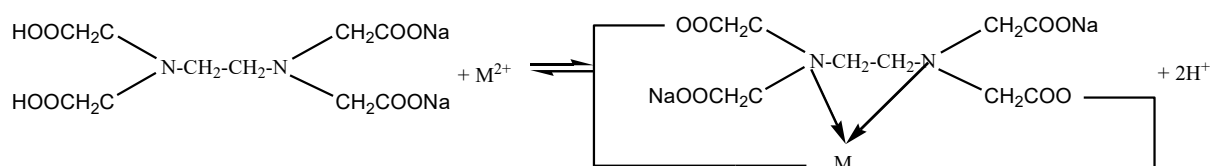


DOSAGES COMPLEXOMÉTRIQUES

I. Généralité

I.1.Principe

Les titrages complexométriques sont couramment utilisés pour déterminer la concentration des ions métalliques en solution. Ils sont basés sur la formation de complexes solubles ou peu solubles. L'une des méthodes complexométriques de dosage les plus importantes utilise l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), symbolisé par H_4Y , généralement employé sous forme de son sel disodique Na_2H_2Y est qu'il forme, dans les conditions appropriées, des complexes de structure bien définie.



Que l'on représente par :



Les complexes de l'EDTA sont en générale très stables, comme le montrent les valeurs des constantes de décomposition des complexes Métal-EDTA suivants :

Ion métallique	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
$Pk_d = -\log K_d$	8,7	10,7	16,3	18,6	18,8	24,0	25,1

Stabilité croissante

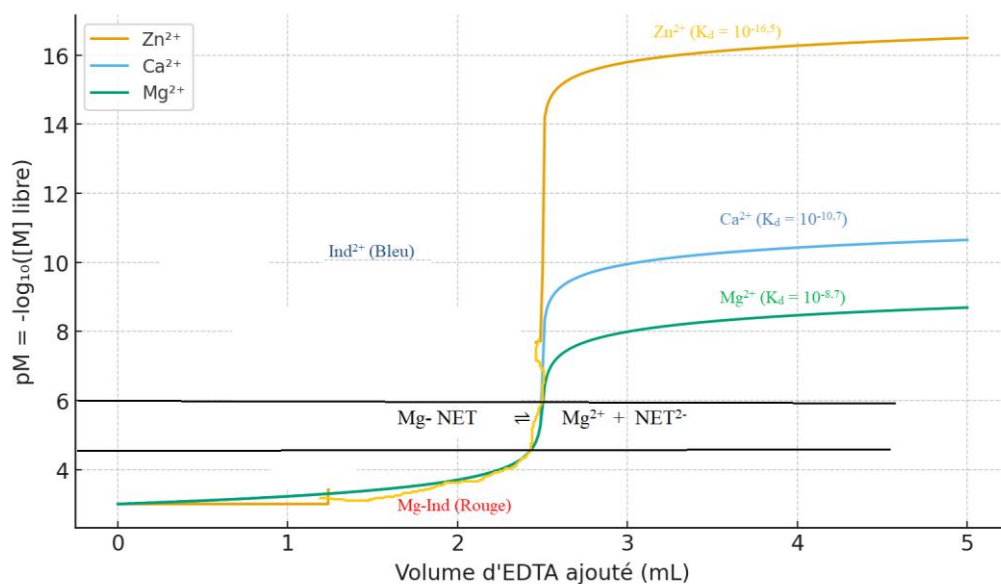


I.2. Acidité du milieu de réaction

- La formation du complexe Métal-EDTA par la réaction ci-dessus est valorisée par l'addition d'une base qui capte les ions H^+ et déplace l'équilibre vers la droite.
- Mais une solution fortement basique peut être indésirable car il y a risque de précipitation de métal sous forme d'hydroxyde.
- En conséquence, on utilise souvent mais pas systématiquement un pH voisin de 10, obtenu grâce à un tampon ammoniacal.

II. Dosages directs

Comme dans le cas des dosages acido-basiques, dans les titrages par l'EDTA, on distingue une inflexion lorsqu'on porte $pM = f(V_{EDTA})$ ou $pM = -\log [M^{n+}]$. Quelques fois ce changement soudain de pM peut dépasser 10 unités. La figure suivante représente la forme générale des courbes de titrage obtenues en titrant une solution de l'ion métallique par une solution de l'EDTA à $pH = 10$.

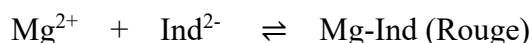


- Le saut de pM est d'autant plus grand que K_d est petit. Il permet le dosage de certains ions métalliques à condition de trouver un indicateur qui puisse changer de teinte subitement au pM.
- On tampon au pH souhaité la solution qui contient l'ion métallique par exemple au pH=10 par le tampon ammoniacal $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ et l'on tire directement avec une solution étalon de EDTA.
- Afin d'éviter la précipitation de l'hydroxyde du métal, on ajoute un agent complexant auxiliaire tels que les ions tartrates ou citrates ou encore triéthanolamine.

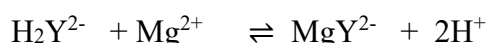
II.2 indicateurs de métaux

II.2.1.Fonctionnement

- Les indicateurs de métaux sont des substances qui forment avec le cation à doser un complexe coloré (coloration du complexe métal-indicateur différente de celle de l'indicateur libre) est stable dans la zone de pH de dosage, soit par exemple le dosage de Mg^{2+} par l'EDTA.
- Lorsqu'on ajoute le Noir Eriochrome (NET) à la solution de Mg^{2+} , celui-ci prend une teinte rouge due à la formation du complexe Mg-Ind.



- Lorsqu'on ajoute l'EDTA, celui-ci fixe en premier lieu le magnésium libre.



- Au point d'équivalence, tous les ions Mg^{2+} ayant réagi avec H_2Y^{2-} , le H_2Y^{2-} ajouté s'attaque au Mg complexé avec l'indicateur.



- La solution prend alors sa coloration rouge due aux ions Mg-Ind maintenant décomposés et prend la coloration bleue des ions libérés dans la solution.

II.2.2. Conditions d'utilisation

L'utilisation d'un indicateur de métaux doit satisfaire aux critères suivants :

- a- Le complexe Métal-indicateur doit être assez stable pour que sa décomposition ne s'effectue pas lentement mais brusquement au PE.
- b- Le complexe Métal-indicateur doit cependant être moins stable que le complexe Meta-EDTA pour s'assurer qu'au PE, l'EDTA puisse déplacer le métal du complexe Métal-indicateur.
- c- La différence de couleur entre l'indicateur libre et l'indicateur complexé doit être facilement perceptible.
- d- La réaction doit être spécifique ou pour le moins, sélective. En effet, un indicateur de métaux peut être sensible à une série de métaux mais pas à tous les métaux.
- e- Les conditions ci-dessus doivent être remplies dans l'intervalle de pH dans lequel a lieu la réaction.

III. Dosage indirects

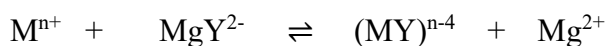
III.1. Dosage en retour

Certains métaux ne peuvent, pour diverses raisons, être tirés directement, soit par ce qu'ils risquent de précipiter dans le domaine de pH de titrage, soit par ce qu'ils peuvent former des complexes trop lentement ou encore pour absence d'un indicateur convenable.

- ❖ On ajoute un volume excédentaire mais exactement mesuré d'EDTA titré. On tamponne la solution obtenue au pH souhaité.
- ❖ On titre en retour l'excès d'EDTA par une solution étalon d'ion métallique. On utilise souvent dans ce but des solutions de chlorure ou sulfate ou magnésium et l'on détecte alors le PE au moyen d'un indicateur sensible aux ions Zn ou Mg.

III.2. Dosage par substitution ou déplacement

On peut l'utiliser ou bien pour des ions métalliques qui ne réagissent pas (ou de façon satisfaisante) avec un indicateur d'ion métallique ou bien pour ceux qui forment avec l'EDTA des complexes plus stables que ceux des métaux tels que le magnésium et le calcium. On peut traiter la solution du métal en question par le complexe Mg-EDTA qui provoque la libération de Mg^{2+} .



La quantité d'ions Mg^{2+} libérés est équivalente à celle des autres cations présents. Et l'on peut titrer les ions magnésium par une solution étalon d'EDTA en présence d'un indicateur d'ion métallique approprié.

Le dosage des ions calcium est un exemple intéressant dosage par remplacement. Dans le titrage direct, le noir ériochrome donne un point d'équivalence peu net, mais si les ions magnésium sont présents, ceux-ci sont déplacés par les ions calcium de leur complexes avec l'EDTA et l'on obtient un meilleur point de fin de titrage.

IV. sélectivité de la méthode

L'EDTA réagit, comme on a pu constater, d'une manière très large avec un très grand nombre de cations divalents, trivalents et pour cette raison, il est non sélectif. Afin de rendre la méthode plus sélective, on peut jouer sur l'un des facteurs suivants :

1. En ajustant convenablement le pH :

On peut par exemple, doser le Zinc ($\text{pK}_d = 16,5$) en présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} en milieu tampon acétique ($\text{pH} = 5$) car le complexe qu'il forme avec l'EDTA est suffisamment stable pour ne pas se décomposer même à cette valeur de pH alors que les complexes de Mg ($\text{pK}_d = 8,7$) et du Ca ($\text{pK}_d = 10,7$) sont totalement détruits car beaucoup moins stables.

2. Par l'utilisation d'un agent de dissimulation :

Certains cations gênants peuvent être dissimulés de manière à ce qu'ils ne puissent plus réagir avec l'EDTA ou avec l'indicateur. En particulier, on notera l'utilisation du cyanure CN^- qui dissimule efficacement les cations Cd, Zn, Hg(II) Cu, Co, Ni, Ag et Pt lors du dosage des cations de Ca, Mg, Pb ou Mn.

3. Par des séparations classiques :

Exemple : a- précipitation suivie d'une filtration.

b- extraction par un solvant approprié.