

# Азбука титрования



Теория  
титрования

**Титрование от А до Я**  
в теории и на практике

METTLER TOLEDO

# Содержание

<b>1</b>	<b>Определение процесса титрования</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>История развития</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Области применения</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>Преимущества титриметрического анализа</b>	<b>8</b>
<b>5</b>	<b>Теория титрования</b>	<b>9</b>
5.1	Типы химических реакций	9
5.2	Принципы индикации	10
5.2.1	Ручное титрование	10
5.2.2	Полуавтоматическое или автоматическое титрование	11
5.3	Режимы титрования: до конечной точки и до точки эквивалентности	13
5.3.1	Титрование до конечной точки (КТ)	13
5.3.2	Титрование до точки эквивалентности (ТЭ)	14
5.4	Методы титрования	15
5.4.1	Прямое титрование	15
5.4.2	Титрование с коррекцией по холостому значению	15
5.4.3	Обратное титрование	16
<b>6</b>	<b>Управление процессом титрования</b>	<b>18</b>
6.1	Ручное титрование	18
6.2	Автоматизированное титрование	18
6.2.1	Дозирование титранта	19
6.2.2	Регистрация измеряемой величины	19
<b>7</b>	<b>Вычисления</b>	<b>20</b>
7.1	Стехиометрия и число эквивалентности	20
7.2	Вычисление результата	21

<b>8 Средства, используемые при титровании</b>	<b>23</b>
8.1 Титрант	23
8.1.1 Определение концентрации титранта	23
8.2 Датчик	24
8.2.1 Датчик pH и измерения (кислотно-основное титрование)	24
8.2.1.1 Датчик pH и температура	25
8.3 Бюретка	26
8.4 Пробы	26
<b>9 Проверка процесса титрования</b>	<b>27</b>
<b>10 Титрование по Фишеру</b>	<b>28</b>
10.1 Принципы титрования	29
10.2 Индикация конечной точки при титровании по Фишеру	29
10.3 Необходимые условия для волюметрического титрования по Фишеру	29
10.4 Дрейф	30
10.5 Реагенты для волюметрического титрования по Фишеру	30
10.5.1 Однокомпонентный реагент Фишера	30
10.5.2 Двухкомпонентный реагент Фишера	30
10.6 Определение концентрации	31
10.7 Подготовка проб	32
10.7.1 Пробы твердых веществ	33
10.7.2 Пробы жидкостей	34
10.7.3 Растворимость проб	34
10.8 Процедура волюметрического титрования по Фишеру	36
10.9 Мешающие факторы при титровании по Фишеру	36
10.9.1 Влияние величины pH	36
10.9.2 Побочные реакции	37
<b>11 Глоссарий</b>	<b>39</b>

# Титрование от А до Я

## Введение

Эта брошюра предназначена для ознакомления с теорией и практикой обычного титрования и титрования по Карлу Фишеру. Она содержит основные сведения, необходимые для понимания процессов титрования. В брошюре рассматриваются различные виды химических реакций, принципы индикации и методы обычного титрования; кроме того, приводится сравнение ручного и автоматического процессов титрования.

Отдельный раздел посвящен титрованию по методу Карла Фишера, как особой разновидности титриметрического определения содержания воды.

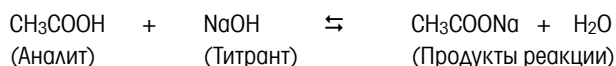
Брошюра содержит также практические советы и рекомендации по процедурам обычного титрования и титрования по Карлу Фишеру.

# 1 Определение процесса титрования

Титрование – это аналитический метод определения количества вещества (аналита) в растворе пробы путем измерения объема раствора реагента (титранта) точно известной концентрации, полностью расходуемого при протекании реакции между веществом и реагентом. Добавление титранта производится до полного завершения реакции. Для слежения за ходом реакции и определения момента завершения титрования используются различные методы индикации. Результат измерения израсходованного объема титранта используется для расчета содержания аналита, который выполняется в соответствии со стехиометрией реакции титрования.

Реакция титрования должна быть быстрой, необратимой, стехиометрической и наблюдаемой.

Хорошо известным примером может служить реакция титрования уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) в столовом уксусе гидроксидом натрия ( $\text{NaOH}$ ), которая протекает в соответствии со следующим уравнением:



Классический способ слежения за реакцией титрования предполагает использование соответствующего индикатора, цвет которого изменяется в момент завершения реакции (завершение титрования). В наше время для слежения за ходом реакции и определения конечной точки можно использовать электрохимический датчик.

## 2 История развития

### От ручного титрования к автоматизированному

В классической процедуре титрования используется калиброванный стеклянный цилиндр с краном (бюретка). Дозирование титранта с помощью крана производится вручную. Конец реакции титрования (конечная точка) определяется по изменению цвета индикатора. Изначально использовались только те реакции титрования, которые сопровождались заметным изменением окраски при достижении конечной точки. Сегодня используется искусственное подкрашивание с помощью индикаторных красителей. Достижимый уровень точности зависит главным образом от квалификации химика и особенно от его способности различать изменения окраски.

Современное оборудование для титрования претерпело существенные изменения: появление поршневых бюреток с ручным, а затем и с электрическим приводом позволило обеспечить высокую точность и повторяемость дозирования титранта. Благодаря использованию электрохимических датчиков, пришедших на смену цветовым индикаторам, достигается высокая точность и достоверность результатов. Графики изменения потенциала раствора в зависимости от объема добавленного титранта и математический анализ кривой титрования

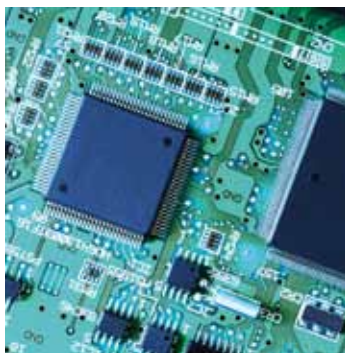


позволяют получить более полные данные о протекающей реакции, чем изменение окраски в конечной точке. Благодаря внедрению микропроцессоров процессы титрования и анализа результатов могут выполняться автоматически. Это важный шаг на пути к полной автоматизации.

### 3 Области применения

Титриметрический анализ широко применяется в самых различных областях. Ниже перечислены некоторые из них:

- Химическая промышленность
- Пищевая промышленность
- Электронная промышленность
- Учреждения высшего и среднего образования
- Многие другие отрасли



## 4 Преимущества титриметрического анализа

Существует несколько причин, объясняющих широкое применение титриметрического анализа в лабораториях по всему миру. Ниже приводится сравнение преимуществ ручного и автоматизированного титрования:

### Ручное титрование

- Общеизвестный аналитический метод
- Малые затраты времени
- Точность и достоверность результатов
- Лучшее соотношение цена/качество по сравнению с более сложными методами

### Автоматизированное титрование

- Общеизвестный аналитический метод
- Малые затраты времени
- Более высокая прецизионность, повторяемость и точность по сравнению с ручным титрованием
- Лучшее соотношение цена/качество по сравнению с более сложными методами
- Точность результатов не зависит от оператора
- Сокращение затрат времени аналитика
- Удобство работы, простота обучения
- Возможность использования операторов с невысокой квалификацией





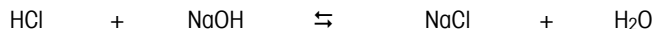
# 5 Теория титрования

Процессы титрования можно классифицировать по типам протекающих химических реакций и физическим принципам, используемым для слежения за реакцией.

## 5.1 Типы химических реакций

В титриметрическом анализе используются главным образом реакции трех типов. Ниже приведены примеры этих реакций с указанием некоторых типичных областей применения:

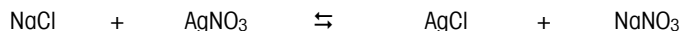
### Кисотно-основные реакции:



Применение: Содержание кислоты в соках, молоке и винах.  
Содержание кислоты в столовом уксусе, кетчупе.  
Щелочность воды по фенолфталеину и метилоранжу.  
Кислотность/щелочность

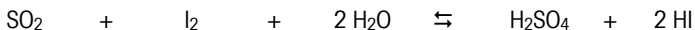
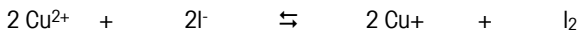
Приборы **Easy pH** из серии титраторов **EasyPlus** МЕТТЛЕР ТОЛЕДО имеют все необходимое для кислотно-основного титрования.

### Реакции осаждения:



Применение: Определение содержания хлорид-иона/соли в продуктах питания.  
Определение содержания серебра

Приборы **Easy Cl** из серии титраторов **EasyPlus** МЕТТЛЕР ТОЛЕДО имеют все необходимое для определения хлорид-иона.

**Окислительно-восстановительные реакции:**

Применение: Определение восстанавливающих сахаров в соках.  
 Определение витамина С в соках.  
 Определение содержания SO<sub>2</sub> в вине.  
 Определение перекисного числа в пищевых маслах.

Приборы **Easy Ox** из серии титраторов **EasyPlus** МЕТТЛЕР ТОЛЕДО имеют все необходимое для окислительно-восстановительного титрования.

Приборы **Easy Pro** из серии титраторов **EasyPlus** МЕТТЛЕР ТОЛЕДО объединяют в себе все необходимое для проведения реакций титрования всех трех типов.

Определение содержания воды, то есть титрование по методу Карла Фишера, описано в разделе 10.

**5.2 Принципы индикации****5.2.1 Ручное титрование**

При ручном титровании для слежения за реакцией используется цветовой индикатор. В момент завершения реакции цвет индикатора меняется, указывая на достижение конечной точки титрования.



В следующей таблице приведены несколько типичных цветовых индикаторов, используемых при кислотно-основном титровании, с указанием цветового перехода, соответствующего интервала значений pH и примеров применения.

<b>Индикатор</b>	<b>Цветовой переход</b>	<b>Интервал pH</b>	<b>Пример применения</b>
Метилоранж	красный - желтый	3.1 - 4.4	Содержание щелочи Щелочность по метилоранжу
Фенолфталеин	бесцветный - розовый	8.3 - 10.0	Содержание кислоты Щелочность по фенолфталеину
Смешанный индикатор (например, Merck5, Tashiro)	фиолетовый - зеленый	4.4 - 6.2	Азот по Кьельдалю

### 5.2.2 Полуавтоматическое или автоматическое титрование

При автоматическом или полуавтоматическом титровании (ручное титрование с использованием датчика и измерительного прибора) в большинстве случаев используется **потенциометрический принцип** индикации. Потенциал (в милливольтгах), зависящий от концентрации раствора, измеряется относительно электрода сравнения.

Сюда включаются измерения pH, ОВП и иона серебра. Как правило, используется комбинированный датчик (электрод) со встроенным электродом сравнения.

Ниже приведены примеры применения с указанием соответствующих датчиков.

#### **Кислотно-основное (водная среда)**

Примеры:

#### **Комбинированный стеклянный датчик pH**

Содержание кислоты в соках, молоке и винах.

Щелочность воды по фенолфталеину и метилоранжу

**Кисотно-основное  
(неводная среда)**

Примеры:

**Комбинированный стеклянный  
датчик pH**Определение свободных жирных кислот  
в пищевых маслах.

Общее кислотное/щелочное число.

Датчик МЕТТЛЕР ТОЛЕДО для титраторов EasyPlus: **EG13-BNC****Осадительное**

Примеры:

**Комбинированный датчик  
с серебряным кольцом**Аргентометрическое титрование  
в водной среде.Определение содержания хлорид-иона  
в продуктах питания.

Определение содержания серебра.

Датчик МЕТТЛЕР ТОЛЕДО для титраторов EasyPlus: **EM45-BNC****Редокс  
(водная/неводная среда)**

Примеры:

**Комбинированный платиновый  
датчик**Определение перекисного числа  
в пищевых маслах.Определение восстанавливающих  
сахаров в соках.Датчик МЕТТЛЕР ТОЛЕДО для титраторов EasyPlus: **EM40-BNC**

Для некоторых окислительно-восстановительных реакций удобнее использовать **вольтамперометрическую индикацию**; в этом случае потенциал раствора, зависящий от концентрации, измеряется с помощью датчика с двойным платиновым электродом при постоянном токе поляризации.

**Редокс (Ипол.)**

Примеры:

**Датчик с двойным платиновым  
электродом**

Определение диоксида серы в вине.

Определение витамина С в напитках.

Датчик МЕТТЛЕР ТОЛЕДО для титраторов EasyPlus: **EM43-BNC**

Этот принцип индикации используется также при титровании по Карлу Фишеру (определение содержания воды), см. раздел 10.2.

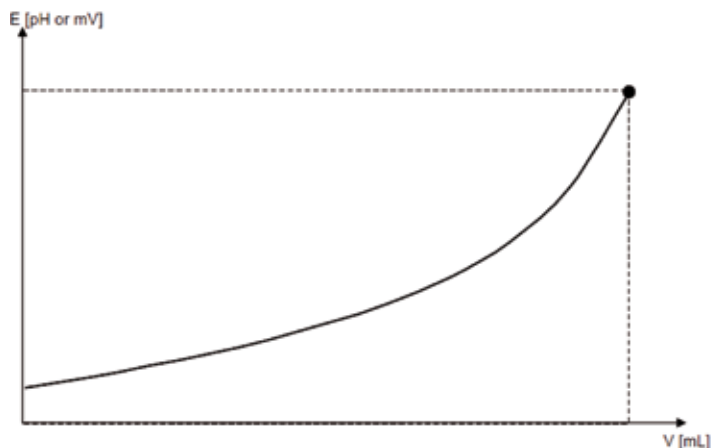
## 5.3 Режимы титрования: до конечной точки и до точки эквивалентности

Различают два основных режима титрования: титрование до конечной точки (КТ) и титрование до точки эквивалентности (ТЭ).

### 5.3.1 Титрование до конечной точки (КТ)

Титрование до конечной точки представляет собой классическую (ручную) процедуру, когда добавление титранта производится до момента завершения реакции, который определяется по изменению окраски индикатора. При использовании потенциометрической индикации титрование пробы производится до момента достижения заданного значения измеряемого параметра, например,  $\text{pH} = 8,2$  или  $E = 100 \text{ мВ}$ .

Типичная кривая титрования до конечной точки показана на рис. 1.



Изменение окраски цветового индикатора происходит в определенном интервале значений  $\text{pH}$ , поэтому этот режим, как правило, используют при кислотно-основном титровании. Фактические значения потенциала/ $\text{pH}$  в конечной точке во многих случаях представляют собой исторически установившиеся величины.

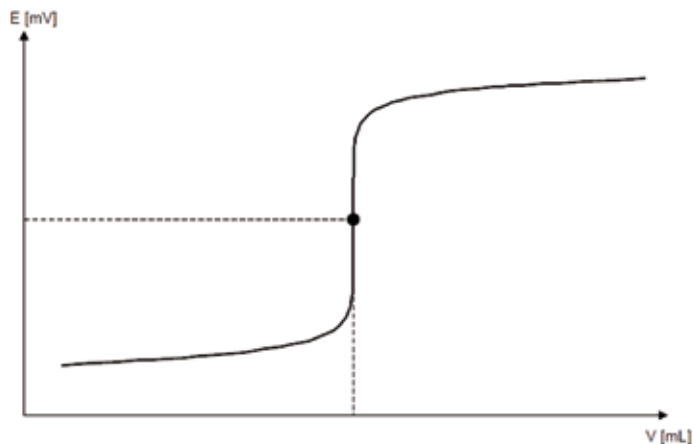
Для получения точных результатов кислотно-основного титрования до конечной точки абсолютно необходимо правильно откалибровать датчик перед началом измерений. Погрешность измерения величины pH приведет к ошибке в определении расхода титранта, а, следовательно, и конечного результата.

Кроме того, величина pH пробы зависит от температуры. Поэтому определение/титрование пробы необходимо производить при той же температуре, что и калибровку датчика, либо использовать дополнительный датчик температуры для соответствующей температурной коррекции результата.

### 5.3.2 Титрование до точки эквивалентности (ТЭ)

Точкой эквивалентности называется точное равенство (эквивалентных) концентраций аналита и реагента (титранта). В большинстве случаев эта точка практически совпадает с точкой перегиба кривой титрования, например, на кривых, полученных в ходе кислотно-основного титрования. Точка перегиба кривой титрования характеризуется соответствующими значениями pH или потенциала (mV) и объема израсходованного титранта (мл).

На рис. 2 показана типичная кривая титрования с точкой эквивалентности.



**Рисунок 2**  
Кривая титрования  
с точкой  
эквивалентности

## 5.4 Методы титрования

На практике используют три различных метода титрования:

- Прямое титрование
- Титрование с коррекцией по холостому значению
- Обратное титрование

### 5.4.1 Прямое титрование

При прямом титровании титрант непосредственно реагирует с аналитом. Расход титранта прямо пропорционален содержанию аналита и используется для вычисления результата.



В качестве примера прямого титрования можно привести определение содержания кислоты в столовом уксусе. Аликвота пробы после разбавления непосредственно титруется гидроксидом натрия.

### 5.4.2 Титрование с коррекцией по холостому значению

В этом случае пробу растворяют в растворителе, который также вступает в реакцию с титрантом, что ведет к дополнительному расходу титранта. Это приводит к необходимости определения холостого значения для растворителя. Для расчета содержания аналита в пробе используется суммарный расход титранта минус расход титранта при титровании чистого растворителя (холостое значение).



В качестве примера титрования с коррекцией по холостому значению можно привести определение кислотного числа или содержания свободных жирных кислот в пищевом масле. Пробу растворяют в смеси растворителей и титруют раствором гидроксида калия в этаноле. Кислые примеси, содержащиеся в растворителе, также вступают в реакцию с титрантом. Для определения холостого значения сначала титруют растворитель без пробы. Затем титруют пробу, растворенную в растворителе. Расход титранта в реакции с пробой равен общему расходу титранта (проба + растворитель) минус расход титранта в реакции с растворителем без пробы (= холостое значение); эта разность используется для вычисления конечного результата.

При определении холостого значения и при титровании пробы необходимо использовать одно и то же количество растворителя.

**Титраторы EasyPlus:** холостое значение сохраняется в памяти прибора вместе с общими установками параметров.

### 5.4.3 Обратное титрование

При обратном титровании к пробе добавляют точно известное избыточное количество титранта/реагента. После завершения реакции, которая может продолжаться достаточно долго, остаток первого титранта оттитровывают вторым титрантом. По разности между добавленными объемами первого и второго титрантов вычисляют эквивалентное количество аналита.





В качестве примера обратного титрования можно привести определение восстанавливающих сахаров. К пробе добавляют избыточный объем раствора, содержащего ионы двухвалентной меди. В результате реакции с восстанавливающими сахарами ионы меди восстанавливаются до одновалентного состояния. Затем остаток двухвалентных ионов меди оттитровывают тиосульфатом натрия. Точное количество двухвалентной меди, добавленной к пробе, должно быть известно или предварительно определено соответствующим методом.

Это количество называется избытком. Избыток минус расход титранта (после реакции второго титранта с раствором двухвалентной меди) равняется эквивалентному количеству пробы и используется для вычисления конечного результата.

Избыток, т.е. количество первого титранта/реагента, добавленного к пробе, должно быть известно с высокой точностью.

**Титраторы EasyPlus:** величина избытка сохраняется в памяти прибора в качестве параметра метода.

## 6 Управление процессом титрования

### 6.1 Ручное титрование

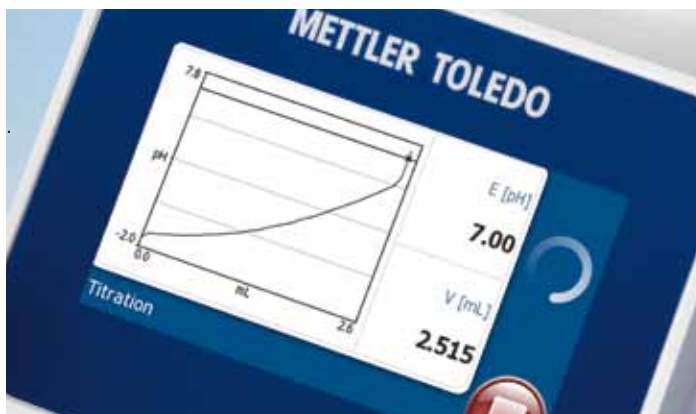
Управление процессом ручного титрования осуществляет непосредственно оператор. Он вручную регулирует добавление титранта и контролирует ход реакции и момент достижения конечной точки (в большинстве случаев визуально).



### 6.2 Автоматизированное титрование

Титратор позволяет автоматизировать все операции титриметрического анализа, включая дозирование титранта, слежение за ходом реакции (регистрацию измеряемой величины), обнаружение конечной точки, анализ данных и вычисление результата.

Кривая титрования представляет зависимость измеряемого сигнала  $E$  [мВ или pH] от объема добавленного титранта  $V$  [мл]. По изменению сигнала в зависимости от объема добавленного титранта можно судить о ходе реакции титрования.



### 6.2.1 Дозирование титранта

Добавление титранта может производиться двумя способами: непрерывно с заданной скоростью дозирования или дискретными дозами. Объемы дискретных доз могут быть заданы в виде фиксированных значений либо динамически регулироваться в зависимости от изменений измеряемого потенциала.

### 6.2.2 Регистрация измеряемой величины

Регистрация измеряемой величины должна производиться каждый раз после добавления очередной дозы титранта. Как правило, это происходит после достижения равновесного состояния.

**Титраторы EasyPlus:** в приборах запрограммированы готовые наборы параметров управления для реакций каждого типа. Они имеют следующие названия:

- Нормальный** высокая точность при умеренной скорости титрования.
- Быстрый** для анализов с большим расходом титранта; высокая скорость титрования может приводить к снижению точности.
- Осторожный** для анализов, требующих максимальной точности, особенно при определении низких содержаний; низкая скорость титрования.

Кроме того, пользователь может задать собственные параметры управления.

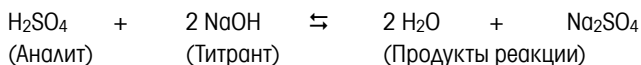
## 7 Вычисления

Конечный результат рассчитывается по измеренному расходу титранта в соответствии со стехиометрией химической реакции между аналитом и титрантом.

### 7.1 Стехиометрия и число эквивалентности

Стехиометрия определяет количественное соотношение в химической реакции между аналитом и реагентом (титрантом), т.е. сколько молекул или молей реагента потребуется для завершения реакции с определенным количеством молекул или молей аналита.

Любое уравнение химической реакции содержит информацию о стехиометрии этой реакции, например:



В титриметрическом анализе соотношение между количествами аналита и реагента, как правило, выражают через число эквивалентности «z».

В приведенном выше примере для нейтрализации одного моля серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) требуются два моля гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ ), поэтому число эквивалентности  $z = 2$ . Другими словами, число эквивалентности показывает, сколько молей титранта реагирует с аналитом.

Число эквивалентности  $z$  и значение молярной массы аналита используются при вычислении результата. Это справедливо, если титрант представляет собой молярный раствор активного компонента, например,  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$  моль/л или  $c(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,1$  моль/л.

В следующей таблице приведены некоторые типичные аналиты, их титранты и соответствующие числа эквивалентности.

<b>Аналит (Образец)</b>	<b>Титрант (Реагент)</b>	<b>Число эквивалентности (z)</b>
HCl	NaOH	1
NaCl	AgNO <sub>3</sub>	1
Уксусная кислота	NaOH	1
Винная кислота	NaOH	2
Диоксид серы	I <sub>2</sub>	2
Витамин С/ аскорбиновая кислота	DPI	2
Лимонная кислота	NaOH	3

## 7.2 Вычисление результата

Содержание аналита в пробе рассчитывается по следующей формуле:

$$\text{Содержание} = \frac{\text{VEQ} * c * M * f}{m * z}$$

VEQ = Расход титранта [мл]

c = Молярная концентрация титранта [моль/л]

M = Молярная масса аналита [г/моль]

m = Величина пробы [г] или [мл]

Z = Число эквивалентности аналита

f = Коэффициент пересчета в требуемые единицы, например, г/л или %

Ниже приведен пример вычисления содержания хлорида натрия в кетчупе, выраженного в процентных долях или в мг/100 г:

Масса пробы:	m = 1,071 г
Концентрация титранта (AgNO <sub>3</sub> ):	c = 0,1 моль/л
Расход титранта:	VEQ = 6,337 мл
Молярная масса (NaCl):	M = 58,44 г/моль
Число эквивалентности:	z = 1
Коэффициент пересчета:	f = 0,1

$$\text{Содержание [\%]} = \frac{6.337 \text{ мл} * 0.1 \text{ моль} * 58.44 \text{ г} * 0.1}{1.071 \text{ г} * 1 * \text{л} * \text{моль}}$$

$$V_{EQ} [\text{мл}] * c [\text{моль/л}] = \text{расход в миллимолях} = Q = 0.6337 \text{ ммоль}$$

$$Q [\text{ммоль}] * M [\text{г/моль}] / m [\text{г}] = \text{Содержание} [\text{мг/г}] = 34.578 \text{ мг/г}$$

Коэффициент «f» используется для пересчета результата в требуемые единицы измерения:

$$[\text{мг/г}] * 100 / 1000 \text{ (или } [\text{мг/г}] * 0.1) = 3.458 \% \text{ или г/100 г}$$

(деление на 1000 для преобразования миллиграммов в граммы и умножение на 100 для пересчета на 100 г)

**Титраторы EasyPlus:** формулы для наиболее распространенных измерений заложены в программное обеспечение приборов. Достаточно выбрать требуемые единицы измерения результата.

## 8 Средства, используемые при титровании

### 8.1 Титрант

Титрант – это раствор определенного реагента известной концентрации, который вступает в реакцию с аналитом пробы. Номинальная концентрация титранта, как правило, выражается в молях эквивалентов на литр. Фактическое значение концентрации определяется путем стандартизации (определения титра) с использованием первичного стандарта.

Как правило, концентрация раствора титранта в свежераспечатанной емкости соответствует указанному номинальному значению; его можно использовать для титрования без предварительной стандартизации. В зависимости от условий хранения/использования и применяемых мер защиты титранты могут сохранять свои свойства до двух недель. В случае самостоятельного приготовления раствора титранта из реагентов рекомендуется определить его фактическую концентрацию.

#### 8.1.1 Определение концентрации титранта

Определение концентрации титранта (стандартизация или определение титра) производится в стандартных условиях с использованием высокочистого первичного стандарта. По молярной массе этого стандарта рассчитывается фактическая концентрация титранта и определяется ее отношение к номинальной концентрации. Отношение фактического и номинального значений концентрации называется титром титранта; как правило, титр приблизительно равен единице.

Номинальная концентрация, титр и фактическая концентрация связаны между собой следующим образом:

Фактическая концентрация = Номинальная концентрация \* Титр

$$\text{Титр} = \frac{c(\text{титранта}) \text{ определенная}}{c(\text{титранта}) \text{ номинальная}}$$

Некоторые титранты, например, гидроксиды натрия и калия, реагируют с диоксидом углерода. Для приготовления этих титрантов следует использовать воду или растворители, не содержащие диоксида углерода; кроме того, необходимо использовать соответствующий поглотитель (например, NaOH на носителе) для защиты от атмосферного диоксида углерода. Многие титранты, например, DPI, йод и перманганат, чувствительны к воздействию света; для кратковременного хранения этих титрантов следует использовать бутылки темного стекла, а длительное хранение должно производиться в темноте. Не следует подвергать титранты температурным колебаниям, чтобы исключить эффекты испарения и конденсации, которые могут привести к изменению концентрации.

## 8.2 Датчик

Если для слежения за реакцией титрования используется потенциометрический датчик, необходимо обеспечить соблюдение следующих основных условий:

- Датчик и его диафрагма должны быть погружены в раствор.
- В процессе измерения раствор должен перемешиваться с постоянной скоростью.
- Уровень электролита в датчике должен всегда оставаться выше уровня анализируемого раствора.
- Отверстие для заливки электролита в процессе измерения должно быть открыто

В зависимости от режима использования и ухода срок службы датчика составляет от полугода до приблизительно трех лет. Дополнительные указания по уходу за датчиком, его техническому обслуживанию и хранению см. в соответствующем руководстве по эксплуатации.

### 8.2.1 Датчик pH и измерения (кислотно-основное титрование)

Для получения точных результатов измерения pH, в частности, при титровании до конечной точки, абсолютно необходима калибровка датчика.



Соотношение между измеряемыми значениями мВ и рН описывается уравнением Нернста, где значения крутизны и нулевой точки (сдвига) характеристики определяются следующим образом:

Крутизна характеристики: - 59,16 мВ/рН при 25°C  
Нулевая точка: +/- 0 мВ или рН 7.00

Поскольку датчики рН, как правило, изготавливают вручную (выдувают из стекла), для получения точных результатов измерения рН каждый датчик необходимо откалибровать. В процессе калибровки определяются индивидуальные значения крутизны и нулевой точки характеристики датчика рН.

Калибровка выполняется с использованием буферных растворов с определенными значениями рН. Для калибровки требуется не менее двух различных буферов. В процессе калибровки последовательно измеряются значения потенциалов в каждом из буферов. По результатам измерений прибор (рН-метр или титратор) автоматически рассчитывает и сохраняет в памяти значения крутизны и нулевой точки.

### 8.2.1.1 Датчик рН и температура

Величина рН пробы или буферного раствора зависит от температуры. Поэтому для каждого результата должна быть указана температура измерения. Температурная зависимость рН буфера известна. Значения рН буфера при различных температурах, как правило, хранятся в памяти прибора либо могут быть введены вручную перед выполнением калибровки. Если к прибору подключен дополнительный датчик температуры, при калибровке будут использованы текущее измеренное значение температуры и соответствующее значение рН буферного раствора. При отсутствии датчика температуры используется заданное значение температуры окружающего воздуха, которое, как правило, равно 25°C.

Температурная зависимость рН пробы неизвестна. Поэтому калибровку датчика и определение/титрование пробы необходимо производить при одной и той же температуре.

**Титраторы EasyPlus:** стандартное значение температуры окружающего воздуха вводится в меню общих параметров прибора. При необходимости к прибору можно подключить дополнительный датчик температуры для температурной коррекции результатов измерений.

### 8.3 Бюретка

В общем случае бюретку выбирают таким образом, чтобы расход титранта в процессе титрования составлял от 20 до 90% емкости бюретки.

Перед началом измерений бюретка и трубки (всасывающая, дозировочная и соединительная) должны быть тщательно промыты и заполнены титрантом, при этом в системе не должно быть воздушных пузырьков. Для устранения пузырьков бюретку (и трубки – при необходимости) необходимо промыть несколько раз.



Свести к минимуму опасность образования пузырьков в бюретке и трубках можно путем нагревания или ультразвуковой обработки титранта перед использованием.

### 8.4 Пробы

Величина пробы может быть введена в граммах (для твердых веществ) или в миллилитрах (для жидкостей).

Поскольку бюретку выбирают таким образом, чтобы расход титранта в процессе титрования составлял от 20 до 90% емкости бюретки, необходимо рассчитать соответствующую величину пробы. Используемый растворитель должен полностью растворять пробу.

Для повышения точности результатов рекомендуется использовать ввод величины проб всех типов (твердых веществ и жидкостей) по массе. При необходимости результат можно пересчитать в единицы объема, используя значение плотности пробы.

## 9 Проверка процесса титрования

Проверка выполняется путем стандартного титрования образца сравнения с известным значением концентрации. Тем самым проверяется весь процесс титрования, включая дозирование титранта, регистрацию измеряемой величины и обнаружение конечной точки и подтверждается точность результатов анализа.

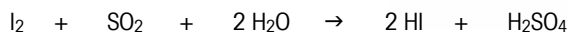
Процедуру проверки рекомендуется выполнять регулярно. В ходе проверки следует выполнить измерение не менее трех проб, чтобы определить величину стандартного отклонения результатов.

Для получения объективной оценки, подтверждающей точность результатов анализов, рекомендуется использовать комплекты для проверки EasyPlus™, включающие необходимые сертификаты. По заказу поставляются готовые для использования стандартные растворы для кислотного, щелочного титрования и титрования хлоридов.

## 10 Титрование по Фишеру

Метод определения содержания воды по Карлу Фишеру является одним из наиболее часто используемых методов титрования.

В основе процесса титрования лежит реакция, описанная Р. В. Бунзенем:



Карл Фишер, немецкий нефтехимик, обнаружил, что эту реакцию, протекающую в неводной среде, например, в метаноле, содержащем избыток диоксида серы, можно использовать для определения содержания воды. Для того чтобы сместить равновесие вправо, необходимо нейтрализовать кислоты (HI и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), образующиеся в ходе реакции. Карл Фишер использовал для этого пиридин.

Позднее было установлено, что реакция на самом деле протекает в два этапа, и метанол выступает не только в качестве растворителя, но и непосредственно участвует в реакции. В настоящее время многие изготовители предлагают реагенты, в состав которых вместо пиридина входит имидазол.

Сегодня для определения содержания воды по Карлу Фишеру применяют две различные методики – волюметрическое и кулонометрическое титрование. Волюметрический метод, позволяющий производить измерения в диапазоне от 100 ppm до 100%, получил наиболее широкое распространение, тогда как кулонометрическое титрование используется для определения следовых количеств воды.

Титратор Easy KFV МЕТТЛЕР ТОЛЕДО предназначен для волюметрического титрования по Карлу Фишеру и может использоваться для анализа широкого спектра проб в самых различных отраслях промышленности.



## 10.1 Принцип титрования

Пробу (твёрдого вещества или жидкости) растворяют в подходящем растворителе, не содержащем воды, например, в метаноле. С помощью бюретки добавляют титрант, содержащий йод, который вступает в реакцию с водой пробы. Конечную точку титрования, т.е. избыток йода, определяют с помощью датчика с двойным платиновым электродом, используя вольтамперометрический принцип индикации.

## 10.2 Индикация конечной точки при титровании по Фишеру

Для обнаружения конечной точки при титровании по Карлу Фишеру используется вольтамперометрическая индикация. В этом случае через датчик с двойным платиновым электродом пропускают постоянный ток небольшой величины (так называемый ток поляризации  $I_{pol}$ ). Для поддержания заданного тока поляризации требуется достаточно высокое напряжение (400...600 мВ). После того как вся вода, содержавшаяся в пробе, прореагирует с йодом, в растворе появится свободный йод. Йод реагирует на платиновых электродах датчика, создавая в растворе ионную проводимость. Теперь для поддержания заданного тока поляризации требуется значительно меньшее напряжение (приблиз. 100 мВ). Когда напряжение падает ниже определенного уровня, титрование завершается.

Для поддержания постоянной величины ионной проводимости и правильного определения конечной точки раствор необходимо тщательно перемешивать.

## 10.3 Необходимые условия для волюметрического титрования по Фишеру

Метод волюметрического титрования по Карлу Фишеру требует соблюдения двух основных условий:

- Для достижения низкой величины дрейфа необходимо обеспечить герметичность системы, в частности – сосуда для титрования.
- Вода, содержащаяся в пробе, должна высвобождаться полностью.

## 10.4 Дрейф

Никакая ячейка титрования не может быть абсолютно герметичной; вода, содержащаяся в окружающем воздухе, в любом случае проникает в ячейку титрования. Количество воды, проникающей в ячейку титрования за единицу времени, называется дрейфом и, как правило, измеряется в микролитрах в минуту (мкл/мин).

Величину дрейфа необходимо знать для коррекции результатов определения проб.

Для защиты ячейки титрования от проникновения воды следует использовать осушительную трубку, заполненную молекулярными ситами. Водопоглощающая способность молекулярных сит невелика, поэтому они требуют частой замены.

## 10.5 Реагенты для волюметрического титрования по Фишеру

Для волюметрического титрования по Карлу Фишеру требуются растворитель и титрант. Существуют два типа реагентов: однокомпонентный реагент Карла Фишера и двухкомпонентный реагент Карла Фишера.

### 10.5.1 Однокомпонентный реагент Фишера

В состав титранта входят йод, диоксид серы и имидазол, растворенный в соответствующем спирте. В качестве растворителя, как правило, используется метанол.

### 10.5.2 Двухкомпонентный реагент Фишера

В состав титранта входят йод и метанол. Растворитель содержит диоксид серы, имидазол и метанол.

Благодаря простоте применения и умеренной цене наибольшее распространение получил однокомпонентный реагент.

Концентрация титранта, как правило, выражается в миллиграммах воды на миллилитр титранта, например, 5 мг/мл. Поставщики предлагают титранты с различными значениями концентрации. Поскольку свойства титранта Карла Фишера после вскрытия емкости достаточно быстро изменяются, необходимо регулярно производить определение концентрации.

Для того чтобы гарантировать величину номинальной концентрации титранта в течение более длительного срока хранения, изготовители, как правило, увеличивают начальную концентрацию на 5–10% относительно номинального значения. Поэтому определение концентрации необходимо производить даже для титранта из свежераспечатанной бутылки.

Для защиты титранта и растворителя от проникновения влаги из окружающего воздуха на бутылки необходимо установить осушительные трубки, заполненные молекулярными ситами.

## 10.6 Определение концентрации

Определение концентрации титранта (определение титра) производится с использованием первичного стандарта с известным содержанием воды. Для определения концентрации титранта используются следующие стандарты:

- Дигидрат тартрата натрия
- Жидкий стандарт содержания воды (сертифицированный)
- Таблетки стандарта содержания воды (определенная концентрация для каждой таблетки)
- Чистая вода

Наиболее удобны в работе жидкие стандарты. При использовании твердых стандартов необходимо обеспечить достаточную продолжительность предварительного перемешивания для полного растворения стандарта.

Дигидрат тартрата натрия слабо растворяется в метаноле. Поэтому растворитель (метанол) необходимо заменять не реже, чем после каждых трех определений.

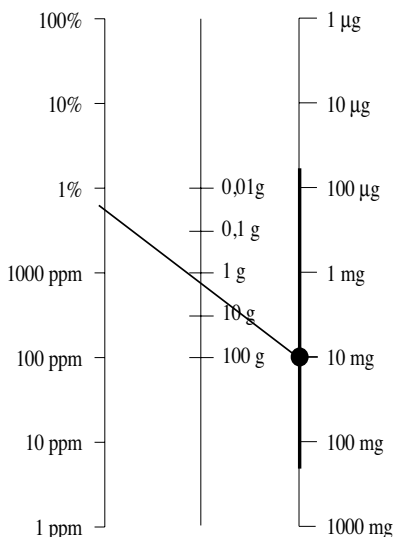
## 10.7 Подготовка проб

Величина пробы, используемой для титрования, зависит главным образом от следующих факторов:

- предполагаемого содержания воды,
- требуемой точности определения

Для волюметрического титрования оптимальное количество воды в пробе составляет 10–30 мг. Точность результатов повышается с увеличением пробы благодаря повышению расхода титранта и снижению относительной погрешности из-за абсорбции атмосферной влаги при отборе и введении пробы.

Рекомендуемая величина пробы может быть определена исходя из предполагаемого содержания воды в ней, как показано на следующем рисунке:



На правой шкале выберите оптимальную массу воды, например, 10 мг, и проведите прямую линию к точке на левой шкале, соответствующей предполагаемому содержанию воды в пробе.

Точка пересечения этой линии со средней шкалой (\*) соответствует рекомендуемой величине пробы.

(\*) Шкалы имеют логарифмический масштаб.



Величина пробы, как правило, задается в единицах массы. Поэтому для определения точной массы пробы, фактически перенесенной в ячейку титрования, удобнее всего использовать технику обратного взвешивания. Ниже приведено описание всей процедуры для проб различного типа.

### 10.7.1 Пробы твердых веществ

Пробу твердого вещества можно перенести в сосуд для титрования непосредственно после взвешивания. Взвешивание и ввод пробы следует производить очень быстро, чтобы свести к минимуму время ее пребывания на открытом воздухе.

Принцип обратного взвешивания: Поместите на весы навеску пробы в лодочку для взвешивания. Выполните тарирование весов. Перенесите пробу в сосуд для титрования и снова поместите пустую лодочку на весы, чтобы выполнить обратное взвешивание. Масса пробы будет равна абсолютному значению показаний весов.

Хрупкие твердые или крупнозернистые пробы перед взвешиванием можно размолоть в аналитической мельнице или растереть в ступе. Мягкие пробы можно нарезать ножницами или ножом на мелкие кусочки. Для их переноса в сосуд для титрования используйте пинцет.



### 10.7.2 Пробы жидкостей

Пробы жидкостей, как правило, вводят в сосуд для титрования с помощью шприца сквозь септу.

Предварительно два-три раза промойте шприц с иглой, набирая в него пробу. Для работы с вязкими пробами используйте шприц с более толстой иглой или шприц без иглы.

В последнем случае шприц заполняют с тыльной стороны с помощью шпателя.

Для проб жидкостей используется та же процедура обратного взвешивания, что и для твердых проб – см. раздел 10.7.1 выше. Жидкости с неравномерным распределением воды, например, неполярные жидкости, такие как масла, перед отбором проб необходимо тщательно перемешивать.

### 10.7.3 Растворимость проб

Необходимым условием определения содержания воды в пробе является полное высвобождение воды из пробы. В реакцию с реагентом Фишера может вступить только вода, находящаяся в свободном состоянии. Для того чтобы обеспечить полное растворение пробы, можно использовать дополнительные вспомогательные растворители. В любом случае, для сохранения строгого стехиометрического отношения в реакции Карла Фишера необходимо, чтобы основная доля в смеси растворителей приходилась на спирт (предпочтительно – метанол).

В следующей таблице указаны максимальные доли вспомогательных растворителей в смесях, используемых для растворения различных проб:



<b>Растворитель</b>	<b>Макс. доля</b>	<b>Пробы</b>
Метанол	100%	Растворители: толуол, диоксан, спирты, эфир Органические вещества: мочеви́на, салициловая кислота. Пищевые продукты: мед, йогурт, напитки. Косметика: мыло, кремы, эмульсии
Хлороформ	70%	Нефтехимические продукты: сырая нефть, гидравлическое масло, трансформаторное масло, консистентная смазка
Деканол	50%	Масла: пищевое масло, массажное масло, эфирные масла
Октанол		Нефтехимические продукты: газолин,
Гексанол		дизельное топливо, керосин.
Додеканол		Фармацевтические препараты: мази, жирные кремы
Толуол	50%	Воски, продукты перегонки дегтя, суппозитории
Форма́мид	50%	Сахарные продукты: желе, карамель, желейные конфеты. Крахмалосодержащие продукты: мука, зерно, лапша, картофельные чипсы

Растворяющая способность растворителя играет решающую роль при титровании по Фишеру. Истощенный растворитель не обеспечит полное извлечение воды из пробы. Это приведет к получению ошибочных результатов, т.е. занижению содержания воды в пробах. Поэтому растворитель следует заменять как можно чаще.

## 10.8 Процедура волюметрического титрования по Фишеру

После заливки свежего растворителя ячейку титрования необходимо подготовить к измерениям, т.е. оттитровать воду, содержащуюся в растворителе. После полного удаления воды из ячейки титрования титратор готов к определению проб. Пробу (жидкости или твердого вещества) вводят в сосуд для титрования. В ходе предварительного перемешивания из пробы высвобождается вода, которая затем титруется. Титратор автоматически выполняет необходимые вычисления, включая коррекцию дрейфа, и выводит результаты на экран (или на принтер).

## 10.9 Мешающие факторы при титровании по Фишеру

### 10.9.1 Влияние величины рН

Скорость протекания реакции Карла Фишера зависит от величины рН раствора. Оптимальное значение рН лежит в диапазоне от 5,5 до 8. При уровнях рН ниже 4 скорость реакции существенно замедляется, а при уровнях рН выше 8,5 возникают побочные реакции, в результате чего увеличивается расход йода.

Уровень рН кислых или щелочных проб следует корректировать до оптимального диапазона путем добавления соответствующих буферных веществ: например, имидазола для кислот и салициловой кислоты для оснований.

## 10.9.2 Побочные реакции

Помимо величины рН, наибольшее влияние на результаты измерений могут оказывать три побочные реакции, описанные ниже.

### Проблема

- Кетоны и альдегиды реагируют с метанолом с образованием воды, что ведет к завышению результатов.
- Кетоны и альдегиды вступают в реакцию с диоксидом серы, в ходе которой расходуется вода, что ведет к занижению результатов.
- Легко окисляемые вещества, например, аскорбиновая кислота, гидроксиды, пероксиды, сульфиты реагируют с йодом в титранте.

### Решение

- Используйте специальные реагенты для кетонов и альдегидов. В этих реагентах – они называются «К-реагенты» – вместо метанола используются другие спирты.
- Для сокращения продолжительности титрования с целью предотвращения побочных реакций используйте немедленный запуск титрования после добавления пробы и высокую скорость дозирования титранта.
- Для большинства из этих веществ титрование по Фишеру может быть выполнено с помощью сушильной печи или с использованием метода предварительной экстракции.



## 11 Глоссарий

Титрование	Количественный химический анализ. В ходе титрования определяется объем титранта, количественно реагирующего с пробой определяемого вещества. Исходя из величины этого объема (расхода титранта) рассчитывается количество определяемого вещества. Расчет выполняется в соответствии со стехиометрией реакции титрования (синонимы: волюметрия, титриметрия).
Титрант	Раствор определенного химического реагента. Концентрация титранта определяется с высокой точностью путем стандартизации.
Первичный стандарт	Сертифицированное высокочистое вещество, которое используется для точного определения концентрации титранта.
Индикация	Процедура слежения за ходом реакции и определения конечной точки титрования, например, с использованием потенциометрии (датчик электрохимического потенциала) или специальных веществ, изменяющих окраску раствора.
Завершение титрования	Титрование завершается при достижении требуемой конечной точки или точки эквивалентности. При достижении этой точки регистрируется израсходованное количество титранта. В зависимости от протекающих реакций в одном и том же процессе титрования может быть несколько точек эквивалентности.
Точка эквивалентности	Точкой эквивалентности называется точка, в которой достигается точное равенство количеств частиц (эквивалентов) титранта и аналита, вступивших в реакцию.
Аналит	Определенные химические вещества, содержание которых в пробе может быть определено методом титрования.
Стандартизация	Определение концентрации титранта с использованием высокочистого химического вещества (стандарта).
Стехиометрия	Молярные/массовые соотношения между реагирующими веществами и продуктами реакции. Вещества всегда реагируют между собой в определенных соотношениях.
Титрование по Фишеру	Специальный метод титрования для определения содержания воды в пробе.
Дрейф	Количество воды, проникающей в ячейку титрования за единицу времени. Значение дрейфа необходимо знать для коррекции результатов определения проб.

# Азбука титрования

Эта брошюра предназначена для ознакомления с аналитическим методом титрования.

Она содержит основные сведения, необходимые для понимания процессов титрования; кроме того, приводится сравнение ручного и автоматического процессов титрования.

В брошюре подробно рассматриваются различные виды химических реакций, принципы индикации и методы титрования; пояснения иллюстрируются примерами и рисунками.

Брошюра содержит также практические советы и рекомендации. Отдельный раздел посвящен титрованию по Карлу Фишеру, как особой разновидности титрования.

[www.mt.com/easyplustitration](http://www.mt.com/easyplustitration)

Подробная информация

МЕТТЛЕР ТОЛЕДО СНГ  
101000 Москва, Сретенский бульвар, 6/1  
Тел.: (495) 651-98-86; 621-56-66  
Факс: (495) 621-68-15  
E-mail: [inforus@mt.com](mailto:inforus@mt.com)  
Internet: [www.mt.com](http://www.mt.com)

© 06/2014 МЕТТЛЕР ТОЛЕДО СНГ  
Права на технические изменения сохраняются  
Напечатано в России