

Лекція. 8.

Тема. Титриметричні методи аналізу. Їх класифікація. Вимоги до реакцій. Стандартні речовини і стандартні розчини.

Мета. Ознайомити студентів із загальними положеннями титриметричного аналізу, класифікацією методів титриметричного аналізу, розрахунковими формулами в титриметричному аналізі, мірним посудом та точністю аналізу.

Вступ. На відміну від методів кількісного аналізу, які ґрунтуються на способах використання аналітичної реакції, об'ємні методи відносяться до другої групи методів, які передбачають вимірювання кількості реактиву, що витрачається на реакцію з визначуваним компонентом. Реактив зручніше застосовувати у вигляді розчину точно відомої концентрації, причому вимірювати не його масу, а об'єм. Саме тому назва цієї групи – об'ємні методи.

План.

1. Сутність титриметричного (об'ємного) аналізу. Вимоги до реакцій, які використовують у титриметричному аналізі.
2. Класифікація методів титриметричного аналізу.
3. Загальні положення титриметрії.
4. Розчини, які використовують у титриметрії.
5. Розрахункові формули в титриметричному аналізі.
6. Мірний посуд.
7. Точність аналізу.

Ключові слова і терміни

Титриметричні (об'ємні) методи аналізу	Молярна концентрація еквівалента речовини
Титрант	Моль
Досліджувана речовина	Молярна маса
Індикатор	Молярна маса еквівалента
Точка еквівалентності	Титр
Кінцева точка титрування	Титр титранту за визначуваною речовиною
Кислотно-основне титрування	Поправочний коефіцієнт K
Окисно-відновне титрування	Масова частка $\omega(\%)$
Способи титрування: пряме, зворотне та замісникове	Мірний посуд
Стандартна речовина	Бюретка
Стандартний розчин	Піпетка
Первинний стандартний розчин	Мірна колба
Вторинний стандартний розчин	Мірний циліндр
Фіксанал	Мензурка
Спосіб окремих наважок	Стехіометричне відношення s
Спосіб піпеткування	Точність аналізу
Молярна концентрація розчиненої речовини	Абсолютна помилка
	Відносна помилка

Зміст лекції.

1. Сутність титриметричного (об'ємного) аналізу. Вимоги до реакцій, які використовують у титриметричному аналізі.

Титриметричний (об'ємний) аналіз – один із розділів кількісного аналізу, оснований на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту (титранту), який вступає в хімічну реакцію з досліджуваною речовиною. Розчин реагенту (титранту) з точно відомою концентрацією називають *стандартним*, або *титрованим робочим розчином*.

Найважливішою операцією титриметричного аналізу є процес титрування – додавання титрованого робочого розчину до розчину досліджуваної речовини. Титрування виконують до тих пір, поки кількість титранту не стане еквівалентною кількості реагуючої з ним досліджуваної речовини.

Момент титрування – коли титрант додано в кількості, еквівалентній досліджуваній речовині, називається *точкою еквівалентності*. Слід зазначити, що на практиці частіше фіксують не точку еквівалентності, а кінцеву точку титрування. Ці точки часто не співпадають, але близькі. Кінцеву точку титрування можна визначати за зміною забарвлення розчину, за зміною фізико-хімічних властивостей розчину, що титрується, або ж за допомогою індикатору. Найчастіше для її визначення вводять індикатор (свідок) – допоміжну речовину. Його дія зводиться до того, що після закінчення реакції між досліджуваною речовиною і титрантом у присутності невеликого надлишку титранту індикатор зазнає видимих змін (змінює забарвлення розчину або осаду, утворює осад).

У ряді випадків під час титрування можна обходитися без індикаторів (безіндикаторне титрування). Наприклад, кінцеву точку титрування в перманганатометрії встановлюють в результаті забарвлення, яке виникає у процесі додавання зайвої краплі забарвленого розчину титранту ($KMnO_4$).

Хімічні реакції, що застосовуються в титриметричних методах аналізу, повинні відповідати таким вимогам:

- реакція повинна перебігати з достатньою швидкістю і бути практично необоротною;
- взаємодія між досліджуваною речовиною і титрантом має відбуватись стехіометрично, з чітким фіксуванням кінцевої точки титрування;
- не повинні відбуватися побічні реакції;
- в розчині не повинно бути речовин, що заважають основній реакції або фіксуванню кінцевої точки титрування.

Переваги титриметричних методів аналізу: швидкість визначення, висока точність, простота обладнання, що використовується, можливість визначати декілька речовин в аналізованій пробі, можливість автоматизації процесу титрування.

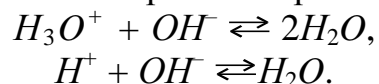
2. Класифікація методів титриметричного аналізу.

Титриметричні методи аналізу класифікують за типом реакцій, що покладені в основу методу, за титрантом та за способом титрування.

2.1. Класифікація за типом хімічних реакцій

Методи кислотно-основного титрування

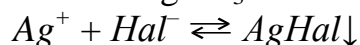
Ці методи ґрунтуються на використанні реакції нейтралізації:



Їх застосовують для визначення кислот, основ та солей, які внаслідок гідролізу утворюють кислу або лужну реакцію середовища.

Методи осаджувального титрування

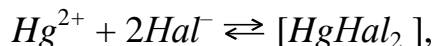
У цих методах досліджувана речовина під час взаємодії з титрантом утворює малорозчинну сполуку. Наприклад, галогенід-йони визначають титруванням стандартним розчином $AgNO_3$:



де $Hal^- - Cl^-, Br^-, I^-$.

Методи комплексиметричного титрування

Ці методи ґрунтуються на утворенні слабкоіонізованих комплексів під час взаємодії титранту з досліджуваною речовиною. Наприклад, галогенід-йони Hal^- визначають титруванням стандартним розчином $Hg(NO_3)_2$ (меркуриметрія):



де $Hal^- - Cl^-, Br^-, I^-$.

Методи окисно-відновного титрування (редокс-методи)

Ці методи ґрунтуються на окисно-відновних реакціях, що відбуваються між досліджуваною речовиною і титрантом.

У залежності від властивостей титранту, який використовують, методи окисно-відновного титрування поділяють на **оксидиметрію** та **редуктометрію**.

Оксидиметрія – метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників. Наприклад, у перманганометрії як титрант використовують стандартний розчин калій тетраоксоманганату, в броматометрії – розчин калій бромату, в хроматометрії – розчин калій хромату (дихромату).

Редуктометрія – метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників. Наприклад, в гідразинометрії як титрант використовують стандартний розчин гідразин гідрохлориду, в аскорбінометрії – розчин аскорбінової кислоти, у ферометрії – розчини солей ферум(II)-катиона,

2.2. Класифікація за типом титранту

Це більш широкий спосіб класифікації титриметричних методів. Назва методу походить від назви титранту.

В методах кислотно-основного титрування, якщо титрантом є кислота, метод називають *ацидиметрія*, якщо титрант основа, метод – *алкаліметрія*.

В методах осадження: під час титрування розчином $AgNO_3$ метод називають *аргентометрія*, під час титрування розчином $Hg_2(NO_3)_2$ метод називають *меркурометрія*.

В методах комплексиметричного титрування: під час титрування розчином натрій едетату (трилону Б, комплексону III) – метод називають *трилонометрія (комплексометрія)*, під час титрування розчином $Hg(NO_3)_2$ метод називають *меркуриметрія*.

В методах окисно-відновного титрування: під час титрування розчином $KMnO_4$ (калій тетраоксоманганату) – метод називається *перманганатометрія*, під час титрування розчином $KBrO_3$ – *броматометрія*, під час титрування розчином $NaNO_2$ – *нітритометрія*.

2.3. Класифікація за способом титрування

Пряме титрування

Спосіб прямого титрування полягає в тому, що до певного об'єму розчину досліджуваної речовини додають краплями титрант у присутності індикатору до досягнення кінцевої точки титрування.

Зворотне титрування (титрування за залишком)

До розчину досліджуваної речовини додають надлишок титранту, який взаємодіє з цією речовиною. Після завершення хімічної реакції надлишок титранту, що не прореагував, визначають прямим титруванням іншим титрантом. Метод використовують у випадках, коли реакція перебігає повільно, досліджувана речовина летка або неможливо підібрати індикатор для прямого титрування.

Замісникове титрування

До розчину досліджуваної речовини додають допоміжний реагент, з яким вона утворює нову сполуку (замісник) у кількості, еквівалентній досліджуваній речовині. Концентрацію останньої визначають прямим титруванням. Цей метод використовують тоді, коли досліджувана речовина не реагує з титрантом або реагує нестехіометрично.

3. Загальні положення титриметрії

Зазначимо основні терміни та поняття, які застосовують під час розрахунків в кількісному аналізі.

Згідно з Міжнародною системою одиниць фізичних величин (СИ), *моль* – це кількість речовини, яка містить стільки реальних або умовних частинок, скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу Карбону-12. Таким чином, це величина, яка характеризує число структурних елементів у даній речовині як системі. Тому користуючись поняттям *моль*, необхідно вказувати, які саме реальні чи умовні частинки мають на увазі. Реальні частинки – це атоми, йони, електрони або молекули. Умовні частинки – це частки молекул, йонів тощо, наприклад: $1/6$ молекули $K_2Cr_2O_7$; $1/2$ молекули $H_2C_2O_4$; $1/5$ молекули $KMnO_4$. Кількість речовини (число молів) n записують таким чином:

$$n(NaOH) = 1 \text{ моль}, n(1/6 K_2Cr_2O_7) = 1 \text{ моль}.$$

Молярна маса речовини X – маса 1 моль речовини, позначається символом $M(X)$:

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)},$$

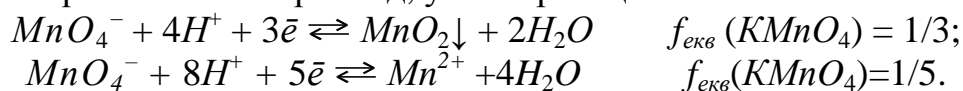
де $m(X)$ – маса речовини X , г;

$n(X)$ – кількість речовини X , моль.

Основною одиницею молярної маси речовини в системі *СИ* є кг/моль, однак на практиці частіше використовують розмірність г/моль. Наприклад, молярні маси йона Fe^{2+} , HCl , 1/2 молекули I_2 відповідно дорівнюють $M(Fe^{2+}) = 55,847$ г/моль; $M(HCl) = 36,461$ г/моль; $M(1/2 I_2) = 126,9096$ г/моль.

Еквівалентом називають деяку реальну чи умовну частинку (у.ч.), яка може приєднувати, вивільняти або будь-яким іншим способом взаємодіяти з атомом (йоном) гідрогену, гідроксид-йоном або з атомом іншого одновалентного елемента або з одним електроном – в окисно-відновних реакціях. Використовуючи термін «еквівалент», треба вказувати, до якої реакції він відноситься, тому що його величина при цьому може змінюватися.

Фактор еквівалентності $f_{екв}(X)$ – це число, що вказує, яка частка реальної або умовної частинки речовини X еквівалентна одному йону гідрогену, гідроксид-йону, атому або йону іншого одновалентного елемента в даній реакції обміну або одному електрону в даній окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності не є постійною величиною і залежить від конкретної реакції за участю даної речовини. Наприклад, у напівреакціях:



Молярна маса речовини еквіваленту $E(X)$ – маса одного моля еквівалентів цієї речовини, яка дорівнює добутку фактора еквівалентності $f_{екв}(X)$ на молярну масу цієї речовини:

$$E(X) = f_{екв}(X)M(X).$$

Наприклад, $E(KMnO_4) = 1/5 \cdot M(KMnO_4)$.

Способи вираження концентрації титрованих розчинів. *Молярна концентрація розчиненої речовини* ($c(X)$) – це кількість розчиненої речовини, що міститься в 1 дм³ (1л) розчину. В системі *СИ* основною одиницею молярної концентрації розчину є моль/м³, а для практичного користування використовують моль/дм³ або моль/л. Відповідно до ДФУ молярну концентрацію розчинів 1 моль/л називають одномолярною концентрацією і позначають літерою M .

$$c = 1M = 1 \text{ моль/дм}^3; c = 2M = 2 \text{ моль/дм}^3; c = 0,1 M = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$

Молярну концентрацію речовини X в розчині позначають символом $c(X)$ та визначають за формулою:

$$c(X) = \frac{n(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V},$$

де $n(X)$ – кількість речовини X , моль;

V – об'єм розчину, дм³.

Молярна концентрація речовини еквіваленту у розчині $c(f_{екв}(X)X)$ – це відношення кількості речовини еквіваленту у розчині $n(f_{екв}(X)X) = n(X) \cdot M(X) / E(X)$ до об'єму V цього розчину:

$$c(f_{екв}(X)X) = \frac{n(f_{екв}(X)X)}{V} = \frac{n(X)M(X)}{E(X) \cdot V} = \frac{m(X)}{E(X) \cdot V}.$$

Молярну концентрацію речовини еквіваленту позначають, як і молярну концентрацію: 1М; 0,1 М; 0,01 М. Раніш цю концентрацію називали *нормальністю* і позначали: 1 н. або 1 N; 0,1 н. або 0,1 N тощо.

Для того, щоб відрізнити молярну концентрацію від молярної концентрації речовини еквіваленту, під час позначення концентрації c необхідно вказувати частку формульної маси, прийнятої за моль: $c(KMnO_4) = 0,02 \text{ М}$; $c(1/5KMnO_4) = 0,1 \text{ М}$.

Для переведення молярної концентрації речовини еквіваленту в її молярну концентрацію необхідно величину цієї концентрації помножити на $f_{\text{екв}}$:
 $c(KMnO_4) = 1/5 \cdot c(1/5KMnO_4)$.

Якщо нормальні концентрації відрізняються, то правильне рівняння:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

Титр – це виражена в грамах маса розчиненої речовини, що міститься в 1 см^3 розчину. Титр $T(X)$ (розмірність г/см^3) обчислюють як відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, г до об'єму розчину V , см^3 :

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}.$$

Титр титранту за визначуваною речовиною $T_{\text{т/в}}$ – виражена в грамах маса визначуваної речовини, що еквівалентна 1 см^3 титранту з теоретичною молярністю (розмірність – г/см^3):

$$T_{\text{т/в}} = \frac{c_{\text{теор.}} \cdot E(X)}{1000},$$

де $c_{\text{теор.}}$ – теоретична молярна концентрація речовини еквіваленту в розчині титранту, моль/дм^3 ;

$E(X)$ – молярна маса речовини еквіваленту визначуваної речовини X , г/моль .

Наприклад, титр $0,1 \text{ М}$ розчину $NaOH$ за HCl позначають $T(0,1 \text{ М } NaOH/HCl)$.

Масова частка – це маса в грамах розчиненої речовини, що міститься в 100 г розчину.

4. Розчини, які використовують у титриметрії

Основним розчином у титриметричному аналізі є стандартний (титрований) розчин – титрант, за допомогою якого визначають вміст речовини у пробі, яку аналізують. Концентрацію стандартного розчину встановлюють з достатньою точністю ($\pm 0,2\%$).

Існує два способи приготування титрованих розчинів:

1. На аналітичних терезах беруть точну наважку стандартної речовини, розчиняють її у мірній колбі і доводять до мітки відповідним розчинником. Приготований цим способом розчин називають *первинним стандартним розчином*, або *розчином з приготованим титром*. Первинні стандартні розчини готують тільки із стандартних речовин, що відповідають таким вимогам:

- цю речовину легко отримати в хімічно чистому вигляді, вона повинна мати відомий склад, який точно відповідає хімічній формулі;
- бути стійкою під час зберігання як в сухому вигляді, так і в розчині;
- повинна добре розчинятися у воді або в іншому розчиннику, який використовують у титруванні;
- по можливості, повинна мати велику молярну масу.

Таким способом можна приготувати титровані розчини з хімічно чистих речовин: $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $H_2C_2O_4$, $Na_2B_4O_7$ та ін.

Деякі речовини важко одержати в чистому вигляді внаслідок їх леткості, великої гігроскопічності, взаємодії з киснем повітря або внаслідок поглинання CO_2 з повітря. Наприклад, луги ($NaOH$, KOH), крім гігроскопічної вологи, містять домішки відповідних карбонатів і гідрогенкарбонатів. У цьому випадку готують розчин наближеної концентрації, дещо більшої, ніж необхідно за розрахунками. Титр одержаного розчину встановлюють за допомогою стандартних речовин або іншого стандартного розчину. Приготовлений таким чином розчин титранту називають *вторинним стандартним розчином* або *розчином з установленим титром*.

Установку титра вторинного стандартного розчину за стандартними речовинами проводять двома способами:

- окремих наважок;
- піпеткування.

Спосіб окремих наважок. На аналітичних терезах зважують окремі, близькі за величиною, наважки стандартної речовини (масу наважки розраховують з урахуванням мінімального об'єму титранту, який дозволяє виконувати вимірювання з достатньою точністю 0,2%; цей об'єм під час роботи з макробюреткою дорівнює 20 см^3), розчиняють у зручному для титрування об'ємі води ($20\text{-}25 \text{ см}^3$) і титрують стандартним розчином.

Спосіб піпеткування. Розраховану наважку стандартної речовини зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм водою до поділки. Аліквотну частину приготованого таким чином розчину піпеткою переносять у конічну колбу і титрують стандартним розчином.

Для приготування титрованих розчинів часто використовують «фіксанали». *Фіксанал*, або *стандарт-титр*, уявляє собою заплавлену скляну ампулу, яка містить точно визначену кількість речовини в сухому вигляді або розчині. Найчастіше в ампулі міститься 0,1 моль речовини. Для приготування титрованого розчину ампулу розбивають, її вміст кількісно переносять в мірну колбу необхідного вмісту, розводять дистильованою водою, доводять до мітки і ретельно перемішують.

5. Розрахункові формули в титриметричному аналізі

Спосіб окремих наважок

1. Згідно з молярною масою еквіваленту:

- масу наважки хімічно чистих речовин m , яку використовують для стандартизації титрантів, розраховують за формулою:

$$m = \frac{c \cdot V_{\min} \cdot E}{1000},$$

де V_{\min} – об'єм титрованого розчину, приблизно 20 см^3 ;

- масу наважки визначуваної речовини m розраховують за формулою:

$$m = \frac{c \cdot V_{\min} \cdot E \cdot 100}{1000 \cdot \omega},$$

де V_{\min} – об'єм титрованого розчину, приблизно 20 см^3 ;

ω – масова частка визначуваної речовини у зразку, %;

- молярну концентрацію титранту c розраховують за формулою:

$$c = \frac{m \cdot 1000}{E \cdot V},$$

де V – об'єм титрованого розчину, котрий затрачено на титрування наважки, см^3 ;

- масову частку визначуваної речовини в досліджуваному зразку ω розраховують за формулами:

$$\omega, \% = \frac{c \cdot V \cdot E \cdot 100}{1000 \cdot m} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

$$\omega, \% = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \cdot E \cdot 100}{1000 \cdot m} \quad (\text{зворотне титрування}).$$

2. За величиною титру титранту за визначуваною речовиною:

- масову частку визначуваної речовини в досліджуваному зразку ω %, розраховують за формулами:

$$\omega, \% = \frac{T_{\text{т/в}} \cdot K \cdot V \cdot 100}{m} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

$$\omega, \% = \frac{T_{\text{м/в}} \cdot (K_1 V_1 - K_2 V_2) \cdot 100}{m_n} \quad (\text{зворотне титрування}),$$

де $T_{\text{т/в}}$ – титр титранту за визначуваною речовиною в прямому і замісниковому титруванні, г/см^3 ;

$T_{\text{м/в}}$ – титр титранту 1 за визначуваною речовиною, котрий безпосередньо взаємодіє з визначуваною речовиною при зворотному титруванні, г/см^3 ;

K, K_1, K_2 – поправочні коефіцієнти до молярної концентрації відповідних титрованих розчинів:

Наприклад, якщо $c_{\text{практ}} = 0,1082$, то K буде дорівнювати $0,1082/0,1000 = 1,082$.

Спосіб піпеткування

1. Згідно з молярною масою речовини еквіваленту:

- масу наважки хімічно чистих речовин m , котрі використовують для стандартизації титрантів, розраховують за формулою:

$$m = \frac{c \cdot V_{\text{min}} \cdot E \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_n},$$

де V_{min} – об'єм титрованого розчину приблизно 20 см^3 ;

$V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, в котрій розчинена наважка х.ч. речовини, см^3 ;

V_n – об'єм піпетки, яку використовують для вимірювання аліквоти розчину, см^3 .

- масу наважки визначуваної речовини m розраховують за формулою:

$$m = \frac{c \cdot V_{\text{min}} \cdot E \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot V_n \cdot \omega},$$

де V_{min} – об'єм титрованого розчину, приблизно 20 см^3 ;

$V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, в котрій розчинена наважка визначуваної речовини, см^3 ;

V_n – об'єм піпетки, яку використовують для вимірювання аліквоти розчину, см^3 ;

- молярну концентрацію титранту c розраховують за формулою:

$$c = \frac{m \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000}{E \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot V},$$

де V – об'єм титрованого розчину, який витрачено на титрування аліквоти розчину стандартної речовини, см^3 ;

• масову частку визначуваної речовини в досліджуваному зразку ω розраховують за формулами:

$$\omega, \% = \frac{c \cdot V \cdot E \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

де V – об'єм титрованого розчину, який використано на титрування, см^3 ;

$$\omega, \% = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \cdot E \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{зворотне титрування}),$$

де V_1 – об'єм титрованого розчину 1, який додано в надлишку, см^3 ;

V_2 – об'єм титрованого розчину 2, який використано на титрування, см^3 .

2. За величиною титру титранту за визначуваною речовиною:

$$\omega, \% = \frac{T_{\text{т/в}} \cdot K \cdot V \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

$$\omega, \% = \frac{T_{\text{м/в}} \cdot (K_1 V_1 - K_2 V_2) \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{m_{\text{п}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{зворотне титрування}).$$

У процесі встановлення молярної концентрації титранту c_2 за титрованим розчином відомої концентрації c_1 розрахунки ведуть за формулою:

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2},$$

де V_1 – об'єм розчину, за яким встановлюють концентрацію, см^3 ;

V_2 – об'єм розчину, молярну концентрацію якого визначають, см^3 .

Під час визначення маси речовини в грамах в об'ємі мірної колби розрахунки ведуть за формулами:

1. Згідно з молярною масою речовини еквіваленту:

$$z/V_{\text{м.к.}} = \frac{c \cdot V \cdot E \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

$$z/V_{\text{м.к.}} = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \cdot E \cdot V_{\text{м.к.}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{зворотне титрування}).$$

2. За величиною титру титранту за визначуваною речовиною:

$$z/V_{\text{м.к.}} = \frac{T_{\text{т/в}} \cdot V \cdot K \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{п}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

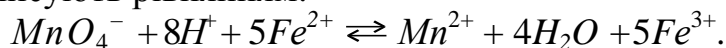
$$z/V_{\text{м.к.}} = \frac{T_{\text{м/в}} \cdot (K_1 V_1 - K_2 V_2) \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{п}}} \quad (\text{зворотне титрування}).$$

Розрахунки в титриметричному аналізі під час використання титрованих розчинів з молярною концентрацією відрізняються від розрахунків, в яких використовується молярна концентрація речовини еквіваленту.

У всіх розрахункових формулах, що наведені вище з використанням молярної концентрації речовини еквіваленту, слід величину E замінити добутком $s \cdot M(X)$, де s – це стехіометричне відношення, яке визначають за рівнянням реакції, $M(X)$ – молярна маса визначуваної речовини X .

Стехіометричне відношення показує, яка кількість визначуваної речовини реагує з одним молем речовини титрованого розчину.

Наприклад, під час титрування розчину солі Fe^{2+} -йона титрованим розчином $KMnO_4$ процес описують рівнянням:



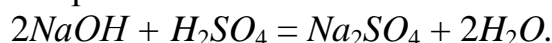
У даному випадку $s = 5/1 = 5$ (на один моль йонів MnO_4^- припадає 5 моль йонів Fe^{2+}). Масову частку йонів Fe^{2+} у визначуваному зразку слід розраховувати за формулою:

$$\omega, \% = \frac{c \cdot V \cdot 5 \cdot M(Fe) \cdot 100}{1000 \cdot m}.$$

Для розрахунку титру титрованого розчину $KMnO_4$ за Fe^{2+} -йонами використовують формулу:

$$T_{KMnO_4/Fe^{2+}} = \frac{c_{теор.}(KMnO_4) \cdot 5 \cdot M(Fe)}{1000}$$

Слід звернути увагу на те, що розчини з однаковою молярною концентрацією реагують у рівних об'ємах тільки в тому випадку, якщо стехіометричне відношення $s = 1$. Наприклад, це спостерігається під час взаємодії 0,1 М розчинів $NaOH$ та HCl . Під час взаємодії 0,1 М розчинів $NaOH$ та H_2SO_4 процес описують рівнянням:



У цьому випадку на один об'єм 0,1 М розчину H_2SO_4 буде витрачатися два об'єми 0,1 М розчину $NaOH$ (у випадку титрування розчину $NaOH$ титрованим розчином H_2SO_4 $s = 2/1 = 2$, а у зворотному випадку $s = 1/2$). У зв'язку з цим для аналітичних цілей готують 0,1 М розчин $NaOH$ та 0,05 М розчин H_2SO_4 .

Ці розчини реагують у рівних об'ємах. На вказаний фактор особливу увагу слід звертати при виконанні зворотного титрування, коли у розрахунках використовують різницю об'ємів двох титрованих розчинів. У цьому випадку слід користуватися розчинами, які реагують в однакових об'ємах, або ж враховувати стехіометричне відношення.

Під час стандартизації розчину $NaOH$ за титрованим розчином H_2SO_4 також слід враховувати стехіометричне відношення. Користуватися для розрахунку молярної концентрації розчину $NaOH$ (c_2) рівнянням $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ некоректно (c_1 і V_1 – молярна концентрація і об'єм титрованого розчину H_2SO_4 відповідно). В цьому випадку слід користуватися рівнянням:

$$s \cdot c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2, \text{ де } s = \frac{c_2}{c_1} = \frac{2}{1} = 2, \text{ звідки } c_2 = \frac{s \cdot c_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{2 \cdot c_1 \cdot V_1}{V_2}.$$

Незважаючи на відмінності в числових значеннях концентрацій титрованих розчинів, що визначені через молярну концентрацію та молярну концентрацію речовини еквіваленту, яку застосовують в аналізі, титри цих розчинів співпадають. Наприклад, титри 0,1 М ($1/2 H_2SO_4$) та 0,05 М (H_2SO_4) дорівнюють:

$$T_{0,1 \text{ М}(1/2 H_2SO_4)} = \frac{0,1000 \cdot 49,037}{1000} = 0,004904 \text{ г/мл},$$

$$T_{0,05 \text{ М}(H_2SO_4)} = \frac{0,0500 \cdot 98,07}{1000} = 0,004904 \text{ г/мл},$$

$T\ 0,02\ M(KMnO_4) = T\ 0,1\ M(1/5\ KMnO_4) = 0,0031608\ г/мл.$

Між молярною концентрацією речовини еквіваленту $c_{екв}$ в розчині та її молярною концентрацією існує зв'язок:

$$c = c_{екв} \cdot f_{екв}$$

6. Мірний посуд

У титриметрії використовують посуд для точного вимірювання розчинів – бюретки, мірні колби і піпетки. Для допоміжних операцій застосовують посуд для приблизного вимірювання об'ємів – циліндри і мензурки.

Бюретки, в які поміщають розчин титранту, залежно від призначення бувають різних розмірів і конструкцій. Звичайна лабораторна бюретка (макробюретка) є скляною циліндровою градуйованою трубкою зі звуженим кінцем, на який надітий гумовий перехідник з відтягнутою скляною трубкою.

Гумовий перехідник стягують затискачем або в нього поміщають скляну кульку. Якщо натискувати гумову трубку в області кульки, то між кулькою і нею утворюються вузькі канали, крізь які й витікає стандартний розчин. Іноді звужений кінець бюретки забезпечений скляним краном. За допомогою бюреток вимірюють точний об'єм розчину, витрачений на титрування. Об'єм розчину визначають за різницею рівнів до і після титрування.

В лабораторній практиці звичайно використовують бюретки ємністю 25,00 і 50,00 мл. Градування бюретки починають зверху, де знаходиться початок відліку – нульова поділка. Великі поділки бюретки відповідають мілілітрам, малі – десятим часткам мілілітра. При відліках оцінюють соті частки мілілітра: при цьому відстань між сусідніми поділками подумки ділять на п'ять частин. Для точних відліків рівень очей повинен знаходитися на рівні меніска рідини. Якщо бюретка містить безбарвний розчин, то відлік проводять по нижній межі меніска, якщо забарвлений – по верхній. Відлік по бюретці проводять з точністю $\pm 0,02\ см^3$. Градуують бюретки на виливання.

Піпетки. Це вузькі довгі трубки з розширенням посередині. На верхній вузькій частині трубки піпетки нанесена риска, що обмежує певний об'єм. На піпетці вказана ємність і температура, за якої її калібрували. Застосовують також циліндричні піпетки, що градуйовані таким же чином, як і бюретки.

Мірні колби – є колби з довгими вузькими шийками. На шийках нанесена кругова риска, до якої необхідно заповнювати колбу. На колбі вказують її об'єм і температуру калібрування. Мірні колби розрізняють за ємністю: 25,00; 50,00; 100,00; 200,00; 250,00; 500,00; 1000,00; 2000,00 $см^3$.

7. Точність аналізу

У титриметричному аналізі основними операціями є зважування наважки досліджуваної речовини та відмірювання об'єму титранту. Зазвичай прийнятна відносна помилка титриметричного аналізу складає $\pm 0,2\%$. Тому з не меншою точністю, необхідно виконувати і вказані вище операції. Абсолютна помилка відмірювання ΔX об'ємів за допомогою макробюреток (25,00; 50,00 $см^3$) з ціною поділки 0,1 $см^3$ складає $\pm 0,04\ см^3$. Виходячи з цього, розраховують мінімальний об'єм X , який можна відміряти з помилкою, що не перевищує $\pm 0,2\%$ за формулою:

$$X = \frac{\Delta X}{A} \cdot 100,$$

де $A = 0,2\%$ – відносна помилка відмірювання.

Підставимо числові значення і одержимо значення мінімального об'єму X :

$$X = \frac{\pm 0,04}{\pm 0,2} \cdot 100 = 20 \text{ см}^3.$$

Висновки. Титриметричні методи аналізу належать до волюмометричних методів аналізу, у яких кількість досліджуваної речовини визначають за об'ємом титранту – розчину з точно відомою концентрацією реагенту, який взаємодіє з досліджуваною речовиною в еквівалентних кількостях. У титриметрії використовують реакції багатьох типів – кислотно-основні, окисно-відновні, комплексоутворення, осадження.

Література.

1. Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця: Нова Книга, 2012. – 640 с.: іл. – ISBN 978-966-382-372-0.
2. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз. Навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свечнікова, М.Ю. Голік та ін.; за ред. проф. В.В. Болотова. – Вінниця: Нова Книга, 2011. – 424 с. – ISBN 978-966-382-354-6.
3. Аналітична хімія: підручник / Д.Д. Луцевич, А.С. Мороз, О.В. Грибальська. – 2-е вид., перероб. і доп. – К.: Медицина, 2009. – 416 с.: іл. – ISBN 978-966-10-0035-2.
4. Шляніна А.В. Практикум з аналітичної хімії: навч. посібник. – К.: ВСВ «Медицина», 2010. – 144 с. – ISBN 978-617-505-006-4.

Запитання.

1. Загальна характеристика та класифікація методів титриметричного аналізу.
2. Способи вираження концентрації розчинів. Що таке молярна концентрація, молярна концентрація еквівалента і титр розчину?
3. Що таке молярна маса еквівалента, фактор еквівалентності? Чи постійні ці величини для речовин? Від чого вони залежать?
4. Що таке титрування?
5. Що таке фіксанали, стандартні зразки і для чого їх використовують?
6. Точка еквівалентності і точка кінця титрування.
7. Дати визначення кривим титрування.
8. Індикатори та їх класифікація.
9. Що таке стандартні або титровані розчини?
10. Як розраховується титр заданої концентрації та титр за досліджуваною речовиною?
11. Що таке коефіцієнт поправки стандартних розчинів?
12. Як перевірити ємність мірного посуду (мірних колб, бюреток і піпеток)?
13. Криві поправок для бюреток. Як їх побудувати?

