## § 5.5 Комплесометрическое титрование

**Сущность метода**. В основе методов комплексометрического титрования лежат реакции образования прочного комплексного соединения при взаимодействии реагента с определяемым компонентом. Критерием необратимости аналитической реакции служит константа устойчивости комплексного соединения *K*уст. Реакции комплексообразования могут использоваться в титриметрическом анализе, если отвечают требованиям:

* протекают необратимо, то есть в ходе взаимодействия образуется комплекс для которого *K*уст > 108; прочность комплексных соединений сильно зависит от условий проведения аналитической реакции (концентрации реактивов, рН, температуры);
* обладают высокой скоростью (данное требование выполняется не всегда, поэтому титрование часто выполняют путём обратного титрования);
* протекают строго стехиометрично;
* для фиксации КТТ существуют надёжные способы.

Одним из методов комплексометрии является **меркуриметрия**, основанная на реакции образования малорастворимых комплексных солей ртути (II). Реактивами в данной методике являются соли ртути Hg(NO3)2, Hg(ClO4)2 , а определяемыми ионами: Clˉ, Brˉ, SCNˉ, CNˉ и др. Меркуриметрия используется при определении анионного состава растворов, однако вследствие токсичности реактивов применяется редко.

Наиболее часто в комплексометрии используют реактивы, которые называют **комплексонами**, способные формировать устойчивые комплексы с катионами металлов.

Комплексоны – это органические вещества, относящиеся к полиаминополикарбоновым кислотам и способные образовывать с катионами двух-, трёх- и четырёхвалентными металлами прочные координационные соединения. При этом комплексон является поливалентным лигандом, образующим с катионом металла несколько химических связей. Такие комплексы имеют циклическое строение и называются *хелатами* (от лат. “*chelate”* ‒ клешня).

* Метод комплексометрического титрования, в котором используются комплексоны, называют **комплексонометрией** (или **хелатометрией**).

Достоинством комплексонометрии является возможность определения катионов большинства металлов (более 60 различных катионов). Большинство комплексонов нетоксичны, некоторые из них даже находят применение в фармацевтической и пищевой промышленности.

### 5.5.1 Комплексонометрия

* **Сущность метода** – комплексонометрическое титрование основано на реакциях образования прочных комплексных соединений между катионами металлов, являющихся *комплексообразователями* и хелатообразующими органическими соединениями, называемыми *комплексонами*.
* **Определяемые** **вещества**: катионы двух-, трёх- и четырёхвалентных металлов (Сa2+, Mg2+, Zn2+, Pb2+, Cu2+, Al3+, Fe3+ и т.д.).
* **Реактивы и стандартные вещества**. В качестве титрантов используют стандартизированные или приготовленные из фиксанала растворы комплексонов (наиболее часто комплексон III). Титр растворов устанавливают по стандартным растворам ZnCl2, MgCl2, MgSO4.

В аналитической практике обычно используют *комплексон III* или *трилон Б*, который представляет собой двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (сокращённо: Na-ЭДТА или Na2[H2Y]):



Комплексные соединения, образуемые при взаимодействии катионов металлов с комплексонами, называют *комплексонатами*. В комплексоне III шесть донорных атомов: два атома азота и четыре атома кислорода (по одному в каждой карбоксильной группе). Взаимодействие трилона Б с катионом двухвалентного металла происходит в соответствии со схемами:

+  → +  (5.1)



Устойчивость комплексонатов металлов зависит от рН раствора. Значения рН и условных констант устойчивости *K*уст. комплексонатов для некоторых металлов приведены в таблице 5.2.

**Таблица 5.2 Условные константы устойчивости комплексонатов некоторых металлов.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Комплексный анион [MeY]n‒ | *K*уст. | рН |
| [FeY]‒ | 2,0∙1013 | 4 |
| [AlY]‒ | 3,5∙1010 | 6 |
| [CuY]2‒ | 7,9∙1013 | 6 |
| [ZnY]2‒ | 1,3∙1014 | 8 |
| [MgY]2‒ | 1,1∙108 | 10 |
| [CaY]2‒ | 4,2∙1010 | 11 |
| [PbY]2‒ | 7,6∙1011 | 12 |

Протекание аналитической реакции (5.1) сопровождается образованием катионов водорода и изменением характера среды раствора. Поэтому для поддержания нужного значения рН реакцию проводят в присутствии *буферных растворов*.

* **Буферными** **растворами**, называют смеси, сохраняющие рН при добавлении небольших количеств кислоты или щёлочи, а также при разбавлении.

В состав буферной системы входят сильный и слабый электролиты с одноимённым ионом. Различают:

* *кислые буферные смеси* на основе слабой кислоты и её соли,
* *оснóвные буферные смеси* на основе слабого основания и его соли.

В таблице 5.3 приведены примеры буферных систем, используемых в аналитической практике.

**Таблица 5.3 Буферные системы.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Буферный раствор | Предел действия | Слабый электролит | Соль слабого электролита |
| Ацетатный | рН = 4÷6 | Уксусная кислотаСН3СООН | Ацетат натрияСН3СООNa |
| Фосфатный | рН = 6÷8 | Дигидрофосфат анионН2РО4ˉ | Гидрофосфат анионHPO42ˉ |
| Аммиачный | рН = 8÷10 | Гидроксид аммонияNH4OH | Хлорид аммонияNH4Cl |

Меняя соотношение количеств компонентов буферной смеси можно получать растворы с фиксированным рН.

Буферные растворы широко используются в аналитической практике для поддержания необходимого уровня кислотности или щелочности среды в процессе выполнения анализа. В некоторых случаях для поддержания необходимого значения рН применяют растворы сильных кислот или оснований.

**Индикаторы комплексонометрического титрования**

Конечную точку титрования в комплексонометрии чаще всего устанавливают с помощью *металлоиндикаторов*, обладающих селективностью к данной группе катионов металлов или специфичностью к данному виду ионов. При образовании комплексных соединений с катионами металлов такие индикаторы изменяют свою окраску и называются *металлохромными*. К числу наиболее распространённых металлохромных индикаторов относятся *хромоген чёрный* и *мурексид*.

**Хромоген чёрный специальный ЕТ-00** или **эриохром чёрный Т** представляет собой чёрные кристаллы хорошо растворимые в воде или спирте. При рН = 8-10 водные растворы, содержащие индикатор, окрашены в синий цвет. В присутствии катионов двухвалентных металлов (Ca2+, Mg2+, Cd2+, Zn2+, Co2+ и др.) хромоген образует комплексы винно-красного цвета:

Me2+ + H*Ind* 2‒ → Me*Ind* ‒ + H+

синий винно-красный

В процессе титрования трилоном Б комплексы индикатора с катионами металлов разрушаются и образуются более прочные комплексонаты, а освободившиеся ионы индикатора сообщают раствору синий цвет:

Me*Ind* ‒ + [H2Y]2‒ = [MeY]2‒ + H*Ind* 2‒ + H+

винно-красный синий

Чёткий переход цвета наблюдается в слабощелочной среде при рН = 8-10, поэтому титрование проводят в присутствии аммиачной буферной смеси. Хромоген используют в виде сухой смеси индикатора с солью (NaCl или Na2SO4), растёртой в ступке в соотношении 1:100, которую добавляют к титруемому раствору на кончике шпателя.

**Мурексид** представляет собой тёмно-красные, коричневые или пурпурные кристаллы плохо растворимые в воде и не растворимые в спирте. При рН > 12 образует с катионами Са2+ комплекс красного цвета, а при более низком значении рН (около 8-10) оранжево-красные соединения с катионами Сo2+, Cu2+, Ni2+.

Са2+ + *Ind* ‒ → Ca*Ind* +

 сине- красный

фиолетовый

При титровании трилоном Б анионы индикатора высвобождаются и раствор приобретает сине-фиолетовую окраску:

Са*Ind* + + [H2Y]2‒ = [СаY]2‒ + *Ind* ‒ + 2H+

 красный сине-

фиолетовый

При определении кальция титруемый раствор сильно подщелачивают гидроксидом натрия (до рН больше 12). Титрование кобальта, меди или никеля проводят в присутствии аммиачного буферного раствора. Мурексид, также как и хромоген, используют в виде сухой смеси с солью-наполнителем, добавляя его порошок шпателем.

В комплексонометрическом титровании для фиксации КТТ используют металлоиндикаторы, отличающиеся селективностью и специфичностью к разным катионам металлов.

**Области применения комплексонометрии**

Комплексонометрическое титрование находит применение в контроле состава металлических руд и сплавов в металлургической и горнодобывающей промышленности, при анализе тяжёлых и токсичных металлов в составе сельскохозяйственного сырья и продуктов, при оценке общей жёсткости и безопасности природных и сточных вод.

Содержание таких катионов металлов как свинец, кадмий, ртуть, никель, медь, хром, алюминий, железо и др. в продуктах питания различного происхождения строго ограничено в виду их токсичности. Вода, используемая в производстве, также проходит стадии очистки от токсичных катионов. Поэтому комплексонометрия в пищевых технологиях применяется для контроля качества и безопасности на всех стадиях производства.

|  |  |
| --- | --- |
| ? | **КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ К § 5.5** |

1. Сформулируйте сущность метода комплексометрии. Какие методы комплексометрического титрования можно выделить?

2. Комплексонометрия: порядок титрования, аналиты, реактивы и стандартные вещества.

3. Что такое комплексоны? Приведите структурную формулу комплексона III (трилона Б). От чего зависит прочность комплексонатов металлов?

4. Какими свойствами обладают буферные растворы? Назовите состав кислых и основных буферных смесей. Для чего в аналитической практике используют буферные системы?

5. Что такое металлоиндикаторы? Какие реакции протекают в ходе комплексонометрического титрования с участием хромогена и мурексида? Назовите условия использования этих индикаторов в титриметрическом анализе.

6. Области применения комплексонометрии.