

## 9 Титриметричний аналіз

Титриметрія – це хімічний метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні точного об'єму розчину реактиву з відомою концентрацією, який взаємодіє з аналізованою речовиною. В титриметрії використовують всі типи реакцій. Аналітичним сигналом є об'єм розчину реактиву (титранту)  $V$  з відомою концентрацією  $C$ :  $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

$V, C$

У гравіметричному аналізі вимірюють (зважують) масу продукту реакції; концентрація і кількість розчину введеного реактиву-осаджувача має другорядне значення. В титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином визначуваної речовини, і за рівнянням хімічної реакції обчислюють кількість речовини. Основне значення в титриметричному аналізі має приготування робочих розчинів і точне вимірювання їх об'ємів.

**Робочий** або **титрований розчин (титрант)** – це розчин реактиву точно відомої концентрації. Назва титрований розчин походить від терміну титр; титр є одиницею вимірювання концентрації розчину і означає кількість речовини в грамах, яка міститься в 1 мл розчину.

**Титрування** – це процес додавання робочого або титрованого розчину до розчину визначуваної речовини. Зазвичай титрування ведуть до досягнення точки еквівалентності.

**Точка еквівалентності** - це момент титрування, коли кількість моль-еквівалентів додано го титранта ( $n(T)$ ) дорівнює кількості моль-еквівалентів визначуваної речовини ( $n(A)$ ), що міститься в аналізованому об'ємі розчину.

*Способи фіксації точки еквівалентності:*

1) в хімічних методах візуально за аналітичним ефектом (зміна забарвлення, помутніння розчину);

2) в фізико-хімічних методах за різкою зміною фізичної величини системи, яку вимірюють з використанням приладів (окисно-відновний потенціал системи, рН, оптична густина розчину, електропровідність, тощо).

Переваги титриметричного аналізу в порівнянні з гравіметриєю: експресність, універсальність (використання всіх типів реакцій). До недоліків слід віднести низьку чутливість  $10^{-3} - 10^{-1}$  моль/л, у деяких випадках невисоку селективність.

## 9.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі

Не всі реакції можна застосовувати в титриметрії, до них висуваються наступні вимоги:

1. **Реакції повинні проходити стехіометрично**, тобто згідно з рівнянням, це значить, що в реакції



між коефіцієнтами  $a$  і  $b$  повино зберігатися певне співвідношення, побічні реакції не повині протікати.

2. **Реакції повинні мати достатньо великі константи рівноваги, тобто перебігати майже до кінця** (повнота проходження реакції має складати не менше 99,9% в момент додавання еквівалентної кількості титранта).
3. **Реакції між титрантом і визначуваною речовиною повинні перебігати швидко.**
4. **Титрант повинен реагувати тільки з визначуваною речовиною**, тобто, реакція повинна бути селективною, а краще специфічною.
5. **Повинен існувати спосіб фіксації (визначення) точки еквівалентності.**
6. Розчин аналіту не повинен містити речовин, які б заважали перебігу реакції або фіксації точки еквівалентності.

## 9.2. Класифікація методів титриметричного аналізу

У гравіметричному аналізі застосовується лише один тип хімічних реакцій – реакції осадження. В титриметричному аналізі ці реакції теж використовуються. Але при титриметричних визначеннях можна застосовувати також реакції окиснення-відновлення, комплексоутворення та кислотно-основні, тобто всі типи реакцій, які відповідають вимогам, наведеним вище.

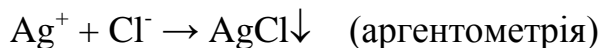
Залежно від типу хімічної реакції, що лежить в основі визначення, існує така класифікація методів титриметричного аналізу:

**1. Методи протолітичного (кисотно-основного) титрування** – базуються на використанні кислотно-основних реакцій (реакцій нейтралізації):

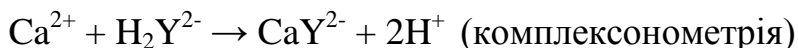


Якщо титрант кислота, то метод називають ацидиметрія, якщо основа – алкаліметрія.

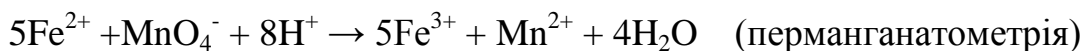
**2. Методи осадження** – базуються на використанні реакцій утворення малорозчинних сполук:



**3. Методи комплексоутворення** – базуються на використанні реакцій утворення комплексних сполук:



**3. Методи окиснення-відновлення** - базуються на використанні окисно-відновних реакцій



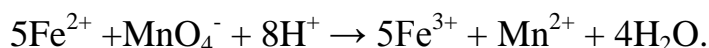
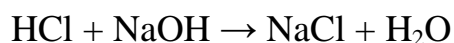
Кожний з цих методів включає ще кілька підрозділів, про які буде сказано далі.

Використання різноманітних типів хімічних реакцій є великою перевагою титриметричного методу аналізу порівняно з гравіметричним методом. Титриметричний аналіз є більш універсальним методом, бо дозволяє аналізувати значно більше коло об'єктів, потребує менше часу для виконання, тобто є практично універсальним. Швидкість і універсальність методів титриметричного аналізу обумовлює їх широке застосування при аналізі різноманітних матеріалів.

### **9.3. Способи титрування**

За способом титрування розрізняють:

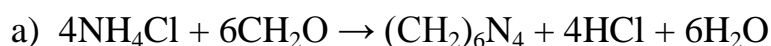
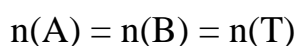
а) **методи прямого титрування** – визначуваний компонент А безпосередньо титрується робочим розчином реагенту Т

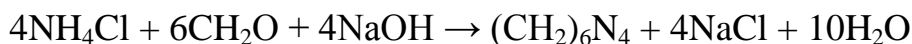
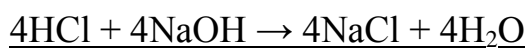


Але існує значна кількість речовин, які не можна визначити прямим титруванням, наприклад, коли відсутня можливість зафіксувати точку еквівалентності (т.е.) з титрантом, або коли реакція перебігає дуже повільно і потребує нагрівання. У таких випадках застосовуються

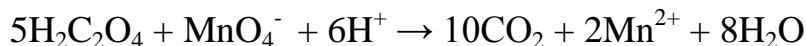
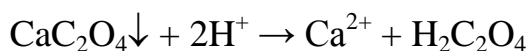
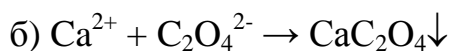
б) **методи непрямого титрування: метод заміщення і метод залишків.**

Принцип **методу заміщення** полягає в тому, що визначувані іони заміщають еквівалентною кількістю інших іонів або елемента, які вже можна визначити прямим титруванням.





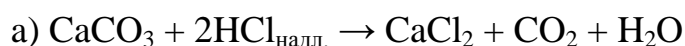
$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH}) \Rightarrow n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NaOH})$$



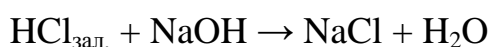
$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{CaC}_2\text{O}_4) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{KMnO}_4) \Rightarrow n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{KMnO}_4)$$

$$m_{\text{Ca}} = \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/2\text{Ca})}{1000}$$

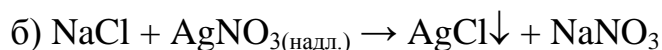
**Метод залишків** (метод зворотного титрування) полягає в тому, що до розчину досліджуваних іонів додають відміряну кількість титрованого розчину реактиву (титрант-1), взятого в надлишку проти кількості визначуваних іонів, і титрують надлишок реактиву відповідним робочим розчином (титрант-2). Знаючи об'єм і концентрацію введеного розчину реактиву і визначивши його надлишок, який не вступив у реакцію, легко обчислити скільки реактиву витрачено на взаємодію з досліджуваними іонами, а звідси можна знайти і кількість визначуваної речовини. Наприклад, при визначенні  $\text{CaCO}_3$  на наважку речовини діють надлишком титрованого розчину соляної кислоти



і цей надлишок відтитрують стандартним розчином лугу. Знаходять кількість соляної кислоти, яка прореагувала з кальцію карбонатом, а звідси обчислюють і вміст  $\text{CaCO}_3$  в пробі.



$$n(\text{CaCO}_3) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})$$



$$n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{KSCN})$$

#### 9.4. Об'ємно-аналітичні розрахунки

У попередніх розділах згадувалось про те, що речовини реагують в еквівалентних співвідношеннях. Тому краще користуватися концентраціями розчинів, які подані у нормалях. Але необхідно знати і інші способи подання

концентрацій і навчитись розрахункам, в яких необхідно перейти від одного виразу концентрації до другого.

- 1) **Молярна концентрація** – кількість речовини, що міститься в 1 л розчину

$$C = \frac{V}{V} = \frac{m}{M \cdot V}; \quad [\text{моль/л, М}]$$

- 2) **Нормальна (еквівалентна) концентрація** – кількість моль-еквівалентів речовини, що міститься в 1 л розчину

$$C(1/zA) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M(1/zA) \cdot V}; \quad [\text{моль/л, Н}]$$

1/z – фактор еквівалентності; z – число еквівалентів в 1 молекулі речовини.

**Еквівалентом називають реальну або умовну частинку молекули, яка еквівалентна (приєднує або відщеплює) одному іону водню в кислотно-основній реакції або одному електрону в реакції окиснення-відновлення.**

- 3) **Титр (простий)** – маса речовини, яка міститься в 1 мл розчину

$$T(A) = \frac{m}{V} = \frac{C(A) \cdot M(A)}{1000} = \frac{C(1/zA) \cdot M(1/zA)}{1000}; \quad [\text{г/мл}]$$

- 4) **Складний титр** - маса речовини В, яка взаємодіє з 1 мл розчину речовини А

$$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A} = \frac{C(1/zA) \cdot M(1/zB)}{1000}; \quad [\text{г/мл}]$$

- 5) **Відсоткова концентрація** – маса речовини, яка міститься в 100 г розчину

$$\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100\%$$

Основна розрахункова формула в титриметрії ґрунтується на еквівалентності взаємодії між двома речовинами.



$$V(X) \cdot C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) = V(T) \cdot C\left(\frac{1}{Z_2} T\right) \quad (9.1)$$

$C\left(\frac{1}{Z_1} X\right)$  - це кількість моль – еквівалентів в 1 л, або кількість мілімоль –

еквівалентів в 1 мл, тоді  $n(X) = V(X) \cdot C\left(\frac{1}{Z_1} X\right)$  - це кількість мілімоль – еквівалентів речовини X в об'ємі V мл.

Формула (9.1), яка свідчить про рівність мілімоль-еквівалентів прореагувавших речовин, є основою для розрахунків в титриметрії.

Таким чином, для визначення концентрації аналізованого розчину використовуємо формулу (9.2):

$$C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) = \frac{C\left(\frac{1}{Z_2} T\right) \cdot V(T)}{V(X)} \quad (9.2)$$

Для розрахунку маси аналізованої речовини використовуємо

$$m(X) = \frac{C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) \cdot V(X) \cdot M\left(\frac{1}{Z_1} X\right)}{1000} \quad (9.3);$$

$C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) V(X)$  – кількість мілімоль-еквівалентів речовини X, за (9.1)

$C\left(\frac{1}{Z_1} X\right) V(X) = C\left(\frac{1}{Z_2} T\right) V(T)$ , тому

$$m(X) = \frac{C\left(\frac{1}{Z_2} T\right) \cdot V(T) \cdot M\left(\frac{1}{Z_1} X\right)}{1000}, \text{ де } \frac{C\left(\frac{1}{Z} T\right) \cdot M\left(\frac{1}{Z} X\right)}{1000} = T_{T/X}; \omega(X) = \frac{m(X) \cdot 100\%}{m_{\text{наг}}}, \%$$

Приклад:

Для визначення феруму витрачено V мл розчину калій перманганату з титром по феруму T ( $\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}$ ). Знайти масу феруму.

$$m(\text{Fe}) = T (\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{KMnO}_4) = \frac{C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) \cdot M(\text{Fe}) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000}.$$

Для розрахунків при зворотному титруванні використовують формулу:

$$m(X) = \frac{[C\left(\frac{1}{Z_1} T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{Z_2} T_2\right) \cdot V(T_2)] \cdot M\left(\frac{1}{Z_3} X\right)}{1000},$$

де  $C\left(\frac{1}{Z_1} T_1\right) \cdot V(T_1)$  – кількість ммоль-еквівалентів  $T_1$ , додана до аналізованого

розчину,  $C\left(\frac{1}{Z_2} T_2\right) \cdot V(T_2)$  – кількість ммоль-еквівалентів  $T_2$ , яка прореагувала з

надлишком  $T_1$ .  $C\left(\frac{1}{Z_1} T_1\right) \cdot V(T_1) - C\left(\frac{1}{Z_2} T_2\right) \cdot V(T_2)$  – це кількість ммоль-еквівалентів  $T_1$ ,

яка прореагувала з аналізованою речовиною X.

Таблица 9.1

## Величини, що використовуються в кількісному аналізі

Позначення величини	Назва величини	Визначення величини	Розрахункова формула	Одиниці вимірювання
m	маса	-	$m = \nu \cdot M(A)$	г
M(A)	молярна маса	маса 1 моль даної речовини	$M(A) = \frac{m}{\nu}$	г/моль
M(1/z A)	еквівалентна маса	маса 1 моль еквівалентів даної речовини	$M(1/z A) = \frac{M(A)}{z}$	г/моль
z	число еквівалентів	число еквівалентів в одній молекулі речовини	-	-
1/z	фактор еквівалентності	-	-	-
$\nu$	кількість речовини	кількість моль, що міститься в певній масі речовини	$\nu = \frac{m}{M(A)}$	моль
n	кількість еквівалентів	кількість моль еквівалентів, що міститься в певній масі речовини	$n = \frac{m}{M(1/z A)}$	моль
V	об'єм	-	-	дм <sup>3</sup> (л); см <sup>3</sup> (мл)
C(A)	молярна концентрація	кількість речовини, що міститься в 1 л розчину	$C(A) = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{M(A) \cdot V}$	моль/дм <sup>3</sup> (моль/л)
C(1/z A)	еквівалентна концентрація	кількість моль-еквівалентів речовини, що міститься в 1 л розчину	$C(1/z A) = \frac{n}{V} = \frac{m}{M(1/z A) \cdot V}$	моль/дм <sup>3</sup> (моль/л)
T <sub>A</sub>	титр	маса речовини, яка міститься в 1 мл розчину	$T(A) = \frac{m}{V} = \frac{C(A) \cdot M(A)}{1000}$	г/см <sup>3</sup> (г/мл)
T <sub>A/B</sub>	складний титр	маса речовини B, яка взаємодіє з 1 мл розчину речовини A	$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A} = \frac{C(1/z A) \cdot M(1/z B)}{1000}$	г/см <sup>3</sup> (г/мл)
$\omega$	відсоткова концентрація (масова доля)	маса речовини, яка міститься в 100 г розчину	$\omega = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100\%$	%

## 9.5. Способи стандартизації робочих розчинів в титриметрії

Робочі розчини в титриметрії – це розчини з відомою концентрацією. Приготування робочих або титрованих розчинів є однією з найвідповідальніших операцій титриметричного аналізу.

За способом приготування розрізняють розчини **вихідні** і **стандартизовані**.

**Вихідні розчини** готують з вихідних речовин шляхом зважування потрібної кількості реактиву і розчиненні взятої наважки в певному об'ємі розчинника. Хімічні сполуки, які придатні для приготування титрованих розчинів цим способом, називаються вихідними речовинами або первинними стандартами. Вихідні речовини повинні відповідати певним вимогам:

1. Речовина повинна бути хімічно чистою (домішки < 0,05-0,1 %)
2. Склад вихідної речовини повинен відповідати її хімічній формулі. Ця відповідність може порушуватись внаслідок присутності в препараті різних домішок і забруднень.
3. Речовина повинна бути стійкою при збереженні в твердому стані і розчині.
4. Бажано, щоб вихідні речовини мали велику еквівалентну масу. У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку препарату, в наслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Порівняно невелика кількість хімічних сполук повністю відповідає усім переліченим вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як калій біхромат  $K_2Cr_2O_7$ , калій бромат  $KBrO_3$ , калій оксалат  $K_2C_2O_4$ , оксалатна кислота  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ , натрій карбонат  $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$ , натрій тетраборат (бура)  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  та інші.

Більшість речовин, які застосовують в титриметричному аналізі не є вихідними речовинами. Тому при приготуванні таких робочих розчинів їх доводиться стандартизувати.

**Стандартизовані розчини** готують приблизної концентрації, а точну концентрацію встановлюють за вихідними речовинами або іншими стандартизованими розчинами.

Наприклад, розчини кислот стандартизують за бурою або содою, розчини основ – за  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ .



Готують робочі розчини також за фіксаналами (стандарт-титрами). Фіксанал – ампула, в якій міститься точна кількість речовини (найчастіше 0,1 моль-еквівалента).

Стандартизувати робочі розчини (титранти) можна способом окремих наважок або способом піпетування.

*Спосіб окремих наважок.* Розраховують наважку стандартної речовини за відповідною формулою. На аналітичних терезах зважують окремі, близькі за величиною, наважки стандартної речовини (на титрування кожної з них повинно витрачатись близько 20 см<sup>3</sup> стандартного розчину), розчиняють у зручному для титрування об'ємі води і титрують розчином, який стандартизують. Метод окремих наважок найбільш точний, але потребує більших витрат часу, ніж спосіб піпетування.

*Спосіб піпетування.* Розраховану наважку стандартної речовини зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять в мірну колбу, розчиняють в дистильованій воді і доводять об'єм водою до риски. Аліквотну частину приготованого таким чином розчину піпеткою переносять в конічну колбу і титрують розчином, який стандартизують.

Приклади: є приблизно 0,1 н розчин NaOH. Наважки H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (розраховані так, щоб на титрування затрачувалось ~20мл) розчиняють в невеликій кількості дистильованої води, додають індикатор і титрують розчином NaOH.

$$T(\text{NaOH}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V(\text{NaOH})} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{1000};$$

$$C(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V(\text{NaOH}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}.$$

Якщо користуються методом піпетування, готують точно 0,1000 н розчин H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, відбирають V<sub>A</sub> і титрують розчином NaOH:

$$V_T \cdot C(\text{NaOH}) = V_A \cdot C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}); \quad C(\text{NaOH}) = \frac{V_A \cdot C(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{V_T}.$$

Спосіб окремих наважок точніше, ніж спосіб пікетування, через відсутність похибки при відборі аліквоти піпеткою.