

Organizace cvičení

Cvičení lze rozdělit do dvou bloků. V prvním bloku jsou prováděny úlohy kvalitativní analytické chemie (úlohy 1 a 2) a úlohy věnované základům kvantitativní analytické chemie a klasickým analytickým metodám (úlohy 3 - 6). Všechny tyto úlohy jsou prováděny všemi studenty společně, každý student s vlastním vybavením a také s vlastním neznámým vzorkem. V následujícím bloku instrumentálních metod (úlohy 7-11) provádí jednu úlohu vždy dva studenti (dle možností každý s vlastní instrumentací) a to dle rozpisu, který je v předstihu uveřejněn na nástěnce u laboratoře základního cvičení. Poslední cvičení je vyhrazeno exkurzi po pokročilých metodách analytické chemie a udělování zápočtu oprávněným studentům.

Seznam úloh:

Blok I.

- 1) Selektivní reakce kationů a anionů I (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^-)
- 2) Selektivní reakce kationů II (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})
- 3) Kvantitativní analýza - základní operace
- 4) Gravimetrie - stanovení železa jako Fe_2O_3 v pigmentu
- 5) Odměrná analýza - jodometrické stanovení vitamínu C v ovoci
- 6) Odměrná analýza - chelatometrické stanovení Ca, Mg ve vodě a skořápkách

Blok II.

- 7) Statistické zpracování dat - argentometrické stanovení Cl^- v moči
- 8) Spektrofotometrie - stanovení Fe
- 9) Atomová emisní spektrometrie
- 10) Chromatografie
- 11) Potenciometrie a konduktometrie - stanovení kyseliny fosforečné v kolových nápojích
- 12) Exkurze - instrumentální metody analytické chemie (AAS, AFS, ICP-OES, ICP-MS, XRF, LIBS, MFS, MAS, HPLC, GC, CE, LIF, MALDI-MS aj.)

Vypracování protokolu

Z každé vámi provedené úlohy vypracujete **protokol**. Odevzdání a uznání protokolů (tedy věcná správnost vašich pozorování a výpočtů) ze všech absolvovaných úloh jsou podmínkou k udělení zápočtu. Protokoly odevzdávejte **vždy v následujícím cvičení**. Protokoly k opravě dostanete zpět, všechny uznané protokoly potom na konci semestru. V hlavičce protokolu musí být vždy uvedeny tyto informace:

Jméno a příjmení, studijní obor

Datum praktické realizace úlohy ve cvičení (pozor při nahrazování absence!)

Číslo úlohy a její název

Číslo vzorku(ů) (pozor při nahrazování absence!)

Kvalitativní analýza - v protokolech k úlohám z kvalitativní analýzy uvedete ke každému z analyzovaných neznámých vzorků **všechna činidla (reakce)** a jejich výsledek, která jste použili k dokázání či vyloučení přítomnosti hledaného iontu. Uvedeny budou i ty reakce, které nevedly k pozitivnímu výsledku, aby bylo možno na základě popsaných pozorování jednoznačně rozhodnout, zda hledaný ion je či není v neznámém vzorku přítomen. Použité reakce je možno popsat schematicky a stručně. Na konci protokolu musí být vždy uveden **závěr**, ve kterém slovně popíšete výsledek vašeho experimentu, tedy který ion (ionty) jste ve vašem vzorku (vzorcích) našli.

Kvantitativní analýza - v protokolech k úlohám z kvantitativní analýzy není nutno popisovat přesný postup provedení experimentu či teorii. Důležité a nutné je naopak uvést **všechna experimentálně získaná data**, která mají rozhodující vliv na výsledek: navážka standardní látky (zde uvést hmotnost prázdné navážovací nádoby i nádoby s látkou), objem připraveného standardního roztoku, množství pipetovaného alikvotního podílu standardního roztoku, objem pipetovaného alikvotního podílu roztoku vzorku, celkový objem roztoku vzorku, jeho navážka, spotřeba odměrného roztoku a podobně. Stejně tak je nutno uvést **všechny výpočty**, které provádíte. Vaším úkolem je v kvantitativní analýze se co nejvíce přiblížit hodnotě (vám neznámého) obsahu analytu ve vzorku. Pečlivou prací a také správným postupem výpočtu můžete dosáhnout velmi dobrých výsledků. Všechny vaše výpočty jsou kontrolovány na správnost postupu a výsledku.

Kvalitativní analýza

Kvalitativní analýza je jednou z oblastí analytické chemie, spočívající v důkazu hledaných prvků či sloučenin a v identifikaci vzorků neznámého složení. K tomu účelu nám mohou posloužit různé chemické reakce, při kterých vzniká sloučenina charakteristicky zbarvená, sraženina či jiný projev. Chemické reakce lze využít pro důkaz jednotlivých anorganických iontů, stejně tak lze v organické kvalitativní analýze identifikovat sloučeniny použitím reakcí charakteristických skupin látek (hydroxylová skupina, karboxyl, karbonyl, aminoskupina atd.). V současné kvalitativní analýze se využívá moderních instrumentálních metod jak pro analýzu prvkovou (například emisní spektrometrie), tak pro analýzu organických sloučenin (IR spektrometrie, NMR spektrometrie, hmotnostní spektrometrie aj.).

Jednoduché důkazové reakce, se kterými se v následujících úlohách seznámíte, mohou sloužit například pro identifikaci neznámé anorganické chemikálie ve vaší laboratoři (láhev bez štítku apod.). Pro důkazové reakce jsou ideální tzv. specifické reakce, kdy za daných podmínek reaguje pouze hledaný ion. Takových reakcí je ale málo a je tedy nutno dodržovat postup důkazu a v přítomnosti rušících iontů tyto předem oddělit nebo maskovat. Ve cvičení si nejprve vyzkoušíte všechny důkazové reakce uvedených iontů, budete pozorovat, co je pozitivní a co naopak negativní projev důkazu – u každé zkoušky je nutno provádět tzv. slepý pokus.

Slepý pokus je paralelně prováděný pokus za stejných podmínek a se stejnými činidly jako vlastní pokus, jediný rozdíl je v tom, že místo zkoumaného roztoku vzorku použijeme stejné množství destilované vody. Účelem slepého pokusu je poznat *negativní* výsledek reakce, a dále ověřit čistotu použitých činidel. Má-li být reakce dostatečně průkazná, musí být výsledek slepého pokusu zřetelně odlišný od vlastního pokusu.

Vaším úkolem je dokázat v předloženém vzorku (vzorcích) hledané ionty. Při analýze roztoku vzorku se doporučuje provádět ještě další, třetí pokus: místo vzorku se bere stejné množství roztoku příslušného iontu. Výsledek pokusu s naším vzorkem potom porovnáme s oběma extrémními výsledky (slepý a "plný" pokus) a tím si usnadníme rozhodování o přítomnosti nebo nepřítomnosti hledaného iontu. Tímto třetím pokusem současně ověříme správnou funkci činidla a máme-li správné reakční prostředí.

Pracovní technika a pomůcky.

Kapkovací deska a filtrační papír.

Většina reakcí se provádí v kapce zkoumaného roztoku vzorku v jamce na kapkovací desce. Vznik barevných produktů - rozpustných i sraženin - sledujeme na porcelánové kapkovací desce, bílé a světlé sraženiny či zákaly pozorujeme nejlépe na skleněné kapkovací desce proti černému, nebo alespoň tmavému pozadí. Promíchání kapky provádíme mírným foukáním přes pipetku. Zahřívání roztoku v kapce provádíme jen výjimečně, a to ponořením zahřátého Pt drátku. Jiným způsobem zahřívát kapkovací desky nelze doporučit, hrozí prasknutí desky .

V některých případech je výhodné provádět kapkové reakce na kousku filtračního papíru. Vznik sraženiny rozeznáme na filtračním papíře od rozpustného produktu při oplachování papíru pod tekoucí vodou: sraženina se na rozdíl od rozpustného produktu nedá vymýt.

Pro sledování tvaru krystalků sraženiny pod mikroskopem používáme podložní sklíčko. Sklíčko před použitím musí být dokonale čisté a suché. Na sklíčko kápneme minimální množství vzorku a činidla a promícháme. Zaostřování mikroskopu provádíme pohybem tubusu *od vzorku*.

Pipetky, kapátka a lopatička

Přidávání roztoků vzorků a činidel provádíme pomocí kapátek nebo pipetek. Pipetky jsou skleněné trubičky, na jednom konci vytažené v zúženou část. Pipetky musí být před použitím čisté, vypláchnuté destilovanou vodou, aby nedošlo ke kontaminaci vzorku nebo činidla. Doporučuje se uchovávat pipetky ve větší kádince s destilovanou vodou během pokusů. Kapátka jsou v širší části zakončena kouskem elastické hadičky, jejíž konec je zataven nebo spleten, a tvoří uzávěr většiny lahvíček s reagenčními roztoky.

Při kapkování se *nikdy* nesmíme dotknout kapátkem nebo pipetkou roztoku, ke kterému přidáváme kapku. Kapku necháme volně ukápnout přes vzduchovou mezeru mezi kapátkem a povrchem roztoku, ke kterému přikapáváme. V opačném případě hrozí kontaminace roztoku ve špičce pipety nebo kapátka a zanesení nečistot do vzorku nebo činidel. Znečištění roztoku vzorku záměnou pipety zabráníme, když jednu pipetku vyčleníme pouze pro přidávání roztoku vzorku a uchovááme ji ve zkumavce se vzorkem.

Reagencie v pevném stavu se přidávají pomocí lopatiček z kousku silnějšího hliníkového drátu, na obou koncích zploštělém. Lopatičku po použití otřeme hadříkem.

Zkumavky, centrifugační zkumavky

Některé operace (dělení skupin iontů, zahřívání a j.) provádíme ve zkumavce (dlouhé, tenkostěné). Ve zkumavce pracujeme obvykle - pokud není v návodu uvedeno jinak - s objemy 1 - 2 ml (tj. cca 1 – 2 cm vrstva kapaliny). Zkumavky zahříváme buď přímo v plameni plynového kahanu, nebo na vodní lázni. Při zahřívání v plameni musíme dbát na některé zásady bezpečnosti. Sklo zkumavky jako špatný tepelný vodič se může lokálně přehřát a prasknout. Zahříváme proto vždy za současného intenzivního protřepávání obsahu zkumavky a jen po dobu několika sekund v plameni a potom zase několik sekund mimo plamen necháme teplo z ohřátého skla přejít na roztok vzorku. Destilující páry kondenzují v horní části zkumavky, kterou ohřejí. Nechceme-li si popálit prsty, použijeme zkumavkový držák. **Nikdy nemíříme ústím zkumavky na sebe nebo na jinou osobu**, ale vždy směrem do regálu. **Nikdy neohříváme hořlavé kapaliny přímo na plameni** (alkohol, benzen, kyselinu octovou), ale použijeme vodní lázeň. Vodní lázeň pro zahřívání zkumavek sestává z kádinky na 250 ml a kovové vložky pro zkumavky. Kádinka se naplní vodou a zahřívá se na síťce. Teplotu vody udržujeme blízko bodu varu. Vyvařenou vodu nezapomínat doplnit! Unikají-li toxické nebo dráždivé plyny či páry, provádíme zahřívání v digestoři se spuštěným odtahem.

Centrifugace slouží k oddělení sraženiny od roztoku odstředěním. Oddělení sraženiny se často urychlí zahříváním směsi, kdy dochází k tvorbě větších shluků pevné fáze (sraženina se sbalí). Skleněné centrifugační zkumavky jsou kónicky zúžené směrem ke dnu a směrem je zahřívát pouze na vodní lázni. Při zahřívání v plameni dochází k lokálnímu přehřátí spojenému s utajeným varem, jehož následkem obsah zkumavky vystřikuje a zkumavky snadno praskají. Vhodné je také nejprve připravit sraženinu v normální zkumavce (včetně zahřívání) a v centrifugační zkumavce provést pouze centrifugaci. Některé typy centrifug umožňují použití plastových centrifugačních zkumavek. Při centrifugaci vždy dbáme na **vyvážení centrifugy** druhou zkumavkou s přibližně stejným množstvím kapaliny (vody). Nevyvážená centrifuga vibruje a může se poškodit. Doba centrifugace se různí podle stupně koagulace sraženiny, její specifické hmotnosti a rychlosti otáčení. Obvykle několik minut (3 – 5) postačí k dobrému oddělení.

Porcelánová miska a kelímek

Obojí používáme k odpaření roztoku vzorku, případně k přežhánání odparku. Porcelán je křehký materiál který při větším teplotním rozdílu snadno praská. Zahřívání provádíme buď na vodní nebo vzdušné lázni, na síťce, nebo přímo v plameni. Při zahřívání přímo v plameni dbáme na pomalé a rovnoměrné ohřívání celého povrchu misky nebo kelímku. Kelímek vložíme do trianglu (tři keramické trubičky svázané drátem do rovnostranného trojúhelníku) a ten položíme na železný kruh, upevněný na stojanu. Rozžhavený kelímek při přemísťování uchopíme kleštěmi, jejichž hroty jsme předem nahřáli v plameni. Horký porcelán nikdy nepokládáme přímo na dlaždice stolu nebo na železný podstavec stojanu (prudkým ochlazením porcelán praská), ale pouze na azbestovou síťku. Porcelánové misky ohříváme v plameni jen výjimečně, držíme je v kleštích.

Vzdušnou lázeň realizujeme tak, že kelímek v trianglu, který leží na železném kruhu, nebo misku položenou přímo na železném kruhu umístíme nad síťku, ohřívanou plamenem kahanu. Mezi síťkou a dnem kelímku nebo misky zůstává mezera 1 - 2 cm.

Platinový drátek

Platinový drátek průměru 0,5 mm a délky několik cm je zataven ve skleněné tyčince. Používá se hlavně pro plamenové zkoušky. Platinový drátek při těchto zkouškách nejprve vyčistíme střídavým ponořením do koncentrované kyseliny chlorovodíkové a přežhánáním v plameni, dokud barví plamen. Při žhánání v plameni drátek nevnášíme nikdy do středního, modrého kužele plamene (hrozí vznik karbidu platiny, zkřehnutí drátku a jeho zlomení), ale vždy jen na okraj plamene či nad modrý kužel. Do plamene a stejně tak do zkoumaného vzorku vnášíme drátek maximálně do poloviny jeho délky, jinak hrozí přehřátí skleněné tyčinky a po následném ochlazení v kapalině její prasknutí a uvolnění drátku. Platinový drátek je snadno ohebný a může se zlomit, neponožte jej proto až na dno zkumavek a uchovávejte jej v kádince otočené drátkem vzhůru. Při náhodném zlomení jej odevzdejte instruktorovi.

Úloha č. 1 – selektivní reakce kationů a anionů I (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NO_3^-)

Na⁺

Důkaz v plameni

Sodné soli barví plamen intenzivně žlutě, ve spektru pozorujeme žlutou čáru (ve skutečnosti dvojitou: 589,6 a 589,0 nm). Reakce je vysoce citlivá, nepatrné stopy Na^+ stačí k zbarvení plamene (i plamenné reakce dalších iontů mohou být ovlivněny stopami sodných solí z použitých chemikálií). Žluté čáry pozorujeme ve spektru stále, ledování spektra v tomto případě nemá smysl.

Provedení: Vyčištěný platinový drátek (očko) namočíme do roztoku vzorku a vneseme do plamene. Přítomnost Na^+ ve vzorku uvádíme pouze tehdy, je-li zbarvení plamene po několik sekund jasně a svítivě žluté.

Mikroskopický důkaz s octanem uranylhořečnatým

Koncentrovaný roztok octanu uranylhořečnatého v kyselině octové dává s Na^+ málo rozpustnou, světle žlutou krystalickou sraženinu $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Pod mikroskopem pozorujeme pomalou tvorbu charakteristických krystalů (stěny z rovnostranných trojúhelníků, některé krystaly připomínají svým tvarem židovskou hvězdu).

Ruší: Velký nadbytek K^+ , Li^+ , celá řada těžkých kovů, PO_4^{3-} a AsO_4^{3-} . Lze je odstranit povařením 1 ml vzorku s přebytkem MgO a odstředěním. Neruší NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} a Al^{3+} .

Provedení: Na čisté podložní sklíčko kápneme 1 kapku čirého roztoku a přikápneme jednu kapku činidla. Po několika minutách (2 - 5) pozorujeme pod mikroskopem vzniklé krystaly. Současně překontrolujeme čistotu činidla slepým pokusem.

K⁺

Důkaz v plameni

Přítomnost K^+ ve vzorku se projeví světle fialovým zbarvením plamene. Ve spektru se projeví jen při větší intenzitě emitovaného světla slabá červená čára při 768 nm.

Ruší: Všechny ostatní ionty barví plamen, protože zbarvení plamene draslíkem je ze všech nejslabší. Intenzita zbarvení klesá v řadě: Na, Li, Ca, Ba, K. Nejvíce ruší intenzivní zbarvení sodíku, jehož žluté světlo se však dá do značné míry potlačit modrým kobaltovým sklem, přes které zbarvení plamene pozorujeme. Ve spektru není červená linie draslíku (pokud se objeví) ničím rušena.

Provedení: Vzhledem ke slabé intenzitě zbarvení plamene je vhodné pracovat s odparkem vzorku. Roztok v porcelánovém kelímku odpaříme do sucha a do vychládlého kelímku přidáme 1 kapku konc. HCl . Vzniklou kašovitou hmotu nabíráme dobře vyčištěným Pt drátkem a vnášíme do plamene. Plamen pozorujeme přes kobaltové sklo (červenofialové zbarvení) a spektroskopem. Doporučuje se připravit si modelové vzorky obsahující: Na, K a směs Na + K a sledovat jejich zbarvení plamene přes kobaltové sklo.

Důkaz dipikrylamínátem

Vznik oranžově červené sraženiny v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí. Sraženina je zpočátku jemně krystalická a světlejší, časem se tvoří větší krystalky temnějšího zbarvení. Pod mikroskopem pozorujeme hexagonální krystalky, převažuje tvar pravidelného kosočtverce. Jako činidlo se používá vodný roztok sodné soli s přídatkem Na_2CO_3 .

Ruší: NH_4^+ (vznik izomorfní sraženiny), kyselé prostředí (vznik žluté sraženiny dipikrylamínu), Ca^{2+} , Ba^{2+} , kationy těžkých kovů (srážejí se Na_2CO_3 přítomným v činidle). Amonné soli odkouříme, ostatní rušení odstraníme přídatkem nasyceného roztoku Na_2CO_3 ke zkoumanému roztoku vzorku.

Provedení: Obsahuje-li vzorek NH_4^+ , odpaříme 1 ml roztoku vzorku v porcelánové misce do sucha a odparek opatrně žiháme přímo v plameni do slabě červeného žáru (misku držíme zahřátými kleštěmi). Po ochlazení přidáme 1 ml destilované vody a 2 až 3 kapky nasyceného roztoku Na_2CO_3 a po přelití do centrifugační zkumavky odstředíme.

Na podložní skličko dáme 1 kapku čirého roztoku, přikápneme 1 kapku činidla a pozorujeme pod mikroskopem. Dobře vyvinuté krystalky vzniknou po 2 - 3 min. Pozor: krystalky obdélníkového tvaru na okraji kapky vznikají krystalizací samotného činidla odpařováním vody, nezaměňovat s pozitivní reakcí!

NH_4^+

Důkaz Nesslerovým činidlem

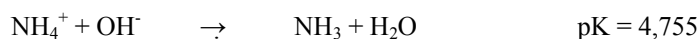
Nesslerovo činidlo je roztok tetrajodortuřnatanu v NaOH. V alkalickém prostředí vzniká s amoniakem hnědá sraženina, obsahující skupiny -I a $-\text{NH}_2$ kolísavého složení. Reakce je velmi citlivá, už stopy NH_4^+ nebo NH_3 dávají žluté zbarvení.

Ruší: Všechny kationy, které se srážejí v alkalickém prostředí. V jejich přítomnosti provedeme důkaz NH_4^+ v plynné fázi jako NH_3 .

Provedení: 1 kapka roztoku vzorku + 1 kapka roztoku činidla. Pozorujeme vznik hnědé sraženiny .

Důkaz jako NH_3 v plynné fázi

Plynný NH_3 se uvolňuje z roztoku NH_4^+ v alkalickém prostředí:



Zahříváním roztoku vzorku po zalkalizování uniká plynný NH_3 , který dokážeme indikačním pH papírkem nebo Nesslerovým činidlem.

Provedení: 3 kapky roztoku vzorku a 3 kapky 10% NaOH zahříváme opatrně v porcelánovém kelímku na síťce. Kelímek je zakrytý kouskem filtračního papíru s 1 kapkou Nesslerova činidla. V přítomnosti NH_4^+ zbarví unikající amoniak vlhkou skvrnu na filtračním papíru do hněda (papír nesmí vyschnout, vlhčit destilovanou vodou), ovlhčený pH papírek zmodrá.

Mg^{2+}

Důkaz magnezonem

Čerstvě srážený hydroxid hořečnatý se vybarvuje některými barvivy velmi charakteristicky. Magnezon (4-nitrobenzenazorezorcín nebo 4-nitrobenzenoazo-1-naftol) tvoří s Mg^{2+} v alkalickém prostředí modrý chelát, který je

stabilizován adsorpcí na $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Ruší: velký nadbytek amonných solí a kationy "těžkých kovů". V přítomnosti velkého nadbytku solí NH_4^+ se snižuje citlivost reakce a proto je nutno tyto soli odkouřit. Při vyšší koncentraci Ca^{2+} se alkalickým hydroxidem sráží $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jehož bílá sraženina se v nepřítomnosti Mg^{2+} vybarví magnezonem fialově a může se tím ztížit rozhodování. Kationy "těžkých kovů" tvoří samy barevné hydroxidy nebo se jejich hydroxidy též vybarvují činidlem (např. Cd^{2+}). Odstraní se čerstvě připraveným sulfidem amonným.

Provedení: 1 kapka roztoku vzorku + 1 kapka činidla + 1 - 2 kapky 10% NaOH . V přítomnosti Mg^{2+} vznikne chrpově modrá sraženina. Souběžně provádíme slepý pokus: v nepřítomnosti Mg^{2+} původně žlutý roztok po zalkalizování změní barvu na fialovou (roztok zůstane čirý).

Obsahuje-li vzorek "těžké kovy" (vznik sraženiny nebo zákalu s čerstvě připraveným sulfidem amonným) přidáváme k 1 ml roztoku vzorku po kapkách roztok sulfidu amonného, odstředíme a čirý a bezbarvý roztok (kontrola úplnosti srážení!) použijeme pro důkaz Mg^{2+} .

Ca^{2+}

Důkaz v plameni

Ionty Ca^{2+} barví plamen cihlově červeně. V přítomnosti chloridů se přechodně tvoří těkavější CaCl_2 , který se projeví v plameni jasnějšími karminově červenými záblesky (záměna s Li možná!) bezprostředně po vnesení vzorku do plamene. S určitým zpožděním se objeví méně výrazné cihlově červené zbarvení plamene, které ve spektru vykazuje dva pásy: červený při 620 nm a zelený při 554 nm. Charakteristické je, že se oba pásy objevují a mizí současně.

Ruší: Na a Li mnohem intenzivnějším zbarvením plamene, které překryje zbarvení Ca. Ve spektru může kombinace Li+Ba předstírat přítomnost Ca, ovšem jasná a mnohem užší červená linie Li se neobjevuje a nemizí současně se zelenými liniemi Ba.

Důkaz kyselinou šťavelovou

Vznik bílé krystalické sraženiny šťavelanu vápenatého v slabě kyselém prostředí nadbytku kyseliny šťavelové.

Ruší: většina kationů "těžkých kovů", neruší Ba^{2+} a alkalické kovy.

Provedení: 1 kapka roztoku vzorku + 1 kapka roztoku kyseliny šťavelové - vznikne bílá krystalická sraženina. Provádíme na skleněné kapkovací desce nebo na podložním sklíčku. Sraženina, tvořená většími krystalky, je často špatně postřehnutelná. Jsou-li ve vzorku přítomny kationy "těžkých kovů", odstraníme je pomocí MgO.

SO_4^{2-}

Důkaz Ba^{2+} nebo Sr^{2+}

Vznik bílé krystalické sraženiny nerozpustné ve zředěných kyselinách. Konverze na jiné sloučeniny je možná pouze na suché cestě, např. redukcí kovovým hořčíkem nebo sodíkem při vyšších teplotách na BaS nebo SrS. Vzniklý sulfid (vzniká ze všech sloučenin síry!) se potom dokáže např. zčernáním stříbrného plíšku nebo nitroprusidem.

Ruší: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ pomalým vylučováním síry po okyselení. Vznikne bílý koloidní roztok, který znemožňuje pozorování tvorby bílé sraženiny BaSO_4 .

Provedení: K 1 kapce roztoku vzorku přidáme 1 kapku 2 M HCl a 1 kapku 0,05 M BaCl_2 . Vznik bílé sraženiny nebo zákalu dokazuje přítomnost SO_4^{2-} .

PO_4^{3-}

Důkaz molybdenanem

Vznik žluté sraženiny (přechodně i žlutý roztok), nejlépe za horka, proměnlivého složení, obvykle $(\text{NH}_4)_3\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ v přítomnosti NH_4^+ a v prostředí HNO_3 (nebo jiné minerální kyseliny).

Provedení: K 1 ml roztoku vzorku ve zkumavce přidáváme 2 M HNO_3 do kyselé reakce (1 ml) a potom přidáme 1 ml molybdenanového činidla. V přítomnosti fosforečnanů vznikne žlutá sraženina. Při nižších koncentracích fosforečnanu vzniká sraženina až po několikaminutovém zahřívání (např. na vodní lázni).

Cl

Důkaz Denigesovým činidlem

V prostředí konc. H_2SO_4 se chloridy oxidují manganistanem na chlor, který uniká z reakční směsi a zachycuje se v kapce NaOH. Vzniklý chlornan oxiduje anilin a fenol na modrý indamin a indofenol.

Ruší: velký nadbytek redukujících látek (též Br^- a I^-). Unikající páry bromu či jodu vybarví *suchou* část papíru hnědě či fialově a mohou tím znesnadnit pozorování modrého zbarvení. Proto vlhčíme papír 1 M NaOH, který Br_2 i I_2 odbarví.

Provedení: Do porcelánového kelímku dáme 1 ml konc. H_2SO_4 a přidáme několik krystalků pevného KMnO_4 . Přidáme 5 kapek roztoku vzorku, kelímek zakryjeme kouskem filtračního papíru, ovlhčeného 1 kapkou 1 M NaOH a 1 kapkou Denigesova činidla (vodný roztok čerstvě destilovaného fenolu a anilinu). V přítomnosti chloridů se vlhká část papíru vybarví modře. Při nižším obsahu chloridů kelímek opatrně zahříváme a dbáme na to, aby filtrační papír nevyschl (přikápnutím 1 M NaOH).

Důkaz tvorbou chromylchloridu

V bezvodém prostředí konc. H_2SO_4 se z dichromanu tvoří těkavý červenohnědý CrO_2Cl_2 , který jako chlorid

kyseliny chromové ve vodě snadno hydrolyzuje na H_2CrO_4 a HCl .

Ruší: NO_2^- a NO_3^- vznikem NOCl , který spotřebuje chloridy a důkaz má negativní výsledek. Negativní výsledek dávají i nerozpustné nebo nedisociované chloridy, např. AgCl a HgCl_2 . Červené nebo hnědofialové dýmy Br_2 , NO_2 a I_2 neruší, protože po zachycení v roztoku NaOH se odbarví.

Provedení: 1 ml roztoku vzorku odpaříme v porcelánovém kelímku, k odparku přidáme špetku pevného $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 5 kapek konc. H_2SO_4 . Kelímek přikryjeme kouskem filtračního papíru navlhčeného 1 - 2 kapkami 1 M NaOH a opatrně zahříváme na vzdušné lázni. Přítomnost chloridů se projeví tvorbou červených dýmů, které vybarví *vlhký* papír do žluta (papír stále vlhčíme 1 M NaOH).

NO_3^-

Důkaz difenylaminem

Oxidační činidla oxidují difenylamin v kyselém prostředí na modré oxidační produkty, které však nejsou stálé a přecházejí přes fialové zbarvení do špinavě hnědé sraženiny. Kyselina dusitá má už ve slabě kyselém prostředí oxidační účinky, zatímco kyselina dusičná až ve značně koncentrovaném stavu. Důkaz NO_3^- difenylaminem musíme proto provádět v silně kyselém a vodu odnímajícím prostředí konc. H_2SO_4 .

Ruší: veškerá oxidační činidla, např. NO_2^- , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , Fe^{3+} aj. Částečně ruší i I^- (konc. H_2SO_4 uvolňuje červenohnědý I_2).

Provedení: Do čisté zkumavky dáme 1 kapku roztoku vzorku a otáčením zkumavky smočíme co největší povrch vnitřní stěny zkumavky. V blízkosti ústí zkumavky kápneme 1 kapku roztoku difenylaminu v konc. H_2SO_4 (pozor, žíravina! chránit oči brýlemi) a sledujeme její stopu při stékání uvnitř zkumavky. V místě styku s roztokem vzorku se vytváří modrá stopa, která po chvíli změní zbarvení. Pozor, při přidávání roztoku difenylaminu se nedotýkejte kapátkem stěny zkumavky – zkontaminujete celý obsah lahvičky s difenylaminem.

Důkaz tvorbou azobarviva po redukci na NO_2^- zinkem

V prostředí kyseliny octové se dusičnany redukují práškovým zinkem na dusitany, které se dokáží diazotační a kopulační reakcí za vzniku azobarviva.

Ruší: NO_2^- , odstraní se močovinou v prostředí zředěné H_2SO_4 .

Provedení: Kapku roztoku vzorku na porcelánové kapkovací desce okyselíme 1 kapkou konc. kyseliny octové a přidáme na špičku lopatičky prachového zinku. Foukáním přes pipetku promícháme a přidáme 1 - 2 kapky roztoku kyseliny sulfanilové, 1 kapku roztoku kyseliny chromotropové a zalkalizujeme 1 M NaOH . Jasně červené zbarvení dokazuje NO_3^- ve vzorku (v nepřítomnosti NO_2^-).

Úloha č. 2 - selektivní reakce kationů II (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

Pb^{2+}

Důkaz kyselinou sírovou

Ionty SO_4^{2-} způsobují tvorbu hutné bílé sraženiny PbSO_4 . Jako srážecí činidlo je nejvhodnější 1 M H_2SO_4 . Síran olovnatý je rozpustný v nadbytku NaOH (rozdíl od BaSO_4). Přídavkem sulfidu amonného bílá sraženina zčerná za vzniku PbS (BaSO_4 zůstane bílý).

Ruší: Ba^{2+} tvoří také bílou sraženinu, která však nedává uvedené reakce. Pb^{2+} můžeme oddělit od Ba^{2+} např. 2 M HCl (vznikne bílá sraženina PbCl_2) nebo 2 M NH_3 (vznikne bílá sraženina $\text{Pb}(\text{OH})_2$).

Provedení: K 1 kapce roztoku vzorku přidáme 1 - 2 kapky 1M H_2SO_4 . Vznikne, vzniká bílá sraženina, která přídavkem 1 kapky sulfidu amonného zčerná, nebo přídavkem několika kapek 10% NaOH se rozpustí. Provádíme na skleněné kapkovací desce.

Důkaz chromanem draselným

Vznik žluté sraženiny PbCrO_4 , rozpustné ve 20 % NaOH (na rozdíl od BaCrO_4).

Ruší: celá řada kationů tvorbou žlutých až hnědých sraženin. Srážením 1 M H_2SO_4 vyloučíme PbSO_4 a BaSO_4 ze vzorku a konverzí s K_2CrO_4 získáme žlutý PbCrO_4 (BaSO_4 nereaguje).

Provedení: Ke 3 kapkám vzorku přidáme po kapkách 1 M H_2SO_4 až do úplného vysrážení, odstředíme a sraženinu promyjeme cca 1 ml 1 M H_2SO_4 a ještě destilovanou vodou, ke které přidáme 2 - 3 kapky 1 M octanu sodného. Po odstředění slijeme promývací vodu, ke sraženině přidáme 5 kapek 5 % K_2CrO_4 , sraženinu zvíříme a zahříváme několik minut na vodní lázni. Po opětovném odstředění žlutá sraženina dokazuje přítomnost Pb^{2+} . V přítomnosti většího množství Ba^{2+} je sraženina pouze zřetelně nažloutlá, proto použijeme v tomto případě konverzi na PbS .

Cu^{2+}

Důkaz kyanoželeznatanem

Vznik červenohnědé sraženiny proměnlivého složení (převládá $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a $\text{Cu}_2\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí. Sraženina se snadno rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách a v amoniaku.

Ruší: Fe^{3+} - vznik intenzivně zbarvené berlínské modři. Rušení lze odstranit amoniakálním dělením. Barevné sraženiny s $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ dávají i některé jiné kationy (např. Co^{2+} , Ni^{2+}), důkaz Cu^{2+} však ruší jen při velkém přebytku.

Provedení: k 5 kapkám roztoku vzorku přidáme konc. NH_3 do zřetelného přebytku (je cítit amoniak), směs odstředíme. Vznik modrého roztoku svědčí o přítomnosti mědi (možnost záměny s Ni^{2+} !). K 1 kapce tohoto roztoku na porcelánové kapkovací desce přidáme konc. kyselinu octovou do světle modrozeleného zbarvení a 1 kapku $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. V přítomnosti Cu^{2+} vznikne červenohnědá sraženina.

Důkaz diethyldithiokarbaminem (kupralem)

Vzniká hnědá sraženina chelátu 1 : 2 v neutrálním, kyselém i alkalickém prostředí. Ve vodě nerozpustný

chelát se dobře rozpouští v chloroformu, izoamylalkoholu a jiných organických rozpouštědlech.

Ruší: málo rozpustné cheláty vznikají s velkým počtem prvků. Provedeme-li reakci s amoniakálním výluhem v přítomnosti EDTA, vzniká hnědý chelát, extrahovatelný do CHCl_3 , pouze s Cu^{2+} .

Provedení: Amoniakální výluh získáme jako v předchozím důkazu. Ke 2 kapkám tohoto roztoku přidáváme po kapkách 0,1 M EDTA do změny modrofialového zbarvení na světle blankytně modré. Přidáme několik krystalů pevného kupralu a protřepeme. Vznikne hnědá sraženina, která po přídavku 1 ml CHCl_3 a protřepání se v něm rozpustí na hnědý roztok. Provádíme ve zkumavce.

Al³⁺

Důkaz alizarinem S (1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonan)

Vznik červeného chelátu AlL, povrchově adsorbovaného na sraženinu Al(OH)₃ v amoniakálním prostředí. Tato sraženina je nerozpustná ve zředěné kyselině octové (v tomto prostředí se však nesráží, vzniká pouze cihlově červený roztok chelátu). Činidlo je acidobazický indikátor, v kyselém prostředí je žluté, v alkalickém fialové.

Ruší: Fe³⁺, Cu²⁺ aj. Oddělíme je pomocí NaOH.

Provedení: K 1 ml 1 M NaOH přidáme 10 kapek roztoku vzorku. Z hlinitých solí vzniká přechodně hydroxid hlinitý, který se však v přebytku hydroxidu rozpouští na hlinitan. Rušící kationy se vysráží – jsou-li přítomny, po protřepání se směs odstředí. Na porcelánovou kapkovací desku se nanese 1 kapka čirého alkalického roztoku, přidá se 1 kapka činidla a přikapává se 2 M CH₃COOH až se fialové zbarvení změní: v přítomnosti Al³⁺ na cihlově červené, slepý pokus má žluté zbarvení.

Fe³⁺

Důkaz thiokyanatanem

V kyselém prostředí vznikají intenzivně červeně zbarvené rozpustné komplexy FeNCS²⁺ vedle Fe(NCS)₂⁺.

Ruší: F⁻ v nadbytku - maskovací činidlo.

Provedení: Na kapkovací desce se k 1 kapce kyselého roztoku vzorku přidá 1 kapka 20 % thiokyanatanu amonného. V přítomnosti Fe³⁺ vznikne intenzivně červené zbarvení.

Důkaz kyanoželeznatanem draselným

V kyselém prostředí vzniká sraženina nebo koloidní roztok berlínské modři.

Ruší: Cu²⁺ ve velkém nadbytku.

Provedení: Na kapkovací desce se přidá k 1 kapce roztoku vzorku po 1 kapce konc. HCl a 10 % K₄[Fe(CN)₆]. V přítomnosti Fe³⁺ vznikne modrá sraženina.

Důkaz kyselinou 5-sulfosalicylovou

Při pH 1 - 2 vzniká v nadbytku činidla fialový rozpustný chelát FeL.

Ruší: F⁻, H₃PO₄ - (maskovací činidla).

Provedení: Na kapkovací desce se k 1 kapce kyselého roztoku vzorku přidají krystalky pevného činidla. V přítomnosti Fe³⁺ vzniká fialové nebo červené zbarvení.

Mn²⁺

Důkaz oxidací na MnO₄⁻ jodistanem

Oxidace probíhá v kyselých roztocích za horka a vzniká fialový MnO₄⁻. Reakce je velmi citlivá a musí se provádět se zředěným roztokem vzorku. Při vyšších koncentracích a nižší aciditě vzorku vzniká hnědá sraženina MnO₂ (burel).

Ruší: Cl⁻ v nadbytku

Provedení: 1 kapku roztoku vzorku zředíme ve zkumavce cca 2 ml dest. vody a obsah zkumavky vylijeme. Ulpívající kapky na stěnách zkumavky postačují na důkaz. Přidáme 2 ml 2 M HNO₃, na špičku lopatíčky pevný KIO₄ a zahříváme k varu. Po několika minutách se v přítomnosti Mn²⁺ roztok začne barvit fialově. Pokud se zbarvení neobjeví ani po několika minutách, přidáme další KIO₄ a dále zahříváme. Pozor na záměnu se slabě růžovým zbarvením Co²⁺.

Zn²⁺

Důkaz kyanoželeznatanem

V prostředí 1 M HCl vzniká sraženina kyanoželeznatanů zinečnatých s proměnlivým obsahem draselných iontů, která je teoreticky bílá. Ve žlutém roztoku nadbytečného kyanoželeznatanu se však jeví žlutě a v přítomnosti Fe³⁺ (vznik berlínské modři ze znečištění chemikálií stopovými obsahy Fe) v konečném efektu pozorujeme obvykle žlutozelenou sraženinu. Sraženina je nerozpustná v 20 % HCl.

Ruší: Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺. Odstraníme dělením v 1 M NaOH.

Provedení: K 2 ml 1 M NaOH ve zkumavce přidáme 0,5 ml roztoku vzorku, po protřepání směs krátce povaříme, odstředíme (obsahuje-li sraženinu) a čirý roztok opatrně slijeme. K roztoku přidáme stejný objem konc. HCl, 1 M octanu sodného a činidla. Vznik žlutozelené sraženiny nebo zákalu dokazuje přítomnost zinku. V nepřítomnosti Zn²⁺ vznikne *čirý* žlutozelený roztok (slepý pokus nutný, provádíme ve zkumavce).

Co²⁺

Důkaz thiokyanatanem

Vznik modrého rozpustného komplexu [Co(NCS)₄]²⁻ s nadbytkem činidla. Komplex se extrahuje do polárních kyslíkatých rozpouštědel (např. do izoamylalkoholu).

Ruší: Fe³⁺ (maskuje se F⁻ za vzniku bezbarvého rozpustného komplexu), Cu²⁺ tvoří hnědou sraženinu (v nadbytku NH₄SCN se však daří vyextrahovat do izoamylalkoholu modrý Co - komplex).

Provedení: K 1 kapce neutrálního nebo slabě alkalického roztoku vzorku přidáme několik zrníček NH₄SCN (v přítomnosti Fe³⁺ přidáváme pevný NaF do odbarvení intenzivního červeného zbarvení za míchání opatrným foukáním přes pipetku, zabránit nadbytku NaF) a 2 kapky izoamylalkoholu. Foukáním přes pipetku se v přítomnosti Co²⁺ modré zbarvení extrahuje do vnější organické fáze.

Důkaz 1-nitroso-2-naftolem

Vznik červenohnědé sraženiny chelátu CoL₃ v neutrálním, slabě kyselém nebo amoniakálním prostředí. Vyloučená sraženina se nerozpouští v 10 % HCl.

Ruší: Cu²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺, Ni²⁺. Jejich cheláty se však v 10 % HCl rozloží.

Provedení: Na filtrační papír se kápne 1 kapka roztoku vzorku, 1 kapka 1 M octanu sodného a 1 kapka činidla. Po chvíli se přidá 1 kapka 10% HCl. V přítomnosti Co²⁺ zůstává hnědočervená skvrna na papíře (srovnávací pokus s Cu²⁺, Ni²⁺, Fe³⁺ se doporučuje).

Ni²⁺

Důkaz diacetyldioximem

V amoniakálním prostředí vzniká růžově červená sraženina chelátu Ni(DH)₂.

Provedení: K 1 ml 2 M NH₃ přidáme 3 kapky roztoku vzorku a po protřepání odstředíme. Čirý roztok slijeme a přidáme k němu 1 - 2 kapky činidla. V přítomnosti Ni²⁺ vzniká růžově červená sraženina. Důkaz můžeme provést i na filtračním papíře: K 1 kapce roztoku vzorku se přidají 2 kapky roztoku činidla a papír se okouří amoniakem (nad hrdlem lahvičky s konc. NH₃). Objeví se růžová skvrna, která se nedá spláchnout pod tekoucí vodou.

Kvantitativní analýza – základní operace

Kvalitativní analýza neznámých vzorků je jen jednou z oblastí analytické chemie. Stěžejní činností analytického chemika je kvantifikace známých složek, zjištění jejich obsahu ve vzorku, tedy **kvantitativní analýza**. V souvislosti s vlastnostmi a charakterem **analytu** (tedy látky stanovované) a **vzorku** (hmota, v níž stanovovanou látku hledáme) je využívána celá řada metod analytické chemie k tomu, aby stanovení svými metrologickými vlastnostmi (správnost, přesnost, mez stanovitelnosti, opakovatelnost aj.) vyhovovalo požadavkům zadavatele analýzy a tedy i uživatele výsledků.

Moderní analytická chemie využívá řadu metod na rozličných fyzikálně-chemických principech, nicméně u všech se setkáváme se základními činnostmi, jako je vážení, odměřování objemu, ředění roztoků, kalibrace přístroje apod. S těmito základními operacemi (nejen) analytické chemie se setkáte také ve své praxi biologické, fyzikální či v ostatních oblastech chemie. Vzhledem k tomu, že kvalita výsledků vaší práce je mimo jiné závislá také na přesnosti a správnosti prováděných základních analyticko-chemických operací, je tato úloha zaměřena právě na získání správných návyků při vážení a odměřování objemu pipetou, byretou a odměrnou baňkou. Využijete je ve všech následujících úlohách kvantitativní analytické chemie a věříme, že vám napomohou i ve vašem dalším profesním životě.

Váhy a vážení

Analytické váhy

Analytické váhy patří k základnímu vybavení každé analytické laboratoře. Je to velmi jemné a citlivé zařízení, proto musíme analytické váhy chránit především proti otřesům, prachu, vlhkosti, před agresivními látkami, které způsobují korozi kovových částí vah, a proti změnám teploty. Proto bývají umístěny v samostatné místnosti (váhovně) na masivních konzolách upevněných na nosné zdi. Ve váhovně se udržuje konstantní teplota a nesmí se tam manipulovat ani s vodou či jinými látkami, uvolňujícími agresivní páry. Analytické váhy mohou být různé konstrukce, od nejstarších dvoumiskových vah s ručním přidáváním závaží přes váhy jednomiskové s analogovou stupnicí až po nejmodernější váhy digitální. I přes zjednodušující se obsluhu těchto zařízení jsou to vždy přístroje velmi citlivé a jemné a proto je nanejvýš vhodné se k nim také tak chovat. Analytické váhy jsou konstruovány tak, aby byly schopny vážit s přesností na 0,1 mg. Všechny hmotnosti, získané vážením na analytických vahách, tedy budou uváděny (v gramech) na 4 desetinná místa. Pokud je na posledním místě nula, je nutno ji tam také uvést.

V našich laboratořích se používají vesměs poloautomatické váhy s tlumenými kyvy. Vahadlo je opatřeno třemi achátovými břity, které spočívají na achátovém ložisku. Ostrost břitů má bezprostřední vliv na citlivost vah, limituje mez važitelnosti a reprodukovatelnost vážení, proto se břity chrání aretací. Aretace je oddálení břitů od svého ložiska (achátové destičky) mechanickým nadzvednutím vahadla a závěsů misek po dobu, kdy se neváží. Aretace se ovládá knoflíkem uprostřed báze vah. Váhy jsou chráněny před prachem a vzdušným prouděním během vážení prosklenou, uzavíratelnou skříňkou. Ve středu vahadla pod středním břitem je upevněn jehlový ukazatel. Na jeho spodním konci je umístěna značka, která se optickým zařízením promítá na osvětlenou stupnici (+ 100 dílků nalevo a - 100 dílků napravo od středové nulové polohy). Stupnicí lze pohybovat otáčením knoflíku napravo od stupnice. Číslice na stupnici odpovídají miligramům, jednotlivé dílky desetinám miligramu.

Poloautomatické váhy mají na závěsu pravého ramene vahadla zařízení, které umožňuje zavěšovat kroužková zlomková závaží (10 - 990 mg). Zařízení se ovládá knoflíkem (10 - 90 mg) a mezikružím (100 - 900 mg) v pravém horním rohu skříňky. Na pravou misku vah se kladou jen gramová závaží (pomocí pinzety s umělohmotnými nebo mosaznými špičkami). Závaží jsou mosazná, pochromovaná a jsou umístěna v příslušné sádce podle schématu: 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50 a 100 g. Na levou misku se klade vážený předmět. Vzduchové tlumiče pod závěsy misek umožňují rychlé, aperiodické ustálení rovnovážné výchylky.

Technické váhy

Technické jednomiskové váhy slouží k rychlému odvažování činidel nebo k rychlému určení hmotnosti s přesností na 0,1 g. S výhodou se používají jako tzv. předvážky pro urychlení jinak zdlouhavého vyvažování na analytických vahách. Na osvětlené stupnici odečítáme celé gramy (udané číslici) a desetiny gramů (jednotlivé dílky). Před vlastním vážením zkontrolujeme nulovou polohu stupnice a případně ji korigujeme knoflíkem vpravo od stupnice. Osvětlení stupnice se zapíná knoflíkem na levé straně vah otáčením dozadu (transformátor pro napájení žárovky osvětlení musí být připojen na síťové napětí). Osvětlení stupnice zapínáme jen po dobu vážení!

Postup při vážení

Na předvážkách nejprve určíme hmotnost váženého předmětu (váženky, kelímku ap.) s přesností na desetiny gramu a hmotnost si poznamenáme. Vybereme si analytické váhy a na těchto vahách provádíme *obojí* vážení: většina vážení má totiž diferenční charakter - napřed zvážíme nádobku a potom nádobku s látkou; hmotnost vážené látky určíme jako diferenci obou vážení. Použijeme-li v obou případech stejné váhy a stejná závaží, kompenzují se do značné míry chyby, způsobené nepřesností závaží. U každých analytických vah je kartička, do které zapíšeme požadované údaje: datum, studijní obor a jméno. Překontrolujeme, jsou-li váhy připojeny na síť, dále jsou-li misky vah prázdné a je-li knoflík zařízení pro navěšování zlomkových závaží (kroužků) v nulové poloze. Provedeme odaretování vah **opatrným** otáčením knoflíku doleva, při tom se rozsvítí stupnice a sledujeme čárkovou značku na stupnici. Značka nesmí **nikdy** opustit stupnici, jinak hrozí poškození vah! Vyčkáme ustálení polohy značky (v blízkosti středu stupnice) a knoflíkem vpravo posuneme stupnici tak, aby se střed stupnice (nulová poloha) přesně kryl se značkou. Nepodaří-li se nám takto nastavit nulovou polohu, informujeme instruktora. Váhy opět **opatrně** zaaretujeme, otevřeme levá dvířka, na levou misku položíme vážený předmět a dvířka opět zavřeme. Po otevření pravých dvířek dáme na pravou misku pomoci pinzety příslušná gramová závaží podle hmotnosti, zjištěné na předvážkách, a dvířka zavřeme. Navěsíme ještě odpovídající zlomková závaží **pomalým** otáčením vnějšího knoflíku (mezikruží). Váhy zvolna odaretujeme, ale **ne úplně!** Pozorně sledujeme pohyb značky, která nesmí opustit stupnici. Nachází-li se značka v levé části stupnice, váhy zaaretujeme a otáčením vnitřního knoflíku přidáváme setiny gramu, až se značka ustálí uvnitř stupnice. V opačném případě musíme nejprve ubrat desetiny gramu a dále postupovat stejným způsobem. Teprve zůstává-li značka uvnitř stupnice, můžeme váhy **plně** odaretovat. Po ustálení polohy značky odečítáme hmotnost: celé gramy udávají závaží na misce, desetiny a setiny gramu odečteme z polohy příslušných knoflíků zařízení pro navěšování zlomkových závaží. K tomuto číslu připočteme miligramy a desetiny miligramů, odečtené ze stupnice, a to se znaménkem + , je-li značka v levé části stupnice, nebo se znaménkem -, je-li značka napravo od nuly. V tomto případě je výhodnější přesunout značku do levé části stupnice pootočením vnitřního knoflíku o jednu hodnotu zpět. Po odečtení hmotnosti (a zapsání do pracovního deníku) váhy zaaretujeme, odstraníme vážený předmět i závaží a oba knoflíky kroužkových závaží **pomalou** otočíme do nulové polohy. Než opustíme váhy, přesvědčíme se kontrolou nulové polohy, že všechna závaží byla odstraněna a na misku nebylo nic usypáno.

Navazování látek provádíme zpravidla na předvážkách. Ve většině případů nemusíme mít odváženo přesně spočítané nebo zadané množství chemikálie či vzorku – přesně známou hmotnost dokážeme přepočítat na koncentraci apod. (zpravidla v návodech uvádíme, že „odvážíme přesně asi X g látky“ – tzn. nemusí být přesně spočítané množství, ale musíme vědět přesně, kolik je odváženo). Do přesně zvážené nádobky (na analytických vahách) přidáváme na předvážkách pomocí lopatičky vypočítané množství látky s přesností na 0,1 g a na analytických vahách zjistíme přesnou hmotnost. Pouze v případě, že musíme navážit přesně určité množství látky, musíme použít časově velmi náročný postup navazování přímo na analytických vahách.

Při vysypání navazované látky na misku vah musíme ji ihned po skončení vážení vymést pomocí vlasového štětečku napřed z misky (misku přitom opatrně přidržíme) a potom ze skříňky. A opět zkontrolujeme nulovou polohu.

Desatero pravidel pro vážení:

1. Analytické váhy používáme **pouze pro přesná vážení** (s přesností na 0,1 mg). Maximální zatížení analytických vah je 200g. V ostatních případech používáme technických vah (předvážek).
2. S výjimkou okamžiku vlastního vážení (odečítání polohy značky na světelné stupnici) musí být váhy **stále zaaretovány**.
3. Aretačním knoflíkem a knoflíkem i mezikružím pro zavěšování zlomkových závaží otáčíme **pomalou a s citem**. Prudší pohyb může způsobit poškození vah (vyhození vahadla a závěsů misek z aretačního zařízení a poškození břitů resp. shození či "vystřelení" kroužkových závaží ze zavěšovacího mechanismu).
4. Dvířka vah otevíráme **pouze při vkládání** váženého předmětu nebo závaží na misky a při jejich odstraňování z misek.
5. Vážené předměty musí mít **teplotu místnosti**. Horké předměty necháme vychladnout v exsikátoru.
6. Závaží ani vážené předměty **nebereme do ruky**. Závaží přenášíme **výhradně pinzetou**, kelímky pomocí kleští. Váženky lze výjimečně uchopit špičkami prstů za jazýček po dobu nezbytně nutnou.
7. Při diferenčním vážení používáme zásadně **stejně váhy a stejná závaží**.
8. Odvažované látky se **nikdy nedávají přímo na misky**, ale použijí se vhodné nádobky (váženky, lodičky, hodinové sklíčko, kádinka ap.). Misky vah musí být stále čisté (hrozí koroze), usypané látky se ihned po vážení odstraní štětečkem z misky i ze skříňky.
9. Veškeré **závady se ihned nahlásí** instrukturovi.

10. Ve váhově **udržujeme čistotu a pořádek**. Jakékoliv otřesy nebo nárazy poškozují váhy a ruší při vážení. Do váhovny se nesmějí přinášet žádné roztoky a těkavé látky.

Odměrné nádoby, odměřování objemů

Základní operací v odměrné analýze je odměřování objemů, což je obdoba určování hmotnosti ve vážkové analýze. K odměřování objemů používáme v analytické chemii kalibrovaného nádobí. Pro přípravu roztoků o přesné koncentraci používáme **odměrné baňky**, pro přesné odměřování objemů **pipety** a konečně pro přesné měření spotřeby odměrných roztoků při titraci **byrety**. K méně přesnému nebo přibližnému odměřování objemů slouží **odměrné válce** (roztoky pomocných činidel, jako jsou kyseliny či pufrы k úpravě prostředí pro titraci, není nutno přesně odměřovat pipetováním!). Odměrné nádoby je kalibrováno podle způsobu měření buď na **dolítí**, t.j. po doplnění odměrné nádoby (odměrná baňka) po značku je uvnitř nádoby vyznačený objem, nebo na **vylití**, t.j. vyteklý objem odpovídá přesně vyznačenému objemu. Přitom ulpí vlivem smáčivosti na stěnách nádoby (pipety, byrety) určité množství kapaliny ve formě tenkého filmu a též ve výtokové špičce (pipety) zbude malé množství kapaliny a obě tato množství *nepatří* k odměřenému objemu. Kalibrace na dolítí je vyznačena zkratkou "In" , kalibrace na vylití zkratkou "Ex". Spolu s tímto označením je na nádobí uvedena teplota odměřovaného roztoku, pro kterou platí tato kalibrace, u novějšího skla zpravidla 20°C. Nádoby kalibrované na dolítí nelze použít k odměření objemu vylitím (na stěnách nádoby zůstane nedefinované množství kapaliny, které sníží odměřený objem) a naopak. Pro odměrné nádoby obecně platí, že se **nesmí zahřívát ani vysoušet v sušárnách!** Zásadně nedržíme odměrné nádoby rukou v místech, kde se nachází odměřovaný roztok, protože se teplem ruky roztok zahřívá a mění objem. Odměrné nádoby je kalibrováno s přesností, která odpovídá výrobní normě a třídě přesnosti a zpravidla se pohybuje v řádu desetin procenta deklarovaného objemu. V praxi to znamená, že pro běžně používané pipety, byrety a odměrné baňky je deklarovaný objem odměřen s přesností několika setin mililitru (viz tabulka níže).

Odměrné baňky

slouží k přípravě roztoků určité přesné koncentrace (nejčastěji odměrných a standardních roztoků). Jsou to baňky hruškovitého tvaru s dlouhým úzkým hrdlem. Na hrdle je vyryta po celém obvodu jediná ryska, která vyznačuje, kam až je nutno baňku doplnit, aby obsahovala jmenovitý objem. Tuhé látky se zásadně nerozpouštějí přímo v baňce (nesmí se zahřívát!), nýbrž vždy předem v kádince. Přesnou navážku tuhé látky spláchneme do kádinky, přidáme rozpouštědlo (zpravidla destilovanou vodu) v množství zhruba 2/3 konečného objemu, mícháme tyčinkou a případně zahříváme. Dokonale rozpuštěnou látku převedeme **kvantitativně** pomocí nálevky do čisté a opláchnuté odměrné baňky, přičemž roztok přeléváme po tyčince, která se dotýká vnitřní stěny nálevky. Kádinku vypláchneme pomocí stříčky třikrát (celá vnitřní stěna kádinky musí být opláchnuta), do odměrné baňky opláchneme i tyčinku a nálevku zevnitř a její stonek po povytažení z hrdla baňky i zevnějšku. Koncentrovanější roztoky je nutno během této operace několikrát promístit krouživými pohyby baňky. Má-li obsah baňky vyšší teplotu než laboratorní, baňku ochladíme pod tekoucí vodou na okolní teplotu (baňku přitom držíme prsty za hrdlo *nad ryskou*). Teprve potom můžeme baňku doplnit stříčkou několik milimetrů pod značku. Pro přesné doplnění po značku postavíme baňku na stůl a destilovanou vodu přidáváme po kapkách z menší pipety, až se spodní okraj menisku právě kryje s ryskou. Nakonec baňku zazátkujeme a roztok dokonale promícháme několikanásobným obrácením baňky. Někdy zůstane část kapaliny u zátky a proto již hladina kapaliny v baňce nedosahuje rysky – v tomto případě ale nikdy hladinu již po rysku dodatečně nedoplňujeme! Před každým odběrem roztoku (obzvláště po delším stání, kdy v hrdle kondenzuje voda a roztok proto mění koncentraci) je nutné provést promíchání.

Pipety

používáme k přesnému odměřování alikvotních (t.j. úměrných) podílů roztoku vzorku nebo odměrných činidel. Jsou to skleněné trubice, většinou s válcovitě rozšířenou střední částí, opatřené buď jedinou ryskou (tzv. nedělené pipety), nebo více ryskami pro odměření jednotlivých dílčích objemů (tzv. dělené pipety). Pipety jsou kalibrovány na vylití.

Pipety musí být před použitím řádně vyčištěny, odmaštěny a vysušeny. Před pipetováním roztoku pipetu nejprve vypláchneme daným roztokem nejlépe tím způsobem, že jej nasajeme přibližně do poloviny jejího objemu, horní konec rychle uzavřeme ukazováčkem, pipetu dáme do vodorovné polohy a otáčením kolem její osy opláchneme celý vnitřní povrch až kousek za značku. Nakonec roztok vypustíme do odpadu. Vypláchnutí pipety je nutné obzvláště pokud není suchá, jinak si pipetovaný roztok zředíme! Pipetu držíme mezi palcem a prostředníkem v místech nad ryskou. Zdravotně nezávadné roztoky můžeme nasávat ústy, jinak použijeme násadku na pipety (pístové nasávací zařízení). Při nasávání dbáme na to, aby špička pipety byla dostatečně

hluboko ponořena v roztoku, chceme-li zabránit nežádoucímu prudkému vniknutí roztoku do úst. Odměřovaný roztok zvolna nasajeme asi 2-3 cm nad rysku a pipetu rychle uzavřeme **ukazováčkem (ne palcem!)**. Ukazováčkem nejcitlivěji regulujeme pomalé odpouštění roztoku k rysce. Nedaří-li se nám pipetu dobře utěsnit, je nutno špičku ukazováčku nepatrně navlhčit (naopak příliš vlhká pokožka brání jemné regulaci). Špičku pipety vyjmeme z roztoku a opřeme ji o vnitřní stěnu hrdla odměrné baňky (nebo jiné nádoby, ze které pipetujeme). Při odměrování musí být pipeta **vždy ve svislé poloze a značka ve výši oka**. Jemným uvolněním prstu odpouštíme přebytečný roztok, až se dolní okraj menisku přesně kryje s ryskou. Vyjmeme pipetu z hrdla baňky, dáme ji do vodorovné polohy (tím zrušíme hydrostatický tlak odměřované kapaliny, která se posune ze špičky pipety a nemůže z ní ukápnout) a zvenku osušíme kouskem filtračního papíru. Roztok z pipety vypouštíme tak, že se špička svisle postavené pipety dotýká vnitřní stěny nádoby a roztok necháme volně odtékat po stěně nádoby. Potom je nutno **vyčkat ještě 15 sekund** (jak předepisuje norma). Po tuto dobu se ztenčuje vrstva roztoku na stěnách pipety (pozorujeme zvyšování menisku ve špičce pipety) až na trvale ulpívající film. Špičku pipety **otřeme o stěnu nádoby** (nebo se dotkneme hladiny odpipetované kapaliny), až se meniskus ve špičce pipety dále nesnižuje. Tento stav - pevně ulpívající film a zbytek roztoku ve špičce pipety - musí být zachován, abychom přesně odpipetovali jmenovitý objem. **Vyfukování roztoku z pipety je hrubou chybou!** Pipety s poškozenou špičkou jsou znehodnocené a nelze je pro přesnou práci používat. Po skončení práce se pipeta několikrát vypláchne destilovanou vodou výše popsaným způsobem.

Dělené pipety

mají kalibrační stupnici s počátkem buď v horní nebo dolní poloze. Pipety s počátkem (nulou) v horní poloze jsou v současné době vyráběny téměř výhradně. V prvním případě odměříme požadovaný objem tak, že meniskus nastavíme na počátek stupnice a roztok odpouštíme, až je meniskus několik milimetrů nad zvolenou značkou, vyčkáme podle normy 7 sekund a teprve potom necháme meniskus klesnout na zvolenou rysku. V druhém případě nastavíme meniskus na zvolenou rysku a dále postupujeme jako u nedělené pipety (obsah pipety vypustíme). Čekací doba je ovšem i zde 7 sekund. Pro odměření objemu celé pipety (např. 5 ml u dělené pipety na 5 ml) je však vhodnější dát přednost pipetě nedělené.

Byrety

jsou skleněné trubice o stejnoměrném průměru, opatřené stupnicí a v dolní části výpustním kohoutem buď zábrusovým, teflonovým nebo kuličkovým ventilem. Byreta s kuličkovým ventilem je určena pro práci s alkalickými roztoky, které by mohly způsobit „zapečení“ skleněného zábrusového kohoutu (trvalé slepení zabroušených ploch skleněného kohoutu vodním sklem, které vznikne působením alkálií na porušený povrch skla). Kuličkový ventil se otvírá stiskem hadičky v místě kuličky, čímž se vytvoří mezi kuličkou a pryžovou hadičkou kanálky, kterými může roztok z byrety vytékat. Byrety s teflonovým ventilem je možné používat jak pro kyselé, tak alkalické roztoky. Byrety jsou kalibrovány na vylití. Nejčastěji používáme byrety na 50 ml s dělením na 0,1 ml. Při odečítání objemu se snažíme odhadovat druhé desetinné místo (setiny mililitru) z polohy menisku mezi dvěma sousedními ryskami. Na byretě odečtený objem uvádíme **zásadně na dvě desetinná místa**. U byret na 10 ml odečítáme objem na 0,01 ml. Byrety se uchovávají naplněné odmašťovacími roztoky saponátu. Před použitím se tento roztok vyleje do výlevky, byreta se dvakrát propláchne destilovanou vodou (naplní se asi do poloviny vodou a podobně jako pipeta se ve vodorovné poloze otáčivým pohybem opláchne celá vnitřní stěna, část vody se propustí přes kohout, aby se i ten propláchl, a zbytek se vylije). Stejným způsobem se byreta vypláchne i odměrným roztokem. Takto připravenou byretu upevníme do stojanu v takové výšce, aby špička byrety zasahovala asi 1 cm do hrdla titrační baňky. Byretu plníme odměrným roztokem pomocí malé nálevky, kterou též napřed propláchneme stejným roztokem. Odměrný roztok odebíráme ze zásobních lahví do vyhrazené kádinky a z této plníme byretu. Přitom dbáme na to, aby v byretě (obzvláště mezi kohoutem a špičkou) nezůstaly uzavřeny vzduchové bubliny. Byretu plníme několik milimetrů nad počátek stupnice a **ihned odstraníme nálevku!** Meniskus nastavíme na počátek stupnice až těsně před vlastní titrací, přičemž odpustíme do podstavné kádinky přebytečné množství odměrného roztoku (**tento se dále již nepoužije ani nevrací do zásobní lahve!**). Nikdy nezapomeneme při tom otřít kapku na špičce byrety o vnitřní stěnu nádoby (v tomto případě podstavné kádinky).

Vlastní titraci provádíme tak, že titrační baňku s titrovaným roztokem, indikátorem a příp. dalšími látkami (viz příslušný pracovní návod) držíme pravou (šikvnější) rukou za hrdlo a rovnoměrným krouživým pohybem mícháme obsah baňky, zatímco druhou rukou ovládáme kohout byrety. Roztok činidla z byrety přidáváme zpočátku rychleji (obzvláště známe-li přibližnou polohu ekvivalenčního bodu), roztok však nesmí vystříkavat z baňky. Při tom stále mícháme krouživým pohybem baňky. V místě přítoku odměrného roztoku se titrovaný roztok barví na konečné zbarvení (lokální přetitrování), mícháním se však toto zbarvení ztrácí. Blízkost ekvivalenčního bodu se prozradí tím, že toto odbarvování (přesněji změna zbarvení indikátoru za ekvivalenci na původní zbarvení před ekvivalencí) se děje stále méně ochotně. V závěru titrace přidáváme činidlo po kapkách

(za stálého míchání). V okamžiku, kdy předpokládáme, že jsme se poslední přidanou kapkou již co nejtěsněji přiblížili bodu ekvivalence, dotkneme se vnitřní stěnou hrdla titrační baňky špičkou byrety a stěny baňky opláchneme vodou ze stříčky. Přidáme další kapku odměrného roztoku a takto postupujeme do dosažení předepsaného zbarvení indikátoru. Nakonec vyčkáme po čekací dobu (u byret činí **30 sekund**) a odečteme spotřebu. O tom, že jsme skutečně dosáhli předepsaného zbarvení indikátoru (viz pracovní návod) se přesvědčíme přidáním další kapky odměrného činidla. Každou titraci opakujeme nejméně třikrát tak, aby se spotřeby odměrného roztoku u těchto tří titrací nelišily více jak o 0,1 ml. Z jednotlivých spotřeb vypočítáme průměrnou hodnotu, kterou použijeme pro další výpočty. Časově náročnou první titraci (neznáme-li ani přibližnou spotřebu) můžeme nahradit orientační titrací s rychlým dávkováním odměrného roztoku do konečného zbarvení, která nám určí přibližnou polohu ekvivalenčního bodu. V dalších titracích můžeme přidat rychle až 90% objemu, zjištěného orientační titrací, čímž se titrace podstatně zrychlí.

Baňka se správně ztitrovaným roztokem se může použít jako barevný vzor pro další titrace. Barevné změny jsou lépe pozorovatelné na bílém pozadí, proto jsou stojany pro byrety opatřeny základní deskou s bílým povrchem. Po skončení práce se roztok z byrety vylije, byreta se vypláchne vodou a naplní roztokem saponátu **až nad stupnici. Nespotřebovaný odměrný roztok nikdy nevracíme zpět do zásobní láhve!**

Způsob odečítání objemu

Kapaliny, smáčeující povrch skla (např. vodné roztoky), vytvářejí meniskus, jehož spodní okraj se při odměřování objemů musí krýt s kalibrační ryskou odměrného nádoby (u neprůhledných roztoků je nutno použít horní okraj menisku, pipety a odměrné baňky je však nutno na tento způsob čtení překalibrovat). Při pozorování menisku je nutno snížit chybu, způsobenou paralaxou, na minimum (paralaxa obecně vzniká při odečítání výchylky analogového měřicího přístroje, není-li rovina pohybu ukazatele přístroje shodná s rovinou stupnice a odečítáme-li výchylku ukazatele pod různým úhlem). Spojnice oka a rysky na odměrném nádobí musí svírat s podélnou osou pipety, byrety nebo hrdla odměrné baňky vždy úhel 90°. Podélná osa proto musí být při odečítání ve svislé poloze a směr pozorování vodorovný. Při správném odečítání se celoobvodová ryska musí jevit jako úsečka. Spodní okraj menisku vidíme zřetelněji, podržíme-li za ním list bílého papíru šikmo asi pod úhlem 45°. Některé byrety nebo dělené pipety jsou při výrobě opatřeny Schellbachovým pruhem (natavený pruh bílého mléčného skla s úzkým, většinou modrým proužkem). V místě menisku se modrý proužek jeví vlivem lomu světla jako shora i zdola ostře zahrocený. V doteku obou hrotů se odečítá objem na stupnici. Schellbachův pruh ale neodstraňuje vliv paralaxy při odečítání, pouze dovoluje přesnější určení polohy menisku!

Úloha č. 3 - kalibrace pipety, byrety

Ve cvičení nejprve sledujte výklad a praktické ukázky správné techniky práce s odměrným nádobím (odečítání objemu, pipetování, doplnění odměrné baňky, odměřování objemu byretou, kvantitativní převádění, titrace). Vaším úkolem bude kalibrace zvolené skleněné pipety, spočívající ve zvážení odpipetovaného množství destilované vody o známé teplotě (a hustotě) a přepočtení hmotnosti na objem. Vodu budete pipetovat do suché očíslované nádoby, předem zvážené na analytických vahách. Po napipetování vody zvažte nádobku na stejných analytických vahách a vypočítejte objem vody. Abychom vyloučili vliv náhodné chyby při pipetování (či vážení), proved'te vážení pipetovaného objemu opakovaně a vypočítejte průměrný pipetovaný objem a absolutní odchylku od deklarovaného objemu. Ovládáte-li základní statistické nástroje k vyhodnocení souboru dat a získáte-li dostatečný počet dat, můžete aplikovat vyloučení odlehlých výsledků, výpočet odhadu směrodatné odchylky výběru dat a přepočtení na relativní směrodatnou odchylku.

Do protokolu zpracujte vaše data ve formě přehledné tabulky s uvedením všech získaných experimentálních dat (hmotností, teploty vody atd.) a srovnajte vámi kalibrovaný objem pipety s deklarovaným obsahem a případně jeho udanou přesností a výsledek komentujte.

Tabulka hustoty vody ($\text{v g}\cdot\text{cm}^{-3}$) v závislosti na teplotě:

t	ρ_t	t	ρ_t	t	ρ_t
17,5	0,998 685	20,0	0,998 203	22,5	0,997 654
18,0	595	20,5	098	23,0	537
15,5	500	21,0	0,997 991	23,5	417
19,0	403	21,5	881	24,0	295
19,5	304	22,0	769	24,5	170

Dovolené odchylky objemu komerčních odměrných nádob - příklady

<i>Objem / ml</i>	ČSN 70 4106, třída A	ČSN 70 4106, třída B
Odměrné baňky, kalibrace na dolítí "IN" pro teplotu 20°C		
25	0,015	0,030
100	0,05	0,10
500	0,14	0,28
Byrety, kalibrace na vylítí "EX" pro teplotu 20°C, čekací doba 30s		
10, dělení 0,05	0,03	0,05
25, dělení 0,1	0,05	0,10
50, dělení 0,1	0,08	0,10
Dělené pipety, kalibrace na vylítí "EX" pro teplotu 20°C, čekací doba 7s		
2, dělení 0,02	0,01	0,02
5, dělení 0,05	0,02	0,04
10, dělení 0,10	0,03	0,06
Nedělené pipety, kalibrace na vylítí "EX" pro teplotu 20°C, čekací doba 15s		
5	0,010	0,020
10	0,015	0,030
25	0,025	0,050

Návrh tabulky pro vypracování protokolu

č. měření	nádobka	s vodou	voda	teplota	hustota	voda	deklarováno
	g	g	g	°C	g.cm ⁻³	ml	ml
							-
							-
							-
Průměr	-	-	-	-	-		
Sm. odch.	-	-	-	-	-		
Sm. odch. %	-	-	-	-	-		

Vázková analýza

(Gravimetrie)

Princip:

Zkoumaná látka (analyt) se vyloučí ve formě málo rozpustné sloučeniny (vylučovací forma) a tato se převede žiháním nebo sušením na sloučeninu přesně definovaného složení, jejíž hmotnost se určí vážením (forma k vážení). Ze stechiometrického poměru hledané a vážené formy se vypočte obsah stanovované látky. Gravimetrické metody jsou zdoluhavé a náročné na praktickou zručnost. Jsou to však metody absolutní a používají se proto pro kontrolu a standardizaci ostatních analytických metod.

Srážení

Účelem srážení je oddělit stanovovanou látku (analyt) z roztoku více složek **kvantitativně**, v čisté a dobře filtrovatelné formě. Při srážení se musí vytvořit nejprve zárodečná centra tuhé fáze (nukleace). Z nich se v průběhu dalšího srážení vytváří krystalická nebo amorfni sraženina, v závislosti na chemických vlastnostech dané látky a podmínkách srážení. Pro gravimetrické stanovení jsou vhodnější sraženiny krystalické, protože jsou čistší, lépe se filtrují a promývají. Amorfni sraženiny mají větší povrch částic, vykazují proto větší adsorpci nečistot a navíc mají tendenci vytvářet koloidní roztoky. Znečištění sraženiny způsobuje i okluze (mechanické stržení nečistot do rostoucích částic sraženiny) a inkluze (uzavření matečného roztoku do rostoucích částic sraženiny) při příliš rychlém srážení. Někdy je nutno znečištěnou sraženinu čistit přesrážením (sraženinu rozpustíme a znovu vysrážíme tentokrát z podstatně čistějšího roztoku). Dobře filtrovatelné sraženiny dosáhneme zpravidla při srážení za vyšší teploty a tím, že srážedlo přidáváme v okamžiku tvorby zárodečných center **velmi pomalu a za neustálého míchání**.

Roztok stanovované látky upravujeme podle návodu (ředíme, upravíme iontovou sílu či pH, zahřejeme ap.) zpravidla v kádince, jejíž velikost volíme tak, aby na konci všech operací byla naplněna max. do 2/3 objemu. Zahřívání provádíme plynovým kahanem na azbestové síťce, přitom je **kádinka přikryta hodinovým sklíčkem** a ve výlevce kádinky je šikmo zasunuta **skleněná tyčinka**, která brání vzniku utajeného varu. Po dosažení požadované teploty odstavíme kahan, sejmeme hodinové sklíčko (prsty si chráníme před popálením dvěma kousky podélně rozříznuté pryžové hadice) a **opláchneme ho do kádinky**. **Skleněnou tyčinku ponecháme v kádince až do ukončení celé operace** (do vyprázdnění a vypláchnutí kádinky). Roztok srážedla (musí být čirý, filtrovaný) přidáváme obvykle z pipety zpočátku **po kapkách za účinného míchání** skleněnou tyčinkou. Přitom se tyčinka nesmí otírat o stěny kádinky (**žádné "zvonění"**), protože v místě otěru vznikají přednostně zárodečná centra, na kterých vzniká sraženina, pevně ulpívající na stěnách kádinky. Srážíme do malého přebytku srážedla. O úplnosti srážení se přesvědčíme, když do vyčěřeného roztoku nad sraženinou přidáme několik kapek srážecího roztoku: roztok se nesmí ani slabě zakalít. Při správném postupu se sraženina poměrně rychle "sbalí", sedne ke dnu a zanechá nad sebou zcela čirý roztok. Některé typy sraženin je nutno nechat "zrát" (stáním překrystalizují na větší, lépe filtrovatelné krystalky), jiné se filtrují ihned za horka.

Filtry, filtrační kelímky, filtrace

Oddělení sraženiny od matečného roztoku provádíme filtrací papírovým filtrem, skleněným nebo porcelánovým kelímkem.

Papírový filtr

Kvantitativní filtrační papíry se vyrábějí v kruhovém tvaru různé velikosti a různé porózy z papíru s nízkým obsahem popela po spálení. Pro filtraci amorfniích vločkovitých sraženin [např. $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$] se používají řídké filtry, označené černou páskou nebo červeným tiskem na krabičce. Pro nejjemnější sraženiny (např. BaSO_4) se používá hustý filtr, značený modrou páskou nebo dodávaný v modré krabičce. Středně husté filtry jsou ve žluté krabičce (bílá páska). Potřebný druh filtru je uveden u jednotlivých postupů gravimetrického stanovení. Kotouček filtračního papíru se nejprve přeloží na půlku, odtrhne se jeden rúžek a znovu se přeloží na čtvrtku. Takto složený filtr se rozevře v kužel tak, že odtržený rúžek se nachází vně kužele. Skleněnou filtrační nálevku držíme v levé ruce ve svislé poloze, přičemž ukazovákem uzavřeme konec stonku, naplníme ji asi do poloviny kužele destilovanou vodou a opatrně vsuneme rozevřený papírový kužel po stěně nálevky do její špičky. Papírový kužel přitom držíme vždy za trojitou vrstvu. Dbáme na to, aby pod filtrem nezůstaly vzduchové bubliny. Horní okraj filtru přitlačíme po celém obvodu k nálevce, aby dobře přilnul a byl vzduchotěsný. Po

uvolnění konce stonku voda z filtru odteče. U dobře vloženého filtru však zůstane pod filtrem a ve stonku **souvislý sloupec kapaliny**, který umožňuje svým hydrostatickým tlakem rychlejší filtraci. Odtržený rožek filtru zamezí vzniku vzduchového kanálku na rozhraní trojitě a jednoduché vrstvy papíru, který by způsobil odtečení sloupce kapaliny ze stonku. Papírový filtr musí být aspoň 5 mm pod okrajem nálevky. Připravený filtr upevníme pomocí kruhu s dřevěnou vložkou na stojan a pod filtr umístíme větší čistou kádinku pro zachycení matečního roztoku. Stonek nálevky se musí dotýkat špičkou vnitřní stěny kádinky v její horní třetině.

Filtrační kelímky

Skleněné a porcelánové filtrační kelímky jsou kelímky s pórovitým dnem různé hustoty. Nejčastěji používané skleněné kelímky jsou označeny S3 (velikost pórů 30 μm) a S4 (8 μm). Používají se při gravimetrických stanoveních, při kterých se sraženiny před vážením pouze suší při teplotách 100 - 130°C. Porcelánové filtrační kelímky lze po vysušení i žíhat v ochranné mističce. Filtrace kelímky se provádí za sníženého tlaku (odsávání) a je proto rychlejší než filtrace papírovým filtrem. Kelímek se upevní pomocí pryžového těsnění do válcovité nálevky (tulipánu), která je spojena s odsávací lahví pomocí pryžové zátky. Odsávací láhev se připojí pomocí pryžové hadice k vodní vývěvě.

Filtrace

Filtraci *filtračním papírem* provádíme následovně: Sejmeme z kádinky hodinové sklíčko, opláchneme ho do kádinky destilovanou vodou ze stříčky, tyčinku (která byla dosud stále v kádince) držíme šikmo nad filtrem a její konec přiblížíme k trojitě vrstvě papírového filtru. **Mateční louh** z kádinky opatrně sléváme po tyčince na filtr. Dbáme na to, aby se **sraženina nezvířila**, roztok nevystříkl z filtru a abychom tyčinkou neprotrhli filtrační papír. Filtr nenaplňujeme **nikdy výše než 5 mm** pod horní okraj papíru. Čirý mateční louh se filtruje velmi rychle.

Když jsme takto slili mateční louh, **promyjeme sraženinu v kádince dekantací**, t.j. na sraženinu v kádince nalijeme předepsané množství promývacího roztoku (viz příslušný pracovní návod), sraženinu necháme usadit a opět filtrujeme pouze roztok nad sraženinou. Dekantace se provádí obvykle třikrát. Při poslední dekantaci se zvířená sraženina s promývacím roztokem převede po tyčince na filtr (po naplnění filtru sraženinou probíhá filtrace podstatně pomaleji). Tyčinka a stěny kádinky se opláchnou promývacím roztokem a znovu se roztok se zbytky sraženiny převede na filtr.

Na tyčince a na stěnách kádinky ulpělé zbytky sraženiny rozpustíme přidávkem minimálního množství vhodného činidla (podle pracovního návodu), přičemž pomocí tyčinky smočíme celý vnitřní povrch kádinky a všechny ulpělé zbytky sraženiny kvantitativně rozpustíme. Vzniklý roztok zředíme, provedeme opět srážení a zbytek sraženiny zfiltrujeme přes filtr s hlavním podílem sraženiny. Je-li sraženina v běžných činidlech nerozpustná (např. BaSO_4), kádinku i tyčinku vytřeme kousky filtračního papíru, které spálíme spolu s filtrem s hlavním podílem sraženiny. Sraženinu na filtru nakonec ještě zbavíme posledních zbytků matečního louhu promýváním promývacím roztokem (vyžaduje-li to návod).

Sušení, spalování, žíhání

Promyté, vlhké sraženiny je pro účely vázkové analýzy nutné převést na látky o konstantním a přesně definovaném složení, t.j. na vážitelnou formu. Děje se tak žíháním nebo sušením sraženin. *Papírový filtr* se sraženinou se spaluje a sraženina se následně žíhá v glazovaných porcelánových kelímcích. Kelímek se před použitím musí vyčistit a **vyžít do konstantní hmotnosti**. Taktéž skleněný filtrační kelímek musí být vyčištěný a vysušený do konstantní hmotnosti. Zásadně musí být dodrženo pravidlo, že prázdné kelímky musí být žíhány resp. sušeny **za stejných podmínek**, za jakých budou žíhány resp. sušeny sraženiny.

Papírový filtr povytáhneme z nálevky za volný, min. 5 mm široký okraj na straně trojitě vrstvy (nejlépe nehtem palce), necháme odtéct roztok ze stonku a odkapat poslední kapky z filtru. Potom opatrně složíme filtr na čtvrtku (jednoduchou vrstvou papíru směrem k sobě), přehneme oba rožky a nakonec ještě otevřenou stranu: vznikne pětiúhelník. Tento vložíme do zváženého porcelánového kelímku špičkou napřed a mírně jej přimáčkneme ke dnu kelímku. Kelímek s filtrem usadíme na triangl (trojúhelník z keramických trubiček, spojených drátem), položený na železném kruhu, který je upevněn na stojanu s trojnožkou v takové výši nad plamenem plynového kahanu, aby se filtr zvolna vysoušel (asi 10 cm nad špičkou plynového plamene). Během sušení nesmí dojít k varu (prskání, praskání a vystřikovávání) zbytku roztoku ve filtru. Sušení lze též provést v sušárně nebo stáním přes noc v kelímku, zakrytém kouskem filtračního papíru.

Po sušení následuje fáze spalování papíru. Kelímek uložíme na trianglu **šikmo a zahříváme mírným plamenem** dno kelímku. Unikající dýmy a páry se **nesmějí vznítit**, při hoření se do plamene strhávají částice sraženiny a vznikají ztráty. Při spalování proto máme v ruce připraveno hodinové sklíčko, kterým kelímek v

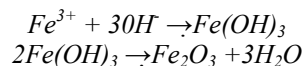
okamžiku vzplanutí ihned přiklopíme do zahašení plamene. Spalování provádíme zvolna za nízké teploty a za dokonalého přístupu vzduchu (nakloněná poloha kelímku), jinak vzniká obtížně spalitelný grafitový uhlík. Během spalování se kelímek občas pootočí pomocí kelímkových kleští, jejichž **špičky** se v plameni krátce **předehřejí** (rozpálený kelímek by při doteku studenými kleštěmi popraskal). Kleště odkládáme na pracovní stůl **vždy špičkami nahoru**, aby se zabránilo jejich znečištění. Přestanou-li unikat dýmy, uložíme kelímek na trianglu do svislé polohy a začneme kelímek ohřívat na maximálně dosažitelnou teplotu. Přívod vzduchu do plynového kahanu zvětšíme tak, aby se plamen při průvanu ještě nezhášel. Dno kelímku by mělo být asi 2 cm nad modrým studeným kuzelem plamene. Od tohoto okamžiku počítáme dobu žihání, požadovanou návodem. Při žihání dbáme na to, aby se případný černý nálet uhlíku na vnitřních stěnách kelímku beze zbytku spálil. Pootáčíme kelímek kleštěmi (nahřát špičky!), aby se stěny kelímku s vyloučeným uhlíkem ohřívaly v mezerách trianglu.

Po uplynutí předepsané doby žihání odstavíme plamen, vyčkáme, až ustane červený žár kelímku a **nahřátými kleštěmi** vložíme kelímek do exsikátoru. Exsikátor nesmíme uzavřít víkem zcela, ponecháme úzkou mezeru, kterou se může vyrovnat přetlak ohřátého vzduchu s vnějším tlakem. U exsikátorů s kohoutem stačí otevřít kohout. Po cca 1 min. můžeme exsikátor uzavřít úplně. Vychlazení kelímku na teplotu místnosti trvá asi 30min. K vážení se kelímky přenášejí v uzavřeném exsikátoru, který se smí otevřít jen na dobu nezbytně nutnou k vyjmutí kelímku (náplň exsikátoru, sloužící k vysušení prostoru exsikátoru, při jeho dlouhodobém otevření zvlhne a ztrácí účinnost). Při přenášení se exsikátor uchopí oběma rukama za přírubu a palce přidržují víko. Víko se nesmí pokládat na stůl zabroušenou plochou, která je namazána těsnícím tukem.

Úloha č. 4 - Stanovení železa jako Fe_2O_3

Princip:

Barevný přírodní pigment na bázi oxidů železa je směsí různě hydratovaných oxidů, hydroxidů a případně uhličitánů železitých. Pro stanovení obsahu železa v něm gravimetricky je třeba nejprve vzorek rozpustit v kyselině. Z kyselého roztoku Fe^{3+} se amoniakem sráží $Fe(OH)_3$ který se vyžihá na vážitelnou formu Fe_2O_3 . Vaším úkolem je stanovit, kolik procent železa je obsaženo v železitém pigmentu.



$M(Fe) = 55,847 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(Fe_2O_3) = 159,692 \text{ g.mol}^{-1}$

Pracovní postup:

Před vlastní analýzou připravíme porcelánový kelímek. Vybereme si čistý a neporušený kelímek, který je na neglazovaném dně popsán grafitovou tužkou a jeho označení si zapíšeme. Kelímek umístíme do trianglu a nejprve mírným plamenem vyhřejeme, aby neprasknul. Po dostatečném zahřátí postavíme kahan pod kelímek na plný výkon a žiháme po dobu 1 hodiny. Během této doby provádíme srážení a filtraci. Po žihání odstavíme kahan, kelímek necháme několik minut chladnout a poté jej přeneseme nahřátými kleštěmi do exsikátoru (návod popsán výše).

Na analytických vahách odvážíme přesně asi 0,1 g vzorku železitého pigmentu a převedeme do kádinky objemu 250 ml. Odvážení vzorku provedeme diferenčně, abychom vodou nutnou ke spláchnutí vzorku neředili použitou kyselinu (tj. zvážíme váženku na předvážkách, přivážíme asi 0,1g vzorku a zvážíme přesně na analytických vahách. Poté vzorek vysypeme do kádinky - bez vyplachování - a váženku i s případně ulpívajícím zbytkem vzorku opět zvážíme na analytických vahách. Rozdíl hmotností dává hmotnost vzorku v kádince).

Vzorek v kádince rozpustíme v koncentrované HCl v digestoři (množství určí vedoucí). Po rozpuštění spláchneme stěny kádinky stříčkou, zředíme obsah na cca 150 ml destilovanou vodou, přidáme 10 ml 10% NH_4NO_3 a zahříváme téměř k varu. Případnou hydrolyzu soli Fe^{3+} (projevuje se oranžovým až červenohnědým zbarvením roztoku, přecházejícím na červenohnědou sraženinu) potlačíme přidávkem 2M HCl. Před vlastním srážením musí být roztok žlutý a čirý.

Při prvních názvacích varu přerušíme zahřívání a srážíme 2M NH_3 . Zpočátku můžeme přidávat větší dávky srážedla až do okamžiku, kdy se roztok začne barvit do oranžova. Dále už přidáváme srážecí roztok jen **po kapkách za intenzivního míchání**, dokud se obsah kádinky zřetelně nezakalí. Tato fáze srážení rozhoduje o

kvalitě sraženiny. Další přídavky 2M NH_3 můžeme zrychlit. Srážení ukončíme, je-li amoniak z roztoku zřetelně cítit. Při správném postupu se sraženina $\text{Fe}(\text{OH})_3$ rychle sbalí, t.j. usadí se ke dnu ve formě jemných vloček a zanechá nad sebou bezbarvý čirý roztok.

Ještě za horka se čirý roztok filtruje přes řídký filtrační papír (červená krabička), sraženina se 3x dekantuje a po převedení na filtr se promývá horkým 1% NH_4NO_3 . Na stěnách kádinky a tyčinky pevně ulpívající sraženina se kouskem kvantitativního filtračního papíru důkladně setře a tento kousek papíru se přidá k hlavnímu podílu sraženiny na filtru po odkapání posledních kapek promývacího roztoku. Poté filtr se sraženinou složíme, vložíme do vyžehnaného a zváženého kelímku, necháme schnout na vyhrazeném místě do příštího cvičení, kdy jej spálíme a vyžeháme do konstantní hmotnosti (1 hod.). Vážíme červenohnědý až černý Fe_2O_3 .

Odměrná analýza

(titrace, volumetrie)

Princip

Podstatou odměrné analýzy je chemická reakce (acidobazická, redoxní, srážecí nebo komplexotvorná), která proběhne mezi stanovovanou látkou a činidlem **kvantitativně, dostatečně rychle a jednoznačně podle známé stechiometrie**. Činidlo přidáváme ve formě roztoku o **známé látkové koncentraci** postupně po dávkách až do dosažení **ekvivalenčního bodu**, t.j. do okamžiku, kdy k hledanému látkovému množství stanovované látky přidáme přesně ekvivalentní množství činidla. Bod ekvivalence musí být přitom zřetelně zjistitelný, např. barevnou změnou indikátoru (vizuální indikace) nebo dosažením určité hodnoty fyzikálně chemické veličiny indukujícího systému (např. absorpance, potenciálu ap.). Z naměřeného objemu roztoku činidla v bodu ekvivalence a jeho koncentrace vypočítáme látkové množství činidla, ze kterého s pomocí známých stechiometrických koeficientů vypočítáme hledané látkové množství stanovované složky.

Roztoky odměrných činidel přesné koncentrace nelze ve většině případů připravit navažováním nebo zředováním z obchodních preparátů, protože tyto výchozí látky nejsou obvykle dostatečně čisté nebo stálé. Proto se z nich připravují roztoky **přibližné** koncentrace, jejichž **přesnou** koncentraci stanovíme titrací na vhodný **primární standard** (tuhé látky stálého a přesně definovaného složení, čistota min. 99,9%, např. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , PbCl_2 aj.). Stanovení přesné koncentrace odměrného roztoku nazýváme **standardizací**. Přitom lze postupovat dvěma způsoby:

- připravíme větší objem roztoku primárního standardu o určité, přesně známé koncentraci, z kterého odebíráme pro titraci vhodné alikvotní podíly
- pro každou titraci zvlášť navažujeme odpovídající množství primárního standardu (pracnější ale přesnější a spolehlivější postup).

Standardizaci provádíme pokud možno za stejných podmínek, za jakých budeme provádět vlastní stanovení (volíme tedy i stejný indikátor), minimalizuje se tím **titrační chyba** (postřehnutí změny zbarvení indikátoru vyžaduje jisté množství odměrného činidla, přidaného navíc ke směsi ztitrované přesně do ekvivalenčního bodu).

Při vlastním stanovení jsme někdy nuceni postupovat tak, že stanovovanou látku přidáváme k nadbytku titračního činidla (např. při pomalé nebo neúplné reakci, při titraci těkavé látky apod.) a přebytek činidla zpětně titrujeme jiným vhodným činidlem. Takovéto titrace se nazývají **zpětné titrace**.

Úloha č. 5 - Jodometrická titrace - stanovení vitamínu C v ovoci, vitamínovém preparátu

Princip:

Jodometrické titrace patří mezi titrace oxidimetrické, kdy využíváme redoxních reakcí mezi elementárním jodem (resp. trijodidovým iontem I_3^-) jako oxidovadlem a redukující látkou (analytem). Elementární jod je ve vodě velmi málo rozpustný, využíváme jeho lepší rozpustnosti v přebytku jodidu, kdy vzniká trijodidový anion I_3^- . Jodem můžeme oxidovat například ionty cínaté, arsenitany, sulfidy, siřičitany, thiosíranu a další. Z organických látek lze stanovit například kyselinu askorbovou (vitamín C) nebo formaldehyd. Mezi jodometrická stanovení patří i stanovení oxidovadel (peroxid vodíku, dichroman, bromičnan, chlornan, aj.), založené na oxidaci jodidu na jod a jeho následné titraci roztokem thiosíranu sodného. Většina stanovení probíhá v kyselém prostředí (v alkalickém prostředí elementární jod disproportionuje).

Pro indikaci bodu ekvivalence lze využít vlastního zbarvení trijodidového iontu, který je ve zředěných roztocích žlutě zbarven. Mnohem citlivější je však použití škrobu, který s jodem poskytuje intenzivně modře zbarvený komplex. V případě titrací thiosíranem (stanovení oxidovadel) se nejprve titruje roztokem thiosíranu do slabě žlutého zbarvení. Teprve poté se přidá roztok škrobu a dotitruje se do vymizení modrého zbarvení.

Vzhledem k těkavosti jodu nejsou jeho roztoky příliš stálé a je třeba je standardizovat. K tomu lze použít například oxid arsenitý po rozpuštění ve slabě alkalickém roztoku (NaHCO_3). Často se také roztok jodu standardizuje na roztok thiosíranu, standardizovaný na vhodné oxidovadlo (dichroman draselný, bromičnan draselný aj.). Lze také využít reakce jodičnanu s jodidem v kyselém prostředí. Jodičnan draselný je standardní látkou a po přesném navážení lze jeho reakcí s nadbytkem jodidu v kyselém prostředí připravit ekvivalentní množství jodu.

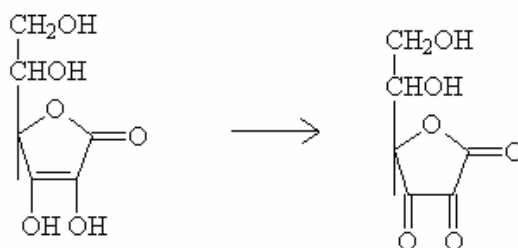
Příprava odměrného roztoku jodičnanu $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$

$$M[\text{KIO}_3] = 214,00 \text{ g.mol}^{-1}$$

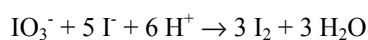
Na analytických vahách odvážíme přesně asi 0,50 – 0,55 g jodičnanu draselného, spláchneme kvantitativně do kádinky a rozpustíme ve vodě. Po kvantitativním převedení do odměrné baňky objemu 100 ml doplníme vodou po rysku a promícháme. Z připraveného roztoku pipetujeme 10 ml do odměrné baňky na 250 ml, doplníme vodou po rysku a promícháme. Z navážky, objemu roztoku a ředění vypočteme přesnou koncentraci odměrného roztoku, kterou použijeme při výpočtu obsahu vitamínu C ve vzorcích.

Stanovení vitamínu C ve vitamínovém preparátu

Kyselina askorbová (vitamín C) se oxiduje v kyselém prostředí jodem na kyselinu dehydroaskorbovou:



Titrovat lze roztokem jodu na indikátor škrobový maz. Abychom se vyhnuli nutnosti standardizace odměrného roztoku jodu, využijeme k jeho přípravě standardní látku - jodičnan draselný. Jeho reakcí s jodidem v kyselém prostředí vznikne jod, který reaguje s kyselinou askorbovou. Poněkud netradičně budeme titrovat přímo roztokem jodičnanu a jodid v kyselém prostředí ve vzorku nám zajistí vznik jodu přímo v titrované směsi, kde bude ihned reagovat s kyselinou askorbovou. První nadbytečná kapka jodičnanu způsobí vznik nadbytečného jodu, který poskytne s přítomným škrobem modré zbarvení (modré zbarvení bude pouze v bezbarvém roztoku, pozor na různá další barviva v preparátu).



Provedení:

Tabletku vitamínového přípravku necháme rozpadnout v menším množství vody a poté převedeme do odměrné baňky a doplníme na 100 ml vodou. Po promíchání necháme hlavní podíl plniv tablety usadit a poté pipetujeme do titrační baňky 10 ml roztoku. Zředíme asi na 50 ml, přidáme 10 ml roztoku jodidu draselného (10%), 10 ml 2M HCl a 5 ml roztoku škrobu. Titrujeme roztokem jodičnanu draselného až do okamžiku vzniku modrého zbarvení. Ze spotřeby vypočítáme množství kyseliny askorbové (v mg) v jedné tabletce preparátu a srovnáme s deklarovaným obsahem.

Stanovení vitamínu C v ovoci

Vzorek ovoce je nejprve nutno připravit pro analýzu. Zde se spokojíme s přípravou ovocné šťávy a stanovení vitamínu C v ní. Pro stanovení jsou vhodné citrusové plody s vysokým podílem šťávy, případně jiné ovoce, ze kterého lze získat dostatečný objem šťávy, nutný k analýze (alespoň 50 ml). Obsah vitamínu C v pevných částech dužiny lze zanedbat a stanovení vitamínu ve slupkách nemá význam, protože se běžně nekonzumují. Jodometrické stanovení není specifické, reagují (titrují se) i další látky, oxidovatelné jodem. Jejich obsah v ovoci je však zanedbatelný a do výsledku vnáší jen malou (akceptovatelnou) chybu.

Provedení:

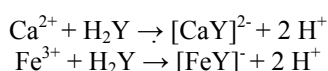
Ovoce rozřízneme nerezovým nožem a do kádinky vymačkáme dostatečné množství vzorku. V některých případech bude nutné použít více kusů ovoce (například citron 2ks). Šťávu v kádince v tom případě promísíme (homogenizujeme) a dále zbavíme větších kousků dužiny (například filtrací přes čisté plátno). Jemný kal odstraníme odstředěním v centrifuze. Naplníme dostatečný počet zkumavek vzorkem (pozor, zkumavky plnit maximálně do 2/3 objemu a v centrifuze umístit naproti sobě vždy zkumavky se stejným objemem!) a po odstředění slijeme čirý vzorek zpět do kádinky.

Ze vzorku pipetujeme 10 - 20 ml, v titrační baňce zředíme asi na 50 ml a dále postupujeme stejně jako v případě vitamínového preparátu. Pozor na vlastní zbarvení ovocné šťávy při určování bodu ekvivalence! Ze spotřeby a pipetovaného objemu vzorku vypočteme obsah vitamínu C a vyjádříme jej v mg / 100 g ovoce (konzumního podílu).

Úloha č. 6 - Chelatometrická titrace - stanovení Ca a Mg ve vodách a vápenatých schránkách živočichů

Princip:

Chelatometrické titrace jsou zvláštní případ komplexometrických titrací, kdy reagují ionty kovů s činidlem za vzniku chelátů. Stanovovaný kation kovu reaguje s činidlem za vzniku málo disociovaného, ve vodě rozpustného komplexu, vždy v molárním poměru 1 : 1. Činidlem je nejčastěji kyselina ethylendiamintetraoctová H_4Y , ve zkratce EDTA, používaná ve formě disodné soli Na_2H_2Y s obchodním názvem Chelaton 3, $(HOOCH_2C)_2NCH_2CH_2N(CCH_2OONa)_2$.



Při reakci se uvolňují protony, takže průběh reakce je ovlivněn hodnotou pH. Chelatometrické reakce se proto provádějí v přítomnosti tlumiče takové hodnoty pH, která spadá do oblasti optimální stability daného komplexu. Komplexy dvojmocných kationtů jsou stálé v alkalickém a slabě kyselém prostředí, komplexy výšemocných kovů jsou stálé i v kyselých roztocích (jednomocné kationty tvoří naopak jen velmi slabé komplexy a nelze je tudíž titrovat). Vhodnou volbou podmínek při titraci (pH, indikátor) lze stanovit i dva kationty vedle sebe nebo jeden kation v přítomnosti jiného.

Vizuální indikace bodu ekvivalence se provádí pomocí tzv. metalochromních indikátorů, které tvoří s kovovým kationtem slabý barevný komplex $[MInd]$. Ke konci titrace (v okamžiku, kdy je už veškerý volný kovový kation vázán do komplexu s EDTA) se začíná barevný indikátor uvolňovat z komplexu $[MInd]$, ze kterého je vytěšňován chelatonem H_2Y^{2-} (vzniká stabilnější komplex $[MY]^{z-4}$). Volná forma metalochromního indikátoru $[HInd]$ (slabá kyselina) musí mít zřetelně odlišné zbarvení od svého komplexu $[MInd]$. Roztoky metalochromních indikátorů jsou obvykle nestálé, proto se indikátory přidávají v pevném stavu. Barevný přechod indikátoru v bodě ekvivalence je tím ostřejší, čím méně ho přidáme. Abychom mohli indikátor jemněji dávkovat, ředí se stonásobně přebytkem indiferentní soli $NaCl$ nebo KNO_3 .

Chelatometrické titrace se provádějí ve větších objemech titrovaného roztoku (100-150 ml) v titračních baňkách na 250 ml. Při tomto zředění nehrozí, že by vznikaly kineticky stabilnější komplexy indikátoru se stanovovaným kationtem, které způsobují neostrý barevný přechod v bodě ekvivalence. Chelaton 3 není standardní látka a jeho roztoky je nutno standardizovat, například na dusičnan olovnatý.

Standardizace 0,05 M chelatonu 3 na dusičnan olovnatý

$$M[Pb(NO_3)_2] = 331,20 \text{ g.mol}^{-1}$$

Navážku $Pb(NO_3)_2$ rozpustíme ve vodě, předem okyselené 2 - 3 kapkami 2 M HNO_3 [zabrání hydrolyze Pb^{2+} , která znemožňuje úplné rozpuštění $Pb(NO_3)_2$]. Roztok převedeme do odměrné baňky a doplníme po značku. Do titrační baňky pipetujeme 20 ml, zředíme vodou na 100 - 150 ml, přidáme 5 ml 10%ního roztoku urotropinu (nebo 0,5 g pevné látky) a indikátor xylenolovou oranž do slabě fialového zbarvení. Titrujeme 0,05M Na_2H_2Y do citrónově žlutého zbarvení. Vypočítáme přesnou látkovou koncentraci 0,05M Na_2H_2Y .

Analýza vzorku vody - stanovení vápníku a hořčíku vedle sebe

$$M(Ca) = 40,08 \text{ g.mol}^{-1}, M(Mg) = 24,31 \text{ g.mol}^{-1}$$

V silně alkalickém prostředí se hořčík vysráží jako $Mg(OH)_2$ a vápník titrujeme selektivně na indikátor murexid. V druhém alikvotním podílu vzorku titrujeme v amoniakálním tlumiči sumu $Ca + Mg$ na eriochromčerní T. Z rozdílu spotřeb na oba indikátory zjistíme spotřebu na Mg. Součet koncentrací Ca a Mg v $mmol.l^{-1}$ vyjadřuje celkovou tvrdost vody.

Titrace Ca

Ze vzorku vody do titrační baňky pipetujeme 25 ml, zředíme vodou na 100 - 150 ml, přidáme 5 ml 2M KOH a murexid do slabě růžového zbarvení. Titrujeme do modrofialového zbarvení. Ze spotřeby 0,05M Na₂H₂Y vypočítáme hmotnostní koncentraci Ca v mg.l⁻¹ a v mmol.l⁻¹.

Titrace Ca + Mg

Opět pipetujeme 25 ml vzorku, zředíme na 100 - 150 ml, přidáme 5 ml amoniakálního tlumiče a eriochromčern T do slabě fialově červeného zbarvení. Titrujeme do jasně modré barvy. Z rozdílu spotřeb titrace sumy Ca + Mg a titrace Ca vypočítáme hmotnostní koncentraci Mg v mg.l⁻¹ a také v mmol.l⁻¹ a v protokolu uvedeme také celkovou tvrdost vody v mmol.l⁻¹.

Analýza vzorku vápenatých schránek - stanovení vápníku

Princip stanovení obsahu Ca ve vápenatých schránkách živočichů (skořápky vajec ptáků, ulity plžů, mlžů aj.) je stejný jako stanovení ve vodě. Pevný vzorek je ale nejprve nutno připravit k analýze. Scořápky byly nejprve zbaveny měkkých organických zbytků vypráním v tenzidu a roztoku chlornanu. Po vysušení byly rozemlety v kulovém mlýnu a homogenizovány. Vaším úkolem je odvážený vzorek rozložit v kyselině a dále zpracovat výše uvedeným způsobem. Pro rozklad (mineralizaci) vzorků biologických materiálů se využívají různé postupy. Rozklad kyselinou dusičnou za zvýšené teploty je jednou z možností. Nezajišťuje úplné odstranění organických látek ze vzorku, což však v případě stanovení Ca není na závadu (zbývající organické látky vytvářejí žlutě zbarvené sloučeniny, patrné v mineralizátu vzorku). Pro kompletní mineralizaci je třeba použít například spalování vzorku v muflové peci při teplotě asi 450 - 500°C nebo oxidace kyselinou dusičnou za tlaku při teplotě až 300°C.

Rozklad vzorku

Vzorek (0,5 g) navážíme přímo do suché 100 ml kádinky a přidáme 4 ml koncentrované HNO₃. Přidávání kyseliny a zahřívání provádíme v digestoři a oči si chráníme brýlemi! Kádinku zakryjeme hodinovým sklem a po skončení bouřlivé reakce umístíme na asbestovou síťku nad kahan a mírně zahříváme, až se začne směs jemně vařit. Po vyčechání směsi kahan odstavíme a kádinku necháme zchladnout! Po zchladnutí opláchneme hodinové sklo do kádinky, stříčkou spláchneme stěny kádinky a obsah kvantitativně převedeme do odměrné baňky objemu 100 ml. Po vychlazení obsahu baňky doplníme po rysku a promícháme.

Z baňky pipetujeme ke stanovení Ca 10 ml a dále postupujeme jako při stanovení Ca ve vodách (přídavek roztoku KOH zvýšíme na 10 ml, abychom neutralizovali nadbytečnou kyselinu z mineralizace). Ze spotřeby odměrného roztoku chelatonu 3 a navážky vzorku vypočteme procentuální obsah Ca ve vzorku a také přepočteme na obsah CaCO₃.