

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**ОСНОВИ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ.
ПРИГОТУВАННЯ ТА СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОБОЧОГО
РОЗЧИНУ NaOH**

Методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу
з медичної хімії

Затверджено
Вченою радою ХНМУ.
Протокол № 9 від 21.09.2017

Харків
2017

Основи титриметричного аналізу. Приготування та стандартизація робочого розчину NaOH; методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з медичної хімії / уклад. Г. О. Сирова, Т.С. Тішакова, О.В. Савельєва та ін. – Харків: ХНМУ, 2017 – 26 с.

Укладачі:

Г.О. Сирова,

Т.С. Тішакова,

О.В. Савельєва,

В.М. Петюніна,

В.О. Макаров,

С.В. Андрєєва,

Л.В. Лук'янова,

С.М. Козуб,

О.Л. Левашова,

Н.М. Чаленко,

О.О. Завада,

О.С. Каліненко,

М.О. Водолаженко,

Н.В. Копотєва

Тема заняття «Основи титриметричного аналізу. Приготування та стандартизація робочого розчину NaOH.»

1. Кількість годин 4

2. Матеріальне та методичне забезпечення теми.

Таблиці:

1. Графологічна структура теми.
2. Закон еквівалентів
3. Основні поняття об'ємного аналізу
4. Криві титрування
5. Найбільш розповсюджені кислотно-основні індикатори
6. Мірний посуд, що застосовується в об'ємному аналізі
7. Техніка роботи з піпетками
8. Правила користування посудом

Мультимедійне забезпечення: презентації, наукові фільми.

Лабораторний посуд та реактиви для проведення лабораторної роботи

Навчально-методична література

1. Медична хімія : підручник / В.О. Калібабчук, І.С. Чекман, Г.О. Сирова, В.І. Галинська та ін.; за ред. проф. В.О. Калібабчук. – К.: ВСВ «Медицина», 2013. – 336 с. (Затверджено Міністерством освіти і науки України (лист МОН України №1/11-1152 від 05.02.13) та Міністерством охорони здоров'я України як базовий підручник для студентів вищих навчальних закладів IV рівня акредитації (напрями «Лікувальна справа» та «Стоматологія»).
2. Завгородній І.В., Сирова Г.О., Ткачук Н.М. та ін. Медична хімія. Навчальний посібник рекомендований МОЗ та МОН України як навчальний посібник для самостійної роботи студентів вищих медичних навчальних закладів IV рівня акредитації, Харків, ХНМУ, 2010. – 268 с.
3. Робочий зошит для самостійної роботи студентів з курсу «Медична хімія» Харків, ХНМУ, 2017. – 68 с.

4. Основи титриметричного аналізу. Приготування та стандартизація робочого розчину NaOH; методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з медичної хімії / уклад. Г. О. Сирова, Т.С. Тішакова, О.В. Савельєва та ін. – Харків: ХНМУ, 2017 – 26 с.

5. Конспект лекції.

3. Обґрунтування теми. Методи об'ємного аналізу широко використовуються в медико-біологічних та санітарно-гігієнічних дослідженнях для аналізу біологічних рідин, питної і стічної води, харчових продуктів і так далі. Засвоєння даної теми необхідне майбутнім лікарям для вирішення багатьох питань наукового і практичного характеру.

4. Мета заняття:

- загальна: аналізувати принципи титриметричних методів дослідження
- конкретна: аналізувати кількісний вміст речовин в розчинах за допомогою методів кислотно-основного титрування.

а) **знати:** закон еквівалентів; основні поняття об'ємного аналізу, вимоги до реакцій, що застосовані в об'ємному аналізі, класифікацію методів об'ємного аналізу, вимоги, що висуваються до стандартної речовини, мірний посуд, що застосовується в об'ємному аналізі, техніку титрування й визначення точки еквівалентності.

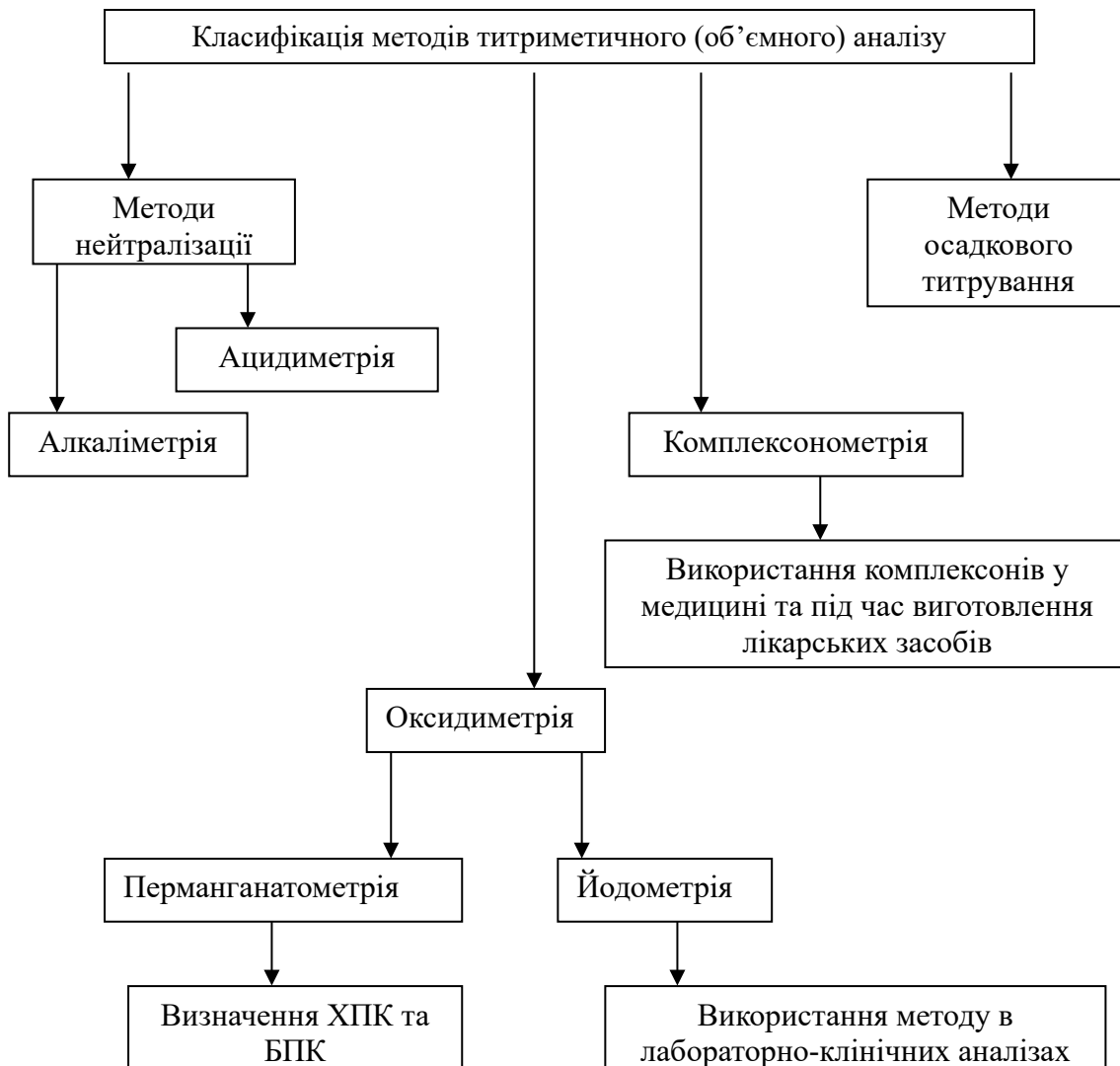
б) **вміти:** визначати молярну масу еквівалентів речовин, записувати закон еквівалентів для будь-якої пари взаємодіючих речовин, розраховувати масу речовини для приготування певного об'єму робочого розчину із заданою молярною концентрацією еквівалента, розраховувати молярну концентрацію еквівалента за масою речовини в певному об'ємі, за результатами титрування розраховувати молярну концентрацію еквівалента й титр досліджуваного розчину, за результатами титрування визначати чистоту препарату, тобто масову частку основної речовини у вихідній масі або в розчині.

в) **практичні навички:**

- визначати молекулярну масу еквівалентів;

- записувати закон еквівалентів для будь-якої пари взаємодіючих речовин;
- розраховувати масу речовини для приготування певного об'єму робочого розчину із заданою молярною концентрацією еквівалента;
- розраховувати молярну концентрацію еквівалента за масою речовини в певному об'ємі;
- за результатами титрування розраховувати молярну концентрацію еквівалента й титр досліджуваного розчину;
- за результатами титрування визначати чистоту препарату, тобто масову частку основної речовини у вихідній масі або в розчині.

5. Граф логічної структури теми.



6. Орієнтована карта роботи студентів.

№	Етапи	Час у хв.	Навчальні й наочні засоби	Місце проведення
1.	Мотиваційна характеристика та план теми. Відповіді на питання студентів	25	Навчальний посібник (робочий зошит)	Навчальна кімната
2.	Вхідний контроль	20		
3.	Самостійна робота студентів з методичною літературою, розв'язання навчальних завдань, заповнення робочого зошиту	50	Методичні рекомендації для студентів, текст лекції, навчальний посібник, робочий зошит, довідкові дані, таблиці	
4.	Виконання лабораторної роботи	45	Методичні рекомендації для студентів, текст лекції, навчальний посібник, робочий зошит, довідкові дані	
5.	Вихідний контроль знань	25		
6.	Аналіз та висновки Домашнє завдання	10 5		

7. Завдання для самостійної роботи:

- перелік питань, що підлягають вивченню:

1. Закон еквівалентів.
2. Основні поняття об'ємного аналізу:
 - 1) Робочий розчин (титрант);
 - 2) Досліджуваний розчин;
 - 3) Титрування;
 - 4) Крапка еквівалентності;
 - 5) Кислотно-основні індикатори.
3. Вимоги до реакцій, що висуваються в об'ємному аналізі.
4. Класифікація методів титриметричного (об'ємного) аналізу.
 - 1) Методи окислювально-відновних досліджень (оксидиметрія)

- а) Ацидіметрія;
 - б) Алкаліметрія;
 - в) Криві титрування;
 - г) Вибір індикаторів для різних випадків титрування.
- 2) Методи окислювально-відновних досліджень (оксидиметрія):
- а) Перманганатометрія;
 - б) Йодометрія.
- 3) Методи комплексного аналізу (комплексометрія).
5. Робочі розчини (стандартний розчин і стандартизований розчин).
6. Вимоги до стандартної речовини.
7. Техніка титрування й визначення крапки еквівалентності.

1. Закон еквівалентів

Об'єми розчинів речовин, що реагують між собою, обернено пропорційні їхнім молярним концентраціям еквівалентів.

Наприклад, для реакції $2NaOH + H_2C_2O_4 \leftrightarrow 2H_2O + Na_2C_2O_4$ закон еквівалентів записується:

$$V(NaOH) \times C(NaOH) = V(H_2C_2O_4) \times C(1/2H_2C_2O_4).$$

2. Основні поняття об'ємного аналізу:

1) *Робочий розчин (титрант)* — розчин з точно визначеною молярною концентрацією еквіваленту ($C(e)$) і титр (T);

2) *Досліджуваний розчин* — розчин, молярну концентрацію еквівалента й титр якого необхідно визначити;

3) *Титрування* — процес, у якому кількість досліджуваної речовини визначають за кількістю витраченого стандартного реагенту.

Звичайно, титрування проводять, додаючи розчин відомої концентрації (титрант), аж поки реакція з речовиною, що визначають, не закінчиться, з метою визначення $C(z)$ і титру останнього;

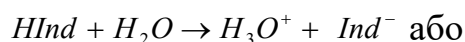
4) *Крапка еквівалентності* — момент титрування, коли кількість моль-еквівалентів робочого розчину дорівнює кількості молів-еквівалентів досліджуваного розчину; цей момент фіксується за зміною забарвлення доданого індикатора й при цьому визначається об'єм титранта;

5) *Кислотно-основні індикатори*.

Індикатори для кислотно-основного титрування являють собою слабкі кислоти або основи.

Індикатори, у яких забарвлена тільки одна форма, називаються *одноколірними* на відміну від *двохколірових*, у яких обидві форми забарвлені в різні кольори. Індикатори повинні мати інтенсивне забарвлення, щоб при незначних концентраціях (10^{-4} — 10^{-5} моль/л) розчин, що титрується, був би досить чітко забарвлений. Отже, кількість індикатора повинна бути мінімальною, щоб істотно не впливати на результат аналізу.

Якщо індикатор являє собою слабку кислоту (її формула умовно позначається через $HInd$), то в одному розчині мають місце наступні рівноваги:



При цьому кислота $HInd$ і сполучена з нею основа Ind^- розрізняються забарвленням.

$$K_{\text{інд.}} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]} .$$

Вирішуючи рівняння й логарифмуючи його одержуємо:

$$pH = pK_{\text{інд.}} + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]} .$$

З рівняння витікає, що в розчині за умов будь-якого значення pH будуть перебувати обидві форми індикатора: $HInd$ і Ind^- , забарвлення яких різне й тому буде залежати від співвідношення концентрацій цих форм.

Людське око бачить зміни забарвлення розчину, коли концентрація однієї забарвленої форми приблизно в 10 разів перевищує концентрацію іншої.

Відомо багато кислотно-основних індикаторів, причому їхні показники значно розрізняються між собою.

Внаслідок цього області переходу різних індикаторів перекривають практично всю шкалу pH .

Індикатори характеризуються не тільки інтервалом pH зміни забарвлення, а й показником титрування pT , що дорівнює значенню pH , яке відповідає найбільш різкій зміні забарвлення. Величина pT близька до величини pK індикатора:

$$pT \approx pK_{\text{инд}} \text{ при } [Ind^-] = [HInd].$$

3. Вимоги до реакцій, що застосовуються в об'ємному аналізі

- 1) Реакція між досліджуваним і титрованим розчином повинна протікати швидко, практично моментально.
- 2) Не повинно бути побічних реакцій.
- 3) Момент закінчення реакції повинен бути добре помітний.
- 4) Реакція повинна бути практично необоротною.

4. Класифікація методів титриметричного (об'ємного) аналізу

В об'ємному аналізі використовуються наступні методи:

- метод нейтралізації;
- метод окислення-відновлення;
- метод осадкового титрування;
- метод комплексонометричного титрування;

1) Методи кислотно - основного титрування.

Метод нейтралізації — це кислотно-основний метод заснований на реакції нейтралізації, за якою відбувається зв'язування катіонів H^+ кислоти з OH^- іонами гідроксиду:



Утворюється малодисоціююча молекула води й відбувається зміна pH .

Кисотно-основний метод поділяється на два види аналізу: алкаліметрію й ацидіметрію.

а) *Ацидіметрія*. Ацидіметричне титрування застосовують для визначення сильних і слабких основ, основних солей, органічних сполук, яким притаманні основні властивості.

У цьому аналізі робочим розчином є розчин кислоти, який готують з приблизною концентрацією, а точну концентрацію встановлюють за стандартною речовиною, наприклад, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

б) *Алкаліметрія*. Алкаліметричне титрування, застосовують для визначення сильних і слабких кислот, кислих солей і органічних речовин, яким притаманні кислотні властивості.

Робочим розчином є розчин $NaOH$ або KOH . Його готують з приблизною концентрацією, а точну концентрацію встановлюють за $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ або за розчином HCl з відомою концентрацією.

в) *Криві титрування*. Щоб правильно підібрати індикатор, необхідно заздалегідь простежити, як у різних випадках змінюється кислотність та лужність розчину по мірі перебігу процесу нейтралізації. Ці зміни pH , що відбуваються при нейтралізації, прийнято зображувати графічно в координатах pH — об'єм розчину титранта, оскільки при кислотно-основному титруванні по мірі додавання робочого розчину до досліджуваного змінюється концентрація іонів гідрогену в розчині, тобто його pH .

Такі графічні зображення називають *кривими титрування*. Вигляд кривої титрування залежить від сили кислоти й основи.

Криві титрування відрізняються величиною стрибка титрування й значення pH у крапці еквівалентності.

Титрування сильної кислоти сильною основою.

Напрямок, титрування розчину HCl , $C(HCl) = 0,1$ моль/л розчином $NaOH$, $C(NaOH) = 0,1$ моль/л.

Таблиця 1

Концентрація іонів водороду

Нейтралізовано кислоти (%)	$C(H^+)$	pH
0	10^{-1}	1

90,0	10^{-2}	2
99,0	10^{-3}	3
99,9	10^{-4}	4
100	10^{-7}	7
Доданий надлишок NaOH		
0,1	10^{-10}	10
1,0	10^{-11}	11
10,0	10^{-12}	12

З таблиці 1 видно, що концентрація іонів водню на початку змінюється поступово й досягає значення 10^{-4} моль/л $p=1—4$, коли ж нейтралізовано 99,9 % кислоти, то при додаванні *NaOH* *pH* розчину стрибкоподібно зростає, тобто на нейтралізацію останніх (0,1 %) кількостей кислоти й такого ж надлишку *NaOH* (0,1 %) приходить зміна $C(H^+)$ від 10^{-4} до 10^{-10} моль/л, що відповідає зміні *pH* на шість одиниць, тому крива титрування біля еквівалентної крапки йде практично перпендикулярно осі абсцис. На кривій титрування бачимо різку зміну *pH*-розчину біля еквівалентної крапки, викликане додаванням однієї краплі робочого розчину, яке називається *стрибком титрування*.

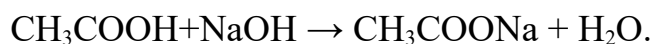
Величину стрибка титрування (або стрибка *pH*) вимірюють висотою вертикальної ділянки кривої титрування. Чим більша величина стрибка, тим точніше можна відтитрувати вихідну речовину. Момент еквівалентності для випадку титрування сильної кислоти сильною основою відповідає моменту нейтралізації розчину, тому що утворюється сіль, яка не піддається гідролізу, *pH* у крапці еквівалентності дорівнює 7. При титруванні сильної кислоти сильною основою крапка еквівалентності й крапка нейтралізації збігаються.

Як видно з таблиці 1 в області, де співвідношення форм індикатора відрізняються в 10 разів, тобто $0,1 < \frac{[Ind^-]}{[HInd]} < 10$, буде спостерігатися перехідне забарвлення. Ця область називається інтервалом *pH* зміни забарвлення індикатора. Вона відображається рівнянням:

$$\Delta pH = pK_{\text{інд}} \pm 1.$$

Титрування слабкої кислоти сильною основою.

Наприклад, титрування оцтової кислоти розчином NaOH.



У цьому випадку при нейтралізації слабкої кислоти сильною основою pH розчину поступово збільшується. Стрибок титрування для цього випадку невеликий і менш різкий (біля трьох одиниць pH). У результаті титрування утворюється сіль, яка піддається гідролізу за аніоном. У момент еквівалентності утворюється сіль CH_3COONa . Ця сіль піддається гідролізу:

$$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$$

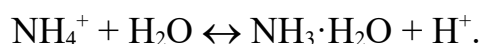
Внаслідок гідролізу солі в крапці еквівалентності накопичуються іони OH^- , тому середовище розчину лужне. Титрування закінчується в лужному середовищі, у якій перебуває й крапка еквівалентності. Розчин здобуває лужну реакцію. Крапка еквівалентності ($pH = 8,87$) не збігається із крапкою нейтралізації ($pH = 7$) і лежить у лужній області pH . Величину pH у крапці еквівалентності можна розрахувати, знаючи концентрацію робочого розчину луку й вихідну концентрацію кислоти.

Для такого титрування необхідно використати індикатор — фенолфталеїн, тому що він змінює забарвлення в лужному середовищі при $pH = 8,2—10$.

Титрування слабкої основи сильною кислотою.

Прикладом може служити титрування розчину гідроксиду амонію соляною кислотою: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$

У момент еквівалентності утворюється сіль NH_4Cl , яка піддається гідролізу за катіоном:



В якості індикатору можна застосувати лакмус, метиловий жовтогарячий або метиловий червоний, тому що вони змінюють забарвлення при pH менше 7, у кислому середовищі (див. рис 3). У міру додатка сильної кислоти pH розчину знижується.

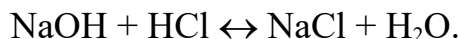
Стрибок титрування перебуває в зоні з $pH = 4,0 - 6,25$. Крапка еквівалентності відповідає $pH = 5,13$ і не збігається із крапкою нейтралізації,

тому що в результаті титрування утворюється сіль, яка піддається гідролізу по катіону.

Таким чином, при титруванні слабких основ крапка еквівалентності перебуває при $pH < 7$, стрибок pH невеликий і менш різкий.

При титруванні сильної кислоти сильною основою.

Наприклад, титруємо соляну кислоту гідроксидом натрію:



У момент еквівалентності утворюється сіль NaCl , що, як відомо, гідролізу не піддається, тобто не відбувається взаємодія іонів солі з іонами води:



Тому в момент еквівалентності середовище розчину нейтральне ($pH = 7$).

У такому разі можна застосовувати індикатори, які змінюють забарвлення в межах стрибка титрування pH від 4 до 10, можна використовувати в якості індикаторів, як кислі, наприклад, метиловий жовтогарячий, лакмус і ін., так і основні, наприклад, фенолфталеїн. Для цих індикаторів інтервал pH зміни забарвлення збігається зі стрибком на кривій титрування.

2) Методи окислення-відновлення (оксидиметрія).

З окисно-відновними реакціями пов'язані дихання і обмін речовин, фотосинтез і нервова діяльність живих організмів та ін.

Методи окисно-відновного титрування засновані на окисно-відновних реакціях.

На цей час розроблено багато методів окисно-відновного титрування, їх класифікують відповідно за застосованим робочим розчином (титрантом).

Найбільше застосування одержали методи:

- а) перманганатометрії,
- б) йодометрії.

Як робочі розчини застосовують розчини окислювачів (наприклад, перманганат калію KMnO_4) і відновників (наприклад, сульфат феруму (II), FeSO_4) і ін.

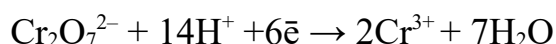
Відомо багато окисно-відновних реакцій, але для хімічного аналізу підходять тільки ті реакції, які:

1. Протікають до кінця (не зворотні);
2. Проходять швидко й стехіометрично;
3. Утворюють продукти певного хімічного складу;
4. Дозволяють точно фіксувати крапку еквівалентності;
5. Не вступають в реакцію з побічними продуктами, що присутні у досліджуваному розчині.

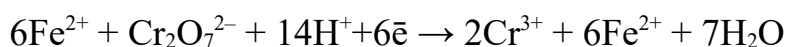
а) *Перманганатометрія* може застосовуватися в клінічному аналізі для визначення в крові сечової кислоти, кальцію, калію, окисного ферменту каталази.

У гігієнічній практиці оксидиметрію застосовують при аналізі води, у якій визначають хімічне споживання кисню (ХСК) і біохімічне споживання кисню (БСК).

ХСК — міра загального забруднення води, яка містить органічні й неорганічні відновники, що реагують із сильним окислювачами. Її звичайно виражають у молях еквівалента окисгену, використаного на реакцію окислення домішок надлишком біхромату:



Залишок біхромату відтитрують стандартним розчином солі Fe(II):

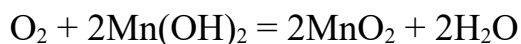


Оскільки ХСК не характеризує всі органічні забруднювачі, що окислюють до вуглекислоти й води. Для визначення загального органічного карбону в жорстких умовах окислюють органічні забруднювачі.

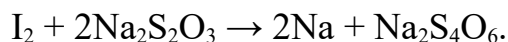
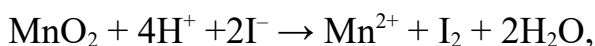
Виділений CO_2 поглинають розчином лугу.

Відтитрувавши залишок лугу кислотою, знаходять невідомий показник. Обчисливши відношення ХСК до загального органічного карбону, одержують показник забруднення стічних вод органічними речовинами.

БСК — це кількість кисню, що потрібна для окислення органічних речовин, які перебувають у воді, в аеробних умовах у результаті біологічних процесів, що відбуваються у воді. При його визначенні відбирають дві однакові проби води. У першій відразу ж визначають вміст розчиненого кисню. Для цього до проби додають розчин солі Mn (II) і аміак, у результаті чого утворюється окислювач — гідратована форма двоокису мангану:



Далі вводять надлишок йодиду калію й відтитровують йод, що виділився, розчином тіосульфату:



Другу пробу закривають і залишають на 2, 3, 5, 10 або 15 діб. Далі, діючи описаним вище способом, знаходять залишок кисню.

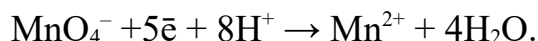
Різниця між першим і другим визначеннями дає БСК.

Перманганатометрія — метод об'ємного аналізу, у якому як робочий розчин застосовують перманганат калію KMnO_4 .

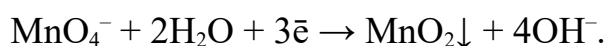
Методом перманганатометрії визначають відновники прямим титруванням розчином KMnO_4 . Перманганат калію не відповідає вимогам, пропонованим до стандартних речовин, тому що звичайно містить домішки, і вони відновлюють MnO_4^- до Mn^{2+} органічними домішками, які можуть знаходитись у дистильованій воді. У зв'язку із цим розчин перманганату калію готують приблизної концентрації, і його можна застосовувати як титрований розчин після його стандартизації за дигідратом щавлевої кислоти. Можна застосовувати цей метод і для визначення окислювачів. У цьому випадку застосовують зворотнє титрування, додаючи до обумовленої речовини свідомо надлишкову, точно відміряну кількість розчину відновника. Потім надлишок відновника титрують розчином KMnO_4 .

Окислення перманганатом калію можна проводити у кислому, нейтральному й у лужному середовищі.

У кислому середовищі іони MnO_4^- відновлюються до безбарвних іонів Mn^{2+} :



У слабо кислому, нейтральному й лужному середовищі іони MnO_4^- відновлюються до сполук марганцю (IV), утворюючи темно-коричневий осад MnO_2 :

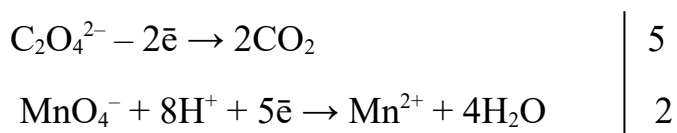


Утворення темного осаду заважає визначенню кінця реакції, а отже й крапки еквівалентності. Тому титрування проводять у кислому середовищі, додаючи надлишок кислоти. Крім того окисна активність перманганату калію в кислому середовищі набагато вища, ніж у лужному або нейтральному.

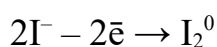
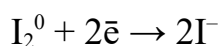
У кислому середовищі MnO_4^- — іони забарвлені в червоно-фіолетові кольори й відновлюються майже в безбарвні іони Mn^{2+} , що дозволяє легко встановити крапку еквівалентності (кінець титрування).

Знебарвлення перманганату калію відбувається доти, доки в розчині є відновник. Як тільки весь відновник окислиться (закінчиться реакція окислення-відновлення), додана надлишкова крапля KMnO_4 не знебарвиться й зафарбовує розчин у слабо рожеві кольори. Тому при титруванні в кислому середовищі розчин KMnO_4 є не тільки робочим розчином, але й індикатором.

При титруванні протікає наступна реакція:



б) *Йодоμεстрія* — метод об'ємного аналізу, в основі якого лежать реакції:



Методом йодоμεтрії можна визначити як окислювачі так і відновники.

У лабораторно-клінічних аналізах йодометрією визначають вміст цукру в крові, фермент пероксидази, аскорбінову кислоту; у санітарно-гігієнічній практиці — вміст активного хлору в хлорному вапні, залишкового хлору в питній і господарській воді; у фармації й судово-медичних дослідженнях — вміст сильнодіючих й отрутних лікарських препаратів: формаліну, анальгіну, коразолу й ін.

Робочими розчинами в даному методі є розчини йоду.

Оскільки йод не відповідає вимогам, пропонованим до стандартних речовин, його розчини готують приблизно заданої концентрації з наступною стандартизацією. Точну концентрацію розчину встановлюють титруванням розчином тіосульфату натрію.

Індикатором у методі йодометрії є розчин крохмалю, який з йодом утворює адсорбційну сполуку синіх кольорів.

При застосуванні даного індикатора необхідно наприкінці враховувати наступне:

1. Розчин крохмалю необхідно додавати наприкінці титрування, коли йоду залишиться дуже мало й розчин, що титрується, буде мати прозоро-жовте забарвлення.

Якщо додати крохмаль раніше, коли йоду в розчині ще багато, то сполука, яка утвориться, дуже повільно реагує з тіосульфатом і розчин легко перетитрувати.

2. У цьому випадку ми титруємо не до появи забарвлення (як це звичайно буває), а до його зникнення. Тому поблизу крапки кінця титрування необхідно додавати розчин не більш ніж по одній краплі, після кожної краплі ретельно перемішувати розчин і чекати 3-5 сек. Якщо не дотримувати цієї умови, розчин легко перетитрувати.

3. Комплексометрія.

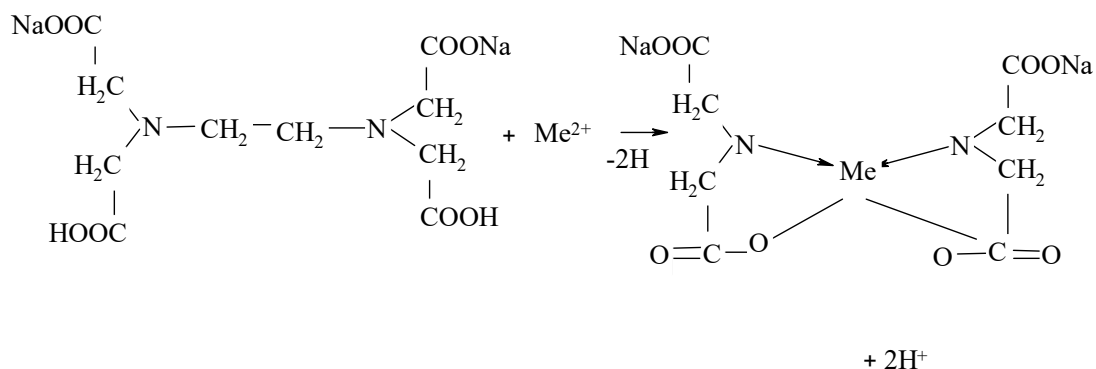
У комплексометричному аналізі для визначення металів використовують титриметричні методи, засновані на утворенні стійких внутрішньокмплесних сполук між титрантом — комплексоном — і іонами металів.

Метод комплексометрії має ряд переваг:

1. Має високу чутливість (до 10^{-3} моль/л).
2. Реакції відбуваються швидко.
3. Має високу вибірковість, що забезпечує широке застосування методу в хімічному аналізі.
4. Виконується швидко й просто.

Для титрування найчастіше застосовують динатрієву сіль ЕДТА (етилендіамінтетраоцтова кислота), так званий трилон Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) або комплексон III, що використовується в об'ємному аналізі як робочий розчин. Склад трилона Б відповідає $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M = 372,42$ г/моль).

Взаємодія трилону Б з іоном двохвалентного металу відбувається за реакцією:



Іони багатьох металів у водяних розчинах утворюють гідроксокомплекси, а за високих pH можуть осаджуватися.

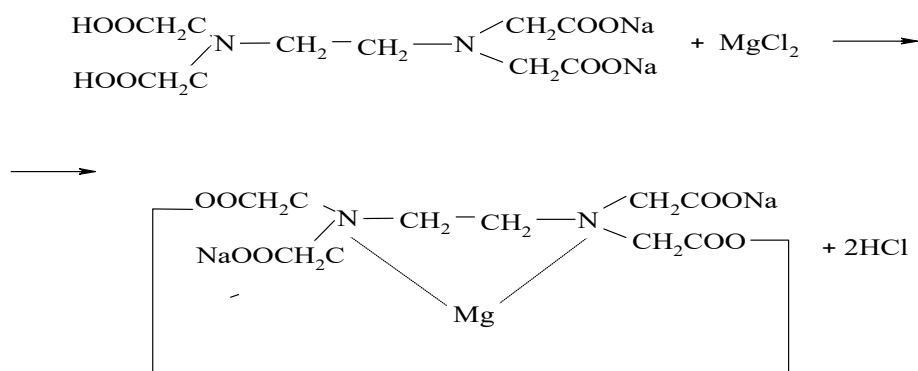
Тому додавання амонійного буферу не тільки створює певний pH розчину, але й запобігає зв'язуванню катіонів у малорозчинні гідроксиди за рахунок утворення із аміаком розчинних у воді комплексних сполук (аміакатів).

Крапку еквівалентності при комплексометричному титруванні встановлюють, використовуючи *металохромні індикатори*, які утворюють із іонами металів, що титруються, розчинні у воді інтенсивно забарвлені хелати.

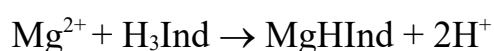
Як приклад розглянемо випадок комплексометричного визначення іонів Mg^{2+} , які титрують розчином трилону Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) у присутності амонійного

буфера ($pH = 8—10$) і металохромного індикатора — ерихрому чорного Т (ерио Т або H_3Ind) або мурексиду.

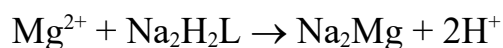
Трилон Б, утворює міцні розчинні внутрішньокмплексні солі. При цьому метал заміщує атоми гідрогену карбоксильних груп $COOH$, а з атомами азоту утворюється координаційний зв'язок:



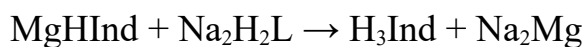
Із рівняння видно, що еквівалент солі металу дорівнює половині молекулярної маси, тому що в ході реакції витісняється два іони гідрогену. До початку титрування при додаванні ерихрому чорного Т частина катіонів, що перебувають в аналізованому розчині, Mg^{2+} взаємодіє з ним, у результаті чого утворюється хелатний комплекс, який забарвлює розчин у рожево-червоні кольори:



У процесі титрування відбувається основна реакція між Mg^{2+} і трилоном Б. При цьому утворюється безбарвний хелат і забарвлення розчину залишається незмінним:



Поблизу крапки еквівалентності, коли всі вільні іони Mg^{2+} відтитровані, між хелатним комплексом $MgHInd$ і трилоном Б відбувається реакція заміщення:



У цей момент титрування колір розчину різко змінюється, тому що індикатор, який звільнився, забарвлює розчин у сині кольори.

Отже в присутності цього індикатора можна з високою точністю визначити вміст іонів- Mg^{2+} у досліджуваному розчині.

Велике значення мають комплексні сполуки в медичній практиці.

Лікарські й діагностичні засоби, розроблені на основі органічних комплексоутворюючих сполук, серед яких важливе місце займають комплексони, наприклад трилон Б. Даний комплексон використовується в медицині завдяки здатності утворювати стійкі, практично недисоціюючі у водних середовищах комплекси з багатьма двох- і трьохвалентними металами. Такі комплекси, що утворюються в організмі, відносно швидко виводяться із сечею.

5. Робочі розчини (стандартний розчин і стандартизований розчин)

а) *Стандартний розчин* — це розчин реагенту з точно відомою концентрацією. Звичайно, готують за точною наважкою стандартної речовини або використовують оригінали, що представляють собою ампули, вміст яких досить лише розбавити зазначеною кількістю води.

Стандартний розчин для титриметричного аналізу повинен мати наступні властивості:

1. Його концентрація не повинна змінюватися при тривалому зберіганні (протягом декількох місяців і років) без повторної стандартизації.
2. Швидко реагувати з речовиною, що визначають.
3. Реакція між реагентом і речовиною, що визначають, повинна протікати досить повно.
4. Реакція між реагентом і речовиною, що визначають, для можливості розрахунку маси речовини повинна протікати стехіометрично. Практично це означає відсутність побічних реакцій між реагентом і обумовленою речовиною.
5. Повинен існувати метод визначення крапки еквівалентності в реакції між реагентом і речовиною, що визначають.

б) Стандартизований розчин (розчин із встановленим титром), готується із речовини, що не є стандартною, його титр встановлюється за іншим стандартним розчином.

6. Вимоги, що застосовуються до стандартної речовини

1. Речовина повинна знаходитися у чистому вигляді, її склад повинен бути добре відомий і точно відповідати її хімічній формулі;
2. Речовина повинна бути стійкою при зберіганні як у сухому вигляді, так і у вигляді розчину;
3. Речовина повинна мати досить велику молекулярну масу, щоб під час приготування розчину зменшується помилка зважування;
4. Речовина повинна порівняно легко розчинятися у воді;
5. Речовина повинна реагувати з досліджуванним розчином за строго певним хімічним рівнянням й з відносно великою швидкістю.

7. Техніка титрування й визначення крапки еквівалентності

- 1) Заповнити бюретки (у забарвлених рідин відлік об'єму робити по верхньому меніску, у незабарвлених — по нижньому меніску);
- 2) Кожне титрування починати з нульового значення бюретки;
- 3) Рідину із бюретки виливати повільно, тому що інакше на стінках бюретки залишається значна кількість розчину, що буде стікати під час відліку;
- 4) Крапку еквівалентності встановлюють як за допомогою додавання в аналізований розчин індикатора — речовини, що у момент досягнення крапки еквівалентності змінює забарвлення від однієї краплі титранта, так і на підставі зміни будь-якої фізико-хімічної властивості розчину, наприклад, потенціалів електродів, тобто потенціометричним шляхом.

- перелік практичних навичок, якими необхідно оволодіти.

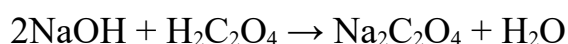
Після розгляду теми треба вміти визначити молекулярну масу еквівалентів; записувати закон еквівалентів для будь-якої пари взаємодіючих речовин; розраховувати масу речовини для приготування певного об'єму робочого розчину із заданою молярною концентрацією еквівалента; розраховувати

молярну концентрацію еквівалента за масою речовини в певному об'ємі; за результатами титрування розраховувати молярну концентрацію еквівалента й титр досліджуваного розчину; за результатами титрування визначати чистоту препарату, тобто масову частку основної речовини у вихідній масі або в розчині.

АЛГОРИТМ ЛАБОРАТОРНОЇ РОБОТИ. ПРИГОТУВАННЯ ТА СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОБОЧОГО РОЗЧИНУ ГІДРОКСИДУ НАТРІЮ.

Сутність методики.

Метод кислотно-основного титрування (метод нейтралізації) - один із методів об'ємного (титриметричного) аналізу. Оскільки твердий NaOH не відповідає вимогам, що висувають до стандартних (вихідних) речовин (гігроскопічний, має домішки карбонату натрію й та. ін.), проводять стандартизацію вже готового робочого розчину гідроксиду натрію за стандартним розчином щавлевої кислоти. Стандартизація - це визначення точного значення молярної концентрації еквівалента й титру розчину. Титрування ведуть у присутності індикатора фенолфталеїну. Титрування протікає за реакцією:



Методика проведення експерименту:

1. Чисту бюретку обполіскуємо досліджуваним розчином лугу, а потім заповнюємо її цим же розчином, встановивши нижній меніск на нулі.
2. Піпеткою, попередньо продезинфікувавши її, відбираємо 5 см³ стандартного розчину щавлевої кислоти й переносимо в колбу для титрування. Додаємо дві краплі індикатора.
3. Титруємо розчином NaOH, доливаючи його із бюретки й постійно перемішуючи вміст колби. Титрування проводимо до появи слабко-рожевого забарвлення.

4. Титрування проводимо до одержання трьох подібних результатів — які відрізняються один від одного не більш ніж на 0,2 см³.

Результати заносимо в таблицю:

Результати титрування		Результати розрахунків
V(H ₂ C ₂ O ₄), см ³	V(NaOH), см ³	
V ₁ = 5,00	V ₁ =	C(1/2H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O) =
V ₂ = 5,00	V ₂ =	C(NaOH) =
V ₃ = 5,00	V ₃ =	T(NaOH) =
	V _{ср} =	

Середнє значення об'єму гідроксиду натрію, яке пішло на титрування, використаємо для розрахунків.

Після проведення експериментальної частини роботи оформлюємо протокол лабораторної роботи.

Обробка експериментальних даних.

1. Розрахунок молярної концентрації еквівалента стандартного розчину дигідрату щавлевої кислоти якщо її наважка $m =$ _____ г перебуває у $V =$ _____ см³ розчину, моль/дм³:

$$C(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) = \frac{m(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{V(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}$$

2. Розрахунок молярної концентрації еквівалента й титру розчину NaOH:

$$C(NaOH) \times V(NaOH) = C(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \times V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$$

$$C(NaOH) = \frac{C(1/2H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O) \times V(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)}{V_{\text{од.}}(NaOH)},$$

$$T(NaOH) = \frac{C(NaOH) \times M(NaOH)}{1000}$$

Висновки:

8. Ситуаційні задачі для визначення кінцевого рівня знань.

1. Яка з наведених нижче речовин може використовуватися для приготування стандартного розчину?

- А) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$;
- Б) NaOH ;
- В) KMnO_4 ;
- Г) H_2SO_4 ;
- Д) H_2O_2

2. В якому випадку стрибок титрування найбільший?

- А) титрування сильної основи слабкою кислотою;
- Б) титрування сильної кислоти слабкою основою;
- В) титрування слабкої кислоти сильною основою;
- Г) титрування сильної кислоти сильною основою;
- Д) титрування слабкої кислоти слабкою основою.

3. В якому випадку під час титрування крапка еквівалентності знаходиться біля $\text{pH}=7$?

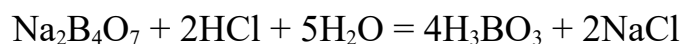
- А) сильна кислота+сильна основа;
- Б) сильна кислота +слаба основа;
- В) слаба кислота + сильна основа;
- Г) сильна основа + слаба кислота;
- Д) слаба кислота + слаба основа.

4. Интервал pH желудочного сока в норме равен:

- А) 7,35 – 7,45
- Б) 1,2 – 3,0
- В) 3,0 – 5,4

5. Розрахувати масу тетраборату натрію ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), що необхідні для приготування 200 мл стандартного розчину з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л.

Реакція проходить за рівнянням:



А. 4,8130 г

Б. 3,8140 г

В. 2,8111 г

Г. 1,8150 г

Еталони відповідей: 1 - А; 2 - Г; 3 - А; 4 – Б; 5 - Б.

9. Рекомендації до оформлення результатів роботи.

Алгоритми вирішення навчальних питань аудиторної, самостійної роботи, а також результати та висновки лабораторної роботи заносимо у робочий зошит.

10. Література

а) основна:

1. Калібабчук В.О., Грищенко Л.І., Галинська В.І., Гождзінський С.М., Овсянікова Т.О., Самарський В.А.. Медична хімія. – Київ. «Інтермед», 2006, – 460 с.
2. Равич-Щербо М.И., Новиков В.В. Физическая и коллоидная химия. – М. “Высшая школа”, 1975. – 256 с.

б) допоміжна:

1. Левітін Є.Я., Бризицька А.М., Ключєва Р.Г. Загальна та неорганічна хімія. – Вінниця: Нова книга, 2003. – 464 с.
2. Зеленин К.Н. Химия. – Санкт-Петербург: «Специальная Литература», 1997. – 688 с.
3. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – Москва, «Мир», 1980.
4. Садовнича Л.П., Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я. Биофизическая химия. – Киев: “Вища школа”, 1986. – 272 с.

Навчальне видання

**Основи титриметричного аналізу. Приготування та стандартизація
робочого розчину NaOH**

**Методичні вказівки для самостійної роботи студентів 1-го курсу з медичної
хімії**

Укладачі:

Сирова Ганна Олегівна

Тішакова Тетяна Станіславівна

Савельєва Олена Валеріївна

Петюніна Валентина Миколаївна

Макаров Володимир Олександрович

Андрєєва Світлана Вікторівна

Лук'янова Лариса Володимирівна

Козуб Світлана Миколаївна

Левашова Ольга Леонідівна

Чаленко Наталія Миколаївна

Завада Оксана Олександрівна

Каліненко Ольга Сергіївна

Водолаженко Марія Олександрівна

Копотєва Наталія Василівна

Відповідальний за випуск: Тішакова Т.С.