



PEDAGOGICKÁ FAKULTA
Masarykovy univerzity

ANALYTICKÁ CHEMIE

Mgr. JANA HORSKÁ, Ph.D.

KATEDRA FYZIKY, CHEMIE A ODBORNÉHO VZDĚLÁVÁNÍ
PEDAGOGICKÁ FAKULTA MU
POŘÍČÍ 7
603 00 BRNO

O čem je analytická chemie?

vědní obor, zabývající se poskytováním informací o chemickém složení hmotných objektů
poznatky z obecné, anorganické i organické chemie, fyziky, biologie i matematiky

experimentální analytická chemie

analytická chemometrie

Co nám říká analytická chemie?

ANALÝZA

strukturní

kvalitativní

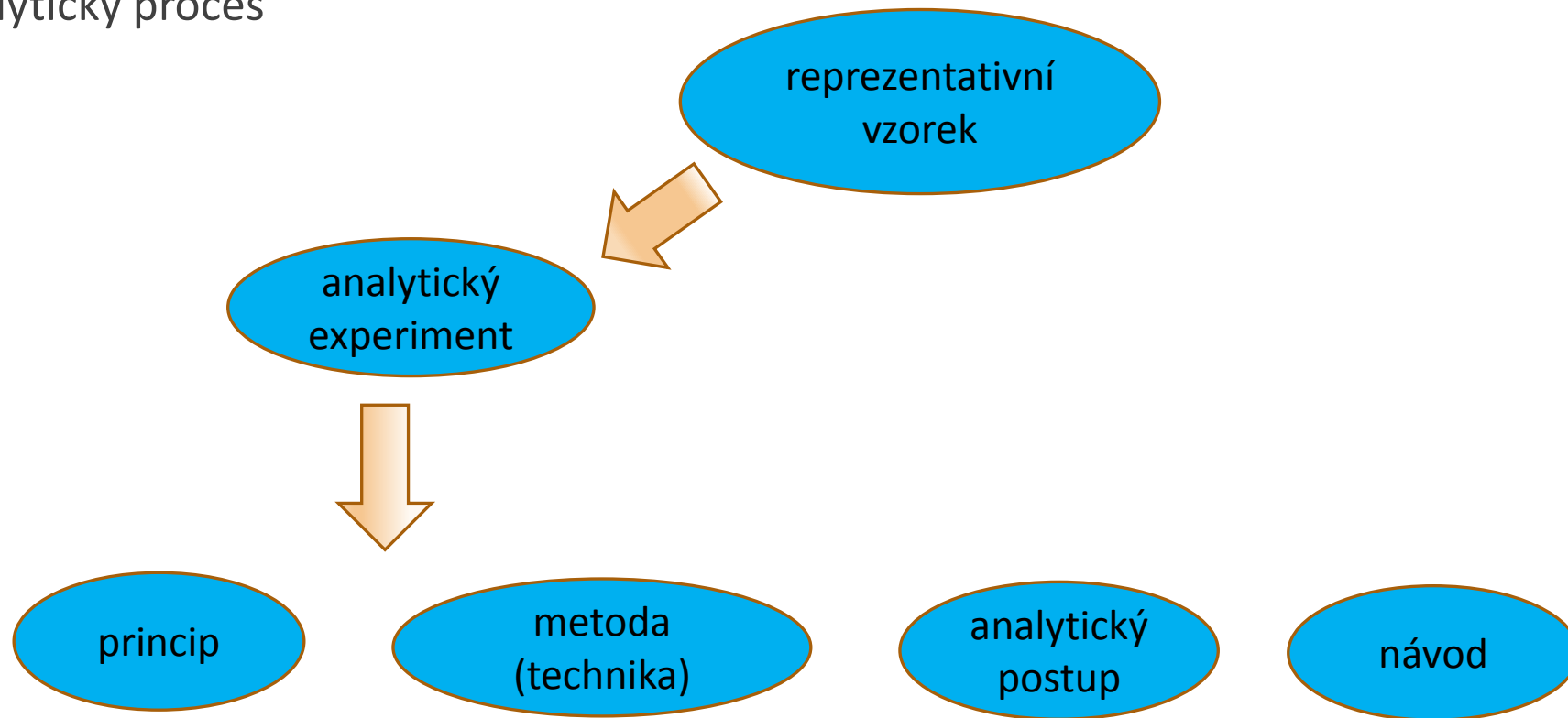
kvantitativní

topografie
analytická



Co dělá analytik?

analytický proces



Rozdělení metod analytické chemie

kvalitativní analýza

kvantitativní analýza

strukturní a povrchová analýza

speciační a vazebná analýza

důkaz = analyt + činidlo (reagent)

X

stanovení



Rozdělení metod analytické chemie

dle způsobu vyhodnocení signálu

primární (absolutní, definitní, bezkalibrační)

relativní – nutná kalibrace (kalibrační vzorky)

screeningové metody

Rozdělení metod analytické chemie

dle způsobu vzniku signálu

chemické

fyzikální (instrumentální)

dle schopnosti, jaké množství jsou schopny analyzovat

hlavní makrosložky x vedlejší makrosložky x mikrosložky

(ppm až ppb, špičkové techniky až ppt)

Metoda	Měřená vlastnost	Použití
Gravimetrie	Hmotnost sloučeniny s definovanou hmotností	Kvantitativní analýza – hlavní a vedlejší makrosložky
Odměrná analýza	Objem odměrného vzorku	Kvantitativní analýza – hlavní a vedlejší makrosložky
Atomová a molekulová spektrometrie	Zářivý tok emitovaný či absorbovaný při dané vlnové délce	Kvalitativní, kvantitativní a strukturní analýza – od hlavních makrosložek až po mikrosložky
Hmotnostní spektrometrie	Hmotnost iontu vztažena na jednotkový náboj	Kvalitativní, kvantitativní a strukturní analýza – od hlavních makrosložek až po mikrosložky
Chromatografie	Různé fyz.-chem. vlastnosti	Separace směsi - od hlavních makrosložek až po mikrosložky
Elektrochemické metody	Elektrické vlastnosti analytu v roztoku	Kvalitativní a kvantitativní analýza – od hlavních makrosložek až po mikrosložky
Radiochemická analýza	Charakteristické ionizující záření emitované analytem	Kvalitativní a kvantitativní analýza – od hlavních makrosložek až po mikrosložky

Analytická reakce

snadno a rychle a proveditelná

provázena pozorovatelnou změnou

dostatečná citlivost

charakteristická pro určitou látku nebo danou skupinu látek

nutné znát reakční mechanismus, podmínky průběhu reakce i reakční produkty

Dělení chem. reakcí v analytické chemie

reakce acidobazické (neutralizační)

reakce komplexotvorné

reakce srážecí

reakce oxidačně – redukční

reakce skupinové

reakce selektivní

reakce specifické

	HCl	H ₂ SO ₄	H ₂ C ₂ O ₄	H ₂ S	(NH ₄) ₂ S	NH ₄ OH	KOH	Na ₂ CO ₃	Na ₂ HPO ₄	K ₂ CrO ₄	KI	Na(AcO)	Sei./Spec.	
Ag ⁺	++ <i>rozp. v NH₄OH</i>	—	+	++	++	(+) <i>rozp. na bezb. Ⓞ</i>	++	++	++	++	++ <i>ozp. v thiosirani</i>	++	Cervený chromát AgCl rozp. v NH ₄ OH	
Hg ₂ ²⁺	++ <i>NH₄OH černá</i>	—	++	++	++	++ <i>šedá, koloidní Hg</i>	++ <i>(post. černá Hg)</i>	++	++	++	(+)	++	Sraž. ClNH ₄ OH černá	
Pb ²⁺	+ <i>rozp. za horka</i>	++ <i>černá s H₂S</i>	+	++	++	++	(+)	+	++	++	(+)	(+)	Chlorid, jodid rozp. za horka Sírán černá pokap. H ₂ S	
Ba ²⁺	—	++	—	—	—	—	—	++	++	++	—	—	Plamen-zelená Rhodizonan na papíře +HCl skvrna zčervená	
Sr ²⁺	—	+	+	—	—	—	—	++	++	+	—	—	Plamen-káminová Rhodizonan na papíře +HCl skvrna zmizí	
Ca ²⁺	—	+(<i>neprůkazné</i>)	++	—	—	—	+	++	++	—	—	—	Plamen-čihová Sraženina s (COOH) ₂ po vysrážení kovů sulfidem	
Hg ²⁺	—	—	(+) <i>oxalátosloučeniny</i>	++	++	++ <i>(amidokompl.)</i>	++ <i>(HgO)</i>	++	++	++	(+) <i>na žlutý Ⓞ-HgI₄²⁻</i>	—	Reakce s I ⁻ v přítomnosti CuI	
Cu ²⁺	—	—	(+) <i>oxalátosloučeniny</i>	++	++	(+) <i>aminokomplexy</i>	++	++	++	++	++ <i>(CuI)</i>	—	Hexakyanoferrát <i>(ruší Fe³⁺)</i>	
Cd ²⁺	—	—	—	++ <i>maskov. KCN</i>	++	(+) <i>rozp. na bezb. Ⓞ</i>	++	++	++	+	—	—	Žlutý CdS s H ₂ S po maskování CN ⁻	
Bi ³⁺	—	—	(+) <i>oxalátosloučeniny</i>	++	++	++	++	++	++ <i>nerozp. v HNO₃</i>	++	(+) <i>rozp. v nadb.</i>	++	Bismuthiol	
Sb ³⁺	—	—	—	++	(+) <i>rozp. thiokompl.</i>	++	(+) <i>antimonitany</i>	++	+	+	+	++	Oranžový sulfid	
Sn ²⁺	—	—	—	++	++	++	(+)	+	+	+	—	++	Silné redukční vlastnosti roztoku	
Fe ³⁺	—	—	—	— <i>zákal od síry</i>	++	++	++	++	++	+	—	—	SCN ⁻ - krvavá Berlínská modř	
Cr ³⁺	—	—	—	—	++ <i>hydroxid-menší citl.</i>	(+) <i>rozp. v NH₄OH</i>	(+)	++	+	+	—	—	Modrá v nadb. prostř. NH ₄ OH	
Al ³⁺	—	—	—	—	++ <i>(hydroxid)</i>	++	(+) <i>bezbarvá</i>	+	++	+	—	—	Bezbarvá v nadb. vysrážení s kyselinou nebo alkalickou	
Co ²⁺	—	—	—	—	++ <i>(menší citlivost)</i>	(+) <i>rozp. v nadb.</i>	++ <i>post. hnědné</i>	++	++	+	—	—	S SCN ⁻ : lze vytřepat do etheru	
Ni ²⁺	—	—	—	—	++	(+) <i>rozp. v nadb.</i>	++	++	++	(+)	+	—	Dimethylglyoxim v prostř. NH ₄ OH	
Mn ²⁺	—	—	—	—	++ <i>postupně hnědné</i>	+	++ <i>(hnědné)</i>	++ <i>pleťová</i>	++	++	+	—	—	Oxidace na MnO ₂ <i>(dodržet postup!)</i>
Zn ²⁺	—	—	—	+	++ <i>maskov. KCN</i>	(+) <i>aminokomplexy</i>	(+)	++	++	+	—	—	Bílý ZnS s H ₂ S po maskování CN ⁻	
Mg ²⁺	—	—	—	—	+	+	++	++	++	—	—	—	Bílá sraženina NH ₄ MgPO ₄	
Na ⁺ , K ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	plamenová zk.: Na oranž., K fialová	
NH ₄ ⁺	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Nesslerovo čin. v parách zákal vz.	

Vysvětlivky: + nedokonalé srážení ++ dokonalé srážení (+) sraženina se rozpouští v nadbytku činidla (barva původní sraženiny představuje pozadí buňky a barva vznikajícího roztoku je barevné zvýraznění textu)

	Ba ²⁺	Ba ²⁺	Ba ²⁺	Ag ⁺	Ag ⁺	Redukce	Redukce	Oxidace	Těkavost
		Zřed. kys.octová	Zřed. HCl		Zřed. HNO ₃	MnO ₄ ⁻	I ₂	I ⁻	
F ⁻	+	+	—	—	—	—	—	—	+
Cl ⁻	—	—	—	+ rozp. ve zf. NH ₂ OH	+	(+)	—	—	—
Br ⁻	—	—	—	+ rozp. v konc.NH ₂ O	+	+	—	—	—
I ⁻	—	—	—	+ sílá v konc.NH ₂ O	+	+	—	—	—
ClO ⁻	—	—	—	(+)	(+)	(+)	—	+	—
ClO ₃ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	+	—
ClO ₄ ⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—
BrO ₃ ⁻	—	—	—	+	+	—	—	+	—
IO ₃ ⁻	+	+	+	+	+	—	—	+	—
IO ₄ ⁻	—	—	—	(+)	—	—	—	+	—
HS ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	+ zápach
SO ₃ ²⁻	+	+	—	+	—	+	+	—	+ zápach
S ₂ O ₃ ²⁻	+	+	—	+	—	+	+	—	+ zápach
SO ₄ ²⁻	+	+	+	(+)	—	—	—	—	—
CrO ₄ ²⁻	+	+	—	+	—	—	—	+	—
AsO ₃ ³⁻	(+)	—	—	+	—	+	+	—	—
AsO ₄ ³⁻	+	—	—	+	—	—	—	+	—
PO ₄ ³⁻	+	—	—	+	—	—	—	—	—
CN ⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	+ zápach
SCN ⁻	—	—	—	+	+	+	(+)	—	—
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	—	—	—	+	+	+	+	—	—
[Fe(CN) ₆] ³⁻	—	—	—	+	+	—	—	+	—
NO ²⁻	—	—	—	(+)	—	+	—	+	+ zápach
NO ³⁻	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO ₃ ²⁻	(+)	—	—	+	—	—	—	—	—
CO ₃ ²⁻	+	—	—	+	—	—	—	—	(+)
B(OH) ₄ ⁻	(+)	—	—	+	—	—	—	—	—

Vysvětlivky: + dokonalé srážení (+)nedokonalé srážení

Vyjádření obsahu složky ve směsi

hmotnostní zlomek: $w_A = m_A / m$, m_A - hmotnost složky A ; m - celková hmotnost

hmotnostní procenta: počet hmotnostních dílů složky ve 100 hmotnostních dílech celku (roztoku, vzorku) $P_A = 100 \cdot w_A$ (%)

jednotky používané pro vyjádření nižších a stopových obsahů:

g/kg = mg/g (promile [‰])

mg/kg = µg/g (parts per million - ppm) = 10^{-4} % (10^{-6} hmotnostní zlomek)

µg/kg = ng/g (parts per billion - ppb) = 10^{-7} % (10^{-9} hmotnostní zlomek)

ng/kg = pg/g (parts per trillion - ppt) = 10^{-10} % (10^{-12} hmotnostní zlomek)

dříve v potravinářské analytice: mg/100g

Vyjádření obsahu složky ve směsi

objemový zlomek: $\varphi_A = V_A / V$, V_A – objem složky A V – celkový objem

objemová procenta (kapaliny, plyny): počet objemových dílů složky ve 100 objemových dílech celku (např. objem rozpuštěné kapaliny v ml ve 100 ml roztoku)

Vyjádření obsahu složky ve směsi

hmotnostní koncentrace: hmotnost látky (složky) rozpuštěné v jednotce objemu roztoku

$$c_m = m/V$$

m - hmotnost složky V - objem roztoku

pozn.: někdy se označuje jako ρ_c

běžně používané jednotky: g/l = mg/ml nebo g.l⁻¹ = mg.ml⁻¹ mg/l = μg/ml = ng/μl μg/l = ng/ml = pg/μl ng/l = pg/ml

Vyjádření obsahu složky ve směsi

molární (látková) koncentrace: množství látky (složky) v molech rozpuštěné v jednotce objemu roztoku $c = n/V$

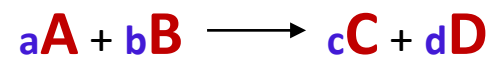
běžně používané jednotky: mol/l, mmol/l, μ mol/l nebo zkráceně M, mM, μ M

celková látková koncentrace: $c_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ M}$ roztok HCl (= látkové množství HCl přítomného ve všech formách)

rovnovážná látková koncentrace nedisociovaných molekul: $[\text{HCl}]$ v tomto roztoku = 0 (= látkové množství ve formě HCl) (silná kyselina je ve svém zředěném roztoku zcela disociovaná) ale $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,02 \text{ M}$

Chemická rovnováha

je takový stav soustavy, v němž se z makroskopického hlediska nemění její složení, i když v ní neustále probíhají chemické děje



$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\mathbf{C}]^c \cdot [\mathbf{D}]^d}{[\mathbf{A}]^a \cdot [\mathbf{B}]^b}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\mathbf{NH}_3]^2}{[\mathbf{H}_2]^3 \cdot [\mathbf{N}_2]}$$

Chemická rovnováha

Chování iontů závisující na množství iontů popisuje
aktivita

$$a_i = \gamma_i c_i$$

γ_i aktivní koeficient

c_i koncentrace

$$\gamma \leq 1$$

výpočet aktivního koeficientu z
Debye-Hückelova vztahu:

$$-\log(\gamma) = \frac{0,51z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Iontová síla roztoku

$$I = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

c_i – koncentrace daného iontu

z_i - náboj daného iontu

je funkcí koncentrace (molární) a náboje iontů

protože iontová síla biologicky významných roztoků je relativně vysoká, je jí nutno brát v úvahu při všech výpočtech, kde se vyskytuje aktivita iontů a nespoléhat se na oblíbené konstatování, že „koncentrace látek v roztoku je nízká a místo aktivit můžeme použít koncentrace“.

Chemická rovnováha

faktory ovlivňující posun chemické rovnováhy

vnější vlivy (změnou tlaku, teploty, koncentrace nebo objemu vychýlíme systém z rovnováhy)

systém na vychýlení zareaguje a ustaví si novou rovnováhu

Le Chatelierův princip popsali nezávisle na sobě německý fyzik **Karl Ferdinand Braun** a francouzský fyzik **Henri Louis Le Chatelier**

ROVNOVÁHY V ROZTOCÍCH

Acidobazická rovnováha

teorie kyselin a zásad

Arrheniova teorie

Jaké má omezení?

Brønsted – Lowry teorie

Konjugovaný pár.

Protolytické rovnováhy.

Lewisova teorie

Acidobazická rovnováha

Brønsted – Lowry teorie

HS ... obecné rozpouštědlo

H₂S⁺ ... lyoniový ion

S⁻ ... lyátový ion

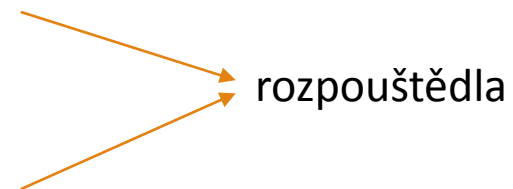
konstanta autoprotolýzy K_{HS}

disociační konstanta K_a – určuje sílu kyselin

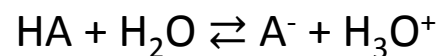
aprotická (inertní)

protická (amfiprotní) – vyrovnaná, protofilní, protogenní

aprotogenní



Disociační konstanta a autoprotolýza vody

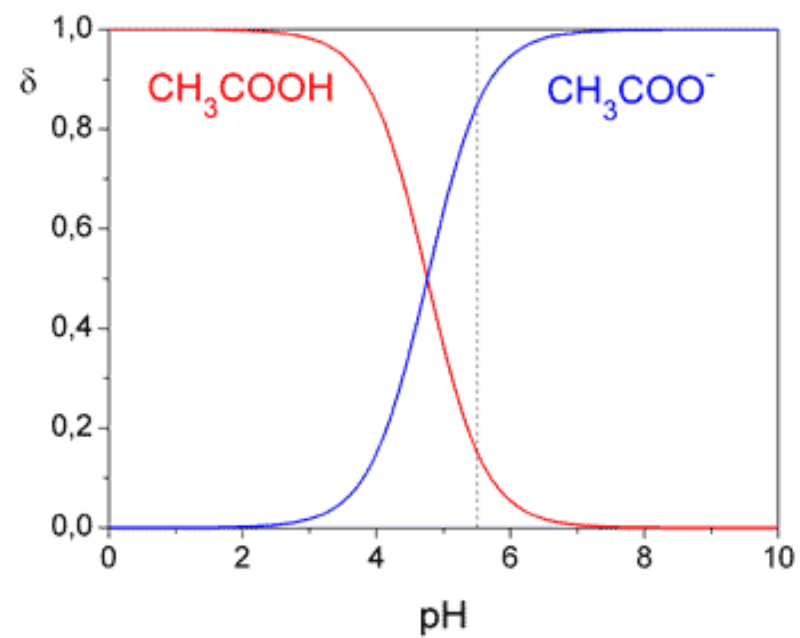


$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = K_A$$

$$K_A = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

Distribuční diagramy



Komplexotvorné rovnováhy

komplexní (koordinační) sloučenina

centrální atom

ligand

koordinační vazba

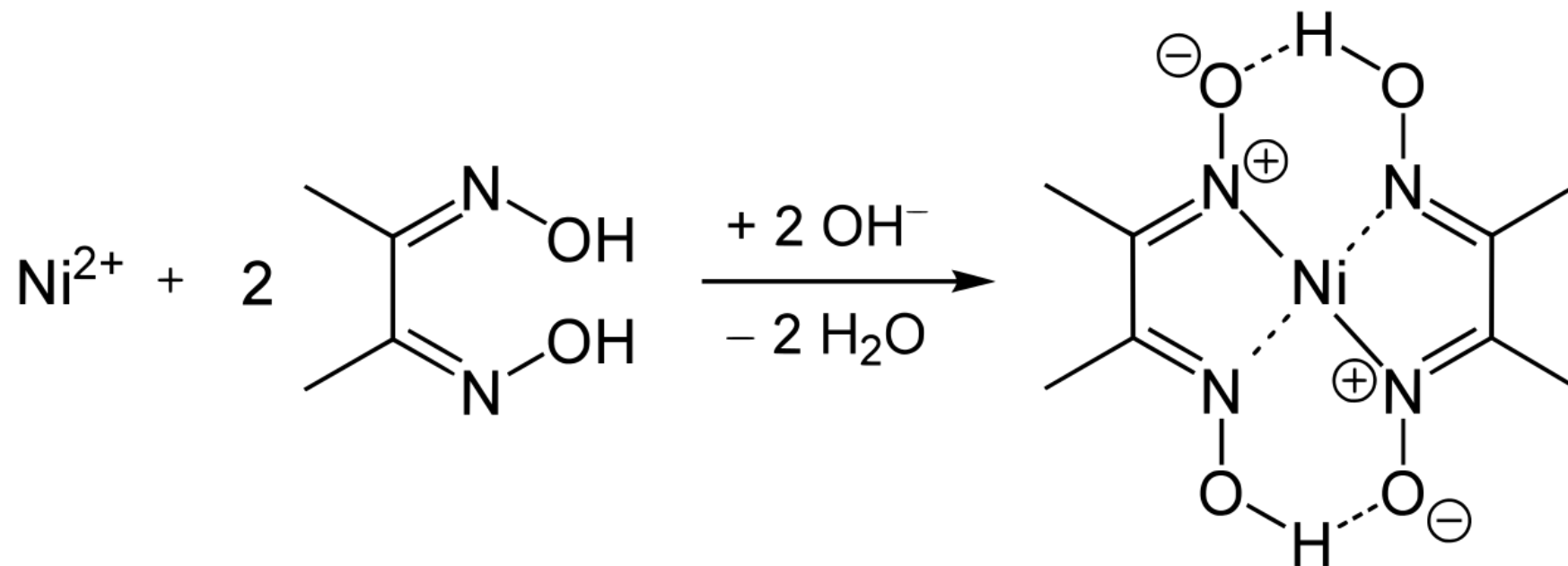
cheláty

komplexy labilní a inertní

stabilní komplexy

jednojaderné a vícejaderné komplexy

Komplexotvorné rovnováhy



Komplexotvorné rovnováhy

reaktivita centrálního atomu

reaktivita ligandu

Jaký má být komplex z analytického hlediska?

Konstanta stability

obecně $mM + nL \leftrightarrow M_m L_n$

stupňovitá tvorba komplexu

$M + 2L \leftrightarrow ML_2 \dots \beta = K_1 K_2$

$M + L \leftrightarrow ML \dots K_1$

$ML + L \leftrightarrow ML_2 \dots K_2$

Podmíněná konstanta stability

tvorba dalších (vedlejších rovnováh)

- vedlejší rovnováhy kationtu
- vedlejší reakce ligandu



podmíněná konstanta stability

Příklady využití komplexotvorných rovnováh v ACH

?

Srážecí rovnováhy

Rovnováha mezi nasyceným roztokem elektrolytu v polárním rozpouštědle (H₂O) a tuhou fází. Přejde tuhá fáze do roztoku za vzniku více iontů.

Obecný případ M_mA_n $(M_mA_n)_s = m M^{n+} + n A^{m-}$

Rovnováhu charakterizuje termodynamická rovnovážná konstanta:

$$(K_S)_{\text{term}} = \frac{a^m(M^{n+}) \cdot a^n(A^{m-})}{a(M_mA_n)}$$

která se zjednoduší za předpokladu jednotkové aktivity tuhé fáze na

$$(K_S)_{\text{term}} = a^m(M^{n+}) \cdot a^n(A^{m-})$$

jako **termodynamický součin rozpustnosti** látky M_mA_n pro určitou teplotu v nasyceném roztoku, který je v rovnováze s pevnou fází.

Srážecí rovnováhy

Pro velmi nízké koncentrace lze aktivity nahradit rovnovážnými koncentracemi

$$(K_S)_c = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

$(K_S)_c$ označujeme jako **koncentrační** nebo **stochiometrický součin rozpustnosti** látky M_mA_n .
pro určitou teplotu a iontovou sílu I roztoku.

Srážecí rovnováhy

Molární rozpustnost c látky M_mA_n :

$$[M] = m \cdot c \quad \text{a} \quad [A] = n \cdot c$$

Dosazením do součinu rozpustnosti

$$(K_S)_c = [M]^m \cdot [A]^n = (m \cdot c)^m \cdot (n \cdot c)^n = m^m \cdot n^n \cdot c^{m+n}$$

a molární rozpustnost látky M_mA_n :

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{(K_S)_c}{m^m \cdot n^n}}$$

Ovlivňování rozpustnosti

?

Oxidačně – redukční rovnováhy

Nernst – Paterson vztah pro výpočet elektrodového potenciálu

Odběr a zpracování vzorku

Reprezentativní vzorek



vzorek analytický

Pevné materiály

Zrnité látky

- hrubě kusové (vel. zrna nad 15 mm, odběr vzorku 1-2%)
- drobně kusové (10 až 15 mm, asi 0,1%)
- zrnité (1 až 10mm)
- práškovité (do 1 mm)

Odběr a zpracování vzorku

Kovy a slitiny – vrtání, hoblování, pilování, stříhání

Kovové desky – navrtání podle šachovnicového systému

Kapalné materiály

Vzorkování plynů

Nebezpečí změny vzorků

Rozklad vzorku

Převádění vzorku (**přiměřené navážky vzorku**) do roztoku – rozpouštění ve vodě/jiné rozpouštědlo

Nerozpustné vzorky

Správně provedený odběr vzorku je nezbytným předpokladem úspěšné analýzy a správné interpretace dat

Rozklad na mokré cestě **X** **rozklad na suché cestě**

Rozklad vzorku – na mokré cestě

Kyselina chlorovodíková

Kyselina dusičná

Kyselina sírová

Kyselina chloristá

Kyselina fluorovodíková

Rozklad vzorku – na suché cestě

Tavení s uhličitanem sodným

Tavení s uhličitanem lithným

Tavení s alkalických hydroxidem

Kyselé tavení hydrogensíranem draselným nebo disíranem draselným

Slinování

Další způsoby rozkladu vzorku

Rozklady za zvýšené tlaku

Mikrovlnné rozklady

Rozklad vodní parou nebo proudem reaktivních plynů za zvýšené teploty

Nebezpečí ztrát analytu (těkání, nedokonalá konverze), nebezpečí znečištění nečistotami z použitých chemikálií.

KVANTITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA

vážková analýza - gravimetrie
odměrná analýza - volumetrie

Gravimetrie



Gravimetrie

Kvantitativní vyloučení sraženiny

Sraženina definovaného složení nebo převoditelná na sloučeninu definovaného složení

Příprava čistých sraženin (sloučenin)

Gravimetrické metody pracné, ale metody **absolutní**

Gravimetrie – základní operace

Srážení

Filtrace a promývání sraženin

Sušení a žíhání sraženin

Vážení

Gravimetrie - příklady

Stanovení srážením:

- AgCl
- BaSO₄
- Niklu diacetylglyoximem

Gravimetrie - chyby

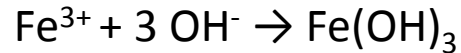
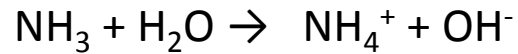
Chyby vážení

Dokonalost vysrážení příp. rozpustnost sraženiny

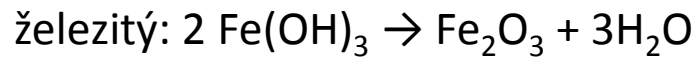
Procesy znečišťování sraženiny

Odchyvky od stechiometrie u výžitel+ných forem

Příklad: vázkové stanovení železa navážka a [g] vzorku se rozpustí v kyselině chlorovodíkové, z roztoku obsahujícího železité ionty se vysráží hydroxid železitý amoniakem:



sraženina se po odfiltrování žíháním převede na formu k vážení – oxid



hmotnost Fe_2O_3 se zjistí vážením (vyvážka b [g]) hmotnost analytu (železa)

ve vzorku: $m = b \cdot f$

procentní obsah analytu (železa): $p = b \cdot f \cdot 100/a$

gravimetrický přepočítávací faktor $f = 2 \cdot \text{Ar}(\text{Fe}) / \text{Mr}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,6994$

Odměrná analýza (volumetrie)

Měří se objemy definovaných roztoků titračního činidla, které reaguje s analyzovanou komponentou

Není metoda absolutní

- acidobazické titrace
- komplexometrické titrace
- srážecí titrace
- redoxní titrace

Odměrná analýza

- titrační křivka
- strmost titrační křivky
- bod ekvivalence a jeho indikace
- titr
- primární standardy (základní látky)

Odměrná analýza - chyby

- chyba určení BE
- indikátorová chyba
- kapková chyba při použití klasických byret
- chyba volumetrického nádobí

Acidobazické (neutralizační) titrace

- alkalimetrie
- acidimetrie

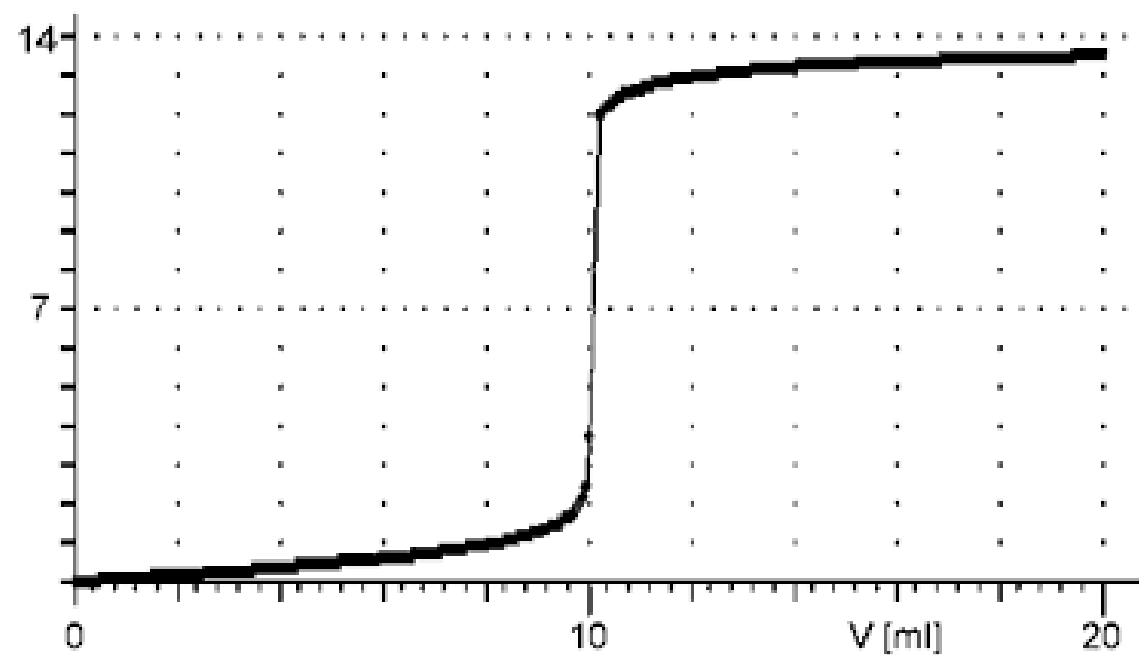
- titrační křivka – změna pH v závislosti na přídatku odměrného roztoku

- určení průběhu titrační křivky vychází z látkové bilance, podmínky neutrality, rovnovážných konstant protolytického děje

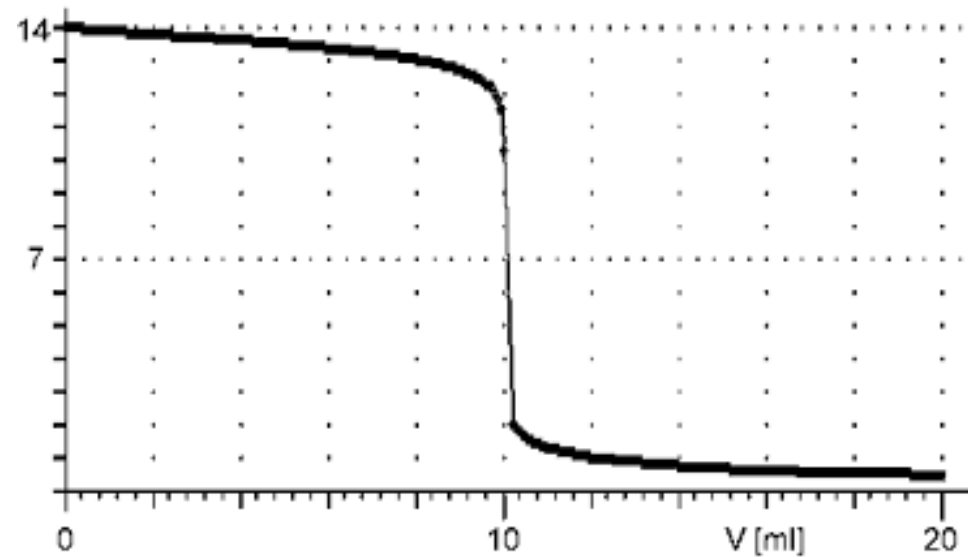
Titrace silné kyseliny silnou zásadou

- pH před přidavkem odměrného roztoku
- pH po přidavku odměrného roztoku, před BE
- pH v BE
- pH za BE

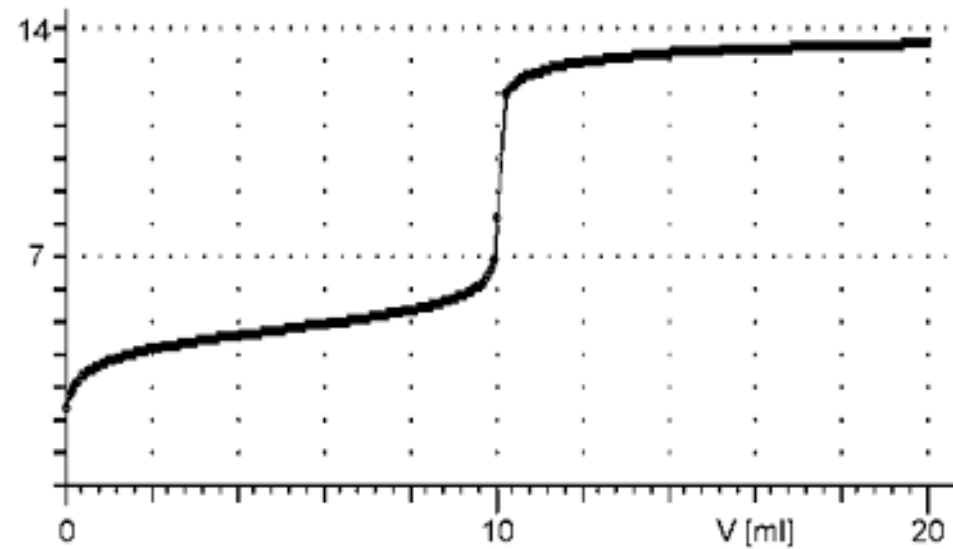
Titrace silné kyseliny silnou zásadou



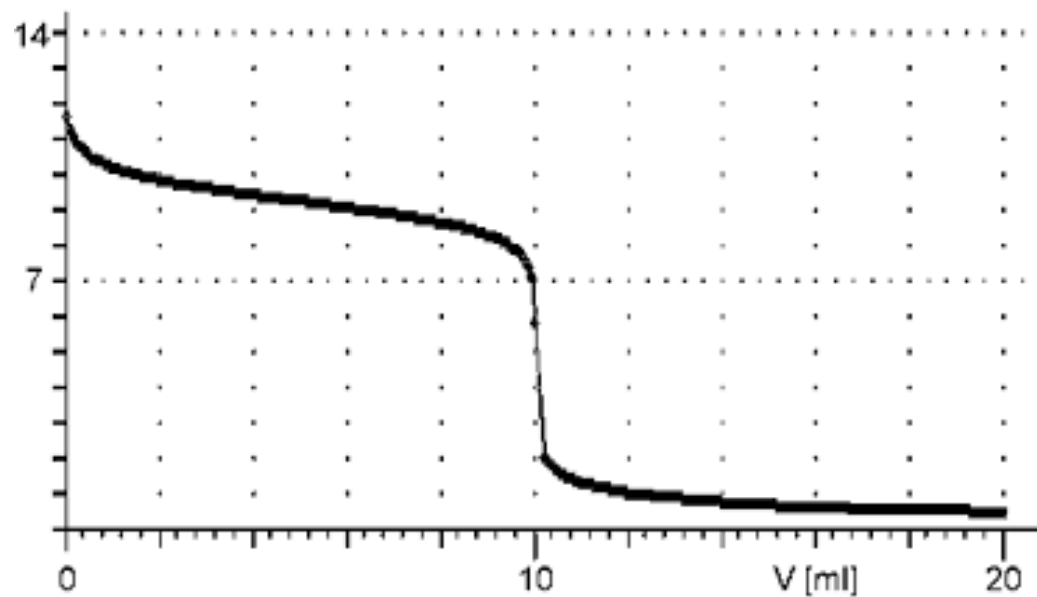
Titrace silné zásady silnou kyselinou



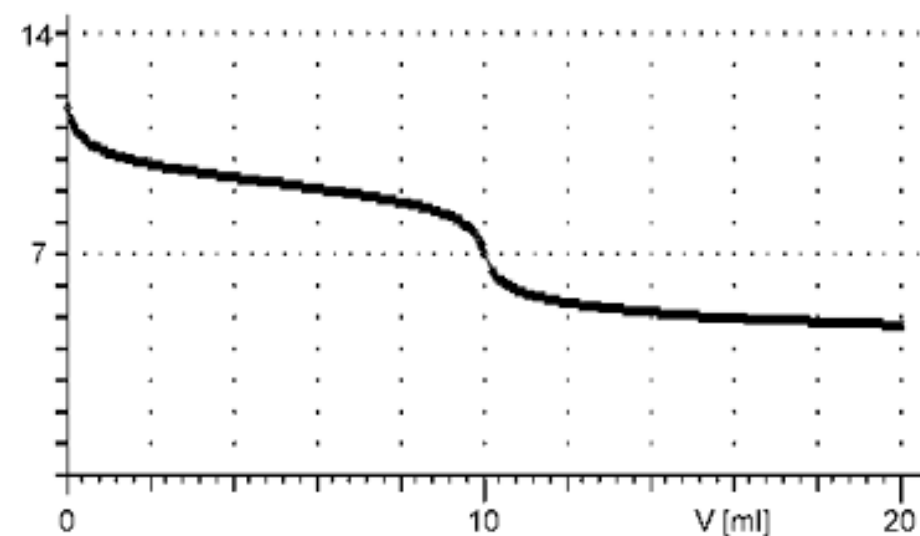
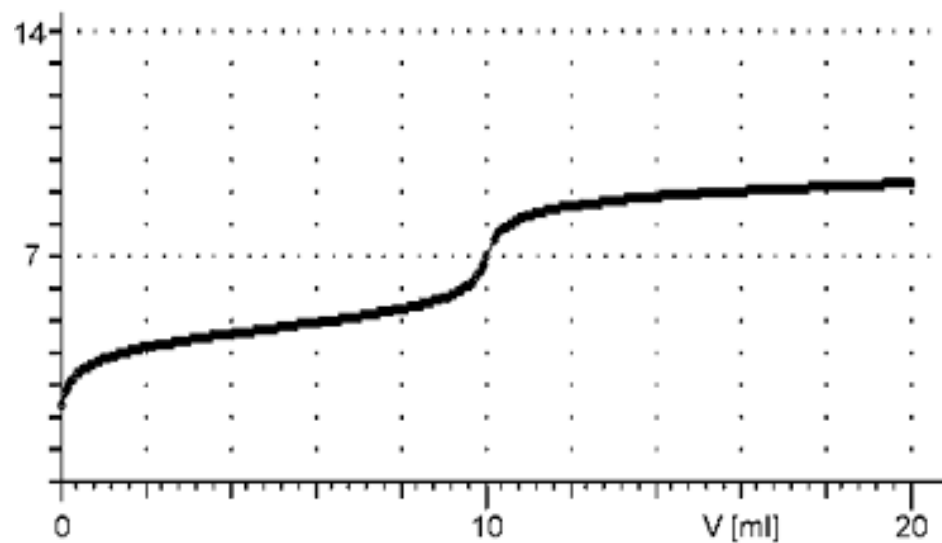
Titrace slabé kyseliny silnou zásadou



Titrace slabé zásady silnou kyselinou



Titrace slabé zásady slabou kyselinou



Acidobazické (neutralizační) titrace - BE

- barevné indikátory
- použití instrumentálních metod

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

Titrační křivky

titrace silné kyseliny silnou zásadou

A) začátek titrace

B) do ekvivalenčního bodu: $[H^+] = c(HB)$

c_0 – konc. kyseliny, c – konc. hydroxidu $[H^+] = c'(HB) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}$

C) v bodě ekvivalence roztok obsahuje sůl silné kyseliny a silné zásady p **pH = 7** (pT)

D) za bodem ekvivalence: sůl + nadbytek hydroxidu

$$c(OH^-) = \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V_0 + V} \quad [H^+] = \frac{K_v}{c(OH^-)}$$

Titrační křivky

titrace slabé kyseliny silnou zásadou

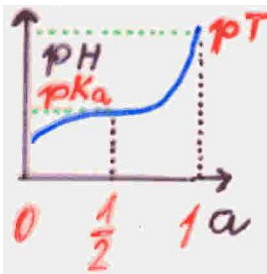
A) začátek titrace:
$$pH = \frac{1}{2} [pK_a - \log c(HB)]$$

B) do ekvivalenčního bodu: tlumivý roztok (sůl sl. kys. + silné zásady)

$$pH = pK_a + \log \left[\frac{c(B^-)}{c(HB)} \right]$$

$$c(HB) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V_0 + V}; c(B^-) = \frac{V \cdot c}{V_0 + V} \Rightarrow \frac{c(B^-)}{c(HB)} = \frac{V \cdot c}{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}$$

$a = 0,50$ (50%-ní ztitrování) $c(B^-) = c(HB) \Rightarrow pH = pK_a$



$$\frac{d(a)}{d(pH)} \rightarrow \max \quad \frac{d(pH)}{d(a)} \rightarrow \min \quad \text{(max. tlumivá kapacita)}$$

inflexní bod

Titrační křivky

C) v bodě ekvivalence: pouze sůl – protolyt \approx slabá zásada

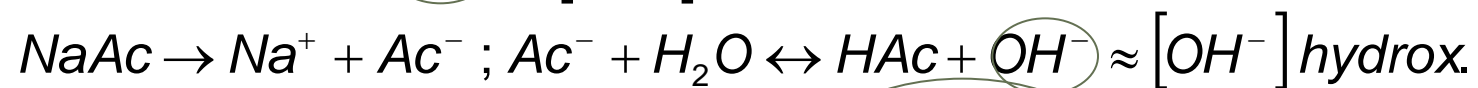
$$pT = pH = \frac{1}{2} [14 + pK_a + \log c(B^-)]$$

koncentrace soli

$$c(B^-) = \frac{V_0 \cdot c_0}{V_0 + V_{ekv}} = \frac{V_{ekv} \cdot c}{V_0 + V_{ekv}}$$

pT – titrační exponent
inflexní bod

D) za bodem ekvivalence: směs soli a slabé kyseliny a hydroxidu (NaAc + NaOH)



$$[OH^-]_{celk} = \left(\frac{K_v}{K_a}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{V_0 \cdot c_0}{V + V_0}\right)^{1/2} + \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0}$$

převažuje

$c(B^-)$

$$pH = pK_v - p(OH) = 14 - \log \frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0}$$

Titrační křivky

titrace slabé zásady silnou kyselinou

$B \approx c(B) \approx c_0; V_0$ c, V – kyselina

A) začátek titrace: $pH = 14 - \frac{1}{2} [pK_b - \log c(B)]$

B) před bodem ekvivalence: $pH = 14 - pK_b + \log \frac{c(B)}{c(HB^+)}$
HENDERSON

$$c(B) = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V + V_0}; c(HB^+) = \frac{V \cdot c}{V + V_0} \Rightarrow \frac{c(B)}{c(HB^+)} = \frac{V_0 \cdot c_0 - V \cdot c}{V \cdot c}$$

$a = \frac{n(\text{kyselina})}{n(\text{hydroxid})}; a = 0,50 \approx 50\% - \text{ní ztitrování}$

ekvivalentový zlomek $\frac{pH = 14 - pK_b}{\text{max.tlumivá kapacita}}$ inflexní bod

Titrační křivky

C) v bodě ekvivalence:
$$\underline{pT = pH = \frac{1}{2}[14 - pK_b - \log c(B)]}$$

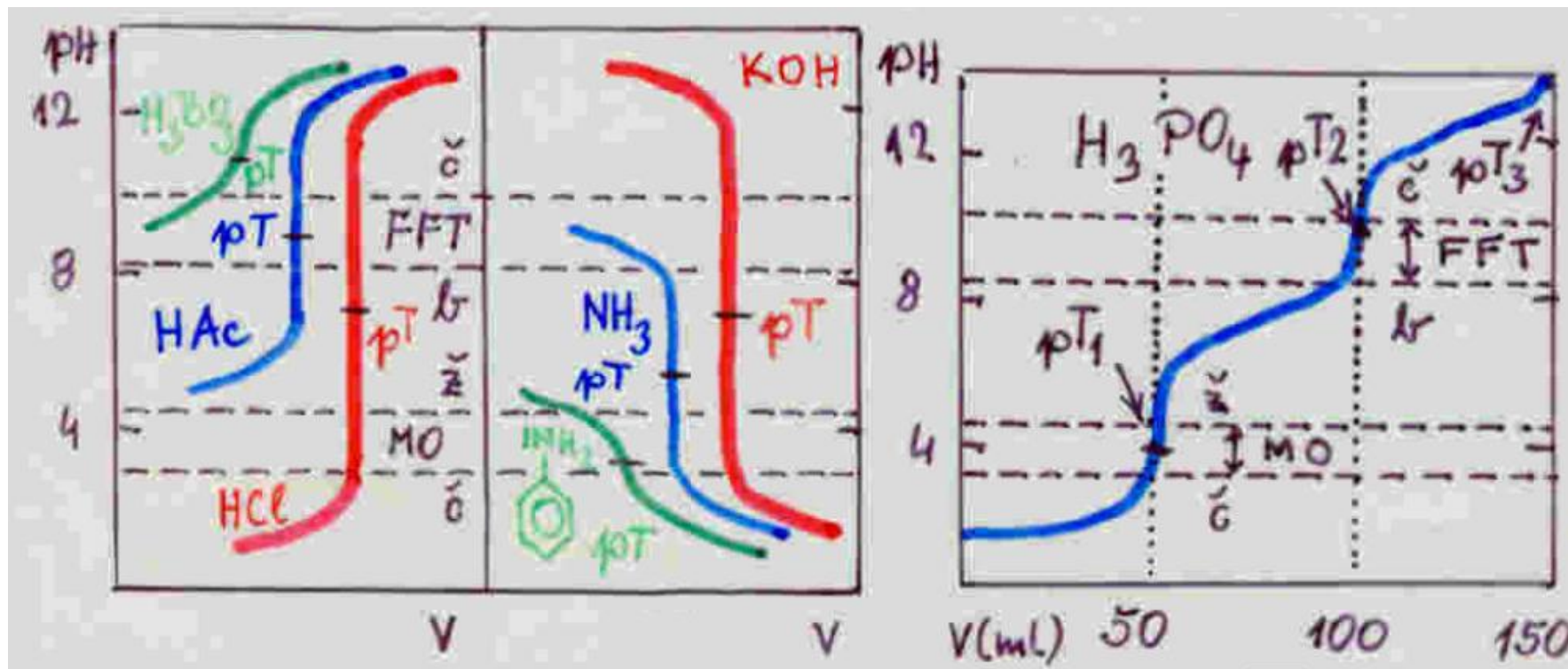
pouze sůl – protolyt \approx slabá kyselina hydrolýza

$$c(B) = \frac{V_0 \cdot c_0}{V_{ekv} + V_0} = \frac{V_{ekv} \cdot c_0}{V_{ekv} + V_0} \quad \begin{array}{l} pT - \text{titrační exponent} \\ \text{(inflexní bod)} \end{array}$$

D) za bodem ekvivalence: směs soli sl. zásady a sil. kyseliny

$$(NH_4Cl + HCl) \quad pH = -\log \left(\frac{V \cdot c - V_0 \cdot c_0}{V + V_0} \right)$$

Titrační křivky



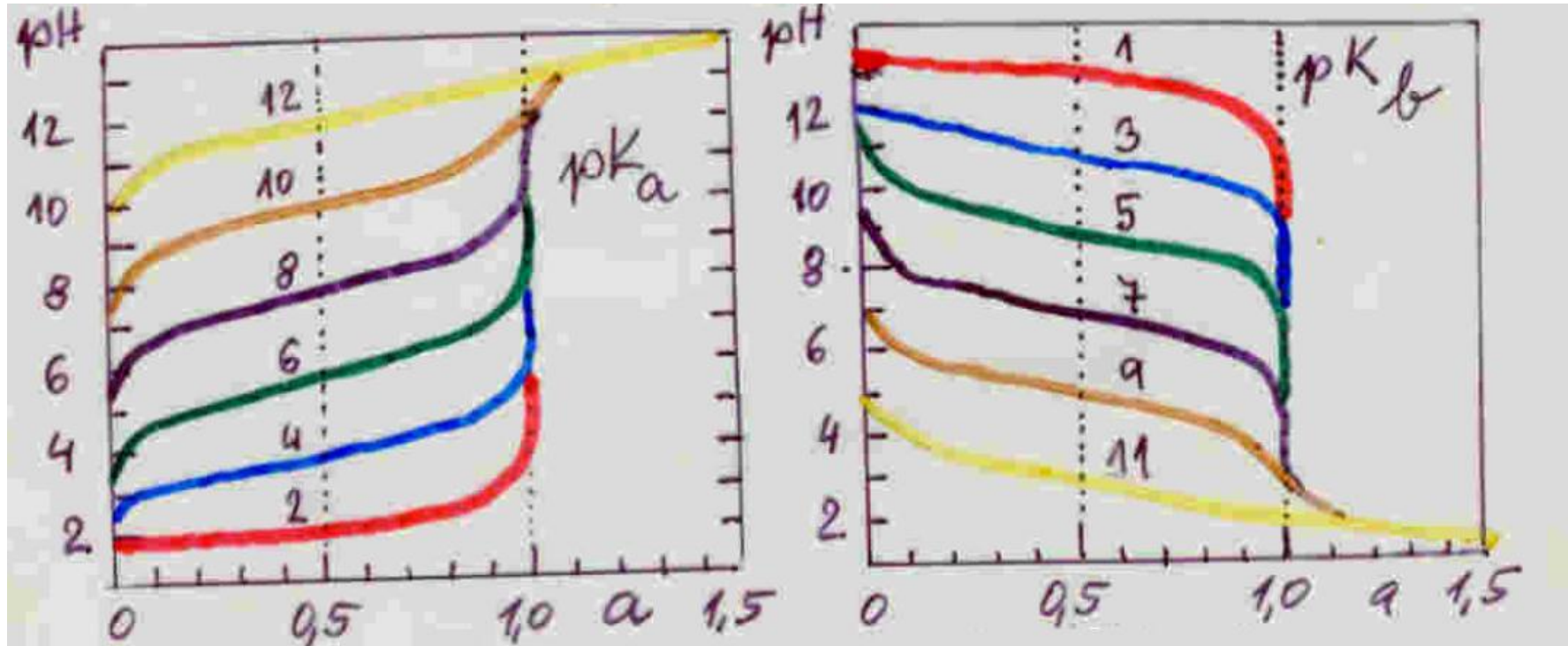
pK_a : HAc 4,76 pK_b : NH₃ 4,76

H₃BO₃ 9,23 C₆H₅NH₂ 9,38

titrace 50 ml 0,1M H₃PO₄

0,1M NaOH

Titrační křivky



$$pH = pK_a$$

titrace slabých kyselin

$$pH = 14 - pK_b$$

titrace slabých zásad

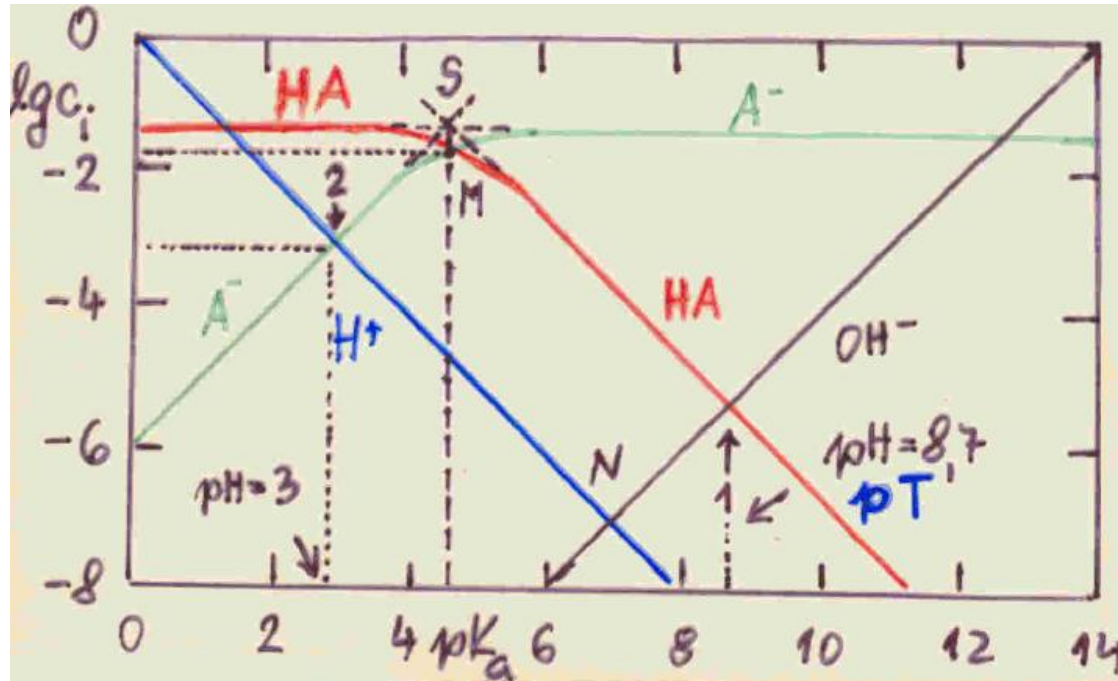
Titrační křivky

titrační exponent $pT = -\log [H^+]_{ekv}$

- silná kyselina + silná zásada:
 - 1) $pT = 7,00$
 - 2) pT nezávisí na: kyselině, bázi, koncentraci
- slabá kyselina + silná zásada:
 - 1) $pT > 7$
 - 2) $pT = f(pK_a, c(HB))$ – přímo úměrné
- silná kyselina + slabá zásada:
 - 1) $pT < 7$
 - 2) $pT = f(pK_b, c(B))$ – nepřímo úměrné

titrační kvocient $\Delta pH / \Delta V$ čím větší, tím přesnější

Logaritmické diagramy acidobazických titrací



systemový bod:

$$[HA] = [A^-] \quad pH = pK_a$$

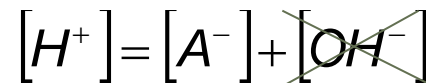
0,05M CH₃COOH

bod M: skutečný průsečík

$$[HA] = [A^-] = \frac{c}{2};$$

$$\log [HA] = \log [A^-] = \log c - 0,3$$

2) → pH čisté 0,05M HAc



1) → pH čistého 0,05M octanu Na



Odměrná nádobí

- odměrný válec (ČSN 704117, 704118) - na vylití
- odměrné baňky (ČSN 704106) - na dolití
- pipety (ČSN 704119, 704120) - na vylití (15 sekund) nevyfukujeme!!!
 - dělené
 - nedělené
 - automatické (s pístem), mikropipety
- byrety (ČSN 704130) - na vylití (30-60 sekund)
 - kalibrace od nuly

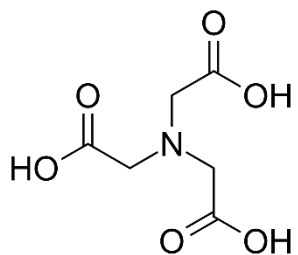
Komplexometrické titrace

Rychlá a kvantitativní tvorba rozpustných komplexů

Stabilní komplexy známe stechiometrie

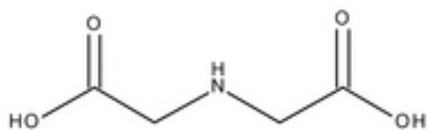
Tvorba chelátů, rtuťnatých málo disociovaných sloučenin

Komplexometrické titrace – stanovení kationtů

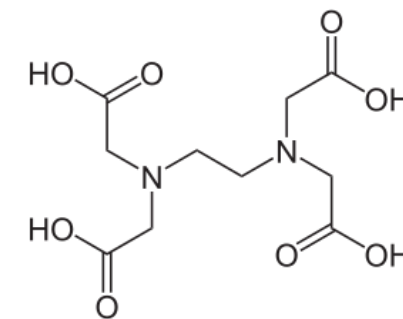


nitrilotrioctová kyselina

cyklohexandiaminotetraoctová kyselina



iminodioctová kyselina



ethylendiamintetraoctová kyselina

Chelatometrie

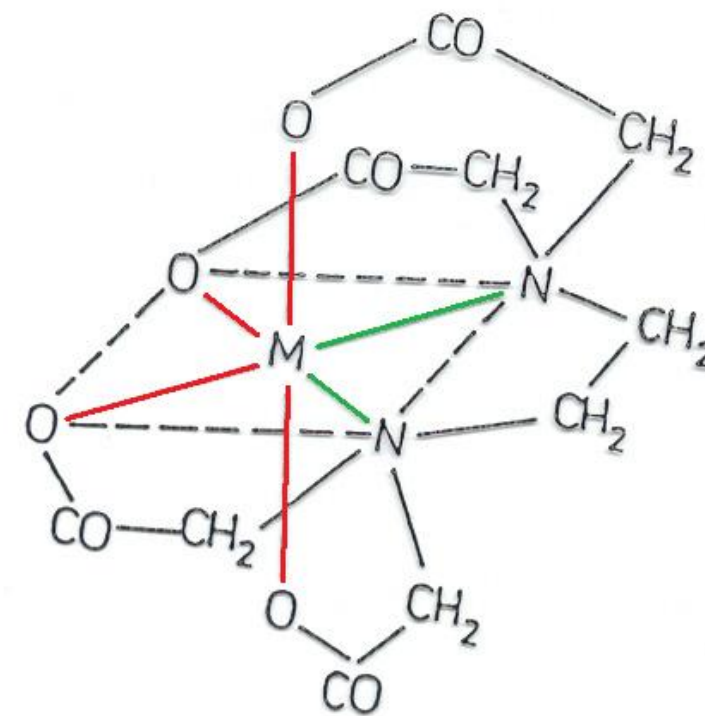
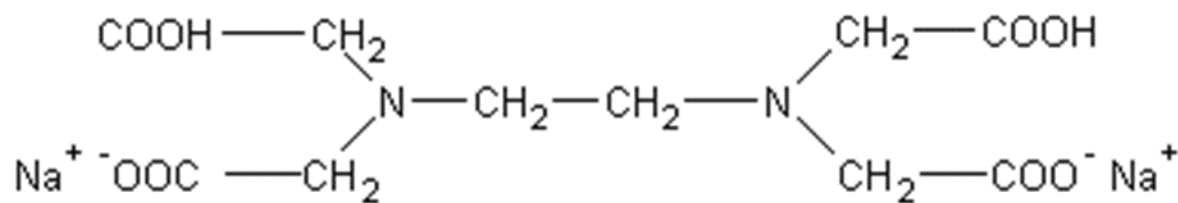
dvojsodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové (Komplexon III, Chelaton 3)

$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; 0,1 – 0,005 mol/l, polyethylenové lahve

bez standardizace, nebo PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Zn

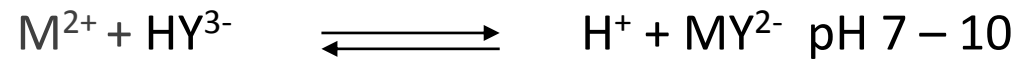
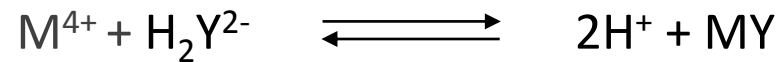
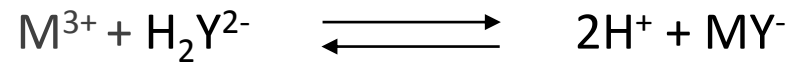
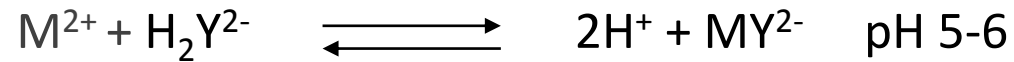
vliv pH – v roztoku převládají různé formy

< 2,5 H_3Y^- , H_4Y ; 3 – 6 H_2Y^{2-} ; 7 - 10 HY^{3-} ; > Y^{4-}



Chelatometrie

dvojsodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové (Komplexon III, Chelaton 3, EDTA)



úprava titrovaných roztoků vhodnými pufry

amonný pufr pH 9 - 10 ($NH_3 + NH_4Cl$)

octanový pufr pH 4 – 5 ($CH_3COOH + CH_3COONa$)

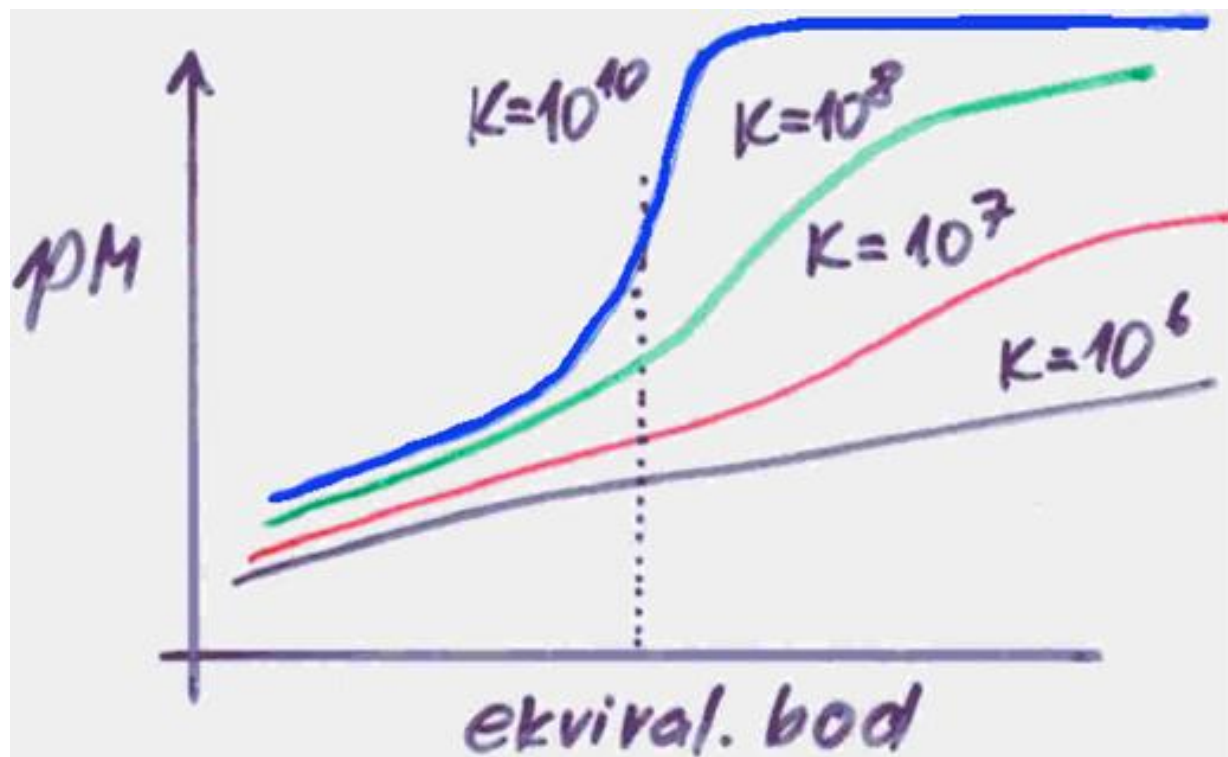
Chelatometrie – titrační křivky

$$pM = f(V); pM = f(a)$$

body titrační křivky

- před přidavkem titračního činidla
- před dosažením BE
- v ekvivalenci
- za BE

Chelatometrie – titrační křivky



podobnost s titrační křivkou
silných kyselin titrovaných silnými
zásadami

slabé komplexy – stanovení zatíženo
velkou chybou ($\log \beta = 6$ a méně)

Chelatometrické titrace – titrační křivky

$$pM = -pK_{ML} + \log [L]/[ML]$$

v ekvivalenci platí

$$\begin{aligned} [M]_{ekv} &= [L]_{ekv} \\ [ML]_{ekv} &= c_M \end{aligned}$$

$$pM_{ekv} = -pK_{ML} + \log [M]_{ekv} - \log c_M$$

$$\underline{pM_{ekv} = \frac{1}{2}(pC_M - pK_{ML})}$$

průběh titrace:

- vizuálně (metalochromní indikátor)
- potenciometricky (elektrody)

Chelatometrie – indikace bodu ekvivalance

- metalochromní indikátory (vizuálně, fotometricky)
- potenciometricky (iontově selektivní elektrody)

Metalochromní indikátory – zpravidla slabé kyseliny nebo báze tvořící komplex s příslušným kationtem, přičemž zbarvení komplexu se liší od zbarvení volného indikátoru (za daných experimentálních podmínek)

$$\beta_{\text{MEDTA}} > \beta_{\text{MInd}}$$

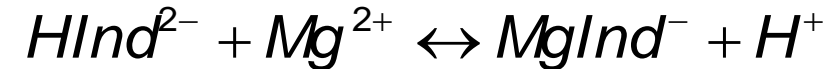
Metalochromní indikátory

eriochromčerň T



červená modrá žlutozelená

- při pH 7-11 je roztok **modrý**, kovy zde tvoří **červené** komplexy

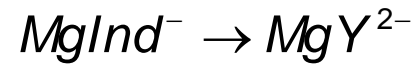


modré

červené

10^{-5} , 10^{-6} M roztok Mg^{2+}

- v bodě ekvivalence $Mg^{2+} \rightarrow MgY^{2-}$ $Mg, Zn, Cd, Pb, Mn, pH = 10$



xylenolová oranž (sulfoftaleinové barvivo) H_5Ind

- pH 1-6 žlutý, cheláty kovů červené, fialové Bi, Th, pH 1-3, Hg, Cd, Zn, Pb, pH 5-6

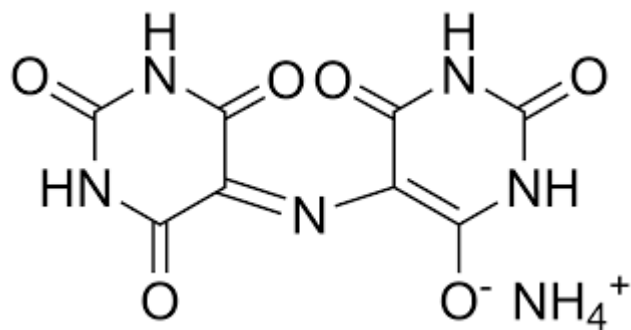
fluorexon (na bázi fluoresceinu) H_6Ind

- Ca^{2+} v přítomnosti Mg^{2+} (nadbytek) žlutozelená fluorescence → světle růžová (ekv.)

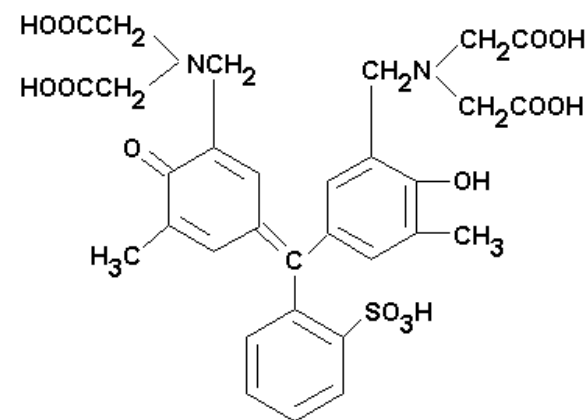
murexid (amonná sůl kys. purpurové)

- Ca při pH 10 červená → modrofialová (ekv.)

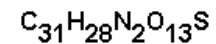
Chelatometrie – metalochromní indikátory



murexid



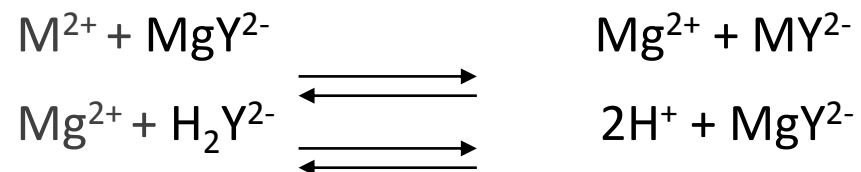
Xylenolová oranž



Typy chelatometrických titrací

- přímá titrace
- vytěsňovací titrace (MgY^{2-} , ZnY^{2-})

(stanovení kovů, pro které není vhodný indikátor, nebo se vylučují při pH titrace)



- zpětná titrace (přebytek chelatonu se stanoví titrací odměrným roztokem hořečnaté nebo zinečnaté soli)

pro kovy, které netvoří vhodné indikátorové komplexy, nebo komplexy s indikátorem jsou příliš stabilní (Al^{3+})

Typy chelatometrických titrací

- nepřímé titrace

titrace nadbytku kationtu, kterým se srážel anion (BaSO_4)

titrace nadbytku kationtu, který tvoří komplex s aniontem

Chelatometrické titrace – příklady

stanovení Ca^{2+} a Mg^{2+} vedle sebe v jednom vzorku (tvrdost vody)

- princip:
 - Ca + Mg na eriochromčerň T
 - selektivně Ca^{2+} na fluorexon/murexid: žluto-zelená → růžová, 2M KOH

$$\log K_{\text{CaY}} = 10,7 \gg \log K_{\text{MgY}} = 8,7$$

1. titrace Ca: eriochromčerň T, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$
2. titrace Ca + Mg: Ca^{2+} na fluorexon/murexid, 2M KOH – vysrážení hydroxidu hořečnatého

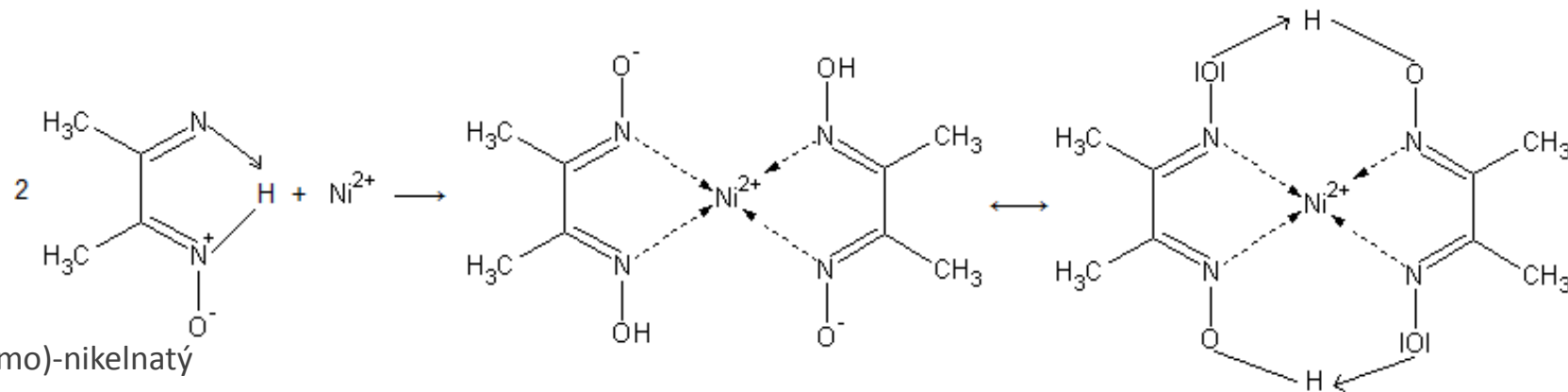
obsah Mg se počítá z rozdílu spotřeb

Cyklické komplexní neelektrolyty

vnitřně komplexní sloučeniny

- výrazně zbarvené, nerozpustné ve vodě, rozp. v org.
- selektivní reakce

diacetyldioxim = **ČUGAJEVOVO ČINIDLO**



bis(diacetyldioximo)-nikelnatý

chelát – růžová sraženina

žlutá sraženina s Pd^{II}

Merkurimetrie

reakce Hg^{2+} s anionty za tvorby rozpustných, ale málo disociovaných rtuťnatých sloučenin

Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^-

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$

standardizace na NaCl

indikátor – difenylkarbazid (tvorba fialových komplexů se rtuťnatými ionty), nitroprusid sodný
(vznik bílého opalujícího základu nitroprusidu rtuťnatého – dle Votočka)

prudký pokles pM!!!

stechiometrie 1:2

Mercurimetrie

na principu merkurimetrických titrací založeno stanovneí rtuťnatých iontů titrací odměrným roztokem thiokyanatanu amonného nebo draselného, vznik $\text{Hg}(\text{SCN})_2$

indikace konce titrace Fe^{3+} - červený komplex $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

Srážecí titrace - argentometrie

ovlivňování rozpustnosti sraženiny, adsorpce titračního činidla na sraženině

odměrný roztok AgNO_3 (0,05 – 0,1 mol/l), tmavá lahev

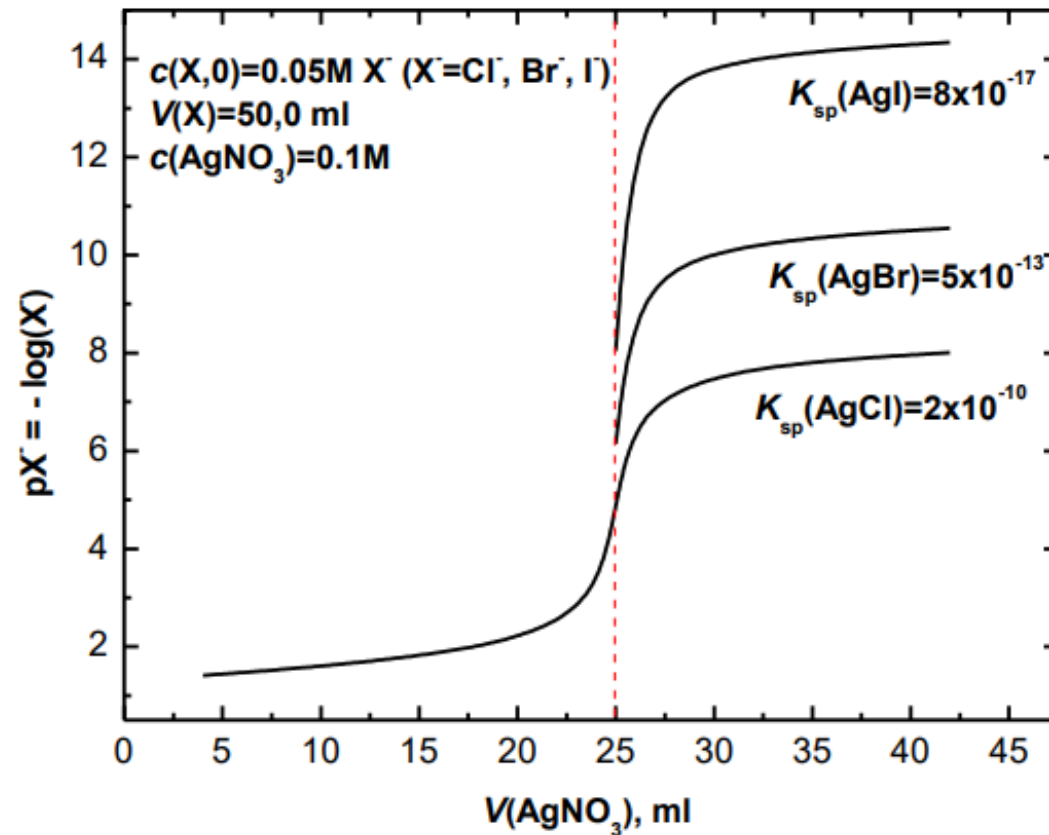
rozpuštění Ag v HNO_3

roztok z pevného AgNO_3 – standardizace na NaCl

stanovení Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^-

Stechiometrie 1:1

Argentometrie – titrační křivky



Argentometrie – indikace bodu ekvivalence

- potenciometrie
- stanovení chloridů podle **Mohra** - použití chromanu draselného
- titrace podle **Volharda** – vysražení aniontu nadbytkem AgNO_3 , nespotřebované množství titrace NH_4SCN , indikace Fe^{3+}
- titrace podle **Fajanse** – použití adsorpčních indikátorů

Argentometrie – aplikace a výpočty

- stanovení Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^-

- např:

Mohrova metoda není vhodná pro I^-

přímá titrace SCN^- roztokem AgNO_3 za přítomnosti Fe^{3+} - značná chyba (adsorpce)

Oxidačně – redukční titrace

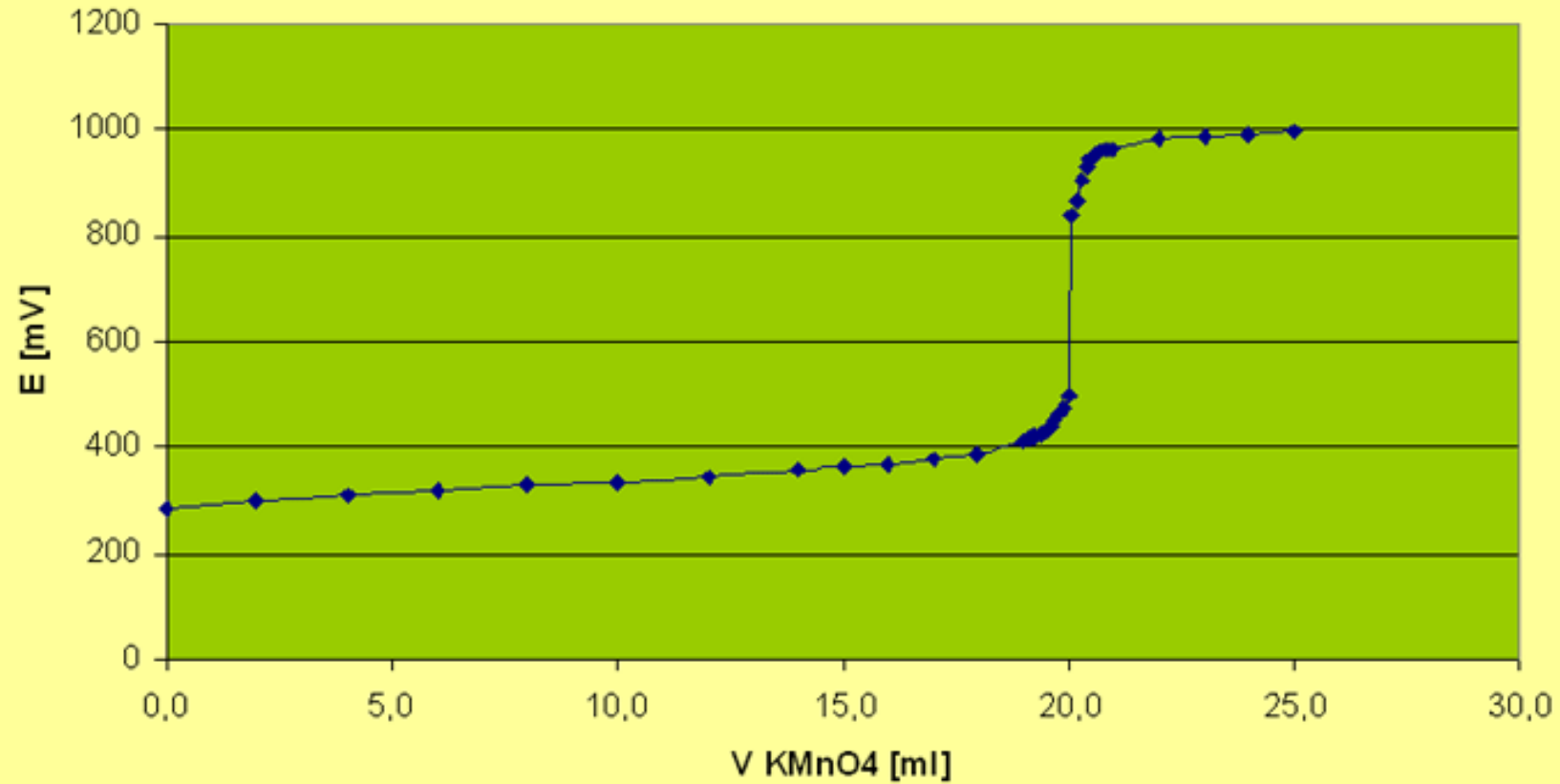
- stechiometrický, rychlý, kvantitativní průběh
- oxidačně – redukční potenciály
- rovnovážná konstanta



Elektrodový potenciál

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Titrační křivka redoxní titrace



Oxidačně – redukční titrace

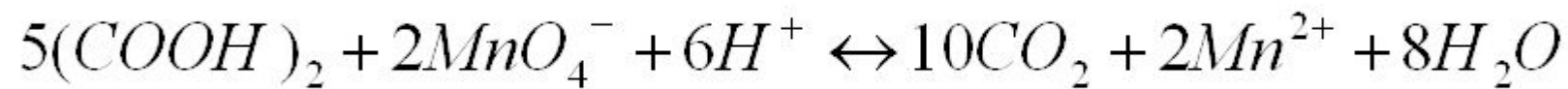
- indikace bodu ekvivalence
- vizuální – např . manganometrie – nadbytek titračního činidla
- potenciometricky

Oxidačně – redukční titrace

- oxidimetrie (manganometrie, bromátometrie, jodometrie, dichromátometrie)
- reduktometrie (titanometrie)

Manganometrie

- odměrný roztok – manganistan draselný (0,1 – 0,02 mol/l), kyselé prostředí
- základní látka – kyselina šťavelová, oxid arsenitý
- indikace BE – nadbytek činidla



Jodometrie

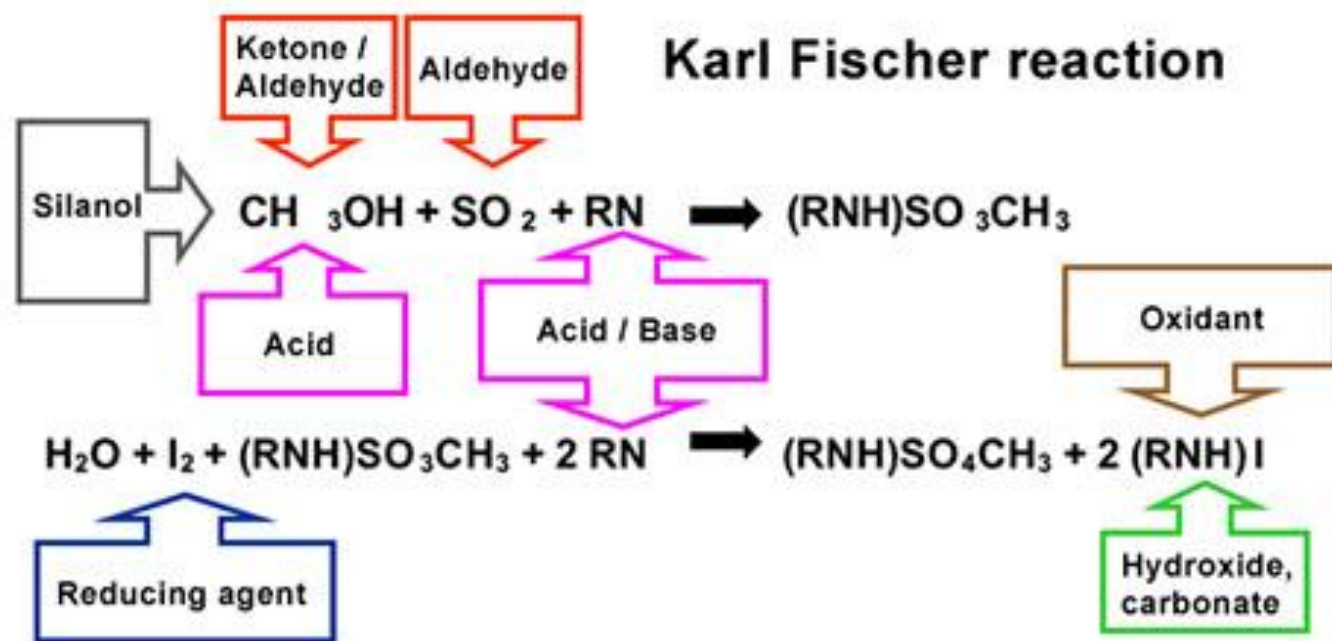
- titrace roztokem jodu ale i stanovení oxidovadel, která vyloučí z jodidu jod (stanoví se thiosíranem – základní látka dichroman draselný, bromičnan draselný))
- roztok jodu v jodidu draselném - základní látka oxid arsenitý



- stanovení vody Karl - Fisherovou metodou (jodometrické stanovení vody, která se stanoví titrací jodem v prostředí bezvodého pyridinu a methanolu)
- stanovení jodového čísla v organické syntéze

stanovení vody Karl - Fisherovou metodou

(jodometrické stanovení vody, která se stanoví titrací jodem v prostředí bezvodého pyridinu a methanolu)



Bromátometrie

- bromičnan draselný v kyselém prostředí
- indikace BE – nadbytek činidla (uvolnění bromu,- odbarvení methylové oranže nebo methylové červeně - nevratné , či oxidace jodidů bromem na jod a zbarvení škrobového mazu)
- $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$
- $\text{BrO}_3^- + 5 \text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Reduktometrie

- titanometrie (TiCl_3)
- chromometrie (CrCl_2)

Děkuji za pozornost 😊