

ÚLOHA č.3

STANOVENÍ UHLÍKU A VODÍKU

LIEBIGOVA METODA

3.1. PRINCIP METODY

Podstatou je převedení uhlíku a vodíku v analyzované látce na jediné, definované, analyticky stanovitelné sloučeniny. Těmi jsou v našem případě jen oxid uhličitý a voda, na něž se také analyzovaná látka oxidací nebo spalováním převádí.

Liebigova metoda pro stanovení uhlíku a vodíku je založena na tom, že látka se zahřívá na lodičce ve spalovací trubici z těžkotavitelného skla v proudu kyslíku nebo vzduchu a její páry nebo těkavé zplodiny rozkladu se vedou přes dlouhou vrstvu rozpáleného oxidu měďnatého, který slouží jako oxidační katalyzátor.

Zde nastává dokonalá oxidace plynu a par na oxid uhličitý a vodu. Voda se zachytí ve zvážené absorpční trubičce s chloridem vápenatým nebo chloristanem hořečnatým (anhydron), zatímco oxid uhličitý se pohltí ve zváženém absorpčním aparátu s hydroxidem draselným nebo v trubici s natronovým vápnem či azbestem. Z přírůstku na váze obou absorpčních aparátů se vypočítá procentový obsah uhlíku a vodíku v látce.

3.1.1. STANOVENÍ ZA PŘÍTOMNOSTI DUSÍKU

Obsahuje-li analyzovaná látka vedle uhlíku, vodíku a kyslíku též dusík, tvoří se při rozkladu oxidu dusíku, které by se zachycovaly v alkalické náplni absorpčního článku pro oxid uhličitý, takže výsledky analýzy by byly nesprávné. Proto se oxidy dusíku musí vhodným způsobem vázat nebo se musí zredukovat na elementární dusík, který beze změny projde absorpčním systémem.

K absorpci oxidu dusíku poslouží krátká vrstva granulovaného oxidu olovičitého zařazená za oxid měďnatý při teplotě 200 °C. K redukci oxidu dusíku se též osvědčila měděná síťka.

3.1.2. STANOVENÍ ZA PŘÍTOMNOSTI HALOGENŮ A SÍRY

Obsahuje-li analyzovaná látka vedle již zmíněných prvků halogen nebo síru, je potřeba nejprve odstranit ze spalin vzniklé oxidy síry a halogenovodíky. Oxidy síry lze zachytit chromanem olovnatým, který se přidá k oxidačnímu katalyzátoru oxidu měďnatému. Halogeny a halogenovodíky se eliminují na stříbrné spirále zařazené za oxidační katalyzátor.

3.2. CHEMIKÁLIE A APARATURA

3.2.1. LABORATORNÍ SKLO

Spalovací trubice s postranním přívodem a se zobanem, promývací láhev s nástavcem, sušící U – trubice, bubláček, skleněné trubičky (2x)

3.2.2. LABORATORNÍ POMŮCKY A PŘÍSTROJE

Analytické váhy, kahan, nástavec na kahan, pyrolanové lodičky, azbestové síťky, zápalky, mosazné trubky (2x), laboratorní stojany s držáky, pinzeta, gumové hadičky, chemická lžička, tlaková láhev – kyslík O₂

3.2.3. CHEMIKÁLIE

Hydroxid draselný KOH ($M = 56,104 \text{ g.mol}^{-1}$), chloristan hořečnatý (anhydron), kyslík O_2 , natronový azbest (azbest se vtaveným NaOH), chlorid vápenatý $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 219,09 \text{ g.mol}^{-1}$), stříbrný drát, oxid olovičitý PbO_2 ($M = 239,21 \text{ g.mol}^{-1}$), chroman olovnatý PbCrO_4 ($M = 323,22 \text{ g.mol}^{-1}$), silikagel, oxid měďnatý CuO ($M = 79,57 \text{ g.mol}^{-1}$)

3.3. POSTUP

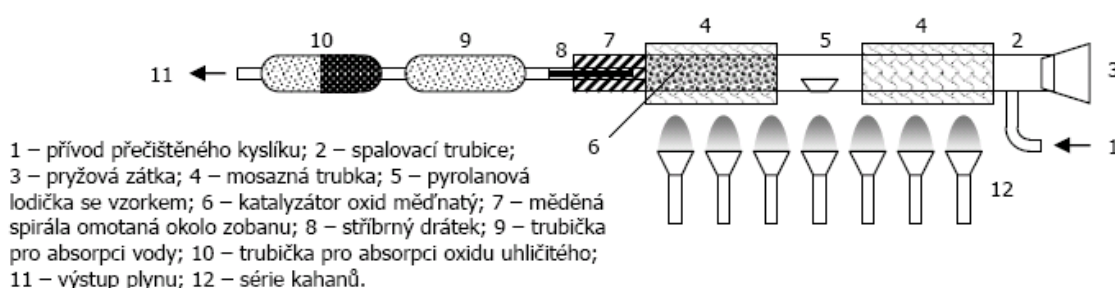
3.3.1. SESTAVENÍ APARATURY

Přívod kyslíku připojíme na promývací láhev s 50 % roztokem hydroxidu draselného, který spojíme hadičkou s bubláčkem naplněným stejným roztokem. Plyn vedeme dále přes sušicí U-trubicu naplněnou silikagelem, která zbaví plyn vlhkosti.

Pro rozklad vzorku použijeme spalovací trubici s postranním přívodem o délce asi 25 cm a průměru 10 mm, která je opatřena zobanem. Na trubici nasadíme dvě mosazné vyhřívací trubky, do zobanu zasuneme stříbrný drát a kolem zobanu ovineme měděnou spirálu tak, aby rozváděla teplo od kahanu až k absorpčním trubičkám. Do spalovací trubice nasypeme drátkový oxid měďnatý a utěsníme jej vrstvičkou azbestové vaty.

Za spalovací trubici později zapojíme dvě absorpční trubičky, připravíme si proto stojan s držáky a potřebné hadičky. Jako první umístíme trubičku naplněnou anhydronem (chloristanem hořečnatým) nebo chloridem vápenatým pro absorpci vody. Druhou trubičku naplněnou askaritem (natronovým azbestem) nebo hydroxidem draselným pro zachycení oxidu uhličitého a krátkou vrstvou anhydronu pro absorpci vody vzniklé neutralizační reakcí umístíme černou vrstvou askaritu napřed. Vzdálenost trubiček od spalovací trubice musí být minimální, jinak by plynné zplodiny rozkladu zkonzovaly v hadičkách a tím by se analýza znehodnotila.

Obr.: SCHÉMA APARATURY PRO STANOVENÍ UHLÍKU A VODÍKU



3.3.2. PŘÍPRAVA ANALÝZY

Sestavíme aparaturu bez připojených absorpčních trubiček a spustíme přívod kyslíku. Je třeba předejít tomu, aby se roztok z bubláčku dostal hadičkou do sušicí trubice, proto průtok kyslíku zvyšujeme pozvolna. Rychlost průtoku plynu regulujeme tak, aby bubláčkem procházely asi 3 – 4 bublinky za sekundu (průtok přibližně 15 ml.s^{-1}).

Katalytickou náplň vyhřejeme přes mosaznou trubku Bunsenovým kahanem s nástavcem na teplotu $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Spalovací trubici krátce přezíháme plným plamenem Tecluho kahanu.

Po přezíhání necháme trubicí procházet kyslík za stálého zahřívání katalytické náplně.

Při změně v aparatuře (např. výměna náplní) a po delší pracovní přestávce provádíme slepý pokus jako při spalování bez vzorku látky. Přírůstek váhy trubičky na vodu nesmí být větší než $50 \text{ } \mu\text{g}$, u trubičky na oxid uhličitý $20 \text{ } \mu\text{g}$.

3.3.3. PROVEDENÍ ANALÝZY

3.3.3.1. VÁŽENÍ ABSORPCNÍCH TRUBICEK A VZORKU

Z absorpčních trubiček odstraníme uzávěry, otřeme je vlhkým flanelovým hadříkem a do sucha vytřeme suchým flanelem (ústí trubičky nesmí být znečištěno zbytky gumy nebo vlákniny). Prázdné trubičky vážíme na analytických vahách, na něž je klademe pinzetou nebo pomocí flanelového hadříku.

Na kahanu vyžíhané pyrolanové lodičky necháme zchladnout na kovovém bločku se skleněným víčkem, lodičky přenášíme pouze na bločku. Navažujeme 10 – 20 mg stanovované látky, explozivní vzorky smísíme před spalováním s mořským pískem.

3.3.3.2. PŘÍPRAVA KE SPALOVÁNÍ

Lodičku vsuneme pomocí pinzety do spalovací trubice do vzdálenosti asi 3 cm od katalytické náplně, trubicu uzavřeme pryžovou zátkou. Připojíme absorpční trubičku pro absorpci vody a za ni trubičku pro oxid uhličitý, šedou vrstvou askaritu směrem ke spalovací trubici.

Při připojování trubiček se přesvědčíme o těsnosti aparatury – uzavřeme prstem zoban spalovací trubice a poté postupně konec každé absorpční trubičky, proud bublinek v bubláčku se musí zastavit. Zkontrolujeme průtok kyslíku, odchylky upravíme vyrovnávačem tlaku.

3.3.3.3. SPALOVÁNÍ VZORKU

Mosaznou trubku určenou k rozvodu tepla při spalování vzorku posuneme těsně před lodičku se vzorkem. Spalování musí být pozvolné – vyhřívací mosaznou trubku posunujeme přes lodičku velmi opatrně. Před každým posunutím je nutno počkat, až odezní změny v látce vyvolané předchozím posunem. Po dokonalém spálení přežeháme spalovací trubicí plamenem Tecluho kahanu, a to zvláště v místě lodičky.

Průběžně kontrolujeme průtok kyslíku, nesmí dojít k jeho zastavení. Při příliš rychlém spalování dochází k uhelnatění látky – zuhelnatělý zbytek se spaluje velice obtížně. V trubičce pro absorpci vody nesmí docházet ke kondenzaci. K ohřevu spoje mezi spalovací trubicí a absorpční trubičkou slouží měděná spirálka – teplota by se v těchto místech měla pohybovat mezi 80 a 100 °C.

3.3.3.4. UKONČENÍ ANALÝZY

Po ukončení spalování odstraníme spalovací kahan a spalovací trubicu proplachujeme 10 minut zvýšeným proudem kyslíku. Odpojíme absorpční trubičky, redukčním ventilem přiškrtneme proud kyslíku, vytáhneme lodičku a spalovací trubicu přežeháme pro další analýzu. Absorpční trubičky necháme zchladnout po dobu asi 10 minut v exsikátoru, očistíme je a vložíme do prostoru vah. Po několika minutách, kdy dojde k vyrovnání teplot s vahami, trubičky zvažíme.

Náplň spalovací trubice necháme vychladnout v proudu kyslíku, zoban trubice uzavřeme hadičkou se skleněnou kuličkou, absorpční trubičky uzavřeme rovněž hadičkami se skleněnými kuličkami a uložíme do exsikátoru. Lodičky přechováváme na kovovém bločku.