#  A L K A L I M E T R I E A K O N D U K T O M E T R I E

1. **ALKALIMETRICKÉ TITRACE**

**13.1. Standardizace 0,1M roztoku NaOH**

Roztok dvojsytné kyseliny šťavelové H2C2O4.2H2O se titruje do druhého stupně odměrným roztokem NaOH na indikátor fenolftalein při pH ~ 9.

****

**Příprava vzorku:**

Navážku H2C2O4.2H2O (m= cca 630 mg) rozpustit v kádince v cca 50 ml dest. H2O, převést do V0 = 100 ml, doplnit dest. H2O. Z tohoto roztoku pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml , vložit teflonové míchadlo, přidat 90 ml dest. H2O

**Postup stanovení koncentrace H2C2O4.2H2O**  **pomocí titrátoru TitroLine Easy:**

1. Zapnout titrátor TitroLine Easy tlačítkem ON/OFF (umístěný vzadu na přístroji)
2. Kádinku se vzorkem umístit na magnetickou míchačku, ponořit elektrodu do roztoku (cca 2,5 ml tak, aby byla ponořena i její referentní část) a spustit míchání.
3. Dlouze podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do hlavní nabídky nastavení konfigurace.
4. Krátce podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do nabídky výběru metody stanovení (*parameters sets*) → pomocí šipek (**F4** / **F5**) na panelu vybrat metodu „***pH exact weak***“ (titrace slabé kyseliny). Výběr potvrdit tlačítky **F1** a ***Stop***.
5. Krátkým stiskem tlačítka **F3** na kontrolním panelu změnit způsob titrace na EP (automatická titrace do koncového bodu) a pomocí šipek (**F4** / **F5**) nastavit hodnotu koncového bodu pH = 8.8 (fenolftalein)
6. Stisknout ***START***. Titraci provést 3x.
7. Z displeje opsat spotřebu (Vekv).

**Výpočet přesné koncentrace 0,1M NaOH:** M(H2C2O4.2H2O) = 126,07 g/mol

****

**13.2. Stanovení HCl**

****

**Příprava vzorku:**

Vzorek v odm.baňce (V0 = 100 ml) doplnit po rysku dest. H2O.

Z tohoto roztoku pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml + teflonové míchadlo + 90 ml dest. H2O

**Postup stanovení množství HCl**  **v neznámém vzorku**

1. Dlouze podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do hlavní nabídky nastavení konfigurace.
2. Krátce podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do nabídky výběru metody stanovení (*parameters sets*) → pomocí šipek (**F4** / **F5**) na panelu vybrat metodu „***pH exact strong***“ (titrace silné kyseliny). Výběr potvrdit tlačítky **F1** a ***Stop***.
3. Krátkým stiskem tlačítka **F3** na kontrolním panelu změnit způsob titrace na EP (automatická titrace do koncového bodu) a pomocí šipek (**F4** / **F5**) nastavit hodnotu koncového bodu pH = 10,6
4. Spustit program *TL chart* v PC.
5. Stisknout ***START***.
6. Po ukončení měření stiskem tlačítka ***DATA*** v programu *TL chart* převést naměřená data z titrace do počítače a tlačítkem ***SAVE AS*** je uložit. Titraci provést 1x
7. Hodnoty uložené v PC převést do souboru v Excelu, sestrojit titrační křivku, vyhodnotit ji pomocí „ metody tří rovnoběžek“ a současně určit bod ekvivalence z první nebo druhé derivace titrační křivky.

**Výpočet množství HCl v neznámém vzorku:** M(HCl) = 36,461 g/mol

****

* 1. **Stanovení H3BO3**

Kyselina boritá je ve vodě velmi slabou jednosytnou kyselinou a proto s vizuální indikací nelze titraci provést a při přímé potenciometrické titraci je obtížné přesně určit inflexní bod na titrační křivce:

**** (pKa = 9,24)

Titrace se provádí až po přidání organických polyhydroxysloučenin (glycerinu, příp. manitolu), vznikající komplexní sloučenina (kyseliny glycerino-boritá má disociační konstantu o 3 řády vyšší než kyselina boritá:

****

Přibližnou hodnotu pKa kyseliny borité získáme z titrační křivky. Vycházíme z výpočtu pKa ze vzorce:

**** , přičemž ****

→ pro výpočet pKa použijeme vztah pKa = 1/2 Vekv ~ pH, vzhledem k tomu, že koncentrace kyseliny a zásady jsou stejné

**Příprava vzorku:**

Vzorek v odm.baňce (V0 = 100 ml) doplnit po rysku dest. H2O. Z tohoto roztoku:

1. pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml a odm.válcem doplnit 90 ml dest. H2O
2. pipetovat 10 ml do vysoké kádinky na 150 ml a odm.válcem doplnit 90 ml 20% glycerinu

**Postup stanovení množství H3BO3**  **v neznámém vzorku:**

1. Dlouze podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do hlavní nabídky nastavení konfigurace.
2. Krátce podržet tlačítko **F3** na kontrolním panelu, dokud se nedostaneme do nabídky výběru metody stanovení (*Parameters sets*) → pomocí šipek (**F4** / **F5**) na panelu vybrat metodu „***pH exact weak***“. Výběr potvrdit tlačítky **F1** a ***Stop***.
3. Krátkým stiskem tlačítka **F3** na kontrolním panelu změnit způsob titrace na *Manual Titration Mode* (manuální titrace).
4. V programu TitroLine Chart nastavit v záložce *Options* dávkování po 0,5 ml a 0,5 s, koncové pH = 20. Spustit titaci pomocí tlačítka *TitrStart*. Titraci ukončit po přídavku 20 ml odměrného roztoku stlačením tlačítka *TitrFinish*.. Každou titraci provést 1x.
5. Pravé tlačítko myši slouží k naplnění titrátoru odměrným roztokem, po každém měření titrátor naplnit.
6. Získané hodnoty vyhodnotíme početní Granovou transformací (v tabulkovém procesoru MS Excel), příp. v programu CHALCO (*dle zadání vyučujícího*).

**Výpočet množství H3BO3 v neznámém vzorku:** M(H3BO3) = 61,81 g/mol

****

* 1. **Vyhodnocení bodu ekvivalence H3BO3 v programu CHALCO**

Při potenciometrické titraci slabé kyseliny, např. trihydrogenborité (H3BO3), silnou zásadou (NaOH) nemá esovitá potenciometrická titrační křivka ostrý a výrazný potenciálový skok. Vyhodnocení křivek s takovýmto průběhem lze provést početní transformací podle Grana.

Granova transformace je založena na rozdělení titrační křivky na dvě části, na část před bodem ekvivalence a na část za bodem ekvivalence. Na základě matematických transformací lze titrační křivku převést na dvě lineární funkce (přímky). Z jejich průsečíku lze poté vyčíst spotřebu titračního činidla v bodě ekvivalence.

Pro titraci slabé jednosytné kyseliny silnou jednosytnou zásadou lze Granovu transformaci provést pomocí těchto převodních vztahů:

Pro body před bodem ekvivalence: f (V) =V ・ 10−pH

Pro body za bodem ekvivalence: f ′(V) = (V0+V) ・ (10pH)

kde: V - objem přidaného titračního činidla v ml

(V0+V) - objem roztoku V0, který se titruje + aktuální spotřeba titračního činidla V (ml)

**Záznam hodnot:**

1. Hodnoty z titrace se zaznamenávají automaticky pomocí programu TitroLine Chart.
2. V programu MS Excel vybereme v menu *Soubor∖Otevrit∖C:∖Documents and Settings∖User∖Plocha∖Alkalimetrie* vzorové soubory a otevřeme soubor *„GRAN glycerin.xlsx“* (nebo *„GRAN voda.xlsx“*).
3. V menu dále zvolíme *Uložit jako* a soubor si uložíme do své složky pod stejným názvem.
4. Ve sloupci A je uveden přidávaný objem 0,1M NaOH po 0,5 ml. Naměřené hodnoty pH zaznamenané pomocí programu TitroLine Chart, odpovídající příslušným hodnotám objemu, zkopírujeme do sloupce B.
5. Soubor uložíme.

*Pozn.: Je nutné, aby v prvním řádku bylo ve sloupci A bylo uvedeno „V [ml]“ a ve sloupci B „pH“.*

**Výpočet Granových funkcí a tvorba grafu:**

1. Spustíme program CHALCO a na úvodní stránce vybereme *Alkalimetry & conductometry.*

*Obrázek 13.1: Úvodní obrazovka programu CHALCO*

Podobu pracovní plochy programu lze vidět na obrázku 13.2, kde jsou současně označena tlačítka s odkazy na příslušné body v návodu.

*Obrázek 13.2: Pracovní plocha programu s odkazy na body v návodu*

1. Pomocí tlačítka *Add data* vybereme soubor, ve kterém máme uložené naměřené hodnoty. (*Pozn.: Můžeme si všimnout, že se automaticky vykreslila esovitá titrační křivka*.)
2. Postupně zvolíme všechna tlačítka v oddílu Data processing (*DpH, 10ˆ(−pH), (10ˆ(−pH))\*V, 10ˆ(pH), (10ˆ(pH))\*(V0 + V)*), která odkazují na funkce, které provedou následující výpočty:

DpH pro všechny hodnoty pH vypočte rozdíl a vybere rozdíl s největší hodnotou.

10ˆ(−pH) pro body před bodem ekvivalence umocní číslo 10 na příslušnou hodnotu pH vynásobenou -1.

(10ˆ(−pH))\*V pro body před bodem ekvivalence vynásobí hodnotu 10ˆ(−pH) příslušným objemem.

10ˆ(pH) pro body za bodem ekvivalence, umocní číslo 10 na příslušnou hodnotu pH.

(10ˆ(pH))\*(V0 + V) pro body za bodem ekvivalence vynásobí hodnotu 10ˆ(pH) příslušným objemem, tj. 100 (objem roztoku V0 který se titruje, byl na začátku 100 ml) + aktuální spotřebou titračního činidla V.

1. Pomocí tlačítka *Showdata* je možné si všechny vypočtené hodnoty zobrazit. Zpět se vrátíme stiskem tlačítka *Back*.
2. Aby bylo možné transformaci graficky znázornit, je potřeba hodnoty Granovy funkce vynásobit vhodnou konstantou tak, aby nabyly hodnot v řádu jednotek až stovek. Jelikož násobíme pouze hodnoty Granovy funkce, měníme pouze měřítko na ose y. Na ose x se nic nemění, proto průsečík přímek, kterými prokládáme zlinearizované části titrační křivky, bude mít x-ovou hodnotu stále stejnou nezávisle na tom, jak upravíme hodnoty Granovy funkce na ose y. To provedeme tlačítkem *Gran1.* Takto upravíme všechny hodnoty před bodem ekvivalence.
3. Totéž provedeme pro body za bodem ekvivalence, kde je potřeba vhodnou konstantu nalézt ručně na základě podoby grafu tak, aby připomínal písmeno *„V“*. Tuto konstantu zadáváme do pole *Correction* a následně stiskneme *Gran2* (vhodné korekční konstanty jsou např.: 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10).

*Pozn.: Jako oddělovač desetinných míst se v programu používá desetinná tečka.*

1. Pomocí tlačítka Graph zobrazíme výsledný graf. Pokud nepřipomíná písmeno *„V“*, je nutné opakovat krok 6 s jinou korekční konstantou.

Tvar grafu při volbě malé korekční konstanty je zobrazen na obrázku 13.3.

*Obrázek 13.3: Tvar grafu závisti hodnoty korigované Granovy funkce na objemu*

*přidaného titračního činidla při volbě malé korekční konstanty*

Tvar grafu při volbě velké korekční konstanty je zobrazen na obrázku 13.4:

*Obrázek 13.4: Tvar grafu závisti hodnoty korigované Granovy funkce na objemu přidaného titračního činidla při volbě velké korekční konstanty*

Tvar grafu při volbě správné korekční konstanty je zobrazen na obrázku 13.5:

*Obrázek 13.5: Tvar grafu závisti hodnoty korigované Granovy funkce na objemu*

*přidaného titračního činidla při volbě správné korekční konstanty*

1. Stiskem tlačítka *Results* se zobrazí spotřeba titračního činidla v bodě ekvivalence.
2. Stiskem tlačítka s obrázkem diskety lze oba grafy, které jsou v oblasti *„GRAPHICAL AREA“* uložit ve formátu .png.
3. Stiskem tlačítka *Delete All* odstraníme všechny aktuální hodnoty a můžeme postup zopakovat pro nová data.
4. **KONDUKTOMETRICKÉ TITRACE**

Konduktometrické titrace jsou založeny na měření změn vodivosti v průběhu titrace.

* 1. **Stanovení H3PO4**

**Titrace do 1.stupně: **

**Titrace do 2.stupně: **

**Příprava vzorku:**

Vzorek v odm.baňce (V0 = 100 ml) doplnit po rysku dest. H2O (M(H3PO4) = 97,9953 g/mol). Z odměrné baňky pipetovat 5 ml do kádinky na 250 ml , vložit teflonové míchadlo a odměrným válcem přidat cca 200 ml dest. H2O

**Postup stanovení množství H3PO4**  **v neznámém vzorku pomocí konduktometru Lutron CD-4303 a programu LabView:**

1. Připojit konduktometr Lutron CD-4303 přes připojovací modul (černá krabička) přes USB k PC.
2. Vodivostní elektrodu ponořit do roztoku vzorku, zapnout míchání.
3. Zapnout konduktometr tlačítkem POWER, nastavit rozsah měřené vodivosti.
4. Spustit program Konduktometrie → Konduktometrie\_program LabView → Konduktometrie.
5. V *Nastavení* rozkliknout ***Konduktometr*** (zelený rámeček) → **Refresh** →**COM3**.
6. V *Nastavení* rozkliknout ***Titrátor*** (zelený rámeček) → **Refresh** →**COM1**.
7. Spustit program kliknutím na ikonu bílé šipky v levém horním rohu .

1. Zadat hodnotu jednotlivého přídavku odměrného roztoku Vtitr (ml) = 0,1 ml a celkový objem odměrného roztoku Vcelk (ml) =13 ml

1. Spustit titraci stlačením tlačítka ***Titrovat***. Titraci je možné ukončit po zobrazení předpokládaných inflexních bodů tlačítkem ve žlutém rámečku *Ukončit titraci předčasně*.
2. Během měření kontrolovat konduktometr, aby se předčasně nevypnul (ihned znovu zapnout) a také nastavené rozsahy měření.
3. Po ukončení titrace přepnou do záložky ***Vyhodnocení titrace*** na horní liště.

1. Pomocí tlačítka ***Načíst titrační křivku*** zobrazit titrační křivku (tlačítko se vysvítí zeleně) a pomocí kurzoru najít přibližný bod ekvivalence (zobrazí se v horním žlutém rámečku).
2. Tuto hodnotu zapsat do pole ***Přibližný bod ekvivalence*** (Vekv) a sepnout tlačítko ***Zobrazit přímky*** → zobrazí se dvě zelené přímky, které slouží k určení lineární směrnice proložených titračních větví. Pomocí tlačítka ***Vyloučit vzdálené body*** upravit jednotlivé titrační větve.
3. Tlačítkem ***Zobrazit prodloužené titrační větve*** se zobrazí dvě černé přímky, které se protínají, současně se zobrazí rovnice regrese v displejích Rovnice *přímky před bodem ekvivalence* a *Rovnice přímky před bodem ekvivalence*.
4. Sepnout tlačítko ***Zobrazit bod ekvivalence Vekv*** → zobrazí se červená kolmice a hledaný bod ekvivalence.
5. Pro nalezení dalších inflexních bodů opakujeme celý postup od bodu 12.
6. Pro vyhodnocení přepnou do záložky ***Vyhodnocení analýzy***  na horní liště.
7. V okně ***Organické kyseliny*** nebo ***Anorganické kyseliny*** vybrat titrovanou kyselinu. Vypsat pole ***Molární hmotnost (g/mol)***, bod ekvivalence ***Vekv***, koncentraci odměrného činidla ***c(OR) (mol/dm3)***, ***V baňky (ml)*** (V0 = 100 ml), ***V pip (ml)*** (Vpip = 5 ml) a změnit ***Jednotku hmotnosti*** na mg → stlačit ***Vyhodnotit analýzu***.
8. V záložce ***Uložení a ukončení*** na horní liště → ***Editovat data k uložení*** → data se načtou do okna k uložení. Uložit data pomocí tlačítka Uložit na disk → postupně stlačit „*žlutou ikonu Soubor*“ a poté „žlutý rámeček *Uložit data na disk*“.

1. Titrační křivku ve formě grafu uložit pomocí ***Uložit graf vyhodnocení titrace*** → opět postupně stlačit „*žlutou ikonu Soubor*“ a poté „žlutý rámeček *Uložit graf vyhodnocení titrace*“.
2. Po uložení dat i grafů ukončit program tlačítkem ***Ukončit program*** v červeném rámečku. Pokud ukončíme program předčasně, přijdeme o možnost vyhodnocení měření.

**Výpočet množství H3PO4 v neznámém vzorku:**

**Titrace do 1.stupně: **

**Titrace do 2.stupně: **

* 1. **Stanovení CH3COOH**

**Příprava vzorku:**

Vzorek v odm.baňce (V0 = 100 ml) doplnit po rysku dest. H2O. Z odměrné baňky pipetovat 5 ml do kádinky na 250 ml , vložit teflonové míchadlo a odměrným válcem přidat cca 200 ml dest. H2O

**Výpočet množství CH3COOH v neznámém vzorku:** M(CH3COOH) = 60,053 g/mol

****

**Postup stanovení množství CH3COOH**  **v neznámém vzorku pomocí konduktometru Lutron CD-4303 a programu LabView:**

 viz. Stanovení H3PO4

**13.6. Vyhodnocení redoxní potenciometrické titrace**

Při vyhodnocení stanovení jednotlivých kyselin v protokolu do závěru uvést:

1. **Hodnoty nalezených koncentrací odměrného roztoku 0,1 M NaOH. Provést statistické vyhodnocení, všechny statistické parametry uvést do protokolu.**
2. **Obsah HCl stanovený metodou tří rovnoběžek v neznámém vzorku v mg zaokrouhlený na platný počet míst, současně určit bod ekvivalence pomocí druhé (příp. první) derivace titrační křivky. V protokolu také uvést tabulky výsledků měření a vyhodnocené grafy.**
3. **Obsah H3BO3 stanovený metodou Granovy funkce (bez přídavku i s přídavkem glycerinu) v neznámém vzorku v mg zaokrouhlený na platný počet míst a vyhodnocené grafy.**
4. **Odhad změny pK hodnoty kyseliny borité (z titrační křivky) následkem přidání glycerinu.**
5. **Obsah H3PO4 stanovený konduktometricky v neznámém vzorku v mg zaokrouhlený na platný počet míst (i tabulky a vyhodnocené grafy z programu LabView).**
6. **Obsah kyseliny octové stanovený konduktometricky v neznámém vzorku v mg zaokrouhlený na platný počet míst (i tabulky a vyhodnocené grafy z programu LabView).**
7. **Diskuze k úloze, zhodnocení možného chybného stanovení a příp. problémů během měření.**