Л Е К Ц І Я 7
КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

П Л А Н

1. **КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ**
   - **1.1. Теорія КТ з використанням в якості титранів хелатоутворюючих реагентів (комплексонів)**
2. **ФІКСУВАННЯ КІНЦЕВОЇ ТОЧКИ ТИТРУВАННЯ**
3. **АНАЛІЗ СУМІШЕЙ МЕТАЛІВ**
4. **ОБЕРНЕНЕ ТИТРУВАННЯ**
5. **ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ**
6. **ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ**

1. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Комплексонометричне титрування (КТ) – найбільш поширений аналітичний метод, який грунтується на використанні реакцій комплексоутворення. Значення цього методу помітно зросло з тих пір, коли в якості титранта почали широко використовувати хелатоутворюючі реагенти типу ЕДТА.

1.1. Теорія КТ з використанням в якості титранів хелатоутворюючих реагентів (комплексонів)

Комплексонометричне титрування іонів базується на використанні як титранта стандартного розчину комплексону. Кінцеву точку реакції комплексоутворення фіксують за допомогою хімічного або інструментального методу. Рівняння реакції утворення комплексу складу 1:1 записують так:

$$M + L \leftrightarrow ML \qquad (11)$$

Як і у випадку кислотно-основного титрування, криву титрування будують в координатах pH – об'єм добавленого стандартного розчину. Оскільки хелатоутворюючі ліганди, як правило, піддаються протолізу, то для практичних розрахунків слід використовувати значення умовних констант.

Якщо стійкість комплексу досить велика ($K^1 > 10^7$), то для побудови кривої титрування до точки еквівалентності можна користуватись виразом

$$[M'] = C_M(1 - \alpha), \text{ де} \qquad (12)$$

α – ступінь титрування – це частка стехіометричної кількості комплексоутворюючого реагенту, добавленого до титрованого розчину. В точці еквівалентності

$$[M']_{екв} = [L']_{екв}, \text{ або}$$

$$[M']^2_{екв} = \frac{[ML]}{K'} \cong \frac{C_M}{K'}$$

$$(PM')_{екв} \cong \tfrac{1}{2}(\lg K' = \lg C_M) \qquad (13)$$

Для побудови кривої титрування після точки еквівалентності використовують рівняння

$$[M'] = \frac{1}{(\alpha - 1)K'} \qquad (14)$$

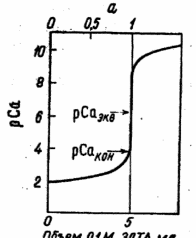


Рис. 1. КТ Са двохнатрієвою сіллю ЕДТА.

На рис. 1 приведена крива КТ Са двохнатрієвою сіллю ЕДТА. Стрілками показані точка еквівалентності і точка переходу індикатора еріохромчорного R.

Якщо умовна константа стійкості мала ($K^1 < 10^7$), то приведені вище спрощені рівняння непридатні для розрахунків. Щоб розрахувати зв'язані між собою значення [M] і C_M, одночасно розв'язують наступні рівняння:

$$[ML] = C_M - [M'], \qquad (15)$$

$$[ML] = C_L - [L'], \qquad (16)$$

$$[ML] = [M'][L']K', \qquad (17)$$

Кінцева точка титрування може не співпасти із точкою еквівалентності. Для оцінки помилки титрування, яка виникає при цьому, можуть бути використані співвідношення, які використовуються в методах кислотно-основного титрування.

В процесі титрування утворюється комплекс ML. У цьому випадку загальна концентрація титранта і компоненту, який титрують в точці еквівалентності відповідно рівні

$$C_L = [L'] + [ML] \qquad (18)$$

$$C_M = [M'] + [ML] \qquad (19)$$

Із цих рівнянь отримаємо вираз для відносної похибки

$$\frac{C_L - C_M}{C_M} = \frac{[L'] - [M']}{C_M} \qquad (20)$$

Підставивши в рівняння (19) умовні константи стійкості, після деяких перетворень одержимо

$$C_M = [M'] + [M'][L']K',$$

$$[L'] = \frac{C_M - [M']}{[M']K'}$$

Після їх підстановки у рівняння (20) отримаємо вираз

$$\Delta = 100[\frac{C_M - [M']}{C_M[M']K'} - \frac{[M']}{C_M}]\% \qquad (21)$$

Оскільки поблизу точки еквівалентності $C_M >> [M']$, величиною $[M']$ у чисельнику першого числа правої частини рівняння можна знехтувати, і тоді рівняння (21) набуває більш простого вигляду

$$\Delta = 100[\frac{1}{[M']K'} - \frac{[M']}{C_M}]\% \qquad (22)$$

Рівняння (22) дозволяє порахувати помилки титрування, виходячи із відомої концентрації вільних іонів металу в кінцевій точці титрування, загальної концентрації іонів металу і константи стійкості комплексу. Помилка титрування тим більша, чим менші значення К і C_M.

До точки еквівалентності основний вклад в помилку вносить другий член правої частини рівняння (22) (значення Φ_M), і тому вона має від'ємне значення, тоді як після точки еквівалентності, вирішальний вклад належить першому члену рівняння (22) і похибка має позитивне значення.

Із рівняння (22) випливає, що якщо $C_M = 10^{-2}$М, а похибка визначення кінцевої точки складає ±0,5 рМ, то для того, щоб титрування було можливим, повинна виконуватися умова

$$\lg K' > 7$$

В цьому випадку помилка титрування буде меншою ±1%.

2. ФІКСУВАННЯ КІНЦЕВОЇ ТОЧКИ ТИТРУВАННЯ

Для фіксування кінцевої точки комплексонометричного титрування можна використовувати металохромні або окисно-відновні індикатори. Кінцеву точку фіксують візуальним, фотометричним, амперометричним, кондуктометричним, потенціометричним або іншими методами.

Одна із груп металохромних індикаторів містить індикатори кислотно-основного типу, які змінюють забарвлення при комплексоутворенні (наприклад, еріохром чорний Т). До другої групи належать безбарвні або слабозабарвлені індикатори, що утворюють забарвлені комплекси, наприклад тайрон (пірокатехіндисульфокислота) і сульфосаліцилова кислота.

З врахуванням протолізу металохромного індикатора в залежності від pH і можливих побічних реакцій іону металу вираз для умовної константи стійкості комплексу з індикатором складу 1:1 має вигляд:

$$K'_{MI} = \frac{[MI]}{[M'][I']} = \frac{K_{MI}}{\alpha_M \alpha_I} \qquad (23)$$

де I – індикаторний ліганд.

Індикатор діє при умові, що стійкість його комплексу з металом є меншою стійкості комплексу металу з титрантом, тобто

$$K'_{ML} > K'_{MI} \qquad (24)$$

Точку переходу спостерігаємо при умові, коли концентрації двох форм із різним забарвленням рівні одна одній, тобто коли [I'] = [MI]. Тоді концентрація іонів металу в точці переходу рівна

$$[M']_t = \frac{1}{K'_{MI}}$$

$$(PM)_t = \lg K'_{MI} \qquad (25)$$

Якщо відома умовна константа стійкості комплексу з індикатором, то можна розрахувати величину pM′ в точці переходу. Якщо $(PM')_t \neq (PM)_{екв}$, то виникає індикаторна помилка титрування.

Для того, щоб візуально зафіксувати точку переходу, похибка її визначення повинна бути ± 0.5 рМ. При фотометричній індикації (при використанні двох фотофільтрів) похибка може бути пониженою до ±0.1рМ.

При використанні одноколірного індикатора його концентрація може бути вищою, оскільки незв'язаний індикатор не впливає на визначення кінцевої точки титрування. Так як точку переходу одноколірного індикатора зафіксувати важче, його концентрація повинна бути біля 10^{-4} М. Якщо концентрація комплексу з індикатором складає ~ 10^{-5} М (умови в точці переходу), то його забарвлення не помітне.

У тому випадку, коли титровані іони металу не утворюють достатньо стійких комплексів з будь-яким індикатором і в точці переходу не відбувається помітної зміни забарвлення індикатора, можна використати непряму індикацію. Для цього до титрованого розчину іонів металу М додають невелику кількість іонів другого металу N (у вигляді його комплексу з титрантом), який утворює більш стійкий комплекс з індикатором і менш стійкий комплекс з титрантом, ніж іон, що титрується. Очевидно комплекс NI повинен бути менш стійкий, ніж NL, так як у протилежному випадку індикатор буде "заблокований". Запишемо ці умови наступним чином

$$K'_{ML} > K'_{NL} > K'_{NI} \qquad (26)$$

$$K'_{MI} < K'_{NI} \qquad (27)$$

Наприклад, Са можна титрувати розчином ЕДТА в присутності MgЕДТА, використовуючи як індикатор еріохром чорний Т.

При титруванні М проходить тільки витіснення N із комплексу NI. Якщо іони N додають в розчин у вигляді комплексу NL, перевитрати титранта не відбувається. Для розрахунку величини pM в точці еквівалентності користуються співвідношеннями, які запропоновані Рінгбомом.

Із виразу для констант рівноваги реакцій комплексоутворення одержимо

$$\frac{[ML]}{[NL]} = \frac{[M'][L']K'_{ML}}{[N'][L']K'_{NL}}$$

Логарифмування цього виразу дає рівняння для pM:

$$PM' = pN' + \lg\frac{K'_{ML}}{K'_{NL}} + \lg\frac{[NL]}{[ML]} \qquad (28)$$

Величину pN′ в точці переходу розраховують за рівнянням (25), а останній член рівняння (28) за кількістю титрованого іону "метал-індикатора". Останню вибирають таким чином, щоб розрахована за цим рівнянням величина pM була найближчою до величини pM в точці еквівалентності.

Слід підкреслити, що якщо індикатор має високу чутливість по відношенню до N, тобто величина pN дуже велика, то метод непрямого визначення кінцевої точки можна використовувати навіть в тому випадку, коли інші члени рівняння (28) мають від'ємні значення.

Пряме потенціометричне визначення кінцевої точки рідко застосовується при КТ, так як відомо тільки невелику кількість іонів, активність яких можна виміряти прямим методом. Як електрод другого роду для визначення активності вільного ліганду, або як електрод третього роду для визначення активності іонів другого металу можна використати електрод меркурій/меркурій (II) (в деякому інтервалі pH).

За рівнянням Нернста, потенціал ртутного електроду (якщо знехтувати коефіцієнтом активності) дорівнює

$$E = E^{\circ}_{Hg} + \frac{0.059}{2}\lg[Hg^{2+}] \qquad (29)$$

Якщо в системі є хелаутворюючий реагент, то рівняння (29) запишеться

$$E = E^{\circ}_{Hg} + \frac{0.059}{2}\lg C_{Hg} - \frac{0.059}{2}\lg\{1 + [L]K_{HgL}\}$$

Якщо $C_{Hg} < C_L i [L]K_{HgL} >> 1$, то одержане рівняння можна спростити:

$$E = E^{\circ}_{Hg} + \frac{0.059}{2}\lg\frac{C_{Hg}}{K_{HgL}} - \frac{0.059}{2}\lg[L] = E'^{\circ}_{L} - \frac{0.059}{2}\lg[L] \quad (30)$$

При постійній загальній концентрації C_{Hg} в деякому інтервалі pH потенціал електроду залежить тільки від логарифму концентрації вільних лігандів.

Якщо в розчині присутній також іон металу M, який утворює із хелатним лігандом комплекс складу ML, потенціал електроду дорівнює

$$E = E^{\circ}_{Hg} + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[HgL]K_{ML}}{K_{HgL}} + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[M]}{[ML]} = E^{\circ}_{M}{}' + \frac{0.059}{2}\lg\frac{[M]}{[ML]} \quad (31)$$

Отже, вимірюючи потенціал електроду, можна стежити за зміною співвідношення концентрації $\frac{[M]}{[ML]}$ в ході титрування.

3. АНАЛІЗ СУМІШЕЙ МЕТАЛІВ

Розчини іону металу, який визначають, часто містять іони іншого металу, який утворює комплекс з титрантом.

При достатньо великому співвідношенні умовних констант стійкості двох металів з лігандами титранта концентрації іонів металу, який утворює стійкіший комплекс, можна визначати в присутності іонів іншого металу. Якщо умовна константа стійкості комплексу, утвореного іоном іншого металу, перевищує 10^7, то послідовне титрування дозволяє визначати вміст обох іонів. Очевидно, що в цьому випадку також необхідно вибрати відповідний метод фіксації кінцевої точки. Позначимо через M іон металу, який утворює стійкіший комплекс. Будемо вважати, що вплив іону металу N, який заважає, зв'язаний із протіканням побічної реакції ліганду

$$\alpha_{L(N)} = 1 + [N']K'_{NL} \qquad (32)$$

Якщо комплексоутворення між N і лігандом є єдиною побічною реакцією, то умовна константа основної реакції дорівнює

$$K'_{ML} = \frac{K_{ML}}{\alpha_{M(L)}\alpha_{(N)}} \qquad (33)$$

Якщо іони металу M не беруть участі в побічних реакціях і $[N']K'_{NL} > 1$, то величину умовної константи можна оцінити за формулою:

$$K'_{ML} \cong \frac{K_{ML}}{K'_{NL}C_N} \qquad (34)$$

або $\lg K'_{ML} \cong \lg K_{ML} - \lg K'_{NL} - \lg C_N$

Титрування можливе, якщо $\lg K'_{ML} > 7$. Якщо величина $\alpha_{L(H)}$, яка враховує протоліз ліганду, близька до величини $\alpha_{L(N)}$, то при розрахунку умовної константи стійкості слід врахувати і $\alpha_{L(H)}$, тобто

$$\alpha_L = \alpha_{L(H)} + \alpha_{L(N)} - 1 \qquad (35)$$

Із рівняння (35) випливає, що N заважає титруванню M тільки в тому випадку, коли $\alpha_{L(N)}$ більше, ніж $\alpha_{L(H)}$, або мало від нього відрізняється. В тому випадку, коли загальне значення α_L в основному визначається величиною $\alpha_{L(H)}$, N не буде заважати визначенню M, якщо вибрати таку кислотність розчину, при якій $\lg K'_{ML} > 7$ і $\lg K'_{NL} < 3$ (тобто $\frac{K'_{ML}}{K'_{NL}} > 10^4$).

Як випливає із рівнянь (32) і (34), для зменшення заважаючого впливу T потрібно зменшити умовну константу NL, додаючи до розчину ще один комплексоутворюючий реагент, який підходить, тобто маскуючи заважаючий іон. При цьому важливо, щоб маскуючий реагент не взаємодіяв або слабо взаємодіяв з визначуваним іоном M при вибраних умовах.

Якщо іон металу не можна титрувати безпосередньо (наприклад, в тому випадку, коли немає відповідного індикатора або реакція комплексоутворення проходить повільно), то можна використовувати обернене титрування. Для цього стандартний розчин комплексоутворюючого реагенту додають в надлишку, а потім проводять обернене титрування надлишку реагента стандартним розчином, який містить N. Титруванння можливе, якщо

$$\lg K'_{ML} > \lg K'_{NL} > 7 \qquad (36)$$

Слід підкреслити, що якщо комплекс ML дуже інертний, титрування можливе навіть у випадку, коли $K'_{ML} < K'_{NL}$. Наприклад, метод визначення Al, який грунтується на оберненому титруванні ЕДТА Zn(II).

4. ОБЕРНЕНЕ ТИТРУВАННЯ

Для визначення іонів деяких металів можна використати реакцію заміщення

$$M + NY \Leftrightarrow MY + N \qquad (37)$$

Такі реакції використовуються в непрямих методах, які грунтуються на додаванні до розчину M надлишку комплексу NL з наступним титруванням заміщеної кількості N (еквівалентна кількості M). Обернене титрування проводять при умові, що константа рівноваги реакції (37) по крайній мірі дорівнює 10^3. Типовий приклад такої реакції – заміщення аргентумом нікелю з його тетраціанідного комплексу:

$$2Ag^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} \rightarrow 2[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+}$$

5. ПРАКТИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

1. ЕДТА

$$\begin{matrix} HOCH_2C \\ HOOCH_2C \end{matrix} \Leftarrow N - CH_2 - CH_2 - N \Rightarrow \begin{matrix} CH_2-COOH \\ CH_2-COOH \end{matrix}$$

Це погано розчинна у воді речовина, тому частіше використовують її добре розчинну двозаміщену натрієву сіль, яку називають *комплексоном Ш* або *трилоном Б*.

2. Узагальнений процес комплексоутворення із трилоном Б можна зобразити рівнянням

$$Me^{n+} + H_2Y^{2-} + H_2O \Leftrightarrow [MeY]^{n-4} + 2H_3O^+ \qquad (38)$$

Із (38) бачимо, що ступінь перебігу реакції залежить від концентрації H_3O^+, тобто від pH розчину.

3. Пряме титрування можна проводити, якщо:

а) за наявного pH $\beta^Y_{[MY]^{n-4}} \geq 10^7$

б) металоіндикатор у випадку такої кислотності має контрастний перехід забарвлення

в) при цих умовах $\beta^Y_{[Mind]} \leq 0.1\beta^Y_{[MY]^{n-4}}$

г) комплекси, які утворюються, не повинні бути інертними;

д) інші іони металів, що присутні в розчині, не утворюють стійких комплексів з ЕДТА ($i x \beta^Y \leq 10^5$), або легко маскуються іншими реагентами

6. ОКИСЛЮВАЛЬНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Цей метод грунтується на титруванні розчину відновника розчином окисника (або навпаки). Кінцеву точку реакції

$$yOx_t + z\,\mathrm{Re}\,d_d \Leftrightarrow y\,\mathrm{Re}\,d_t + zOx_d$$

фіксують за допомогою візуального окислювально-відновного індикатора (редокс-індикатора) або потенціометрично.

У загальному вигляді вираз для константи окислювально-відновної рівноваги має вигляд

$$K'_r = \frac{[\mathrm{Re}\,d']}{[Ox']e^z} \qquad (39)$$

або

$$K'_r = K_r \frac{\alpha_{\mathrm{Re}\,d(A)}}{\alpha_{Ox(B)}} \qquad (40),$$

де A і B – речовини, які реагують відповідно з відновником і окисником.

Найбільш важливими в практичному відношенні побічними реакціями є реакції комплексоутворення і протолізу. Окислена і відновна форми іону металу можуть утворювати з лігандом L комплекси різної стійкості. Оскільки

величина pe^0 залежить від константи рівноваги окисно-відновної реакції, нова величина $pe^{0\prime}$ для окисно-відновної системи (в присутності комплексо- утворюючого реагенту) з врахуванням рівняння (39) буде рівна

$$pe^{\circ\prime} = \frac{1}{z}\lg K_r' = \frac{1}{z}\lg K_r + \frac{1}{z}\lg\frac{\alpha_{\mathrm{Red}(L)}}{\alpha_{Ox(L)}} \quad (41)$$

Величину *pe* для розчину, який містить різні кількості окисленої і відновленої форм компоненту, а також комплексоутворюючий ліганд можна розрахувати за рівнянням

$$pe = pe^{\circ} + \frac{1}{z}\lg\frac{\alpha_{\mathrm{Red}(L)}}{\alpha_{Ox(L)}} + \frac{1}{z}\lg\frac{[Ox']}{[\mathrm{Red}']} = pe^{\circ\prime} + \frac{1}{z}\lg\frac{[Ox']}{[\mathrm{Red}']} \quad (42)$$

де [Ox′] і [Red′] – загальні аналітичні концентрації. В присутності комплексоутворюючого реагенту значення pe^0 змінюється в залежності від відносної стійкості комплексів, які метал утворює в різних ступенях окислення.

В загальному випадку більшу стійкість мають комплекси, утворені іоном металу при вищому ступені окислення, і в присутності комплексоутворюючого реагенту величина pe^0 звичайно має менше значення.