

Аналитическая химия
Лекция 6
Комплексонометрическое
титрование



План лекции:

1. Инструментальная индикация КТТ в комплексонометрии
2. Практическое применение методов комплексонометрического титрования
3. Органические аналитические реагенты

Учебная литература:

1. Аналитическая химия. Химические методы анализа / под ред. О.М. Петрухина.
2. Окислительно-восстановительное и комплексонометрическое титрование. Практическое пособие / под ред. Кузнецова В.В.
3. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Лабораторный практикум / под редакцией доц. С. Л. Рогатинской



Инструментальные методы для индикации КТТ в комплексонометрии

Кондуктометрия

Регистрация изменения электропроводности титруемого раствора в ходе титрования

Потенциометрия

Регистрация изменения потенциала индикаторного электрода в ходе титрования

Вольтамперометрия

Регистрация изменения тока электролиза в ходе титрования

Спектрофотометрия

Регистрация изменения поглощения электромагнитного излучения видимого диапазона титруемого раствора в ходе титрования



Кондуктометрический метод анализа

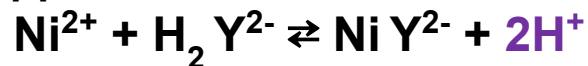


Кондуктометрическая индикация при комплексонометрическом титровании

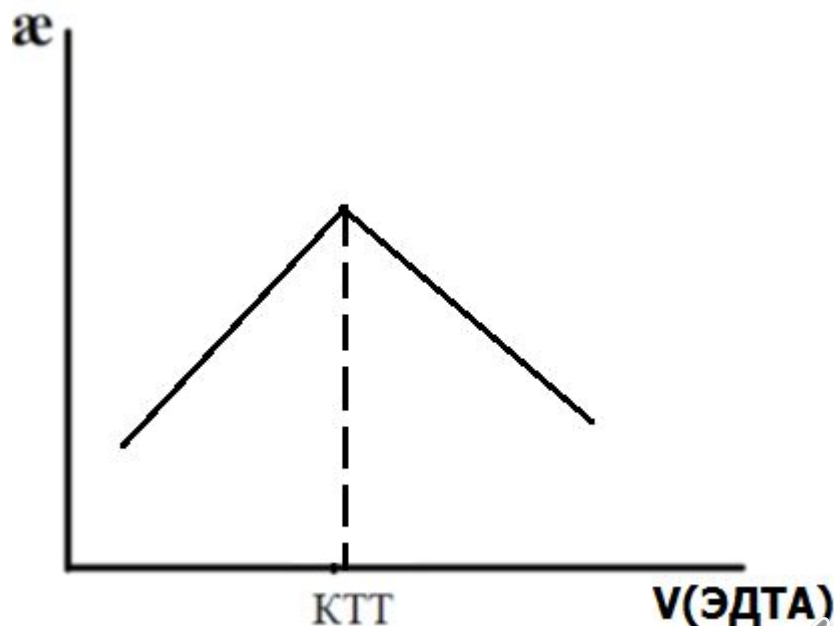
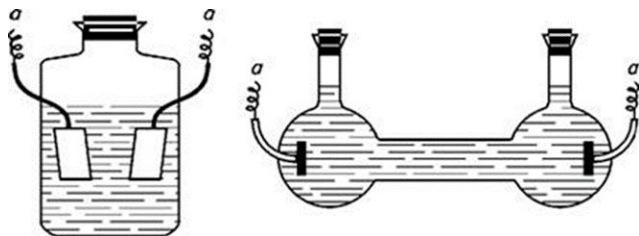
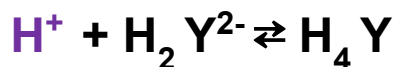
Пример: кондуктометрическая индикация. Титрование солей Ni^{2+} раствором ЭДТА с кондуктометрической индикацией

Измеряют зависимость удельной электропроводности титруемого раствора от объема титранта (ЭДТА)

До ТЭ:



После ТЭ:



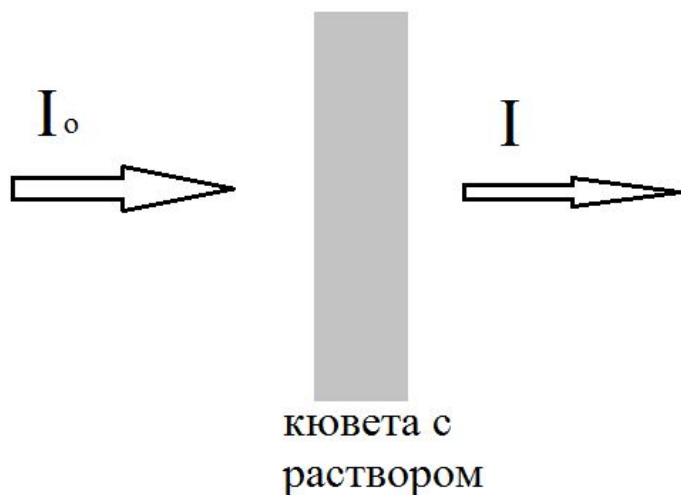
Молекулярная оптическая спектроскопия

Аналитическая молекулярная спектрометрия

Фотометрия (спектрофотометрия)



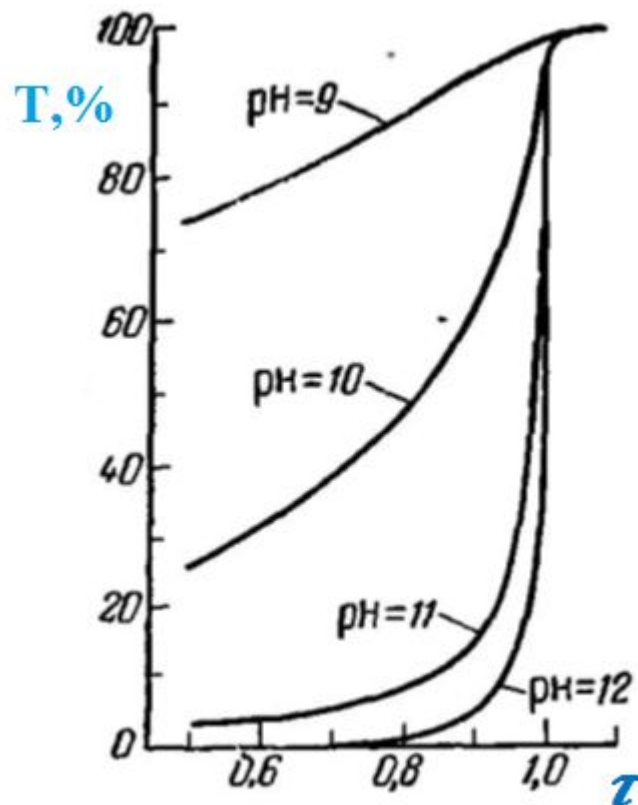
Применение спектрофотометрии для индикации КТТ при комплексонометрическом титровании



I_0 , I – интенсивности падающего и прошедшего потоков;

$T(\%) = \frac{I}{I_0} 100$ - пропускание

$A = \lg \frac{I_0}{I}$ - поглощение



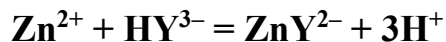
Практическое применение комплексометрического титрования

1. **Прямое титрование.** Применяют для титрования ионов металлов, если $\lg \beta^{\text{усл}}(\text{MY}) > 7-8$ и есть подходящий индикатор.

Определяемый металл	pH, буферный раствор	Индикатор	Изменение окраски в конечной точке титрования
Ca^{2+} , Mg^{2+}	pH=10; аммиачный	Эриохромовый черный Т	Красная — синяя
Zr^{IV}	pH=0,5, 2 M раствор HCl, 100 °C	То же	Синяя — розовая
PЗЭ (III)	pH=4,5—6; ацетатный	Ксиленоловый оранжевый	Красная — желтая
Zn^{2+}	pH=5—6; ацетатный	То же	То же
Cu^{2+}	pH=4; ацетатный	Мурексид	Оранжевая — красная



Определение ионов Zn^{2+} в растворе



$$f_{\text{ЭКВ}}(Zn^{2+}) = 1/1; f_{\text{ЭКВ}}(HY^{3-}) = 1/1$$

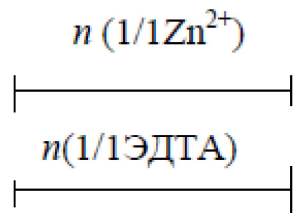
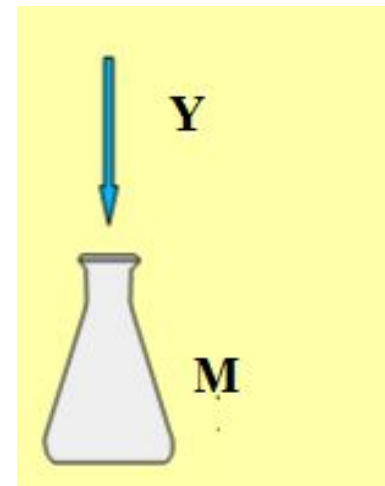


Схема расчета для метода прямого титрования:

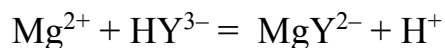
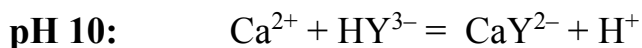
$$n(1/1 Zn^{2+}) = n(1/1 \text{ЭДТА})$$

$$n(1/1 Zn^{2+}) = \frac{m(Zn)}{M(1/1 Zn)} = \frac{c(1/1 \text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$



Определение общей жесткости воды

Жесткость воды выражают числом миллимоль эквивалентов металлов в 1 литре воды.



$$n(M) = c(1/1 M) \cdot 1000 = \frac{c(1/1 \text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{V(M)} \cdot 1000$$

$$f_{\text{ЭКВ}}(Ca^{2+}) = 1/1; f_{\text{ЭКВ}}(Mg^{2+}) = 1/1; f_{\text{ЭКВ}}(HY^{3-}) = 1/1$$

Схема расчета: $n(1/1 Ca^{2+}) + n(1/1 Mg^{2+}) = n(1/1 \text{ЭДТА})$

$$n(1/1 Ca^{2+}) + n(1/1 Mg^{2+}) = \frac{c(1/1 M) \cdot V(M)}{1000} = \frac{c(1/1 \text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$



Раздельное комплексометрическое определение ионов кальция и магния при их совместном присутствии

1. Определение общего содержания ионов кальция и магния при рН 10.
2. Последующее определение в отдельной пробе ионов кальция при рН > 12.

Схема расчета (прямое титрование):

При рН 10:

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) + n(1/1\text{Mg}^{2+}) = n_1(1/1\text{ЭДТА})$$

При рН 12:

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) = n_2(1/1\text{ЭДТА})$$

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) + n(1/1\text{Mg}^{2+}) = n_1(1/1\text{ЭДТА}) = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V_1(\text{ЭДТА})}{1000}$$

$$n(1/1\text{Ca}^{2+}) = n_2(1/1\text{ЭДТА}) = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V_2(\text{ЭДТА})}{1000}$$



2. Обратное комплексометрическое титрование

Определение алюминия

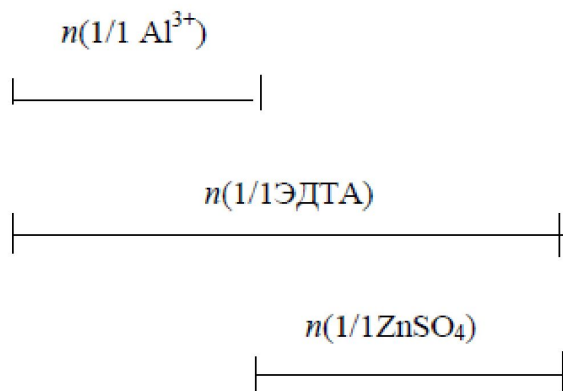
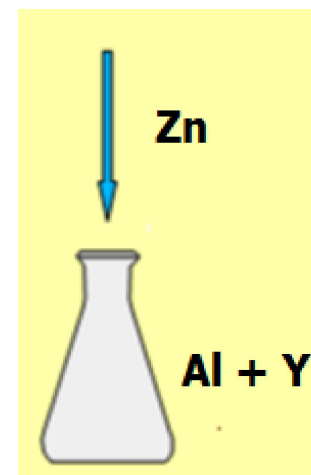
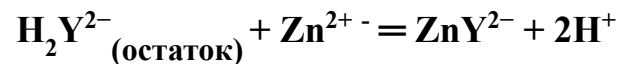
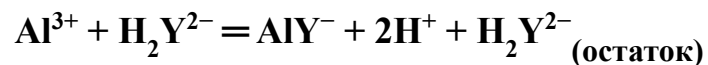


Схема расчета для метода обратного титрования:

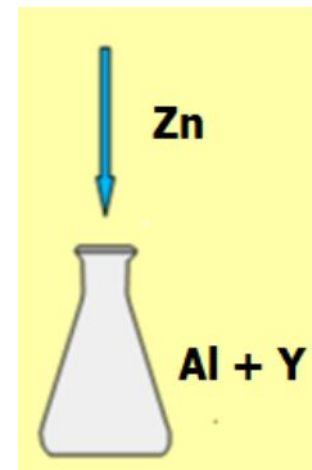
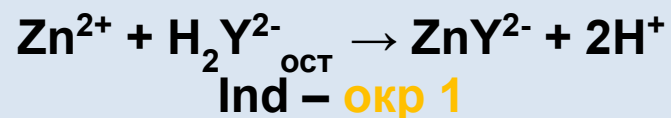
$$n(1/1 \text{ Al}^{3+}) = n(1/1 \text{ ЭДТА}) - n(1/1 \text{ ZnSO}_4)$$

$$\frac{m(\text{Al})}{M(\text{Al})} = \frac{c(1/1 \text{ ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(1/1 \text{ ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{1000}$$

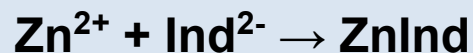


Изменение окраски индикатора при обратном комплексометрическом титровании (титрование Al^{3+})

До ТЭ:



Вблизи ТЭ:



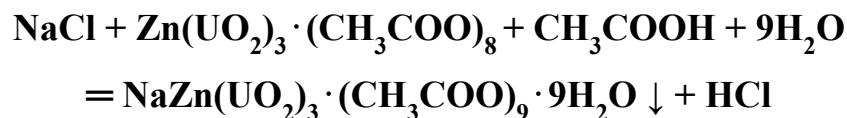
окр 2



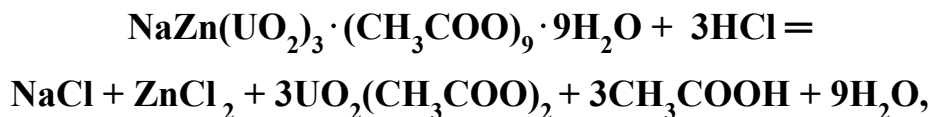
3. Заместительное комплексонометрическое титрование

Определение ионов натрия

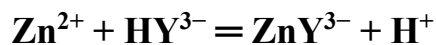
Натрий осаждают в виде малорастворимого соединения,
в состав которого входит цинк:



Полученный осадок количественно переводят в раствор:



и цинк оттитровывают стандартным раствором ЭДТА:



$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Zn}^{2+}) = 1/1; f_{\text{ЭКВ}}(\text{HY}^{3-}) = 1/1$$

Схема расчета для титрования методом замещения:

$$n(1/1\text{Na}^+) = n(1/1\text{Zn}^{2+}) = n(1/1\text{ЭДТА})$$

$$\frac{m(\text{Na}^+)}{M(1/1\text{Na}^+)} = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$

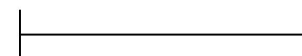
$$n(1/1\text{Na}^+)$$



$$n(1/1\text{Zn}^{2+})$$

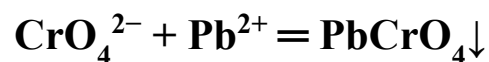


$$n(1/1\text{ЭДТА})$$

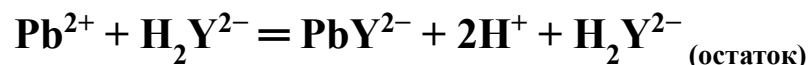


Определение анионов методом заместительного комплексометрического титрования

Анион переводят в состав осадка, катион которого является металлом, образующим устойчивый комплексонат:



Осадок фильтруют и отмывают, после чего его растворяют в фиксированном количестве стандартного раствора ЭДТА. При этом происходит реакция:



Остаток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором сульфата цинка:

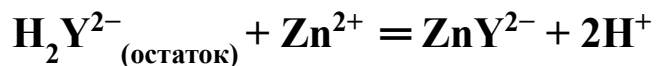


Схема расчета для титрования методом замещения:

$$n(1/1\text{CrO}_4^{2-}) = n(1/1\text{Pb}^{2+}) = n(1/1\text{ЭДТА}) - n(1/1\text{ZnSO}_4)$$

$$\frac{m(\text{CrO}_4^{2-})}{M(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{c(1/1\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} - \frac{c(1/1\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)}{1000}$$

$n(1/1\text{CrO}_4^{2-})$

$n(1/1\text{Pb}^{2+})$

$n(1/1\text{ЭДТА})$

$n(1/1\text{ZnSO}_4)$

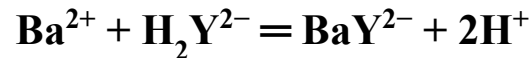


Определение сульфатов методом комплексометрического титрования

Анион переводят в состав осадка (сульфат бария), добавив к анализируемому раствору избыток стандартного раствора соли бария:



Далее остаток бария оттитровывают стандартным раствором ЭДТА:



$$n(1/1 \text{SO}_4^{2-}) = n(1/1 \text{Ba}^{2+}) - n(1/1 \text{ЭДТА})$$

Или по замещению. В этом случае осадок сульфата бария растворяют в избытке щелочного раствора ЭДТА:



И далее остаток ЭДТА оттитровывают солью другого металла (Mg^{2+}):



$$n(1/1 \text{SO}_4^{2-}) = n(1/1 \text{ЭДТА}) - n(1/1 \text{Mg}^{2+})$$

