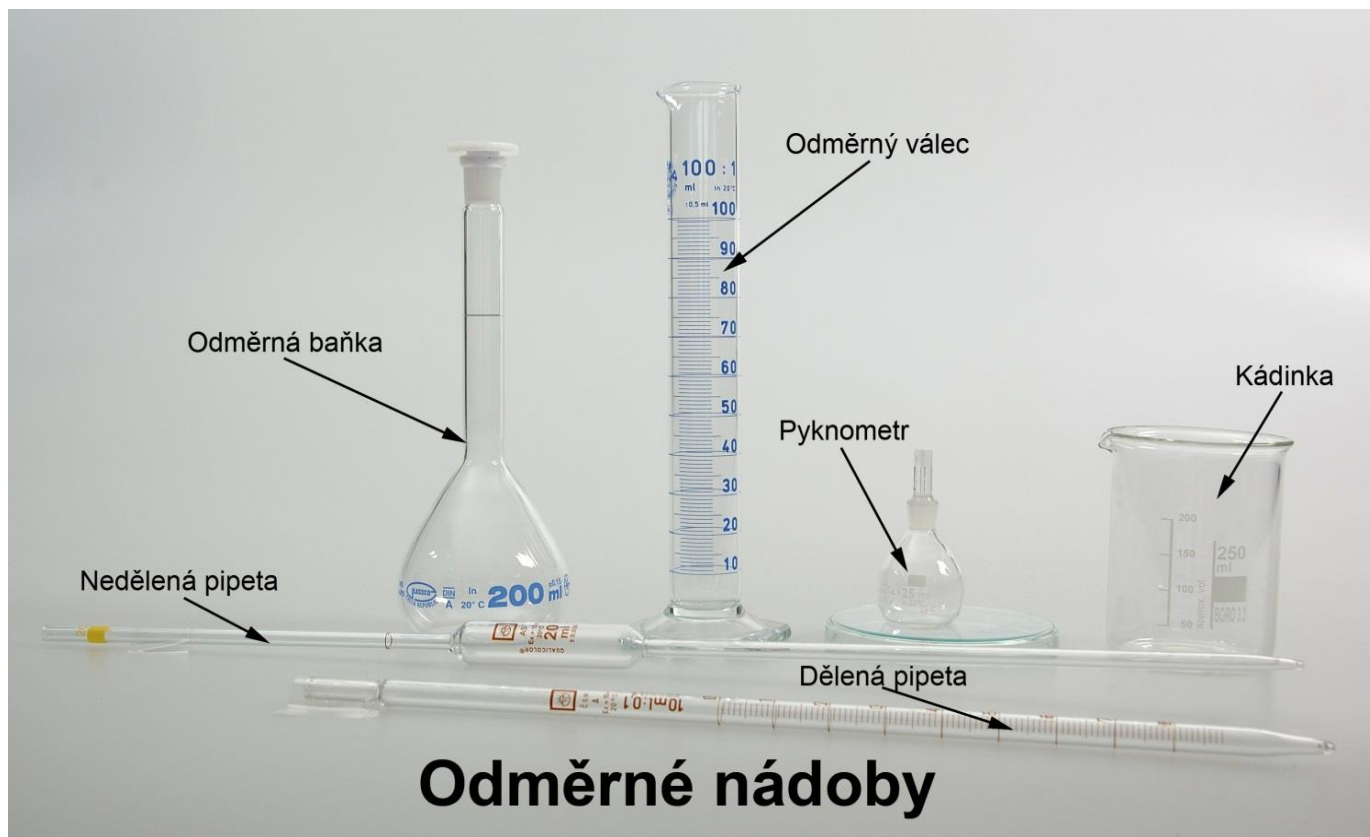


4. týden

ODMĚRNÉ NÁDOBY

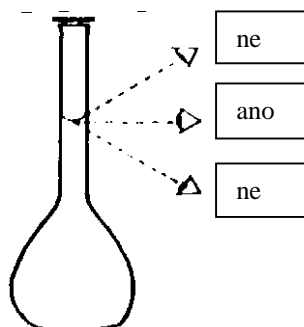
Úvod



Obr. 1 Ukázka odměrných nádob

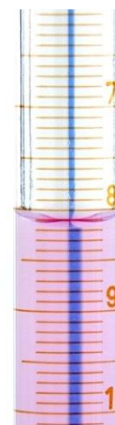
K odměřování objemů kapalin a přípravě roztoků slouží odměrné nádoby, mezi které patří:

- **Kádinky, odměrné válce, odměrné baňky, pyknometry** – odměrné nádoby „na dolítí“ (značka IN) - to znamená, že při jejich naplnění obsahují právě požadovaný objem. Kádinky a odměrné válce mají na stěně stupnici v objemových jednotkách, zpravidla v cm^3 . Umožňují jen přibližné určení objemu. Odměrné baňky, stejně jako pyknometry jsou určeny k přesnému určení objemu. Odměrné baňky se vyrábějí s objemy od 5 cm^3 do 2000 cm^3 a slouží pro přípravu odměrných roztoků o přesné molární koncentraci. Hrdlo odměrných baňek je poměrně úzké, po celém obvodu opatřené ryskou. Baňky je třeba plnit tak, aby se spodní okraj menisku kapaliny dotýkal rysky a při plnění mít oko v úrovni rysky (obr. 2). Pyknometry se používají při určování hustoty (obr. 1).
- **Dělené i nedělené pipety, byrety** – odměrné nádoby „na vylítí“ (značka EX). Při dodržení pravidel pro jejich používání, objem kapaliny, která vyteče z nedělené pipety/byrety, přesně odpovídá udávané hodnotě objemu pipety/byrety.



Obr. 2 Ukázka odečtu hladiny kapaliny v odměrné baňce

- **Byrety** jsou skleněné trubice opatřené dělicími značkami a skleněným nebo teflonovým kohoutem, sloužící k regulovanému odběru kapaliny při titracích. Po naplnění byrety je třeba před započítáním titrace odstranit případnou vzduchovou bublinu při ústí byrety. Některé byrety mají pro lepší odečítání objemu zadní stěnu z bílého skla s modrým (tzv. Schellbachovým) pruhem ve středu.



Detail hladiny kapaliny v byretě se Schellbachovým pruhem

- **Pipety** rozlišujeme dělené a nedělené.

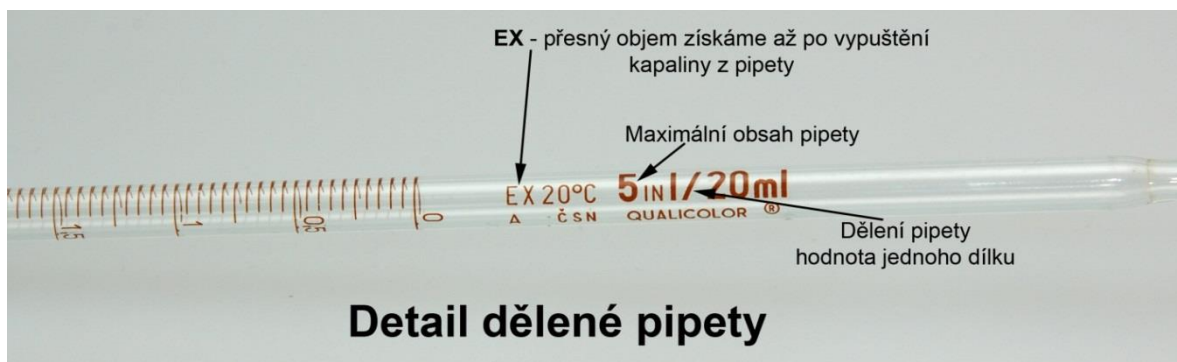
Při plnění pipety je třeba vždy dbát toho, aby ústí pipety bylo stále ponořeno pod hladinou kapaliny. Při jeho vynoření nad hladinu dochází k nasátí vzduchu do pipety, což může zapříčinit i vniknutí kapaliny do pipetovacího balonku (obr. 6).

Kapaliny do pipety nasáváme pomocí pipetovacího balonku, nikdy ne ústy. Po nasátí kapaliny nad rysku označující požadovaný objem, odstraníme balonek a uzavřeme horní konec pipety ukazovákem (ne palcem) a opatrným uvolňováním prstu po kapkách vypouštíme kapalinu, až meniskus kapaliny dosáhne rysky.

Při odečítání je nutno mít oko ve stejné úrovni s ryskou, jinak se dopouštíme při odečtu chyby zvané paralaxa. Při odměřování kapalin, které smáčejí sklo pipety (voda) odečítáme údaj o objemu vždy na úrovni spodního okraje menisku. V případě kapalin, které sklo naopak nesmáčejí (chlorid uhličitý) má meniskus obrácený tvar, a proto se odečítá údaj o objemu shora menisku, který kapalina v pipetě vytvoří.

Pipetu nikdy nevyfukujte - vždy necháme kapalinu z pipety pod mírným náklonem (asi 45 °) samovolně vytéci a její špičku oťreme o dno nebo o stěnu nádoby, do které kapalinu odměřujeme. Roztok zbylý ve špičce pipety se nesmí nikdy vyfukovat do odpipetovaného podílu!

Veškeré odměrné nádobí je kalibrováno na teplotu 20 °C, která je stejně jako objem vždy na nádobě vyznačena. Chceme-li získat přesný objem, musíme kapalinu, kterou plníme odměrnou nádobu, nejdříve vytemperovat na 20 °C. Odměrné nádoby by se neměly sušit v sušárně při vysokých teplotách (nad 100 °C), neboť by mohlo dojít k nevratné změně kalibrace.



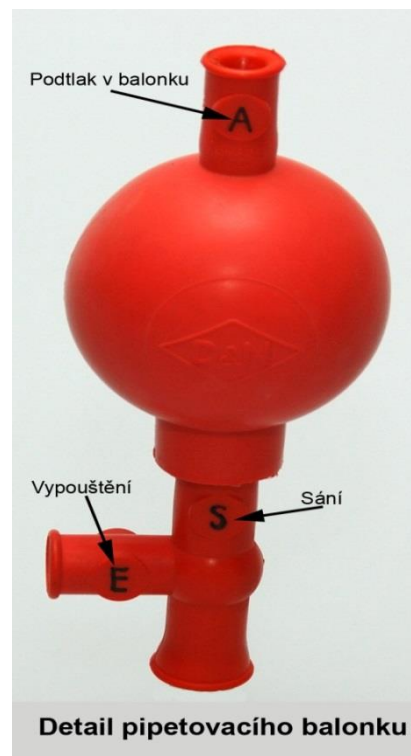
Obr. 4 Dělená pipeta



Obr. 5 Dělená pipeta s pipetovacím balonkem

Pipetovací balonek ovládáme následujícím způsobem:

- Stlačíme bod **A** i celý balonek. Takto vytvoříme v balonku podtlak.
- Nasadíme balonek asi 0,5 až 1 cm hluboko na horní konec pipety (obr. 5).
- Špičku pipety ponoříme do odměřované kapaliny.
- Stlačení bodu **S** aktivujeme sání a kapalinu nasajeme až **nad** rysku označující objem pipety.
- Opatrným stlačení bodu **E** spustíme vypouštění, které ukončíme po ustavení menisku kapaliny na rysce. Vypouštění kapaliny po rysce je přesnější provádět pomocí ukazováčku, kterým nahradíme balonek.
- Odměřenou kapalinu volně vypustíme do nádoby. Otřeme špičku pipety o stěnu nádoby.



Obr. 6 Pipetovací balonek

HMOTNOST LÁTEK

Vážení na analytických vahách

Analytické váhy slouží ke stanovení hmotnosti s přesností na $1 \cdot 10^{-4}$ g a jejich váživost v současné době kolísá mezi 60 až 310 g. Používají se hlavně pro analytické účely, např. pro gravimetrická stanovení, navážky chemikálií pro přípravu roztoků o přesné koncentraci. Váhy tohoto typu jsou vybaveny protiprůvanovým krytem s posuvnými dvířky. K navažování chemikálií se používají skleněné nebo porcelánové lodičky, váženky nebo malé kádinky. Hmotnost navažované látky obvykle orientačně sledujeme na předvážkách a teprve pro konečné přesné zvažení použijeme analytické váhy.



Obr. 7 Ukázka vážení na analytických vahách

Úvod

V odměrné analýze je často zapotřebí připravit roztoky o přesné látkové koncentraci, kterým říkáme **odměrné roztoky**. Odměrné roztoky připravujeme v odměrných baňkách, které zaručují definovaný objem roztoku. Z navážky látky a objemu roztoku lze poté vypočítat přesnou koncentraci roztoku.

Složení dvousložkových soustav se zpravidla vyjadřuje pomocí relativního obsahu uvažované složky v soustavě. Lze to učinit mnoha způsoby, z nichž se pro vyjádření koncentrace roztoku nejčastěji využívají molarita, molalita a hmotnostní zlomek, který je z praktických důvodů často udáván v hmotnostních procentech.

$$\text{Molarita roztoku} \quad c_M = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A V} \quad (\text{mol dm}^{-3}) \quad (1)$$

kde n_A látkové množství sloučeniny A o hmotnosti m_A
 M_A molární hmotnost A
 V objem roztoku

Koncentrace vyjádřená pomocí objemu se ovšem mění s teplotou v důsledku objemové roztažnosti roztoku. Tomu se lze vyhnout, vztáhneme-li obsah rozpuštěné látky na hmotnost rozpouštědla, jako je tomu při vyjádření koncentrace v molalitě, nebo na hmotnost roztoku, udáváme-li koncentraci v hmotnostních procentech.

$$\text{Molalita roztoku} \quad c_m = \frac{n_A}{m_R} = \frac{m_A}{M_A m_R} \quad (\text{mol kg}^{-1}) \quad (2)$$

kde m_R hmotnost rozpouštědla v kg.

$$\text{Koncentrace roztoku v hmotnostních \%} \quad w = \frac{m_A}{m_A + m_R} \cdot 100 \quad (\% \text{ hm.}) \quad (3)$$

Úkoly:

1. Připravte 100 cm³ odměrného roztoku dihydrátu kyseliny šťavelové (COOH)₂·2H₂O.
2. Z přesné navážky dihydrátu kyseliny šťavelové vypočítejte molární koncentraci připraveného roztoku.

Pracovní postup

- Na **analytických vahách** zvažte s přesností 1·10⁻⁴ g prázdnou navažovací lodičku (váženku) a váhy vynulujte tlačítkem TARA nebo ZERO.
- Prázdnou lodičku přesuňte na předvážky, vytárujte je. Na lodičku naneste přibližně 1,24 až 1,28 g (COOH)₂·2H₂O. Přesnou navážku zjistíte po přenesení lodičky s navážkou zpět na vynulované analytické váhy.
- Do hrdla odměrné baňky (100ml) vsuneme nálevku s dlouhou stopkou tak, aby konec stopky nálevky byl pokud možno pod kruhovou značkou, která udává objem 100 cm³.
- Kyselinu šťavelovou, naváženou na lodičce, **postupně pomalu** spláchneme vodou ze stříčky do odměrné baňky. Zbytky kyseliny, které ulpí na nálevce, i na lodičce spláchneme rovněž do baňky. Opláchneme i vnější strany stopky při vytahování nálevky z hrdla odměrné baňky. Nakonec krouživým proudem vody ze stříčky opláchneme vnitřní stěnu hrdla baňky.
- Odměrnou baňku doplníme destilovanou vodou asi do ½ objemu baňky a krouživým pohybem rozpustíme krystalky kyseliny.
- Po úplném rozpuštění doplníme obsah baňky vodou po značku pomocí plastové pipetky nebo kapátka. Spodní okraj menišku roztoku musí ležet na značce.
- Odměrnou baňku uzátkujeme a řádně roztok promícháme několikerým převrácením uzavřené baňky střídavě hrdlem dolů a nahoru, přičemž ukazováčkem přidržujeme zátku, aby se při obracení baňky neuvolnila.
- S použitím přesné hodnoty navážky vypočítáme molární koncentraci připraveného roztoku kyseliny šťavelové v mol dm⁻³.
- Takto připravený odměrný roztok použijeme jako standardní roztok ke stanovení faktoru roztoku hydroxidu sodného.

Poznámka

Před doplněním odměrné baňky po rysku, by měla být provedena temperace roztoku na 20 °C. Tento krok z technických důvodů nebudeme provádět.



Obr. 7 Ukázka techniky splachování vzorku do odměrné baňky

STANOVENÍ FAKTORU 0,1 MOLÁRNÍHO ROZTOKU NaOH

Úvod

Faktor roztoku je bezrozměrné číslo blízké 1, které upřesňuje přibližnou (deklarovanou) koncentraci roztoku. Tedy faktor roztoku udává, kolikrát je skutečná koncentrace daného roztoku vyšší či nižší než koncentrace přibližná. Roztok s faktorem větším než jedna má ve skutečnosti koncentraci vyšší než deklarovanou a naopak.

Pokud je tedy na etiketě označující 0,1M-NaOH uvedena hodnota $f = 1,1234$, je skutečná koncentrace tohoto roztoku $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \times 1,1234 = 0,1123 \text{ mol dm}^{-3}$.

Stanovení faktoru roztoku NaOH se provádí alkalimetrickou titrací, kdy se odměrným roztokem NaOH o přibližně stanovené koncentraci titruje vhodně zvolená kyselina o přesně známé koncentraci.

Na tuto kyselinu jsou proto kladeny zvláštní požadavky – musí to být přesně definovaná látka, čistoty nejméně p.a., musí se dobře navažovat a její roztoky musí být stálé. Látky těchto vlastností a definované pro toto použití se obecně nazývají **volumetrické standardy**. Pro stanovení faktoru odměrných roztoků hydroxidů se jako standard obvykle využívá krystalický dihydrát kyseliny šťavelové.

Zpřesnění koncentrace odměrného roztoku pomocí jeho faktoru se používá tehdy, není-li z praktických důvodů možné tento roztok připravit pouhým navážením titračního činidla a rozpuštěním ve vodě. Příkladem může být roztok hydroxidu sodného. NaOH není zpravidla běžně k dispozici v dostatečně čistém stavu, poněvadž při skladování a

navazování v důsledku své hygroskopičnosti vlhne. Kromě toho, absorbuje ze vzduchu CO₂, a je proto znečištěn uhličitánem. Pro alkalimetrické titrace proto připravujeme roztok hydroxidu sodného jen o přibližné koncentraci a jeho přesnou koncentraci vyjadřujeme pomocí tzv. faktoru.

Alkalimetrická titrace je jedna z metod kvantitativní chemické analýzy, při níž k roztoku stanovované látky (analytu) je z byrety po kapkách přidáván odměrný roztok titračního činidla. Titruje se tak dlouho, dokud chemická reakce mezi analytem a titračním činidlem kvantitativně neproběhne, tedy dokud není dosaženo tzv. **ekvivalenčního bodu**. Okamžik jeho dosažení lze určit buď vizuálně pomocí **indikátoru**, který v ekvivalenčním bodě výrazně změní zbarvení, anebo instrumentálně, např. pomocí konduktometrie nebo potenciometrie. Ze spotřeby odměrného roztoku o přesně známé koncentraci a znalosti stechiometrie probíhající reakce lze potom vypočítat množství stanovované látky.

Jedním z často používaných indikátorů při neutralizačních titracích je trifenylmethanové barvivo **fenolftalein**, u něhož se projevuje barevný přechod z bezbarvého do červenofialového zbarvení v oblasti pH 8,0 – 9,8.

Úkoly:

1. Proveďte alkalimetrickou titraci roztoku dihydrátu kyseliny šťavelové roztokem NaOH.



2. Ze spotřeb roztoku NaOH v bodě ekvivalence zjistěte faktor přibližně 0,1 molárního roztoku NaOH.

Pracovní postup

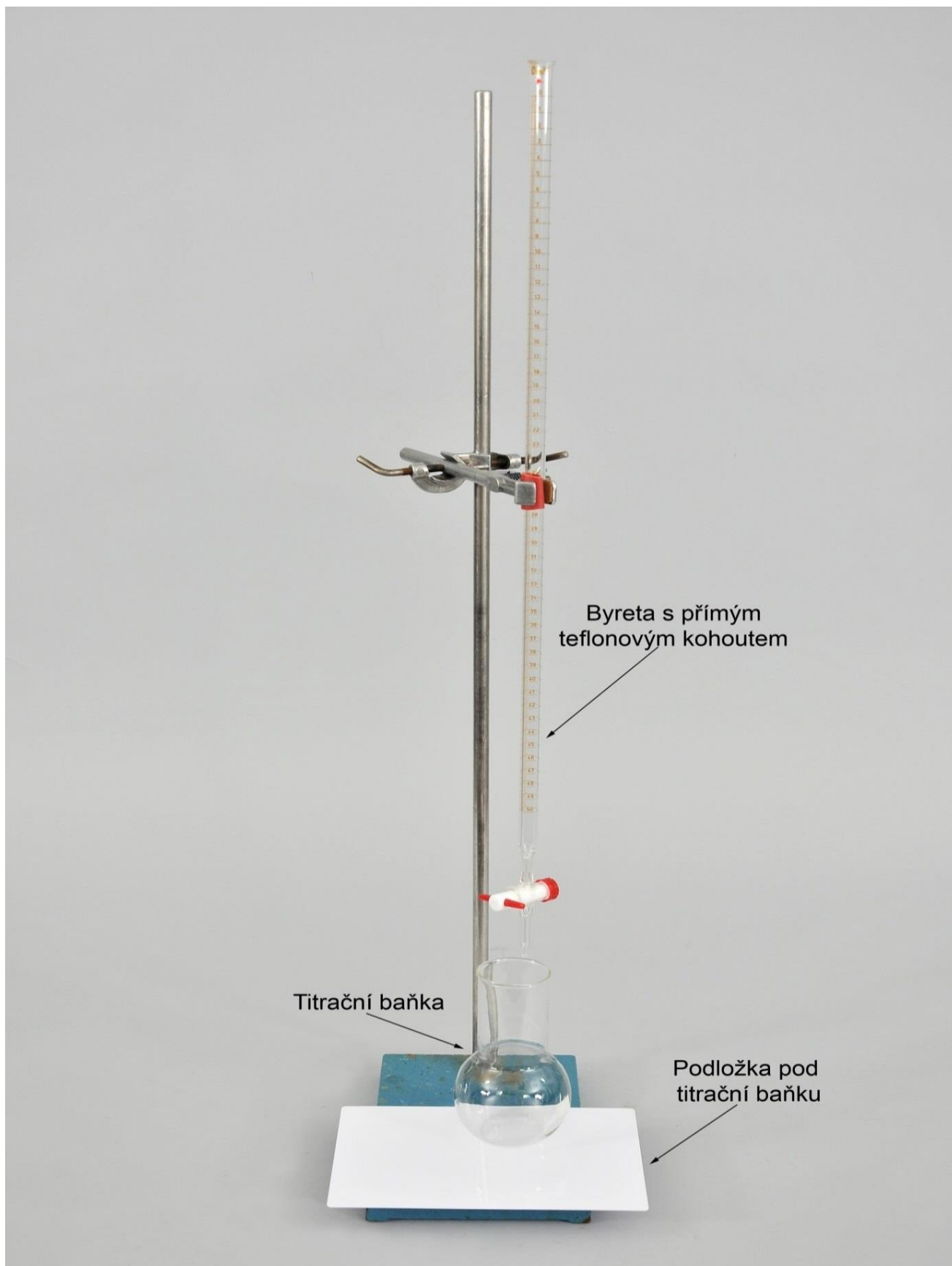
- Zkontrolujeme těsnost kohoutu byrety.
- Byretu propláchneme roztokem NaOH, jehož faktor stanovujeme tak, že ji naplníme nad značku 0 cm³ a poté celý její obsah vypustíme do odpadní kádinky. K nalévání roztoku do byrety použijeme malou nálevku.
- Byretu naplníme novým čistým roztokem NaOH asi 2 cm nad nulovou rysku a **nálevku sejmeme**. Pomalým odpouštěním kohoutem upravíme hladinu přesně na 0 cm³.
- Zkontrolujeme, zda pod kohoutem v ústí byrety nezůstaly vzduchové bubliny.
- Do titrační baňky napipetujeme 10,0 cm³ připraveného standardního roztoku (COOH)₂·2H₂O (pipetu tímto roztokem nejprve propláchneme).
- Přidáme 2 - 3 kapky 1% ethanolového roztoku fenolftaleinu a za stálého promíchávání roztokem v titrační baňce titrujeme hydroxidem z byrety do růžovo-fialového zbarvení. Objem spotřebovaného roztoku NaOH odečteme s přesností na 0,05 cm³.
- Titraci provedeme celkem 3× (spotřeby V₁, V₂ a V₃).
- Z těchto tří titrací vypočteme průměrnou hodnotu spotřeby hydroxidu V_{NaOH}, kterou použijeme pro výpočet faktoru roztoku hydroxidu sodného o přibližné koncentraci 0,1 mol dm⁻³.
- Výsledky zaznamenáme do tabulky.

Tabulka č. 1 Výsledky alkalimetrické titrace

Navážka (COOH) ₂ ·2H ₂ O <i>m / g</i>	Přesná koncentrace (COOH) ₂ ·2H ₂ O <i>c_{šť} / mol dm⁻³</i>	Spotřeby 0,1M-NaOH				Faktor 0,1M-NaOH
		V ₁ / cm ³	V ₂ / cm ³	V ₃ / cm ³	V _{NaOH} / cm ³	

Poznámka

Při pečlivé práci jsou spotřeby 0,1 molárního roztoku NaOH při jednotlivých titracích prakticky shodné a rozdíly mezi nimi nepřevyšují 0,1 cm³. Pokud by se spotřeby hydroxidu lišily více, proveďte další titraci téhož roztoku a pro výpočet V_{NaOH} použijte tři nejméně odlišné spotřeby.



Aparatura pro titraci

OVĚŘENÍ ČISTOTY 2,4-DINITRODIFENYLAMINU (2,4-DINITRO-*N*-FENYLANILINU) POMOCÍ TENKOVRSŤVÉ CHROMATOGRRAFIE

Úvod

Chromatografie náleží mezi separační (dělicí) metody a je využívána pro kvalitativní analýzu směsí, kontrolu čistoty látek i pro preparativní dělení a izolaci v malém měřítku. K dělení látek dochází na fázovém rozhraní mezi nepohyblivou (stacionární) a pohyblivou (mobilní) fází. Z hlediska probíhajících procesů lze chromatografické metody rozdělit na:

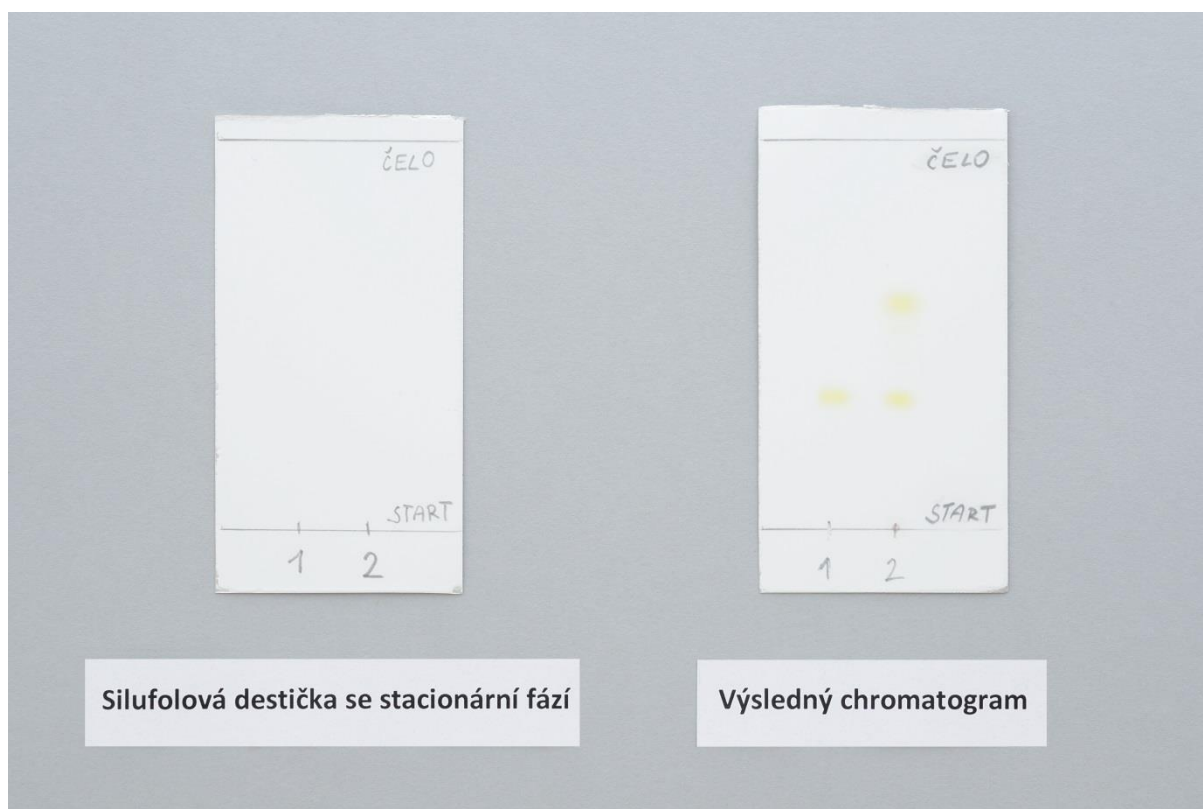
- **adsorpční chromatografii**, kde k dělení analyzované směsi látek dochází v důsledku jejich rozdílné adsorpce na stacionární fázi
- **rozdělovací chromatografii**, při níž se složky směsi dělí podle svých rozdělovacích koeficientů mezi kapalnou mobilní fází a stacionární kapalnou fází zakotvenou na pevném nosiči, přičemž obě fáze nejsou vzájemně mísitelné.

Chromatografie na tenké vrstvě využívá k dělení kombinace obou procesů a pro rychlost provedení se často využívá ke kvalitativnímu posouzení složení různých směsí. Komerčně dostupné chromatografické destičky s adsorbenty jako jsou oxid hlinitý (Alufol) nebo oxid křemičitý (Silufol), které jsou nanášeny na Al-fólii, dovolují snadnou úpravu na požadovaný rozměr a v kombinaci s různými vyvíjecími roztoky umožňují chromatografické dělení mnoha různých skupin sloučenin.

Skvrny jednotlivých látek na chromatogramu charakterizujeme tzv. **retenčním faktorem**, který vypočítáme podílem vzdálenosti středu skvrny od startu (a) a vzdálenosti čela mobilní fáze od startu (b).

$$R_F = \frac{a}{b}$$

Jeho hodnota se proto může pohybovat v rozmezí 0 až 1, ale není pro danou látku zcela konstantní, poněvadž závisí na druhu adsorbentu, složení mobilní fáze, teplotě, atd.



Obr. 9 Popis silufolové destičky před vyvíjením a ukázka výsledku TLC.
(1, 2 označují místa nanesení vzorků).

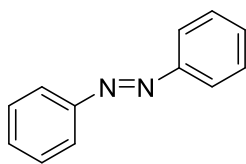
Úkoly:

1. Pomocí tenkovrstvé chromatografie zjistěte, zda neznámý vzorek obsahuje 2,4-dinitrodifenylamin, a zhodnoťte jeho čistotu.
2. Určete retenční faktor všech skvrn, které se objeví na chromatogramu. Podle retenčního faktoru určete, která ze skvrn v neznámém vzorku patří 2,4-dinitrodifenylaminu.

Vzorek může obsahovat tyto dvě příměsi:

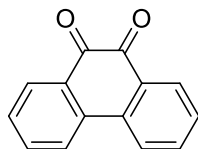
azobenzen

$C_{12}H_{10}N_2$



9,10-fenanthrenchinon

$C_{14}H_8O_2$



Pracovní postup

• Příprava vyvíjecí komůrky

Nádobu určenou pro vyvíjení chromatogramu po stěnách vyložte filtračním papírem tak, aby zbylo okénko na pozorování chromatogramu. Na dno nádobky nalijte do výše 0,5 až 1 cm mobilní fázi (směs ethylacetát - hexan v objemovém poměru 1:4). Nádobu těsně uzavřete a vyčkejte, až dojde k nasycení celého prostoru komůrky parami mobilní fáze.

• Příprava silufolové destičky

Na silufolové destičce o rozměrech 3×6 cm si obyčejnou tužkou nad spodním okrajem **slabě** vyznačte místo startu ve vzdálenosti 1 cm od dolního a bočních okrajů destičky. Přibližně 0,5 cm pod horním okrajem destičky souvislou čarou naznačte krajní polohu čela mobilní fáze (obr. 9). Místo startu nesmí být ponořeno v mobilní fázi.

• Příprava neznámého vzorku a standardu 2,4-dinitrodifenylaminu

K neznámému vzorku v plastové mikrozkušavce přidejte Pasteurovou pipetou několik kapek acetonu tak, aby vznikl roztok. Pozor! Pipetou se nesmíte dotýkat vznikajícího roztoku. Mikrozkušavku uzavřete a protřepejte. Do jamky kapkovací destičky špachtlí naneste 3-5 krystalků standardu (2,4-dinitrodifenylamin) a Pasteurovou pipetou přidávejte aceton až do vzniku roztoku. Opět dávejte pozor, abyste nekontaminovali pipetu vznikajícím roztokem. Pracujte rychle, neboť aceton je těkavý. Je-li třeba, aceton průběžně přidávejte.

• Provedení chromatografického dělení

Tenkou skleněnou kapilárou o průměru 0,5 mm naneste postupně na vyznačený start oba roztoky tak, abyste koncem kapiláry neporušili vrstvu adsorbentu. Mezi skvrnami roztoků musí být minimálně 1 cm odstup. Nanesené skvrny mají mít co nejmenší průměr (nejvýše 2 až 3 mm). Vždy po nanesení vzorku na start nechte rozpouštědlo odpařit a je-li třeba, nanesení vzorku zopakujte. Takto připravený chromatogram pomocí pinzety spusťte do mobilní fáze ve vyvíjecí komůrce, uzavřete ji a pozorujte vyvíjení (obr. 10). Jakmile mobilní fáze dosáhne vyznačené polohy čela, ihned vyjměte destičku z komůrky, vyznačte měkkou tužkou polohy skvrn a destičku nechte v digestoři řádně vyschnout.

• Výpočet retenčního faktoru pro 2,4-dinitrodifenylamin a případné nečistoty

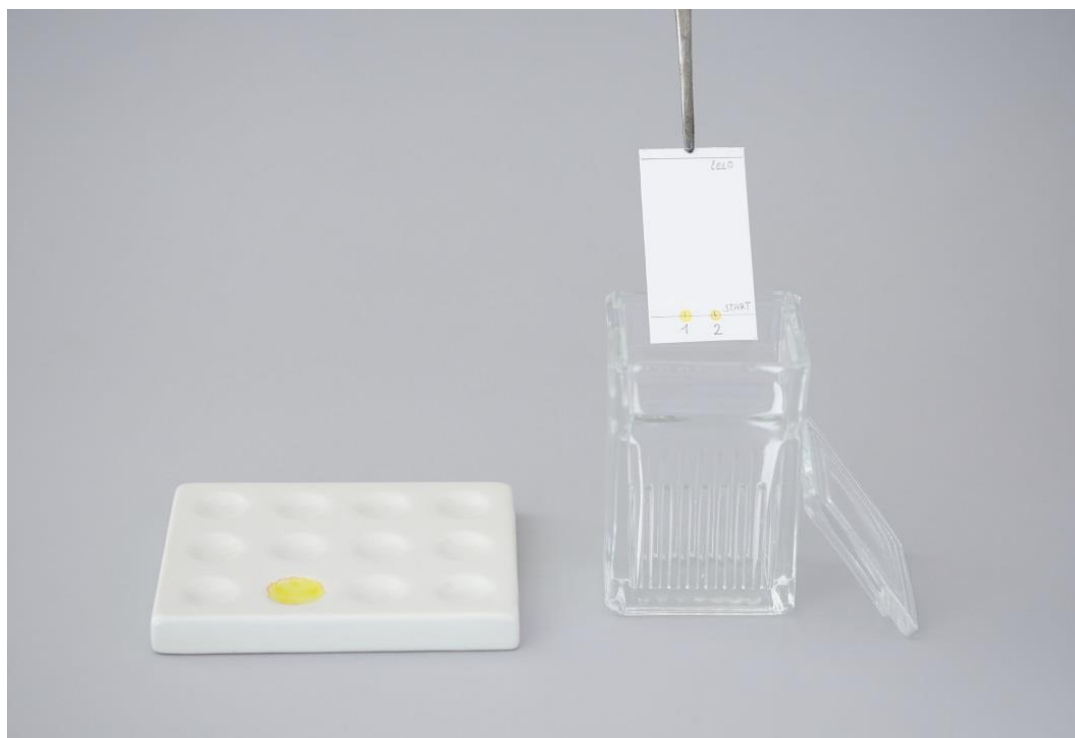
Po vyschnutí chromatogramu změřte s přesností na 1 mm vzdálenosti **a** a **b** pro všechny pozorované skvrny a vypočtěte z nich příslušné hodnoty **R_F**.

Identifikujte neznámý vzorek a zhodnoťte jeho čistotu. Chromatogram přiložte k záznamu v laboratorním deníku. Acetonový roztok vylijte do odpadní lahve, prázdnou použitou mikrozkušavku zlikvidujte do chemického odpadu.

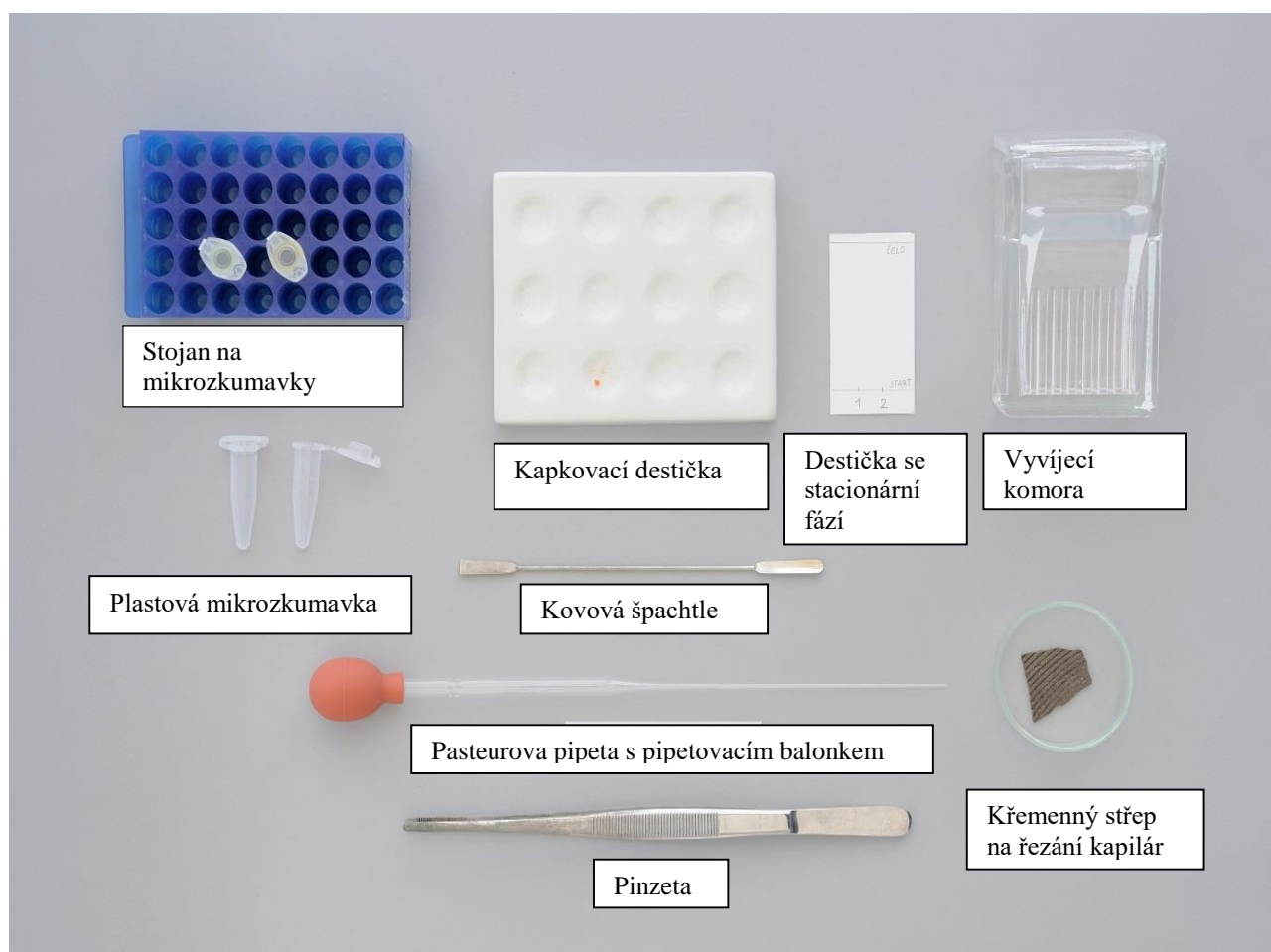
TEORETICKÁ PŘÍPRAVA

SKRIPTA: Příhoda, Černík, Janků, Literák, LABORATORNÍ TECHNIKA, Brno 2012.

- Kapitola 7 Identifikace látek – chromatografické metody, TLC.



Obr. 10 Technika vkládání silufolové destičky do vyvíjecí komory.



Obr. 11 Pomůcky potřebné k provedení tenkovrstvé chromatografie (TLC)