

Волуметриски (Титриметриски) методи на анализа

ТИТРИМЕТРИЈАТА – аналитичка метода, се појавува во почетокот на XVIII век



каде се мери волуменот на реагенсот (титрант) што стехиометриски реагира со аналитот (титранд)

ТИТРАНТ – стандарден раствор – реагенс со позната концентрација што се користи во текот на титриметриската анализа

ТИТРАНД – аналитот (пробата) која се титрира

ТИТРАЦИЈА – процес при кој стандардниот реагенс се додава на растворот од аналитот се додека реакцијата помеѓу аналитот и реагенсот не е комплетно завршена

Волуметриски (Титриметриски) методи на анализа

➤ Прецизно мерење на волумен – **ВАЖНО**

Направи за прецизно мерење на волумен

- ✓ **Пипети** (за испуштање на определен волумен)
- ✓ **Бирети** (за испуштање на определен волумен)
- ✓ **Одмерни тиквички** (за задржување на определен волумен)

МЕРЕЊЕ НА ВОЛУМЕН

✓ **Бирета** = калибрирана цевка со славина од стакло или тефлон

- **пренос** на точно определен волумен (од стандарден р-р)
- **попрецизна од пипета!**
- класична бирета: 25, 50, 100 mL
- микробирета: 1 – 10 mL
- автоматски бирети
- автоматски титратори

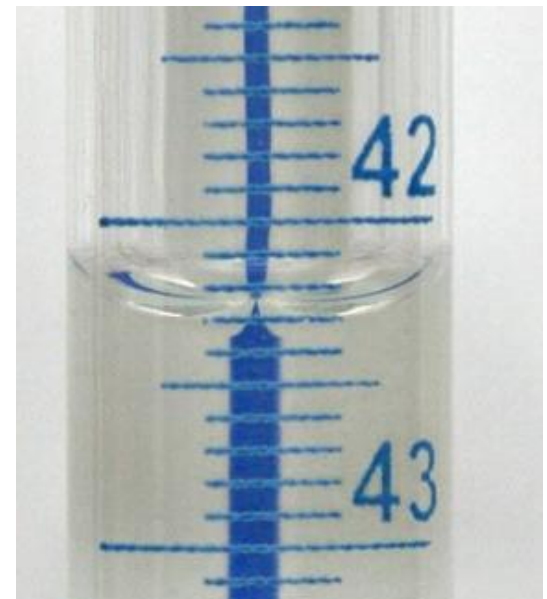
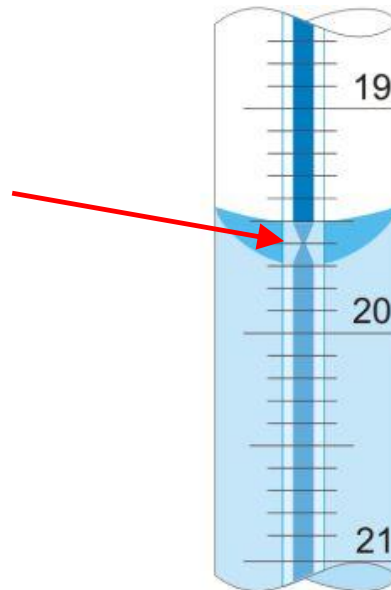
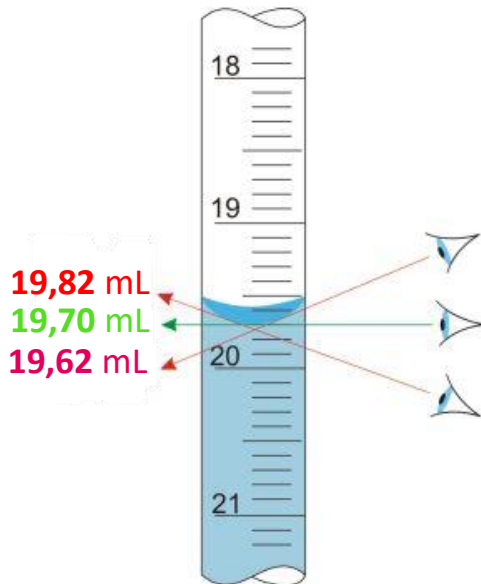


Волумен, mL	Толеранции, mL	Грешка, %
5	0,01	0,20
10	0,02	0,20
25	0,03	0,12
50	0,05	0,10
100	0,20	0,20

МЕРЕЊЕ НА ВОЛУМЕН

➤ Употреба на пипети, бирети и одмерни тиквички

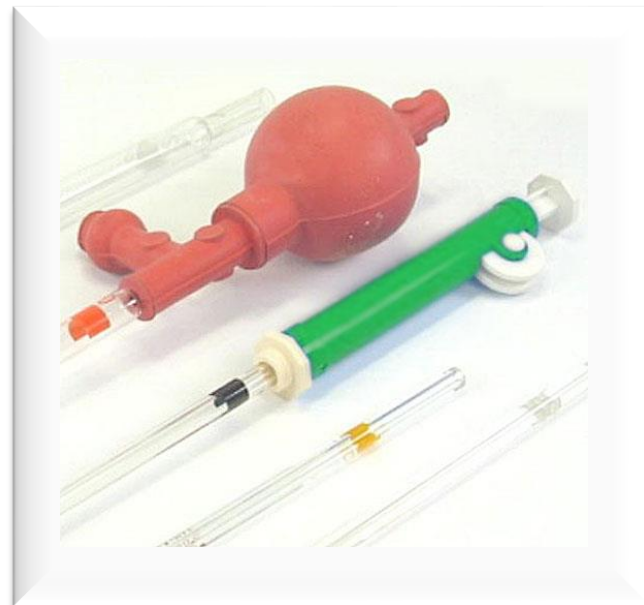
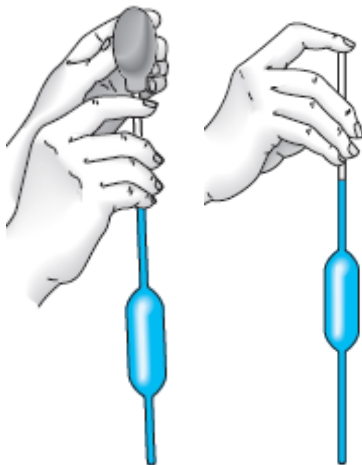
- калибрирани - чисти садови!
- чиста површина – непрекинат слој течност, без меурчиња
- чистење со детергент, органски растворувачи (ацетон)
- сушење со цедење, на воздух, не во сушница!
- плакнење со дест. вода и со р-рот пред полнење и употреба
- избегнување на паралакса – отчитување во висина на скалата



БИРЕТА ПО ШЕЛБАХ

МЕРЕЊЕ НА ВОЛУМЕН

- **Употреба на пипети, бирети и одмерни тиквички**
 - **полнење на пипета – со мал вакуум**
 - **задолжителна употреба на пумпичка за избегнување на можност за случајно голтање, не со уста!**
 - **испуштање – врвот на пипетата допрен на сидот од садот каде што се испушта**
 - **малиот волумен течност што останува на врвот не треба да се префрла/плакне во садот**



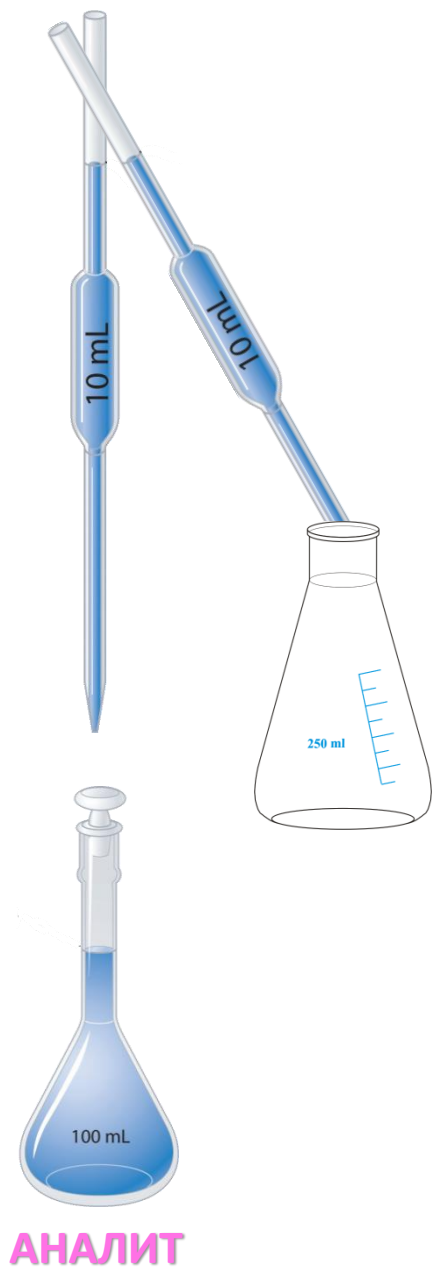
МЕРЕЊЕ НА ВОЛУМЕН

- **Одмерни (волуметриски) тиквички или колби**
 - **содржина** на точно определен волумен (стандарден р-р)
 - стаклени, пластични
 - 2 mL – 2 L

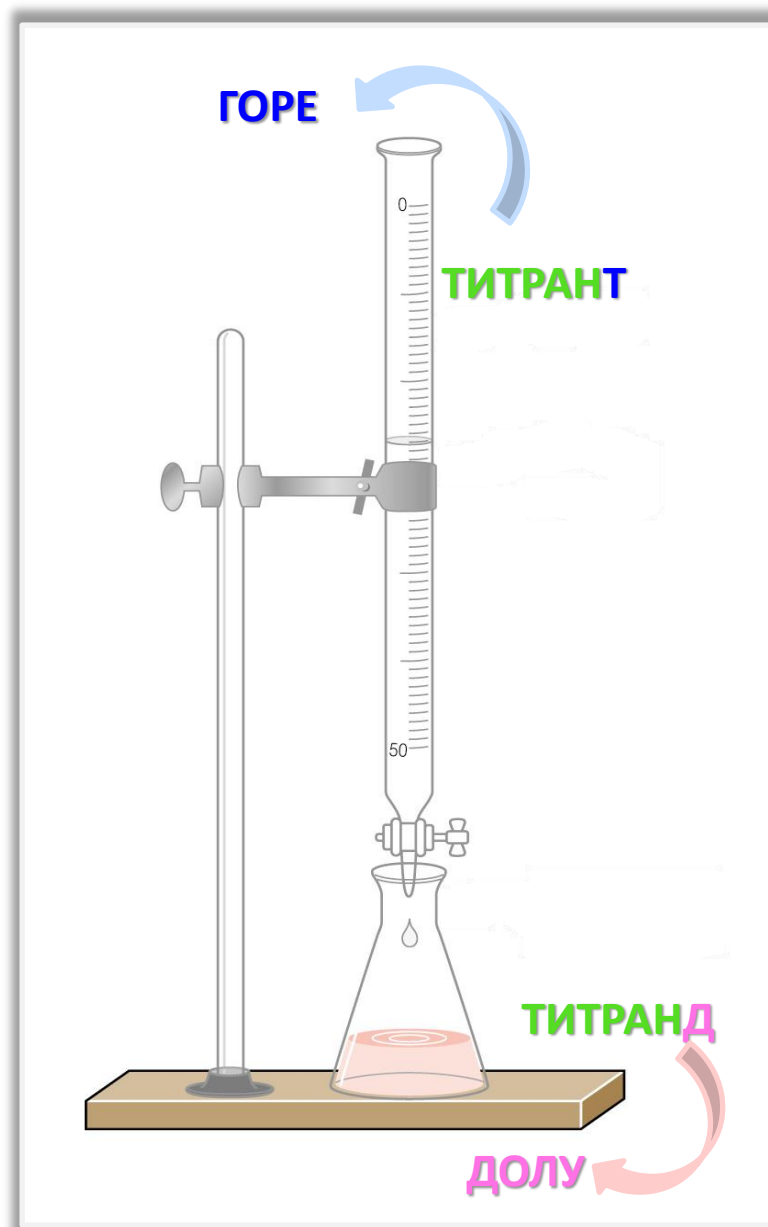
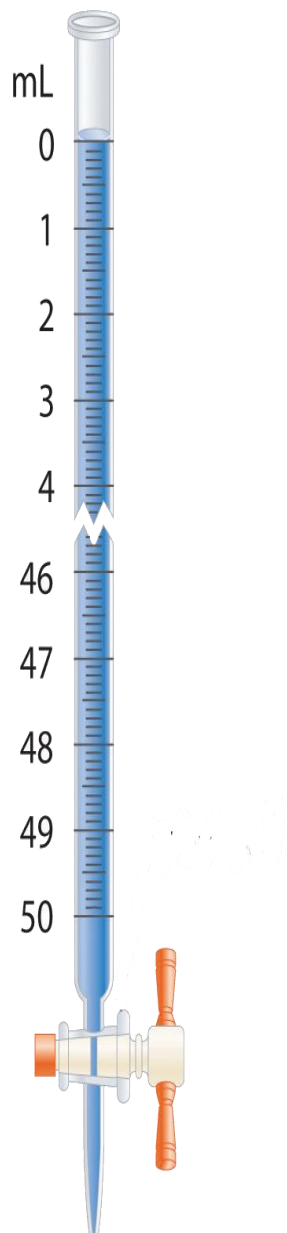
ПРЕЦИЗНОСТ, А КЛАСА

Волумен, mL	Толеранции, mL	Грешка, %
5	0,02	0,40
10	0,02	0,20
25	0,03	0,12
50	0,05	0,10
100	0,08	0,08
250	0,12	0,05
500	0,20	0,04
1000	0,30	0,03
2000	0,50	0,03

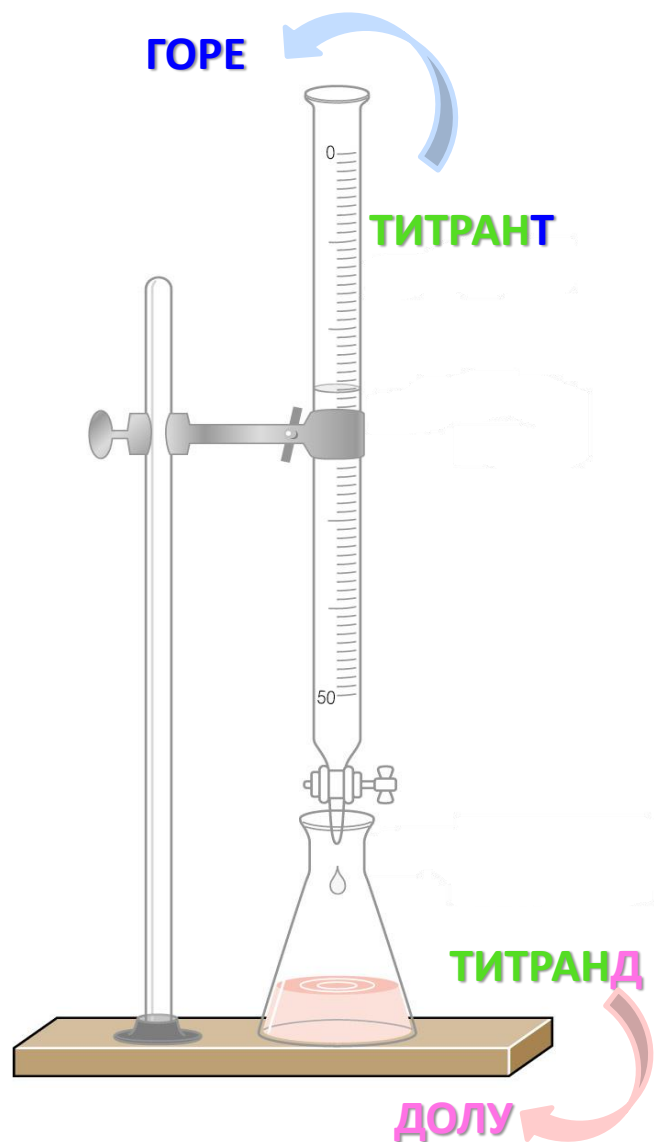




СТАНДАРДЕН
РАСТВОР



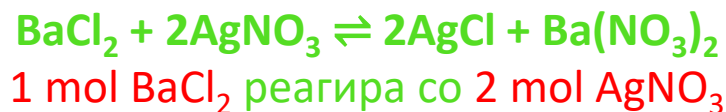
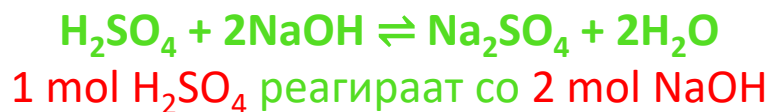
Еквивалентна и завршна точка



ЕКВИВАЛЕНТНА ТОЧКА



се постигнува кога количеството на додаден
титрант е хемиски еквивалентно со
количеството на **аналит** во примерокот



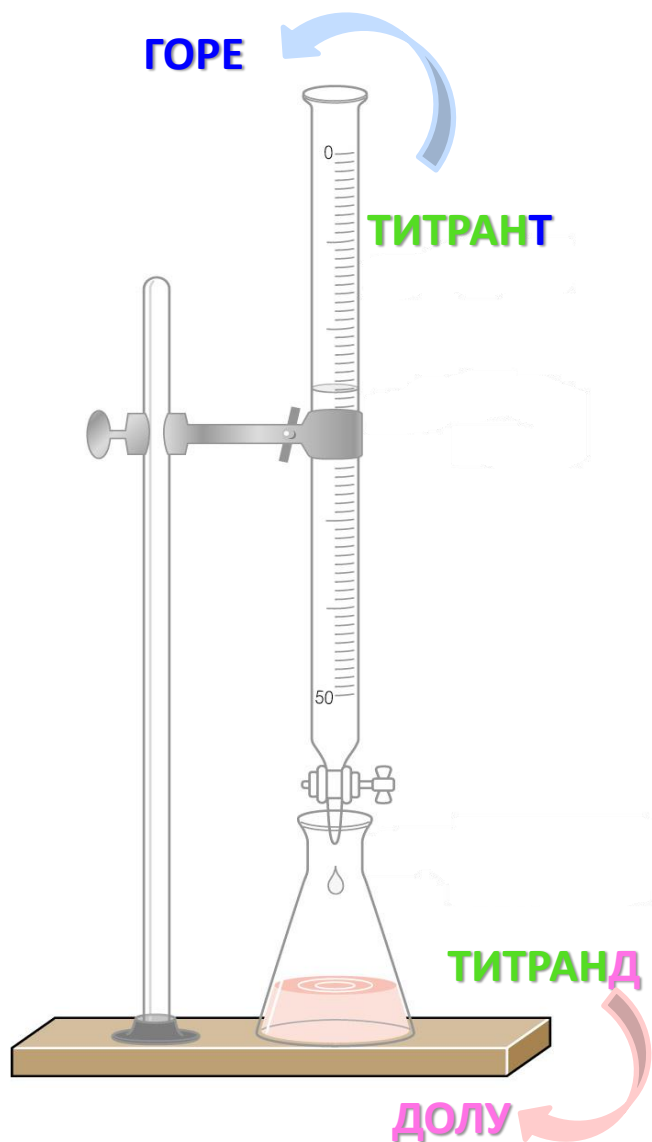
E.T.

✓ не може да се определи
експериментално



може само да се процени кога таа се јавува
следејќи ги физичките промена поврзани со
условите на рамнотежа

Еквивалентна и завршна точка



ЗАВРШНА ТОЧКА



моментот при титрација кога се јавува некоја физичка промена која е поврзана со условите на хемиската рамнотежа



промена на боја, појава на талог

ТИТРАЦИСКА ГРЕШКА

$$E_t = V_{ET} - V_{ЗТ}$$

се јавува како резултат на несоодветните физичките промени и/или во нашата неспособност да ги следиме

V_{ET} — теоретски пресметан волумен потребен за да се постигне Е.Т.

$V_{ЗТ}$ — волуменот кој е потрошен за да се постигне З.Т. на титрација

ЗАВРШНАТА ТОЧКА во волуметрија може да се определи со:

✓ **самоиндикација** (пр. кога се применува раствор од KMnO_4)

✓ **индикатори**



се супстанции, кои помагаат во определувањето на завршната точка на титрација, со менување на некоја своја особина:

- **боја** (т.н. **обоени** индикатори)
- **флуоросценција** (т.н. флуоресцентни индикатори)
- **атсорпција** на боја (т.н. **атсорпциони** индикатори)

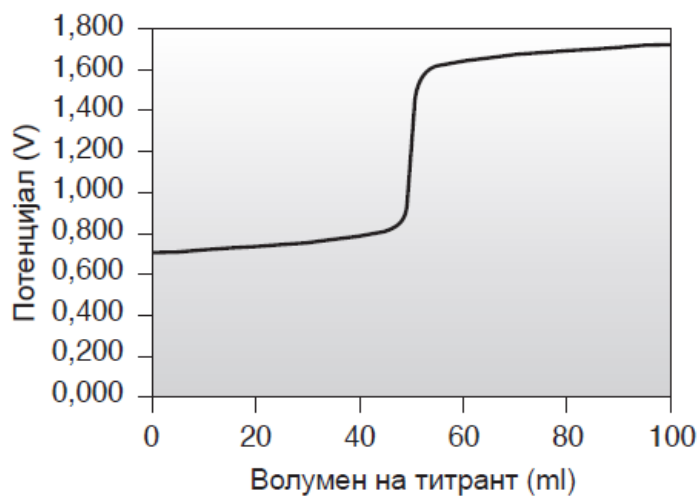
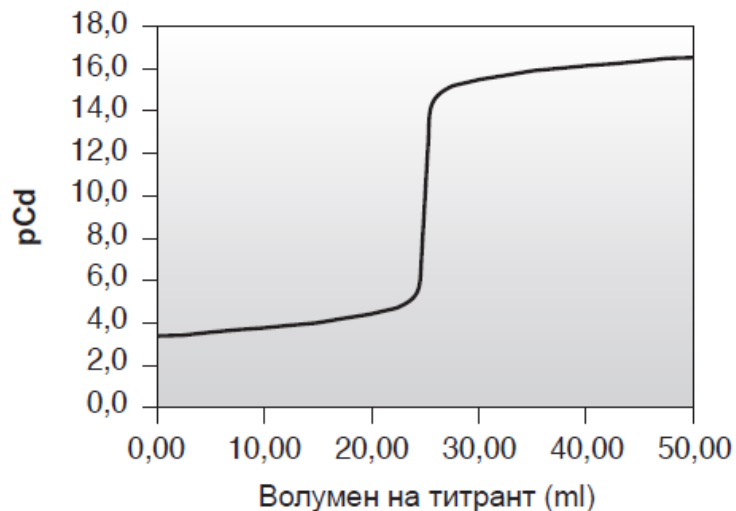
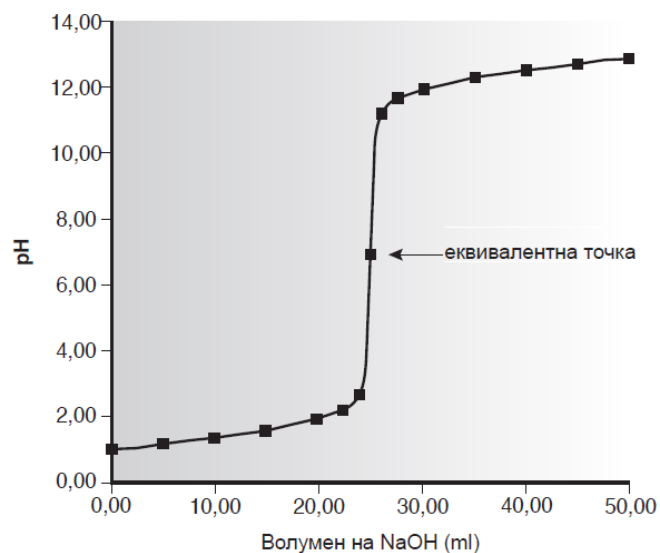
- **еднобојни** индикатори (**безбоен** - **обоен**)
- **двобојни** индикатори (**боја 1** - **боја 2**)

✓ **инструменти** — реагираат на некои особини на растворот кои се менуваат на карактеристичен начин во текот на титрацијата

- колориметри — промена на боја
- турбидиметри — промена на заматеност
- инструменти за следење на температурата
- волтаметри — промена на потенцијал
- амперметри — промена на струја
- кондуктометри — промена на спроводливост

Криви на титрација

График што го покажува текот на титрацијата како функција од волуменот на додадениот титрант



Услови кои мора да ги исполнуваат хемиските реакции во волуметрија

1

Реакцијата треба да биде доволно **квантитативна** т.е. да има висока вредност на константата на рамнотежа

2

Реакцијата да биде **доволно брза**, моментална, бидејќи супстанцата се додава постепено, да не се чека за нејзино реагирање, туку да се одвива со самото додавање на супстанцата

3

Реакцијата мора да има **точно дефиниран стехеометриски тек**, за да можат да се направат пресметувањата

4

Да може да се определи еквивалентната точка на титрација - **да има** супстанца (**индикатор**) за определување на З.Т., која треба да биде што е можно поблиску до Е.Т.

5

Да нема странични реакции

1. ДИРЕКТНА ТИТРАЦИЈА



супстанцата која се определува се наоѓа во раствор и се титрира со стандарден раствор од некој друг реагенс

- ✓ најдобрата метода
- ✓ се применува ако има соодветен индикатор

ПРИМЕР: определување на Ag^+ со тироцијанат, SCN^- како титрант



- ✓ реакцијата настанува брзо и е со позната стехиометрија
- ✓ титрантот SCN^- лесно се приготвува користејќи KSCN

2. ИНДИРЕКТНА ТИТРАЦИЈА – „ретитрација“ или повратна титрација

→ се користат 2 стандардни раствори (првиот стандард се додава во **вишок**, а потоа се титрира **вториот стандард**)

- ✓ поголема грешка
- ✓ се применува кога хемиската реакција не е погодна за директна титрација (мала брзина, присуство на други споредни реакции)

ПРИМЕР: определување на концентрацијата на формалдехид, H_2CO



→ реакција што се користи за оксидација на H_2CO со I_3^- е погодна, но за директна титрација е **многу бавна** реакција

- ✓ Затоа се додава познато количество на I_3^- во **вишок** и се остава реакцијата да заврши. **Вишокот I_3^-** потоа може да се титрира со **тиосулфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**



3. ТИТРИРАЊЕ СО ИСТИСНУВАЊЕ – супституција

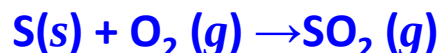


титрација во која анализот истиснува одредени видови на јони, а количеството на истиснатите јони се определува со титрација

- ✓ се применува кога хемиската реакција не е погодна за директна титрација
- ✓ нема соодветен индикатор

ПРИМЕР: определување на содржина на сулфур во јаглен

- применувајќи реакција на согорување S преминува во SO_2



- издвоениот SO_2 се внесува во воден раствор на H_2O_2 и се добива H_2SO_4 која може да се титрира со NaOH ,



На таков начин сулфурот се определува индиректно

ПОДЕЛБА НА ВОЛУМЕТРИСКИТЕ МЕТОДИ

Според ВИДОТ НА ХЕМИСКАТА РЕАКЦИЈА:

- 1. КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ ТИТРАЦИИ** – методи базирани на киселинско-базни реакции (протолиза)
- 2. КОМПЛЕКСОМЕТРИСКИ ТИТРАЦИИ** – методи базирани на градење комплекси
- 3. ТАЛОЖНИ ТИТРАЦИИ** – методи базирани на реакции на таложење
- 4. ОКСИДО-РЕДУКЦИОНИ (РЕДОКС) ТИТРАЦИИ** – методи базирани на редокс реакции

ПОДЕЛБА НА ИНДИКАТОРИТЕ

Според ВИДОТ НА ХЕМИСКАТА РЕАКЦИЈА за која се применуваат:

1. КИСЕЛИНСКО-БАЗНИ индикатори

- ✓ супстанции кои може лесно да примаат или даваат протони – слаби киселини или бази

2. МЕТАЛОХРОМНИ индикатори

- ✓ супстанции кои со металните јони градат комплекси

3. Индикатори ЗА ТАЛОЖНИ ТИТРАЦИИ

- ✓ може да бидат најразлични (CrO_4^{2-} , флуоресцеин, Fe^{3+} ..), во зависност од јонот кој се определува

4. РЕДОКС индикатори

- ✓ (супстанции кои лесно може да примаат или даваат електрони)

СТАНДАРДНИ РАСТВОРИ ВО ВОЛУМЕТРИЈА

СТАНДАРДЕН РАСТВОР – раствор од реагенс со точно позната концентрација

1. ПРИМАРЕН стандарден раствор

➡ супстанца со **висока чистота** што се користи како **референтен материјал** во титрационите методи

✓ **точноста** на применетата метода **суштински зависи** од карактеристиките на компонентата која се користи како **примарен стандард**

2. СЕКУНДАРЕН стандарден раствор

➡ супстанца **чијашто чистота се одредува со хемиска анализа** и која се користи како референтен материјал во титрационите методи

РЕСТАНДАРДИЗАЦИЈА – проверка на концентрацијата на секундарните стандардни раствори со примарните стандардни раствори

СТАНДАРДНИ РАСТВОРИ ВО ВОЛУМЕТРИЈА

1. ПРИМАРЕН стандарден раствор – услови кои треба да ги исполнува

- ✓ да има точно **определен хемиски состав** и **висока чистота**
- ✓ да е **цврста супстанца** и да има **голема молекулска маса** – релативната грешка што потекнува од мерењето има помало влијание врз точноста на резултатот
- ✓ **стабилна на воздух**;
- ✓ да **не е хигроскопна** и да **не испарува лесно**;
- ✓ лесно достапна за релативно ниска цена
- ✓ да биде растворлива во титрациониот медиум

ПРИМЕРИ за ПРИМАРНИ стандарди:

- ✓ За титрација на **киселини**: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.
- ✓ За титрација на **базии**: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (кисела сол на фтална кис.)
- ✓ За **редокс титрации**: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KIO_3 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 , As_2O_3 .

ПРИМЕРИ за СЕКУНДАРНИ стандарди: NaOH , HCl , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$