

**Fakulta životního prostředí v Ústí nad Labem**

**Laboratoře**  
**ze základů analytické chemie**

**Katedra technických věd**

**2014**

## Obsah

<b>1</b>	<b>Zásady pro poskytování první pomoci .....</b>	<b>6</b>
1.1	Obecné zásady první pomoci .....	6
1.2	První pomoc při zasažení žíravinami a dalšími látkami, vyvolávajícími otok plic .....	7
1.3	První pomoc při zasažení látkami, které při požití mohou poškodit plíce .....	8
1.4	První pomoc při zasažení látkami, klasifikovanými jako toxické a vysoce toxické .....	9
1.5	První pomoc při zasažení látkami, klasifikovanými jako zdraví škodlivé .....	10
1.6	První pomoc při zasažení látkami, klasifikovanými jako dráždivé .....	11
1.7	Výstražné symboly a písmenná označení nebezpečných vlastností .....	12
<b>2</b>	<b>Vedení poznámek při laboratorním cvičení .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Postup pro navažování .....</b>	<b>13</b>
<b>4</b>	<b>Základní laboratorní nádobí a pomůcky .....</b>	<b>14</b>
<b>5</b>	<b>Neutralizační titrace .....</b>	<b>15</b>
5.1	Úkoly .....	15
5.2	Teorie .....	15
5.3	Vlastní práce .....	15
5.3.1	Příprava 0,05 M $H_2SO_4$ .....	15
5.3.2	Stanovení titru 0,05 M $H_2SO_4$ hydrogenuhličitánem draselným .....	16
5.3.3	Příprava 0,1 M NaOH z pevného hydroxidu sodného .....	17
5.3.4	Stanovení titru 0,1 M NaOH kyselinou sírovou o známé látkové koncentraci .....	17
5.3.5	Stanovení obsahu kyseliny octové v octu .....	18
5.4	Protokol .....	19
5.5	Příloha .....	20
<b>6</b>	<b>Chelatometrie .....</b>	<b>21</b>
6.1	Úkoly .....	21
6.2	Teorie .....	21
6.3	Vlastní práce .....	22
6.3.1	Příprava odměrného roztoku 0,02 M Chelatonu 3 .....	22
6.3.2	Stanovení titru 0,02 M Chelatonu 3 na základní látku chlorid olovnatý .....	23
6.3.3	Stanovení mědi .....	23
6.4	Protokol .....	24
<b>7</b>	<b>Manganometrie .....</b>	<b>25</b>
7.1	Úkoly .....	25
7.2	Teorie .....	25
7.3	Vlastní práce .....	25
7.3.1	Příprava odměrného roztoku 0,02 M $KMnO_4$ .....	25
7.3.2	Stanovení titru 0,02 M $KMnO_4$ na dihydrát kyseliny šťavelové .....	26
7.3.3	Stanovení peroxidu vodíku .....	27
7.4	Protokol .....	28
<b>8</b>	<b>Konduktometrie .....</b>	<b>29</b>
8.1	Úkoly .....	29
8.2	Teorie .....	29
8.3	Vlastní práce .....	32
8.3.1	Stanovení titru 1 M NaOH na kyselinu šťavelovou .....	32
8.3.2	Stanovení kyseliny fosforečné konduktometrickou titrací .....	33
8.4	Protokol .....	34
8.5	Způsob vyhodnocení titračních křivek při konduktometrii .....	35
8.6	Příloha .....	37
<b>9</b>	<b>Potenciometrie .....</b>	<b>38</b>
9.1	Úkoly .....	38
9.2	Teorie .....	38
9.3	Vlastní práce .....	41
9.3.1	Stanovení titru odměrného roztoku 0,1 M NaOH .....	41
9.3.2	Příprava přístroje k měření pH - kalibrace .....	42
9.3.3	Stanovení kyseliny fosforečné potenciometrickou titrací .....	43

9.4	Protokol .....	44
9.5	Způsob vyhodnocení titračních křivek při potenciometrii .....	45
9.6	Příloha .....	51
<b>10</b>	<b>Refraktometrie .....</b>	<b>52</b>
10.1	Úkoly .....	52
10.2	Teorie.....	52
10.3	Vlastní práce .....	55
10.3.1	Příprava kalibračních roztoků .....	55
10.3.2	Popis Abbeho refraktometru AR.....	55
10.3.3	Proměření kalibrační křivky a stanovení koncentrace KCl ve vzorku .....	55
10.4	Protokol .....	56
10.5	Příloha .....	58
<b>11</b>	<b>Spektrofotometrie .....</b>	<b>59</b>
11.1	Úkoly .....	59
11.2	Teorie.....	59
11.3	Vlastní práce .....	61
11.3.1	Seznámení se spektrofotometrem V-1200 .....	61
11.3.2	Výběr optimální vlnové délky pro stanovení Fe .....	62
11.3.3	Proměření kalibrační závislosti a stanovení koncentrace Fe v neznámém vzorku.....	63
11.4	Protokol .....	63
<b>12</b>	<b>Tenkovrstvá chromatografie (TLC) .....</b>	<b>65</b>
12.1	Úkoly .....	65
12.2	Teorie.....	65
12.3	Vlastní práce .....	65
12.3.1	Příprava mobilní fáze.....	65
12.3.2	Příprava standardních roztoků aminokyselin .....	66
12.3.3	Příprava TLC plátku .....	66
12.3.4	Vlastní analýza.....	66
12.3.5	Vyhodnocení .....	67
12.4	Protokol .....	68
<b>13</b>	<b>Modelové výpočty .....</b>	<b>69</b>
13.1	Výpočet stanovované látky (hmotnosti, koncentrace) a výpočet navážky při titračním stanovení.....	69
13.1.1	Výpočet molární koncentrace stanovované látky.....	69
13.1.2	Výpočet hmotnosti stanovované látky .....	69
13.1.3	Výpočet hmotnostní koncentrace vzorku.....	70
13.1.4	Výpočet navážky ke stanovení přesné koncentrace (titru) .....	71
13.2	Příprava roztoku o zadané koncentraci .....	72
13.2.1	Výpočet potřebné hmotnosti látky .....	72
13.2.2	Výpočet potřebného objemu roztoku látky .....	72
13.2.3	Příprava roztoku o přesné koncentraci.....	73
13.3	Určení přesné koncentrace odměrného roztoku – titru .....	74
13.4	Výpočty při použití kalibrační křivky.....	74
13.5	Výpočty pro jednotlivé laboratorní práce .....	76
13.5.1	Neutralizační titrace .....	76
13.5.2	Konduktometrická a potenciometrická titrace .....	77
13.5.3	Chelatometrie.....	77
13.5.4	Manganometrie .....	77
13.5.5	Refraktometrické stanovení .....	78
13.6	Intervalový odhad pravé hodnoty měření .....	80
13.7	Výpočet intervalu spolehlivosti při malém počtu opakovaných výsledků.....	80

## **Předmluva**

Tyto materiály jsou určeny pro praktická cvičení z předmětu Základy analytické chemie vyučované ve 2. ročníku bakalářského studia na Fakultě životního prostředí Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem. V následujícím textu jsou popsány zásady pro poskytování první pomoci při expozici chemickým látkám, je zde popsána teorie a uvedeny postupy ke stanovení pomocí alkalimetrie, chelatometrie, manganometrie, konduktometrie, potenciometrie, refraktometrie, spektrofotometrie a tenkovrstvé chromatografie i s modelovými výpočty koncentrací, navážek aj. Dále je zde uveden seznam používaného laboratorního nádobí a popis přístrojů.

# 1 Zásady pro poskytování první pomoci

## 1.1 Obecné zásady první pomoci

Při poskytování první pomoci je nutné zajistit především bezpečnost zachraňujícího i zachraňovaného! V každém případě se vyvarujeme chaotického jednání. Postižený by měl mít duševní i tělesný klid. Při poskytování první pomoci nesmí postižený prochladnout.

### Rychlá orientace:

Vždy je nutné situaci posoudit s ohledem na vlastní bezpečnost a bezpečnost postiženého. Do zamořeného prostoru vstoupíme pouze tehdy, budeme-li mít odpovídající ochranu (izolační dýchací přístroj, masku s příslušným filtrem, jištění dalším pracovníkem apod.)

**POZOR!** Vždy, když se jedná o špatně větrané prostory, je třeba počítat s možností, že prostor je zamořený!

Při manipulaci s potřísněným oděvem nebo jinými předměty je nutno se chránit odpovídajícími osobními ochrannými pracovními prostředky včetně rukavic.

První pomoc by neměla být prováděna na místě, kde k nehodě došlo, pokud je nebezpečí kontaminace zachránce.

### **Při stavech ohrožujících život nejdříve provádějte resuscitaci postiženého a zajistěte lékařskou pomoc.**

zástava dechu	- okamžitě provádějte umělé dýchání
zástava srdce	- okamžitě provádějte nepřímou masáž srdce
bezvědomí	- uložte postiženého do stabilizované polohy na boku

### **Vybavení:**

Pro účinnou první pomoc musí být na místě potřebné prostředky a pomůcky:

- dostatek vody (pokud není zdroj vody, pak pohotovostní zásoba asi 10 litrů na osobu),
- příkrývky nebo jiné textilní materiály, umožňující ochranu postiženého před prochladnutím a úpravu polohy postiženého, rezervní oblečení včetně obuvi
- lékárnička (obsah se řídí druhem nebezpečných látek, které se vyskytují na pracovišti), její obsah je třeba obměňovat před uplynutím expiračních dob léčivých přípravků a dalších materiálů

V případě nejistoty o správném postupu využijte možnost telefonického kontaktu na Toxikologické informační středisko, Na Bojišti 1, 120 00 Praha 2: tel. 224 919 293, 224 915 402, sdělte údaje o látkách nebo složení přípravku z originálního obalu nebo z bezpečnostního listu látky nebo přípravku.

Při nutnosti lékařského vyšetření vždy vezměte s sebou originální obal s etiketou, popřípadě bezpečnostní list dané látky nebo přípravku!

## **1.2 První pomoc při zasažení žíravinami a dalšími látkami, vyvolávajícími otok plic**

Při stavech ohrožujících život nejdříve provádějte resuscitaci postiženého a zajistěte lékařskou pomoc.

zástava dechu	- okamžitě provádějte umělé dýchání
zástava srdce	- okamžitě provádějte nepřímou masáž srdce
bezvědomí	- uložte postiženého do stabilizované polohy na boku

### **Při nadýchání (platí pro látky, které vyvolávají edém plic)**

- rychle a s ohledem na vlastní bezpečnost dopravte postiženého na čerstvý vzduch, nenechte ho chodit!
- podle situace lze doporučit výplach ústní dutiny, případně nosu vodou
- převlékněte postiženého v případě, že je látkou zasažen oděv
- zajistěte postiženého proti prochladnutí
- podle situace volejte záchrannou službu
- nebo zajistěte lékařské ošetření vzhledem k nutnosti dalšího sledování po dobu nejméně 24 hodin.

### **Při zasažení očí (platí pro žíraviny)**

- ihned vyplachujte oči proudem tekoucí vody, rozevřete oční víčka (třeba i násilím); pokud má postižený kontaktní čočky, neprodleně je vyjměte. V žádném případě neprovádějte neutralizaci!
- výplach provádějte 10-30 minut od vnitřního koutku k zevnímu, aby nebylo zasaženo druhé oko
- podle situace volejte záchrannou službu
- nebo zajistěte co nejrychleji lékařské, pokud možno odborné ošetření
- k vyšetření musí být odeslán každý i v případě malého zasažení.

### **Při styku s kůží (platí pro žíraviny)**

- ihned svlečte potřísněné šatstvo; před mytím nebo v jeho průběhu sundejte prstýnky, hodinky, náramky, jsou-li v místech zasažení kůže
  - zasažená místa oplachujte proudem pokud možno vlažné vody po dobu 10-30 minut; nepoužívejte kartáč, mýdlo ani neutralizaci
- Poznámka: Při zasažení látkami s leptavými účinky nepoužíváme neutralizační roztoky. Pouze u určitých látek lze použít inaktivační roztoky (například olej u lithia, sodíku, draslíku; manganistan draselný u bílého fosforu; polyethylenglykol u fenolu a krezolu; kalcium glukonát u kyseliny fluorovodíkové a šťavelové) nebo dekontaminační prášek (u yperitu).
- poleptané části kůže překryjte sterilním obvazem, na kůži nepoužívejte masti ani jiná léčiva
  - poškozeného přikryjte, aby neprochladl
  - podle situace volejte záchrannou službu
  - nebo zajistěte lékařské ošetření

### **Při požití**

- Nevyvolávejte zvracení - hrozí nebezpečí dalšího poškození zažívacího traktu!!! Hrozí perforace jícnu i žaludku!
- Okamžitě vypláchněte ústní dutinu vodou a dejte vypít 2-5 dl chladné vody ke zmírnění tepelného účinku žíraviny.  
Vzhledem k téměř okamžitému účinku na sliznice je vhodnější rychle podat vodu z vodovodu a nezdržovat se sháněním vychlazených tekutin – s každou minutou prodlevy se stav sliznice nenapravitelně poškozuje! Nejsou vhodné sodovky ani minerálky, z nichž se může uvolňovat plynný oxid uhličitý. Větší množství požité tekutiny není vhodné, mohlo by vyvolat zvracení a případné vdechnutí žíravín do plic.
- k pití se postižený nesmí nutit, zejména má-li již bolesti v ústech nebo v krku. V tom případě nechte postiženého pouze vypláchnout ústní dutinu vodou.
- Nepodávejte aktivní uhlí! (začerněním způsobí obtížnější vyšetření stavu sliznice zažívacího traktu a u kyselin a louchů nemá příznivý účinek).
- nepodávejte žádné jídlo
- nepodávejte nic ústy, pokud je postižený v bezvědomí, nebo má-li křeče
- podle situace volejte záchrannou službu
- nebo zajistěte co nejrychleji lékařské ošetření.

### **1.3 První pomoc při zasažení látkami, které při požití mohou poškodit plíce**

Např. (benzín, nafta, petrolej, terpentýn, směsová ředidla s podílem benzínu, apod.)

Při stavech ohrožujících život nejdříve provádějte resuscitaci postiženého a zajistěte lékařskou pomoc.

zástava dechu	- okamžitě provádějte umělé dýchání
zástava srdce	- okamžitě provádějte nepřímou masáž srdce
bezvědomí	- uložte postiženého do stabilizované polohy na boku

### **Při nadýchání**

- okamžitě přerušete expozici, dopravte postiženého na čerstvý vzduch (sundejte kontaminovaný oděv)
- zajistěte postiženého proti prochladnutí
- zajistěte lékařské ošetření vzhledem k časté nutnosti dalšího sledování po dobu nejméně 24 hodin

### **Při styku s kůží**

- odložte potřísněný oděv
- omyjte postižené místo velkým množstvím pokud možno vlažné vody
- pokud nedošlo k poranění pokožky, je vhodné použít mýdlo, mýdlový roztok nebo šampon
- zajistěte lékařské ošetření

### **Při zasažení očí**

- ihned vyplachujte oči proudem tekoucí vody, rozevřete oční víčka (třeba i násilím); pokud má postižený kontaktní čočky, neprodleně je vyjměte.
- výplach provádějte nejméně 10 minut
- zajistěte lékařské, pokud možno odborné ošetření.

### **Při požití**

- Nevyvolávejte zvracení!
- Pokud postižený zvrací, dbejte, aby nevdechl zvratky (protože při vdechnutí těchto kapalin do dýchacích cest i v nepatrném množství je nebezpečí poškození plic)
- zajistěte lékařské ošetření vzhledem k časté nutnosti dalšího sledování po dobu nejméně 24 hodin.; originální obal s etiketou, popřípadě bezpečnostní list dané látky vezměte s sebou.

## **1.4 První pomoc při zasažení látkami, klasifikovanými jako toxické a vysoce toxické**

Při stavech ohrožujících život nejdříve provádějte resuscitaci postiženého a zajistěte lékařskou pomoc.

zástava dechu	- okamžitě provádějte umělé dýchání
zástava srdce	- okamžitě provádějte nepřímou masáž srdce
bezvědomí	- uložte postiženého do stabilizované polohy na boku

### **Při nadýchání**

- okamžitě přerušte expozici, dopravte postiženého na čerstvý vzduch (pozor na kontaminovaný oděv)
- po expozici kyanovodíku dejte inhalovat obsah 1-2 ampulek Nitramylu (amylum nitrosum)
- zajistěte postiženého proti prochladnutí
- podle situace volejte záchrannou službu
- a zajistěte vždy lékařské ošetření

### **Při styku s kůží**

- odložte potřísněný oděv
- omyjte postižené místo velkým množstvím pokud možno vlažné vody
- pokud nedošlo k poranění pokožky, je vhodné použít i mýdlo, mýdlový roztok nebo šampon
- podle situace volejte záchrannou službu
- a zajistěte vždy lékařské ošetření

### **Při zasažení očí**

- ihned vyplachujte oči proudem tekoucí vody, rozevřete oční víčka (třeba i násilím); pokud má postižený kontaktní čočky, neprodleně je vyjměte.
- výplach provádějte nejméně 10 minut
- volejte záchrannou službu



### **Při požití**

- Po požití všech vysoce toxických, některých toxických a vybraných dalších nebezpečných látek, u nichž již požití méně než jednoho gramu nebo jednoho doušku o 30 ml představuje ohrožení života, vyvolejte zvracení (zejména u kyanidů, některých anorganických solí kovů, paraquatu, diquatu, methylalkoholu, ethylenglykolu, některých organických rozpouštědel - benzenu, tetrachlormethanu, chloroformu, sirouhlíku, a dalších látek).

**Vyvolání zvracení:** Zvracení vyvolávejte jen u osoby při vědomí do 1 hodiny po požití. Dejte vypít asi 1-2 dl nejlépe vlažné vody se lžičkou tekutého mýdla a práškovým nebo rozdrceným aktivním uhlím, odpovídajícím asi 5 tabletám. Větší množství vody není vhodné, protože v případě, že ke zvracení nedojde, usnadní voda rozpuštění a vstřebání látky rozpustné ve vodě, v horším případě způsobí posun toxické látky dále do zažívacího traktu.

- Nejste-li si jisti, zda vyvolávat zvracení, kontaktujte Toxikologické informační středisko a sdělte údaje o látkách nebo složení přípravku z originálního obalu nebo z bezpečnostního listu látky nebo přípravku.
- Po požití toxických nebo vysoce toxických látek do 5 minut podejte 10-20 rozdrcených tablet aktivního uhlí rozmíchaných ve vodě – nezávisle na tom, zda se zvracení podařilo vyvolat
- v případě požití kyanidů dejte inhalovat obsah 1-2 ampulek Nitramylu (amylum nitrosum)
- volejte záchrannou službu

## **1.5 První pomoc při zasažení látkami, klasifikovanými jako zdraví škodlivé**

### **Při nadýchání**

- okamžitě přerušte expozici, dopravte postiženého na čerstvý vzduch
- zajistěte postiženého proti prochladnutí
- zajistěte lékařské ošetření, zejména přetrvává-li kašel, dušnost nebo jiné příznaky

### **Při styku s kůží**

- odložte potřísněný oděv
- omyjte postižené místo velkým množstvím pokud možno vlažné vody
- pokud nedošlo k poranění pokožky, je možné použít mýdlo, mýdlový roztok nebo šampon
- zajistěte lékařské ošetření, zejména přetrvává-li podráždění kůže

### **Při zasažení očí**

- ihned vyplachujte oči proudem tekoucí vody, rozevřete oční víčka (třeba i násilím); pokud má postižený kontaktní čočky, neprodleně je vyjměte.
- výplach provádějte nejméně 10 minut
- zajistěte lékařské, pokud možno odborné ošetření.

### **Při požití**

- Nevyvolávejte zvracení - i samotné vyvolávání zvracení může způsobit komplikace (vdechnutí látky do dýchacích cest a plic, mechanické poškození

sliznice hltanu, může v tomto případě představovat vyšší ohrožení, než požitá látka)

- pokud možno podejte medicínální uhlí v množství 5 rozdrcených tablet
- zajistěte lékařské ošetření

## **1.6 První pomoc při zasažení látkami, klasifikovanými jako dráždivé**

### **Při nadýchání**

- okamžitě přerušte expozici, dopravte postiženého na čerstvý vzduch
- zajistěte postiženého proti prochlazení
- zajistěte lékařské ošetření, přetrvává-li podráždění, dušnost nebo jiné příznaky

### **Při styku s kůží**

- odložte potřísněný oděv
- omyjte postižené místo velkým množstvím pokud možno vlažné vody
- pokud nedošlo k poranění pokožky, je možné použít mýdlo, mýdlový roztok nebo šampon
- zajistěte lékařské ošetření, přetrvává-li podráždění kůže

Poznámka: V případě, že přípravek ulpí na kůži a nelze jej odstranit vodou s mycími prostředky nebo jedlým olejem (například vteřinové lepidlo), nepoužívejte k odstranění násilí a ponechte odbornému ošetření.

### **Při zasažení očí**

- ihned vyplachujte oči proudem tekoucí vody, rozevřete oční víčka (třeba i násilím); pokud má postižený kontaktní čočky, neprodleně je vyjměte.
- výplach provádějte nejméně 10 minut
- zajistěte lékařské, pokud možno odborné ošetření.

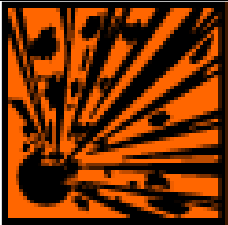



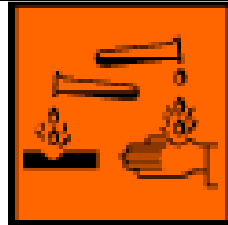



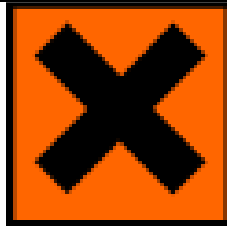

Poznámka: V případě, že přípravek ulpí na kůži víček a nelze jej odstranit vodou, nepoužívejte k odstranění násilí a ponechte odbornému ošetření.

### **Při požití**

- Nevyvolávejte zvracení - i samotné vyvolávání zvracení může způsobit komplikace (vdechnutí látky do dýchacích cest a plic, například u saponátů a dalších látek, vytvářejících pěnu nebo mechanické poškození sliznice hltanu)
- pokud možno podejte aktivní uhlí v malém množství (1-2 rozdrcené tablety)
- u osoby bez příznaků telefonicky kontaktujte Toxikologické informační středisko k rozhodnutí o nutnosti lékařského ošetření, sdělte údaje o látkách nebo složení přípravku z originálního obalu nebo z bezpečnostního listu látky nebo přípravku
- u osoby, která má zdravotní obtíže, zajistěte lékařské ošetření.

## 1.7 Výstražné symboly a písmenná označení nebezpečných vlastností

Tabulka 1 Výstražné symboly a písmenná označení nebezpečných vlastností

E	O	F+	F	C
				
výbušný	oxidující	extrémně hořlavý	vysoce hořlavý	žíravý
T+	T	Xn	Xi	N
				
vysoce toxický	toxický	zdraví škodlivý	dráždivý	nebezpečný pro životní prostředí

## 2 Vedení poznámek při laboratorním cvičení

Na stránku o formátu A4 je nutné provádět zápis výsledků z laboratorního měření. Uvádí se zde název prováděné práce, datum, příjmení, výpočty potřebné k navázení základní látky, výpočty pro zředění zásobního roztoku (spektrofotometrie), dále navážky chemikálií, spotřeby při titracích či zápis naměřených hodnot (např. konduktometrie) atd. Na konci každého laboratorního cvičení je student povinen předat zápisky vyučujícímu, který jejich správnost potvrdí podpisem.

## 3 Postup pro navazování

Zasuneme kabel do zásuvky elektrického proudu, zapneme váhy tlačítkem On/Off na kovovou část vah vložíme suchou navážovací lodičku popř. hodinové sklo, zavřeme skleněná dvířka u vah a vynulujeme hmotnost stisknutím tlačítka TARE. Na displeji se nám znázorní váha 0,0000 g. Mimo analytické váhy na lodičku (hodinové sklo) nasypeme navážovanou chemikálii a poté vložíme na analytické váhy. Na displeji se nám znázorní váha vzorku (bez lodičky). Postup opakujeme, dokud nenavážíme požadované množství chemikálie, zavřeme skleněná dvířka u vah a poté navážku zapíšeme do poznámek.

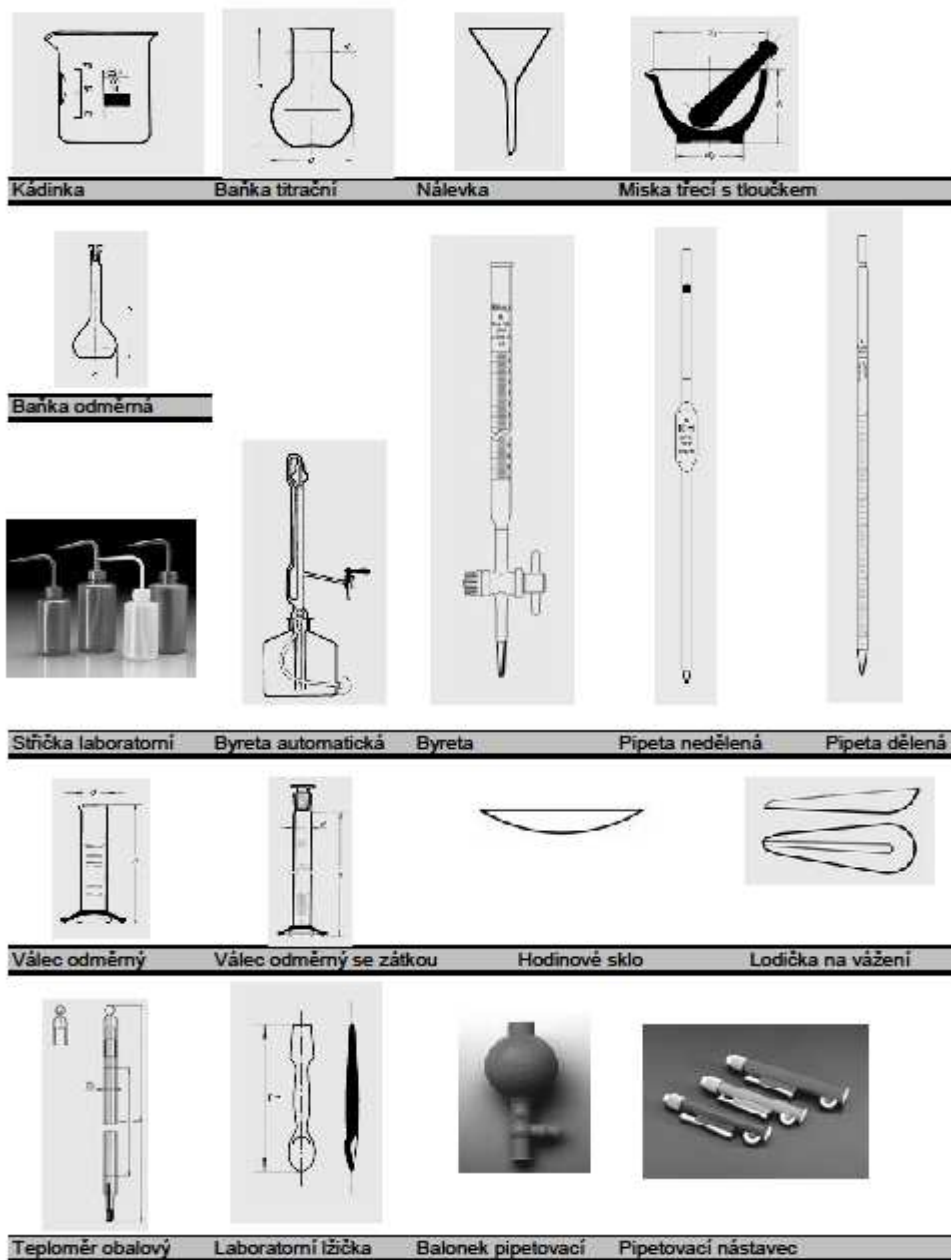
Pozn. Při navazování se na displeji po krátké době objeví písmeno g (viz Obrázek 1), písmeno značí, že váha se již nemění (vibrace hodinového sklíčka adt. při položení na váhu) a je možné hmotnost odečíst.

Obrázek 1 Analytická váha Kern ABS 220-4



## 4 Základní laboratorní nádobí a pomůcky

Obrázek 2 Základní laboratorní nádobí a pomůcky



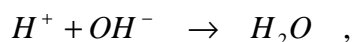
## 5 Neutralizační titrace

### 5.1 Úkoly

- Příprava 0,05 M  $H_2SO_4$
- Stanovení titru 0,05 M  $H_2SO_4$  hydrogenuhlíčanem draselným
- Příprava 0,1 M NaOH z pevného hydroxidu sodného
- Stanovení titru 0,1 M NaOH kyselinou sírovou o známé látkové koncentraci
- Stanovení obsahu kyseliny octové v octu

### 5.2 Teorie

Neutralizační titrace jsou založeny na neutralizačních reakcích. Titrační stanovení kyseliny odměrným roztokem zásady označujeme jako alkalimetrii, stanovení zásady titrací odměrným roztokem kyseliny jako acidimetrii. Základem všech neutralizačních titrací je reakce



ze které vycházíme při přepočtu látkového množství titračního činidla spotřebovaného do konce titrace na ekvivalentní množství stanovované kyseliny nebo zásady. Jako titrační činidlo se při acidimetrii nejčastěji používá roztok kyseliny sírové nebo chlorovodíkové a pro alkalimetrii roztok hydroxidu sodného. Tyto odměrné roztoky připravujeme pouze o přibližné koncentraci, protože chemikálie potřebné pro jejich přípravu nejsou dostupné jako základní látky. Přesná látková koncentrace (titr odměrného roztoku) se stanoví pomocí vhodné základní látky (např. hydrogenuhlíčitanu draselného, hydrogenftalanu draselného, kyseliny šťavelové a jiných).

### 5.3 Vlastní práce

#### 5.3.1 Příprava 0,05 M $H_2SO_4$

V rámci přípravy vypočtete jaký objem zředěné kyseliny sírové o koncentraci přibližně 10 % je třeba na přípravu 1 l roztoku  $H_2SO_4$  s koncentrací  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Podle hustoty použité zředěné kyseliny sírové nalezneme v tabulce na str. 20 odpovídající látkovou koncentraci  $c_1$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ). Ze vztahu ( $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ ) vypočteme objem 10%ní kyseliny  $V_1$  (ml), který odměříme válečkem, abychom po doplnění na objem  $V_2$  (1000 ml) obdrželi kyselinu s látkovou koncentrací  $c_2 \approx 0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Pro přípravu odměrného roztoku kyseliny nepoužíváme koncentrovanou kyselinu sírovou, protože použitý objem této kyseliny by byl velmi malý a při jeho odměřování bychom se dopustili velké relativní chyby. Vyhneme se též nebezpečné manipulaci s koncentrovanou kyselinou.

#### Činidla

Zředěná kyselina sírová (10%ní)

Destilovaná voda

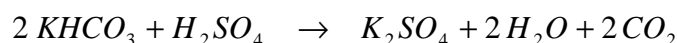
## Postup

Nejprve si destilovanou vodou vymyjeme skleněnou zásobní láhev (1000 ml) a odměrný váleček (100 ml). Láhev a váleček necháme dobře odkapat. Vypočtený objem zředěné kyseliny sírové odměříme válečkem a přelijeme do odměrného válce na 1000 ml se zábrusovou zátkou, do kterého si předem nalijeme asi 300 ml destilované vody. Kyselinu převádíme do odměrného válce tak, že po přelití držíme váleček nějakou dobu nad válcem v nakloněné poloze, abychom zajistili, jeho co nejdokonalejší vyprázdnění. Válec doplníme destilovanou vodou po značku, uzavřeme zátkou a dokonale promícháme. Jeho obsah převedeme pomocí nálevky do zásobní láhve. Po uzavření láhve zátkou obsah dobře promícháme.

### 5.3.2 Stanovení titru 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrogenuhličitanem draselným

V rámci přípravy vypočtete navážku KHCO<sub>3</sub> pro stanovení titru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s koncentrací 0,05 mol.l<sup>-1</sup>, pokud spotřeba kyseliny má být asi 30 ml.

Stanovení titru na základní látku hydrogenuhličitan draselný je založeno na reakci



$$n_{\text{KHCO}_3} : n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 : 1$$

Konec titrace – dosažení bodu ekvivalence - určíme pomocí indikátoru methylové oranže. Doporučuje se titrovat do zbarvení srovnávacího roztoku, ve kterém je indikátor a přibližně nastavena hodnota pH odpovídající bodu ekvivalence (viz Obrázek 3)

**Obrázek 3 Zabarvení indikátoru ve stanovovaném vzorku před a po dosažení bodu ekvivalence – cibulově žlutý roztok před bodem ekvivalence, lososově růžový v bodě ekvivalence**



## Činidla

Hydrogenuhličitan draselný p. a.  
Methylová oranž, 0,02% ní vodný roztok  
Připravená 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Destilovaná voda

## Postup

Na suché lodičce 3x odvážíme s přesností na 0,1 mg asi 0,3 g  $\text{KHCO}_3$ . Navážku ( $m_z$ ) kvantitativně převedeme do titrační baňky (pomocí stříčky s destilovanou vodou) a rozpustíme ji přibližně v 50 ml vody. Přidáme 3 až 5 kapek roztoku methylové oranže. Před zahájením titrace si připravíme srovnávací roztok (bez  $\text{KHCO}_3$ ), který v 50 ml destilované vody obsahuje stejný počet kapek indikátoru jako titrovaná směs a tolik 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aby došlo k barevné změně (asi 1 kapka). Tímto si zjistíme, do jakého zbarvení budeme titrovat. Rozpuštěnou základní látku titrujeme nejprve rychle a za stálého míchání. Jakmile zjistíme, že kolem přidaných kapek titračního činidla setrvává náznak barevné změny titrovaného roztoku, snížíme rychlost titrace. Ke konci přidáváme odměrný roztok po kapkách. Titraci ukončíme, jakmile se roztok poslední kapkou zbarví do lososově růžové barvy.

## Výpočet

Výpočet látkové koncentrace kyseliny sírové

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} : n_{\text{KHCO}_3} = 1 : 2$$

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = f_t \frac{m_z}{M_{\text{KHCO}_3}} \quad (\text{mol})$$

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{f_t \cdot m_z \cdot 1000}{M_{\text{KHCO}_3} \cdot V} \quad (\text{mol.l}^{-1})$$

kde  $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  je látková koncentrace odměrného roztoku kyseliny sírové, tj. titr kyseliny ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

$M_{\text{KHCO}_3}$  je molární hmotnost  $\text{KHCO}_3$  ( $100,12 \text{ g.mol}^{-1}$ )

$V$  je spotřeba kyseliny do konce titrace (ml)

$m_z$  je navážka hydrogenuhličitanu draselného (g)

$f_t = 1/2$

### 5.3.3 Příprava 0,1 M NaOH z pevného hydroxidu sodného

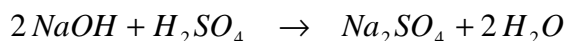
Roztok hydroxidu sodného lze připravit z pevného hydroxidu sodného (obsahuje 1 až 2 % uhličitanu). Roztok můžeme použít pouze pro titrace, kde nevádí přítomnost uhličitanů (např. titrace silných kyselin).

## Postup

Na technických vahách (přesnost na 2 desetinná místa) navážíme na hodinovém skle nebo v kádince asi 4 g NaOH p. a.. Pecičky hydroxidu sodného rozpustíme v kádince v malém množství destilované vody, převedeme do litrového odměrného válce a doplníme destilovanou vodou na 1000 ml. Po promíchání přelijeme roztok do polyethylenové zásobní lahve.

### 5.3.4 Stanovení titru 0,1 M NaOH kyselinou sírovou o známé látkové koncentraci

Stanovení titru je založeno na reakci





Jelikož titrujeme silnou zásadu silnou kyselinou, můžeme použít k indikaci konce titrace např. methylové oranže nebo methylové červeně.

### Činidla

0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (o známém titru)

Methylová oranž, 0,02% ní roztok indikátoru

Roztok 0,1M NaOH

### Postup

Do třech titračních baněk odpipetujeme 25 ml přibližně 0,1 M NaOH, přidáme 50 ml destilované vody, 3 až 5 kapek roztoku methylové oranže a titrujeme odměrným roztokem kyseliny sírové, až se původně cibulově žlutý roztok zbarví růžově.

### Výpočet

Pro konec titrace hydroxidu odměrným roztokem kyseliny sírové platí

$$n_{NaOH} : n_{H_2SO_4} = 2 : 1$$

$$n_{NaOH} = f_t \cdot n_{H_2SO_4} = 2 \cdot V_{H_2SO_4} \cdot c_{H_2SO_4} \quad (mmol)$$

$$c_{NaOH} = \frac{f_t \cdot V_{H_2SO_4} \cdot c_{H_2SO_4}}{V_{NaOH}} \quad (mol.l^{-1})$$

kde  $c_{NaOH}$  je látková koncentrace odměrného roztoku hydroxidu ( $mol.l^{-1}$ )

$V_{H_2SO_4}$  je spotřeba kyseliny do konce titrace (ml)

$c_{H_2SO_4}$  je látková koncentrace odměrného roztoku kyseliny sírové ( $mol.l^{-1}$ )

$V_{NaOH}$  je pipetovaný objem NaOH (25 ml)

$f_t = 2$

### 5.3.5 Stanovení obsahu kyseliny octové v octu

Kyselina octová je slabá, jednosytná kyselina, kterou titrujeme na fenolftalein odměrným roztokem hydroxidu sodného.

### Činidla

0,1 M NaOH o známém titru

Fenolftalein, 0,5% ní ethanolový roztok

Destilovaná voda

### Postup

Odpipetujeme 25 ml vzorku octa do odměrné baňky 250 ml, doplníme po rysku destilovanou vodou a promícháme. Z tohoto roztoku pipetujeme třikrát 25 ml do třech titračních baněk, zředíme přibližně na objem 50 ml, přidáme 2 až 3 kapky fenolftaleinu a titrujeme do prvního trvalého růžového zbarvení.

## Výpočet

Z neutralizační reakce kyseliny octové plyne, že v bodě ekvivalence platí

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} : n_{\text{NaOH}} = 1 : 1$$

$$\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{f_t \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{2,5} \quad (\text{g.l}^{-1})$$

kde  $\rho_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  je hmotnostní koncentrace kyseliny octové ( $\text{g.l}^{-1}$ )

$V_{\text{NaOH}}$  je spotřeba odměrného roztoku NaOH (ml)

$c_{\text{NaOH}}$  je titr odměrného roztoku NaOH ( $\text{mol.l}^{-1}$ )

$M_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  je molární hmotnost kyseliny octové ( $60,05 \text{ g.mol}^{-1}$ )

$f_t = 1$

## 5.4 Protokol

Protokol musí obsahovat:

- Název práce
- Princip
- Použité chemikálie
- Navážky základní látky
- Spotřeby titračních činidel
- Výpočty
- Výsledek - hmotnostní koncentraci kyseliny octové ve vzorku octu v  $\text{g.l}^{-1}$
- Závěr

## 5.5 Příloha

Tabulka 2 Hustoty a koncentrace kyseliny sírové

### Hustoty roztoků kyselin, zásad a solí

Kyselina sírová  $\frac{20^\circ}{4^\circ}$  C

% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<i>d</i>	°Bé	g.l <sup>-1</sup>	mol.l <sup>-1</sup>
1	1,0051	0,7	10,05	0,1025
2	1,0118	1,7	20,24	0,2064
3	1,0184	2,6	30,55	0,3115
4	1,0250	3,5	41,00	0,4180
5	1,0317	4,5	51,59	0,5260
6	1,0385	5,4	62,31	0,6353
7	1,0453	6,3	73,17	0,7460
8	1,0522	7,2	84,18	0,8583
9	1,0591	8,1	95,32	0,9718
10	1,0661	9,0	106,6	1,087
11	1,0731	9,9	118,0	1,203
12	1,0802	10,8	129,6	1,321
13	1,0874	11,7	141,4	1,442
14	1,0947	12,5	153,3	1,563
15	1,1020	13,4	165,3	1,685
16	1,1094	14,3	177,5	1,810
17	1,1168	15,2	189,9	1,936
18	1,1243	16,0	202,4	2,064
19	1,1318	16,9	215,0	2,192
20	1,1394	17,7	227,9	2,324
22	1,1548	19,4	254,1	2,591
24	1,1704	21,1	280,9	2,864
26	1,1862	22,8	308,4	3,144
28	1,2023	24,4	336,6	3,432
30	1,2185	26,0	365,6	3,728
32	1,2349	27,6	395,2	4,029
34	1,2515	29,1	425,5	4,338
36	1,2684	30,7	456,6	4,655
38	1,2855	32,2	488,5	4,980
40	1,3028	33,7	521,1	5,313

## 6 Chelatometrie

### 6.1 Úkoly

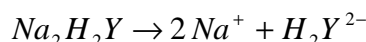
- Příprava odměrného roztoku 0,02 M Chelatonu 3
- Stanovení titru 0,02 M Chelatonu 3 na základní látku chlorid olovnatý
- Stanovení mědi

### 6.2 Teorie

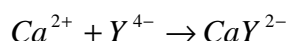
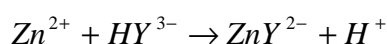
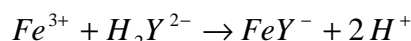
Při chelatometrických titracích reaguje anion komplexotvorného činidla, tzv. chelatonu, se stanovovaným iontem kovu M vždy v poměru 1 mol ku 1 molu titračního činidla. Při stechiometrických výpočtech tedy platí vztah:

$$n_M = n_{\text{chelatonu}}$$

Nejpoužívanějším komplexotvorným titračním činidlem je dnes disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové, jejíž vzorec je  $(\text{NaOOCCH}_2)_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-(CH}_2\text{COOH)}_2$ . Vzorec zapisujeme zkráceně ve tvaru  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ . U nás se dodává pod obchodním názvem *Chelaton 3*. Činidlo disociuje ve vodném roztoku podle reakčního schématu

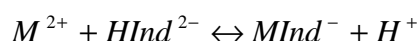


a podle pH roztoku přijímá nebo odštěpuje vodíkové ionty. Tak např. při pH 3 až 6 převažují ve vodném roztoku ionty  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , při pH 7 až 10 ionty  $\text{HY}^{3-}$ , při pH větším než 10 ionty  $\text{Y}^{4-}$ . Komplexotvorné reakce s ionty kovů vyjadřujeme např. schématy:

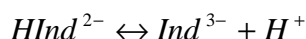


Je zřejmé, že rovnováhy jsou ovlivňovány koncentrací iontů  $\text{H}^+$ , kterou je třeba v průběhu celé titrace udržovat na stálé hodnotě přidávkem dostatečného množství vhodného tlumivého roztoku. Uvedené rovnováhy jsou přitom posunuty ve směru doprava tím více, čím větší je stabilita vznikajícího komplexu MY. Komplexy troj- a čtyřmocných kationtů jsou nejstálější, což umožňuje titrovat kationty jako  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  i při  $\text{pH} \leq 3$ . Některé dvojmocné kationty titrujeme ve slabě kyselém, neutrálním až slabě zásaditém prostředí, tj. při pH v intervalu 5 až 10. Jsou to kationty  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Dvojmocné kationty nepřechodných kovů, jako jsou  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  nebo  $\text{Ba}^{2+}$ , vytvářejí s chelatonem málo stabilní komplexy, takže je musíme titrovat až při  $\text{pH} \geq 10$ . Rozdílná stabilita chelatonátů umožňuje stanovit dva nebo více kovů vedle sebe postupnou titrací při různém pH.

K vizuální indikaci konce chelatometrické titrace používáme komplexometrické indikátory. Jsou to organické látky (slabé kyseliny, zásady nebo jejich soli), které tvoří s ionty kovů v roztoku barevné komplexy. Např.



Komplexometrické indikátory se přitom samy zúčastňují i protolytických rovnováh v roztoku, např.



kteřé mohou být doprovázeny barevnými změnami.

Při chelatometrické titraci přidáváme k roztoku stanovovaného iontu kovu malé množství indikátoru a upravíme pH tak, aby proběhla reakce indikátoru s iontem kovu. Při titraci chelatonem se nejprve vážou titračním činidlem volné ionty kovu. Ke konci titrace se začne se změnou zbarvení roztoku projevovat reakce



probíhající ve směru doprava. Jakmile se zbarvení roztoku dále nemění, titraci ukončíme. Správnost titrace závisí na vlastní volbě indikátoru, která se řídí těmito podmínkami: komplex  $MY^{2-}$  musí být stabilnější (za podmínek, při kterých titrace probíhá) než komplex  $MInd^-$  a zbarvení iontů  $MInd^-$  a  $HInd^{2-}$  musí být rozdílné, aby barevná změna byla dobře patrná.

Protože jsou všechny reakce, které se podílejí na chelatometrickém stanovení, ovlivňovány koncentrací iontů  $H^+$ , musíme upravit podmínky při chelatometrické titraci (zejména pH roztoku) tak, aby se konec titrace co nejvíce blížil bodu ekvivalence a barevná změna při ukončení titrace byla co nejzřetelnější.

### 6.3 Vlastní práce

- Příprava odměrného roztoku 0,02 M Chelatonu 3
- Stanovení titru 0,02 M Chelatonu 3 na základní látku chlorid olovnatý
- Stanovení mědi v neznámém vzorku

#### 6.3.1 Příprava odměrného roztoku 0,02 M Chelatonu 3

##### Činidla

Roztok 0,2 M Chelatonu 3

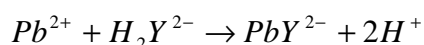
Destilovaná voda

##### Postup

Odměrný roztok chelatonu o koncentraci asi  $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$  připravíme přibližným zředěním zásobního roztoku 0,2 M Chelatonu 3, který je v laboratoři k dispozici. Odměrným válečkem odměříme 50 ml 0,2 M Chelatonu 3, přelijeme do 500 ml odměrného válce se zábrusem a doplníme destilovanou vodou po rysku. Roztok důkladně promícháme a přelijeme do zásobní láhve k automatické byretě. Skutečnou koncentraci odměrného roztoku (titr roztoku) stanovíme titrací známého množství základní látky, tj. chloridu olovnatého.

### 6.3.2 Stanovení titru 0,02 M Chelatonu 3 na základní látku chlorid olovnatý

Stanovení titru na základní látku chlorid olovnatý je založeno na reakci



#### Činidla

PbCl<sub>2</sub> p. a. ( $M_h = 278,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

1 M HNO<sub>3</sub> (1+14)

Xylenolová oranž s KNO<sub>3</sub> (1+100)

Pevný hexamethylentetramin p. a.

0,02 M Chelaton 3

Destilovaná voda

#### Postup

Na lodičce 3x navážíme 0,12 g PbCl<sub>2</sub> s přesností na 0,1mg. Navážku PbCl<sub>2</sub> vždy kvantitativně převedeme do titrační baňky (pomocí stříčky s destilovanou vodou), přidáme asi 50 až 100 ml destilované vody a 2 až 3 kapky 1 M HNO<sub>3</sub>. Mírně zahříváme na vařiči se sítkou do dokonalého rozpuštění chloridu olovnatého. Poté přidáme malé množství indikátoru xylenolové oranže (na špičku laboratorní lžičky) a po velmi malých dávkách za míchání pevný hexamethylentetramin, dokud se roztok nezbarví trvale červenofialově. Takto upravený čirý roztok olovnaté soli titrujeme Chelatonem 3 z byrety o objemu 50 ml do čistě žlutého (citronového) zbarvení. Po titraci přidáme další podíl pevného hexamethylentetraminu. Pokud se odstín zbarvení nezmění, je titrace ukončena. Jestliže se roztok zbarví oranžově nebo fialově, pokračujeme v titraci do čistě žlutého zbarvení.

#### Výpočet

Ze spotřeby odměrného roztoku a navážky základní látky vypočteme titr Chelatonu 3 podle vztahu

$$c_{H_2Y^{2-}} = \frac{m_{PbCl_2} \cdot 1000}{M_{PbCl_2} \cdot V} \quad (\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$$

kde  $m_{PbCl_2}$  je navážka PbCl<sub>2</sub> (g)

$M_{PbCl_2}$  je molární hmotnost PbCl<sub>2</sub> ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

V je spotřeba odměrného roztoku chelatonu (ml)

### 6.3.3 Stanovení mědi

Měďnatá sůl se titruje v prostředí slabě zásaditém chelatonem na indikátor murexid. Slabě zásadité prostředí je udržováno amonným tlumičem.

#### Činidla

Amonný tlumič

Murexid s NaCl (1+100)

Vzorek mědi o neznámé koncentraci

0,02 M Chelaton 3

Destilovaná voda

## Postup

Připravený vzorek v 25 ml odměrné baňce kvantitativně převedeme do titrační baňky. Vzorek zředíme destilovanou vodou na objem asi 50 ml a pipetou přidáváme po kapkách amonný tlumivý roztok do vzniku sytě modrého čírého amminkomplexu. Dále přidáme na špičku lžičky murexid. Roztok se zbarví šedozeleně až hnědočerně dle množství použitého indikátoru a tlumiče. Směs, ze které je slabě cítit amoniak, titrujeme z 50 ml byrety roztokem 0,02 M Chelatonu 3 až do jasně červenofialového nebo modrofialového zbarvení. Důležité u titrace je, aby barevná změna stanovovaného vzorku proběhla přes **zelené zbarvení** (viz Obrázek 4). Jinak bude špatně patrný konec titrace (titraci je nutné zopakovat).

$$M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**Obrázek 4 Průběh chelatometrické titrace při stanovení mědi ve vzorku – 1. baňka vzorek s před titrací (modro-černé zbarvení), 2. baňka vzorek během titrace (zelené zbarvení), 3. baňka vzorek při dosažení bodu ekvivalence (fialové zbarvení)**



## 6.4 Protokol

Protokol musí obsahovat:

- Název práce
- Princip
- Použité chemikálie
- Navážky základní látky
- Spotřeby titračních činidel
- Výpočty
- Výsledek - množství Cu ve vzorku v g
- Závěr

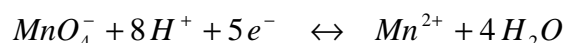
## 7 Manganometrie

### 7.1 Úkoly

- Příprava odměrného roztoku 0,02 M  $\text{KMnO}_4$
- Stanovení titru 0,02 M  $\text{KMnO}_4$  na dihydrát kyseliny šťavelové
- Stanovení peroxidu vodíku

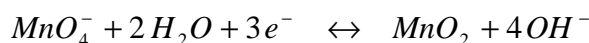
### 7.2 Teorie

Manganistan draselný jako silné oxidační činidlo rychle a kvantitativně oxiduje řadu látek schopných oxidace. V kyselém prostředí se manganistan redukuje na manganatou sůl:



Reakce se účastní vodíkové ionty a jejich koncentrace ovlivňuje redukční potenciál páru  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Manganometrické titrace provádíme obvykle v prostředí kyseliny sírové. Za určitých podmínek můžeme manganistanem titrovat i v prostředí kyseliny chlorovodíkové.

V neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí vzniká redukcí manganistanu oxid manganičitý:



Této reakce využíváme při titraci jen výjimečně (např. při stanovení manganatých solí). Jako indikátor bodu ekvivalence při titraci bezbarvých nebo jen slabě zbarvených roztoků redukovadel manganistanem slouží samo titrační činidlo. Roztok manganistanu se přidává tak dlouho, až se titrovaný roztok prvním nadbytkem titračního činidla zbarví růžově.

### 7.3 Vlastní práce

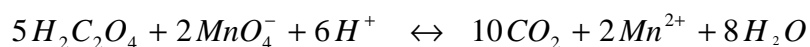
#### 7.3.1 Příprava odměrného roztoku 0,02 M $\text{KMnO}_4$

Odměrným válečkem odměříme 100 ml 0,1 M  $\text{KMnO}_4$ . Odměřený roztok přelijeme do odměrného válce na 500 ml, doplníme po rysku na požadovaný objem. Po důkladném promíchání přelijeme roztok do vymyté zásobní láhve. Použitá zásobní láhev musí být dokonale čistá. Případné stopy  $\text{MnO}_2$  na stěnách láhve nebo na zátce vedou k poměrně rychlému rozkladu  $\text{KMnO}_4$ . K rozkladu manganistanu dochází i působením světla. Užíváme proto zásobní láhev z hnědého skla nebo alespoň uchováváme odměrný roztok manganistanu draselného v temnu. Jeho titr stanovíme na dihydrát kyseliny šťavelové.



### 7.3.2 Stanovení titru 0,02 M KMnO<sub>4</sub> na dihydrát kyseliny šťavelové

V kyselém prostředí reaguje manganistan s kyselinou šťavelovou:



$$n_{H_2C_2O_4} : n_{KMnO_4} = 5 : 2$$

Tato reakce probíhá za chladu pomalu. Proto titrujeme roztok zahřátý přibližně na 60 °C. Rychlost reakce je dále závislá na koncentraci manganatých iontů. Po přidavku prvního podílu odměrného roztoku KMnO<sub>4</sub> zůstává roztok po určitou dobu růžově zabarven. Vznikající manganaté ionty působí katalyticky (autokatalýza), takže další podíly titračního činidla se odbarvují rychleji.

#### Činidla

Kyselina šťavelová dihydrát p. a.

Kyselina sírová zředěná (1+1)

Roztok 0,02 M KMnO<sub>4</sub>

Destilovaná voda

#### Postup

Do třech titračních baněk navážíme 0,2 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O s přesností na 0,1 mg (k navázení kyseliny šťavelové použijeme lodičku a navážené množství chemikálie kvantitativně převedeme do titrační baňky), přidáme přibližně 100 ml destilované vody a 15 ml zředěné kyseliny sírové (1+1). Po zahřátí asi na 60 °C ihned titrujeme odměrným roztokem manganistanu draselného (teplotu kontrolujeme teploměrem - nesmí se opírat o sklo titrační baňky). Manganistan přidáváme za stálého míchání po kapkách tak rychle, jak se stačí roztok odbarvovat. Titraci ukončíme, když roztok zůstane zabarven slabě růžově.

#### Výpočet

$$c_{KMnO_4} = \frac{m_z \cdot f_t \cdot 1000}{M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V}$$

kde  $m_z$  je navážka základní látky H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (g)

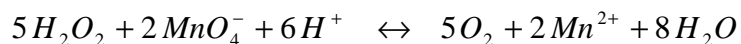
V je objem odměrného roztoku KMnO<sub>4</sub> (ml)

$M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$  je 126,066 g·mol<sup>-1</sup>

$f_t = 2/5$

### 7.3.3 Stanovení peroxidu vodíku

Peroxid vodíku reaguje s manganistanem v kyselém prostředí za vzniku kyslíku:



$$n_{H_2O_2} : n_{KMnO_4} = 5 : 2$$

Reakce probíhá v prostředí kyseliny sírové za laboratorní teploty. Podobně jako při titraci kyseliny šťavelové i peroxid vodíku reaguje zpočátku pomaleji (autokatalýza manganatými ionty).

#### Činidla

Kyselina sírová zředěná (1+1)

0,02 M manganistan draselný

Vzorek  $H_2O_2$  v 25 ml odměrné baňce

Destilovaná voda

#### Postup

Kapalný vzorek  $H_2O_2$  kvantitativně převedeme do 250 ml odměrné baňky a doplníme po rysku destilovanou vodou. Po promíchání třikrát pipetujeme k vlastnímu stanovení 25 ml tohoto roztoku do třech titračních baněk, zředíme vodou přibližně na 100 ml a pomocí válečku přidáme 10 ml zředěné kyseliny sírové. Ihned titrujeme po kapkách odměrným roztokem manganistanu draselného do trvalého růžového zbarvení.

#### Výpočet

$$m_{H_2O_2} = c_{KMnO_4} \cdot V \cdot f_t \cdot M_{H_2O_2} \cdot \frac{250}{V_a}$$

kde  $m_{H_2O_2}$  je hmotnost peroxidu vodíku (mg)

V je spotřeba odměrného roztoku  $KMnO_4$  (ml)

$f_t = 5/2$

$V_a$  je alikvotní podíl vzorku pipetovaný k titraci (ml)

$M_{H_2O_2} = 34,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## **7.4 Protokol**

Protokol musí obsahovat:

- Název práce
- Princip
- Použité chemikálie
- Navážky základní látky
- Spotřeby titračních činidel
- Výpočty
- Výsledek - množství peroxidu vodíku ve vzorku v mg
- Závěr

## 8 Konduktometrie

### 8.1 Úkoly

- Stanovení titru odměrného roztoku 1 M NaOH na dihydrát kyseliny šťavelové
- Stanovení koncentrace vzorku kyseliny fosforečné potenciometrickou titrací

### 8.2 Teorie

Konduktometrické metody jsou založeny na měření vodivosti roztoků. Vodivost,  $G$  (jednotka siemens – S), je převrácená hodnota odporu,  $R$  (jednotka ohm -  $\Omega$ )

$$G = 1/R$$

Odpor vodiče je definován Ohmovým zákonem

$$U = R \cdot I = I/G$$

kde  $U$  (jednotka – V) je napětí a  $I$  (jednotka – A) je proud. Odpor a tedy i vodivost vodiče jsou závislé na rozměrech vodiče (délce –  $l$  a průměru  $S$ ) a na materiálu (v našem případě na daném roztoku) a na dalších faktorech např. teplotě vodiče

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

kde veličina označená  $\rho$  (ró) se nazývá měrný odpor (jednotka -  $\Omega \cdot m$ ). U roztoků jsou délka a průměr vodiče určovány vzdáleností a plochou elektrod, kterými je proud do roztoku přiváděn. Ohmův zákon lze pro vodivost vyjádřit vztahy

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S} \quad \rightarrow \quad \kappa = G \cdot \frac{l}{S}$$

kde veličina označená  $\kappa$  (kappa) je rovna  $1/\rho$  a nazývá se měrná vodivost (jednotka S/m). Vedení elektrického proudu vodičem je zajišťováno nabitými částicemi, které se mohou v rámci vodiče pohybovat; v roztoku jsou to ionty. Měrná vodivost roztoku je tedy závislá na koncentraci iontů v roztoku, na jejich náboji a na jejich pohyblivosti v roztoku (závisí i na teplotě). Mezi všemi ionty mají extrémně vysoké pohyblivosti ionty  $H_3O^+$  a  $OH^-$  (přibližně o řád vyšší než ostatní), protože vedení proudu zajišťují jiným mechanismem než ostatní ionty. Měrná vodivost se chová aditivně, tj. lze ji vyjádřit jako součet vodivostních příspěvků všech iontů v roztoku. Při měření vodivosti se pracuje se střídavým proudem s frekvencemi 50 až  $10^4$  Hz (nízkofrekvenční konduktometrie); při použití stejnosměrného proudu by docházelo ke změnám koncentrací látek v roztoku nebo alespoň v blízkosti elektrod v důsledku elektrolýzy.

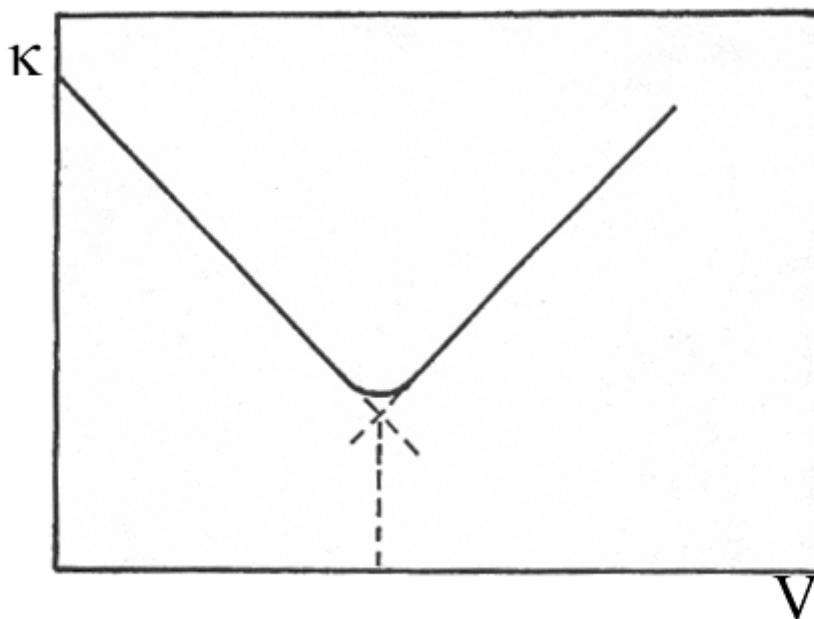
Měření vodivosti – konduktometrii – lze v analytické chemii použít buď jako přímou konduktometrii, kdy známe-li závislost vodivosti roztoku určité látky na její koncentraci – kalibrační závislost (předem zjistíme), lze z naměřené vodivosti roztoku vzorku této látky o neznámé koncentraci určit koncentraci roztoku; nebo jako konduktometrickou titrací, kdy konduktometricky indikujeme dosažení bodu ekvivalence při titracích. Konduktometrický způsob indikace bodu ekvivalence lze použít při titracích, při nichž se během titrace liší průběh vodivosti titrovaného roztoku před a za bodem ekvivalence, tj. v bodě ekvivalence se průběh skokem mění. Hodí se zejména pro titrace acidobazické (v důsledku velké pohyblivosti iontů  $H_3O^+$  a  $OH^-$ ), pro titrace srážecí (vznikají nerozpustné sloučeniny) a pro titrace komplexometrické (vznikají nedisociované produkty nebo komplexní ionty s malou pohyblivostí).

V průběhu titrace sledujeme závislost vodivosti titrovaného roztoku na objemu přidávaného titračního činidla. Na zjištěné závislosti lze najít dvě přímkové části, které se vzájemně protínají v bodě ekvivalence. Budeme sledovat např. průběh vodivosti titrovaného roztoku při titraci silné kyseliny (např. HCl) silnou zásadou (např. NaOH). Před titrací je veškerá rozpuštěná kyselina disociována na vysoce vodivé ionty  $\text{H}_3\text{O}^+$  a méně vodivé ionty  $\text{Cl}^-$  - roztok má vysokou vodivost. Přidáváme titrační roztok, ve kterém jsou přítomny silně vodivé ionty  $\text{OH}^-$  a méně vodivé ionty  $\text{Na}^+$ . V důsledku neutralizace za vzniku nedisociované vody



klesá koncentrace iontů  $\text{H}_3\text{O}^+$  (jsou v roztoku nahrazovány méně vodivými ionty  $\text{Na}^+$  z přidávaného hydroxidu), a tudíž klesá i vodivost titrovaného roztoku. Po dosažení bodu ekvivalence (vytitrování veškeré HCl v roztoku) při dalším přidávání titračního roztoku

**Obrázek 5** Závislost vodivosti roztoku na objemu kyseliny přidaného titračního činidla při titraci silné kyseliny silnou zásadou



hydroxidu, roste koncentrace iontů  $\text{OH}^-$ , které již nemají s čím reagovat, a vodivost titrovaného roztoku nyní roste. Průběh titrace silné kyseliny silnou zásadou je znázorněn na obrázku 5.

Bod na grafu znázorňující bod ekvivalence nalezneme jako průsečík přímek, které proložíme přímkovými částmi závislosti. Souřadnice tohoto bodu na ose objemů je spotřeba titračního činidla do dosažení bodu ekvivalence. Takto určený objem použijeme pro příslušný analytický výpočet. (Pro zajištění dostatečně přímkových průběhů nesmí prakticky docházet v průběhu titrace k ředění titrovaného roztoku, proto se často pracuje s titračním roztokem, který má řádově vyšší koncentraci než titrovaný roztok, spotřeba je pak jen několik mililitrů,

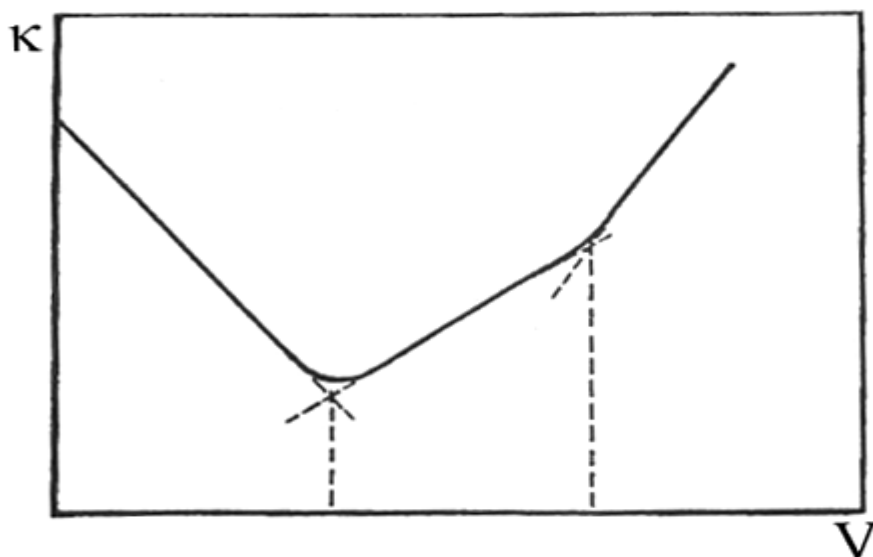
nebo se naměřené hodnoty vodivosti korigují na hodnoty, které by roztok měl, pokud by nedoházelo k jeho naředění.)

Pokud můžeme při titraci najít více bodů ekvivalence (např. při titraci vícesytné kyseliny nebo směsi různě silných kyselin), lze pak i na závislosti najít více přímkových částí s průsečíky, které odpovídají těmto bodům ekvivalence.

Při titraci středně silných a slabých kyselin silnou zásadou je průběh titrační křivky do bodu ekvivalence komplikován disociační rovnováhou. Tvar této části pak závisí na síle kyseliny - její disociační konstantě a na koncentraci kyseliny. Titrujeme-li středně silnou kyselinu s disociační konstantou  $K$  asi  $10^{-1}$ , není tato kyselina zcela disociována, což má za následek zakřivování klesajícího ramene titrační závislosti. Při titraci kyselin o něco slabších, s  $K$  kolem  $10^{-3}$ , je zakřivení závislosti do bodu ekvivalence tak výrazné, že vodivost plynulou křivkou nejprve klesá a pak stoupá k bodu ekvivalence a za bodem ekvivalence pak stoupá strměji a přímkově. U kyselin zhruba s  $K < 10^{-4}$ , které jsou v roztoku jen nepatrně disociovány, dochází při titraci ke vzrůstu vodivosti prakticky od počátku titrace, protože v první části titrace vzniká z nedisociované kyseliny, která nezajišťuje žádnou vodivost, disociovaná a tedy vodivá sůl a za bodem ekvivalence roste závislost strmě, protože roste koncentrace přebytečných vodivých iontů  $\text{OH}^-$ . Konduktometrická indikace bodu ekvivalence pak není výhodná při titracích, kdy nevzniká dostatečně dlouhý přímkový průběh konduktometrické závislosti před bodem ekvivalence (tedy např. pro titraci kyselin s  $K 10^{-3} - 10^{-1}$  hydroxidem sodným).

Kyselina fosforečná disociuje do prvního stupně jako kyselina středně silná, do druhého jako slabá ( $K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ ). Průběh závislosti vodivosti roztoku na objemu přidaného titračního činidla při titraci kyseliny fosforečné silnou zásadou je znázorněn na obrázku 6.

**Obrázek 6** Závislost vodivosti roztoku na objemu přidaného titračního činidla při titraci kyseliny fosforečné silnou zásadou



První zlom odpovídá titraci do prvního stupně, druhý zlom titraci do druhého stupně. První, klesající část titrační křivky bývá mírně zakřivená, takže se obtížně hledá přímkové proložení. Z uvedeného důvodu výsledky z druhého bodu ekvivalence bývají správnější.

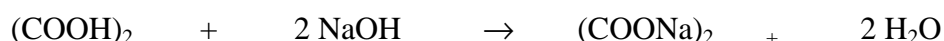
Disociace do třetího stupně je tak malá ( $K_3=4,8 \cdot 10^{-13}$ ), že žádné další změny vodivosti při titraci nelze pozorovat.

### 8.3 Vlastní práce

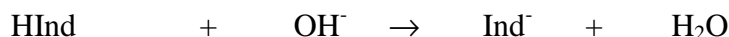
#### 8.3.1 Stanovení titru 1 M NaOH na dihydrát kyseliny šťavelové

##### Podstata

Přesná koncentrace (titr) odměrného roztoku hydroxidu sodného se stanoví titrací odváženého množství základní látky, kterou je dihydrát kyseliny šťavelové. Titrace je tedy založena na reakci



Bod ekvivalence je indikován barevným indikátorem fenolftaleinem, který v okamžiku dosažení bodu ekvivalence změni svoji barvu, protože jeho bezbarvá, kyselá forma (HInd) se prudkou změnou pH v bodě ekvivalence náhle přemění na fialovou, zásaditou formu (Ind<sup>-</sup>)



Dosažení bodu ekvivalence je tedy indikováno prvním slabě růžovým zbarvením roztoku. Podle stechiometrie reakce v bodě ekvivalence potřebujeme na každý 1 mol kyseliny šťavelové 2 moly hydroxidu sodného. Ze známé navážky kyseliny určíme tedy její látkové množství, z něj ekvivalentní množství hydroxidu, které muselo být při titraci spotřebováno. Z látkového množství hydroxidu a z přesně stanoveného objemu roztoku hydroxidu sodného, který byl spotřebován při dosažení bodu ekvivalence, určíme titr tohoto roztoku.

##### Činidla

Titrační roztok 1 M NaOH

Kyselina šťavelová dihydrát p. a.

Roztok fenolftaleinu

Destilovaná voda

##### Postup

Na základě stechiometrie rovnice si vypočteme množství základní látky  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  potřebné k titraci tak, aby spotřeba odměrného roztoku hydroxidu sodného byla v bodě ekvivalence přibližně 20 ml. Do třech titračních baněk navážíme vypočítané množství šťavelové kyseliny s přesností na 0,1 mg. Základní látku rozpustíme přibližně v 50 ml destilované vody, přidáme 2 až 3 kapky indikátoru a titrujeme do prvního stálého růžového zbarvení.

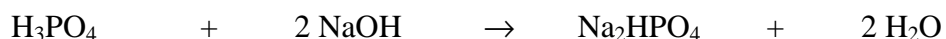
### 8.3.2 Stanovení kyseliny fosforečné konduktometrickou titrací

#### Podstata

Titrujeme odměřený objem roztoku vzorku kyseliny fosforečné odměrným roztokem hydroxidu sodného o známé koncentraci. Stanovení může být založeno na reakci do prvního bodu ekvivalence



nebo do druhého bodu ekvivalence



Při konduktometrické titraci sledujeme závislost vodivosti titrovaného roztoku na objemu titračního činidla. Na sledované závislosti nalezneme lineární průběhy před a za bodem ekvivalence a proložíme je přímkami. Průsečíky těchto přímek udávají body ekvivalence, ze kterých určíme spotřeby odměrného roztoku do prvního a druhého bodu ekvivalence. Ze stanovené spotřeby a přesné koncentrace roztoku hydroxidu sodného určíme jeho látkové množství a na základě stechiometrického vztahu i ekvivalentní množství stanovované kyseliny. Z tohoto látkového množství a ze známého pipetovaného objemu určíme koncentraci kyseliny fosforečné ve vzorku.

#### Činidla a přístroje

Vzorek kyseliny fosforečné v 250 ml odměrné baňce

Roztok NaOH o koncentraci  $1 \text{ mol.l}^{-1}$

Konduktometr inoLab, vodivostní cela

Elektromagnetická míchačka, magnetické míchadlo

Destilovaná voda

#### Postup

Z odměrné baňky o obsahu 250 ml se vzorkem kyseliny fosforečné odpipetujeme 25 ml vzorku do široké 250 ml kádinky. Kádinku postavíme na míchačku. Vhodíme do ní míchadlo a dále do ní vsuneme měřicí celu, tak aby míchadlo při otáčení neklepalo do cely. Roztok v kádince dolijeme destilovanou vodou - celý výřez cely má být ponořen do titrovaného roztoku. Počáteční objem roztoku by měl činit minimálně 200 ml. Zapneme otáčení míchadla (pozor nezapínejte vyhřívání).

Podle návodu (viz níže) uvedeme v činnost konduktometr inoLab. Změříme vodivost titrovaného roztoku před titrací. Do titrovaného roztoku postupně přidáváme za stálého míchání z mikroburety 0,1 ml odměrného roztoku hydroxidu sodného, jehož přesnou koncentraci jsme stanovili v předchozím úkolu. Po každém přidání dané dávky odměrného roztoku NaOH zaznamenáme do tabulky celkový objem přidaného titračního činidla a po proreagování roztoku v kádince zaznamenáme i odpovídající hodnotu měrné vodivosti. Titraci můžeme ukončit, když máme proměřenu dostatečně dlouhou závislosti, tak abychom mohli najít na grafu tři přímkové průběhy pro určení dvou bodů ekvivalence: klesající do prvního bodu ekvivalence, rostoucí za prvním bodem ekvivalence až do druhého bodu ekvivalence a rychleji rostoucí za druhým bodem ekvivalence. (Spotřebu do 1. b. ekv. snadno přibližně odhadneme z tabulky – je to objem, od kterého vodivost roste, spotřeba do 2. b. ekv. bude přibližně dvojnásobná, a abychom měli dostatečně dlouhou i třetí část grafu, musíme přibližně natitrovat trojnásobek spotřeby od 1. b. ekv.). **Stanovení koncentrace kyseliny fosforečné ve vzorku provedeme 2x.**



## Měření vodivosti – příprava přístroje inoLab

Na straně 37 najdete popis přístroje inoLab

- Zapnutí přístroje tlačítkem 1
- Zapnutí měření vodivosti tlačítkem 2 „M“
- Ponoření cely do vzorku standardu
- Vyčkat na ustálení měřené hodnoty
- Porovnání naměřené hodnoty vodivosti s údajem od výrobce
- Vypnutí tlačítkem 1

**Pozor** – před odečtením měřené hodnoty vodivosti vždy čekáme přibližně jednu minutu na ustálení teploty a koncentrace! Měřící celu po ukončení měření oplachujeme výhradně destilovanou vodou a přechováváme ji na vzduchu!

Přístroj sám přepíná podle velikosti měřené hodnoty vodivosti rozsah stupnice (jednotky) - zaznamenávejte si i měřené jednotky (náhlý skok měřených čísel o tři řády může znamenat, že přístroj začal měřit v mS místo v  $\mu\text{S}$ .)

## 8.4 Protokol

Protokol musí obsahovat:

- Název práce
- Princip

Stanovení (koncentrace) titru: uveďte rovnici, podle které probíhá stanovení, titrační faktor pro stanovení NaOH, které veličiny musíte přesně naměřit při stanovení titru, způsob indikace bodu ekvivalence.

Stanovení koncentrace vzorku kyseliny fosforečné: uveďte rovnice, podle kterých probíhá stanovení, titrační faktory pro kyselinu fosforečnou do 1. a 2. bodu ekvivalence, které veličiny musíte při stanovení určit, abyste mohli vypočítat hledanou koncentraci, jaká je sledovaná závislost při konduktometrické titraci a jak se určí body ekvivalence.

- Použité chemikálie a přístroje
- Tabulka naměřených hodnot a výsledků pro stanovení titru

Tabulka 3

číslo titrace	navážka $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / jednotka	spotřeba titrač. roztoku / jednotka	titr (koncentrace) titračního roztoku / jednotka

Příklad výpočtu s úplným dosazením

- Výpočet přesné koncentrace odměrného roztoku NaOH (průměr a interval spolehlivosti)
- Tabulky závislostí vodivosti na objemu titračního činidla
- Odpovídající grafy se závislostí vodivosti na objemu titračního činidla
- Tabulka naměřených hodnot a výsledků pro koncentrace kyseliny fosforečné

**Tabulka 4**

číslo titrace	stanovení z 1. bodu ekvivalence		stanovení z 2. bodu ekvivalence	
	spotřeba titrač. roztoku / jednotka	koncentrace $H_3PO_4$ / jednotka	spotřeba titrač. roztoku / jednotka	koncentrace $H_3PO_4$ / jednotka

Příklady výpočtů s úplným dosazením

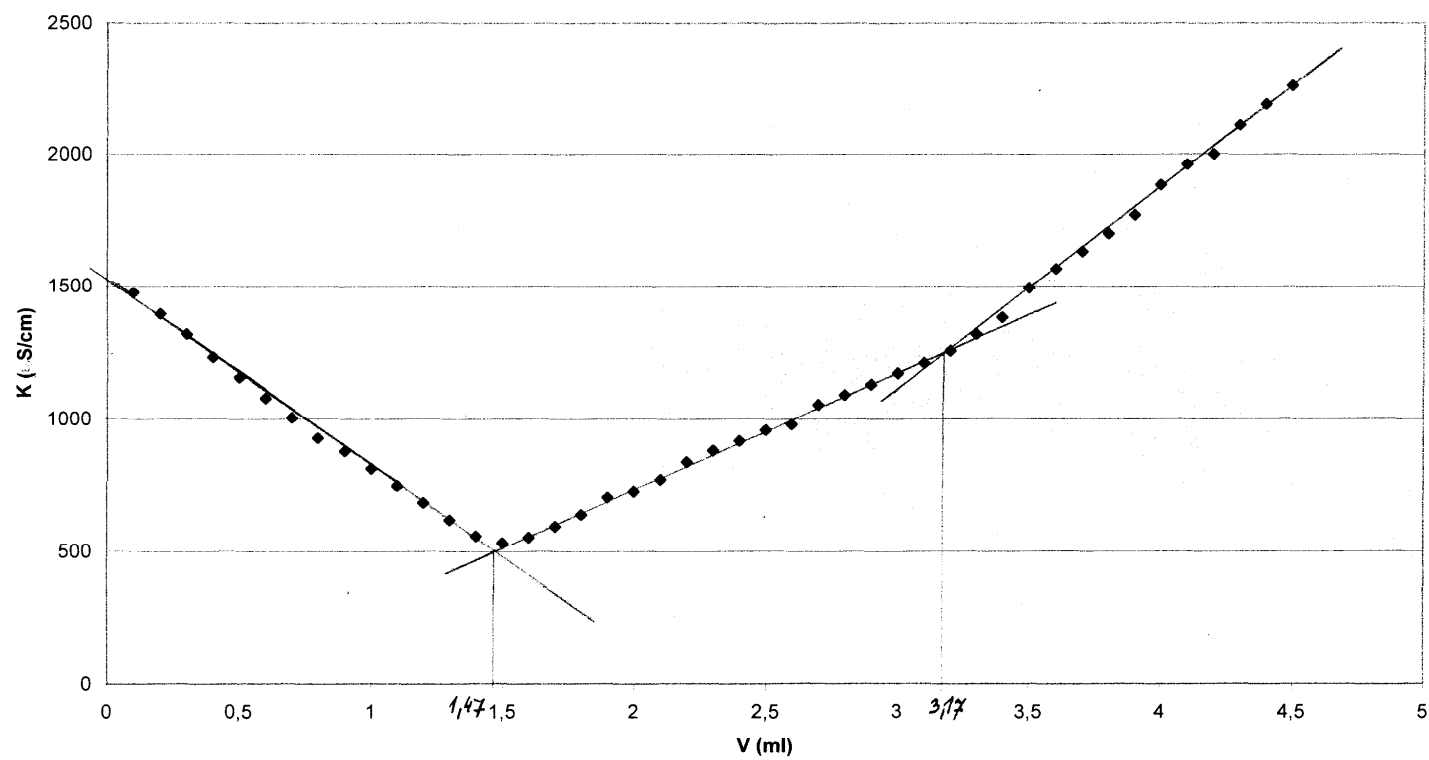
- Vypočtete průměr a interval spolehlivosti ze 2 stanovení do 1. bodu ekvivalence a průměr a interval spolehlivosti ze 2 stanovení do 2. bodu ekvivalence.
- Závěr (srovnejte shodu výsledků měření stanovených titrací do 1. a 2. bodu ekvivalence.)

### **8.5 Způsob vyhodnocení titračních křivek při konduktometrické titraci**

Pro všechna 3 měření nakreslete pomocí programu Excel titrační křivky (závislosti měrné vodivosti na objemu titračního činidla). Vyberte typ grafu XY bodový, podtyp porovnávací dvojice hodnot (zakresluje pouze body). Graf vytiskněte na šířku na celý papír (označit celý graf klepnutím myši do grafu; na horní liště volit Soubor, z nabídky vybrat Vzhled stránky, označit Na šířku, potvrdit OK, dále tisk). Na vytištěném grafu podle zakreslených bodů proložte za použití pravítka tři přímky (viz Obrázek 7) a najděte 1. a 2. bod ekvivalence jako průsečíky těchto přímek. Souřadnice na ose objemů jsou hledané spotřeby titračního roztoku. Souřadnice určíme co nejpřesněji změřením délek na ose pomocí pravítka a pomocí úměry.

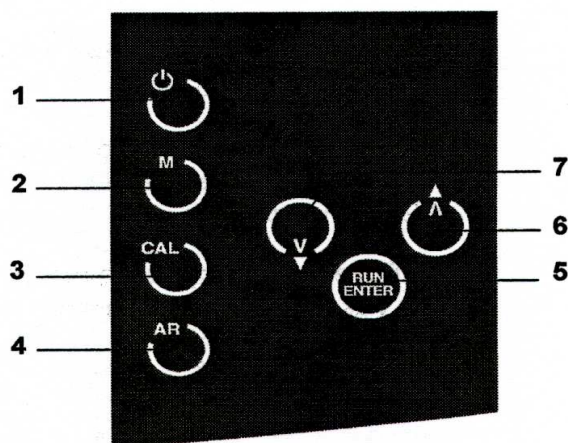
Obrázek 7 Závislost vodivosti roztoku na objemu přidaného titračního činidla 1 M NaOH při titraci  $H_3PO_4$

Závislost vodivosti na objemu titračního činidla I.



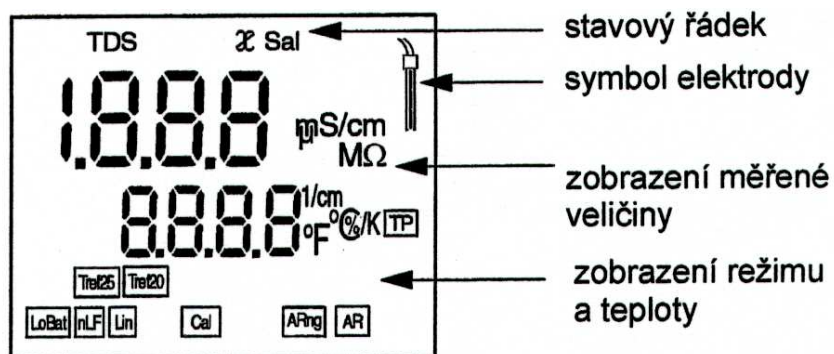
## 8.6 Příloha

Obrázek 8 Popis klávesnice konduktometru firmy inoLab



1	vypnutí/zapnutí přístroje
2	volba režimu měření
3	nastavení nebo stanovení konstanty cely; volba teplotní kompenzace
4	vypnutí/zapnutí funkce AutoRead
5	potvrzení zadaných dat, start funkce AutoRead
6	zvyšování hodnot, listování
7	snižování hodnot, listování

Obrázek 9 Popis displeje konduktometru firmy inoLab



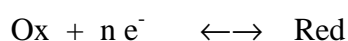
## 9 Potenciometrie

### 9.1 Úkoly

- Stanovení titru odměrného roztoku 0,1 M NaOH
- Stanovení koncentrace vzorku kyseliny fosforečné potenciometrickou titrací

### 9.2 Teorie

Při potenciometrii využíváme toho, že potenciál elektrody ( $E$ ) závisí na koncentraci (přesněji na aktivitě) sledované látky. Představujeme si, že kovová elektroda ponořená do roztoku se nabije kladně nebo záporně elektrochemickou reakcí, která v nepatrném měřítku proběhne na jejím povrchu. Je to reakce mezi oxidovanou a redukovanou formou látky



Potenciál, který elektroda takto získá, se řídí Nernstovou rovnicí

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

( $E^0$  - standardní redoxní potenciál,  $R$  - universální plynová konstanta,  $T$  - termodynamická teplota,  $F$  - Faradayův náboj,  $n$  - počet vyměňovaných elektronů,  $c_{\text{Ox}}$ ,  $c_{\text{Red}}$  - koncentrace obou forem).

Elektroda skleněná ponořená do roztoku se nabije obdobně ale jako důsledek difúze a iontové výměny iontů  $\text{H}^+$  a  $\text{Na}^+$  mezi povrchem skla a roztokem. Potenciál závisí matematicky analogickým vztahem na koncentraci iontů  $\text{H}^+$

$$E = C + \frac{RT}{F} \ln c_{\text{H}^+}$$

Potenciál je tedy logaritmickou funkcí koncentrace vodíkových iontů a lze jej tedy vyjádřit i jako funkci pH (pH je záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity, tj. přibližně koncentrace, vodíkových iontů)

$$E = C - 2,3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

$C$  je konstanta elektrody. Je vidět, že potenciál elektrody závisí lineárně na pH.

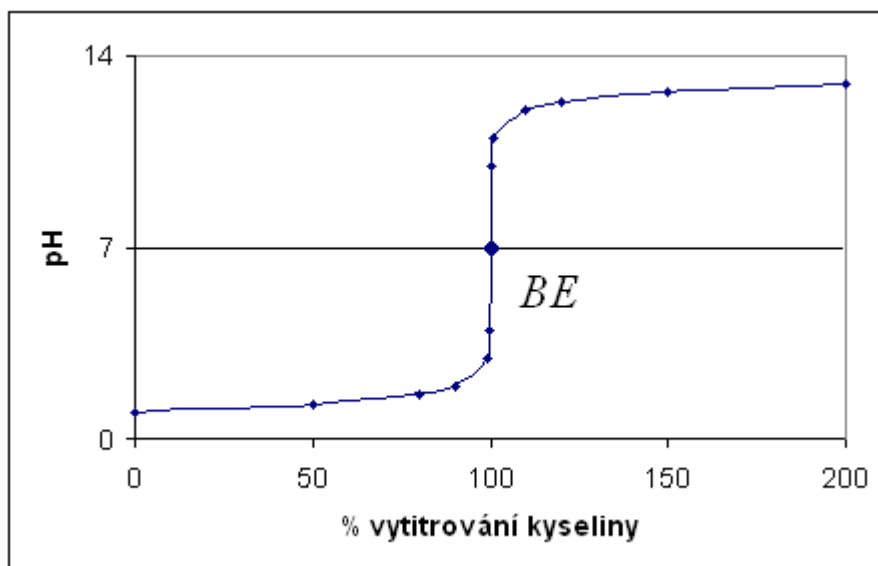
Při potenciometrii můžeme buď určovat z potenciálu elektrody (napětí měrného článku) přímo koncentraci sledovaného iontu, pak se jedná o přímou potenciometrii, nebo můžeme potenciometricky indikovat dosažení bodu ekvivalence při titraci, hovoříme pak o potenciometrických titracích. Technicky nejsme schopni měřit absolutní potenciál pouze jediné elektrody, ale můžeme měřit rozdíl potenciálů dvou elektrod - napětí článku tvořeného dvěma elektrodami. Jedna z elektrod je elektroda měrná (indikační) jejíž potenciál je závislý na koncentraci sledované látky, druhá elektroda je srovnávací (referenční), její potenciál musí být neměnný.

Při potenciometrické titraci sledujeme závislost potenciálu měrné elektrody (napětí měrného článku) na objemu přidávaného titračního roztoku. Na této závislosti lze najít bod odpovídající dosažení bodu ekvivalence a z tohoto bodu pak určíme spotřebu titračního činidla. Bod ekvivalence odpovídá inflexnímu bodu titrační křivky (křivka v tomto bodu nejstrměji roste nebo nejstrměji klesá). Potenciometrická titrace se tedy liší od klasické titrace (titrace indikující dosažení bodu ekvivalence barevnou změnou indikátoru) ve způsobu určování - indikace bodu ekvivalence.

Při potenciometrické titraci musíme tedy vybrat vhodnou elektrodu jako měrnou. Její potenciál musí záviset na koncentracích stanovované látky, vznikající látky nebo titračního činidla. Během titrace uváděné koncentrace rostou nebo klesají přímo úměrně s přidávaným objemem titračního činidla, ale potenciál elektrody se mění logaritmicky s koncentracemi. Takže na grafu, kde na vodorovnou osu (osa  $x$ ) je vynášen objem titračního činidla a na osu svislou (osa  $y$ ) je vynášen měřený potenciál (napětí) se objeví esovitá křivka, která vystihuje, že potenciál se do bodu ekvivalence mění stále rychleji a po překročení bodu ekvivalence se mění stále pomaleji.

U neutralizačních titrací se potenciál měrné elektrody (v našem případě skleněné) mění podle koncentrace iontu vodíkového nebo hydroxidového. Místo potenciálu velice často měříme přímo pH, neboť mezi oběma veličinami existuje, jak výše uvedeno, lineární závislost. (Stupnici voltmetru pouze přecejchujeme na stupnici pH, k čemuž nám stačí určit dvě konstanty rovnice přímky.) V případě, že bychom titrovali třeba silnou kyselinu (např. HCl o  $c=0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) titračním roztokem silné zásady (např. NaOH, koncentraci budeme v našich představách uvažovat mnohem vyšší než  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ , abychom nemuseli počítat, že přidáváním titračního činidla dochází k ředění roztoku) zvýší se pH o hodnotu 1 pokaždé, když se koncentrace kyseliny sníží o jeden řád ( $c_1=0,1 \text{ mol.l}^{-1} \sim \text{pH}_1=1$ ;  $c_2=0,01 \text{ mol.l}^{-1} \sim \text{pH}_2=2$ ;  $c_3=0,001 \text{ mol.l}^{-1} \sim \text{pH}_3=3$ ). Koncentrace kyseliny se sníží o jeden řád, např. když vytitrujeme 90% kyseliny (koncentrace se sníží ze 100% výchozího stavu na 10 %), dále když pak vytitrujeme 99 % (ze zbylých 10 % na 1%) atd. Když vytitrujeme veškerou kyselinu, bude roztok neutrální s koncentrací iontů  $\text{H}^+ 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1} \sim \text{pH}=7$ . Za bodem ekvivalence bude o pH roztoku rozhodovat koncentrace přebytečných hydroxidových iontů a vždy, když jejich koncentrace vzroste 10krát, vzroste pH o 1. Tzn., že když přidáváme přebytečné množství hydroxidu a např. z přebytku 0,1 % proti ekvivalentnímu množství se dostaneme na přebytek 1 %, a pak na 10% a dále na 100 %, pH měřeného roztoku vzroste vždy o 1. Titrační křivka by pak vypadala takto:

Obrázek 10 Normální titrační křivka



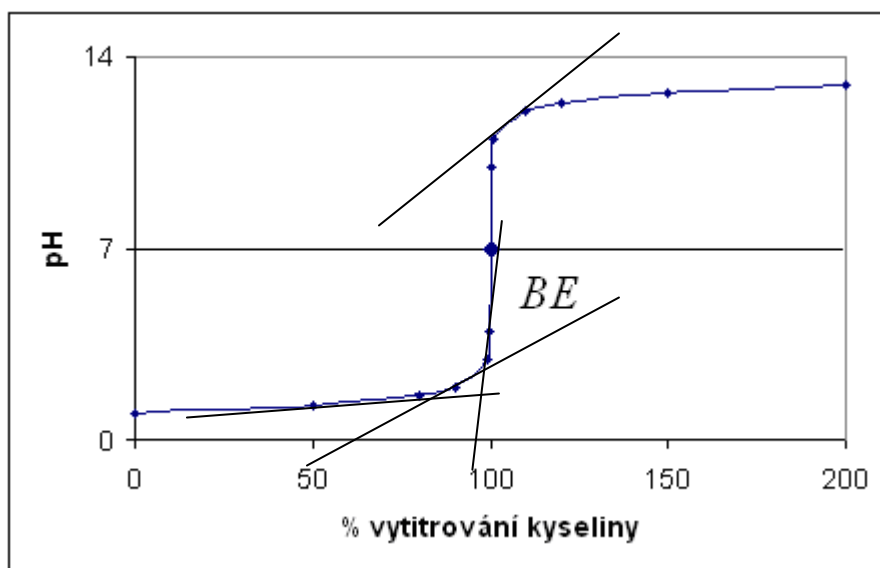
Bod ekvivalence, totožný s inflexním bodem křivky, je na obrázku zvýrazněn.

Takto výrazný průběh křivky dostaneme pouze pro případ našeho jednoduchého výpočtu. Potenciometrické titrační křivky mají svůj charakteristický průběh (viz např. učební texty analytické chemie) podle toho, zda titrujeme kyselinu silnou nebo slabou (popř. směs

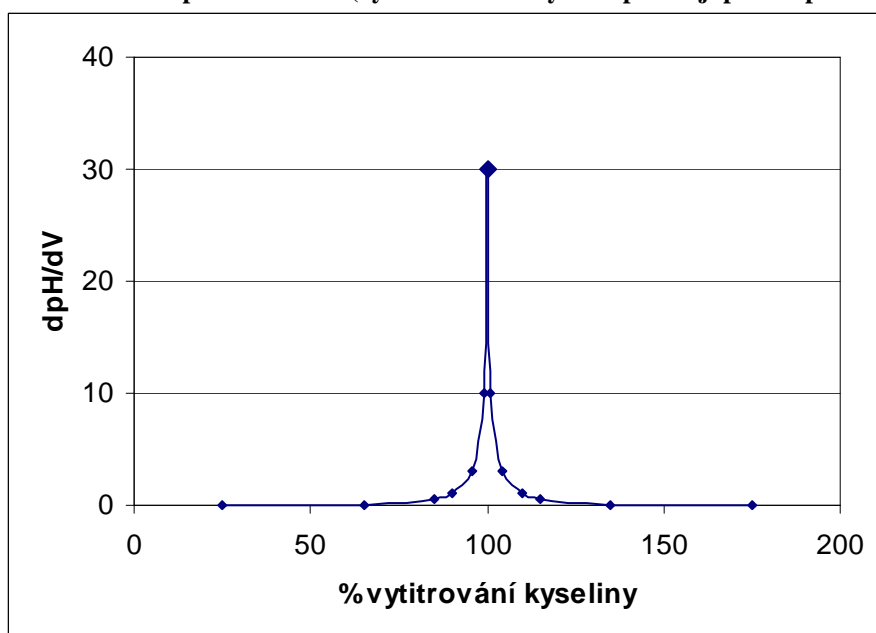
obou, případně dvousytnou kyselinu) silnou zásadou nebo naopak. Reálná titrační křivka je znázorněna na konci této kapitoly u způsobu vyhodnocení výsledků.

Spotřebu titračního činidla do bodu ekvivalence můžeme určit i z jiných závislostí. Jsou to jednak graf závislosti první derivace pH podle objemu titračního činidla ( $dpH/dV$ ) na objemu titračního činidla. Funkce první derivace je na grafu derivované funkce znázorněna směrnicí tečny ke křivce (její strmostí, sklonem). Na našem grafu jsou konkrétně nakresleny čtyři tečny, na kterých je možné vidět, že směrnice těchto přímků rostou, když se blížíme k bodu ekvivalence (3 tečny) a za bodem ekvivalence zase směrnice přímků klesají (1 tečna). Tečna v bodě ekvivalence by měla nejvyšší směrnici (v našem případě by to byla přímka kolmá k ose  $x$  s nekonečně velkou směrnici). Bod ekvivalence je tedy znázorněn maximem na křivce prvních derivací.

**Obrázek 11** Normální titrační křivka se čtyřmi zakreslenými tečnami



**Obrázek 12** Titrační křivka s první derivací (vynesené hodnoty neodpovídají přesně předchozí křivce)



Reálná křivka průběhu první derivace je znázorněna na konci této kapitoly u způsobu vyhodnocení výsledků (Obrázek 15).

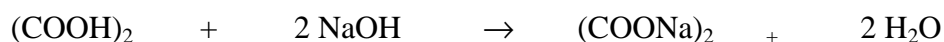
### 9.3 Vlastní práce

- Stanovení titru odměrného roztoku 0,1 M NaOH
- Příprava přístroje k měření pH – kalibrace
- Stanovení kyseliny fosforečné potenciometrickou titrací

#### 9.3.1 Stanovení titru odměrného roztoku 0,1 M NaOH

##### Podstata

Přesná koncentrace (titr) odměrného roztoku hydroxidu sodného se stanoví titrací odváženého množství základní látky, kterou je dihydrát kyseliny šťavelové. Titrace je tedy založena na reakci



Bod ekvivalence je indikován barevným indikátorem fenolftaleinem, který v okamžiku dosažení bodu ekvivalence změní svoji barvu, protože jeho bezbarvá, kyselá forma (HInd) se prudkou změnou pH v bodě ekvivalence náhle přemění na fialovou, zásaditou formu (Ind<sup>-</sup>)



Dosažení bodu ekvivalence je tedy indikováno prvním slabě růžovým zbarvením roztoku. Podle stechiometrie reakce v bodě ekvivalence potřebujeme na každý 1 mol kyseliny šťavelové 2 moly hydroxidu sodného. Ze známé navážky kyseliny určíme tedy její látkové množství, z něj ekvivalentní množství hydroxidu, které muselo být při titraci spotřebováno. Z látkového množství hydroxidu a z přesně stanoveného objemu roztoku hydroxidu sodného, který byl spotřebován při dosažení bodu ekvivalence, určíme titr tohoto roztoku.

##### Činidla

Roztok 0,1 M NaOH

Kyselina šťavelová dihydrát p. a. ( $M = 126,066 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Roztok fenolftaleinu

Destilovaná voda

##### Postup

Na základě stechiometrie rovnice si vypočteme množství základní látky  $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  potřebné k titraci tak, aby spotřeba odměrného roztoku hydroxidu sodného byla v bodě ekvivalence přibližně 20 ml. Vypočtené množství kyseliny šťavelové navažujeme s přesností na 0,1mg na laboratorní lodičce, ze které navážku převedeme pomocí destilované vody ze stříčky do titrační baňky. Takto si navážíme a převedeme 3 navážky do třech titračních baněk. Základní látku rozpustíme v 50 ml destilované vody, přidáme 2 až 3 kapky indikátoru a titrujeme do prvního stálého růžového zbarvení.



### 9.3.2 Příprava přístroje k měření pH - kalibrace

#### Podstata

Potenciál skleněné, měrné elektrody ( $E_m$ ) závisí lineárně na pH roztoku, potenciál elektrody srovnávací ( $E_s$ ) je konstantní. Rozdíl obou potenciálů je měřené napětí ( $U$ )

$$U = E_m - E_s$$

Mezi měřeným napětím a pH musí tedy existovat rovněž lineární vztah, který lze vyjádřit např. takto

$$pH = a + b \cdot U$$

kde  $a$ ,  $b$  jsou konstanty. Určíme-li tyto konstanty, zkalibrujeme tím stupnici pH-metru (potenciometr, v podstatě speciální voltmetr), který pro naměřené napětí na elektrodách ukáže odpovídající hodnotu pH roztoku, v němž jsou elektrody ponořeny. Při kalibraci použijeme dva tlumivé roztoky o známém pH. Přístroj změří napětí pro tyto dva tlumivé roztoky, a pokud bude mít i informaci o jejich pH, určí obě konstanty. U starších přístrojů je třeba potřebné hodnoty pH tlumivých roztoků zadat do přístroje ručně. V našem případě to není nutné, protože si přístroj zjistí hodnoty pH podle vodivosti obou roztoků, pokud dodržíme předepsaný postup kalibrace. (Tlumivé roztoky mají nejen konstantní pH, ale i určité konstantní hodnoty vodivosti a tabulka vzájemných vztahů je výrobcem vložena do paměti přístroje.) Hodnoty dvou stanovených konstant ukáže přístroj při kalibraci. (Pro naše zpracování výsledků je přímo nepotřebujeme. Podle rozměrů konstant si můžete všimnout, že jsou to konstanty pro závislost vyjádřenou opačně, tedy  $U$  na pH.)

#### Činidla a zařízení

Roztok pufru o pH = 10

Roztok pufru o pH = 4

Přístroj inoLab s pH elektrodou

Destilovaná voda

#### Kalibrace

- Přístroj zapneme tlačítkem 1 (viz Obrázek na str. 51).
- Stisknutím tlačítka 2 označeným „M“ nastavíme režim měření pH – viz symbol nahoře (volíme mezi režimem měření pH a měření U).
- Opakovaným stisknutím tlačítka 3 označeným „CAL“ nastavíme na přístroji symbol Ct1 (velká písmena) a vlevo dole AutoCal TEC.
- Elektrodu vytáhneme z roztoku KCl, opláchneme ji destilovanou vodou (elektroda obsahuje současně měrnou i srovnávací elektrodu) a osušíme buničinou (nesmí dojít k ředění kalibračního roztoku o pevném pH – pufru, nebo-li tlumiče) a nyní ponoříme elektrodu do roztoku pufru o pH = 10.
- Stisknutím tlačítka 5 označeným „RUN ENTER“ spustíme kalibraci; na displeji se zobrazí napětí na elektrodě, které se ustaluje, přičemž dole problikává symbol „AR“. Jakmile se hodnota ustálí, zobrazí se symbol Ct2.
- Elektrodu vytáhneme z pufru, důkladně opláchneme destilovanou vodou, osušíme buničinou a ponoříme do druhého roztoku pufru o pH 4.
- Tlačítkem 5 označeným „RUN ENTER“ spustíme nastavení druhého bodu kalibrace, ustaluje se napětí zobrazované na displeji a symbol „AR“ opět bliká. Jakmile je nalezena stabilní hodnota, symbol AR zhasne a na displeji se zobrazí hodnota směrnice (mV/pH). Po opětovném stisknutí tlačítka 5 „RUN ENTER“ se na displeji zobrazí hodnota úseku na ose (mV).
- Stiskem tlačítka 2 „M“ se dostaneme zpět do režimu měření pH, zobrazí se pH používaného pufru. Vytáhneme elektrodu z kalibračního roztoku a po opláchnutí destilovanou

vodou ponoříme elektrodu do roztoku vzorku, ve kterém budeme v průběhu titrace měřit pH (viz dále).

**Pozor** – při každé výměně roztoku je nezbytné opláchnout elektrodu destilovanou vodou a elektroda nesmí zůstat dlouhou dobu volně na vzduchu, musí být vždy ponořena v destilované vodě nebo měřeném vzorku nebo v uchovávacím roztoku (KCl) – **nesmí vyschnout!**

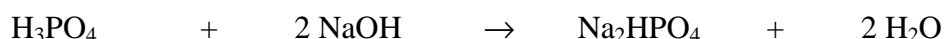
### 9.3.3 Stanovení kyseliny fosforečné potenciometrickou titrací

#### Podstata

Titrujeme odpipetovaný objem kyseliny fosforečné odměrným roztokem hydroxidu sodného o známé koncentraci. Stanovení může být založeno na reakci do prvního bodu ekvivalence



nebo do druhého bodu ekvivalence



Při potenciometrické titraci sledujeme závislost pH titrovaného roztoku na objemu titračního činidla. Na křivce závislosti určíme body ekvivalence, což jsou inflexní body, a z nich určíme spotřeby odměrného roztoku do prvního nebo druhého bodu ekvivalence. Spotřebu lze určit na křivce normální nebo na křivce první či druhé derivace. Ze stanovené spotřeby a přesné koncentrace roztoku hydroxidu sodného určíme jeho látkové množství a na základě stechiometrického vztahu i ekvivalentní množství stanovované kyseliny. Z tohoto látkového množství a ze známého pipetovaného objemu určíme koncentraci kyseliny fosforečné ve vzorku.

#### Činidla a zařízení

Vzorek kyseliny fosforečné v 250 ml odměrné baňce

Roztok 0,1 M NaOH

Přístroj inoLab s pH elektrodou

Magnetická míchačka, míchadlo

Destilovaná voda

#### Postup

Z odměrné 250 ml baňky odpipetujeme 25 ml vzorku do široké 250 ml kádinky. Přidáme přibližně 150 ml destilované vody a vložíme míchadlo, kádinku umístíme na magnetickou míchačku. Do kádinky vložíme kombinovanou skleněnou elektrodu tak, aby byla dostatečně ponořena. Při zapnutém a nastaveném pH-metru a za stálého míchání přidáváme z byrety odměrný roztok NaOH, jehož koncentraci jsme si stanovili. Roztok hydroxidu přidáváme po 1 ml a po každém přidávku necháme ustálit hodnotu pH na přístroji, kterou pak odečteme. Roztok přidáváme tak dlouho, dokud pH nepřesáhne hodnotu 11.

**Celý postup titrace zopakujeme** tak, že v oblastech, kde se pH příliš neměnilo, přidáváme roztok po větších objemových dávkách (5 ml), postupně klesajících (2 ml, 1 ml, případně 0,5 ml) a v okolí bodů ekvivalence přidáváme odměrný roztok po 0,2 ml (první titrační křivku si necháme zkontrolovat vyučujícím).

## 9.4 Protokol

Protokol musí obsahovat:

- Název práce
- Princip

Stanovení (koncentrace) titru: uveďte rovnici, podle které probíhá stanovení, titrační faktor pro stanovení NaOH, které veličiny musíte přesně naměřit při stanovení titru, způsob indikace bodu ekvivalence.

Stanovení koncentrace vzorku kyseliny fosforečné: uveďte rovnice, podle kterých probíhá stanovení, titrační faktory pro kyselinu fosforečnou do 1. a 2. bodu ekvivalence, které veličiny musíte při stanovení určit, abyste mohli vypočítat hledanou koncentraci, jaká závislost se sleduje při potenciometrické titraci a jak se určí body ekvivalence.

- Použité chemikálie a přístroje
- Tabulka naměřených hodnot a výsledků pro stanovení titru

Tabulka 5

číslo titrace	navážka $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / jednotka	spotřeba titrač. roztoku / jednotka	titr (koncentrace) titračního roztoku / jednotka

Příklad výpočtu s úplným dosazením

- Výpočet přesné koncentrace odměrného roztoku NaOH (průměr a interval spolehlivosti)
- Tabulky pro obě potenciometrické titrace s naměřenými hodnotami – orientační i přesné měření

Tabulka 6

1	2	3	4	5	6
V/ml	pH	$\Delta V$	$\Delta \text{pH}$	V/ml	$\Delta \text{pH} / \Delta V$

Další informace k tabulce viz způsob vyhodnocení výsledků.

Pro první měření (přidávky po 1 ml) nakreslete grafy závislostí pH na V a  $\Delta \text{pH} / \Delta V$  na V. Pro další 2 měření nakreslete pouze graf závislostí pH na V. Ze všech grafů určete spotřeby pro 1. i 2. bod ekvivalence.

- Tabulka naměřených hodnot a výsledků pro koncentrace kyseliny fosforečné

Tabulka 7

číslo titrace	způsob vyhodnocení titrační křivky	stanovení z 1. bodu ekvivalence		stanovení z 2. bodu ekvivalence	
		spotřeba titrač. roztoku / jednotka	koncentrace $\text{H}_3\text{PO}_4$ / jednotka	spotřeba titrač. roztoku / jednotka	koncentrace $\text{H}_3\text{PO}_4$ / jednotka

Příklady výpočtů s úplným dosazením

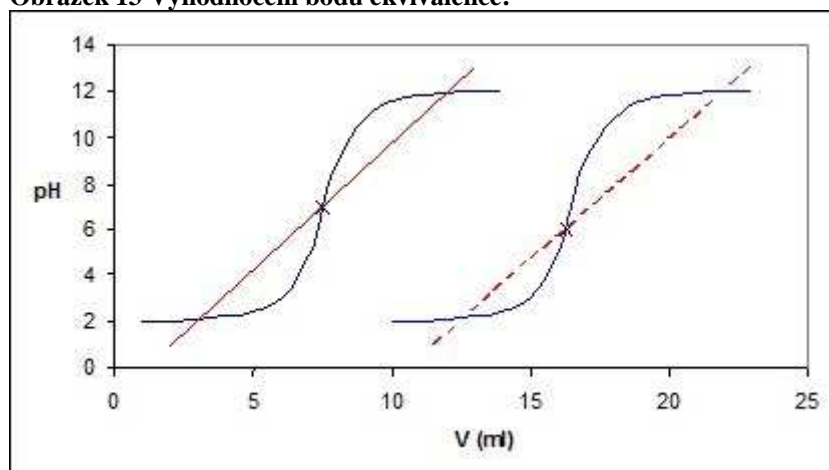
Z vyhodnocení normálních křivek vypočtete průměr a interval spolehlivosti ze 2 opakovaných stanovení do 1. bodu ekvivalence a průměr a interval spolehlivosti ze 2 opakovaných stanovení do 2. bodu ekvivalence.

Závěr (srovnejte shodu výsledků měření stanovených titrací do 1. a 2. bodu ekvivalence a výsledků stejných stanovení vyhodnocených na různých typech křivek.)

### 9.5 Způsob vyhodnocení titračních křivek při potenciometrii

Pro obě měření nakreslete pomocí programu Excel normální titrační křivky (závislost pH na V – sloupce 1 a 2 tabulky). Vyberte typ grafu XY bodový s datovými body spojenými pomocí hladkých spojnic a bez značek. Graf vytiskněte na šířku na celý papír (označit celý graf klepnutím myši do grafu; na horní liště volit Soubor, z nabídky vybrat Vzhled stránky, označit Na šířku, potvrdit OK, dále tisk). Na vytištěném grafu najdete 1. a 2. bod ekvivalence a to tak, že zvlášť pro každý bod ekvivalence přes esovitou část křivky narýsujete přímkou, která vymezení dvě přibližně stejně velké plochy mezi přímkou a křivkou - viz Obrázek 13. Středový průsečík je bod ekvivalence, jehož souřadnice na ose objemů je hledaná spotřeba titračního roztoku. Souřadnice určíme co nejpřesněji změřením délek na ose pomocí pravítka a pomocí úměry.

Obrázek 13 Vyhodnocení bodu ekvivalence:



1. případ s plnou čarou – bod ekvivalence (křížek) nalezen správně; 2. případ s přerušovanou čarou – bod ekvivalence nalezen chybně - vymezené plochy jsou evidentně různé

Tabulka 8 Příklad výpočtu tabulky

1	2	3	4	5	6
V/ml	pH	$\Delta V$	$\Delta pH$	V/ml	$\Delta pH/\Delta V$
1	2,27	1	0,02	1,5	0,02
2	2,29	1	0	2,5	0
3	2,29	1	0	3,5	0
4	2,29	1	0	4,5	0
5	2,29	1	0,02	5,5	0,02
6	2,31	1	0,02	6,5	0,02
7	2,33	1	0,03	7,5	0,03
8	2,36	1	0,03	8,5	0,03
9	2,39	1	0,01	9,5	0,01
10	2,4	1	0,03	10,5	0,03
11	2,43	1	0,03	11,5	0,03
12	2,46	1	0,04	12,5	0,04
13	2,5	1	0,05	13,5	0,05
14	2,55	1	0,05	14,5	0,05
15	2,6	1	0,05	15,5	0,05
16	2,65	1	0,07	16,5	0,07
17	2,72	1	0,08	17,5	0,08
18	2,8	1	0,09	18,5	0,09
19	2,89	1	0,13	19,5	0,13
20	3,02	1	0,21	20,5	0,21
21	3,23	1	0,37	21,5	0,37
22	3,6	1	1,28	22,5	1,28
23	4,88	1	0,75	23,5	0,75
24	5,63	1	0,27	24,5	0,27
25	5,9	1	0,25	25,5	0,25
26	6,15	1	0,15	26,5	0,15
27	6,3	1	0,12	27,5	0,12
28	6,42	1	0,09	28,5	0,09
29	6,51	1	0,11	29,5	0,11
30	6,62	1	0,08	30,5	0,08
31	6,7	1	0,07	31,5	0,07
32	6,77	1	0,08	32,5	0,08
33	6,85	1	0,08	33,5	0,08
34	6,93	1	0,04	34,5	0,04
35	6,97	1	0,03	35,5	0,03
36	7	1	0,08	36,5	0,08
37	7,08	1	0,07	37,5	0,07
38	7,15	1	0,07	38,5	0,07
39	7,22	1	0,04	39,5	0,04
40	7,26	1	0,09	40,5	0,09
41	7,35	1	0,09	41,5	0,09

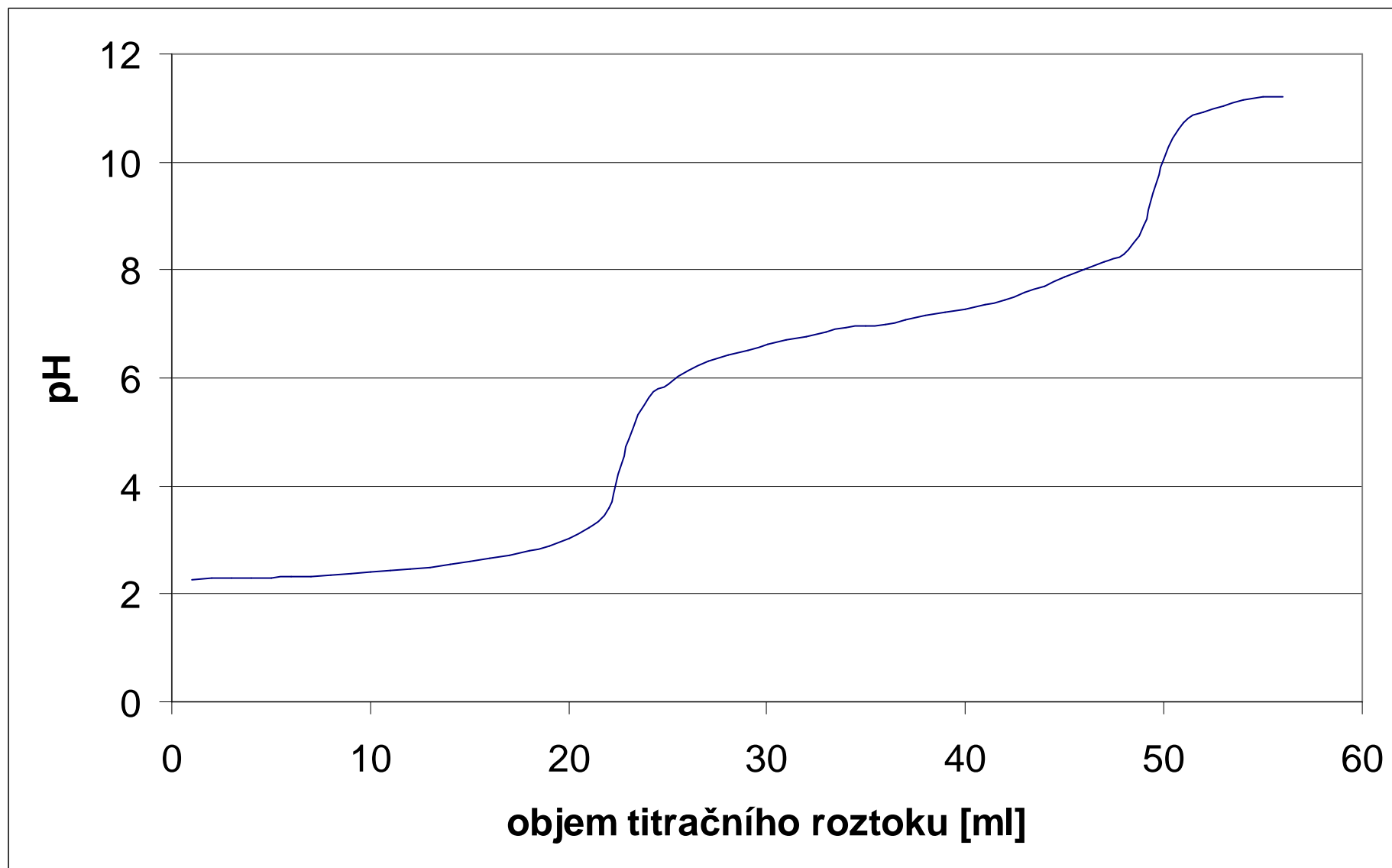
1	2	3	4	5	6
V/ml	pH	$\Delta V$	$\Delta pH$	V/ml	$\Delta pH/\Delta V$
42	7,44	1	0,14	42,5	0,14
43	7,58	1	0,12	43,5	0,12
44	7,7	1	0,18	44,5	0,18
45	7,88	1	0,14	45,5	0,14
46	8,02	1	0,14	46,5	0,14
47	8,16	1	0,13	47,5	0,13
48	8,29	1	0,54	48,5	0,54
49	8,83	1	1,21	49,5	1,21
50	10,04	1	0,7	50,5	0,7
51	10,74	1	0,18	51,5	0,18
52	10,92	1	0,13	52,5	0,13
53	11,05	1	0,1	53,5	0,1
54	11,15	1	0,05	54,5	0,05
55	11,2	1	0	55,5	0
56	11,2				

Pro první titraci vypočítáme úplnou tabulku pro první derivaci. Počítáme difference objemů ve sloupci 3 ( $\Delta V$ ), jsou to přírůstky - rozdíly objemů ze sloupce 1 (druhý objem – první; třetí objem – druhý; atd.; poslední řádka zůstává prázdná). V případě první titrace by všechny vypočtené rozdíly měly být 1 ml. Dále spočteme difference pH ve sloupci 4 ( $\Delta pH$ ), jsou to přírůstky - rozdíly pH ze sloupce 2. (polední řádka zůstává prázdná). Do sloupce 6 ( $\Delta pH/\Delta V$ ) spočteme podíl rozdílu ze sloupce 4 a 3 (pokud všechny přírůstky byly 1 ml, sloupec 6 a 4 musí být totožný). Dále spočteme objemy pro tuto závislost – sloupec 5 (V), což jsou průměry ze dvou za sebou jdoucích objemů (tj. vypočtené hodnoty ve sloupci 6 nepatří ani k prvnímu ani druhému objemu použitému při výpočtu, ale do středu mezi ně). Vyneseme graf závislosti obdobně jako v předchozím případě pro závislost  $\Delta pH/\Delta V$  na V (sloupec 5). Dvě výrazná maxima na křivce jsou body ekvivalence, z nichž určíme spotřeby. Pokud by bylo maximum složeno ze dvou vysokých hodnot (může nastat v případě malých přidávaných objemů), leží bod ekvivalence mezi nimi.

Tabulka 9 Příklad výpočtu tabulky s proměnlivým krokem (část tabulky)

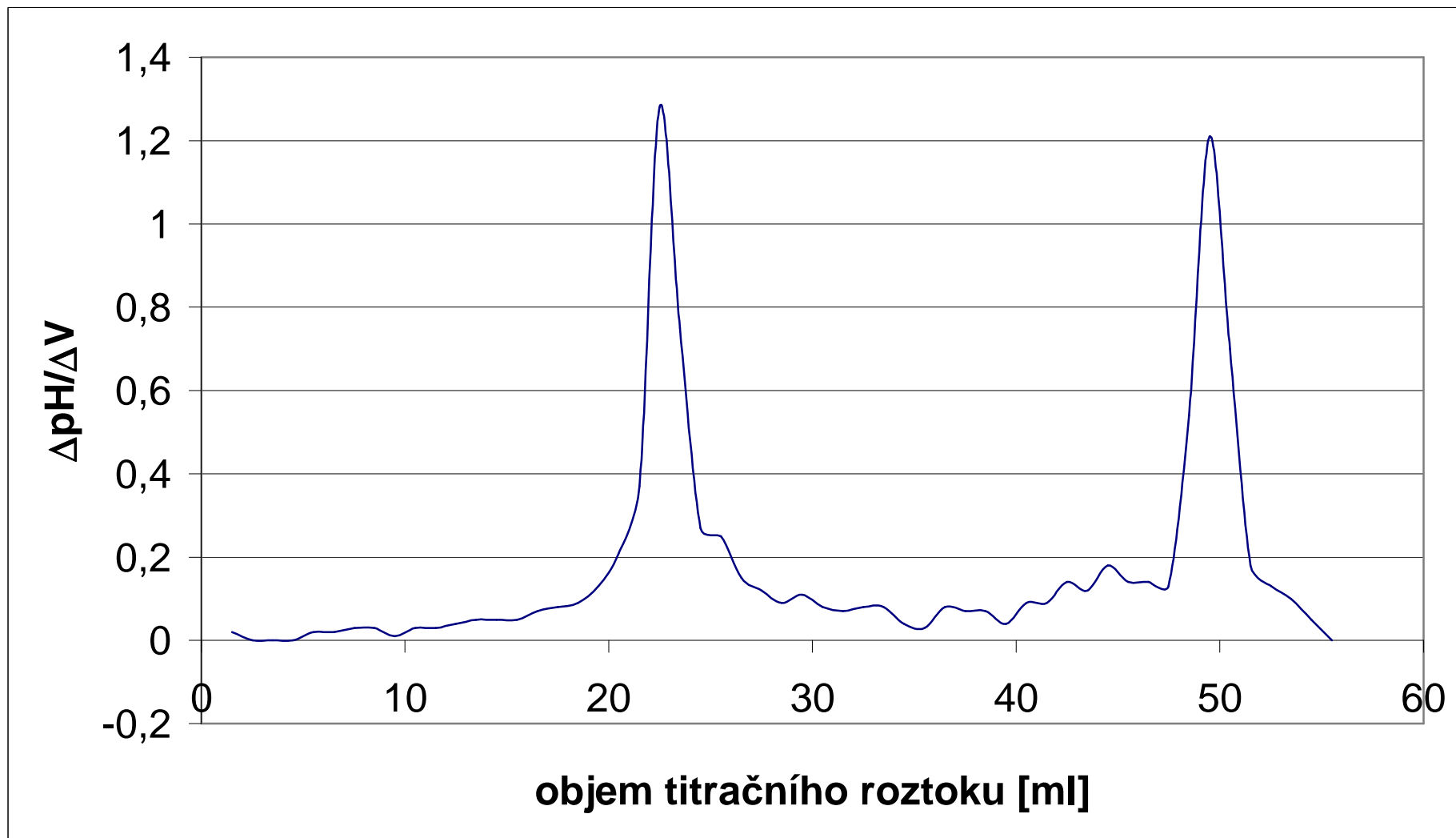
1	2	3	4	5	6
V/ml	pH	$\Delta V$	$\Delta pH$	V/ml	$\Delta pH/\Delta V$
5	2,31	5	0,08	7,5	0,016
10	2,39	5	0,16	12,5	0,032
15	2,55	2	0,1	16	0,050
17	2,65	2	0,14	18	0,070
19	2,79	1	0,09	19,5	0,090
20	2,88	0,2	0,04	20,1	0,200
20,2	2,92	0,2	0,04	20,3	0,200
20,4	2,96	0,2	0,02	20,5	0,100
20,6	2,98	0,2	0,02	20,7	0,100
20,8	3	0,2	0,03	20,9	0,150
21	3,03	0,2	0,03	21,1	0,150
21,2	3,06	0,2	0,04	21,3	0,200
21,4	3,1	0,2	0,07	21,5	0,350
21,6	3,17	0,2	0,02	21,7	0,100
21,8	3,19	0,2	0,01	21,9	0,050
22	3,2	0,2	0,06	22,1	0,300
22,2	3,26	0,2	0,05	22,3	0,250
22,4	3,31	0,2	0,08	22,5	0,400
22,6	3,39	0,2	0,03	22,7	0,150
22,8	3,42	0,2	0,05	22,9	0,250
23	3,47	0,2	0,1	23,1	0,500
23,2	3,57	0,2	0,1	23,3	0,500
23,4	3,67	0,2	0,21	23,5	1,050
23,6	3,88	0,2	0,11	23,7	0,550
23,8	3,99	0,2	0,14	23,9	0,700
24	4,13	0,2	0,43	24,1	2,150
24,2	4,56	0,2	0,21	24,3	1,050
24,4	4,77	0,2	0,36	24,5	1,800
24,6	5,13	0,2	0,16	24,7	0,800
24,8	5,29	0,2	0,16	24,9	0,800
25	5,45	1	0,4	25,5	0,400
26	5,85	2	0,41	27	0,205
28	6,26	5	0,48	30,5	0,096
33	6,74	5	0,4	35,5	0,080
38	7,14	4	0,28	40	0,070
42	7,42	2	0,19	43	0,095
44	7,61	2	0,26	45	0,130
46	7,87	1	0,16	46,5	0,160

Obrázek 14



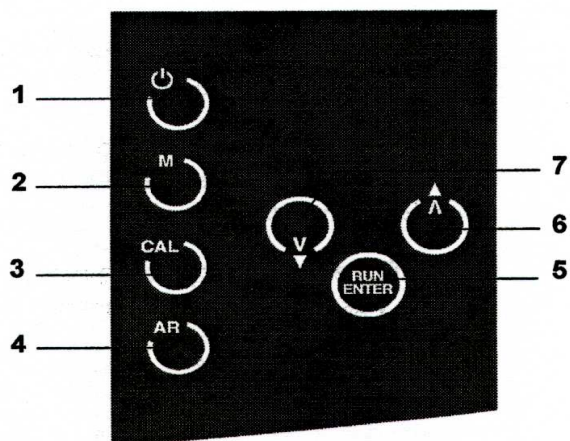


Obrázek 15



## 9.6 Příloha

Obrázek 16 Displej přístroje inoLab pro měření pH



1	vypnutí/zapnutí přístroje
2	volba režimu měření
3	nastavení nebo stanovení konstanty cely; volba teplotní kompenzace
4	vypnutí/zapnutí funkce AutoRead
5	potvrzení zadaných dat, start funkce AutoRead
6	zvyšování hodnot, listování
7	snižování hodnot, listování

## 10 Refraktometrie

### 10.1 Úkoly

- Proměření kalibrační přímky
- Stanovení obsahu KCl ve vzorcích

### 10.2 Teorie

Rychlost šíření světla daným prostředím závisí na látce, kterou prochází a na její vlnové délce ( $\lambda$ ) resp. frekvenci - kmitočtu ( $\nu$  nebo také  $f$ ). Největší rychlosti dosahuje světlo ve vakuu („prázdný“ prostor), v němž se záření všech vlnových délek šíří stejnou rychlostí  $c_0$ . Přejedem světla z vakua do nějaké látky se rychlost vždy sníží ( $c$ ), přičemž rychlost se více snižuje u záření s kratšími vlnovými délkami než u záření s většími vlnovými délkami. Frekvence záření se přechodem z vakua do látky nemění. Z uvedené plyne, že se změnou rychlosti šíření se musí změnit i vlnová délka záření, neboť mezi uváděnými veličinami platí vztah

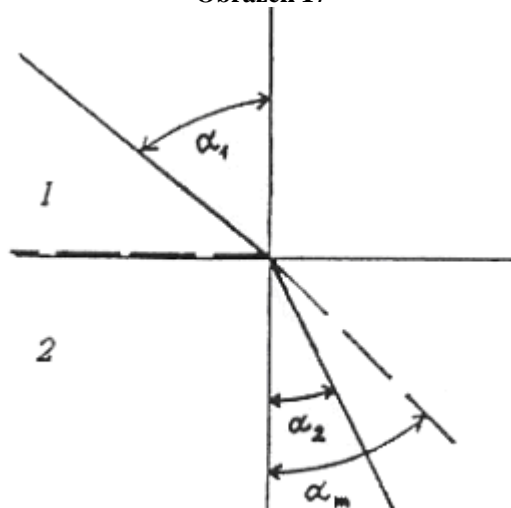
$$\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}$$

T je perioda – doba kmitu ( $1/\nu$ ).

Při průchodu záření rozhraním mezi dvěma prostředními (látkami) o různých optických hustotách se rychlost šíření  $c_i$  mění skokem. Při přechodu např. z prostředí opticky řidšího (1) do prostředí opticky hustšího (2) se rychlost šíření snižuje ( $c_2 < c_1$ ). Poměr rychlostí v obou prostředních se nazývá index lomu – relativní index lomu  $n_{1 \rightarrow 2}$  pro přechod z látky 1 do látky 2.

$$n_{1 \rightarrow 2} = \frac{c_1}{c_2}$$

Obrázek 17



Je to konstanta pro dané dvě látky, ale závisí i na vlnové délce záření. Pokud světlo nedopadá přímo kolmo na rozhraní mezi oběma prostředními, paprsek se na rozhraní láme, tj. změní se směr šíření jako důsledek změny rychlostí. Při dopadu kolmém se pouze změní rychlost (k lomu pak může dojít pouze při tzv. dvojlomu – viz polarizace světla.) Na základě geometrické optiky lze odvodit zákonitý vztah mezi změnou rychlosti šíření světla a změnou postupu paprsku při přechodu přes rozhraní – zákon lomu (také Snellův zákon)

$$n_{1 \rightarrow 2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

kde  $\alpha_1$  je úhel dopadu – (úhel, který svírá dopadající paprsek s kolmicí vztyčené v bodě dopadu) a  $\alpha_2$  je úhel lomu. Znamená to, že měníme-li úhel dopadajícího paprsku, mění se zároveň i úhel, pod kterým se paprsek láme a to tak, aby poměr sinů obou úhlů byl konstantní a rovnal se poměru rychlostí – indexu lomu.

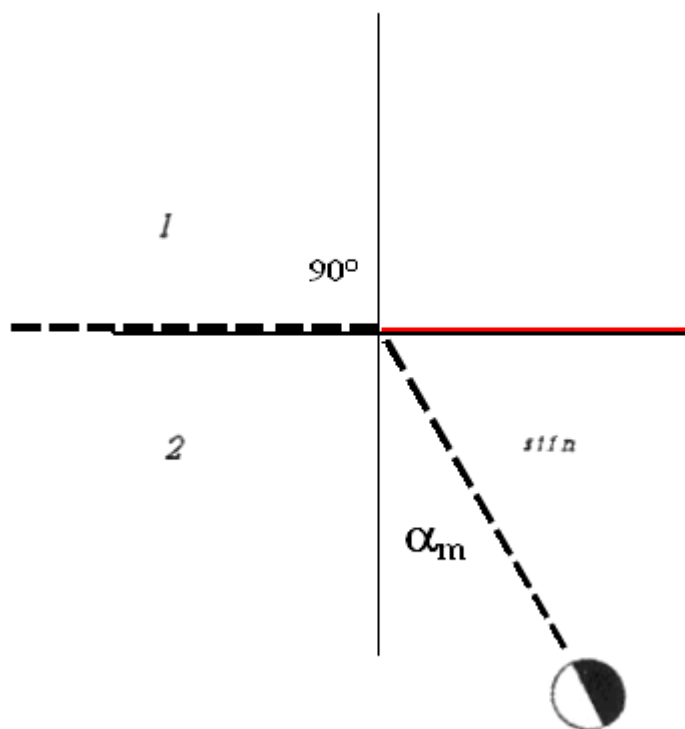
Přechází-li paprsek z prostředí opticky řidšího do prostředí hustšího, úhel lomu  $\alpha_2$  je menší než úhel dopadu  $\alpha_1$ , říkáme, že se paprsek láme ke kolmici. (Při opačném chodu paprsku dochází k lomu od kolmice.) Je-li úhel dopadu roven  $90^\circ$ , tj. paprsek klouže po rozhraní obou prostředí, nabývá úhel lomu své maximální možné hodnoty – hovoříme o tzv. mezním úhlu  $\alpha_m$ . Pro mezní úhel platí

$$n_{1 \rightarrow 2} = \frac{\sin 90^\circ}{\sin \alpha_m} = \frac{1}{\sin \alpha_m}$$

Při opačném chodu paprsku, z prostředí hustšího do řidšího, se paprsek přicházející pod úhlem  $\alpha_m$  láme tak, že běží po rozhraní obou prostředí. Paprsek přicházející pod úhlem větším než  $\alpha_m$  již do řidšího prostředí vůbec neproniká, zůstává pouze v původním prostředí – dochází k jeho úplnému odrazu od rozhraní.

Jestliže zakryjeme část rozhraní (viz červená nebo šedivá čára), bude zakrytá část zastíněna, ale přesto bude část pod zakrytím osvětlována v důsledku lomu světla. Oblast, kam až se maximálně světlo dostane, je vymezena právě mezním úhlem. Vytvoří se rozhraní světla a stínu, které můžeme pozorovat v zorném poli refraktometru. Můžeme pak naměřit příslušný úhel maximálního zalomeného paprsku – úhel mezní, a z něj určit naměřený index lomu (stupnice úhlů může být přímo cejchována v hodnotách indexu lomu).

Obrázek 18



Důležitou veličinou je tzv. absolutní index lomu ( $N_i$ ), což je index lomu pro rozhraní vakuum/daná látka

$$N_i = \frac{c_0}{c_i}$$

Pro látku je to důležitá konstanta. Hodnoty absolutních indexů lomu můžeme pro jednotlivá chemická individua najít v tabulkách. Z tabelovaných hodnot můžeme vypočítat relativní index lomu pro dané rozhraní dvou látek

$$n_{1 \rightarrow 2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{c_0/c_2}{c_0/c_1} = \frac{N_2}{N_1}$$

Index lomu závisí, jak bylo výše uvedeno, na vlnové délce použitého záření a také na teplotě látek (s rostoucí teplotou index lomu kapalin a roztoků klesá). Proto se přesná měření provádějí s monochromatickým zářením (obvykle se sodíkovou výbojkou při vlnové délce dubletu  $D = 589,3 \text{ nm}$ ) a měřicí blok se temperuje vodním termostatem s přesností  $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Rovněž tabelované hodnoty absolutních indexů jsou uváděny s vlnovou délkou a teplotou.

Protože naše měření provádíme s celým spektrem viditelného záření (s celým rozmezím vlnových délek světla), ukazuje se při sledování mezního úhlu pro každou vlnovou délku (barvu) jiné rozhraní světla a stínu – na rozhraní je duha. Přístroj je proto vybaven kompenzací (Amiciho hranoly), kterou lze tuto duhu odstranit. Před každým měřením musíme nastavit kompenzaci tak, aby na rozhraní nebyla patrná duha. Při běžných měřeních se měří index lomu pro rozhraní vzduch daná látka, což je prakticky absolutní index, protože optická hustota pro vzduch je téměř stejná jako pro vakuum.

Měření indexu lomu – refraktometrie - může být využívána k analýze kvalitativní i kvantitativní. V našem případě budeme určovat koncentraci roztoků KCl. Index lomu těchto roztoků ( $n_r$ ) závisí lineárně na jejich koncentraci (obecná rovnice přímky  $y=a+b.x$ ), což lze vystihnout vztahem

$$n_r = k_1 + k_2 \cdot c$$

kde  $k_1$  je úsek na ose indexů lomu (osa  $y$ ) a  $k_2$  je směrnice přímky. Měření provádíme metodou kalibrační křivky. Připraví se roztoky KCl o známých koncentracích. Proměříme indexy lomu těchto roztoků včetně roztoku s nulovou (čistě rozpouštědlo) a z naměřených hodnot určíme kalibrační přímku (pro určení přímky stačí teoreticky dva proměřené body, ale pro zvýšení přesnosti a prověření, zda kalibrační přímka je skutečně přímka, poměříme vždy více bodů). Přímku můžeme proložit:

a) grafickou metodou: v programu Excel na vodorovnou osu (osu  $x$ ) vyneseme známé hodnoty koncentrací, na osu svislou ( $y$ ) vyneseme odpovídající naměřené indexy lomu a proložíme je pomocí statistického grafického programu přímkou.

b) statistickým výpočtem: určíme úsek na ose  $y$  (v Excelu funkce intercept) a směrnici přímky - tj. tangens úhlu, který svírá přímka s osou koncentrací – osa  $x$  (funkce slope).

Z naměřených indexů lomu roztoků vzorků pak určíme koncentrace stanovované látky.

Buď index lomu vyneseme do grafu a přes proloženou přímku odečteme koncentraci (lze zakreslit ručně), nebo index lomu dosadíme do určené rovnice kalibrační přímky a vypočteme neznámé  $c$ .

## 10.3 Vlastní práce

### 10.3.1 Příprava kalibračních roztoků

#### Činidla

Pevný KCl p. a.  
Destilovaná voda

#### Postup

Do odměrných baněk o objemu 25 ml navážíme 0,500; 1,000; 1,500; 2,000; 2,500; 3,000; 3,500 a 4,000 g chloridu draselného s přesností na 1 mg. Chlorid draselný nejprve navážíme na lodičce a pomocí nálevky a stříčky, veškerý obsah KCl převedeme do odměrné baňky. Vzorek zředíme vodou, rozpustíme a teprve po dokonalém rozpuštění doplníme odměrnou baňku destilovanou vodou po rysku. Vzorky řádně promícháme.

### 10.3.2 Popis Abbeho refraktometru AR

Laboratorní Abbeho refraktometr AR je vyobrazen na obrázcích 19 a 20 v kapitole Příloha.

Základní jednotkou přístroje je refraktometrické prizma (hranol) v pouzdře (6) s horizontálně uspořádanou plochou. Tato pozice měřící roviny chrání před stečením filmu měřené kapaliny z prizmatu. Refraktometrické prizma lze přiklopit horním prizmatem v pouzdře. Po přiklopení osvětlíme rozhraní tak, že odklopíme zrcadlo umístěné pod spodním hranolem (2) a získáme osvětlení rozhraní odraženým světlem. V okně okuláru musí být vidět 1 světlá a 1 tmavá plocha s rozhraním. Při lomu světla dojde k rozkladu světla podle vlnových délek – difrakci. Vzniklé duhové rozhraní odstraníme otáčením šroubu (3), při němž nastavujeme prizmata (škála na šroubu umožňuje čtení hodnot disperze – nepotřebujeme). Při otočení šroubem (4) se posouvá rozhraní světla a stínu v zorném poli okuláru. Rozhraní posuneme přesně do středu nitkového kříže a pak můžeme odečíst hodnotu indexu lomu. V dolním okénku zorného pole okuláru je viditelná zelená stupnice s indexy lomu a s % (procentická stupnice slouží k určení koncentrace cukrů a nezajímá nás). Stupnice je osvětlována pomocí zrcátka (9) na levém boku přístroje, které je možno různě natáčet. (Stupnici indexů lomu lze najustovat měřením indexu lomu vhodného standardu - známá čistá látka se známým a vysokým indexem lomu).

### 10.3.3 Proměření kalibrační křivky a stanovení koncentrace KCl ve vzorku

#### Činidla

Připravené kalibrační roztoky  
Vzorky o neznámé koncentraci KCl  
Ethanol  
Destilovaná voda

#### Postup

U refraktometru otočíme šroubem (5) a odkryjeme horní prizma. Očistíme povrch prizmatu pomocí buničiny a ethanolu. Pomocí skleněné tyčinky nebo pipety nanese několik kapek destilované vody na měřící povrch tak, aby po uzavření prizmatu byla celá měřící plocha pokryta. Horní prizma přiklopíme a zajistíme šroubem (5). Poté nastavíme zrcadla (2) a (9), pohlédneme do měřícího okuláru a zaostříme nitkový kříž.

Otáčením zaostřovacím šroubem (3) a kompenzačním šroubem (4) musíme získat ostré bezbarvé rozhraní mezi světlým a tmavým rozhraním, které bude přesně protínat vlasový kříž v horní části okuláru (šroub 3 – odstranění barevné duhy z rozhraní, šroub 4 – pohyb rozhraní v okénku). Na spodním okénku v okuláru pak odečteme hodnotu indexu lomu. Index lomu pro destilovanou vodu by měl být roven 1,3330 (určitý rozdíl zjistíte, neboť není dodržena např. teplota). Hodnotu indexu lomu destilované vody a každého dalšího roztoku změříme třikrát. Při zpracování používáme pak průměr ze tří hodnot. Pokud má některá z trojic výrazně větší rozptyl hodnot než ostatní, přeměřte daný roztok znovu.

U připravených kalibračních roztoků proměříme indexy lomů postupem popsaným v předešlém odstavci. Mezi jednotlivými měřeními čistíme prizmata destilovanou vodou a ethanolem. Pokud se znečistí měřený roztok roztokem předchozím, měří se index lomu pro jinou koncentraci, než byla připravena. Při měření se musí dbát na to, aby na přístroji nebyly zaschlé krystaly KCl, které by rovněž mohly změnit koncentraci vašich měřených roztoků. Po proměření kalibračních roztoků se stanoví indexy lomů vzorků s neznámým obsahem KCl. Roztoky s neznámým obsahem KCl mají určitou koncentraci – tyto baňky se vzorky se **nedoplňují**.

#### 10.4 Protokol

Protokol musí obsahovat:

- Název práce

Princip (V principu se zaměřte na vysvětlení, co je to lom světla a kdy nastává, co je to index lomu, jakým zákonem se řídí (vyjádření zákona), co je to mezní úhel, absolutní index lomu, jakou závislost bylo třeba proměřit ke stanovení koncentrací vzorků (jak se jmenuje metoda určení koncentrace z naměřených hodnot).

- Použité chemikálie a přístroje
- Tabulku s naměřenými hodnotami indexů lomů (koncentrace vypočtete z navážek KCl a objemu odměrných baněk)

Tabulka 10

$c_k(\text{KCl})/\text{g.l}^{-1}$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_s$

*Vysvětlivky:*  $c_k(\text{KCl})$  – koncentrace KCl v kalibračním roztoku;  $n_1$ ;  $n_2$ ;  $n_3$  – naměřené hodnoty indexu lomu u téhož roztoku;  $n_s$  – střední hodnota indexu lomu

- Tabulku s indexy lomů neznámých vzorků

**Tabulka 11**

v	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_s$	$c_g(\text{KCl})/\text{g.l}^{-1}$	$c_v(\text{KCl})/\text{g.l}^{-1}$

*Vysvětlivky:*  $c_g(\text{KCl})$  – koncentrace KCl graficky znázorněná;  $c_v(\text{KCl})$  – koncentrace KCl vypočítaná;  $n_1$ ;  $n_2$ ;  $n_3$  – naměřené hodnoty indexu lomu u téhož roztoku;  $n_s$  – střední hodnota indexu lomu

- Kalibrační graf – graf závislosti  $n = f(c)$  s proloženou přímkou a se znázorněným odečtem koncentrací KCl v roztocích vzorků
- Vypočtenou rovnicí kalibrační přímky metodou nejmenších čtverců – hodnoty konstant uveďte na 4 desetinná místa (pro hodnoty v jednotkách  $\text{g.ml}^{-1}$ )
- Výpočet koncentrace KCl v roztocích vzorků.
- Závěr (komentujte souhlas kalibrační křivky s teoretickým lineárním průběhem, odchylku hodnoty úseku na ose y od indexu lomu roztoku s nulovou koncentrací soli - destilované vody [ $n_D^{20} = 1,332988$ ], srovnajte výsledky pro stejné vzorky získané dvěma způsoby vyhodnocení).



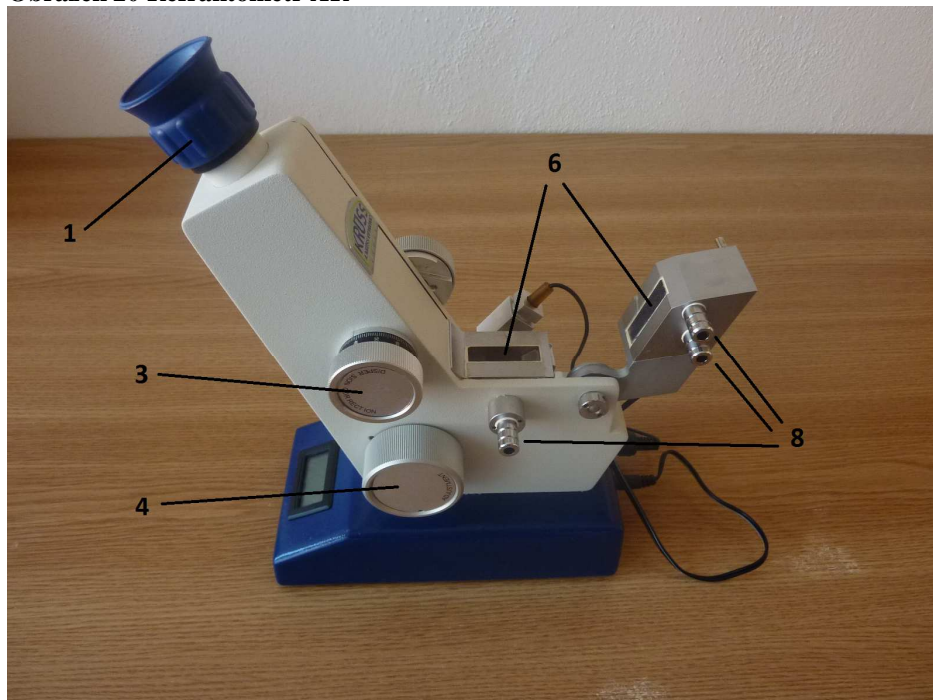
## 10.5 Příloha

Obrázek 19 Refraktometr AR



Vysvětlivky: 1 – měřicí okulár, 2 – osvětlovací zrcadlo pro hranol, 3 – zaostřovací šroub, 5 – aretační šroub, 6 – měřicí hranol, 7 – závit na umístění teploměru, 9 – osvětlovací zrcadlo pro zobrazení stupnice

Obrázek 20 Refraktometr AR



Vysvětlivky: 1 – měřicí okulár, 3 – zaostřovací šroub, 4 – kompenzační šroub, 6 – měřicí hranol, 8 – olivky pro temperaci hranolu

## 11 Spektrofotometrie

### 11.1 Úkoly

- *Výběr optimální vlnové délky pro stanovení Fe*
- *Proměření kalibrační závislosti a stanovení hmotnosti Fe v neznámém vzorku*

### 11.2 Teorie

Molekuly (ale i ionty či atomy) plynů, kapalin i tuhých látek mohou při interakci s elektromagnetickým zářením absorbovat (pohlcovat) toto záření. Absorpce probíhá tak, že částice absorbující látky pohlcují fotony (kvanta zářivé energie) tohoto záření (jedna částice může pohltit jen jeden foton). Částice ovšem nemůže pohlcovat fotony libovolných energií, je schopna absorbovat pouze fotony určitých energií, protože energie absorbovaných fotonů musí odpovídat některému rozdílu energií ( $\Delta E$ ) mezi základním stavem částice  $E_1$  a možnými excitovanými (vybuzenými) stavy této částice, např. stavem s energií označenou  $E_2$ :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \varepsilon = h \cdot \nu = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

kde  $\varepsilon$  je energie fotonu,  $h$  je Planckova konstanta,  $\nu$  je frekvence záření,  $\tilde{\nu}$  je vlnčet záření (počet vln na jednotku délky),  $\lambda$  je vlnová délka záření,  $c$  je rychlost šíření záření.

Průchodem elektromagnetického záření absorbujícím prostředím (např. roztokem stanovované látky) je vstupní zářivý tok ( $\Phi$  - energie přenesená zářením za jednotku času – tj. přenášený výkon) zeslaben o podíl odražený a rozptýlený, dále o podíl absorbovaný rozpouštědlem a podíl absorbovaný sledovanou látkou. V našem případě budeme sledovat absorpci, kterou vyvolává sledovaná látka rozpuštěná ve vhodném rozpouštědle. Tato absorpce způsobí, že se sníží tok záření při průchodu sledovaným roztokem ( $\Phi$ ) oproti toku záření, které prošlo čistým rozpouštědlem ( $\Phi_0$ ). (Velikost absorpce tedy zjistíme ze srovnání toku záření vystupujícího z kyvety naplněné roztokem sledované látky a roztokem záření vystupujícího z kyvety naplněné srovnávacím roztokem – podle okolností např. čistým rozpouštědlem nebo nulovým roztokem při kalibraci – první bod kalibrační křivky bez přídavku stanovované látky). Roztok látky, která absorbuje ve viditelné oblasti záření (rozmezí vlnových délek 390 – 770 nm) je barevný. Pokud stanovovaná látka sama neabsorbuje, převádí se na vhodný barevný komplex reakcí s činidlem obsahující chromofory (barvotvorné skupiny, např. =C=O, =C=S, -N=N, -N=O).

Pokud uvažujeme, že k zeslabení záření došlo pouze absorpcí ve sledované látce, sledujeme tok dopadajícího (vstupujícího) záření  $\Phi_0$  a zeslabeného záření (vystupujícího, prošlého)  $\Phi$ . Velikost pohlcování lze popsat nejlépe relativními veličinami jako je transmitance (propustnost) a absorbance. Transmitance ( $T$ ) je definovaná jako poměr zářivého toku prošlého prostředím a toku dopadajícího, tj. podíl

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} (\%)$$

Při fotometrii se však častěji pracuje s veličinou absorbance  $A$ , definovanou jako záporný dekadický logaritmus propustnosti

$$A = -\log T = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} = \log \frac{\Phi_0}{\Phi}$$

Absorpce záření se řídí tzv. Bouguerovým-Lambertovým-Beerovým zákonem (obvykle pouze Lambertův-Beerův zákon). Jednoduchý vztah nabývá při vyjádření pro absorpční

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b$$

Absorbance je tedy přímo úměrná koncentraci absorbující látky ( $c$  obvykle s jednotkou  $\text{mol.l}^{-1}$ ) a délce dráhy světelného paprsku v absorbujícím prostředí ( $b$  - tloušťka absorbující vrstvy). Konstanta úměrnosti ( $\varepsilon$  -symbol zde neznačí energii fotonu) se pak nazývá molární absorpční koeficient. Tato konstanta je, jak je obvyklé ve fyzikální chemii, veličina závislá na různých faktorech, především závisí na dané absorbující látce, vlnové délce absorbovaného záření a teplotě. Analytická fotometrická měření, při kterých měříme absorpční roztoku sledované látky a z naměřené absorpce pak určíme koncentraci této látky v roztoku, se opírá o tento zákon. Mezi absorpční a koncentrací má platit přímá úměrnost, tedy vztah

$$A = k \cdot c$$

tj. jedná se o přímku procházející počátkem s konstantou úměrnosti  $k$  (směrnice přímky), kterou musíme pro stanovení určit. Vzhledem k uspořádání našeho měření ale nelze zaručit, že závislost bude skutečně procházet počátkem (např. na stěnách obou měřících kyvet dochází k různě velkému zeslabení záření), a proto budeme počítat s obecnou lineární závislostí se dvěma konstantami (obecný tvar rovnice přímky  $y=a+b.x$ ): úsek na ose  $y$  (označme raději konstanta  $k_1$ ) a směrnice přímky - (konstanta  $k_2$ ).

Vztah mezi absorpční a koncentrací, tj. kalibrační závislost (kalibrační přímka) je vyjádřena vztahem

$$A = k_1 + k_2 \cdot c$$

Pro měření koncentrací vzorků musíme předem určit hodnoty obou konstant v rovnici. Proměříme tedy absorpce roztoků o známých koncentracích (kalibrační roztoky) a z naměřených hodnot učíme kalibrační přímku. (Pro určení přímky stačí teoreticky dva proměřené body, ale pro zvýšení přesnosti a prověření, zda kalibrační přímka je skutečně přímka, poměříme vždy více bodů.)

a) grafickou metodou: na vodorovnou osu (osu  $x$ ) vyneseme známé hodnoty koncentrací, na osu svislou ( $y$ ) vyneseme odpovídající naměřené absorpce a body proložíme ručně nebo statistickým grafickým programem přímku

b) statistickým výpočtem: určíme úsek na ose  $y$ , tj. osa absorpční, (např. v Excelu funkce intercept) a směrnici přímky - tj. tangens úhlu sevřeného kalibrační přímku a osou koncentrací, tj s osou koncentrací (v Excelu funkce slope).

Z naměřených absorpční roztoků vzorků pak určíme koncentrace stanovované látky. Buď absorpční vyneseme do grafu a přes proloženou přímku odečteme koncentraci, nebo absorpční dosadíme do určené rovnice kalibrační přímky a vypočteme neznámé  $c$ .

## 11.3 Vlastní práce

### 11.3.1 Seznámení se spektrofotometrem V-1200

#### Popis přístroje

Jednopaprskový spektrofotometr V-1200 je určen pro spektrofotometrická měření v oblasti vlnových délek 325 – 1000 nm. Zdrojem záření je wolframová žárovka. Svazek polychromatického záření odražený vstupní štěrbinou monochromátoru je zrcátkem nasměrován na rovinnou mřížku. Ta pracuje na principu ohybu a odrazu. Na povrchu skleněné desky je napařena vrstvička hliníku sloužící jako zrcadlo. Do jejího povrchu je vyryta soustava rovnoběžných svislých vrypů (651 vrypů na 1 mm délky). Na hranách vrypů dochází k ohybu záření, přičemž úhel ohybu je funkcí vlnové délky záření (s rostoucí vlnovou délkou se úhel ohybu zvětšuje). Na zrcadlovém pozadí se záření rozložené podle vlnových délek (dispergované) odráží, tj. záření určité vlnové délky se může odrážet jen pod určitým úhlem. Otáčením mřížky pomocí mikrometrického šroubu se stupnicí vlnové délky, se zvolený úzký výsek spektra (záření prakticky pouze jedné vlnové délky) promítá na výstupní štěrbinu. Štěrbínou prochází svazek záření s vybranou vlnovou délkou (jednobarevný - monochromatický paprsek), který pak prochází kyvetou se zkoumanou nebo srovnávací kapalinou, kde se z něj určitá část pohltí, a dopadá na fotokatodu, která převádí zářivý tok na elektrický proud. Elektronickým zpracováním signálu fotonásobičem se získá digitální údaj, tj. hodnota absorbance nebo transmitance.

Obrázek 21 Spektrofotometr V 1200



#### Postup při měření

- Přístroj zapneme síťovým vypínačem umístěným na zadní straně přístroje nejméně 20 minut před zahájením měření.
- Nastavíme požadovanou vlnovou délku 420 nm: na ovládacím panelu se stiskne tlačítko „GOTO  $\lambda$ “ a pomocí šipek se nastaví hodnota 420 nm. Poté se zvolená hodnota musí potvrdit stiskem tlačítka „-“.

- Pro nastavení nulové hodnoty absorbance se do první pozice pojízdného držáku kyvet vloží kyveta s destilovanou vodou nebo se slepým pokusem. Na displeji se zobrazí absorbance srovnávacího roztoku. Stiskem tlačítka „ZERO“ na ovládacím panelu se nastaví nulová hodnota absorbance pro srovnávací roztok.
- Pro samotné měření kalibračních vzorků a neznámých vzorků použijeme druhou pozici pojízdného držáku kyvet. Do něj umístíme kyvetu se vzorkem a tahem k sobě pomalu přesuneme kyvetu do dráhy paprsku. Kyveta s měřeným vzorkem nahradí pozici kyvety se srovnávacím roztokem. Na displeji se zobrazí hodnota absorbance měřeného vzorku.

Obrázek 22 Detail ovládacího panelu spektrofotometru



### 11.3.2 Výběr optimální vlnové délky pro stanovení Fe

#### Podstata měření

Při fotometrickém měření železa měříme absorbance oranžového komplexu, který vytvářejí ionty  $\text{Fe}^{2+}$  s komplexotvorným činidlem 1, 10 – fenanthrolinem. Komplex se tvoří při vhodném pH, jež udržujeme octanovým tlumičem. Protože absorbance vyvolávaná komplexem závisí na vlnové délce absorbovaného záření, je třeba nejprve určit vhodnou vlnovou délku, při níž provedeme vlastní analytické měření. Proměříme tedy absorpční spektrum komplexu - závislost absorbance na vlnové délce. Vhodná vlnová délka pro měření odpovídá maximu na absorpčním spektru. Při této vlnové délce má jednak použitá metoda stanovení nejvyšší citlivost (nejvyšší strmost směrnice kalibrační křivky) a za druhé případné malé změny nastavení vlnové délky, ke kterým v průběhu měření na přístroji dochází, vyvolávají nejmenší chyby měření absorbance (největší chyby by vznikaly pro vlnové délky odpovídající stoupající nebo klesající části absorpčního spektra).

#### Činidla a přístroje

Zásobní roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Mohrova sůl) o  $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Standardní roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Mohrova sůl) o  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  čerstvě připravený

10% kyselina sírová

Octanový pufr

Roztok 1, 10 – fenanthrolinu  
Destilovaná voda  
Spektrofotometr V 1200

### Postup

Nejprve připravíme standardní roztok iontu  $\text{Fe}^{2+}$  (Mohrova sůl) s koncentrací  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Do odměrné baňky na 1000 ml odpipetujeme potřebný objem (předem vypočítáme) zásobního roztoku  $\text{Fe}^{2+}$  (Mohrova sůl) o  $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Odměrnou baňku doplníme destilovanou vodou na objem cca 500 ml, přidáme 5 kapek 10% kyseliny sírové a doplníme destilovanou vodou po rysku a promícháme.

Do odměrné baňky na 25 ml odpipetujeme pomocí automatické pipety 2 ml standardního roztoku  $\text{Fe}^{2+}$  o  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , 5 ml octanového pufru a 2 ml roztoku fenanthrolinu. Odměrnou baňku doplníme destilovanou vodou po rysku a promícháme.

Poté roztok nalijeme do kyvety  $d = 1 \text{ cm}$  a proměříme absorpční spektrum komplexu, tj. závislost absorbance roztoku na vlnové délce v rozsahu 420 až 540 nm. Vlnovou délku nastavujeme takto: v intervalu 480 až 520 nm měníme vlnovou délku po 2 nm, v rozsazích 420 až 480 nm a 520 až 540 nm po 10 nm. Pro každé měření nastavujeme nulovou hodnotu absorbance na destilovanou vodu.

### 11.3.3 Proměření kalibrační závislosti a stanovení koncentrace Fe v neznámém vzorku

#### Činidla a přístroje

Roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  (Mohrova sůl) o  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$   
Octanový pufr  
Roztok 1, 10 – fenanthrolinu  
Vzorek o neznámé koncentraci  $\text{Fe}^{2+}$   
Spektrofotometr V 1200

### Postup

Nejprve si připravíme kalibrační roztoky. Do 7 odměrných baněk o objemech 25 ml odpipetujeme pomocí automatické pipety 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 a 3 ml roztoku  $\text{Fe}^{2+}$ . Do všech baněk přidáme 5 ml octanového pufru a 2 ml fenanthrolinu. Obsah baněk doplníme destilovanou vodou po rysku a promícháme.

Do odměrných baněk o objemech 25 ml s neznámými vzorky přidáme také 5 ml octanového pufru a 2 ml fenanthrolinu. Obsah baněk doplníme destilovanou vodou po rysku a promícháme.

Poté změříme absorbanci kalibračních roztoků v kyvetě  $d = 1 \text{ cm}$ . Nulovou hodnotu absorbance nastavíme na nulový roztok kalibrační řady. Proti tomuto roztoku proměříme celou škálu kalibračních roztoků včetně nulového roztoku. Každý roztok změříme 3x.

Stejným způsobem proměříme neznámé vzorky.

## 11.4 Protokol

Protokol musí obsahovat:

- Název práce
- Princip

V kapitole Princip se zaměřte na vysvětlení, na kterém jevu je založeno fotometrické měření, jaká fotometrická veličina byla měřena, na jakém fyzikálním zákonu je měření

založeno – jeho tvar, která barevná látka byla proměřována, jaké závislosti bylo třeba proměřit a proč (jak se jmenuje metoda určení koncentrace z naměřených hodnot)

- Použité chemikálie a přístroje
- Tabulku s naměřenými hodnotami (tabulka pro absorpční spektrum)

**Tabulka 12**

$\lambda$ [nm]	A

- Graf znázorňující absorpční spektrum, tj. se závislostí  $A = f(\lambda)$ . Na grafu vyznačte zvolenou nejvhodnější vlnovou délku pro měření – vlnovou délku pro maximální absorbanci  $\lambda_{\max}$ .
- Tabulku kalibrační závislosti s naměřenými hodnotami absorbancí a vypočtenými koncentracemi Fe v kalibračních roztocích

**Tabulka 13**

$c_k$ (Fe) [mol.l <sup>-1</sup> ]	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_s$

*Vysvětlivky:*  $c_k$  (Fe) – koncentrace Fe v kalibračních roztocích;  $A_1, A_2, A_3$  – absorbance získané při opakovaných měřeních;  $A_s$  – průměr vypočtený z dílčích hodnot  $A_i$

Pro další zpracování použijte průměrné hodnoty absorbancí.

- Kalibrační graf – graf závislosti  $A = f(c)$  s proloženou přímkou a se znázorněným odečtem koncentrací Fe v roztocích vzorků
- Vypočtenou rovnicí kalibrační přímky metodou nejmenších čtverců – úsek na ose  $k$  odečtete alespoň na 4 desetinná místa a směrnici alespoň na čtyři platná čísla (nezapočítáváme nuly před a za číslem). Výpočet koncentrací Fe v roztocích vzorků
- Stanovení hmotnosti Fe v neznámých vzorcích získané oběma způsoby vyhodnocení (ze stanovených koncentrací vypočtete hmotnost Fe v odměrné baňce s objemem 25 ml)
- Závěr (komentujte souhlas kalibrační křivky s teoretickým průběhem dle Lambertova-Beerova zákona, srovnajte výsledky pro stejné vzorky získané dvěma způsoby vyhodnocení).

## 12 Tenkovrstvá chromatografie (TLC)

### 12.1 Úkoly

- Příprava standardních roztoků aminokyselin (L-glycin, L-Valin, Alanin)
- Příprava mobilní fáze
- Příprava chromatografického plátku
- Stanovení aminokyselin v neznámém vzorku

### 12.2 Teorie

Tenkovrstvá chromatografie je varianta chromatografie, kdy jako stacionární fáze slouží vrstva absorbentu (silikagel, alumina) nanesená na hliníkové fólii nebo skleněné destičce. Jako mobilní fáze slouží zvolená směs rozpouštědel. Tato volně vzlíná díky kapilárním silám vzhůru po plátku a unáší s sebou euláty. Při tomto procesu dochází k separaci jednotlivých složek.

Plátek je umístěn ve vyvíjecí lázni, což je uzavřená nádrž, kde je na dně slabá vrstva mobilní fáze. Atmosféra v lázni musí být parami mobilní fáze nasycena, jinak by docházelo k odpařování přímo z plátku, čímž by byla vyloučena opakovatelnost stanovení a správné vyhodnocení.

Každý analyt má svou specifickou hodnotu retenčního faktoru  $R_f$ , podle kterého lze jednotlivé látky identifikovat.

$$R_f = \frac{\text{dráha migrace analytu}}{\text{dráha migrace mobilní fáze}} \quad 1$$

### 12.3 Vlastní práce

#### 12.3.1 Příprava mobilní fáze

##### Pomůcky a činidla

Aceton p.a.

Kyselina octová, p.a.

Voda

Erlenmeyerova baňka

Vyvíjecí lázeň

##### Postup

Mobilní fázi získáme smícháním acetonu, kyseliny octové a vody v poměru 2 : 2 : 0,4. Celkově je k analýze potřeba cca 45 ml mobilní fáze. Spočteme si potřebné objemy jednotlivých složek a odměříme odměrným válečkem, menší objemy pipetou. Jednotlivé složky smícháme v uzavřené Erlenmeyerově baňce se zábrusem. Po důkladném promíchání mobilní fázi vlijeme do vyvíjecí lázně, kterou následně uzavřeme.



### 12.3.2 Příprava standardních roztoků aminokyselin

#### Činidla

L-Alanin

L-Valin

Glycin

#### Postup

Nejdříve připravíme standardní roztoky aminokyselin. Pracujeme s 1% (m/m) roztoky. Spočítáme si potřebnou navážku na 50 ml. Aminokyseliny si navážíme do 25 ml kádinek a kvantitativně převedeme do 50 ml odměrných baněk. Baňky doplníme po rysku destilovanou vodou.

### 12.3.3 Příprava TLC plátku

#### Pomůcky a činidla

TLC plátek

Obyčejná tužka

Pravítko

Rukavice

Skleněná stříkačka

**Upozornění:** *TLC plátku se nikdy nedotýkáme holou rukou. Na pokožce se přirozeně vyskytuje spousta aminokyselin, takže bychom si plátek kontaminovali a znehodnotili tak analýzu. Pracujeme proto vždy v rukavicích.*

Na jednom konci plátku, 2 cm od okraje, narýsujeme obyčejnou tužkou slabou přímkou. Pozor, na tužku se nesmí tlačit, došlo by k poškození vrstvy adsorbentu.

Narýsovaná přímka slouží jako startovací linie, ze které se jednotlivé analyty eluují. Na přímkce si rozvrhneme 5 bodů tak, aby byly přibližně stejně daleko od sebe a od okrajů chromatografického plátku. Na body 1 až 3 nanese skleněnou stříkačkou co nejmenší kapku standardních roztoků aminokyselin. Do sešitu si poznamenáme umístění jednotlivých aminokyselin.

Čtvrtý a pátý bod slouží pro neznámé vzorky. Stříkačkou nanese co nejmenší kapku neznámého vzorku. Poté počkáme, dokud vlhké oblasti nanesení roztoků nevyschnou.

### 12.3.4 Vlastní analýza

#### Pomůcky a činidla

0,1% roztok ninhydrinu v ethanolu

Sušárna vyhřátá na 80 °C

#### Postup

TLC plátek opatrně vložíme do vyvíjecí lázně. Pracujeme rychle, abychom nepřišli o atmosféru nasycenou parami mobilní fáze, ale zároveň opatrně. Plátek musí být vložen do mobilní fáze pokud možno svisle, aby eluce probíhala po celé šířce stejně.

Pokud začne probíhat eluce, můžeme pozorovat, jak mobilní fáze vzlíná po plátku vzhůru. Tento proces trvá přibližně hodinu. Mezitím umyjte nádobí, odměrné baňky se zásobními roztoky aminokyselin, kádinky a Erlenmeyerovu baňku. Rovněž zapněte sušárnu na 80 °C.

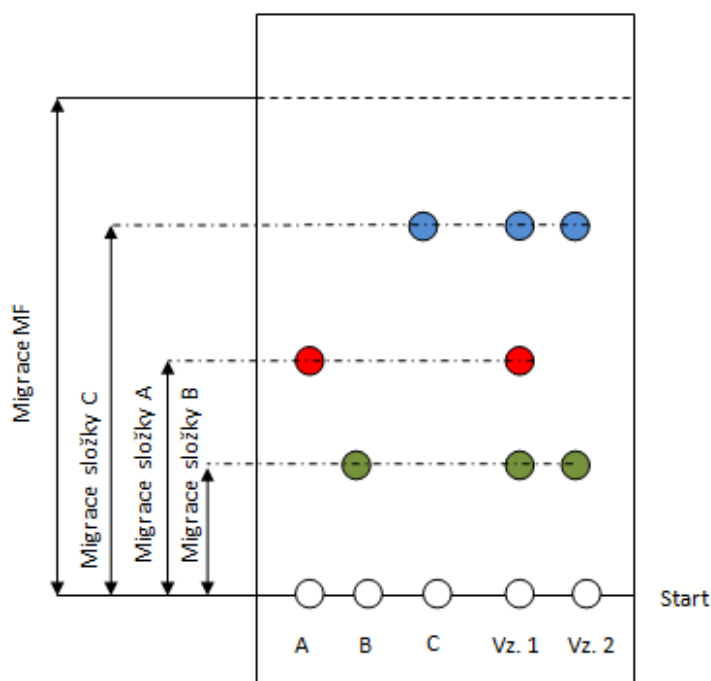
Když horní okraj mobilní fáze dospěje přibližně 1 cm od horního okraje plátku, plátek vyjmeme, tužkou opatrně vyznačíme hranici mobilní fáze, a plátek vložíme do sušárny na cca 1 minutu. Jakmile je mobilní fáze z plátku odpařená, plátek vyjmeme a nad výlevkou rovnoměrně poprášíme roztokem ninhydrinu v rozprašovači. Plátek by měl být pouze lehce ovlhčen, roztok nesmí stékat, došlo by k rozpítí vzorku a k jeho špatnému vyhodnocení.

Plátek opět vložíme do sušárny a vyčkáme, dokud se nevybarví skvrny jednotlivých aminokyselin. Aminokyseliny s ninhydrinem za tepla vytvářejí barevný komplex, tzv. Ruhemanovu violeť.

### 12.3.5 Vyhodnocení

Podle polohy skvrn jednotlivých standardů aminokyselin můžeme přímo vyhodnotit složení neznámých vzorků. Stejná aminokyselina bude mít vždy stejnou vzdálenost od startovní linie.

Obrázek 23: Schéma chromatogramu tenkovrstvé chromatografie.



Pro vyjádření  $R_f$  faktoru změříme nejdříve vzdálenost jednotlivých skvrn od startovní linie a potom vzdálenost, kterou mobilní fáze po plátku urazila. Pomocí vzorce 1 spočteme  $R_f$  faktory pro všechny použité aminokyseliny.

Podle polohy skvrn na chromatogramu určíme složení neznámých vzorků. V příkladu na obrázku 23 vzorek č. 1 obsahuje všechny tři složky, vzorek č. 2 obsahuje pouze složky B a C.

## **12.4 Protokol**

Protokol musí obsahovat:

- Název práce
- Princip
- Navážky aminokyselin
- Složení mobilní fáze
- Délka vývoje chromatogramu
- Délky migrace mobilní fáze a aminokyselin
- $R_f$  každé aminokyseliny
- Závěr – jaké aminokyseliny obsahoval neznámý vzorek

## 13 Modelové výpočty

### 13.1 Výpočet stanovované látky (hmotnosti, koncentrace) a výpočet navážky při titračním stanovení

#### 13.1.1 Výpočet molární koncentrace stanovované látky

1. Vypočtete molární koncentraci (neboli látkovou, tj. v jednotkách  $\text{mol.l}^{-1}$ ) vzorku kyseliny fosforečné. Ke stanovení byl přesně odměřen objem 25 ml vzorku kyseliny, vzorek byl titrován odměrným roztokem NaOH o přesné koncentraci (titru)  $0,1027 \text{ mol.l}^{-1}$ . Stanovení bylo založeno na reakci NaOH s  $\text{H}_3\text{PO}_4$  do druhého stupně (na  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ).

Stanovení pobíhalo dle rovnice:



Úkolem je vypočítat koncentraci  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ve vzorku – označíme  $c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

Spotřeba odměrného roztoku byla  $V_{\text{NaOH}} = 19,8 \text{ ml}$ , tj.  $19,8/1000$  litrů jeho koncentrace  $c_{\text{NaOH}} = 0,1027 \text{ mol.l}^{-1}$

Podle rovnice reaguje 1 mol  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se 2 moly NaOH. Z toho plyne pro ekvivalenci látkových množství titračního činidla  $n_{\text{NaOH}}$  a stanovované látky  $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{NaOH}}} = \frac{1}{2} \quad \text{tzn. že platí} \quad n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{2} \cdot n_{\text{NaOH}}$$

Látkové množství  $n_{\text{NaOH}}$  vypočteme se spotřeby a titru

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \quad ; \quad \text{po dosazení dostáváme}$$

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{2}$$

Stanovovanou koncentraci  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $c_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ) lze vypočítat z  $n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  a objemu vzorku  $V_{\text{vz}}$

$$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{V_{\text{vz}}} \quad \text{takže po dosazení z předchozí rovnice za } n_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

a dosazení dostáváme

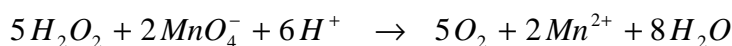
$$c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{2 \cdot V_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{19,8}{1000} \frac{0,1027}{2} \frac{1000}{25/1000} = \frac{19,8}{1000} \frac{0,1027}{2} \frac{1000}{25} = 0,04067 \text{ mol.l}^{-1}$$

Koncentrace kyseliny fosforečné je  $0,04067 \text{ mol.l}^{-1}$ .

#### 13.1.2 Výpočet hmotnosti stanovované látky

2. Vypočtete hmotnost  $\text{H}_2\text{O}_2$  v zadané dávce vzorku, výsledek uveďte v mg. Vzorek peroxidu byl naředěn v odměrné baňce na 250 ml. Objem 25 ml tohoto roztoku byl titrován odměrným roztokem  $\text{KMnO}_4$  v kyselém prostředí. Spotřeba roztoku  $\text{KMnO}_4$  s přesnou koncentrací  $0,0189 \text{ mol.l}^{-1}$  činila 17,6 ml.

Stanovení probíhá dle rovnice



V bodě ekvivalence platí pro zreagovaná látková množství

$$\frac{n_{H_2O_2}}{n_{KMnO_4}} = \frac{5}{2}, \text{ což znamená } n_{H_2O_2} = \frac{5 \cdot n_{KMnO_4}}{2}$$

Látkové množství spotřebovaného  $KMnO_4$  vypočteme ze spotřeby a koncentrace

$$n_{KMnO_4} = c_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}$$

po dosazení

$$n_{H_2O_2} = \frac{5 \cdot c_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4}}{2}$$

Hmotnost  $H_2O_2$  v titrovaném objemu určíme z látkového množství  $H_2O_2$  a z molární hmotnosti  $H_2O_2$

$$n_{H_2O_2} \cdot M_{H_2O_2} = \frac{5 \cdot c_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{H_2O_2}}{2}$$

Protože jsme ke stanovení brali jen 25 ml ( $V_1$ ) z 250 ml ( $V_{vz}$ ) naředěného vzorku, je hmotnost celého vzorku úměrně větší:  $V_{vz} / V_1 = 250/25$  - tedy 10krát.

$$\begin{aligned} m_{H_2O_2} &= \frac{5 \cdot c_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot M_{H_2O_2} \cdot V_{vz}}{2 \cdot V_1} = \frac{5 \cdot 0,0189 \cdot 17,6 \cdot 34,1 \cdot 250}{2 \cdot 1000 \cdot 25/1000 \cdot 1000} = \\ &= \frac{5 \cdot 0,0189 \cdot 17,6 \cdot 34,1 \cdot 1000}{2 \cdot 1000 \cdot 25 \cdot 1000} = 0,2836g = 283,6mg \end{aligned}$$

Při dosazování objemy 25 ml a 250 ml máme ve stejných jednotkách, takže se jejich jednotky krátí, objem titračního činidla musíme dosadit v litrech (17,6/1000), výsledná hmotnost vyjde v g; podle zadání máme výsledek uvést v mg, takže výraz násobíme 1000.

Hmotnost peroxidu ve vzorku je 283,6 mg.

### 13.1.3 Výpočet hmotnostní koncentrace vzorku

3. Koncentrace octové kyseliny v octě byla stanovována titračně. Objem 25 ml vzorku octa byl naředěn v odměrné baňce na 250 ml. Z tohoto naředěného vzorku bylo odpipetováno 25 ml k titračnímu stanovení. Při titraci bylo k dosažení bodu ekvivalence spotřebováno 22,6 ml roztoku NaOH s přesnou koncentrací  $0,0998 \text{ mol.l}^{-1}$ . Vypočtěte hmotnostní koncentraci octové kyseliny v octě.

Stanovení proběhlo podle rovnice:



1 mol  $CH_3COOH$  reaguje s 1 molem NaOH, tzn. že v bodě ekvivalence platí

$$n_{OK} = n_{NaOH}$$

Látkové množství  $n_{NaOH}$  vypočteme ze spotřeby  $V_{NaOH}$  a titru  $c_{NaOH}$

$$n_{NaOH} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}$$

takže látkové množství octové kyseliny

$$n_{OK} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH}$$

Odpovídající hmotnost octové kyseliny

$$m_{OK} = n_{OK} M_{OK} = V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot M_{OK}$$

Hmotnostní koncentraci  $CH_3COOH$  v **naředěném roztoku vzorku** lze vypočítat z této hmotnosti a z pipetovaného objemu naředěného vzorku  $V_2 = 25$  ml

$$\frac{m_{OK}}{V_2} = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot M_{OK}}{V_2}$$

Vlastní vzorek byl ovšem ke stanovení ředěn v poměru 250ml/25ml, to znamená, že je 10krát koncentrovanější (obecně  $V_{vz} / V_1$ ).

Hmotnostní koncentraci  $CH_3COOH$  v původním vzorku octa  $\rho_{OK}$  (ró)

$$\begin{aligned} \rho_{OK} &= \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot M_{OK} \cdot V_{vz}}{V_2 \cdot V_1} = \frac{V_{NaOH} \cdot c_{NaOH} \cdot M_{OK} \cdot 10}{V_2} = \frac{22,6}{1000} \cdot \frac{0,0998 \cdot 60,05 \cdot 10}{25/1000} = \\ &= \frac{22,6}{1000} \cdot \frac{1000 \cdot 0,0998 \cdot 60,05 \cdot 10}{25} = 54,2 \text{ g.l}^{-1} \end{aligned}$$

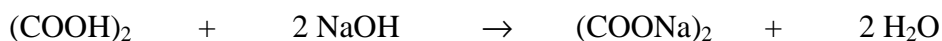
Objemy  $V_2$ ,  $V_{NaOH}$  mají být dosazeny v litrech, tyto přepočty (dělení 1000) se v čitateli a jmenovateli krátí.

Koncentrace octové kyseliny v octě je  $54,2 \text{ g.l}^{-1}$ .

#### 13.1.4 Výpočet navážky ke stanovení přesné koncentrace (titru)

**4.** Vypočtete navážku dihydrátu šťavelové kyseliny  $[(COOH)_2 \cdot 2H_2O]$  potřebnou ke stanovení titru NaOH o přibližné koncentraci **0,1 mol.l<sup>-1</sup>**. Uvažujte, že spotřeba roztoku hydroxidu má být **25** ml a šťavelová kyselina zreaguje do druhého stupně (na šťavelan sodný).

Stanovení bylo založeno na reakci podle rovnice:



Úkolem je vypočítat hmotnost dihydrátu kyseliny šťavelové  $m_{DHK\check{S}}$   
 molární hmotnost dihydrátu kyseliny šťavelové najdu v tabulce  $M_{DHK\check{S}}$   
 Spotřeba odměrného roztoku má být  $V_{NaOH} = 25$  ml, tj. 25/1000 litrů  
 jeho koncentrace  $c_{NaOH} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Podle rovnice, na níž je stanovení založeno, reaguje 1 mol  $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$  se 2 moly NaOH. Z toho plyne pro ekvivalenci látkových množství titračního činidla  $n_{NaOH}$  a stanovovaného dihydrátu šťavelové kyseliny  $n_{DHK\check{S}}$

$$\frac{n_{DHK\check{S}}}{n_{NaOH}} = \frac{1}{2} \quad \text{tzn., že platí} \quad n_{DHK\check{S}} = \frac{n_{NaOH}}{2}$$

Látkové množství  $n_{NaOH}$  vypočteme ze spotřeby a koncentrace

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \quad , \quad \text{takže po dosazení dostáváme}$$

$$n_{\text{DHKš}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{2}$$

Hmotnost dihydrátu kyseliny šťavelové  $m_{\text{DHKš}}$  lze vypočítat z látkového množství (počet molů)  $n_{\text{DHKš}}$  a z molární hmotnosti  $M_{\text{DHKš}}$

$$m_{\text{DHKš}} = n_{\text{DHKš}} \cdot M_{\text{DHKš}}$$

po dosazení z předchozí rovnice za  $n_{\text{DHKš}}$  a dosazení dostáváme

$$m_{\text{DHKš}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{DHKš}}}{2} = \frac{25 \cdot 0,1 \cdot 126,07}{1000 \cdot 2} = 0,1576 \text{ g}$$

Ke stanovení titru navážíme co nejpřesněji (tzn. na analytických vahách) kolem 0,16 g dihydrátu šťavelové kyseliny.

## 13.2 Příprava roztoku o zadané koncentraci

### 13.2.1 Výpočet potřebné hmotnosti látky

5. Vypočtete hmotnost pevného NaOH, která je potřeba k přípravě 1 litru roztoku NaOH o přibližné koncentraci  $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ .

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}$$

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 0,2 \cdot 40,0 = 8,0 \text{ g}$$

Pro přípravu roztoku NaOH o přibližné koncentraci odvážíme kolem 8 g NaOH na tzv. předvážkách (méně přesných vahách) Poznámka: přesným vážením na vahách analytických bychom v tomto případě nic nevylepšíli, protože složení navažovaného NaOH neodpovídá přesně vzorci NaOH; látka obsahuje neznámé množství uhličitanu a vody – NaOH není tzv. základní látkou.

### 13.2.2 Výpočet potřebného objemu roztoku látky

6. Vypočtete objem cca 15%ní  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , který je potřeba pro přípravu 0,5 litru odměrného roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s přibližnou koncentrací  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ .

K dispozici je zředěná asi 15%ní kyselina sírová; v tabulkách nalezneme molární koncentraci této kyseliny

$$c_1 = 1,685 \text{ mol.l}^{-1}.$$

Máme určit objem této kyseliny

$$V_1 \text{ (např. v ml)}$$

potřebný k přípravě objemu

$$V_2 = 0,5 \text{ l} = 500 \text{ ml}$$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  s molární (látkovou) koncentrací

$$c_2 \approx 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

Látkové množství kyseliny v připravovaném roztoku  $n_2$  musí být obsaženo v použitém objemu kyseliny 15%ní ( $n_1$  látkové množství kyseliny v 15%ním roztoku)

$$n_1 = n_2$$

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

$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,1 \cdot 500}{1,685} = 29,7 \text{ ml}$$

Je třeba odměřit asi 30 ml 15%ní H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Poznámka: Přesnější měření objemu kyseliny by nebylo opět účelné, protože koncentraci H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neznáme dostatečně přesně; roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> není základní látka.

### 13.2.3 Příprava roztoku o přesné koncentraci

7. a) Vypočtete hmotnost pevného K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, který je potřeba k přípravě 500 ml roztoku s molární (látkovou) koncentrací 0,03333 mol.l<sup>-1</sup>.

b) Při přípravě roztoku K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> navážil analytik na analytických vahách přesně 4,9251g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Vypočtete přesnou koncentraci roztoku připraveného rozpuštěním této navážky a doplněním v odměrné baňce na objem 500 ml.

Poznámka: Dichroman draselný patří k látkám, jejichž složení odpovídá dostatečně přesně chemickému vzorci, jedná se o tzv. základní látky. Pro tyto látky je možné připravit roztok s přesnou koncentrací; navážku v tomto případě odvažujeme co nejpřesněji na analytických vahách a přesný objem získáme doplněním odměrné baňky po její značku.

a) Potřebné látkového množství K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (označíme  $n$  [mol]) vypočteme z objemu roztoku ( $V$  [l]) a molární koncentrace ( $c$  [mol.l<sup>-1</sup>])

$$n = c \cdot V$$

Objem v ml je třeba přepočítat na litry.

Odpovídající hmotnost K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $m$  [g]) vypočteme z látkového množství a molární hmotnosti K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $M = 294,184 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), kterou nalezneme v tabulkách

$$m = n \cdot M = c \cdot V \cdot M = 0,03333 \cdot \frac{500}{1000} \cdot 294,18 = 4,9025 \text{ g}$$

Je třeba navážít na analytických vahách hmotnost kolem 4,90 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Poznámka: Látka se navážít na analytických vahách – co nejpřesněji, ale nemusí to být přesně vypočtené hmotnost 4,9025g - analytik se nebude hrát půl hodiny s tím, aby navážil přesně tuto vypočtenou hmotnost. Z přesné hodnoty skutečně navážené hmotnosti pak vypočte skutečnou koncentraci připraveného roztoku – viz část b.

b) Ze skutečně navážené hmotnosti K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $m$  [g]) vypočteme odpovídající látkové množství ( $n$  [mol])

$$n = \frac{m}{M}$$

a z něj vypočteme koncentraci ( $c$  [mol.l<sup>-1</sup>])

$$c = \frac{n}{V}$$

celkový výpočet

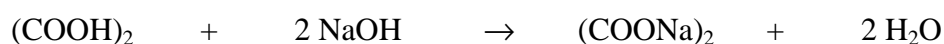
$$c = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{4,9251}{294,18 \cdot 500 / 1000} = \frac{4,9251 \cdot 1000}{294,18 \cdot 500} = 0,03348 \text{ mol.l}^{-1}$$

Byl připraven roztok K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> s koncentrací 0,03348 mol.l<sup>-1</sup>.



### 13.3 Určení přesné koncentrace odměrného roztoku – titru

8. Vypočtete koncentraci roztoku NaOH, jestliže na navážku 0,2056 g dihydrátu kyseliny šťavelové  $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  byla spotřeba 30,9 ml tohoto roztoku. Poznámka dihydrát kyseliny šťavelové patří k tzv. základním látkám (čistě látky přesného složení, jejich složení přesně odpovídá vzorci). Pro takovou látku můžeme z její hmotnosti vypočítat velmi přesně odpovídající látkové množství. (U látky, která není zcela čistá, jejíž složení není přesně známé, můžeme z hmotnosti vypočítat její látkové množství jen přibližně.)



podle rovnice platí  $\frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{DHKŠ}}} = \frac{2}{1}$  tzn. že platí  $n_{\text{NaOH}} = 2 \cdot n_{\text{DHKŠ}}$

Látkové množství dihydrátu kyseliny šťavelové  $n_{\text{DHKŠ}}$  vypočteme z navážené hmotnosti  $m_{\text{DHKŠ}} = 0,2056 \text{ g}$  a z molární hmotnosti  $M_{\text{DHKŠ}} = 126,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (z tabulek).

$$n_{\text{DHKŠ}} = m_{\text{DHKŠ}} / M_{\text{DHKŠ}}$$

Látkové množství hydroxidu lze vyjádřit z jeho hledané koncentrace  $c_{\text{NaOH}}$  a ze spotřeby  $V_{\text{NaOH}}$

$$n_{\text{NaOH}} = V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}$$

takže po dosazení dostáváme

$$V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} = \frac{2 \cdot m_{\text{DHKŠ}}}{M_{\text{DHKŠ}}}$$
$$c_{\text{NaOH}} = \frac{2 \cdot m_{\text{DHKŠ}}}{M_{\text{DHKŠ}} \cdot V_{\text{NaOH}}} = \frac{2 \cdot 0,2056 \cdot 1000}{126,07 \cdot 30,9} = 0,1056 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$$

Přesná koncentrace roztoku NaOH je 0,1056 mol.l<sup>-1</sup>.

### 13.4 Výpočty při použití kalibrační křivky

9. Měď (Cu) byla stanovována spektrofotometricky metodou kalibrační křivky (stanovení je založeno na měření schopnosti barevných roztoků pohlcovat světlo určité, vhodně zvolené, vlnové délky). Vypočtete hmotnost Cu ve vzorku, jestliže vzorek byl po vybarvení činidlem doplněn na objem **25 ml**. Absorbance vybarveného roztoku vzorku  $A_{\text{vz}}$  byla 0,235.

Kalibrační roztoky byly připraveny v odměrných baňkách o objemu **50 ml** pipetováním základního roztoku Cu o přesné koncentraci  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  (roztoky byly opět vybarveny). Odměřené objemy základního roztoku a naměřené absorbance kalibračních roztoků jsou uvedeny v tabulce:

**Tabulka 14**

objem zákl. roztoku Cu [ml]	naměřená absorbance
0	0,003
1	0,069
2	0,143
3	0,182
5	0,361
7	0,440

Nejprve vyhodnotíme kalibrační křivku.

Vypočteme koncentrace Cu v kalibračních roztocích a doplníme je do tabulky: látková množství Cu v pipetovaném objemu a v připraveném roztoku jsou stejná

$$n_2 = n_1 \quad c_2 \cdot V_2 = c_1 \cdot V_1$$

např. kal. roztok číslo 2  $c_2 = c_1 \cdot V_1 / V_2 = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1/50 = 0,02 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$   
(oba objemy dosazeny v ml, úprava na litry se krátí).

**Tabulka 15**

číslo roztoku	objem zákl. roztoku Cu [ml]	koncentrace $c$ [ $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ]	naměřená absorbance $A$
1	0	0	0,003
2	1	0,02	0,069
3	2	0,04	0,143
4	3	0,06	0,182
5	5	0,10	0,361
6	7	0,14	0,440

V programu Microsoft Excel proložíme přímkovou závislost absorbance  $A$  na koncentraci  $c$

$$A = k_1 + k_2 \cdot c$$

za použití funkce  $\text{intercept}$  nalezneme úsek na ose  $k_1 = 0,00626$   
 $\text{slope}$  nalezneme směrnici  $k_2 = 3,224 \text{ jednotka } 1/(10^{-3} \text{ mol.l}^{-1})$

Rovnice nalezené kalibrační závislosti  $A = 0,00626 + 3,224 \cdot c$

Z naměřené absorbance proměřovaného roztoku vzorku vypočteme koncentraci Cu

$$A_{vz} = 0,235$$

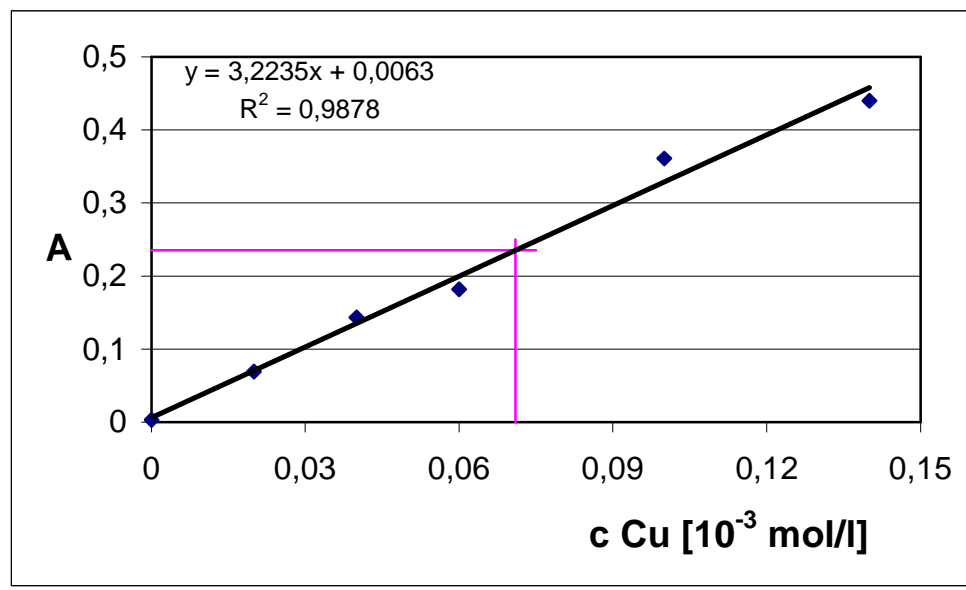
$$c_{vz} = (A_{vz} - k_1) / k_2 = (0,235 - 0,00626) / 3,224 = 0,07096 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Hmotnost Cu ve vzorku

$$m_{vz} = c_{vz} \cdot V_{vz} \cdot M_{Cu} = 0,07096 \cdot 10^{-3} \cdot 25/1000 \cdot 63,55 = 0,000113 \text{ g} = 0,113 \text{ mg}$$

Ve vzorku bylo 0,113 mg Cu.

Obrázek 24

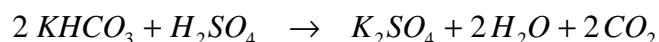


### 13.5 Výpočty pro jednotlivé laboratorní práce

#### 13.5.1 Neutralizační titrace

**10.** Vypočtete objem cca 10%ní  $H_2SO_4$ , který je potřeba pro přípravu 1 litru odměrného roztoku  $H_2SO_4$  s přibližnou koncentrací  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ . (Viz příklad 6.)

**11.** Vypočtete navážku  $KHCO_3$  potřebnou ke stanovení titru  $H_2SO_4$  o přibližné koncentraci  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ . Uvažujte, že spotřeba roztoku kyseliny má být **25** ml a kyselina zreaguje do druhého stupně, tj. za vzniku  $K_2SO_4$ .



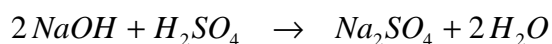
$$\frac{n_{KHCO_3}}{n_{H_2SO_4}} = \frac{2}{1}$$

**12.** Vypočtete přesnou koncentraci roztoku  $H_2SO_4$ , jestliže při titraci navážky 0,3019 g  $KHCO_3$  byla spotřeba 25,5 ml  $H_2SO_4$ . (Při titraci  $H_2SO_4$  zreagovala do druhého stupně, tj. za vzniku  $K_2SO_4$ .)

$$c_{H_2SO_4} = \frac{m_{KHCO_3}}{2 \cdot M_{KHCO_3} \cdot V_{H_2SO_4}} = \frac{0,3019 \cdot 1000}{2 \cdot 100,12 \cdot 25,5} = 0,0591 \text{ mol.l}^{-1}$$

**13.** Vypočtete přibližnou hmotnost pevného NaOH, který je třeba pro přípravu 1 litru roztoku hydroxidu s přibližnou koncentrací  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . (Viz př. 5).

**14.** Vypočtete přesnou koncentraci roztoku NaOH, jestliže při titraci objemu přesně 25 ml tohoto roztoku bylo spotřeba odměrného roztoku  $H_2SO_4$  24,6 ml o přesné koncentraci  $0,0510 \text{ mol.l}^{-1}$ . (Při titraci  $H_2SO_4$  zreagovala do druhého stupně, tj. za vzniku  $Na_2SO_4$ .)



15. Koncentrace octové kyseliny v octě byla stanovována titračně. Objem 25 ml vzorku octa byl naředěn v odměrné baňce na 250 ml. Z tohoto naředěného vzorku bylo odpipetováno 25 ml k titračnímu stanovení. Při titraci bylo k dosažení bodu ekvivalence spotřebováno 22,6 ml roztoku NaOH s přesnou koncentrací  $0,0998 \text{ mol.l}^{-1}$ . Vypočtěte hmotnostní koncentraci octové kyseliny v octě. (Viz př. 3.)

### 13.5.2 Konduktometrická a potenciometrická titrace

16. Vypočtěte navážku dihydrátu kyseliny šťavelové  $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  potřebnou ke stanovení titru NaOH o přibližné koncentraci  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Uvažujte, že spotřeba roztoku hydroxidu má být **20 ml** a že kyselina šťavelová zreaguje do druhého stupně (na šťavelan sodný). (Viz př. 4.)

17. Vypočtěte navážku dihydrátu kyseliny šťavelové  $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  potřebnou ke stanovení titru NaOH o přibližné koncentraci  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Uvažujte, že spotřeba roztoku hydroxidu má být **20 ml** a že kyselina šťavelová zreaguje do druhého stupně (na šťavelan sodný). (Viz př. 4.)

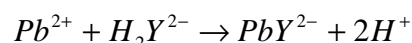
18. Vypočtěte přesnou koncentraci roztoku NaOH, jestliže na navážku 1,6053 g dihydrátu kyseliny šťavelové  $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  byla spotřeba 23,6 ml tohoto roztoku. (Viz př. 8.)

19. Vypočtěte molární (látkovou, tj. v jednotkách  $\text{mol.l}^{-1}$ ) koncentraci vzorku kyseliny fosforečné. Ke stanovení byl přesně odměřen objem **25 ml** vzorku kyseliny, vzorek byl titrován odměrným roztokem NaOH o přesné koncentraci (titru) **0,1023 mol/l**. Stanovení bylo založeno na reakci NaOH s  $\text{H}_3\text{PO}_4$  do **prvního stupně** (na  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). (Viz př. 1.)

### 13.5.3 Chelatometrie

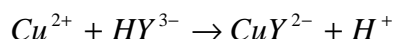
20. Vypočtěte titr (přesnou koncentraci) odměrného roztoku chelatonu, jestliže při titraci přesné navážky 0,1246 g  $\text{PbCl}_2$  bylo spotřebováno 27,3 ml tohoto roztoku. (Viz př. 7.)

Rovnice podle, které probíhá stanovení



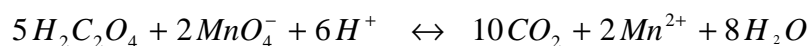
$\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  je vzorec aniontu chelatonu

21. Vypočtěte hmotnost Cu ve stanovovaném vzorku (v g), jestliže při titraci bylo spotřebováno přesně 26,7 ml odměrného roztoku chelatonu s přesnou koncentrací  $0,2061 \text{ mol.l}^{-1}$ . (Viz př. 2., případně jako 4)



### 13.5.4 Manganometrie

22. Vypočtěte navážku dihydrátu kyseliny šťavelové  $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  potřebnou ke stanovení titru  $\text{KMnO}_4$  o přibližné koncentraci  $0,02 \text{ mol.l}^{-1}$ . Uvažujte, že spotřeba roztoku manganistanu má být **25 ml** a že kyselina šťavelová zreaguje dle rovnice



$$\frac{n_{H_2C_2O_4}}{n_{KMnO_4}} = \frac{5}{2}$$

(Viz př. 4.)

- 23.** Vypočítejte titr (přesnou koncentraci) odměrného roztoku  $KMnO_4$ , jestliže při titraci navážky 0,1802 g dihydrátu kyseliny šťavelové  $[(COOH)_2 \cdot 2H_2O]$  bylo spotřebováno 27,3ml tohoto roztoku. Rovnice podle, které probíhá stanovení je uvedena výše. (Viz př. 7.)  $[0,02094 \text{ mol.l}^{-1}]$

$$c_{KMnO_4} = \frac{2 \cdot m_z \cdot 1000}{5 \cdot M_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V}$$

- 24.** Vypočítejte hmotnost  $H_2O_2$  v zadané dávce vzorku, výsledek uveďte v mg. Vzorek peroxidu byl naředěn v odměrné baňce na 250 ml. Objem 25 ml tohoto roztoku byl titrován odměrným roztokem  $KMnO_4$  v kyselém prostředí. Spotřeba roztoku  $KMnO_4$  s přesnou koncentrací 0,0189 mol/l činila 17,6 ml. (Vypočteno - př. 2)

### 13.5.5 Refraktometrické stanovení

- 25.** Koncentrace roztoku KCl byla stanovována refraktometricky (měření indexu lomu  $n$ ) na základě proměřené kalibrační křivky. Určete hmotnostní koncentraci roztoku KCl, jestliže naměřená hodnota jeho indexu lomu byla 1,3470.

Roztoky pro kalibrační křivku byly připraveny z navážek pevného KCl, které byly doplněny na objemy 25 ml. Navážené hmotnosti a naměřené indexy lomů těchto roztoků jsou uvedeny v tabulce:

**Tabulka 16**

č.m.	$m$ KCl [g]	$c$ [g/ml]	index lomu $n$
1	0,0		1,3315
2	0,5		1,3360
3	1,0		1,3380
4	1,5		1,3390
5	2,0		1,3421
6	2,5		1,3431
7	3,0		1,3481
8	3,5		1,3491
9	4,0		1,3521

(rovnice kalibrační přímky  $n = 1,3324 + 0,1217 \cdot c$ ; koncentrace KCl 0,120 g.ml<sup>-1</sup>)

Tabulka 17 Relativních molekulové hmotnosti vybraných látek

vzorec látky	Relativní molekulová hmotnost
$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,07
$\text{CH}_3\text{COOH}$	60,05
Cu	63,55
$\text{KHCO}_3$	100,12
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,18
NaOH	40,00
$\text{PbCl}_2$	278,1

Veličina látkové množství ( $n$ ) a její jednotka mol byly zavedeny tak, aby hmotnost 1 molu látky vyjádřená v g číselně souhlasila právě s relativní molekulovou hmotností této látky.

Tabulka 18 Hustoty a koncentrace kyseliny sírové

**Hustoty roztoků kyselin, zásad a solí**

Kyselina sírová  $\frac{20^\circ}{4^\circ} \text{C}$

% $\text{H}_2\text{SO}_4$	$d$	$^\circ\text{Bé}$	$\text{g.l}^{-1}$	$\text{mol.l}^{-1}$
1	1,0051	0,7	10,05	0,1025
2	1,0118	1,7	20,24	0,2054
3	1,0184	2,6	30,55	0,3115
4	1,0250	3,5	41,00	0,4180
5	1,0317	4,5	51,59	0,5260
6	1,0385	5,4	62,31	0,6353
7	1,0453	6,3	73,17	0,7460
8	1,0522	7,2	84,18	0,8583
9	1,0591	8,1	95,32	0,9718
10	1,0661	9,0	106,6	1,087
11	1,0731	9,9	118,0	1,203
12	1,0802	10,8	129,6	1,321
13	1,0874	11,7	141,4	1,442
14	1,0947	12,5	153,3	1,565
15	1,1020	13,4	165,3	1,685

### 13.6 Intervalový odhad pravé hodnoty měření

Analytickým stanovením hledáme pravou – skutečnou hodnotu měřené veličiny (např. pravou hodnotu koncentrace titračního roztoku nebo obsahu látky ve vzorku). I když konečný výsledek našeho stanovení určíme jako průměr několika výsledků opakovaných měření, nemůžeme předpokládat, že bude zcela totožný s hledanou pravou – skutečnou hodnotou. Je zřejmé, že se náš průměrný výsledek pravé hodnotě vždy jen více nebo méně přiblíží, tuto skutečnou hodnotu tedy pouze odhaduje s určitou chybou. Vhodnější než takovýto tzv. bodový odhad – jedním číslem, je proto odhad intervalový - rozmezím hodnot (od, do), ve kterém pravá hodnota leží s dostatečně vysokou pravděpodobností. (Zákonitosti teorie pravděpodobnosti, nám bohužel neumožňují určit rozumně interval, v němž by se pravá hodnota nacházela se stoprocentní jistotou – takový interval by byl nekonečně široký).

Pokud není metoda zatížena systematickou chybou, tj. výsledky nejsou vychýlené – stranné (všechny výsledky buď nižší, nebo naopak vyšší o určitou hodnotu proti hodnotě pravé), uplatňují se ve výsledcích jen chyby náhodné. To znamená, že výsledky jsou náhodně rozptýleny kolem hledané pravé hodnoty. Pravá hodnota je pak tedy totožná se střední hodnotou rozdělení základního souboru výsledků (základní soubor by tvořily všechny možné výsledky, jež by bylo možné naměřit na daném vzorku). V takovém případě lze pravou hodnotu odhadnout jako interval spolehlivosti střední hodnoty (interval, ve kterém s vysokou, předem zvolenou pravděpodobností leží střední hodnota základního souboru). Tento interval obvykle počítáme oboustranně, tj. vymezený konečnými hodnotami dolní limity  $L_D$  a horní limity  $L_H$ , z průměru,  $\bar{x}$ , a ze směrodatné odchylky,  $s$  (výběrová směrodatná odchylka), jež vypočteme z  $n$  naměřených opakovaných výsledků (představují výběrový soubor):

$$L_D = \bar{x} - t_{\alpha/2, \nu} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \quad L_H = \bar{x} + t_{\alpha/2, \nu} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$t_{\alpha/2, \nu}$  je kvantil Studentova rozdělení pro počet stupňů volnosti  $\nu=n-1$  a pro pravděpodobnost  $p=1-\alpha/2$  ( $\alpha$  je tzv. hladina významnosti, což je doplněk do jedné pro zvolenou pravděpodobnost – statistickou jistotu intervalu). Hodnoty kvantilů najdeme ve statistických tabulkách. (Pro oboustranný interval spolehlivosti se spolehlivostí např. 95% platí  $\alpha=1-0,95=0,05$ ; hledáme kvantil pro pravděpodobnost  $p=1-0,05/2=0,975$ . Vzhledem k nejednotnosti způsobu tabelování se lze zorientovat v daných tabulkách tak, že tento kvantil má pro vysoký počet stupňů volnosti hodnotu 1,960.)

### 13.7 Výpočet intervalu spolehlivosti při malém počtu opakovaných výsledků

Při malém počtu výsledků  $n$  (2, 3 maximálně 5) je vhodné počítat interval spolehlivosti z rozpětí,  $R$ , naměřených výsledků (rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou výběru) dle vztahu

$$L_{D,H} = \bar{x} \pm K_n R$$

kde koeficient  $K_n$  nalezneme ve statistických tabulkách (tabulka uvedena níže) pro oboustranné intervaly podle zvolené spolehlivosti intervalu, respektive hladiny významnosti  $\alpha$  (je uvedeno přímo pro oboustranný interval) a podle počtu naměřených výsledků  $n$ .

### Příklad.

Při stanovení titru odměrného roztoku kyseliny sírové o přibližné koncentraci  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  byly nalezeny tyto výsledky pro tři opakovaná měření  $0,0485$ ;  $0,0497$ ;  $0,0501 \text{ mol.l}^{-1}$ . Určete intervalový odhad titru kyseliny.

Vypočteno:  $n=3$ ,  $\bar{x}=0,0494 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $R=0,0501 - 0,0485 = 0,0016 \text{ mol.l}^{-1}$ . Nalezeno:  $K_n=1,304$

$$L_{D,H} = 0,0494 \pm 1,304 \cdot 0,0016 = 0,0494 \pm 0,0021 = 0,0473 \Leftrightarrow 0,0515 \text{ mol.l}^{-1}$$

Koncentrace odměrného roztoku kyseliny sírové leží s pravděpodobností 95 % v rozmezí

$0,0473$  až  $0,0515 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Tabulka 19 Hodnoty K pro výpočet intervalu spolehlivosti z rozpětí podle Deana a Dodona

počet měření n	koeficient spolehlivosti p	
	95%	99%
	hladina významnosti $\alpha$	
	0,05	0,01
2	6,353	31,828
3	1,304	3,008
4	0,917	1,316
5	0,507	0,843
6	0,399	0,628
7	0,333	0,507
8	0,290	0,492

**Poznámka** V našich výpočtech nebudeme při **dalším použití** hodnot určených intervalově pracovat s těmito intervalovými odhady, což by bylo pochopitelně logické, ale není to tak zcela jednoduché. Pro jednoduchost budeme pro následný výpočet používat pouze bodový odhad, tj. průměr. Např. při výpočtu titru hydroxidu sodného, který stanovujeme za použití odměrného roztoku kyseliny sírové, jejíž titr jsme vypočetli v příkladu, budeme brát pouze průměrnou hodnotu titru.

Je zřejmé, že při následných výpočtech (titru hydroxidu sodného, a pak při výpočtu koncentrace vzorku octové kyseliny) bychom měli brát v úvahu, že přesná koncentrace kyseliny sírové není rovna přesně vypočtenému průměru, ale leží někde kolem tohoto bodového odhadu. Při výpočtech výsledku následného měření (výpočet obsahu stanovované látky), spočteného za použití výsledků předchozího měření (titr odměrného činidla), kdy uvažujeme, že náhodné chyby předchozího měření se odrážejí i ve výsledku měření následného, předpokládáme, že dochází ke sčítání rozptylů (kvadrátů směrodatných odchylek), případně sčítání relativních rozptylů (kvadrátů relativních směrodatných odchylek). (Zda se sčítají rozptyly nebo relativní rozptyly, závisí na tom, zda se naměřené hodnoty ve výpočtech sčítají, případně odčítají nebo násobí, případně dělí.) Pro konečný výsledek počítaný postupně z průměrů pro dvě a více následných měření pak vypočteme intervalový odhad tak, že použijeme směrodatnou odchylku určenou s takto skládaného rozptylu. Problém je řešen jako tzv. nejistoty měření. Ovšem na úrovni našich laboratoří základního kurzu se tím nebudeme zabývat.