

Cvičení z analytické chemie

Tereza Uhlíková

April 17, 2025

Voltametrie – měření založená na elektrolýze roztoku probíhající na povrchu velmi malé elektrody. Celková koncentrace látek v roztoku se nemění.

– zaznamenává se hodnota difúzního proudu v závislosti na lineárně se měnící hodnotě potenciálu elektrody, tzv. voltametrická vlna

Limitní difúzní proud $I_{d,\text{lim}} = k \cdot c$

Výška voltametrické vlny – místo $I_{d,\text{lim}}$ se dá odečítat z voltametrické vlny přímo její výška h

Polarografie – jako elektroda slouží kapka rtuti

Ilkovičova rovnice

$$I_d = k z F D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} \tau^{\frac{1}{6}} c = k \cdot c$$

k – konstanta; z – počet vyměňovaných elektronů; F – Faradayova konstanta; D – difúzní koeficient (cm^2s^{-1}), m – hmotnostní průtok rtuti (gs^{-1}); τ – doba kapky (s); c – látková koncentrace analytu v roztoku

Příklad 1

Roztok pro polarografickou analýzu byl připraven smícháním 0,20 ml kapalného vzorku obsahujícího zinek s 5,0 ml základního elektrolytu. Z polarogramu byla zjištěna výška vlny zinečnatých iontů 48 mm. Do roztoku pak bylo přidáno ještě 0,10 ml standardního roztoku ZnSO_4 o koncentraci $0,010 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a po promíchání se vlna zvýšila na 68 mm. Vypočtete koncentraci Zn^{2+} v původním kapalném vzorku pro řešení platí jednoduchá logická úvaha - čím vyšší koncentrace analytu, tím vyšší výška na polarogramu lze tedy použít vztah:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

v našem případě je $h_1 = 48 \text{ mm}$ a $h_2 = 68 \text{ mm}$

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\frac{c_x \cdot V_x}{V_x + V_{\text{elektrolytu}}}}{\frac{c_x \cdot V_x + c_{\text{standardu}} \cdot V_{\text{standardu}}}{V_x + V_{\text{elektrolytu}} + V_{\text{standardu}}}},$$

Příklad 1

$$\frac{48}{68} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{\frac{c_x \cdot 0,0002}{0,0002 + 0,005}}{\frac{c_x \cdot 0,0002 + 0,010 \cdot 0,0001}{0,0002 + 0,005 + 0,0001}},$$

$$\frac{48}{68} = \frac{\frac{c_x \cdot 0,0002}{0,0052}}{\frac{c_x \cdot 0,0002 + 0,000001}{0,0053}}$$

$$\frac{48}{68} \cdot \frac{0,0052}{0,0053} = \frac{c_x \cdot 0,0002}{c_x \cdot 0,0002 + 0,000001}$$

$$0,692563 \cdot (c_x \cdot 0,0002 + 0,000001) = c_x \cdot 0,0002$$

$$c_x = 0,01126 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Absorbance

Energie fotonů $E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$

Zářivý tok ϕ výkon přenesený nebo přijímaný ve formě záření

Transmittance τ poměr zářivého toku, který vzorkem prošel, a zářivého toku, který na vzorek dopadl:

$$\tau = \frac{\phi}{\phi_0}$$

absorbance A

$$A = -\log \tau$$

Lambertův-Beerův zákon

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c$$

Absorpční koeficient

pro látkovou koncentraci ε_{λ} ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

pro hmotnostní koncentraci a_{λ} ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

Aditivita absorbancí $A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_N$

Příklad 1

Hořčík v pitné vodě byl stanoven plamenovou absorpční spektrometrií metodou standardního přídatku. Do dvou odměrných baněk o objemu 100 ml bylo pipetováno 5 ml vzorku. První banka byla doplněna destilovanou vodou po značku a promíchána. Do druhé banky byly navíc přidány 2 ml standardního roztoku Mg^{2+} o hmotnostní koncentraci 0,05 g/l. Pak byla i druhá banka doplněna destilovanou vodou po rysku a promíchána. Měřením byly zjištěny hodnoty transmitance $\tau_1 = 0,613$ (1.banka) a $\tau_2 = 0,545$ (2.banka). Vypočtete kolik mg hořčíku obsahuje 1 litr vzorku vody.

$$A_r(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Standardního přídatku. Do dvou odměrných baněk o objemu 100 ml bylo pipetováno 5 ml vzorku. Do druhé baňky přidány 2 ml standardního roztoku Mg^{2+} o koncentraci $0,05 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. $\tau_1 = 0,613$ (1.baňka) a $\tau_2 = 0,545$ (2.baňka). kolik mg hořčíku 1 litr vzorku vody. $A_r(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Lambertův-Beerův zákon

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

lze tedy použít vztah: $\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_1}{c_2}$

samozřejmě takovýto vztah platí jak pro koncentrace v mol/l, tak pro koncentrace v g/l, které jsou v tomto zadání uváděny
prvním krokem je výpočet příslušných absorbancí

$$A_1 = -\log \tau_1 = -\log 0,613 = 0,2125$$

$$A_2 = -\log \tau_2 = -\log 0,545 = 0,2636$$

po dosazení do výše uvedeného vztahu

Standardního přidavku. Do dvou odměrných baněk o objemu 100 ml bylo pipetováno 5 ml vzorku. Do druhé baněk přidány 2 ml standardního roztoku Mg^{2+} o koncentraci $0,05 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. $\tau_1 = 0,613$ (1.baněk) a $\tau_2 = 0,545$ (2.baněk). kolik mg hořčíku 1 litr vzorku vody. $A_r(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{c_{m1}}{c_{m2}} = \frac{\frac{c_{mx} \cdot V_x}{V_{\text{celkovy}}}}{\frac{c_{mx} \cdot V_x + c_{m \text{ standardu}} \cdot V_{\text{standardu}}}{V_{\text{celkovy}}}},$$

kde c_{mx} představuje hmotností neznámou koncentraci vzorku,

V_x představuje objem vzorku = 5 ml,

V_{celkovy} představuje objem baněk = 100 ml,

$c_{m \text{ standard}}$ známá hmotnostní koncentrace standardu = $0,05 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$,

$V_{\text{standardu}}$ objem přidaného standardu = 2 ml,

Hořčík stanoven plamenovou absorpční spektrometrií metodou standardního přídatku. Do dvou odměrných baněk o objemu 100 ml bylo pipetováno 5 ml vzorku. První banka destilovanou vodou po značku. Do druhé banky byly navíc přidány 2 ml standardního roztoku Mg^{2+} o hmotnostní koncentraci 0,05 g/l. transmitance $\tau_1 = 0,613$ (1.baněk) a $\tau_2 = 0,545$ (2.baněk). Vypočítejte kolik mg hořčíku obsahuje 1 litr vzorku vody. $A_r(\text{Mg}) = 24,305 \text{ g/mol}$

$$\frac{0,2125}{0,2636} = \frac{\frac{c_{mx} \cdot 0,005}{0,100}}{\frac{c_{mx} \cdot 0,005 + 0,05 \cdot 0,002}{0,100}},$$

$$0,8061 \cdot (c_{mx} \cdot 0,005 + 0,05 \cdot 0,002) = c_{mx} \cdot 0,005$$

$$c_{mx} = 0,08314 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$$

Jeden litr vzorku obsahuje 83,14 mg hořčíku.

Příklad 2

Molární absorpční koeficient komplexu dvojmocného železa $[\text{FeL}_3]^{2+}$ ($L = 1,10\text{-fenanthrolin}$) při 508 nm je $\varepsilon_{508} = 10100\text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Vypočtěte, kolik miligramů Fe je v 1 kg biologického materiálu, bylo-li zpopelněno 5 g vzorku a Fe v popelu převedeno na komplex do 50 ml roztoku, který byl fotometrován. V kyvetě ($b = 2\text{ cm}$) byla zjištěna absorbance proti roztoku činidla $A = 0,138$. $A_r(\text{Fe}) = 55,8\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

postup zpracování vzorku:

mám 5 g vzorku $\rightarrow$ zpopelním $\rightarrow$ převedu do roztoku $\rightarrow$ připravím 50 ml roztoku komplexu $\text{FeL}_3 \rightarrow$ fotometruji
neznámou koncentraci z Lambertova - Beerova zákona

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot b} = \frac{0,138}{10100 \cdot 2} = 6,831 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

a množství železa v těchto 50 ml roztoku určím ze vztahu:

$$m_{\text{Fe}} = c_{\text{FeL}_3} \cdot V \cdot M_{\text{Fe}} = 6,831 \cdot 10^{-6} \cdot 0,05 \cdot 55,8 = 1,906 \cdot 10^{-5} \text{ g v } 50\text{ ml}$$

otázka zněla: kolik miligramů Fe je v 1 kg biologického vzorku, tedy

$$m_{\text{Fe}}(\text{v } 1\text{ kg}) = \frac{1000}{5} m_{\text{Fe}}(\text{v } 5\text{ g}) = 200 \cdot 1,906 \cdot 10^{-5} = 0,00381 = 3,81\text{ mg Fe}$$

v 1 kg vzorku

Příklad 3

Z dále uvedených dat analýzy odpadní vody vypočtete, kolik miligramů fenolu bylo obsaženo v jednom litru vzorku vody. 250 ml vzorku vody bylo v destilační baňce okyseleno a uvolněný fenol byl destilací s vodní párou vypuzen a absorbován v roztoku obsahujícím KOH. Vzniklý roztok fenolátu byl doplněn na objem 50 ml. Při vlnové délce 287 nm, kdy absorpce vzorku odpovídá obsahu fenolátu, absorboval tento roztok v kyvetě o tloušťce 1,00 cm 36,6 % vstupujícího toku záření. Zcela stejným postupem bylo zpracováno 10 ml standardního roztoku fenolu o koncentraci $0,001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Opět se získalo 50 ml roztoku fenolátu a absorbance v tomto případě činila 0,520 (opět v kyvetě 1,00 cm).

$$M_{\text{fenol}} = 94,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

postup zpracování vzorku:

mám 250 ml vzorku --> destilace --> absorpce do roztoku KOH -->
doplněním na objem 50 ml --> fotometruji
absorbance tohoto roztoku v kyvetě s délkou 1 cm činila.

kolik miligramů fenolu v jednom litru vzorku vody. 250 ml vzorku vody. Vzniklý roztok fenolátu byl doplněn na 50 ml. 287 nm, kdy absorpce vzorku odpovídá obsahu fenolátu 36,6 % vstupujícího toku záření. Zcela stejným postupem 10 ml standardního roztoku fenolu o koncentraci 0,001 mol/l. Opět se získalo 50 ml roztoku fenolátu 0,520.

$$M_{\text{fenol}} = 94,1 \text{ g/mol}$$

$$A = -\log\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right) = -\log\left(\frac{100 - 36,6}{100}\right) = -\log(0,634) = 0,1979$$

postup zpracování standardu:

mám 10 ml standardního roztoku --> destilace --> absorpce do roztoku KOH --> doplněním na objem 50 ml --> fotometruji

absorbance $A_{\text{st}} = 0,520$

obě měření za přesně stejných podmínek, tedy absorpční koeficient je stejný:

$$\epsilon \cdot b = \frac{A_x}{c_x} = \frac{A_{\text{standard}}}{c_{\text{standard}}} \rightarrow \frac{A_x}{A_{\text{standard}}} = \frac{c_x}{c_{\text{standard}}}$$

kolik miligramů fenolu v jednom litru vzorku vody. 250 ml vzorku vody. Vzniklý roztok fenolátu byl doplněn na 50 ml. 287 nm, kdy absorpce vzorku odpovídá obsahu fenolátu 36,6 % vstupujícího toku záření. Zcela stejným postupem 10 ml standardního roztoku fenolu o koncentraci 0,001 mol/l. Opět se získalo 50 ml roztoku fenolátu 0,520.

$$M_{\text{fenol}} = 94,1 \text{ g/mol}$$

pro získání původní koncentrace fenolu v odpadní vodě $c_{x-\text{puvodni}}(\text{fenol})$ je třeba si uvědomit jaké operace se vzorkem (změny objemů) činíme a v jaké míře

$$\begin{aligned} \frac{A_x}{A_{\text{standard}}} &= \frac{0,1979}{0,520} = \frac{\frac{c_{x-\text{puvodni}} \cdot V_{\text{puvodni}}(\text{odpadni vody})}{V_{\text{pri fotometrickem stanoveni}}}}{\frac{c_{\text{standart}} \cdot V_{\text{puvodni}}(\text{standardu})}{V_{\text{pri fotometrickem stanoveni}}}} = \\ &= \frac{c_{x-\text{puvodni}} \cdot V_{\text{puvodni}}(\text{odpadni vody})}{c_{\text{standart}} \cdot V_{\text{puvodni}}(\text{standardu})} = \frac{c_{x-\text{puvodni}} \cdot 0,250}{0,001 \cdot 0,01} \end{aligned}$$

$$c_{x-\text{puvodni}}(\text{fenol}) = 1,522 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

množství fenolu v jednom litru této odpadní vody se získá ze vztahu:

$$m(\text{fenol}) = c_{x-\text{puvodni}}(\text{fenol}) \cdot V \cdot M_{\text{fenol}} = 1,522 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 94 = 0,00143 \text{ g}$$

$$m(\text{fenol}) = 1,43 \text{ mg}$$

Příklad 4

Poměr rovnovážných koncentrací železnatých a železitých iontů byl stanoven fotometricky takto: v 10 mm kyvetě absorboval původní roztok po reakci s fenantrolinem, který reaguje jen s Fe^{2+} , 36% vstupujícího toku záření vlnové délky 515 nm. Po redukci Fe^{3+} na Fe^{2+} roztokem hydroxylaminu propustil roztok za stejných podmínek 41% vstupujícího toku záření téže vlnové délky. Molární absorpční koeficient komplexu Fe^{2+} s fenantrolinem při vlnové délce 515 nm má hodnotu $10\,000\text{ l/mol}\cdot\text{cm}$.

- Vypočítejte hodnotu absorbance při měření komplexu Fe^{2+} s fenantrolinem.
- Vypočítejte hodnotu absorbance při měření komplexu Fe^{2+} s fenantrolinem po redukci Fe^{3+} .
- Vypočítejte rovnovážnou koncentraci železnatých iontů v původním roztoku.
- Vypočítejte rovnovážnou koncentraci železitých iontů v původním roztoku.
- Vypočítejte poměr $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$.

Vypočítejte poměr $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$.

kyveta... 1 cm

Fe^{2+} absorboval $\alpha = 0,36$

$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ propustil $\tau = 0,41$

$\varepsilon = 10000 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$

a) Vypočítejte hodnotu absorbance při měření komplexu Fe^{2+} s fenantrolinem.

$$A = -\log \tau = -\log(1 - \alpha) = 0,194$$

b) Vypočítejte hodnotu absorbance při měření komplexu Fe^{2+} s fenantrolinem po redukci Fe^{3+} .

$$A = -\log \tau = 0,387$$

c) Vypočítejte rovnovážnou koncentraci železnatých iontů v původním roztoku.

$$c = \frac{A}{\varepsilon b} = 1,94 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

d) Vypočítejte rovnovážnou koncentraci železitých iontů v původním roztoku.

$$c = \frac{A}{\varepsilon b} = 3,87 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \quad c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}} - c_{\text{Fe}^{2+}}$$

e) Vypočítejte poměr $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 1,002$