

1. Analiza miareczkowa – pojęcia ogólne.

Analiza miareczkowa (analiza objętościowa) polega na oznaczaniu substancji badanej w roztworze za pomocą dodawania małych porcji roztworu odczynnika (titranta) o dokładnie znanym stężeniu (mianie). Obliczenia zawartości oznaczanej substancji dokonuje się na podstawie zmierzonej objętości roztworu miareczkującego w oparciu o równanie reakcji.

Podstawowe pojęcia używane w analizie miareczkowej:

Miano roztworu - jest to liczba gramów substancji rozpuszczonej, znajdująca się w 1 ml roztworu lub liczba gramów substancji oznaczanej reagująca z 1 ml danego roztworu mianowanego. Jednostka miana to g/ml.

Roztwór mianowany - roztwór o dokładnie znanym stężeniu.

Titrant - roztwór miareczkujący o dokładnie znanym stężeniu.

Punkt równoważnikowy (PR, punkt nasycenia równoważnikowego) – punkt miareczkowania, w którym została doprowadzona taka ilość titranta, która jest równoważna chemicznie ilości substancji oznaczanej.

Punkt końcowy miareczkowania (PK) - punkt, w którym za pomocą metod instrumentalnych lub zmiany barwy wskaźnika można zaobserwować punkt równoważnikowy (koniec miareczkowania). Punkt końcowy powinien pokrywać się z punktem równoważnikowym.

Błąd miareczkowania - różnica między punktem końcowym a punktem równoważnikowym. Powinno się tak dobrać wskaźnik lub metodę instrumentalną, by błąd miareczkowania był nie większy niż 0,05-0,1 %. W przypadku, gdy PK znajduje się za PR, otrzymujemy za duże wyniki (błąd dodatni), w przeciwnym przypadku wyniki są za małe (błąd ujemny).

Indykator – wskaźnik.

Krzywa miareczkowania – graficzny sposób przedstawienia przebiegu procesu miareczkowania. W układzie współrzędnych na osi odciętych przedstawia się objętość titranta (ml) lub % zmiareczkowania, natomiast na osi rzędnych wartości liczbowe parametru odpowiadającego stężeniu substancji oznaczanej.

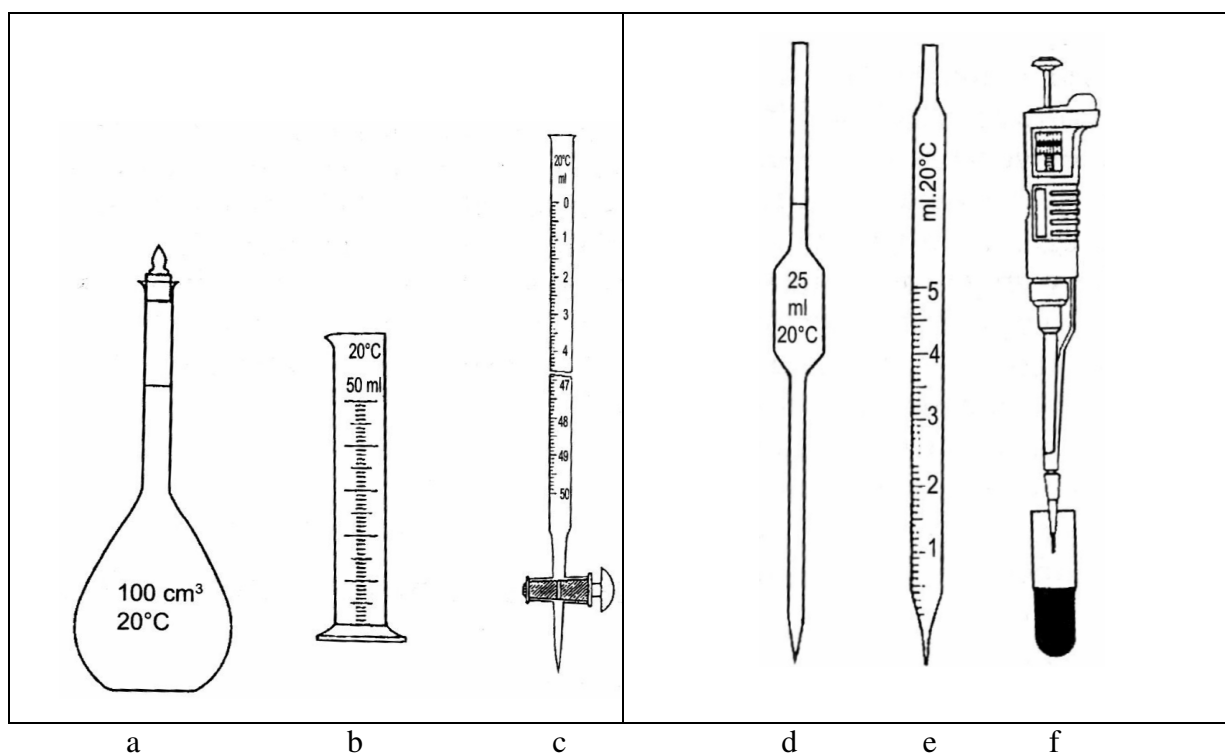
Procent zmiareczkowania – jest to stosunek ilości substancji miareczkowanej, która przereagowała z titrantem do całkowitej początkowej ilości tej substancji, wyrażony w %.

Skok miareczkowania – gwałtowna zmiana w pobliżu punktu równoważnikowego, spowodowana dodaniem jednej kropli roztworu miareczkującego.

Podczas procesu miareczkowania powinny zostać spełnione cztery podstawowe warunki:

- o po dodaniu każdej porcji odczynnika reakcja powinna przebiegać z dużą szybkością;
- o reakcja powinna przebiegać stechiometrycznie, zgodnie z równaniem reakcji;
- o poza substancją oznaczaną, żadna inna znajdująca się w roztworze nie powinna reagować z odczynnikiem miareczkującym;
- o należy dobrać odpowiedni wskaźnik lub metodę instrumentalną, by koniec miareczkowania był wyraźnie widoczny.

Podstawową jednostką miary i objętości jest liter = 1 l. Podczas analizy miareczkowej objętości roztworów wyraża się częściej w mililitrach ($1 \text{ ml} = 10^{-3} \text{ l}$) lub mikrolitrach ($1 \text{ ml} = 10^{-6} \text{ l}$). W celu dokładnego zmierzenia objętości cieczy używa się szklanych naczyń miarowych.



Rys. 1. Podstawowe naczynia miarowe stosowane w analizie miareczkowej: a) kolba, b) cylinder, c) biureta, d) pipeta pełna jednomiarowa, e) pipeta miarowa z podziałką, f) pipeta automatyczna (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Pojemność naczyń miarowych mierzy się w temperaturze wzorcowej 20 °C (zmiana temperatury związana jest z rozszerzalnością szkła). W związku z powyższym szkła miarowego nie wolno suszyć w temperaturze wyższej niż 20 °C.

Bardzo istotną czynnością jest wyznaczenie współmierności kolby z pipetą. Współmierność danej kolby (w tym doświadczeniu o pojemności 250 ml) do pipety (o poj. 20 ml), tj. dokładny stosunek objętości kolby do pipety, wyznacza się metodą wagową. W tym

celu suche, zamknięte naczynko wagowe o odpowiedniej wielkości waży się na wadze analitycznej, następnie do naczynka odmierza się pipetą wodę destylowaną, która stała w pokoju dłużej czas i waży szczelnie zamknięte naczynko z wodą. Odmierzanie wody pipetą należy przeprowadzić następująco: trzymając górny koniec pipety dużym i średnim palcem, napełnić pipetę wodą za pomocą ust lub gruszki do około 1/5 jej pojemności. Następnie zamknąć jej górny otwór palcem wskazującym i zmieniając położenie pipety na poziome, opłukać dokładnie całą jej wewnętrzną powierzchnię wodą, którą następnie należy wylać. Czynność tę powtórzyć 2-3-krotnie. Następnie napełnić pipetę nieco powyżej kreski i szybko zamknąć palcem wskazującym. Pipetę wyjąć z wody, osuszyć z zewnątrz kawałkiem bibuły. Trzymając pipetę pionowo, lekko odchylając palec wskazujący, nadmiar wody spuścić kroplami z pipety aż do chwili, gdy dolny menisk wody zatrzyma się na kresce. Przy ustalaniu położenia dolnego menisku na kresce pipety należy „ustawić” oko na wysokości kreski. Następnie, dotykając końcem pipety suchej ścianki naczynia, z którego pobierało się wodę, usunąć pozostałą kroplę lub jej część. Pipetę przenieść nad naczynko wagowe i trzymając ją lekko pochyloną, dotknąć do ścianki naczynka poprzez odchylenie palca wskazującego, spowodować swobodny wypływ wody. Gdy woda wypłynie, utrzymać pipetę w tej samej pozycji przez 15 s (dotykając ścianki naczynia). Następnie wyjąć pipetę. W zwężeniu na końcu pipety pozostaje kropla, której nie wolno wytrząsać i wydmuchiwać z pipety, jak również dotykać końcem pipety wody w naczynku wagowym.

Na wadze technicznej zważyć suchą kolbę miarową. Następnie kolbę napełnić wodą destylowaną i zważyć na wadze technicznej.

Stosunek masy wody w kolbie i pipecie wyznacza współmierność kolby z pipetą.

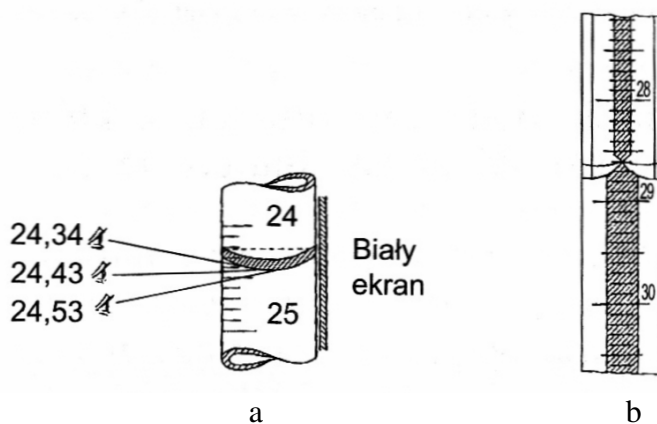
Pomiar współmierności należy powtórzyć 3 razy. Wyniki oznaczenia masy wody z pipety nie powinny się różnić między sobą więcej niż o 0,01 g, a wyniki oznaczenia masy wody z kolby miarowej nie powinny różnić się o więcej niż o 0,1 g.

Współmierność kolby z pipetą można wykonać także w inny sposób. W tym celu czystą i suchą kolbę miarową, o pojemności np. 100 ml, należy napełnić, używając pipety (np. o poj. 25 ml). Sposób postępowania przy nabieraniu cieczy jest analogiczny z opisanym dla poprzedniej metody. Po napełnieniu pipety, trzymając ją cały czas pionowo, przenosi się następnie do przygotowanej wcześniej kolby miarowej i dotykając końcem do wewnętrznej ścianki, podnosi się palec wskazujący, by odetkać pipetę i umożliwić wypływ cieczy. Po napełnieniu kolby należy zaznaczyć na szyjce poziom dolnego menisku. Suszenie i napełnianie kolby trzeba powtórzyć co najmniej trzykrotnie.

Prawidłowo wyznaczona współmierność ma istotny wpływ na prawidłowy wynik analizy.

Przed przystąpieniem do miareczkowania należy dokładnie umyć i wysuszyć szkło, które będzie używane czyli: biuretę, kolby stożkowe i pipety (woda musi równomiernie spływać po ich powierzchni, nie zostawiając żadnych kropeł). Następnie trzeba za pomocą łap umocować biuretę w pozycji pionowej w statywie. Kolejnym krokiem jest sprawdzenie szczelności kranu. Gdy jest to konieczne, należy go posmarować niewielką ilością smaru do biuret (nie stosować w przypadku kranów teflonowych). Przed napełnieniem, biureta musi zostać najpierw przepłukana kilkakrotnie roztworem mianowanym. Podczas napełniania należy pamiętać, by wlać roztwór mianowany powyżej kreski, by móc przez szybkie otwarcie kurka wypchnąć powietrze z kurka i rurki znajdującej się poniżej. Należy doprowadzić poziom roztworu w biurecie do kreski zerowej i przy użyciu bibuły usunąć ewentualne krople roztworu z końca biurety.

Objętość cieczy użytą podczas miareczkowania wyznacza się na podstawie różnicy początkowego i końcowego poziomu cieczy w biurecie. Dla ułatwienia odczytu można za biuretą umieścić białą kartkę papieru. W większości przypadków odczytuje się położenie najniższej części menisku. W przypadku, gdy nie jest to możliwe (miareczkowanie KMnO_4 , I_2) odczytuje się menisk górny. Bardzo ważne jest, by podczas odczytywania nasze oko było dokładnie na poziomie menisku (Rys. 2).



Rys. 2. Odczytywanie poziomu cieczy w biurecie: a) odczyt przy różnym położeniu oka; tylko wynik 24,43 jest prawidłowy, pozostałe są nieprawidłowe (błąd paralaksy); b) biureta Schellbacha – ma wzdłuż tylnej ścianki niebieski papierek na białym tle (pod. red. R. Kocjana, „Chemia analityczna”, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, W-wa 2000)

Podczas miareczkowania, palcami lewej ręki otwiera się kurek biurety, a prawą miesza się roztwór miareczkowany (można użyć mieszadła magnetycznego). Wraz ze zbliżaniem się do punktu końcowego powinno się zmniejszać tempo spuszczenia roztworu z biurety (pod koniec spuszcza się po kropli). Należy przez cały czas obserwować kolbę z roztworem, a nie biuretę.

Błędy mogące się pojawić podczas wykonywania analizy miareczkowej dzieli się na metodyczne oraz operacyjne. Do pierwszej grupy, czyli błędów metodycznych zaliczyć

możemy błąd miareczkowania związany z doбором wskaźnika (błąd ujemny i dodatni). Błędy operacyjne w większości przypadków są spowodowane przez niedokładną pracę osoby wykonującej analizę (niedostateczne wymieszanie roztworów, niedokładne wyznaczenie współmierności kolby z pipetą, niedokładne odczyty objętości roztworu, za szybkie miareczkowanie, niedbale umyte szkło).

2. Podział metod miareczkowania

2.1. Podział według typu reakcji zachodzącej pomiędzy substancją oznaczaną a titrantem

- **Alkacymetria** – opiera się o reakcje kwas-zasada. Wyróżnia się dwa działy:
 - **Alkalimetria** – miareczkowanie wykonuje się mianowanym roztworem zasady;
 - **Acydymetria** – do miareczkowania używa się mianowanego roztworu kwasu.
- **Redoksymetria** – podstawą oznaczeń wykonywanych tą metodą są reakcje utleniania i redukcji. Obejmuje dwa działy:
 - **Oksydymetria** – do miareczkowania wykorzystuje się roztwory utleniaczy. W zależności od związku użytego jako titranta wyróżnić możemy kilka metod:
 - **manganometria** - utleniacz KMnO_4
 - **cerometria** - utleniacz $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$
 - **chromianometria** - utleniacz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lub K_2CrO_4
 - **bromianometria** - utleniacz KBrO_3
 - **Reduktometria** – miareczkowanie wykonuje się mianowanym roztworem reduktora. W tym przypadku również od nazwy roztworu mianowanego powstały nazwy poszczególnych metod zaliczanych do reduktometrii:
 - **ferrometria** - reduktor FeSO_4
 - **tytanometria** - reduktor TiCl_3
 - **askorbinometria** – kwas askorbinowy (witamina C).
 - **h) Jodometria** jest metodą miareczkową znajdującą się na pograniczu oksydymetrii (miareczkowanie roztworem jodu lub KIO_3) i reduktometrii (miareczkowanie wydzielonego jodu roztworem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- **Metoda wytrąceniowa** – polega na reakcjach tworzenia się trudno rozpuszczalnych osadów.
 - **argentometria** - AgNO_3
 - **merkurometria** - $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$
- **Kompleksometria** – polega na tworzeniu rozpuszczalnych i trwałych (słabo zdysocjowanych)

związków kompleksowych. Do kompleksometrii należą:

- **Kompleksonometria** – jako titrantów używa się roztworów kompleksonów tworzących z metalem kompleksy chelatowe.
- **Miareczkowanie kompleksometryczne** – w jego wyniku powstają proste związki kompleksowe a nie kompleksy chelatowe.

2.2. Podział w zależności od sposobu prowadzenia oznaczenia miareczkowego

- **Miareczkowanie bezpośrednie** – polega na wykorzystaniu do miareczkowania tylko jednego roztworu titranta, który bezpośrednio reaguje z substancją oznaczaną.
- **Miareczkowanie pośrednie** – podczas miareczkowania oznaczana substancja nie reaguje w sposób bezpośredni z roztworem miareczkującym a np. z inną substancją, którą się miareczkuje. Metodę tę możemy podzielić na:
 - **miareczkowanie odwrotne** – wymaga przygotowania dwóch roztworów mianowanych. Najpierw dodajemy w nadmiarze roztwór substancji reagującej z substancją oznaczaną, a w dalszej kolejności nadmiar miareczkuje się drugim roztworem mianowanym.
 - **miareczkowanie podstawieniowe (substytucyjne)** – nie miareczkuje się oznaczanego składnika, ale jego podstawnik, który może być produktem reakcji oznaczanego składnika z odpowiednim odczynnikiem.

2.3. Podział według sposobu wyznaczania punktu końcowego

- **Metody wizualne** - wyraźnie zauważalna zmiana barwy roztworu w wyniku zmiany barwy wskaźnika, utworzenia barwnego produktu przez nadmiar titrantu, bądź pojawienia się nadmiaru barwnego titranta.
- **Metody instrumentalne** – polegają na pomiarze zmian właściwości fizycznych lub fizykochemicznych roztworu (np. miareczkowanie potencjometryczne, konduktometryczne, spektrofotometryczne).

3. Opis metod miareczkowania

3.1. Miareczkowanie alkacymetryczne

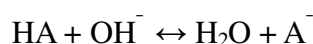
Podstawą alkacymetrii są reakcje kwas-zasada. Podczas miareczkowania następuje ciągła zmiana stężenia jonów hydroniowych $[H_3O^+]$ czyli pH roztworu.

Punkt końcowy możemy wyznaczać zarówno wizualnie (zmiana barwy wywołana obecnością wskaźnika) jak i metodami instrumentalnymi (np. potencjometrycznie lub konduktometrycznie). Możliwych jest kilka przypadków miareczkowania alkalimetrycznego (kwas oznaczamy mianowanym roztworem zasady):

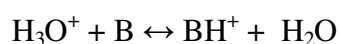
- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą



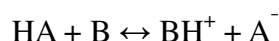
- miareczkowanie słabego kwasu (w tym kwasów wieloprotonowych) mocną zasadą



- miareczkowanie mocnego kwasu słabą zasadą



- miareczkowanie słabego kwasu słabą zasadą



Podobnie jest w przypadku miareczkowania acydymetrycznego (zasadę oznaczamy mianowanym roztworem kwasu):

- miareczkowanie mocnej zasady mocnym kwasem
- miareczkowanie słabej zasady (w tym zasad wielowodorotlenkowych) mocnym kwasem
- miareczkowanie mocnej zasady słabym kwasem
- miareczkowanie słabej zasady słabym kwasem.

Najistotniejsze są miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą, mocnej zasady mocnym kwasem, słabego kwasu mocną zasadą i słabej zasady mocnym kwasem.

3.1.1. Miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą

Jednym z najprostszych przykładów jest miareczkowanie 0,1 mol/l roztworu HCl (100 ml) za pomocą 0,1 mol/l roztworu NaOH.



W punkcie „0” miareczkowania mamy tylko roztwór kwasu solnego, który jest całkowicie zdysocjowany (mocny kwas).