

Титриметрические методы анализа



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



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.

1. Классификация титриметрических методов анализа по типам химических реакций

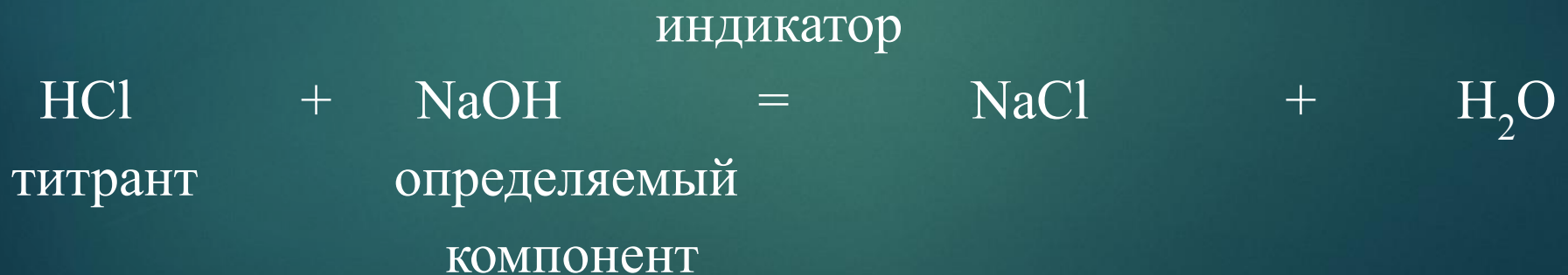
1. Методы кислотно-основного титрования


Основаны на использовании реакции нейтрализации.

Применяют для определения кислот, оснований и солей, которые при гидролизе создают кислую и щелочную реакцию среды.

Например, определение концентрации раствора соляной кислоты, раствора гидроксида калия, титруемой кислотности молока, определение кислотности хлеба и т.д.

Пример: Титрование сильного основания сильной кислотой





Пример: Определение серы в органических и биологических материалах. Образец сжигают в токе кислорода. Образовавшиеся оксиды серы (IV) и (VI) поглощают разбавленным раствором перекиси водорода:

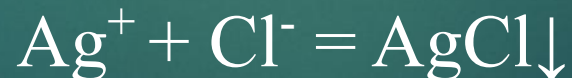


Серную кислоту титруют стандартным раствором щелочи.

2. Методы осадительного титрования

Исследуемое вещество при взаимодействии с титрантом образует малорастворимые соединения.

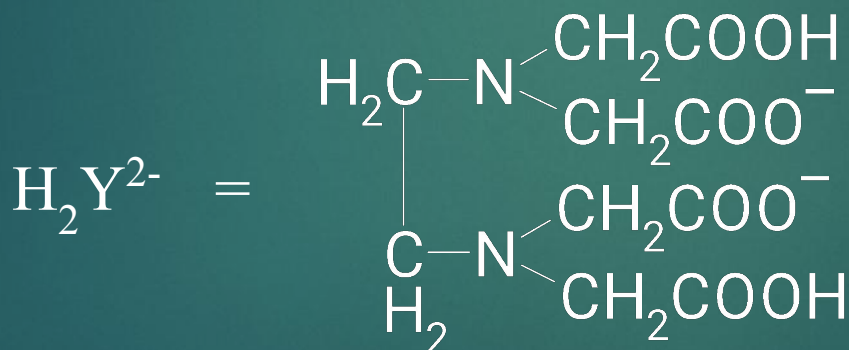
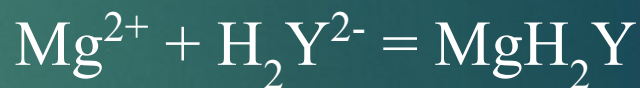
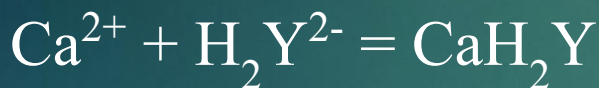
Широко применяемый метод осадительного титрования – **аргентометрическое титрование**, в ходе которого определяют концентрацию анионов (Hal^- , CN^- , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} и др.), образующих малорастворимые соединения или устойчивые комплексы с ионами Ag:



3. Методы комплексометрического титрования

Основаны на образовании комплексных соединений титранта с исследуемым веществом.

Комплексонометрическое титрование – титрование трилоном Б (динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты)



Конечную точку титрования 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 (титрант) – 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. Титрант – раствор $KBrO_3$.

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 $Na_2S_2O_3$.

Обратное титрование

Прямое титрование

**2. Классификация
титриметрических
методов
по способу титрования**

Заместительное титрование

**Реверсивное
титрование**



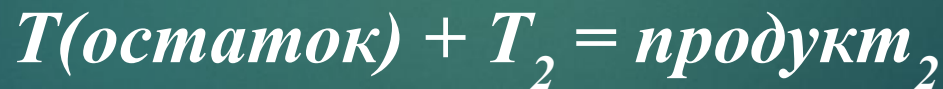
2.1 Прямое титрование

- реакция взаимодействия исследуемого вещества (*A*) с реагентом 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;
- в растворе должны отсутствовать вещества, мешающие ходу основной реакции или фиксированию конечной точки титрования.

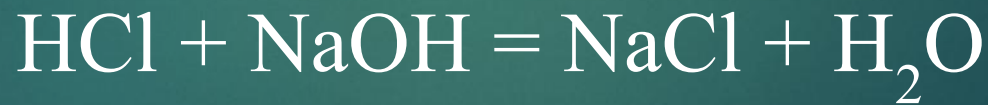
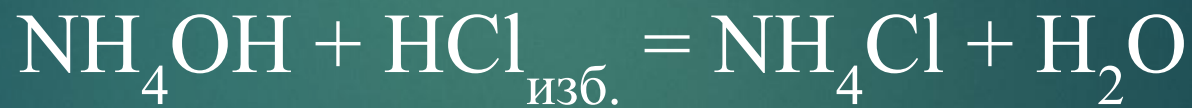


2.2 Обратное титрование

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

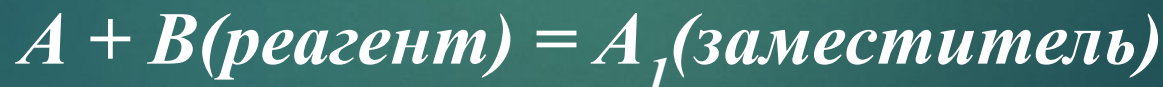


Например, концентрацию раствора NH_3 определяют обратным титрованием по причине его летучести. К раствору аммиака прибавляют избыток раствора соляной кислоты. Непрореагировавшую кислоту оттитровывают раствором натрия гидроксида.

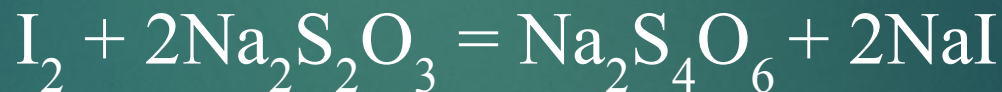
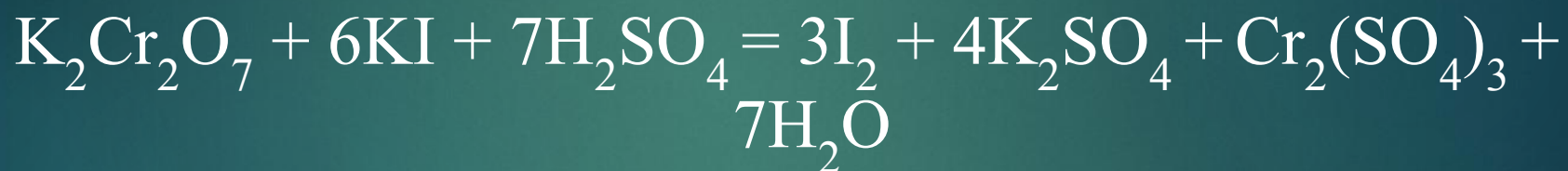


2.3 Заместительное титрование

- 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.



Например, 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.



2.4 Реверсивное титрование

При реверсивном титровании раствором определяемого вещества титруют стандартный раствор реагента:

A(в бюретке) + T(в колбе) = продукт



3 СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА*

Массовая доля (процентная концентрация) ω – это отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$m_{\text{в}} = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

$$m_{\text{в}} = m_{\text{р-ра}} \cdot \omega$$

[доли; %]

$$m_{\text{в}} = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

$$m_{\text{в}} = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

где $m_{\text{в}}$ -масса растворенного вещества;

$m_{\text{р-ра}}$ -масса раствора;

ω - массовая доля растворенного вещества

Молярная доля χ – это отношение количества растворенного вещества к суммарному количеству всех веществ, составляющих раствор, включая растворитель:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad [\%, \text{ доли}]$$

Молярная концентрация (молярность раствора) C_M – это отношение количества растворенного вещества к объему растворителя:

$$m_B = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

ИЛИ

$$m_B = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

[моль/л]

Отсюда масса навески растворенного вещества, необходимая для приготовления раствора:

$$m = C_M \cdot M \cdot V_{\text{р-ра}}$$

n – количество растворенного вещества, **моль**;

$V_{\text{р-ра}}$ - объем раствора, **л**;

m – масса растворенного вещества, **г**;

M – молярная масса, **г/моль**.

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация, нормальность раствора) C_N – это отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора:

$$m_B = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

или

$$m_B = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

[моль/л]

Отсюда масса навески растворенного вещества, необходимая для приготовления раствора:

$$m = C_N \cdot M_{\text{ЭКВ}} \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$n_{\text{ЭКВ}}$ – количество эквивалентов раств.-го вещества, **МОЛЬ**;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, **Л**;

m – масса растворенного вещества, **Г**;

$M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса эквивалента, **Г/МОЛЬ**.

По Международной системе единиц (СИ) молярная концентрация эквивалента выражается в моль/м³, но наиболее часто используется моль/л или моль/дм³.

Формулы для вычисления молярных масс эквивалентов неорганических веществ:

$$M_{\text{Э}}_{\text{КИСЛОТЫ}} = \frac{M_{\text{КИСЛОТЫ}}}{\text{ОСНОВНОСТЬ КИСЛОТЫ}}$$

$$M_{\text{Э}}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{98 \text{ г/МОЛЬ}}{2} = 49 \text{ г/МОЛЬ}$$

$$M_{\text{Э}}_{\text{ОСНОВАНИЯ}} = \frac{M_{\text{ОСНОВАНИЯ}}}{\text{КИСЛОТНОСТЬ ОСНОВАНИЯ}}$$

$$M_{\text{Э}}_{\text{NaOH}} = \frac{40 \text{ г/МОЛЬ}}{1} = 40 \text{ г/МОЛЬ}$$

$$M_{\text{Э}}_{\text{СОЛИ}} = \frac{M_{\text{СОЛИ}}}{\text{ЧИСЛО АТОМОВ МЕ} \cdot \text{ВАЛЕНТНОСТЬ МЕ}}$$

$$M_{\text{Э}}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{106 \text{ г/МОЛЬ}}{1 \cdot 2} = 53 \text{ г/МОЛЬ}$$

Внесистемные единицы измерения молярной концентрации часто применяемые в биохимии и медицине:

Миллимоль на литр (ммоль/л, мМ)

1 моль = 1000 ммоль

Микромоль на литр (мкмоль/л, мкМ)

1 моль = 1000 000 мкмоль

Моляльная концентрация (моляльность раствора) C_m – это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя:

$$m_{\text{в}} = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

[моль/кг]

$$m_{\text{в}} = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

n – количество растворенного вещества, **моль**;

$m_{\text{растворителя}}$ – масса растворителя, **кг**;

m – масса растворенного вещества, **г**;

M – молярная масса, **г/моль**.

Молярность раствора. Раствор, имеющий концентрацию 1 моль/л, обозначают 1 М («одномолярный раствор») 0,5 моль/л, обозначают 0,5 М и т.д.

Нормальность раствора. Раствор, имеющий нормальную концентрацию (молярную концентрацию эквивалента) 1 моль/л, обозначают 1 н. («однонормальный раствор») ; 0,5 моль/л, обозначают 0,5 н. и т.д.

Моляльность раствора. Раствор, имеющий моляльную концентрацию 1 моль/кг, обозначают 1 m («одномоляльный раствор») 0,5 моль/л, обозначают 0,5 m и т.д.

Раствор кристаллогидрата. Если для приготовления раствора используется кристаллогидрат $B \cdot nH_2O$, то следует учитывать воду, которая входит в кристаллогидрат. В этом случае для приготовления раствора с заданным составом массу кристаллогидрата рассчитывают по формуле:

$$m_B = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

Тогда масса навески кристаллогидрата равна:

$$m_{кр} = m_B \cdot M_{кр} / M_B$$

$M_{кр}$ – молярная масса кристаллогидрата, г/моль;

M_B - молярная масса соли (без воды), г/моль;

При приготовлении раствора из кристаллогидрата необходимо это учитывать при расчете навески!

4. Приготовление растворов: общие правила

По точности выражения концентрации растворы условно можно разделить на две группы: приблизительные и точные. К *приблизительным* обычно относят процентные растворы, где содержание растворенного вещества выражается через его массовую долю. Растворы с приблизительной концентрацией также могут быть выражены через молярную или нормальную концентрации.

Точными растворами можно считать растворы, состав которых выражен с помощью молярной, нормальной концентрации и титра.

*При приготовлении приблизительных растворов твердые вещества взвешивают на технических весах, жидкости допускается отмерять мерными цилиндрами. **Раствор готовят в стакане или конической колбе (ω) или мерной колбе (См, Сн)***



Мерный цилиндр



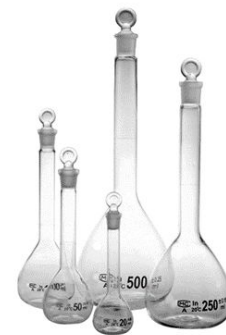
Технические лабораторные весы



*Коническая колба
Эрленмейера*

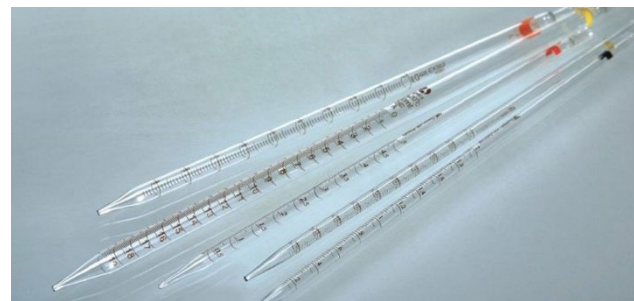


Химический стакан

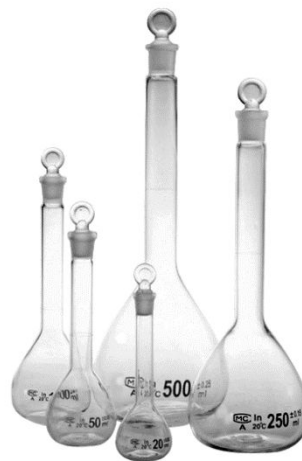


Мерные колбы

*При приготовлении растворов с точной концентрацией твердые вещества взвешивают на аналитических весах, жидкости отмеряют стеклянными пипетками. **Раствор готовят в мерной колбе.***



Пипетки стеклянные



Мерные колбы

Аналитические весы

1. Приготовление раствора с заданной массой $m_{p-ра}$ и массовой долей ω из твердого вещества (например, соли):

1. Рассчитать навеску, необходимую для приготовления массой m_B по формуле

$$m_B = m_{p-ра} \cdot \omega$$

2. Рассчитать объем воды (растворителя)

$$m_{H_2O} = m_{p-ра} - m_B$$

3. Взять навеску данной соли на технических весах.

4. Перенести ее в химический стакан и добавить необходимый объем воды.

5. Перемешивать раствор до полного растворения соли.

При приготовлении раствора из кристаллогидрата необходимо это учитывать при расчете навески.

2. Приготовление раствора заданного объема $V_{p-ра}$ с заданной молярной C_M (или нормальной концентрацией C_N) из твердого вещества:

1. Рассчитать навеску, необходимую для приготовления массой m_B по формуле

$$m = C_M \cdot M \cdot V_{p-ра} \quad \text{или} \quad m = C_N \cdot M_{\text{ЭКВ}} \cdot V_{p-ра}$$

2. Взять навеску данной соли на технических весах, если раствор с приблизительной концентрацией или на аналитических весах, если раствор с точной концентрацией.
3. Подобрать мерную колбу, соответствующую заданному объему раствора $V_{p-ра}$
4. Перенести навеску вещества с помощью воронки в мерную колбу.
5. Не вынимая воронку из колбы, налить дистиллированную воду в колбу примерно до половины, тщательно смывая остатки реактива с воронки.
6. Перемешать раствор, добиться полного растворения реактива.
7. Довести водой уровень раствора до метки, последние капли добавлять при помощи пипетки.
8. Закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, переворачивая колбу вверх и вниз дном, придерживая пробку плотно в горле колбы (не менее 10 раз).

3. Приготовление раствора заданного объема $V_{p-ра}$ с заданной молярной C_M (или нормальной концентрацией C_N) из жидкого более концентрированного раствора, выраженного в массовой доле ω (например, раствора соляной кислоты)

1. Рассчитать массу кислоты m , которая должна содержаться в приготавливаемом разбавленном растворе:

$$m = C_M \cdot M \cdot V_{p-ра} \quad \text{или} \quad m = C_N \cdot M_{\text{ЭКВ}} \cdot V_{p-ра}$$

2. Рассчитать массу исходного концентрированного раствора

$m_{\text{конц.р-ра}}$, которую необходимо взять для приготовления раствора разбавленного, исходя из

$$\omega = m / m_{\text{конц.р-ра}},$$
$$m_{\text{конц.р-ра}} = m / \omega, \quad (\omega \text{ в долях})$$

3. Рассчитать объем исходного концентрированного раствора кислоты $V_{\text{конц.р-ра}}$, исходя из рассчитанной массы $m_{\text{конц.р-ра}}$ и плотности ρ (плотность измеряют ареометром).

$$V_{\text{конц.р-ра}} = m_{\text{конц.р-ра}} / \rho$$

4. Подобрать мерную колбу, соответствующую заданному объему приготавливаемого разбавленного раствора $V_{\text{разб.р-ра}}$. При приготовлении растворов из концентрированных кислот налить в колбу немного воды.
5. С помощью стеклянной пипетки отобрать рассчитанный объем кислоты и осторожно перенести ее в мерную колбу, периодически перемешивая, т. к. при смешивании концентрированных кислот с водой идет выделение тепла.
6. Довести водой уровень раствора до метки, последние капли добавлять при помощи пипетки.
7. Закрыть колбу пробкой и перемешать раствор, переворачивая колбу вверх и вниз дном, придерживая пробку плотно в горле колбы (не менее 10 раз).

4. Приготовление раствора путем объемного разбавления исходного раствора, если оба раствора выражены одинаковой концентрацией

4.1 Разбавление проводят исходя из соотношения:

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

где C_1, V_1 – концентрация и объем исходного раствора
 C_2, V_2 – концентрация и объем раствора, который необходимо приготовить

Объем воды, который необходимо добавить для разбавления:

$$V_{\text{воды}} = V_2 - (C_2V_2 / C_1)$$

4.2 Раствор можно разбавить, используя мерную посуду.

1. Для этого необходимо подобрать мерную колбу, соответственно объему разбавленного раствора.
2. Отобрать аликвоту исходного раствора объемом кратно разбавлению.
3. Перенести аликвоту в мерную колбу и довести водой до метки

Пример 1. Необходимо получить 100 мл раствора, имеющего концентрацию в 10 раз меньше, по сравнению с исходным раствором:

1. Отобрать 10 мл раствора с помощью стеклянной пипетки.
2. Перенести его в мерную колбу на 100 мл
3. Довести раствор в колбе до метки.
4. Перемешать.

Пример 2. Необходимо получить 500 мл раствора, имеющего концентрацию в 100 раз меньше, по сравнению с исходным раствором:

1. Отобрать 5 мл раствора с помощью стеклянной пипетки.
2. Перенести его в мерную колбу на 500 мл
3. Довести раствор в колбе до метки.
4. Перемешать.

5. Растворы, применяемые в титриметрии и методы их приготовления

В титриметрии применяют растворы реагентов с известной концентрацией. Эти растворы называются **стандартными** (или **титрованными**).

Различают **первичные** и **вторичные стандартные растворы**.

Рабочий раствор (титрант) – это раствор, с помощью которого проводится титриметрическое определение, т. е. это раствор, которым титруют.

Приготовление растворов

Первичные стандартные растворы ГОТОВЯТ:

1) по точной навеске исходного вещества; массу взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Навеску рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{н}} = C_{\text{н}} \cdot V_{\text{т}} \cdot M_{\text{э}}$$



Первичные стандартные растворы готовят только из стандартных (установочных) 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



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.

Вторичные стандартные растворы ГОТОВЯТ С приближительной концентрацией, близкой к требуемой, а затем определяют точную концентрацию с помощью титрования первичным стандартным раствором.

Концентрацию рассчитывают по закону эквивалентов:

$$C_{н1} V_1 = C_{н2} V_2$$

В следующей таблице представлены наиболее часто используемые титранты и стандартные вещества, применяемые для приготовления первичных стандартных растворов

Стандартный раствор

Установочные вещества

Кислотно-основное титрование

HCl, H₂SO₄

Натрия карбонат Na₂CO₃

Натрия тетраборат Na₂B₄O₇ · 10H₂O

NaOH, KOH

Калия бифталат KHC₈H₄O₄

Щавелевая кислота H₂C₂O₄ · 2H₂O

Бензойная кислота C₆H₅COOH

Осадительное титрование

AgNO₃

Не требуется

KSCN

Не требуется

Окислительно-восстановительное титрование

KMnO₄

Натрия оксалат Na₂C₂O₄

Na₂S₂O₃ · 5H₂O

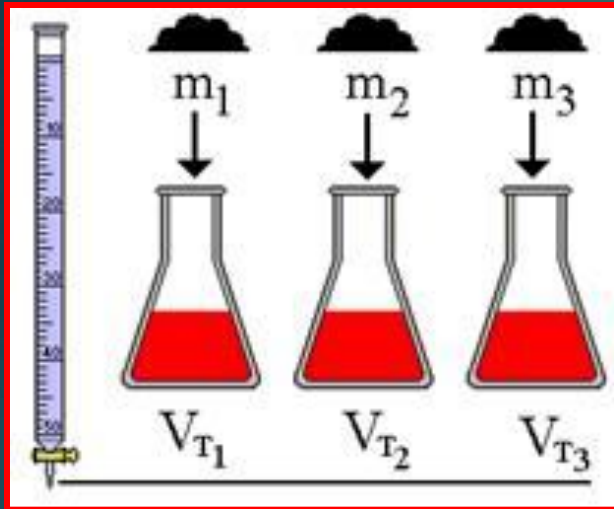
Калия бихромат K₂Cr₂O₇

Комплексометрическое титрование

Na₂C₁₀H₁₄N₂O₈

Не требуется

6. Классификация способов титрования в зависимости от подхода к выполнению параллельных определений

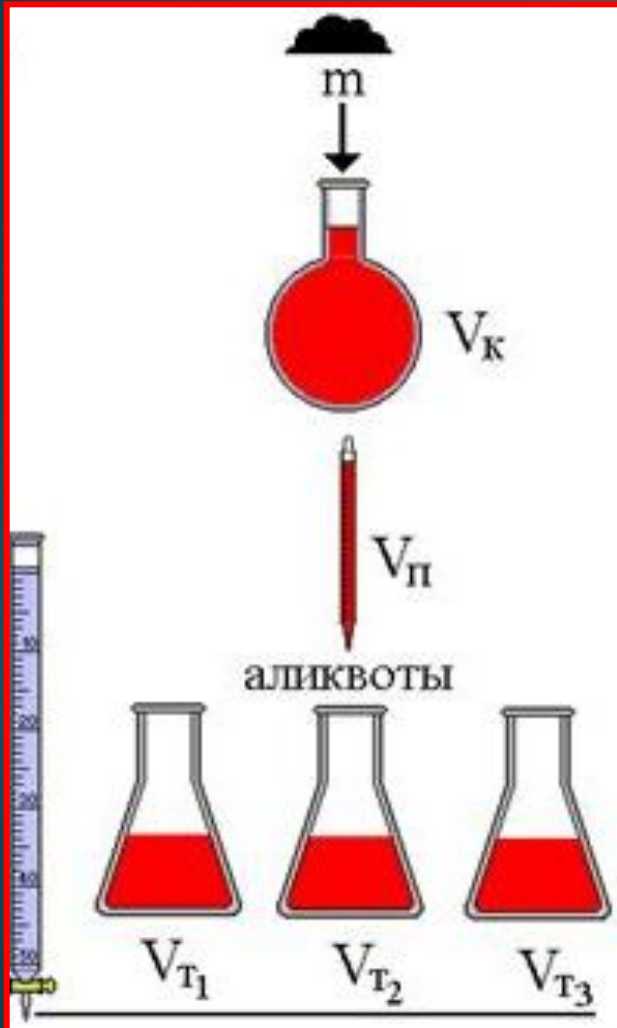


6.1 Метод отдельных навесок

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.

6.2 Метод 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

7. Оборудование, химическая посуда и техника титрования

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.

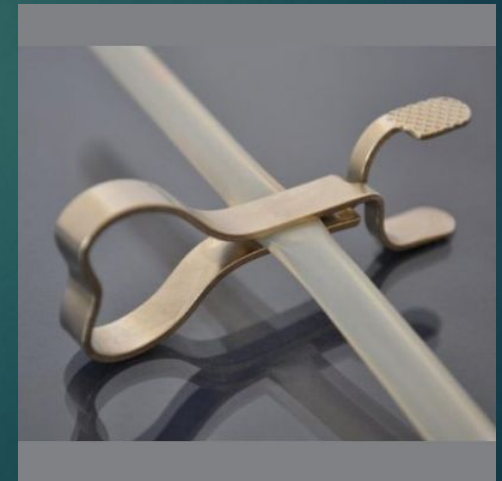
Конические колбы (Эрленмейера)

применяются при аналитических работах (титрование)

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



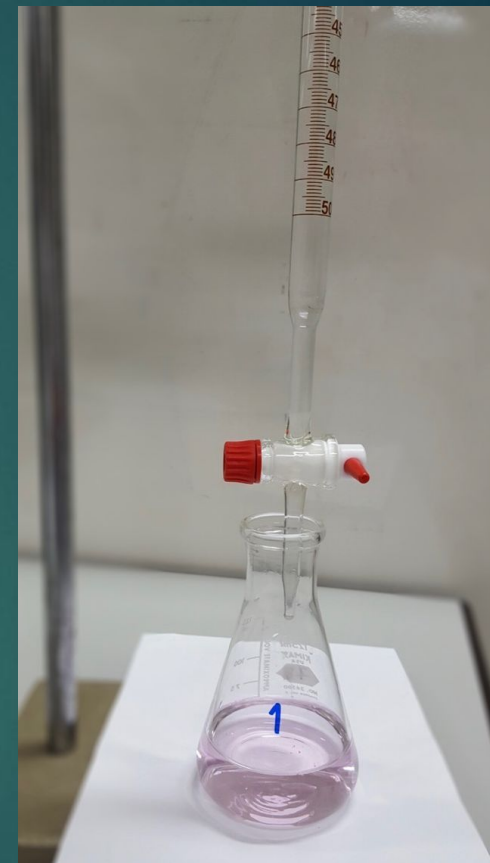
Бюретка представляет собой градуированную стеклянную трубку с запирающим устройством на нижнем конце – краном, зажимом Мора или бусиной, которое предотвращает самопроизвольное вытекание титранта и позволяет добавлять его в колбу для титрования малыми порциями и даже каплями.



Техника титрования

1. Перед использованием бюретка должна быть тщательно вымыта дистиллированной водой.
2. Бюретку трижды ополаскивают небольшим количеством титранта.
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.
4. 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.

5. Конец бюретки должен быть опущен на 1-2 см в колбу для титрования.
6. Титрование проводят несколько раз до получения воспроизводимости результатов параллельных определений. Как правило, расхождение между двумя параллельными определениями не должно быть более $0,1 \text{ см}^3$

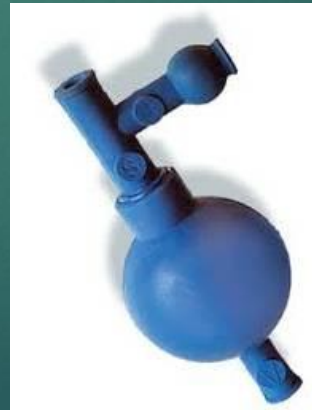


Пипетки служат для точного отмеривания определенного объема жидкости

Пипетки:

- простые (пипетки Мора)
- градуированные

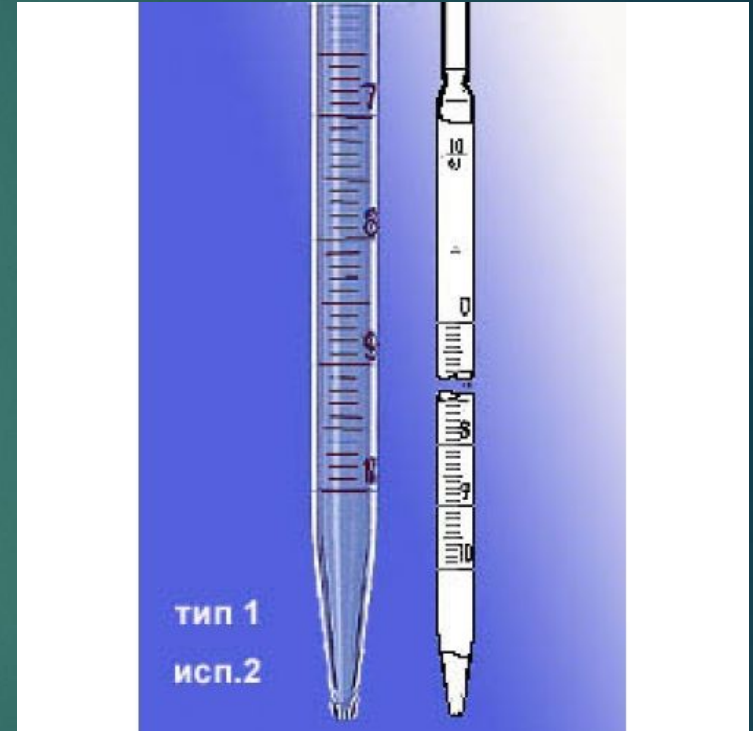
Для наполнения пипеток используют резиновые груши насосы



Градуированные пипетки подразделяют также на следующие типы:

Пипетки, градуированные на частичный слив -

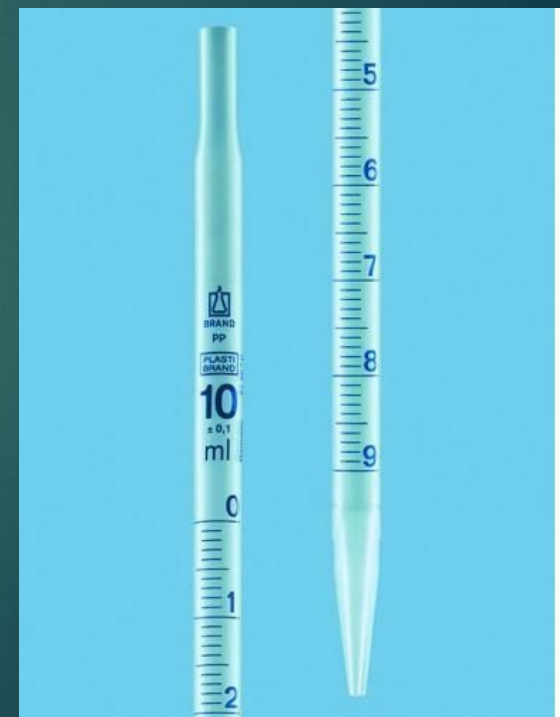
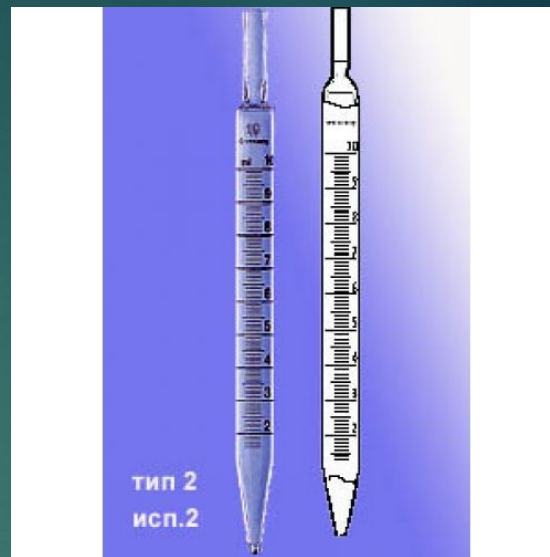
Градуированные пипетки, вымеряемые на слив жидкости от верхней нулевой отметки до любой отметки. Нижняя отметка соответствует номинальной вместимости. [ГОСТ 29228](#).



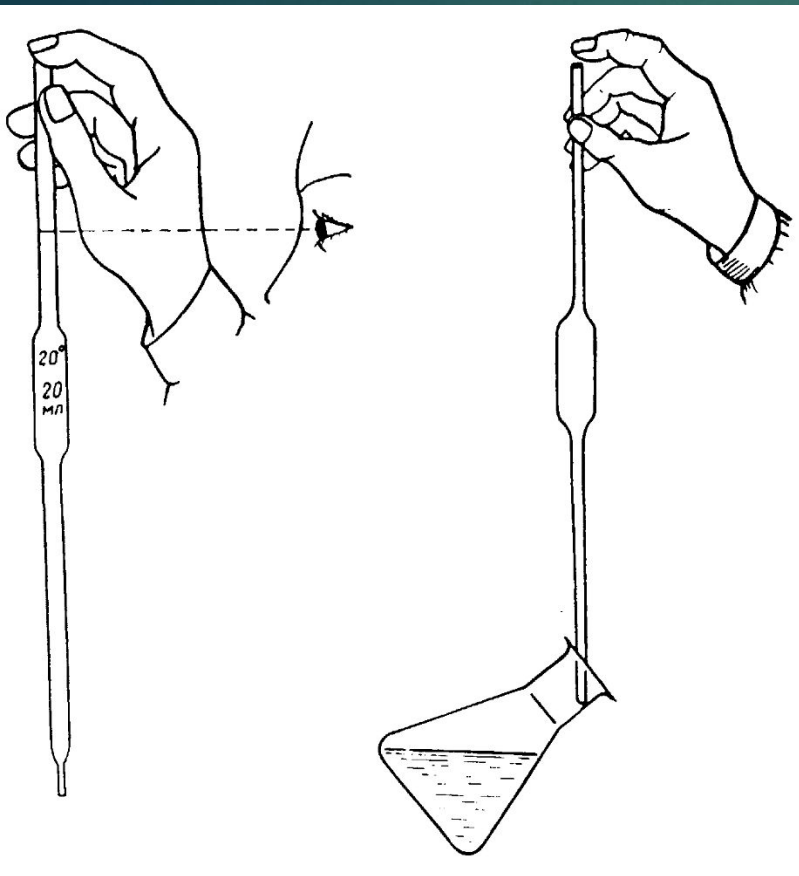
Пипетки, градуированные на полный слив -

градуированные пипетки, вымеряемые на слив жидкости от любой отметки до сливного кончика.

Верхняя отметка соответствует номинальной вместимости. [ГОСТ 29228](#).



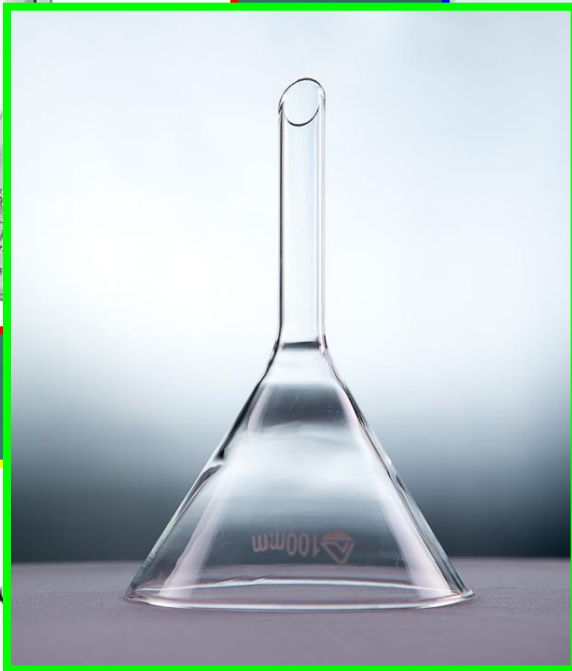
Работа с пипеткой:



Чистую пипетку (предварительно ополаскивают используемым раствором), находящуюся в вертикальном положении, заполняют раствором на несколько миллиметров выше нулевой отметки. Затем при движении мениска сверху вниз его устанавливают на нулевой отметке.

Капли, оставшиеся на сливном кончике пипетки, удаляют касанием сливного кончика стенки стеклянного сосуда.

Затем проводят слив в колбу для титрования, которая должна быть наклонена так, чтобы сливным кончиком соприкасался с внутренней стенкой сосуда. Движение сливного кончика относительно стенки сосуда не допускается.



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 -

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 рН среды.
фенолфталеин,
метиловый оранжевый

Металлоиндикаторы

Применяются в методах комплексообразования.
эриохром черный Т,
ксиленовый
оранжевый

Редокс-индикаторы

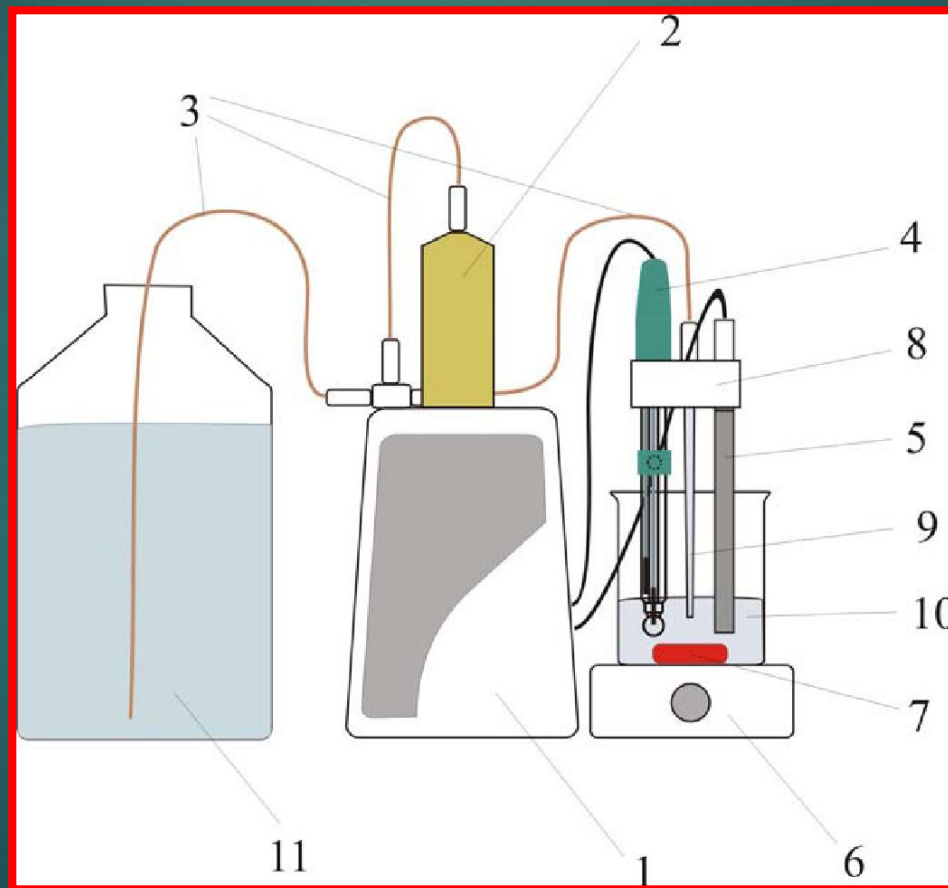
Применяются в методах окисления-восстановления.
дифениламин,
азокрасители

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).



8. Расчеты в титриметрии

Способы выражения концентрации, применяемые в титриметрии:

1. Молярная концентрация – это отношение количества растворенного вещества (в молях) к объему раствора (в дм^3), т.е. молярная концентрация – это количество молей растворенного вещества, находящегося в 1 в дм^3 раствора.

$$C_{(X)} = \frac{n_{(X)}}{V} = \frac{m_{(X)}}{M_{(X)} \times V}$$

где $C_{(X)}$ – молярная концентрация, моль/дм^3 ;

$n_{(X)}$ – количество молей растворенного вещества;

V – объем раствора дм^3 ;

$m_{(X)}$ – масса растворенного вещества (г);

$M_{(X)}$ – молярная масса вещества (г/моль).

2 Молярная концентрация эквивалента — это отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему этого раствора, т.е. количество молей эквивалента вещества находящегося в $1 \text{ в } \text{дм}^3$ раствора.

$$C_{(\text{Эх})} = \frac{n_{(\text{Эх})}}{V} = \frac{m_{(x)}}{M_{(\text{Эх})} \times V}$$

где $C_{(\text{Эх})}$ — молярная концентрация эквивалента, моль/дм³;

$n_{(\text{Эх})}$ — количество молей растворенного вещества эквивалента;

V — объем раствора дм³;

$m_{(x)}$ — масса растворенного вещества (г);

$M_{(\text{Эх})}$ — молярная масса эквивалента растворенного вещества (г/моль).

$$T_{A/X} = \frac{C_{(ЭА)} \times M_{(ЭХ)}}{1000}$$

3. Титр — масса вещества (в граммах), содержащаяся в 1 см^3 раствора.

$$m_B = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

где T_A — титр, г/см^3 .
 V — объем раствора, см^3

Титр рабочего раствора А по определяемому веществу Х — это масса определяемого компонента Х (в граммах), реагирующая с 1 см^3 титранта А.

$$m_B = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

где $T_{A/X}$ — титр рабочего по определяемому, г/см^3 ;

$$T_{A/X} = \frac{C_{(ЭА)} \times M_{(ЭХ)}}{1000}$$

$$m_B = \frac{\omega \cdot m}{100\%}$$

По способу пипетирования навеску $m_{(X)}$ в граммах
вычисляют

$$m_{(X)} = \frac{C_{(Эх)} \times M_{(Эх)} \times V_{\text{колбы}}}{1000}$$


По способу отдельных навесок навеску
вычисляют:

$$m_{(X)} = \frac{C_{(Эх)} \times M_{(Эх)} \times V_{\text{раб. раствора}}}{1000}$$

Здесь: объем раствора выражен в мл


Поправочный коэффициент K — используется при выражении концентрации рабочего раствора, представляет собой отношение действительной концентрации данного раствора к его теоретической (или номинальной) концентрации C_n , рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{C_o}{C_n}$$



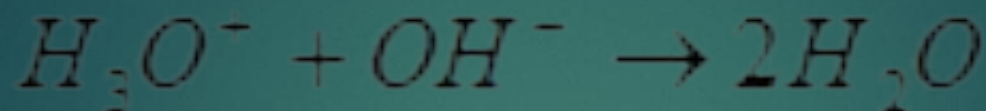
Расчет неизвестной концентрации определяемого вещества C_H , если известна концентрация другого вещества, а также определены объемы реагирующих веществ определяют по формуле (из закона эквивалентов):

$$C_{Э2} = C_{Э1} \cdot V_1 / V_2$$



МЕТОД НЕЙТРАЛИЗАЦИИ или метод кислотно-основного титрования

Метод основан на протолитической реакции в водном растворе:




Реакция протекает между веществами с кислотными и основными свойствами. В соответствии с природой титранта методы протолитометрии делятся на **ацидиметрию** (титрант – *кислота*) и **алкалиметрию** (титрант – *щелочь*).

Характеристика методов кислотно-основного титрования

Название метода	Титрант	Концентрация, моль/л	Установочное вещество	Что определяют методом?
Ацидиметрия	HCl H ₂ SO ₄	0,1 0,01	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O тетраборат натрия. Na ₂ CO ₃ безводный. Титрованный раствор NaOH.	Основания сильные и слабые. Соли слабых кислот. Органические соединения, обладающие основными свойствами.
Алкалиметрия	NaOH KOH Ba(OH) ₂	0,1 0,01	H ₂ C ₂ O ₄ · 2 H ₂ O щавелевая кислота. H ₂ C ₄ H ₄ O ₄ янтарная кислота. Титрованный раствор HCl (H ₂ SO ₄).	Кислоты сильные и слабые. Соли сильных кислот, которые при гидролизе дают кислую среду. Органические соединения, обладающие кислыми свойствами.

Водородный показатель

- $pH = - \lg [H^+]$ – водородный показатель
- $pOH = - \lg[OH^-]$ – гидроксильный
показатель
- $K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$
 $\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$
 $pH + pOH = 14$



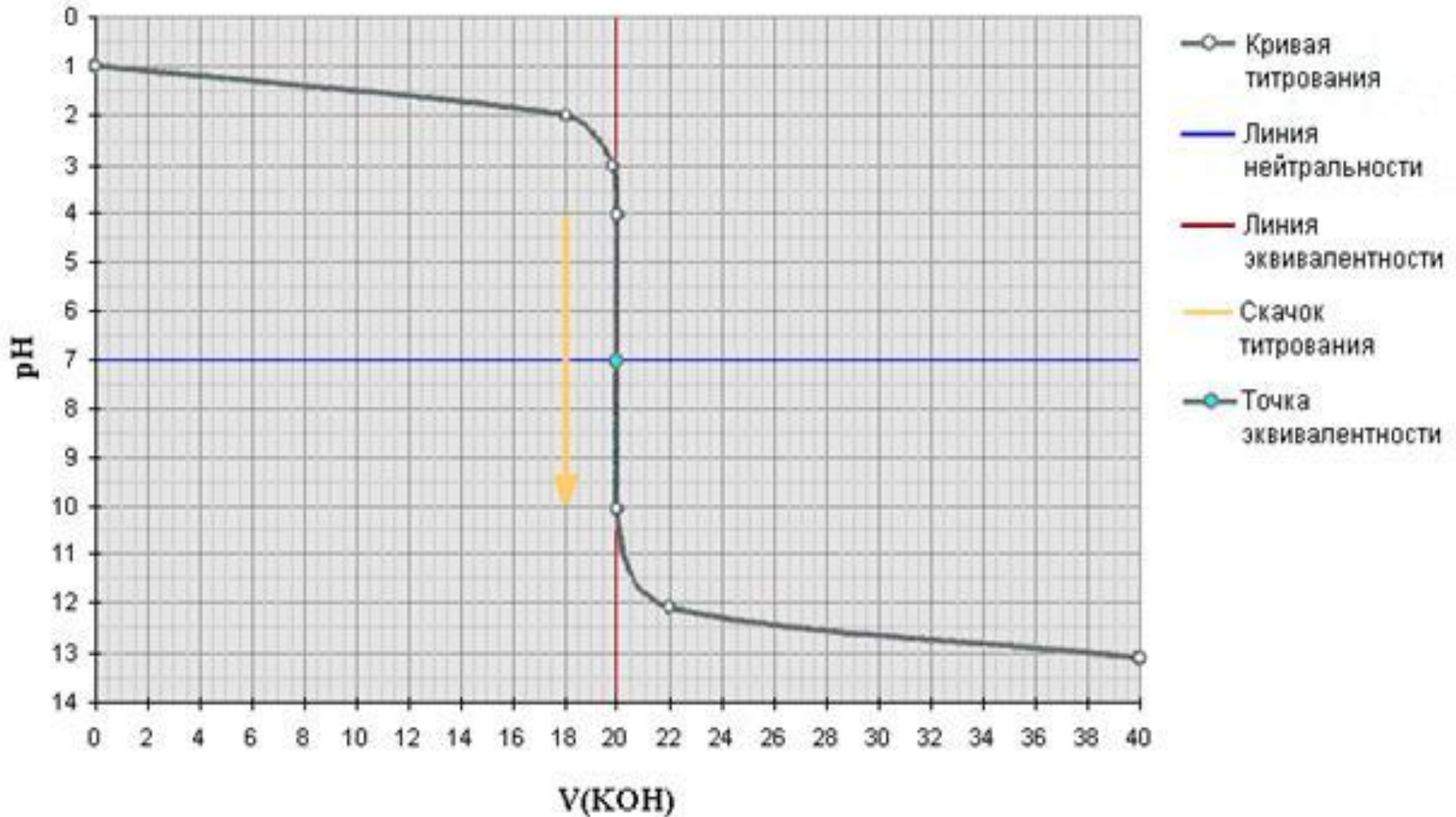
Растворы, применяемые в кислотно-основном методе, не имеют окраску, поэтому для визуального фиксирования конечной точки титрования (точки эквивалентности) применяют кислотно-основные индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы

	pK_d	Интервал pH перехода окраски	Изменение окраски
Метилоранж	3,7	3,1 - 4,4	
Бромкрезоловый зеленый	4,7	3,8 - 5,4	
Метиловый красный (метилрот)	5,1	4,2 - 6,3	
Бромтимоловый голубой	7,0	6,0 - 7,6	
Феноловый красный	7,9	6,8 - 8,4	
Фенолфталеин	9,4	8,3 - 10,0	

Кривая титрования — графическое изображение зависимости определяемой в ходе титрования величины от объема добавленного стандартного раствора титранта.

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием



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 моль/л HCl. рН рассчитывается по формуле:

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

□ Добавлено 5 мл титранта. рН рассчитывается по формуле:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{ост}}$$

Расчет рН для всех точек до точки эквивалентности:

находим 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:

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

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

$$V_T = 5 \text{ мл, pH} = 1,48$$

$$V_T = 9 \text{ мл, pH} = 2,28$$

$$V_T = 9,9 \text{ мл, pH} = 3,30$$

$$V_T = 9,99 \text{ мл, pH} = 4,30$$

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.

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 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:

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


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

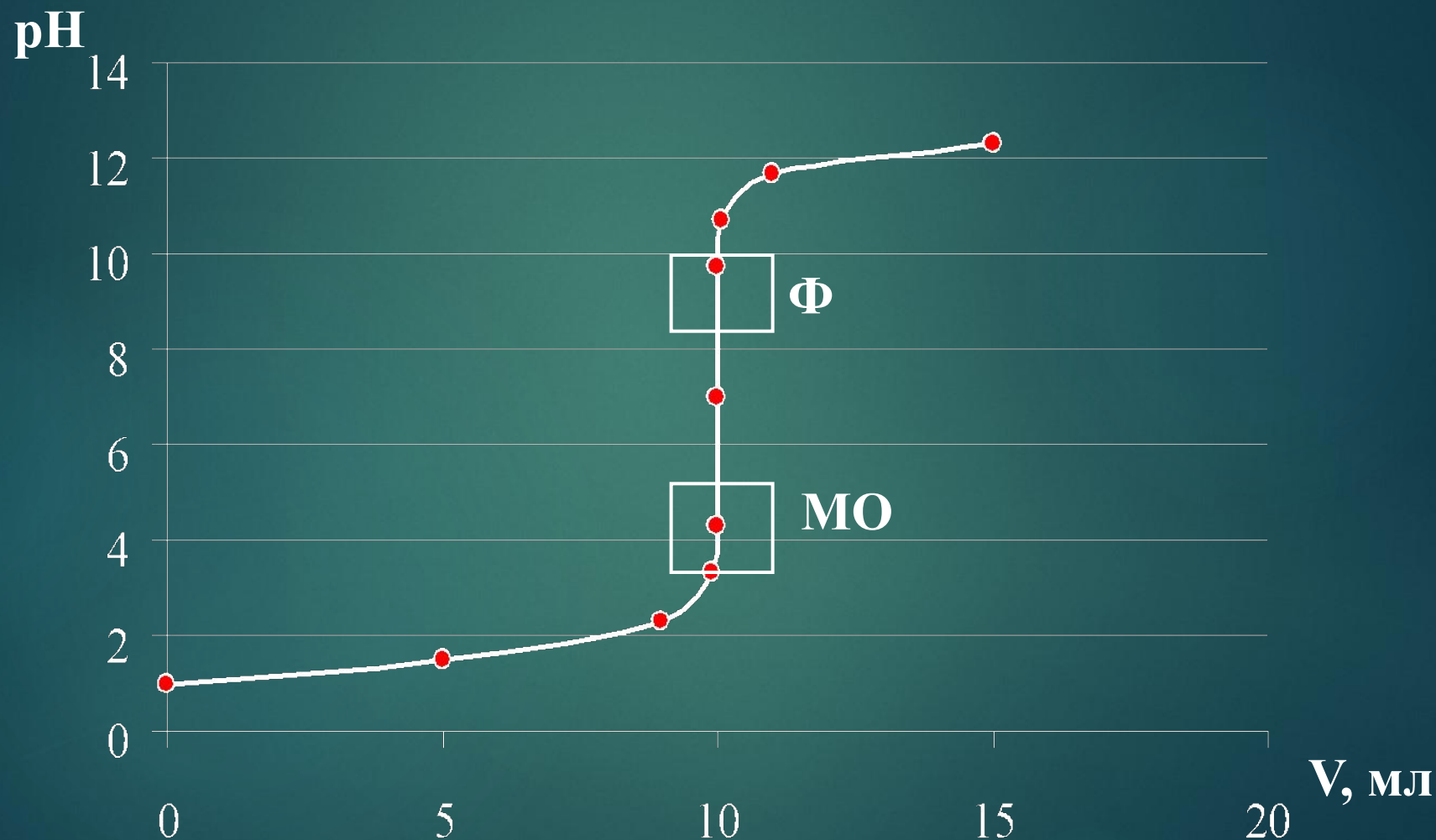
$$\text{pH} = 9,69$$

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

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

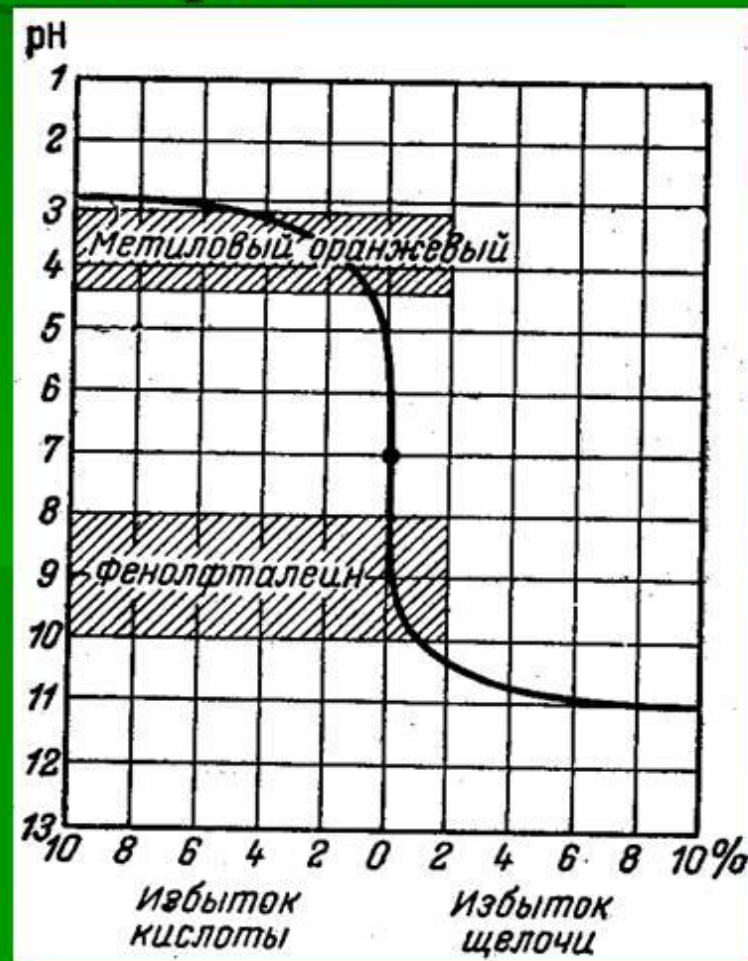
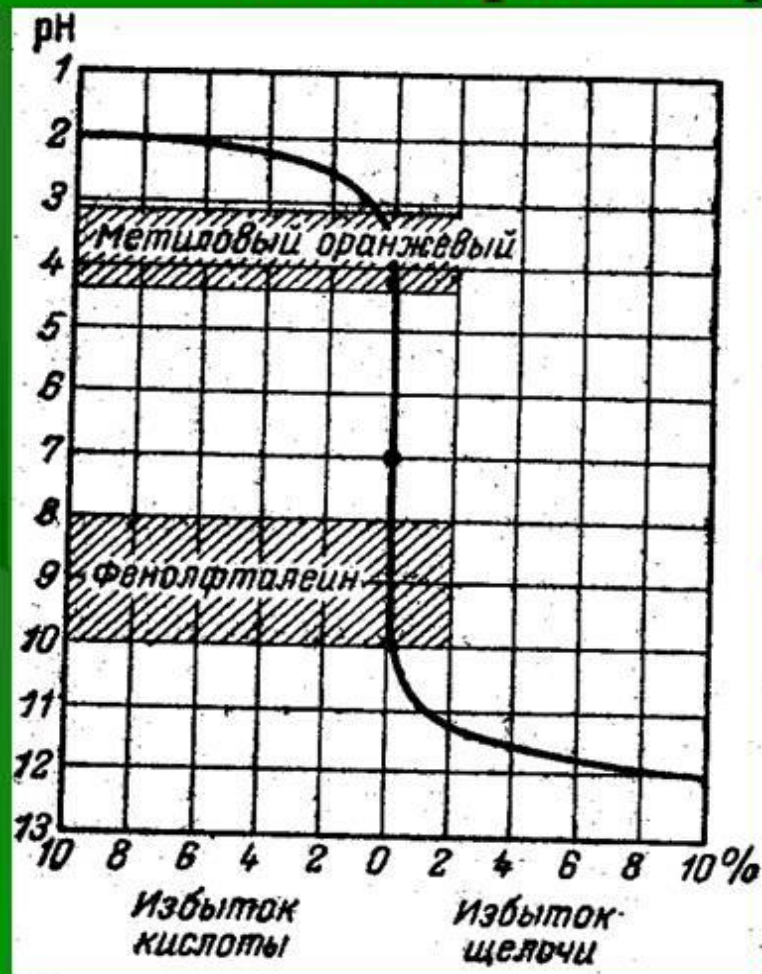
$$V_T = 15 \text{ мл}, \text{pH} = 12,30$$

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



Правило выбора индикатора:

показатель титрования индикатора (интервал перехода окраски) должен лежать **в пределах скачка рН** на кривой титрования



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 (мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе).

Кислотно-основные (КО) индикаторы. Выбор индикатора

Кислотно-основные индикаторы – синтетические органические красители, являющиеся слабыми кислотами или основаниями, меняющие видимую окраску в зависимости от рН раствора.

Требования, предъявляемые к КО индикаторам:

- Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде.
- Изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым.
- Окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения рН раствора, в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи.
- Индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

Индикатор характеризуется интервалом перехода окраски.
Интервал (область) перехода окраски - значений рН, в пределах которого индикатор меняет свою окраску.

Окраске индикатора, при которой заканчивают титрование, отвечает определенное значение рН, лежащее внутри области перехода, которое называют **показателем титрования (рТ)** этого индикатора.

Таблица 6. Важнейшие кислотно-основные индикаторы.


Индикатор	Интервал перехода ΔpH_{Ind}	рТ	pK_a (H_{Ind})	Изменение окраски
Тимоловый синий	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	2,0 8,5	1,65 9,2	красная – желтая
Метиловый оранжевый	3,1 – 4,4	4,0	3,5	красная – желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,8 – 5,4	4,5	4,9	желтая – синяя
Метиловый красный	4,2 – 6,2	5,5	5,0	красная – желтая
Лакмус	5,0 – 8,0	7,0	-	красная – синяя
Бромтимоловый синий	6,0 – 7,6	7,0	7,3	желтая – синяя
Фенолфталеин	8,2 – 10,0	9,0	9,5	бесцв. – малиновая
Тимолфталеин	9,4 – 10,6	10,0	9,6	бесцветная – синяя
Ализариновый желтый	9,7 – 10,8	11,0	10,1	желтая – фиолетовая

K_a – константа равновесия в растворе индикатора

Выбор индикатора является самым важным условием, соблюдаемым при титровании.

Интервал перехода окраски выбранного индикатора должен по возможности (частично или полностью) совпадать со скачком рН (скачком титрования), наблюдаемым в данной системе, а показатель титрования индикатора pT должен быть обязательно внутри этой области максимально близко к точке эквивалентности.

Поэтому при выборе индикатора сначала вычисляют область, в которой наблюдается скачок, а затем подбирают такой индикатор, у которого интервал перехода окраски совпадал бы с вычисленным скачком



При титровании сильными кислотами отдают предпочтение метиловому красному или метиловому оранжевому, так как на них не влияет двуокись углерода, поглощаемая из воздуха. Фенолфталеин, в противоположность метиловому красному или метиловому оранжевому, весьма чувствителен к кислотам и на него влияет даже угольная кислота.

Для получения точных и воспроизводимых результатов анализа необходимо соблюдать определенные условия при титровании.

1. Следует применять установленный для титрования раствор в присутствии одного и того же индикатора.
2. Для титрования следует брать всегда одно и то же количество индикатора и повторять титрование определяемого вещества несколько раз до тех пор, пока не будут получены три близко сходящихся результата.
3. Необходимо брать, как правило, не более 1—2 капель индикатора, не забывая о том, что индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, сами являются кислотами или основаниями. На нейтрализацию их также расходуется некоторое количество раствора.
4. Всегда следует титровать до появления одного и того же оттенка окраски раствора.
5. Необходимо выбирать такой индикатор, который изменяет свой цвет вблизи точки эквивалентности.

Практическая часть

Задача 1 Определить массу KOH , необходимую для приготовления 250 см^3 раствора $C_{(KOH)} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Решение. Расчет ведут по уравнению:

$$C_{(KOH)} = \frac{m_{(KOH)}}{M_{(KOH)} \times V}$$

$M(KOH) = 56 \text{ г/моль}$.

Тогда масса щелочи:

$$m_{(KOH)} = C_{(KOH)} \times M_{(KOH)} \times V_{p-pa} = 0,1 \times 56 \times 0,250 = 1,4 \text{ г.}$$

Задача 2 Какой объем раствора H_2SO_4 с концентрацией $C_{(H_2SO_4)} = 2 \text{ моль/дм}^3$ и воды потребуется для приготовления 250 см^3 раствора H_2SO_4 с $C_{(H_2SO_4)} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$.

Решение. С разбавлением раствора концентрация его уменьшается, а объем увеличивается, т.е.:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{отсюда} \quad V_{(H_2SO_4)_{\text{исх}}} = \frac{250 \times 0,1}{2} = 12,5 \text{ см}^3$$

Объем воды равен разности объемов полученного и исходного растворов:

$$V_{(H_2O)} = 250 - 12,5 = 237,5 \text{ см}^3$$