
ANALYTICKÁ CHEMIE

Analytická chemie

- **ανάλυσις** = analysis = rozbor
- látka \Rightarrow rozklad \Rightarrow A, B, C \Rightarrow určení
- věda: **Analytická chemie** (ACH)
- metodika: **Chemická analýza**
- analytická chemie je věda o tvorbě a vyhodnocování analytických signálů, nesoucích informaci o chemickém složení vzorku
- analytická chemie
 - **kvalitativní** \Rightarrow DŮKAZ (CO?)
 - **kvantitativní** \Rightarrow STANOVENÍ (KOLIK?)

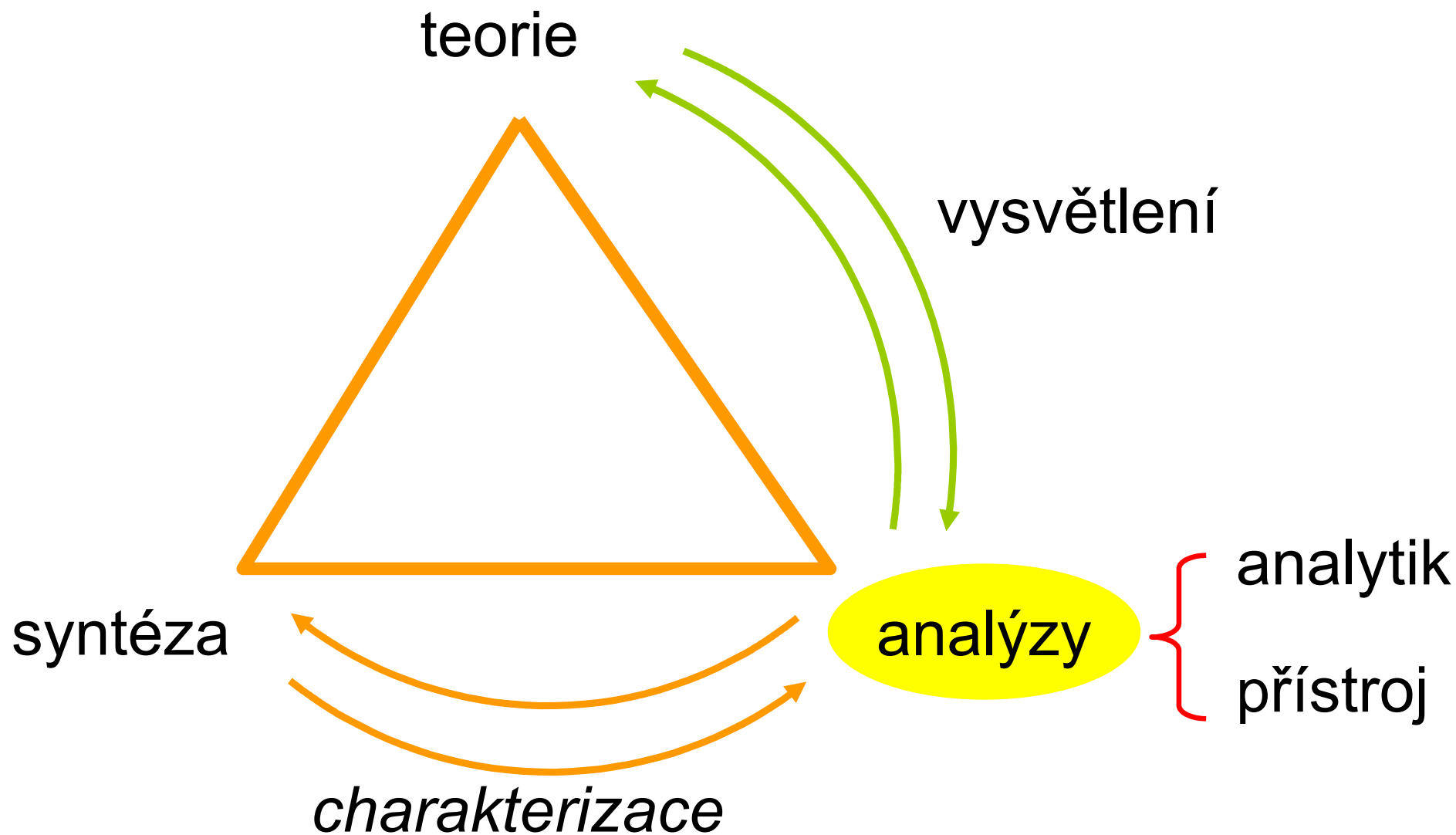
Historie analytické chemie

- Egypt, Čína, Indie, Řecko (Demokritos, Platon, Aristoteles, (5.-4. st. BC), středověk – alchymisté
- analýza
 - „na suché cestě“ - reakce v pevné fázi (zahřívání pevných látek – metalurgie)
 - „na mokré cestě“ - v roztoku
- základy
 - R. Boyle 17.stol.
 - J. Dalton 18.-19. st.
 - A. L. Lavoisier 18. stol.
 - Fresenius (19. st.): sirovodíkový způsob dělení a důkazu iontů
 - instrumentální metody: spektrální analýza, Bunsen a Kirchhoff (19.st.)
 - J. Heyrovský: polarografie, Nobelova cena 1959

Metodologie analytické chemie

- **Analytický přístup** v přírodních i společenských vědách
 - rozdělení problému na jednotlivé jednodušší části, jejich vyřešení a kombinování dílčích informací pro pochopení celku
 - rozklad látky na chem. specie \Rightarrow molekuly, atomy, ionty
X
 - fyzikální analýza – výzkum látek v původním stavu, bez rozkladu, rozpouštění
- počítačem podporovaná analytická chemie = **Computer Based Analytical Chemistry (COBAC)**
- ACH je vědecká disciplína, která vyvíjí a aplikuje metody, přístroje a strategie k získávání informací o složení a charakteru látek v prostoru a čase

Chemie



Klasifikace analytických metod podle principu

- chemické metody (chemické reakce)
 - gravimetrie (vážková analýza)
 - volumetrie (odměrná analýza)
- fyzikálně-chemické a fyzikální metody
 - spektroskopické (záření, částice - elektrony, ionty)
 - separační (rozdělení složek v čase a prostoru mezi 2 fáze)
 - elektrochemické (elektrodové děje)
- biochemické metody (enzymy, mikroorganismy)

Klasifikace analytických metod podle objektu analýzy

- materiál (příklady)
 - analýza vody, geologických materiálů, metalurgických materiálů, keramiky, stavebních hmot, životního prostředí, léčiv, potravin, klinická analýza
- typ stanovované složky-analytu (příklady):
 - prvková analýza anorganických i organických vzorků
 - analýza organických sloučenin
 - analýza radioaktivních izotopů
- obsah stanovovaných složek
 - celková analýza (hlavní složky, $\Sigma=100\%$)
 - stopová ($\mu\text{g/g}$) a ultrastopová (ng/g , pg/g) analýza
- velikost vzorku (g, mg, μg , ng, μl , nl)

Prvková analýza

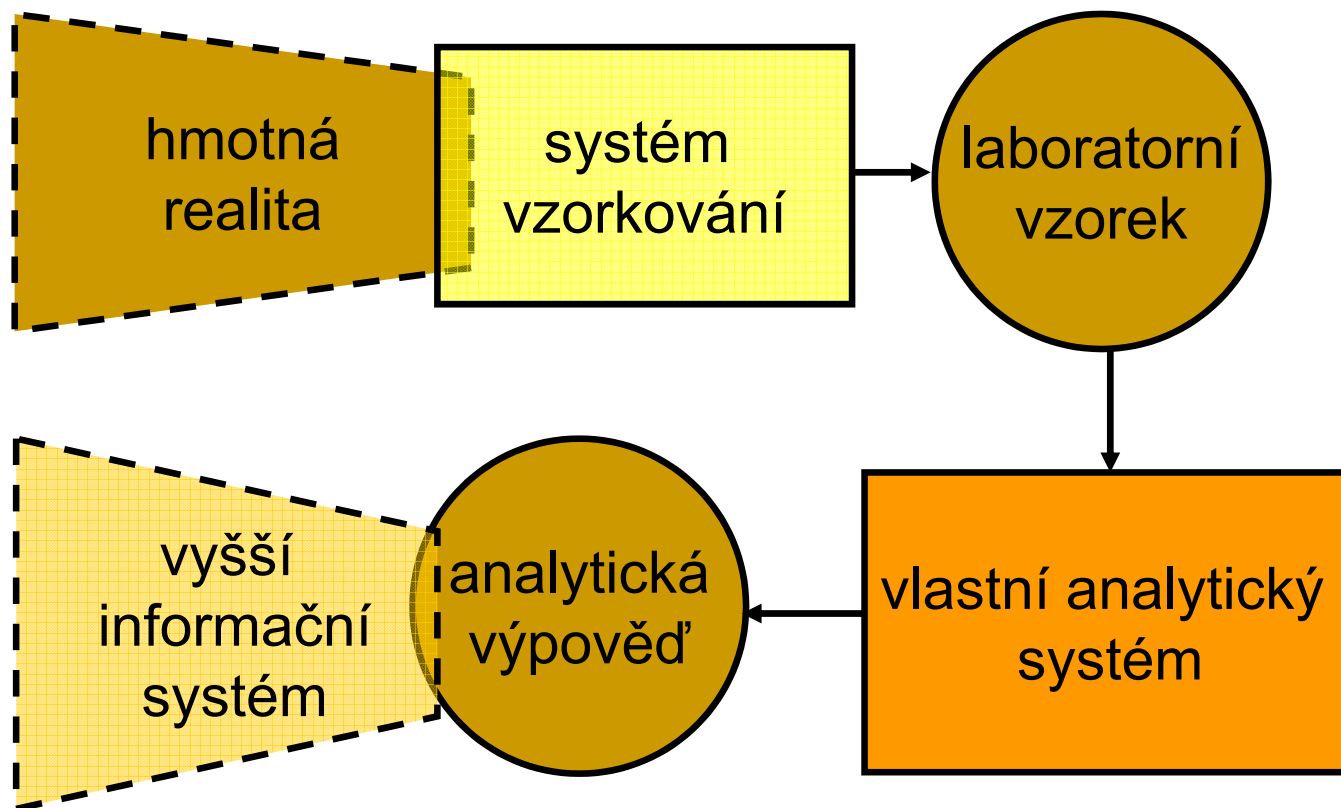
- prvková analýza umožňuje:
 - ověřit přítomnost prvku (kvalitativní analýza)
 - stanovit jeho koncentraci (kvantitativní analýza)
 - identifikovat strukturu, v níž je přítomen (strukturní analýza)
 - identifikovat sloučeninu, v níž je vázán (speciace)
- **WHOWHO analysis**
 - **what** (qualitative)
 - **how much** (quantitative)
 - **where** (structure)
 - **how bound** (speciation)
- cílem je najít vztah mezi složením a vlastnostmi

Obecný postup při analýze

- odběr vzorku
 - reprezentativní vzorek
 - homogenní vzorek
- převedení vzorku na formu vhodnou k analýze
 - rozklad, rozpouštění, lisování práškových vzorků
 - separace složek (od matrice, rozdělení složek), zkoncentrování složek
- měření analytického signálu
 - hmotnost, objem, tok elektromagnetického záření nebo iontů, elektrický potenciál, proud, náboj, vodivost
- vyhodnocení dat
 - střední hodnota, chyby, nejistoty stanovení, validace
- závěry a zpráva

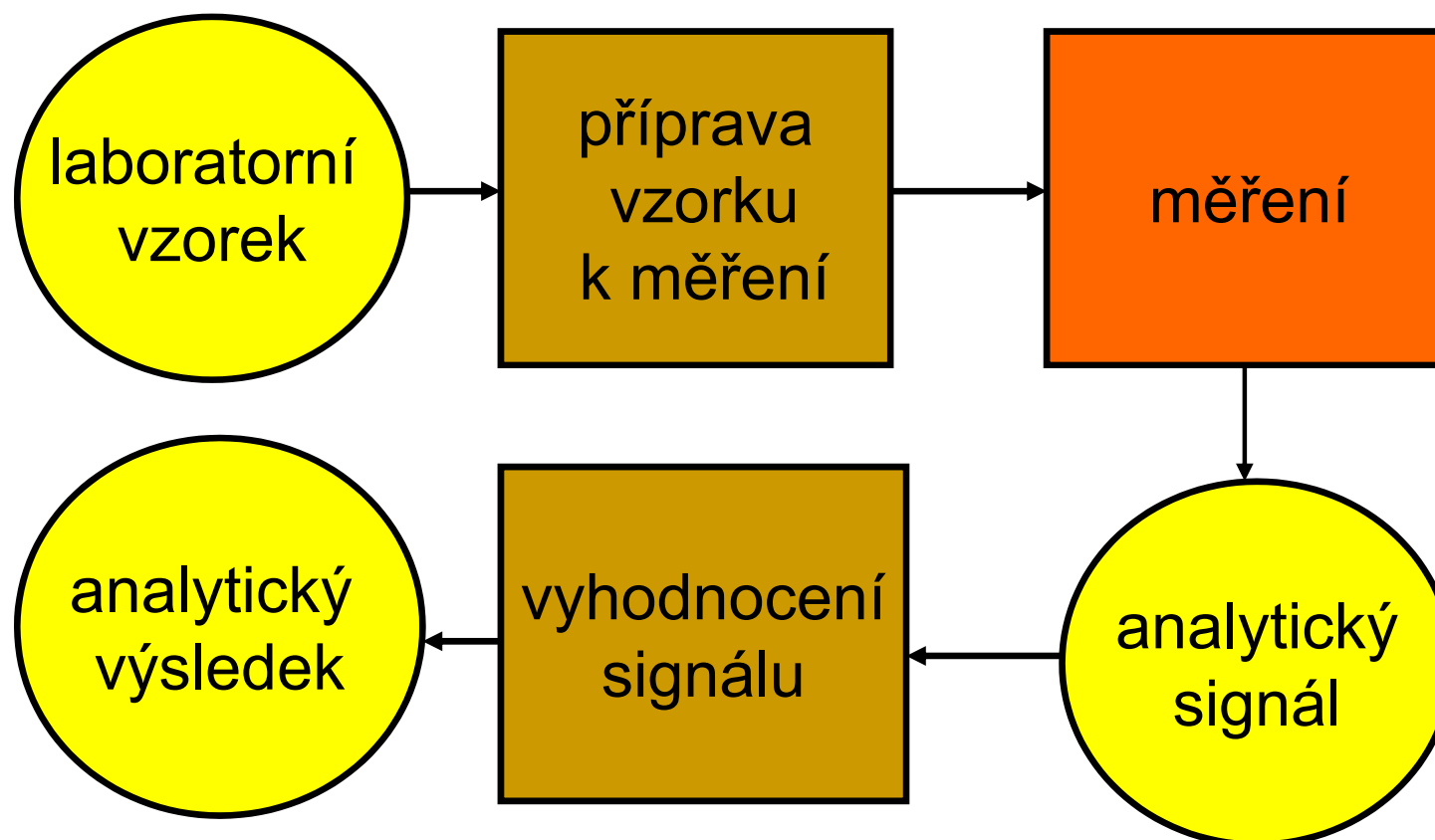
Analytický systém

- analytický systém je subsystém vyššího informačního systému
- analytický a vzorkovací systém



Vlastní analytický systém

- schéma analytického procesu



Analytický signál

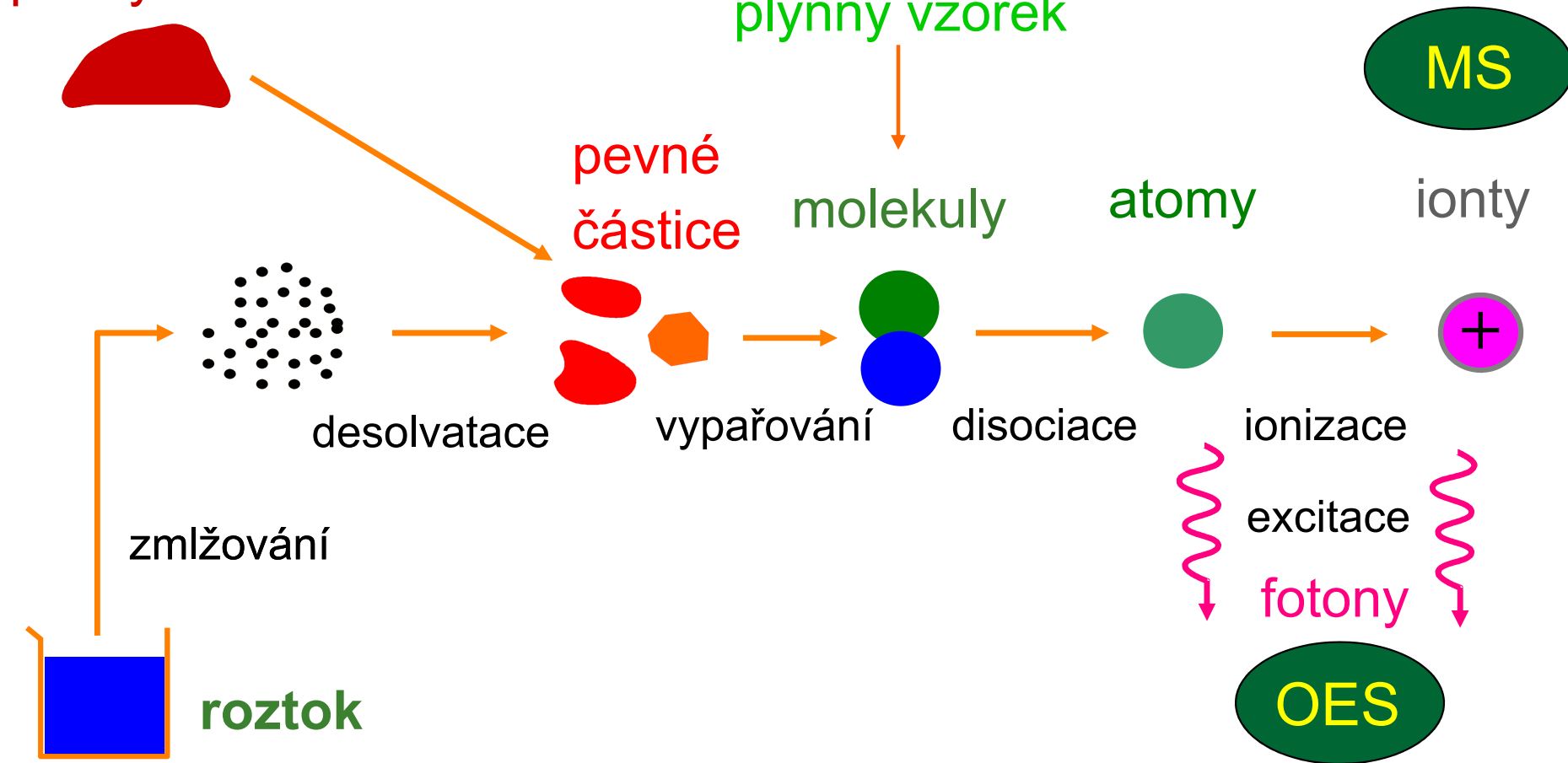
- analytická chemie je věda o tvorbě a vyhodnocování analytických signálů (AS), nesoucích informaci o chemickém složení vzorku
- AS má 2 stránky:
 - polohu (vlnová délka záření, půlvlnový potenciál v polarografii), která odpovídá kvalitě (Co?)
 - velikost, intenzitu (zářivý tok, limitní difúzní proud), která odpovídá kvantitě (Kolik?)
- intenzita analytického signálu je obecně funkcí koncentrace stanované složky c_A , koncentrací dalších složek c_{z_i} , a řady proměnných p_j (instrumentální parametry, činidla)

$$S = S(c_A, c_{z_i}, p_j)$$

Generování analytického signálu v atomové optické emisní (OES) a hmotnostní spektrometrii (MS)

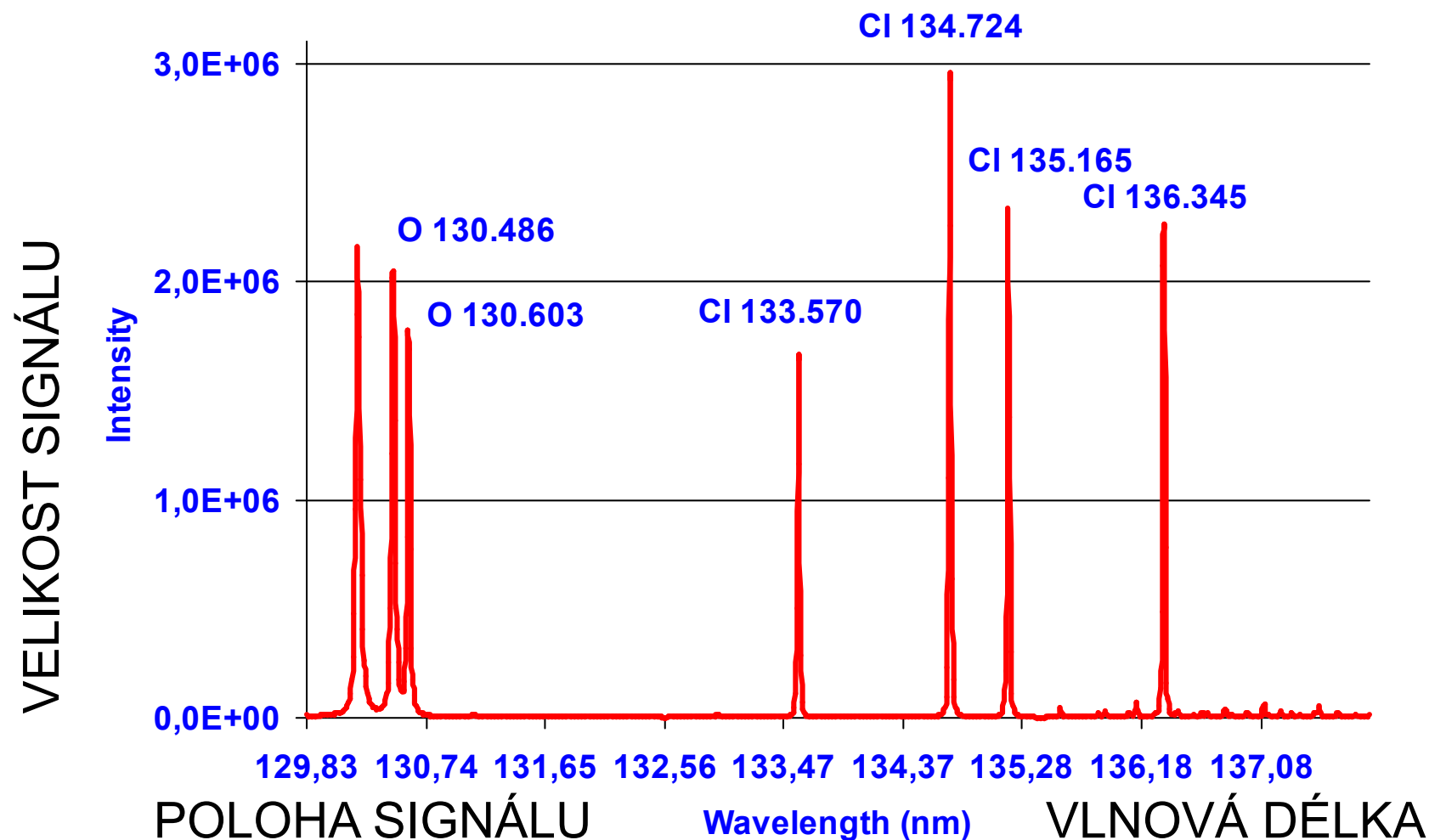
pevný vzorek

plynný vzorek



Atomová (optická) emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-AES, ICP-OES

- atomové emisní čárové spektrum chloru a kyslíku v UV oblasti



Hmotnostní spektrometrie ICP-TOF-MS

- rozlišení ve střední oblasti m/z: $^{137}\text{Ba}^+$ a $^{138}\text{Ba}^+$
- hmotnostní spektrum

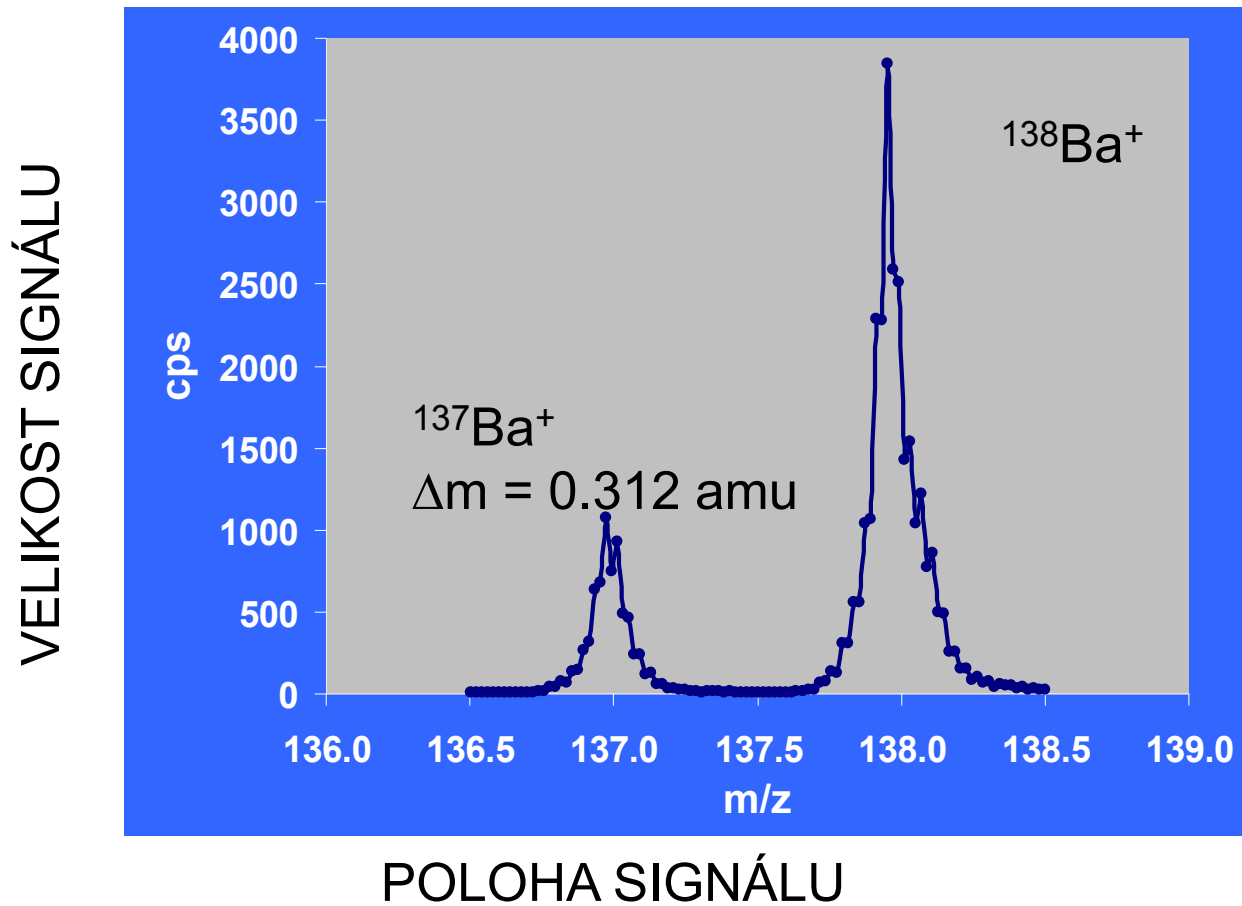
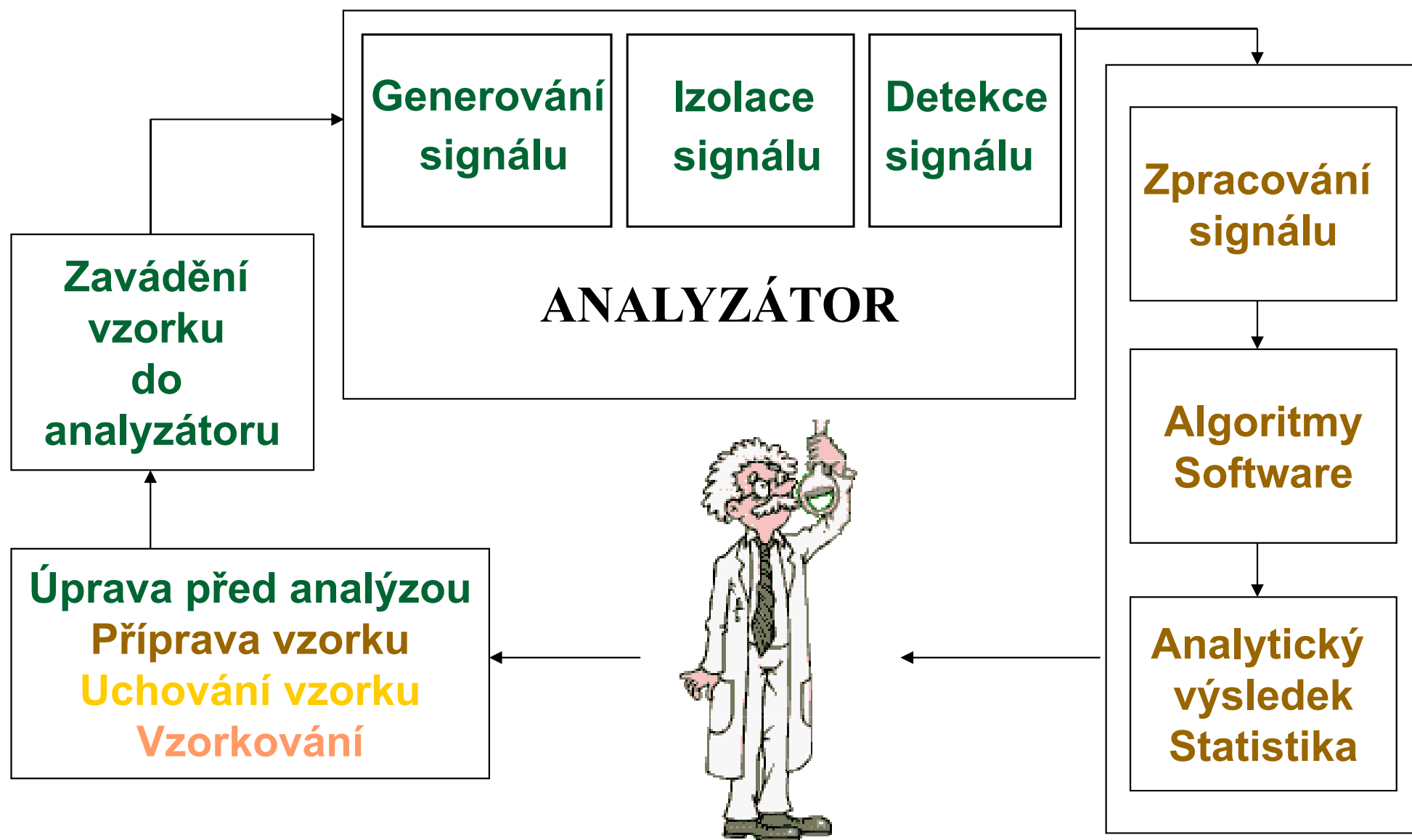
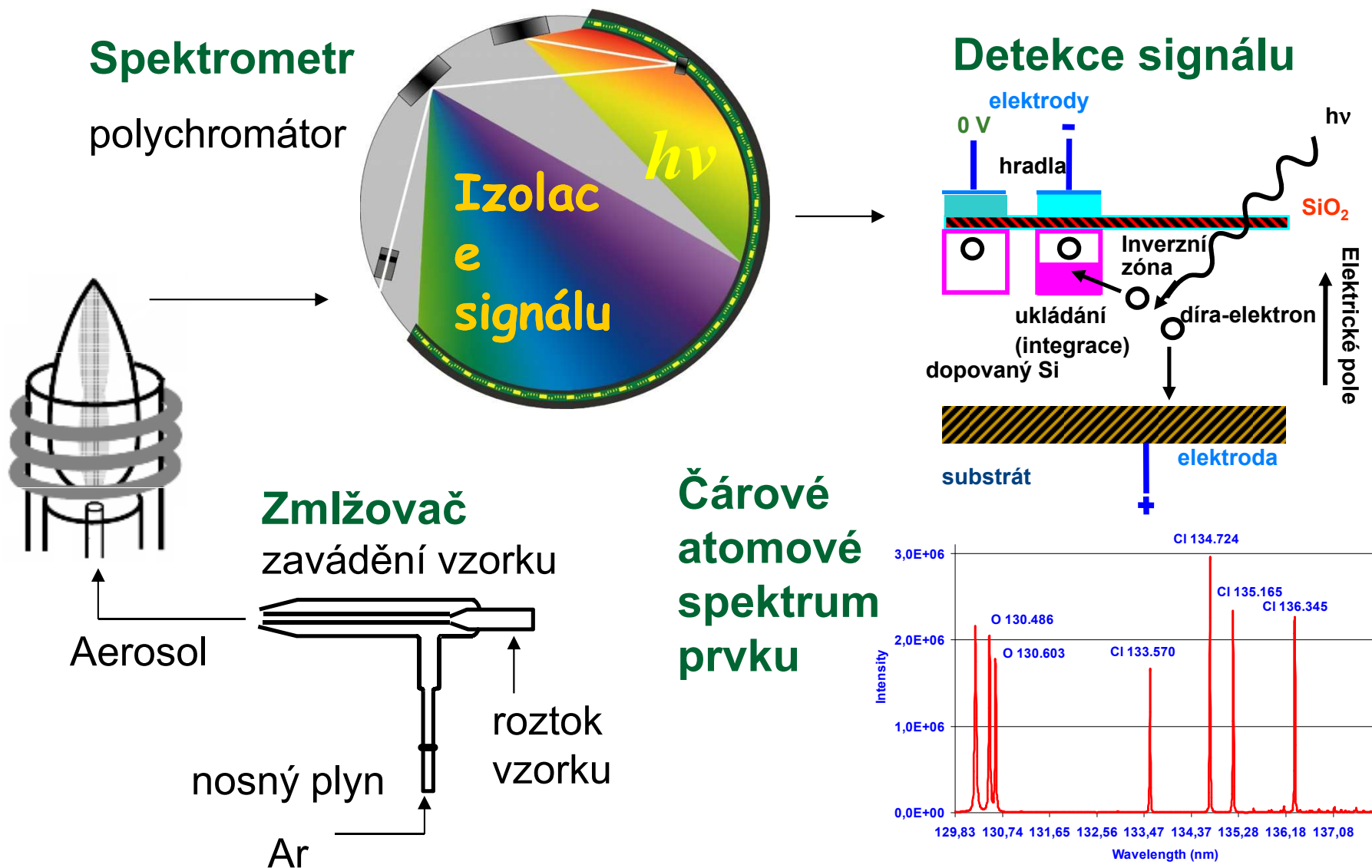


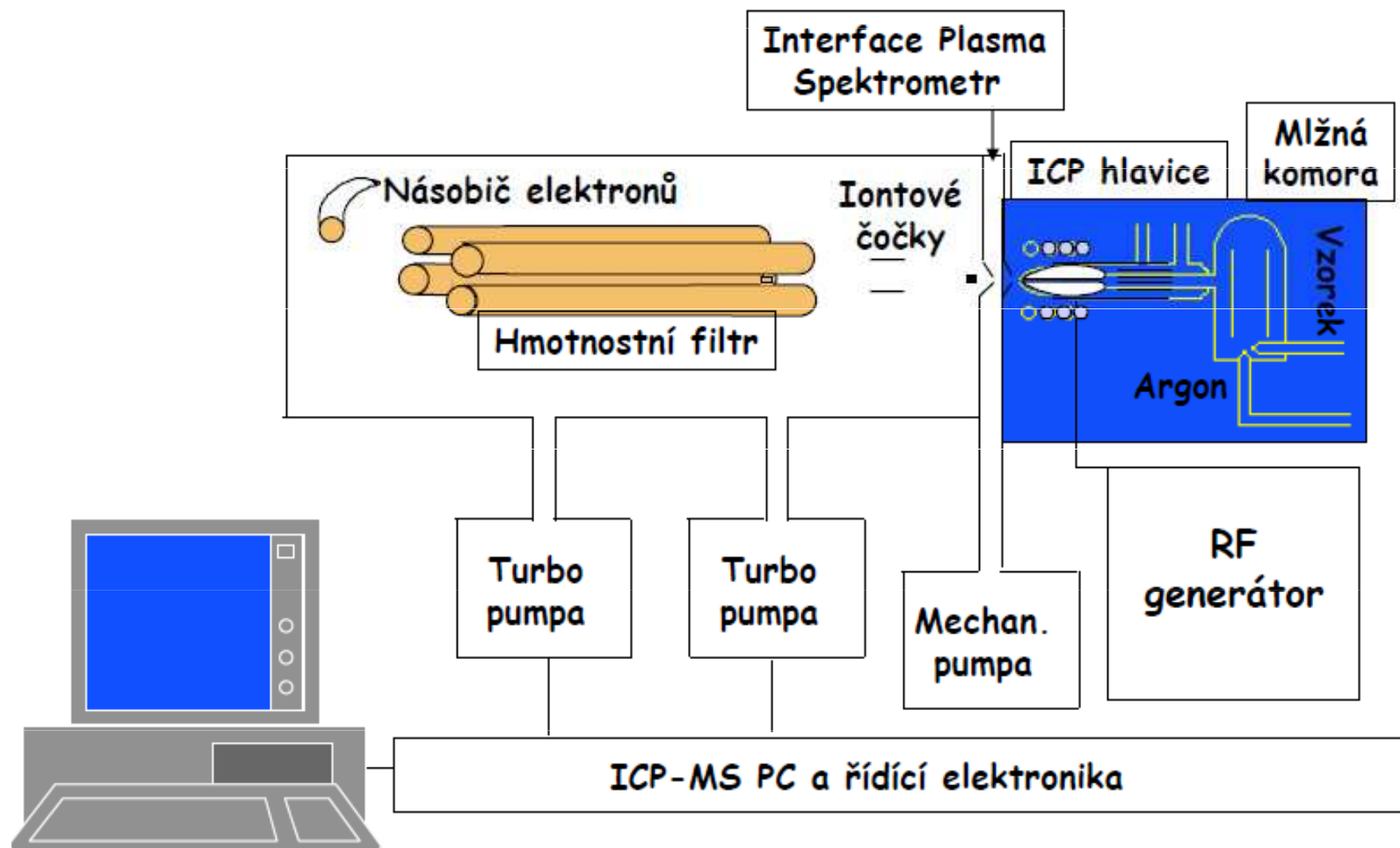
Schéma analytického procesu



Indukčně vázané plazma



Hmotnostní (anorganická) spektrometrie s indukčně vázaným plazmovým zdrojem ICP-MS



Analytická metoda

- odběr a skladování vzorku, uchovávání reprezentativního materiálu
- zpracování části vzorku pro kvantitativní stanovení
- vlastní stanovení
- výpočet a prezentace výsledků

DEFINICE (ISO 3534)

- ❑ **náhodná chyba** (random error) = složka chyby měření, která se v průběhu opakování měření téhož vzorku mění nepředpověditelným způsobem (náhodně)
- ❑ **systematická chyba** (systematic error, bias) = složka chyby měření, která se v průběhu opakování měření téhož vzorku nemění, nebo se mění předpověditelným způsobem

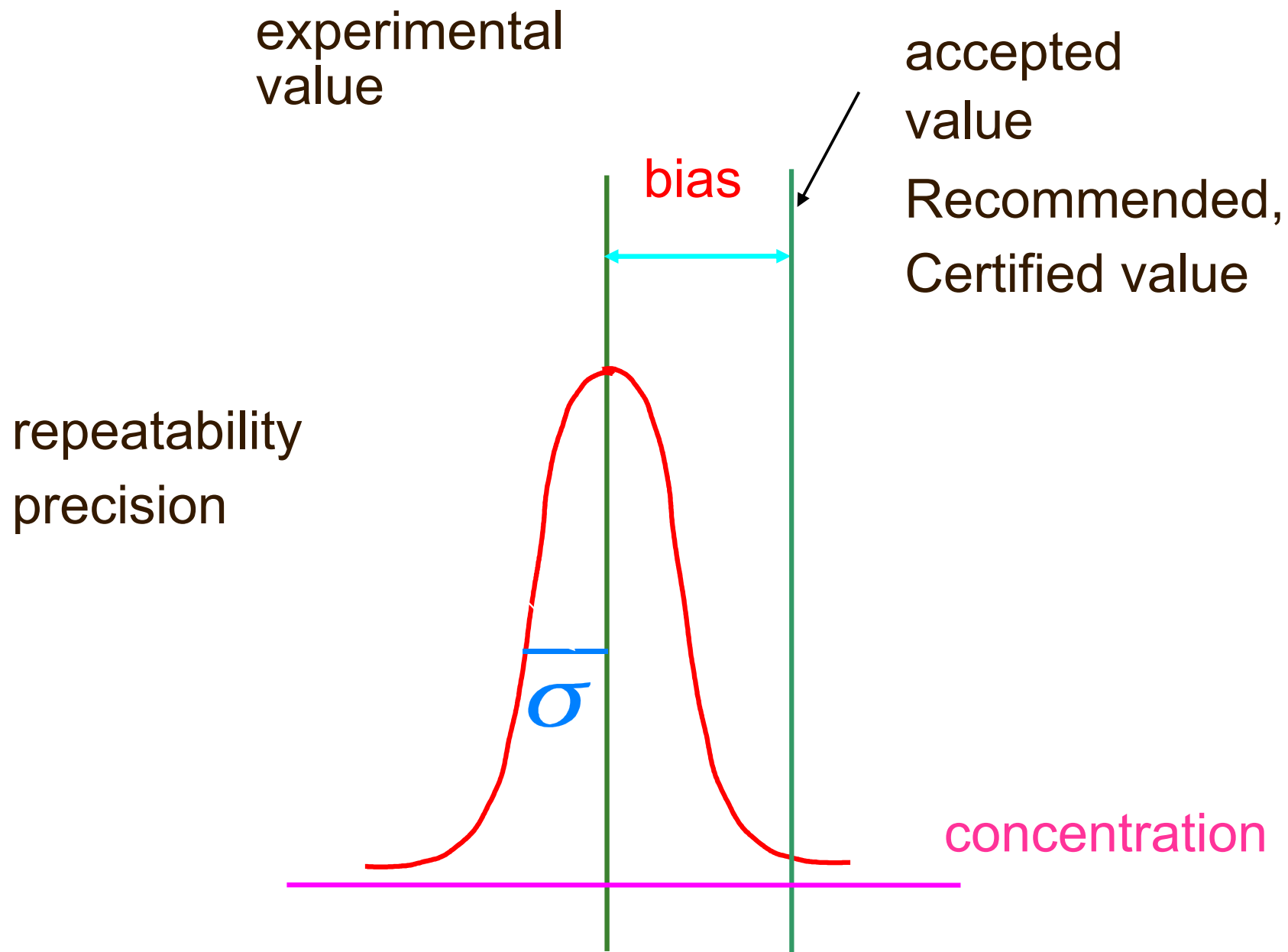
Analytická metoda

DEFINICE (ISO 3534)

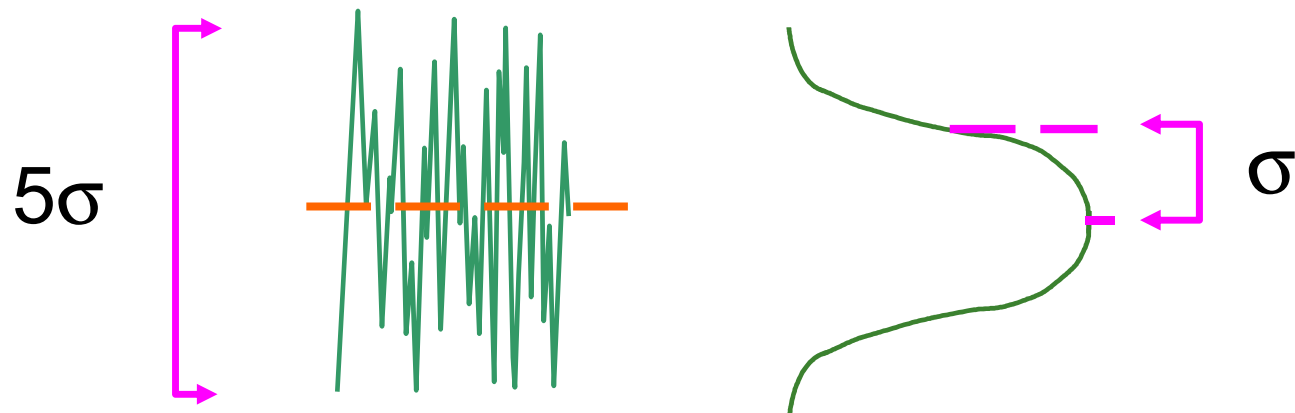
- **přesnost** (precision) = těsnost shody mezi výsledky získanými při opakovaném použití téhož experimentálního postupu za definovaných podmínek (náhodná chyba, random error)
 - opakovatelnost (repeatability)
 - reprodukovatelnost (reproducibility)
- **pravdivost** (trueness) = těsnost shody mezi „pravdivou (skutečnou) hodnotou“ a střední hodnotou naměřených výsledků (soustavná chyba, systematic error, bias)
- **správnost** (accuracy) = metoda je správná, je-li současně splněna přesnost i pravdivost výsledků

Opakovatelnost - Repeatability

- **opakovatelnost** představuje náhodné fluktuace naměřených hodnot analytického signálu (resp.výsledků) kolem střední hodnoty v rámci jednoho experimentu (a series of replicates = série opakování)
- příčinou fluktuací je šum (noise): v případě emisní spektrometrie – jako příklad:
 - výstřelový šum - shot noise (photons)
 - blikavý šum - flicker noise (šum systému zavádění vzorku)
 - šum detektoru - detector noise
- opakovatelnost se obvykle vyjadřuje standardní odchylkou (SD) nebo relativní standardní odchylkou (RSD)



Standardní odchylka a fluktuace špička - špička



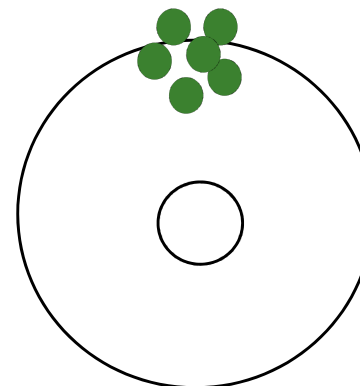
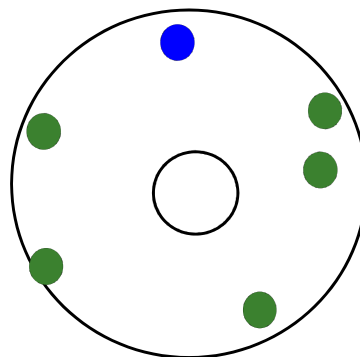
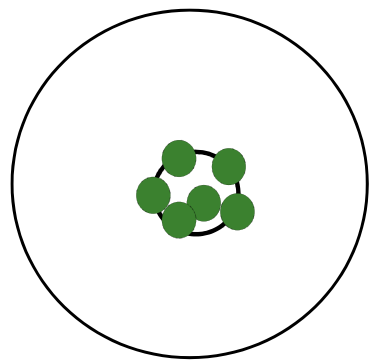
5σ zahrnuje 99% of the populace

pro střední hodnotu 100 a standardní odchylku 1
jsou fluktuace mezi 97.5 a 102.5

Reprodukovatelnost - Reproducibility

- princip jako v případě opakovatelnosti, navíc se mění jeden další parametr
- reprodukovatelnost může být:
 - mezi laboratořemi
 - mezi operátory v jedné laboratoři
 - mezi různými přístroji
 - v různé dny
 - atd...

Repeatability x Trueness



repeatability

dobrá

špatná

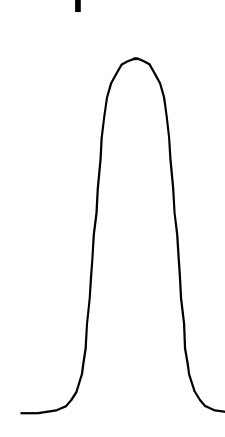
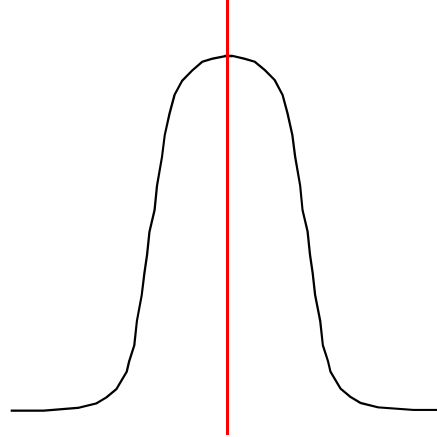
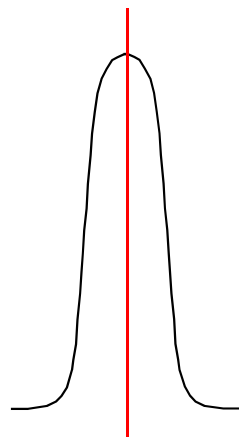
dobrá

trueness

dobrá

dobrá

špatná



Parametry souborů dat

- **aritmetický průměr** = střední hodnota Gaussova = normálního rozdělení, n hodnot

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n}$$

- **výběrová standardní odchylka** = parametr rozptýlení výběrového souboru, používá se pro $n > 7$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]}$$

- **medián** = střední hodnota necitlivá na odlehlé hodnoty
 - pro n liché je medián souboru hodnot uspořádaných podle velikosti $X_1, \dots, X_{(n+1)/2}, \dots, X_n$ roven prostřední hodnotě z řady:

$$\tilde{X} = X_{(n+1)/2}$$

- pro n sudé je medián roven průměru centrální dvojice

$$\tilde{X} = \frac{1}{2}(X_{n/2} + X_{n/2+1})$$

Parametry souborů - Rozpětí

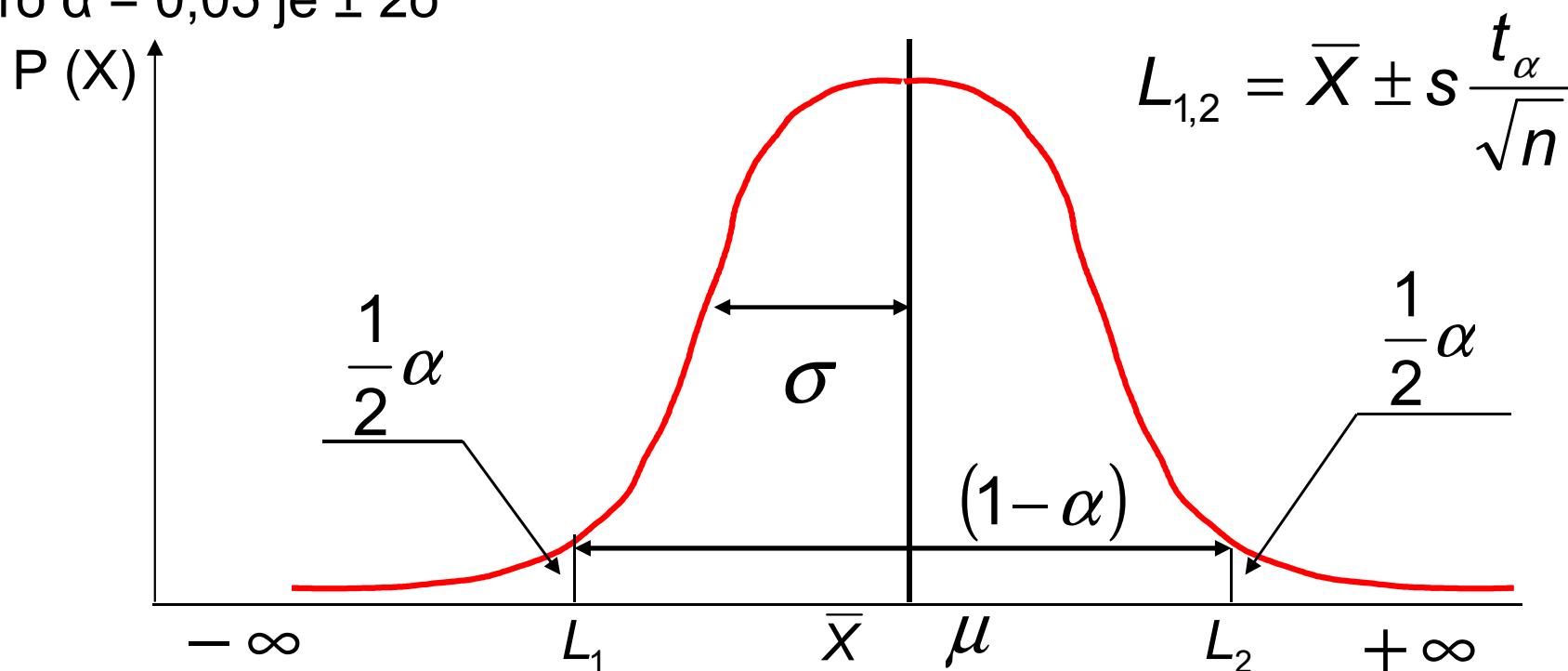
- standardní odchylka s_R souborů pro $n \leq 7$
se vypočte z rozpětí:

$$s_R = k_n \cdot R$$

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

Hladina významnosti a interval spolehlivosti průměru

- hladina významnosti α udává pravděpodobnost, že skutečná hodnota parametru neleží uvnitř tohoto $100(1 - \alpha)\%$ ního intervalu
- interval spolehlivosti $L_{1,2}$ průměru \bar{X} na hladině významnosti α je interval, v němž leží správná hodnota μ s pravděpodobností $(1 - \alpha)$
- pro $\alpha = 0,05$ je $\pm 2\sigma$

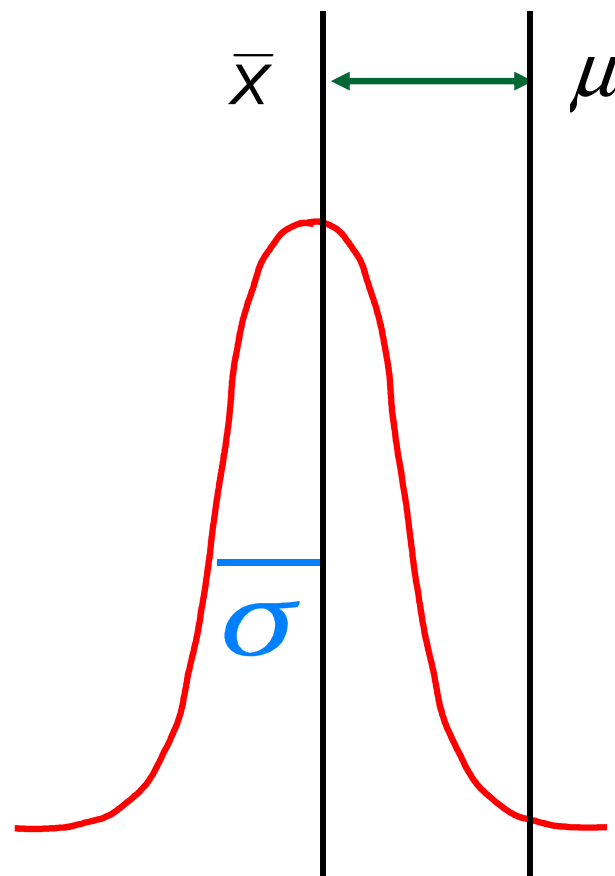


Statistické testování

- porovnání výsledků analýz
- **nulová hypotéza**: předpoklad, že mezi srovnávanými hodnotami není žádný jiný rozdíl než ten, který lze vysvětlit přítomností náhodných chyb
- nulová hypotéza H_0 se zamítá, jestliže skutečný rozdíl překročí kritickou hodnotu, která odpovídá předem zvolené hladině významnosti α
- riziko, že zamítneme správnou nulovou hypotézu, se označuje jako **chyba 1. druhu**, je dáno hladinou významnosti α
 - $P_1 = 1 - \alpha$ je pravděpodobnost, že akceptujeme správnou nulovou hypotézu

Pravdivost - Trueness

- standardní odchylka s je odhadem σ



Test pravdivosti (Trueness)

- Studentův test (Gosset) pravdivosti (trueness):

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu|}{s / \sqrt{n}} \quad \text{jeli} \quad t \geq t_{krit}(v, \alpha) \quad n > 7$$

- pro počet stupňů volnosti $v = n - 1$ a zvolenou hladinu významnosti α , např. $\alpha = 0,05$ pro $P = 95\%$, pak je rozdíl statisticky významný

Test pravdivosti s použitím rozpětí

- Lordův test pravdivosti

$$n \leq 7$$

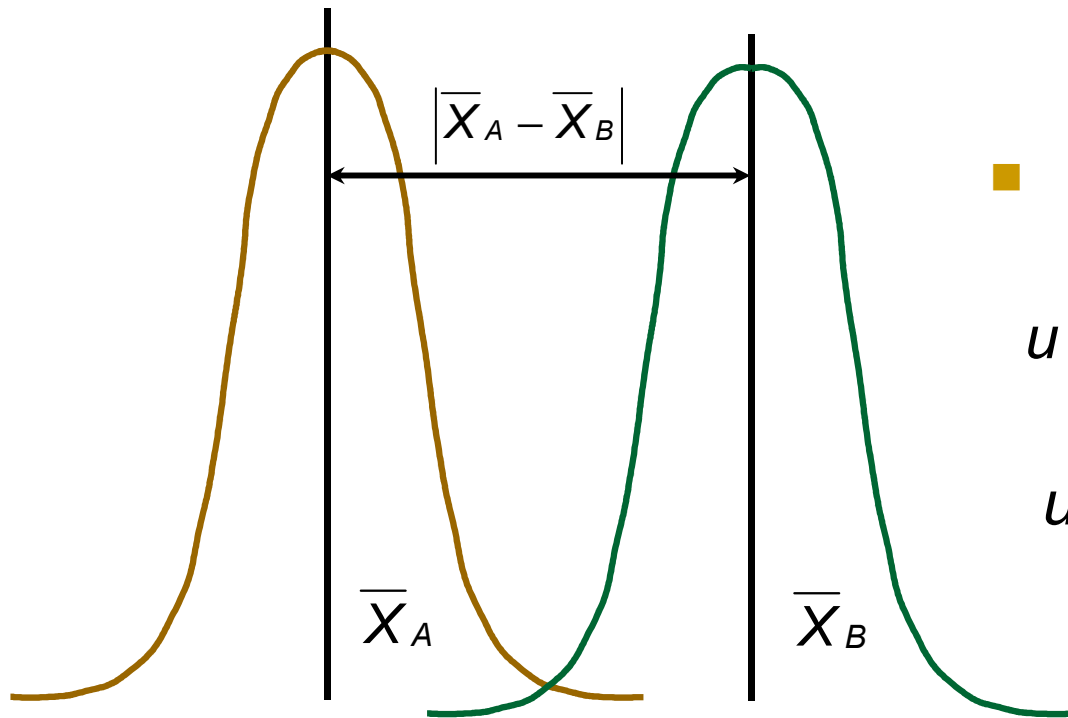
$$u_n = \frac{|\bar{X} - \mu|}{R}$$

$$u_n \geq n_{krit}(n, \alpha) \rightarrow \text{statisticky významný rozdíl}$$

Shodnost výsledků

- Moorův test shodnosti $n_A, n_B \leq 7$

$$U = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B} \quad U \geq U_{\alpha, \text{krit}} \quad n_A \neq n_B, n_A \leq n_B$$



- Lordův test shodnosti

$$u = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B} \quad n \leq 7$$

$$u \geq u_{\alpha, \text{krit}} \quad n = n_A = n_B$$

rozdíl statisticky významný

Shodnost výsledků

- testování dvou průměrů (**Studentův test**)

$$\bar{X}_A, \bar{X}_B \quad n_A, n_B \quad \nu = n_A + n_B - 2 \quad n_A, n_B \geq 7$$

$$S_A \approx S_B$$

- jestliže je hodnota t větší než kritická hodnota t_{krit} , pak je rozdíl průměrů statisticky významný:

$$t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{S} \cdot \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} \quad t \geq t_{\text{krit}}(\alpha, \nu)$$

$$S^2 = \frac{\sum_i (x_{iA} - \bar{X}_A)^2 + \sum_i (x_{iB} - \bar{X}_B)^2}{n_A + n_B - 2}$$

Shodnost výsledků

- testování dvou průměrů (Studentův test)

$$n = n_A = n_B$$

$$t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{(S_A^2 + S_B^2)}} \cdot \sqrt{(n-1)} \quad t \geq t_{krit}(\alpha, \nu)$$

- je-li t větší než kritická hodnota, pak je rozdíl statisticky významný

Vyloučení odlehlých výsledků

- T-test; Grubbsův test pro $n > 7$

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n$$

$$T_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S_n} \quad T_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S_n}$$

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n}$$

$$S_n = \sqrt{\frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]}$$

$$T_1, T_n \geq T_{krit}(\alpha, n) \Rightarrow \text{krajní hodnoty jsou odlehlé}$$

Vyloučení odlehlých výsledků

- Q-test; Dean-Dixonův test pro $n \leq 7$

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n$$

$$Q_1 = \frac{X_2 - X_1}{R} \quad Q_n = \frac{X_n - X_{n-1}}{R} \quad 3 \leq n \leq 7$$

jestliže

$$Q_1, Q_n \geq Q_{krit}(\alpha, \nu)$$

pak jsou hodnoty Q_1 a Q_n odlehlé

Typy analytických metod

- návrh ISO Guide 32 klasifikuje metody chemické analýzy podle charakteru kalibračního postupu:
 - **absolutní metody** (calculable methods) – výsledek lze vypočítat na základě vztahů plynoucích přímo z chemických a fyzikálních zákonů s použitím naměřených veličin (titrace, vážková stanovení, coulometrie)
 - **relativní metody** – analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který má lineární odezvu na koncentraci stanovované složky
 - rozdíly mezi kalibračními a analyzovanými vzorky nemají vliv na signál ve srovnání s velikostí nejistoty měření
 - vzorky lze před měřením upravit (přizpůsobení matrice kalibračních vzorků matici analyzovaných vzorků, eliminace interferencí)

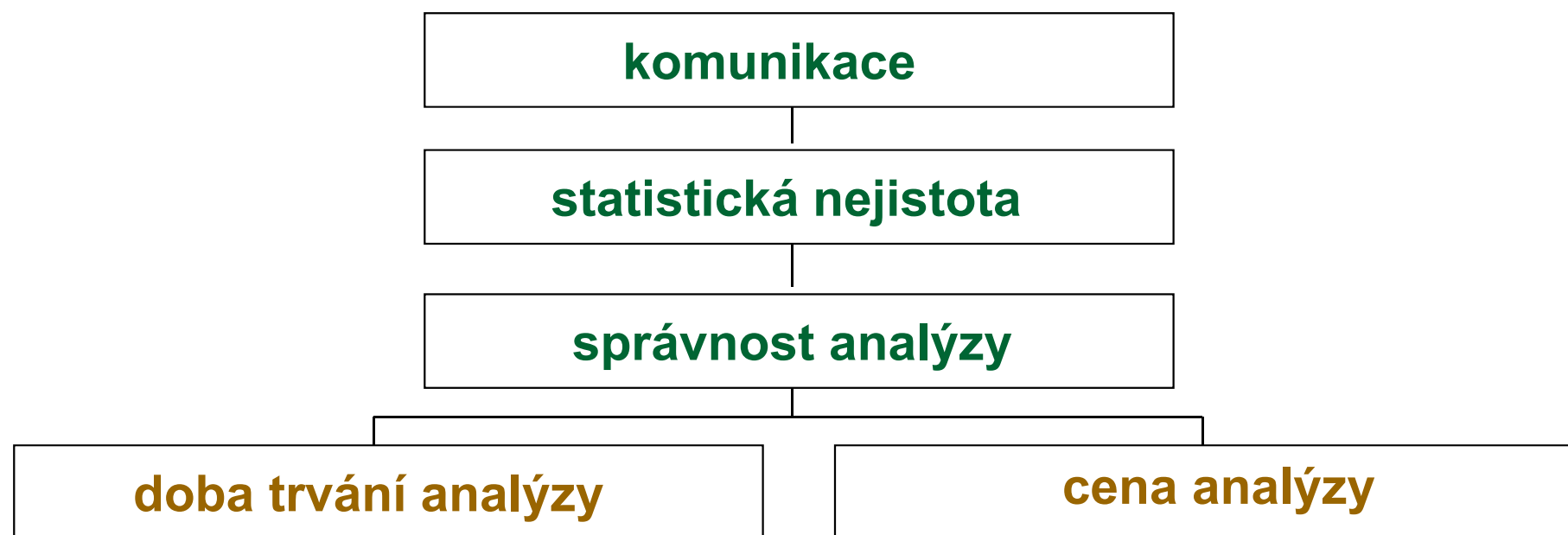
Typy analytických metod

- **srovnávací metody** (comparative) - analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který reaguje nejen na stanovované složky, ale i na změnu složení matrice
 - kalibrování takové metody vyžaduje použití certifikovaných referenčních materiálů (CRM)
 - jedná se o rychlé metody pro kontrolu technologických procesů (vlnově-dispersní rentgenová fluorescenční spektrometrie při výrobě oceli, slitin, práškových oxidů, keramických materiálů, atd.)

Analytický chemik

- 80 % v průmyslových laboratořích, analytický chemik je řešitelem otázek a problémů
- kvalitní teoretické vědomosti o používaných metodách a schopnost vyvíjet experimentální techniky a volit relevantní, optimální metody
- vývoj specializovaných analytických postupů pro analýzu rutinních i jedinečných, neobvyklých vzorků, komunikace s odborníky z ostatních oborů pro získání informací o analyzovaných materiálech, schopnost zvolit kompromis mezi cenou analýzy a její správností

Prostředí průmyslové analytické laboratoře

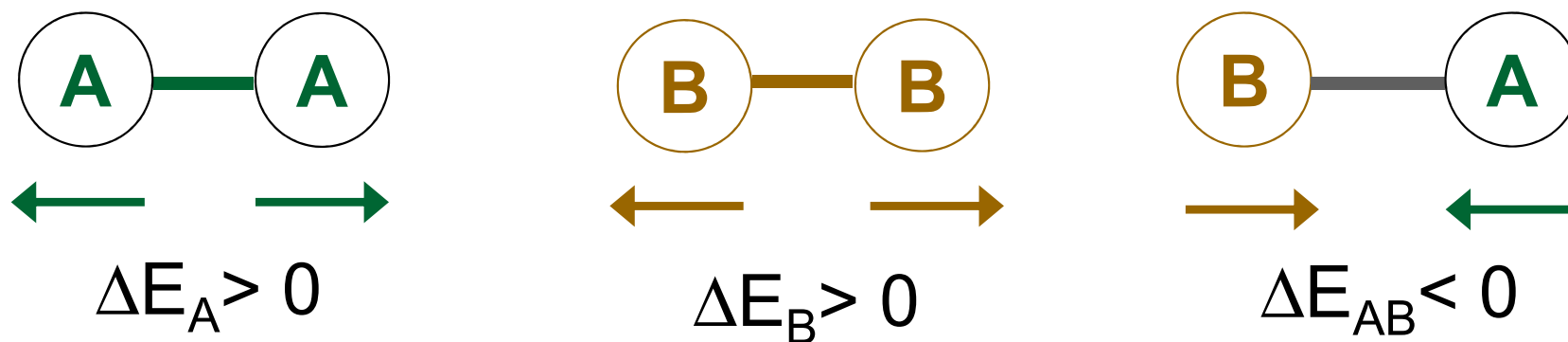


Metoda řešení analytického problému

- znalost chemie daného problému
- znalost vzorkování a zpracování vzorku
- použití vhodných separačních metod
- použití správné kalibrace a standardů
- výběr nejlepší metody pro měření analytického signálu

Teoretické základy analytické chemie

- rozpouštění látek a roztoky
 - roztok: pevný, kapalný i plynný
 - analytická chemie – kapalná rozpouštědla
 - rozpouštění = překonávání intermolekulárních sil mezi částicemi
rozpuštěné látky A = rozptýlení látky v rozpouštědle B



$$\Delta E_A + \Delta E_B + \Delta E_{AB} < 0 \Rightarrow \Delta E_{AB} > \Delta E_A + \Delta E_B$$

Povaha sil překonávaných při rozpouštění

rozpouštěná látka	rozpouštědlo	povaha intermolekulárních sil	rozpustnost
elektrolyt	polární	podobná	⊕
elektrolyt	nepolární	různá	⊖
neelektrolyt	polární	různá	⊖
neelektrolyt	nepolární	podobná	⊕

Rozpouštění

- relativní permitivita $\approx \epsilon_R$ dielektrická konstanta
dipólový moment D
- nepolární rozpouštědla
 - van der Waalsovy síly
 - tuhé neelektrolyty:
 - rozpustnost je dána (do 10^{-3} mol/l) $\Delta H_t =$ skupen. teplo tání \approx oddálení a rozptýlení částic
 - kapaliny: mísitelnost podle ϵ_R
 - plyny-nepolární molekuly: O_2 , N_2 , H_2 , CH_4 rozpustné lépe v n-pentanu, n-hexanu než ve vodě

Rozpouštění

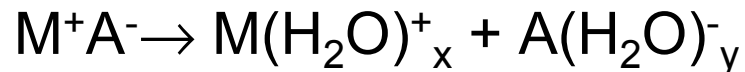
■ polární rozpouštědla

□ elektrostatické síly

□ H₂O: D = 1,84; ε_R = 80

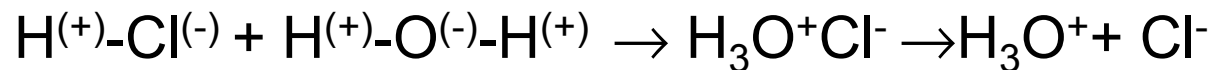
■ odstínění přitažlivých sil mezi ionty v roztoku

□ **iontové sloučeniny**: disociace



■ disociační stupeň α, vodivost, silné elektrolyty, konc. × aktivita

□ **polární sloučeniny**: ionizace + disociace:



Rozpustnost elektrolytů ve vodě

- tuhý elektrolyt
 - ionty v krystalové mřížce
 - polární molekuly
- energie potřebná pro porušení vazby
 - zisk hydratací iontů \Rightarrow rozpustnost $\approx \Delta E$ (pevnost vazby, hydratace)
- **pevnost vazby v iontových sloučeninách**
 - mřížková energie $U = f(z, r, k)$, $z =$ náboj, $r =$ poloměr iontu, $k =$ koordinační č.
- $U = \text{konst. } z^2/r_0$ pro podobné ionty, $r_0 = r_K + r_A$
 r_K, r_A - krystalografické hodnoty \Rightarrow vliv jednotlivých iontů
 $(dU/dr) = \text{konst } (z^2/r_0^2) = \text{konst } (z/r_0)^2$ čtverec iontového potenciálu, změny v řadě podobných sloučenin
- **hydratační energie iontů E_H** – je úměrná:
 - pevnosti vazby mezi iontem a molekulou vody (dipól) $\approx z^2/r$
 - počtu koordinovaných molekul vody
- ionty poutají molekuly H_2O tím silněji, čím je větší z a menší r
- změna $E_H \approx \text{konst } (z^2/r^2) \approx z/r$

Rozpustnost elektrolytů ve vodě

- iontový potenciál z/r klesá (z klesá, r roste) $\Rightarrow U, E_H$ klesají, hydratační energie klesá pomaleji, protože při větším r se koordinuje větší počet molekul vody (kompenzace poklesu)
- rozpustnost iontových sloučenin závisí na bilanci $E_H + U$
 - ionizace (disociace) = endotermní proces, $U > 0$
 - hydratace = exotermní proces, $E_H < 0$
- látka se rozpouští:
 - dobře, je-li $E_H + U < 0$, ($U < |E_H|$)
 - obtížně, je-li $E_H + U > 0$, ($U > |E_H|$)
- rozpustnost fluoridů alkalických kovů roste $\text{LiF} \Rightarrow \text{CsF}$, protože U klesá od $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ rychleji než E_H (pokles E_H brzděn nárůstem koordinovaných molekul H_2O ($\text{Li}^+ 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}^+ 8 \text{H}_2\text{O}$))

Rozpustnost elektrolytů ve vodě

- rozpustnost solí **malého** iontu (Li^+ , Na^+ , F^-) se **zvětšuje** s poklesem z/r protiiontu:
 - $\text{LiF} < \text{LiCl} = \text{LiBr} < \text{LiI}$
 - $\text{NaF} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$
 - $\text{LiF} < \text{NaF} < \text{KF} < \text{CsF}$
- rozpustnost solí **velkého** iontu (Cs^+ , I^-) se **zmenšuje** s poklesem z/r protiiontu
 - $\text{CsF} > \text{CsCl} > \text{CsBr} > \text{CsI}$
 - $\text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI} > \text{RbI} > \text{CsI}$
- rozpustnost solí **středního** iontu (K^+ , Rb^+ , Cl^- , Br^-) se nejdříve s poklesem z/r **zmenšuje** a pak mírně **roste** nebo je **konstantní**:
 - $\text{KF} > \text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI}$
 - $\text{RbF} > \text{RbCl} > \text{RbBr} < \text{RbI}$
 - $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} < \text{RbCl} < \text{CsCl}$
- $\text{OH}^- = \text{malý ion} \Rightarrow \text{Mg(OH)}_2 < \text{Ca(OH)}_2 < \text{Sr(OH)}_2 < \text{Ba(OH)}_2$
- iontový potenciál: **3,08** **2,02** **1,77** **1,48**
- velké ionty: PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SiF_6^{2-} , CrO_4^{2-} , IO_3^- , NO_3^- : \Rightarrow
 - $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ (v tomto smyslu klesá z/r kationtů)

Rozpustnost elektrolytů ve vodě

- vliv struktury elektronového obalu - příklad Pb^{2+} a Tl^+ :

Pb^{2+}	2	8	18	32	2	PbS	PbCrO_4	PbI_2	PbCl_2
Tl^+	2	8	18	32	2	Tl_2S	Tl_2CrO_4	TlI_2	TlCl

- podobnost Rb^+ s Tl^+

málo rozpustné soli

- rozpustné hydroxidy RbOH , TlOH a karbonáty Rb_2CO_3 , Tl_2CO_3
- málo rozpustné $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_6]$
- výjimka: F^- : $\text{CaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{MgF}_2 < \text{BaF}_2$ (malý ion)
- výjimka: CO_3^{2-} : $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ (velký ion)
- výjimka: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$: $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (velký ion)
- vliv z/r na rozpustnost solí kationtů přechodných prvků je omezený
 - převažuje vliv neobsazených d-orbitalů (ligandové pole, stabilizační energie)

Rozpustnost elektrolytů ve vodě

- elektrolyty s polární kovalentní vazbou
- pevnost vazby je větší, než odpovídá iontové přitažlivosti
- čím menší rozdíl elektronegativit, tím pevnější vazba a tedy menší rozpustnost
- **příklad:** podle z/r by měla být rozpustnost AgCl srovnatelná s rozpustností KCl, obecně halogenidů, pouze AgF je dobře rozpustný

Teoretické základy analytické chemie

- analytické reakce:
 - úprava vzorku (rozklad)
 - dělení a zkoncentrování složek v roztoku
 - vlastní stanovení
- hodnocení chemické reakce:
 - termodynamické kritérium
 - kinetické kritérium
 - chemická termodynamika - změna energie
 - chemická kinetika - cesta, mechanismus, rychlost reakce
- analytické reakce probíhají (v roztocích)
 - za konstantního tlaku
 - za konstantní teploty
- změna obsahu energie = změna Gibbsovy energie
- kinetika:
 - iontové reakce
 - radikálové reakce

Požadavky na analytické reakce

1. rychlé reakce - během promíchání (titrace)
2. jednoznačné - bez vedlejších produktů
3. úplnost přeměny – rovnováha \rightarrow produkty

Chemická rovnováha

srážková teorie chemických reakcí



$N_A N_B$ – počet částic v daném objemu

počet srážek AB je dán kombinačním číslem:

$$(N_A + N_B)!/[2!(N_A + N_B - 2)!] - N_A!/[2!(N_A - 2)!] - N_B!/[2!(N_B - 2)!] = N_A \cdot N_B$$

obdobně pro $aA + bB \Leftrightarrow A_a B_b$ je počet možných seskupení =

$$= (N_A)^a \cdot (N_B)^b / a! \cdot b!$$

okamžitá rychlost reakce

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b$$

Požadavky na analytické reakce



$$v = k[A]^a \cdot [B]^b \quad v' = k'[C]^c \cdot [D]^d \quad K = k/k'$$

- termodynamická rovnovážná konstanta

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

- standardní termodynamické veličiny ΔG° , ΔH° , ΔS°
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_a$ $T, p = \text{konst.}$
- $\Delta =$ konečný – výchozí stav, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- $\Delta G^\circ = 5,708 \cdot 10^3 \log K_a$, $\Delta G^\circ \approx \text{J mol}^{-1}$
- koncentrace látková molární $c_A = n_A/V$
 n_A - počet molů, V – objem

Požadavky na analytické reakce

- aktivita $a_A = [A] \gamma_A$ [A] - rovnovážná koncentrace
- γ_A – aktivní koeficient, vyjadřuje rozdíly v chování:
 - solvatace, meziiontové elektrostatické působení
- koncentrační \times termodynamická konstanta

$$K_a = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

- aktivní koeficienty, teorie **Debye-Hückel**:
 - molální aktivní koeficient γ
 - molární aktivní koeficient γ
 - molární zlomek, aktivní koeficient f

Požadavky na analytické reakce

■ silné elektrolyty

□ Debye-Hückel:

$$-\log \gamma = 0.5115 \cdot z_i^2 \sqrt{I} / [1 + \sqrt{I}] \quad 25^\circ\text{C}, z_i - \text{náboj iontu,}$$
$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \text{ iontová síla}$$

platí pro $c < 10^{-3} \text{ mol/l}$

limitní D-H vztah: $-\log \gamma_i = 0.5115 z_i^2 \sqrt{I}$

■ slabé elektrolyty (za nepřítomnosti silných elektrolytů)

□ aktivita = molární koncentrace, platí pro molekuly bez náboje do $c < 0,1 \text{ mol/l}$ (nedisociované slabé elektrolyty)

■ neelektrolyty (za přítomnosti silných elektrolytů)

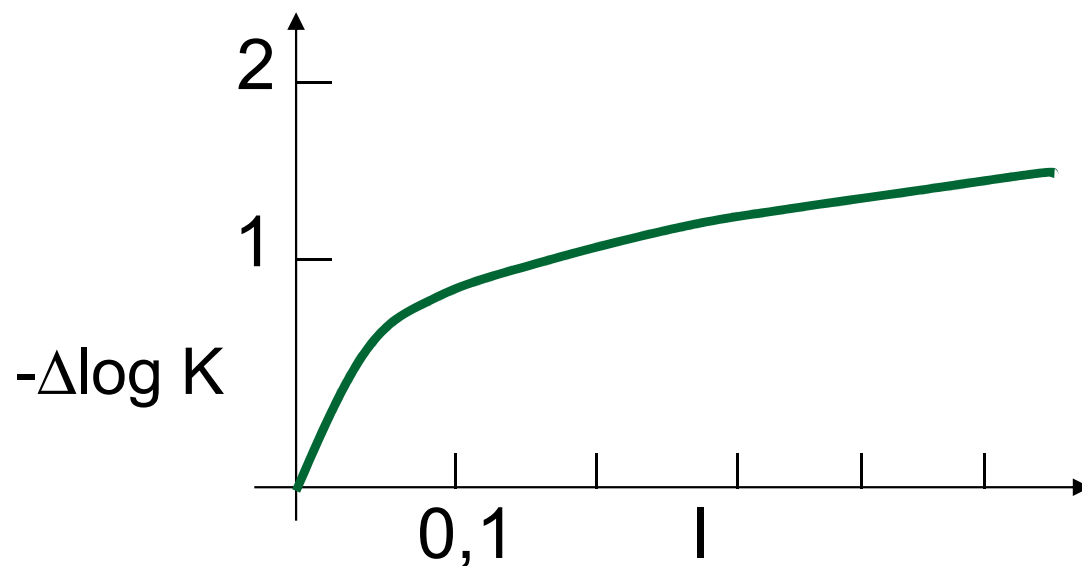
□ pro koncentrace $c_0 < 0,5 \text{ mol/l}$ a $I < 5$ je

$$\log \gamma_0 = k \cdot I$$

□ aktivita neelektrolytů v přítomnosti iontů roste \Rightarrow jejich rozpustnost klesá (tzv. vysolování z roztoků)

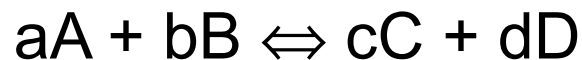
Přepočet termodynamických a koncentračních rovnovážných konstant

- $K_a = \lim (\log K) \text{ pro } I \rightarrow 0$
- $\log K = \log (K_a) + \Delta \log K$
- $\Delta \log K = \log K - \log (K_a) = \Delta z_i^2 (\sqrt{I}) / [1 + \sqrt{I}] - 0,3I$
- $\Delta z_i^2 =$ algebraický součet nábojových čísel, Δz_i^2 produktů > 0 ,
 Δz_i^2 výchozích látek < 0



K nejvíce závisí na iontové síle při $I < 0,1$

Úplnost reakce z rovnovážné konstanty



c_A, c_B jsou výchozí koncentrace, přeměna 99,90 %
v rovnováze $[A] = [B] = 0,001c_A$, $[C] = [D] = 0,999c_A$

$$K = \frac{0,999^2}{0,001^2} = 9,98 \cdot 10^5 = 10^6$$

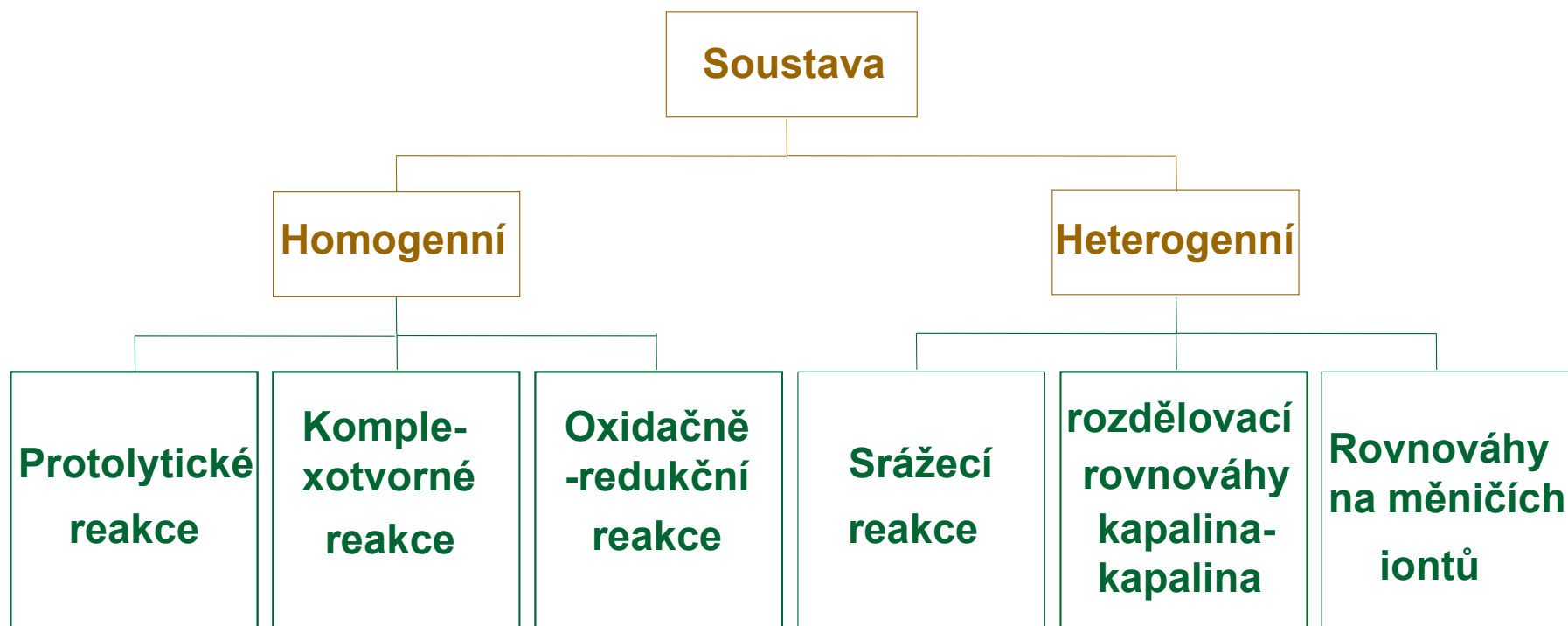
je-li $K = 10^6 \Rightarrow 99,9\%$
přeměna na produkty
 $K = x^2/(1-x)^2$

- posun rovnováhy nadbytkem činidla
(fotometrie, gravimetrie, extrakce) \times rušení, vedlejší reakce

Vliv kinetiky analytických reakcí

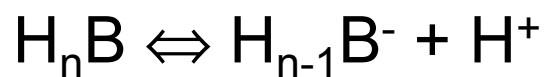
- poločas < 10 s, titrace, oxidačně redukční děje při $n_1 \neq n_2$ probíhají pomalu
- využití v kinetických metodách – stanovení koncentrace z časových závislostí
- zvýšení reakční rychlosti: zahřáním, převedením do reakčního komplexu katalyzátorem

Typy chemických rovnovah

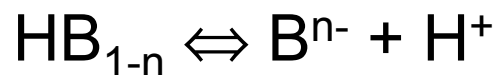


Protolytické rovnováhy

polyprotická kyselina H_nB



postupné rovnováhy



celková rovnováha



$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_{n-1}B^-]}{[H_nB]}$$



dílčí disociační konstanta



$$K_{a2} = \frac{[H^+][H_{n-2}B^{2-}]}{[H_{n-1}B^-]}$$

$$K_{H_n} = \frac{[H_nB]}{[H^+][H_{n-1}B^-]}$$



dílčí protonizační konstanta

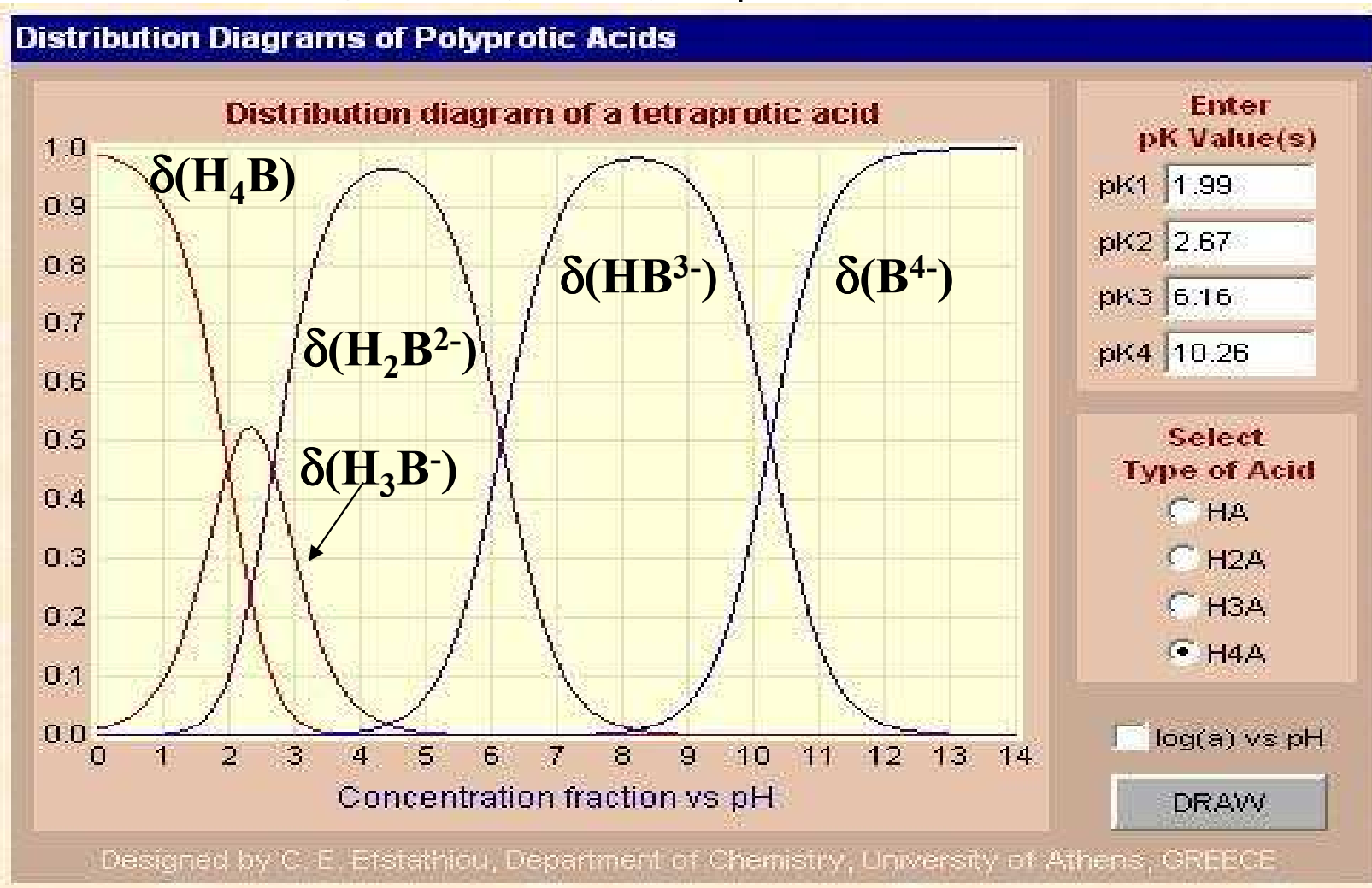
celková konstanta

$$\beta_{H_n} = \frac{[H^+]^n [B^{n-}]}{[H_nB]} = K_{a1} K_{a2} \dots K_{an}$$



Protolytické rovnováhy

- distribuční diagram kyseliny H_4B



Protolytické rovnováhy

- 2 páry konjugované kyseliny a báze
- acidobazická rovnováha amfiprotního rozpouštědla = autoprotolýza
 - $2 \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{S}^- \quad K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$
- protolytická rovnováha kyseliny $\longrightarrow K_{\text{HB}} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{SH}]}$
 - $\text{HB} + \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{B}^-$
 - $[\text{SH}] \gg [\text{HB}], [\text{B}^-], [\text{SH}_2^+]$
- disociační konstanta báze $\longrightarrow K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$
 - $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- kyselá disociační konstanta báze $\longrightarrow K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$
 - $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$
- $K_a K_b = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ - iontový součin vody

Komplexotvorné rovnováhy

■ komplex:

- koordinační sloučenina – asociační rovnováha:



■ celková konstanta stability β_{nm}

$$\beta_{nm} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n}$$

■ stupňovité konstanty stability K:



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

■ tvorná funkce:

- je to průměrný počet částic ligandu L vázaných k centrálnímu iontu M při určitém celkovém složení komplexotvorného systému \bar{n}

Komplexotvorné rovnováhy

- Bjerrumova tvorná funkce

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\sum_{k=1}^n k\beta_k [L]^k}{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k}$$

- c_M a c_L – celkové (analytické) koncentrace kovu a ligandu [L]

$$c_L - [L] = [ML] + 2 [ML_2] + \dots + n [ML_n] =$$

$$\beta_1 [M][L] + 2 \beta_2 [M][L]^2 + \dots + n \beta_n [M][L]^n =$$

$$= \sum_{k=1}^n [M] k \beta_k [L]^k = [M] \sum_{k=1}^n k \beta_k [L]^k$$

Komplexotvorné rovnováhy

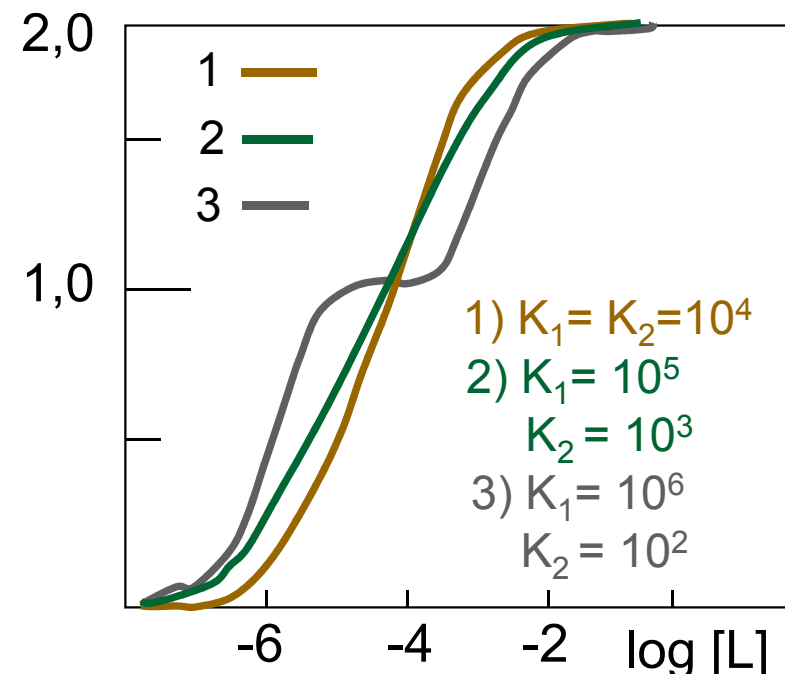
$$C_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] = [M] + [M] \beta_1 [L] + \dots + [M] \beta_n [L]^n =$$

$$= [M] \{1 + \beta_1 [L] + \dots + \beta_n [L]^n\} =$$

$$= [M] \left\{ 1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k \right\}, [M] \text{ se v čitateli a jmenovateli vykrátí}$$

\Rightarrow vztah pro \bar{n}

Tvorná funkce $\bar{n} = f \{ \log [L] \}$



Komplexotvorné rovnováhy

- poměrné zastoupení jednotlivých komplexů udává **distribuční koeficient**

$$\delta_k = [ML_k]/c_M$$

$$\delta_k = \frac{\beta_k [L]^k}{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k} = \frac{\beta_k [L]^k}{\alpha_{M(L)}}$$

$\alpha_{M(L)}$ = koeficient komplexní rovnováhy

$$\bar{n} = \delta_1 + 2\delta_2 + \dots k\delta_k + \dots n\delta_n$$

- **podmíněná konstanta stability komplexu**
podmíněné koncentrace (hvězdička)

$$\beta_{ML}^* = \frac{[ML^*]}{[M][L]}$$

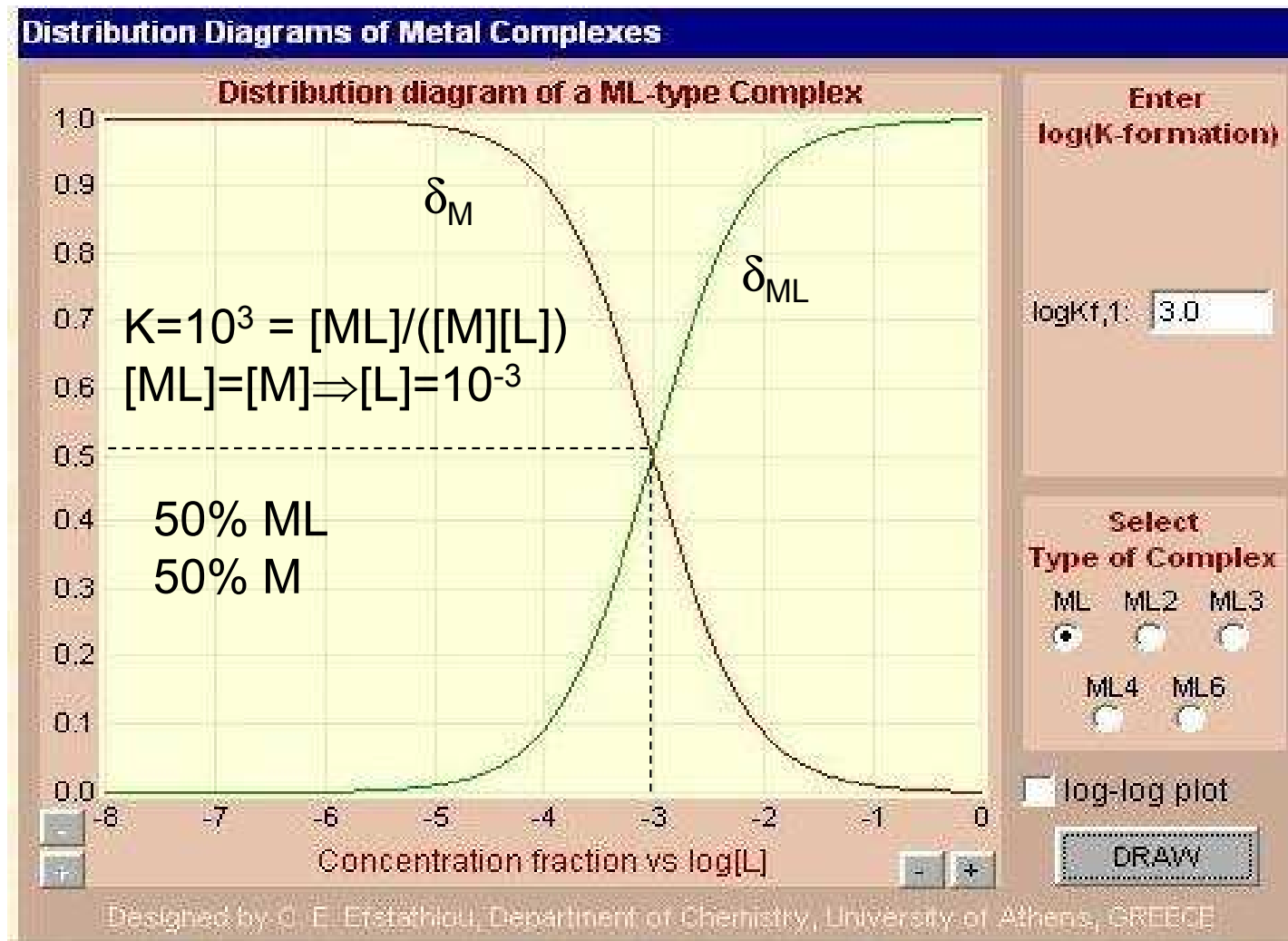
$$\begin{aligned} [ML^*] &= [ML] + [MHL] + \dots = \alpha_{ML} [ML] \\ [M^*] &= c_M - [ML^*] = [M] + [MOH] + \dots = \alpha_M [M] \\ [L^*] &= c_L - [ML^*] = [L] + [HL] + \dots = \alpha_L [L] \end{aligned}$$

$$\beta_{ML}^* = \beta_{ML} \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M - \alpha_L}$$

α_{ML} = koeficient vedlejší reakce

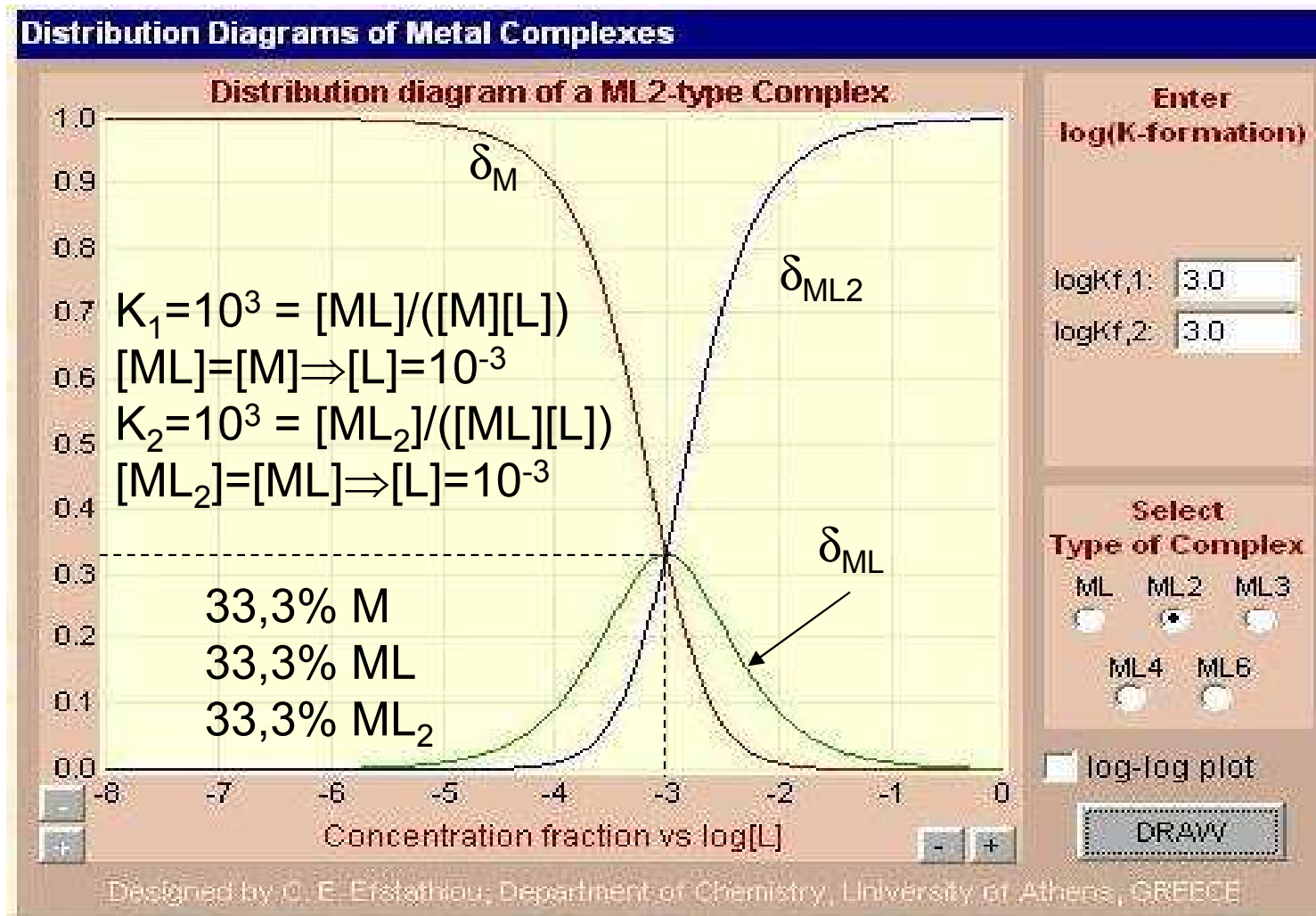
Komplexotvorné rovnováhy

- distribuční diagram komplexu ML (1:1), $\log K = 3,0$



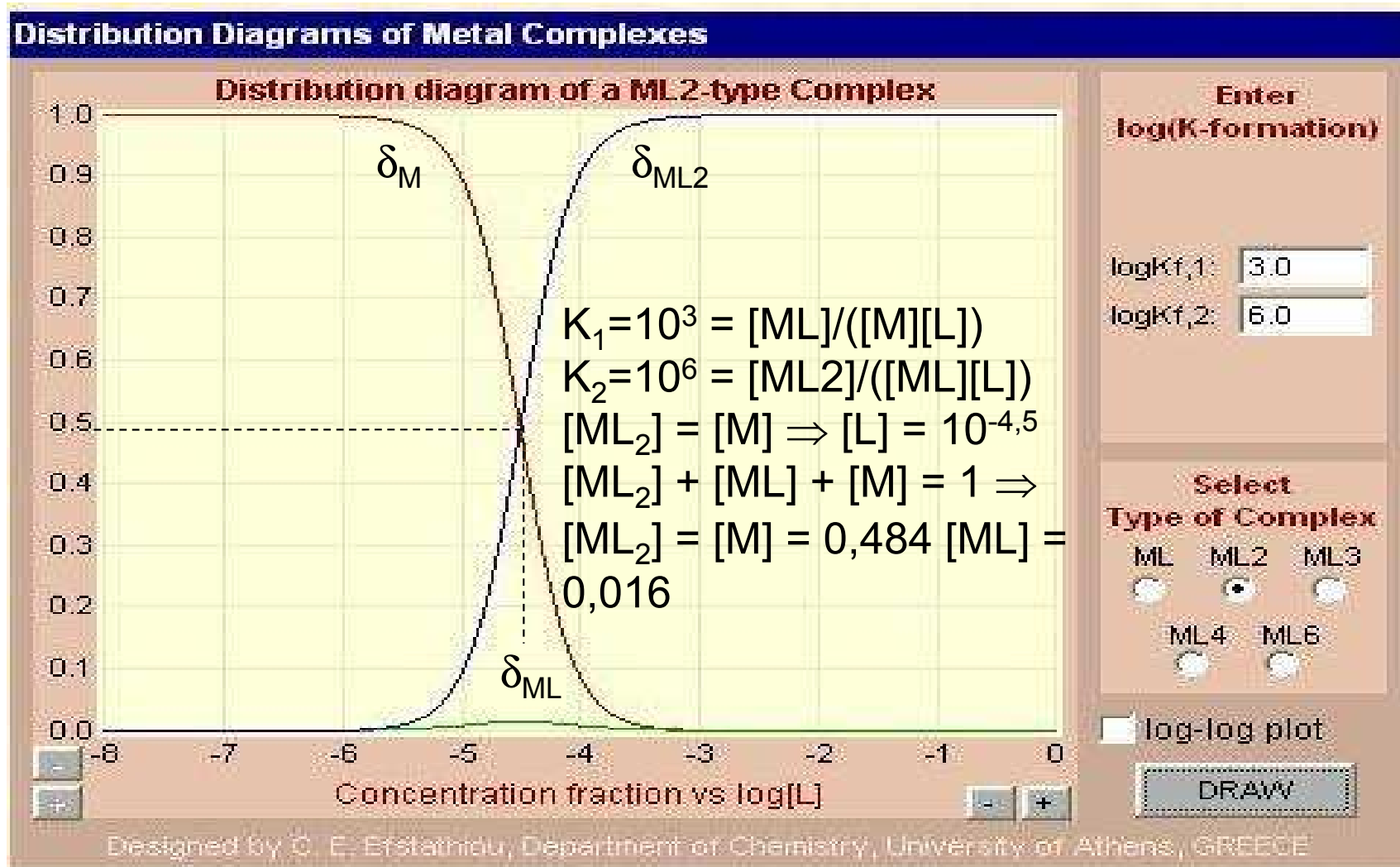
Komplexotvorné rovnováhy

- distribuční diagram komplexů ML a ML₂, log K₁= log K₂= 3,0



Komplexotvorné rovnováhy

- distribuce komplexů ML a ML_2 , $\log K_1 = 3$ $\log K_2 = 6,0$



Rozpouštěcí rovnováhy

- $M_m N_n (s) \rightleftharpoons M_m N_n \rightleftharpoons mM^{n+} + nN^{m-}$
I II III
- silné elektrolyty:
 - v polárním rozpouštědle I + III
 - v nepolárním rozpouštědle I + II
- slabé elektrolyty: v polárním rozpouštědle I + II + III
- chemický potenciál

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Gibbsova energie
parciální molární volná entalpie

- izotermicko-izobarické děje
 - $G = U + pV - TS = H - TS$
 - $\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i$ $\mu_i - \mu_{i0} = RT \ln a_i$
je práce spojená s převodem 1 molu rozpuštěné látky ze stavu o jednotkové aktivitě na aktivitu a_i

Rozpouštěcí rovnováhy

- rovnováha mezi tuhou fází a nasyceným roztokem $\Delta G = 0$

- $\mu_I = \mu_{III} = m\mu_M^0 + mRT \cdot \ln a_M + n\mu_N^0 + nRT \cdot \ln a_N$

- v pevné fázi jsou konstantní a jednotkové aktivity

- $\mu_I^0 = \mu_{III}^0 + RT \cdot \ln a_M^m \cdot a_N^n$

- **součin rozpustnosti** $(K_s)_a = a_M^m \cdot a_N^n$, konst. při konst. T

- $a_M = [M^{n+}] \cdot y_M$ $a_N = [N^{m-}] \cdot y_N$

$$K_s = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n = (K_s)_a / (y_M \cdot y_N)$$

⇒ platí pro určitou hodnotu iontové síly

- **podmíněný součin rozpustnosti** $K_s^* = K_s \cdot (\alpha_{M(L)})^m (\alpha_{N(H)})^n$

- **rozpustnost elektrolytu**: c [mol/l]

- stechiometrie sraženiny:

$$n(M_m N_n) : nM : nN = 1 : m : n \Rightarrow [M^{n+}] = m \cdot c, [N^{m-}] = n \cdot c$$

$$\Rightarrow c = \sqrt[m+n]{\frac{K_s}{m^m \cdot n^n}}$$

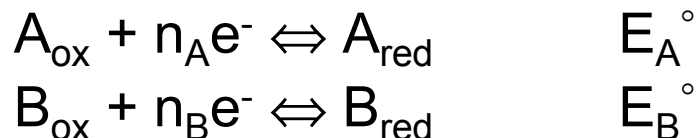
Oxidačně-redukční rovnováhy

- **oxidoredukční děje** – koná se elektrická práce \times protolytické a komplexotvorné rovnováhy
- **elektrická práce** je spojena s převodem $n = n_A n_B$ elektronů z redukované formy látky B na oxidovanou formu látky A:

$$-\Delta G = n_A n_B F E^\circ$$

kde n_A , n_B jsou látková množství, F je Faradayova konstanta ($96\,484\text{ C mol}^{-1}$) a E° je standardní napětí článku

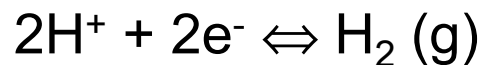
- **redoxní páry** = parciální reakce:



- **Nernst-Petersova rovnice:**

$$E_A = E_A^\circ + [RT/(n_A F)] \ln(a_{A_{\text{ox}}}/a_{A_{\text{red}}})$$

standardní H-elektroda, $p = 101,32\text{ kPa}$, $a_{\text{H}^+} = 1$, $c = 1,18\text{ mol/l HCl}$, Pt čerň, H_2 plynný



Oxidačně-redukční rovnováhy

- $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$; $E_{\text{A}}^0 > 0$; A_{ox} je silnější oxidovadlo než H^+
 $E_{\text{A}}^0 < 0$; A_{red} je silnější redukce než H_2
- $-\Delta G^0 = RT \ln (K_a) \Rightarrow \log (K_a) = -\Delta G^0 / (2,303RT) =$
 $= n_{\text{A}} \cdot n_{\text{B}} \cdot F \cdot E^0 / (2,303 RT)$; $E^0 = E_{\text{A}}^0 - E_{\text{B}}^0$:
„úplná přeměna“ (99,9 %) při $n_{\text{A}} = n_{\text{B}}$ je rozdíl, při $K_a = 10^6$
- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Odběr a příprava vzorku k analýze

- složení analyzovaného vzorku musí odpovídat složení zkoumané látky
 - způsoby odběrů vzorků jsou dány ČSN 650611 pro pevné látky a ČSN 650512 pro kapalně látky
- odběr vzorku zahrnuje dvě operace
 - odběr hrubého vzorku z analytické látky
 - **hrubý vzorek** – část vzorku odebíraná pro analýzu nejčastěji z analyzované látky; hrubý vzorek z pevné látky je často upravován mechanickým promícháváním, mletím, jemným roztřením, prosíváním a jeho postupným zmenšováním
 - odběr analytického vzorku z hrubého vzorku
 - **analytický vzorek** – má stejné složení jako analyzovaná látka

Převádění vzorku do roztoku

A) rozpouštění

- 1) ve vodě
- 2) v kyselinách
- 3) v hydroxidech

rozklad „na mokré cestě“:

- ❑ HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HF
- ❑ kádinky, misky, tlakové autoklávy: sklo, křemen, porcelán, PTFE
- ❑ zahřívání: plynový kahan, elektrická plotna, mikrovlnný ohřev

B) tavení

- 1) kyselé
- 2) alkalické

rozklad na „suché cestě“:

- ❑ soda, potaš, borax, disíran, hydroxidy – převod na soli rozpustné v kyselinách a v H₂O
- ❑ kelímky Pt, Ni, Fe, skelný grafit
- ❑ zahřívání: plynový kahan, muflová pec

Převádění vzorku do roztoku

■ ROZPOUŠTĚNÍ

- samovolný děj, při němž jsou částice rozpuštěné látky uvolňovány z dosahu sil, které je poutají v pevné fázi, působením solvatačních sil, které částice v roztoku stabilizují

■ ROZPOUŠTĚDLO

- kapalina schopná rozpouštět plyny, kapaliny nebo pevné látky, aniž s nimi chemicky reaguje
- nejvýznamnějším rozpouštědlem je voda

Převádění vzorku do roztoku

■ ROZKLAD V KYSELINÁCH

□ **HCl**, zředěná 1+1 (6 mol/l), bez oxidačního účinku

■ rozpouští:

- 1) kovy se záporným redukčním potenciálem
- 2) slitiny Fe s Cr, Co, Ni, Ti
- 3) soli slabých kyselin
- 4) karbonátové rudy
- 5) oxidické rudy (Zn, Mn, Fe)
- 6) hydrolytické produkty (BiOCl)

■ nerozpouští:

- 1) bauxit, korund
- 2) spinely $M^{II}O \cdot M^{III}_2O_3$

Převádění vzorku do roztoku

- **HNO₃**, zředěná 1+1 (cca 4,6 mol/l, 30%), také konc., oxidační účinky, dusičnany - rozpustné
 - rozpouští:
 - 1) většinu kovů s výjimkou Au a platinových kovů
 - 2) slitiny: Bi, Cd, Cu, Pb, Fe-Mn, Fe-P
 - 3) rudy: Cu, Mo, Co, Ni
 - $M^{II} + 2 NO_3^- + 8 H^+ \Leftrightarrow 3 M^{2+} + 2 NO + 4 H_2O$
 - As, Sb přecházejí do rozt. (H₃AsO₃)
 - Sn – sráží se kys. cíničitá:
$$Sn + 4 NO_3^- + 4 H^+ + (x-2) H_2O \Leftrightarrow SnO_2 \cdot x H_2O + 4NO_2^-$$
 - koncentrovaná HNO₃
 - pasivace Al, Cr, Fe
 - oxidace organických látek

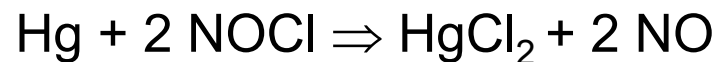
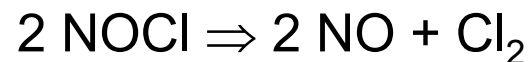
Převádění vzorku do roztoku

- **HCl + HNO₃** (3+1) lučavka královská

- rozpouští:

- 1) platinové kovy a Au
- 2) rudy a některé silikáty
- 3) fosfidy, arsenidy, antimonidy, sulfidy ⇒ kyselina fosforečná, arseničná, chloroantimoničná

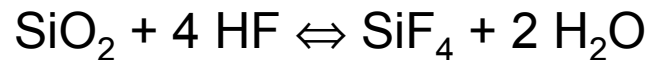
- aktivní složkou je Cl₂ a NOCl



Převádění vzorku do roztoku

□ HF koncentrovaná

- rozkládá všechny silikáty:



- rozklady hornin, rud (Nb, Ta, W), skel, keramiky, slitin
- používá se ve směsi s H_2SO_4 nebo HClO_4 (zvýšení teploty varu), kys. sírová váže vodu a zabraňuje tak hydrolyze, kyselina chloristá má oxidační účinky

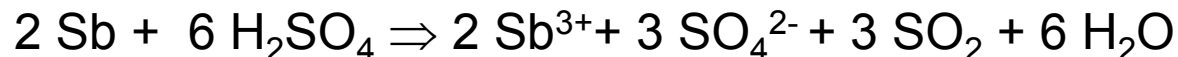
□ H_2SO_4

- zředěná se chová jako HCl:

- samostatně - omezené použití, sírany méně rozpustné než chloridy

- koncentrovaná

- oxidační účinky, např. rozp. Sb:



- fosfidy, arsenidy \Rightarrow kys. fosforečná, arseničná
- Kjeldalizace – mineralizace organických dusíkatých látek

Převádění vzorku do roztoku

- **HClO₄** koncentrovaná (72%) má oxidační účinky za zvýšené teploty
 - rozpouští:
 - 1) oceli (Cr, Si, V, P)
 - 2) karbidy kovů
 - 3) ve směsi s HF pro rozklad silikátů
 - výhoda: rozpustné soli
 - nevýhoda: exploze s organickými látkami

- **H₃PO₄**
 - 1) rozklad slitin
 - 2) ferrovanad, ferrosilicium, ferrochrom, ferrobór

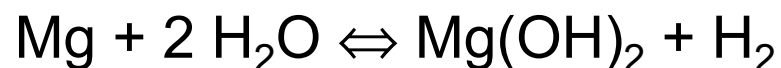
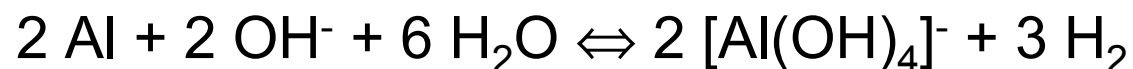
Převádění vzorku do roztoku

■ ROZKLAD V HYDROXIDECH

□ NaOH, KOH (35%)

■ rozpouští:

- 1) lehké slitiny (Al, Zn, Si, Mg), vznikají hlinitany, zinečnatany, křemičitany:



Převádění vzorku do roztoku

■ TAVENÍ

- pochod, při kterém za vysokých teplot přechází zahřívaná hmota z pevného skupenství do kapalného
- tavením vznikají sloučeniny, které jsou rozpustné ve vodě nebo ve zředěných kyselinách
- podle použitého tavidla se rozeznává **tavení alkalické a kyselé**
 - **alkalické tavení**: převádění kyselých složek (křemičitanů, síranů) do roztoku tavením, tavidlem je bezvodý uhličitan sodný nebo směs uhličitanu sodného a draselného
 - **kyselé tavení**: převádění zásadotvorných oxidů na rozpustné soli (kovové oxidy ap.) do roztoku tavením se síranem draselným, nebo s tetraboritanem sodným

■ TAVIDLA

- látky používané při rozkladu tavením
- tavidla pro alkalická tavení jsou např. uhličitan sodný bezvodý, alkalické hydroxidy, směs uhličitanu sodného a síry; pro kyselá tavení jsou např. disíran draselný, oxid boritý, kyselina boritá a tetraboritan sodný

Převádění vzorku do roztoku

■ ALKALICKÉ TAVENÍ

- rozkládá se: křemen, sklo, porcelán, smalty, cement, hlinitokřemičitany

□ Na_2CO_3

- 1) hlinitokřemičitany přecházejí na rozpustné alkalické hlinitany a křemičitany
- 2) ostatní oxidy přejdou na karbonáty nebo depolymerují a v HCl přejdou na rozpustné chloridy

□ NaOH , KOH

tavení v kelímcích z Ag, Ni nebo Fe

- rozkládá se: rudy W, Sn, Cr, Ti, Sb, Zr, karborundum, bauxit, částečně silikáty

□ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2

- 1) vznik borátových skel rozp. ve zřed. kyselinách – zachování Si v roztoku

Převádění vzorku do roztoku

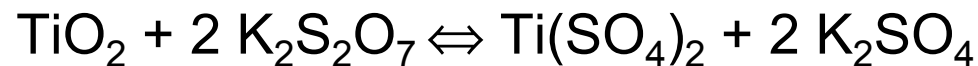
■ SLINOVÁNÍ – SINTRACE

- reakce v pevné fázi za zvýšené teploty, avšak pod bodem tání sintračního činidla (Na_2O_2)
- Pt kelímky, slinutá hmota se rozpouští v H_2O

Převádění vzorku do roztoku

■ KYSELÉ TAVENÍ

□ KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$



- rozkládají se: hlinitany, spinely, rudy Cu, Sb, Ni, Ti
- loužení síranů Zr a Ti za chladu při okyselení H_2SO_4
- aktivní složkou síranového tavení je SO_3

