

## 第四章 定量分析基础

### 习 题

#### 一、填空题

1.  $\text{CuSO}_4$  溶液与过量的氨水发生的反应为\_\_\_\_\_。
2. 含有\_\_\_\_\_或\_\_\_\_\_的化合物称为配位化合物。
3.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  俗称\_\_\_\_\_,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  俗称\_\_\_\_\_,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  俗称\_\_\_\_\_。
4. 一般情况下, EDTA 与大多数金属离子的配位化合关系是\_\_\_\_\_。
5. 配位滴定分析中测定单一金属离子的条件是\_\_\_\_\_。
6. EDTA 和金属离子配合物位为 MY, 金属离子和指示剂的配合物为 MIn, 当  $K'_{MIn} > K'_{MY}$  时, 称为指示剂的\_\_\_\_\_。
7. 乙二胺四乙酸简称\_\_\_\_\_是一种四元酸。习惯上用\_\_\_\_\_表示。
8. EDTA 在水溶液中总是以\_\_\_\_\_七种型体存在。
9. 在一定条件下配位滴定, 除了 M 和 Y 的主反应外, 还可能发生哪些副反应:  
\_\_\_\_\_。
10. 常用的掩蔽方法按反应类型不同, 可分为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_, 其中以\_\_\_\_\_用得最多。

#### 二、选择题

1. 下列关于螯合物的叙述中, 不正确的是( )。  
A. 有两个以上配位原子的配位体均生成螯合物;  
B. 螯合物通常比具有相同配位原子的非螯合配合物稳定得多;  
C. 形成螯环的数目越大, 螯合物的稳定性不一定越好;  
D. 起螯合作用的配位体一般为多齿配为体, 称螯合剂。
2. EDTA 的有效浓度[Y]与酸度有关, 它随着溶液 pH 增大而( )。  
A. 增大                      B. 减小                      C. 不变                      D. 先增大后减小
3. 以 EDTA 为滴定剂, 下列叙述中错误的是( )。  
A. 在酸度较高的溶液中, 可形成 MHY 络合物;  
B. 在碱性较高的溶液中, 可形成 MOHY 络合物;  
C. 不论形成 MHY 或 MOHY, 均有利于滴定反应;  
D. 不论溶液 pH 值的大小, 只形成 MY 一种形式络合物。
4. 在 EDTA 配位滴定中, 下列叙述正确的是( )。

- A. 酸效应系数愈大, 配合物的稳定性愈大;  
 B. 酸效应系数愈小, 配合物的稳定性愈大;  
 C. pH 值愈大, 酸效应系数愈大;  
 D. 酸效应系数愈大, 配位滴定曲线的  $pM$  突跃范围愈大。
5. EDTA 滴定 M, 随  $[H^+]$  的增大, 下面( )量减小。  
 A.  $\lg \alpha_{Y(H)}$       B.  $\lg K'_{MY}$       C.  $\alpha_{Y(H)}$       D.  $[HY] + [H_2Y] + \dots + [H_6Y]$
6. EDTA 滴定金属离子 M, MY 的绝对稳定常数为  $K_{MY}$ , 当金属离子 M 的浓度为 0.01mol/L 时, 下列  $\lg \alpha_{Y(H)}$  对应的 pH 值是滴定金属离子 M 的最高允许酸度的是( )。  
 A.  $\lg \alpha_{Y(H)} \geq \lg K_{MY} - 8$       B.  $\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{MY} - 8$   
 C.  $\lg \alpha_{Y(H)} \geq \lg K_{MY} - 6$       D.  $\lg \alpha_{Y(H)} \geq \lg K_{MY} - 3$
7. 采用返滴定法测定  $Al^{3+}$  的含量时, 欲在 pH=5.5 条件下以某一金属离子的标准溶液返滴定过量的 EDTA, 此金属离子标准溶液最好选用( )。  
 A.  $Ca^{2+}$       B.  $Pb^{2+}$       C.  $Fe^{3+}$       D.  $Ti^{4+}$
8. 配位滴定终点呈现的是( )的颜色。  
 A. 金属与指示剂形成的配合物      B. 配位剂与指示剂的混合物  
 C. 游离金属指示剂      D. 配位剂与金属形成的配合物
9. 用 EDTA 溶液连续滴定  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  时, 可以在下列哪个条件下进行( )。  
 A. pH=2 时滴定  $Al^{3+}$ , pH=4 时滴定  $Fe^{3+}$ ;  
 B. pH=1 时滴定  $Fe^{3+}$ , pH=4 时滴定  $Al^{3+}$ ;  
 C. pH=2 时滴定  $Fe^{3+}$ , pH=4 时返滴定  $Al^{3+}$ ;  
 D. pH=2 时滴定  $Fe^{3+}$ , pH=4 时间接法测  $Al^{3+}$ 。
10. 某溶液主要含有  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  及少量  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ , 今在 pH=10 时加入三乙醇胺后, 用 EDTA 滴定, 用铬黑 T 为指示剂, 则测出的是( )的含量。  
 A.  $Mg^{2+}$       B.  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$       C.  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$       D.  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$
11. EDTA 酸效应曲线不能回答的问题是( )。  
 A. 进行各金属离子滴定时的最低 pH 值;  
 B. 在一定 pH 值范围内滴定某种金属离子时, 哪些离子可能有干扰;  
 C. 控制溶液的酸度, 有可能在同一溶液中连续测定几种离子;  
 D. 准确测定各离子时溶液的最低酸度。
12. 配位滴定法测定水中钙时,  $Mg^{2+}$  干扰用的消除方法通常为( )。  
 A. 控制酸度法      B. 配位掩蔽法  
 C. 氧化还原掩蔽法      D. 沉淀掩蔽法
13. 在 EDTA 配位滴定中, 下列有关掩蔽剂的叙述哪些是错误的( )。  
 A. 配位掩蔽剂必须可溶且无色;  
 B. 氧化还原掩蔽剂必须改变干扰离子的价态;  
 C. 掩蔽剂的用量越多越好;  
 D. 掩蔽剂最好是无毒的。
14. 以配位滴定法测定  $Pb^{2+}$  时, 消除  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  干扰最简便的方法是( )。  
 A. 控制酸度法      B. 配位掩蔽法  
 C. 氧化还原掩蔽法      D. 沉淀掩蔽法
15. 用含有少量  $Cu^{2+}$  的蒸馏水配制 EDTA 溶液, 于 pH=5.0, 用锌标准溶液标定 EDTA 的浓度。然后用此 EDTA 溶液于 pH=10.0, 滴定试样中的  $Ca^{2+}$ 。对测定结果的影响是( )。  
 A. 基本无影响      B. 偏高      C. 偏低      D. 不能确定
16. 用含有少量  $Ca^{2+}$  的蒸馏水配制 EDTA 溶液, 于 pH=5.0, 用锌标准溶液标定 EDTA 的浓度。然后用此 EDTA 溶液于 pH=10.0, 滴定试样中的  $Ca^{2+}$ 。对测定结果的影响是( )。

- A. 基本无影响      B. 偏高      C. 偏低      D. 不能确定

### 三、是非题 (正确的打“√”, 错误的打“×”)

1. 金属指示剂是指示金属离子浓度变化的指示剂。 ( )
2. 用 EDTA 配位滴定法测水泥中氧化镁含量时, 不用测钙镁总量。 ( )
3. 金属指示剂的僵化现象是指滴定时终点没有出现。 ( )
4. 在配位滴定中, 若溶液的 pH 值高于滴定 M 的最小 pH 值, 则无法准确滴定。 ( )
5. EDTA 酸效应系数  $\alpha_{Y(H)}$  随溶液中 pH 值变化而变化; pH 值低, 则  $\alpha_{Y(H)}$  值高, 对配位滴定有利。 ( )
6. 用 EDTA 法测定试样中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  含量时, 先将试样溶解, 然后调节溶液 pH 值为 5.5~6.5, 并进行过滤, 目的是去除 Fe、Al 等干扰离子。 ( )
7. 配位滴定中, 溶液的最佳酸度范围是由 EDTA 决定的。 ( )
8. 铬黑 T 指示剂在 pH=8~11 范围使用, 其目的是为减少干扰离子的影响。 ( )

### 四、问答题

1. EDTA 与金属离子形成的配合物有哪些特点?
2. 配合物的稳定常数与条件稳定常数有何不同? 为什么要引用条件稳定常数?
3. 在配位滴定中控制适当的酸度有什么重要意义? 实际应用时应如何全面考虑选择滴定时的 pH。
4. 为什么使用金属指示剂时要限定适宜的 pH。
5. 掩蔽的方法有哪些? 各运用于什么场合? 为防止干扰, 是否在任何情况下都能使用掩蔽方法?
6. 用 EDTA 滴定含有少量  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  试液时, 用三乙醇胺, KCN 都可以掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ , 抗坏血酸则不能掩蔽; 在滴定有少量  $\text{Fe}^{3+}$  存在的  $\text{Bi}^{3+}$  时, 恰恰相反, 即抗坏血酸可以掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ , 而三乙醇胺, KCN 则不能掩蔽 请说明理由。
7. 配位滴定中, 在什么情况下不能采用直接滴定方式 试举例说明。

### 三、计算题

1.  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  均为 0.01mol/L 的混合溶液中, 用 EDTA 滴定时所允许的最小 pH 值。能否采用控制溶液酸度的方法实现二者的分别滴定?
2. 求用 0.01000mol/L EDTA 溶液滴定同浓度的  $\text{Ca}^{2+}$ , 若在 pH = 5.0 条件下,  $\lg K'_{\text{CaY}}$  为多大? 可否准确滴定? 若准确滴定, 所允许的最低 pH 为多少?
3. 称取 0.1005g  $\text{CaCO}_3$  溶解后, 用容量瓶配成 100mL 溶液。吸取 25.00mL, 在 pH=12 时, 用钙指示剂指示终点, 用待标定的 EDTA 溶液滴定, 用去 24.50mL。
  - (1) 计算 EDTA 溶液的物质的量浓度;
  - (2) 计算该 EDTA 溶液对 ZnO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的滴定度。

4. 用配位滴定法测定氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ ) 的含量。称取 0.2500g 试样, 溶于水后, 稀释至 250.0 mL, 吸取 25.00mL, 在  $\text{pH}=5\sim 6$  时, 用二甲酚橙作指示剂, 用 0.01024 mol/L EDTA 标准溶液滴定, 用去 17.61 mL。计算试样中  $\text{ZnCl}_2$  的质量分数。

5. 称取 1.032g 氧化铝试样, 溶解后移入 250mL 容量瓶, 稀释至刻度。吸取 25.00mL, 加入  $T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EDTA}}=1.505\text{mg/mL}$  的 EDTA 标准溶液 10.00mL, 以二甲酚橙指示剂, 用  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  标准溶液进行返滴定, 至红紫色终点, 消耗  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  标准溶液 12.20mL。已知 1mL  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  溶液相当于 0.6812mLEDTA 溶液。求试样中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量分数。

6. 用 0.01060 mol/L EDTA 标准溶液滴定水中钙和镁的含量, 取 100.0mL 水样, 以铬黑 T 为指示剂, 在  $\text{pH}=10$  时滴定, 消耗 EDTA 31.30mL。另取一份 100.0mL 水样, 加 NaOH 使呈强碱性, 使  $\text{Mg}^{2+}$  生成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 用钙指示剂指示终点, 继续用 EDTA 滴定, 消耗 19.20mL。计算:

- (1) 水的总硬度 (以  $\text{CaCO}_3\text{mg/L}$  表示)
- (2) 水中钙和镁的含量 (以  $\text{CaCO}_3\text{mg/L}$  和  $\text{MgCO}_3\text{mg/L}$  表示)

### 一、填空题

1.  $\text{CuSO}_4+4\text{NH}_3\rightleftharpoons[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
2. 配离子, 配位分子
3. 黄血盐, 赤血盐, 普鲁士蓝。
4. 1: 1
5.  $\lg(cK'_{MY})\geq 6$
6. 封闭现象
7. EDTA、 $\text{H}_4\text{Y}$
8.  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ 、 $\text{H}_5\text{Y}^+$ 、 $\text{H}_4\text{Y}$ 、 $\text{H}_3\text{Y}^-$ 、 $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ 、 $\text{HY}^{3-}$ 和  $\text{Y}^{4-}$
9. 水解效应、配位效应、酸效应、干扰离子效应、混合配位效应
10. 配位掩蔽法、沉淀掩蔽法、氧化还原掩蔽法、配位掩蔽法

### 一、选择题

1. A 2. A 3. D 4. B 5. B 6. B 7. B 8. C 9. C 10. B 11. D  
12. D 13. C 14. A 15. A 16. B

### 三、是非题 (正确的打“√”, 错误的打“×”)

1. √ 2. × 3. × 4. × 5. × 6. √ 7. × 8. ×

### 四、问答题

1. 答: (1) 配位能力强, 几乎能和所有的金属离子形成配合物。  
(2) 形成的配合物非常稳定。  
(3) 配位比简单。  
(4) 生成的配合物易溶于水。  
(5) EDTA 与无色金属离子配位时, 则形成无色的螯合物, 与有色金属离子配位时, 一般则形成颜色更深的螯合物。

2. 答:配合物的稳定常数只与温度有关,不受其它反应条件如介质浓度,溶液 pH 值等的影响;条件稳定常数是以各物质总浓度表示的稳定常数,受具体反应条件的影响,其大小反映了金属离子,配位体和产物等发生副反应因素对配合物实际稳定程度的影响。

3. 答:在配位滴定中控制适当的酸度可以有效消除干扰离子的影响,防止被测离子水解,提高滴定准确度.具体控制溶液 pH 值范围时主要考虑两点:(1)溶液酸度应足够强以消去干扰离子的影响,并能准确滴定的最低 pH 值;(2)pH 值不能太大以防被滴定离子产生沉淀的最高 pH 值.

4. 答:金属指示剂是一类有机弱酸或有机弱碱,存在着酸效应,不同 pH 时指示剂颜色可能不同,  $K'_{MIn}$  不同,所以需要控制一定的 pH 值范围。

5. 答:配位掩蔽法,沉淀掩蔽法,氧化还原掩蔽法.有时用掩蔽法亦无法解决问题,可用预先分离法.配位掩蔽法用于干扰离子与掩蔽剂形成很稳定配合物时,沉淀掩蔽法用于沉淀剂能和干扰离子形成溶解度很小的沉淀时,氧化还原掩蔽法用于氧化还原反应能使干扰离子变更价态以消除其干扰时.当存在干扰离子不能使用控制酸度方法进行滴定时才使用掩蔽方法.

6. 答:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  滴定条件为碱性,  $\text{Bi}^{3+}$  滴定条件为强酸性;KCN 仅能用于碱性条件掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ ,若在酸性溶液中加入将产生剧毒的 HCN,对环境和人有严重危害,三乙醇胺须在酸性溶液中加入,然后再碱化掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ ,否则  $\text{Fe}^{3+}$  将生成氢氧化物沉淀而不能被配位掩蔽;抗坏血酸只能在酸性条件掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ .

7. 答:不能直接滴定的条件主要有三种:(1)待测离子与 EDTA 配位反应速率较慢,或本身易水解,或能封闭指示剂,如  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  等;(2)滴定反应缺乏变色敏锐的指示剂,如  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  等的滴定;(3)待测离子与 EDTA 不能形成配合物或形成的配合物不稳定,如碱金属。

## 五、计算题

1.

当  $c=10^{-2}\text{mol/L}$  时, 则  $\lg K'_{MY} \geq 8$

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

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

查表 9-2 得 
$$\lg K_{BiY} = 27.94, \lg K_{NiY} = 18.62$$

$$\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{BiY} - 8 = 27.94 - 8 = 19.94,$$

$$\lg \alpha_{Y(H)} = \lg K_{NiY} - 8 = 18.62 - 8 = 10.62$$

查表 9-3 得, 滴定  $\text{Bi}^{3+}$  所允许的最小 pH=0.7; 滴定  $\text{Ni}^{2+}$  所允许的最小 pH=3.1

由于  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的  $\Delta \lg K \geq 5$ , 能采用控制溶液酸度的方法实现二者的分别滴定。

2.

查表 9-2 得  $\lg K_{CaY} = 10.69$

在  $pH = 5.0$ , 查表 9-3 得  $\lg \alpha_{Y(H)} = 6.45$

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

得  $\lg K'_{CaY} = 10.69 - 6.45 = 4.24$

$c = 0.01000 \text{ mol/L}$  时,  $\lg K'_{CaY} < 8$  所以, 不能准确滴定。若准确滴定, 则  $pH \geq 7.6$

3.



故 
$$c_{EDTA} = \frac{\frac{0.1005 \text{ g}}{100.09 \text{ g/mol}} \times \frac{25.00 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}}{24.50 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.01025 \text{ mol/L}$$

(2) EDTA 溶液对 ZnO 的滴定度:

$$T_{ZnO/EDTA} = c_{EDTA} \times M_{ZnO} = 0.01025 \text{ mol/L} \times 81.39 \text{ g/mol} = 0.8342 \text{ mg/mL}$$

EDTA 溶液对  $Fe_2O_3$  的滴定度

$$T_{Fe_2O_3/EDTA} = \frac{1}{2} \times c_{EDTA} \times M_{Fe_2O_3} = \frac{1}{2} \times 0.01025 \text{ mol/L} \times 159.7 \text{ g/mol} = 0.8185 \text{ mg/mL}$$

$Fe_2O_3$  的滴定度  $0.8184 \text{ mg/mL}$  应该为  $0.8185 \text{ mg/mL}$

4.

$$m_{ZnCl_2} = \frac{c_{EDTA} \times V_{EDTA} \times M_{ZnCl_2}}{25.00 \text{ mL}} \times 250.0 \text{ mL} = \frac{0.01024 \text{ mol/L} \times 17.61 \text{ mL} \times 136.29 \text{ g/mol} \times 10^{-3}}{25.00 \text{ mL}} \times 250.0 \text{ mL}$$
$$= 0.2458 \text{ g}$$

$$\omega_{ZnCl_2} = \frac{0.2458 \text{ g}}{0.2500 \text{ g}} \times 100\% = 98.32\%$$

5.

$$\omega_{Al_2O_3} = \frac{(10.00 \text{ mL} - 12.20 \text{ mL} \times 0.6812) \times 1.505 \text{ mg/mL} \times 10^{-3}}{1.032 \text{ g}} \times \frac{250.0 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \times 100\%$$
$$= 2.46\%$$

6. (1)

$$\text{水的硬度 (以 } CaCO_3 \text{ 计)} = \frac{0.01060 \text{ mol/L} \times 31.30 \text{ mL} \times 100.09 \text{ g/mol}}{100 \text{ mL}} \times 10^3 = 332.1 \text{ mg/L}$$

(2)

$$\omega_{CaCO_3} = \frac{0.01060 \text{ mol/L} \times 19.20 \text{ mL} \times 100.09 \text{ g/mol}}{100.0 \text{ mL}} \times 10^3 = 203.7 \text{ mg/L}$$

$$\omega_{MgCO_3} = \frac{0.01060 \text{ mol} / L \times (31.30 \text{ mL} - 19.20 \text{ mL}) \times 84.32 \text{ g} / \text{mol}}{100.0 \text{ mL}} \times 10^3 = 108.1 \text{ mg} / L$$