

volumetrie (odměrná analýza)

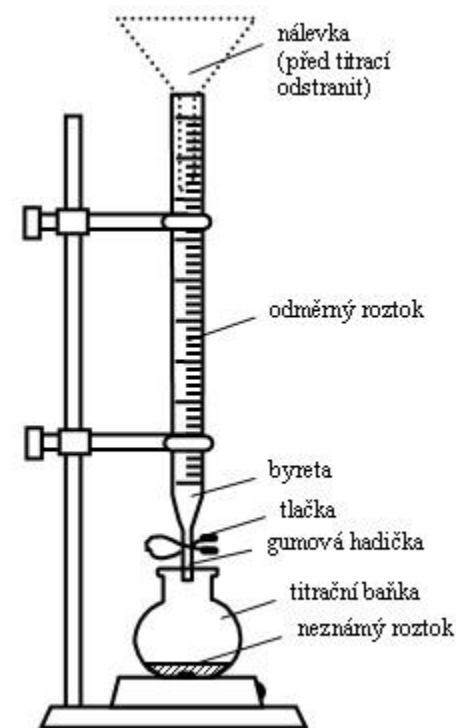
Metody odměrné analýzy jsou založeny na stanovení obsahu látky ve vzorku vypočteného z objemu odměrného roztoku titračního činidla potřebného ke kvantitativnímu zreagování stanovované látky.

odměrný roztok (OR)
stanovovaná látka (SS)
bod ekvivalence (BE)

požadavky na reakci:

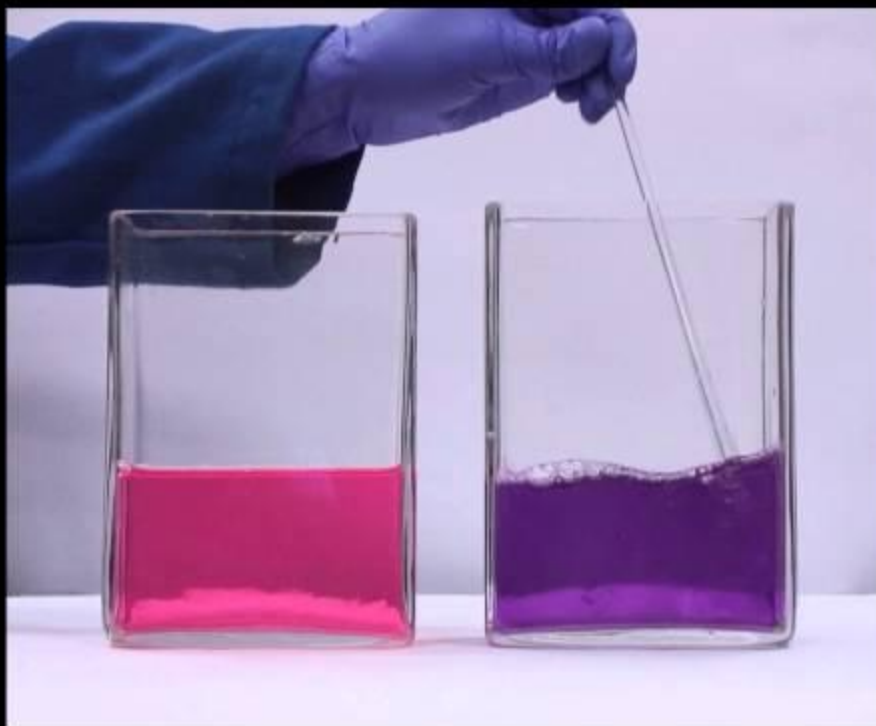
- známá** reakce (definovaná stechiometrie)
- probíhá **kvantitativně**
- probíhá **rychle**
- umožní zachytit **dosažení BE**

Metoda	Typ reakce	Činidlo	Název stanovení	Stanovované látky
TITRACE	acidobazická	kyselina	acidimetrie	zásady
		zásada	alkalimetrie	kyseliny
	redoxní	KMnO_4	manganometrie	redukovadla
		$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	bichromatometrie	redukovadla
	srážecí	AgNO_3	argentometrie	Cl^- , Br^- , I^-
		KCNS		Ag^{1+}
	komplexotvorná	chelaton III	chelatometrie	kationty kovů (tabulka 9)



volumetrie acidobazické titrace

neutralizační reakce: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



volumetrie acidobazické titrace

alkalimetrie

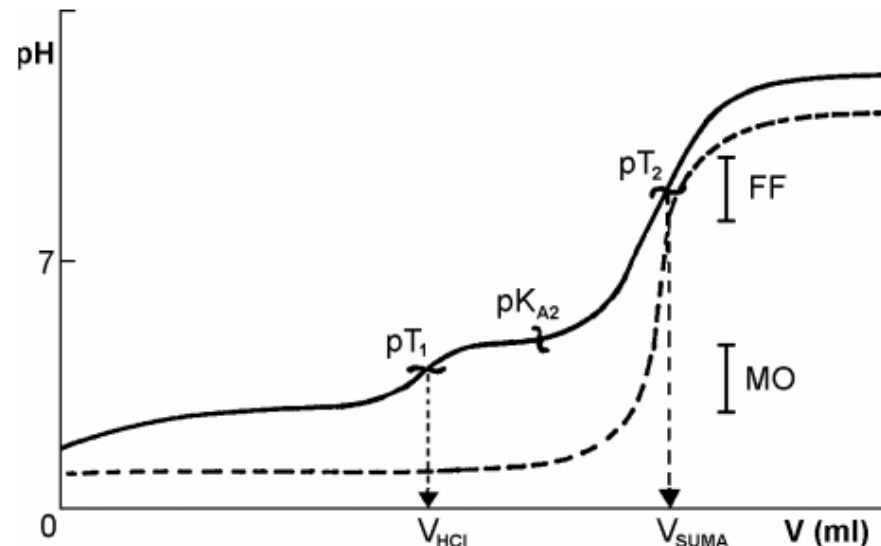
OR: **zásada** (NaOH, KOH)
základní látka: kyselina šťavelová
stanovované látky: kyseliny, dusík dle Kjeldhala,
číslo zmýdelnění, ocet

příklad: stanovení kyseliny octové v octě (ind.: FF)
příklad 2: stanovení HCl vedle CH₃COOH (viz. dále)

acidimetrie

OR: **kyselina** (HCl, H₂SO₄)
základní látka: Na₂CO₃, šťavelan sodný
stanovované látky: zásady (hydroxidy, uhličitany, jejich směsi)

příklad: stanovení uhličitanu vedle hydroxidu dle Winklera:
1. *podíl vzorku: celkový obsah uhličitanu i hydroxidu (ind.: MO)*
2. *podíl vzorku: vysrážení uhličitanu (BaCl₂ a stanovení hydroxidu (ind.: FF))*



Průběh titrace vodného roztoku HCl + CH₃COOH

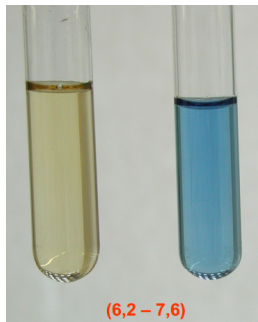
acidobazické titrace - bod ekvivalence

subjektivní: acidobazické indikátory

Indikátor	Funkční oblast pH	Zbarvení	
		kyselé formy	zásadité formy
thymolová modř	1,2 až 2,8	červené	žluté
methyloranž	3,1 až 4,5	červené	žluté
methylčerveň	4,4 až 6,3	červené	žluté
bromthymolová modř	6,0 až 7,6	žluté	modré
fenolftalein	8,2 až 10,0	bezbarvé	červenofialové
thymolftalein	9,3 až 10,5	bezbarvé	modré



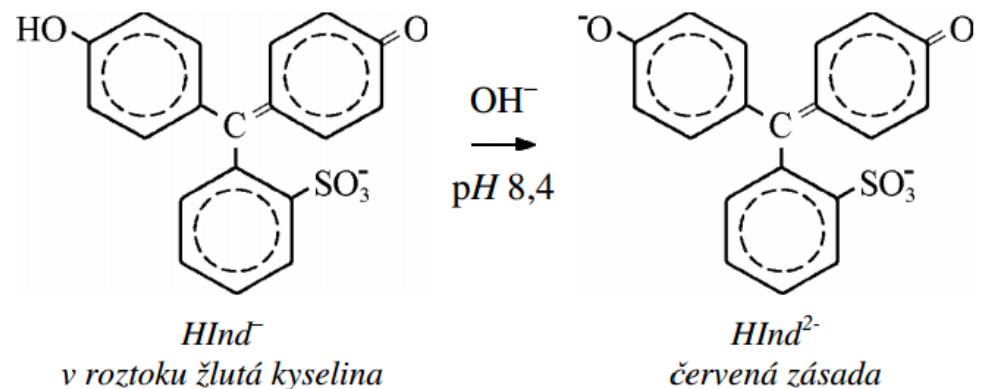
methyloranž



bromthymolová
modř



fenolftalein



fenolftalein

acidobazické titrace - bod ekvivalence

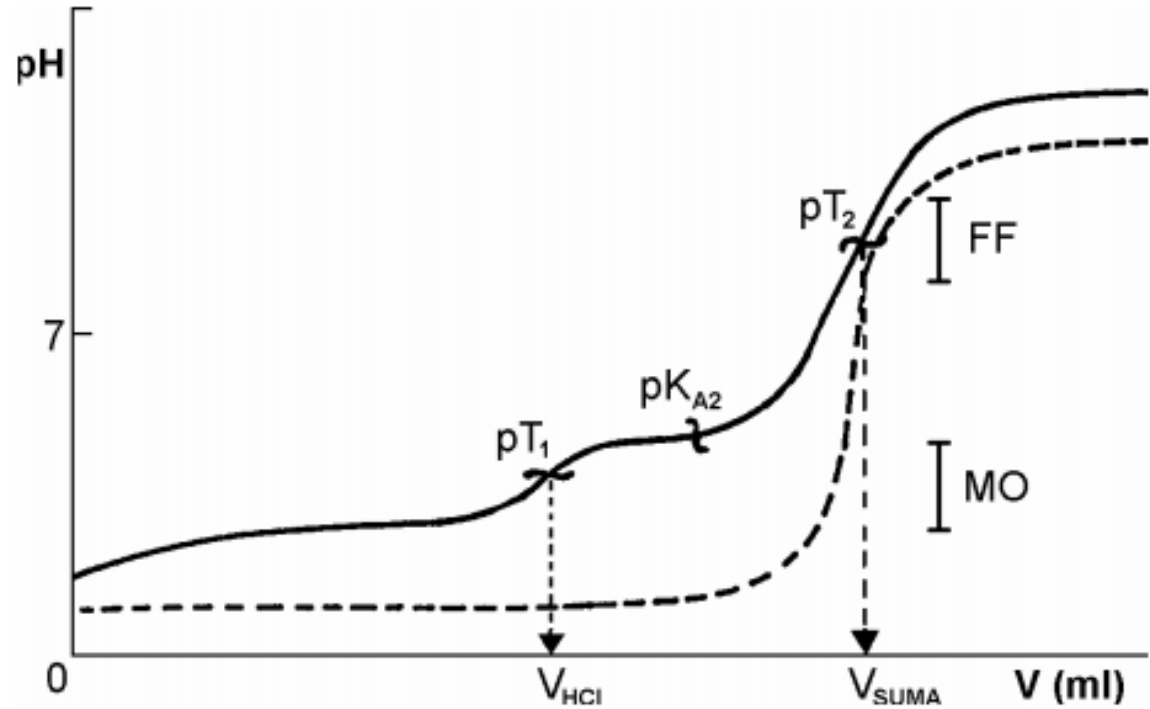
subjektivní: acidobazické indikátory



methyloranž



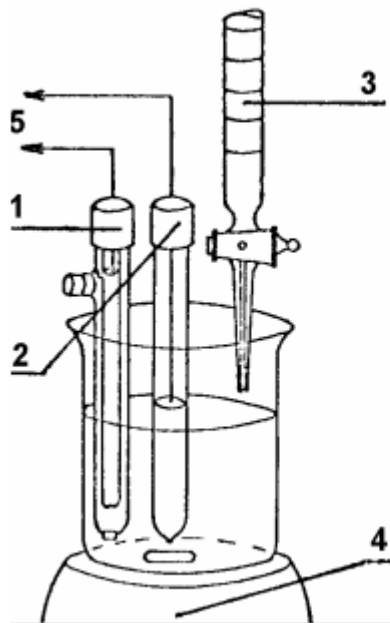
fenolftalein



Průběh titrace vodného roztoku HCl + CH₃COOH

acidobazické titrace - bod ekvivalence

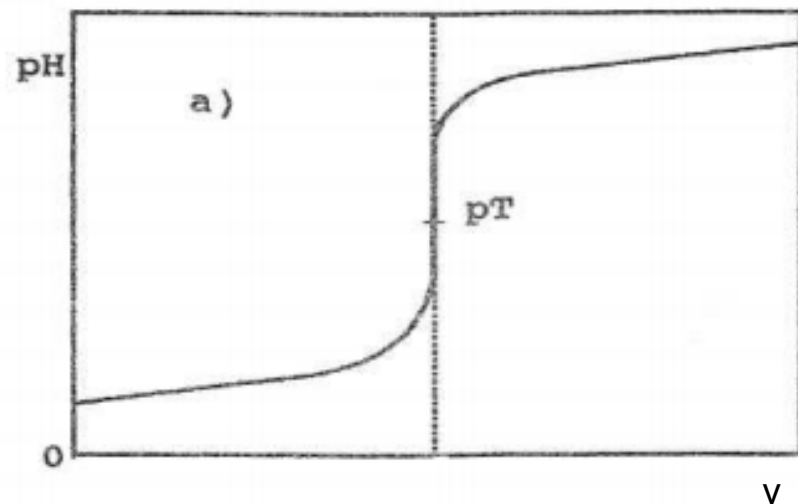
objektivní: potenciometrická titrace



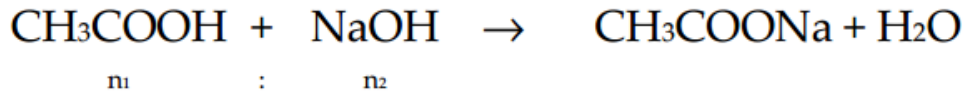
*Experimentální
uspořádání
potenciometrické
titrace:*

- 1 - referentní elektroda
- 2 - indikační elektroda
- 3 - byreta
- 4 - míchání
- 5 - k voltmetru

potenciometrická křivka



volumetrie
alkalimetrie: stanovení kyseliny octové v octu



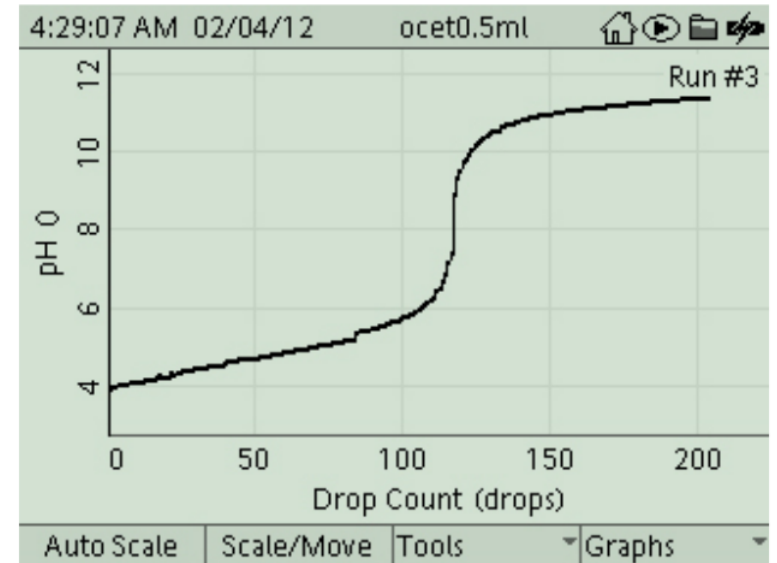
$$n_1 : n_2 = 1 : 1$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1}$$

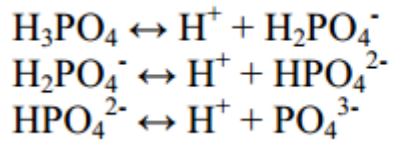
metoda
stanovovaná složka
odměrný roztok
indikátor

alkalimetrická titrace
kyselina octová
hydroxid sodný
fenolftalein, nebo potenciometricky



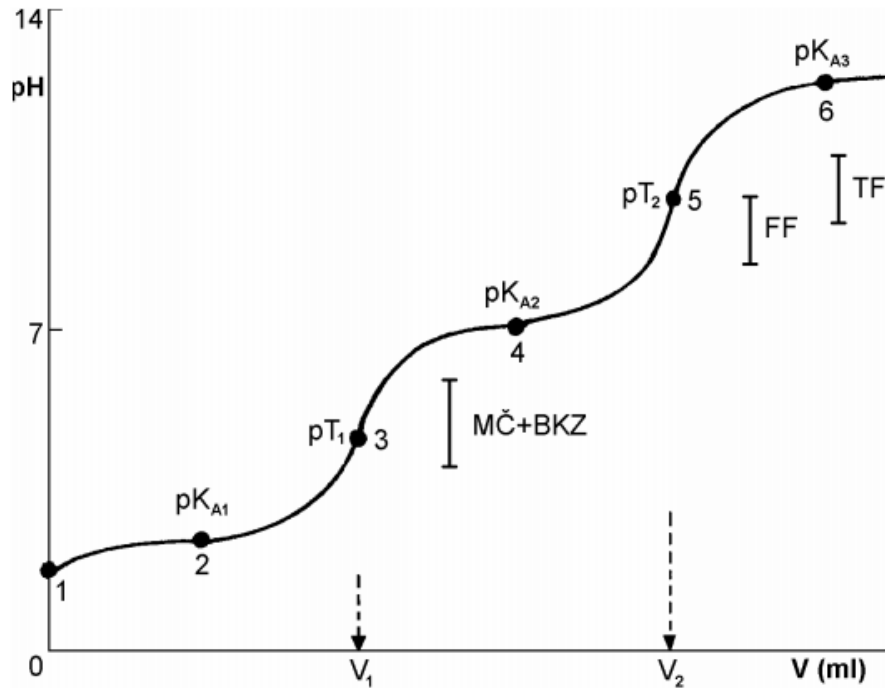
potenciometrická křivka průběhu titrace

acidobazické titrace - titrace kys. trihydrogenfosforečné



$$\begin{aligned} K_1 &= 7,5 \cdot 10^{-3} \\ K_2 &= 6,2 \cdot 10^{-8} \\ K_3 &= 4,8 \cdot 10^{-13} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{p}K_1 &= 2,23 \\ \text{p}K_2 &= 7,21 \\ \text{p}K_3 &= 12,3 \end{aligned}$$



Průběh titrace roztoku kyseliny fosforečné

odměrný roztok: **NaOH**

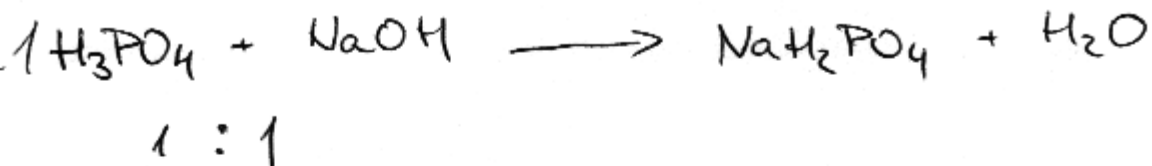
indikátor 1. st.: **Bromkresolová zeleň**

indikátor 2. st.: **Thymolftalein**

příklad - titrace kys. trihydrogenfosforečné



Vypočítejte: Jaká je molární koncentrace kyseliny trihydrogenfosforečné, pokud na titraci 20 ml vzorku bylo spotřebováno 12,32 ml OR NaOH ($c = 0,204 \text{ mol.l}^{-1}$)? Bod ekvivalence byl indikován bromkresolovou zelení.



H_3PO_4	NaOH
$\frac{c_1 V_1}{\nu_1}$	$\frac{c_2 V_2}{\nu_2}$
$\rightarrow \nu_1$	ν_2

$$\frac{c_1 \cdot 0,020}{1} = \frac{0,204 \cdot 12,32 \cdot 10^{-3}}{1}$$

$$\underline{\underline{c_1 = 0,125664 \text{ mol.l}^{-1}}}$$

výpočet směrodatné odchylky



Vypočítejte: Jaká je směrodatná odchylka předchozího stanovení, pokud spotřeby OR tří následných titrací byly 13,00, 11,95 a 12,00 ml?

$$\begin{array}{l} x_1 \quad 13,00 \\ x_2 \quad 11,95 \\ x_3 \quad 12,00 \\ \hline \bar{x} \quad 12,32 \text{ ml} \end{array}$$

\bar{x} ... průměr
 n ... počet měření
 x_i ... dílčí výsledky
 σ ... SE

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

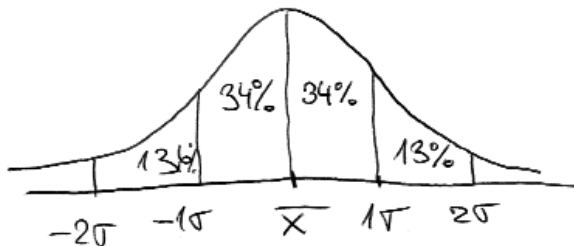
$$SE = \sqrt{\frac{(13 - 12,32)^2 + (11,95 - 12,32)^2 + (12,00 - 12,32)^2}{3}}$$

$$SE = \sqrt{\frac{0,7017}{3}} = \underline{\underline{0,48 \text{ ml}}}$$

$$\text{SPOTŘEBA OR: } \underline{\underline{12,32 \pm 0,48 \text{ ml}}}$$

výsledek \pm SE = 68% skutečný výsledek

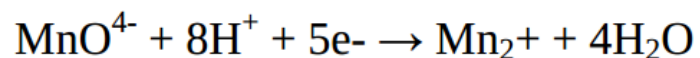
výsledek \pm 2SE = 95%



Gaussova křivka

oxidačně-redukční titrace

manganometrie

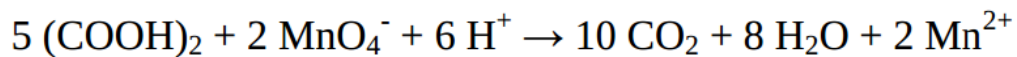


OR: **manganistan** draselný KMnO_4

indikátor: samoindikace, potenciometricky

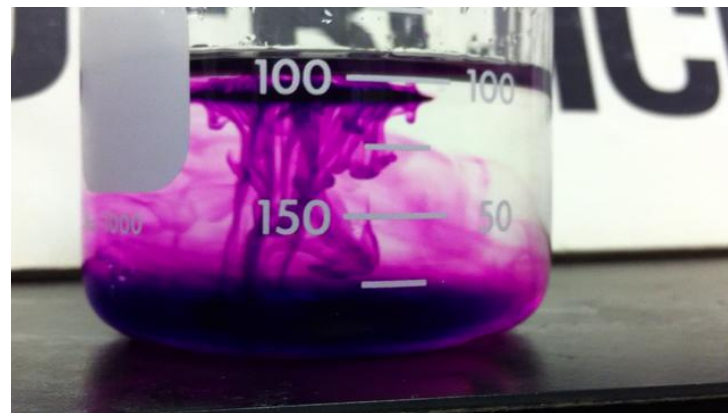
základní látka:

šřavelan sodný



Vhodné pro stanovení:

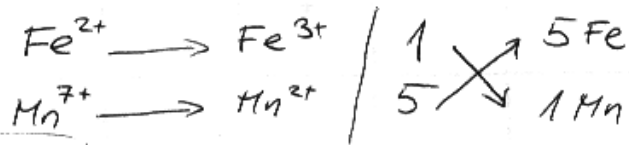
Fe^{2+} , H_2O_2 , organické látky, CHSK (*chemická spotřeba kyslíku*)



manganometrie - příklad



100 mg železa bylo rozpuštěno ve 20 ml zředěné kyseliny sírové a roztok takto vzniklé železnaté soli byl titrován 0,02 molárním roztokem manganistanu draselného. Spotřeba odměrného roztoku činila 17,2 ml. Kolik % železa obsahoval preparát ?



Fe	MnO ₄ ⁻
$\frac{c_1 V_1}{V_1}$	$\frac{c_2 V_2}{V_2}$
$\frac{c_1 V_1}{V_1}$	$\frac{c_2 V_2}{V_2}$

$$\frac{c_1 \cdot 0,02}{5} = \frac{0,02 \cdot 0,0172}{1}$$

$$\underline{c_1 = 0,086 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}}$$

$$c = \frac{n}{V} \quad n = \frac{m}{M}$$

$$\boxed{c = \frac{m}{MV}}$$

$$0,086 = \frac{m}{55,85 \cdot 0,02}$$

$$\underline{m = 0,096 \text{ g}}$$

$$\Rightarrow 96\% \text{ čistota}$$

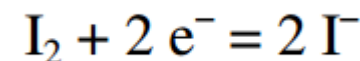
oxidačně-redukční titrace

jodometrie

reduktometrie i oxidimetrie

OR: **jód** s přidavkem jodidu draselného / **thiosíran** sodný

indikátor: škrobový maz

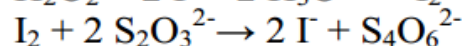
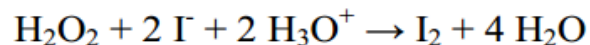


stanovení oxidujících látek:

přidá se **nadbytek jodidu**, vyloučený jod se titruje **OR Na₂S₂O₃**.

Vhodné pro: Cl⁻, Br⁻, peroxid

příklad: stanovení peroxidu:



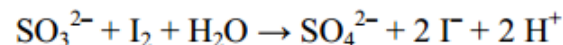
stanovení redukujících látek:

titruje se jodem, nebo se titruje vzniklý jodid thiosíranem

vhodné pro: siřičitany, aldehydy

příklad: stanovení siřičitanů ve víně

Jodometrické stanovení siřičitanů ve víně je velmi často využívaná metoda, jejíž postup je popsán v ČSN 56 0216 a která umožňuje zjistit koncentraci jak volných, tak vázaných siřičitanů ve víně⁴. Při odměrném stanovení siřičitanů se k indikaci bodu ekvivalence nejčastěji využívá škrobu, siřičitany jsou schopny redukovat elementární jod na jodid²:



Postup stanovení je relativně zdlouhavý a vyžaduje pečlivost laboranta. Jodometrická titrace se musí u každého vzorku provést dvakrát, protože u vína je potřeba vždy provést korekci na interferenty, tj. látky oxidovatelné také jodem, přidavkem formaldehydu, kdy lze snadno vypočítat obsah jak volných, tak celkových siřičitanů ve vzorku vína³.

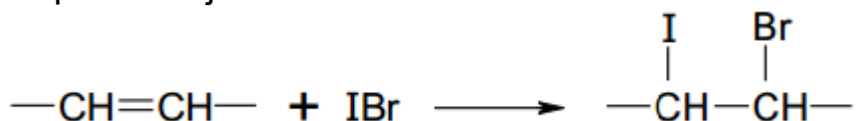
oxidačně-redukční titrace

jodometrie

jodové číslo

míra obsahu dvojných vazeb v tuku
(hmotnost jodu [g], který se aduje na 100 g tuku)

1. přidavek jodmonobromidu



2. nezreagovaný IBr se převede na jod (přídavkem KI)



3. vzniklý jod se titruje thiosíranem (ind: škrobový maz)



Hodnoty jodového čísla

sádlo	45- 70
olivový olej	75- 94
slunečnicový olej	110-143
podzemnicový olej	80-106
sójový olej	120-143
řepkový olej	94-126

komplexometrické titrace

chelatometrie

OR: **chelaton 3 (EDTA)**

základní látka: PbNO_3 , CaCO_3 , ...

indikátor: metalochromní indikátory

(murexid, xylenolová oranž, eriochrom čern T)

stanovované látky: kovové kationty

způsoby provedení:

přímá

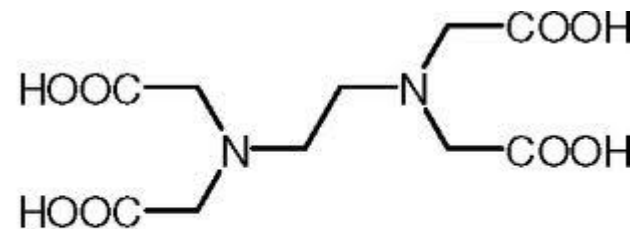
nepřímá

vytěšňovací

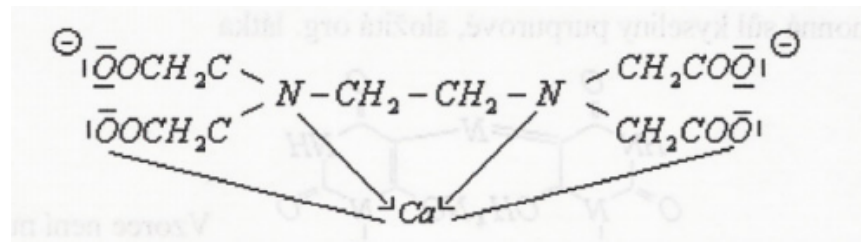
příklad: stanovení tvrdosti vody (vápník a hořčík)

1. stanovení při pH 12 na murexid: Ca^{2+} (hořčík vysrážen jako nerozp. hydroxid)

2. stanovení při pH amoniakálního pufru na EČT: $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$



ethylenediaminetetraacetic acid



srážecí titrace

argentometrie

OR: AgNO_3

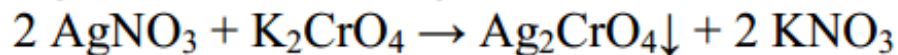
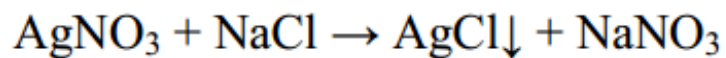
základní látka: NaCl

indikátor: chroman draselný (AgCrO_4 : červenohnědá ↓)

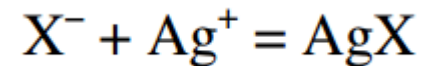
stanovované látky: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^-

příklad: stanovení chloridů dle Mohra

titrace ze žlutého zbarvení do vzniku hnědé sraženiny



sraženina AgCrO_4



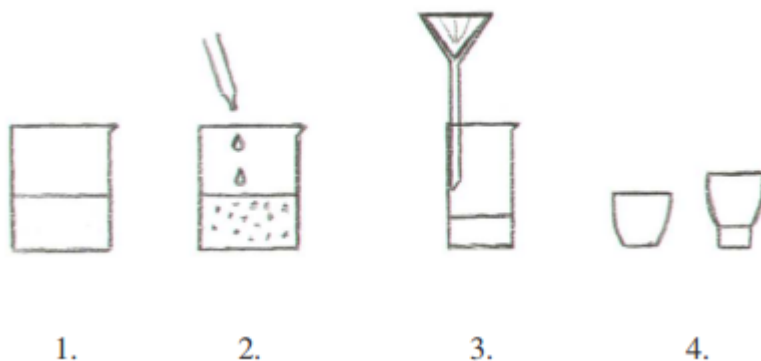
Gravimetrie

vážková analýza

kvantitativní vyloučení složky z roztoku: **vylučovací forma**

převedení na definovaný produkt (sušením, žíháním): **vážitelná forma**

primární metoda - spolehlivá, analýza standardů (vyžaduje však preciznost)



postup stanovení:

1. převedení do roztoku
2. srážení
3. filtrace a promývání
4. sušení a žíhání
5. výpočet obsahu látky

$$f_g = \frac{M_{hl}}{M_{iz}} \quad w_s = \frac{m_v}{m_n} f_g \cdot 100 \quad [\%]$$

M_{hl} – molární hmotnost hledané látky

M_{iz} – molární hmotnost izolované látky

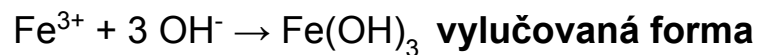
m_v – hmotnost vyvážky

m_n – hmotnost navážky

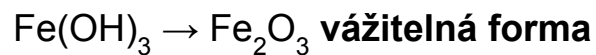
Gravimetrie

stanovení železa

1) srážení amoniakem



2) žíhání



výpočet obsahu:

hmotnost železa ve vzorku:

$$m = b \cdot f$$

b ... hmotnost vyvážky

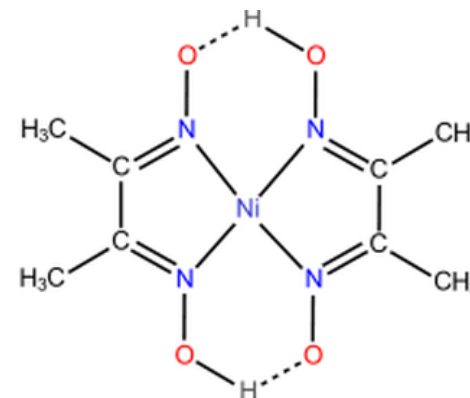
f ... gravimetrický faktor

$$f = 2 \cdot M(\text{Fe}) / M(\text{Fe}_2\text{O}_3)$$



Gravimetrie

příklady stanovení



Stanovení Ni: nikelnaté ionty se sráží ve slabě amoniakálním prostředí roztokem diacetyldioximu v ethanolu za vzniku purpurově červené sraženiny nikldiacetyldioximu. Vzorek se pouze suší a poté váží.

Stanovení Mg: hořečnaté ionty se sráží za horka hydrogenfosforečnanem amonným v prostředí amoniaku jako bílá sraženina fosforečnanu hořečnato – amonného, který se žihá na $Mg_2P_2O_7$.

Stanovení Ca: vápenaté ionty se sráží za horka š'avelanem amonným jako š'avelan vápenatý, který se žihá na oxid.

Stanovení síranů: sírany se sráží za horka v přítomnosti HCl roztokem chloridu barnatého za vzniku bílé sraženiny $BaSO_4$, který je i výsledným produktem po žihání.

Stanovení fosforečnanů: fosforečnanové ionty se sráží hořečnatou solucí. Další postup je stejný jako u stanovení Mg.

Stanovení chloridů: chloridové ionty se sráží za chladu roztokem $AgNO_3$.

gravimetrické stanovení železa - příklad



Bylo rozpuštěno 0,4570 g vzorku. Železité ionty byly vysráženy amoniakem jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a po vyžhání hydroxidu se získalo 0,1825 g Fe_2O_3 . Jaký je procentuální obsah železa ve vzorku?

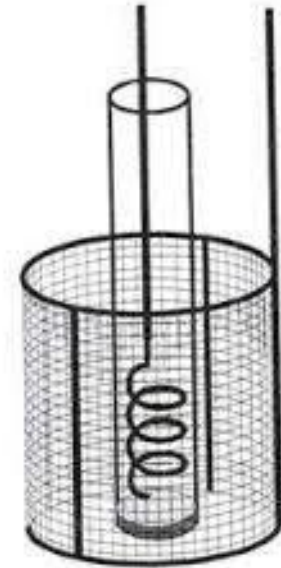
Elektrogravimetrie

vážení produktu **elektrochemické reakce**

reakce vnutena **působením napětí** mezi elektrodami

vytlučení stanovovaného kovu na **pracovní elektrodě**

Elektrody: většinou z platiny
síťková katoda (redukce) a spirálová anoda



elektroda s vyloučenou mědí