

**Титрування. Види
титрування.**

- **1. *Поняття про титрування***
- **2. *Індикатори***
- **3. *Правила титрування***
- **4. *Види титрування***
- **5. *Встановлення титру робочих розчинів (стандартизація)***

1. Поняття про титрування

- Кількісний хімічний аналіз поділяють на титриметричний і гравіметричний. Їх називають класичними методами аналізу.
- Під загальною назвою "**титриметричний аналіз**" об'єднують кількісні визначення, що здійснюються титруванням.

- **Титрування** полягає в поступовому додаванні до певної порції розчину аналізованої речовини або її наважки порцій розчину реагенту з точно відомою концентрацією до повного проходження хімічної реакції між реагентом і визначуваною речовиною.

- Цю реакцію називають реакцією **титрування**, а момент її закінчення реєструють за зміною забарвлення спеціальних хімічних хромофорних речовин - **індикаторів** .

- Момент закінчення титрування називають **кінцевою точкою титрування (КТТ) або моментом (точкою) еквівалентності (МЕ, ТЕ)**, якщо він точно відповідає моменту хімічної еквівалентності визначуваної речовини та речовини реагенту.

- Розчин реагенту з точно відомою концентрацією, вираженої , у вигляді титру, називають **титрантом**, або робочим розчином.
- Вміст визначуваної речовини в титриметрії розраховують за законом еквівалентів (рівняння зв'язку), використовуючи інтенсивність аналітичного сигналу вимірювань об'єму титранту, що пішов на титрування.

- Конкретне титрування в титриметрії прийнято зображати схемою у вигляді вертикальної стрілки (бюретки), справа вгорі від якої вказують хімічну формулу і концентрацію титранту, всередині - індикатор, а внизу - визначувану речовину, наприклад :

↓
Титрування

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

фенолфталеїн

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

У титриметрії результати вимірювання об'єму титранту отримують

виведенням середньоарифметичного
(розбіжність не більше $0,1 - 0,2 \text{ см}^3$)
результату повторних (паралельних)
титрувань.

Титриметричні методи аналізу розділяють за типом хімічних реакцій

1. *Методи кислотно-основного титрування* які ґрунтуються на використанні реакції нейтралізації. Їх застосовують для визначення кислот, основ та солей, які внаслідок гідролізу утворюють кислу або лужну реакцію середовища.

2. *Методи осаджувального титрування* у яких досліджувана речовина при взаємодії з титрантом виділяється з розчину у вигляді малорозчинної сполуки.
3. *Методи комплексонометричного титрування* ґрунтуються на утворенні комплексів титранту з досліджуваною речовиною.
4. *Методи окисно-відновного титрування (оксред-методи)* побудовані на окисно-відновних реакціях, що відбуваються між певною речовиною і титрантом.

2. Індикатори

- ІНДИКАТОРИ - речовини, що дозволяють слідкувати за складом середовища або за перебігом хімічної реакції.
- Одними з найпоширеніших є кислотно-основні, які змінюють колір в залежності від кислотності розчину. Відбувається це тому, що в кислому і лужному середовищі молекули індикатора мають різну будову.

- Кислотно-основні індикатори у більшості випадків являють собою розчинні складні органічні сполуки, що мають здатність змінювати своє забарвлення в залежності від рН розчину. За хімічною будовою вони є слабкими кислотами або основами, що частково дисоціюють в розчині за рівнянням:



При виборі індикатора керуються наступними правилами:

- первагу потрібно надавати індикаторам, ділянка переходу яких найближча до рН в точці еквівалентності;
- величина переходу забарвлення індикатора повинна повністю або частково входити в скачок титрування;
- при титруванні слабких кислот не можна застосовувати індикатори з інтервалом переходу, що лежить в кислотній ділянці, а при титруванні слабких основ - в лужній.

- Практично ніколи не вдається підібрати індикатор, у якого ділянка переходу співпадала би з рН в точці еквівалентності, тому найчастіше зміна забарвлення відбувається до або після точки еквівалентності.

- При титруванні необхідно встановити кількість робочого розчину, еквівалентну кількості визначуваної речовини.
- Для цієї мети до досліджуваного розчину доливають поступово титрант до тих пір, поки не буде досягнуто еквівалентної точки. Цей момент називається точкою еквівалентності.
- Ознакою досягнення точки еквівалентності служить набуття розчином певного значення рН.

- Тому як індикатор методу нейтралізації служать речовини, забарвлення яких змінюється залежно від зміни величини рН.
- До них відносяться лакмус, метиловий оранжевий, фенолфталеїн і багато інших речовини.
- Забарвлення кожного з них змінюється всередині певного вузького інтервалу значень рН, причому цей інтервал залежить тільки від властивостей даного індикатора і абсолютно не залежить від природи реагуючих між собою кислоти і ОСНОВИ.

- Момент титрування, коли індикатор змінює своє забарвлення, називається точкою кінця титрування.
- Необхідно вибирати індикатор та умови титрування так, щоб точка кінця титрування збігалася з точкою еквівалентності або була, можливо, ближче до неї.

- Індикатори готують у вигляді водних, водно-спиртових або спиртових розчинів. Зміна забарвлення індикатора залежить від зміни концентрації іонів водню, причому кожний індикатор змінює забарвлення лише в певних інтервалах рН. Кінець титрування визначають або за зміною забарвлення (метиловий оранжевий), або за зникненням чи його появою (фенолфталеїн).

- *3. Правила титрування*
- Під час титрування колбу треба тримати правою рукою, а лівою управляти краном бюретки, щоб рідина стікала рівномірно. При титруванні велике значення має швидкість додавання розчину.
- Для перемішування титрованого розчину зручно застосовувати магнітні мішалки. Кінець титрування визначають за зміною забарвлення розчину.

Слід пам'ятати кілька правил титрування.

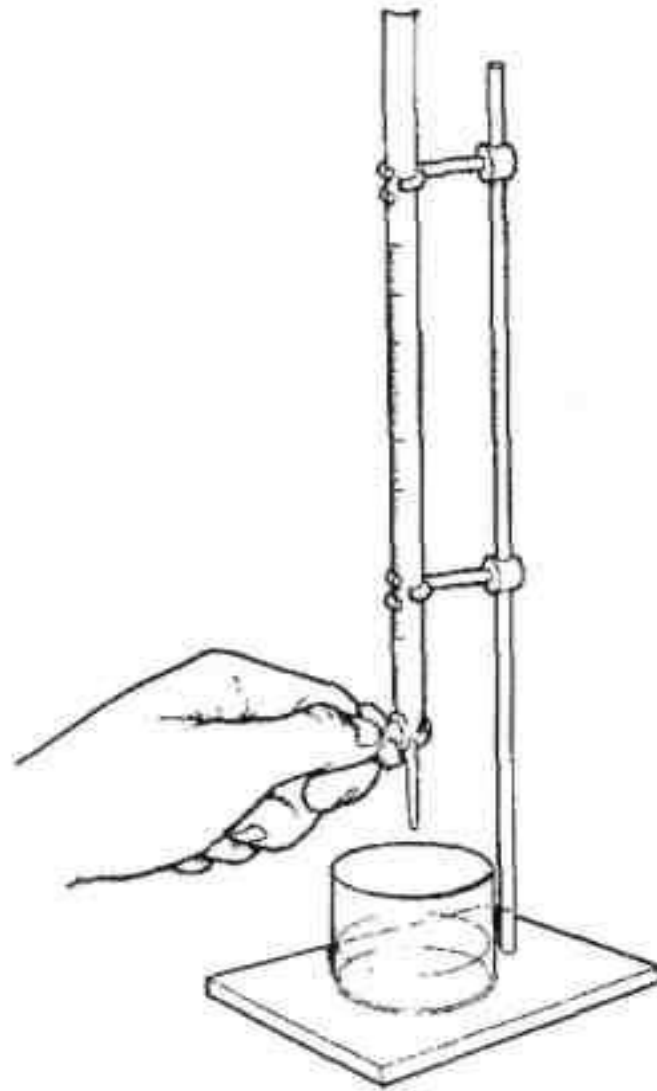
- Титровані розчини повинні бути свіжими. Не дозволяється їх тривале зберігання.
- Титровані розчини при зберіганні змінюють свій титр, тому його слід періодично перевіряти.
- Титр розчинів KMnO_4 потрібно установлювати не раніше, ніж через 3—4 дні після приготування.
- Титровані розчини лугів потрібно зберігати в бутлях, покритих всередині парафіном, і захищати від дії двоокису вуглецю.

Порядок виконання титрування .

Закріплюють бюретку строго вертикально в лапці штативу.

- Наповнюють її за допомогою лійки вище нульової поділки розчином титранта. Виймають лійку.

- Відкривають затвор, дають розчину заповнити кінчик бюретки нижче крана або скляної кульки і витісняють пухирці повітря. Установлюють рівень розчину на нульовій поділці бюретки (мал.І) зливанням розчину титранта в стакан.

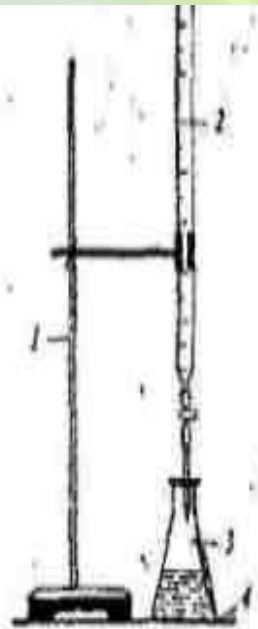


- Око спостерігача повинно бути на рівні нульової поділки, тобто в одній горизонтальній площині з ним. Нижня частина меніска повинна збігатися з нульовою поділкою.
- Підставляють конічну колбу або стакан під бюретку, підклавши під неї аркуш білого паперу, щоб була помітною зміна переходу кольору індикатора.

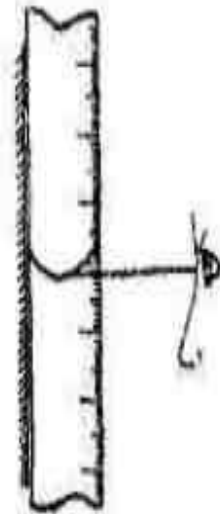
- Набирають піпеткою 2 мл розчину досліджуваної речовини, виливають в конічну колбу або стакан і додають до нього 1-2 мл розчину індикатору. Фіксують як змінюється забарвлення індикатора.
- Виміряють термометром температуру розчину.

- Додавляють до розчину лугу з індикатором одразу 1-1.5 мл кислоти з бюретки. Після цього продовжують додвляти кислоту краплями, злегка збовтуючи рідину коловими рухами. Тримавють колбу за шийку правою рукою і перемішують розчин, обертаячи колбу .

- Кран бюретки повинен бути з правого боку; відкривають його лівою рукою і регулюють ним швидкість витікання розчину.
- Добавляють окремими краплями кислоту. Збовтують вміст колби (стакана) після кожної краплі, спостерігаючи за зміною забарвлення.



Мал. 1



Мал. 2.



Мал. 3.

Мал. 1. Проведення реакції нейтралізації за допомогою бюретки: 1 — лабораторний штатив, 2 — бюретка, 3 — конічна колба; 4 — аркуш білого паперу

4. Види титрування

- У титриметрії використовують види титрування:
 - **пряме**
 - **зворотнє (за залишком)**
 - **непряме (замісникове)**
 - **реверсивне**

- **Вимоги до реакцій прямого титрування**
- Взаємодія титрованої речовини із реагентом в умовах проведення аналізу повинна бути **специфічною**.
- Реакція повинна протікати **стехіометрично**, тобто відповідно до певного рівняння.
- Реакція повинна проходити **швидко**, тобто стан рівноваги після додавання чергової порції титр акта повинен досягатися майже миттєво.

- Константа рівноваги повинна бути достатньо високою, реакція повинна проходити **до кінця**, щоб похибки, які виникають від неповного протікання реакції не перевищили допустимі величини.
- Можливість підбору **індикатора для фіксації**.

Зворотнє титрування застосовують тоді, коли:

- **мала швидкість прямої реакції**
- **відсутній відповідний індикатор**
- **можлива втрата визначуваної речовини, внаслідок її леткості (летючості)**

Непряме титрування застосовують тоді, коли:

- визначувана речовина із використанням титрантом **не взаємодіє**
- взаємодія титранту і визначуваної речовини проходить **не стехіометрично**
- взаємодія визначуваної речовини і титранту приводить до утворення суміші **декількох продуктів, кількісне співвідношення яких не є постійним**

Реверсивне титрування

- При реверсивному титруванні розчином визначуваної речовини титрують стандартний розчин реагенту.

5. Встановлення титру робочих розчинів (стандартизація)

- Стандартними розчинами називаються розчини з точно відомою концентрацією.

Існує два способи їх приготування:

- 1. Беруть на аналітичних вагах точну наважку відповідної речовини, розчиняють її в мірній колбі і доводять об'єм розчину водою до позначки. Цим способом можна готувати титранти - розчини тільки тих речовин, які задовольняють ряду вимог:

- Речовина має бути хімічно чистою, тобто не повинна містити сторонніх домішок у таких кількостях, які можуть вплинути на точність аналізів (не більше 0,05-0,1%).
- Склад речовини повинен строго відповідати формулі. *Наприклад, кристалогідрати повинні містити рівно стільки води, скільки відповідає їх формулам.*
- Речовина має бути стійкою при зберіганні і в твердому вигляді, і в розчині, тому що інакше легко порушилася б відповідність складу за формулою.

- 2. Якщо речовина не задовольняє перераховані вище вимоги, то спочатку готують розчин з його приблизною молярністю. Паралельно з цим готують також стандартний розчин якої-небудь відповідно вихідної речовини, як описано вище. Далі, відтитрувавши один із зазначених розчинів іншим і знаючи концентрацію розчину вихідної речовини, обчислюють точну концентрацію розчину даної речовини.

- Цим способом готують, наприклад, стандартні розчини сильних кислот і лугів, речовини яких внаслідок своєї агресивності не відповідають вимогам, що пред'являються до вихідних речовин.

- Перша стадія полягає в розведенні концентрованого розчину до концентрації близькою до необхідної в мірній посудині з приблизною точністю вимірювання об'єму (1-10 см³).
- Друга стадія полягає в приготуванні спеціального інсталяційного розчину з приготованим титром. На третій стадії титруванням встановлюють точну концентрацію робочого розчину по концентрації інсталяцій.

- Розчини з приготуванням титром називають первинним стандартом, а з встановленням - вторинним.

- Інструментами для точного вимірювання об'ємів (до 10^{-2} см) розчинів у титриметрії служать аналітичні піпетки, бюретки і мірні колби різної місткості, а маси - аналітичні ваги (до 10^{-4} - 10^{-5} г).
- Для приблизного вимірювання об'ємів - мірні циліндри, мензурки, склянки і колби з поділками (до 10^{-1} -50 см), а маси - технічні ваги (до 10^{-2} г).

- Повторне титрування проводять двома способами: піпетування і окремих наважок.
- При піпетуванні для кожного повторного титрування аналітичної піпеткою певної місткості відбирають пробу аналізованого розчину. Розрахунок маси визначуваної речовини у всьому об'ємі розчину, взятого на аналіз проводять за формулою з поправочних коефіцієнтів, або просто розведенням).

- При використанні методу окремих наважок в колбу для титрування поміщають наважку аналізованої речовини , розраховану на одне титрування, розчиняють її достатнім об'ємом розчинника і відтитровують. Потім, як правило, розраховують масову частку визначуваної речовини в наважці(%).