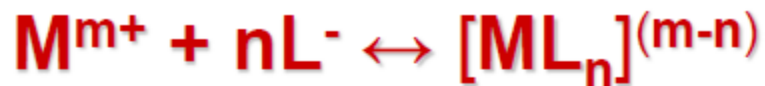


Аналитикалық химия.

Комплексонометрлік титрлеу.

Дәрістер №5-6.

1. Комплексиметрлік титрлеу. Әдістің жіктелуі, реакцияларға қойылатын талаптар.
2. Комплексондар, олардың ерекшеліктері.
3. Металл комплексонаттарының тұрақтылығы, оған жүйе рН-ның әсері.
4. Комплексонометрлік титрлеу қисықтары.
5. Металлхромды индикаторлар, оларға қойылатын талаптар және титрлеуге таңдау.
6. Комплексонометрлік титрлеуді практикада қолдану.



Реакцияларга қойылатын талаптар.

Аргентометрия ($AgNO_3$) (Cl^{-} , CN^{-})

Меркуриметрия ($Hg(NO_3)_2$) (Cl^{-} , Br^{-} , CN^{-} , SCN^{-})

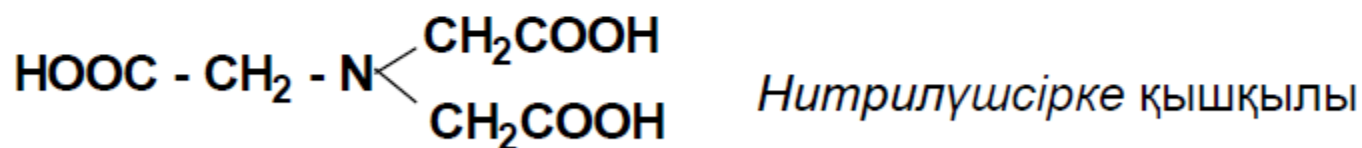
Цианометрия (KCN) (Ag^{+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+})

Фторидометрия (F^{-}) ($Zr(IV)$, Al^{3+} , $Th(IV)$)

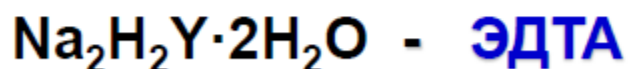
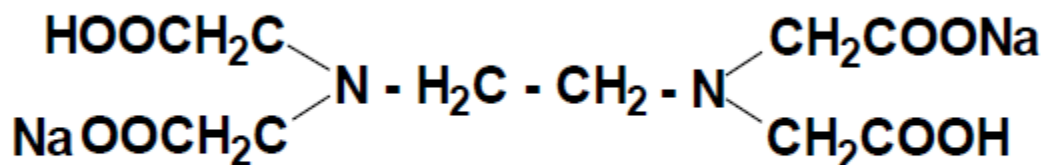
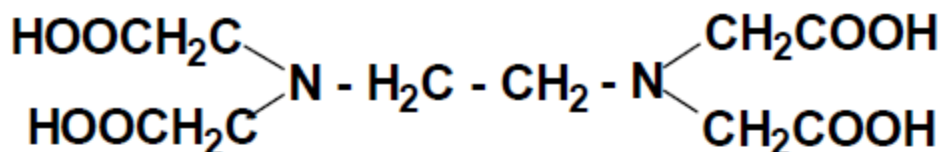
Аминполикарбонқышқылдары және

олардың туындылары – **комплексондар** →

комплексонметрлеу



Этилендиамин
-тетрасірке
қышқылы



ЭДТА ерітіндісіндегі тепе-теңдіктер

$\text{H}_4\text{Y} \leftrightarrow \text{H}_3\text{Y}^- + \text{H}^+$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$
$\text{H}_3\text{Y}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{Y}^{2-} \leftrightarrow \text{HY}^{3-} + \text{H}^+$	$K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$
$\text{HY}^{3-} \leftrightarrow \text{Y}^{4-} + \text{H}^+$	$K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$

$$\alpha_Y = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{[H^+]^4 + k_1 [H^+]^3 + k_1 k_2 [H^+]^2 + k_1 k_2 k_3 [H^+] + k_1 k_2 k_3 k_4}$$

pH 0-0,8 – H_6Y^{2+}

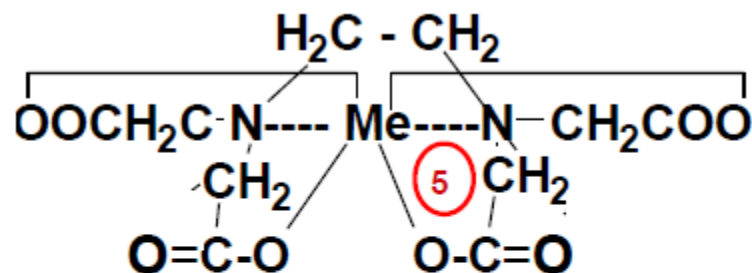
pH 0,8-1,5 – H_5Y^+

pH 1,5-3 – H_3Y^-

pH 3-6 – H_2Y^{2-}

pH 6-10 – HY^{3-}

pH >10 – Y^{4-}



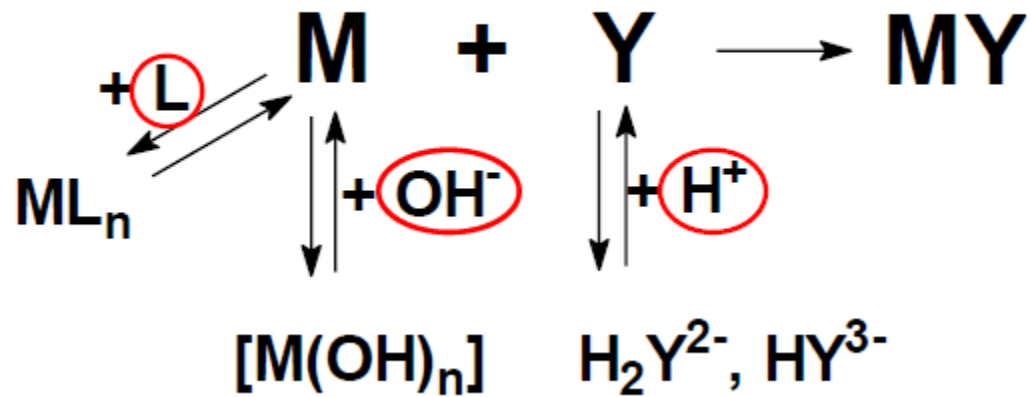
$$\alpha_M = 1 / (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_N[L]^N)$$

$$\alpha_{\text{H}_4\text{Y}} = \frac{[\text{H}]^4}{[\text{H}]^4 + K_1[\text{H}]^3 + K_1 K_2[\text{H}]^2 + K_1 K_2 K_3[\text{H}] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\alpha_{\text{H}_3\text{Y}^-} = \frac{K_1[\text{H}]^3}{[\text{H}]^4 + K_1[\text{H}]^3 + K_1 K_2[\text{H}]^2 + K_1 K_2 K_3[\text{H}] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

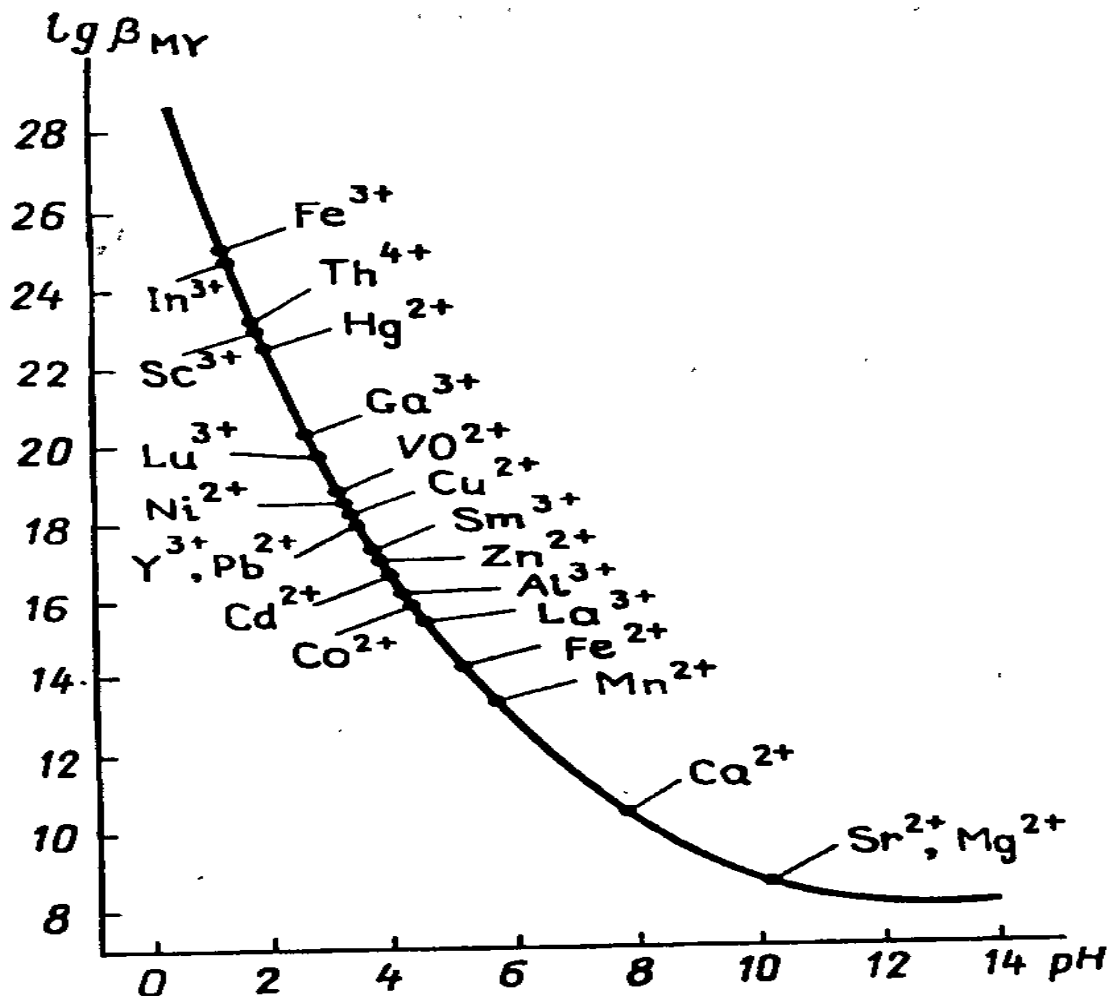
$$\alpha_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = \frac{K_1 K_2[\text{H}]^2}{[\text{H}]^4 + K_1[\text{H}]^3 + K_1 K_2[\text{H}]^2 + K_1 K_2 K_3[\text{H}] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\alpha_{\text{HY}^{3-}} = \frac{K_1 K_2 K_3[\text{H}]}{[\text{H}]^4 + K_1[\text{H}]^3 + K_1 K_2[\text{H}]^2 + K_1 K_2 K_3[\text{H}] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$



$$\beta'_{\text{MY}} = [\text{MY}] / C_{\text{M}} \cdot C_{\text{Y}} = \beta^0_{\text{MY}} \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{Y}}$$

Метал иондарын қанағаттанарлық комплексонометрлік титрлеуге қажет рН-тың минималды мәні.



Титрлеу қисығын тұрғызу

$pM_e - V(\text{ЭДТА})$ немесе f

Титрлеуге дейін (0 %)

Титрлеу барысында (10, 50, 90, 99, 99,9%)

Эквивалентті нүктеде (100,0 %)

Эквивалентті нүктеден кейін (100,1; 101 %)

$10^{-2}\text{M CaCl}_2 + 10^{-2}\text{M Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (ЭДТА), pH=10

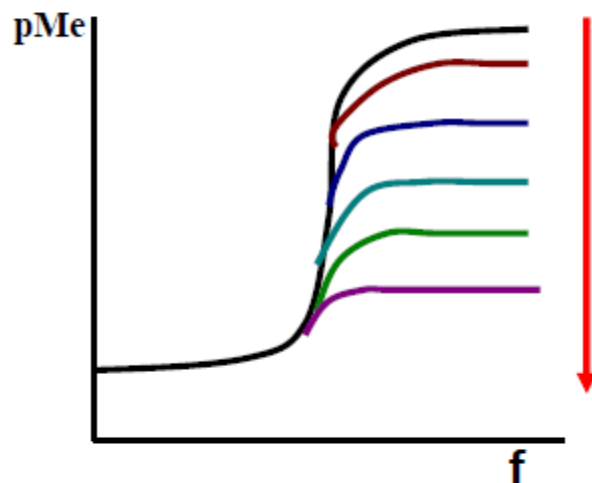
$$\beta_{CaY} = 4 \cdot 10^{10}; \alpha_Y = 0.35; \beta'_{CaY} = 4 \cdot 10^{10} \cdot 0.35 = 1,4 \cdot 10^{10} > 10^8$$

Титрлеу нүктелері	Ерітінді құрамы	pCa = $-\lg[Ca^{2+}]$
Титрлегенге дейін	10^{-2}M CaCl_2	$pCa = -\lg[Ca^{2+}] = \lg 10^{-2} = 2.00.$
Экв. нүктеге дейін	$CaCl_2 + [CaY]^{2-}$	$[Ca^{2+}] = (C_{Ca} \cdot V_{Ca}^0 - C_{ЭДТА} \cdot V_{ЭДТА}) / (V_{Ca}^0 + V_{ЭДТА})$
Экв. нүкте	$[CaY]^{2-}$	$[Ca^{2+}] = \sqrt{[CaY^{2-}] / \beta'_{CaY}}; [CaY^{2-}] = \frac{C_{ЭДТА} \cdot V_{ЭДТА}}{(V_{Ca}^0 + V_{ЭДТА})};$
Экв. нүктеден кейін	$[CaY]^{2-} + ЭДТА$	$[Ca^{2+}] = [CaY^{2-}] / \beta'_{CaY} \cdot C'_{ЭДТА};$ $[CaY^{2-}] = \frac{C_{Ca} \cdot V_{Ca}^0}{(V_{Ca}^0 + V_{ЭДТА})};$ $C'_{ЭДТА} = (C_{ЭДТА} \cdot V_{ЭДТА} - C_{Ca} \cdot V_{Ca}^0) / (V_{Ca}^0 + V_{ЭДТА}).$

$V_{ЭДТА, \text{мл}}$	0.00	5.00	9.00	9.90	10.00	10.10	11.00	15.00
$[Ca^{2+}], \text{M}$	10^{-2}	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$		$6 \cdot 10^{-7}$		$2.4 \cdot 10^{-9}$	
pCa	2.00	2.50	3.30		6.22		9.97	

Титрлеу қисығының секірісіне әсер ететін факторлар

➤ β_{MeY} шамасы

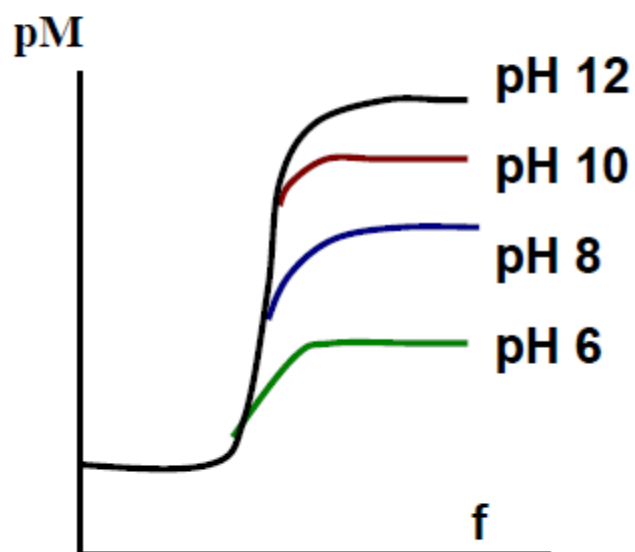


$$\beta_{MeY} \geq 10^8$$

Ион	β_{MeY}
Fe(III)	$1,3 \cdot 10^{25}$
Hg(II)	$6,3 \cdot 10^{21}$
Zn(II)	$3,2 \cdot 10^{16}$
Fe(II)	$2,1 \cdot 10^{14}$
Cu(II)	$5,0 \cdot 10^{10}$
Ca(II)	$3,2 \cdot 10^6$

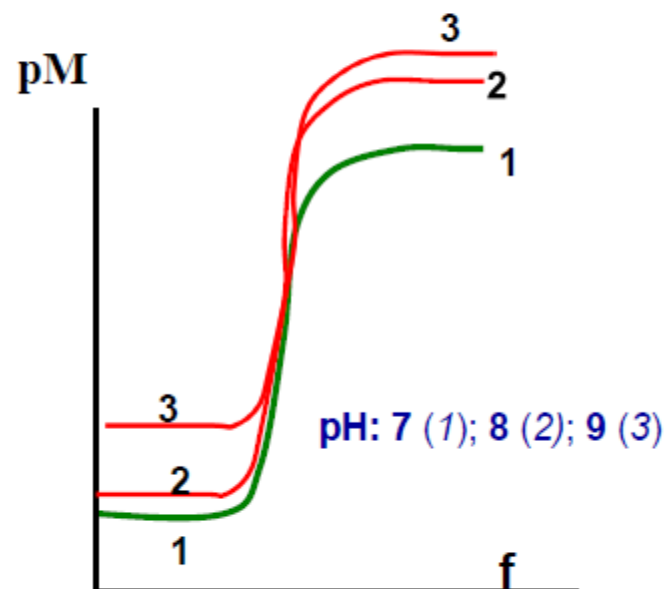
➤ Протонно-бәсекелес реакциялардың жүруі

- лигандтың протондануы



$0,01M Ca^{2+} + 0,01M ЭДТА$

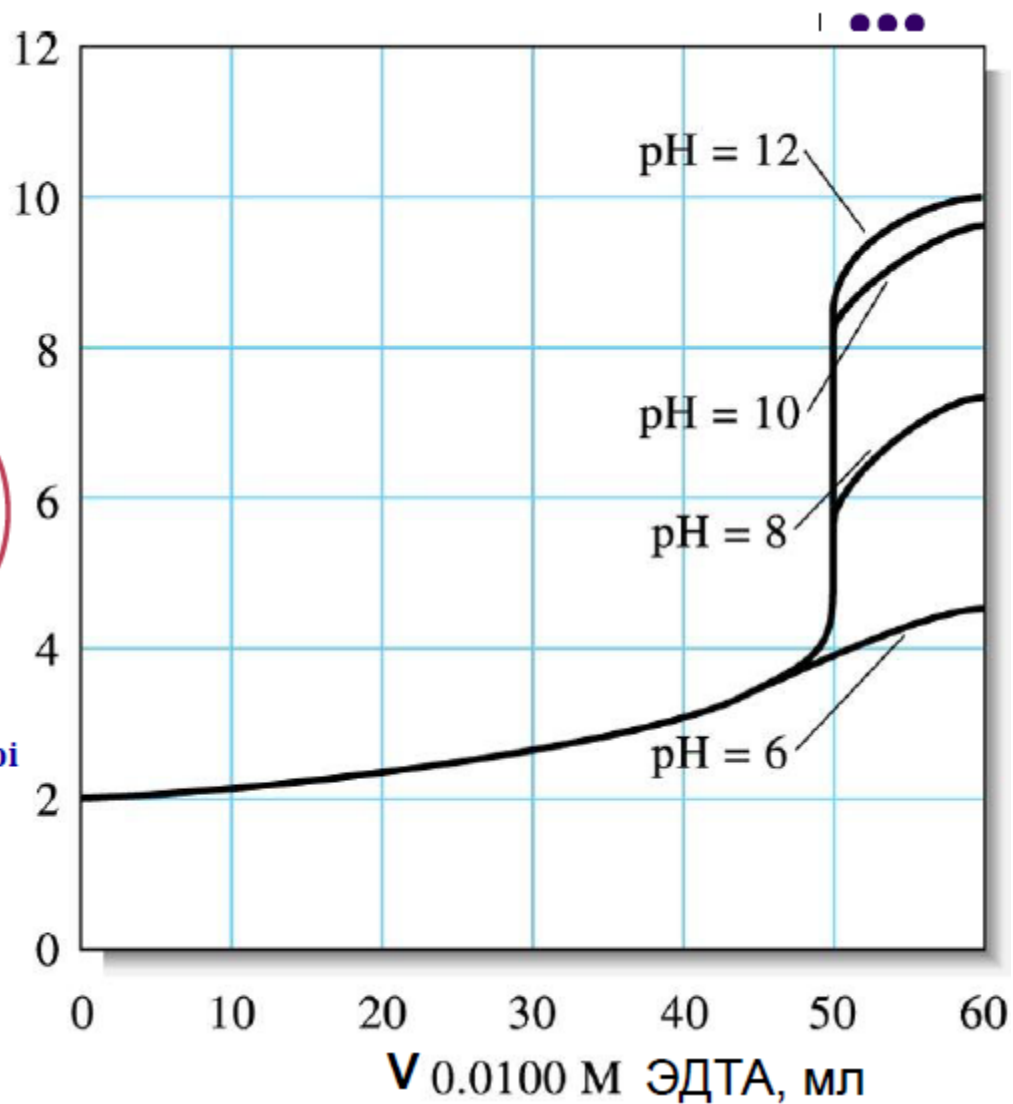
- металл ионының комплексті қосылыс түзуі

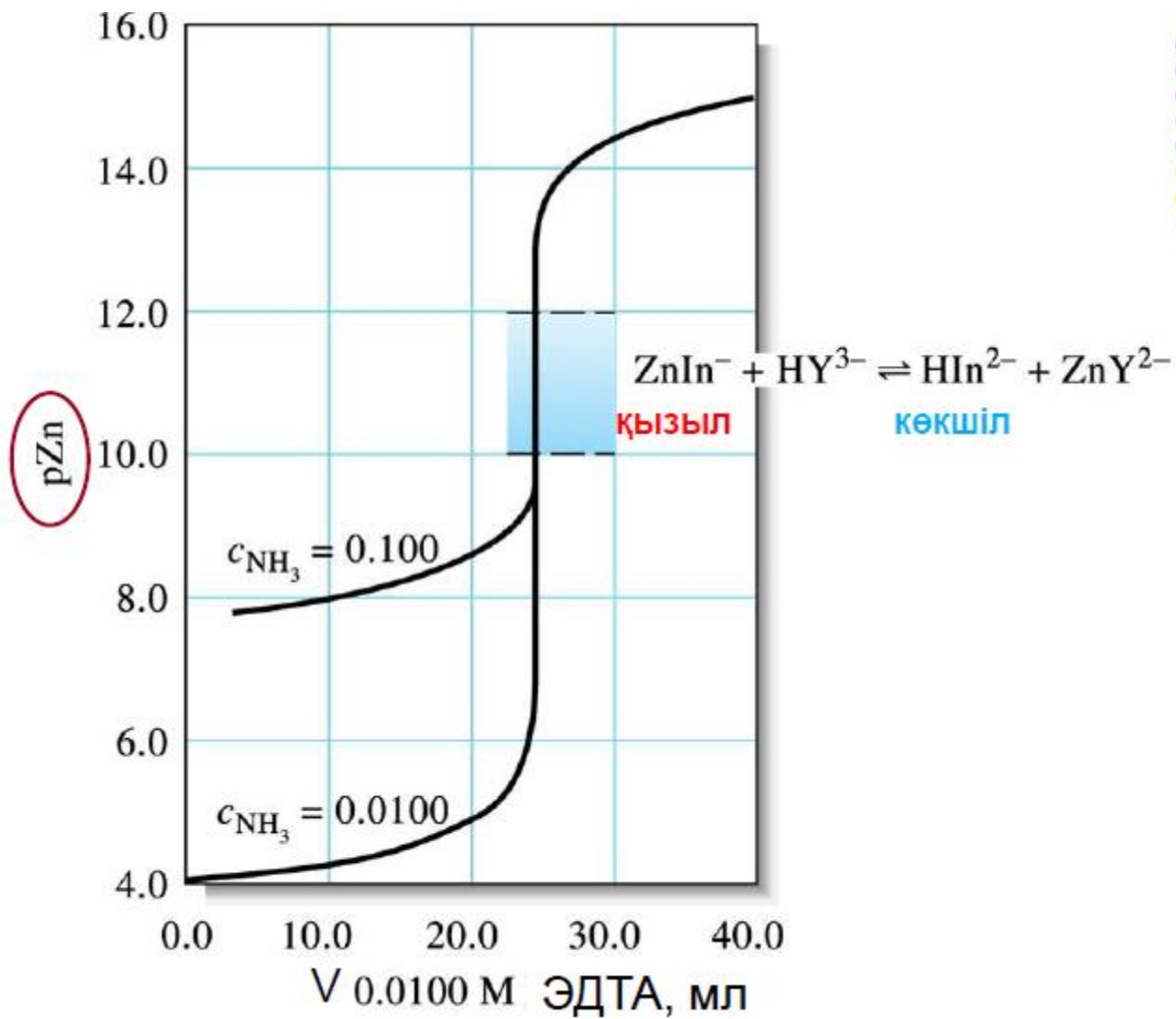


$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + ЭДТА$

Ерітінді рН нын Ca^{2+} ионын 0.0100 М ЭДТА ерітіндісімен титрлеу қисығының секірісіне әсері

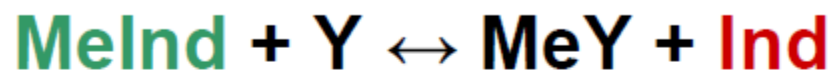
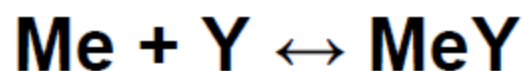
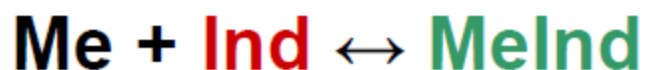
pCa



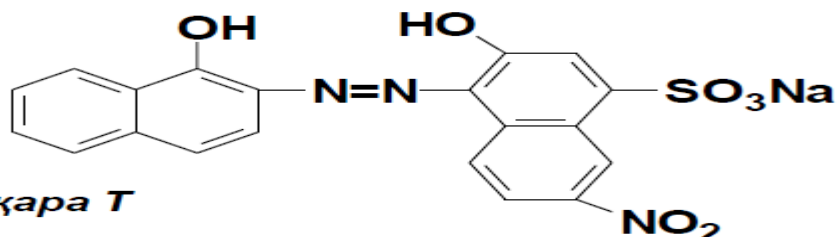


Фикс Эквивалентті нүктені тіркеу

Металлохромды индикаторлар



Металлохромды индикаторлар

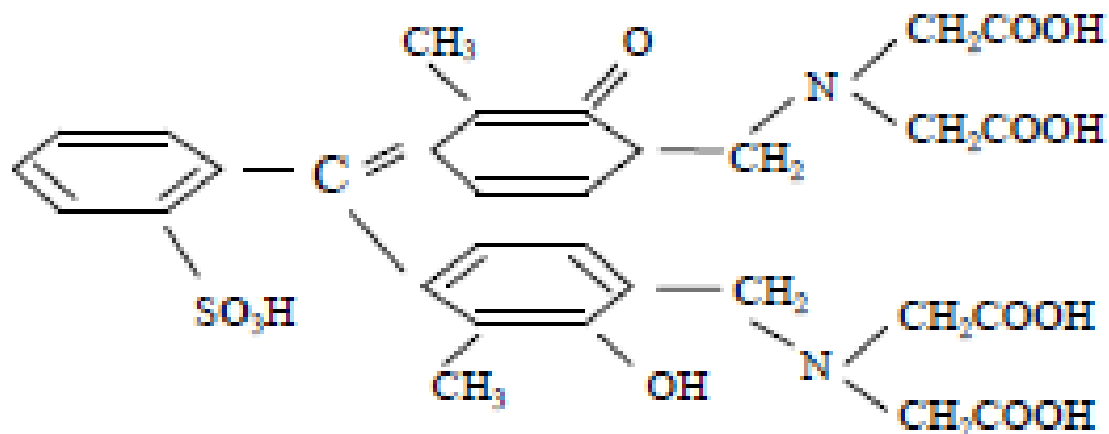


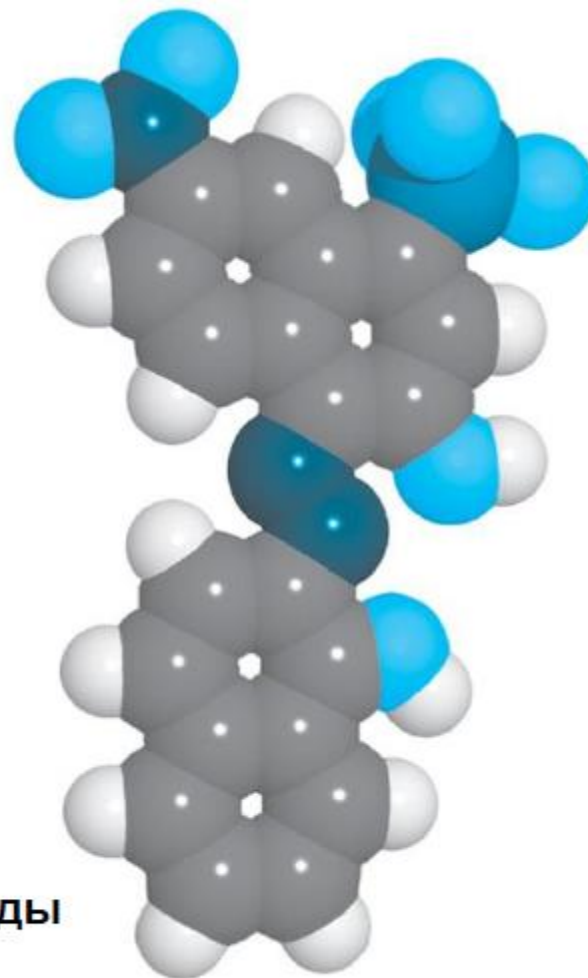
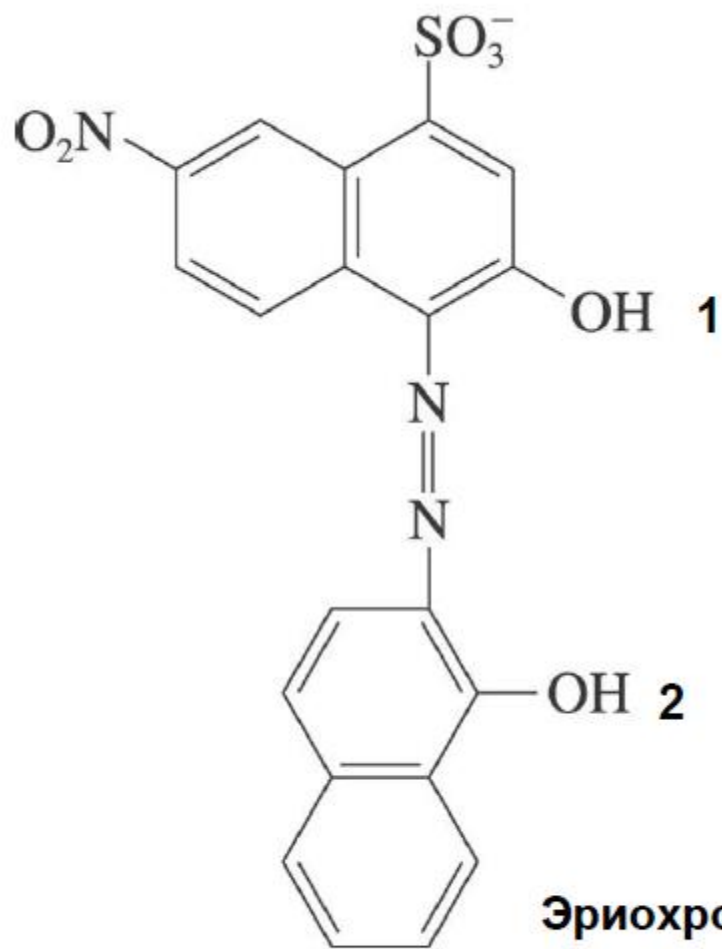
Эриохромды қара Т



pH 0-6,3 6,3-11,2 >11,2

Ксиленолды қызғылт-сары - H₆Ind





Эриохромды
Қара Т

Индикаторлардың сандық параметрлері:

$$\beta'_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M]c_{Ind}} \quad [M] = \frac{[MInd]}{\beta'_{MInd} c_{Ind}} \quad pM = \lg \beta'_{MInd} + \lg \frac{c_{Ind}}{[MInd]}$$

$$\frac{1}{10} \leq \frac{c_{Ind}}{[MInd]} \leq \frac{10}{1} \quad pM = \lg \beta'_{MInd} \pm 1$$

Индикатордың түсі ауысу аралығы: $\Delta pMe = \lg \beta'_{MeInd} \pm 1$

Индикатордың титрлеу көрсеткіші: $pMe_T = \lg \beta'_{MeInd}$

1) $\beta'_{MeInd} \geq 10^4$;

2) $\beta'_{MeY} \geq 10^8$;

$$\beta'_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M]c_{Ind}}$$

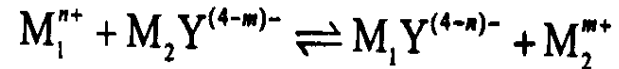
3) $\beta'_{MeY} \geq 10^2 \cdot \beta'_{MeInd}$.

ЭДТА ерітіндісімен метал иондарын тура титрлеу (~30 жуық металдарды анықтау)

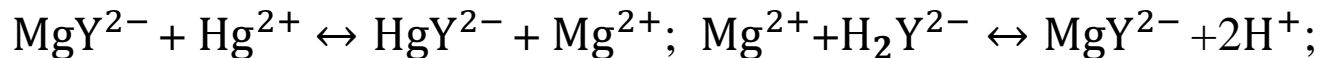
Ион	Индикатор	pH*	Түсінің өзгеруі
Mg^{2+}	Ксиленолды қызғылт-сары	10	Күлгін-сұр
	Метилтимолды көк	11,5-12,5	Көк-сұр
	Эриохромды қара Т	8-10	Шарап-қызыл-көк
Ca^{2+}	Арсеназо 1	10	Күлгін-қызылт-сары
	Крезолфталексон	10-11	Қызылкүрең-қызылт
	Мурексид	12-13	Қызыл- көк-күлгін
Cu^{2+}	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	1	Күлгін-сары
	Пирокатехинді күлгін	5,5-6,5	Көк-сары
	Эриохромцианин R	10	Күлгін-сары
Fe^{3+}	Ксиленолды қызғылт-сары	1-2	Қызыл-күлгін-сары
	Пирокатехинді күлгін	2-3	Көк-сары
	Сульфосалицил қышқылы	1,5-3	Күлгін-сары
	Тайрон	2-3	Көк-сары

Комплексонометрлік титрлеуді практикада қолдану.

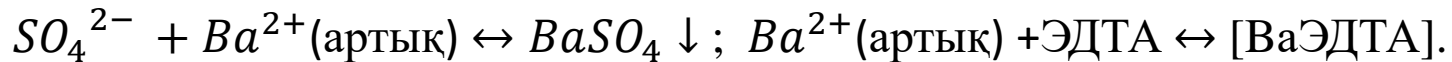
- **Тура титрлеу:** 1) Судың жалпы кермектілігін анықтау; 2) Me^{n+} т.б.анықтау;
- **Кері титрлеу:** 1) (Al, Cr, Hg, Co(III) т.б.); 2) (Tl(III), Ge(IV), Sb(V)); 3) Me^{n+} иондарын олармен нашар еритін аниондар қатысында титрлеу (Pb^{2+} -сульфат, Mg^{2+} – фосфат).
- **Ығыстырғыштық титрлеу:**
(Мыс.: Ba^{2+} және Zn^{2+} , $pH \geq 10$).



Орнын басу титрлеуі – индикатормен біршама тұрақты комплекс түзетін катиондарды анықтау (мыс. Hg(II) ионын ЭҚТ индикаторы қатысында):



Жанама титрлеу – аниондарды (сульфат, фосфат, сульфид т.б.):



Катиондар қоспасын анықтау: $Ca^{2+} + Mg^{2+}$; $Fe^{3+} + Al^{3+}$; $Cu^{2+} + Zn^{2+}$ т.б.
(бүркемелеу; тотығу дәрежесін өзгерту; тұндыру т.б.)

Титриметрлеудің бүгінгі күнгі мәселелері

Рутинді (жапшай) автоматтандырылған талдау

- металлургия
- тағамдық өнеркәсіп

Күрделі жүйелердегі құрамдастарды анықтау

- табиғи қосылыстардағы топтар (ДНК)
- жасанды полимерлердің құрамы
- табиғи нысандарды талдау

Биохимия

Стандартты үлгілерді жасау

Күрделі жүйелердің қасиеттерін анықтау

- тепе-теңдік константалары