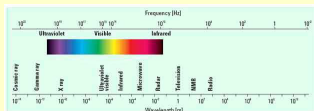


Repetitorium chemie VI.

Stručné základy klasické kvantitativní analýzy anorganických látek a úvod do moderních instrumentálních metod (2014)



Jaroslav Heyrovský (dole uprostřed vpravo) a Rudolf Brdicka u polarografu (Nobelova cena pro J.H. 1959)

Analytická chemie kvantitativní

Metody historické kvantitativní analýzy:

Vázková analýza

Odměrná analýza

Současná instrumentální analýza:

Základní elektrochemické techniky

Spektrofotometrie v UV a VIS

Atomová absorpční a emisní spektrometrie, PIXE, EDAX

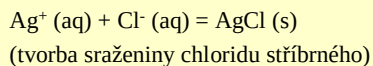
Chromatografie

Metody klasické kvantitativní analýzy

Vázková analýza (gravimetrie):

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

Např.



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 přidávkem srážedla za intenzivního míchání
- Sraženina se před vážením řádně vysuší, popř. žihá

Metody klasické kvantitativní analýzy

Praktický příklad:

Mince o hmotnosti 0,528 g byla rozpuštěna v kyselině. Přidavkem 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 $(216/528) \cdot 100 = 40.9\%$ stříbra

Metody klasické kvantitativní analýzy

Gravimetrický faktor:

Jest poměrné zastoupení hledaného elementu ve vážené sloučenině.

Např. $f = \text{Ag}/\text{AgCl} = 108/144 = 0.75$

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

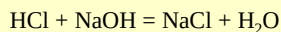
(v minulém příkladě $0.288 \text{ g AgCl} \cdot f = 0.216 \text{ g Ag}$)

Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná analýza (volumetrie):

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

Např.



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)

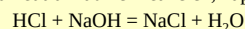
Odměrná redoxní analýza (např. manganometrie, jodometrie)

Komplexometrická odměrná analýza

Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná neutralizační analýza:

Je založena na neutralizačních reakcích, např.



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

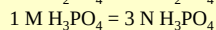
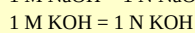
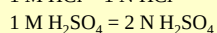
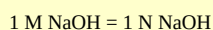
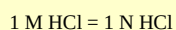
10/62

Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná neutralizační analýza:

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

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



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

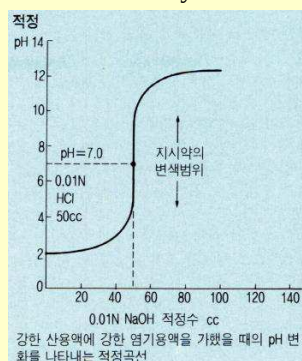
Metody klasické kvantitativní analýzy

Titrační křivka a určení bodu ekvivalence:

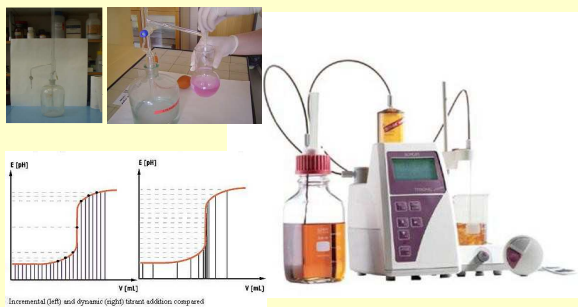
Při potenciometrickém sledování průběhu titrace se bod ekvivalence určuje analýzou titrační křivky.

Bod ekvivalence = inflexní bod titrační křivky.

Titrace: metody klasické kvantitativní analýzy

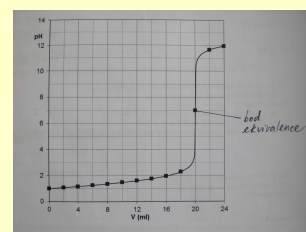
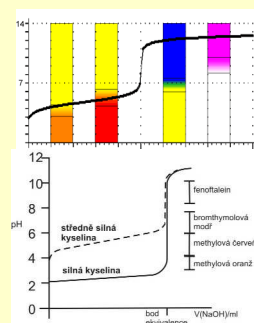


Titrace: metody klasické kvantitativní analýzy



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

Titrace: metody klasické kvantitativní analýzy

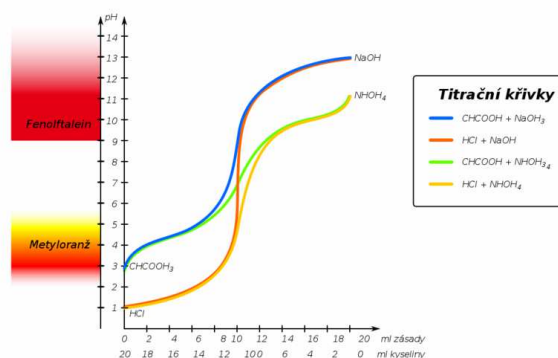


Metody klasické kvantitativní analýzy

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 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, lze stanovit Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-

Indikátor: nitroprusid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dává bílý zákal nitroprusidu rtuťnatého

20/62

Metody klasické kvantitativní analýzy

Odměrná redoxní analýza:

Využívá kvantitativně probíhajících oxidačně-redukčních reakcí.

Příklady: **manganometrie**, **jodometrie**

Metody klasické kvantitativní analýzy

Manganometrie:

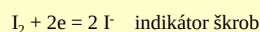
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ indikátoru obvykle netřeba

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

Stanovení železnatých solí, ferrokyanidu, arzenitých solí, dusitanů

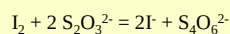
Metody klasické kvantitativní analýzy

Jodometrie:



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:



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 1 kationtem kovu bez ohledu na jeho mocnoství.

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.

Elektrochemické analytické metody

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

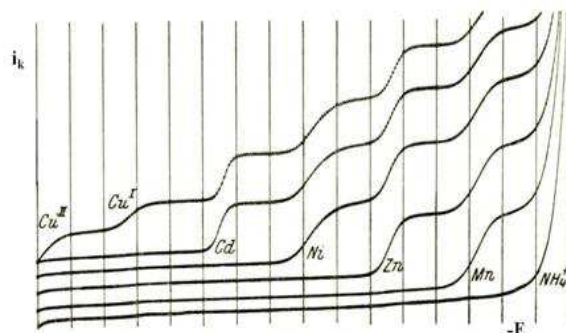
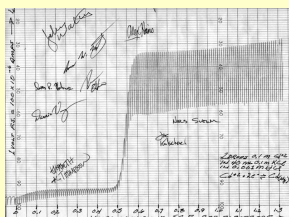
• Měřená veličina musí být jednoznačně závislá na koncentraci stanovované látky

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

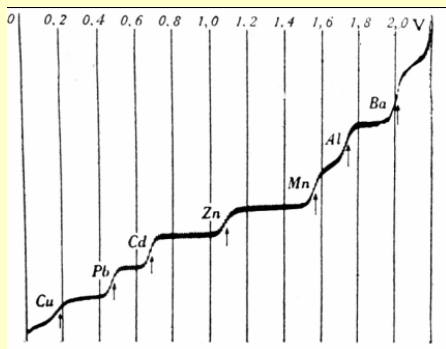
Instrumentální metody

Polarografie (voltametrie) : nejvýznamnější současná elektrochemická technika

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 elektrolyza. Závislosti mají tvar vln, jejichž poloha charakterizuje jednotlivé druhy látek. Z velikosti nárůstu proudu lze určit koncentraci příslušné látky.



Příklady polarografických křivek některých depolarizátorů



Za svůj objev polarografie byl profesor Jaroslav Heyrovský oceněn Nobelovou cenou za chemii v roce 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:

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

I ... okamžitá hodnota difúzního proudu

k' ... numerická konstanta

z ... počet vyměňovaných elektronů

F ... Faradayova konstanta

D ... difúzní koeficient

m ... hmotnostní průtok rtuť

t ... čas

c ... koncentrace depolarizátoru v roztoku

c^0 ... koncentrace depolarizátoru na povrchu elektrody

Voltametrie

- Voltametrie je podobně jako polarografie 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:

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

- 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
- ω ... úhlová rychlost otáčení elektrody
- c ... koncentrace depolarizátoru
- k ... numerická konstanta

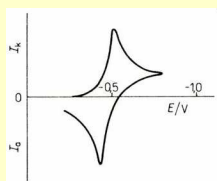
Instrumentální metody

Voltametrie: obecný název pro řadu technik, sledujících závislost proudu na napětí

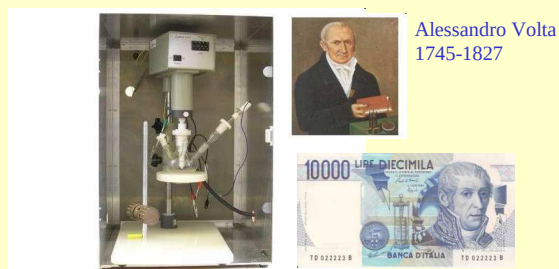


rotující disková elektroda

Diferenční pulsní voltametrie
Cyklická voltametrie / směr reakce



Voltametrie: pracovní nádoby



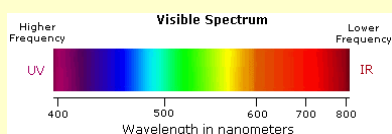
Alessandro Volta
1745-1827

Spektrofotometrické metody: absorpce záření

Při anorganické analýze se velmi často používají dvě optické metody:

UV-VIS absorpční spektrofotometrie – umožňuje kvantifikovat barevné reakce kationtů i aniontů s různými činidly

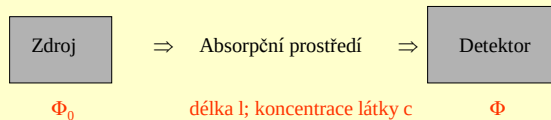
Atomová absorpční spektrometrie (AAS) – umožňuje přímo zjistit koncentraci většiny kovů ve vzorku



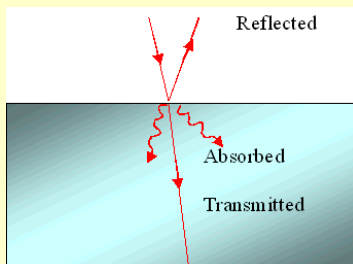
Instrumentální metody: absorpce záření

Úvod do absorpčních optických metod:

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

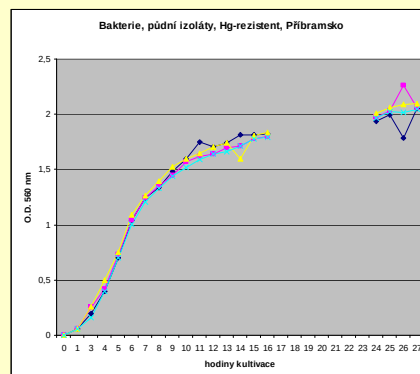


Instrumentální metody: absorpce záření

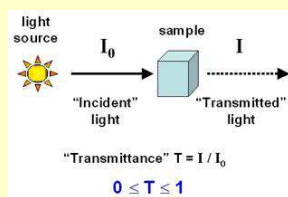
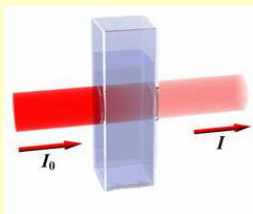


O.D. – optická densita: použití při stanovení „koncentrace“ bakterií/mikroorganismů

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



Instrumentální metody: Transmittance (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 „transmittance“. Pro praxi je významnější veličina

$$A = -\log T$$

zvaná „absorbance“. Transmittanci 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:

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

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 .

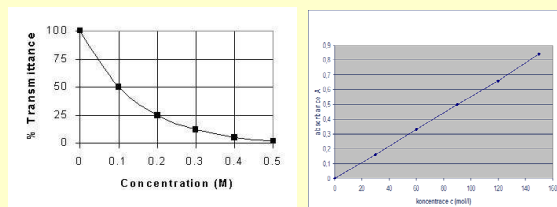
Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie

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

Nejběžnější jsou excitace $\pi - \pi^*$ přechody $\sigma - \sigma^*$ 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).



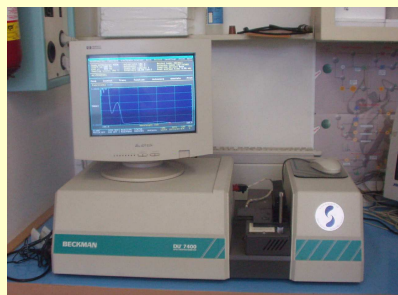
Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie



Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie



Instrumentální metody – UV/VIS spektrofotometrie



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

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



UV/VIS spektrum: zdroj informace o struktuře látky

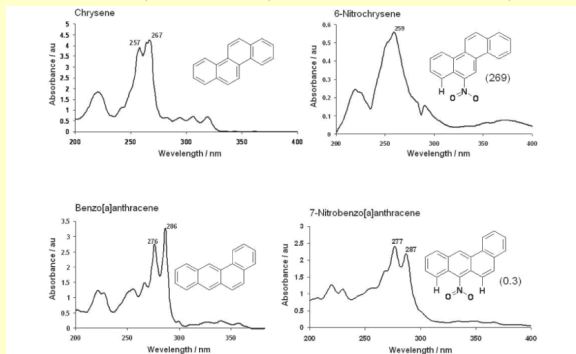
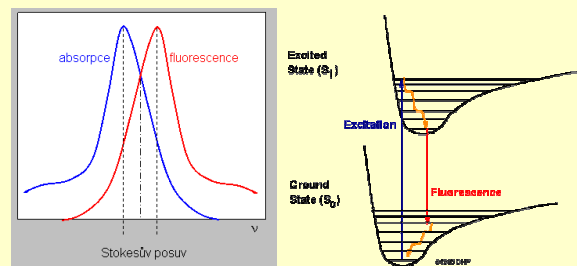


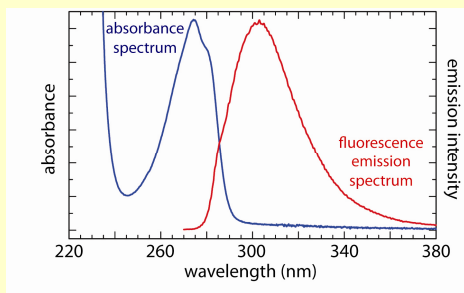
Figure 2. UV spectra of Chrysene, Benzo[a]anthracene, 6-Nitrochrysene and 7-Nitrobenzo[a]anthracene, and mutants per nmol (in parenthesis), from ref. 6, of 6-Nitrochrysene and 7-Nitrobenzo[a]anthracene.

Fluorescenční spektroskopie



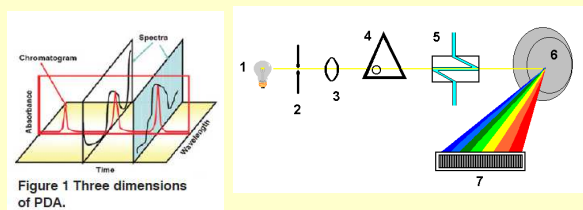
Citlivější metoda než UV/VIS spektrofotometrie, měří se signál po excitaci látky zářením (kolmo na původní paprsek)

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



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

51/62

Instrumentální metody – Atomová absorpční spektrometrie

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

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

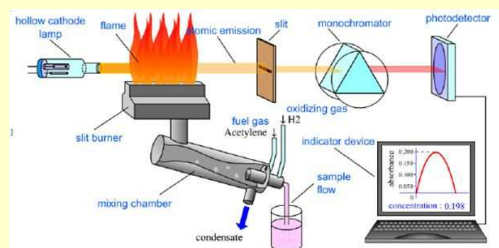
Aplikační možnosti AAS

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 maticními složkami (fosforečnany, křemičnany) termostabilní sloučeniny (Ca, Mg, Ni, Fe)

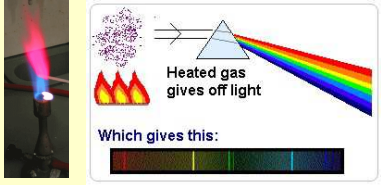
Princip AAS: snížení intenzity záření „charakteristické“ vlnové délky excitovanými atomy prvku (kvantita: opět Lambert-Beerův zákon)



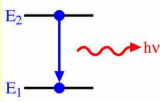
Instrumentální metody – Atomová absorpční spektrometrie



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

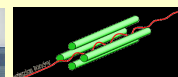
(hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)

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.

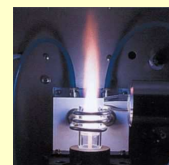
Za takových podmínek se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přímých sloučenin. Jednotlivé volné atomy ve většině případů vytvoří jednou kladně nabitý iont Me^+ , které jsou dále unášeny do přechodové komory, kde je snížen tlak plynu na přibližně 0,01 Torru.

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



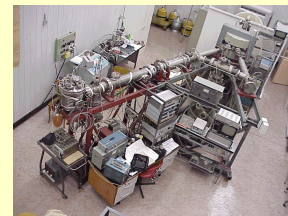
Argonový hořák

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

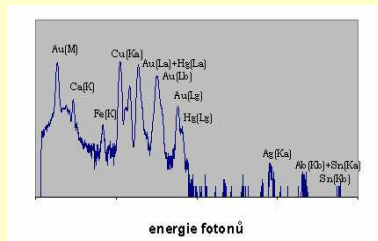


urychlovač iontů

měřicí aparatura

(ČVUT Praha)

Instrumentální metody – PIXE

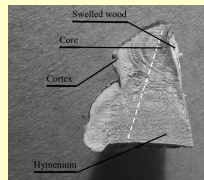


měřicí komora

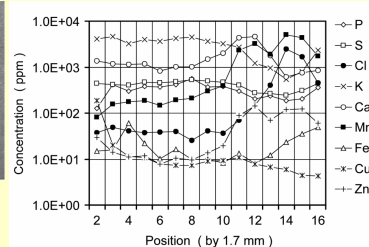
příklad spektra

60/62

Instrumentální metody – PIXE



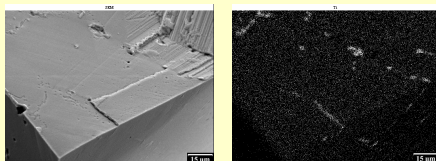
řez plodnicí choroše



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, necht' 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)