Титриметрические методы анализа

доцент Козлова-Козыревская А.Л.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

3. Методы комплексометрического титрования

Основаны на образовании слабоионизированных комплексов титранта с исследуемым веществом.

Комплексонометрическое титрование – титрование трилоном Б (динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты

Конечную точку титрования определяют с помощью металлоиндикаторов или потенциометрически.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.)

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Классификация титриметрических методов по способу титрования

- **Обратное титрование**
- **Прямое титрование**
- **Заместительное титрование**
- **Реверсивное титрование**

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Прямое титрование

- реакция взаимодействия исследуемого вещества ***(А)*** 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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Обратное титрование

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

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Обратное титрование

Например, концентрацию раствора NH_3 определяют обратным титрованием по причине его летучести. К раствору аммиака прибавляют избыток титрованного раствора хлористоводородной кислоты. Непрореагировавшую хлористоводородную кислоту оттитровывают раствором натрия гидроксида.

Обратное кислотно-основное титрование, индикатор метиловый оранжевый.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Заместительное титрование

Например, калия дихромат взаимодействует с титрантом $Na_2S_2O_3$ нестехиометрично. Поэтому к раствору исследуемого вещества $K_2Cr_2O_7$ прибавляют реагент KI, в результате чего образуется эквивалентное количество йода, который затем оттитровывают стандартным раствором натрия тиосульфата.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Реверсивное титрование

При реверсивном титровании раствором определяемого вещества титруют стандартный раствор реагента:

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Приготовление титрованных растворов

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

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, 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.

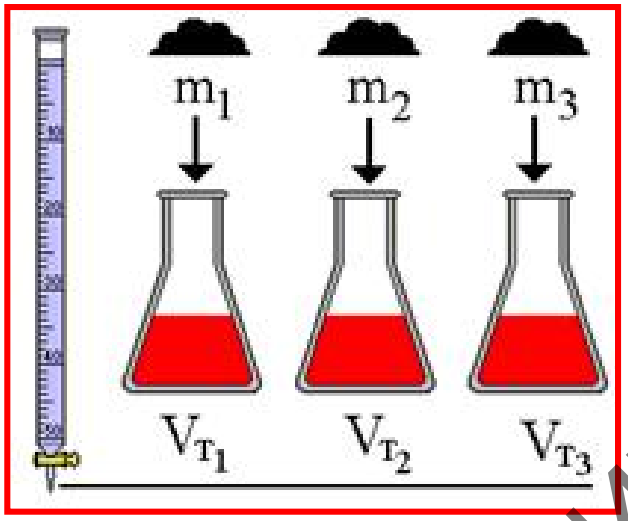
РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Классификация способов титрования в зависимости от подхода к выполнению параллельных определений

Способ отдельных навесок



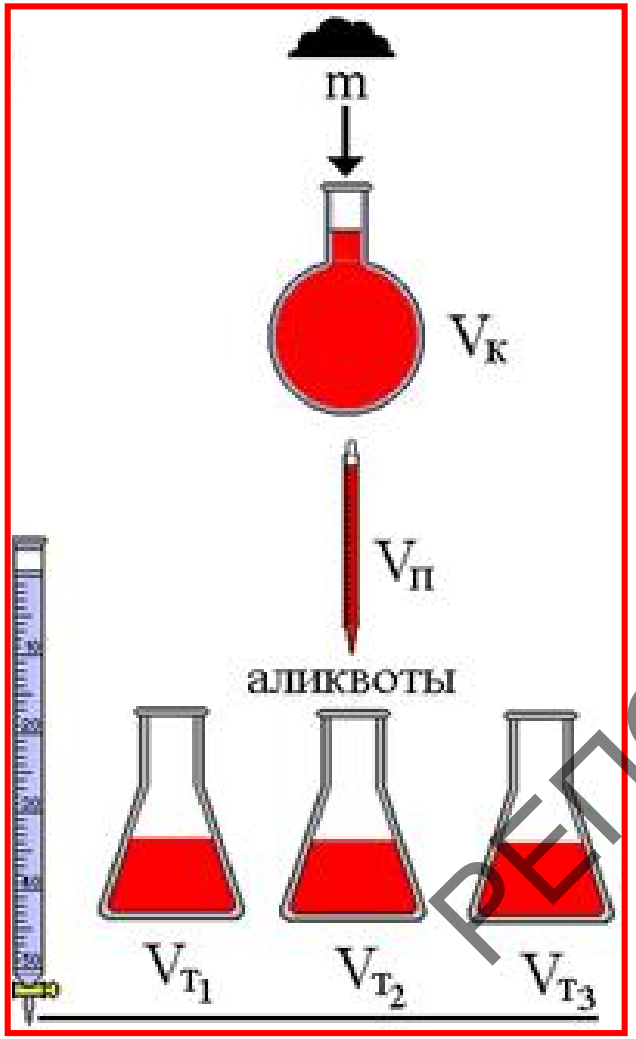
Рассчитывают навеску анализируемого вещества. На аналитических весах взвешивают отдельные, близкие по величине, навески вещества. Растворяют в удобном для титрования объеме растворителя и титруют стандартным раствором.

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

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

Аликвота – объем раствора, точно отмеренный калиброванной пипеткой

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Пипетки служат для точного отмеривания определенного объема жидкости

Пипетки:

- простые (пипетки Мора)
- градуированные

Для наполнения пипеток используют резиновые груши и насосы

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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
(pH - потенциомерическое титрование;
электропроводности - кондуктометрическое титрование;
силы тока, протекающей через раствор – амперометрическое титрование и т.д.)

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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

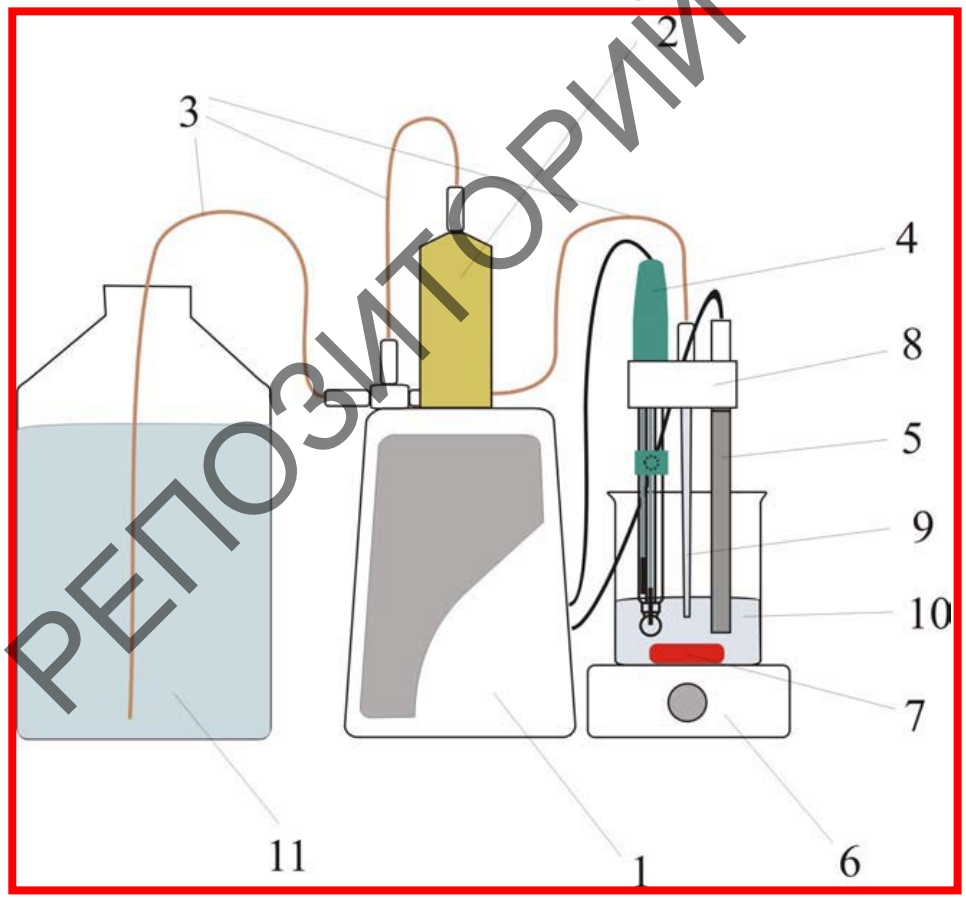
РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

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.

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

Титратор состоит из блока титрования (1), бюретки (2), жидкостного тракта (3), комбинированного электрода для pH-метрии (4), термометра сопротивления (5), магнитной мешалки (6), якоря магнитной мешалки (7) и штатива (8). Электрод, термометр и носик жидкостного тракта (9) погружены в стакан с пробой (10). Титрант находится в бутыли (11).



РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ