

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Комплексиметрическое титрование

Комплексиметрическое титрование

Комплексиметрия – метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом

Метод чаще всего применяется для определения катионов металлов-комплексообразователей

Классификация

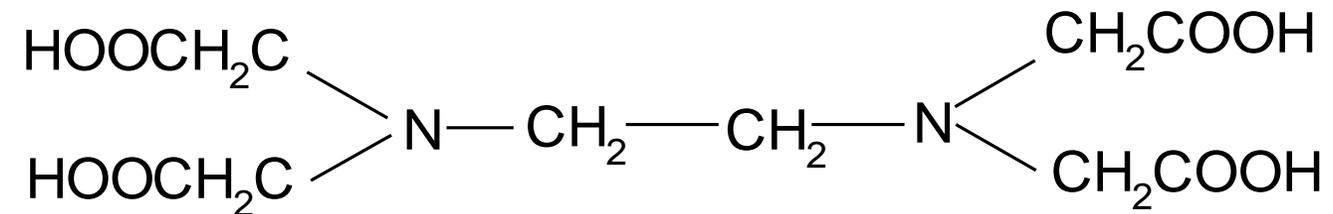
- Меркуриметрия
- Цианометрия
- Фторометрия
- Комплексонометрия (хелатометрия)

Комплексоны

Комплексон I

$N(CH_2COOH)_3$ – нитрилотриуксусная кислота

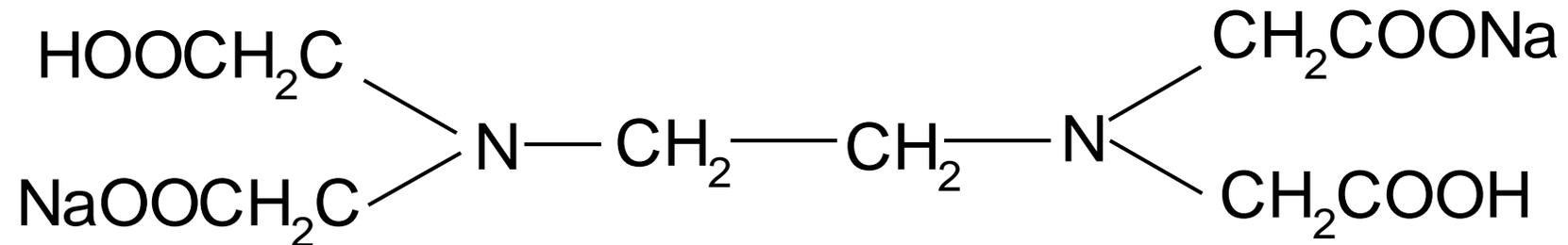
Комплексон II



Этилендиаминтетрауксусная кислота

Комплексоны

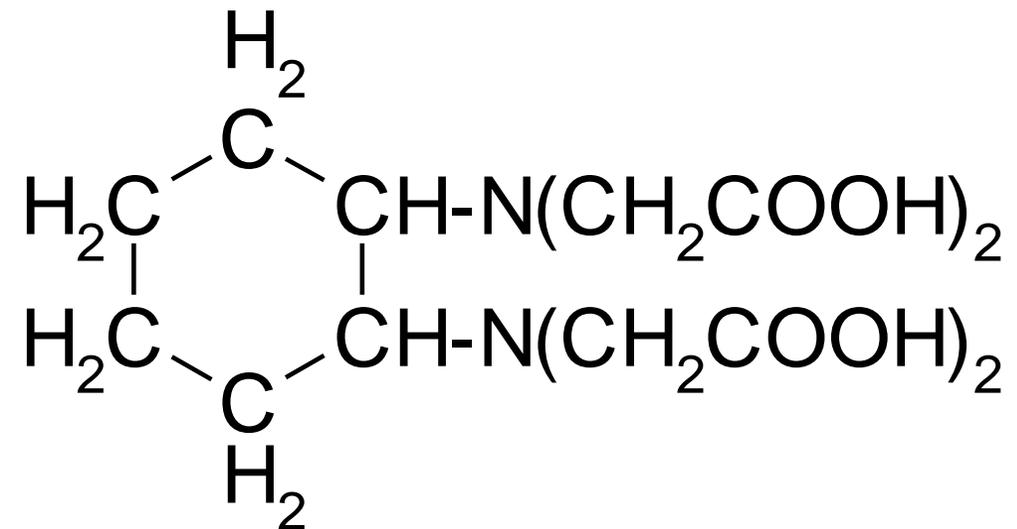
Комплексон III



Динатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты

Комплексоны

Комплексон IV



Диаминциклогексантауксусная кислота

Комплексонометрия

Титрант - 0.1; 0.05; 0.025 и 0.01 н раствор эдтеата натрия (ЭДТА) – динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б, комплексон III)

ЭДТА образует стабильные комплексы с катионами металлов (M^{2+} , M^{3+} , M^{4+})



ЭДТА образует комплексы с различными катионами металлов в соотношении 1:1

$$f(\text{ЭДТА}) = \frac{1}{2}$$

Раствор титранта можно приготовить по точной навеске

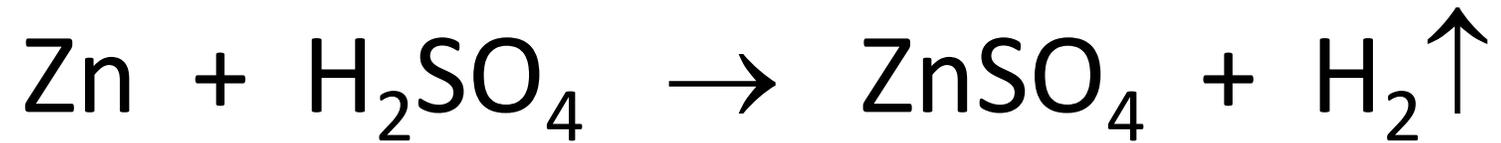
$$m(\text{ЭДТА}) = m(\text{ЭДТА}) = \frac{C_{\text{экв}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{экв}}(\text{ЭДТА}) \cdot V}{1000}$$

$$C_{\text{экв}}(\text{ЭДТА})_{\text{практ}} = \frac{m_{\text{т. н.}} \cdot 1000}{M_{\text{экв}}(\text{ЭДТА}) \cdot V}$$

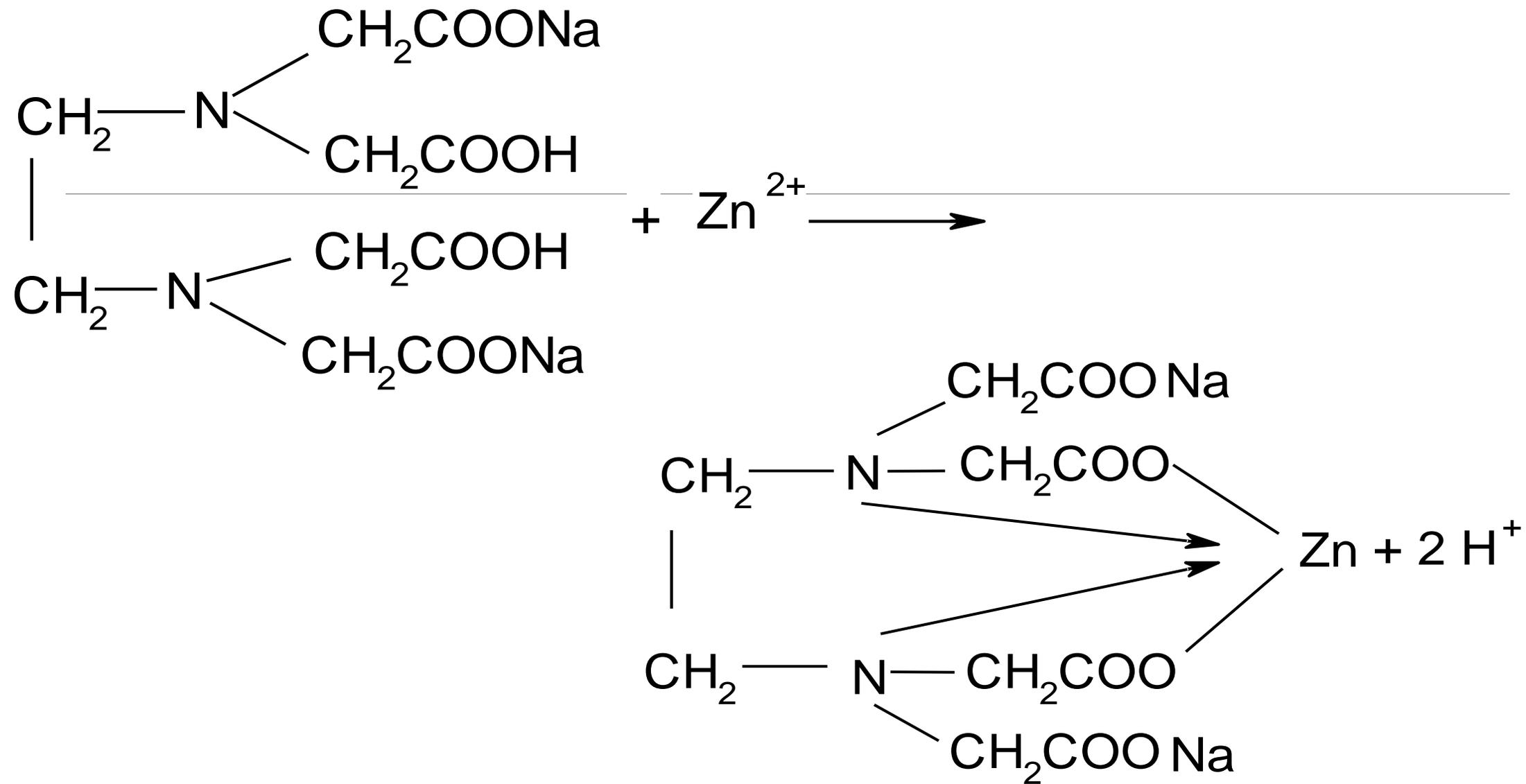
$$K(\text{ЭДТА}) = \frac{C_{\text{экв}}(\text{ЭДТА})_{\text{практ}}}{C_{\text{экв}}(\text{ЭДТА})_{\text{теор}}}$$

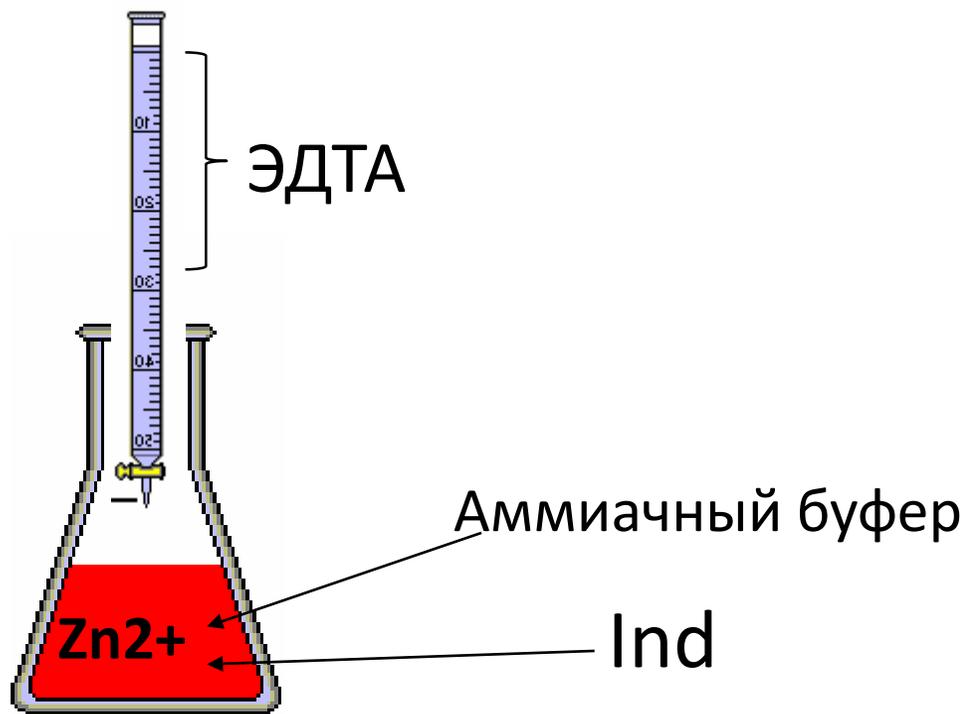
При необходимости стандартизацию можно проводить по сульфату цинка

Металлический цинк растворяют в серной кислоте: _____



Раствор доводят водой до метки и аликвоту полученного раствора титруют раствором ЭДТА





Титрование проводят в растворе аммиачного буфера

Индикатор – Эриохром черный Т

Также можно провести стандартизацию по сульфату магния

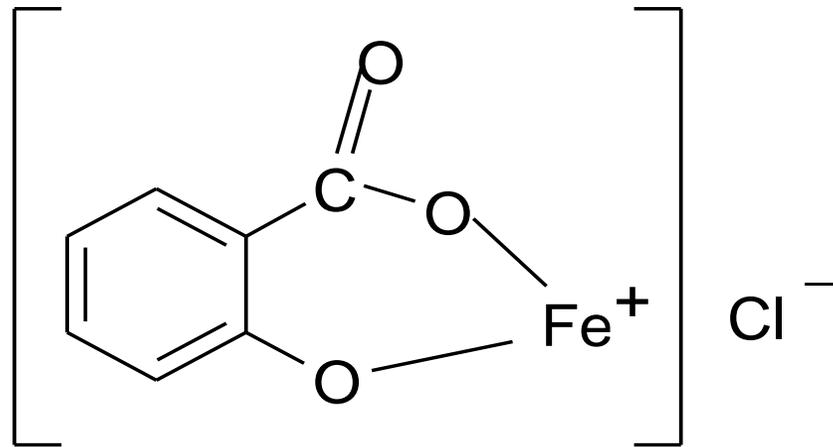
$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{V(\text{ЭДТА})}$$

$$K(\text{ЭДТА}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА})_{\text{практ}}}{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА})_{\text{теор}}}$$

Индикаторы

1. Металлохромные индикаторы
2. Бесцветные органические вещества – салициловая кислота, сульфосалициловая кислота и др. Образуют с ионом металла окрашенные комплексы

Фиолетовый
комплекс



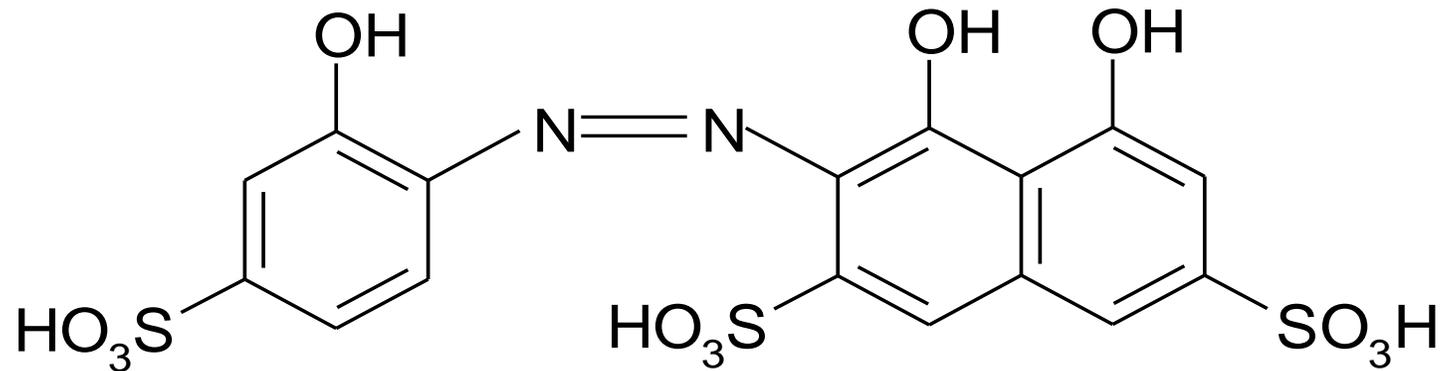
Металлохромные индикаторы

Металлохромные индикаторы – органические красители, имеющие собственные хромофорные группы, способные обратимо изменять окраску при образовании комплексов с катионами металлов

Требования, предъявляемые к индикаторам:

1. Реакция M^{n+} с индикатором должна протекать быстро и обратимо
2. Комплекс $[M^{n+} + Ind]$ должен быть прочным, хорошо окрашенным, при этом должно связываться менее 0,01% ионов M^{n+}
3. Устойчивость комплекса $[M^{n+} + Ind]$ должна быть в 10 раз меньше устойчивости комплекса $[M^{n+} + ЭДТА]$
4. Изменение окраски индикатора должно быть четким, контрастным, быстрым

Кислотный хромовый темно-синий (КХТС)

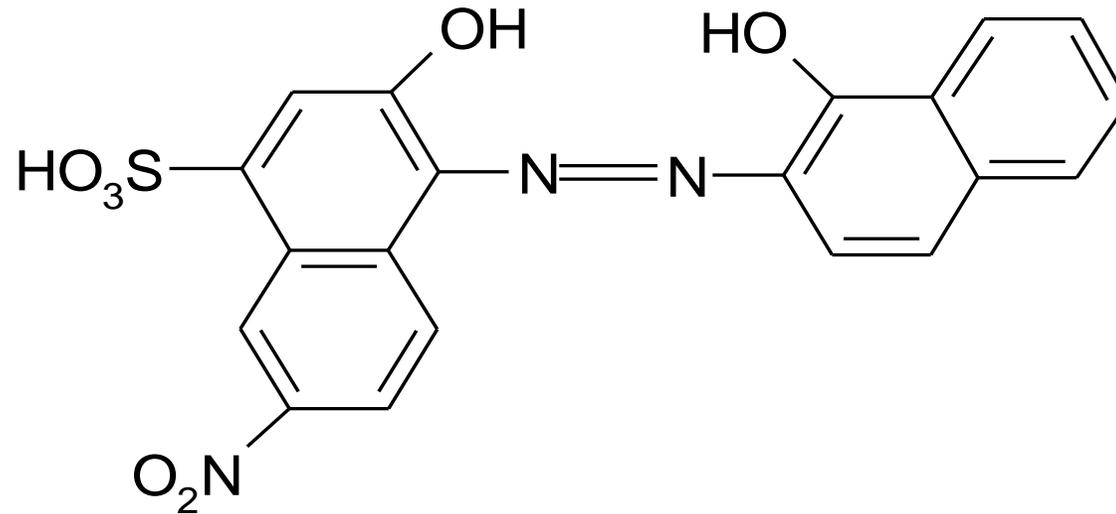


Цвет свободного индикатора – **сине-фиолетовый**

Применяется для определения Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} в среде **аммиачного буфера**

Комплексы окрашены в **красно-фиолетовый цвет**

Кислотный хромовый черный специальный (КХЧС, эриохром черный Т)

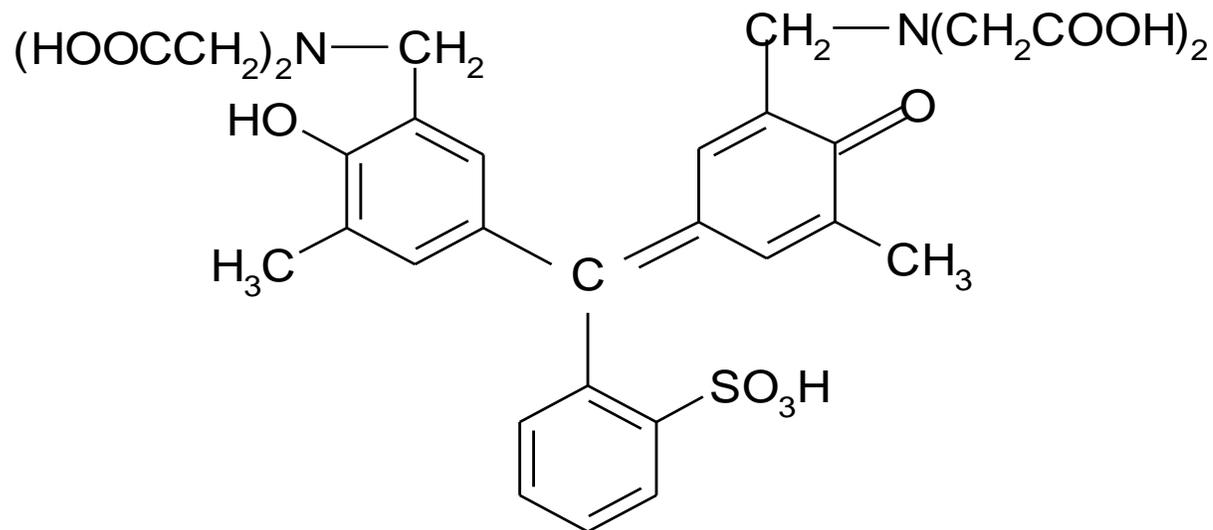


Цвет свободного индикатора – **синий**

Применяется для определения Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} в среде **аммиачного буфера**

Комплексы окрашены в **красно-фиолетовый**

Ксиленоловый оранжевый

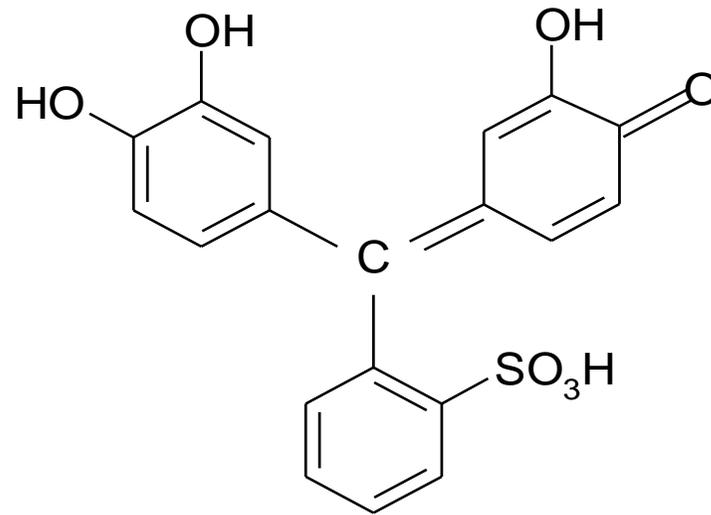


Цвет свободного индикатора – **желтый**

Применяют для определения **Ві³⁺**, **Fe³⁺** в **кислой** среде

Комплексы окрашены в **розово-красный** цвет

Пирокатехиновый фиолетовый

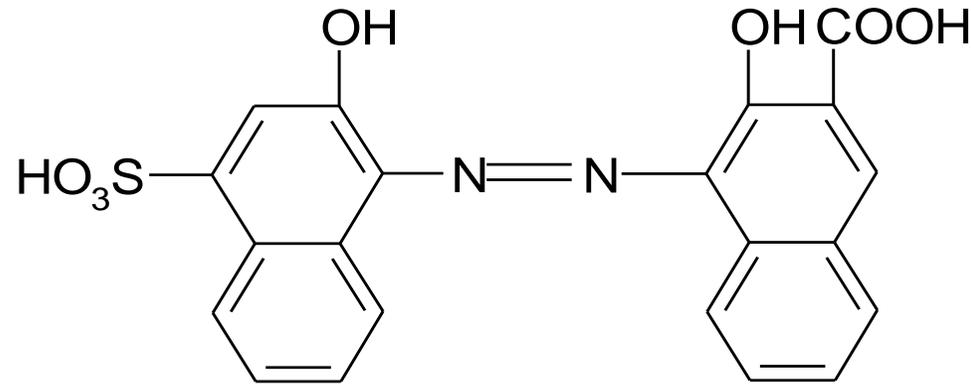


Цвет свободного индикатора – **желтый**

Применяют для определения Vl^{3+} , Fe^{3+} в **кислой** среде (pH=2-6)

Комплексы окрашены в **синий** цвет

Кальконкарбоновая кислота (кальцес)

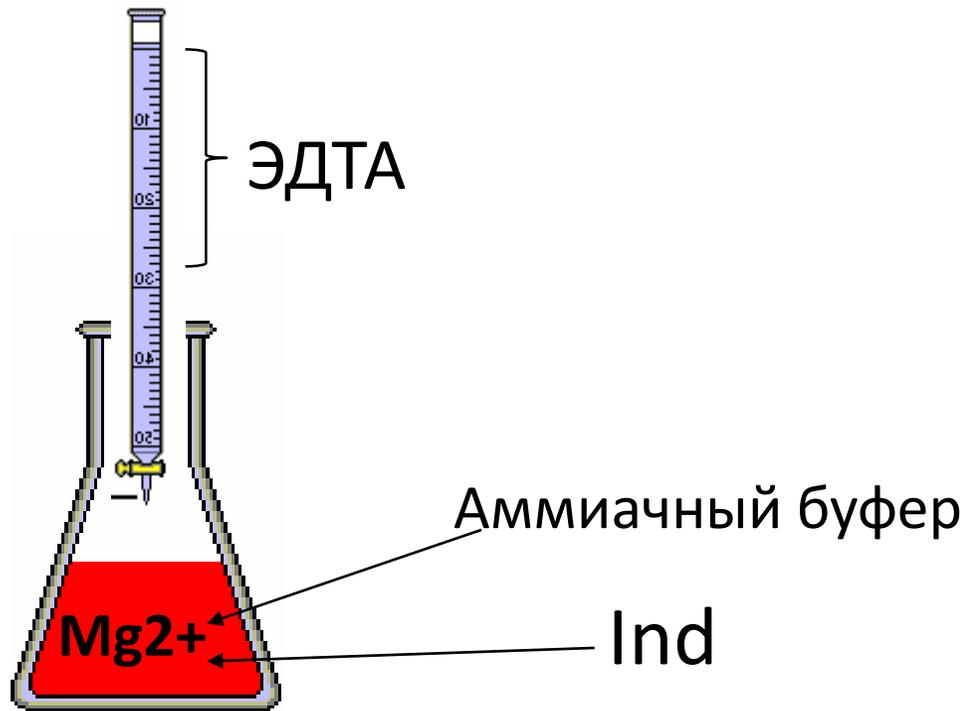


Цвет свободного индикатора – **голубой**

Применяется для определения **Ca²⁺** в **щелочной** среде (pH > 12)

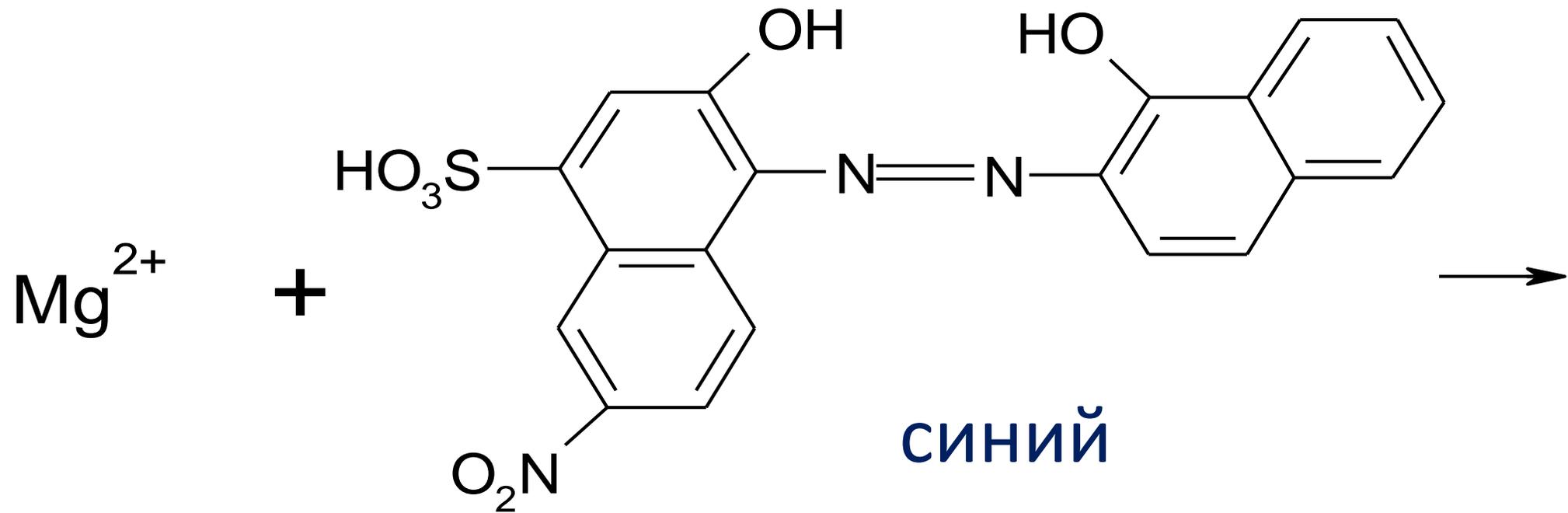
Комплекс окрашен в **красно-сиреневый** цвет

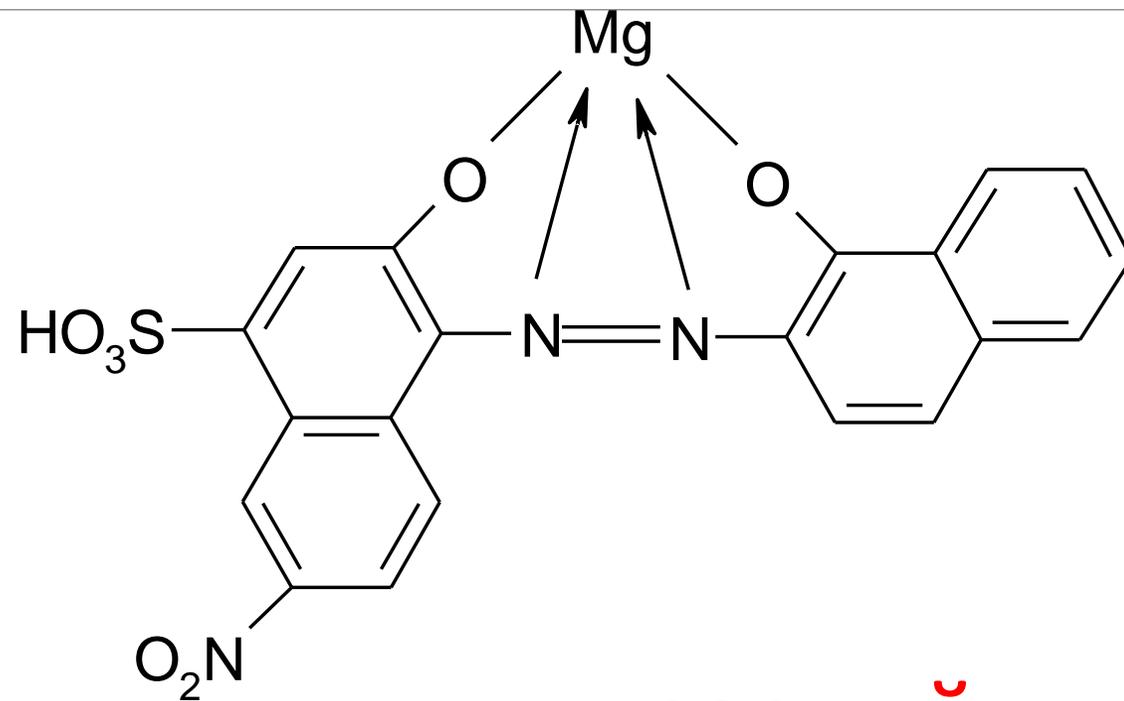
Прямое титрование



Количественное определение солей Mg²⁺ (магния сульфат, магния карбонат основной, магния оксид) и Zn²⁺ (цинка сульфат, цинка оксид)

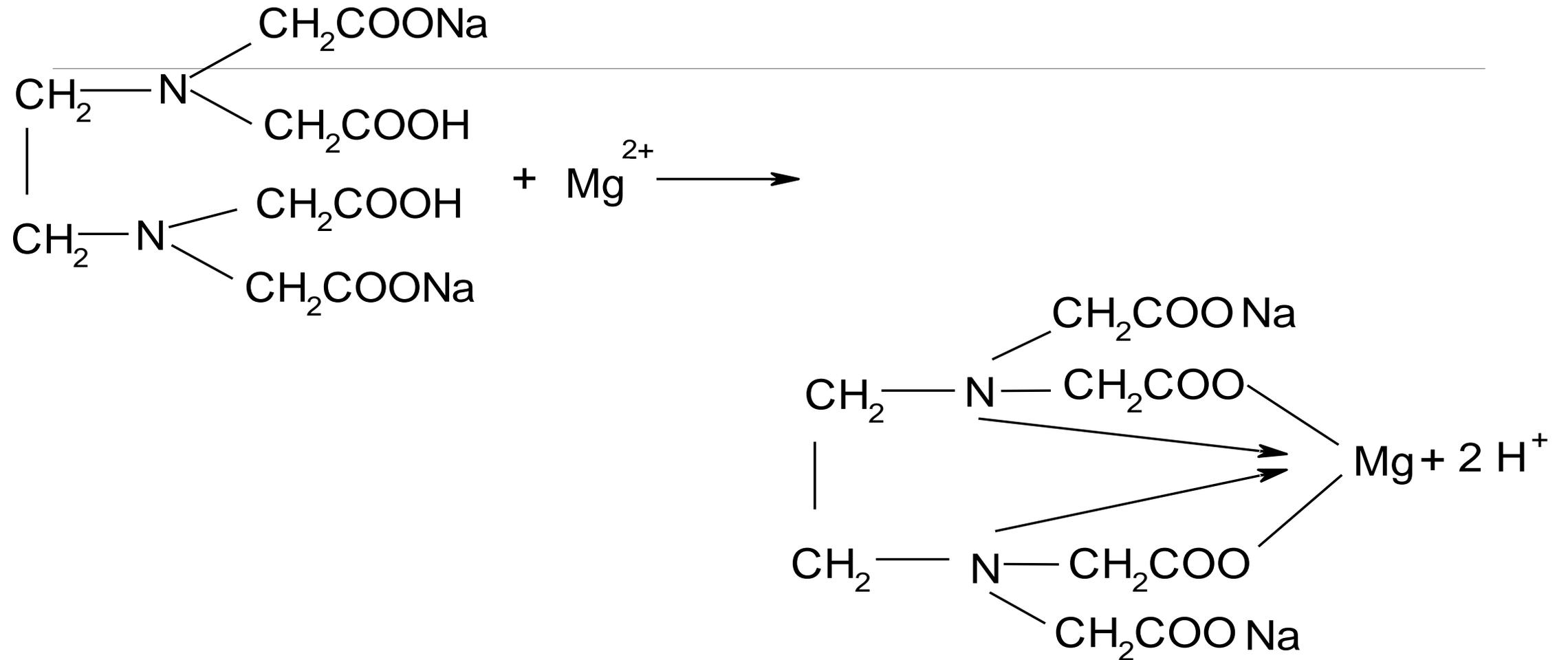
Образование комплекса индикатора с Mg^{2+} :



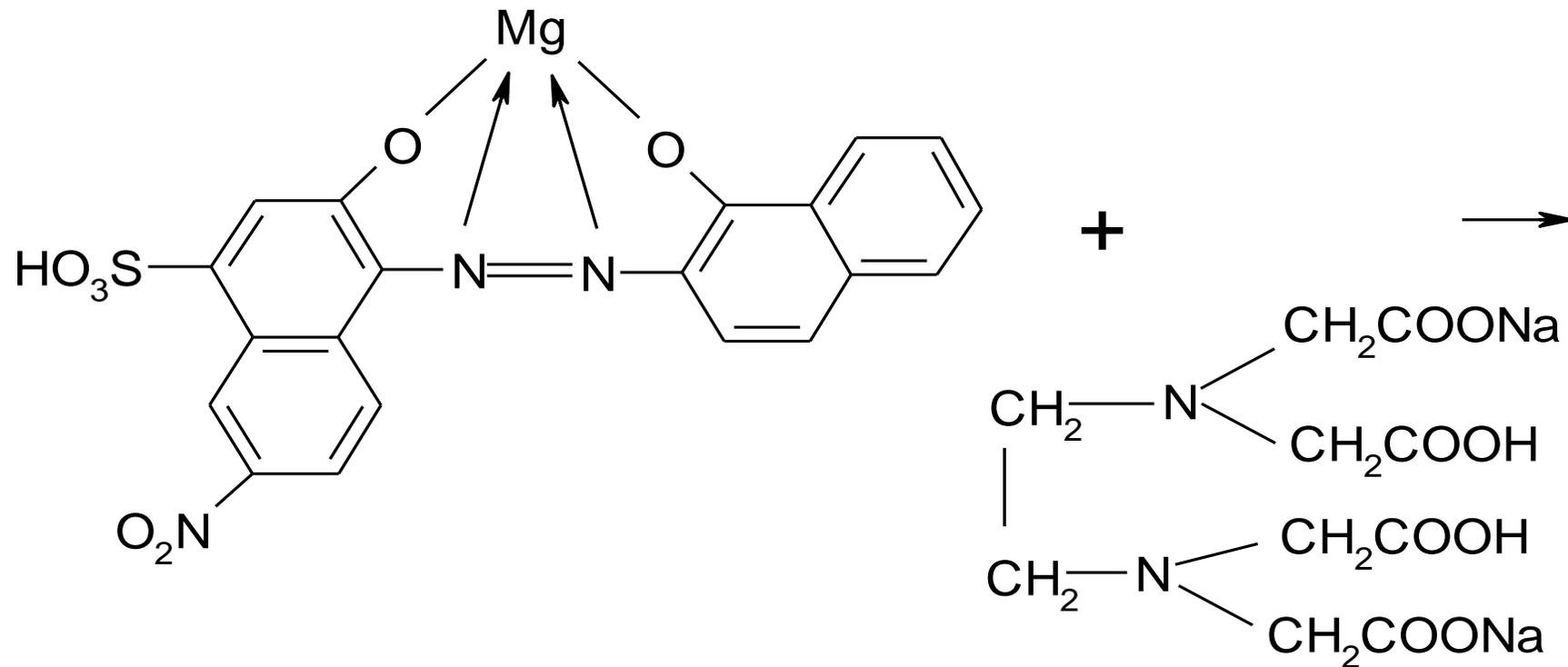


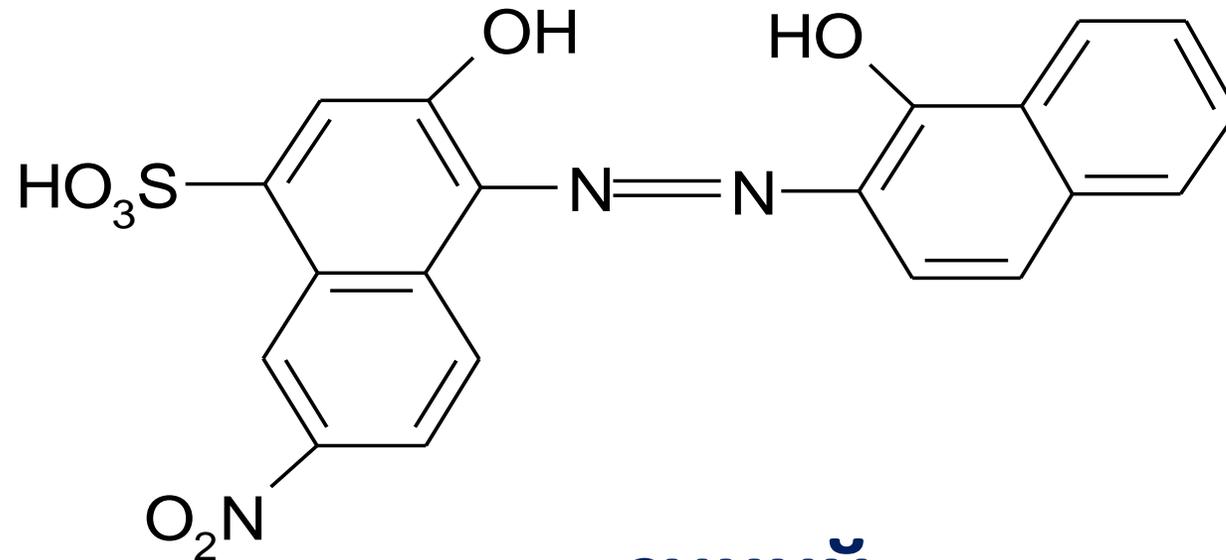
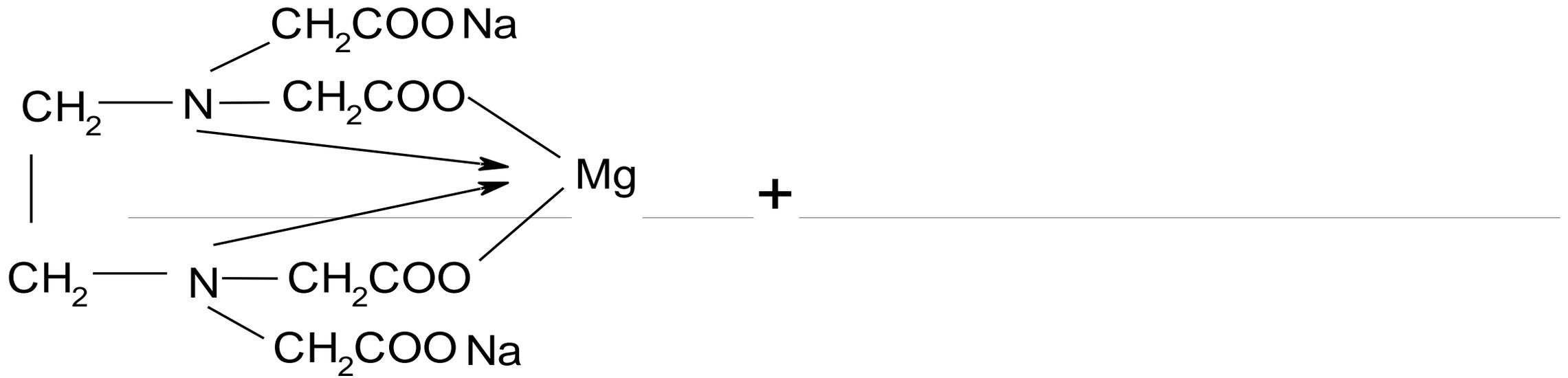
красный

Титрование раствором ЭДТА:



Когда все катионы Mg^{2+} оттитрованы, менее стабильный комплекс металла с индикатором разрушается под действием ЭДТА:





СИНИЙ

$$m(Mg^{2+}) = V(\text{ЭДТА}) \cdot K(\text{ЭДТА}) \cdot T(\text{ЭДТА}/Mg^{2+})$$

$$w(Mg^{2+}) = \frac{V(\text{ЭДТА}) \cdot K(\text{ЭДТА}) \cdot T(\text{ЭДТА}/Mg^{2+})}{a(Mg^{2+})} \cdot 100$$

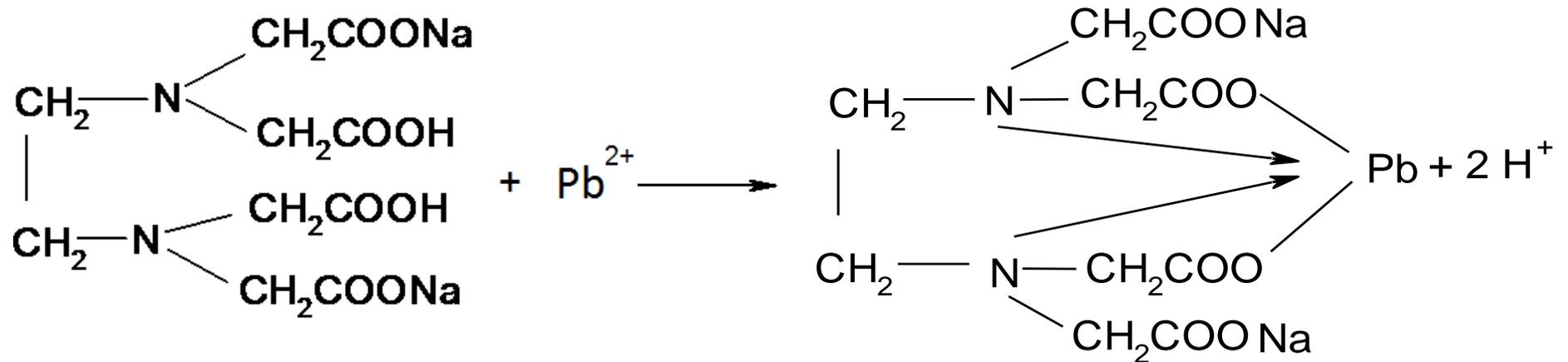
$$T(\text{ЭДТА}/Mg^{2+}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(Mg^{2+})}{1000}$$

$$f(Mg^{2+}) = 1/2, \quad M_{\text{ЭКВ}}(Mg^{2+}) = M(Mg^{2+})/2$$

Обратное титрование

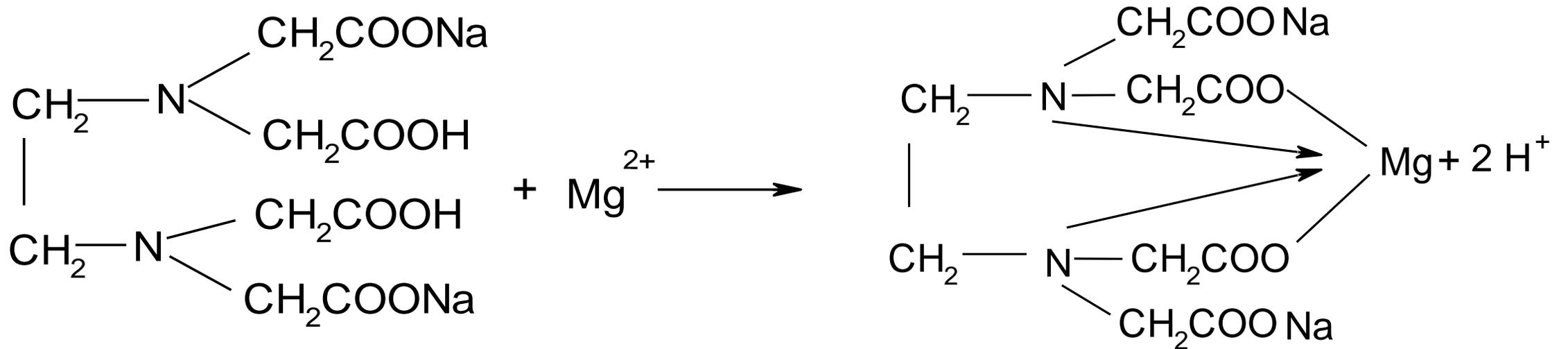
Титрование проводится в аммиачном буфере по индикатору КХЧС

Образуется комплекс свинца с ЭДТА:

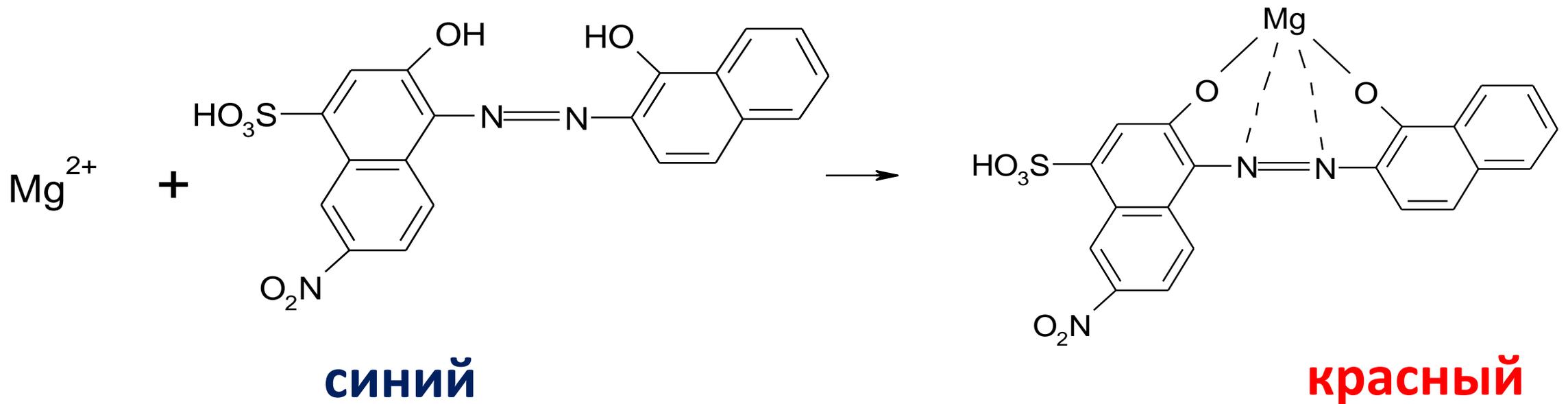


Индикатор находится в свободной форме (**синий**)

Остаток ЭДТА оттитровывается сульфатом магния



При добавлении избыточной капли магния сульфата образуется комплекс магния с индикатором, окраска раствора изменяется
(**красный**)



$$m(Pb^{2+}) = (V(\text{ЭДТА}) \cdot K(\text{ЭДТА}) - V(MgSO_4) \cdot K(MgSO_4)) \cdot T(MgSO_4/Pb^{2+})$$

$$w(Pb^{2+}) = \frac{(V(\text{ЭДТА}) \cdot K(\text{ЭДТА}) - V(MgSO_4) \cdot K(MgSO_4)) \cdot T(MgSO_4/Pb^{2+})}{a(Pb^{2+})} \cdot 100$$

$$T(MgSO_4/Pb^{2+}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(MgSO_4) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(Pb^{2+})}{1000}$$

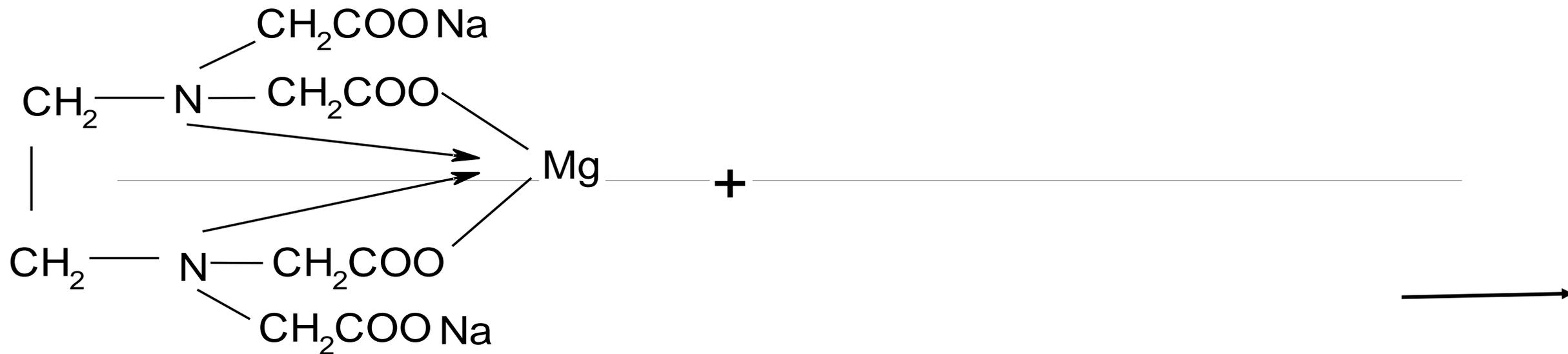
$$f(Pb^{2+}) = 1/2, \quad M_{\text{ЭКВ}}(Pb^{2+}) = M(Pb^{2+})/2$$

Заместительное титрование

Количественное определение солей Hg^{2+}

К раствору, содержащему комплекс магния с ЭДТА прибавляется анализируемый раствор (комплекс магния должен быть в избытке)

Выделившиеся ионы магния оттитровывают стандартным раствором ЭДТА



$$m(Hg^{2+}) = V(\text{ЭДТА}) \cdot K(\text{ЭДТА}) \cdot T(\text{ЭДТА}/Hg^{2+})$$

$$w(Hg^{2+}) = \frac{V(\text{ЭДТА}) \cdot K(\text{ЭДТА}) \cdot T(\text{ЭДТА}/Hg^{2+})}{a(Hg^{2+})} \cdot 100$$

$$T(EDTA/Hg^{2+}) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(\text{ЭДТА}) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(Hg^{2+})}{1000}$$

$$f(Hg^{2+}) = 1/2, \quad M_{\text{ЭКВ}}(Hg^{2+}) = M(Hg^{2+})/2$$

Кривые комплексонометрического титрования

Кривые комплексонометрического титрования

Отражают зависимость концентрации иона металла от объема титранта

Концентрацию иона металла выражают через обратный логарифм (по аналогии с рН).

Задача

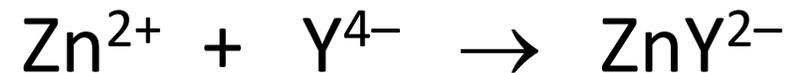
Рассчитать и построить кривую титрования 0,1 н. раствора $ZnCl_2$ 0,1 н. раствором ЭДТА при $pH=12$.

$$\lg\beta = 16,3$$

Построим кривую титрования в координатах «концентрация ионов цинка» - «объем титранта»

При этом концентрацию ионов цинка выразим через $pZn = -\lg [Zn^{2+}]$.

При титровании протекает реакция:



При $pH=12$ побочные реакции не протекают

$$\beta = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}$$

Расчетные формулы в разные моменты титрования:

1) до начала титрования концентрация Zn^{2+} равна концентрации $ZnCl_2$:

$$[Zn^{2+}] = CZnCl_2; \quad pZn = -\lg CZnCl_2;$$

2) до т. э. $[Zn^{2+}] = CZnCl_2 \cdot (1-f)$, где f – степень оттитрованности (показывает, какая часть анализируемого вещества оттитрована)

$$\text{Тогда } pZn = -\lg CZnCl_2 \cdot (1 - f)$$

3) в т.э. концентрацию вещества вычисляют из выражения для константы устойчивости:

$$\beta = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

$$[\text{ZnY}^{2-}] = C_{\text{ZnCl}_2} - [\text{Zn}^{2+}] \approx C_{\text{ZnCl}_2}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$$

$$\beta = \frac{C_{\text{ZnCl}_2}}{[\text{Zn}^{2+}]^2} \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] = \sqrt{\frac{C_{\text{ZnCl}_2}}{\beta}}$$

4) за т.э. $[Zn^{2+}]$ рассчитывают из β , учитывая возрастание концентрации Y^{4-} с помощью степени оттитрованности f :

$$\beta = \frac{[ZnY^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [Y^{4-}]} = \frac{C_{ZnCl_2}}{[Zn^{2+}] \cdot C_{ZnCl_2} \cdot (f - 1)}$$

$$[Y^{4-}] = C_{ZnCl_2} \cdot (f - 1)$$

$$\beta = \frac{1}{[Zn^{2+}] \cdot (f - 1)} \Rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{1}{\beta \cdot (f - 1)}$$

ЭДТА в %	f	1-f	$[Zn^{2+}] =$ $=C(1-f)$	pZn	pZn
30	0,3	$7 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-1}C$	$-\lg 7 \cdot 10^{-1}C$	1,15
50	0,5	$5 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}C$	$-\lg 5 \cdot 10^{-1}C$	1,3
90	0,9	$1 \cdot 10^{-1}$	$10^{-1}C$	$-\lg 10^{-1}C$	2
99	0,99	$1 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}C$	$-\lg 10^{-2}C$	3
99,9	0,999	$1 \cdot 10^{-3}$	$10^{-3}C$	$-\lg 10^{-3}C$	4

ЭДТА в %	f	1-f	$[Zn^{2+}]$	pZn	pZn
Т.Э. 100	1	--	$\sqrt{(C/\beta)}$	$\frac{1}{2} \lg \beta - \frac{1}{2} \lg C$ $\lg \beta = 16,3$	8,65
100,1	1,001	$f - 1$ 10^{-3}	$1/(\beta \cdot 10^{-3})$	$\lg \beta + \lg 10^{-3}$	$16,3 - 3$ $= 13,3$
101,0	1,01	10^{-2}	$1/(\beta \cdot 10^{-2})$	$\lg \beta + \lg 10^{-2}$	$16,3 - 2$ $= 14,3$
110	1,1	10^{-1}	$1/(\beta \cdot 10^{-1})$	$\lg \beta + \lg 10^{-1}$	$16,3 - 1$ $= 14,3$

Скачок титрования $\Delta pZn = 13,3 - 4 = 9,3$

$$\Delta pZn = \underbrace{pZn_{100,1} - pZn_{99,9}} = \lg\beta + \lg 10^{-3} - (-\lg 10^{-3}C) = \lg\beta - 3 + \lg C - 3 = \lg\beta - 6 + \lg C$$

Скачок титрования зависит от $\lg\beta$, концентрации анализируемого вещества и pH

Чем больше $\lg\beta$ (больше β), тем больше скачок

Чем больше концентрация, тем больше скачок

При pH < 12 – протекают побочные реакции

Индикаторные ошибки

$$X = \frac{n'(X)}{n(X)} \cdot 100 \%$$

$n'(X)$ – количество M^{2+} в КТТ

$n(X)$ – количество M^{2+} , взятого для титрования

$$X = \frac{n'(X)}{n(X)} \cdot 100 = \frac{[M^{2+}] \cdot (V_x + V_t)}{C_x \cdot V_x} \cdot 100 \%$$

$[M^{2+}]$ – концентрация M^{2+} в растворе, при которой металлохромный индикатор изменяет свою окраску $pM = -\lg [M^{2+}]$

$$X = \frac{10^{-pM} \cdot (V_x + V_t)}{C_x \cdot V_x} \cdot 100 \%$$

Задача: Рассчитать индикаторную ошибку титрования 10 мл 0,1 М раствора MgCl_2 0,1 М раствором ЭДТА:

а) с индикатором КХЧС при рН=7

б) с индикатором КХЧС при рН=12

в) с индикатором КХТС при рН=12

Решение:

а) при рН=7 $p\text{Mg} = 2,4$

$$X = \frac{10^{-2,4} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 7,96 \%$$

б) при pH=12 $pMg = 6,9$

$$X = \frac{10^{-6,9} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 0,0003 \%$$

в) при pH=12 $pMg = 2,3$

$$X = \frac{10^{-2,3} \cdot (10 + 10)}{0,1 \cdot 10} \cdot 100 = 10 \%$$

pM_{Ind} при различных значениях pH

M^{n+}	Ind	pH			
		11	12	13	14
Ca^{2+}	КХТС	1,5	3,1	4,3	4,3
Mg^{2+}	КХЧС	6,3	6,9	7,0	7,0
Zn^{2+}	КХТС	2,7	4,3	5,5	5,5