

Analytická chemie

Pavel Matějka

Pavel.Matejka@vscht.cz

K08, K09, N01

starší skripta - Analytická chemie I a II (Volka a kol.)

starší učebnice - Analytická chemie (Holzbecher a kol.)

- Analytická příručka (Zýka a kol.)

anglické učebnice - Analytical Chemistry

Analytické tabulky Sbírký příkladů

Internetové zdroje

Analytická chemie

1) Základní pojmy

2) Odběr a úprava vzorků

3) Rovnováhy v roztocích

- acidobazické, komplexotvorné, redoxní, srážecí

4) Chemické metody na „mokré“ cestě

- odměrná analýza

- vážková analýza

5) Elektroanalytické metody

6) Spektrální metody

- prvková analýza

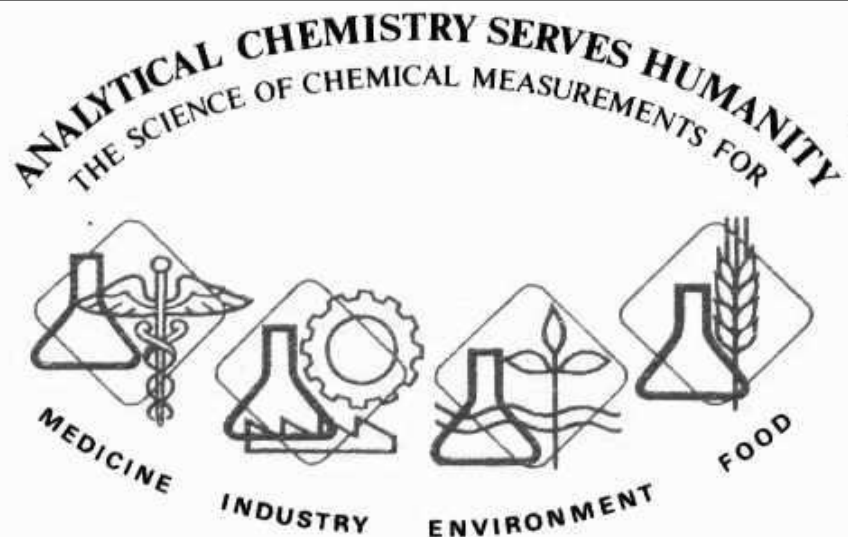
- molekulová analýza

7) Separační metody

Základní pojmy

American Chemical Society
Division of Analytical Chemistry

What is Analytical Chemistry?



Analytical Chemistry seeks ever improved means of **measuring the chemical composition of natural and artificial materials.**

The techniques of this science are used **to identify the substances** which may be present in a material and

to determine the exact amounts of the identified substances.

Analytical chemists work to improve **the reliability of existing techniques** to meet the demands for better chemical measurements which arise constantly in our society. They **adapt proven methodologies to new kinds of materials** or to answer new questions about their composition. They carry out research to discover **completely new principles** of measurement and are at the forefront of the utilization of major discoveries such as lasers and microchip devices for practical purposes. They make important contributions to many other fields as diverse as **forensic chemistry, archaeology, and space science.**

As the emblem above points out, analytical chemistry serves the needs of many fields.

Základní pojmy

Definice IUPAC

Analytical chemistry is a scientific discipline that develops and applies methods, instruments and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time, as well as on the value of these measurements, i.e., their uncertainty, validation, and/or traceability to fundamental standards.

Základní pojmy

Analytický experiment

- **princip - fyzikální a/nebo chemický základ -**
absorpce fotonů, chemická reakce
- **metoda - přístrojová technika - FTIR spektrometrie**
- **postup - použití metody pro konkrétní materiál -**
stanovení ropných látek v pitné vodě
- **návod - sled pokynů pro konkrétní realizaci postupu -**
podniková norma, návod ve skriptech
 - **SOP - standardní operační postupy**

Analytické metody

- **KVALITATIVNÍ ANALÝZA - CO ?**
- **KVANTITATIVNÍ ANALÝZA - KOLIK ?** (*přesně*)
- **SEMIKVANTITATIVNÍ ANALÝZA - KOLIK ?** (*zhruba*)
- *doplňující otázky - KDE ?* - lokalizace, distribuce
V JAKÉ FORMĚ ? - strukturní aspekty

Analytické metody

- **DESTRUKTIVNÍ**
- **NEDESTRUKTIVNÍ**

- **CHEMICKÁ ANALÝZA - *reakce***
 - ↳ **BIOCHEMICKÁ ANALÝZA - *enzymatické reakce***
- **FYZIKÁLNÍ ANALÝZA - *fyzikální princip***

Analytické metody

- **ANALÝZA ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ**
- **ANALÝZA ORGANICKÝCH MATERIÁLŮ**
- **ANALÝZA BIOLOGICKÝCH MATERIÁLŮ**

- **ANALÝZA PEVNÉ FÁZE**
- **ANALÝZA KAPALNÉ FÁZE**
- **ANALÝZA PLYNŮ**
- **ANALÝZA FÁZOVÉHO ROZHHRANÍ - povrchy,
transportní jevy**

Analytické metody

- **ELEMENTÁRNÍ (prvková, atomová) ANALÝZA**

- ↳ ***JAKÉ PRVKY ?***

- ↳ ***KOLIK PRVKU ?***

- ↳ ***V JAKÉ FORMĚ ?***

- **MOLEKULOVÁ ANALÝZA**

- ↳ ***JAKÉ MOLEKULY ?***

- ↳ ***KOLIK DANÝCH MOLEKUL ?***

- ↳ ***STRUKTURA MOLEKUL (funkční skupiny) ?***

Analytické metody - dle navážky

- **MAKROANALÝZA** - minimálně desetiny gramu
- **SEMIMIKROANALÝZA** - řádově desítky miligramů
- **MIKROANALÝZA** - řádově desetiny miligramu a miligramy
- **ULTRAMIKROANALÝZA** - pod desetinou miligramu až k nanogramům

Analytické metody

- **PROVOZNÍ METODY**

- ↳ jednoduchost, rychlost, nízká cena

- **KONTROLNÍ METODY**

- ↳ hodnocení surovin a produktů - určování cen

- ↳ spolehlivost, rychlost, přiměřená cena

- **ROZHODČÍ METODY**

- ↳ arbitrážní řízení i mezinárodní

- ↳ vysoká spolehlivost, mezilaboratorní
reprodukovatelnost

Typy složek vzorku

- **HLAVNÍ MAKROSLOŽKY** - majoritní - nad 1 %
- **VEDLEJŠÍ MAKROSLOŽKY** - minoritní - nad 0,01 %
- **MIKROSLOŽKY** - stopové - pod 0,01 %

Rozložení složek vzorku

- **HOMOGENNÍ**
- **NEROVNOMĚRNÉ s ostrými hranicemi**
- **NEROVNOMĚRNÉ s difúzními hranicemi**

Důležité pojmy kvalitativní analýzy

- **DŮKAZ** - prvky, skupiny
- **IDENTIFIKACE** - molekuly, formy analytu
- **MEZ DETEKCE** - mez postřehu, mezní zředění
mezní poměr
- **SKUPINOVÉ** reakce (metody)
- **SELEKTIVNÍ** reakce (metody)
- **SPECIFICKÉ** reakce (metody)
- **SROVNÁVACÍ** (slepé) pokusy

Důležité pojmy kvantitativní analýzy

- **STANOVENÍ**
- **MEZ DETEKCE - šum - slepý pokus - výpočty nejistot**
- **CITLIVOST**
- **OPAKOVATELNOST**
- **REPRODUKOVATELNOST**
- **KALIBRACE**
- **VALIDACE**
- **↙ REGRESNÍ METODY ZPRACOVÁNÍ DAT**

Sled kroků při analýze

- **VOLBA ANALYTICKÉ METODY**
- **ODBĚR VZORKU, *TRANSPORT, SKLADOVÁNÍ***
- ***ÚPRAVA VZORKU***
- ***SEPARACE SLOŽEK***
- ***MASKOVÁNÍ RUŠIVÝCH SLOŽEK***
- **VLASTNÍ POZOROVÁNÍ ČI MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ ANALYTU - v původní či upravené formě**
- **ZPRACOVÁNÍ a VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ**

Odběr a úprava vzorků

- ✘ ZKOUŠENÝ MATERIÁL**
- ✘ VZORKOVANÁ JEDNOTKA**
- ✘ CELKOVÝ VZOREK**
- ✘ LABORATORNÍ VZOREK**
- ✘ TESTOVACÍ VZOREK**
- ✘ ANALYTICKÝ VZOREK - reprezentativní vzorek**

IUPAC, ČSN ISO 3541-1

Odběr a úprava vzorků

✘ VZOREK - VZORKOVACÍ PLÁN

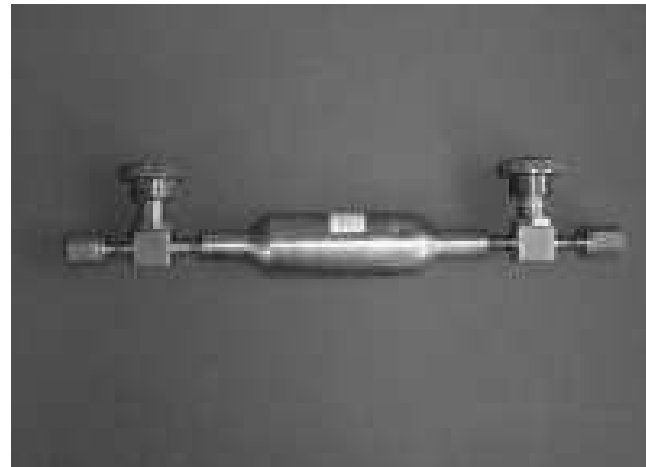
- VÝBĚR MÍSTA odběru (HOMOGENITA MATERIÁLU ?)**
- SKUPENSTVÍ VZORKU**
- VELIKOST VZORKU**
- STABILITA VZORKU**
- TYPY SLEDOVANÝCH ANALYTŮ a MÍRA jejich ZASTOUPENÍ VE VZORKU**
- TYPY PŘEDPOKLÁDANÝCH ANALYTICKÝCH METOD**

Odběr vzorků

✘ PLYNNÝ VZOREK (vzdušné polutanty, výroba plynů a jejich distribuce, sledování spalovacích procesů)

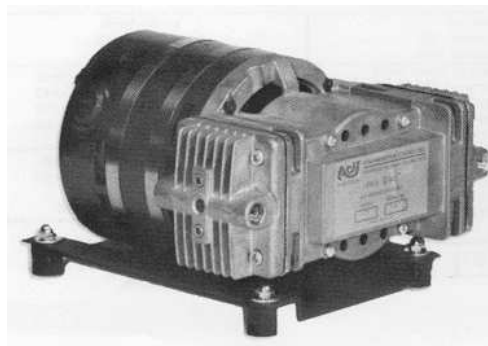
• VZORKOVACÍ PIPETY - SONDY - PLYNOVÉ KYVETY

↙ objem cca 200 ml
až 2000 ml



↙ uzavírací kapalina nebo evakuovaná pipeta

↙ čerpadla, vývěvy



Odběr vzorků

✦ PLYNNÝ VZOREK (vzdušné polutanty, výroba plynů)

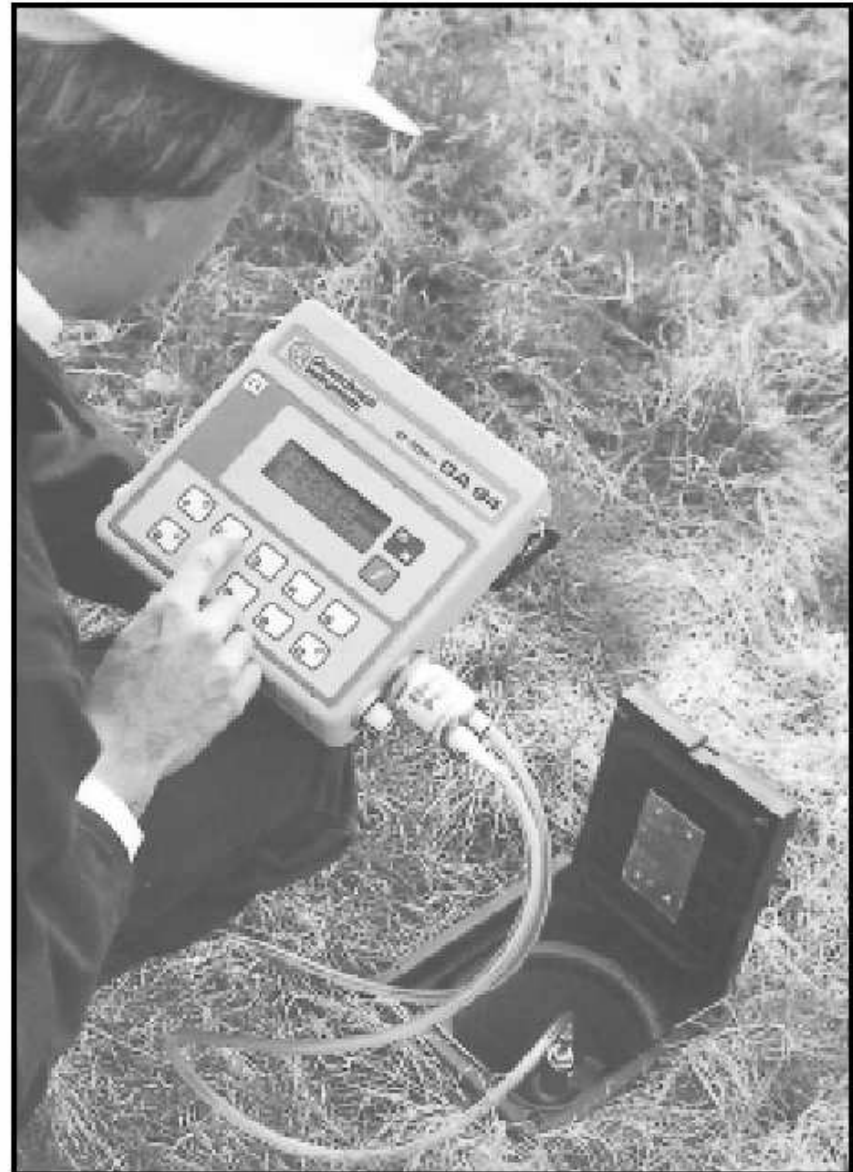


Odběr vzorků

✘ PLYNNÝ VZOREK

• PRŮTOČNÉ
VZORKOVÁNÍ

↙ průběžné monitorování



Odběr vzorků

- ✘ KAPALNÝ VZOREK (kapalná chemická individua, směsi kapalin, roztoky, nehomogenní systémy)
- VZORKOVACÍ VENTILY NA POTRUBÍ, SBĚRNÉ NÁDOBY, PRŮTOČNÉ CELY



Odběr vzorků

✠ **KAPALNÝ VZOREK (kapalná chemická individua, směsi kapalin, roztoky, nehomogenní systémy)**



Odběr vzorků

- ✘ **PEVNÝ VZOREK** (pevná chemická individua, slitiny, nehomogenní systémy)
- ✘ **PRÁŠKOVÉ VZORKY, HETEROGENNĚ KUSOVÉ MATERIÁLY, KOMPAKTNÍ MATERIÁLY**
- ✘ **KRYSTALICKÉ, AMORFNÍ**
- ✘ **KOVY, NEKOVY**
- ✘ **ANALÝZA PRŮMĚRNÉHO VZORKU, POVRCHOVÁ ANALÝZA, ANALÝZA DISTRIBUCE NEHOMOGENIT**

Odběr vzorků

✘ KOVY

↙ vrtání, pilování, stříhání



✧ PRÁŠKOVÉ VZORKY

↙ vzorkovače, vzorkovací jehly

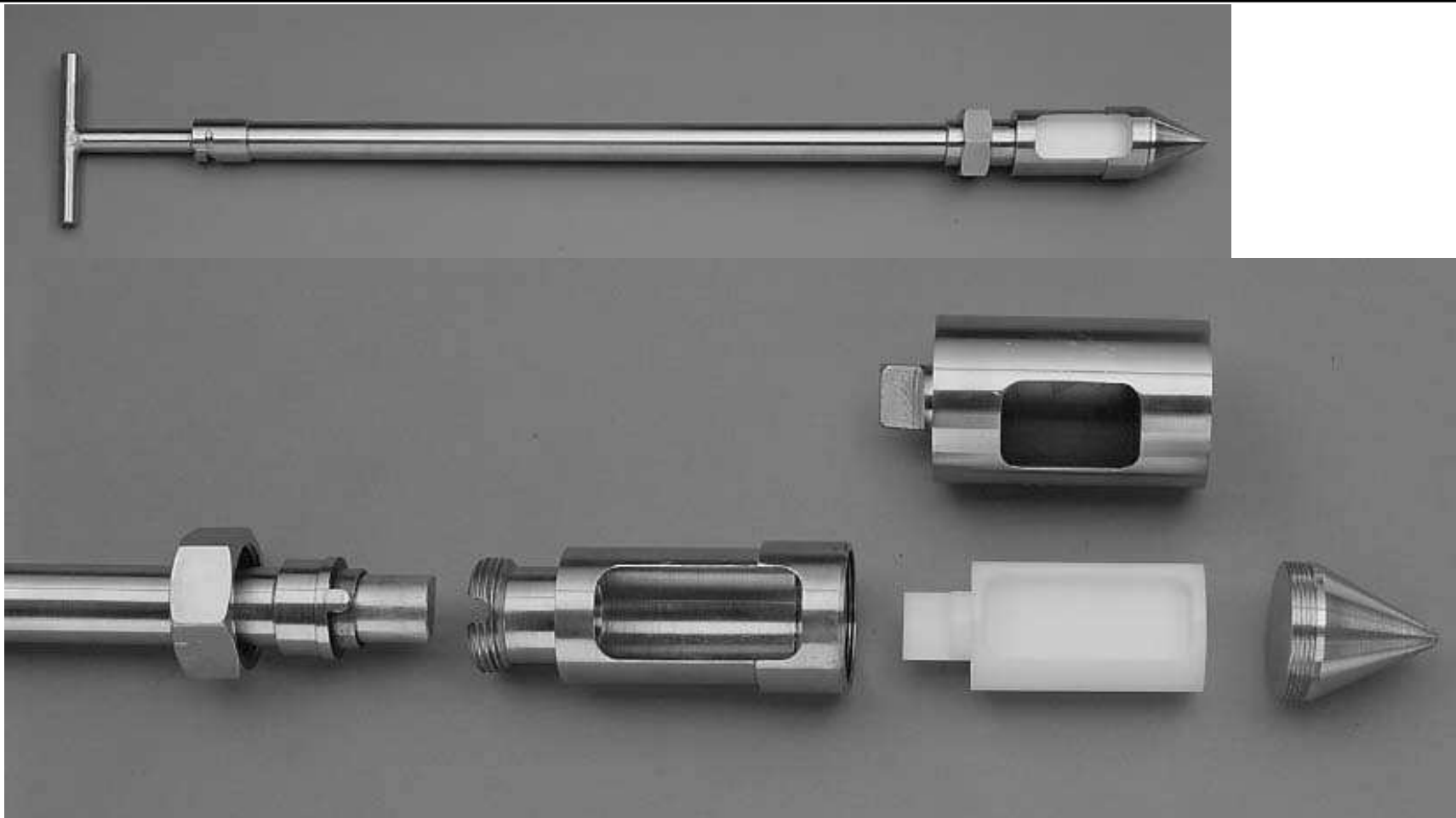


↙ zmenšení množství vzorku KVARTACÍ

Odběr vzorků

✦ PRÁŠKOVÉ VZORKY

↙ vzorkovače, vzorkovací jehly



Odběr vzorků

✘ PRÁŠKOVÉ VZORKY

↙ vzorkovače, vzorkovací jehly



Skladování vzorků

✘ VOLBA OBALU (sklo, kov, plast)

↙ inertní materiál vůči vzorku

↙ vyloučení kontaminace vzorku

✘ VOLBA TEPLoty

↙ rizika daná teplotní závislostí degradačních procesů

↙ rizika daná změnou skupenského stavu

✘ VOLBA ATMOSFÉRY

↙ chemické reakce na fázovém rozhraní

✘ DOBA SKLADOVÁNÍ

Úprava vzorků

✘ ŽÁDNÁ

✘ MECHANICKÁ - drcení, mletí, roztírání

↳ rizika chemických změn a kontaminace

✘ TEPELNÁ - tavení, vymrazování

✘ ROZPOUŠTĚNÍ - převedení do roztoku

↳ bez chemických změn - nereaktivní rozpouštědlo

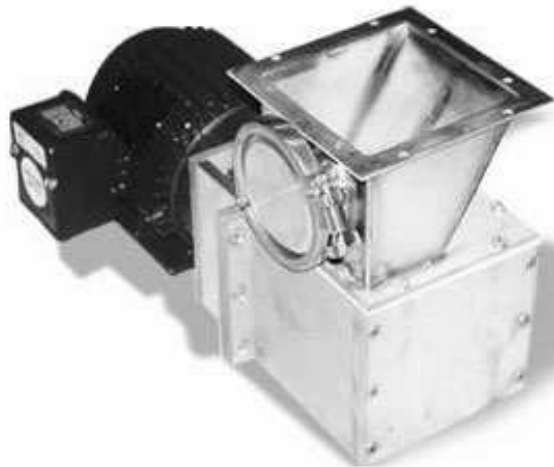
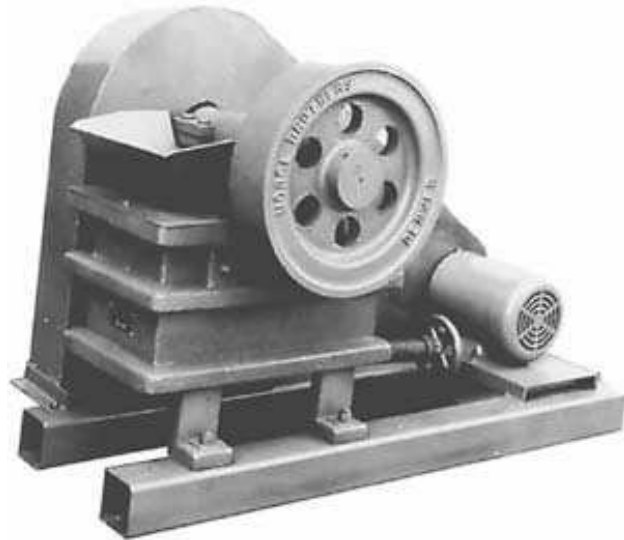
↳ s chemickými změnami - rozklad vzorku,
mineralizace

✘ CHEMICKÁ

↳ v různých skupenských stavech

Úprava vzorků

✂ MECHANICKÁ - mletí



Úprava vzorků

✂ MECHANICKÁ - roztírání



Úprava vzorků

✘ **ROZPOUŠTĚNÍ - bez chemických změn**

↳ **vodné prostředí - polární látky**

↳ **voda, pufrы, roztoky solí**

↳ **organická rozpouštědla různé polarity**

↳ **„běžná“, deuterovaná**

↳ **methanol, aceton, dimethylsulfoxid,
chloroform, hexan, cyklohexan,
diethylether ...**

↳ **směsná rozpouštědla**

Úprava vzorků

✘ ROZPOUŠTĚNÍ - v reaktivních rozpouštědlech

→ ROZKLAD

↙ vodné prostředí - kyseliny

↙ HCl - bez oxidace Cl POZOR na těkavost chloridů !

↙ H₂SO₄ - zředěná bez redukce SO₄²⁻

↙ H₂SO₄ - koncentrovaná - redukce na SO₂

↙ HNO₃ - redukce na NO

↙ HClO₄ - zředěná bez redukce aniontu

↙ HClO₄ - koncentrovaná - redukce aniontu

↙ HF - rozpouštění silikátů

↙ směsi kyselin - HF + H₂SO₄, HCl + HNO₃

Úprava vzorků

✘ ROZPOUŠTĚNÍ - v reaktivních rozpouštědlech

→ ROZKLAD

↙ vodné prostředí - hydroxidy

↙ NaOH, KOH - 35 % roztoky

↙ rozpouštění lehkých slitin - Al, Zn, Si

↙ hlinitany, zinečnatany, křemičitany

↙ rozpouštění na hydroxokomplexy

Úprava vzorků

✘ **ROZPOUŠTĚNÍ** - za zvýšené teploty
- za zvýšeného tlaku

↳ **autoklávy**

↳ ocelové, hliníkové

↳ polymerní vložky - teflon ...

↳ **tlakové baňky**

↳ polykarbonát

Úprava vzorků

✘ TAVENÍ - s chemickými změnami

↳ kyselá tavidla

↳ disíran draselný

↳ kyselina boritá, oxid boritý

↳ alkalická tavidla

↳ uhličitan sodný, uhličitan draselný

↳ uhličitan sodný + síra

↳ alkalické hydroxidy

Úprava vzorků

✘ SLINOVÁNÍ - sintrace

↳ zahřívání s tavidlem na teplotu nižší než je teplota tání

↳ uhličitan sodný + chlorid amonný

✘ PYROLÝZA - tepelný rozklad v proudu plynu

↳ suchý chlor, kyslík, vodní pára, oxid uhličitý

↳ křemenná, platinová trubice (od 200°C)

Úprava vzorků

✘ MIKROVLNNÝ ROZKLAD

↙ pro prvkovou analýzu

↙ náhrada rozkladu
za zvýšené teploty

↙ rozptýlené pole

↙ rotor pro umístění
reakčních nádob

↙ fokusované pole

↙ pole soustředěné
dovnitř jedné nádoby



Úprava vzorků

✘ MIKROVLNNÝ ROZKLAD

↙ otevřené nádoby

↙ uzavřené tlakové nádoby

↙ mikrovlnné „trouby“ - 250 - 400°C

↙ mikrovlnné „pícky“ - přes 1000°C



Úprava vzorků

✘ MATERIÁL POMŮCEK pro úpravu vzorků

↳ borosilikátové sklo, křemenné nádobí, porcelán

↳ vymývání iontů alkalických kovů

↳ teflon (PTFE), polyethylen (PE), polypropylen (PP)

↳ POZOR na plnidla, změkčovadla, atp.

↳ OMEZENÁ TEPELNÁ ODOLNOST

↳ speciální oceli, platina (pozor na karbid), stříbro,
nikl ...

↳ riziko KOROZE