

Cvičení z analytické chemie

Tereza Uhlíková

April 17, 2025

Polarografie

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.

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

Absorbance

Energie fotonů $E = h \cdot \nu$

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.

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

$$[83,14 \text{ mg}]$$

Příklad 2

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

Vypočtete, 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 $A = 0,138$. $A_r(\text{Fe}) = 55,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

[3,81 mg]

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).

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

[1,43 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 $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$.
- [1,002]