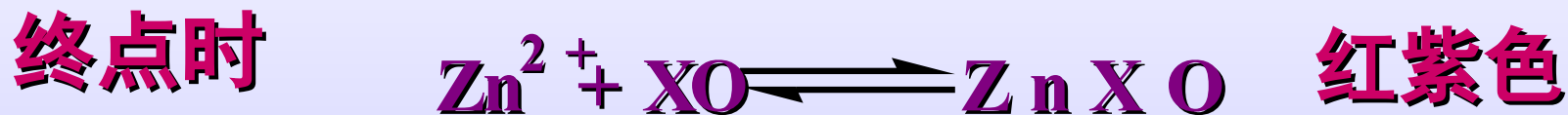
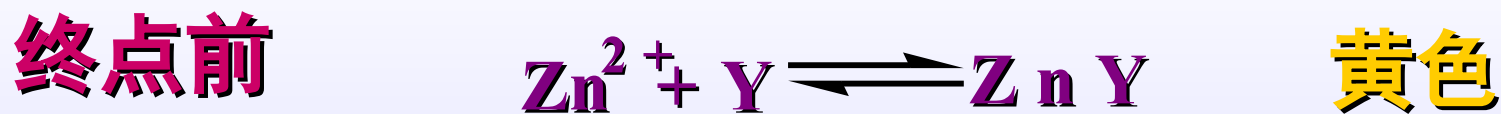
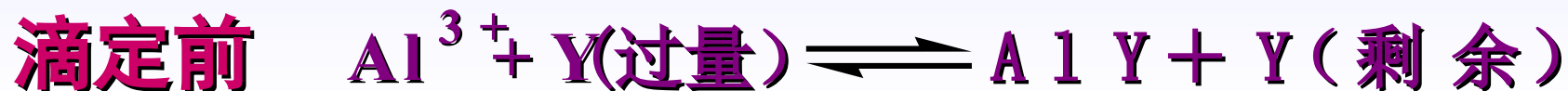
二、血清钙的测定

❖ 3. 计算

$$\text{血清钙 (mg/mL)} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot 0.10\text{mg/mL}}{0.50\text{mL}}$$

三、铝盐的测定

❖ 1. 原理



三、铝盐的测定

❖ 2. 步骤

- ❖ 取明矾约 2g，精密称定，加适量蒸馏水使其溶解，定量转移至 250mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度摇匀。
- ❖ 用移液管精密移取此溶液 25.00mL 置锥形瓶中，调节溶液的 pH 为 3.5，精密加入 0.05000mol/L EDTA 滴定液 25.00mL；
- ❖ 煮沸取下冷却后，加适量水及 HAc-NaAc 缓冲液调 pH = 5，以二甲酚橙为指示剂，用锌滴定液滴定至溶液由黄色恰变为紫红色即为终点。

三、铝盐的测定

❖ 3. 计算

$$Al\% = \frac{[(cV)_{EDTA} - (cV)_{Zn^{2+}}] \times M \times 10^{-3}}{S \times \frac{25.00}{250.0}} \times 100\%$$