

Тема «Титриметрические методы анализа»

План:

1. Основные сведения о титриметрическом анализе.
2. Требования к реакциям.
3. Точка эквивалентности и способы ее фиксации. Индикаторы.
4. Способы выражения концентрации титрованного раствора.
5. Классификация титриметрических методов.
6. Способы титрования.
7. Общие указания по титриметрическим определениям.

Титриметрический анализ объединяет группу методов количественного анализа, основанных на измерении объема раствора точной концентрации, необходимого для взаимодействия с определенным количеством анализируемого вещества.

Основной прием метода – титрование заключается в постепенном добавлении к определенному веществу реагента точной концентрации до достижения эквивалентного соотношения между ними.

Известно, что объемы растворов, количественно реагирующих между собой, обратно пропорциональны нормальным концентрациям этих растворов:

$$V_1 \cdot V_2 = C_{1/z1} \cdot C_{1/z2} \quad C_{1/z1} \cdot V_1 = C_{1/z2} \cdot V_2$$

где V – объем реагирующего раствора, л;

$C_{1/z}$ – молярная концентрация эквивалента, моль/л.

Это положение лежит в основе титриметрического анализа. Для того чтобы определить концентрацию одного из растворов, надо знать точно объемы реагирующих растворов, точную концентрацию другого раствора и момент, когда два вещества прореагируют в эквивалентных количествах.

Следовательно, необходимыми условиями титриметрического определения являются:

- а) точное измерение объемов реагирующих веществ;

б) приготовление растворов точно известной концентрации, с помощью которых проводится титрование, так называемых рабочих растворов (титрантов);

в) определение конца реакции.

Титриметрические методы широко применяются в практике химического анализа, поскольку обладают рядом несомненных достоинств: чувствительны, точны, воспроизводимы, просты, доступны, экспрессны, разнообразны, многовариантны: по числу титрантов, индикаторов, вариантов титрования. Большинство методов безвредны, экономичны, избирательны. К числу недостатков следует отнести неустойчивость некоторых титрованных растворов, токсичность (соли ртути), дефицитность и большую стоимость реагентов (соли серебра).

Титрантом называется раствор, с помощью которого производится титриметрическое определение, т. е. раствор, которым титруют. Чтобы проводить определение с помощью титранта, надо знать его точную концентрацию.

Существуют два метода приготовления титрованных растворов, т. е. растворов точно известной концентрации.

1. Точная навеска, взятая на аналитических весах, растворяется в мерной колбе, т. е. готовится раствор, в котором известно количество растворенного вещества и объем раствора. В этом случае растворы называются растворами с приготовленным титром.

2. Раствор готовится приблизительно нужной концентрации, а точную концентрацию определяют титрованием, имея другой раствор с приготовленным титром. Титрованные растворы, точную концентрацию которых находят в результате титрования, называются растворами с установленным титром.

Титранты, как правило, готовят приблизительно нужной концентрации, а их точную концентрацию устанавливают. Необходимо помнить, что титр растворов с течением времени меняется и его надо проверять через

определенные промежутки времени (от 1 до 3 недель в зависимости от вещества, из которого приготовлен раствор). Поэтому если титрант готовят по точно взятой навеске, то его титр соответствует приготовленному раствору лишь ограниченное время.

Одним из правил титриметрического анализа является следующее: титры титрантов нужно устанавливать в таких же условиях, в каких будет выполняться анализ.

Для определения точной концентрации титранта («установки титра», или стандартизации) пользуются так называемым исходным, или установочным, веществом.

От свойств установочного вещества зависит точность определения титра титранта, а следовательно, и точность всех последующих анализов. Поэтому установочное вещество должно удовлетворять следующим требованиям.

1. Соответствие состава вещества его химической формуле.
2. Химическая чистота – суммарное количество примесей не должно превышать 0.1 %.
3. Устойчивость на воздухе, т. е. негигроскопичность или неизменяемость под влиянием кислорода воздуха или углекислого газа.
4. Устойчивость в растворе (не окисляться и не разлагаться).
5. Возможно большая эквивалентная масса – это уменьшает относительную ошибку при определении.
6. Хорошая растворимость в воде.
7. Способность реагировать с раствором, титр которого устанавливается, по строго определенному уравнению и с большой скоростью.

Для установки титра титранта из установочного вещества готовят точный раствор по точно взятой навеске. Раствор готовится в мерной колбе. Мерная колба должна быть вымыта хромовой смесью до полной «стекаемости», ополоснута много раз водой под краном и затем 3-4 раза дистиллированной водой. Воронка должна быть чистой, сухой и свободно входить в горло колбы.

Навеску установочного вещества отвешивают на аналитических весах в бюксе. Можно отвесить точно рассчитанное количество, а можно взять количество, близкое к рассчитанному, но точно взвешенное. В первом случае раствор будет точно заданной концентрации, а во втором – точная концентрация рассчитывается.

Взятую навеску аккуратно переносят через воронку в мерную колбу. Остатки из бюкса тщательно смывают в воронку дистиллированной водой из промывалки. Затем обмывают внутренние стенки воронки и, слегка приподняв ее, – наружную часть трубки. Необходимо следить, чтобы общее количество воды, использованное для обмывания бюкса и воронки, занимало не более половины колбы. Осторожным вращательным движением перемешивают содержимое колбы, пока навеска полностью не растворится. Затем дистиллированной водой из промывалки доводят содержимое колбы до метки. Для этого наливают воду примерно на 1 см ниже метки. Ставят колбу так, чтобы метка была на уровне глаз и осторожно, по каплям, добавляют воду до тех пор, пока нижняя часть мениска не будет касаться метки на шейке колбы. Тщательно закрывают колбу пробкой и, переворачивая колбу, перемешивают раствор 12-15 раз. Растворы для установки титра должны быть свежеприготовленными.

Для получения титрованных растворов часто пользуются так называемыми **фиксанами**, представляющими собой запаянные стеклянные ампулы, с точными навесками реактивов. На каждой ампуле имеется надпись, показывающая, какое вещество и в каком количестве находится в ампуле.

Для того чтобы та или иная реакция могла служить основой для титрования, она должна удовлетворять ряду требований.

1. Взаимодействие титранта с анализируемым веществом должно быть специфичным. Реакция не должна осложняться побочными реакциями, обусловленными свойствами вспомогательных веществ и внешними условиями.

2. Окончание реакции следует точно фиксировать, чтобы количество реактива было эквивалентно количеству определяемого вещества. На эквивалентности реагирующих веществ основано вычисление результатов анализа.

3. Реакция должна протекать с достаточной скоростью и быть практически необратимой. Точно фиксировать точку эквивалентности при медленно идущих реакциях почти невозможно.

4. Должна быть возможность четкого и точного фиксирования конца титрования.

Момент окончания реакции между взаимодействующими веществами называется точкой эквивалентности (теоретической точкой конца титрования).

На практике в процессе титрования фиксируют конечную точку титрования.

Для этого используют:

I. Визуальный способ – контроль течения химической реакции путём визуального наблюдения с помощью глаза:

1.1. Безындикаторный в случае использования окрашенного титрованного раствора;

1.2. С помощью индикаторов – веществ, способных к видимым изменениям в точке эквивалентности или вблизи неё.

II. Инструментальный способ – в инструментальных методах титрования с помощью приборов по изменению физического свойства раствора в процессе титрования.

Действие индикаторов обычно сводится к тому, что они по окончании реакции между титруемым веществом и титрантом в присутствии небольшого избытка последнего претерпевают изменения и меняют окраску раствора или осадка. Когда из бюретки прибавлено столько титранта, что наблюдается заметное изменение окраски титруемого раствора, говорят, что достигнута точка конца титрования. Она может точно не совпадать с точкой эквивалентности. Но так как определение точной концентрации титранта

проводят с тем же индикатором и в тех же условиях, что и сам анализ, несовпадение точки конца титрования с точкой эквивалентности практически не отражается на точности определения.

Индикаторы характеризуются:

- интервалом перехода окраски – пределы концентраций ионов водорода, металла или вещества, при которых происходит изменение окраски индикатора, улавливаемое человеческим глазом;

- показателем титрования – значение концентрации ионов водорода, металла или вещества, при которых происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора.

Если в конечной точке изменение окраски индикатора происходит между близкими, трудно воспринимаемыми человеческим глазом переходами (например, желтый-оранжевый-розовый и наоборот), рекомендуется применение раствора – «свидетеля». Этот раствор должен иметь примерно такой же объем и состав, что и анализируемый раствор в конце титрования. Количество индикатора, прибавленное в обоих случаях, должно быть также одинаковым. Имея такого «свидетеля» рядом с титруемым раствором, легко определить при титровании момент, когда окраска обоих растворов сравнивается.

К способам выражения концентрации титрованного раствора относят:

1. Молярная концентрация (C , M) – количество растворённого вещества (в молях) в 1 дм^3 ($л$) раствора.
2. Молярная концентрация эквивалента ($C^{1/z}$, N) – количество вещества эквивалента (в молях) в 1 дм^3 ($л$) раствора.

$$C = m \cdot 1000 / M \cdot V$$

$$C^{1/z} = m \cdot 1000 / M^{1/z} \cdot V$$

Если фактор эквивалентности вещества равен 1, то $C = C^{1/z}$.

3. Титр раствора – масса вещества в 1 см^3 раствора.

$$T = m / V \quad T = C \cdot M^{1/z} / 1000$$

4. Титр раствора по определяемому веществу – масса определяемого вещества, соответствующая 1 см^3 титрованного раствора.

$$T_{x/y} = C(x) \cdot M^{1/z}(y) / 1000$$

К исходным веществам для приготовления титрованных растворов предъявляются определённые требования

1. Вещество должно быть химически чистым.
2. Состав его должен строго соответствовать химической формуле
3. Вещество должно быть устойчиво при хранении в твёрдом виде и в растворах
4. Молярная масса эквивалента должна быть достаточно большой

Химические соединения, удовлетворяющие этим требованиям, называют первичными стандартами, титрованные растворы, приготовленные из них – стандартные (приготовленные) Титрованные растворы, приготовленные из других соединений, называют стандартизованными (установленными), поскольку их точная концентрация устанавливается путем стандартизации.

Титрованные растворы характеризуются также коэффициентом поправки $K_{\text{п}}$ – числом, показывающим, во сколько раз приготовленный раствор крепче или слабее по сравнению с теоретически заданной концентрацией.

Рекомендуемая величина $K_{\text{п}}$ для проведения анализа:

1. Государственная Фармакопея XIII издания $K_{\text{п}} = 0,98-1,02$
2. ГОСТ «Методы приготовления титрованных растворов», $K_{\text{п}} = 0,97-1,03$

При отклонении величины $K_{\text{п}}$ от указанных пределов титрованный раствор необходимо разбавить $(K_{\text{п}} - 1) \cdot V_{\text{лекарственной формы}} = V(\text{H}_2\text{O})$

или укрепить: $(1 - K_{\text{п}}) \cdot a = m_{\text{р.в-ва}}$

Классификация титриметрических методов

1. По типу протекающих при титровании химических реакций

Кислотно - основное титрование	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$
Окислительно – восстановительное титрование	$\text{OK}_1 + \text{BOC}_2 = \text{OK}_2 + \text{BOC}_1$
Осадительное титрование	$m\text{K}^{n+} + n\text{A}^{m-} = \text{K}_m\text{A}_n \downarrow$
Комплекнометрическое титрование	$\text{M}^{m+} + n\text{L} = [\text{ML}_n]^{m-n}$

2. По приемам (вариантам) титрования

Прямое титрование	Непосредственное титрование анализируемого вещества титрованным раствором
Обратное титрование	Взаимодействие анализируемого вещества с избытком

(по остатку)	титранта, непрореагировавшая часть которого титруют вторым титрованным раствором
Заместительное титрование (по заместителю)	Взаимодействие анализируемого вещества со вспомогательным реагентом, в результате которого выделяется эквивалентное количество продукта реакции, который титруют титрованным раствором
Реверсивное титрование	Титрование известного объёма титранта раствором анализируемого вещества

3. По способу титрования

Способ пипетирования	Титрование титрантом отдельных частей (аликвота) раствора анализируемого вещества, приготовленного из точной навески его в мерной колбе
Способ отдельных навесок	Титрование титрантом нескольких близких по массе точных навесок анализируемого вещества

Определение концентрации

При титровании употребляют не избыток реактива, а количество, эквивалентное количеству определяемого вещества. Ясно, что необходимым условием при определении содержания вещества титриметрически является точное установление того момента, когда заканчивается реакция между титруемым веществом и титрантом, т. е. фиксирование точки эквивалентности. Чем точнее определен конец реакции, тем точнее будет результат анализа.

Для определения конца реакции применяют особые реактивы, так называемые индикаторы. Действие индикаторов обычно сводится к тому, что они по окончании реакции между титруемым веществом и титрантом в присутствии небольшого избытка последнего претерпевают изменения и меняют окраску раствора или осадка. Когда из бюретки прибавлено столько титранта, что наблюдается заметное изменение окраски титруемого раствора, говорят, что достигнута точка конца титрования. Она может точно не совпадать с точкой эквивалентности. Но так как определение точной концентрации титранта проводят с тем же индикатором и в тех же условиях, что и сам анализ, несовпадение точки конца титрования с точкой эквивалентности практически не отражается на точности определения.

В большинстве случаев индикаторы прибавляют к раствору исследуемого вещества, и титрование происходит в присутствии индикатора. Это так называемые внутренние индикаторы. В некоторых случаях поступают

иначе: по мере титрования от титруемого раствора отбирают капилляром по капле раствора, к которому на фарфоровой пластинке прибавляют каплю индикатора. Таким образом, реакция с индикатором происходит вне титруемого раствора. Применяемые в этом случае индикаторы называются внешними.

Для каждого титриметрического метода имеются отдельные индикаторы. При кислотно-основном титровании индикаторы меняют свою окраску при изменении pH раствора. В методах осаждения точку эквивалентности находят по прекращению образования осадка. Индикаторы, применяемые в этих методах, образуют яркоокрашенный осадок или раствор с избытком титранта. Иногда, если титруют яркоокрашенным раствором, например раствором KMnO_4 , окончание титрования можно заметить без индикатора, так как первая капля титранта, которая не прореагирует с определяемым веществом, изменяет окраску титруемого раствора.

Общие указания по титриметрическим определениям

Вся посуда (мерная и простая) должна быть тщательно вымыта хромовой смесью, простой водой и несколько раз ополоснута дистиллированной водой. Ни одна капля жидкости внутри сосуда, стекая, не должна задерживаться на стенке. Бюретку заполняют титрантом. Титруемый раствор отбирают пипеткой Мора, соблюдая точно правила работы с пипеткой. Необходимо правильно выбирать объем титруемого раствора. При неправильном выборе объемов растворов, взаимодействующих в процессе титрования, результаты анализа будут менее точными. При отсчете по делениям бюретки мы каждый раз делаем ошибку $\pm 0.02 \text{ мл}$ и при маленьком объеме выпущенного из бюретки раствора относительная ошибка превысит допустимую (0.2 %).

Совершенно недопустимо, если объем раствора, пошедшего на титрование, превысит общий объем бюретки, приходится вторично заполнять ее. В этом случае мы удваиваем ошибку, связанную с отсчетом по бюретке. Если для титрования израсходовалось слишком мало или слишком много раствора, необходимо взять другой объем титруемого раствора, так, чтобы

объем раствора, израсходованного на титрование, составлял $1/3$ - $2/3$ общего объема бюретки.

Титруемый раствор помещают в коническую колбу (колба Эрленмейера). Размер колбы подбирается так, чтобы общий объем жидкости в конце титрования был не более половины объема колбы. Кончик бюретки не должен находиться слишком высоко над колбой или опускаться слишком низко. Под колбу надо положить лист белой бумаги. Во время титрования кран или зажим регулируют левой рукой, а колбу держат в правой руке. Не следует слишком быстро выпускать жидкость из бюретки и сразу же производить отсчет; в этом случае произойдет ошибка в отсчете, связанная с натеканием жидкости со стенок бюретки. Выпускать жидкость из бюретки необходимо со скоростью 1 мл за 5-6 с, производить отсчет не ранее чем через 20-30 с после окончания титрования. Во время титрования раствор в колбе следует все время перемешивать вращательным движением. Время от времени следует обмывать стенки колбы небольшими порциями дистиллированной воды из промывалки, начиная с горла ее, чтобы смыть мелкие брызги реактива. Вблизи конечной точки титрования раствор из бюретки необходимо прибавлять особенно осторожно, по одной капле и чаще обмывать стенки колбы.

Если при титровании наступает момент, когда нельзя сказать с уверенностью, достигнута конечная точка или нет, следует записать показания бюретки, прибавить еще одну каплю раствора и наблюдать, происходит ли заметное изменение в окраске раствора.

Если из одной бюретки производится несколько титрований подряд, то надо каждый раз доводить уровень жидкости в бюретке до нулевой черты.

При титровании нескольких параллельных проб все результаты записывают в рабочую тетрадь и для расчета брать среднюю величину. При титровании из бюретки емкостью 25 или 50 мл результаты титрования считаются правильными, если количество пошедшего на титрование раствора различается для двух или трех параллельных проб не более чем на 0.1 мл. В случае большого расхождения титрование надо повторить.

Аналитическая характеристика каждого метода включает название метода по применяемому титранту, обоснование, основное уравнение, приготовление титрованных растворов и их стандартизацию, способы индикации конечной точки титрования, варианты и условия титрования, возможности и практическое применение, достоинства и недостатки.

Для повышения точности количественных аналитических определений применяют:

«контрольное» титрование – титрование точно известного количества стандартного образца анализируемого вещества.

«холостое» титрование (контрольный опыт) – титрование растворов по составу идентичного анализируемому (вспомогательные вещества, растворитель, индикатор), но без определяемого вещества;

титрование «со свидетелем» – титрование анализируемого раствора до окраски свидетеля, представляющего титруемый раствор в конечной точке титрования (соответствующий объем растворителя, индикатора, 1 капля титрованного раствора)