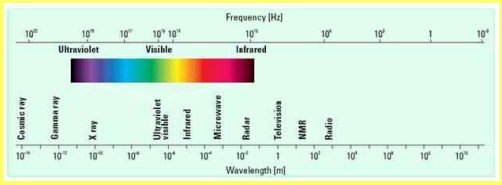
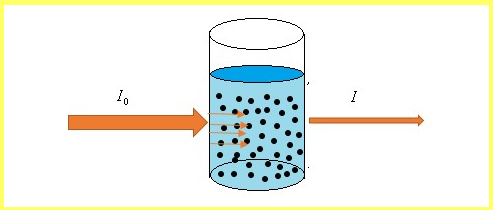
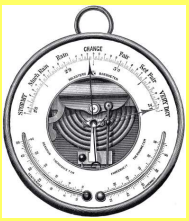
Repetitorium chemie III.

Stručné základy klasické kvantitativní analýzy anorganických látek a úvod do moderních instrumentálních metod

(2020)







(vlevo Nobelova cena pro J.Heyrovského – 1959)

Analytická chemie kvantitativní

Metody historické kvantitativní analýzy:

Vážková analýza

Odměrná analýza

Současná instrumentální analýza:

Základní elektrochemické techniky

Spektrofotometrie v UV a VIS

Atomová absorpční a emisní spektrometrie, PIXE, EDAX

Chromatografie

Metody klasické kvantitativní analýzy

Vážková analýza (gravimetrie):

Je založena na vzniku a vážení omezeně rozpustné sraženiny (tj. látky s $K_s \leq 10^{-7}$)

Např.

$Ag^+ (aq) + Cl^- (aq) = AgCl (s)$

(tvorba sraženiny chloridu stříbrného)

Metody klasické kvantitativní analýzy

Pravidla praktické gravimetrie:

- Sráží se ze zředěných roztoků
- Sráží se z horkých roztoků
- Sráží se z roztoků s pH na hranici kvantitativního srážení
- Sráží se pomalým přídavkem srážedla za intensivního míchání
- Sraženina se před vážením řádně vysuší, popř. žíhá

Metody klasické kvantitativní analýzy

Praktický příklad:

Mince o hmotnosti 0,528 g byla rozpuštěna v kyselině. Přídavkem NaCl bylo vysráženo 0,288 g bílé sraženiny AgCl. Kolik % stříbra mince obsahovala?

1 mol AgCl obsahuje 1 mol Ag, tj.

144 g AgCl obsahuje 108 g Ag (viz molekulové hmotnosti)

288 mg AgCl obsahuje 216 mg Ag

Mince obsahovala (216/528)*100 = 40.9% stříbra

Metody klasické kvantitativní analýzy

Gravimetrický faktor:

Jest poměrné zastoupení hledaného elementu ve vážené sloučenině.

Např. $f = Ag/AgCl = 108/144 = 0.75$

(vynásobíme-li faktorem nalezené váhové množství sraženiny, dostaneme množství hledaného kovu)

(v minulém příkladě 0.288 g AgCl*f = 0.216 g Ag)

Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná analýza (volumetrie):

Je založena na měření objemu spotřebované látky, vstupující do reakce. Stanovovaná látka se „titruje“ roztokem činidla.

Např.

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Metody klasické kvantitativní analýzy

Pravidla praktické volumetrie:

- Reakce musí probíhat stechiometricky, bez vedlejších reakcí
- Reakce musí probíhat kvantitativně, tj. alespoň z 99,9%
- Reakce musí mít dobře viditelný (resp. měřitelný) bod ekvivalence

Metody klasické kvantitativní analýzy

Rozdělení odměrné analýzy:

Odměrná neutralizační analýza (acidimetrie, alkalimetrie)
Odměrná srážecí analýza (např. argentometrie, merkurimetrie)
Odměrná redoxní analýza (např. manganometrie, jodometrie)
Komplexometrická odměrná analýza

Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná neutralizační analýza:

Je založena na neutralizačních reakcích, např.

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Roztok, kterým titrujeme (tj. ten, jehož přesnou spotřebu měříme – u acidimetrie roztok kyseliny, u alkalimetrie roztok louhu) musí mít přesnou koncentraci.

10/62

Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná neutralizační analýza:

V odměrné analýze se někdy používá vyjádření koncentrace v normalitě (N).

Obsahuje-li látka x odštěpitelných (přijímaných) protonů, je její normalita rovna M/x.

1 M HCl = 1 N HCl

1 M H_2SO_4 = 2 N H_2SO_4

1 M H_3PO_4 = 3 N H_3PO_4

1 M NaOH = 1 N NaOH

1 M KOH = 1 N KOH

x ml 1N roztoku kyseliny odpovídá x ml 1N roztoku louhu

Metody klasické kvantitativní analýzy

Titrační křivka a určení bodu ekvivalence:

K určení konce titrace (bodu ekvivalence) se užívá vhodných indikátorů (u acidobazických titrací neutralizačních indikátorů).

Silná kyselina + silná zásada: methylčerveň

Slabá kyselina + silná zásada: fenolftalein

Slabá zásada + silná kyselina: methyloranž

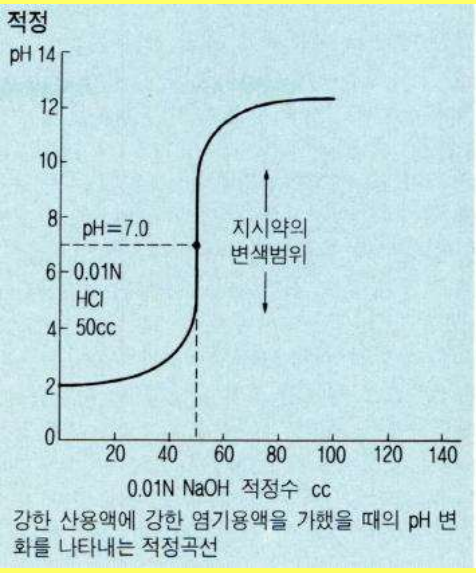
Metody klasické kvantitativní analýzy

Titrační křivka a určení bodu ekvivalence:

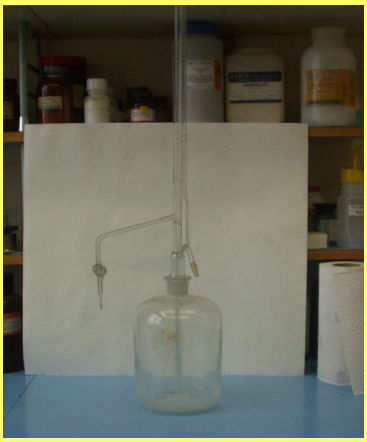
Při potenciometrickém sledování průběhu titrace se bod ekvivalence určuje analýzou titrační křivky.

Bod ekvivalence = inflexní bod titrační křivky.

Titrace: metody klasické kvantitativní analýzy

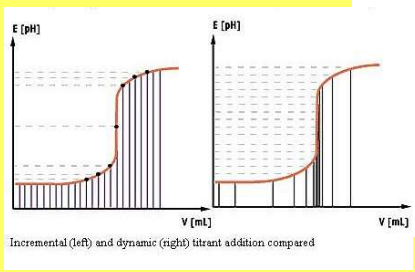


Titrace: metody klasické kvantitativní analýzy



Příklad mechanické (skleněné) byrety, sloužící při volumetrických stanoveních látek.

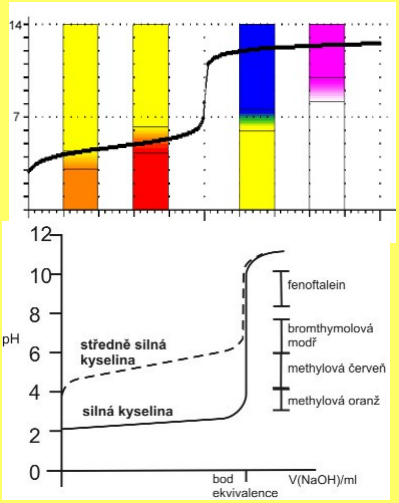
Titrace: metody klasické kvantitativní analýzy

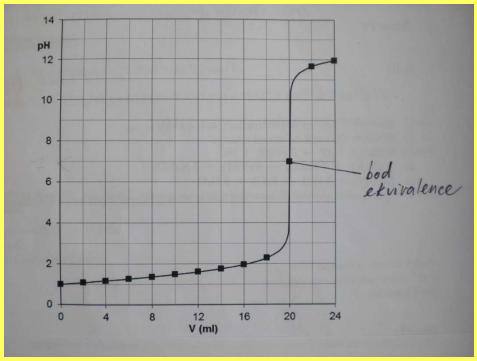


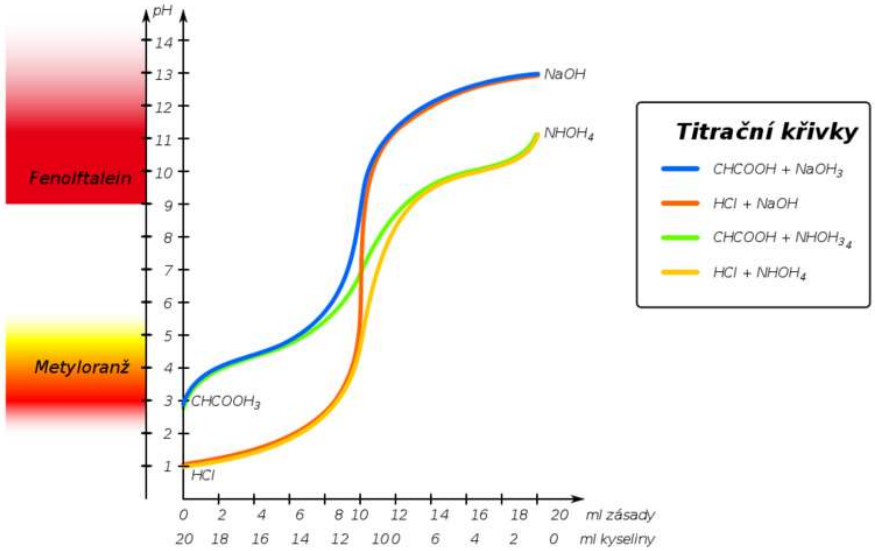
Incremental (left) and dynamic (right) titrant addition compared

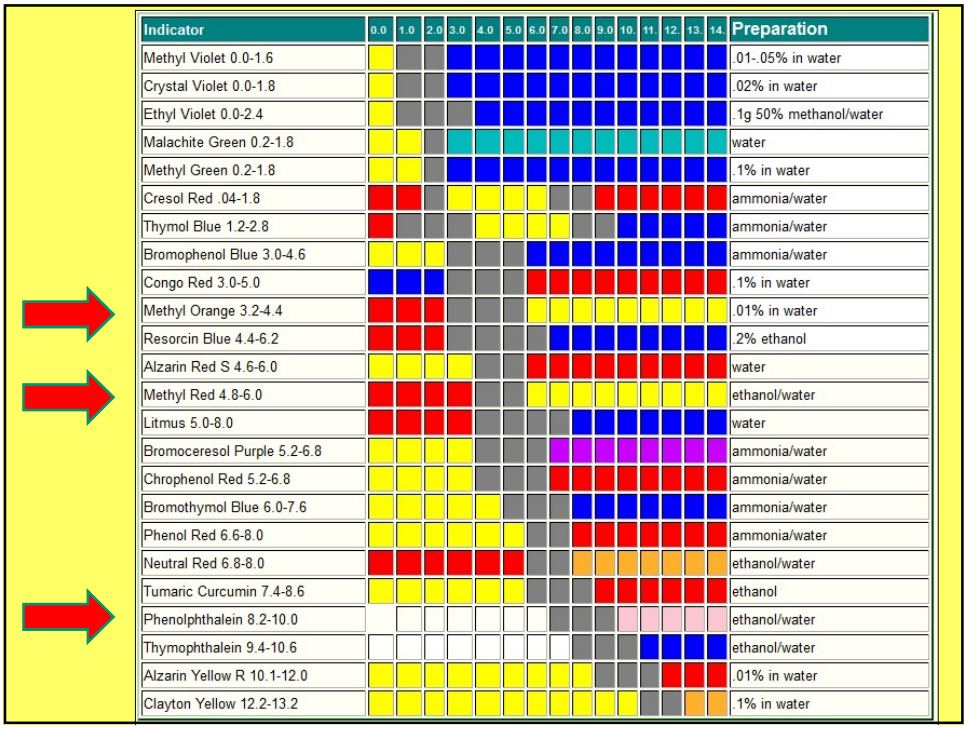
Příklad mechanické (skleněné) a automatické byrety, sloužící při volumetrických stanoveních látek. Povšimněte si různého dávkování činidla na grafech dole vlevo.

Titrace: metody klasické kvantitativní analýzy

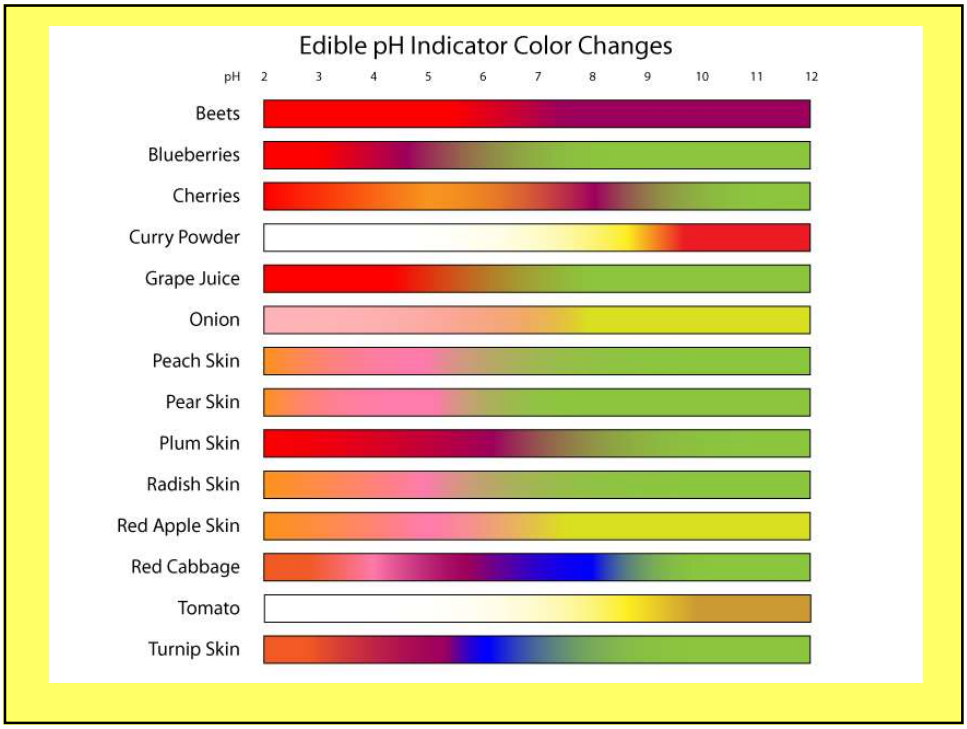








Indicator	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.	11.	12.	13.	14.	Preparation
Methyl Violet 0.0-1.6																.01-.05% in water
Crystal Violet 0.0-1.8																.02% in water
Ethyl Violet 0.0-2.4																.1g 50% methanol/water
Malachite Green 0.2-1.8																water
Methyl Green 0.2-1.8																.1% in water
Cresol Red .04-1.8																ammonia/water
Thymol Blue 1.2-2.8																ammonia/water
Bromophenol Blue 3.0-4.6																ammonia/water
Congo Red 3.0-5.0																.1% in water
Methyl Orange 3.2-4.4																.01% in water
Resorcin Blue 4.4-6.2																.2% ethanol
Alzarin Red S 4.6-6.0																water
Methyl Red 4.8-6.0																ethanol/water
Litmus 5.0-8.0																water
Bromoceresol Purple 5.2-6.8																ammonia/water
Chrophenol Red 5.2-6.8																ammonia/water
Bromothymol Blue 6.0-7.6																ammonia/water
Phenol Red 6.6-8.0																ammonia/water
Neutral Red 6.8-8.0																ethanol/water
Tumaric Curcumin 7.4-8.6																ethanol
Phenolphthalein 8.2-10.0																ethanol/water
Thymophthalein 9.4-10.6																ethanol/water
Alzarin Yellow R 10.1-12.0																.01% in water
Clayton Yellow 12.2-13.2																.1% in water



Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná srážecí analýza

Během titrace vzniká nerozpustná sraženina (resp. rozpustná, ale nepatrně disociovaná).

Příklady: argentometrie, merkurimetrie

Metody klasické kvantitativní analýzy

Argentometrie:

Titruje se roztokem $AgNO_3$, lze stanovit Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-

Indikátor: např. dvojchroman draselný (chroman Ag je červený)

Metody klasické kvantitativní analýzy

Merkurimetrie:

Titruje se roztokem $Hg(NO_3)_2$, lze stanovit Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-

Indikátor: nitroprusid sodný $Na_2[Fe(CN)_5NO].2H_2O$, dává bílý zákal nitroprusidu rtuťnatého

Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná redoxní analýza:

Využívá kvantitativně probíhajících oxidačně-redukčních reakcí.

Příklady: manganometrie, jodometrie

24/84

Metody klasické kvantitativní analýzy

Manganometrie:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$ indikátoru obvykle netřeba

1 N roztok $KMnO_4$ je tedy 1/5 molární (reaguje s 5 elektrony)

Stanovení železnatých solí, ferrokyanidu, arzenitých solí, dusitanů

Metody klasické kvantitativní analýzy

Jodometrie:

$I_2 + 2e = 2\ I^-$ indikátor škrob

Např. stanovení arsenitých solí (vznikají arseničnany)

Jodometrie využívá i reakce probíhající v opačném směru; látka reaguje s nadbytkem jodidu a uvolněný jod se titruje thiosíranem:

$$I_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Metody klasické kvantitativní analýzy

Jodometrie:

(přidává se nadbytek jodidu a titruje se uvolněný jod thiosíranem)

Např. stanovení peroxidů, chlornanů, dvojchromanu

Metody klasické kvantitativní analýzy

Komplexometrie:

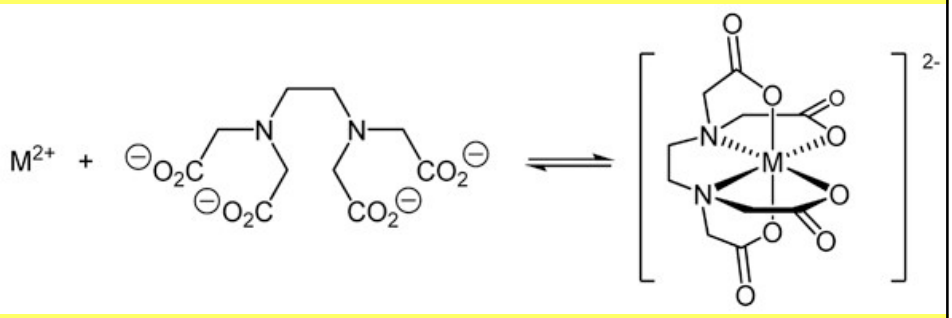
Je založena na vzniku nedisociovaných komplexů. Nejčastěji se používá roztok Chelatonu 3 (tj. dvojsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové, Na_2EDTA)

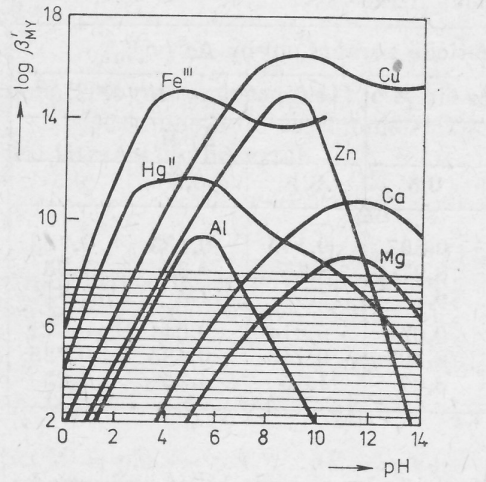
1 molekula Na_2EDTA reaguje vždy s 1kationtem kovu bez ohledu na jeho mocenství.

Na_2EDTA reaguje s většinou běžných kationtů; stabilita komplexů je velká a je výrazně ovlivněna hodnotou pH.

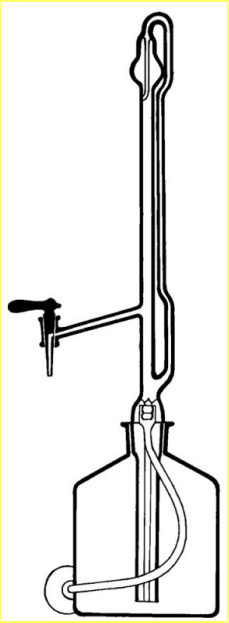
Jako indikátory se používají látky, tvořící se stanovovanými kovy méně pevné barevné komplexy.

Komplexometrie: základem je EDTA etylendiamintetraaminooctová kyselina





Obr. 73. Závislost podmíněných konstant stability některých komplexů EDTA s kationty na pH (hodnoty $\log \beta'_{MY}$ viz [2]). Oblast, ve které je $\beta'_{MY} < 10^8$, je vyznačena šrafováním

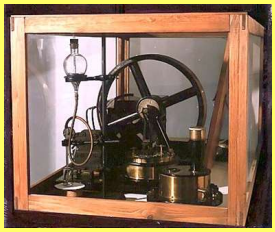


Základy instrumentální analýzy
(„těžká přístrojová chemie“)

Voltametrie
Polarografie
Diferenční pulzní a cyklická voltamterie

Absorpční UV/VIS spektrofotometrie
Fluorescenční spektroskopie
Atomová absorpční spektrometrie
ICP-MS

PIXE
EDAX

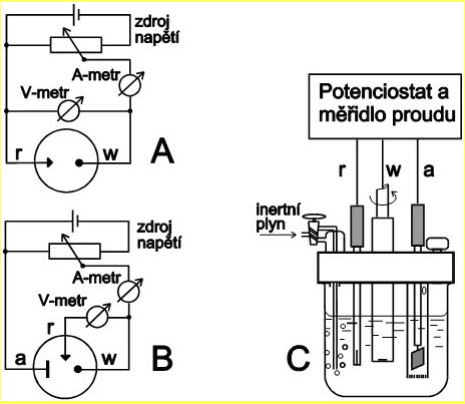


Elektrochemické analytické metody

• Založeny na měření některé z elektrických veličin (napětí na elektrodách, procházející elektrický proud, spotřebovaný náboj, vodivost roztoku, relativní permitivita)

•Měřená veličina musí být jednoznačně závislá na koncentraci stanovované látky

•Využívá se zde jevů spojených s reakcí přenosu náboje na fázovém rozhraní nebo jevů spojených s transportem nabitých částic v roztoku



Voltametrie (a polarografie) jsou elektroanalytické metody založené na vzniku elektrochemických článků tvořených pracovní polarizovatelnou elektrodou a referentní nepolarizovatelnou elektrodou. Měří se časová závislost proudu protékajícího pracovní elektrodou na potenciálu měnícím se s časem, který je na ni vkládán. Proud závisí na koncentraci analyzované látky.

Voltametrie: pracovní nádobky

Alessandro Volta
1745-1827

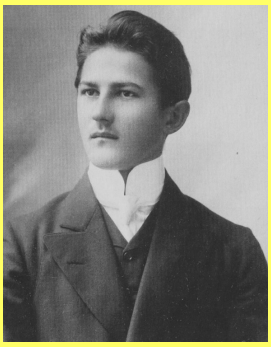
Přehled technik v letošním kurzu:

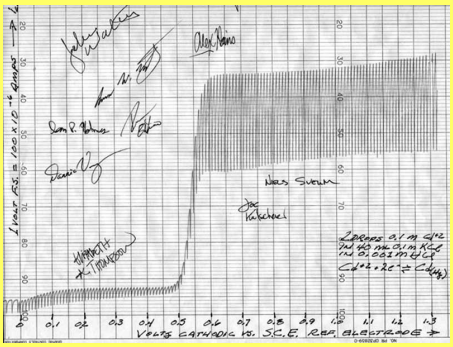
a) polarografie b) diferenční pulzní voltametrie c) cyklická voltametrie

A) Polarografie

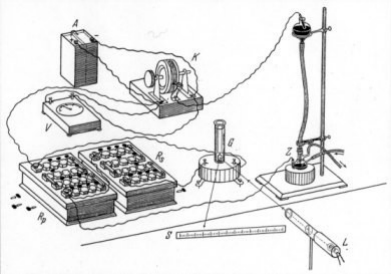
Polarografie (voltametrie) : základ nejvýznamnějších současnách elektrochemických technik

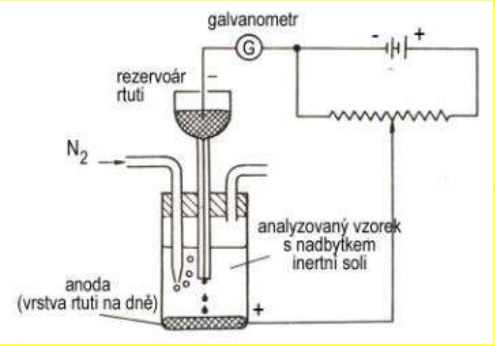
Slouží k určování přítomnosti a koncentrace neznámých látek v roztoku. Princip spočívá ve vyhodnocování závislosti elektrického proudu na napětí na dvojici elektrod, které jsou ponořené do roztoku, v němž probíhá elektrolýza. Závislosti mají tvar vln, jejichž poloha charakterizuje jednotlivé druhy látek. Z velikosti nárůstu proudu lze určit koncentraci příslušné látky.



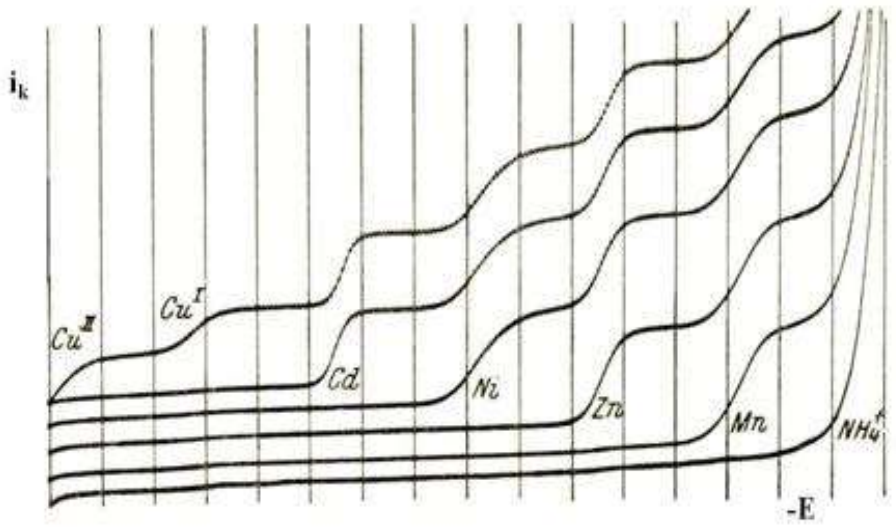


Klasická polarografie: voltametrie se rtuťovou elektrodou

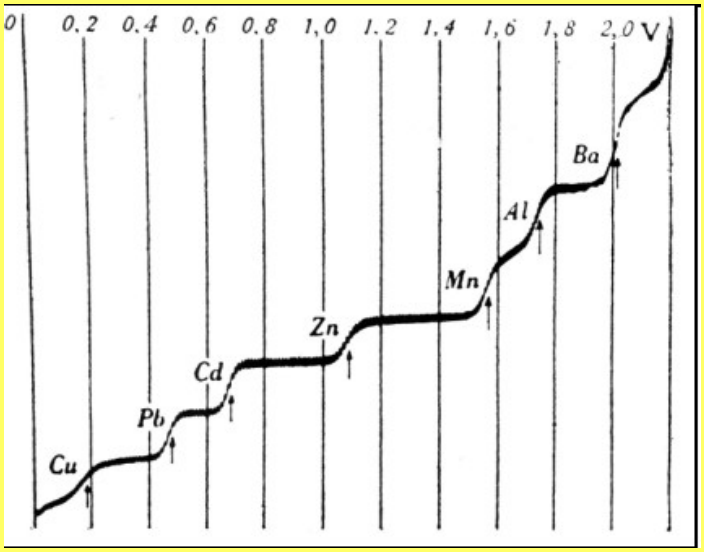




1959: Nobelova cena pro J. Heyrovského



Příklady polarografických křivek některých depolarizátorů



Za svoj objav polarografie bol profesor Jaroslav Heyrovský ocenený Nobelovou cenou za chémiu v roku 1959. Jeho žiak Dionýz Ilkovič sa považuje za zakladateľa fyziky na Slovensku.

Ilkovičova rovnice pro střední limitní difúzní proud

· Ilkovič vycházel z odvození výrazu pro koncentrační gradient při lineární difúzi ke rtuťové kapkové elektrodě
· Ilkovičova rovnice pro okamžitou hodnotu difúzního proudu má tvar:

$$I = k'.z.F.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.(c - c^0)$$

I … okamžitá hodnota difúzního proudu
k´ … numerická konstanta
z … počet vyměňovaných elektronů
F … Faradayova konstanta
D … difúzní koeficient
m … hmotnostní průtok rtuti
t … čas
c … koncentrace depolarizátoru v roztoku
c^0 … koncentrace depolarizátoru na povrchu elektrody

Voltametrie

· Voltametrie je založena na měření polarizačních křivek

· Při voltametrické analýze se používají rozličné pracovní elektrody z různých materiálů (obvykle se jedná o elektrody platinové, zlaté, uhlíkové i rtuťové)

· Velmi časté je použití rotujících diskových elektrod

· Depolarizátor se dostává k povrchu rotující diskové elektrody konvektivně-difúzním transportem

· Konvekcí se dostává depolarizátor do blízkosti povrchu elektrody, kde se utváří tenká difúzní vrstva

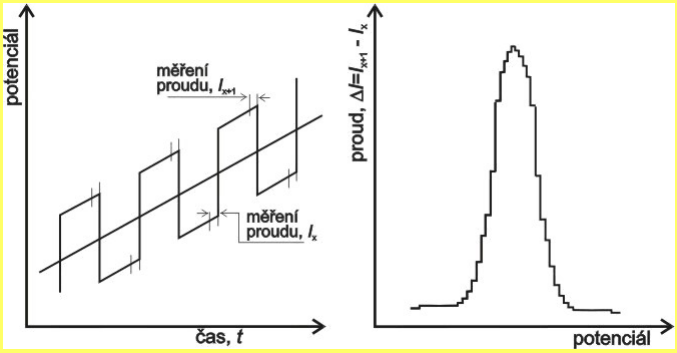
· Pro konvektivně-difúzní limitní proud platí ***Levičova rovnice*** ve tvaru:

$$I_l = \pm k'.z.F.p.r^2.D^{2/3}.n^{-1/6}.w^{1/2}.c = k.c$$

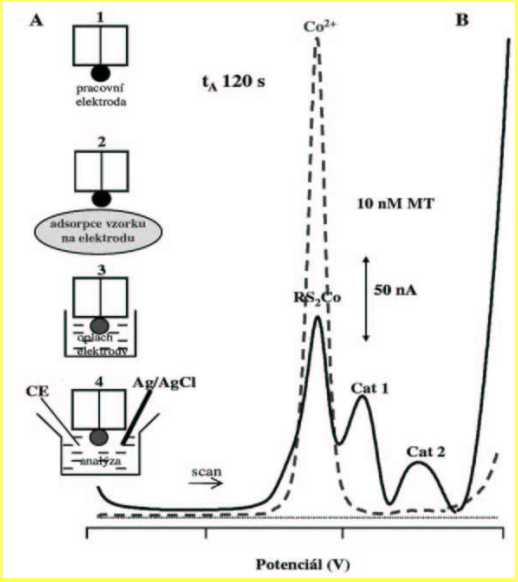
I_l … konvektivně-difúzní limitní proud
k´ … numerická konstanta
z … počet vyměňovaných elektronů
F … Faradayova konstanta
r … poloměr diskové elektrody
D … difúzní koeficient
n … kinematická viskozita roztoku
w ... úhlová rychlost otáčení elektrody
c … koncentrace depolarizátoru
k … numerická konstanta

42/84

B) Diferenční pulzní voltametrie



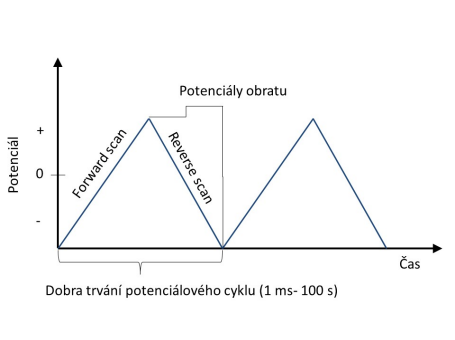
Difer. pulsní voltametrie – průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu (vlevo) a závislost proudu na potenciálu (vpravo).

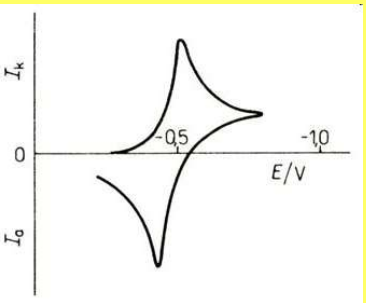


Příklad: DPP stanovení metallothioneinu v séru onkologických pacientů

C) Cyklická voltametrie

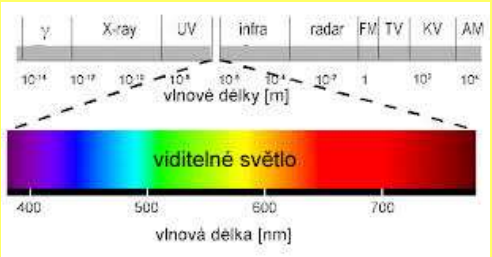
Měření probíhá tak, že napětí na pracovní elektrodě vůči referenční elektrodě je cyklicky lineárně navyšováno a snižováno. Rychlost polarizace se typicky pohybuje od 10 do 200 mV/s. Cyklické změny napětí vyvolávají změny proudu, které jsou zaznamenávány a vynášeny v podobě závislosti napětí na proudu.

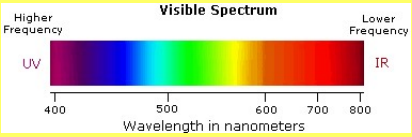




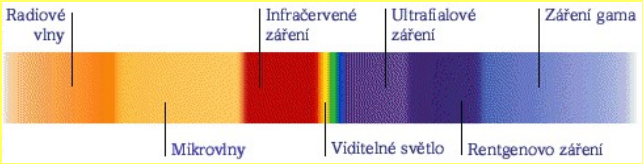
Spektrofotometrické metody: absorpce záření

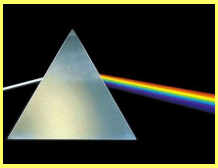
Při anorganické analýze se velmi často používají metody, založené na absorpci záření různých vlnových délek.

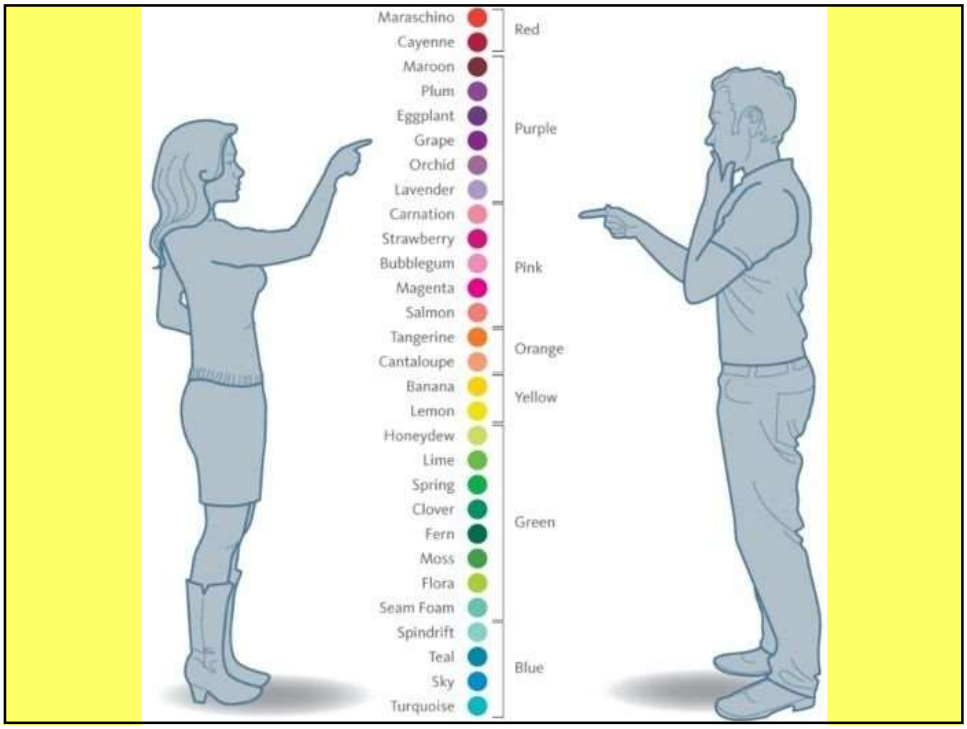




200 – 400 nm UV oblast
400 – 800 nm viditelná (VIS)







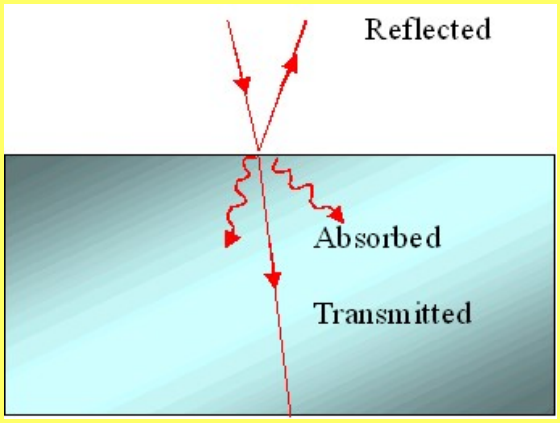
Instrumentální metody: absorpce záření

Úvod do absorpčních optických metod:

Obecný princip: světlo určité vlnové délky je pohlcováno analyzovanou látkou. Stupeň absorpce (pohlcení) je možno zjistit měřením toku záření Φ:

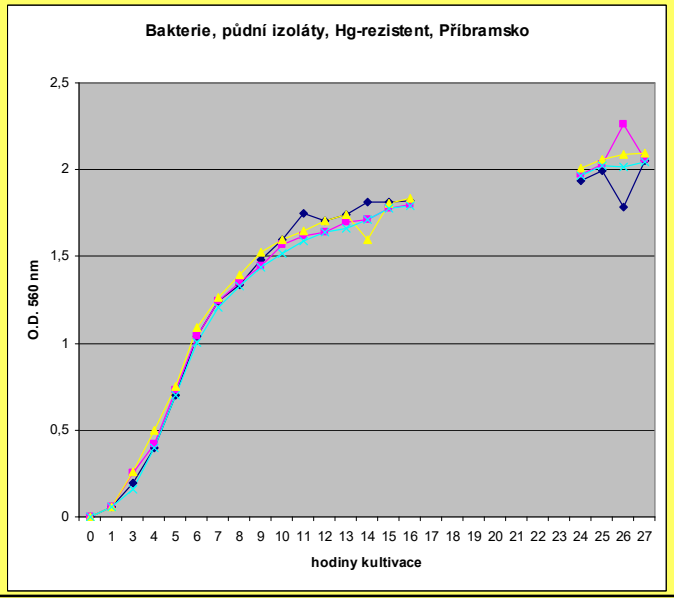
Zdroj	⇒	Absorpční prostředí	⇒	Detektor
Φ_0		délka l; koncentrace látky c		Φ

Instrumentální metody: absorpce záření

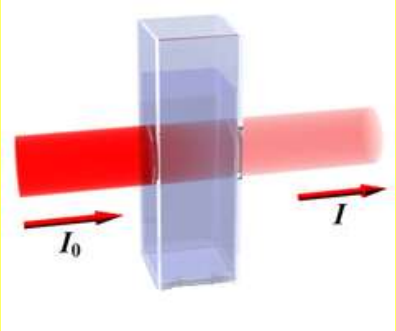


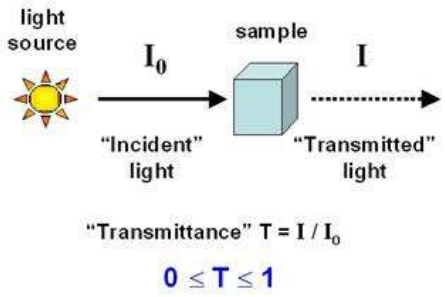
O.D. – optická densita: použití při stanovení „koncentrace“ bakterií/mikroorganismů

Optická densita (A_{560}) – charakteristika množství bakterií v roztoku



Instrumentální metody: Transmitance (T)
…a její záporný dekadický logaritmus





Instrumentální metody: absorpce záření

Poměr mezi Φ a Φ_0 je možné změřit. Veličina

$$\Phi/\Phi_0 = T$$

se nazývá „**transmitance**“. Pro praxi je významnější veličina

$$A = - \log T$$

zvaná „**absorbance**“. Transmitanci i absorbanci přímo měří přístroj.

Instrumentální metody

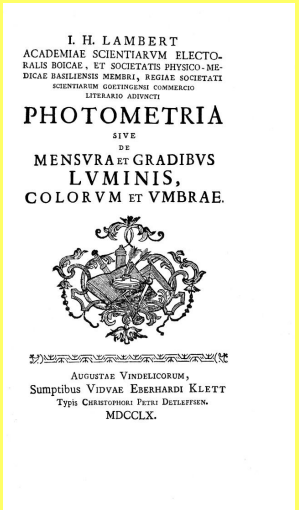
Kvantitativní vztah mezi koncentrací pohlcující látky c a měřitelným světelným tokem Φ při vlnové délce λ vystihuje Lambert-Beerův zákon:

$$A = \varepsilon_{\lambda}.c.l$$

kde c = koncentrace látky (v mol/l) a l = délka prostředí, tj. měrné kyvety v cm a ε_{λ} je tzv. lineární molární absorpční koeficient, závislý na vlnové délce λ.

53/84

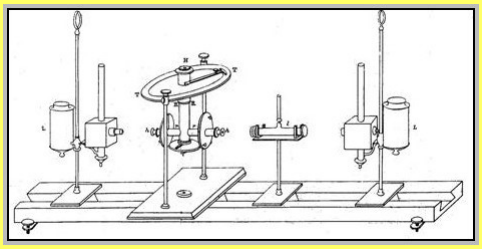
Johan Heinrich Lambert (1728 – 1777)
Photometria, 1760



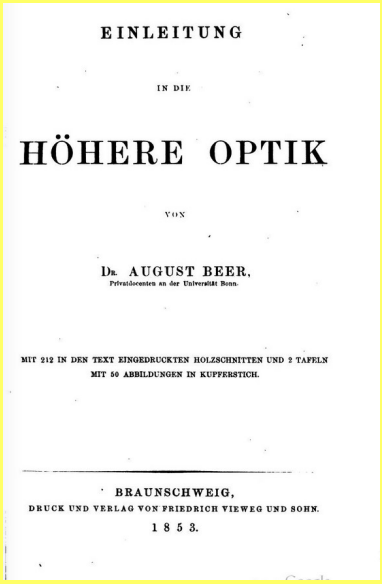
I. H. LAMBERT
ACADEMIAE SCIENTIARVM ELECTORALIS BOICAE, ET SOCIETATIS PHYSICO-MEDICAE BASILIENSIS MEMBRI, REGIAE SOCIETATI SCIENTIARUM GOETTINGENSI COMMERCIO LITERARIO ADJVNCTI

PHOTOMETRIA
SIVE
DE
MENSVRA ET GRADIBVS
LVMINIS,
COLORVM ET VMBRAE.

AUGUSTAE VINDELICORUM,
Sumptibus VIDVAE EBERHARDI KLETT
Typis CHRISTOPHORI PETRI DETLEFFSEN.
MDCCLX.



Fotometr navržený Beerem



EINLEITUNG

IN DIE

HÖHERE OPTIK

VON

Dr. AUGUST BEER,
Privatdocenten an der Universität Bonn.

MIT 212 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND 2 TAFELN
MIT 50 ABBILDUNGEN IN KUPFERSTICH.

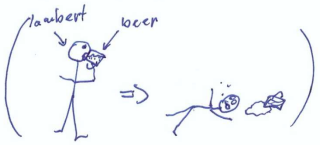
BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1 8 5 3.

August Beer (1825 – 1863)
Einleitung in die höhere Optik (1854)

16 ~~17.~~ Napište rovnici Lambert-Beerova zákona a vysvětlete význam jednotlivých symbolů. (2 body)

$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$

A.... absorbance
c... koncentrace absorbující složky
l... délka, absorbující prostředí / kyvety
ε.... molární absorbční koeficient



17. Kdo z čechů získal Nobelovu cenu za chemii a za co? (2 body)

- pan Heyrovský
- za polygrafii

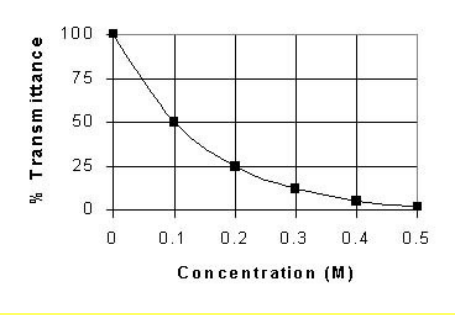
Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie

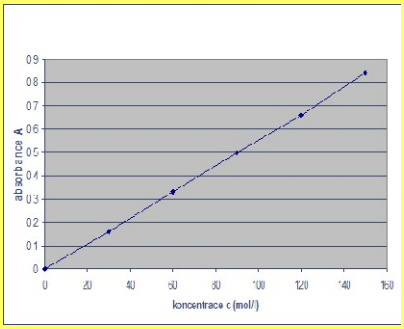
Absorpce UV/VIS záření je výsledkem interakce záření – molekula.

Nejběžnější jsou excitace π - π*
přechody σ - σ* nejsou tak časté.

Instrumentální metody

Linearita Lambert-Beerova zákona (tj. závislost A na c) se musí vždy v daném rozsahu koncentrací experimentálně ověřit pomocí kalibrace standardním roztokem.





Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie

Spektrofotometrie v UV-VIS oblasti, tj v oblasti vlnových délek 190 – 400 nm (UV) a 400 – 800 nm (VIS).

Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie

Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie

Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie

Nanodrop: měření UV/VIS spekter nebo absorbance v objemech cca 1-2 µl

UV/VIS spektrum je závislost Absorbance na vlnové délce; je pro danou látku vždy charakteristické

UV/VIS spektrum: zdroj informace o struktuře látky

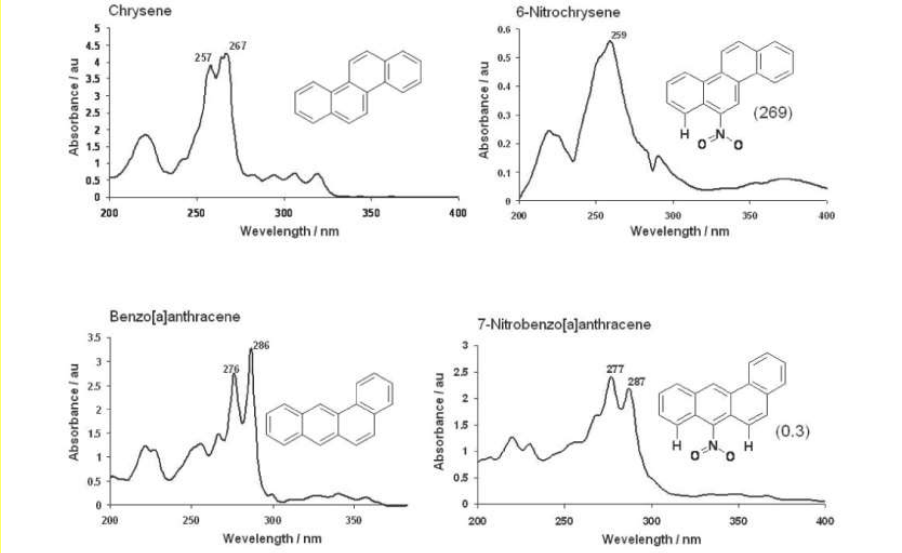
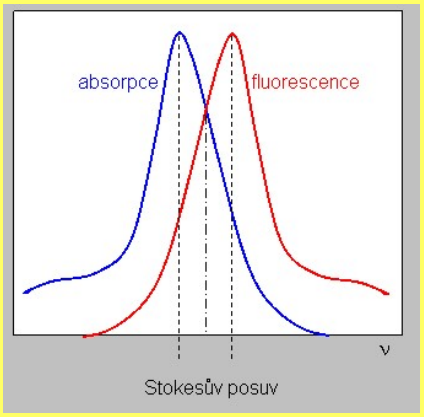
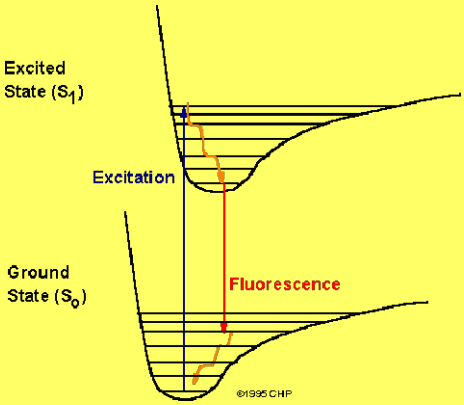


Figure 2. UV spectra of Chrysene, Benzo[a]anthracene, 6-Nitrochrysene and 7-Nitro-benzo[a]anthracene, and mutants per nmol (in parenthesis), from ref. 6, of 6-Nitrochrysene and 7-Nitro-benzo[a]anthracene.

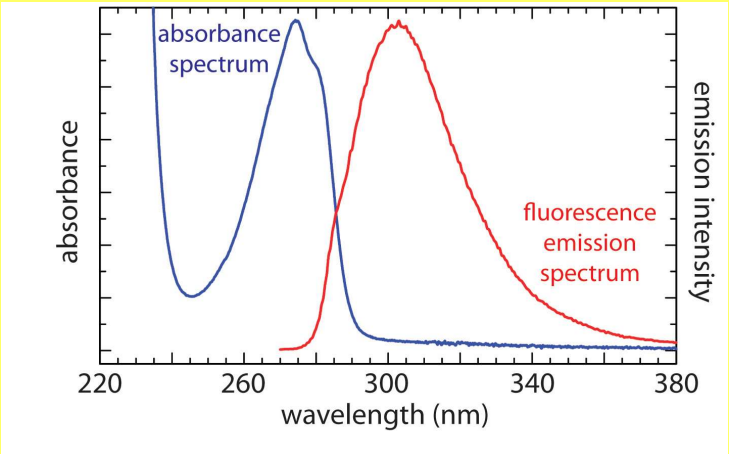
Fluorescenční spektroskopie





Citlivější metoda než UV/VIS spektrofotometrie, měří se signál po excitaci látky zářením (kolmo na původní paprsek)

Fluorescenční spektroskopie



Citlivější metoda než UV/VIS spektrofotometrie, měří se signál po excitaci látky (kolmo na původní paprsek)

DAD a FLD jsou nejdůležitější detektory v HPLC

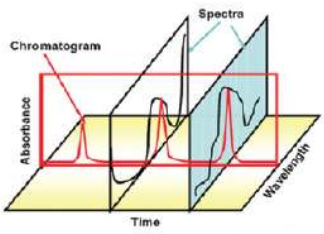
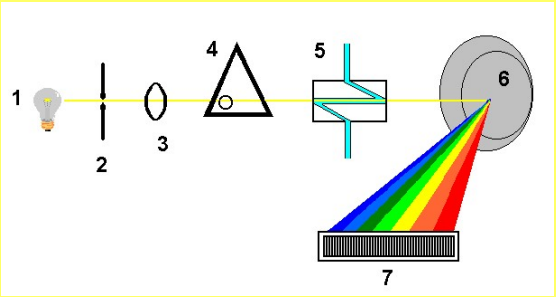
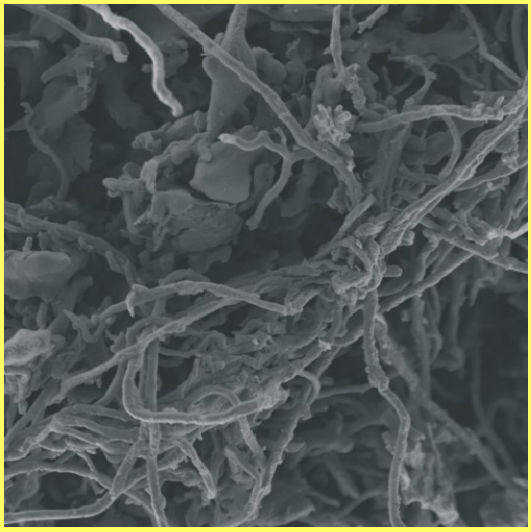


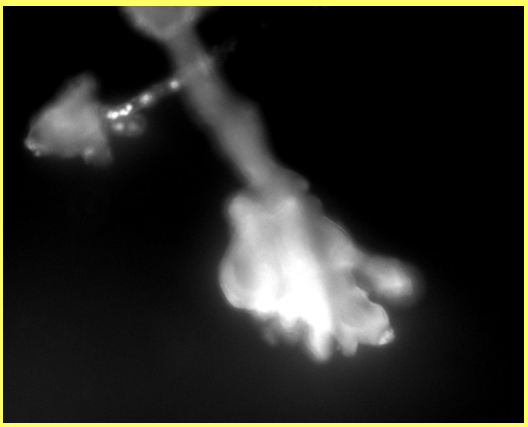
Figure 1 Three dimensions of PDA.

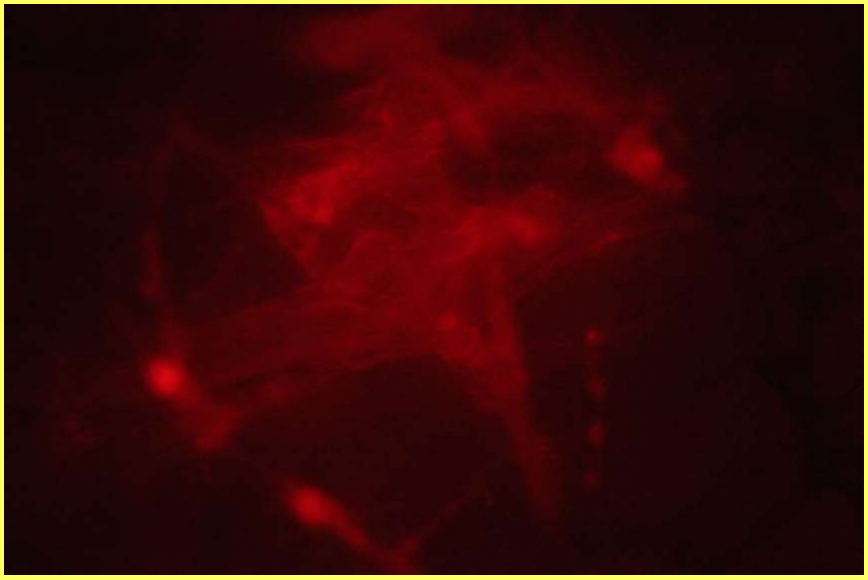


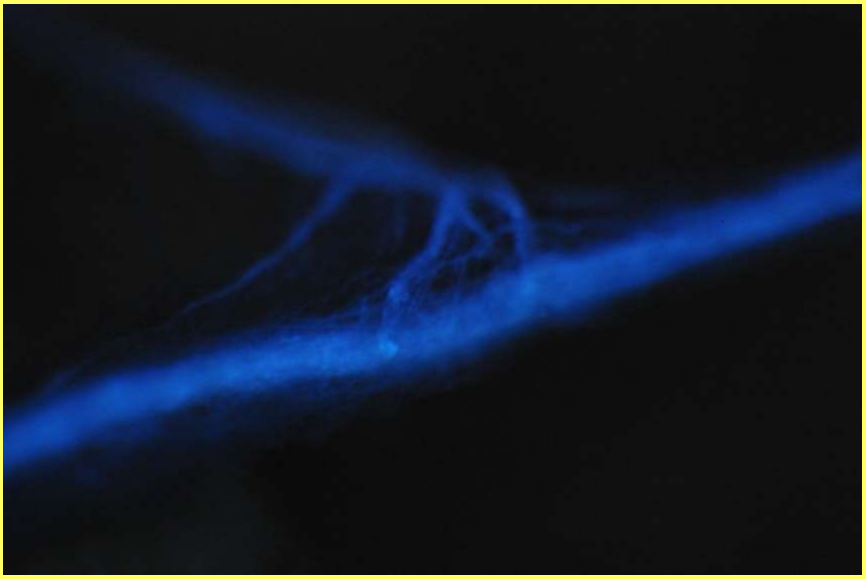
Diode array detector – detektor diodového pole
7 – pole fotodiod pro každou vlnovou délku;
rozlišení bývá 1 nm.
FLD – fluorescenční detektor, stejné vlastnosti.

67/84









Instrumentální metody – Atomová absorpční spektrometrie

Volné atomy v plynném stavu jsou schopny absorbovat záření těch vlnových délek, které samy vyzařují.

Je-li atom vystaven tomuto záření, přechází do excitovaného stavu a dochází k absorpci záření.

Aplikační možnosti AAS

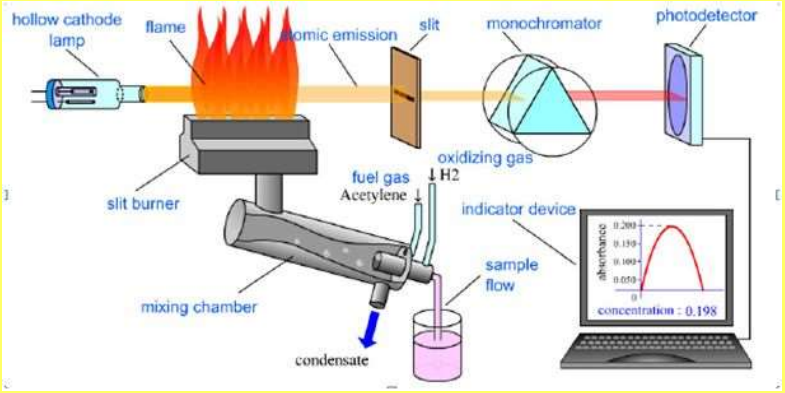
stanovení téměř všech kovů, metaloidů a několika nekovů (B, Si, P)

plamen acetylen - vzduch (*t* 2000-2300°C): pro snadno atomizovatelné prvky (alkalické kovy, Mg, Ca, Zn, Cu, Cd, Pb, Mn, Fe, případně Cr)

plamen acetylen - oxid dusný (*t* 2800-3000 °C): pro obtížně atomizovatelné prvky (Sr, Ba, V, Cr, Mo, Al, Si, B atd.); nebo prvky, které tvoří s matričními složkami (fosforečnany, křemičitany) termostabilní sloučeniny (Ca, Mg, Ni, Fe)

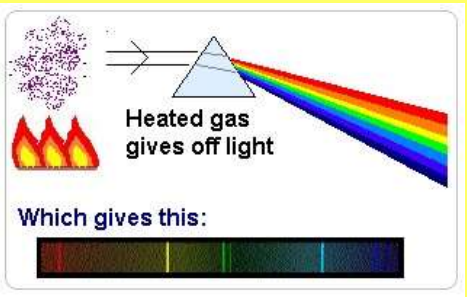
Princip AAS: snížení intenzity záření „charakteristické“ vlnové délky excitovanými atomy prvku

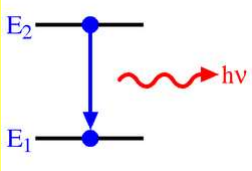
(kvantita: opět Lambert-Beerův zákon)



Instrumentální metody – Atomová absorpční spektrometrie

Instrumentální metody – Atomová emisní spektrometrie





Emisní spektrum: čárové, typické použití v biologii: Na, K, Ca… obecně pro prvky s typickým zářením při de-excitaci

Instrumentální metody – ICP-MS

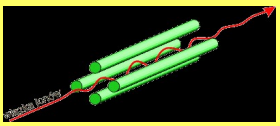
(hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)

Roztok analytického vzorku je zmlžen a vzniklá mlha je proudem argonu vedena do hořáku, ve kterém je za pomoci střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 – 10 000 K.

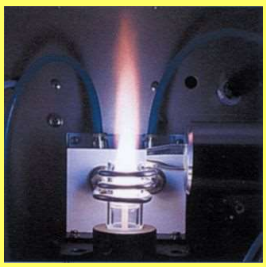
Za takových podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Jednotlivé volné atomy ve většině případů vytvoří jednou kladně nabité ionty Me^+, které jsou dále unášeny do přechodové komory, kde je snížen tlak plynu na přibližně 0,01 Torru.

Po průchodu do vstupu k detektoru klesá tlak na řádově 10^{-5} Torru a ionty se systémem elektromagnetických čoček dostávají do kvadrupólového detektoru. Zde jsou analyzované ionty vedeny takovým způsobem, aby na povrch zesilovače dopadly v daném časovém okamžiku pouze ionty se zvolenou hmotností.

Instrumentální metody – ICP-MS



Kvadrupólový separátor

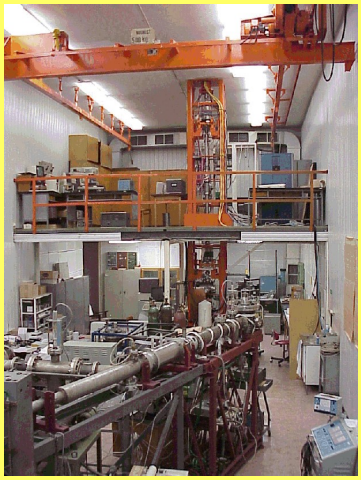


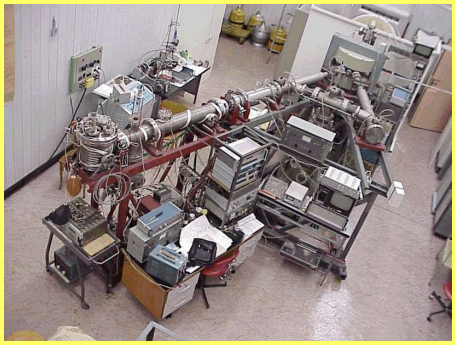
Argonový hořák

Instrumentální metody – PIXE

Metoda PIXE je prakticky nedestruktivní citlivá metoda studia prvkového složení látek.
Měření probíhá nejčastěji ve vakuové komoře. Vzorek je bombardován svazkem urychlených iontů, nejčastěji protonů. Princip metody spočívá v tom, že při průletu iontu vzorkem je z některé vnitřní energetické hladiny (K nebo L) některého atomu vyražen elektron a na jeho místo "přeskakuje" jiný elektron z hladiny vyšší. Při tomto "přeskoku" je s určitou pravděpodobností vyzářen foton o energii rovné rozdílu energií hladin, mezi kterými došlo k přeskoku. Jelikož každý prvek má svoje vlastní charakteristické uspořádání energetických hladin, dá se z naměřených energií takto vzniklých fotonů zjistit z jakého prvku fotony pocházejí.

Instrumentální metody – PIXE

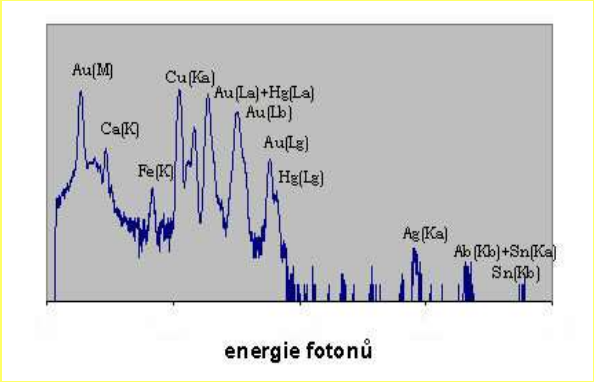




urychlovač iontů

měřící aparatura *(ČVUT Praha)*

Instrumentální metody – PIXE

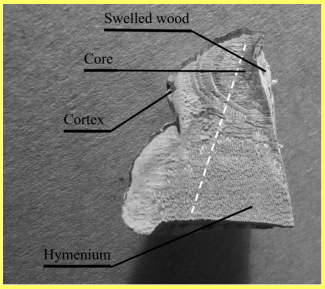


měřící komora

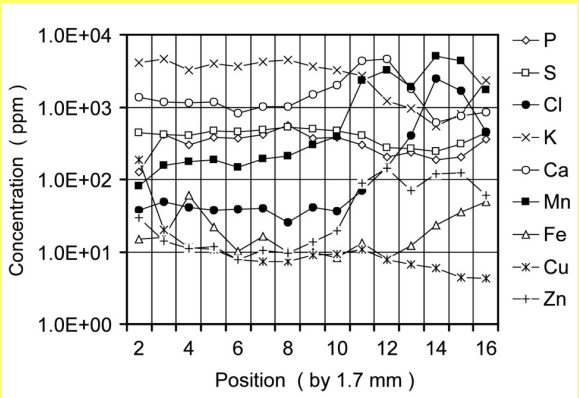
příklad spektra

78/84

Instrumentální metody – PIXE



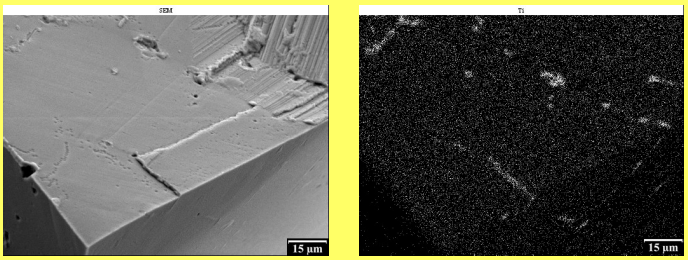
řez plodnicí choroše



prvkové složení

Instrumentální metody – mikroanalýza EDX

Jde o spojení elektronové mikroskopie a „energie disperzního analyzátoru“



Lopatka leteckého motoru, rozdělení titanu
http://fyzport.fjfi.cvut.cz/Akce/FT/03/sbpdf/matvyzk.pdf

Tento materiál je určen pouze pro výuku studentů.

This presentation has been scheduled for educational purposes only.

Pokud má někdo dojem, že použité obrázky (jiné než moje vlastní) jsou kryty copyrightem, nechť mi dá vědět.

If somebody believes, that pictures or figures in this presentation are covered by copyright, please let me know.

Jiří Gabriel (gabriel@biomed.cas.cz)