

Титриметрические методы анализа



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.

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.

Определение серы в органических и биологических материалах. Образец сжигают в токе кислорода.

Образовавшиеся оксиды серы (IV) и (VI) поглощают разбавленным раствором перекиси водорода:



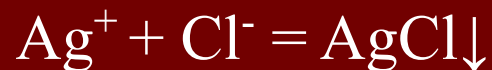
Серную кислоту титруют стандартным раствором щелочи.

Классификация титриметрических методов анализа по типам химических реакций

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 (Hal^- , CN^- , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и др.), образующих малорастворимые соединения или устойчивые комплексы с ионами Ag:



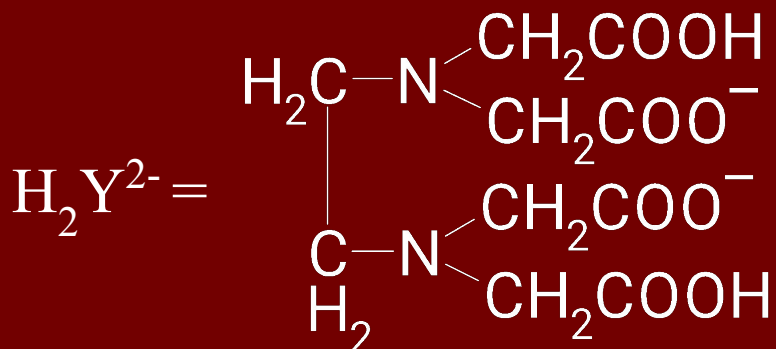
Классификация титриметрических методов анализа по типам химических реакций

3. Методы комплексометрического титрования

Основаны на образовании слабоионизированных комплексов титранта с исследуемым веществом.

Комплексонометрическое титрование – титрование трилоном Б (динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Конечную точку титрования определяют с помощью металлоиндикаторов или потенциометрически.

Классификация титриметрических методов анализа по типам химических реакций

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.)

Классификация титриметрических методов анализа по типам химических реакций

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, основанный на реакции:



Ион I_3^- образуется при растворении йода в воде в присутствии KI . Восстановители определяют прямым титрованием раствором I_2 в присутствии избытка KI , окислители – косвенным методом по количеству йода, образовавшегося при их взаимодействии с KI . Йод оттитровывают $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

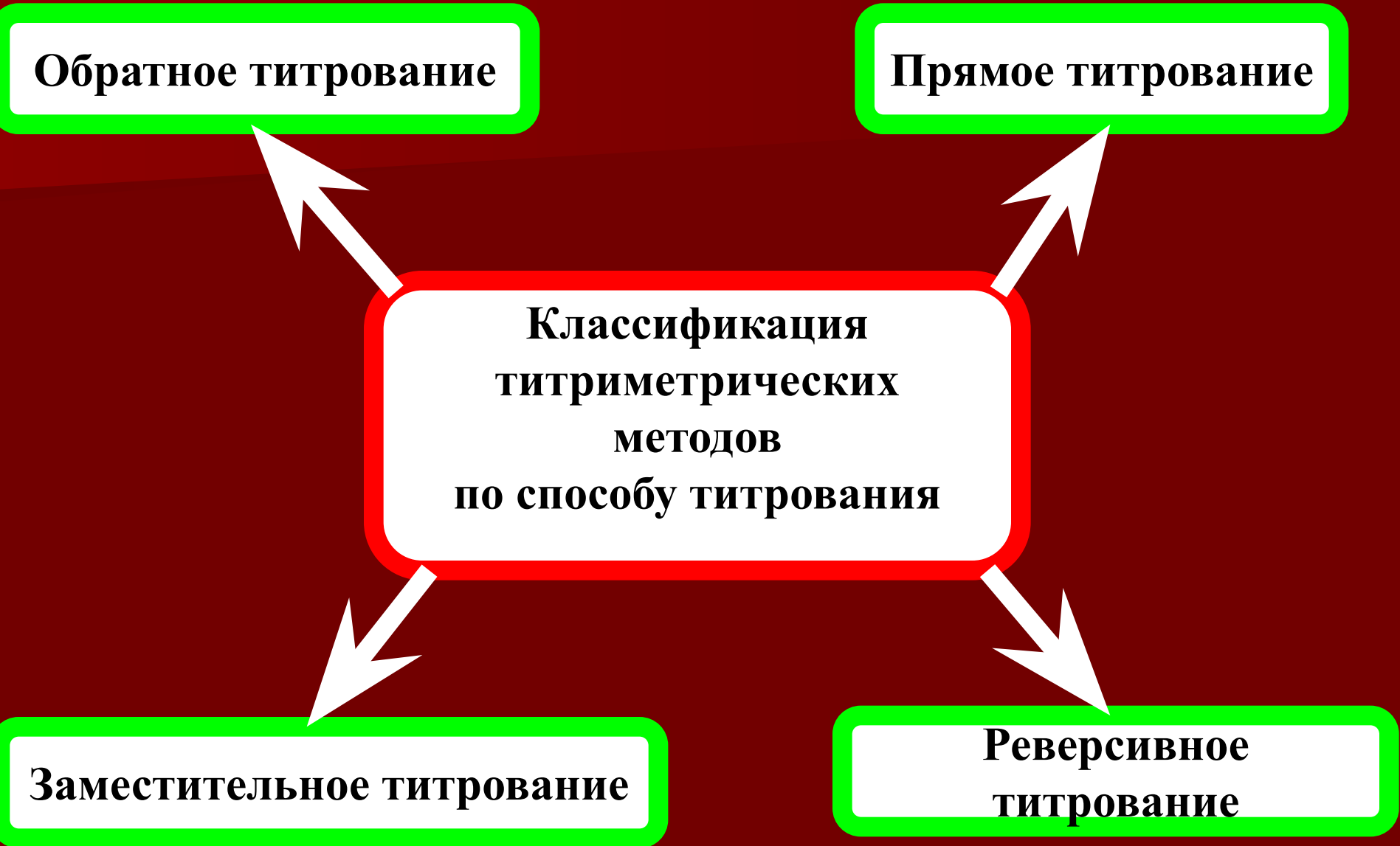
Обратное титрование

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.



Обратное титрование

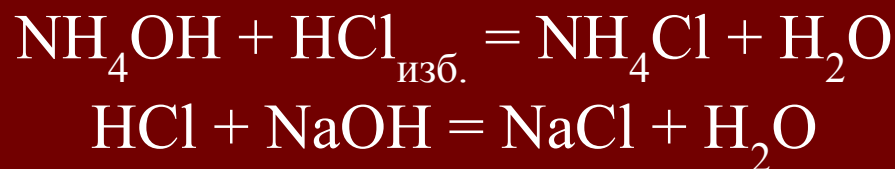
- скорость прямой реакции невысокая;
- отсутствует соответствующий индикатор;
- возможна потеря определяемого вещества из-за его летучести.



Обратное титрование

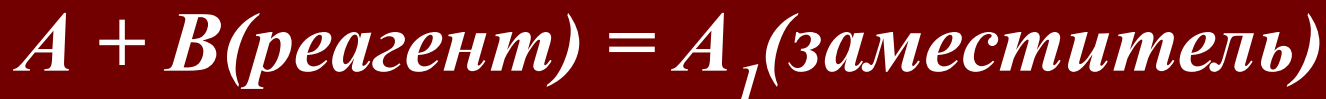
Например, концентрацию раствора NH_3 определяют обратным титрованием по причине его летучести. К раствору аммиака прибавляют избыток титрованного раствора хлористоводородной кислоты. Непрореагировавшую хлористоводородную кислоту оттитровывают раствором натрия гидроксида.

Обратное кислотно-основное титрование, индикатор метиловый оранжевый.



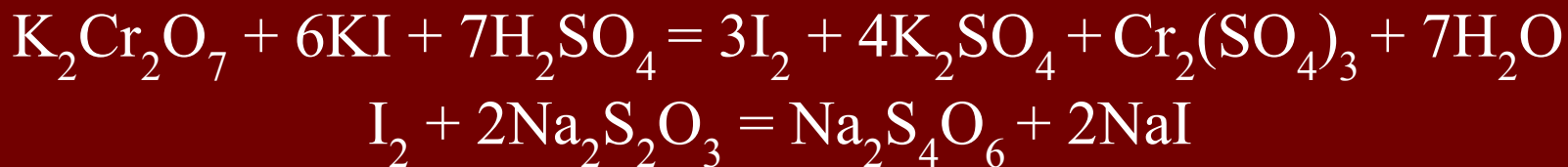
Заместительное титрование

- 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:

A(в бюретке) + T(в колбе) = продукт



Основные виды концентраций в титриметрическом анализе

Молярная

Молярная концентрация C_M равна отношению числа молей (количества вещества n) растворенного вещества к объему раствора

$$C_M = \frac{n}{V}$$

Массова

Равна отношению

массы растворенного вещества к объему раствора.

Титр показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора (по исходному веществу)

$$T = \frac{m}{V}$$

Моляльность показывает количество вещества

Нормальная

Основана на понятии эквивалента.

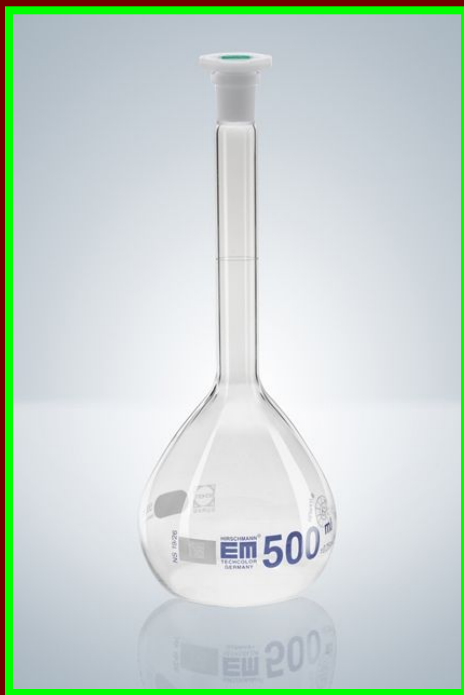
Равна отношению количества вещества эквивалента (n) в растворе к объему этого раствора:

$$C_H = n(f_{\text{экв.}}(X)X) / V$$

Приготовление титрованных растворов

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

$$m_{\text{H}} = C_{\text{M}} \cdot V_{\text{T}} \cdot 10^{-3} \cdot M \cdot f_{\text{ЭКВ}}$$



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.

Приготовление титрованных растворов

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.

Приготовление титрованных растворов

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

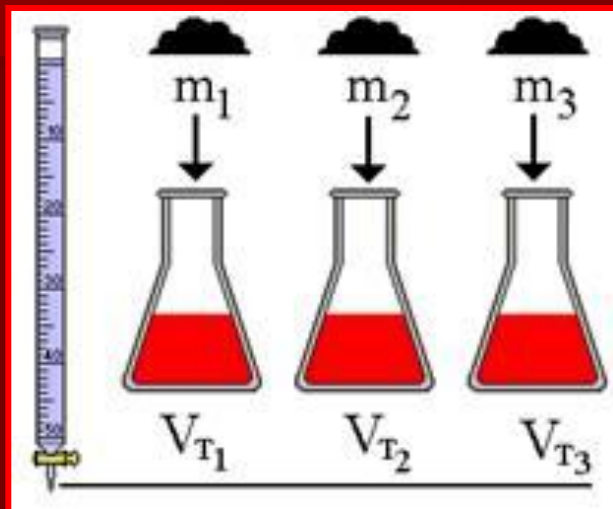
$$C_M = \frac{m_{\text{н.х.ч.}} \cdot 1000}{E_M \cdot V_T} \quad E_M = M \cdot f_{\text{ЭКВ}}$$

$$K = \frac{C_{\text{Мі дәәò}}}{C_{\text{Мòâî ð}}} = \frac{V_{\text{і дәәò}}}{V_{\text{òâî ð}}}$$

Титрант	Первичный стандарт
Кислотно-основное титрование	
HCl, H ₂ SO ₄	Натрия карбонат Na ₂ CO ₃
	Натрия тетраборат Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O
NaOH, KOH	Калия бифталат KHC ₈ H ₄ O ₄
	Щавелевая кислота H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O
	Бензойная кислота C ₆ H ₅ COOH
Осадительное титрование	
AgNO ₃	Не требуется
KSCN	Не требуется
Окислительно-восстановительное титрование	
KMnO ₄	Натрия оксалат Na ₂ C ₂ O ₄
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	Калия бихромат K ₂ Cr ₂ O ₇
Комплексометрическое титрование	
Na ₂ C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈	Не требуется

Классификация способов титрования в зависимости от подхода к выполнению параллельных определений

Способ отдельных навесок



$$m_{\text{н.х.ч.}} = \frac{C_M \cdot V \cdot E_M}{1000}$$

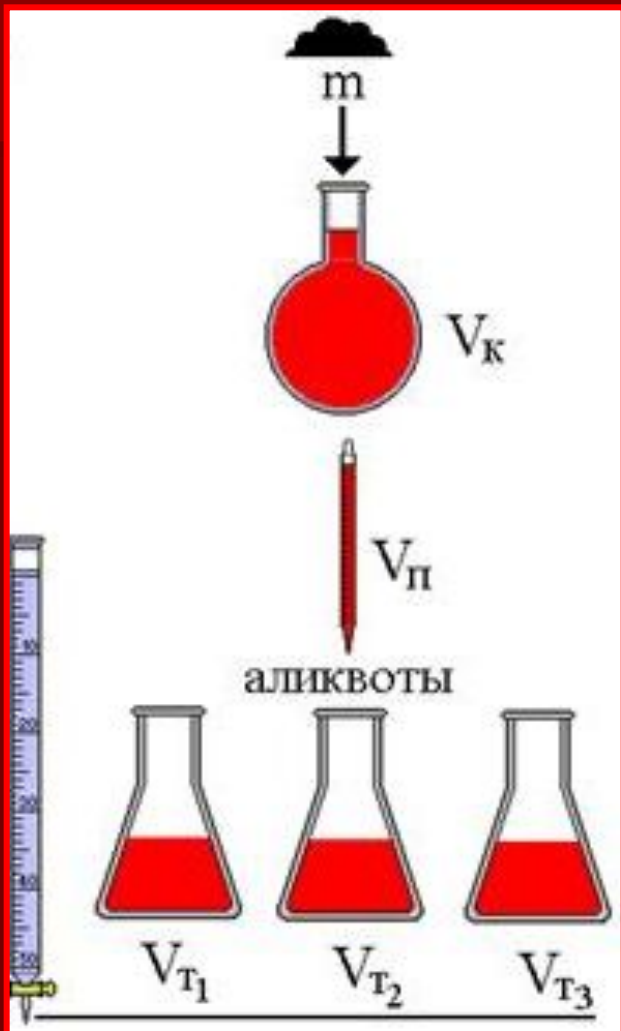
Рассчитывают навеску анализируемого вещества. На аналитических весах взвешивают отдельные, близкие по величине, навески вещества. Растворяют в удобном для титрования объеме растворителя и титруют стандартным раствором.

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

Классификация способов титрования в зависимости от подхода к выполнению параллельных определений

Способ пипетирования

$$m_{\text{н.х.ч.}} = \frac{C_M \cdot V \cdot E_M \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}}$$



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

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.

Техника титрования

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 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

компонента

Кислотно-основные

Применяются в

методах
нейтрализации и
колориметрии для
определения рН
среды.
фенолфталеин,
метиловый оранжевый

метиловый оранжевый

Металлоиндикаторы

Применяются в

методах
комплексообразования.
эриохром черный Т,
ксиленовый
оранжевый

оранжевый

Редокс-индикаторы

Применяются в методах
окисления-
восстановления.
дифениламин,
азокрасители

Адсорбционные

Радиоактивные

Хемилюминесцентные

Флуоресцентные

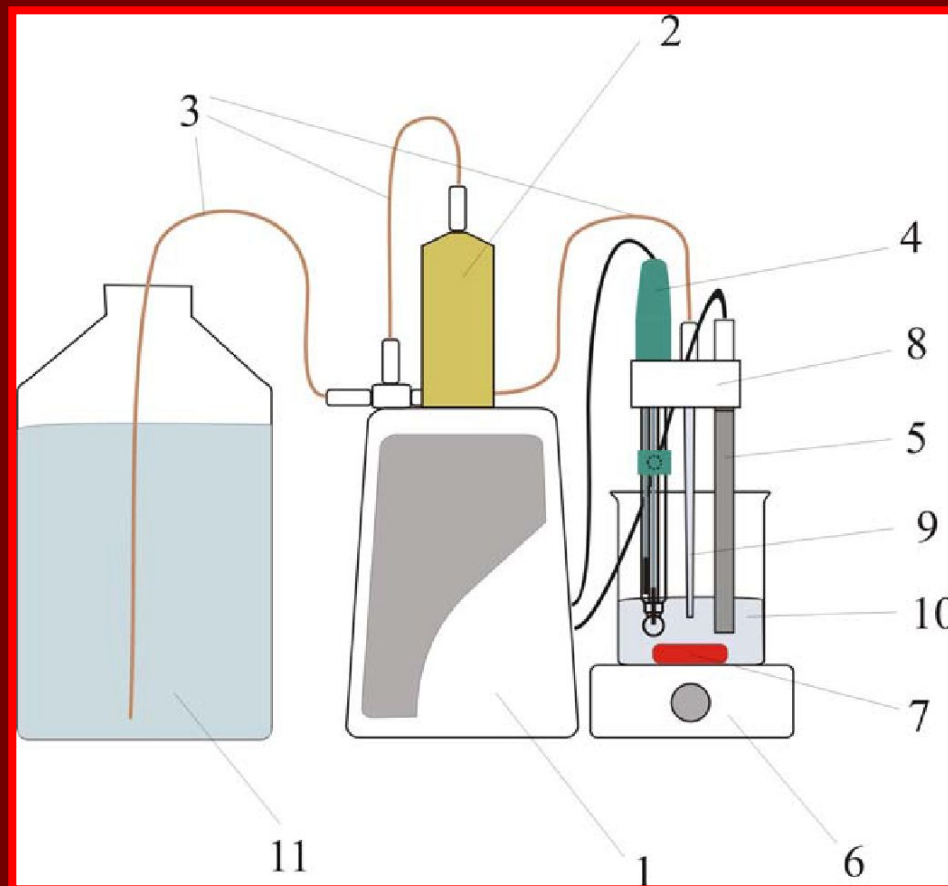
Флотационные

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.



Титратор состоит из блока титрования (1), бюретки (2), жидкостного тракта (3), комбинированного электрода для рН-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 бутылки (11).



Закон эквивалентов Дальтона

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах (или согласно своим химическим эквивалентам): $n_1 = n_2$.

Используя данный закон можно определять концентрации растворов. Выразим эквиваленты через их нормальные концентрации: $n = C_H \cdot V$, тогда в соответствии с законом Дальтона: $C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2$.

По данной формуле можно рассчитать неизвестную концентрацию определяемого вещества C_H , если известна концентрация другого вещества, а также определены объемы реагирующих веществ:

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

Расчетные формулы в титриметрическом анализе

Способ отдельных навесок

- согласно молярной массе эквивалента

$$\omega_{\text{в.в.}} = \frac{C_M \cdot V \cdot E_M \cdot 100}{1000 \cdot m_H}$$

где $\omega_{\text{в.в.}}$ — массовая доля определяемого вещества в навеске, %
 C_M — молярная концентрация титранта, моль/л
 V — объем титранта, мл
 E_M — молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль
 m_H — масса навески, г

$$\omega_{\text{в.в.}} = \frac{(C_{M1} \cdot V_1 - C_{M2} \cdot V_2) \cdot E_M \cdot 100}{1000 \cdot m_H}$$

где $\omega_{\text{в.в.}}$ — массовая доля определяемого вещества в навеске, %
 C_{M1} — молярная концентрация титранта, моль/л
 V_1 — объем титранта, мл
 C_{M2} — молярная концентрация титранта, моль/л
 V_2 — объем титранта, мл
 E_M — молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль
 m_H — масса навески, г

- по величине титра титранта по определяемому веществу

$$\omega_{\text{в.в.}} = \frac{T_{T/o} \cdot K \cdot V \cdot 100}{m_H}$$

где $\omega_{\text{в.в.}}$ — массовая доля определяемого вещества в навеске, %
 $T_{T/o}$ — титр титранта по определяемому веществу, г/мл
 K — коэффициент пересчета титра титранта по определяемому веществу
 V — объем титранта, мл
 m_H — масса навески, г

$$\omega_{\text{в.в.}} = \frac{T_{1(T/o)} \cdot (K_1 \cdot V_1 - K_2 \cdot V_2) \cdot 100}{m_H}$$

где $\omega_{\text{в.в.}}$ — массовая доля определяемого вещества в навеске, %
 $T_{1(T/o)}$ — титр титранта по определяемому веществу, г/мл
 K_1 — коэффициент пересчета титра титранта по определяемому веществу
 V_1 — объем титранта, мл
 K_2 — коэффициент пересчета титра титранта по определяемому веществу
 V_2 — объем титранта, мл
 m_H — масса навески, г

Расчетные формулы в титриметрическом анализе

Способ пипетирования

- согласно молярной массе эквивалента

$$x_{\text{в.к.}} = \frac{C_M \cdot V \cdot E_M \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}}$$

$$x_{\text{в.к.}} = \frac{(C_{M1} \cdot V_1 - C_{M2} \cdot V_2) \cdot E_M \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}}$$

- по величине титра титранта по определяемому веществу

$$x_{\text{в.к.}} = \frac{T_{\text{т/о}} \cdot K \cdot V \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}}$$

$$x_{\text{в.к.}} = \frac{T_{1(\text{т/о})} \cdot (K_1 \cdot V_1 - K_2 \cdot V_2) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}}$$

Кривая титрования – график зависимости параметра системы, связанного с концентрацией титруемого вещества, титранта или продукта реакции, от степени протекания процесса титрования.

4 участка кривой титрования:

- исходная точка;
- участок до скачка титрования;
- скачок титрования, включая точку эквивалентности;
- участок после скачка титрования.

Скачок титрования – участок кривой титрования, соответствующий резкому изменению свойств системы (например, при кислотно-основном титровании – резкое изменение рН) вблизи точки эквивалентности (обычно в интервале значительной степени оттитрованности 0,999-1,001).

Титрование сильной кислоты сильным основанием и сильного основания сильной кислотой

Кривая титрования – зависимость рН раствора от объема прибавленного титранта.

Рассмотрим на примере титрования 10 мл 0,1 М HCl при помощи 0,1 М NaOH

Если используют растворы с одинаковой концентрацией и стехиометрия реакции 1 к 1, то точка эквивалентности будет достигнута при $V_0 = V_T$.

Точки на кривой титрования следует выбирать таким образом, чтобы при подходе к точке $V_0 = V_T$ и сразу после использовать минимальный шаг для более точного построения, т.е. точки необходимо выбирать следующим образом:

V_T	0	5	9	9,9	9,99	10	10,01	10,1	11	15
-------	---	---	---	-----	------	----	-------	------	----	----

Построение кривой титрования

1. До точки эквивалентности в растворе будет находиться избыток хлористоводородной кислоты. рН будет определяться только количеством оставшейся HCl.

- Добавлено 0 мл титранта. В растворе находится 0,1 М HCl. рН рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_0 = -\lg 0,1 = 1.$$

- Добавлено 5 мл титранта. $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{ост}}$
- Расчет рН для всех точек до точки эквивалентности:

находим химическое количество HCl и NaOH:

$$n(\text{HCl}) = C_0 \cdot V_0 = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль};$$

$$n(\text{NaOH}) = C_T \cdot V_T = 0,1 \cdot 0,005 = 0,0005 \text{ моль};$$

$$V = V_0 + V_T = 0,01 + 0,005 = 0,015 \text{ л}$$

концентрация оставшейся кислоты после реакции

Построение кривой титрования

концентрация оставшейся кислоты после реакции

$$C_{\text{ост}} = \frac{n_{\text{ост}}}{V} = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_T \cdot V_T}{V_0 + V_T}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{ост}} = -\lg \frac{C_0 \cdot V_0 - C_T \cdot V_T}{V_0 + V_T}$$

$$V_T = 5 \text{ мл, pH} = 1,48$$

$$V_T = 9 \text{ мл, pH} = 2,28$$

$$V_T = 9,9 \text{ мл, pH} = 3,30$$

$$V_T = 9,99 \text{ мл, pH} = 4,30$$

2. В точке эквивалентности в растворе будет находиться NaCl. Соль образована сильным основанием и сильной кислотой, т.о. соль не подвергается гидролизу и pH раствора равен 7.

Построение кривой титрования

3. После точки эквивалентности в растворе появится избыток NaOH и pH будет определяться щелочью, которая осталась после реакции нейтрализации

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$V_T = 10,01 \text{ мл}$$

Находим химическое количество HCl и NaOH:

$$n(\text{HCl}) = C_0 \cdot V_0 = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ моль};$$

$$n(\text{NaOH}) = C_T \cdot V_T = 0,1 \cdot 0,0101 = 0,00101 \text{ моль};$$

$$V = V_0 + V_T = 0,01 + 0,0101 = 0,0201 \text{ л}$$

Концентрация оставшейся щелочи после реакции:

$$C_{\text{ост}(\text{NaOH})} = \frac{n_{\text{ост}(\text{NaOH})}}{V} = \frac{C_T \cdot V_T - C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_T}$$

Построение кривой титрования

$$\text{pH} = \text{pK}_w + \lg \frac{C_T \cdot V_T - C_0 \cdot V_0}{V_0 + V_T}$$

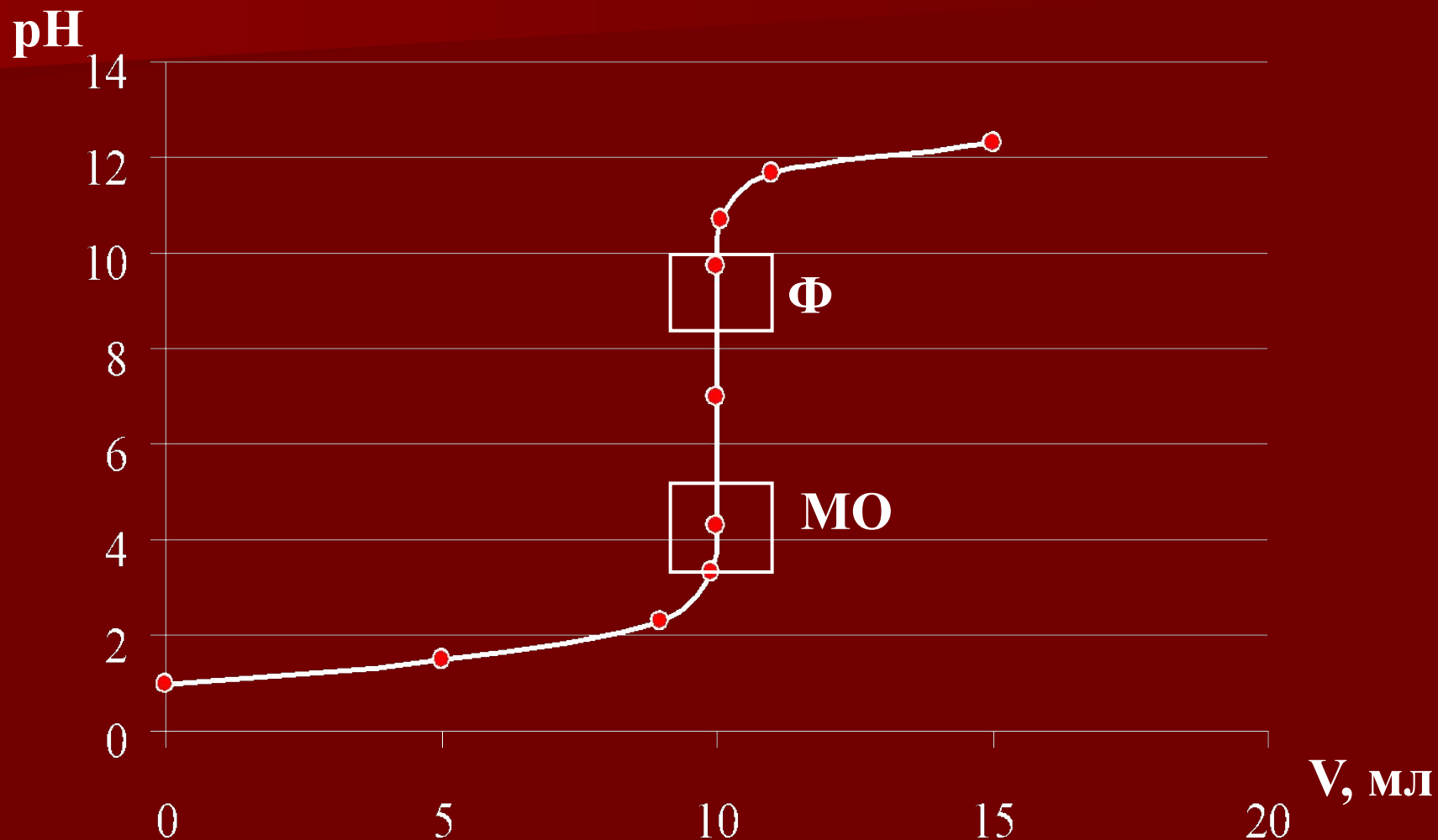
$$\text{pH} = 9,69$$

$$V_T = 10,1 \text{ мл}, \text{pH} = 10,69$$

$$V_T = 11 \text{ мл}, \text{pH} = 11,68$$

$$V_T = 15 \text{ мл}, \text{pH} = 12,30$$

Кривая титрования 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH



Факторы, влияющие на величину скачка кислотно-основного титрования:

- концентрация титруемого вещества и титранта (при уменьшении концентрации величина скачка титрования уменьшается);
- сила титруемой кислоты (при уменьшении силы титруемой кислоты или основания величина скачка титрования уменьшается);
- температура (при повышении температуры константа автопротолиза воды увеличивается и величина скачка титрования в водном растворе уменьшается);
- ионная сила.