

## KVANTITATIVNÍ CHEMICKÁ ANALÝZA

### Vyjadřování obsahu složky ve směsi

hmotnostní zlomek  $w_A = m_A/m$

procentní obsah  $p_A = 100 \cdot w_A [\%]$

nižší a stopové obsahy se vyjadřují v jednotkách

$g/kg = mg/g$  (promile ‰)

$mg/kg = \mu g/g$  (ppm)

$\mu g/kg = ng/g$  (ppb)

$ng/kg = pg/g$  (ppt)

obsah některých složek v potravinách se dříve udával v  $mg/100g$  (mg%)

přepočty

$1 mg/kg = 1 \mu g/g = 10^{-4} \%$  (hmotnostní zlomek  $10^{-6}$ )

$1 \mu g/kg = 1 ng/g = 10^{-7} \%$  (hmotnostní zlomek  $10^{-9}$ )

$1 ng/kg = 1 pg/g = 10^{-10} \%$  (hmotnostní zlomek  $10^{-12}$ )

## Vyjádřování obsahu složky ve vzorku

- obsah je vztažen na jednotku hmotnosti původního vzorku

$$w_A = m_A/m$$

$m$  je hmotnost původního (vlhkého) vzorku

- obsah je vztažen na určitou část vzorku

- obsah v sušině vzorku

$$w_A' = m_A/m_s$$

$m_s$  je suchá hmotnost vzorku,  $m_s = (100 - p_{H_2O}) m / 100$

$p_{H_2O}$  je procentní obsah vlhkosti ve vzorku

$$w_A' = w_A \cdot 100 / (100 - p_{H_2O})$$

- obsah v tukovém podílu vzorku

$$w_A'' = m_A/m_{tuk}$$

$m_{tuk}$  je hmotnost tuku připadající na navážku  $m$

$$m_{tuk} = m \cdot p_{tuk} / 100$$

$$w_A'' = w_A \cdot 100 / p_{tuk}$$

- obsah v beztukovém podílu vzorku
- obsah v beztukové sušině vzorku

## Koncentrace roztoků

### 1. molární (látková) koncentrace

$$c_A = n_A/V$$

$n_A$  látkové množství rozpuštěné látky [mol]

$n_A = m_A/M_A$  (poměr *hmotnosti* a *molární hmotnosti* látky)

V objem roztoku [l], [dm<sup>3</sup>]

jednotky	mol/l	zkrácené označení	M
	mmol/l		mM
	μmol/l		μM
	nmol/l		nM

přepočty: 1 mol/l = 10<sup>3</sup> mmol/l = 10<sup>6</sup> μmol/l = 10<sup>9</sup> nmol/l

roztok HCl, c(HCl) = 0,1 mol/l

roztok NaOH, c(NaOH) = 0,01 mol/l

0,1 mol/l roztok HCl	0,1M HCl
0,01 mol/l roztok NaOH	0,01M NaOH
10 mmol/l roztok NaOH	10 mM NaOH

### 2. hmotnostní koncentrace

$$\rho_A = m_A/V \quad [\text{g/l, mg/l, } \mu\text{g/l}]$$

$m_A$  je hmotnost rozpuštěné látky [g, mg, μg, ng]

V je objem roztoku [l]

jednotky g/l, mg/l, μg/l

přepočty: 1 g/l = 10<sup>3</sup> mg/l = 10<sup>6</sup> μg/l

1 g/l = 1 mg/ml

1 mg/l = 1 μg/ml = 1 ng/μl (ppm)

1 μg/l = 1 ng/ml = 1 pg/μl (ppb)

1 ng/l = 1 pg/ml = 1 fg/μl (ppt)

## CHYBY VÝSLEDKU CHEMICKÉ ANALÝZY

Absolutní chyba

Relativní chyba

Druhy chyb podle vzniku

- náhodné
- soustavné
- hrubé

## VLASTNOSTI A PARAMETRY ANALYTICKÝCH VÝSLEDKŮ A METOD

*Selektivita a specificita*

*Přesnost*

*Správnost*

*Shodnost*

*opakovatelnost*

*reprodukovatelnost*

*Pracovní rozsah*

*Kalibrační funkce*

*Citlivost*

*Mez detekce*

*Mez stanovitelnosti*

*Robustnost*

## KLASICKÉ METODY KVANTITATIVNÍ ANALÝZY

1. Odměrná analýza

2. Vážková analýza

### ODMĚRNÁ ANALÝZA

synonyma: *odměrné metody, titrace, titrační metody, volumetrie*

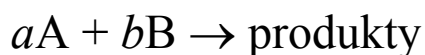
#### **Princip odměrných (titračních) metod**

Množství analytu se určuje z množství (objemu) činidla, které se spotřebuje při reakci s analytem. Činidlo se ke vzorku přidává ve formě tzv. *odměrného roztoku*, tj. roztok vzorku se *titruje* odměrným roztokem a zjišťuje se objem odměrného roztoku v ekvivalenci.

Výpočet látkového množství analytu ze spotřeby odměrného roztoku vychází (většinou) ze stechiometrických vztahů mezi reagujícími komponentami.

## OBECNÉ SCHEMA A ZPŮSOB VÝPOČTU JEDNODUCHÉHO TITRAČNÍHO STANOVENÍ

Analyt A reaguje při titraci s aktivní složkou B odměrného roztoku:



Reakce je rychlá a stechiometrická. Bod ekvivalence je vhodným způsobem indikován a je zjištěna spotřeba  $V_B$  [ml] odměrného roztoku látky B o koncentraci  $c_B$  [mol.l<sup>-1</sup>].

Látkové množství analytu A v titrovaném alikvotním podílu je

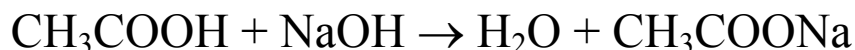
$$n_A = (a/b) \cdot n_B = (a/b) \cdot c_B \cdot V_B \quad [\text{mmol}]$$

Hmotnost analytu v titrovaném alikvotním podílu je

$$m_A = M_A \cdot n_A = M_A \cdot (a/b) \cdot n_B = (a/b) \cdot M_A \cdot c_B \cdot V_B \quad [\text{mg}].$$

### Příklad

Stanovení octové kyseliny titrací roztokem hydroxidu sodného probíhá podle reakce:



Analyt (octová kyselina) reaguje s aktivní složkou odměrného roztoku (NaOH) v molárním poměru 1:1, platí

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

Bylo-li při titraci spotřebováno 15,6 ml 0,1013M roztoku NaOH, je hmotnost octové kyseliny ve vzorku

$$\begin{aligned} m_{\text{oct}} &= n_{\text{oct.}} \cdot M_{\text{oct}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{oct.}} = 0,1013 \cdot 15,6 \cdot 60,053 = \\ &= 94,9 \text{ mg} \end{aligned}$$

## OBECNÝ POSTUP TITRAČNÍHO STANOVENÍ

1. příprava odměrného roztoku a jeho standardizace
2. příprava vzorku k analýze
  - odvážení
  - převedení do roztoku
  - úprava analytu do formy vhodné pro stanovení
  - odměření alikvotního podílu roztoku vzorku
  - přidavek indikátoru, případně pufru
3. vlastní titrace (několik opakování)
4. výpočet

### Příprava odměrného roztoku

- **ze základní látky (primárního standardu):** odvážení rozpuštění a doplnění na určitý objem → roztok o přesně známé koncentraci (např.  $K_2Cr_2O_7$ )

*primární standard:* stabilní  
jednoznačně definovaný, čistý  
(s velkou mol. hmotností)

- **z jiné látky:** přesnou koncentraci připraveného roztoku neznáme, příp. se koncentrace mění, nutná standardizace (stanovení titru odměrného roztoku) → získáme roztok, který je *sekundárním standardem*
- **z tzv. normalu**

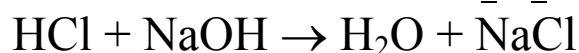
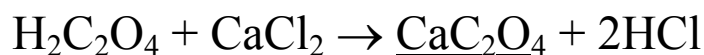
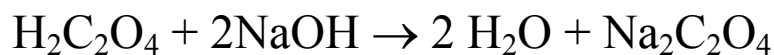
## Postup při standardizaci (stanovení titru)

přesná koncentrace odměrného roztoku se stanoví titrací známého množství vhodného primárního nebo sekundárního standardu

### Příklad

Roztok NaOH lze připravit pouze o přibližné koncentraci (hygroskopičnost, obsah Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), roztok svoji koncentraci pomalu mění

- 1) 1 litr cca 0,1M roztoku NaOH se připraví rozpuštěním 40g NaOH a doplněním do 1 l nebo zředěním nasyceného vodného roztoku NaOH (p=50%, c=19 mol/l)
- 2) přesná koncentrace cca 0,1M NaOH se určí titrací odváženého množství dihydrátu oxalové (šťavelové) kyseliny (*primární standard*) nebo alikvotního podílu jejího roztoku o přesně známé koncentraci s indikací na MČ



Výpočet potřebné navážky primárního standardu:

$$m_{\text{ox}} = n_{\text{ox}} \cdot M_{\text{ox}} = 0,5 \cdot n_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{ox}} = 0,5 \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M_{\text{ox}} =$$

$$= 0,5 \cdot 0,1 \cdot 30 \cdot 126,066 = 189,1 \text{ mg}$$

odvážíme přesně asi 200 mg H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, rozpustíme ve vodě a ztitrujeme cca 0,1M roztokem NaOH

navážka 0,1936 g, spotřeba 30,4 ml, výpočet koncentrace:

$$c_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}}/V_{\text{NaOH}} = 2 \cdot n_{\text{ox}}/V_{\text{NaOH}} = 2 \cdot m_{\text{ox}} / (M_{\text{ox}} \cdot V_{\text{NaOH}}) =$$

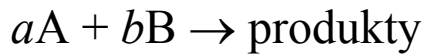
$$2 \cdot 0,1936 / (126,066 \cdot 30,4 \cdot 10^{-3}) = 0,10103 \text{ mol/l,}$$

stanovení nutno provést několikrát (5krát)

cca 0,1M NaOH, korekční faktor  $f=0,10103/0,1=1,0103$



## VÝPOČET VÝSLEDKU JEDNODUCHÉHO TITRAČNÍHO STANOVENÍ



A analyt o molární hmotnosti  $M_A$  [g/mol]

B aktivní složka odměrného roztoku

Postup:

- odvážení vzorku (navážka  $m$  [g])
- rozpuštění ve vodě doplnění na objem  $V_1$  [ml]
- pipetování alikvotního podílu roztoku vzorku (objem  $V_2$  [ml])
- titrace odměrným roztokem látky B o koncentraci  $c_B$  [mol/l], spotřeba odměrného roztoku je  $V_B$  [ml]

látkové množství analytu v alikvotním podílu vzorku:

$$n_A = (a/b) \cdot n_B = (a/b) \cdot c_B \cdot V_B \cdot 10^{-3} \text{ [mol]}$$

hmotnost analytu v alikvotním podílu vzorku

$$m_A = n_A \cdot M_A = (a/b) \cdot c_B \cdot V_B \cdot M_A \cdot 10^{-3} \text{ [g]}$$

hmotnost analytu v navážce

$$m_{A \text{ celk.}} = (V_1/V_2) \cdot m_A = (V_1/V_2) \cdot (a/b) \cdot c_B \cdot V_B \cdot M_A \cdot 10^{-3} \text{ [g]}$$

procentní obsah

$$p_A = 100 \cdot m_{A \text{ celk.}} / m$$

$$\boxed{p_A = (V_1/V_2) \cdot (a/b) \cdot c_B \cdot V_B \cdot M_A / 10 \cdot m} \quad [\%]$$

## PROVEDENÍ TITRACE

- přímá titrace
- zpětná titrace
- vytěšňovací titrace

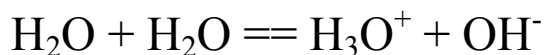
## KLASIFIKACE TITRAČNÍCH METOD

- metody založené na acidobazických (neutralizačních) reakcích (alkalimetrie, acidimetrie)
- metody založené na oxidačně-redukčních (redoxních) reakcích (oxidimetrie a reduktometrie)
  - manganometrie
  - cerimetrie
  - bichromatometrie
  - jodometrie
  - bromatometrie
  - titanometrie
  - chromometrie...
- metody založené na srážecích reakcích
  - argentometrie
- metody založené na komplexotvorných reakcích
  - merkurimetrie
  - komplexometrie

**ROVNOVÁHY ACIDOBAZICKÝCH REAKCÍ***Kyselina**Zásada*

ARHENIOVA teorie

BRÖNSTEDOVA teorie

**Autoprotolýza vody**

$$\boxed{K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]} \quad \text{iontový součin vody}$$

závislost na teplotě

t (°C)	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	t (°C)	$K_{\text{H}_2\text{O}}$
0	$0,144 \cdot 10^{-14}$	25	$1,05 \cdot 10^{-14}$
10	$0,292 \cdot 10^{-14}$	50	$5,47 \cdot 10^{-14}$
20	$0,68 \cdot 10^{-14}$	100	$54,2 \cdot 10^{-14}$

za laboratorní teploty platí

$$K_{\text{H}_2\text{O}} \approx 10^{-14}$$

$$\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = -\log K_{\text{H}_2\text{O}} \approx 14$$

ve vodě je

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

pro zjednodušení používáme  $[H^+]$  místo  $[H_3O^+]$

ve vodě nebo v neutrálním roztoku je

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} \approx 10^{-7} \text{ mol/l}$$

### Vodíkový exponent pH (SÖRENSEN)

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

- neutrální roztoky pH = 7
- kyselé roztoky pH < 7
- zásadité roztoky pH > 7

obvyklý rozsah hodnot pH: 0-14

### Vztah pH a pOH

$$\text{pOH} = -\log [OH^-]$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = -14$$

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14$$

$$\boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14}$$

**Výpočty pH**Zředěný roztok silné kyseliny

HA

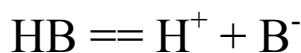
$$\boxed{\text{pH} = -\log c_{\text{HA}}}$$

Zředěný roztok silné zásady

MOH

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log c_{\text{MOH}}$$

$$\boxed{\text{pH} = 14 + \log c_{\text{MOH}}}$$

Zředěný roztok slabé kyseliny

Disociační konstanta:

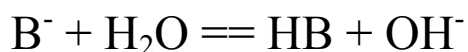
$$K_{\text{HB}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{B}^-] / [\text{HB}] = [\text{H}^+]^2 / [\text{HB}] \approx [\text{H}^+]^2 / c_{\text{HB}}$$

$$\text{p}K_{\text{HB}} = -\log K_{\text{HB}}$$

$$\boxed{\text{pH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_{\text{HB}} - \log c_{\text{HB}})}$$

Zředěný roztok slabé zásadyNH<sub>3</sub>, aminy..., konjugované zásady: anionty kyselin

$$K_{\text{HB}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{B}^-] / [\text{HB}]$$



$$K_{\text{B}} = [\text{HB}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{B}^-]$$

$$K_{\text{HB}} \cdot K_{\text{B}} = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$$

$$\boxed{\text{p}K_{\text{HB}} + \text{p}K_{\text{B}} = 14}$$

$$\text{pOH} = 0,5 \cdot (\text{p}K_{\text{B}} - \log c_{\text{B}})$$

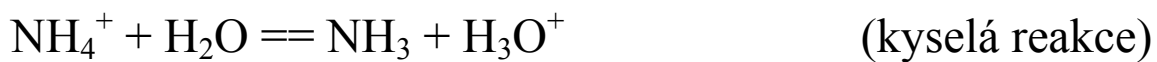
$$\boxed{\text{pH} = 14 - 0,5 \cdot (\text{p}K_{\text{B}} - \log c_{\text{B}})}$$

## Disociační konstanty kyselin a zásad

Kyselina	pK <sub>a</sub> pK <sub>HA</sub> , pK <sub>HB</sub>	Zásada	pK <sub>b</sub> pK <sub>B</sub>
kyanovodíková	9,32		
amonium NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,24	amoniak	4,76
boritá	pK <sub>1</sub> 9,23		
sulfan	pK <sub>1</sub> 7,07		
	pK <sub>2</sub> 12,20		
propionová	4,87		
octová	4,76		
mravenčí	3,75		
mléčná	3,86		
uhličitá	pK <sub>1</sub> 6,35	ion HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,65
	pK <sub>2</sub> 10,33	ion CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,67
benzoová	4,20		
salicylová	2,97		
o-ftalová	pK <sub>1</sub> 2,95		
	pK <sub>2</sub> 5,41		
fluorovodíková	3,17		
citronová	pK <sub>1</sub> 3,13		
	pK <sub>2</sub> 4,76		
	pK <sub>3</sub> 6,40		
vinná	pK <sub>1</sub> 3,04		
	pK <sub>2</sub> 4,37		
fosforečná	pK <sub>1</sub> 2,23		
	pK <sub>2</sub> 7,21	methylamin	3,28
	pK <sub>3</sub> 12,32	dimethylamin	3,23
sířičitá	pK <sub>1</sub> 1,76	trimethylamin	4,20
	pK <sub>2</sub> 7,21	ethylamin	3,33
šřavelová	pK <sub>1</sub> 1,25	diethylamin	3,07
	pK <sub>2</sub> 4,28	triethylamin	3,23
chlorovodíková	cca -2	ethylendiamin	pK <sub>1</sub> 3,35
sířová	pK <sub>1</sub> cca -2		pK <sub>2</sub> 6,48
	pK <sub>2</sub> 1,92	pyridin	8,83
chloristá	cca -5	anilin	9,38

Roztok hydrolyzované soli

soli slabých kyselin se silnými zásadami ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )  
a soli slabých zásad se silnými kyselinami ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )  
ve vodných roztocích po disociaci podléhají hydrolyze



pH roztoku soli (koncentrace  $c_{\text{A}^-}$ ) slabé kyseliny (hodnota  $\text{pK}_a$ )

$$\boxed{\text{pH} = 7 + 0,5 \cdot (\text{pK}_a + \log c_{\text{A}^-})}$$

pH roztoku soli (koncentrace  $c_{\text{B}^+}$ ) slabé zásady (hodnota  $\text{pK}_b$ )

$$\boxed{\text{pH} = 7 - 0,5 \cdot (\text{pK}_b + \log c_{\text{B}^+})}$$

Sůl BA slabé kyseliny HA a slabé zásady B:

$$\boxed{\text{pH} = 7 + 0,5 \cdot (\text{pK}_{\text{HA}} - \text{pK}_{\text{B}})}$$

## Tlumivé roztoky (pufry)

slouží ke stabilizaci hodnoty pH

mohou obsahovat

- slabou kyselinu a současně její sůl ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ )
- slabou zásadu a současně její sůl ( $\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ )

pH pufry (typ  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ )

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_{\text{HA}} + \log \left( \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \right)}$$



## NEUTRALIZAČNÍ TITRACE

- titrace odměrným roztokem kyseliny (**acidimetrie**): stanovení zásaditých látek
- titrace odměrným roztokem hydroxidu (**alkalimetrie**): stanovení kyselých látek

### Odměrné roztoky

0,01M až 0,5M HCl (nejčastěji 0,1M) nebo 0,005M až 0,25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (nejčastěji 0,05M)

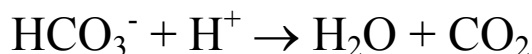
0,01M až 0,5M NaOH nebo KOH (nejčastěji 0,1M)

HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, KOH nejsou základními látkami

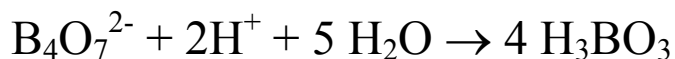
Nestabilita roztoků: těkání HCl, absorpce CO<sub>2</sub> v roztocích hydroxidů

### Základní látky

- pro stanovení titru roztoků kyselin: KHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O



- titrace za chladu na methyloranž (žlutá→oranž.)
- záhřev k varu: vypuzení CO<sub>2</sub> (oranž. →žlutá)
- dotitrování (žlutá→oranž.)

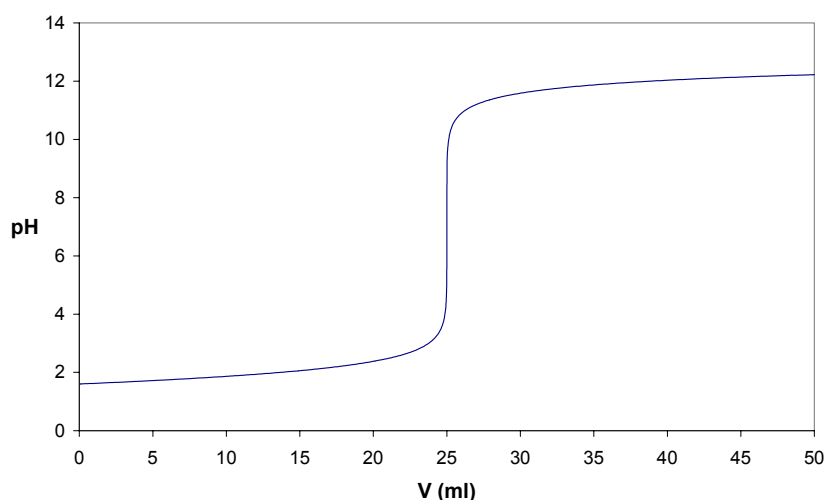


- titrace na methyloranž (žlutá→oranž.)
- pro stanovení titru roztoků hydroxidů: (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (šťavelová čili oxalová kys.), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COOH.COOK (hydrogenftalan draselný)

## Titrační křivka neutralizační titrace

závislost pH na objemu přidaného odměrného roztoku

Příklad: 25 ml 0,1M HCl zředíme vodou na 100 ml a titrujeme 0,1M roztokem NaOH



1) před bodem ekvivalence: roztok obsahuje kyselinu

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+], \quad [\text{H}^+] = (0,1 \cdot 25 - c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / (100 + V_{\text{NaOH}})$$

$V_{\text{NaOH}}$	pH	$V_{\text{NaOH}}$	pH	$V_{\text{NaOH}}$	pH
0	1,60	24 ml	3,09	24,95 ml	4,40
10 ml	1,87	24,5 ml	3,40	24,99 ml	5,10
20 ml	2,38	24,9 ml	4,10		

2) v bodě ekvivalence ( $V_{\text{NaOH}} = 25 \text{ ml}$ ) : roztok obsahuje jen NaCl,  
pH = 7

3) za bodem ekvivalence: roztok obsahuje hydroxid

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-], \quad [\text{OH}^-] = (c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} - 2,5) / (100 + V_{\text{NaOH}})$$

$V_{\text{NaOH}}$	pH	$V_{\text{NaOH}}$	pH	$V_{\text{NaOH}}$	pH
25,01 ml	8,9	25,1 ml	9,9	26 ml	10,9
25,05	9,6	25,5	10,6	27 ml	11,2

## Indikace bodu ekvivalence neutralizačních titrací

- indikace elektrometrická
  - potenciometrická
  - konduktometrická
- indikace pomocí chemických indikátorů
  - fotometrická
  - vizuální

## Výběr indikátoru

se řídí hodnotou pH v bodě ekvivalence (= pT, titrační exponent) a rychlostí změny pH v okolí bodu ekvivalence (tvarem titrační křivky)

## Některé neutralizační indikátory

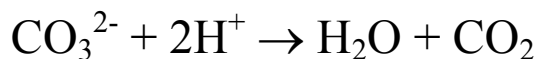
Název	pH interval barevného přechodu	barevný přechod
Methylová oranž	3,1-4,5	červená-žl.oranž.
Bromkresolová zeleň	3,8-5,4	žlutá-modrá
Methylová červeň	4,4-6,3	červená-žlutá
Bromthymolová modř	6,0-7,6	žlutá-modrá
Fenolftalein	8,0-9,8	bezbarvá-červ.fialová
Thymolftalein	9,3-10,5	bezbarvá-modrá

## Některá stanovení založená na neutralizačních titracích

### Stanovení alkalického hydroxidu



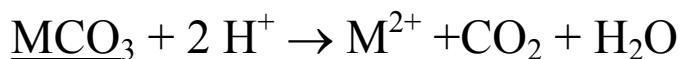
### Stanovení rozpustných uhličitánů



titrace na methyloranž, vyvaření  $\text{CO}_2$  a dotitrování

### Stanovení uhličitánů nerozpustných ve vodě

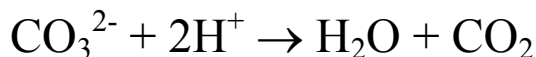
vzorek + přebytek odměrného roztoku kyseliny



zpětná titrace nezreagované kyseliny odměrným roztokem hydroxidu

### Stanovení alkalického hydroxidu ve směsi s uhličitánem

- v 1. podílu se stanoví celková alkalita titrací kyselinou na methyloranž (spotřeba  $a$  ml odpovídá součtu obsahu hydroxidu a uhličitánu)



- v 2. podílu vzorku se uhličitany vysráží roztokem  $\text{BaCl}_2$  a v suspenzi se ztitruje zbylý hydroxid na fenolftalein (spotřeba  $b$  ml odpovídá obsahu hydroxidu)
- z rozdílu spotřeb ( $a-b$ ) se vypočte obsah uhličitánu

Stanovení amoniaku

1. přímá titrace kyselinou na methylčerveň nebo bromkresolovou zeleň



2. přidavek přebytku kyseliny ( $a$  ml roztoku o koncentraci  $c_{\text{HCl}}$ ) a zpětná titrace nezreagované kyseliny hydroxidem (spotřeba  $b$  ml roztoku NaOH o koncentraci  $c_{\text{NaOH}}$ )

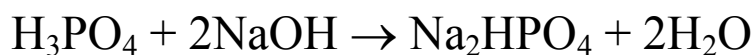
$$n_{\text{NH}_3} = n_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}} = a \cdot c_{\text{HCl}} - b \cdot c_{\text{NaOH}}$$

Stanovení kyselin

zpravidla přímá titrace roztokem hydroxidu

- silné minerální kyseliny HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>
- středně silné minerální kyseliny (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se ve vodných roztocích titruje hydroxidem do 2. stupně (pT<sub>2</sub> = 9,3; indikátor fenolftalein):

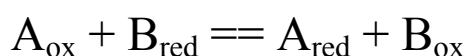


při titraci na methyloranž dojde k neutralizaci jen do 1. stupně (pT<sub>1</sub> = 4,4)

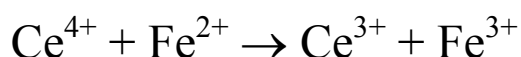
- velmi slabé minerální kyseliny: kyselina boritá H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (K<sub>1</sub>=6.10<sup>-10</sup>) se konvertuje na kys. glycerinboritou, která má K≈10<sup>-7</sup> a je možné ji titrovat na fenolftalein
- jednosytné organické kyseliny HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH, CH<sub>3</sub>CH(OH)COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH  
indikace: fenolftalein, potenciometrie
- dvojsytné a trojsytné organické kyseliny: šťavelová, malonová, jantarová, jablečná, vinná, citronová  
titrace hydroxidem do určité hodnoty pH

**OXIDAČNĚ REDUKČNÍ (REDOXNÍ) REAKCE***Oxidace, oxidační činidlo**Redukce, redukční činidlo***Celková oxidoredukční reakce**

zjednodušené schema



příklad

**Dílčí oxidoredukční reakce***Redoxní páry*

Formální zápis:

*Redoxní potenciál, Nernstova rovnice, Petersova rovnice**Standardní potenciál  $E^0$ , formální potenciál  $E^f$* **Rovnováha oxidoredukční reakce**

$$\log K = \Delta E^0 \cdot z_1 \cdot z_2 / 0,059$$

$$\text{kvantitativní průběh } K \geq 10^6 \Rightarrow \Delta E^0 \geq 0,35\text{V}$$

## Standardní potenciály při 25°C

Dílčí reakce	$E^0$ (V)
$F_2 + 2e = 2F^-$	3,06
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2 SO_4^{2-}$	2,01
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2 H_2O$	1,77
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1,61
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	1,42
$Cl_2 + 2e = 2 Cl^-$	1,36
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	1,23
$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,07
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$	0,56
$I_3^- + 2e = 3I^-$	0,536
$Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$	0,356
$S_4O_6^{2-} + 2e = 2 S_2O_3^{2-}$	0,17
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0,15
$2H^+ + 2e = H_2$	0,000
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0,13
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	-0,41
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0,76

## Titrační křivka redoxní titrace

redoxní potenciál vs. objem odměrného roztoku

Přibližný výpočet titrační křivky:

- 1) před bodem ekvivalence je potenciál dán Petersovou rovnicí jako redoxní potenciál prvního páru
- 2) v bodě ekvivalence:  $E_e = (z_1 \cdot E_A^0 + z_2 \cdot E_B^0) / (z_1 + z_2)$
- 3) za bodem ekvivalence je potenciál dán Petersovou rovnicí jako redoxní potenciál druhého páru

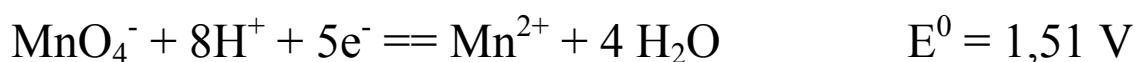
## Indikace bodu ekvivalence redoxní titrace

- potenciometrická indikace
  - sestavení titrační křivky, inflexní bod, derivační křivka
  - titrace do vypočtené hodnoty napětí, které odpovídá  $E_e$
- redoxní indikátory (difenylamin v bichromatometrii)
- specifické indikátory (škrob v jodometrii)
- bez indikátoru (manganometrie)

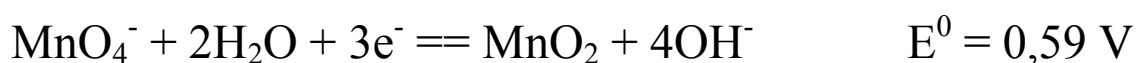
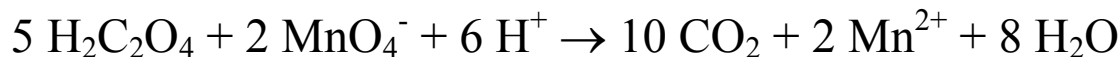
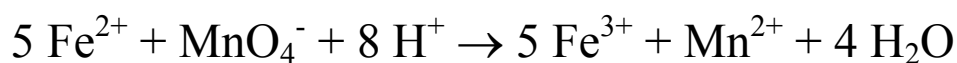


**MANGANOMETRIE (PERMANGANOMETRIE)**titrace odměrným roztokem  $\text{KMnO}_4$ 

- v kyselém prostředí ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



- v neutrálním nebo mírně alkalickém prostředí

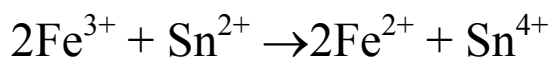
**Odměrný roztok**0,01-0,02M  $\text{KMnO}_4$  $\text{KMnO}_4$  není základní látkoupříprava roztoku, stabilizace (vliv nečistot v destil. vodě),  
filtrace, stanovení titru**Základní látky pro stanovení titru manganistanu**Dihydrát šťavelové (oxalové) kyseliny  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nebo  
šťavelan sodný  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ Mohrova sůl  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

## Manganometrická stanovení

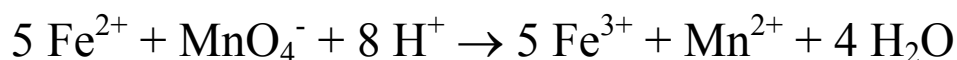
### Stanovení železa v anorganických materiálech

převedení do roztoku: vzorek + HCl  $\rightarrow$  Fe<sup>3+</sup>

redukce na dvojmocné železo chloridem cínatým (nadbytek se odstraní chloridem rtuťnatým):

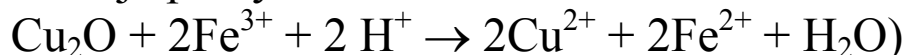


titrace železnatých iontů manganistanem:

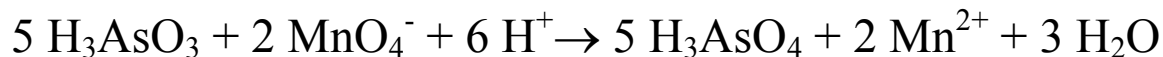
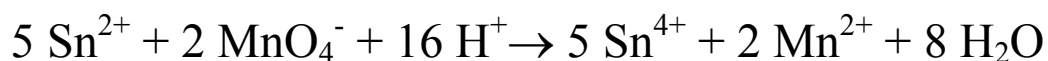


(společné oxidaci chloridových iontů manganistanem se zabrání přidavkem MnSO<sub>4</sub>+H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

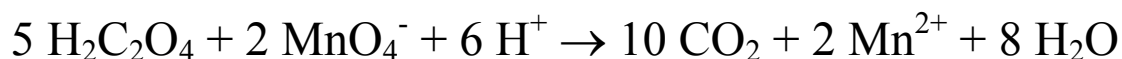
(Význam v analýze potravin: stanovení red. cukrů podle Rotche: Cu<sub>2</sub>O vzniklý reakcí cukru s Fehlingovým činidlem se oxiduje přebytkem železité soli na měďnatou sůl



### Stanovení cínu, antimonu, arsenu



### Stanovení šťavelové kyseliny nebo šťavelanů

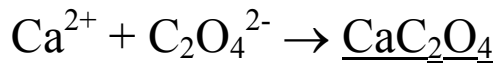


(při stanovení šťavelové kyseliny v potravinách se izolace provádí srážením šťavelanu vápenatého)

Stanovení vápníku

převedení Ca do roztoku, úprava pH

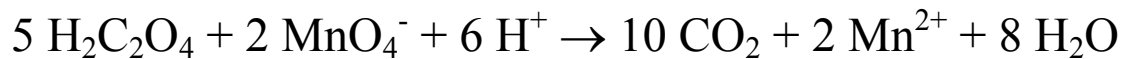
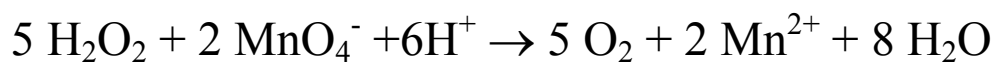
vysrážení štavelanu vápenatého přebytkem  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$



filtrace sraženiny, promytí vodou rozpuštění v  $\text{H}_2\text{SO}_4$



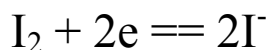
titrace šťavelové kyseliny manganistanem

Stanovení peroxidu vodíkuStanovení organických látek

nestechiometrická metoda: stanovení tříslovin

## JODOMETRIE

Jodometrická stanovení využívají rovnováhy

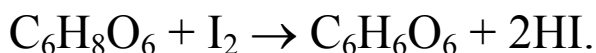


ve vodných roztocích je přesnější zápis



### Jodometricky lze stanovit

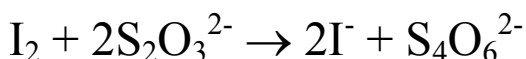
1. Látky s redukčními účinky - analyt se přímo titruje odměrným roztokem jodu. Takto lze stanovit např. aldosoxy nebo askorbovou kyselinu  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (ve farmaceutických produktech):



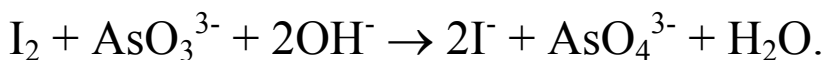
2. Látky s oxidačními účinky - analyt (např. peroxid vodíku, organické peroxidy, měďnaté ionty, dichroman) reaguje s přebytkem jodidu draselného a vzniká ekvivalentní množství jodu



Vzniklý jod se pak titruje odměrným roztokem thiosíranu sodného v kyselém prostředí



nebo odměrným roztokem arsenitanu sodného v mírně alkalickém prostředí



3. Látky, které adují jod nebo reagují s jodem za vzniku nerozpustných produktů - nenasycené sloučeniny (např. tuky obsahující nenasycené mastné kyseliny) tvoří jodderiváty; kvarterní amoniové sloučeniny tvoří s nadbytkem trijodidových iontů  $I_3^-$  (aktivní složka odměrného vodného roztoku jodu) adukty typu  $NR_4I_3$ .

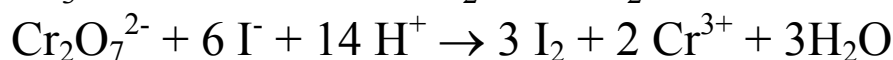
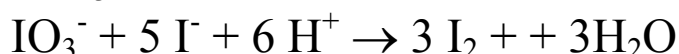
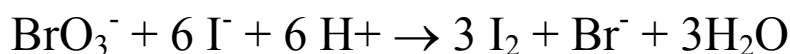
### Odměrné roztoky

0,01-0,05M  $I_2$  (vodný roztok jodu s přidavkem KI 10 g/l)  
 0,01-0,1M  $Na_2S_2O_3$  (přídavek  $Na_2CO_3$  0,1-0,2 g/l)

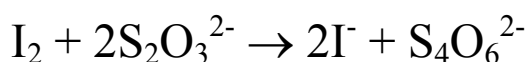
malá stabilita: těkání  $I_2$ , oxidace  $I^-$  vzdušným kyslíkem, rozklad thiosíranu

### Základní látky v jodometrii

$KBrO_3$ ,  $KIO_3$  nebo  $K_2Cr_2O_7$  slouží ke stanovení titru roztoku thiosíranu: reakcí odváženého množství látky s přebytkem KI v kyselém prostředí vzniká ekvivalentní množství jodu



uvolněný jod se ztitruje roztokem thiosíranu, jehož titer máme určit:

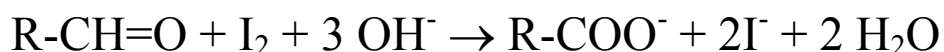
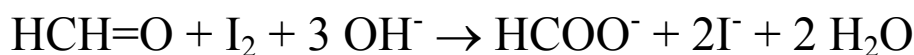


Titr odměrného roztoku jodu se určí pomocí standardizovaného roztoku thiosíranu.

## Jodometrická stanovení

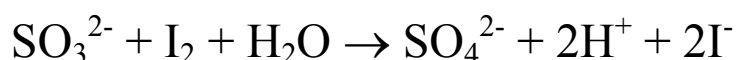
### Stanovení aldehydů a aldolů

titrace jodem v alkalickém prostředí (oxidace na karboxylové kyseliny)

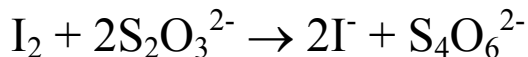


### Stanovení siřičitanů

reakce s nadbytkem jodu:

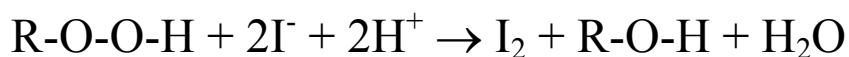


titrace přebytku thiosíranem



### Stanovení peroxidu vodíku a peroxidů

oxidace nadbytku jodidu peroxidem na jod



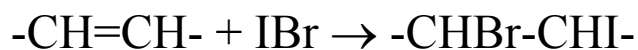
titrace vzniklého jodu thiosíranem

*peroxidové číslo*

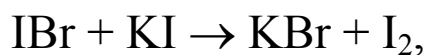
Stanovení jodového čísla*Jodové číslo*

- charakterizuje stupeň nenasycenosti tuku (oleje) tj. obsah dvojných vazeb
- udává se jako množství halogenu vyjádřené jako hmotnost jodu, které se může adovat na 100 g tuku

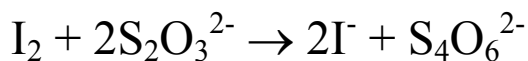
HANUŠOVA metoda: adice jodmonobromidu



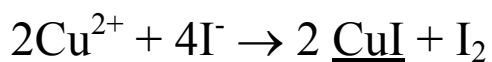
nadbytek IBr se převede reakcí s KI na ekvivalentní množství jodu



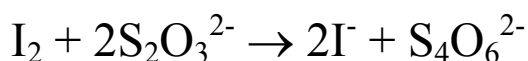
které se stanoví titrací thiosíranem:

Stanovení mědi

reakce s nadbytkem jodidu v neutrálním až kyselém prostředí uvolní ekvimolární množství jodu



jod se ztitruje thiosíranem

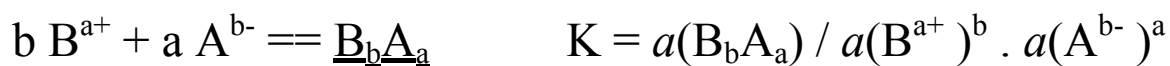
*redukující cukry*

## SRÁŽECÍ REAKCE

### Analytické využití

- důkazy
- dělení složek vzorku
- vážková stanovení
- titrační stanovení

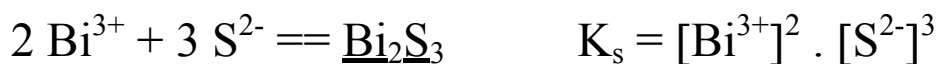
### Schema srážecí reakce



### Součín rozpustnosti

$$(K_s)_T = a(B^{a+})^b \cdot a(A^{b-})^a$$

$$K_s = [B^{a+}]^b \cdot [A^{b-}]^a$$



### Co můžeme ze součinu rozpustnosti určit?

1. rozpustnost sloučeniny (koncentraci v nasyceném roztoku)

$$c = (K_s / a^a \cdot b^b)^{1/(a+b)} \text{ [mol/l]}$$

2. koncentraci srážedla, která je nutná ke kvantitativnímu vyloučení sraženiny při určitém předpokládaném množství sráženého iontu

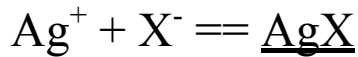


Hodnoty  $(K_S)_T$  při 25°C

<i>sulfidy</i>		<i>halogenidy a pseudohalogenidy</i>	
$\text{Bi}_2\text{S}_3$	$1 \cdot 10^{-97}$	$\text{AgI}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$\text{HgS}$	$1,6 \cdot 10^{-52}$	$\text{AgBr}$	$5,1 \cdot 10^{-13}$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$7,1 \cdot 10^{-50}$	$\text{AgSCN}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{Cu}_2\text{S}$	$2,5 \cdot 10^{-48}$	$\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
$\text{CuS}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$\text{AgCl}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
$\text{PbS}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$	$\text{CuSCN}$	$2 \cdot 10^{-13}$
$\text{CdS}$	$8,0 \cdot 10^{-27}$	$\text{CuI}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$\text{ZnS} - \alpha$	$1,6 \cdot 10^{-24}$	$\text{CuCl}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
$\text{ZnS} - \beta$	$2,5 \cdot 10^{-22}$	$\text{PbI}_2$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$\text{FeS}$	$6,3 \cdot 10^{-18}$	$\text{PbCl}_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{MnS}$ (zelený)	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1,3 \cdot 10^{-18}$
$\text{MnS}$ (růžový)	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$\text{CaF}_2$	$4,9 \cdot 10^{-11}$
<i>sírany</i>		<i>uhličitany</i>	
$\text{BaSO}_4$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$\text{PbCO}_3$	$7,4 \cdot 10^{-14}$
$\text{SrSO}_4$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$\text{SrCO}_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{CaSO}_4$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$\text{BaCO}_3$	$5,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{PbSO}_4$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$\text{CaCO}_3$ kalcit	$4,5 \cdot 10^{-9}$
		$\text{CaCO}_3$ aragonit	$6,0 \cdot 10^{-9}$
<i>fosforečnany</i>		<i>hydroxidy a oxidy</i>	
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1 \cdot 10^{-26}$	$\text{Co}(\text{OH})_3$	$3,3 \cdot 10^{-41}$
$\text{BiPO}_4$	$1 \cdot 10^{-23}$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$6,3 \cdot 10^{-16}$
$\text{FePO}_4$	$1 \cdot 10^{-22}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,7 \cdot 10^{-40}$
$\text{AlPO}_4$	$1 \cdot 10^{-18}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$8,0 \cdot 10^{-16}$
$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1 \cdot 10^{-33}$
$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
<i>chromany</i>		$\text{HgO}$	$3,0 \cdot 10^{-26}$
$\text{PbCrO}_4$	$2,8 \cdot 10^{-13}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-20}$
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$3,2 \cdot 10^{-17}$
$\text{BaCrO}_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$3,2 \cdot 10^{-16}$
$\text{SrCrO}_4$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$1 \cdot 10^{-15}$
<i>št'avelany</i>		$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$4,0 \cdot 10^{-15}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-13}$
$\text{BaC}_2\text{O}_4$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
$\text{SrC}_2\text{O}_4$	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

## ARGENTOMETRIE

skupina titračních stanovení, která jsou založena na reakci



### Argentometricky lze stanovit

- anionty  $\text{X}^-$  (a  $\text{CN}^-$ ) titrací roztokem  $\text{AgNO}_3$
- ionty  $\text{Ag}^+$  titrací roztokem  $\text{NH}_4\text{SCN}$
- další anionty, které tvoří se stříbrnými ionty sraženiny (fosforečnany, arseničnany, chromany): reakce s nadbytkem  $\text{AgNO}_3$  a titrace thiokyanatanem

### Odměrné roztoky

0,05-0,1M  $\text{AgNO}_3$

0,05-0,1M  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (pro stanovení Ag nebo stanovení halogenidů zpětnou titrací)

$\text{AgNO}_3$  ani  $\text{NH}_4\text{SCN}$  nejsou základní látky ( $\text{AgNO}_3$  je fotolabilní a  $\text{NH}_4\text{SCN}$  hygroskopický)

**Základní látka:** vyžíhaný NaCl

### Indikace bodu ekvivalence

- vizuální indikátory
  - srážecí:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (MOHROVA metoda)
  - adsorpční: fluorescein, eosin... (FAJANSOVA metoda)
  - komplexotvorné:  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  při titraci thiokyanatanem (VOLHARDOVA metoda)
- potenciometrie

## Titrační křivka argentometrické titrace



směs 25 ml 0,1M NaCl a 75 ml H<sub>2</sub>O titrujeme 0,1M roztokem AgNO<sub>3</sub>. Titrační křivka: závislost pCl (= -log [Cl<sup>-</sup>]) na V<sub>AgNO<sub>3</sub></sub>

- na začátku [Cl<sup>-</sup>] = 0,025 mol/l,      pCl = 1,6

- před bodem ekvivalence

$$[\text{Cl}^-] = (0,1 \cdot 25 - c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}) / (100 + V_{\text{AgNO}_3})$$

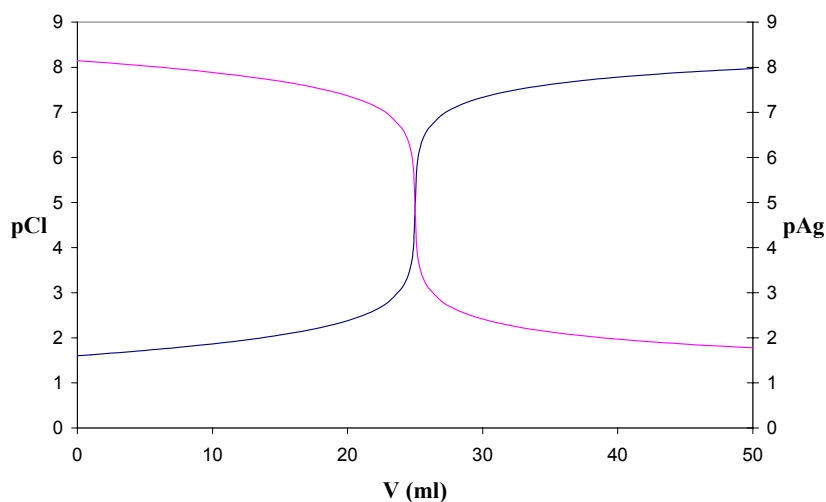
- v bodě ekvivalence

$$[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_s} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}, \quad \text{pCl} = 4,88$$

- za bodem ekvivalence

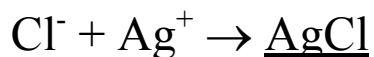
$$[\text{Cl}^-] = K_s / [\text{Ag}^+]$$

$$[\text{Ag}^+] = (c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} - 0,1 \cdot 25) / (100 + V_{\text{AgNO}_3})$$



**Argentometrická stanovení**Stanovení chloridů

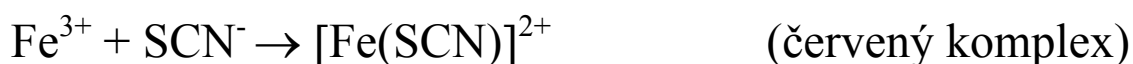
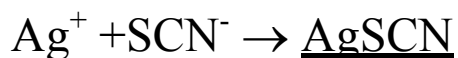
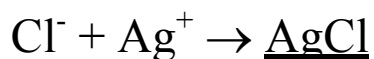
MOHROVA metoda



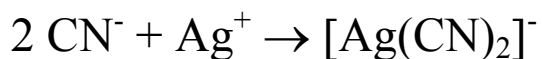
titruje se při pH 6,5-10, indikátorem je  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (5% roztok):  
po vysrážení  $\text{Cl}^-$  vzniká červenohnědá sraženina  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$

VOLHARDOVA metoda

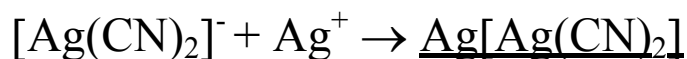
ke vzorku se přidá nadbytek odměrného roztoku  $\text{AgNO}_3$ ,  
nezreagované ionty  $\text{Ag}^+$  se ztitrují roztokem  $\text{NH}_4\text{SCN}$  na  $\text{Fe}^{3+}$   
(síran železito-amonný) jako indikátor

Argentometrické stanovení kyanidů

Nejedná se o srážecí titraci.  $\text{Ag}^+$  tvoří při nadbytku kyanidů  
rozpustný dikyanostříbrný komplexní anion



prvním nadbytkem  $\text{Ag}^+$  vzniká bílý zákal dikyanostříbrnanu  
stříbrného:



indikátorem může být  $\text{KI} + \text{NH}_3$ : za bodem ekvivalence vzniká  
žlutý  $\text{AgI}$ .

**KOMPLEXOTVORNÉ REAKCE***Komplexní sloučeniny**Centrální atom, ligand**Konstanta stability komplexu (konstanta komplexity)*

Postupná tvorba komplexů:

 $K_1$  až  $K_n$  dílčí konstanty stability komplexu $\beta_1$  až  $\beta_n$  celkové konstanty stability

$$\beta_1 = K_1$$

$$\beta_2 = K_1 \cdot K_2$$

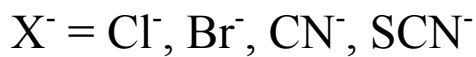
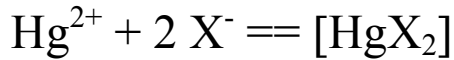
$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \dots K_n$$

**Analytické využití komplexotvorných reakcí**

- důkazy (barevné komplexy)
- indikace
- maskování
- stanovení (titrace, spektrofotometrie)

**MERKURIMETRIE**

využívá tvorby málo disociovaných rtuťnatých sloučenin

Merkurimetrie zahrnuje

- stanovení iontů  $\text{X}^-$  titrací roztokem  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$
- stanovení iontů  $\text{Hg}^{2+}$  titrací roztokem  $\text{NH}_4\text{SCN}$

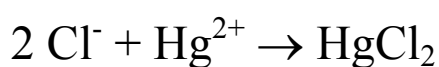
**Odměrné roztoky**

$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ani  $\text{NH}_4\text{SCN}$  nejsou základní látky

**Základní látka:** vyžíhaný NaCl

**Merkurimetrická stanovení**Stanovení chloridů podle VOTOČKA

rozpuštěné chloridy se přímo titrují v prostředí cca 0,01M  $\text{HNO}_3$  roztokem  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  známého titru za přítomnosti nitroprusidu sodného (indikátor):



## KOMPLEXOMETRIE (CHELATOMETRIE)

je skupina titračních postupů stanovení kovů založených na tvorbě stabilních komplexů kovových iontů s *komplexony* (*chelatony*), tj. aminopolykarboxylovými kyselinami

### Komplexony

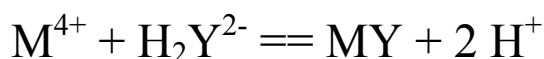
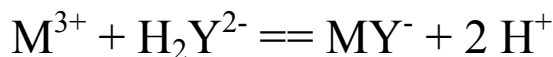
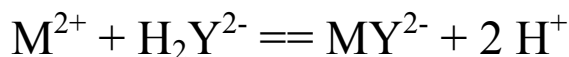
Komplexon II (chelaton 2): ethylendiamintetraoctová kyselina, EDTA,  $H_4Y$

$$pK_1 = 1,99 \quad pK_2 = 2,67 \quad pK_3 = 6,16 \quad pK_4 = 10,26$$

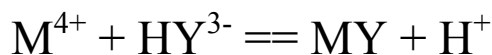
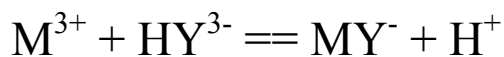
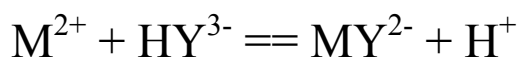
Komplexon III (chelaton 3): dihydrát disodné soli EDTA,  $Na_2H_2Y$

### Reakce kovových iontů s chelatonem 3

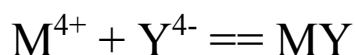
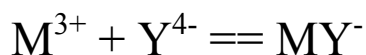
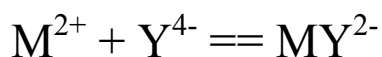
- v kyselém prostředí (pH 4-5)



- v neutrálním a mírně alkalickém prostředí (pH 7-9)



- v silně alkalickém prostředí



## Odměrné roztoky

0,02-0,05M Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y chelaton 3 není základní látka  
0,02-0,05M Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> nebo Pb<sup>2+</sup>  
0,02-0,05M K<sub>2</sub>MgY nebo Na<sub>2</sub>ZnY (komplexonáty)

## Základní látky

čisté kovy (Zn, Bi, Cu), sloučeniny kovů (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Zn(py)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

## Standardizace roztoku chelatonu 3

titrace v kyselém prostředí ⇒ standard Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

titrace v alkalickém prostředí ⇒ standard Zn, Zn(py)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>

## Pracovní technika

- stabilizace pH tlumivými roztoky
- maskování rušivých iontů (KCN a TEA maskuje těžké kovy při stanovení Ca, Mg) nebo jejich vysrážení (Na<sub>2</sub>S)
- provedení titrace
  - přímá titrace chelatonem
  - zpětná titrace: analyt reaguje se známým přebytkem chelatonu, následuje titrace nezreagovaného chelatonu odměrným roztokem kovového iontu
  - vytěšňovací metoda: při stanovení kovů, pro které nemáme vhodný indikátor, reaguje analyt nejprve s nadbytkem chelatonátu hořečnatého
$$M^{2+} + MgY^{2-} \rightarrow MY^{2-} + Mg^{2+}$$
a uvolněné hořečnaté ionty se stanoví titrací chelatonem.



## Indikace bodu ekvivalence

- vizuální indikace
- amperometrická indikace

### *Metalochromní a metalofluorescenční indikátory*

Indikátor	kov	pH	barevný přechod
<i>Murexid</i>	Ca	≥10	červená→modrofialová
	Ni, Cu, Co	10	žlutá-oranž.→fial.-modrofialová
Eriochromová čern T (Erio T)	Mg+Ca Zn, Cd, Pb, Mn	10	vínová→modrá
Xylenolová oranž	Bi, Th	1-3	žlutá→červená-fialová
	Hg, Cd, Zn, Pb	5-6	žlutá→červená-fialová
Fluorexon	Ca	12	žl.zel. fluorescence→růžová b.

## Chelatometrická stanovení

- stanovení kovů a aniontů v anorganických materiálech
- stanovení tvrdosti vody  
*tvrdost* = suma Ca + Mg (tvrdost celková, stálá, přechodná)  
 vyjádření tvrdosti mmol/l, °N (1°N ... 10 mg CaO nebo 7,2 mg MgO v 1 litru, 1°N = 0,179 mmol/l, 1mmol/l=5,6°N)  
 přímá titrace vzorku vody chelatonem 3 v prostředí amoniakálního pufru na Erio T  

$$\text{tvrdost} = 5,6 \cdot 10^3 \cdot c_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} \cdot V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} / V_{\text{vz}} \quad [^\circ\text{N}]$$
 voda velmi měkká: <4,2°N, velmi tvrdá: >28°N
- stanovení vápníku a hořčíku v potravinách  
 stanovení zpětnou titrací po přidavku nadbytku chelatonu 3
  - Ca+Mg roztokem Mg<sup>2+</sup> na Erio T (pH 10)
  - Ca roztokem Ca<sup>2+</sup> na fluorexon (pH 12)
- stanovení redukujících cukrů (titrace Cu<sup>2+</sup>)