

Analiza miareczkowa

W chemicznej analizie ilościowej wyróżniamy następujące metody:

- klasyczne
- instrumentalne

Do metod klasycznych zalicza się metody.

- wagowe
- objętościowe

Metody objętościowe dzielą się na:

- miareczkowe (umożliwiające oznaczenie składnika przez pomiar objętości mianowanego roztworu, który został zużyty do reakcji)
- gazometryczne (umożliwiające oznaczenie składnika przez pomiar objętości wydzielonego lub pochłoniętego gazu w danej reakcji).

Analiza miareczkowa jest to metoda ilościowego oznaczenia substancji. Polega na tym, że do roztworu zawierającego oznaczaną substancję wprowadza się niewielkimi porcjami „miareczkami” równoważnej chemicznie ilość odczynnika w postaci roztworu mianowanego.

Roztwór mianowany zwany titrantem to roztwór o dokładnie znanym stężeniu lub mianie.

Miano określa liczbę gramów danej substancji zawartej w 1 cm³ roztworu lub też liczbę gramów substancji oznaczanej odpowiadającej 1cm³ tego roztworu.

Stężenie roztworów mianowanych jest wyrażane ich molowością. Roztwór jedno molowy to roztwór, który w 1 dm³ zawiera 1 mol danej substancji.

Ważnymi zaletami metod miareczkowych są duża szybkość oznaczeń, możliwość wielokrotnego powtarzania i zastosowania w wielu typach reakcji. Tym sposobem zwiększamy dokładność wyników. W celu rozpoznania momentu w którym cały oznaczany składnik całkowicie przereagował z roztworem mianowanym nazywa się **punktem równoważnikowym**. W celu jego rozpoznania do roztworu wprowadza się wskaźnik zmieniający barwę w chwili zakończenia reakcji między roztworem miareczkowanym a titrantem. Identyfikację punktu równoważnikowego można przeprowadzić:

- metodami optycznymi (wizualna, kolorymetria, nefelometria)
- instrumentalnymi np. mierząc zmiany potencjału elektrody (miareczkowanie potencjometryczne) lub przewodności roztworu (miareczkowanie konduktometryczne).



Moment w którym wskaźnik zmienia barwę nazywa się punktem końcowym miareczkowania i powinien pokrywać się z punktem równoważnikowym PR w praktyce nie pokrywają się one różnica między nimi nazywa się błędem miareczkowania. Obrazem zmian zachodzących podczas miareczkowania jest tak zwana krzywa miareczkowania. Stanowi ona wykres, w którym na osi odciętych nanosi się objętość zużytego roztworu mianowanego na osi rzędnych wartości liczbowe parametru związanego (oznaczane jony, potencjał Oks-red). Krzywa miareczkowania może być wyliczona teoretycznie na podstawie równania reakcji lub też wyznaczona doświadczalnie. W pobliżu punktu równoważnikowego krzywa ta powinna wykazywać wyraźną zmianę np. ostre załamanie, punkt przegięcia.

Metody miareczkowe według sposobu miareczkowania dzielimy na:

- **bezpośrednie** - oznaczana substancja reaguje z titrantem szybko i stechiometrycznie,
- **pośrednie** - polega ono na dobraniu takiej substancji trzeciej, która reaguje stechiometrycznie i ilościowo z oznaczanym składnikiem tworząc nowy związek, reagujący następnie stechiometrycznie i szybko z titrantem,
- **odwrotne** - do roztworu miareczkowanego dodaje się określoną ilość titranta w nadmiarze. Gdy reakcja skończy się, nadmiar titranta odmiareczkuje się odpowiednim pomocniczym roztworem mianowanym.

Wszystkie metody miareczkowe wg. typów reakcji dzielą się na:

- **alkacymetrię** - opierającą się na reakcjach kwas - zasada i obejmują metody oznaczania zasad przy użyciu mianowanych roztworów kwasów (**acydymetria**) i oznaczanie kwasów przy użyciu mianowanych roztworów zasad (**alkalimetria**),
- **precypitometrię** - wykorzystującą reakcje, w których jony łącząc się dają związek trudno rozpuszczalny (**argentometria**),
- **redoksymetrię** - wykorzystującą reakcje oks - red przy czym metody oparte na miareczkowaniu roztworami utleniaczy noszą nazwę **oksydymetrii** (manganometria), zaś roztworami reduktorów **reduktometrii** (jodometria),
- **kompleksometrię** - opartą na tworzeniu między roztworem substancji oznaczanej a roztworem mianowanym łatwo rozpuszczalnych związków kompleksowych (kompleksonometria).



Alkacymetria

Skupia metody oparte na reakcjach kwas - zasada, nazywane są one także metodami zubożenia. Oprócz kwasów i zasad metodami alkacymetrycznymi można również oznaczać sole słabych kwasów i mocnych zasad i sole mocnych kwasów i słabych zasad. Ponieważ wg. teorii Brönsted'a ich aniony są zasadami (lub odpowiednio kationy są kwasami). W większości oznaczeń alkacymetrycznych w punkcie równoważnikowym nie ma odczynu obojętnego).

Głównymi typami oznaczeń alkacymetrycznych są:

- miareczkowanie mocnego kwasu mocną zasadą - w punkcie równoważnikowym oraz po jego przekroczeniu pH gwałtownie się zmienia w zakresie 3-10 dlatego w tym typie oznaczeń można użyć dowolnego wskaźnika od żółci metylenowej (2,9-4,0) do tymoftaleiny (9,3-10),
- miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą - powstaje sól, która ulegając hydrolizie nadaje roztworowi charakter alkaliczny. Odpowiednim wskaźnikiem w tym typie oznaczeń będzie fenoloftaleina zmieniająca swoją barwę przy $\text{pH} > 7$,
- miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem - w punkcie równoważnikowym odczyn roztworu będzie kwaśny. Należy wybrać wskaźnik, który zmienia swoją barwę przy $\text{pH} < 7$ np. oranż metylowy lub czerwień metylowa.

Manganometria

Obejmuje oznaczanie reduktorów za pomocą mianowanego roztworu KMnO_4 .

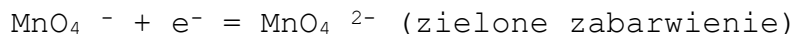
Nadmanganian potasu odznacza się bardzo wysokim potencjałem utleniającym i dlatego należy do utleniaczy najczęściej stosowanych w praktyce. Roztwory jego mają tak silne zabarwienie że odpada konieczność stosowania wskaźników. Przebieg redukcji KMnO_4 zależy od odczynu środowiska. Najsilniejsze właściwości utleniające wykazuje w roztworze kwaśnym redukując się do soli manganowych



W środowisku obojętnym lub słabo kwaśnym, oraz w roztworze zasadowym zachodzi redukcja manganu z KMnO_4 do MnO_2 (brunatne zabarwienie)

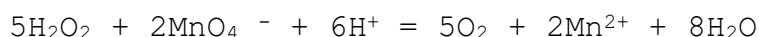


Natomiast w środowisku silnie zasadowym zachodzi redukcja do manganianu. W tym środowisku KMnO_4 wykazuje najsłabsze właściwości utleniające.



Przykładem oznaczeń manganometrycznych może być oznaczanie nadtlenu wodoru.

H_2O_2 zachowuje się wobec KMnO_4 jak reduktor. W kwaśnym środowisku redukuje on KMnO_4 do Mn^{2+} , przy czym uwalnia się tlen. Po utlenieniu całości nadtlenu wodoru nadmiar KMnO_4 zabarwia miareczkowany roztwór na różowo (punkt równoważnikowy)



Jodometria

To dział analizy redoksymetrii obejmujący oznaczenia, których występuje jod.

Rozróżnia się 2 typy oznaczeń jodometrycznych w zależności od tego, czy układ $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$ występuje w nich jako utleniacz czy reduktor.

W pierwszym typie oznaczeń jodometrycznych stosuje się miareczkowanie mianowanym roztworem jodu. Tym sposobem możemy oznaczyć reduktory, tj. substancje, których potencjał Oks-red jest niższy od potencjału Oks-red $\text{I}_2/2\text{I}^-$. Substancjami tymi są: SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , As_2O_3 , S_4^{2+} .

Drugi typ, to oznaczanie utleniaczy (substancji wykazujących wyższy potencjał oks-red niż układ $\text{I}_2/2\text{I}^-$). W tym przypadku oznaczana substancja utlenia równoważną ilość jodków do dowolnego jodu, który odmiareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Sposobem tym oznaczają się: Cl_2 , H_2O_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} , MnO_4^- .

Wskaźnikiem stosowanym w obu typach oznaczeń jodometrycznych jest kleik skrobiowy, który z jodem daje addycyjny związek o bardzo intensywnym szafirowym zabarwieniu. Oznaczenia jodometryczne należą do najdokładniejszych oznaczeń miareczkowych, dzięki znacznej czułości tych reakcji.

Kompleksometria

Podstawą tej analizy miareczkowej jest reakcja tworzenia się trwałego trudno dysocjującego, rozpuszczalnego kompleksu.

Najważniejszym działem jest kompleksometria, skupiająca metody oparte na stosowaniu tzw. kompleksonów. Największe znaczenie praktyczne wśród kompleksonów ma kwas etylenodiaminoczterooctowy oznaczany skrótem EDTA. Inne nazwy tego związku to: Komplekson II, chelaton 2, kwas wersenowy.

Z bardzo licznymi kationami dwu-, trój-, czterowartościowymi EDTA tworzy bardzo trwałe, łatwo rozpuszczalne w wodzie

połączenia chelatowe. Ważną cechą tych związków jest to, że jedna cząsteczka kompleksonu wiąże zawsze tylko jeden kation metalu, niezależnie od jego wartościowości.

Kompleksy kationów z EDTA różnią się trwałością. Największą trwałość wykazują kompleksy kationów czterowartościowych, a najmniejszą kationy jednowartościowe.

Wskaźnikami stosowanymi w kompleksometrii są: metalowskaźniki i wskaźniki oks-red. Metalowskaźniki są to bezbarwne lub barwne związki mające zdolność tworzenia w określonych warunkach miareczkowania barwnego kompleksu z jonami metalu oznaczanego lub użytego do odmiareczkowania nadmiaru kompleksonu. W miarę przebiegu reakcji zmniejsza się w roztworze ilość kompleksów metal-wskaźnik, a zwiększa liczba bardziej trwałych kompleksów metal-komplekson. Uwolniony wskaźnik ma inną barwę niż w kompleksie z metalem, a ponieważ w pobliżu punktu równoważnikowego następuje gwałtowny spadek stężenia jonów metalu, dlatego też możliwa jest wizualna detekcja.

Precypitometria

Polega na wydzieleniu oznaczanej substancji w postaci trudno rozpuszczalnego osadu przy użyciu mianowanego roztworu odpowiedniej drugiej substancji. Ilość oznaczanego składnika oblicza się na podstawie objętości zużytego roztworu mianowanego.

Decydującą rolę w tej metodzie odgrywa rozpuszczalność tworzącego się osadu.

Źródłem błędów w precypitometrii może być:

- duża rozpuszczalność osadów,
- adsorpcja głównie jonów, z których sam został utworzony,
- okluzja,
- rośnięcie cząstek osadu,
- tworzenie roztworów koloidowych.

Najpowszechniej stosowaną metodą w precypitometrii jest argentometria. Opiera się ona na powstawaniu trudno rozpuszczalnych osadów soli srebrowych z anionami I grupy, oraz innymi np. PO_4^{3-} i CrO_4^{2-} . Podstawowym roztworem w argentometrii jest mianowany AgNO_3 .

Przykładem oznaczeń argentometrycznych może być metoda Volharda, służąca do oznaczenia jonów chlorkowych znajdujących min. w płynach ustrojowych. Metoda ta polega na zakwaszeniu próby HNO_3 i dodaniu do takiej mieszaniny mianowanego AgNO_3 . W takich warunkach cały chlorek wytraci się w postaci osadu AgCl , a w roztworze pozostanie pewien nadmiar AgNO_3 . Ten nadmiar odmiareczkuje się mianowanym roztworem NH_4SCN (rodanek amonu) w obecności Fe^{3+} zawartość chlorków oblicza się z różnicy między dodaną a odmiareczkowaną ilością AgNO_3 .



Praktyczne zastosowanie analizy miareczkowej

Analityka dostarcza informacji, które umożliwiają ocenę jakości produktów w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym. Pozwala także na ocenę stanu płynów biologicznych. Metody stosowane w analityce pozwalają na ciągłe śledzenie zmieniających się stężeń związków chemicznych.

Alkacymetria to jeden z działów analizy miareczkowej, który znalazł zastosowanie w badaniu świeżości tłuszczów a mianowicie w określeniu liczby kwasowej - jest ona miarą hydrolizy tłuszczu. Liczbą kwasową nazywamy liczbę miligramów mianowanego NaOH zużytego na zobojętnienie wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w 1 gramie tłuszczu.

Świeże tłuszcze charakteryzują się niskimi wartościami liczby kwasowej. Wysokie liczby kwasowe mają tłuszcze zjełczałe, cechujące się wysoką zawartością wolnych kwasów organicznych.

W ustroju kwasy tłuszczowe powstają między innymi w wyniku hydrolizy tłuszczu. Proces ten jest katalizowany przez lipazę trzustkową, enzym soku trzustkowego, którego optimum pH wynosi 7-9. Uwolnione kwasy tłuszczowe są miarą aktywności lipazy trzustkowej. Oznaczyć możemy je alkacymetrycznie przez miareczkowanie mianowanym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny.

Aminokwasy to grupa związków chemicznych pochodnych kwasów organicznych, które oznaczyć możemy wykorzystując między innymi analizę miareczkową. Metoda Pope'a i Stevensa to jodometryczne oznaczanie aminokwasów za pomocą kompleksów z miedzią - jon I^- w środowisku kwaśnym redukuje jony miedziowe, które są związane kompleksowo z aminokwasami a sam utlenia się do I_2 . Wolny I_2 odmiareczkowuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu sodu. Z ilości zużytego tiosiarczanu sodu oblicza się ilość azotu aminowego.

Inna metoda oznaczania aminokwasów to miareczkowanie formolowe według Söerensena. Metoda ta polega na blokowaniu grupy aminowej aminokwasów dwoma grupami hydroksymetylowymi, natomiast wolną grupę karboksylową odmiareczkowuje się mianowanym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika.

Metodą precypitometryczną polegającą na wytrąceniu oznaczanego składnika w postaci trudno rozpuszczalnego osadu możemy oznaczyć chlorki w płynach ustrojowych (mocz). Przykładem tego typu oznaczenia jest metoda Volharda. Polega ona na zakwaszeniu próby kwasem azotowym (V), następnie do tak sporządzonej mieszaniny dodajemy nadmiar mianowanego $AgNO_3$. Chlorek zawarty w roztworze wytrąci się w postaci osadu $AgCl$ w roztworze pozostanie jeszcze pewien nadmiar $AgNO_3$, który odmiareczkowuje się mianowanym NH_4SCN w obecności Fe^{3+} zawartość chlorków w próbce oblicza się z różnicy między dodaną a odmiareczkowaną ilością mianowanego $AgNO_3$.

Chlorki to aniony, które stanowią 2/3 wszystkich anionów osocza. Spotkamy je też w krwinkach i skórze. Jon ten wydalany

jest głównie przez nerki i z potem. W ciągu doby organizm wydala z moczem 90% chlorków pobranych z pożywieniem.

Główną rolą jonów chlorkowych w naszym organizmie jest:

- utrzymywanie ciśnienia osmotycznego, decydującego o przemieszczaniu wody w organizmie,
- produkcja HCl w żołądku,
- utrzymywanie równowagi kwasowo-zasadowej,
- aktywacja amylazy ślinowej,
- regulacja czynności nerek.

Komórki okładzinowe błony śluzowej żołądka produkują jeden ze składników soku żołądkowego, jakim jest kwas solny, który oznaczyć możemy metoda miareczkową. Badanie chemiczne soku żołądkowego sprowadza się do oznaczenia stężenia wolnego HCl i kwasoty całkowitej. Wolny HCl oznacza się przez miareczkowanie 0,1 mol/dm³ NaOH wobec żółcieni metylenowej.

Fizjologiczna rola HCl w żołądku polega na:

- aktywacji pepsynogenu do pepsyny,
- zapewnieniu optymalnego pH dla działania pepsyny,
- denaturacji białka pokarmowego i hamowaniu rozwoju flory bakteryjnej.

Badanie to pozwala zorientować się nie tylko o stanie funkcjonowania śluzówki żołądka ale także wyciągnąć wnioski o stanie mechanizmów nerwowych i hormonalnych regulujących procesy wydzielnicze.

Wskutek stałej przemiany materii wytwarza się w naszym organizmie wiele związków kwasowych i zasadowych, które gromadząc się w naszym ustroju mogłyby zmieniać stężenie jonów wodorowych. Obecność zasad w tkankach i płynach ustrojowych która może być użyta do zobojętnienia kwasów nosi nazwę rezerwy alkalicznej. Do najczęściej stosowanych metod oznaczania rezerwy alkalicznej należy metoda miareczkowa.

Zasada jej oznaczania polega na tym że do osocza dodaje się nadmiar HCl dla uwolnienia CO₂ z wodorowęglanów. Część HCl ulega związaniu, nadmiar odmiareczkuje się NaOH wobec czerwieni fenolowej, pH przy końcu miareczkowania musi być takie same jak w osoczu przed badaniem.

Woda to związek chemiczny, który jest używany do celów spożywczych, w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. W zależności od przeznaczenia woda musi spełniać określone wymagania, dlatego też istotne jest jej badanie chemiczne. Pełna analiza wody obejmuje badania jakościowe i ilościowe (twardość wody). Twardość wody jest wynikiem rozpuszczonych w niej soli wapnia i magnezu oraz innych metali. Wapń i magnez występujące w wodzie w postaci wodorowęglanów tworzą tzw. Twardość węglanowa,

która stanowi część twardości całkowitej.

Twardość węglanową oznacza się metodą miareczkowania alkacymetrycznego wobec oranżu metylowego jako wskaźnika. Próbę wody miareczkuje się mianowanym HCl wobec oranżu metylowego do zmiany zabarwienia z pomarańczowego na żółtą. Zmiana zabarwienia odpowiada zawartości jonów wodorowęglanowych te z kolei pozwalają na określenie stopnia twardości. Twardość całkowitą wody oznacza się przy pomocy miareczkowania kompleksometrycznego roztworem EDTA wobec czerni eriochromowej T jako wskaźnika. W celu uzyskania wyraźnego punktu końcowego przed miareczkowaniem należy usunąć z roztworu węglany przez zagotowanie próby.

