

ЛЕКЦІЯ 5.

Загальні положення титриметричного (об'ємного) аналізу. Кількісні характеристики методів аналізу. Правила оформлення результатів аналізу

1. Сутність титриметричного аналізу.
2. Класифікація методів титриметричного аналізу.
3. Розчини, що застосовують в титриметрії.
4. Хімічний посуд для титриметричних визначень.
5. Точність аналізу.
6. Способи виразу концентрацій.

Список літератури

- 1. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1998. – 743 с.
- 2. *Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Лёдовських В. М., Иванов С. В.* Загальна та неорганічна хімія: в 2 ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – ч. 1 – 640 с; ч. 2 – 689 с.
- 3. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ.-М.:Химия,1972.-504 с.
- 4. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.,* Количественный анализ. – М. Высш. шк., 1968.- 495 с.
- 5. *Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И..* – Основы аналитической химии в 2-х кн. – М. Высшая школа, 1999 г.
- 6. *Крешков А.П.,* Основы аналитической химии, Количественный анализ М. Химия 1971 . – 480 с.
- 7. *Кунце У., Шведт Г.* Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир. 1997. - 424 с.
- 8. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. - 448 с.
- 9. *Основы аналитической химии* под ред. Ю.А. Зототова. – М.: Высш. шк.. 2001 . – 463 с.

Загальні положення титриметричного (об'ємного) аналізу

Титриметричний (об'ємний) аналіз - частина кількісного аналізу. Цей метод, на відміну від інших методів кількісного аналізу) дозволяє проводити кількісні визначення порівняно швидко, не потребує складної- апаратури.

- Об'ємно-аналітичні визначення широко використовують у хімічних, клінічних та санітарно-гігієнічних лабораторіях (для аналізів крові, шлункового соку, сечі, тощо).*
- В основі титриметричного визначення лежить вимірювання об'єму розчину точно відомої молярної концентрації еквівалента речовини, витраченої на реакцію з речовиною, що аналізують (з аналітом). Розчин реагенту, молярна концентрація еквівалента якого встановлена з великою точністю, називають робочим, або стандартним, або титрованим розчином (розчином титранту).*
- Розчин, в якому визначають молярну концентрацію еквівалента речовини, називають пробєю (аналітом). Найважливішою операцією об'ємного аналізу є титрування. Титрування - процес поступового додавання робочого розчину до проби з метою встановлення точного об'єму розчину титранту, витраченого на реакцію з аналітом. Титрування проводять за допомогою бюретки.*

- У процесі титрування завжди досягають точки еквівалентності. Точка еквівалентності - момент (стан) при титруванні, коли кількість речовини доданого титрованого розчину хімічно еквівалентна кількості речовини, що титрується.
- Якщо реагуючі речовини та продукти її взаємодії безбарвні, то в розчин, що титрують, додають індикатор - речовину, яка змінює своє забарвлення поблизу точки еквівалентності. Такий спосіб встановлення точки еквівалентності називають індикаторним. Іноколи точку еквівалентності можна встановити безіндикаторним методом. Якщо титрований розчин або розчин, що аналізують, мають власні забарвлення, то в деяких випадках можна встановити точку еквівалентності за появою забарвлення титрованого розчину або зникненням забарвлення розчину, який аналізують, в точці еквівалентності (поблизу точки еквівалентності).
- Для практичного здійснення об'ємно-аналітичного визначення необхідно: мати титрований розчин; встановити точку еквівалентності (кінець реакції) у процесі титрування, точно виміряти об'єми розчинів реагуючих речовин.
- Обчислення в об'ємному аналізі ґрунтуються на законі еквівалентів: "Маси речовин, що вступили в реакцію, пропорційні молярним масам еквівалентів цих речовин

$$m(\underline{x..}) = M([xД A m(x2) \quad M(.. x2)$$

-

Методи об'ємного аналізу

- В залежності від типу реакції, яка лежить в основі об'ємно-аналітичного визначення, можна виділити наступні методи:
- кислотно-основного титрування (нейтралізації);
- - окисно-відновного титрування (оксидиметрії);
- осадження;
- - комплексонометрії+.
- Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації) ґрунтується на реакціях нейтралізації, що супроводжуються зміною концентрації іонів $H^+(H_3O^+)$.
- В основі окисно-відновного титрування (оксидиметрії) лежать окисно-відновні реакції.
- Метод осадження базується на реакціях, в результаті яких утворюються нерозчинні осади.
- На реакціях комплексоутворення ґрунтується метод, який називається комплексонометрією.
- В об'ємному аналізі можна використовувати тільки ті реакції, які відбуваються з достатньою швидкістю і проходять практично до кінця.



Посуд, що використовується в об'ємному аналізі, та методика об'ємно-аналітичних вимірювань

- В об'ємному аналізі використовується спеціальний мірний посуд: бюретки, піпетки, мірні колби, мірні циліндри тощо. Його об'єм (місткість) вимірюють у літрах (л) та їх частках. Необхідно говорити про місткість по-суду (об'єму внутрішнього простору посуду) та об'єму розчину.
- Посуд, що використовується для об'ємно-аналітичних визначень, повинен бути старанно вимитим. Брудний посуд миють теплою водою з содою або синтетичними миючими засобами. Після цього його миють так званою "хромовою сумішшю", яку готують з дихромату калію та концентрованого розчину сірчаної кислоти. Потім посуд споліскують спочатку во-допровідною, а потім дистильованою водою.
- Бюретки - градуйовані скляні трубки, які пристосовані для відмірювання розчинів невеликими порціями або окремими краплями. Бюретку закріплюють вертикально у штативі. Відлік поділок ведуть зверху донизу. Один кінець бюретки звужений і має скляний кран або гумову трубку, що з'єднується зі скляною трубкою з відтягнутим кінцем, через який з бюретки виливають розчин. Гумову трубку затискають ззовні металевим затис-качем або закривають усередині скляною кулькою. У тих випадках, коли

ТИТРИМЕТРІЯ

Титриметричні (об'ємні) методи кількісного аналізу побудовані на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту (титранту), який вступає в хімічну реакцію з досліджуваною речовиною

Класифікація титриметричних методів аналізу за типом хімічних реакцій

МЕТОДИ
ТИТРИМЕ-
ТРИЧНОГО
АНАЛІЗУ

КИСЛОТНО-
ОСНОВНЕ

ОСАДЖУ-
ВАЛЬНЕ

КОМПЛЕКСИ-
МЕТРИЧНЕ

ОКИСНО-
ВІДНОВНЕ
ТИТРУВАННЯ

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

АЦИДИМЕТРІЯ

АЛКАЛІМЕТРІЯ

**ТИТРАНТИ:
РОЗЧИНИ
HCl, H₂SO₄**

**ТИТРАНТИ:
NaOH, KOH**

ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

АРГЕНТОМЕТРІЯ

МЕРКУРОМЕТРІЯ

**МЕТОД МОРА;
МЕТОД ФАЯНСА-
ХОДАКОВА;
ТИОЦАНАТОМЕТРІЯ
(МЕТОД ФОЛЬГАРДА)**

**ТИТРАНТ:
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$**

КОМПЛЕКСИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

КОМПЛЕКСО-
НОМЕТРІЯ

МЕРКУРИМЕТРІЯ

ТИТРАНТ:
НАТРІЮ ЕДЕТАТ
(ТРИЛОН Б)

ТИТРАНТ:
 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

ВИМОГИ ДО ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ В ТИТРИМЕТРИЧНОМУ АНАЛІЗІ

- швидкість та незворотність;
- взаємодія між речовиною і титрантом повинна відбуватися стехіометрично, з чітким фіксуванням кінцевої точки титрування;
- не повинно бути речовин, що заважають перебігу реакції, або індикації кінця титрування.

Класифікація титриметричних методів за способом титрування

Пряме
титрування

Зворотне
(титрування
за залишком)

Непряме
(замісникове)

ПРОЦЕС ТИТРУВАННЯ

ДО РОЗЧИНУ ДОСЛІДЖУВАНОЇ
РЕЧОВИНИ НЕВЕЛИКИМИ ПОРЦІЯМИ
ДОДАЮТЬ РОЗЧИН ТИТРАНТУ

(В ПРОЦЕСІ ТИТРУВАННЯ:
КОНЦЕНТРАЦІЯ ДОСЛІДЖУВАНОЇ
РЕЧОВИНИ ЗМЕНШУЄТЬСЯ,
ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ – ЗБІЛЬШУЄТЬСЯ)

МОМЕНТ ЕКВІВАЛЕНТНОСТІ (КІНЦЕВА ТОЧКА ТИТРУВАННЯ)

- МОМЕНТ, ПРИ ЯКОМУ КІЛЬКІСТЬ ДОДАНОГО ТИТРАНТУ ЕКВІВАЛЕНТНА КІЛЬКОСТІ ДОСЛІДЖУВАНОЇ РЕЧОВИНИ.

В ХІМІЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ -

ВСТАНОВЛЮЮТЬ ВІЗУАЛЬНО, ЗА ДОПОМОГОЮ ІНДИКАТОРІВ;

В ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДАХ - ЗА РІЗКОЮ ЗМІНОЮ ФІЗИЧНОЇ ВЕЛИЧИНИ, ЯКУ ВИМІРЮЮТЬ

ТИТРАНТ

- стандартний (титрований, робочий) розчин точно відомої концентрації, за допомогою якого визначають вміст речовини в пробі.

За способом приготування:

- первинні;

- вторинні

Первинний стандартний розчин

на аналітичних терезах беруть точну наважку речовини, розчиняють в мірній колбі і доводять до мітки відповідним розчинником – розчин з приготованим титром (можна приготувати тільки зі стандартних речовин)

Вимоги до стандартних речовин

Стандартна речовина повинна:

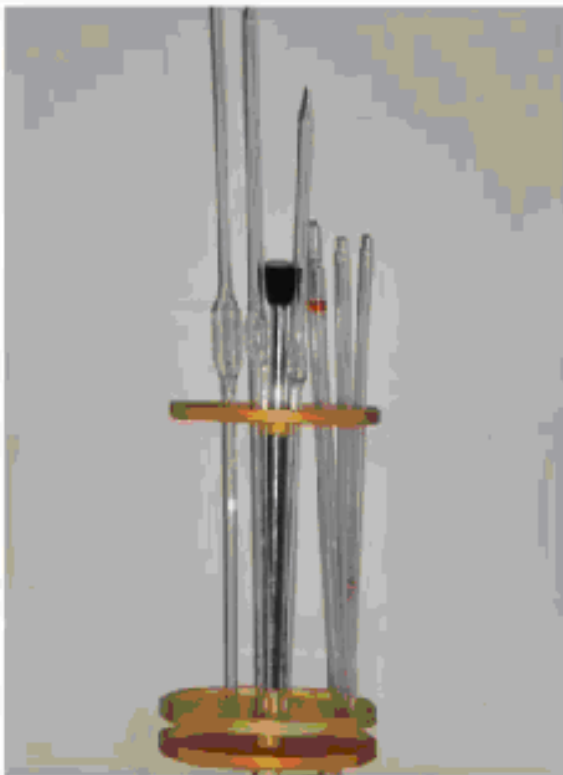
- легко отримуватися в хімічно чистому вигляді, мати відомий склад, який точно відповідає хімічній формулі;
- бути стійкою при зберіганні в сухому вигляді і в розчині;
- добре розчинятися у воді (розчиннику);
- мати як найбільшу молекулярну масу (зменшення помилки при взятті наважки).

Вторинні стандартні розчини

Розчини з встановленим титром
(з нестандартних речовин):

1. Готують розчин наближеної концентрації.
2. Точну концентрацію отриманого розчину встановлюють за стандартною речовиною або за іншим стандартним розчином

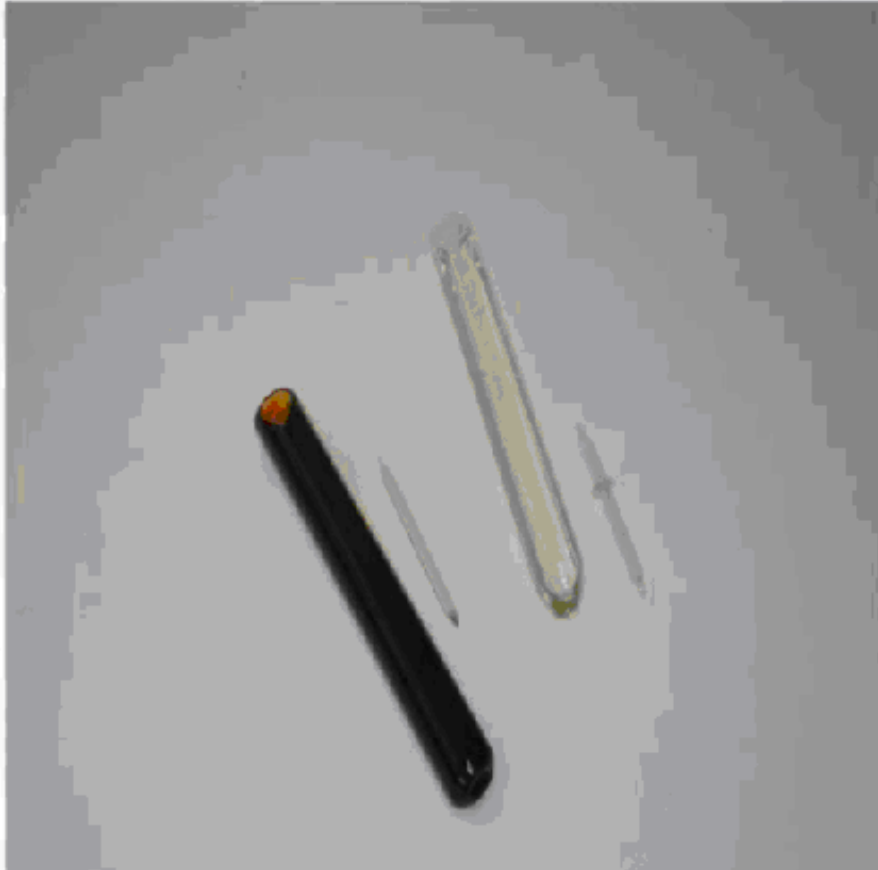
Посуд в титриметричному аналізі



Посуд в титриметричному аналізі



Приготування титрантів з фіксаналу



Точність титриметричного аналізу

Відносна помилка – $(A) = \pm 0,2 \%$

Абсолютна помилка – $(\Delta X) = \pm 0,04 \text{ см}^3$

(для макробюреток об'ємом 25,00; 50,00 см^3

з ціною ділення 0,1 см^3)

Розрахунок мінімального об'єму (X):

$$X = \Delta X \cdot 100 / A = \pm 0,04 \cdot 100 / \pm 0,2 = 20 \text{ см}^3$$

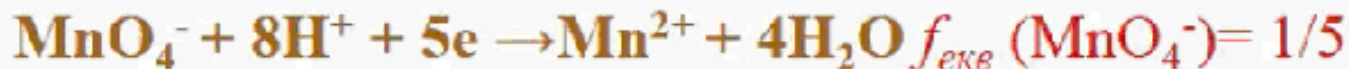
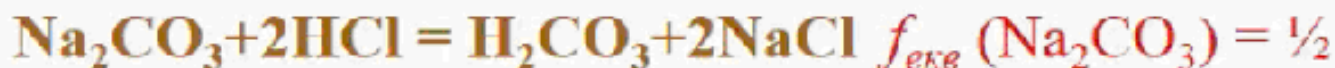
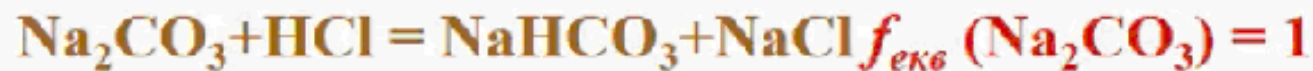
ЕКВІВАЛЕНТ (Е)

- ДЕЯКА РЕАЛЬНА ЧИ УМОВНА ЧАСТИНКА (У.Ч.), ЯКА МОЖЕ ПРИЄДНУВАТИСЯ, АБО ВЗАЄМОДІЯТИ З ОДНИМ АТОМОМ (ІОНОМ) ГІДРОГЕНУ ЧИ ГІДРОКСИД-ІОНОМ, АБО З АТОМОМ ІНШОГО ОДНОВАЛЕНТНОГО ЕЛЕМЕНТА, АБО З ОДНИМ ЕЛЕКТРОНОМ В ОКИСНО-ВІНОВНИХ РЕАКЦІЯХ.

ФАКТОР ЕКВІВАЛЕНТНОСТІ $f_{екв}(X)$

- число, що показує, яка частка реальної частинки речовини X еквівалентна одному атому (іону) одновалентного елемента в реакції, або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Розрахунок фактора еквівалентності ($f_{екв}$) речовини



Молярна маса речовини еквівалента $E(X)$

- маса одного моля еквівалентів цієї речовини, яка дорівнює добутку фактора еквівалентності $f_{екв}(X)$ і молярної маси цієї речовини:

$$E = f_{екв}(X) \cdot M(X)$$

$$E(H_2SO_4) = f_{екв}(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4)$$

$$E(H_2SO_4) = 1/2 \cdot 98,07 = 49,037 \text{ Г/Моль}$$

Способи виразу концентрації титрантів

Молярна концентрація розчиненої речовини ($c(X)$) – це кількість розчиненої речовини ($\nu(X)$), що міститься в 1 дм³ (1л) розчину:

$$c(X) = \nu(X) / V = m(X) / M(X) \cdot V$$

$$c(X) \sim \text{моль/дм}^3 \text{ (моль/л)}$$

Способи виразу концентрації титрантів

Молярна концентрація речовини еквівалента ($c_{f_{екв}}(X)X$) – це відношення кількості речовини еквівалента $\nu(f_{екв}(X)X)$ в розчині до об'єму цього розчину:

$$c(f_{екв}(X)X) = \nu(f_{екв}(X)X) / V = \nu(X) \cdot E(X) / V$$

$$C(f_{екв}(X)X) \sim \text{моль/дм}^3 \text{ (моль/л)}$$

$$c(1/2H_2SO_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$c(H_2SO_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$$

Розрахунок маси наважки NaOH для приготування 1 дм³(л) 0,1 М розчину натрій гідроксиду

Дано:

$$V(\text{NaOH}) = 1 \text{ дм}^3 (\text{л})$$

$$c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$$

$$E(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ г/моль}$$

$$S = 1$$

$$\underline{M(\text{NaOH}) = 40,00 \text{ г/моль}}$$

$$m(\text{NaOH}) = ?$$

$$\begin{aligned} m &= c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot E(\text{NaOH}) \\ &= 0,1 \cdot 1 \cdot 40 = 4 \text{ г} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m &= c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot s \\ &= 0,1 \cdot 1 \cdot 40 \cdot 1 = 4 \text{ г} \end{aligned}$$

Дякую за увагу!