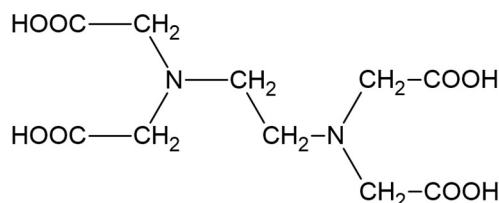
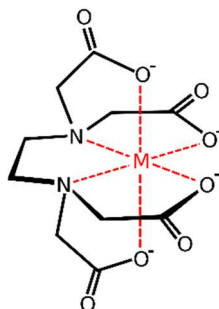


## CHELATOMETRICKÉ (KOMPLEXOMETRICKÉ) TITRACE

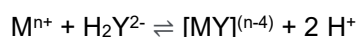
Chelatometrie je volumetrická metoda, která je založena na reakci kationtu kovu v roztoku s aniontem aminopolykarboxylové kyseliny jako ligandu. Mezi nejčastěji používané ligandy patří ethylendiamintetraoctová kyselina  $H_4Y$  (zkráceně EDTA), která se označuje také jako Chelaton 2 a její disodná sůl  $Na_2H_2Y$ , označovaná jako Chelaton 3.



Chelatony mají ohebný skelet a několik volných elektronových párů, což umožňuje tvorbu více donor-akceptorových vazeb s jedním centrálním atomem kovu. Chelatometrie umožňuje stanovit prakticky všechny ionty kovů v oxidačním stupni 2+, 3+ a 4+, přičemž komplexotvorná reakce má vždy jednoduchou stechiometrii 1:1. Vzniká přitom ve vodě rozpustný, ale málo disociovaný stabilní produkt – chelát.



Obecně lze vznik chelátu iontu kovu  $M^{n+}$  s Chelatonem 2 a 3 znázornit rovnicemi:



Z těchto reakcí je zřejmé, že při titraci není stabilní pH – soustava se během titrace okyseluje. Zvýšená acidita následně posouvá rovnováhu doleva – jelikož stálost komplexů Chelatonu s ionty kovu závisí na kyselosti (pH), je třeba tyto reakce (titrace) provádět při určitém pH roztoku. To zajistí tzv. tlumivé roztoky (pufrů), jejichž úkolem je udržet kyselost titrovaného roztoku během titrace na určité hodnotě. Podle potřeby se používá amoniakální tlumivý roztok (směs  $NH_4OH$  a  $NH_4Cl$ ) pro pH 9-10, urotropin pro pH 5-6 a octanový tlumivý roztok (směs  $CH_3COOH$  a  $CH_3COONa$ ) pro pH 4-5.

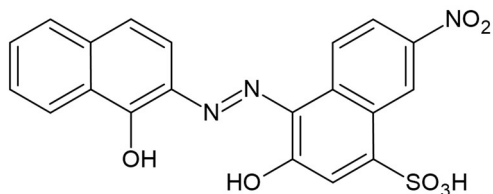
Vysoká čistota Chelatonu 3 dovoluje přípravu odměrných roztoků s přesnou koncentrací. Pro kontrolu koncentrace (standardizaci) se doporučují základní látky krystalický chlorid olovnatý  $PbCl_2$  nebo dusičnan olovnatý  $Pb(NO_3)_2$ . Vhodné jsou i kovy vysoké čistoty 99,999% a vyšší (označováno jako 5N, kde N je počet devítek), jako například bizmut, zinek a olovo.

### Indikace bodu ekvivalence

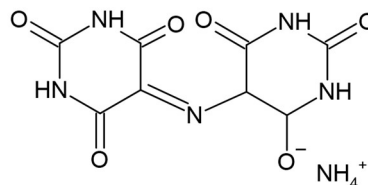
Bod ekvivalence (okamžik, kdy jsou právě všechny kationty v roztoku převedeny do komplexu s Chelatonem), a tedy konec titrace se zjišťuje pomocí metalochromních indikátorů. Metalochromní (barevné) indikátory jsou organické látky (slabé kyseliny, zásady a jejich soli), které ve vodném roztoku disociují a v závislosti na pH poskytují různě zbarvené roztoky. Metalochromní indikátor se chová jako ligand a vytváří s titrovanými kationty kovu barevný komplex, jehož zbarvení je odlišné než barva volného indikátoru. Vzniklý komplex je méně stabilní než chelatonát příslušného kationtu kovu. V bodě ekvivalence je metalochromní indikátor vytěsněn z komplexu Chelatonem 3, čímž se změní zbarvení reakční směsi, a to indikuje konec titrace.

Často používaným indikátorem v chelatometrii je eriochromová čerň T. V roztoku je eriochromčerň T v deprotonizovaném stavu vínově červená při pH < 6, modrá při pH 6-11 a žlutooranžová při pH > 11. Při pH 10 se vytvářejí červeně zbarvené cheláty s  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  a  $Cd^{2+}$ , které jsou méně stabilní než cheláty těchto iontů s EDTA, a lze je tedy titrovat přímo.

Často používaným indikátorem je také murexid. Ve vodném roztoku při pH > 9 je modrofialový. V kyselém prostředí (pH < 6) je roztok murexidu červenofialový. S kationy  $Cu^{2+}$  a  $Ni^{2+}$  tvoří žluté komplexy, s  $Ca^{2+}$  tvoří červený komplex. Při stanovení  $Ca^{2+}$  v alkalickém prostředí je barevný přechod z červené do modrofialové.



eriochromová čerň T



murexid

Xylenolová oranž je vhodným indikátorem pro titrace v kyselém prostředí. Vytváří červené nebo červenofialové cheláty. V bodě ekvivalence se uvolní jeho žlutá forma.

Fluorexon je indikátor vhodný na stanovení  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  a  $Ba^{2+}$  v alkalickém prostředí (pH ~ 12). Při titraci se barva roztoku mění ze žlutozelené na růžovou.

### Provedení chelatometrické titrace

Při chelatometrické titraci se k roztoku kovových kationtů ve vodě (vzorek) přidává z byrety roztok Chelatonu 3 o známé koncentraci. Na počátku titrace je tedy v roztoku přítomna směs stanovovaných iontů, pufru a malého množství barevného komplexu stanovovaného kationtu s indikátorem. V průběhu titrace se přidává k tomuto roztoku z byrety roztok Chelatonu 3 o známé koncentraci. Přidávaný Chelaton 3 vytváří postupně komplex s volnými kationty analytu (v pořadí podle stability vznikajícího komplexu stanovovaných kovů s Chelatonem 3) a nakonec vytěsňuje i kation z jeho komplexu s indikátorem. Roztok přitom změní barvu z barvy charakteristické pro komplex indikátoru s tímto iontem na barvu volného indikátoru a tato změna barvy roztoku indikuje konec titrace a určuje množství Chelatonu 3 nutné k reakci s ionty analytu ve vzorku.

### Rozdělení chelatometrických titrací

1. Přímé – nepoužívanější postup, roztok iontů kovu se titruje roztokem Chelatonu; je popsán výše.
2. Nepřímé – pro ionty, u kterých je tvorba komplexu (chelatonátu) pomalá. K roztoku stanovovaného kovu se přidá známý nadbytek Chelatonu. Po proběhnutí komplexotvorné reakce analytu s Chelatonem se pak nezreagované množství Chelatonu stanoví titrací odměrným roztokem síranu zinečnatého nebo hořečnatého.
3. Vytěšňovací – pro ionty bez vhodného indikátoru. Roztok stanovovaného kovu reaguje s méně stabilním chelatonátem hořečnatým nebo zinečnatým. Následně se titrací Chelatonem stanoví vytěšněné množství  $Mg^{2+}$  nebo  $Zn^{2+}$ .

### Využití chelatometrické titrace na určení tvrdosti vody

Tvrdość vody rozeznáváme přechodnou, trvalou a celkovou. Přechodná neboli bikarbonátová tvrdost vody je způsobena hydrogenuhličitanem vápenatým a hořečnatým. Jako přechodná se označuje proto, že varem tato tvrdost mizí, protože varem se rozkládají přítomné hydrogenuhličitanu na příslušné nerozpustné uhličitany. Trvalá tvrdost je způsobena především síranem vápenatým a hořečnatým, popříjich chloridy a dusičnany, které se varem nemění a jejich obsah ve vodě je i po zahřátí stálý. Celková tvrdost vody je dána součtem obou typů.

Základní jednotkou tvrdosti vody je mmol/l. Tvrdá voda způsobuje usazování vodního kamene, nižší rozpustnost mýdel a pracích prostředků nebo nepříjemnou chuť v ústech. Měkká voda zase není dobrá

pro lidský organismus, protože v sobě nemá dostatek minerálů, což může vést k nesprávnému vývoji zubů a kostí.

| Pitná voda    | mmol/l    |
|---------------|-----------|
| velmi měkká   | < 0,7     |
| měkká         | 0,7–1,25  |
| středně tvrdá | 1,26–2,5  |
| tvrdá         | 2,51–3,75 |
| velmi tvrdá   | > 3,75    |

Nejpoužívanějšími indikátory jsou eriochromčern T a murexid. Eriochromčern T tvoří s  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  červené komplexy, zatímco murexid v bazickém prostředí tvoří komplex pouze s  $\text{Ca}^{2+}$ . Při titraci roztoku obsahujícího  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  ionty Chelatonem 3 v přítomnosti eriochromčerni T jako indikátoru a při pH v rozmezí 6–11 dojde v bodě ekvivalence, tj. když jsou právě všechny přítomné ionty  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  vázány v komplexu s Chelatonem 3, ke změně barvy titrovaného roztoku z vínově červené do modré. Jestliže se ale provádí titrace téhož roztoku  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  iontů Chelatonem 3 s použitím murexidu jako indikátoru v silně bazickém prostředí (kde jsou  $\text{Mg}^{2+}$  v roztoku ve formě  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), dojde v okamžiku, kdy zreagují všechny  $\text{Ca}^{2+}$  ionty s Chelatonem 3 ke změně barvy titrovaného roztoku z červené do modrofialové. Spotřeba Chelatonu 3 při této titraci pak odpovídá pouze obsahu  $\text{Ca}^{2+}$  ve vzorku. Z rozdílu spotřeb Chelatonu 3 při obou titracích je pak možné vypočítat obsah  $\text{Mg}^{2+}$  ve vzorku.

---

## ÚKOL: STANOVTE MNOŽSTVÍ VÁPENATÝCH A HOŘEČNATÝCH IONTŮ VE VZORKU A TVRDOST VODOVODNÍ VODY

### Přístroje a pomůcky:

Byreta, titrační baňka, odměrný válec (10 ml), pipety, odměrné baňky (100, 250 ml)

### Chemikálie:

Chelaton 3 ( $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ ), hydroxid sodný ( $1 \text{ mol l}^{-1}$ ), eriochromčern T, murexid, xylenolová oranž, Schwarzenbachův tlumivý roztok (roztok ekvimolární směsi amoniaku a chloridu amonného ve vodě)

### A. Příprava odměrného roztoku (250 ml $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ Chelatonu 3)

#### Princip:

Chelaton 3 je látka chemicky stálá a dobře definovaná. Po přípravě čerstvého roztoku (přesná navážka se převede do definovaného objemu roztoku) se používá přímo jako titrační činidlo a titr se vypočítá z navážky. Pokud je čistota Chelatonu nebo přesná koncentrace dostupného roztoku neznámá, je vhodné se o titru přesvědčit standardizací. V tom případě je vhodnou základní látkou dusičnan olovnatý.

Chelaton 3 se hůře rozpouští – je vhodné směs zahřát pod teplotu varu, po rozpuštění navážky ochladit na teplotu okolí a až poté doplnit po značku.

#### Postup:

Na analytických vahách s přesností na desetinu mg navážíme potřebné množství Chelatonu 3 pro přípravu odměrného roztoku. Po kvantitativním převedení navážky do odměrné baňky přidáme destilovanou vodu. Po úplném rozpuštění preparátu pak doplníme destilovanou vodou po značku.

## B. Příprava 250 ml 0,05M-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a standardizace Chelatonu 3

### Postup:

Na analytických vahách navážíme množství dusičnanu olovnatého potřebné pro přípravu 100 ml 0,05 mol l<sup>-1</sup> roztoku. Navážku rozpustíme v destilované vodě mírně okyselené 1–2 kapkami koncentrované kyseliny dusičné, roztok kvantitativně převedeme do odměrné baňky objemu 100 ml, doplníme po rysku destilovanou vodou a řádně promícháme. Z navážky základní látky vypočteme přesnou koncentraci roztoku.

### Princip standardizace odměrného roztoku Chelatonu 3:

Do titrační baňky odpipetujeme 10 ml standardního roztoku olovnaté soli, zředíme na 50 až 80 ml destilovanou vodou, přidáme 4 kapky roztoku xylenolové oranže a tolik pevného urotropinu, až se roztok v titrační baňce zbarví purpurově. Za stálého míchání titrujeme odměrným roztokem Chelatonu 3 do žlutého zbarvení. Není-li přechod v ekvivalenci dostatečně ostrý, přidáme malé množství pevného urotropinu a vrátí-li se purpurové zbarvení, dotitrujeme roztok v baňce opatrně po kapkách do čistě žlutého zbarvení.

## C. Stanovení hořčíku a vápníku ve směsi

### Princip:

Stanovení využívá rozdílů v rozpustnosti hydroxidů stanovovaných iontů. Hydroxid hořečnatý je při vyšších hodnotách pH málo disociovaný ( $pK_s = 10$ ), na rozdíl od hydroxidu vápenatého ( $pK_s = 5,26$ ).

### Poznámka:

Pokud se tato metoda užívá pro stanovení celkové tvrdosti vody, vyjadřuje se výsledek jako suma množství vápenatých a hořečnatých iontů v milimolech na 1 litr.

### Postup:

Z doplněné a zamíchané 250 ml odměrné baňky odpipetujeme do titrační baňky 25 ml vzorku, zředíme destilovanou vodou, odměrným válcem přidáme 5 ml Schwarzenbachova tlumivého roztoku, na špičku špachtle nebo nože eriochromčern T a ihned titrujeme (přidáváme z byrety) odměrným roztokem Chelatonu 3. V průběhu titrace se v bodě ekvivalence změní vínově červená barva roztoku na modrou. Odečtená spotřeba odpovídá celkovému množství Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup> soli.

Ke druhé sérii titrací odpipetujeme do jiné titrační baňky 25 ml vzorku, zředíme destilovanou vodou, přidáme malé množství murexidu a 5-7 ml 1M-NaOH na úpravu pH. Růžově červenou suspenzi titrujeme odměrným roztokem Chelatonu 3 do modrofialového zbarvení. Jeho spotřeba odpovídá obsahu iontů Ca<sup>2+</sup>.

### Tvrdość vody:

Pro stanovení celkové tvrdosti vodovodní vody použijeme stejný postup, pouze k titraci odměříme 100 ml vzorku vody.

## VÝPOČET:

Při výpočtu vycházíme ze skutečnosti, že jedna molekula Chelatonu 3 reaguje vždy jen s jedním iontem stanovovaného kovu, takže 1 mol Chelatonu 3 vytvoří komplex s 40,08 g Ca<sup>2+</sup> a 24,31 g Mg<sup>2+</sup> (atomová hmotnost Ca resp. Mg je 40,08 resp. 24,31). 1 ml 0,05 mol l<sup>-1</sup> roztoku Chelatonu 3 zreaguje tedy s:

$$40,08 \cdot 1/1000 \cdot 0,05 \text{ g Ca}^{2+}$$

$$24,31 \cdot 1/1000 \cdot 0,05 \text{ g Mg}^{2+}$$

a spotřebovaných V ml roztoku Chelatonu 3 se spotřebovalo na V-krát větší množství obou kationtů v analyzovaném roztoku. Obsah Ca<sup>2+</sup> ve vodě určíte z titrace s použitím pouze murexidu jako indikátoru a obsahu Mg<sup>2+</sup> stanovíte z rozdílu ve spotřebě Chelatonu 3 při titraci na eriochromčern T a murexid. Při výpočtu tvrdosti vody nezapomeňte, že výsledky máte vyjádřit v milimolech na 1 litr vody.

---

## OTÁZKY:

1. Co je to chelatometrie?
  2. Napište obecnou rovnici pro vznik chelátu z iontu kovu a Chelatonu 3.
  3. Proč je stechiometrie této reakce 1:1?
  4. Proč je nutné použití tlumivých roztoků?
  5. Z čeho se skládá Schwarzenbachův tlumivý roztok a pro jaké pH je vhodný (kyselé/alkalické)?
  6. Jak je možné označit látku o čistotě 99,9999 %?
  7. Jak zjistíme přesnou koncentraci odměrného roztoku Chelatonu 3?
  8. Jaké indikátory se používají v chelatometrii (popis indikátorů + vyjmenovat 4 indikátory)?
  9. Popište indikátor xylenolovou oranž (složení, jak se chová v kyselém a alkalickém pH).
  10. Čím je daná tvrdost vody a v jakých jednotkách se uvádí?
- 

## PŘÍKLADY:

Údaje potřebné pro výpočty:

$$M(\text{Cu}) = 63,55 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Pb}) = 207 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Cd}) = 112,41 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Chelaton 3}) = 336,21 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Al}) = 26,98 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Mg}) = 24,31 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 331,22 \text{ g mol}^{-1}$$

1. Vzorek o hmotnosti 0,75 g obsahující měď byl převeden do roztoku a doplněn na objem 100 ml. Na 10 ml tohoto roztoku bylo při titraci na murexid spotřebováno 4,21 ml Chelatonu 3 o koncentraci 0,1279 mol l<sup>-1</sup>. Jaký je hmotnostní obsah mědi ve vzorku?
2. Jaké množství hliníku obsahuje vzorek, jestliže se z objemu 100 ml vzorku odpipetuje 25 ml, přidá se 50 ml 0,02 mol l<sup>-1</sup> Chelatonu 3, upraví se pH a po zahřátí se přebytek Chelatonu 3 retitruje roztokem 0,02M-Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> na xylenolovou oranž? Spotřeba dusičnanu olovnatého je 28 ml.
3. K objemu 25 ml roztoku olovnaté soli bylo přidáno 50 ml Chelatonu 3 koncentrace 0,01 mol l<sup>-1</sup>. Po úpravě pH byl přebytek Chelatonu 3 titrován hořečnatou solí koncentrace 0,02745 mol l<sup>-1</sup>. Jaká je koncentrace olovnaté soli a jaké množství olova obsahuje 100 ml vzorku, je-li spotřeba 7,35 ml hořečnaté soli?
4. Jaké množství hořčíku je ve vzorku, když spotřeba Chelatonu 3 o koncentraci 0,05 mol l<sup>-1</sup> byla 7,5 ml? Z celkového objemu 100 ml vzorku bylo k analýze odebráno 5 ml.
5. Jaká je koncentrace Chelatonu 3, jestliže jeho spotřeba na titraci 10 mg tuhého dusičnanu olovnatého byla 5 ml?
6. Vzorek obsahuje 80 % kadmia. Kolik ml Chelatonu 3 o koncentraci 0,05 mol l<sup>-1</sup> se spotřebuje na titraci roztoku Cd<sup>2+</sup>, jestliže ve 100 ml roztoku bylo rozpuštěno 0,05 g vzorku?
7. Určete koncentraci vápenatých iontů ve 100 ml roztoku, ze kterého bylo odpipetováno 15 ml do titrační baňky. V baňce byl roztok zředěn asi na 50 ml destilovanou vodou, pH bylo upraveno přidávkem NaOH. Byla přidána špetka Murexidu a obsah baňky byl titrován roztokem Chelatonu 3 o koncentraci 0,02 mol l<sup>-1</sup>. Spotřeba při titraci byla 12,3 ml.
8. Do titrační baňky bylo odpipetováno 8 ml roztoku obsahujícího Ba<sup>2+</sup> ionty. Poté bylo k roztoku přidáno 30 ml odměrného roztoku Chelatonu 3 s koncentrací 0,008 mol l<sup>-1</sup> a malé množství fluorexonu. Následně byl roztok zalkalizován přidávkem malého množství roztoku NH<sub>4</sub>OH.

- Směs v baňce byla titrována odměrným roztokem  $\text{MgSO}_4$  o koncentraci  $0,03 \text{ mol l}^{-1}$ . Spotřeba při titraci činila 4,8 ml. Jaká byla koncentrace barnatých iontů v původním vzorku?
9. Kolik gramů Chelatonu 3 je třeba navážít na přípravu 250 ml roztoku, aby při titraci každý 1 ml tohoto titračního činidla odpovídal 2,38 ml roztoku s horečnatými ionty o koncentraci  $0,013 \text{ mol l}^{-1}$ ?
  10. Jaká je koncentrace roztoku Chelatonu 3 použitého pro titraci hliníku, jestliže byl titrován 10 ml roztoku hlinitých iontů o koncentraci  $0,0175 \text{ mol l}^{-1}$ ? K tomuto roztoku byl přidán přebytek roztoku Chelatonu 3 o neznámé koncentraci a objemu 30 ml. Po úpravě pH a po zahřátí se přebytek Chelatonu 3 retiroval  $0,03 \text{ mol l}^{-1}$  dusičnanem olovnatým. Spotřeba dusičnanu olovnatého byla 11 ml.
- 

## REFERENCE

J. Labuda a kol.: Analytická chemia. Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, 2014.

A. Hercegová a kol.: Praktikum z analytickej chémie. Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, 2011.

[https://is.muni.cz/do/sci/UChem/um/gen\\_prikлады/komplexometricke\\_titrace.html](https://is.muni.cz/do/sci/UChem/um/gen_prikklady/komplexometricke_titrace.html)

[https://olympiada.vscht.cz/media/filer\\_public/6e/ab/6eaba22a-d260-4d50-8d26-b24a2f3cc38e/chelatometrie.pdf](https://olympiada.vscht.cz/media/filer_public/6e/ab/6eaba22a-d260-4d50-8d26-b24a2f3cc38e/chelatometrie.pdf)