



## Chương 13. Chuẩn độ tạo phức

*Lâm Ngọc Thu*

*Cơ sở hóa học phân tích. NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2005.*

*Từ khoá: Chuẩn độ tạo phức, Thuốc thử, Axit aminopolicacboxilic, Đường chuẩn độ.*

*Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.*

### Mục lục

<b>Chương 13 Chuẩn độ tạo phức .....</b>	<b>2</b>
13.1 Chuẩn độ bằng các thuốc thử vô cơ .....	4
13.2 Chuẩn độ bằng các axit aminopolicacboxilic .....	5
13.2.1 Thuốc thử .....	5
13.2.2 Phức của EDTA với các cation kim loại .....	7
13.2.3 Xây dựng đường chuẩn độ .....	9

## Chương 13

### Chuẩn độ tạo phức

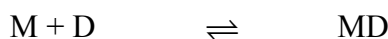
Ion của nhiều kim loại phản ứng với cặp điện tử cho từ một chất khác tạo thành hợp chất phối trí hoặc ion phức. Chất có khả năng cho đôi điện tử được gọi là phối tử (ligan), cần phải có ít nhất một đôi điện tử không phân chia để tạo liên kết. Các phân tử nước, amoniac và các ion halogenua là những phối tử thường gặp.

Mặc dù còn có những ngoại lệ, các cation thường tạo thành số liên kết phối trí cực đại là 2, 4 hoặc 6 và số cực đại đó được chấp nhận là số phối trí. Hợp chất phối trí được tạo thành có thể mang điện tích dương, điện tích âm hoặc trung tính. Ví dụ như, đồng (II) với số phối trí 4 có thể tạo thành phức amoniac cation  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , phức glixin trung tính  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2$  hoặc phức anion với ion clorua  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

Các phương pháp chuẩn độ dựa trên các phản ứng tạo phức đã được sử dụng cả thế kỷ qua. Nhưng chỉ khi một loại hợp chất phối trí đặc biệt được gọi là các phối tử vòng càng được phát hiện, phương pháp chuẩn độ tạo phức mới thực sự bước vào giai đoạn phát triển diệu kỳ. Chelat là phức vòng càng được tạo thành giữa ion kim loại với phối tử có hai (hoặc nhiều hơn) nhóm cho điện tử. Trong phức của đồng với glixin nêu trên, đồng liên kết cả với oxi của nhóm cacboxilic và cả với nguyên tử nitơ của nhóm amino. Phối tử tạo phức vòng càng có 2 nhóm cho điện tử tham gia tạo liên kết phối trí được gọi là phối tử hai răng. Người ta đã biết các phối tử 3 răng, 4 răng, 5 răng và 6 răng.

Trong phân tích chuẩn độ, các thuốc thử tạo phức vòng càng có ưu thế hơn các thuốc thử tạo phức không vòng càng bởi vì sự tạo phức vòng càng thực tế xảy ra trong một giai đoạn, trong khi đó sự tạo phức đơn giản thường phải trải qua một hoặc một số lớn hơn các hợp chất trung gian.

Chúng ta xét cân bằng giữa ion kim loại M có số phối trí bằng 4 và phối tử 4 răng D, điện tích của M và D quyết định điện tích của sản phẩm phản ứng nhưng đối với các bàn luận tiếp theo, điều đó không có ý nghĩa nên điện tích đã được bỏ qua.

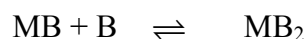
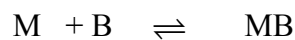


Khi cân bằng của quá trình đó được thiết lập:

$$K = \frac{[\text{MD}]}{[\text{M}][\text{D}]}$$

K là hằng số cân bằng.

Một cách tương tự, cân bằng giữa M và hằng số bền tương ứng là kết quả của quá trình 2 giai đoạn, bao hàm sự tạo thành một hợp chất trung gian MB:



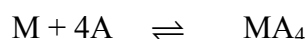
Hai cân bằng đó được thể hiện bằng hai hằng số bền:

$$K_1 = \frac{[MB]}{[M][B]} \text{ và } K_2 = \frac{[MB_2]}{[MB][B]}$$

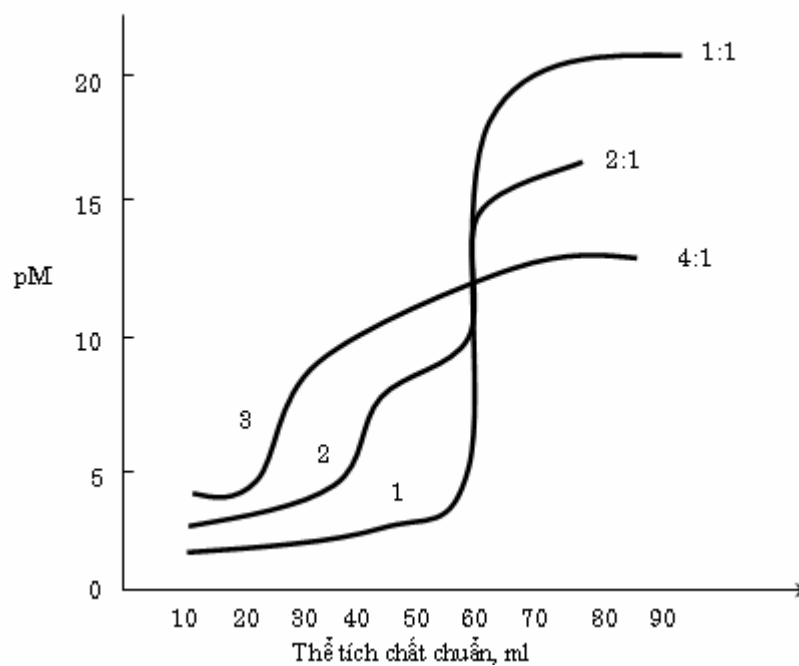
Tích số  $K_1$  và  $K_2$  cho ta phương trình hằng số cân bằng của quá trình tổng hợp:

$$\beta_2 = K_1 K_2 = \frac{[MB]}{[M][B]} \times \frac{[MB_2]}{[MB][B]} = \frac{[MB_2]}{[M][B]^2}$$

Một cách tương tự, phản ứng giữa M và phối tử một răng A có thể viết dưới dạng cân bằng tổng cộng:



và hằng số cân bằng  $\beta_4$  tương ứng với sự tạo thành  $MA_4$  từ M và A, bằng tích số hằng số cân bằng của 4 giai đoạn riêng biệt.



**Hình 13.1**

Đường chuẩn độ complexon

1. Chuẩn độ 60,0 ml dung dịch kim loại M 0,020 M bằng dung dịch phối tử D 4 răng với sự tạo thành hợp chất MD.
2. Chuẩn độ bằng dung dịch phối tử 2 răng B 0,040 M với sự tạo thành hợp chất MB<sub>2</sub>.
3. Chuẩn độ bằng dung dịch phối tử 1 răng A 0,080 M với sự tạo thành hợp chất MA<sub>4</sub>.

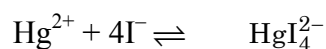
Hằng số bền chung của tất cả các hợp chất đã nêu là  $1,0 \cdot 10^{20}$ .

Mỗi đường chuẩn độ được dẫn ra trên hình 13.1 tương ứng với một phản ứng có hằng số cân bằng chung bằng  $10^{20}$ . Đường số 1 được xây dựng cho quá trình một giai đoạn, tạo thành hợp chất MD, đường số 2 phản ánh quá trình 2 giai đoạn tạo thành MB<sub>2</sub> với các hằng số cân bằng tương ứng  $K_1 = 10^{12}$  và  $K_2 = 10^8$ . Đường số 3 đại diện cho quá trình tạo thành MA<sub>4</sub>; các hằng số cân bằng của 4 giai đoạn tương ứng là  $10^8$ ,  $10^6$ ,  $10^4$ ,  $10^2$ . Các đường cong minh họa ưu thế rất rõ ràng của các phối tử phản ứng với ion kim loại theo tỷ lệ 1 : 1, bởi vì đối với những hệ như vậy, sự biến đổi pM ở vùng điểm tương đương là cực đại. Như vậy là, đối với phép phân tích chuẩn độ, những phối tử đa răng là thích hợp nhất bởi vì, thông thường phản ứng tương tác của chúng với các ion kim loại được đặc trưng bằng hệ số hợp thức đơn giản nhất.

Không phụ thuộc vào loại phản ứng được sử dụng để chuẩn độ, sai số chuẩn độ giảm khi độ hoàn toàn của phản ứng tăng lên. Với quan điểm đó, không còn nghi ngờ gì nữa, những phối tử đa răng có ưu thế rõ rệt so với những phối tử đơn răng bởi vì chúng tạo với ion kim loại những phức bền hơn.

**13.1 Chuẩn độ bằng các thuốc thử vô cơ**

Chuẩn độ tạo phức là một trong những phương pháp chuẩn độ lâu đời nhất. Phép chuẩn độ ion ioda bằng dung dịch thủy ngân (II) theo phản ứng:



lần đầu tiên được công bố vào năm 1834, phương pháp xác định ion xianua dựa trên phản ứng tạo thành ion phức  $\text{Ag}(\text{CN})^-$  cũng đã được công bố vào năm 1851. Trong bảng 13.1 dưới đây dẫn ra những chất chuẩn điển hình không tạo phức vòng càng.

**Bảng 13.1** Những ví dụ điển hình về phép chuẩn độ bằng các chất tạo phức vô cơ

Chất chuẩn	Chất cần định lượng	Ghi chú
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Br}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{CN}^-$ , tiorê	Tạo phức trung hòa điện của Hg(II), sử dụng nhiều chỉ thị

$\text{AgNO}_3$	$\text{CN}^-$	Sản phẩm của phản ứng là $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ , chỉ thị là $\text{I}^-$ , chuẩn độ đến xuất hiện đục dung dịch do $\text{AgI}$
KCN	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Sản phẩm của phản ứng là $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ , $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ , $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ , sử dụng nhiều chỉ thị

## 13.2 Chuẩn độ bằng các axit aminopolycarboxylic

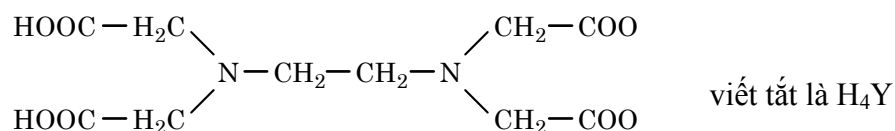
### 13.2.1 Thuốc thử

Phương pháp chuẩn độ dựa trên phản ứng tạo phức của các ion kim loại với nhóm các axit aminopolycarboxylic được gọi là phương pháp chuẩn độ complexon. Các complexon là những dẫn xuất của các axit aminopolycarboxylic:

- Nitritotriaxetic axit hay complexon I:

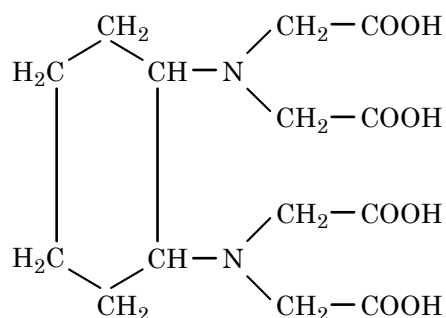


- Etilendiamin tetraaxetic axit (EDTA) hay complexon II:



Vì axit này ít tan trong nước nên trong thực tế người ta thường dùng ở dạng muối đinatri ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  hay complexon III, trilon B).

- *trans*-1,2-điaminociclohexan tetraaxetic axit, complexon IV:



Các complexon tạo phức bền với nhiều ion kim loại. Các phản ứng tạo phức này thỏa mãn tất cả các điều kiện của phân tích thể tích; do đó, ngày nay phương pháp chuẩn độ complexon trở thành một trong những phương pháp phân tích thể tích phổ biến nhất.

EDTA là thuốc thử được sử dụng nhiều nhất. Đó là một axit yếu có 4 nấc phân li:  $pK_1 = 2,0$ ;  $pK_2 = 2,67$ ;  $pK_3 = 6,16$ ;  $pK_4 = 10,26$ . Như vậy là, hai proton đầu tách ra khá dễ dàng, hai proton sau tách ra khó khăn hơn nhiều. Ngoài 4 ion hiđro của các nhóm cacboxylic axit, phân tử EDTA còn có hai nguyên tử nitơ, mỗi nguyên tử đều có đôi điện tử không phân chia (tự do), do đó có tiềm năng tạo 6 liên kết với ion kim loại (phối tử 6 răng).

EDTA được kí hiệu là  $H_4Y$  và có thể tồn tại ở 5 dạng sau:  $H_4Y$ ,  $H_3Y^-$ ,  $H_2Y^{2-}$ ,  $HY^{3-}$  và  $Y^{4-}$ .

$H_4Y$  và  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$  có thể điều chế được ở dạng tinh khiết dùng làm dung dịch gốc. Muốn vậy phải sấy ở  $130 - 150^\circ C$  để làm mất nước.

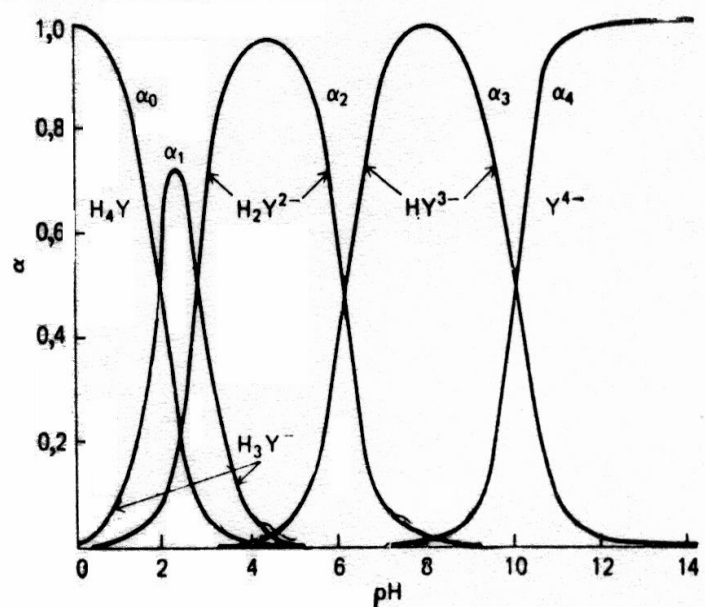
Thành phần của dung dịch EDTA như là một hàm số của pH. Trong dung dịch nước EDTA tồn tại ở 5 dạng. Lượng tương đối của mỗi dạng trong dung dịch này phụ thuộc vào pH. Những tỉ số đó được diễn tả bằng đồ thị qua sự phụ thuộc của giá trị  $\alpha$  đối với các dạng khác nhau như là hàm số của pH.

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{C}; \alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{C}$$

ở đây C là tổng số nồng độ cân bằng của tất cả các dạng. Như vậy  $\alpha$  là tỉ số mol của mỗi dạng.

Rõ ràng là vùng axit vừa phải ( $pH = 3 - 6$ ) dạng  $H_2Y^{2-}$  là dạng chiếm ưu thế, ở  $pH = 6 - 10$  dạng  $HY^{3-}$  chiếm ưu thế và chỉ ở  $pH > 10$  thì dạng  $Y^{4-}$  mới bắt đầu chiếm ưu thế.

Những tỉ số đó ảnh hưởng lớn đến cân bằng trong dung dịch chứa EDTA và các cation khác.

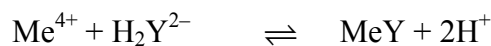
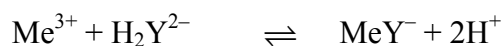
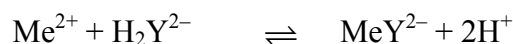


Hình 13.2

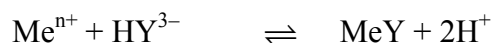
Thành phần của dung dịch EDTA biến đổi theo pH

### 13.2.2 Phức của EDTA với các cation kim loại

Tính chất quý giá nhất của chất chuẩn EDTA là khả năng phản ứng của nó với các ion kim loại theo tỉ lệ 1 : 1 không phụ thuộc vào điện tích cation. Trong các dung dịch axit vừa phải, có thể viết các phản ứng đó dưới dạng:

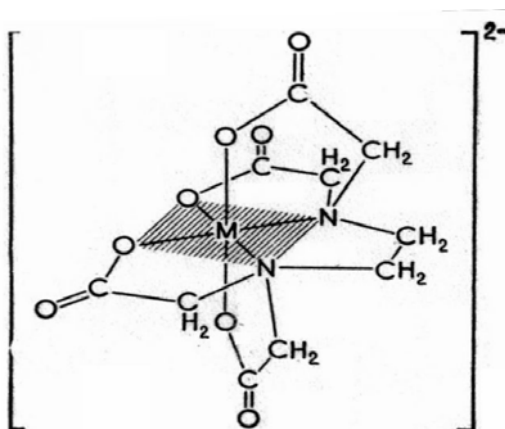


Từ đồ thị phân bố trên, rõ ràng rằng những phản ứng xảy ra trong dung dịch trung tính và kiềm vừa phải viết dưới dạng sau:



EDTA có tính chất cực kỳ quý giá là tạo phức bền và tan trong nước với nhiều ion kim loại. Tất cả các cation phản ứng với EDTA, trừ các kim loại kiềm đều tạo thành các phức đủ bền, đó là cơ sở cho các phương pháp chuẩn độ. Độ bền cao của các phức tạo thành là do sự có mặt trong phân tử EDTA một số nhóm cho: những nhóm này có thể tạo cấu trúc đối xứng

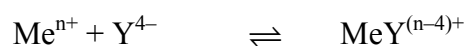
ít sức căng. Một trong các dạng của phức được diễn tả trên hình 13.3. Cần chú ý là, sáu nhóm cho của phân tử EDTA tham gia tạo liên kết với ion kim loại hóa trị 2.



**Hình 13.3**

Cấu trúc phức của kim loại với EDTA

Cần phải đặc biệt nhấn mạnh rằng, tất cả các hằng số cân bằng đều mô tả tương tác của ion kim loại với  $Y^{4-}$ :



$$K_{MeY} = \frac{[MeY^{(n-4)+}]}{[Me^{n+}][Y^{4-}]} \quad (13.1)$$

**Bảng 13.2 Hằng số bền của phức kim loại với EDTA (ở 20°C và lực ion bằng 0,1)**

Cation	$K_{MY}$	$\lg K_{MY}$	Cation	$K_{MY}$	$\lg K_{MY}$
$Ag^+$	$2,1 \cdot 10^7$	7,32	$Cu^{2+}$	$6,3 \cdot 10^{18}$	18,80
$Mg^{2+}$	$4,9 \cdot 10^8$	8,69	$Zn^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{16}$	16,50
$Ca^{2+}$	$5,0 \cdot 10^{10}$	10,70	$Cd^{2+}$	$2,9 \cdot 10^{16}$	16,46
$Sr^{2+}$	$4,3 \cdot 10^8$	8,63	$Hg^{2+}$	$6,3 \cdot 10^{21}$	21,80
$Ba^{2+}$	$5,8 \cdot 10^7$	7,76	$Pb^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	18,04
$Mn^{2+}$	$6,2 \cdot 10^{13}$	13,79	$Al^{3+}$	$1,3 \cdot 10^{16}$	16,13
$Fe^{2+}$	$2,1 \cdot 10^{14}$	14,33	$Fe^{3+}$	$1,3 \cdot 10^{25}$	25,1



Co <sup>2+</sup>	2,0.10 <sup>16</sup>	16,31	V <sup>3+</sup>	7,9.10 <sup>25</sup>	25,9
Ni <sup>2+</sup>	4,2.10 <sup>18</sup>	18,62	Th <sup>4+</sup>	1,6.10 <sup>23</sup>	23,2

### 13.2.3 Xây dựng đường chuẩn độ

Xây dựng đường chuẩn độ cho phản ứng giữa ion kim loại và EDTA về cơ bản không khác việc xây dựng đường chuẩn độ trong phương pháp chuẩn độ axit bazơ, nhưng trong trường hợp này phức tạp hơn vì trường hợp chuẩn độ axit bazơ thường chỉ cần nghiên cứu một cân bằng, còn trong trường hợp chuẩn độ complexon cần nghiên cứu một số cân bằng lớn hơn.

#### 13.2.3.1 Ảnh hưởng của pH

Sự nghiên cứu cân bằng trong dung dịch chứa ion kim loại và EDTA chỉ rõ rằng, mức độ tạo phức phụ thuộc vào pH của dung dịch. Để chuẩn độ những cation tạo phức kém bền (ví dụ: Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) người ta phải chuẩn trong môi trường kiềm. Ngược lại, để chuẩn độ những cation tạo phức bền hơn (ví dụ: Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) có thể thực hiện thành công ngay cả trong môi trường axit vừa phải.

Đặc biệt chú ý tới sự tạo phức phụ thuộc vào pH, nên phép chuẩn độ bằng dung dịch EDTA thường được thực hiện trong các dung dịch đệm với các giá trị pH thích hợp, cố định. Giữ pH không đổi, cho phép đơn giản khá nhiều cách tính toán để xây dựng đường chuẩn.

Để xây dựng đường chuẩn độ ion kim loại bằng EDTA trong dung dịch đệm có thể sử dụng giá trị  $\alpha_4$  một cách rất tiện lợi:

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{4-}]}{C} \quad (13.2)$$

trong đó C là nồng độ chung của EDTA không tạo phức.

Như vậy:

$$C = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

và  $\alpha_4$  là phần thuốc thử không tạo phức, tồn tại ở dạng Y<sup>4-</sup>,  $\alpha_4$  chỉ phụ thuộc vào pH và những hằng số phân li của EDTA K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>, K<sub>4</sub>.

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (13.3)$$

**Bảng 13.3** Các giá trị  $\alpha_4$  của EDTA ở các giá trị pH

pH	$\alpha_4$	pH	$\alpha_4$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
		12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

Thay  $[Y^{4-}]$  bằng  $\alpha_4 C$  (phương trình (13.2)) vào phương trình hằng số bền của phức (13.1) ta được:

$$K'_{MeY} = \alpha K_{MeY} = \frac{[MeY^{(n-4)+}]}{[Me^{n+}]C} \quad (13.4)$$

trong đó  $K'_{MeY}$  là hằng số bền điều kiện hay biểu kiến mô tả cân bằng chỉ ở giá trị pH đã dùng để tính giá trị  $\alpha_4$ . Hằng số bền điều kiện cho phép tính toán dễ dàng nồng độ cân bằng của ion kim loại và phức ở bất kỳ điểm nào của đường chuẩn độ. Dễ dàng nhận thấy rằng, phương trình hằng số bền điều kiện khác với phương trình hằng số bền đã được sử dụng trước đây chỉ ở một điều duy nhất là nồng độ cân bằng tuyệt đối (toàn phần) của anion phân li  $[Y^{4-}]$  được thay thế bằng giá trị  $C$  - nồng độ chung của EDTA. Nhưng điều đó cực kỳ quan trọng bởi vì  $C$  dễ dàng xác định từ phản ứng hợp thức hơn là  $[Y^{4-}]$ .

*Ví dụ:* Vẽ đường chuẩn độ 50,0 ml dung dịch  $Ca^{2+}$  0,0100 M bằng dung dịch EDTA 0,0100 M trong dung dịch đệm có pH = 10.

- Tính hằng số bền điều kiện ở pH=10:  $K'_{CaY} = \alpha_4 K_{CaY} = 0,35 \cdot 5 \cdot 10^{10} = 1,75 \cdot 10^{10}$ .

- Tính pCa trước điểm tương đương: Cho đến trước điểm tương đương, nồng độ chung của  $Ca^{2+}$  bằng tổng số nồng độ ion  $Ca^{2+}$  chưa bị chuẩn và nồng độ  $Ca^{2+}$  do phức phân li ra. Thông thường, hoàn toàn hợp lí khi chúng ta chấp nhận rằng nồng độ ion  $Ca^{2+}$  do phức phân li ra nhỏ thua nồng độ ion  $Ca^{2+}$  chưa bị chuẩn nên có thể bỏ qua nồng độ này (Ta cứ chấp nhận giả thiết này bởi vì  $[Ca^{2+}]$  do phức phân li ra ở điểm tương đương còn nhỏ thua  $[Ca^{2+}]$  do phức phân li ra ở trước điểm tương đương vì nồng độ  $[Ca^{2+}]$  chưa bị chuẩn độ còn lớn, ngăn cản sự phân li của phức  $CaY^{2-}$ . Khi ta tính toán  $[Ca^{2+}]$  ở điểm tương đương dưới đây ta sẽ thấy rõ hơn điều ta giả thiết trên đây là hoàn toàn đúng đắn).

*Ví dụ:* Sau khi thêm 25,0 ml chất chuẩn thì:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{50,0 \times 0,0100 - 25,0 \times 0,0100}{75,0} + C \approx 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

và  $\text{pCa} = 2,48$ .

• Tính pCa ở điểm tương đương: Ở thời điểm này  $[\text{CaY}^{2-}] = 0,00500 \text{ M}$  và sự phân li của phức đó là nguồn duy nhất cung cấp  $\text{Ca}^{2+}$ . Rõ ràng là  $[\text{Ca}^{2+}]$  bằng nồng độ chung của EDTA chưa tạo phức:

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{EDTA}}$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = 0,00500 - [\text{Ca}^{2+}] \approx 0,00500 \text{ mol/l}$$

$$K'_{\text{CaY}} \text{ ở pH} = 10 \text{ là } 1,75 \cdot 10^{10}$$

(xem mục trên)

Vậy:

$$\frac{0,00500}{[\text{Ca}^{2+}] C_{\text{EDTA}}} = \frac{0,00500}{[\text{Ca}^{2+}]^2} = 1,75 \cdot 10^{10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5,35 \cdot 10^{-7} \text{ M};$$

do đó:

$$\text{pCa} = 6,27.$$

Kết quả này khẳng định giả thiết của chúng ta ở mục trên là đúng.

• Tính pCa sau điểm tương đương: Tính nồng độ chung của  $\text{CaY}^{2-}$  và EDTA sau điểm tương đương rất dễ dàng. Ví dụ, sau khi thêm 60,0 ml chất chuẩn.

$$C_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{50,0 \times 0,0100}{110} = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{10,0 \times 0,0100}{110} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Một cách gần đúng có thể viết:

$$[\text{CaY}^{2-}] = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ M} - [\text{Ca}^{2+}] \approx 4,55 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\text{EDTA}} = 9,1 \cdot 10^{-4} \text{ M} + [\text{Ca}^{2+}] \approx 9,1 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{4,55 \cdot 10^{-3}}{[\text{Ca}^{2+}] \times 9,1 \cdot 10^{-4}} = 1,75 \cdot 10^{10} = K'_{\text{CaY}}$$

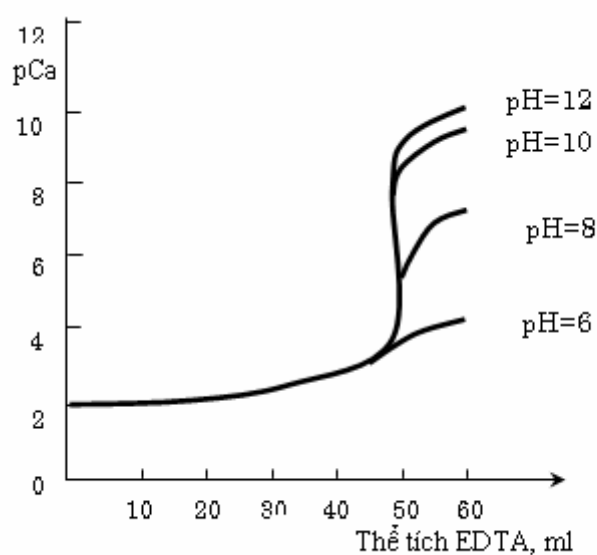
$$[\text{Ca}^{2+}] = 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

do đó:

$$\text{pCa} = 9,54.$$

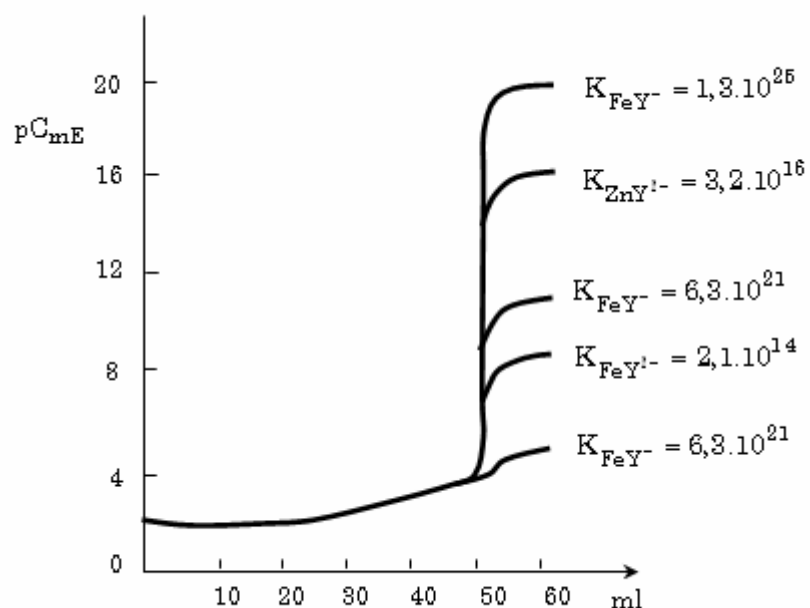
Từ những tính toán như trên ta có thể vẽ đường chuẩn độ ion  $\text{Ca}^{2+}$  trong những dung dịch đệm có pH khác nhau. Từ hình 13.4, rõ ràng là, sự biến đổi pCa chỉ rõ rệt ở điểm tương đương khi  $\text{pH} \geq 8$  (Nhưng tại sao ta không chuẩn ở  $\text{pH}=12$  có bước nhảy pCa lớn nhất? Câu hỏi này sẽ được trả lời ở mục sau nói về điểm cuối khi chuẩn độ).

Đối với những cation tạo phức bền hơn, có thể xác định điểm cuối rất rõ, ngay cả trong dung dịch axit.



**Hình 13.4**

Ảnh hưởng của pH lên đường chuẩn độ dung dịch  $\text{Ca}^{2+}$  0,0100 M bằng dung dịch EDTA 0,0100 M

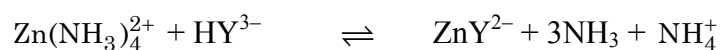


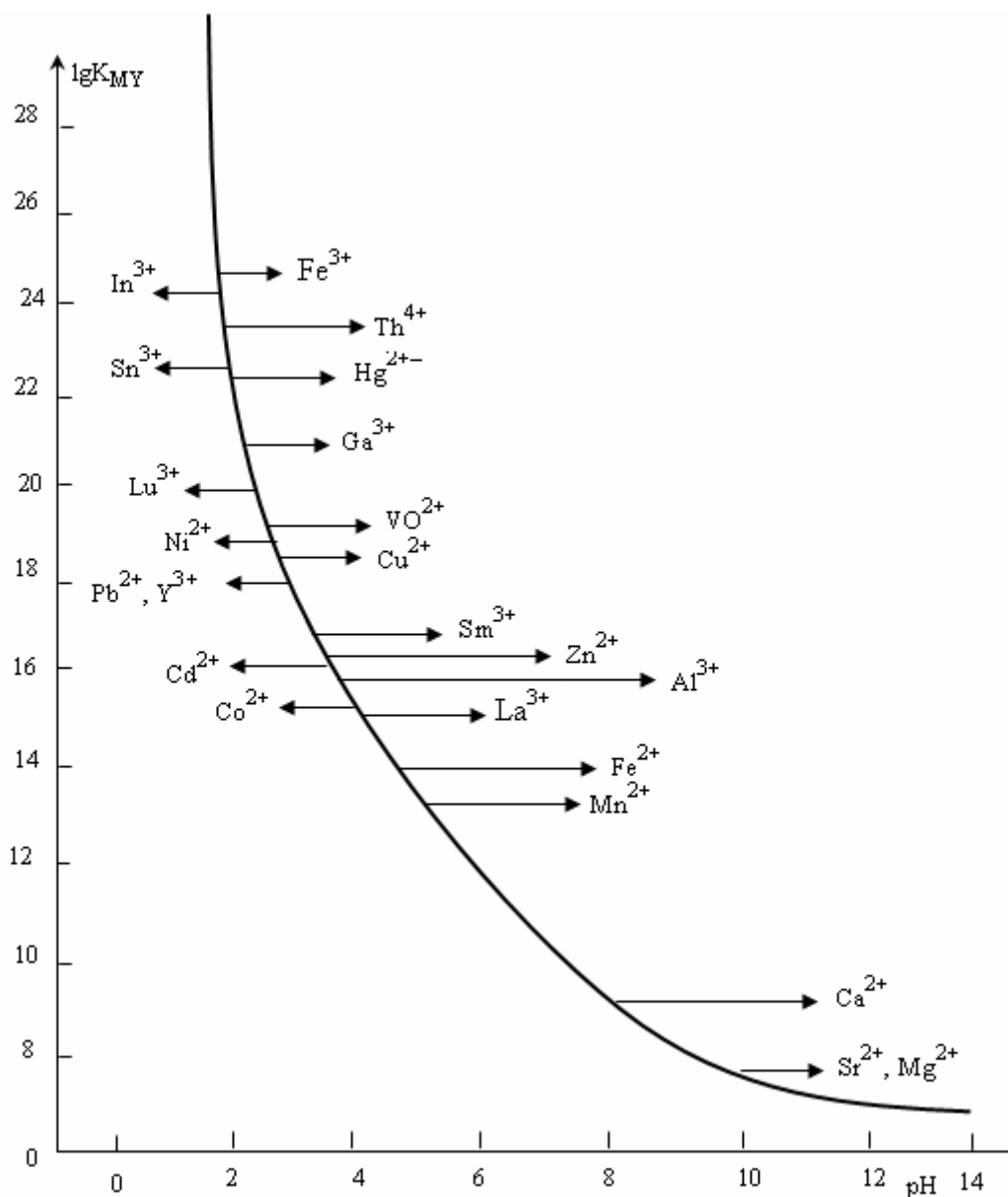
**Hình 13.5**

Những đường chuẩn độ 50 ml dung dịch các cation 0,0100 M ở pH=6

### 13.2.3.2 Ảnh hưởng của các thuốc thử tạo phức lạ đến phép chuẩn độ bằng EDTA

Thường quá trình chuẩn độ bằng EDTA trở thành phức tạp do hiện tượng kết tủa một phần ion cần xác định dưới dạng oxit bazơ hay hidroxit ở pH cần thiết cho quá trình chuẩn độ. Để giữ ion kim loại trong dung dịch, đặc biệt là ở giai đoạn đầu của phép chuẩn độ, cần thiết phải thêm chất tạo phức phụ vào dung dịch chất cần định phân. Ví dụ, khi chuẩn độ Zn(II) thường phải dùng một lượng lớn amoniac và amoni clorua. Cặp axit bazơ liên hợp này tạo thành dung dịch đệm có giá trị pH cần thiết. Ngoài ra, amoniac còn ngăn cản sự kết tủa hidroxit kẽm nhờ sự tạo thành các phức amoniacat. Như vậy là, phản ứng chuẩn độ kẽm bằng dung dịch EDTA được diễn tả như sau:





**Hình 13.6**

Giá trị pH nhỏ nhất, đủ cần thiết để chuẩn độ các dung dịch cation bằng dung dịch EDTA

Trong những hệ tương tự như vậy, độ hoàn toàn của phản ứng và do đó chất lượng xác định điểm cuối không chỉ phụ thuộc vào pH mà còn phụ thuộc vào nồng độ amoniac trong dung dịch.

Ảnh hưởng của của thuốc thử tạo phức phụ đến quá trình chuẩn độ có thể tính toán được giống như tính toán ảnh hưởng pH đến nồng độ các dạng khác nhau của EDTA.

Ta kí hiệu:

$$\beta = \frac{[\text{Me}^{n+}]}{C_{\text{Me}}} \quad (13.5)$$

với  $C_{\text{Me}}$  là nồng độ chung của tất cả các dạng chứa ion kim loại cần chuẩn độ, trừ loại phức của EDTA với kim loại cần chuẩn độ. Đối với dung dịch chứa  $\text{Zn(II)}$  và amoniac ta có thể mô tả như sau:

$$C_{\text{Me}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \quad (13.6)$$

Để dàng tìm được giá trị bằng số của  $\beta$  từ nồng độ của amoniac và hằng số bền của phức tạo thành. Ví dụ:

$$K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

và từ đó:

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] = K_1[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]$$

Một cách tương tự:

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_1 K_2 [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2$$

Thay thế những giá trị tìm được vào phương trình (13.6) ta có:

$$C_{\text{M}} = [\text{Zn}^{2+}](1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4)$$

Giải phương trình này cùng với phương trình (13.5) và cho  $[\text{Me}^{n+}] = [\text{Zn}^{2+}]$  ta tìm được:

$$\beta = \frac{1}{1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2 [\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{NH}_3]^3 + K_1 K_2 K_3 K_4 [\text{NH}_3]^4} \quad (13.7)$$

Cuối cùng giải đồng thời các phương trình (13.4) và (13.5) ta tìm được hằng số cân bằng điều kiện của phản ứng EDTA với  $\text{Zn}^{2+}$  trong dung dịch đệm chứa amoniac và amoni clorua:

$$K''_{\text{ZnY}} = \alpha_4 \beta K_{\text{ZnY}} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{C_{\text{Me}} \cdot C_{\text{EDTA}}} \quad (13.8)$$

ở đây  $K''_{\text{ZnY}}$  là hằng số bền điều kiện mới chỉ được sử dụng khi giá trị pH là duy nhất và nồng độ amoniac cũng là duy nhất. Ví dụ được xem xét dưới đây sẽ chỉ rõ cách dùng hằng số điều kiện đó để xây dựng đường chuẩn độ.

*Ví dụ:* Tính pZn trong các dung dịch khi trộn lần 40,0; 50,0; 60,0 ml dung dịch EDTA 0,0010 M với 50,0 ml dung dịch  $\text{Zn}^{2+}$  0,0010 M. Giả thiết rằng dung dịch  $\text{Zn}^{2+}$  và dung dịch

EDTA đều chứa 0,100 M  $\text{NH}_3$  và 0,176 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tạo nên giá trị pH không đổi bằng 9,0. Những hằng số bền của các phức amiacat  $\text{Zn}(\text{II})$  là như sau:  $K_1 = 1,9 \cdot 10^2$ ;  $K_2 = 2,2 \cdot 10^2$ ;  $K_3 = 2,5 \cdot 10^2$ ;  $K_4 = 1,1 \cdot 10^2$ ;  $K_{\text{ZnY}} = 3,2 \cdot 10^6$ .

1. Tính hằng số bền điều kiện: để tính được  $\beta$  ta lấy  $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3}$  và thay vào phương trình (13.7) giá trị  $C_{\text{NH}_3}$  và các giá trị hằng số bền từng nấc  $K_1, K_2, K_3, K_4$  của phức amiacat kẽm:

$$\beta = \frac{1}{1 + 19 + 420 + 1,04 \cdot 10^4 + 1,14 \cdot 10^5} = 8,0 \cdot 10^{-6}$$

Thay vào phương trình (13.8) giá trị  $K_{\text{ZnY}} = 3,2 \cdot 10^6$ ;  $\alpha_4 = 5,2 \cdot 10^{-2}$  và giá trị  $\beta = 8,0 \cdot 10^{-6}$  ta có:

$$K''_{\text{ZnY}} = 5,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,0 \cdot 10^{-6} \cdot 3,2 \cdot 10^6 = 1,33 \cdot 10^{10}$$

2. Tính pZn sau khi thêm vào 40,0 ml EDTA. Nồng độ  $\text{Zn}^{2+}$  chưa phản ứng với EDTA ở thời điểm này với sự gần đúng khá tốt là:

$$C_{\text{Me}} = \frac{50,0 \times 0,00100 - 40,0 \times 0,00100}{90,0} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Chúng ta giả thiết rằng có thể bỏ qua sự phân li của các dạng phức của  $\text{Zn}^{2+}$  và thay thế vào phương trình (13.5), nồng độ chung của ion kim loại  $C_{\text{Me}}$  là tổng nồng độ cân bằng của tất cả các phức của  $\text{Zn}^{2+}$  không chứa EDTA và tính nồng độ cân bằng của ion kẽm:

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Me}} \beta (1,11 \cdot 10^{-4}) (8 \times 10^{-6}) = 8,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l};$$

do đó:  $\text{pZn} = 9,05$ .

3. Tính pZn sau khi thêm 50,0 ml EDTA: Ở điểm tương đương  $[\text{ZnY}^{2-}] = 5,00 \cdot 10^{-4}$ . Tổng nồng độ cân bằng của các dạng phức kẽm không chứa EDTA bằng tổng nồng độ cân bằng của các dạng không tạo phức với EDTA:

$$C_{\text{Me}} = C_{\text{EDTA}}$$

và:

$$[\text{ZnY}^{2-}] = 5,00 \cdot 10^{-4} - C_{\text{Me}} \approx 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Đưa kết quả này vào (13.8) ta được:

$$K''_{\text{ZnY}} = 1,33 \cdot 10^{10} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{C_{\text{Me}}^2};$$

$$C_{\text{Me}} = 1,94 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$



Từ (13.5) ta có:

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Me}}\beta = (1,94 \cdot 10^{-7})(8 \cdot 10^6) = 1,55 \cdot 10^{-12} \text{ mol/l};$$

do đó:  $\text{pZn} = 11,81$

4. Tính pZn sau khi thêm 60,0 ml EDTA: trong trường hợp này dung dịch có dư EDTA:

$$C_{\text{EDTA}} = \frac{60,0 \times 0,0010 - 50,0 \times 0,0010}{110} = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{ZnY}^-] = \frac{50,0 \times 0,0010}{110} = 4,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Thay các kết quả thu được vào (13.8) ta có:

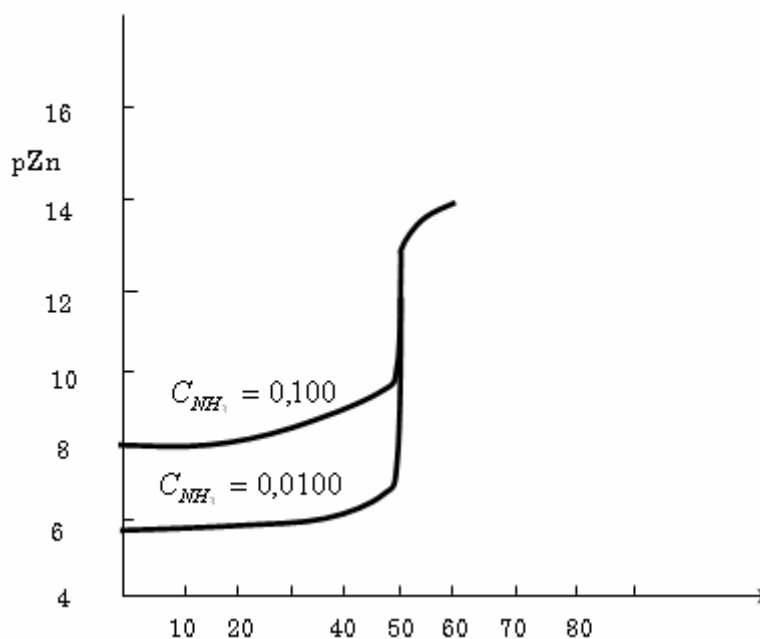
$$1,33 \cdot 10^{10} = \frac{4,55 \cdot 10^{-4}}{9,51 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{Me}}} \rightarrow C_{\text{Me}} = 3,76 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Me}}\beta = (3,76 \cdot 10^{-10})(8 \cdot 10^6) = 3,01 \cdot 10^{-15} \text{ mol/l};$$

do đó:  $\text{pZn} = 14,52$ .

Từ các tính toán như trên người ta xây dựng được các đường chuẩn độ lý thuyết  $\text{Zn}^{2+}$  bằng EDTA (pH = 9) ở các nồng độ (cân bằng) amoniac khác nhau.

Trên hình 13.7 dẫn ra hai đường chuẩn độ lý thuyết  $\text{Zn}^{2+}$  bằng dung dịch EDTA ở pH = 9. Nồng độ cân bằng của amoniac trong trường hợp thứ nhất là 0,100 M và trong trường hợp thứ hai là 0,0100 M. Hình vẽ chỉ rõ, amoniac làm giảm bước nhảy trên đường chuẩn độ. Vì vậy, nồng độ chất tạo phức phụ không được vượt quá nồng độ tối thiểu, đủ để ngăn ngừa tạo hiđroxit. (Chúng ta nhận thấy rằng, giá trị  $\beta$  không ảnh hưởng đến pZn sau điểm tương đương nhưng giá trị  $\alpha_4$  và do đó pH đóng vai trò quan trọng trong sự tạo thành vùng này của đường chuẩn độ).

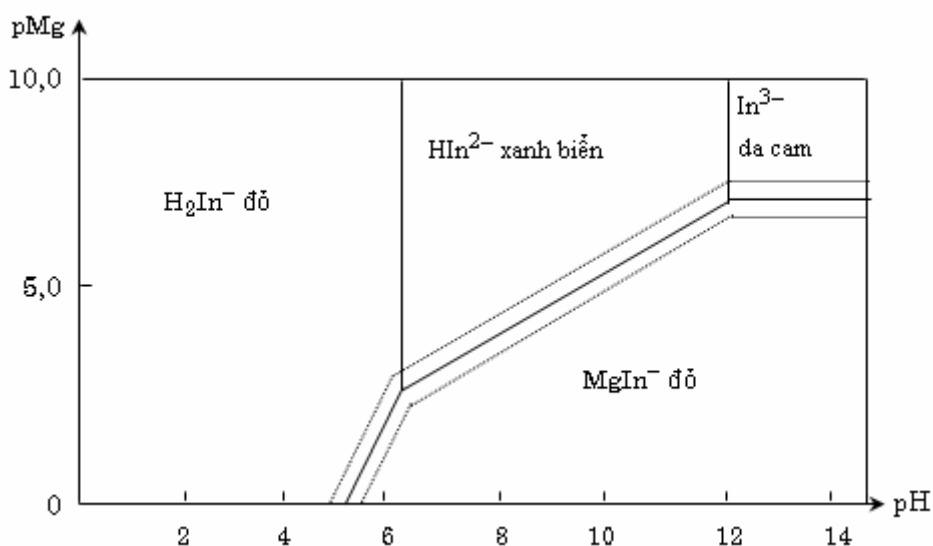
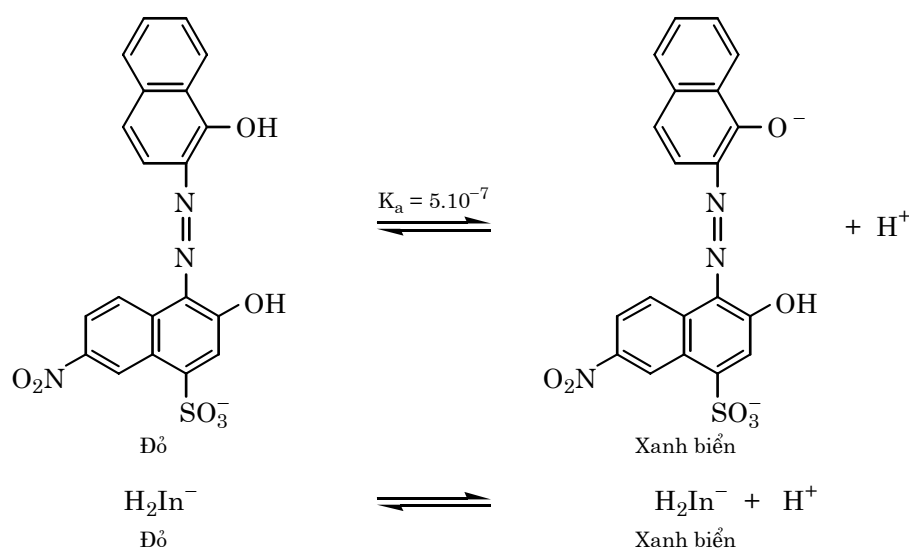


Hình 13.7

Ảnh hưởng của nồng độ amoniac đến phép chuẩn độ dung dịch  $Zn^{2+}$  0,0010 M bằng dung dịch EDTA 0,0010 M. Cả hai phép chuẩn đều được thực hiện ở dung dịch đệm có pH = 9.

### 13.2.3.3 Điểm cuối trong chuẩn độ complexon

*Chỉ thị kim loại:* Trong chuẩn độ bằng EDTA hoặc là bằng những thuốc thử tạo phức khác, người ta thường dùng một số chất chỉ thị kim loại để xác định điểm cuối. Những chỉ thị này là những chất màu hữu cơ tạo phức vòng càng (chelate) với các cation kim loại ở những vùng pH xác định, tùy thuộc vào tính chất của cation kim loại và chỉ thị. Những phức này có màu khá đậm, có thể phát hiện ion kim loại ở trong khoảng nồng độ  $10^{-6} - 10^{-7}$  M. Phần lớn chỉ thị kim loại có khả năng liên kết proton và tạo thành những hợp chất màu gần như giống màu phức kim loại. Vì vậy, chúng đồng thời cũng là chỉ thị axit bazơ nên chúng chỉ đóng vai trò chỉ thị kim loại một cách thuận lợi ở vùng pH mà ở đó không có phản ứng cạnh tranh của proton. Ericrom T là chỉ thị có tính chất như đã nêu trên và được sử dụng rộng rãi nhất trong chuẩn độ complexon. Trong dung dịch axit và kiềm vừa phải, cân bằng sau đây chiếm ưu thế:



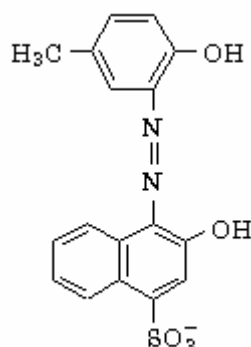
**Hình 13.8**

Sự đổi màu của ET- OO và của MgIn<sup>-</sup> phụ thuộc vào pH và pMg

Ở giá trị pH rất cao HIn<sup>2-</sup> phân li tiếp tạo thành In<sup>3-</sup> có màu da cam. Sau đây là bức tranh toàn cảnh về màu sắc của Ericrom T đen và phức của nó với Mg phụ thuộc vào pH. Hình 13.8 giải thích vì sao không chuẩn Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ở pH = 12 (vì ở pH này chỉ thị có màu da cam).

Chỉ thị để chuẩn độ complexon cần tạo phức với ion kim loại có hằng số bền 10 lần nhỏ thua hằng số bền của phức kim loại với EDTA. Nếu nhỏ thua quá 10 lần, phép chuẩn độ sẽ kết thúc sớm (sai số âm) hoặc ngược lại, hai hằng số bền khác nhau quá nhỏ, như trường hợp của Ca<sup>2+</sup>, điểm cuối sẽ được xác định quá muộn (sai số dương). Điểm yếu của Ericrom T đen

là dung dịch của nó kém bền. Để khắc phục, người ta dùng ở dạng rắn (hỗn hợp 1 : 100 với NaCl) hoặc dùng canmagit có tính chất tương tự và có công thức như ở bên.



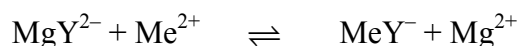
#### 13.2.3.4 Những phương pháp chuẩn độ complexon

Trong chuẩn độ complexon, người ta sử dụng nhiều biện pháp khác nhau. Sau đây là những cách phổ biến nhất:

*Chuẩn độ trực tiếp:* Theo Welcher, người ta có thể chuẩn độ trực tiếp 25 ion kim loại. Chuẩn độ trực tiếp chỉ có thể thực hiện với những ion kim loại phản ứng nhanh với EDTA và có chỉ thị thích hợp để xác định điểm cuối. Trong trường hợp ngược lại, người ta có thể sử dụng phương pháp chuẩn độ ngược hay chuẩn độ thay thế.

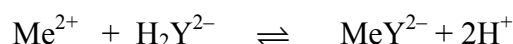
*Chuẩn độ ngược:* Chuẩn độ ngược được sử dụng để chuẩn những cation tạo phức rất bền với EDTA nhưng phản ứng chậm hoặc không tìm được chỉ thị thích hợp. Trong trường hợp này, lượng dư EDTA được xác định bằng phép chuẩn độ ngược bằng dung dịch magie chuẩn với chỉ thị Ericrom T đen hoặc canmagit. Phức của ion kim loại cần xác định với EDTA phải bền hơn phức của  $Mg^{2+}$  với EDTA, nếu không ion kim loại sẽ bị đẩy ra từ phức.

*Chuẩn độ thay thế:* Trong chuẩn độ thay thế, người ta đưa vào dung dịch phân tích một lượng dư phức của EDTA với  $Mg^{2+}$  hoặc  $Zn^{2+}$ . Nếu cation kim loại cần xác định tạo với EDTA phức bền hơn phức tương ứng của  $Zn^{2+}$  hoặc  $Mg^{2+}$  thì phản ứng sẽ diễn ra như sau:



Sau đó người ta chuẩn  $Mg^{2+}$  bị đẩy ra khỏi phức bằng dung dịch chuẩn EDTA.

*Chuẩn độ axit bazơ:* Trong phương pháp chuẩn độ axit bazơ, người ta thêm vào dung dịch trung tính của ion kim loại một lượng dư EDTA. Phản ứng xảy ra như sau:



Chuẩn độ lượng ion hydro được giải phóng ra bằng dung dịch kiềm để suy ra lượng ion kim loại cần xác định.