

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра аналитической химии

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Модуль 2

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

(конспект)

Смысловой модуль 1

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

для студентов 2 курса фармацевтического факультета
заочной формы обучения
специальностей «Фармация»
и «Технология парфюмерно-косметических средств»

Запорожье 2014

Учебно-методическое пособие **составили:**

доктор фармацевтических наук, профессор **С. А. Васюк**;
кандидат фармацевтических наук **А. С. Коржова**.

Рецензенты:

доктор фармацевтических наук, профессор, профессор кафедры фармацевтической химии **С. И. Коваленко**;
доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой токсикологической и неорганической химии **А. И. Панасенко**.

Модуль 2. Качественный анализ. Смысловой модуль 1. Кислотно-основное титрование титриметрические методы анализа (конспект) : учебно-методическое пособие для студентов 2 курса заочной формы обучения специальностей «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств»/ сост. С. А. Васюк, А. С. Коржова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2014. – 28 с.

*Утверждено на заседании Центрального методического совета
Запорожского государственного медицинского университета
(протокол №5 от 22.05.2014 г.)*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия изучается согласно утвержденной типовой программы 2010 года для студентов ВУЗов III-IV уровней аккредитации Украины для специальностям 7.12020101 – «Фармация» и 7.12020104 – «Технология парфюмерно-косметических средств», соответственно образовательно-квалификационной характеристики и образовательно-профессиональной программы подготовки специалистов, утвержденных приказом МОН Украины от 16.04.2003 года № 239.

Обучение осуществляется в соответствии с учебными планами подготовки специалистов по специальностям «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств», утвержденными приказами МЗ Украины № 931 и № 932 от 07.12.2009 г.

Согласно учебного плана аналитическую химию изучают в III и IV семестрах.

Программа дисциплины структурирована на 3 модуля: модуль 1 – «Качественный анализ», модуль 2 – «Количественный анализ», модуль 3 – «Инструментальные методы анализа».

Модуль 2 состоит из трех смысловых модулей:

1. Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование.
2. Окислительно-восстановительное титрование.
3. Осадительное титрование. Комплексиметрическое титрование.

Гравиметрический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Количественный анализ вещества – это экспериментальное определение количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

Количественный анализ широко применяется в фармацевтическом анализе (анализ лекарственных препаратов, лекарственного сырья, контроль производства лекарств), в токсикологическом анализе (определение содержания токсических веществ в объектах растительного и животного происхождения), в судебно-химическом анализе, в косметологии.

Обычно методы количественного анализа делятся на *химические, физико-химические, физические и биологические.*

Химические методы анализа включают *гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы.*

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого компонента, отделенного от других компонентов системы либо в химически чистом состоянии, либо в виде соединения точно известного состава.

Титриметрический анализ основан на измерении объема раствора реактива точно известной концентрации, израсходованного на реакцию с данным количеством определяемого вещества.

Физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа включают оптические, хроматографические, электрохимические и некоторые другие.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ (ОБЪЕМНЫЙ) АНАЛИЗ

Титриметрический (объемный) анализ – это метод количественного анализа, основанный на точном измерении объема

реагента, затраченного на реакцию с определяемым веществом. То есть, это анализ, основанный на титровании.

Классификация титриметрических методов анализа

Классификация титриметрических методов анализа основана на типе реакции, лежащей в основе определения и названии титранта.

1. *Кислотно-основное титрование*
2. *Окислительно-восстановительное титрование (редокс-метрия)*
3. *Осадительное титрование*
4. *Комплексиметрическое титрование*

Мерная посуда

Мерная посуда, используемая в титриметрическом анализе, делится на посуду для *точного* измерения объемов (мерные колбы, мерные пипетки, бюретки), *приблизительного* измерения объемов (мерные цилиндры, мерные стаканы, мерные пальчики) и просто емкости (колбы для титрования).

Таблица допустимых отклонений от номинальных объемов мерной посуды (20°C, ГОСТ 1771-74)

Номинальная вместимость, мл	Допустимые отклонения, мл			
	Мерные колбы		Мерные пипетки	
	1-го класса	2-го класса	1-го класса	2-го класса
5	–	–	0,01	0,02
10	0,025	0,05	0,02	0,04
20	–	–	0,03	0,06
25	0,03	0,06	0,04	0,08
50	0,05	0,10	0,05	0,10
100	0,10	0,20	0,08	0,16
200	0,15	0,30	–	–

Титрованные (стандартные) растворы

Титрованными (стандартным) растворами называются растворы с точно известной концентрацией (титром), предназначенные для целей титрования в объемном анализе.

Титрованные растворы готовят тремя способами: *способом приготовленного титра (по точной навеске стандартного вещества), способом установленного титра и из фиксаналов.*

Выражение результатов измерений и вычислений в количественном анализе. Значащие цифры

При каждом измерении допускается ошибка, которая зависит от точности измерительной аппаратуры. Полученные в результате анализа данные должны быть правильно записаны и учтены при расчетах. Каждый результат не может быть точнее, чем это позволяют измерительные приборы, и математическими расчетами точность анализа повысить нельзя.

Все числовые величины результатов измерений и вычислений должны содержать столько значащих цифр, чтобы лишь последняя цифра была сомнительной, недостоверной.

Значащие цифры – это все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева от цифры и нулей справа от цифры, если они не указывают точность измерения.

Например:

0,0035 – число имеет две значащие цифры «3» и «5»;

7,2500 – число имеет значащие цифры «7», «2», «5»; нули будут *незначащими*, если масса получена на технических весах; нули будут *значащими*, если масса получена на аналитических весах (точность $\pm 0,0001 - 0,0002$).

Нули в середине числа являются значащими, например, в числе 20,0604 шесть значащих цифр.

От значащих цифр следует отличать десятичные знаки. Например, число 0,0035 имеет четыре десятичных знака, но две значащих цифр.

Перевод с одной размерности в другую: 23,4 г перевод в мг 23400 – неверно! Верно $2,34 \cdot 10^4$ мг или $23,4 \cdot 10^3$ мг или $0,234 \cdot 10^5$ мг.

Точность результата вычислений не может быть большей, чем наименее точное из чисел, входящих в вычисление. Поэтому определяют наименее точное из чисел и сообразно с этим устанавливают, сколько десятичных знаков или значащих цифр должен содержать результат вычислений.

Результат количественного анализа выражается числом, содержащим несколько значащих цифр. Если точность анализа не оговаривается заранее, то *концентрация вычисляется до четвертой значащей цифры, масса – до четвертого знака после запятой, процентное содержание – до сотых долей.*

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность и задачи количественного анализа. Области применения количественного анализа.
2. Классификация методов количественного анализа.
3. Сущность титриметрических методов анализа. Основные понятия.
4. Классификация методов титриметрического анализа по типу химической реакции.
5. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии.
6. Условия проведения титриметрических определений.
7. Измерение объемов. Мерная посуда. Проверка вместимости мерной посуды.
8. Титрованные растворы. Способы их приготовления. Первичные и вторичные стандарты. Требования, предъявляемые к первичным

стандартам. Способы выражения концентрации титрованных растворов.

9. Расчеты в титриметрическом анализе. Выражение результатов измерений.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Рассчитайте навеску декагидрата тетрабората натрия ($MNa_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = 381,4$ г/моль) для приготовления 200,0 мл 0,05000 н. раствора.

Задача 2. Сколько мл 60%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,50 г/мл) необходимо взять для приготовления 10 л 0,1 н. ее раствора?

Задача 3. Навеска карбоната натрия 1,083 г растворена в мерной колбе вместимостью 200,0 мл. Рассчитайте титр и молярную концентрацию полученного раствора.

Задача 4. Плотность 15%-ного (по массе) раствора серной кислоты равна 1,105 г/мл. Вычислить: а) молярную концентрацию, б) молярную концентрацию эквивалента.

Литература:

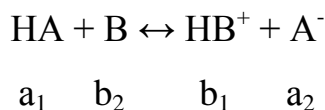
1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 9-41, 58-61, 193-228.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 68-74.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – С. 29-34.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 5-10, 18-27.

6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 5-7, 68-77.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

В основе методов кислотно-основного титрования лежат реакции, связанные с переносом ионов водорода между веществами, проявляющими кислотно-основные свойства.

Кислоты (доноры ионов водорода) титруют стандартным раствором щелочи – *алкалиметрия*. Основания (акцепторы ионов водорода) титруют стандартным раствором сильной кислоты – *ацидиметрия*. В процессе титрования кислота (a_1) превращается в сопряженное с ней основание (b_1), основание (b_2) – в сопряженную с ним кислоту (a_2).



В качестве титрантов метода используют 0,1 - 1 М растворы сильных кислот – HCl, H₂SO₄ или сильных оснований – KOH, NaOH. Готовят их способом установленного титра.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Какие реакции лежат в основе метода кислотно-основного титрования? В чем сущность ациди- и алкалиметрии?
2. Какие вещества можно определить кислотно-основным титрованием?
3. В каком направлении идут реакции кислотно-основного взаимодействия. При каком значении константы равновесия реакции проходят до конца?
4. На чем основано фиксирование конечной точки титрования?
5. Теория кислотно-основных индикаторов. Ионная, хромоформная и ионно-хромоформная теории объяснения природы изменения окраски

индикаторов. Что такое интервал перехода кислотно-основного индикатора, показатель титрования pT ?

6. Какие существуют способы подбора индикаторов для фиксирования конечной точки титрования?
7. Кривые титрования. Как рассчитывают значения pH для построения кривой титрования сильной кислоты сильным основанием и наоборот. Какой вид имеют такие кривые титрования?
8. Что такое скачок титрования? Как по скачку титрования подбирают pH -индикаторы?
9. Каким способом готовят титрованные растворы кислот и щелочей? Какие вещества применяют в качестве первичных стандартов?

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Вычислите pH растворов, в 1 л которых содержится: а) 0,01 моль HCl ; б) 0,056 г KOH .

Задача 2. pH растворов равны: а) 2,63; б) 12,45. Чему равны в этих растворах концентрации H^+ и OH^- ?

Задача 3. К 20 мл 0,1 М раствора $NaOH$ добавили 10 мл 0,1 М раствора HCl . Вычислите pH полученного раствора.

Задача 4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента, титр и поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия, если на титрование 20,00 мл 0,05075 М раствора щавелевой кислоты расходуется 19,50 мл этого раствора.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 9-41, 58-61, 232-261, 294-300.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 125-127.

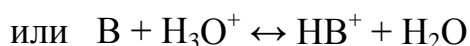
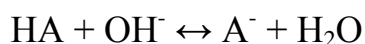
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – С. 40-60.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 44-61, 68-69, 75-77.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 81-117.

ВИДЫ ТИТРОВАНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В титриметрическом анализе применяют *прямое титрование*, *обратное титрование (титрование по избытку)* и *косвенное титрование*, т.е. *титрование по заместителю (заместительное титрование)*.

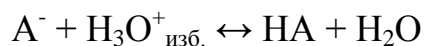
Прямое титрование – это такое титрование, когда определяемое вещество непосредственно титруют стандартным раствором.

Прямое титрование применяют в тех случаях, когда реакция отвечает всем требованиям, предъявляемым к реакциям в титриметрическом анализе.

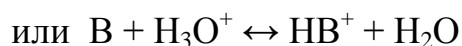
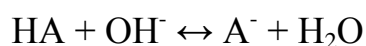
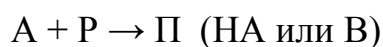


Обратное титрование (титрование по избытку) – такое титрование, когда к анализируемому раствору добавляют точное, но избыточное количество одного титранта, а не вступившую в реакцию часть первого титранта (остаток) оттитровывают вторым титрантом.

Обратное титрование используют в случаях, когда мала скорость прямой реакции, отсутствует подходящий индикатор или вещество летучее.



Заместительное титрование – титрование, при котором определяемое вещество с избранным титрантом не взаимодействует или реакция идет не стехиометрически. В этих случаях к анализируемому раствору добавляют вспомогательный реагент, с которым определяемое вещество образует стехиометрическое (эквивалентное) количество нового соединения, называемого *заместителем*. Этот заместитель оттитровывают стандартным раствором титранта прямым титрованием.



В зависимости от приема взятия навески для титрования различают два метода титрования: *отдельных навесок и пипетирования*.

Метод отдельных навесок – навеску установочного или исследуемого вещества растворяют в колбе для титрования в произвольном объеме воды и титруют рабочим раствором из бюретки.

Метод пипетирования – навеску установочного или исследуемого вещества растворяют в мерной колбе. В колбу для титрования отбирают мерной пипеткой определенный объем приготовленного раствора (аликвотные части) и титруют стандартным раствором из бюретки.

Метод отдельных навесок более длителен, чем метод пипетирования, но он позволяет избежать возможной ошибки, связанной с измерением объемов.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Какие вещества относятся к слабым электролитам? Как диссоциируют в растворах слабые электролиты? Что такое степень диссоциации

(ионизации), константа диссоциации, показатель кислотности или основности?

2. На основании чего можно сделать заключение о возможности титрования в водных средах с индикаторным фиксированием конца титрования слабых электролитов?
3. Как рассчитывают рН в различные моменты титрования (до начала титрования, в момент полунейтрализации, в начале скачка титрования, в точке эквивалентности, в конце скачка титрования) при титровании слабых кислот и слабых оснований?
4. Какой вид имеют кривые титрования слабых кислот и слабых оснований? Сравните их с кривыми титрования сильных кислот и щелочей.
5. Почему при титровании слабых кислот и слабых оснований рН до точки эквивалентности изменяется медленно?
6. Совпадает ли рН в точке эквивалентности при титровании слабых кислот и слабых оснований с линией нейтральности?
7. Какая существует взаимосвязь между величиной скачка титрования и константами кислотности или основности определяемых веществ?
8. В чем сущность и когда можно применять прямое титрование, обратное титрование, заместительное титрование?
9. В чем сущность, преимущества и недостатки методов пипетирования и отдельных навесок? По каким формулам проводят расчет результата титриметрического анализа?

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. 0,1 М раствор уксусной кислоты был оттитрован 0,1 М раствором гидроксида натрия на 80%. Рассчитать рН полученного раствора.

Задача 2. Рассчитайте значение рН раствора, полученного прибавлением к 18 мл 0,11 М раствора муравьиной кислоты 10 мл 0,16 М раствора гидроксида натрия.

Задача 3. При каком значении рН нужно закончить титрование 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором хлороводородной кислоты?

Задача 4. Навеску соли аммония массой 1,000 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 50,00 мл 1,072 М раствора HCl и избыток кислоты оттитровали 25,40 мл NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,004120$ г/мл). Вычислите массовую долю (в %) NH_3 в образце.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 261-270, 280-287, 308-311.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 136-142.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 52-66, 69-77.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 81-117.

ТИТРОВАНИЕ МНОГООСНОВНЫХ КИСЛОТ, МНОГОКИСЛОТНЫХ ОСНОВАНИЙ, СМЕСЕЙ КИСЛОТ ИЛИ ОСНОВАНИЙ

Многоосновные кислоты диссоциируют последовательно, ступенчато. Константа диссоциации по первой ступени больше константы диссоциации по второй ступени и т.д. Диссоциация кислоты по первой ступени подавляет диссоциацию по последующим ступеням, поэтому при титровании растворов многоосновных кислот растворами сильных оснований вначале оттитровываются ионы водорода, соответствующие первой ступени диссоциации кислоты, затем ионы водорода, отвечающие второй ступени диссоциации. В соответствии с этим на кривой титрования могут проявляться скачки для каждой последовательной ступени. *Разделение и отчетливое проявление* этих скачков на кривой титрования зависят от величин *констант последовательной ступенчатой ионизации кислоты* K_a .

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Особенности титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований. Титрование *фосфорной и угольной кислот; гидрокарбоната натрия и карбоната натрия в смеси*. Можно ли оттитровать фосфорную кислоту как трехосновную?
2. Расчет pH в точках эквивалентности для каждой ступени при титровании растворов многоосновных кислот и многокислотных оснований. Расчет pH растворов смесей кислот или оснований.
3. Анализ кривых титрования. В каких случаях на кривых титрования четко выражены несколько скачков титрования?
4. Константа титрования, показатель константы титрования. Обоснование возможности титрования по ступеням многоосновных

кислот и многокислотных оснований и дифференцированного титрования смесей кислот или оснований.

5. Дифференцированное количественное определение компонентов смеси:

- карбоната натрия и гидроксида натрия;
- фосфорной и хлороводородной кислот;
- фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия.

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. Рассчитайте величины рН в первой и второй точках эквивалентности при титровании 0,1 М раствора малеиновой кислоты 0,1 М раствором гидроксида натрия.

Задача 2. Вычислите титр 0,1011 М раствора гидроксида натрия по фосфорной кислоте, если титрование проводили с индикатором фенолфталеином.

Задача 3. Навеска смеси NaOH и Na₂CO₃ в 1,8017 г растворена в мерной колбе на 500,0 мл. На титрование 25,00 мл раствора в присутствии фенолфталеина расходуется 20,50 мл, а в присутствии метилового оранжевого – 21,53 мл 0,1035 М раствора HCl. Вычислить, массовую долю (в %) Na₂CO₃ в образце.

Задача 4. Ряд растворов, в которых может содержаться хлороводородная кислота, фосфорная кислота и дигидрофосфат натрия (один или два компонента), оттитровали 0,1200 М раствором гидроксида натрия. На титрование 25,00 мл каждого раствора расходуется V₁(NaOH) до перехода окраски метилового оранжевого и V₂(NaOH) до перехода окраски фенолфталеина. Результаты титрования приведены ниже. На основании этих результатов установите состав растворов и рассчитайте содержание каждого из веществ в мг/мл.

№ раствора	V ₁ с инд. м.о.	V ₂ с инд. ф.ф.
1	18,70	23,60
2	7,95	7,95
3	0,00	16,77
4	13,12	35,19
5	13,35	26,65

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 272-287, 299-303, 307-308.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 142-155.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Основы аналитической химии. Под ред. Ю.А. Золотова. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – С. 43-45.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 63-66, 69-75.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 108-119.

ТИТРОВАНИЕ АМФОЛИТОВ

Некоторые вещества способны вести себя в растворах и как кислота, и как основание в зависимости от условий.

Соединения, обладающие такими свойствами, называются *амфолитами*. К ним относятся вода, этанол, гидроксиды некоторых металлов, анионы кислых солей (HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и др.)

Если в растворе амфотерного соединения присутствует более сильный донор протонов (сильная кислота), то оно проявляет основные свойства, являясь их акцептором; в присутствии же сильного акцептора протонов (основания) амфолит отдает свои протоны, проявляя кислотные свойства.

Амфотерные вещества обладают *слабыми кислотными* и *слабыми основными* свойствами. Этим и обусловлены особенности определения амфолитов.

Для выбора метода кислотно-основного титрования амфолита (ацидиметрия или алкалиметрия) сравнивают его константы кислотности и основности.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Равновесия в водных растворах амфолитов. Какие свойства проявляют амфолиты при взаимодействии с кислотами и основаниями? Показать на примере гидрокарбоната, гидро- и дигидрофосфата, гидро- и дигидроарсената.
2. Выбор метода кислотно-основного титрования амфолита.
3. Как рассчитать константу кислотности или основности амфолита, если известна одна из этих величин?
4. Как рассчитать рН в точке эквивалентности при титровании амфолита?
5. Индикаторные ошибки кислотно-основного титрования: протонная (водородная), гидроксидная, кислотная, основная. Причины их возникновения.

6. Расчет индикаторных ошибок.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Рассчитайте рН 0,01 М раствора гидрокарбоната натрия.

Задача 2. Определите тип и рассчитайте индикаторную ошибку при титровании 0,1 М раствора аммиака 0,1 М раствором хлороводородной кислоты с метиловым красным ($pT = 5,0$).

Задача 3. С каким индикатором можно оттитровать раствор аммиака NH_3 , чтобы основная ошибка не превышала 0,1%?

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 272-279, 287-291.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 83, 109, 133-136.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 63-68.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 119-125.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Кислотно-основное титрование в водных средах широко применяют в количественном анализе неорганических, органических и биологических веществ, обладающих кислотно-основными свойствами: сильных и слабых кислот и оснований, кислых и основных солей, а также солей, содержащих анионы слабых кислот и катионы слабых оснований. Возможно также определение веществ, не обладающих кислотно-основными свойствами, но вступающих в реакцию с кислотами или основаниями.

Кислотно-основное титрование уже много лет применяют для элементного анализа органических соединений. Обычно эти методы применяют для определения неметаллов: углерода, азота, хлора, брома, серы, фосфора и др.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

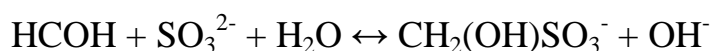
1. Определение солей аммония по методу кислотно-основного титрования (способы титрования, химизм, условия определения).
2. Применение метода кислотно-основного титрования для определения функциональных групп органических соединений. Как можно определить вещества, содержащие такие группы: карбоксильную, сульфогруппу, сложноэфирную? Запишите уравнения реакций, укажите способы и условия титрования.
3. Применение метода кислотно-основного титрования для анализа органических соединений по функциональным группам. Как определяют вещества, содержащие спиртовый гидроксил, карбонильную и аминогруппы?

4. Область применения метода кислотно-основного титрования. Какие кислоты можно определять этим методом? Опишите определение борной кислоты в концентрированных и разбавленных растворах (способ титрования, химизм, выбор индикатора, расчет результата).
5. Применение метода кислотно-основного титрования для элементного анализа. На чем основано определение серы, хлора, брома в органических соединениях? Запишите химизм.
6. Алкалиметрия, прямое и обратное титрование. Запишите химизм определения солей гидразина, оксикислот и эфиров салициловой кислоты.
7. Можно ли определить по методу кислотно-основного титрования салициловую кислоту, эфиры салициловой кислоты? Запишите химизм и обоснуйте выбор индикатора.
8. Определение азота по Кьельдалю. Сущность метода, химизм.
9. Ошибки в количественном анализе. Классификация ошибок.
10. Систематические и случайные ошибки, их причины.
11. Правильность и воспроизводимость результатов анализа.
12. Статистическая обработка результатов анализа: среднее выборки, дисперсия, стандартное отклонение, стандартное отклонение среднего результата, доверительный интервал, относительная погрешность среднего результата.
13. Какие методы обнаружения грубых ошибок (промахов) используются в математической статистике?
14. Что такое Q-критерий и от каких факторов он зависит?
15. На основании чего можно судить о наличии систематической ошибки.
16. Сравнение двух методик по воспроизводимости.

Задачи для самостоятельного решения:

Задача 1. К раствору смеси аминокислот, содержащему 0,1046 г глицина ($M = 75,07$ г/моль) и 0,0848 г аланина ($M = 89,10$ г/моль), прибавили избыток формалина, предварительно нейтрализованного по фенолфталеину. Полученные соединения оттитровали 0,1016 М раствором NaOH. Вычислить объем титранта.

Задача 2. Пробу раствора формальдегида объемом 5,00 мл разбавили до 100,0 мл. К аликвоте раствора объемом 5,00 мл добавили сульфит натрия:



Ионы гидроксидов, образовавшиеся в результате реакции, оттитровали 22,45 мл 0,1000 н. ($f_э = 1/2$) раствора серной кислоты. Вычислить концентрацию (г/л) $\text{СН}_2\text{О}$ в исходном растворе.

Задача 3. При определении кальция гравиметрическим методом получили следующие результаты CaO (в %): 12,86; 12,90; 12,93; 12,84. Вычислить стандартное отклонение в определении содержания кальция.

Задача 4. При титровании 0,1285 М стандартного раствора хлороводородной кислоты раствором гидроксида натрия получили следующие значения молярной концентрации (моль/л): 0,1274; 0,1278; 0,1280; 0,1275. Установить, имеется ли систематическая ошибка в определении молярной концентрации хлороводородной кислоты.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 53-58, 282-287, 308-311.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 24-49, 156-165.
3. Государственная фармакопея СССР: Вып. 1. Общие методы анализа. – 11-е изд. – М.: Медицина, 1987. – Т.1. – 336 с.
4. Державна Фармакопея України. – 1-е вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. – 556 с.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд. перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
6. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 30-36, 75-77.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 125-128.

Вопросы по изученному разделу количественного анализа

1. Титриметрические методы анализа

Необходимо знать:

1. Сущность и классификация титриметрических методов анализа.
2. Требования к реакциям в титриметрических методах анализа.
3. Титранты (стандартные растворы), способы их приготовления.
4. Способы выражения концентрации титрантов: молярная концентрация, молярная концентрация эквивалента, титр, титр по определяемому веществу, поправочный коэффициент.
5. Способы (прямое, обратное и по замещению) и методы (отдельных навесок и пипетирования) титрования. Сущность, достоинства и недостатки.
6. Точка эквивалентности, конечная точка титрования. Способы фиксирования точки эквивалентности.
7. Мерная посуда, ее классификация. Точность измерения объемов. Калибровка мерной посуды.
8. Расчеты в титриметрических методах.
- 8.1. Формулы для расчета: навески вещества, молярной концентрации эквивалента титранта, титра, титра титранта по определяемому веществу, массы и массовой доли вещества по результатам

титрования для различных способов и методов титрования с учетом различных способов выражения концентрации титрантов.

- 8.2. Точность записи результатов измерений и выражения результатов анализа в значащих цифрах.
- 8.3. Правильность и воспроизводимость результатов анализа. Ошибки в количественном анализе. Статистическая обработка результатов анализа.

Необходимо уметь:

9. Выбирать метод титриметрического анализа в зависимости от химико-аналитических свойств определяемых веществ.
10. Выбирать и обосновывать способ приготовления титранта.
11. Обосновывать выбор способа и метода титрования.
12. Производить расчеты в титриметрических методах: предварительные, концентрации титрантов, результатов анализа, метрологических характеристик (статистическая обработка результатов анализа).

2. Кисотно-основное титрование

Необходимо знать:

1. Сущность кислотно-основного титрования. Ацидиметрия. Алкалиметрия.
2. Кислотно-основные свойства веществ. Представление о кислотах и основаниях. Катионные, анионные и молекулярные кислоты и основания. Амфолиты. Константы кислотности и основности.
3. Влияние природы растворителя на кислотно-основные свойства веществ. Классификация неводных растворителей: протонные (кислотные), протонфильные (основные), амфипротные и апротные.
4. Химизм кислотно-основного взаимодействия при титровании сильных и слабых кислот (катионных, анионных, молекулярных); сопряженные кислотно-основные пары.

5. Титранты метода кислотно-основного титрования. Приготовление и стандартизация растворов кислот и щелочей. Первичные и вторичные стандарты ациди- и алкалометрии.
6. Способы фиксирования точки эквивалентности в кислотно-основном титровании. рН-индикаторы.
7. Основные характеристики рН-индикаторов: показатель титрования, интервал перехода индикатора. Структура и окраска метилоранжа и фенолфталеина в различных средах.
8. Способы подбора рН-индикаторов: качественный и количественный.
9. Принцип построения кривых титрования. Расчет рН для построения кривых титрования. Характер кривых титрования различных кислот и оснований (сильных, слабых, многоосновных). Выбор индикатора по кривым титрования.
10. Индикаторные ошибки. Расчет протонной (H^+ -ошибки), гидроксидной (OH^- -ошибки), кислотной (HA -ошибки) и основной (B -ошибки) ошибок.
11. Возможности и области применения метода кислотно-основного титрования. Обоснование возможности определения веществ с кислотно-основными свойствами на основе констант кислотности или основности и константы титрования:
 - титрование сильных кислот сильными основаниями (и наоборот);
 - титрование слабых кислот сильными основаниями и слабых оснований сильными кислотами;
 - титрование многоосновных кислот и многокислотных оснований.
12. Титрование в неводных средах (протолитометрия). Титранты и индикаторы метода. Области применения. Преимущества и недостатки.

Необходимо уметь:

13. Написать уравнения реакций кислотно-основного взаимодействия для различного типа кислот и оснований.
14. Объяснить влияние природы растворителя на кислотно-основные свойства веществ.
15. Строить и анализировать кривые титрования для различных кислотно-основных систем.
16. Подбирать кислотно-основные индикаторы для фиксирования конечной точки титрования веществ с кислотными или основными свойствами.
17. Применять метод кислотно-основного титрования и обосновывать условия для указанных ниже определений.
 - 17.1. Элементный анализ: определение азота, серы, хлора, брома.
 - 17.2. Функциональный анализ: определение соединений, содержащих карбокси-, сульфо-, амино-, альдегидную группы, спиртовый гидроксил.
 - 17.3. Алкалометрические определения:
 - по способу прямого титрования:
свободных кислот (неорганических и органических) - хлороводородной, сульфаминовой, уксусной, высших жирных кислот; винной, лимонной, глутаминовой, никотиновой, аскорбиновой и др.; солей (катионных и анионных кислот) - йодата калия, гидрофталата калия, сульфата гидразина, пиридиний-перхлората, дигидро-фосфата натрия и др.
 - по способу обратного титрования:
солей аммония, сложных эфиров органических кислот;
 - по способу замещения:
борной кислоты в присутствии глицерина или маннита; солей аммония (формольное титрование); аминокислот в присутствии формальдегида; формальдегида в формалине и др.
 - 17.4. Ацидиметрические определения:

– по способу прямого титрования:

сильных и слабых оснований - гидроксида натрия, раствора аммиака, дифенилгуанидина, трис-(оксиметил)-аминометана и др.; солей (анионных оснований и амфолитов) - растворимых карбонатов, гидрокарбонатов, гидрофосфатов, тетраборатов, салицилатов, бензоатов; смеси карбоната натрия и гидрокарбоната натрия, гидроксида натрия и карбоната натрия;

– по способу обратного титрования:

раствора аммиака, азотистых оснований и алкалоидов, труднорастворимых солей кальция, магния и др.; гексаметилентетрамина (уротропина); ртути(II) амидо-хлорида;

– по способу замещения:

хлоридов и нитратов по Тананаеву; оксида ртути(II).

18. Определение веществ в неводных средах.
- 18.1. Титрование в среде протопфильных растворителей сульфаниламидов, фенолов.
- 18.2. Титрование в среде протогенных растворителей сульфаниламидов.
- 18.3. Титрование в среде амфипротных растворителей аминов и кислот.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 9-58, 193-311.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 24-46, 68-165.
3. Государственная фармакопея СССР: Вып. 1. Общие методы анализа. – 11-е изд. – М.: Медицина, 1987. – Т.1. – 336 с.
4. Державна Фармакопея України. – 1-е вид. – Харків: РІРЕГ, 2001. – 556 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.

6. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 5-75.
7. Практикум по аналитической химии. Под общ. ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 152-163, 165-166.
8. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 5-34, 68-135.