



КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Титриметрические методы анализа

Количественный анализ

- **заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей анализируемого вещества.**
- **Гравиметрический (Весовой) анализ**
метод анализа основан на выделении определяемого вещества в чистом виде и его взвешивании.
- **Титриметрический (Объемный) анализ**
методы основаны на измерении объема жидкого реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом.

Титриметрический анализ

- метод количественного химического анализа, который базируется на измерении точного объема раствора с точно известной концентрацией (титранта), истраченного на взаимодействие с определяемым веществом.

Достоинства

- Точность анализа (относительная погрешность 0,1 – 0,01%)
- Быстрота исполнения анализа
- Простота оборудования
- Возможность автоматизации процесса

Основные понятия титриметрического анализа

- ***Титрование*** – это постепенное прибавление титрованного раствора реагента (титранта) к анализируемому раствору для определения точки эквивалентности.
- ***Точка эквивалентности*** – это момент титрования, когда количество добавленного реактива (титранта) эквивалентно количеству исследованного вещества в растворе.
- ***Конечная точка титрования (КТТ)*** – это момент завершения титрования с выбранным индикатором.

Основные понятия титриметрического анализа

- **Титрованный (рабочий, стандартный) раствор (титрант)** – это раствор вещества точной и известной концентрации.
- **Индикатор** – это вещества, которые изменяют свое строение и физические свойства при изменении среды и позволяют с известной степенью достоверности установить конечную точку титрования
- **Интервал перехода индикатора** – область концентраций ионов водорода, металла или других ионов, в пределах которой возможно обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски, флуоресценции или другого свойства индикатора.

Основные понятия титриметрического анализа

- *Стандартные вещества* — это вещества по которым устанавливают концентрацию рабочих растворов.
- *Первичный стандарт* — раствор с точно известной концентрацией, приготовленный по точной навеске вещества (вещество с определённым составом и быть определённой степени чистоты).



Основные понятия титриметрического анализа

- *Вторичный стандарт* — раствор с приблизительной концентрацией, которую точно устанавливают путем титрования растворами первичных стандартов.



Основные понятия титриметрического анализа

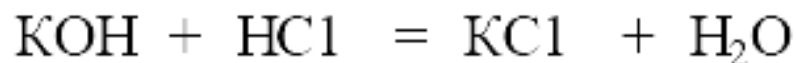
Кривая титрования – графическое изображение зависимости изменения концентрации $c(X)$ определяемого вещества X или некоторого связанного с ним свойства системы (раствора) от объема $V(T)$ прибавленного титранта.



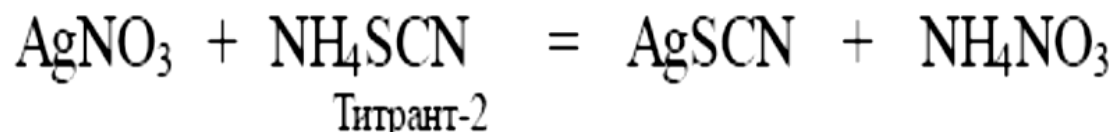
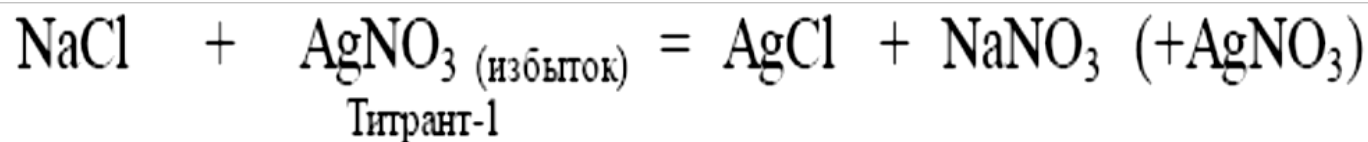
Виды титриметрических определений

по способу титрования

- **прямое** - к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями титрант (рабочий раствор).



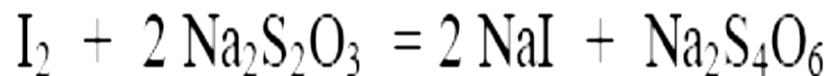
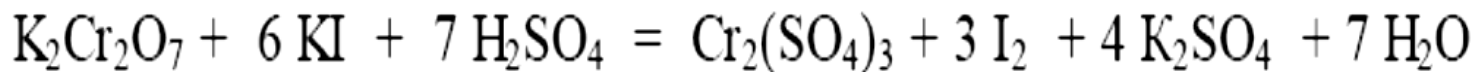
- **обратное (по остатку)** - к определенному объему раствора определяемого компонента приливают точно измеренный объем вспомогательного раствора, взятый в избытке, а избыток не вошедшего в реакцию стандартного раствора оттитровывают стандартным раствором (титрантом).



Виды титриметрических определений

по способу титрования

- **непрямое (заместительное)** - к определяемому веществу добавляют какой-либо реагент, при взаимодействии с которым количественно выделяется продукт реакции, а затем продукт реакции титруют подходящим титрантом.

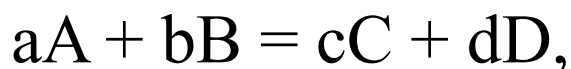


Закон эквивалентности

Все вещества реагируют и образуются в эквивалентных соотношениях.

Эквивалентное соотношение означает одинаковое число моль эквивалентов.

Для химической реакции, записанной в общем виде:



где A, B – реагенты, C, D – продукты,
a,b,c,d – стехиометрические коэффициенты;
справедливо равенство:

$$n(1/z A) = n(1/z B) = n(1/z C) = n(1/z D)$$

- Массовое выражение : $m_1 \mathcal{E}_2 = m_2 \mathcal{E}_1$
- Объемное выражение: $(C_H \cdot V)_A = (C_H \cdot V)_B$

Способы приготовления титрованных растворов:

- по точной навеске исходного вещества
(первичный стандартный раствор)
- с помощью стандартного вещества или
стандартного раствора (вторичный
стандартный раствор)
- с помощью “фиксанала” (первичный
стандартный раствор)

По точной навеске стандартного вещества

(первичный стандартный раствор)

- Зная массу (m) растворенного в воде химически чистого вещества, и объем (V) полученного раствора легко рассчитать концентрацию приготовленного раствора:

Нормальная концентрация — количество эквивалентов данного вещества в 1 литре раствора.

Нормальную концентрацию выражают в моль-эquiv/л или г-эquiv/л

$$C_N = C_N = z \cdot C_M = z \cdot \frac{\nu}{V}$$

По точной навеске стандартного вещества (первичный стандартный раствор)

- **Титр** - это отношение массы растворенного вещества к объему раствора.

$$T_A = \frac{m(A)}{V}; \quad C(1/z A) = \frac{T_A \cdot 1000}{M(1/z A)},$$

Численное значение этой концентрации выражается в г/л, мг/мл, г/мл.

- **Титр рабочего раствора по определяемому веществу** ($T(B/A)$, г/мл) — это отношение массы $m(A)$ определяемого вещества к эквивалентному объему $V(B)$ рабочего раствора

$$T(A/X) = \frac{m(X)}{V(A)}$$

По точной навеске стандартного вещества
(первичный стандартный раствор)

метод пипетирования

- прямое титрование

$$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_z(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}$$

- обратное титрование

$$m_A = \frac{[(c_H \cdot V)_D - (c_H \cdot V)_B] \cdot M_z(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}$$

- заместительное титрование

$$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_z(A)}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}$$

Определение титра раствора с помощью стандартного вещества

(вторичный стандарт или раствор с установленным титром)

МЕТОД ОТДЕЛЬНЫХ НАВЕСОК

- прямое титрование

$$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000}$$

- обратное титрование

$$m_A = \frac{[(c_H \cdot V)_D - (c_H \cdot V)_B] \cdot M_3(A)}{1000}$$

- заместительное титрование

$$m_A = \frac{(c_H \cdot V)_B \cdot M_3(A)}{1000}$$

Приготовление титрованных растворов с помощью “фиксанала”

Фиксанал – раствор или сухое вещество, запаянное в ампулу, с точно известной концентрацией.

Чаще всего в ампуле содержится 0,1 моль (0,1 эквивалента) вещества, то есть столько сколько необходимо для приготовления 0,1 моль/л раствора.

Требования к стандартным веществам:

- Должна иметь кристаллическую структуру и отвечать определенной химической формуле.
- Химический состав вещества должен отвечать формуле.
- Не содержать посторонних примесей больше, чем допустимый предел для веществ квалификации “х. ч.”.
- Способы очистки стандартного вещества от сопутствующих примесей (кристаллизация, экстракция, сублимация и т.д.) должны быть доступными в аналитической лаборатории.

Требования к стандартным веществам:

- Стандартное вещество не должно быть гигроскопическим, но должно сравнительно хорошо растворяться.
- Растворы стандартного вещества не должны изменять свой титр при хранении и контакте с воздухом.
- Стандартное вещество должно иметь как можно больше эквивалентную массу. Чем больше эквивалентная масса вещества, тем больше точность установления титра раствора.

Требования к реакциям в титриметрическом анализе

- Вещества, которые вступают в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (**количественно**)
- Реакция между определяемым веществом и стандартным раствором титранта должна протекать **быстро и практически до конца**
- Посторонние вещества, которые присутствуют в исследуемой пробе и переходят вместе с определяемым веществом в раствор, не должны мешать титрованию определяемого вещества (**специфичность**)
- **т.э. должна фиксироваться** тем или иным способом четко и точно
- Реакции должны протекать по мере возможности **при комнатной t°**
- Титрование **не должно сопровождаться побочными реакциями**, которые искажают результаты анализа

При проведении титриметрического анализа необходимо:

- все процедуры анализа проводить с особой точностью и аккуратностью;
- объем растворов измеряют с точностью до 0,01 – 0,02 мл;
- титрант использовать с точной концентрацией;
- навески веществ берут с точностью до четвертого знака и не менее 0,2 г.

Методы установления конечной точки титрования

- ***Визуальные методы.***

КТТ устанавливают по резкому изменению видимого свойства системы в присутствии индикатора или без него: появление, изменение или исчезновение окраски, образование или растворение осадка.

Индикаторные - в титруемый раствор вносят индикатор

Безиндикаторные - используют окраску титранта или титруемого вещества

- ***Инструментальные методы.***

КТТ устанавливают по изменению физико-химических свойств раствора – флуоресценции, оптической плотности, потенциала, удельной электропроводности и др.

Правила приготовления титрованных растворов и определения их титров

- Исходное вещество, которое используется для приготовления стандартного раствора, должно быть химически чистым.
- Исходное вещество должно легко и быстро реагировать с титрованными веществами.
- Раствор исходного вещества должен храниться длительное время без изменения концентрации.
- Реакции, которые проходят между исходным и определяемым веществом, должны проводиться по мере возможности методами прямого титрования.
- Процесс титрования должен заканчиваться быстро и четко. Конечная точка титрования должна определяться легко и точно.
- Устанавливать титры желательно либо методом отдельных навесок или растворением навески исходного вещества в определенном объеме.

Правила приготовления титрованных растворов и определения их титров

- Для предупреждения погрешностей при титровании необходимо так выбирать объем аликвоты первичного стандарта или навеску стандартного вещества, чтобы объем вторичного стандарта, который пойдет на титрование был **не меньше 20 мл** (бюретка на 25мл) **или 40 мл** (бюретка на 50мл).
- Не следует ограничиваться одним или двумя параллельными определениями. Титрование следует проводить до тех пор пока не будет получено три воспроизводимые результаты.

Правила приготовления титрованных растворов и определения их титров

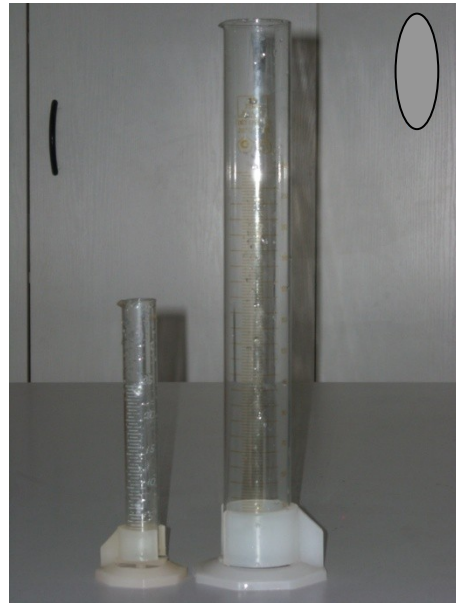
- Приготовленные титрованные растворы должны храниться в условиях, которые исключают поглощение ими влаги воздуха, а также испарение. Титры не должны изменяться при хранении.
- Посуда и измерительные приборы, которые используются в титриметрии, должны быть вымытыми, прокальброванными, подготовленными к титрованию и должны храниться в чистом месте.
- Точность, с которой выполняют титрование, измерение объемов и последующие расчеты, должна соответствовать точности взвешивания.

Правила проведения титрования

1. Следует устанавливать титр стандартного раствора и применять один и тот же раствор в присутствии одного и того же индикатора.
2. Необходимо брать, как правило, не более 1-2 капель индикатора.
3. Всегда следует титровать до одного и того же оттенка окраски раствора, используя для титрования по возможности одинаковые объемы титруемого раствора.
4. Необходимо выбирать такой индикатор, который изменяет свой цвет вблизи точки эквивалентности.

Измерение объемов:

- мензурки
- мерные цилиндры
- мерные колбы
- мерные пипетки (градуированные, Мора)
- бюретки



Измерение массы

- Аналитические весы



Классификация методов титриметрического анализа

В зависимости от характера применяемой химической реакции

- *кисотно-основное титрование;*
- *осадительное титрование или осаждение;*
- *комплексометрическое титрование или комплексометрия;*
- *окислительно-восстановительное титрование или редоксиметрия.*

Классификация методов титриметрического анализа

По применяемым реагентам

- *Алкалиметрия* NaOH , KOH
- *Ацидиметрия* HCl , H_2SO_4
- *Аргентометрия* AgNO_3
- *Роданидометрия* KCNS или NH_4CNS
- *Комплексонометрия* комплексоны
- *Перманганатометрия* KMnO_4
- *Иодометрия* I_2
- *Нитритометрия* NaNO_3
- *Броматометрия* KBrO_3