

配位滴定法测定蛋壳中钙、镁总量

Complexometric Titration of Ca^{2+} 、 Mg^{2+} Contents in Eggshell

北京大学药学院 尹富玲

一、提问及讲解

1. 简述 EDTA 与金属离子形成的配合物的特点。

(1) 普遍性。EDTA 几乎能与所有的金属离子（碱金属离子除外）形成配合物。

(2) 组成一定。乙二胺四乙酸根 (Y^{4-}) 为六齿配体，能与金属离子形成六个配位键，而且其体积很大，因此，一般情况下，EDTA 与金属离子形成的配合物都是 1:1 的螯合物。

(3) 稳定性高。EDTA 能与大多数金属离子形成多个五元环的螯合物，所以稳定常数大，稳定性高。

离子	$\lg K_s(\text{MY})$	离子	$\lg K_s(\text{MY})$	离子	$\lg K_s(\text{MY})$
Ag^+	7.32	Co^{3+}	36.00	Gd^{3+}	17.37
Al^{3+}	16.30	Cr^{3+}	23.00	Hg^{2+}	21.80
Ba^{2+}	7.86	Cu^{2+}	18.80	Mg^{2+}	8.69
Be^{2+}	9.30	Dy^{3+}	18.30	Mn^{2+}	14.04
Bi^{3+}	27.94	Er^{3+}	18.85	Ni^{2+}	18.67
Ca^{2+}	10.69	Eu^{3+}	17.35	Pb^{2+}	18.04
Cd^{2+}	16.46	Fe^{2+}	14.32	V^{3+}	25.90
Ce^{3+}	15.98	Fe^{3+}	25.10	Y^{3+}	18.09
Co^{2+}	16.31	Ga^{3+}	20.30	Zn^{2+}	16.50

(4) 可溶性。EDTA 与金属离子形成的配合物一般都可溶于水，使滴定能在水溶液中进行。

(5) EDTA 与无色金属离子形成无色配合物，与有色金属离子形成颜色更深的配合物。

离子	离子颜色	螯合物颜色	离子	离子颜色	螯合物颜色
Co^{2+}	粉红色	紫红色	Fe^{3+}	淡黄	黄色
Cr^{3+}	灰绿色	深紫色	Mn^{2+}	肉色	紫红色
Ni^{2+}	浅绿色	蓝绿色	Cu^{2+}	浅蓝色	深蓝色

2. 何谓金属指示剂？

金属指示剂大多是具有酸碱指示剂性质的染料，同时又是一种配位剂，能与金属离子形成一种与染料本身明显不同颜色的配合物，从而指示滴定终点。

3. 金属指示剂必须具备哪些条件？

(1) 在滴定的 pH 范围内，金属指示剂配合物 MIn 与处于游离态的指示剂 In 的颜色应明显不同，这样终点的颜色变化才明显。

(2) 金属指示剂配合物 MIn 的稳定性要适当。既要有足够的稳定性，又要比金属离子的 EDTA 配合物 MY 的稳定性低（一般要求 $K'(\text{MIn}) > 10^4$ ，而且 $K'(\text{MY})/K'(\text{MIn}) \geq 2$ ）。如果 MIn

的稳定性太低，使 In 过早地游离出来，导致滴定终点提前，或颜色变化不明显，不能确定终点。若 MIn 过于稳定，在计量点附近，EDTA 难以夺取 MIn 中的 M 而使 In 游离出来，造成滴定终点推迟，甚至得不到终点。

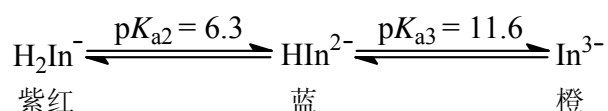
(3) 指示剂与金属离子的配位反应迅速、灵敏，且具有良好的可逆性。

(4) MIn 应易溶于水。如果形成胶体或沉淀，会使变色不明显。

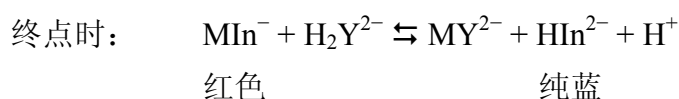
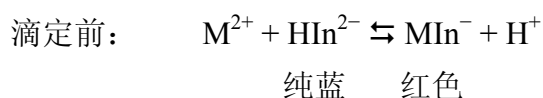
(5) 金属指示剂应比较稳定，便于储藏和使用。

4. 简述铬黑 T 的变色原理。

铬黑 T (简称 EBT) 为三元酸，常用其一钠盐 (NaH_2In)，它在水溶液中存在下列电离平衡：



即溶液的 $\text{pH} < 6.3$ 时，铬黑 T 本身呈紫红色， $\text{pH} > 11.6$ 时，它为橙色， pH 在 7~11 范围内自身呈蓝色，而它与多种金属离子生成红色或紫红色螯合物，故在此 pH 范围内用 EDTA 标准溶液滴定，终点溶液颜色由红色变为蓝色。



使用铬黑 T 的最适宜酸度是 $\text{pH} = 9 \sim 10.5$ 。EBT 固体性质稳定，但其水溶液只能保存几天，因此常将 EBT 与干燥的纯 NaCl 按 1:100 混合均匀，研细，密闭于棕色磨口试剂瓶中保存。

二、实验原理

提问 5. 三乙醇胺的作用及其结构式？

答： Fe^{3+} ， Al^{3+} 对铬黑 T 指示剂有封闭作用，故用三乙醇胺掩蔽之；三乙醇胺的结构式： $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (缩写 TEA)。还可用乙酰丙酮、酒石酸盐、柠檬酸盐等掩蔽 Fe^{3+} 和 Al^{3+} ，视被测离子而定。

提问 6. 何谓指示剂的封闭现象？

答：某些金属离子 M^{n+} 能与指示剂形成非常稳定的配合物，以至于在达到计量点后，滴入过量的 EDTA 也不能夺取金属指示剂配合物 MIn 中的 M 而使金属指示剂 In 游离出来，所以看不到终点的颜色变化，这种现象称为指示剂的封闭现象。

例如， Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等离子对铬黑 T 指示剂和钙指示剂有封闭作用，可用 KCN 掩蔽 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和三乙醇胺掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 。如发生封闭作用的离子是被测离子，一般采用返滴定法来消除干扰。如 Al^{3+} 对二甲酚橙有封闭作用，测定 Al^{3+} 时可先加入过量的 EDTA 标准溶液，使 Al^{3+} 与 EDTA 完全配位后，再调节 $\text{pH} 5 \sim 6$ ，用 Zn^{2+} 标准溶液返

滴定，即可克服 Al^{3+} 对二甲酚橙的封闭作用。

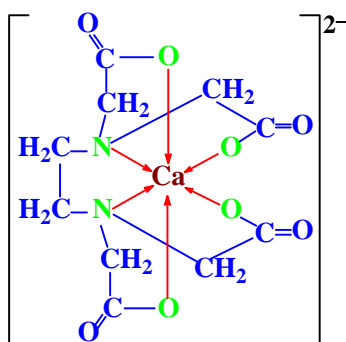
提问 7. 于被测液中加入铬黑 T 指示剂后形成的酒红色金属指示剂配合物是 MgIn^- 、 CaIn^- 还是二者都有？

答：酒红色配合物是 MgIn^- ，因为 $\lg K_s(\text{MgIn}^-) = 7.0$ ， $\lg K_s(\text{CaIn}^-) = 5.4$ 。

提问 8. 滴加入的 EDTA 首先与 Ca^{2+} 还是 Mg^{2+} 配位？

答：从热力学角度看，EDTA 首先与 Ca^{2+} 配位，然后再与 Mg^{2+} 建立配位平衡，因为 $\lg K_s(\text{MgY}^{2-}) = 8.69$ ， $\lg K_s(\text{CaY}^{2-}) = 10.69$ 。

鸡蛋壳的主要成分为 CaCO_3 ，其次为 MgCO_3 、蛋白质、色素以及少量的 Fe ， Al 。 Fe^{3+} ， Al^{3+} 对铬黑 T 指示剂有封闭作用，故用三乙醇胺加以掩蔽。



滴定前： $\text{Mg}^{2+} + \text{HIn}^{2-} \rightleftharpoons \text{MgIn}^- + \text{H}^+$

纯蓝 酒红

滴定过程中： $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + 2\text{H}^+$

$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{MgY}^{2-} + 2\text{H}^+$

终点时： $\text{MgIn}^- + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{MgY}^{2-} + \text{HIn}^{2-} + \text{H}^+$

酒红 纯蓝

三、实验步骤注意事项

1. 复习酸式滴定管的使用—提问方式。
2. 复习移液管的使用—提问方式。
3. 盛蛋壳粉的烧杯应尽量干燥，为什么？
4. 基纯物质的称量一般采用哪种称量方式？样品呢？
5. 用盐酸溶解蛋壳粉时，为什么烧杯上要盖一大一小合适的表面皿？
6. 消化蛋壳时，要不断摇晃烧杯，使粘在壁上的蛋壳或蛋白薄膜溶解，过量的盐酸如何除去？
7. 蛋壳消化液中的泡沫怎么产生的，如何消除？
8. 铬黑 T 的用量要适当：太多溶液颜色太深，而且终点滞后；太少终点颜色变化不明显。平行测定的三份试液，铬黑 T 的用量应尽量一致。
9. 加入三乙醇胺、氨缓冲溶液和铬黑 T 的顺序可否颠倒？为什么？
10. 配位反应进行较慢，所以滴定速度不宜太快，尤其临近终点（即溶液由紫红色变到

蓝紫色)时,须放慢滴定速度并充分摇动。

四、思考题

1. 何谓条件稳定常数? 影响其大小的因素有哪些?
2. 酸碱滴定有滴定突跃, 配位滴定呢? 影响配位滴定突跃的因素是什么? 如何影响?
3. 配位法测定金属离子含量时, 为什么反应液要控制在一定的 pH 范围?