

## Занятие №7

# «КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ»

### Вопросы к занятию:

1. Какой закон лежит в основе титриметрического анализа? Объемно-аналитические расчеты.
2. Объемный или титриметрический анализ, его сущность и методы.
3. Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в объемном анализе.
4. Правила пользования мерной посудой (мерные колбы, пипетки).
5. Кислотно-основное титрование:
  - титранты в ацидиметрии и алкалиметрии, их стандартизация;
  - фиксирование точки эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы;
  - применение кислотно-основного титрования в практике.

### §1. Введение в количественный анализ

Аналитическая химия – наука, изучающая методы определения состава вещества, а также их структуры. Основным методом аналитической химии является химический анализ, который подразделяется на качественный, количественный и структурный.

Задача качественного анализа состоит в обнаружении в веществах элементов, ионов, молекул и функциональных групп.

Задача количественного анализа заключается в определении количества элементов, ионов, молекул, функциональных групп или веществ. Например, определение в крови количественного содержания ионов железа, натрия, калия или сложных веществ таких как, гемоглобин, белки, холестерин и др.

Большое значение аналитическая химия имеет в фармацевтической, санитарно-гигиенической практике и судебно-медицинской экспертизе.

Методы количественного анализа в свою очередь, в зависимости от решаемых задач подразделяются на химические, физико-химические (инструментальные) и биологические.

В данной теме рассматриваются в основном химические методы, основанные на химических свойствах и реакциях тех или иных веществ.

Различают весовой и объемный анализ. Весовой, называемый также гравиметрическим очень точный метод, но в то же время трудоёмкий и длительный.

Объемный анализ, называемый также титриметрическим, достаточно быстрый, точный и не трудоемкий, поэтому его применяют намного чаще.

В свою очередь титриметрический анализ в зависимости от типа реакции подразделяется на методы: а) кислотно-основной; б) окислительно-восстановительный; в) осаждения; г) комплексообразования.

### *§2. Теоретические основы титриметрического метода анализа*

Титриметрический анализ основан на измерении количества реактива, затраченного на реакцию с определяемым веществом, и заключается в точном определении объема раствора химического реагента, необходимого при данном анализе. Точность определения объема раствора достигается с помощью технического приема, называемого титрованием.

**Титрование** – постепенное прибавление титрованного раствора к исследуемому раствору. **Титрованный раствор** или стандартный это раствор, с точно известной концентрацией. Такой раствор называется **титрантом**.

В процессе титрования наступает момент завершения реакции между титрантом и анализируемым веществом, называемый **точкой эквивалентности**. В данный момент количество реагирующих веществ в смеси становится эквивалентным, что отмечается величиной объёма рабочего раствора, пошедшего на титрование.

Поэтому для расчета количества вещества можно использовать закон эквивалентности, т. е. отношение:

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2} \quad (1)$$

Отношение  $\frac{m}{\mathcal{E}} = n_{\text{экв}}$ , где  $n_{\text{моль-экв}}$  – количество моль-эквивалентов реагирующих веществ, это значит, что в точке эквивалентности:

$$n_{\text{моль-экв1}} = n_{\text{моль-экв2}} \quad (2)$$

В то же время  $n$  можно рассчитать исходя из формулы:

$$C_N = \frac{n_{\text{моль-экв}}}{V}$$

где  $C_N$  – молярная концентрация эквивалента и тогда:

$$n_{\text{моль-экв}} = C_N \cdot V \quad (3)$$

Подставляя уравнение (3) в уравнение (2) получаем основную формулу расчёта в объёмном анализе, т. е.

$$C_{N1} \times V_1 = C_{N2} \times V_2 \quad (4)$$

Часто  $C_N$  заменяют на  $N$  (нормальность) и в этом случае приведенная формула в упрощённом виде будет выглядеть следующим образом:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad (5)$$

Для расчётов часто применяют также величину, называемую титром.

**Титр** – это количество граммов растворенного вещества в 1мл раствора, обозначаемый буквой  $T$  с индексом справа внизу, указывающим название растворенного рабочего вещества. Например,  $T_{\text{HCl}}$  или  $T_{\text{KMnO}_4}$ . Титр рассчитывают по следующим формулам:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} \quad \text{или} \quad T = \frac{m}{V} \quad (\text{г/мл}) \quad (6)$$

В некоторых случаях удобно выражать титр не в граммах рабочего вещества, а в граммах определяемого вещества, реагирующего с 1 мл рабочего раствора. Такой титр называют титром по определяемому веществу.

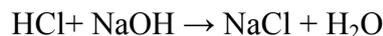
Например,  $T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,00562$  г/мл, это означает, что 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  окисляет 0,00562г железа.

В титриметрическом методе анализа применяют в зависимости от задач, три способа титрования: прямое, заместительное и обратное.

**Прямое титрование** заключается в постепенном добавлении титранта к анализируемому раствору до достижения точки эквивалентности по следующему уравнению:

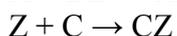
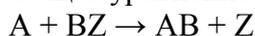


например:



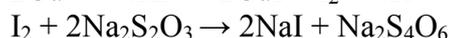
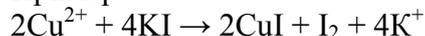
**Заместительное (косвенное) титрование** заключается в том, что к определённому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию, один из продуктов взаимодействия затем оттитровывается рабочим раствором-титрантом.

Общее уравнение



титрант

Пример:



титрант

**Обратное титрование** заключается в добавлении к анализируемому веществу точно известного избытка титранта (1), остаток которого после реакции оттитровывают с помощью титранта (2).



(титрант 1)

в избытке



Избыток титрант 2

титранта 1



Титрант 1

избыток



оставшийся

избыток

титрант 2

По каждому способу титрования проводятся необходимые расчёты. К реакциям в объёмном анализе предъявляются определённые требования.

1. Реакции должны быть практически необратимыми.

2. Реакция должна протекать в строгом соответствии с уравнением химической реакции без побочных продуктов

3. Реакция должна протекать достаточно быстро.

4. Должна быть чёткая фиксация конца титрования, т.е. точки эквивалентности.

Выбор способа фиксирования решается применительно к конкретным условиям.

В объёмном анализе необходимо знать точную концентрацию и объёмы растворов реагирующих веществ. Для измерения объёмов жидкости с точностью до  $0,01 - 0,03 \text{ см}^3$  используется специально мерная посуда: мерные колбы, бюретки, пипетки, мерные цилиндры, мензурки и др. (рисунок 9.1).



Для точного измерения объёма соблюдают некоторые правила:

1. Глаз экспериментатора должен находиться на одном уровне с мениском измеряемой жидкости.
2. Объём прозрачных жидкостей отмеряют по нижнему мениску. Объём интенсивно окрашенных жидкостей – по внешнему мениску.

Мерные колбы (4) предназначены для приготовления растворов титранта, первичных стандартов, анализируемых проб. Мерные колбы бывают различной вместимости (от 2000см<sup>3</sup> до 25см<sup>3</sup>) На узком и длинном горлышке колбы имеется метка, а на широкой части указан номинальный объём.

Пипетки (3) предназначены для отмеривания и переноса заданного объёма раствора из одного сосуда в другой. Различают пипетки Мора (1), рассчитанные на один объём, обозначаемый меткой на узкой части и градуированные пипетки (2). Для заполнения пипетки нижний конец её опускают в раствор почти до дна, с помощью резиновой груши заполняют раствор выше метки, затем плотно закрывают верхнее отверстие указательным пальцем. Держа пипетку вертикально, осторожно ослабляют давление пальца и дают избытку раствора стекать по каплям, чтобы мениск установился точно против метки. Вновь плотно закрыв пипетку пальцем, осторожно перенести в приготовленный сосуд и, открыв отверстие, дают жидкости медленно вытекать, наблюдая за тем, чтобы отверстие пипетки не касалось раствора в сосуде. Оставшиеся капли раствора в кончике пипетки выдувать запрещается, так как объём этих капель учтен при калибровке.

Бюретки (1,2) предназначены для измерения объёма вытекающей из них жидкости. Обычные лабораторные бюретки представляют собой стеклянные градуированные цилиндрические трубки, снабжённые затвором. В качестве затворов чаще всего используется стеклянный кран или резиновая трубка с затвором шарикового типа, с металлическим зажимом.

Для проведения титрования бюретки устанавливают в штативе строго вертикально, заполняют титрантом с помощью воронки выше нулевой отметки. Затем освобождают кончик бюретки от пузырьков воздуха, слегка приподнимая резиновую трубку и надавливая на неё в месте расположения стеклянного шарика. После этого снимают воронку и устанавливают уровень раствора на нулевой отметке. Титровать из бюретки необходимо медленно при постоянном перемешивании раствора в колбе для титрования, чтобы выяснить, на какой капле титранта наступает конец титрования, после чего отмечают по бюретке объём раствора, пошедшего на титрование исследуемого вещества.

Перед работой любую мерную посуду тщательно моют сначала хромовой смесью или раствором (0,1н) хлороводородной кислоты, после этого ополаскивают дистиллированной водой. В мерной посуде нельзя нагревать жидкости и наливать горячие растворы.

### §3. Кисотно-основное титрование

Метод кислотно-основного титрования широко применяется в клинических анализах, санитарно-гигиенических и токсикологических исследованиях, в фармации, при анализе лекарственных препаратов, и т.д.

В основе кислотно-основного метода титрования лежат реакции между кислотами и основаниями, поэтому этот метод подразделяется в свою очередь на **ацидиметрический** и **алкалиметрический**.

В ацидиметрии в качестве титрантов применяют 0,01–0,1N растворы сильных кислот (HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) для определения оснований, солей слабых кислот, аминов и их производных. Так как серная кислота гигроскопична, а соляная летуча, то установки точной концентрации этих веществ проводят по стандартным растворам, таких, например, как бура (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O).

Алкалиметрию применяют для определения сильных и слабых кислот (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>COOH), а так же фенолов и солей слабых оснований, например, хлорида аммония NH<sub>4</sub>Cl. Титрантами в данном случае являются 0,01–0,1N растворы сильных оснований (NaOH, KOH). Стандартным титрантом в данном случае является раствор щавелевой кислоты – H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

В основе метода кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации, сущность которой заключается в следующем уравнении:



При этом ионы водорода H<sup>+</sup> кислоты связываются ионами OH<sup>-</sup> оснований, т.е. при титровании (прибавления малых порций из бюретки) кислоты к щелочи происходит постепенное уменьшение ионов H<sup>+</sup>, а ионы OH<sup>-</sup> увеличиваются. Таким образом, уменьшение концентрации кислоты можно судить по изменению концентрации ионов водорода. В точке эквивалентности, т.е. в конце титрования, концентрация ионов водорода [H<sup>+</sup>] практически должна быть равна концентрации ионов гидроксила [OH<sup>-</sup>]. Как показали исследования, величина концентрации ионов водорода, в данном случае, равна 10<sup>-7</sup> г-ион/л

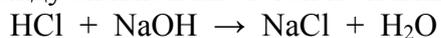
На практике вместо концентрации водородных ионов используют понятие «водородный показатель», обозначаемый – рН и равный отрицательному десятичному логарифму из концентрации водородных ионов, т.е.  $pH = -\lg[H^+]$ .

Значит, если [H<sup>+</sup>] = 10<sup>-7</sup> г-ион/л, то  $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ . Такое значение рН обозначает нейтральную среду. Это значит, что в этом случае и [OH<sup>-</sup>] = 10<sup>-7</sup>, а рОН = 7. Таким образом в нейтральной среде сумма рН + рОН = 14.

При рН > 7 среда раствора будет щелочной, при рН < 7 кислой. Величина рН в точке эквивалентности зависит от природы вступающих в реакцию нейтрализации кислоты или основания.

Различают четыре типа кислотно-основных реакций, в результате которых образуется соль и вода.

1) Реакция между сильной кислотой и сильным основанием:



В ионном виде:

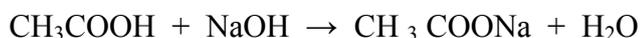


Сокращённое ионное уравнение:

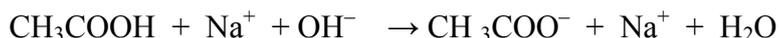


В точке эквивалентности будет нейтральная среда и  $\text{pH} = 7$ . Соль  $\text{NaCl}$  не подвергается гидролизу и реакция необратима.

2) Реакция между слабой кислотой и сильным основанием:



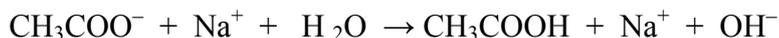
В ионном уравнении не диссоциирует слабая уксусная кислота, так как в растворе присутствуют сильные электролиты - основание и соль.



И сокращенное уравнение показывает, что в точке эквивалентности образуется избыток  $\text{OH}^-$  ионов, т.е.  $\text{pH} > 7$ .

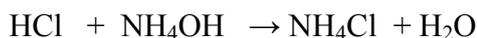


Кроме того, происходит гидролиз соли  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , что еще увеличивает число  $\text{OH}^-$  ионов. Гидролиз идет по следующему уравнению:



т.е. идет обратимый процесс.

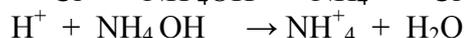
3) Реакция между сильной кислотой и слабым основанием:



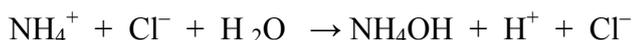
Гидроксид аммония

Слабое основание

в ионном виде:  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

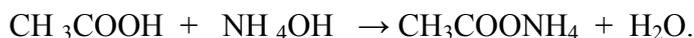


Эта реакция так же обратима, т.к. соль  $\text{NH}_4\text{Cl}$  подвергается гидролизу по уравнению:



В точке эквивалентности реакция среды будет кислой, т.е.  $\text{pH} < 7$

4) Реакция между слабой кислотой и слабым основанием:

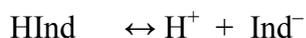


При данной реакции изменение  $\text{pH}$  происходит очень медленно и момент эквивалентности определить невозможно и поэтому такие реакции не имеют для объемного анализа значения.

Фиксирование точки эквивалентности по изменению  $\text{pH}$  в процессе титрования проводят с помощью кислотно-основных индикаторов.

**Кислотно-основные индикаторы** – это сложные органические вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от  $\text{pH}$  среды. Они являются либо слабыми кислотами  $\text{HInd}$ , либо слабыми основаниями –  $\text{IndOH}$ .

В водных растворах кислотные индикаторы диссоциируют по схеме :



Заряженные частицы  $\text{Ind}^-$  – сложные органические ионы имеющие окраску, отличающуюся от окраски молекулярной, неионизированной формы.

Если к водному раствору  $\text{HInd}$  добавить немного  $\text{NaOH}$ , то гидроксидные ионы  $\text{OH}^-$  будут соединяться с ионами  $\text{H}^+$ , образуя  $\text{H}_2\text{O}$ . Вследствие принципа Ле-Шателье равновесие диссоциации индикатора сдвигается вправо и раствор меняет окраску на окраску свободных ионов  $\text{Ind}^-$ .

Если к тому же раствору прибавить  $\text{HCl}$ , то есть  $\text{H}^+$ , то равновесие сдвинется в сторону образования  $\text{HInd}$  и появится окраска недиссоциированных молекул. Известны одноцветные и двухцветные индикаторы. К одноцветным относится фенолфталеин, который в кислой и нейтральной среде – бесцветный, а в щелочной среде – малиновый цвет.

К двухцветным индикаторам относится метиловый оранжевый. В кислой среде этот индикатор имеет розовую окраску, в щелочной и нейтральной среде – жёлтую.

Каждый индикатор имеет определённый интервал перехода окраски, представляющий собой тот промежуток между двумя значениями  $\text{pH}$ , в котором изменяется окраска. Величина интервала перехода –  $\Delta\text{pH}$ , обычно не превышает двух единиц. Так у фенолфталеина  $\Delta\text{pH} = 8 - 10$ , а у метилоранжа  $\Delta\text{pH} = 3.1 - 4.4$ .

Среднее значение  $\text{pH}$  в интервале перехода окраски называется точкой перехода индикатора или показателем титрования. На практике, при титровании, показатель титрования есть конец реакции между кислотой и основанием. Значит точка перехода индикатора – есть точка конца титрования. Значения  $\text{pH}$  для различных индикаторов представлено в таблице 1.

Таблица 1.

Значения  $\text{pH}$  для различных индикаторов

№	Название индикатора	интервал перехода	Окраска			Показатель титр-я $\text{pH}$
			кислая	щелочная	нейтральная	
1.	фенолфталеин	8,0-10,0	бесцветный	малиновый	бесцветный	9,00
2.	метиловый оранжевый	3,1-4,4	розовый	желтый	оранжевый	3,75
3.	метиловый красный	4,4-6,2	красный	желтый	желтый	5,00
4.	нейтральный красный	6,8-8,0	красный	желтый		7,4
5.	лакмус	5,0-8,0	красный	синий		

#### *§4. Кривые титрования. Выбор индикатора*

Для того чтобы наиболее точно зафиксировать точку эквивалентности титрования, необходимо выбрать такой индикатор, который резко меняет свою окраску при значении  $\text{pH}$ , максимально близком к эквивалентной точке. Изменение  $\text{pH}$  при нейтрализации различных по степени диссоциации кислот и оснований обычно изображают графически. Такие графики постепенного изменения  $\text{pH}$  при кислотно-основном титровании называют **кривыми нейтрализации**, или **кривыми титрования** кислотно – основного метода. По таким кривым можно выбрать нужный индикатор. В качестве титрантов в кислотно – основном методе обычно применяют сильные кислоты или сильные основания, поэтому здесь возможны следующие 3 случая:

- 1) титрование сильной кислоты сильным основанием (и наоборот),
- 2) титрование слабой кислоты сильным основанием,
- 3) титрование слабого основания слабой кислотой.

Рассмотрим ход кривой титрования более подробно на примере (1), **при нейтрализации сильной кислоты сильным основанием**. Предположим, что мы титруем раствор HCl 0,1 н концентрации раствором NaOH той же концентрации. Сильные основания и сильные кислоты практически полностью диссоциированы на ионы, поэтому концентрацию ионов  $[H^+]$  можно принять численно равной общей концентрации кислоты. Таким образом, до начала реакции нейтрализации раствор HCl будет иметь концентрацию ионов  $[H^+] = 10^{-1}$  г-ион/л, а  $pH = 1$ . После нейтрализации 90% кислоты, ее осталось 10% от первоначального количества. Следовательно, количество кислоты уменьшилось в 10 раз. Для упрощения вычисления мы пренебрегаем увеличением общего объема раствора.

При уменьшении общей концентрации кислоты в 10 раз, во столько же раз уменьшится концентрация ионов водорода, т.е.  $[H^+] = 10^{-2}$ , а  $pH = 2$ .

После нейтрализации 99% кислоты общая ее концентрация уменьшилась в 100 раз по сравнению с первоначальной концентрацией. Следовательно, концентрация ионов водорода  $[H^+] = 0,001 = 10^{-3}$ , в этом случае  $pH = 3$ . После нейтрализации 99,9% кислоты  $[H^+] = 0,0001 = 10^{-4}$ ,  $pH = 4$ . Когда же будет нейтрализована вся кислота (100%), в растворе будет содержаться только соль NaCl, не подвергающаяся гидролизу. Концентрация  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  при этом одинаковы, а  $pH = 7$  и точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности (таблица 2).

Если и далее приливать щелочь к титруемому раствору, концентрация ионов  $[OH^-]$  будет увеличиваться в том же порядке, как шло уменьшение ионов  $H^+$ . При добавлении 1% избытка щелочи концентрация ионов будет  $[OH^-] = 10^{-3}$  моль/л, а  $[H^+] = 10^{-11}$  моль/л, значит  $pH = 11$ . При добавлении 10% избытка NaOH концентрация ионов  $[OH^-] = 10^{-2}$  моль/л, в этом случае  $[H^+] = 10^{-12}$  моль/л и  $pH = 12$ .

Если добавить 100% избытка щелочи, то концентрация ионов гидроксила в растворе будет равна  $10^{-1}$  моль/л,  $[H^+] = 10^{-13}$  моль/л, а  $pH = 13$ .

Таким образом, при нейтрализации 99,9% кислоты pH изменяется всего на три единицы от 1,0 до 4,0, а переход от 0,1% избытка кислоты к 0,1% избытку щелочи изменяет pH раствора от 4,0 до 10,0. В конце титрования 1–2 капли щелочи снижают концентрацию  $[H^+]$  в растворе от  $10^{-4}$  до  $10^{-10}$ , т.е. в миллион раз. Такое резкое изменение величины pH вблизи эквивалентной точки, т.е. в конце титрования называется **скачком титрования**, при этом резко меняется окраска индикатора. Это говорит о том, что при выборе индикатора нужно руководствоваться не столько величиной pH в точке эквивалентности, сколько интервалом перехода окраски индикатора. В рассмотренном выше случае можно использовать любой кислотно-основной индикатор, интервал перехода окраски которого лежит в пределах значений pH от 4 до 10. В данном интервале для фиксирования точки эквивалентности можно использовать и фенолфталеин и метилоранж (таблица 2).

Таблица 2

Результаты титрования сильной кислоты сильным основанием

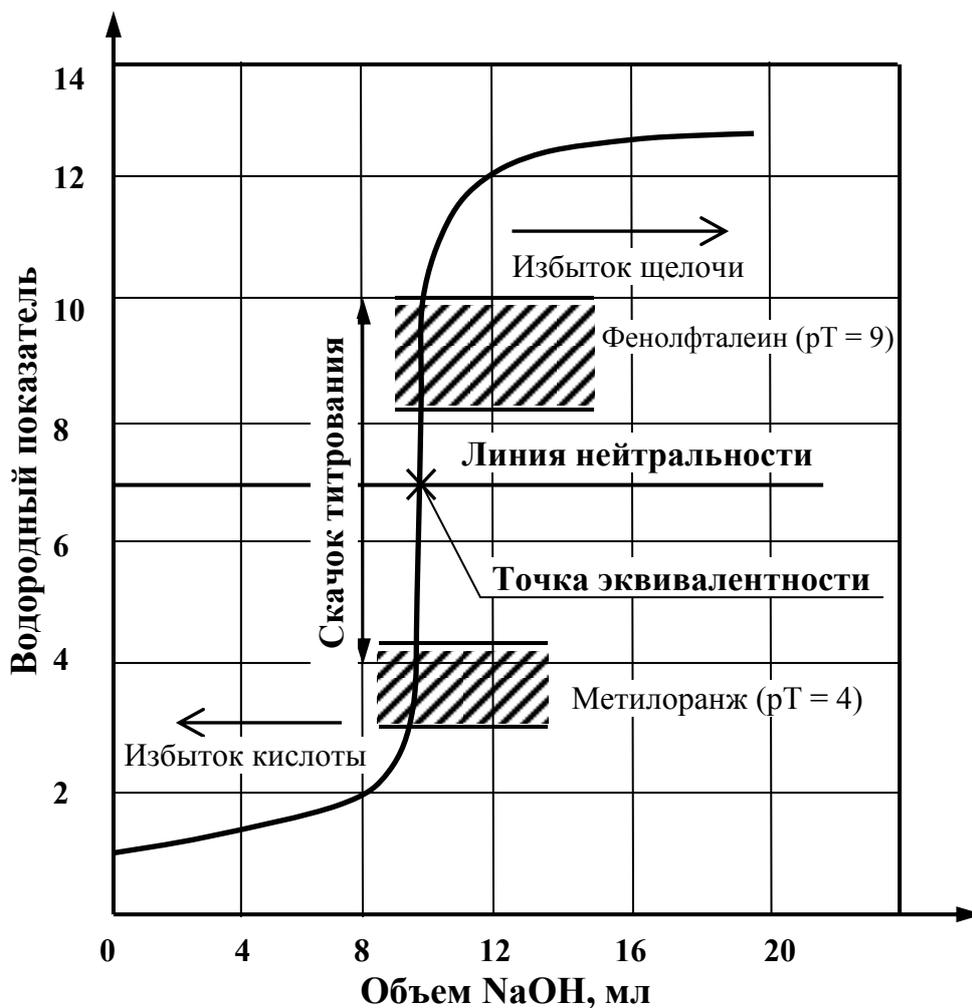
Изменение $[H^+]$ и pH при нейтрализации 0,1н. раствора сильной кислоты			
Ход нейтрализации	$H^+$	pH	Примечания
Нейтрализовано кислоты, %			
0,0	10	1,0	
90,0	10	2,0	
90,0	10	3,0	

99,9	10	4,0	
100,0	10	7,0	Раствор нейтральный. Точка эквивалентности
Прибавлен избыток щелочи, %			
0,1	10	10,0	
1,0	10	11,0	
10,0	10	12,0	
100,0	10	13,0	

Изменение рН раствора от количества прибавленного раствора сильного основания к сильной кислоте можно выразить графически. На кривой титрования (рис.2) четко видно, что рН раствора в процессе титрования изменяется с разной скоростью.

Рисунок 2

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием.



В начале титрования при добавлении щелочи от 0 до 99,9 % рН медленно изменяется всего на 3,3 единицы. При дальнейшем прибавлении щелочи около 100,1% рН резко меняется на 5,6 единицы. Такое резкое изменение рН вблизи точки эквивалентности и есть скачок титрования. Дальнейшее изменение рН происходит медленно. Точка

эквивалентности на рисунке совпадает с точкой нейтральности, т.е. находится при  $\text{pH} = 7$ . Скачок титрования в данном случае не зависит от концентрации сильной кислоты и щелочи.