

О. М. Трохименко, А. Ю. Трохименко

## **Етилендіамінтетраацетат натрію у хімічному аналізі**

Навчально-методичний посібник для студентів хімічної та нехімічних спеціальностей і персоналу навчальної лабораторії аналітичної хімії

За загальною редакцією О. Ю. Тананайко

Київ - 2024

**Рецензенти:**

Доктор хімічних наук, професор Галина ПШИНКО  
(Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України)

Доктор хімічних наук, професор Валентин ХІЛЬЧЕВСЬКИЙ  
(Географічний факультет  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка)

Кандидат хімічних наук, доцент Галина ГРАБЧУК  
(Навчально-науковий Інститут високих технологій  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка)

*Рекомендовано до друку:*

*Вченою радою хімічного факультету Київського  
національного університету імені Тараса Шевченка.  
(протокол № 4 від 22 листопада 2023 р.)*

*Ухвалено:*

*Науково-методичною радою  
Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
(протокол № 01-24 від 25 січня 2024 р.)*

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАК.....	9
ПЕРЕДМОВА.....	10
Розділ 1. КОМПЛЕКСОНИ.....	13
Розділ 2. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРАОЦТОВОЇ КИСЛОТИ І ЇЇ ДИНАТРІЄВОЇ СОЛІ.....	15
Розділ 3. КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТИЛЕНДІАМІНОТЕТРААЦЕТАТІВ .....	20
Розділ 4. ЕДТА ТА ЇЇГО ДИНАТРІЄВА СІЛЬ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ.....	23
4.1    Якісний аналіз.....	23
4.2    Кількісний аналіз.....	24
4.2.1 Умови титрування катіонів металів за допомогою ди- <i>Na</i> -ЕДТА і можливість їх реалізації.....	25
4.2.1.1 Стехіометричність реакції.....	26
4.2.1.2 Умови перебігу реакції до кінця.....	26
4.2.1.3 Кінетика утворення комплексонатів.....	28
4.2.2    Встановлення кінцевої точки титрування. Металоіндикатори.....	29
4.3 Способи титрування катіонів металів за допомогою ди- <i>Na</i> -ЕДТА.....	39
4.3.1 Пряме титрування.....	40
4.3.1.1 Криві комплексонометричного титрування.....	42
4.3.2    Зворотне титрування.....	46
4.3.3 Витіснювальне (замісне) титрування.....	47
4.3.4 Непряме титрування.....	48
4.4 Похибка титрування за допомогою ди- <i>Na</i> -ЕДТА.....	50
4.5 Підвищення селективності титрування аналітів ди- <i>Na</i> -ЕДТА.....	52
4.5.1 Титрування аналітів у кислому середовищі.....	53
4.5.2 Маскування комплексоутворенням заважаючих супутніх компонентів.....	55
4.5.3 Реакції окиснення-відновлення для маскування заважаючих іонів.....	57
4.5.4 Утворення змішанолігандних комплексів заважаючих іонів.....	59
4.5.5 Відокремлення іону, що визначають, від основи та відокремлення заважаючих компонентів від аналіту.....	59
4.6 Визначення сульфату, фосфату й інших аніонів.....	60
4.7 Визначення органічних сполук.....	61
Розділ 5. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА I.....	62
5.1 Короткі нотатки з техніки безпеки.....	62
5.2 Деякі загальні вказівки до робіт з титрування.....	63
5.3 Приготування і стандартизація розчинів ди- <i>Na</i> -ЕДТА.....	64
5.4 Титрування у кислому середовищі.....	66

5.4.1	Визначення заліза в рудах.....	67
5.5	Метод титрування, що ґрунтується на зміні ступеню окиснення аналіту .....	70
5.5.1	Визначення молібдену у вигляді комплексонату Mo(V).....	71
5.6	Підвищення селективності титрування попереднім утворенням змішанолігандних комплексів заважаючих іонів.....	73
5.6.1	Визначення титану в сплавах на ніобієвій основі .....	74
5.6.2	Визначення титану в сплавах Ti-Nb-Mo, Ti-Nb-W, Ti-U-Al, .....	76
	Ti-U, Ti-U-Mo, Ti-U-W, Ti-Nb-Al.....	76
5.7	Зворотне титрування для визначення кінетично інертних акваіонів .....	76
5.7.1	Визначення нікелю у розчинах .....	79
5.8	Методи, що ґрунтуються на маскуванні супутніх компонентів осадженням.....	81
5.8.1	Визначення твердості води (сумарного вмісту кальцію і магнію у воді).....	82
5.8.1.1	Визначення кальцію .....	84
5.8.1.2	Як правильно називати показчик: твердість води чи жорсткість води? .....	85
5.9	Методи, що ґрунтуються на виділенні (відокремленні) визначуваного елемента .....	88
5.9.1	Визначення свинцю у мідних сплавах і концентратах.....	88
5.9.2	Визначення суми лантаноїдів у фосфоровмісних матеріалах .....	90
<b>Розділ 6. КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА II.....</b>		<b>93</b>
6.1	Загальні вимоги .....	94
6.2	Титровані розчини .....	97
6.3	Визначення головних компонентів у складі деяких речовин та матеріалів.....	99
6.3.1	Алюміній .....	99
6.3.2	Барій.....	100
6.3.3	Бісмут.....	101
6.3.4	Ванадій.....	101
6.3.5	Галій.....	102
6.3.6	Індій.....	103
6.3.7	Кадмій.....	103
6.3.8	Кальцій .....	104
6.3.9	Кобальт .....	106
6.3.10	Купрум.....	106
6.3.11	Лантан.....	107
6.3.12	Магній.....	108
6.3.13	Манган.....	109
6.3.14	Молібден .....	110
6.3.15	Нікель .....	110
6.3.16	Плюмбум .....	111

6.3.17 Скандій .....	112
6.3.18 Стронцій .....	112
6.3.19 Титан.....	113
6.3.20 Ферум(III).....	114
6.3.21 Цинк .....	115
6.3.22 Цирконій .....	115
6.4 Обробка результатів .....	116
6.5 Пробопідготовка й аналіз важкорозчинних у воді продуктів.....	117
6.5.1 Алюмінію фторид .....	118
6.5.2 Барію (кальцію, магнію і стронцію) карбонати (гідроксиди, оксиди) .....	118
6.5.3 Барію фторид.....	119
6.5.4 Бісмуту хлорид чи оксихлорид бісмуту.....	119
6.5.5 Ванадію(V) оксид, метаванадат амонію .....	119
6.5.6 Бісмуту нітрат, оксид бісмуту.....	120
6.5.7 Оксид індію .....	120
6.5.8 Кадмію (кобальту, мангану, нікелю) карбонати .....	120
6.5.9 Кальцію сульфат.....	121
6.5.10 Кальцію фторид .....	121
6.5.11 Кобальту оксид.....	122
6.5.12 Лантану метафосфат .....	123
6.5.13 Магнію хлорид .....	123
6.5.14 Нікелю оксид .....	124
6.5.15 Плюмбуму сульфат і тіосульфат.....	124
6.5.16 Плюмбуму(II) оксид .....	125
6.5.17 Плюмбуму(IV) оксид.....	125
6.5.18 Плюмбуму карбонат.....	126
6.5.19 Плюмбуму хлорид.....	126
6.5.20 Скандію нітрат (сульфат, хлорид), скандію-амонію карбонат .....	127
6.5.21 Скандію сульфат.....	127
6.5.22 Скандію фторид .....	128
6.5.23 Скандію оксид .....	128
6.5.24 Титану тетрахлорид .....	129
6.5.25 Феруму оксид і гідроксид .....	129
6.5.26 Цинку оксид.....	130
6.5.27 Цирконію сульфат .....	130
6.5.28 Цирконію гідроксид .....	131
6.6 Комплексонометричне визначення твердості води .....	131

6.6.1 Загальна твердість (сумарний вміст кальцію і магнію) .....	132
6.6.2 Постійна твердість.....	133
6.6.3 Тимчасова твердість .....	133
6.7 Окреме визначення кальцію та магнію за сумісної присутності .....	134
<b>РОЗДІЛ 7. РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ.....</b>	<b>135</b>
<b>ДОДАТОК.....</b>	<b>143</b>
<b>СПИСОК ДЖЕРЕЛ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>157</b>

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАК

ЕДТА	етилендіамінтетраоцтова кислота
ЕХЧ	еріохромчорний Т
Ж	жорсткість води ( <i>хибний термін</i> )
ІДА	імінодіоцтова кислота (імінодіацетатна)
КО	ксиленоловий оранжевий
МУР	мурексид
НТА	нітрилтріоцтова кислота (нітрилтріацетатна)
ПАН	1-(2-піридилазо)-2-нафтол
ПАОХ	7 (2-піридилазо) 8-оксихінолін
ПАР	піридилазорезорцин
ПКФ	пірокатехіновий фіолетовий
РЗЕ	рідкісноземельні елементи
Т	твердість води
ТАР	4-(2-тіазоліл-азо)-резорцин (C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S)
ТЕА	тріетаноламін
трилон Б	динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти
ТС	тіосечовина
H <sub>4</sub> Y	етилендіамінтетраоцтова кислота
F	ступінь відтитрованості
Na <sub>2</sub> -ЕДТА	динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти
SSal	сульфосаліцилова кислота

## ПЕРЕДМОВА

Навчально-методичний посібник рекомендовано студентам хімічних та нехімічних спеціальностей відповідно хімічного та інших факультетів і інститутів Київського національного університету імені Тараса Шевченка, на яких студенти виконують практичні роботи з кількісного аналізу модельних розчинів і реальних об'єктів класичними методами аналітичної хімії. Посібник може бути корисним також персоналу навчальних лабораторій і лабораторій контролю якості.

У посібнику розглянуто властивості одного з найпоширеніших і широко вживаних в аналітичній хімії реагентів – етилендіамінтетраацетату натрію (ди- $\text{Na-EDTA}$ ), умови утворення і властивості його комплексів з іонами металів, закономірності комплексоутворення, селективність дії реагенту, теоретичні основи визначення металів та неорганічних аніонів й деяких органічних сполук.

Методична частина I стане в нагоді студентам під час виконання ними навчальних задач.

Методичну частину II призначено для розширеного ознайомлення студентами з практичними аспектами комплексометричного титрування етилендіамінтетраацетатом натрію. Вона може бути корисною персоналу навчальних лабораторій з аналітичної хімії під час підготовки до практичних занять зі студентами, а також стане в нагоді персоналу лабораторій контролю якості.

Довідниковий матеріал, що міститься у ДОДАТКУ, надає можливість виконувати необхідні розрахунки констант стійкості комплексонатів за різних значень рН та за умов перебігу конкуруючих реакцій, тут наведено також дані про металоіндикатори. Для працівників та студентів, які глибше цікавляться питаннями використання амінополікарбонівих кислот в аналітичній хімії, наведено список використаної та рекомендованої літератури.

Привернемо увагу до однієї прикрої термінологічної помилки щодо дуже важливого англійського терміну **hardness**, який чомусь у ДСТУ ISO 6107-3:2004



українською подано як **жорсткість** води [1, п. 4.14] (детально див. підпункт 5.8.1.2), а не **твердість** води.

Стосовно назв хімічних елементів, що є основою хімічної номенклатури. Згідно з наказом державного підприємства “Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості” від 6 липня 2018 року № 194 скасовано чинність з 01 жовтня 2019 року національного нормативного документу ДСТУ 2439-94 «Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення» [2] та прийнято національний нормативний документ ДСТУ 2439:2018 «Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи» [3] з наданням чинності з 01.10. 2019 року.

Особливо важливим моментом є назви хімічних елементів. У пункті 2.7 стандарту [3] читаємо: “Устандартовані терміни набрано **напівжирним**, довідкові назви – *курсивом...*”. Аналіз таблиці і Додатку А [3] показує, що елементам фактично повернуто ті назви, які були традиційними в українській мові довгі роки: **азот, водень, вуглець, залізо, золото, кисень, кремній, мідь, олово, ртуть, свинець, сірка, срібло, фтор**. Назви *нітроген, гідроген, карбон, ферум, аурум, оксиген, силіцій, купрум, станум, гідраргірум, плюмбум, сульфур, аргентум, флюор*” віднесено до категорії “довідкові”(таблиця).

Хімічні елементи позначають міжнародними символами, їхні назви та назви простих речовин записують з **малої** літери. Оскільки одночасна зміна номенклатури практично неможлива, то в даному посібнику в деяких місцях паралельно використано обидва варіанти номенклатури.

І ще важливе зауваження. Назву катіону і позначення ступеню окиснення металу вважаємо за необхідне писати разом. *Приклади:* манган(II) – мається на увазі елемент манган зі ступенем окиснення +2; манган (II) – йдеться про метал (елемент) та тут і далі у певному тексті його умовно позначено символом II;

манган(II) (II) – манган зі ступенем окиснення +2 та тут і далі у конкретному тексті його умовно позначено символом II.

Успішної й цікавої роботи в хімічній лабораторії! Хай будуть усі об'єктивні можливості для творчого самовиявлення в обраній фаховій царині як студентам, так і спеціалістам!

**Таблиця. Назви деяких хімічних елементів згідно [2, 3]**

<b>№ прикладу за п.</b>	<b>Символ</b>	<b>Назва хімічного елемента за [2]</b>	<b>Назва хімічного елемента за [3]</b>	<b>Довідкова назва хімічного елемента за [3]</b>
1	H	Гідроген	водень	<i>гідроген</i>
2	C	Карбон	вуглець	<i>карбон</i>
3	N	Нітроген	азот	<i>нітроген</i>
4	O	Оксиген	кисень	<i>оксиген</i>
5	Si	Силіцій	кремній	<i>силіцій</i>
6	Mn	Манган	манган	
7	Fe	Ферум	залізо	<i>ферум</i>
8	Cu	Купрум	мідь	<i>купрум</i>
9	As	Арсен	арсен	
10	Ag	Аргентум	срібло	<i>аргентум</i>
11	Sn	Станум	олово	<i>станум</i>
12	I	Іод	йод	
13	Au	Аурум	золото	<i>аурум</i>
14	Pb	Плюмбум	свинець	<i>плюмбум</i>
15	Bi	Бісмут	бісмут	
16	F	Флюор	фтор	<i>флюор</i>
17	S	Сульфур	сірка	<i>сульфур</i>
18	Ni	Нікол	нікель	
19	Hg	Меркурій	ртуть	<i>гідраргірум, меркурій</i>
51	Sb	Стибій	стибій	<i>антимон, сурма</i>

#### **Література до передмови**

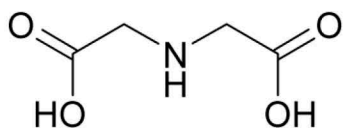
1. ДСТУ ISO 6107-3:2004 Якість води. Словник термінів. Частина 3, п. 4.14.
2. ДСТУ 2439-94 «Елементи хімічні та речовини прості. Терміни та визначення основних понять. Умовні позначення».
3. ДСТУ 2439:2018 «Хімічні елементи та прості речовини. Терміни та визначення основних понять, назви й символи».

## Розділ 1. КОМПЛЕКСОНИ

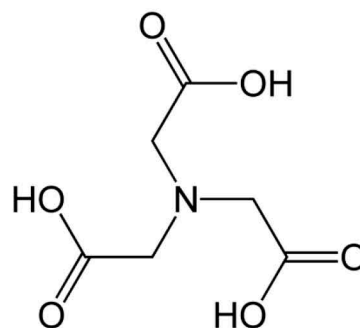
Термін “комплексони” започаткував у 1945 р. швейцарський хімік Г. Шварценбах (рис. 1) і включив до цієї групи сполук альфа-амінокислоти, що мають у своєму складі хоча б одну метиленкарбоксільную групу, зв’язану з атомом азоту, наприклад, імінодіоцтова кислота (імінодіацетатна, ІДА) (рис. 2), нітрilotріоцтова кислота (нітрilotріацетатна, НТА) (рис. 3).



**Рисунок 1.** Фото Герольда Карла Шварценбаха (15.03.1904 р. – 20.05.1978 р.)



**Рисунок 2.** Імінодіоцтова кислота (імінодіацетатна, ІДА)



**Рисунок 3.** Нітрilotріоцтова кислота (нітрilotріацетатна, НТА)

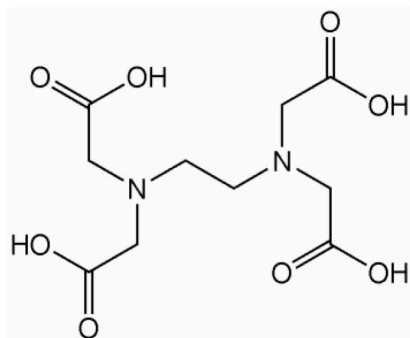
Г. Шварценбах показав, що катіони металів, що є кислотами Льюїса, можна титрувати розчинами лужних солей НТА і етилендіамінтетраоцтової (етилендіамінтетрацетатної) кислот, аніони яких є основами. У процесі титрування виділяються протони, тому кінцеву точку титрування можна виявити за зміною рН розчину.

Отже, комплекси (поліамінокарбонові кислоти) – клас сполук, у молекулах яких з атомом азоту зв'язано декілька алкілкарбоксільних груп  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ , що здатні одночасно зв'язувати катіон металу (центральний атом комплексу) декількома донорно-акцепторними зв'язками. Комплекси утворюють міцні, розчинні у воді сполуки з більшістю катіонів металів. Стійкість комплексів цих органічних хелатотвірних сполук з катіонами металів, залежить, зокрема, від кількості, положення та основності донорних атомів у їх складі. Цим визначається кількість та розмір утворюваних ними хелатних циклів.

## Розділ 2. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРАОЦТОВОЇ КИСЛОТИ І ЇЇ ДИНАТРІЄВОЇ СОЛІ

Етилендіамінтетраоцтова кислота (етилендіамінтетраацетатна кислота) і її динатрієва сіль мають кілька назв-синонімів, запропонованих фірмами-виробниками – комплексон II, ЕДТА, комплексон III, трилон Б тощо. Міжнародний союз чистої та прикладної хімії (ІЮПАК) рекомендує для кислоти використовувати назву ЕДТА. У даному посібнику для кислоти використано скорочені назви ЕДТА або  $H_4Y$ , а для її динатрієвої солі назву трилон Б та скорочення  $Na_2$ -ЕДТА.

Етилендіамінтетраоцтова (етилендіамінтетраацетатна) кислота (ЕДТА,  $H_4Y$ ) рис. 4 – білий кристалічний порошок, практично нерозчинний в абсолютному етанолі, ацетоні, діетиловому етері, бензолі; розчинний у гарячому формаміді й мінеральних кислотах за їх концентрацій  $\geq 5\%$ . Значення константи розчинності (добутку розчинності) ЕДТА у воді дуже мале:  $K_s=7,4 \cdot 10^{-26}$  моль/дм<sup>3</sup> (20 °С) і  $K_s=3,5 \cdot 10^{-26}$  моль/дм<sup>3</sup> (16 °С).



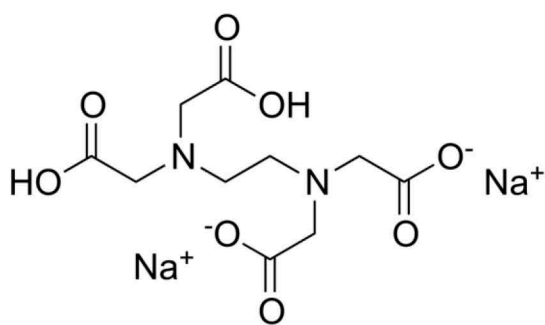
**Рисунок 4.** Структурна та брутто формули ЕДТА

Розчинність кислоти і її солей у воді мало залежить від температури. Однак, на відміну від ЕДТА, розчинність її натрієвих солей суттєво зростає з підвищенням температури (табл. 1).

**Таблиця 1.** Розчинність ЕДТА і її натрієвих солей у воді за різних температур

Речовина	Розчинність у воді, г/100,0 см <sup>3</sup>		
	22 °С	40 °С	80 °С
H <sub>4</sub> Y	0,2	0,2	0,5
NaH <sub>3</sub> Y	1,4	1,4	2,1
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y	10,8	13,7	23,6
Na <sub>3</sub> HY	46,5	46,5	46,5
Na <sub>4</sub> Y	60,0	60,0	61,0

Розчинність динатрієвої солі ЕДТА (рис. 5) у воді не дуже висока (можна приготувати приблизно 0,3 моль/дм<sup>3</sup> розчин за 22 °С), однак її використовують у хімічному аналізі частіше, ніж кислоту та її інші натрієві солі. Це пояснюється можливістю отримати дуже чисту речовину певного стехіометричного складу.



**Рисунок 5.** Структурна формула динатрієвої солі ЕДТА та склянка з комерційним трилоном Б (Na<sub>2</sub>-ЕДТА)

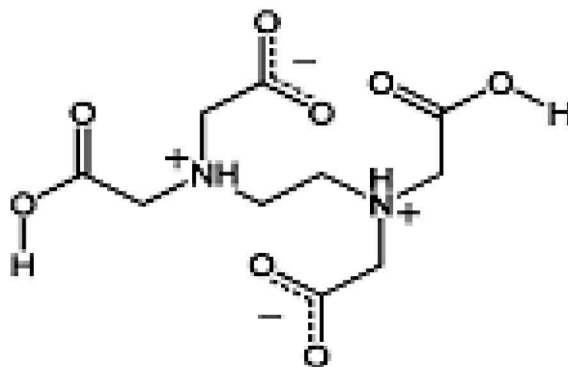
ЕДТА є шестиосновною кислотою, дисоціація якої перебігає у 6 стадій, що характеризуються наступними константами рівноваги (рK<sub>a</sub>; μ=0,1; T=293 К) (табл. 2).

**Таблиця 2.** Константи дисоціації ЕДТА

Рівняння дисоціації	рK <sub>a</sub>
$H_6Y^{2+} \leftrightarrow H_5Y^+ + H^+$	рK <sub>1</sub> =0,81
$H_5Y^+ \leftrightarrow H_4Y + H^+$	рK <sub>2</sub> =1,48
$H_4Y \leftrightarrow H_3Y^- + H^+$	рK <sub>3</sub> =2,00
$H_3Y^- + \leftrightarrow H_2Y^{2-} + H^+$	рK <sub>4</sub> =2,67
$H_2Y^{2-} + \leftrightarrow HY^{3-} + H^+$	рK <sub>5</sub> =6,16
$HY^{3-} + \leftrightarrow Y^{4-} + H^+$	рK <sub>6</sub> =10,26

Під час переходу з сильнокислого середовища ( $\geq 2$  моль/дм<sup>3</sup> HCl) до слабкокислого, нейтрального й лужного в розчинах ЕДТА відбуваються такі зміни. За рН $\leq 0$  у розчині існує катіонна форма кислоти H<sub>6</sub>Y<sup>2+</sup>, у складі якої атоми азоту протоновані, а карбоксильні групи – недисоційовані. За рН 0–1,5 відщеплюються іони водню від протонованих атомів азоту. Завдяки тому, що молекула ЕДТА симетрична, цей відрив відбувається майже одночасно і

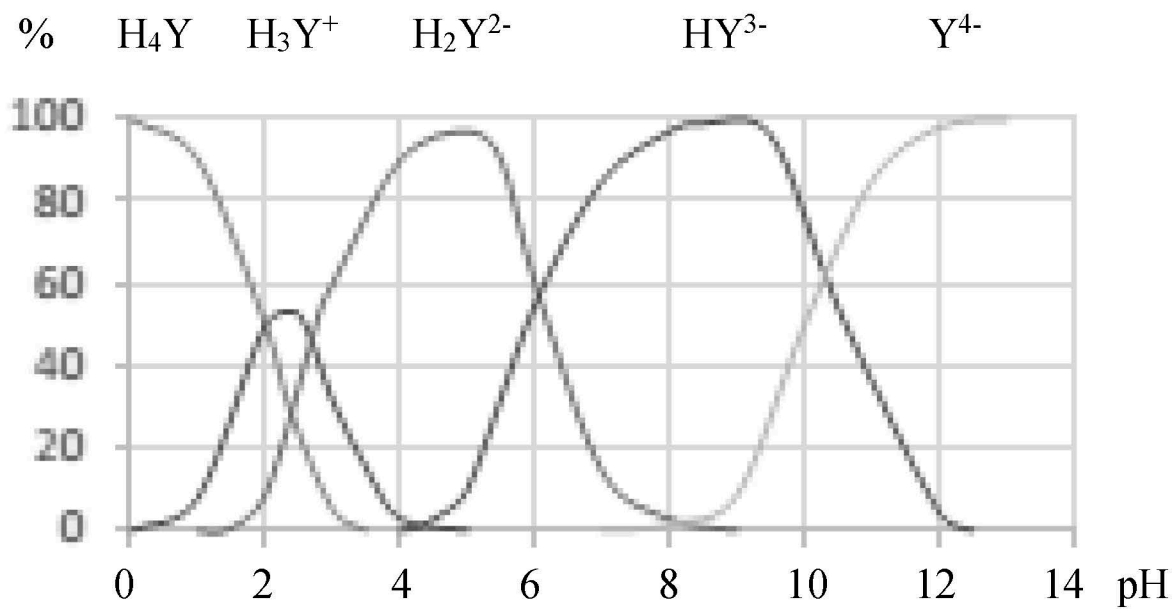
характеризується константами  $pK_1$  і  $pK_2$ . Оскільки атоми азоту мають основні властивості, а карбоксильна група – кислотні, то електронейтральна молекула  $H_4Y$  у розчині практично не існує. Вона перетворюється на біполярну структуру (бетаїнову) (рис. 6), що підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.



**Рисунок 6.** Біполярна (бетаїнова) структура ЕДТА  $H_4Y$  у водному розчині

Інші два протони карбоксильних груп унаслідок симетричності бетаїнової структури реагенту відщеплюються практично одночасно і ці процеси характеризуються константами  $pK_3$  і  $pK_4$ . Останніми відщеплюються протони іміногрупи, причому цей процес перебігає не одночасно. Внаслідок відщеплення першого протону від іміногрупи ( $pK_5$ ) молекула стає несиметричною, атоми азоту впливають один на одного і тому останній протон відщеплюється у слабколужному середовищі (рН 9–11). Тільки за  $pH \geq 11$  у розчині існує етилендіамінтетраацетат – аніон  $Y^{4-}$ . Межі рН існування різних форм ЕДТА показано на рис. 7.





**Рисунок 7.** Різні форми ЕДТА залежно від рН водного розчину

### Розділ 3. КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ЕТИЛЕНДІАМІНОТЕТРААЦЕТАТІВ

Комплексним сполукам ЕДТА з катіонами металів зі ступенем окиснення (II, III) приписують природу хелатів (рис. 8, 9).

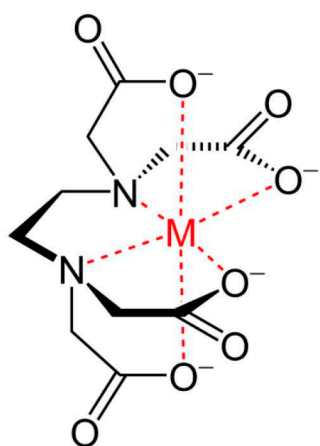


Рисунок 8. Хелат метал – ЕДТА

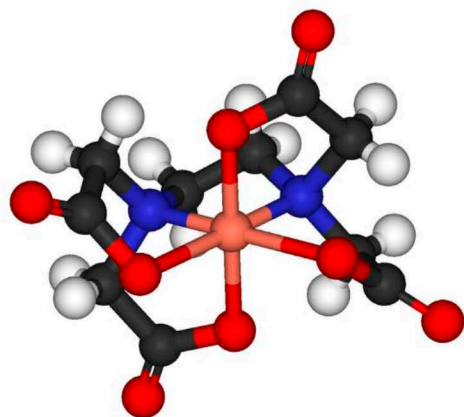
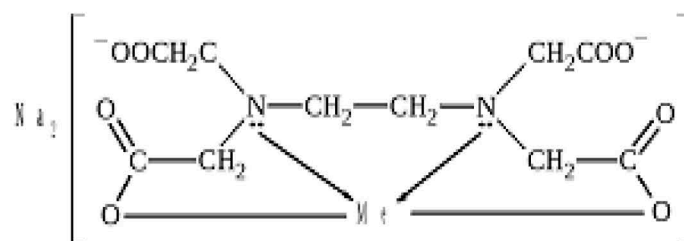


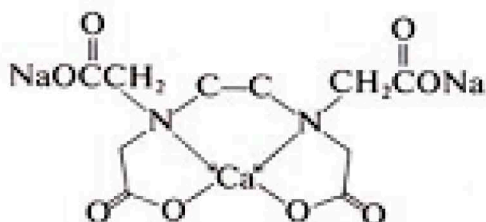
Рисунок 9. Модель комплексу ЕДТА з іоном  $\text{Cu}^{2+}$

Зазвичай, ЕДТА є шестидентатним лігандом (наприклад, стосовно  $\text{Fe}^{3+}$ ), проте відомі комплексонати, де ЕДТА є чотиридентатним (з  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , лужноземельними елементами) чи п'ятидентатним (з  $\text{Ni}^{2+}$ ) (рис. 10).



**Рисунок 10.** Комплекс ЕДТА з  $\text{Ni}^{2+}$

З катіонами  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ЕДТА утворює 4 зв'язки (рис. 11).



**Рисунок 11.** Кальцієво-динатрієва сіль ЕДТА

Як відомо, іони металів (за відсутності ЕДТА) можуть знаходитися у розчині у різних іонних формах: у вигляді простих іонів  $\text{Me}^{n+}$ , у вигляді гідролізованих  $\text{Me}(\text{OH})_x^{n-x}$ , гідратованих  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$  чи комплексних іонів з будь-якими лігандами. З огляду на це, розрізняють декілька типів комплексонатів: протоновані, нормальні, гідроксокомплексонати і змішані комплексонати. Так, якщо у складі ЕДТА в результаті комплексоутворення з іонами металу заміщено не всі протони, то комплекс називають протонованим. Стійкість протонованих комплексонатів, за невеликими винятками, настільки незначна, що їх майже не використовують у хімічному аналізі. Якщо до складу комплексу входить аніон  $\text{Y}^{4-}$ , то такий комплексонат називають нормальним або середнім. Для прикладу у табл. 3 наведено логарифми констант стійкості ( $\lg\beta$ ) протонованих і нормальних комплексонатів.

**Таблиця 3.** Логарифми констант стійкості протонованих і нормальних комплексонатів

Протоновані комплексонати $MeHY^{n-3}$	$lg \beta$	Нормальні комплексонати $MeY^{n-4}$	$lg \beta$
$AgHY^{2-}$	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	$FeY^{2-}$	25,1
$CuHY^{-}$	11,5	$CuY^{2-}$	18,8

Нормальні етилендіамітетраацетати багатьох іонів металів отримано препаративно й охарактеризовано кількісно (див. ДОДАТОК, табл. 2).

Гідроксокомплексонати – різновид змішаних комплексонатів типу  $MeXY$ , де  $X^{-}$  –  $OH^{-}$  (гідроксокомплексонати) або  $X^{-}$  –  $Cl^{-}$ ,  $Br^{-}$ ,  $SCN^{-}$  (змішані комплексонати). Вони відрізняються від нормальних комплексонатів за кольором (для забарвлених комплексів) (табл. 4) та за стійкістю (табл. 5).

**Таблиця 4.** Забарвлення нормальних комплексонатів та гідроксокомплексонатів деяких перехідних металів

$FeY^{-}$	$Fe(OH)Y^{2-}$	$CrY^{-}$	$Cr(OH)Y^{2-}$	$MnY^{-}$	$Mn(OH)Y^{2-}$
Світло-жовтий	Темно-жовтий	Фіолетовий	Синій	Фіолетовий	Жовтий

**Таблиця 5.** Стійкість гідроксокомплексонатів заліза

Гідроксокомплексонат заліза	$lg \beta$
$Fe^{II}(OH)_2Y^{4-}$	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

## Розділ 4. ЕДТА ТА ЇЇГО ДИНАТРІЄВА СІЛЬ У ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

### 4.1 Якісний аналіз

ЕДТА застосовують у якісному аналізі, головним чином, як маскуючий реагент під час виявлення іонів металів за допомогою неорганічних чи органічних реагентів. Внаслідок утворення різних за стійкістю комплексонатів металів істотно підвищується селективність деяких реагентів. Наприклад, дитизон є реагентом групової дії, що може взаємодіяти одночасно з 15–20 іонами. У присутності ЕДТА з дитизоном взаємодіє лише ртуть(II) і срібло(I). Специфічними у присутності ЕДТА стають реакції на  $\text{Cu(II)}$  і  $\text{Bi(III)}$  з діетилдитіокарбамінатом натрію,  $\text{Be(II)}$  – з хромазуолом і морином,  $\text{Ba(II)}$  – з кротоновою кислотою тощо.

У присутності ЕДТА амоніаком осаджуються лише  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Be(II)}$  і  $\text{Ti(IV)}$ .

Етилендіамінтетраацетати низки перехідних металів поглинають світло у видимій частині спектру (тобто вони є забарвленими) і тому можуть бути використані для виявлення, наприклад, іонів  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ .

## 4.2 Кількісний аналіз

У кількісному аналізі ЕДТА, як і більшість інших комплексонів, також широко застовується як маскуючий агент:

а) у гравіметрії (при осадженні катіонів металів неорганічними й органічними реагентами – амоніаком, оксалатом, сульфатом, 8-гідроксихіноліном, тетрафенілборатом тощо);

б) у методах кислотно-основного, окисно-відновного й осаджувального титрування;

в) у фізико-хімічних методах аналізу (фотометрії, полярографії);

г) у хроматографії й електрофорезі.

Як реагент ЕДТА застосовують у фотометрії й титриметрії (волюмометрії).

Титриметричний метод отримав широке поширення в аналітичній практиці. Багато методів комплексонометричного титрування елементів основи об'єктів аналізу (речовин і матеріалів) є стандартними (ДСТУ, ГОСТи для аналізу об'єктів різного складу). Титриметрична комплексонометрія займає чільне місце серед класичних титриметричних методів аналізу і дозволяє оперативно і з високою точністю аналізувати природні та промислові об'єкти.

*Титриметричний аналіз* ґрунтується на точному вимірюванні кількості реактиву, витраченого на реакцію з речовиною, що визначають.

*Титрований або стандартний розчин* – розчин, концентрація якого відома з високою точністю.

*Титрування* – поступове додавання титрованого розчину до розчину, що аналізують, для визначення його точної еквівалентної кількості.

Розчин, яким титрують, називають *робочим розчином* або *титрантом*.

Момент титрування, коли кількість доданого титранту хімічно еквівалентна кількості речовини, що титрують, називається *точкою еквівалентності* (стехіометричності).

У титриметричному аналізі може бути використана не будь-яка хімічна реакція. Реакції, що застосовуються у титриметрії, мають відповідати певним вимогам.

#### **4.2.1 Умови титрування катіонів металів за допомогою ди- $\text{Na}$ -ЕДТА і можливість їх реалізації**

Як відомо, реакції, що застосовуються у титриметрії, мають відповідати таким головним вимогам:

- 1) бути стехіометричними;
- 2) перебігати до кінця;
- 3) бути швидкими;
- 4) наявність способу чіткої фіксації кінцевої точки титрування.

Розглянемо, наскільки цим вимогам задовольняють реакції з використанням ЕДТА, як титранту.

### 4.2.1.1 Стехіометричність реакції

Незважаючи на різноманіття форм існування ЕДТА в розчині у більшості випадків з катіонами металів утворюються комплексонати зі співвідношенням компонентів 1:1, виняток становлять етилендіамінтетраацетати  $\text{Mo(V)}$  і  $\text{W(V)}$ , у складі яких співвідношення  $\text{Me(V):EDTA}=2:1$ . Відсутність ступінчатого комплексоутворення є визначальною перевагою комплексонатів перед іншими комплексами, що використовуються у комплексометрії. ЕДТА дуже легко отримати в чистому вигляді, ЕДТА строго відповідає хімічній формулі. Отже, ЕДТА можна використовувати, як первинний стандарт.

### 4.2.1.2 Умови перебігу реакції до кінця

Вище етилендіамінтетраацетати кількісно охарактеризовано константами стійкості. На практиці при титруванні розчином ЕДТА, зазвичай, додають допоміжні ліганди для запобігання осадження металів, що легко гідролізують до гідроксидів або основних солей. Створювана концентрація допоміжного ліганду (це можуть бути розчини органічних кислот, амоніаку, а також компоненти буферних сумішей з достатньою буферною ємністю) зазвичай значно вища від концентрації іонів визначуваного металу. Тому можна вважати незмінним значення рН розчину під час титрування. У зв'язку з цим зручніше користуватися умовними константами стійкості:

$$\beta_{\text{MeY}}^y = \beta_{\text{MeY}}^y \cdot \alpha_{\text{Me}} \cdot \alpha_{\text{Y}}, \quad (1)$$



де  $\alpha_Y$  – коефіцієнт конкуруючої реакції аніону  $Y^{4-}$  з протонами,

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

$\alpha_{Me}$  – коефіцієнт конкуруючої реакції іону металу з допоміжним лігандом,

$$\alpha_{Me} = \frac{[Me]}{c_{Me}},$$

$c_{Me}$  – загальна концентрація іонів металу, що не зв'язана з ЕДТА,

$\beta_{MeY}^Y$  – табличне значення константи стійкості комплексонату (див. ДОДАТОК, табл. 1), наведене для конкретного значення іонної сили ( $\mu=0,1$ ), тобто реальна константа.

Таким чином,  $\alpha_Y$  – функція рН, а  $\alpha_{Me}$  – функція природи і концентрації допоміжного ліганду (R):

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

Враховуючи конкуруючі реакції за визначуваним катіоном і за аніоном  $Y^{4-}$ , можна, використовуючи рівняння (1), записати взаємозв'язок між реальною і умовною константами стійкості етилендіамітетраацетатів:

$$\lg \beta_{MeY}^Y = \lg \beta_{MeY}^P + \lg \alpha_{Me} + \lg \alpha_Y + \lg f \quad (3)$$

Значення  $\lg \alpha_Y$  для аніону  $Y^{4-}$  і константи стійкості амоніакатів деяких елементів наведено в ДОДАТКУ, табл. 3.

Використовуючи коефіцієнти конкуруючих реакцій, можна обчислити умовні константи етилендіамітетраацетатів металів за різних значень рН (див. ДОДАТОК, табл. 4).

У разі вихідної концентрації визначуваного іону  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> і похибки титрування 0,1 % маємо:

$$\beta_{MeY}^y = \frac{[MeY]}{[Me][Y]} = \frac{c_{Me} - [Me]}{[Me]^2} = \frac{10^{-2} - 10^{-5}}{(10^{-5})^2} = 10^8.$$

Звідси одна з головних умов комплексонометричного титрування: починати титрувати можна лише за того значення рН (або вище його), за якого  $\lg \beta_{MeY}^y \geq 8$  (табл. 6).

**Таблиця 6.** Мінімальне значення рН для титрування ( $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}$ ) моль/дм<sup>3</sup> розчинів різних катіонів

Іон	рН <sub>мін.</sub> за $c_{\text{іону}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм <sup>3</sup>	рН <sub>мін.</sub> за $c_{\text{іону}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм <sup>3</sup>
Zr(IV)	0,3	0,5
Bi(III)	0,6	0,8
Fe(III)	1,2	1,4
Cr(III)	1,4	1,6
Th(IV)	1,5	1,8
Hg(II)	1,9	2,2
Cu(II)	2,9	3,3
Ni(II)	2,9	3,3
Pb(II)	3,3	3,7
Zn(II)	3,9	4,5
Cd(II)	3,9	4,5
Co(II)	4,0	4,5
Al(III)	4,1	4,6
Mn(II)	5,2	5,7
Ca(II)	7,5	8,5
Mg(II)	9,8	-

#### 4.2.1.3 Кінетика утворення комплексонатів

Швидкість утворення комплексонату залежить не від його термодинамічної константи стійкості, яка характеризує принципову можливість комплексонометричного титрування, а від іонного стану визначуваного металу й будови його електронної оболонки.

Навіть за відсутності допоміжних лігандів взаємодія акваіонів з ЕДТА може перебігати дуже повільно, якщо акваіони кінетично інертні. Методом ядерного магнітного резонансу виміряно напівперіоди обміну ( $\tau_{1/2}$ ) води, що містила мічений атом  $^{17}\text{O}$  в гексааквакомплексах різних катіонів (табл. 7):



**Таблиця 7.** Напівперіоди обміну ( $\tau_{1/2}$ ) води, що містить мічений атом  $^{17}\text{O}$  ( $\text{O}^*$ ), в гексааквакомплексах деяких катіонів

Катіон	$\tau_{1/2}$ , с	Катіон	$\tau_{1/2}$ , с
$\text{Al}^{3+}$	7,5	$\text{Mg}^{2+}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ga}^{3+}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$\text{Mn}^{2+}$	$3 \cdot 10^{-8}$
$\text{Tl}^{3+}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Cr}^{3+}$	180000 (50 год)

Отже, для деяких іонів металів, що утворюють інертні аквакомплекси, виявляється неможливим комплексонометричне титрування. У зв'язку з цим розроблено кілька прийомів комплексонометричного титрування, які будуть розглянуто нижче.

#### **4.2.2 Встановлення кінцевої точки титрування.**

##### **Металоіндикатори**

Комплексонати більшості катіонів металів не поглинають світло у видимій частині спектру, тобто вони безбарвні. І навіть згадувані комплексонати перехідних металів (міді, нікелю, хрому, заліза та ін.), що поглинають світло у видимій частині спектру за високих концентрацій, за умов титрування, тобто за концентрацій  $1 \cdot 10^{-2}$  –

$1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> мають слабе власне поглинання. Тому на питання про наявність в аналізованому розчині вільних іонів металу чи зв'язаних у комплексонат, можна відповісти тільки застосувавши індикатор. Під час комплексометричного титрування найчастіше застосовують метало-індикатори, тобто органічні реагенти, що утворюють з катіонами металів забарвлені комплекси. Однак, як будь-які органічні реагенти, що мають функціонально-аналітичні угруповання й здатні до комплексоутворення, вони також є органічними кислотами, які проявляють свої кислотно-основні властивості залежно від кислотності середовища. Більше того, залежно від рН розчину кожна з кислотно-основних форм індикатора може мати різне власне забарвлення. Як правило, багато з використовуваних металоіндикаторів зі збільшенням рН, тобто з утворенням дисоційованих форм, змінюють забарвлення розчину з поглинанням у більш довгохвильовій частині спектру, наприклад, у кислому середовищі – жовте, у нейтральному – червоне, у лужному – пурпурове, фіолетове, синє. Це пов'язано, як правило, з насиченням  $\pi$ -електронної системи органічної молекули в результаті дисоціації. Аналогічне поглиблення забарвлення індикатора відбувається і в результаті утворення його хелатного комплексу з іоном металу. Тому поява червоного або пурпурового забарвлення у процесі титрування іону металу за допомогою ЕДТА в слабкокислому середовищі, у якому індикатор, що використовується, має власне жовте забарвлення, свідчить про утворення комплексу металу з індикатором. Під час титрування іонів металів розчином ЕДТА утворюється стійкіший комплекс метал-ЕДТА, ніж комплекс метал-індикатор, забарвлення

розчину має змінитися в жовте в кінцевій точці титрування. Тому індикатори для титрування вибирають таким чином, щоб у точці еквівалентності отримати чітку зміну забарвлення, бажано якомога контрастнішу, наприклад, з фіолетового (забарвлення комплексу з індикатором) у зелене (власне забарвлення індикатора за даного рН або сумарне забарвлення індикатора і утвореного комплексонату). Наприклад, під час титрування  $\text{Cu}^{2+}$  з індикатором пірокатехіновим фіолетовим за рН 5,5 у точці еквівалентності індикатор має жовте забарвлення, яке стає зеленим внаслідок накладання на нього блакитного забарвлення утвореного комплексонату міді.

До металоіндикаторів висувається низка вимог:

1. Металоіндикатори повинні утворювати з іонами металів стійкі комплексні сполуки, проте, вони мусять поступатися за стійкістю комплексонатам цих же іонів:

$$pc_0 + 2 \leq \lg\beta_{\text{MeX}}^y \leq \lg\beta_{\text{MeY}}^y - 2, \text{ де:}$$

$c_0$  – початкова концентрація визначуваного іону;

$\lg\beta_{\text{MeX}}^y$  – умовна константа стійкості комплексу визначуваного іону з металоіндикатором;

$\lg\beta_{\text{MeY}}^y$  – умовна константа стійкості комплексонату визначуваного іону.

Якщо  $c_0=1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> і  $\lg\beta_{\text{MeY}}^y \geq 8$ , то отримаємо;  $4 \leq \lg\beta_{\text{MeX}}^y \leq 6$ .

Нижче зіставлено умовні константи стійкості комплексів кальцію, магнію і цинку з ЕДТА та індикатором еріохромчорним Т (табл. 8).

**Таблиця 8.** Умовні константи стійкості комплексів металів з ЕДТА і еріохромчорним Т ( $\lg\beta_n$ ) за різних значень рН

рН	CaInd <sup>-</sup>	CaY <sup>2-</sup>	MgInd <sup>-</sup>	MgY <sup>2-</sup>	ZnInd <sup>-</sup>	ZnY <sup>2-</sup>
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	–	–

2. Значення констант стійкості комплексонату кальцію свідчать, що кальцій можна титрувати вже за рН 8, однак, за цих умов сполука кальцію з еріохромчорним Т є дуже нестійкою, тому в присутності цього індикатора кальцій титрують тільки за рН $\geq$ 10. Умовна константа стійкості комплексу магнію з еріохромчорним Т досягає необхідного значення вже за рН 9, проте, за цих умов недостатньою є стійкість комплексонату магнію, тому його можна титрувати в присутності цього індикатора теж тільки за рН $\geq$ 10. Цинк титрують за рН $\geq$ 5, за цих умов повністю задовольняється зазначена вище вимога.

3. Індикатор і його комплекс із визначуваним іоном повинні перебувати в істинному розчині. Для підвищення розчинності реагенту і його комплексу з металом зазвичай вводять органічний розчинник, що змішується з водою.

4. Зміна забарвлення розчину в кінцевій точці титрування має бути контрастною.

5. Комплекс металу з індикатором повинен бути кінетично лабільним і швидко руйнуватися під впливом ЕДТА. Цій вимозі задовольняють далеко не всі індикатори; на зміну забарвлення

впливають також склад буферного розчину (табл. 9) і сторонні речовини в розчині, що аналізують (табл. 10).

**Таблиця 9.** Напівперіод зміни забарвлення розчину під час визначення міді у присутності 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (ПАН)\*

Середовище (буферний розчин)	pH	$\tau_{1/2}$ , с
2-(N-морфоліно)-етансульфо кислота, 0,05 моль/дм <sup>3</sup>	3,5	5
	4,5	8
	6,5	18
Тріетаноламін, 0,1 моль/дм <sup>3</sup>	6,0	14
Ацетат натрію, 0,1 моль/дм <sup>3</sup>	4,2	8
	5,5	29
Уротропін, 0,1 моль/дм <sup>3</sup>	5,5	14

Примітка: \*Із цим індикатором можна визначати мідь за  $\text{pH} \geq 3$ .

Вважається, що в комплексометрії можна застосовувати індикатори, у присутності яких  $\tau_{1/2} \leq 10$  с (табл. 10).

**Таблиця 10.** Вплив деяких реагентів на  $\tau_{1/2}$  у системі Cu(II)–ПАН + ЕДТА

Реагент, його концентрація (моль/дм <sup>3</sup> )	$\tau_{1/2}$ , с
1,10-фенантролін, $1 \cdot 10^{-6}$	2
2,2'-дипіридил, $1 \cdot 10^{-6}$	2
8-гідроксихінолін, $1 \cdot 10^{-6}$	3
Діетилдитіокарбамат, $1 \cdot 10^{-6}$	6
Піридин, $2 \cdot 10^{-2}$	45
Імінодіоцтова кислота, $1 \cdot 10^{-3}$	2
За відсутності реагента	14

Індикатори мусять давати з іонами металів чутливу й селективну реакцію. Тому розрізняють індикатори селективні, що реагують з невеликою кількістю катіонів металів, і універсальні, тобто такі, що взаємодіють з багатьма катіонами. Кількість селективних індикаторів є дуже малою (табл. 11).

**Таблиця 11.** Селективні металоіндикатори

Реагент	Іон, що визначають	pH
Тайрон	Fe(III)	2
Сульфосаліцилова кислота	Fe(III)	1
Тіоціанат-іон	Fe(III)	1
Тіоціанат-іон	Co(II)	5
Тіосечовина	Bi(III)	1

Кількість універсальних індикаторів є значно більшою (ДОДАТОК, табл. 6). Чіткої класифікації металоіндикаторів немає (ДОДАТОК, табл. 5). Вчені А. Рингбом і Р. Пршибил поділили індикатори на три групи:

**А** – реагенти, що містять азогрупу: арсеназо I, 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, 4-(2-піридилазо)-резорцин, стильбазо, еріохромчорний T тощо;

**T** – похідні трифенілметану: ксиленоловий оранжевий (жовто-гарячий, помаранчевий), метилтимоловий синій, пірокатехіновий фіолетовий, хромазуrol S тощо;

**інші** – інші індикатори: (алізариновий червоний S, дитизон, мурексид тощо).

Деякі металоіндикатори й умови їхнього застосування наведено в ДОДАТКУ (табл. 5, 6).

Іноді, як металоіндикатори, застосовують комплексонати іону металу (наприклад,  $\text{CuY}^{2-}$ ) у суміші з металоіндикатором. При введенні визначуваного іону ( $\text{Me}^{2+}$ ) відбувається реакція (наприклад, у разі застосування реагенту ПАН):

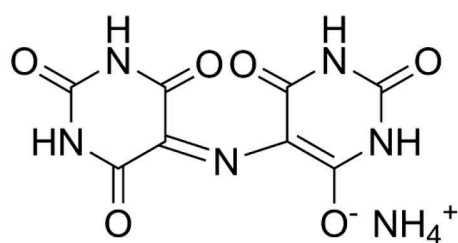




Комплекс міді з ПАН забарвлений в інтенсивно фіолетовий колір, комплексонат міді має блакитний колір, сам індикатор ПАН – помаранчевого кольору. При прямому титруванні забарвлення розчину змінюється у кінцевій точці титрування з фіолетового на жовто-помаранчеве. При оберненому титруванні надлишку доданого розчину ЕДТА солями міді(II) забарвлення у кінцевій точці титрування змінюється із зеленкуватого (накладення забарвлень комплексонату міді і ПАН) у фіолетове. Така зміна є дуже контрастною, вона легко помітна навіть в умовах штучного освітлення. Деякі властивості найчастіше використовуваних індикаторів і їх комплексів наведено нижче.

### Мурексид (HR)

Мурексид – амонійна сіль пурпурової кислоти; 5,5'-нітрилодибарбітурової кислоти амонійна сіль:  $pK_1 \sim 0$ ;  $pK_2 = 9,2$ ;  $pK_3 = 10,9$  (рис. 12).



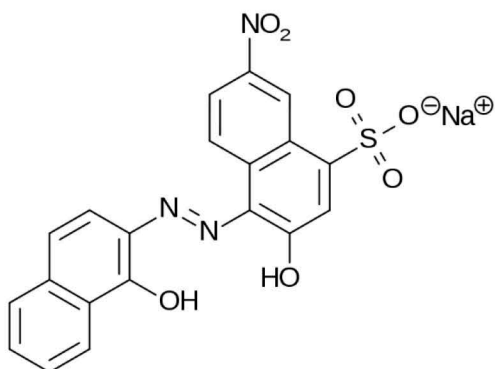
**Рисунок 12.** Структурна формула мурексиду та його зовнішній вигляд у водному розчині ( $pH < 8$ ) й у сухому стані

У кислих і нейтральних розчинах ( $pH < 8$ ) розчин індикатора забарвлений у червоно-фіолетовий колір, за  $pH 9$  – у фіолетовий, за  $pH > 11$  – у синій колір. Зміна забарвлення у кінцевій точці титрування залежить від природи іону, що визначають, і від  $pH$  титрування.

*Приготування індикатора.* Зазвичай застосовують індикатор у твердому стані у вигляді розтертої суміші 1 г препарату мурексиду зі 100 г хлориду натрію. Для титрування беруть 20–30 мг суміші. Суміш стійка необмежений час.

**Еріохромчорного Т (HR) натрієва сіль 1-(1'-окси-2-нафтіл-2-азо)-6-нітро-2-нафтол-4-сульфо кислоти:**  $pK_1=3,9$ ;  $pK_2=6,4$ ;  $pK_3=11,5$ .

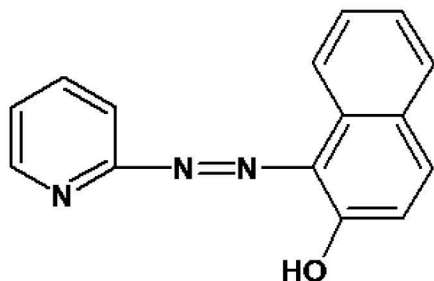
У кислих розчинах ( $pH < 6$ ) індикатор забарвлений у винно-червоний колір, за  $pH 7-11$  – у синій, за  $pH > 11,5$  – у жовто-оранжевий. При титруванні забарвлення розчину змінюється з винно-червоного у волошкове (рис. 13).



**Рисунок 13.** Структурна формула еріохромчорного Т та зовнішній вигляд розчинів до титрування (винно-червоне забарвлення) та після досягнення точки еквівалентності (волошкове забарвлення)

*Приготування індикатора.* Водні розчини індикатора стійкі лише кілька днів. Зазвичай використовують суху суміш індикатора з хлоридом натрію у співвідношеннях 1:100 і 1:400. Для титрування беруть 20–30 мг суміші.

**1-(2-піридилазо)-2-нафтол** (HR, ПАН)  $pK_{OH}=12,3$ ;  $pK_{NH} \sim 2$  (у 50 %-вому етанолі); у широкому інтервалі рН 1–11 розчини індикатора забарвлені у жовто-оранжевий колір; за рН>12 – у малиновий колір (рис. 14).

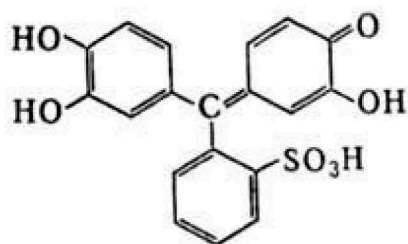


**Рисунок 14.** Структурна формула 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу та забарвлення його розчинів (жовто-оранжеве – рН 1–11; малинове – рН>12)

У процесі титрування забарвлення розчину змінюється із червоного в жовте (Zn, Cd, Mn, In) та з фіолетового в жовте (Tl, V) чи з фіолетового в жовтувато-зелене (Cu).

*Приготування індикатора.* Розчиняють 0,1 г реагенту в 100 см<sup>3</sup> етанолу. Розчин стійкий протягом декількох місяців.

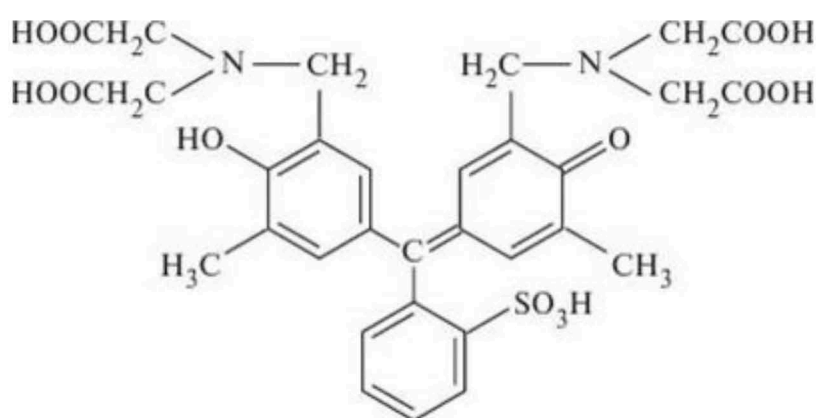
**Пірокатехінової фіолетовий** (HR) (3,3',4'-тріоксіфуксон-2''-сульфо кислота) (рис. 15):  $pK_1=0,2$ ;  $pK_2=7,8$ ;  $pK_3=9,8$ ;  $pK_4=11,7$ . У кислих розчинах індикатор забарвлений у жовтий колір, у лужних – від фіолетового до червоно-фіолетового.



**Рисунок 15.** Структурна формула пірокатехінової фіолетової

*Приготування індикатора.* Розчиняють 0,1 г препарату в 100 см<sup>3</sup> етанолу. Розчин стійкий кілька місяців.

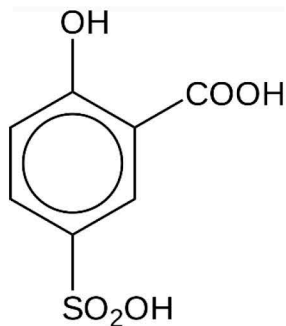
**Ксиленоловий оранжевий (помаранчевий, жовто-гарячий)** (HR, 3,3'-біс-[N,N'-ди(карбоксиметил)-амінометил]-о-крезол-сульфофталеїн: pK<sub>1</sub>=-1,2; pK<sub>2</sub>=2,6; pK<sub>3</sub>=3,2; pK<sub>4</sub>=6,4; pK<sub>5</sub>=10,5; pK<sub>6</sub>=12,3 (рис. 16). У кислих розчинах реагент забарвлений у лимонно-жовтий колір, у лужних – у червоно-фіолетовий. У кінцевій точці титрування зміна забарвлення є дуже контрастною: з червоного або фіолетово-червоного в лимонно-жовте. За контрастністю зміни забарвлення реагент перевершує усі інші індикатори.



**Рисунок 16.** Структурна формула ксиленолового оранжевого

*Приготування індикатора.* Розчиняють 0,1–0,5 г індикатора в невеликій кількості води, що містить кілька крапель 1 моль/дм<sup>3</sup> розчину NaOH і розбавляють до 100 см<sup>3</sup>. Розчин стійкий кілька тижнів.

**Сульфосаліцилова кислота** (рис. 17). 25 %-вий водний розчин. Кислі і лужні розчини є безбарвними.



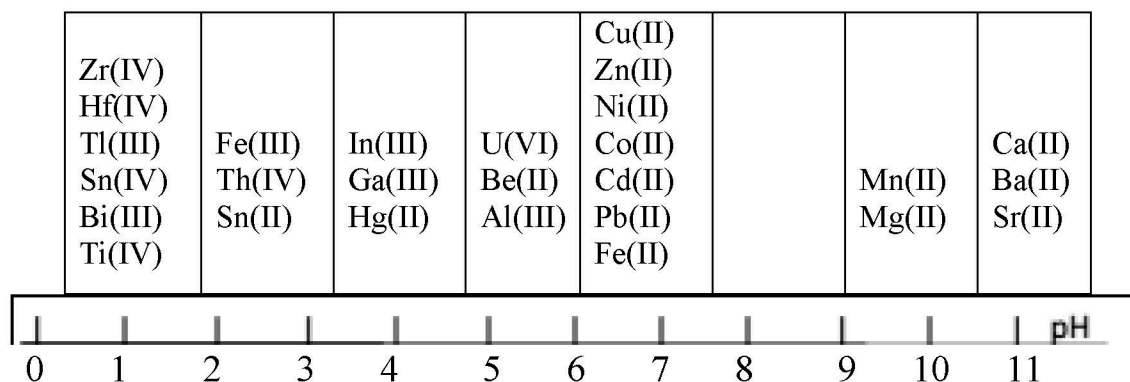
**Рисунок 17.** Структурна формула сульфосаліцилової кислоти

Детальні відомості про комплексометричні індикатори (назва, формула, молекулярна маса, визначувані катіони, забарвлення у відсутності та у присутності катіонів, способи приготування розчинів або сухих сумішей) наведено в ДОДАТКУ, табл. 6.

### **4.3 Способи титрування катіонів металів за допомогою ди-**Na**-ЕДТА**

Під час розгляду взаємодії іонів металів з органічним реагентом беруть до уваги як стан реагенту, так і стан іонів металів залежно від кислотності середовища. За принципом подібності Кузнєцова кожен іон металу взаємодіє з органічним реагентом за тих значень рН, за яких він починає утворювати гідроксокомплекси. Отже іони металів із зарядом +4 і +3 будуть утворювати гідроксокомплекси в кисліших середовищах, ніж іони металів із зарядом +2. Розташування іонів металів на шкалі рН залежно від їх здатності гідролізувати вказує на можливість утворення ними комплексонатів залежно від кислотності середовища, тобто вказує на селективність титрування. Отже, іони металів Zr(IV), Hf(IV), Ti(IV), Bi(III) і ін., що легко гідролізують, лише

до рН 0,5–1,0 існують у розчині у негідролізованому стані, тобто саме там вже здатні утворювати комплекси з органічним реагентом на відміну від інших іонів, що гідролізують за вищих значень рН і, отже, здатних до комплексоутворення за вищих значень рН (рис. 18).



**Рисунок 18.** Здатність іонів металів до утворення гідроксокомплексів залежно від рН середовища

Ця здатність лежить в основі не тільки прямого й зворотного (оберненого) титрування, а й інших способів титрування визначуваного іону металу за допомогою ЕДТА.

### 4.3.1 Пряме титрування

Під час прямого титрування в аликвотній частині розчину, що аналізують, створюють оптимальну кислотність середовища (часто введенням буферного розчину), додають індикатор і титрують розчином ЕДТА до зміни забарвлення розчину. Іноді для підвищення швидкості утворення комплексонату титрують гарячі розчини.

Наприклад, іони Zr(IV) можна титрувати в середовищі 1,5–2 моль/дм<sup>3</sup> HCl, а Fe(III) титрують за рН 1–2. В обох випадках розчин нагрівають (див. практичну частину II). Під час титрування двовалентних катіонів (іонів перехідних і лужно-земельних металів) за високих значень рН необхідно подбати про селективність титрування, так як усі іони металів, що гідролізують за нижчих значень рН, знаходяться за цих умов у вигляді гідросокомплексів (або гідроксидів) і блокуватимуть індикатор, призводячи до неможливості встановлення кінцевої точки титрування (див. підрозділ 4.5, способи підвищення селективності титрування).

Кількість визначуваного іону обчислюють за формулою:

$$m_{Me} = \frac{c_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot V_{м.к.} \cdot E}{V_{ал.} \cdot 1000},$$

де  $c_{EDTA}$  і  $V_{EDTA}$  – молярна концентрація і об'єм ЕДТА, який витрачено на титрування аліквотної частини розчину, що аналізують;

$V_{м.к.}$  – об'єм мірної колби, з якої взяли аліквотну частину розчину;

$V_{ал.}$  – об'єм аліквотної частини розчину, що відібрано для титрування;

$E$  – значення молекулярної маси еквівалента визначуваного іону або сполуки.

### 4.3.1.1 Криві комплексонометричного титрування

Крива титрування – це залежність  $pM = -\lg[M]$  від ступеню відтитрованості. Як приклад, розглянемо криву титрування  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину  $Zn^{2+}$  розчином  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> ЕДТА. Титрування здійснюють в амоніачному буферному розчині з рН 9,50 за  $c(NH_3) = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Оскільки  $c(NH_3)$  значно більше  $c(Zn^{2+})$ , то можна припустити, що  $[NH_3] \approx c(NH_3)$ . Умовна константа утворення комплексу  $ZnY^{2-}$  дорівнює  $3,2 \cdot 10^{16}$ , а її десятковий логарифм 16,50.

Катіон цинку утворює амоніачні комплекси, що містять від 1 до 6 молекул ліганду. Умовні константи утворення цих комплексів:  $\beta_1 = 1,5 \cdot 10^2$ ;  $\beta_2 = 2,7 \cdot 10^4$ ;  $\beta_3 = 8,5 \cdot 10^6$ ;  $\beta_4 = 1,2 \cdot 10^9$ ;  $\beta_5 = 2,9 \cdot 10^9$ ;  $\beta_6 = 5,6 \cdot 10^{12}$ .

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 + \dots + \beta_6 [NH_3]^6} =$$
$$= \frac{1}{1 + 7,5 + 6,8 \cdot 10^1 + 1,1 \cdot 10^3 + 7,5 \cdot 10^3 + 9,1 \cdot 10^1 + 8,8 \cdot 10^4} = 1,0 \cdot 10^{-5}.$$

$$\lg \alpha_{Zn^{2+}} = -5.$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{1}{1 + 10^{10,26 - 5,50}} = 1,5 \cdot 10^1, \lg \alpha_{Y^{4-}} = -0,83.$$

$$\lg \beta_{ZnY^{2-}}^y = \lg \beta_{ZnY^{2-}} + \lg \alpha_{Zn^{2+}} + \lg \alpha_{Y^{4-}} =$$
$$= 16,50 - 5,00 - 0,83 = 10,67.$$

**До початку титрування**

$$pZn = -\lg(c_{Zn}^0 \cdot \alpha_{Zn^{2+}}) = -\lg c_{Zn}^0 - \lg \alpha_{Zn^{2+}}.$$

**Титрування до точки еквівалентності**

$$pZn = -\lg c_{Zn}^0 - \lg \alpha_{Zn^{2+}} - \lg \frac{F-1}{1+F}.$$

**У точці еквівалентності**



Для отримання формули розрахунку значення  $pZn$  у точці еквівалентності скористаємося значенням виразу для  $\beta_{ZnY^{2-}}^y$ :

$$\beta_{ZnY^{2-}}^y = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_{Zn}c_Y},$$

де  $c_{Zn}$  і  $c_Y$  – загальні концентрації відповідно іонів  $Zn^{2+}$  і ЕДТА, що утворюються внаслідок дисоціації комплексу  $ZnY^{2-}$ .

Враховуючи, що в точці еквівалентності  $c(Zn^{2+}) = c(EDTA)$ :

$$\beta_{ZnY^{2-}}^y = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_{Zn}^2}.$$

Ступінь дисоціації комплексу  $ZnY^{2-}$  є незначною величиною, тому:

$$[ZnY^{2-}] = \frac{c_{Zn}^0}{1+F}.$$

З урахуванням того, що  $[Zn^{2+}] = c_{Zn} \cdot \alpha_{Zn^{2+}}$ ,

$$pZn = -\lg\left(\alpha_{Zn^{2+}} \sqrt{\frac{c_{Zn}^0}{\beta_{ZnY^{2-}}^y \cdot (1+F)}}\right) = \frac{1}{2} \lg \beta_{ZnY^{2-}}^y - \frac{1}{2} \lg c_{Zn}^0 - \lg \alpha_{Zn^{2+}} + \frac{1}{2} \lg (1+F).$$

**Титрування після точки еквівалентності:**

Для отримання формули розрахунку  $pZn$  після точки еквівалентності скористаємося формулою, що описує умовну константу утворення комплексу.

$$c_Y = c_Y^0 \lg \frac{F-1}{1+F}.$$

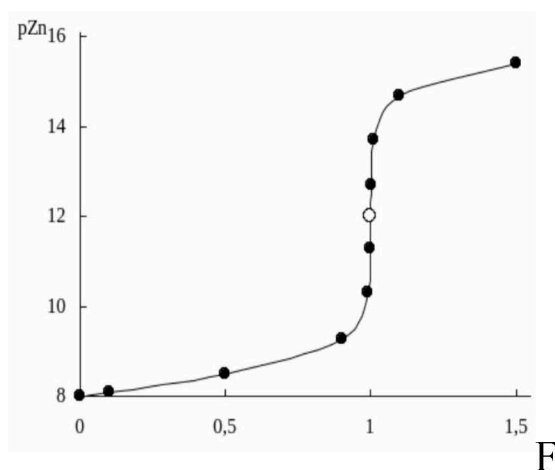
Оскільки  $c_{Zn}^0 = c_Y^0$ , то:

$$pZn = -\lg\left(\alpha_{Zn^{2+}} \cdot \frac{c^0(1+F)}{\beta_{ZnY^{2-}}^y \cdot (1+F)c^0(F-1)}\right) = \lg \beta_{ZnY^{2-}}^y - \lg \alpha_{Zn^{2+}} + \lg (F-1).$$

Формули для розрахунку  $pZn$  в різних точках кривої титрування і розраховані за ними значення  $pZn$  наведено в табл. 12. Криву титрування показано на рис. 19.

**Таблиця 12.** Приклад розрахунків для побудови кривої титрування  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину  $Zn^{2+}$  розчином  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> ЕДТА за рН 9,5 у присутності  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $NH_3$

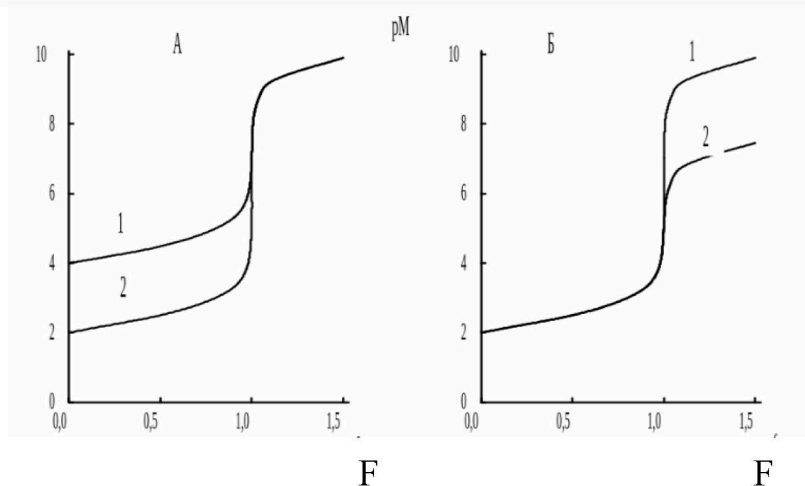
F	Формула для розрахунку	pZn
0	$pZn = -\lg c_{Zn}^0 - \lg \alpha_{Zn^{2+}}$	8,0
0,10	$pZn = -\lg c_{Zn}^0 - \lg \alpha_{Zn^{2+}} - \lg \frac{1-F}{1+F}$	8,1
0,50	Аналогічно	8,5
0,90	Аналогічно	9,3
0,99	Аналогічно	10,3
0,999	Аналогічно	11,3
1,00	$pZn = \frac{1}{2} \lg \beta_{ZnY^{2-}}^y - \frac{1}{2} \lg c_{Zn}^0 - \lg \alpha_{Zn^{2+}} + \frac{1}{2} \lg (1+F)$	12,0
1,001	$pZn = \lg \beta_{ZnY^{2-}}^y - \lg \alpha_{Zn^{2+}} + \lg (F-1)$	12,7
1,01	Аналогічно	13,7
1,10	Аналогічно	14,7
1,50	Аналогічно	15,4



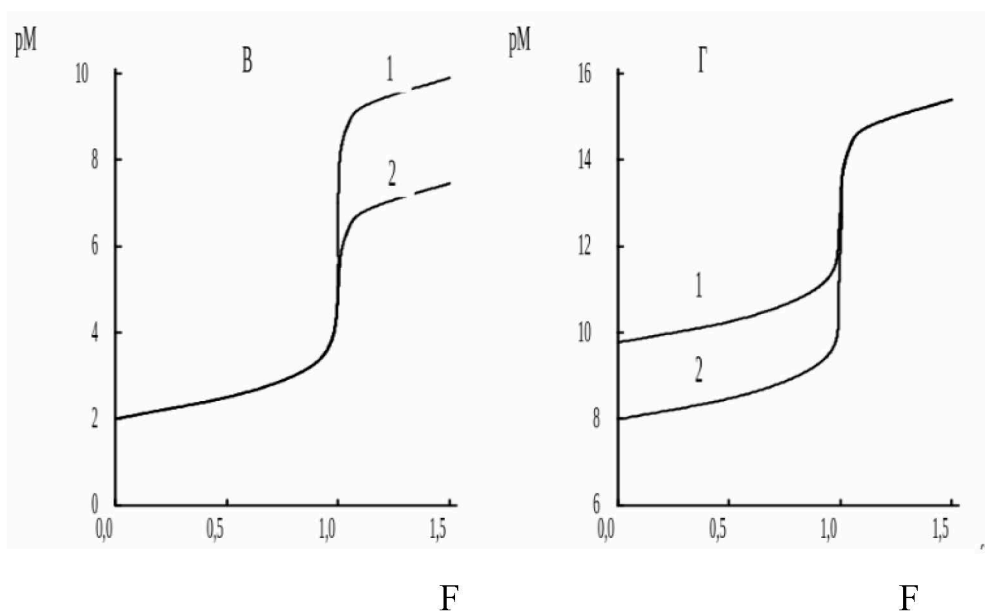
**Рисунок 19.** Крива титрування розчину  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>  $Zn^{2+}$  розчином  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> ЕДТА за рН 9,50 у присутності  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $NH_3$

На величину стрибка титрування у комплексометрії впливають: вихідні концентрації аналіту та титранту (рис. 20, *ліворуч*); стійкість комплексу катіону металу з ЕДТА (рис. 20, *праворуч*); величини  $\alpha_{Y^{4-}}$  (рис. 21 *ліворуч*) та  $\alpha_M$  (рис. 21, *праворуч*) в умовах титрування.

Молярна частка  $Y^{4-}$  залежить від рН, а величина  $\alpha_M$  — від концентрації комплексоутворюючого реагенту і стійкості комплексів, що утворюються.



**Рисунок 20.** *Ліворуч.* Вплив концентрації аналіту на величину стрибка комплексометричного титрування. рН 10,0.  $c(\text{Ca})$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 –  $1.0^{-4}$ ; 2 –  $1.0^{-2}$ .  
*Праворуч.* Вплив стійкості комплексів на величину стрибка комплексометричного титрування. рН 10,0.  $c(\text{Me}) = 1.0^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>: 1 –  $\text{Ca}^{2+}$ ; 2 –  $\text{Ba}^{2+}$



**Рисунок 22.** *Ліворуч.* Вплив рН на величину стрибка комплексометричного титрування.  $c(\text{Ca}) = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>; рН: 1 – 10; 2 – 7.  
*Праворуч.* Вплив  $c(\text{NH}_3)$  на величину стрибка комплексометричного титрування.  $c(\text{Zn}) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; рН 9,5;  $[\text{NH}_3]$ , моль/дм<sup>3</sup>: 1 –  $1 \cdot 10^{-1}$ ; 2 –  $5 \cdot 10^{-2}$

Зміна вихідної концентрації аналіту і концентрації допоміжного реагенту (а також і рН, якщо відбувається утворення гідроксокомплексів металу) впливають на перебіг кривих титрування до точки еквівалентності. Значення рН і стійкість комплексу металу з ЕДТА впливають на перебіг кривих титрування після точки еквівалентності.

### 4.3.2 Зворотне титрування

Якщо необхідно визначити іон металу, комплексонат якого утворюється у часі, і для його утворення необхідно нагрівати і кип'ятити розчин, то до кислого розчину, що містить аліквотну частину, вводять відомий надлишок титрованого розчину ЕДТА, створюють оптимальну кислотність і кип'ятять отриману суміш. Після охолодження вводять індикатор і відтитровують надлишок ЕДТА стандартним розчином іону іншого металу, що взаємодіє з індикатором, для якого дані умови титрування є оптимальними. Цей спосіб зазвичай використовують для визначення алюмінію, нікелю, хрому та інших металів.

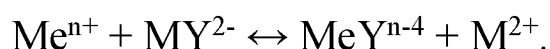
Зворотне (обернене) титрування можна також використовувати для визначення усіх іонів металів, що реагують з ЕДТА практично миттєво. Порівняно з прямим титруванням воно може давати менш точні результати, оскільки включає дві похибки встановлення концентрацій – ЕДТА і іону-титранту для визначення надлишку

ЕДТА. У разі вибору іону металу для оберненого титрування необхідно брати до уваги, що величини умовних констант стійкості визначуваного металу ( $Me_1$ ) і металу, який застосовується для титрування надлишку ЕДТА ( $Me_2$ ) повинні відрізнятися хоча б на 7 порядків:

$$\lg\beta_{Me_1Y}^y - \lg\beta_{Me_2Y}^y \geq 7.$$

### 4.3.3 Витіснювальне (замісне) титрування

У цьому способі до аналізованого розчину з певним значенням рН додають у надлишку фіксований об'єм стандартного розчину комплексонату будь-якого іону, менш стійкого порівняно з комплексонатом визначуваного іону. У цьому разі перебігає реакція:



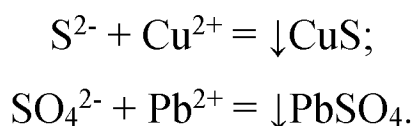
З доданого комплексонату металу виділяються іони в кількості, еквівалентній кількості іонів визначуваного металу. Іони, що виділилися, титрують розчином ЕДТА у присутності відповідного металоіндикатора

Хімічна промисловість випускає етилендіамінтетраацетати низки металів (х. ч.) для використання як первинних стандартів у витіснювальному титруванні.

Метод, зазвичай, використовують для визначення іонів, для яких немає металоіндикаторів. Кількість визначуваного іону знаходять за формулою, наведеною в п. 4.3.1.

#### 4.3.4 Непряме титрування

У цьому способі реакції комплексоутворення поєднують із реакціями осадження або з реакціями комплексоутворення. Метод застосовують для визначення елементів, що не утворюють власних стійких комплексонатів. У процесі визначення аніонів, наприклад  $S^{2-}$  чи  $SO_4^{2-}$ , їх осаджують надлишком стандартного розчину металу, осад відокремлюють і у фільтраті комплексонометрично визначають надлишок іонів металу, що не осіли з визначуваним аніоном:

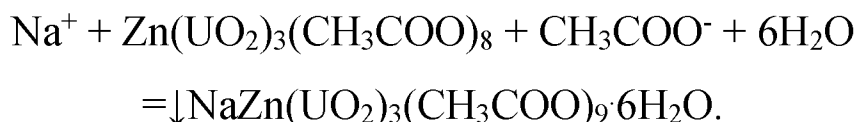


Іноді осад відокремлюють (наприклад,  $CuS$ ), розчиняють у кислоті і кількість визначуваного аніону ( $S^{2-}$ ) знаходять за кількістю катіону ( $Cu^{2+}$ ), що легко визначається комплексонометрично і який входив до складу осаду у строго стехіометричних кількостях з визначуваним іоном.

Наприклад, для визначення оксалат-іонів додають надлишок розчину кальцію і отриманий у слабко-лужному середовищі осад

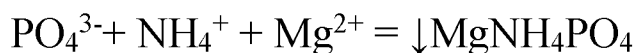
оксалату кальцію відфільтровують, а потім розчиняють у кислоті. В отриманому розчині визначають кальцій комплексометрично (методом оберненого титрування).

Для визначення натрію у розчині його осаджують цинкуранілацетатом:



Осад  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  відокремлюють, розчиняють у кислоті і в одержаному розчині визначають цинк комплексометрично. Вміст натрію у вихідному розчині еквівалентний вмісту цинку в одержаному розчині.

Для визначення  $\text{PO}_4^{3-}$  його осаджують надлишком розчину магнію в амоніачному середовищі:



і після відокремлення осаду  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  титриметрично визначають надлишок магнію у розчині (фільтраті).

#### 4.3.4.1 Визначення органічних сполук

Загальний підхід до комплексонометричного визначення органічних сполук полягає у кількісному осадженні речовини, що визначають, у вигляді сполуки з цинком або кадмієм. Після відокремлення осаду можна комплексонометрично визначити кількість іонів цинку або кадмію, яка не вступила в реакцію, або знайти їх вміст в осаді після його розчинення. Наприклад, уротропін  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  у складі різних препаратів визначають осадженням координаційної сполуки складу  $[\text{Cd}_2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4](\text{SCN})_4$  у процесі додавання до проби тіоціанату кадмію. Після відокремлення осаду у фільтраті визначають вміст кадмію за допомогою комплексону.

#### 4.4 Похибка титрування за допомогою ди- $\text{Na}$ -ЕДТА

Кислотність розчину, за якої проводять титрування, впливає на умовні константи стійкості комплексонату визначуваного іону і його комплексу з металоіндикатором.

$$\text{Для комплексу } \beta_{\text{MeInd}}^y = \frac{[\text{MeInd}]}{[\text{Me}] \cdot \text{C}_{\text{Ind}}} = \frac{\beta_{\text{MeInd}}}{\alpha_{\text{Ind}}}.$$



Оскільки для індикатора, що має кислотно-основні властивості, також існує коефіцієнт конкуруючої реакції, що залежить від рН розчину, для нього також будуть різнитися умовні константи стійкості іону металу з індикатором. З наведеного вище рівняння маємо:

$$\lg\beta_{\text{MeInd}}^y = p\text{Me} + \lg \frac{[\text{MeInd}]}{c_{\text{Ind}}}$$

За цим рівнянням обчислюють значення рМе тоді, коли концентрація доданого індикатора менша концентрації іонів визначуваного металу. За величиною рМе роблять висновок, що настає раніше – точка еквівалентності чи кінцева точка титрування.

Інтервал  $\Delta p\text{Me}$ , за якого змінюється забарвлення металоіндикатора у процесі візуального фіксування кінцевої точки титрування, розраховують за формулою (враховуючи, що око фіксує зміну забарвлення за умови, що відношення концентрацій форм, що змінюють забарвлення, знаходиться у відношенні 1:10 або 10:1):

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

У точці еквівалентності  $c_{\text{Me}} \cdot c_{\text{Y}} = \frac{c^0}{\beta_{\text{MeY}}^y}$  і  $c_{\text{Me}} = \sqrt{\frac{c_{\text{Me}}^0}{\beta_{\text{MeY}}}}$ . Звідси можна знайти  $c_{\text{Me}}$  у точці еквівалентності. З іншого боку, концентрацію іонів металу в кінцевій точці титрування можна знайти за рівнянням:

$$c_{\text{Me}} = c^0 (1-F) + c_{\text{Y}},$$

де F – ступінь відтитрованості.

Похибка титрування буде негативною, якщо кінцева точка титрування настає раніше точки еквівалентності. Якщо кінцева точка титрування настає після точки еквівалентності, похибка титрування буде позитивною, і її можна знайти за рівнянням:

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

Похибку титрування зменшують використанням високочутливих металоіндикаторів. У цьому випадку металоіндикатор можна брати в малих кількостях для виконання співвідношення:

$$c_{Ind} : c_{Me} \leq 1 \cdot 10^{-2}.$$

Обрані індикатори повинні за можливості відповідати всім вимогам, що висуваються до індикаторів.

#### **4.5 Підвищення селективності титрування аналітів ди- $\text{Na}$ -ЕДТА**

Вище було показано, що ЕДТА є реагентом групової дії, так як утворює комплексонати з дуже багатьма іонами. Використовуючи різні способи комплексонометричного титрування і прийоми підвищення селективності, можна визначати практично всі іони. Прийоми підвищення селективності титрування розглянуто нижче.

#### 4.5.1 Титрування аналітів у кислому середовищі

З даних рис. 18 можна зробити висновок, що чим у кислотішому середовищі перебігає реакція з органічним реагентом, тим менша кількість супутніх іонів може впливати на результати титрування. Зазвичай при використанні ЕДТА, як титранта, кислотність середовища сильно впливає на умовні константи стійкості комплексонатів, оскільки за цих умов дуже низьке значення має  $\alpha_Y$ . Але це не є перешкодою для катіонів, комплексні сполуки яких мають у кислому середовищі значення  $\lg\beta_{MeY}^Y$ , що значно перевищує 8. Важливо підібрати також відповідний індикатор. Наприклад, Zr(IV) можна титрувати в середовищі 1,5–2 моль/дм<sup>3</sup> HCl, іони Th(IV) можна титрувати за рН 1–2. Те ж стосується іонів Fe(III), які титрують також за рН 1–2. Зрозуміло, що за цих умов не заважатимуть іони лужноземельних металів, а іони важких металів не заважатимуть в певних припустимих кількостях. Якщо за обраного рН титрування значення умовних констант стійкості двох комплексонатів розрізняються на 6 порядків і більше, то іони з меншими значеннями констант стійкості їх комплексів не заважатимуть визначенню іонів, що утворюють комплекси з великими значеннями констант стійкості. Можна послідовно визначати кілька складових суміші, поступово змінюючи рН розчину і створюючи сприятливі умови для утворення комплексонату певного визначуваного іону. У табл. 13 наведено приклади умов титрування деяких іонів металів за максимально

допустимої кислотності з металоіндикаторами – гетероциклічними оксіазосполуками.

**Таблиця 13.** Селективність комплексометричного титрування за максимально припустимої кислотності з використанням оксіазосполук, як металоіндикаторів

Іон, що визначають	Індикатор	Кислотність чи значення рН	Не заважають визначенню
Zr(IV)	ЭХЧ	1,5–2 моль/дм <sup>3</sup> НСІ	Sn(II), U(VI), Ti(IV), Bi(III), РЗЕ, Al(III), Th(IV), Fe(II), лужно-зем., Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Bi(III)	ПАН	1,0	Лужно-зем., Pb(II), Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Al(III), In(III), Ga(III), Ag <sup>+</sup> , Mn(II)
	ПАР	1,6	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Sc, Y, РЗЕ, La, Mn(II)
Tl(III)	ПАН	1,8	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
	ПАР	1,7	Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
	ПАОХ	1,8	Al(III), Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mn(II), Mg <sup>2+</sup>
Th(IV)	ПАН	1,8-2,0	U(VI), La, Ce(III), Fe(II), Zn <sup>2+</sup> , лужно-зем.
Cu(II)	ПАОХ	2,8	лужно-зем., Al(III), Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
Al(III)	Сu-ПАН	3,0	Cr(III), Mn(II), Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>

Примітка: ПАОХ – 7 (2-піридилазо) 8-оксихінолін;  
лужно-зем. – лужноземельні елементи.

#### 4.5.2 Маскування комплексотворенням заважаючих супутніх компонентів

Маскування супутніх іонів і титрування аналіту без відокремлення іонів, що заважають, завжди привертало увагу дослідників, як найпростіший і швидкий спосіб забезпечення можливості визначення того чи іншого іону. Багаторічне використання комплексометричного титрування в аналізі дозволило накопичити великий матеріал із застосування маскуючих агентів для широкого кола об'єктів аналізу природного чи техногенного походження. Наприклад, під час титрування в нейтральних і лужних середовищах завжди виникає необхідність утримати в розчині іони заліза, алюмінію, титану, хрому та ін., що легко гідролізують. Тому титрування в таких середовищах зазвичай здійснюють у присутності солей органічних кислот: винної, лимонної, іноді молочної чи яблучної. Введення в розчин, що аналізують, тартратів чи цитратів, які утворюють стійкі комплекси з елементами, що гідролізують у слабкокислих і нейтральних середовищах (Fe, Al, Ti), дозволяє відтитрувати без перешкод кальцій.

У разі титрування іонів перехідних металів (міді, цинку, свинцю, нікелю) часто застосовують фторид-іон, як маскуючий агент, що утворює стійкі комплекси з іонами алюмінію, титану, заліза(III), цирконію, які не заважають титруванню. Фторид-іони використовують також для маскування кальцію і магнію, якщо необхідно відтитрувати іони мангану(II), нікелю або цинку в середовищі амоніачного буферу.

Для зв'язування іонів важких металів (Cu, Zn, Ni, Cd і ін.), алюмінію і заліза, невеликі кількості яких, як правило, присутні у природних і питних водах і створюють проблеми під час титрування кальцію і магнію, блокуючи індикатор і ускладнюючи фіксування кінцевої точки титрування, зазвичай використовують розчин тріетаноаміну (ТЕА), що усуває перешкоди. Так, фторид-іон з низкою іонів металів утворює стійкіші комплекси, ніж їхні комплекси з ЕДТА. Тому фторид часто використовують для підвищення селективності зворотного титрування. Наприклад, під час визначення алюмінію, коли надлишок ЕДТА відтитровують іонами цинку (рН 5,5), в розчин додають фторид натрію, який руйнує комплексонати алюмінію, і виділений ЕДТА можна відтитрувати розчином цинку. Метод широко використовують для визначення алюмінію в продуктах металургії і мінеральній сировині. Однак, перешкоди створюють катіони, комплексонати яких також руйнуються фторидами – Sc, Y, РЗЕ, Th, Ti(IV), Zr, Sn(IV), U(VI). Для визначення алюмінію в мінеральній сировині зазвичай вводять поправку на вміст титану. Застосування деяких маскувальних агентів під час титрування ЕДТА наведено в табл. 14.

**Таблиця 14.** Деякі приклади використання маскувальних агентів для усунення заважаючого впливу супутніх іонів під час титрування розчинами ЕДТА

Іон, що визначають	Маскувальні агенти, рН	Індикатор	Не заважають визначенню; об'єкт аналізу
Sn(IV)	Винна (тарtratна) кислота рН 1,8–2,2	Cu-ПАН	Ni, Pb, Cd, Mn(II)
Sn(IV) Ca, Ni	Тартрат, рН 9–10	Cu-ПАН МУР	Ni, Pb, Cd, Mn(II) Al, Fe(III)
Zn	Тартрат, рН 5,5	КО	Sn(IV); електроліт для лудіння
Zn	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> або ТС, рН 5,5	КО	Cu; латунь
Mg+Ca	ТЕА, рН 10	ЕХЧ	Al, Fe(III); силікати, доломіт
Ni	ТЕА, рН 8–9	МУР	Ni-Fe – сплав
Zn, Cd	F <sup>-</sup> , рН 5–6	ПАН	Ca, Mg, Fe(III), Mn(II), Cu, Ni, Ti(IV), Sn(IV)
Ca	КОН, рН 12	МУР	Mg
Ni	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , рН 10	МУР	Al-Ni-Cu – каталізатори
La, Sc	SSal, рН 4–5	КО	Al, сплави Al-La, Al-Sc

Примітка: ТС – тіосечовина; ТЕА – тріетаноламін; МУР – мурексид;  
КО – ксиленоловий оранжевий; ЕХЧ – еріохромчорний Т, SSal – сульфосаліцилова кислота.

### 4.5.3 Реакції окиснення-відновлення для маскування заважаючих іонів

Використання аскорбінової кислоти, що відновлює в кислому середовищі Fe(III) до Fe(II) – один із способів маскування методом окиснення-відновлення. У даному разі в розчині з'являється іон з абсолютно іншими властивостями, який утворює з ЕДТА значно менш стійкий комплекс у нейтральному середовищі. Цей спосіб часто

використовують для маскування Fe(III) під час титрування іонів металів у кислих середовищах. Різницю в константах стійкості комплексонатів одного і того ж елемента в двох ступенях окиснення також використовують для підвищення селективності титрування. Наприклад, комплексонати іонів Mo(VI) і W(VI) не використовують в титриметрії внаслідок їхньої малої стійкості. Навпаки, комплексонати Mo(V) і W(V) дуже стійкі, і це використовують для титрування спочатку суми всіх компонентів об'єкта без відновлення цих елементів, а потім титрують з додаванням відновника, щоб за різницею титрування визначити суму цих елементів (або одного з них, якщо відсутній інший). Аналогічний прийом використовують для визначення іонів талію, оскільки комплексонат Tl(III) досить стійкий. Акваіони хрому(III) є надзвичайно кінетично інертними. Комплексонати Cr(III) утворюються в слабкокислому середовищі (рН 4,5–5) тільки під час кип'ятіння розчину з надлишком ЕДТА. Після цього для визначення хрому відтитровують в охолодженому розчині надлишок ЕДТА в нейтральному або слабкокислому середовищі. Тому на холоді можна відтитрувати низку супутніх елементів без перешкод з боку хрому. Відома також кінетична інертність іонів алюмінію і нікелю, які визначають, використовуючи зворотне титрування надлишку ЕДТА після утворення комплексонатів цих елементів (рН 5,5) під час кип'ятіння розчинів. Комплексонат нікелю, що утворився в слабкокислому середовищі під час охолодження розчину до 5–10 °С і його підкисленні до рН 2, на противагу іншим іонам металів, руйнується і виділений ЕДТА відтитровують розчином бісмуту. На цьому ґрунтується селективне визначення нікелю.



#### **4.5.4 Утворення змішанолігандних комплексів заважаючих іонів**

Комплексонати титану(IV), ніобію(V), танталу(V) малостійкі. У присутності пероксиду водню ці елементи утворюють з ЕДТА дуже стійкі змішанолігандні сполуки, що використовують для титриметричного визначення цих елементів (див. розділи 5, 6).

#### **4.5.5 Відокремлення іону, що визначають, від основи та відокремлення заважаючих компонентів від аналіту**

Якщо об'єкт аналізу має багатокomпонентний склад і неможливо створити умови селективного титрування того чи іншого іону, застосовують операції попереднього відокремлення визначуваного іону або відокремлення більшості супутніх іонів, що заважають титруванню. Ці прийоми досить численні: вони зазвичай включають осадження визначуваного або супутніх іонів, екстракцію, іонний обмін з використанням різних схем, різних реагентів і різних умов їх використання. Наприклад, кожна з операцій осадження часто пов'язана зі співосадженням і тому вимагає переосадження, екстракція найчастіше вимагає багатостадійності для досягнення кількісного розділення компонентів. Це є особливо важливим, коли мова йде про визначення високого вмісту елементів, які необхідно визначати з високою точністю. Необхідність операцій відокремлення призводить

не тільки до збільшення часу виконання аналізу, але й погіршує його метрологічні характеристики. Проте, операції відокремлення використовують досить часто. Наприклад, у разі аналізу силікатних мінералів і гірських порід на вміст кальцію і магнію попередньо відокремлюють елементи, що гідролізують у кислих, нейтральних і слабколужних середовищах, і цим створюють несприятливі умови для титрування згаданих елементів. Для цього зазвичай використовують групове відокремлення гідроксидів або відокремлення іонів, що заважають, у вигляді діетілдитіокарбамінатів, які можна відфільтрувати або проекстрагувати органічними розчинниками. Тільки після цього в отриманому розчині можна титрувати іони кальцію і магнію, якщо їхній вміст складає не менше 7–10 %.

#### **4.6 Визначення сульфату, фосфату й інших аніонів**

Визначення деяких аніонів ґрунтується на осадженні їх малорозчинних сполук титрованим розчином катіону металу, надлишок якого потім відтитровують комплексом. Так, сульфат за цим прийомом визначають осадженням  $\text{BaSO}_4$  хлоридом барію і подальшим комплексометричним титруванням надлишку іонів  $\text{Ba}^{2+}$ . Фосфат осаджують у вигляді  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  і кількість магнію, що залишилася у розчині, визначають комплексометрично.

## 4.7 Визначення органічних сполук

Загальний підхід до комплексонометричного визначення органічних сполук полягає у кількісному осадженні речовин, що аналізують, у вигляді сполуки з цинком або кадмієм. Після відокремлення осаду можна комплексонометрично визначити кількість іонів цинку або кадмію, яка не вступила в реакцію, або знайти їх вміст в осаді після його розчинення. Наприклад, уротропін  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$  у складі різних препаратів визначають осадженням координаційної сполуки складу  $[\text{Cd}_2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4](\text{SCN})_4$  під час додавання до проби тіоціанату кадмію. Після відокремлення осаду у фільтраті визначають вміст кадмію за допомогою комплексону.

## Розділ 5. КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА I

### 5.1 Короткі нотатки з техніки безпеки

Нижче наведено короткі зауваження щодо техніки безпеки і поводження з відходами під час виконання саме комплексонометричного титрування.

1. Більшість речовин, які використовуються в лабораторії аналітичної хімії, тією чи іншою мірою є токсичними, тому працювати з ними необхідно обережно, дотримуючись загальних правил безпеки роботи в хімічній лабораторії.

2. Комплекси проявляють слабку цито- та генотоксичність.

3. Хімічна стійкість ЕДТА може викликати серйозні проблеми в навколишньому середовищі.

4. ЕДТА має настільки широке застосування, що його вважають стійким органічним забруднювачем довкілля. ЕДТА видаляється з поверхневих вод прямим фотолізом за довжин хвиль нижче 400 нм.

5. Багато комплексів ЕДТА з металами (такими як  $Mg^{2+}$  і  $Ca^{2+}$ ) у довкіллі зустрічаються у надмірній кількості і є стійкими. Розкладання

ЕДТА відбувається повільно. В основному це перебігає абіотично під дією сонячних променів.

6. ЕДТА негативно впливає на родючість ґрунтів і врожайність сільськогосподарських культур. ЕДТА збільшує рухливість важких металів, їх вплив негативно позначається на стані ґрунтової мікрофлори, що у свою чергу негативно впливає на родючість ґрунту.

7. Зазвичай рослини майже не засвоюють токсичні для них важкі метали, але з огляду на те, що ЕДТА виконує функцію транспортного агента, ці комплекси потрапляють в організм рослин і призводять до порушення процесів у живих клітинах, а отже впливають на ріст і розвиток рослин у цілому. Важкі метали накопичуються у рослинах, а в подальшому і в сільськогосподарській продукції, впливаючи на її якість.

Отже, необхідно запобігати або хоча б мінімізувати надходження комплексонів та комплексонатів металів до стічних та поверхневих вод.

## **5.2 Деякі загальні вказівки до робіт з титрування**

1. Чисті бюретки та піпетки перед наповненням споліскують (2–3 рази по 5 см<sup>3</sup>) тим розчином, яким їх будуть наповнювати.

2. Кожен розчин титрують не менше трьох разів. Розкид результатів трьох титрувань повинен не перевищувати 0,1 см<sup>3</sup>.

3. Під час визначення об'єму краплі бюретки її наповнюють до нульової позначки за нижнім меніском дистильованою водою, випускають 100 крапель (краплі повинні капати рівномірно зі швидкістю 2–3 краплини за сек) і відмічають на бюретці об'єм (відлік проводять не раніше, ніж за 30 сек після виливання води). Отриманий об'єм ділять на 100. Визначення повторюють не менше трьох разів, кожен раз обчислюючи об'єм краплі з точністю до 0,001 см<sup>3</sup>. Розбіжності між трьома визначеннями не повинні перевищувати 0,01 см<sup>3</sup>.

4. Бюретки наповнюють розчином вище нульової позначки, виймають з бюретки лійку і після цього випускають розчин до нульової позначки за нижнім меніском.

### **5.3 Приготування і стандартизація розчинів ди-Na-ЕДТА**

Для приготування стандартних розчинів ЕДТА використовують динатрієву сіль препарату ди-Na-ЕДТА, що має кваліфікацію аналітичного реактиву. Як домішки препарат може містити лише деяку кількість вологи. Після висушування за 80 °С склад солі точно відповідає формулі  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  з молекулярною масою 372,16.

Для приготування титрованих розчинів беруть точну наважку висушеної солі. Досить висока розчинність препарату ди-Na-ЕДТА у воді (близько 108 г/дм<sup>3</sup>) дозволяє готувати його 0,02–0,1 моль/дм<sup>3</sup>

розчини розчиненням наважки препарату у воді. Для приготування таких розчинів необхідні наважки масою 7,44–37,2 г/дм<sup>3</sup>. Висушений препарат ЕДТА є первинним стандартом. Зручно для приготування розчину ЕДТА використовувати фіксанали препарату. Необхідно звернути увагу, що на відміну від інших застосовуваних у титриметрії фіксаналів, маркування фіксаналу ди- $\text{Na}$ -ЕДТА «0,1 н» або «0,1 г-екв/дм<sup>3</sup>» відповідає масі препарату 0,05 моля (18,6 г). Отже розчин, приготовлений із ампули препарату в мірній колбі 1,00 дм<sup>3</sup> матиме концентрацію 0,0500 моль/дм<sup>3</sup>.

Стандартизують розчини ди- $\text{Na}$ -ЕДТА (за необхідності) зазвичай за первинним стандартним розчином магнію або цинку, приготовленим із препарату високого ступеню чистоти (ч. д. а., х. ч., ос. ч.) або з фіксаналу  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Для приготування 1,00 дм<sup>3</sup> 0,0500 М розчину  $\text{MgSO}_4$  12,325 г препарату  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у мірній колбі ємністю 1,00 дм<sup>3</sup>, розбавляють до мітки водою і перемішують.

Для приготування 1,00 дм<sup>3</sup> 0,0500 моль/дм<sup>3</sup> розчину  $\text{ZnSO}_4$  14,377 г препарату  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у мірній колбі ємністю 1,00 дм<sup>3</sup>, розбавляють до мітки водою і перемішують.

Для стандартизації розчину ди- $\text{Na}$ -ЕДТА до аліквотної частини стандартного розчину цинку або магнію об'ємом 10,00 см<sup>3</sup> додають 5 см<sup>3</sup> амоніачного буферного розчину, близько 20 мг індикаторної суміші еріохромчорного Т з  $\text{NaCl}$  і титрують розчином ди- $\text{Na}$ -ЕДТА до переходу забарвлення розчину з червоно-фіолетового в чисто блакитне. Розчини ди- $\text{Na}$ -ЕДТА з рН 4,8 дуже стійкі під час зберігання у склянках зі стійкого скла або в поліетиленовому посуді, не змінюють

концентрацію протягом кількох місяців. Під час зберігання у посуді зі звичайного скла розчин ди- $\text{Na-EDTA}$  вимиває помітні кількості кальцію. Дистильована вода для робіт не повинна містити слідів полівалентних металів. Зазвичай для видалення слідів кальцію і міді дистильовану воду достатньо пропустити крізь колонку з катіонітом у  $\text{H}^+$ -формі.

#### 5.4 Титрування у кислому середовищі

Як уже обговорювалося вище, у зв'язку з низькими значеннями  $\alpha_Y$  (реакційно-здатної форми ди- $\text{Na-EDTA}$ ) у кислому середовищі можна титрувати тільки ті іони, комплекси яких мають велике значення термодинамічної константи стійкості. Зазвичай це полівалентні катіони зі ступенем окиснення  $3+$  і вище. Комплексонати двовалентних катіонів у кислому середовищі практично без остачі дисоціюють і не заважають визначенню полівалентних катіонів. Визначення полівалентних катіонів має свої проблеми – кількість металоіндикаторів, що у кислому середовищі повністю відповідають вимогам до металоіндикаторів, невелика. Тому ці катіони визначають, як прямим титруванням у кислому середовищі, так і зворотнім (оберненим) – у слабкокислому і нейтральному середовищах. Як приклад прямого титрування нижче наведено методики визначення заліза(III) і цирконію.



### 5.4.1 Визначення заліза в рудах

Велике значення константи стійкості комплексонату заліза(III) ( $\lg\beta=25,1$ ) дозволяє титрувати його вже за рН 1. Як індикатор, зазвичай, використовують тайрон, саліцилову або сульфосаліцилову кислоти.

#### *Реактиви*

Ди-На-ЕДТА, 0,025–0,05 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Соляна кислота, конц. і розб.: 1:1, 1:4, 0,05 моль/дм<sup>3</sup> і 2 моль/дм<sup>3</sup> розчини.

Азотна кислота, конц.

Амоніак, 10 %-вий розчин.

Сульфосаліцилова кислота, 25 %-вий розчин.

#### *Виконання визначення*

Точну наважку руди (близько 0,5–0,7 г) поміщають у високу склянку ємністю 300 см<sup>3</sup>, доливають 40 см<sup>3</sup> НСІ (1:4), закривають годинниковим скельцем і розчиняють під час нагрівання на піщаній бані. Потім додають 2–5 см<sup>3</sup> ННО<sub>3</sub> і продовжують нагрівання до видалення оксидів азоту. Розчинення вважають закінченим, якщо на дні стакану залишається сірувато-білий осад, що складається, головним чином, із SiO<sub>2</sub> або пухкий темний залишок вуглецю. Випарюють розчин насухо. Залишок обробляють 10 см<sup>3</sup> конц. НСІ і знову випарюють насухо. Операцію випарювання з НСІ повторюють

двічі, потім додають 4 см<sup>3</sup> конц. HCl, приблизно 50 см<sup>3</sup> гарячої води і розчиняють солі під час кип'ятіння. Розчин охолоджують і фільтрують крізь фільтр «біла стрічка», збираючи фільтрат у мірну колбу ємністю 200,00 см<sup>3</sup>. Фільтр кілька разів промивають гарячою 0,05 моль/дм<sup>3</sup> HCl, розчин охолоджують, розбавляють до мітки водою і перемішують. Фільтр з осадом викидають.

Для титрування заліза(III) відбирають аліквотну частину 10,00 см<sup>3</sup> отриманого розчину в конічну колбу ємністю 100 см<sup>3</sup> і обережно по краплях нейтралізують розчин амоніаком до появи незникаючої каламуті, яку потім розчиняють додаванням 1–2 краплин HCl (1:1). У нейтралізовану пробу для створення рН близько 1 вводять 2 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl, розбавляють розчин дистильованою водою до об'єму 40 см<sup>3</sup>, нагрівають приблизно до 70–80 °С, додають 4 краплі розчину сульфосаліцилової кислоти і титрують розчином ди-Na-ЕДТА до зміни забарвлення розчину з червоно-фіолетового в чисто жовте. Поблизу точки еквівалентності розчин (титрант) додають повільно.

#### 5.4.2 Визначення цирконію

Ди-Na-ЕДТА утворює з іонами цирконію(IV) у сильнокислому середовищі (2 моль/дм<sup>3</sup> HCl) стійкий комплексонат із молярним співвідношенням компонентів 1:1 ( $\lg\beta=30,0\pm 0,5$ ). Як індикатор, можна використовувати еріохромчорний Т, який утворює у середовищі 1,5–2 моль/дм<sup>3</sup> HCl сполуку з цирконієм синьо-фіолетового кольору.

Титрування можна здійснювати 0,01 моль/дм<sup>3</sup> розчином ди-На-ЕДТА для підвищення чутливості визначення. Однак, під час титрування у середовищі 2 моль/дм<sup>3</sup> НСІ спостерігається не строго стехіометричне співвідношення між кількістю цирконію, взятою для визначення, і кількістю ди-На-ЕДТА, витраченою на титрування. Тому розчин ди-На-ЕДТА стандартизують за розчином солі цирконію.

Перевага еріохромчорного Т, як індикатора, порівняно з іншими металоіндикаторами на цирконій полягає у можливості визначення цирконію у присутності великої кількості (близько 200 мг) сульфат-іонів. Це є важливим чинником, адже для розкладання цирконійвмісних матеріалів використовують переважно сірчану кислоту. Визначенню не заважають: олово(II), при введенні якого зменшується похибка визначення цирконію у присутності 100 мг міді; ванадій, молібден та залізо (після відновлення іонів цих елементів до нижчих ступенів окиснення). Припускається присутність іонів лужноземельних елементів, магнію, цинку, олова(II) (до 500 мг), мангану(II), урану(VI), титану(IV), Ni (до 200 мг), Al (до 100 мг), Cr(III) (до 75 мг), Bi, La (до 50 мг), Nb (до 30 мг), Th (до 4 мг). Визначенню заважають: гафній, котрий титрується разом із цирконієм; фторид-, фосфат-, оксалат- і тартрат-іони. Метод придатний для аналізу різних матеріалів: руд, концентратів, напівпродуктів збагачення, сплавів і ін., що містять не менше 0,2 % цирконію.

### *Реактиви*

Ди-На-ЕДТА, 0,01 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Соляна кислота, 2 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Еріохромчорний Т (суміш з NaCl).

#### *Виконання визначення*

Розчин, що містить 50 мг цирконію у вигляді хлориду, нітрату або сульфату, розбавляють до мітки в мірній колбі ємністю 50,00 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> HCl і добре перемішують. Аліквотну частину 15,00 см<sup>3</sup> отриманого розчину вносять у конічну колбу ємністю 100 см<sup>3</sup>, нагрівають до кипіння, додають на кінчику шпателя індикатор і титрують розчином ди-Na-ЕДТА до зміни забарвлення розчину з синьо-фіолетового в рожеве.

### **5.5 Метод титрування, що ґрунтується на зміні ступеню окиснення аналіту**

Сутність методу викладено вище в пункті 4.5.4. Так, залізо(III) утворює комплексонат, який на 9 порядків перевищує стійкість аналогічного комплексонату заліза(II). Тому окисненням заліза(II) до тривалентного і підвищенням кислотності титрування до рН 1, можна значно збільшити селективність визначення: визначенню не будуть заважати практично всі катіони двовалентних елементів. Для даного методу характерне поєднання двох прийомів підвищення селективності визначення: зміна ступеню окиснення і зміна кислотності. Якщо визначуваний іон не здатний змінювати ступінь окиснення, можна відновити або окиснити супутні іони до іонів з

таким ступенем окиснення, у якому вони не утворюють стійких комплексонатів. Наприклад, Mn(VII), Cr(VI), Mo(VI) і W(VI) не утворюють стійкі комплексонати і тому не заважають комплексометричному визначенню багатьох елементів.

### 5.5.1 Визначення молібдену у вигляді комплексонату Mo(V)

Відновлення молібдену до Mo(V) здійснюють сірчаноокислим гідразином за концентрації сірчаної кислоти не нижче 0,4–0,5 моль/дм<sup>3</sup> під час кип'ятіння. За нижчої кислотності може утворюватися молібденова синь, що заважає визначенню. ЕДТА утворює з Mo(V) стійку комплексну сполуку зі співвідношенням компонентів 1:2, як у кислому, так і у слабкокислому середовищі у присутності надлишку ди-Na-ЕДТА. Надлишок ди-Na-ЕДТА відтитрують стандартним розчином солі міді у присутності піридилазонафтолу (ПАН), як індикатора, в ацетатному буферному розчині. В аліквотній частині повинно бути не більше 20 мг молібдену, оскільки розчини комплексонату молібдену інтенсивно забарвлені, що ускладнює встановлення кінцевої точки титрування. Метод використовують для аналізу ніобієвих сплавів, що містять 5–45 % Mo. Ніобій, вольфрам, титан утримують у розчині винною кислотою або фторидом натрію і вони визначенню не заважають. Алюміній, церій, лантан, цирконій також маскують фторидом натрію. Не заважають такі аніони: сульфат, хлорид, ацетат.

## *Реактиви*

Сірчана кислота, конц.

Сульфат амонію, кристалічний.

Сірчаноокислий гідразин, кристалічний.

Фторид натрію, 3,5 %-вий водний розчин.

Винна кислота, 50 %-вий водний розчин.

Амоніак, 25 %-вий розчин.

Ацетатний буферний розчин з рН 4,5 (суміш 100 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> розчину ацетату натрію і 60 см<sup>3</sup> 1 моль/дм<sup>3</sup> соляної кислоти розбавляють до 500 см<sup>3</sup> водою).

Ди-На-ЕДТА, 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Сульфат міді, 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

## *Виконання визначення*

Наважку ніобієвого сплаву біля 0,1 г (зважують з точністю до четвертого знаку після коми) розчиняють у 10 см<sup>3</sup> конц. сірчаної кислоти з добавкою 2 г сухого сульфату амонію. Розчинення здійснюють у маленькому стаканчику під час сильного нагрівання до виділення пари SO<sub>3</sub>. Розчин охолоджують і додають 30 см<sup>3</sup> 3,5 %-вого розчину фториду натрію та певну наперед відому надлишкову кількість 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчину ди-На-ЕДТА і переносять у конічну колбу ємністю 300 см<sup>3</sup>. Додають воду до об'єму 100 см<sup>3</sup>, 2 г сульфату гідразину, нагрівають до кипіння і кип'ятять 5–10 хв. Якщо в сплаві присутні вольфрам або титан, то додають 10 см<sup>3</sup> 50 %-вого розчину винної кислоти. Після охолодження розчин нейтралізують розчином амоніаку до рН 4–4,5 за універсальним індикаторним папером,

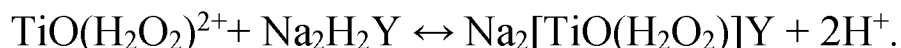
додають 15 см<sup>3</sup> ацетатного буферного розчину з рН 4,5 і знову нагрівають до кипіння. Гарячий розчин титрують розчином сульфату міді з індикатором ПАН до переходу жовтого забарвлення у фіолетове. Вміст молібдену розраховують за різницею об'ємів ди- $\text{Na-EDTA}$ , доданого перед титруванням ( $V_1$ ) і певного надлишку ди- $\text{Na-EDTA}$  за результатом титрування сульфатом міді ( $V_2$ ). 1,0 см<sup>3</sup> 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчину ди- $\text{Na-EDTA}$  еквівалентний 3,84 мг  $\text{Mo}$ .

### **5.6 Підвищення селективності титрування попереднім утворенням змішанолігандних комплексів заважаючих іонів**

Змішанолігандні сполуки пероксидних комплексів титану(IV), ніобію(V) і танталу(V) з ди- $\text{Na-EDTA}$  значно стійкіші комплексонатів цих елементів. Тому в присутності пероксиду водню можна значно підвищити селективність титрування. Спочатку за відсутності пероксиду водню відтитровують супутні іони, потім вводять пероксид водню і дотитровують титан, ніобій або тантал. Найчастіше в присутності пероксиду водню використовують зворотне (обернене) титрування.

### 5.6.1 Визначення титану в сплавах на ніобієвій основі

Ди-На-ЕДТА у присутності пероксиду водню утворює з Ti(IV) стійку сполуку ( $\lg\beta \sim 20,4$ ):



Для визначення титану відтитровують попередньо доданий надлишок ди-На-ЕДТА розчином солі заліза(III) у присутності саліцилової кислоти, як індикатора, або розчином солі бісмуту в присутності ксиленолового оранжевого. У цьому разі кислотність розчину має становити 0,3 моль/дм<sup>3</sup> HCl. За кислотності >0,5 моль/дм<sup>3</sup> HCl зростає негативна похибка, за кислотності <0,2 моль/дм<sup>3</sup> HCl заважає ніобій, який також утворює стійку сполуку з ЕДТА і пероксидом водню. Метод придатний для визначення титану в його сплавах з ураном, цирконієм, молібденом, вольфрамом, ніобієм. Визначенню не заважають іони 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). Заважають Fe(III) і цирконій, що утворюють стійкі у кислому середовищі комплексонати. Під час визначення титану в присутності заліза і цирконію спочатку титрують суму заліза і цирконію за відсутності пероксиду водню, а потім вводять пероксид водню і відтитровують суму титану, заліза і цирконію з ксиленоловим помаранчевим.



### *Реактиви*

Ди-На-ЕДТА, 0,01 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Нітрат бісмуту, 0,01 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Пероксид водню, 30 %-вий розчин.

Сірчана кислота, конц. і 0,5 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Сульфат амонію кристалічний.

Соляна кислота, конц.

Азотна кислота, конц.

Ксиленоловий помаранчевий (оранжевий, жовто-гарячий).

### *Виконання визначення*

Точну наважку сплаву на ніобієвій основі ~0,1–0,2 г обробляють у жаростійкій склянці ємністю 100 см<sup>3</sup> 2–3 см<sup>3</sup> конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> у присутності сульфату амонію, нагрівають вміст склянки до розчинення металу і розчин випарюють на піщаній бані до об'єму 0,5–1 см<sup>3</sup>. До залишку додають 3–5 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і розчиняють залишок у 0,5 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Розчин переносять у мірну колбу ємністю 100,00 см<sup>3</sup> і розбавляють до мітки 0,5 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Аліквотну частина розчину 20,00 см<sup>3</sup>, що містить 1–5 мг титану, переносять піпеткою у конічну колбу ємністю 300 см<sup>3</sup>, додають у колбу 10 см<sup>3</sup> 0,5 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 3–5 крапель H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і 15 см<sup>3</sup> ди-На-ЕДТА. Розчин перемішують, витримують 15 хв, вводять 3–5 крапель розчину ксиленолового оранжевого і відтитровують надлишок ди-На-ЕДТА розчином нітрату бісмуту до зміни забарвлення розчину з жовтого в оранжево-червоне.

## **5.6.2 Визначення титану в сплавах Ti-Nb-Mo, Ti-Nb-W, Ti-U-Al, Ti-U, Ti-U-Mo, Ti-U-W, Ti-Nb-Al**

Наважку сплаву, що містить 5–25 мг титану, у жаростійкій склянці ємністю 100 см<sup>3</sup> розчиняють під час нагрівання на піщаній бані у суміші 8–10 см<sup>3</sup> HCl і 1–2 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. До отриманого розчину додають 3 см<sup>3</sup> конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> й упарюють його до інтенсивного виділення пари SO<sub>3</sub>. Залишок розчиняють у воді, розчин переносять у мірну колбу ємністю 100,00 см<sup>3</sup> і розбавляють водою до мітки. Аліквотну частину 20,00 см<sup>3</sup> отриманого розчину переносять у конічну колбу ємністю 300 см<sup>3</sup>, додають 30 см<sup>3</sup> 0,5 моль/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, розбавляють водою до об'єму 100 см<sup>3</sup> і далі діють, як зазначено в методиці визначення титану в сплавах на ніобієвій основі (див. пункт 5.6.1).

## **5.7 Зворотне титрування для визначення кінетично інертних акваіонів**

Сутність методу докладно описано в пункті 4.3.2.

### *Визначення алюмінію*

Іони алюмінію утворюють з ди-Na-ЕДТА міцну внутрішньокмплексну сполуку зі співвідношенням компонентів 1:1, термодинамічна константа стійкості ( $\lg\beta=16,13$ ) за іонної сили 0,1 (KNO<sub>3</sub>) і температури 20 °С. Ди-Na-ЕДТА застосовують для титрування алюмінію за  $\text{pH}\geq 4,2$ . Пряме титрування необхідно виконувати в гарячих розчинах, оскільки аквакомплекси алюмінію

кінетично інертні і гідратна оболонка заміщується на ди-Na-ЕДТА тільки за нагрівання. Зручнішим є зворотне (обернене) титрування. Надлишок ди-Na-ЕДТА відтитровують розчином сульфату міді або цинку в присутності ПАН або ксиленолового оранжевого.

Для підвищення селективності титрування використовують кріолітний метод (за назвою сполуки  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ). До відтитрованого розчину додають надлишок насиченого розчину фториду натрію і кип'ятять 5–10 хв. У результаті утворюється малорозчинний більш стійкий фторидний комплекс алюмінію  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  (називається кріолітом), що випадає в осад, вивільнюючи кількість ди-Na-ЕДТА, еквівалентну вмісту алюмінію. Ди-Na-ЕДТА, що виділилася, відтитровують тим же титрантом, що і першого разу, розраховуючи кількість ди-Na-ЕДТА, еквівалентну вмісту алюмінію.  $1,0 \text{ см}^3$   $0,02 \text{ моль/дм}^3$  розчину ди-Na-ЕДТА еквівалентний  $0,5396 \text{ мг}$  алюмінію або  $1,020 \text{ мг}$  оксиду алюмінію. Титр ди-Na-ЕДТА за алюмінієм встановлюють за стандартним розчином алюмінію.

Кріолітний метод визначення алюмінію використовують для аналізу мінералів, руд і силікатних матеріалів. Супутні елементи не заважають визначенню, якщо їх зміст не перевищує (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), що утворюють комплексонати, які руйнуються фторидами, завищують результати визначення алюмінію. Однак, у разі вмісту в уже згадуваному розчині до  $1 \text{ мг}$  Sn(IV) і до  $5 \text{ мг}$  Th(IV) вони не впливають на визначення алюмінію. У розрахунок вмісту алюмінію вводять поправку на вміст титану. Титан визначають окремо за будь-якою придатною методикою.

## *Реактиви*

Ди-На-ЕДТА, 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Сульфат цинку (міді), 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Ацетатний буферний розчин з рН 5,5. Розчиняють у воді 250 г оцтовокислого натрію і додають 20 см<sup>3</sup> крижаної оцтової кислоти. Розбавляють до 1,00 дм<sup>3</sup> водою і перемішують.

Амоніак, 20–25 %-вий розчин.

Метилловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

Ксиленоловий оранжевий, 0,5 %-вий розчин

## *Виконання визначення*

Аліквотну частину вихідного розчину, що аналізують, об'ємом 50,00 см<sup>3</sup> з мірної колби ємністю 250,00 см<sup>3</sup>, куди було перенесено наважку зразка масою близько 0,5 г, поміщають у конічну колбу ємністю 500 см<sup>3</sup>. До кислого розчину додають піпеткою 20,0–25,0 см<sup>3</sup> 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчину ди-На-ЕДТА, далі додають 2–3 краплі індикатора метилового оранжевого до переходу забарвлення розчину з червоного в жовте, додають 20 см<sup>3</sup> ацетатного буферу з рН 5,5 і нагрівають до кипіння. До охолодженого розчину додають 3–4 краплі розчину ксиленолового оранжевого і титрують надлишок ди-На-ЕДТА 0,02 моль/дм<sup>3</sup> розчином сульфату цинку до появи малинового забарвлення. Об'єм розчину цинку, що витрачено на це титрування, не враховують. До відтитрованого розчину додають 20 см<sup>3</sup> насиченого розчину фториду натрію, кип'ятять 2–3 хв і залишають на чотири години або на ніч. Потім додають 2–3 краплі розчину ксиленолового оранжевого і відтитровують виділений ди-На-ЕДТА 0,02 моль/дм<sup>3</sup>

розчином цинку до появи малинового забарвлення індикатора. Цей об'єм цинку, що еквівалентний сумарному вмісту алюмінію і титану, фіксують і використовують для розрахунку вмісту алюмінію за наведеною нижче формулою:

$$\% \text{ вміст } Al_2O_3 = \frac{K \cdot V_{Zn} \cdot V_K \cdot T_{Al} \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} - 0,638 \text{ Г},$$

де  $K$  – коефіцієнт перерахунку об'єму розчину цинку, який витрачено на титрування виділеного ди- $Na$ -ЕДТА на об'єм ди- $Na$ -ЕДТА;

$V_{Zn}$  – об'єм розчину цинку, який витрачено на титрування виділеного ди- $Na$ -ЕДТА,  $см^3$ ;

$V_K$  – об'єм мірної колби, в яку перенесено наважку,  $см^3$ ;

$T_{Al}$  – титр алюмінію за розчином ди- $Na$ -ЕДТА,  $г/см^3$ ;

$V_{ал.}$  – об'єм аліквотної частини розчину, що аналізують, відібраний для титрування,  $см^3$ ;

$m_{нав.}$  – маса наважки зразка, що аналізують,  $г$ ;

$\Gamma$  – вміст титану в зразку, %;

0,638 – поправочний коефіцієнт на вміст титану в зразку.

### 5.7.1 Визначення нікелю у розчинах

Іони нікелю утворюють з ди- $Na$ -ЕДТА міцну внутрішньокмплексну сполуку зі співвідношенням компонентів 1:1, логарифм константи стійкості  $\lg\beta=18,6$  за іонної сили 0,1 і температури розчину  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Пряме титрування найчастіше використовують в амоніачному середовищі з індикатором мурексидом. Поблизу точки

еквівалентності рекомендують титрувати повільно, так як швидкість утворення комплексонату невелика. Недоліком титрування нікелю в амоніачному середовищі є також заважаючий вплив магнію і лужноземельних елементів. Зворотне (обернене) титрування надлишку ди-Na-ЕДТА після утворення комплексонату нікелю можна використовувати вже за  $\text{pH} \geq 3,5$ . Зручніше використовувати комплексоутворення нікелю під час нагрівання з надлишком ди-Na-ЕДТА в ацетатному буферному розчині з  $\text{pH} 5,5$  з наступним титруванням надлишку ди-Na-ЕДТА розчином цинку або міді у присутності ксиленолового оранжевого, як індикатора. Іони магнію і лужноземельних елементів за цих умов не заважають.

#### *Реактиви*

Ди-Na-ЕДТА 0,025–0,05 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Амоніак, 25 %-вий розчин.

Метилловий оранжевий.

Ксиленоловий оранжевий.

Ацетатний буферний розчин з  $\text{pH} 5,5$ .

#### *Виконання визначення*

До аліквотної частини розчину, що аналізують, і який містить близько 20 мг нікелю, додають піпеткою 20,00 см<sup>3</sup> 0,025 моль/дм<sup>3</sup> стандартного розчину ди-Na-ЕДТА і ~50 см<sup>3</sup> води. Далі додають 1–2 краплі індикатору метилового оранжевого і по краплях розчин амоніаку до появи жовтого забарвлення індикатора. Доливають 20 см<sup>3</sup> ацетатного буферного розчину з  $\text{pH} 5,5$  і кип'ятять кілька хв. Після

охолодження титрують надлишок ди-На-ЕДТА стандартним розчином цинку або міді у присутності 2–3 крапель розчину ксиленолового оранжевого до зміни забарвлення розчину з жовтого в червоне (або малинове).

### **5.8 Методи, що ґрунтуються на маскуванні супутніх компонентів осадженням**

Як зазначено вище, фториди можуть утворювати малорозчинні стійкі сполуки з визначуваними металами, що реагують з ЕДТА набагато повільніше, ніж визначувані елементи. Фториди можуть руйнувати вже утворені комплексонати металів з виділенням осадів з фторидом, як показано вище у разі визначення алюмінію. Осадження заважаючих елементів до титрування використовують для усунення впливу кальцію, осаджуючи його у вигляді оксалату, а для усунення впливу важких металів у процесі визначення твердості води застосовують сульфід натрію, що осаджує їх у вигляді сульфідів. Маскування магнію осадженням його гідроксиду під час визначення твердості води також дозволяє визначати кальцій у присутності магнію.

### 5.8.1 Визначення твердості води (сумарного вмісту кальцію і магнію у воді)

Метод полягає у тому, що солі, які обумовлюють твердість води (кальцій і магній) і які утворюють стійкі комплексоанти тільки в лужному середовищі, титруються ди- $\text{Na-EДТА}$  в сумі у середовищі амоніачного буферного розчину за  $\text{pH}$  10 з індикатором еріохромчорним Т. Супутні іони металів, що гідролізують (див. рис. 18) в нейтральному і кислому середовищах, заважають вивільненню індикатора і наданню розчину в точці еквівалентності блакитного забарвлення. Внаслідок блокування індикатора гідроксо-комплексами супутніх іонів (заліза, алюмінію, хрому, міді та ін.) не вдається встановити кінцеву точку титрування.

Тому попередньо усувають можливі перешкоди від супутніх іонів. Невеликі кількості цих елементів можна зв'язати додаванням розчину тріетаноламіну (ТЕА) або сульфіді натрію. При вищому вмісті ці елементи відокремлюють осадженням і відфільтровуванням їх діетилдитіокарбамінатів. Тільки після цього в отриманому розчині титрують солі кальцію і магнію. Твердість води виражають у  $\text{ммоль/дм}^3$  і в градусах твердості (див. підпункт 5.8.1.2): 1 Т (1 Ж) відповідає  $0,5 \text{ ммоль Ca (або Mg)/дм}^3$  води. Зазвичай для визначення твердості беруть  $100,00 \text{ см}^3$  води. Якщо на титрування  $100,00 \text{ см}^3$  води витрачено  $1,0 \text{ см}^3 0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ ЕДТА}$ , тобто вона містить  $1 \text{ ммоль/дм}^3$  кальцію і магнію, то її твердість дорівнює 2 Т (2 Ж).  $1,0 \text{ см}^3 0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ ди-Na-EДТА}$  відповідає  $0,408 \text{ мг Ca}$  ( $0,561 \text{ мг CaO}$ ) або



0,243 мг Mg (0,403 мг MgO) чи 0,01 ммоль суми кальцію і магнію. Вода з твердістю (сума солей Ca і Mg) – 0÷2 ммоль/дм<sup>3</sup> вважається м'якою; 2÷4 ммоль/дм<sup>3</sup> – середньої твердості; 4÷6 ммоль/дм<sup>3</sup> – твердою; понад 6 ммоль/дм<sup>3</sup> – дуже твердою (табл. 15).

Таблиця 15. Співвідношення одиниць твердості, прийнятих у деяких країнах

Країна	Позначення одиниці твердості води	РФ	Німеччина	Велика Британія	Франція	США	Україна
РФ	°Ж	<b>1,00</b>	2,80	3,51	5,00	0,04	0,05
Німеччина	°DH	0,357	<b>1,00</b>	1,25	1,78	17,84	0,1785
Велика Британія	°Clark	0,285	0,80	<b>1,00</b>	1,43	14,30	0,1425
Франція	°F	0,20	0,56	0,70	<b>1,00</b>	10,00	0,10
США	ppm	0,02	0,056	0,070	0,10	<b>1,00</b>	0,01
Україна	ммоль/дм <sup>3</sup>	2,00	5,60	7,02	10,00	0,08	<b>1,00</b>

Отже, 1 ммоль Ca (або Mg)/дм<sup>3</sup> відповідає 2 °Т (2 °Ж).

Для розрахунку вмісту кальцію і магнію окремо відтитровують кальцій, замаскувавши магній методом осадження у вигляді гідроксиду. Кальцій титрують ди-Na-ЕДТА за рН 12–13 у присутності мурексиду.

### Реактиви

Ди-Na-ЕДТА 0,025–0,05 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Амоніачно-хлоридний буферний розчин з рН 10. Розчиняють у воді 50 г хлориду амонію, доливають 570 см<sup>3</sup> 25 %-вого розчину амоніаку, розбавляють до 1,00 дм<sup>3</sup> водою і перемішують.

Тріетаноламін (ТЕА), розбавлений 1:3 розчин.

Еріохромчорний Т (суміш з NaCl).

#### *Виконання визначення*

Відбирають піпеткою 10,00 см<sup>3</sup> розчину, що аналізують, у конічну колбу ємністю 100 см<sup>3</sup>, додають 5 см<sup>3</sup> розчину тріетаноламіну, 2–3 см<sup>3</sup> амоніачного буферного розчину і близько 10 см<sup>3</sup> води, перемішують і додають на кінчику шпателя 20–30 мг індикатора. Знову перемішують і титрують розчином ди-На-ЕДТА до зміни забарвлення розчину з винно-червоного у волошкове.

#### **5.8.1.1 Визначення кальцію**

У іншій аліквотній частини розчину маскують важкі метали додаванням тріетаноламіну (ТЕА) і магній додаванням їдкого натру. Без відокремлення осаду кальцій титрують розчином ди-На-ЕДТА у присутності мурексиду, як індикатора, за рН 12–13.

#### *Реактиви*

Ди-На-ЕДТА, 0,025–0,05 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Тріетаноламін, розбавлений 1:3 розчин.

Їдкий натр, 2 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Мурексид (суміш з NaCl).

### *Виконання визначення*

Відбирають піпеткою 10,00 см<sup>3</sup> розчину, що аналізують, у конічну колбу ємністю 100 см<sup>3</sup>, додають 5 см<sup>3</sup> розчину ТЕА. 2–3 см<sup>3</sup> їдкового натру, розбавляють водою приблизно до 25 см<sup>3</sup>, вводять 20–30 мг індикатора і титрують ди-На-ЕДТА до зміни забарвлення розчину з рожевого в бузково-фіолетове.

#### **5.8.1.2 Як правильно називати показчик: твердість води чи жорсткість води?**

Забезпечення населення питною водою для багатьох регіонів України є однією із пріоритетних проблем. Для цього ще 2005 р. прийнято загальнодержавну програму «Питна вода України» на 2006–2020 рр., нормативно-правове забезпечення якої, серед іншого, включає проведення гармонізації національних стандартів та інших нормативно-правових актів у сфері питної води до стандартів Європейського союзу. Держспоживстандарт ще 2004 р. надав чинності ідентичному термінологічному стандарту ДСТУ ISO 6107 у дев'яти частинах [1], у якому застандартизовано багато влучних українських відповідників до міжнародних термінів із якості води. Проте автори [2] привертають увагу до однієї прикрої термінологічної помилки щодо дуже важливого англійського терміну **hardness**, який чомусь українською подано як **жорсткість** [3, п. 4.14].

Кожен, хто вивчав хімію українською мовою як до, так і після 1991 р., може згадати, що у школі та університеті це поняття називали **твердість** води. Достатньо подивитися також сучасну шкільну програму з хімії, яка містить «Поняття про твердість води (постійну, тимчасову) і методи її усунення (зменшення, зниження)».

В українських словниках хімічної термінології 1920–1930-х років чітко подається: «Жесткий (о воде) – твердий. Тверда вода», «Жесткий (о воде) – твердий. Жесткость (воды) – твердість», «Жёсткая вода – тверда вода, (реже) різка вода».

Автори сучасних книжок з культури мови [4] зазначають, що укр. «**жорсткий**» – це синонім прикметників «шорсткий, шерехатий, шкарубкий» і характеризує здебільшого поверхню предмета (рос. шероховатый), а російському «**жесткий**» у переносному значенні також відповідають інші українські прикметники «суворий, різкий, грубий, крутий, тяжкий» тощо. Констатується, що під впливом російської мови український прикметник «**жорсткий**» часто-густо починають вживати в усіх тих значеннях, які має рос. «**жесткий**», що порушує норми української мови.

Цікаво, що існує певна відмінність у сполучуваності прикметників **жорсткий** та **шорсткий**. Про волосся можна сказати жорстке, бо воно негнучке, нееластичне і чинить опір деформуванню, а людину, що має таке волосся, називають жорстковолосою. Тоді як шкіру, що має нерівну, цупку на дотик, часом потріскану, часом колючу поверхню, правильно називати шорсткою. Виходячи з цього, правильним з погляду норм української мови є вислів: «Після миття у твердій воді волосся стає жорстким, а шкіра – шорсткою» [2].

На жаль, хибний термін «жорсткість води» можна побачити в деяких сучасних поважних словниках, в інших подаються паралельно обидва варіанти (правильний та хибний). Можливо, саме ці словники спричинили помилку розробників стандарту [1]. Проте сьогодні хибний термін «жорсткість води» переносять в інші нормативні документи. Так, затверджені санітарні норми містять такий термін та визначення поняття: “Загальна жорсткість – показник, що характеризує властивість води, зумовлену наявністю у ній розчинених солей кальцію та магнію (сульфатів, хлоридів, карбонатів, гідрокарбонатів тощо)”. Цей показник правильно називати **загальна твердість** [2]. Дехто скаже, що термін тверда вода може викликати плутанину, оскільки прикметник «твердий» уживають не тільки у значенні «не м’який», а й для позначення одного з трьох агрегатних станів речовини. Так, у термінах «тверда фаза» (англ. solid phase), «тверде паливо» (англ. solid fuel), «тверде мило» тощо прикметник «твердий» дійсно позначає агрегатний стан. Проте для води у твердому стані українською традиційно вживають терміни лід (крига) та сніг. Якщо ж хочуть підкреслити, що вода перейшла з рідинного стану в твердий, то кажуть «замерзла вода» або «затверділа вода».

#### Література до підпункту 5.8.1.2

1. ДСТУ ISO 6107:2004. Якість води. Словник термінів. Частина 1–9.
2. Гінзбург М. Як правильно називати показник: жорсткість води чи твердість води? // Стандартизація, сертифікація, якість. 6’2010. С. 36–39.
3. ДСТУ ISO 6107:2004. Якість води. Словник термінів. Частина 3.
4. Караванський С. Секрети української мови: 2-ге розширене видання. – Львів: БаК, 2009. – 344 с., с. 270–271.

## **5.9 Методи, що ґрунтуються на виділенні (відокремленні) визначуваного елемента**

Як зазначено вище, виділення визначуваного елемента або відокремлення елементів основи використовують для багатоконденентних об'єктів, коли неможливо замаскувати всі супутні елементи. Зазвичай операції відокремлення завжди підвищують трудомісткість визначення, нерідко вони є багатостадійними і можуть призводити до підвищення похибки визначення, наприклад, внаслідок співосаження, співекстракції і ін. У той же час, іноді тільки використання операцій поділу компонентів об'єкту аналізу дозволяє отримати точні результати титрування.

### **5.9.1 Визначення свинцю у мідних сплавах і концентратах**

Іони свинцю утворюють стійкі комплексонати, логарифм константи стійкості  $\lg\beta=18,0$  за іонної сили 0,1 і температури 20 °С у слабкокислому і нейтральному середовищах (рН 5,5–7). Високий вміст міді, цинку, заліза, що зазвичай є супутніми свинцю, будуть, звичайно, заважати його титруванню. Під час розчинення проби зразка, що містить свинець, додавання 4–5 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти (1:1) призводить до утворення білого кристалічного осаду PbSO<sub>4</sub>. Таким чином відокремлюють свинець від розчину, що аналізують, вже на стадії

проопідготовки (розчинення). Відфільтрований і промитий осад сульфату свинцю розчиняють під час нагрівання у розчині оцтовокислого амонію і титрують розчином ди- $\text{Na}$ -ЕДТА із відповідним індикатором (ксиленоловим оранжевим або піридилазорезорцином). Метод дає досить точні результати у разі вмісту свинцю близько 5 % і вище.

### *Реактиви*

Азотна кислота, конц. і розб. 1:20.

Сірчана кислота, розб. 1:1 і 0,5 моль/дм<sup>3</sup>.

Амоній оцтовокислий, 20 %-вий розчин.

Ди- $\text{Na}$ -ЕДТА, 0,025 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Ксиленоловий оранжевий, розчин.

### *Виконання визначення*

Наважку зразка бронзи масою 0,9–1,0 г розчиняють із додаванням  $\text{HNO}_3$  і 50 см<sup>3</sup> води в склянці ємністю 250 см<sup>3</sup>. Розчин розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup> і залишають до повного осадження  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ . Після охолодження фільтрують осад мета-олов'яної кислоти крізь фільтр «біла стрічка» і промивають його гарячою розб.  $\text{HNO}_3$ . Розчин збирають у мірну колбу ємністю 100,0 см<sup>3</sup>, розбавляють до мітки водою і перемішують. Переносять 50,00 см<sup>3</sup> отриманого розчину у стакан ємністю 250 см<sup>3</sup>, додають 5 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти (1:1) під час перемішування й упарюють розчин до появи пари  $\text{SO}_3$ . До розчину додають 100–120 см<sup>3</sup> гарячої води і нагрівають до кипіння. Після охолодження розчину відфільтровують осад  $\text{PbSO}_4$  крізь складчастий

фільтр «синя стрічка», промиваючи фільтр і стакан невеликими порціями холодного  $0,5 \text{ моль/дм}^3$  розчину сірчаної кислоти. Фільтр із осадом поміщають у той же стакан, де проводили осадження, доливають  $20 \text{ см}^3$  гарячого розчину ацетату амонію, накривають стакан годинниковим скельцем і обережно нагрівають до початку закипання (триваліше кип'ятіння призводить до втрат ацетату свинцю, що є дещо летким). Розчин у склянці розбавляють водою до  $50\text{--}70 \text{ см}^3$  і після охолодження додають 3–4 краплі ксиленолового оранжевого і титрують розчином  $\text{ди-Na-ЕДТА}$  до жовтого забарвлення розчину.

### **5.9.2 Визначення суми лантаноїдів у фосфоровмісних матеріалах**

Лантаноїди і залізо відокремлюють від фосфору, кремнію та алюмінію сплавленням матеріалу, що аналізують, з карбонатом калію-натрію. Після вилуговування плаву лантаноїди і залізо відфільтровують у вигляді гідроксидів, відокремлюючи їх від фосфору, кремнію та алюмінію, які залишаються у розчині. Осад гідроксидів розчиняють у соляній кислоті і осаджують оксалати, додаючи надлишок розчину щавелевої (оксалатної) кислоти. Осад оксалатів фільтрують, розчиняють в азотній кислоті і після нейтралізації розчину до  $\text{pH } 5,4\text{--}5,5$  титрують лантаноїди розчином  $\text{ди-Na-ЕДТА}$  у присутності ксиленолового оранжевого. Метод дає хороші результати у процесі визначення  $\geq 0,1\%$  лантаноїдів.



## *Реактиви*

Карбонат калію-натрію, кристалічний.

Пероксид водню, 30 %-вий розчин.

Карбонат натрію, 10 %-вий розчин.

Хлорид кальцію, 1 %-вий розчин.

Азотна кислота, конц.

Соляна кислота, розб., 1:1 і 2 моль/дм<sup>3</sup>.

Щавелева кислота, 1 % і 10 %-вий розчини.

Амоніак, 25 %-вий і 2 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Аскорбінова кислота, 1 %-вий розчин.

Ди-На-ЕДТА, 0,01 моль/дм<sup>3</sup> розчин.

Ацетатний буферний розчин із рН 5,5.

Ксиленоловий оранжевий.

## *Виконання визначення*

Наважку матеріалу, що аналізують, масою 0,5–1 г змішують у платиновому тиглі з 15-кратною кількістю  $\text{KNaCO}_3$ . Тигель поміщають у муфельну піч, нагріту до 600–700 °С, температуру печі поступово підвищують до 950 °С і витримують 40–50 хв. Тигель виймають із печі, охолоджують, поміщають у стакан ємністю 500 см<sup>3</sup> і заливають водою до об'єму 200–250 см<sup>3</sup>. Стакан нагрівають на піщаній бані і кип'ятять 20–25 хв, періодично додаючи кілька крапель пероксиду водню, як окисника, і прискорення вилуговування плаву. Гарячий розчин фільтрують крізь фільтр «синя стрічка» і тигель ополіскують гарячим розчином карбонату натрію і тим же розчином промивають 4–5 разів осад на фільтрі. У склянку, де проводили

вилуговування плаву, переносять осад гідроксидів, змиваючи його з фільтра невеликими порціями гарячої води, доливають 10 см<sup>3</sup> розчину соляної кислоти (1:1), промиваючи фільтр гарячою 2 моль/дм<sup>3</sup> соляною кислотою, водою і нагрівають до повного розчинення гідроксидів і закипання розчину. До отриманого кислого розчину доливають 2 см<sup>3</sup> 1 %-вого розчину CaCl<sub>2</sub> і потім 20–30 см<sup>3</sup> гарячого 10 %-вого розчину щавлевої кислоти, по краплях при перемішуванні 25 %-вий розчин амоніаку до початку випадання осаду оксалатів. Розчин з осадом нагрівають до кипіння і залишають на ніч. Осад відфільтровують крізь фільтр «синя стрічка», промивають кілька разів 1 %-вим розчином щавлевої кислоти. Проривають фільтр, змиваючи осад оксалатів 10 см<sup>3</sup> азотної кислоти в склянку, де проводилося осадження і промивають фільтр розбавленою кислотою і водою. Розчин випарюють на піщаній бані у присутності 1 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до об'єму близько 1 см<sup>3</sup> і переносять залишок у конічну колбу ємністю 200–250 см<sup>3</sup>, обмиваючи стінки склянки гарячою водою. До розчину, що містить не менше 1 мг лантаноїдів, додають 2–3 краплі аскорбінової кислоти, 20 см<sup>3</sup> буферного розчину, 3–5 крапель ксиленолового оранжевого, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup> і титрують розчином ди-  
Na-ЕДТА до переходу забарвлення з малинового в чисто жовте.

## Розділ 6. КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА II

Даний розділ призначено для розширеного ознайомлення з практичними аспектами комплексонометричного титрування і може бути корисним також для персоналу лабораторій контролю якості. Студентам та аналітикам-початківцям корисно ознайомитися з цим розділом для розширення уявлень про прийоми хімічного аналізу й методики пробопідготовки, зокрема, про способи переведення у розчин важкорозчинних у воді речовин і матеріалів.

Як зазначалося вище, метод комплексонометрії ґрунтується на утворенні малодисоційованих комплексних сполук катіонів металів із етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтовою кислотою (ЕДТА). Різні елементи, незалежно від ступеню окиснення, реагують із динатрієвою сіллю етилендіамін-N,N,N',N'-тетраоцтової кислоти (ди-Na-ЕДТА) у молярному співвідношенні 1:1, за винятком молібдену, який реагує з ди-Na-ЕДТА у молярному співвідношенні 2:1, і цирконію, який, залежно від умов, може утворювати сполуки в молярних співвідношеннях 1:1 і 2:1.

Комплексонометричне титрування поділяють на пряме і зворотне (обернене). Точку еквівалентності у процесі титрування визначають за допомогою відповідного індикатора.

## 6.1 Загальні вимоги

Масу наважки речовини для аналізу обчислюють за формулою:

$$m = \frac{MC(27 \pm 2)}{n \cdot 1000}, \text{ де:}$$

М – молярна маса речовини (продукту), що аналізують, г/моль;

С – концентрація розчину ди-Na-ЕДТА (0,05 або 0,01), що застосовують для титрування, моль/дм<sup>3</sup>;

(27±2) – приблизний об'єм розчину ди-Na-ЕДТА, необхідний для титрування наважки речовини, що аналізують, см<sup>3</sup>;

n – кількість атомів визначуваного елемента в молекулі речовини, що аналізують.

У разі аналізу сполук з невизначеним складом (деякі гідроксиди, кристалогідрати, основні карбонати), коли визначається масова частка частини сполуки або катіону металу, масу наважки, г, обчислюють за формулою:

$$m_1 = \frac{AC(17 \pm 2) \cdot 100}{bn \cdot 1000}, \text{ де:}$$

А – молярна маса визначуваного елемента або молярна маса визначуваної частини сполуки, г;

С – молярна концентрація застосовуваного для титрування розчину ди-Na-ЕДТА (0,05 або 0,01), моль/дм<sup>3</sup>;

b – норма масової частки визначуваного елемента або частини сполуки, %;

n – кількість атомів елемента, що входить в обумовлену частину сполуки.

Наважку продукту, що аналізують, зважують у грамах із точністю до четвертого десяткового знаку після коми в стаканчику для зважування. Важкорозчинні продукти попередньо ретельно розтирають в агатовій або яшмовій ступках.

Доведення рН розчинів, що аналізують, до необхідного значення здійснюють на універсальному іономірі в окремій пробі, вимірюючи об'єм реактиву, необхідний для встановлення заданого значення рН. Визначений об'єм реактиву додають до розчину, що аналізують, і далі проводять визначення.

Для приготування титрованих, буферних і допоміжних розчинів наважки реактивів зважують у грамах із точністю до другого десяткового знаку після коми. Приготовлені розчини ретельно перемішують. Коефіцієнт поправки титрованих розчинів повинен бути в межах  $1,00 \pm 0,03$ . Коефіцієнт поправки обчислюють із точністю до четвертого десяткового знаку після коми і перевіряють один раз на місяць. рН буферних розчинів перевіряють на універсальному іономірі і за необхідності додають кислоту, луг або водний аммоніак для досягнення необхідного значення рН.

Наважки індикаторів для приготування розчинів або індикаторних сумішей зважують у грамах із точністю до третього десяткового знаку після коми.

Індикаторні суміші готують наступним чином: 0,250 г індикатора розтирають у ступці з 25 г хлориду натрію або хлориду калію чи нітрату калію, зважених із похибкою не більше 0,01 г.

Титрування здійснюють із використанням бюретки місткістю 50,00 см<sup>3</sup> у конічних колбах місткістю від 250 до 750 см<sup>3</sup>.

При встановленні коефіцієнта поправки для концентрації титрованих розчинів і в інших випадках, коли потрібне титрування із об'ємом краплі 0,01–0,02 см<sup>3</sup>, на бюретку надягають наконечник із поліетиленової трубки з відтягнутим капіляром.

***Буферні розчини:***

*буферний розчин I* (рН 9,5–10,0), готують наступним чином: 70 г хлориду амонію розчиняють у 250–300 см<sup>3</sup> води, додають 250 см<sup>3</sup> розчину амоніаку з масовою часткою 25 % і доводять об'єм розчину водою до 1,00 дм<sup>3</sup>;

*буферний розчин II* (рН 5,5–6,0), готують наступним чином: 550 г 3-водного ацетату натрію розчиняють у гарячій воді, доводять об'єм розчину водою до 1,00 дм<sup>3</sup>, за необхідності фільтрують і додають 10,0 см<sup>3</sup> концентрованої ацетатної кислоти;

*буферний розчин III* (рН 3), готують наступним чином: 26,5 см<sup>3</sup> розчину амоніаку з масовою часткою 25 % змішують із 45 см<sup>3</sup> форміатної кислоти і доводять об'єм розчину водою до 1,00 дм<sup>3</sup>;

*буферний розчин IV* (рН 2), готують наступним чином: 200 см<sup>3</sup> розчину 3-водного ацетату натрію із масовою часткою 13,5 % і 210 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 3,5 % змішують і доводять об'єм розчину водою до 1,00 дм<sup>3</sup>.

## 6.2 Титровані розчини

*Розчин солі цинку* молярної концентрації точно  $0,05$  моль/дм<sup>3</sup> (для встановлення коефіцієнту поправки розчину ди-*Na*-ЕДТА): попередньо свіжоочищений сталевим ножем від оксиду металічний цинк подрібнюють у стружку. Наважку  $3,2690$  г цинку вміщують у порцелянову чашку або в стакан і розчиняють під час повільного нагрівання на водяній бані у суміші  $100$  см<sup>3</sup> води і  $15$  см<sup>3</sup> концентрованої нітратної або хлоридної кислоти, накривши чашку годинниковим склом або чашкою. Потім ретельно змивають скло водою, збираючи змиви в ту ж чашку, і упарюють розчин до  $3-4$  см<sup>3</sup>. Залишок із чашки кількісно переносять, змиваючи стінки чашки водою, у мірну колбу місткістю  $1000,0$  см<sup>3</sup> і доводять об'єм розчину водою до мітки. Розчин придатний для використання впродовж  $30$  діб.

*Розчин ди-*Na*-ЕДТА* молярної концентрації  $c(\text{ди-*Na*-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>:  $18,62$  г ди-*Na*-ЕДТА вміщують у мірну колбу місткістю  $1000,0$  см<sup>3</sup>, розчиняють у воді, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують. Розчин ди-*Na*-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-*Na*-ЕДТА})=0,01$  моль/дм<sup>3</sup> готують точним розбавленням водою розчину ди-*Na*-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-*Na*-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>. Розчини зберігають у поліетиленовому посуді або скляному посуді, стінки якого зсередини покрито парафіном.

*Визначення коефіцієнту поправки для розчину ди-*Na*- ЕДТА* молярної концентрації  $c(\text{ди-*Na*-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>:  $25,00$  см<sup>3</sup>

розчину солі цинку точної молярної концентрації 0,05 моль/дм<sup>3</sup> вміщують у конічну колбу, додають 70 см<sup>3</sup> води, 5 см<sup>3</sup> *буферного розчину I*, 0,4 см<sup>3</sup> розчину сульфарсазену або приблизно 1 г індикаторної суміші еріохромчорного Т. Розчин перемішують і титрують із бюретки з наконечником розчином ди-На-ЕДТА до переходу оранжево-рожевого забарвлення розчину в лимонно-жовте (під час застосування сульфарсазену) або фіолетово-червоного забарвлення у синє (під час застосування еріохромчорного Т). Коефіцієнт поправки обчислюють за формулою:

$$K = \frac{25}{V}, \text{ де:}$$

V – об'єм розчину ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА}) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>.

*Розчин 7-водного сульфату цинку* молярної концентрації  $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup> готують наступним чином: 14,38 г препарату вміщують у мірну колбу місткістю 1000,0 см<sup>3</sup>, додають 1,0 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують.

*Визначення коефіцієнту поправки для розчину сульфату цинку:* 25,00 см<sup>3</sup> розчину 7-водного сульфату цинку вміщують у конічну колбу, додають біля 70 см<sup>3</sup> води, 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину I*, 0,4 см<sup>3</sup> розчину сульфарсазену або близько 0,1 г індикаторної суміші еріохромчорного Т і титрують із бюретки розчином ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА}) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу оранжевато-рожевого забарвлення розчину в лимонно-жовте (у разі застосування сульфарсазену) або фіолетового забарвлення розчину в



синє (під час застосування еріохромчорного Т). Коефіцієнт поправки обчислюють за формулою:

$$K_1 = \frac{V \cdot K}{25}, \text{ де:}$$

$V$  – об'єм розчину ди- $\text{Na-EДТА}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-EДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>;

$K$  – коефіцієнт поправки розчину ди- $\text{Na-EДТА}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-EДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>.

### **6.3 Визначення головних компонентів у складі деяких речовин та матеріалів**

У даному підрозділі наведено методики визначення головних компонентів (переважно металів) методом комплексометричного титрування у складі деяких речовин та матеріалів після їхнього переведення у розчин. Методики пробопідготовки й аналізу важкорозчинних у воді продуктів наведено у підрозділі 6.5 з необхідними посиланнями на цей підрозділ 6.3.

#### **6.3.1 Алюміній**

Розчин (рН 2,5–3,0), що містить наважку сполуки алюмінію, яка відповідає 40–43 мг  $\text{Al}$ , вміщують у конічну колбу, додають 40,0 см<sup>3</sup>

розчину ди- $\text{Na-EДТА}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-}\text{Na-EДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, 15 см<sup>3</sup> *буферного розчину II* та кип'ятять 5 хв, після чого розчин охолоджують, додають 0,3 см<sup>3</sup> розчину ксиленолового оранжевого або біля 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і титрують із бюретки розчином 7-водного сульфату цинку до переходу жовтого забарвлення розчину в стійке рожево-фіолетове.

### 6.3.2 Барій

Розчин, що містить наважку сполуки барію, яка відповідає 190–220 мг  $\text{Ba}$ , вміщують у конічну колбу, розбавляють розчин водою до 100 см<sup>3</sup>, додають із бюретки 20,00–22,00 см<sup>3</sup> розчину ди- $\text{Na-EДТА}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-}\text{Na-EДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, 6,0 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду калію (до рН 12,2–12,3), 1 см<sup>3</sup> розчину кальцеїну або приблизно 0,1 г індикаторної суміші кальцеїну і дотитровують тим же розчином ди- $\text{Na-EДТА}$  до різкого зниження інтенсивності жовтувато-зеленої флуоресценції із встановленням постійного залишкового свічення, що спостерігається під час освітлення ультрафіолетовим світлом або у разі денного освітлення на чорному тлі (рожеве забарвлення зі слабкою зеленою флуоресценцією). Титрування можна також проводити у присутності індикаторної суміші метилтимолового синього.

### 6.3.3 Бісмут

Наважку сполуки бісмуту, що відповідає 260–270 мг Ві, вміщують у мірну колбу місткістю 100,0 см<sup>3</sup>, розчиняють у 4,5 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти з масовою часткою 25 % і доводять об'єм розчину водою до мітки. 25,0 см<sup>3</sup> отриманого розчину (рН 1,4–1,6) вміщують у конічну колбу, додають близько 75 см<sup>3</sup> води, 0,2 см<sup>3</sup> розчину ксиленолового оранжевого або 0,3 см<sup>3</sup> розчину пірокатехінового фіолетового чи біля 0,1 г індикаторної суміші пірокатехінового фіолетового і титрують із бюретки розчином ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,01$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу рожевого (під час застосування ксиленолового оранжевого) у лимонно-жовте або синього (під час застосування пірокатехінового фіолетового) забарвлення розчину в жовте.

### 6.3.4 Ванадій

Наважку сполуки ванадію, що відповідає 90–100 мг V, розчиняють у 4,0 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 % під час нагрівання до кипіння у склянці, накритій годинниковим склом або чашкою. Після цього скло змивають водою, збираючи змивні води у той же стакан. Потім розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100,0 см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину водою до

мітки і перемішують. 10,0 см<sup>3</sup> отриманого розчину вміщують у конічну колбу, додають 10,0 см<sup>3</sup> розчину ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, нейтралізують розчином амоніаку з масовою часткою 25 % (до рН~5), додають 10,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину II*, кип'ятять 5 хв, охолоджують, додають близько 70 см<sup>3</sup> води, 0,4 см<sup>3</sup> розчину пірокатехінового фіолетового або близько 0,1 г індикаторної суміші пірокатехінового фіолетового і титрують із бюретки з наконечником розчином 7-водного сульфату цинку молярної концентрації  $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до початку зміни лимонно-жовтого забарвлення розчину.

### 6.3.5 Галій

Розчин, що містить наважку сполуки галію, що відповідає 85–90 мг Ga, вміщують у конічну колбу, додають воду до 100 см<sup>3</sup> і з бюретки 30,00 см<sup>3</sup> розчину ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>. Потім додають по краплинах під час постійного перемішування розчин амоніаку 1:1 (до рН 5), 10,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину II*, кип'ятять 5 хв, охолоджують, додають 0,3 см<sup>3</sup> розчину ксиленолового оранжевого або біля 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і титрують із бюретки розчином 7-водного сульфату цинку молярної концентрації  $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до першої зміни жовтого забарвлення розчину.

### 6.3.6 Індій

Розчин, що містить наважку сполуки індію, що відповідає 140–150 мг In, і 0,15 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти 1:1 вміщують у мірну колбу місткістю 100,0 см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину водою до мітки і перемішують. 25,0 см<sup>3</sup> отриманого розчину переносять у конічну колбу, додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину III*, 0,5 см<sup>3</sup> розчину ксиленолового оранжевого або біля 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і титрують із бюретки розчином ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,01$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу червоного або фіолетово-червоного забарвлення розчину в лимонно-жовте. Забарвлення розчину, що титрують, порівнюють із забарвленням попередньо перетитрованого досліджуваного розчину.

### 6.3.7 Кадмій

Розчин, що містить наважку сполуки кадмію, що відповідає 160–180 мг Cd, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину I*, 0,4 см<sup>3</sup> розчину сульфарсазену або приблизно 0,1 г індикаторної суміші еріохромчорного Т і титрують із бюретки розчином ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу рожевого забарвлення розчину в лимонно-жовте (у разі застосування сульфарсазену) або червоно-

фіолетового забарвлення у синє (у разі застосування еріохрому чорного Т). Допускається виконувати титрування у присутності індикаторної суміші метилтимолового синього.

### 6.3.8 Кальцій

Розчин, що містить наважку сполуки кальцію, що відповідає 55–65 мг Са, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 5,0 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію молярної концентрації  $c(\text{NaOH})=1$  моль/дм<sup>3</sup> (до рН 12), 0,5 см<sup>3</sup> розчину кальцеїну і титрують із бюретки розчином ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу рожевого забарвлення у синє.

Титрування також можна проводити у присутності 1 см<sup>3</sup> розчину кальцеїну, індикаторних сумішей метилтимолового синього або мурексиду.

#### *Титрування із кальцеїном*

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють у 100 см<sup>3</sup> води, додають із бюретки 25,0 см<sup>3</sup> розчину ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, 6,0 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду калію, 1,0 см<sup>3</sup> розчину кальцеїну і дотитровують розчином ди-На-ЕДТА до різкого зниження інтенсивності жовтувато-зеленої флуоресценції і встановлення постійного залишкового свічення, що спостерігається під час освітлення ультрафіолетовим світлом або у разі

денного світла на чорному тлі (рожеве забарвлення зі слабкою зеленою флуоресценцією).

*Титрування із метилтимоловим синім або мурексидом*

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють у 100 см<sup>3</sup> води, додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину 1*, 0,1 г індикаторної суміші метилтимолового синього або мурексиду і титрують із бюретки розчином ди- $\text{Na}$ -ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-}\text{Na-}\text{ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу синього забарвлення розчину в сіре (у разі застосування індикатора метилтимолового синього) або оранжевого забарвлення у синьо-фіолетове (у разі застосування індикатора мурексиду).

Наважку фосфату кальцію, вміщену в конічну колбу, розчиняють у 0,5 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 %, доливають 100 см<sup>3</sup> води, додають із бюретки розрахований об'єм розчину ди- $\text{Na}$ -ЕДТА, 0,1 г індикаторної суміші метилтимолового синього, додають за необхідності розчин амоніаку з масовою часткою 25 % до синього забарвлення, далі додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину 1* і дотитровують тим же розчином ди- $\text{Na}$ -ЕДТА до переходу синього забарвлення розчину в сіре.

### 6.3.9 Кобальт

Розчин, що містить наважку сполуки кобальту, що відповідає 82–95 мг Со, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup> і нагрівають до кипіння. До гарячого розчину додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину II*, 0,3 см<sup>3</sup> розчину ксиленолового оранжевого або біля 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і титрують із бюретки розчином ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу фіолетового забарвлення розчину в помаранчеве (у разі визначення кобальтинітриту натрію – червонувато-фіолетового забарвлення розчину в рожево-помаранчеве).

### 6.3.10 Купрум

Розчин, що містить наважку сполуки купруму, що відповідає 20–25 мг Си, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину II*, 0,1 г індикаторної суміші гліцинтимолового синього і титрують із бюретки з наконечником розчином ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу інтенсивно-синього забарвлення розчину в жовтувато-зелене.



Припускається проводити титрування у присутності індикаторів 4-(2-Тіазоліл-азо)-резорцину ( $C_9H_7N_3O_2S$ , ТАР) або піридилазорезорцину (ПАР). Для цього 100 см<sup>3</sup> розчину, що містить 50–60 мг Си, вміщують у конічну колбу, додають 0,2 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти з масовою часткою 25 %, 0,1 см<sup>3</sup> розчину індикатора ТАР або ПАР, 3 см<sup>3</sup> розчину уротропіну (рН 5–6) і титрують розчином ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу фіолетового забарвлення розчину в жовто-зелене (під час застосування індикатора ТАР) або жовто-червоного забарвлення у зелене (у процесі застосування індикатора ПАР).

### 6.3.11 Лантан

Розчин, що містить наважку сполуки лантану, що відповідає 170–200 мг La, вміщують у конічну колбу, додають із бюретки 20,0 см<sup>3</sup> розчину ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, 3 г сухого уротропіну, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 0,5 см<sup>3</sup> розчину або приблизно 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і дотитровують тим же розчином ди-На-ЕДТА до першої зміни червоно-фіолетового забарвлення розчину в жовте.

### 6.3.12 Магній

Розчин, що містить наважку сполуки магнію, що відповідає 33–38 мг Mg, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину I*, біля 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т або 0,5 см<sup>3</sup> розчину берилону II і титрують із бюретки розчином ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу червонувато-фіолетового забарвлення розчину в синє (під час застосування еріохрому чорного Т) або синього забарвлення у фіолетове (під час застосування берилону II).

Розчин, що містить наважку фосфату магнію, титрують із еріохромом чорним Т, спочатку додаючи з бюретки розчин ди-Na-ЕДТА до початку переходу забарвлення розчину від червоно-фіолетового до синього, потім додають *буферний розчин I* і дотитровують тим же розчином ди-Na-ЕДТА до переходу забарвлення розчину від червоно-фіолетового до синього. Допускається проводити титрування у присутності індикатора метилтимолового синього. У цьому разі наважку розчиняють у 100 см<sup>3</sup> води, додають 0,1 г індикаторної суміші метилтимолового синього і розчин амоніаку з масовою часткою 10 % до появи синього забарвлення розчину (рН приблизно 8), нагрівають до 60 °С і титрують із бюретки розчином ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до зміни синього забарвлення розчину на сіре. Допускається проводити титрування у присутності індикаторної суміші кальмагіту.

### 6.3.13 Манган

Розчин, що містить наважку сполуки мангану, що відповідає 72–82 мг Mn, вміщують у конічну колбу, додають 5,0 см<sup>3</sup> розчину гідрохлориду гідроксиламіну, із бюретки 20,0 см<sup>3</sup> розчину ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину водою до 100 см<sup>3</sup> і перемішують. Потім додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину I* і біля 0,1 г індикаторної суміші метилтимолового синього. Після перемішування розчин негайно ж дотитрують тим же розчином ди-Na-ЕДТА до зміни синього забарвлення розчину в сіре.

Допускається проводити титрування у присутності індикатору еріохромчорного Т. У цьому разі наважку розчиняють у 50 см<sup>3</sup> води, додають 5,0 см<sup>3</sup> розчину гідроксиламіну гідрохлориду, 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину I*, додають із бюретки по краплях під час перемішування 50,0 см<sup>3</sup> розчину ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> і нагрівають розчин до 40 °С. Додають 0,1 г індикаторної суміші еріохромчорного Т і відтитрують із бюретки надлишок розчину ди-Na-ЕДТА розчином сульфату цинку молярної концентрації  $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до зміни синього забарвлення розчину в червоно-фіолетове.

### 6.3.14 Молібден

Нейтральний розчин, що містить 80–100 мг Мо, вміщують у конічну колбу, додають із бюретки надлишковий об'єм розчину ди- $\text{Na-EDTA}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-EDTA})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, 2–3 г сульфату гідразину і 2,0 см<sup>3</sup> розчину сульфатної кислоти 1:1. Розчин нагрівають до кипіння, кип'ятять 5 хв і охолоджують до кімнатної температури. Додають біля 0,1 г індикаторної суміші еріохромчорного Т і розчин нейтралізують розчином амоніаку із масовою часткою 25 % до появи зеленого забарвлення. Після нейтралізації розчину додають *буферний розчин I* (з розрахунку по 2,0 см<sup>3</sup> на кожні 100 см<sup>3</sup> розчину) і титрують із бюретки розчином 7-водного сульфату цинку молярної концентрації  $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до зміни зеленого забарвлення у червоно-коричнєве.

### 6.3.15 Нікель

Розчин, що містить наважку сполуки нікелю, що відповідає 82–93 мг Ni, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 10,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину I*, біля 0,1 г індикаторної суміші мурексиду або 0,4 см<sup>3</sup> розчину сульфарсазену і титрують із бюретки розчином ди- $\text{Na-EDTA}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-EDTA})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу жовтого забарвлення розчину в

синьо-фіолетове (у разі застосування мурексиду) або рожево-фіолетового в зелене (у разі застосування сульфарсазену).

### 6.3.16 Плюмбум

Розчин, що містить наважку сполуки плюмбуму, що відповідає 290–330 мг Pb, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 10,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину II*, 1,0 см<sup>3</sup> розчину ксиленолового оранжевого і титрують із бюретки розчином ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу фіолетово-червоного забарвлення розчину в лимонно-жовте.

Допускається застосовувати, як буферний розчин, розчин уротропіну. У цьому разі визначення проводять наступним чином: розчин, що містить 290–330 мг Pb, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 120 см<sup>3</sup>, додають 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і розчин уротропіну до появи яскравого фіолетово-червоного забарвлення. Далі титрують із бюретки розчином ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до жовтого забарвлення. Кінець титрування перевіряють додаванням 1,0 см<sup>3</sup> розчину уротропіну. У разі появи червоно-фіолетового забарвлення розчин дотитровують до жовтого забарвлення. Якщо під час додавання розчину уротропіну спостерігається помутніння розчину, то додавання розчину уротропіну здійснюють порціями по 1,0 см<sup>3</sup> до розчинення осаду перед початком титрування.

### 6.3.17 Скандій

Розчин, що містить наважку сполуки скандію, що відповідає 60–70 мг Sc, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, нейтралізують розчином амоніаку 1:5 до фіолетового забарвлення індикаторного паперу «конго», додають 10,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину IV*, 0,5 см<sup>3</sup> розчину або біля 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і титрують із бюретки розчином ди-На-ЕДТА з молярною концентрацією  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу червоно-фіолетового забарвлення розчину в лимонно-жовте.

### 6.3.18 Стронцій

Розчин, що містить наважку сполуки стронцію, що відповідає 120–140 мг Sr, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають із бюретки 20,00 см<sup>3</sup> розчину ди-На-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-На-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, 5,0 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію (до рН 12), біля 0,1 г індикаторної суміші метилтимолового синього і дотитровують тим же розчином ди-На-ЕДТА до переходу синього забарвлення розчину в сіре або рожево-фіолетове. Допускається проводити титрування у присутності індикатора фталейнового пурпурового. При цьому розчин, що містить наважку сполуки стронцію, що відповідає 100–120 мг Sr, розбавляють

водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 100 см<sup>3</sup> етанолу, 10,0 см<sup>3</sup> розчину амоніаку з масовою часткою 25 % (до рН 10–11), 0,5 см<sup>3</sup> розчину фталейнового пурпурового, перемішують і титрують із бюретки розчином ди- $\text{Na}$ -ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-}\text{Na}\text{-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу фіолетового забарвлення розчину в блідо-рожеве або до його знебарвлення.

### 6.3.19 Титан

Наважку сполуки титану, що відповідає 100–120 мг  $\text{Ti}$ , вміщують у стакан місткістю 100 см<sup>3</sup>, додають 2,5 г сульфату амонію, 5,5 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти, накривають склянку годинниковим скельцем або чашкою й інтенсивно нагрівають на електричній плитці до повного розчинення осаду. Потім вміст склянки охолоджують до кімнатної температури, кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100,0 см<sup>3</sup>, обережно (уникаючи розбризкування) змивають стінки склянки водою, охолоджують, доводять об'єм розчину водою до мітки і перемішують (першу порцію води в мірну колбу додають обережно, по стінках колби). 25,0 см<sup>3</sup> отриманого розчину вміщують у конічну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину водою до 200 см<sup>3</sup>, додають 2,0 см<sup>3</sup> пероксиду водню, витримують протягом 15 хв, додають із бюретки 20,0 см<sup>3</sup> розчину ди- $\text{Na}$ -ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-}\text{Na}\text{-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> і знову витримують протягом 30 хв. Потім до розчину додають 15 г

уротропіну,  $1,0 \text{ см}^3$  розчину ксиленолового оранжевого або приблизно  $0,1 \text{ г}$  індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і титрують із бюретки розчином сульфату цинку молярної концентрації  $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=0,05 \text{ моль/дм}^3$  до початку зміни оранжево-жовтого забарвлення розчину.

### 6.3.20 Ферум(III)

Розчин, що містить наважку сполуки феруму, що відповідає  $80\text{--}90 \text{ мг Fe}$  і  $9,0 \text{ см}^3$  розчину хлоридної кислоти з масовою часткою  $3,5 \%$ , вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до  $200 \text{ см}^3$  (рН біля  $1,5$ ) і додають  $1,0 \text{ см}^3$  розчину сульфосаліцилової кислоти. Розчин нагрівають до температури від  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  і, не охолоджуючи, титрують із бюретки розчином ди- $\text{Na-EDTA}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-EDTA})=0,05 \text{ моль/дм}^3$  до переходу темно-вишневого кольору розчину в жовтий. Забарвлення розчину, що титрують, порівнюють із забарвленням попередньо перетитрованого досліджуваного розчину.

Допускається проводити титрування у присутності індикатора варіамінового синього Б. Для цього до  $100,0 \text{ см}^3$  розчину, що містить  $50\text{--}60 \text{ мг Fe}$ , додають  $5,0 \text{ см}^3$  *буферного розчину III* і нагрівають на водяній бані до температури  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , потім додають  $30\text{--}50 \text{ мг}$  індикаторної суміші варіамінового синього Б і титрують розчином ди- $\text{Na-EDTA}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-EDTA})=0,05 \text{ моль/дм}^3$  до переходу синього забарвлення розчину через фіолетове до жовтого.



### 6.3.21 Цинк

Розчин, що містить наважку сполуки цинку, що відповідає 90–105 мг Zn, вміщують у конічну колбу, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup>, додають 5,0 см<sup>3</sup> *буферного розчину I*, 0,4 см<sup>3</sup> розчину сульфарсазену або приблизно 0,1 г індикаторної суміші еріохромчорного T й титрують із бюретки розчином ди-*Na*-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-}Na\text{-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу оранжево-рожевого забарвлення розчину в лимонно-жовте (у разі застосування сульфарсазену) або червоно-фіолетового в синє (у разі застосування еріохромчорного T).

Титрування можна проводити у присутності індикаторної суміші кальмагіту.

### 6.3.22 Цирконій

Розчин, що містить наважку сполуки цирконію, що відповідає 100–105 мг Zr, вміщують у стакан місткістю 100 см<sup>3</sup>, додають 14,0 см<sup>3</sup> концентрованої хлоридної кислоти, кип'ятять 15 хв, охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 100,0 см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину водою до мітки і перемішують. 15,0 см<sup>3</sup> отриманого розчину вміщують у конічну колбу, додають біля 85 см<sup>3</sup> води (рН біля 1), 0,5 см<sup>3</sup> розчину або приблизно 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і

титрують із бюретки розчином ди- $\text{Na-EDTA}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-EDTA})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> зі швидкістю 20–30 крапель на 1 хв до ослаблення малинового забарвлення розчину, а потім зі швидкістю одна-дві краплини на одну хв – до переходу забарвлення у жовте. Титрування рекомендують проводити в процесі охолодження до температури 0 °С.

#### 6.4 Обробка результатів

Масову частку головної речовини у складі продукту, що аналізують,  $X$ , %, обчислюють за формулами:

*при прямому титруванні:*

$$X = \frac{VA \cdot 100}{m};$$

*при зворотному титруванні:*

$$m = \frac{(V_2 - V_1)A \cdot 100}{m};$$

*при титруванні аліквотної частини розчину:*

$$m = \frac{VAV_2 \cdot 100}{V_a \cdot m},$$

де:  $V$  – об'єм розчину ди- $\text{Na-EDTA}$  молярної концентрації точно  $c(\text{ди-Na-EDTA})=0,05$  або  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>, витрачений на титрування або відібраний для визначення, см<sup>3</sup>;

$A$  – маса головної речовини в продукті, що аналізують, та яка відповідає  $1 \text{ см}^3$  розчину ди- $\text{Na}$ -ЕДТА молярної концентрації точно  $c(\text{ди-}\text{Na}\text{-ЕДТА})=0,05$  або  $0,01$  моль/ $\text{дм}^3$ , г;

$m$  – маса наважки продукту, що аналізують, г;

$V_2$  – загальний об'єм розчину продукту, що аналізують,  $\text{см}^3$ ;

$V_1$  – об'єм розчину солі цинку молярної концентрації точно  $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=0,05$  або  $0,01$  моль/ $\text{дм}^3$ , витрачений на зворотне титрування,  $\text{см}^3$ ;

$V_3$  – об'єм аліквотної частини розчину продукту, що відібрано для титрування,  $\text{см}^3$ .

За результат аналізу беруть середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, відносна розбіжність між якими не перевищує від  $0,2 \%$  до  $0,5 \%$ .

Відносна сумарна похибка результату аналізу  $\pm(0,4 \pm 0,1) \%$  у разі довірчої ймовірності  $P=0,95$ .

## **6.5 Пробопідготовка й аналіз важкорозчинних у воді продуктів**

У даному підрозділі наведено методики розчинення важкорозчинних у воді об'єктів аналізу з наступним комплексонометричним визначенням необхідних компонентів за підрозділом 6.3 (наведено посилання на відповідний пункт підрозділу 6.3 тощо).

### **6.5.1 Алюмінію фторид**

Наважку продукту вміщують у платинову чашку, додають 2,0 г піросульфату калію, чашку поміщають у електричну піч, попередньо нагріту до 200 °С, і поступово підвищують температуру до (650±50) °С, витримують до повного видалення пари сульфатної кислоти. Плав охолоджують, розчиняють у воді при нагріванні, кількісно переносять у конічну колбу і аналізують за п. 6.3.1.

### **6.5.2 Барію (кальцію, магнію і стронцію) карбонати (гідроксиди, оксиди)**

Наважку вміщують у стакан або конічну колбу, розчиняють у 1–2 см<sup>3</sup> води і 0,5 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 % (карбонати при нагріванні у склянці накривають годинниковим скельцем або чашкою). Розчини кількісно переносять у конічну колбу і аналізують відповідно до пп. 6.3.2, 6.3.8, 6.3.12, 6.3.18.

### 6.5.3 Барію фторид

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють при нагріванні, послідовно додають 3,0 см<sup>3</sup> розчину боратної кислоти і 1,0 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 %. До розчину додають 80 см<sup>3</sup> води, із бюретки додають 20,0 см<sup>3</sup> розчину ди- $\text{Na-EDTA}$  молярної концентрації  $c(\text{ди-}\text{Na-EDTA})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup>, 15,0 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду калію, приблизно 0,1 г індикаторної суміші кальцеїну і дотитровують тим же розчином ди- $\text{Na-EDTA}$  (п. 6.3.2).

### 6.5.4 Бісмуту хлорид чи оксихлорид бісмуту

Розчини поміщають у конічну колбу. Для видалення хлоридів до розчину хлориду бісмуту додають 35,0 см<sup>3</sup>, а до розчину оксихлориду бісмуту – 15,0 см<sup>3</sup> розчину нітрату аргентуму. Розчин з осадом витримують 10 хв у темному місці при періодичному перемішуванні, розбавляють водою до 100 см<sup>3</sup> і титрують, як зазначено в п. 6.3.3.

### 6.5.5 Ванадію(V) оксид, метаванадат амонію

Пробопідготовку й аналіз виконують відповідно до п. 6.3.4.

### **6.5.6 Бісмуту нітрат, оксид бісмуту**

Пробопідготовку і аналіз виконують відповідно до 6.3.3.

### **6.5.7 Оксид індію**

Наважку поміщають у стакан місткістю 100 см<sup>3</sup>, додають 1,5 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти (1:1) і злегка нагрівають до розчинення. Потім додають 0,6 см<sup>3</sup> розчину амоніаку (1:1), розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100,0 см<sup>3</sup>, об'єм розчину доводять водою до мітки і виконують аналіз (п. 6.3.6).

### **6.5.8 Кадмію (кобальту, мангану, нікелю) карбонати**

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють під час нагрівання на водяній бані у 0,5 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 % і 2 см<sup>3</sup> води, доводять об'єм розчину водою до 100 см<sup>3</sup> і виконують аналіз (п. 6.3.7, 6.3.9, 6.3.13, 6.3.15). Під час розчинення наважки в кислоті колбу накривають годинниковим скельцем або чашкою.

### 6.5.9 Кальцію сульфат

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють у 200 см<sup>3</sup> води у процесі енергійного збовтування і розтирання нерозчиненої частини продукту скляною паличкою. За необхідності розчин нагрівають. До отриманого розчину додають 10,0 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію молярної концентрації  $c(\text{NaOH})=1$  моль/дм<sup>3</sup>, 1,0 см<sup>3</sup> розчину кальцеїну і аналізують (п. 6.3.8).

### 6.5.10 Кальцію фторид

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють під час нагрівання і послідовно додають 5,0 см<sup>3</sup> розчину боратної кислоти з масовою часткою 3 % і 2,0 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 %, додають біля 45 см<sup>3</sup> води, 25,0 см<sup>3</sup> розчину ди- $\text{Na}$ -ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-}\text{Na}\text{-ЕДТА})=0,05$  моль/дм<sup>3</sup> із бюретки, 30,0 см<sup>3</sup> розчину гідроксиду натрію (рН 12), 1,0 см<sup>3</sup> розчину кальцеїну і дотитровують тим же розчином ди- $\text{Na}$ -ЕДТА до різкого зниження інтенсивності жовтувато-зеленої флуоресценції розчину з встановленням постійного залишкового світіння, що спостерігається під дією ультрафіолетового проміння. Титрування проводять і під час денного освітлення на чорному тлі.

Допускається також проводити титрування у присутності індикаторної суміші метилтимолового синього.

### 6.5.11 Кобальту оксид

Наважку поміщають у конічну колбу, розчиняють у 9,0 см<sup>3</sup> суміші концентрованих нітратної і хлоридної кислот 1:3 у процесі нагрівання на водяній бані. Під час нагрівання колбу накривають годинниковим скельцем або чашкою. Поверхню скельця змивають водою, додають біля 90 см<sup>3</sup> води, нейтралізують розчином амоніаку з масовою часткою 10 % за лакмусовим папером й аналізують відповідно до п. 6.3.9.

Допускається здійснювати розкладання оксиду кобальту нітратною та сульфатною кислотами. Для цього наважку вміщують у випарювальну чашку і розчиняють під час нагрівання у 1,0 см<sup>3</sup> суміші концентрованих нітратної та сульфатної кислот 1:3 і випарюють насухо. До сухого залишку додають 1,0 см<sup>3</sup> розчину сульфатної кислоти з масовою часткою 16 % і продовжують нагрівання до видалення пари. Залишок розчиняють під час нагрівання на водяній бані у 10–15 см<sup>3</sup> води і розчин кількісно переносять у конічну колбу, доводять об'єм розчину водою до 100,0 см<sup>3</sup>, нейтралізують розчином амоніаку з масовою часткою 10 % за лакмусовим папером (проба на винос) і далі аналізують відповідно до п. 6.3.9.



### 6.5.12 Лантану метафосфат

У скловуглецевий або кварцовий тигель місткістю 50 см<sup>3</sup> поміщають 5–7 гранул гідроксиду калію, змочують 1–2 краплями води і обережно розплавляють у електричній печі, нагрітої до 300 °С. Після охолодження у тигель вносять наважку продукту, додають ще 3–4 гранули гідроксиду калію і нагрівають, зрідка перемішуючи, за тієї ж температури до повного сплавлення. Після охолодження плав витравлюють водою, кількісно переносять у конічну колбу і додають поступово, по краплинах, концентровану хлоридну кислоту до повного розчинення і проводять аналіз за п. 6.5.11.

### 6.5.13 Магнію хлорид

Наважку вносять у конічну колбу, розчиняють у 5,0 см<sup>3</sup> розчину боратної кислоти з масовою часткою 3 % і 5,0 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 %, нагрівають до розчинення, нейтралізують розчином амоніаку з масовою часткою 10 % за лакмусовим папером, додають приблизно 90 см<sup>3</sup> води і аналізують відповідно до 6.3.12.

Допускається проводити розклад сульфатною кислотою. Для цього наважку продукту вміщують у платинову чашку, додають 3,0 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти і випарюють на піщаній

бані до повного видалення пари сульфатної кислоти. Потім ретельно змивають стінки чашки  $2,0 \text{ см}^3$  розчину боратної кислоти, додають  $5,0 \text{ см}^3$  тієї ж сульфатної кислоти і випарюють насухо. Сухий залишок розчиняють при нагріванні у  $15\text{--}20 \text{ см}^3$  води, розчин охолоджують, кількісно переносять у конічну колбу, нейтралізують розчином амоніаку з масовою часткою 10 % за лакмусовим папером, доводять об'єм водою до  $100 \text{ см}^3$  і аналізують за п. 6.3.12.

#### **6.5.14 Нікелю оксид**

Наважку розчиняють у  $10,0 \text{ см}^3$  води і  $2,0 \text{ см}^3$  розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 %, нагріваючи до кипіння у склянці, накритій годинниковим скельцем або чашкою, після чого розчин кількісно переносять у конічну колбу, додають біля  $90 \text{ см}^3$  води і аналізують відповідно до п. 6.3.15.

#### **6.5.15 Плюмбуму сульфат і тіосульфат**

Наважку вносять у конічну колбу, розчиняють у  $50 \text{ см}^3$  розчину ди- $\text{Na}$ -ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-}\text{Na}\text{-ЕДТА})=0,05 \text{ моль/дм}^3$ , додаючи його з бюретки і енергійно перемішуючи протягом 10 хв, потім додають  $10,0 \text{ см}^3$  *буферного розчину I*,  $0,4 \text{ см}^3$  розчину

сульфарсазену і титрують розчином сульфату цинку молярної концентрації  $c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup> до першої зміни лимонно-жовтого забарвлення у помаранчеве.

#### **6.5.16 Плюмбуму(II) оксид**

Наважку вносять у конічну колбу, розчиняють під час нагрівання у 20 см<sup>3</sup> розчину оцтової кислоти 1:10, об'єм розчину доводять водою до 100 см<sup>3</sup> і проводять аналіз за п. 6.3.16. Під час розчинення наважки в кислоті колбу накривають годинниковим скельцем або чашкою.

Допускається проводити розкладання нітратною кислотою. Для цього наважку розчиняють у 0,5 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти з масовою часткою 25 %, об'єм розчину доводять водою до 100 см<sup>3</sup> і далі аналізують відповідно до п. 6.3.16.

#### **6.5.17 Плюмбуму(IV) оксид**

Наважку вміщують у випарну чашку, змочують кількома краплями пероксиду гідрогену, розчиняють під час нагрівання у 0,5 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти з масовою часткою 25 % і 2–3 см<sup>3</sup> води, розчин випарюють досуха. Залишок розчиняють у воді, переносять

кількісно в конічну колбу, доводять об'єм розчину водою до 100 см<sup>3</sup> і перемішують. Далі аналізують відповідно до п. 6.3.16.

#### **6.5.18 Плюмбуму карбонат**

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють у 0,6 см<sup>3</sup> розчину нітратної кислоти з масовою часткою 25 % і 3–4 см<sup>3</sup> води, розчин охолоджують, додають приблизно 100 см<sup>3</sup> води і аналізують відповідно до п. 6.3.16. Під час розчинення наважки в кислоті колбу накривають годинниковим скельцем або чашкою.

#### **6.5.19 Плюмбуму хлорид**

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють у 50 см<sup>3</sup> води під час нагрівання, розчин охолоджують, доводять об'єм водою до 100 см<sup>3</sup> і аналізують за п. 6.3.16.

### 6.5.20 Скандію нітрат (сульфат, хлорид), скандію-амонію карбонат

Наважку вміщують у конічну колбу, розчиняють у 50 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 3,5 %, додають приблизно 50 см<sup>3</sup> води і аналізують відповідно до п. 6.3.17. Для уникнення розбризкування і втрат під час розчинення скандію-амонію карбонату розчин хлоридної кислоти додають обережно, попередньо змочивши продукт 1–2 см<sup>3</sup> води.

### 6.5.21 Скандію сульфат

Наважку (біля 0,2000 г) вміщують у конічну колбу (або стакан), розчиняють у 50 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 3,5 %. Розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, доводять його об'єм водою до мітки і перемішують. 10,00 см<sup>3</sup> отриманого розчину переносять піпеткою у конічну колбу, нейтралізують розчином амоніаку 1:5 до фіолетового забарвлення індикаторного паперу “конго”, додають 5 см<sup>3</sup> *буферного розчину IV*, 0,3 см<sup>3</sup> розчину ксиленолового оранжевого і титрують із бюретки розчином ди-Na-ЕДТА молярної концентрації  $c(\text{ди-Na-ЕДТА})=0,01$  моль/дм<sup>3</sup> до переходу малинового забарвлення розчину в лимонно-жовте.

### 6.5.22 Скандію фторид

Наважку (біля 0,1000 г) ретельно змочують у платиновому тиглі концентрованою сульфатною кислотою, обережно підсушують, а потім нагрівають на піщаній бані до видалення пари сульфатної кислоти. Операцію повторюють, після чого тигель поміщають у муфельну піч і прожарюють за температури від 800 °С до 900 °С протягом 10–15 хв. Тигель охолоджують до кімнатної температури і вносять у стакан, що містить 10 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти 1:1, накривають годинниковим скельцем або чашкою і кип'ятять до розчинення вмісту тигля. Розчин кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100,00 см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину водою до мітки і перемішують. 10,00 см<sup>3</sup> отриманого розчину переносять піпеткою у конічну колбу і далі проводять визначення відповідно до п. 6.5.21.

### 6.5.23 Скандію оксид

Наважку (біля 0,1000 г) розчиняють у 50 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 % у склянці, накритій годинниковим скельцем або чашкою під час нагрівання до кипіння, після чого скельце (або чашку) змивають водою, збираючи змиви у той же стакан. Розчин охолоджують, кількісно переносять у конічну колбу, доводять об'єм розчину водою до 100 см<sup>3</sup> і далі визначають відповідно до п. 6.3.17.

### 6.5.24 Титану тетрахлорид

Наважку (біля 1,2000–1,3000 г) відбирають у зважену тонкостінну скляну ампулу з капілярним кінцем (результат зважування у грамах записують із точністю до четвертого десяткового знаку після коми), запаюють її, зважують і поміщають у банку з товстостінного скла (з пришліфованою пробкою), що містить 50 см<sup>3</sup> розчину хлоридної кислоти з масовою часткою 25 %. У банку попередньо поміщають кілька скляних кульок. Енергійним струшуванням розбивають ампулу і продовжують струшувати до повного поглинання білого диму й освітлення розчину. Потім кількісно переносять розчин у мірну колбу місткістю 250,00 см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину водою до мітки і перемішують. 25,00 см<sup>3</sup> отриманого розчину поміщають піпеткою у конічну колбу і проводять визначення відповідно до п. 6.3.19.

### 6.5.25 Феруму оксид і гідроксид

Наважку розчиняють у суміші 1,2 см<sup>3</sup> концентрованої хлоридної кислоти і 2–3 см<sup>3</sup> води під час нагрівання до кипіння у склянці, накритій годинниковим скельцем або чашкою, після чого скельце змивають водою, збираючи її у той же стакан. Розчин кількісно

переносять у конічну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>, об'єм розчину доводять водою до 200 см<sup>3</sup> і аналізують (п. 6.3.20).

#### **6.5.26 Цинку оксид**

Наважку (біля 0,1100–0,1300 г) поміщають у конічну колбу, розчиняють у 5 см<sup>3</sup> *буферного розчину I*, додають біля 95 см<sup>3</sup> води і проводять визначення відповідно до п. 6.3.21.

#### **6.5.27 Цирконію сульфат**

Наважку (біля 0,2600–0,2700 г) поміщають у конічну колбу, додають 10 см<sup>3</sup> концентрованої хлоридної кислоти і 30 см<sup>3</sup> води, нагрівають до розчинення і кип'ятять 15 хв, накривши колбу годинниковим скельцем або чашкою. Потім розчин охолоджують і проводять визначення відповідно до п. 6.3.22.



### 6.5.28 Цирконію гідроксид

Наважку переносять у стакан, додають 16 см<sup>3</sup> концентрованої сульфатної кислоти і нагрівають до розчинення. Розчин кількісно переносять у інший стакан, що містить 15–20 см<sup>3</sup> води, кип'ятять 15 хв, накривши склянку годинниковим скельцем (або чашкою), охолоджують і проводять визначення відповідно до п. 6.3.22.

## 6.6 Комплексометричне визначення твердості води

Твердість води – це дещо застаріле поняття, що використовувалося для опису вмісту кальцію і магнію у водах. Існують різні типи твердості (загальна твердість, карбонатна твердість тощо). Різні країни прийняли різні визначення поняття (дивись пункт 5.8.1 цієї книги).

Твердість води – сукупність її властивостей, обумовлених вмістом у її складі лужноземельних елементів, переважно іонів кальцію і магнію.

Розрізняють загальну  $T_{\text{заг}}$ , постійну  $T_{\text{пост}}$  і тимчасову  $T_{\text{тимч}}$  твердість.

Тимчасова твердість води – компонента загальної твердості води, що усувається кип'ятінням. Пов'язана з наявністю розчинних солей Са та Mg, зокрема  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .



$$T_{\text{заг}} = T_{\text{пост}} + T_{\text{тимч.}}$$

$T_{\text{заг}}$  та  $T_{\text{пост}}$  визначають експериментально, а  $T_{\text{тимч}}$  розраховують за різницею:  $T_{\text{тимч.}} = T_{\text{заг}} - T_{\text{пост.}}$

### 6.6.1 Загальна твердість (сумарний вміст кальцію і магнію)

Виконують два визначення, для чого пробу води, що аналізують, ділять на дві частини.

1) У колбу місткістю 250 см<sup>3</sup> поміщають першу аліквотну частину проби води, що аналізують, об'ємом 100 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup> амоніачного буферного розчину з рН=(10±0,1), від 5 до 7 краплин розчину індикатору еріохромчорного Т і титрують розчином трилону Б молярної концентрації 25 ммоль/дм<sup>3</sup> до зміни забарвлення в еквівалентній точці від винно-червоного (червоно-фіолетового) до синього (із зеленкуватим відтінком).

2) Другу аліквотну частину проби об'ємом 100 см<sup>3</sup> поміщають до колби місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають 5 см<sup>3</sup> буферного розчину, від 5 до 7 краплин розчину індикатора еріохромчорного Т, додають розчин трилону Б, якого беруть на 0,5 см<sup>3</sup> менше, ніж пішло на перше титрування, швидко і ретельно перемішують і титрують (дотитровують), як описано вище.

Вміст кальцію або  $c_{(\text{Ca}+\text{Mg})}$ , виражений в мілімолях на дм<sup>3</sup>, розраховують за формулою:

$$C_{(Ca+Mg)} = \frac{c_1 \cdot V_1 \cdot 1000}{V_0}, \text{ де:}$$

$c_1$  – концентрація розчину трилону Б, ммоль/дм<sup>3</sup>;

$V_0$  – об'єм робочої частини проби води (зазвичай 50 см<sup>3</sup>), см<sup>3</sup>;

$V_1$  – об'єм ЕДТА, що використано під час титрування, см<sup>3</sup>.

### 6.6.2 Постійна твердість

У дві колби місткістю 250 см<sup>3</sup> поміщають аліквотні частини проби води об'ємом по 100 см<sup>3</sup> і на електричній плитці нагрівають до кипіння і кип'ятять впродовж 5 хв. Далі вміст колб охолоджують до кімнатної температури і титрують, як описано вище.  $T_{\text{пост}}$  розраховують за тією ж формулою, що й  $T_{\text{заг}}$ .

### 6.6.3 Тимчасова твердість

Як зазначено вище,  $T_{\text{заг}}$  та  $T_{\text{пост}}$  визначають експериментально, а  $T_{\text{тимч}}$  розраховують за різницею:  $T_{\text{тимч}} = T_{\text{заг}} - T_{\text{пост}}$ .

## 6.7 Окреме визначення кальцію та магнію за сумісної присутності

Титрують досліджуваний розчин за  $\text{pH}=10$  з еріохромчорним Т як індикатором та визначають суму кальцію і магнію. В іншій аліквотній частині розчину створюють  $\text{pH}\approx 12$  за допомогою розчину  $\text{NaOH}$ , осаджуючи магній у вигляді гідроксиду. У суспензії визначають кальцій у присутності індикатора мурексиду (зміна рожевого забарвлення на фіолетове). За різницею об'ємів розчину трилону Б ( $V_{\text{Mg}}$ ), витраченого на титрування суми кальцію і магнію ( $V_{\text{Ca+Mg}}$ ) та кальцію ( $V_{\text{Ca}}$ ) розраховують вміст магнію:  $V_{\text{Mg}}=V_{\text{Ca+Mg}}-V_{\text{Ca}}$ .

## РОЗДІЛ 7. РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Типові задачі і завдання взято з даних літератури (наприклад, с. 150 та з інших відкритих джерел) з виправленнями помічених опісок.

**Завдання 1.** Яку наважку трилону Б треба взяти для приготування 500 см<sup>3</sup> 0,1 н розчину? Розрахуйте титр цього розчину.

**Завдання 2.** Скільки кальцію міститься у розчині, якщо на його титрування витрачено 26,8 см<sup>3</sup> стандартного 0,1 н. розчину трилону Б?

**Завдання 3.** Наважку латуні, масою 0,5200 г розчинили в азотній кислоті, потім додали 5 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти (1:1) й упарити до появи пари сірчаної кислоти. Після охолодження до суміші додали 100 см<sup>3</sup> води і довели до кипіння. За 2 год. осад сульфату свинцю відфільтрували крізь фільтр «синя стрічка», збираючи фільтрат у мірну колбу ємністю 500 см<sup>3</sup>. Осад сульфату промили кілька разів підкисленою водою, збираючи промивні води в ту ж мірну колбу. Фільтр з осадом помістили в стакан, де проводили розчинення, додали розчин оцтовокислого амонію і нагріли до початку закипання. Після охолодження розчину з фільтром додали індикатор і відтитрували свинець 0,0200 моль/дм<sup>3</sup> розчином ЕДТА, витративши 7,80 см<sup>3</sup> розчину титранту. Розчин у мірній колбі ємністю 500 см<sup>3</sup> розбавили водою до мітки, перемішали і в аліквотній частині його 25,00 см<sup>3</sup> відтитрували суму цинку і міді у присутності ацетатного буферу, витративши 17,80 см<sup>3</sup> розчину 0,0200 моль/дм<sup>3</sup> ЕДТА. В іншій аліквотній частині 25,00 см<sup>3</sup> іони міді зв'язали додаванням розчину тіосульфату натрію і відтитрували цинк у присутності ацетатного буферу, витративши 9,80 см<sup>3</sup> того ж розчину титранту. Розрахувати вміст свинцю, цинку і міді у зразку латуні.

## Розв'язок.

Уміст свинцю розраховуємо за формулою:

$$\% \text{Pb} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{1\text{EDTA}} \cdot E_{\text{Pb}} \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot 1000}, \text{ де:}$$

$c_{\text{EDTA}}$  – концентрація ЕДТА, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{1\text{EDTA}}$  – об'єм ЕДТА, витрачений на титрування свинцю, см<sup>3</sup>;

$E_{\text{Pb}}$  – значення молярної маси еквівалента свинцю;

$m_{\text{нав.}}$  – маса наважки латуні, г.

Підставляючи дані завдання, отримуємо:

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

Для розрахунку вмісту міді, використовуємо формулу:

$$\% \text{Cu} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot (V_{2\text{EDTA}} - V_{3\text{EDTA}}) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot E_{\text{Cu}} \cdot 100}{V_{\text{ал.}} \cdot m_{\text{нав.}} \cdot 1000}, \text{ де:}$$

$V_{\text{м.к.}}$  – об'єм мірної колби, см<sup>3</sup>;

$V_{2\text{EDTA}}$  – об'єм ЕДТА, який витрачено на титрування суми міді і цинку, см<sup>3</sup>;

$V_{3\text{EDTA}}$  – об'єм ЕДТА, який витрачено на титрування цинку, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{ал.}}$  – об'єм аліквотної частини розчину, відібраний для титрування;

$E_{\text{Cu}}$  – значення молярної маси еквівалента міді.

Підставляємо дані завдання та отримуємо:

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

Розрахунок вмісту цинку здійснюємо за формулою:

$$\% \text{Zn} = \frac{c_{\text{EDTA}} \cdot V_{3\text{EDTA}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot E_{\text{Zn}} \cdot 100}{V_{\text{ал.}} \cdot m_{\text{нав.}} \cdot 1000}.$$

Підставляємо дані завдання та отримуємо:

$$\% \text{Zn} = \frac{0,0200 \cdot 9,8 \cdot 500 \cdot 65,39 \cdot 100}{25 \cdot 0,5200 \cdot 1000} = 49,29 \% \text{Zn}.$$

**Завдання 4.** Обчислити умовну константу утворення комплексонату нікелю у буферному розчині, що містить 0,05 моль/дм<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> і 0,10 моль/дм<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl.

### Розв'язок.

Із табл. 3 ДОДАТКУ знаходимо  $\lg K_i$  для кожного з шести комплексних сполук, що утворює  $\text{Ni}^{2+}$  з амоніаком і обчислюємо  $K_i$ :

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

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

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

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

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

$$\lg K_6 = 0,03; K_6 = 1,07.$$

Для обчислення  $\alpha_{\text{Ni}}$  в амоніачному буферному розчині, що містить 0,05 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NH}_3$ , припускаємо  $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3}$  і обчислюємо  $\alpha_{\text{Ni}}$  за формулою:  
$$\alpha_{\text{Ni}} = 1 / (1 + K_1[\text{NH}_3] + K_1 K_2[\text{NH}_3]^2 + K_1 K_2 K_3[\text{NH}_3]^3 + \dots + K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6[\text{NH}_3]^6);$$
 провівши обчислення, отримуємо:  $\alpha_{\text{Ni}} = 7,85 \cdot 10^{-4}$ .

Оскільки  $K_{\text{NH}_4^+}^a = 5 \cdot 10^{-10}$ , значення рН амоніачного буферного розчину:

$$[\text{H}] = K_{\text{NH}_4^+}^a \cdot C_{\text{к-ти}} / C_{\text{осн.}} = 1 \cdot 10^{-9}; \text{pH} = 9.$$

Із табл. 2 ДОДАТКУ знаходимо  $\text{p}\alpha_Y$  за рН 9, що дорівнює 1,28.

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

З табл. 1 ДОДАТКУ знаходимо  $\lg \beta_{\text{NiY}}^T = 18,6$ , звідки  $\beta_{\text{NiY}}^T = 3,95 \cdot 10^{18}$ .

Тепер за формулою  $\beta_{\text{NiY}}^Y = \beta_{\text{NiY}}^T \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_{\text{NiY}}$  обчислюємо умовну константу утворення комплексонату нікелю:

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

**Завдання 5.** Розрахувати значення рNi у разі додавання перелічених нижче кількостей ЕДТА, виражених у відсотках від стехіометричної кількості, в умовах Завдання 2, якщо вихідна концентрація нікелю становила  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>: 0; 50; 90; 99; 99,9; 100; 100,1; 101 і 110 %. Розбавлення не враховувати.

### Розв'язок.

До настання кінцевої точки титрування

$c_{\text{Me}} = c_{\text{Me}}^0 (1-F)$ , де  $c_{\text{Me}}^0$  – початкова концентрація іонів металу, а  $F$  – додана кількість титранту, виражена в частках від його стехіометричної кількості.

У точці еквівалентності:

$$c_{\text{Me}} = c_Y^0 = \sqrt{\frac{c_{\text{Me}}^0}{\beta_{\text{MeY}}}}$$

Після досягнення точки еквівалентності:

$c_Y = c_{\text{Me}}^0 \cdot (F-1)$  і за рівнянням на с. 42:

$$c_{\text{Me}} = \frac{1}{(X-1) \cdot \beta_{\text{MeY}}^Y} \text{ або } [\text{Me}] = \frac{1}{(X-1) \cdot \beta_{\text{MeY}}^Y}$$

В усіх точках титрування  $p\text{Ni} = p\alpha_{\text{Ni}} - \lg c_{\text{Me}}$ , тобто точка 0:

$$\alpha_{\text{Ni}} = 7,85 \cdot 10^{-4}; p\text{Ni} = p\alpha_{\text{Ni}} - \lg c_{\text{Me}} = 3,11 - \lg c_{\text{Me}}$$

Отже, до титрування, тобто у точці 0 титранту:

$$p\text{Ni} = 3,11 + 3,00 = 6,11.$$

У точці 50 (половину аналіту відтитровано):

$$c_{\text{Ni}} = \frac{0,001 \cdot 100 - 0,001 \cdot 50}{100} = 5 \cdot 10^{-4}; p\text{Ni} = 3,11 + 3,30 = 6,41.$$

$$\text{У точці 90: } c_{\text{Ni}} = \frac{0,001 \cdot 100 - 0,001 \cdot 90}{100} = 1 \cdot 10^{-4}; p\text{Ni} = 3,11 + 4,00 = 7,11.$$

$$\text{У точці 99: } c_{\text{Ni}} = \frac{0,001 \cdot 100 - 0,001 \cdot 99}{100} = 1 \cdot 10^{-5}; p\text{Ni} = 3,11 + 5,00 = 8,11.$$

$$\text{У точці 100: } c_{\text{Ni}} = \sqrt{\frac{0,001}{1,61 \cdot 10^{14}}} = 2,49 \cdot 10^{-9}; p\text{Ni} = 3,11 + 8,6 = 11,71.$$

$$\text{У точці 100,1: } c_Y = \frac{0,001 \cdot 0,1}{100} = 1 \cdot 10^{-6}; p\text{NiY} = c_{\text{Me}}^0 = 1 \cdot 10^3.$$

$$c_{\text{Ni}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-6} \cdot 1,61^{14}} = 6,2 \cdot 10^{-12}; p\text{Ni} = 3,11 + 11,21 = 14,32.$$

$$\text{У точці 101: } c_Y = \frac{0,001 \cdot 1}{100} = 1 \cdot 10^{-5}; c_{\text{Ni}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-5} \cdot 1,61^{14}} = 6,2 \cdot 10^{-13};$$

$$p\text{Ni} = 3,11 + 12,21 = 15,32.$$

$$\text{У точці 110: } c_Y = \frac{0,001 \cdot 10}{100} = 1 \cdot 10^{-4}; c_{\text{Ni}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 1,61^{14}} = 6,2 \cdot 10^{-14};$$

$$p\text{Ni} = 3,11 + 13,21 = 16,32.$$

**Завдання 6.** Знайти теоретичну похибку титрування  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину магнію за рН 10 у присутності еріохромчорного Т, як індикатора,



припускаючи два способи фіксування кінцевої точки титрування: а) 9 % і б) 91 % індикатора перетворилися з  $MgInd^-$  в  $Hind^{2-}$ . Розбавлення і гідроліз магнію не враховувати.

### Розв'язок.

З табл. 1 і 2 ДОДАТКУ і табл. 2 головного тексту знаходимо:

$$\lg \beta_{MgY}^y = 8,7 - 0,45 = 8,25; \beta_{MgY}^y = 1,8 \cdot 10^8; \lg \beta_{MgInd}^y = 5,44.$$

Забарвлення металоіндикатора змінюється у межах  $5,44 \pm 1$ , тобто 4,44–6,44.

У точці еквівалентності:

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{c^0}{\beta_{MgY}^y}} = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,8 \cdot 10^8}} = 2,36 \cdot 10^{-6}; \text{Звідки } pMg = 5,63.$$

а) При перетворенні індикатора на 9 % за рівнянням

$$pMe = \beta_{MgInd}^y - \lg \frac{[MeInd]}{c_{Ind}} = 5,44 - 1,00, \text{ знаходимо, що } pMg = 4,44, \text{ тобто кінцева}$$

точка титрування настає раніше, ніж точка еквівалентності – похибка титрування негативна.

$$c_{Mg} = c^0(1-F) + c_y \rightarrow 1-F = \frac{c_{Mg}}{c^0} - \frac{1}{\beta_{MgInd}^y \cdot c_{Mg}} = \frac{3,6 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} - \frac{1}{5,6 \cdot 10^9 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}} = 0,036.$$

Похибка титрування дорівнює:  $-3,6\%$ .

б) У разі 91 %-вого перетворення індикатора ( $\lg \frac{[MeInd]}{c_{Ind}} = -1,005$ )

$pMg = (5,44 + 1,00) = 6,44; c_{Mg} = 3,6 \cdot 10^{-7}$ . Кінцева точка титрування настає після точки еквівалентності, коли в розчині є надлишок ЕДТА.

$$c_y = \frac{c^0}{\beta_{MgY}^y \cdot c_{Mg}} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,7 \cdot 10^8 \cdot 3,6 \cdot 10^{-5}} = 1,63 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{Тоді } c_Y = c^0(F-1) + c_{Mg} i (F-1) = \frac{1,63 \cdot 10^{-5} - 3,6 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 10^{-3}} = 0,0163.$$

Похибка титрування дорівнює:  $+1,6\%$ .

**Завдання 7.** Розчин ЕДТА приготували розчиненням близько 3,0 г  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  приблизно в 1  $\text{дм}^3$  води. Розрахувати концентрацію цього розчину ЕДТА в  $\text{мг-екв/дм}^3$ , якщо на титрування 15,00  $\text{см}^3$  стандартного 0,0105  $\text{моль/дм}^3$  розчину  $\text{Mg}^{2+}$  у середньому витрачено 20,05  $\text{см}^3$  розчину титранту.

**Відповідь:** 0,00786  $\text{моль/дм}^3$ .

**Завдання 8.** На титрування 50, 00  $\text{см}^3$  розчину, що містить залізо(II) і залізо(III), витрачено 13,70  $\text{см}^3$  0,0120  $\text{моль/дм}^3$  розчину ЕДТА за рН 2,0 і 29,60  $\text{см}^3$  за рН 6,0. Розрахувати концентрацію кожного з компонентів розчину в  $\text{мг/см}^3$ .

**Відповідь:** Fe (III) – 183,6  $\text{мг/см}^3$ ; Fe (II) – 213,1  $\text{мг/см}^3$ .

**Завдання 9.** Сульфат, що міститься у 1,515 г проби, осадили методом гомогенного осадження додаванням 50,00  $\text{см}^3$  0,0264  $\text{моль/дм}^3$  розчину  $\text{BaEDTA}$ , і повільно підкислити для вивільнення іонів  $\text{Ba}^{2+}$ . Після закінчення осадження до розчину додали буферний розчин до рН 10 і розбавили в мірній колбі до 250,00  $\text{см}^3$ . На титрування 25,00  $\text{см}^3$  прозорого розчину знадобилося 28,70  $\text{см}^3$  стандартного 0,0154  $\text{моль/дм}^3$  розчину  $\text{Mg}^{2+}$ . Розрахувати відсотковий вміст  $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  у пробі.

**Відповідь:** 93,9 %.

**Завдання 10.** Знайти концентрацію Ca і  $p_{\text{Ca}}$  у процесі титрування 0,0500  $\text{моль/дм}^3$  розчину  $\text{CaCl}_2$  ЕДТА за умов: до 50,00  $\text{см}^3$  розчину  $\text{CaCl}_2$  додано 24,98; 25,00 і 25,02  $\text{см}^3$  розчину ЕДТА. рН=12.

**Відповідь:** точка 24,98  $\text{см}^3$ :  $[\text{Ca}^{2+}] = 2,67\cdot 10^{-5}$ ;  $p_{\text{Ca}} = 4,57$ ;

точка 25,0  $\text{см}^3$ :  $[\text{Ca}^{2+}] = 7,13\cdot 10^{-7}$ ;  $p_{\text{Ca}} = 6,15$ ;

точка 25,02  $\text{см}^3$ :  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,91\cdot 10^{-8}$ ;  $p_{\text{Ca}} = 7,72$ .

**Завдання 11.** Обчислити частку незв'язаного в комплекс цинку в присутності буферних розчинів, що містять амоніак ( $pK=4,7$ ) і іон амонію із

загальною концентрацією  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  за рН 8; 9; 10; 11. Розрахувати криві титрування цинку розчином ЕДТА за цих рН, виходячи із загальної концентрації цинку  $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ . Для розрахунку використовувати значення ступеню відтитрованості: 0; 50; 91; 99; 99,9; 100; 100,1; 101; 110 %.

**Відповідь за рН=8:**

точка 99,9: рZn 6,7;

точка 100; рZn 9,12;

точка 100,1; рZn 11,24. І так далі за усіх наведених в умові значень рН.

**Завдання 12.** Використовуючи табличні дані та дані для кривих титрування, отримані у попередній задачі, знайти індикаторну похибку під час титрування цинку в присутності еріохромчорного Т за рН 8; 9; 10 і 11. Вважати, що за кінцеву точку титрування брали момент, що відповідав перетворенню половини усієї кількості індикатора в ZnInd.

**Завдання 13.** Побудувати криву титрування  $50,00 \text{ см}^3 0,01 \text{ моль/дм}^3$  розчину  $\text{Sr}^{2+}$   $0,0200 \text{ моль/дм}^3$  розчином ЕДТА в буферному розчині з рН 11. Розрахувати  $pS_R$  після додавання 0,0; 10,00; 24,00; 24,90; 25,00; 25,10; 26,00;  $30,00 \text{ см}^3$  титранту.

**Відповідь:** точка 0,0:  $pSr = 2$  (інші точки – див. табл. нижче).

**Таблиця.** Відповіді до завдання 13

$\text{см}^3 \text{ ЕДТА}$	$pSr$	$\text{см}^3 \text{ ЕДТА}$	$pSr$
0	2,00	25,00	5,35
10,00	2,30	25,1	6,13
24,00	3,57	26,0	7,13
24,90	4,57	30,0	7,81

**Завдання 14.** Обчислити зміну  $p_{\text{Co}}$  поблизу точки еквівалентності під час титрування  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  розчину кобальту  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  розчином ЕДТА за рН 10, не враховуючи розбавлення розчину.

**Відповідь:** від 4 до 11,73.

**Завдання 15.** У якому інтервалі значень  $p_{\text{Mg}}$  може перебувати рТ металохромного індикатора під час титрування  $0,015 \text{ моль/дм}^3$  розчину хлориду магнію  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  розчином ЕДТА в присутності  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_3$  і  $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ ? Розбавлення розчину не враховувати.

**Відповідь:** від 4,82 до 5,4.

**Завдання 16.** До  $75 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ моль/дм}^3$  розчину хлориду кальцію, що містить ацетатну буферну суміш з рН 4,5, додано  $25 \text{ см}^3$   $0,03 \text{ моль/дм}^3$  розчину ЕДТА. Знайти рівноважну концентрацію кальцію у цьому розчині.

**Відповідь:**  $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ .

**Завдання 17.** До  $100 \text{ см}^3$   $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  нітрату свинцю, що містить  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  сильної кислоти, додано  $50 \text{ см}^3$   $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  розчину ЕДТА. Знайти рівноважну концентрацію свинцю в цьому розчині.

**Відповідь:**  $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ .

**Завдання 18.** Розрахувати  $p_{\text{Fe}}$  за умови, що до  $50 \text{ см}^3$   $0,025 \text{ моль/дм}^3$  розчину хлориду заліза(III) додано  $25,05 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ моль/дм}^3$  розчину ЕДТА в присутності  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  сильної кислоти.

**Відповідь:** 4,73.

## ДОДАТОК

**Таблиця 1.** Логарифми констант стійкості етилендіамінтетраацетатів ( $\lg\beta^p$ )  
( $\mu=0,1$ )

Іон	$\lg\beta^p$	Іон	$\lg\beta^p$	Іон	$\lg\beta^p$
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 <sup>+</sup>	1,7	TiO <sup>2+</sup>	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)	36,0	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

**Таблиця 2.** Від'ємні логарифми мольних часток протонованої форми ЕДТА ( $Y^{4-}$ ) за різних значень рН

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

**Таблиця 3.** Логарифми констант стійкості амоніакатів деяких іонів ( $\lg K_n$ )

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

**Таблиця 4.** Умовні константи стійкості ( $\lg\beta_y$ ) етилендіамінтетраацетатів за різних значень рН ( $\mu=0,1$ ,  $t^\circ\text{C}=18-25$  °C,  $C=1\cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>)

MeY	рН													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
AgY <sup>3-</sup>				0,90	1,84	2,90	4,04	5,0	6,0	6,84	7,18	6,93	5,83	3,99
AlY <sup>-</sup>		3,21	5,61	7,71	9,59	10,54	8,93	6,90	4,90	2,75	0,19			
BaY <sup>2-</sup>				0,10	1,35	3,12	4,50	5,50	6,50	7,35	7,73	7,77	7,55	6,24
BeY <sup>2-</sup>		0,06	3,56	5,46	6,63	7,34	7,48	6,17	5,71	5,15	3,79	1,38		
BiY <sup>-</sup>		9,80	13,86	15,88	17,10	18,00	18,77	14,40	11,41	8,37	5,25	2,20		
CaY <sup>2-</sup>				0,42	2,35	4,20	6,00	8,40	9,40	10,25	10,62	10,59	9,63	9,16
CdY <sup>2-</sup>		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 <sup>-</sup>		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 <sup>2-</sup>	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 <sup>2-</sup>	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 <sup>2-</sup>	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 <sup>2-</sup>		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 <sup>2-</sup>				0,53	2,23	4,00	5,40	6,40	7,38	8,03	6,83	5,22	4,02	2,99
MnY <sup>2-</sup>		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 <sup>2-</sup>	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 <sup>2-</sup>	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 <sup>-</sup>	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 <sup>2-</sup>	0,45	2,13	3,90	5,30	6,30	7,30	8,15	8,53	8,56	8,30	6,34			
SnOHY <sup>-</sup>	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 <sup>-</sup>	3,27	7,59	9,81	10,88	11,20	11,00	10,12	8,40	6,44	4,29	1,74			
TIY <sup>3-</sup>						1,10	2,50	3,50	4,50	5,35	5,73	5,78	5,72	5,59
TIY <sup>-</sup>	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 <sup>2-</sup>	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								



Таблиця 5. Індикатори для комплексонометричного титрування

Назва, формула індикатора	Молекулярна маса	Катіони, що визначають	Забарвлення індикатора		Приготування розчину індикатора або сухої індикаторної суміші
			у відсутності катіонів	у присутності катіонів	
1	2	3	4	5	6
Гліцинтимоловий синій $C_{33}H_{40}O_9N_2S$	640,74	$Ca^{2+}$	Жовтувато-зелене (в кислому середовищі)	Синє	0,1 г препарату розтирають в агатовій ступці з 10 г хлориду калію або хлориду натрію. Суміш зберігають у герметично закритій банці темного скла
3,3'-Диметилнафтідин 4,4'-Діаміно-3,3'-диметил-1,1'-бінафтил $C_{22}H_{20}N_2$	312,43	$Zn^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Pb^{2+}$	Безбарвне (в кислому середовищі)	Фіолетове	0,1 г препарату розчиняють у 100 см <sup>3</sup> 99–100 %-вої оцтової кислоти
Калькон карбонова кислота (кальцес, Патона-Рідера індикатор) 2-Оксі-1-(2-Оксі-4-сульфо-1-нафтил-азо)-нафталін-3-карбонова кислота $C_{21}H_{14}N_2O_7S$	438,42	$Ca^{2+}$	Блакитне (в лужному середовищі)	Винно-червоне	0,1 г препарату розтирають з 10 г хлориду калію або хлориду натрію
Кальцеїн (флуорексон) 2',7'біс[N',N'-ди(карбоксиметил)-амінометил]флуоресцеїн $C_{30}H_{26}N_2O_{13}$	622,54	$Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$	Рожеве зі слабкою флуоресценцією	Яскраво-зелена флуоресценція	0,1 г препарату розтирають в агатовій ступці з 10 г хлориду натрію. Суміш зберігають у банці темного скла або 0,1 г препарату розчиняють у 100 см <sup>3</sup> води. Розчин придатний протягом 7 діб

1	2	3	4	5	6
Кальціон (1,1',1'',8''-тетраоксі- (8,2',8',2''-біс- азотринафталін) 3,6,3',6',3''- гексасульфоокислоти пентанатрієва сіль $C_{30}H_{15}N_4Na_5O_{22}S_6$	1108,78	$Ca^{2+}$	Яскраво-синє (у лужному середовищі)	Малинове	0,1 г препарату розчиняють у 100 см <sup>3</sup> води. Розчин придатний 30 діб
Кислотний хром синій К (1,8'-оксі-3',6- дисульфо-2-нафтіл- азо-2-оксібензол-4- сульфоокислоти тринатрієва сіль $C_{16}H_9O_{12}N_2S_3Na_3$	586,40	$Ca^{2+}, Mg^{2+}$	Блакитне (в лужному середовищі)	Рожеве	0,1 г препарату розтирають в агатовій ступці з 10 г хлориду калію або хлориду натрію. Суміш зберігають у герметично закритій банці темного скла
Ксиленоловий оранжевий 3,3'-Бис-[N,N-ди- (карбоксиметил)- амінометил]-о- крезолсульфо- фталеїну тетранатрієва сіль $C_{13}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$	760,58	$Al^{3+}, Bi^{3+},$ $Co^{2+}, Pb^{2+},$ $Zn^{2+},$ $Th(IV),$ $Cd^{2+}, Hg_2^{2+},$ $La^{3+}, Sc^{3+},$ $Zr(IV),$ $In^{3+},$ $Ni^{2+}, Mn^{2+},$ $Fe^{2+}, Cu^{2+}$	Лимонно- жовте (нижче рН 6) (для кобальту – помаранчеве)	Червоне або фіолетово- червоне (для кобальту – фіолетове)	0,1 г препарату розтирають в агатовій ступці з 10 г хлориду калію або хлориду натрію. Суміш зберігають у герметично закритій банці з темного скла або 0,1 г препарату розчиняють у 100 см <sup>3</sup> води. Розчин придатний 30 діб
Метилтимоловий синій 3,3'-біс[N,N-ди- (карбоксиметил)- амінометил]- тимолсульфо-фталеїну тетранатрієва сіль $C_{37}H_{40}N_2O_{13}SNa_4$	844,74	$Al^{3+}, Sr^{2+},$ $Mg^{2+}, Ba^{2+},$ $Hg_2^{2+}, Zn^{2+},$ $Sr^{3+}, Ca^{2+},$ $Bi^{3+}, Cu^{2+},$ $Mn^{2+}, Pb^{2+},$ $Th(IV),$ $La^{3+},$ $Zr(IV),$ $Cd^{2+}, Co^{2+}$	Жовте (в кислому середовищі), сіре (в лужному середовищі)	Синє	0,1 г препарату розтирають в агатовій ступці з 10 г хлориду натрію або хлориду калію. Суміш зберігають у герметично закритій банці темного скла

1	2	3	4	5	6
N-(n-Метоксифеніл)-n-фенілендіаміну гідрохлорид (Варіаміновий синій гідрохлорид) $C_{13}H_{14}N_2O \cdot HCl$	260,74	$Fe^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	Жовте	Синьо-фіолетове	1 г препарату розчиняють у $100 \text{ cm}^3$ води
N-(n-Метоксифеніл)-n-фенілендіамінсірчанокислий (варіаміновий синій сірчаноокислий) $C_{13}H_{14}N_2O \cdot H_2SO_4$	312,35	$Al^{3+}, Zr(IV)$			
Мурексид (амонійна сіль пурпурової кислоти) $C_8H_8O_6N_6 \cdot H_2O$	302,20	$Ca^{2+}$	Синьо-фіолетове (вище pH 6)	Помаранчеве	0,1 г препарату розтирають із 10 г NaCl або KCl. Суміш зберігають у герметично закритій банці темного скла
		$Cu^{2+}, Ni^{2+}$		Жовте	
		$Co^{2+}$		Червоне	
1-[(1-Оксі-2-нафтїл)-азо]-6-нітро-2-нафтол-4-сульфо-кислоти натрієва сіль (еріохром чорний Т) $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$	461,38	$Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}$	Синє (в лужному середовищі)	Червоно-фіолетове	0,1 г препарату розтирають в агатовій ступці з 10 г NaCl або KCl. Суміш зберігають у герметично закритій банці з темного скла або 0,2 г препарату розчиняють у $100 \text{ cm}^3$ етанолу
ПАН 1-(2-піридил-азо)-2-нафтол $C_{15}H_{11}N_3O$	249,27	$Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}$	Жовте (в нейтральному середовищі, жовто-зелене (в кислому середовищі))	Червоне	0,1 г препарату розчиняють у $100 \text{ cm}^3$ етанолу. Розчин придатний 30 діб
		$Cu^{2+}$		Фіолетове	
ПАР 4-(2-піридил-азо)-резорцин $C_{11}H_9O_2N_3$	173,20	$Bi^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Th^{4+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$	Жовте (в нейтральному або кислому середовищі)	Червоно-фіолетове	0,1 г препарату розчиняють у $100 \text{ cm}^3$ етанолу або 0,1 г динатрієвої солі препарату розчиняють у $100 \text{ cm}^3$ води

1	2	3	4	5	6
Пірогалоловий червоний пірогалосульфофталеїн $C_{19}H_{12}O_8S$	400,36	$Ni^{2+}, Co^{2+}$	Жовте (в кислому середовищі)	Синє	0,05 г препарату розчиняють у $100\text{ см}^3$ 50 %-вого етанолу
		$Bi^{3+}$		Червоне	
Пірокатехіновий фіолетовий 3,3',4'-тріоксіфуксон-2''-сульфо кислота $C_{19}H_{14}O_7S$	386,37	$Bi^{2+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$	Жовте (в кислому середовищі), фіолетове (в лужному середовищі)	Синє	0,1 г препарату розчиняють у $100\text{ см}^3$ води. Розчин придатний 30 діб
		Th(IV)		Червоне	
Сульфарсазен 4-Нітро-2-арсонобензол-1,4-діазо-аміно-азобензол-4''-сульфо кислоти натрієва сіль $C_{18}H_{14}O_8N_6SAsNa$	572,31	$Zn^{2+}, Pb^{2+}$	Лимонно-жовте	Жовто-гаряче, рожеве	0,05 г препарату розчиняють у $100\text{ см}^3$ розчину тетраборату натрію. Розчин придатний 30 діб
		$Cd^{2+}$		рожеве	
		$Ni^{2+}$	Зелене (для нікелю)	Рожево-фіолетове	
Сульфосаліцилова кислота $C_7H_6O_6S$	218,18	$Fe^{3+}, Zr(IV)$	Жовте (в кислому середовищі)	Темно-вишневе	10 г препарату розчиняють у воді і доводять об'єм розчину водою до $100\text{ см}^3$
ТАР 4-(2-Тіазоліл-азо)-резорцин $C_9H_7N_3O_2S$	221,25	$Cu^{2+}, Mn^{2+}$	Жовто-зелене	Фіолетове	0,1 г препарату розчиняють у $100\text{ см}^3$ етанолу
		$Ca^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}$	Жовто-фіолетове		
		$Pb^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}$	Зелене		
Тимолфталексон N,N-ди (карбоксиметил)-тимолфталеїн $C_{38}H_{40}N_2Na_4O_{12}$	762,72	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	Безбарвне (в лужному середовищі)	Синє	0,1 г препарату розтирають в агатовій ступці з 10 г хлориду натрію або 0,5 г препарату розчиняють у $100\text{ см}^3$ води
Тирон (Тайрон) пірокатехін-3,5-дисульфо-кислоти динатрієва сіль $C_6H_4Na_2O_8S_2 \cdot H_2O$	332,22	$Bi^{3+}$	Безбарвне	Синє	0,5 г розчиняють у воді і об'єм розчину доводять до $25\text{ см}^3$
		$Fe^{3+}$	Жовте		

1	2	3	4	5	6
Торин 2-(2-оксі-3,6-дисульфо-1-нафтил-азо)-бензоларсонової кислоти динатрієва сіль $C_{16}H_{11}AsN_2Na_2O_{10}S_2$	576,30	$Bi^{3+}$ , $F^-$ , $Th(IV)$ , $Zr(IV)$ , $Hf(IV)$ , $Li^+$	Жовте (в кислому середовищі)	Червоне	0,5 г препарату розчиняють у воді і об'єм розчину доводять водою до $100\text{ см}^3$
Хромазуrol С 2,6-Дихлордиметил-сульфокси-фуксондикарбонової кислоти тринатрієва сіль $C_{23}H_{13}O_9S_2Cl_2Na_3$	605,28	$Fe^{3+}$ , $Al^{3+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ni^{2+}$	Помаранчеве (в кислому середовищі). Жовто-зелене (в лужному середовищі)	Зеленувато-синє (для феруму), фіолетове (для алюмінію, кальцію, магнію, нікелю), синє (для купруму)	0,1 г препарату розчиняють у $100\text{ см}^3$ води. Розчин придатний 15 діб

**Таблиця 6.** Універсальні металоіндикатори для комплексонометричного титрування

Індикатор	Елемент	pH титрування	Зміна забарвлення	Буферний розчин чи інше середовище
1	2	3	4	5
ЕХЧ	Cd	6,8–11,5	Червоне	Амоніачний
	Zn, Pb	8–10	Червоне	Амоніачний
	Mg	10	Червоне	Амоніачний
	Mn	8–10	Червоне	Амоніачний, аскорбінова к-та
	Zn	7–10	Червоне	Амоніачний
	Zr	0,5–2 моль/дм <sup>3</sup> HCl	Синє	Розчин HCl, 100°C
ПАН	Bi	1–3	Червоне–жовте	Розчин HNO <sub>3</sub>
	Cd	6	Червоне–жовте	Ацетатний
	Cu	3–4	Червоне–жовте	Ацетатний
	Cu	10	Фіолетове–жовте	Амоніачний
	In	2,5	Червоне–жовте	Ацетатний
	Ni	4–5	Рожеве–жовте	Ацетатний, 70° С
	Zn	5–7	Рожеве–жовте	Ацетатний
ПКФ	Bi	2–3	Синє–жовте	Розчин HNO <sub>3</sub>
	Cd	10	Синє–червонувато-пурпурове	Амоніачний
	Cu	5–6,3	Синє–жовте	Ацетатний
	Cu	6–7	Синє–жовте–зелене	Піридин
	Cu	9,3	Синє–пурпурове	Амоніачний
	Ga	3,8	Синє–жовте	Ацетатний
	Pb		Синє–жовте	Уротропін
	Th		Червоне–жовте	Розчин HNO <sub>3</sub>
КО	Bi	1–3	Червоне–жовте	Розчин HNO <sub>3</sub>
	Cd	5–6	Рожеве–жовте	Уротропін
	Co	5–6	Червоне–фіолетове–жовте	Уротропін, о-фенантролін
	Cu	4–6	Червоне–фіолетове–жовте	Уротропін чи ацетатний
	Fe(III)	1–1,5	Синє фіолетове–жовте	Розчин HNO <sub>3</sub> , 60°C
	Hg(II)	5–6	Пурпурове–жовте	Уротропін

1	2	3	4	5
КО	Pb	5–6	Червоне– фіолетове–жовте	Ацетатний
КО	PЗЕ	4,5–6	Червоне–жовте	Ацетатний
	Sc	2,2–5	Червоне–жовте	Ацетатний чи розчин HNO <sub>3</sub>
	Th	1,6–3,5	Рожево–жовте	Розчин HNO <sub>3</sub>
	Zn	5–6	Червоне–жовте	Ацетатний
	Zr	1 моль/дм <sup>3</sup> HCl	Червоне–жовте	60 °C
Мурексид	Ca	≥10	Рожеве– фіолетове	Розчин NaOH
	Co	8–10	Жовте–фіолетове	Амоніачний
	Cu	4	Оранжеве– червоне	Ацетатний
	Mn	7–8	Жовте–фіолетове	Ацетатний
	Mn	10	Оранжеве– червоне	Ацетатний
	Ni	8,5–11,5	Жовте–пурпурове	Амоніачний
	Sc	2,6	Жовте–фіолетове	Розчин HCl
	Zn	8–9	Рожеве– фіолетове	Амоніачний, моноетаноламін

Примітка. РЗЕ – рідкісноземельні елементи; ЕХЧ – еріохромчорний Т, ПАН – 1-(2-піридилазо)-2-нафтол; КО – ксиленоловий оранжевий; ПКФ – пірокатехіновий фіолетовий.

**Таблиця 7.** Логарифми коефіцієнтів конкуруючої реакції ( $\lg \alpha_{\text{HInd}}$ )  
металоіндикаторів

<b><math>\lg \alpha_{\text{HInd}}</math> за рН</b>	<b>Мурексид</b>	<b>ЕХЧ</b>	<b>ПКФ</b>	<b>ПАН</b>	<b>КО</b>
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
12	-	0,1	0,2	0,4	0,5



**Таблиця 8.** Логарифми умовних констант стійкості ( $\lg\beta^y_{MeInd}$ ) комплексів металів з металоіндикаторами

Me	Індикатор	Значення $\lg\beta^y_{MeInd}$ за рН						
		1	2	3	4	5	6	7
Al <sup>3+</sup>	ПКФ	-	-	1,9	3,4	5,2	8,0	11,0
Bi <sup>3+</sup>	КО	4,0	5,4	6,8	-	-	-	-
Bi <sup>3+</sup>	ПКФ	3,0	4,5	6,8	9,8	12,8	15,8	18,8
Ca <sup>2+</sup>	ЕХЧ	-	-	-	-	-	-	0,8
Co <sup>2+</sup>	ПКФ	-	-	-	-	-	-	2,9
Mg <sup>2+</sup>	ЕХЧ	-	-	-	-	-	1,0	2,2
Mn <sup>2+</sup>	ПАН	-	-	-	-	1,3	2,3	3,3
Mn <sup>2+</sup>	ПКФ	-	-	-	-	-	-	1,8
Cu <sup>2+</sup>	ПАН	-	-	6,8	7,8	8,8	9,8	10,8
Cu <sup>2+</sup>	ПКФ	-	-	-	1,6	3,6	5,7	8,2
Cu <sup>2+</sup>	МУР	-	-	-	-	-	6,4	8,2
Ni <sup>2+</sup>	ПАН	-	-	3,5	4,5	6,0	7,9	9,9
Ni <sup>2+</sup>	ПКФ	-	-	-	-	-	-	3,3
Hg <sup>2+</sup>	КО	-	-	-	-	7,4	9,0	-
Pb <sup>2+</sup>	ПКФ	-	-	-	-	-	4,7	6,7
Pb <sup>2+</sup>	КО	-	-	4,2	4,8	7,0	8,2	-
Th <sup>4+</sup>	КО	3,6	4,9	6,3	-	-	-	-
Th <sup>4+</sup>	ПКФ	-	2,3	3,8	6,1	9,1	12,1	15,1
Zn <sup>2+</sup>	ЕХЧ	-	-	-	2,7	5,0	6,9	8,3
Zn <sup>2+</sup>	ПКФ	-	-	-	-	-	-	3,6
Zr <sup>4+</sup>	ПКФ	2,7	4,4	7,1	10,1	13,1	16,1	19,1

Me	Індикатор	Значення $\lg\beta^y_{MeInd}$ за рН					
		8	9	10	11	12	13
Al <sup>3+</sup>	ПКФ	13,6	15,8	17,4	18,6	19,1	-
Bi <sup>3+</sup>	КО	-	-	-	-	-	-
Bi <sup>3+</sup>	ПКФ	21,4	23,6	25,2	26,3	26,9	27,1
Ca <sup>2+</sup>	ЕХЧ	1,8	2,8	3,8	4,7	5,3	5,4
Co <sup>2+</sup>	ПКФ	4,5	5,9	7,1	8,2	8,8	9,0
Mg <sup>2+</sup>	ЕХЧ	3,4	4,4	5,4	6,3	6,9	7,0
Mn <sup>2+</sup>	ПАН	4,3	5,5	7,0	9,0	10,6	11,4
Mn <sup>2+</sup>	ПКФ	3,4	4,6	5,5	6,3	6,9	7,1
Cu <sup>2+</sup>	ПАН	11,8	12,8	13,8	14,8	15,6	16,0
Cu <sup>2+</sup>	ПКФ	10,8	13,0	14,6	15,7	16,3	16,5
Cu <sup>2+</sup>	МУР	10,2	12,2	13,6	15,8	17,9	-
Ni <sup>2+</sup>	ПАН	11,9	13,9	15,9	17,9	19,5	20,3
Ni <sup>2+</sup>	ПКФ	4,9	6,3	7,5	8,6	9,2	9,4
Pb <sup>2+</sup>	ПКФ	8,4	9,8	11,4	12,5	13,1	13,3
Th <sup>4+</sup>	ПКФ	17,7	19,9	21,5	22,6	23,2	23,4
Zn <sup>2+</sup>	ЕХЧ	9,3	10,4	11,9	13,6	14,8	15,0
Zn <sup>2+</sup>	ПКФ	5,3	6,9	8,5	9,6	10,2	10,4
Zr <sup>4+</sup>	ПКФ	21,7	23,9	25,5	26,6	27,2	27,4

Примітка. ЕХЧ – еріохромчорний Т, МУР – мурексид; ПАН – 1-(2-піридилазо)-2-нафтол; КО – ксиленоловий оранжевий; ПКФ – пірокатехновий фіолетовий.

## СПИСОК ДЖЕРЕЛ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бабко А. К., П'ятницький І. В. Кількісний аналіз. – К.: Вища школа, 1974. – 352 с.
2. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз / за ред. Болотова В. В. – Вінниця: Нова книга, 2011. – 424 с
3. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково - експертний фармакопейний центр». -- 1-е вид. -- Харків: РІРЕГ, 2001. – 672 с.
4. Державна Фармакопея України / Державне підприємство «Науково - експертний фармакопейний центр». -- 1-е вид. -- Харків: РІРЕГ, 2001. – Доповнення 1 – 2004. – 520 с.
5. ДСТУ 7525: 2015. Вода питна. Методи контролювання якості. Київ. Мінекономрозвитку України. – 2014. 25 с.
6. ДСТУ ISO 6059: 2003. Якість води. Визначення сумарного вмісту кальцію та магнію. Київ. ДП «УкрНДНЦ», 5 с.
7. Скопенко В. В. Хімія комплексних сполук. Київ. Радянська школа. 1967. 160 с.
8. Туркевич М. М. Фармацевтична хімія. Київ. Вища школа 1973, 496 с.
9. Standard Test Method for Hardness in Water. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
10. Schwarzenbach G., Flaschka H. A. Complexometric titrations. – Methuen; 2nd edition, 1969. – 490 p.
11. Misumi S., Taketatsu T. Complexometric titration of rare earth elements. Dissolution of the rare earth oxalate with ethylenediaminetetraacetic acid and back titration with magnesium sulfate// CSJ Journals. – 1959. – V. 32, № 8. – P. 873–876.
12. Fifield F. W., Kealey D. Principles and Practice of Analytical Chemistry. – Fifth Edition by Blackwell Science Ltd, Oxford, London, Berlin, Tokyo. 2000. – P. 205–215.
13. Cooper D., Doran C. Classical Methods, Vol. I, Wiley, Chichester, 1987.
14. Mendham, J., Dodd, D. & Cooper, D., Classical Methods, Vol. II, Wiley, Chichester, 1987.
15. Jefferey G. H., Bassett J., Mendham J., Denney R. C. (eds) Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis (5th edn), Longman, London, 1989.
16. Skoog D. A., West D. M., Holler J., Crouch S. R. Fundamentals of Analytical Chemistry (ninth edition). – Chapter 17. Complexation and precipitation reactions and titrations. CBS College Publishing, 2014.
17. Modern Analytical Chemistry/ Mc Graw Higher Education/ 2000, 781 p.
18. Medicinal Applications of Coordination Chemistry / Chris Jones John Thomback. – 2005. Oxford: Mass Tag Technologies Ltd. – 353 p.
19. Трохименко О. М., Трохименко А. Ю. Комплекси в контролі якості фармпрепаратів // Матеріали науково-практичної конференції з міжнародною участю “Фармацевтична освіта, наука і практика: стан, проблеми, перспективи розвитку”, присвяченої 25-річчю фармацевтичного факультету Національного медичного університету імені О. О. Богомольця 19–20 грудня 2023 року, Київ, с. 423–424.
20. American Public Association, American Water works Association, Water Pollution Control Federation, Joint Editorial Board, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15<sup>th</sup> ed., Denver, Colorado, USA, 1980, p. 185.