

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Классификация методов количественного анализа



Химические

1. Гравиметрические
2. Титриметрические



Физико-химические (инструментальные)

1. Оптические
2. Хроматографические
3. Электрохимические

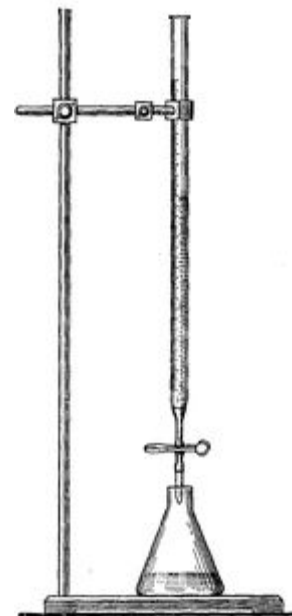
Титриметрический анализ – метод количественного анализа, основанный на измерении объема (или массы) титранта Т, затраченного на реакцию с определяемым (анализируемым) веществом Х



Основные понятия

Титрование – процесс постепенного добавления небольших порций титранта к раствору анализируемого вещества

Титрант – раствор, который добавляют из калиброванной бюретки в колбу для титрования с анализируемым веществом

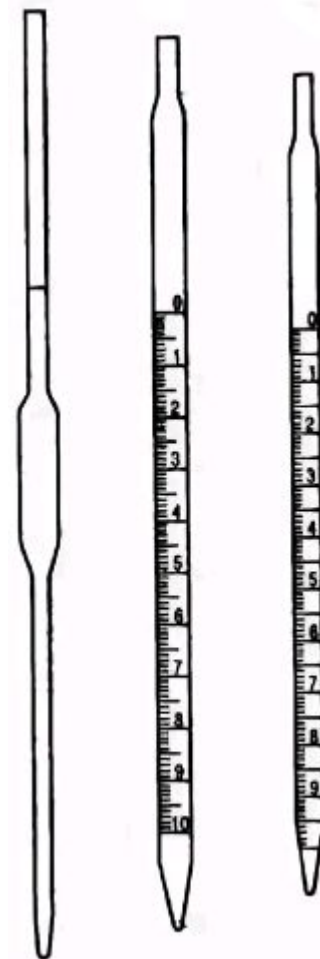


Аликвота – точно известный объем раствора, взятый для анализа (берется пипеткой)

Точка эквивалентности – момент титрования, когда количество титранта эквивалентно количеству анализируемого вещества

Конечная точка титрования – момент титрования, когда происходит изменение окраски индикатора

Индикатор – вещество, которое изменяет свой цвет при изменении какого-либо свойства раствора



Способы выражения концентрации растворов

Молярная концентрация C – отношение количества вещества (в молях), содержащегося в растворе, к объему раствора, моль/л или M

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

n – количество вещества , моль

V – объем раствора, л

m – масса вещества, г

M – молярная масса вещества, г/моль

Молярная концентрация эквивалента

$C_{\text{ЭКВ}}$ – отношение количества вещества эквивалента (в молях), содержащегося в растворе, к объему раствора

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{n_{\text{ЭКВ}}}{V} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}} \cdot V}$$

$M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль

$$M_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M$$

$$f_{\text{ЭКВ}} = 1/z$$

z – число протонов (или гидроксид-ионов) принимающих участие в кислотно-основной реакции (относительно одной молекулы) или число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции (относительно одной молекулы)

$f_{\text{ЭКВ}}$ рассчитывается для каждого вещества на основании стехиометрии реакции, которая должна быть указана

Молярная конц-ция эквивалента \equiv нормальная
концентрация

Т.е. $C_{\text{ЭКВ}} = C_{\text{Н.}}$

Титр Т – масса растворенного вещества Т,
содержащегося в 1 мл раствора, г/мл

$$T = \frac{m}{V} = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(T)}{1000}$$

Титр титранта по определяемому веществу

(титриметрический фактор пересчета) – масса определяемого вещества X, эквивалентная 1 мл титранта T, г/мл

$$T(T/X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000}$$

Взаимосвязь между T(T) и T(T/X)

$$T(T/X) = \frac{T(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{M_{\text{ЭКВ}}(T)}$$

Взаимосвязь между титром и молярной концентрацией эквивалента

$$T = \frac{m(\text{г})}{V(\text{мл})}, \quad C_{\text{ЭКВ}} = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}} \cdot V(\text{мл})}$$

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{T \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}}}$$

$$T = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

Взаимосвязь между молярной концентрацией C и молярной концентрацией эквивалента $C_{\text{ЭКВ}}$

$$C = f_{\text{ЭКВ}} \cdot C_{\text{ЭКВ}}$$

Вывод:

$$C = \frac{T \cdot 1000}{M}$$

$$T = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{1000}$$

$$C = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}} \cdot 1000}{1000 \cdot M}$$

$$C = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{M}$$

Т.к. $M_{\text{ЭКВ}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M \Rightarrow$

$$C = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{ЭКВ}}}{M} = \frac{C_{\text{ЭКВ}} \cdot f_{\text{ЭКВ}} \cdot M}{M}$$

$$C = f_{\text{ЭКВ}} \cdot C_{\text{ЭКВ}}$$

Закон эквивалентов:

Все вещества реагируют друг с другом в строго эквивалентных количествах



$$n(X) = n(T)$$

$$\text{Т.к. } n = C_{\text{ЭКВ}} \cdot V \Rightarrow$$

$$C_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot V(X) = C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(T)$$

Способы приготовления стандартных растворов

1. По точной навеске
2. По раствору установочного (стандартного) вещества
3. Из стандарт-титра (фиксанала) - запаянной стеклянной ампулы, содержащей известное количество вещества



Стандартные растворы (или титрованные растворы) – растворы с точно известной концентрацией

Стандартизация – процесс нахождения точной концентрации раствора

По точной навеске – первичный стандарт

Стандартизация по раствору установочного (стандартного) вещества – вторичный стандарт

Приготовление титранта (стандартного раствора вещества) по точной навеске:

1. Рассчитывают массу вещества для приготовления раствора
2. Вещество отвешивают на аналитических весах и растворяют в мерной колбе
3. Рассчитывают точную концентрацию раствора
4. Рассчитывают поправочный коэффициент



Требования, предъявляемые к веществам

1. Состав вещества должен соответствовать формуле ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
 2. Вещество должно быть химически чистым (содержание примесей должно быть не более 0,1%)
 3. Вещество должно быть хорошо растворимо в воде
 4. Вещество должно быть устойчивым при хранении как в чистом виде, так и в растворе
- Титранты: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$, KBrO_3 и др.

Расчет массы вещества для приготовления
раствора

$$m(B) = \frac{C(B) \cdot M(1/z B) \cdot V(\text{мл})}{1000}$$

или $m(B) = C(1/z B) \cdot M(1/z) \cdot V(\text{л})$

Отвешиваем навеску на аналитических весах,
растворяем в мерной колбе

Расчет массы вещества для приготовления раствора

$$m(T) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(\text{мл})}{1000}$$

или $m(T) = C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(\text{л})$

V – объем мерной колбы, в которой будет растворяться вещество (титрант), в литрах

Отвешиваем навеску на аналитических весах, растворяем в мерной колбе

Расчет точной концентрации
(практически полученной) раствора

$$C_{\text{экв}}(T)_{\text{практ}} = \frac{m(T)_{\text{т.н.}} \cdot 1000}{M_{\text{экв}}(T) \cdot V(\text{мл})}$$

ИЛИ

$$C_{\text{экв}}(T)_{\text{практ}} = \frac{m(T)}{M_{\text{экв}}(T) \cdot V(\text{л})}$$

Для уравнивания практической концентрации раствора с теоретической (заданной) вводится поправочный коэффициент – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации вещества в растворе к его заданной (теоретической) концентрации

$$K = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T)_{\text{(прак)}}}{C_{\text{ЭКВ}}(T)_{\text{(теор)}}$$

Приготовленный титрант переливается в склянку, оформляется этикетка:

Титрант

Заданная концентрация C ($f_{\text{ЭКВ}} T$)

(или $C_{\text{ЭКВ}}$ или $C_{\text{н.}}$)

Поправочный коэффициент



0,1 М (1/6 KBrO₃)

(или 0,0167 М или 0,1 н. KBrO₃)

K = 1,008

Приготовление титрованного раствора по установочному веществу

1. Готовится раствор титранта приблизительно нужной концентрации
2. Готовится раствор установочного вещества
3. Проводится стандартизация титранта (титрование)
4. Рассчитывается поправочный коэффициент стандартного раствора

Приготовление раствора установочного вещества

Требования, предъявляемые к установочным веществам:

1. Состав вещества должен соответствовать формуле
2. Вещество должно быть химически чистым
3. Вещество должно быть х. р. в воде
4. Вещество должно быть устойчивым при хранении как в чистом виде, так и в растворе

5. Установочное вещество должно реагировать с титрантом быстро и в стехиометрических количествах (согласно уравнению реакции)
6. В растворе не должно протекать побочных реакций
7. Установочное вещество должно иметь, по возможности, большую величину молярной массы эквивалента (меньше ошибка взвешивания)
8. Должна иметься возможность выбора индикатора

Раствор установочного вещества готовится аналогично приготовлению раствора титранта по точной навеске (раствор с точно известной концентрацией). Для этого **рассчитывается навеска установочного в-ва:**

$$m(Y) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(Y) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(Y) \cdot V(\text{мл})}{1000}$$

Навеска отвешивается на аналитических весах, растворяется в мерной колбе и **рассчитывается практическая концентрация раствора установочного вещества:**

$$C_{\text{ЭКВ}}(Y)_{\text{практ}} = \frac{m(Y)_{\text{т.н.}} \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}}(Y) \cdot V(\text{мл})}$$

Далее проводится **титрование раствора установочного вещества раствором титранта** (к аликвоте установочного вещества из бюретки добавляем раствор титранта).
Протекает реакция:



Исходя из закона эквивалентов **рассчитывается точная концентрация титранта и его поправочный коэффициент:**

$$C_{\text{экв}}(\text{Y}) \cdot V(\text{Y}) = C_{\text{экв}}(\text{T}) \cdot V(\text{T})$$

$$\Rightarrow C_{\text{экв}}(\text{T})_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{экв}}(\text{Y}) \cdot V(\text{Y})}{V(\text{T})}$$

$$\Rightarrow K = \frac{C_{\text{экв}}(\text{T})_{\text{практ}}}{C_{\text{экв}}(\text{T})_{\text{теорет}}}$$

Оформляется этикетка

*Приготовление титранта из
стандарт-титра*

Ампула с веществом разбивается, вещество
растворяется в мерной колбе, раствор
переливается в склянку, оформляется этикетка

Виды и методы титрования

Прямое титрование

Обратное титрование

Косвенное титрование

Метод отдельных навесок

Метод пипетирования (метод аликвот)

Прямое титрование – титрование, в котором определяемое (анализируемое) вещество X непосредственно титруется титрантом T

$X + T \rightarrow$ продукты реакции

$$C_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot V(X) = C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(T)$$

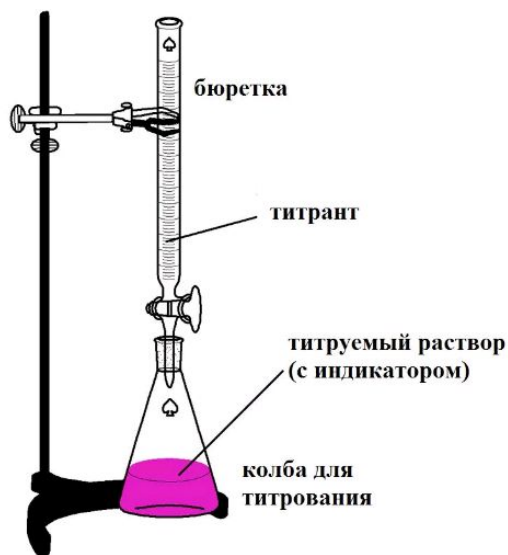
Титрование методом отдельных навесок

Определяемое вещество X взвешивается на аналитических весах

Навеска количественно переносится в колбу для титрования и добавляется небольшое количество растворителя (произвольно)

Проводится титрование

Рассчитывается масса или массовая доля (%) вещества в образце



Расчет массы определяемого
вещества в образце:

$$m(X) = V(T) \cdot K \cdot T(T/X)$$

$$T(T/X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000}$$

Расчет массовой доли (%) определяемого вещества в образце:

$$\omega(X) = \frac{V(T) \cdot K \cdot T(T/X) \cdot 100}{a(X)}, \%$$

$$T(T/X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000}$$

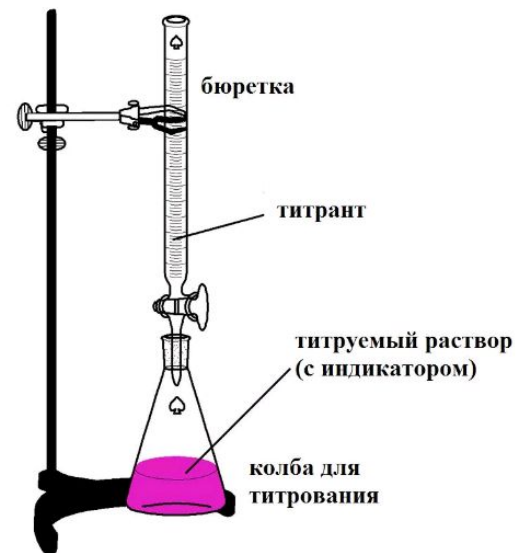
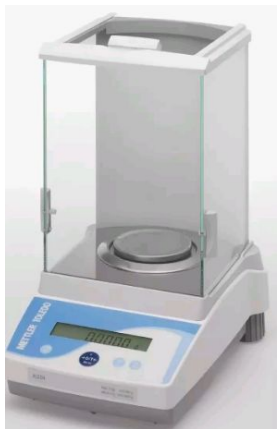
Если параллельно проводится контрольный
(холостой) опыт:

$$m(X) = (V(T)_{\text{оп}} - V(T)_{\text{к.оп}}) \cdot K \cdot T(X)$$

$$\omega(X) = \frac{(V(T)_{\text{оп}} - V(T)_{\text{к.оп}}) \cdot K \cdot T(X) \cdot 100}{a(X)}, \%$$

Титрование методом пипетирования

Определяемое вещество X взвешивается на аналитических весах, навеска количественно переносится в мерную колбу, аликвота этого раствора переносится в *колбу для титрования*.
Проводится титрование, рассчитывается масса или массовая доля (%) вещества в образце



Расчет массы и массовой доли (%)
определяемого вещества в образце:

$$m(X) = V(T) \cdot K \cdot T(T/X) \cdot \frac{V_K}{V_{\Pi}}, \text{ г}$$

$$\omega(X) = \frac{V(T) \cdot K \cdot T(T/X) \cdot 100}{a(X)} \cdot \frac{V_K}{V_{\Pi}}, \%$$

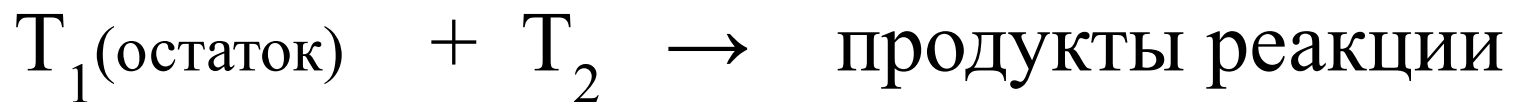
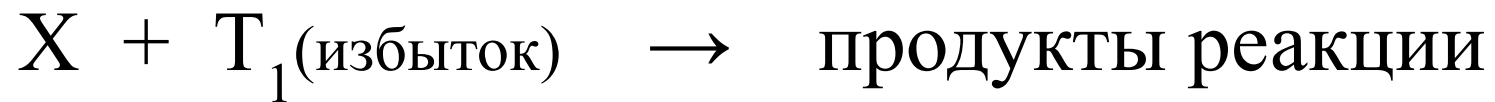
С учетом холостого опыта:

$$m(X) = (V(T)_{\text{оп}} - V(T)_{\text{к.оп}}) \cdot K \cdot T(T/X) \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}, \text{ Г}$$

$$\omega(X) = \frac{(V(T)_{\text{оп}} - V(T)_{\text{к.оп}}) \cdot K \cdot T(T/X) \cdot 100}{a(X)} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}, \%$$

Обратное титрование применяется для веществ, реагирующих с титрантом медленно, но практически необратимо.

В обратном титровании применяются два титрованных раствора T_1 и T_2 .



Титрование методом отдельных навесок:

Расчет массы:

$$m(X) = (V(T_1) K - V(T_2) K) \cdot T(T/X)$$

$$T(T/X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000}$$

$$C(T_1) = C(T_2)$$

Расчет массовой доли:

$$\omega(X) = \frac{(V(T_1) K - V(T_2) K) \cdot T(T/X) \cdot 100}{a(X)}, \%$$

Если параллельно проводится контрольный
(холостой) опыт:

$$m(X) = (V(T_2)_{\text{к.оп}} - V(T_2)_{\text{оп}}) \cdot K \cdot T(T_2/X)$$

$$\omega(X) = \frac{(V(T_2)_{\text{к.оп}} - V(T_2)_{\text{оп}}) \cdot K \cdot T(T_2/X) \cdot 100}{a(X)}, \%$$

Титрование методом пипетирования

Расчет массы и массовой доли (%)
определяемого вещества в образце:

$$m(X) = (V(T_1)_{\text{К}} - V(T_2)_{\text{К}}) \cdot T(T/X) \cdot \frac{V_{\text{К}}}{V_{\text{П}}}$$

$$\omega(X) = \frac{(V(T_1)_{\text{К}} - V(T_2)_{\text{К}}) \cdot T(T/X) \cdot 100}{a(X)} \cdot \frac{V_{\text{К}}}{V_{\text{П}}}$$

С учетом холостого опыта:

$$m(X) = \frac{(V(T_2)_{\text{к.оп}} - V(T_2)_{\text{оп}}) \cdot K \cdot T(T_2/X) \cdot V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

$$\omega(X) = \frac{(V(T_2)_{\text{к.оп}} - V(T_2)_{\text{оп}}) \cdot K \cdot T(T_2/X) \cdot 100}{a(X)} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{п}}}$$

Заместительное титрование – определяемое вещество непосредственно с титрантом не реагирует. При добавлении вспомогательного реагента В (в избытке для полноты протекания реакции), выделяется заместитель З



$$n(X) = n(Z) = n(T)$$

$$n(X) = n(T)$$

Расчетные формулы как для прямого титрования

$$m(X) = V(T) \cdot K \cdot T(T/X)$$

Вывод формулы:

$$n_{\text{ЭКВ}}(X) = n_{\text{ЭКВ}}(T)$$

$$n_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{m(X)}{M_{\text{ЭКВ}}(X)} \quad n_{\text{ЭКВ}}(T) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(T)}{1000}$$

$$\frac{m(X)}{M_{\text{ЭКВ}}(X)} = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(T)}{1000}$$

$$m(X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000}$$

$$\text{Т.к.} \quad T(T/X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000}$$

$$m(X) = V(T) \cdot T(T/X)$$

$$m(X) = V(T) \cdot K \cdot T(T/X)$$

Методы титриметрического анализа

1. Кислотно-основное титрование (в основе реакция нейтрализации)
2. Окислительно-восстановительное титрование (в основе ОВР)
3. Осадительное титрование (в основе реакция осаждения)
4. Комплексиметрическое титрование (в основе реакция комплексообразования)

Основные требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

1. Реакция должна протекать быстро, количественно, в соответствии с уравнением реакции
2. Не должно протекать побочных реакций
3. Должна быть возможность выбора индикатора.