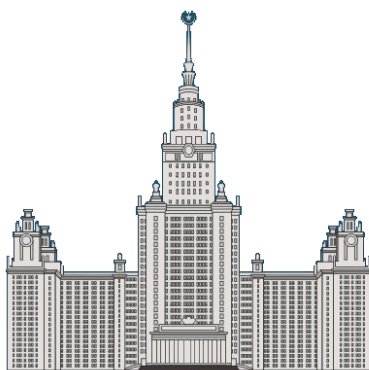


**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова**

Химический факультет

Кафедра аналитической химии



В.М. Иванов, Т.Ф. Рудометкина

**ПРИМЕНЕНИЕ
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТА НАТРИЯ
В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

Под редакцией профессора Шеховцовой Т.Н.

Москва – 2019

Методическая разработка рекомендуется студентам химического и других факультетов МГУ, выполняющим практические работы по количественному анализу модельных растворов и реальных объектов классическими методами аналитической химии. Рассмотрены свойства одного из наиболее распространённых и широко используемых в аналитической химии реагентов – этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА), условия образования и свойства образуемых им комплексов с ионами металлов, закономерности комплексообразования, селективность действия реагента, практическое применение.

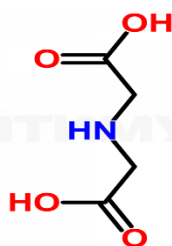
Справочный материал, содержащийся в приводимых таблицах, позволяет проводить необходимые расчёты констант устойчивости различных комплексонов при разных значениях рН и в условиях протекания конкурирующих реакций.

Приведены типовые задачи по комплексонометрии и их решения.

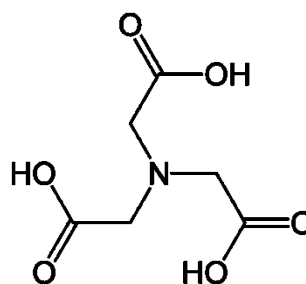
Для студентов, более глубоко интересующихся вопросами использования аминополикарбоновых кислот, приведён список рекомендуемой литературы.

Введение

Весной 1945 года на заседании Швейцарского химического общества цюрихский профессор Г. Шварценбах сделал сообщение, в котором показал, что катионы металлов, рассматриваемые как кислоты Льюиса, можно титровать растворами щелочных солей нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот, анионы которых выступают в роли оснований. В процессе титрования выделяются протоны, поэтому конечную точку титрования можно устанавливать по изменению pH. Эти кислоты Г. Шварценбах назвал комплексонами и отнёс к ним группу альфа-аминокислот, имеющих ещё хотя бы одну метиленкарбоксыльную группу, связанную с азотом (иминодиуксусная кислота – (ИДА), нитрилотриуксусная кислота – (НТА)



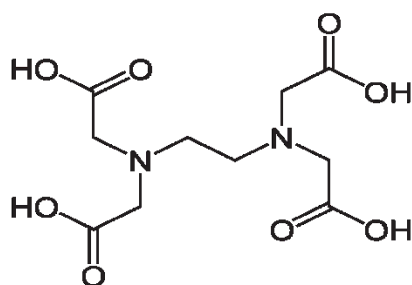
ИДА



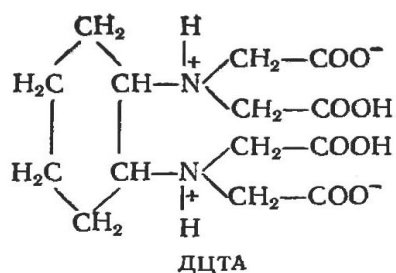
НТА

2

К комплексонам относят также ряд кислот (и их солей) – производных алифатических и циклических диаминов (этилендиаминтетраацетата натрия – (ЭДТА); 1,2 –диаминциклогексан-N,N,N',N' – тетраацетат – (ДЦТА) и др.



ЭДТА



Хотя о применении некоторых из этих соединений в технике, например, для смягчения воды, упоминалось уже в 1936-37 г.г., начали применять комплексоны как органические реагенты Г. Шварценбах с сотрудниками. Они выяснили особенности образования комплексных соединений с различными комплексонами, определили константы диссоциации реагентов и константы устойчивости комплексонатов большинства катионов, изучили кинетику образования и диссоциации комплексонатов, исследовали зависимость между строением и комплексообразующей способностью комплексонов. 1945 год считают началом открытия комплексонометрического титрования. В январе 1948 г. впервые описано применение эриохромового чёрного Т в качестве комплексонометрического индикатора при определении жёсткости воды; начиная с 1950 г. комплексонометрическое титрование как метод определения жёсткости воды получил международное признание.

Интересно проследить рост числа публикаций по применению комплексонов в химическом анализе уже в первые десятилетия после начала их использования (по библиографическим данным в книге Г. Шварценбаха и Г. Флашка «Комплексонометрическое титрование». М., «Химия», 1970).

Год	Число публикаций	Год	Число публикаций	Год	Число публикаций
1945	3	1953	62	1959	151
1947	5	1955	118	1961	186
1949	7	1957	141	1963	211

Никакому другому классу органических реагентов не посвящено так много монографий, как комплексонам [1-3].

В настоящее время известно более 500 комплексонов, число их непрерывно возрастает. Были получены новые полиэтиленполикарбоновые кислоты, комплексоны алициклического ряда, комплексоны, содержащие в углеводородной цепи алифатических или циклических радикалов гетероциклические атомы – кислорода, азота, серы; комплексоны, содержащие различные функциональные группы, способные к комплексообразованию ($-NH_2$, $-SH$, $-OH$, $-COOH$, $-PO_3H_2$, $-AsO_3H_2$, $-SO_3H$); комплексоны, содержащие алкилфосфоновые группы; комплексоны, содержащие сопряжённые системы двойных связей; флуоресцирующие комплексоны; поликомплексоны и т.д. [2,3].

Методы комплексонометрического титрования, использующие в качестве титранта этилендиаминотетраацетат натрия, в настоящее время широко используются в аналитической практике, они внесены в ГОСТы, ОСТы и другие нормативные документы по анализу различных объектов. По точности анализа эти методы не уступают классическим гравиметрическим и другим титриметрическим методам, используются в арбитражных анализах, аттестационных анализах стандартных образцов состава и других.

В настоящей разработке обсуждены основные свойства этилендиаминотетраацетатов различных ионов, условия их количественного образования. В практической части пособия приведены методики комплексонометрического титрования различных катионов, обеспечивающих их селективное определение в объектах сложного состава. Приведённые методики иллюстрируют наиболее употребительные способы повышения селективности титрования: отделение определяемого элемента от сопутствующих, маскирование мешающих компонентов, изменение степени окисления определяемых и сопутствующих компонентов, возможности титрования в кислых средах, использование смешаннолигандных комплексов, титрование в присутствии кинетически инертных комплексов и другие. Большое внимание уделено выбору и использованию комплексонометрических индикаторов для титрования, расчёту погрешности титрования и его результатов

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛЕНДИАМИНОТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ

Этилендиаминтетрауксусная кислота и её динатриевая соль имеют много названий-синонимов, предложенных различными странами и фирмами – комплексон III, ЭДТК, трилон Б, версен, ЕДТА, ЭНТА, хелатон 2, секвестрен, титриплекс II, enta acid, секвестрол II, нарванайд и др. В отечественной литературе для динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в настоящее время используют названия комплексон III и ЭДТА. По предложению Е. Б. Сендела и Т. С. Уэста, международный союз по чистой и прикладной химии – ИЮПАК [Pure and Applied Chemistry, **18**, 429 (1969)] рекомендовали использовать название ЭДТА [Ж. аналит. химии, **28**, 194 (1973)].

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТК, H_4Y) – белый кристаллический порошок, практически нерастворим в абсолютном этаноле, ацетоне, эфире, бензоле; растворим в горячем формамиде и в минеральных кислотах при концентрациях последних $\geq 5\%$. Константа растворимости ЭДТК в воде очень мала: $K_s = 7,4 \cdot 10^{-26}$ ($20^\circ C$) и $3,5 \cdot 10^{-26}$ ($16^\circ C$). Растворимость кислоты и её солей мало зависит от температуры. Однако, в отличие от ЭДТК растворимость её натриевых солей сильно возрастает (табл.1).

Растворимость динатриевой соли не очень велика (можно приготовить примерно 0,3М раствор при $22^\circ C$), однако её используют чаще, чем кислоту и другие натриевые соли. Это объясняется возможностью получения очень чистого вещества строго стехиометрического состава.

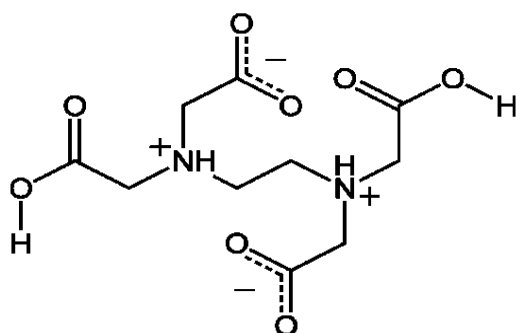
Таблица 1. Растворимость ЭДТК и её натриевых солей в воде при различной температуре (г/100 мл)

Соединение	Температура, °C		
	22	40	80
H_4Y	0,2	0,2	0,5
NaH_3Y	1,4	1,4	2,1
Na_2H_2Y	10,8	13,7	23,6
Na_3HY	46,5	46,5	46,5
Na_4Y	60,0	59,0	61,0

ЭДТК является шестиосновной кислотой, диссоциация которой протекает по 6 стадиям, характеризующимся следующими константами (pK_a ; $\mu = 0,1$; $t = 20^\circ\text{C}$):

Уравнение диссоциации	pK_a
$H_6Y^{2+} \leftrightarrow H_3Y^+ + H^+$	$pK_1 = 0,81$
$H_5Y^+ \leftrightarrow H_4Y + H^+$	$pK_2 = 1,48$
$H_4Y \leftrightarrow H_3Y^+ + H^+$	$pK_3 = 2,00$
$H_3Y^+ \leftrightarrow H_2Y^{2-} + H^+$	$pK_4 = 2,67$
$H_2Y \leftrightarrow HY^{3-} + H^+$	$pK_5 = 6,16$
$HY^{3-} \leftrightarrow Y^{4-} + H^+$	$pK_6 = 10,26$

При переходе из сильнокислой среды ($\geq 2\text{M HCl}$) к слабокислой, нейтральной и щелочной в растворах ЭДТК происходят следующие изменения. При $pH \leq 0$ в растворе существует катионокислота H_6Y^{2+} , в которой атомы азота протонированы, а карбоксильные группы не диссоциированы. При $pH 0 - 1,5$ отщепляются ионы водорода от протонированных атомов азота. Поскольку молекула симметрична, этот отрыв происходит почти одновременно и характеризуется константами pK_1 и pK_2 . Поскольку атомы азота обладают основными свойствами, а карбоксильная группа – кислотными свойствами, электронейтральная молекула H_4Y в растворе практически не существует: она превращается в биполярную структуру (бетаиновую), что подтверждено методом ИК-спектроскопии.



Следующие два протона от карбоксильных групп из-за симметричности бетаиновой структуры реагента отщепляются практически одновременно и процесс характеризуют константы pK_3 и pK_4 . Последними отщепляются протоны у иминогрупп, причём этот процесс идёт неодновременно: из-за отделения первого протона от иминогруппы (pK_5) молекула становится несимметричной, атомы азота влияют друг на друга и поэтому последний

протон отщепляется в слабощелочной среде (рН 9-11). Только при рН ≥ 11 в растворе существует этилендиаминтетраацетат - анион Y^{4-} . Область существования различных форм ЭДТА показана на рис.1.

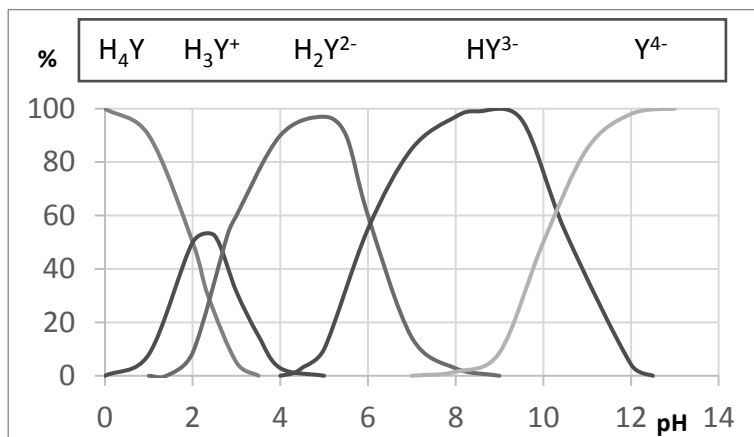
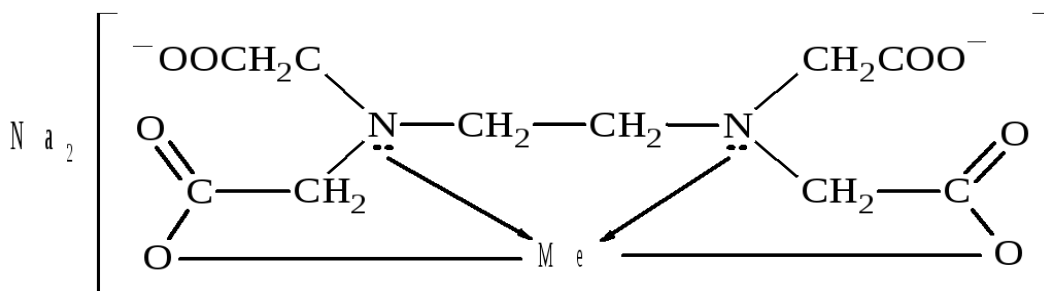


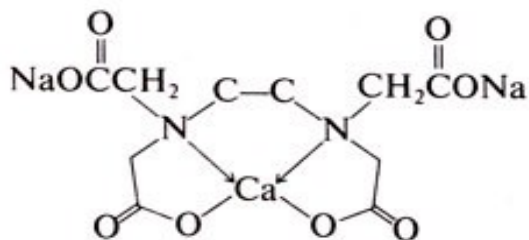
Рис.1 Образование различных форм ЭДТА в зависимости от рН

СВОЙСТВА ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ

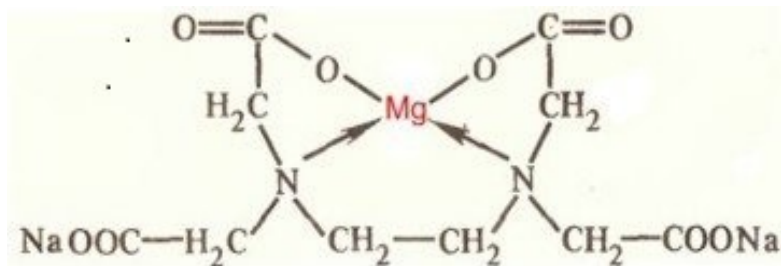
Комплексным соединениям двух- и трёхвалентных катионов ЭДТА приписывают природу хелатов. Обычно ЭДТА выступает как шестидентатный лиганд (Fe^{3+}), однако, известны комплексонаты, где он является четырёхдентатным (с Mg^{2+} , Zn^{2+} , щелочноземельными элементами), пятидентатным с Ni^{2+} :



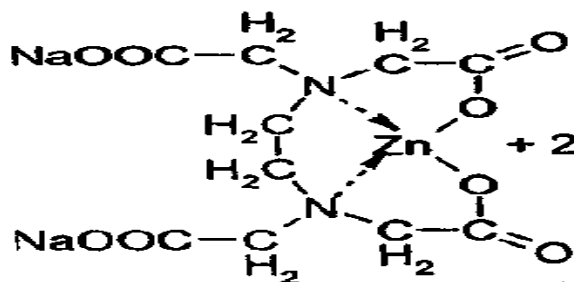
Например, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} : - образуют с ЭДТА 4 связи :



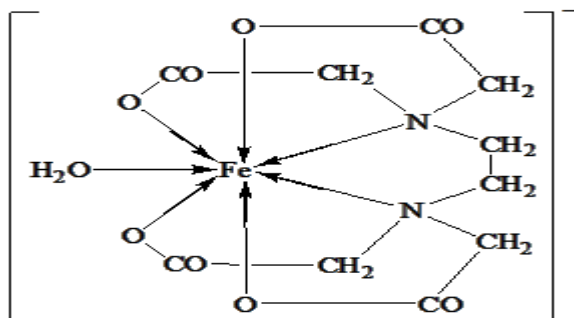
Кальциево-динатриевая соль ЭДТА



Магниево-динатриевая соль ЭДТА



Для Fe(III) - ЭДТА - шестидентатный лиганд :



8

Ионы металлов в отсутствие ЭДТА также могут находиться в растворе в различных ионных формах: в виде простых ионов Me^{n+} , гидролизированных $Me(OH)_x^{n-x}$, гидратированных $Me(H_2O)_x^{n+}$ или в виде комплексных ионов с какими-либо лигандами. Различают несколько типов комплексонатов: протонированные, нормальные, гидроксокомплексонаты и смешанные комплексонаты.

Если в ЭДТА при комплексообразовании с ионами металла замещены не все протоны, комплекс называют протонированным. Устойчивость протонированных комплексонатов, за небольшими исключениями, настолько мала, что их почти не используют в химическом анализе. Для примера ниже приведены $lg\beta$ устойчивости протонированных и нормальных комплексонатов (табл.2)

Таблица 2. Логарифмы констант устойчивости протонированных и нормальных комплексонов

Протонированные комплексоны $MeHY^{n-3}$	$\lg \beta$	Нормальные комплексоны MeY^{n-4}	$\lg \beta$
$AgHY^{2-}$	3,1	AgY^{3-}	7,3
$MgHY^{-}$	2,3	MgY^{2-}	8,7
$AlHY$	8,4	AlY^{-}	16,1
$CaHY^{-}$	3,5	CaY^{2-}	10,7
$FeHY^{-}$	16,2	FeY^{-}	25,1
$CuHY^{-}$	11,5	CuY^{2-}	18,8
$FeHY^{-}$	6,9	FeY^{2-}	14,3

Если в комплекс входит анион Y^{4-} , то такой комплексонат называют нормальным или средним. Для большинства ионов металлов получены и количественно охарактеризованы нормальные этилендиаминтетраацетаты (см. Приложение, табл. 1).

Гидроксикомплексоны – разновидность смешанных комплексонов типа $MeXY$, где X – OH (гидроксикомплексоны) или X – Cl, Br, SCN (смешанные комплексоны). Они отличаются от нормальных комплексонов по окраске (для окрашенных комплексов) и по устойчивости:

FeY^{-}	$Fe(OH)Y^{2-}$	CrY^{-}	$Cr(OH)Y^{2-}$	MnY^{-}	$Mn(OH)Y^{2-}$
Светло-жёлтый	Тёмно-жёлтый	Фиолетовый	Синий	Фиолетовый	Жёлтый

Гидроксикомплексонат железа	$\lg \beta$
$Fe^{II}(OH)_2Y^{4-}$	9,1
$Fe^{II}(OH)Y^{3-}$	9,8
$Fe^{III}(OH)Y^{2-}$	7,5
$Fe^{III}(OH)_2Y^{3-}$	9,4
$Fe^{III}(OH)_3Y^{4-}$	12,3

ПРИМЕНЕНИЕ ЭДТА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Качественный анализ

ЭДТА применяют в качественном анализе, в основном, в качестве маскирующего реагента при обнаружении ионов обычно используемыми неорганическими и органическими реагентами. Вследствие образования различных по устойчивости комплексонов существенно повышается селективность некоторых реагентов.

Например, дитизон является реагентом группового действия, взаимодействующим с 15-20 ионами. В присутствии ЭДТА с дитизоном взаимодействует только ртуть (II) и серебро (I). Специфическими в присутствии ЭДТА становятся реакции на Cu(II) и Bi(III) с диэтилдитиокарбаминатом натрия, Be(II) - с хромазуролом S и с морином, Ba(II) - с кроконовой кислотой и ряд других. В присутствии ЭДТА аммиаком осаждаются только Sn(IV), Sb(III), U(VI), Be(II) и Ti(IV). Этилендиаминтетраацетаты ряда переходных металлов поглощают свет в видимой области спектра (т.е. окрашены) и поэтому могут быть использованы для обнаружения ионов Cr(III), Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(III).

Количественный анализ

ЭДТА, как и большинство других комплексонов, широко используют в качестве маскирующего агента:

а) в гравиметрии (при осаждении неорганическими и органическими реагентами – аммиаком, оксалатом, сульфатом, 8-гидроксихинолином, тетрафенилборатом и др.);

б) в методах кислотно-основного, окислительно-восстановительного и осадительного титрования;

в) в физико-химических методах анализа (фотометрии, полярографии);

г) в хроматографии и электрофорезе.

В качестве реагента ЭДТА применяют в фотометрии и титриметрии. Последний метод получил широкое распространение в аналитической практике. Множество методов комплексонометрического титрования

элементов основы внесено в ГОСТы для анализа объектов различного состава. Метод занял своё полноправное место среди классических титриметрических методов анализа и позволяет оперативно и с высокой точностью анализировать природные и промышленные объекты. Ему посвящена вся последующая часть пособия.

Необходимые условия титрования ЭДТА и возможности их реализации

Как известно, реакция используемая в титриметрии, должна удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) быть стехиометричной,
- 2) протекать до конца,
- 3) быть быстрой,
- 4) должен существовать способ четкой фиксации конечной точки титрования.

Посмотрим, насколько этим требованиям удовлетворяют реакции с использованием в качестве титранта ЭДТА.

1.Стехиометричность реакции.

Несмотря на многообразие форм существования ЭДТА в растворе в большинстве случаев образуются комплексоны с соотношением компонентов 1:1, исключение составляют этилендиаминтетраацетаты $Mo(V)$ и $W(V)$, в которых соотношение $Me(V) : ЭДТА = 2:1$. Отсутствие ступенчатого комплексообразования является огромным преимуществом комплексонов перед другими комплексами, используемыми в комплексометрии. ЭДТА очень легко получить в чистом виде, строго отвечающем химической формуле. Поэтому ЭДТА можно использовать в качестве первичного стандарта. (Приготовление растворов ЭДТА и их стандартизацию см. в Практической части пособия).

2.Условия протекания реакции до конца.

Ранее этилендиаминтетраацетаты были количественно охарактеризованы константами устойчивости. На практике при титровании раствором ЭДТА обычно добавляют вспомогательные лиганды для

предотвращения выпадения легкогидролизующихся металлов в виде гидроксидов или основных солей. Концентрация вспомогательного лиганда обычно значительно выше концентрации ионов определяемого металла (это могут быть растворы органических кислот, аммиака, а также компоненты буферной смеси с достаточной буферной ёмкостью). Поэтому можно считать неизменной величину рН раствора при титровании. В связи с этим удобнее пользоваться условными константами устойчивости:

$$\beta^y_{MeY} = \beta^P_{MeY} \cdot \alpha_{Me} \cdot \alpha_Y \quad (1)$$

где α_Y - коэффициент конкурирующей реакции аниона Y^{4-} с протонами,

$$\alpha_Y = \frac{[Y]}{C_Y},$$

α_{Me} - коэффициент конкурирующей реакции иона металла с вспомогательным лигандом,

$$\alpha_{Me} = \frac{[Me]}{C_{Me}}, \text{ где } C_{Me} - \text{общая концентрация ионов металла, не связанных с}$$

ЭДТА.

β^P_{MeY} - табличное значение константы устойчивости комплексонов (см. Приложение. табл.1), приведённое для конкретного значения ионной силы ($\mu=0,1$), т.е. реальная константа.

Таким образом, α_Y - функция рН, а α_{Me} - функция природы и концентрации вспомогательного лиганда (R):

$$\alpha_Y = \frac{\prod_{i=1}^6 K_i}{[H^+]^i + [H^+]^{i-1} K_1 + [H^+]^{i-2} \prod_{i=1}^2 K_i + \dots + [H^+] \prod_{i=1}^5 K_i + \prod_{i=1}^6 K_i} \quad (2)$$

Учитывая конкурирующие реакции по определяемому катиону и по аниону Y^{4-} , можно, используя уравнение (1), записать связь реальной и условной констант устойчивости этилендиаминтетраацетатов:

$$\lg \beta^y_{MeY} = \lg \beta^P_{MeY} + \lg \alpha_{Me} + \lg \alpha_Y + \lg f \quad (3)$$

Величины $\lg \alpha_Y$ для аниона Y^{4-} и константы устойчивости аммиакатов некоторых элементов приведены в Приложении.

Используя коэффициенты конкурирующих реакций, можно вычислить условные константы этилендиаминтетраацетатов при различных величинах рН (см. Приложение, табл.4).

При начальной концентрации определяемого иона 10^{-2} М и погрешности титрования 0,1% имеем:

$$\beta_{\text{MeY}}^y = \frac{[\text{MeY}]}{[\text{Me}][\text{Y}]} = \frac{C_{\text{Me}} - [\text{Me}]}{[\text{Me}]^2} = \frac{10^{-2} - 10^{-5}}{(10^{-5})^2} = 10^8 ; \quad (4)$$

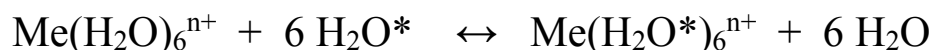
Таким образом, одно из условий комплексонометрического титрования: начинать титровать можно только при той величине рН (или выше её), при которой $\lg \beta_{\text{MeY}}^y > 8$.

Таблица 3. Минимальные значения рН для титрования 10^{-2} - 10^{-3} М растворов различных катионов

Ион	рН мин.		Ион	рН мин.	
	10^{-2} М	10^{-3} М		10^{-2} М	10^{-3} М
Zr(IV)	0,3	0,5	Pb(II)	3,3	3,7
Bi(III)	0,6	0,8	Zn(II)	3,9	4,5
Fe(III)	1,2	1,4	Cd(II)	3,9	4,5
Cr(III)	1,4	1,6	Co(II)	4,0	4,5
Th(IV)	1,5	1,8	Al(III)	4,1	4,6
Hg(II)	1,9	2,2	Mn(II)	5,2	5,7
Cu(II)	2,9	3,3	Ca(II)	7,5	8,5
Ni(II)	2,9	3,3	Mg(II)	9,8	-

3. Кинетика образования комплексонов.

Скорость образования комплексонов зависит не от термодинамической константы его устойчивости, характеризующей принципиально возможность комплексонометрического титрования, а от ионного состояния определяемого катиона и строения его электронной оболочки. Даже в отсутствие вспомогательных лигандов взаимодействие акваионов с ЭДТА может протекать очень медленно, если акваионы кинетически инертны. С помощью метода ядерного магнитного резонанса были измерены полупериоды обмена ($\tau_{1/2}$) воды, имеющей меченый атом ^{17}O в гексааквакомплексах различных катионов:



Катион	$\tau_{1/2}$, сек	Катион	$\tau_{1/2}$, сек
Al ³⁺	7,5	Mg ²⁺	10 ⁻⁵
Ga ³⁺	5,5·10 ⁻⁴	Mn ²⁺	3·10 ⁻⁸
Tl ³⁺	1·10 ⁻⁵	Cr ³⁺	50 час
Fe ³⁺	5·10 ⁻⁵	Co ³⁺	28 час

Следовательно, для ряда ионов металлов, образующих инертные аквакомплексы, казалось невозможным комплексометрическое титрование. В связи с этим различают несколько способов комплексометрического титрования, которые будут рассмотрены ниже.

4. Установление конечной точки титрования. Металлоиндикаторы.

Комплексоны большинства катионов металлов не поглощают свет в видимой области спектра, т.е. не окрашены. И даже упоминавшиеся комплексоны переходных металлов (меди, никеля, хрома, железа и др.), поглощающих в видимой области спектра при высоких концентрациях, в условиях титрования, т.е. при концентрациях 10⁻² – 10⁻³ М имеют слабое собственное поглощение. Поэтому на вопрос о наличии в анализируемом растворе свободных ионов металла или связанных в виде комплексоны, можно ответить только применив индикатор. При комплексометрическом титровании чаще всего используют металлоиндикаторы, т.е. органические реагенты, образующие с катионами металлов окрашенные комплексы. Однако, как любые органические реагенты, имеющие функционально-аналитические группы, способные к комплексообразованию, они также являются органическими кислотами, проявляющими свои кислотно-основные свойства в зависимости от кислотности среды. При этом в зависимости от рН раствора каждая из кислотно-основных форм индикатора может иметь различную собственную окраску. Как правило, многие используемые металлоиндикаторы с увеличением рН, т.е. с образованием диссоциированных форм, изменяют окраску раствора с поглощением в более длинноволновой области спектра, например, в кислой среде – жёлтая, в нейтральной – красная, в щелочной – пурпурная, фиолетовая, синяя. Это связано, как правило, с обогащением π -электронной системы органической молекулы в результате диссоциации. Аналогичное углубление окраски индикатора происходит и в результате образования хелатного комплекса с ионом металла. Поэтому при титровании иона металла в слабокислой среде, где используемый индикатор имеет собственную жёлтую окраску, появление красной или пурпурной окраски при добавлении его в анализируемый раствор говорит об образовании комплекса металла с индикатором. В результате титрования раствором ЭДТА, образующего с ионами металла более устойчивый комплекс, чем с индикатором, окраска

раствора должна измениться в жёлтую в конечной точке титрования. Поэтому индикаторы для титрования выбирают таким образом, чтобы в точке эквивалентности получить чёткий переход окраски, желательно как можно более контрастный, например, из фиолетовой (окраска комплекса с индикатором) в зелёную (собственная окраска индикатора при данном рН или суммарная окраска индикатора и образовавшегося комплексоната). Например, при титровании Cu^{2+} с индикатором пирокатехиновый фиолетовый при рН 5,5 в точке эквивалентности индикатор имеет жёлтую окраску, которая становится зелёной из-за наложения на неё голубой окраски образовавшегося комплексоната меди.

К металлоиндикаторам предъявляется ряд требований.

1 Они должны образовывать с ионами металлов устойчивые комплексные соединения, однако, уступающие по устойчивости комплексонатам этих же ионов:

$$pC_0 + 2 \leq \lg \beta_{\text{MeX}}^y \leq \lg \beta_{\text{MeY}}^y - 2$$

где C_0 – начальная концентрация определяемого иона,

β_{MeX}^y – условная константа устойчивости комплекса определяемого иона с металлиндикатором,

β_{MeY}^y – условная константа устойчивости комплексоната определяемого иона.

5 При $C_0 = 10^{-2}$ М и $\lg \beta_{\text{MeY}}^y \geq 8$; имеем $4 \leq \lg \beta_{\text{MeX}}^y \leq 6$;

Ниже сопоставлены для примера условные константы устойчивости комплексов кальция, магния и цинка с ЭДТА и индикатором эриохромовым чёрным Т (табл.4).

Таблица 4. Условные константы устойчивости комплексов металлов с ЭДТА и эриохромовым чёрным Т ($\lg \beta_n$)

pH	CaInd ⁻	CaY ²⁻	MgInd ⁻	MgY ²⁻	ZnInd ⁻	ZnY ²⁻
7	0,85	6,0	2,45	5,4	8,4	13,2
8	1,85	8,4	3,45	6,4	9,4	14,1
9	2,85	9,4	4,45	7,4	10,4	13,9
10	3,84	10,3	5,44	8,0	11,4	12,8
11	4,74	10,6	6,34	6,8	12,3	11,1
12	5,27	10,6	6,87	5,2	–	–

Судя по константам устойчивости комплексоната, кальций можно титровать уже при рН 8, однако, при этом соединение кальция с эриохромовым чёрным Т очень неустойчиво, поэтому в присутствии этого индикатора кальций титруют только при рН ≥ 10 . Условная константа устойчивости комплекса магния с эриохромовым чёрным Т достигает необходимой величины уже при рН 9, однако, при этом недостаточна

устойчивость комплексоната магния, поэтому его можно титровать в присутствии этого индикатора тоже только при $pH \geq 10$. Цинк титруют при $pH \geq 5$, когда полностью удовлетворяется отмеченное выше условие.

2. Индикатор и комплекс его с определяемым ионом должны находиться в истинном растворе. Для повышения растворимости реагента и комплекса обычно вводят смешивающийся с водой органический растворитель.

3. Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным.

4. Комплекс металла с индикатором должен быть кинетически лабильным и быстро разрушаться под воздействием ЭДТА. Этому требованию удовлетворяют далеко не все индикаторы; на время изменения окраски влияют состав буферного раствора (табл.5) и посторонние вещества в растворе (табл.6).

Таблица 5. Полупериод изменения окраски раствора при определении меди в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН)*

Буферный раствор	pH	$\tau_{1/2}$, сек
2-(N-морфолино)-этансульфо кислота, 0,05M	3,5	5
	4,5	8
	6,5	18
Триэтаноламин, 0,1M	6,0	14
Ацетат натрия, 0,1 M	4,2	8
	5,5	29
Уротропин, 0,1 M	5,5	14

* С этим индикатором можно определять медь при $pH \geq 3$.

Считается, что в комплексонометрии можно применять индикаторы, в присутствии которых $\tau_{1/2} \leq 10$ сек.

Таблица 6. Влияние различных реагентов на $\tau_{1/2}$ в системе Cu(II)-ПАН + ЭДТА

Реагент и его концентрация, M	$\tau_{1/2}$, сек
1,10-фенантролин, 10^{-6}	2
2,2'-дипиридил, 10^{-6}	2
8-гидроксихинолин, 10^{-6}	3
Диэтилдитиокарбамат, 10^{-6}	6
Пиридин, $2 \cdot 10^{-2}$	45
Иминодиуксусная кислота, 10^{-3}	2
В отсутствие реагента	14

5. Индикаторы должны давать с ионами металлов чувствительную и селективную реакцию. Поэтому различают индикаторы селективные, реагирующие с небольшим числом катионов, и универсальные, то есть взаимодействующие со многими катионами. Число селективных индикаторов очень мало (табл.7).

Таблица 7. Селективные металлоиндикаторы

Реагент	Определяемый ион	pH
Тайрон	Fe(III)	2-3
Сульфосалициловая кислота	Fe(III)	1-2
Роданид-ион	Fe(III)	1-2
	Co(II)	5-7
Тиомочевина	Bi(III)	1-2

Число универсальных индикаторов гораздо больше. Какой-либо чёткой классификации металлиндикаторов нет. А. Рингбом и Р. Пршибил делили индикаторы на три группы:

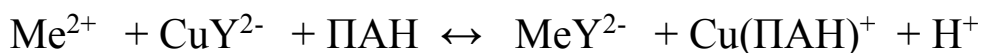
A - реагенты, содержащие азогруппу {арсеназо I, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, стильбазо, эриохромовый чёрный T и др.}.

T - производные трифенилметана (ксиленоловый оранжевый, метилтимоловый синий, пирокатехиновый фиолетовый, хромазурол S и др.)

II - остальные индикаторы (ализариновый красный S, дитизон, мурексид и др.).

Некоторые металлоиндикаторы и условия их применения приведены в Приложении.

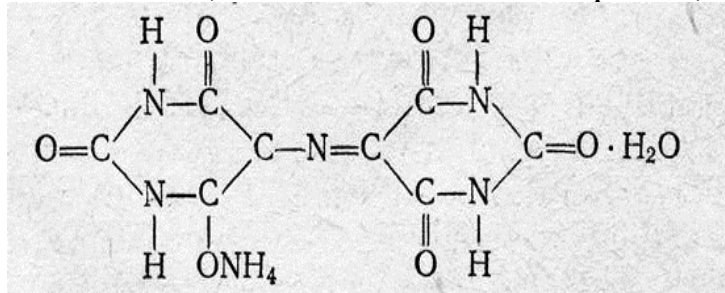
Иногда в качестве металлоиндикатора применяют комплексонат какого-либо иона в смеси с металлоиндикатором. При введении определяемого иона происходит реакция (например, в случае применения реагента ПАН):



Комплекс меди с ПАН окрашен в интенсивно фиолетовый цвет, комплексонат меди голубого цвета, сам индикатор ПАН – оранжевого цвета. При прямом титровании окраска раствора изменяется в конечной точке титрования из фиолетовой в жёлто-оранжевую. При обратном титровании избытка введённого раствора ЭДТА солями меди (II) окраска в конечной точке титрования изменяется из зеленоватой (наложение окрасок комплексоната меди и ПАН) в фиолетовую; это изменение очень контрастно и легко различимо даже при искусственном свете.

Некоторые свойства наиболее часто используемых индикаторов и их комплексов приведены ниже.

Мурексид (H_5R). Аммонийная соль пурпуровой кислоты; 5,5'-нитрилодибарбитуровая кислота, аммонийная соль: $pK_1 \sim 0$; $pK_2 = 9,2$; $pK_3 = 10,9$.

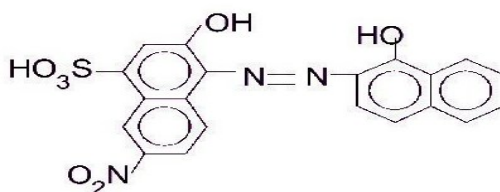


В кислых и нейтральных растворах ($pH < 8$) индикатор окрашен в красно-фиолетовый цвет, при $pH 9$ - в фиолетовый, при $pH > 11$ - в синий цвет. Изменение цвета в конечной точке титрования зависит от определяемого иона и от pH титрования.

Приготовление индикатора. Обычно применяют индикатор в твёрдом состоянии в виде растёртой смеси из 1 г препарата мурексида и 100 г хлорида натрия. Для титрования берут 20-30 мг смеси. Она устойчива неограниченное время,

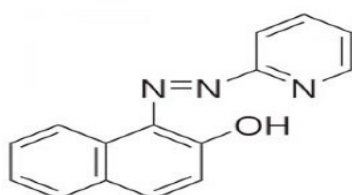
Эриохромовый чёрный Т (H_2R^-) натриевая соль 1-(1'-окси-2-нафтил-азо) -6-нитро-2-нафтол-4-сульфо кислоты: $pK_1=3,9$; $pK_2=6,4$; $pK_3=11,5$.

В кислых растворах ($pH < 6$) окрашен в винно-красный цвет, при $pH 7-11$ - в синий, при $pH > 11,5$ - в жёлто-оранжевый. При титровании окраска раствора изменяется из винно-красной в васильковую.



Приготовление индикатора. Водные растворы индикатора устойчивы несколько дней. Обычно используют сухую смесь индикатора с хлоридом натрия в соотношениях 1:100 и 1:400. Для титрования берут 20-30 мг смеси.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (HR, ПАН) $pK_{OH}=12,3$; $pK_{NH} \sim 2$ (в 50%-ном этаноле); В широком интервале pH 1-11 растворы индикатора окрашены в жёлто-оранжевый цвет; при $pH > 12$ - в малиновый цвет.

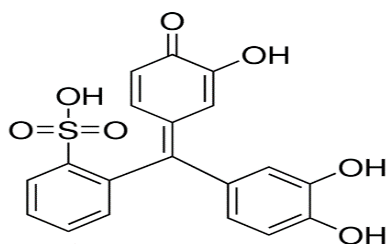


При титровании окраска изменяется из красной в жёлтую (Zn, Cd, Mn, In) и из фиолетовой в жёлтую (Tl, V) и из фиолетовой в желтовато-зелёную (Cu).

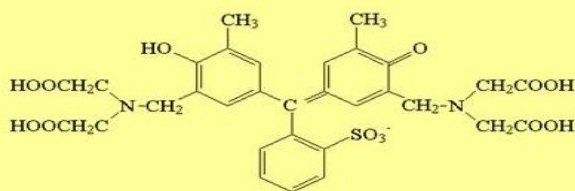
Приготовление индикатора. Растворяют 0,1 г реагента в 100 мл этанола. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Пирокатехиновый фиолетовый (H₄R) (3,3',4'-триоксифуксон-2''-сульфо кислота): pK₁= 0,2; pK₂= 7,8; pK₃= 9,8; pK₄= 11,7. В кислых растворах окрашен в жёлтый цвет, в щелочных – от фиолетового до красно-фиолетового.

Приготовление индикатора Растворяют 0,1 г препарата в 100 мл этанола. Раствор устойчив несколько месяцев.

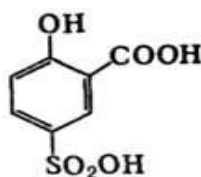


Ксиленоловый оранжевый (H₆R, 3,3'-бис-[N,N'-ди(карбоксиметил)-аминометил]-о-крезолсульфоталеин: pK₁= -1,2; pK₂= 2,6; pK₃= 3,2; pK₄= 6,4; pK₅= 10,5; pK₆= 12,3. В кислых растворах реагент окрашен в лимонно-жёлтый цвет, в щелочных – в красно-фиолетовый. При титровании изменение окраски в конечной точке титрования из красной или фиолетово-красной в лимонно-жёлтую очень контрастно; по контрастности изменения окраски реагент превосходит все другие индикаторы.



Приготовление индикатора. Растворяют 0,1-0,5 г индикатора в небольшом количестве воды, содержащей несколько капель 1 М раствора NaOH и разбавляют до 100 мл. Раствор устойчив несколько недель.

Сульфосалициловая кислота. 25%-ный водный раствор. В кислых и щелочных растворах не окрашен.



Способы титрования ЭДТА

Рассматривая взаимодействие ионов металла с органическим реагентом, важно принимать во внимание как состояние реагента в зависимости от кислотности раствора (это обсуждалось ранее в связи с кислотно-основными свойствами ЭДТА), так и состояние различных ионов металла в зависимости от кислотности среды. Речь идёт о том, что по принципу подобия Кузнецова каждый ион металла взаимодействует с органическим реагентом при тех значениях рН, при которых он начинает образовывать гидроксокомплексы, т.е. ионы металлов с зарядом +4 и +3 будут образовывать гидроксокомплексы в более кислых средах, чем ионы металлов с зарядом +2. Расположив ионы металлов по шкале рН в зависимости от их способности гидролизироваться, можно говорить о способности образования ими комплексов в зависимости от кислотности среды, т.е. о селективности титрования. Итак, как уже было сказано, легкогидролизуемые ионы металлов: Zr(IV), Hf(IV), Ti(IV), Bi(III) и др. лишь при до рН 0,5-1,0 будут существовать в растворе в негидролизованном состоянии, т.е. именно там уже способны образовывать комплексы с органическим реагентом, в отличие от других, гидролизующихся и, значит, способных к комплексообразованию при более высоких значениях рН (рис.2).

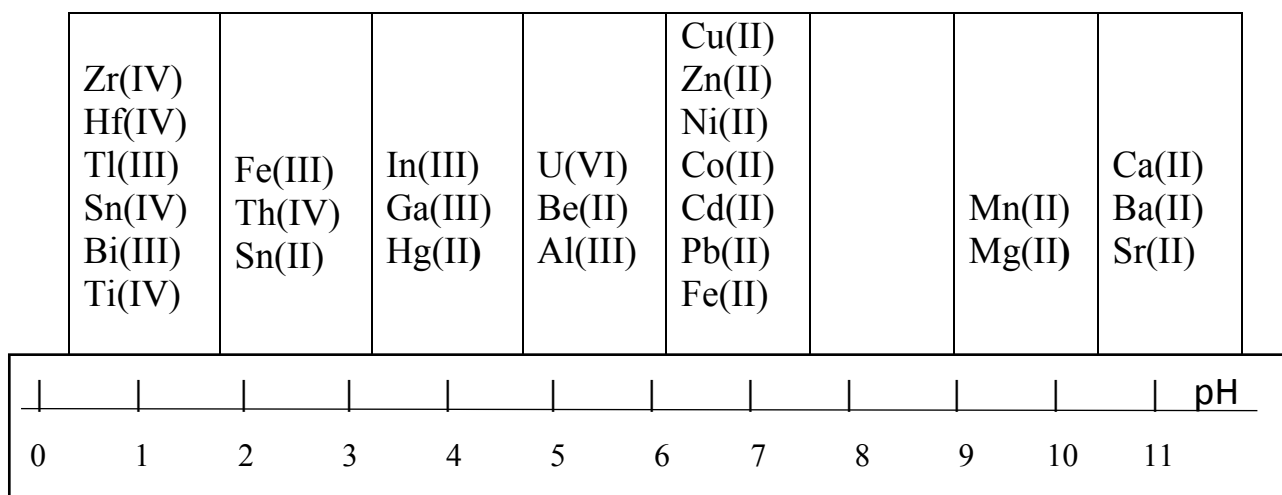


Рис.2. Зависимость способности ионов металлов к образованию гидроксокомплексов от рН среды.

Эта способность лежит в основе не только прямого и обратного титрования, но и других способов титрования определяемого иона металла с помощью ЭДТА.

1. Прямое титрование. Создают оптимальную кислотность среды в аликвотной части анализируемого раствора (часто с введением буферного раствора), вводят индикатор и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора. Иногда для повышения скорости образования комплексопата титруют горячие растворы. Например, ионы Zr(IV) можно титровать в среде 1,5-2 М по HCl, а Fe (III) при pH 1-2. В обоих случаях раствор должен быть горячим (см. Практическую часть). При титровании двухвалентных катионов (ионов переходных и щелочно-земельных металлов) при высоких значениях pH необходимо позаботиться о селективности титрования, так как все ионы металлов, гидролизующиеся при более низких значениях pH будут находиться в виде гидроксокомплексов (или гидроксидов) и блокировать индикатор, приводя к невозможности установления конечной точки титрования. (см. Способы повышения селективности титрования).

Количество определяемого иона вычисляют по формуле:

$$m_{Me} = \frac{C_{ЭДТА} \cdot V_{ЭДТА} \cdot V_{м.к.} \cdot Э}{V_{ал} \cdot 1000},$$

где $C_{ЭДТА}$ и $V_{ЭДТА}$ - молярная концентрация и объем ЭДТА, пошедший на титрование аликвотной части анализируемого раствора;

$V_{м.к.}$ - объем мерной колбы, из которой взяли аликвотную часть раствора;

$V_{ал}$ - объем аликвотной части раствора, взятый на титрование;

Э - значение молекулярной массы эквивалента определяемого иона или соединения.

2. Обратное титрование. Если необходимо определить ион металла, комплексопата которого образуется во времени, и для его образования надо нагреть и прокипятить анализируемый раствор, то в кислый раствор, содержащий аликвотную часть, вводят заведомый избыток титрованного раствора ЭДТА, создают оптимальную кислотность и кипятят полученную смесь. После охлаждения вводят индикатор и оттитровывают избыток ЭДТА стандартным раствором иона другого металла, взаимодействующего с индикатором, для которого условия титрования оптимальны. Этот способ обычно используют для определения алюминия, никеля, хрома и других металлов.

Обратное титрование можно также использовать для определения всех ионов металлов, реагирующих с ЭДТА мгновенно. По сравнению с прямым титрованием он может давать менее точные результаты, так как включает две погрешности установления концентраций - ЭДТА и иона-титранта для определения избытка ЭДТА. При выборе иона металла для обратного титрования следует принимать во внимание, что величины условных

констант устойчивости определяемого (Me_1) и применяемого для титрования избытка ЭДТА (Me_2) должны различаться хотя бы на 7 порядков:

$$\lg \beta^y Me_1 Y - \lg \beta^y Me_2 Y \geq 7$$

3. Вытеснительное титрование. В этом способе к анализируемому раствору с определённой величиной рН прибавляют в избытке фиксированный объём стандартного раствора комплексопата какого-либо иона, менее устойчивого по сравнению с комплексопата определяемого иона. При этом протекает реакция:



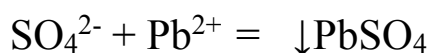
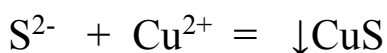
Выделяющиеся ионы добавляемого комплексопата металла в количестве, эквивалентном количеству ионов определяемого металла, титруют раствором ЭДТА в присутствии подходящего металлоиндикатора.

Химическая промышленность выпускает в химически чистом виде этилендиаминтетраацетаты ряда металлов, которые можно использовать в качестве первичных стандартов в вытеснительном титровании.

Метод обычно используют для определения ионов, не имеющих собственных металлоиндикаторов. Количество определяемого иона находят по формуле, приведённой в п.1.

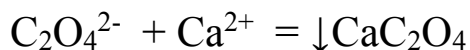
22

4. Косвенное титрование. В этом способе реакции комплексообразования сочетают с реакциями осаждения или также с реакциями комплексообразования. Метод применяют для определения элементов, не образующих собственных устойчивых комплексопатов. При определении анионов, например, их осаждают избытком стандартного раствора какого-либо металла, осадок отделяют и в фильтрате определяют комплексонометрически избыток ионов металла, не осадившихся определяемым анионом:

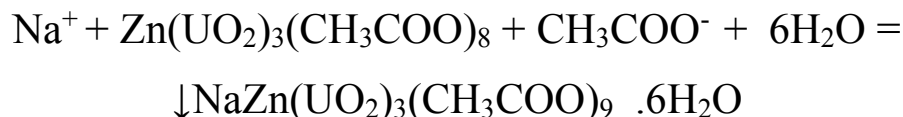


Иногда отделяют осадок, растворяют его в кислоте и количество определяемого иона находят по количеству другого иона, определяемого комплексонометрически и входящего в осадок в строго стехиометрических количествах с определяемым ионом.

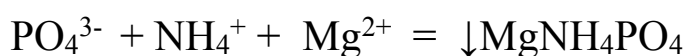
Например, для определения оксалат-ионов добавляют избыток раствора кальция и полученный в слабо-щелочной среде осадок оксалата кальция фильтруют и растворяют в кислоте. В полученном растворе определяют кальций комплексонометрически (методом обратного титрования).



Для определения натрия в растворе его выделяют в осадок цинкуранилацетата натрия. После отделения осадка и растворения его в кислоте в растворе определяют цинк комплексонометрически. Содержание натрия эквивалентно содержанию цинка.



Для определения PO_4^{3-} его осаждают избытком раствора магния в аммиачной среде и после отделения осадка титриметрически определяют избыток магния в растворе:



Погрешность титрования ЭДТА

Кислотность раствора, при которой проводят титрование, влияет на условные константы устойчивости комплексоната определяемого иона и его комплекса с металлоиндикатором.

$$\text{Для комплекса } \beta^y_{\text{MeInd}} = \frac{[\text{MeInd}]}{[\text{Me}] \cdot \text{C}_{\text{Ind}}} = \frac{\beta_{\text{MeInd}}}{\alpha_{\text{Ind}}}$$

Поскольку для индикатора, обладающего кислотно-основными свойствами, также существует коэффициент конкурирующей реакции, зависящий от pH раствора, для него также будут различаться условные константы устойчивости иона металла с индикатором. Из приведённого выше уравнения имеем:

$$\lg \beta^y_{\text{MeInd}} = \text{pMe} + \lg \frac{[\text{MeInd}]}{\text{C}_{\text{Ind}}};$$

По этому уравнению вычисляют pMe в случае, если концентрация прибавленного индикатора меньше концентрации ионов определяемого металла. По величине pMe судят, что наступает раньше – точка эквивалентности или конечная точка титрования.

Интервал ΔpMe , при котором изменяется окраска металлоиндикатора при визуальном фиксировании конечной точки титрования, рассчитывают по формуле (учитывая, что глаз фиксирует изменение окраски, если отношение концентраций изменяющих окраску форм $\frac{[\text{MeInd}]}{\text{C}_{\text{Ind}}}$ находится в отношении 1:10 или 10:1):

$$\Delta p_{Me} = \lg \beta_{MeInd}^y \pm 1.$$

В точке эквивалентности $C_{Me} \cdot C_Y = \frac{C^0}{\beta_{MeY}^y}$ и $C_{Me} = \sqrt{\frac{C_{Me}^0}{\beta_{MeY}}}$

Откуда можно найти C_{Me} в точке эквивалентности; с другой стороны, концентрацию ионов металла в конечной точке титрования можно найти по уравнению:

$$C_{Me} = C^0 \cdot (1-F) + C_Y, \quad \text{где } F \text{ – степень оттитрованности;}$$

Если конечная точка титрования наступает раньше точки эквивалентности, погрешность титрования будет отрицательной; если конечная точка титрования наступает после точки эквивалентности, погрешность титрования будет положительной, и её можно найти по уравнению:

$$F = \left(1 - \frac{C_{Me}}{C^0} + \frac{1}{\beta_{MeY}^y \cdot C_{Me}} \right) \cdot 100\%.$$

Погрешность титрования уменьшают использованием высокочувствительных металлоиндикаторов; в этом случае металлоиндикатор можно брать в малых количествах и будет выполняться соотношение:

$$C_{Ind} : C_{Me} \leq 10^{-2}$$

Индикаторы должны по возможности соответствовать всем требованиям, предъявляемым к индикаторам.

Селективность титрования ЭДТА

Выше было показано, что ЭДТА является реагентом группового действия, так как образует комплексоны с очень многими ионами. Используя различные способы комплексонометрического титрования и приёмы повышения селективности, можно определить практически все ионы. Приёмы повышения селективности титрования рассмотрены ниже.

1. Титрование в кислой среде

Исходя из данных рис.2, можно сделать вывод, что чем в более кислой среде проводить реакцию с органическим реагентом, тем меньшее количество сопутствующих ионов может влиять на результаты титрования. Конечно, при использовании ЭДТА в качестве титранта кислотность среды сильно влияет на условные константы устойчивости комплексонов, так как при этом очень низкое значение имеет α_Y . Но это не является препятствием для ряда катионов, комплексные соединения которых имеют в кислой среде величину $\lg \beta_{MeY}^y$ значительно превышающую 8. Важно

подобрать также подходящий индикатор. Например, Zr (IV) можно титровать в среде 1,5-2 М HCl, ионы Th (IV) также можно титровать при pH 1-2. То же касается ионов Fe(III), которые титруют также при pH 1-2. Понятно, что в этих условиях совсем не будут мешать ионы щелочно-земельных металлов, а ионы тяжёлых металлов не будут мешать в допустимых количествах.

Если при выбранном pH титрования условные константы устойчивости двух комплексонов различаются на 6 порядков и больше, ионы с меньшими константами устойчивости их комплексов не будут мешать определению ионов, образующих комплексы с большими константами устойчивости. Можно последовательно определять несколько компонентов смеси, постепенно изменяя pH раствора и создавая благоприятные условия для образования комплексоната определяемого иона.

В табл.8 приведены примеры условий титрования ряда ионов металлов при максимально допустимой кислотности с металлоиндикаторами – гетероциклическими оксиазосоединениями.

Таблица 8. Селективность комплексометрического титрования при максимально допустимой кислотности с использованием в качестве металлоиндикаторов оксиазосоединений

Определяемый ион	Индикатор	pH	Не мешают определению
Zr(IV)	ЭХЧ	1,5-2М HCl	Sn(II), U(VI), Ti(IV), Bi(III), PЗЭ, Al, Th(IV), Fe(II), щел-зем., Mg, SO ₄ ²⁻
Bi(III)	ПАН	1,0	щел.- зем., Pb, Cd, Zn, Mg, Al, In, Ga, Ag, Mn(II)
Ti(III)	ПАР	1,6	Zn, Cd, Sc, Y, PЗЭ, La, Mn(II)
	ПАН	1,8	Zn, Cd, Pb
Th(IV)	ПАР	1,7	Zn, Cd, Pb
	ПАОХ	1,8	Al, Zn, Cd, Mn(II), Mg,
	ПАН	1,8-2,0	U(VI), La, Ce(III), Fe(II), Zn, щел-зем.
Cu(II)	ПАОХ	2,8	щел.-зем., Al, Be, Mg
Al(III)	Cu-ПАН	3,0	Cr(III), Mn(II), Ca, Mg

Примечание: ПАОХ -- 7-(2-пиридилазо)-8-оксихинолин; щел.-зем.— щелочно-земельные элементы.

2. Маскирование путём комплексообразования

Маскирование сопутствующих ионов и титрование анализа без отделения мешающих ионов всегда привлекали внимание исследователей, как наиболее простой и быстрый способ обеспечения возможности

определения того или иного иона. Многолетнее использование комплексонометрического титрования в анализе позволило накопить большой материал по применению маскирующих агентов [4-6] для широкого круга анализируемых объектов природного и промышленного происхождения. Например, при титровании в нейтральных и щелочных средах всегда возникает необходимость удержать в растворе легкогидролизуемые ионы железа, алюминия, титана, хрома и др. Поэтому титрование в таких средах обычно проводят в присутствии солей органических кислот: винной, лимонной, иногда молочной и яблочной. Введение в анализируемый раствор тартратов и цитратов, образующих устойчивые комплексы с элементами, гидролизующимися в слабо кислых и нейтральных средах (Fe, Al, Ti) позволяет оттитровать без помех кальций. Для титрования ионов переходных металлов (меди, цинка, свинца, никеля) часто применяют фторид-ионы, образующие устойчивые комплексы с ионами алюминия, титана, железа(III), циркония, не мешающие титрованию. Фторид-ионы используют также для маскирования кальция и магния, если необходимо оттитровать ионы марганца(II), никеля или цинка в среде аммиачного буфера. Для связывания ионов тяжёлых металлов (Cu, Zn, Ni, Cd и др.), алюминия и железа, небольшие количества которых, как правило, присутствуют в природных и питьевых водах и создают проблемы при титровании кальция и магния, блокируя индикатор и затрудняя фиксирование конца титрования, обычно используют раствор триэтанолamina, устраняющего помехи.

Так как фторид-ионы с рядом ионов металлов образуют комплексы более устойчивые, чем с ЭДТА, их часто используют для повышения селективности обратного титрования. Например, при определении алюминия, когда избыток ЭДТА оттитрован ионами цинка (pH 5,5), в раствор добавляют фторид натрия, разрушающий комплексонат алюминия, и выделившийся ЭДТА оттитровывают раствором цинка. Метод широко используют для определения алюминия в металлургических продуктах и минеральном сырье. Однако, помехи создают катионы, комплексонаты которых также разрушаются фторидами – Sc, Y, PЗЭ, Th, Ti(IV), Zr, Sn(IV), U(VI). Для определения алюминия в минеральном сырье обычно вводят поправку на содержание титана [10]. Применение некоторых маскирующих агентов для титрования ЭДТА приведено в табл.9.

Таблица 9. Некоторые примеры использования маскирующих агентов для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов при титровании ЭДТА [4]

Определяемый ион	Маскирующие агенты, pH	Индикатор	Не мешают определению, анализируемый объект
Sn(IV)	Винная кислота pH 1,8-2,2	Cu-ПАН	Ni, Pb, Cd, Mn(II)
Ca, Ni Zn	Тартрат, pH 9-10 Тартрат, pH 5,5	МУР КО	Al, Fe(III) Sn(IV), электролит для лужения
Zn	S ₂ O ₃ ²⁻ или ТМ pH 5,5	КО	Cu, латуни
Mg+Ca Ni Zn, Cd	ТЭА, pH 10 ТЭА, pH 8-9 F ⁻ , pH 5-6	ЭХЧ МУР ПАН	Al+Fe(III), силикаты, доломит Ni-Fe - сплавы Ca, Mg, Fe(III), Mn(II), Cu, Ni, Ti(IV), Sn(IV)
Ca Ni La, Sc	КОН, pH 12 S ₂ O ₃ ²⁻ , pH 10 SSal, pH 4-5	МУР МУР КО	Mg Al-Ni-Cu-катализаторы Al, сплавы Al-La, Al-Sc

Примечание: ТМ-тиомочевина; ТЭА – триэтанолмин; МУР- мурексид; КО – ксиленоловый оранжевый; ЭХЧ – эриохром чёрный Т, SSal – сульфосалициловая кислота.

27

3. Маскирование путём окисления-восстановления Использование аскорбиновой кислоты, восстанавливающей в кислой среде Fe(III) в Fe(II) - один из способов маскирования методом окисления-восстановления. В данном случае в растворе появляется ион, с совершенно другими свойствами, образующий с ЭДТА значительно менее устойчивый комплекс в нейтральной среде. Этот способ часто используют для маскирования Fe(III) при титровании ионов металлов в кислых средах.

Различие в константах устойчивости комплексонатов одного и того же элемента в двух степенях окисления также используют для повышения селективности титрования. Например, комплексонаты ионов Mo(VI) и W(VI) не используют в титриметрии из-за их малой устойчивости. Наоборот, комплексонаты Mo(V) и W(V) весьма устойчивы, и это используют, титруя сначала сумму всех компонентов объекта без восстановления этих элементов, а затем – с добавлением восстановителя, чтобы по разности титрований определить сумму этих элементов (или одного из них, если отсутствует другой).

Аналогичный приём используют для определения ионов таллия, поскольку комплексонат Tl(III) весьма устойчив, а комплексонат Tl(I) неустойчив (примеры методик титрования см. в Практической части).

4. Титрование кинетически инертных ионов.

Акваионы хрома(III) чрезвычайно кинетически инертны. Комплексопат Cr(III) образуется в слабокислой среде (рН 4,5-5) только при кипячении раствора с избытком ЭДТА. После этого для определения хрома оттитровывают в охлаждённом растворе избыток ЭДТА в нейтральной или слабокислой среде. Поэтому на холоду можно оттитровать многие сопутствующие элементы без помех со стороны хрома.

Известна также кинетическая инертность ионов алюминия и никеля, которые определяют, используя обратное титрование избытка ЭДТА после образования комплексопатов этих элементов (рН 5,5) при кипячении растворов. Комплексопат никеля, образовавшийся в слабокислой среде при охлаждении раствора до 5-10° С и подкислении раствора до рН 2, в противоположность другим ионам металлов, разрушается и выделившийся ЭДТА оттитровывают раствором висмута [1]. На этом основано селективное определение никеля.

5. Образование смешаннолигандных соединений. Комплексопаты титана(IV), ниобия(V), тантала(V) мало устойчивы. В присутствии пероксида водорода эти элементы образуют с ЭДТА очень устойчивые смешаннолигандные соединения, которые используют для титриметрического определения этих элементов (см. Практическую часть).

28 6. Отделение определяемого иона. Если объект анализа имеет сложный состав и невозможно создать условия селективного титрования того или иного иона, применяют операции предварительного выделения определяемого иона или отделения большинства сопутствующих ионов, мешающих титрованию. Эти приёмы весьма многочисленны: они обычно включают осаждение определяемого или сопутствующих ионов, экстракцию, ионный обмен с использованием различных схем, реагентов и условий их использования. Например, каждая из операций осаждения часто сопряжена с соосаждением и поэтому требует переосаждения, экстракция чаще всего требует многостадийности для достижения количественного разделения компонентов. Это тем более важно, когда речь идёт об определении высоких содержаний элементов, которые необходимо определять с высокой точностью. Поэтому необходимость операций отделения приводит не только к увеличению времени выполнения анализа, но и ухудшает его метрологические характеристики. Тем не менее, операции отделения используют довольно часто. Например, в силикатном анализе минералов и горных пород необходимость определения кальция и магния предполагает полное отделение элементов, гидролизующихся в кислых, нейтральных и слабощелочных средах, которые будут создавать неприемлемые условия для титрования этих элементов. Для этого обычно используют групповое отделение гидроксидов или отделение мешающих

ионов в виде диэтилдитиокарбаминатов, которые можно отфильтровать или проэкстрагировать органическими растворителями. Только после этого в полученном растворе можно титровать ионы кальция и магния, если их содержание составляет не менее 7-10%.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и стандартизация растворов ЭДТА

Для приготовления стандартных растворов ЭДТА используют динатриевую соль препарата, имеющего квалификацию аналитического реактива. В качестве примеси он может содержать лишь некоторое количество влаги [1]. После высушивания при 80° С состав соли точно соответствует формуле $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с молекулярной массой 372,16.

Для приготовления титрованных растворов берут точную навеску высушенной соли. Достаточно высокая растворимость препарата этилендиаминтетраацетата натрия в воде (около 108 г/л) позволяет готовить его 0,02 - 0,1 М растворы растворением навески препарата в воде. Для этого необходимы навески 7,44 - 37,2 г/л.

Высушенный препарат ЭДТА может быть первичным стандартом.

Часто для приготовления раствора ЭДТА используют фиксаналы препарата. Следует обратить внимание, что в отличие от других применяемых фиксаналов, маркировка фиксанала ЭДТА «0,1 н» или «0,1 г-экв/л» отвечает массе препарата 0,05 моля (18,6 г), т.е. раствор, приготовленный из ампулы препарата в мерной колбе 1 л будет иметь концентрацию 0,0500 М.

Стандартизируют растворы ЭДТА (при необходимости) обычно по первичным стандартным растворам магния или цинка, приготовленных из препаратов высокой степени чистоты (чда, хч, осч.) или из фиксанала $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления 1 л 0,0500 М раствора MgSO_4 12,325 г препарата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной колбе ёмкостью 1 л, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления 1 л 0,0500 М раствора $ZnSO_4$ 14,377 г препарата $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в мерной колбе ёмкостью 1 л, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для стандартизации ЭДТА к аликвотной части стандартного раствора цинка или магния 10,00 мл добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора, около 20 мг индикатора эриохромового чёрного Т и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из красно-фиолетовой в чисто голубую.

Растворы ЭДТА с рН 4,8 очень устойчивы при хранении в склянках из стойкого стекла или в полиэтиленовой посуде, не меняют концентрацию в течение нескольких месяцев. (при хранении в посуде из обычного стекла раствор ЭДТА извлекает заметные количества кальция). Применяемая дистиллированная вода не должна содержать следов многовалентных металлов. Обычно для удаления следов кальция и меди используемую дистиллированную воду достаточно пропустить через колонку с катионитом в H^+ -форме.

30

1. Методы, основанные на титровании в кислой среде

Как уже обсуждалось выше, в связи с низкими значениями α_Y (реакционно-способной формы ЭДТА) в кислой среде можно титровать только ионы, имеющие большую величину термодинамической константы устойчивости. Обычно это поливалентные катионы со степенью окисления 3+ и выше. Комплексоны двухвалентных катионов в кислой среде практически нацело диссоциированы и не мешают определению поливалентных катионов. Определение поливалентных катионов имеет свои проблемы – число металлоиндикаторов в кислых средах, полностью отвечающих требованиям к металлоиндикаторам, невелико. Поэтому эти катионы определяют, как прямым титрованием в кислой среде, так и обратным – в слабокислой и нейтральных средах. В качестве примеров прямого титрования приведены методики определения железа (III) и циркония.

Определение железа в рудах

Большая величина константы устойчивости комплексоната железа (III) ($\lg\beta = 25,1$) позволяет титровать его уже при pH 1. В качестве индикатора обычно используют тайрон, салициловую или сульфосалициловую кислоту.

Реактивы

ЭДТА, 0,025-0,05 М раствор.

Соляная кислота, разб. 1:1, 1;4, 0,05 М и 2М растворы и конц.

Азотная кислота, конц.

Аммиак, 10%-ный раствор.

Сульфосалициловая кислота, 25%-ный раствор.

Выполнение определения

Точную навеску анализируемой руды (около 0,5-0,7 г) помещают в высокий стакан ёмкостью 300 мл, приливают 40 мл HCl (1:4), закрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании на песочной бане. Затем добавляют 2-5 мл HNO₃ и продолжают нагревание до удаления оксидов азота. Растворение считают законченным, когда на дне стакана остаётся серовато-белый осадок, состоящий, главным образом, из SiO₂, или рыхлый тёмный остаток углерода. Выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают 10 мл конц. HCl и снова выпаривают досуха. Операцию выпаривания с HCl повторяют 2 раза, затем добавляют 4 мл конц. HCl и примерно 50 мл горячей воды и растворяют соли при кипячении. Раствор охлаждают и фильтруют через фильтр «белая лента», собирая фильтрат в мерную колбу ёмкостью 200 мл. Фильтр несколько раз промывают горячей 0,05М HCl, охлаждают, разбавляют до метки водой и перемешивают. Фильтр с осадком выбрасывают.

Для титрования железа отбирают аликвотную часть 10,00 мл полученного раствора в коническую колбу ёмк.100 мл и осторожно по каплям нейтрализуют раствор добавлением раствора аммиака до появления исчезающей мути, которую затем растворяют, добавляя 1-2 капли HCl (1:1). В нейтрализованную пробу для создания pH около 1 вводят 2 мл 2 М HCl, разбавляют дистиллированной водой до объёма 40 мл, нагревают

примерно до 70-80°C, добавляют 4 капли раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из красно-фиолетовой в чисто жёлтую. Вблизи точки эквивалентности раствор прибавляют медленно.

Определение циркония

ЭДТА образует с ионами циркония(IV) в сильнокислой среде (2М HCl) устойчивый комплексонат с молярным отношением компонентов 1:1 ($\lg\beta = 30,0 \pm 0,5$). В качестве индикатора можно использовать эриохром чёрный Т, образующий в среде 1,5-2 М HCl соединение с цирконием сине-фиолетового цвета. Титрование можно проводить 0,01М раствором ЭДТА, это повышает чувствительность определения. Однако, при титровании в среде 2М HCl не наблюдается строго стехиометрического отношения между количеством циркония, взятым для определения, и количеством ЭДТА, израсходованным на титрование. Поэтому раствор ЭДТА необходимо стандартизировать по раствору соли циркония.

Преимущество эриохромового чёрного Т по сравнению с другими металлоиндикаторами на цирконий состоит в том, что он даёт возможность определять цирконий в присутствии больших количеств (около 200 мг) сульфат-ионов. Это очень важно, поскольку для разложения цирконийсодержащих материалов чаще всего используют серную кислоту. Определению не мешают: олово (II), при введении которого уменьшается погрешность определения циркония в присутствии 100 мг меди; ванадия, молибдена или железа (в результате восстановления ионов этих элементов в низшие степени окисления). Допустимо присутствие ионов щелочно-земельных элементов, магния, цинка, олова (II) (до 500 мг), марганца (II), урана(VI), титана (IV), Ni (200 мг), Al (до 100 мг), Cr (III) (до 75 мг), Bi, La (до 50 мг), Nb (до 30 мг), Th (до 4 мг). Определению мешают: гафний, титрующийся вместе с цирконием, фторид, фосфат-, оксалат- и тартрат-ионы.

Метод применим при анализе разнообразных материалов: руд, концентратов, полупродуктов обогащения, сплавов и др., содержащих не менее 0,2 % циркония.

Реактивы

ЭДТА, 0,01М раствор.

Соляная кислота, 2М раствор.

Эриохромовый чёрный Т, (смесь)

Выполнение определения

Раствор, содержащий 50 мг циркония в виде хлорида, нитрата или сульфата, разбавляют до метки в мерной колбе емкостью 50 мл 2 М HCl и хорошо перемешивают. Аликвотную часть 15,00 мл полученного раствора вводят в коническую колбу ёмкостью 100 мл, нагревают до кипения, прибавляют на кончике шпателя индикатор и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из сине-фиолетовой в розовую.

II. Методы, основанные на изменении степени окисления определяемого иона

Суть метода изложена выше в теоретической части. Например, железо (III) образует комплексопат очень высокой устойчивости, на 9 порядков Σ превышающей устойчивость аналогичного комплексоната железа (II). Окислив железо до трёхвалентного и повысив кислотность титрования до pH 1, можно значительно увеличить селективность определения: не мешают практически все катионы двухвалентных элементов. Для обсуждаемого метода характерно сочетание двух приёмов повышения селективности определения: изменение степени окисления и кислотности. Если определяемый ион не изменяет степень окисления, можно восстановить или окислить сопутствующие ионы до ионов с такой степенью окисления, в которой они не образуют устойчивых комплексонатов. Например, Mn(VII), Cr(VI), Mo(VI) и W(VI) не образуют устойчивые комплексонаты и поэтому не мешают комплексонометрическому определению многих элементов.

Определение молибдена в виде комплексоната Mo(V)

Восстановление молибдена до Mo(V) проводят сернокислым гидразином при концентрации серной кислоты не ниже 0,4-0,5 М при

кипячении. При более низкой кислотности может образовываться молибденовая синь, мешающая определению [8,9].

ЭДТА образует с Mo(V) устойчивое комплексное соединение с отношением компонентов 1:2, как в кислой, так и слабокислой среде в присутствии избытка ЭДТА. Избыток ЭДТА оттитровывают стандартным раствором соли меди в присутствии ПАН в ацетатном буферном растворе. В аликвотной части должно быть не более 20 мг молибдена, так как растворы комплексоната молибдена интенсивно окрашены, что затрудняет установление конечной точки титрования.

Метод использовали при анализе ниобиевых сплавов [8], содержащих 5-45%.Mo. Ниобий, вольфрам, титан удерживаются в растворе винной кислотой и фторидом натрия и определению не мешают. Алюминий, церий, лантан, цирконий также маскируются фторидом натрия. Не мешают также анионы: сульфат-, хлорид-, ацетат-.

Реактивы

Серная кислота, конц.

Сульфат аммония, кристаллический

Серноокислый гидразин, кристаллический.

Фторид натрия, 3,5%-ный водный раствор.

Винная кислота, 50%-ный водный раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Ацетатный буферный раствор с pH 4,5 (100 мл 1М раствора ацетата натрия и 60 мл 1М соляной кислоты разбавляют до 500 мл водой).

ЭДТА, 0,02М раствор.

Сульфат меди, 0,02 М раствор.

Выполнение определения

Навеску ниобиевого сплава 0,1 г растворяют в 10 мл конц. серной кислоты с добавкой 2 г сульфата аммония в виде сухой соли. Растворение ведут в маленьком стакане при сильном нагревании с выделением паров SO₃. После охлаждения добавляют в раствор 30 мл 3,5%-ного раствора фторида натрия, определённое, заведомо избыточное количество 0,02 М раствора ЭДТА и переносят в коническую колбу ёмкостью 300 мл.

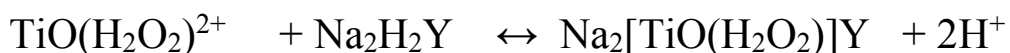
Добавляют воду до объёма 100 мл, 2 г сульфата гидразина, нагревают до кипения и кипятят 5-10 мин. Если в сплаве присутствуют вольфрам или титан, то добавляют 10 мл 50%-ного раствора винной кислоты. После охлаждения раствор нейтрализуют раствором аммиака до рН 4-4,5 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляют 15 мл ацетатного буферного раствора с рН 4,5 и вновь нагревают до кипения. Горячий раствор титруют раствором сульфата меди с индикатором ПАН до перехода жёлтой окраски в фиолетовую. Содержание молибдена рассчитывают по разности объёмов ЭДТА, добавленного перед титрованием (V_1) и определённого избытка ЭДТА по результату титрования с сульфатом меди (V_2). 1,0 мл 0,02М раствора ЭДТА эквивалентен 3,84 мг Мо.

III. Методы, основанные на образовании смешаннолигандных комплексов

Смешаннолигандные соединения пероксидных комплексов титана (IV), ниобия (V) и тантала (V) с ЭДТА значительно устойчивее комплексонатов этих элементов. Поэтому в присутствии пероксида водорода можно значительно повысить селективность титрования: вначале, в отсутствие пероксида водорода, оттитровывают сопутствующие ионы, затем вводят пероксид водорода и дотитровывают титан, ниобий или тантал. Чаще всего в присутствии пероксида водорода используют обратное титрование.

Определение титана в сплавах

ЭДТА в присутствии пероксида водорода образует с Ti(IV) устойчивое соединение ($\lg\beta \sim 20,4$):



Титан определяют, оттитровывая избыток ЭДТА раствором соли железа (III) в присутствии салициловой кислоты или раствором соли висмута в присутствии ксиленолового оранжевого. В последнем случае кислотность раствора составляет 0,3 М HCl. При кислотности > 0,5 М HCl возрастает отрицательная погрешность, при кислотности < 0,2 М HCl мешает ниобий,

также образующий устойчивое соединение с ЭДТА и пероксидом водорода.

Метод пригоден для определения титана в сплавах с ураном, цирконием, молибденом, вольфрамом, ниобием. Определению не мешают ионы Al, Mn, Zn, La, Ce(III), Mg, W (до 50 мг), Ta (до 70 мг), Mo (до 100 мг), Cu (до 5 мг), Nb (до 60 мг), U (до 200 мг). Мешают Fe(III) и цирконий, образующие устойчивые в кислой среде комплексоны. При определении титана в присутствии железа и циркония сначала титруют сумму железа и циркония в отсутствие пероксида водорода, а затем вводят пероксид водорода и оттитровывают сумму титана, железа и циркония с ксиленоловым оранжевым.

Реактивы

ЭДТА 0,01 М раствор.

Нитрат висмута, 0,01 М раствор.

Пероксид водорода, 30%-ный раствор.

Серная кислота, конц. и 0,5 М раствор.

Сульфат аммония кристаллический.

Соляная кислота, конц.

Азотная кислота, конц.

Ксиленоловый оранжевый.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я

Определение титана в сплавах на ниобиевой основе. Навеску сплава 0,1-0,2 г обрабатывают в жаростойком стакане ёмкостью 100 мл 2-3 мл конц. H_2SO_4 в присутствии сульфата аммония, нагревают содержимое стакана до растворения металла и раствор выпаривают на песочной бане до объёма 0,5-1 мл. Прибавляют к остатку 3-5 мл H_2O_2 и растворяют остаток в 0,5 М H_2SO_4 . Переносят раствор в мерную колбу ёмкостью 100 мл и разбавляют до метки 0,5М H_2SO_4 . Аликвотную часть раствора 20,00 мл, содержащую 1-5 мг титана переносят пипеткой в коническую колбу ёмкостью 300 мл, прибавляют в колбу 10 мл 0,5 М H_2SO_4 , разбавляют водой до 100 мл, вводят 3-5 капель H_2O_2 и 15 мл ЭДТА. Раствор перемешивают, выдерживают 15 мин., вводят 3-5 капель раствора ксиленолового

оранжевого и оттитровывают избыток ЭДТА раствором нитрата висмута до изменения окраски раствора из жёлтой в оранжево-красную.

Определение титана в сплавах Ti – Nb - Mo, Ti – Nb -W, Ti – U - Al, Ti - U, Ti – U -Mo, Ti – U - W, Ti – Nb - Al. Навеску сплава, содержащую 5-25 мг титана, в жаростойком стакане ёмкостью 100 мл растворяют при нагревании на песочной бане в смеси 8-10 мл HCl и 1-2 мл HNO₃. К полученному раствору добавляют 3 мл конц H₂SO₄. И упаривают его до интенсивного выделения паров SO₃. Остаток растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу ёмкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную часть 20,00 мл полученного раствора переносят в коническую колбу ёмкостью 300 мл, прибавляют 30 мл 0,5 М H₂SO₄, разбавляют водой до объёма 100 мл и далее поступают, как указано в методике определения титана в сплавах на ниобиевой основе.

IV. Методы обратного титрования для определения кинетически инертных ионов

Суть метода подробно описана в теоретической части.

Определение алюминия

Ионы алюминия образуют с ЭДТА прочное внутрикомплексное соединение с соотношением компонентов 1:1, термодинамическая константа устойчивости ($\lg\beta = 16,13$) при ионной силе 0,1 (KNO₃) и температуре 20° С. ЭДТА применяют при титровании алюминия при $pH \geq 4,2$. Прямое титрование необходимо выполнять в горячих растворах, поскольку аквакомплексы алюминия кинетически инертны и гидратная оболочка замещается на ЭДТА только при нагревании. Более удобно обратное титрование. Избыток ЭДТА оттитровывают раствором сульфата меди или цинка в присутствии ПАН или ксиленолового оранжевого [10].

Для повышения селективности титрования используют криолитный метод, т.е. в оттитрованный раствор добавляют избыток насыщенного раствора фторида натрия и кипятят 5-10 мин. В результате образования более устойчивого фторидного комплекса алюминия Na₃(AlF₆), который называется криолитом и выпадает в осадок, освобождая количество ЭДТА,

эквивалентное содержанию алюминия. Выделившийся ЭДТА оттитровывают тем же титрантом, что и в первый раз, рассчитывая количество ЭДТА, эквивалентное содержанию алюминия.

1,0 мл 0,02 М раствора ЭДТА эквивалентен 0,5396 мг алюминия или 1,020 мг оксида алюминия. Титр ЭДТА по алюминию устанавливают по стандартному раствору алюминия.

Криолитный метод определения алюминия используют для анализа минералов, руд и силикатных материалов. Сопутствующие элементы не мешают определению, если их содержание не превышает (мг): Mn(II) – 2, Mo(VI) – 5, W(VI) -5, Nb(V) – 1, Hg (II) -10, Cr(III) – 0,3. Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Sn(IV), образующие комплексонаты, разрушаемые фторидами, завышают результаты определения алюминия. Однако, при содержании в анализируемом растворе до 1 мг Sn(IV) и до 5 мг Th (IV) они не влияют на определение алюминия [10]. На содержание титана в расчёт содержания алюминия вводят поправку. Титан определяют отдельно любыми подходящими методами.

Реактивы

ЭДТА, 0,02 М раствор.

Сульфат цинка (меди), 0,02 М раствор.

Ацетатный буферный раствор с рН 5,5. 250 г уксуснокислого натрия растворяют в воде и добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты.

Разбавляют до 1 л водой и перемешивают.

Аммиак, 20-25%-ный раствор.

Метилловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный раствор

Выполнение определения

Аликвотную часть исходного анализируемого раствора 50,00 мл из мерной колбы емкостью 250 мл, куда была переведена навеска образца около 0,5 г, помещают в коническую колбу емкостью 500 мл. К кислому раствору добавляют пипеткой 20,0 - 25,0 мл 0,02 М раствора ЭДТА, добавляют 2-3 капли индикатора метилового оранжевого до перехода окраски раствора из красной в жёлтую, добавляют 20 мл ацетатного буфера с рН 5,5 и нагревают до кипения. К остывшему раствору добавляют 3-4

капли раствора ксиленолового оранжевого и титруют избыток ЭДТА 0,02 М раствором сульфата цинка до появления малиновой окраски. Объем, раствора цинка, пошедший на это титрование не учитывают. К оттитрованному раствору добавляют 20 мл насыщенного раствора фторида натрия, кипятят 2-3 мин и оставляют на четыре часа или на ночь. Затем добавляют 2-3 капли раствора ксиленолового оранжевого и оттитровывают выделившийся ЭДТА 0,02 М раствором цинка до появления малиновой окраски индикатора. Этот объем цинка, эквивалентный суммарному содержанию алюминия и титана, фиксируют и используют для расчёта содержания алюминия по приведённой ниже формуле:

$$\% \text{ сод. Al}_2\text{O}_3 = \frac{K \cdot V_{\text{Zn}} \cdot V_k \cdot T_{\text{Al}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} m_{\text{нав}}} - 0,638 \text{ Г},$$

где К - коэффициент пересчёта объёма раствора цинка, пошедшего на титрование выделившегося ЭДТА на объём ЭДТА;

V_{Zn} – объём раствора цинка, пошедший на титрование выделившегося ЭДТА, мл;

39 V_k - объём мерной колбы анализируемого раствора, куда была переведена навеска, мл;

T_{Al} - титр алюминия по раствору ЭДТА, г/мл;

$V_{\text{ал}}$ - объём аликвотной части анализируемого раствора, взятый на титрование, мл;

$m_{\text{нав}}$ - масса навески анализируемого образца, г;

Г - содержание титана в анализируемом образце, %;

0,638 – поправочный коэффициент на содержание титана в образце.

Определение никеля в растворах

Ионы никеля образуют с ЭДТА прочное внутрикомплексное соединение с соотношением компонентов 1:1, логарифм константы устойчивости $\lg\beta = 18,6$ при ионной силе 0,1 и температуре 20° С. Прямое титрование чаще всего используют в аммиачной среде с индикатором мурексидом [1]. Но даже и в этом случае вблизи точки эквивалентности рекомендуют титровать медленно, так как скорость образования комплексоната невелика. Недостатком титрования никеля в аммиачной

среде являются также помехи со стороны магния и щелочно-земельных элементов. Обратное титрование избытка ЭДТА после образования комплексоната никеля можно использовать уже при $\text{pH} \geq 3,5$. Удобнее всего использовать комплексообразование никеля при нагревании с избытком ЭДТА в ацетатном буферном растворе с $\text{pH} 5,5$ с последующим титрованием избытка ЭДТА раствором цинка или меди в присутствии ксиленолового оранжевого, как индикатора. Ионы магния и щелочно-земельных элементов в этих условиях не мешают.

Реактивы

ЭДТА 0,025 - 0,05 М раствор.

Аммиак, 25% -ный раствор.

Метиловый оранжевый.

Ксиленоловый оранжевый

Ацетатный буферный раствор с $\text{pH} 5,5$.

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я

8 К аликвотной части анализируемого раствора, содержащей около 20 мг никеля, добавляют пипеткой 20,00 мл 0,025 М стандартного раствора ЭДТА и около 50 мл воды.

Добавляют 1-2 капли индикатора метилового оранжевого и по каплям раствор аммиака до появления жёлтой окраски индикатора. Приливают 20 мл ацетатного буферного раствора с $\text{pH} 5,5$ и кипятят несколько минут. После охлаждения титруют избыток ЭДТА стандартным раствором цинка или меди, добавив 2-3 капли раствора ксиленолового оранжевого, до изменения окраски раствора из жёлтой в красную (или малиновую).

V. Методы, основанные на маскировании путём осаждения

Как уже обсуждалось, фториды могут образовывать малорастворимые устойчивые соединения, реагирующие с ЭДТА гораздо медленнее, чем определяемые элементы, или даже разрушающие образовавшиеся комплексонаты, давая осадки с фторидом, как было показано при определении алюминия. Метод осаждения мешающих элементов до титрования можно использовать, например, для устранения влияния

кальция, осаждая кальций в виде оксалата или применяя сульфид натрия, реагирующий с тяжёлыми металлами при определении жёсткости воды, маскируя их влияние.

Маскирование магния путём осаждения его гидроксида при определении жёсткости воды также позволяет определить кальций в присутствии магния.

Определение жёсткости воды

Метод заключается в том, что соли, обуславливающие жёсткость воды (кальций и магний) и образующие устойчивые комплексоны только в щелочной среде, титруются ЭДТА в сумме в среде аммиачного буферного раствора при рН 10 с индикатором эриохромовым чёрным Т. Сопутствующие ионы металлов, гидролизующиеся (рис.2) в нейтральной и кислой средах, будут мешать титрованию, мешая освобождению индикатора и приобретению голубой окраски раствора в точке эквивалентности. Часто из-за блокирования индикатора гидроксо-комплексами сопутствующих ионов (железа, алюминия, хрома, меди и др.) не удаётся установить конечную точку титрования. Поэтому возможные помехи сопутствующих ионов должны быть предварительно устранены. Небольшие количества этих элементов могут быть связаны добавлением раствора триэтанолamina или сульфида натрия. При более высоких содержаниях эти элементы отделяют, осаждая диэтилдитиокарбаминаты и отфильтровывая выпавший осадок. Только после этого в полученном растворе можно титровать соли кальция и магния.

Жёсткость воды выражают в ммоль/л и в градусах жёсткости. 1°Ж соответствует 0,5 ммоль Ca (или Mg) /л воды. Обычно для определения жёсткости берут 100 мл воды. Если на титрование 100 мл воды израсходован 1,0 мл 0,1 М ЭДТА, т.е. она содержит 1 ммоль/л кальция и магния, то её жесткость равна 2°Ж [11].

1,0 мл 0,01 М ЭДТА соответствует 0,408 мг Ca (0,561 мг CaO) или 0,243 мг Mg (0,403 мг MgO) или 0,01 ммоль суммы кальция и магния.

Вода с жёсткостью (сумма солей Ca и Mg) -

$0 \div 2$ ммоль/л считается мягкой;

2 ÷ 4 ммоль/л – средней жёсткости;

4 ÷ 6 ммоль/л – жёсткой;

свыше 6 ммоль/л ÷ очень жёсткой.

Для того, чтобы рассчитать содержание кальция и магния отдельно, надо оттитровать кальций, замаскировав магний методом осаждения в виде гидроксида. Кальций титруют ЭДТА при рН 12-13 в присутствии мурексида.

Реактивы

ЭДТА 0,025 - 0,05 М раствор.

Аммиачно-хлоридный буферный раствор с рН 10.

50 г хлорида аммония растворяют в воде, приливают 570 мл 25%-ного раствора аммиака, разбавляют до 1 л водой и перемешивают.

Триэтаноламин, разбавленный 1:3 раствор.

Эриохромовый чёрный Т (смесь)

В ы п о л н е н и е о п р е д е л е н и я

Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу ёмкостью 100 мл, прибавляют 5 мл раствора триэтанолamina, 2-3 мл аммиачного буферного раствор и около 10 мл воды, перемешивают и вводят на кончике шпателя 20-30 мг индикатора. Перемешивают и титруют раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из винно-красной в васильковую.

Определение кальция

В другой аликвотной части раствора маскируют тяжёлые металлы добавлением триэтанолamina и магний прибавлением едкого натра, без отделения осадка кальций титруют раствором ЭДТА в присутствии мурексида при рН 12-13.

Реактивы

ЭДТА, 0,025-0,05 М раствор

Триэтаноламин, разбавленный 1:3 раствор.

Едкий натр, 2 М раствор.

Мурексид (смесь).

Выполнение определения

Отбирают пипеткой 10,00 мл анализируемого раствора в коническую колбу ёмкостью 100 мл, прибавляют 5 мл раствора триэтанолamina. 2-3 мл едкого натра, разбавляют водой примерно до 25 мл, вводят 20-30 мг индикатора и титруют ЭДТА до изменения окраски раствора из розовой в сиренево-фиолетовую.

VI. Методы, основанные на выделении определяемого элемента

Как уже обсуждалось выше, выделение определяемого элемента или отделение элементов основы приходится использовать для объектов сложного состава, когда невозможно замаскировать все сопутствующие элементы. Обычно операции отделения всегда повышают трудоёмкость определения, нередко многостадийны и могут приводить к повышению погрешности определений, например, из-за соосаждения, соэкстракции и др. В то же время часто только использование операций разделения компонентов объекта анализа позволяет получить точные результаты титрования.

Определение свинца в медных сплавах и концентратах

Ионы свинца образуют устойчивый комплексопат, логарифм константы устойчивости $\lg\beta = 18,0$ при ионной силе 0,1 и температуре 20° С в слабокислой и нейтральной средах (рН 5,5-7). Высокие содержания меди, цинка, железа, обычно сопутствующие свинцу, будут, конечно, мешать его титрованию. Однако, уже при растворении пробы образца, если в раствор добавить 4-5 мл серной кислоты (1:1), выпадение белого кристаллического осадка укажет на наличие в образце свинца. Таким образом, можно отделить свинец из анализируемого раствора уже на стадии растворения. Отфильтрованный и промытый осадок сульфата свинца растворяют при нагревании в растворе уксуснокислого аммония и титруют раствором ЭДТА с подходящим индикатором (ксиленоловым оранжевым или ПАН). Метод даёт довольно точные результаты, если содержание свинца около 5% и выше.

Реактивы

Азотная кислота, конц. и разб. 1:20.

Серная кислота, разб 1:1 и 0,5 М.

Аммоний уксуснокислый, 20% -ный раствор.

ЭДТА, 0,025М раствор.

Ксиленоловый оранжевый, раствор.

Выполнение определения

Навеску образца бронзы ОЦС массой 0,9-1,0 г растворяют с добавлением HNO_3 и 50 мл воды в стакане ёмкостью 250 мл. Раствор разбавляют водой до 100 мл и оставляют до полного осаждения H_2SnO_3 . После охлаждения отфильтровывают осадок *m*-оловянной кислоты через фильтр «белая лента» и промывают его горячей разб. HNO_3 . Раствор собирают в мерную колбу ёмкостью 100 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. 50,00 мл полученного раствора переносят в стакан, ёмкостью 250 мл, добавляют 5 мл серной кислоты (1:1) при перемешивании и упаривают раствор до паров SO_3 . К раствору добавляют 100-120 мл горячей воды и нагревают до кипения. После охлаждения раствора отфильтровывают осадок PbSO_4 через складчатый фильтр «синяя лента», промывая фильтр и стакан небольшими порциями холодного 0,5 М раствора серной кислоты. Фильтр с осадком помещают в тот же стакан, где проводили осаждение, приливают 20 мл горячего раствора ацетата аммония, накрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают до начала закипания (более продолжительное кипячение приводит к потерям ацетата свинца, обладающего летучестью). Раствор в стакане разбавляют водой до 50-70 мл и после охлаждения добавляют 3-4 капли ксиленолового оранжевого и титруют раствором ЭДТА до жёлтой окраски раствора.

Определение суммы лантаноидов в фосфорсодержащих материалах

Лантаноиды и железо отделяют от фосфора, кремния и алюминия сплавлением анализируемого материала с карбонатом калия-натрия. После выщелачивания плава лантаноиды и железо отфильтровывают в виде гидроксидов, отделяя их от фосфора, кремния и алюминия, остающихся в растворе. Осадок гидроксидов растворяют, в соляной кислоте, и осаждают оксалаты, добавляя избыток раствора щавелевой кислоты. Осадок оксалатов отфильтровывают, растворяют в азотной кислоте и после нейтрализации раствора до рН 5,4-5,5 титруют лантаноиды раствором ЭДТА в присутствии ксиленолового оранжевого. Метод даёт хорошие результаты при определении $\geq 0,1\%$ лантаноидов.

Реактивы

Карбонат калия –натрия, кристаллический.

Пероксид водорода, 30%-ный раствор.

Карбонат натрия 10%-ный раствор.

Кальций хлористый, 1%-ный раствор.

Азотная кислота, конц.

Соляная кислота, разб, 1:1 и 2М.

Щавелевая кислота, 1% и 10%-ный растворы.

Аммиак, 25%-ный и 2 М раствор.

Аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор.

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Ацетатный буферный раствор с рН 5,5.

Ксиленоловый оранжевый.

Выполнение определения

Навеску анализируемого материала 0,5-1 г смешивают в платиновом тигле с 15-кратным количеством KNaCO_3 . Тигель помещают в муфельную печь, нагретую до 600-700 °С, температуру печи постепенно повышают до 950° С и выдерживают 40-50 мин. Тигель вынимают из печи, охлаждают, помещают в стакан ёмкостью 500 мл и заливают водой до объёма 200-250 мл. Стакан нагревают на песочной бане и кипятят 20-25 мин, периодически

добавляя несколько капель пероксида водорода для окисления и ускорения выщелачивания плава. Горячий раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» и тигель ополаскивают горячим раствором карбоната натрия и тем же раствором промывают 4-5 раз осадок на фильтре. В стакан, где проводили выщелачивание плава, переносят осадок гидроксидов, смывая его с фильтра небольшими порциями горячей воды, приливают 10 мл раствора соляной кислоты (1:1), промывая фильтр горячей 2 М соляной кислотой, водой и нагревают до полного растворения гидроксидов и закипания. К полученному кислому раствору приливают 2 мл 1%-ного раствора CaCl_2 и затем 20-30 мл горячего 10%-ного раствора щавелевой кислоты, по каплям при перемешивании 25%-ный раствор аммиака до начала выпадения осадка оксалатов. Раствор с осадком нагревают до кипения и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают несколько раз 1%-ным раствором щавелевой кислоты. Прорывают фильтр, смывая осадок оксалатов 10 мл азотной кислоты в стакан, где проводилось осаждение и промывают фильтр разбавленной кислотой и водой. Раствор упаривают на песочной бане в присутствии 1 мл H_2O_2 до объёма около 1 мл и переносят остаток в коническую колбу ёмкостью 200-250 мл, обмывая стенки стакана горячей водой. К раствору, содержащему не менее 1 мг лантаноидов, прибавляют 2-3 капли аскорбиновой кислоты, 20 мл буферного раствора, 3-5 капель ксиленолового оранжевого, разбавляют водой до 100 мл и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из малиновой в чисто жёлтую.

П Р И Л О Ж Е Н И Е

Таблица 1.

Логарифмы констант устойчивости этилендиаминтетраацетатов ($\lg\beta^p$)
($\mu = 0.1$)

Ион	$\lg\beta^p$	Ион	$\lg\beta^p$	Ион	$\lg\beta^p$
Ag(I)	7,3	Fe(III)	25,1	Sc(III)	23,1
Al(III)	16,1	Ga(III)	20,3	Sm(III)	17,1
Ba(II)	7,8	Hg(II)	21,8	Sn(IV)	39,8
Be(II)	10,8	In(III)	24,9	Sr(II)	8,6
Bi(III)	27,9	La(III)	15,2	Ta(V)	35,5
Ca(II)	10,7	Mg(II)	8,7	Th(IV)	23,2
Cd(II)	16,5	Mn(II)	14,0	Ti(III)	21,3
Ce(III)	18,4	Na(I)	1,7	TiO ²⁺	17,3
Ce(IV)	20,4	Nd(III)	16,6	Tl(I)	5,8
Co(II)	16,3	Ni(II)	18,6	Tl(III)	22,5
Co(III)	36	Nb(V)	41,6	V(II)	12,7
Cr(III)	24,0	Pb(II)	18,0	V(III)	25,9
Cu(II)	18,8	Pd(II)	18,5	Zn(II)	16,5
Fe(II)	14,3	Pr(III)	16,4	Zr(IV)	29,5

Таблица 2.

Коэффициенты конкурирующих реакций протонизации этилендиамитетраацетата при различных рН(р_{ау})

рН	р _{ау}	рН	р _{ау}	рН	р _{ау}	рН	р _{ау}	рН	р _{ау}
-1,00	29,30	1,75	14,40	4,50	7,44	7,25	3,04	10,00	0,45
-0,75	27,84	2,00	13,66	4,75	6,94	7,50	2,76	10,25	0,32
-0,50	26,34	2,25	12,84	5,00	6,45	7,75	2,50	10,50	0,21
-0,25	24,90	2,50	12,10	5,25	5,98	8,00	2,27	10,75	0,13
0,00	23,30	2,75	11,30	5,50	5,32	8,25	2,00	11,00	0,07
0,25	21,80	3,00	10,64	5,75	5,06	8,50	1,75	11,25	0,04
0,50	20,40	3,25	10,10	6,00	4,65	8,75	1,52	11,50	0,02
0,75	19,00	3,50	9,54	6,25	4,30	9,00	1,28	11,75	0,015
1,00	17,68	3,75	9,00	6,50	3,94	9,25	1,02	12,00	0,007
1,25	16,40	4,00	8,45	6,75	3,62	9,50	0,80	12,25	0,000
1,50	15,30	4,25	7,94	7,00	3,32	9,75	0,70	-	-

Таблица 3. Логарифмы констант устойчивости аммиакатов некоторых ионов ($\lg K_n$)

Ион	$t^{\circ}\text{C}$	μ	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$	$\lg K_6$
Ag^+	30	0,5-5,0	3,20	3,83				
Cd^{2+}	30	0,5-5,0	2,65	2,10	1,44	0,93	-0,32	-1,66
Co^{2+}	30	0,5-5,0	2,11	1,63	1,05	0,76	0,18	-0,62
Cu^{2+}	30	0,5-5,0	4,15	3,50	2,89	2,13	-0,5	
Fe^{2+}	20-30	0,5-5,0	1,4	0,8				
Hg^{2+}	22	2,0	8,8	8,7	1,00	0,78		
Mg^{2+}	22	2,0	0,23	-0,15	-0,42	-0,7	--0,95	-1,3
Mn^{2+}	20-30	-	0,8	0,5				
Ni^{2+}	30	0,5-5,0	2,79	2,24	1,73	1,19	0,75	0,03
Zn^{2+}	30	0,5-5,0	2,37	2,44	2,50	2,15		

1

Таблица 4.

Условные константы устойчивости ($\lg\beta^y$) этилендиаминтетраацетатов при различных рН $(\mu = 0,1, t^{\circ}\text{C} = 18-25^{\circ}\text{C}, C = 10^{-2}\text{M})$

MeY	рН													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
AgY ³⁻				0,90	1,84	2,90	4,04	5,0	6,0	6,84	7,18	6,93	5,83	3,99
AlY ⁻		3,21	5,61	7,71	9,59	10,54	8,93	6,90	4,90	2,75	0,19			
BaY ²⁻				0,10	1,35	3,12	4,50	5,50	6,50	7,35	7,73	7,77	7,55	6,24
BeY ²⁻		0,06	3,56	5,46	6,63	7,34	7,48	6,17	5,71	5,15	3,79	1,38		
BiY ⁻		9,80	13,86	15,88	17,10	18,00	18,77	14,40	11,41	8,37	5,25	2,20		
CaY ²⁻				0,42	2,35	4,20	6,00	8,40	9,40	10,25	10,62	10,59	9,63	9,16
CdY ²⁻		0,40	3,95	5,90	8,10	10,00	11,80	14,19	15,12	15,53	14,60	12,91	10,34	7,42
CeY ⁻		0,40	4,90	7,80	10,00	11,90	13,70	16,10	16,96	17,06	16,69	13,20	10,26	7,27
CeY	0	1,06	3,80	4,70	4,82	4,36	3,34	1,58						
CoY ²⁻	0,40	3,93	6,05	7,95	9,80	11,60	13,00	14,00	14,93	15,41	14,87	12,99	10,98	8,98
CrY ²⁻	7,32	10,98	13,43	15,36	15,97	17,04	16,57	16,30	15,47	14,35	12,73	10,79	8,80	6,80
CuY ²⁻	2,80	6,34	8,50	10,44	12,29	13,90	13,80	12,80	11,80	10,66	9,15	7,71	5,35	2,80
FeY ²⁻		0,93		6,41	8,80	9,80	11,13	12,21	12,75	12,34	11,67	10,55		
FeY ⁻	7,65	11,60	13,11	13,30	13,20	13,01	12,51	11,97	11,84	11,62	10,99	10,04		
LaY ⁻	0,84	4,60	7,30	9,40	11,30	13,10	14,50	14,95	15,68	15,00	13,25	10,64	7,30	4,30

MgY ²⁻				0,53	2,23	4,00	5,40	6,40	7,38	8,03	6,83	5,22	4,02	2,99
MnY ²⁻		1,60	4,15	5,65	7,50	9,30	10,70	11,70	12,70	13,55	13,03	12,20	10,66	8,66
NiY ²⁻	2,82	6,33	8,43	10,28	12,13	13,92	15,32	16,32	17,09	17,16	16,28	14,58	12,59	10,59
PbY ²⁻	1,80	5,33	7,40	8,78	9,64	10,50	10,91	10,93	11,08	11,52	11,82	11,88	11,21	8,96
ScY ⁻	5,10	9,60	12,49	14,34	14,50	14,30	13,70	12,70	11,54	9,92	7,87	5,84	3,83	1,83
SrY ²⁻				0,45	2,13	3,90	5,30	6,30	7,30	8,15	8,53	8,56	8,30	6,34
SnOHY ⁻	19,76	21,65	21,62	20,82	19,92	18,52	16,92	14,92	10,77	8,15	5,21			
ThY	1,20	5,20	9,20	12,51	13,55	13,20	11,26	8,92	6,56	4,56	2,36			
TiY ⁻	3,27	7,59	9,81	10,88	11,20	11,00	10,12	8,40	6,44	4,29	1,74			
TlY ³⁻						1,10	2,50	3,50	4,50	5,35	5,73	5,78	5,72	5,59
TlY ⁻	5,53	7,98	8,70	8,75	10,02	10,66	10,51	9,59	8,61	7,46	5,84	3,91	1,91	
ZnY ²⁻	0,50	4,00	6,20	8,14	10,00	11,80	13,20	14,11	13,88	12,75	11,14	9,22	6,90	4,17
ZrY	8,04	8,71	7,63	5,83	3,73	1,53								

Таблица 5. Некоторые универсальные металлоиндикаторы для комплексометрического титрования.

Индикатор	Элемент	pH титрования	Изменение окраски	Буферный раствор
ЭХЧ	Cd	6,8-11,5	красная-синяя	аммиачный
	Zn,Pb	8-10	красная-синяя	аммиачный
	Mg	10	красная-синяя	аммиачный
	Mn	8-10	красная-синяя	аммиачный, аскорбиновая к-та
	Zn	7-10	красная-синяя	аммиачный
	Zr	0,5-2М HCl	сине-фиолетовая -розовая	раствор HCl, 100°C
ПАН	Bi	1-3	красная-жёлтая	раствор HNO ₃
	Cd	6	красная-жёлтая	ацетатный
	Cu	3-4	красная жёлтая	ацетатный
	Cu	10	фиолетовая-жёлтая	аммиачный
	In	2,5	красная-жёлтая	ацетатный
	Ni	4-5	розовая-жёлтая	ацетатный, 70° С
	Zn	5-7	розовая жёлтая	ацетатный
ПКФ	Bi	2 - 3	синяя--жёлтая	раствор HNO ₃
	Cd	10	синяя - красновато-пурпурная	аммиачный
	Cu	5 - 6,3	синяя - жёлтая	ацетатный
	Cu	6 - 7	синяя - жёлто-зелёная	пиридин
	Cu	9,3	синяя - пурпурная	аммиачный

ПКФ	Ga Pb Th	3,8	синяя – жёлтая синяя – жёлтая красная--жёлтая	ацетатный уротропин раствор HNO ₃
КО	Bi Cd Co Cu Fe(III) Hg(II) Pb PЗЭ Sc Th Zn Zr	1 - 3 5 - 6 5 - 6 4 - 6 1 - 1,5 5 - 6 5 - 6 4,5 - 6 2,2 - 5 1,6 - 3,5 5 - 6 1M HCl	красная-жёлтая розовая жёлтая красно-фиолетовая - жёлтая красно-фиолетовая - жёлтая (зелёная) сине-фиолетовая – жёлтая пурпурная – жёлтая красно-фиолетовая - жёлтая красная - жёлтая красная - жёлтая розовая -жёлтая красная—жёлтая красная – жёлтая	раствор HNO ₃ уротропин уротропин, о-фенантролин уротропин или ацетатный раствор HNO ₃ , 60° С уротропин ацетатный ацетатный раствор HNO ₃ или ацетатный раствор HNO ₃ ацетатный 60 °С

Мурексид	Ca	≥ 10	розовая--фиолетовая	раствор NaOH
	Co	8-10	жёлтая – фиолетовая	аммиачный
	Cu	4	оранжевая--красная	ацетатный
	Mn	7-8	жёлтая—фиолетовая	ацетатный
	Mn	10	оранжевая—красная	ацетатный
	Ni	8,5-11,5	жёлтая—пурпурная	аммиачный
	Sc	2,6	жёлтая—фиолетовая	раствор HCl
	Zn	8-9	розовая--фиолетовая	аммиачный, моноэтаноламин

Примечание. РЗЭ –редкоземельные элементы; ЭХЧ Т – эриохромовый чёрный Т, ПАН - 1-(2-пиридилазо)-2- нафтол; КО – ксиленоловый оранжевый; ПКФ - пирокатехиновый фиолетовый. пиридилазо)-2- нафтол; КО – ксиленоловый оранжевый; ПКФ - пирокатехиновый фиолетовый.

Таблица 6. Логарифмы коэффициентов конкурирующей реакции
($\lg \alpha_{\text{HInd}}$) металлоиндикаторов

$\lg \alpha_{\text{HInd}}$ при pH	Мурексид	ЭХЧ	ПКФ	ПАН	КО
1	--	--	26,3	--	29,9
2	--	--	23,3	--	25,0
3	--	--	20,3	9,2	20,5
4	--	10,2	17,3	8,2	17,1
5	--	7,9	14,3	7,2	14,1
6	7,7	6,0	11,3	6,2	11,1
7	5,7	4,6	8,3	5,2	8,8
8	3,7	3,6	5,7	4,2	6,7
9	1,9	2,6	3,5	3,2	4,7
10	0,7	1,6	1,9	2,2	2,9
11	0,1	0,7	0,8	1,2	1,3 0,5
12	--	0,1	0,2	0,4	

Таблица 7. Логарифмы условных констант устойчивости ($\lg\beta^y_{MeInd}$)

КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С МЕТАЛЛОИНДИКАТОРАМИ

Me	Инди- катор	Величина $\lg\beta^y_{MeInd}$ при pH						
		1	2	3	4	5	6	7
Al ³⁺	ПКФ	--	--	1,9	3,4	5,2	8,0	11,0
Bi ³⁺	КО	4,0	5,4	6,8	--	--	--	--
Bi ³⁺	ПКФ	3,0	4,5	6,8	9,8	12,8	15,8	18,8
Ca ²⁺	ЭХЧ Т	--	--	--	--	--	--	0,8
Co ²⁺	ПКФ	--	--	--	--	--	--	2,9
Mg ²⁺	ЭХЧ Т	--	--	--	--	--	1,0	2,2
Mn ²⁺	ПАН	--	--	--	--	1,3	2,3	3,3
Mn ²⁺	ПКФ	--	--	--	--	--	--	1,8
Cu ²⁺	ПАН	--	--	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8
Cu ²⁺	ПКФ	--	--	--	1,6	3,6	5,7	8,2
Cu ²⁺	Мур	--	--	--	--	--	6,4	8,2
Ni ²⁺	ПАН	--	--	3,5	4,5	6,0	7,9	9,9
Ni ²⁺	ПКФ	--	--	--	--	--	--	3,3
Hg ²⁺	КО	--	--	--	--	7,4	9,0	--
Pb ²⁺	ПКФ	--	--	--	--	--	4,7	6,7
Pb ²⁺	КО	--	--	4,2	4,8	7,0	8,2	--
Th ⁴⁺	КО	3,6	4,9	6,3	--	--	--	--
Th ⁴⁺	ПКФ	--	2,3	3,8	6,1	9,1	12,1	15,1
Zn ²⁺	ЭХЧ Т	--	--	--	2,7	5,0	6,9	8,3
Zn ²⁺	ПКФ	--	--	--	--	--	--	3,6
Zr ⁴⁺	ПКФ	2,7	4,4	7,1	10,1	13,1	16,1	19,1

Продолжение табл.7

Me	Инди- катор	Величина $\lg\beta_{MeInd}^y$ при pH					
		8	9	10	11	12	13
Al ³⁺	ПКФ	13,6	15,8	17,4	18,6	19,1	--
Bi ³⁺	КО	--	--	--	--	--	--
Bi ³⁺	ПКФ	21,4	23,6	25,2	26,3	26,9	27,1
Ca ²⁺	ЭХЧ	1,8	2,8	3,8	4,7	5,3	5,4
Co ²⁺	ПКФ	4,5	5,9	7,1	8,2	8,8	9,0
Mg ²⁺	ЭХЧ	3,4	4,4	5,4	6,3	6,9	7,0
Mn ²⁺	ПАН	4,3	5,5	7,0	9,0	10,6	11,4
Mn ²⁺	ПКФ	3,4	4,6	5,5	6,3	6,9	7,1
Cu ²⁺	ПАН	11,8	12,8	13,8	14,8	15,6	16,0
Cu ²⁺	ПКФ	10,8	13,0	14,6	15,7	16,3	16,5
Cu ²⁺	Мур	10,2	12,2	13,6	15,8	17,9	--
Ni ²⁺	ПАН	11,9	13,9	15,9	17,9	19,5	20,3
Ni ²⁺	ПКФ	4,9	6,3	7,5	8,6	9,2	9,4
Pb ²⁺	ПКФ	8,4	9,8	11,4	12,5	13,1	13,3
Th ⁴⁺	ПКФ	17,7	19,9	21,5	22,6	23,2	23,4
Zn ²⁺	ЭХЧ	9,3	10,4	11,9	13,6	14,8	15,0
Zn ²⁺	ПКФ	5,3	6,9	8,5	9,6	10,2	10,4
Zr ⁴⁺	ПКФ	21,7	23,9	25,5	26,6	27,2	27,4

Примечание. ЭХЧ – эриохромовый чёрный Т, ПАН - 1-(пиридилазо)-2-нафтол; КО – ксиленоловый оранжевый; ПКФ - пирокатехиновый фиолетовый.

Решение типовых задач

Задача 1. Навеску латуни, массой 0,5200 г растворили в азотной кислоте, затем добавили 5 мл серной кислоты (1:1) и упарили до паров серной кислоты. После охлаждения к смеси добавили 100 мл воды и довели до кипения. Спустя 2 ч осадок сульфата свинца отфильтровали через фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в мерную колбу ёмкостью 500 мл. Осадок сульфата промыли несколько раз подкисленной водой, собирая промывные воды в ту же мерную колбу. Фильтр с осадком поместили в стакан, где проводили растворение, прилили раствор уксуснокислого аммония и нагрели до начала закипания. После охлаждения раствора с фильтром добавили индикатор и оттитровали свинец 0,0200 М раствором ЭДТА, израсходовав 7,80 мл раствора титранта. Раствор в мерной колбе ёмкостью 500 мл разбавили водой до метки, перемешали и в аликвотной части его 25,00 мл оттитровали сумму цинка и меди в присутствии ацетатного буфера, израсходовав 17,80 мл раствора 0,0200 М ЭДТА. В другой аликвотной части 25,00 мл ионы меди связали добавлением раствора тиосульфата натрия и оттитровали цинк в присутствии ацетатного буфера, израсходовав 9,80 мл того же раствора титранта. Рассчитать содержание свинца, цинка и меди в образце латуни.

Р е ш е н и е. Содержание свинца рассчитываем по формуле:

$$\% \text{Pb} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{1\text{ЭДТА}} \cdot \text{Э}_{\text{Рb}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав}}} \quad C_{\text{ЭДТА}} \text{ -- концентрация ЭДТА, М}$$

$V_{1\text{ЭДТА}}$ -- объём ЭДТА, пошедший на титрование свинца, мл;

$\text{Э}_{\text{Рb}}$ - значение молярной массы эквивалента свинца;

$m_{\text{нав}}$ - масса навески латуни, г;

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\frac{0,0200 \cdot 7,80 \cdot 207,2 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5200} = 6,22\% \text{ Pb.}$$

Для расчёта содержания меди, используем формулу расчёта:

$$\% \text{Cu} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot (V_2 \text{ ЭДТА} - V_3 \text{ ЭДТА}) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot \text{Э}_{\text{Cu}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot 1000 \cdot m_{\text{нав}}} ; \text{ где}$$

$V_{\text{м.к.}}$ – объём мерной колбы, мл;

V_2 -- объём ЭДТА, пошедший на титрование суммы меди и цинка, мл;

V_3 - объём ЭДТА, пошедший на титрование цинка, мл;

$V_{\text{ал}}$ - объём аликвотной части раствора, взятой для титрования;

Э_{Cu} - значение молярной массы эквивалента меди;

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\% \text{Cu} = \frac{0,0200 \cdot (17,10 - 9,80) \cdot 63,55 \cdot 500 \cdot 100}{25,00 \cdot 1000 \cdot 0,5200} = 35,69 \% \text{Cu.}$$

Расчёт содержания цинка производим по формуле:

$$\% \text{Zn} = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_3 \text{ ЭДТА} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot \text{Э}_{\text{Zn}} \cdot 100}{V_{\text{ал}} \cdot 1000 \cdot m_{\text{нав}}},$$

подставляя данные задачи, получаем:

$$\frac{0,0200 \cdot 9,80 \cdot 65,39 \cdot 500 \cdot 100}{25,00 \cdot 1000 \cdot 0,5200} = 49,29 \% \text{Zn.}$$

59

Задача 2. Вычислить условную константу образования комплексоната никеля в буферном растворе, содержащем 0,05 М NH_3 и 0,10 М NH_4Cl .

Р е ш е н и е. Из табл.3 Приложения находим $\lg K_i$ для каждого из шести комплексных соединений, образуемых Ni^{2+} с аммиаком и вычисляем K_i :

$$\lg K_1 = 2,79 ; K_1 = 6,1 \cdot 10^2$$

$$\lg K_2 = 2,24; K_2 = 1,75 \cdot 10^2$$

$$\lg K_3 = 1,73; K_3 = 54$$

$$\lg K_4 = 1,19; K_4 = 15,5$$

$$\lg K_5 = 0,75; K_5 = 5,65$$

$$\lg K_6 = 0,03; K_6 = -0,03$$

Для вычисления α_{Ni} в аммиачном буферном растворе, содержащем 0,05 М NH_3 , принимаем $[NH_3] = C_{NH_3}$ и вычисляем α_{Ni} по формуле:

$$\alpha_{Ni} = 1 / (1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2 + K_1K_2K_3[NH_3]^3 + \dots + K_1K_2K_3K_4K_5K_6[NH_3]^6);$$

произведя вычисления, получаем: $\alpha_{Ni} = 7,85 \cdot 10^{-4}$.

Так как $K^a_{NH_4^+} = 5 \cdot 10^{-10}$, значение рН аммиачного буферного раствора:

$$[H^+] = K^a_{NH_4^+} \cdot C_{K-тыл} / C_{осн} = 1 \cdot 10^{-9}; \text{ рН} = 9.$$

Из табл.2 Приложения находим $\rho\alpha_Y$ при рН 9, равное 1,28.

Значение $\alpha_Y = 5,1 \cdot 10^{-2}$.

Из табл.1 Приложения находим $\lg \beta^T_{NiY} = 18,6$ и $\beta^T_{NiY} = 3,95 \cdot 10^{18}$.

Теперь по формуле: $\beta^Y_{NiY} = \beta^T_{NiY} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{Ni}$ вычисляем условную константу образования комплексоната никеля:

$$\beta^Y_{NiY} = 3,95 \cdot 10^{18} \cdot 5,1 \cdot 10^{-2} \cdot 7,85 \cdot 10^{-4} = 1,61 \cdot 10^{14}. \text{ Ответ: } 1,61 \cdot 10^{14}.$$

Задача 3. Рассчитать значения рNi при добавлении нижеперечисленных количеств ЭДТА, выраженных в процентах от стехиометрического количества, в условиях Задачи 2, если исходная концентрация никеля составляла $1 \cdot 10^{-3}$ М: 0; 50; 90; 99; 99,9; 100; 100,1; 101 и 110%. Разбавление не учитывать.

Решение.

До наступления конечной точки титрования $C_{Me} = C^0_{Me} (1-F)$, где C^0_{Me} - начальная концентрация ионов металла, а F – прибавленное количество титранта, выраженное в долях его стехиометрического количества. В точке эквивалентности

$$C_{Me} = C^0_Y = \sqrt{\frac{C^0_{Me}}{\beta_{MeY}}}; \text{ После достижения точки эквивалентности:}$$

$$C_Y = C^0_{Me}(F-1) \text{ и по уравнению на с. 24 : } C_{Me} = \frac{1}{(X-1) \cdot \beta^Y_{MeY}} \text{ или}$$

$$[Me] = \frac{1}{(X-1) \cdot \beta^Y_{MeY}}.$$

Во всех точках $pNi = \rho\alpha_{Ni} - \lg C_{Me}$, т.е.

$$\text{т. 0. } \alpha_{Ni} = 7,85 \cdot 10^{-4}; pNi = \rho\alpha_{Ni} - \lg C_{Me} = 3,11 - \lg C_{Me}.$$

Итак, в т. 0 титранта $pNi = 3,11+3 = 6,11$.

$$\text{В т. 50: } C_{Ni} = \frac{0,001 \cdot 100 - 0,001 \cdot 50}{100} = 5 \cdot 10^{-4}; \quad pNi = 3,11+3,3 = 6,41;$$

$$\text{В т. 90: } C_{Ni} = \frac{0,001 \cdot 100 - 0,001 \cdot 90}{100} = 1 \cdot 10^{-4}; \quad pNi = 3,11+4,0 = 7,11;$$

$$\text{В т. 99; } C_{Ni} = \frac{0,001 \cdot 100 - 0,001 \cdot 99}{100} = 1 \cdot 10^{-5}; \quad pNi = 3,11+5,0 = 8,11;$$

$$\text{В т. 100; } C_{Ni} = \sqrt{\frac{0,001}{1,61 \cdot 10^{14}}} = 2,49 \cdot 10^{-9}; \quad pNi = 3,11+8,6 = 11,71;$$

$$\text{В т. 100,1; } C_Y = \frac{0,001 \cdot 0,1}{100} = 1 \cdot 10^{-6}; \quad C_{NiY} = C_{Me}^0 = 10^{-3};$$

$$C_{Ni} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,61 \cdot 10^{14}} = 6,2 \cdot 10^{-12}; \quad pNi = 3,11 + 11,21 = 14,32.$$

$$\text{В т. 101; } C_Y = \frac{0,001 \cdot 1}{100} = 1 \cdot 10^{-5}; \quad C_{Ni} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-5} \cdot 1,61 \cdot 10^{14}} = 6,2 \cdot 10^{-13};$$

$$pNi = 3,11 + 12,21 = 15,32.$$

$$\text{В т. 110; } C_Y = \frac{0,001 \cdot 10}{100} = 1 \cdot 10^{-4}; \quad C_{Ni} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,61 \cdot 10^{14}} = 6,2 \cdot 10^{-14};$$

$$pNi = 3,11 + 13,21 = 16,32.$$

61

Задача 4. Найти теоретическую погрешность титрования 10^{-3} М раствора магния при рН 10 в присутствии эриохромового чёрного Т в качестве индикатора, предполагая два способа фиксирования конечной точки титрования: а) 9% и б) 91% индикатора превратились из $MgInd^-$ в $Hind^{2-}$. Разбавление и гидролиз магния не учитывать.

Р е ш е н и е. Из табл. 1 и 2 Приложения и табл.2 находим:

$$\lg \beta^y_{MgY} = 8,7 - 0,45 = 8,25; \quad \beta^y_{MgY} = 1,8 \cdot 10^8; \quad \lg \beta^y_{MgInd} = 5,44$$

Окраска металлоиндикатора изменяется в пределах $5,44 \pm 1$, т.е. 4,44 - 6,44. В точке эквивалентности

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{C^0}{\beta^y_{MgY}}} = \sqrt{\frac{10^{-3}}{1,8 \cdot 10^8}} = 2,36 \cdot 10^{-6}; \quad \text{Откуда } pMg = 5,63.$$

а) При превращении индикатора на 9% по уравнению $pMe = \lg \beta^y_{MgInd} - \lg \frac{[MeInd]}{C_{Ind}} = 5,44 - 1,00$, находим, что $pMg = 4,44$, т.е. конечная точка

титрования наступает раньше, чем точка эквивалентности – погрешность титрования отрицательна.

$$C_{Mg} = C^0(1-F) + C_Y \rightarrow 1-F = \frac{C_{Mg}}{C^0} - \frac{1}{\beta_{MgInd}^y \cdot C_{Mg}} = \frac{3,6 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} - \frac{1}{5,6 \cdot 10^9 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}} = 0,036;$$

Погрешность титрования равна: -3,6%.

б) При 91%-ном превращении индикатора ($\lg \frac{[MeInd]}{C_{Ind}} = -1,005$) $pMg = (5,44+1,00) 6,44$; $C_{Mg} = 3,6 \cdot 10^{-7}$. Конечная точка титрования наступает после точки эквивалентности, когда в растворе избыток ЭДТА.

$$C_Y = \frac{C^0}{\beta_{MgY}^y \cdot C_{Mg}} = \frac{10^{-3}}{1,7 \cdot 10^8 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}} = 1,63 \cdot 10^{-5}; \text{ Тогда}$$

$$C_Y = C^0(F-1) + C_{Mg} \text{ и } (F-1) = \frac{1,63 \cdot 10^{-5} - 3,6 \cdot 10^{-7}}{10^{-3}} = 0,0163;$$

Погрешность титрования равна: +1,6%.

Задачи для самостоятельного решения

1. Раствор ЭДТА приготовили растворением около 3,0 г $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ примерно в 1 л воды. Рассчитать концентрацию этого раствора в м-экв/л, если на титрование 15,00 мл стандартного раствора 0,0105 М раствора Mg^{2+} в среднем затрачено 20,05 мл раствора титранта. Ответ: 0,00786 М.

2.* На титрование 50,00 мл раствора, содержащего железо (II) и железо (III), потребовалось 13,70 мл 0,0120 М раствора ЭДТА при pH 2,0 и 29,60 мл при pH 6,0. Рассчитать концентрацию каждого из компонентов раствора в мг/мл. Ответ: Fe(III)- 183,6 мг/мл; Fe(II)- 213,1 мг/мл.

3.* Сульфат, содержащийся в 1,515 г пробы, осадил методом гомогенного осаждения, добавив 50,00 мл 0,0264 М раствора $VaЭДТА$, и медленно подкислили для освобождения ионов Va^{2+} . По окончании осаждения к раствору добавили буферный раствор до pH 10 и разбавили в мерной колбе до 250 мл. На титрование 25,00 прозрачного раствора потребовалось 28,70 мл стандартного 0,0154 М раствора Mg^{2+} . Рассчитать процентное содержание $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в пробе. Ответ: 93,9%.

4. Найти концентрацию Ca и pCa при титровании 0,0500 М раствора CaCl₂ ЭДТА при условиях: К 50,00 мл раствора CaCl₂ добавлено 24,98; 25,00 и 25,02 мл раствора ЭДТА. pH =12. Ответ: т.24,98 мл – [Ca²⁺] = 2,67.10⁻⁵; pCa 4,57; т.25,0 мл - [Ca²⁺] = 7,13.10⁻⁷; pCa 6,15; т.25,02 мл – 1,91.10⁻⁸; pCa 7,72.

5. Вычислить долю не связанного в комплекс цинка в присутствии буферных растворов, содержащих аммиак (pK^b= 4,7) и иона аммония с общей концентрацией 0,1 М при pH 8, 9, 10, 11. Рассчитать кривые титрования цинка раствором ЭДТА при этих pH, исходя из общей концентрации цинка 10⁻³ М. Для расчёта использовать значения степени оттитрованности: 0; 50; 91; 99; 99,9; 100; 100,1; 101; 110%.

Ответ: pH =8 : т. 99,9 - pZn 6,7; т.100 - pZn 9,12; т. 100,1 – pZn 11,24.

6. Используя табличные данные и данные для кривых титрования, полученные в предыдущей задаче, найти индикаторную погрешность при титровании цинка в присутствии эриохромового чёрного Т при pH 8, 9, 10 и 11. Предполагается, что за конечную точку титрования принимают момент, соответствующий превращению половины всего количества индикатора в ZnInd⁺.

7.* Построить кривую титрования 50,00 мл 0.01 М раствора Sr²⁺, 0,0200 М раствором ЭДТА в буферном растворе с pH 11. Рассчитать pSr после добавления 0,0; 10,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00; 30,00 мл титранта. Ответ: т.0,0 - pSr 2

мл ЭДТА	pSr	мл ЭДТА	pSr
10,00	2,30	25,1	6,13
24,0	3,57	26,0	7,13
24,9	4,57	30,0	7,81
25,0	5,35		

8. Вычислить изменение pCo вблизи точки эквивалентности при титровании 0,01 М раствора кобальта 0,01 М раствором ЭДТА при pH 10, не учитывая разбавления раствора. Ответ: от 4 до 11,73.

9. В каком интервале значений pMg может находиться pT металлохромного индикатора при титровании $0,015$ М раствора хлорида магния $0,01$ М раствором ЭДТА в присутствии $0,1$ М NH_3 и $0,1$ М NH_4Cl ? Разбавление раствора не учитывать. Ответ: от $4,82$ до $5,4$.

10. К 75 мл $0,01$ М раствора хлорида кальция, содержащего ацетатную буферную смесь с pH $4,5$, добавлено 25 мл $0,03$ М раствора ЭДТА. Найти равновесную концентрацию кальция в этом растворе. Ответ: $2,04 \cdot 10^{-3}$ М.

11. К 100 мл $1 \cdot 10^{-3}$ нитрата свинца, содержащего $0,01$ М сильной кислоты, добавлено 50 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЭДТА. Найти равновесную концентрацию свинца в этом растворе. Ответ: $5,5 \cdot 10^{-4}$ М.

12. Рассчитать pFe при условии, что к 50 мл $0,025$ М раствора хлорида железа(III) добавлено $25,05$ мл $0,05$ М раствора ЭДТА в присутствии $0,1$ М сильной кислоты. Ответ: $4,73$.

Литература

1. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М., «Химия», 1970. 360 с.
2. *Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны. М., «Химия», 1970, 417 с.
3. *Дятлова Н.М., Тёмкина В.Я., Колпакова И.Д., Попов К.И.* Комплексоны и комплексоны металлов. М., «Химия», 1988, 544 с.
4. *Юрист Н.М., Талмуд М.М., Зайцев П.М.* // Ж. аналит. химии, 1985, т.40, в.7. с.1157-1183.
5. *Perrin D.D.* Masking and Demasking of Chemical Reactions. New York, Wiley Interscience, 1970.
6. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. т.1, М., Мир, 1979, 480 с.
7. *Бусев А.И., Тупцова В.Г., Иванов В.М.* Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М., «Химия», 1966. 410 с.
8. *Поляк Л.Я., Башкирова И.С.* // Журн. аналит. химии. 1966. Т. 21. № 6. С. 682.
9. *Бусев А. И., Чжан Фань* // Журн. аналит. химии. 1959. Т. 14. № 4. С. 445.
10. Ускоренные химические методы определения порообразующих элементов. Инструкция НСАМ. ВИМС, 1976. 55 с.
11. ГОСТ 31865-2012. Вода. Единицы жёсткости.

Содержание

Введение	2
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ	
ДИНАТРИЕВОЙ СОЛИ.....	5
СВОЙСТВА ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОВ.....	7
ПРИМЕНЕНИЕ ЭДТА В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ.....	10
<i>Качественный анализ. Количественный анализ</i>	10
<i>Необходимые условия титрования ЭДТА и возможности их</i>	
<i>реализации</i>	11
<i>1.Стехиометричность реакции.....</i>	11
<i>2.Условия протекания реакции до конца.....</i>	11
<i>3.Кинетика образования комплексонов.....</i>	13
<i>4.Установление конечной точки титрования. Металлоиндикаторы</i>	14
<i>Способы титрования ЭДТА.....</i>	20
<i>1.Прямое титрование.....</i>	21
<i>2.Обратное титрование.....</i>	21
<i>3.Вытеснительное титрование.....</i>	22
<i>4.Косвенное титрование.....</i>	22
<i>Погрешность титрования ЭДТА</i>	23
<i>Селективность титрования ЭДТА.....</i>	24
<i>1.Титрование в кислой среде</i>	24
<i>2. Маскирование путём комплексообразования.....</i>	25
<i>3.Маскирование путём окисления-восстановления.....</i>	27
<i>4.Методы обратного титрования для определения кинетически</i>	
<i>инертных ионов.....</i>	28
<i>5. Образование смешаннолигандных соединений.....</i>	28
<i>6. Отделение определяемого иона.....</i>	28
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	29
<i>Приготовление и стандартизация растворов ЭДТА.....</i>	29
<i>I.Методы, основанные на титровании в кислой среде.....</i>	30

Определение железа в рудах	31
Определение циркония.....	32
II. Методы, основанные на изменении степени окисления определяемого иона.....	33
Определение молибдена в виде комплексоната Mo(V).....	33
III. Методы, основанные на образовании смешаннолигандных комплексов.....	35
Определение титана в сплавах.....	35
IV. Методы обратного титрования для определения кинетически инертных ионов	37
Определение алюминия.....	37
Определение никеля в растворах.....	39
V. Методы, основанные на маскировании путём осаждения	40
Определение жёсткости воды.....	41
Определение кальция.....	42
VI. Методы, основанные на выделении определяемого элемента...	43
Определение свинца в медных сплавах и концентратах.....	43
Определение суммы лантаноидов в фосфорсодержащих материалах....	45
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	47
Решение типовых задач.....	58
Задачи для самостоятельного решения.....	58
Литература.....	65