

8. ANALIZA ILOŚCIOWA

Analiza ilościowa prowadzi do poznania liczbowej wartości składu chemicznego materiałów, złożonych z mieszanin związków chemicznych, w odpowiednich jednostkach miary, (np. w gramach, molach). Przygotowanie próbek materiałów do badań w sposób schematyczny przedstawia Tablica XV. Analizę ilościową można wykonać różnymi metodami i przy zastosowaniu różnych technik. Wybór metody uzależniony jest od składu jakościowego materiału, ale też od dokładności wyników czy stopnia trudności i szybkości przeprowadzenia analizy.

Podstawowe kryterium klasyfikacji

W zależności od rodzaju metod pomiarowych, podobnie jak analizę jakościową, analizę ilościową dzieli się na chemiczną (klasyczną) i instrumentalną.

W nowoczesnych laboratoriach analitycznych XXI wieku powszechnie stosuje się instrumentalne metodyki analizy. Niemniej jednak nadal ważne miejsce pośród bardzo wyrafinowanej aparatury pomiarowo-badawczej zajmuje sprzęt z początków analityki chemicznej. Tendencja do obniżania poziomów oznaczalności składników badanych substancji kieruje wybór w stronę technik instrumentalnych, jednak w wielu przypadkach analityka instrumentalna nie jest w stanie poradzić sobie z problemami badań materiałów niekonwencjonalnych, w tym próbek środowiskowych. W praktyce metody chemiczne i instrumentalne uzupełniają się wzajemnie. Wzorce, niezbędne w analizie instrumentalnej analizuje się metodami chemicznymi.

8.1. CHEMICZNA ANALIZA ILOŚCIOWA

Klasyczna, chemiczna analiza ilościowa opiera się na metodach chemicznych, gdzie zachodzą reakcje wytrącania osadów, zobojętniania, utleniania i redukcji oraz kompleksowania.

Analiza klasyczna dzieli się na **metody wagowe i miareczkowe**, a zadanie realizowane jest poprzez **pomiar masy i objętości**.

8.1.1. Analiza wagowa – grawimetryczna

Analiza wagowa opiera się na wydzieleniu z próbki substancji oznaczanej w formie związku chemicznego, posiadającego bardzo małą rozpuszczalność, lub oddzieleniu od cieczy, oznaczanych składników, poprzez sączenie albo odparowanie. W analizie wagowej sygnałem analitycznym jest masa otrzymanego osadu.

Oznaczenia w analizie wagowej polegają na dokładnym określeniu masy oznaczanego składnika, poprzez przeprowadzenie go za pomocą odpowiedniego odczynnika strącającego w trudno rozpuszczalny związek chemiczny,

wysuszenie lub wyprażenie i zważenie. Wytrącony z roztworu osad powinien być praktycznie nierozpuszczalny w danym środowisku. W wyniku prażenia można osad przeprowadzić w inny związek o dokładnie określonym składzie chemicznym. Z masy osadu i zależności stechiometrycznych, oblicza się zawartość procentową danego składnika, w odważonej do analizy próbce.

Strącanie osadów (patrz rozdział Podstawy analizy chemicznej) jest podstawową czynnością w analizie wagowej. Wydzielanie pierwiastka chemicznego z analizowanej próbki można też osiągnąć w wyniku reakcji elektrodowej w procesie elektrolizy.

Oprócz reakcji strącania, w analizie wagowej stosuje się również metody wykorzystujące lotność składnika wyłącznie pod wpływem temperatury lub z jednoczesnym przeprowadzeniem reakcji chemicznej. W inżynierii materiałów budowlanych tak prowadzi się np. oznaczanie wody krystalicznej w solach (np. gipsach) lub CO_2 w węglanach (wapieniach) a także oznaczanie krzemionki, poprzez przeprowadzenie jej w lotny związek z fluorem. W obu przypadkach masę oznaczanego składnika uzyskuje się w dwóch ważeniach. Określa się w ten sposób masę próbki i pozostałość.

Oznaczenia wagowe stosuje się dla tzw. makroskładników, czyli składników występujących w próbce w większych ilościach. Metody te odznaczają się dużą dokładnością ($<0,1\%$ błędu), natomiast ich wadą jest długi czas wykonywania poszczególnych operacji. Metody te mają charakter powszechny, można nimi oznaczyć praktycznie wszystkie kationy i aniony (metale i niemetale).

8.1.2. Analiza objętościowa – miareczkowa

Analiza objętościowa polega na dokładnym dozowaniu odczynnika, w postaci roztworu, o znanym stężeniu, który reaguje z oznaczanym składnikiem w sposób stechiometryczny. Zawartość substancji oznaczanej oblicza się na podstawie zmierzonej objętości roztworu i jego stężenia. Sygnałem analitycznym jest więc objętość roztworu miareczkującego.

Analizę miareczkową wykonuje się po przeprowadzeniu próbki badanej substancji do roztworu wodnego (patrz rozdział Podstawy analizy chemicznej). Podczas analizy zachodzą głównie reakcje jonowe, przebiegające z dużą szybkością.

Metody analizy miareczkowej polegają na oznaczeniu ilości substancji w roztworze (analitu) za pomocą odczynnika (titranta) o dokładnie oznaczonym stężeniu (roztwór mianowany). Czynność dodawania niewielkich porcji roztworu odczynnika o znanym stężeniu z kalibrowanej biurety do naczynia z roztworem oznaczanym nazywa się **miareczkowaniem**.

W trakcie miareczkowania titrant reaguje z analitem, powodując zmiany określonych właściwości analitu. Może to być np.: zmiana barwy wskaźnika, zmiana przewodnictwa elektrycznego i wiele innych.

Pomiar objętości dodanego titranta, połączony z pomiarem lub obserwacją zmiany fizycznych właściwości analitu, umożliwia określenie dokładnego stężenia określonego związku chemicznego w analizie.

Reakcja stosowana przy miareczkowaniu powinna spełniać następujące warunki:

- przebiegać szybko i stechiometrycznie, zgodnie z określonym, dobrze znanym równaniem reakcji chemicznej,
- wprowadzany odczynnik nie może wchodzić w reakcję z innymi substancjami obecnymi w roztworze,
- posiadać odpowiedni wskaźnik, umożliwiający określenie końca reakcji (wyczerpanie się reagentów) a tym samym miareczkowania.

Ilość oznaczanej substancji oblicza się na podstawie zmierzonej objętości zużytego na miareczkowanie roztworu mianowanego w tzw. punkcie równoważnikowym.

PUNKT RÓWNOWAŻNIKOWY PR

Punkt równoważnikowy **PR** reakcji a tym samym punkt końcowy miareczkowania **PK**, jest to moment, w którym doprowadzona ilość odczynnika miareczkującego **jest równoważna chemicznie** ilości składnika oznaczanego.

Jeżeli w reakcji chemicznej $nA + mB$, reaguje $n_{\text{moli}A}$ moli substancji A (analitu) z $m_{\text{moli}B}$ molami substancji B (titranta), to:

$$n_{\text{moli}A} : m_{\text{moli}B} = V_A \cdot c_A : V_B \cdot c_B,$$

gdzie: V – objętość roztworu,

c – stężenie molowe roztworu.

Wygodnie jest tutaj operować stężeniem normalnym c_n (patrz rozdział 2 i Tablica V).

W **PR** liczba wali analitu jest równa liczbie wali titranta $n_{\text{walia}} = n_{\text{walib}}$

$$V_A \cdot c_{nA} = V_B \cdot c_{nB},$$

stąd :

$$c_{nA} = V_B \cdot c_{nB} / V_A \text{ [val/dm}^3\text{]}$$

Punkt równoważnikowy **PR** określa się przy zastosowaniu metod wizualnych i instrumentalnych.

Metody wizualne polegają na obserwacji zmiany barwy wskaźników (tzw. indykatorów), w momencie zakończenia reakcji między analitem i titrantem (w **PR**).

W metodach instrumentalnych punkt równoważnikowy reakcji najczęściej określa się za pomocą dwóch technik:

- **potencjometrycznie** - na podstawie pomiaru zmian różnicy potencjału elektrody wskaźnikowej w czasie miareczkowania,

- **konduktometrycznie** - na podstawie pomiaru zmian przewodnictwa elektrycznego roztworu miareczkowanego.

Potencjometryczne wyznaczanie punktu równoważnikowego

Punkt końcowy miareczkowania można określić na podstawie obserwacji zmian potencjału odpowiednio dobranej elektrody wskaźnikowej, zanurzonej do roztworu podczas miareczkowania potencjometrycznego. Potencjał elektrody wskaźnikowej zależy od stężenia jonów elektromotorycznie czynnych, zgodnie z równaniem Nernsta. (Patrz rozdział Elektrochemia - metody elektroanalityczne).

Metoda miareczkowania potencjometrycznego może być stosowana do czterech głównych typów reakcji: zobojętniania, strąceniowej, redoks, kompleksowania.

W każdym z tych procesów w trakcie miareczkowania potencjometrycznego stężenie jonu, od którego zależy potencjał elektrody, spada w **PR** skokowo do pewnej wartości wynikającej z konieczności zachowania stałej równowagi (np. iloczynu jonowego wody K_w , iloczynu rozpuszczalności I_a lub dowolnej innej stałej równowagi). Zgodnie z tą skokową zmianą stężenia, zgodnie z prawem Nernsta, skokowej zmianie ulega też potencjał elektrody.

Istotną zaletą miareczkowania potencjometrycznego jest możliwość miareczkowania roztworów mętnych i zabarwionych, w których barwne wskaźniki zawiodą.

Konduktometryczne wyznaczanie punktu równoważnikowego

Moment, w którym następuje koniec pewnego badanego procesu chemicznego, można zauważyć mierząc zmiany przewodnictwa roztworu miareczkowanego (patrz rozdział Roztwory wodne).

Miareczkowanie metodą konduktometryczną jest możliwe wówczas, gdy podczas dodawania roztworu miareczkującego zachodzi reakcja jonowa, wskutek czego powstaje osad lub tworzą się związki o małej lub dużej dysocjacji. W **PR** następuje gwałtowny skok wartości przewodnictwa roztworu, co podczas interpretacji graficznej procesu zmienia się gwałtownie kierunek krzywych miareczkowania. Z tego względu ten typ miareczkowania znajduje przede wszystkim zastosowanie w reakcjach strącania i zobojętniania. Ważną zaletą tej metody jest również stosunkowo duża dokładność oraz możliwość badania elektrolitów w szerokim zakresie stężeń.

Szczególnie cenna jest ta metoda wówczas, kiedy nie można stwierdzić zwykłymi indykatorami końca miareczkowania, w przypadku roztworów silnie zabarwionych, mętnych itp.

Przykłady miareczkowania konduktometrycznego są przedstawione w rozdziale Elektrochemia – metody elektroanalityczne, zadanie doświadczalne 13.13. i 13.14.

RODZAJE MIARECZKOWANIA

Ze względu na rodzaj reakcji w roztworze, która stanowi podstawę oznaczenia, wyróżnia się:

- **Alkacymetrię** – czyli miareczkowanie oparte na reakcji zobojętniania; kwas + zasada. Titrant reagując z analitem zmienia pH układu; zmiany pH można mierzyć za pomocą chemicznych wskaźników pH lub przy pomocy pH-metrów (pehametria). W czasie miareczkowania zmienia się również przewodnictwo elektryczne roztworu (konduktometria). Pomiarów przewodności roztworu dokonuje się za pomocą konduktometrów.
- **Redoksymetrię** – której podstawą jest reakcja redukcji i utlenienia, która powoduje zmianę barwy wskaźnika redox albo zmianę przewodnictwa elektrycznego.
- **Kompleksometrię** – opartą na reakcjach, w których powstają trwałe i rozpuszczalne związki kompleksowe. Do wyznaczenia PR stosuje się głównie wskaźniki kompleksometryczne.
- **Precypitometrię (miareczkowanie strąceniowe)** - oparte na reakcjach tworzenia trudno rozpuszczalnych osadów o ściśle określonym składzie.

Klasyfikacja wg sposobu prowadzenia miareczkowania:

- **Miareczkowanie bezpośrednie** - wykorzystanie bezpośredniej reakcji między titrantem a oznaczanym związkiem chemicznym.
- **Miareczkowanie pośrednie** - oznaczany związek nie reaguje bezpośrednio z titrantem, lecz pośrednio z inną substancją, a miareczkowany jest produkt tej reakcji.
- **Miareczkowanie odwrotne** - do badanego roztworu dodaje się odmierzoną ilość roztworu mianowanego w nadmiarze, a następnie miareczkuje się odpowiednio dobranym titrantem.

Do zalet metod miareczkowych można zaliczyć:

- oznaczanie bezwzględnej zawartości składnika,
- łatwość stosowania,
- szybkość analizy,
- wszechstronność,
- uzyskiwanie dokładnych i powtarzalnych wyników.

ALKACYMETRIA

Alkacymetria jest działem analizy miareczkowej, obejmująca metody oparte na zobojętnianiu, czyli reakcji łączenia jonów H^+ (z kwasu) i OH^- (z zasady) na słabo zdysocjowane cząsteczki wody:



Punkt końcowy miareczkowania alkacymetrycznego można określić wizualnie na podstawie zmiany barwy wskaźnika alkacymetrycznego, potencjometrycznie przez pomiar pH roztworu miareczkowanego lub konduktometrycznie przez pomiar przewodnictwa właściwego roztworu.

Metodą alkacymetryczną można oznaczyć kwasy (alkalimetria) i zasady (acydymetria), a także sole słabych kwasów i mocnych zasad, jak też odwrotnie, sole mocnych kwasów i słabych zasad. W alkalimetrii jako roztwór mianowany najczęściej używa się zasadę sodową ($NaOH$), a w acydymetrii mianowany kwas solny (HCl). W miarę dodawania odczynnika, w roztworze miareczkowanym zachodzą zmiany stężenia jonów wodorowych i wodorotlenowych. W przypadku miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą lub odwrotnie w PR $n_{H^+} = n_{OH^-}$, roztwór jest obojętny i pH wynosi 7. Natomiast gdy miareczkuje się słaby kwas mocną zasadą lub odwrotnie, to oprócz reakcji zobojętniania przebiega reakcja hydrolizy powstałej soli i w PR roztwór jest zasadowy lub kwaśny.

Wskaźniki barwne w alkacymetrii

Wskaźnikami alkacymetrycznymi są określone barwniki organiczne, które zmieniają barwę zależnie od pH roztworu, w którym się znajdują. Są to zwykle związki o charakterze słabych kwasów ($HInd$) lub słabych zasad ($IndOH$), których niezdysocjowane cząsteczki mają inną barwę niż ich aniony czy kationy. Wskaźniki pH przygotowuje się w postaci papierków wskaźnikowych, roztworów wodnych lub alkoholowych.

Tabela 8.1. Najczęściej stosowane wskaźniki alkacymetryczne oraz zakres zmian ich barwy

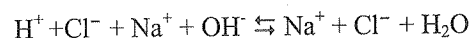
Wskaźnik	Barwa w roztworze		Zmiana barwy przy pH
	kwaśnym	zasadowym	
Oranż metylowy	żółta	pomarańczowa	3,1 - 4,4
Fenoloftaleina	bezbarwna	malinowa	8,3 - 10,0
Błękit bromotymolowy	czerwona	niebieska	6,2 - 7,6
Czerwień metylowa	czerwona	żółta	4,2 - 6,3

Przykłady miareczkowania alkacymetrycznego

Można rozróżnić trzy typy miareczkowania alkacymetrycznego; miareczkowanie mocnych kwasów i mocnych zasad, miareczkowanie słabych kwasów i słabych zasad oraz miareczkowanie mieszanin kwasów (zasad) o różnej mocy. We wszystkich przypadkach czynnikiem miareczkującym jest mianowany roztwór mocnej zasady albo mocnego kwasu.

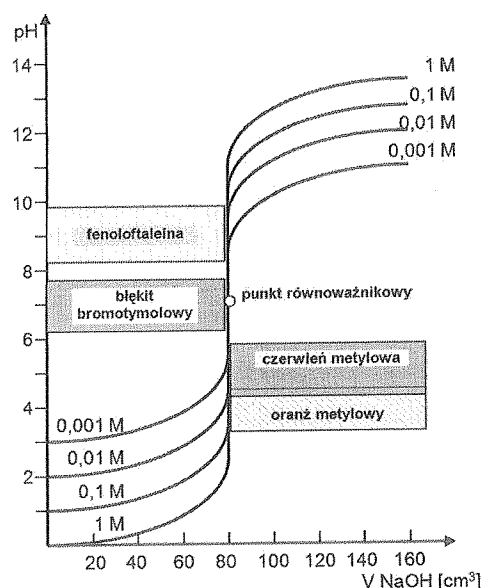
Miareczkowanie mocnego kwasu (zasady) mocną zasadą (kwasem).

Podczas miareczkowania mocnego kwasu mocną zasadą zachodzi reakcja zobojętniania. Mocne kwasy i mocne zasady są w roztworze całkowicie zdysocjowane, a kationy zasady i aniony kwasu pozostają nie zmienione, nie ulegają hydrolizie. Dlatego odczyn roztworu w punkcie równoważnikowym jest obojętny ($\text{pH} = 7$). Przykładem może być miareczkowanie kwasu solnego roztworem wodorotlenku sodowego:



Właściwy efekt reakcji to: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

Gdy przedstawimy wyniki miareczkowania w postaci graficznej, to otrzymamy różne krzywe miareczkowania w zależności od stężenia substancji reagujących (rys.8.1.).



Rys. 8.1. Krzywe miareczkowania: roztworu mocnego kwasu (HCl) roztworem mocnej zasady (NaOH) dla roztworów o różnym stężeniu.

Z rysunku 8.1. wynika, że wraz z rozcieńczaniem roztworów skok pH w pobliżu PR staje się coraz mniejszy, co zmniejsza dokładność wyznaczania punktu równoważnikowego miareczkowania. Miareczkowanie roztworów bardzo rozcieńczonych wymaga starannego doboru wskaźnika. W przypadku roztworów o dużym stężeniu, skok miareczkowania (zmiana pH w pobliżu PR)

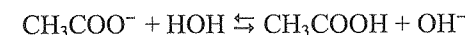
jest bardzo duży, co oznacza, że dodatek bardzo małej ilości NaOH powoduje gwałtowny skok pH o wiele jednostek. Daje to dużą swobodę w doborze wskaźnika, może to być oranż metylowy, czerwień metylowa lub fenoloftaleina, ponieważ zakres działania tych wskaźników mieści się w przedziale skoku miareczkowania. Dla roztworów bardziej rozcieńczonych, odpowiednie są wskaźniki, których zakres zmiany barwy jest bliższy $\text{pH} = 7$, a więc czerwień metylowa lub błękit bromotymolowy. W przypadku miareczkowania roztworu mocnej zasady roztworem mocnego kwasu otrzymane krzywe miareczkowania będą zwierciadlanym odbiciem krzywych dla układu: mocny kwas – roztwór badany, mocna zasada – roztwór miareczkujący.

Miareczkowanie słabego kwasu mocną zasadą

Przykładem miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą jest miareczkowanie kwasu octowego roztworem wodorotlenku sodowego:



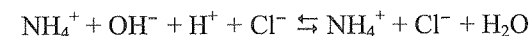
Równocześnie z reakcją zobojętnienia przebiega reakcja odwrotna – hydroлиза utworzonej soli, a w tym konkretnym przypadku anionów CH_3COO^- , w wyniku której tworzą się cząsteczki słabego kwasu CH_3COOH oraz jony wodorotlenowe OH^- :



stąd w PR roztwór nie wykazuje odczynu obojętnego, lecz zasadowy ($\text{pH} > 7$).

Miareczkowanie słabej zasady mocnym kwasem

Również podczas miareczkowania słabej zasady mocnym kwasem oprócz reakcji zobojętniania zachodzi reakcja hydrolizy tworzącej się soli. Na przykładzie miareczkowania wodnego roztworu amoniaku kwasem solnym:



Wskutek hydrolizy kationu amonowego:



można stwierdzić, że roztwór w punkcie równoważnikowym wykazuje odczyn kwaśny ($\text{pH} < 7$).