

3.1. Титриметрические методы анализа (24-25 урок)

План

1. Основные сведения о титриметрическом анализе. Особенности и преимущества его.
2. Требования к реакциям титриметрического анализа. Точка эквивалентности и способы ее фиксации. Индикаторы.
3. Классификация методов.
4. Способы выражения концентрации рабочего раствора (титранта). Эквивалент, моль. Растворы с эквивалентной концентрацией, молярные. Титр и титрованные растворы.
5. Растворы с титром приготовленным и титром установленным. Исходные вещества. Требования к исходным веществам.
6. Титр рабочего раствора по определяемому веществу. Понятие о поправочном коэффициенте. Способы его нахождения. Стандарт-титры (фиксаналы).
7. Прямое, обратное титрование и титрование заместителя. Вычисления в титриметрическом методе.
8. Измерительная посуда: мерные колбы, пипетки, бюретки и другие.

Литература: Ищенко А.А. Аналитическая химия: учебник / Ю. М. Глубоков, В. А. Головачёва, В. И. Дворкин, Ю. А. Ефимова, А. А. Ищенко, А. И. Каменев, И. Ю. Ловчиновский, А. П. Рысев, В. А. Соломонов, Г. Н. Туркельтауб, Л. И. Федорина, под ред. А.А. Ищенко - М.: Академия, 2017.- 165 – 195 с.

I вопрос. Количественный анализ.

Количественный анализ предназначен для определения количества вещества. Количественный анализ используется в биологии, физиологии, медицине, биохимии, химии пищевых продуктов, фармации и т.д.

Методы:

- I. Химические: гравиметрический, титриметрический, газовый анализ.
- II. Физический: спектральный, люминисцентный и др.
- III. Физико-химические: фотоколориметрические, электрохимические, хроматографические методы.

Химические методы анализа

Гравиметрический

Метод основан на определении массы вещества, выделенного в чистом виде или в виде соединения известного состава. Например: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$ осадок фильтруют, промывают, прокалывают и взвешивают точно на аналитических весах. По массе бария сульфата делают расчеты о содержании бария. Очень точный, но очень трудоемкий метод.

Титриметрический (объемный) анализ

Метод основан на точном измерении объема реактива, затраченного на реакцию с определяемым компонентом. Титриметрический анализ дает менее точные результаты, чем гравиметрический, но его преимущество в большой скорости выполнения анализа.

Чтобы результаты количественного анализа были точными и правильными, необходимо соблюдать ряд условий проведения.

1. Должна быть подобрана соответствующая аналитическая реакция.
2. Выдержаны требования к аналитическим операциям и к аналитической посуде.
3. Должны быть применены достаточно надежные способы измерения результатов реакции.

II вопрос. Требования к реакциям титриметрического анализа.

1. Реакция должна проходить до конца, т.е. быть стехиометричной. Результат реакции должен отражать количество анализируемого вещества.
2. Аналитические реакции должны иметь достаточно надежный и устойчивый аналитический эффект, который легко фиксируется.
3. При проведении количественного титриметрического анализа необходимо применять растворы реагентов, имеющие точные концентрации.
4. Все операции количественного анализа надо проводить с высокой аккуратностью, без потерь.

Точка эквивалентности- тот момент когда заканчивается реакция между титруемым веществом и рабочим раствором.

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

Процесс определения содержания вещества и точной концентрации - раствора объемно-аналитическим путем называется - **титрованием**.

Способы фиксирования точки эквивалентности.

Конец реакции определяется с помощью особых реактивов- индикаторов.

Индикаторы изменяют свою окраску по окончании реакции между титруемым веществом и рабочим раствором. Когда из бюретки прибавлено столько рабочего раствора, что наблюдается заметное изменение окраски титруемого раствора, говорят, что достигнута точка конца титрования.

Если в конечной точке изменение окраски индикатора трудно улавливается человеческим глазом: например, переход цветов желтый-> оранжевый-> розовый, рекомендуют применение раствора "свидетеля". Этот раствор находится рядом в процессе титрования.

Индикаторы бывают "внутренние" и "внешние".

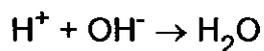
Внутренние индикаторы помещают в титруемую колбу, а внешне индикаторы находятся рядом с колбой для титрования, а титруемая смесь по каплям выносится на внешний индикатор и в обоих случаях титруют до тех пор пока, не изменится цвет индикатора.

Титрование иногда проходит без индикатора. Конец титрования определяют по изменению окраски титруемого раствора. Без индикатора титруют в том случае, если рабочий раствор окрашен, например, раствор йода, раствор перманганата калия.

III вопрос. Классификация методов.

В зависимости от того, какая реакция лежит в основе титрования, различают следующие методы титриметрического анализа.

1. Кислотно-основные методы КОТ (или метод нейтрализации). В основе лежит реакция нейтрализации



Этим методом определяются кислоты, основания и некоторые соли с $\text{pH}=7$ ($\text{pH}>7$; $\text{pH}<7$)

2. Методы окислительно-восстановительные (или редоксиметрии). В основе методов лежат окислительно-восстановительные реакции.

Этими методами определяются окислители, восстановители.

3. Методы осаждения. В основе методов лежат реакции перевода в осадок определяемого вещества рабочим раствором. Этими методами определяются галогениды, соли серебра и соли ртути.

4. Методы комплексообразования.

В этих методах рабочие растворы образуют с определяемыми ионами металлов труднодиссоциируемые комплексы. Этими методами определяются соли двух и трехвалентных металлов.

IV вопрос. Способы выражения концентрации рабочего раствора (титранта)

Концентрации рабочих растворов выражают следующим образом:

- молярная концентрация (моль\л) (М)
- молярная концентрация эквивалента или эквивалентная концентрация (моль-экв\л) (Н)
- титр(г\мл) титр показывает количество растворенного вещества, содержащиеся в 1 мл раствора.

Наиболее часто применяются титранты в следующих концентрациях: 0,1М; (; 0,5М; 0,01М и 0,1н; 0,02н; 0,5н; 0,01н.

Для изучения этот вопрос необходимо использовать записи по теме: "Растворы".

Титрованный раствор - это раствор, титр которого известен.

V вопрос. Способы приготовления титрованных растворов

Существует два метода приготовления титрованных растворов (титрантов).

1 метод. Точную навеску, взятую на аналитических весах, растворяют в мерной колбе, т.е. готовят раствор, в котором точно известно количество растворенного вещества и объем раствора. В этом случае раствор называется "раствор приготовленном титром".

$$T = \frac{a}{V}; \text{ где } a - \text{ точная навеска вещества (до } 0,0002\text{г)}$$

$$V \quad V - \text{ точный объем раствора (т.е. это объем мерной колбы)}$$

2 метод. Раствор готовят приблизительно нужной концентрации, а точную концентрацию определяют титрованием, имея другой раствор с

приготовленным титром. Титрованные растворы, точную концентрацию которых находят в результате титрования, называется "растворами установленным титром"

расчеты ведут по формуле:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2, \quad N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2}$$
$$T_2 = \frac{N_2 \text{Э}_2}{1000}$$

Титры рабочих растворов нужно установить в тех же условиях, в каких будет выполняться анализ.

Установочные (исходные) вещества.

Для определения точной концентрации рабочего раствора ("установки титра") или стандартизации пользуются так называемым исходным или установочным веществом.

От свойств исходного вещества зависит точность установки титра рабочего раствора, а, следовательно, и точность всех последующих анализов.

Требования к исходным веществам.

1. Его состав должен строго соответствовать его химической формуле.
2. Оно должно быть химическим чистым (х.ч.), т.е. суммарное содержание примесей не должна превышать 0,1%.
3. Оно должно быть устойчивым на воздухе, т.е. не д.б. гигроскопичным или изменяться под влиянием кислорода воздуха или углекислого газа.
4. Оно д.б. устойчивым в растворе т.е. не окисляться или не разлагаться.
5. Оно должно иметь возможно большую эквивалентную массу, это уменьшает относительную ошибку при определениях.
6. Оно должно быть хорошо растворимо в воде.
7. Оно должно реагировать с раствором, титр которого устанавливается, по строго определенному уравнению и с большой скоростью.

Для установки титра рабочего раствора из исходного вещества готовят точный раствор по точно взятой навеске (т.е. раствор с приготовленным титром).

VI вопрос. Титр рабочего раствора определяется по формуле

$$T = \frac{N \text{Э}}{1000}$$

$$\text{Например } T_{\text{кон}} = \frac{N_{\text{кон}} \text{Э}_{\text{кон}}}{1000}$$

$$T_{\text{кон}} = \frac{0,156}{1000} = 0,005600\text{г}$$

VII вопрос.

Различают следующие способы титрования.

1. Прямое, когда при титровании происходит реакция между определяемым веществом и рабочим раствором;

2. Обратное титрование, когда к определяемому раствору добавляют заведомый избыток (но точно отмеренное количество) раствора известной концентрации и избыток этого реактива оттитровывают рабочим раствором.
3. Титрование заместителя, когда рабочим раствором титруют продукт реакции определяемого вещества с каким-либо реактивом.

Вычисления в титриметрическом анализе.

Для прямого титрования и титрования заместителя используют следующие расчетные формулы: метод пипетирования

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{N_{\text{раб.р}} \cdot K \cdot V_{\text{раб.р}} \cdot \text{Э опр. в-ва} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100\%}{a \cdot V \cdot 1000}$$

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{T_{\text{по опр. в-ву}} \cdot K \cdot V_{\text{раб.р}} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100\%}{a \cdot V}$$

метод отдельных навесок

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{N_{\text{раб.р}} \cdot K \cdot V_{\text{раб.р}} \cdot \text{Э опр. в-ва} \cdot 100\%}{a \cdot 1000}$$

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{T_{\text{по опр. в-ву}} \cdot K \cdot V_{\text{раб.р}} \cdot 100\%}{a}$$

Для способа обратного титрования подходят следующие расчетные формулы:

метод пипетирования

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{(N_1 \cdot K \cdot V_1 - N_2 \cdot K \cdot V_2) \cdot \text{Э опр. в-ва} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100\%}{a \cdot V \cdot 1000}$$

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{(V_1 \cdot K - V_2 \cdot K) \cdot N \cdot \text{Э опр. в-ва} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100\%}{a \cdot V \cdot 1000}$$

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{T \cdot (V_1 \cdot K - V_2 \cdot K) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100\%}{a \cdot V}$$

метод отдельных навесок

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{(N_1 \cdot K \cdot V_1 - N_2 \cdot K \cdot V_2) \cdot \text{Э опр. в-ва} \cdot 100\%}{a \cdot 1000}$$

$$\% \text{опр. в-ва} = \frac{T \cdot (K \cdot V_1 - K \cdot V_2) \cdot 100\%}{a}$$