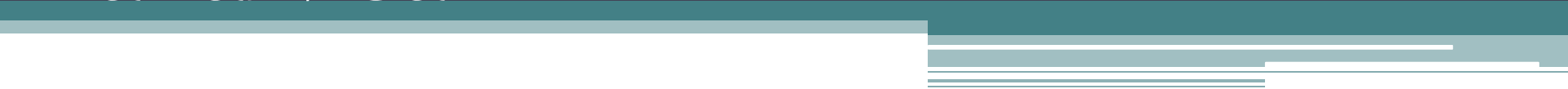


Титриметрические методы анализа

A series of horizontal lines in teal and light blue colors, with varying lengths and thicknesses, extending from the left edge of the slide towards the right, positioned below the title.

Основные понятия титриметрических методов анализа

- **Титриметрический, или объемный, анализ** — метод количественного анализа, основанный на измерении объема (или массы) реагента Т, затраченного на реакцию с определяемым веществом Х.
- **Титрование** — процесс определения вещества Х постепенным прибавлением небольших количеств вещества Т, при котором каким-нибудь способом обеспечивают обнаружение точки (момента), когда все вещество Х прореагировало. Титрование позволяет найти количество вещества Х по известному количеству вещества Т, прибавленного до этой точки (момента), с учетом того, что соотношение, в котором реагируют Х и Т, известно из стехиометрии или как-то иначе.

- **Титрант** — раствор, содержащий активный реагент Т, с помощью которого проводят титрование.
- **Аликвотная доля (аликвота)** — это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Часто она отбирается калиброванной пипеткой и ее объем обычно обозначается символом V.
- **Точка эквивалентности (ТЭ)** — такая точка (момент) титрования, в которой количество прибавленного титранта Т эквивалентно количеству титруемого вещества Х.
- **Конечная точка титрования (КТТ)** — точка (момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, его окраска) оказывает заметное (резкое) изменение. КТТ соответствует более или менее ТЭ, но чаще всего не совпадает с ней.

- **Индикатор** — вещество, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или вблизи ее. Резкое видимое изменение индикатора (например, его окраски) соответствует КТТ.
- **Интервал перехода индикатора** — область концентрации ионов водорода, металла или других ионов, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски, флуоресценции или другого свойства визуального индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора. Эту область обычно выражают в виде отрицательного логарифма концентрации. Для окислительно-восстановительного индикатора интервал перехода представляет собой соответствующую область окислительно-восстановительного потенциала.

- **Степень оттитрованности f** — отношение объема $V(T)$ добавленного титранта к объему $V(TЭ)$ титранта, соответствующему ТЭ:
$$f = V(T)/V(TЭ).$$

Другими словами, степень оттитрованности раствора — это отношение количества оттитрованного вещества к его исходному количеству в анализируемом растворе.

- **Уровень титрования** — это порядок (10^{-x}) концентрации используемого раствора титранта.
- **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 T .

Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

1. Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению.
2. Побочные реакции должны быть исключены.
3. Реакция должна протекать количественно, т. е. практически до конца. Равновесие в системе должно быть полностью смещено в сторону продуктов реакции. Степень превращения исходных веществ в продукты реакции в ТЭ должна быть не менее 99,90—99,99%. Константа равновесия должна быть достаточно большой.
4. Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось практически мгновенно. Иногда для ускорения достижения равновесия растворы нагревают или же вводят в них катализаторы.
5. Реакция должна позволять точно и удобно определять КТТ вблизи ТЭ.

Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе

- **Первичное стандартное вещество (первичный стандарт)** — вещество высокой чистоты, которое применяется для установления концентрации титранта — для стандартизации титранта, в основе чего лежит стехиометричность их взаимодействия, или может быть само использовано для приготовления раствора титранта с точно известной концентрацией.
- **Вторичное стандартное вещество (вторичный стандарт)** — вещество, используемое для стандартизации; содержание активного компонента в нем находят с помощью первичного стандарта.

- **Стандартный раствор** — это раствор, имеющий известную концентрацию активного вещества.
- **Первичный стандартный раствор** — приготовленный из первичного стандартного вещества стандартный раствор, концентрация которого известна по массе этого вещества в определенном объеме (или массе) раствора.
- **Вторичный стандартный раствор** — это раствор, концентрация которого установлена стандартизацией или приготовленный по известной массе вторичного стандартного вещества.
- **Стандартизация** — это процесс нахождения концентрации активного реагента в растворе (чаще всего путем титрования его стандартным раствором).

Классификация методов титриметрического анализа

Классификация титриметрических методов основанная на различных типах используемых реакций.

- **Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)** — титрование, основанное на реакции переноса протонов от одной реагирующей частицы к другой в растворе. Различают ацидиметрию и алкалиметрию.
- **Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)** — титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) к акцептору (окислителю).
- **Осадительное титрование** — такое титрование, когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом выделяется из раствора в виде осадка.
- **Комплексиметрическое титрование** — титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабодиссоциирующий растворимый комплекс.

Виды титрования, применяемые в титриметрическом анализе

Прямое титрование — это такое титрование, когда определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором титранта или наоборот.

$$n(\frac{1}{2} X) = n(\frac{1}{2} T),$$

$$c(\frac{1}{2} X)V(X) = c(\frac{1}{2} T)V(T),$$

$$c(\frac{1}{2} X) = c(\frac{1}{2} T)V(T)/V(X), \quad T(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)/1000,$$

$$m(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)V_{\kappa} = T(X)V'_{\kappa},$$

Обратное титрование (титрование по остатку) — титрование не прореагировавшего вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

$$n(\frac{1}{2} T_1) = n(\frac{1}{2} X) + n(\frac{1}{2} T_2),$$

$$c(\frac{1}{2} T_1) V(T_1) = c(\frac{1}{2} X) V(X) + c(\frac{1}{2} T_2) V(T_2),$$

$$c(\frac{1}{2} X) = [c(\frac{1}{2} T_1) V(T_1) - c(\frac{1}{2} T_2) V(T_2)] / V(X).$$

Косвенное титрование (заместительное титрование) — титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно, а определяется косвенно в результате использования стехиометрически протекающей реакции с образованием другого вещества, реагирующего с титрантом.

$$n(\frac{1}{2} X) = n(\frac{1}{2} B) = n(\frac{1}{2} T),$$

$$c(\frac{1}{2} X)V(X) = c(\frac{1}{2} T)V(T),$$

$$c(\frac{1}{2} X) = c(\frac{1}{2} T)V(T)/V(X), \quad T(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)/1000,$$

$$m(X) = c(\frac{1}{2} X)M(\frac{1}{2} X)V_k = T(X)V'_k,$$

Методы установления конечной точки титрования

Существуют две группы методов фиксирования КТТ:

- визуальные
- инструментальные.

Визуальные методы

За ходом реакции следят визуально, наблюдая изменение окраски (или другого свойства) специально внесенного индикатора при нейтрализации, окислении-восстановлении, осаждении или комплексообразовании.

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

- ***В индикаторных визуальных методах*** в титруемый раствор вносят индикатор. В зависимости от специфики титруемого раствора и титранта применяют различные индикаторы: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, металлохромные, адсорбционные, металлофлуоресцентные, флуоресцентные, хемилюминесцентные, экранирующие, экстракционные.
- ***В безиндикаторных визуальных методах*** используют окраску титранта или титруемого вещества. КТТ определяют по появлению окраски титранта или по исчезновению окраски титруемого вещества.

Инструментальные методы

КТТ устанавливают по изменению физико-химических свойств раствора — флуоресценции, оптической плотности, потенциала, удельной электропроводности, силы тока, радиоактивности и др. Изменение физико-химических свойств фиксируют на различных приборах.

Типовые расчеты в титриметрическом анализе

Способ выражения растворенного вещества в растворе	Определение	Формулы, используемые для расчетов	Единицы измерения
молярная концентрация или молярность $C(A)$; C_M	отношение количества растворенного вещества к объему раствора	$c(A) = n(A)/V(A) = m(A)/M(A)V(A)$,	моль/л
эквивалентная концентрация или нормальность $C(1/zA)$; C_N	отношение числа эквивалентов растворенного вещества к объему раствора	$c(1/z A) = n(1/z A)/V(A) = m(A)/M(1/z A)V(A)$	моль/л
Титр (Т)	Масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 мл раствора	$T(A) = m(A)/V(A) = c(1/z A) M(1/z A)/1000$	г/мл

Метод отдельных навесок

В методе отдельных навесок взвешивают на аналитических весах точную навеску $m(A)$ вещества A , количественно переносят ее в колбу для титрования, растворяют, прибавляя в колбу некоторое количество растворителя, и титруют полученный раствор. При этом объем титруемого раствора можно не измерять.

$$n(\frac{1}{2} A) = n(\frac{1}{2} T). \quad n(\frac{1}{2} A) = m(A)/M(\frac{1}{2} A), \quad n(\frac{1}{2} T) = c(\frac{1}{2} T)V(T),$$

$$c(\frac{1}{2} T)V(T) = m(A)/M(\frac{1}{2} A).$$

$$c(\frac{1}{2} T) = m(A)/M(\frac{1}{2} A)V(T).$$

Метод пипетирования

В методе пипетирования отбирают с помощью калиброванной пипетки аликвоту — точно измеренный объем $V(X)$ анализируемого раствора вещества X с неизвестной молярной концентрацией эквивалента $c(1/z X)$ и титруют аликвоту стандартным раствором титранта с молярной концентрацией эквивалента $c(1/z T)$.

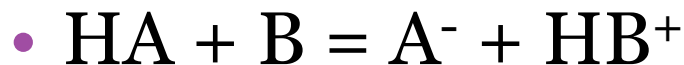
$$c(1/z X) = c(1/z T) V(T) / V(X).$$

$$m(X) = c(1/z X) M(1/z X) V_{\kappa},$$

$$W(X), \% = m(X) \cdot 100\% / m.$$

Кислотно-основное титрование

- Кислотно-основное титрование — это метод определения кислот, оснований, солей, основанный на реакции взаимодействия между протолитами— кислотой HA и основанием B :



- В водных растворах — это реакция нейтрализации



Метод кислотно-основного титрования также называют методом нейтрализации.

Алкалиметрия

1. Рабочим раствором является раствор щелочи NaOH или KOH .
2. Готовят по приблизительной навеске (так как щелочь не отвечает требованиям, предъявляемым к веществам)
3. Исходным веществом для установки титра рабочего раствора щелочи может служить щавелевая кислота ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или янтарная кислота ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$). (Часто в лабораторной практике в качестве исходного раствора употребляют 0,1 н. раствор кислоты, приготовленный из фиксанала.)

Ацидиметрия

1. Рабочим раствором является раствор сильной кислоты (обычно HCl или H_2SO_4).
2. Готовят по приблизительной навеске (H_2SO_4 гигроскопична)
3. Исходным веществом для установки титра раствора кислоты служит бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или карбонат натрия безводный (Na_2CO_3), (В некоторых случаях рабочий раствор кислоты готовят из фиксанала.)

Индикаторы кислотно-основного титрования

- Индикатор — это вещество, которое проявляет видимое изменение в точке эквивалентности или вблизи ее.
- Кислотно-основной индикатор сам является кислотой или основанием и при кислотно-основном титровании изменяет свою окраску в ТЭ или вблизи ее.
- При визуальном индикаторном методе фиксации КТТ в кислотно-основном титровании прибавление титранта к титруемому раствору прекращают, когда резко меняется окраска раствора вследствие изменения цвета индикатора, введенного в титруемый раствор.

Требования, предъявляемые к КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМ ИНДИКАТОРАМ

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

Теория кислотно-основных индикаторов.

- Кислотно-основные индикаторы в кислых и щелочных растворах имеют различную окраску.
- Для объяснения природы изменения окраски индикаторов при изменении рН раствора предложены различные теории, наиболее известными из которых являются:
 1. Ионная
 2. Хромофорная
 3. Ионно-хромофорная.

Ионная теория индикаторов

- Изменение окраски индикатора наступает при изменении рН раствора:



- Если $\text{pH} < (\text{pK}_{\text{Ind}} - 1)$, то цвет обусловлен кислотной формой
- При $\text{pH} > (\text{pK}_{\text{Ind}} + 1)$ – щелочной формой.
- Переход окраски в определенном интервале рН.

Недостатки ионной теории

1. Она констатирует различие окрасок кислой и основной форм, но не объясняет природы наличия и изменения самой окраски.
2. Она не связывает окраску индикаторов с их строением.
3. Согласно ионной теории, переход одной формы индикатора в другую должен происходить как ионная реакция. Однако в целом ряде случаев кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску не мгновенно, а во времени, что не укладывается в рамки ионной теории.

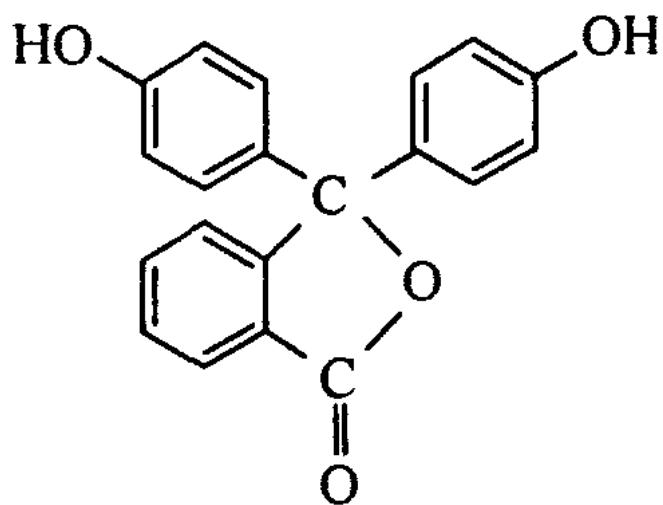
Хромофорная теория индикаторов

Наличие окраски кислотно-основных индикаторов, являющихся органическими соединениями, обусловлено присутствием в молекулах индикаторов хромофорных групп, или хромофоров. В роли хромофорных групп могут выступать такие группировки атомов и связей, как:

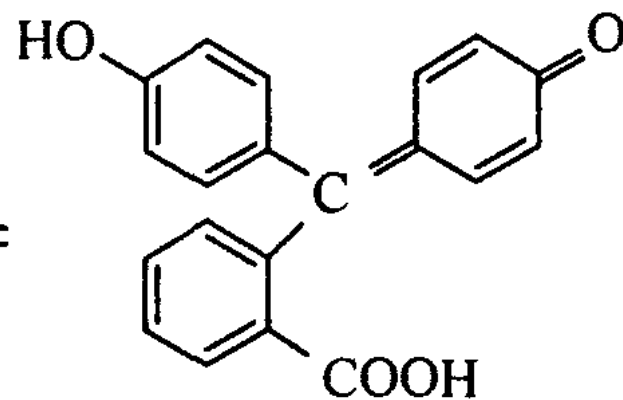
$=C=S$, $—N=N$, $—N=O$, хиноидные структуры и некоторые другие.

Светопоглощение хромофоров изменяется в присутствии в молекуле ауксохромных групп (амино-, гидрокси-, метоксигруппы и др.), которые сами по себе не придают окраску молекуле органического соединения, но влияют на свойства хромофоров (изменяют оттенок или интенсивность окраски).

Фенолфталеин

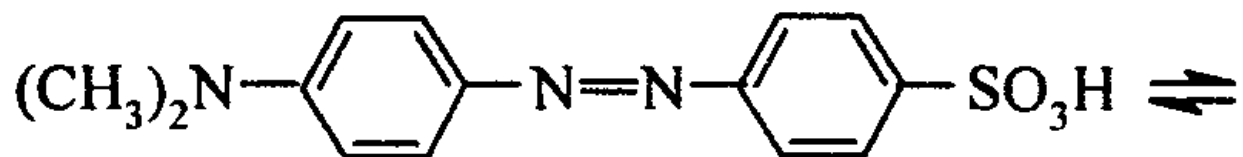


бесцветная форма I

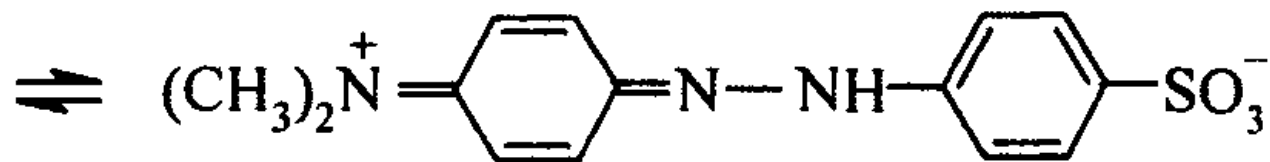


красно-фиолетовая форма II

Метилловый оранж



желтая форма I



красная форма II

Недостатки хромофорной теории

1. Она не объясняет, почему таутомерные превращения и изменение окраски индикатора происходят при изменении рН раствора.
2. Во многих случаях (хотя и не всегда) изменение окраски индикатора происходит мгновенно, по типу ионных реакций, что не укладывается в рамки хромофорной теории.
3. Хромофорная теория не поддается количественной трактовке.

Ионно-хромофорная теория

- Кисотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты и основания, причем нейтральная молекула индикатора и ее ионизированная форма содержат разные хромофорные группы. Молекулы индикатора в водном растворе способны либо отдавать ионы водорода (индикатор — слабая кислота), либо принимать их (индикатор — слабое основание), подвергаясь при этом таутомерным превращениям.
- Пусть индикатор представляет собой слабую одноосновную кислоту Hind . В соответствии с ионно-хромофорной теорией в водном растворе индикатора устанавливается равновесие:



Схема превращения фенолфталеина

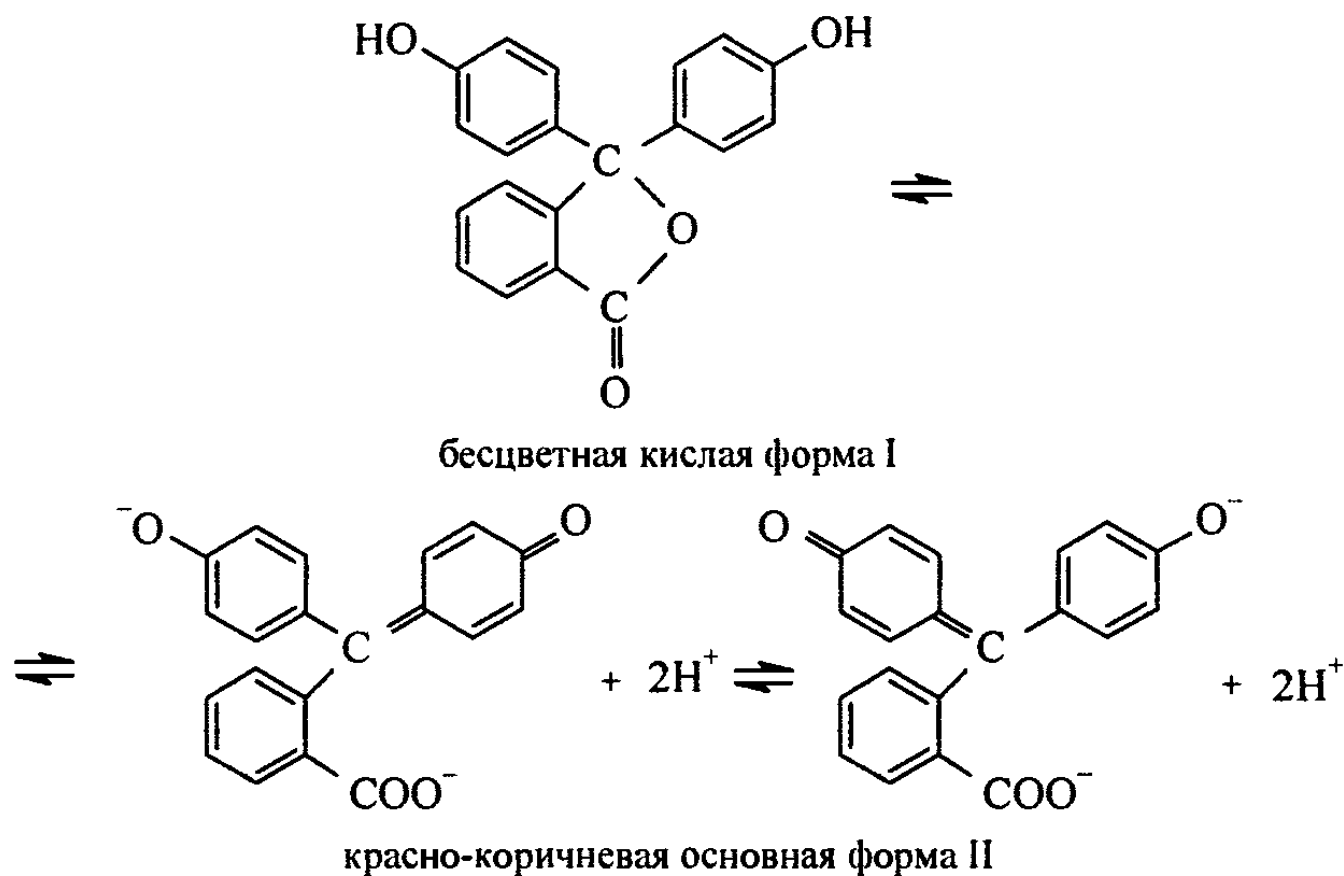
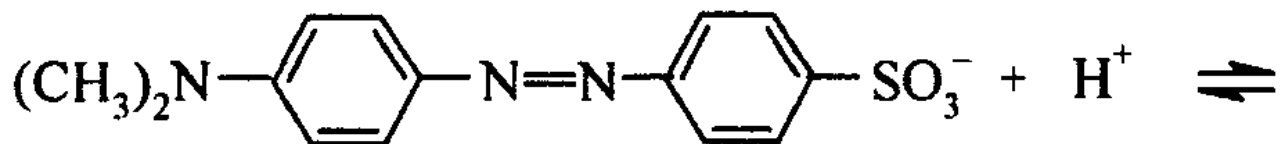
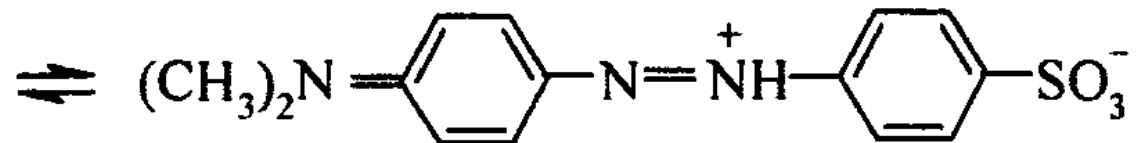
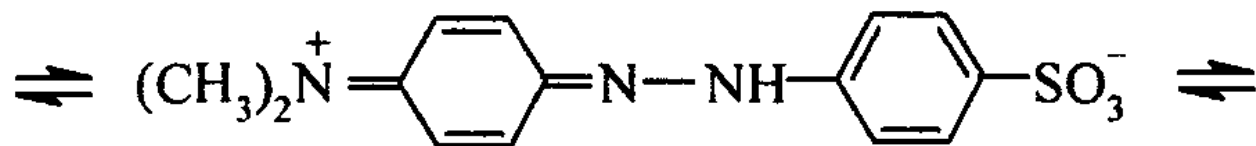


Схема превращения метилового оранжевого



желтая основная форма I



равновесная смесь кислых красных форм II

Интервал перехода окраски индикатора

Область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски визуального индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора.

Классификация кислотно-основных индикаторов по строению

- Индикаторы группы азосоединений (азоиндикаторы). В структуре молекул этих соединений имеется хромофорная азогруппа. (Метилового оранжевого, ализариновый желтый, метиловый желтый, метиловый красный тропеолины).
- Трифенилметановые индикаторы — это производные трифенилметана, имеющие различные заместители в ароматических ядрах (фенолфталеины, сульфофталеины, анилинсульфофталеины, бензеины, собственно трифенилметановые красители).
- Нитроиндикаторы представляют собой ароматические нитропроизводные, например пара-нитрофенол.
- Индикаторы других структурных типов. Эта группа включает все остальные индикаторы различного строения, не относящиеся к вышеописанным, например лакмус, оксиновый синий, нейтральный красный, индофенолы, производные фенил гидразина, экстракты растений.

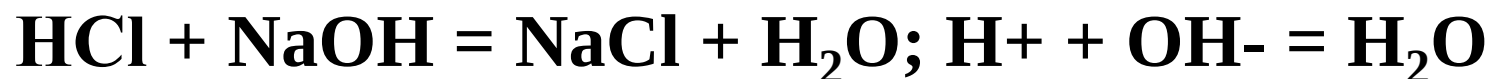
- Классификация по способу применения:
 1. Внутренние индикаторы добавляются непосредственно в титруемый раствор.
Внешние индикаторы находятся вне титруемого раствора.
 2. Примером может служить лакмусовая бумага (красная, нейтральная, синяя).
- Классификация по составу индикаторов:
 1. Индивидуальные индикаторы состоят из одного соединения.
 2. Смешанные индикаторы представляют собой смесь двух индикаторов или индикатора и красителя.
- Классификация индикаторов по цветности:
 1. Одноцветный индикатор — это такой индикатор, который окрашен только по одной стороне своего интервала перехода и бесцветен с другой или же имеет большую или меньшую интенсивность одной и той же окраски на одной из сторон своего интервала перехода.
 2. Двухцветный индикатор — это индикатор, который имеет две раз- окраски — по одной по каждой стороне своего интервала перехода.

Реакции кислотно-основного титрования

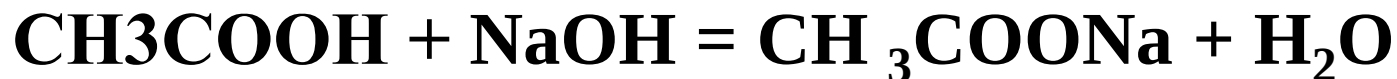
Кислотно-основное титрование сопровождается изменением рН. В зависимости от реагентов, будет выбираться индикатор и фиксироваться точка эквивалентности. Реакция среды в точке эквивалентности определяется природой взаимодействующих кислот и оснований.

Реакции кислотно-основного титрования

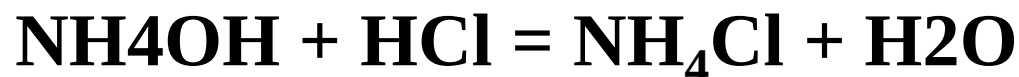
1. Титрование сильной кислоты сильной щелочью и наоборот:



2. Титрование слабой кислоты сильной щелочью:



3. Титрование слабого основания сильной кислотой:



Кривые кислотно-основного титрования

Кривые кислотно-основного титрования графически отображают зависимость изменения рН титруемого раствора от объема прибавленного титранта или от степени оттитрованности $f = V(T)/V$, где $V(T)$ и V — соответственно объем прибавленного титранта в данный момент и в ТЭ

Титрование сильной кислоты сильным основанием

Расчет pH до ТЭ

$$\text{pH} = -\lg c(\text{X}).$$

$$c(\text{X}) = [c'(\text{X})V(\text{X}) - c'(\text{T})V(\text{T})] / [V(\text{X}) + V(\text{T})],$$

$$\text{pH} = -\lg \{ [c'(\text{X})V(\text{X}) - c'(\text{T})V(\text{T})] / [V(\text{X}) + V(\text{T})] \}.$$

Расчет pH в ТЭ

$$\text{pH} = 7$$

Расчет pH после ТЭ

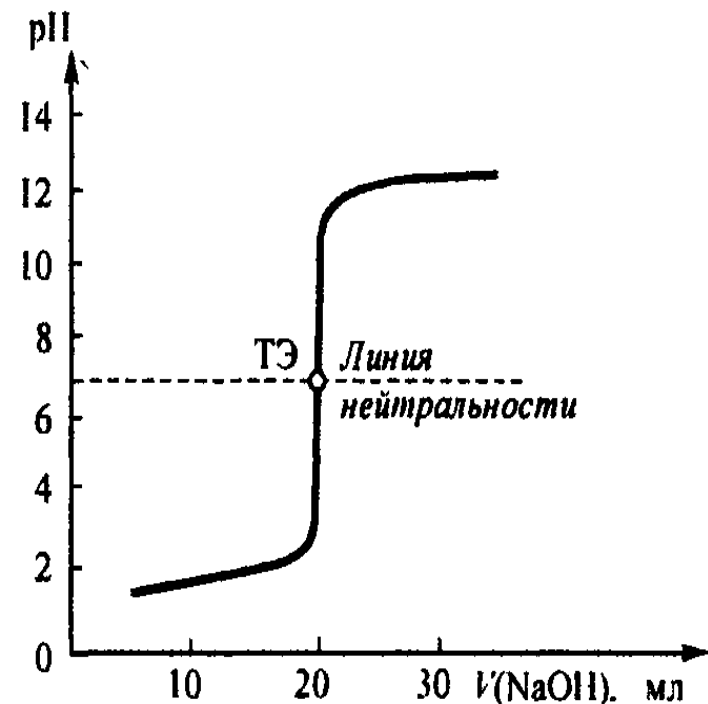
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH},$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg c(\text{T}).$$

$$c(\text{T}) = \{ [c'(\text{T})V(\text{T}) - c'(\text{X})V(\text{X})] / [V(\text{X}) + V(\text{T})] \},$$

$$\text{pOH} = -\lg \{ [c'(\text{T})V(\text{T}) - c'(\text{X})V(\text{X})] / [V(\text{X}) + V(\text{T})] \},$$

$$\text{pH} = 14 + \lg \{ [c'(\text{T})V(\text{T}) - c'(\text{X})V(\text{X})] / [V(\text{X}) + V(\text{T})] \}.$$



Титрование сильного основания сильной кислотой

Расчет pH до ТЭ

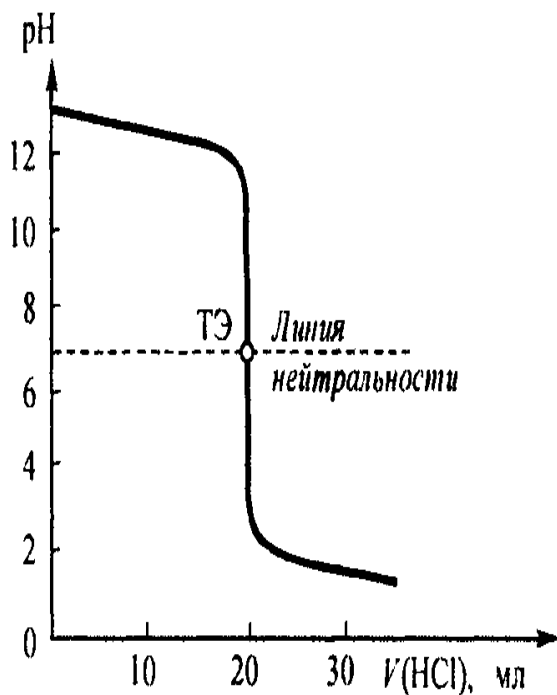
$$\text{pH} = 14 + \lg \{ [c'(X)V(X) - c'(T)V(T)] / [V(X) + V(T)] \}$$

Расчет pH в ТЭ

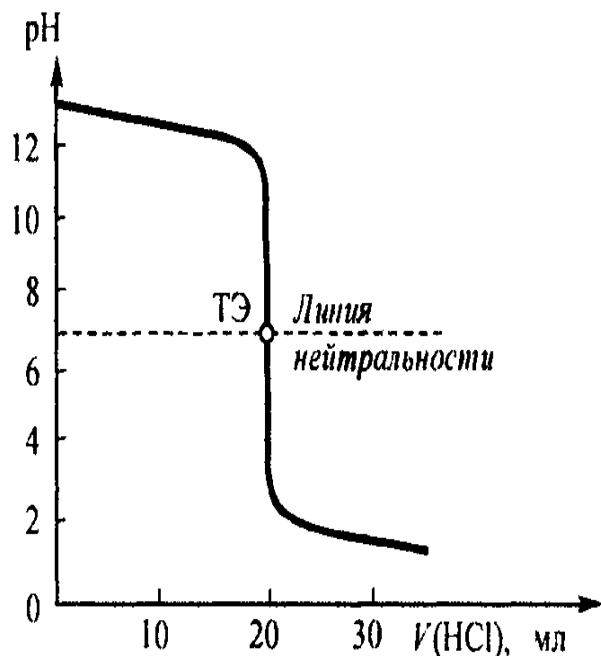
$$\text{pH} = 7$$

Расчет pH после ТЭ

$$\text{pH} = -\lg c(T) = -\lg [c'(T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)],$$



Титрование слабой кислоты сильным основанием



Расчет pH исходного раствора

$$\text{pH} = 0,5(\text{p}K_a + \text{p}c_a),$$

Расчет pH раствора до ТЭ

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(c_a/c_b),$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg\{[c'(X)V(X) - c'(T)V(T)] / c'(T)V(T)\}.$$

Расчет pH раствора в ТЭ

$$\text{pH} = 7 + 0,5(\text{p}K_a - \text{p}c_b).$$

$$\text{pH} = 7 + 0,5\{\text{p}K_a + \lg(c'(X)V(X) / [V(X) + V(T)])\}.$$

Расчет pH раствора после ТЭ

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}; \quad \text{pOH} = -\lg\{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)]\},$$

$$\text{pH} = 14 + \lg\{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)]\}$$

Титрование слабого основания сильной кислотой

Расчет pH исходного раствора

$$\text{pH} = 14 - 0,5(\text{p}K_b + \text{p}c_b),$$

Расчет pH раствора до ТЭ

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg(c_b/c_a),$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg\{[c'(X)V(X) - c'(T)V(T)] / c'(T)V(T)\}$$

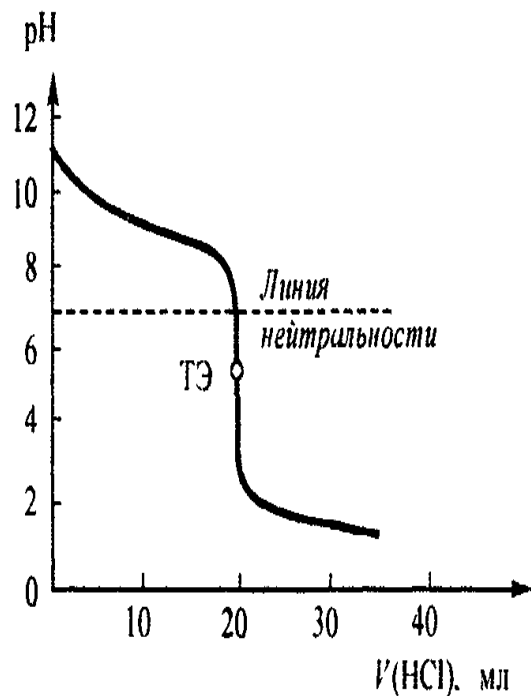
Расчет pH раствора в ТЭ

$$\text{pH} = 7 - 0,5(\text{p}K_b + \lg c_a)$$

$$\text{pH} = 7 - 0,5\{\text{p}K_b + \lg(c'(X)V(X) / [V(X) + V(T)])\}.$$

Расчет pH раствора после ТЭ

$$\text{pH} = -\lg c(T) = -\lg\{[c'(T)V(T) - c'(X)V(X)] / [V(X) + V(T)]\}$$



Факторы, влияющие на скачок титрования

- Концентрация титруемого раствора и титранта
- Сила титруемых кислот и оснований, характеризующуюся их константами диссоциации
- Температура
- Присутствие посторонних веществ в растворе.

Чем протяженнее скачок на кривой кислотно-основного титрования, тем более отчетливее меняются свойства раствора вблизи ТЭ, тем большее число индикаторов можно использовать для фиксации КТТ.

Применение кислотно-основного титрования

- Количественный анализ неорганических и органических веществ, обладающих кислотно-основными свойствами: сильных и слабых кислот и оснований, кислых и основных солей, а также солей, содержащих анионы слабых кислот и катионы слабых оснований.
- Модифицированные способы, включающие кислотно-основное титрование (обычно на заключительном этапе анализа), можно анализировать и соединения, не обладающие выраженными кислотно-основными свойствами.
- Определение кислот и щелочей, аммиака в солях аммония, азота в органических и неорганических соединениях, бора, щелочи и карбонатов в их смесях, временной жесткости воды, содержания фармакологически активных веществ во многих лекарственных препаратах и т.д.