

ЛЕКЦИЯ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ

АНАЛИЗ. Основные положения и

понятия

доц. А.Л.Козлова-Козыревская

Титриметрические методы анализа



План

- **Титриметрический метод анализа: суть, основные понятия и классификация.**
- **Техника титриметрии.**
- **Виды титриметрических определений.**
- **Расчеты в титриметрии.**

Титриметрические (объемные) методы количественного анализа основаны на точном измерении объема раствора реагента (титранта), вступающего в химическую реакцию с исследуемым веществом.



Титриметрические методы анализа

Титриметрия- наиболее широко применяется при определении высоких и средних концентраций веществ в растворах (до $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л или до 10 мг/л). Для определения более низких концентраций веществ применять титриметрию нецелесообразно, т.к. это требует предварительного концентрирования, что удлиняет анализ и увеличивает погрешность измерения. В среднем относительная ошибка титриметрических измерений не превышает 2% и определяется классом используемой мерной посуды.

Основные понятия и их суть:

- **Титриметрический анализ** – это химический метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом
- **Титрование** – процесс определения вещества, связанный с постепенным прибавлением небольших количеств реагента до момента, пока вещество X не прореагирует полностью
- **Определяемое вещество** – X , неизвестной концентрации (титруемое)
- **Титрант** – реагент, используемый в титровании известной концентрации
- **Реагент** – раствор точно известной концентрации (могут быть сухие порошки и т.д.)

- **Стандартный раствор** – раствор, концентрация которого известна с высокой точностью. В титровании используют только их
- **Стандартизация титранта** - процесс определения концентрации реагента титранта по стандартному веществу
- **Аликвота** – точно известная часть стандартного вещества, взятого для анализа
- **Точка стехиометричности (=точка эквивалентности)**– момент титрования, при котором количество прибавленного титранта стехиометрично количеству титруемого вещества, т.е. соответствует уравнению реакции
- **Конечная точка титрования** – момент титрования, в который некоторые вещества системы претерпевают заметное изменение (окраска, осадок, изменение физических параметров)

Методы фиксации КТТ

- **Визуальные**

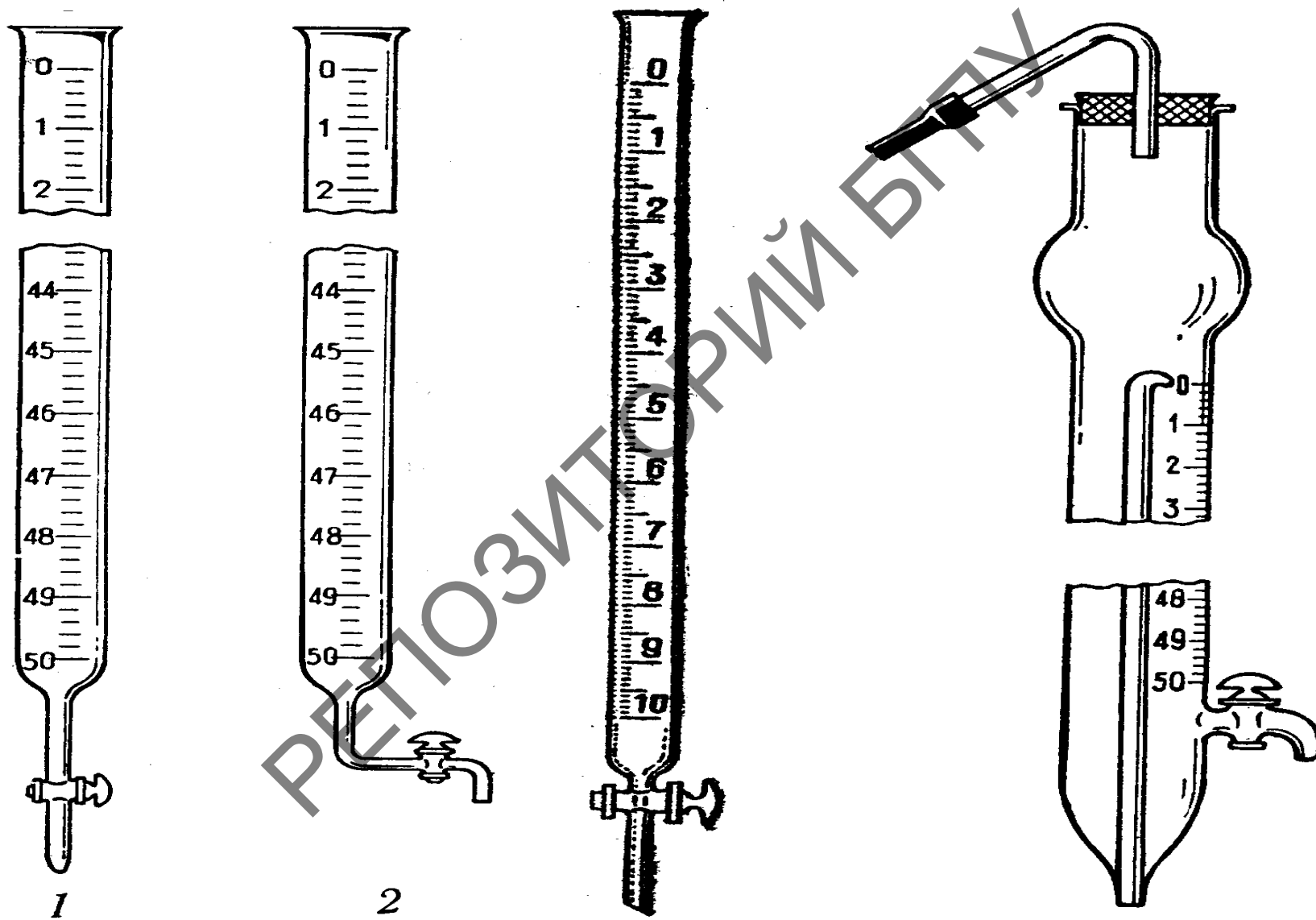
---индикаторные (изменение цвета), напр.
кисотно-основное титрование

---безиндикаторные (свойство меняет либо
сам титрант, либо вещество), напр.
перманганатометрия

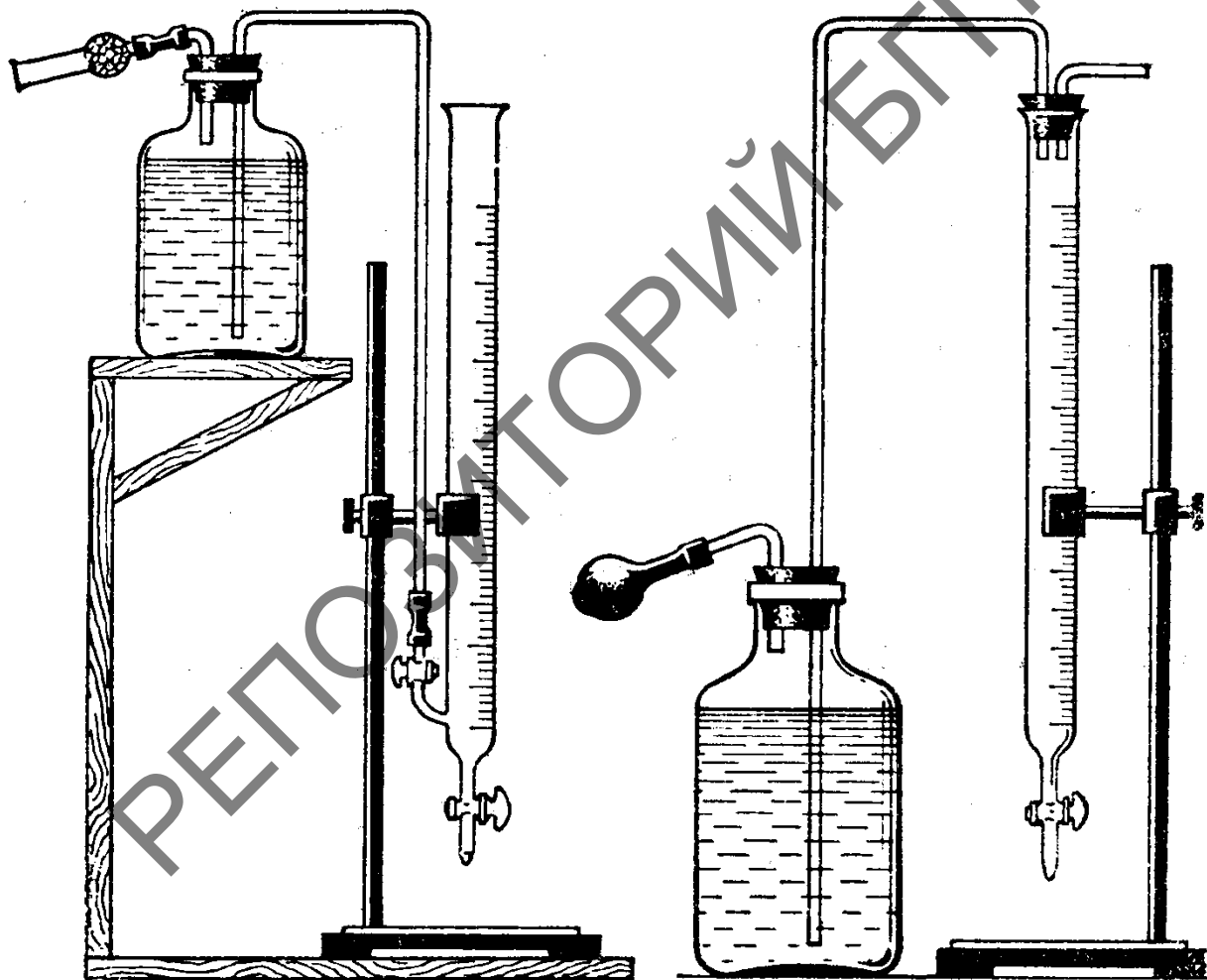
- **Инструментальные**

Приборы фиксируют изменение силы тока,
электропроводности и т.п.

Образцы бюреток с прямым и боковым кранами



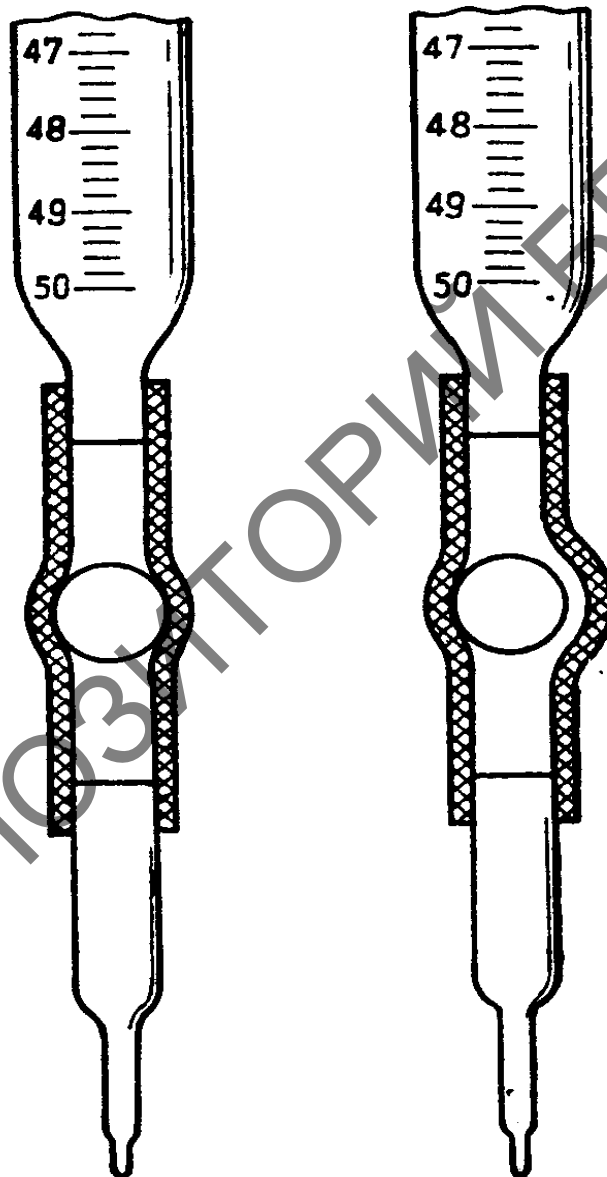
Соединение бюреток с бутылками со стандартными растворами



а

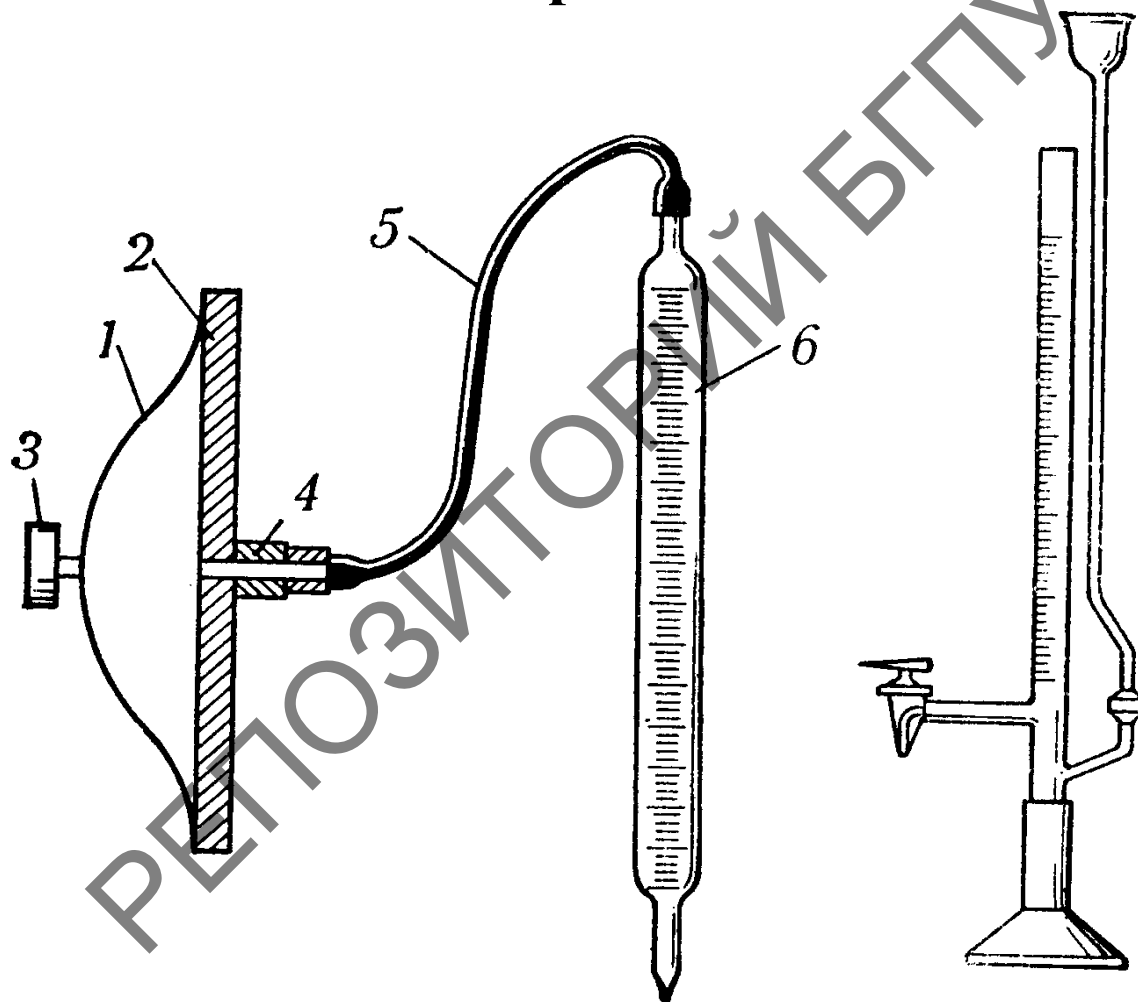
б

Бюретки с резиновым затвором



Микробюретки:

а) пневматическая бюретка Шилова; б) бюретка с краном



а

б

Классификация методов титриметрического анализа

1. По типу химической реакции, которая лежит в основе метода:
 - Кисотно-основное
 - Окислительно-восстановительное титрование
 - Осадительное титрование
 - Комплексонометрическое титрование

Классификация титриметрических методов анализа по типам химических реакций

1. Методы кислотно-основного титрования

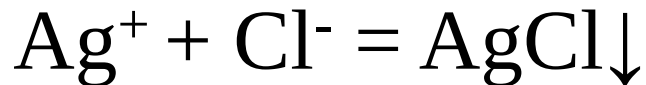
Основаны на использовании реакции нейтрализации. Применяют для определения кислот, оснований и солей, которые при гидролизе создают кислую и щелочную реакцию среды.

В сочетании с различными способами пробоподготовки может быть применено для определения различных параметров.

2. Методы осадительного титрования

Исследуемое вещество при взаимодействии с титрантом образует малорастворимые соединения.

Широко применяемый метод осадительного титрования – аргентометрическое титрование, в ходе которого определяют концентрацию анионов (CN^- , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и др.), образующих малорастворимые соединения или устойчивые комплексы с ионами Ag:



3. Методы комплексометрического титрования

Основаны на образовании слабоионизированных комплексов титранта с исследуемым веществом.

Комплексометрическое титрование – титрование трилоном Б (динатриевой солью этилендиамина тетрауксусной кислоты

Конечную точку титрования (КТТ) определяют с помощью металлоиндикаторов или потенциометрически.

4. Методы окислительно-восстановительного титрования

Основаны на окислительно-восстановительных реакциях, происходящих между определяемым веществом и титрантом.

Перманганатометрия. Перманганат калия – один из наиболее широко применяемых стандартных окислителей. Применяют для определения восстановителей неорганического и органического происхождения.

Дихроматометрия – титриметрический метод определения восстановителей, катионов металлов, образующих малорастворимые хроматы. Титрант – стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$. Применяют для определения Fe^{2+} , SO_3^{2-} , $Fe(CN)_6^{4-}$, органических веществ (гидрохинон, аскорбиновая кислота и др.)

Броматометрия – титриметрический метод определения восстановителей, а также органических соединений, вступающих с бромом в реакции присоединения или замещения. Основана на применении в качестве титранта раствора KBrO_3 .

Йодометрия – титриметрический метод определения окислителей и восстановителей.

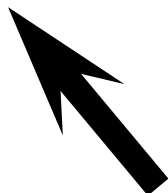
Обратное титрование

Прямое титрование

**Классификация
титриметрических
методов
по способу титрования**

Заместительное титрование

Реверсивное титрование



Прямое титрование

- реакция взаимодействия исследуемого вещества (A) с реагентом в условиях проведения анализа должна быть специфичной;
- взаимодействие между веществом и титрантом должно происходить стехиометрично (т.е. протекать строго согласно уравнению реакции), с четким фиксированием конечной точки титрования;
- реакция должна проходить с достаточной скоростью и быть практически необратимой;
- константа равновесия должна быть достаточно высокой, реакция должна проходить до конца, чтобы погрешности, которые возникают от неполного протекания реакции не превысили допустимые величины;
- в растворе должны отсутствовать вещества, мешающие ходу основной реакции или фиксированию конечной точки титрования.

Прямое титрование

Титрант добавляется к анализируемому раствору непосредственно.



X

T

Иногда анализируемым веществом титруют раствор определяемого вещества – это реверсивное титрование.

Обратное титрование

К определяемому веществу добавляют точный избыток 1-го титранта, дают реакции полностью пройти, затем непрореагировавший остаток 1-го титранта оттитровывают вторым.

Например, определение ионов аммония.



Определение массовой доли CaCO_3 в известняке.



Обратное титрование

- скорость прямой реакции невысокая;
- отсутствует соответствующий индикатор;
- возможна потеря определяемого вещества из-за его летучести.

Обратное титрование

Например, концентрацию раствора NH_3 определяют обратным титрованием по причине его летучести. К раствору аммиака прибавляют избыток титрованного раствора хлористоводородной кислоты.

Непрореагировавшую HCl оттитровывают раствором NaOH .

Обратное кислотно-основное титрование, индикатор метиловый оранжевый.

Титрование заместителя

Вначале проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества со вспомогательным веществом. Получают продукт, количество которого стехиометрично количеству определяемого вещества, затем заместитель титруют. Заместителей может быть 2 или 3.

Заместительное титрование

- определяемое вещество с данным титрантом не взаимодействует;
- взаимодействие определяемого вещества и титранта приводит к образованию смеси нескольких продуктов, количественное соотношение которых не является постоянным;
- реакция титрования нестехиометрична;
- отсутствует соответствующий индикатор;
- определяемое вещество неустойчиво.

Заместительное титрование

Например, калия дихромат взаимодействует с титрантом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нестехиометрично. Поэтому к раствору исследуемого вещества $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавляют реагент KI , в результате чего образуется эквивалентное количество йода, который затем оттитровывают стандартным раствором натрия тиосульфата.

Реверсивное титрование

При реверсивном титровании раствором определяемого вещества титруют стандартный раствор реагента:



Способы приготовления титрованных растворов:

- по точной навеске исходного вещества (первичный стандартный раствор)
- с помощью стандартного вещества или стандартного раствора (вторичный стандартный раствор)
- с помощью “фиксанала” (первичный стандартный раствор)

Приготовление титрованных растворов

1. по точной навеске исходного вещества
(первичный стандартный раствор);



Первичные стандартные растворы готовят только из стандартных веществ, которые должны отвечать следующим требованиям:

- вещество должно легко получаться в химически чистом виде, иметь состав, который точно соответствует химической формуле и не изменяется в процессе хранения;
- быть стойким при хранении как в сухом виде, так и в растворе;
- вещество должно хорошо растворяться в воде (или в другом растворителе);
- иметь, по возможности, большую молярную массу, что уменьшает ошибки при взвешивании навески.

Таким способом можно приготовить титрованные растворы из химически чистых веществ: $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $H_2C_2O_4$, $Na_2B_4O_7$ и др.

2. С помощью "фиксанала" (первичный стандартный раствор)

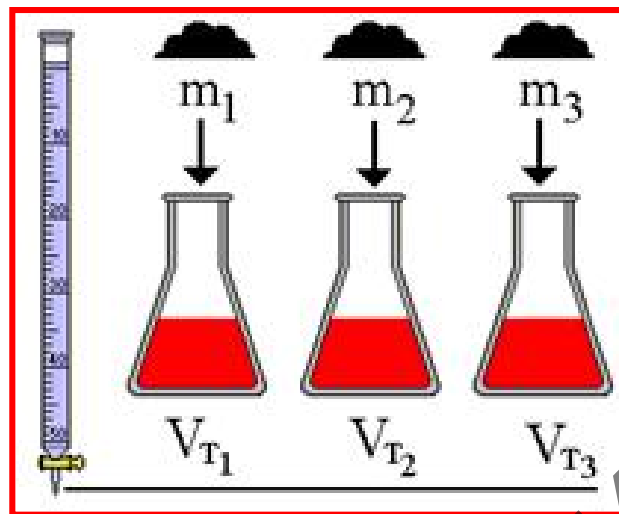


Фиксаналы (стандарт-титры, первичные стандарты) – вещества в строго определенном количестве, обычно 0,1 моль, содержащиеся в стеклянных ампулах. Ампулу разбивают специальным бойком в воронке. Содержимое переносят количественно в мерную колбу и разбавляют до определенного объема. Полученный раствор часто используют в титриметрии как титрант. В качестве фиксанала применяют, например, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HCl , AgNO_3 и др. Соединения, используемые как фиксаналы, должны быть предельно чистыми, устойчивыми при комнатной температуре, не должны адсорбировать H_2O и CO_2 из воздуха.

3. Готовят раствор с приблизительной концентрацией, близкой к требуемой, определяют точную концентрацию с помощью стандартного вещества или стандартного раствора (вторичный стандартный раствор);

Классификация способов титрования в зависимости от подхода к выполнению параллельных определений

Способ отдельных навесок

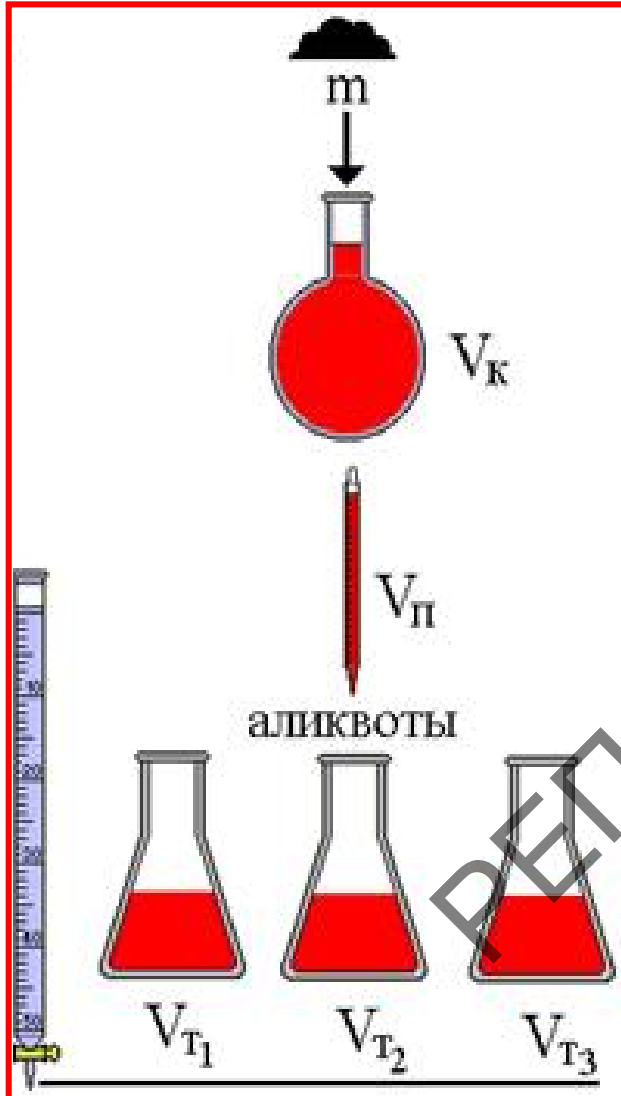


Рассчитывают навеску анализируемого вещества. На аналитических весах взвешивают отдельные, близкие по величине, навески вещества. Растворяют в удобном для титрования объеме растворителя и титруют стандартным раствором.

Метод отдельных навесок наиболее точен, но требует больших затрат времени.

Классификация способов титрования в зависимости от подхода к выполнению параллельных определений

Способ пипетирования



Рассчитывают навеску анализируемого вещества. Взвешивают на аналитических весах. Количественно переносят в мерную колбу, растворяют в растворителе и доводят объем раствора тем же растворителем до метки. Аликвотную часть приготовленного раствора пипеткой переносят в коническую колбу и титруют стандартным раствором.

Классическая **титровальная установка** состоит из двух основных частей: емкости для титрования и бюретки.

При титровании с индикатором используют колбу Эрленмейера (коническую колбу).

Если для регистрации кривой титрования используют электроды, колбу заменяют стаканом, а перемешивание раствора проводится с помощью магнитной мешалки.

Конические колбы (Эрленмейера)

применяются при
аналитических работах
(титрование)

- различной емкости
- с делениями и без делений
- узкогорлые и широкогорлые
- со шлифом и без шлифа



Бюретка представляет собой градуированную стеклянную трубку с запирающим устройством на нижнем конце – краном, зажимом Мора или бусиной, которое предотвращает самопроизвольное вытекание титранта и позволяет добавлять его в колбу для титрования малыми порциями и даже каплями.



Техника титрования

1. Перед использованием бюретка должна быть тщательно вымыта дистиллированной водой.

2. Бюретку трижды ополаскивают небольшим количеством титрованного раствора.

3. Закрепляют ее в штативе вертикально и заполняют титрантом до нулевой отметки. Необходимо, чтобы суженный ее конец не содержал пузырьков воздуха и был полностью заполнен раствором. Для удаления воздуха резиновый затвор перегибают, поднимая конец бюретки вверх, и открывают зажим – пузырек выдавливается раствором.

Заполняют бюретку с помощью стеклянной воронки. Уровень жидкости устанавливают несколько выше нулевой отметки. **ВОРОНКУ ВЫНИМАЮТ ИЗ БЮРЕТКИ.** Поместив уровень нулевой отметки на уровень глаз, выпускают жидкость, пока соответствующая граница мениска не совпадет с нулевой отметкой.

4. Конец бюретки должен быть опущен на 1-2 см в колбу для титрования.
5. Титрование проводят несколько раз до получения воспроизводимости результатов параллельных определений.



**Пипетки служат для
точного отмеривания
определенного объема
жидкости**

Пипетки:

- простые (пипетки Мора)
- градуированные

***Для наполнения пипеток
используют резиновые груши и
насосы***





Определение конечной точки титрования - точки на кривой титрования, в которой регистрируется резкое изменение наблюдаемого свойства

Визуально
по аналитическим
эффектам (изменению
цвета, помутнению
раствора и т.д.)
Вспомогательные
вещества –
индикаторы



По резким изменениям
измеряемой физической
величины системы
в процессе титрования
(рН - потенциометрическое
титрование;
электропроводности -
кондуктометрическое
титрование;
силы тока, протекающей
через раствор –
амперометрическое
титрование и т.д.)

Индикаторы – соединения, позволяющие визуализировать изменение концентрации какого-либо вещества или компонента



Кислотно-основные

Применяются в методах нейтрализации и колориметрии для определения pH среды. фенолфталеин, метиловый оранжевый



Металлоиндикаторы

Применяются в методах комплексообразования. эриохром черный Т, ксиленовый оранжевый



Редокс-индикаторы

Применяются в методах окисления-восстановления. дифениламин, азокрасители

Адсорбционные

Радиоактивные

Хемилюминесцентные

Флуоресцентные

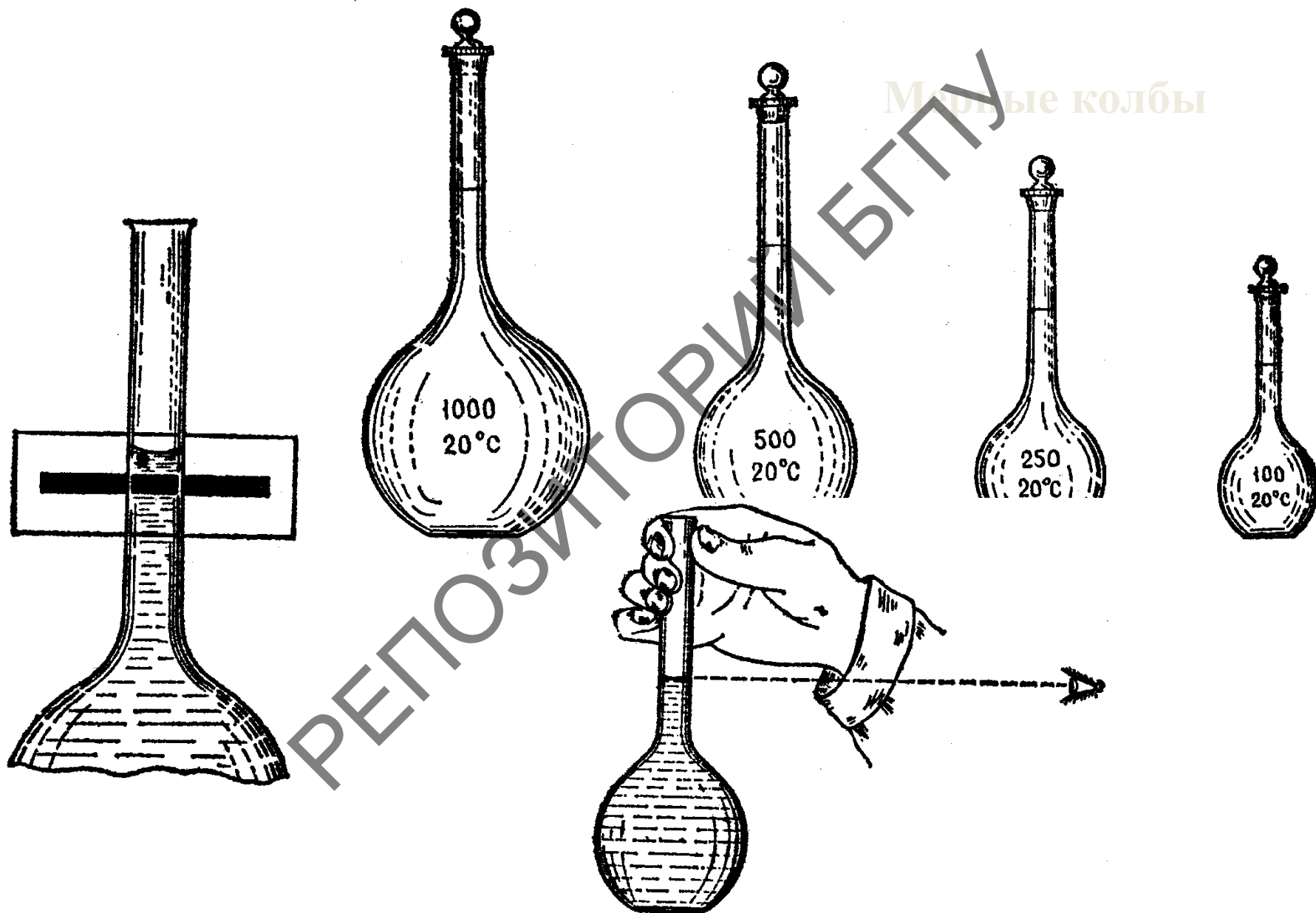
Флотационные

Титраторы

Титраторы – приборы предназначенные для частично или полностью автоматизированного проведения измерений. Программное обеспечение, прилагаемое к титратору, позволяет автоматически по полученным данным построить кривую титрования, определить конечную точку титрования и рассчитать концентрацию исследуемого раствора.



1. По точной навеске исходного вещества



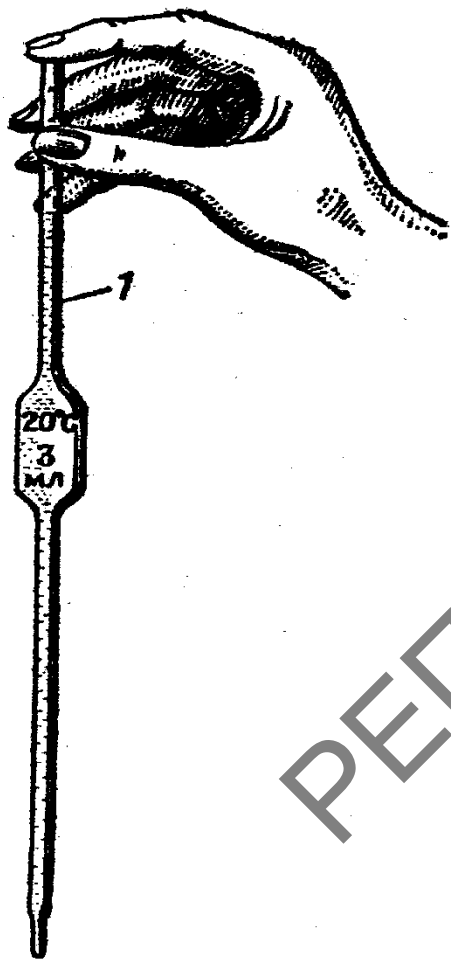
1. По точной навеске стандартного вещества (первичный стандартный раствор)

- Зная массу (**m**) растворенного в воде химически чистого вещества, и объем (**V**) полученного раствора легко рассчитать концентрацию приготовленного раствора:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \qquad C_H = \frac{m}{E_m V}$$

$$T = m / V$$

2. Определение титра раствора с помощью стандартного вещества (вторичный стандарт или раствор с установленным титром)



А) метод пипетирования

$$C_{H2} = \frac{C_{H1} \cdot V_1}{V_2}$$

Б) метод отдельных навесок

- В методе отдельных навесок расчет молярной концентрации эквивалента титранта проводят по формуле:

$$C_H = \frac{m \cdot 1000}{E_m \cdot V}$$



Требования к стандартным веществам:

- Должна иметь кристаллическую структуру и отвечать определенной химической формуле.
- Химический состав вещества должен отвечать формуле.
- Не содержать посторонних примесей больше, чем допустимый предел для веществ квалификации “х. ч.”.
- Способы очистки стандартного вещества от сопутствующих примесей (кристаллизация, экстракция, сублимация и т.д.) должны быть доступными в аналитической лаборатории.
- Стандартное вещество не должно быть гигроскопическим, но должно сравнительно хорошо растворяться.

Требования к стандартным веществам:

- Растворы стандартного вещества не должны изменять свой титр при хранении и контакте с воздухом.
- Стандартное вещество должно иметь как можно больше эквивалентную массу. Чем больше эквивалентная масса вещества, тем больше точность установления титра раствора.

3. Приготовление титрованных растворов с помощью “фиксанала”

- **Чаще всего в ампуле содержится 0,1 моль (0,1 эквивалента) вещества, то есть столько сколько необходимо для приготовления 0,1моль/л раствора.**

Правила приготовления титрованных растворов и определения их титров.

- Исходное вещество, которое используется для приготовления стандартного раствора, должно быть химически чистым.
- Исходное вещество должно легко и быстро реагировать с титрованными веществами.
- Раствор исходного вещества должен храниться длительное время без изменения концентрации.
- Реакции, которые проходят между исходным и определяемым веществом, должны проводиться по мере возможности методами прямого титрования.
- Процесс титрования должен заканчиваться быстро и четко. Конечная точка титрования должна определяться легко и точно.
- Устанавливать титры желательно либо методом отдельных навесок или растворением навески исходного вещества в определенном объеме.

Правила приготовления титрованных растворов и определения их титров.

- Для предупреждения погрешностей при титровании необходимо так выбирать объем аликвоты первичного стандарта или навеску стандартного вещества, чтобы объем вторичного стандарта, который пойдет на титрование был **не меньше 20 мл** (бюретка на 25мл) **или 40 мл** (бюретка на 50мл).
- Не следует ограничиваться одним или двумя параллельными определениями. Титрование следует проводить до тех пор пока не будет получено три воспроизводимые результаты.

Требования к реакциям в титриметрии

- Вещества, которые вступают в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (**количественно**)
- Реакция между определяемым веществом и стандартным раствором титранта должна протекать **быстро** и **практически до конца**
- Посторонние вещества, которые присутствуют в исследуемой пробе и переходят вместе с определяемым веществом в раствор, не должны мешать титрованию определяемого вещества (**специфичность**)
- **т.э. должна фиксироваться** тем или иным способом четко и точно
- Реакции должны протекать по мере возможности **при комнатной t°**
- Титрование **не должно сопровождаться побочными реакциями**, которые искажают результаты анализа

2. Техника титриметрии

- **Мытье и высушивание посуды**
- **Приготовление стандартных растворов**
- **Подготовка пробы**
- **Титрование:**
 - **измерение объемов**
 - **выбор индикатора**
- **Расчеты**

Измерение объемов:

- мензурки
- мерные цилиндры
- мерные колбы
- мерные пипетки (градуированные, Мора)
- бюретки

Калибрование: мерных колб — **метод вливания**
пипеток, бюреток — **метод выливания**

Выбор метода фиксации к.т.т.:

- **ВИЗУАЛЬНО** — по **изменению окраски раствора**, если определяемое вещество **A** или титрант **T** окрашены, так как в т.э. концентрация определяемого вещества уменьшается до минимума, а концентрация титранта начинает увеличиваться
- **ВИЗУАЛЬНО** — по **появлению мути** или по изменению окраски раствора, которая вызывается образованием продуктов реакции или индикатора, если **A** и **B** не окрашены
- **физико-химическими** (инструментальными) методами с последующим **анализом кривых титрования**, показывающих изменения, которые происходят в процессе титрования (изменение физико-химических параметров титрованных растворов)

Требования к реакциям в прямом титровании:

- Взаимодействие вещества с реагентом в условиях проведения анализа должна быть **специфической**.
- Реакция должна быть **стехиометрической**.
- Реакция должна протекать **быстро**.
- Константа равновесия должна быть достаточно высокой, реакция должна проходить **до конца**, чтобы погрешности, которые возникают от неполного протекания реакции не превысили допустимые величины.
- Возможность выбора **индикатора для фиксации т.э.**



Обратное титрование используют если:

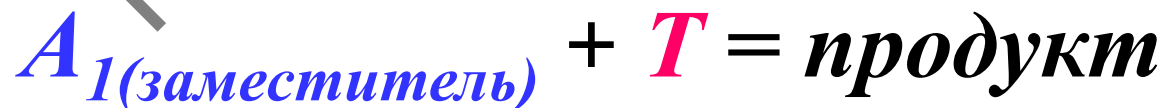
- скорость прямой реакции **невысокая**
- **отсутствует** соответствующий **индикатор**
- возможна потеря определяемого вещества из-за его **летучести**



Непрямое титрование (заместительное)

используют если:

- определяемое вещество с данным титрантом **не взаимодействует**
- взаимодействие титранта и определяемого вещества проходит **не стехиометрически**
- взаимодействие определяемого вещества и титранта приводит к образованию смеси **нескольких продуктов, количественное соотношение которых не является постоянным**



Реверсивное титрование.

- При реверсивном титровании **раствором определяемого вещества титруют стандартный раствор реагента**

$$A_{\text{(в бюретке)}} + T_{\text{(в колбе)}} = \text{продукт}$$

4. Расчеты в титриметрии

Способы выражения состава раствора:

ω - массовая доля,

C – молярная концентрация (моль/дм³),

C_m – массовая концентрация (г/дм³),

T – титр г/мл,

Молярная концентрация эквивалента.

Общее уравнение титриметрического анализа в общем виде:

$$z_X X + z_T N \rightarrow s_1 S_1 + s_2 S_2$$

В основе расчетов лежат законы стехиометрии (учение о количественных, массовых или объемных отношениях между участниками реакции)

$$\frac{n(X)}{n(T)} = \frac{Z_x}{Z_t}, \quad \frac{n(X)}{n(S1)} = \frac{Z_x}{S1}$$

и т.д. Где $n(X)$ – химическое количество (моль), Z_x, Z_T – стехиометрические коэффициенты, C_T и V_T – концентрация (моль/дм³) и объем титранта (дм³).

В точке стехиометричности соотношение количеств веществ, участвующих в реакции равно отношению их стехиометрических коэффициентов.

В точке стехиометричности справедлива вышеуказанная формула.

$$n(X) = \frac{Z_x}{Z_T} \cdot n(T)$$

$$n(T) = C_T \cdot V_T$$

$$n(X) = \frac{Z_x}{Z_T} \cdot C_T \cdot V_T$$

Пусть массовая концентрация C_m (г/дм³), тогда

$$C_x \cdot V_x = Z_x / Z_T \cdot C_T \cdot V_T \quad \text{тогда} \quad C_x = Z_x / Z_T \cdot (C_T \cdot V_T) / V_x$$

где V_x – объем аликвоты. Значит,

$$C_m = C_x \cdot M_x$$

$$m_x = n_x \cdot M_x = Z_x / Z_T \cdot C_T \cdot V_T \cdot M_x$$

Учитывая разбавление:

$$m_x = Z_x / Z_T \cdot C_T \cdot V_T \cdot (V_{\text{колбы}} / V_{\text{пипетки}})$$

$(V_{\text{колбы}} / V_{\text{пипетки}})$ - фактор разбавления

Пусть массовая доля $\omega \%$ (X) в навеске g (г)

$$\omega \%(X) = m(X)/g \cdot 100\%$$

$$\frac{m_x}{M_x} = \frac{Z_x}{Z_T} \cdot C_T \cdot V_T; m_x = \frac{Z_x}{Z_T} \cdot C_T \cdot V_T \cdot M_x$$

$$\omega\%(X) = \frac{Z_x}{Z_T} \cdot \frac{C_T \cdot V_T \cdot M_x}{g} \cdot 100\%$$

Это верно для прямого титрования. В случае метода пипетирования вводят фактор разбавления в эту формулу, т.е. ($V_{\text{колбы}}/V_{\text{пипетки}}$)- фактор разбавления

Если обратное титрование, то вместо $C_T \cdot V_T$ подставляют разность таких произведений 2-х титрантов.



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!