

Part III-B: Analysis Chemistry

Lecture by 王敏

Note by THF

2024 年 11 月 12 日

目录

1 配位滴定法	1
1.1 概述	2
1.2 配位滴定法的基本原理	3
1.3 配位滴定曲线	5
1.4 金属指示剂	6
1.5 配位滴定误差	7
1.6 配位滴定条件选择	7

Lecture 8

11.05

Notation. 药物本身含有金属离子：通过对金属离子定量分析控制药品质量

Example. 复方葡萄糖酸钙口服溶液：

葡萄糖酸钙 50g

乳酸钙 50g

辅料 适量

水 适量

Example. 重质碳酸镁：治疗胃溃疡，含杂质氧化钙

药典规定该药品氧化钙杂质不得超过 0.60%

1 配位滴定法

- 概述
- 基本原理
- 条件选择
- 应用

1.1 概述

Definition. 配位滴定法又称络合滴定法，以配位反应为基础的滴定方法

配合物的生成：中心元素（阳离子、原子，提供空轨道）+ 配体（阴离子、分子，提供电子对）

Notation. *Review:* 直接滴定的四大要求

- 明确的剂量比
- 反应完全
- 反应迅速
- 明确的指示终点的方式

⇒ 配位反应对反应的要求：

- 配位比恒定
- 生成的配合物足够稳定（可逆反应）
- 反应迅速
- 合适的方法判断终点

配位剂种类：

- 无机配位剂：逐级配位，速率较慢

Example. SCN^- , CN^- , CO 等

- 有机配位剂：羧酸类配位剂

Example. EDTA：乙二胺四乙酸，可用于数十种金属离子的滴定

EDTA 可以提供大量孤对电子： $-\text{NHR}_2, -\text{COOR}$

EDTA 为六齿配体，且由于其中的氨基可以结合质子，因此认为 EDTA 为六元酸

Notation. EDTA 难溶于水 (0.2g/L) 但 EDTA 可溶于碱，一般使用 EDTA 的二钠盐 (111g/L)

EDTA 在水溶液中存在七种型体： $\text{H}_i\text{Y}^{i-4}, i \in [0, 6]$ ，其中 Y^{4-} 为最佳型体

EDTA 的特点：

- 广泛
- 稳定
- 配位比简单 (1: 1)
- 配位反应速度快
- 反应完全，水溶性好
- 与无色金属离子生成无色配合物，与有色金属离子生成颜色更深的配合物

其他羧酸类配位剂：

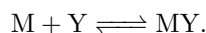
- a. EGTA
- b. NTA (氨三乙酸)
- c. EDTMP (乙二胺四甲叉磷酸)
- d. EDTP (乙二胺四丙酸)

1.2 配位滴定法的基本原理

配位平衡

Notation. 配合物的稳定常数:

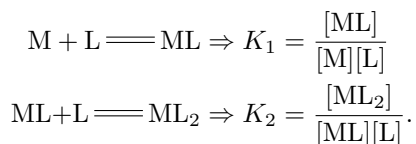
反应



对应的稳定常数:

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

Notation. 逐级配位常数:



累计稳定常数:

$$\beta_n = \prod_{i=1}^n K_i = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}.$$

Notation. 配位反应的副反应系数:

- a. 辅助配位效应: 与其他单齿配体配位
- b. 羟基配位效应: 与羟基配位
- c. 酸效应: 有氢离子存在时配体的型体发生变化
- d. 共存离子效应: 配体与其他中心离子配位
- e. 混合配位效应: 中心离子同时和目标配体和其他配体配位 (利于主反应进行)

副反应系数 α :

$$\alpha = \frac{[X']}{[X]}.$$

$[X]$ 代表总平衡浓度, $[X']$ 代表参与反应的平衡浓度

Notation. 配位剂的副反应系数:

$$\left\{ c_Y \left\{ \begin{array}{l} [Y'] \\ [MY] \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} [Y] \\ [HY^+ H_2 Y^+ \dots + H_n Y^+ NY] \end{array} \right\} \right\}.$$

副反应系数

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]}.$$

副反应产物 HY, NY 等和游离态 Y 为 $[Y']$, 只有 Y 为 $[Y]$, 所有包含 Y 的部分为 c_Y

可再分为 $\alpha_{Y(H)}$ 和 $\alpha_{Y(N)}$

酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$:

$$\begin{aligned}\alpha_{Y(H)} &= \frac{[Y']}{[Y]} \\ &= 1 + \frac{[H^+]}{K_{a6}} + \dots + \frac{[H^+]^6}{K_{a6}K_{a5}K_{a4} \dots K_{a1}}.\end{aligned}$$

当 $pH > 12$ 时可以忽略酸效应

共存离子效应系数:

$$\begin{aligned}\alpha_{Y(N)} &= \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} \\ &= 1 + K_{NY}[N].\end{aligned}$$

金属离子的副反应系数

Definition. α_M : 未与 EDTA 配位的金属离子以各种形式存在的浓度与总浓度比

$$\begin{aligned}\alpha_{M(L)} &= 1 + \frac{[ML]}{[M]} + \dots + \frac{[ML]_n}{[M]} \\ &= 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i.\end{aligned}$$

同理可得 $\alpha_{M(OH)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [OH]^i$

$\lg \alpha$ 均可以查表得知

若溶液中配位剂有 P 种:

$$\alpha_M = \frac{[M^+]}{[M]} = \sum_{i=1}^n \alpha_{M(L)_i} + (1 - P).$$

配合物的副反应系数

配合物的副反应可以推动主反应的进行

$$\alpha_{MY} = \frac{[MY']}{[MY]} \approx 1.$$

即一般情况下生成的副产物稳定性非常低, 该反应几乎不发生

Notation. 在酸性/碱性较强的条件下不能忽略:

$$\alpha_{MY(H)} = 1 + K_{MHY} \times [H^+]$$

$$\alpha_{MY(OH)} = 1 + K_{M(OH)Y} \times [OH^-].$$

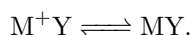
重点题目: 例 5-3

Lecture 9

11.12

Review:

反应



有大量副反应存在, 如 $M + L \rightleftharpoons ML, H^+ + Y \rightleftharpoons HY, MY + H^+ \rightleftharpoons MHY^+$

Notation. 条件稳定常数:

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

对比: 稳定常数:

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

由 $[M'] = \alpha_M \cdot [M]$ 等: 可得条件稳定常数和稳定常数的关系: $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_M - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{MY}$; 条件稳定常数在所有条件确定后是一个常数

在没有副反应时稳定常数为 1: $\frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y} = 1, K'_{MY} = K_{MY}$, 但只要有副反应条件稳定常数就小于 1:

$$K'_{MY} = K_{MY} \cdot \frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M \alpha_Y}.$$

Notation. 条件稳定常数 K'_{MY} 越大, 所形成的配合物越稳定

Example. 求 $pH = 2, pH = 5$ 时 ZnY 的条件稳定常数

解: 对比公式 $\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Zn} - \lg \alpha_Y + \lg \alpha_{ZnY}$ 可得: 不同 pH 下的 $\alpha_{Y(H)}, \alpha_{Zn(OH)}$ 和 K_{ZnY} 可查表, 即原式变为 $\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_{Y(H)}$, 即可以计算出 K'_{ZnY}

1.3 配位滴定曲线

Notation. 滴定曲线的横坐标恒为滴定剂的体积 V_Y

建立对于 M 和 Y 的物料平衡:

$$\begin{cases} [M'] + [MY'] = \frac{V_M}{V_M + V_Y} \cdot c_M \\ [Y'] + [MY'] = \frac{V_Y}{V_M + V_Y} \cdot c_Y \end{cases}.$$

结合条件稳定常数 $K'_{MY} = \frac{[MY']}{[M'][Y']}$ ，解该三元一次方程组即可算出不同滴定剂下的结合情况：

$$K'_{MY}[M']^2 + \left(\frac{V_Y c_Y - V_M c_M}{V_M + V_Y} \cdot K_{MY} + 1 \right) \cdot [M'] - \frac{V_M}{V_M + V_Y} \cdot c_M = 0.$$

- 影响滴定突越上限： $pM' = \lg K'_{MY} - 3$
- 影响滴定突越下限： $pM' = pC_M^{sp} + 3$

即：

- 金属离子浓度越大，滴定突越前侧的滴定突越范围越大
- K'_{MY} 越大，滴定突越后侧的突越范围越大

能影响 K'_{MY} 的因素：酸效应、配位效应等

近似计量点时的情况： $pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pC_M^{sp})$ ，即两个影响因素的平均值

Example. pH=10 的氨性缓冲溶液 $[NH_3] = 0.2$ 中用 0.02mol/L 的 EDTA 滴定 0.02mol/L 的 Cu_2^{+} ，计算 pCu'_{sp}

1.4 金属指示剂

Notation. 通过指示金属离子的含量确定终点

- 铬黑 T (EBT)：本身为蓝色，Mg 和 EBT 可以配对而变为红色

Notation. 指示原理：

加入滴定剂前：金属离子和指示剂结合： $M + In \rightleftharpoons MIn$

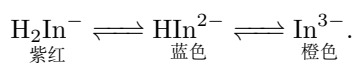
滴定开始时：金属离子和滴定剂反应： $M + Y \rightleftharpoons MY$

滴定结束时：指示剂配合物消耗完后显示指示剂本身的颜色： $MIn + Y \rightleftharpoons MY + In$

Notation. 指示剂本身为弱酸，因此需要控制溶液 pH；EDTA 与有色金属离子结合生成颜色更深的配合物

指示剂应具备的条件

Example. 以 EBT 为例：



- 显色反应灵敏、快速、具有良好的变色可逆性
- MIn 稳定性要适当：

比滴定生成的配合物更不稳定，但需要在溶液中稳定存在： $K'_{MIn} > 10^{-4}$

在滴定未到达终点时不被滴定剂置换，但到达终点时可以被置换： $\frac{K'_{MY}}{K'_{MIn}} > 10^2$

Notation. 指示剂的封闭现象：指示剂和金属离子结合太稳定，滴定剂无法将金属离子置换出来，无法观察到颜色的变化；在不更换指示剂的前提下，首先确定是由待测离子还是干扰离子引起的封闭

Example. 干扰离子 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 可以封闭 EBT, 解决方法是: 加入三乙醇胺 (掩蔽剂) 结合这两个离子 (更稳定的配合物), 使这两个离子无法与 EBT 结合

Example. 如果要测 Al^{3+} : 使用返滴定

先加入定量过量的 EDTA 与 Al 离子反应, 反应完全后加 EBT: 此时 EBT 不会和 Al 反应*, 此时再用 Zn 离子滴定 EBT

常用掩蔽剂表格: P82

Notation. 指示剂的僵化现象: 有些指示剂和金属离子结合后的配合物不溶于水, 此时 EDTA 和该配合物反应速率非常慢, 使终点延长; 可以通过加热或加入其他溶剂提高溶解度解决

Example. PAN (1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚) 与金属离子形成的配合物难溶, 通过加热或加入 EtOH 将其溶解

常用金属指示剂: EBT、二甲酚橙 (XO), 酸性铬蓝 K, 磺基水杨酸 (Ssal)、PAN 等

1.5 配位滴定误差

$$TE\% = \frac{[Y']_{sp} - [M']_{sp}}{C_M^{sp}} \times 100\% = \frac{10^{\Delta pM'} - 10^{-\Delta pM'}}{\sqrt{K'_{MY} C_M^{sp}}}$$

1.6 配位滴定条件选择

◦ 酸度 (单一离子测定的最高酸度和最低酸度): 使 $\lg K'_{MY} \geq 8$

当 $\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_{Y(H)} = 8$ 时的 pH 为单一金属滴定的最高酸度

通过金属离子和氢氧根形成的沉淀的 K_{sp} 可以求得氢氧根浓度, 为防止形成沉淀: $[\text{OH}^-] \leq \sqrt[3]{K_{sp}/c_M}$

◦ 最佳酸度: $pM'_{\text{指示剂变色}} = pM'_{sp}$

Notation. 可以通过缓冲溶液来保持滴定过程中的酸度基本不变