

Analytická chemie I

pro dálkové studium

Prof. RNDr. Milan Meloun, DrSc.
Katedra analytické chemie

Slidy k samostudiu

Analytická chemie I.

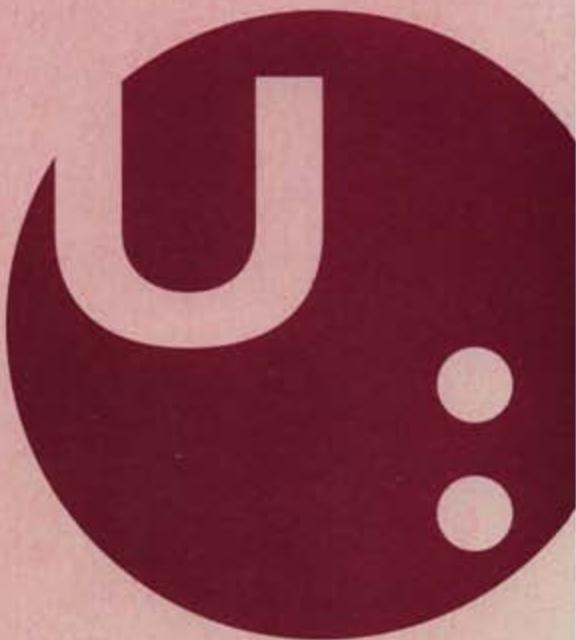
Ing. Martin Bartoš, CSc.

doc. Ing. Jitka Šrámková, CSc.

Ing. Václav Staněk, Ph.D.

Ing. František Renger, CSc.

Ing. Jaromír Kalous, CSc.



ANALYTICKÁ CHEMIE I **(„Klasická chemická analýza“)**

Teoretické základy analytické chemie

- Aktivita, koncentrace a vyjadřování obsahů účinné látky
- Chemické rovnováhy v roztocích, rovnovážné konstanty
- Typické výpočty / přepočty v chemické analýze; příklady

Kvalitativní analýza (důkazy iontů)

- Typy reakcí užívaných v kvalitativní analýze pro důkazy vybraných iontů a molekul.
- Důkazy kationtů a aniontů: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_2^- , NO_3^- .

Kvantitativní analýza: Odměrná analýza (klasické titrace)

- Definice pH a jeho určování (včetně jednoduchých výpočtů pro kyseliny, zásady a soli).
- Oxidačně-redukční reakce a *Nernstova* rovnice; Principy tvorby komplexů a chelátů
- Obecný průběh typických titračních křivek a způsoby jejich vyhodnocování.
- Vizuální indikace bodu ekvivalence; principy funkce indikátorů, jejich volba a použití.
- Základní látky; standardizace.
- Typy titrací podle principů stanovení:
 - neutralizační (acidobazické) titrace; vybrané metody z alkalimetrie a acidimetrie
 - komplexotvorné titrace; základy chelatometrie
 - srážecí titrace; základy argentometrie a metoda dle Mohra
 - oxidačně-redukční titrace; manganometrie (metoda „Reinhard-Zimmermann“), jodometrie
- Druhy titrací podle způsobu provedení: (i) titrace přímé a nepřímé, (ii) titrace postupné, zpětné a obrácené. (S výkladem na vhodných příkladech)

Kvantitativní analýza: Vážková analýza (gravimetrie)

- Principy tvorby sraženin; součin rozpustnosti a vliv experimentálních podmínek
- Základní pojmy ve vážkové analýze; vylučovaná a vážená forma, gravimetrický faktor
- Principy metod stanovení železa (jako Fe_2O_3), niklu [jako $\text{Ni}(\text{DH})_2$] a síranů (jako BaSO_4)

Analytická chemie I

(M. Bartoš a kol: Analytická chemie I., Univerzita Pardubice, 2004, cena 202,- Kč)

1.1 Základní pojmy

Chemická analýza představuje soubor analytických postupů, které představují konkretizaci analytické chemie jako vědy.

Cílem je určování druhu a struktury součástí látek (iontů, prvků, skupin prvků - funkčních skupin nebo celých sloučenin) a stanovení jejich relativního množství.

Kvalitativní důkaz je zjišťování druhu přítomných složek,

Kvalitativní elementární analýza jde pouze o důkazy prvků,

Kvalitativní strukturní analýza určování struktury materiálu či skupin.

Kvantitativní určování je zjišťování a číselné vyjádření obsahu složek ve vzorku.

Analytická chemie je vědní disciplína založená **na experimentu**.

Pečlivě **provedená analýza** může podat spolehlivé informace o materiálu.

Rozmanitost problémů analytických úloh vyžaduje teoretické poznatky jiných vědních oborů, zejména anorganické, organické a fyzikální chemie, biochemie, fyziky, matematiky a výpočetní techniky a řady dalších.

1.2 Rozdělení analytických metod

1. Ryze **chemické metody** byly nahrazeny rychlejšími **instrumentálními metodami**, které dovolují automatizaci operací analytického rozboru a snižují vliv lidského faktoru na výsledky analýzy.
2. **Přímými metodami** jsou stechiometricky probíhající chemické reakce. Metody jsou spolehlivé, jednoduché a vhodné pro určování vysokých obsahů složek. Jsou proto často **metodami standardními**.
3. **Nepřímé metody** využívají fyzikálně chemických vlastností analyzovaného materiálu. Používají srovnávacích měření a kalibračních závislostí. Založeny na přístrojové technice, jsou vysoce selektivní, např. při stanovování stopových koncentrací sledovaných látek.
4. Mají charakter metod **fyzikálně chemických** (např. elektrochemické metody) nebo **ryze fyzikálních**, odezva je fyzikální proces (např. metody optické, interakce záření a hmoty).

5. Metody **organické a anorganické** analýzy,
6. Metody **destruktivní a nedestruktivní**,
7. Metody stanovení **makrosložek a mikrosložek** (stopová a ultrastopová analýza),
8. Metody **analýzy kapalin, plynů**,
9. Metody **přímé analýzy pevných látek**,

1.3 Chemické reakce v analytické chemii

Analytické reakce jsou protolytické, komplexotvorné, oxidačně-redukční nebo srážecí. Vzorek před analýzou vždy do roztoku.

Anorganické látky se rozpouštějí ve vodě a tvoří ionty čili **elektrolyty** a vedou elektrický proud. Opakem jsou **neelektrolyty** elektricky nevodivé.

Silné elektrolyty jsou tvořeny i v krystalickém stavu ionty navzájem pevně poutanými elektrostatickými vazbami. Jde o soli, hydroxidy alkalických kovů. Rozpouštěním ve vodě se ionty hydratují, snižuje se jejich vzájemná přitažlivost a vzniká **iontová disociace** nebo **solvolýza (hydrolýza)**.

Molekuly polárních kovalentních sloučenin se účinkem rozpouštědla ionizují a chovají se jako **silné elektrolyty** (minimálně 90 původních molekul přešlo na ionty) nebo **slabé elektrolyty** (vedle nedisociovaných molekul je jenom 10 % iontů).

Příklady analytické reakce:

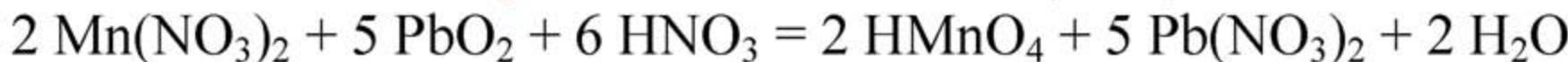
1) **Důkaz olovnatých iontů** ve formě **žluté sraženiny jodidu olovnatého** dle



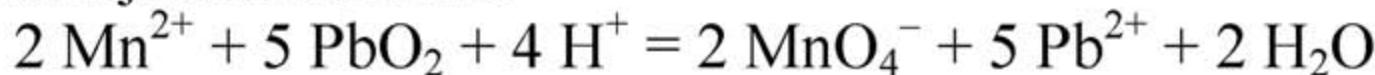
Je reakce dvou silných elektrolytů, obsahujících v roztoku ionty Pb^{2+} , NO_3^- , K^+ a I^- a žlutá sraženina vznikla reakcí iontů Pb^{2+} s I^- dle iontové reakce



2) **Reakce dusičnanu manganatého s oxidem olovičitým** v prostředí HNO_3 :



vystihuje přesněji iontová rovnice



Teorie roztoků a chemických rovnováh je pro analytickou chemii otázkou základní.

1.4 Chemické rovnováhy v roztocích

1. **Koncentrační rovnovážná konstanta reakce** psaná pomocí rovnovážných koncentrací $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$, platí pouze ve zředěných roztocích. Pozor!
2. **Aktivitní rovnovážná konstanta reakce** (zvaná **termodynamická**) platí v reálných roztocích, kdy je menší efektivní koncentrace látky než její koncentrace skutečná, např. pro látku A:

$$a_A = \gamma_A \cdot [A]$$

kde a_A je aktivita látky A, $[A]$ je rovnovážná koncentrace látky A a γ_A je molární aktivitní koeficient, vyjadřující rozdíl mezi aktivitou a koncentrací, způsobený vzájemným působením částic látky A s ostatními částicemi v reakčním roztoku.

Aktivitní koeficienty hodnoty jsou tabelovány nebo je můžeme vypočítat z Debye-Hückelova vztahu.

Zředováním roztoků se rozdíl mezi a_A a $[A]$ zmenšuje a při nekonečném zředění se obě veličiny se rovnají a hodnota $\gamma = 1$.

Například:

- v roztoku 0,001 M NaCl je $a = 0,00096$,
- v roztoku 0,01 M NaCl je $a = 0,0089$
- v roztoku 1 M NaCl je $a = 0,68$.

Thermodynamická rovnovážná konstanta se zapisuje ve tvaru:

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Koncentrační rovnovážná konstanta je dána vztahem:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Při hodnotě $\gamma = 1$ se hodnoty obou konstant rovnají.

Výpočet aktivitního koeficientu i -tého iontu plyne ze
zkráceného Debye-Hückelova vztahu

$$-\log \gamma = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

kde A je konstanta závislá na rozpouštědlo (např. ve vodném roztoku při 25°C má hodnotu $0,5115 \text{ mol}^{-1/2} \text{ l}^{3/2}$), z_i je náboj iontu i , I je iontová síla, vystihující elektrostatické působení okolních iontů na zvolený iont.

Nahradíme-li z_i^2 výrazem $|z^+ \cdot z^-|$, lze vypočítat **střední aktivitní koeficient γ_{\pm}** dle:

$$-\log \gamma_{\pm} = \frac{0,5115 \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Hodnotu iontové síly I vypočteme dle

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i \cdot z_i^2)$$

kde c_i je látková koncentrace iontu i .

Model: rozšířený Debye-Hückelův zákon

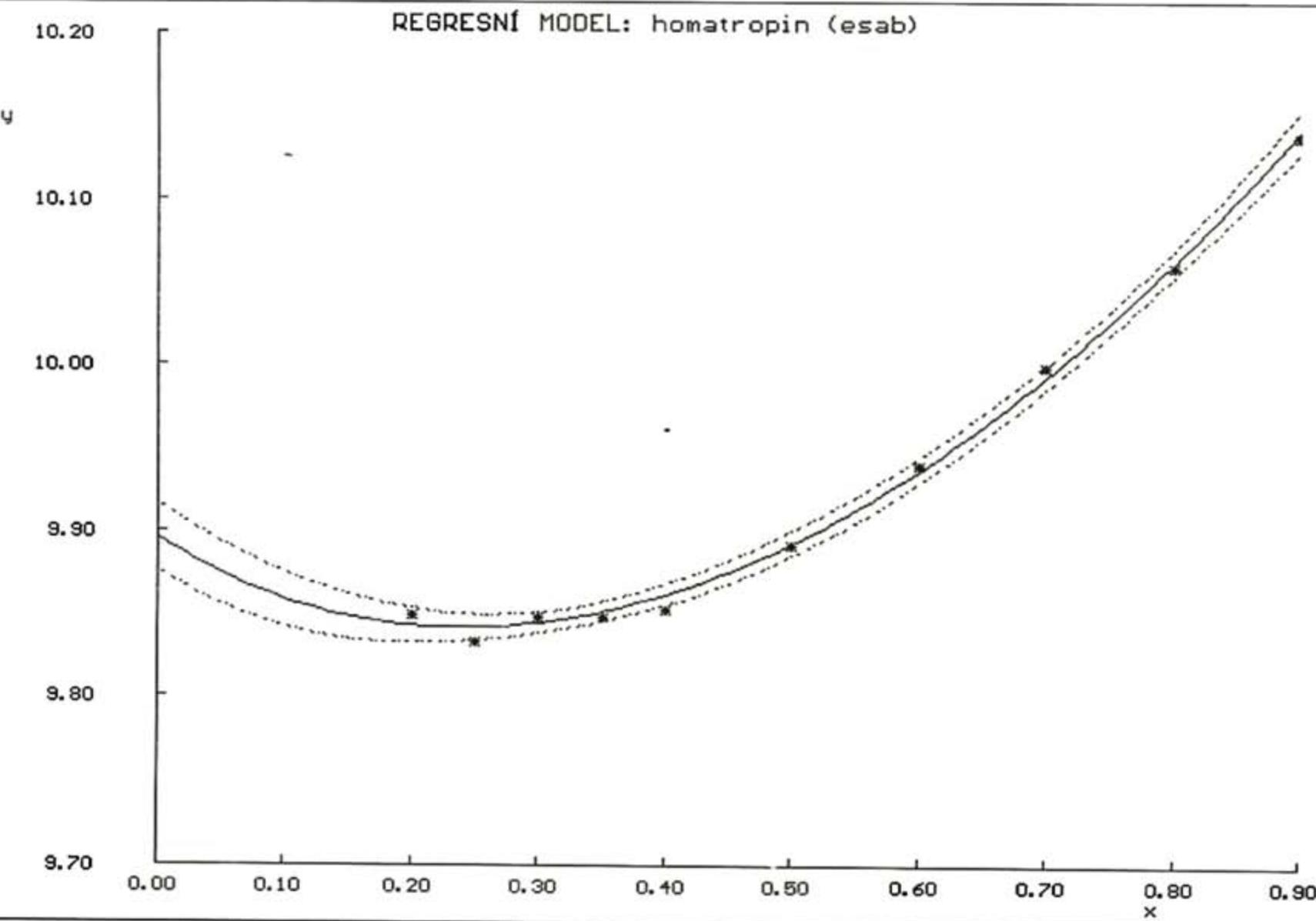
$$pK_{a,smiš} = pK_{a,T} - \frac{0.5115 \sqrt{I}}{1 + 3.29 \times 10^{10} \text{ Å} \sqrt{I}} + C I$$

Proměnné:

Závisle proměnná y : $pK_{a, smiš}$, Nezávisle proměnná x : I ,

Neznámé parametry: β_1 : $pK_{a,T}$, β_2 : Å , β_3 : C

REGRESNÍ MODEL: homatropin (esab)



Závislost smíšené disoc. konstanty $pK_{a,smiš}$ homatropinu na iontové síle:

Nulté přiblžení: $pK_a^T = 1$, $\text{Å} = 1 \text{ \AA}$, $C = 1$

Nalezeno: $pK_a^T = 9.90(1)$, $\text{Å} = 6(2) \text{\AA}$ a $C = 0.51(3)$

Ve zředěných roztocích ($I \leq 0,01$) lze aktivitní koeficienty vypočítat dle **limitního Debye-Hückelova zákona**:

$$-\log \gamma \pm = 0,5 \cdot |z^+ \cdot z^-| \cdot I$$

Například: pro $0,002 \text{ M AlCl}_3$ roztok platí:

$$\text{iontová síla } I = 0,5 \cdot (0,002 \cdot 3^2 + 0,006 \cdot 1^2) = \mathbf{0,012},$$

a pak je střední aktivitní koeficient roven $\gamma \pm = \mathbf{0,685}$,

takže aktivita $0,002 \text{ M AlCl}_3$ roztoku bude menší, a to

$$a(\text{AlCl}_3) = 0,685 \cdot 0,002 = \mathbf{0,00137}$$

1.5 Vyjadřování koncentrace roztoků

Koncentrace roztoku je ve vodných roztocích obsah účinné složky v daném množství (hmotnosti nebo objemu) vody, resp. jiného rozpouštědla.

Látková koncentrace c je látkové množství n v molech přesně definované látky v jednotkovém objemu roztoku, obvykle v 1000 ml, rozměr je **mol/l**.

Látkové množství n je základní fyzikální veličinou a její jednotkou je **mol**.

Jeden mol látky obsahuje tolik **elementárních jedinců** (atomů, iontů, molekul), kolik je atomů uhlíku v 0,012 kg nuklidu ^{12}C . Počet **elementárních jedinců** v 1 molu látky je dán Avogadrovy číslem $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Mol látky je charakterizován molární hmotností M o rozmeru **kg/mol**. Častěji se ale užívá jednotka **g/mol**.

Molární hmotnost shoduje s **relativní molekulovou**, resp. **atomovou hmotností**.

Látkové množství n získáme jako podíl hmotnosti m a molární hmotnosti M :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad [\text{mol}]$$

Molární hmotnost látky A se vyjádří podílem hmotnosti m_A a jejího látkového množství n_A :

$$M_A = \frac{m_A}{n_A} \quad [\text{g/mol}]$$

Látková koncentrace roztoku c_A je definována

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{m_A}{M_A \cdot V} \quad [\text{mol/l}]$$

K vyjadřování látkové koncentrace se užívá symbolu **M** a nazývá se **molarita**

$$c(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/l resp.: } c(\text{NaOH}) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

Lze užívat také starší způsob: ... a titruje se odměrným roztokem 0,05 M NaOH.

Celková nebo analytická koncentrace látky c_A je dána součtem rovnovážných koncentrací [...] všech forem látky A.

Rovnovážná koncentrace formy HA látky A vyjadřuje výraz v hranaté závorce $[HA]$, která je výsledkem ustálení chemické rovnováhy v roztoku.

Například: v roztoku kyseliny fosforečné H_3PO_4 , která disociuje různou měrou na ionty $H_2PO_4^-$ a HPO_4^{2-} a PO_4^{3-} , platí pro celkovou koncentraci

$$c(H_3PO_4) = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Rozdíl mezi analytickou $c(HClO_4)$ a rovnovážnou koncentrací $[HClO_4]$ plyne z příkladu:

Roztok $HClO_4$ o celkové koncentraci $c(HClO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$ obsahuje veškerou kyselinu v disociované formě, tzn. ve formě iontů H^+ a ClO_4^- a rovnovážná koncentrace nedisociovaného formy $[HClO_4]$ je nulová. Z rovnováhy plyne

$$[H^+] = [ClO_4^-] = c(HClO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$$

Starší koncepce v analytické chemii:

Dříve používaná varianta vyjadřování látkové koncentrace byla založena na **chemických ekvivalentech** neboli **valech** (používání není dnes dovoleno):

Jednotkou koncentrace byl **val/dm³** a roztoky byly označovány N za číslem koncentrace, např. **1 N HCl** („jednonormální roztok kyseliny chlorovodíkové“).

Jeden chemický ekvivalent látky reagoval právě s jedním chemickým ekvivalentem druhé látky čili roztoky o stejně koncentraci spolu reagovaly v poměru 1:1.

Koncentrace **1 val/dm³** označuje roztok schopný poskytnout při spotřebě 1 dm³ právě 1 mol iontů H⁺, resp. elektronů.

Proto je normalita roztoků jednosytných kyselin totožná s jejich molaritou, čili 0,1 N H₂SO₄ je současně 0,05 M a podobně 1 M H₃PO₄ je 3 N.

Obdobně pak bude 0,1 N Fe²⁺ (při redoxní reakci přejde na Fe³⁺) je 0,1 M a analogicky 0,02 M KMnO₄ (přecházející o 5 elektronů na Mn²⁺) je 0,1 N.

Faktor je odchylka koncentrace reálného roztoku od jeho jmenovité koncentrace, je to číslo, kterým musíme vynásobit jmenovitou koncentraci, abychom dostali skutečnou koncentraci roztoku.

Například: je třeba roztok o koncentraci 0,1 mol/l a připravený roztok má skutečnou koncentraci 0,1034 mol/l, pak faktor tohoto roztoku je 1,034.

Hmotnostní procenta $p\%(\text{A})$ jsou počet hmotnostních dílů látky ve 100 hmotnostních dílech hotového roztoku dle vzorce

$$p\%(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{m(\text{roztok})} \cdot 100\%$$

Objemová procenta $\%(V/V)$ je počet ml rozpuštěné kapaliny ve 100 ml roztoku.

Hmotnostní zlomek w vynásobený 100 znamená:

$$w(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{m(\text{roztok})}$$

Příklad: Výpočet hmotnostní koncentrace látky

Zadání: Kolik g NaOH a vody je třeba navážit na přípravu 750 g 15 % roztoku NaOH?

Rozbor: K vyjadřování složení roztoků se užívá hmotnostní koncentrace látky, definovaná jako podíl hmotnosti m_A a objemu V roztoku.

Označuje se symbolem p a platí

$$p_{(m/V)A} = \frac{m_A}{V} = \frac{n_A \cdot M_A}{V} \quad [\text{g/cm}^3]$$

Řešení: $m(\text{NaOH}) = m(\text{roztoku}) \cdot w(\text{NaOH}) = 750 \cdot 0,15 = \mathbf{112,5 \text{ g NaOH}}$;
a zbytek do 750 g pak činí $m(\text{H}_2\text{O}) = \mathbf{637,5 \text{ g}}$.

Odpověď: Je třeba navážit **112,5 g** NaOH a **637,5 g** H₂O, což je **750 g**.

Příklad: Výpočet látkové koncentrace c_{KCl}

Zadání: Při 20°C obsahuje nasycený roztok chloridu draselného 34,35 g KCl ve 100 g vody. Hustota tohoto roztoku je $\rho = 1,174 \text{ g/cm}^3$. Jaká je látková koncentrace c_{KCl} v tomto roztoku, je-li molární hmotnost $M_{\text{KCl}} = 74,55 \text{ g/mol}$?

Rozbor: Vztah pro výpočet látkové koncentrace c_{KCl} umožňuje výpočet látkového množství rozpuštěné látky v daném roztoku n_{KCl} / V nebo hmotnosti m_{KCl} rozpuštěné látky v roztoku čili

$$c_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} / V = m_{\text{KCl}} / (M_{\text{KCl}} \cdot V).$$

Řešení: Celkový objem roztoku $V = (34,35 + 100) / 1,174 = 114,44 \text{ cm}^3$ (ml).
 $c_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} / V = m_{\text{KCl}} / (M_{\text{KCl}} \cdot V) = 34,5 / (74,55 \cdot 114,44 \cdot 10^{-3}) = 4,03 \text{ mol/l}$

Odpověď: Látková koncentrace c_{KCl} v tomto roztoku je **4,03 mol/l**.

Výpočet látkového množství tvoří základ stehchiometrických výpočtů v odměrné analýze. Pro látkové množství spotřebovaného titračního činidla je

$$n(\text{titr.čin.}) = V(\text{titr.čin.}) \cdot c(\text{titr.čin.})$$

Vztah platí také mezi koncentrací, objemem a látkovým množstvím při mísení nebo ředění roztoků:

1) Ředění čistým rozpouštědlem je zachování původního látkového množství rozpuštěné látky, ale změnu látkové koncentrace rozpuštěné látky dle

$$n_A = V_1 \cdot c_1 = V_2 \cdot c_2$$

kde V_1 je původní objem a V_2 výsledný objem roztoku, c_1 je původní a c_2 konečná látková koncentrace rozpuštěné látky.

2) Při mísení dvou nebo více roztoků téže látky, ale různé koncentrace je konečné látkové množství rovno součtu látkových množství dle vztahu

$$n_{\text{výsl.}} = n_1 + n_2 + \dots + n_i = V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 + \dots + V_i \cdot c_i = \Sigma(V_i \cdot c_i)$$

Konečná látková koncentrací látky c_A ve výsledném roztoku plyně:

$$c_A = (V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 + \dots + V_i \cdot c_i) / (V_1 + V_2 + \dots + V_i) = \Sigma(V_i \cdot c_i) / \Sigma(V_i)$$

3) Při mísení dvou roztoků různých látek, které spolu chemicky reagují, mohou nastat dva případy:

a) Látky jsou smíchány **ve stechiometrických poměrech** a výsledkem je nový reakční produkt. Jeho koncentrace se vypočte z původní koncentrace kterékoli složky s ohledem na výsledný objem reakčního roztoku.

b) Roztoky dvou různých látek jsou smíchány **v nestechiometrických poměrech**. Látkové množství přebývající složky je dáno rozdílem původního a zreagovaného látkového množství této látky na základě reakční stechiometrie.

Další způsoby vyjadřování koncentrace:

V biochemii a lékařství: je časté nepřímé vyjadřování obsahu účinné složky v jednotkách (*units*). Například: enzym glukóza oxidázu, kdy jedna jednotka (*unit*) je definována jako množství enzymu, které zoxiduje $1,0 \mu\text{mol}$ β -D-glukozy na D-glukonolakton a peroxid vodíku za 1 minutu při pH 5,1 a 35°C . Koncentrace enzymu se vyjadřuje počtem těchto jednotek na gram látky nebo mililitr roztoku.

Vyjádření tvrdosti vody, která se stanovuje jako obsah iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} . Stále se můžeme setkat s jednotkami stupeň německý ${}^\circ\text{N}$, *milival/l* a *milimol/l*, přičemž $1 {}^\circ\text{N} = 10 \text{ mg CaO}$ v 1 litru a $1 \text{ mmol/l} = 2 \text{ mval/l} = 5,6 {}^\circ\text{N}$.

Vyjádření obsahu zlata ve slitinách v karátech,

Vyjádření koncentrace akumulátorové kyseliny sírové ve stupních XXX,

Vyjádření koncentrace cukru ve viném rmutu,

Vzorové příklady ředění a mísení roztoku

Příklad 1: Výpočet látkové koncentrace 0,100 mol/l roztoku H_2SO_4

Zadání: Kolik ml H_2O je třeba přidat k 1000 ml 0,125 M roztoku H_2SO_4 , aby vznikl roztok o látkové koncentraci 0,100 mol/l?

Rozbor: změnu látkové koncentrace rozpuštěné látky dle

$$n_A = V_1 \cdot c_1 = V_2 \cdot c_2$$

kde V_1 je původní objem a V_2 výsledný objem roztoku, c_1 je původní a c_2 konečná látková koncentrace rozpuštěné látky.

Řešení: $1000 \cdot 0,125 = (x + 1000) \cdot 0,1$; a z toho $x = 1250 - 1000 = 250$ ml

Odpověď: K 1000 ml roztoku H_2SO_4 o látkové koncentraci 0,125 mol/l je třeba přidat 250 ml vody, aby vznikl roztok o koncentraci 0,100 mol/l H_2SO_4 .

Příklad 2: Výpočet neznámé látkové koncentrace kyseliny sírové

Zadání: Bylo smícháno 140 ml 0,5 M H_2SO_4 a 160 ml 1,250 M H_2SO_4 . Jaká je výsledná látková koncentrace kyseliny sírové?

Rozbor: Konečná látková koncentrací látky c_A ve výsledném roztoku plyne:

$$c_A = (V_1 \cdot c_1 + V_2 \cdot c_2 + \dots + V_i \cdot c_i) / (V_1 + V_2 + \dots + V_i) = \Sigma(V_i \cdot c_i) / \Sigma(V_i)$$

Řešení: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0,140 \cdot 0,5 + 0,160 \cdot 1,250) / (0,140 + 0,160) = \mathbf{0,900 \text{ mol/l.}}$

Odpověď: Výsledná látková koncentrace kyseliny sírové v roztoku je 0,900 mol/l.

Příklad 4: Výpočet procenta antimonité soli, která byla zoxidována

Na oxidaci 60 ml roztoku 0,1 mol/l antimonité soli bylo použito 40 ml roztoku KBrO_3 o $c(\text{KBrO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$. Z kolika procent byl roztok antimonité soli zoxidován a jaký je případný přebytek jedné z obou reagujících složek v mol/l.

Rozbor: Látky reagují dle $\text{BrO}_3^- + 3 \text{Sb}^{3+} + 6 \text{H}^+ = \text{Br}^- + 3 \text{Sb}^{5+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ a pro poměr reagujících látkových množství obou látek platí: $n(\text{BrO}_3^-) = \frac{1}{3} n(\text{Sb}^{3+})$.

Ze stehiometrie plyne, že na oxidaci $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sb}^{3+}$ stačí $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol bromičnanu}$. Bylo však použito dvojnásobného látkového množství oxidovadla čili jeho 100 % přebytek. Látková koncentrace přebytečného KBrO_3 ve výsledném roztoku je

$$c(\text{BrO}_3^-) = \frac{V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-) - V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+})/3}{V(\text{BrO}_3^-) + V(\text{Sb}^{3+})} \quad c(\text{BrO}_3^-) = \mathbf{0,02 \text{ mol/l}}$$

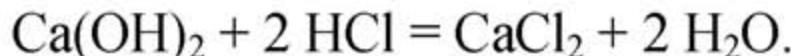
Řešení: Smícháno $0,060 \cdot 0,1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sb}^{3+}$ a $0,040 \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol KBrO}_3$.

Odpověď: Roztok antimonité soli byl zoxidován úplně a v reakčním roztoku zůstal přebytek 0,02 mol/l KBrO_3 .

Příklad 3: Výsledná látková koncentrace vzniklého chloridu vápenatého

K 750 ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o látkové koncentraci 0,01 mol/l bylo přidáno 30 ml HCl o látkové koncentraci 0,5 mol/l. Vypočtěte, zda oba roztoky byly smíchány ve stechiometrickém poměru či nikoli a jaká je látková koncentrace vzniklého chloridu vápenatého.

Rozbor: Reakce obou látek probíhá podle chemické rovnice



Pro poměr látkových množství platí: $n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} n(\text{HCl})$

Řešení:

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,750 \cdot 0,01 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$$

$$n(\text{HCl}) = 0,030 \cdot 0,5 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$c(\text{CaCl}_2) = 0,750 \cdot 0,01 / 0,780 = \mathbf{9,615 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}}$$

Odpověď: Oba roztoky byly smíchány ve stechiometrickém poměru, a proto nepřebývá žádná složka. Látková koncentrace vzniklého CaCl_2 je $9,615 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Příklad 4: Výpočet procenta antimonité soli, která byla zoxidována

Na oxidaci 60 ml roztoku 0,1 mol/l antimonité soli bylo použito 40 ml roztoku KBrO_3 o $c(\text{KBrO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$. Z kolika procent byl roztok antimonité soli zoxidován a jaký je případný přebytek jedné z obou reagujících složek v mol/l.

Rozbor: $\text{BrO}_3^- + 3 \text{Sb}^{3+} + 6 \text{H}^+ = \text{Br}^- + 3 \text{Sb}^{5+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ a pro poměr reagujících látkových množství obou látek platí: $n(\text{BrO}_3^-) = \frac{1}{3} n(\text{Sb}^{3+})$.

Ze stechiometrie plyne, že na oxidaci $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sb}^{3+}$ stačí $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol bromičnanu}$. Bylo však použito dvojnásobného látkového množství oxidovadla čili jeho 100 % přebytek. Látková koncentrace přebytečného KBrO_3 ve výsledném roztoku je

$$c(\text{BrO}_3^-) = \frac{V(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{BrO}_3^-) - V(\text{Sb}^{3+}) \cdot c(\text{Sb}^{3+})/3}{V(\text{BrO}_3^-) + V(\text{Sb}^{3+})} \quad c(\text{BrO}_3^-) = 0,02 \text{ mol/l}$$

Řešení: Smícháno $0,060 \cdot 0,1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol Sb}^{3+}$ a $0,040 \cdot 0,1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol KBrO}_3$.

Odpověď: Roztok antimonité soli byl zoxidován úplně a v reakčním roztoku zůstal přebytek 0,02 mol/l KBrO_3 .

Příklady pro seminární cvičení

1) Výpočty látkových koncentrací

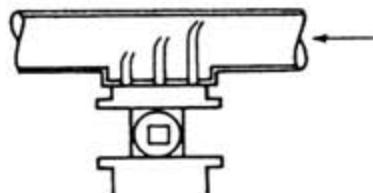
Vypočtěte látkovou koncentraci následujících roztoků kyselin a zásad:

- a) 20,0 % NH_3 $\rho = 0,923 \text{ g/ml}$ [10,858 mol/l]
- b) 8,16 % HCl $\rho = 1,040 \text{ g/ml}$ [2,327 mol/l]
- c) 85,6 % H_3PO_4 $\rho = 1,700 \text{ g/ml}$ [14,848 mol/l]
- d) 44,9 % KOH $\rho = 1,49 \text{ g/ml}$ [11,93 mol/l]
- e) 99,5 % CH_3COOH $\rho = 1,053 \text{ g/ml}$ [17,46 mol/l]
- f) 50,7 % NaOH $\rho = 1,526 \text{ g/ml}$ [19,34 mol/l]
- g) čisté vody $\rho = 1,000 \text{ g/ml}$ [55,55 mol/l]

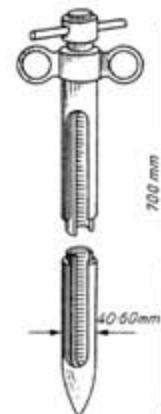
Řada zařízení: odběr látek pevných, kapalných nebo plynných.



Nádoba pro odběr plynných vzorků



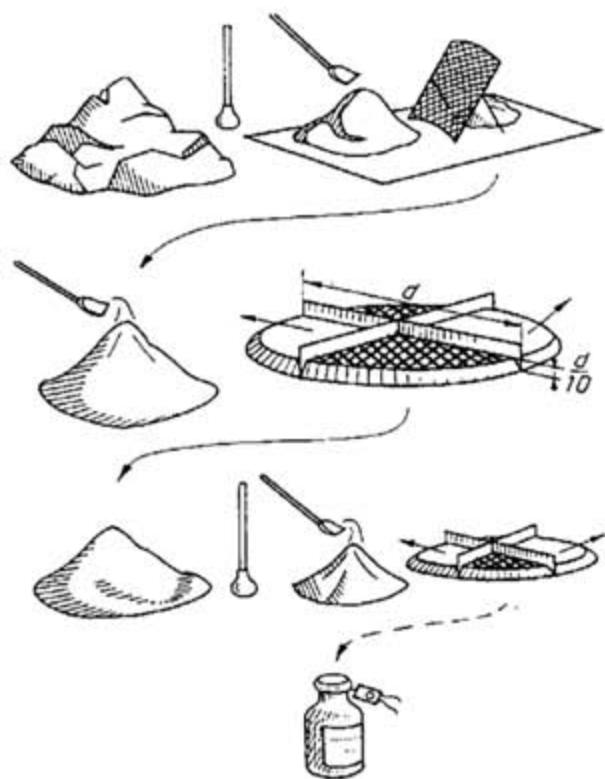
Zařízení pro vzorkování tekutin z potrubí



*Dvouplášťový dutý
vzorkovač pro sypké
materiály*

Odebraný reprezentativní či průměrný vzorek je před analýzou upravován mletím hrubých kusů, roztíráním a kvartací jemně rozetřeného materiálu.

Kvartace je operace, při níž vzorek rozdělíme na čtvrtiny, dvě protilehlé čtvrtiny odstraníme, zbývající dvě spojíme, zhomogenizujeme a poté je opět rozdělíme na čtvrtiny, atd.



Výběr optimální analytické metody: zjištění, zda je materiál organického nebo anorganického původu. (vnesení látky do plamene, zda látka uhelnatí nebo hoří).

- a) **U směsného materiálu:** organickou a anorganickou složku rozdělit separační metodou, např. extrakcí.
- b) **Analýza pevného materiálu:** metodu emisní spektrální analýzy, v rentgenové oblasti spektra,
- c) **Analýza kapalných vzorků:** odměrnou metodu,
- d) **Analýza plynů:** plynovou chromatografií.
- e) **převedení tuhého vzorku do roztoku,** zejména u vzorků anorganických.

1.6.1 Rozklady na mokré cestě

Používají se všechny známé minerální kyseliny a jejich směsi.

Rozklady kyselinami

Převádíme vzorek do roztoku tím, že aniont nerozpustné soli nahradíme jiným vhodným aniontem.

Výhody: nadbytek kyseliny lze odstranit odpařením do sucha, odkouřením, V kádinkách a kelímcích na topné desce a vodní či pískové lázni, tak v zatavených ampulích nebo speciálních tlakových nádobkách. Mikrovlnné mineralizátory s teflonovými nádobkami.

Rozklad HCl (konc. 37 %)

Nemá oxidační ani redukční vlastnosti. Sole jsou rozpustné ve vodě. S kovovými ionty tvoří chlorokomplexy. Zředěná i koncentrovaná při rozpouštění tavenin po alkalickém tavení, rozkladech uhličitanových, oxidických a případně i sulfidických a křemičitanových rud a hornin, rozpouštění kovů a jejich slitin, atd.

1.6.2 Rozklady na suché cestě

Neuspějeme-li s rozkladem *na mokré cestě*, přistoupíme k rozkladu *na suché cestě*, čili tavením.

Tavení

Tavením se snažíme převést vzorek na formu rozpustnou ve vodě nebo v roztocích minerálních kyselin, případně i hydroxidu.

Tavení se dělí na **kyselé, alkalické, oxidační, redukční a kombinace**.

Kyselým tavením převedeme do roztoku bazické složky (kovové oxidy),

Alkalickým tavením složky kyslé (sírany, křemičitany).

Probíhá v kelímcích nejčastěji v platině.

Činidla jsou až desetinásobném nadbytku.

Vzorek nakoncentrujeme, jako je tomu u tavení srážecího a koncentračního.

Různé typy tavení, tavidla a materiály vhodných kelímků:

Název tavení	Tavidlo	Vhodné pro	Kelímek
alkalické-uhličitanové	Na_2CO_3 či $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	křemičitany, fluority, sírany	Pt
alkalické-louhové	NaOH nebo KOH	bauxit, křemičitany, SiC	Ag, Ni, Fe
alkalické-oxidační	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ nebo KClO_3 ; $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$	rudy chromu (např. chromit $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$)	Ni, Pt
Síroalkalické	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ (1:1)	rudy As, Sb, Sn	porcelán
Speciální	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	korund, ZrO_2	Pt
Kyselé	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ nad 250°C SO_3	oxidické rudy Al, Ti, Be; porcelán, SiO_2 , spinely	Pt

Sintrace neboli **slinování** je zahřívání směsi vzorku s činidlem, aniž by došlo k tavení.

Například:

- Při stanovení alkálií v křemičitanech se vzorek zahřívá v platinovém kelímku se směsí $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ (vzniká nerozpustný křemičitan vápenatý a rozpustné chloridy alkalických kovů) nebo se směsí $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{F}$ (křemičitan přechází na těkavý SiF_4) až do odkouření amonných solí.
- Při stanovení celkové síry v horninách se vzorek převede sintrací se směsí ZnO a Na_2CO_3 na síran sodný a nerozpustné uhličitany.

Pražení je zahřívání vzorku za přístupu vzduchu a bez přísad, aby nedošlo k jeho roztavení nebo spékání (sintraci). Nejtypičtějším využitím je snižování obsahu síry v sulfidických vzorcích, kdy síra uniká jako oxid siřičitý a sulfidy přechází na oxidy.

Žíháním se ze vzorku odstraňují těkavé součásti, např. voda (dehydratace), oxid uhličitý (kalcinace), rtut', zinek, a pod. Je k úpravě fyzikálních vlastností vzorku.

1.6.3 Moderní způsoby rozkladu vzorků

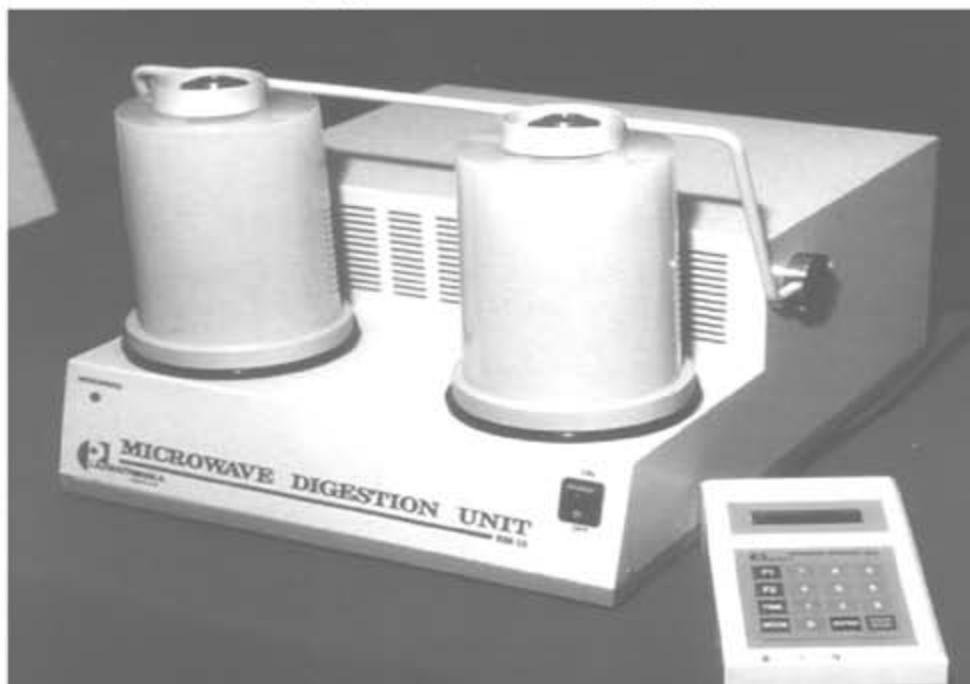
Využívají moderní instrumentaci, ale o modifikace klasických cest rozkladů.

Výhodou je vysoká účinnost, časová nenáročnost, jednoduché postupy a hlavně **minimální kontaminace**.

Rozdělíme na metody: 1) Využívají mokrý rozklad, kam zahrnujeme vysokotlakou mineralizaci (vysokotlaké zpopelnění a mikrovlnná mineralizace), fotolýzu UV

zářením, rozklad vzorků ultrazvukem,

2) Metody suchého rozkladu, kam lze zahrnout rozklady oxidačními plyny ve speciálních zařízeních.



Nejpoužívanější je **mikrovlnná mineralizace**, a to a) s rozptýleným nebo b) usměrněným (fokusovaným) mikrovlnným zářením.

Mineralizátory s rozptýleným zářením pracují podobně jako kuchyňské mikrovlnné trouby. Rozkládat lze materiály homogenní i heterogenní, anorganické i organické. Tento typ rozkladu je dnes zcela nepostradatelný pro biologické a potravinářské vzorky.