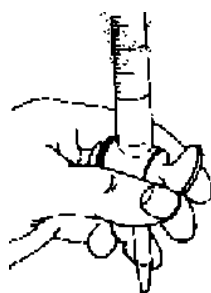

Теория на титруването
Принципи
HI 904
KARL FISCHER
КУЛОМЕТРИЧЕН ТИТРАТОР

Revision 1.0



 **HANNA[®]**
instruments

www.hannainst.com

TITRATION THEORY

Съдържания

1. ОБЩ ПРЕГЛЕД НА ТЕОРИЯТА НА ТИТРУВАНЕТО	5
1.1 Въведение в титруването	5
1.2 Използване на титрувания.....	5
1.3 Предимства и недостатъци на титруването	6
2. ВИДОВЕ ТИТРУВАНЕ	7
2.1 Титрувания съгласно метода на измерване.....	7
2.1.1 Амперометрични титрувания	7
2.1.2 Потенциометрични титрувания	7
2.1.3 Спектрофотометрични титрувания	8
2.2 Титрувания в зависимост от типа на реакцията	9
2.2.1 Карл Фишер титруване	9
2.2.1.1 История на Карл Фишер титруването	9
2.2.1.2 Измервателно титруване на Карл Фишер.....	10
2.2.1.3 Кулометрични Карл Фишер титрувания.....	10
2.2.1.3.1 Генераторни електроди с диафрагма.....	11
2.2.1.3.2 Генераторни електроди без диафрагма.....	11
2.2.1.4 Визуална индикация в Карл Фишер титруванията	12
2.2.1.5 Електрометрична индикация в Карл Фишер титруванията	12
2.2.2 Киселинно-основни титрувания.....	13
2.2.3 Аргентометрични титрувания	14
2.2.4 Комплексометрични титрувания.....	15
2.2.5 Йон селективни титрувания.....	15
2.2.6 Титрувания с неводни киселинно-основни разтворители.....	15
2.2.7 Титрувания с утаяване.....	16
2.2.8 Редокс титрувания	16
2.3 Титрувания съгласно последователността на титруване	17
2.3.1 Обратни титрувания	17
2.3.2 Титрувания с множество крайни точки.....	17
3. ВЪВЕДЕНИЕ В АПАРАТУРАТА И ТИПИЧНА ПРОЦЕДУРА ЗА ТИТРУВАНЕ	19
3.1 Ръчно титруване.....	19
3.2 Автоматично титруване.....	20
4. РЕЗУЛТАТИ ОТ ТИТРУВАНЕТО	21
4.1 Точност	21
4.2 Повторяемост	21
4.3 Източници на грешки	21
4.3.1 Грешки при вземането на проби	21
4.3.2 Грешки в титранта и стандартите	21
4.3.2.1 Грешки при подготовката	21

TITRATION THEORY

4.3.2.2	Грешки в дозирането	22
4.3.3	Грешки в химическите реакции	22
4.3.4	Грешки при определянето на крайната точка.....	22
5.	ИЗЧИСЛЕНИЯ.....	23
5.1	Уравнения, използвани в измервателни Карл Фишер титрувания	23
5.1.1	Изчисляване на съдърж. на вода като % маса от пробите, изм. по маса.....	23
5.1.2	Изчисляване на съдърж. на вода като% маса от пробите, изм. по обем	23
5.1.3	Изчисляване на съдърж. на вода в% от обема на пробите, изм. по обем....	23
5.1.4	Изчисляване на съдърж. на вода като % от масата, изваждайки стойността на отклонение на фона.....	23
5.1.5	Изчисляване на водното съдържание във външни разтворени проби.....	24
5.1.6	Изчисляване на съдържанието на вода във външни екстракционни проби.....	24
5.1.7	Изчисляване на съдържанието на вода в газови проби.....	24
5.1.8	Изчисляване на титър (водния еквивалент на титранта), като се използва натриев тартарат дихидрат, съдържащ 15,66% вода по маса.....	24
5.1.9	Изчисляване на титъра (воден еквивалент на титранта), с използване на стандарти за вода.....	25
5.2	Уравнения, използвани в титруването.....	25
5.2.1	Изчисляване на пробата	25
5.2.2	Стандартизиране на титранта	25
5.2.3	Празно титруване.....	26
5.2.4	Титруване с множество крайни точки.....	26
5.2.5	Обратно титруване.....	27
6.	Терминологичен речник	28

TITRATION THEORY

1. ОБЩ ПРЕГЛЕД НА ТЕОРИЯТА НА ТИТРУВАНЕТО

1.1 Въведение в титруването

Титруването е количествена, измервателна процедура, използвана в аналитичната химия, за да се определи концентрацията на анализа (съединенията, които се измерват) в разтвор. Концентрацията на анализа се определя чрез бавно добавяне на титрант (реагент) към разтвора. При добавянето на титрант, между титранта и анализа се получава химична реакция. Реакциите на титруване са относително бързи, прости реакции, които могат да бъдат изразени чрез химично уравнение. Реакцията по титруване продължава, при добавяне на титрант, докато целият анализ се изконсумира и същият отреагира напълно и количествено с титранта. Точката, в която целият анализ е реагирал, се нарича точка на еквивалентност, позната също като теоретична или стехиометрична крайна точка. Тази точка е придружена от внезапна физическа промяна в разтвора, която рязко определя крайната точка на реакцията. Физическата промяна, свързана с крайната точка на титруване, може да се постигне чрез титрант или индикатор и може да бъде открита или визуално, или чрез някакво друго физическо измерване. Титруването не може да се използва за определяне на количеството на всички анализи. Химическата реакция между титранта и анализа трябва да отговаря на четири изисквания:

- Реакцията трябва да е бърза и да настъпи в рамките на приблизително една секунда след добавянето на титранта;
- Реакцията трябва да завърши;
- Реакцията трябва да има добре известна стехиометрия (реакционни съотношения);
- Подходяща крайна точка или инфлексна точка.

Титруванията са много точни и могат да предоставят много предимства пред алтернативните методи.

Титруванията се извършват бързо и изискват относително прости апарати и инструменти.

1.2 Използване на титрувания

Титруванията могат да се използват в много приложения, включително:

- Киселинно съдържание на растителни отпадъчни води, храна (т.е. сирене и вино), вани за покрития и ецване, петролните продукти, лекарствата;
- Базово съдържание на тор (съдържащ амоняк), белина, минерали;
- Твърдост на водата;
- Метално съдържание на сплави, минерали, руди, глини, води, вани за покрития, бои, хартия, растителни материали, биологични течности, нефтопродукти;
- Съдържание на влага в масло, млечна сметана, масла за хранителни продукти, мед, маргарин, майонеза, мляко, мляко на прах, захар;
- Реоксидни концентрации на реагенти, като наличен хлор в питейна вода, пероксид, следи от окислителни и редуктанти в храната, редуктанти при висока температура или котелна вода под високо налягане, витаминен анализ.

TITRATION THEORY

1.3 Предимства и недостатъци на титруването

Някои предимства на титруването, като аналитична техника, са:

- По-точни резултати от много инструментални методи, като например измерване с електрод, точността на измерването е до 0.1%;
- Опростени методи, разумни капиталови разходи и лесно обучение;
- Подходяща за измерване на основните компоненти на смес или продукт;
- Автоматизацията може да намали времето и труда, изразходвани за всеки анализ.

Някои недостатъци на титруването са:

- Необходимо е време за подготовката на стандарти и титранти;
- Необходима е добри технически похвати за постигане на точни резултати (изисква се обучение и практика);
- Не е подходящо за определяне на следи или незначителни компоненти на смес или продукт;;
- Ограничен динамичен обхват, може да е необходима допълнителна подготовка на пробите (разреждане) и повторни анализи.

TITRATION THEORY

2. ВИДОВЕ ТИТРУВАНЕ

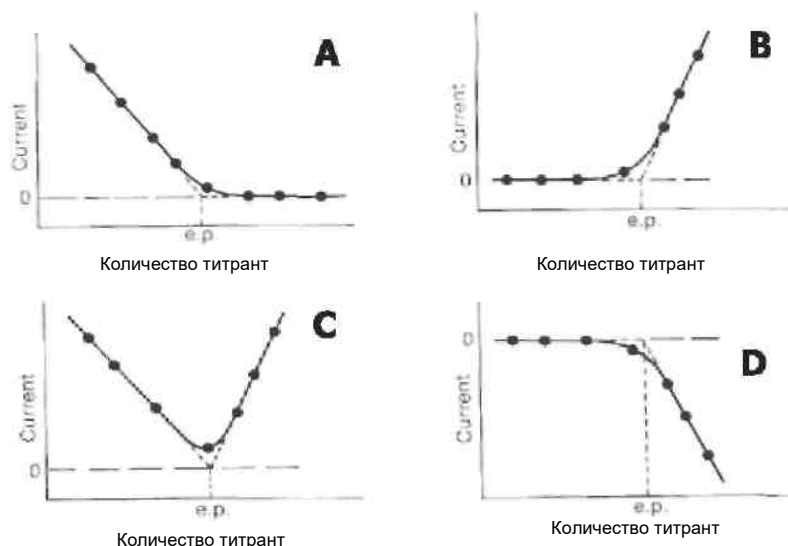
2.1 Титрувания съгласно метода на измерване

2.1.1 Амперометрични титрувания

Амперометрично титруване се извършва чрез поставяне на два електрода (често метален електрод и референтен електрод) в разтвора на пробата и задържане на потенциала на металния електрод на избрано напрежение. Токът, който протича поради окисляването или редуцията на реагент или продукт, се определя спрямо обема на титранта, за получаване кривата на титруване и намиране точката на еквивалентност. Промените в тока се дължат на промени в концентрацията на даденото съединение (окислено или редуцирано при електрода).

Като цяло реакцията между анализа и титранта образува ново съединение. В зависимост от титруването, реагентите са електроактивни, а продуктите не са или обратното. Амперометричните криви на титруване изглеждат като две прави линии, пресичащи се в точката на еквивалентност, което се дължи на промяната в електроактивността на разтвора. Много метални йони могат да бъдат амперометрично титрувани, като се използва утаяване, комплексиране или редуционна реакция. Някои метални йони и съединения, които могат да бъдат определени по този начин, включват сребро, барий, халиди, калий, магнезий, паладий, молибдат, сулфат, волфрам, цинк, бисмут, кадмий, флуорид, индий, талий, йод и злато. Figure 1 показва четири амперометрични титрувания и техните крайни точки. В графика "A" анализът е електроактивен и отдава ток, но реагираното съединение не го прави. В графика "B" реагентът не е активен, но титранта е. В "C" и активаторът и титриращият агент са активни и двата отдават ток. Графика "D" показва същата ситуация като "B"; токът има противоположен знак (титрантът е намален).

Figure 1.



2.1.2 Потенциометрични титрувания

Потенциометричните титрувания се извършват чрез измерване на напрежението в разтвора, като се използва електродна система. Електродната система се състои от индикаторен електрод и референтен електрод. При добавянето на титрант, се наблюдават промените в потенциала на индикаторния електрод по отношение на референтния електрод за проследяване процеса на титруването.

TITRATION THEORY

Потенциометрията е измерване на потенциал при условия на нулев ток. След това измереният потенциал може да бъде използван за определяне на аналитичното количество, представляващо интерес, обикновено концентрация на компонента в разтвора на аналита. Потенциалът, който се проявява в електрохимичната клетка, е резултат от свободната енергийна промяна, възникваща при химическите процеси, протичащи до установяване на равновесно състояние. Съществуват много видове титрувания, при които може да се използва потенциометрия, напр. рН електроди за титруване на киселинни бази, платинови ORP електроди в редукционни титрувания, йон селективни електроди като хлорид или флуорид за специфично йонно титруване и сребърни електроди за аргентиметрични (сребърно базирани) титрувания.

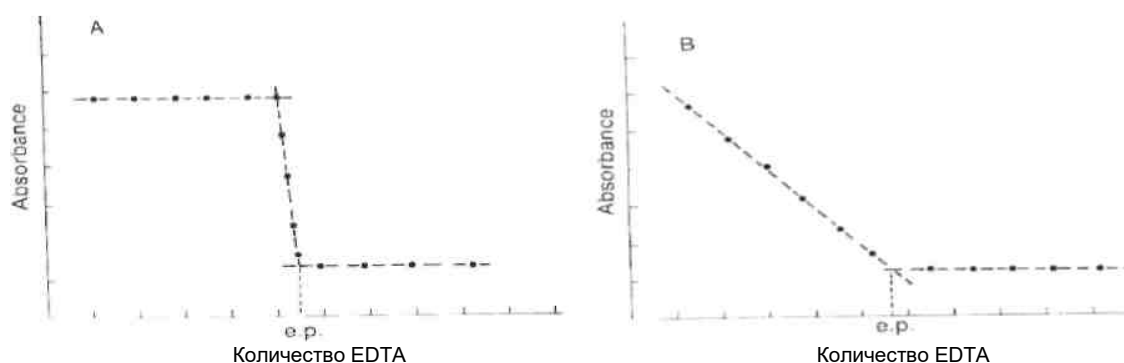
2.1.3 Спектрофотометрични титрувания

Името идва от метода, използван за откриване на крайната точка на титруването, а не на неговата химия. Силно цветни индикатори, които променят цвета по време на титрирането, са налични за много титрувания. По-точни данни за кривата на титруване могат да бъдат получени, ако абсорбцията на светлина се следи инструментално с помощта на светлинен източник, обикновен монохроматор и фотодетектор, а не визуално определяне на цвета или промяната на абсорбцията на светлина. Абсорбцията на светлината от индикатор или от един от реагентите, или продуктите може да се използва за наблюдение на титруването.

В първата крива на титруване, Фигура 2 "А", се наблюдава абсорбцията на комплекс метал-индикатор. Абсорбцията е постоянна, докато металът е в комплекс с EDTA титрант. Комплексът метал индикатор се разделя, което води до рязко пречупване в кривата на титруване. Точката на еквивалентност е тази, в която целият метал е в цялост и е изведен от индикатора. Тази точка се отбелязва с "e.p." на графиката..

Във втората крива на титруване, Figure 2 "B" металният състав се измерва, докато се титрува с EDTA. Новият комплекс, който се формира, не е оцветен и не абсорбира светлина. Екстраполираното пресичане на двете линии определя точката на еквивалентност.

Figure 2.



TITRATION THEORY

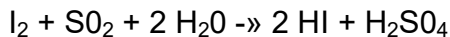
2.2 Титрувания в зависимост от типа на реакцията

2.2.1 Карл Фишер титруване

Този метод се основава на добре дефинираната химична реакция между водата и реагента на Карл Фишер. Химията осигурява отлична специфичност за определяне на водата. Методът може да се използва за определяне на свободна и свързана вода в пробата. Методът на Карл Фишер се счита за даващ най-бързи, точни и възпроизводими резултати и има най-големият обхват за откриване на концентрацията, обхващащ от 1 ppm до 100%. Определянето на водното съдържание е един от най-често използваните методи в лабораториите по света. Измерването на водното съдържание е от решаващо значение за разбирането на химическите и физичните свойства на материалите и за установяването на качеството на продуктите. Определянето на водното съдържание се прави за много видове проби, включително фармацевтични и козметични продукти, храни и натурални продукти, органични и неорганични съединения, химикали, разтворители и газове, петролни и пластмасови продукти, както и бои и лепила. Методът KF е проверим и може да бъде напълно документиран. В резултат на това, Карл Фишер титруването е стандартният метод за анализ на водата в множество проби, определени от множество организации, включително Асоциацията на официалните аналитични химици, САЩ и Европейската фармакопея, ASTM, American Petroleum Institute, British Standards и DIN.

2.2.1.1 История на Карл Фишер титруването

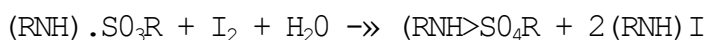
Определянето на водата чрез Карл Фишер титруване се основава на реакцията, описана от Bunsen през 1853 г., при която серен диоксид се окислява от йод в присъствието на вода.



В статията на Карл Фишер от 1935 г., "нова процедура за титруване на вода", той представя модифицирана форма на реакцията на Bunsen, адаптирана за използване при определяне на водното съдържание на неводни разтвори. Титруванията му се провеждат в метанол в присъствието на излишък от серен диоксид и пиридин, за неутрализиране на киселинните реакционни продукти и за завършване реакцията.



Две ключови събития след това довеждат до сегашното описание на реакцията на Карл Фишер. Първо, пиридинът действа като буфер на рН и не играе пряка роля в реакцията. Това позволява на реагентите да заменят пиридина с основи, които са едновременно по-малко токсични и водят до диапазони на рН, които улесняват по-бързото и по-точно титруване. Второ, съединенията, които реагират с водата, не са серен диоксид, а монометил сулфитният йон, получен от реакцията между серен диоксид и метанол. Впоследствие изследователите показват, че вместо метанол могат да се използват по-висши алкохоли. Следователно, реакцията на Karl Fischer може да бъде описана чрез следната обобщена реакционна последователност, в която H_2O, I_2, SO_2 и RN съединенията реагират в 1:1:1:3 стехиометрично съотношение.



Максималната скорост на реакцията на Карл Фишер се достига между рН диапазона от 5.5 до 8, където целият серен диоксид е наличен като метилсулфит. Ако рН падне под 5, скоростта на реакцията намалява и крайната точка на титрирането става все

TITRATION THEORY

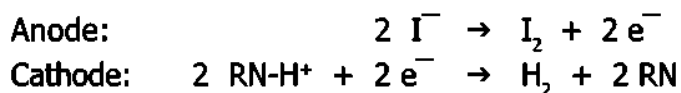
по-трудна за достигане. Ако рН надхвърля 8, започват да възникват странични реакции между йод и хидроксид или метилатни йони, променяйки стехиометрията на титруването. Докато за анализа на Карл Фишер могат да се използват разтворители, които не съдържат алкохоли, те също имат ефект върху стехиометрията на реакцията. Когато алкохолите не присъстват, реакцията наподобява стехиометрията на реакцията на Bunsen, където съотношението на водата към йода е 2:1. В разтворители, съдържащи висши алкохоли, могат да се наблюдават неравномерни съотношения поради относителните способности на висшите алкохоли за образуване на сулфитния естер, който реагира с вода. Последици, които произтичат от индуцирани от разтворителите отклонения в стехиометрията, обикновено не се срещат по време на рутинния анализ по две причини. Първо, стандартизацията на титруване и анализа на пробите се извършват в същата титрувана среда и при същите условия, като ефективно компенсират всякакви вариации в поведението на реакцията. На второ място, повечето реагентни системи на Карл Фишер са проектирани да поддържат стехиометрия на стандартна KF реакция.

2.2.1.2 Измервателно титруване на Карл Фишер

При измервателните KF титрувания, йодът за реакцията на Карл Фишер се въвежда чрез титруване. Този метод е подходящ при по-високо съдържание на вода: 100 ppm - 100%. Точната ефективност на титранта (титър) се определя чрез стандартизиране с воден стандарт. Другите компоненти на реакцията (серен диоксид, основа, алкохол) могат да бъдат въведени от титруването (еднокомпонентна система) или от разтворителя (двукомпонентна система). Еднокомпонентните реагентни системи могат да използват персонализиран разтворител или смес от разтворители, тъй като всички компоненти на реакцията на Karl Fischer са в титранта. Еднокомпонентните реагенти обаче нямат много стабилни титри, нямат дълъг срок за ползване и предизвикват по-бавни скорости на титруване. Двукомпонентните реактивни системи имат предимството на бърза скорост на титруване, стабилни титри и дълъг срок на съхранение, но изборът на разтворител е ограничен до търговската наличност.

2.2.1.3 Кулометрични Карл Фишер титрувания

При кулометричните титрувания на Карл Фишер, йодът за реакцията на Карл Фишер се генерира електролитно вътре в съда за титруване, за разлика от въвеждането на йод чрез разтвор за титруване. Този метод е подходящ при по-ниско съдържание на вода: 1 ppm - 5%. Генераторът се състои от два електрода: анод и катод. Реакцията, която става при всеки от тях, може да се обобщи по следния начин:



Йодът, който се генерира при анода, реагира с водата от пробата съгласно реакцията на Карл Фишер. Количеството вода, което реагира по време на титруването, може да се изчисли на базата на общия обем, който е преминал през генератора. Според реакцията на Карл Фишер (в протонни разтворители), 1 мол вода се титрува с 1 мол йод. Съгласно анодната реакция по-горе, 1 мол йод се генерира с 2 мола от електрони. Константата на Фарадей посочва, че 1 мол от електрони се равнява на 96485 кулона (C) на електрически заряд. Следователно, 96485 кулона ще предизвикат титруване на 0.5 мола вода, или 1 кулон се равнява на 93.36 μg of water:

$$\begin{aligned} 1 \text{C} \cdot \left(\frac{1 \text{ mol e}^-}{96485 \text{ C}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mol e}^-} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{1 \text{ mol I}_2} \right) \cdot \left(\frac{18.015 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) &= 9.336 \cdot 10^{-5} \text{ g H}_2\text{O} \\ &= 93.36 \mu\text{g H}_2\text{O} \end{aligned}$$

TITRATION THEORY

Количеството ток, преминаващо през генератора, може лесно и точно да бъде измерено от електрониката на титратора. Следователно, кулометричното титруване на Карл Фишер се счита за абсолютно и не е необходимо стандартизиране. Водните стандарти могат да бъдат титрувани като системна проверка, за да се повърди правилното функциониране на системата.

2.2.1.3.1 Генераторни електроди с диафрагма

Първите кулометрични титратори на Карл Фишер използват камера с диафрагма. В тази конструкция анодът и катодът на генератора са разделени от диафрагма, направена обикновено от порьозно синтеровано стъкло. Диафрагмата служи да попречи йода, генериран при анода, да намалее при катода, което би довело до определяне на фалшиви високи стойности на водата. Анодното отделение съдържа реакционните компоненти на Karl Fischer (серен диоксид, метанол, основа) и йодидни соли за генериране на молекулен йод. Катодното отделение съдържа източник на водородни йони, обикновено амониеви соли.

Диафрагменото титруване има някои недостатъци. Първият недостатък е по-високите нива на отклонение, които се дължат на събирането на влага вътре в католита. Тъй като реакцията на Карл Фишер възниква само в анодното отделение, влагата вътре в католита не може да бъде елиминирана чрез предварително титруване. Вместо да бъде предварително титрувана, влагата в този катодит бавно ще преминава през диафрагмата по време на анализа на отклонението и анализа на пробите и ще се добави към явното ниво на отклонение. Вторият недостатък е рискът от блокиране на диафрагмата или замърсяване. Веществата в матрицата на пробата могат да запушат диафрагмата или солите да се утаят в диафрагмата. Запушената диафрагма ще спре миграцията на йони, която в тежки случаи ще блокира електролитната реакция на генератора. Третият недостатък е трудността при почистването. Диафрагмата не абсорбира или оттича бързо течност, което прави почистването много продължително. Самото катодно отделение също не е много достъпно за почистване.

2.2.1.3.2 Генераторни електроди без диафрагма

За избягване на недостатъците на титруването с диафрагма има системи за титруване без диафрагма, базирани на изменение на конструкцията на генератора и модифициране на реагента. Повърхността на катода е много по-малка в сравнение с тази на анода, което позволява на генерирания йод да реагира преди да успее да достигне до катода. Реагентът също е модифициран, за да се попречи образуването на окисляващи се серни съединения.

Титруването без диафрагма предлага много ниски нива на отклонение и лесна поддръжка на клетките, но има няколко недостатъка. Първо, странични реакции са склонни да се появят особено при по-бавни скорости на титруване. Следователно проби с много ниско съдържание на вода могат да допуснат фалшиви високи концентрации. Второ, съединения, които лесно се редуцират, ще реагират при катода и ще произведат вода, причинявайки фалшиви високи концентрации. Тези съединения включват нитросъединения, ненаситени въглеводороди и някои метали.

TITRATION THEORY

2.2.1.4 Визуална индикация в Карл Фишер титруванията

Визуалните методи, първоначално използвани от Карл Фишер, са с ограничено приложение, изискват висока степен на умения и са остарели спрямо електromетричната индикация. За успешна визуална индикация пробите за титруване трябва да бъдат безцветни. Освен това, оцветяването на разтвора варира между полярна и неполярна среда за титруване.

След точката на еквивалентност на титруването цялата вода в титрувания разтвор е реагирала. Следващата капка титрант, добавена към разтвора след точката на еквивалентност, съдържа йод, който ще остане в титрувания разтвор. След това концентрацията на йод в титрувания разтвор се увеличава и разтворът проявява в жълт и в крайна сметка в кафяв цвят. Трудно е, дори за опитен анализатор, да генерира възпроизводимо оцветяване на крайната точка между последователните титрувания.

2.2.1.5 Електromетрична индикация в Карл Фишер титруванията

Биамперметричната и биволтметричната индикация са двата типа методи за електromетрично детектиране, които често използвани за индикация на Карл Фишер титруванията. И двата метода използват или двоен платинен щифтов или двоен платинен пръстенев електрод за откриване на излишния йод в титрувания разтвор. След точката на еквивалентност на титруването цялата вода в титрувания разтвор е реагирала. Следващата доза титрант, добавена към разтвора, съдържа йод, който реагира с електрода съгласно реакциите по-долу.



Излишният йод лесно се редуцира при катода и полученият йодид се окислява при анода.

И двата електromетрични метода на индикация разчитат на електрони (ток), които се пренасят през разтвор за титруване чрез окислително-редукционните реакции, описани по-горе.

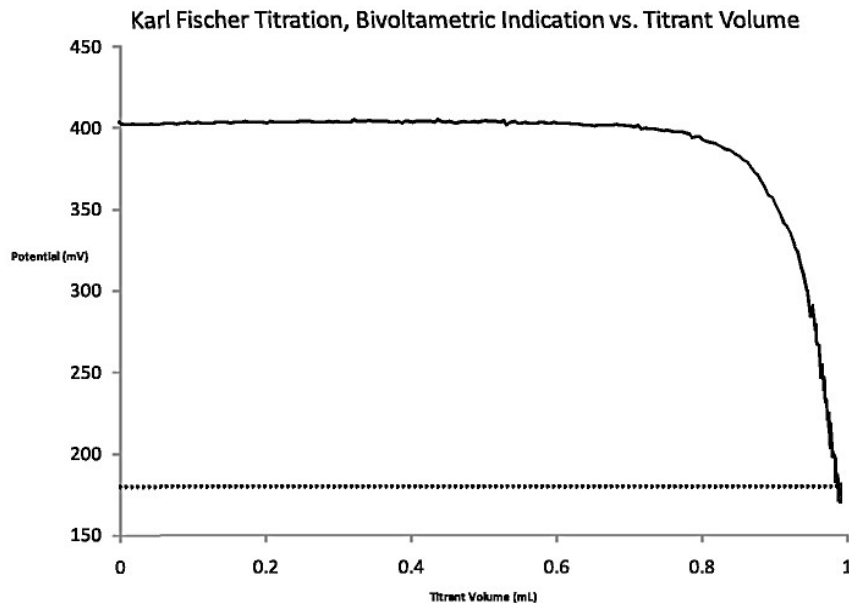
Биамперметричната индикация включва наблюдение на големината на тока през титрувания разтвор, докато върху платиновите елементи на електрода се прилага постоянно напрежение. Когато в титрувания разтвор присъства вода и няма излишък от йод, между елементите на електрода тече само минимален ток. След точката на еквивалентност, когато има йод, големината на тока се увеличава до няколко μA .

TITRATION THEORY

Биволтометричната индикация включва измерване на напрежението, необходимо за поддържане на постоянна големина на тока между елементите на електрода. Малък постоянен или променлив ток, наречен поляризационен ток (I_{pol}) се прилага между щифтовете или пръстените на електрода и полученото напрежение се измерва, за да се проследи развитието на процеса на титруването.

Генерират се L- образни криви на титруването и за двата метода чрез изчертаване на електродния ток или напрежение спрямо обема на титранта, добавен по време на титруването.

„Карл Фишер титруване, биволтометрична индикация спрямо обема на титранта“



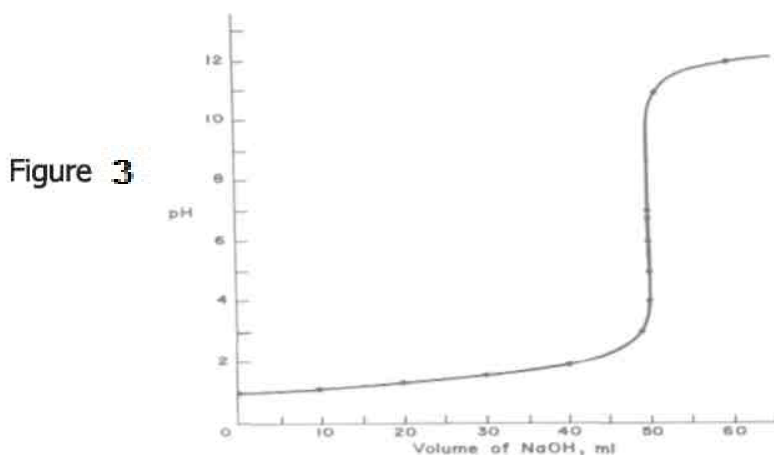
Електрометричните методи водят до над титруване или титруване след точката на еквивалентност, при което в титрувания разтвор присъства излишък от йод. Титруването след точката на еквивалентност е допустимо по две причини. Първо, поради чувствителността на електрометричните методи, титруванията винаги се изпълняват до точно един и същ малък излишък от йод, което води до силно възпроизводими титрувания. Второ, точността на електрометрично индикираните титрувания не се влияе от над титруването, тъй като слабият излишък от йод е отчетен при стандартизацията на титранта.

2.2.2 Киселинно-основни титрувания

Киселинно-основните титрувания са най-често срещаните видове титрувания. Киселинно-основните титрувания се основават на реакция между киселина и основа, стехиометрична неутрализация или обмен на протони. На практика всички киселинно-основни титрувания се извършват като се използва силна киселина или силна основа като титрант. Крайната точка на титруване, проведена със слаба киселина или слаба основа, ще бъде трудно да се открие поради малката промяна на рН в точката на еквивалентност. Често се използват химични индикатори за определяне на крайната точка. Индикаторът ще промени цвета, за да покаже, че края на титруването е достигнат. При избора на подходящ индикатор, трябва да подберете такъв, който има pK_a , най-близо до крайната точка на титруването. Областта на промяна на цвета на индикатора обикновено е ± 1 рН единици около pK_a . Теоретичната крива на титруване е полезна за илюстриране на начина, по който разтворът ще се промени по време на реалното титруване и позволява правилен избор на крайна точка или индикатор.

TITRATION THEORY

Figure 3 показва традиционна крива на титруване. Кривата се получава чрез изчертаване на стойността на рН спрямо обема на добавен ата NaOH.



2.2.3 Аргентометрични титрувания

Аргентометричните титрувания използват сребро (нитрат) като титрант и обикновено са титрувания с утаяване, тъй като много сребърни соли са неразтворими. Тези титрувания обикновено се използват за определяне на концентрацията на бромид, хлорид, цианид, йодид и сулфид. Аргентометричните титрувания могат да се извършват с индикатора на Mohr. Когато целият хлорид е реагирал, се образува червена сребърна хроматна утайка или титруването лесно може да бъде последвано от измерване със сребърен ISE (йон-селективен електрод) (или хлорид ISE за хлоридни титрувания) и с еталонен електрод.

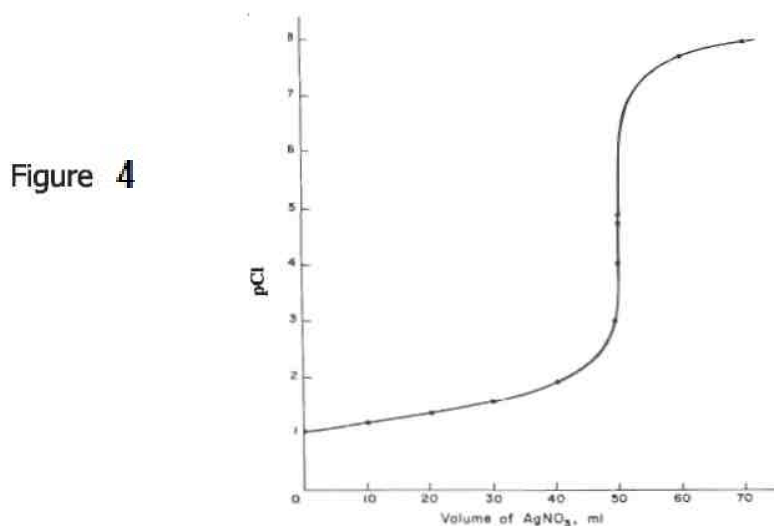


Figure 4 показва титруването на 50 mL от 0.1N NaCl with 0.1N AgNO₃. Потенциометричният сигнал е от хлорид ISE, и е изобразен като pCl (- log [Cl⁻]).

TITRATION THEORY

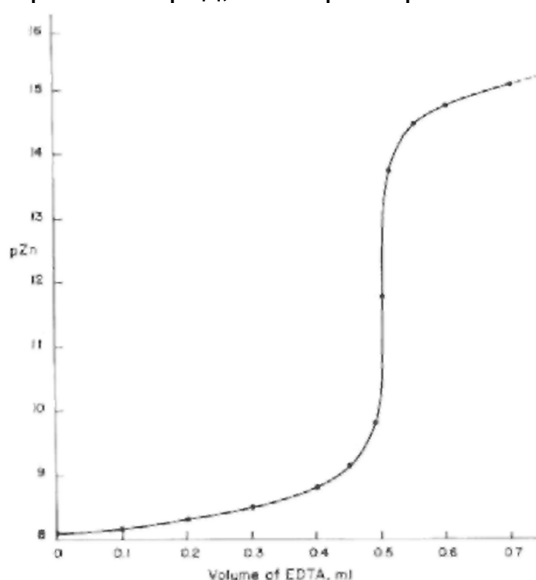
2.2.4 Комплексометрични титрувания

Сложното съединение (complex) е вид, в който централния метален йон е ковалентно свързан с една или повече групи даряващи електрони, наречени лиганди. При комплексометричното титруване, металните йони се титруват, като се използва титрант, който се свързва силно с тях. Често тези титранти съдържат EDTA или CDTA, полидентатни лиганди, които образуват много стабилно свързани съединения с металните йони. Реакцията на комплексообразуване трябва да бъде бърза, за да бъде полезна при директно титруване. Някои метални йони реагират твърде бавно с EDTA при директно титруване.

Индикаторният електрод, който реагира на металния йон, може да се използва за проследяване на прогреса на титруване. Кривата на титруване ще изглежда подобна на обичайното потенциометрично титруване. Комплексните индикатори променят цвета в крайната точка, тъй като всички метални йони са "изконсумирани" или са свързани с титранта.

Кривата на титруване ще изглежда подобна на потенциометрично титруване, когато се използва индикаторен електрод, който реагира на металния йон (вж. Figure 5).

Figure 5.



2.2.5 Йон селективни титрувания

Най-популярното йонно селективно титруване е киселинно-основното титруване. Концентрацията на водородния йон се измерва и наблюдава по време на процеса на титруване, за определяне на точката на еквивалентност. Използвайки йон селективен електрод (ISE) като индикаторен електрод, потенциометричният сигнал (в mV) се използва, за директно проследяване на концентрацията на специфичен йон (или активност). Примери за ISE титруване включват титруване на флуорид с алуминиев титрант, като се използва флуориден ISE, хлорид със сребърен нитрат, използвайки хлориден ISE, натрий с натриев ISE и т.н.. Точката на еквивалентност може да се определи чрез изчертаване на стойността в mV спрямо количеството добавен титрант.

2.2.6 Титрувания с неводни киселинно-основни разтворители

Трябва да се използват неводни разтворители, за да се титруват много слаби киселини и основи поради присъщия ефект на изравняване, който водата има върху всички киселини и основи, разтворени в нея. Голямо разнообразие от слаби киселини и основи може да се титрува, като се използват неводни разтворители. Смеси от киселини или основи често могат да бъдат индивидуално анализирани в едно последователно титруване.

TITRATION THEORY

Титруване на киселини

Слабите киселини с pK_a до около 11 могат да се титруват в неводни разтворители. Те включват карбоксилни киселини, еноли, феноли, имиди, сулфонови киселини и неорганични киселини. Вода или нисши алкохоли са подходящи за титруване на средни до силни киселини (pK_a , по-малко от 5). Титруването на по-слаба киселина със силен основен титрант изисква разтворител, по-слабо кисел от вода или етанол / метанол. Установено е, че разтворители като ацетон, ацетонитрил, т-бутил алкохол, диметилформамид, изопропанол и пиридин действат добре за киселинно-основни титрувания на силни, средни и слаби киселини / основи. Титрантите включват алкохолен калиев хидроксид и различни натриеви или калиеви алкоксиди в смес 10: 1 бензол/метанол. Най-добрите титранти са кватернерни амониумови хидроксида (като тетрабутиламониев хидроксид) поради добрата разтворимост на тетраалкиламониумовите соли на титруваните киселини. Получава се гладка крива на потенциометричното титруване (виж Figure 6).

Титруване на основи

Слаби основи с pK_b до около 11, които не се йонизират с вода, могат да бъдат титрувани в неводни разтворители. Тези основи включват алифатни и ароматни амини, основни азотни хетероцикли, алкални метални и аминови соли на киселини и много други органични основни съединения. Титруването на слаба основа със силно киселинен титрант изисква възможно най-слаб основен разтворител. Водата и алкохолите позволяват титруване на основи със средна сила, като алифатни амини ($pK_b = 4$ до 5), но не и титруване на по-слаби основи като пиридин ($pK_b = 8.8$). Ледената оцетна киселина работи добре за слаби основи и се използва широко. По-слабо основни разтворители като ацетон, ацетонитрил и нитрометан разширяват обхвата на титруваните се съединения. Крайната точка при неводни титрувания обикновено се определя потенциометрично, като се използва стъклен pH електрод, модифициран каломел или двойно преходен референтен електрод с референтен преход с нисък дебит. Добри криви на потенциометрично титруване се получават с повечето разтворители, с изключение на тези с много ниски диелектрични константи като бензол, хлороформ и други, когато високото електрическо съпротивление на разтворителя причинява нестабилни потенциали.

2.2.7 Титрувания с утаяване

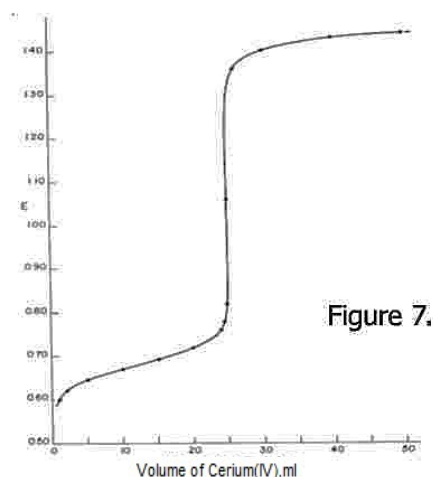
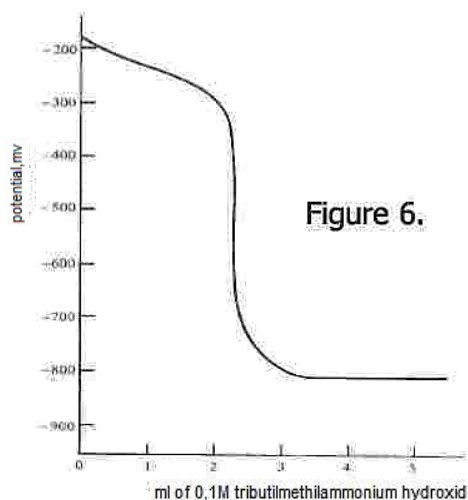
Титруването с утаяване позволява по-бърз анализ в сравнение със стария гравиметричен анализ, при който се образува утайка, филтрира се, изсушава се и се претегля, за да се анализира съединението. Обикновено сребърните халогениди, сребърен тиоцианат и няколко живачни, оловни и цинкови соли се титруват, като се използва този метод. Химичните реакции трябва да образуват неразтворима сол и да се утаяват бързо, за да бъдат анализирани по този метод. Когато реакцията не е бърза, може да се използва обратно титруване. Измерено количество с излишък от утаяващия реагент (титранта) се прибавя, за да се накара реакцията да настъпи, а след това нереагиралият титрант се титрува със стандартен разтвор на друг реагент..

2.2.8 Редокс титрувания

Има редица окислително-редукционни реакции, които могат да се използват за определяне на неизвестна концентрация чрез титруване. Ако реакцията завърши, бърза е и има аналитичен сигнал, даващ възможност да бъде проследена, може да се извърши титруване. Терминът "бързо" означава, че всяко прибавяне на титрант предизвиква завършена реакция и сензорният електрод е в състояние да открие промяната в разтвора за по-малко от една секунда.

Редоксните титрувания са потенциометрични титрувания, при които сигналът в mV от комбиниран ORP (редукционен) електрод (обикновено с платинен индикаторен електрод) се използва за проследяване на реакцията на окислител / редуктор. Потенциалът на електрода се определя от уравнението на Nernst и се контролира чрез съотношението окисдант-редуктор.

TITRATION THEORY



Визуални индикатори като Ferrion са също приложими. Окислената и редуцираната форми на индикатора ще имат различни цветове и може да се използват за определяне на крайната точка.

Различни редуцанти могат да бъдат определени като титранти окислителни като калиев перманганат, калиев хромат или йод. Обикновено използвани редуцанти, които се използват като титранти, включват натриев тиосулфат и железен амониев сулфат.

Както при киселинно-основните титрувания, потенциалът се променя драстично в точката на еквивалентност.

2.3 Титрувания съгласно последователността на титруване

2.3.1 Обратни титрувания

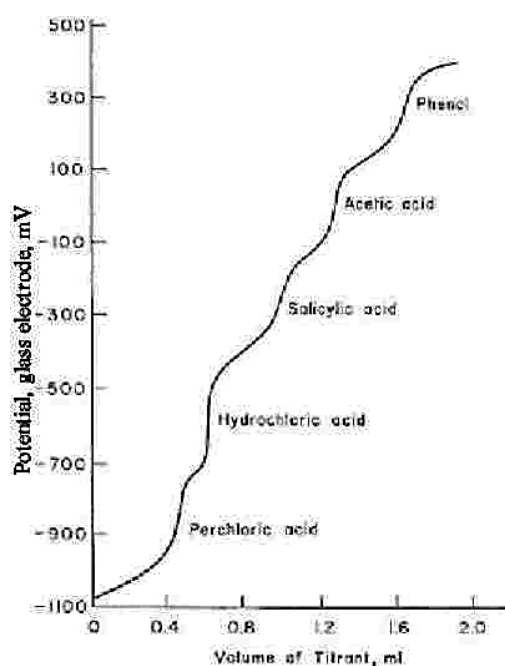
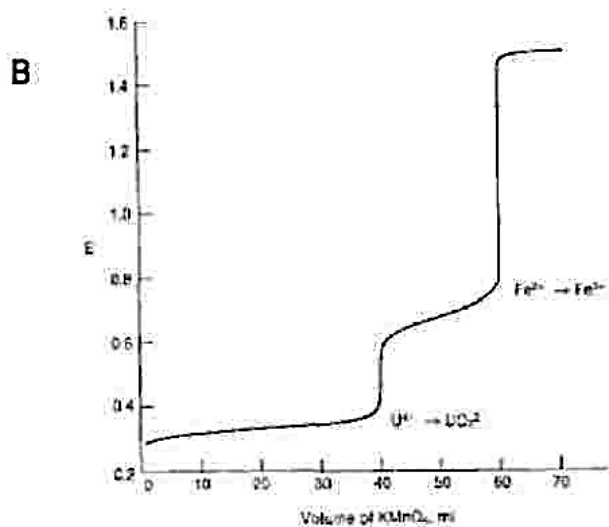
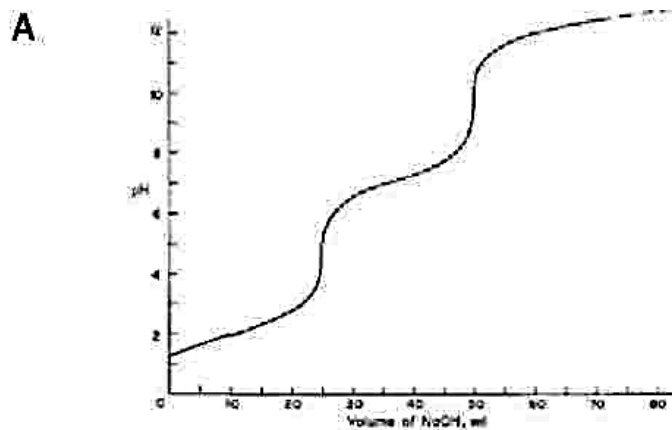
Обратно титруване обикновено се използва, когато реакцията е твърде бавна, за да бъде направена пряко по време на "директно" титруване, при което реакцията завършва в рамките на няколко секунди. При обратното титруване, към разтвора на пробата се добавя голям излишък от реагент, което помага за завършването на бавната реакция. Нереагиралият излишък от реагент след това се титрува. Разликата в общия обем на първия добавен реагент и количеството, определено при второто титруване, е количеството реагент, необходимо за завършване на първата реакция.

2.3.2 Титрувания с множество крайни точки

При определени условия някои титрувания могат да показват повече от една точка на еквивалентност и да могат да се титруват до отделните крайни точки, така че да се определи концентрацията на всеки отделен компонент. Примери за тези видове титрувания включват киселина-основа, където киселина или основа с различна сила са в смес; редокс, където всяко съединение има различен редуциращ потенциал; комплекснометрия, където отделните съединения са поотделно титруеми; и киселина-основа, като се използват полипротични киселини (pK_a на различните протони (водородни катиони) варира достатъчно, за да се отделят). Figure 8 показва три различни типа титрувания с множество крайни точки. "А" показва титруване на полипротична киселина. Различните киселинни якости на първия и втория протон могат да бъдат определени. "В" илюстрира смес от две различни метални редокс съединения, където различните редуциращи потенциали позволяват разделянето на съединенията. "С" е титруване на разтвор, съдържащ силни, слаби и много слаби киселини.

TITRATION THEORY

Figure 8.



TITRATION THEORY

3. ВЪВЕДЕНИЕ В АПАРАТИТЕ ЗА ТИТРУВАНЕ И ТИПИЧНА ПРОЦЕДУРА ЗА ТИТРУВАНЕ

3.1 Ръчно титруване

Апаратурата, необходима за ръчното титруване, включва:

- Измерителна бюрета, за точно контролирано добавяне на титрант в реакционния съд;
- Ерленмайерова или подобна колба, която улеснява постоянното смесване или разбъркване, необходими за осигуряване на хомогенност на разтвора;
- Измервателни пипети за точно прибавяне на проби и индикаторни разтвори;
- Стандартни разтвори за титруване с известна концентрация;
- Визуален или инструментален индикатор за откриване на завършването на реакцията.

Типичното ръчно титруване се състои от следните стъпки:

1. Обикновено се използва измерителна пипета, за да се добави дадено количество от пробата в колбата;
2. В колбата се добавя разтвор на индикатор или сонда на инструмент;
3. Използва се бюрета за отмерване на добавяния на титрант в колбата и за контролирано дозиране на титранта;
4. Титранта се добавя чрез бюретата, докато индикацията на метода даде знак за достигане крайната точка на реакцията;
5. Концентрацията на анализа се изчислява въз основа на концентрацията и обема на титранта, необходим за достигане на крайната точка и стехиометрията на реакцията.



TITRATION THEORY

3.2 Автоматично титруване

Автоматичните титратори са високо прецизни аналитични инструменти, които добавят титрант, следят физическата промяна, свързана с реакцията на титруване, автоматично спират в крайната точка и изчисляват концентрацията на анализа. Автоматичните титратори са най-подходящи за повтарящи се титрувания и анализи с висока точност.

Автоматичният титратор трябва да има точна система за дозиране на течност. При системи с висока точност, като титраторите HI 900, системата за подаване на течности се състои от бутална спринцовка с битрейт, задвижвана от стъпков двигател, способна точно и прецизно да доставя много малки количества титрант, клапанна система за превключване между входа и изхода за титранта и антидифузионен диспергиращ накрайник. Тези три основни компонента на подсистемата трябва да са възможно най-точни, с много малка хлабина в механизма на помпата на бюретата, минимално огъване в уплътнението на буталото, точен вътрешен диаметър на стъклената спринцовка, минимален мъртъв обем на клапана, минимално изпаряване / просмукване и химически устойчиви тръби.

Апаратурата, необходима за автоматично титруване, включва:

- Автоматичен титратор, оборудван с бюрета;
- Стъклена колба;
- Електронна система за разбъркване, или витлова или магнитна бъркалка и плот за разбъркване;
- Измерителни пипети за точно добавяне на проби;
- Стандартни разтвори на титранти със зададена концентрация;
- Електродна система, която може да се използва за определяне на крайната точка на титруването.

Типичното автоматично титруване се състои от следните стъпки:

1. Настройване на автоматичния титратор според инструкциите на производителя;
2. Обикновено се използва измерителна пипета, за да се добави определено количество от пробата в стъклената колба;
3. Потопете витлото на бъркалката или поставете бъркалката в колбата и я включете;
4. Започнете титруването, титраторът спира автоматично в крайната точка и определя концентрацията на анализа..

TITRATION THEORY

4. РЕЗУЛТАТИ ОТ ТИТРУВАНЕТО

4.1 Точност

Факторите, които са най-критични за постигането на точни резултати при титруващите системи HI 900, са концентрацията на пробата, размерът на пробата и оптимизираният набор от параметри на метода.

4.2 Повторяемост

Повторяемостта или съответствието между репликационните отчитания се изразява количествено като относително стандартно отклонение (RSD).

4.3 Източници на грешки

Едно от предимствата на измервателния анализ е отличната точност и прецизност. Източниците на грешки могат да бъдат групирани в вземане на пробите, титрант и стандарти, химични реакции, определяне на крайна точка и изчисленията.

4.3.1 Грешки при вземането на проби

- Избор на нехомогенна или не-представителна проба;
- Пробата е променена или е била замърсена по време на събирането, съхранението или прехвърлянето;
- Лоша техника при прехвърляне на пробата в бехеровата чаша или колбата;
- Грешки във везната, калибриране и редовна проверка на везната.

4.3.2 Грешки в титранта и стандартите

4.3.2.1 Грешки при подготовката

Неправилна подготовка поради:

- Лоша техника при претеглянето на солите или при пренасянето им в измерителни стъклени пособия;
- Ниска чистота на солите или водата, използвани за приготвяне на титрант и стандарти;
- Мръсна или влажна стъклария;
- Неправилно съхранение на титрант или стандарт, водещо до оводняване, изпарение или влошаване на качествата;
- Липса на често стандартизиране, за коригиране на промяната в титранта;
- Лошо промиване на тръбите титратора с титрант преди стандартизацията;
- Грешки в количествата от неточни пипети и измервателни колби, изисква се използване на изделия клас А;
- Грешки от везната при претеглянето на соли, калибрирайте и редовно проверявайте везната.

TITRATION THEORY

4.3.2.2 Грешки в дозирането

Неправилно дозиране поради:

- Мъртъв обем и протичане в клапана;
- Неточност в задвижването на двигателя и затягане / хлабина в предавката;
- Лошо уплътнение на бюрета / бутало;
- Неравномерен диаметър на стъкленото бутало на бюретата;
- Химическа несъвместимост с тръбите или образуване на мехурчета;
- Промени в плътността / температурата на титранта.
- Недостатъчен обем за покриване на електрода.

4.3.3 Грешки в химическите реакции

- Неподходящ разтворител или проба, водещи до странични реакции;
- Лошо смесване на титранта и разтворителя или пробата в съда за титруване;
- Реакцията между титрант и проба не е бърза;
- Реакцията не завършва изцяло;
- Неподходящ разтворител или проба, водещи до странични реакции.

4.3.4 Грешки при определянето на крайната точка

Повечето ръчни титрувания използват визуален индикатор, за да покажат кога е достигната крайната точка и че титруването трябва да бъде спряно. Автоматичните титратори могат да използват потенциометрични електроди за определяне на края на титруването и точката на еквивалентност. Съществуват два доминиращи метода, използвани за определяне на точката на еквивалентност - първа производна и втора производна. Точката на инфлексия на потенциометричната крива (mV спрямо. Количество) обикновено се приема, че е точката на еквивалентност. Първата производна често се използва за определяне на инфлексната точка. Максималната стойност на първата производна ($D mV$ спрямо. $D V$) съответства на теоретичната точка на еквивалентност. По време на титруването рядко се получават данни за точка точно при максимума на първата производна, максималната стойност се определя чрез интерполиране на данните за точките на първата производна. Втората производна ($D^2 mV$ спрямо. DV^2) може да се използва и за определяне на точката на еквивалентност и може да предложи предимства пред метода с първата производна. Втората производна увеличава чувствителността към точките с по-слаба инфлексия и улеснява цифрова оценка на действителната точка на еквивалентност. Стойността, при която втората производна е равна на нула, е точката на еквивалентност. Втората производна изисква по-малко точки, разположени близо до точката на еквивалентност, където данните често не се получават или не са толкова надеждни.

Грешките при определянето на крайната точка може да са резултат от:

- Неточни сигнали от сензора;
- Отклонение на сензора;
- Сензорът или уредът дават бавен отговор, нужно е поддържане на сензорите в добро състояние;
- Неподходяща настройка на титратора.

TITRATION THEORY

5. ИЗЧИСЛЕНИЯ

5.1 Уравнения, използвани в измервателни Карл Фишер титрувания

5.1.1 Изчисляване на съдържанието на вода като % маса от пробите, измерени по маса

$$C_{sample} = \frac{V_{titrant} \times Titer}{m_{sample} \times (1000 \text{ mg/g})} \times 100$$

C_{sample}	Концентрация на пробата (% w/w)
$V_{titrant}$	Обем на титранта (mL)
Titer	Titrant Titer (mg/mL) (Концентрацията на веществото, определена чрез титруване)
m_{sample}	Маса на пробата (g)

5.1.2 Изчисляване на водното съдържание като % маса от пробите, измерени по обем

$$C_{sample} = \frac{V_{titrant} \times Titer}{V_{sample} \times d_{sample} \times (1000 \text{ mg/g})} \times 100$$

C_{sample}	Концентрация на пробата (% w/w)
$V_{titrant}$	Обем на титранта (mL)
Titer	Titrant Titer (mg/mL) (Концентрацията на веществото, определена чрез титруване)
V_{sample}	Обем на пробата (mL)
d_{sample}	Плътност на пробата (g/mL)

5.1.3 Изчисляване на водното съдържание в % от обема на пробите, измерени по обем

$$C_{sample} = \frac{V_{titrant} \times Titer}{V_{sample} \times d_{water} \times (1000 \text{ mg/g})} \times 100$$

C_{sample}	Концентрация на пробата (% w/w)
$V_{titrant}$	Обем на титранта (mL)
Titer	Titrant Titer (mg/mL) (Концентрацията на веществото, определена чрез титруване)
V_{sample}	Обем на пробата (mL)
d_{water}	Плътност на водата при температурата на анализа (g/mL)

5.1.4 Изчисляване на водното съдържание като % от масата, изваждайки стойността на отклонение на фона

$$C_{sample} = \frac{(V_{titrant} \times Titer) - [Drift \times t \times (1 \text{ mg} / 1000 \mu\text{g})]}{m_{sample} \times (1000 \text{ mg/g})} \times 100$$

C_{sample}	Концентрация на пробата (% w/w)
$V_{titrant}$	Обем на титранта (mL)
Titer	Titrant Titer (mg/mL) (Концентрацията на веществото, определена чрез титруване)
Drift	Стойността на отклонение на фона ($\mu\text{g}/\text{min}$)
t	Продължителност на титруването (min)
m_{sample}	Маса на пробата (g)

TITRATION THEORY

5.1.5 Изчисляване на водното съдържание във външни разтворени проби

$$C_{sample} = \left[\frac{m_{solvent} \times (C_{solution} - C_{solvent})}{m_{sample}} + C_{solution} \right] \times 100$$

C sample	Концентрация на пробата (% w/w)
m solvent	Маса на разтворителя (g)
m sample	Маса на пробата (g)
C solution	Водно съдържание на разтворената проба (w/w)
C solvent	Водно съдържание на разтворителя (w/w)

5.1.6 Изчисляване на съдържанието на вода във външни екстракционни проби

$$C_{sample} = \frac{m_{solvent} \times (C_{supernatant} - C_{solvent})}{m_{sample} \times (1 - C_{supernatant})} \times 100$$

C sample	Концентрация на пробата (% w/w)
m solvent	Маса на разтворителя (g)
m sample	Маса на пробата (g)
C supernatant	Съдържание на вода в супернатанта (w/w)
C solvent	Водно съдържание на разтворителя (w/w)

5.1.7 Изчисляване на съдържанието на вода в газови проби

Водното съдържание на газовете обикновено се отчита в единици от ug / L или mg / L.

$$C_{sample} = \frac{V_{titrant} \times Titer}{Flow Rate \times Flow Duration}$$

C sample	Концентрация на пробата (mg/L)
V titrant	Обем на титранта (mL)
Titer	Titrant Titer (mg/mL) (концентрацията на веществото, определена чрез титруване)
Flow Rate	Дебит на пробата (L/min)
Flow Duration	Време за извличане на пробата (min)

За да се изчисли водното съдържание в %w/w трябва да бъде известна масата на въведения газ в съда за титруване. Това може да се определи чрез изчисления, като се използват законите за идеални газове или чрез измерване на масата на съда на пробата преди и след титруването.

5.1.8 Изчисляване на титър (водния еквивалент на титранта), като се използва натриев тартарат дихидрат, съдържащ 15,66% вода по маса

$$C_{titrant} = \frac{m_{sample} \times C_{tartrate}}{V_{titrant}}$$

C titrant	Titrant Titer (mg/mL) (концентрацията на веществото, определена чрез титруване)
m sample	Маса на пробата (g)
C tartrate	Водно съдържание на тартарат (156.6 mg/g)
V titrant	Обем на титранта (mL)

TITRATION THEORY

5.1.9 Изчисляване на титъра (воден еквивалент на титранта), с използване на стандарти за вода

$$C_{titrant} = \frac{m_{sample} \times C_{standard}}{V_{titrant}}$$

C titrant	Titrant Titer (mg/mL) (Концентрацията на веществото, определена чрез титруване)
m sample	Маса на пробата (g)
C standard	Съдържание на вода в стандарта (mg/g)
V titrant	Обем на титранта (mL)

5.2 Уравнения, използвани в титруването

Основните променливи, използвани при изчисляването на резултата от титруването, са обемът на пробата, концентрацията на титранта и обемът на титранта, необходим за достигане на точката на еквивалентност. До точката на еквивалентност е добавен равен брой еквиваленти на анализа и титранта.

5.2.1 Изчисляване на пробата

По маса

$$C_{sample} = \frac{V_{titrant} \times C_{titrant} \times Ratio \times FW_{analyte}}{m_{sample}} \times 100$$

C sample	Концентрация на пробата (g/100g)
V titrant	Обем на титранта (mL)
C titrant	Концентрация на титранта (eq/L)
Ratio	Коеф. на еквивалентност анализ/титрант (mol analyte/eq titrant)
FW analyte	Молекулярно тегло на анализа (Formula Weight) (g/mol)
m sample	Маса на пробата (g)

По обем

$$C_{sample} = \frac{V_{titrant} \times C_{titrant} \times Ratio \times FW_{analyte}}{V_{sample}} \times 100$$

C sample	Концентрация на пробата (g/100mL)
V titrant	Обем на титранта (mL)
C titrant	Концентрация на титранта (eq/L)
Ratio	Коеф. на еквивалентност анализ/титрант (mol analyte/eq titrant)
FW analyte	Молекулярно тегло на анализа (Formula Weight) (g/mol)
V sample	Обем на пробата (mL)

5.2.2 Стандартизиране на титранта

Стандартизацията на титранта е второто най-важно изчисление в титруванията. Основният стандарт се титрува, за да се определи концентрацията на титрувания агент. Това по същество е типично титруване, изчислено в "обратна посока", при което концентрацията на разтвора е известна, а титранта не е известен.

TITRATION THEORY

По маса

$$C_{titrant} = \frac{m_{standard} \times Ratio}{FW_{standard} \times V_{titrant}}$$

C titrant	Концентрация на титранта (N)
m standard	Маса на стандарта (g)
Ratio	Коеф. на еквивалентност титрант/стандарт(eq titrant/mol standard)
FW standard	Молекулярно тегло на стандарта(Formula Weight)(g/mol)
V titrant	Обем на титранта (L)

По обем

$$C_{titrant} = \frac{V_{standard} \times (1 L / 1000 mL) \times C_{standard}}{V_{titrant}}$$

C titrant	Концентрация на титранта (N)
V standard	Обем на стандарта (mL)
C standard	Концентрация на стандарта(eq/L)
V titrant	Обем на титранта (L)

5.2.3 Празно титруване

При празно титруване се извършва предварителна титруване, често пъти на разтворителя, използван за титруване на пробата, и се отчита обемът на титранта, необходим за достигане на крайната точка. Тази празна стойност неутрализира грешката, дължаща се на титранта, необходим за реакция със съставките на матрицата на разтвора за титруване. Базовото уравнение на титруването може да се използва при празното титруване, с единствена модификация, така че обемът на титранта, използван в празното титруване, трябва да бъде изваден от същинския обем на титранта за титруването.

$$C_{sample} = \frac{C_{titrant} \times (V_{sample} - V_{blank}) \times Ratio \times FW_{analyte}}{m_{sample}} \times 100$$

C Sample	Концентрация на пробата (g/100g)
C titrant	Концентрация на титранта (eq/L)
V sample	Обем на титрата, необходим за пробата (L)
V blank	Обемът на титрата, необходим за празната проба (L)
Ratio	Коеф. на еквивалентност аналит/титрант(mol analyte/ eq titrant)
FW analyte	Молекулярно тегло на аналита(Formula Weight)(g/mol)
m sample	Маса на пробата (g)

5.2.4 Титруване с множество крайни точки

Някои титрувания имат две или повече крайни точки, всяка от които съответства на точката на еквивалентност за конкретна реакция. Титруването в множество крайни точки е подобно на празното титруване, тъй като обемът на титранта, необходим за достигане на първата крайна точка, се изважда от титруващия обем, използван за достигане на следващата последователна крайна точка.

$$C_{sample 1} = \frac{V_{titrant 1} \times C_{titrant} \times Ratio \times FW_{analyte 1}}{m_{sample}} \times 100$$

TITRATION THEORY

$$C_{\text{sample 2}} = \frac{(V_{\text{titrant 2}} - V_{\text{titrant 1}}) \times C_{\text{titrant}} \times \text{Ratio} \times \text{FW}_{\text{analyte 2}}}{m_{\text{sample}}} \times 100$$

$$C_{\text{sample 3}} = \frac{(V_{\text{titrant 3}} - V_{\text{titrant 2}}) \times C_{\text{titrant}} \times \text{Ratio} \times \text{FW}_{\text{analyte 3}}}{m_{\text{sample}}} \times 100$$

C sample1	Концентрация на проба 1 (g/100g)
C sample2	Концентрация на проба 2 (g/100g)
C sample3	Концентрация на проба 3 (g/100g)
V titrant 1	Обем на титранта, необходим за достигане до крайна точка 1 (L)
V titrant 2	Обем на титранта, необходим за достигане до крайна точка 2 (L)
V titrant 3	Обем на титранта, необходим за достигане до крайна точка 3(L)
C titrant	Концентрация на титранта (N)
Ratio	Коеф. на еквивалентност аналит/титрант (mol analyte/eq titrant)
FW analyte 1	Молекулярно тегло на аналит 1 (Formula Weight) (g/mol)
FW analyte 2	Молекулярно тегло на аналит 2 (Formula Weight) (g/mol)
FW analyte 3	Молекулярно тегло на аналит 3 (Formula Weight) (g/mol)
m sample	Тегло на пробата (mL)

5.2.5 Обратно титруване

Уравнението, използвано при изчисления на обратно титруване, е сходно с уравнението за празно титруване. Вместо да се извади първоначалното количество титрант, необходимо за реакция с празната проба, от количеството на първия титрант се изважда количеството на втория титрант, необходим за реакция с излишъка от титрант, добавен при първото титруване. Разликата между двете количества е количеството титрант, необходим за достигане на първата точка на еквивалентност.

$$C_{\text{sample}} = \frac{(C_{\text{titrant 1}} \times V_{\text{titrant 1}} - C_{\text{titrant 2}} \times V_{\text{titrant 2}}) \times \text{Ratio} \times \text{FW}_{\text{analyte}}}{V_{\text{sample}}} \times 100$$

C sample	Концентрация на пробата (g/100mL)
C titrant 1	Концентрация на титрант 1 (N)
V titrant 1	Обем на титрант 1 (L)
C titrant 2	Концентрация на титрант 2 (N)
V titrant 2	Обем на титрант 2 (L)
Ratio	Коеф. на еквивалентност аналит/титрант (mol analyte/ eq titrant)
FW analyte	Молекулярно тегло на аналита (Formula Weight) (g/mol)
V sample	Обем на пробата (mL)

TITRATION THEORY

6 Терминологичен речник

Acid / киселина

Химическо съединение, което може да отдаде един или повече протона (водородни йони).

Acid-Base Titration / Киселинно-основно титруване

Стехиометрични неутрализиращи титрувания въз основа на реакцията, която става между тях киселина и основа.

Activity / Активност

Физическо свойство, съответстващо на концентрацията на всички йони в разтвора. Електродите реагират на активността.

Amperometric Titration / Амперометрично титруване

Титрувания, при които силата на тока между два електрода (често метален електрод и референтен електрод) се използват за наблюдение на прогреса на титруване.

Analyte / анализ

Химическо съединение, което се отмерва чрез титруване.

Argentometric Titration / Аргентометрично титруване

Титрувания, които използват сребро (нитрат) като титрант. Тези титрувания обикновено са с утаяване.

Automatic Titrator / Автоматичен титратор

Инструмент, предназначен да извършва автоматично титруване. Той ще добави съответното количество титант, ще определи крайната точка и ще изчисли резултатите.

Back Titration / Обратно титруване

Тип титруване, при което към пробата се прибавя по-голямо количество титрант за осигуряване завършването на бавна реакция. След това излишният реагент се титрува "обратно" с втори титрант.

Base / основа

Химическо съединение, което може да приеме един или повече протони (водородни йони).

Biamperometric Indication / Биамперометрична индикация

Използва електроди с двоен платинен щифт за измерване на силата на тока в титрувания разтвор.

Bivoltametric Indication/ Биволтметрична индикация

Използва електрод с двоен платинен щифт за измерване на напрежението, необходимо за поддържане на постоянна сила на тока в титрувания разтвор, докато се прилага постоянно напрежение на платинените елементи на електрода.

Burette / бюрета

Градуирано цилиндрично посobie от лабораторно стъкло, което се използва за прецизно количествено дозиране на разтвор.

Complex Ion / Комплексен йон

Съединение, в което централния метален йон е ковалентно свързан с една или повече групи отдаващи електрони, наречени лиганди.

Complexometric Titrations / Комплексометрични титрувания

Металните йони се титруват, като се използва титрант, който се свързва силно с тях. Титрантите често съдържат етилендиаминтетраоцетна киселина (EDTA) или циклохексилениднитрилтетраоцетна киселина (CDTA).

TITRATION THEORY

End point / Крайна точка

Точката, в която титруването е спряно заради физическа промяна в разтвора, показваща завършено титруване. Крайната точка на титруването обикновено съвпадат с точката на еквивалентност. Може да се използва и крайна точка с фиксирана стойност (pH или mV). Титруването ще спре в желаната точка, независимо дали титрирането е завършило.

Equivalence point / Точка на еквивалентност

Точката, в която количеството титрант е стехиометрично равно на количеството на анализа.

Formal / формален

Теоретичният брой еквиваленти на литър от разтвора. Използва се в разтвори, където точната концентрация на дадено съединение може да бъде засегната от присъствието на другите йони, следователно установената концентрация няма да е напълно точна.

Gravimetric Analysis / Гравиметричен анализ

Количествено определяне на анализираното вещество въз основа на масата на твърдото вещество.

Indicator Electrode / Индикаторен Електрод

Електрод, който реагира на съединението, представляващо интерес. Потенциалът на електрода е пропорционален на концентрацията или активността на този йон в измервания разтвор.

Indicators / Индикатори

Химическите индикатори обикновено са органични багрила, които се променят при различни физически условия, предизвикващи промяна в цвета, която може да бъде видяна от лаборант химик. Обикновено се използва при ръчно титруване. Химическите индикатори са заменени с електрометрични, които се използват в автоматичните титратори.

Inflection Point / Инфлексна точка

Точката от кривата на титруване, в която втората производна сменя знакът си.

Ion Selective Electrode (ISE) / Йон селективен електрод

Електрод, който реагира на специфичен йон, потенциала на електрода е пропорционален на концентрацията или активността на този йон в измервания разтвора.

Karl Fischer Titration / Карл Фишер титруване

Титруване, което използва специфична химическа реакция за определяне на съдържанието на вода.

Manual Titration / Ръчно титруване

Титруване извършвано ръчно, при което анализаторът трябва да добави съответното количество титрант, да определи крайната точка и да изчисли резултатите.

Molar / моларен

Концентрацията на разтвореното вещество в разтвор.

Mole (mol) / Мол

Количество от химическо съединение. Молекулното тегло на веществото в грамове е равно на масата на един мол от веществото. Един мол е равен на $6,022 \times 10^{23}$ атоми или молекули.

Monochromator / монохроматор

Устройство, което позволява само тесен диапазон от дължини на вълните да преминат през него, чрез разделяне на светлината по дължина на вълната.

Multiple End Point Titration / Титруване с множество крайни точки

Титруване, което предизвиква реакция с няколко съединения последователно в разтвора, като използва един и същи титрант. Концентрацията на всеки анализ може да бъде определена от съответните крайни точки.

Nernst Equation / Уравнение на Нернст

Основното уравнение свързва напрежението в камерата с концентрацията на разтвора.

TITRATION THEORY

Neutralization / неутрализация

Химична реакция, при която киселина и основа реагират, за да образуват неутрална сол и вода.

Non-aqueous / Не-воден

Разтвор, който не съдържа вода.

Non-aqueous Titration / Неводно титруване

Титруване, което се извършва в неводни разтвори. Обикновено се използва за титруване на много слаби киселини и основи, за елиминиране на изравняващият ефект, който водата има върху всички киселини и основи разтворен в нея.

Normal / нормална

Концентрацията на разтвор, който отчита всяка стехиометрична разлика между различните съединения в разтвора.

Oxidation/ Reduction Potential (ORP) / Окислителен / редукиционен потенциал

Напрежение, генерирано в разтвор, което е резултат от съотношението на окислението към редуцирането на съединението. Обикновено се измерва потенциометрично с ORP сензор.

Окислител

Съединение, който приема електрони при редокс реакция.

Pipette / пипета

Точен инструмент, който се използва за осигуряване на прецизни количества течности.

Polyprotic Acid / Полипротна киселина

Киселини, които са способни да отдават повече от един протон на киселинна молекула.

Potentiometric Titration / Потенциометрично титруване

Титруване, при което крайната точка се определя чрез наблюдение на напрежението в разтвор чрез използване на електрод.

Precipitation Titration / Титруване с утаяване

Титруване, при което анализът реагира с титранта, за да образува неразтворимо съединение.

Крайната точка обикновено се открива с ISE, чувствителен към анализа или титранта.

Reagent / реагент

Добавеното химично вещество при титруване, което причинява дадена реакция.

Reduction-Oxidation Reaction (redox) / Редукция-окисление

Химична реакция, при която атомите, участващи в реакцията претърпяват промяна на окислителните им числа. Редукцията е натрупване на електрони, което намалява окислителното число. Окисляването е загубата на електрони, което увеличава окислителното число.

Reductants / редуктори

Отдаващият електрони в редукиционна реакция.

Reference Electrode / Референтен електрод

Електрод, който осигурява постоянен потенциал. Използва се в комбинация с "индикаторен" електрод, позволяващ потенциала на "индикатора" да бъде измерен.

Relative Standard Deviation (RSD) / Относително стандартно отклонение

Мярка за размера на относителното отклонение в даден набор от данни.

Изчислява се чрез деление на стандартното отклонение на средното:

$$RSD = (\text{Standard Deviation of } X) * 100 / (\text{Mean of } X).$$

Repeatability / Повторяемост

Отклоненията в резултатите от измерванията на пробата, взети от едно и също лице или инструмент при едни и същи условия.

TITRATION THEORY

Spectrophotometric Titration / Спектрофотометрично титруване

Титруване, при което крайната точка се отбелязва с промяна в цвета и / или в наситеността на цвета.

Stoichiometry / Стехиометрия

Количественото съотношение на реагентите и продуктите в химическата реакция.

Titrant / титрант

Добавеното химично вещество при титруване, което причинява дадена реакция.

Titration / Титруване

Количествено измервателна процедура, използвана в аналитичната химия за определяне концентрацията на аналит в разтвор. Концентрацията на аналита се определя чрез бавно добавяне на титрант в разтвора. При добавянето на титрант настъпва химична реакция между титранта и аналита.

Titration Curve / Криви на титруването

Графика, съдържаща физическите данни, получени от титруването. Данните, представени на графиката често показват съотношението на независима променлива (обем на титранта) спрямо зависима променлива (рН на разтвора).

От кривата на титруването може да се определи точката на еквивалентност или крайната точка.