

第三节 配位滴定法

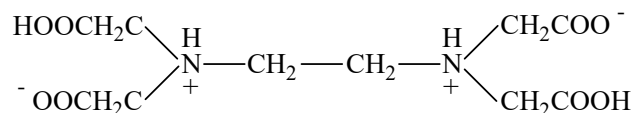
配位滴定法是以配位反应为基础的滴定分析方法,可作为滴定金属离子含量的分析方法。

在与金属离子配合的各种配位剂中,氨羧配位剂是一类十分重要的化合物,它们可与金属离子形成一种组成很稳定的螯合物。目前配位滴定中最重要、应用最广的氨羧配位剂是乙二胺四乙酸(EDTA)。

一、EDTA 的性质及其配合物

1. EDTA

乙二胺四乙酸为四元弱酸,常用 H_4Y 表示。乙二胺四乙酸两个羧基上的 H^+ 常转移到 N 原子上,形成双偶极离子:



由于乙二胺四乙酸在水中的溶解度很小(室温下,每 100 mL 水中只能溶解 0.02 g),故常用它的二钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,一般也称 EDTA)。它的溶解度较大(室温下,每 100 mL 水中能溶解 11.2 g)其饱和溶液的浓度约为 $0.3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

在酸度很高的溶液中,EDTA 的两个羧基负离子可再接受两个 H^+ 形成 H_6Y^{2+} ,这时,EDTA 就相当于一个六元酸。在水溶液中,EDTA 有六级离解平衡:



0.9



2.0



2.67



6.16



10.26

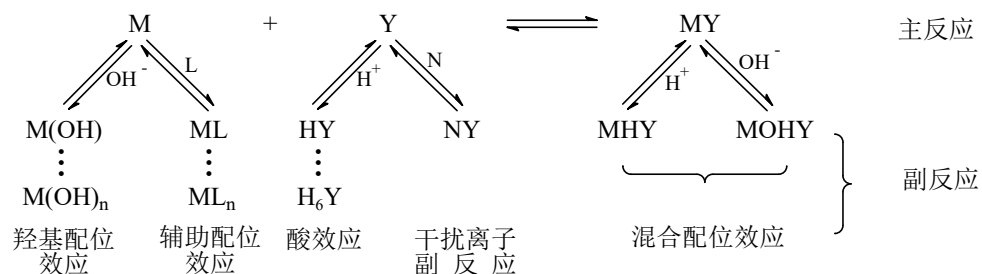
在任何水溶液中，EDTA 总是以 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 、 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 Y^{4-} 等 7 种形式存在的，其中能与金属离子配位的只有 Y^{4-} 。各种存在形式的分布系数与溶液 pH 的关系如图 5-2 所示。

由图 5-2 可知，在 $\text{pH} < 0.9$ 的强酸性溶液中，EDTA 主要以 H_6Y^{2+} 的形式存在；在 $\text{pH} = 0.9 \sim 1.6$ 的溶液中，EDTA 主要以 H_5Y^+ 的形式存在；在 $\text{pH} = 1.6 \sim 2.0$ 的溶液中 EDTA 主要以 H_4Y 的形式存在；在 $\text{pH} = 2.0 \sim 2.67$ 的溶液中，EDTA 的主要存在形式是 H_3Y^- ；在 $\text{pH} = 2.67 \sim 6.16$ 的溶液中，EDTA 的主要存在形式是 H_2Y^{2-} ；在 pH 很大 (≥ 12) 的碱性溶液中，EDTA 才几乎完全以 Y^{4-} 的形式存在。

Na ⁺	1.66	Ca ²⁺	10.69	Zn ²⁺	16.50	Th ⁴⁺	23.2
Li ⁺	2.79	Mn ²⁺	14.04	Pb ²⁺	18.04	Cr ³⁺	23.4
Ag ⁺	7.32	Fe ²⁺	14.33	Ni ²⁺	18.67	Fe ³⁺	25.1
Ba ²⁺	7.76	Ce ³⁺	15.98	Cu ²⁺	18.80	V ³⁺	25.90
Sr ²⁺	8.73	Al ³⁺	16.1	Hg ²⁺	21.8	Bi ³⁺	27.94
Mg ²⁺	8.69	Co ²⁺	16.3	Y ³⁺	23.0	Co ³⁺	36.0

二、副反应及条件稳定常数

在 EDTA 滴定中，被测金属离子 M 与 Y 配位，生成配合物 MY，这是主反应。与此同时，反应物 M、Y 及反应产物 MY 也可能与溶液中的其他组分发生各种副反应：



这些副反应的发生都将影响主反应进行的程度，从而影响到 MY 的稳定性。反应物 M、Y 的副反应将不利于主反应的进行，而反应产物 MY 的副反应则有利于主反应。当各种副反应同时发生时，考虑到混合配合物大多不太稳定，可以忽略不计，下面着重讨论酸效应。

由于 H⁺ 与 Y⁴⁻ 之间发生副反应，就使 EDTA 参加主反应的能力下降，这种现象称为酸效应。酸效应的大小用酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 来衡量。酸效应系数表示

EDTA 的各种存在形式的总浓度与能参加配位反应的 Y^{4-} 的平衡浓度之比：

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

在实际工作中，使用 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 较方便，由于酸效应系数只与 pH 有关，故 EDTA 在不同 pH 下的的酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 可直接查表，见表 5-2。

表 5-2 不同 pH 时的 $\lg\alpha_{Y(H)}$

pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$
0.0	23.64	2.0	13.51	4.0	8.44	6.0	4.65	8.5	1.77
0.4	21.32	2.4	12.19	4.4	7.64	6.4	4.06	9.0	1.29
0.8	19.08	2.8	11.09	4.8	6.84	6.8	3.55	9.5	0.83
1.0	18.01	3.0	10.60	5.0	6.45	7.0	3.32	10.0	0.45
1.4	16.02	3.4	9.70	5.4	5.69	7.5	2.78	11.0	0.07
1.8	14.27	3.8	8.85	5.8	4.98	8.0	2.26	12.0	0.00

从表 5-2 可以看出，多数情况下 $\alpha_{Y(H)}$ 不等于 1， $[Y]_{\text{总}}$ 不等于 $[Y^{4-}]$ 。而前面

的式(5-4)中的稳定常数 K_{MY}^{\ominus} 是 $[Y]_{\text{总}} = [Y^{4-}]$ 时的稳定常数,故不能在 pH 小于 12 时应用。因为:

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

将上式代入式(5-4),有:

$$K_{MY}^{\ominus} = \frac{[MY]}{[M][Y^{4-}]} = \frac{[MY] \cdot \alpha_{Y(H)}}{[M][Y]_{\text{总}}}$$

整理后得:

$$\frac{[MY]}{[M][Y]_{\text{总}}} = \frac{K_{MY}^{\ominus}}{\alpha_{Y(H)}} = K_{MY}^{\ominus \prime} \quad (5-5)$$

式中 $K_{MY}^{\ominus \prime}$ 是考虑了酸效应后 MY 配合物的稳定常数,称为条件稳定常数。条件稳定常数的大小可以说明在溶液酸度影响下配合物 MY 的实际稳定程度。

式(5-5)在实际应用中常以对数形式表示,即

$$\lg K_{MY}^{\ominus \prime} = \lg K_{MY}^{\ominus} - \lg \alpha_{Y(H)} \quad (5-6)$$

【例 5-4】 计算 pH = 2.0 和 pH = 5.0 时的 $\lg K_{ZnY}^{\ominus \prime}$ 值。

解 查表 5-1, 知 $\lg K_{ZnY}^{\ominus} = 16.5$

①查表 5-2, pH = 2.0 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 13.5$, 由式(5-6)得:

$$\lg K_{MY}^{\ominus \prime} = \lg K_{MY}^{\ominus} - \lg \alpha_{Y(H)} = 16.5 - 13.5 = 3.0$$

②查表 5-2, pH = 5.0 时, $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.5$, 由式(5-6)得:

$$\lg K_{MY}^{\ominus \prime} = \lg K_{MY}^{\ominus} - \lg \alpha_{Y(H)} = 16.5 - 6.5 = 10.0$$

以上计算结果说明,若在 pH = 5.0 时滴定 Zn^{2+} , $\lg K_{ZnY}^{\ominus \prime} = 10.0$, ZnY 很稳定,配位反应可以进行的很完全。而在 pH = 2.0 时滴定 Zn^{2+} , $\lg K_{ZnY}^{\ominus \prime} = 3.0$, 由于副反应严重, ZnY 很不稳定,配位反应进行不完全。

三、配位滴定的基本原理

1. 影响滴定突跃的主要因素

本节主要讨论以 EDTA 为配位剂的配位滴定法。在 EDTA 配位滴定中，随着滴定剂 EDTA 的加入，溶液中被滴定金属离子的浓度不断减少，在化学计量点附近，被滴金属离子浓度的负对数 pM ($pM = -\lg[M]$) 将发生突变。以滴定剂 EDTA 加入的体积 V 为横坐标， pM 为纵坐标，作 $pM - V_{EDTA}$ 图，即可以得到配位滴定的滴定曲线。

下面以 $pH = 12.00$ 用 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定 20.00 mL 、 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 溶液为例说明滴定过程中 pCa 的变化。所得的数据列于表 5-3。

**表 5-3 $pH=12.0$ 时用 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定
20.00 mL $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 溶液过程的 pCa 值**

加入 EDTA 的量		Ca^{2+} 被配位的%	过量 EDTA 的%	pCa
mL	%			
0.00	0			2.00
18.00	30	90		3.00
19.80	99	99		4.30
19.98	99.9	99.9	(化学计量点)	5.30
20.00	100	100.0		6.50
20.02	100.1			7.70
20.20	101		1	8.7

40.00	200		100	10.70
-------	-----	--	-----	-------

以 pCa 对 EDTA 的百分数作图即可得到 $pH = 12.00$ 时的滴定曲线，如图 5-3 所示。

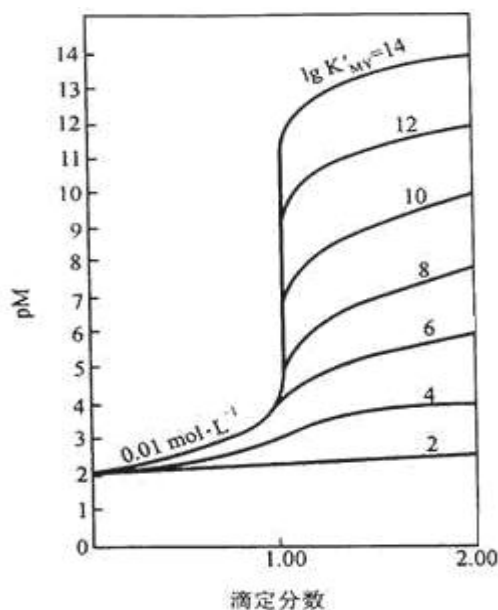


图 5-3 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $20.00 \text{ mL } 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Ca^{2+} 的滴定曲线

如图 5-3 可见滴定的突跃范围为 $5.30 \sim 7.70$ ，同理也可做其他 pH 时的滴定曲线。

用 EDTA 滴定某一金属离子时滴定突跃范围的大小与溶液酸度有关。在一定酸度范围内，酸度越低，稳定常数就越大，配合物越稳定，突跃范围就越大；反之，酸度越高，突跃范围越小。由此可见，在配位滴定中，选择并控制溶液的酸度具有很重要的作用。在滴定的适宜酸度范围内，酸度适当低一点，突跃范围适当大一些，将有利于提高滴定的准确性。此外，滴定突跃范围大小还与辅助配位剂的存在等因素有关。



【结论】

影响配位滴定的主要因素：①稳定常数 K_{MY} 。被测金属离子种类不同， K_{MY}^{\ominus} 不同， K_{MY}^{\ominus} 越大， $K_{MY}'^{\ominus}$ 就越大，滴定突跃也越大；②溶液的酸度。在一定酸度范围内，酸度越高， $\lg \alpha_{Y(H)}$ 越大， $\lg K_{MY}'^{\ominus}$ 就越小，使得滴定突跃减小；反之，酸度越低，突跃范围越大；③金属离子浓度。在条件稳定常数 K_{MY}^{\ominus} 值一定时，金属离子浓度越大，突跃范围也越大。金属离子的浓度越低，滴定曲线的起点就越高，使得滴定突跃就越小。

2. EDTA 准确滴定单一离子的判断条件

在配位滴定中，若滴定误差不超过 0.1%，则可认为金属离子已被定量滴定。理论和实践均已证明，用配位滴定法准确滴定单一离子的条件是：被定量滴定的金属离子的初始浓度 $c(M)$ 与其配合物的条件稳定常数的乘积大于或等于 10^6 ，即：

$$c(M) \cdot K_{MY}'^{\ominus} \geq 10^6 \quad \text{或} \quad \lg c(M) + \lg K_{MY}'^{\ominus} \geq 6 \quad (5-7)$$

3. EDTA 滴定中酸度的控制

配位滴定中，在只考虑酸效应的情况下，若 $c(M)=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则式(5-7)可以改写成

$$\begin{aligned} \lg K_{MY}'^{\ominus} &= \lg K_{MY}^{\ominus} - \lg \alpha_{Y(H)} \geq 8 \\ \lg \alpha_{Y(H)} &\leq \lg K_{MY}^{\ominus} - 8 \end{aligned} \quad (5-8)$$

由上式可求出各种离子能被准确滴定的最大 $\lg \alpha_{Y(H)}$ ，然后查表可得各种金属离子能被 EDTA 定量滴定的最高酸度或最低 pH。pH 越大， $\lg K_{MY}'^{\ominus}$ 越大，对

准确滴定越有利。但是随着 pH 的增大，金属离子可能会发生水解，反而不能准确滴定或者根本无法滴定。因此，准确滴定单一金属离子的最高 pH，可根据氢氧化物的沉淀溶解平衡计算。

【例5-5】 求 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ 溶液的适合酸度范围。

解 (1) 求滴定 Cu^{2+} 的最高允许酸度。

化学计量点时，由于溶液体积增加一倍，则 $c(\text{Cu}^{2+})=0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

金属离子被准确滴定条件是

$$\lg K_{\text{MY}}^{\ominus'} = \lg K_{\text{MY}}^{\ominus} - \lg \alpha_{\text{Y(H)}} \geq 8$$

所以 $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} \leq \lg K_{\text{MY}}^{\ominus} - 8 = 18.8 - 8 = 10.8$

$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 10.8$ 时， $\text{pH} = 2.9$ ，即为滴定 Cu^{2+} 的最高酸度或最低 pH。

(2) 求滴定 Cu^{2+} 的最低允许酸度。

最低允许酸度即为 Cu^{2+} 不发生水解时的 pH，根据金属离子开始生成氢氧化物沉淀时的 pH 求得。

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = K_{\text{sp}}^{\ominus} [\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.2 \times 10^{-20}$$

$$[\text{OH}^{-}] = \sqrt{\frac{2.2 \times 10^{-20}}{0.02}} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5.0$$

所以，适合酸度范围 pH 为 2.9~5.0。

利用上述方法，可以近似计算滴定各种金属离子的最低 pH，将计算结果得到的 $\lg K_{\text{MY}}^{\ominus}$ 值和相应的 pH 作图 5-4 然后绘出 EDTA 滴定一些金属离子的酸效应曲线。

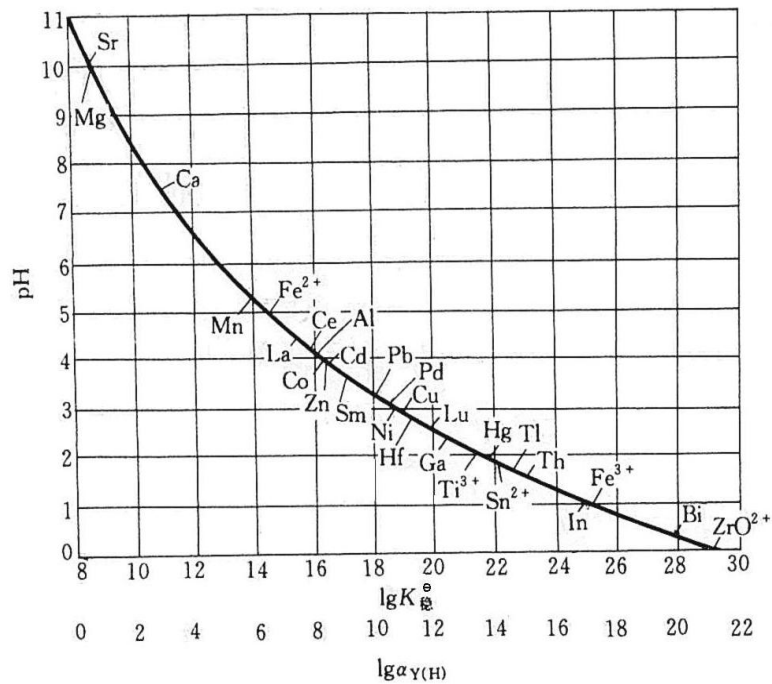


图 5-4 酸效应曲线



【结论】

酸效应曲线的用途：①由酸效应曲线可以迅速查出各离子被滴定时的最低 pH；②由曲线可以看出，利用控制酸度的方法，有可能在同一溶液中连续滴定（测定）几种离子；③从曲线可以看出，在某 pH 范围内，滴定某种离子时，哪些离子有干扰。

四、金属指示剂

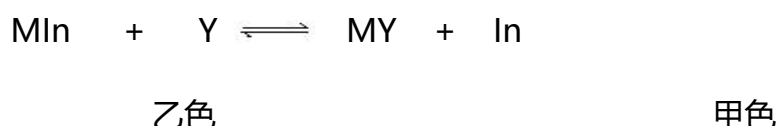
在配位滴定中，通常使用能与金属离子生成有色配合物的显色剂来指示终点，这类显色剂称为金属离子显色剂，简称金属指示剂。

1. 金属指示剂的作用原理

在滴定前加入金属指示剂（用 In 表示金属指示剂的配位基团），则 In 与待测金属离子 M 有如下反应（省略电荷）：



这时溶液呈 MIn (乙色) 的颜色。当滴入 EDTA 溶液后, Y 先与游离的 M 结合。至化学计量点附近, Y 夺取 MIn 中的 M



使指示剂 In 游离出来, 溶液由乙色变为甲色, 指示滴定终点的到达。

2. 金属指示剂应具备的条件

金属指示剂大多是水溶性的有机染料, 它必须具备以下条件:

(1) 金属指示剂配合物 MIn 与指示剂 In 的颜色应有显著不同, 终点颜色变化明显。

(2) MIn 配合物的稳定性要适当, 既要有足够的稳定性, 又要比配合物 MY 的稳定性略低, 否则 EDTA 不能夺取 MIn 中的 M, 终点推迟, 甚至不变色。但如果配合物 MIn 的稳定性太低, 当浓度较小而还未达终点时, In 就从 MIn 中解离出来, 使终点提前, 变色不敏锐。

(3) MIn 配合物应易溶于水, 且金属指示剂的化学性质稳定, 配位反应要灵敏、迅速, 有良好的变色可逆性。

3. 使用金属指示剂可能出现的问题

(1) 指示剂的封闭现象。在滴定时, 若溶液中存在某些金属离子, 它们与指示剂形成的配合物 MIn 比待测离子与 EDTA 形成的配合物更稳定, 滴定即使过了化学计量点也不会变色, 这种现象称为指示剂的封闭现象。这种现象可通过

加入适当的掩蔽剂(使干扰离子生成更稳定的配合物)来消除。例如 Al^{3+} 离子对指示剂铬黑 T 的封闭可加三乙醇胺消除,

(2) 指示剂僵化现象。有些指示剂或配合物 MIn 在水中的溶解度太小,以致在化学计量点时 EDTA 与 MIn 的交换缓慢,终点拖长,这种现象称为指示剂的僵化。这种现象可以通过加入适当的有机溶剂或加热的方法,增大溶解度来消除这一影响。

(3) 指示剂的氧化变质现象。金属指示剂大多为含双键的有色化合物,易被氧化变质,甚至分解。所以一般指示剂都不宜久放,最好是现用现配。

表 5-3 列出了常用的金属指示剂及应用范围。

表 5-3 常用金属指示剂

指示剂	使用 pH 范 围	颜色变化		直接滴定离子	指示剂配 制	注意事 项
		In	MI n			
铬黑 T (Eriochrome Black T)	7~10	蓝	酒 红	pH10 : Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、稀土	1:100 NaCl (固体)	Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等有 封闭
二甲酚橙 (Xylenol Orange)	<6	黄	红	pH < 1 : ZrO^{2+} pH1 ~ 3 : Bi^{3+} 、 Th^{4+}	0.5%水 溶液	Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等有封

				pH5 ~ 6 : Zn ²⁺ 、 Pb ²⁺ 、Cd ²⁺ 、Hg ²⁺ 、 稀土		闭
PAN	2 ~ 12	黄	红	pH2 ~ 3 : Bi ³⁺ 、 Th ⁴⁺ pH4 ~ 5 : Cu ²⁺ 、 Ni ²⁺	0.1%乙 醇 溶液	
酸性铬蓝 K (Acid Chrome Blue K)	8 ~ 13	蓝	红	pH10 :Mg ²⁺ 、Zn ²⁺ pH13 : Ca ²⁺	1 : 100 NaCl (固体)	
磺基水杨 酸(ssal)	1.5 ~ 2.5	无 色	紫 红	pH1.5 ~ 3 : Fe ³⁺ (加热)	2%水溶 液	ssal 本 身无色， 终点红 →黄 (FeY ⁻)

五、配位滴定方式及应用

配位滴定可以采用直接滴定、间接滴定、返滴定和置换滴定等方式进行。改变滴定方式，在一些情况下还能提高配位滴定的选择性。

1. 直接滴定法

用 EDTA 标准溶液直接滴定被测离子的方法称为直接滴定法。它方便快捷，引入误差较少，所以只要满足与 EDTA 形成稳定的配合物、反应速率快，并且有变色敏锐的指示剂等条件，应尽可能采用直接滴定法。例如，在 $\text{pH} \approx 10$ 时，滴定 Pb^{2+} ，可先在酸性试液中加入酒石酸盐，将 Pb^{2+} 络合，再调节溶液的 pH 为 10 左右，然后进行滴定，这样就防止了 Pb^{2+} 的水解。

2. 间接滴定法

对于不能与滴定剂（配位剂）形成稳定配合物的离子，可以采用间接滴定法测定。即当滴定不能与 EDTA 形成稳定配合物的离子时，先加入过量的能与 EDTA 形成稳定配合物的金属离子作沉淀剂，使待测离子沉淀完全，过量的沉淀剂用 EDTA 滴定。或将沉淀分离、溶解后，再用 EDTA 滴定其中的金属离子。例如， PO_4^{3-} 的测定，在一定条件下，可将 PO_4^{3-} 沉淀为 MgNH_4PO_4 ，然后过滤，将沉淀溶解，调节溶液的 $\text{pH}=10$ ，用铬黑 T 作指示剂，以 EDTA 标准溶液来滴定溶液中的 Mg^{2+} ，由镁的含量间接计算出磷的含量。

3. 返滴定法

若被测离子与滴定剂反应缓慢、被测离子在选定的滴定条件下发生水解等副反应，或无合适指示剂、被测离子对指示剂有封闭作用时，可采用返滴定法。即在被测离子的溶液中加入过量的 EDTA 标准溶液，使待测离子配位反应完全后，再用另一金属离子的标准溶液滴定过量的 EDTA 标准溶液，根据两种标准溶液的浓度和用量，可求出被测离子的含量。

如铝的测定常采用返滴定法。先加入一定量过量的 EDTA 标准溶液，在 pH

≈ 3.5 时, 煮沸溶液, 反应完全后, 调节溶液 pH 至 5~6, 加入二甲酚橙, 即可用标准 Zn^{2+} 溶液进行返滴定, 终点颜色由黄 \rightarrow 红。

4. 置换滴定法

置换滴定法的方式比较灵活, 可用一种配位剂置换被测离子与 EDTA 配合物中的 EDTA, 然后用其他金属离子的标准溶液滴定释放出来 EDTA, 如 Ag^+ 与 EDTA 的配合物不稳定, 不能用 EDTA 直接滴定, 但将 Ag^+ 加入到 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 溶液中, 则在 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^{2+} , 即可求得 Ag^+ 的含量; 或者用被测离子将另一金属离子配合物中的金属离子置换出来, 然后用 EDTA 标准溶液滴定。如测定白合金中的 Sn 时, 可于试液中加入过量的 EDTA, 将可能存在的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Bi^{3+} 等与 Sn^{4+} 一起络合。用 Zn^{2+} 标准溶液滴定, 除去过量的 EDTA, 加入 NH_4F , 选择性地使 SnY 中的 EDTA 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^{4+} 含量。