

Титриметрический анализ

1. Сущность титриметрического анализа. Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Титриметрический - от слова титр, титр показывает число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Этот вид анализа обычно называют объемным в связи с тем, что наиболее распространенным в практике способом измерения количества реактива является измерение объема раствора, израсходованного на реакцию.

Титриметрический анализ основан на **титровании** – процессе, при котором к анализируемой жидкой пробе постепенно добавляют раствор титранта и фиксируют объем, отвечающий завершению аналитической реакции между определяемым компонентом и титрантом. Титрант - это *титрованный*, или *стандартный*, раствор. Он должен иметь строго определенную концентрацию. Тот момент титрования, когда количество титранта химически эквивалентно количеству определяемого вещества, называется **точкой эквивалентности**.

Точку эквивалентности (т.э.) фиксируют или визуальным (химический метод анализа) или инструментальным методом. Визуально точку эквивалентности фиксируют с помощью *индикаторов*. Тот момент титрования, когда индикатор изменяет свою окраску, называют *точкой конца титрования* (т.к.т.). Эти точки, как правило, не совпадают, но находятся вблизи. В результате несовпадения возникает индикаторная погрешность.

Требования, предъявляемые к реакциям, используемым в титриметрии:

1. Взаимодействие титранта с определяемым веществом должно проходить в точном соответствии со стехиометрическим уравнением реакции, и титрант должен расходоваться только на реакцию с определяемым веществом. В то же время определяемое вещество должно реагировать только с титрантом и не взаимодействовать, например, с кислородом атмосферы, как это в принципе может быть при титровании восстановителей.
2. Реакция титрования должна протекать количественно, т. е. константа

равновесия реакции титрования должна быть достаточно велика ($> 10^8$).

3. Взаимодействие определяемого вещества с титрантом должно проходить с большой скоростью.

4. Должен существовать способ, позволяющий определять т.к.т.

2. Основные методы титриметрического анализа. В титриметрическом анализе используются реакции различного типа, удовлетворяющие тем требованиям, которые предъявляются к титриметрическим реакциям. Отдельные титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титровании, или по названию титранта.

Классификация и характеристика методов титриметрического анализа

Метод	Протекающая реакция	Титрант
Кислотно-основное титрование	Сопровождается переносом протона	HCl, KOH
Окислительно-восстановительное титрование	Сопровождается переносом электрона и изменением степени окисления	KMnO ₄ , I ₂ , Na ₂ S ₂ O ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇ и др.
Осадительное титрование	Образование малорастворимых электролитов	AgNO ₃ , Hg ₂ (NO ₃) ₂ и др.
Комплексометрическое титрование	Образование малодиссоциирующих комплексных соединений	Комплексоны

По применяемым реагентам титриметрические методы подразделяются на ацидометрию, алкалиметрию, перманганатометрию, хроматометрию, иодометрию, броматометрию, аргентометрию, меркуриметрию.

По способу фиксирования точки эквивалентности выделяют методы титрования с цветными индикаторами, методы потенциметрического титрования, кондуктометрического, фотометрического и т. д.

3. Основные способы титрования. Титрование можно выполнять различными способами. Различают прямое, обратное и заместительное титрование.

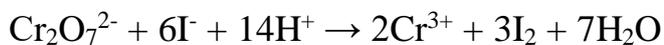
В методах **прямого титрования** определяемое вещество непосредственно реагирует с титрантом. Типичным примером прямого титрования является титрование щелочи кислотой. $A + B \rightarrow C$

Обратное титрование используется в тех случаях, когда реакция между А и В протекает медленно или нет подходящего индикатора для фиксирования т.э. В этом случае к А добавляют избыток В и после завершения реакции между ними остаток В оттитровывают D. $A + B \rightarrow C + B_{(изб)}$; $B_{(изб)} + D \rightarrow E$

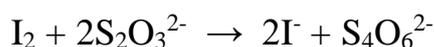
В методах обратного титрования (методах титрования по остатку) используется два титрованных рабочих раствора - основной и вспомогательный. Сначала к анализируемому раствору добавляется заведомый избыток одного титрованного раствора, а затем не вступивший в реакцию остаток этого раствора оттитровывается другим стандартным раствором. Этот прием используется, когда прямое определение по тем или иным причинам затруднено. Например, титрование солей аммония щелочью в водном растворе практически не проводится из-за трудности установления точки эквивалентности. В этом случае к анализируемому раствору соли аммония добавляется избыток титрованного раствора щелочи, а остаток гидроксида оттитровывается кислотой.

Заместительное титрование или титрование заместителя применяют в том случае, когда невозможно провести прямое титрование, так как не соблюдается стехиометричность. В этом случае сначала к определяемому веществу добавляют избыток специального реагента, вступающего с ним в реакцию. В результате чего получается соединение А' (заместитель), количество которого эквивалентно количеству определяемого вещества. При этом заместитель А' способен реагировать с титрантом В в строго эквивалентном соотношении и его оттитровывают стандартным раствором В. $A + X \rightarrow A'$ $A' + B \rightarrow C$

Например, тиосульфат реагирует со всеми сильными окислителями нестехиометрично. Поэтому вначале используют реакцию между дихроматом и иодидом, которая проходит в кислой среде:



Выделившийся по реакции иод оттитровывают тиосульфатом:



Известны и более сложные титриметрические методики, являющиеся комбинацией этих трех основных. Обычно при выполнении анализа проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта: метод пипетирования и метод отдельных навесок.

Метод пипетирования. Навеску анализируемого вещества растворяют в мерной колбе, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Пипеткой отбирают отдельные порции раствора (аликвотные части), переносят в колбу для титрования и титруют титрантом.

Методом отдельных навесок. Берут отдельные, близкие по величине навески вещества, взвешивают с точностью до 0.0001 г, растворяют в произвольном объеме воды в колбе для титрования, целиком оттитровывают полученный раствор. Метод пипетирования более экспрессен и менее трудоемок, но и менее точен, чем метод отдельных навесок.

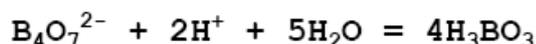
4. Стандартизация раствора титранта. Под *стандартизацией раствора* титранта имеют в виду установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей $\pm 0,1\%$. Высокая точность, с которой определяется концентрация титранта, является обязательным условием, обеспечивающим необходимую точность титриметрического определения.

Во всех методах титриметрического анализа используют два типа стандартных растворов: первичные и вторичные стандарты.

Растворы первичных стандартов готовят растворением точной навески стандартного вещества, используемого в качестве титранта, в мерной колбе и доведением ее объема до метки. Первичным стандартом являются только те вещества, которые отвечают ряду требований:

1. состав соединения должен строго соответствовать химической формуле;
2. вещество должно быть химически чистым;
3. вещество должно быть устойчивым как в твердом виде, так и в растворе;
4. вещество должно обладать по возможности большой эквивалентной массой, чтобы уменьшить неизбежные погрешности взвешивания.

В качестве первичного стандарта (установочного вещества) для определения титра кислот используют тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) или безводный карбонат натрия Na_2CO_3 , а для определения титра щелочей используют щавелевую кислоту $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Бура удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к первичным стандартам - устойчива в широком интервале влажности воздуха, имеет большую массу эквивалента, точно соответствует своей формуле. Суммарное уравнение титрования тетрабората натрия соляной кислотой можно представить уравнением:



Для приготовления растворов можно использовать «стандарт-титры» или *фиксаналы*, которые представляют собой запаянные стеклянные ампулы, содержащие точно отмеренное количество стандартного вещества, обычно 0,1 моль эквивалента. Для получения стандартного титрованного раствора достаточно растворить содержимое фиксанала в определенном объеме воды или другого растворителя, используя мерную колбу.

Растворы вторичных стандартов. Многие растворы приготовить таким путем нельзя, так как не всегда можно получить исходное вещество в состоянии, пригодном для этой цели, например NaOH , KMnO_4 и др. В таких случаях готовят раствор титранта, концентрация которого известна лишь приблизительно, а затем его *стандартизируют* подходящим раствором первичного стандарта, т. е. устанавливают концентрацию с необходимой точностью.

5. Кривые титрования. Важной характеристикой титриметрических методов являются *кривые титрования*. Кривые титрования – это графическое изображение изменения показателя раствора, связанного с концентрацией титруемого вещества или титранта в процессе титрования.

Кривые титрования позволяют проследить весь ход титрования, правильно выбрать индикатор и условия титрования, оценить возможность данного титрования и возникающие индикаторные погрешности.

Для классического титрования они представляют собой графическую зависимость аналитического сигнала от объема, прибавленного в раствор титранта. Аналитическим сигналом в кислотно-основном титровании является концентрация протонов $[H_3O^+]$, однако на кривой титрования удобнее изображать не $[H_3O^+]$, а логарифмическую величину – $pH = -\lg a_{H_3O^+}$. Аналитический сигнал в комплексометрическом и осадительном титрованиях – равновесная концентрация металла $[M^{n+}]$, на кривую титрования наносят логарифмическую величину $pM = -\lg[M^{n+}]$. Аналитическим сигналом в окислительно-восстановительном титровании является значение окислительно-восстановительного потенциала E титруемой системы.

Цель любого титрования – достижение т.э. В точке эквивалентности количество затраченного стандартного раствора титранта химически эквивалентно количеству реагирующего с ним вещества. При построении кривых титрования по оси абсцисс удобно откладывать не объем титранта, а степень оттитрованности – τ . *Степень оттитрованности* – это отношение количества титранта, израсходованного в данный момент титрования, к его количеству в точке эквивалентности. По определению в точке эквивалентности $\tau = 1.000$.

Типичная кривая кислотно-основного титрования показана на рис. 1. Координаты точки эквивалентности ($pH = 7.00$; $\tau = 1.00$) отвечают теоретическому стехиометрическому соотношению реагентов. Подобные кривые можно либо рассчитывать, либо получать экспериментально, проводя измерения pH раствора в ходе титрования с помощью pH -метра.

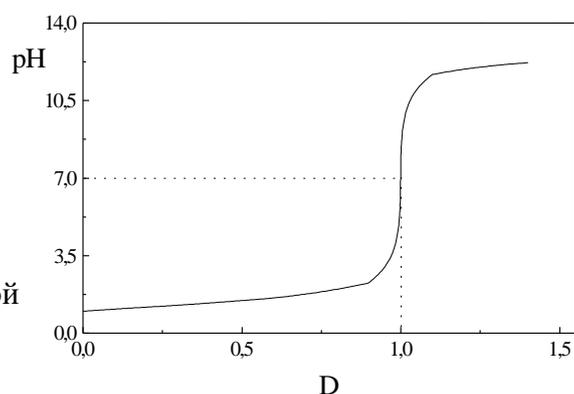


Рис. 1. Кривая титрования 0.10 М раствора соляной кислоты 0.10 М раствором гидроксида натрия

На любой кривой титрования имеются области плавного (до и после т.э.) и резкого изменения рассчитываемого параметра. Резкое изменение называется *скачком титрования*. Границы скачка устанавливаются с точностью $\pm 0,1 \%$.

В классическом титровании величину эквивалентного объема фиксируют по изменению окраски специально введенного в систему индикатора. Идеальный индикатор имеет интервал перехода окраски, в середине которого находится величина рН, Е или рМ, отвечающая точке эквивалентности.

Для рассмотренного выше примера можно использовать несколько индикаторов, интервал перехода окраски которых ($pT_{\text{инд}}$) отличается от области рН = 7,0 в ту или иную сторону. Однако из-за большой величины скачка рН в области точки эквивалентности это несовпадение вносит малую погрешность при правильно подобранном индикаторе.

При наличии соответствующей аналитической реакции точность титриметрического метода анализа определяется погрешностями измерения объема титранта, титруемого вещества и погрешностью концентрации раствора титранта.

6. Расчеты в титриметрическом анализе. Принцип эквивалентности

Расчет массы или концентрации определяемого компонента в титриметрии базируется на *законе эквивалентов*, который гласит: *в точке эквивалентности количество молей эквивалентов титруемого вещества (n_1) равно количеству молей эквивалентов титранта (n_2): $n_1 = n_2$* . Если титрование ведется по методу пипетирования, то закон эквивалентов можно представить в виде: $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$, где N_1 – нормальная концентрация анализируемого вещества, V_1 – объем анализируемого раствора, N_2 – нормальная концентрация титранта, V_2 – объем титранта, израсходованный на титрование.

Если титрование ведется по методу отдельных навесок, то закон эквивалентов принимает вид: $\frac{m_{\text{нав.}}}{M_r(\text{экв.})} = N_2 \cdot V_2$, где $m_{\text{нав.}}$ – масса навески анализируемого вещества (при стандартизации титранта масса навески первичного стандарта), $M_r(\text{экв.})$ – молярная масса эквивалента титруемого вещества.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах. **Эквивалентом** называют условную частицу вещества, равноценную в данной реакции одному иону водорода, одному электрону или какой-либо другой частице. Если определяемое вещество А реагирует с раствором титранта В:



Условная частица $b/a B$, равноценная одной частице вещества А, будет эквивалентом вещества В в данной реакции. Множитель b/a называют фактором эквивалентности вещества В и обозначают $f_{\text{э.кв.}}(B)$.

Фактор эквивалентности - это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества Х эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной реакции окисления - восстановления.

Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие. Большое значение в титриметрическом анализе имеет понятие о молярной массе эквивалента. Молярная масса эквивалента равна молярной массе вещества, умноженной на $f_{\text{э.кв.}}$. $M_{\text{Э}}(X) = f_{\text{э.кв.}}(X) M(X)$. Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора называют **молярной концентрацией эквивалента**: $c(f_{\text{э.кв.}}(X) X) = n (f_{\text{э.кв.}}(X))/V$. Например, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ моль экв/л. Раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества Х в 1 л, называют одномолярным раствором эквивалента этого вещества. Наряду с обозначением размерности концентрации **моль экв/л** допускается сокращение «н.». Наряду с молярной концентрацией эквивалента в титриметрическом анализе используют и другие способы выражения концентрации раствора: молярную концентрацию эквивалента с поправочным коэффициентом, титр, титр по определяемому веществу (условный титр).