The background is a solid light green color with several white butterfly silhouettes scattered across it. The butterflies are of various sizes and orientations, some appearing to fly towards the center and others away from it. The overall aesthetic is clean and decorative.

Лекция 22
ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ПЛАН

1. Сущность и задачи титриметрии.
2. Классификация методов титриметрического анализа.
3. Первичные, вторичные стандарты. Способы приготовления растворов, применяемых в титриметрии.
4. Способы (приемы) проведения титриметрического анализа.

Литература: Харитонов Ю.Я., гл.3, §3.1-3.7

1. Сущность и задачи титриметрии.

Титриметрический анализ основан на измерении количества реагента, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Титриметрический – от слова титр (от фр. *titre* – титул, качество, заглавие, от лат. *titulus* – надпись). В аналитической химии титр – один из способов выражения концентрации раствора.

Титр показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

- Если определяемый компонент X взаимодействует с реагентом R в стехиометрических отношениях, то независимо от типа протекающей реакции, измерив, количество реагента, можно найти количество компонента X:



- Реагент обычно применяют в виде раствора точно известной концентрации. Такой раствор называют **титрованным** или **стандартным** (рабочим) раствором. Точная концентрация титрованного раствора может быть выражена титром (г/мл), нормальностью (экв/л) и др.
- Процесс прибавления раствора реагента к раствору определяемого вещества называется **титрованием**.
- Измеряя объем рабочего раствора, израсходованного на титрование, вычисляют количество определяемого вещества.

- Стандартный раствор постепенно прибавляют к раствору определяемого вещества до тех пор, пока не наступит **точка эквивалентности (ТЭ), т.е. момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества.**
- ТЭ замечают по изменению цвета индикатора – специального вспомогательного вещества, которое вводят в титруемый раствор (внутренний индикатор). В области точки эквивалентности индикатор изменяет свой цвет, образует осадок или вызывает какой-то другой наблюдаемый эффект.
- **Момент титрования, когда наблюдается изменение цвета индикатора, называется точкой конца титрования КТТ.**
- В идеальном случае точка эквивалентности и точка конца титрования совпадают, однако в практических условиях между ними наблюдается некоторая разница. Чем больше разница, тем больше погрешность титрования, поэтому следует подбирать такой индикатор, чтобы разность была минимальной.

2. Классификация методов титриметрического анализа.

- Методы титриметрического анализа можно классифицировать по характеру химической реакции, лежащей в основе определения веществ.
- В соответствии с этим титриметрические определения подразделяют на:
 - **метод кислотно-основного титрования;**
 - **метод окислительно-восстановительного титрования;**
 - **метод комплексонометрического титрования;**
 - **метод осаждения.**

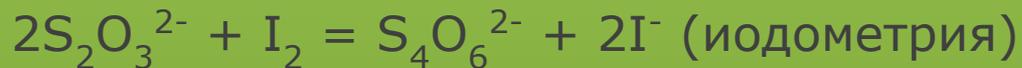
1). Методы нейтрализации, или кислотно-основного титрования

- основаны на реакциях нейтрализации, т. е. на взаимодействии кислот и оснований. Эти методы включают **ацидometriю** или **ацидиметрию** (количественное определение оснований с помощью титрованных растворов кислот), **алкалиметрию** (определение кислот с помощью титрованных растворов оснований), **галометрию** (количественное определение солей с помощью оснований или кислот, если они реагируют с солями в стехиометрических соотношениях. Методы кислотно-основного взаимодействия связаны с процессом передачи протона:



2). Методы окисления – восстановления (редоксметрия или оксидиметрия)

- основаны на применении ОВ реакций, в качестве титрантов используются вещества, выступающие в роли окислителей или восстановителей.
- Они включают перманганатометрию, хроматометрию (бихроматометрию), йодометрию, броматометрию, цериметрию, ванадометрию и др.
- Методы окисления-восстановления объединяют многочисленную группу окислительно-восстановительных реакций:



3). Методы комплексообразования, или комплексометрия

□ (меркуриметрия, фторометрия и др.), основаны на применении реакций, при которых образуются комплексные соединения, например $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Методы комплексообразования тесно связаны с методами осаждения, т.к. многие реакции осаждения сопровождаются комплексообразованием, а образование комплексов - выпадением в осадок малорастворимых соединений. Методы комплексообразования используют реакции образования координационных соединений:



4). *Методы осаждения*

- основаны на титровании веществ, образующих в определенной среде нерастворимые соединения, например соли бария, серебра, свинца, цинка, кадмия, ртути (II), меди (III) и др. К этим методам относят аргентометрию (титрование раствором нитрата серебра), меркурометрию (титрование раствором нитрата закисной ртути) и др. Методы осаждения основаны на реакциях образования малорастворимых соединений:



Реакции, лежащие в основе титриметрических методов, должны удовлетворять ряду требований:

1. Взаимодействие титранта с определяемым веществом должно проходить в точном соответствии со стехиометрическим уравнением реакции, и титрант должен расходоваться только на реакцию с определяемым веществом.
2. Реакция должна быть необратимой – практически должна протекать до конца.
3. Реакция титрования должна протекать количественно, т.е. константа равновесия реакции титрования должна быть достаточно велика.
4. Реакция должна протекать строго в эквивалентных количествах и взаимодействие определяемого вещества с титрантом должно проходить с большой скоростью.
5. Должен существовать способ, позволяющий определять окончание титрования.
6. Раствор титранта должен быть стандартизированным.
7. Вспомогательные вещества, находящиеся в растворе, не должны мешать основной реакции.
8. Желательно, чтобы при титриметрическом анализе реакции протекали при комнатной температуре.

3. Первичные, вторичные стандарты.

- В титриметрии используют стандартные (приготовленные) и стандартизированные (установленные) растворы титрантов. Приготовленные растворы получают путем растворения точной навески тщательно очищенного исходного вещества в определенном объеме воды или другого растворителя. Удобным практическим методом приготовления стандартного титрованного раствора является использование фиксаналов, которые содержат точно фиксированное количество вещества, обычно 0,1 моль эквивалента. Для получения стандартного титрованного раствора достаточно растворить содержимое фиксанала в определенном объеме воды или другого растворителя, используя мерную колбу.

Первичные стандарты.

- Химические соединения высокой степени чистоты, которые используются в качестве эталона, называются первичными стандартами. Правильность результатов титриметрического анализа существенно зависит от первичного стандарта, применяемого для установления (прямого или косвенного) концентрации стандартного раствора.
- Вещества, которые могут рассматриваться как хорошие первичные стандарты, должны удовлетворять ряду требований:
- Они должны иметь самую высокую степень чистоты, и, более того, должны существовать доступные и надежные методы подтверждающие их чистоту.
- Быть устойчивыми, т.е. не подвергаться воздействию компонентов атмосферы.
- Не содержать гидратную воду. Гигроскопическое или склонное к выветриванию вещество трудно высушить и взвесить.
- Иметь достаточно высокую эквивалентную массу, поскольку при увеличении массы относительная ошибка взвешивания уменьшается, высокая эквивалентная масса способствует уменьшению ошибок взвешивания.

В некоторых случаях вместо первичных стандартов приходится использовать менее чистые вещества – **вторичные стандарты**. Степень чистоты такого *вторичного стандарта* должна быть установлена путем тщательного анализа.

Идеальный стандартный раствор для титриметрического анализа должен обладать следующими свойствами:

1. После приготовления его концентрация не должна изменяться при длительном хранении (в течение нескольких месяцев или лет) без повторной стандартизации.

2. Быстро реагировать с определяемым веществом, чтобы период ожидания после добавления каждой порции реагента не был слишком большим.

3. Реакция между реагентом и определяемым веществом должна протекать достаточно полно.

4. Реакция между реагентом и определяемым веществом должна протекать стехиометрически, иначе по данным титриметрического анализа нельзя будет непосредственно рассчитать массу определяемого вещества. Это требование означает отсутствие побочных реакций между реагентом и определяемым веществом или другими компонентами раствора.

5. Должен существовать метод определения точки эквивалентности в реакции между реагентом и определяемым веществом, т.е. необходим удовлетворительный метод фиксации конечной точки.

Раствор титранта (раствор реагента, который используют для титрования раствора определяемого вещества) готовят используя следующие методы:

- метод стандартных веществ;
- метод фиксаналов;
- метод отдельных навесок;
- метод пипетирования.

□ **Метод стандартных веществ.** Для приготовления титранта на аналитических весах берут навеску стандартного вещества, переносят в мерную колбу, растворяют в воде или в другом растворителе и затем раствор разбавляют до метки. Концентрация полученного раствора вычисляется:

□ $c = n/V$, где $n = m/M_r$, отсюда $c = m/M_r V$,

□ c – концентрация титранта, n – количество молей, V – объем раствора, m – масса вещества, M_r – молекулярная масса вещества.

□ **Метод фиксаналов.** Для приготовления раствора титранта используют фиксаналы.

□ **Метод отдельных навесок.** На аналитических весах берут 2-3 навески подходящего стандартного вещества, каждую навеску растворяют в небольшом количестве воды и полученные растворы титруют стандартизируемым раствором. По массам навесок и израсходованным объемам титранта вычисляют его концентрацию, потом арифметическое среднее всех найденных значений концентрации.

□ **Метод пипетирования.** Пипеткой отбирают определенный объем раствора стандартного вещества, концентрация которого известна, переносят в колбу и титруют стандартизируемым раствором.

□ Лишь немногие из применяемых в титриметрии реагентов полностью удовлетворяют выше приведенным требованиям. Поэтому, часто используют **стандартизированные** (установленные) растворы реагентов.

□ Под **стандартизацией** раствора титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1$ %.

□ Высокая точность, с которой определятся концентрация титранта, является обязательным условием, обеспечивающим необходимую точность титриметрического определения.

4. Способы (приемы) проведения титриметрического анализа.

- прямое титрование;
- обратное титрование (или титрование по остатку);
- титрование по замещению (заместительное титрование).

В методах **прямого** титрования определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Типичным примером прямого титрования является титрование щелочи кислотой. Для того чтобы химическую реакцию можно было использовать в качестве реакции прямого титрования, она должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1. Взаимодействие титруемого вещества с реагентом в условиях проведения анализа должно быть *специфическим*, т.е. с применяемым реагентом не должны взаимодействовать находящиеся в растворе посторонние вещества.
- 2. Реакция должна протекать *стехиометрично*, т.е. согласно определенному уравнению.
- 3. Реакция должна протекать быстро, т.е. состояние равновесия после добавления очередной порции титранта должно достигаться практически мгновенно.
- 4. Константа равновесия должна быть достаточно высокой, чтобы погрешности, возникающие от неполного протекания реакции, не превысили допустимые величины.
- 5. Необходимы индикаторы или измерения физической величины, позволяющие найти скачок кривой титрования. Если такой возможности нет, данную реакцию нельзя использовать для прямого титрования.

Расчеты результатов прямого титрования.

Если известна молярная концентрация щелочи **c** и объем раствора **V** израсходованный на титрование кислоты, то количества вещества щелочи, затраченное на реакцию, будет равно:

$$n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})/1000$$

В точке эквивалентности количество вещества щелочи, израсходованное на реакцию, будет точно равно количеству вещества кислоты в анализируемом растворе: $n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})/1000 = n(\text{HCl})$$

Количество вещества эквивалента кислоты, находящееся в анализируемом растворе, можно представить соотношением:

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})/1000$$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

Если известен объем анализируемого раствора, по последнему уравнению можно рассчитать его концентрацию. Так как количество вещества при разбавлении раствора не изменяется, то:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2,$$

где c_1 и V_1 – концентрация и объем раствора до разбавления; c_2 и V_2 – концентрация и объем раствора после разбавления.

Масса кислоты в анализируемом растворе $m(\text{HCl})$ рассчитывается по соотношению:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \cdot M(\text{HCl}), \quad (1)$$

где $M(\text{HCl})$ – молярная масса эквивалента HCl.

Если известен титр раствора T , то количество вещества эквивалента щелочи, вступившее в реакцию, составит:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = n(\text{HCl}),$$

Тогда масса кислоты в анализируемом растворе будет равна:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} \cdot M(\text{HCl}),$$

Широко распространен способ расчета результатов с помощью условного титра рабочего раствора или титра по определяемому веществу. Он показывает массу (г) определяемого вещества, которая соответствует 1 мл рабочего раствора.

$$m(\text{HCl}) = T(\text{NaOH}/\text{HCl}) \cdot V(\text{NaOH}) \quad (2)$$

Например, известна молярная концентрация эквивалента NaOH , требуется рассчитать $T(\text{NaOH}/\text{HCl})$. Приравниваем правые части уравнений (1) и (2):

$$\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \cdot M(\text{HCl}) = T(\text{NaOH}/\text{HCl}) \cdot V(\text{NaOH})$$

Отсюда

$$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) \cdot V(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH})}{1000} \cdot M(\text{HCl})$$

Аналогично рассчитывается результат при титровании по методу замещения.

Обратное титрование

- Обратное титрование применяют, когда мала скорость прямой реакции, отсутствует подходящий индикатор или при прямом титровании возможны потери определяемого вещества, например, вследствие его летучести. В методах *обратного титрования* (или методах титрования по остатку) используется два титрованных рабочих раствора – основной и вспомогательный. Сначала к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток одного титрованного раствора, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывается другим стандартным раствором. Например, обратное титрование хлорид-иона в кислых растворах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора нитрата серебра (основного рабочего раствора). При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра:



- Не вступившее в реакцию избыточное количество нитрата серебра оттитровывают раствором тиоцианата аммония (вспомогательного рабочего раствора):



- Содержание хлорида легко рассчитать, т.к. известно общее количество вещества (моль) серебра, введенное в раствор, и количество нитрата серебра, не вступившее в реакцию с хлоридом.

Расчеты результатов в методе обратного титрования.

- Рассмотрим расчет результата на примере обратного титрования хлорида. В этом методе к анализируемому раствору хлорида добавляется заведомый избыток титрованного раствора AgNO_3 и не вступившее в реакцию с хлоридом количество вещества AgNO_3 оттитровывается раствором NH_4SCN . Если $n(\text{AgNO}_3)$ - количество вещества AgNO_3 , добавленное к анализируемому раствору хлорида, $n(\text{AgCl})$ - количество вещества эквивалента AgNO_3 , израсходованное на реакцию с хлоридом, а на реакцию с тиоцианатом, то очевидно:

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{AgCl}) + n(\text{AgSCN}) \quad (3)$$

- Величина $n(\text{AgNO}_3)$ определяется молярной концентрацией эквивалента основного рабочего раствора AgNO_3 и его объемом:

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} \quad (4)$$

- Молярная концентрация эквивалента раствора NH_4SCN и его объем, затраченный на реакцию с избытком AgNO_3 после осаждения хлорида, точно известны, поэтому

$$n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \quad (5)$$

Количество вещества эквивалента хлорида в анализируемом растворе находим из уравнения (3)

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgSCN})$$

и подставляем в это соотношение уравнения (4) и (5)

$$n(\text{AgCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000}$$

Масса хлорида в анализируемом растворе будет равна:

$$m(\text{Cl}) = n(\text{AgCl}) \cdot M(\text{Cl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} \cdot M(\text{Cl}) - \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \cdot M(\text{Cl})$$

Результат обратного титрования всегда рассчитывается по разности между взятым количеством вещества эквивалента основного рабочего вещества и оставшимся после его реакции с определяемым компонентом.

Титрование заместителя или титрование по замещению.

- В этом методе к определенному веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывается рабочим раствором. Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток иодида калия. Происходит реакция:



- Выделившийся йод оттитровывают тиосульфатом натрия.



- При любом способе титрования всегда требуется рабочий титрованный раствор, точное измерение объемов растворов реагирующих веществ, четкое определение точки эквивалентности, правильное вычисление результатов анализа.