

Návody ke cvičení z chemie

(H1VC, V1CH)

MVDr Jiří Bednář Ph.D.

2025

Seznam

1.0 CHEMICKÉ VÝPOČTY.....	4
2.0 ZÁKLADNÍ LABOLATORNÍ OPERACE.....	9
2.1. Vážení	9
2.2 odměřování objemů	10
2.2.1.Skleněné pipety	10
2.2.2.Mechanické pipety	13
2.2.3.Stacionární dávkovače	17
2.2.4. Správnost a přesnost dávkování	19
Cvičení č. 1 ... Přesnost a správnost dávkování kapalin.....	21
3. 0 ODMĚRNÁ ANALÝZA	23
3.1 Úvod	23
3.2 Indikátory	25
3.3 Neutralizační titrace	28
3.3.1. Titrační křivky a volba indikátoru	28
Cvičení č. 2 Obecný postup při neutralizačních titracích	32
3.4 Srážecí titrace	34
3.4.1. Indikace srážecích titrací	35
3.4.2 Typy srážecích titrací	36
Cvičení č. 3 Stanovení chloridů v krmivu	37
4.0 VÝPOČTY V ODMĚRNÉ ANALÝZE.....	40
4.1. Vyjadřování koncentrace roztoků	40
4.1.2. Výpočet koncentrace analytu v roztoku – příklad pro neutralizační titrace	41
4.1.3.Výpočet koncentrace analytu v pevné matici – příklad pro srážecí titrace titrace.....	44
5.0. Potenciometrie	45
5.2.1. Elektrody prvního druhu	45
5.2.2. Elektrody druhého druhu	47
5.2.3. Electrode třetího druhu	49
5.2.4. Speciální elektrody	50
Cvičení č. 4 Stanovení pH pomocí skleněné electrody	55
Protokol výsledků měření.....	58

1. Chemické výpočty

Chemické výpočty tohoto cvičení jsou zaměřeny především na přípravu různých koncentrací chemických roztoků. A to jak přímo z čistých látek, tak i pomocí ředění ze zásobních roztoků.

Na začátku je třeba se zmínit o některých základních pojmech.

n = látkové množství - hlavní jednotka SI, jeho jednotkou je **mol**

Definice molu

Jeden mol je takové množství jakékoliv látky, které obsahuje právě tolik entit(částic, atomů, molekul, iontů, kapek apod.), kolik atomů $^{12}_6\text{C}$ obsahuje přesně 12g nuklidu uhlíku $^{12}_6\text{C}$, tj. zaokrouhleně $6,022 \cdot 10^{23}$. (Avogadrovo číslo)

V případě vyjadřování koncentrace se v chemických výpočtech užívá $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Molární hmotnost M

je odvozenou veličinou SI. Základní jednotka je 1 Kg mol^{-1}

Molární hmotnost vyjadřuje hmotnost jednoho molu (Avogadrova čísla) molekul chemicky homogenní látky.

Vztah mezi látkovým množstvím **n**, molární hmotností **M** a hmotností látky (např. ve vzorku) **m**

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

Procento

V chemických postupech velmi často používaná jednotka, hlavně pro roztoky.

Udává počet dílů dané složky na sto dílů celé soustavy. Také se může vyjádřit jako stonásobek hmotnostního zlomku w . Pro jednoduchost uvedeme příklad.

Koncentrace 1 % znamená že v 100g vzorku je 1g dané látky. U roztoků toto pravidlo platí pro hustotu 1,00 tzn. že v 100 ml o hustotě 1,00 je 1g dané látky.

Je-li hustota odlišná musí se samozřejmě použít pro zpřesnění výpočtu známý vztah mezi hustotou, hmotností a objemem.

Z uvedeného je zřejmé, že v laboratořích se k vyjadřování koncentrace roztoků používají především % a mol.l^{-1} .

Jedním z nejběžnějších úkonů je připravení roztoku z pevné čisté (prakticky 100%) látky.

Roztoky připravujeme téměř vždy do uceleného objemu pomocí odměrných baněk (50, 100, 1000 ml). I v případě netradičního objemu (32,9 ml) si laboratorně připravíme roztok většího objemu (50 ml) a potom odměříme.

Příklady

1, Připravte 100 ml roztoku látky B o koncentraci 0,8% (nebo taky $w = 0,008$). Hustota roztoku $\rho = 1,00\text{g/cm}^3$.

Kolik g látky B navážíte ?

Z výše uvedeného jednoduchého příkladu plyne, že výsledek je 8g.

$$w = \frac{m[\text{látky B (B)}]}{m[\text{celého roztoku (r)}]}$$

$$0,008 = \frac{m(\text{B})}{100} = 0,8 \text{ g}$$

2. Připravte 40 ml roztoku látky B o koncentraci 15% , hustotě $\rho = 1,12 \text{ g/cm}^3$. Kolik gramů látky navážíte.

$$w = \frac{m(B)}{V(r) \times \rho}$$

$$0,15 = \frac{m(B)}{40 \times 1,12} = 6,72\text{g}$$

3, Připravte 200 ml roztoku KOH o $c = 0,2 \text{ mol.l}^{-1}$.

m.h. KOH = 57 .

Kolik g KOH musíme navážít.

Upravením vztahu mezi látkovým množstvím n ,molární hmotností M a hmotností látky m - přidáme ještě objem připravovaného roztoku V v litrech.

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

$$0,2 = \frac{m}{57 \times 0,2} = 2,28\text{g}$$

Dalším typem přípravy roztoků v chemické laboratoři je příprava ze zásobních roztoků.

V jednodušších případech je to prosté ředění. V laboratoři se téměř vždy setkáme s ředěním destilovanou vodou nebo jiným rozpouštědlem. V těchto případech vystačíme s jednoduchou směšovací rovnicí.

$$V_1 \times c_1 = V_2 \times c_2$$

V případě musíme li zohlednit hustotu :

$$V_1 \times c_1 \times \rho_1 = V_2 \times c_2 \times \rho_2$$

4.

Ze zásobního roztoku KOH o $c = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ připravte 150 ml roztoku o $c = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Kolik ml zásobního roztoku musíme použít ?

$$V_1 \times c_1 = V_2 \times c_2$$

$$V_1 \times 2 = 0,15 \times 0,01$$

$$V_1 = 0,00075 \text{ l } (0,75 \text{ ml})$$

5, Ze zásobního roztoku KOH o koncentraci 15% a hustotě $1,15 \text{ g/cm}^3$ připravte 20 ml roztoku o koncentraci 10% a hustotě $1,10 \text{ g/cm}^3$. Kolik ml zásobního roztoku použijete ?

$$V_1 \times c_1 \times \rho_1 = V_2 \times c_2 \times \rho_2$$

$$V_1 \times 15 \times 1,15 = 0,020 \times 10 \times 1,10$$

$$V_1 = 0,0128 \text{ l } = 12,8 \text{ ml}$$

Složitější případ nastane, když zásobní roztok a roztok připravovaný nemají stejný rozměr koncentrace (např. % a $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Je to poměrně častý případ, protože roztoky hlavně kyselin i jiných látek výrobci dodávají s údajem o koncentraci a hustotě, ale velká část laboratorních postupů používá koncentraci vyjádřenou v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Řešení těchto příkladů je obdobné s předchozími, je ale nutno přepočítat jednu z udaných koncentrací na druhou a potom běžně dosadit do směšovací rovnice.

přepočet na procenta

přepočet na látkovou koncentraci

$$\% (w \cdot 100) = \frac{c \times M}{\rho \times 10}$$

$$c = \frac{\rho \times \% \times 10}{M}$$

$c \dots \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$M \dots \text{molární hmotnost}$

$\% \dots \text{hmotnostní procenta}$

$\rho \dots \text{hustota v } \text{g/cm}^3$

Při přepočtu na procenta což je mimochodem daleko méně častý případ je zřejmé, že u větších koncentrací budeme potřebovat chemické tabulky kvůli zjištění hustoty roztoku, nebo poměrně složitě tuto hustotu zjišťovat. Proto v praxi dáváme přednost, je-li to možné, variantě přepočtu procent (většinou hustotu známe) na látkovou koncentraci.

6, Kolik ml zásobního roztoku koncentrované HNO_3 (65%, $r = 1,60$, m.h. 63) budete potřebovat na přípravu 50 ml roztoku o $c = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

a) vyjádření koncentrace HNO_3 v $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

$$c = \frac{\rho \times \% \times 10}{M}$$

$$c = \frac{1,60 \times 65 \times 10}{63}$$

$$c = 16,51 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

a následné dosazení do směšovací rovnice

$$V_1 \times c_1 = V_2 \times c_2$$

$$V_1 \times 16,51 = 0,050 \times 0,1$$

$$V_1 = 0,000300 \text{ l} = 0,30 \text{ ml}$$

2. Základní laboratorní operace

2.1. Vážení

K navažování látek používáme váhy.

Váhy používané v laboratoři se dají rozdělit z několika hledisek. Nejběžnější je dělení podle citlivosti tzn. na kolik desetinných míst (v gramech) jsou schopny vážit a podle své konstrukce.

Dělení podle citlivosti - váhy vážící na celé gramy, na jedno nebo dvě desetinná místa se nazývají předvážky. Váhy vážící na tři desetinná místa jsou semianalytické váhy, na čtyři desetinná místa a více jsou váhy analytické.

Váživost vah - je údaj o maximální možné hmotnosti, které jsou váhy schopny zvážit.

Dělení podle konstrukce (má význam spíše okrajový) - váhy optomechanické dnes už používané minimálně. Byly vytlačeny váhami elektronickými.

- váhy elektronické, dnes nejmodernější a nejčastěji používaný druh vah

Ať ale používáme jakýkoliv typ vah, musíme dodržovat některá základní pravidla.

1. Vodováha – váhy s přesností na jedno nebo dvě desetinná místa vyžadují aspoň přibližně rovnou plochu. Pokud není plocha dostatečně rovná na displeji vah se objeví chybová hláška. (error xy). U vah s větší přesností je vyžadována rovná plocha . Na každých takových vahách je od výrobce proto umístěna vodováha. Váhy sami buď mají zařízení na svoje nastavení do vodorovné polohy, například aretační šrouby, nebo se váhy umístí na váhový stůl, který vyvážíme. Na starších mechanických vahách, hlavně lékárnických, byla místo vodováhy libela.

2. Váhy musí být vynulovány. Po spuštění vah musí váhy ukazovat nulu. U mechanických a hlavně u optomechanických vah bývá zabudován do vah nulovací mechanismus, kterým váhy vynulujeme. Častou příčinou špatného nulování je nedodržení podmínky vodováhy. Elektronické váhy se většinou nulují samy.

3. Váhy je nutno udržovat v čistotě. Tento požadavek je striktní a logický. Zabrání se tím jak ničení vah, tak možné kontaminaci dalšího navažovaného vzorku. Váhy se otírají suchým hadříkem, ometají štětečkem, popřípadě při větším znečištění otírají hadříkem namočeným v lihobenzinu.

Nikdy nevážíme přímo na misce vah!

K navažování používáme přednostně materiály, které lze v případě potřeby opláchnout. To znamená laboratorní sklo, porcelán, teflon případně kovové materiály určené k vážení. Filtrační papír je nevhodný pro svoji hrubost a pórovitost. Zachytává se v něm určité množství vzorku. Jsou ovšem laboratorní púostupy, kde je filtrační papír či jiné jinak nevhodné materiály předepsány. To jsou ovšem výjimky.

Tára - u většiny elektronických a některých optomechanických vah je zabudována pomůcka na vynulování vah po vložení laboratorního skla na které chceme navažovat. Nemusíme si totiž pamatovat hmotnost tohoto skla, ale po vložení skla necháme váhy ustálit a pak použijeme táry. Váhy se opět vynulují a můžeme navažovat požadovanou hmotnost. Popřípadě po navážení můžeme opět použít táru a začít navažovat do stejného skla další látku.

2.2.Odměrování kapalin

Kapaliny odměřujeme pomocí odměrného laboratorního skla, ale i jiných mechanických zařízení.

Laboratorní sklo: je důležité si uvědomit, že ne každé laboratorní sklo se hodí k jakémukoliv odměřování.

Kádinky se **nikdy** nepoužívají pro odměřování kapalin. Údaje na stěně kádinky nám slouží k tomu, abychom mohli odhadnout, zda reakce kterou provádíme je možno provádět v dané kádince (zda roztoky, které smícháváme se do kádinky vejdou).

Základní rozdělení laboratorního skla určeného k přesného odměřování objemů je sklo na dolítí a na vylití.

Sklo na vylití : označuje se tak proto, že při vylití kapaliny ze skla zůstává část kapaliny ve formně vlhkosti na stěnách. Tím by vznikaly nepřesnosti při dávkování. S těmito chybami však výrobci počítají a upravují objem tak, aby opravdu byl vylit zamýšlený objem. Vlhkosti, která zůstává na stěně se při správně provedeném dávkování tudíž nemusíme věnovat. Nejtypičtějším zástupcem jsou skleněné pipety.

Sklo na dolítí : je to například odměrná baňka. Pokud dolijeme odměrnou baňku po rysku, dosáhneme objemu který je na baňce uvedený výrobcem. Daný objem však nezískáme vylitím baňky. Tady není počítáno s vlhkostí, která zůstane na stěnách ! Na rozdíl od skla určeného na vylití.

Pro odměřování přibližného množství kapalin, v laboratorních návodech označené většinou **asi nebo minimálně** (přidejte asi 50 ml destilované vody, nebo přidejte minimálně 5 ml kyseliny apod.) se používají odměrné válce. Můžeme zobecnit, že kromě speciálních případů použijeme odměrný válec při dávkování pomocných látek.

Pro odměřování přesných objemů se používají pipety, byrety a různé dávkovače.

2.2.1.Skleněné pipety

Práce se skleněnými pipetami : přesnost pipetování je dána velikostí pipety. Jejich velikost je obvykle na 1, 2, 5 a 10 ml. Jsou to pipety s přesností dávkování většinou po 0,1 ml. Můžeme dávkovat jakýkoliv objem až do maximálního objemu pipety. Pipety s větším obsahem jak 10 ml ztrácejí na přesnosti. Výjimku tvoří skleněné pipety nedělené tzn. na jeden jediný objem. Ty se také vyrábí jak pro dávkování v množstvích desetin ml, tak také velkoobjemové. Řádově na desítky až sto mililitrů.

Při pipetování skleněnými pipetami používáme ukazováček. V případě, že z pipety vypouštíme celý obsah, zjistíme že ve špičce zůstává část kapaliny.

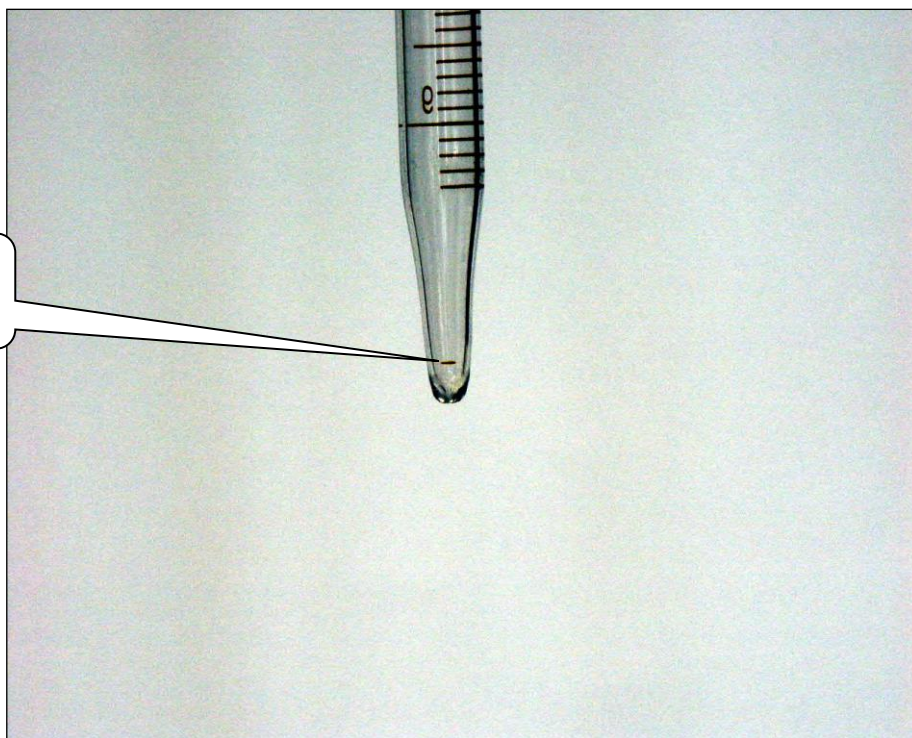
Nikdy nevyfukujeme !!

Abychom zabránili hromadění kapaliny ve špičce pipety, při vypouštění opřeme špičku pipety o okraj laboratorního skla do kterého pipetujeme. Většina kapaliny se takto vypustí. S malým zbytkem, který přesto zůstává výrobce počítá. Přesvědčíme se o tom bližším pohledem na špičku pipety, kde zjistíme malou rysku, která označuje kam až se má pipeta vypustit, abychom získali požadovaný objem. Kapalina většinou při dodržení zásady vypouštění po stěně nádoby se vypustí přesně po ni.

Tyto rysky jsou ale pouze u pipet do 10 ml. To odpovídá tomu, že dělené pipety s větším objemem už nejsou úplně přesné.

Příklad umístění koncové rysky na pipetě:

Koncová ryska
pipety



Správné postavení pipety při vypouštění kapaliny



Označení pipet - na každé pipetě výrobce udává charakteristiky této pipety. Uvedeme si příklady na dělené pipetě.

Označení pipety - ČSN A, Ex 20°C, 2 in 1 / 50 ml

ČSN Aoznačuje třídu přesnosti podle české státní normy(může být nižší - B, ale také vyšší, úředně přezkoušená, která se dodává s oficiálním atestem)

Ex 20°Cje kalibrována pro uvedenou teplotu

2 in 1 / 50 ml pipeta je na dva mililitry a jeden mililitr je rozdělen na padesát dílků(t.j po 0,02 ml) nebo

2ml : 0,02..... je na dva mililitry a jeden dílek je 0,02 mililitru

Dalším typem pipet je mechanická dávkovací pipeta, ale názvy mohou být různé . Jsou to pipety postupně nahrazující pipety klasické. Jejich výhodou je především urychlení práce a díky výměnným špičkám odpadá problém s umýváním pipet .

Protože ve většině případů jste s touto pipetou ještě nepracovali zmíníme se o práci sní o něco podrobněji.

2.2.2.Mechanické pipety

Tyto pipety jsou opět buď s nastavitelným objemem, nebo tzv. jednorázové na jeden objem. Jejich konstrukce je v zásadě stejná, ať pochází od různých firem. V tělu pipety se nachází píst, který nasává požadovaný objem. Špička pipety do které se nasává kapalina je snadno měnitelná, aby se nemusela stále proplachovat popřípadě i jinak čistit.

Pipetovací technika

První zásada správného pipetování je zvolení vhodné techniky. Jako základní postupy se nabízí přímé pipetování, zpětné a postupné. Toto se týká především vodných roztoků. Pipetování krve si vyžaduje speciální postupy.

Každá pipeta má pět následujících funkcí.

1. Při stlačení pístu na první krok (cítíte odpor - jakoby zarážku na pístu) se ze špičky vyfoukne vzduch odpovídající zvolenému objemu, který bude pipetován.
 2. Povolněním pístu se píst vrátí na své místo a tak nasaje zvolený objem.
 3. Při opětovném zmáčknutí na první krok se nasátý objem vypustí.
 4. Při silnějším stlačení se překoná první krok a ucítíte silnější zarážku druhého kroku. Toto slouží k vyfouknutí malého zbytku pipetovaného objemu, který zpravidla zůstává ve špičce. To je zásadní rozdíl od skleněné pipety
 5. Mechanismus na odstraňování špiček - jedna z největších výhod. Personál v laboratoři nepříjde do styku s chemicky nebezpečnými látkami nebo infekčními vzorky. Jednoduchou manipulací bez dotyku rukou odhodíte špičku do připravené nádoby a po nasazení nové špičky je pipeta připravena k dalšímu dávkování.
- U starších nebo velmi laciných pipet někdy tato funkce chybí



Přímé pipetování

Přímá technika pipetování je standardní postup při pipetování vodných roztoků.

Základní police	1	2	3	4
První krok	▼	▲	▼	▲
Druhý krok			▼	▲

1. Stiskni píst k prvnímu kroku.
2. Ponořit špičku pipety do pipetovaného roztoku kolmo do hloubky asi 1cm. Potom pomalu pustit píst. Vytáhnout špičku z tekutiny a o stěnu kádinky lehkým dotykem odstranit možné zbytky pipetované tekutiny.
3. Vlož špičku pipety do nádoby do které se pipetuje. Zmáčkní píst na první krok a po vteřině zmáčkní až na krok druhý. Tím se pipeta dokonale vyprázdní. Vytáhnout konec pipety z nádoby. Při tomto úkonu se doporučuje lehce otřít špičku pipety o stěnu této nádoby.
4. Nyní se píst pustí a ten se vrátí do původní polohy a pipeta je připravena k dalšímu pipetování.

Zpětné pipetování.

Tato metoda se používá pro pipetování roztoků s velkou viskozitou, nebo roztoků s tendencí k pěnění. Také se tato metoda doporučuje k pipetování velmi malých objemů.

Základní police	1	2	3	4	5
První krok	▼	▲	▼		▲
Druhý krok				▼	

1. Píst se zmáčkne až po druhý doraz.
2. Špička pipety se ponoří kolmo do hloubky asi 1 cm do pipetovaného roztoku a pomalu se pouští píst. Vytáhnout špičku z tekutiny a o stěnu kádinky lehkým dotykem odstranit možné zbytky pipetované tekutiny.
3. Pipeta se vloží do nádoby do které se pipetuje. Píst se zvolna zmáčkne do polohy prvního dorazu. Podrží se vteřinu v této poloze. Tekutina zbývající ve špičce by neměla vytéci. Pipeta se vyjme z nádoby.
4. Nyní se může zbývající tekutina odstranit pomocí druhého dorazu nebo se odstraní celá špička.
5. Píst se pustí a tím se vrátí do původní polohy.

Pipetování celé krve

Je to zvláštní technika. Je ale z hlediska veterinárního lékaře důležitá.

Téměř vždy krev pipetujeme do nějakého reagentu (destilovaná voda, fyziologický roztok, směs enzymů apod.).

Základní posice	1	2	3	4	5	6
První krok	▼	▲	▼	▲	▲ ▼	▼
Druhý krok						▼

Užijte kroky 1 a 2 přímé techniky. Tím naplníte špičku pipety krví. Špičku opatrně otřete čistou suchou látkou.

3. Ponořte špičku do reagentu a zmáčknete píst na první krok. Přesvědčte se zda je špička opravdu ponořena. Tím se krev vypustí do reagentu.
4. Uvolněte opatrně píst do základní pozice. Tato akce naplní špičku reagentem.

5. Několikrát opakujte zmáčknutí pístu na první krok a následné uvolnění dokud není špička prostá krve.
6. Teprve nyní odstraňte pipetu z nádoby a zmáčknutím pístu na druhý krok odstraňte zbytek vzorku.
7. Uvolněním pístu do základní polohy je pipeta připravena k další operaci.

Opakované pipetování

Speciální technika pro dávkování stále stejných objemů, většinou reakčních látek. Používají se speciální špičky i speciální pipety. Špička má výrazně větší objem než požadovaná dávka. Tak se speciálně upravenou pipetou z jedné špičky dávkuje množství malých objemů.

Jako nejmodernější směr v tomto druhu dávkovačů se poslední dobou objevily i elektronické pipety. Tyto pipety mají píst poháněný malým elektromotorkem. Také mají jednoduché softwarové vybavení, které umožňuje používat pipetu pro různé objemy jako pipetu, ale také i jako dávkovač(viz. opakované pipetování).

2.2.3.Stacionární dávkovače

Při stálém dávkování stejného objemu především pomocných látek, ale i vlastních reagensů se užívají stacionární dávkovače, umístěné přímo na lahvi obsahující požadovanou reagensii. V principu jde zase o dvoucestný nastavitelný píst. Z těla dávkovače potom vede trubička, kterou vytéká požadovaný objem.

Postup práce je jednoduchý: nastaví se objem, píst se zmáčkne, tím se vytlačí s pístu vzduch, při puštění se píst vrací do původní polohy buď automaticky nebo ručně a tím nasává požadovaný objem. Při dalším zmáčknutí pístu s trubičky vyteče nastavený objem. Tím je operace ještě rychlejší než u pipet. Popřípadě je proces opačný, záleží na konstrukci dávkovače. Běžně se dávkují objemy od 0,1 ml do 50 ml i více.

Příklad stacionárního dávkovače :



Odměrné baňky

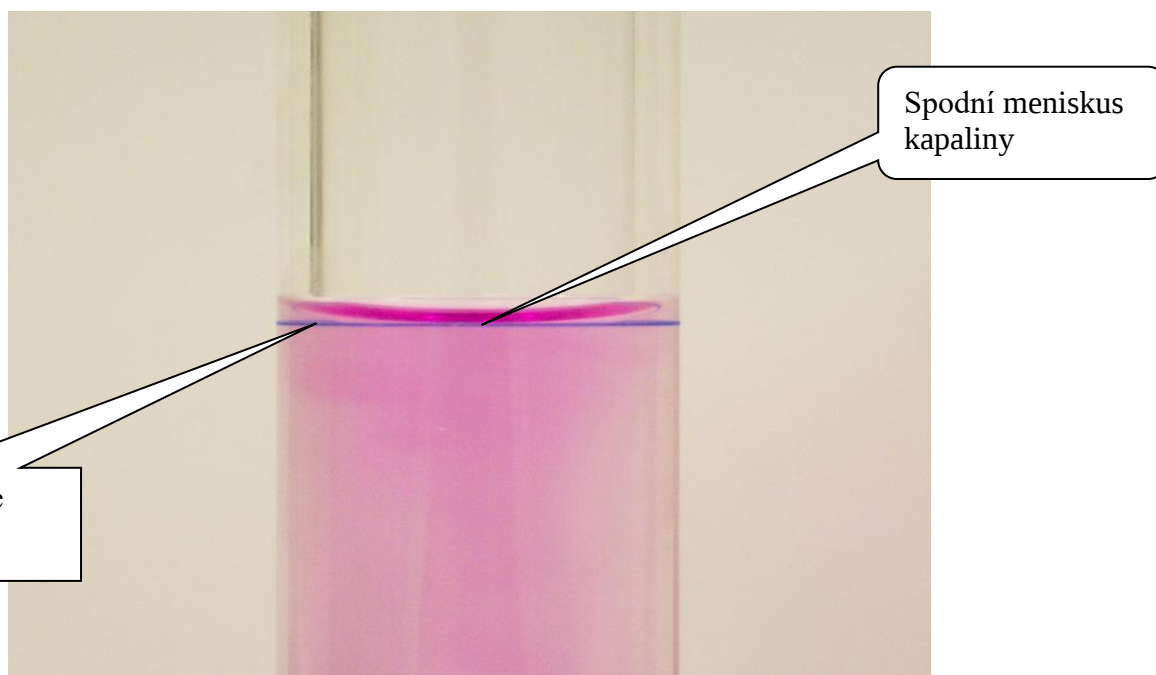
Pro přípravu roztoků se v laboratorní praxi nejčastěji používají odměrné baňky. Jsou to baničky s vysokým úzkým hrdlem na kterém je ryska označující objem, který dostaneme, naplníme li baňku po tuto rysku. Úzké hrdlo umožňuje přesnější odečet a navíc zabraňuje odpařování kapalin. Použití těchto baněk usnadňuje velmi přípravu roztoků, protože nemusíme počítat kolik gramů rozpouštědla musíme přidat k účinné látce, kterou připravujeme do roztoku. Pouze do baničky navážíme nebo napipetujeme požadované množství látky a rozpouštědlem doplníme po rysku. Běžně vyráběný objem baněk je od 5 do 2000 ml.

Pokud připravujeme roztoky o přesné koncentraci nebo ředíme vzorky, kromě zvláštních případů, vždy připravujeme tyto roztoky do odměrných baněk.

Pozor !! Odměrná baňka je chemické sklo „na dolití“. To znamená, že dolitím po rysku dostaneme požadovaný objem, ale vylitím už ne !! Sklo „na vylití“ je např. pipeta, byreta apod.

O výhodách takového úkonu jsme se už zmínili. Pro přesný odečet objemu musíme dodržet pravidlo odečtu na tzv. spodní meniskus u kapalin s výjimkou rtuti (zde odečítáme na horní meniskus). Stejně pravidlo platí i u klasických pipet.

Příklad správného odečtu:



Pokud používáme při pipetování silných kyselin a zásad, jiných agresivních látek, popřípadě neznámých vzorků klasické skleněné pipety, je vhodné používat některý s bezpečnostních nástavců, abychom zabránili případnému napití a poleptání ústní dutiny.

Správná technika dávkování kapalin by měla splňovat dva hlavní požadavky a to

2.2.4. Správnost a přesnost dávkování

Přesnost a správnost. Tyto pojmy jsou poměrně často zaměňovány. Jsou to obecné pojmy, které lze vztáhnout na řadu činností nejen dávkování kapalin. Těmito pojmy se statisticky vyhodnocují i celé metody apod.

Správnost – znamená těsnost shody průměru velkého počtu měření ve srovnání s referenční – očekávanou hodnotou nějaké veličiny.

Přesnost – je shoda konkrétního měření s reálnou hodnotou naměřené veličiny (např. získanou průměrem z velkého počtu měření)

Obě hodnoty spolu těsně souvisí. Je nutné aby měření, laboratorní metoda apod. měli dobrou správnost i přesnost.

Řada faktorů může ovlivňovat tyto dva hlavní kvantitativní požadavky.

Správnost

Pipeta dávákuje správně, když objem dávkovaný odpovídá objemu nastavenému.

$$E = \frac{\bar{v} - v_0}{v_0} \times 100$$

Esprávnost v %

$\bar{v}$ změřená průměrná hmotnost dávky

v_0 zamýšlený objem vyjádřený v mg

Přesnost

Ukazuje přesnost opakovaného dávkování. Je vyjádřena jako variační koeficient(CV)

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\bar{w} - w_i)^2}{n - 1}}$$

s směrodatná (standartní) odchylka

w_ijednotlivé měření

$\bar{w}$průměr všech měření

npočet měření

$$CV (\%) = \frac{s}{\bar{w}} \times 100$$

Poznámka: faktory které mohou správnost a přesnost jsou velmi různorodé - atmosférický tlak, teplota, vlastnosti dávkovaných kapalin, materiál špiček, směr a rychlost pipetování, kvalita práce personálu. Toto se ale může s větší částí týkat i pipetování klasickými skleněnými pipetami.

Cvičení 1

Přesnost a správnost dávkování kapalin

Pro toto měření si vybereme některé s dávkovacích zařízení a dvě kádinky. Do jedné si napustíme destilovanou vodu a do druhé budeme dávkovat. Prázdnou kádinku vložíme na misku vah. Pokud mají váhy kryt s dvířky, tak dvířka váhy zavřeme. Následně zmáčkneme tlačítko určené k vynulování vah. Nemusíme si proto pamatovat hmotnost kádinky. Na displeji by měly být nuly.

Otevřeme dvířka vah a nastavený objem destilované vody nadávkuje do vynulované kádinky. Dvířka zavřeme a po ustálení vah zaznamenáme hmotnost dávky. Především u vah vážících s přesností na 4 desetinná místa a více je třeba odečíst hmotnost ihned po ustálení. Jinak během několikrát vteřin váhy začnou vážit hmotnost odpařené vody ze vzorku a poslední desetinné číslo bude neustále pomale klasat. Váhy znova vynulujeme a operaci zopakujeme 10x. Není třeba kádinku vylévat, protože po zmáčnutí tlačítka nulování by váhy správně měly opět ukazovat nulu.

Je třeba mít dostatek platných míst navážky pro statistické vyhodnocení. Minimum jsou tři platná čísla. Podle objemu = hmotnosti dávkované kapaliny (pro naše potřeby to je destilovaná voda) zvolíme i typ vah na, na kterých budeme vážit.

Analytické váhy (0,0001g) použijeme spíše pro navážky v desítkách μl max. nízké 100 μl

Semianalytické váhy (0,001 g) - minimálně 100 μl a více

Předvážky (0,01 g) - minimálně 1 ml a více

Získaných 10 měření zpracujete podle rovnic uvedených výše.

Výsledek je vyjádřen v % přesnosti a správnosti. Obecně platí čím menší jsou tato čísla, tím byla měření přesnější.

Vždy volíme takové dávkovací zařízení, které má objem maximální dávky co nejblíže objemu, který chceme dávkovat.

Protokol o laboratorním vyšetření

Jméno :.....

datum/skupina.....

Název úlohy.....

Princip: krátce co je to přesnost a správnost. Proč se dělá kontrola těchto dávkovacích zařízení.

Postup : : Jaký typ vah byl použit, jaký typ dávkovače (dávkovač stacionární, dávkovací pipeta, skleněná pipeta, kontrolovaný objem kapaliny,

Výpočet : Tabulka kde budou uvedena měření. Postup výpočtů.

Pokud to někdo spočítá v exelu nebo přímou funkcí kalkulačky není problém, ale je vždy třeba uvést rovnici s dosazenými čísly(případně dva až tři výsledky) , aby bylo možné posoudit, zda se dále počítalo správně...

Výsledek : Jednoduchá odpověď na otázku s jakou přesností a s jakou správností pracuje konkrétní zařízení

3. Odměrná analýza

3.1. ÚVOD

Odměrná analýza je metoda patřící do kvantitativní chemie. Je založena na titraci vzorku odměrným roztokem - což je roztok o přesně známé koncentraci.

Při titraci probíhají různé reakce - neutralizační, oxidoredukční, srážecí, komplexometrická. Cílem titrace je dosáhnout **bodu ekvivalence** (*nebo titrační exponet označovaný pT*), což je stav, kdy teoreticky právě všechno množství neznámého vzorku právě zreagovalo s odměrným činidlem.

Tento bod se indikuje pomocí indikátorů.

Odměrné roztoky - jsou to roztoky o přesně známé koncentraci. Jejich koncentrace se vyjadřuje v mol.l^{-1} .

Dalším způsobem vyjadřování koncentrace je **mol chemických ekvivalentů**. Dříve se používal název **normální** (zkratka N) koncentrace definovaný pomocí pojmu **gramekvivalent (val)** dané látky. Tyto jednotky však dnes nejsou povoleny. Protože byly velmi vžité byl nahrazen val výrazem mol chemických ekvivalentů dané látky.

Je to zlomek
$$\frac{\text{mol}}{z}$$

kde **z** je počet částic - protonů, elektronů, ligandů apod. reagujících s jednou částicí této látky

V praxi se nejčastěji používá vyjádření koncentrací v mol.l^{-1} . Běžně (i když nesprávně) se používají zkratky těchto výrazů 0.1 M-HCl, 2 M-NaOH apod.

V případě nutnosti použití chemického ekvivalentu lze si pomoci asi těmito příklady. Pro neutralizační titrace je chemický ekvivalent roven sytnosti kyseliny nebo zásady. Takže na titraci dvojsytné kyseliny je třeba dvojnásobného množství jednosytné zásady, za předpokladu stejné molární koncentrace. V každém případě je ale vhodné si poměr reagujících částic zjišťovat

pomocí reakční rovnice mezi odměrným roztokem a stanovovaným analytem (atom, molekula...)

Pro komplexometrické reakce se ekvivalent nepoužívá, neboť zde iont kovu reaguje s molekulou odměrného činidla vždy v poměru jedna ku jedné.

Obdobně u srážecích reakcí je většinou poměr jedna ku jedné až na malé výjimky, kdy je pro odvození stechiometrických poměrů třeba napsat si reakční rovnici.

Nejsložitější jsou oxidoredukční reakce, kde se bez reakční rovnice neobejdeme.

Příprava odměrného roztoku - je třeba zachovávat určitá pravidla při přípravě odměrného roztoku. Je třeba mít dostatečně čistou látku, dobře vysušenou přesně naváženou na analytických vahách (s přesností na 0.0001 g), která se rozpustí v přesně známém objemu rozpouštědla (např. vody) o dostatečné čistotě. Pro odměřování objemů používáme tzv. **odměrného nádob** (nejčastěji skleněných - odměrné baňky, byrety, pipety). Často je jednodušší a rychlejší použít k přípravě odměrných roztoků tzv. **normanalů**. Je to ampule obsahující roztok nebo pevnou substanci látky, jejíž rozpuštění v jednom litru rozpouštědla (vody) dá přesnou požadovanou koncentraci odměrného roztoku, která je deklarovaná výrobcem na obalu.

Tato příprava zaručuje zcela přesnou koncentraci. Je ale řada odměrných roztoků, které časem podléhá změnám. Klasicky uváděným příkladem je karbonizace hydroxidu sodného. Kyseliny zase buď dýmají nebo jsou hyroskopické. Proto je běžné u řady odměrných roztoků použít postup pro kontrolu koncentrace zvaný **standartizace** (dříve faktorizace).

Standardizace je titrace, při které se odměrný roztok porovnává s koncentrací standardního roztoku.

Standartní roztoky: jejich hlavní předností je stálost. Připravíme li pečlivě standardní roztok je jistota, že jeho koncentrace vydrží v řádech minimálně týdnů. Například kys. šťavelová, uhličitán sodný

Některá základní pravidla v odměrné analýze.

- 1. Byretu před použitím vypláchneme destilovanou vodou.*
- 2. Byreta se během titrace vzorku nedolévá.*
- 3. Spotřeba na titraci by neměla být menší jak 1/5 objemu byrety - v našem případě 5 ml(25 ml byreta) a ne více jak její objem viz. bod 2.*
- 4. Byreta se po titraci opět vypláchne vodou.*
- 5. Objem vzorku bývá 10 ml.*
- 6. Vzorek se stanovuje třikrát.*
- 7. Vzorky si s indikátorem nachystáme najednou, aby bylo možné srovnávat barvu indikátoru před a po skončení titrace.*

Orientační titrace

Vzhledem k bodu 3 je třeba většinu vzorků ředit. Jak velké má být zředění nám pomůže určit orientační titrace.

*Nemusí se zde zcela precizně dodržovat pravidla titrací. Na rozdíl od normální titrace se orientační dělá pouze **jednou**.*

Běžný objem vzorku u orientační titrace ve cvičeních bude 1 ml. Přidá se destilovaná voda, aby titrovaný roztok měl vhodný celkový objem.

Titruje se tak dlouho, až dojde ke změně barvy indikátoru, i když se musí byreta několikrát dolévat - neplatí bod 2.

Podle spotřeby na orientační titraci neznámého vzorku naředíme vzorek tak, aby spotřeba na 10 ml zředěného vzorku odpovídala bodu 3.

3. 2. INDIKÁTORY

Jsou to látky používané v odměrné analýze. Pomocí těchto látek zjišťujeme zda kvantitativní postup (titrace), kterým určujeme koncentraci stanovované látky je u konce, což se projeví změnou barvy indikátoru.

Pro indikátory používané u běžných metod je typické, že jejich chemické vlastnosti mají úzký vztah k chemickým dějům, které probíhají při stanoveních.

Při neutralizačních titracích se používají acidobazické indikátory, pro jejichž barvu je rozhodující pH roztoku.

Při srážecích titracích se jako indikátory používají látky tvořící barevné sraženiny s odměrným roztokem.

Při oxidoredukčních titracích se používají látky, jejichž oxidovaná a redukována forma má jinou barvu.

Při komplexometrických titracích, indikátor tvoří barevný komplex se stanovovaným kovem, jehož konstanta stability je nižší než konstanta stability s odměrným činidlem.

Z uvedeného je patrné, že jako indikátoru se používají látky velmi pestrého původu, podle potřeby použité metody.

Obecně lze požadovat aby indikátor měl dvě základní vlastnosti:

1. aby v okamžiku dosažení bodu ekvivalence změnil barvu při použití daného postupu
2. aby co nejméně ovlivňoval probíhající vlastní reakci

3.3. NEUTRALIZAČNÍ (ACIDOBAZICKÉ) TITRACE.

Můžeme je rozdělit podle používaného odměrného činidla na:

- a) acidimetrii - jako odměrné činidlo se používá kyselina
- b) alkalimetrii - jako odměrné činidlo se používá zásada

Na stanovení titračního exponentu se používají acidobazické indikátory. Podle předpokládaného pH titračního exponentu se použije správný indikátor.

Pro názorné předvedení vztahu titrační exponent a indikátor se nejlépe hodí titrační křivky.

3.3.1. Titrační křivky a volba indikátoru

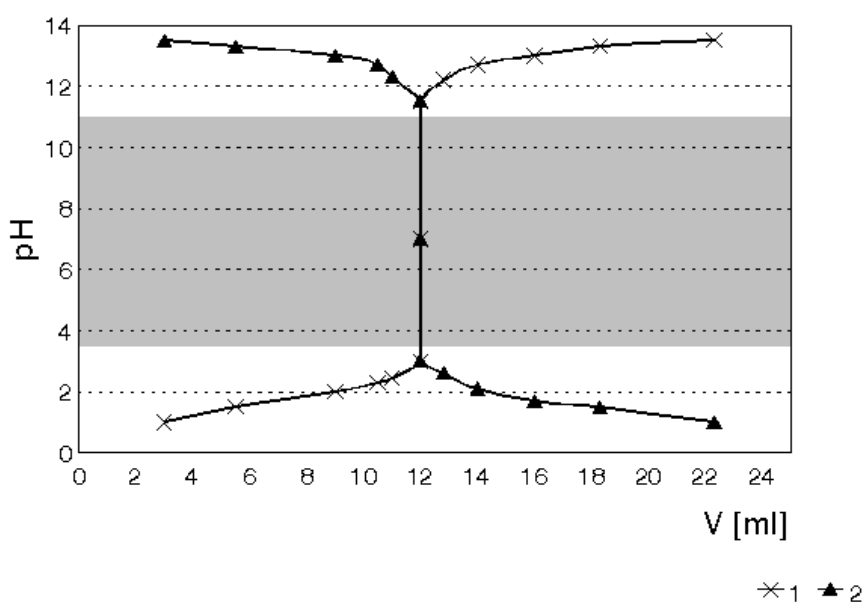
Titrační křivka je vyjádřením vztahu změny pH roztoku na množství odměrného roztoku. Z titrační křivky poznáme, kdy je titrace ukončena, tzn., kdy je dosaženo **bodu ekvivalence** nebo-li **titračního exponentu**.

Tento bod vyjadřuje okamžik titrace, kdy teoreticky všechny molekuly stanovovaného roztoku právě zreagovaly s odměrným činidlem a v roztoku je pouze sůl vzniklá touto reakcí. Z mechanismu chemických reakcí je jasné, že tento stav je pouze teoretický a i v bodě titračního exponentu musí existovat určitá množství výchozích látek.

Význam titračního exponentu je dán tím, že podle jeho pH budeme určovat vhodnost použitého indikátoru.

Cílem je aby pH funkční oblasti indikátoru se co možná nejlépe kryla s pH titračního exponentu !!

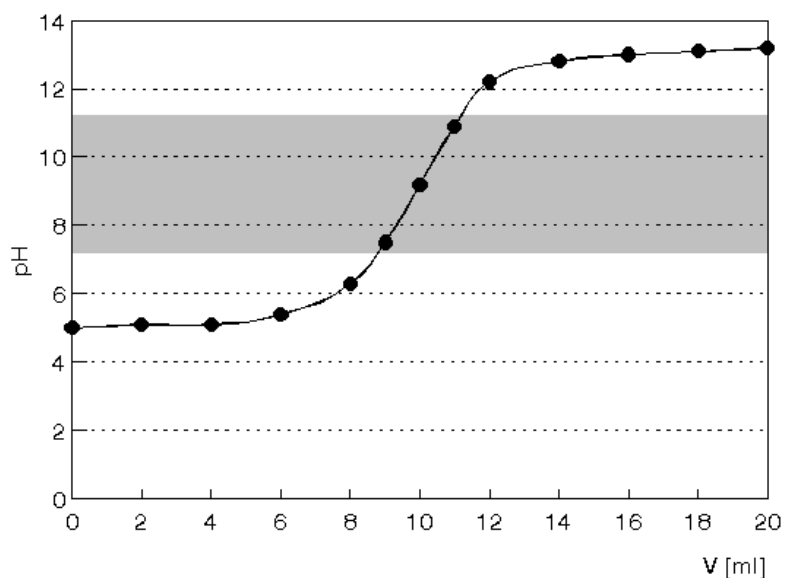
Křivky titrace silné kyseliny odměrným roztokem silné zásady (1) a silné zásady odměrným roztokem silné kyseliny (2)



Z těchto příkladů je vidět, že v případě titrace silné kyseliny silnou zásadou nebo naopak, je velké rozpětí pH (šedý pruh) okolo titračního exponent barvou a tím i velký výběr indikátorů (viz. tabulka)

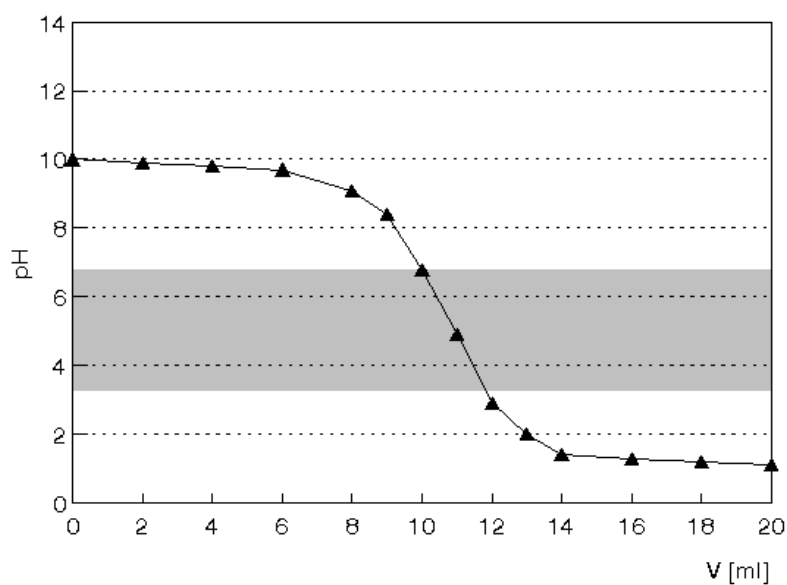
Větší význam mají tyto křivky při titraci slabé kyseliny silnou zásadou:

Křivka titrace slabé kyseliny odměrným roztokem silné zásady



Nebo naopak při titraci slabé zásady silnou kyselinou:

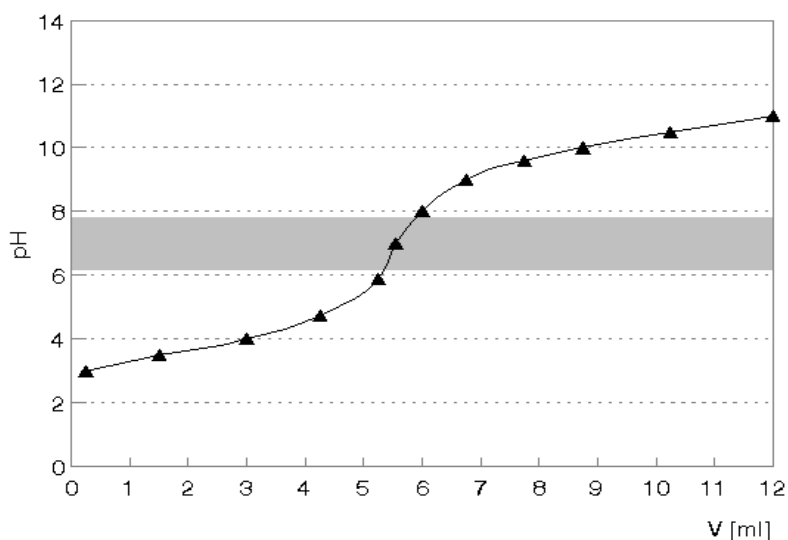
Křivka titrace slabé zásady odměrným roztokem silné kyseliny



Na těchto křivkách je patrné, že razantní změna pH je pouze v úzkém rozpětí na rozdíl od titrace silné kyseliny se silnou zásadou. Proto je třeba vybírat takový indikátor s větší pečlivostí, aby se jeho pH barevné přeměny co nejvíce blížil pH bodu ekvivalence.

Další možností příkladu titrační křivky je titrace slabé kyseliny slabou zásadou nebo naopak.

Křivka titrace slabé kyseliny odměrným roztokem slabé zásady



Je patrné, že titrační křivka je velmi plochá a proto jen velmi nesnadno můžeme určit titrační exponent.

Z tohoto důvodu se v praxi vždy jako odměrného roztoku, pokud je to možné, používá silnější činidlo a tím dostáváme strmější křivky - viz. předcházející.

Poslední možností je titrace vícesytných kyselin nebo zásad. Pro titrace těchto kyselin je důležité, aby disociační konstanty jednotlivých stupňů disociace – např. vznik nejdříve hydrogensíranů a následně síranů z kyseliny sírové byly od sebe vzdáleny aspoň o tři řády. Pak lze pomocí indikátorů tyto body ekvivalence jednotlivých solí od sebe odlišit.

Obdobným způsobem potom lze stanovovat i směsi různých kyselin za splněního předpokladu dostatečných rozdílů disociačních konstant.

U některých slabších dvojsytných kyselin (H_2SO_3) lze titraci prakticky provádět pouze do prvního stupně. Disociační konstanta druhého stupně odpovídá velmi slabé kyselině, titrační křivka je velmi plochá a pro vlastní stanovení nemá význam.

Acidobazické indikátory

Látky umožňující vizuálně zjistit konec, tj. dosažení bodu ekvivalence, prováděné neutralizační (acidobazické) titrace.

Oblast pH v níž pozorujeme změnu barvy indikátoru se nazývá **funkční oblast indikátoru - též pH barevné přeměny**. Zrakem postřehnutelné změny se objevují při přeměně asi 10 - 15 % jedné formy indikátoru na druhou a ukončení je změna 90 % formy. Většinou se to děje v rozmezí dvou pH.

Nejběžnější bývají jedno a dvojbarevné indikátory. Mezi jednobarevné patří např. fenolftalein (jedna jeho forma je zabarvená), většina ostatních jsou indikátory dvojbarevné.

Vyjímečně mohou svoji barvu měnit i vícekrát (bromthymolová modř).

TABULKA INDIKÁTORŮ a jejich funkčních oblastí

název	pH funkční oblasti
methylová zeleň	0.1 - 2.3
thymolová modř	1.2 - 2.8
methylová žlut'	2.9 - 4.0
methylová oranž	3.1 - 4.4
bromfenolová modř	3.0 - 4.6
kongočerven'	3.0 - 5.0
bromkresolová zeleň	3.8 - 5.4
methylová červen'	4.4 - 6.2
bromthymolová modř	6.0 - 7.6
fenolová červen'	6.8 - 8.0
kresolová červen'	7.2 - 8.8
thymolová modř	8.0 - 9.6
fenolftalein	8.2 - 10.0
thymolftalein	9.3 - 10.5
nitramin	10.8 - 13.0

(*silně vyznačené indikátory jsou nejběžnější*)

Cvičení 2

Stanovení analytu v roztoku

Kolik g kyseliny chlorovodíkové je v 1 l neznámého vzorku ?

Obecný postup při neutralizačních titracích

Byretu vypláchneme vodou. Potom nalejeme malé množství odměrného roztoku a to vypustíme. Nakonec naplníme byretu odměrným roztokem a na podložku pod ní si dáme čtverec filtračního papíru, kvůli lepšímu sledování barevného přechodu indikátoru.

Obvyklé množství vzorku je 10 ml, které pipetujeme buď přímo, nebo po ředění vzorku.

Každý vzorek se stanovuje třikrát, pokud není uvedeno jinak.

Cvičení se skládá ze tří částí:

1. Standardizace odměrného roztoku NaOH
2. Orientační titrace neznámého vzorku
3. Vlastní stanovení neznámého vzorku

1. Standardizace odměrného roztoku NaOH (stanovení aktuální koncentrace odměrného roztoku)

Odměrný roztok NaOH má mít koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Protože patří mezi odměrné roztoky s nestálými vlastnostmi (karbonizace a hygroscopicita NaOH) je vhodné před analýzou překontrolovat jeho aktuální koncentraci. Pro kontrolu budeme používat standardní roztok (COOH)₂ o přesné molární koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Teoreticky na dané množství standardního roztoku o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ bude potřeba stejné množství odměrného roztoku pokud má stejnou koncentraci.

Postup: do tří titračních baněk dávkujeme po 10 ml standardního roztoku a přidáme přibližně stejné množství indikátoru (fenolftalein asi 2- 4 kapky). Indikátor zvolíme dle předpokládaného pH ekvivalentního bodu. Snažíme se, aby pH barevné přeměny indikátoru se co nejvíce krylo s předpokládaným pH ekvivalentního bodu, čemuž právě fenolftalein vyhovuje.. Titrujeme za stálého míchání do trvalé změny barvy indikátoru.

Po provedených titracích spočítáme průměrnou spotřebu.

Vzorec pro výpočet standardu odměrného roztoku :

$$st = \frac{\text{ml standardního roztoku použitého na titraci (10 ml)}}{\text{ml odměrného roztoku spotřebovaného při titraci}}$$

V optimálním případě je $st = 1,000$. To znamená že odměrný roztok NaOH má stejnou koncentraci jako standardní roztok. V praxi se to stává zřídka. Standard se uvádí na čtyři desetinná místa a jeho velikost by měla být od 0,900 do 1,100. Při větším odchýlení od uvedeného rozpětí se doporučuje připravit odměrný roztok znovu

Číslem standardu, které nám vyjde, pak násobíme všechny spotřeby titrací dosažené tímto odměrným odměrným roztokem NaOH. Tím dostaneme tzv. Opravenou spotřebu. To je spotřeba odměrného roztoku NaOH, kdyby jeho koncentrace byla přesně $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

2. Orientační titrace neznámého vzorku kyseliny chlorovodíkové

Je třeba zjistit zda neznámý vzorek můžeme titrovat přímo odměrným roztokem nebo ho musíme zředit.

Orientační titrace :

Připravíme byretu a naplníme ji odměrným roztokem NaOH $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Orientační titrace se dělá jen jednou. Nadávkuje dávkovačem do titrační baňky 10 ml destilované vody a mechanickou pipetou 1 ml vzorku HCl. Přidaná destilovaná voda není ředění. Počet reagujících molekul zůstává stejný !! Přidáme indikátor methylčerven (2 – 4 kapky).

Budeme velmi rychle titrovat za stálého míchání titrační baňky do změny barvy indikátoru. Během titrace můžeme dolévat byretu (viz. stať o orientační titraci). Z dosažené spotřeby na orientační titraci pak usoudíme, zda musíme neznámý vzorek ředit.

Cílem ředění je dosáhnout toho, aby na předpokládaný objem naředěného neznámého vzorku (10 ml), splňovala spotřeba odměrného roztoku bod 3 uvedený v základních pravidlech odměrné analýzy.

3. Vlastní stanovení :

máme k dispozici odměrný roztok NaOH o $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ a provedli jsme standardizaci toho roztoku. Vzorek jsme naředili podle výsledku provedené orientační titrace.

Shrnutí postupu:

Do titračních baňek nadávkuje 10 ml naředěného vzorku mechanickou pipetou .

Indikátorem stanovení bodu ekvivalence je methylerveň (2–4 kapky).

Titrovat se bude 3x.

V ekvivalentním bodu dojde k trvalé změně barvy.

Tím je titrace ukončena.

Průměr 3 titrací se vynásobí stanoveným standardem – opravená spotřeba

Z této hodnoty pak vypočítáme koncentraci či obsah analytu ve vzorku. Výsledek vyjadřujeme v mol.l^{-1} , g.l^{-1} nebo v % vzorku. (záleží na zadání úlohy)

Pokud se zdá, že objem stanovovaného vzorku je malý a tím by se mohlo zhoršit sledování barevných změn indikátoru, je možné do vzorků přidat destilovanou vodu. Samozřejmě do každého stejně.

Pozor - není to ředění, neboť přidáním vody se nezměnilo množství reagujících částic.

Je vhodné mít ostatní titrační baňky s nachystanými vzorky vedle titrovaného vzorku. Máme potom neustálé barevné srovnání se vzorkem ještě netitrovaným.

Protokol o laboratorním vyšetření

Jméno :.....

datum / skupina:.....

Název úlohy : Kolik g HCl je obsaženo v jednom litru vzorku.....

Princip : úloha má tři části – standardizaci, orientační titraci, vlastní stanovení neznámého vzorku. stručný popis proč se každá část dělá, co je odměrný roztok, standardní roztok, indikátor a proč byly použity tyto typy indikátorů apod.

Postup : příprava byrety na titraci, kolik vzorků, objemy, použité sklo a ostatní pomůcky

Výpočet : standardizace - výsledky a výpočet standardu.

Orientační titrace – a jak podle ní se spočítalo ředění vzorku kolikrát se ředilo provedlo (ml vzorku, jaká od. baňka) Tabulka výsledků titrací.

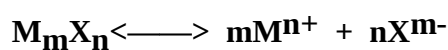
Vlastní titrace : reakční rovnice, tabulka výsledků titrací, jejich průměr, výpočet vč. z ohlednění ředění vzorku.

Výsledek: Závěrečná věta odpovídající na zadání úlohy

3.4. SRÁŽECÍ TITRACE

Vzorek a odměrný roztok tvoří velmi špatně rozpustné soli. Rozhodující vlastností pro tento typ titrace je součin rozpustnosti.

Obecně: špatně rozpustná sůl ve vodě ustanoví rovnováhu:



Z toho rovnovážná konstanta mezi pevnou a rozpuštěnou fází:

$$K = \frac{a_{M^{n+}}^m a_{X^{m-}}^n}{a_{M_mX_n}}$$

Zahrneme-li aktivitu pevné fáze, která je jednotková do konstanty:

$$K_s = a_{M^{n+}}^m a_{X^{m-}}^n$$

kde

K_s - je součin rozpustnosti

Pro velmi špatně rozpustné soli můžeme místo aktivity používat koncentraci, protože aktivitní koeficienty jsou málo odlišné od 1. Jejich koncentrace v roztoku nepřesahují $c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Z toho můžeme odvodit

$$K_s = a_{M^{n+}}^m a_{X^{m-}}^n = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n$$

Z tohoto vztahu můžeme pomocí tabulkových hodnot součinu rozpustnosti vypočítat rozpustnost jednotlivých solí, což má rozhodující význam pro mnohá stanovení - při výběru postupu a indikátorů.

$$K_S = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n = (mc)^m (nc)^n$$

kde c je celková koncentrace soli v nasyceném roztoku.

$$c = \frac{\sqrt[m+n]{K_S}}{m^m n^n}$$

Odměrné roztoky

U srážecích reakcí se nejčastěji používá odměrný roztok AgNO_3 (argentometrie) a KCNS nebo NH_4CNS .

Touto metodou stanovujeme především halogenidy popř. stříbrné ionty a thiokyanatany.

Provedení titrací: a) metoda přímé titrace - Mohrova metoda

b) metoda zpětné titrace - Volhardova metoda

3.4.1. Indikace srážecích titrací

Indikátory pro srážecí titrace musí splňovat tyto základní podmínky:

- 1) musí tvořit sraženinu s odměrným roztokem
- 2) tato sraženina musí mít jinou barvu než sraženina stanovovaného iontu s odměrným činidlem
- 3) rozpustnost sraženiny indikátoru a odměrného roztoku musí být výrazně vyšší než rozpustnost sraženiny stanovovaného iontu a odměrného roztoku.

Příkladem je titrace iontů Cl^- pomocí AgNO_3 s indikátorem K_2CrO_4 . Chloridy i chroman draselný s odměrným roztokem tvoří sraženinu. Podle dříve uvedených vztahů můžeme vypočítat rozpustnost vznikajících sraženin (t.j. koncentrace nasycených roztoků).

$$c_{\text{AgCl}} = \frac{K_s^{1/m+n}}{m^m n^n} = \frac{(1.8 \cdot 10^{-10})^{1/2}}{1^1 1^1} = 1.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$c_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = \frac{K_s^{1/m+n}}{m^m n^n} = \frac{(2.4 \cdot 10^{-12})^{1/3}}{2^2 1^1} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Z uvedených výpočtů je zřejmé, že ve společném roztoku chromanu a chloridů se začne jako první srážet chlorid stříbrný, jehož nasycený roztok má koncentraci $1.34 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Při dalším přidavku odměrného roztoku stříbra by tuto koncentraci překročil. Překročit koncentraci nasyceného roztoku nelze, takže se vytvoří sraženina.

Chroman stříbrný je při této koncentraci ještě vzdálen koncentraci nasyceného roztoku a proto se nesráží. Ani další přidavky odměrného roztoku stříbra nevyvolají srážení chromanu, protože stříbro se přednostně sráží s chloridy. Tento stav se udržuje až do ekvivalentního bodu. V tomto okamžiku jsou všechny chloridy vysráženy. Další přidavek odměrného roztoku stříbra rychle zvedne koncentraci roztoku soli chromanu stříbrného nad mez nasyceného roztoku $8.43 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ a tím dojde k srážení tohoto indikátoru. Vzhledem k výše uvedeným podmínkám je tato sraženina barevně odlišitelná.

3.4.2 Typy srážecích titrací:

a) při titraci podle [Mohra](#) se používá jako indikátor chroman draselný.

b) při titraci podle [Volharda](#) se používají k indikaci ekvivalentního bodu ionty železité. V tomto případě se jedná o zpětnou titraci, kdy se přidá nadbytek odměrného činidla AgNO_3 a nezreagovaný zbytek se ztitruje odměrným roztokem KCNS. Používá se pro I^- a Br^- .

c) titrace podle [Fajanse](#) - jako indikátory se používají látky s adsorpčními vlastnostmi, které se v ekvivalentním bodu naadsorbují na vzniklou sraženinu a způsobí změnu barvy.

d) metoda podle [Gay-Lussaca](#), kdy se zjišťuje zákal roztoku. V ekvivalentním bodě přestane stoupat zakalení roztoku, spíše se nesráženým odměrným roztokem naředí.

Cvičení 3

Stanovení analytu v pevné matrici

Název úlohy : Kolik g chloridů je v 1 kg krmiva

Příprava výluhu.: navážíme na analytických vahách do kádinky asi přesně 1 g krmiva.(výraz asi přesně znamená, že navážíme kolem jednoho gramu - $\pm 10\%$ - , ale s přesností na 4 desetinná místa). Toto množství krmiva přelijeme 60 ml destilované vody a 10 minut vyluhujeme za mírného zahřívání na varné desce.

Pak přefiltrujeme přes vatku do odměrné baňky na 100 ml. Filtraci provedeme kvantitativně, což znamená, že dalším promýváním kádinky (minimálně 3x malým množstvím destilované vody) přemístíme veškeré krmivo do filtrační nálevky a následně minimálně 3x promyjeme destilovanou vodou nálevku s krmivem. Objem volíme opatrně, abychom nepřelili rysku v odměrné baňce. V případě, že byl filtrát teplý a tím je teplá i odměrná baňka, tak baňku ochladíme pod tekoucí vodou na teplotu laboratoře (baňka je kalibrována na 25°C) a teprve po ochlazení doplníme po rysku destilovanou vodou.

Výluh bude použit na stanovení jak metodou přímé titrace (dle Mohra), tak na stanovení zpětnou titrací (dle Volharda).

1. Stanovení chloridů v krmivu - metoda Mohrova

Připravíme si byretu a naplníme ji odměrným roztokem AgNO_3 . Obvyklé množství vzorku je 10 ml, které nadávkuje buď přímo nebo po ředění vzorku.

Každý vzorek se stanovuje třikrát, pokud není uvedeno jinak.

Do tří titračních baněk napipetujeme po 10 ml vzorku a přidáme stejné množství indikátoru, což jsou ionty CrO_4^{2-} v množství asi 10 kapek 5% roztoku.

Při titraci budou vznikat sraženiny, které mohou ztížit pozorování barevných změn indikátoru. Doporučuje se proto před vlastní titrací do vzorků přidat 20 ml destilované vody. Přidaná voda naředí vznikající sraženiny a tím usnadní sledování barevných změn.

Titrace je ukončena, jakmile není vidět původní čili žlutá barva indikátoru a převládne barva hnědá (Ag_2CrO_4)

Chyba při mohrově titraci :

Pro dostatečné vytvoření sraženiny indikátoru a odměrného roztoku – Ag_2CrO_4 je třeba mít dosti velkou koncentraci chromanu v titrovaném vzorku. Tím se ale vzorek zbarví intenzivně žlutě. Přechod žluté barvy v hnědou je zatížen senzorkou chybou (kolem +10%) . Proto se pro přesná stanovení spíše používá metoda podle Volharda (zpětná titrace)

Touto metodou nejdou stanovit jodidy, rhodanidy a kyanidy. Jejich sraženiny adsorbují chromanové ionty a tím je způsobena velmi pozvolná barevná změna indikátoru.

2. Stanovení chloridů v krmivu - metoda Volhardova

Princip : Volhardova metoda je typem zpětné titrace. K vzorku přidáme nadbytek odměrného roztoku č. 1 (v tomto případě AgNO_3). V titrační baňce vznikne sraženina odměrného roztoku a stanovovaného analytu (AgCl), ale taky neurčitý zbytek odměrného roztoku, který už neměl s čím by reagoval (byl v nadbytku). Jak velký byl tento nadbytek zjistíme titrací odměrným roztokem č. 2 (KCNS), který reaguje se zbylým roztokem AgNO_3 . Odečtem tohoto zbytkového množství odměrného roztoku č.1 od jeho původně přidaného množství, zjistíme skutečný výsledek titrace.

Postup: Byretu vypláchneme vodou a následně malým množstvím odměrného roztoku. Nakonec naplníme byretu odměrným roztokem a na podložku pod ní si dáme čtverec filtračního papíru, kvůli lepšímu sledování změny barvy indikátoru.

10 ml získaného výluhu napipetujeme do erlenmeyerovy zabroušené baňky, přidáme 15 ml AgNO_3 o $c = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, okyselíme 10 ml HNO_3 (1:3). Přidáme malé množství aktivního uhlí (1/3 menší laboratorní lžičky). Protřepeme a kvantitativně přefiltrujeme přes filtrační papír do titrační baňky. Po zfiltrování přidáme do filtrátu indikátor – Fe^{3+} (1 ml 5% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) a **celý** objem získaného filtrátu titrujeme odměrným roztokem KCNS $c = 0.01 \text{ mol.l}^{-1}$.

V ekvivalentním bodě se objeví trvalé oranžovošedé zabarvení. Toto zbarvení má tendenci po jedné minutě slábnout až někdy úplně vymizí. Tento jev už nebereme v potaz.

Titrace se bude provádět jen jednou !!

Pozor - je třeba titrovat rychleji, protože dochází ke pozvolnému zániku červeného zbarvení roztoku. Je to způsobeno změnou halogenidu stříbrného na rhodanid.

Protokol o laboratorním vyšetření

Jméno :.....

datum/skupina.....

Název úlohy : Kolik g chloridů je v 1 kg krmiva

Princip : např. definovat srážecí titrace, popsat rozdíl mezi přímou a zpětnou titrací, používané indikátory apod.

Postup : stručný popis přípravy výluhu – především hmotnost navážky a celkový objem výluhu. Tato část je společná pro oba druhy titrací.

Výpočet : výpočty budou dva. První pro Mohrovu a druhý pro Volhardovu titraci. Uvést výsledky titrací a následně podrobně matematický postup.

Výsledek: odpověď na otázku kolik g chloridů je v 1 kg krmiva dosažený jak Mohrovou tak Volhardovou titrací.

4.0. VÝPOČTY V ODMĚRNÉ ANALÝZE

4.1. Vyjadřování koncentrace roztoků

Procenta (%) -

- a) váhová - g účinné látky v 100 g vzorku
- b) objemová - ml účinné látky v 100 ml vzorku
- c) smíšená - g účinné látky v 100 ml vzorku (výjimečně i naopak)

Látková koncentrace

- vzorek stejnorodé látky má látkové množství 1 mol, obsahuje-li tolik částic (atomů, molekul, elektronů apod. - musí být specifikováno), kolik je atomů ve vzorku nuklidu uhlíku ^{12}C o hmotnosti 12 kg.

Jeden mol jakékoliv látky tedy obsahuje $6.023 \cdot 10^{23}$ (Avogadrovo číslo) částic pro danou reakci.

Za základ výpočtů je vhodné brát molární hmotnost chemického ekvivalentu (rozměr je g.mol⁻¹).

Chemickým ekvivalentem se přitom rozumí takové množství látky, které obsahuje jeden mol - tedy $6.023 \cdot 10^{23}$ částic pro danou reakci.

Pozor na vyjadřování koncentrací.

Koncentrace 1 mol.l⁻¹ - je roztok, který v 1 litru objemu obsahuje takovou **koncentraci** reagujících částic, odpovídající koncentraci ***jednoho molu chemických ekvivalentů*** rozpuštěné látky v **jednom litru**.

Koncentrace 1 M znamená, že v konkrétním objemu roztoku je obsažen **takový počet částic** jako v ***jednom molu chemických ekvivalentů***.

4.1.2. Výpočet koncentrace analytu v roztoku – příklad pro neutralizační titrace

Neutralizace HCl s NaOH.



Z uvedeného vyplývá, že na jeden mol NaOH je potřeba 1 mol HCl. Tudiž jejich molární hmotnost ekvivalentu je shodná s jejich relativní molekulovou hmotností.

NaOH má rel.mol.hm. (w ,nebo M_R) 40,0

- takže molární hmotnost ekvivalentu bude 40,0 g.mol⁻¹ (6.023.10²³ částic)

Obdobně je možno toto napsat o HCl (w ,nebo M_R) 36,45

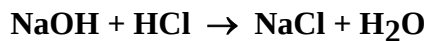
- takže molární hmotnost ekvivalentu bude 36,45 g.mol⁻¹ (6.023.10²³ částic)

Konkrétní příklad výpočtu :

Stanovení koncentrace kyseliny chlorovodíkové

Titrujeme 10 ml neznámého vzorku kyseliny chlorovodíkové odměrným roztokem hydroxidu sodného o $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, st (standard) = 1.0564, potřeba titrace je 15.2 ml.

Otázka zní kolik g HCl je obsaženo v litru neznámého vzorku



1 mol NaOH zneutralizuje 1 mol HCl

1 litr NaOH o $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ zneutralizuje 1 litr HCl o $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

Tyto roztoky připravíme rozpuštěním takového množství dané látky (vyjádřeno v gramech), které vyjadřuje molární hmotnost ekvivalentu.

1 litr NaOH o $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ zneutralizuje 1 litr HCl o $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$

($M_r = 36,45 \text{ g}$ v litru)

jinak vyjádřeno

1 litr NaOH o $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ je ekvivalentní (neutralizuje) 36,45 g HCl

1 litr NaOH o $c = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ je ekvivalentní 3,645 g HCl

.

15,2 ml HCl $\times 1,0564$ o $c = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$ je ekvivalentní 0,05853 g HCl

Protože odměrný roztok měl standart 1,0564 bylo třeba spotřebu odměrného roztoku opravit – **opravená spotřeba**.

Takže zatímní výpočet říká že v 10 ml titrovaného vzorku bylo obsaženo 0,05853 g HCl

Je-li v 10 ml vzorku 0,0585 g HCl, pak v 1000 ml bude obsaženo 5,853 g HCl

Je-li potřeba přepočítat tento výsledek na molární koncentraci (mol.l^{-1})

tak se postupuje následovně

1000ml vzorku HCl obsahuje 5,853 g HCl

1 litr HCl o $c = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ obsahuje 36,45 g HCl

1 litr HCl o $c = x \text{ mol.l}^{-1}$ obsahuje 5,853 g HCl

$$x = \frac{5,853}{36,45} = 0.161 \text{ mol.l}^{-1}$$

Koncentrace HCl byla **0.161 mol.l⁻¹**.

Pro zjednodušení můžeme z původního vztahu odvodit i rovnici o jedné neznámé.

$$c_1 \times (V_{1 \text{ st}}) \times n = c_2 \times V_2$$

c_1 ... koncentrace odměrného roztoku v mol.l^{-1} ,

V_1 ... spotřeba odměrného roztoku spotřebovaného na titraci spřesněná standardem

c_2 ... koncentrace neznámého vzorku

V_2 ... objem neznámého vzorku

n ... reakční poměr ekvivalentů

Takže výpočet předchozího příkladu můžeme provést následovně :

$$0,1 \times (15,2 \times 1,0564) \times (1/1) = c_2 \times 10$$

$$c_2 = \mathbf{0,161 \text{ mol.l}^{-1}}$$

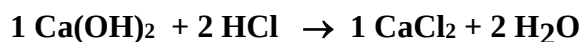
Po vynásobení molární koncentrace molekulovou hmotností analytu dostaneme výsledek v g.l^{-1} .

$$0,1606 \times 36,45 = 6,424 \text{ g.l}^{-1} \text{ NaOH.}$$

V 1000 ml bude obsaženo **5,853 g NaOH**

Konkrétní příklad pro neznámý vzorek, který nereaguje s odměrným roztokem v ekvivaletním poměru 1 : 1, ale v jiném poměru.

Např u vícesytné zásady – hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 je nutné vyjít z reakční rovnice.



Proto má 1 mol Ca(OH)_2 $M_r = 74 (6.023.10^{23} \times 2 \text{ reagujících částic})$

:

Titrujeme 10 ml neznámého vzorku hydroxidu vápenatého odměrným roztokem kys. chlorovodíkové o $c = 0.1 \text{ mol.l}^{-1}$, $f = 1.0564$, potřeba titrace je 15.2 ml.

Otázka zní kolik g Ca(OH)_2 je obsaženo v litru neznámého vzorku?

Postup výpočtu je obdobný jako u předcházejícího příkladu.

$$\mathbf{c_1 \times V_1 \times n = c_2 \times V_2}$$

c_1 ... koncentrace odměrného roztoku v mol.l^{-1} ,

V_1 ... objem odměrného roztoku spotřebovaný na titraci ,případně zpřesněná faktorem

c_2 ... koncentrace neznámého vzorku

V_2 ... objem neznámého vzorku

n ... reakční poměr ekvivalentů

$$0,1 \times (15,2 \times 1,0564) \times (1/2) = c_2 \times 10$$

Rozdíl je pouze v reakčních ekvivalentech.

$$c_2 = 0,0803 \text{ mol.l}^{-1}$$

Po vynásobení molární koncentrace molekulovou hmotností dostaneme výsledek v g.l^{-1} .

$$0,0803 \times 74 = 5,941 \text{ g.l}^{-1} \text{ Ca(OH)}_2$$

V 1000 ml bude obsaženo 5,941 g Ca(OH)₂

POZOR !!

Použijeme – li přípravě vzorku ředění nezapomenout to zohlednit ve výpočtu.

4.1.3.

Výpočet koncentrace analytu v pevné matrici – příklad pro srážecí titrace

Principy výpočtu tohoto typu příkladů jsou totožné s předchozím uvedeným v části 1.5.2. Hlavní rozdíl je v tom, že je nutné ve výpočtu zohlednit navážku vzorku a objem připraveného výluhu.

Konkrétní příklad výpočtu.

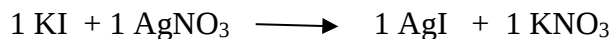
Stanovení jodidu draselného v pevné matrici (vzorku)

Bylo naváženo 12,654 g vzorku na stanovení jodidu draselného. Tato hmotnost vzorku byla vyluhována do 200 ml rozpouštědla. Z 200 ml připraveného výluhu bylo pak na titraci napipetováno 10 ml.

Titrujeme 10 ml výluhu odměrným roztokem AgNO_3 $c = 0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ a faktoru 1,098.

Spotřeba na titraci byla 8,6 ml.

Otázka zní kolik g jodidu draselného bylo obsaženo v Kg vzorku.



Reakční poměr je 1 : 1

$$c_1 \times V_1 \times n = c_2 \times V_2$$

c_1 ... koncentrace odměrného roztoku v mol.l^{-1}

V_1 ...objem odměrného roztoku spotřebovaný na titraci, případně vynásobený standardem

c_2 ... koncentrace neznámého vzorku

V_2 ... objem neznámého vzorku

n ... reakční poměr ekvivalentů ($1\text{Ag}^+ + 1\text{Cl}^- \rightarrow 1\text{AgCl}$)

$$V_1 = 8,6 \times 1,098 = 9,443 \text{ ml} - \text{opravená spotřeba}$$

$$0,01 \times 9,443 \times (1 : 1) = c_2 \times 10$$

$$c_2 = 0,009443 \text{ mol.l}^{-1}$$

Přepočet na g.l^{-1} KI (m.h. KI 166,9)

$$0,009443 \times 166,9 = 1,576 \text{ g.l}^{-1} \text{ KI (g KI v 1000 ml výluhu)}$$

Přepočet na reálný objem připraveného výluhu

$$\begin{array}{ll} \text{v } 1000 \text{ ml výluhu} & 1,576 \text{ g KI} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{v } 200 \text{ ml výluhu} & x = 0,315 \text{ g KI} \end{array}$$

200 ml výluhu zároveň odpovídá hmotnosti vzorku v něm vyluhovaného takže :

$$\text{V } 200 \text{ ml výluhu je totožné množství analytu jak v navážce vzorku} = 12,654 \text{ g .}$$

Přepočet na 1 kg:

$$12,654 \text{ g vzorku} \dots\dots\dots 0,315 \text{ g KI}$$

$$1000 \text{ g vzorku} \dots\dots\dots x = 22,681 \text{ g KI}$$

Kilogram vzorku obsahoval 24,896 g KI.

5.0. POTENCIOMETRIE

Potenciometrie je založena na měření napětí galvanického článku tvořeného dvěma poločládky - elektrodami ponořenými do vhodného roztoku.

Tyto dvě elektrody musí splňovat určité podmínky. První elektroda se volí tak, aby její potenciál byl ovlivněn koncentrací měřeného iontu - to je tzv. **indikační (měrná) elektroda**. Druhá elektroda musí mít naopak potenciál neměnný (konstantní). To je tzv. **elektroda srovnávací (referentní)**.

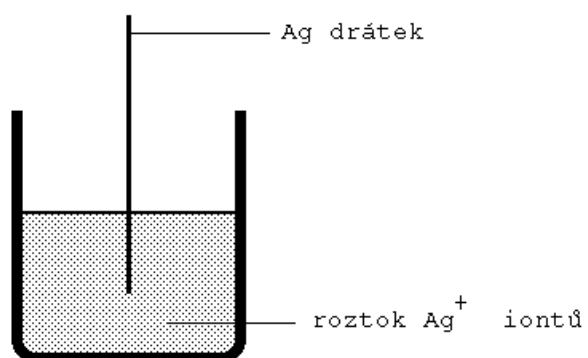
Rozdíl potenciálů těchto dvou poločládků se měří tzv. bezproudovým způsobem, tzn. že vstupní odpor voltmetru použitého k tomuto měření musí být velmi vysoký (u prakticky používaných přístrojů je zpravidla větší než $10^{13} \Omega$). V případě většího odběru proudu by totiž došlo k polarizaci elektrod a velkému zkreslení měřeného napětí. Hodnota odebíraného proudu je řádově 10^{-15} A.

Elektrody se mohou dělit podle konstrukce, nebo základních elektrochemických principů. Nejběžnější dělení je na elektrody prvního až třetího druhu a speciální elektrody.

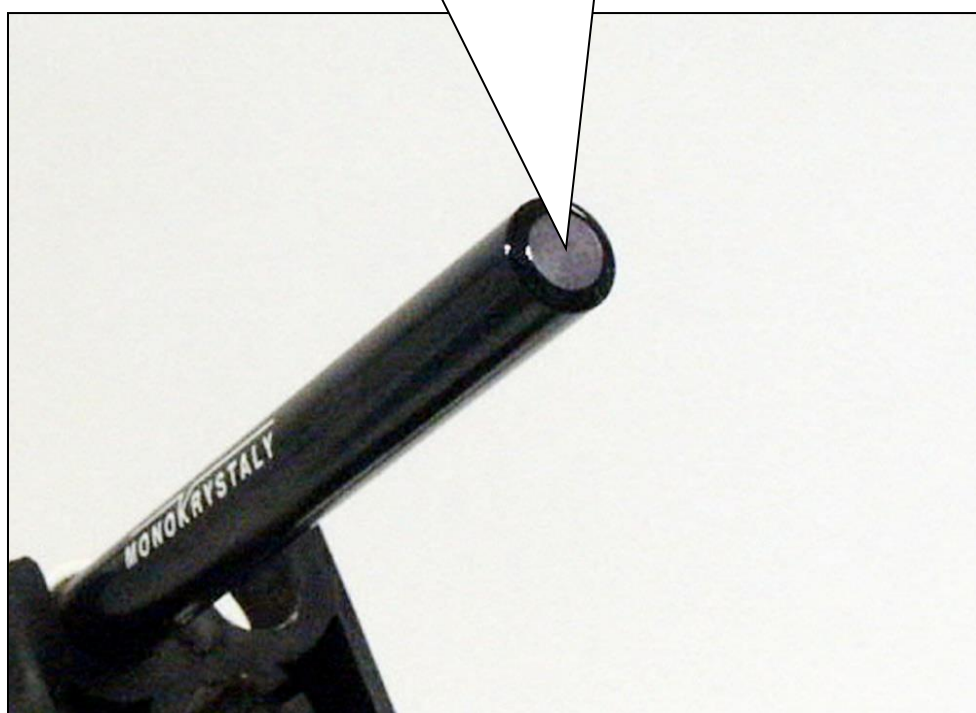
5.1. Elektrody prvního druhu - jsou to kovové elektrody, které jsou ponořeny do roztoku obsahujícího společný kationt (např. Stříbrná elektroda ponořená do roztoku iontů Ag^+).

Typickým zástupcem je například stříbrná elektroda.

Schéma :



Stříbrný drátek je u prakticky užívaných elektrod nahrazen membránou s krystalického stříbra



Na membráně (Ag drátku či membráně) se ustaluje rovnováha



Je-li soustava v rovnováze, můžeme ji charakterizovat rovnovážnou konstantou K

$$K = \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag}}$$

zhledem k tomu, že Ag je pevná, velmi špatně rozpustná látka, je její aktivita rovna jedné.

$$K = \frac{a_{Ag^+}}{1}$$

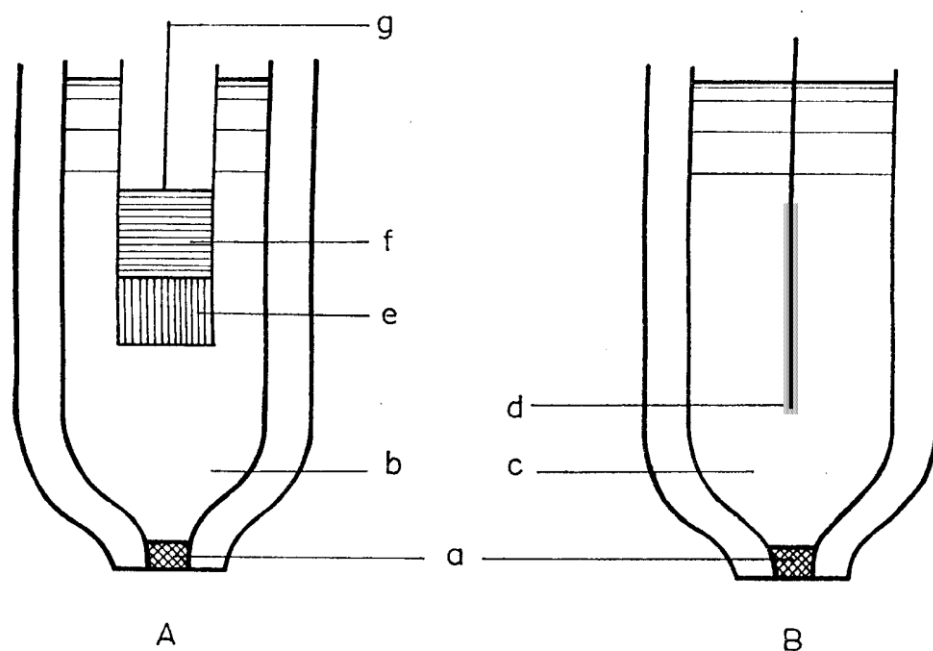
Můžeme tak Nernstův vztah psát takto:

$$E = E^0 + \frac{R.T}{z.F} \ln K = E^0 + \frac{R.T}{z.F} \ln a_{Ag^+}$$

Potenciál stříbrné elektrody je tedy funkcí aktivity stříbrných iontů.

5.2. Elektrody druhého druhu (referentní electrody) - jsou kovové elektrody. Skládají se z vodiče obaleného vrstvou své špatně rozpustné soli a ponořeného do nasyceného roztoku dobře rozpustné soli, která obsahuje stejný anion jako zmíněná sůl špatně rozpustná. Typickým příkladem je argentochloridová elektroda. Je to kovové stříbro, obalené špatně rozpustným chloridem stříbrným a ponořené do nasyceného roztoku chloridu draselného.

Schéma :



Referentní elektrody

A - kalomelová

B - argentochloridová

a - keramická frita

b, c - vnitřní roztok (např. nasycený roztok KCl)

d - stříbrný drátek pokrytý vrstvou AgCl

e - vrstva Hg_2Cl_2 (kalomelu)

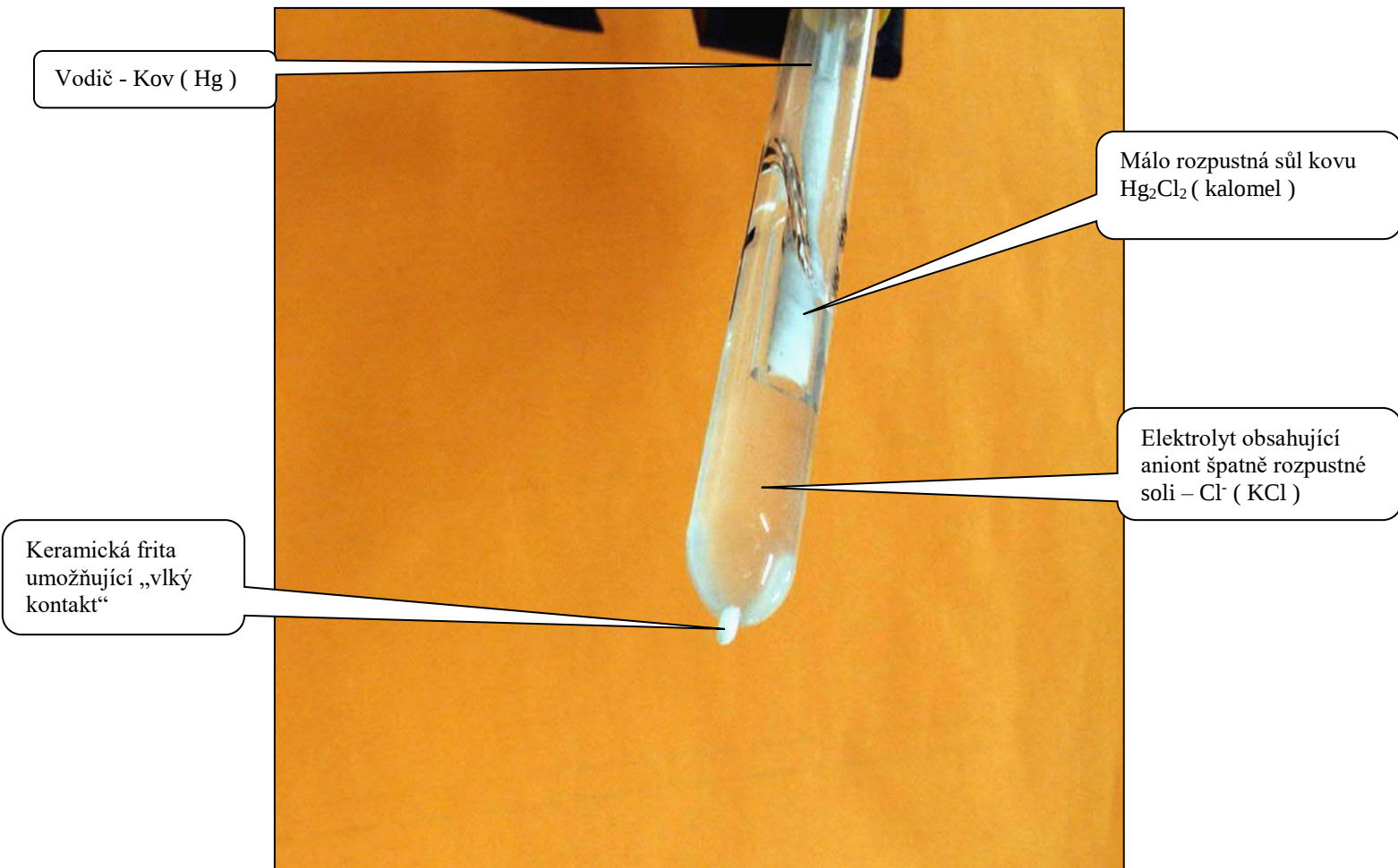
f - vrstva rtuti

g - vnitřní svod elektrody

Potenciál této elektrody je funkcí koncentrace chloridových aniontů. Vzhledem k tomu, že aktivita by měla být konstantní (většinou jde o nasycený roztok), je stálý i potenciál. Tyto elektrody tedy nereagují na koncentraci analytů v měřeném roztoku a proto se používají jako elektrody referentní (srovnávací). S měřeným roztokem komunikují tzv. vlhkým kontaktem – jejich elektrolyt vytéká do měřeného roztoku – elektrolytu - a tím umožňuje uzavřít elektrický

obvod s měřicí elektrodou. Množství elektrolytu vytékající se srovnávací elektrody je však minimální - jednotky μl za hodinu, aby neovlivňovalo vlastnosti měřeného roztoku.

Kalomelová srovnávací elektroda.



5.3. Elektrody třetího druhu - jsou to elektrody, jejichž potenciál je ovlivněn oxidoredukčními poměry v roztoku. Příkladem může být platinová elektroda, ponořená do roztoku obsahujícího ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} . Sama elektroda se oxidoredukční reakce neúčastní, na jejím povrchu ale probíhá výměna elektronů. Tím je ovlivněn její potenciál.

Potenciál této elektrody je tedy funkcí poměru oxidované a redukované formy stanovované látky.

Patří proto mezi elektrody měřicí.

5.4. Speciální elektrody - charakteristickou vlastností těchto elektrod je, že většinou měří pouze jeden jediný ion. Z tohoto důvodu se velmi často označují jako iontově selektivní elektrody (běžně zkracováno jako ISE).

Nejstarší a dodnes nejčastěji užívaná elektroda tohoto typu je skleněná elektroda na měření pH. Její membrána je tvořena baničkou ze speciálního skla. Do křemičité struktury tohoto skla jsou vneseny tzv. poruchy, které tvoří atomy sodíku. Tyto atomy se v roztoku potom vyměňují za H^+ ionty, což je umožněno mimo jiné i schopností tohoto skla se hydratovat. Samozřejmě výměnou sodíku za H^+ dochází ke změně potenciálu. Ve vnitřním prostředí elektrody je tlumivý roztok o stabilním pH, který udržuje potenciál na vnitřní straně baničky konstantní. Měří se rozdíl potenciálu vnější a vnitřní stěny baničky vzhledem k vhodné srovnávací elektrodě.

Výpočet potenciálu se u této elektrody většinou nepoužívá. Je nahrazen metodou kalibrace, kdy je měřicí soustava nastavena na roztoky o přesně známém pH. Rozsah pH, při kterém je použitelná je od pH 0,1 - 12.

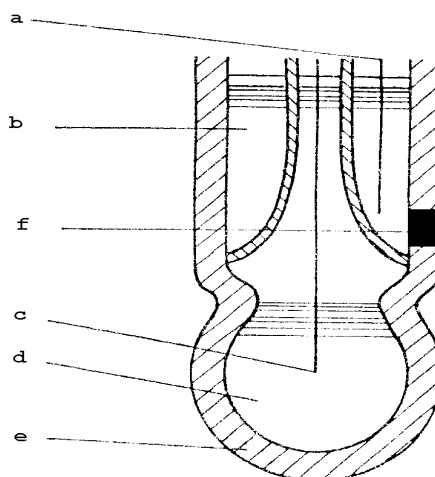
Jako srovnávací elektroda se nejčastěji používá kalomelová.

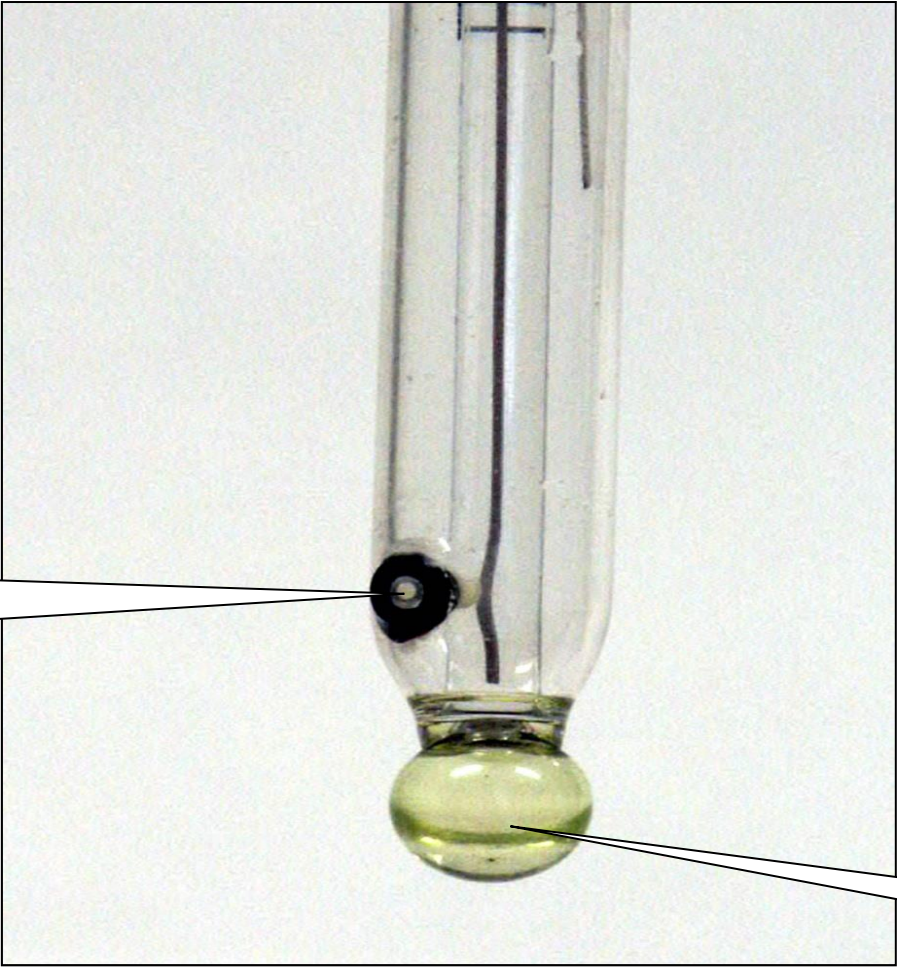
Pro zjednodušení obsluhy byla vyvinuta kombinovaná elektroda na měření pH. Tato elektroda má v sobě zabudovanou jak měřicí, tak i srovnávací elektrodu. Skládá se ze skleněné pH elektrody a jako srovnávací je nejčastěji použita argentochloridová elektroda.

Kombinovaná skleněná elektroda na měření pH

Schéma kombinované elektrody na měření pH

- a - Ag/AgCl referentní elektroda
- b - roztok KCl
- c - vnitřní referentní elektroda
- d - roztok HCl
- e - skleněná membrána
- f - frit



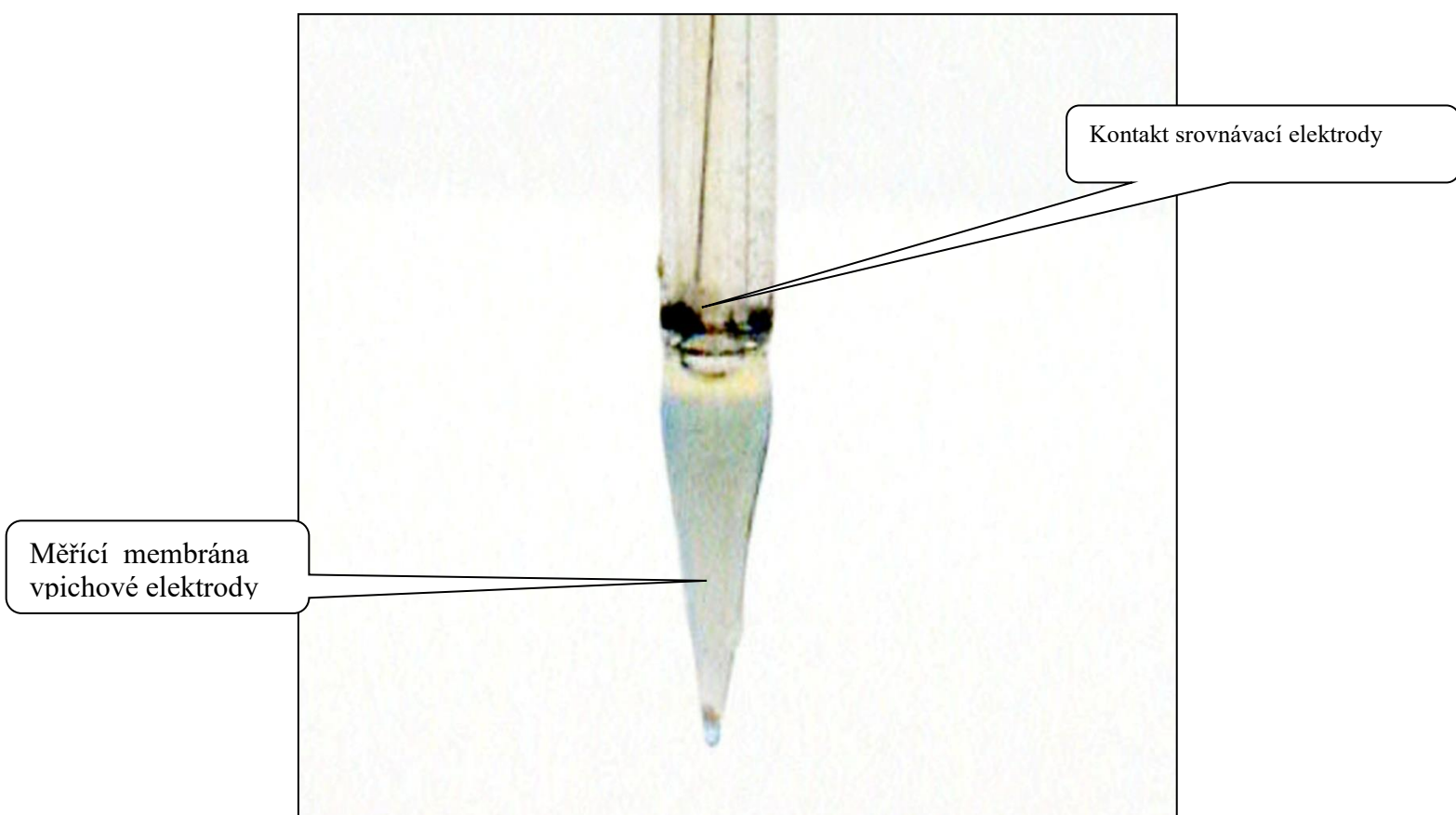


Kontakt
srovnávací
argentochlorid
ové elektrody

Skleněná měřicí
membrána

Kombinovaná vpichovací skleněná elektroda na měření pH

Pro některé speciální aplikace, především pro účely kontroly potravin, užití potravinářském průmyslu, ale i jinde, byla vyvinuta speciální elektroda na měření pH. Složení elektrody je totožné s klasickou skleněnou pH elektrodou. Rozdíl je v konstrukci skleněné membrány. Ta byla vytvrzena bez ztráty citlivosti a tím je možné elektrodu vpichovat do různých matric. Hlavní podmínkou úspěšného měření je dostatečný obsah vody (elektrolytu) v měřené matrici. To umožní uzavření elektrického obvodu a změření vlastností matrice neboli aktivitu H_3O^+ iontů. Druhou podmínkou je dostatečná měkkost matrice. Elektrodová membrána je přece jenom ze skla a má omezenou odolnost. Ta to překážka se řeší teflonovým vpichovacím bodce, kterým je možno si udělat otvor pro vnoření elektrody (např. u dlouho zrajících sýrů nebo masných výrobků). Nebo v těle elektrody je vložen nůž ve tvaru V. Ten překrývá vlastní vpichovací membránu a před ní vyřezává zárez do kterého se elektroda vnuřuje.

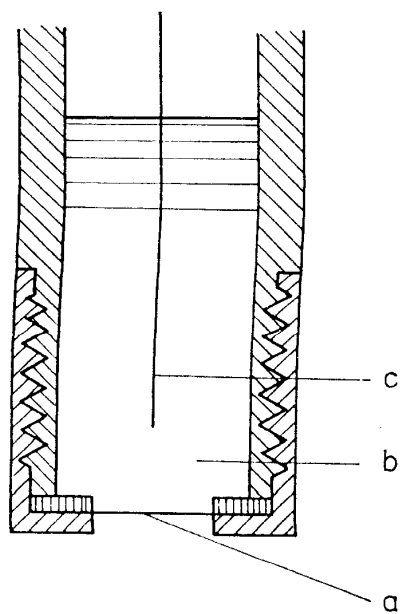


Iontově selektivní elektrody s plastickou membránou

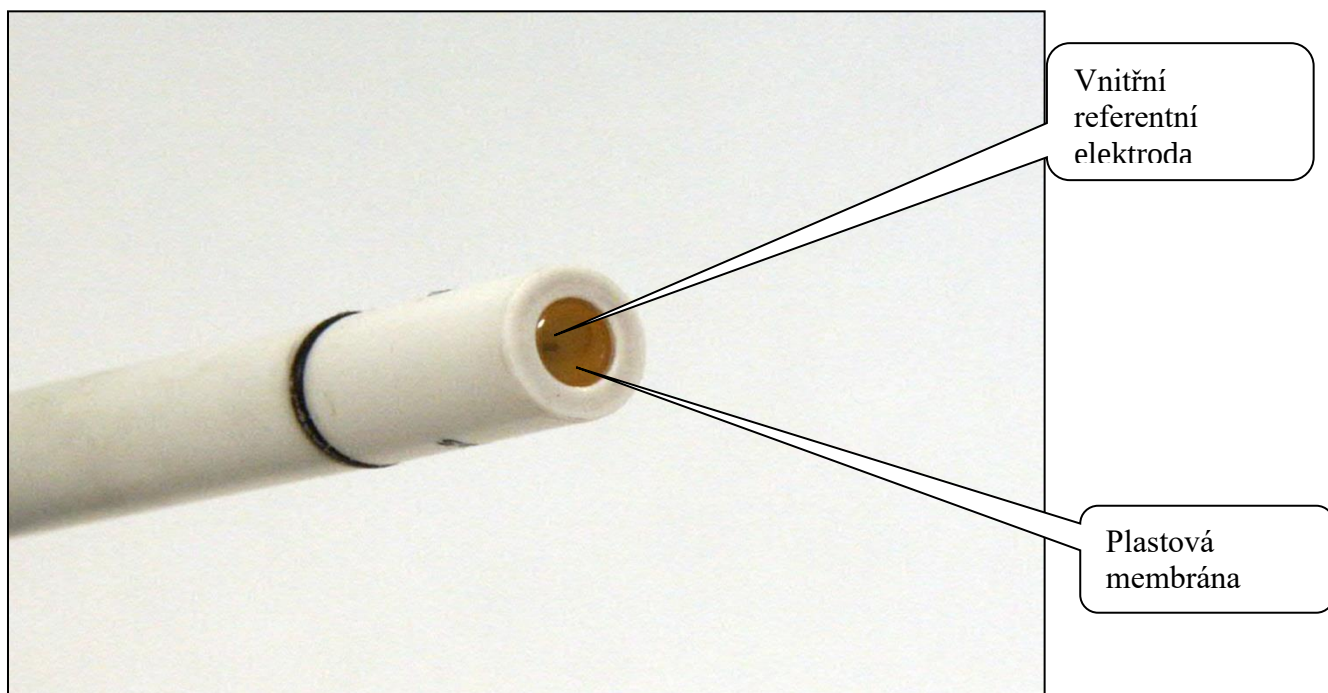
Další skupinou ISE elektrod jsou elektrody s pevně zabudovaným iontoměničem v membráně elektrody, která je z plastického materialu, většinou se speciálního PVC. Potenciál těchto elektrod je ovlivňován obdobně jako u pH elektrody. U těchto elektrod ovšem jde o výměnu iontů mezi iontoměničem membrány a ionty v roztoku (např. NO_3^- , Ca^{2+} , K^+).

Dnes se vyrábí velmi široké spektrum těchto elektrod, které jsou většinou použitelné pro koncentrace 10^{-6} až $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$.

Schema ISE s plastovou membránou



- a - membrána
- b - vnitřní elektrolyt
- c - vnitřní referenční elektroda



Cvičení 4

Stanovení pH pomocí skleněné elektrody.

Princip metody:

je založen na měření elektromotorické síly *galvanického článku*, který je složen ze dvou poločlánků - elektrod. Jedna z nich má v dané soustavě potenciál stabilní, tj. elektroda srovnávací neboli referentní – např. elektroda argentschloridová a druhá je elektroda měřicí, jejíž potenciál je ovlivňován aktivitou H_3O^+ v roztoku. Pro měření pH je indikační elektrodou nejrozšířenější iontově selektivní elektroda tzv. **skleněné elektrody**.

Pracovní postup :

Prvním krokem, který je nutno udělat je kalibrace měřicí soustavy. Kalibrace se provádí na roztoky i známém pH. Jsou to roztoky, které jsou schopny udržet pH navzdory různým vlivům. Takovým roztokům říkáme pufry.

Při kalibraci platí obecné pravidlo, že předpokládaná změřená hodnota neznámého vzorku musí ležet uvnitř kalibračního rozpětí. U většiny roztoků přibližné pH známe nebo si je můžeme orientačně zjistit např. pH papírky. Podle této hodnoty pak zvolíme pH kalibračních roztoků.

Dnes se běžně používá u většiny přístrojů třibodová kalibrace a základní kalibrační roztoky bývají doporučeny o pH 4,0 – 7,0 – 10,0.

Vlastní měření :

k vlastnímu měření použijeme skleněnou kombinovanou pH elektrodu a to buď v klasické podobě nebo vpichovací.

Při použití těchto elektrod je proto nutno dbát na to, aby byly ponořeny nebo zapichnuty do měřeného vzorku až po kontakt referentní elektrody.

Pokud při měření používáme míchadlo, což je výhodnější, je třeba aby rychlost míchání během celého měření byla konstantní.

Měřicí soustavu nastavíme na pufry. Na závěr kalibrace přístroj ukáže % teoretické směrnice. To je hodnota, která je odvozena z Nerstovy rovnice (u jednomocných iontů jako je H_3O^+ je její teoretická hodnota 59,16 mV = 100%. Tato hodnota by neměla klesnout pod 85% a u řady přístrojů je nastavena jako limitní.

Po úspěšné kalibraci můžeme začít měřit pH vzorků. Pokud měřené pH silně kolísá, není elektroda správně ponořena či zabodnuta nebo je elektroda poškozena.

V případě roztoků používáme takové množství vzorku, aby byla elektroda ponořena i s kontaktem referentní elektrody. Pokud používáme míchadlo nesmí nám zachycovat o elektrodu, aby nedošlo k mechanickému poškození měřící skleněné baňky. I mikroskopické trhlinky znemožňují správnou funkci elektrody.

Pozor : před každým ponořením elektrody do měřeného roztoku je nutné elektrodu buď opláchnout destilovanou vodou, nebo ji do ní ponořit a potom se spodní strany opatrně odsát nebo v případě vpichovací elektrody otřít zbytek vody buničitou vatou.

PO SKONČENÍ MĚŘENÍ ELEKTRODU VŽDY PONOŘ DO UCHOVÁVACÍHO ROZTOKU - DESTILOVANÁ VODA NEBO PUFR O pH 7. NIKDY NENEČEJ SKLENĚNOU MEMBRÁNU VYSYCHAT NA VZDUCHU.

Protokol o laboratorním cvičení č.

Jméno a studijní číslo

skupina.....

Datum :

Název úlohy Stanovení pH v potravinách pomocí vpichvací ISE
elektrody.....

Princip : Nerstnova rovnice , typ elektrody a přístroje

Postup : velmi stručný – důležité je pH použitých pufrů. Ostatní je uvedeno výše.

Výsledky : tady je nutné uvést směrnici elektrody v % získanou na závěr kalibrace.
A tabulku s pH u jednotlivých vzorků.

Pracovní protokol

Název úlohy : datum

Pracovník : studijní skupina.....

Do pracovního protokolu budou uvedeny výsledky měření případně další údaje, které sdělí vyučující.

Uvedené výsledky na závěr cvičení student předloží k podpisu vedoucímu cvičení !!!

Pracovní protokol bude přiložen k **Protokolu o laboratorním cvičení**. Bez podepsaného pracovního protokolu není možno cvičení uznat.

Je to povrzení, že student absolvoval cvičení a dosáhl akceptovatelných výsledků.