

Титриметричний аналіз (титрування)— сукупність методів кількісного аналізу в аналітичній і фармацевтичній хімії, засновані на вимірі об'єму розчину реактиву відомої концентрації, що витрачається для реакції з визначуваною речовиною.

Титриметричний (об'ємний) аналіз був розроблений в середині ХУІІІ століття в зв'язку з переходом від кустарного способу виробництва до мануфактур, коли стало необхідним застосування швидких та простих методів якісного контролю.

Головними продуктами хімічної промисловості ХУІІІ століття були сульфатна і хлоридна кислота сода та хлорна вода. Вони широко використовувалися в інших виробництвах, тому від якості цих продуктів залежала якість товарів, що випускались іншими фабриками. В результаті актуальним стало питання про необхідність контролю за хімічним складом та чистотою продуктів, що випускались, на фабриках з'явилися аналітичні лабораторії.

Титриметричний аналіз базується на кількісному визначенні компонентів досліджуємого зразка шляхом точного вимірювання об'ємів розчинів однієї або двох речовин які вступають між собою в реакцію, при цьому концентрація одного з них точно відома.

Об'ємне визначення полягає в тому, що до розчину визначуваного іона добавляють точно еквівалентну кількість розчину реактиву відомої концентрації. Вимірюють об'єм розчину реактиву і за рівнянням хімічної реакції обчислюють кількість визначуваного іона.

Основні поняття титриметричного методу

Процес додавання робочого (титрованого) розчину до розчину визначувані речовини називається **титруванням**. Як правило титрують до того моменту, коли кількість реактиву, яка є в об'ємі робочого розчину, стане еквівалентною кількості визначуваної речовини. Цей момент титрування називають **точкою еквівалентності**. Правильне визначення точки еквівалентності має вирішальне значення для правильності результатів аналізу. Точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів.

Найважливішим завданням в об'ємному аналізі є приготування робочих розчинів і точне вимірювання об'єму цих розчинів.

Розчин реактиву відомої концентрації **називають робочим, або титрованим розчином (титрантом)**.

Назва титрований розчин походить від терміна титр (це одиниця вимірювання концентрації розчину, що показує масу розчиненої речовини в грамах, яка міститься в 1 мл розчину).

Залежно від типу хімічної реакції, що лежить в основі взаємодії між компонентом, який визначається і титрантом існує така класифікація методів об'ємного аналізу: Метод кислотно-основного титрування, або нейтралізації; Методи осадження і комплексоутворення; Методи окислення-відновлення.

Методи кислотно-лужного титрування основані на застосуванні реакцій нейтралізації. Методи окиснювально-відновлювального (редокс) титрування засновані на застосуванні реакцій окиснення-відновлення; методи осадження - на застосуванні реакцій осадження. Методи комплексоутворення – на використанні реакцій комплексоутворення.

Методи титриметрії знаходять широке застосування при аналізі руд, мінералів, гірських порід, пром. та ін. матеріалів.

Швидкість і універсальність методів об'ємного аналізу є причинами їх широкого застосування при аналізі різноманітних матеріалів. Існують, проте, деякі обмеження, що трохи звужують коло хімічних реакцій, які можна використати для об'ємно-аналітичних визначень. Хімічні реакції в об'ємному аналізі повинні відповідати певним вимогам:

1. Реакції повинні проходити стехіометрично, тобто, проходити згідно з рівнянням реакції.
2. Реакції повинні проходити кількісно, тобто, повнота проходження повинна складати не менше 99,9%.
3. Стандартний (титрований) розчин реактиву повинен реагувати тільки з речовиною, що визначається, тобто, реакція повинна бути специфічною.
4. Реакція між титрованим розчином і розчином речовини, що визначається, повинна проходити з великою швидкістю.
5. Необхідно мати надійний спосіб фіксування точки еквівалентності.
6. В розчині повинні бути відсутніми речовини, що заважають проходженню основної реакції або не дають можливості фіксувати точку еквівалентності.

Порівнюючи гравіметричний і титриметричний аналізи, слід зазначити, що вони за своєю суттю і методикою роботи значно відрізняються. Якщо у гравіметричному аналізі вимірюють масу продукту реакції, то в титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином речовини, що визначається.

Гравіметричний аналіз відноситься до найбільш точних хімічних методів аналізу. Але він має і суттєвий недолік, який заключається в його тривалості. Титриметричний аналіз в цьому відношенні має великі переваги. Він більш швидкий. Титриметричний (об'ємний) метод аналізу значно відрізняється від вагового аналізу. У ваговому аналізі зважують на аналітичних терезах продукт реакції, а концентрація і кількість розчину введеного осаджувача має другорядне значення. В об'ємному аналізі вимірюють точний об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином визначуваної речовини. За рівнянням хімічної реакції обчислюють кількість речовин.

Об'ємні методи. Класичні методи об'ємного аналізу - перманганатометрія, йодометрія, хроматометрія та ін. - ґрунтуються на використанні різних окислювачів і відновників. У перманганатометрії, наприклад, визначувані іони окислюють розчином перманганату калію, в йодометрії для цього користуються розчинами йоду і т.д.

Розрізняють типи титрування: пряме, зворотне титрування і титрування замісника. При прямому титруванні до розчину визначуваної речовини (аліквоте або навішуванню, титруючого розчину) додають невеликими порціям розчин титрант (робочий розчин). При зворотному титруванні до розчину визначуваної речовини додають спочатку явний надлишок спеціального реагенту і потім титрують його залишок, що не вступив в реакцію. При титруванні замісника до розчину визначуваної речовини додають спочатку явний надлишок спеціального реагенту і потім титрують один з продуктів реакції між аналізованою речовиною і доданим реагентом.

Титрант (Т) - розчин реагенту, молярна концентрація еквіваленту якого встановлена з великою точністю, називають робочим розчином (стандартним розчином). Аналіт (А) (проба) - розчин в якому визначають концентрацію речовини.

1. Метод кислотно – основного титрування

Кислотно-основне титрування базується на визначенні концентрації кислот або основ, використовуючи рівняння: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

В основі цього методу лежать кислотно – основні реакції, пов'язані із зміною кислотності розчину у процесі титрування. Різка зміна рН спостерігається у точці еквівалентності. Для її фіксації використовують рН-індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від рН розчину. Користуючись титрованим розчином будь-якої кислоти визначають концентрацію лугу – (ацидиметрія), або використовуючи розчин кислоти визначають концентрацію лугу – (алкаліметрія).

Цим методом можна встановити концентрацію солі, яка має сильно лужним характером середовища (Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$) внаслідок процесу гідролізу а потім титрують розчинам кислот. Таким методом визначають твердість води, вміст йонів NH_4^+ , N_2 в органічних сполуках. Основними робочими розчинами в даному методі є розчини кислот HCl або H_2SO_4 . Ці розчини не відповідають вимогам ,які висуваються до стандартних розчинів ,тому, як стандартні використовують розчини $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура) або безводний Na_2CO_3 . для встановлення титру лугів використовують щавлеву кислоту (оксалатну) $H_2C_2O_4 \cdot 10H_2O$ або янтарну $H_4C_4H_4O_4$.Дані кислоти – тверді кристалічні речовини .Після перекристалізації вони стають досить чистими і строго відповідають своїм формулам. Янтарна кислота, як стандартний розчин більш вигідна за щавлеву, тому що не містить кристалізаційної води і не вивірюється при зберіганні.

В методі титриметрії використовують криві титрування. В методі кислотно-основного титрування – це графічні залежності зміни рН розчину при поступовому додаванні робочого розчину до певної кількості визначуваної речовини. Для спрощення обчислень

не враховують розведення розчинів, замість активності використовують поняття «концентрація».

Метод побудови кривих титрування. Припустимо, наприклад, що 100мл 0,1н розчину HCl титрують 0,1н розчином NaOH.

Розраховуємо рН в різні моменти титрування.

а) До початку титрування є 0,1н розчин HCl. $[HCl] = C_{HCl} = [H^+]$.

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$, $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$, то $[H^+] = [OH^-] = C_{солі}$

0,1н розчин HCl то $pH = -\lg 0,1 = 1,0$

б) до початку титрування 100мл 0,1н розчину HCl додамо 90 мл 0,1н розчину NaOH.

При цьому 90% (тобто 0,9) від усієї кількості HCl буде нейтралізовано. Вільної кислоти залишиться в 10 разів менше, ніж її було до початку титрування. А так як змінами об'єму нехтують, то можна вважати, що концентрація вільної кислоти ($C_{кисл}$) в 10разів менша, ніж була спочатку, тобто стала рівна $0,1:10=0,01$ моль/л. Відповідно, $pH=2$.

Коли до титрованого розчину додають 99 мл 0,1н NaOH, то концентрація вільної HCl стане $0,1:100=0,001$ н, а $pH=3$.

При додаванні 99,9мл 0,1н NaOH, концентрація кислоти буде 0,0001, а $pH=4,0$.

в) В т.е., тобто коли до 100мл 0,1н HCl додали рівно 100 мл 0,1н NaOH розчин буде містити лише NaCl. Оскільки, NaCl не піддається гідролізу, рН розчину буде рівне 7.0. Саме в цей момент слід закінчувати титрування.

г) Після т.е. Для того, щоб отримати уявлення про хід зміни рН в тих випадках, коли титрують луг кислотою, продовжимо розрахунок аж до 100% надлишку NaOH. Припустимо, що додано лугу на 0,1мл більше, ніж потрібно, тобто 100,1мл. Оскільки концентрація NaOH така ж, як в HCl, то надлишкова кількість (0,1мл) лугу повинна створити таку ж концентрацію OH^- в розчині, яку концентрацію H^+ іонів створював надлишок HCl, рівний 0,1 мл.

Відповідно $[OH^-]=0,1н \cdot 0,1мл/100мл=0,0001н=10^{-4}$ $[H^+]=10^{-10}$, а $pH=10$.

Коли надлишок лугу становить 1мл, то $[OH^-]=10^{-3}$

$OH=0,1н \cdot 1мл/100мл=0,001н_2=10^{-3}$ $[H^+]=10^{-11}$, $pH=11,0$.

коли додано лугу 10мл надлишку, то $OH=10 \cdot 0,1н/100=0,01н=10^{-2}$ $[H^+]=10^{-12}$, $pH=12,0$.

Коли додано лугу на 100мл більше, то $OH=0,1n.100мл/100мл=0,1=10^{-2}$

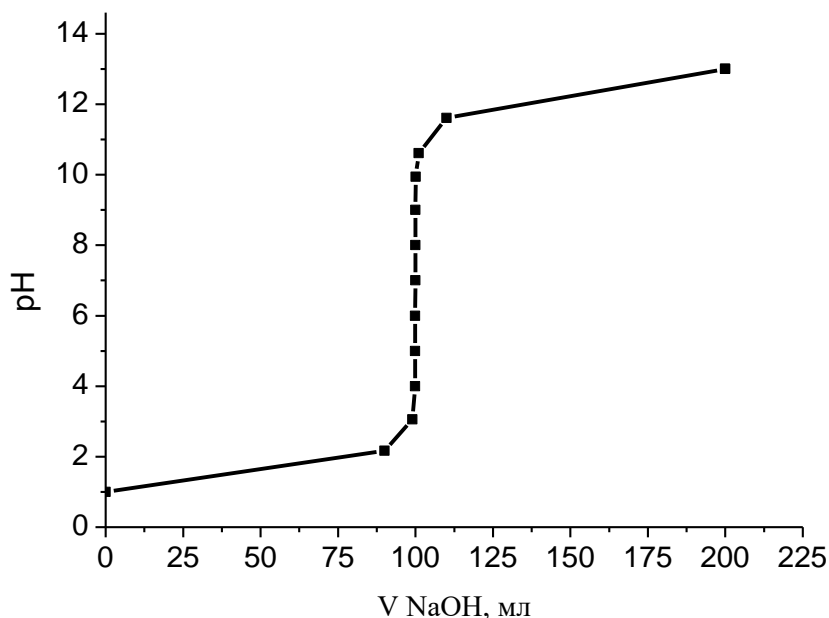
$[H^+]=10^{-13}$, $pH=13.0$.

Отримані результати наведені в таблиці.

Зміна pH при титруванні 100мл 0,1н розчину HCl 0,1н розчином NaOH (або навпаки)

Додано NaOH, мл	С кислоти, моль/л	С лугу, моль/л	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
0	0,1	-	10^{-1}	10^{-13}	1,0
90	0,01	-	10^{-2}	10^{-12}	2,0
99	0,001	-	10^{-3}	10^{-11}	3,0
99.9	0,0001	-	10^{-4}	10^{-10}	4,0
100.0(т.е)	-	-	10^{-7}	10^{-7}	7,0
100.1	-	0,0001	10^{-10}	10^{-4}	10,0
101.0	-	0,001	10^{-11}	10^{-3}	11,0
110.0	-	0,01	10^{-12}	10^{-2}	12,0
200	-	0,1	10^{-13}	10^{-1}	13,0

При побудові кривих титрування на осі абсцис відкладають об'єм доданого титранту (титранту або лугу), а на осі ординат відповідну йому величину pH.



Для титрування дуже слабких основ використовують оцтову кислоту. Для титрування дуже слабких кислот знаходять застосування декілька амофіпротних основних розчинників. Кращим з них є етилендіамін, успішно використовується, також диметилформамід, але він є слабшим, ніж етилендіамін. Широко застосовуються в кислотно-основному титруванні також метанол і етанол. Вони є нейтральними розчинниками, подібно воді, але з меншою константою автопротолізу. Їх використовують при титруванні моно- і дикарбонових кислот, амінів і діамінів, солей мінеральних і органічних кислот. Апротонні розчинники мають надзвичайно низькі значення констант кислотності чи основності. Однак, маючи низькі значення діелектричної проникності вони важко розрізняють кислоти, основи, а це в свою чергу обмежує область їх застосування.

Проте найкращими способами фіксації точки еквівалентності є інструментальні методи: потенціометричний, кондуктометричний.

Як стандартні розчини при титруванні сполук основної природи в неводних середовищах найчастіше використовують 0,1м розчин HClO_4 в безводній оцтовій кислоті. Більшість сполук основної природи титрують в середовищі оцтової кислоти. Але, іноді використовують розчин хлорної кислоти в діоксані. При цьому т.е. виявляється чіткіше, ніж при використанні розчинів хлорної кислоти в безводній оцтовій кислоті. Стандартизацію виготовленого розчину хлорної кислоти проводять за калію гідрофталатом з використанням індикаторів метилового фіолетового або кристалічного фіолетового. При титруванні сполук кислотної природи в якості стандартів використовують неорганічні основи або лужних металів, органічні основи. Стандартними розчинами є 0,1 м розчин метилату калію або натрію в суміші метанол-бензол, 0,1м розчин тетрабутиламонію гідроксиду в спирті, спиртові розчини гідроксидів натрію або калію. Стандартизацію виготовлених розчинів основ проводять за бензойною кислотою в середовищі того розчинника, в якому будуть проводити титрування. Як індикатор використовують тимоловий синій, тому що оцтова кислота проявляє диференціюючу дію відносно сильних кислот, серед яких хлорна кислота в цих умовах є найсильнішою.

Розрізняють типи титрування: пряме, зворотне титрування і титрування замісника. При прямому титруванні до розчину визначуваної речовини (аліквоте або навішуванню, титруючого розчину) додають невеликими порціям розчин титрант (робочий розчин). При зворотньому титруванні до розчину визначуваної речовини додають спочатку явний надлишок спеціального реагенту і потім титрують його залишок, що не вступив в реакцію. При титруванні замісника до розчину визначуваної речовини додають спочатку явний надлишок спеціального реагенту і потім титрують один з продуктів реакції між аналізованою речовиною і доданим реагентом.

Титрант (Т) - розчин реагенту, молярна концентрація еквіваленту якого встановлена з великою точністю, називають робочим розчином (стандартним розчином). Аналіт (А) (проба) - розчин в якому визначають концентрацію речовини.

2. Метод окисно – відновного титрування.- Редоксиметрія Реакції окиснення – відновлення також мають велике значення у хімічному аналізі. До них відносяться реакції, в яких відбувається перехід електронів від йонів або атомів одних речовин до інших. В основі цього методу лежать реакції окиснення – відновлення.

В окисно-відновному титруванні (редоксиметрії) використовують реакції, пов'язані із зміною ступеня окиснення реагуючих речовин. Всі методи в редоксиметрії ґрунтуються на кількісному окисненні або відновленні досліджуваної речовини. Інші назви для цих методів – **оксидиметрія, оксредметрія** – походять від поєднання початкових складів слів *reductio* (відновлення) та *oxidatio* (окиснення). Методи в окисно-відновному титруванні класифікують відповідно до титрованих розчинів, що використовуються. До них відносять: 1) **перманганатометрія** – визначення ґрунтується на використанні реакцій окиснення розчином калій перманганату; 2) **йодометрія** – визначення засноване на використанні реакцій окиснення йодом або відновлення йодид-іонами; 3) **хроматометрія** – визначення базується на використанні розчинів дихромату або калій хромату, а іноді хром(III) оксиду; 4) **броматометрія** – метод ґрунтується на використанні реакцій окиснення розчином калій бромату.

Для встановлення кінцевої точки титрування (точки еквівалентності) в редоксиметрії використовуються специфічні хімічні індикатори: в **йодометрії** –

крохмаль, в **хроматометрії** – дифеніламін. Застосування потенціометрії для встановлення точки еквівалентності значно розширює область редоксиметричних визначень. Число методів редоксиметрії продовжує збільшуватися за рахунок застосування нових реагентів: калію гексаціаноферрату, аскорбінової кислоти, гіпогалогенідів та ін. Редоксиметрія широко застосовується для аналізу неорганічних і органічних речовин і є найбільш поширеним видом титриметричних визначень. Окисно-відновне титрування засноване на реакціях: $aOx_1 + bRed_2 \rightarrow bOx_2 + aRed_1$

де Ox_1 і Ox_2 - окиснені форми відповідно титранта і визначуваної речовини, Red_1 і Red_2 - їх відновлені форми, а, b- стехіометричні коефіцієнти

В процесі титрування змінюється потенціал розчину. Для визначення точки еквівалентності використовують окисно – відновні (редокс) індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від потенціалу розчину.

Кількісною характеристикою реакції окиснення – відновлення є **ОКИСНО-ВІДНОВНИЙ ПОТЕНЦІАЛ**. На електродний потенціал окисно – відновної системи впливають активності (концентрації) окисної і відновної форми, температура і, в багатьох випадках, рН середовища. Залежність електродного потенціалу (φ) від цих факторів виражає рівняння Нернста

$$\varphi = \varphi^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок.}}{a_{відн.}} \quad (4.2)$$

де φ^o – стандартний окисно – відновний потенціал даної системи, В; F – стала Фарадея (96484 Кл/моль); R – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль·К); n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі; $a_{ок.}$ і $a_{відн.}$ - активності окисної і відновної форм системи. T – абсолютна температура, К;

Якщо в рівнянні Нернста замість буквених позначень внести їх числові значення, взяти температуру 298К, замінити натуральний логарифм десятковим, то одержимо рівняння Нернста, зручне для розрахунків потенціалу окисно – відновної системи

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок.}}{a_{відн.}} \quad (4.3)$$

Для розбавлених розчинів активність окисної та відновної форм можна замінити їх рівноважними концентраціями. Тоді рівняння Нернста матиме вигляд

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ок.}}{C_{відн.}} \quad (4.4)$$

Для металевих редокс – систем $Me^{n+} + ne^- = Me^o$ розрахункова формула виглядає наступним чином

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}} \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]. \quad (4.5)$$

У випадках, коли оксигенвміщуюча окисна форма переходить у відновну за участю йонів гідрогену, треба при розрахунках потенціалу враховувати рН середовища

$$\varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ок.} \cdot a_{H^+}^m}{a_{відн.}} \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ок.} \cdot C_{H^+}^m}{C_{відн.}}, \quad (4.6)$$

де $a_{ок.}$, $a_{відн.}$, $C_{ок.}$, $C_{відн.}$ - відповідно активності і концентрації окисної та відновної форм системи; a_{H^+} , C_{H^+} , - відповідно активність і концентрація йонів гідрогену в розчині, m – число йонів гідрогену, що приймають участь у реакції.

Потенціал водневого електрода визначається за рівнянням

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 p_{a_{H^+}} \quad \text{або} \quad \varphi_{2H^+/H_2} = 0,059 \lg [H^+] = -0,059 p_{H^+}, \quad (4.7)$$

де a_{H^+} , $[H^+]$ - відповідно активність і концентрація йонів гідрогену в розчині; $p_{a_{H^+}}$, p_{H^+} - відповідно показник активності йонів гідрогену і водневий показник.

Електрорушійну силу гальванічного елемента можна обчислити за формулою

$$E = \varphi_K - \varphi_A, \quad (4.8)$$

де φ_K і φ_A - відповідно потенціал катода і анода, В.

ЕРС концентраційного елемента, що складається з двох однакових електродів, занурених у розчини одного і того самого електроліту різної концентрації, можна визначити за рівнянням

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_1}{a_2},$$

де a_1 і a_2 - активності йонів металу в розчинах за умови, що $a_1 > a_2$.

Константу рівноваги окисно – відновної реакції розраховують за рівнянням

$$\lg K_{рівн.} = \frac{n(\varphi_{ок.}^o - \varphi_{відн.}^o)}{0,059}, \quad (4.10)$$

де $\varphi_{ок.}^o$, $\varphi_{відн.}^o$ - стандартні потенціали окисника і відновника, В; n – кількість електронів, що приймає участь в окисно – відновній реакції.

3. Метод осадження і комплексоутворення

Титриметричні методи аналізу з використанням реакцій осадження і комплексоутворення об'єднані в одну групу методів, оскільки багато реакцій осадження за певних умов є і реакціями комплексоутворення, і навпаки, реакції комплексоутворення закінчуються утворенням малорозчинних

сполук. Точку еквівалентності в цих методах визначають як індикаторними, так і без індикаторними методами. За способом титрування розрізняють методи **прямого і непрямого титрування**. В методах *прямого титрування* йон чи компонент, що визначається, титрують титрованим розчином або навпаки. До методів *непрямого титрування* належать метод заміщення та метод зворотного титрування (метод залишків). Метод *заміщення* полягає в тому, що йони, які визначаються, заміщують еквівалентною кількістю інших йонів, які вже можна визначити прямим титруванням. Його використовують, якщо є труднощі з фіксацією точки еквівалентності. Метод *зворотного титрування* (метод залишків) полягає в тому, що до аналізованого розчину додають точно відомий надлишок титрованого розчину реактиву і титрують цей надлишок відповідним робочим розчином. Його застосовують в тому випадку, коли немає відповідного індикатора для визначення точки еквівалентності, або, коли реакція проходить надто повільно.

1. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ У методі осаджувального титрування використовують реакції, в результаті яких утворюються малорозчинні сполуки сталого складу. Найважливішими вимогами, які висувають до цих реакцій, є такі: 1) осад повинен бути практично нерозчинним; 2) осад повинен випадати швидко; 3) не повинно протікати побічних реакцій, які впливають на результат титрування; 4) точка еквівалентності повинна легко фіксуватися. Точка еквівалентності настає в той момент, коли досліджувана речовина повністю переходить в осад. Кінець реакції визначається за допомогою індикаторів. В залежності від осаджувача методи осадження поділяються на методи *аргентометрії, меркуриметрії і комплексоутворення*.

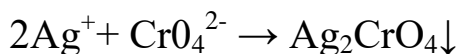
З осаджуючих реактивів в титриметрії, найчастіше використовують розчин AgNO_3 . Методи, які базуються на дії цього реактиву, називаються методами аргентометрії. Ці методи застосовують для визначення хлоридів, бромідів, йодидів і роданідів. Застосовують також визначення галогенів осадження їх у вигляді важкорозчинних солей ртуті. Цей метод – *меркуриметрія*. До методу осадження дуже близькі методи *комплексоутворення*, які базуються на реакціях утворення комплексних сполук. Широке застосування отримали органічні реактиви, здатні утворювати комплекси з великим числом катіонів. Це – *комплексони*. Найбільш важливим є **трилон Б** (дигідрат динатрієвої солі

етилендіамінтетраацетатної кислоти), який застосовують для визначення більшості катіонів.

2. Метод Мора – один з аргентометричних методів. Всі методи базуються на реакції: $Ag^+ + Hal^- \rightarrow AgHal \downarrow$

Це метод визначення хлоридів і бромідів – найпростіший. Як робочий розчин використовують розчин $AgNO_3$, який кількісно і швидко реагує з іонами Cl^- та Br^- з утворенням малорозчинних сполук: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr \downarrow$

Точку еквівалентності визначають за допомогою індикатора K_2CrO_4 . Вихідною речовиною для визначення титру робочого розчину є $NaCl$ або KCl . Йодиди цим методом не визначаються, так як осад AgI дуже адсорбує K_2CrO_4 і точку еквівалентності визначити неможливо. Розчинність $AgCl$ значно менша ніж розчинність K_2CrO_4 . Тому, якщо поступово додавати розчин $AgNO_3$ до розчину, який містить іони Cl^- і CrO_4^{2-} , то враховуючи те, що добуток розчинності $AgCl$ більший за добуток розчинності Ag_2CrO_4 , спочатку буде утворюватися важкорозчинна сіль $AgCl \downarrow$. Після того як іони Cl^- будуть практично повністю виділені у вигляді $AgCl$, з'явиться осад Ag_2CrO_4 , цегляно-червоного кольору.



Титрувати проводять до чітко помітного переходу лимонно-жовтого забарвлення в жовто-рожеве, бо цегляно-червоний колір з'являється тільки в сильно перетитрованих розчинах. Для покращення визначення точки кінця титрування використовують розчин – „свідок”.

Визначення бромідів методом Мора проводять за аналогічною схемою. Застосування методу Мора обмежується наступними умовами: 1) визначення проводять тільки в нейтральному середовищі, так як в кислому середовищі Ag_2CrO_4 розчиняється і ми не зможемо зафіксувати кінець титрування. В лужному середовищі титрування неможливе тому, що буде випадати в осад аргентум оксид: $2Ag^+ + 2OH^- \rightarrow Ag_2O \downarrow + H_2O$ 2) визначення не можна проводити в присутності іонів Ba^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , тому що ці іони утворюють з іонами CrO_4^{2-} осад; 3) титрування завжди ведуть від галогеніду до $AgNO_3$ (тобто галогенід титрують розчином $AgNO_3$, тільки при такій умові цегляно-червоний колір утворюється в точці еквівалентності. *Метод Мора широко використовують при аналізі харчових продуктів:* визначення вмісту кухонної солі в ковбасі, солених

рибі, маслі та інших продуктах. для визначення хлоридів у воді, для аналізу деяких фармацевтичних препаратів, (NaCl NaBr KCl KBr).

3. Метод Фольгарда. Метод Фольгарда базується на реакції утворення осаду AgSCN при взаємодії іонів: $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow$

У методі використовують два робочих розчини — AgNO₃ і NH₄SCN. Визначення іонів Cl⁻ проводять за методикою оберненого титрування, за якою до аналізованого розчину додають надлишок робочого розчину AgNO₃ (точний об'єм), а потім AgNO₃, що не прореагував, титрують робочим розчином NH₄SCN: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$ $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN \downarrow$

Кінець титрування визначають за допомогою індикатора — залізоамонійного галуна NH₄Fe(SO₄)₂·12H₂O. Поки в розчині присутні іони Ag⁺, роданід, який додають з бюретки, буде реагувати з ними, утворюючи білий осад AgSCN. Як тільки реакція між іонами Ag⁺ і SCN⁻ закінчиться, наступна крапля робочого розчину вступить в реакцію з індикатором: $Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3 \downarrow$ Утворена сіль Fe(SCN)₃ забарвить розчин в червоний колір. Використовують насичений водний розчин індикатора, підкислений HNO₃, який додають до аналізованого розчину в об'ємі 1-2мл. Перевагою методу Фольгарда перед методом Мора є можливість визначення галогенід-іонів при рН<7, оскільки кислота подавляє гідроліз заліза і послаблює жовте забарвлення розчину залізоамонійного галуна, яке пов'язане з гідролізом. При титруванні методом Фольгарда потрібно дотримуватись наступних умов: 1) титрувати потрібно сіль AgSCN, а не навпаки; 2) визначення проводять рН<7; 3) визначення проводять при відсутності солей ртуті і сильних окисників. В клінічних дослідженнях метод Фольгарда застосовують для визначення хлоридів у крові.

4. Метод Фаянса. Осади, які утворюються внаслідок реакції, переважно адсорбують на своїй поверхні різні іони з розчину. Адсорбційна здатність осадів являється вибірковою. Адсорбції піддаються переважно ті іони, з яких складається сам осад. Так, якщо до розчину KBr додавати розчин AgNO₃, хоч в розчині будуть знаходитися іони K⁺, NO₃⁻, Br⁻ (або Ag⁺ у випадку надлишку AgNO₃), осад AgBr буде адсорбувати на своїй поверхні головним чином іони Br⁻ (або Ag⁺ у випадку його надлишку). При осадженні іонів Br⁻ поступовим додаванням AgNO₃ до настання точки еквівалентності концентрація іонів Br⁻ в розчині значно перевищує концентрацію іонів Ag⁺. Тому утворений AgBr буде

адсорбувати переважно негативно заряджені іони Br⁻ і внаслідок цього всі частинки осаду AgBr, які знаходяться в розчині, будуть мати негативний заряд. Якщо добавляти надлишок AgNO₃, концентрація іонів Ag⁺ буде значно більша від концентрації іонів Br⁻, тому тепер осад AgBr буде адсорбувати іони Ag⁺ і частинки осаду AgBr будуть мати позитивний заряд. Отже в процесі титрування, коли відбувається перехід через точку еквівалентності, заряд частинок осаду змінюється на протилежний. На цих властивостях осаду базується застосування адсорбційних індикаторів. Вперше застосування таких індикаторів запропонував Фаянс. **Метод Фаянса базується на:** якщо під час титрування в розчині буде знаходитися барвник, в якого забарвленим є аніон, то в кінці титрування, поки поверхня осаду має негативний заряд, забарвлені іони барвника будуть відштовхуватися від поверхні осаду і осад буде залишатися незабарвленим. Коли титрування закінчиться і відбудеться перезарядка поверхні осаду, забарвлені іони барвника почнуть притягуватися до поверхні осаду і осад забарвиться. Фаянс запропонував в якості адсорбційних індикаторів флюоресцеїн, дихлорфлюоресцеїн і еозин. Всі ці індикатори являються слабкими органічними кислотами. Вони застосовуються у вигляді 0,1% розчину у 70% спирті. В момент закінчення реакції поверхня осаду в присутності флюоресцеїну забарвлюється в рожевий колір, в присутності дихлорфлюоресцеїну в темно-червоний, еозину – в червоно-фіолетовий колір.

5. Комплексонометрія. Комплексні сполуки широко використовують як в якісному, так і в кількісному аналізі речовин. Найчастіше їх застосовують у гравіметричному, титриметричному, спектрофотометричному аналізі, при маскуванні сторонніх йонів та розчиненні осадів. У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють за типом сильного електроліту на прості та комплексні йони. В свою чергу комплексні йони у водному розчині дисоціюють як слабкі електроліти. $[MeL_m]^p = Me^{n+} + mL^-$.

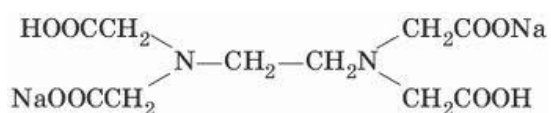
Міцність комплексних йонів характеризується константами нестійкості комплексу.

$$K_H = \frac{[Me^{n+}] \cdot [L^-]^m}{[(MeL_m)^p]}, \quad (4.1)$$

де $[Me^{n+}]$ - рівноважна концентрація йонів комплексоутворювача; $[L^-]$ - рівноважна концентрація йонів ліганду в ступені, що дорівнює координаційному

числу – m ; $[MeL_m]^p$ – рівноважна концентрація комплексного йона в розчині; p – заряд комплексного йона.

Комплексний йон тим стійкіший, чим менша його константа нестійкості. Величини констант нестійкості залежать від природи комплексу і температури. Комплексонометричний метод базується на реакції комплексоутворення катіонів металів з комплексонами. При цьому утворюються дуже міцні, добре розчинні у воді внутрішньокмплексні сполуки (комплексонати). Метод швидкий та зручний. В якості робочих розчинів використовують похідні амінополікарбонівих кислот. Етилендіамінтетраацетатна кислота – комплексон II – є слабою чотирьохосновною кислотою, недостатньо добре розчинною у воді. Тому для робочого розчину використовують розчин дигідрат натрієвої солі етилендіамінтетраацетатної кислоти ($Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$, трилон Б, комплексон III, умовно Na_2H_2Y):

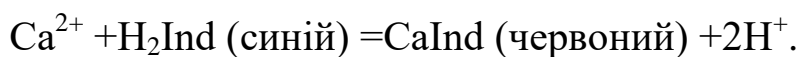


Трилон Б (Na_2H_2Y)

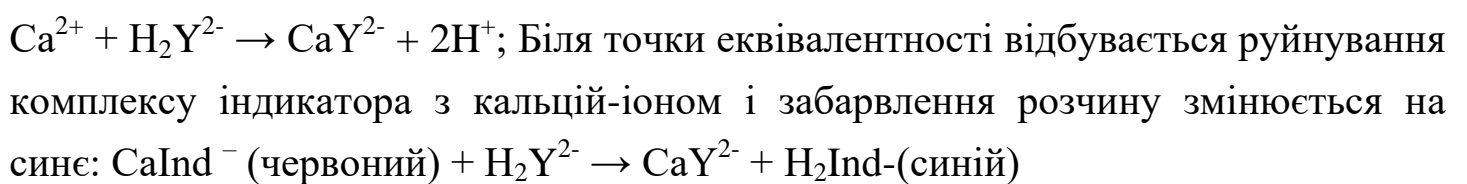
Умови комплексонометричного титрування. При комплексонометричному титруванні потрібно дотримуватись основної умови: в точці еквівалентності визначувані катіони повинні практично бути зв'язані в комплексі. Константа нестійкості цих комплексонів повинна бути незначна. Титрування катіонів розчином комплексону проводиться при дотриманні ряду умов: відсутність побічних реакцій з іонами титрованого металу; контрастний перехід забарвлення індикатора; певне значення рН титрованого розчину. При взаємодії з комплексоном III іони металу витісняють іони H^+ , тому концентрація йонів H^+ в процесі титрування зростає. Рівновага реакції зміщується вліво, реакція між комплексоном III і металом не відбувається до кінця і титрування не може бути закінчене. Для зв'язування іонів H^+ перед початком титрування в титрований розчин додають буферну суміш. $NH_4Cl + NH_4OH$ (рН 8,0-10,0). при рН розчину не повинно бути вище 10,0 тому, що випадає осад гідроксиду металу. Оптимальне значення для визначення іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} близько 9,0 Титрування деяких катіонів проводять, застосовуючи буферну суміш $CH_3COOH + CH_3COONa$ (рН 6,0). Для визначення аніонів використовують титрування замісника.

Так можна визначити аніони, які вступають у реакцію з іонами металу, здатними до утворення комплексонатів, Наприклад, іони PO_4^{3-} осаджують у вигляді важкорозчинної солі MgNH_4PO_4 , осад розчиняють в хлоридній кислоті, додають надлишок трилону Б і розчином магній сульфату при рН 8,0-10,0 відтитровують непрореагувавший трилон Б. Іони PO_4^{3-} визначають за кількістю зв'язаного з ним магнію. Аналогічно визначають іони SO_4^{2-} . Їх осаджують надлишком BaCl_2 , а іони Ba^{2+} , не зв'язані з SO_4^{2-} відтитровують трилоном Б. **Визначення суміші речовин.** Визначення можна проводити двома шляхами: 1. Регулювання рН аналізованого розчину. Метод базується на тому, що деякі катіони можна визначати в широкому діапазоні значень рН (наприклад алюміній), а інші - у вузьких межах значень рН (наприклад Mg). Змінюючи рН аналізованого розчину, послідовно визначають катіони в суміші, використовуючи різні індикатори. Цей метод можна застосовувати у тих випадках, коли константи нестійкості значно відрізняються між собою, Метод застосовується порівняно рідко. 2. Застосування маскуючих речовин, які дають з одним з визначуваних катіонів дуже стійкий комплекс, більш стійкий, ніж з комплексом III, Для маскуванню катіонів застосовують калій ціанід, триетаноламін.

Комплексонометричні індикатори. Розрізняють дві групи індикаторів: специфічні і металохромні. Специфічні індикатори реагують тільки з певним металом. Так, як іони Fe^{3+} можна титрувати комплексоном III при рН 2,0, використовуючи в якості індикаторів реактиви, що дають забарвлені сполуки з Fe^{3+} , наприклад: калій тіоціанат, натрій саліцилат. Металохромні індикатори — органічні речовини, здатні утворювати з катіонами металів забарвлені внутрішньокмплексні сполуки, зокрема хромоген чорний (еріохром чорний Т). Ці індикатори мають найширше застосування. При додаванні до досліджуваного розчину, що містить катіони металів, такого індикатора утворюється комплексна сполука, забарвлення якої відрізняється від забарвлення вільної форми індикатора. У процесі титрування розчином трилону Б забарвлені комплекси металу з індикатором руйнуються з виділенням вільного індикатора, і в точці еквівалентності розчин набуває забарвлення вільної форми індикатора. Наприклад, під час титрування катіонів Ca^{2+} розчином трилону Б за наявності хромогену чорного спочатку катіони металу утворюють комплекс з індикатором, забарвлений у червоний колір:



У процесі титрування вільні катіони Ca^{2+} реагують з титрантом:



Недоліком застосування індикатора еріохрому чорного являється його нестійкість при зберіганні, розчин придатний не більше 10 діб. Широко застосовують також індикатор хромоген темно-синій. Цей індикатор забарвлений при рН = 8,0-10,0 в синій колір, а його комплекси з іонами деяких металів – в рожевий колір. Розчини цього індикатора більш стійкі і можуть зберігатись більше місяця. Відомий також індикатор мурексид (амонійна сіль пурпурової кислоти), Цей індикатор погано розчиняється у воді і його розчин нестійкий, тому для роботи застосовують суху суміш мурексиду з натрій

хлоридом у співвідношенні 1:100. В кінці титрування забарвлення з червоного стає фіолетовим.

Визначення індивідуальних речовин. Визначення катіонів (крім одновалентних, які безпосередньо не визначаються) проводиться методом прямого і оберненого титрування. Пряме титрування проводиться при достатньо високій швидкості утворення комплексону металу, відсутності побічних реакцій, достатньо контрастному переході індикатора. При прямому титруванні визначаються катіони безпосередньо титрують розчином трилону Б з відповідним індикатором. Так визначають катіони Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} та інші при $pH = 8,0-10,0$ з індикатором еріохромом чорним або хромогеном темно-синім. Обернене титрування проводять у випадку невиконання однієї з умов, необхідних для прямого титрування. При оберненому титруванні до розчину визначуваного іона додають надлишок трилону Б і відтитровують трилон Б, який не вступив в реакцію, розчином іншого металу з точно відомим титром. Наприклад, для визначення алюмінію, який повільно реагує з трилоном Б, до аналізованого розчину додають точно відміряний об'єм трилону Б в надлишку, нагрівають до кипіння для прискорення реакції комплексоутворення і потім на холоді відтитровують надлишок трилону Б при $pH 8,0-10,0$ розчином цинк сульфату або магній сульфату, використовуючи індикатор еріохром чорний або хромоген темно-синій.

Інструментальні методи аналізу

Особливості інструментальних методів аналізу На даний час виконання кількісних визначень ваговим і об'ємними (хімічними) методами іноді пов'язані з певними труднощами, головними з яких є: а) необхідність використання значних кількостей речовини для аналізу; б) необхідність попереднього виділення компонента, що аналізується, із зразка; складних об'єктів; в) відносно невелика чутливість, яка обмежує застосування класичних методів для аналізу малих кількостей елементів чи сполук; г) великі затрати часу і праці (особливо у гравіметрії) на проведення повного аналізу. Більшість інструментальних методів позбавлені усіх або принаймні частини названих недоліків. Вони визначаються підвищеною у порівнянні з класичними методами чутливістю і вибірковістю. Тому для аналізу у цих випадках потрібна незначна кількість матеріалу, а вміст визначає мого елемента у зразку може бути надзвичайно малою. При виконанні аналізу ФХМА або фізичними методами в багатьох випадках відповідає необхідність відділення досліджуваних компонентів від інших складових зразка, часто для проведення аналізу витрачається усього кілька хвилин. Таким чином, інструментальні методи аналізу вирізняються експресністю, вибірковістю, чутливістю. Сфери застосування інструментальних методів. 1) вони незамінні при аналізі мікрокількостей речовин (вміст яких в межах 10^{-9} – 10^{-10} %) . В цих випадках хімічний аналіз дає великі похибки, або ж взагалі нечутливий. Одержання ж аналітичних концентратів не завжди можливі. 2) немає

альтернативи інструментальним методам, коли вміст визначуваного компоненту великий, але сама проба матеріалу незначна. 3) ці методи корисні при необхідності швидкого аналізу продуктів і проміжних речовин безперервних виробництв (металургія, нафтохімія, біотехнологія). В цих випадках експрес-аналіз дозволяє за результатами його зробити корекцію параметрів технологічного процесу. До того ж, інструментальні методи аналізу, на відміну від хімічних, легше піддаються автоматизації, комп'ютеризації і здійсненню зворотного зв'язку, тобто авторегулювання технологічного процесу. 4) деякі з методів, в основному фізичних, дозволяють вивчати склад об'єкту без його руйнування, що вигідно відрізняє їх від хімічних методів аналізу. (ІЧ-спектроскопія рентгенівський МА). Це важливо при аналізі коштовних об'єктів, таких як коштовні камені, ювелірні вироби, картини, скульптури, історичні реліквії. Широке застосування інструментальних методів у жодному разі не знижує ролі класичної аналітичної хімії. 1) вона є підґрунтям більшості ФХМА. Так, електроваговий метод можна віднести і до гравіметрії. Відмінність полягає в тому, що садження проводиться не хімічним, а електрохімічним методом. Кондуктометричне або ж потенціометричне титрування відрізняється від класичного лише способом визначення точки еквівалентності. Вся ж теоретична база титриметрії, як і відповідне обладнання залишається тим же. Класифікація методів аналізу Окрім традиційного поділу хімічного аналізу на кількісний і якісний існує класифікація самого кількісного аналізу. Ці методи можуть розділені на три великі групи: **хімічні (класичні), фізичні і фізико-хімічні**. Але багато з фізичних і ФХМА використовують і для якісного аналізу. Найпростішим прикладом є якісне полум'янометричне визначення катіонів лужних і лужноземельних металів, з чим ми стикались під час вивчення аналітичних властивостей катіонів лужних, лужноземельних та деяких інших металів.

Газовий аналіз. Особливі властивості газів – відсутність поверхні розділу між ними – обумовлюють і особливу техніку роботи при аналізі газів, а також у тих випадках, коли в результаті аналізу утворюються газоподібні речовини. Відбір проби і хід аналізу газів потребує окремих прийомів, відмінних від прийомів аналізу рідких і твердих речовин. Тому аналіз газів і пов'язаних з цим питань є окремий розділ кількісного аналізу.

У цій групі методів аналізу слід розрізняти аналіз газів і газооб'ємний методи.. Аналіз газів являє собою визначення окремих компонентів в газових сумішах. Так вміст CO_2 в суміші газів визначають шляхом поглинання його зваженим попередньо поглиначем, який містить KOH (луг). При реакції: $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ збільшення маси відповідає масі CO_2 . Так при визначенні вмісту SO_2 останній пропускають через титрований розчин йоду, при цьому відбувається реакція:

$\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ Потім залишок I_2 відтитрують розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Газооб'ємні методи або газоволюметрія належать, власне до першої групи методів. Вони полягають у переведенні компоненту, що визначається, в газоподібну сполуку, після чого виміряють об'єм цього продукту реакції.