

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Количественный анализ

Количественный анализ

Количественный анализ – экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения.

Методы анализа

Химические

Основаны на использовании химических реакций

гравиметрические (весовые) титриметрические (объемные)

Физические

Основаны на измерении с помощью специальных приборов физических свойств определяемых веществ

Физико-химические

С помощью специальных приборов исследуются изменения физических свойств вещества во время протекания химических реакций

Биологические

Основаны на применении живых организмов в качестве аналитических индикаторов

Титриметрический (объемный) анализ

Основные понятия

Титриметрический анализ – метод количественного анализа. Основанный на измерении объема титранта (Т), затраченного на реакцию с определяемым веществом (Х).

Титрование – процесс определения количества вещества постепенным прибавлением небольших количеств титранта, при котором каким-нибудь способом обеспечивают обнаружение точки (момента), когда все анализируемое вещество прореагировало.

$X + T \rightarrow$ продукты реакции

Титрант – раствор с точно известной концентрацией, используемый для титрования.

Аликвота (аликвотная доля) – точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа (отбирают калиброванной пипеткой).

Точка эквивалентности (ТЭ) – момент титрования, при котором количество прибавленного титранта становится химически эквивалентным количеству определяемого вещества.

Конечная точка титрования (КТТ) – момент титрования, при котором изменение свойства системы указывает на достижение эквивалентности.

Требования к реакциям в титриметрическом анализе

- 1.** Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению. Побочные реакции должны быть исключены.
- 2.** Реакция должна протекать количественно, т.е. практически до конца.
- 3.** Реакция должна протекать быстро
- 4.** Реакция должна позволять точно и удобно определять КТТ вблизи ТЭ.

Способы выражения концентрации растворов

1. Молярная концентрация, $C(X)$ – отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора (моль/л, М)

$$C(X) = \frac{\nu(X)}{V(p - pa)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(p - pa)}$$

$\nu(X)$ – количество вещества X , моль;

$V(p - pa)$ – объем раствора, л;

$m(X)$ – масса вещества X , г;

$M(X)$ – молярная масса вещества X , г/моль

2. Молярная концентрация эквивалента, $C(1/z X)$ –

отношение количества эквивалента вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{v_{\text{ЭКВ}}(X)}{V(p-pa)} = \frac{m(X)}{M_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot V(p-pa)}$$

$M_{\text{ЭКВ}}(X)$ – молярная масса эквивалента вещества X , г/моль.

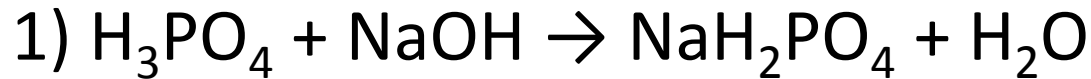
$$M_{\text{ЭКВ}}(X) = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M(X)$$

$f_{\text{ЭКВ}}$ – фактор эквивалентности вещества – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалента 1 иону водорода в данной кислотно-основной реакции или 1 электрону в данной окислительно-восстановительной реакции

$$f_{\text{экв}} = 1/z$$

z – зависит от типа реакции. Число протонов (или гидроксид-ионов), принимающих участие в кислотно-основной реакции (относительно 1 молекулы) или число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции.

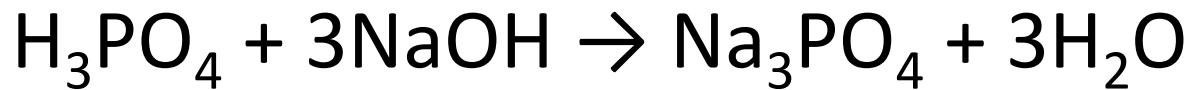
Пример:



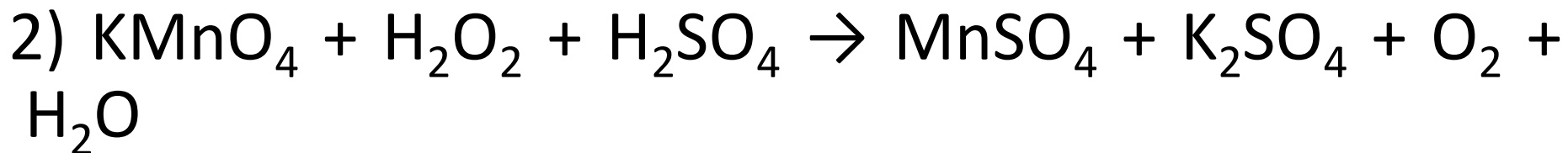
$$z = 1, f = 1, M(1/z \text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$



$$z = 2, f = 1/2, M(1/z \text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$$



$$z = 3, f = 1/3, M(1/z \text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3 M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/3 = 32,6 \text{ г/моль}$$



$$z = 5, f = 1/5, M(1/z \text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) / 5$$



$$z = 2, f = 1/2, M(1/z \text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) / 2$$

3. Титр, T(A) – масса вещества, содержащегося в 1 мл раствора, г/мл

$$T(A) = \frac{m(A)}{V(p - pa)}$$

$m(A)$ – масса вещества A, г;

$V(p-pa)$ – объем раствора, мл.

$$C_{\text{ЭКВ}}(A) = \frac{m(A) \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V(p - pa)}$$

$$m(A) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V(p - pa)}{1000}$$

$$T(A) = \frac{m(A)}{V(p-p_a)} = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot \cancel{V(p-p_a)}}{1000 \cdot \cancel{V(p-p_a)}} = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{1000}$$

$$T(T/X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(A)}{1000}$$

4. Титр по определяемому веществу, $T(A/X)$
(титриметрический фактор пересчета) – масса определяемого вещества X, эквивалентная массе титранта A, содержащегося в 1 мл раствора, г/мл

$$T(T/X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000}$$

$C_{\text{ЭКВ}}(A)$ – молярная концентрация эквивалента титранта A, моль/л;

$M_{\text{ЭКВ}}(X)$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества X, г/моль.

Закон эквивалента

Все вещества реагируют друг с другом в строго эквивалентных количествах



$$\nu(X) = \nu(A)$$

$$C_{\text{ЭКВ}}(X) \cdot V(X) = C_{\text{ЭКВ}}(A) \cdot V(A)$$

Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе

Стандартный раствор (титрованный раствор) – раствор с точно известной концентрацией активного вещества.

Первичный стандарт – вещество высокой чистоты, которое применяется для установления концентрации титранта.

Вторичный стандарт – содержание активного компонента в нем находят с помощью первичного стандарта.

Стандартизация – процесс нахождения концентрации активного реагента в растворе.

Способы приготовления титрованных растворов

- 1.** По точной навеске
- 2.** С использованием раствора установочного вещества (стандартизация)
- 3.** Из фиксана

Приготовление раствора титранта по точной навеске

1. Рассчитывают массу навески вещества для приготовления раствора

$$m(T) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(p - p_a)}{1000}$$

$C_{\text{ЭКВ}}(T)$ - необходимая(заданная) молярная концентрация эквивалента раствора;

$M_{\text{ЭКВ}}(T)$ - молярная масса эквивалента титранта;

V – объем раствора титранта, который необходимо приготовить (в мл)

2. Вещество отвешивают на аналитических весах (с точностью до 4 знака)

3. Точную навеску растворяют в мерной колбе

4. Рассчитывают практическую (полученную) концентрацию раствора

$$C_{\text{экв}}(\text{T})_{\text{практ}} = \frac{m_{\text{T н}}(\text{T}) \cdot 1000}{M_{\text{экв}}(\text{T}) \cdot V(\text{p} - \text{pa})}$$

5. Рассчитывают **поправочный коэффициент** – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации вещества в растворе к его заданной (теоретической) концентрации

$$K = \frac{C_{\text{экв}}(\text{T})_{\text{практ}}}{C_{\text{экв}}(\text{T})_{\text{теор}}}$$

Требования к веществам, растворы которых можно готовить по точной навеске

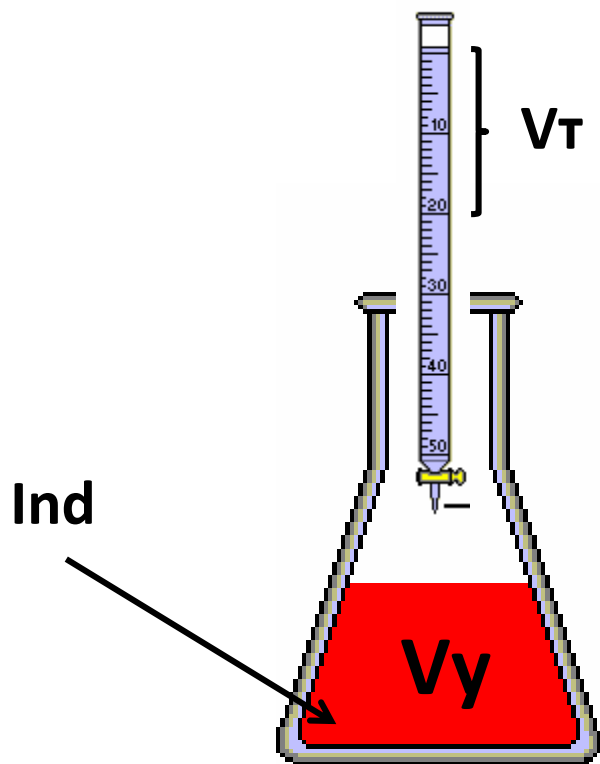
1. Состав вещества должен соответствовать формуле;
2. Вещество должно быть химически чистым (содержание примесей не более 0,1 %);
3. Вещество должно быть хорошо растворимо в воде;
4. Должно быть устойчивым при хранении.

Приготовление раствора титранта по установочному веществу

Установочное вещество – первичный стандарт

1. Готовят раствор титранта приблизительно нужной концентрации
2. Готовят раствор установочного вещества (аналогично приготовлению раствора титранта по точной навеске)
3. Проводят стандартизацию титранта - титрование аликвоты раствора установочного вещества раствором титранта

Стандартизация титранта



V_Y – аликвота установочного вещества (берут пипеткой, точный объем)

V_T – объем титранта, пошедший на титрование

Ind – индикатор для установления конечной точки титрования (титрование проводят до момента изменения окраски индикатора)

$Y + T \rightarrow \text{продукты реакции}$

4. Рассчитывают концентрацию титранта

В точке эквивалентности

$C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot V(T) = C_{\text{ЭКВ}}(Y) \cdot V(Y)$ (согласно закону эквивалента)

$$C_{\text{ЭКВ}}(T)_{\text{практ}} = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(Y) \cdot V(Y)}{V(T)}$$

5. Рассчитывают поправочный коэффициент

$$K = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T)_{\text{практ}}}{C_{\text{ЭКВ}}(T)_{\text{теор}}}$$

$$K = 0,9800 - 1,0200$$

Приготовление раствора титранта из фиксанала

Фиксанал – запаянная ампула, содержащая известное количество вещества.

Ампулу разбивают, количественно переносят вещество в мерную колбу, растворяют, доводят раствор до необходимого объема

Классификация методов титриметрического анализа

- 1.** Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).
- 2.** Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)
- 3.** Осадительное титрование
- 4.** Комплексиметрическое титрование

Классификация методов титриметрического анализа

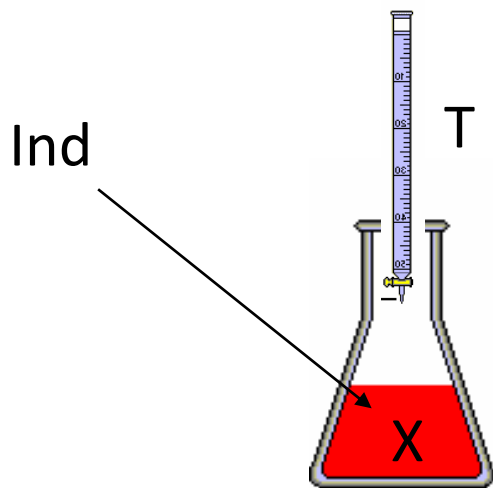
- 1.** Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).
- 2.** Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия)
- 3.** Осадительное титрование
- 4.** Комплексиметрическое титрование

Варианты титрования

1. Прямое титрование
2. Обратное титрование
3. Косвенное (заместительное) титрование

Прямое титрование

Определяемое вещество непосредственно титруется титрантом

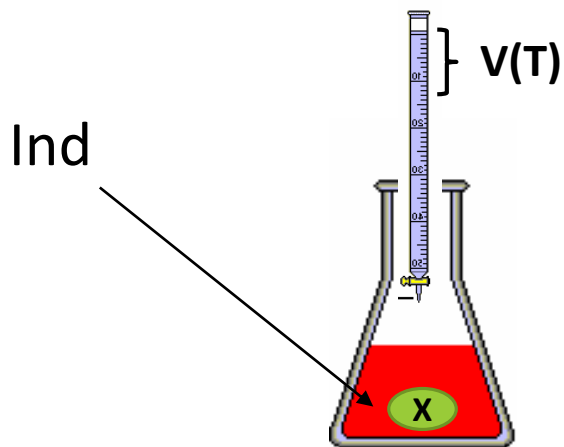


Методы титрования

1. Метод отдельных навесок
2. Метод пипетирования

Метод отдельных навесок

Точную навеску анализируемого вещества взвешивают на аналитических весах, переносят в колбу для титрования, растворяют и титруют раствором титранта



$$m(X) = V(T) \cdot K(T) \cdot T(T/X) \text{ (г)}$$

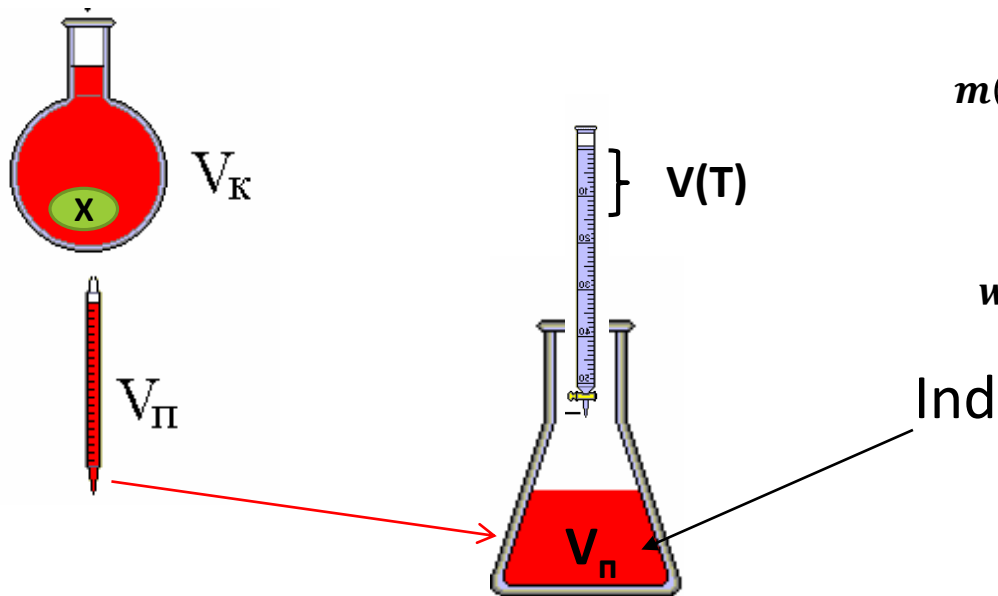
$$w(X) = \frac{V(T) \cdot K(T) \cdot T(T/X)}{a} \cdot 100 \text{ (\%)} \\ T(T/X) = \frac{C_{\text{ЭКВ}}(T) \cdot M_{\text{ЭКВ}}(X)}{1000}$$

Титровани проводят заданное число раз (3), каждый раз взвешивая новую навеску анализируемого вещества

Метод пипетирования

Точную навеску анализируемого вещества взвешивают на аналитических весах, переносят в мерную колбу (точный объем), растворяют, доводят растворителем до метки, аликвоту полученного раствора (точный объем) переносят в колбу для титрования и титруют раствором титранта

Метод пипетирования



$$m(X) = \frac{V(T) \cdot K(T) \cdot T(T/X) \cdot V_K}{V_{\Pi}}$$

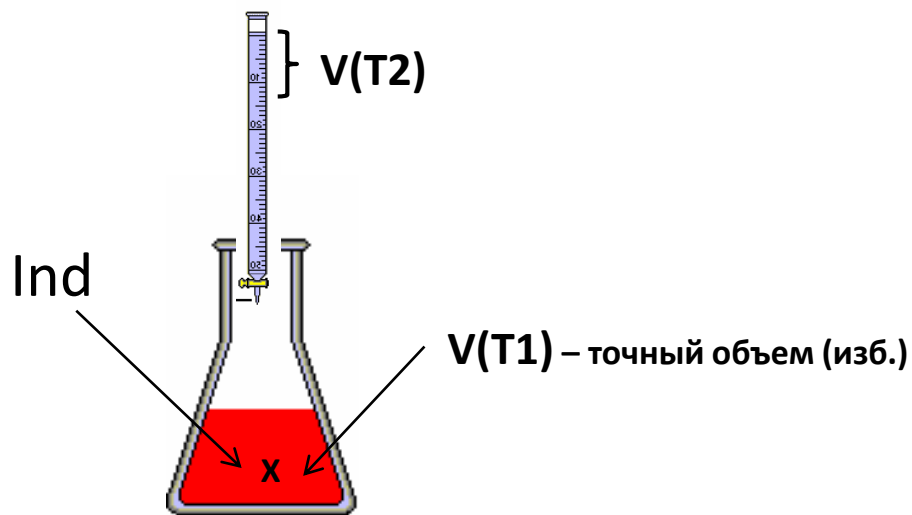
$$w(X) = \frac{V(T) \cdot K(T) \cdot T(T/X) \cdot V_K}{a \cdot V_{\Pi}} \cdot 100$$

Обратное титрование

В случаях, когда реакция титранта с определяемым веществом не отвечает требованиям, предъявляемым к реакциям в количественном анализе, применяют обратное или косвенное титрование.

В обратном титровании используется 2 титрованных раствора (Т1 и Т2). Т1 добавляют в избытке к анализируемому веществу, титруют раствором Т2 остаток Т1.

Обратное титрование



$$m(X) = \frac{(V(T1) \cdot K - V(T2) \cdot K) \cdot T(T2/X) \cdot V_K}{V_{\Pi}}$$

1) $X + T1_{\text{изб.}} \rightarrow \text{продукты}$

2) $T1_{\text{ост.}} + T2 \rightarrow \text{продукты}$

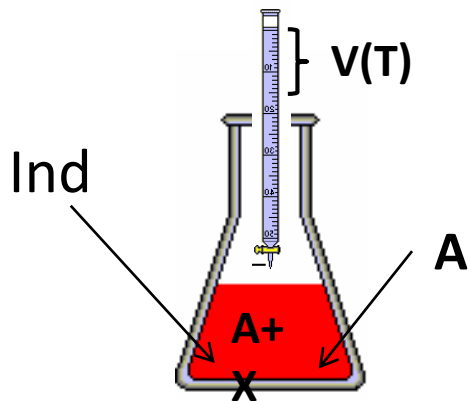
$$m(X) = \frac{(V(T1) \cdot K - V(T2) \cdot K) \cdot T(T2/X)}{(V(T1) \cdot K - V(T2) \cdot K) \cdot T(T2/X)} \cdot 100 (\%)$$

$$w(X) = \frac{a}{a} \cdot 100 (\%)$$

$$w(X) = \frac{(V(T1) \cdot K - V(T2) \cdot K) \cdot T(T2/X) \cdot V_K}{a \cdot V_{\Pi}} \cdot 100$$

Косвенное титрование

Определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно, а определяется косвенно в результате использования реакции с образованием другого вещества, реагирующего с титрантом



Косвенное титрование

$$w(X) = \frac{V(T) \cdot K(T) \cdot T(T/X)}{a} \cdot 100 (\%)$$

$$m(X) = V(T) \cdot K(T) \cdot T(T/X)$$

$$m(X) = \frac{V(T) \cdot K(T) \cdot T(T/X) \cdot V_K}{V_{\Pi}}$$

$$w(X) = \frac{V(T) \cdot K(T) \cdot T(T/X) \cdot V_K}{a \cdot V_{\Pi}} \cdot 100$$

Методы установления конечной точки титрования

1. Визуальные методы (изменение окраски)

- ❖ Индикаторные

- ❖ Безиндикаторные

2. Инструментальные методы (изменение физико-химических свойств раствора – потенциал, сила тока, удельная электропроводность, оптическая плотность и др.)