

# Metody odměrné analýzy

## Klíčový požadavek

- precizní a korektní určení bodu ekvivalence
- precizní určení koncentrace odměrného roztoku (TITR) pomocí ZÁKLADNÍ LÁTKY

**TITRACE** - měření objemu roztoku činidla (odměrného roztoku), které je potřebné ke stechiometrickému zreagování s analytem, tj. k dosažení BODU EKVIVALENCE

# Metody odměrné analýzy

## INDIKACE BODU EKVIVALENCE

- **subjektivní pozorování - VIZUÁLNÍ**
  - barevné změny, změny luminiscence
  - **INDIKÁTOROVÉ, BEZINDIKÁTOROVÉ**
    - indikátory vnější a vnitřní, NÍZKÉ KONCENTRACE
    - **FUNKČNÍ OBLAST INDIKÁTORU** a hodnota pT
- **měření vlastnosti roztoku - INSTRUMENTÁLNÍ**
  - potenciometrie, konduktometrie, amperometrie
  - fotometrie, turbidimetrie, nefelometrie

**Prakticky zjistíme - KONEC TITRACE**

**TITRAČNÍ CHYBA**

# **Metody odměrné analýzy**

## **POŽADAVKY NA PRŮBĚH REAKCÍ**

- **jednoznačný průběh**
- **kvantitativní průběh**
- **rychlý průběh**
- **dobře indikovatelná změna vlastnosti systému v oblasti bodu ekvivalence**

# **Metody odměrné analýzy**

## **POŽADAVKY NA ZÁKLADNÍ LÁTKY**

- **snadno dostupná ve vysoké čistotě (nečistoty pod 0,1 %, zjistitelné)**
- **stabilní během skladování (vůči vlhkosti, kyslíku, oxidu uhličitému, běžnému kolísání teploty)**
- **odpovídající chování během titrace - splnění požadavků na průběh titrace**
- **dobře rozpustná (obvykle ve vodě)**
- **co největší možná molární hmotnost (omezení vlivu nejistot při navažování)**

# **Metody odměrné analýzy**

## **DĚLENÍ METOD ODMĚRNÉ ANALÝZY**

- **ACIDOBAZICKÉ – acidobazické reakce**
- **KOMPLEXOTVORNÉ – komplexotvorné reakce**
- **SRÁŽECÍ – srážecí reakce**
- **OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ – redox reakce**

# Metody odměrné analýzy

## TITRAČNÍ KŘIVKY

- matematické či grafické vyjádření funkční závislosti veličiny sledované během titrace na objemu přidaného odměrného roztoku, nebo na **VYTITROVANÉM PODÍLU STANOVOVANÉ SLOŽKY (X)**, definovaném vztahem

$$a = n(X)_z / n(X)_c$$

$n(X)_z$  - již zreagované množství

$n(X)_c$  - celkové (původní) množství

# Metody odměrné analýzy

## TITRAČNÍ KŘIVKY

$$a = n(X)_z / n(X)_c$$

na počátku titrace  $a = 0$

v bodě ekvivalence  $a = 1$

## VELIČINY SLEDOVANÉ BĚHEM TITRACE

- vztah k obsahu stanovované látky X, činidla T anebo produktu P titrační reakce

# Metody odměrné analýzy

## VELIČINY SLEDOVANÉ BĚHEM TITRACE

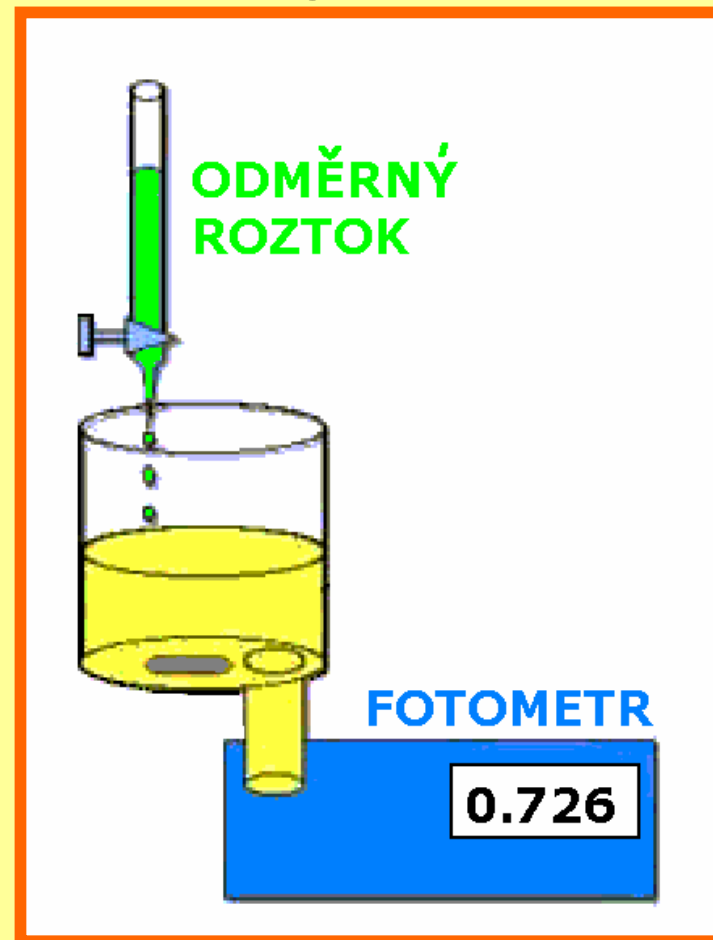
- obecná veličina  $Y(a)$
- vztah k obsahu stanovované látky  $X$ , činidla  $T$  anebo produktu  $P$  titrační reakce

$$Y(a) = Y(c(X), c(T), c(P)),$$

pro některé veličiny

$$Y(a) = k_X c(X) + k_T c(T) + k_P c(P) + k_0$$

- vodivost, absorbance





# Metody odměrné analýzy

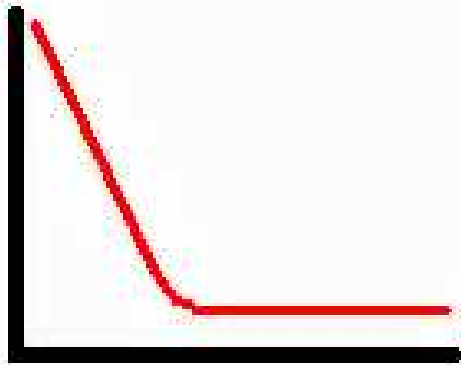
**FOTOMETRICKÉ TITRACE**

**- vliv jen jedné komponenty**

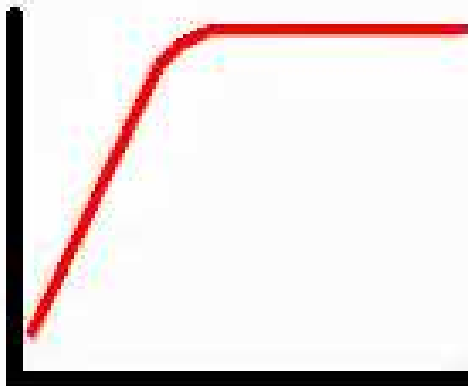
**BAREVNÉ TITRAČNÍ ČINIDLO**



**BAREVNÁ STANOVOVANÁ  
LÁTKA**



**BAREVNÝ PRODUKT  
REAKCE**



# **Metody odměrné analýzy**

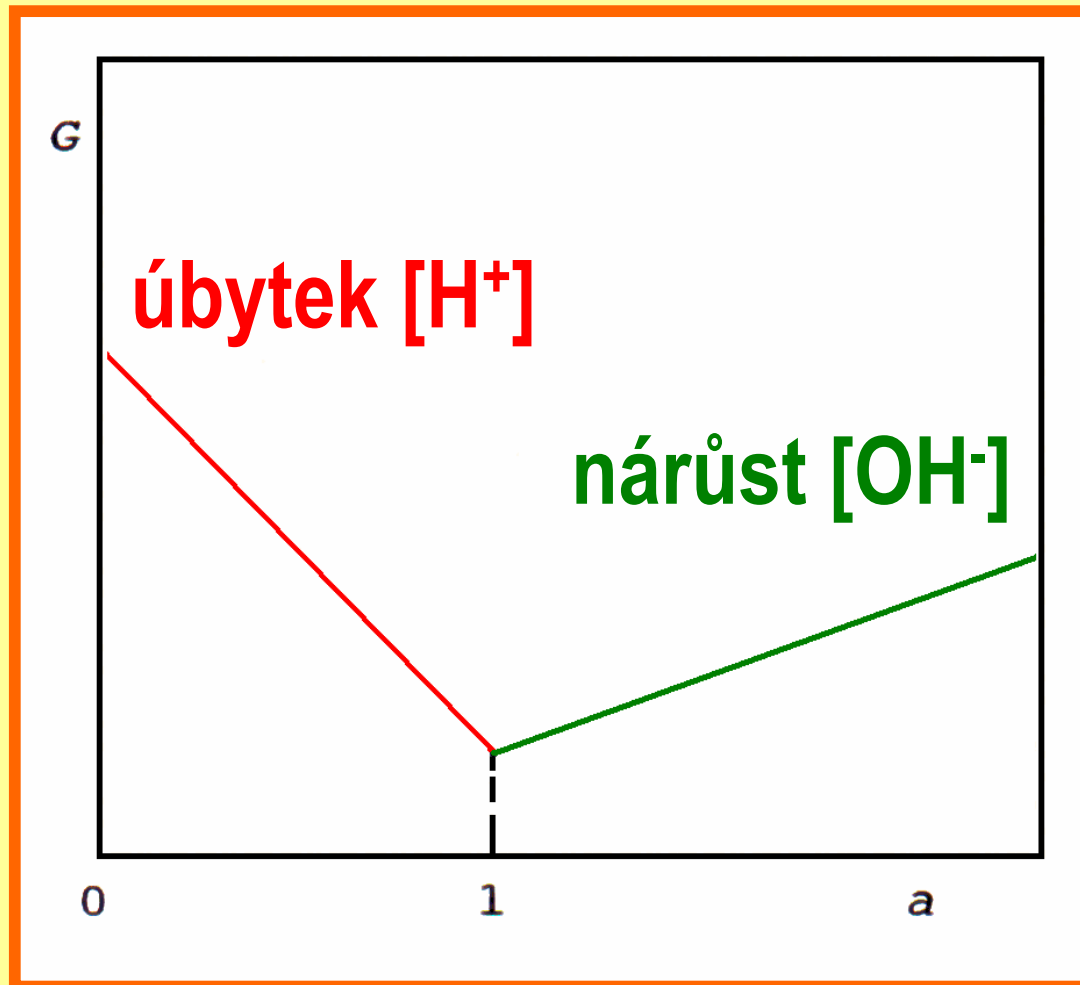
## **FOTOMETRICKÉ TITRACE**

- používáno pro acidobazické titrace
  - barevné slabé kyseliny či zásady
  - (titrace v přítomnosti indikátoru)
- používáno pro chelatometrii (komplexometrii)
  - barevný vznikající komplex
  - titrace v přítomnosti indikátoru
- malé objemy koncentrovaných činidel do velkého objemu titrovaného roztoku

# Metody odměrné analýzy

## KONDUKTOMETRICKÉ TITRACE

- titrace silné kyseliny silnou bází



vliv hodnoty  
rovnovážné  
konstanty reakce  
resp. vliv  
iontového součinu  
vody a přítomnosti  
cizích iontů

# **Metody odměrné analýzy**

## **KONDUKTOMETRICKÉ TITRACE**

- titrace spojené se vznikem málo disociované či málo rozpustné látky
  - málo disociovaná voda - acidobazické titrace
- komplexometrie
- srážecí titrace
- koncentrované roztoky odměrných činidel

# Metody odměrné analýzy

## AMPEROMETRICKÉ TITRACE

- analyt, odměrné činidlo či produkt má vlastnosti **DEPOLARIZÁTORU** - je **ELEKTROAKTIVNÍ**
- dvojice elektrod - polarizovatelná a nepolarizovatelná - sledování změn limitního difusního proudu během titrace při konstantním potenciálu
- komplexometrie
- redox titrace
- srážecí titrace

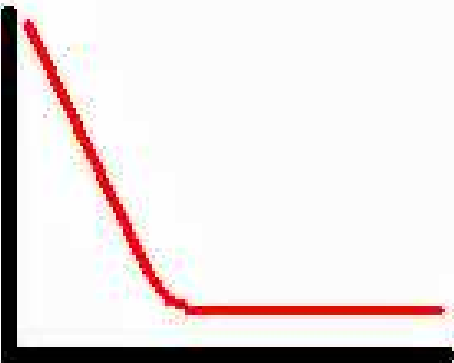
# Metody odměrné analýzy

**AMPEROMETRICKÉ TITRACE**  
**- vliv jen jedné komponenty**

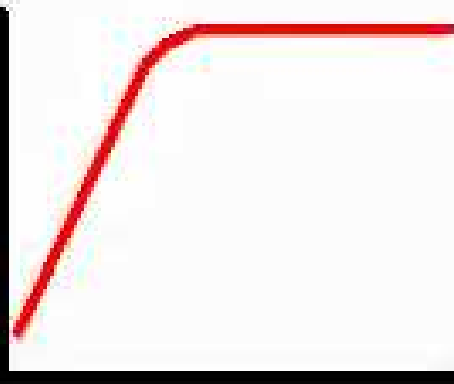
**ELEKTROAKTIVNÍ TITRAČNÍ ČINIDLO**



**ELEKTROAKTIVNÍ STANOVOVANÁ  
LÁTKA**



**ELEKTROAKTIVNÍ PRODUKT  
REAKCE**



# **Metody odměrné analýzy**

## **VELIČINY SLEDOVANÉ BĚHEM TITRACE**

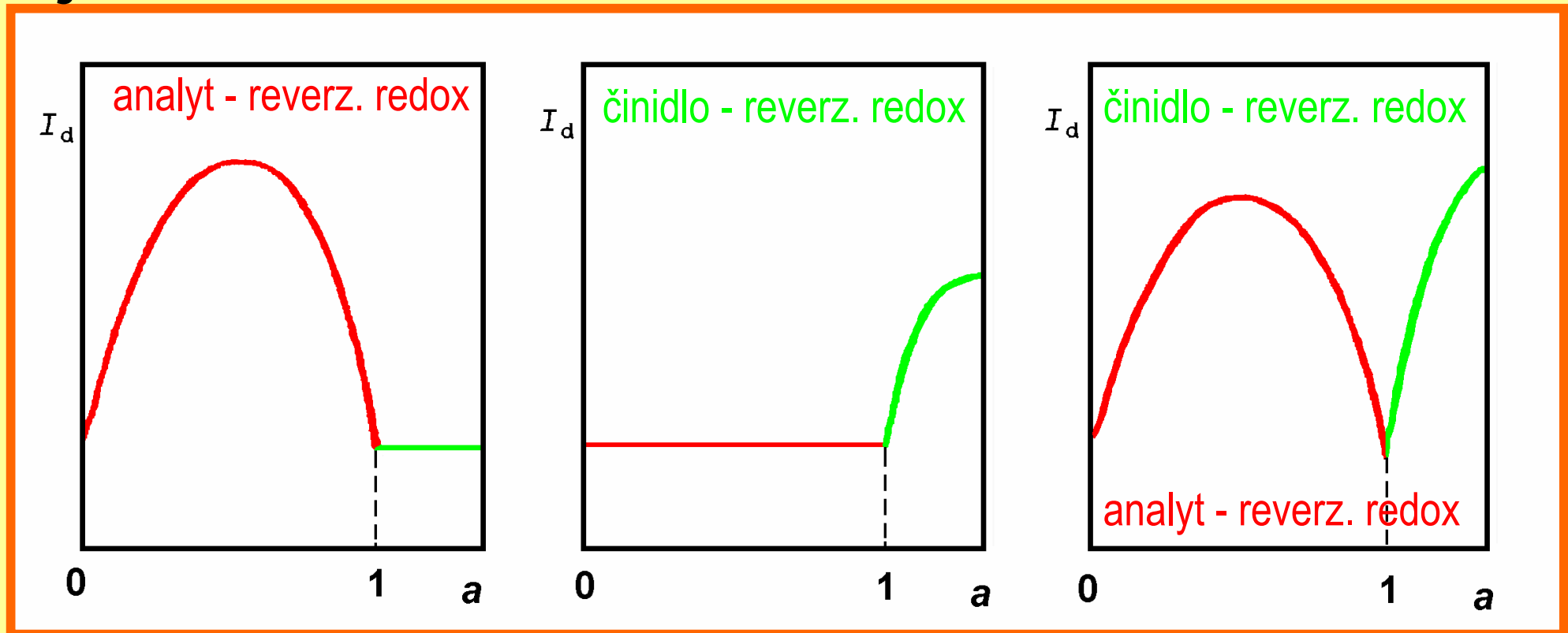
- mnohdy jiný typ závislosti než lineární
  - **BIAMPEROMETRIE**
  - **potenciometrie - např. pH-metrie při acidobazických titracích**
  - **sigmoidální křivky s inflexním bodem**
    - **výpočet derivací (diferencí)**
      - 1. a 2. derivace
      - registrace zapisovačem
      - přenos dat do připojeného počítače

**Titrační křivky lze teoreticky vypočítat.**

# Metody odměrné analýzy

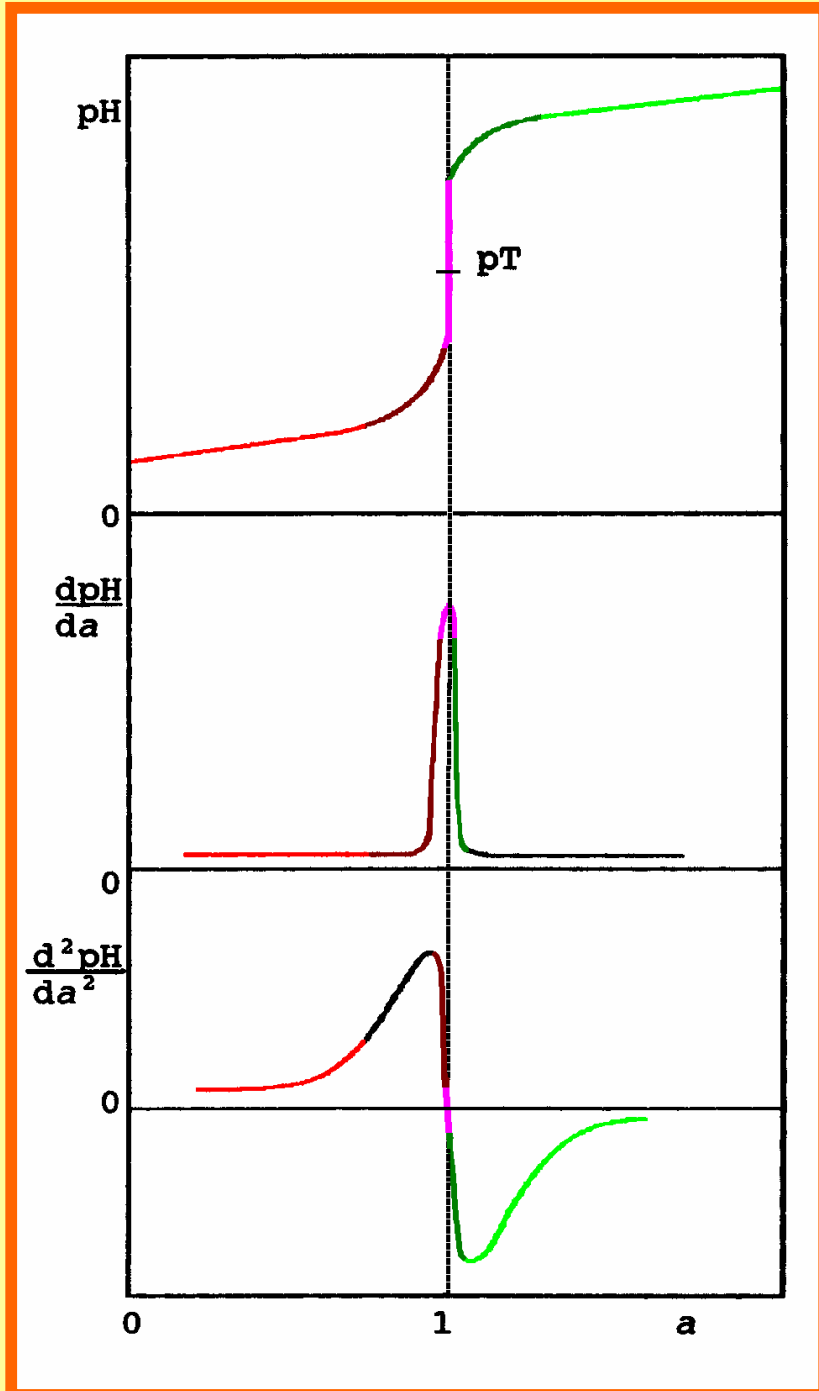
## TITRAČNÍ KŘIVKY - BIAMPEROMETRICKÉ

- OBĚ ELEKTRODY POLARIZOVATELNÉ
- složité křivky
- jednoduchá indikace bodu ekvivalence





# POTENCIOMETRICKÉ titrační křivky



- chování po začátku titrace
- chování před bodem ekvivalence
- chování v bodě ekvivalence
- chování za bodem ekvivalence
- chování při velkém nadbytku odměrného roztoku

# Metody odměrné analýzy

## TITRAČNÍ KŘIVKY - ACIDOBAZICKÉ

- závislost pH na vytitrovaném podílu
  - odměrné roztoky - vždy buď silné kyseliny nebo báze  
o vhodné koncentraci
- TITRACE SILNÉ JEDNOSYTNÉ KYSELINY
  - na začátku titrace - výpočet pH silné kyseliny
  - před bodem ekvivalence - výpočet pH silné kyseliny, vliv autoprotolýzy vody, vliv  $\text{CO}_2$
  - v bodě ekvivalence - pT  $\text{pH}=7$  , ?vliv  $\text{CO}_2$ ?
  - za bodem ekvivalence - pH silné zásady, vliv autoprotolýzy vody

# Metody odměrné analýzy

## TITRACE SILNÉ JEDNOSYTNÉ BÁZE

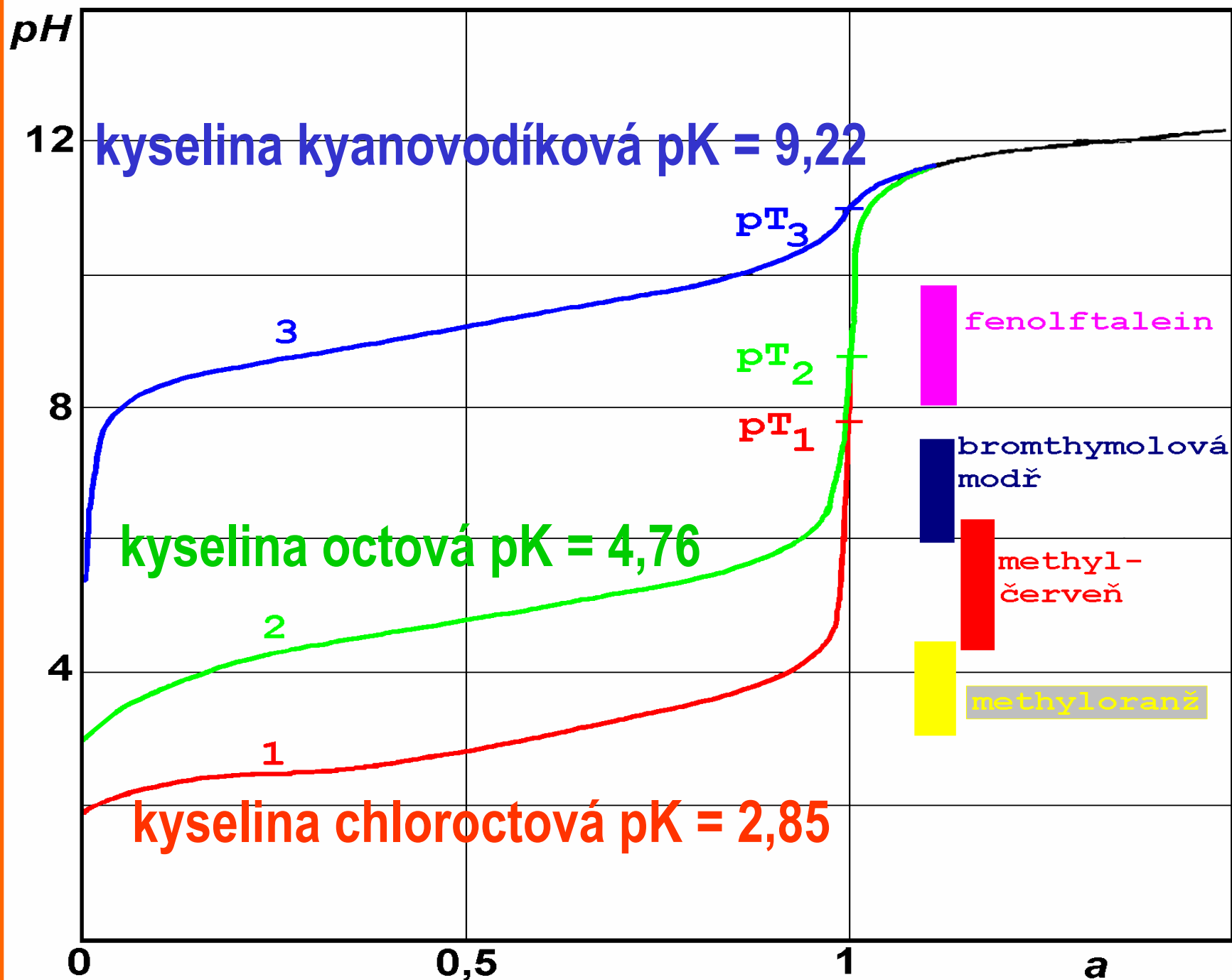
- **na začátku titrace** - pH silné zásady
- **před bodem ekvivalence** - pH silné zásady,  
vliv autoprotolýzy vody
- **v bodě ekvivalence** - pT  $\text{pH}=7$  , ?vliv  $\text{CO}_2$ ?
- **za bodem ekvivalence** - pH silné kyseliny, vliv  
autoprotolýzy vody

# Metody odměrné analýzy

## TITRACE SLABÉ JEDNOSYTNÉ KYSELINY

- na úplném začátku titrace - pH slabé kyseliny
- po přidavku odměrného roztoku - pH pufru
- před bodem ekvivalence - pH pufru, vliv  
autoprotolýzy vody
- v bodě ekvivalence - pH hydrolyzující soli
- za bodem ekvivalence - pH silné zásady, vliv  
autoprotolýzy vody

# TITRACE SLABÉ JEDNOSYTNÉ KYSELINY

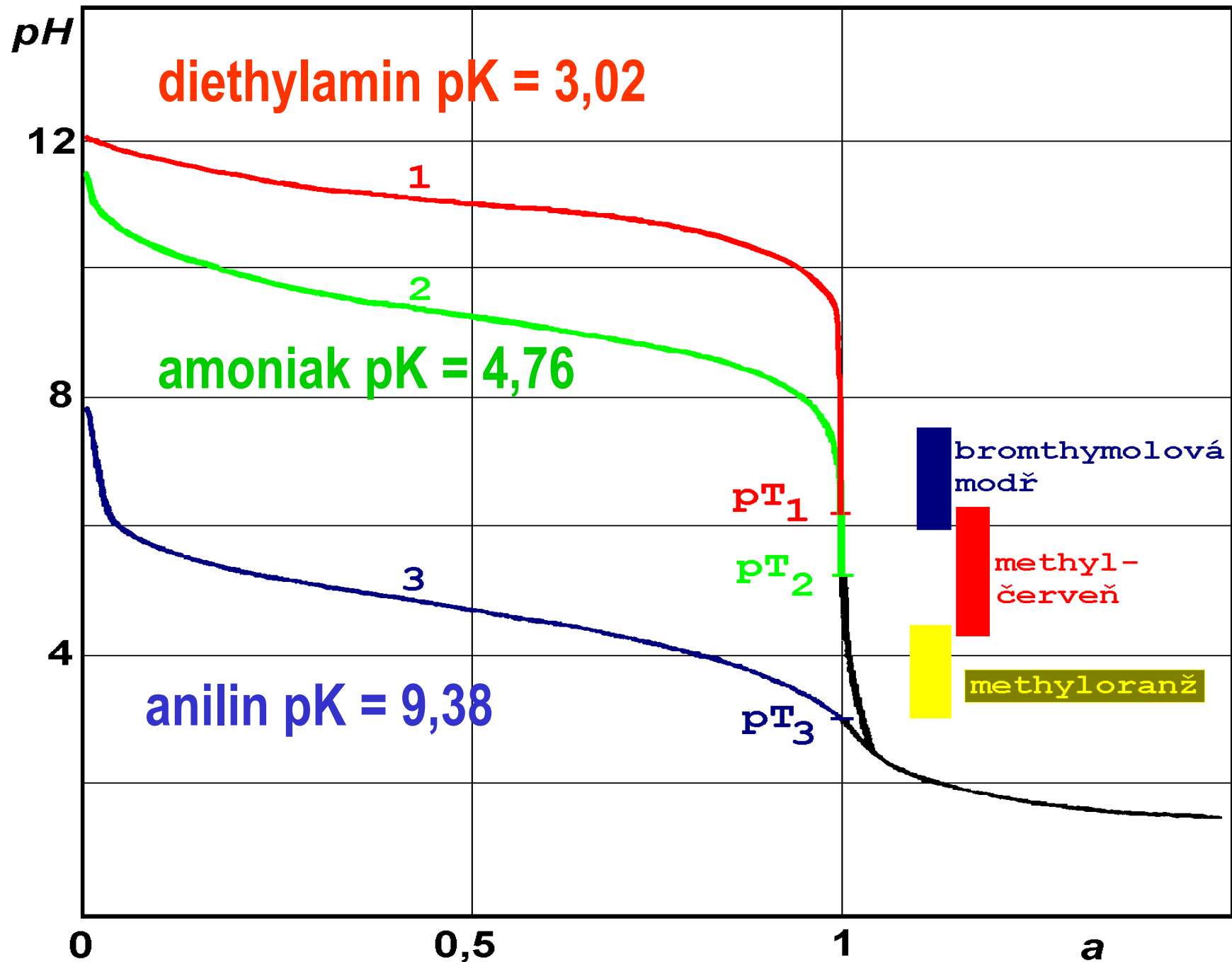


# Metody odměrné analýzy

## TITRACE SLABÉ JEDNOSYTNÉ BÁZE

- **na začátku titrace** - pH slabé zásady
- **po přidavku odměrného roztoku** - pH pufru
- **před bodem ekvivalence** - pH pufru, vliv autoprotolýzy vody
- **v bodě ekvivalence** - pH hydrolyzující soli
- **za bodem ekvivalence** - pH silné kyseliny, vliv autoprotolýzy vody

# TITRACE SLABÉ JEDNOSYTNÉ BÁZE



# Metody odměrné analýzy

## TITRACE VÍCESYTNÉ KYSELINY - $H_xB$

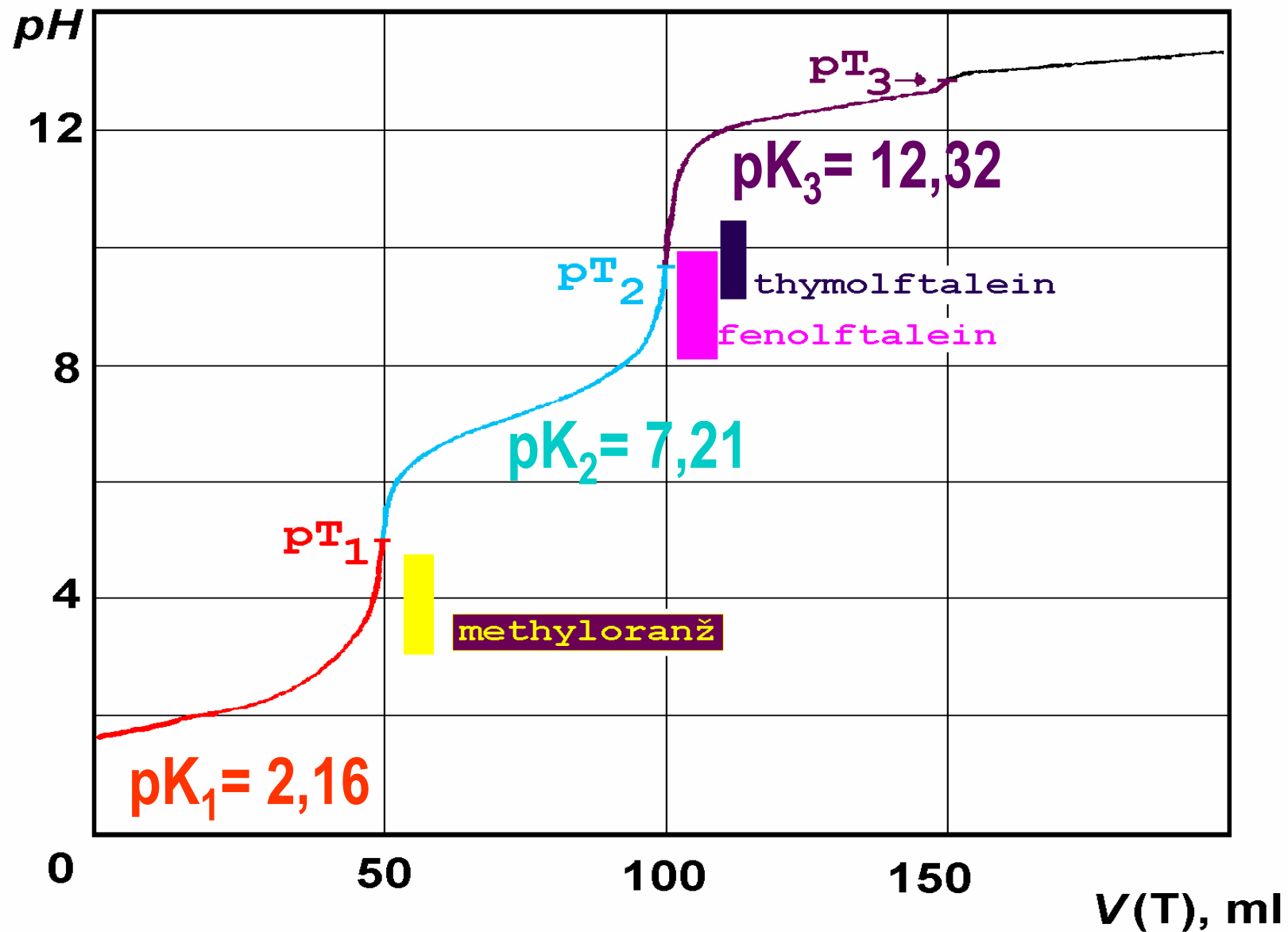
- otázka odlišnosti hodnot  $pK$  pro jednotlivé disociační stupně

- na začátku titrace -  $pH$  slabé kyseliny  
(jednosytné)
- před 1. bodem ekvivalence -  $pH$  pufry,  $H_{x-1}B^-/H_xB$
- v 1. bodě ekvivalence -  $pH$  amfolytu -  $H_{x-1}B^-$   
( $0,5 (pK_1 + pK_2)$ )
- za 1. bodem ekvivalence -  $pH$  pufry,  $H_{x-2}B^{2-}/H_{x-1}B^-$
- v 2. bodě ekvivalence -  $pH$  amfolytu -  $H_{x-2}B^{2-}$
- za 2. bodem ekvivalence -  $pH$  pufry,  $H_{x-3}B^{3-}/H_{x-2}B^{2-}$

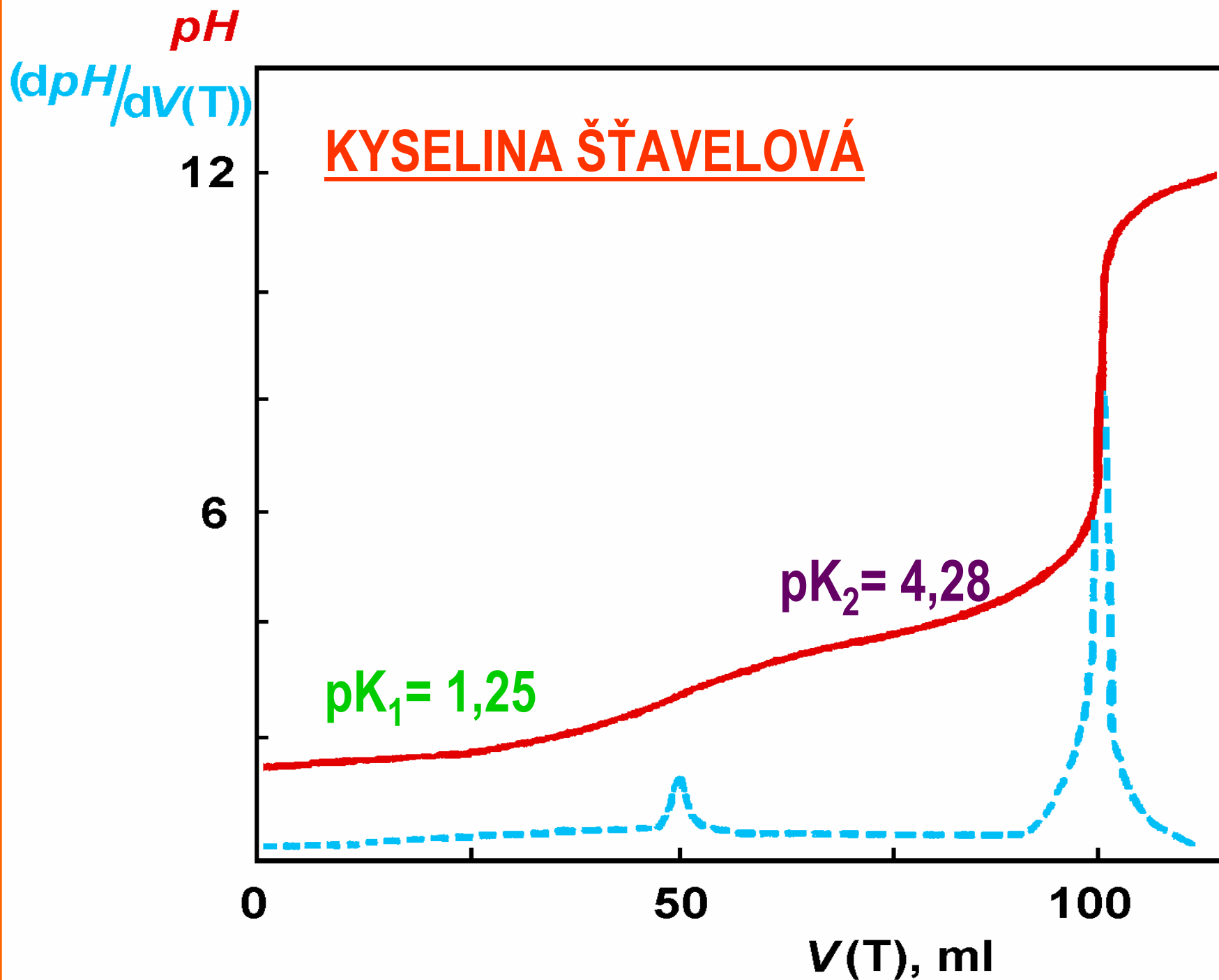


# TITRACE VÍCESYTNÉ KYSELINY

## KYSELINA FOSFOREČNÁ



# TITRACE VÍCESYTNÉ KYSELINY

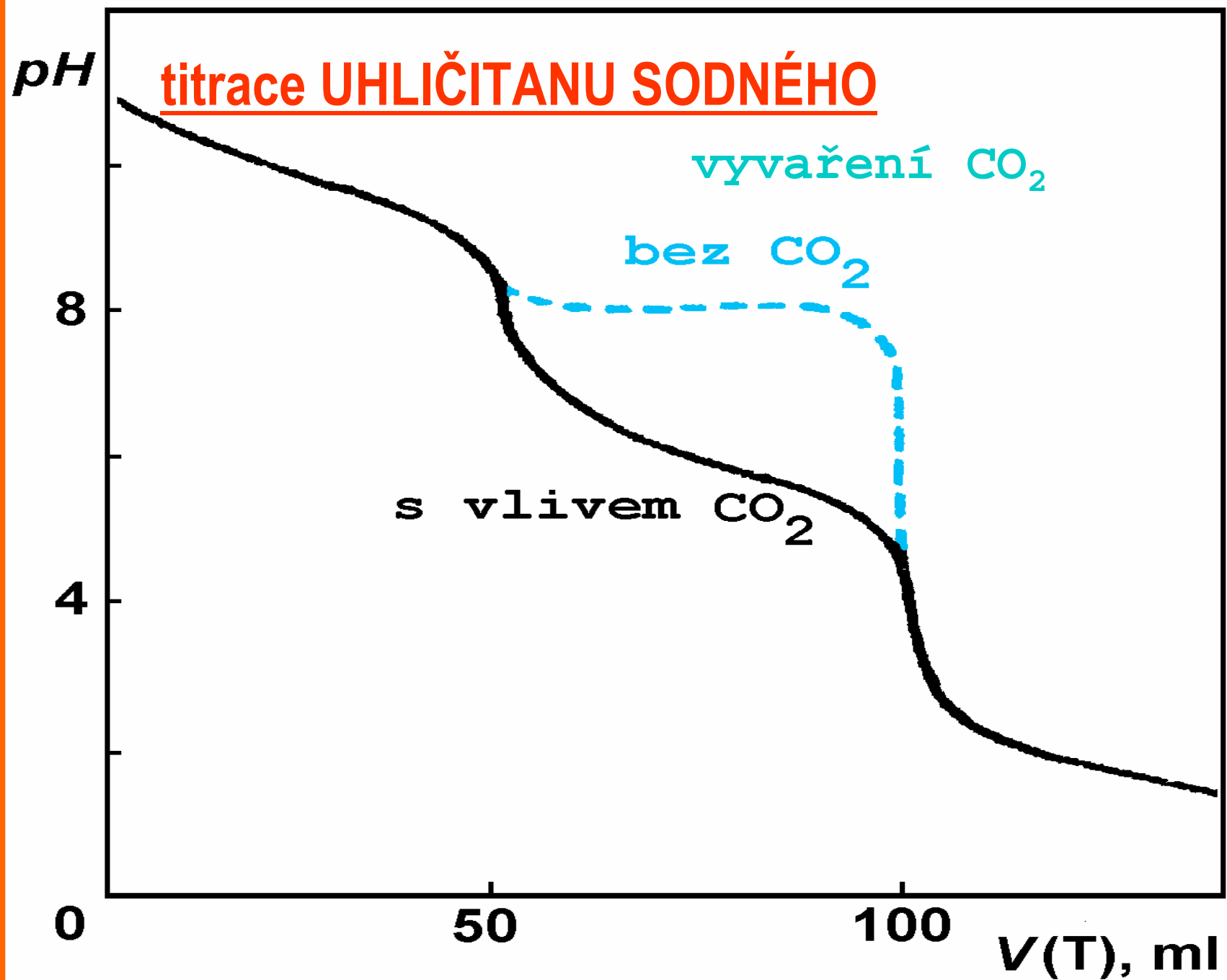


# Metody odměrné analýzy

## TITRACE VÍCESYTNÉ BÁZE

- otázka odlišnosti hodnot  $pK$  pro jednotlivé disociační stupně
- otázka vlivu  $CO_2$
- na začátku titrace -  $pH$  slabé jednosytné báze
- před 1. bodem ekvivalence -  $pH$  pufru
- v 1. bodě ekvivalence -  $pH$  amfolytu
- za 1. bodem ekvivalence -  $pH$  pufru
- ve 2. bodě ekvivalence -  $pH$  amfolytu
- za 2. bodem ekvivalence -  $pH$  pufru

# TITRACE VÍCESYTNÉ BÁZE



# Metody odměrné analýzy

## INDIKACE KONCE TITRACE pro acidobazické titrace

- vizuální - **ACIDOBAZICKÉ** indikátory
  - barevné slabé organické kyseliny či zásady
    - pokryta oblast od pH 2 do 12
    - jednobarevné - **fenolftalein**, **thymolftalein**
    - dvoubarevné - **methylořanž**, **metylčerveň**
    - smíšené indikátory (univerzální indikátory)
- potenciometrická - měření pH
  - skleněná elektroda

# Metody odměrné analýzy

## ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **ACIDIMETRIE**

- odměrné roztoky kyselin

- kyselina chlorovodíková ( $0,05 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ )

- kyselina sírová ( $0,05 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ )

- základní látky

- $\text{KHCO}_3$

- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - připravený žíháním šťavelanu sodného

- **stanovování bází (zásaditých látek)**

# Metody odměrné analýzy

## ACIDIMETRIE

- stanovení celkové alkality
  - alkalita způsobená jak louhem, tak uhličitanem
    - titrace na methyoranž
- stanovení hydroxidu a uhličitanu v roztoku NaOH
  - Warderova metoda - na fenolftalein do odbarvení  
(vytitrován  $\text{OH}^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$  do 1. stupně)  
- přidá se methylooranž  
(vytitrován  $\text{HCO}_3^-$  na  $\text{CO}_2$ )
  - Winklerova metoda - chloridem barnatým se vysráží uhličitan jako  $\text{BaCO}_3$

# **Metody odměrné analýzy**

## **ACIDIMETRIE**

- **stanovení „nerozpustných“ uhličitanů**
  - **rozpuštění těchto uhličitanů v přebytku odměrného roztoku kyseliny**
  - **přebytek kyseliny po reakci se stanoví roztokem hydroxidu (na methyloranž)**
  - **PŘÍKLAD ZPĚTNÉ TITRACE**
- **stanovení dusíku - z amonných solí se uvolní působením silné zásady amoniak, a ten se vydestiluje s vodní parou do známého objemu odměrného roztoku kyseliny, nadbytek kyseliny se stanoví roztokem hydroxidu**



# Metody odměrné analýzy

## ACIDIMETRIE

- stanovení dusíku v organických látkách dle Kjeldahla
  - mineralizace organických látek - převedení na amonnou sůl (spolehlivě pro aminy, aminokyseliny), (nitro-, nitroso- sloučeniny předem převést na aminy)
  - katalyzovaná redukce varem s koncentrovanou kyselinou sírovou (katalýza  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSeO}_3$ )
  - převedení soli na amoniak
    - vydestilování amoniaku do nadbytku odměrného roztoku kyseliny
    - stanovení přebytku kyseliny

# Metody odměrné analýzy

## ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **ALKALIMETRIE**

- **odměrné roztoky zásad**

- **roztoky alkalických hydroxidů (0,05 - 0,1 mol.l<sup>-1</sup>)**

- riziko přítomnosti uhličitánů

- příprava roztoků prostých uhličitánů

- **základní látky**

- **hydrogenftalan draselný**

- **dihydrát kyseliny šťavelové**

# Metody odměrné analýzy

## ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **ALKALIMETRIE**

- stanovení kyseliny fosforečné a fosforečnanů
  - do 1. stupně na methylovanž
  - do 2. stupně na thymolftalein
  
- stanovení kyseliny borité -  $pK_1 = 9,24$ 
  - přidavkem glycerolu převedení na kyselinu bis(glycerolatoboritou) - o 3 řády kyselejší
  - analogicky - přidavek mannitolu

# **Metody odměrné analýzy**

## **ACIDOBAZICKÉ TITRACE**

- **ALKALIMETRIE**

- stanovení organických kyselin

- ve vodě rozpustné s  $pK < 7$  lze stanovovat přímo

- stanovení **NEUTRALIZAČNÍHO EKVIVALENTU**  
(molární hmotnost látky dělená počtem kyselých vodíků)

# Metody odměrné analýzy

## ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **ALKALIMETRIE**

- **stanovení amonných solí a aminokyselin**

- ve vodném prostředí za přítomnosti formaldehydu

- amoniak resp. aminoskupiny reagují

- s formaldehydem

- za vzniku hexamethylentetraaminu

- (urotropinu) resp. Schiffových bází

# Metody odměrné analýzy

## ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **V NEVODNÉM PROSTŘEDÍ**

- STANOVENÍ VEMI SLABÝCH PROTOLYTŮ
- STANOVENÍ VE VODĚ MÁLO ROZPUSTNÝCH PROTOLYTŮ

- velmi slabé zásady v bezvodé kyselině octové
- velmi slabé kyseliny v alkoholech, pyridinu, aminech
- POUŽITÍ SMĚSNÝCH ROZPOUŠTĚDEL

## ODMĚRNÉ ROZTOKY

- KYSELINA CHLORISTÁ V HAc
- METHOXID SODNÝ V SMĚSI METHANOLU A BENZENU

# Metody odměrné analýzy

## ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **V NEVODNÉM PROSTŘEDÍ**

- aminokyseliny v ethanolu - potlačení zásaditosti  
aminoskupin
  - odměrný roztok - KOH v EtOH
  - indikátor - fenolftalein
- aminokyseliny v kyselině octové - potlačení kyselosti  
karboxylů
  - odměrný roztok - KYSELINA CHLORISTÁ V HAc
  - indikátor - krystalová violet'
- vyšší mastné kyseliny ve směsi ethanol/ether
- heterocyklické dusíkaté báze - v chloroformu
  - odměrný roztok - KYSELINA CHLORISTÁ v dioxanu

# Metody odměrné analýzy

## TITRAČNÍ KŘIVKY - KOMPLEXOTVORNÉ nejvýznamnější CHELATOMETRICKÉ

- činidlo roztok disodná sůl EDTA
  - stabilita komplexů závislá na pH
    - žádoucí stabilizace pH během stanovení
    - riziko vzniku aminkomplexů v amoniakálním - prostředí - vedlejší reakce
- podmíněná konstanta stability komplexu s EDTA musí být pro dané reakční podmínky větší než  $10^6$



# Metody odměrné analýzy

## TITRAČNÍ KŘIVKY - KOMPLEXOTVORNÉ

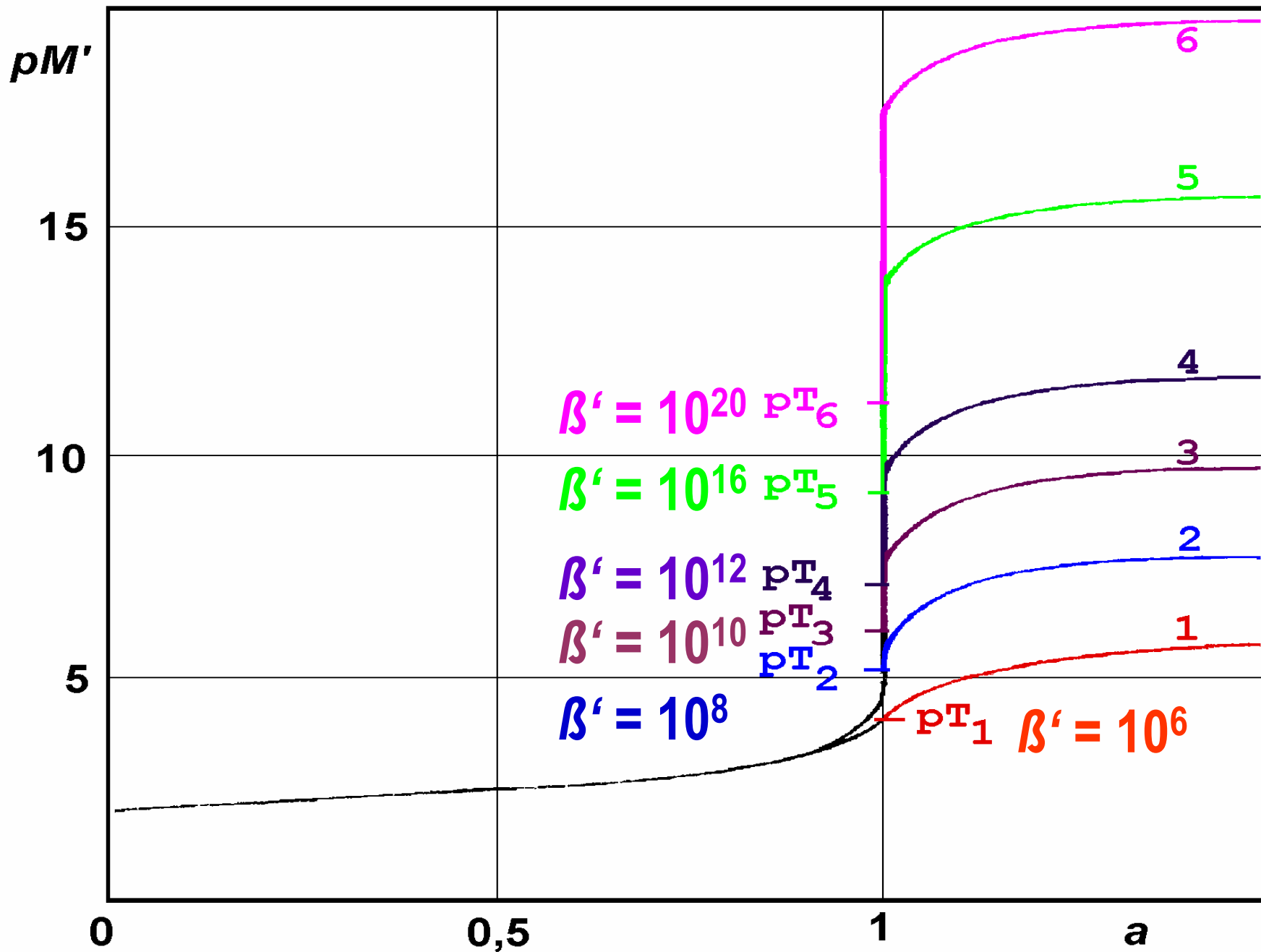
- závislost  $pM'$  na vytitrovaném podílu

$$pM' = -\log [M']$$

$[M']$  - podmíněná koncentrace kovu

- **před titrací** -  $pM' = -\log c_0(M)$
- **před bodem ekvivalence** - látkové bilance kovu a ligandu (obvykle lze zanedbat koncentraci volného ligandu)
- **v bodě ekvivalence**  $[M'] = [Y']$
- **za bodem ekvivalence** - látkové bilance kovu a ligandu (obvykle lze zanedbat koncentraci volného kovu)

# TITRAČNÍ KŘIVKY - CHELATOMETRICKÉ



# Metody odměrné analýzy

## INDIKACE KONCE TITRACE pro chelatometrii

- vizuální - METALOKROMNÍ indikátory
  - organické látky, schopné tvořit s ionty kovů barevné komplexy (méně stabilní než s chelatonem)
  - obvykle jde o slabé vícesytné protolyty - zbarvení i stabilita komplexů závisí na pH
- eriochromová čern T ( $\text{Mg}^{2+}$ ), xylenolová oranž ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), murexid ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ )

# **Metody odměrné analýzy**

## **INDIKACE KONCE TITRACE pro chelatometrii**

- potenciometrická -**
  - elektrody 1. druhu - odpovídající stanovovanému iontu**
  - ISE elektrody podle typu stanovovaného iontu**
- fotometrická**
- konduktometrická**
- amperometrická**

# Metody odměrné analýzy

## CHELATOMETRIE

- **POUŽITELNÁ PRO VĚTŠINU KOVŮ**
- **odměrné činidlo - disodná sůl EDTA -  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}_2$**   
(0,01 - 0,1 mol.l<sup>-1</sup>)
- **základní látky -  $\text{PbCl}_2$**  (urotropin, xylenolová oranž)
  - **$\text{CaCO}_3$**  (pH ~ 12, murexid)
  - **thiokyanatan dipyridinozinečnatý**  
(amonný tlumič, eriochrom-čern T)
- **titrace přímá, zpětná, vytěsňovací**

# CHELATOMETRIE

- **titrace přímá**
  - **nejobvyklejší, pro ionty rychle reagující s chelatonem za vzniku stabilních komplexů**
- **titrace zpětná**
  - **ionty vázané ve sloučeninách omezeně rozpustných ve vodě, ale rozpustných v nadbytku chelatonu ( $\text{Pb}^{2+}$  v  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  v oxalátu)**
  - **nadbytek chelatonu stanoven odměrným roztokem  $\text{Mg}^{2+}$  či  $\text{Zn}^{2+}$**
  - **původní komplex („PbY“, „CaY“) musí zůstat stabilní**

# **Metody odměrné analýzy**

## **CHELATOMETRIE**

- vytěsňovací - pro kovy tvořící stabilní komplexy s chelatonem (příp. jiným ligandem), ale pro jejichž stanovení není vhodný indikátor**
- komplexy analytu musí být stabilnější než komplex s  $Mg^{2+}$  či jiným kovem**
- k roztoku analytu nadbytek chelatonátu hořečnatého (či jiného kovu s vhodným ligandem)  
- uvolní se  $Mg^{2+}$  (či jiný kov) - ten stanovíme odměrným roztokem chelatonu**

# Metody odměrné analýzy

## TITRAČNÍ KŘIVKY - SRÁŽECÍ

- závislost  $pX$  na vytitrovaném podílu, kde  $X$  je halogenid ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) nebo pseudohalogenid (např.  $SCN^-$ )

$$pX = -\log [X^-]$$

- obvykle se sráží  $AgX$  roztokem  $AgNO_3$
- klíčový vliv - hodnota součinu rozpustnosti látky  $AgX$
- koncentrace odměrného roztoku

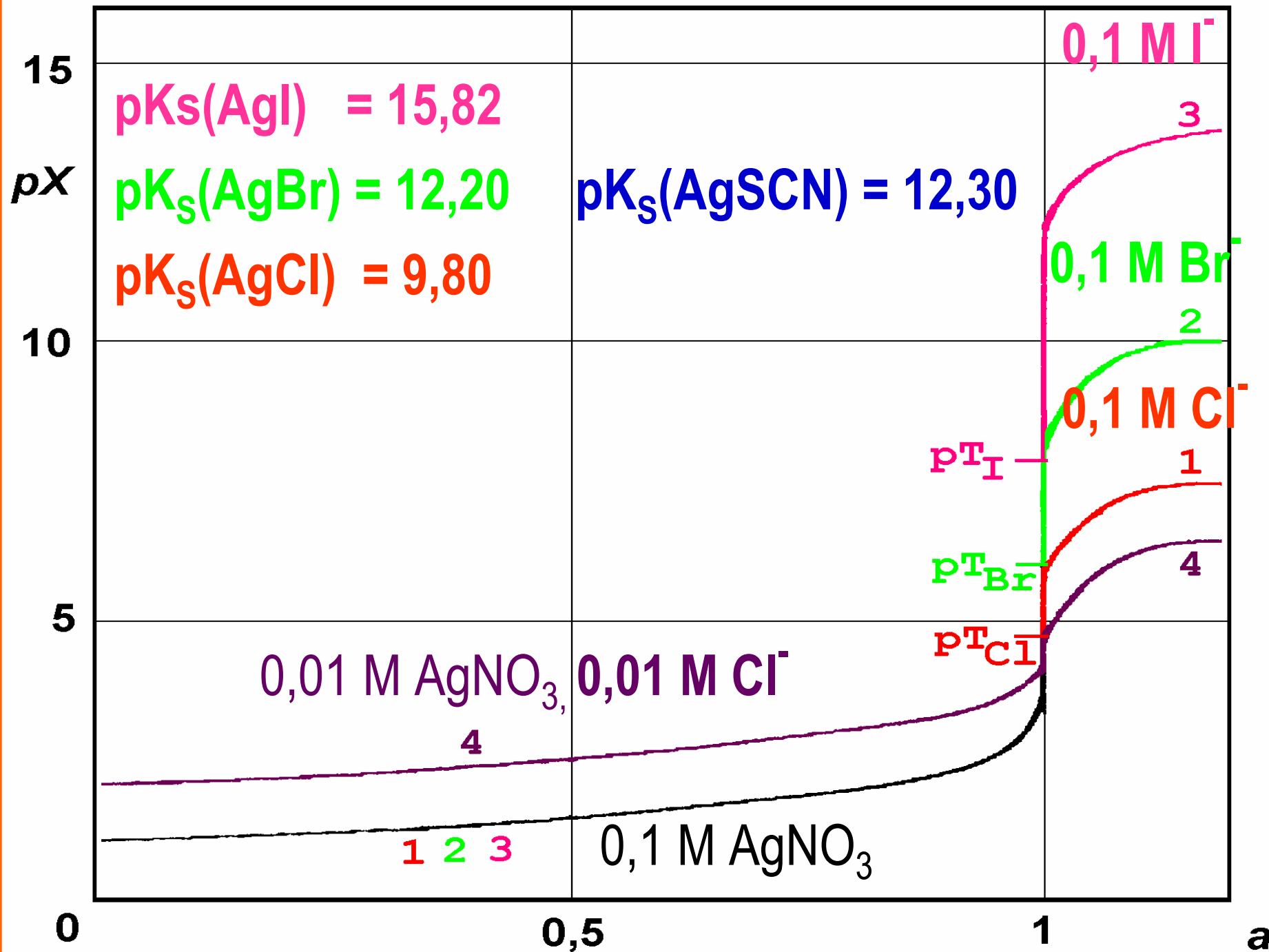


# Metody odměrné analýzy

## TITRAČNÍ KŘIVKY - SRÁŽECÍ

- **před titrací** -  $pX = -\log c_0(X^-)$
- **před bodem ekvivalence** - příspěvek nezreagovaných  $X^-$  iontů, příspěvek rozpustnosti vznikající sraženiny
- **v bodě ekvivalence** -  $[X^-] = [Ag^+]$   
 $[X^-] = \sqrt{K_s}$
- **za bodem ekvivalence** - vliv přebytku přidaných  $Ag^+$  iontů, výpočet přes součin rozpustnosti

# TITRAČNÍ KŘIVKY - SRÁŽECÍ



# Metody odměrné analýzy

## INDIKACE KONCE TITRACE pro srážecí titrace

- vizuální - indikátory srážecích reakcí
  - odlišné principy funkce
    - Mohrova metoda - stanovení chloridů
      - stanovení bromidů
    - INDIKÁTOR - chroman draselný
      - žlutý roztok
      - sraženina  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$
      - vhodná koncentrace chromanu

# Metody odměrné analýzy

## INDIKACE KONCE TITRACE pro srážecí titrace

### - Volhardova metoda

- titrace  $\text{Ag}^+$  thiokyanatanem v kyselém prostředí
- indikátor - roztok ŽELEZITÉ soli
- bílá sraženina  $\text{AgSCN}$
- v bodě ekvivalence - červené zbarvení  
komplexu  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

# Metody odměrné analýzy

## INDIKACE KONCE TITRACE pro srážecí titrace

### - Fajansova metoda

- adsorpční indikátory
- organická barviva adsorbující se na povrchu koloidně dispergovaného AgX
  - FLUORESCEIN
  - EOSIN
  - RHODAMIN G

# **Metody odměrné analýzy**

## **INDIKACE KONCE TITRACE pro srážecí titrace**

- potenciometrie**
  - stříbrná elektroda**
  - ISE elektrody**
- konduktometrie**
- nefelometrie/turbidimetrie**

# Metody odměrné analýzy

## SRÁŽECÍ TITRACE

### - NEJOBVYKLEJŠÍ - ARGENTOMETRIE

- odměrný roztok -  $\text{AgNO}_3$  (0,01 - 0,1 mol.l<sup>-1</sup>)
- základní látka - NaCl
  
- odměrný roztok NaCl (0,01 - 0,1 mol.l<sup>-1</sup>)
  - není nutná základní látka
  
- odměrný roztok  $\text{KSCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (0,01 - 0,1 mol.l<sup>-1</sup>)
  - titr na odměrný roztok  $\text{AgNO}_3$

# Metody odměrné analýzy

## SRÁŽECÍ TITRACE

### - NEJOBVYKLEJŠÍ - ARGENTOMETRIE

- stanovení chloridů
- stanovení bromidů
- stanovení jodidů
- stanovení sulfidů a kyanokomplexů železa
  - zpětná titrace - nadbytek  $\text{AgNO}_3$  a následně titrace přebytečného  $\text{Ag}^+$  roztokem  $\text{NaCl}$  nebo  $\text{NH}_4\text{SCN}$



# Metody odměrné analýzy

## TITRAČNÍ KŘIVKY - REDOXNÍ

- závislost  $E$  (elektrodového potenciálu)  
na vytitrovaném podílu
- dáno Nernstovou rovnicí
  - v roztoku dva redox páry (analyt a odměrné činidlo)
  - ROVNOST potenciálů pro obě poloreakce
- na začátku titrace - určující vliv přebytku analytu
- v bodě ekvivalence - koncentrační poměry  
odpovídají stechiometrii reakce
- za bodem ekvivalence - určující vliv přebytku  
odměrného činidla

# **Metody odměrné analýzy**

## **INDIKACE KONCE TITRACE pro oxidačně redukční titrace**

- **vizuální - REDOXNÍ indikátory**
  - **odlišná barva Ox a Red forem**
  - **vratné indikátory - lze definovat funkční oblast**
    - **často ovlivněna hodnotou pH**
    - **feroin/feriin**
    - **benzidin, difenylamin**
    - **kyselina difenylaminosulfonová**
  - **nevratné indikátory - methylčerveň -  
oxidací bezbarvé produkty**

# Metody odměrné analýzy

## INDIKACE KONCE TITRACE pro oxidačně redukční titrace

- vizuální - specifické indikátory
  - reagují jen s jednou formou redox páru
    - ŠKROB - indikace jodu
    - $\text{SCN}^-$  - reaguje s ionty železitými, nikoli s železnatými
- potenciometrické - redox elektrody
  - přívodní platinové elektrody

# **Metody odměrné analýzy**

## **OXIDAČNĚ REDUKČNÍ TITRACE**

- **OXIDIMETRIE** - odměrné roztoky **OXIDOVADEL**
  - **MANGANOMETRIE**
  - **DICHROMATOMETRIE**
  - **BROMATOMETRIE**
  - **JODOMETRIE**
- **REDUKTOMETRIE** - odměrné roztoky **REDUKOVADEL**
  - **TITANOMETRIE**
  - **(titrace jodu THIOSÍRANEM)**

# Metody odměrné analýzy

## MANGANOMETRIE

- odměrný roztok  $\text{KMnO}_4$  ( $0,002 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ )
  - v kyselém prostředí redukce na  $\text{Mn}^{2+}$
  - v neutrálním a slabě zásaditém na  $\text{MnO}_2$
- základní látky - dihydrát kyseliny šťavelové
  - šťavelan sodný
  - oxid arsenitý
  - Mohrova sůl  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

# Metody odměrné analýzy

## MANGANOMETRIE

- **STANOVENÍ ŽELEZA**

- v surovém železe (piliny rozpustit v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

- v železitých solích (redukce na  $\text{Fe}^{2+}$ ) - nutno odstranit nadbytek redukovadla

- redukce plynným  $\text{SO}_2$

- redukce kovovým zinkem (přebytek zinku se odstraní přebytkem kyseliny a následně se vyvařením odstraní vzniklý vodík)

# Metody odměrné analýzy

## MANGANOMETRIE

- **STANOVENÍ ŽELEZA**
  - v oxidických rudách (redukce na  $\text{Fe}^{2+}$ ) -  
rozpuštění v HCl, redukce pomocí  $\text{SnCl}_2$ ,  
přebytek  $\text{SnCl}_2$  odstraněn přidavkem  $\text{HgCl}_2$
  - riziko oxidace chloridů na chlor během titrace
    - omezeno přidavkem roztoku síranu  
manganatého a kyseliny fosforečné

# Metody odměrné analýzy

## MANGANOMETRIE

- **STANOVENÍ PEROXIDŮ**
  - přímá oxidace peroxidu vodíku v prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$
  - rozklad tuhých peroxidů ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ) za vzniku peroxidu vodíku
- **STANOVENÍ CÍNU, ANTIMONU, ARSENU**
  - $\text{Sn}^{\text{II}}$  na  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  na  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$  na  $\text{As}^{\text{V}}$



# Metody odměrné analýzy

## MANGANOMETRIE

- **NEPŘÍMÉ STANOVENÍ** Ca, Sr, Ni, Co, Mn, Cd, Cu
  - vysrážení jako oxaláty
  - rozložení šťavelanů kyselinou sírovou
  - titrace kyseliny šťavelové manganistanem
- **NEPŘÍMÉ STANOVENÍ** oxidovadel
  - reakce  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  s kyselinou šťavelovou
  - titrace přebytečné kyseliny šťavelové

# **Metody odměrné analýzy**

## **MANGANOMETRIE**

- **STANOVENÍ MANGANU metodou Volhardovou**
  - **reakce manganatých iontů**  
**s manganistanem ve slabě zásaditém prostředí v přítomnosti zinečnatých iontů za vzniku sraženiny  $\text{ZnMnO}_3$**

# Metody odměrné analýzy

## DICHROMATOMETRIE

- odměrný roztok  $K_2Cr_2O_7$  ( $0,002 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ )
  - v kyselém prostředí redukce na chromitou sůl
  - $K_2Cr_2O_7$  je sama o sobě základní látka
- indikace potenciometrická
- vizuální - benzidin, difenylamin

• **STANOVENÍ ŽELEZA**

• **STANOVENÍ OXIDOVATELNÝCH**

**ORGANICKÝCH LÁTEK**

# **Metody odměrné analýzy**

## **DICHROMATOMETRIE**

- **STANOVENÍ OXIDOVATELNÝCH  
ORGANICKÝCH LÁTEK**
- **stanovení alkoholů**
  - **v kyselém prostředí oxidace na  
karboxylové kyseliny (methanol na CO<sub>2</sub>)**
  - **pomalé reakce - metoda zpětné titrace**
    - **nadbytečný dvojchroman se stanoví  
odměrným roztokem železnaté soli**

# Metody odměrné analýzy

## BROMATOMETRIE

- **REDUKCE BROMIČNANU NA BROMID**  
v kyselém prostředí
  - odměrný roztok  $\text{KBrO}_3$  ( $0,002 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ )
    - $\text{KBrO}_3$  je základní látkou
  - **INDIKACE** - reakce přebytku bromičnanu s vzniklým bromidem - uvolnění bromu
    - nevratné redox indikátory - methylovaná, methylčervená
  - **BIAMPEROMETRIE**

# Metody odměrné analýzy

## BROMATOMETRIE

- **REDUKCE BROMIČNANU NA BROMID**
- **STANOVENÍ Sn, Sb, As**
  - přímé stanovení cínatých, antimonitých a arsenitých sloučenin
- **STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK**
  - **oxidovatelné látky**
    - hydrazin (oxidace na  $N_2$ )
  - **bromovatelné látky** (fenol  $\rightarrow$  bromfenol, adice bromu na dvojně vazby)
    - tvorba bromu reakcí bromičnanu s bromidem

# Metody odměrné analýzy

## JODOMETRIE

- redukce jodu na jodid, resp.  
oxidace jodidu na jod
- VRATNÁ REAKCE
- jod ve vodě málo rozpustný, lépe rozpustný  
v jodidu  $\blacktriangle$  trijodidový anion  $I_3^-$
- ODMĚRNÝ ROZTOK - trijodidový anion  $I_3^-$   
(0,01 - 0,1 mol.l<sup>-1</sup>)
- ZÁKLADNÍ LÁTKY - přesublimovaný jod
  - oxid arsenitý
  - thiosíran sodný (odměrný roztok)

# **Metody odměrné analýzy**

## **JODOMETRIE**

- **INDIKACE - škrobový maz - s přebytkem jodu modře zabarvená „adsorpční sloučenina“**
- **STANOVENÍ Sn a Sb - oxidace jodem**
- **STANOVENÍ SIŘIČITANŮ (oxidu siřičitého) - oxidace na sírany**
- **STANOVENÍ SULFIDŮ (sulfanu) - oxidace na síru**



# Metody odměrné analýzy

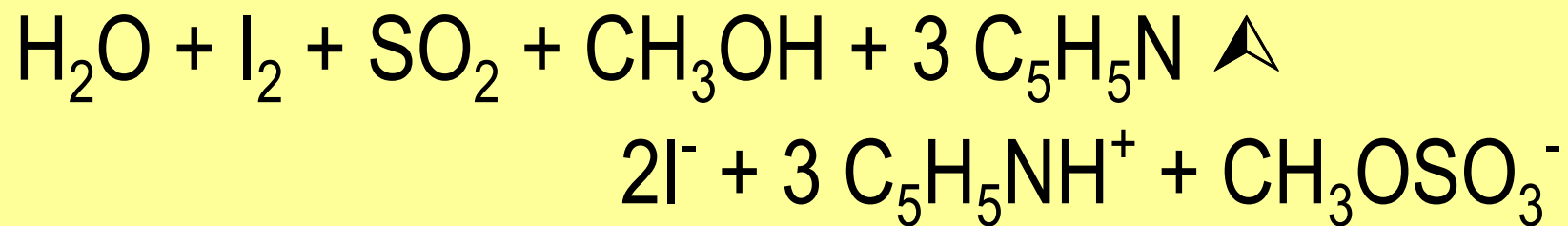
## JODOMETRIE

- **STANOVENÍ oxidovadel - oxidace jodidu na jod - následná titrace jodu thiosíranem**
  - pro  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_2$
- **STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK**
  - redox reakce s jodem či jodidem
    - formaldehyd na mravenčan
  - adiční reakce s jodem
    - stanovení dvojných vazeb (jodové číslo)

# Metody odměrné analýzy

## JODOMETRIE

- **STANOVENÍ VODY METODOU FISCHEROVOU**
  - stanovení vody v organických i anorganických systémech
  - reakce jodu a oxidu siřičitého v prostředí methanolu a pyridinu za přítomnosti vody



titračním činidlem bezvodý roztok jodu a  $\text{SO}_2$  ve směsi methanolu a pyridinu, indikace biamprometrická

# **Metody odměrné analýzy**

## **JODOMETRIE**

- **STANOVENÍ VODY METODOU FISCHEROVOU**
  - obsah vody v organických rozpouštědlech
  - nepřímé stanovení organických látek, které kvantitativně reagují za vzniku (příp. spotřeby) vody
  - alkoholy a kyseliny - **ESTERIFIKACE**
  - ketony s hydroxylaminem
- **hydrolýza anhydridů kyselin**