

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

ZÁKLADNÍ PRAKTIKUM Z ANALYTICKÉ CHEMIE



NÁVODY K PRAKTICKÝM ÚLOHÁM

© Katedra analytické chemie, Univerzita Karlova, 2004

verze 28.09.2022

Rozvržení úloh

<i>Týden</i> →	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<i>Student</i> ↓											
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) významné analytické reakce b) důkaz kationtu a aniontu
Kv2	<i>kvalitativní analýza</i>	a) kationty a anionty v kapalných vzorcích b) identifikace pevného vzorku
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) askorbová kyselina 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/I/P	<i>coulometrie</i>	a) stanovení hydrochinonu coulometrickou titrací
	<i>ISE</i>	b) stanovení NO ₃ ⁻ nebo F ⁻ iontově selektivní elektrodou
	<i>GC</i>	c) separace N ₂ a O ₂ ze vzduchu plynovou chromatografií
Sp	<i>spektrofotometrie</i>	stanovení acetylsalicylové kyseliny 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.

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 prověrkou 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.

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 odlehle výsledky daného souboru analytických výsledků a lze je vyloučit testy pro odlehle 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 odlehle 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 odlehle podle Deanova a Dixonova testu, a proto jej ze souboru vylučte jako odlehle výsledek. Pokud naleznete $Q_n > Q_k$, pak největší výsledek daného souboru x_n je odlehle, a tudíž jej vylučte ze souboru jako odlehle výsledek. Po provedení Deanova a Dixonova testu dále vyhodnocujte soubor vašich analytických výsledků zmenšený o odlehle výsledky.

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

$$s = k_n R$$

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

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

$$r = K_n R$$

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 – společný úvod k úlohám Kv1 a Kv2

Kvalitativní analýza jako významná součást analytické chemie je zaměřena na zjišťování (provedení důkazu) přítomnosti či nepřítomnosti určité látky ve vzorku. V případě anorganických sloučenin jde o dokázání přítomnosti anorganických iontů, u organických sloučenin se jedná o identifikaci organických molekul. Anorganická kvalitativní analýza je v porovnání s organickou výrazně rychlejší, jednodušší, nevyžaduje nákladnou instrumentaci a umožňuje provedení důkazů iontů i v jejich směsích. V následujícím textu je popis zaměřen na anorganickou kvalitativní analýzu.

Vzorky obsahující anorganické ionty jsou nejčastěji analyzovány v kapalném stavu. Pevné vzorky lze do roztoku převést rozpuštěním ve vodě, případně v různých kyselinách či jejich směsích, za laboratorní či zvýšené teploty. Plynné látky jsou analyzovány přímo, například pomocí skleněné tyčinky nesoucí kapku vhodného činidla, nebo po jejich rozpuštění v kapalném rozpouštědle (nejčastěji voda).

Provedení anorganické kvalitativní analýzy (od odběru vzorku až po výsledky analýzy) je komplexní proces vyžadující logické a integrované myšlení a detektivní přístup. Při kvalitativní analýze se obecně postupuje dle následujících kroků:

1. **Popis vzorku:** skupenství, barva, zápach analyzovaného vzorku. U pevného vzorku si všímáme jeho struktury (krystalická nebo amorfni) či homogenity, u kapalného vzorku jeho viskozity. Na základě zbarvení vodných roztoků můžeme usuzovat na přítomnost konkrétních anorganických iontů.
2. **Převedení vzorku do roztoku:** rozpouštění pevných či plynných vzorků ve vhodném rozpouštědle.
3. **Orientační zkoušky:** jejich provedením se získávají informace o obecných vlastnostech analyzovaného vzorku. U kapalného vzorku zjišťujeme pomocí pH papírku pH roztoku, sledujeme pevný zbytek po odpaření kapky roztoku, testujeme reakce s vybranými silnými kyselinami nebo zásadami, neboť ty mohou reagovat s dokazovanými ionty za vzniku plynů charakteristického zápachu a ty lze následně dokázat. Všímáme si zbarvení plamene po zavedení vzorku.
4. **Skupinové (selektivní) reakce:** slouží k rozdělení anorganických iontů do jednotlivých skupin (analytických tříd). Skupinovým činidlem se rozumí činidlo, s nímž reaguje užší skupina iontů. Pro správné a úspěšné provedení anorganické kvalitativní analýzy byla navržena řada systematických postupů. Nejznámějším postupem je systém dělení kationů do pěti analytických tříd, který je založen na použití skupinových činidel HCl, Na₂S a (NH₄)₂CO₃ a je nazýván sulfanovým systémem. Analogicky existují i skupinová činidla pro rozdělení aniontů do třech analytických tříd; skupinovými činidly jsou AgNO₃ a Ba(NO₃)₂. Jiné systémy dělení kationtů využívají reakce s dalšími skupinovými činidly, jako jsou např. KI, H₂SO₄, NaOH, Na₂CO₃, Na₂CrO₄, (NH₄)₂(COO)₂.
5. **Specifické (důkazové) reakce:** pomocí nich se provádí konečný důkaz přítomnosti či nepřítomnosti uvažovaného iontu. Proto se tyto reakce také nazývají důkazovými reakcemi. Tyto reakce probíhají s daným výsledkem pouze mezi dvěma určitými ionty (analytem v analyzovaném vzorku a přidaným činidlem). Takovýchto reakcí není mnoho a v případě pozitivního výsledku můžeme považovat daný iont za dokázaný.

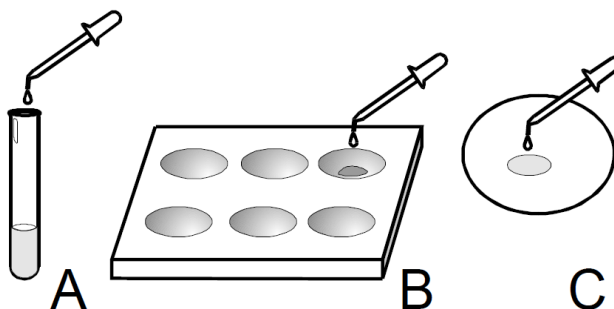
Závěrem každé kvalitativní analýzy by mělo být shrnutí provedených reakcí, vyvození výsledků, porovnání s vlastnostmi původního vzorku a závěr. K přesvědčivému rozhodnutí o přítomnosti konkrétního iontu mnohdy při praktické analýze významně napomáhají i informace o odběru vzorku a důvody jeho analýzy.

V úloze Kv1 si vyzkoušíte techniku provedení vybraných chemických reakcí využívaných v analytické chemii při dokazování přítomnosti anorganických iontů. S využitím poznatků získaných v úloze Kv1 provedete v úloze Kv2 důkazy přítomnosti anorganických iontů v neznámých vzorcích. Vysvětlení probíhajících reakcí, které si vyzkoušíte, a celou řadu neméně důležitých informací naleznete ve skriptech Simon V., Doležal J.: *Chemická analýza kvalitativní* (Praha, Univerzita Karlova 1989). Tato skripta jsou vám dostupná jak v tištěné formě na pracovním místě, tak i v elektronické formě.

Způsoby provedení kvalitativní anorganické analýzy

Analytické reakce lze provádět různým způsobem, například ve zkumavce (Zk), na kapkovací destičce s bílou nebo černou glazurou (Kd) nebo na filtračním papíře (Fp). Roztoky vzorků se dávkuje k analýze skleněnou nebo plastovou pipetkou (obr. 1).

- **(Zk)** Ve zkumavce se provádí většinou reakce skupinové, reakce tvořící bílou sraženinu a reakce, při nichž zjišťujeme vlastnost vzniklé sraženiny (rozpuštěnost v kyselinách či loužích, vznik rozpustného komplexu při přidání nadbytku činidla, změny při zahřívání, apod.). Do malé zkumavky se vpraví 5 kapek roztoku analytu a přidá se stejný objem destilované vody ze stříčky. K tomuto roztoku se přikápnou 2 kapky roztoku předepsaného činidla a sleduje se průběh reakce. Je nutné dávat pozor, aby se při přidávání činidla nedotklo kapátko ústí zkumavky, mohlo by dojít k významné kontaminaci roztoku činidla. V případě nevýrazného výsledku reakce je možné obsah zkumavky protřepat, promíchat skleněnou tyčinkou či přidat další podíl činidla.
- **(Kd)** Reakce na kapkovací (tečkovací) destičce se mohou s výhodou provést v případě, že vznikají barevné reakční produkty. Do jamky kapkovací destičky se vnesou 3 kapky roztoku analytu a přidá se kapka činidla. Reakční směs se opět může promíchat skleněnou tyčinkou.
- **(Fp)** Podobně jako na kapkovací destičce lze barevné reakce provést na kousku filtračního papíru. Na filtrační papír se dá 1 kapka analytu a po jeho vsáknutí se přidá kapka činidla. Výhodou je malá spotřeba roztoku vzorku i činidel. Papír s provedenou reakcí lze po vyhodnocení výsledku reakce vyhodit, takže odpadá vymývání zkumavky či kapkovací destičky.



Obr. 1 Příklady provádění důkazových reakcí: ve zkumavce (A), na porcelánové kapkovací destičce (B), na filtračním papíře (C).

Chemické reakce v kvalitativní analýze

Je důležité si uvědomit, že při většině prováděných skupinových i specifických reakcí s analytickými činidly je nezbytné zajistit doporučené podmínky, za kterých konkrétní reakce probíhá. Jedná se především o zajištění vhodného pH. Některé důkazové reakce probíhají pouze v kyselém prostředí, jiné jen v prostředí alkalickém, 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 provádění důkazových reakcí anorganických kationtů a aniontů se využívají srážecí, komplexotvorné a redoxní reakce, jejichž výsledkem mohou být barevné či bílé sraženiny, barevné komplexy a barevné produkty redoxních reakcí.

Srážecí reakce

Při provedení srážecích reakcí přikapávejte kapátkem (které je součástí uzávěru lahvičky s činidlem) srážecí činidlo k malému podílu vzorku ve zkumavce a sledujte 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 rozptylte skleněnou tyčinkou v malém množství přidané destilované vody, čímž ji promyjete a odstraníte zbytky matečného roztoku. 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 rozptylte pomocí skleněné tyčinky a bedlivě sledujte, zda se v činidle rozpouští a mizí za vzniku čirého roztoku.

Komplexotvorné a redoxní reakce

Komplexotvorná a redoxní činidla přikapávejte kapátkem k malému podílu vzorku ve zkumavce a sledujte průběh vzniku komplexu či probíhající redoxní reakci po každé přidané kapce činidla. Sledujte barvu vznikajícího komplexu a její intenzitu, popřípadě věnujte pozornost uvolňujícímu se plynu a jeho charakteristickému zápachu. Uvolňující se plyn můžete identifikovat také vsunutím skleněné tyčinky se zavěšenou kapkou vhodného činidla do ústí zkumavky.

Srážení pomocí sulfidu

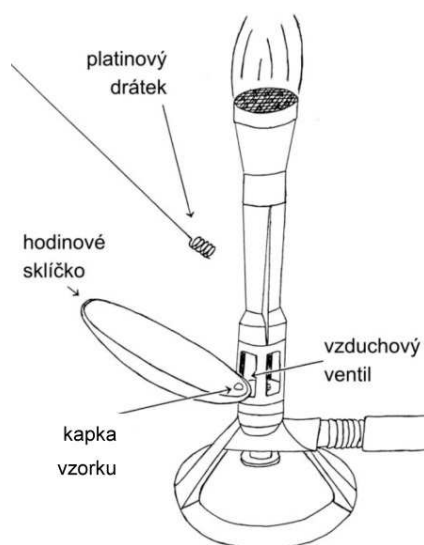
Ke srážení sulfidů v kyselém prostředí použijte roztok sulfidu sodného, který se nachází v digestoři. Roztok sulfidu sodného je silně alkalický, a proto absorbuje oxid uhličitý ze vzduchu, který se v něm rozpouští a vytváří v něm uhličitán sodný. Roztok sulfidu sodného tedy sráží částečně kationty IV. analytické třídy přítomným uhličitánem sodným jako uhličitany těchto kationtů ve formě bílého zákalu, který nezaměňujte se sraženinou sulfidu kationtu II. či III. analytické třídy. V případě skupinové reakce pro kationty II. analytické třídy je vznik bílého zákalu vždy falešně pozitivní reakce, jelikož všechny sulfidy iontů této třídy jsou barevné. Srážíte-li kationty II. analytické třídy v kyselém roztoku přikapáváním sulfidu sodného, může jeho nadbytek zneutralizovat přítomnou kyselinu a vytvořit zásadité prostředí vhodné pro srážení kationtů III. analytické třídy. Při každém srážení kationtů II. analytické třídy sulfidem sodným se vyvarujte tohoto nedopatření tím, že prověříte dostatečnou kyselost sráženého roztoku na konci srážení sulfidem sodným pomocí univerzálního indikátorového papírku.

Plamenová zkouška

K provedení plamenové zkoušky se používá tenký platinový drátek dlouhý asi 5 cm zatavený ve skleněné tyčince, s malým očkem nebo spirálou na konci. Před provedením zkoušky je vhodné drátek vyčistit namočením do koncentrované kyseliny chlorovodíkové a vyžháním v nesvítivé části plamene kahanu. Tento postup opakujeme, dokud plamen nepřestane být tímto drátkem zbarvován.

Varianta I. Pomocí Pasteurovy pipety přeneste na okraj malého hodinového sklíčka jednu kapku zkoumaného roztoku. Hodinové sklíčko přiložte k otevřenému vzduchovému ventilu kahanu. V plamenu kahanu rozpalte platinový drátek do jasného žáru a ihned jej ponořte do kapky vzorku (obr. 2). Tím dojde k jeho částečnému zplynění a nasátí do kahanu. Pozorujte změnu barvy plamene.

Varianta II. Jednodušší variantou je ponoření vyčištěného platinového drátku přímo do zkoumaného roztoku a jeho vložení do nesvítivé části plamenu. Tento postup je na rozdíl od předchozího méně citlivý.



Obr. 2 Provedení plamenové zkoušky s vnosem vzorku přes ventil kahanu

Několik obecných doporučení k provedení kvalitativní analýzy

Před každou analýzou si umyjte zkumavky a další potřebné vybavení destilovanou vodou ze stříčky, v případě nutnosti použijte mikrokartáček. Laboratorní vybavení může být kontaminované chemikáliemi z předchozího praktického cvičení, což může významně ovlivnit průběh reakcí.

Není-li uvedeno jinak, všechny reakce provádějte s novým podílem vzorku v čisté zkumavce.

Roztoky **analytů** pro srovnávací reakce odebírejte z jejich zásobních roztoků umístěných ve spodních policích postranního aparátu. K odběru používejte výhradně kapátko, které je součástí uzávěru lahve. Dbejte, abyste se kapátkem nedotkli stěn zkumavky, do níž si příslušný analyt vnášíte. Kapátko nikdy neodkládejte na stůl a ihned po odběru ho vraťte do příslušné zásobní lahve.

Roztoky analytických **činitelů** jsou k dispozici na vašem pracovním místě (běžná srážecí, komplexotvorná a redoxní analytická činidla včetně zředěných a koncentrovaných kyselin a zásad). Další činidla naleznete v postranních aparátech či v digestořích. Pro odběr platí stejná pravidla, uvedená výše.

S roztoky sulfidů pracujte výhradně **v digestoři**. Tamtéž provádějte reakce produkující toxické nebo žíravé plynné produkty.

Doporučená literatura ke kvalitativní analýze

- Opekar F. a kol.: *Základní analytická chemie*. Praha, Karolinum 2002
- Simon V., Doležal J.: *Chemická analýza kvalitativní*. Praha, Univerzita Karlova 1989

KVALITATIVNÍ ANALÝZA ANORGANICKÝCH IONTŮ

doporučený postup

Následující doporučený postup je určen výhradně pro účely tohoto základního praktika z analytické chemie a je zaměřen pouze na kvalitativní analýzu vybraných anorganických iontů. Nejedná se tedy o úplný výčet všech anorganických iontů a jejich analytických reakcí. Vhodnou učebnicí kvalitativní chemické analýzy jsou např. skripta Simon V., Doležal J.: *Chemická analýza kvalitativní*. Praha, Univerzita Karlova 1989, která jsou dostupná studentům základního praktika v tištěné i elektronické podobě.

Pro kvalitativní analýzu anorganických kationtů a aniontů jsou navrženy dva odlišné systematické postupy. Pro kationty je navržen sulfanový systém, pro anionty systém založený na reakcích Ag^+ a Ba^{2+} iontů.

KATIONTY

1) Popis vzorku

Vodné roztoky kationtů mohou být bezbarvé nebo barevné. Pokud je vzorek barevný, může obsahovat barevný kationt a toto zabarvení by mělo usnadnit jeho důkaz.

ion	barva	ion	barva
Cu^{2+}	modrá	Ni^{2+}	zelená
Fe^{2+}	nazelenalá	Co^{2+}	růžová
Mn^{2+}	narůžovělá	Cr^{3+}	tmavomodrá

Vzorek také může obsahovat bílou sraženinu způsobenou hydrolyzou příslušného snadno hydrolyzovatelného kationtu amfoterního charakteru.

2) Určení analytické třídy kationtu (sulfanový systém)

Dalším nezbytným krokem při systematickém postupu kvalitativní analýzy anorganických kationtů je zjištění správné analytické třídy dokazovaného kationtu. Po tomto kroku se výrazně omezí výběr kationtů, které mohou být přítomny v analyzovaném vzorku. Nejznámější systematický postup (sulfanový systém) dělí anorganické kationty do pěti analytických tříd podle vzniku nerozpustných chloridů, sulfidů, hydroxidů nebo uhličitánů po reakci s vhodným skupinovým činidlem. Analytickou třídu kationtu zjistíte podle toho, se kterým skupinovým činidlem v tomto pořadí se právě vytvoří sraženina.

Analytická třída	Skupinové činidlo	Produkt	Vybrané kationty
I.	HCl zřed.	nerozpustné bílé chloridy	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}
II.	Na_2S (kyselé prostředí)	nerozpustné barevné sulfidy	Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+}
III.	Na_2S (amoniakální prostředí)	nerozpustné bílé či barevné sulfidy nebo hydroxidy	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}
IV.	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	nerozpustné bílé uhličitany	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
V.			Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+

Doporučený postup

Proveďte postupně reakce podílu vzorku s vybranými skupinovými činidly pro kationty a podle vzniklých sraženin při těchto reakcích si vytipujte, ze které analytické třídy je dokazovaný kationt. Je nutné dodržet níže uvedený sled reakcí.

- Do malé zkumavky přeneste plastovou pipetkou asi 0,5 ml čirého roztoku vzorku a přidejte 2-3 kapky zřed. HCl:
 - vznikla sraženina → pokračujte částí: **Kationty I. analytické třídy** (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})
 - nevznikla sraženina → pokračujte dále ↓
- Do stejné zkumavky přeneste ještě 3 kapky zřed. HCl a nařeďte destilovanou vodou na objem 1,5 – 2,0 ml. Zkontrolujte (pomocí pH papírku), že pH roztoku je 0,5 – 1,0 a případně upravte pH dalším přídatkem zřed. HCl. Po promíchání roztoku vzorku přidejte několik kapek 2% roztoku Na_2S (pH je nutné stále udržovat v rozmezí 0,5 – 1,0, vznik pouze slabého zákalu je způsoben vysrážením uhličitánů kationtů čtvrté analytické třídy, protože sulfid sodný reaguje s oxidem uhličitým ze vzduchu za vzniku uhličitanu sodného):
 - vznikla sraženina → pokračujte částí: **Kationty II. analytické třídy** (Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+})
 - nevznikla sraženina → pokračujte dále ↓
- Do nové malé zkumavky přeneste asi 0,5 ml čirého roztoku vzorku a přidejte několik kapek 2% roztoku Na_2S (vznik pouze slabého zákalu je způsoben vysrážením uhličitánů kationtů čtvrté analytické třídy, protože sulfid sodný reaguje s oxidem uhličitým ze vzduchu za vzniku uhličitanu sodného):
 - vznikla prokazatelně sraženina → pokračujte částí: **Kationty III. analytické třídy** (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+})
 - nevznikla sraženina → pokračujte dále ↓
- Do nové malé zkumavky přeneste asi 0,5 ml čirého roztoku vzorku a přidejte několik kapek zřed. roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:
 - vznikla sraženina → pokračujte částí: **Kationty IV. analytické třídy** (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+})
 - nevznikla sraženina → pokračujte částí: **Kationty V. analytické třídy** (Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+)

3) Provedení specifických reakcí kationtů

Poslední částí systematického postupu je konečný důkaz kationtu. Zaměřte se především na skupinové a specifické (důkazové) reakce kationtů, které patří do vytipované analytické třídy. Pozornost věnujte nejprve výslednému produktu reakce s odpovídajícím skupinovým činidlem. Popsaná skupinová činidla mohou s vybranými kationty poskytovat barevné sraženiny, což může usnadnit důkaz kationtu. V dalším kroku proveďte alespoň jednu či více specifických reakcí pro příslušný kationt za účelem dokázání jeho přítomnosti či nepřítomnosti ve vzorku. K tomu využijte již doposud získané informace.

Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným kationtem z postranního aparátu, kde máte jistotu, o jaký kationt se jedná. Poznamenejte si průběh všech reakcí, tedy i těch, které probíhají s negativním výsledkem.

Kationty I. analytické třídy (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

Do této analytické třídy patří kationty sražející se chloridovými anionty jako nerozpustné bílé chloridy.

Reakce kationtů I. analytické třídy se skupinovým činidlem (zřed. HCl):

- Ag^+ → bílá tvarohovitá sraženina AgCl , nerozp. v kyselinách (působení světla sraženina fialová až šedne v důsledku redukce Ag^+ na elementární stříbro), rozp. v nadbytku roztoku amoniaku
- Pb^{2+} → bílá krystalická sraženina PbCl_2 , rozp. ve vroucí vodě, v alkalických hydroxidech (PbO_2^{2-}) a v konc. HCl za vzniku PbCl_4^{2-}
- Hg_2^{2+} → bílá sraženina Hg_2Cl_2 (kalomel), přídatkem roztoku amoniaku zčerná vyloučenou koloidní rtuť (důkazová reakce)

Specifické reakce kationtů I. analytické třídy:

Kation stříbrný (Ag^+), str. 96 (pozn.¹)

- $\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow$ červenohnědá sraženina (spíše do hněda, pozor na záměnu s Hg_2^{2+} - pomůže rozlišit reakce s Γ)
 $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- (\Gamma) \rightarrow$ sraženiny nerozp. v kyselinách: nažloutlý AgBr , světle žlutý AgI
 $\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightarrow$ černá sraženina Ag_2S , rozp. ve zřed. HNO_3
 $\text{Ag}^+ + \text{OH}^- \rightarrow$ s alkalickým hydroxidem vzniká hnědá sraženina Ag_2O , rozp. v HNO_3 i NH_3

Kation olovnatý (Pb^{2+}), str. 98

- $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow$ žlutá sraženina PbCrO_4 , rozp. ve zřed. HNO_3 a alkalických hydroxidech
 $\text{Pb}^{2+} + \Gamma \rightarrow$ žlutá sraženina PbI_2 , rozp. v nadbytku Γ na $[\text{PbI}_4]^{2-}$, nebo v horké vodě
 $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow$ černá sraženina PbS , rozp. za tepla ve zřed. HNO_3 i HCl
 $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow$ bílá sraženina PbSO_4 , rozp. v konc. H_2SO_4

Kation rtuťný (Hg_2^{2+}), str. 100

- $\text{Hg}_2^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow$ černá sraženina $\text{HgS} + \text{Hg}$
 $\text{Hg}_2^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow$ červená sraženina Hg_2CrO_4 , přidavkem NaOH vznikne černý Hg_2O
 $\text{Hg}_2^{2+} + \Gamma \rightarrow$ žlutozelená až šedá sraženina, rozp. v nadbytku Γ za vzniku elementární šedé rtuti

Po provedení experimentu přidejte další 2 kapky činidla a sledujte změnu zabarvení vzniklé sraženiny od jejího vzniku, po přibližně půl minutě mírně protřepejte.

Pozn.: Řada rtuťných sloučenin je nestálá a při většině reakcí ion Hg_2^{2+} disproportionuje a vzniká ion Hg^{2+} a kovová rtuť (koloidně rozptýlená), která výsledný reakční produkt zabarvuje černě.

Kationty II. analytické třídy (Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+})

Do této analytické třídy patří kationty srážející se sulfidovými anionty (v podobě Na_2S) v kyselém prostředí ($\text{pH} < 1$) jako nerozpustné barevné sulfidy. Kyselé prostředí zapříčiní omezenou disociaci Na_2S na volné sulfidové anionty. V kyselém prostředí je koncentrace sulfidových iontů velmi malá, takže se sráží pouze kationty, jejichž sulfidy jsou velmi málo rozpustné. Tím se odliší kationty II. a III. analytické třídy.

Jak proběhla reakce kationtů II. analytické třídy se skupinovým činidlem (S^{2-} , kyselé prostředí)?

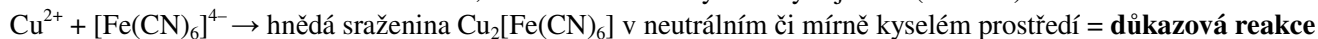
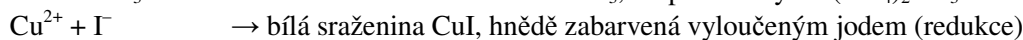
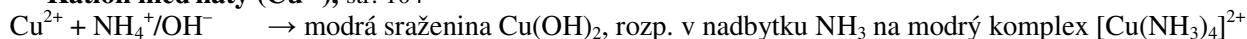
- $\text{Bi}^{3+} + \text{S}^{2-} (\text{H}^+) \rightarrow$ **temně hnědá** sraženina Bi_2S_3
 $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} (\text{H}^+) \rightarrow$ **černá** sraženina CuS
 $\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} (\text{H}^+) \rightarrow$ **žlutá** sraženina CdS , rozp. ve zředěných kyselinách = **důkazová reakce**
 $\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-} (\text{H}^+) \rightarrow$ z počátku světlá, avšak rychle tmavnoucí až **černá** sraženina HgS , rozp. ve směsi $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$
 $\text{Sb}^{3+} + \text{S}^{2-} (\text{H}^+) \rightarrow$ **oranžová** sraženina Sb_2S_3 , rozp. v HCl (1:1) a v nadbytku Na_2S a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$
 $\text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-} (\text{H}^+) \rightarrow$ **hnědá** sraženina SnS , rozp. v HCl (1:1) a v alkalickém hydroxidu, nerozp. v nadbytku Na_2S a $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

Specifické reakce kationtů II. analytické třídy:

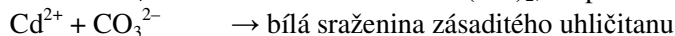
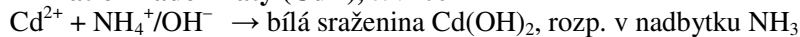
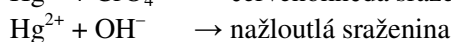
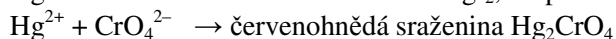
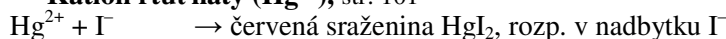
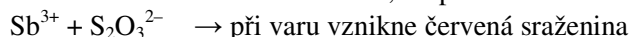
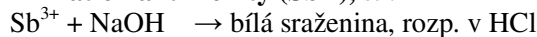
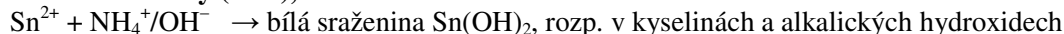
Kation bismutitý (Bi^{3+}), str. 102

- $\text{Bi}^{3+} + \Gamma \rightarrow$ černohnědá sraženina BiI_3 , rozp. v nadbytku Γ na oranžový komplex $[\text{BiI}_4]^-$
 $\text{Bi}^{3+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow$ žlutá sraženina $(\text{BiO})_2\text{CrO}_4$, nerozp. v NaOH
 $\text{Bi}^{3+} + (\text{NH}_2)_2\text{CS} \rightarrow$ v prostředí HNO_3 žlutě zabarvený komplex $\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_n^{3+}$ = **důkazová reakce**
Před přidáním thiomocoviny vzorek okyselte jednou kapkou zředěné HNO_3 .

¹ Odkazuje (i dále) na stránku ve skriptech Simon V., Doležal J.: *Chemická analýza kvalitativní*. Praha, Univerzita Karlova 1989

Kation měďnatý (Cu²⁺), str. 104

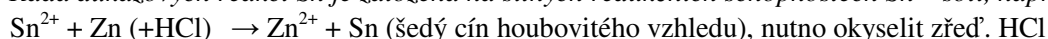
K okyselení použijte CH₃COOH. Pozorujte konzistenci produktu, pak zkumavku protřepte.

Kation kademnatý (Cd²⁺), str. 106**Kation rtuťnatý (Hg²⁺), str. 101****Kation antimonitý (Sb³⁺), str. 111****Kation cínatý (Sn²⁺), str. 113**

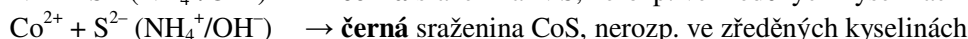
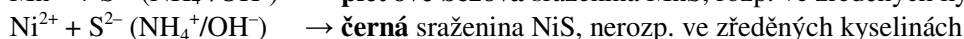
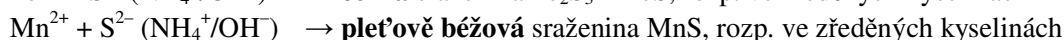
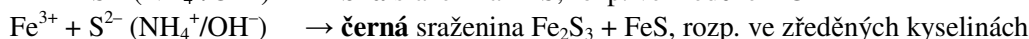
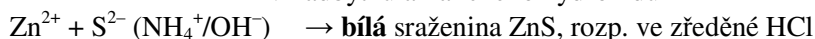
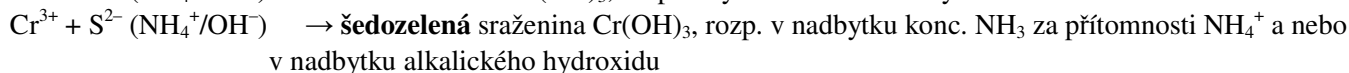
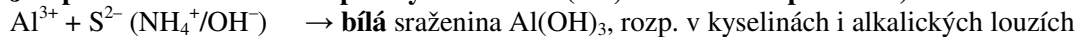
Luminiscenční reakce – provádějte za pedagogického dozoru

K roztoku Sn²⁺ iontů přidejte 4 kapky konc. HCl na porcelánové misce, promíchejte zkumavkou se studenou vodou a následně opatrně vložte spodní část zkumavky do redukčního kužele plynového kahanu → záblesky modré fluorescence.

Řada důkazových reakcí Sn je založena na silných redukčních schopnostech Sn²⁺ solí, např.:

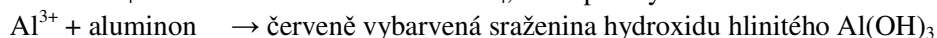

**Kationy III. analytické třídy
(Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺)**

Do této analytické třídy patří kationy srážející se v amoniakálním prostředí sulfidovými anionty (ve formě Na₂S) jako nerozpustné bílé či barevné sulfidy (Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺) nebo hydroxidy (Cr³⁺, Al³⁺). Kationy amfoterních prvků Al, Zn, Cr působením alkalického hydroxidu přecházejí do roztoku jako příslušné anionty. Kationy prvků Fe, Mn, Ni a Co se sráží alkalickým hydroxidem jako nerozpustné barevné hydroxidy.

Jak proběhla reakce se skupinovým činidlem (S²⁻, amoniakální prostředí)?

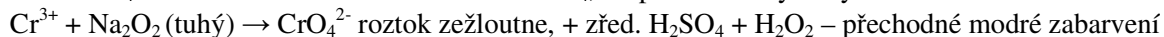
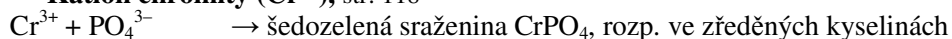
Specifické reakce kationů III. analytické třídy:

Kation hlinitý (Al^{3+}), str. 116

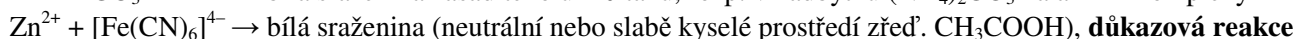
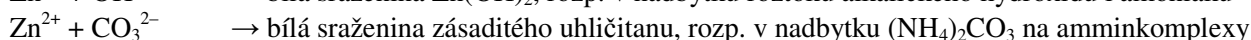
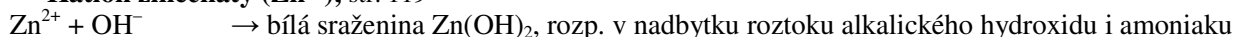


K roztoku vzorku ve zkumavce přidejte 2 kapky roztoku aluminonu a zkumavku protřepte. Dále přidejte 3 kapky $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a pozorujte.

Kation chromitý (Cr^{3+}), str. 118

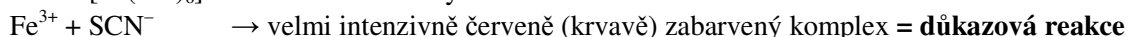
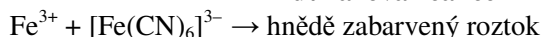
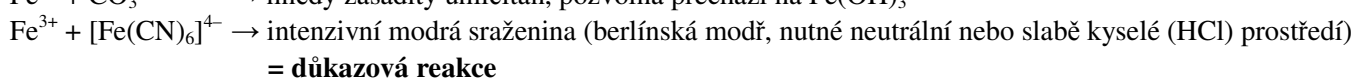
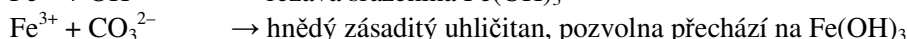


Kation zinečnatý (Zn^{2+}), str. 119

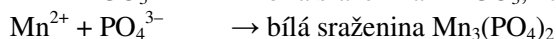


Kation železitý (Fe^{3+}), str. 120

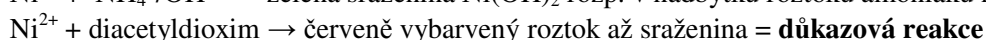
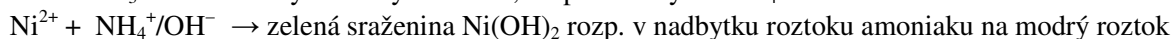
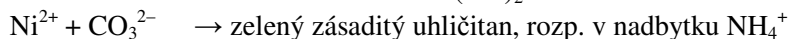
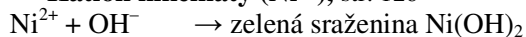
Při kvalitativní analýze kationů železa se častěji setkáváme s kationem železitým, železnaté kationty často před analýzou oxidujeme na železité. Železnaté soli na vzduchu vždy obsahují soli železité. Existují však reakce, které bezpečně rozliší železnaté kationty od železitých. (více o těchto reakcích viz str. 120)



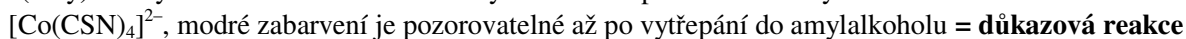
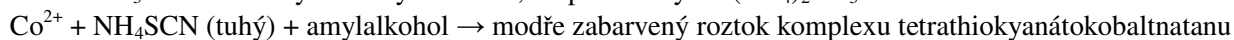
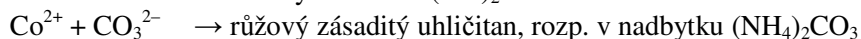
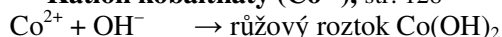
Kation manganatý (Mn^{2+}), str. 124



Kation nikelnatý (Ni^{2+}), str. 126



Roztok analytu ve zkumavce nejprve zalkalizujte 2 kapkami zředěného roztoku amoniaku, pak přidejte činidlo.

Kation kobaltnatý (Co²⁺), str. 128

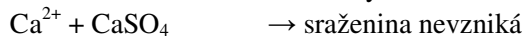
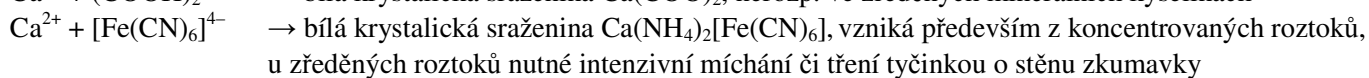
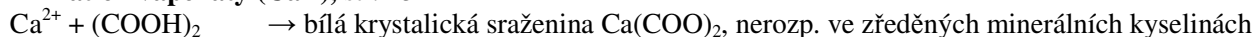
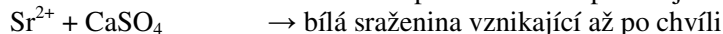
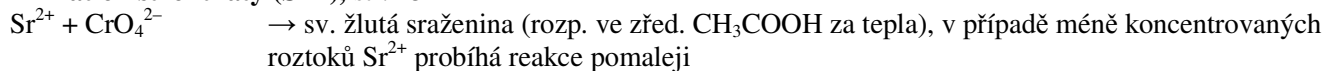
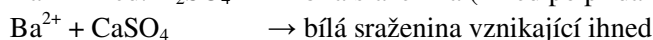
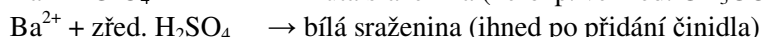
Použijte pevný NH₄SCN, přibližně ¼ špachtle. Do zkumavky dále přidejte v digestoři 8 kapek amylalkoholu a zkumavku důkladně protřepte. Obsah zkumavky při úklidu vylijte do sběrné nádoby pro organická rozpouštědla!

**Kationy IV. analytické třídy
(Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺)**

Do této analytické třídy patří kationty kovů alkalických zemin, které se srážejí uhličitanem amonným i za přítomnosti amonných solí jako bílé a nerozpustné uhličitanu. Pozor na přítomnost Mg²⁺ iontů, dle reakčních podmínek mohou být dokazovány i v této analytické třídě.

Jak proběhla reakce se skupinovým činidlem ((NH₄)₂CO₃)?

Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ poskytují s (NH₄)₂CO₃ bílé sraženiny rozp. ve zředěných kyselinách.

Specifické reakce kationů IV. analytické třídy:**Kation vápenatý (Ca²⁺), str. 131****Kation strontnatý (Sr²⁺), str. 132****Kation barnatý (Ba²⁺), str. 132**

Všechny uvedené kationty lze spolehlivě oddělit také pomocí plamenových zkoušek:

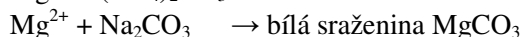
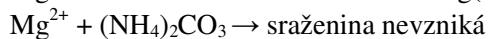
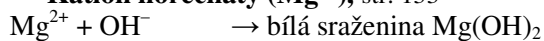
Ca²⁺ barví plamen cihlově červeně

Sr²⁺ barví plamen karmínově červeně

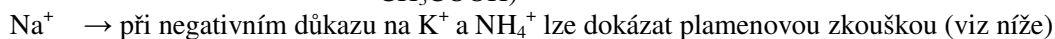
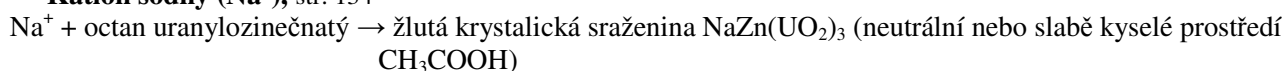
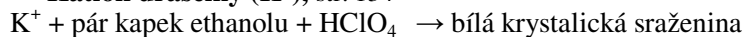
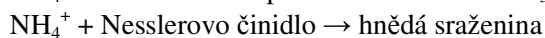
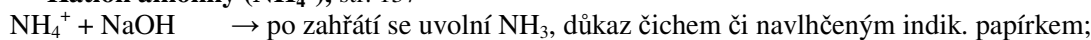
Ba²⁺ barví plamen světle zeleně

Kationty V. analytické třídy
(Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺)

Do této analytické třídy patří kationty, které se nesrážejí žádným z výše uvedených skupinových činidel.

Specifické reakce kationů V. analytické třídy:**Kation hořečnatý (Mg²⁺), str. 133**

K neutrálnímu nebo slabě kyselému vzorku se přidá červenofialový roztok činidla.

Kation sodný (Na⁺), str. 134**Kation draselný (K⁺), str. 134****Kation amonný (NH₄⁺), str. 137**

Reakci provádějte s čerstvě připraveným Nesslerovým činidlem. Do zkumavky vpravte jednu kapku roztoku Hg²⁺ iontů, zřed'te destilovanou vodou na 1 ml (asi 1 cm ode dna zkumavky) a přidávejte roztok KI, dokud se sraženina právě nerozpustí. K takto připravenému roztoku přidejte asi 5 kapek roztoku NaOH. Vlastní reakci můžete provést přikápnutím 2 kapek roztoku analytu do zkumavky s připraveným Nesslerovým činidlem.

Uvedené kationty lze spolehlivě oddělit také pomocí plamenových zkoušek:

Na⁺ barví plamen intenzivně žlutooranžově (dlouhotrvající zbarvení)

K⁺ barví plamen fialově

NH₄⁺ nebarví plamen

ANIONTY

1) Popis vzorku

Vodné roztoky aniontů mohou být bezbarvé nebo barevné. Pokud je vzorek barevný, může obsahovat barevný aniont a toto zbarvení by mělo usnadnit jeho důkaz.

anion	barva	anion	barva
CrO_4^{2-}	žlutá	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	světle žlutá
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	oranžová	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	hnědožlutá

Pomocí univerzálního indikátorového papírku lze odhadnout pH roztoku vzorku.

pH	anion
zásadité	CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-}
neutrální	SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_3^-

Reakcí podílu vzorku se zředěnou kyselinou sírovou můžete některé anionty rozložit ve zkumavce za vzniku specifického plynu, který lze v mnoha případech identifikovat čichem, popřípadě vhodným činidlem zasunutým do hrdla zkumavky (nejčastěji papírový proužek napuštěný vhodným činidlem nebo tyčinka ovlhčená roztokem činidla). Rozklad kyselinou lze podpořit mírným zahřátím roztoku.

anion	plyn	důkaz
HCO_3^- , CO_3^{2-}	CO_2	kapka roztoku $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se zakalí
HS^- , S^{2-}	H_2S	zápach, papírek s octanem olovnatým zčerná
HSO_3^- , SO_3^{2-}	SO_2	zápach, oranžový papírek s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a H_2SO_4 zezelená
NO_2^-	$\text{NO} + \text{NO}_2$	zápach, hnědé dýmy

V případě použití koncentrované kyseliny sírové probíhají reakce bouřlivěji a též se projeví její oxidační účinky, kdy je možné uvolnit Br_2 (hnědé páry) z bromidů či I_2 (fialové páry) z jodidů.

2) Určení analytické třídy aniontu (Ba^{2+} a Ag^+ činidla)

Dalším nezbytným krokem při systematickém postupu kvalitativní analýzy anorganických aniontů je zjištění správné analytické třídy dokazovaného aniontu. Po tomto kroku se výrazně omezí výběr aniontů, které mohou být přítomny v analyzovaném vzorku. Nejznámější systematický postup dělí anorganické anionty do tří analytických tříd podle vzniku málo rozpustných barnatých a stříbrných sloučenin. Analytickou třídu aniontu zjistíte podle toho, se kterým skupinovým činidlem se vytvoří sraženina.

Analytická třída	Vznik sraženiny s		Vybrané anionty
	Ba^{2+}	Ag^+	
I.	ANO	ANO	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-}
II.	NE	ANO	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, S^{2-} , NO_2^-
III.	NE	NE	NO_3^- , ClO_3^-

Doporučený postup

Připravte si dvě zkumavky s malým množstvím (cca 0,5 ml) zkoumaného vzorku. Do jedné ze zkumavek přijedete roztok BaCl_2 a do druhé zkumavky přidejte roztok AgNO_3 . Na základě provedených reakcí zjistíte, ve které zkumavce vznikla sraženina, a podle toho rozhodněte, o jakou analytickou třídu aniontu se jedná. Zkumavky se sraženinami

nevylévejte, ale použijte je pro další vyhodnocení dle pokynů uvedených u konkrétní analytické třídy. Pozor na výjimečné chování aniontů SO_4^{2-} a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Vznikla sraženina
s BaCl_2 a s AgNO_3 ?

ANO	ANO	→ pokračujte částí: Anionty I. analytické třídy (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-})
NE	ANO	→ pokračujte částí: Anionty II. analytické třídy (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, S^{2-} , NO_2^-)
NE	NE	→ pokračujte částí: Anionty III. analytické třídy (NO_3^- , ClO_3^-)

3) Provedení specifických reakcí kationtů

Poslední částí systematického postupu je konečný důkaz aniontu. Zaměřte se především na skupinové a specifické (důkazové) reakce aniontů, které patří do vytipované analytické třídy. Pozornost věnujte nejprve výslednému produktu předchozích srážecích reakcí. Popsaná skupinová činidla mohou s vybranými anionty poskytovat barevné sraženiny, což může usnadnit důkaz aniontu. V dalším kroku proveďte alespoň jednu či více specifických reakcí pro příslušný anion za účelem dokázání jeho přítomnosti či nepřítomnosti ve vzorku. K tomu využijte již doposud získané informace.

Pokud si nejste zcela jisti průběhem specifické reakce, proveďte si srovnávací reakci tohoto specifického činidla s příslušným dokazovaným aniontem z postranního aparátu, kde máte jistotu, o jaký kationt se jedná. Poznamenejte si průběh všech reakcí, tedy i těch, které probíhají s negativním výsledkem.

Anionty I. analytické třídy

(SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-})

Do této analytické třídy anorganických aniontů řadíme ty, které se srážejí jak ionty barnatými, tak ionty stříbrnými. Ze všech třech tříd je tato nejpočetnější.

Postup: Všimněte si charakteru sraženin vzniklých po reakci se skupinovými činidly, jejich zbarvení a rychlosti vzniku. Případně si vyzkoušejte rozpustnost získaných sraženin. Porovnáním produktů v obou zkumavkách s níže uvedenou tabulkou můžete již v této fázi odhadnout, který aniont je přítomný v analyzovaném vzorku. Pozor na některé výjimky v tomto systému, označené (*). Svou domněnku podpořte provedením vhodných specifických reakcí.

Aniont I. třídy	Reakce s Ba^{2+} ionty (BaCl_2)	Reakce s Ag^+ ionty (AgNO_3)
SO_4^{2-}	bílá sraženina	*bílá sraženina (vzniká pouze u koncentrovaných roztoků)
SO_3^{2-}	bílá sraženina	bílá sraženina (varem ztmavne)
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	*bílá sraženina (vzniká až po chvíli, možno podpořit třením tyčinky o stěny zkumavky)	bílá sraženina, ihned žlutne a zčerná
CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	žlutá sraženina	červenohnědá sraženina
CO_3^{2-}	bílá sraženina	slabě nažloutlá sraženina (varem ztmavne)
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	bílá sraženina	bílá sraženina (zvolna tmavne, lze podpořit varem)
PO_4^{3-}	bílá sraženina	žlutá sraženina

Barnaté soli uvedených aniontů (vyjma síranů) jsou rozpustné ve zředěné HCl i HNO₃. Stříbrné soli jsou rozpustné ve zředěné HNO₃.

Vybrané specifické reakce aniontů I. analytické třídy

Sírany (str. 142)

$\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow$ těžká bílá sraženina BaSO₄ nerozp. ve zřed. kyselinách ani za horka (na rozdíl od ostatních aniontů této analytické třídy)

$\text{SO}_4^{2-} + \text{Pb}^{2+}$ (octan) \rightarrow bílá sraženina PbSO₄ rozp. v konc. H₂SO₄ nebo za tepla v NaOH

Siřičitany (str. 144)

$\text{SO}_3^{2-} +$ zřed. H₂SO₄ \rightarrow vzniká SO₂ (redukční účinky), důkaz čichem nebo papírkem navlhčeným K₂Cr₂O₇ a H₂SO₄, který v SO₂ zezelená

$\text{SO}_3^{2-} +$ zřed. H₂SO₄ + velmi zřed. KMnO₄ \rightarrow růžovofialový roztok se odbarví

K roztoku aniontu ve zkumavce přidejte v tomto pořadí: 2 kapky zředěné H₂SO₄ a 2 kapky roztoku KMnO₄.

Thiosírany (str. 146)

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} +$ zřed. H₂SO₄ \rightarrow po nápadně delší době se roztok zabarví žlutě opalizujícím zákalem vyloučené koloidní síry

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightarrow$ roztok I₂ se odbarví

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow$ nestálé fialové zabarvení, které zvolna mizí

Chromany a dichromany (str. 148)

- roztoky chromanu (žlutý) a dichromanu (oranžový) lze od sebe rozlišit na základě barvy

$\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow$ žlutá sraženina

$\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{HCl} + \text{ethanol} \rightarrow$ za varu roztok lehce zezelená

$\text{CrO}_4^{2-}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} +$ zřed. H₂SO₄ + H₂O₂ \rightarrow modrofialové zabarvení, rychle mizí

Uhličitany (str. 150)

$\text{CO}_3^{2-} +$ zřed. H₂SO₄ \rightarrow vznik CO₂ – důkaz: tyčinka s Ba(OH)₂ se v CO₂ pokrývá filmem bílého BaCO₃

$\text{CO}_3^{2-} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow$ červenohnědá sraženina

Boritany (str. 152)

$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + \text{CH}_3\text{OH} +$ konc. H₂SO₄ \rightarrow směs hoří světle zeleným plamenem

Na porcelánovou misku nalijte roztok vzorku, který varem odpařte téměř do sucha, po vychladnutí misky přilijte metanol a pár kapek konc. H₂SO₄ a směs zapalte – pozorujte zabarvení plamene, zejména při jeho dohořívání.

Fosforečnany (str. 155)

$\text{PO}_4^{3-} +$ Molybdenová sloučenina \rightarrow žlutá pískovitá sraženina (lze urychlit zahřátím), rozp. v roztoku amoniaku

Před přidáním činidla vzorek okyselte 4 kapkami zřed. HNO₃.

Anionty II. analytické třídy

(Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, S²⁻, NO₂⁻)

Do této analytické třídy patří anionty, které se srážejí ionty stříbrnými, nikoliv však barnatými. Na rozdíl od první analytické třídy se vzniklé stříbrné soli nerozpouštějí ve zřed. HNO₃.

Postup: Všimněte si charakteru sraženiny vzniklé po reakci se stříbrnými ionty, jejího zabarvení a rychlosti vzniku. Porovnáním produktu ve zkumavce s níže uvedenou tabulkou můžete již v této fázi odhadnout, který aniont je přítomný v analyzovaném vzorku. Svou domněnku podpořte provedením vhodných specifických reakcí.

Aniont II. třídy	Reakce s Ag ⁺ ionty
Cl ⁻	bílá těžká tvarohovitá sraženina AgCl, snadno rozp. v NH ₄ OH
Br ⁻	lehce nažloutlá sraženina AgBr (spíše bílá s nádechem žluté)
I ⁻	světle žlutá tvarohovitá sraženina AgI (zbělá působením NH ₄ OH)
SCN ⁻	bílá sraženina AgSCN
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	bílá sraženina Ag ₄ [Fe(CN) ₆] nerozp. v NH ₄ OH
[Fe(CN) ₆] ³⁻	červenohnědá sraženina Ag ₃ [Fe(CN) ₆] snadno rozp. v NH ₄ OH
S ²⁻	černá sraženina Ag ₂ S
NO ₂ ⁻	bílá nebo nažloutlá sraženina (z nepříliš zředěných roztoků)

Vybrané specifické reakce aniontů II. analytické třídy

Chloridy (str. 161)

Cl⁻ + konc. H₂SO₄ → vývoj plynného HCl + tyčinka s NH₄OH → bílé dýmy salmiaku

Cl⁻ + Ag⁺ → bílá sraženina, po přidavku kovového Zn sraženina tmavne až černá

Bromidy (str. 163)

Br⁻ + konc. H₂SO₄ → vývoj plynného HBr a Br₂ (zabarvení roztoku, hnědé páry)

Br⁻ + 2 kap. zřed. H₂SO₄ + NaClO → vyloučí se světlehnědý Br₂, který lze vytřepat do chloroformu

Pozor na záměnu s jodidy.

Br₂ + fluorescein → žlutý roztok fluoresceinu se barví červeně (tvorba eosinu)

Jodidy (str. 165)

I⁻ + konc. H₂SO₄ → vývoj plynného HI ihned oxidován na I₂ (fialové páry)

I⁻ + 2 kap. H₂SO₄ + NaClO → vyloučí se tmavohnědý I₂, který lze vytřepat do chloroformu

Pozor na záměnu s bromidy.

I⁻ + Pb²⁺ → žlutá sraženina PbI₂, rozp. v horké vodě

Thiokyanatany (str. 170)

SCN⁻ + Fe³⁺ → krvavě červený komplex, reakce je vysoce specifická a citlivá

Do zkumavky přidejte pouze 1 kapku roztoku vzorku, přidejte vodu do poloviny zkumavky a přidejte 1 kapku činidla.

SCN⁻ + Co²⁺ → modře zabarvený komplex (viz důkazová reakce Co²⁺)

Hexakynoželeznatany (str. 172)

[Fe(CN)₆]⁴⁻ + Fe²⁺ → bílá až světle modrá sraženina

[Fe(CN)₆]⁴⁻ + Fe³⁺ → intenzivně modrá sraženina

Do zkumavky přidejte pouze 1 kapku roztoku vzorku, přidejte vodu do poloviny zkumavky a přidejte 1 kapku činidla.

[Fe(CN)₆]⁴⁻ + Cu²⁺ → hnědá sraženina Hatchettovy hnědi Cu₂[Fe(CN)₆]

Hexakynoželezitany (str. 173)

[Fe(CN)₆]³⁻ + Fe²⁺ → intenzivní modrá sraženina; *nutné připravit čerstvý roztok Fe²⁺ iontů, např. ze zelené skalice*

[Fe(CN)₆]³⁻ + Fe³⁺ → nevzniká sraženina, pouze hnědé zabarvení

[Fe(CN)₆]³⁻ + I⁻ (okysel. HCl) → vzniká I₂, důkaz škrobem, nebo vytřepat do chloroformu

Sulfidy (str. 174)

S²⁻ + Ag⁺ → černá sraženina Ag₂S

S²⁻ + Cd²⁺ → žlutá sraženina CdS – důkazová reakce

Dusitany (str. 175)

$\text{NO}_2^- + \text{zřed. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{hnědé dýmy NO}_2$

$\text{NO}_2^- + \text{sulfanilová kyselina v octové kyselině, protřepat, přidat na špičku(!) špachtle tuhý N-naftylethyldiamin (NEDA) – růžové až fialové zabarvení = DIAZOTAČNÍ a KOPULAČNÍ REAKCE}$

Do čisté zkumavky kápněte 3 kapky roztoku aniontu. Zkumavku vylijte a do třech čtvrtin naplňte pouze destilovanou vodou. Takto vznikne roztok o vhodné koncentraci dokazovaných aniontů. Přidejte 5 kapek 0,3 % roztoku sulfanilové kyseliny (připravené ve 30% octové kyselině). Zkumavkou protřepejte a přidejte na špičku špachtličky tuhý N-naftylethyldiamin (NEDA). Reakce je velmi citlivá, v případě vysoké koncentrace dusitanů vzniká místo červeného zabarvení světlé oranžové.)

Anionty III. analytické třídy
(NO_3^- , ClO_3^-)

Do této analytické třídy patří anionty, které se nesrážejí ani ionty barnatými, ani ionty stříbrnými, neboť jak sole stříbrné, tak i barnaté těchto aniontů jsou ve vodě velmi dobře rozpustné.

Vybrané specifické reakce aniontů III. analytické třídy**Dusičnany** (str. 177)

NO_3^- po redukci (Zn v prostředí octové kyseliny) lze dokázat ve formě dusitanů

Do zkumavky se k 1 ml vzorku přidá 1 ml zřed. octové kyseliny a jedna pecička kovového zinku. Redukce dusičnanu na dusitan se za občasného promíchání nechá probíhat asi 5 minut. Následně se postupuje jako v případě důkazu dusitanů.

ZÓNOVÁ REAKCE

V jedné zkumavce si připravte koncentrovaný roztok železnatých iontů tak, že do zkumavky vpravíte jednu špachtličku pevného $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a rozpustíte ho v minimálním množství vody. K 1 ml vzorku v druhé zkumavce přidejte 1 ml připraveného roztoku síranu železnatého a dobře promíchejte. Následně velmi opatrně podlijte 1 ml konc. kyseliny sírové (zkumavku mírně nakloňte a kyselinu přilévejte opatrně po stěně zkumavky – kapaliny se nyní nesmí smíchat). Za přítomnosti dusičnanů vzniká na rozhraní kapalin tmavě hnědá zóna.

Chlorečnany (str. 178)

$\text{ClO}_3^- + \text{I}^- + \text{zřed. H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{uvolňuje se I}_2 \text{ dokazatelný např. škrobem}$

Kvalitativní analýza anorganických iontů – významné analytické reakce (Kv1)

V této úloze si vyzkoušíte vybrané analytické reakce, včetně plamenových zkoušek. Získané poznatky na závěr ověříte důkazem přítomnosti dvou iontů (máte k dispozici dva kapalné vzorky). Kapalný vzorek ve zkumavce označené *K* obsahuje jeden kationt (rozpuštěný ve formě své anorganické soli) a kapalný vzorek ve zkumavce označené *A* obsahuje jeden aniont (opět rozpuštěný ve formě své anorganické soli). Poskytnuté množství vzorků by vám mělo vystačit na provedení všech reakcí vedoucích k přesvědčivému důkazu přítomných iontů. Než začnete pracovat, prostudujte si řádně teoretický úvod i praktické rady k této úloze (str. 8–11) a zběžně se seznamte se systematickým postupem dělení kationtů a aniontů (str. 12–23)

Úkoly

- Proveďte níže uvedené chemické reakce (A až H), sledujte a zaznamenejte jejich průběh.
- Zjistěte zabarvení plamene způsobené přítomností vybraných iontů.
- Dokažte přítomný kationt v kapalném vzorku *K* a přítomný aniont v kapalném vzorku *A*.

Úkol 1: Proveďte níže uvedené chemické reakce (A1 až K1), sledujte a zaznamenejte jejich průběh.

A. Vybrané reakce kationtů I. analytické třídy

Kód reakce	Analyt (iont)	Činidlo	Provedení	Literatura ²	Poznámka k provedení reakce
A1	Ag ⁺	CrO ₄ ²⁻	Fp	96	Kapky kapejte vedle sebe, aby se vzájemně překryly (zde i dále v textu).
A2	Pb ²⁺	I ⁻	Zk	99	
A3	Hg ₂ ²⁺	I ⁻	Zk	101	Přidejte další 2 kapky činidla a sledujte změnu zabarvení vzniklé sraženiny od jejího vzniku, po přibližně půl minutě mírně protřepejte.

B. Vybrané reakce kationtů II. analytické třídy

Kód reakce	Analyt (iont)	Činidlo	Provedení	Literatura	Poznámka k provedení reakce
B1	Hg ²⁺	I ⁻	Zk	102	Porovnejte vzhled sraženiny s produkty reakcí A2 a A3.
B2	Bi ³⁺	(NH ₂) ₂ CS	Kd	104	Před přidáním thiomocoviny vzorek okyselte jednou kapkou zředěné HNO ₃ .
B3	Cu ²⁺	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	Zk	105	Pozorujte konzistenci produktu, pak zkumavku protřepte.
B4	Cd ²⁺	S ²⁻	Kd	107	Jedná se o vysoce specifickou důkazovou reakci pro Cd ²⁺ kationty.

² Odkazuje (i v následujících tabulkách) na stránku ve skriptech Simon V., Doležal J.: *Chemická analýza kvalitativní*. Praha, Univerzita Karlova 1989

C. Vybrané reakce kationtů III. analytické třídy

Kód reakce	Analyt (iont)	Činidlo	Provedení	Literatura	Poznámka k provedení reakce
C1	Al ³⁺	aluminon	Zk	117	Reakci provádějte současně i se zinečnatými kationty a porovnejte vzhled obou produktů. K roztokům analytů ve zkumavce přidejte 2 kapky roztoku aluminonu a zkumavku protřepte. Dále přidejte 3 kapky (NH ₄) ₂ CO ₃ a pozorujte.
C2	Fe ³⁺	SCN ⁻	Fp	123	Jedná se o vysoce specifickou důkazovou reakci pro Fe ³⁺ kationty.
C3	Ni ²⁺	dimethyl-glyoxim	Zk	127	Roztok analytu ve zkumavce nejprve zalkalizujte 2 kapkami zředěného NH ₄ OH, pak přidejte činidlo.
C4	Co ²⁺	SCN ⁻	Zk	129	Použijte pevný NH ₄ SCN na špičku špachtle. Do zkumavky dále přidejte v digestoři 8 kapek amylalkoholu a zkumavku důkladně protřepte. Obsah zkumavky při úklidu vylijte do sběrné nádoby pro organická rozpouštědla!

D. Vybrané reakce kationtů IV. analytické třídy

Kód reakce	Analyt (iont)	Činidlo	Provedení	Literatura	Poznámka k provedení reakce
D1	Ca ²⁺	(COOH) ₂	Zk	131	Použijte zředěný roztok (COOH) ₂ .
D2	Sr ²⁺	CrO ₄ ²⁻	Zk	132	Reakce D2 a D3 provádějte se 7 kapkami roztoku analytu a dále neřed'te destilovanou vodou. V případě méně koncentrovaných roztoků Sr ²⁺ probíhá reakce pomaleji.
D3	Ba ²⁺	CrO ₄ ²⁻	Zk	132	Porovnejte rozpustnost produktů reakcí D2 a D3 v prostředí zředěné CH ₃ COOH (přidejte 5 kapek do zkumavek s produkty reakcí).

E. Vybrané reakce kationtů V. analytické třídy

Kód reakce	Analyt (iont)	Činidlo	Provedení	Literatura	Poznámka k provedení reakce
E1	K ⁺	HClO ₄	Zk	136	Roztok HClO ₄ je v digestoři.
E2	NH ₄ ⁺	Nesslerovo činidlo (čerstvě připravené)	Zk	138	Připravte si čerstvé Nesslerovo činidlo: do zkumavky vpravte jednu kapku roztoku Hg ²⁺ (HgCl ₂) iontů, zřed'te destilovanou vodou na 1 ml (asi 1 cm ode dna zkumavky) a přidávejte roztok KI, dokud se sraženina právě nerozpustí. K takto připravenému roztoku přidejte asi 5 kapek roztoku NaOH. Vlastní reakci proved'te přikápnutím 2 kapek roztoku analytu do zkumavky s připraveným Nesslerovým činidlem.

F. Vybrané reakce aniontů I. analytické třídy

Kód reakce	Analyt (iont)	Činidlo	Provedení	Literatura	Poznámka k provedení reakce
F1	SO_3^{2-}	KMnO_4	Zk	146	K roztoku aniontu ve zkumavce přidejte v tomto pořadí: 2 kapky zředěné H_2SO_4 a 3 kapky roztoku KMnO_4 .
F2	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	H_2SO_4	Zk	147	K roztoku aniontu ve zkumavce přidejte tři kapky zředěné H_2SO_4 , zkumavku ihned promíchejte skleněnou tyčinkou a pozorujte přibližně 30 sekund.
F3	CrO_4^{2-}	H_2O_2	Zk	150	Roztok aniontu ve zkumavce před přidáním H_2O_2 okyselte přibližně 10 kapkami zředěné H_2SO_4 .
F4	PO_4^{3-}	Molybdenová soluce	Kd	157	Roztok analytu nejprve okyselte kyselinou dusičnou.

G. Vybrané reakce aniontů II. analytické třídy

Kód reakce	Analyt (iont)	Činidlo	Provedení	Literatura	Poznámka k provedení reakce
G1	Br^-	NaClO	Zk	164	Reakci provádějte v digestoři. Ke 2 ml roztoku aniontu přidejte 2 kapky zředěné H_2SO_4 a pomocí kapátka přidejte stejný objem roztoku NaClO . Pomocí Pasteurovy pipety přikápněte 10 kapek chloroformu a zkumavku důkladně protřepte. Obsah zkumavky vylijte do sběrné nádoby pro organická rozpouštědla.
G2	NO_2^-	diazotační a kopulační reakce	Zk	176	Do čisté zkumavky kápněte 3 kapky roztoku aniontu. Zkumavku vylijte a do třech čtvrtin naplňte pouze destilovanou vodou. Takto vznikne roztok o vhodné koncentraci dokazovaných aniontů. Přidejte 5 kapek 0,3 % roztoku kyseliny sulfanilové (připravené ve 30% octové kyselině). Zkumavkou protřepte a přidejte na špičku špachtličky tuhý <i>N</i> -naftylethylendiamin (NEDA). Reakce je velmi citlivá, v případě vysoké koncentrace dusitanů vzniká místo červeného zbarvení světlé oranžové.)

H. Vybrané reakce aniontů III. analytické třídy

Kód reakce	Analyt (iont)	Činidlo	Provedení	Literatura	Poznámka k provedení reakce
H1	NO_3^-	zónová reakce	Zk	177	V jedné zkumavce si připravte koncentrovaný roztok železnatých iontů tak, že do zkumavky vpravíte jednu špachtličku pevného $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a rozpustíte ho v minimálním množství vody. K 1 ml vzorku v druhé zkumavce přidejte 1 ml připraveného roztoku síranu železnatého a dobře promíchejte. Následně velmi opatrně podlijte 1 ml konc. kyseliny sírové (zkumavku mírně nakloňte a kyselinu přilévejte opatrně po stěně zkumavky – kapaliny se nyní nesmí smíchat). Za přítomnosti dusičnanů vzniká na rozhraní kapalin tmavě hnědá zóna.

Na závěr této části úlohy požádejte pedagogický dozor o kontrolu provedených reakcí ve zkumavkách, na kapkovací destičce a na filtračním papíře. Teprve poté veškeré použité laboratorní nádobí důkladně umyjte a použijte dále.

Úkol 2: Proved'te plamenové zkoušky pro ionty IV. a V. analytické třídy kationtů.

Pomocí vlastního platinového drátku z laboratorního stolu proved'te plamenové zkoušky pro vodné roztoky iontů Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} . Požádejte pedagogický dozor o pomoc. Zapište pozorované zabarvení plamene pro jednotlivé ionty. Návod na plamenové zkoušky viz str. 10.

Úkol 3: Dokažte přítomný kationt v kapalném vzorku K a přítomný aniont v kapalném vzorku A.

Postup

Kapalné vzorky K a A ve zkumavkách použijte přímo pro kvalitativní analýzu. Při znalosti analytické třídy daného iontu proved'te pouze vybrané specifické reakce vedoucí k důkazu přítomnosti dokazovaného iontu. Pro výběr specifických reakcí iontů využijte výše uvedený doporučený postup (str. 12-23). Další reakce lze nalézt ve skriptech Simon V., Doležal J.: *Chemická analýza kvalitativní* (Praha, Univerzita Karlova 1989).

Protokol

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol ručním vyplněním předtištěného protokolu k této úloze. Předtištěný protokol je k dispozici v elektronické formě na internetových stránkách praktika.

Kvalitativní analýza anorganických iontů – analýza neznámých vzorků

(Kv2)

V této úloze máte k dispozici čtyři kapalně vzorky a jeden pevný vzorek. Kapalně vzorky ve zkumavkách označených *K1* a *K2* obsahují po jednom kationtu (rozpuštěný ve formě své anorganické soli) a kapalně vzorky ve zkumavkách označených *A1* a *A2* obsahují po jednom aniontu (opět rozpuštěný ve formě své anorganické soli). Pevný vzorek představuje anorganickou sůl dobře rozpustnou ve vodě. Poskytnuté množství vzorků by vám mělo vystačit na provedení všech reakcí vedoucích k přesvědčivému důkazu přítomných iontů.

Úkoly

- Dokažte přítomné kationty v kapalných vzorcích *K1* a *K2*.
- Dokažte přítomné anionty v kapalných vzorcích *A1* a *A2*.
- Zjistěte složení pevného vzorku.

Než začnete pracovat, prostudujte si řádně teoretický úvod i praktické rady k této úloze (str. 8–11).

Postup

Kapalně vzorky *K1*, *K2*, *A1* a *A2* ve zkumavkách použijte přímo pro kvalitativní analýzu. Větší podíl pevného vzorku rozpusťte ve vodě ve větší zkumavce a dokažte přítomný kationt i aniont. Rozpuštění pevného vzorku lze urychlit zahřátím zkumavky se vzorkem na vodní lázni. Menší podíl pevného vzorku si uchovejte pro případné reakce s pevným vzorkem. Postupujte dle následujících doporučených kroků:

- popište vzhled vzorku
- určité analytickou třídu kationtu (aniontu)
- proveďte vybrané specifické reakce vedoucí k důkazu přítomnosti dokazovaného iontu

Pro výběr skupinových a specifických reakcí iontů využijte výše uvedený doporučený postup (str. 12-23). Další reakce lze nalézt ve skriptech Simon V., Doležal J.: *Chemická analýza kvalitativní* (Praha, Univerzita Karlova 1989).

Protokol

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. Pro každý dokazovaný iont uveďte reakce se skupinovými činidly, na jejichž základě jste zařadili daný iont do konkrétní analytické třídy a následně všechny provedené reakce, včetně těch s negativním výsledkem, které logicky vedou k důkazu neznámého iontu (složení pevného vzorku).

V závěru protokolu uveďte chemický vzorec a název dokázaného anorganického iontu ve vzorcích *K1*, *K2*, *A1* a *A2* a chemický vzorec a název analyzovaného pevného vzorku anorganické soli.

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 šťavelové kyseliny, $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 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

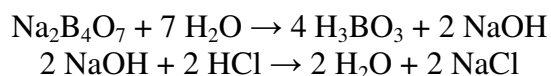
Vzorek k analýze může obsahovat NaOH, KOH, HCl, HNO_3 nebo H_2SO_4 . Kvalitativní analýzou zjistíte, jaký hydroxid či kyselinu vzorek obsahuje a po přípravě odměrného roztoku zanalyzujte vzorek kvantitativně.

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 této kyseliny. $M_r(\text{HCl}) = 36,461$

Vypočítané množství 35% HCl odměřte odměrným válcem v digestoři a po přelití do 500 mL odměrné baňky zřeďte 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 0,10 mL, je výhodné, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 20,00 mL. Za těchto podmínek chyba způsobená nepřesným odečtením objemu 0,10 mL je pouze $100 \cdot 0,10/20,00 = 0,50 \%$. 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. $M_r(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 381,37$

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 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (v případě nutnosti zahřejte) zřeďte 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.

Proveďte 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 platné číslice), 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 ($pK_i = 3,40$), methylčerveň ($pK_i = 4,95$) anebo fenolftalein ($pK_i = 9,40$).

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.

Proveďte 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.

$$M_r(\text{NaOH}) = 39,9971 \quad M_r(\text{KOH}) = 56,1056$$

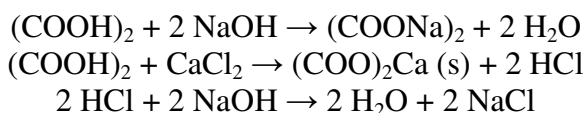
Příprava a standardizace 0,50 M odměrného roztoku NaOH

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 46% NaOH o hustotě $1,500 \text{ g mL}^{-1}$ potřebujete k přípravě 0,5 litru 0,50 M odměrného roztoku NaOH.

$$M_r(\text{NaOH}) = 39,9971$$

Vypočítané množství 46% 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.

Šťavelová kyselina 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 ze šťavelové kyseliny 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 methylované jako indikátor

Při titraci byretou o objemu 25 mL, dělenou po 0,10 mL, je výhodné, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 20,00 mL. Za těchto podmínek chyba způsobená nepřesným odečtením objemu 0,10 mL je pouze $100 \cdot 0,10/20,00 = 0,50 \%$. 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. $M_r((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,065$

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 methylované jako indikátoru a titrujte připraveným 0,50 M odměrným roztokem NaOH z červeného do oranžového zabarvení. Těsně před ekvivalencí přidejte 10 mL 20% CaCl_2 a reakci vzniklou úplně disociovanou kyselinu chlorovodíkovou dotitrujte opět z červeného až do žlutého zabarvení, 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 platné číslice), 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 methylovaně (p $K_i = 3,40$), methylčerveň (p $K_i = 4,95$) anebo fenolftalein (p $K_i = 9,40$).

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 zabarvení, až jediná kapka titračního činidla červeně zabarví 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.

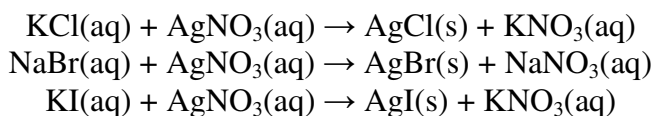
$$M_r(\text{HCl}) = 36,461 \quad M_r(\text{HNO}_3) = 63,013 \quad M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,078$$

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte teoretickou koncentraci a faktor (na čtyři platné číslice) vámi připraveného odměrného roztoku. Dále uveďte procentuální zastoupení příslušné kyseliny nebo zásady v analyzovaném vzorku v hmotnostních procentech. Výsledky uvádějte s příslušnými statistickými údaji.

Srážecí titrace

(SrT)

Při srážecích titracích bývá nejčastěji titračním činidlem odměrný roztok dusičnanu stříbrného, pak mluvíme o argentometrických titracích neboli 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 zbarvení indikuje konec titrace.

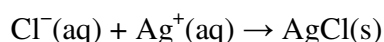
Při titraci podle Fajanse lze titrovat rozpustné chloridy, bromidy i jodidy, jako indikátor se do titrovaného roztoku přidává roztok fluoresceinu. Při titraci se titračním činidlem sráží chlorid, bromid nebo jodid stříbrný, jejichž sraženina adsorbuje na svém povrchu chloridové, bromidové nebo jodidové 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 zbarvení. 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 navážou anionty fluoresceinu z titrovaného roztoku, které ztratí svoji fluorescenci a změní své zbarvení 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. Vynesení potenciálu indikační elektrody E , 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

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

Stanovení NaCl v kapalném vzorku titrací podle Fajanse

Chloridové anionty v kapalném vzorku chloridu sodného lze srážet a titrovat odměrným roztokem dusičnanu stříbrného



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

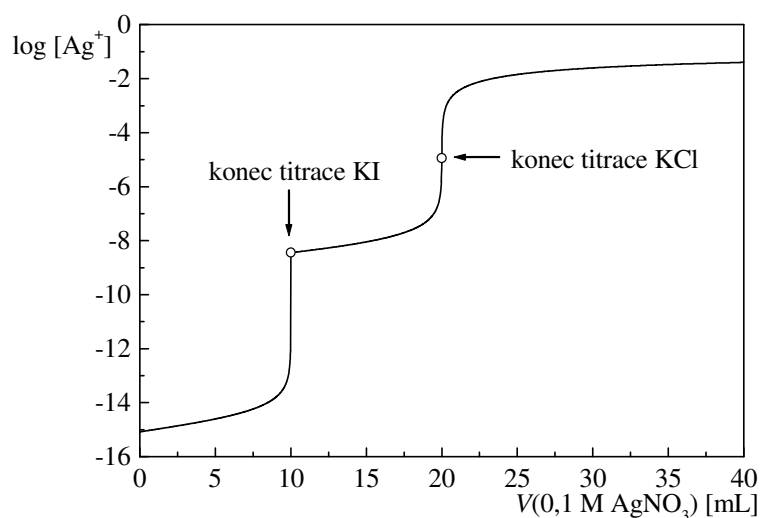
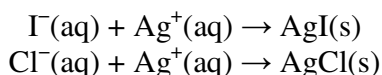
Reagencie: 0,1 M standardní odměrný roztok AgNO_3 o známém f , 0,2% roztok fluoresceinu jako indikátor

Nejprve doplňte roztok ve 100 mL odměrné baňce destilovanou vodou na 100,00 mL a dobře jej promíchejte. Tento roztok představuje kapalný vzorek, 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 zabarvení, 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. $M_r(\text{NaCl}) = 58,443$

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 AgNO_3 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 rozpusťte jej asi v 75 mL destilované vody. Do titrovaného roztoku ponořte indikační stříbrnou elektrodu a referentní merkurosulfátovou elektrodu. Přesvědčte se, zda jsou obě elektrody dostatečně ponořeny, avšak dejte pozor, aby nedošlo k jejich poničení magnetickým míchadlem na dně kádinky, pomocí něhož roztokem míchejte. Do tabulky si запиšte počáteční hodnotu potenciálu indikační elektrody a poté roztok titrujte 0,1 M odměrným roztokem AgNO_3 tak, že po každém přidavku 0,50 mL titračního činidla odečtete 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 rozpusťte asi v 75 mL destilované vody. Do titrovaného roztoku ponořte indikační a referentní elektrodu, roztokem míchejte a titrujte jej s přidavky 0,50 mL, avšak kolem bodů ekvivalence s přidavky 0,10 mL titračního činidla. Titraci proveďte až do celkového přidavku 25 mL titračního činidla. Ze zapsaných hodnot přidaného titračního činidla a potenciálu titrovaného roztoku sestrojte titrační křivku. Na titrační křivce vyznačte body konce titrace pro KI i KCl a odečtete spotřeby odměrného roztoku pro titraci obou dvou analytů.

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

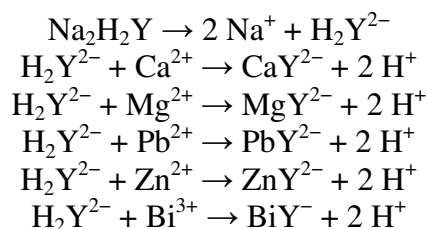
$$M_r(\text{KI}) = 166,0028 \quad M_r(\text{KCl}) = 74,551$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol s graficky znázorněnou titrační křivkou. V závěru uveďte procentuální zastoupení NaCl v analyzovaném vzorku (po doplnění po rysku) v hmotnostních procentech. Dále uveďte procentuální zastoupení KI a KCl v analyzovaném pevném vzorku v hmotnostních procentech. Výsledky uvádějte s příslušnými statistickými údaji.

Chelatometrické titrace

(ChT)

V chelatometrii je odměrným činidlem roztok chelatonu 3 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$), což je disodná sůl ethylen-diamintetraoctové kyseliny (H_4Y či EDTA). Chelaton 3 v roztoku disociuje za tvorby dihydrogen-ethylendiamintetraoctanového 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

K úloze dostanete 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 ze světle 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 světle fialového zbarvení volného indikátoru, až jediná kapka odměrného činidla dokončí barevnou změnu indikátoru.

Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ o známém f (Komplexon III), Schwarzenbachův pufr o $\text{pH} = 10$ (směs $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{NH}_4\text{Cl}$), pevný 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 (roztok nesmí být intenzivně zbarven) a ztitrujte Ca^{2+} a Mg^{2+} titračním činidlem ze světle 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 (připravte si z pevného NaOH) a murexid jako indikátor (roztok nesmí být opět intenzivně zbarven). Poté ztitrujte pouze Ca^{2+} titračním činidlem z oranžově červeného do světle fialového 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.

$$M_r(\text{CaO}) = 56,077 \quad M_r(\text{MgO}) = 40,3044$$

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 $\text{pH} = 2$ 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 ztitrovat je. 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 (Komplexon III), koncentrovaná HNO_3 , pevný urotropin (hexamethylentetraamin), xylenolová oranž (směs s NaNO_3 v poměru 1:100) jako indikátor

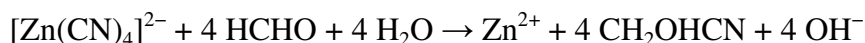
Do titrační baňky odpipetujte nedělenou pipetou 10,00 mL vzorku obsahujícího směs Bi^{3+} a Pb^{2+} . Vzorek zředte destilovanou vodou na 100 mL, přidejte 5 kapek koncentrované HNO_3 a takové množství xylenolové oranže až se roztok zbarví slabě červenofialově. Bismutité kationty ztitrujte titračním činidlem z červenofialového do citrónově žlutého zbarvení, až jediná kapka odměrného roztoku dokončí barevnou změnu indikátoru. Ke ztitrovanému roztoku přidejte asi 3 g tuhého hexamethylentetraaminu (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. $A_r(\text{Bi}) = 208,98040$ $A_r(\text{Pb}) = 207,2$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte tvrdost vody v německých stupních ($^{\circ}\text{N}$), obsah CaO v mg L^{-1} a obsah MgO v mg L^{-1} ve vzorku vody v 500 mL odměrné baňce. Dále uveďte procentuální zastoupení kovů v kapalném vzorku v hmotnostních procentech. Výsledky uvádějte s příslušnými statistickými údaji.

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 Mg^{2+} stabilní komplex $[Zn(CN)_4]^{2-}$, v němž jsou Zn^{2+} maskovány a nelze je titrovat chelatonem 3. V tomto prostředí se ztitrují pouze Mg^{2+} . Následně se Zn^{2+} uvolní z komplexu formaldehydem a ztitrují se. Formaldehyd reaguje s tetrakyanokomplexem za vzniku nitrilu kyseliny glykolové, čímž se uvolňují volné ionty Zn^{2+} , které lze pak ztitrovat chelatonem 3



Jako metalochromní indikátor vyhovuje pro oba kationty eriochromčern T.

Reagencie: 0,05 M standardní odměrný roztok Na_2H_2Y o známém f (Komplexon III), 5% roztok KCN, Schwarzenbachův pufr o $pH = 10$, 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 Zn^{2+} a Mg^{2+} , přidejte asi 80 mL destilované vody a 25 mL 5% KCN (**odměřujte odměrným válcem!**) k zamaskování přítomných Zn^{2+} . Dále přidejte 15 mL Schwarzenbachova pufru a tolik eriochromčerni T, aby se roztok zabarvil světle vínově červeně. Hořčičnaté 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 Zn^{2+} z tetrakyanokomplexu a roztok se opět zabarví světle 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!**

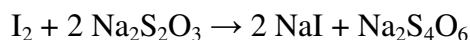
Obě titrace proveďte třikrát. Ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte procentuální zastoupení kovů v kapalném vzorku (o hustotě 1 g mL^{-1}) v hmotnostních procentech. Získané výsledky statisticky zpracujte, uveďte je s patřičným počtem desetinných míst a opatřete je intervalem spolehlivosti $L_{1,2}$ (mezi opakovatelnosti r) na hladině významnosti 0,05. $A_r(Mg) = 24,3050$ $A_r(Zn) = 65,38$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte tvrdost vody v německých stupních ($^{\circ}N$), obsah CaO v mg L^{-1} a obsah MgO v mg L^{-1} ve vzorku vody v 500 mL odměrné baňce. Dále uveďte procentuální zastoupení kovů v kapalném vzorku v hmotnostních procentech. Výsledky uvádějte s příslušnými statistickými údaji.

Jodometrické titrace

(JoT)

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

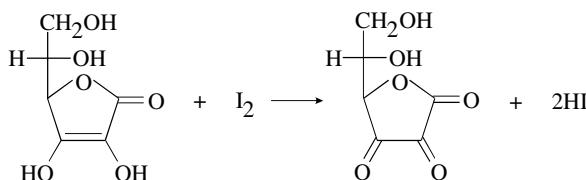


Odměrným roztokem I_2 lze v kyselém prostředí přímo titrovat různé anorganické a organické analyty, které se jodem stechiometricky oxidují. Nepřímé jodometrické titrace se používá ke stanovení analytů, které lze stechiometricky oxidovat jodem v alkalickém prostředí. V tomto případě se nechá reagovat nadbytek odměrného roztoku I_2 se vzorkem v prostředí hydroxidu sodného, čímž dojde ke stechiometrické spotřebě jodu na oxidaci příslušného analytu. Poté se roztok okyselí a nespotřebovaný nadbytek I_2 se ztitruje odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$. Oxidace jodidu draselného na jod 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 jod se ztitruje odměrným roztokem $Na_2S_2O_3$.

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

Stanovení askorbové kyseliny v tabletě Celaskonu

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



Vzorek askorbové kyseliny 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 promíchat, 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, rozpust'te jej v 50 mL destilované vody, přidejte 5 mL 0,05 M kyseliny sírové a 5 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.

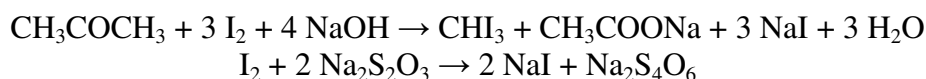
Ze získaných spotřeb titračního činidla vypočítejte obsah vitamínu C v mg v celé analyzované tabletě Celaskonu a procentuální zastoupení askorbové kyseliny v tabletě. Získané výsledky statisticky zpracujte,

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

$$M_r(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,124$$

Stanovení acetonu

Aceton (CH_3COCH_3) lze stechiometricky oxidovat v alkalickém prostředí hydroxidu sodného jodem v nadbytku na jodoform (CHI_3) a octan sodný (CH_3COONa). Při oxidaci jedné molekuly acetonu se spotřebují tři molekuly jodu. Po oxidaci acetonu známým množstvím I_2 v nadbytku se nezreagovaný jod 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. jodové 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 jod 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 světle hnědého zabarvení titračního roztoku. Pak přidejte 5 mL roztoku škrobu jako indikátoru a titrujte dále, až jedinou kapkou titračního činidla hnědé zabarvení zmizí a roztok zůstane světle žlutě zabarven.

Titraci proveďte třikrát. Ze získaných spotřeb titračního činidla a látkového množství na oxidaci použitého jodu 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.

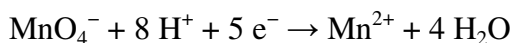
$$M_r(\text{NaOH}) = 39,9971 \quad M_r(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 58,079$$

Z provedené praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte v přepočtu na původní tabletu obsah vitamínu C v miligramech a procentuální zastoupení askorbové kyseliny v hmotnostních procentech. Dále uveďte procentuální zastoupení acetonu v analyzovaném vzorku v hmotnostních procentech. Výsledky uvádějte s příslušnými statistickými údaji.

Manganometrické titrace

(MaT)

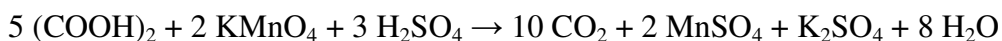
V manganometrii je titračním činidlem odměrný roztok manganistanu draselného, který je v kyselém prostředí silným oxidačním činidlem a stechiometricky oxiduje mnoho anorganických a organických látek. Titrace se nejčastěji provádí v prostředí kyseliny sírové, neboť kyselina chlorovodíková může být částečně 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 šťavelové kyseliny



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

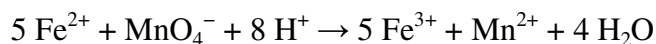
Při titraci byretou o objemu 25 mL, dělenou po 0,10 mL, je výhodné, aby se spotřeba titračního činidla pohybovala kolem 20,00 mL. Za těchto podmínek chyba způsobená nepřesným odečtením objemu 0,10 mL je pouze $100 \cdot 0,10/20,00 = 0,50 \%$. Vypočítejte tedy, kolik gramů pevné $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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.

Provedte 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 platné číslice), který odpovídá 0,02 M odměrnému roztoku KMnO_4 .

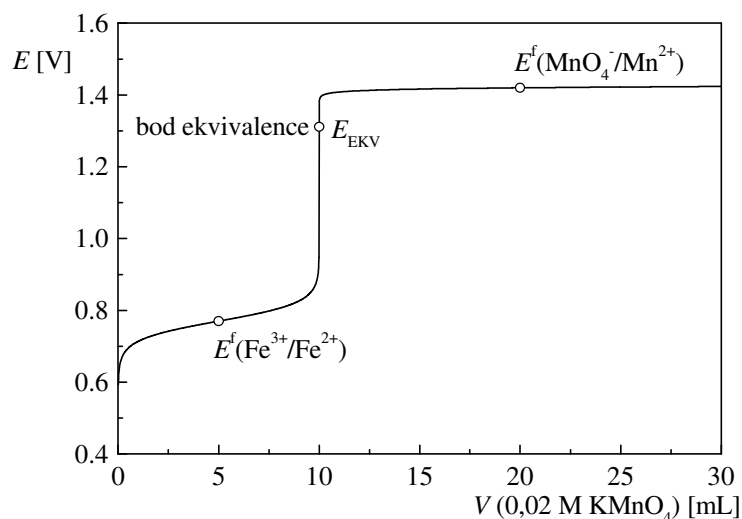
Stanovení Fe^{2+} v pevném vzorku s potenciometrickou indikací konce titrace

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 níže uvedenou 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 n_1 a n_2 lze vypočítat hodnotu potenciálu ekvivalenčního bodu a hodnotu rovnovážné konstanty příslušné redoxní reakce podle následujících vztahů.

$$E_{\text{EKV}} = \frac{n_1 E_1^f + n_2 E_2^f}{n_1 + n_2}$$
$$\log K' = \frac{(E_2^f - E_1^f) n_1 n_2}{0,059}$$



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

Odvažte přesně asi 0,4 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg), spláchněte jej kvantitativně destilovanou vodou do 150 mL kádinky, rozpustěte, přidejte 15 mL 3 M H_2SO_4 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 KMnO_4 tak, že po každém přidavku 0,50 mL titračního činidla odečtete potenciál titrovaného roztoku a запиšte si jej do tabulky. Ze zapsaných hodnot přidaného titračního činidla a potenciálu titrovaného roztoku najdete bod ekvivalence v místě maximálního skoku potenciálu.

Po této orientační titraci opět odvažte přesně asi 0,4 g pevného vzorku (s přesností na 0,1 mg), spláchněte jej kvantitativně destilovanou vodou do 150 mL kádinky, rozpustěte, přidejte 15 mL 3 M H_2SO_4 a doplňte destilovanou vodou na zhruba 75 mL. Do titrovaného roztoku ponořte indikační a referentní elektrodu, roztokem míchejte a titrujte jej s přidavky 0,50 mL, avšak kolem bodu ekvivalence s přidavky 0,10 mL titračního činidla. Titraci proveďte až do celkového přidavku 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 $E_{\text{SCE}} = +0,240 \text{ V}$ a že tuto hodnotu musíte přičíst k redoxním potenciálům odečteným z titrační křivky.

Z formálních redoxních potenciálů vypočítejte hodnotu potenciálu bodu ekvivalence E_e 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 Fe^{2+} v analyzovaném pevném vzorku v hmotnostních procentech. $A_r(\text{Fe}) = 55,845$

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte teoretickou koncentraci a faktor (na čtyři platné číslice) odměrného roztoku manganistanu draselného. Dále uveďte hodnotu potenciálu v bodě ekvivalence, hodnotu rovnovážné konstanty a procentuální zastoupení Fe^{2+} iontů v analyzovaném vzorku v hmotnostních procentech. Výsledky uvádějte s příslušnými statistickými údaji. Součástí protokolu je správně sestrojená titrační křivka s vyznačenými body formálních potenciálů a bodem ekvivalence.

Návod pro obsluhu pH-metru a voltmetru Jenway 3305

Voltmetr a pH-metr Jenway 3305 je určen k měření napětí mezi indikační a referentní elektrodou s přesností ± 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 = 7,00 a otočným potenciometrem **Buffer** nastavte na displeji přesnou hodnotu pH kalibračního pufru s pH = 7,00. Opláchněte kombinovanou skleněnou elektrodu opět destilovanou vodou a ponořte ji do pufru o pH = 4,00 a otočným potenciometrem **Slope** nastavte na displeji přesnou hodnotu pH kalibračního pufru s pH = 4,00. 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**.

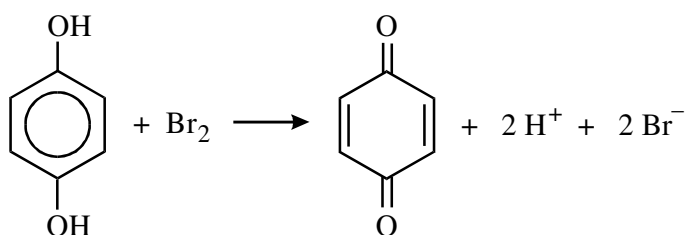
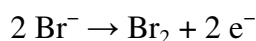
Coulometrie za konstantního proudu

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



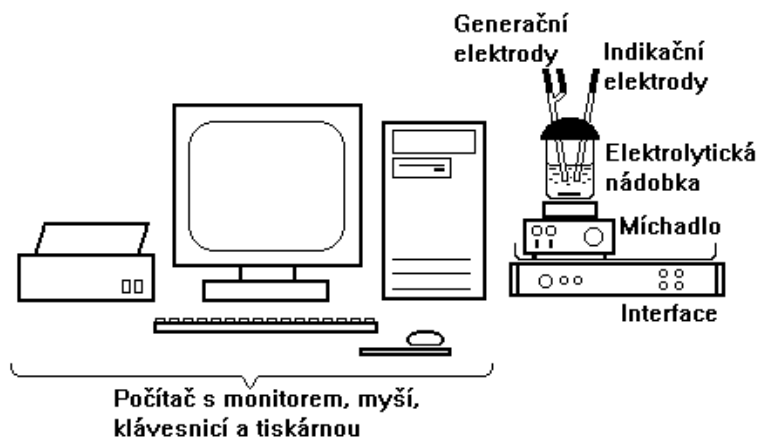
Konec titrace je indikován biampérometricky, a proto je v titrovaném roztoku kromě generačních elektrod umístěn i pár stejných platinových indikačních elektrod. Na indikační elektrody je vloženo malé napětí, avšak proud mezi nimi teče jedině v případě, že na jedné z nich (katodě) se redukuje brom a na druhé (anodě) se současně oxiduje bromid. Před spuštěním titrace a po dobu titrace, kdy je veškerý generovaný brom spotřebován na oxidaci hydrochinonu, je v titrovaném roztoku pouze bromid, a proto indikačními elektrodami proud téci nemůže. Teprve po zoxidování veškerého hydrochinonu se v titrovaném roztoku objeví volný brom a indikačními elektrodami teče elektrický proud. Velikost indikačního proudu tedy závisí na aktuální koncentraci bromu 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 bromu v roztoku.

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

$$Q = z F n$$

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 50,00 mL a dobře jej promíchejte. Tento roztok představuje kapalnou vzorek, v němž stanovte hydrochinon. V dalším kroku do nádobky 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 banánek odpovídaly barvě příslušné zdíčky 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. Pozor: volbu je nutné vždy potvrdit klávesou **ENTER**.

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 praxi a tři počáteční písmena vašeho příjmení. Do rubriky **NAME** vyplňte své příjmení, do rubriky **IDENT_NO** vaše číslo v praxi 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 titrací. Klikněte na tlačítko **START** a během první titrace v titrační nádobce bez analytu ztitrujte nečistoty a vytvořte jistý přebytek bromu, 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 ($0,15 \mu\text{A}$) 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 6×. Pokud máte podezření na odlehlý výsledek v souboru vámi získaných hodnot, titraci proveďte vícekrát. Vzhledem k tomu, že titrace probíhá až do dosažení určitého přebytku bromu, je žádoucí mezi jednotlivými přídávky analyzovaného vzorku zachovávat přibližně stejné časové intervaly, neboť brom 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 kdekoliv 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. $M_r(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH}) = 110,111$

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte obsah hydrochinonu v analyzovaném vzorku v mg L^{-1} . Výsledky uvádějte s příslušnými statistickými údaji.

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

$$E_{\text{ISE}} = K_{\text{ISE}} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

v níž E_{ISE} je potenciál iontově selektivní elektrody (V), 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

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

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, který 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

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

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 10, 20, 50, 100 a 200 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 nejnižší koncentraci 10 mg L^{-1} . Do roztoku ponořte dusičnanovou ISE a referentní merkurosulfátovou elektrodu, roztok pomocí magnetického míchadla promíchejte, míchání zastavte a následně po ustálení hodnoty 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 vyšších koncentracích NO_3^- . Postupně ponořujte obě elektrody do standardních roztoků o vyšších 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 10,00 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 vynesené 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 naředění analyzovaného vzorku stínícím roztokem.

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte koncentraci dusičnanů v mg L^{-1} v původním analyzovaném vzorku. Součástí protokolu je získaná kalibrační závislost.

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 vzorkům přidávají pufrы obsahující EDTA či sulfosalicylovou kyselinu. 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

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

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 = 6,0

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 = 6,0 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 pufráčního 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.

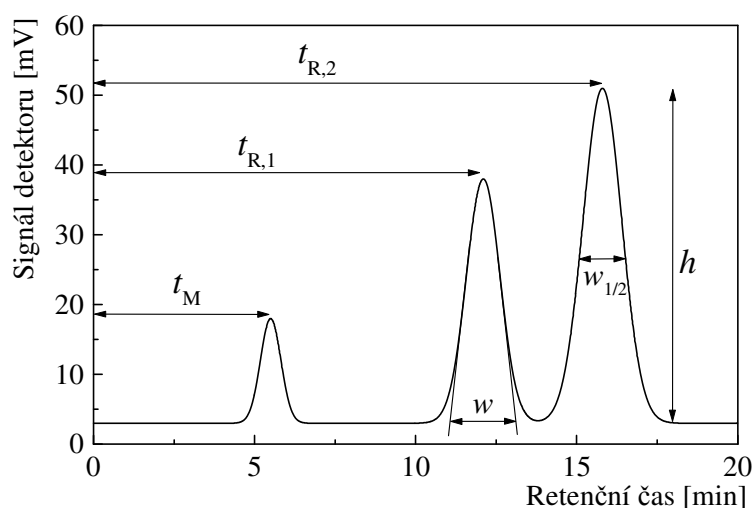
Hodnoty potenciálu fluoridové ISE vynesete do grafu jako funkci záporného dekadického logaritmu koncentrace F^- a vnesené experimentální body proložíte kalibrační přímkou. Ze získané kalibrační přímky odečtete záporný dekadický logaritmus koncentrace fluoridů v roztoku se vzorkem. Z nalezené hodnoty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

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte koncentraci fluoridů v mmol L^{-1} v původním analyzovaném vzorku. Součástí protokolu je získaná kalibrační závislost.

Plynová chromatografie

(P)

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) nanesená 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

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

$$n = 5,545 \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2$$

$$H = \frac{L}{n}$$

$$R_{1,2} = \frac{2(t_{R,2} - t_{R,1})}{w_1 + w_2}$$

$$A = 1,064 h w_{1/2}$$

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.

*Spuštění chromatografu provádí technický personál praktika. 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 **Λ**, 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 **Λ** na plynovém chromatografu projděte jednotlivá okna a запиšte si experimentální podmínky uložené v metodě 1, které budete používat při analýze vzduchu. Poznamenejte si **Teplotu nástříku**, 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 **bublíkovém 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. V závěru uveďte rozlišení a výškové ekvivalenty teoretického patra pro oba stanovované analyty. Dále uveďte poměr ploch píků dusíku a kyslíku (v tomto pořadí). Nedílnou součástí protokolu je chromatogram s vyhodnocenými signály.

Spektrofotometrie

(Sp)

Spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné (UV/VIS) oblasti se používá jako kvantitativní analytická metoda ke stanovení nejrůznějších organických a anorganických látek. Pokud sám analyt, který chceme stanovit, nevykazuje dostatečnou absorpční schopnost 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 schopnost. Absorpce při vlnové délce maxima použijeme ke konstrukci *kalibrační závislosti* a ke stanovení analytu, neboť při této vlnové délce bude stanovení nejcitlivější. Absorpce vzniklého barevného produktu je přímo úměrná koncentraci analytu ve vzorku podle Lambertova-Beerova zákona

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} d c$$

v němž A_{λ} je absorpce roztoku při vlnové délce λ , ϵ_{λ} je molární absorpční koeficient barevného produktu [$\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], d je optická dráha paprsku, tedy tloušťka kyvety [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 nejčastěji *metodu kalibrační přímky* (metodu vnějšího standardu) nebo *metodu přidavku standardu* jako vyhodnocovací metody. U metody přidavku standardu se standardní roztok obsahující analyt o známé koncentraci přidává přímo do roztoku vzorku s hledanou koncentrací analytu. Výhodou metody přidavku standardu je omezení vlivu matrice vzorku na vypočtenou hodnotu koncentrace analytu ve vzorku. Nevýhodou je pak nutnost opakovat přidávky standardů pro každý vzorek zvlášť. Tuto metodu je tedy vhodné použít pro analýzu menšího počtu vzorků o neznámém složení matrice. Při metodě přidavku standardu připravíme sadu několika roztoků barevného produktu o různé koncentraci použitím přidavků stejného množství vzorku analytu a rostoucích množství přidavků čistého standardního roztoku obsahujícího analyt o známé koncentraci. Změříme absorpce těchto roztoků při vlnové délce maxima a vyneseme kalibrační přímku, tedy lineární závislost absorpce roztoku na koncentraci analytu v tomto roztoku

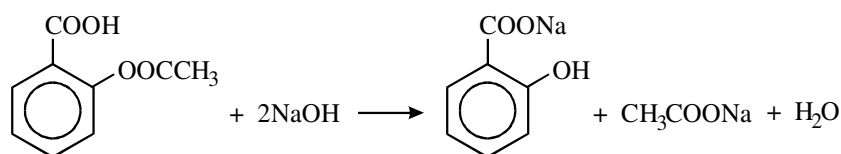
$$A = a + b c$$

Kalibrační závislost proložíme přímkou a zjistíme regresní koeficienty kalibrační závislosti a a b . Hledanou koncentraci analytu ve vzorku odečteme jako absolutní hodnotu koncentrace v místě průsečíku lineární kalibrační závislosti a osy x , tedy dosazením nulové hodnoty absorpce do regresní rovnice lineární závislosti absorpce roztoku na koncentraci analytu v roztoku.

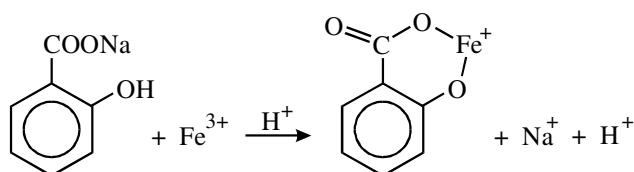
Spektrofotometrické stanovení kyseliny acetylsalicylové v tabletě Acylpyrinu

Tableta Acylpyrinu obsahuje acetylsalicylovou kyselinu, která vykazuje analgetické (bolest potlačující) a antipyretické (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 acetylsalicylové kyseliny na salicylovou kyselinu a následně i k její neutralizaci na salicylan

sodný. Jedna molekula acetylsalicylové kyseliny je hydrolyzována a následně neutralizována za vzniku jedné molekuly salicylanu sodného



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



Reagencie: pevný salicylan sodný (p.a.) jako standard, pevný NaOH, roztok 5 mM Fe(NO₃)₃ ve 12 mM H₂SO₄ jako vybarvovací činidlo, které zároveň upraví pH roztoku na 2,5

Zvažte dvě pecičky pevného NaOH a rozpustěte je v takovém množství destilované vody v 15 mL polyethylenové lahvičce (PE), abyste dostali 1 M NaOH. $M_r(\text{NaOH}) = 39,9971$

Zvažte přesně vzorek tablety Acylpyrinu s přesností na 0,1 mg. V dalším kroku vzorek Acylpyrinu rozpustěte a acetylsalicylovou kyselinu zhydrolyzujte. Do velké skleněné zkumavky odpipetujte automatickou pipetou 4 mL připraveného 1 M NaOH a do tohoto roztoku NaOH vhodte 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 velkou 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 acetylsalicylové kyseliny proběhla kvantitativně. Následně opláchněte skleněnou tyčinku vyjmutou z hydrolyzátu vodou ze stříčky do 500 mL odměrné baňky a obsah zkumavky opatrně a kvantitativně převedte 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 rozpustěte. 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. $M_r(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COONa}) = 160,103$

V následujícím kroku využijte připravený roztok hydrolyzátu v 500 mL odměrné baňce a standardní roztok salicylanu sodného ve 250 mL odměrné baňce k přípravě roztoků pro metodu přidavku standardu. Do každé z pěti 25 mL odměrných baněk (očíslovaných číslicemi 1 až 5) odpipetujte dělenou pipetou vždy 2,00 mL roztoku hydrolyzátu. Baňku č. 1 nechte bez přidavku standardního roztoku salicylanu sodného. Do baňky č. 2, 3, 4 a 5 postupně odpipetujte pomocí dělené pipety 1,00, 2,00, 3,00 a 4,00 mL standardního roztoku salicylanu sodného z 250 mL odměrné baňky. Do každé z těchto pěti odměrných baněk přidejte 5 mL vybarvovacího činidla (5 mM Fe(NO₃)₃ ve 12 mM H₂SO₄) z dávkovací láhve pro vytvoření fialového komplexu a vhodného pH 2,5. Roztoky doplňte na 25,00 mL destilovanou vodou a důkladně je promíchejte. Do šesté 25 mL odměrné baňky odměřte pouze 5 mL vybarvovacího činidla, roztok doplňte destilovanou vodou na 25,00 mL a pečlivě promíchejte, čímž získáte slepý vzorek.

Podle **Návodu k obsluze spektrofotometru Agilent 8453** (uveden v příloze na konci skript) s použitím slepého vzorku proměřte spektra (v rozsahu 350 – 700 nm) všech pěti roztoků standardních přídavek fialového komplexu obsahujících známé koncentrace přídavek standardního roztoku salicylanu sodného a shodné koncentrace hydrolyzátu acetylsalicylové kyseliny 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 roztoků standardních přídavek fialového komplexu salicylanu sodného při vlnové délce maxima použijte ke konstrukci kalibrační přímky, pomocí níž zjistíte koncentraci salicylanu sodného v hydrolyzátu. Spektrofotometrické stanovení při vlnové délce odpovídající maximu absorbance je nejcitlivější a poskytuje tedy kalibrační přímku s maximální směrnici neboli regresním parametrem b . Do rovnice získané kalibrační přímky dosadíte za absorbanci roztoku fialového komplexu nulovou hodnotu a odečtete koncentraci salicylanu sodného v roztoku vzorku, která zároveň odpovídá koncentraci kyseliny salicylové v tomto roztoku. Ze získané koncentrace salicylové kyseliny vypočítejte procentuální zastoupení (hmotnostní procenta) analytu (tj. acetylsalicylové kyseliny) v pevném vzorku, tedy v tabletě Acylpyrinu. Do výpočtu nezapomeňte zahrnout ředění roztoku hydrolyzátu vzorku při vybarvování salicylové kyseliny na barevný komplex. K protokolu přiložte vytištěné průběhy naměřených absorpčních křivek barevného komplexu a grafické zpracování kalibrační závislosti s vyznačeným průsečíkem osy x a příslušnou regresní rovnicí.



Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol. V závěru uveďte obsah acetylsalicylové kyseliny v původním pevném vzorku v hmotnostních procentech. Součástí protokolu je získaná kalibrační závislost.

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 nebo 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

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

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

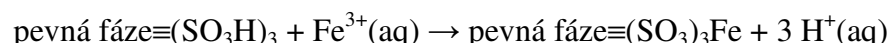
Poněvadž hodnotu molárního absorpčního koeficientu v Lambertově-Beerově zákoně neznáme, neboť ta závisí na konkrétních experimentálních podmínkách, používáme při spektrofotometrických stanoveních metodu kalibrační přímky jako vyhodnocovací metodu. Při metodě kalibrační přímky připravíme několik roztoků 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.

$$A = a + b c$$

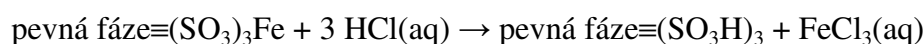
Kalibrační závislost proložíme přímkou a zjistíme regresní koeficienty kalibrační přímky a a b . Poté připravíme barevný roztok s analytem ze vzorku a opět proměříme jeho absorbanci při stejné vlnové délce. Dosazením této hodnoty absorbance do regresní rovnice zjistíme koncentraci analytu v barevném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

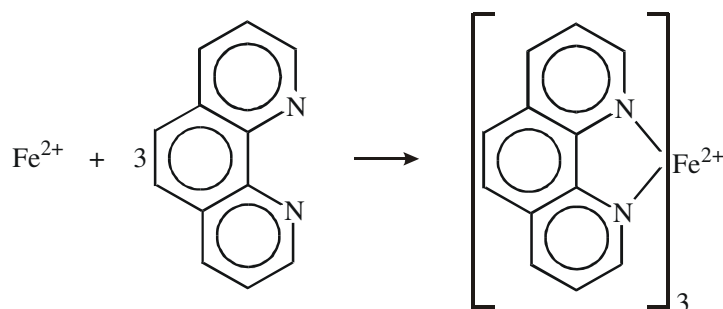
Reagencie: 2 M HCl, katex Dowex 50 W jako pevná fáze

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-fenanthrolinu 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 1,00, 3,00, 5,00, 7,00 a 10,00 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-fenanthrolinu pro vznik barevného komplexu a odměrnou baňku doplňte 20% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ na 25,00 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-fenanthrolin), roztok doplňte 20% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ na 25,00 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-fenanthrolinu 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** (uveden v příloze na konci skript) 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 přímky dosadte absorbanci roztoku červeného komplexu připraveného s extrahovaným analytem z minerální vody a odečtěte 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} . $A_r(\text{Fe}) = 55,845$

Z praktické úlohy vypracujte přehledný protokol, v jehož závěru uveďte obsah Fe^{3+} iontů v původním vzorku minerální vody (v PET lahvi) v hmotnostních procentech. Součástí protokolu je získaná kalibrační závislost.

Příloha

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.

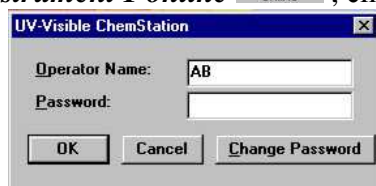
Cena spektrofotometru je **515 000 Kč** a všichni uživatelé jsou žádáni, aby na tuto skutečnost brali zřetel při práci s přístrojem a dodržovali popsaný postup měření.

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**, načež 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

Skleněnou kyvetu se slepým vzorkem vložte do kyvetového držáku. Při vkládání kyvetu musí být černá páčka kyvetového držáku v horní poloze. Po zasunutí kyvetu 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 kyvetu 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**.

