

# Аналитикалық химия.

## Комплекстүзілу титрлеуі.

### Дәрістер №5.

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



**Реакцияларга қойылатын талаптар.**

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

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

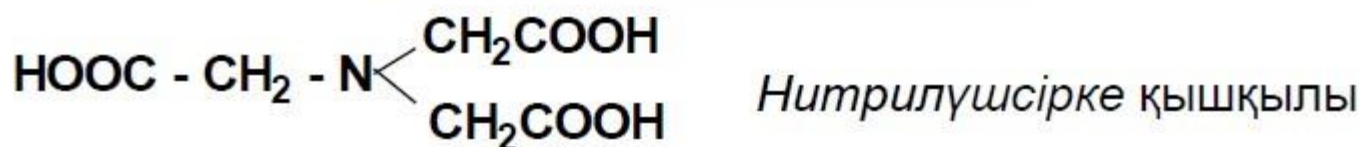
**Цианометрия** ( $KCN$ ) ( $Ag^{+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ )

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

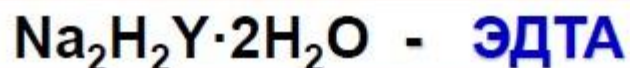
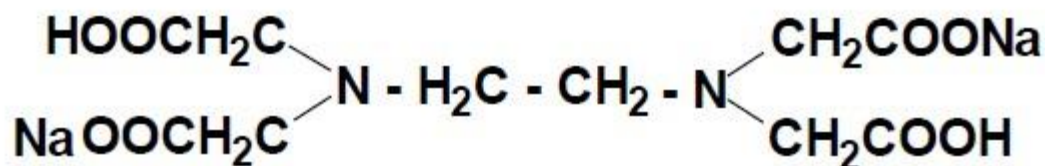
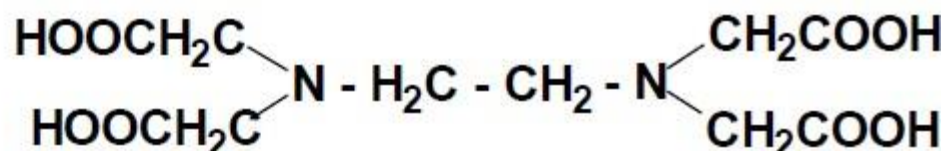
## Аминполикарбонқышқылдары және

олардың туындылары – **комплексондар** →

### комплексонметрлеу



Этилендиамин  
-тетрасірке  
қышқылы



## ЭДТА ерітіндісіндегі тепе-теңдіктер

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

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

pH 0-0,8 –  $H_6Y^{2+}$

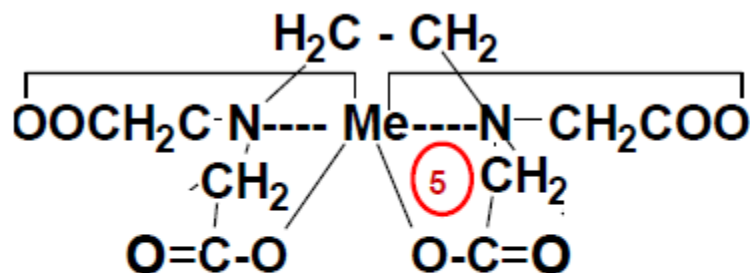
pH 0,8-1,5 –  $H_5Y^+$

pH 1,5-3 –  $H_3Y^-$

pH 3-6 –  $H_2Y^{2-}$

pH 6-10 –  $HY^{3-}$

pH >10 –  $Y^{4-}$



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

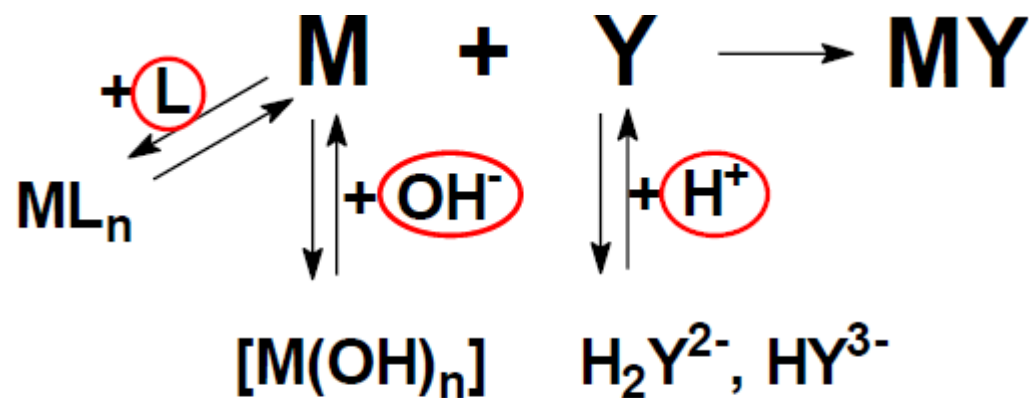
$$\alpha_{\text{H}_4\text{Y}} = \frac{[\text{H}]^4}{[\text{H}]^4 + K_1 [\text{H}]^3 + K_1 K_2 [\text{H}]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$


---

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

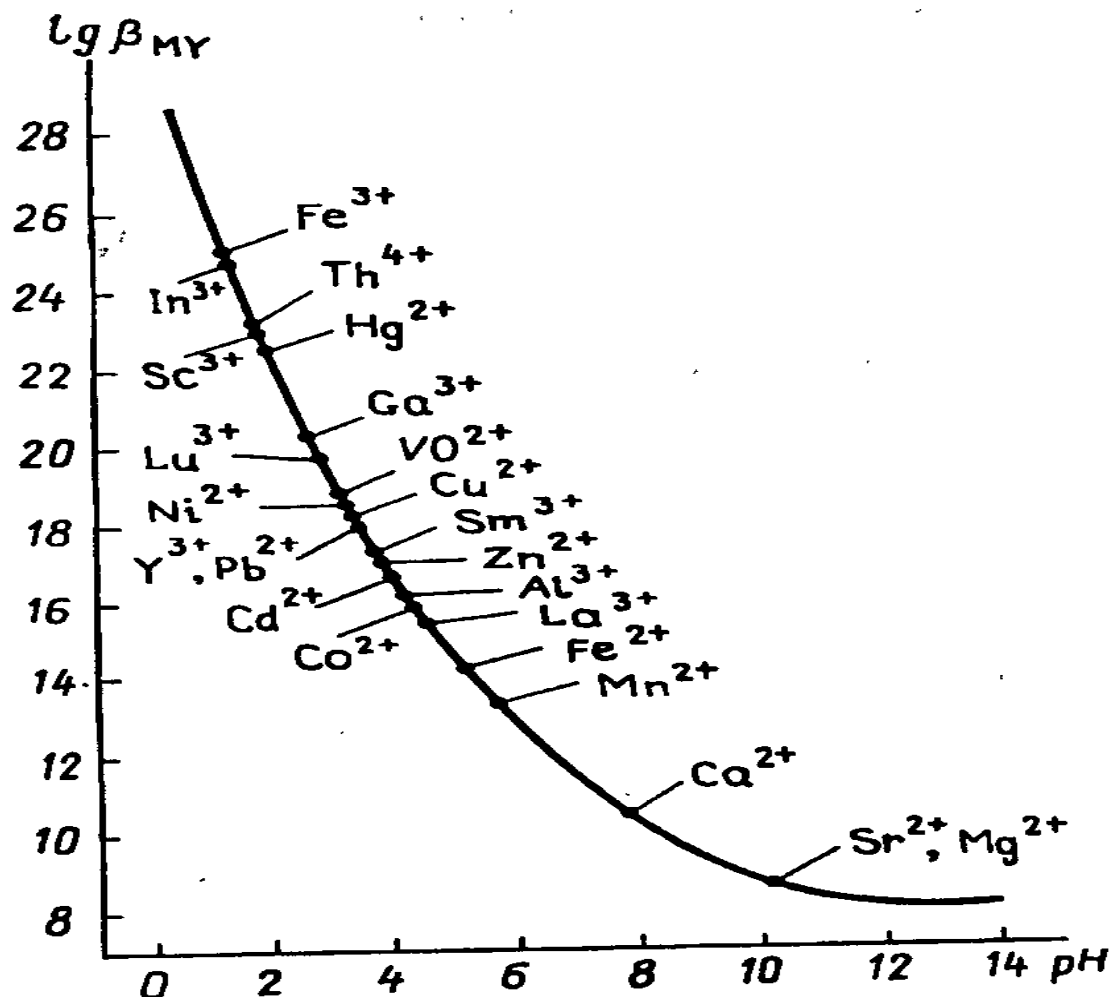
$$\alpha_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = \frac{K_1 K_2 [\text{H}]^2}{[\text{H}]^4 + K_1 [\text{H}]^3 + K_1 K_2 [\text{H}]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

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



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

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





## Титрлеу қисығын тұрғызу

$pMe - V(ЭДТА)$  немесе  $f$

Титрлеуге дейін (0 %)

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

Эквивалентті нүктеде (100,0 %)

Эквивалентті нүктеден кейін (100,1; 101 %)

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

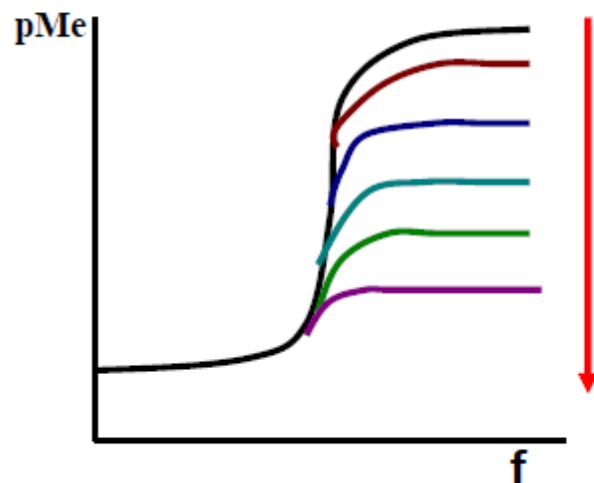
$$\beta_{CaY}=4 \cdot 10^{10}; \alpha_Y=0.35; \beta'_{CaY}=4 \cdot 10^{10} \cdot 0.35=1,4 \cdot 10^{10} > 10^8$$

Титрлеу нүктелері	Ерітінді құрамы	pCa= -lg[Ca <sup>2+</sup> ]
Титрлегенге дейін	$10^{-2}\text{M CaCl}_2$	pCa= -lg[Ca <sup>2+</sup> ]= lg10 <sup>-2</sup> = <b>2.00</b> .
Экв. нүктеге дейін	$\text{CaCl}_2 + [\text{CaY}]^{2-}$	$[\text{Ca}^{2+}] = (C_{Ca} \cdot V_{Ca}^0 - C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}) / (V_{Ca}^0 + V_{\text{ЭДТА}})$
Экв. нүкте	$[\text{CaY}]^{2-}$	$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{[\text{CaY}^{2-}] / \beta'_{CaY}}; [\text{CaY}^{2-}] = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}}}{(V_{Ca}^0 + V_{\text{ЭДТА}})};$
Экв. нүктеден кейін	$[\text{CaY}]^{2-} + \text{ЭДТА}$	$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CaY}^{2-}] / \beta'_{CaY} \cdot C_{\text{ЭДТА}};$ $[\text{CaY}^{2-}] = \frac{C_{Ca} \cdot V_{Ca}^0}{(V_{Ca}^0 + V_{\text{ЭДТА}})};$ $C_{\text{ЭДТА}} = (C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} - C_{Ca} \cdot V_{Ca}^0) / (V_{Ca}^0 + V_{\text{ЭДТА}}).$

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

## Титрлеу қисығының секірісіне әсер ететін факторлар

➤  $\beta_{MeY}$  шамасы

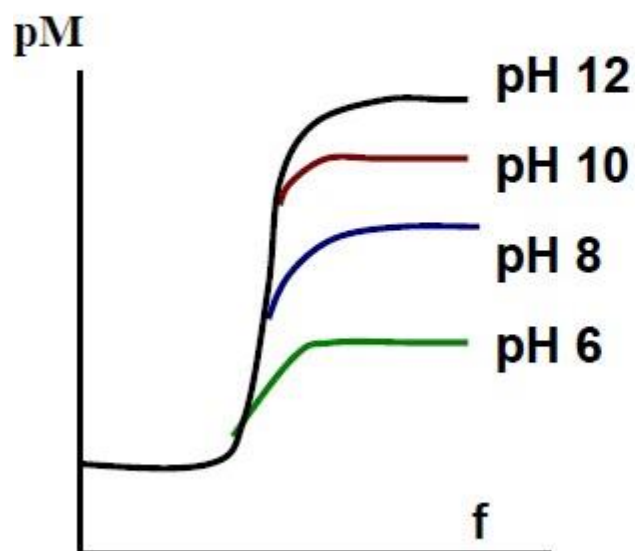


$$\beta_{MeY} \geq 10^8$$

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

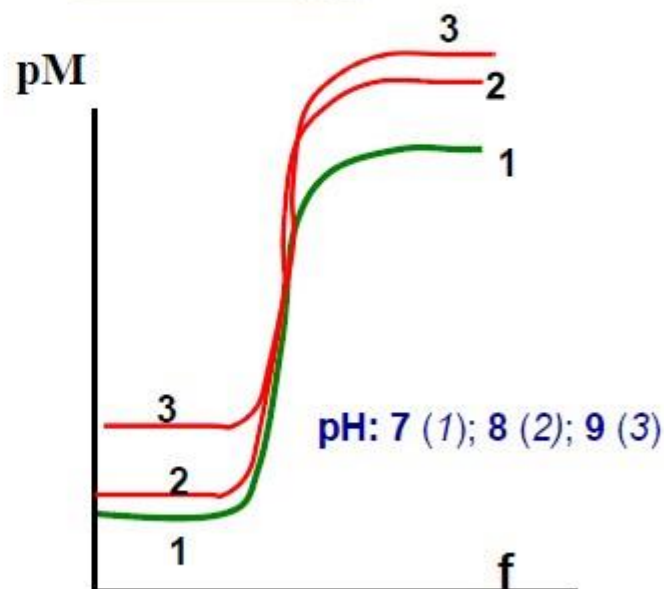
## ➤ Бәсекелес реакциялардың жүруі

- лигандтың протондануы



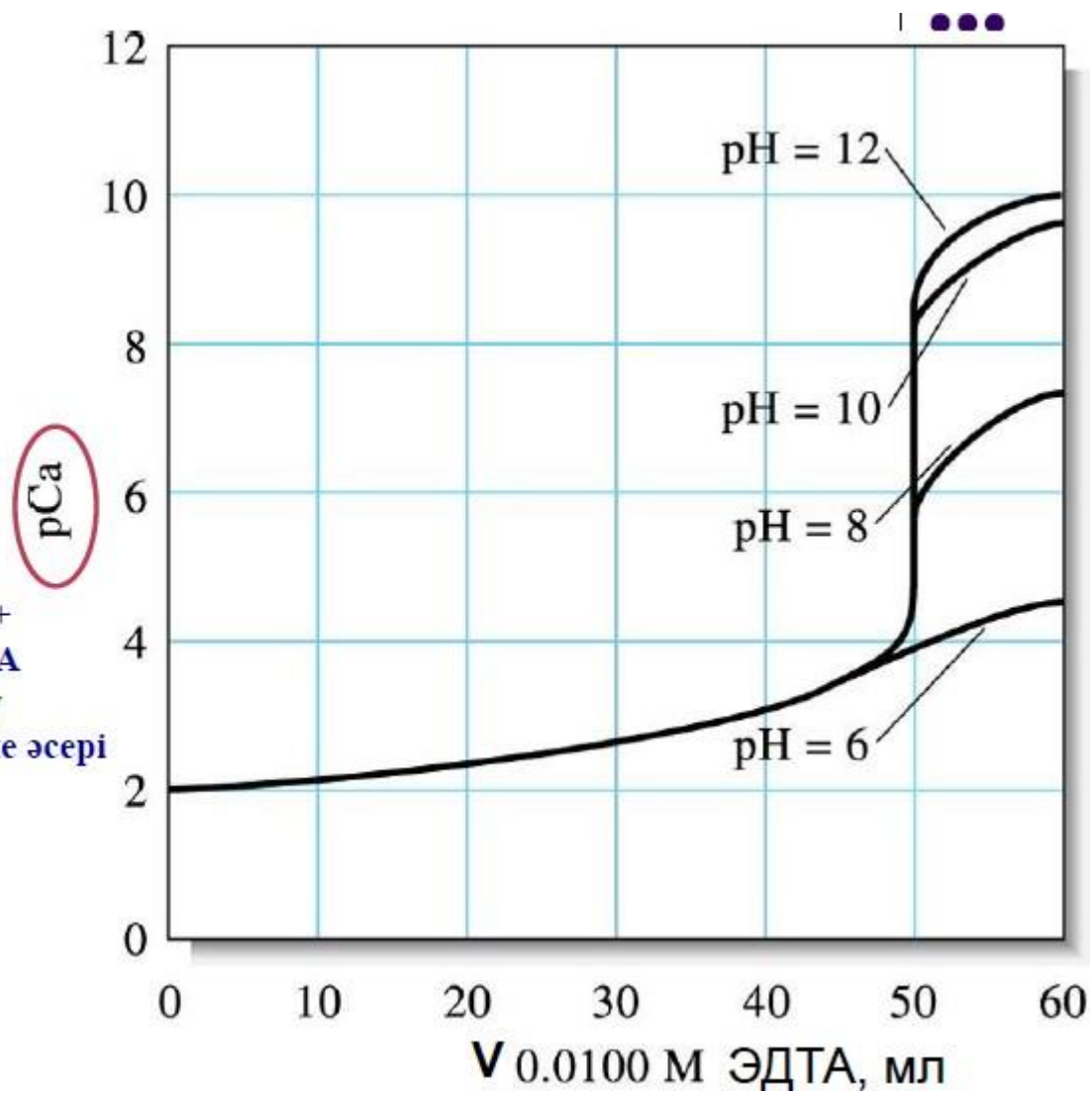
$0,01\text{M Ca}^{2+} + 0,01\text{M ЭДТА}$

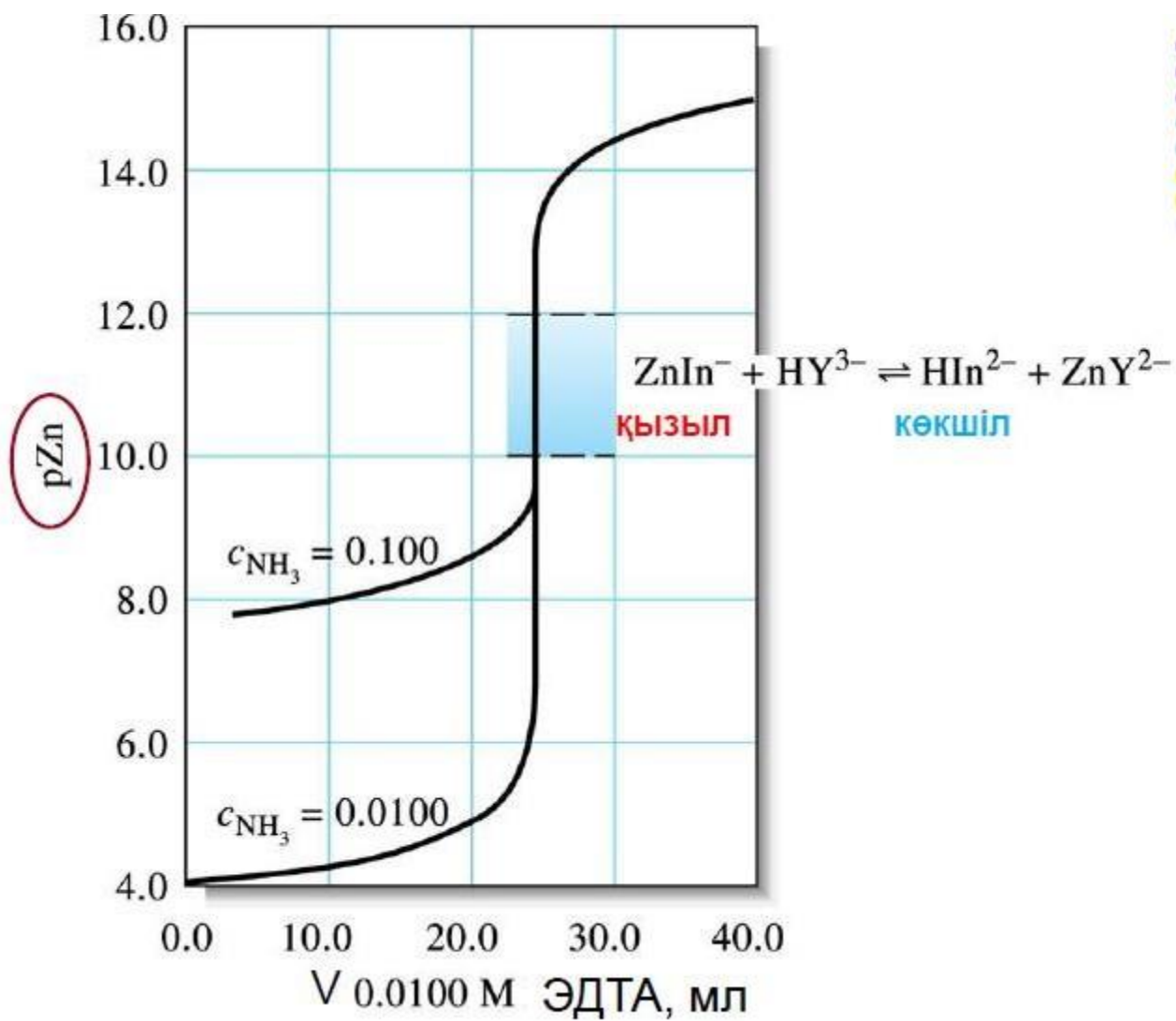
- металл ионының комплексті қосылыс түзуі



$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + \text{ЭДТА}$

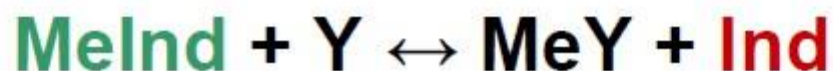
Ерітінді рН ның  $\text{Ca}^{2+}$  ионын 0.0100 М ЭДТА ерітіндісімен титрлеу қисығының секірісіне әсері



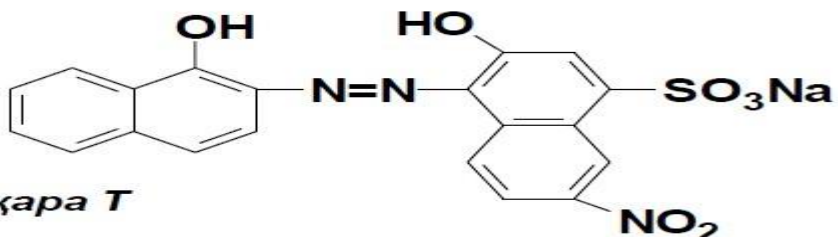


## Фиксация эквивалентности

### Металлохромды индикаторлар



## Металлохромды индикаторлар

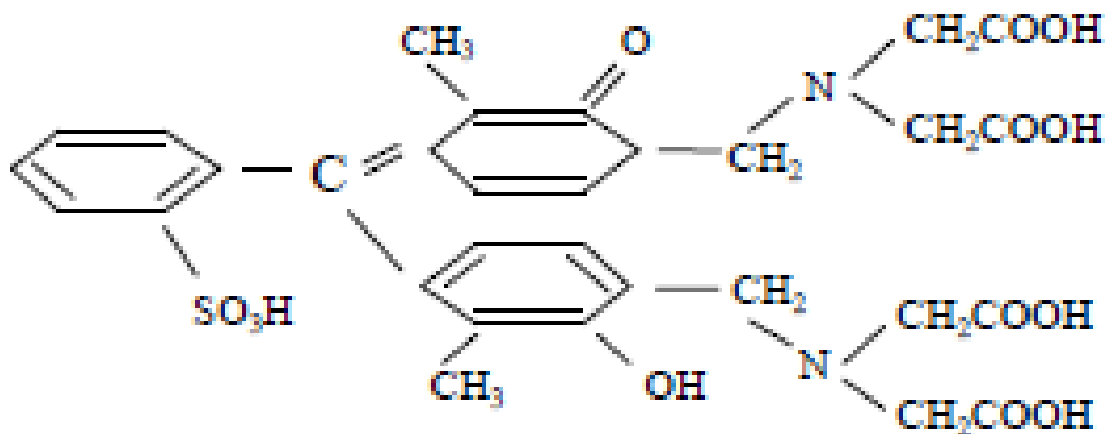


Эриохромды қара Т

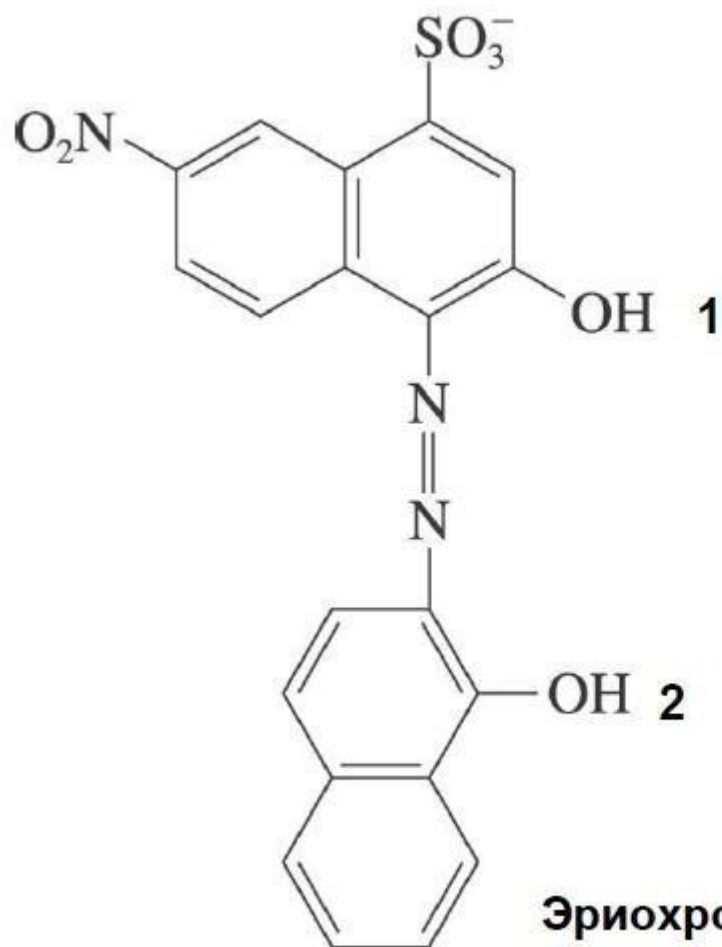


pH      0-6,3    6,3-11,2    >11,2

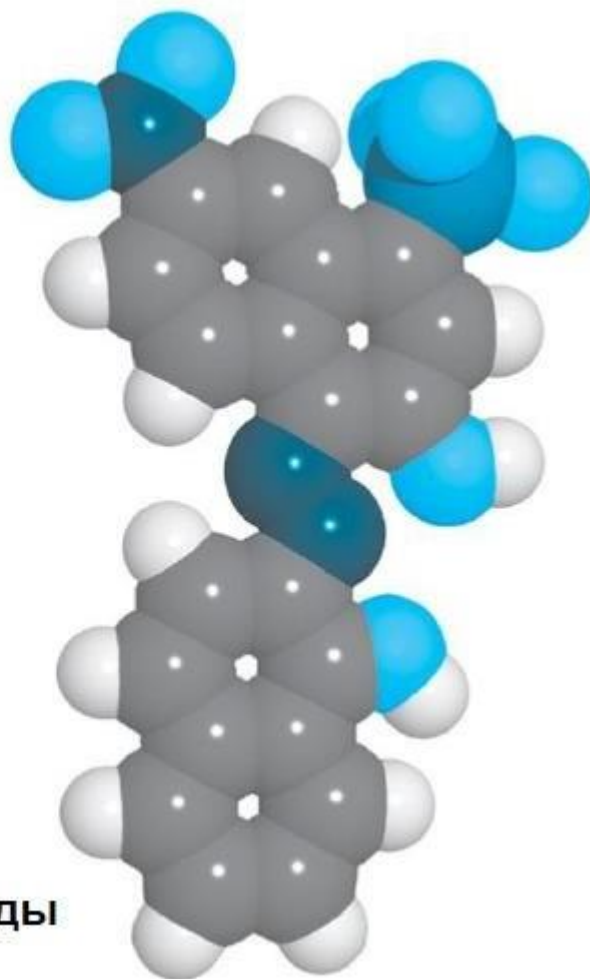
Ксиленолды қызғылт-сары - H<sub>6</sub>Ind







Эриохромды  
Қара Т



## Индикаторлардың сандық параметрлері:

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

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

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

*Индикатордың титрлеу көрсеткіші:*  $\text{pMe}_T = \lg \beta'_{\text{MeInd}}$

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

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

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

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

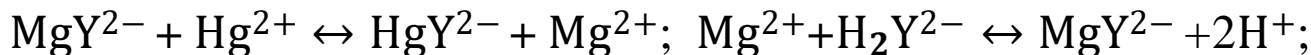
## ЭДТА ерітіндісімен метал иондарын тура титрлеу (~30 жуық металдарды анықтау )

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

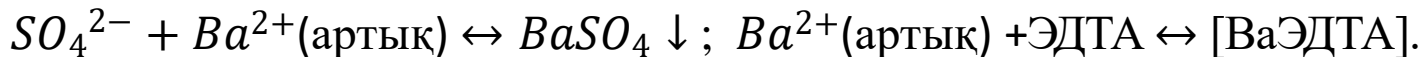
## Комплексонометрлік титрлеуді практикада қолдану.

- **Тура титрлеу:** 1) Судың жалпы кермектілігін анықтау; 2)  $Me^{n+}$  т.б.анықтау;
- **Кері титрлеу:** 1) (Al, Cr, Hg, Co(III) т.б.); 2) (Tl(III), Ge(IV), Sb(V)); 3)  $Me^{n+}$  иондарын олармен нашар еритін аниондар қатысында титрлеу ( $Pb^{2+}$ -сульфат,  $Mg^{2+}$  – фосфат).
- **Ығыстырғыштық титрлеу:**  
$$M_1^{n+} + M_2 Y^{(4-m)-} \rightleftharpoons M_1 Y^{(4-n)-} + M_2^{m+}$$
  
(Мыс.:  $Ba^{2+}$  және  $Zn^{2+}$ ,  $pH \geq 10$ ).

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



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



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

# Титриметрлеудің бүгінгі күнгі мәселелері

## Рутинді (жапшай) автоматтандырылған талдау

- металлургия
- тағамдық өнеркәсіп

## Күрделі жүйелердегі құрамдастарды анықтау

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

## Биохимия

## Стандартты үлгілерді жасау

## Күрделі жүйелердің қасиеттерін анықтау

- тепе-теңдік константалары

## Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия (Оқулық). Алматы, 2011-474 б.
2. Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003-217б
3. Исмаилова А., Злобина Е., Долгова Н. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. 2012ж.-102 б.
4. Арғымбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Оқу құралы. 2018.- 198 б.
5. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебн пособие. - Минск; М.: Новое знание, 2011.- 541б.
6. Бадавамова Г.Л., Мендалиева Д.К., Минажева Г.С. және т.б. Аналитикалық химиядан тест тапсырмалары. Алматы, 2006. - 178 б.
7. Кристиан Г. Аналитическая химия. Лучший зарубеж. учебник. Т.1,2. М.: Бином, 2009, 623 с.
8. МООК. Минажева Г.С. Аналитикалық химия.
9. Л.К. Кудреева, Ә.Қ. Тоқтабаева «Сапалық талдаудың теориялық негіздері оқу құралы», – Алматы: Қазақ университеті 2017. ISBN 978-601-04-2161-5 С.198