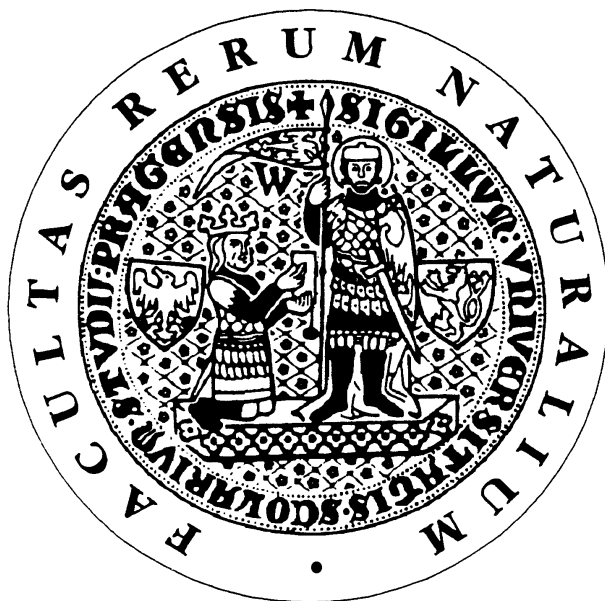


ZÁKLADNÍ PRAKTIKA Z ANALYTICKÉ CHEMIE

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie



© Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova v Praze, 2004

v.26.02.2013

ZÁKLADNÍ PRAKTIKA Z ANALYTICKÉ CHEMIE

ROZVRH ÚLOH

Týden →	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Student ↓											
1.	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	TaZ
2.	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	TaZ
3.	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	TaZ
4.	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	TaZ
5.	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	TaZ
6.	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	TaZ
7.	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	TaZ
8.	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	TaZ
9.	Kv1	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv2	TaZ
10.	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	TaZ
11.	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	TaZ
12.	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	TaZ
13.	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	TaZ
14.	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	TaZ
15.	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	TaZ
16.	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	TaZ
17.	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	TaZ
18.	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	TaZ
19.	Kv1	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv2	TaZ
20.	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	TaZ
21.	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	TaZ
22.	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	TaZ
23.	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	TaZ
24.	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	TaZ
25.	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	TaZ
26.	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	Sp	TaZ
27.	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	Ex	TaZ
28.	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv1	Kv2	TaZ
29.	Kv1	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	Kv2	TaZ
30.	Kv1	Kv2	Ex	Sp	C/I/P	MaT	JoT	ChT	SrT	AcT	TaZ

SEZNAM ÚLOH

Kv1	<i>kvalitativní analýza</i>	a) důkaz dvou kationtů b) důkaz dvou aniontů
Kv2	<i>kvalitativní analýza</i>	a) pevný vzorek lehce rozpustný b) pevný vzorek hůře rozpustný
AcT	<i>acidobazické titrace</i>	NaOH, KOH, HCl, H ₂ SO ₄ nebo HNO ₃ důkaz, příprava a standardizace odměrného roztoku, stanovení
SrT	<i>srážecí titrace</i>	a) NaCl, titrace podle Fajanse b) směs pevného KCl a KI, titrace s potenciometrickou indikací
ChT	<i>chelatomrické titrace</i>	a) tvrdost vody b) směs Mg ²⁺ a Zn ²⁺ nebo směs Pb ²⁺ a Bi ³⁺
JoT	<i>jodometrické titrace</i>	a) kyselina askorbová v tabletě Celaskonu b) aceton, nepřímá titrace
MaT	<i>manganometrické titrace</i>	a) standardizace odměrného roztoku na (COOH) ₂ ·2H ₂ O b) procentuální zastoupení Fe ²⁺ v pevném vzorku stanovení s potenciometrickou indikací, titrační křivka
C/IP	<i>coulometrie</i>	a) stanovení hydrochinonu coulometrickou titrací
ISE		b) stanovení NO ₃ ⁻ nebo F ⁻ iontově selektivní elektrodou
GC		c) separace N ₂ a O ₂ ze vzduchu plynovou chromatografií
Sp	<i>spektrofotometrie</i>	stanovení kyseliny acetylsalicylové v tabletě Acylpyrinu
Ex	<i>extrakce</i>	stanovení Fe ³⁺ v minerální vodě prekoncentrace extrakcí, spektrofotometrické stanovení
TaZ	<i>test a praktická zkouška</i>	

Hodnocení praktických úloh, písemný test a praktická zkouška

Každý student vypracuje z provedené praktické úlohy přehledný protokol podle vzorového protokolu včetně správného statistického vyhodnocení získaných výsledků a ten odevzdá na začátku příštího praktického cvičení. Každá praktická úloha každého studenta bude na základě jeho odevzdaného protokolu ohodnocena klasifikačním stupněm výborně, velmi dobře, dobře nebo nevyhovující a klasifikačním stupněm odpovídajícím evropskému kreditnímu systému (ECTS, European Credit Transfer System), tedy známkou A, B, C, D, E, F či FX, podle následující tabulky.

Chyba stanovení do 3 % + správný výpočet	:	výborně	1	A
Chyba stanovení do 3 % + chybný výpočet	:	velmi dobře	2	C
Chyba stanovení do 6 % + správný výpočet	:	velmi dobře	2	B
Chyba stanovení do 6 % + chybný výpočet	:	dobře	3	E
Chyba stanovení do 10 % + správný výpočet	:	dobře	3	D
Chyba stanovení do 10 % + chybný výpočet	:	nevyhovující	4	F
Chyba stanovení nad 10 % + jakýkoliv výpočet	:	nevyhovující	4	FX

V úlohách Kv1 a Kv2 se za každý chybně dokázaný ion snižuje hodnocení o jeden stupeň.

Poslední praktické cvičení základního praktika z analytické chemie v daném semestru je věnováno písemnému testu a praktické zkoušce z analytické chemie. Písemný test slouží k prověření teoretických znalostí z analytické chemie, které si student osvojil během celého základního praktika. Praktická zkouška je pak prokouškou praktických znalostí a dovedností, které student získal během celého základního praktika. Pro praktickou zkoušku si student vylosuje vzorek, který zanalyzuje v omezeném čase, a v rámci tohoto času vypracuje z praktické zkoušky také přehledný protokol podle vzorového protokolu včetně správného statistického vyhodnocení získaných výsledků, který poslouží ke klasifikaci praktické zkoušky podle výše uvedené tabulky.

Striktní dodržování **bezpečnostních předpisů** pro práci v chemických laboratořích při jakékoliv práci v laboratoři základního praktika z analytické chemie, systematická domácí **teoretická příprava** a pečlivé domácí **prostudování si návodů** k jednotlivým praktickým úlohám, úspěšné absolvování **praktických úloh** základního praktika z analytické chemie, úspěšné absolvování **písemného testu** a úspěšné absolvování **praktické zkoušky** je nezbytnou podmínkou k obdržení **zápočtu** ze základního praktika z analytické chemie.

Statistické vyhodnocení analytických výsledků

Výsledky analytických stanovení jsou vždy zatíženy náhodnými chybami a mohou být také zatíženy chybami hrubými a systematickými. Výsledky zatížené hrubými chybami se projeví jako odlehlé výsledky daného souboru analytických výsledků a lze je vyloučit testy pro odlehlé výsledky. Systematické chyby, které způsobují strannost výsledků, lze prokázat či vyvrátit jejich porovnáním s analytickými výsledky nezatíženými systematickou chybou, popřípadě jejich porovnáním se známou pravou hodnotou pomocí testů shodnosti.

Náhodné chyby analytických výsledků vedou k jejich určitému rozdělení či distribuci. Pod pojmem rozdělení výsledků rozumíme závislost pravděpodobnosti výskytu daného výsledku na jeho hodnotě. Převážná část souborů analytických výsledků má jednovrcholové rozdělení, které se jen zřídka blíží normálnímu neboli Gaussovu rozdělení. Přesnost analytických výsledků je právě charakterizována tímto jednovrcholovým rozdělením. Každé jednovrcholové rozdělení výsledků můžeme popsat dvěma na sobě nezávislými parametry. První z nich se nazývá parametr centroidní tendence, který charakterizuje správnost výsledků, a vyjadřujeme jej střední hodnotou souboru analytických výsledků. Druhým z nich je parametr variability, jenž charakterizuje shodnost analytických výsledků, a vyjadřujeme jej rozptylem, popřípadě druhou odmocninou rozptylu nazývanou též směrodatná odchylka.

Obecně platí, že paralelní analytické výsledky, které jsou zatíženy pouze malými náhodnými chybami, tedy **shodné**, a které nejsou zároveň zatíženy systematickou chybou, tedy **správné**, označujeme jako **přesné** výsledky.

Statistické vyhodnocení analytických výsledků se provádí s konečnými výsledky koncentrací či procentuálních zastoupení analytů ve vzorku, nikoliv s mezivýsledky či dokonce vstupními daty jako jsou například spotřeby odměrných roztoků, absorbance anebo prošlé náboje.

Ojedinelý výsledek v daném souboru analytických výsledků, který je zatížen hrubou chybou, se projeví jako odlehlý výsledek a lze jej vyloučit na základě Deanova a Dixonova testu pro odlehlé výsledky. Nejprve uspořádejte výsledky ve vašem souboru analytických výsledků dle velikosti od nejmenšího k největšímu $x_1 < x_2 < x_3 \dots x_{n-2} < x_{n-1} < x_n$. Následně vypočítejte rozpětí R souboru vašich výsledků jako rozdíl mezi největší a nejmenší hodnotou tohoto souboru

$$R = x_{\max} - x_{\min} = x_n - x_1$$

Poté vypočítejte kritérium Q_1 jako rozdíl mezi nejmenším a následujícím výsledkem podělený rozpětím souboru výsledků

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R}$$

a kritérium Q_n jako rozdíl mezi největším a předcházejícím výsledkem podělený rozpětím souboru vašich výsledků

$$Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

Hodnoty kritérií Q_1 a Q_n pak porovnejte s tabelovanou kritickou hodnotou kritéria Q_k pro daný počet analytických výsledků n v souboru. Shledáte-li $Q_1 > Q_k$, pak nejmenší analytický výsledek x_1 je odlehlý podle Deanova a Dixonova testu, a proto jej ze souboru vylučte jako odlehlý výsledek. Pokud naleznete $Q_n > Q_k$, pak největší výsledek daného souboru x_n je odlehlý, a tudíž jej vylučte ze souboru jako odlehlý výsledek.

Po provedení Deanova a Dixonova testu dále vyhodnocujte soubor vašich analytických výsledků zmenšený o odlehlé výsledky.

Střední hodnotu souboru analytických výsledků musíte pro menší soubory ($n \leq 20$) odhadnout pomocí mediánu. Jako medián \tilde{x} souboru s lichým počtem výsledků seřazených podle velikosti označte prostřední výsledek. U souboru se sudým počtem výsledků seřazených podle velikosti vypočítejte medián \tilde{x} jako aritmetický průměr dvou prostředních výsledků.

Směrodatnou odchylku souboru analytických výsledků musíte pro menší soubory ($n \leq 20$) odhadnout z rozpětí souboru výsledků. Odhad směrodatné odchylky s souboru výsledků z rozpětí vypočítejte vynásobením rozpětí souboru tabelovaným koeficientem k_n , který naleznete v tabulce pro daný počet měření n

$$s = k_n \cdot R$$

Relativní směrodatnou odchylku s_r souboru analytických výsledků vypočítejte jako podíl odhadu směrodatné odchylky a mediánu souboru vašich výsledků.

$$s_r = \frac{s}{\tilde{x}}$$

Relativní směrodatnou odchylku vyjádřete v procentech jejím vynásobením 100.

Míru shodnosti analytických výsledků, které jste získali vy (tedy jeden experimentátor) za stejných experimentálních podmínek, v rámci vašeho souboru výsledků můžete vyjádřit pomocí intervalu spolehlivosti $L_{1,2}$ neboli meze opakovatelnosti r . Interval spolehlivosti, popřípadě mez opakovatelnosti souboru výsledků udává interval, v němž se hledaný parametr centroidní tendence daného souboru výsledků nachází s jistou pravděpodobností, kterou volíte koeficientem spolehlivosti popřípadě hladinou významnosti. Při hodnocení souborů výsledků v analytické chemii běžně používáme koeficient spolehlivosti 0,95 a to znamená, že vyhodnocujeme analytické výsledky na hladině významnosti 0,05. Interval spolehlivosti $L_{1,2}$ a zároveň mez opakovatelnosti r souboru vašich analytických výsledků vypočítejte vynásobením rozpětí souboru vašich výsledků tabelovaným koeficientem K_n pro daný počet měření n a daný koeficient spolehlivosti 0,95

$$L_{1,2} = K_n \cdot R$$

$$r = K_n \cdot R$$

Pro koeficient spolehlivosti 0,95 leží parametr centroidní tendence vašich výsledků s 95% pravděpodobností v intervalu ohraničeném intervalem spolehlivosti $\tilde{x} \pm L_{1,2}$ či mezí opakovatelnosti $\tilde{x} \pm r$ kolem střední hodnoty tohoto souboru výsledků.

Do vypracovaných přehledných protokolů z provedené praktické úlohy uvádějte konečný analytický výsledek jako medián opatřený intervalem spolehlivosti a v závorce relativní směrodatnou odchylkou vyjádřenou v procentech, tedy v následujícím formátu.

$$\tilde{x} \pm L_{1,2} (s_r \cdot 100\%)$$

Tabulka hodnot koeficientů k_n a K_n a kritických hodnot kritérií Q_k pro daný soubor analytických výsledků o počtu n a pro koeficient spolehlivosti 0,95 neboli hladinu významnosti 0,05.

n	k_n	K_n	Q_k
2	0,886	6,40	–
3	0,591	1,30	0,941
4	0,486	0,72	0,765
5	0,430	0,51	0,642
6	0,395	0,40	0,560
7	0,370	0,33	0,507
8	0,351	0,29	0,468
9	0,337	0,26	0,437
10	0,325	0,23	0,412

Kvalitativní analýza anorganických iontů v kapalném vzorku

(Kv1)

Kvalitativní analýza slouží k důkazu anorganických iontů a identifikaci organických látek v analyzovaném vzorku. Při důkazu anorganických kationtů a aniontů využíváme srážecích, komplexotvorných a redoxních reakcí, neboť při reakci dokazovaného iontu s vhodným činidlem mohou vznikat barevné či bílé sraženiny, barevné komplexy a barevné produkty redoxních reakcí. Silné kyseliny a zásady mohou reagovat s dokazovanými ionty za vzniku plynů charakteristického zápachu. Při všech důkazech analytickými činidly je nezbytné zajistit doporučené prostředí důkazu, tj. dodržet předepsané podmínky pH, přidat předepsanou kyselinu či zásadu pro vytvoření doporučené kyselosti či zásaditosti roztoku, popřípadě roztok i s činidlem zahřát na vodní lázni. Některé důkazy probíhají pouze v kyselém prostředí, jiné jen v alkalickém prostředí, mnohé vyžadují prostředí právě neutrální a některé reakce musí být urychleny vhodným katalyzátorem či vyšší teplotou. Nedodržení předepsaných reakčních podmínek prováděného důkazu vede téměř vždy k negativnímu důkazu i přesto, že dokazovaný iont je přítomen.

Při srážení srážecím činidlem přikapávejte toto činidlo k malému podílu vzorku ve zkumavce kapátkem pouze po kapkách a sledujte bedlivě průběh srážecí reakce po každé přidané kapce srážecího činidla. Některé sraženiny mohou být v nadbytku srážecího činidla rozpustné na bezbarvý či barevný roztok. Zkoušíte-li rozpustnost vzniklé sraženiny v jiném činidle, musíte vysráženou sraženinu nejprve usadit na dně zkumavky centrifugací, po této operaci odsajte matečný louh nad sraženinou kapátkem a sraženinu rozptýlte skleněnou tyčinkou v malém množství přidané destilované vody, čímž ji promyjete a odstraníte zbytky matečného louhu. Následně sraženinu opět usadte centrifugací, promývací vodu odsajte kapátkem a ke sraženině na dně zkumavky přidejte činidlo, v němž zkoušíte rozpustnost této sraženiny. Poté sraženinu v činidle rozptýlte pomocí skleněné tyčinky a bedlivě sledujte, zda se v činidle rozpouští a mizí za vzniku čirého roztoku.

Komplexotvorná a redoxní činidla přikapávejte k malému podílu vzorku ve zkumavce také kapátkem a opět bedlivě sledujte průběh vzniku komplexu či probíhající redoxní reakci po každé přidané kapce činidla. Sledujte barvu vznikajícího komplexu a jeho intenzitu, popřípadě věnujte pozornost uvolňujícímu se plynu a jeho charakteristickému zápachu. Vznikající plyn nikdy nenasávejte přímo z hrdla zkumavky do svého nosu, ale mávnutím ruky od hrdla zkumavky směrem k vašemu nosu zaveďte k nosním dírkám trochu analyzovaného plynu, který opatrně nasajte do svých nosních dírek a plyn identifikujte.

Na svém laboratorním stole najdete běžná srážecí, komplexotvorná a redoxní analytická činidla včetně zředěných a koncentrovaných kyselin a zásad. Další činidla ve formě roztoku popřípadě jako pevné substance se nacházejí v postranních skříňkách s činidly. V těchto skříňkách naleznete i roztoky všech kationtů a aniontů, které v analyzovaných vzorcích dokazujete a které vám slouží k provedení srovnávacích důkazů s analytickými činidly.

Ke srážení sulfidů v kyselém či amoniakálním prostředí použijte roztok sulfidu sodného, který se nachází v digestoři. Roztok sulfidu sodného je silně alkalický, a proto absorbuje oxid uhličitý ze vzduchu, který se v něm rozpouští a vytváří v něm uhličitán sodný. Roztok sulfidu sodného tedy sráží částečně kationty 4. analytické třídy přítomným uhličitánem sodným jako uhličitany těchto kationtů ve formě bílého zákalu, který nezaměňujte se sraženinou sulfidu kationtu 2. či 3. analytické třídy. Srážíte-li kationty 2. analytické třídy v kyselém roztoku přikapáváním sulfidu sodného, může jeho nadbytek zneutralizovat přítomnou kyselinu a vytvořit zásadité prostředí vhodné pro srážení kationtů 3. analytické třídy. Při každém srážení kationtů 2. analytické třídy sulfidem sodným se vyvarujte tohoto nedopatření tím, že prověříte dostatečnou kyselost sráženého roztoku na konci srážení sulfidem sodným pomocí univerzálního indikátorového papírku.

Důkaz dvou kationtů

Ve zkumavkách označených **K1** a **K2** se nacházejí kapalné vzorky obsahující po jednom neznámém kationtu, které dokažte. Vzorek může obsahovat bílou sraženinu způsobenou hydrolyzou příslušného kationtu. Existence takového zákalu ve vašem vzorku vás upozorňuje na přítomnost snadno hydrolyzovatelného kationtu amfoterního charakteru a tato informace by vám měla usnadnit jeho důkaz. Pokud je vzorek kationtu barevný, obsahuje barevný kationt a toto zbarvení by vám opět mělo usnadnit jeho důkaz. Pro důkaz kationtu ve vzorku proveďte reakce podílu vzorku se skupinovými činidly pro kationty a podle barevných sraženin vzniklých při těchto reakcích si vytipujte, o který kationt by se mohlo jednat. V dalším kroku si zjistěte, ze které analytické třídy je dokazovaný kationt ve vzorku použitím analytických činidel pro rozřazení kationtů do jednotlivých analytických tříd. Z takto zjištěných informací o dokazovaném kationtu dedukujte, který kationt je ve vašem vzorku přítomen a dokažte jej alespoň jednou či více specifickými reakcemi pro příslušný kationt. Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným kationtem z postranní skříňky. Důkaz kationtů vyžaduje vaše logické a integrované myšlení a částečně detektivní přístup k řešení tohoto komplexního úkolu analytické chemie, neboť neexistuje univerzální postup důkazu, jenž by se nechal použít pro všechny možné vzorky.

Důkaz dvou aniontů

Ve zkumavkách označených **A1** a **A2** se nacházejí kapalné vzorky obsahující po jednom neznámém aniontu, jež dokažte. Pokud je vzorek aniontu barevný, obsahuje barevný aniont a toto zbarvení by vám mělo usnadnit jeho důkaz. Pro důkaz aniontu ve vzorku proveďte reakce podílu vzorku se skupinovými činidly pro anionty a podle sraženin vzniklých při těchto reakcích a jejich rozpustnosti v různých činidlech si vytipujte, o který aniont by se mohlo jednat. V dalším kroku si zjistěte, ze které analytické třídy je vámi dokazovaný aniont použitím stejných analytických činidel pro rozřazení aniontů do jednotlivých analytických tříd. Reakcí podílu vašeho vzorku se zředěnou kyselinou můžete těkavé anionty rozložit za vzniku specifického plynu, který lze v mnoha případech identifikovat čichem, popřípadě vhodným činidlem. Z takto zjištěných informací o dokazovaném aniontu dedukujte, který aniont je ve vašem vzorku přítomen a dokažte jej alespoň jednou či více specifickými reakcemi pro příslušný aniont. Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným aniontem z postranní skříňky. Důkaz aniontů vyžaduje vaše logické a integrované myšlení a částečně detektivní přístup k řešení tohoto komplexního úkolu analytické chemie, poněvadž neexistuje univerzální postup důkazu, který by se nechal použít pro všechny možné vzorky.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Identifikace pevných anorganických vzorků kvalitativní analýzou

(Kv2)

Kvalitativní analýza slouží k důkazu anorganických iontů a identifikaci pevných anorganických vzorků, které mohou být solí tvořenou anorganickým kationtem a aniontem, podvojnou solí (tzv. kamencem) tvořenou dvěma kationty a jedním aniontem anebo oxidem kovu. Analyzovaný pevný vzorek může být snadno či hůře rozpustný ve vodě, popřípadě ve vodě nerozpustný, a pak se jej snažíme převést do roztoku rozpouštěním ve zředěné či koncentrované vhodné kyselině nebo tavením s vhodným činidlem. Abychom identifikovali pevný anorganický vzorek, musíme po jeho rozpuštění dokázat kationt i aniont v něm přítomný.

Při důkazu anorganických kationtů a aniontů využíváme srážecích, komplexotvorných a redoxních reakcí, neboť při reakci dokazovaného iontu s vhodným činidlem mohou vznikat barevné či bílé sraženiny, barevné komplexy a barevné produkty redoxních reakcí. Silné kyseliny a zásady mohou reagovat s dokazovanými ionty za vzniku plynů charakteristického zápachu. Při všech důkazech analytickými činidly je nezbytné zajistit doporučené prostředí důkazu, tj. dodržet předepsané podmínky pH, přidat předepsanou kyselinu či zásadu pro vytvoření doporučené kyselosti či zásaditosti roztoku, popřípadě roztok i s činidlem zahřát na vodní lázni. Některé důkazy probíhají pouze v kyselém prostředí, jiné jen v alkalickém prostředí, mnohé vyžadují právě neutrální prostředí a některé reakce musí být urychleny vhodným katalyzátorem či vyšší teplotou. Nedodržení předepsaných reakčních podmínek prováděného důkazu vede téměř vždy k negativnímu důkazu i přesto, že dokazovaný iont je přítomen.

Při srážení srážecím činidlem přikapávejte toto činidlo k malému podílu vzorku ve zkumavce kapátkem pouze po kapkách a sledujte bedlivě průběh srážecí reakce po každé přidané kapce srážecího činidla. Některé sraženiny mohou být v nadbytku srážecího činidla rozpustné na bezbarvý či barevný roztok. Zkoušíte-li rozpustnost vzniklé sraženiny v jiném činidle, musíte vysráženou sraženinu nejprve usadit na dně zkumavky centrifugací, po této operaci odsajte matečný louh nad sraženinou kapátkem a sraženinu rozptýlte skleněnou tyčinkou v malém množství přidané destilované vody, čímž ji promyjete a odstraníte zbytky matečného louhu. Následně sraženinu opět usadte centrifugací, promývací vodu odsajte kapátkem a ke sraženině na dně zkumavky přidejte činidlo, v němž zkoušíte rozpustnost této sraženiny. Poté sraženinu v činidle rozptýlte pomocí skleněné tyčinky a bedlivě sledujte zda se v činidle rozpouští a mizí za vzniku čirého roztoku.

Komplexotvorná a redoxní činidla přikapávejte k malému podílu vzorku ve zkumavce také kapátkem a opět bedlivě sledujte průběh vzniku komplexu či probíhající redoxní reakci po každé přidané kapce činidla. Sledujte barvu vznikajícího komplexu a jeho intenzitu, popřípadě věnujte pozornost uvolňujícímu se plynu a jeho charakteristickému zápachu. Vznikající plyn nikdy nenasávejte přímo z hrdla zkumavky do svého nosu, ale mávnutím ruky od hrdla zkumavky směrem k vašemu nosu zaveďte k nosním dírkám trochu analyzovaného plynu, který opatrně nasajte do svých nosních dírek a plyn identifikujte.

Na svém laboratorním stole najdete běžná srážecí, komplexotvorná a redoxní analytická činidla včetně zředěných a koncentrovaných kyselin a zásad. Další činidla ve formě roztoku případně jako pevné substance se nacházejí v postranních skříňkách s činidly. V těchto skříňkách naleznete i roztoky všech kationtů a aniontů, které v analyzovaných vzorcích dokazujete a které vám slouží k provedení srovnávacích důkazů s analytickými činidly.

Ke srážení sulfidů v kyselém či amoniakálním prostředí použijte roztok sulfidu sodného, který se nachází v digestoři. Roztok sulfidu sodného je silně alkalický, a proto absorbuje oxid uhličitý ze vzduchu, který se v něm rozpouští a vytváří v něm uhličitán sodný. Roztok sulfidu sodného tedy sráží částečně kationty 4. analytické třídy přítomným uhličitánem sodným jako uhličitany těchto kationtů ve formě bílého zákalu, který nezaměňujte se sraženinou sulfidu kationtu 2. či 3. analytické třídy. Srážíte-li kationty 2. analytické třídy v kyselém roztoku přikapáváním sulfidu sodného, může jeho nadbytek zneutralizovat přítomnou kyselinu a vytvořit zásadité prostředí vhodné pro srážení kationtů 3. analytické třídy. Při každém srážení kationtů 2. analytické třídy sulfidem sodným se vyvarujte tohoto nedopatření tím, že prověříte

dostatečnou kyselost sráženého roztoku na konci srážení sulfidem sodným pomocí univerzálního indikátorového papírku.

Identifikace pevného anorganického vzorku

Nejprve si pevný vzorek pečlivě prohlédněte a všimněte si jeho charakteristických vnějších vlastností jako je barva a případný tvar krystalů. Barevný vzorek může obsahovat barevný kationt popřípadě aniont a toto zabarvení by vám mělo usnadnit jeho důkaz.

Následně se snažte pevný vzorek rozpustit. Zkuste jej rozpouštět v destilované vodě za studena, a pokud nejste úspěšní, tak za tepla, popřípadě za varu na vodní lázni. Nerozpouští-li se pevný vzorek v destilované vodě za studena, za tepla a ani za varu, rozpouštějte jej nejprve ve zředěné kyselině chlorovodíkové a v případě neúspěchu použijte koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou. Neuspějete-li s rozpouštěním v kyselině chlorovodíkové, rozpouštějte jej ve zředěné kyselině dusičné a v případě neúspěchu použijte koncentrovanou kyselinu dusičnou. Pokud se vám nepodařilo rozpustit pevný vzorek ani v kyselině chlorovodíkové a ani v kyselině dusičné, pak jej rozpouštějte v lučavce královské, což je směs 3 dílů koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 1 dílu koncentrované kyseliny dusičné. Rozpouštění v koncentrovaných kyselinách a v lučavce provádějte za varu na vodní lázni a v zapnuté digestoři. Při rozpouštění pevného vzorku v kyselinách a v lučavce bedlivě sledujte, zda-li se vzorek při rozpouštění rozkládá za vývoje nějakého charakteristického plynu a vznikající plyn identifikujte, neboť poukazuje na těkavý aniont přítomný v rozpouštěném pevném vzorku. Po rozpuštění pevného vzorku v kyselině či lučavce je třeba kyseliny z roztoku vyvařit téměř do sucha a odpařený rozpustný zbytek znovu rozpustit v malém množství destilované vody. Pokud univerzální indikátorový papírek indikuje kyselost vzniklého roztoku i po této operaci, zneutralizujte jej několika kapkami zředěného amoniaku až do neutrální reakce.

Po převedení pevného vzorku do roztoku dokazujte kationt a pak i aniont. Pro důkaz kationtu ve vzorku proveďte reakce podílu roztoku vzorku se skupinovými činidly pro kationty a podle barevných sraženin vzniklých při těchto reakcích si vytipujte, o který kationt v pevném vzorku by se mohlo jednat. V dalším kroku si zjistěte, ze které analytické třídy je dokazovaný kationt použitím analytických činidel pro rozřazení kationtů do jednotlivých analytických tříd. Z takto zjištěných informací o dokazovaném kationtu dedukujte, který kationt je ve vašem vzorku přítomen a dokažte jej alespoň jednou či více specifickými reakcemi pro příslušný kationt. Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným kationtem z postranní skříňky.

Při důkazu aniontu vezměte v úvahu, že těkavý aniont přítomný v pevném vzorku mohl uniknout během rozpouštění vzorku v kyselině či lučavce ve formě plynu. Za této situace jej dokažte na základě identifikace charakteristického plynu, jenž unikal při rozpouštění pevného vzorku. V roztoku s rozpuštěným pevným vzorkem pak většinou naleznete aniont pocházející z kyseliny použité pro rozpouštění pevného vzorku. V případě důkazu aniontu v roztoku s rozpuštěným vzorkem proveďte reakce podílu roztoku vzorku se skupinovými činidly pro anionty a podle sraženin vzniklých při těchto reakcích si vytipujte, o který aniont v pevném vzorku by se mohlo jednat. V dalším kroku si zjistěte, ze které analytické třídy je hledaný aniont použitím stejných analytických činidel pro rozřazení aniontů do jednotlivých analytických tříd. Z takto zjištěných informací o dokazovaných aniontech dedukujte, který aniont je přítomný v pevném vzorku a dokažte jej alespoň jednou či více specifickými reakcemi pro příslušný aniont. Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným aniontem z postranní skříňky.

Identifikace pevného vzorku vyžaduje vaše logické a integrované myšlení a částečně detektivní přístup k řešení tohoto komplexního úkolu analytické chemie, neboť neexistuje univerzální postup identifikace a důkazu, který by se nechal použít pro všechny možné vzorky.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Acidobazické titrace

(AcT)

V acidimetrii se používá odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové, který slouží k titraci hydroxidů a ostatních zásaditých látek. Odměrný roztok HCl se standardizuje, tj. určí se jeho přesná koncentrace, na pevný dekahydrát tetraboritanu sodného, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Naopak, v alkalimetrii je titračním činidlem odměrný roztok hydroxidu sodného, kterým lze titrovat silné i slabé kyseliny. Odměrný roztok NaOH se standardizuje, tj. určí se jeho přesná koncentrace, na pevný dihydrát kyseliny šťavelové, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Z přesné molární koncentrace odměrného roztoku lze vypočítat faktor f , kterým je třeba násobit připravovanou, tedy teoretickou, molární koncentraci odměrného roztoku, abychom získali přesnou, tedy skutečnou, molární koncentraci.

$$c(\text{přesná}) = f \cdot c(\text{připravovaná})$$

Kvalitativní analýza vzorků

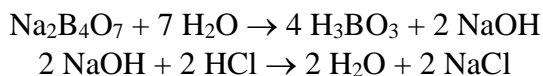
Na laboratorním stole máte kapalný vzorek hydroxidu nebo kyseliny. Vzorek může obsahovat NaOH, KOH, HCl, HNO_3 nebo H_2SO_4 . Kvalitativní analýzou zjistíte, jaký hydroxid či kyselinu vzorek obsahuje a po přípravě odměrného roztoku zanalyzujete vzorek kvantitativně.

Příprava a standardizace 0,50 M odměrného roztoku HCl

Vypočítejte, kolik mililitrů koncentrované 35% kyseliny chlorovodíkové mající hustotu $1,180 \text{ g mL}^{-1}$ potřebujete k přípravě 0,5 litru 0,50 M odměrného roztoku HCl. $M_r(\text{HCl}) = 36,47$

Vypočítané množství 35% HCl odměřte odměrným válcem v digestoři a po přelití do 500 mL odměrné baňky zřed'te koncentrovanou HCl destilovanou vodou na celkový objem 500,0 mL rovněž v digestoři a vzniklý roztok důkladně promíchejte. Takto připravený 0,50 M odměrný roztok HCl o přibližné koncentraci je ještě nutno standardizovat na primární standard, což je v acidimetrii pevný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, čímž se zjistí přesná (tj. skutečná) koncentrace odměrného roztoku HCl.

Tetraboritan sodný ve vodných roztocích reaguje zásaditě v důsledku hydrolyzy. Hydroxidové anionty uvolněné při této hydrolyze jsou pak při titraci 0,50 M odměrným roztokem HCl neutralizovány za vzniku vody.



Reagencie: 0,50 M odměrný roztok HCl, pevný $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ jako primární standard, roztok methylčerveně jako indikátor

Při titraci byretou o objemu 25 mL, dělenou po 0,1 mL, je výhodné, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 20 mL. Za těchto podmínek chyba způsobená nepřesným odečtením objemu 0,1 mL je pouze $100 \cdot 0,1/20 = 0,5\%$. Vypočítejte tedy, kolik gramů pevného $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ je třeba navážít, aby se spotřeba 0,50 M odměrného roztoku HCl na titraci tohoto množství primárního standardu pohybovala okolo 20 mL. $M_r(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,43$

Přesně odvážené množství $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (s přesností na 0,1 mg) z vypočítaného rozmezí spláchněte z lodičky destilovanou vodou do titrační baňky. Po rozpuštění zřed'te na celkový objem asi 50 mL, přidejte několik kapek roztoku methylčerveně jako indikátoru a titrujte připraveným 0,50 M odměrným

roztokem HCl ze žlutého do červeného zbarvení, až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu.

Proved'te jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titračního činidla vypočítejte přesnou molární koncentraci odměrného roztoku HCl a z ní vypočítejte faktor f (na čtyři desetinná místa), který je třeba poznamenat na láhev s 0,50 M odměrným roztokem HCl.

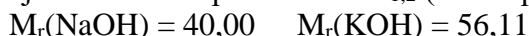
Acidimetrické stanovení silné zásady

Při titraci silné zásady (např. KOH a NaOH) 0,50 M odměrným roztokem HCl dochází při neutralizaci k tvorbě neutrální soli, a proto při této titraci můžeme použít jako indikátor methylooranž ($pK_i = 4$), methylčerven ($pK_i = 5$) anebo fenolftalein ($pK_i = 9$).

Reagencie: 0,50 M standardní odměrný roztok HCl, roztok fenolftaleinu jako indikátor

Odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 mL vodného vzorku KOH nebo NaOH do titrační baňky, zřed'te jej asi na 50 mL destilovanou vodou a přidejte 3 kapky fenolftaleinu jako indikátoru. Roztok titrujte titračním činidlem z červeného do bezbarvého zbarvení, až jediná kapka titračního činidla úplně odbarví titrovaný roztok.

Proved'te jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení příslušného hydroxidu v kapalném vzorku (o hustotě 1 g mL^{-1}) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.



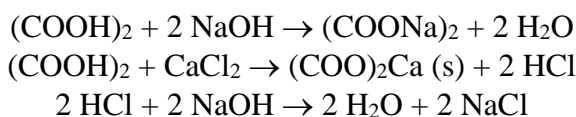
Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Příprava a standardizace 0,50 M odměrného roztoku NaOH

Při přípravě bezuhlíčanového odměrného roztoku hydroxidu sodného je výhodné vycházet z nasyceného roztoku NaOH, ve kterém je Na_2CO_3 takřka nerozpustný. Vypočítejte, kolik mililitrů koncentrovaného 44% NaOH o hustotě $1,468 \text{ g mL}^{-1}$ potřebujete k přípravě 0,5 litru 0,50 M odměrného roztoku NaOH. $M_r(\text{NaOH}) = 40,00$

Vypočítané množství 44% NaOH odměřte odměrným válcem v digestoři a po přelití do 500 mL odměrné baňky zřed'te koncentrovaný NaOH destilovanou vodou na celkový objem 500,0 mL a vzniklý roztok důkladně promíchejte. Takto připravený 0,50 M odměrný roztok NaOH o přibližné koncentraci je ještě nutno standardizovat na primární standard, což je v alkalimetrii pevná $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, čímž se zjistí přesná (tj. skutečná) koncentrace odměrného roztoku NaOH.

Kyselina šťavelová ve vodných roztocích disociuje do dvou disociačních stupňů. Vodíkové kationty uvolněné při této disociaci jsou pak při titraci 0,50 M odměrným roztokem NaOH neutralizovány za vzniku vody. Před bodem ekvivalence přidáváme k titrovanému roztoku roztok CaCl_2 , který vysráží šťavelan vápenatý a zároveň uvolní z kyseliny šťavelové úplně disociovanou HCl pro zřetelný přechod indikátoru.



Reagencie: 0,50 M odměrný roztok NaOH, pevná $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jako primární standard, 20% roztok CaCl_2 , roztok methyloranže jako indikátor

Při titraci byretou o objemu 25 mL, dělenou po 0,1 mL, je výhodné, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 20 mL. Za těchto podmínek chyba způsobená nepřesným odečtením objemu 0,1 mL je pouze $100 \cdot 0,1/20 = 0,5\%$. Vypočítejte tedy, kolik gramů pevné $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je třeba navážít, aby se spotřeba 0,50 M odměrného roztoku NaOH na titraci tohoto množství primárního standardu pohybovala okolo 20 mL. $M_r((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,07$

Přesně odvážené množství $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s přesností na 0,1 mg) z vypočítaného rozmezí spláchněte z lodičky destilovanou vodou do titrační baňky. Zřeďte na celkový objem asi 50 mL a po rozpuštění přidejte několik kapek roztoku methyloranže jako indikátoru a titrujte připraveným 0,50 M odměrným roztokem NaOH z červeného do oranžového zbarvení. Těsně před ekvivalencí přidejte 10 mL 20% CaCl_2 a reakcí vzniklou úplně disociovanou kyselinu chlorovodíkovou dotitrujte opět z červeného až do žlutého zbarvení, do okamžiku, kdy jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu.

Proveďte jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titračního činidla vypočítejte přesnou molární koncentraci odměrného roztoku NaOH a z ní vypočítejte faktor f (na čtyři desetinná místa), který je třeba poznamenat na láhev s 0,50 M odměrným roztokem NaOH.

Alkalimetrické stanovení silné kyseliny

Při titraci silné kyseliny (např. HCl, HNO_3 a H_2SO_4) 0,50 M odměrným roztokem NaOH dochází při neutralizaci k tvorbě neutrální soli, a proto při této titraci můžeme použít jako indikátor methyloranž ($\text{p}K_i = 4$), methylčerven ($\text{p}K_i = 5$) anebo fenolftalein ($\text{p}K_i = 9$).

Reagencie: 0,50 M standardní odměrný roztok NaOH, roztok fenolftaleinu jako indikátor

Odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 mL vodného vzorku HCl, HNO_3 nebo H_2SO_4 do titrační baňky, zřeďte jej asi na 50 mL destilovanou vodou a přidejte 3 kapky fenolftaleinu jako indikátoru. Roztok titrujte titračním činidlem z bezbarvého do červeného zbarvení, až jediná kapka titračního činidla červeně zbarví titrovaný roztok.

Proveďte jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení příslušné kyseliny v kapalném vzorku (o hustotě 1 g mL^{-1}) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

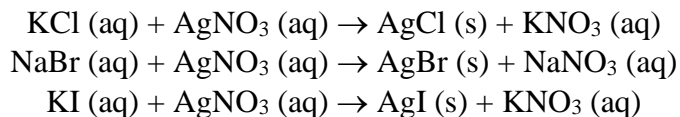
$$M_r(\text{HCl}) = 36,47 \quad M_r(\text{HNO}_3) = 63,01 \quad M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,07$$

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Srážecí titrace

(SrT)

Při srážecích titracích bývá nejčastěji titračním činidlem odměrný roztok dusičnanu stříbrného, pak mluvíme o argentometrických titracích či argentometrii. Odměrným roztokem AgNO_3 lze srážet, a tudíž i titrovat zejména chloridové, bromidové a jodidové anionty.



Při titraci podle Mohra lze titrovat rozpustné chloridy nebo bromidy, jako indikátor se do titrovaného roztoku přidává roztok K_2CrO_4 . Při této titraci se přidávaným titračním činidlem nejprve sráží chloridové popřípadě bromidové anionty, jejichž stříbrné soli jsou bílé nebo nažloutlé. Po jejich vysrážení se dalším přídatkem odměrného roztoku AgNO_3 překročí součin rozpustnosti Ag_2CrO_4 , který se vysráží a jeho červenohnědé zabarvení indikuje konec titrace.

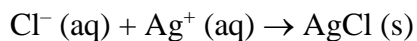
Při titraci podle Fajanse lze titrovat rozpustné chloridy, bromidy i jodidy, jako indikátor se do titrovaného roztoku přidává roztok fluoresceinu. Při titraci se titračním činidlem sráží chlorid, bromid nebo jodid stříbrný, jejichž sraženina adsorbuje na svém povrchu chloridové, bromidové nebo jodidové anionty, kterých je před bodem ekvivalence v titrovaném roztoku přebytek. Záporně nabitý povrch sraženiny odpuzuje anionty fluoresceinu, který je slabou organickou kyselinou v titrovaném roztoku disociovanou. Před bodem ekvivalence propůjčují volné anionty fluoresceinu titrovanému roztoku zelenožluté fluoreskující zabarvení. Po ztitrování a tedy i vysrážení veškerých chloridů, bromidů popřípadě jodidů nabije první nadbytek odměrného roztoku AgNO_3 povrch sraženiny v titrovaném roztoku kladně adsorbujícími se stříbrnými kationty. Na takto kladně nabitý povrch sraženiny se elektrostaticky navaží anionty fluoresceinu z titrovaného roztoku, které ztratí svoji fluorescenci a změni své zabarvení na růžové až červené, čímž indikují konec titrace.

Při argentometrických titracích lze bod ekvivalence určit také pomocí potenciometrické indikace konce titrace. V tomto případě do míchaného titrovaného roztoku ponoříme indikační stříbrnou elektrodu a referentní merkurosulfátovou elektrodu. Během titrace přidáváme odměrný roztok AgNO_3 po malých dávkách a po každém přídatku zapíšeme potenciál titrovaného roztoku. Vynesením potenciálu indikační elektrody $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$, který je funkcí rovnovážné molární koncentrace stříbrných kationtů $[\text{Ag}^+]$ v titrovaném roztoku, v závislosti na objemu přidaného titračního činidla lze zakreslit celou titrační křivku. Skok na titrační křivce odpovídá bodu ekvivalence.

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^f + 0,059 \cdot \log [\text{Ag}^+]$$

Stanovení NaCl v kapalném vzorku titrací podle Fajanse

Chloridové anionty v kapalném vzorku chloridu sodného lze srážet a titrovat odměrným roztokem AgNO_3 .



Podle Fajanse použijeme jako indikátor fluorescein, který změni v bodě ekvivalence své zelenožluté fluoreskující zbarvení na nefluoreskující růžové zbarvení, a tak indikuje konec titrace.

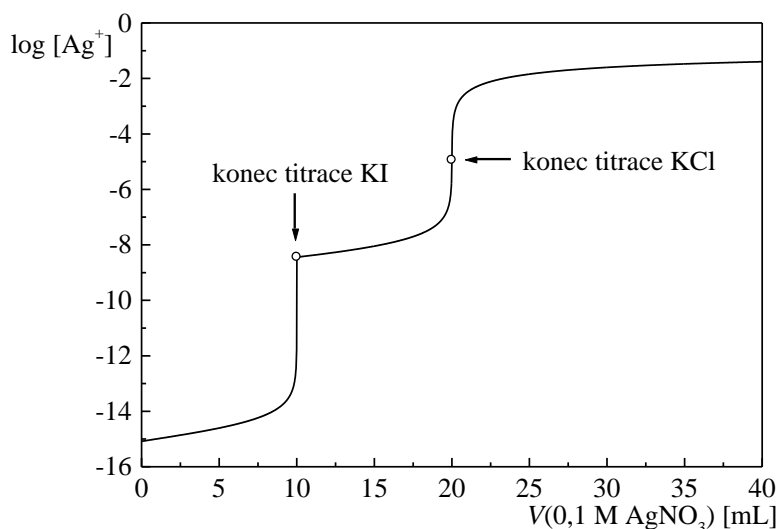
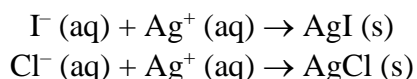
Reagencie: 0,1 M standardní odměrný roztok AgNO_3 o známém f , 0,2% roztok fluoresceinu jako indikátor

Nejprve doplňte roztok v 100 mL odměrné baňce destilovanou vodou na 100,0 mL a dobře jej promíchejte. Tento roztok představuje kapalným vzorkem, v němž stanovte obsah NaCl . Ze vzorku odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 mL do titrační baňky, přidejte asi 50 mL destilované vody a pouze 2 kapky roztoku fluoresceinu jako indikátoru. Vzniklý roztok titrujte 0,1 M odměrným roztokem AgNO_3 až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu titrovaného roztoku ze zelenožlutého fluoreskujícího na růžové nefluoreskující zbarvení, nejlépe patrné na vznikající sraženině.

Titraci proveďte třikrát a ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení NaCl v kapalném vzorku (o hustotě 1 g mL^{-1}) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05. $M_r(\text{NaCl}) = 58,45$

Stanovení KCl a KI vedle sebe v pevném vzorku s potenciometrickou indikací konce titrace

Jodidové a chloridové anionty po rozpuštění pevného vzorku obsahujícího jodid draselný a chlorid draselný lze srážet a tedy i titrovat odměrným roztokem dusičnanu stříbrného.



Titrujeme-li 10 mL vzorku obsahujícího směs 0,1 M KI a 0,1 M KCl za použití potenciometrické indikace konce titrace 0,1 M odměrným roztokem AgNO_3 , získáme výše zobrazenou titrační křivku. Při titraci se nejprve sráží AgI s nižším součinem rozpustnosti $K_S(\text{AgI}) = 8 \cdot 10^{-17}$, který udržuje rovnovážnou molární koncentraci Ag^+ v titrovaném roztoku na velmi nízké hodnotě (řádově 10^{-14} M). I takto nízká koncentrace Ag^+ v titrovaném roztoku umožní titraci I^- překročením součinu rozpustnosti AgI . Po jeho vysrážení stoupne rovnovážná molární koncentrace Ag^+ v titrovaném roztoku na vyšší hodnotu (řádově 10^{-8} M), která umožní titraci AgCl s vyšším součinem rozpustnosti $K_S(\text{AgCl}) = 2 \cdot 10^{-10}$, neboť ten se začne srážet až po překročení jeho vyššího součinu rozpustnosti.

Reagencie: 0,1 M standardní odměrný roztok AgNO₃ o známém *f*

Nejprve si pevný vzorek pečlivě zhomogenizujte ve třecí misce. Poté navažte přesně asi 0,2 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg), spláchněte jej kvantitativně z lodičky destilovanou vodou do 150 mL kádinky a rozpust'ete jej asi v 50 mL destilované vody. Do titrovaného roztoku ponořte indikační stříbrnou elektrodu a referentní merkurosulfátovou elektrodu a roztokem míchejte pomocí mechanického míchadla. Do tabulky si запиšte počáteční hodnotu potenciálu indikační elektrody a poté roztok titrujte 0,1 M odměrným roztokem AgNO₃ tak, že po každém přídavku 0,5 mL titračního činidla odečt'ete potenciál titrovaného roztoku a запиšte si jej do tabulky. Ze zapsaných hodnot přidaného titračního činidla a potenciálu stříbrné elektrody najděte body ekvivalence pro KI a KCl v místě maximálních skoků potenciálu.

Po této orientační titraci odvažte opět přesně asi 0,2 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg), spláchněte jej kvantitativně destilovanou vodou do 150 mL kádinky a rozpust'ete asi v 50 mL destilované vody. Do titrovaného roztoku ponořte indikační a referentní elektrodu, roztokem míchejte a titrujte jej s přídavky 0,5 mL, avšak kolem bodů ekvivalence s přídavky 0,1 mL titračního činidla. Titraci proved'te až do celkového přídavku 25 mL titračního činidla. Ze zapsaných hodnot přidaného titračního činidla a potenciálu titrovaného roztoku sestrojte titrační křivku. Na titrační křivce vyznač'te body konce titrace pro KI i KCl a odečt'ete spotřeby odměrného roztoku pro titraci obou dvou analytů.

Ze spotřeb titračního činidla vypočít'ete procentuální zastoupení KI a KCl v analyzovaném pevném vzorku v hmotnostních procentech.

$$M_r(\text{KI}) = 166,00 \quad M_r(\text{KCl}) = 74,55$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, jenž na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Návod pro DIGITÁLNÍ BYRETU *BRAND*

Digitální byreta BRAND je určena k přesnému odměřování objemu titračního činidla do celkového množství 25,0 mL s přesností $\pm 0,01$ mL. Cena byrety je **18 000 Kč** a všichni uživatelé jsou žádáni, aby na tuto skutečnost brali zřetel a dodržovali popsany postup práce s byretou.

Byreta je nakalibrována a připravena k použití. Byretu transportujeme tak, že jednou rukou uchopíme hrdlo skleněné zásobní láhve a druhou přidržujeme dno láhve.

NIKDY NETRANSPORTUJEME BYRETU UCHOPENÍM ZA PLASTOVÝ NÁSTAVEC!

Postup práce s byretou

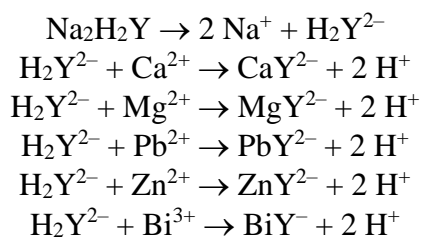
Nejprve **odšroubujte červený plastový uzávěr** vypouštěcího kohoutu, který brání krystalizaci titračního činidla v ústí kohoutu, pokud není byreta právě používána. **Displej** byrety **zapněte** stisknutím levého tlačítka do polohy **On/Off**. Pro naplnění byrety titračním činidlem ze zásobní láhve stiskněte pravé tlačítka do polohy **Fill**, čímž se na displeji objeví **šipka** směřující **nahoru**. Opatrně a pomalu naplňte byretu titračním činidlem pomocí **postranního šroubu** ve **směru červené šipky** směřující nahoru až do konečné polohy. **V žádném případě nepoužívejte násilí!** V dalším kroku přepněte pravé tlačítka do polohy **Titr.**, čímž se na displeji objeví **šipka** směřující **dolů**. Vypusťte 2 až 3 kapky titračního činidla do odpadní nádoby pomocí **postranního šroubu** ve **směru zelené šipky** směřující dolů, aby došlo k vyrovnání tlakových poměrů v byretě. Stisknutím levého tlačítka do polohy **Clear** **vynulujte** číselný **displej** byrety, a tím je byreta připravena k titraci.

Při titraci **přidávejte titrační činidlo** do kádinky s titrovaným roztokem **otáčením postranního šroubu** ve **směru zelené šipky** směřující dolů. Během titrace se **na displeji zobrazuje objem** přidaného titračního činidla v mL s přesností na 0,01 mL a titrační činidlo **vytéká z vypouštěcího kohoutu** byrety. Po každém přidavku titračního činidla odečtete jeho přidaný objem na displeji. Před další titrací je nutné opět **naplnit byretu** titračním činidlem podle výše popsaného postupu po přepnutí pravého tlačítka do polohy **Fill**, pro titraci přepnout toto tlačítka do polohy **Titr.** a **vynulovat** číselný **displej** pomocí tlačítka **Clear**. Po skončení práce s byretou **uzavřete ústí** vypouštěcího kohoutu byrety opět červeným plastovým uzávěrem. Byreta se po zhruba 3 minutách nečinnosti automaticky vypne. Při jejím opětovném zapnutí pomocí tlačítka **On/Off** se na jejím displeji objeví poslední zobrazená hodnota spotřeby. V případě vypnutí a opětovném zapnutí byrety pomocí tlačítka **On/Off** se na jejím displeji objeví vynulovaná hodnota spotřeby.

Chelatometrické titrace

(ChT)

V chelatometrii je odměrným činidlem roztok chelatonu 3 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), což je disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (H_4Y či EDTA). Chelaton 3 v roztoku disociuje za tvorby dihydrogenethylendiamintetraoctanového aniontu (H_2Y^{2-}), který vytváří s dvojmocnými, trojmocnými a čtyřmocnými kationty kovů stálé komplexy zvané chelatonáty. Chelatonáty mají vždy složení 1:1, tedy jeden centrální atom je komplexován jedním ligandem. Při titraci chelatonem 3 se uvolňují vodíkové kationty, které by vznikající komplex rozkládaly, a proto je nutné titrovaný roztok pufovat.



Při chelatometrických titracích se konec titrace indikuje použitím vhodného metalochromního indikátoru. Ten se chová jako ligand a vytváří s titrovanými kationty kovu před bodem ekvivalence barevný komplex, který je však méně stálý než chelatonát příslušného kationtu kovu. V bodě ekvivalence je metalochromní indikátor vytěsněn z komplexu chelatonem 3, čímž změní své zbarvení, a tím indikuje konec titrace.

Kvalitativní analýza vzorků

Na laboratorním stole máte dva vzorky. Ten, který obsahuje kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} , je určen pro stanovení tvrdosti vody. Druhý vzorek obsahuje buď směs Bi^{3+} a Pb^{2+} nebo směs Mg^{2+} a Zn^{2+} . Kvalitativní analýzou zjistíte, o jaké vzorky se jedná a zanalyzujete je kvantitativně.

Stanovení tvrdosti vody

Celková tvrdost vody je dána koncentrací kationtů dvojmocných kovů alkalických zemin, hlavně Ca^{2+} a Mg^{2+} , ve vodě. Výsledek stanovení tvrdosti vody se zpravidla udává v německých stupních tvrdosti ($^\circ\text{N}$). Koncentrace 1 mmol L^{-1} Ca^{2+} nebo Mg^{2+} ve vodě rozpuštěných iontů odpovídá $5,6 \text{ }^\circ\text{N}$. Při chelatometrickém stanovení celkové tvrdosti vody se Ca^{2+} a Mg^{2+} titrují odměrným roztokem chelatonu 3 v prostředí Schwarzenbachova pufru o $\text{pH} = 10$, v němž se nejprve s Ca^{2+} ($\beta = 10^{11}$) a pak i s Mg^{2+} ($\beta = 10^9$) tvoří pevné chelatonáty. Jako indikátor se používá eriochromčern T. Titruje se z vínově červeného zbarvení komplexu indikátoru s Mg^{2+} do modrého zbarvení volného indikátoru, až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu indikátoru. V silně alkalickém prostředí po přidavku 1 M NaOH se tvoří pevný chelatonát pouze s Ca^{2+} , avšak nikoliv s Mg^{2+} , neboť ty se vysráží v podobě $\text{Mg}(\text{OH})_2$, v němž jsou maskovány. Jako indikátor se používá murexid. Titruje se z oranžově červeného zbarvení komplexu indikátoru s Ca^{2+} do červenofialového zbarvení volného indikátoru, až jediná kapka odměrného činidla dokončí barevnou změnu indikátoru.

Reagencie: $0,05 \text{ M}$ standardní odměrný roztok $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ o známém f , Schwarzenbachův pufr o $\text{pH} = 10$ (směs $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$), 1 M NaOH , eriochromčern T a murexid (směs s NaCl v poměru 1:100) jako indikátory

Ze vzorku odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 mL do 500 mL odměrné baňky a doplňte destilovanou vodou na celkový objem 500,0 mL. Tento roztok představuje vzorek vody, jehož tvrdost stanovíte. Z 500 mL odměrné baňky odpipetujte 50,0 mL roztoku do titrační baňky, přidejte 5 mL Schwarzenbachova tlumivého roztoku a eriochromčern T jako indikátor a ztitrujte Ca^{2+} a Mg^{2+} titračním činidlem z vínově červeného do modrého zbarvení. Z 500 mL odměrné baňky odpipetujte dalších 50,0 mL roztoku do čisté titrační baňky, přidejte 5 mL 1 M NaOH a murexid jako indikátor. Poté ztitrujte pouze Ca^{2+} titračním činidlem z oranžově červeného do červenofialového zbarvení.

Obě titrace proveďte třikrát. Ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte tvrdost vody (voda v 500 mL odměrné baňce) v německých stupních ($^{\circ}\text{N}$), obsah CaO v mg L^{-1} a obsah MgO v mg L^{-1} pro každé stanovení. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

$$M_r(\text{CaO}) = 56,80$$

$$M_r(\text{MgO}) = 40,31$$

Stanovení Bi^{3+} a Pb^{2+} ve směsi

Chelatometrické stanovení Bi^{3+} a Pb^{2+} ve směsi je možné díky rozdílné stabilitě jejich chelatonátů v silně kyselém prostředí. Chelatonát bismutitý s vysokou konstantou komplexity ($\beta = 10^{28}$) disociuje až v silně kyselém prostředí, zatímco chelatonát olovnatý s nižší konstantou stability ($\beta = 10^{18}$) je pevný pouze v neutrálním nebo alkalickém prostředí. V prostředí kyseliny dusičné o pH = 2 lze vázat do komplexu pouze Bi^{3+} a ztitrovat je. Po následné úpravě pH titrovaného roztoku na hodnotu 5 až 6 urotropinem lze pak vázat do komplexu Pb^{2+} a též je ztitrovat. Jako metalochromní indikátor vyhovuje pro oba kationty xylenolová oranž.

Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ o známém f , koncentrovaná HNO_3 , pevný urotropin (hexamethylentetraamin), xylenolová oranž (směs s NaNO_3 v poměru 1:100) jako indikátor

Do titrační baňky odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 mL vzorku obsahujícího směs Bi^{3+} a Pb^{2+} . Vzorek zřeďte destilovanou vodou na 100 mL, přidejte 5 kapek koncentrované HNO_3 a takové množství xylenolové oranže až se roztok zbarví slabě červenofialově. Bismutité kationty ztitrujte titračním činidlem z červenofialového do citrónově žlutého zbarvení, až jediná kapka odměrného roztoku dokončí barevnou změnu indikátoru. Ke ztitrovanému roztoku přidejte asi 3 g tuhého hexamethylentetraminu (urotropinu), aby se pH roztoku upravilo na 5 až 6, čímž se roztok opět zbarví červenofialově. Olovnaté kationty následně ztitrujte titračním činidlem opět do citrónově žlutého zbarvení, až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu indikátoru.

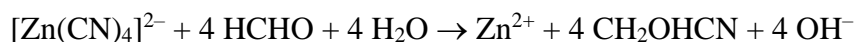
Obě titrace proveďte třikrát. Ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení kovů v kapalném vzorku (o hustotě 1 g mL^{-1}) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05. $A_r(\text{Bi}) = 208,98$ $A_r(\text{Pb}) = 207,20$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Stanovení Mg^{2+} a Zn^{2+} ve směsi

Chelatometrické stanovení Mg^{2+} a Zn^{2+} ve směsi je možné díky maskování Zn^{2+} do komplexu tetrakyanozinečnanu v prostředí KCN. Po přidavku KCN k titrovanému roztoku vytvoří Zn^{2+} na rozdíl od

Mg²⁺ stabilní komplex [Zn(CN)₄]²⁻, v němž jsou Zn²⁺ maskovány a nelze je titrovat chelatonem 3. V tomto prostředí se ztitrují pouze Mg²⁺. Následně se Zn²⁺ uvolní z komplexu formaldehydem a ztitrují se. Formaldehyd reaguje s tetrakyanokomplexem za vzniku nitrilu kyseliny glykolové, čímž se uvolňují volné ionty Zn²⁺, které lze pak ztitrovat chelatonem 3.



Jako metalochromní indikátor vyhovuje pro oba kationty eriochromčern T.

Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok Na₂H₂Y o známém *f*, 5% roztok KCN, Schwarzenbachův pufr o pH = 10 (směs NH₄Cl + NH₄OH), 40% formaldehyd, eriochromčern T (směs s NaCl v poměru 1:100) jako indikátor

Do titrační baňky odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 mL vzorku obsahujícího směs Zn²⁺ a Mg²⁺, přidejte asi 80 mL destilované vody a 25 mL 5% KCN (**odměřujte odměrným válcem!**) k zamaskování přítomných Zn²⁺. Dále přidejte 15 mL Schwarzenbachova pufru a tolik eriochromčerni T, aby se roztok zabarvil vínově červeně. Hořečnaté kationty ztitrujte titračním činidlem do modrého zabarvení indikátoru, až jediná kapka odměrného roztoku dokončí barevnou změnu indikátoru. Poté k titrovanému roztoku přidejte asi 3 mL 40% formaldehydu (**odměřujte odměrným válcem!**), čímž se uvolní Zn²⁺ z tetrakyanokomplexu a roztok se opět zabarví vínově červeně. Zinečnaté kationty ztitrujte titračním činidlem opět do modrého zabarvení indikátoru, až jediná kapka titračního činidla dokončí barevnou změnu indikátoru. **Roztok z titrační baňky nevylévejte do výlevky, ale do sběrné láhve v digestoři, neboť obsahuje jedovatý KCN a HCHO!**

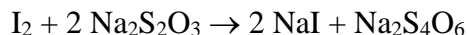
Obě titrace proved'te třikrát. Ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení kovů v kapalném vzorku (o hustotě 1 g mL⁻¹) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti *L*_{1,2} (mezi opakovatelnosti *r*) na hladině významnosti 0,05. $A_r(\text{Mg}) = 24,31$ $A_r(\text{Zn}) = 65,38$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Jodometrické titrace

(JoT)

V jodometrii se používá odměrný roztok jódu (I_2) a odměrný roztok thiosíranu sodného ($Na_2S_2O_3$), který v kyselém prostředí stechiometricky redukuje jód na jodid (I^-) a sám se oxiduje na tetrathionan sodný ($Na_2S_4O_6$). Jedna molekula jódu oxiduje dvě molekuly thiosíranu sodného.

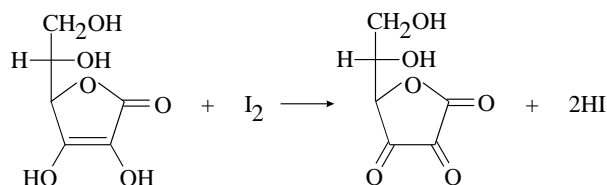


Odměrným roztokem I_2 lze v kyselém prostředí přímo titrovat různé anorganické a organické analyty, které se jódem stechiometricky oxidují. Nepřímé jodometrické titrace se používá ke stanovení analytů, které lze stechiometricky oxidovat jódem v alkalickém prostředí. V tomto případě se nechá reagovat nadbytek odměrného roztoku I_2 se vzorkem v prostředí hydroxidu sodného, čímž dojde ke stechiometrické spotřebě jódu na oxidaci příslušného analytu. Poté se roztok okyslí a nespotřebovaný nadbytek I_2 se ztitruje odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$. Oxidace jodidu draselného na jód v kyselém prostředí se využívá ke stanovení analytů s oxidačními vlastnostmi. Při tomto stanovení se nechá vzorek reagovat v kyselém prostředí s nadbytkem KI, který je analytem stechiometricky oxidován na I_2 . Uvolněný jód se ztitruje odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$.

Při jodometrických titracích se konec titrace indikuje škrobem, neboť se jódem barví modře popřípadě hnědě podle druhu použitého škrobu.

Stanovení kyseliny askorbové v tabletě Celaskonu

Kyselinu askorbovou neboli vitamín C ($C_6H_8O_6$) lze v kyselém prostředí stechiometricky oxidovat jódem na kyselinu dehydroaskorbovou ($C_6H_6O_6$), přičemž jedna molekula kyseliny askorbové reaguje právě s jednou molekulou jódu.



Vzorek kyseliny askorbové můžeme přímo titrovat v kyselém prostředí odměrným roztokem I_2 . Před koncem titrace může tato redoxní reakce probíhat relativně pomalu, a proto je nutné v okolí bodu ekvivalence titrovaný roztok opatrně a důkladně promíchávat, a tím podpořit reakci. Jako indikátor se při této jodometrické titraci používá roztok škrobu, který svým modrým či hnědým zbarvením indikuje konec titrace.

Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok I_2 o známém f , 0,05 M H_2SO_4 , roztok škrobu jako indikátor

Stanovte obsah vitamínu C v tabletě Celaskonu, která je analyzovaným vzorkem. Nejprve tabletu přesně zvažte na analytických vahách. Poté rozetřete tabletu v třecí misce a rozdělte ji na analytických vahách na tři podíly srovnatelné hmotnosti. Přesně zvážený podíl pevného vzorku spláchněte kvantitativně destilovanou vodou do titrační baňky, rozpusťte jej v 50 mL destilované vody, přidejte 5 mL 0,05 M kyseliny sírové a 3 mL roztoku škrobu jako indikátoru. Roztok titrujte titračním činidlem až jediná kapka titračního činidla změní zbarvení titrovaného roztoku na modré popřípadě hnědé. Titraci proveďte s každým podílem tablety Celaskonu zvlášť, tedy třikrát.

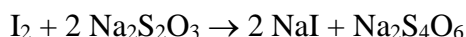
Ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte obsah vitamínu C v mg v celé analyzované tabletě Celaskonu a procentuální zastoupení kyseliny askorbové v tabletě. Získané výsledky statisticky zpracujte,

uved'te je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

$$M_r(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,12$$

Stanovení acetonu

Aceton (CH_3COCH_3) lze stechiometricky oxidovat v alkalickém prostředí hydroxidu sodného jódem v nadbytku na jodoform (CHI_3) a octan sodný (CH_3COONa). Při oxidaci jedné molekuly acetonu se spotřebují tři molekuly jódu. Po oxidaci acetonu známým množstvím I_2 v nadbytku se nezreagovaný jód ztitruje v kyselém prostředí thiosíranem sodným.



Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok I_2 o známém f , 0,05 M standardní odměrný roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pevný NaOH, 1,5 M H_2SO_4 , roztok škrobu jako indikátor

Z kapalného vzorku obsahujícího aceton odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 mL vzorku do kónické baňky se zabroušenou zátkou (tzv. jódové baňky), která brání těkání par I_2 z baňky během redoxní reakce. Odměrným válcem přidejte 10 mL 10% vodného roztoku NaOH, který si připravíte z pevného NaOH v celkovém objemu 40 mL. Baňku uzavřete zátkou a roztokem míchejte po dobu zhruba 5 minut. Potom přidejte z poloautomatické byrety 25,00 mL 0,05 M standardního odměrného roztoku I_2 . Po uzavření baňky zátkou její obsah důkladně míchejte po dobu 5 minut a dalších 10 minut nechte obsah baňky stát. Během této doby se objeví žluté krystalky jodoformu, který není v tomto roztoku příliš rozpustný.

Bezprostředně po otevření baňky spláchněte jód ze zátky, zábrusu a stěn baňky destilovanou vodou. Titrační roztok okyselte 20 mL 1,5 M H_2SO_4 a kyselé pH zkontrolujte univerzálním indikátorovým papírkem. Nezreagovaný I_2 poté titrujte 0,05 M standardním odměrným roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ až do slabě žlutého zabarvení titračního roztoku. Pak přidejte 5 mL roztoku škrobu jako indikátoru a titrujte dále, až jedinou kapkou titračního činidla modré zabarvení zmizí.

Titraci proveďte třikrát. Ze získaných spotřeb titračního činidla a látkového množství na oxidaci použitého jódu vypočítejte procentuální zastoupení acetonu v analyzovaném vzorku (o hustotě 1 g mL^{-1}) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

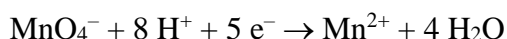
$$M_r(\text{NaOH}) = 40,00 \quad M_r(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 58,08$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, jenž na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Manganometrické titrace

(MaT)

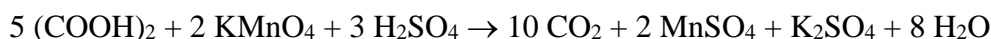
V manganometrii je titračním činidlem odměrný roztok manganistanu draselného, který je v kyselém prostředí silným oxidačním činidlem a stechiometricky oxiduje mnoho anorganických a organických látek. Titrace se nejčastěji provádí v prostředí kyseliny sírové, neboť kyselina chlorovodíková může být částečně oxidována manganistanem draselným na plynný chlór, což manganometrické stanovení ruší. Při titraci v kyselém prostředí vyměňuje manganistanový anion pět elektronů, neboť je redukován analytem na manganatý kation.



Odměrný roztok manganistanu draselného má typické fialové zabarvení. Manganatá sůl vznikající jeho redukcí je bezbarvá. Fialové zabarvení titračního činidla lze využít k indikaci konce titrace, kdy první nadbytečná kapka odměrného roztoku KMnO_4 zbarví titrovaný roztok růžově až fialově. Pro zjištění bodu ekvivalence lze použít i potenciometrické indikace, při níž sledujeme potenciál titrovaného roztoku (tedy potenciál redoxního systému $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) během titrace pomocí indikační platinové elektrody proti referenční elektrodě. Vynesením potenciálu redoxního systému $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ v závislosti na objemu přidaného titračního činidla lze zakreslit celou titrační křivku. Skok na titrační křivce odpovídá bodu ekvivalence.

Standardizace 0,02 M odměrného roztoku manganistanu draselného

Odměrné roztoky KMnO_4 je třeba standardizovat na vhodný primární standard, jako například dihydrát kyseliny šťavelové.



Z přesné molární koncentrace odměrného roztoku lze vypočítat faktor f , kterým je třeba násobit připravovanou, tedy teoretickou, molární koncentraci odměrného roztoku, abychom získali přesnou, tedy skutečnou, molární koncentraci.

$$c(\text{přesná}) = f \cdot c(\text{připravovaná})$$

Reagencie: 0,02 M odměrný roztok KMnO_4 , pevná $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ jako standard, 3 M H_2SO_4

Při titraci byretou o objemu 25 mL, dělenou po 0,1 mL, je výhodné, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 20 mL. Za těchto podmínek chyba způsobená nepřesným odečtením objemu 0,1 mL je pouze $100 \cdot 0,1/20 = 0,5\%$. Vypočítejte tedy, kolik gramů pevné $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je třeba navážít, aby se spotřeba 0,02 M odměrného roztoku KMnO_4 na titraci tohoto množství primárního standardu pohybovala kolem 20 mL.

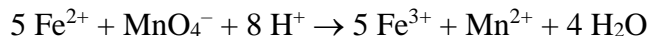
$$M_r((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,07$$

Přesně odvážené množství $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (s přesností na 0,1 mg) spláchněte z lodičky destilovanou vodou do titrační baňky. Přidejte zhruba 100 mL destilované vody a 15 mL 3 M H_2SO_4 . Roztok zahřejte na elektrickém vařiči téměř k varu a ihned titrujte 0,02 M odměrným roztokem KMnO_4 do prvního trvalého růžového zabarvení titrovaného roztoku.

Proveďte jedno orientační a tři přesná titrační stanovení. Ze spotřeb titračního činidla vypočítejte přesnou molární koncentraci odměrného roztoku KMnO_4 a z ní vypočítejte faktor f (na čtyři desetinná místa), který odpovídá 0,02 M odměrnému roztoku KMnO_4 .

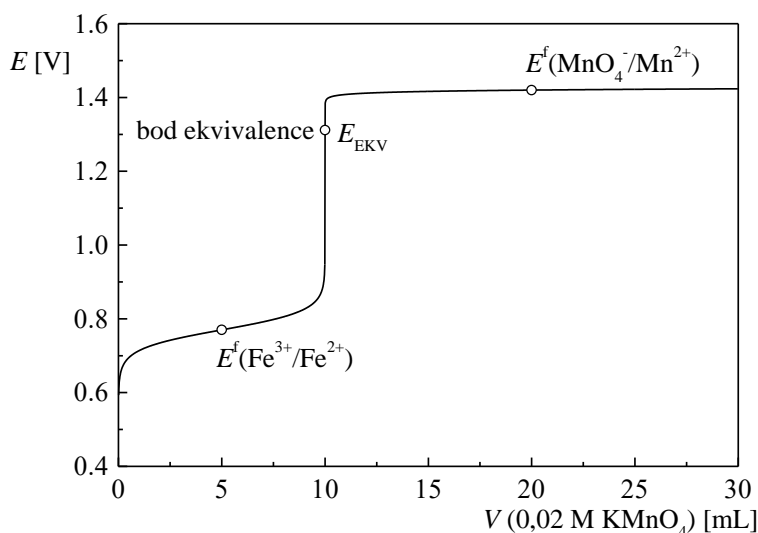
Stanovení Fe^{2+} v pevném vzorku s potenciometrickou indikací konce titrace

Železnaté ionty lze oxidovat stechiometricky manganistanem draselným v kyselém prostředí, přičemž jeden železnatý kationt vyměňuje jeden elektron při oxidaci na železitý kationt a jeden manganistanový aniont přijímá pět elektronů při redukci na manganatý kationt.



Titrujeme-li 20 mL 0,05 M Fe^{2+} 0,02 M odměrným roztokem KMnO_4 za použití potenciometrické indikace konce titrace, získáme následující titrační křivku. V bodě, v němž je polovina molů Fe^{2+} právě ztitrována, je potenciál titrovaného roztoku roven formálnímu redoxnímu potenciálu redoxního systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. V bodě, v němž je koncentrace Mn^{2+} (vzniklých titrací) právě rovna koncentraci MnO_4^- (přidaných v nadbytku za bodem ekvivalence), je potenciál titrovaného roztoku roven formálnímu redoxnímu potenciálu redoxního systému $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Bod ekvivalence je na titrační křivce posunut blíže k formálnímu redoxnímu potenciálu toho redoxního systému, který vyměňuje více elektronů. Z obou formálních redoxních potenciálů E_1^f a E_2^f a počtu vyměňovaných elektronů u jednotlivých redoxních systémů z_1 a z_2 lze vypočítat hodnotu potenciálu ekvivalenčního bodu a hodnotu rovnovážné konstanty příslušné redoxní reakce podle následujících vztahů.

$$E_{\text{EKV}} = \frac{z_1 \cdot E_1^f + z_2 \cdot E_2^f}{z_1 + z_2} \qquad \log K' = \frac{(E_2^f - E_1^f) \cdot z_1 \cdot z_2}{0,059}$$



Reagencie: 0,02 M standardní odměrný roztok KMnO_4 , 3 M H_2SO_4

Odvažte přesně asi 0,5 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg), spláchněte jej kvantitativně destilovanou vodou do 150 mL kádinky, rozpust'ete, přidejte 15 mL 3 M H₂SO₄ a doplňte destilovanou vodou na zhruba 75 mL. Do titrovaného roztoku ponořte indikační platinovou elektrodu a referentní nasycenou kalomelovou elektrodu a roztokem míchejte pomocí magnetického míchadla. Do tabulky si запиšte počáteční hodnotu potenciálu indikační elektrody a pak roztok titrujte 0,02 M odměrným roztokem KMnO₄ tak, že po každém přídavku 0,5 mL titračního činidla odečtete potenciál titrovaného roztoku a запиšte si jej do tabulky. Ze zapsaných hodnot přidaného titračního činidla a potenciálu titrovaného roztoku najděte bod ekvivalence v místě maximálního skoku potenciálu.

Po této orientační titraci odvažte opět přesně asi 0,5 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg), spláchněte jej kvantitativně destilovanou vodou do 150 mL kádinky, rozpust'ete, přidejte 15 mL 3 M H₂SO₄ a doplňte destilovanou vodou na zhruba 75 mL. Do titrovaného roztoku ponořte indikační a referentní elektrodu, roztokem míchejte a titrujte jej s přídavky 0,5 mL, avšak kolem bodu ekvivalence s přídavky 0,1 mL titračního činidla. Titraci proveďte až do celkového přídavku 25 mL titračního činidla. Ze zapsaných hodnot přidaného titračního činidla a potenciálu titrovaného roztoku sestrojte titrační křivku. Na titrační křivce odečtete spotřebu odměrného roztoku a formální redoxní potenciály obou zúčastněných redoxních systémů. Nezapomeňte, že potenciál referentní elektrody je $E_{SCE} = + 0,24 \text{ V}$ a že tuto hodnotu musíte přičíst k redoxním potenciálům odečteným z titrační křivky.

Z formálních redoxních potenciálů vypočítejte hodnotu potenciálu bodu ekvivalence E_{EKV} a hodnotu K' rovnovážné konstanty redoxní reakce titrace. Bod ekvivalence a formální redoxní potenciály vyznačte na zakreslené titrační křivce. Ze spotřeby titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení Fe²⁺ v analyzovaném pevném vzorku v hmotnostních procentech. $A_r(\text{Fe}) = 55,85$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Návod pro pH-metr a voltmetr *pH Meter JENWAY 3305*

Voltmetr a pH-metr Jenway 3305 je určen k měření napětí mezi indikační a referentní elektrodou s přesností na 1 mV a k měření pH pomocí kombinované skleněné elektrody s přesností na 0,01 jednotky pH. Všichni uživatelé jsou žádáni, aby s voltmetrem a pH metrem nakládali obezřetně a dodržovali popsany postup práce s tímto přístrojem.

Postup práce s voltmetrem

Do zdířky **pH** na zadním panelu voltmetru připojte platinovou indikační elektrodu pomocí konektoru BNC a do zdířky **Ref** připojte nasycenou kalomelovou referentní elektrodu pomocí redukce pro konektor. Pro měření napětí mezi indikační a referentní elektrodou přepněte **levý funkční přepínač** na předním panelu voltmetru do polohy **mV** a ostatní tři otočné potenciometry ponechte ve stávající poloze. Na displeji voltmetru odečítejte měřené napětí v mV po každém přidavku titračního činidla. Po skončení měření vypněte přístroj přepnutím **levého funkčního přepínače** do polohy **Off**.

Postup práce s pH-metrem

Do zdířky **pH** na zadním panelu pH-metru připojte kombinovanou skleněnou elektrodu pomocí konektoru BNC. Pro nakalibrování pH-metru přepněte **levý funkční přepínač** do polohy **Temp** a pomocí otočného potenciometru **Manual T.C.** nastavte na displeji hodnotu teploty v laboratoři. V dalším kroku přepněte **levý funkční přepínač** do polohy **pH**. Kombinovanou skleněnou elektrodu po opláchnutí destilovanou vodou ponořte do pufru o pH 7 a otočným potenciometrem **Buffer** nastavte na displeji přesnou hodnotu pH kalibračního pufru s pH 7. Opláchněte kombinovanou skleněnou elektrodu opět destilovanou vodou a ponořte ji do pufru o pH 4 a otočným potenciometrem **Slope** nastavte na displeji přesnou hodnotu pH kalibračního pufru s pH 4. Tímto je pH-metr nakalibrován a po opláchnutí kombinované skleněné elektrody destilovanou vodou připraven k měření pH. Pro měření pH ponořte kombinovanou skleněnou elektrodu do měřeného roztoku a na displeji pH-metru odečtete pH měřeného roztoku. Po skončení měření vypněte přístroj přepnutím **levého funkčního přepínače** do polohy **Off**.

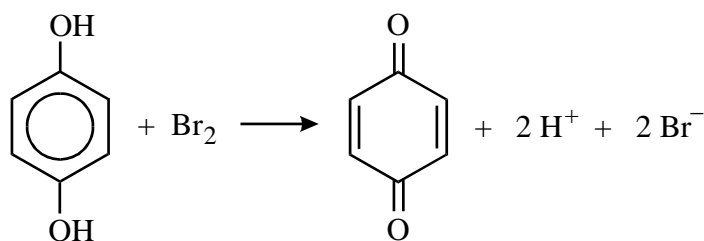
Coulometrie za konstantního proudu

(C)

Coulometrie za konstantního proudu neboli coulometrická titrace je metoda, při níž je analyt v roztoku titrován činidlem elektrolyticky generovaným konstantním proudem. Generační proud prochází párem elektrod ponořených v titrovaném roztoku. Činidlo se generuje na jedné z nich, na generační elektrodě, která je v přímém kontaktu s analyzovaným roztokem. Titrovaný roztok proto kromě analytu musí obsahovat i pomocnou látku, jejíž elektrolýzou vzniká požadované titrační činidlo. Druhá, pomocná elektroda, je od titrovaného roztoku oddělena fritou, aby případné produkty elektrolýzy na této elektrodě nekontaminovaly titrovaný roztok. Činidlo je generováno tak dlouho, dokud není analyt ztitrován. K určení konečného bodu titrace je proto nutno použít vhodné indikační metody. Z prošlého náboje, daného součinem doby potřebné k dosažení konečného bodu titrace a velikosti generačního proudu, a ze známé stechiometrie reakcí na generační elektrodě a v roztoku je možno určit obsah analytu ve vzorku.

Stanovení hydrochinonu coulometrickou titrací

Hydrochinon lze titrovat brómem elektrolyticky generovaným z bromidu na anodě. Titrovaný roztok proto obsahuje jako pomocnou látku bromid, jehož oxidací na generační anodě vzniká bróm. Generovaný bróm pak oxiduje v míchaném titrovaném roztoku hydrochinon na 1,4-benzochinon a sám se redukuje zpět na bromid.



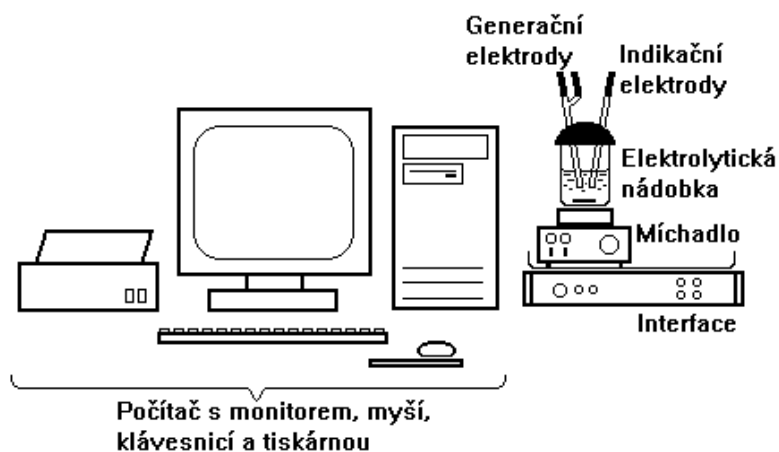
Konec titrace je indikován biampérometricky, a proto je v titrovaném roztoku kromě generačních elektrod umístěn i pár stejných platinových indikačních elektrod. Na indikační elektrody je vloženo malé napětí, avšak proud mezi nimi teče jedině v případě, že na jedné z nich (katodě) se redukuje bróm a na druhé (anodě) se současně oxiduje bromid. Před spuštěním titrace a po dobu titrace, kdy je veškerý generovaný bróm spotřebován na oxidaci hydrochinonu, je v titrovaném roztoku pouze bromid, a proto indikačními elektrodami proud teči nemůže. Teprve po zoxidování veškerého hydrochinonu se v titrovaném roztoku objeví volný bróm a indikačními elektrodami teče elektrický proud. Velikost indikačního proudu tedy závisí na aktuální koncentraci brómu v titrovaném roztoku. Titrace je ukončena v okamžiku, kdy proud tekoucí indikačními elektrodami dosáhne předem nastavené hodnoty. Netitrujeme tedy do bodu ekvivalence, ale do konstantního malého přebytku brómu v roztoku.

Výpočet obsahu ztitrovaného hydrochinonu z prošlého elektrického náboje vychází ze stechiometrie oxidace hydrochinonu brómem a stechiometrie generace brómu z bromidu a z Faradayova zákona, v němž Q je náboj prošlý generační elektrodou, z je počet vyměňovaných elektronů, F je Faradayova konstanta ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$) a n je počet generovaných molů titračního činidla.

$$Q = z \cdot F \cdot n$$

Reagencie: 0,2 M KBr, 1 M H₂SO₄

Coulometrická titrace je řízena počítačem pomocí programu *Coulometry*, který byl vytvořen v programovacím prostředí *Control Panel* od firmy Alcor, a.s. Schéma přístroje je na následujícím obrázku.



Nejprve doplňte roztok v 50 mL odměrné baňce destilovanou vodou na 50,0 mL a dobře jej promíchejte. Tento roztok představuje kapalným vzorkem, v němž stanovte hydrochinon. V dalším kroku do nádoby s magnetickým míchadélkem odměřte odměrným válcem 50 mL 0,2 M KBr a 50 mL 1 M H₂SO₄. Prostor pomocné elektrody, který je oddělený od analyzovaného roztoku skleněnou fritou, naplňte také roztokem 1 M H₂SO₄. Generační a pomocnou elektrodu (generator a counter) a indikační elektrody (indicator) propojte pomocí vodičů s interface tak, aby barvy banánků odpovídaly barvě příslušné zdířky na předním panelu interface. Nádobku postavte na plotnu míchačky a uzavřete ji plastickou hlavou s elektrodami. Posun hlavy po stojanu je možný po stisknutí kovové páčky v její pravé zadní části. Zapněte míchačku, interface, počítač a tiskárnu.

Spusťte program *Coulometry* kliknutím dvakrát na název **COULOMETRY** v okně s programovou nabídkou, čímž se na monitoru zobrazí panel přístroje **COULOMETRIC TITRATOR** a v levém dolním rohu ikony několika pomocných přístrojů. Na panelu přístroje vidíte blokové schéma coulometrické titrace s biampérometrickou indikací a potřebné indikační a ovládací prvky. Ve žlutém spodním poli panelu nastavte generační proud (**GENERATING CURRENT–mA**) na hodnotu 3 mA a konečný indikační proud (**END POINT CURRENT– μ A**) na hodnotu 0,15 μ A.

Před zahájením série vašich měření zadejte do pracovního protokolu vaše identifikační údaje. Nejprve dvakrát klikněte na ikonu **RESULTS** v levém dolním rohu obrazovky, čímž se objeví stejnojmenné okno. Klikněte na název **Protokol** v levém horním rohu okna, následkem čehož se vyroluje nabídka, a klikněte na položku **Nový**, aby se objevily prázdné rubriky pro vyplnění potřebných údajů. Po vyplnění každé rubriky stiskněte klávesu **Enter**. Do rubriky **SOUBOR_DAT** vyplňte jako název souboru, do něhož se budou ukládat vaše výsledky, vaše číslo v praktiku a tři počáteční písmena vašeho příjmení. Do rubriky **NAME** vyplňte své příjmení, do rubriky **IDENT_NO** vaše číslo v praktiku a do rubriky **ANALYTE** název analytu. V dalším kroku aktivujte svůj pracovní protokol kliknutím na název **Protokol** v levém horním rohu okna, čímž se vyroluje nabídka. Klikněte na položku **Aktivní** a následně na tlačítko **Poslední**, aby se číslo protokolu v okénku zvýšilo o jednotku na číslo vašeho pracovního protokolu. Potvrďte toto číslo kliknutím na tlačítko **Budiž**, následkem čehož se vrátíte do okna **RESULTS**, které minimalizujete do ikony.

Je-li titrační nádobka připravena, míchadlo zapnuto, elektrody ponořeny a hodnoty potřebných parametrů měření zadány, zahajte coulometrickou titraci. Klikněte na tlačítko **START** a během první titrace v titrační nádobce bez analytu ztitrujte nečistoty a vytvořte jistý přebytek brómu, při němž bude titrace ukončována. Po dosažení nastaveného konečného indikačního proudu (0,15 μ A) se titrace automaticky

ukončí a zároveň pásové měřidlo indikačního proudu na panelu programu indikuje dosažení této hodnoty červenou barvou. Následně do titrační nádoby odpipetujte automatickou pipetou 1,00 mL vašeho vzorku pro titraci hydrochinonu a kliknutím na tlačítko **START** proveďte titraci analytu. Titrace se opět ukončí automaticky po dosažení nastaveného konečného indikačního proudu (0,15 μA) podobně jako v předchozím případě a elektrický náboj spotřebovaný na titraci analytu se automaticky zapíše do vašeho aktivního protokolu. Následně do titrační nádoby odpipetujte další 1,00 mL analyzovaného vzorku a použitím stejného postupu ztitrujte váš vzorek alespoň 10x. Vzhledem k tomu, že titrace probíhá až do dosažení určitého přebytku brómu, je žádoucí mezi jednotlivými přídávky analyzovaného vzorku zachovávat přibližně stejné časové intervaly, neboť bróm z titrovaného roztoku zvolna téká.

Po ukončení požadované série stanovení vypište a vytiskněte váš pracovní protokol. Klikněte dvakrát na ikonu **RESULTS** v levém dolním rohu obrazovky, čímž se objeví stejnojmenné okno. V něm klikněte na název **Protokol** v levém horním rohu, čímž se vyroluje nabídka. Klikněte na položku **Vypsat** a zobrazený protokol si prohlédněte. Zkontrolujte, zda se jedná o váš protokol a kliknutím na název **Zpracování** v levém horním rohu okna vyrolujte nabídku. Vybráním položky **Tisk** váš pracovní protokol vytiskněte.

Po skončení vaší série měření uzavřete program *Coulometry*. Klikněte dvakrát na ikonu **Překladač** v levé dolní části obrazovky, čímž se objeví stejnojmenné okno. Jednou klikněte na ikonu **STOP** v horní řadě ikon a potvrďte zastavení programu tlačítkem **Budiž**. Následně dvakrát klikněte kdekoli na modré ploše monitoru, tedy mimo okno překladače, čímž se vyroluje nabídka. Klikněte na položku **Návrat do DOS** a potvrďte opuštění programu tlačítkem **Budiž**. Jste-li poslední uživatel, vyprázdněte titrační nádobku a pomocnou elektrodu a poté je vypláchněte a opláchněte destilovanou vodou.

První údaj elektrického náboje ve vašem pracovním protokolu odpovídá první coulometrické titraci bez analytu v titrační nádobce, a proto jej vyřaďte z dalších výpočtů. Z ostatních elektrických nábojů (v pracovním protokolu jsou uvedeny v mC) vašeho protokolu vypočítejte obsah hydrochinonu v analyzovaném vzorku v mg L^{-1} . Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05.

$$M_r(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}) = 110,11$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, jenž na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Potenciometrie s iontově selektivní elektrodou

(I)

Iontově selektivní elektroda (ISE) slouží k měření aktivity popřípadě koncentrace iontů v roztoku, pro něž je daná iontově selektivní elektroda velmi selektivní či dokonce specifická. Měření aktivity iontů je založeno na měření napětí elektrochemického článku složeného z příslušné ISE a vhodné referentní elektrody. Jedná se tedy o potenciometrické měření neboli rovnovážnou potenciometrii, kdy mezi měrnou a referentní elektrodou neprotéká elektrický proud. Napětí elektrochemického článku U je dáno rozdílem potenciálu iontově selektivní elektrody E_{ISE} a potenciálu referentní elektrody E_{ref}

$$U = E_{\text{ISE}} - E_{\text{ref}}$$

Potenciál referentní elektrody je za daných experimentálních podmínek nezávislý na složení měřeného roztoku, a proto je napětí elektrochemického článku určováno potenciálem měrné elektrody, tedy ISE. Potenciál iontově selektivní elektrody závisí lineárně na logaritmu aktivity měřených iontů v roztoku podle rovnice

$$E_{\text{ISE}} = K_{\text{ISE}} + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln a_i$$

v níž E_{ISE} je potenciál iontově selektivní elektrody, K_{ISE} je konstanta iontově selektivní elektrody, R je univerzální plynová konstanta ($R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T je absolutní teplota v Kelvinech, F je Faradayova konstanta ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$), z_i je nábojové číslo iontů i , jejichž aktivitu měříme, a a_i je aktivita příslušných iontů i v měřeném roztoku.

Dosadíme-li do předchozí rovnice příslušné konstanty pro 25°C , převedeme-li přirozený logaritmus na logaritmus dekadický a zanedbáme-li vliv iontové síly, abychom mohli aktivitu měřených iontů nahradit jejich rovnovážnou molární koncentrací, získáme pro ISE rovnici, která vyjadřuje závislost potenciálu iontově selektivní elektrody na dekadickém logaritmu rovnovážné molární koncentrace měřených iontů v roztoku.

$$E_{\text{ISE}} = K_{\text{ISE}} + \frac{0,059}{z_i} \cdot \log [i]$$

Vzroste-li koncentrace jednomocných kationtů, jejichž $z_i = +1$, desetkrát, pak potenciál ISE specifické pro tyto kationty vzroste o $0,059 \text{ V}$, jak naznačuje předcházející rovnice. U jednomocných aniontů, jejichž $z_i = -1$, způsobí desetinásobný vzrůst jejich koncentrace pokles potenciálu ISE specifické pro tyto anionty o $0,059 \text{ V}$, což opět vyplývá z předcházející rovnice.

Nejčastěji používanou ISE je skleněná elektroda, která měří aktivitu hydroxoniových iontů (H_3O^+) v roztoku a slouží tedy k experimentálnímu stanovení pH měřeného roztoku. Dalšími, běžně používanými iontově selektivními elektrodami v analytických laboratořích jsou dusičnanová, fluoridová, sodíková a vápničková ISE.

Stanovení NO_3^- dusičnanovou iontově selektivní elektrodou

Dusičnanová ISE je založena na iontové výměně iontů na membráně PVC, v níž je zakotven komplex dusičnanového aniontu s vhodným organickým kationtem. Dusičnanová ISE nemá tak vynikající selektivitu jako skleněná popřípadě fluoridová ISE, a proto se do měřených roztoků přidává stínící roztok,

kteřý potlačuje vliv interferujících (rušivých) aniontů na potenciál dusičnanové ISE. Při stanovení NO_3^- dusičnanovou ISE se největší interferencí projevují ClO_3^- a ClO_4^- , méně pak toto stanovení ruší Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , I^- , Br^- , CN^- , S^{2-} a NO_2^- . Potenciál dusičnanové ISE je přímo úměrný logaritmu převrácené hodnoty rovnovážné molární koncentrace dusičnanových aniontů v měřeném roztoku.

$$E_{\text{ISE}} = K_{\text{ISE}} - 0,059 \cdot \log [\text{NO}_3^-]$$

Desetinásobný pokles (popřípadě vzrůst) rovnovážné molární koncentrace dusičnanů v měřeném roztoku způsobí vzrůst (popřípadě pokles) potenciálu dusičnanové ISE o 59 mV, jak je zřejmé z předchozí rovnice. Jako referentní elektroda, jejíž potenciál nezávisí na složení měřeného roztoku, se při tomto stanovení používá merkurosulfátová elektroda.

Reagencie: standardní roztok KNO_3 o koncentraci 1000 mg L^{-1} , stínící roztok obsahující 6,7 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ v 1 L roztoku

Pokud dusičnanovou ISE a referentní merkurosulfátovou elektrodu nepoužíváte, musí být ponořeny v příslušných přechovávacích roztocích, aby nedošlo k vyschnutí membrány u dusičnanové ISE, a tím i k jejímu poškození.

Ze standardního roztoku KNO_3 o koncentraci 1000 mg L^{-1} si ředěním připravte do 50 mL plastových odměrných baněk sadu standardních roztoků NO_3^- o koncentraci 200, 100, 50, 20 a 10 mg L^{-1} . Do každé 50 mL odměrné baňky odpipetujte plastovou dělenou pipetou příslušné množství standardního roztoku KNO_3 potřebné pro dosažení příslušné koncentrace NO_3^- a poté ještě přidejte 10 mL stínícího roztoku z dávkovací láhve. Odměrné baňky doplňte na 50,0 mL destilovanou vodou a všechny připravené standardní roztoky v odměrných baňkách dobře promíchejte. Po zapnutí přístroje pro potenciometrické měření zvolte pomocí tlačítka *MODE* mV jako výstupní veličinu na displeji potenciometru. Obě elektrody opláchněte destilovanou vodou a osušte je buničinou. Do polyethylenové (PE) nádoby s magnetickým míchadlem nalijte standardní roztok NO_3^- o nejvyšší koncentraci 200 mg L^{-1} . Do roztoku ponořte dusičnanovou ISE a referentní merkurosulfátovou elektrodu, roztok pomocí magnetického míchadla promíchejte, míchání zastavte a následně přístroj pro potenciometrické měření vynulujte tlačítkem *CALIBRATE* tak, aby displej ukazoval hodnotu 0 mV. Poté obě elektrody opláchněte destilovanou vodou a osušte je buničinou. V dalším kroku proměřte potenciál dusičnanové ISE ve standardních roztocích o nižších koncentracích NO_3^- . Postupně ponořujte obě elektrody do standardních roztoků o nižších koncentracích NO_3^- v PE nádobkách s míchadlem, roztoky promíchejte magnetickým míchadlem, míchání zastavte a odečtěte hodnotu potenciálu dusičnanové ISE. Koncentrace standardních roztoků a k nim příslušející potenciály dusičnanové ISE si poznamenejte do tabulky.

Pro stanovení dusičnanů ve vzorku odpipetujte plastovou nedělenou pipetou 10,0 mL vzorku a přidejte 10 mL stínícího roztoku z dávkovací láhve do PE nádoby s míchadlem. Do vzniklého roztoku ponořte obě elektrody, roztok promíchejte magnetickým míchadlem, míchání zastavte a odečtěte hodnotu potenciálu dusičnanové ISE, kterou si poznamenejte.

Hodnoty potenciálu dusičnanové ISE vynesete do grafu jako funkci dekadického logaritmu koncentrace NO_3^- a vnesené experimentální body proložte kalibrační přímkou. Ze získané kalibrační přímky odečtěte dekadický logaritmus koncentrace dusičnanů v roztoku se vzorkem. Z nalezené hodnoty vypočítejte koncentraci dusičnanů v mg L^{-1} v analyzovaném vzorku. Při výpočtu nezapomeňte uvažovat nařazení analyzovaného vzorku stínícím roztokem.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Stanovení F⁻ fluoridovou iontově selektivní elektrodou

Fluoridová ISE je založena na iontové výměně iontů na pevné membráně tvořené monokrystalem fluoridu lanthanitého LaF₃ aktivovaného malým množstvím fluoridu europnatého EuF₂. Fluoridová ISE je vysoce selektivní elektrodou, jejíž vysoká selektivita je srovnatelná se selektivitou skleněné elektrody. Při stanovení F⁻ fluoridovou ISE interferují (ruší) Ca²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ a nízká hodnota pH, neboť hydroxoniové ionty snižují aktivitu F⁻ v důsledku tvorby nedisociovaných komplexů. Pro potlačení tvorby těchto komplexů se k měřeným reálným vzorkům přidávají pufrы obsahující EDTA či kyselinu sulfosalicylovou. Poněvadž hydroxidové anionty také ruší stanovení fluoridovou ISE, doporučuje se udržovat pH měřeného roztoku v intervalu 4 až 7. Potenciál fluoridové ISE je přímo úměrný logaritmu převrácené hodnoty rovnovážné molární koncentrace fluoridových aniontů v měřeném roztoku.

$$E_{\text{ISE}} = K_{\text{ISE}} - 0,059 \cdot \log [F^-]$$

Desetinásobný pokles (popřípadě vzrůst) rovnovážné molární koncentrace fluoridů v měřeném roztoku způsobí vzrůst (popřípadě pokles) potenciálu fluoridové ISE o 59 mV, jak je patrné z předchozí rovnice. Jako referentní elektroda, jejíž potenciál nezávisí na složení měřeného roztoku, se při tomto stanovení používá nasycená kalomelová elektroda.

Reagencie: standardní roztok NaF o koncentraci 0,2 mol L⁻¹, pufráční roztok o pH = 6

Pokud fluoridovou ISE a referentní nasycenou kalomelovou elektrodu nepoužíváte, musí být ponořeny v příslušných přechovávacích roztocích, aby nedošlo k vyschnutí membrány u fluoridové ISE, a tím i k jejímu poškození.

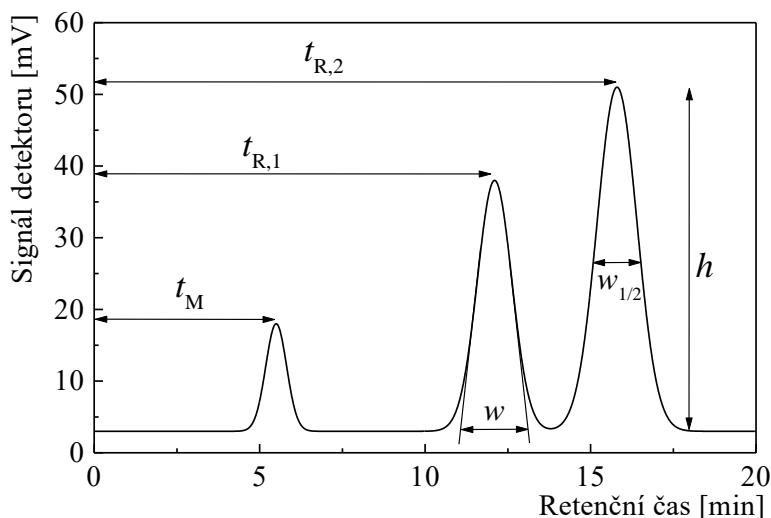
Ze standardního roztoku NaF o koncentraci 0,2 mol L⁻¹ si ředěním připravte do 50 mL plastových odměrných baněk sadu standardních roztoků fluoridu o koncentraci 1,0·10⁻¹, 1,0·10⁻², 1,0·10⁻³, 1,0·10⁻⁴ a 1,0·10⁻⁵ mol L⁻¹. Do první 50 mL odměrné baňky odpipetujte plastovou nedělenou pipetou příslušné množství standardního roztoku NaF potřebné pro dosažení největší koncentrace F⁻ a poté ještě přidejte 5 mL pufráčního roztoku o pH = 6 z dávkovací láhve. Odměrnou baňku doplňte na 50,0 mL destilovanou vodou a standardní roztok o nejvyšší koncentraci dobře promíchejte. Tento standardní roztok použijte pro přípravu druhého standardního roztoku o desetkrát nižší koncentraci za pomoci plastové nedělené pipety. Nezapomeňte přidat 5 mL pufráčního roztoku z dávkovací láhve, doplnit na 50,0 mL destilovanou vodou a dobře promíchat před použitím tohoto standardního roztoku pro přípravu dalšího v pořadí, opět desetkrát zředěného. Tímto postupem připravte všech pět standardních roztoků fluoridů. Po zapnutí přístroje pro potenciometrické měření zvolte pomocí levého otočného přepínače mV jako výstupní veličinu na displeji potenciometru. Obě elektrody opláchněte destilovanou vodou a osušte je buničinou. Do polyethylenové (PE) nádoby s magnetickým míchadlem nalijte standardní roztok F⁻ o nejnižší koncentraci 1,0·10⁻⁵ mol L⁻¹. Do roztoku ponořte fluoridovou ISE a referentní nasycenou kalomelovou elektrodu, roztok pomocí magnetického míchadla promíchejte, míchání zastavte a odečtěte hodnotu potenciálu fluoridové ISE. Následně obě elektrody opláchněte destilovanou vodou a osušte je buničinou. V dalším kroku proměřte potenciál fluoridové ISE ve standardních roztocích o vyšších koncentracích F⁻. Postupně ponořujte obě elektrody do standardních roztoků o vyšších koncentracích F⁻ v PE nádobkách s míchadlem, roztoky promíchejte magnetickým míchadlem, míchání zastavte a odečtěte hodnotu potenciálu fluoridové ISE. Koncentrace standardních roztoků a k nim příslušející potenciály fluoridové ISE si poznamenejte do tabulky.

Pro stanovení fluoridů ve vzorku odpipetujte plastovou nedělenou pipetou 25,0 mL vzorku do 50 mL odměrné baňky, přidejte 5 mL pufrčního roztoku z dávkovací láhve a baňku doplňte destilovanou vodou na 50,0 mL. Získaný roztok nalijte do PE nádoby s míchadlem, ponořte do něj obě elektrody, roztok promíchejte magnetickým míchadlem, míchání zastavte a odečtěte hodnotu potenciálu fluoridové ISE, kterou si poznamenejte.

Hodnoty potenciálu fluoridové ISE vyneste do grafu jako funkci záporného dekadického logaritmu koncentrace F^- a vynesené experimentální body proložte kalibrační přímkou. Ze získané kalibrační přímky odečtěte záporný dekadický logaritmus koncentrace fluoridů v roztoku se vzorkem. Z nalezené hodnoty vypočítejte koncentraci fluoridů v mol L^{-1} v analyzovaném vzorku. Při výpočtu nezapomeňte uvažovat naředění analyzovaného vzorku před jeho proměřením.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Plynová chromatografie (GC, gas chromatography) je kolonová chromatografická metoda, jež je vhodná k separaci, identifikaci a stanovení plynných nebo těkavých kapalných látek, které lze zplynit bez rozkladu do 500 °C. Analyty jsou v plynové chromatografii separovány a analyzovány v plynném stavu. V plynové chromatografii je mobilní fází plyn, který unáší zóny analyzovaných látek separační kolonou, a proto se obvykle nazývá nosný plyn. Jako nosný plyn se nejčastěji používá dusík, vodík popřípadě hélium. Separační kolona obsahuje stacionární fázi, která interaguje s analyzovanými látkami a ty jsou v separační koloně v důsledku této interakce různě zadržovány, zpoždovány a děleny do samostatných zón. Jako stacionární fáze se v plynové chromatografii používá buď kapalina (absorbent) nanosená na inertním nosiči vyplňujícím náplňovou kolonu či zachycená na stěně kapilární kolony anebo tuhá látka (adsorbent) naplněná do náplňové kolony. Výsledkem chromatografické analýzy je záznam analýzy označovaný jako chromatogram, jenž obsahuje píky reprezentující jednotlivé oddělené analyty z analyzovaného vzorku. Doba, která uplyne od nadávkování analyzovaného vzorku do objevení se píku příslušného analytu v chromatogramu, se nazývá retenční čas analytu. Retenční čas analyzované látky, která se vůbec nezachycuje na stacionární fázi se nazývá mrtvý čas separační kolony. Poloha píku v chromatogramu, tedy retenční čas analytu, nese kvalitativní informaci o analyzované látce, neboť závisí na druhu analytu. Plocha píku v chromatogramu nese kvantitativní informaci o analyzované látce, protože je úměrná množství analytu ve vzorku.



Retenční faktor k příslušného analytu vyjadřuje míru interakce tohoto analytu se stacionární fází a lze jej vypočítat z retenčního času analytu t_R [min] a mrtvého času separační kolony t_M [min]. Účinná chromatografická kolona separuje dobře analyzované látky ze vzorku a rozmývá jejich zóny při separaci pouze malou měrou, a proto poskytuje úzké píky analytů, které jsou od sebe vzájemně dobře odděleny až na základní linii chromatogramu. Mírou účinnosti separační kolony v chromatografii je její počet teoretických pater n a výškový ekvivalent teoretického patra H [mm], které lze vzhledem k danému analytu vypočítat z retenčního času analytu t_R [min], ze šířky píku v polovině jeho výšky $w_{1/2}$ [mm] a celkové délky separační kolony L [mm]. Rozlišení píků dvou analytů v chromatogramu $R_{1,2}$ je mírou vzájemné separace těchto dvou analytů v chromatografické koloně a lze jej vypočítat z retenčních časů obou analytů $t_{R,1}$ a $t_{R,2}$ [min] a šířek píků těchto analytů při základně w_1 a w_2 [mm]. Plochu symetrického Gaussovského píku A lze vypočítat z výšky píku h [mm] a jeho šířky v polovině výšky $w_{1/2}$ [mm]. Mrtvý čas kolony, retenční časy analytů, šířky

píků v polovině výšky či při základně a výšky píků lze odečíst z chromatogramu v délkových jednotkách a použít k výpočtu k , n , H , $R_{1,2}$ a A dle následujících vztahů

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad n = 5,545 \cdot \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2 \quad H = \frac{L}{n} \quad R_{1,2} = \frac{2 \cdot (t_{R,2} - t_{R,1})}{w_1 + w_2} \quad A = 1,064 \cdot h \cdot w_{1/2}$$

Reagencie: směs hélia a vzduchu jako vzorek, vodík jako mobilní fáze a molekulové síto 5A jako stacionární fáze ve skleněné náplňové koloně o délce 110 cm

Molekulové síto 5A je krystalický hlinitokřemičitan neboli zeolit s krystalovou mřížkou vytvářející systém dutin a kanálků s efektivním průměrem 0,5 nm. Toto molekulové síto se vyznačuje sorpčně selektivní schopností s velkou sorpční kapacitou umožňující dělit molekuly plynů na základě síťového efektu. Molekuly dusíku jsou na molekulovém síti 5A více adsorbovány v porovnání s molekulami kyslíku, a proto lze na této stacionární fázi v plynové chromatografii separovat kyslík od dusíku ze vzduchu jako vzorku.

Otevřete přívodní kohout vodíku, který je nosným plynem při analýze vzduchu. Po zapnutí plynového chromatografu se objeví na jeho displeji označení **GC 95 Plynový chromatograf**. Stiskněte tlačítko **SHIFT** a následně dvakrát tlačítko \wedge , čímž se dostanete na stránku **Výběr metody**. Pomocí tlačítka $>$ vyberte metodu **1** a svoji volbu potvrďte tlačítkem **ENTER**. V dalším kroku zapněte síťový vypínač **KATAROMETRU** neboli tepelně vodivostního detektoru (TCD) a síťový vypínač **integrátoru**. Katarometr je detektor, jenž monitoruje tepelnou vodivost nosného plynu, který jím protéká po průchodu separační kolonou. Analyt přítomný v nosném plynu změní jeho tepelnou vodivost a katarometr zaznamená změnu tepelné vodivosti nosného plynu jako signál. Integrátor slouží ke grafickému záznamu signálu tepelně vodivostního detektoru.

Pomocí tlačítka \wedge na plynovém chromatografu projděte jednotlivá okna a запиšte si experimentální podmínky uložené v metodě 1, které budete používat při analýze vzduchu. Poznamenejte si **Teplotu nástřiku**, což je teplota dávkovacího bloku se septem, **Tlak celkový 1**, což je tlak vodíku na vstupu do separační kolony, **Teplotu detektoru**, což je teplota detektorového bloku a **Teplotu 1**, což je teplota separační kolony při analýze. Po projití a poznamenání si experimentálních podmínek nastavte okno **Průtok** a změřte objemový průtok nosného plynu vodíku separační kolonou. V **bublínovém průtokoměru** vytvořte zmáčknutím balónku s mýdlovou vodou bublinku a při jejím průchodu přes rysku s **0** zmáčkněte na plynovém chromatografu tlačítko **START**. Ponechte bublinku v průtokoměru stoupat a při jejím průchodu přes rysku s **10** stiskněte na plynovém chromatografu tlačítko **STOP**, čímž se v okně **Průtok** objeví průtok nosného plynu v mL min^{-1} , jehož hodnota by se měla pohybovat mezi 10 až 15 mL min^{-1} . Měření průtoku vodíku separační kolonou opakujte třikrát a získané hodnoty si poznamenejte.

Na **integrátoru** stiskněte tlačítko **PLOT**, čímž spustíte záznam základní linie plynového chromatografu integrátorem. Počkejte asi 2 minuty a je-li základní linie zaznamenávaná integrátorem dostatečně stabilní a rovná, nadávkujte do plynového chromatografu injekční stříkačkou jako vzorek 1,0 mL směsi hélia a vzduchu ze vzorkovnice na plyny. Počátek analýzy, což je i počátek chromatogramu v čase 0, zobrazí integrátor na základní linii jako negativní pík v důsledku tlakových změn v tepelně vodivostním detektoru při dávkování vzorku. Pokles základní linie na začátku negativního píku způsobeného tlakovými změnami při dávkování vzorku je i počátkem chromatogramu a chromatografické analýzy. Vyčkejte, až integrátor zaznamená pík hélia, které se na stacionární fázi nezachycuje a poskytuje mrtvý čas kolony, a dále pak píky kyslíku a dusíku ze vzduchu. Po ukončení analýzy stiskněte na **integrátoru** tlačítko **STOP**, čímž se záznam chromatogramu integrátorem zastaví.

Chromatogram analýzy vzduchu vyhodnoťte pomocí pravítka a tužky. Z chromatogramu odečtěte mrtvý čas kolony a retenční časy obou analytů v mm. V dalším kroku z chromatogramu vyhodnoťte pro oba analyty výšky píků, šířky píků v polovině výšky a šířky píků při základně opět v mm. Z odečtených hodnot z chromatogramu vypočítejte retenční faktory k kyslíku a dusíku, počty teoretických pater n separační kolony a výškové ekvivalenty teoretického patra H pro kyslík i dusík, rozlišení $R_{1,2}$ mezi píky obou analytů a plochy píků A obou analytů. Ze získaných hodnot vypočítejte poměr ploch píků dusíku a kyslíku (A_{N_2}/A_{O_2}) a porovnejte poměr ploch píků obou analytů s poměrem skutečného procentuálního zastoupení dusíku a kyslíku ve vzduchu.

Vypínáte-li plynový chromatograf, vypněte *nejprve* síťový vypínač **KATAROMETRU**, aby jeho odporová vlákna přestala být žhavana a až po několika minutách můžete vypnout i síťový vypínač plynového chromatografu a zavřít přívodní kohout vodíku.

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, který na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Spektrofotometrie ve viditelné a ultrafialové (VIS/UV) oblasti se používá jako kvantitativní analytická metoda ke stanovení nejrůznějších organických a anorganických látek. Pokud sám analyt, který chceme stanovit, nevykazuje dostatečnou absorpční při nějaké vhodné vlnové délce v této oblasti spektra, pak jej necháme nejprve reagovat s vhodným činidlem, s nímž vytváří přesně definovaný barevný produkt. Intenzita zabarvení roztoku tímto barevným produktem je pak přímo úměrná koncentraci analytu v analyzovaném roztoku a lze ji změřit spektrofotometrem jako hodnotu absorpce příslušného barevného roztoku. Nejprve proměříme absorpční křivku barevného produktu, což je závislost absorpce (A) barevného produktu na vlnové délce (λ) absorbovaného záření. Z absorpční křivky zjistíme vlnovou délku maxima, tedy vlnovou délku, při níž barevný produkt vykazuje největší absorpční. Absorbance při vlnové délce maxima použijeme ke konstrukci kalibrační přímky a ke stanovení analytu, neboť při této vlnové délce bude stanovení nejcitlivější. Absorbance vzniklého barevného produktu je přímo úměrná koncentraci analytu ve vzorku podle Lambertova-Beerova zákona

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot d \cdot c$$

v němž A_{λ} je absorbance roztoku při vlnové délce λ , ε_{λ} je molární absorpční koeficient barevného produktu [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], d je optická dráha paprsku, tedy tloušťka květy [cm], a c je molární koncentrace analytu [mol L^{-1}].

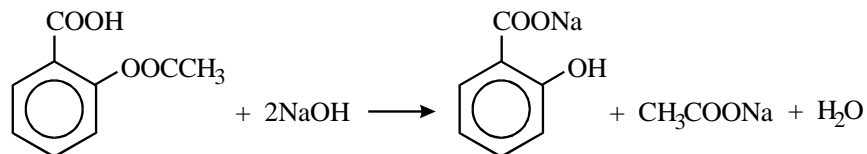
Poněvadž hodnotu molárního absorpčního koeficientu v Lambertově-Beerově zákoně neznáme, neboť ta závisí na konkrétních experimentálních podmínkách, používáme při spektrofotometrických stanoveních metodu kalibrační přímky jako vyhodnocovací metodu. Při metodě kalibrační přímky připravíme několik roztoků barevného produktu o různé koncentraci použitím čistého standardu příslušného analytu. Změříme absorbance těchto roztoků při vlnové délce maxima a vyneseme kalibrační přímku, tedy lineární závislost absorpce roztoku na koncentraci analytu v tomto roztoku

$$A = a + b \cdot c$$

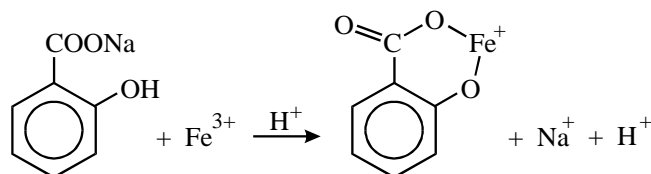
Kalibrační závislost proložíme přímkou a zjistíme regresní koeficienty kalibrační přímky a a b . Poté připravíme barevný roztok s analytem ze vzorku a opět proměříme jeho absorpční při stejné vlnové délce. Dosazením této hodnoty absorpce do regresní rovnice zjistíme koncentraci analytu ve změřeném barevném roztoku a přepočítáme ji na koncentraci analytu v původním analyzovaném vzorku.

Spektrofotometrické stanovení kyseliny acetylsalicylové v tabletě Acylpyrinu

Tableta Acylpyrinu obsahuje kyselinu acetylsalicylovou, která vykazuje analgetické (tj. bolest potlačující) a antipyretické (tj. horečku snižující) účinky na lidský organismus, a vhodná pojídla, jimiž jsou bramborový škrob a mastek. Tabletě Acylpyrinu lze rozložit za tepla v roztoku hydroxidu sodného, čímž dojde k hydrolyze kyseliny acetylsalicylové na kyselinu salicylovou a následně i k její neutralizaci na salicylan sodný. Jedna molekula kyseliny acetylsalicylové je hydrolyzována a následně neutralizována za vzniku jedné molekuly salicylanu sodného.



Kyselina salicylová popřípadě salicylan sodný poskytuje v kyselém prostředí se železitými kationty fialový komplex, který je jako barevný produkt vhodný ke spektrofotometrickému stanovení kyseliny salicylové popřípadě kyseliny acetylsalicylové.



Reagencie: pevný salicylan sodný (p.a.) jako standard, pevný NaOH, roztok 5 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve 12 mM H_2SO_4 jako vybarvovací činidlo, které zároveň upraví pH roztoku na 2,5

Zvažte dvě pecičky pevného NaOH a rozpust'te je v takovém množství destilované vody v 15 mL polyethylenové lahvičce (PE), abyste dostali 1 M NaOH. $M_r(\text{NaOH}) = 40,00$

Zvažte přesně vzorek tablety Acylpyrinu s přesností na 0,1 mg. V dalším kroku vzorek Acylpyrinu rozpust'te a kyselinu acetylsalicylovou zhydrolyzujte. Do malé skleněné zkumavky odpipetujte automatickou pipetou 4 mL připraveného 1 M NaOH a do tohoto roztoku NaOH vhod'te vzorek tablety Acylpyrinu. Zkumavku s roztokem a vzorkem zahřejte na vodní lázni až se vzorek Acylpyrinu úplně rozpadne na bíle zakalený roztok. Do roztoku ve zkumavce vložte malou skleněnou tyčinku, kterou roztok promíchejte, a tyčinku ponechte ve zkumavce. Po rozkladu vzorku zahřívání vypněte a roztok ponechte stát na vodní lázni 5 až 10 minut, aby hydrolyza kyseliny acetylsalicylové proběhla kvantitativně. Následně opláchněte skleněnou tyčinku vyjmutou z hydrolyzátu vodou ze stříčky do 500 mL odměrné baňky a obsah zkumavky opatrně a kvantitativně převed'te do této 500 mL odměrné baňky. Zkumavku několikrát do baňky vypláchněte destilovanou vodou ze stříčky. Poté odměrnou baňku doplňte na 500,0 mL destilovanou vodou a roztok v baňce dobře promíchejte.

Nyní si připravte standardní roztok salicylanu sodného. Navažte přesně 0,1000 g salicylanu sodného a spláchněte jej kvantitativně z lodičky destilovanou vodou ze stříčky do 250 mL odměrné baňky a substanci rozpust'te. Po jejím rozpuštění doplňte odměrnou baňku destilovanou vodou na 250,0 mL a standardní roztok salicylanu sodného dobře promíchejte. Vypočítejte, jakou molární koncentraci má salicylan sodný ve vámi připraveném standardním roztoku. $M_r(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COONa}) = 160,11$

Použitím standardního roztoku salicylanu sodného o dané koncentraci připravte 5 standardních roztoků barevného komplexu salicylanu sodného s Fe^{3+} o známé koncentraci standardu (tj. salicylanu sodného). Do pěti 25 mL odměrných baněk odpipetujte dělenou pipetou postupně 1, 2, 3, 4 a 5 mL standardního roztoku salicylanu sodného z 250 mL odměrné baňky. Do každé z těchto pěti odměrných baněk přidejte 5 mL vybarvovacího činidla (5 mM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve 12 mM H_2SO_4) z dávkovací láhve pro vytvoření fialového komplexu a vhodného pH 2,5. Roztoky doplňte na 25,0 mL destilovanou vodou a důkladně je promíchejte. Do šesté 25 mL odměrné baňky odměřte pouze 5 mL vybarvovacího činidla, roztok doplňte destilovanou vodou na 25,0 mL a pečlivě promíchejte, čímž získáte slepý vzorek.

Do sedmé 25 mL odměrné baňky odpipetujte nedělenou pipetou 5,0 mL roztoku s hydrolyzátem kyseliny acetylsalicylové z 500 mL odměrné baňky, přidejte 5 mL vybarvovacího činidla pro vznik barevného komplexu, baňku doplňte destilovanou vodou na 25,0 mL a důkladně promíchejte.

Podle *Návodu k obsluze spektrofotometru Agilent 8453* s použitím slepého vzorku proměřte spektra (v rozsahu 350–700 nm) všech pěti standardních roztoků fialového komplexu obsahujících známé koncentrace salicylanu sodného a roztoku fialového komplexu připraveného z hydrolyzátu kyseliny acetylsalicylové ze vzorku tablety Acylpyrinu.

Z proměřených a vytištěných absorpčních křivek a tabulky absorbancí určete vlnovou délku maxima, tedy λ odpovídající maximální absorbanci fialového komplexu salicylanu sodného s Fe^{3+} . Absorbance

standardních roztoků fialového komplexu salicylanu sodného při vlnové délce maxima použijte ke konstrukci kalibrační křivky. Jak již bylo uvedeno, spektrofotometrické stanovení při této vlnové délce je nejcitlivější a poskytuje tedy kalibrační přímku s maximální směrnici neboli regresním parametrem b . Do získané kalibrační přímky dosadíte absorbanci roztoku fialového komplexu připraveného z hydrolyzátu vzorku a odečtete koncentraci salicylanu sodného, která zároveň odpovídá koncentraci kyseliny salicylové v tomto roztoku. Ze získané koncentrace kyseliny salicylové vypočítejte procentuální zastoupení (hmotnostní procenta) analytu (tj. kyseliny acetylsalicylové) v pevném vzorku, tedy v tabletě Acylpyrinu. Do výpočtu nezapomeňte zahrnout ředění roztoku hydrolyzátu vzorku při vybarvování kyseliny salicylové na barevný komplex.

$$M_r(\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{OOCCH}_3) = 180,16$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, jenž na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.

Návod k obsluze SPEKTROFOTOMETRU AGILENT 8453

Spektrofotometr Agilent 8453 je špičkový moderní přístroj určený ke spektrofotometrickým měřením roztoků ve viditelné (VIS) a ultrafialové (UV) oblasti spektra v rozsahu 190 – 1100 nm s přesností 1 nm. Spektrofotometr je plně řízen osobním počítačem pomocí ovládacího programu UV-Visible ChemStation, ver. 9.01.

Cena spektrofotometru je **515 000 Kč** a všichni uživatelé jsou žádáni, aby na tuto skutečnost brali zřetel při práci s přístrojem a dodržovali popsany postup měření.

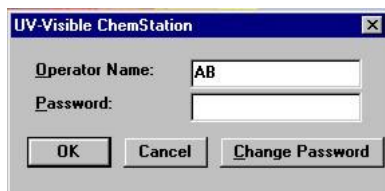
Zapnutí přístroje a příprava ovládacího programu k měření

O zapnutí počítače ovládajícího spektrofotometr požádejte pedagogický dozor. Zapněte spektrofotometr hlavním vypínačem umístěným v levé spodní části přístroje. Po zapnutí přístroje se na předním panelu rozsvítí žlutě kontrolní dioda. Spektrofotometr se samočinně testuje, což se projevuje slyšitelným zvukem otvírání a zavírání clony. Po ukončení testu se kontrolní dioda rozsvítí zeleně a přístroj je připraven k měření.

V dalším kroku spusťte ovládací program dvojitým kliknutím levým tlačítkem myši na ikonu






Instrument 1 online, čímž se objeví okénko pro zadání jména operátora a hesla.



Jméno operátora a heslo neměňte a potvrďte je pouze tlačítkem **OK**, načej se otevře hlavní okno ovládacího programu. Nejprve zkontrolujte, že program má otevřenu metodu VIS01.M, což je indikováno v horní části obrazovky výpisem **VIS01.M** v zeleném okénku za slovem **Method**. Není-li tomu tak, je třeba si tuto metodu otevřít kliknutím na menu **File – Load Method ...** a vybrat metodu VIS01.M v seznamu metod. Metoda VIS01.M umožňuje proměřit spektra roztoků a nalézt hodnoty vlnových délek a absorbancí absorbančního maxima v oblasti 350–700 nm.

Proměření spekter

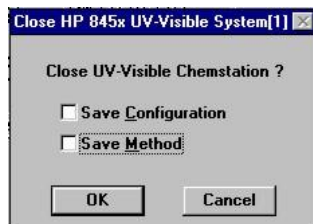
Plastovou kyvetu se slepým vzorkem vložte do kyvetového držáku. Při vkládání kyvety musí být černá páčka kyvetového držáku v horní poloze. Po zasunutí kyvety do držáku kyvetu upevněte přepnutím páčky do dolní polohy. **Manipulujte s páčkou držáku jemně bez jakéhokoliv násilí!** Spektrum slepého vzorku proměřte kliknutím na softwarové tlačítko **Blank**  v levé dolní části obrazovky. Proměření spektra trvá několik vteřin a změřené spektrum se zobrazí v nově vytvořeném okénku označeném **Last Blank Spectrum**. Spektrum si pozorně prohlédněte a okénko minimalizujte kliknutím na ikonu .

V dalším kroku vložte do kyvetového prostoru kyvetu s měřeným roztokem. Nezapomeňte, že černá páčka kyvetového držáku musí být v horní poloze při vkládání kyvety a po jejím zasunutí do držáku je nutno kyvetu upevnit přepnutím páčky do dolní polohy. **S páčkou držáku manipulujte jemně bez jakéhokoliv násilí!** Spektrum proměřte kliknutím na softwarové tlačítko **Sample**  v levé dolní části obrazovky. Proměření spektra trvá několik vteřin a změřené spektrum se zobrazí v horním okénku označeném **Overlaid Sample Spectra**. Hodnota vlnové délky a absorbance absorbančního maxima změřeného spektra se zobrazí v dolním okénku **Sample/Result Table**.

Obdobným způsobem proměřte spektra dalších roztoků a vzorků. Příslušné hodnoty vlnových délek a absorbancí absorbančních maxim jsou zobrazovány v tabulce v dolním okénku **Sample/Result Table**. Čísla řádků v tabulce odpovídají pořadí měřených roztoků. Pro větší přehlednost si poznamenejte popis měřených roztoků a vzorků do kolonek sloupce **Name** v tabulce.

Vytištění získaných dat a ukončení práce s přístrojem

Získané výsledky vytiskněte kliknutím na menu **File – Print – Results**. Ovládací program ukončete kliknutím na menu **File – Exit ChemStation**, čímž se objeví okénko **Close UV-Visible ChemStation**, v němž své rozhodnutí potvrďte kliknutím na tlačítko **OK**.



Extrakce na pevné fázi

(Ex)

Vyskytuje-li se ve vzorku analyt o koncentraci nižší než je jeho limit stanovení příslušnou analytickou metodou, musíme provést prekoncentraci analytu před jeho stanovením. Velmi častou prekoncentrační metodou je extrakce z kapaliny do kapaliny anebo extrakce z kapaliny na tuhou fázi, tzv. solid phase extraction (SPE). Při extrakci z kapaliny na tuhou fázi proléváme velké objemové množství kapalného vzorku kolonkou naplněnou vhodným pevným adsorbentem, který na svém povrchu zachycuje, a tak i zakoncentrovává, příslušný analyt v malém objemu pevného adsorbentu. Po extrakci veškerého analytu z velkého objemu vzorku na pevné fázi se kolonka promyje vhodným činidlem o malém objemu, které uvolní prekoncentrovaný analyt z pevného adsorbentu a vymyje jej do onoho malého objemu uvolňovacího činidla. Pomocí SPE tedy zakoncentrujeme stanovovanou látku z velkého objemu kapalného vzorku do malého objemu vymývacího roztoku.

Analyt prekoncentrovaný pomocí extrakce na pevné fázi pak můžeme stanovit vhodnou analytickou metodou, jako je plynová či kapalinová chromatografie, kapilární elektroforéza anebo spektrofotometrie ve viditelné a ultrafialové oblasti. Při spektrofotometrickém stanovení necháme analyt reagovat s vhodným činidlem, s nímž vytváří přesně definovaný barevný produkt. Intenzita zabarvení roztoku tímto barevným produktem je pak přímo úměrná koncentraci analytu a lze ji změřit spektrofotometrem jako hodnotu absorbance příslušného barevného roztoku. Nejprve proměříme absorpční křivku barevného produktu, což je závislost absorbance (A) barevného produktu na vlnové délce (λ) absorbovaného záření. Z absorpční křivky zjistíme vlnovou délku maxima, tedy vlnovou délku, při níž barevný produkt vykazuje největší absorbanci. Absorbanci při vlnové délce maxima použijeme ke stanovení analytu, neboť při této vlnové délce bude stanovení nejcitlivější. Koncentrace analytu ve vzorku udává jednoznačně koncentraci vzniklého barevného produktu, jehož absorbance je přímo úměrná koncentraci analytu ve vzorku podle Lambertova-Beerova zákona

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot d \cdot c$$

v němž A_{λ} je absorbance roztoku při vlnové délce λ , ε_{λ} je molární absorpční koeficient barevného produktu [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$], d je optická dráha paprsku, tedy tloušťka květy [cm] a c je molární koncentrace analytu [mol L^{-1}].

Poněvadž hodnotu molárního absorpčního koeficientu v Lambertově-Beerově zákoně neznáme, neboť ta závisí na konkrétních experimentálních podmínkách, používáme při spektrofotometrických stanoveních metodu kalibrační přímky jako vyhodnocovací metodu. Při metodě kalibrační přímky připravíme několik roztoků barevného produktu o různé intenzitě barevnosti se známým množstvím analytu v barevném roztoku použitím čistého standardu příslušného analytu. Proměříme absorbance těchto roztoků při vlnové délce maxima a vyneseme kalibrační přímku, tedy lineární závislost absorbance roztoku na koncentraci analytu v tomto roztoku.

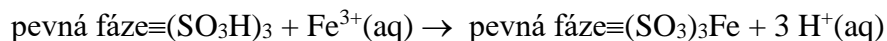
$$A = a + b \cdot c$$

Kalibrační závislost proložíme přímkou a zjistíme regresní koeficienty kalibrační přímky a a b . Poté připravíme barevný roztok s analytem ze vzorku a opět proměříme jeho absorbanci při stejné vlnové délce. Dosazením této hodnoty absorbance do regresní rovnice zjistíme koncentraci analytu v barevném roztoku s analytem ze vzorku a přepočítáme ji na koncentraci analytu v původním vzorku před prekoncentrací.

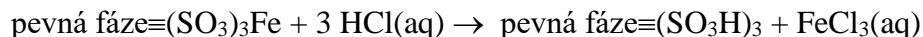
Prekoncentrace Fe^{3+} z minerální vody extrakcí na pevné fázi

Extrakci železitých kationtů z minerální vody lze provést na katexu neboli kationtovém iontoměnič. Katexy jsou malé kuličky organického polymeru (obvykle kopolymeru styrenu a divinylbenzenu), které mají

na svém povrchu navázané kyselé funkční skupiny. Pro extrakci Fe^{3+} použijeme silný katex, který nese kyselé sulfonové skupiny. Před extrakcí převedeme katex do H^+ cyklu promytím 2 M kyselinou chlorovodíkovou, a tudíž jeho silně kyselé skupiny ponесou ionty H^+ . Pokud potom proléváme touto pevnou fází v kolonce minerální vodu se železitými kationty, dochází na katexu k výměně iontů H^+ za kationty Fe^{3+} , které se na pevné fázi zadržují, zakoncentrovávají a tímto způsobem jsou z minerální vody extrahovány.



Po extrakci železitých iontů z celého objemu vzorku minerální vody promyjeme katex malým objemem 2 M kyseliny chlorovodíkové, čímž uvolníme extrahované ionty Fe^{3+} z pevné fáze zpět do malého objemu protékajícího uvolňovacího roztoku.



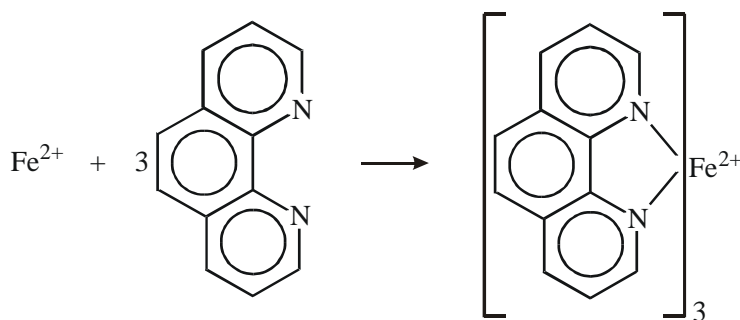
V tomto roztoku, v němž jsou Fe^{3+} zakoncentrovány z celého vzorku minerální vody, je pak můžeme stanovit spektrofotometricky.

Reagencie: 2 M HCl, katex Dowex 50 W jako pevná fáze

Extrakční kolonka s katexem je nasazena na dělicí nálevce s kohoutem, který umožňuje řídit rychlost protékání kapaliny z dělicí nálevky extrakční kolonkou, popřípadě úplné zastavení jejího toku. Před použitím extrakční kolonky ji nejprve propláchněte dvakrát 5 mL 2 M HCl a následně třikrát 10 mL destilované vody, aby se katex převedl do H^+ cyklu. Destilovaná voda musí vymýt veškerou kyselinu chlorovodíkovou z extrakční kolonky, o čemž se přesvědčte univerzálním indikátorovým papírkem. Poté extrahujte ionty Fe^{3+} z minerální vody na pevnou fázi prolitím 0,5 L vzorku minerální vody z PET láhve kolonkou s katexem nasazené na dělicí nálevce do kádinky určené pro odpad. Po prokapání celého objemu vzorku opláchněte stěny dělicí nálevky destilovanou vodou ze stříčky a opět nechte prokapat extrakční kolonkou. Poté co jsou železité ionty zakoncentrovány na pevné fázi, promyjte katex dvakrát 5 mL 2 M HCl do 25 mL odměrné baňky pro spektrofotometrické stanovení. Po uvolnění iontů Fe^{3+} z pevné fáze kyselinou chlorovodíkovou promyjte extrakční kolonku třikrát 10 mL destilované vody do kádinky pro odpad a uzavřete odtok z kolonky tak, aby byl katex uchováván pod vodou a nebyl zavzdušněn.

Spektrofotometrické stanovení železitých iontů

Při spektrofotometrickém stanovení se ionty Fe^{3+} nejprve zredukuje hydroxylaminem na kationty Fe^{2+} v slabě bazickém prostředí octanu amonného a ty se nechají reagovat s 1,10-fenanthrolinem (fen), s nímž vytvářejí komplex $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ o intenzivním červeném zabarvení.



Reagencie: standardní roztok Fe^{3+} o koncentraci $180 \mu\text{mol L}^{-1}$, 0,1% roztok 1,10-fenantrolinu v dávkovací láhvi, 10% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ v dávkovací láhvi, 20% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

Použitím standardního roztoku Fe^{3+} o koncentraci $180 \mu\text{mol L}^{-1}$ připravte 5 standardních roztoků komplexu $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ o známé koncentraci analytu (tedy kationtů Fe^{3+}). Do pěti 25 mL odměrných baněk odpipetujte dělenou pipetou 1, 3, 5, 7 a 10 mL standardního roztoku Fe^{3+} . Do každé z těchto pěti odměrných baněk dále přidejte ve stejném pořadí 2 mL 10% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ pro redukci Fe^{3+} na Fe^{2+} , 3 mL 0,1% 1,10-fenantrolinu pro vznik barevného komplexu a odměrnou baňku doplňte 20% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ na 25,0 mL pro vytvoření slabě bazického prostředí. Roztoky důkladně promíchejte a ponechte je 15 minut stát pro dokonalé vybarvení komplexu.

Do šesté 25 mL odměrné baňky odměřte pouze činidla (tedy $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ a 1,10-fenantrolin), roztok doplňte 20% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ na 25,0 mL, pečlivě promíchejte a ponechte 15 minut stát, čímž získáte slepý vzorek. Do 25 mL odměrné baňky s extrahovaným analytem z minerální vody také přidejte ve stejném pořadí 2 mL 10% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ pro redukci Fe^{3+} na Fe^{2+} a 3 mL 0,1% 1,10-fenantrolinu pro vznik barevného komplexu. Roztok doplňte 20% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ na 25,0 mL, pečlivě promíchejte a opět ponechte 15 minut stát.

Podle *Návodu k obsluze spektrofotometru Agilent 8453* s použitím slepého vzorku proměřte spektra (v rozsahu 350 – 700 nm) všech pěti standardních roztoků červeného komplexu obsahujících známé koncentrace Fe^{3+} a roztoku červeného komplexu připraveného s analytem prekoncentrovaným z minerální vody.

Z proměřených a vytištěných absorpčních křivek a tabulky absorbancí určete vlnovou délku maxima, tedy λ odpovídající maximální absorbanci červeného komplexu $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$. Absorbance standardních roztoků červeného komplexu $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$ při vlnové délce maxima použijte ke konstrukci kalibrační křivky. Jak již bylo uvedeno, spektrofotometrické stanovení při této vlnové délce je nejcitlivější a poskytuje tedy kalibrační přímkou s maximální směrnici neboli regresním parametrem b . Do získané kalibrační přímkou dosadíte absorbanci roztoku červeného komplexu připraveného s extrahovaným analytem z minerální vody a odečtete koncentraci $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$, která zároveň odpovídá koncentraci železnatých, respektive železitých, iontů v tomto prekoncentrovaném roztoku. Tuto koncentraci přepočítejte na koncentraci železitých kationtů v analyzované minerální vodě z PET láhve a vyjádřete obsah Fe^{3+} v minerální vodě v hmotnostních procentech, pokud hustota minerální vody je 1 g mL^{-1} . $A_r(\text{Fe}) = 55,85$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, jenž na začátku příštího praktického cvičení odevzdejte.