

# *Количественный анализ*

- *Химические методы анализа*

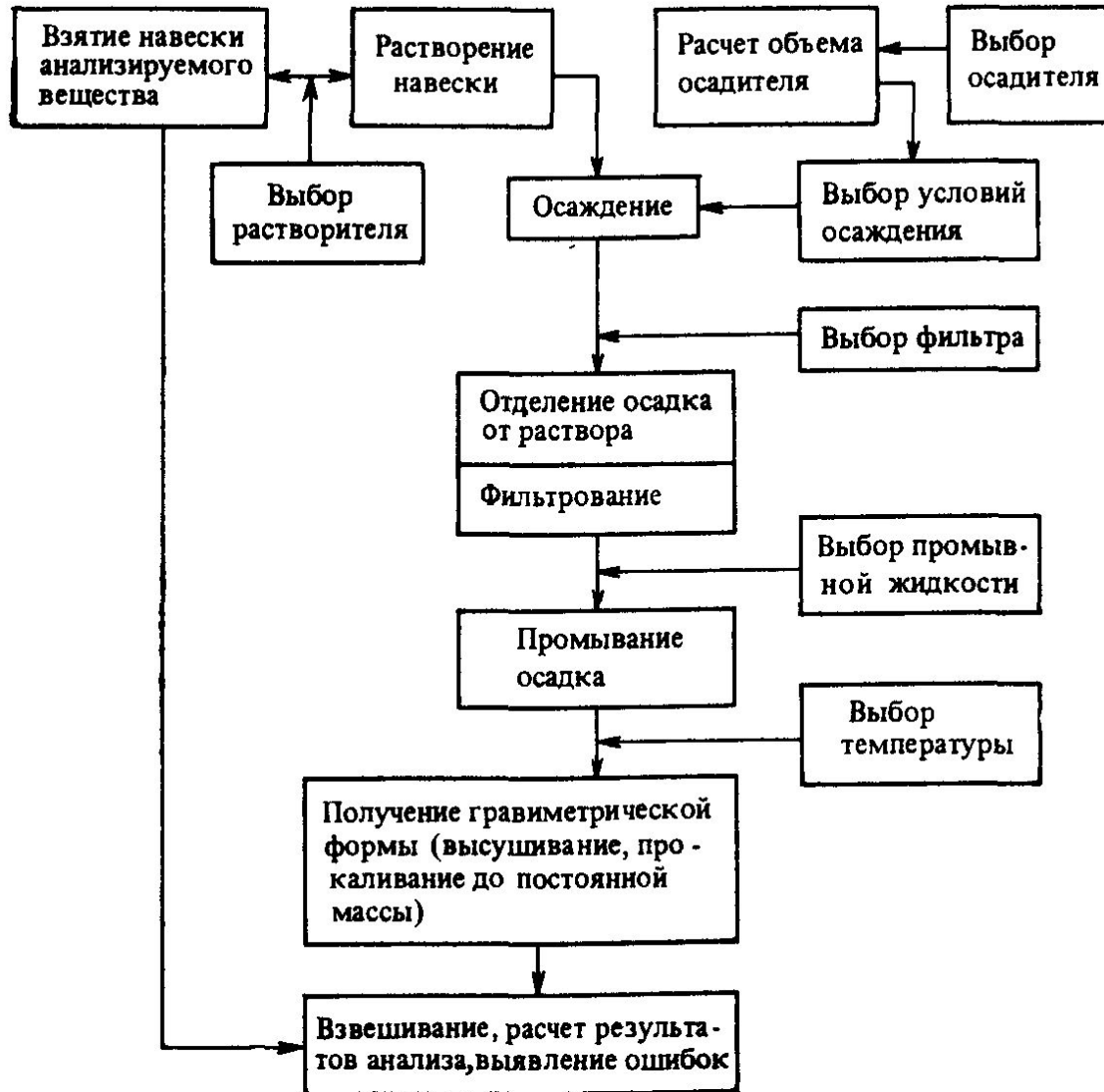
1. *Гравиметрический анализ*
2. *Титриметрический анализ*

- *Инструментальные методы анализа*

1. *Оптические*
2. *Электрохимические*
3. *Хроматографические*

# Гравиметрический анализ

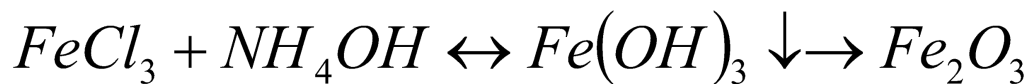
С х е м а 7.1. Основные операции гравиметрии



## Гравиметрический анализ

**Гравиметрией** называют метод количественного анализа, заключающийся в точном измерении массы определяемого компонента пробы, выделенного в виде соединения известного состава. Предел обнаружения - 0,10%; правильность - 0,2 отн. %.

Наиболее распространен метод осаждения, при котором навеску анализируемого вещества растворяют и прибавляют 1,5-кратный избыток реагента-осадителя, соблюдая необходимые условия осаждения. Полученный осадок называют **осаждаемой формой**. Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждается из раствора, называется формой осаждения. Осадок отделяют от раствора (чаще всего фильтрованием), промывают, затем высушивают или прокаливают, получая гравиметрическую (весовую) форму. Соединение, в виде которого производят взвешивание, называют **гравиметрической формой**



$Fe(OH)_3 \downarrow$  – осаждаемая форма       $NH_4OH$  – реагент – осадитель

$Fe_2O_3$  – гравиметрическая форма

## *Гравиметрический анализ*

*Массовую долю определяемого компонента рассчитывают по формуле*

$$\omega_A, \% = \frac{m_B \cdot F}{a} \cdot 100\% \qquad F = \frac{a \cdot M(\text{опред.в} - \text{во})}{b \cdot M(\text{грав.форма})}$$

*$m_B$  – масса высушенного или прокаленного осадка*

*$F$  – гравиметрический фактор (фактор пересчета)*

*$a$  – навеска анализируемого вещества*

# *Гравиметрический анализ*

## *Требования к реагенту-осадителю*

- *Осадитель должен быть летучим веществом*
- *Выбираемый осадитель должен обладать селективностью по отношению к определяемому иону.*

## *Требования к осаждаемой форме*

- *Осаждаемое соединение должно обладать как можно меньшей растворимостью в воде.*
- *Желательно, чтобы структура осадка позволяла достаточно быстро проводить его фильтрование.*
- *Осаждаемая форма должна при прокаливании нацело превращаться в гравиметрическую форму.*

## *Требования к гравиметрической форме*

- *Точное соответствие состава определенной химической формуле, иначе невозможно провести вычисление результатов анализа.*
- *Достаточная химическая устойчивость. Гравиметрическая форма не должна изменять свою массу на воздухе из-за поглощения паров воды и углекислого газа или вследствие частичного разложения.*
- *Для точности определения желательно, чтобы гравиметрическая форма возможно большую молекулярную массу и содержала как можно меньше атомов определяемого элемента в молекуле.*

## *Титриметрический анализ*

*Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.*

- Кислотно-основное титрование*
- Комплексометрическое титрование*
- Окислительно-восстановительное титрование*
- Осадительное титрование*

*Титрованный, или стандартный, раствор - раствор, концентрация которого известна с высокой точностью. Титрование - прибавление титрованного раствора к анализируемому для определения точно эквивалентного количества. Титрующий раствор часто называют рабочим раствором или титрантом.*

*Момент титрования, когда количество добавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется **точкой эквивалентности**.*

# Титриметрический анализ

**Реакции, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим основным требованиям:**

- 1) реакция должна протекать количественно, т.е. константа равновесия реакции должна быть достаточно велика;
- 2) реакция должна протекать с большой скоростью;
- 3) реакция не должна осложняться протеканием побочных реакций;
- 4) должен существовать способ определения окончания реакции.

**В титриметрии различают**

**1. прямое**

**2. обратное**

**3. косвенное титрование.**

**Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах:**

$$C_9(A) \cdot V_A = C_9(B) \cdot V_B$$

**Методы титрования характеризуются высокой точностью: погрешность определений составляет 0,1 - 0,3%.**

## *Кисотно-основное титрование*

*Метод кислотно-основного титрования основан на реакциях взаимодействия между кислотами и основаниями, то есть на реакции нейтрализации:*

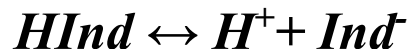


*Наступающий в процессе титрования момент, когда количество стандартного раствора реагента (титранта) становится теоретически строго эквивалентным количеству определяемого вещества согласно определенному уравнению химической реакции, называют **точкой эквивалентности**.*

*Момент, при котором происходит наблюдаемое изменение цвета индикатора, называют **конечной точкой титрования (ктт)**.*

*Кислотно-основные индикаторы - это органические вещества, способные видимо и обратимо изменять свою окраску в растворе при изменении рН среды.*

***Ионная теория индикаторов.** В связи с тем, что кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты или слабые основания, любой индикатор диссоциирует в растворе согласно уравнению:*



*бесцветный      малиновый*

*Величину рН, до которой титруют раствор с данным индикатором, называют **показателем титрования** этого индикатора - **рТ**.*

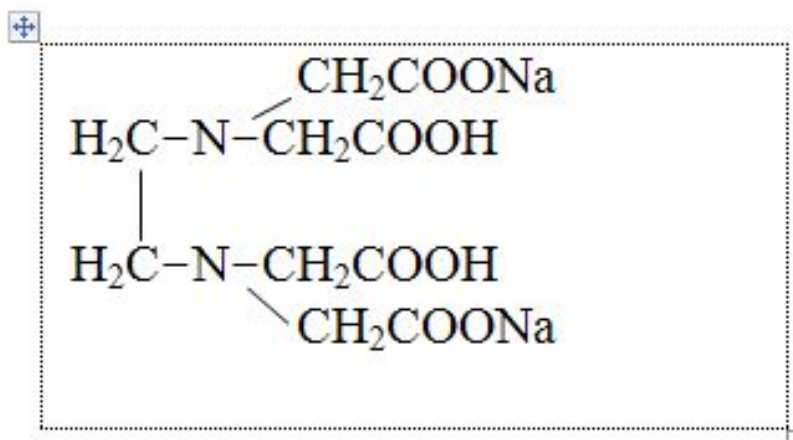


## *Кисотно-основное титрование*

<i>Показатель титрования pT</i>	<i>Область перехода pH</i>
<i>Метилоранжевый 4,0</i>	<i>3,1 - 4,4</i>
<i>Метилоранжевый 5,5</i>	<i>4,4 - 6,2</i>
<i>Лакмус 7,0</i>	<i>5,0 - 8,0</i>
<i>Фенолфталеин 9,0</i>	<i>8,0 - 10</i>

## Комплексонометрическое титрование

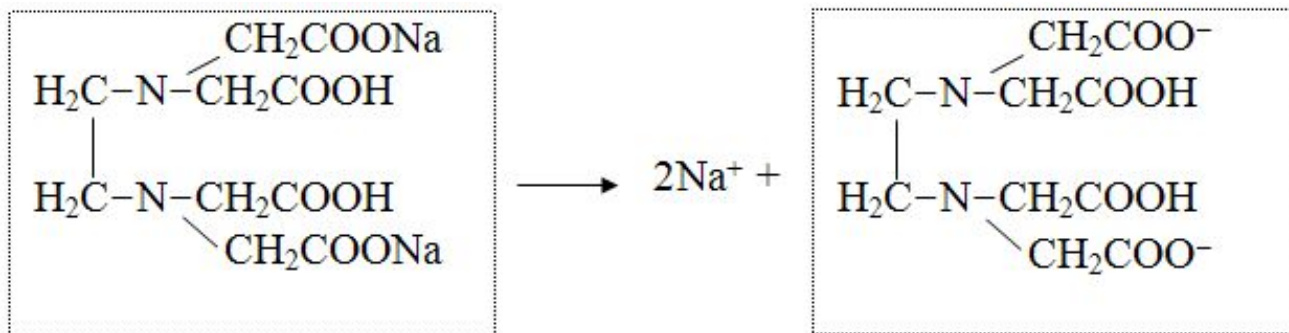
Метод анализа, основанный на использовании реакций, сопровождающихся образованием внутрикомплексных (хелатных) соединений с органическими соединениями - **комплексонами**. Комплексонами называют аминополикарбоновые кислоты и их производные.



комплексон III  
(трилон Б, ЭДТА,  
динатрия эдетат)  
 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

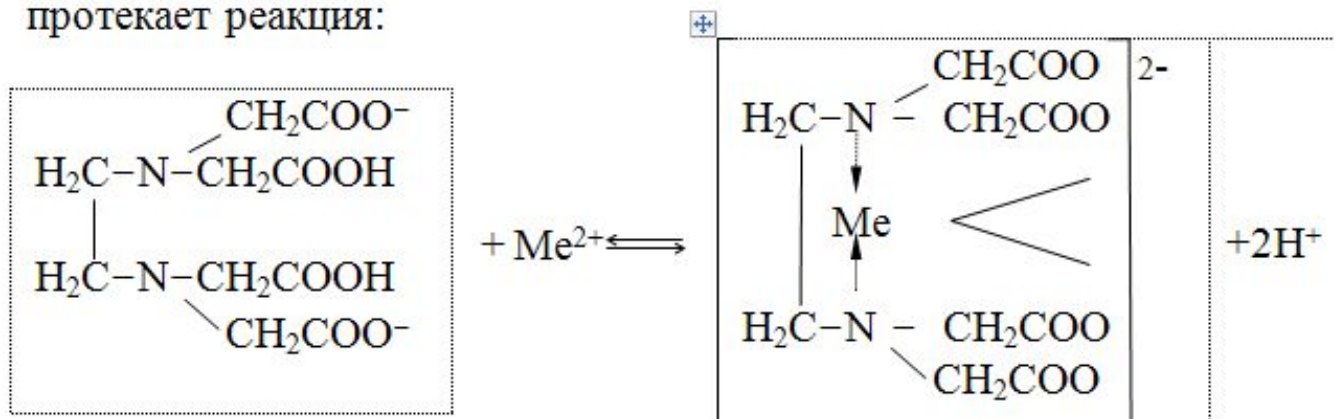
**Комплексометрия** (трилонометрия) - титриметрический метод анализа, основанный на реакциях взаимодействия комплексонов (чаще всего трилона Б), с катионами щелочноземельных и тяжелых металлов, которые приводят к образованию растворимых в воде бесцветных прочных внутрикомплексных соединений.

## *Комплексометрическое титрование*



Анион сокращенно обозначим  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ .

При взаимодействии катиона-комплексобразователя с трилоном Б протекает реакция:

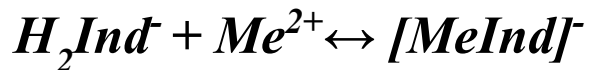


## Комплексометрия



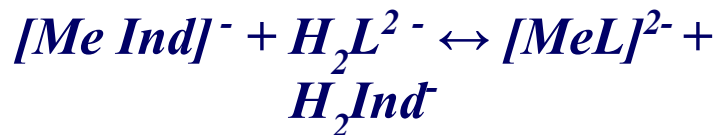
При комплексометрическом титровании используют **металлохромные индикаторы** (металлоиндикаторы).

**Металлоиндикаторы** - это органические красители (мурексид, эриохром черный Т, эриохром сине-черный Б, цинкон и др.), которые образуют с определяемыми ионами растворимые в воде окрашенные комплексные соединения, менее прочные, чем комплекс катиона металла с трилоном Б.



(окраска 1)

(окраска 2)



(окраска 2)

(окраска 1)

# Комплексометрия

## Условия комплексометрического титрования:

1. Реакции комплексообразования должны протекать быстро, количественно и стехиометрично, чтобы вблизи точки эквивалентности определяемые катионы были практически полностью связаны в комплекс. Константа нестойкости образующихся комплексов должна быть малой величиной.
2. Определяемые ионы должны образовывать с металлоиндиктором менее прочные комплексы, чем их комплексы с трилоном Б.
3. Комплексометрическое титрование следует проводить при определенном значении рН ( $\text{pH} < 10$ ), так как в щелочной среде могут образовываться осадки гидроксидов определяемых катионов или их основные соли.

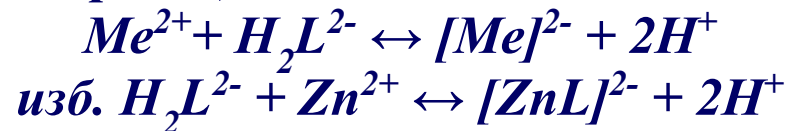
Для поддержания определенного значения рН титрование следует проводить в присутствии буферных растворов, имеющих определенное значение рН. Большинство катионов титруют трилоном Б в присутствии аммиачного буферного раствора  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  при  $\text{pH} = 9,2$ .

# Комплексонометрия

## Способы комплексонометрического титрования

**Прямое титрование.** К анализируемому раствору прибавляют аммиачный буферный раствор, металлоиндикатор и титруют стандартным раствором трилона Б. Способом прямого титрования определяют катионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и т. д.

**Обратное титрование.** К анализируемому раствору прибавляют аммиачный буферный раствор, затем точно отмеренный удвоенный минимальный объем (35,00-40,00 см<sup>3</sup>) стандартного раствора трилона Б, который вступает в реакцию с определяемыми ионами, а его избыток оттитровывают стандартным раствором магния сульфата или цинка сульфата в присутствии металлоиндикатора. При этом протекают реакции:

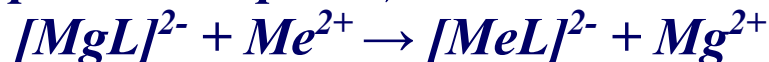


Способ обратного титрования применяют:

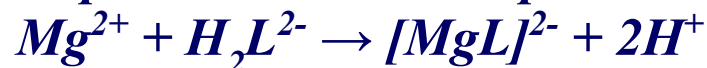
1. когда реакция комплексообразования протекает медленно;
2. нет подходящего индикатора для фиксирования конечной точки титрования при прямом способе титрования;
3. индикатор образует с определяемым ионом очень прочный комплекс, который не разрушается комплексоном;
4. для определения катионов в нерастворимых в воде осадках например  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{PbSO}_4$

## Комплексонометрия

**Заместительное титрование.** Метод основан на том, что большинство ионов образуют с трилоном Б более устойчивые комплексные соединения, чем комплекс катионов  $Mg^{2+}$  с трилоном Б  $[MgL]^{2-}$  ( $\beta = 9,72$ ). После прибавления к анализируемому раствору комплекса  $[MgL]^{2-}$  протекает реакция обмена:



Эта реакция возможна потому, что ионы металла образуют с  $H_2L^{2-}$  более прочное комплексное соединение  $[MeL]^{2-}$  ( $\beta > 9,2$ ), и равновесие вышеприведенной реакции смещается вправо. Выделившиеся ионы  $Mg^{2+}$  оттитровывают стандартным раствором трилона Б в присутствии металлохромного индикатора:



**Трилонометрическим методом** определяют:

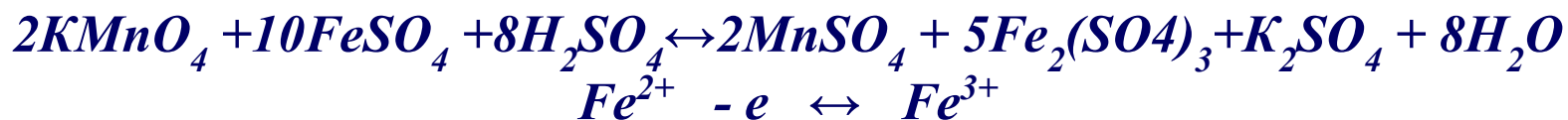
- а) общую жесткость воды;
- б) практически все катионы щелочноземельных и тяжелых металлов;
- в) в фармацевтическом анализе - лекарственные формы, содержащие катионы щелочноземельных металлов.

## Окислительно-восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на использовании реакций, связанных с переносом электронов, то есть **окислительно-восстановительных процессов**.

**Окислителем** называется частица (ион, молекула, элемент), которая присоединяет электроны и переходит при этом из более высокой степени окисления в более низкую, т.е. **восстанавливается**.

**Восстановитель** – это частица, которая отдает электроны и переходит при этом из более низкой степени окисления в более высокую, т.е. **окисляется**.



Методы окислительно-восстановительного титрования пригодны для определения многих органических соединений, в том числе фармацевтических препаратов, подавляющее большинство которых являются потенциальными восстановителями.



## Окислительно-восстановительное титрование

В зависимости от используемого титранта различают перманганатометрию, йодометрию, дихроматометрию, броматометрию. В этих методах в качестве стандартных растворов применяют соответственно  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KBrO}_3$  и т.д.

Из всех типов химических реакций, используемых в количественном анализе, окислительно-восстановительные реакции (ОВР) являются наиболее **сложными по механизму**.

Отличительным признаком ОВР является **перенос электронов** между реагирующими частицами, в результате чего степень окисления реагирующих частиц изменяется.

Исходная частица и продукт каждой полуреакции составляют **ОВ пару**. Например, в реакции окисления железа(II) перманганатом калия участвуют две ОВ пары:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ .

Равновесный потенциал ОВ полуреакции  $a\text{Ox}_1 + ne = b\text{Red}_1$  может быть рассчитан по уравнению Нернста:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{\text{Ox}_1}]^a}{[a_{\text{Red}_1}]^b}$$

## ***Окислительно-восстановительное титрование***

$$E_{Ox_1/Red_1} = E^o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^b}$$

***Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) протекают сложнее, чем ионообменные и имеют следующие особенности:***

***1. Потенциал системы зависит от величины стандартного ОВ потенциала системы, концентраций окислителя и восстановителя, концентрации ионов водорода и от температуры.***

***2. Реакции часто проходят в несколько стадий, причем каждая из них протекает с различной скоростью.***

***3. Скорость ОВР ниже скорости реакций ионного обмена. Часто требуются особые условия, обеспечивающие протекание реакций до конца.***

***4. Присутствие осадителей или комплексообразователей, вызывая изменение концентраций окисленной или восстановленной форм, приводит к изменению ОВ потенциала системы.***

# *Окислительно-восстановительное титрование*

*Точку эквивалентности фиксируют чаще всего с помощью Red/Ox – индикаторов, т.е. органических соединений, которые изменяют свою окраску в зависимости от потенциала системы.*

*К таким индикаторам относят дифениламин (в окисленном состоянии сине-фиолетовый, а в восстановленном – бесцветный) и N-фенилантраниловая кислота (окисленная форма – красная, восстановленная – бесцветная).*

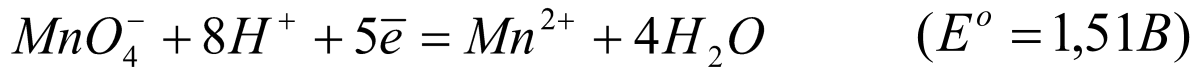
*Для некоторых реакций используют специфические индикаторы – вещества, изменяющие окраску при реакции с одним из компонентов титрования. Например, таким индикатором является крахмал, образующий с йодом адсорбционное соединение синего цвета.*

*В некоторых случаях используют титрование без индикатора, если окраска титранта достаточно яркая и резко изменяется в результате реакции. Примером может служить титрование с помощью перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ).*

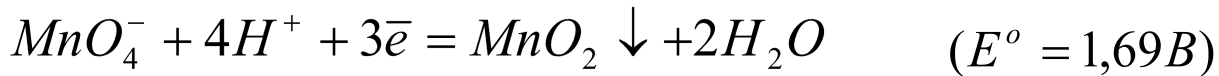
## *Перманганатометрия*

*В сильноокислой среде перманганат-ионы обладают высоким окислительно-восстановительным потенциалом, восстанавливаясь до Mn(II). Поэтому  $KMnO_4$  применяют для определения многих восстановителей:  $Fe(II)$ ,  $H_2O_2$ ,  $NO_2^-$ ,  $Sb(III)$ , органических кислот.*

*В зависимости от кислотности растворов реакция восстановления перманганат-иона протекает различно. В кислой среде реакция протекает по уравнению:*



*В слабощелочной или нейтральных средах:*



*В щелочной среде:*

