

Ivona Paveleková

ANALYTICKÁ CHÉMIA

pre študentov pedagogických fakúlt

© Ing. Ivona Paveleková, CSc., 2010

Recenzenti: doc. RNDr. Eduard Gyepes, CSc.

doc. Ing. Ján Reguli, CSc.

Text neprešiel jazykovou úpravou.

Za odbornú stránku týchto vysokoškolských skrípt zodpovedá autorka.

Schválené Vedeckou radou Pedagogickej fakulty Trnavskej univerzity ako vysokoškolské skriptá pre Pedagogickú fakultu TU.

ISBN 978-80-8082-388-7

EAN 9788080823887

ÚVOD	4
1 DELENIE METÓD, POJMY A DEFINÍCIE V ANALYTICKEJ CHÉMII	5
1.1 Delenie metód analytickej chémie.....	5
1.2 Kvalitatívna chemická analýza	7
1.3 Kvantitatívna chemická analýza.....	8
1.3.1 Gravimetria.....	9
1.3.2 Volumetria.....	12
2 VŠEOBECNÝ POSTUP PRI ANALÝZE	14
2.1 Odoberanie a uchovávanie vzorky.....	14
2.2 Úprava vzorky	14
2.3 Vlastná analýza – dôkaz, stanovenie, meranie.....	16
2.4 Spracovanie a hodnotenie výsledkov analýzy, výpočet	17
2.4.1 Priamy spôsob vyjadrenia výsledku stanovenia	17
2.4.2 Nepriamy spôsob vyjadrenia výsledku stanovenia	18
2.4.3 Zdroje chýb a ich klasifikácia.....	19
3 CHEMICKÁ ROVNOVÁHA	21
3.1 Guldbergov-Waageov zákon	21
3.2 Termodynamická rovnovážna konštanta.....	22
3.3 Látkové bilancie a výpočet rovnovážnych koncentrácií	23
3.4 Protolytické rovnováhy.....	25
3.4.1 Teória kyselín a zásad	25
3.4.2 Sila kyselín a zásad.....	26
3.4.3 Protolytické rovnováhy vo vode.....	27
3.5 Komplexotvorné rovnováhy	39
3.5.1 Jednostupňová komplexotvorná rovnováha	39
3.5.2 Viacstupňová komplexotvorná rovnováha	40
3.5.3 Vedľajšie reakcie.....	42
3.6 Rovnováhy zrážacích reakcií.....	44
3.6.1 Súčin rozpustnosti	44
3.6.2 Rozpustnosť a jej ovplyvňovanie	45
3.7 Oxidačno-redukčné rovnováhy	47
3.7.1 Oxidačno-redukčný potenciál.....	48
4 VYUŽITIE CHEMICKÝCH REAKCIÍ V ODMERNEJ ANALÝZE	51
4.1 Metódy založené na acidobázických reakciách – acidobázické titrácie.....	51
4.1.1 Titračná krivka titrácie silnej kyseliny silnou zásadou.....	51

4.1.2	Titračná krivka titrácie silnej zásady silnou kyselinou	53
4.1.3	Titračná krivka titrácie slabej kyseliny silnou zásadou	54
4.1.4	Titračná krivka titrácie slabej zásady silnou kyselinou	55
4.1.5	Titračná krivka viacsýtnej kyseliny (zásady) a zmesi dvoch slabých kyselín (zásad).....	56
4.1.6	Acidobázické indikátory.....	58
4.1.7	Voľba indikátora	59
4.1.8	Titrácie kyselín a zásad v nevodnom prostredí.....	62
4.2	Metódy založené na vzniku komplexných zlúčenín – komplexotvorné titrácie	62
4.2.1	Titračná krivka chelatometrickej titrácie	63
4.2.2	Indikácia konca chelatometrickej titrácie	65
4.2.3	Spôsoby chelatometrických stanovení.....	66
4.3	Metódy založené na vzniku málo rozpustných zlúčenín – zrážacie titrácie	66
4.3.1	Titračné krivky zrážacích reakcií	67
4.3.2	Indikácia bodu ekvivalencie zrážacích reakcií	68
4.4	Metódy založené na oxidačno-redukčných reakciách – redoxné titrácie	69
4.4.1	Indikácia koncového bodu oxidačno-redukčných titrácií	71
4.4.2	Metódy oxidačno-redukčných odmerných stanovení	72
5	METÓDY INŠTRUMENTÁLNEJ ANALÝZY	77
5.1	Vybrané elektroanalytické metódy	79
5.1.1	Základné pojmy	79
5.1.2	Potenciometria.....	81
5.1.3	Polarografia	87
5.1.4	Voltametria (voltamperometria).....	91
5.1.5	Elektrogravimetria.....	93
5.1.6	Coulometria.....	94
5.1.7	Konduktometria.....	95
5.2	Vybrané optické metódy	97
5.2.1	Vlastnosti elektromagnetického žiarenia	97
5.2.2	Inštrumentácia v optických metódach	98
5.2.3	Emisná spektrálna analýza	100
5.2.4	Röntgenová fluorescenčná spektrometria.....	102
5.2.5	Luminisčenčná analýza	103
5.2.6	Ramanova spektrometria	104
5.2.7	Atómová absorpčná spektrometria	105
5.2.8	Molekulová absorpčná spektrálna analýza	107
5.2.9	Jadrová magnetická rezonancia	111
5.2.10	Refraktometria	112
5.2.11	Interferometria	114
5.2.12	Polarimetria	116
5.2.13	Nefelometria a turbidimetria	117
5.3	Vybrané separačné metódy	118
5.3.1	Chromatografická analýza.....	119
5.3.2	Plynová chromatografia	123
5.3.3	Kvapalinová chromatografia	126
5.3.4	Chromatografia na tenkej vrstve (TLC)	127
5.3.5	Elektromigračné separačné metódy.....	129
5.3.6	Hmotnostná spektrometria	131

Úvod

Vedné odvetvie, ktoré sa zaoberá spôsobmi (metódami) rozkladu látok a určovaním ich zloženia bolo pomenované *analytická chémia* a pracovný postup (metodika), ktorým sa tento rozbor dosahuje dostal pomenovanie *chemická analýza*.

Vývoj analytickej chémie vždy tesne súvisel s rozvojom chemickej výroby. Najstaršie používané metodiky napodobňovali metalurgické postupy a látky sa analyzovali tzv. suchou cestou, t.j. používali sa reakcie tuhých látok v plameni. Dnes sa v analytickej chémii oveľa viac využíva analýza tzv. mokrou cestou, pri ktorej sa pracuje s roztokmi skúmanej látky. Vývoj metód analytickej chémie smeruje k zrýchleniu, spresneniu, k automatizácii a tým aj k zhospodárneniu analýzy. Okrem chemických metód sa v stále väčšej miere využívajú fyzikálne a fyzikálno-chemické metódy tiež nazývané inštrumentálne metódy.

Analytik sa pri svojej práci stretáva s látkami anorganickými aj organickými, v plynnom, kvapalnom alebo tuhom skupenstve. Niekedy je potrebné určiť všetky zložky skúmanej vzorky (celková analýza), inokedy stačí určiť jednu, dve zložky danej zmesi (čiastočná analýza).

Použitie analytickej chémie je veľmi rozsiahle. Stretávame sa s ňou v priemysle pri hodnotení surovín, medziproduktov aj hotových výrobkov, pri kontrole kvality výrobkov, kontrole prevádzky, atmosféry pracovísk a výrobných postupov. Bez analytickej chémie by bol nemysliteľný výskum v najrôznejších oblastiach a odboroch – v medicíne, v kriminalistike, archeológii, v chemických výrobách, potravinárstve. Človek priamo alebo nepriamo využíva analytickú chémiu každý deň.

Analytickú chémiu zaradujeme medzi vedné odbory, ktoré umožňujú aplikáciu teoretických základov iných vedných disciplín napr. anorganickej, organickej, fyzikálnej chémie, biochémie, ale aj fyziky a matematiky. Analytická chémia vychádza z poznatkov týchto vied a interpretuje ich spôsobom, ktorý poskytuje informácie o zložení živej a neživej prírody, syntetických látok a materiálov. Jedna zo súčasných definícií predmetu analytickej chémie hovorí o nej ako o vednom odbore, ktorý sa zaoberá interakciou medzi skúmadlom (čínidlom) a vzorkou s cieľom využiť vznikajúci signál na identifikáciu a stanovenie zložiek v skúmanej látke a na jej charakterizáciu *t.j. zaoberá sa spôsobmi získavania informácií o zložení a stave látok, ako aj metodikami potrebnými na získanie takýchto informácií.*

1 Delenie metód, pojmy a definície v analytickej chémii

1.1 Delenie metód analytickej chémie

Metódy analytickej chémie môžeme deliť z rôznych hľadísk. Z hľadiska *povahy* analyzovanej látky delíme metódy analytickej chémie na:

- anorganické,
- organické.

Ak metódy analýzy vedú k zisťovaniu prvkového zloženia skúmanej látky hovoríme o *prvkovej (elementárnej) analýze*. Môže byť kvalitatívna alebo kvantitatívna, podobne ako tzv. *funkčná analýza*, pomocou ktorej sa dokazujú alebo stanovujú charakteristické zoskupenia atómov v molekule (funkčné skupiny) v organických zlúčeninách. U organických látok sa v súvislosti s identifikáciou stretávame aj s pojmom *konštitučná analýza*, ktorá sa zaoberá konštitúciou látky t.j. určením štruktúrneho vzorca (bez ohľadu na priestorové usporiadanie molekuly). Širším pojmom je potom *štruktúrna analýza*, ktorá okrem konštitúcie zisťuje aj konfiguráciu, prípadne konformáciu látky.

Zatiaľ čo pri elementárnej a funkčnej analýze sa uplatňujú chemické aj fyzikálne analytické metódy, pri štruktúrnej analýze sa uplatňujú výhradne fyzikálne metódy.

Analyzované látky sa môžu nachádzať v rôznom skupenstve, a preto delíme analytické metódy aj podľa *skupenstva* skúmanej látky na:

- metódy analýzy tuhých látok,
- metódy analýzy kvapalín,
- metódy analýzy plynov.

V súčasnosti sa objavuje požiadavka analýzy tuhých materiálov bez ich uvedenia do roztoku, prípadne bez podstatného porušenia ich povrchu. Väčšinou sa však materiály analyzujú v podobe roztokov.

Podľa *spôsobu uskutočnenia* delíme analytické metódy na:

- zmyslové (senzorické), pri ktorých posudzujeme vzhľad analyzovanej vzorky t.j. farbu, skupenstvo, vôňu a pod.,
- chemické, pri ktorých sa určuje prítomnosť a množstvo jednotlivých zložiek na základe chemických reakcií prebiehajúcich medzi určovanou zložkou a pomocnou látkou – skúmadlom (reagenciou, činidlom),
- fyzikálne a fyzikálno-chemické, pri ktorých sa na dôkaz alebo stanovenie látok využívajú niektoré vhodné fyzikálne vlastnosti. Pri týchto metódach sa zvyčajne používajú rôzne prístroje a zariadenia, a preto sa často tieto metódy nazývajú aj prístrojovými alebo inštrumentálnymi metódami,
- biologické, ktoré na dôkaz alebo stanovenie využívajú mikroorganizmy, ktoré svojou činnosťou určovanú látku chemicky menia, alebo určovaná látka ovplyvňuje činnosť mikroorganizmov.

Iným hľadiskom na rozdelenie analytických metód môže byť *účel*, na ktorý má analýza slúžiť. Potom delíme analytické metódy na:

- prevádzkové alebo kontrolné, ktoré sa používajú pri veľkom množstve rôznych surovín, materiálov a výrobkov priamo vo výrobnom závode. Najčastejšie sú predpísané normami, zvyčajne sú rýchle a viac-menej orientačné,
- štandardné, ktoré sa využívajú pri arbitrážnom konaní t.j. v prípadoch keď výsledky dvoch laboratórií (dodávateľ – odberateľ) nesúhlasia,
- exaktné sa využívajú vo výskume, pri vedeckých prácach, pri hodnotení a porovnávaní nových analytických postupov a všade tam, kde sa vyžaduje vysoká presnosť a správnosť výsledku.

Podľa *množstva* analyzovanej vzorky, rozdelujeme analytické metódy na:

- makroanalytické (gramové), pracuje sa s návažkami $> 10^{-1}$ g,
- semimikroanalytické (centigramové), návažky 10^{-2} až 10^{-1} g,
- mikroanalytické (miligramové), návažky 10^{-4} až 10^{-2} g,
- ultramikroanalytické (mikrogramové), návažky $< 10^{-4}$ g.

Na začiatku rozvoja kvantitatívnej analýzy bolo množstvo stanovovanej zložky v skúmanej vzorke limitované citlivosťou váženia, a preto sa muselo pracovať minimálne s gramovými množstvami vzorky. Súčasná technika a metodiky umožňujú odborníkom pracovať s minimálnymi množstvami vzoriek a stanoviť tzv. stopové množstvá jednotlivých zložiek vzorky.

Podľa obsahu jednotlivé zložky v skúmanej vzorke delíme na *makrozložky*, ktorých obsah je väčší ako 1 % a *vedľajšie zložky*, ktorých obsah je v rozpätí 0,01 % až 1 %. Zložky, ktorých obsah v skúmanej látke je nižší ako 0,01 % sú tzv. *mikrozložky (stopové zložky)*.

Cieľ analýzy je dôležitým faktorom pri výbere metódy, pracovného postupu aj uskutočnenia analýzy. Podľa tohto kritéria rozdelujeme metódy analytickej chémie na:

- kvalitatívne,
- semikvantitatívne (polokvantitatívne),
- kvantitatívne.

Cieľom kvalitatívnej analýzy je získať informácie o tom, z akých zložiek t.j. prvkov, iónov, molekúl je skúmaná vzorka zložená. Kvalitatívne určenie nazývame *dôkazom*. Pre kvalitatívne určovanie jednotlivých zložiek molekulovej povahy, predovšetkým pri analýze organických zlúčenín (napr. funkčných skupín) sa používa tiež pojem *identifikácia*.

Pre presnejšie učenie charakteru skúmanej látky potrebujeme niekedy vedieť aj približné kvantitatívne zastúpenie jednotlivých dokázaných zložiek, načo používame semikvantitatívne analytické metódy.

Úlohou kvantitatívnej analýzy je určiť kvantitatívne zastúpenie jednotlivých zložiek vzorky t.j. ich množstvá, alebo vzájomný pomer. Kvantitatívne určenie zložiek nazývame *stanovením*.

Najobsažnejšiu informáciu o študovanej látke poskytuje *charakterizácia*, ktorá predstavuje úplný a systematický opis jej chemických a fyzikálnych vlastností. Charakterizácia skúmaného materiálu obsahuje údaje získané kvalitatívnou aj kvantitatívnou analýzou, ale aj informácie širšieho rozsahu o stave materiálu napr. o štruktúre, o pôvode látky, využiteľnosti, zatriedení, distribúcii prvkov a zrn v látke a pod.

1.2 Kvalitatívna chemická analýza

Pri dokazovaní zložiek skúmanej vzorky metódami chemickej kvalitatívnej analýzy sledujeme zmeny fyzikálnych vlastností analyzovanej vzorky, spôsobené chemickými reakciami s vhodne zvolenými skúmadlami. Prítomnosť určovaných zložiek sa môže prejavovať rôzne napr. zmenou farby, vznikom zrazeniny, vývojom plynov a pod. Ak sú fyzikálne vlastnosti zisťovanej zložky výrazne odlišné od vlastností ostatných prítomných zložiek vo vzorke, môžeme ich využiť priamo na dôkaz danej zložky. Väčšinou však musíme dokazovanú zložku pomocou chemických reakcií upraviť tak, aby sme zvýraznili sledovanú fyzikálnu vlastnosť zložky, alebo aby sme túto zložku oddelili od ostatných vo vzorke. Podstatou dôkazu je teda chemická reakcia. V kvalitatívnej chemickej analýze sa používajú chemické reakcie, ktoré sú ľahko uskutočniteľné, pomerne rýchle, výrazné (reakcia je sprevádzaná výraznou zmenou farby, vytvorením zrazeniny, únikom plynu) a vyznačujú sa selektivitou a citlivosťou.

Selektívna reakcia umožňuje dokázať jednu zložku v zmesi iných látok, na rozdiel od *skupinovej reakcie*, pri ktorej môžeme pomocou tzv. skupinových skúmadiel dokázať prítomnosť celej skupiny príbuzných látok. Skupinová reakcia sa dá využiť aj na oddelenie skupiny látok zo zmesi, a tým uľahčiť uskutočnenie selektívnej reakcie.

Príklad: V zmesi dvojmocných kationov Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} a Zn^{2+} , môžeme selektívne dokázať prítomnosť nikelnatých iónov pomocou roztoku amoniaku. V tejto zmesi iónov iba nikel poskytuje s roztokom amoniaku modrý komplex. Ak by však v zmesi bola prítomná aj dvojmocná meď, ktorá reaguje tiež za vzniku modrého amínokomplexu, už by táto reakcia nemohla byť použitá ako selektívna ale iba ako skupinová. Teda, za určitých podmienok môže skúmadlo slúžiť ako selektívne, za iných podmienok ako skupinové.

Čím je analyzovaná zmes zložitejšia, tým väčšia musí byť selektivita použitej reakcie alebo metódy. Vhodnou úpravou podmienok môžeme zvýšiť selektivitu reakcie tak, že sa priblížime ideálu *špecifickej reakcie*. Špecifická reakcia umožňuje dokázať jedinou zložku v ľubovoľne zložitej zmesi, ale vzhľadom nato, že absolútne špecifické skúmadlá doposiaľ nepoznáme, nevieme uskutočniť ani ideálnu špecifickú reakciu. Môžeme sa k nej priblížiť pomocou úpravy podmienok niektorých reakcií, čím výrazne zvýšime ich selektivitu.

Príkladom veľmi selektívnej reakcie je dôkaz nikelnatých iónov vo vzorke pomocou Čugajevovho skúmadla (diacetylglyoximu). Toto organické skúmadlo tvorí v amoniakálnom prostredí s nikelnatými iónmi málo rozpustnú malinovočervenú soľ, pričom za týchto podmienok nezráža žiadny iný prvok. Ióny železnaté, kobaltnaté a meďnaté, ktoré by mohli túto reakciu rušiť treba najprv maskovať, t.j. previesť na iné komplexy, ktoré potom s diacetylglyoximom nereagujú, a tým sa dôkaz niklu pomocou Čugajevovho činidla stáva skoro špecifický.

Dôležitým kritériom pri výbere analytickej reakcie resp. metódy, je jej *citlivosť*. Je to vlastnosť, ktorá vyjadruje závislosť analytického signálu určovanej zložky od jej hmotnosti alebo koncentrácie v skúmanej vzorke.

S pojmom citlivosť metódy úzko súvisí pojem *medza detekcie (dokázateľnosti)*, ktorá určuje aké minimálne množstvo alebo koncentrácia látky sa danou metódou môže ešte dokázať. V kvalitatívnej analýze sa medza detekcie vyjadruje dvoma údajmi – *medzou postrehu (P)* a *medzným zriedením (D)*.

Medza postrehu (P) je najmenšia hmotnosť látky v μg , ktorá musí byť prítomná v danom objeme skúmanej vzorky, aby dôkaz bol pozitívny.

Medzné zriedenie (D) je najmenšia koncentrácia látky v g cm^{-3} (g ml^{-1}), pri ktorej je dôkaz pozitívny.

Medza detekcie môže byť ovplyvnená spôsobom uskutočnenia dôkazovej reakcie napr. vznik farebnej zrazeniny môžeme pozorovať v objeme niekoľko ml v skúmavke, ale v objeme kvapky na kvapkovacej doske sa vznik zrazeniny neprejaví.

Medzinárodne boli dohodnuté najčastejšie spôsoby vykonania dôkazu a im zodpovedajúce objemy. Skrátený zápis sa uvádza nasledovnými písmenami:

- A - kvapková reakcia na kvapkovacej doske s objemom vzorky $0,03 \text{ cm}^3$,
- B - kvapková reakcia na filtračnom papieri s objemom vzorky $0,03 \text{ cm}^3$,
- C - reakcia v mikroskúmavke pre objem vzorky $0,1 \text{ cm}^3$,
- D - reakcia v makroskúmavke pre objem vzorky 5 cm^3 ,
- M - reakcia pod mikroskopom s objemom vzorky $0,01 \text{ cm}^3$,
- V - iné spôsoby uskutočnenia dôkazu (musí byť uvedený).

Pri dokazovaní veľmi malých množstiev látok, keď vyhodnocujeme výsledok na hranici medze detekcie, je vhodné robiť paralelné porovnávacie (slepé) pokusy, pričom použijeme roztok, do ktorého sme vedome nedali dokazovanú látku. Porovnaním výsledku vzorky a slepého pokusu sa lepšie prejaví aj nepatrné rozdiely, ak je dôkaz pozitívny. Súčasne sa pritom eliminuje vplyv znečistenia použitých skúmadiel (tzv. šum).

Medza detekcie (dokázateľnosti) je ovplyvnená aj prítomnosťou ostatných zložiek v skúmanej vzorke. Tento vplyv sa dá vyjadriť tzv. *medzným pomerom*, ktorý udáva vedľa koľkých dielov určitej sprievodnej zložky možno danou reakciou ešte dokázať jeden diel dokazovanej zložky.

Príklad: Ak je medza postrehu pri určitom dôkaze $6 \mu\text{g Ni}$ a medzný pomer Fe/Ni je 100, znamená to, že $6 \mu\text{g Ni}$ možno týmto spôsobom dokázať len vtedy, ak v roztoku nie je viac ako $600 \mu\text{g Fe}$.

Mnohé katióny a anióny tvoria charakteristicky sfarbené zrazeniny, čo možno využiť pri ich dôkaze v roztoku neznámej látky. Systematický postup dokazovania iónov v kvalitatívnej analýze, ktorý sa v minulosti bežne používal, využíva preto predovšetkým zrážacie reakcie. Používal sa sulfánový (Freseniov) neskôr amoniakálny (Okáčov) spôsob delenia katiónov do skupín, ktorý bol založený na dôkaze iónov vzhľadom na rôznu rozpustnosť chloridov, sulfidov, uhličitanov a hydroxidov kovových prvkov. Pri tomto postupe sa jednotlivé ióny vyzrážali vo forme charakteristicky sfarbenej zrazeniny pomocou vhodne zvolených skúmadiel. Vzhľadom nato, že dnes je všeobecne dostupná prístrojová technika (najmä emisná spektrálna analýza), ktorá umožňuje pohodlný dôkaz väčšiny prvkov, stratilo systematické oddeľovanie iónov a ich následné dokazovanie vhodnými chemickými reakciami význam.

1.3 Kvantitatívna chemická analýza

Postup kvantitatívnej analýzy, ktorý vedie k vyjadreniu obsahu alebo pomerného zastúpenia jednotlivých zložiek v skúmanej vzorke sa nazýva *stanovenie*. Stanovenie je teda činnosť, ktorej výsledkom je kvantitatívne vyjadrenie obsahu jednej prípadne viacerých súčastí skúmanej látky.

Zvyčajne sa pri kvantitatívnej analýze meria fyzikálna veličina, napr. hmotnosť produktu chemickej reakcie (*vážkové stanovenie – gravimetria*), alebo objem roztoku skúmadiela so známou koncentráciou potrebný na zreagovanie so skúmanou zložkou pri chemickej reakcii (*odmerné stanovenie – volumetria*). Vzhľadom na platnosť stechiometrie, t.j. zákona o zachovaní hmotnosti a stálych zlučovacích pomerov pri chemických reakciách, je teoreticky hmotnosť určovanej zložky v reakčných produktoch rovnaká ako v pôvodnom návažku vzorky a tiež spotrebovaný objem odmerného skúmadiela alebo hmotnosť vznikajúcej zrazeniny zodpovedá vždy hmotnostnému množstvu stanovovanej zložky.

1.3.1 Gravimetria

Pri *vážkovej analýze* sa snažíme vždy použiť taký postup, pri ktorom dostaneme ako výsledný produkt reakcie málo rozpustnú, podľa možnosti čo najčistejšiu a ľahko spracovateľnú zrazeninu. Zrazenina sa izoluje z roztoku a zistí sa jej hmotnosť vážením. Z tejto hmotnosti a známeho stechiometrického zloženia môžeme usudzovať o množstve alebo koncentrácii stanovovanej zložky vo vzorke.

Aby vážková analýza bola úspešná, musí získaná zrazenina spĺňať určité kritériá:

- jej rozpustnosť v danom roztoku musí byť prakticky zanedbateľná,
- musí byť vyvázaná v čo najčistejšej a dostatočne stálej forme,
- má byť dobre filtrovateľná, aby sa dala z roztoku dobre izolovať,
- má mať definované zloženie alebo sa toto zloženie dá dosiahnuť jednoduchou chemickou alebo fyzikálnou úpravou (sušením, žihaním).

Zloženie zrazeniny pri zrážaní sa nazýva *zrážateľná forma*. Zloženie zrazeniny, ktorá sa váži v závere vážkovej analýzy sa nazýva *vážiteľná forma*. Pokiaľ je zrážateľná forma zrazeniny totožná s vážiteľnou, postačí zrazeninu vysušiť do konštantnej hmotnosti a môžeme ju zvážiť. Často však zrážateľná a vážiteľná forma zrazeniny je rozdielna, a preto sú potrebné ďalšie úpravy.

Príklad.: Pri stanovení železa sa Fe^{3+} zráža vo forme amorfného $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ktorý musíme miernym prežíhaním premeniť na stabilnejšiu vážiteľnú formu Fe_2O_3 .

Z hmotnosti získanej vážiteľnej formy stanovovanej zložky môžeme potom vypočítať na základe stechiometrických vzťahov množstvo zložky v skúmanej vzorke.

Vážková analýza vyžaduje experimentálnu zručnosť a dobré poznanie chemických procesov a vlastností analyzovanej vzorky. Veľkou výhodou gravimetrie je možnosť izolácie zrazeniny v roztoku a jej prípadná ďalšia úprava. Gravimetria je jednou z najspoľahlivejších metód stanovenia látok, používa sa pri veľmi presných stanoveniach. Jej nevýhodou je pomerne veľká prácnosť a časová náročnosť.

1.3.1.1 Tvorba zrazenín a ich vlastnosti

Mechanizmus vzniku zrazeniny je pomerne zložitý. Možno ho rozdeliť do niekoľkých častí: vznik presýteného roztoku, tvorba kryštalizačných centier (nukleí), narastanie častíc zrazeniny a starnutie zrazeniny.

Ióny v roztoku elektrolytu sú v neustálom pohybe. Aj keď sa roztok javí ako homogénna sústava, môžu pohybujuce sa ióny vytvárať zhluky (zárodky kryštalovej mriežky), ktoré sa však v zriedenom roztoku opäť veľmi rýchlo rozpadajú. Čas existencie zhlukov sa predlžuje so stúpajúcou koncentráciou látky v roztoku a súčasne rastie aj ich veľkosť. Pri určitej koncentrácii iónov sa vytvorené zhluky (nukleá) už nestačia rozpadnúť, začnú k sebe pripútať ďalšie ióny a tak začína kryštál narastať a dochádza k vylučovaniu (vypadávaniu) zrazeniny z roztoku. Na povrchu vznikajúcich kryštálov sa z roztoku adsorbujú ióny málo rozpustnej látky a pritom strácajú časť svojej pohybovej energie. Zvyšok energie im povoľuje pohyb iba po povrchu kryštálu. Tu sa môže potom ión zachytiť, stratiť ďalšiu časť energie a stať sa súčasťou kryštalovej mriežky.

Skúmaním počtu častíc zrazeniny získaných za rozdielnych podmienok bolo experimentálne dokázané, že zhluky (nukleá) iónov sa tvoria ľahšie v roztokoch obsahujúcich zárodoky zrazeniny. Ako zárodoky sa môžu využiť nepatrné zvyšky, (drobné kryštálky) zrazeniny toho

istého druhu, alebo aj drobné nečistoty napr. prachové častice prípadne nerovnosť povrchu nádoby a pod.

Rýchlosť, akou sa zrazenina vylučuje a tiež konečná veľkosť kryštálov má významný vplyv na rozpustnosť, čistotu a filtrovateľnosť zrazeniny. Rýchly rast a veľkosť kryštálov sú výrazne ovplyvnené stupňom presýtenia roztoku. Rýchly rast však súčasne zvyšuje aj pravdepodobnosť výskytu defektov a zvýšené znečistenie vznikajúcich kryštálov. Preto, ak vznikajúce kryštáliky majú byť dobre vyvinuté a málo znečistené, treba pri zrážaní vytvoriť len malé presýtenie roztoku alebo zvýšiť rozpustnosť zrážanej formy.

Pre kvalitné zrážanie treba splniť nasledovné požiadavky:

- zrážanie je potrebné uskutočňovať z primerane zriedených roztokov,
- zrážadlo sa musí pridávať pomaly za neustáleho miešania, aby sa zabránilo lokálnemu presýteniu a tým vzniku veľkého počtu malých kryštálikov,
- rýchlosť zrážania sa reguluje primeraným zahriatím roztoku,
- zrážať v prítomnosti zložiek, ktoré obmedzia adsorpciu nečistôt na zrazeninu.

Najefektívnejší spôsob dodržania uvedených podmienok je uskutočnenie zrážania z tzv. *homogénneho roztoku*. Je to postup, pri ktorom sa získavajú veľmi čisté, hrubozrnné a dobre filtrovateľné zrazeniny. Pri zrážaní z homogénneho roztoku sa zrážadlo nepridáva do roztoku priamo, ale sa tvorí pri chemickej reakcii, ktorá v roztoku prebieha. Takáto reakcia nie je príliš rýchla, možno ju regulovať zmenou teploty a uvoľňujú sa pri nej látky, ktoré menia koncentráciu zrážadla alebo pH roztoku. Tvorba zrážanej zložky prebieha potom rovnomerne v celom objeme, a tým sa eliminuje prípadné lokálne presýtenie roztoku, ktoré môže viesť k tvorbe veľkého počtu drobných kryštálov. Miernym zvýšením teploty sa dosahuje primerané presýtenie a nastáva zrážanie čistých a hrubozrnných zrazenín.

Koloidné vlastnosti zrazenín

Pri niektorých chemických procesoch a operáciách môžu vznikať jemné zrazeniny, ktoré prechádzajú filtermi. Ide o tzv. *koloidné systavy*, ktorých veľkosť častíc sa pohybuje v rozmedzí 10^{-9} až 10^{-6} m. Častice koloidných sústav sú schopné adsorbovať na svojom povrchu anióny alebo kationy z roztoku a tým nadobúdajú elektrický náboj. Takto vznikajú elektricky nabité častice tzv. *micely*, ktoré v dôsledku elektrostatického odpudzovania vykazujú stabilitu, t.j. súhlasne nabité micely zabráňujú spájaniu dispergovaných častíc a tým tvorbe zrazeniny. Z týchto dôvodov je vo vážkovej analýze vznik koloidných sústav nežiaduci. Odstránenie koloidnej zrazeniny možno uskutočniť zrušením náboja miciel koaguláciou. Dosahuje sa to pridaním nadbytku zrážadla do roztoku.

Opakom koagulácie je *peptizácia* – vytrhovanie čiastočiek zrazeniny zo skoagulovaného koloidu do premývacieho roztoku. Ak sa na premývanie zrazeniny použije voda, nadobúdajú častice pôvodný elektrický náboj a dispergujú. Vodou sa totiž odstraňuje elektrolyt, ktorý umožnil koaguláciu. Peptizácii zabránime tak, že zrazeninu budeme premývať roztokom zrážadla použitého na koaguláciu.

Znečistenie zrazenín

Pri zrážaní sú zrazeniny vždy znečisťované zložkami prítomnými v roztoku. Znečistenie môže nastať počas zrážania alebo po ňom. Hovoríme preto o spoluzrážaní resp. dodatočnom zrážaní. Príčinou znečistenia roztoku môže byť:

- adsorpcia,
- tvorba tuhých roztokov,
- oklúzia,
- inklúzia.

Adsorpcia je viazanie cudzích látok na jemnú kryštalickú zrazeninu. Je to fyzikálny proces, ktorý má pôvod v nedokonalosti kryštálov. Znečistenie zrazenín adsorpciou možno znížiť zahriatím roztoku (sústavy) a znížením povrchu zrazeniny. Ak je to možné, použijeme na zrážanie činidlá, ktoré tvoria látky, pri vyšších teplotách prchajúce (napr. chlorid amónny). Znečistenie adsorpciou odstraňujeme premývaním zrazeniny zriedeným zrážadlom alebo rekryštalizáciou.

Iónovovýmenná adsorpcia nastáva vtedy, keď sa mriežkový ión vymení za ión podobných parametrov. Pre tento typ znečistenia platí viacero pravidiel:

- z dvoch druhov iónov s rovnakou koncentráciou sa bude prednostne adsorbovať ten, ktorý má väčší náboj,
- z dvoch iónov s rovnakým nábojom sa prednostne adsorbuje koncentrovanejší ión,
- z dvoch iónov s rovnakým nábojom aj koncentráciou sa prednostne adsorbuje ten, ktorý je chemicky príbuznejší mriežkovému iónu.

Molekulová adsorpcia nastáva vtedy, keď sa na povrchu zrazeniny adsorbujú molekuly látok prítomných v roztoku, ktoré nemožno odstrániť premývaním. V tomto prípade je potrebné zrazeninu s adsorbovanými nečistotami odfiltrovať, opäť rozpustiť v čistom rozpúšťadle a vyzrážať – rekryštalizovať. Pri tejto operácii poklesne koncentrácia nečistôt v roztoku, pretože v novom roztoku sú iba tie nečistoty, ktoré sa tam preniesli so zrazeninou z prvého zrážania. Z nižšej koncentrácie nečistôt sa na novú zrazeninu adsorbuje rádovo menšie množstvo nečistôt. Viacnásobnou rekryštalizáciou je možné dosiahnuť vysoký stupeň čistoty.

Zrazeniny môžu byť znečistené aj tvorbou *tuhých roztokov (zmesných kryštálov)*, ktoré vznikajú tak, že v kryštálovej mriežke zrazeniny sa pôvodné stavebné častice (najčastejšie ióny) zamenia za iné. Podmienkou vzniku tuhých roztokov je približne rovnaká veľkosť častíc, zhodná kryštalografická sústava a väčšinou rovnaký náboj zastupujúcich sa iónov.

Príklad: Br^- môžu zastupovať Cl^- v mriežke AgCl , Mn^{2+} alebo Zn^{2+} môžu zastupovať Mg^{2+} v mriežke NH_4MgPO_4 .

Vznik tuhých roztokov je jav nežiaduci, pretože tento druh znečistenia sa nedá odstrániť premývaním ani viacnásobnou rekryštalizáciou. Vyčistenie je možné iba vyzrážaním danej zložky iným zrážadlom, ktoré netvorí s nečistotami zmesné kryštály.

Oklúzia je strhávanie cudzích iónov do zrazeniny počas príliš rýchleho rastu kryštálov. Cudzí ión sa pritom nezabuduje priamo do mriežky, ale ako cudzie teleso sa nachádza v medzipolohe kryštálovej mriežky. Oklúzia závisí od postupu zrážania a od koncentrácie roztoku. Pri pomalom zrážaní zo zriedených roztokov je oklúzia malá. Okludované nečistoty sa dajú odstrániť rekryštalizáciou.

Pri rýchlom zrážaní z koncentrovaných roztokov môže nastať aj mechanické uzatvorenie materského roztoku do dutín v kryštáloch. Takéto vnútorné znečistenie sa nazýva *inklúzia*. Ak ponecháme zrazeninu v materskom roztoku, inklúzia sa postupne zmenší.

Starnutie zrazenín

Ak po vylúčení ponecháme zrazeninu v styku s materským roztokom, prípadne pri zvýšenej teplote, môžu v nej prebiehať rôzne zmeny, ktoré nazývame *starnutím (zrením)* zrazeniny. Patrí sem postupná premena malých alebo nedokonale vyvinutých kryštálov na veľké resp. dokonale vyvinuté, premena menej stabilných foriem na stabilnejšie (premena nestabilného dihydrátu na stabilný monohydrát), polymerizácia pôvodne vylúčenej jednoduchej látky a pod.

Starnutím zrazeniny sa teda označujú všetky ireverzibilné chemické a štruktúrne zmeny, ktoré prebiehajú v zrazenine. Starnutie prebieha tým rýchlejšie, čím je zrazenina v danom prostredí rozpustnejšia.

1.3.2 Volumetria

Pod *odmernou analýzou* alebo aj titráciou rozumieme také stanovenie látok, ktoré je založené na zistení objemu skúmadla potrebného na úplné zreagovanie stanovovanej zložky v analyzovanom roztoku vzorky. Pri titrácii sa snažíme čo najpresnejšie určiť spotrebu skúmadla, ktorá zodpovedá hmotnosti určovanej látky, to znamená, že je ekvivalentná obsahu stanovovanej zložky vo vzorke. Teda pri titrácii meriame objem skúmadla (odmerného roztoku, titračného činidla) s presne známou koncentráciou, ktorý je potrebný na to, aby práve kvantitatívne prebehla reakcia medzi stanovovanou zložkou v analyzovanom roztoku a skúmadlom t.j. aby sa dosiahol *bod ekvivalencie*. Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa pri titrácii najčastejšie stanovuje vizuálne, pomocou indikátorov, ktoré reakciu práve stechiometricky uskutočnenú v roztoku, indikujú svojou zmenou sfarbenia, prípadne vznikom zákalu resp. zrazeniny. Bod ekvivalencie sa však dá určiť aj meraním vhodnej fyzikálnej veličiny.

Príklad: Pri potenciometrických titráciach sa bod ekvivalencie určuje meraním potenciálu roztoku, pri konduktometrickej titrácii meraním vodivosti roztoku, pri fotometrickej titrácii meraním absorpcie a pod.

Z objemu zisteného pri titrácii, známej koncentrácie odmerného roztoku a stechiometrie reakcie môžeme na záver vypočítať množstvo, alebo koncentráciu stanovovanej zložky.

Odmerné roztoky s presne známou koncentráciou sú *štandardné roztoky*. Priamo ich možno pripraviť iba z čistých látok s presným stechiometrickým zložením *základných látok*, ktoré musia spĺňať nasledovné požiadavky:

- definované zloženie, množstvo nečistôt nesmie byť väčšie ako 0,1%,
- stálosť na vzduchu, nesmú sa samovoľne oxidovať vzdušným kyslíkom, ani reagovať so zložkami vzduchu,
- dobrá rozpustnosť vo vode,
- rýchla, stechiometricky úplná reakcia s odmerným činidlom, bez vedľajších reakcií,
- ľahké určenie bodu ekvivalencie,
- nezávadnosť z hľadiska bezpečnosti pri príprave,
- väčšia molekulová hmotnosť základnej látky, táto požiadavka súvisí so znížením chýb pri navažovaní.

Uvedeným požiadavkám vyhovuje pomerne malý počet chemických látok, a preto na prípravu odmerných roztokov používame aj látky, ktoré tieto požiadavky nespĺňajú v plnom rozsahu. V takom prípade sa pomocou niektorej zo základných látok stanoví presná koncentrácia odmerného roztoku t.j. nepresné odmerné roztoky sa *štandardizujú*.

Reakcia prebiehajúca pri odmernej analýze musí tiež zodpovedať určitým požiadavkám:

- musí byť dostatočne rýchla,
- musí prebiehať kvantitatívne a zároveň musí byť jedinou reakciou, ktorá prebieha v roztoku, ostatné látky prítomné v skúmanej vzorke nesmú s daným skúmadlom reagovať,
- musí existovať vhodný spôsob, ktorým stanovíme, že chemická reakcia, ktorú sme použili sa práve skončila, že celá stanovovaná zložka zreagovala a že je potrebné ukončiť ďalšie pridávanie skúmadla (určenie bodu ekvivalencie).

Metódy odmernej analýzy delíme podľa povahy chemických reakcií, na ktorých sú založené:

- *Acidobázické titrácie* sú založené na acidobázických reakciách medzi odmerným roztokom a skúmanou vzorkou. Ak je odmerným roztokom kyselina – hovoríme o *acidimetrii*, pretože sa pri titrácii odmeriava kyslý roztok. Ak odmerným roztokom je silná zásada – hovoríme o *alkalimetrii*, pretože odmeriavame zásaditý roztok. Kyseliny sa teda stanovujú alkalimetricky (pomocou roztokov zásad) a zásady sa stanovujú acidimetricky (pomocou roztokov kyselín).
- *Komplexotvorné titrácie* sú založené na komplexotvorných reakciách, pri ktorých vznikajú charakteristické komplexy. Špeciálnym prípadom komplexometrie je *chelatometria*, pri ktorej vzniká tzv. chelát, t.j. komplex s cyklickými útvarmi.
- *Zrážacie titrácie*, ktoré sú založené na reakciách zrážacích, poskytujú málo rozpustné látky – zrazeniny.
- *Oxidačno-redukčné titrácie* sú založené na výmene elektrónov medzi odmerným roztokom a stanovovanou látkou, pričom sa mení ich oxidačný stupeň. Ak má odmerný roztok oxidačné účinky hovoríme o *oxidimetrii*, ak redukuje stanovovanú látku hovoríme o *reduktometrii*. Niekedy nazývame tieto metódy aj podľa použitého druhu odmerného roztoku napr. *manganometria* (na titráciu sa používa oxidačné činidlo – roztok manganistanu), *titanometria* (na titráciu sa používa redukčné činidlo – roztok titanitej soli), *bromátometria*, *cerimetria* a pod.

Podľa použitého spôsobu titračnej techniky rozlišujeme:

- *priamu titráciu*, pri ktorej skúmaný roztok titrujeme priamo príslušným odmerným roztokom po bod ekvivalencie,
- *spätnú titráciu*, kedy sa analyzovaná vzorka nechá zreagovať so známym prebytkom odmerného roztoku, a potom sa nezreagované množstvo odmerného roztoku zistí titráciou s iným vhodným odmerným roztokom. Z rozdielu prvej a druhej titrácie vypočítame množstvo spotrebovaného odmerného roztoku ekvivalentné stanovovanej látke v analyzovanej vzorke,
- *nepriamu titráciu* používame v prípade, keď stanovovaná látka nereaguje priamo s odmerným roztokom. Vhodne zvolenou reakciou premeníme stanovovanú zložku na produkt, ktorý s použitým odmerným roztokom reaguje.

Pre svoju rýchlosť, prístrojovú a finančnú nenáročnosť, pre ľahkú realizovateľnosť ale aj vyhovujúcu správnosť a presnosť, sú titračné metódy odmernej analýzy dodnes najrozšírenejšími metódami analýzy roztokov, hlavne anorganických látok. Sú to bežné metódy prevádzkovej praxe a výstupnej kontroly v mnohých výrobných odvetviach.

2 Všeobecný postup pri analýze

Postup analýzy môžeme rozdeliť do štyroch základných pracovných úsekov:

1. odoberanie a uchovávanie vzorky (vzorkovanie),
2. úprava vzorky do stavu, v ktorom je možné uskutočniť kvalitatívnu alebo kvantitatívnu analýzu,
3. vlastná analýza t. j. dôkaz, stanovenie, meranie,
4. spracovanie výsledkov, výpočet.

2.1 Odoberanie a uchovávanie vzorky

Jednou zo základných podmienok dosiahnutia presných a správnych výsledkov analýzy je, aby vzorka reprezentovala svojim zložením priemerné zloženie celého množstva skúmaného materiálu, aby obsahovala všetky zložky v rovnakom hmotnostnom alebo objemovom zastúpení, v akom sú zastúpené v celom skúmanom materiáli. Z takejto tzv. priemernej alebo reprezentatívnej vzorky sa pripravuje analytická (laboratórna) vzorka určená na konkrétnu analýzu (laboratórny rozbor). Príprava resp. odoberanie priemernej vzorky vyžaduje rovnakú precíznosť ako samotná analýza, pretože vo veľkej miere môže ovplyvniť výsledok stanovenia.

Spôsob odobratia vzorky (vzorkovanie) závisí od povahy, homogenity a skupenstva analyzovaného materiálu a býva predpísaný normou. Z dostatočne homogénnych materiálov (kvapaliny, plyny, prášky) sa odoberá priemerná vzorka špeciálnymi vzorkovnicami. Z kovov alebo zliatin sa vzorka odoberá hobl'ovaním, pilovaním alebo vyvrtaním v rôznych smeroch. Kusové materiály (napr. potravinárske výrobky) sa najčastejšie vzorkujú v pohybe t.j. pri nakladaní, vykladaní alebo pri pohybe na dopravnom páse sa v pravidelných intervaloch odoberie určité množstvo vzorky. Tejto tzv. prvotnej vzorky má byť asi 1 % z celkového množstva pôvodného materiálu (výrobnej šarže). Prvotná vzorka sa ďalej predpísaným postupom znižuje až na množstvo cca 1 – 2 kg prípadne menej alebo viac, podľa druhu materiálu resp. výrobku, ktorý bude analyzovaný. Pri vzorkovaní potravinárskych výrobkov a pitnej vody treba zabezpečiť ešte aj sterilitu odberu, pretože kvalita potravín sa posudzuje nie len z hľadiska zloženia, ale aj podľa výsledkov mikrobiologickej kontroly.

Odobraté vzorky sa uchovávajú najčastejšie v sklenených, kovových alebo plastových nádobách resp. obaloch, ktoré sú dobre uzavierateľné. Správna voľba obalového materiálu je dôležitá, aby pri dlhšom skladovaní nedochádzalo ku kontaminácii vzorky napr. v dôsledku korózie kovového obalu, vylúhovania skla alkalickými kvapalinami a pod. Tiež niektoré druhy vzoriek dlhým skladovaním podliehajú zmenám, a preto ich treba analyzovať čo najskôr. Dlhé skladovanie v nevhodných obaloch môže vzorku úplne znehodnotiť.

Nemenej dôležitou súčasťou uchovávania vzoriek je správne a precízne označenie identifikačnými údajmi na obale (druh materiálu, dátum a miesto odberu, označenie dávky resp. výrobnej šarže).

2.2 Úprava vzorky

Mnohé vzorky treba pred samotnou analýzou upraviť tak, aby sme ich dostali do takej formy, ktorá vyhovuje zvolenej analytickej metóde kvalitatívneho dôkazu resp. kvantitatívneho stanovenia.

Vzorky môžeme upraviť:

- mechanicky,
- chemicky.

Pri *mechanickej* úprave sa hrubozrnný prípadne kusový materiál upravuje postupným zmešovaním – drvením, mletím, valcovaním a pod. Po úprave sa vzorka dôkladne zhomogenizuje a súčasne sa zmešuje aj jej množstvo, kým sa nezíska normou stanovená hmotnosť tzv. *laboratórna* vzorka. Pre analytické postupy mokrou cestou musí byť vzorka spravidla v kvapalnom skupenstve a vtedy treba pristúpiť k chemickej úprave vzorky.

Konečným cieľom *chemickej* úpravy vzorky je dostať ju do roztoku. Podľa povahy analyzovaného materiálu musíme zvoliť vhodné rozpúšťadlo (voda, kyselina, zásada). Ak sa vzorka vo zvolených rozpúšťadlách nerozpúšťa, rozkladá sa tavením s vhodným taviacim činidlom (tavivom), ktoré umožňuje vznik zlúčeniny rozpustnej vo vode alebo kyseline. Niekedy je potrebné spôsoby rozkladu kombinovať, hlavne pri zložitejších materiáloch, tak aby sme dokazovanú zložku oddelili od rušivých zložiek.

Na rozpúšťanie organických a anorganických vzoriek iónovej povahy (predovšetkým solí) sa používa voda. Nepolárne alebo slabo polárne organické látky sa dobre rozpúšťajú v organických rozpúšťadlách (alkoholoch, éteroch, alifatických, aromatických uhľovodíkoch) podľa pravidla „podobné sa rozpúšťa v podobnom“. Rozpúšťanie sa uskutočňuje najprv za studena, ak sa vzorka nerozpúšťa, zahreje sa do varu, prípadne sa pokúsime upraviť ju pod tlakom. V prípade, že ani po zahriatí sa vzorka nerozpustí použijeme roztoky kyselín neoxidujúcich (HCl, zriedená H₂SO₄), oxidujúcich (HNO₃, koncentrovaná H₂SO₄) alebo ich zmesi (kráľovská lúčavka HNO₃:HCl = 1:3, obrátená tzv. Lefortova lúčavka HCl:HNO₃ = 1:3, na rozklad kremičitanov sa používa HF v zmesi so silnou kyselinou napr. sírovou, dusičnou alebo chloristou). Najprv skúšame zriedené, potom koncentrované roztoky kyselín.

V prípade, že predchádzajúci spôsob chemickej úpravy vzoriek nie je úspešný, rozkladáme vzorky tavením s vhodnými taviacimi činidlami. Pritom sa mení sledovaná zložka skúmanej vzorky na zlúčeninu, ktorá je rozpustná vo vode alebo v kyseline. Tavenie niekedy umožňuje výhodné oddelenie niektorej zložky od ostatných, a preto sa môže využiť aj na rozklad vzoriek, ktoré sú rozpustné v kyselinách.

Podľa povahy použitého taviaceho činidla delíme tavenie na:

- alkalické neoxidačné (tavivo Na₂CO₃ alebo zmes Na₂CO₃ + K₂CO₃ – uhličitanové tavenie a NaOH resp. KOH – lúhové alkalické tavenie),
- alkalické oxidačné (zmes Na₂CO₃ alebo K₂CO₃ s KNO₃ alebo KClO₃, prípadne zmes NaOH s Na₂O₂),
- kyslé (tavivo KHSO₄ resp. NaHSO₄ – zahrievaním prechádzajú na disírany),
- síroalkalické (zmes Na₂CO₃ resp. K₂CO₃ s elementárnou sírou v pomere 4:3 až 1:1 – používa sa na rozklad materiálov, ktoré obsahujú prvky schopné vytvárať v alkalickom prostredí tiozlúčeniny).

Alkalickým tavením môžeme dostať do roztoku kyslé zložky vzorky (sírany, kremičitany, niektoré oxidy) a kyslým tavením uvádzame do roztoku zásadité zložky (niektoré kovové oxidy).

Iné používané spôsoby rozkladu vzoriek sú sintrácia, pyrolýza a v poslednej dobe aj rozklad pomocou mikrovlnného žiarenia.

Sintrácia – spekanie sa používa pri rozklade niektorých minerálov, hornín, rúd a pieskov. Pri tavení vzorky nerozpustného materiálu s minimálnym množstvom taviva nedochádza

k úplnému roztaveniu zmesi, ale reakciami v tuhej fáze nastáva konverzia materiálu, vzniká tzv. slinok, ktorý je rozpustný v kyselinách.

Rozklad mikrovlnným žiarením umožňuje pri vysokých teplotách v oxidačnom prostredí kyseliny dusičnej rozkladať vzorky anorganickej aj organickej povahy. Vzorka sa pritom nachádza v uzavretej tlakovej nádobe, ktorá znesie vysoké teploty. Týmto spôsobom možno rozkladať aj ťažko taviteľné a voči inému rozkladu odolné vzorky.

Pyrolýza je vysokoteplotný rozklad, pri ktorom sa niektoré zložky materiálu menia na prchavé produkty v prúde určitého plynu, prípadne vodnou parou (hydropyrolýza) za (ne)prítomnosti katalyzátora. Prchavé produkty sa oddelia od ostatných zložiek a potom sa stanovujú vhodným spôsobom.

Príklad: Zlúčeniny uhlíka a síry prítomné v oceli sa pyrolytickým spaľovaním v prúde kyslíka menia na oxid uhličitý a siričitý, ktoré sa absorbujú vo vhodnom činidle a potom ich možno stanoviť. Hydropyrolýzou pri vysokých teplotách (1000°C) v prúde vodnej pary možno z nerozpustných fluoridov a silikátových materiálov za prítomnosti oxidu vanadičného ako katalyzátora získať kyselinu fluorovodíkovú HF, ktorú môžeme následne po kondenzácii stanoviť titračne.

V prípade rozkladu látok organickej povahy (látky biologické, potravinárske, petrochemické, zo životného prostredia a pod.) sa využíva proces mineralizácie, ktorá sa uskutočňuje suchou alebo mokrou cestou.

Mineralizácia suchou cestou predstavuje spaľovanie alebo spopolnenie vzorky, pričom dochádza k jej rozkladu na jednoduché anorganické zlúčeniny. Spaľovanie organických materiálov sa uskutočňuje pri vyšších teplotách (niekoľko stovíc °C) v prítomnosti kyslíka alebo vodíka, takže môžeme hovoriť, že ide vlastne o pyrolytický rozklad (oxidačný alebo redukčný). Ak vzorka obsahuje okrem organických látok aj väčšie množstvo anorganických zložiek, používa sa spaľovanie za prítomnosti pár kvapiek kyseliny dusičnej, ktorej úlohou je zabrániť prchaniu halogenidov ťažkých kovov. Na spaľovanie rastlinného materiálu sa používa alkalická mineralizácia s bezvodým uhličitanom sodným, pričom získaný popol obsahuje uhličitany kovov rozpustné v kyseline chlorovodíkovej.

Pri rozklade organických vzoriek s minimálnym obsahom anorganických prímiesí sa uplatňuje *mineralizácia mokrou cestou*, pričom sa na vzorku pôsobí zmesou koncentrovaných kyselín a oxidačných činidiel (HCl a H₂O₂, HNO₃ a HClO₄) pri zvýšenej teplote, prípadne tlaku.

2.3 Vlastná analýza – dôkaz, stanovenie, meranie

Po odobratí, úprave a patričnom uskladnení skúmanej vzorky nasleduje vlastná analýza – kvalitatívny dôkaz, alebo kvantitatívne stanovenie. K dispozícii sú menej náročné, ale aj veľmi náročné, citlivé a menej citlivé metódy, ktoré volíme podľa toho, aký cieľ a účel sledujeme. Okrem klasických *chemických analytických metód* (gravimetria a volumetria), ktorých podstatou je chemická reakcia medzi skúmadlom a stanovovanou látkou, využívame moderné *inštrumentálne analytické metódy*, ktoré sú založené na prístrojovom meraní fyzikálnych veličín umožňujúcich identifikáciu, resp. stanovenie jednotlivých zložiek neznámej vzorky.

2.4 Spracovanie a hodnotenie výsledkov analýzy, výpočet

Spôsob spracovania a hodnotenia výsledkov analýzy sa uskutočňuje:

- *priamymi metódami*, ktoré sa uplatňujú hlavne pri klasických chemických analýzach. V tomto prípade sa priamo z hmotnosti zrazeniny alebo objemu titračného činidla vypočíta obsah stanovovanej látky,
- *nepriamymi metódami*, kde sa obsah zložky zisťuje porovnávaním so štandardami. Najčastejšie sa používa metóda kalibračnej krivky a štandardného prídavku.

2.4.1 Priamy spôsob vyjadrenia výsledku stanovenia

Príprava roztokov, výpočty chemických rovnováh a výpočty výsledkov klasických chemických analýz (gravimetrie, volumetrie) nevyhnutne vyžadujú vyjadrenie kvantitatívneho zloženia chemickej sústavy.

Množstvo zložky **A** v analyzovanej vzorke sa vyjadruje pomocou fyzikálnych veličín: *látkové množstvo* (n), *hmotnosť* (m) alebo *objem* (V). Zloženie sústavy chemických látok sa považuje za určené, ak je známy obsah jej jednotlivých zložiek. Tento obsah sa najčastejšie vyjadruje pomocou bezrozmerných zlomkov alebo koncentrácií.

Mólový zlomok (x_A) zložky A je daný vzťahom: $x_A = n_A / \sum n_i$

Hmotnostný zlomok (w_A) zložky A je daný vzťahom: $w_A = m_A / \sum m_i$

Objemový zlomok (Φ_A) zložky A je daný vzťahom: $\Phi_A = V_A / \sum V_i$

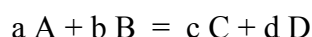
kde sumy v menovateli vyjadrujú súčet hodnôt príslušnej veličiny pre všetky zložky prítomné v sústave. Keď hmotnostný zlomok vynásobíme 100 dostaneme vyjadrenie v percentách.

Najčastejším spôsobom vyjadrenia koncentrácie je *koncentrácia látkového množstva* (*látková, koncentrácia*), ktorá je daná ako:

$$c_A = n_A / V$$

kde V je objem sústavy (celkový objem roztoku). Ako jednotka látkovej koncentrácie sa najčastejšie používa mol dm^{-3} (resp. mol l^{-1}).

V odmernej analýze umožňuje použitie látkovej koncentrácie výpočet na základe stálych zlučovacích pomerov. Ak je základom odmerného stanovenia reakcia všeobecného tvaru



reaktanty **A** a **B** reagujú v pomere látkových množstiev danom pomerom absolútnych stechiometrických koeficientov

$$n_A / n_B = a / b$$

Tento pomer sa nazýva titračný prepočítavací faktor f_t . V bode ekvivalencie sa k n_A mólu stanovovanej látky pridalo práve $(a/b) n_B$ mólov skúmadla. Látkové množstvo a hmotnosť stanovovanej látky možno potom vyjadriť pomocou vzťahov:

$$n_A = (a/b) n_B = (a/b) c_B V_B$$

$$m_A = n_A M_A$$

M_A je molárna hmotnosť látky A.

V gravimetrickej analýze sa množstvo zložky v skúmanej vzorke vypočíta z hmotnosti získanej zrazeniny známeho chemického zloženia a stechiometrických vzťahov. V literatúre (analytické tabuľky) sú často uvádzané tzv. prepočítavacie faktory, ktoré umožňujú rýchlejší výpočet množstva zložky vo vzorke:

$$f = m_s / m_v$$

kde m_s je hmotnosť stanovovanej zložky vo vzorke v gramoch a m_v je hmotnosť získanej zrazeniny (vážiteľnej formy) v gramoch. Prepočítavací, gravimetrický faktor f vypočítame ako pomer relatívnej molekulovej alebo atómovej hmotnosti hľadanej zložky k relatívnej molekulovej hmotnosti skúmanej zlúčeniny.

Príklad: Pri stanovení Ag vo forme AgCl je $f = A_{r(\text{Ag})} / M_{r(\text{AgCl})}$, pri stanovení Al ako Al_2O_3 je $f = 2A_{r(\text{Al})} / M_{r(\text{Al}_2\text{O}_3)}$.

2.4.2 Nepriamy spôsob vyjadrenia výsledku stanovenia

Tieto metódy vyjadrenia výsledkov analýzy sa uplatňujú predovšetkým v inštrumentálnej analýze.

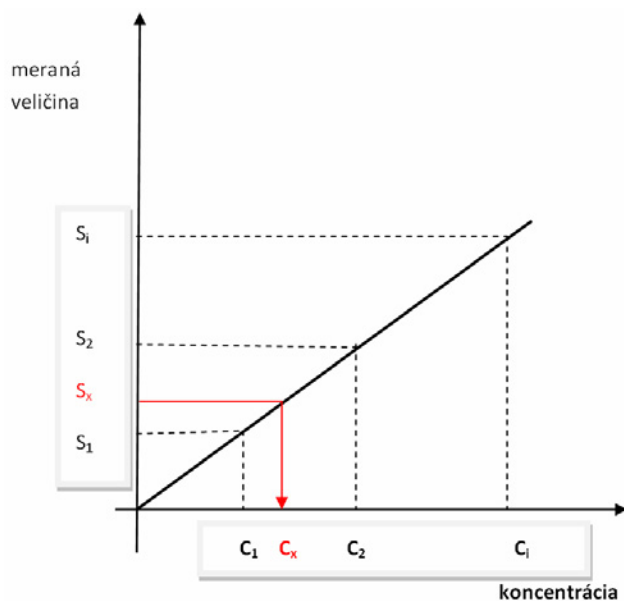
Metóda štandardného prídavku

V tomto prípade sa z analyzovaného zásobného roztoku odoberú dva rovnaké objemy do dvoch rovnakých odmerných nádob. Do jednej z nich sa pridá známy objem V_s štandardného roztoku so známou koncentráciou c_s , odmerná banka sa doplní. Druhá odmerná banka, v ktorej je rovnaký objem V_x analyzovaného roztoku s neznámou koncentráciou zložky c_x , ale bez prídavku štandardného roztoku, sa tiež doplní po značku. Oba roztoky sa premerajú rovnakým spôsobom danou analytickou metódou. Meraná veličina (d) sa v dôsledku prídavku štandardu do jednej z nádob úmerne zmení (d'). Z tejto úmernosti môžeme vypočítať obsah meranej zložky vo vzorke:

$$c_x = \frac{V_s c_s d}{V_x (d' - d)}$$

Metóda analytickej krivky

Pri tejto metóde sa pripraví sada štandardných roztokov s odstupňovanou rastúcou koncentráciou stanovovanej látky ($c_1, c_2 \dots c_i$). Štandardy premeriame príslušnou analytickou metódou a zostrojíme grafickú závislosť sledovanej veličiny ($s_1, s_2, \dots s_i$) od obsahu stanovovanej látky. Získame tak priamkovú závislosť, pomocou ktorej môžeme zisťovať ľubovoľné neznáme koncentrácie meranej látky. Pri menej citlivých metódach nemusí byť kalibračná krivka striktné priamková, v takom prípade je stanovenie zaťažené určitou chybou.



Graf 1: Kalibračná krivka

2.4.3 Zdroje chýb a ich klasifikácia

Všetky operácie analytického postupu – odoberanie, úprava vzorky, vlastné meranie – bývajú zaťažené chybami, ktoré ovplyvňujú správnosť a presnosť výsledku analýzy. Výsledok kvantitatívnej analýzy je udaný číslom, ktoré vyjadruje pomerné zastúpenie napr. percento alebo hmotnosť hľadanej zložky. Do akej miery toto číslo zodpovedá skutočnosti môžeme zhodnotiť matematicky.

Prvým zdrojom chýb je už odoberanie vzorky z pôvodného materiálu, preto je treba dodržiavať určitý postup, ktorý je daný normou pre ten ktorý materiál. Nesprávne odobratie vzorky môže spôsobiť, že analytická vzorka, napr. pomerom jednotlivých zložiek, nezodpovedá pôvodnej skúmanej látke.

Všetky ďalšie operácie analýzy sú zaťažené chybami – navažovanie, odmeriavanie objemov pri pipetovaní a titrácii, merania na prístrojoch. Nepresnosti vznikajú buď zo subjektívnych alebo z objektívnych príčin, ktoré musíme starostlivo zhodnotiť, aby sme mohli výsledky analýzy použiť pri výpočte. Subjektívne príčiny vzniku chýb stanovenia súvisia s činnosťou človeka, s jeho šikovnosťou, rutinným prístupom, schopnosťami, sústredenosťou a pod. Objektívne príčiny vzniku chýb sú často spojené s nepresnosťami použitej metodiky, prípadne prístrojov a meracích zariadení.

Podľa pôvodu rozdeľujeme chyby na

- *osobné* – spôsobené pracovníkom,
- *prístrojové* – zapríčinené nesprávnou funkciou meracieho zariadenia,
- *metodické* – spôsobené nesprávnym postupom, rušivými vplyvmi, nevhodne zvolenou analytickou metódou.

Podľa charakteru rozdeľujeme chyby na:

- *náhodné* – vyskytujú sa nepravidelne, sú zväčša malé a výsledok výrazne neskresľujú. Spôsobujú odlišnosť paralelných (súbežných) výsledkov navzájom a od ich priemeru. Ich vznik súvisí s malými elementárnymi chybami, ktoré sprevádzajú všetky analytické operácie.

- *hrubé* – sú osobitným prípadom náhodných chýb. Vznikajú vážnou nepozornosťou pri analýze, voľbou nesprávnej metódy, matematickou chybou vo výpočte. Hrubé chyby sú významné a veľmi ovplyvňujú výsledok, preto ich musíme vylúčiť zo súboru hodnotených výsledkov.
- *sústavné* (systematické) – majú stály charakter, vždy skresľujú výsledok v určitom smere. Pri paralelných stanoveniach ich nespoznáme a ich príčinou môže byť použitá metóda, neúplnosť chemickej reakcie, použité chemikálie, používaný prístroj aj osoba uskutočňujúca analýzu.

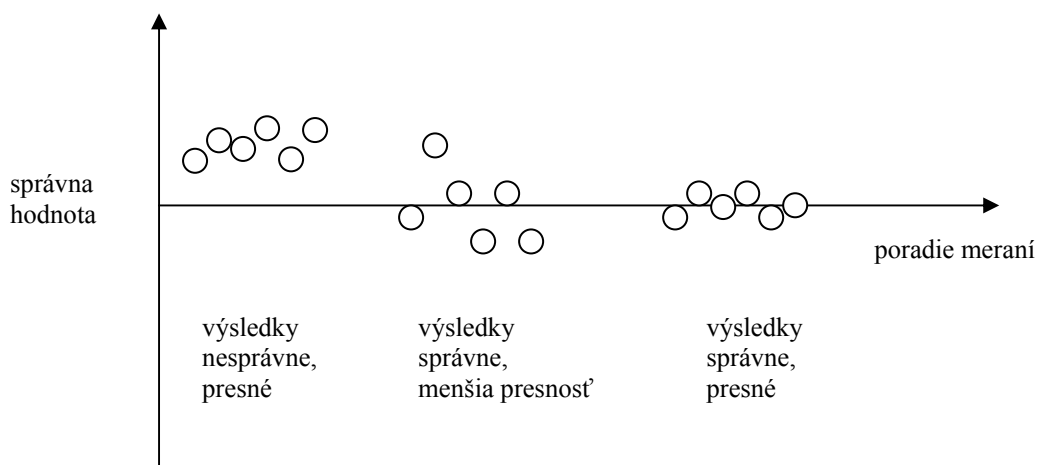
Z praktického hľadiska rozdeľujeme chyby na opraviteľné a neopraviteľné. Väčšina sústavných (systematických) chýb je opraviteľná (napr. pomocou slepeho pokusu môžeme eliminovať chyby meracieho zariadenia). Neopraviteľné chyby, zväčša chyby náhodné, sa dajú zistiť pri štatistickom spracovaní nameraných výsledkov.

Správne výsledky sú také, ktoré sa v priemere dobre zhodujú so skutočným obsahom stanovovanej zložky vo vzorke – analýza nebola zaťažená sústavnou chybou.

Presné výsledky sú tie výsledky paralelných (súbežných) stanovení, ktoré sa navzájom dobre zhodujú – majú malú náhodnú chybu. Sústavná chyba aj keď je významná, zaťažuje všetky paralelné stanovenia rovnako.

Spôľahlivé výsledky sú výsledky správne a súčasne dostatočne presné.

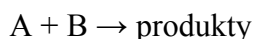
Obrázok 1: Správnosť a presnosť merania



3 Chemická rovnováha

Každá sústava, v ktorej prebieha chemická reakcia, dosiahne po určitej dobe stav, v ktorom sa už reakcia zdanlivo zastavila a ak do sústavy nezasiahame z vonka (zmenou tlaku, teploty, prídavkom niektorej zložky), ustáli sa *rovnovážny stav*. Je to taký stav, pri ktorom v danom okamihu vznikne práve toľko produktu, koľko sa ho v tom istom okamihu rozloží späť na východiskové látky (reaktanty). Ako sústava dosiahne tento rovnovážny stav môžeme vysvetliť pomocou reakčnej kinetiky, ktorá zisťuje akými cestami, cez aké medziprodukty, reakcia prebieha a aká je rýchlosť jednotlivých krokov reakcie.

Podľa kinetickej teórie sú všetky častice hmoty v neustálom pohybe. Preto si vieme predstaviť, že chemická reakcia



prebieha tak, že pri zrážke častice A s časticou B (atóm, molekula, ión) sa vytvára prechodný útvar AB, ktorý sa ďalej rozpadáva na produkty.



Rýchlosť chemickej reakcie, ktorá je vyjadrená úbytkom koncentrácie východiskových látok za časovú jednotku, bude tým väčšia, čím väčší počet častíc AB vznikne zrážkami a súčasne sa rozpadne na produkty. To znamená, že počet zrážok a tým aj rýchlosť reakcie závisí od *počtu* častíc látky A a B v určitom objeme, (od koncentrácií c_A a c_B) a tiež od *rýchlosti pohybu* týchto častíc (rýchlosť pohybu častíc závisí od teploty).

Rýchlosť chemickej reakcie (pri konštantnej teplote a v stálom objeme) môžeme vyjadriť ako zmenu koncentrácie látok za jednotku času:

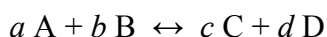
$$v = \Delta c / \Delta t = \Delta x / \Delta t$$

kde Δc je zmena koncentrácií východiskových látok (A,B) a Δx je zmena koncentrácií látok, ktoré reakciou vznikajú (C,D).

3.1 Guldbergov-Waageov zákon

Závislosť reakčnej rýchlosti od koncentrácie reagujúcich látok vyjadruje zákon účinku hmotnosti (Guldbergov-Waageov zákon), v zmysle ktorého je rýchlosť reakcie úmerná súčinu koncentrácií látkových množstiev reagujúcich látok v sústave.

Pre všeobecnú reakciu



je rýchlosť reakcie v čase t daná

$$v = k (c_A)^a \cdot (c_B)^b$$

kde c_A , c_B sú koncentrácie látok do reakcie vstupujúcich, a , b sú poriadky reakcie voči zložkám A, B. Pri elementárnych reakciách sú poriadky reakcie rovné stechiometrickým

koeficientom v chemickej rovnici. Konštanta úmernosti k sa nazýva *rýchlostná konštanta*. Reakciou vznikajú produkty C a D. V súlade s Guldbergovým-Waageovým zákonom reagujú navzájom aj tieto látky, pričom reakcia prebieha opačne ako v predchádzajúcom prípade sprava doľava. Pre rýchlosť tejto reakcie v čase t platí vzťah

$$v' = k'(c_C)^c \cdot (c_D)^d$$

kde c_C , c_D sú koncentrácie látkových množstiev navzájom reagujúcich látok, c , d sú poriadky tejto reakcie a k' je rýchlostná konštanta spätnej reakcie.

Znižovaním koncentrácie východiskových látok (A,B) rýchlosť reakcie v_t (zľava - doprava) klesá a naopak, tým že sa zvyšuje koncentrácia reakčných produktov (C,D) stúpa rýchlosť reakcie v_t' (sprava - doľava). Po čase sa obe rýchlosti vyrovnajú a nastáva chemická rovnováha, ktorá je daná podmienkou:

$$v = v'$$

po dosadení dostaneme

$$k(c_A)^a \cdot (c_B)^b = k'(c_C)^c \cdot (c_D)^d$$

po úprave

$$\frac{k}{k'} = \frac{(c_C)^c \cdot (c_D)^d}{(c_A)^a \cdot (c_B)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$$

pričom $[A],[B],[C],[D]$ sú rovnovážne koncentrácie častíc látok zúčastňujúcich sa reakcie a (c_A) , (c_B) , (c_C) , (c_D) sú koncentrácie týchto látok. Konštanta K sa nazýva **rovnovážna konštanta chemickej reakcie** (koncentračná rovnovážna konštanta).

Z tejto rovnice vyplýva, že pomer rovnovážnych koncentrácií reagujúcich látok je za daných podmienok konštantný. Ak vonkajším zásahom zmeníme koncentráciu niektorej z reagujúcich látok, rovnováha sa poruší a niektorá z rýchlostí prevládne. Reakcia prebieha dotedy, kým sa neustáli nová rovnováha a kým sa rýchlosti priamej a spätnej reakcie opäť nevyrovnajú. Treba si pamätať, že pri rovnováhe $v = v' \neq 0$ hovoríme o tzv. *dynamickej rovnováhe*.

3.2 Termodynamická rovnovážna konštanta

Presnými meraniami koncentrácií sa zistilo, že Guldbergov-Waageov zákon platí len približne a že ak koncentrácia látok v roztoku je väčšia ako $10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$, rovnovážne konštanty už vykazujú aj závislosti od koncentrácie látok prítomných v roztoku. Táto skutočnosť súvisí s tým, že pri vyšších koncentráciách roztokov sa látky navzájom ovplyvňujú a prestávajú sa správať „ideálne“. V reálnych roztokoch sa vzájomnej interakcie zúčastňujú nielen samotné častice reaktantov (A,B), ale aj častice rozpúšťadla, prípadne iných prítomných látok. V dôsledku toho sa roztok chová ako keby do vzájomných interakcií vstupovalo menej častíc A a B, ako zodpovedá ich látkovým koncentráciám c_A a c_B . Na vyjadrenie množstva týchto „aktívnych“ častíc v reálnych roztokoch bol preto zavedený pojem *aktivita* a , ktorá súvisí s koncentráciou podľa vzťahu:

$$a_A = f_A c_A$$

kde f_A je aktivný koeficient látky A, c_A je koncentrácia tejto látky. Aktivný koeficient vyjadruje mieru odlišnosti chovania sa častíc v reálnych roztokoch v porovnaní s „ideálnymi“, nekonečne zriedenými roztokmi. Pri malých koncentráciách ($c < 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) platí $a_A = c_A$ a aktivný koeficient je v takomto prípade rovný 1. Hodnoty aktivných koeficientov je možné vypočítať alebo zistiť experimentálne a pre látkové koncentrácie viacerých elektrolytov sú uvedené v tabuľkách. Aktivity čistých tuhých a kvapalných látok, ako aj rozpúšťadiel v zriedených roztokoch sú rovné 1.

V roztokoch elektrolytov sa účinok iónov vyjadruje iónovou silou roztoku. Čím je iónová sila roztoku väčšia, tým viac sa aktivita a iónu A v roztoku líši od rovnovážnej koncentrácie $[A]$. Z toho vyplýva, že v prípade reálnych roztokov nie je rovnovážna konštanta chemickej reakcie iba funkciou rovnovážnych koncentrácií častíc reaktantov A a B (resp. produktov C a D), ale aj funkciou koncentrácií cudzích iónov, ktoré ju ovplyvňujú svojim príspevkom k iónovej sile roztoku. Preto pre reálne roztoky používame termodynamickú rovnovážnu konštantu, ktorá zohľadňuje uvedené skutočnosti, rozdiel medzi koncentráciou a aktivitou.

Termodynamická rovnovážna konštanta K_T je daná, podobne ako koncentračná rovnovážna konštanta, vzťahom:

$$K_T = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

Po dosadení aktivity a namiesto koncentrácie c do rovnice pre termodynamickú rovnovážnu konštantu dostaneme rovnice,

$$K_T = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

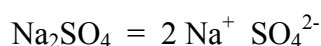
$$K_T = K \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

ktoré vyjadrujú vzťah medzi skutočnou alebo termodynamickou hodnotou rovnovážnej konštanty K_T a koncentračnou rovnovážnou konštantou K .

3.3 Látkové bilancie a výpočet rovnovážnych koncentrácií

Pri výpočte rovnováh v roztokoch je potrebné rozlišovať medzi celkovou (analytickou) látkovou koncentráciou látky a rovnovážnou koncentráciou častíc tejto látky, ktoré môžu vznikáť v roztoku napríklad v dôsledku disociácie. Vzťah medzi celkovou látkovou koncentráciou látky a rovnovážnymi koncentraciami jej častíc nazývame *látková bilancia*.

Látky, ktoré sú v roztoku úplne disociované nazývame silnými elektrolytmi, látky disociované iba čiastočne sú slabé elektrolyty. Vodné roztoky silných elektrolytov sa vyznačujú tým, že celková látková koncentrácia elektrolytu a rovnovážne koncentrácie jeho častíc sú navzájom v stechiometrickom pomere, napr. disociácia síranu sodného je daná rovnicou:



platí látková bilancia

$$n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{Na}^+) \quad \text{resp.} \quad n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = n(\text{SO}_4^{2-})$$

Predchádzajúce vzťahy môžeme napísať aj ako koncentrácie, pretože všetky uvedené látkové množstvá sú rozpustené v rovnakom objeme roztoku:

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} [\text{Na}^+] \quad \text{resp.} \quad c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = [\text{SO}_4^{2-}]$$

Celkovú (analytickú) koncentráciu látky vypočítame z jednoduchého vzťahu $c = n/V$, čo však neplatí pre výpočet rovnovážnej koncentrácie. V tomto prípade si pomáhame práve látkovou bilanciou, pričom vychádzame z predpokladu, že *suma látkových koncentrácií (množstiev) všetkých zložiek, obsahujúcich určitý atóm alebo skupinu atómov sa rovná celkovej (analytickej) látkovej koncentrácii (množstvu) látky, ktorou sme vniesli tieto atómy alebo skupiny atómov do roztoku.*

Príklad: Kyselina fosforečná sa v roztoku môže vyskytovať až v štyroch formách – H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} a PO_4^{3-} . Celková (analytická) koncentrácia kyseliny fosforečnej v roztoku jej látková bilancia je:

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

V roztokoch obsahujúcich viacnásobne nabité ióny musíme pri riešení rovnováh zobrať do úvahy aj podmienku elektroneutrality, podľa ktorej je roztok ako celok elektroneutrálny. Táto podmienka vyžaduje aby sa *suma kladných nábojov rovnala sume záporných nábojov v roztoku.* Keďže však uvažujeme o vodnom roztoku musíme vziať do úvahy aj prítomnosť hydroxidových $[\text{OH}^-]$ a hydroxóniových $[\text{H}_3\text{O}^+]$ iónov vznikajúcich autoprotolýzou vody.

Príklad: Pre vodný roztok kyseliny fosforečnej bude podmienka elektroneutrality v tvare:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

Pre výpočet rovnovážnych koncentrácií jednotlivých zložiek v roztoku potrebujeme zostaviť a riešiť nezávislé algebraické rovnice, pričom postupujeme nasledovne:

1. napíšeme všetky chemické reakcie prebiehajúce v roztoku,
2. napíšeme príslušné rovnovážne konštanty k reakciám,
3. napíšeme rovnicu pre látkovú bilanciu,
4. napíšeme podmienku elektroneutrality.

Príklad:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad \text{HPO}_4^{2-} = \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

Výpočet rovnovážnych koncentrácií uskutočňujeme z rovníc rovnovážnych konštánt (4), látkovej bilancie (1) a rovnice elektroneutrality (1). Celkový počet nezávislých algebraických rovníc v tomto prípade je 6. Matematické riešenie spočíva v nájdení koreňov nelineárnych rovníc.

Výpočet jednotlivých rovnovážnych koncentrácií sa uskutočňuje počítačom. Pre praktické účely často stačí nájsť približné hodnoty, a preto v bežnej laboratórnej praxi využívame vhodné matematické aproximácie a zameriavame sa iba na výpočet určujúcej zložky v danej chemickej sústave.

3.4 Protolytické rovnováhy

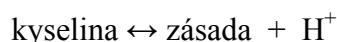
3.4.1 Teória kyselín a zásad

Význam slov kyselina a zásada podliehal v priebehu času určitému vývoju. Pôvodne sa ako kyseliny označovali látky, ktoré mali kyslú chuť a farbili lakmus na červeno. Zásadami boli látky s lúhovou chuťou, ktoré farbili lakmus na modro.

Keď v roku 1887 Arrhenius vytvoril teóriu elektrolytickej disociácie, označil za kyseliny také látky, ktoré pri disociácii odštiepujú vodíkový kation (H^+) a za zásady látky, ktoré pri disociácii odštiepujú hydroxidový anión (OH^-). Táto definícia však nemá všeobecnú platnosť a možno ju uplatniť len pre vodné roztoky.

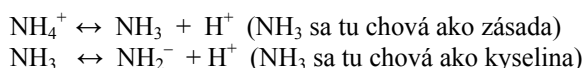
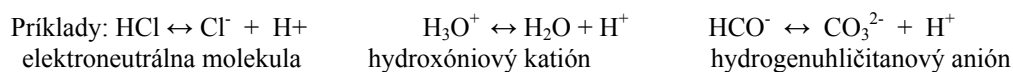
Príklad: Pyridín je zásada, ale neobsahuje OH^- skupinu, ktorú by mohol uvoľniť.

Vzhľadom nato, že štúdium chemických reakcií nemožno aplikovať len na vodné roztoky, bolo nutné hľadať teóriu, ktorá by platila všeobecne pre všetky rozpúšťadlá. Takúto teóriu vypracovali v r.1923 nezávisle na sebe Brønsted a Lowry. Podľa tejto teórie, ktorú dnes označujeme ako Brønstedova-Lowryho teória kyselín a zásad, *kyselina je látka, ktorá je schopná odštiepiť protón H^+ a zásada je látka, ktorá je schopná protón prijať*. Stratou protónu vzniká z kyseliny zásada,

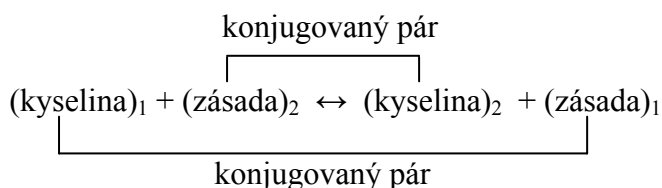


ktorá však hneď môže prijať protón späť a opäť vzniká kyselina. Vzniká protolytická rovnováha. Takéto dve látky, ktoré sa navzájom líšia iba o jeden protón sa nazývajú *konjugovaná kyselina a zásada* a tvoria *konjugovaný pár*. Keďže uvedenej rovnováhy sa vždy zúčastňuje súčasne kyselina aj zásada, nazývame ju tiež acidobázickou rovnováhou.

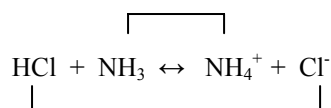
Podľa Brønstedovej-Lowryho teórie môže byť kyselinou alebo zásadou nielen elektroneutrálna molekula, ale aj kation resp. anión. Dokonca existujú aj látky, ktoré sa niekedy chovajú ako kyselina inokedy ako zásada. Ide o látky amfotérneho charakteru – amfolyty.



Vzhľadom nato, že protón je častica s vysokou hustotou náboja na povrchu, nie je schopný samostatnej existencie v roztoku. Ak teda reakcia má prebiehať doprava, musí byť v prostredí prítomná zásada, ktorá je schopná uvoľnený protón viazať. Býva ňou obyčajne rozpúšťadlo, najčastejšie voda. V systéme teda prebieha reakcia:

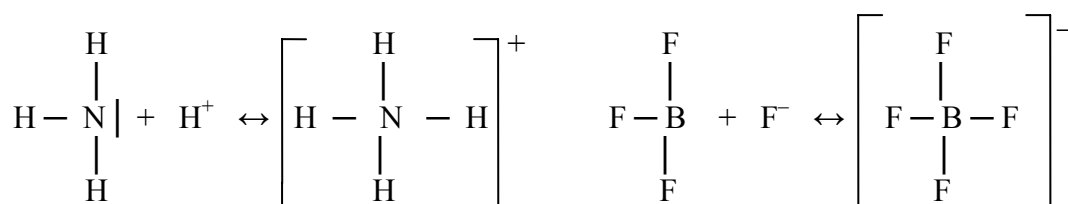


Príklad:



Reakčná zmes sa teda skladá z dvoch párov konjugovaných kyselín a zásad. Reakciu tohto typu nazývame *protolytickou reakciou (protolýzou)*.

Všeobecnú teóriu kyselín a zásad vypracoval v r.1923 Lewis. Podľa tejto teórie pod pojmom kyseliny treba rozumieť akceptory elektrónového páru, kým zásady sú donormi elektrónového páru. Neutralizácia je potom podmienená vznikom koordinačnej chemickej väzby medzi kyselinou a zásadou:

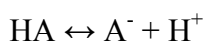


Lewisova teória sa preto uplatňuje predovšetkým v chémii koordinačných zlúčenín, a teda každý centrálny atóm je akceptor elektrónov kyselina a každý ligand je donor elektrónov zásada.

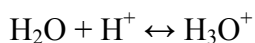
Napriek tomu, že táto teória zjednocuje rôzne typy reakcií (acidobázické, komplexotvorné aj oxidačno-redukčné) a má všeobecné uplatnenie v teórii kyselín a zásad, v analytickej chémii väčšinou vystačíme s Brønstedovou-Lowryho teóriou.

3.4.2 Sila kyselín a zásad

V Brønstedovej teórii kyslé alebo zásadité vlastnosti látok (sila kyseliny, zásady) výrazne závisia od prostredia, v ktorom sa nachádzajú. Silu kyseliny posúdime podľa toho, ako ľahko odštiepi protón, ako ľahko prebehne reakcia:

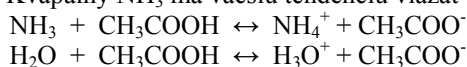


Tento proces prebieha v jednote s druhým konjugovaným párom protolýzy, najčastejšie ide o rozpúšťadlo napr. vodu, pre ktorú potom platí reakcia:



Z toho vyplýva, že sila kyselín závisí nielen od vlastnosti kyseliny, ale aj od toho, ako ľahko prijme zásada druhého konjugovaného páru uvoľnený protón. Predchádzajúce dve reakcie sa tiež nazývajú acidobázické polreakcie.

Príklad: Kvapalný NH_3 má väčšiu tendenciu viazať protón ako voda. Z protolytických reakcií



je prvá posunutá viac doprava, v amoniaku je kyselina octová silnejšou kyselinou ako vo vode.

Vplyv tejto druhej zložky môže byť taký veľký, že silná kyselina v jednom rozpúšťadle sa v inom rozpúšťadle môže javiť ako zásada.

Príklad: H_2SO_4 je vo vodných roztokoch silnou kyselinou, kým v bezvodnej kyselíne chloristej (HClO_4) sa správa ako zásada.

Znamená to, že použitím vhodného rozpúšťadla možno meniť silu kyseliny resp. zásady. Ak budú protolytické rovnováhy v roztokoch rôznych kyselín v určitom rozpúšťadle posunuté účinkom tohto rozpúšťadla úplne doprava, budú všetky tieto kyseliny úplne disociované a všetky sú (rovnako) silné kyseliny. Kyselina dusičná, chlorovodíková aj chlorečná vo vodnom roztoku sú úplne disociované, takže ich silu nemožno rozlíšiť (sú rovnako silné). V tomto prípade hovoríme, že rozpúšťadlo voda má na dané kyseliny nivelizačný vplyv (nivelizuje – vyrovnáva ich silu na rovnakú úroveň).

Iná situácia nastáva, keď účinkom rozpúšťadla budú kyseliny disociované rôznou mierou. Ak použijeme ako rozpúšťadlo bezvodnú kyselinu octovú, ako silná sa bude chovať iba kyselina chlorečná, ktorá bude dokonale disociovaná. Kyselina dusičná a chlorovodíková budú disociované len čiastočne (dokonca HNO_3 bude ešte slabšie ako HCl) a budú sa chovať ako slabé kyseliny. V tomto prípade má rozpúšťadlo (kyselina octová) diferenciacny vplyv (diferencuje – dovoľuje rozlíšiť silu prítomných kyselín).

Podobne to platí aj pre zásady. Vo vodných roztokoch budú hydroxid sodný a amid sodný úplne disociované, teda voda má na ne nivelizujúci účinok, nedá sa rozlíšiť ich sila. Naproti tomu, ak sa ako rozpúšťadlo použije bezvodý amoniak, NaOH sa bude chovať ako slabá zásada, ale NaNH_2 bude úplne disociovaný a bude sa chovať ako silná zásada. Teda amoniak v tomto prípade predstavuje rozpúšťadlo s diferencujúcim vplyvom.

Z uvedeného vyplýva, že: sila kyselín bude tým väčšia, čím silnejšou zásadou je použité rozpúšťadlo, a opačne sila zásad bude tým väčšia, čím silnejšou kyselinou je použité rozpúšťadlo.

Rozpúšťadlá kyslej povahy majú na kyseliny diferencujúci účinok a alkalické rozpúšťadlá sú diferencujúcimi rozpúšťadlami oproti zásadám. Tieto vlastnosti sa využívajú v analytickej chémii napr. keď je potrebné pri odmernom stanovení zvýšiť silu slabých protolytov, alebo diferencovať silu protolytov pri ich stanovení v zmesi.

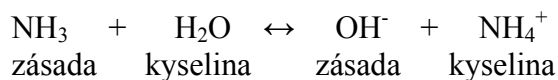
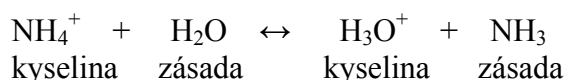
Podľa svojej afinity k protónom sa rozpúšťadlá delia na :

1. *Aprotne rozpúšťadlá* – nepolárne látky (benzén, chloroform, CCl_4), nemôžu protóny prijímať ani odštepovať kyseliny ani zásady v nich nedisociujú, a preto sa nemôžu na protolytických rovnováhach zúčastňovať.
2. *Amfiprotne rozpúšťadlá* – polárne látky (voda, alkoholy, NH_3), môžu protóny prijímať alebo uvoľňovať, podľa toho či je rozpustená látka silnejšou alebo slabšou kyselinou ako rozpúšťadlo. V acidobázických vlastnostiach amfiprotných rozpúšťadiel sú veľké rozdiely. Niektoré sú prevažne kyselinami, iné majú hlavne zásadité vlastnosti. Preto túto širokú skupinu možno rozdeliť ešte na dve podskupiny:
 - *Protofilné rozpúšťadlá*, ktoré majú výrazne zásadité vlastnosti protóny ľahšie prijímajú ako uvoľňujú (pyridín, éter, acetón, dioxán).
 - *Protogénne rozpúšťadlá* s výrazne kyslými vlastnosťami ľahšie protón uvoľňujú ako prijímajú (bezvodá kyselina octová, kyselina sírová).

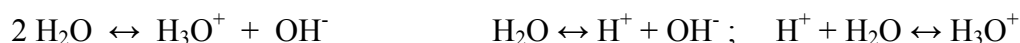
3.4.3 Protolytické rovnováhy vo vode

Voda patrí medzi amfiprotne rozpúšťadlá, niekedy sa chová ako kyselina, inokedy ako zásada. Ako zásada sa chová k tým rozpusteným látkam, ktoré ľahšie uvoľňujú protón ako

voda. Naopak, ak rozpustená látka púta protón pevnejšie ako voda, bude sa voda chovať ako kyselina.



Elektrická vodivosť čistej vody je malá (nie sú prítomné rozpustené ionizované látky, ktoré by ju výrazne zvýšili), spôsobená prítomnosťou iónov vzniknutých autoprotolýzou vody,



pričom vzniká hydroxóniový kation H_3O^+ a hydroxidový anión OH^- . Rovnováhu tejto reakcie vyjadruje rovnovážna konštanta autoprotolytickej reakcie vody:

$$K(\text{H}_2\text{O}) = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)}{a^2(\text{H}_2\text{O})}$$

Kation H_3O^+ je vlastne hydratovaný protón ($\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$), pre zjednodušenie píšeme tento kation pomocou symbolu H^+ . Okrem toho vieme, že vo vodných roztokoch, ale aj v iných rozpúšťadlách sa protóny vo voľnom stave nevyskytujú, teda koncentrácia týchto iónov je veľmi nízka a aktivita rozpúšťadla v menovateli je jednotková. Môžeme preto aktivity stotožniť s koncentraciami a predchádzajúcu rovnicu vyjadriť v zjednodušenom tvare:

$$K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.10^{-14} \quad (\text{pri } 25 \text{ }^\circ\text{C})$$

Tento tvar rovnice nazývame *iónový súčin vody* a v číselnom vyjadrení má hodnotu 1.10^{-14} pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Táto hodnota sa mení s teplotou.

Z rovnice pre iónový súčin vody teda vyplýva, že iba 1 mol vody v 10 miliónoch litrov je disociovaný na ióny, teda, 1 disociovaná molekula vody pripadá na 556 miliónov nedisociovaných molekúl vody.

Napriek extrémne malej koncentrácii disociovaných iónov vody, majú tieto ióny veľmi významnú úlohu v mnohých reakciách prebiehajúcich vo vodnom prostredí.

Z rovnice autoprotolýzy vody vyplýva, že v čistej vode bude $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ a takéto roztoky, v ktorých je koncentrácia H^+ a OH^- rovnaká, považujeme za neutrálne. Po dosadení tejto koncentrácie do rovnice pre iónový súčin vody dostávame:

$$K_v = [\text{H}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1.10^{-14}$$

$$\sqrt{K_v} = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.10^{-7}$$

Ak do čistej vody pridáme kyselinu, vzrastie v prostredí koncentrácia H^+ a úmerne tomu poklesne koncentrácia OH^- pri zachovaní konštantnej hodnoty K_v . Keď sa do vody pridá zásada, stúpne koncentrácia OH^- na úkor H^+ iónov. Koncentrácie H^+ resp. OH^- môžeme vypočítať:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_v}{[\text{OH}^-]} \qquad [\text{OH}^-] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]}$$

Koncentrácie iónov H^+ a OH^- vo vodných roztokoch sú väčšinou malé (nižšie ako 1). Aby vyjadrovanie malých koncentrácií vodíkových iónov bolo jednoduchšie, navrhol Sørensen používať namiesto údajov o koncentrácii záporný dekadický logaritmus tejto hodnoty, ktorý nazval *vodíkovým exponentom*, a označil symbolom pH:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{alebo} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Iónový súčin vody potom môžeme písať v tvare:

$$\text{p}K_v = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Potom pre čistú vodu (a neutrálne vodné roztoky), kde $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ platí vzťah:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 7$$

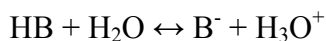
Na zjednodušenie zápisu sa používa symbol p vo význame záporného dekadického logaritmu. Tento spôsob vyjadrovania malých koncentrácií sa v chémii ujal a používa sa aj pre iné zložky roztoku, alebo iné údaje, ktorých hodnota je nízka napr. $\text{p}X$ znamená záporný logaritmus koncentrácie zložky X a $\text{p}K$ znamená záporný logaritmus konštanty K . Pri tomto vyjadrovaní však musíme mať na pamäti, že $\text{p}X$ je logaritmická funkcia, čiže súčet $\text{p}X_1 + \text{p}X_2$ v skutočnosti znamená súčin $X_1 \cdot X_2$, a že koncentrácia resp. hodnota konštanty K sa mení opačne ako $\text{p}X$ resp. $\text{p}K$. Ak sa zväčšuje hodnota $\text{p}X$, znižuje sa X a opačne.

Keďže v reálnych roztokoch nemožno stotožniť koncentráciu s aktivitou, zaviedol sa do analytickej praxe výraz pre pH definovaný ako *záporný dekadický logaritmus aktivity H_3O^+* , v tvare:

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

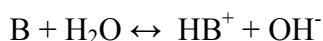
Táto rovnica sa používa na vyjadrovanie kyslosti a zásaditosti roztokov. Z číselnej hodnoty iónového súčinu vody vyplýva, že rozsah *absolútnej stupnice pH* vo vode je od 0 po 14 (pri 25 °C). Pretože iónový súčin vody je za daných podmienok konštantný, sú hodnoty aktivity $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ a aktivity $a(\text{OH}^-)$ navzájom viazané tak, že keď vzrastá hodnota $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ napr. v dôsledku protolytickej reakcie, musí nevyhnutne klesať hodnota $a(\text{OH}^-)$ a naopak.

Teda ak bude v roztoku rozpustená látka HB, ktorá ľahšie uvoľňuje protóny ako voda (látka sa chová ako kyselina voči vode), vzrastie množstvo hydroxóniových kationov v roztoku v dôsledku protolytickej reakcie



takže $a(\text{H}_3\text{O}^+) > a(\text{OH}^-)$ a potom $\text{pH} < 7$. Takéto roztoky nazývame *kyslé*.

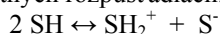
Naopak, ak bude v roztoku rozpustená látka B ľahšie prijímať protóny ako voda (zásada voči vode), vzrastie množstvo hydroxidových aniónov v roztoku v dôsledku protolytickej reakcie



Takže $a(\text{OH}^-) > a(\text{H}_3\text{O}^+)$ a potom $\text{pH} > 7$. Takéto roztoky nazývame *zásadité (alkalické)*.

Pri praktickom meraní pH sa stretávame s problémom určenia hodnoty aktivity hydroxóniového katiónu $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ {rov. $\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$ }, meranie týchto aktivít je vždy zaťažené určitou chybou. Preto boli uskutočnené veľmi dôsledné a presné merania niekoľkých roztokov, ktorých príprava v laboratóriu nie je problematická, a ktoré boli označené ako *štandardné tlmivé roztoky*. Meraním týchto roztokov sa získali hodnoty príslušných aktivítových koeficientov hydroxóniového katiónu H_3O^+ , tzv. *konvenčná aktivitná stupnica*, a týmto hodnotám sa prisúdili príslušné hodnoty pH. Tak vznikla skupina štandardov tvoriacich *štandardnú stupnicu pH*. Zloženie štandardných tlmivých roztokov nájdeme v chemických alebo v analytických tabuľkách a používajú sa pri kalibrácii meracích zariadení. Nazývajú sa tiež puframi a v laboratórnej praxi sú zvyčajne komerčne pripravované štandardy odlišené aj farebne (zelený pre $\text{pH} = 7$, fialový pre $\text{pH} = 9$, oranžový pre $\text{pH} = 4$).

Analogické úvahy, ktoré sme použili pri vodných roztokoch, môžeme použiť aj pri iných (nevodných) amfiprotných rozpúšťadlách. Autoprotolýza všeobecného rozpúšťadla (SH)



môžeme charakterizovať iónovým súčinom tohto rozpúšťadla $K(\text{SH}) = a(\text{SH}_2^+) a(\text{S}^-)$ a pH vyjadríme pomocou $-\log a(\text{SH}_2^+)$.

Všeobecne označujeme protón solvatovaný molekulou rozpúšťadla ako lyóniový ión a anión, ktorý vznikne z molekuly rozpúšťadla stratou protónu ako lyátový ión. Roztoky, v ktorých sú aktivity lyóniových a lyátových iónov rovnaké sú neutrálne. Ak prevládajú v roztoku lyóniové ióny oproti lyátovým, roztok je kyslý. V opačnom prípade je roztok alkalický. Rozsah absolútnej stupnice pH je však daný v tomto prípade konkrétnou hodnotou $K(\text{SH})$.

Príklad: Uvažujme o metanole, ktorého autoprotolýza prebieha podľa rovnice $2 \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+ + \text{CH}_3\text{O}^-$, hodnota $K(\text{CH}_3\text{OH}) = 1.10^{-17}$, teda rozsah stupnice pH bude pre metanol od 0 po 17. Čistý metanol vykazuje neutrálnu reakciu pri $\text{pH} = 8,5$.

3.4.3.1 Všeobecná Brønstedova rovnica na výpočet pH

Pri výpočte pH vychádzame z rovnováh, ktoré sa uštalujú v roztoku. Pre zložky, ktoré sa v roztoku vyskytujú, platí *látková bilancia* a *podmienka elektroneutrality*.

Pri acidobázických reakciách kyseliny HB a jej konjugovanej zásady B^- s vodou sa v roztoku ustáli rovnováha



pričom rovnovážna konštanta reakcie je $K_{\text{HB}} = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$.

Súčasne v roztoku dochádza k autoprotolýze vody, ktorá je vyjadrená vzťahom



Z podmienky látkovej bilancie vyplýva, že celková koncentrácia je daná ako súčet rovnovážnych koncentrácií všetkých foriem danej látky, čiže

$$c(\text{HB}) = [\text{HB}] + [\text{B}^-] \quad (3.1)$$

Z podmienky elektroneutrality vyplýva, že súčet kladných nábojov v roztoku sa rovná súčtu záporných nábojov, teda

$$[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{alebo} \quad [\text{B}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]. \quad (3.2)$$

Keď vzťah (3.2) dosadíme do rovnice látkovej bilancie (3.1) dostávame pre celkovú koncentráciu kyseliny

$$c(\text{HB}) = [\text{HB}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]$$

odkiaľ

$$[\text{HB}] = c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad (3.3)$$

a podobne analogickým postupom by sme pre rovnovážnu koncentráciu jej konjugovanej zásady, ktorá vo vode disociuje podľa rovnice $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HB}^- + \text{OH}^-$, dostali vzťah

$$[\text{B}^-] = c(\text{B}) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad (3.4)$$

Keď zoberieme do úvahy rovnovážnu konštantu K_{HB} , dosadíme do nej predchádzajúce vzťahy (3.3), (3.4) a upravíme, dostávame vzťah pre výpočet koncentrácie solvatovaného protónu,

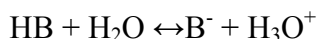
$$[\text{H}^+] = K_{\text{HB}} \cdot \frac{c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c(\text{B}) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad (3.5)$$

ktorý sa nazýva *všeobecný Brønstedov vzťah* pre výpočet koncentrácie solvatovaného protónu. Tento vzťah je, po úpravách, vhodný na výpočet pH v roztokoch, v ktorých prebehli rôzne protolytické reakcie.

3.4.3.2 Výpočet pH silných protolytov

Sústava silnej jednosýtnej kyseliny a vody (roztok silnej jednosýtnej kyseliny)

Z rovnice protolytickej reakcie silnej jednosýtnej kyseliny HB s vodou,



vyplýva látková bilancia $c(\text{HB}) = [\text{HB}] + [\text{B}^-]$, čiže celková koncentrácia kyseliny $c(\text{HB})$ sa rovná súčtu rovnovážnych koncentrácií nedisociovannej kyseliny a jej aniónu vzniknutého disociáciou. Pre silné protolyty však platí, že sú vo vodných roztokoch úplne disociované, čo znamená, že nedisociované molekuly kyseliny nebudú vôbec prítomné $[\text{HB}] = 0$. Potom látková bilancia tejto protolytickej reakcie bude $c(\text{HB}) = [\text{B}^-]$.

Vo vodnom roztoku sa ale okrem toho uplatňuje aj rovnováha súvisiaca s disociáciou vody



Z podmienky pre elektroneutralitu vyplýva, že

$$[\text{H}^+] = [\text{B}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{teda} \quad [\text{B}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-].$$

Dosadením za $[B^-]$ do rovnice látkovej bilancie dostaneme:

$$c(\text{HB}) = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad \text{potom} \quad [\text{H}^+] = c(\text{HB}) + [\text{OH}^-]$$

použitím vzťahu pre iónový súčin vody $K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ dostávame po úprave:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HB}) + [\text{OH}^-] = c(\text{HB}) + K_v/[\text{H}^+]$$

Výpočet sa zjednoduší, keď koncentrácia protónov silnej kyseliny je oveľa väčšia ako koncentrácia protónov z autoprotolýzy vody ($K_v/[\text{H}^+]$). Vtedy ich príspevok v predchádzajúcej rovnici môžeme zanedbať a dostaneme zjednodušený vzťah:

$$[\text{H}^+] = c(\text{HB})$$

Všeobecne teda pre silnú kyselinu HB platí pre výpočet pH vzťah:

$$\text{pH} = \log c(\text{HB}) = \text{p} c(\text{HB})$$

V roztokoch, v ktorých nie je koncentrácia protónov taká vysoká, že by sme mohli zanedbať prítomné protóny z autoprotolýzy vody, nemôžeme stotožniť koncentrácie s aktivitami.

Sústava silnej jednosýtnej zásady a vody (roztok silnej jednosýtnej zásady)

Analogicky postupujeme pri výpočte pH roztokov silných zásad. Vychádzame z protolytickej rovnováhy $B + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HB}^+ + \text{OH}^-$ pričom keďže ide o silnú zásadu, v roztoku úplne disociovanú, $[B] = 0$ a vzťah pre látkovú bilanciu bude

$$c(\text{B}) = [\text{B}] + [\text{HB}^+] \quad \text{teda po úprave} \quad c(\text{B}) = [\text{HB}^+]. \quad (3.6)$$

Podmienka elektroneutrality bude (vzhlľadom na autoprotolýzu vody $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$)

$$[\text{OH}^-] = [\text{HB}^+] + [\text{H}^+] \quad (3.7)$$

Spojením predchádzajúcich rovníc (3.6) a (3.7) dostávame

$$[\text{OH}^-] = c(\text{B}) + [\text{H}^+]$$

a zohľadnením vzťahu pre iónový súčin vody $[\text{OH}^-] = K_v/[\text{H}^+] - c(\text{B})$.

Ak koncentrácia OH^- iónov z autoprotolýzy vody je výrazne menšia ako koncentrácie silnej zásady, môžeme ju vo výpočte zanedbať a uvažovať, že

$$[\text{OH}^-] = c(\text{B}) \quad \text{resp.} \quad \text{pOH} = -\log c(\text{B})$$

$$\text{p}K_v = \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad \text{resp.} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

$$\text{pH} = 14 + \log c(\text{B}).$$

Pri odvodzovaní vzťahov pre výpočet pH roztokov obsahujúcich silnú viacsýtnu kyselinu alebo zásadu, postupujeme podobne napr. pre dvojsýtnu silnú kyselinu platí

$$[\text{H}^+] = 2 c(\text{H}_2\text{B})$$

a pre dvojsýtnu silnú zásadu

$$[\text{OH}^-] = 2 c(\text{B}).$$

3.4.3.3 Výpočet pH roztokov slabých protolytov

Sústava slabej jednosýtnej kyseliny a vody (roztok slabej jednosýtnej kyseliny)

Slabé protolyty sú v roztokoch iba čiastočne disociované. Ak sa do vody pridá iba slabá kyselina HB (bez konjugovanej zásady $c(B) = 0$), a koncentrácia OH^- iónov vzniknutých pri autoprotolýze vody je voči koncentrácií H^+ (aj keď ide o slabú kyselinu) zanedbateľná, $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$, môžeme všeobecnú Brønstedovu rovnicu (3.5) pre výpočet koncentrácie solvatovaného protónu vyjadriť v tvare:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HB}} \frac{c(\text{HB}) - [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \quad (3.8)$$

Vzhľadom nato, že stupeň disociácie kyseliny nie je veľký (ide o slabú kyselinu) môžeme písať:

$$c(\text{HB}) - [\text{H}^+] \approx c(\text{HB})$$

a potom predchádzajúcu rovnicu (3.8) upravíme do tvaru:

$$[\text{H}^+]^2 = K_{\text{HB}} \cdot c(\text{HB})$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HB}} \cdot c(\text{HB})}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \{ \text{p}K_{\text{HB}} - \log c(\text{HB}) \}$$

Ak by predchádzajúce uvedené predpoklady neplatili, musíme koncentráciu $[\text{H}^+]$ počítať z rovnice (3.8) upravenej do kvadratickej podoby:

$$[\text{H}^+]^2 + K_{\text{HB}} [\text{H}^+] - K_{\text{HB}} c(\text{HB}) = 0$$

Pripomeňme si, že slabou kyselinou môže byť nielen elektroneutrálna molekula odštepujúca protón (CH_3COOH), ale aj ión (katión NH_4^+). Preto vzťahy pre výpočet pH slabých kyselín môžeme použiť aj v prípade, keď ide napr. o roztok chloridu amónneho. Táto soľ sa v roztoku hydrolyzuje na ióny NH_4^+ a Cl^- , pričom chloridové ióny sú vo vode tak slabou zásadou, že ich protolytickú reakciu nemusíme vôbec brať do úvahy. Vzhľadom nato, že chlorid amónny je úplne disociovaný pre látkovú bilanciu bude platiť $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = c(\text{NH}_4^+)$ a pre protolytickú rovnováhu kyseliny NH_4^+ vo vodnom roztoku $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ platia všetky predchádzajúce úvahy a pre výpočet pH hydrolyzovanej soli NH_4Cl platí vzťah:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{\text{v}} - \text{p}K_{\text{B}} - \log c(\text{NH}_4^+)]$$

Poznámka: Súčin disociačných konštánt konjugovanej kyseliny HB a zásady B sa rovná iónovému súčinu vody $K_{\text{HB}} K_{\text{B}^-} = K_{\text{v}}$, potom pomer $K_{\text{v}}/K_{\text{HB}} = K_{\text{B}^-}$

Dôkaz: $K_{\text{HB}} \cdot K_{\text{B}^-} = [\text{B}^-][\text{H}^+]/[\text{HB}] \cdot [\text{HB}][\text{OH}^-]/[\text{B}^-] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{v}}$

Sústava slabej jednosýtnej zásady a vody (roztok slabej jednosýtnej zásady)

Ak do vody pridáme iba zásadu B, potom koncentrácia kyseliny $c(\text{HB}^+) = 0$ a rovnovážna koncentrácia H^+ je zanedbateľná oproti prítomným iónom OH^- , $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$. Potom Brønstedov vzťah (3.5) pre výpočet solvatovaného protónu bude v tvare:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HB}} \frac{[\text{OH}^-]}{c(\text{B}) - [\text{OH}^-]} \quad (3.9)$$

Ak berieme do úvahy, že $[\text{H}^+] = K_v/[\text{OH}^-]$, predchádzajúci vzťah (3.9) môžeme upraviť na kvadratickú rovnicu

$$[\text{OH}^-]^2 = (K_v / K_{\text{HB}}) (c(\text{B}) - [\text{OH}^-]).$$

V prípade, že koncentrácia $c(\text{B}) \gg [\text{OH}^-]$ (ide o roztoky, v ktorých je koncentrácia OH^- iónov pochádzajúcich z autoprotolýzy vody zanedbateľná oproti koncentrácii disociovej zásady (aj keď slabej), môžeme predchádzajúcu rovnicu upraviť v tvare:

$$[\text{OH}^-]^2 = (K_v / K_{\text{HB}}) c(\text{B})$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_B c(\text{B})}$$

Z tohto vzťahu môžeme vypočítať pOH resp. pH

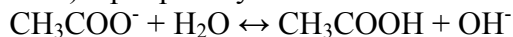
$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \{ \text{p}K_B - \log c(\text{B}) \}$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \{ \text{p}K_B - \log c(\text{B}) \}$$

Analogicky ako pri výpočte pH slabých kyselín, ak by všetky uvedené zjednodušenia neplatili, musíme na výpočet použiť rovnicu (3.9) upravenú do kvadratického tvaru:

$$[\text{OH}^-]^2 + K_v / K_{\text{HB}} \cdot [\text{OH}^-] - K_v / K_{\text{HB}} \cdot c(\text{B}) = 0 \quad \text{pričom} \quad K_v / K_{\text{HB}} = K_B$$

Pripomeňme si opäť, že slabou zásadou nemusí byť len elektroneutrálne molekula schopná prijať elektrón (NH_3), ale aj ión (CH_3COO^-). Podľa vzťahov odvodených pre výpočet pH slabých jednosýtnych zásad, môžeme počítať aj pH napr. roztoku octanu sodného. Táto soľ vo vode úplne ionizuje (disociuje), pričom ióny Na^+ sú vo vode takou slabou kyselinou, že o ich protolytickej reakcii vôbec neuvažujeme. Potom platí látková bilancia $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ a pre protolytickú rovnováhu zásady CH_3COO^- vo vodnom roztoku

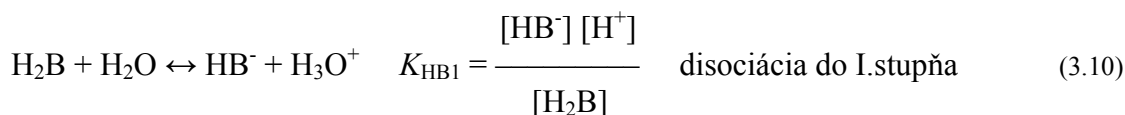


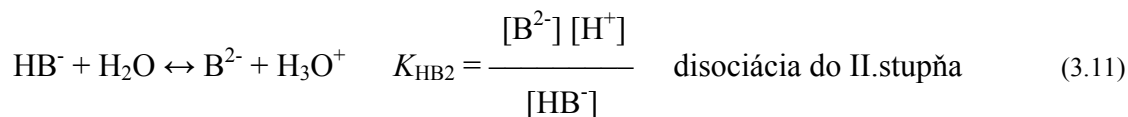
platia všetky predchádzajúce úvahy a pre výpočet pH vodného roztoku soli CH_3COONa platí vzťah:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_v + \text{p}K_{\text{HB}} + \log c(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$$

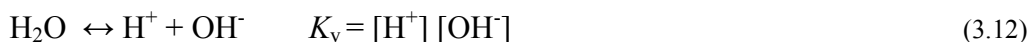
Sústava slabej viacsýtnej kyseliny a vody (roztok slabej viacsýtnej kyseliny)

Uvažujme o slabej dvojsýtnej kyseline H_2B . Môžeme ju opísať nasledovnými rovnovahami a disociačnými konštantami:





Keďže ide o vodný roztok, uvažujeme aj o disociácii a iónovom súčine vody:



Látková bilancia v tomto prípade bude:

$$c(\text{H}_2\text{B}) = [\text{H}_2\text{B}] + [\text{HB}^-] + [\text{B}^{2-}] \quad (3.13)$$

Podmienka elektroneutrality bude mať tvar:

$$[\text{H}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (3.14)$$

Spojením rovníc disociačných konštánt (3.10), (3.11), látkovej bilancie (3.13) a podmienky elektroneutrality (3.14) s použitím iónového súčinu vody (3.12) dostaneme pre výpočet $[\text{H}^+]$ rovnicu štvrtého stupňa. Vo výpočtoch, s ktorými sa stretávame v analytickej chémii, môžeme skoro vždy zanedbať koncentrácie $[\text{H}^+]$ a $[\text{OH}^-]$ z autoprotolýzy vody. Hodnota $K_{\text{HB}1}$ väčšiny dvojsýtnych kyselín, ktoré majú analytický význam, je najmenej desaťkrát väčšia ako hodnota $K_{\text{HB}2}$ ($K_{\text{HB}1} \gg K_{\text{HB}2}$).

Poznámka: Chemické reakcie nikdy neprebehnú úplne, nedochádza k 100 % stupňu premeny, a to z dôvodu vzniku rovnovážneho stavu, pri ktorom sa koncentrácie reaktantov a produktov reakcie nemenia. Vieme, že rovnovážny stav reakcie vyjadrujeme pomocou rovnovážnej konštanty, ktorej hodnota bude tým väčšia, čím viac produktu reakciou vznikne. V analytickej chémii sa využívajú predovšetkým také reakcie, ktorých rovnovážna konštantka je vysoká, pretože vysoká hodnota rovnovážnej konštanty ($K \geq 10^6$) znamená vysoký stupeň premeny reaktantov na produkty. V takomto prípade hovoríme, že reakcie prebiehajú kvantitatívne.

Za týchto podmienok môžeme s dostatočnou presnosťou uvažovať, že koncentrácia $[\text{H}^+]$ je určená iba prvou rovnovážnou rovnicou a konštantou. Teda pre výpočet pH môžeme použiť rovnicu platnú pre jednosýtnu kyselinu v tvare:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \{ (\text{p}K_{\text{HB}1} - \log c(\text{H}_2\text{B})) \}$$

V prípade viacsýtnych slabých kyselín platia obdobné úvahy ako u dvojsýtnych kyselín.

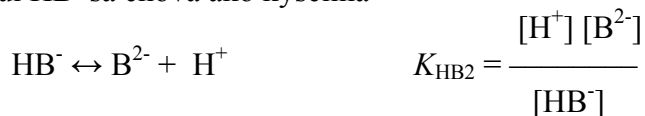
Sústava slabej viacsýtnej zásady a vody (roztok slabej viacsýtnej zásady)

Analogicky ako v predchádzajúcom texte, postupujeme pri výpočte pH v roztokoch dvojsýtnych a viacsýtnych zásad. Keď zväžíme opäť všetky zjednodušenia, teda ak bude rozdiel medzi disociačnými konštantami dostatočne veľký a príspevok hydroxidových iónov k celkovej koncentrácii zanedbateľný, potom na výpočet pH dvoj- a viacsýtnych zásad použijeme vzťah platný pre jednosýtnu slabú zásadu

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \{ \text{p}K_{\text{B}} - \log c(\text{B}) \}$$

3.4.3.4 Výpočet pH roztokov amfolytov

Pojmom amfolyt označujeme častice, ktoré sa v roztoku správajú jednak ako kyselina, jednak ako zásada. Typickým predstaviteľom amfolytov sú anióny hydrogénsolí slabých viacsýtnych kyselín. Ak vo vode rozpustíme soľ NaHB (hydrogénsol' dvojsýtnej kyseliny H₂B), bude táto soľ ako silný elektrolyt úplne disociovaná na ióny Na⁺ a HB⁻. Zatiaľ čo katión Na⁺ sa protolytických reakcií nezúčastňuje, anión HB⁻ protolytickým reakciám podlieha, pričom časť molekúl HB⁻ sa chová ako kyselina



a časť molekúl HB⁻ sa chová ako zásada



Vodíkové ióny, ktoré sa uvoľňujú pri prvej reakcii sa spotrebujú pri reakcii druhej.

Poznámka: $1/K_{\text{HB}1}$ je prevrátená hodnota rovnovážnej konštanty slabej dvojsýtnej kyseliny H₂B pretože disociáciu tejto kyseliny vyjadruje rovnica $\text{H}_2\text{B} \rightarrow \text{H}^+ + \text{HB}^-$ a rovnovážna konštanta tejto reakcie je $K_{\text{HB}1} = [\text{H}^+][\text{HB}^-] / [\text{H}_2\text{B}]$.

Vo vodnom roztoku opäť prebieha autoprotolýza vody:



Látková bilancia amfolytu HB⁻ je

$$c(\text{HB}^-) = [\text{H}_2\text{B}] + [\text{HB}^-] + [\text{B}^{2-}] \quad (3.15)$$

a podmienka elektroneutrality vo vodnom roztoku NaHB je

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{HB}^-] + 2[\text{B}^{2-}] + [\text{OH}^-]. \quad (3.16)$$

Keďže NaHB je silný elektrolyt, úplne disociovaný, platí

$$c(\text{HB}^-) = [\text{Na}^+] \quad (3.17)$$

Spojením rovníc (3.15), (3.16), (3.17) a po úprave dostávame

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{B}^{2-}] - [\text{H}_2\text{B}]. \quad (3.18)$$

Keď do rovnice (3.18) dosadíme vzťahy pre jednotlivé rovnovážne konštanty $K_{\text{HB}2}$, $1/K_{\text{HB}1}$ a iónový súčin vody K_v , po úprave dostávame vzťahy

$$[\text{H}^+] = \frac{K_v}{[\text{H}^+]} + K_{\text{HB}2} \frac{[\text{HB}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{HB}^-][\text{H}^+]}{K_{\text{HB}1}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HB}_1} \cdot (K_{\text{HB}_2} [\text{HB}^-] + K_v)}{K_{\text{HB}_1} + [\text{HB}^-]}} \quad (3.19)$$

Vzťah (3.19) môžeme zjednodušiť nasledovne. Za predpokladu, že $K_{\text{HB}_1}, K_{\text{HB}_2} \gg K_v$ môžeme zanedbať autoprotolýzu vody, čiže aj hodnotu K_v v rovnici (3.19). Ak $[\text{HB}^-] \approx c(\text{HB})$, pričom $c(\text{HB}) \gg K_{\text{HB}_1}$, potom predchádzajúca rovnica prejde do tvaru

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HB}_1} K_{\text{HB}_2}}$$

resp.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{HB}_1} + \text{p}K_{\text{HB}_2})$$

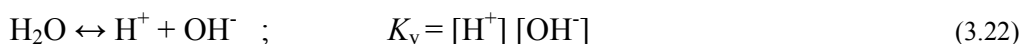
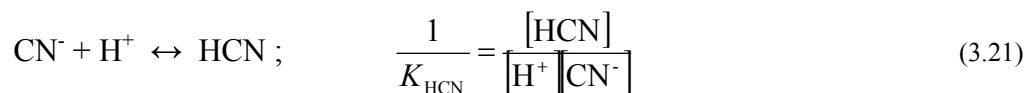
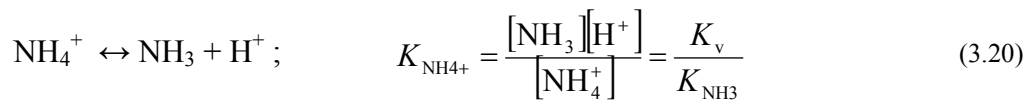
Pre amfolyty odvodené od viacsýtnych kyselín (napr. pri zisťovaní pH roztoku Na_2HPO_4 pre amfolyt HPO_4^{2-}) platí rovnica v tvare

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{HB}_2} + \text{p}K_{\text{HB}_3})$$

kde K_{HB_2} a K_{HB_3} sú konštanty platné pre II. a III. stupeň disociácie.

3.4.3.5 Výpočet pH roztokov solí slabých kyselín a zásad

Príkladom soli slabej kyseliny a slabej zásady je NH_4CN . Táto soľ vo vodnom roztoku úplne disociuje a jej zložky podliehajú hydrolyze. NH_4^+ sa bude správať ako kyselina a kyanidový anión CN^- ako zásada. Budú prebiehať nasledovné rovnovážne reakcie:



Rovnovážna koncentrácia $[\text{H}^+]$ v roztoku bude daná súčtom H^+ , ktoré vznikli jednak pri protolýze vody (3.22) a jednak pri prvej reakcii (3.20) keď sa NH_4^+ správa ako kyselina, zmenšenej o koncentráciu H^+ , ktoré prijme zásada (teda CN^-) (3.21):

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] - [\text{HCN}] \quad (3.23)$$

Po dosadení hodnôt z rovnovážnych konštant všetkých reakcií (3.20), (3.21), (3.22) do rovnice (3.23) dostaneme:

$$[\text{H}^+] = K_v/[\text{H}^+] + K_v[\text{NH}_4^+]/K_{\text{NH}_3}[\text{H}^+] - [\text{CN}^-][\text{H}^+]/K_{\text{HCN}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_v K_{\text{HCN}} \cdot ([\text{NH}_4^+] + K_{\text{NH}_3})}{K_{\text{NH}_3} (K_{\text{HCN}} + [\text{CN}^-])}}$$

S prihliadnutím nato, že $[\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-] \approx c(\text{NH}_4\text{CN})$ a že $K_B, K_{\text{HB}} \ll c(\text{NH}_4\text{CN})$ (ide o slabé kyseliny resp. zásady, ktoré málo disociujú v roztoku), dostávame pre výpočet pH zjednodušený tvar rovnice:

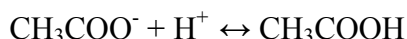
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_v K_{\text{HCN}}}{K_{\text{NH}_3}}}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_v + \text{p}K_{\text{HCN}} - \text{p}K_{\text{NH}_3})$$

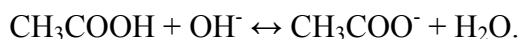
3.4.3.6 Výpočet pH tlmivých roztokov

Roztoky vznikajúce rozpúšťaním slabých kyselín a zásad, ktorými sme sa zaoberali doteraz, obsahujú vždy určitú malú rovnovážnu koncentráciu konjugovanej zásady alebo kyseliny. Teraz ale uvažujme o roztoku slabej kyseliny HB do ktorej sme pridali konjugovanú zásadu B. Čiže táto zásada nebude v roztoku prítomná len ako dôsledok protolýzy kyseliny, ale je zámerne pridaná. Zloženie roztoku bude potom dané celkovou koncentráciou kyseliny $c(\text{HB})$ a celkovou koncentráciou rozpustenej zásady $c(\text{B})$. Príkladom takéhoto roztoku je zmes kyseliny octovej a octanu sodného alebo zmes chloridu amónneho a amoniaku.

Ak do roztoku $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ pridáme silnú kyselinu, prebehne reakcia:



ak do tohto roztoku pridáme silnú zásadu, prebehne reakcia:



Z uvedených reakcií vidieť, že tlmivý roztok viaže H^+ resp. OH^- pri zmene koncentrácie týchto iónov v roztoku, (pri pridaní menšieho množstva silnej kyseliny alebo zásady), takže pH roztoku sa takmer nezmení.

Takéto roztoky môžeme dostať aj čiastočnou neutralizáciou slabej kyseliny alebo zásady. Tieto roztoky nazývame *tlmivé roztoky (pufre)* a ich názov je odvodený od schopnosti tlmiť účinok malého prídavku silnej kyseliny alebo zásady na zmenu pH tohto systému. Tlmivé roztoky sa využívajú v analytickej chémii často, vždy tam, kde je treba pri reakcii udržať v roztoku konštantnú koncentráciu hydroxóniových iónov, teda konštantnú hodnotu pH.

Pri výpočte pH tlmivého roztoku vychádzame zo všeobecného Brønstedovho vzťahu (3.5)

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HB}} \frac{c(\text{HB}) - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c(\text{B}) + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}$$

Za predpokladu, že $[\text{H}^+]$ a $[\text{OH}^-]$ sú hodnoty zanedbateľné oproti $c(\text{HB})$ a $c(\text{B})$, a to je takmer vždy (vzhľadom na to, že majú svoj pôvod v autoprotolýze vody), môžeme predchádzajúcu rovnicu zjednodušiť do tvaru

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HB}} \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B})} \quad \text{resp.} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{HB}} - \log c(\text{HB}) + \log c(\text{B})$$

Táto rovnica sa nazýva Hendersonova – Hasselbachova.

Pre praktické využitie existuje celý rad tlmivých roztokov, ktorých zloženie a zodpovedajúce hodnoty pH sú uvedené v odbornej literatúre (chemické a analytické tabuľky).

Maximálny stabilizačný efekt pH (schopnosť tlmivých roztokov udržiavať hodnotu pH) sa kvantitatívne vyjadruje tzv. *tlmivou kapacitou*, ktorá je definovaná ako *látkové množstvo silnej kyseliny alebo zásady, ktoré v objeme 1 litra tlmivého roztoku spôsobí zmenu pH o jednotku*.

3.5 Komplexotvorné rovnováhy

Veľký počet analyticky významných reakcií je založených na tvorbe komplexných (koordinačných) zlúčenín. Na vzniku komplexu sa podieľa ión majúci v elektrónovom obale voľné orbitály – centrálny ión a častice majúce naopak voľné elektrónové páry alebo π -väzby – ligandy. Vstupom voľného elektrónového páru ligandu do elektrónového obalu centrálného iónu, vzniká komplexná (koordinačná, datívna) väzba. Takto vznikne nová častica, ktorá má obyčajne celkom iné vlastnosti ako častice, z ktorých vznikla. Ako centrálny ión sa najčastejšie uplatňujú katióny kovov, ligandmi môžu byť anióny alebo elektroneutrálne polarizovateľné molekuly, ktoré majú aspoň jeden voľný elektrónový pár (H_2O , NH_3).

Väzbovosť ligandu je daná počtom elektrónových párov, ktorými sa zúčastňuje ligand na tvorbe komplexu. Rozoznávame *jednoväzbové a viacväzbové ligandy*. Atómy ligandu, ktoré sa zúčastňujú tvorby komplexu prostredníctvom svojho voľného elektrónového páru sa nazývajú *donory*. Ligandy potom môžeme označiť aj ako *jednodonorové* (molekula amoniaku, poskytuje iba jeden elektrónový pár), alebo *viacdonorové* (molekula kyseliny etyléndiamintetraoctovej je šesťdonorová, poskytuje šesť elektrónových párov do väzby s centrálnym iónom). Ak sa k centrálnemu iónu pripájajú viaceré druhy ligandov hovoríme o *zmiešanom komplexe*. Naopak, komplex obsahujúci viac centrálnych iónov sa nazýva *viacjadrový komplex*.

Pri reakcii centrálného iónu s viacdonorovým ligandom, môže vzniknúť *cyklický komplex* obsahujúci uzavretý kruh. Stabilné sú hlavne komplexy obsahujúce päť- a šesťčlánkové kruhy. Tieto cyklické komplexy sa nazývajú *cheláty*. Ligandy tvoriace cheláty sú organické zlúčeniny, ktoré môžu obsahovať dva typy funkčných skupín s donorovými atómami:

- *aciskupiny* majú kyslý charakter a ich voľný elektrónový pár na donore vzniká odštiepením protónu ($-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$). Viazu sa na centrálny ión iónovou väzbou.
- *cykloskupiny*, majú zásaditý charakter, viažu sa na centrálny ión koordinačnou väzbou a na donore majú priamo k dispozícii voľný elektrónový pár ($-NH_2$, $=CO$, $=CS$).

Podľa toho, aký náboj nesú centrálny ión a ligandy, môžu vznikať komplexné katióny, komplexné anióny alebo elektroneutrálne komplexy.

Tvorba komplexov predstavuje významnú skupinu reakcií uplatňujúcich sa pri stanovení látok v odmernej analýze, ako aj pri niektorých gravimetrických metódach. Komplexotvorná rovnováha je však často aj vedľajšou reakciou, ktorá môže komplikovať stanovenie látky a ovplyvňovať priebeh analytickej reakcie.

3.5.1 Jednostupňová komplexotvorná rovnováha

Niektoré komplexotvorné reakcie prebiehajú iba v jednom stupni a nie sú rušené vedľajšími reakciami. Jednostupňový priebeh komplexotvornej reakcie je aj najvhodnejší pre analytické

využitie. Priebeh takejto reakcie je jednoznačný, rovnováha je výrazne posunutá v smere vzniku komplexu. Ligandmi L v takýchto reakciách sú viacdonorové molekuly alebo ióny, ktoré sa viažu na jeden centrálny atóm kovu M



Na rozdiel od protolytických rovnováh sú komplexotvorné rovnováhy prevažne asociačné. Charakterizuje ich *konštanta stability* (stálosti),

$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3.25)$$

ktorej hodnota je tým väčšia, čím viac je rovnováha reakcie posunutá doprava v smere vzniku komplexu (komplex je stabilnejší, pevnejší). Recipročná hodnota k tejto hodnote je *konštanta disociácie komplexu* (*konštanta nestability*).

V prípade komplexotvorných reakcií je analyticky významný výpočet koncentrácie katiónu kovu M v roztoku po pridaní komplexotvorného činidla. Ak celková koncentrácia kovu v roztoku je c_M , potom na základe rovnice vzniku komplexu (3.24) platí látková bilancia:

$$c_M = [M] + [ML] \quad (3.26)$$

Keď berieme do úvahy rovnicu pre konštantu stability (3.25) dostávame:

$$\begin{aligned} c_M &= [M] (1 + \beta[L]) \\ [M] &= c_M / (1 + \beta[L]) \end{aligned} \quad (3.27)$$

3.5.2 Viacstupňová komplexotvorná rovnováha

Ak kovový ión M tvorí s ligandom L komplex zloženia ML_n , rovnicu pre rovnováhu príslušnej komplexotvornej reakcie môžeme napísať v tvare



a celková konštanta stability komplexu ML_n bude

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (3.29)$$

Komplex ML_n nevzniká naraz v jednom stupni, ale v roztoku vznikajú postupne komplexy s rôznym počtom ligandov od 1 po n. Priebeh reakcie je teda viacstupňový. Každému vznikajúcemu komplexu prislúcha celková konštanta stability:

$$M + L = ML \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3.30)$$

$$M + 2 L = ML_2 \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \quad (3.30a)$$

$$M + n L = ML_n \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M] [L]^n} \quad (3.30n)$$

Rovnováhy medzi jednotlivými komplexami, medzi jednotlivými stupňami tvorby komplexu vyjadrujú *čiasťkové (stupňovité)* konštanty stability :

$$M + L = ML \quad k_1 = \frac{[ML]}{[M] [L]} \quad (3.31)$$

$$ML + L = ML_2 \quad k_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] [L]} \quad (3.31a)$$

$$ML_{n-1} + L = ML_n \quad k_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}] [L]} \quad (3.31n)$$

Vzťah medzi celkovou konštantou stability β_n komplexu ML_n a čiasťkovými konštantami jednotlivých stupňov komplexu sa vyjadruje v tvare

$$\beta_n = k_1 k_2 \dots k_n$$

Celková koncentrácia kovového iónu viacstupňových rovnováh je daná látkovou bilanciou

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] \quad (3.32)$$

Po dosadení z rovníc pre prvý stupeň rovnováhy jednotlivých komplexov (3.30 – 3.30n) do vzťahu (3.32) dostaneme

$$c_M = [M] (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

Z tejto rovnice vyjadríme pre rovnovážnu koncentráciu kovu $[M]$ vzťah

$$[M] = c_M / (1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n) \quad (3.33)$$

Analogicky k rovnici látkovej bilancie kovového iónu (3.32), môžeme vyjadriť celkovú koncentráciu ligandu c_L látkovou bilanciou

$$c_L = [L] + [ML] + 2 [ML_2] + 3 [ML_3] + \dots + n [ML_n] \quad (3.34)$$

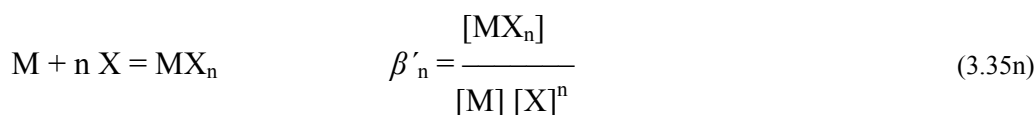
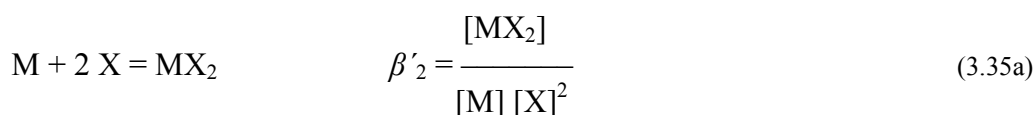
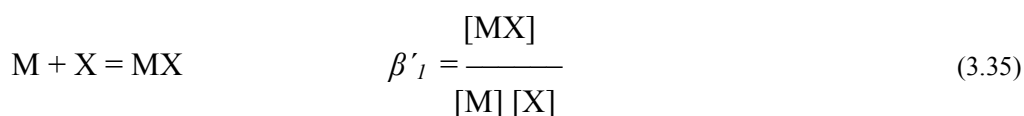
Pri presných výpočtoch rovnovážnych zložiek viacstupňových komplexotvorných reakcií sa pre $(n + 2)$ neznámych musí použiť $(n + 2)$ rovníc, n rovníc pre jednotlivé konštanty stability (3.30 – 3.30n), rovnicu pre rovnovážnu koncentráciu kovu (3.32) a rovnicu pre analytickú koncentráciu ligandu (3.34).

Ako základ pre využitie viacstupňovej komplexotvornej reakcie pri praktických odmerných stanoveniach sa používajú iba tie, u ktorých je jeden zo stupňov dominantný, v roztoku prevláda jedna forma komplexu (má významne vyššiu konštantu stability ako ostatné). Tento stupeň potom určuje stechiometriu analytickej reakcie.

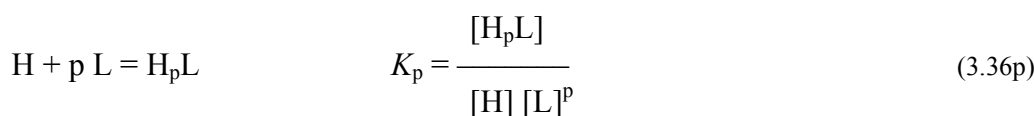
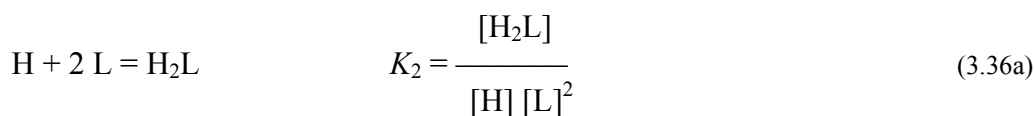
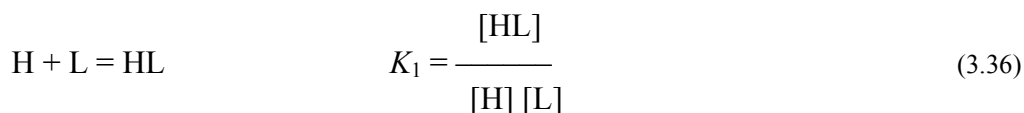
3.5.3 Vedľajšie reakcie

V reálnych roztokoch sa okrem kovu M a ligandu L nachádzajú aj iné látky, v najjednoduchšom prípade je to rozpúšťadlo. To znamená, že sú tu častice, ktoré môžu tiež reagovať s prítomným kovom, resp. s ligandom, a tým znemožňujú ich vzájomnú reakciu. Popri hlavnej komplexotvornej reakcii môžu teda v reálnych roztokoch prebiehať aj vedľajšie (konkurenčné) reakcie, vplyvom ktorých dochádza k zníženiu stability vznikajúceho komplexu.

Ak sa v roztoku nachádza látka X, s ktorou je kov M schopný tiež tvoriť komplexy, môžu okrem hlavnej komplexotvornej reakcie (3.24) prebiehať aj reakcie, pri ktorých vznikajú komplexy MX, MX₂... až MX_n. Pre každý stupeň tejto viacstupňovej rovnováhy je možné vyjadriť príslušnú konštantu stability.



Predpokladajme ďalej, že okrem hlavnej komplexotvornej reakcie (3.24), tvorí ligand L v roztoku aj kyseliny HL, H₂L... až H_pL. Rovnováhu týchto vedľajších acidobázických reakcií vyjadrujú príslušné disociačné konštanty jednotlivých kyselín.



Celková koncentrácia kovu resp. ligandu v roztoku je potom daná vzťahmi

$$c_M = [ML] + [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n] = [ML] + [M'] \quad (3.37)$$

$$c_L = [ML] + [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_pL] = [ML] + [L'] \quad (3.38)$$

Členy [M'] a [L'] zahŕňajú vplyvy vedľajších reakcií. *Podmienená (zdanlivá) koncentrácia* [M'] vyjadruje koncentráciu tej časti kovu, ktorá nie je viazaná v komplexe ML. Analogicky

[L'] vyjadruje *podmienenú (zdanlivú)* koncentráciu ligandu, ktorý nie je súčasťou hlavného komplexu ML.

Zo vzťahov (3.37) a (3.38) vyplýva, že podmienená koncentrácia kovu resp. ligandu je

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n] \quad (3.40)$$

$$[L'] = [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_pL] \quad (3.41)$$

a keď do predchádzajúcich rovníc (3.40) resp. (3.41) dosadíme rovnovážne koncentrácie jednotlivých zložiek vyjadrené zo vzťahov pre konštanty stability (3.35 – 3.35n) resp. disociačné konštanty (3.36 – 3.36p) a výrazy upravíme, dostávame pre podmienenú koncentráciu kovu resp. ligandu

$$[M'] = [M] (1 + \beta'_1[X] + \beta'_2[X]^2 + \dots + \beta'_n[X]^n) = [M] \alpha_M \quad (3.42)$$

$$[L'] = [L] \left(1 + \frac{1}{K_1} [H^+] + \frac{1}{K_1 K_2} [H^+]^2 + \dots + \frac{1}{K_1 K_2 \dots K_p} [H^+]^p \right) = [L] \alpha_L \quad (3.43)$$

kde α_M a α_L sú koeficienty vedľajších reakcií (komplexotvorných a acidobázických). Zo vzťahov (3.42) a (3.43) vyplýva, že hodnoty týchto koeficientov môžu byť rovné alebo väčšie ako 1.

Pre vyjadrenie vplyvu vedľajších reakcií na rovnováhu hlavnej komplexotvornej reakcie sa potom použije *podmienená (zdanlivá)* konštanta stability β' daná rovnicou

$$\beta' = \frac{[ML]}{[M'][L']}$$

Táto konštanta stability charakterizuje tvorbu komplexu za prítomnosti vedľajších zložiek, ktoré ovplyvňujú príslušnú komplexotvornú rovnováhu. Jej hodnota závisí od reakčných podmienok. Pri presne definovaných reakčných podmienkach je táto hodnota stála a musíme ju považovať za skutočnú konštantu stability komplexu.

Medzi skutočnou konštantou stability komplexu (3.25) a podmienenou konštantou platí vzťah

$$\beta' = \frac{\beta}{a_M a_L}$$

Z uvedeného vzťahu vyplýva, že ak hodnoty koeficientov vedľajších reakcií α_M , α_L budú väčšie ako 1, podmienená konštanta stability β' je menšia ako skutočná konštanta stability komplexu β (dochádza k zníženiu stability hlavného komplexu). Ak v roztoku neprebiehajú vedľajšie reakcie potom α_M , $\alpha_L = 1$ a $\beta' = \beta$.

Vedľajšie reakcie centrálného iónu sa v analytickej praxi využívajú na *maskovanie*. Maskovaním sa znižuje rovnovážna koncentrácia nežiaducich (rušivých) iónov v roztoku pod takú hranicu, ktorá je menšia ako medza dôkazu použitej reakcie. Pri maskovaní sa zvyšuje

selektivita dôkazovej reakcie. Maskovanie sa často využíva v kvalitatívnej aj kvantitatívnej analytickej chémii.

Príklad: Železité ióny tvoria s tiokyanatanmi (rodanidmi) intenzívne červené tiokyanoxkomplexy $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, čo sa využíva pri dokazovaní iónov Fe^{3+} v kvalitatívnej analýze. Tiokyanatany môžu v roztoku tvoriť komplexy aj s inými prítomnými iónmi napr. Co^{2+} , pričom vznikajú modro sfarbené kobaltnaté komplexy. Intenzívne červené sfarbenie železitých komplexov však prekrýva modré sfarbenie komplexov kobaltnatých, takže ich vznik vizuálne nepozorujeme. Keď pridáme do roztoku ióny F^- , tieto ióny budú reagovať s Fe^{3+} za vzniku stabilných vedľajších bezfarebných fluorokomplexov $[\text{FeF}_x]^{3-x}$, pokiaľ Co^{2+} ióny fluorokomplexy netvoria. V dôsledku vzniku bezfarebných fluorokomplexov železitých nemôžu vznikáť červené tiokyanatanové komplexy Fe^{3+} a potom môžeme v roztoku ľahko pozorovať prítomnosť modrého kobaltnatého tiokyanokomplexu. Keby sme však zmenili reakčné podmienky (napr. silným okyslením roztoku) môžeme zrušiť účinok tohto maskovania, čiže znížime konštantu stability fluorokomplexov, ktoré sa tým rozpadnú a opäť začnú vznikáť tiokyanatanové intenzívne červené komplexy Fe^{3+} (odmaskovanie).

3.6 Rovnováhy zrážacích reakcií

Zrážacie reakcie, pri ktorých vznikajú málo rozpustné látky (zrazeniny) majú v analytickej chémii široké využitie. Vznik a sfarbenie zrazeniny je častým dôkazom v kvalitatívnej analýze. Kvantitatívne vylúčenie zrazeniny z roztoku, jej čistota, stálosť, filtrovateľnosť a stechiometrické zloženie sú zas hlavné ukazovatele gravimetrických stanovení. Uplatnenie zrážacích reakcií v odmernej analýze je vzhľadom na obmedzené možnosti identifikácie ukončenia titrácie menšie, ale využíva sa hlavne pri stanovení halogenidov a pseudohalogenidov.

3.6.1 Súčin rozpustnosti

Rovnováhu medzi tuhou fázou silného elektrolytu M_mB_n a rozpúšťadlom v nasýtenom roztoku vyjadruje rovnica



Látka M_mB_n je málo rozpustná zrazenina, ktorá v roztoku disociuje (keďže ide o silný elektrolyt) na ióny M^{n+} a B^{m-} . Rovnováha tejto reakcie je dynamická (v danom okamžiku sa z povrchu málo rozpustnej zrazeniny uvoľní práve toľko iónov, koľko sa ich v tom istom okamihu vylúči späť na povrch látky) a je vyjadrená rovnovážnou konštantou

$$K = \frac{a(\text{M}^{n+})^m a(\text{B}^{m-})^n}{a(\text{M}_m\text{B}_n)} \quad (3.45)$$

Podľa medzinárodne prijatej konvencie sú aktivity tuhých látok (zrazeniny M_mB_n) jednotkové, preto rovnovážnu konštantu (3.45) môžeme písať v tvare, ktorý sa nazýva *súčin rozpustnosti*

$$K_s = a(\text{M}^{n+})^m a(\text{B}^{m-})^n \quad (3.46)$$

V prípade elektrolytu, ktorý je veľmi málo rozpustný, môžeme aktivity nahradiť koncentraciami, pretože slabo rozpustná zrazenina bude uvoľňovať do roztoku iba veľmi

málo iónov a koncentrácie týchto iónov sa budú blížiť koncentráciám ideálnych roztokov. Rovnica pre súčin rozpustnosti potom nadobúda tvar

$$K_s = [M^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n \quad (3.47)$$

Súčin rozpustnosti je dôležitá fyzikálno-chemická veličina, ktorá umožňuje výpočet rozpustnosti látky v závislosti od podmienok (pH, prítomnosti cudzích iónov). K vylučovaniu zrazeniny z roztoku dochádza, keď je prekročená hodnota K_s a naopak, ak nie je dosiahnutá hodnota K_s , zlučenina zostáva v roztoku a zrazenina sa netvorí. Hodnota súčinu rozpustnosti teda dovoľuje posúdiť možnosti analytického využitia málo rozpustných látok.

3.6.2 Rozpustnosť a jej ovplyvňovanie

Rozpustnosť je termodynamická veličina, ktorá vyjadruje množstvo rozpustenej látky v určitom objeme rozpúšťadla za vzniku nasýteného roztoku. Ak uvažujeme, že čistý elektrolyt M_mB_n je vo vode úplne disociovaný podľa rovnice (3.44), platia pre látkové bilancie jeho iónov v roztoku nasledovné vzťahy

$$[M^{n+}] = m \cdot c(M_mB_n) \quad [B^{m-}] = n \cdot c(M_mB_n) \quad (3.48)$$

kde c vyjadruje molárnu rozpustnosť počet mólov látky M_mB_n prítomnej vo forme iónov M^{n+} a B^{m-} v 1 dm^3 nasýteného roztoku. Dosadením vzťahov (3.48) do rovnice súčinu rozpustnosti (3.47) dostaneme

$$K_s = (mc)^m \cdot (nc)^n \quad (3.49)$$

a po úprave môžeme vypočítať rozpustnosť podľa vzťahu

$$c = \left(\frac{K_s}{m^m \cdot n^n} \right)^{\frac{1}{m+n}} \quad (3.50)$$

Tento vzťah platí iba pre čistý elektrolyt, v ktorom nie sú prítomné iné ióny. Na výpočet sa používajú tabuľkové hodnoty K_s pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.6.2.1 Vplyv vlastných iónov na rozpustnosť zrazeniny

Súčin rozpustnosti má pre látku M_mB_n za daných podmienok konštantnú hodnotu. Preto ak sa zmení koncentrácia jedného z iónov tvoriacich zrazeninu zmení sa koncentrácia jedného z vlastných iónov zrazeniny v nasýtenom roztoku, musí sa zmeniť aj koncentrácia druhého iónu, aby sa zachovala konštantná hodnota súčinu rozpustnosti. Ak je v roztoku nestechiometrický nadbytok niektorého z iónov tvoriacich zrazeninu, rozpustnosť zrazeniny sa zníži. Vzťah (3.47) pre súčin rozpustnosti sa zmení v nadbytku iónu M^{n+} s koncentráciou c'_M a nadobudne tvar

$$K_s = (mc + c'_M)^m \cdot (nc)^n \quad (3.51)$$

Podobne pri nadbytku iónu B^{m-} s koncentráciou c'_B dostaneme

$$K_s = (mc)^m \cdot (nc + c'_B)^n \quad (3.52)$$

Za predpokladu, že pridaná koncentrácia c'_M resp. c'_B je zvyčajne výrazne väčšia ako koncentrácia iónov mc resp. nc , pochádzajúcich z rozpúšťania málo rozpustnej zrazeniny v nasýtenom roztoku, môžeme túto hodnotu pri výpočte zanedbať a vzťahy pre súčin rozpustnosti nadobudnú tvar

$$K_s = (c'_M)^m \cdot (nc)^n \quad \text{resp.} \quad K_s = (mc)^m \cdot (c'_B)^n$$

Z týchto vzťahov vypočítame rozpustnosť pri nadbytku katiónu

$$c = \left(\frac{K_s}{(c'_M)^m n^n} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3.53)$$

alebo pri nadbytku aniónu

$$c = \left(\frac{K_s}{m^m (c'_B)^n} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (3.54)$$

Z rovníc (3.53) a (3.54) vyplýva, že prídavok vlastného iónu (katiónu alebo aniónu totožného s iónom tvoriacim zrazeninu) do nasýteného roztoku znižuje rozpustnosť, čo vedie k ďalšiemu vylučovaniu zrazeniny. To sa v praxi využíva hlavne v gravimetrii, kde prídavok prebytku zrážadla spôsobí zníženie rozpustnosti a teda lepšie vylúčenie stanovovaného iónu v roztoku.

3.6.2.2 Vplyv vedľajších reakcií na rozpustnosť zrazeniny

Na zrážaciu reakciu, ktorú považujeme za hlavnú, vplyvajú v reálnych roztokoch vedľajšie (konkurenčné) reakcie. Vedľajšími reakciami sa znižuje rovnovážna koncentrácia iónov hlavnej reakcie, čo vedie k rozpúšťaniu málo rozpustného produktu hlavnej reakcie (uplatňuje sa tu princíp pohyblivej rovnováhy). Znamená to, že vedľajšie reakcie zvyšujú rozpustnosť zrazeniny vznikajúcej hlavnou reakciou.

V reálnych roztokoch môžu ióny zrazeniny vzniknuté disociáciou reagovať najmä komplexotvornými a acidobázickými vedľajšími reakciami. Tie potom podmieňujú úplnosť hlavnej zrážacej reakcie. Vplyv konkurenčnej reakcie, ktorá zvyšuje rozpustnosť látky M_mB_n , možno potom vyjadriť *podmieleným súčinom rozpustnosti* K'_s

$$K'_s = [M']^m [B']^n \quad (3.55)$$

kde $[M']$ a $[B']$ sú *podmienené (zdanlivé)* koncentrácie, čiže koncentrácie všetkých foriem výskytu iónov M^{n+} a B^{m-} v roztoku.

Ak rovnováha hlavnej zrážacej reakcie zodpovedá rovnici (3.44) a ión M^{n+} reaguje okrem aniónu B^{m-} aj s iným prítomným iónom, ktorý sa chová voči M ako ligand L , vznikajú v roztoku aj komplexy $[ML]$, $[ML_2]$, ..., $[ML_n]$. Týmto reakciám zodpovedajú príslušné

konštanty stability $\beta'_1, \beta'_2, \dots, \beta'_n$. Podmienená koncentrácia iónov $[M']$ bude daná rovnicou

$$[M'] = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

resp.

$$[M'] = [M] \cdot \alpha_M \quad (3.56)$$

kde α_M je *koeficient vedľajších reakcií*. Hodnotu tohto koeficientu možno vyjadriť pomocou konštant stability komplexov vznikajúcich pri konkurenčných reakciách

$$\alpha_M = 1 + \beta'_1[L] + \beta'_2[L]^2 + \dots + \beta'_n[L]^n \quad (3.57)$$

Analogicky sa môže aj anión B^{m-} zúčastňovať na vedľajších, najčastejšie acidobázických reakciách, pričom vznikajú konjugované kyseliny HB, H₂B, ... H_pB, ktorým prislúchajú disociačné konštanty K_1, K_2, \dots, K_p . Podmienú koncentráciu iónov $[B']$ vyjadruje rovnica

$$[B'] = [B] + [HB] + [H_2B] + \dots + [H_pB]$$

resp.

$$[B'] = [B] \cdot \alpha_B \quad (3.58)$$

kde α_B je *koeficient vedľajších reakcií*. Pri použití rovníc disociačných konštant jednotlivých vedľajších reakcií K_1, K_2, \dots, K_p , dostávame pre tento koeficient vzťah

$$\alpha_B = 1 + \frac{1}{K_1} [H^+] + \frac{1}{K_1 K_2} [H^+]^2 + \dots + \frac{1}{K_1 K_2 \dots K_p} [H^+]^p \quad (3.59)$$

Z rovníc (3.57) a (3.59) vyplýva, že koeficienty vedľajších reakcií môžu nadobúdať hodnoty $\alpha \geq 1$. Ak bude hodnota α väčšia ako 1, podmienené rovnovážne koncentrácie $[M']$ a $[B']$ (3.56) a (3.58) budú väčšie ako rovnovážne koncentrácie iónov $[M^{n+}]$ a $[B^{m-}]$ (zvyší sa rozpustnosť zrazeniny v hlavne reakcii). V prípade, že $\alpha = 1$ v roztoku neprebiehajú vedľajšie reakcie.

Ak chceme vypočítať rozpustnosť látky $M_m B_n$ v roztoku, v ktorom prebiehajú aj vedľajšie reakcie, vychádzame zo vzťahu (3.50), kde namiesto koncentračného súčinu rozpustnosti (3.47) použijeme podmienený súčin rozpustnosti. Pri znalosti koeficientov vedľajších reakcií α_M a α_B , možno podmienený súčin rozpustnosti vypočítať zo vzťahu

$$K'_s = K_s \cdot \alpha_M \cdot \alpha_B$$

3.7 Oxidačno-redukčné rovnováhy

Okrem reakcií založených na kombinácii iónov sa v analytickej chémii využívajú aj dôkazy a stanovenia založené na výmene elektrónov, oxidačno – redukčné (redoxné) reakcie.

Pojmom oxidácia sa pôvodne označovalo zlučovanie látok s kyslíkom a redukcia označovala dej opačný, odoberanie kyslíka. Dnes sa redoxné reakcie chápu v spojení s výmenou elektrónov medzi oxidovadlom, ktoré elektróny prijíma za súčasného zníženia oxidačného stupňa (redukuje sa), a redukovadlom, ktoré elektróny odovzdáva (oxiduje sa), pričom zvyšuje svoj oxidačný stupeň. *Oxidáciou* sa teda rozumie strata elektrónov alebo zvyšovanie kladného oxidačného stupňa, *redukcia* je spojená s prijímaním elektrónov za súčasného znižovania oxidačného stupňa. Oba procesy prebiehajú súčasne a sú navzájom viazané,

podobne ako pri protolytických reakciách, kde si konjugovaný pár kyselina – zásada vymieňa protóny. Ani elektrón, podobne ako protón nemôže existovať samostatne, ale v sústave musí byť prítomná zložka, ktorá ho viaže. V analytickej sústave teda prebieha oxidácia aj redukcia súčasne, pričom prítomné oxidovadlo a redukovadlo, medzi ktorými dochádza k vzájomnej výmene elektrónov, tvoria *oxidačno – redukčný pár*.

Podobne ako pojmy kyselina a zásada sú aj pojmy oxidovadlo a redukovadlo relatívne, lebo pokým v reakcii $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$ je cínatá soľ redukovadlom, v reakcii $\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$ je cínatá soľ oxidovadlom.

3.7.1 Oxidačno-redukčný potenciál

Meradlom schopnosti látok viazať alebo odštepovať elektróny, meradlom sily oxidovadla resp. redukovadla je *oxidačno – redukčný potenciál*. Uvažujme o redoxnej reakcii vo všeobecnom tvare



Rovnováha tejto reakcie sa vyjadří rovnovážnou konštantou

$$K = \frac{a(\text{A}_{\text{red}})^b \cdot a(\text{B}_{\text{ox}})^a}{a(\text{A}_{\text{ox}})^b \cdot a(\text{B}_{\text{red}})^a} \quad (3.61)$$

kde $a(\text{A})$, $a(\text{B})$ sú aktivity reagujúcich zložiek. Chemická reakcia (3.60) je zložená z dvoch oxidačno-redukčných párov, ktorých polreakcie sú nasledovné:



Poznámka: Na základe konvencie IUPAC – The International Union of Pure and Applied Chemistry, sa redoxné polreakcie zapisujú vždy v smere redukcie.

Priebeh každej takejto polreakcie vyjadruje *redoxný potenciál* E , ktorý možno vypočítať z Nernstovej-Petersovej rovnice

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{A}_{\text{ox}})}{a(\text{A}_{\text{red}})} \quad (3.63)$$

kde E^0 je *štandardný redoxný* (alebo *elektrodový*) *potenciál* potenciál elektródy ponorenej do roztoku, v ktorom má oxidovaná aj redukovaná forma látky jednotkovú aktivitu ($a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} = 1$). Je dôležitou veličinou umožňujúcou porovnanie sily oxidačných alebo redukčných činidiel. Hodnoty E^0 vyjadrené vzhľadom na štandardnú vodíkovú elektródu, ktorej potenciál sa konvenčne považuje za nulový pri všetkých teplotách, nájdeme v tabuľkách.

R – molárna plynová konštanta ($8,314\,472\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$),

F – Faradayova konštanta ($96\,485,34\text{ C mol}^{-1}$),

T – termodynamická (absolútna) teplota ,

z – počet vymieňaných elektrónov.

Z rovnice (3.63) vidíme, že čím je väčšia aktivita oxidovanej formy $a(\text{A}_{\text{ox}})$, tým je hodnota E väčšia (kladná) a oxidovadlo je silnejšie. Naopak, čím je aktivita redukovanej formy $a(\text{A}_{\text{red}})$

väčšia, tým viac klesá hodnota E (záporná) a redukovaadlo je silnejšie. Logicky z toho vyplýva, že čím silnejšie sú oxidačné schopnosti látky, tým slabšie sú jej redukčné schopnosti.

Tabuľka 1: Príklady redoxných polreakcií a ich štandardných redoxných potenciálov

Polreakcia	E^0 (V)
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+ 0,08
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,76

smer rastu sily
redukovadiel

smer rastu sily
oxidovadiel

3.7.2 Ovpływňovanie redoxného potenciálu

V odmernej analýze nepracujeme s ideálnymi, ale s reálnymi roztokmi, v ktorých reagujúce súčasti nemajú jednotkové aktivtné koeficienty. Preto tiež namiesto štandardného potenciálu E^0 polreakcie používame *formálny redoxný potenciál* E^f , ktorý platí v reálnych presne definovaných podmienkach.

Po úprave rovnice (3.63) a zohľadnení vzťahov medzi aktivitami a koncentráciami dostávame vzťah:

$$E = E^f + \frac{R T}{z F} \ln \frac{[A_{\text{ox}}]}{[A_{\text{red}}]} \quad (\text{pri } 25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (3.64)$$

Táto rovnica sa najčastejšie používa pre výpočty, lebo zobrazuje skutočné hodnoty namerané v reálnych roztokoch. Formálny redoxný potenciál E^f teda ovplyvňujú všetky faktory, ktoré menia rovnováhu chemickej reakcie, predovšetkým vedľajšie chemické reakcie a pH prostredia. Z Nernstovej-Petersovej rovnice (3.63 resp. 3.64) vyplýva, že redoxný potenciál určitej sústavy je daný pomerom aktivít resp. koncentrácií oxidovanej a redukovanej zložky. Tento pomer môže byť v reálnych roztokoch ovplyvnený ďalšími prítomnými látkami v sústave, ktoré môžu reagovať s jednou zo zložiek redoxného páru za vzniku komplexu alebo zrazeniny. Aj prítomné vodíkové alebo hydroxidové ióny sa môžu zúčastňovať redoxnej rovnováhy čo znamená, že oxidačno-redukčný potenciál môže ovplyvniť aj pH prostredia. Poznanie týchto vplyvov je dôležité pre ciele úpravy reakčných podmienok v záujme spoľahlivého dôkazu alebo stanovenia.

Ovplyvňovanie oxidačno-redukčného potenciálu tvorbou komplexov vedľajšími reakciami je možné vysvetliť na príklade redoxného systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, ktorého potenciál je daný rovnicou

$$E = E^f + \frac{R T}{z F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (z = 1)$$

V prípade, že v roztoku je prítomná zložka, ktorá je schopná tvoriť komplex s oxidovanou formou systému s iónmi Fe^{3+} , poklesne koncentrácia tejto formy v oxidačno-redukčnej sústave, v dôsledku čoho klesne aj hodnota redoxného potenciálu. Znamená to, že tvorbou takýchto komplexov sa znižujú oxidačné schopnosti iónov Fe^{3+} a súčasne rastie redukčná schopnosť iónov Fe^{2+} .

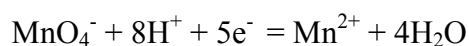
Poznámka: Hodnota štandardného potenciálu redoxného systému $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ je $E^0 = 0,77$ V. V roztoku kyseliny H_3PO_4 poklesne na hodnotu $E^f = 0,41$ V, v alkalickom roztoku trietanolamínu až na hodnotu $E^f = -1,0$ V. To znamená, že železnatá soľ v danom prostredí je veľmi silným redukčným činidlom.

Nech potenciál redoxného systému $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$ bude ovplyvnený vedľajšou zrážacou reakciou napr. s chloridovými iónmi, pričom sa vyzráža zrazenina chloridu strieborného. Rovnováhe tejto zrážacej reakcie prislúcha súčin rozpustnosti $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, odtiaľ $[\text{Ag}^+] = K_s/[\text{Cl}^-]$. Po dosadení do Nernstovej-Petersovej rovnice dostávame

$$E = E^f + \frac{R T}{z F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}]} = E^f + \frac{R T}{1 F} \ln \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]}$$

Z tohto vzťahu jednoznačne vyplýva, že keď sa bude zvyšovať koncentrácia chloridových iónov, bude sa súčasne znižovať hodnota redoxného potenciálu redoxného systému Ag^+/Ag .

Ak sa na oxidačno-redukčnej reakcii zúčastňujú ióny H^+ alebo OH^- , vplyv pH na redoxný potenciál bude značný. Príkladom môže byť reakcia manganistanu v kyslom prostredí:



Pre príslušný redoxný potenciál podľa rovnice (3.64) platí

$$E = E^f + \frac{R T}{5 F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Zvyšovanie pH spôsobuje pokles oxidačnej schopnosti manganistanu, čiže analogicky pri poklese pH redoxný potenciál rastie.

4 Využitie chemických reakcií v odmernej analýze

4.1 Metódy založené na acidobázických reakciách – acidobázické titrácie

Acidobázické titrácie sú založené na acidobázických reakciách. Využíva sa pritom stanovenie kyselín a zásad ich vzájomnou neutralizáciou.

Titračným činidlom je odmerný roztok silnej kyseliny alebo zásady, najčastejšie HCl, H₂SO₄, HClO₄, NaOH, KOH. Slabé kyseliny a zásady sa ako titračné činidlá nevyužívajú, pretože ich reakcia so slabými protolytmi je neúplná, a tým aj správnosť titrácie a indikácia bodu ekvivalencie zaťažená veľkou chybou.

Titračné krivky acidobázických titrácií znázorňujú zmenu hodnoty pH od objemu V (ml) spotrebovaného titračného činidla so známou koncentráciou.

Priebeh a tvar titračnej krivky umožňuje:

1. posúdiť reálnosť uskutočnenia titrácie (celková zmena hodnoty pH od začiatku titrácie do bodu ekvivalencie má byť väčšia ako 4 jednotky pH),
2. nájsť optimálny výber podmienok titrácie a koncentrácie titračného činidla,
3. spoľahlivo určiť hodnotu titračného exponentu pT (pH bodu ekvivalencie), a teda vypočítať látkové množstvo titračného činidla, potrebné na stechiometrickú reakciu stanovenia,
4. zvoliť vhodný indikátor a vypočítať chybu stanovenia.

Na základe relatívnej sily kyseliny a zásady, zúčastňujúcej sa neutralizácie vo vodnom roztoku, rozlišujeme nasledovné typy titrácií, z ktorých každú znázorňuje vlastná titračná krivka:

- a) titrácia silnej kyseliny silnou zásadou,
- b) titrácia silnej zásady silnou kyselinou,
- c) titrácia slabej kyseliny silnou zásadou,
- d) titrácia slabej zásady silnou kyselinou,
- e) titrácia viacsýtnej kyseliny (zásady) a zmesi dvoch slabých kyselín (zásad).

Výpočet priebehu titračnej krivky sa uskutočňuje v štyroch krokoch:

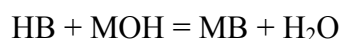
- zisťovanie pH hodnoty na začiatku titrácie,
- zisťovanie pH pred bodom ekvivalencie,
- zisťovanie pH v bode ekvivalencie,
- zisťovanie pH za bodom ekvivalencie.

4.1.1 Titračná krivka titrácie silnej kyseliny silnou zásadou

Na začiatku titrácie je pH sústavy dané rovnicou,

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log c_0(\text{H}^+),$$

pretože na začiatku sa v roztoku nachádza silná kyselina. Počas titrácie až do bodu ekvivalencie budú preto v sústave prevládať H₃O⁺ ióny (v sústave je prebytok kyseliny). Ióny OH⁻ pochádzajúce z titračného činidla reagujú podľa rovnice neutralizácie:



Pre výpočet koncentrácie prítomnej, ešte nezreagovanej kyseliny pred bodom ekvivalencie platí vzťah

$$c(\text{H}^+) = \frac{n_{0,\text{HB}} - n_{\text{MOH}}}{V_{\text{celk}}} = \frac{c_{0,\text{HB}}V_{0,\text{HB}} - c_{\text{MOH}}V_{\text{MOH}}}{V_{0,\text{HB}} + V_{\text{MOH}}}$$

Kde $n_{0,\text{HB}}$, $c_{0,\text{HB}}$ a $V_{0,\text{HB}}$ sú začiatočné látkové množstvo, koncentrácia a objem titrovanej kyseliny, n_{MOH} , c_{MOH} a V_{MOH} je látkové množstvo, koncentrácia a objem pridanej silnej zásady.

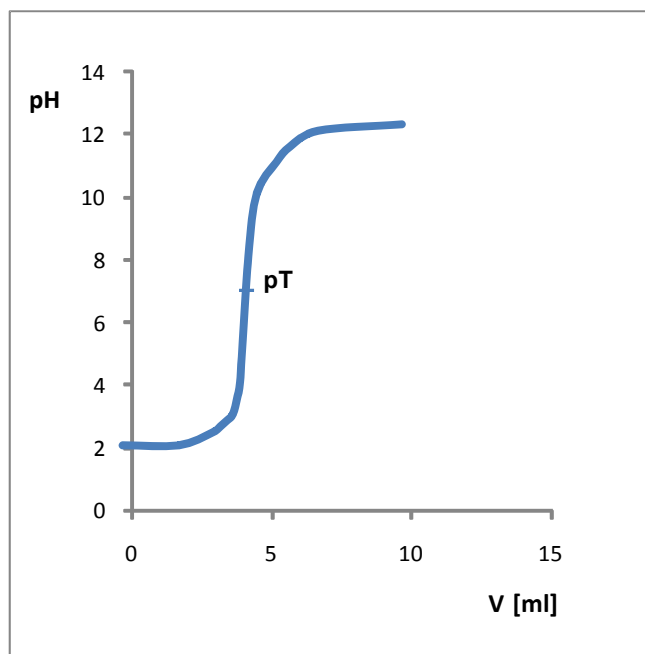
V bode ekvivalencie je v sústave prítomná soľ silnej kyseliny a zásady, ktorej roztok reaguje neutrálne (prebehla neutralizácia) a teda v bode ekvivalencie bude $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

Za bodom ekvivalencie budú v roztoku pribúdať ióny OH^- a hodnotu pH bude určovať prebytok titračného činidla silnej zásady.

$$c(\text{OH}^-) = \frac{n_{\text{MOH}} - n_{0,\text{HB}}}{V_{\text{celk}}} = \frac{c_{\text{MOH}}V_{\text{MOH}} - c_{0,\text{HB}}V_{0,\text{HB}}}{V_{0,\text{HB}} + V_{\text{MOH}}}$$

Index 0 sa opäť vzťahuje na počiatočné koncentrácie a objemy. Pre výpočet hodnoty pH za bodom ekvivalencie platí

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log c(\text{OH}^-)$$



Graf 2: Titračná krivka titrácie silnej kyseliny silnou zásadou

4.1.2 Titračná krivka titrácie silnej zásady silnou kyselinou

Uvažujeme analogicky ako v predchádzajúcom prípade. Na začiatku titrácie je v roztoku prítomná len silná zásada s koncentráciou $c_0(\text{OH}^-)$ a pre tento prípad platí rovnica

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log c_0(\text{OH}^-)$$

Pred bodom ekvivalencie, keď sa postupne znižuje koncentrácia OH^- iónov a zvyšuje koncentrácia H_3O^+ iónov z pridávaného titračného činidla, vypočítame pH roztoku zo vzťahu

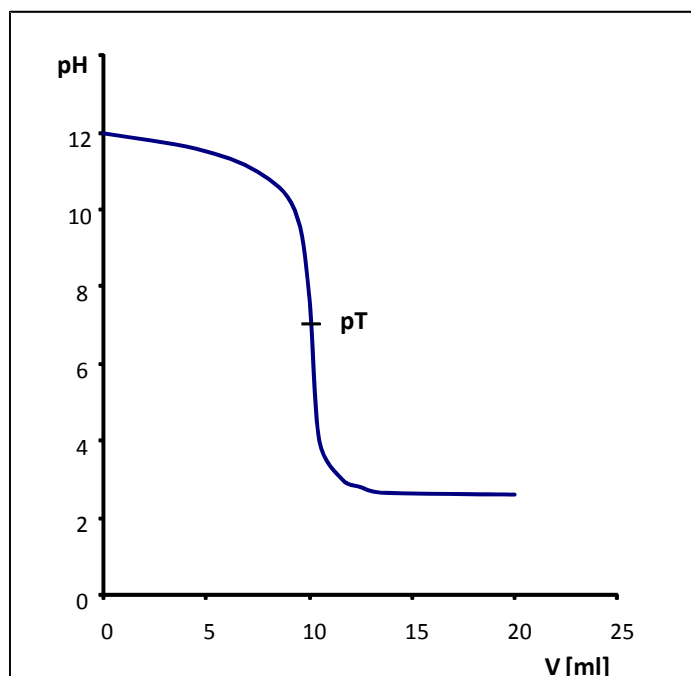
$$c(\text{OH}^-) = \frac{c_{0,\text{MOH}}V_{0,\text{MOH}} - c_{\text{HB}}V_{\text{HB}}}{V_{0,\text{MOH}} + V_{\text{HB}}}$$

kde index 0 sa vzťahuje na počiatočné hodnoty koncentrácie a objemu zásady a hodnoty c_{HB} a V_{HB} na koncentráciu a objem pridanej silnej kyseliny.

V bode ekvivalencie bude reakcia roztoku neutrálna v dôsledku vzniku príslušnej soli, teda $\text{pH} = \text{pOH} = 7$

Za bodom ekvivalencie začne v roztoku stúpať koncentrácia H_3O^+ iónov a pre jej výpočet a výpočet pH budú platiť vzťahy

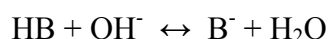
$$c(\text{H}^+) = \frac{V_{\text{HB}} c_{\text{HB}} - V_{0,\text{MOH}} c_{0,\text{MOH}}}{V_{0,\text{MOH}} + V_{\text{HB}}} \quad \text{pH} = -\log c(\text{H}^+)$$



Graf 3: Titračná krivka titrácie silnej zásady silnou kyselinou

4.1.3 Titračná krivka titrácie slabej kyseliny silnou zásadou

Titrácia slabej kyseliny HB silnou zásadou prebieha podľa reakcie



Pre výpočet pH v priebehu titrácie slabej jednosýtnej kyseliny sa používajú vzťahy odvodené pre slabé protolyty.

Na začiatku titrácie platí preto pre pH roztoku slabej kyseliny, ktorá má disociačnú konštantu K_{HB} a východiskovú koncentráciu $c_{0,\text{HB}}$ vzťah:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{HB}} - \log c_{0,\text{HB}})$$

Pred bodom ekvivalencie ide podobne ako pri titrácii slabej kyseliny o výpočty v oblasti tlmivých roztokov, v roztoku sa nachádza ešte nezreagovaná slabá kyselina HB a jej konjugovaná zásada B^- . Koncentrácie kyseliny a jej konjugovanej zásady v tlmivom roztoku počítame podľa vzťahov

$$c_{\text{HB}} = \frac{V_{0,\text{HB}} c_{0,\text{HB}} - V_{\text{MOH}} c_{\text{MOH}}}{V_{0,\text{HB}} + V_{\text{MOH}}} \quad c_{\text{B}^-} = \frac{V_{\text{MOH}} c_{\text{MOH}}}{V_{0,\text{HB}} + V_{\text{MOH}}}$$

a pH podľa vzťahu

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HB}} + \log c_{\text{B}^-} - \log c_{\text{HB}}$$

kde sa index 0 vzťahuje na počiatočné hodnoty koncentrácie a objemu titrovanej slabej kyseliny a c_{MOH} , V_{MOH} sú hodnoty prislúchajúce titračnému činidlu (silnej zásade).

V bode ekvivalencie existuje v roztoku iba hydrolyzovaná konjugovaná slabá zásada B^- s koncentráciou $c_{\text{E}(\text{B}^-)}$. Túto koncentráciu a pH roztoku potom vypočítame zo vzťahov

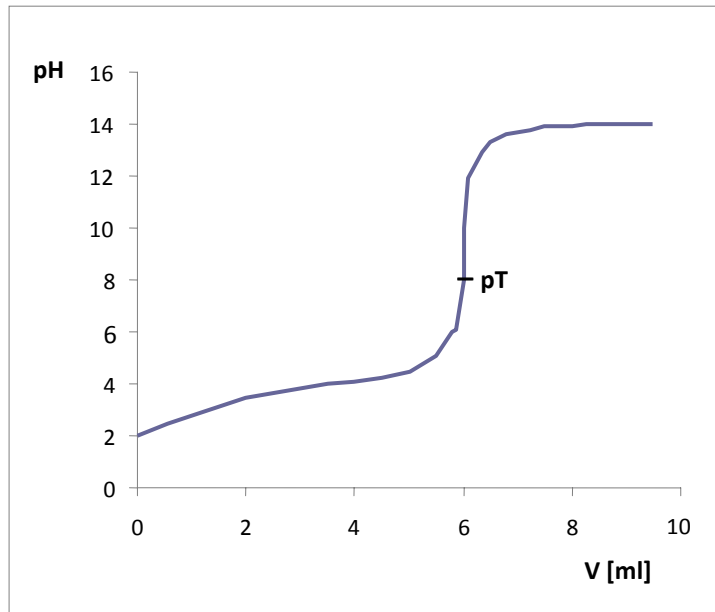
$$c_{\text{E}(\text{B}^-)} = \frac{V_{0,\text{HB}} c_{0,\text{HB}}}{V_{0,\text{HB}} + V_{\text{E}(\text{MOH})}} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} [\text{p}K_{\text{v}} + \text{p}K_{\text{HB}} + \log c_{\text{E}(\text{B}^-)}]$$

kde $V_{\text{E}(\text{MOH})}$ je spotreba titračného činidla po bod ekvivalencie. Hodnota pH v bode ekvivalencie bude teda väčšia ako 7.

Za bodom ekvivalencie je prebytkom titračného činidla (silnej zásady) potlačená hydrolyza slabej zásady B^- a pH môžeme počítať tak, ako keby sme titračné činidlo pridávali iba do čistej vody podľa vzťahov

$$c(\text{OH}^-) = \frac{V_{\text{MOH}} c_{\text{MOH}} - V_{0,\text{HB}} c_{0,\text{HB}}}{V_{0,\text{HB}} + V_{\text{MOH}}}$$

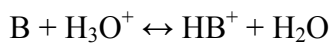
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \log c(\text{OH}^-)$$



Graf 4: Titračná krivka titrácie slabej kyseliny silnou zásadou

4.1.4 Titračná krivka titrácie slabej zásady silnou kyselinou

Titraciu slabej jednosýtnej zásady B silnou jednosýtnou kyselinou môžeme vyjadriť reakciou



Na začiatku titrácie platia pre pH roztoku slabej zásady, ktorá je charakterizovaná disociačnou konštantou zásady K_B a východiskovou koncentráciou $c_{0,B}$ vzťahy

$$pOH = \frac{1}{2} \{pK_B - \log c_{0,B}\}$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \{pK_B - \log c_{0,B}\}$$

Pred bodom ekvivalencie obsahuje roztok zmes slabej zásady a jej soli tvoriacej sa reakciou so silnou kyselinou, vzniká tlmivý roztok, ktorého pH počítame zo vzťahov

$$pH = pK_{HB} - \log c_{HB^+} + \log c_B$$

$$c_{HB^+} = \frac{V_{HB} c_{HB}}{V_{0,B} + V_{HB}} \quad c_B = \frac{V_{0,B} c_{0,B} - V_{HB} c_{HB}}{V_{0,B} + V_{HB}}$$

$V_{0,B}$ je pôvodný objem titrovanej slabej zásady a c_{HB} , V_{HB} sa vzťahujú na pridané titračné činidlo (silnú kyselinu).

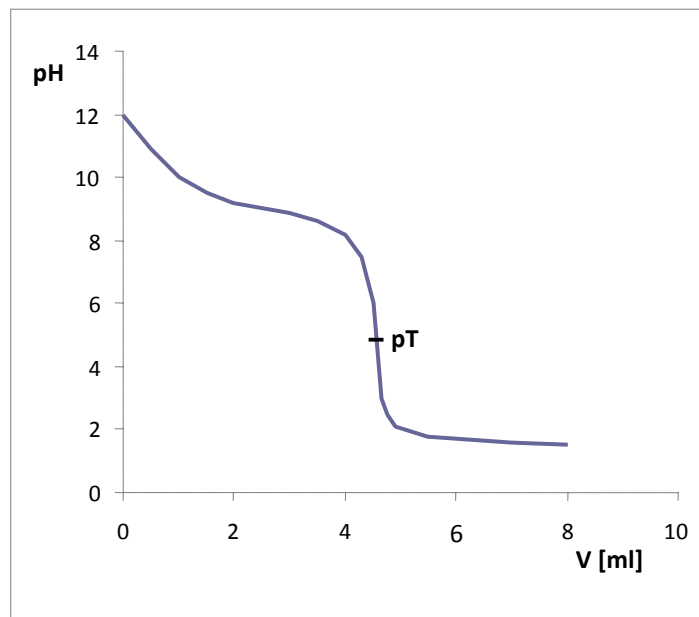
V bode ekvivalencie existuje v roztoku iba hydrolyzovaná konjugovaná slabá kyselina HB^+ s koncentráciou $c_{E(HB^+)}$, ktorú spolu s pH vypočítame zo vzťahov

$$c_{E(HB^+)} = \frac{V_{0,B} c_B}{V_{0,B} + V_{E(HB)}} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} [pK_v + pK_{HB} + \log c_B]$$

kde $V_{E(HB)}$ je spotreba titračného činidla po bod ekvivalencie.

Za bodom ekvivalencie je prebytkom titračného činidla (silnou kyselinou) potlačená hydrolýza slabšej kyseliny HB^+ a teda pH môžeme počítať tak, ako keby sme titračné činidlo pridávali iba do čistej vody podľa vzťahov

$$c(H^+) = \frac{V_{HB} c_{HB} - V_{0,B} c_{0,B}}{V_{0,B} + V_{HB}} \quad \text{pH} = -\log c(H^+)$$

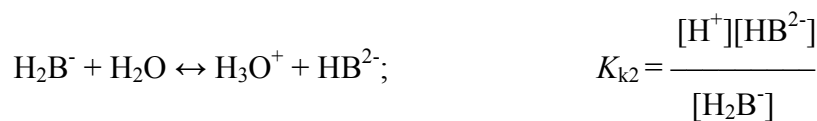
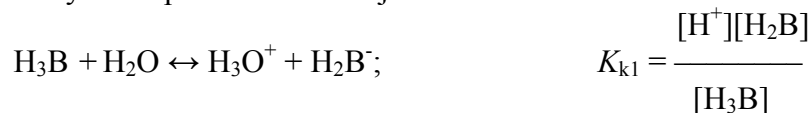


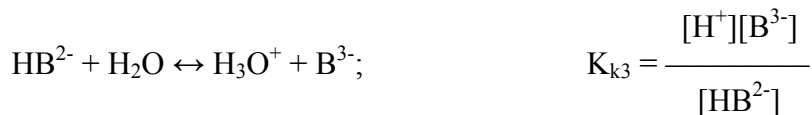
Graf 5: Titračná krivka titrácie slabšej zásady silnou kyselinou

4.1.5 Titračná krivka viacsýtnej kyseliny (zásady) a zmesi dvoch slabých kyselín (zásad)

Viacsýtne kyseliny sa titrujú postupne. Získa sa tým viacero bodov ekvivalencie, ale len vtedy, ak sa hodnoty disociačných konštánt jednotlivých stupňov od seba dostatočne odlišujú. Titračná krivka vykazuje viacero skokov podľa počtu bodov ekvivalencie.

Trojsýtna kyselina podlieha nasledujúcim reakciám

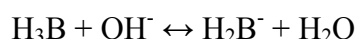




Pre výpočet pH v roztoku kyseliny H_3B môžeme použiť vzťah platný pre jednosýtnu kyselinu, ak zanedbáme druhú a tretiu disociáciu (v prípade, že ich disociačné konštanty sú v porovnaní s prvou reakciou veľmi nízke)

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{H}_3\text{B}} - \log c_{\text{H}_3\text{B}})$$

Ak začneme pridávať do roztoku viacsýtnej kyseliny silnú zásadu nastáva reakcia,



ktorou vzniká konjugovaná zásada H_2B^- ku kyseline H_3B a v roztoku je prítomný tlmivý systém. V tejto oblasti môžeme teda počítať pH tlmivých roztokov

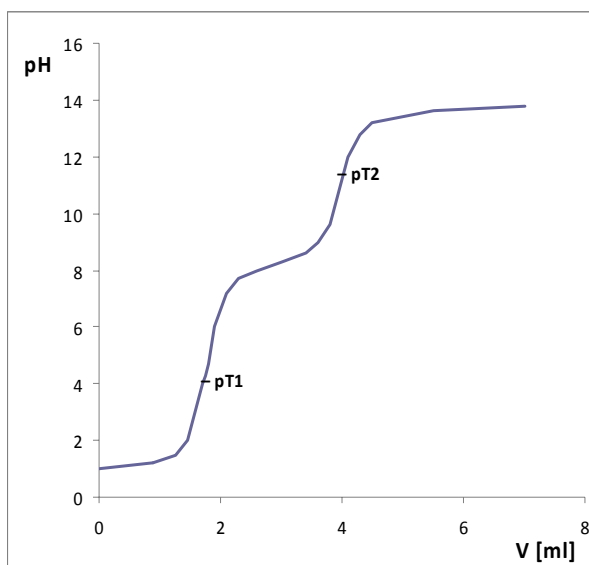
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_3\text{B}} - \log c_{\text{H}_3\text{B}} + \log c_{\text{H}_2\text{B}^-}$$

V prvom bode ekvivalencie sa vytvorí dihydrogénsol príslušnej trojsýtnej kyseliny, je teda prítomný amfolyt H_2B^- a jeho pH môžeme počítať zo vzťahu

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{\text{H}_3\text{B}} + \text{p}K_{\text{H}_2\text{B}^-})$$

V oblasti za prvým bodom ekvivalencie vzniká pridávaním odmerného roztoku konjugovaná zásada HB^{2-} ku kyseline H_2B^- , prítomný je tlmivý systém $\text{H}_2\text{B}^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HB}^{2-}$. Výpočet sa od tohto momentu opakuje postupne až za tretí bod ekvivalencie, kedy sa začne pridávať silná zásada akoby do čistej vody, počítame pH silnej zásady.

Krivka titrácie dvoch slabých kyselín (zásad), u ktorých sú jednotlivé disociačné konštanty dostatočne odlišné, bude analogicky vykazovať dve zmeny pH, ktoré prislúchajú postupne bodu ekvivalencie titrácie silnejšej a potom slabšej kyseliny. Ak rozdiel v hodnotách disociačných konštant nie je dost' výrazný, titračné skoky budú nevýrazné alebo vôbec nebudú oddelené.



Graf 6: Titračná krivka titrácie viacsýtnej kyseliny

4.1.6 Acidobázické indikátory

Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa dá zistiť vizuálne alebo inštrumentálne. Vizuálne zisťovanie umožňuje tzv. **chemický farebný indikátor**, ktorý sa zámerne pridáva do reakčnej sústavy. Chemický indikátor je látka, ktorá indikuje dosiahnutie podmienok bodu ekvivalencie zmenou sfarbenia a tým umožní ukončiť pridávanie ďalších podielov titračného činidla.

Acidobázické indikátory sú slabé organické kyseliny a zásady, ktorých sfarbenie sa mení so zmenou pH. Je ich pomerne veľký počet, spravidla sa však dajú rozdeliť do troch skupín látok

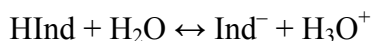
- ftaleíny,
- sulfoftaleíny,
- azozlúčeniny.

Zmena sfarbenia indikátora súvisí so zmenou jeho štruktúry a zloženia, ktorá je spôsobená zmenou pH prostredia. Sfarbenie zlúčeniny vzniká tým, že zlúčenina absorbuje niektorú časť viditeľného žiarenia (modrú, zelenú, žltú alebo červenú), čo je podmienené jej štruktúrou. Akonáhle sa štruktúra látky zmení, zmení sa aj absorpcia viditeľného žiarenia, a tým aj sfarbenie zlúčeniny.

Príklad: Pre fenolftaleín platí, že jeho kyslá forma je bezfarebná, ale zásaditá forma je červená. Kyslá forma bromtymolovej modrej je žltá, zásaditá forma je modrá. Kyslá forma metyloranže je červená, zásaditá forma je žltá.

Niektoré indikátory majú jednu formu bezfarebnú a druhú sfarbenú – *jednofarebné indikátory* a niektoré majú obe formy rôzne sfarbené – *dvojfarebné indikátory*.

Acidobázický indikátor ako slabá kyselina alebo zásada disociuje podľa rovnice



Príslušná disociačná konštanta má tvar

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

pričom K_{HInd} je *indikátorová konštanta* a $\text{p}K_{\text{HInd}}$ *indikátorový exponent*.

Každý hodnote $[\text{H}_3\text{O}^+]$ v roztoku zodpovedá určitá hodnota pomeru $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$. Metyloranž má kyslú formu HInd sfarbenú červeno a zásaditú Ind žltu. V prípade, keď $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}}$, teda keď roztok bude obsahovať rovnaké koncentrácie HInd a Ind^- , sfarbenie roztoku bude oranžové. To znamená, že pri zmene z kyslej oblasti do zásaditej sa bude sfarbenie metylénovej oranžovej meniť z červenej cez oranžovú do žltej.

Ľudské oko je schopné postrehnúť farebnú zmenu až v momente, keď je už aspoň 10 % jednej formy indikátora premenenej na druhú formu a prestane vnímať zmenu sfarbenia, keď bude asi 90 % jednej formy premenenej na druhú. S prihliadnutím na túto skutočnosť môžeme rovnicu pre indikátorovú konštantu modifikovať do tvaru

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} K_{\text{HInd}} \quad \text{po úprave} \quad \text{pH} \approx \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1$$

Rozmedzie pH, ktoré je potom dané touto rovnicou, umožňuje pozorovať farebnú zmenu indikátora a nazýva sa *funkčná oblasť* indikátora. Výpočet funkčnej oblasti indikátora podľa tohto vzťahu je len približný, pretože závisí aj od citlivosti ľudského oka k rôznym farbám a nemusí byť pre všetky indikátory rovnako široká ani symetricky rozložená okolo indikátorového exponentu. Okrem toho funkčnú oblasť indikátora ovplyvňujú rôzne faktory, napr. teplota roztoku, prítomnosť veľkého množstva solí alebo rozpúšťadiel iných ako voda. Pôsobením týchto faktorov sa posúva aj protolytická rovnováha $\text{HInd} \leftrightarrow \text{Ind}^- + \text{H}^+$ a mení sa hodnota indikátorovej konštanty.

Tabuľka 2: Charakteristika niektorých acidobázických indikátorov

Indikátor	Funkčná oblasť	Zmena farby	
		kyslá	zásaditá
Tymolová modrá	1,2 - 2,8	červená	žltá
Brómfenolová modrá	3,0 – 4,6	žltá	fialová
Metylová oranžová	3,1 – 4,4	červená	žltá
Bromkrezolová zelená	3,8 – 5,4	žltá	modrá
Metylová červená	4,2 – 6,3	červená	žltá
Krezolová červená	7,2 – 8,8	žltá	červenofialová
Fenolftaleín	8,0 – 9,8	bezfarebná	červená
Tymolftaleín	9,3 – 10,5	bezfarebná	modrá

Počet acidobázických indikátorov je veľký a svojimi funkčnými oblasťami pokrývajú prakticky celý rozsah stupnice pH. Farebnú zmenu indikátora pri dosiahnutí určitej hodnoty pH môžeme zvýrazniť tým, že pridáme do roztoku farbivo, ktoré má pri danom pH doplnkové sfarbenie k farbe použitého indikátora. Získame tak tzv. *tienny indikátor*.

Príklad: Farebnú zmenu metylčervene z červenej cez oranžovú až do žltej farby môžeme zvýrazniť prídavkom metylénovej modrej. Sfarbenie tohto tieňového indikátora (Tashirov indikátor) je do pH 5,2 červenofialové, pri pH 5,4 prechádza do šedomodrej a nad pH 5,6 je zelené. Vystriedanie týchto farebných odtieňov je výraznejšie ako pôvodná farebná zmena metylčervene a súčasne to znamená zúženie funkčnej oblasti.

V praxi sa využívajú aj *zmiešané indikátory*. Ide o zmes indikátorov, ktoré síce majú približne rovnakú funkčnú oblasť, ale sú zvolené tak, že výsledná farebná zmena je výraznejšia ako keby sa použil samotný indikátor (napr. zmes brómkrezolová zelená a metylčervená). Zvláštnym typom zmiešaných indikátorov sú *univerzálne indikátory*. Získajú sa zmiešaním viacerých indikátorov, ktoré sú volené tak aby ich funkčné oblasti na seba nadväzovali, takže v rozmedzí pH od 0 po 14 sa plynule mení sfarbenie (napr. červené, žlté, zelené, modré). Podľa odtieňa možno pH odhadnúť na jednotku až pol jednotky. Univerzálne indikátory slúžia iba na približné určovanie pH roztokov, pri titráciách sa preto nepoužívajú.

4.1.7 Voľba indikátora

Na zistenie bodu ekvivalencie sa snažíme vybrať taký indikátor, ktorého farebná zmena spadá čo najpresnejšie do bodu ekvivalencie. Keby táto podmienka bola splnená, pri titrácii by sa

spotrebovalo teoreticky vypočítané množstvo titračného činidla. V praxi však obyčajne nastáva prípad, keď indikátor zaznamená koniec titrácie (nastane farebná zmena) tesne pred, alebo za bodom ekvivalencie. Tým vzniká *titračná chyba*, ktorej veľkosť v % je daná vzťahom

$$\frac{V_e - V}{V_e} \cdot 100$$

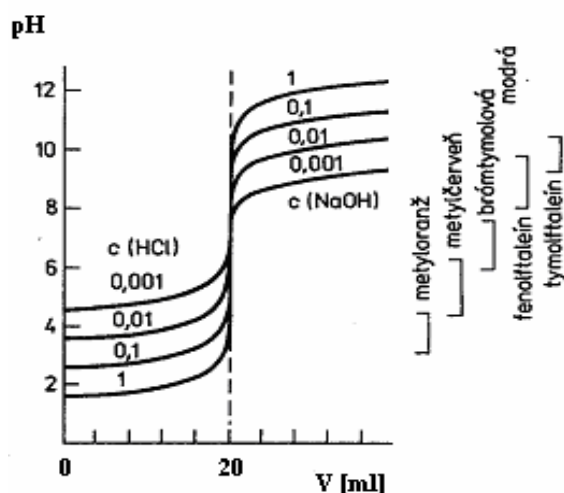
kde V_e je objem spotrebovaného titračného činidla v bode ekvivalencie a V je skutočná spotreba zistená pri titrácii.

Pri voľbe vhodného indikátora musíme dodržať tieto pravidlá:

1. Na titráciu volíme taký indikátor, do ktorého funkčnej oblasti spadá titračný exponent (bod ekvivalencie) stanovovanej látky.
2. Ak prvej podmienke vyhovuje viacero indikátorov, zvolíme ten, ktorého funkčná oblasť je užšia a ktorého farebná zmena je zreteľnejšia. Vzhľadom na citlivosť ľudského oka, najvhodnejšie sú indikátory s farebnou zmenou v modrej oblasti spektra, najťažšie sa postrehne zmena žltého farebného odtieňa.
3. Koncentrácia použitého indikátora v titrovanom roztoku má byť čo najmenšia, aby spotreba titračného činidla, ktorá je potrebná na indikátor, bola podľa možnosti zanedbateľná (aby neskresľovala konečný výsledok stanovenia). Na eliminovanie tejto chyby sa snažíme pracovať s rovnakými malými množstvami indikátora (3 kvapky, 1 ml apod.).

Voľba indikátora pre stanovenie silných kyselín a zásad

Pri reakciách silných kyselín a silných zásad vznikajú neutrálne roztoky solí, pričom zmena pH v okolí bodu ekvivalencie je výrazná a závisí len od koncentrácie kyseliny a zásady. Na indikáciu koncentrovaných roztokov sú vhodné indikátory s farebným prechodom v oblasti pH 3 až 9. Pri titrácii veľmi zriedených roztokov je potrebné použiť indikátor s úzkym intervalom prechodu v blízkosti pH = 7. V tomto prípade je nežiaduca prítomnosť uhličitanov ovplyvňujúca veľkosť zmeny pH v okolí bodu ekvivalencie, ktorá sa tým posúva k nižším hodnotám pH.



Graf 7: Voľba indikátora na základe koncentrácie silných kyselín a zásad

Voľba indikátora pre stanovenie slabých kyselín a zásad

Pri reakcii jednosýtnych slabých kyselín so silnými zásadami vznikajú soli slabej kyseliny a silnej zásady a to znamená, že v bode ekvivalencie je titrovaný roztok alkalický ($\text{pH} > 7$). Preto je potrebné na jeho indikáciu použiť indikátor s farebným prechodom v zásaditej oblasti pH (fenolftaleín, tymolová modrá).

Pri titrácii jednosýtnych slabých zásad silnými kyselinami sa posúva pH roztoku v bode ekvivalencie do kyslej oblasti v dôsledku vzniku soli slabej zásady a silnej kyseliny ($\text{pH} < 7$). V tomto prípade volíme indikátory s farebným prechodom v kyslých oblastiach (metylová červená, metylová oranžová).

Pri titrácii slabých kyselín a zásad vykazuje titračná krivka miernejšiu strmosť v bode ekvivalencie ako je to u silných kyselín a zásad, čo umožňuje voľbu iba menšieho počtu vhodných indikátorov s užšími intervalmi prechodu. O voľbe vhodného indikátora tiež rozhoduje koncentrácia titračného činidla.

Voľba indikátora pre stanovenie zmesi viacerých jednosýtnych kyselín a zásad resp. viacsýtnych kyselín

Titráciu jednotlivých kyselín (zásad) v zmesi môžeme uskutočniť iba v prípade, že hodnoty ich disociačných konštánt sú výrazne odlišné. To isté platí aj pre viacsýtnu kyselinu resp. hodnoty disociačných konštánt ich jednotlivých disociačných stupňov. Keďže hodnota disociačnej konštanty kyseliny (zásady) vyjadruje jej silu, môžeme na jej základe zvoliť vhodný indikátor.

Príklad: Kyselina trihydrogénfosforečná pri titrácii hydroxidom sodným môže disociovať až do troch stupňov (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}), pričom hodnoty disociačných konštánt jednotlivých stupňov disociácie sú $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ a $K_3 = 4,8 \cdot 10^{-13}$. Prvá disociačná konštant zodpovedá silnej kyseline, druhá slabej kyseline a tretia veľmi slabej kyseline, ktorú môžeme pre dané stanovenie zanedbať. Pre titráciu do prvého stupňa budeme voliť indikátor s farebným prechodom v kyslej oblasti (metylová oranžová), pre titráciu do druhého stupňa postačuje indikátor s farebným prechodom v neutrálnej až mierne alkalickéj oblasti (fenolftaleín).

Pri veľmi presných titráciách sa používa komparačný – porovnávací spôsob vizuálnej titrácie alebo inštrumentálne indikovanie bodu ekvivalencie. Pri komparačnom spôsobe titrácie porovnávame sfarbenie titrovaného roztoku so sfarbením roztoku porovnávacieho, ktorý obsahuje rovnakú koncentráciu indikátora a je presne nastavený na pH bodu ekvivalencie. Pri inštrumentálnom určovaní bodu ekvivalencie sa zvyčajne merajú fyzikálne veličiny, ktoré umožňujú veľmi presné určovanie konca titrácie resp. bodu ekvivalencie.

Príklad: Pri potenciometrických titráciách sa vychádza z poznatku, že potenciál niektorých elektród je závislý od koncentrácie vodíkových iónov v titrovanom roztoku. Zmeraním potenciálu takejto elektródy ponorenej do titrovaného roztoku môžeme zistiť závislosť zmien potenciálu resp. pH od množstva pridaného titračného činidla. Táto závislosť v grafickom vyjadrení dáva vlastne titračnú krivku, z ktorej môžeme vypočítať alebo graficky určiť bod ekvivalencie. Vo fotometrii môžeme určiť bod ekvivalencie fotometricky, meraním intenzity sfarbenia roztoku fotometrami.

4.1.8 Titrácie kyselín a zásad v nevodnom prostredí

Titracie v nevodnom prostredí sa používajú hlavne vtedy, keď stanovované látky sú tak slabé protolyty, že ich titrácia vo vodnom prostredí nie je možná. Ďalším dôvodom môže byť ich zlá rozpustnosť vo vode (organické zlúčeniny).

Veľmi slabé zásady titrujeme preto v kyslých rozpúšťadlách, ktoré zvyšujú zásaditosť látok. Najčastejšie používaným kyslým rozpúšťadlom je bezvodá (ľadová) kyselina octová.

Veľmi slabé kyseliny titrujeme v zásaditých rozpúšťadlách, ktoré zvyšujú kyslosť látok. Najčastejšie ide o nižšie alkoholy (metanol, etanol) prípadne pyridín alebo kvapalné amíny.

Okrem jednoduchých rozpúšťadiel sa používajú aj ich zmesi (kyselina octová + dioxán, metanol + benzén). Zmesné rozpúšťadlá sú často výhodnejšie, pretože zvyšujú rozpustnosť titrovaných látok a produktov.

Odmerné roztoky sa potom volia podľa použitého rozpúšťadla. Koniec titrácie v nevodnom prostredí sa často indikuje potenciometricky sklenou elektródou (všade tam, kde táto elektróda môže fungovať) alebo fotometricky. Je však možná aj vizuálna indikácia napr. pri titracii zásad v kyseline octovej sa používa ako indikátor kryštálová violet s funkčnou oblasťou v silne kyslom prostredí (farebná zmena zo zelenej do modrej). Pri titraciách kyselín rozpustených v pyridíne je vhodné použitie fenolftaleínu alebo tymolovej modrej, ktoré majú podobné funkčné oblasti (farebná zmena zo žltej do modrej).

Príklady acidobázických titrácií v nevodnom prostredí:

- aminokyseliny (v prostredí etanolu, titračné činidlo KOH v etanole, indikátor fenolftaleín),
- vyššie mastné kyseliny (v zmesi etanolu a éteru, titrant etanolový roztok KOH, indikátor fenolftaleín),
- heterocyklické slabé dusíkaté bázy (v dioxáne, titrant HClO₄, indikátor kryštálová violet),
- anorganické kyseliny, ktoré sa vo vodných roztokoch nelíšia svojou silou, môžeme jednotlivito stanoviť v ich zmesiach práve titraciou v nevodnom rozpúšťadle, ktoré má diferencujúce účinky. Napr. v metanolovom a benzénovom prostredí za použitia hydroxidu tetrabutylamónneho ako odmerného roztoku a potenciometrickej indikácie sklenou elektródou, môžeme analyzovať dvojice kyselín HCl – H₂SO₄, HCl – HClO₄, HNO₃ – H₂SO₄, HClO₄ – H₂SO₄.

4.2 Metódy založené na vzniku komplexných zlúčenín – komplexotvorné titrácie

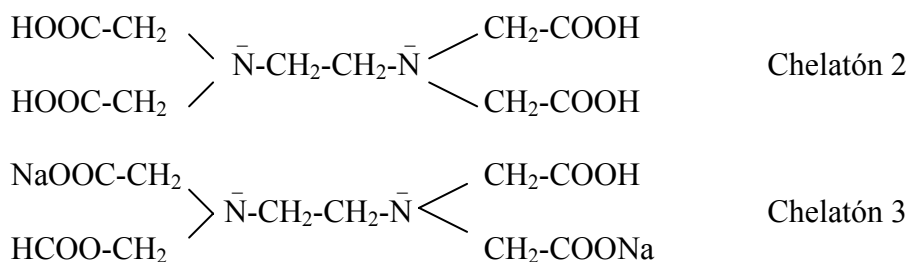
Požiadavkám, kladeným všeobecne na reakcie v odmernej analýze (úplnosť reakcie, rýchlosť reakcie, stechiometria a dobrá indukovanosť koncového bodu reakcie) zodpovedajú hlavne tri druhy komplexačných reakcií:

1. chelatometria – tvorba komplexov polyaminopolykarboxylovej kyseliny,
2. merkurimetria – tvorba ortuťnatých halogenidových a pseudohalogenidových komplexov,
3. argentometria – tvorba kyanostrieborného komplexu [Ag(CN)₂]⁻.

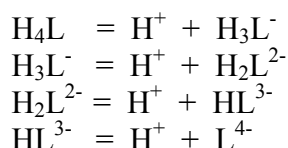
Najčastejšie využitie majú reakcie polydonorového ligandu s jedným centrálnym atómom kovu, pričom vznikajú cyklické komplexy – *cheláty*. Odmerná metóda založená na vzniku takýchto komplexov sa nazýva *chelatometria*. Analytický význam chelátov spočíva v ich vysokej stabilite (chelátový efekt) a malom počte (často iba 1) reakčných medzistupňov pri tvorbe komplexu. Analyticky sa využíva aj ich farebnosť, prípadne malá rozpustnosť vo vode. Najširšie uplatnenie majú cheláty aminopolykarboxylových kyselín s kovmi – chelatóny.

Chelatón 1 – kyselina nitylotrioctová, chelatón 2 – kyselina etyléndiamíntetraoctová (EDTA), chelatón 3 – disodná soľ kyseliny EDTA, chelatón 4 – disodná soľ diaminocyklohexántetraoctovej kyseliny.

Najčastejšie používaným chelatačným činidlom je kyselina etyléndiamíntetraoctová EDTA resp. jej lepšie rozpustná disodná soľ:



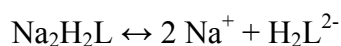
Komplexačná schopnosť molekuly EDTA je daná prítomnosťou 6 elektrón donorých skupín (4 aciskupiny –COOH a 2 cykloskupiny – dusíkové atómy). V dôsledku protolytickej reakcie prítomných karboxylových skupín je EDTA súčasne štvorsýtnou kyselinou, preto anión tejto kyseliny môže byť pri rôznej hodnote pH rôzne protonizovaný (disociovaný):



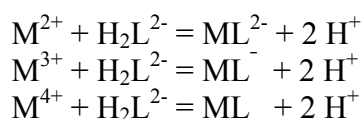
Pri pH = 3-6 prevažujú v roztoku ióny H_2L^{2-} , pri pH = 7-10 ióny HL^{3-} , pri pH > 10 ióny L^{4-} . Rovnováhy pri komplexotvorných reakciách sú teda ovplyvňované koncentráciou iónov H^+ , ktorú treba udržiavať v priebehu titrácie na stálej hodnote prídavkom dostatočného množstva vhodného tlmivého roztoku. Uvedené rovnováhy sú pritom posunuté v smere doprava tým viac, čím väčšia je stabilita vznikajúceho komplexu. Komplexy kovov v oxidačnom stupni dva sú veľmi stále v alkalickom alebo mierne kyslom prostredí. Komplexy kovov v oxidačnom stupni tri sú stále v kyslých roztokoch do pH 2. Rozdielna stabilita vznikajúcich komplexov umožňuje stanoviť viacero kovov vedľa seba postupnou titráciou pri rôznom pH.

4.2.1 Titračná krivka chelatometrickej titrácie

Titračná krivka chelatometrickej titrácie vyjadruje závislosť rovnovážnej koncentrácie voľných iónov stanovovaného kovu, vyjadrenú ako $\text{pM} = -\log [\text{M}]$ od objemu V (ml) pridávaného odmerného roztoku chelatónu. Chelatón 3 (disodná soľ EDTA) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ disociuje vo vode nasledovne:



Anión H_2L^{2-} reaguje s kovovými iónmi podľa rovníc (1 mól kovu reaguje vždy s 1 móлом chelatónu bez ohľadu na oxidačný stupeň prvku):



Vznikajú vo vode rozpustné komplexné anióny alebo neutrálny komplex ML.

Na analytické využitie je vhodný predovšetkým jednostupňový priebeh reakcie, ktorý je jednoznačný a rovnováha reakcie je posunutá v smere vzniku komplexu. Reakcia $\text{M} + \text{L} = \text{ML}$

opisuje titráciu kovového iónu M ligandom L, pričom vzniká chelát ML. Rovnováhu tejto reakcie vyjadruje konštanta stability $K_{ML} = [ML] / [M] [L]$, ktorej hodnota je tým väčšia, čím je rovnováha komplexotvornej reakcie viac posunutá doprava v smere vzniku komplexu. Pri výpočte koncentrácie hydratovaného (resp. solvatovaného) iónu M v roztoku po pridaní komplexotvorného činidla platia nasledovné vzťahy:

Na **začiatku titrácie** pred pridaním titračného činidla (chelatónu)

$$[M] = c_{0,M} \quad pM = -\log c_{0,M}$$

kde $c_{0,M}$ je východisková koncentrácia voľného katiónu (iónu kovu) v roztoku.

Pred bodom ekvivalencie sa v roztoku nachádza ión kovu viazaný v komplexe, ale aj voľný ešte nezreagovaný ión kovu. Keď berieme do úvahy celkovú látkovú koncentráciu kovu $c_M = [M] + [ML]$ dostávame po úprave vzťahu pre výpočet koncentrácie kovu [M] a chelátu [ML] v tvare

$$[M] = \frac{V_{0,M} c_{0,M} - V_t c_t}{V_{0,M} + V_t} \quad [ML] = \frac{c_t V_t}{V_0 + V_t}$$

kde $c_{0,M}$ a V_M^0 sú počiatočná koncentrácia a objem kovu M v roztoku a c_t, V_t prislúchajú titračnému činidlu chelatónu.

V bode ekvivalencie sú v roztoku prítomné iba ióny tvoriace komplex [ML], potom ak berieme do úvahy reakciu $M + L = ML$ musí platiť, že rovnovážne koncentrácie ligandu a kovu sa rovnajú $[L] = [M]$. Po zohľadnení vzťahov pre konštantu stability $K_{ML} = [ML] / [M]^2$ a celkovú analytickú koncentráciu kovu $c_M = [M] + [ML]$ a následnej úprave, bude v bode ekvivalencie pre [M] platiť

$$[M] = \sqrt{\frac{c_M}{K_{ML}}}$$

Za bodom ekvivalencie je v roztoku prebytok ligandu – titračného činidla. Rovnovážna koncentrácia ligandu [L] je v tomto prípade daná súčtom $[M] + (c_L - c_M)$, kde rozdiel $c_L - c_M$ predstavuje prebytočnú koncentráciu ligandu a $[M] = [L]$ je rovnovážna koncentrácia kovového iónu a ligandu, ktoré tvoria vzniknutý komplex [ML]. Rovnica konštanty stability v tomto prípade má tvar:

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M] ([M] + c_L - c_M)}$$

Keď je hodnota konštanty stability z predchádzajúceho vzťahu dostatočne vysoká ($>10^6$) a rovnica materiálovej bilancie má tvar $c_M = [M] + [ML]$, po úprave dostaneme pre výpočet koncentrácie kovu v roztoku vzťah:

$$[M] = \frac{c_M}{K_{ML} \cdot (c_L - c_M)}$$

Čím menšia bude hodnota konštanty stability K_{ML} (v dôsledku vedľajších reakcií), tým väčšia bude koncentrácia $[M]$ a tým menšia bude hodnota pM . V kyslejšom prostredí bude zmena pM počas titrácie menšia.

4.2.2 Indikácia konca chelatometrickej titrácie

Koniec titrácie zistujeme pri chelatometrických titráciách vizuálne, pomocou indikátorov Ind, ktoré dávajú so stanovovaným kovovým iónom M farebne odlišné komplexy $MInd$. Farba formy Ind a formy $MInd$ sa musí líšiť, preto môžeme podobne ako u acidobázických indikátorov zistiť interval premeny – *funkčnú oblasť indikátora*. Pre disociáciu indikátora platí vzťah

$$MInd = M + Ind \qquad pM = pK_{MInd} + \log \frac{c_{MInd}}{c_{Ind}}$$

Funkčnú oblasť možno formálne odvodiť podobne ako u acidobázických indikátorov a pri rovnakých podmienkach dostávame pre ňu platný vzťah

$$pM = pK_{MInd} \pm 1$$

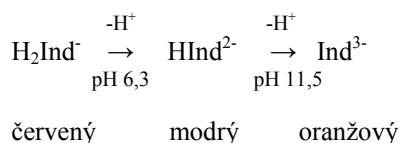
Chelatometrické indikátory sú poväčšine slabé organické kyseliny alebo zásady. Na ich farebnú zmenu pôsobí aj zmena pH, preto sa chelatometrické titrácie uskutočňujú v dostatočne tlmených roztokoch, v ktorých sa pH počas stanovenia nemení. Vtedy reaguje komplexotvorne iba jedna, príslušne deprotonizovaná forma indikátora.

Indikátory tohto druhu delíme do dvoch skupín na *jednofarebné* a *metalochrómne*. Jednofarebné indikátory sú bezfarebné látky, ktoré v prítomnosti stanovovaného kovového iónu vytvárajú farebné komplexy.

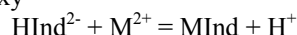
Príklad: Tiokyanatan, ktorý s iónmi Fe^{3+} tvorí intenzívne červené komplexy.

Metalochrómne indikátory z hľadiska chemického zloženia sú látky typu azofarbív a trifenylmetánových farbív. Najbežnejšie používanými indikátormi z tejto skupiny sú eriochrómová čerň T, murexid, xylenolová oranžová.

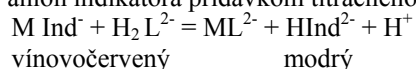
Príklad: Funkciu metalochrómneho indikátora môžeme objasniť na príklade eriochrómovej černe T. V roztoku stanovovaného kovu M pri určitej hodnote pH indikátor podlieha disociácii



Anión $HInd^{2-}$ reaguje pri $pH \sim 10$ s iónmi M^{2+} (napr. horečnatými, zinočnatými), pričom vznikajú vínočervené komplexy



Keďže logaritmus konštanty stability indikátorového komplexu ($\log K_{MInd}$) je vo väčšine prípadov 7 až 10, zatiaľ čo logaritmus konštanty stability komplexu kovu ($\log K_{ML}$) je 14 až 20, možno z komplexu $[MInd]$ vytlačiť anión indikátora prídavkom titračného činidla (H_2L^{2-})



Podmienkou pre výber indikátora je, že komplex kovu s indikátorom musí byť menej stály ako komplex kovu s titračným činidlom.

Tabuľka 3: Charakteristika niektorých chelátometrických indikátorov

Indikátor	Stanovovaný kov	pH	Farebný prechod
Eriochromová čerň T	Mg, Zn, Cd, Pb, In	10 až 11	vínovočervená-modrá
Murexid	Ca	12	červená-fialová
1-pyridyl-2'-azonaftol	Cd, Tl, Zn, Cu	<6	červená-žltá
Xylénolová oranžová	Bi, Hg, Pb, Cd, Co	1 až 6	červená-citronovo žltá
Fluorexón - calceín	Ca, Sr, Ba	<12	žltazel.fluorescencia-ružová

4.2.3 Spôsobý chelátometrických stanovení

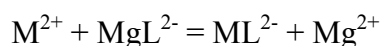
Priama titrácia spočíva v tom, že sa do roztoku kovového iónu pridáva roztok chelátónu dovtedy, kým nenastane farebná zmena indikátora. V tomto prípade kovový ión reaguje s chelátónom rýchlo a za tvorby stabilných komplexov.

Spätná titrácia spočíva v tom, že sa do roztoku stanovovaného kovu pridáva presne známy nadbytok titračného činidla (chelátónu) a jeho nespotrebované množstvo sa titruje odmerným roztokom kovového iónu (najčastejšie roztokom horečnatej alebo zinočnatej soli). Podmienkou stanovenia je, aby stabilita komplexu MgL^{2-} alebo ZnL^{2-} bola menšia ako stabilita komplexu stanovovaného katiónu.

Nepriama titrácia. Stanovovaný kov, ktorý nereaguje priamo s titračným činidlom (chelátónom) sa najprv izoluje z roztoku vo forme málo rozpustnej látky, ktorá sa však už v danom titračnom činidle rozpúšťa, a to v presne známom nadbytku. Nadbytok titračného činidla (chelátónu) sa stanoví titráciou roztokom kovového iónu (Mg^{2+} , Zn^{2+}).

Príklad: Ca^{2+} môžeme vyzrážať vo forme málo rozpustného oxalátu (sťaveľanu) $Ca(COO)_2$, ktorý potom rozpustíme v nadbytku EDTA. Nadbytok chelátónu zistíme titráciou odmerným roztokom horečnatej soli.

Vytláčacia titrácia sa použije v prípade, ak stanovovaný kov tvorí s indikátorom pevnejší komplex ako s činidlom. V tomto prípade sa do roztoku stanovovaného kovu pridá nadbytočné množstvo chelatonátu horečnatého pričom prebehne reakcia:



Reakciou sa uvoľní také množstvo Mg^{2+} , ktoré zodpovedá stanovovanému kovu M^{2+} . Uvoľnený Mg^{2+} sa stanoví titráciou s chelátónom.

4.3 Metódy založené na vzniku málo rozpustných zlúčenín – zrážacie titrácie

Pri odmernom stanovení sa málo rozpustná látka z roztoku neizoluje, iba sa vhodným postupom indikuje úplné zreagovanie sledovanej zložky s činidlom. Z objemu použitého činidla, jeho známej koncentrácie a na základe stechiometrie prebiehajúcej reakcie môžeme vypočítať objem resp. koncentráciu sledovanej zložky vo vzorke.

Správnosť výsledkov odmerného stanovenia závisí od splnenia nasledovných požiadaviek:

- kvantitatívne vyžrážanie stanovovanej zložky, pri koncovom bode titrácie jej nevyžrážaný podiel v roztoku musí byť zanedbateľný,
- stechiometrický priebeh zrážacej reakcie,
- jednoduchá indikácia koncového bodu titrácie,
- primeraná rýchlosť tvorby zrazeniny resp. ustáľovania zrážacích rovnováh.

Z veľkého počtu zrážacích reakcií vyhovuje uvedeným požiadavkám odmernej analýzy iba pomerne malý počet reakcií. Ide o reakcie niektorých halogenidov a pseudohalogenidov strieborných a ortuťných a tiež o tvorbu niektorých málo rozpustných solí olova a zinku.

Najčastejšie využívanou odmernou zrážacou metódou je *argentometria*, ktorá sa využíva na stanovenie niektorých halogenidov a pseudohalogenidov, pričom sa ako titračné činidlo používa odmerný roztok dusičnanu strieborného.

4.3.1 Titračné krivky zrážacích reakcií

Väčšina používaných zrážacích titrácií je založená na tvorbe málo rozpustných halogenidov alebo pseudohalogenidov strieborných, ktoré vznikajú reakciou



Titračným činidlom je najčastejšie roztok AgNO_3 alebo roztok halogenidu (NaCl), prípadne roztok pseudohalogenidu (NH_4SCN).

Titračná krivka vyjadruje závislosť záporného dekadického logaritmu rovnovážnej koncentrácie stanovovaného iónu od objemu pridaného titračného činidla. Výpočet titračnej krivky je ilustrovaný na príklade titrácie halogenidu X^- odmerným roztokom Ag^+ . Vychádzame zo vzťahu $\text{pX} = -\log [\text{X}^-]$.

Na začiatku titrácie je pX dané známou počiatočnou koncentráciou halogenidu $c_0(\text{X}^-)$, čiže

$$\text{pX} = -\log c_0(\text{X}^-) \quad (4.1)$$

Pred bodom ekvivalencie, keď v dôsledku prídavku titračného činidla a prebiehajúcej reakcie poklesne koncentrácia halogenidu v roztoku, je rovnovážna koncentrácia halogenidu $[\text{X}^-]$ daná súčtom koncentrácií jednak ešte nezreagovaných halogenidových iónov $c(\text{X}^-)$ a halogenidových iónov prítomných v roztoku v dôsledku rozpustnosti zrazeniny $\text{AgX} - c_{\text{R}}(\text{X}^-)$. Teda pre $[\text{X}^-]$ môžeme napísať vzťah

$$[\text{X}^-] = c(\text{X}^-) + c_{\text{R}}(\text{X}^-) \quad (4.2)$$

Ak koncentrácia a objem pridaného titračného činidla bude c_t a V_t , potom

$$c(\text{X}^-) = \frac{V_0(\text{X}^-) c_0(\text{X}^-) - V_t c_t}{V_0(\text{X}^-) + V_t} \quad (4.3)$$

Koncentrácia $c_{\text{R}}(\text{X}^-)$ sa rovná rovnovážnej koncentrácii strieborných iónov titračného činidla $[\text{Ag}^+]$ a vypočítame ju zo vzťahu pre súčin rozpustnosti

$$K_{\text{s}} = [\text{Ag}^+] [\text{X}^-] \quad (4.4)$$

Po dosadení vzťahov (4.2) a (4.3) dostávame pre súčin rozpustnosti

$$K_s = c_R(X^-) [c_R(X^-) + c(X^-)]$$

Hodnota $c_R(X^-)$ je oproti hodnote $c(X^-)$ zanedbateľná, preto $[X^-] = c(X^-)$ a to platí až po bod ekvivalencie. Teda až po bod ekvivalencie pX počítame zo vzťahu (4.1). V blízkosti bodu ekvivalencie musíme už brať do úvahy aj hodnotu $c_R(X^-)$.

V bode ekvivalencie existuje nasýtený roztok AgX , v ktorom $[X^-] = [Ag^+]$. Potom po úprave rovnice (4.4) dostávame pre rovnovážnu koncentráciu halogenidu

$$[X^-] = \sqrt{K_s} \quad (4.5)$$

Za bodom ekvivalencie je v roztoku prebytok titračného činidla – strieborných iónov, pre ktoré platí analogicky ako pre prebytok halogenidových iónov pred bodom ekvivalencie, že

$$[Ag^+] = c(Ag^+) + c_R(Ag^+) \quad (4.6)$$

$$c(Ag^+) = \frac{V_t c_t - V_0(X^-) c_0(X^-)}{V_0(X^-) + V_t} \quad (4.7)$$

Koncentrácia $c_R(Ag^+)$ sa vypočíta z rovnice súčinu rozpustnosti

$$K_s = [Ag^+] [X^-] \quad \text{teda} \quad K_s = [c_R(Ag^+) + c(Ag^+)] c_R(Ag^+)$$

Hodnota $c_R(Ag^+)$ je významnejšia iba v tesnej blízkosti bodu ekvivalencie. Za bodom ekvivalencie je už jej hodnota oproti hodnote $c(Ag^+)$ zanedbateľná. Preto hodnota $[X^-]$ za bodom ekvivalencie sa počíta zo súčinu rozpustnosti, pričom sa berú do úvahy vzťahy (4.6) a (4.7):

$$[X^-] = K_s / [Ag^+] \quad \text{resp.} \quad [X^-] = K_s / c(Ag^+)$$

Strmosť titračnej krivky v okolí bodu ekvivalencie závisí od koncentrácie použitých roztokov a od súčinu rozpustnosti vznikajúcej zrazeniny. Čím je koncentrácia použitých roztokov väčšia a súčin rozpustnosti zrazeniny menší, tým je zmena pX v okolí bodu ekvivalencie (a strmosť titračnej krivky) väčšia a súčasne sa zväčšuje aj presnosť titrácie. Titrčná krivka prestáva byť symetrická, ak koncentrácia titrovaného roztoku a titračného činidla nie je rovnaká, alebo vtedy ak iónové mocnenstvo zložiek tvoriacich zrazeninu je rôzne.

4.3.2 Indikácia bodu ekvivalencie zrážacích reakcií

Nevyhnutnou podmienkou využitia zrážacích reakcií v odmernej analýze je vhodná indikácia bodu ekvivalencie. Pre zistenie bodu ekvivalencie nie je postačujúce vizuálne konštatovanie, že ďalším prídavkom zrážadla už nevzniká zrazenina.

Na zistenie bodu ekvivalencie sa používajú niektoré chemické reakcie medzi účinnou zložkou indikátora a činidlom, prípadne sa na indikáciu využíva zmena niektorých fyzikálnych veličín.

Príklad: Zmena potenciálu pri potenciometrických titráciách, zmena beta žiarenia pri rádiometrických titráciách.

V praxi sa najčastejšie používajú tri spôsoby indikácie bodu ekvivalencie pri zrážacích reakciách.:

- *Indikácia vznikom farebnej zrazeniny – Mohrova metóda* stanovenia chloridov a bromidov. Ako titračné činidlo sa používa roztok dusičnanu strieborného (argentometrická odmerná metóda). Koncový bod titrácie sa indikuje v prítomnosti malého prídavku K_2CrO_4 (tento prídavok nie je ľubovoľný, musí sa vypočítať). Pri titrácii najprv vzniká biela alebo žltkastá zrazenina halogenidu strieborného AgX a po vyzrážaní prakticky všetkého halogenidu (v prítomnosti chrómanu) vzniká červenohnedá zrazenina Ag_2CrO_4 , čím sa určí bod ekvivalencie. Pri titrácii sa udržiava pH roztoku v mierne zásaditej oblasti (6,5 až 9), pretože v kyslých roztokoch sa chróman strieborný rozpúšťa a v alkalických sa zráža čierny oxid strieborný. Vhodné prostredie sa vytvára prídavkom $NaHCO_3$ alebo $Na_2B_4O_7$.
- *Indikácia tvorbou farebného komplexu – Volhardova metóda* stanovenia halogenidov. Do roztoku halogenidu sa pridá prebytočné množstvo titračného činidla ($AgNO_3$). Nezreagované strieborné ióny sa spätne titrujú tiokyanátom (SCN^-) v prítomnosti železitej soli ako indikátora. Prvé prebytočné množstvo tiokyanátových (rodanidových) iónov reaguje s indikátorom za vzniku červeného komplexu $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$. Pri stanovení chloridov touto metódou musíme brať do úvahy, že tiokyanatan strieborný je menej rozpustný ako chlorid strieborný, čiže nadbytočný tiokyanatanový ión by zreagoval s prítomným tuhým $AgCl$ a zmena sfarbenia by nenastala. Preto sa zrazenina $AgCl$ pri tomto stanovení musí inaktivovať varom, odfiltrovať alebo „obaliť“ ochrannou látkou, napr. nepolárnym nitrobenzénom. Volhardovou metódou sa okrem halogenidov môžu stanovovať aj tiokyanatany, pričom ako indikátor sa používa tiež železitá soľ, najčastejšie síran železito-amónny.
- *Indikácia adsorpciou farebných indikátorov na micelu zrazeniny – Fajansova metóda* stanovenia halogenidov a pseudohalogenidov. Pri tomto stanovení sa používajú adsorpčné indikátory (fluoresceín, rodamín). Sú to organické kyseliny alebo zásady, ktorých anión (fluoresceín) alebo kation (rodamín) sa viaže po dosiahnutí bodu ekvivalencie (správnejšie izoelektrického bodu) na micely halogenidu strieborného a súčasne dochádza k zmene sfarbenia roztoku.

4.4 Metódy založené na oxidačno-redukčných reakciách – redoxné titrácie

Titračná krivka redoxnej titrácie znázorňuje závislosť redoxného potenciálu od objemu pridaného titračného činidla. Ak titrujeme látku A odmerným roztokom B, priebeh oxidačno-redukčnej reakcie môžeme opísať rovnicou



Podmienkou kvantitatívneho priebehu tejto reakcie je, aby rozdiel potenciálov príslušných polreakcií $A_{ox} + a e^- \leftrightarrow A_{red}$; $B_{ox} + b e^- \leftrightarrow B_{red}$ bol aspoň 0,3 V.

Pre lepšiu názornosť zvolíme pre výpočet titračnej krivky redoxnej titrácie konkrétnu reakciu stanovenia železatej soli odmerným roztokom ceričitej soli, vyjadrenú rovnicou:



Poznámka: Štandardný potenciál systému Fe^{3+}/Fe^{2+} je 0,77 a systému Ce^{4+}/Ce^{3+} je 1,61 V. Rozdiel štandardných potenciálov je 0,84 V, z čoho vyplýva, že rovnováha uvedenej reakcie je posunutá doprava a reakcia prebehne kvantitatívne.

Na začiatku titrácie, keď sú v roztoku prítomné iba ióny železa v redukovanej forme, výpočet redoxného potenciálu E podľa Nernstovej rovnice (3.64) nemá význam, pretože po dosadení $[\text{Fe}^{3+}] = 0$ by výsledok viedol k zápornej nekonečnej hodnote:

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{R T}{1 F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{R T}{1 F} \ln \frac{0}{[\text{Fe}^{2+}]} = -\infty$$

Pred bodom ekvivalencie sa bude v titrovanom roztoku nachádzať jednak nezreagovaná železnatá soľ a súčasne aj vznikajúca železitá soľ. S prihliadnutím na stechiometriu rovnice (4.9), látkové množstvo iónov Fe^{3+} sa rovná látkovému množstvu pridaných iónov Ce^{4+} , ktoré sa počas titrácie prakticky úplne redukujú na Ce^{3+} . Potenciál tejto analytickej sústavy je určený iba pomerom redukovanej a oxidovanej formy železa, pretože koncentrácia oxidovanej formy odmerného roztoku (Ce^{4+}) bude zanedbateľná. Rovnovážne koncentrácie redoxného páru $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sa vypočítajú:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{V_{\text{Ce}^{4+}} c_{0,\text{Ce}^{4+}}}{V_{0,\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Ce}^{4+}}} \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{V_{0,\text{Fe}^{2+}} c_{0,\text{Fe}^{2+}} - V_{\text{Ce}^{4+}} c_{0,\text{Ce}^{4+}}}{V_{0,\text{Fe}^{2+}} + V_{\text{Ce}^{4+}}}$$

V bode ekvivalencie platia vzťahy $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$. Redoxný potenciál môžeme preto vypočítať z ktorejkoľvek čiastkovej reakcie:

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{R T}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{R T}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

Keď pritom zohľadníme vzťahy $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$ a predchádzajúce rovnice sčítame, po úprave dostaneme pre potenciál v bode ekvivalencie vzťah:

$$E_{\text{BE}} = \frac{E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}}{2}$$

Pre všeobecnú rovnicu (4.8) môžeme predchádzajúci vzťah písať v tvare:

$$E_{\text{BE}} = \frac{aE^0_{\text{A}} + bE^0_{\text{B}}}{a + b}$$

Za bodom ekvivalencie sa v roztoku nachádzajú ióny Ce^{3+} , ktorých látkové množstvo sa rovná látkovému množstvu stitrovaných iónov Fe^{2+} . O hodnote potenciálu sústavy bude rozhodovať iba pomer koncentrácií redukovanej a oxidovanej formy odmerného roztoku (ceričitej soli), pretože koncentrácia iónov Fe^{2+} je zanedbateľná (železnatá soľ bola stitrovaná, prešla na oxidovanú formu s Fe^{3+}). Znamená to, že za bodom ekvivalencie počítame potenciál podľa vzťahu:

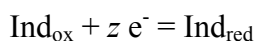
$$E = E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

Potenciálová zmena v okolí bodu ekvivalencie bude tým väčšia, čím väčší je rozdiel hodnôt štandardných potenciálov titrovaného roztoku a odmerného roztoku a čím väčší je počet vymieňaných elektrónov. Pri titrácii môže titračná krivka vykazovať viacero stupňov, podľa počtu vymieňaných elektrónov.

4.4.1 Indikácia koncového bodu oxidačno-redukčných titrácií

Bod ekvivalencie redoxných titrácií môžeme indikovať buď priamym meraním potenciálu titrovaného roztoku (napr. platinovou elektródou), alebo pomocou oxidačno-redukčných indikátorov. Sú to poväčšine organické látky, ktorých redukovaná forma má iné sfarbenie ako forma oxidovaná. Redoxné indikátory sú *vratné*, ak jedna forma prechádza ľahko na druhú a naopak, alebo *nevratné*, ak sa prechod uskutočňuje iba jedným smerom. Oxidačno-redukčný indikátor môže byť aj komplexná zlúčenina.

Rovnováhu medzi oxidovanou a redukovanou formou indikátora vyjadruje všeobecná rovnica



pre potenciál tejto zmeny platí

$$E = E^0_{\text{Ind}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}$$

Analogicky ako pri acidobázických indikátoroch, začiatok zmeny postrehneme pri premene asi 10% jednej formy indikátora na druhú a koniec zmeny zaznamenáme, keď je asi 90% indikátora premeneného. Keď dosadíme do rovnice (3.64) pre výpočet potenciálu hodnoty okrajových podmienok, dostaneme rozmedzie potenciálov, v ktorom farebná zmena prebehne, dostávame *funkčnú oblasť indikátora*

$$\Delta E = E^0_{\text{Ind}} \pm 0,059/z$$

Indikátor treba zvoliť tak, aby potenciál danej titrácie ležal čo najbližšie k E^0_{Ind} , samozrejme vo funkčnej oblasti indikátora.

Tabuľka 4: Charakteristika niektorých redoxných indikátorov

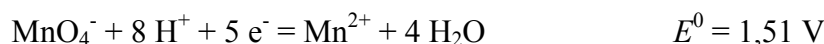
Indikátor	$E^0_{\text{Ind}} / \text{V}$	Farba formy	
		redukovanej	oxidovanej
Nitroferoín	+ 1,25	bledomodrá	červená
Difenylamín	+ 0,76	fialová	bezfarebná
Metylénová modrá	+ 0,53	modrá	bezfarebná
Safranín T	- 0,24	fialovočervená	bezfarebná

4.4.2 Metódy oxidačno-redukčných odmerných stanovení

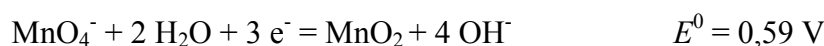
Metódy oxidačno-redukčných titrácií sa podľa charakteru použitého titračného činidla delia na *oxidimetrické a reduktometrické*. Oxidimetria zahŕňa metódy, pri ktorých sa ako titračné činidlá používajú odmerné roztoky oxidovadiel a stanovujú sa redukovadlá (manganometria, dichromátometria, bromátometria, jodometria). V reduktometrii sa používajú odmerné roztoky redukovadiel na stanovenie oxidovadiel (titanometria). Reduktometrické metódy sa v praxi používajú zriedkavejšie.

4.4.2.1 Manganometria

Manganometria je odmerná metóda, pri ktorej sa ako titračné činidlo používa odmerný roztok manganistanu draselného. Oxidačné vlastnosti manganistanu a priebeh reakcie závisí od prostredia, v ktorom reakcia prebieha. V kyslom prostredí (H_2SO_4) sa manganistan redukuje na mangánatú soľ



V neutrálnom alebo slabo zásaditom prostredí sa redukuje manganistan na oxid manganičitý



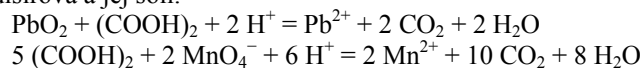
Odmerný roztok manganistanu draselného nie je stály, pozvoľna sa rozkladá, pričom sa uvoľňuje kyslík a oxid manganičitý. Tento rozklad spôsobuje hlavne prítomnosť organických látok v destilovanej vode, ktorá sa použije na prípravu odmerného roztoku manganistanu. Presná koncentrácia odmerného roztoku manganistanu sa preto musí častejšie kontrolovať pomocou základných látok napr. dihydrátom kyseliny šťaveľovej $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oxidom arzenitým As_2O_3 , Mohrovou soľou – hexahdrátom síranu železnatoamónneho $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Na určenie bodu ekvivalencie sa pri titrácii bezfarebných roztokov odmerným roztokom manganistanu draselného nemusí použiť žiadny indikátor, pretože titrovaná zmes sa pri nepatrnom nadbytku titračného činidla sfarbí na ružovo.

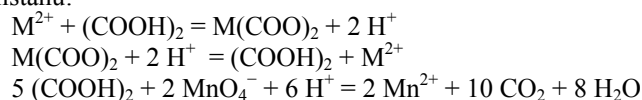
Priamou titráciou manganistanom draselným možno stanoviť mnoho látok, napr. soli železnaté, cínaté, arzenité, antimonité, mangánaté, titanité, tiež kyanoželeznatany, dusitany, zlúčeniny vanádu, tália, peroxid vodíka, organické zlúčeniny ako alkoholy, kyselinu šťaveľovú. Nepriamo možno stanoviť niektoré oxidovadlá, redukovadlá a kovy poskytujúce nerozpustné šťaveľany.

Príklad:

Nepriame stanovenie oxidovadiel spočíva v tom, že do titrovaného roztoku sa pridá známy prebytok vhodného redukovadla, ktoré zreaguje s prítomným stanovovaným oxidovadlom a jeho nezreagovaný podiel sa stanoví odmerným roztokom manganistanu draselného. Ako vhodné redukovadlo sa najčastejšie využíva kyselina šťaveľová a síran železnatoamónny. Takto sa stanovuje napr. oxid olovnatý, mangánatý, kyselina peroxodisírová a jej soli.



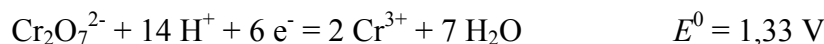
Nepriame manganometrické stanovenie kovových kationov (M^{2+}) je založené na vyzrážaní príslušného kovu kyselinou šťaveľovou vo forme zrazeniny príslušného šťaveľanu. Po izolovaní šťaveľanu z roztoku a jeho následnom rozpustení v zriedenej kyseline sírovej sa uvoľnená kyselina šťaveľová titruje odmerným roztokom manganistanu:



Nepriame manganometrické stanovenie redukoviadiel sa využíva v prípade, že redukovadlá sú nestále a na vzduchu sa ľahko oxidujú. Pri tomto stanovení sa redukovadlá, hneď po ich redukcii, nechajú zreagovať s prebytkom železitej soli, pričom vzniká ekvivalentné množstvo iónov Fe^{2+} , ktoré sa stanoví roztokom manganistanu.

4.4.2.2 Dichromátometria

V dichromátometrii sa ako titračné činidlo používa odmerný roztok dichrómanu draselného, ktorý sa v kyslom prostredí redukuje na chromitú soľ podľa rovnice



Odmerné roztoky možno pripraviť s presnou koncentráciou priamym odvážením vypočítaného množstva $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, pretože dichróman draselný je základnou látkou.

Titraciu uskutočňujeme v prostredí kyseliny sírovej alebo zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a koniec titrácie sa indikuje potenciometricky, prípadne vizuálne, použitím redoxného indikátora difenylamínu alebo benzidínu.

Dichromátometria sa používa podobne ako manganometria na stanovenie železa a železitých solí, prípadne niektorých organických látok (hlavne oxidovateľných) napr. alkoholov.

4.4.2.3 Cerimetria

Odmerným roztokom v cerimetrii je roztok síranu ceričitého v zriedenej kyseline sírovej $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol l}^{-1}$. Čiastková reakcia má tvar



Formálny redoxný potenciál závisí od koncentrácie použitej kyseliny sírovej. Roztok treba preto štandardizovať pomocou tých istých základných látok ako v manganometrii (As_2O_3 , $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Mohrova soľ).

Na indikáciu bodu ekvivalencie sa používa červený feroín, ktorý sa v okolí bodu ekvivalencie oxiduje na modrý feriín.

Cerimetriu možno použiť podobne ako manganometriu (stanovenie železa, peroxidu, šťaveľanov, solí cínatých, antimonitých, arzenitých). Výhodou oproti manganometrii je väčšia stálosť roztoku ceričitej soli aj za varu a stanovenie nerušia ani prípadne prítomné chloridy. Naproti tomu prítomné fluoridy tvoria stabilný komplex $[\text{CeF}]_6^{2-}$, ktorý ruší stanovenie.

4.4.2.4 Bromátometria

Odmerným roztokom pri týchto titráciách je bromičnan draselný KBrO_3 , ktorý je základnou látkou, takže odmerné roztoky sa pripravujú jeho presným navážením. Základom bromátometrických stanovení je reakcia bromičnanu v kyslom prostredí



Indikácia konca titrácie je založená na reakcii prvého nepatrného prebytku bromičnanu so vznikajúcim bromidom, pri ktorej sa uvoľňuje bróm

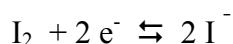


Vznik brómu sa prejaví slabo žltým zafarbením roztoku, ktoré nie je veľmi zreteľné, a preto sa na indikáciu používajú nevratné redoxné indikátory metylčerven a metyloranž. Roztoky týchto indikátorov sú v kyslom prostredí červené a vznikajúcim brómom sa odfarbia. Na určenie bodu ekvivalencie sa môže použiť aj biamperometrická indikácia.

Bromátometricky sa stanovujú soli cínaté, antimonité, arzenité, hydrazín. Nepriamo možno stanoviť niektoré kovy, ktoré tvoria s 8-hydroxychinolínom nerozpustné komplexy. Po vyzrážaní týchto nerozpustných oxichinolátov kovov a po ich odfiltrovaní z roztoku sa zrazeniny rozpustia v zriedenej HCl. Do roztoku sa pridá bromid (KBr) a presne známe nadbytočné množstvo odmerného roztoku bromičnanu tak, aby roztok bol trvalo sfarbený do žltá od vylúčeného elementárneho brómu. Elementárny bróm sa potom stanoví jodometricky. Analogicky možno stanoviť bromátometricky aj niektoré organické aromatické látky, ktoré sa stechiometricky bromujú napr. fenol, anilín.

4.4.2.5 Jodometria

Jodometria je jednou z najpoužívanejších oxidačno-redukčných metód. Je založená na jednoduchej redukcii jódu na jodidový ión a naopak oxidovateľnosti jodidového iónu na jód:



Táto reakcia je vratná a závisí iba na charaktere látky, ktorá vstupuje do reakcie a reakčných podmienkach, či bude prebiehať zľava doprava alebo naopak. Jodometria je teda súčasne oxidimetrická aj reduktometrická metóda. Predstavuje preto dve skupiny odmerných stanovení:

- stanovenie redukujúcich látok, ktoré kvantitatívne redukujú jód na jodid,
- stanovenie oxidujúcich látok, ktoré sa kvantitatívne redukujú jodidovými iónmi pričom sa uvoľňuje ekvivalentné množstvo jódu.

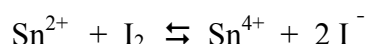
4.4.2.5.1 Stanovenie látok s redukčnými vlastnosťami

V tejto skupine odmerných stanovení sa pri titrácii odmeriava objem odmerného roztoku jódu, ktorým sa stanovujú látky s redukčnými vlastnosťami. Jodometrické titrácie v tomto prípade môžeme rozdeliť podľa spôsobu uskutočnenia na

- priame titrácie,
- spätné titrácie.

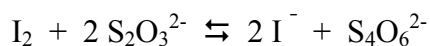
Priama titrácia

Pri priamej titrácii sa roztok redukujúcej látky (redukovadla) titruje priamo odmerným roztokom jódu napr.



Spätná titrácia

Do roztoku stanovovaného redukovadla sa pridá presne známy objem odmerného roztoku jódu v nadbytku a po skončení reakcie sa nezreagovaný podiel jódu titruje odmerným roztokom tiosíranu sodného so známou koncentráciou. Z rozdielu obsahu jódu v pôvodne pridanom odmernom roztoku a obsahu nezreagovaného jódu zistenom pri titrácii tiosíranom dostaneme množstvo jódu, ktoré zreagovalo so stanovovaným redukovadlom.

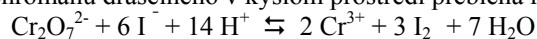


4.4.2.5.2 Stanovenie látok s oxidačnými vlastnosťami

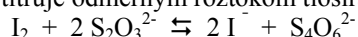
Látky s oxidačnými vlastnosťami (oxidovadlá) sa kvantitatívne redukujú jodidovými iónmi pričom sa uvoľňuje ekvivalentné množstvo jódu, ktoré sa stanoví odmerným roztokom tiosíranu sodného. Pri tejto titrácii teda odmeriavame objem odmerného roztoku tiosíranu sodného (prípadne arzenitanu trisodného), ktorým stanovujeme jód vznikajúci oxidáciou jodidu v roztoku stanovovaného oxidovadla.

Príklad:

Pri stanovení dichrómanu draselného v kyslom prostredí prebieha reakcia

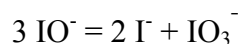
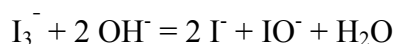


uvoľnený jód sa titruje odmerným roztokom tiosíranu

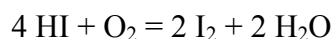


Z uvedených reakcií vyplýva, že 1 mól dichrómanu uvoľní 3 móly jódu a na 1 mól jódu sa spotrebujú 2 móly tiosíranu. Na 3 móly jódu (na 1 mól dichrómanu) sa spotrebuje (3x2) 6 mólov tiosíranu. Titračný faktor (pomer látkových množstiev dichrómanu a tiosíranu) je 1:6 ($f_t = 1/6$). Výpočet sa robí bežným spôsobom, ako keby bol dichróman titrovaný priamo tiosíranom.

Jodometrické stanovenia sú výrazne ovplyvňované reakčnými podmienkami, hlavne koncentráciou vodíkových iónov. Pri vysokých hodnotách pH (>8) prebiehajú vedľajšie nežiaduce reakcie pri ktorých sa tvorí z jodidu jódnan až jodičnan.



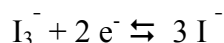
Naopak, v silne kyslom prostredí dochádza k pozvoľnej vzdušnej oxidácii jodovodíka, v dôsledku čoho vylúčený jód sfarbuje jodidové roztoky dohnedá.



Jodometrické titrácie sa preto musia uskutočňovať v mierne kyslom, neutrálnom alebo mierne zásaditom prostredí.

Koniec titrácie možno v jodometrii indikovať vizuálne podľa žltého zafarbenia jódu, ktoré však nie je veľmi výrazné, preto sa pridáva do titrovaného roztoku špecifický indikátor škrobový maz, ktorý sa jódom farbí intenzívne modro. V jodometrii sa používa aj potenciometrická indikácia bodu ekvivalencie.

V jodometrii sa zvyčajne používajú dva odmerné roztoky. Odmerný roztok jódu (I_2) a odmerný roztok tiosíranu sodného. Odmerný roztok jódu je možné pripraviť priamo, presným navážením resublimovaného jódu, pretože jód je základnou látkou. Avšak, vzhľadom na jeho malú stálosť (je prchavý) a zlú rozpustnosť vo vode (0,034 g/100 g H_2O pri 25 °C), sa zvyčajne pripravujú jeho roztoky rozpúšťaním vypočítaného návažku jódu v koncentrovanom roztoku jodidu draselného, pričom jód tvorí s jodidovým iónom trijodidový anión I_3^-



Poznámka: Pripravený zásobný roztok jódu sa uchováva v tmavých fľašiach so zábrusovou zátkou a uchováva podľa možnosti na tmavom mieste a v chlade. Účinkom svetla vzniká v odmernom roztoku z jodidu jodovodík, ktorý sa vzdušným kyslíkom oxiduje na jód ($\text{HI} + \text{O}_2 = 2 \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$), ktorý sfarbuje odmerný roztok do hnedá.

Presnú koncentráciu takto pripraveného roztoku je potrebné občas prekontrolovať štandardizáciou na niektorú zo základných látok (oxid arzenitý) alebo pomocou štandardizovaných roztokov tiosíranu sodného a arzenitanu trisodného.

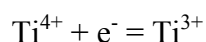
Odmerný roztok tiosíranu sodného sa pripravuje iba s približnou koncentráciou a presná koncentrácia sa stanovuje titráciou odmerným roztokom jódu, štandardizovaným roztokom manganistanu draselného alebo štandardizáciou na niektorú základnú látku (dichroman draselný, bromičnan draselný, jodičnan draselný).

Titraciou jódom sa stanovujú zlúčeniny arzenité, antimónité, cínaté, ortuťnaté, siričitany, tiosíranu, sulfidy, formaldehyd a pod.

Titraciou tiosíranom sa stanovuje jód a látky, ktoré uvoľňujú jód z jodidov napr. chlór, bróm, chlórny, chlorečny, bromičny, jodičny, manganistanu, chrómanu, dichrómanu a pod.

4.4.2.6 Titanometria

Titanometria je reduktometrická metóda založená na čiastkovej reakcii



$$E^0 = -0,04 \text{ V}$$

Titračným činidlom je roztok chloridu alebo síranu titanitého. Keďže titanité soli sa ľahko oxidujú vzduchom, titrácia sa musí uskutočňovať v ochrannej atmosfére oxidu uhličitého alebo dusíka. Indikácia bodu ekvivalencie sa najčastejšie uskutočňuje potenciometricky, v prípade vizuálnej indikácie ako najvhodnejšie je použitie indikátorov metylénovej modrej alebo komplexu tiokyanatanoželezitanu železitého. Na štandardizáciu odmerných roztokov sa používa základná látka síran železitoamónny $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ alebo dichróman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Titanometria sa využíva v praxi pri stanovení niektorých organických látok, ktoré možno v kyslom prostredí dobre redukovať titanitou soľou, tiež na stanovenie solí železitých, meďnatých, ortuťnatých, dichrómanov, manganistanov, vanadičnanov, molybdenanov a ďalších látok.

5 Metódy inštrumentálnej analýzy

Moderné technológie a vývoj vedy si vyžiadali rýchlejšie a presnejšie výsledky kvalitatívnej a kvantitatívnej analýzy, čo viedlo k nahradzovaniu klasických chemických metód metódami fyzikálnymi a fyzikálno-chemickými, ktoré sú založené na meraní fyzikálnych a fyzikálno-chemických veličín. To vyžaduje použitie prístrojov, a preto hovoríme o *prístrojovej* alebo *inštrumentálnej analýze*.

Metódy inštrumentálnej analýzy sú rýchlejšie a často sa môžu použiť aj v podmienkach, v ktorých by sa chemické metódy použiť nedali. Umožňujú stanoviť látky v minimálnych množstvách a tiež látky, ktoré sa chemicky stanoviť nedajú. Majú aj rad ďalších výhod, sú však často viazané na finančne náročné prístrojové vybavenie.

Podľa povahy a princípov delíme inštrumentálne analytické metódy na:

- *elektroanalytické*, pri ktorých sa merajú veličiny ako prúd, odpor, potenciál, napätie,
- *optické*, meria sa emitované alebo absorbované žiarenie, index lomu, optická otáčavosť,
- *separačné*, pomocou ktorých sa oddeľujú jednotlivé látky zo zmesí.

Elektroanalytické metódy možno rozdeliť do dvoch základných skupín:

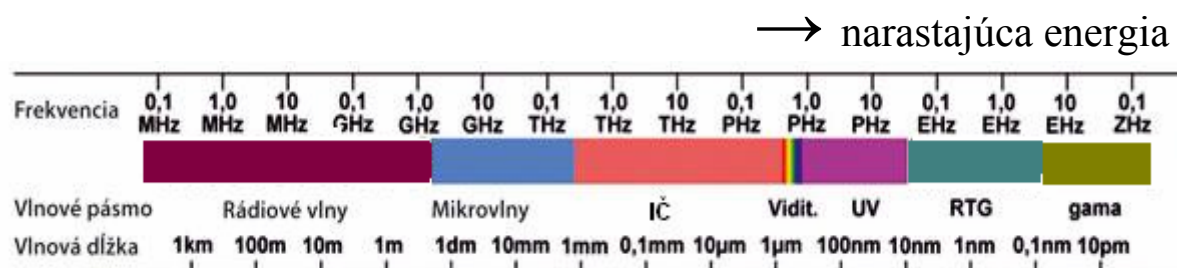
1. Metódy založené na elektrochemickej reakcii, nazývane *elektrochemické analytické metódy*, pri ktorých sa využíva vzťah medzi kvalitou alebo množstvom analyzovanej látky a príslušnou elektrochemickou veličinou. Všeobecne možno povedať, že elektrochemické metódy sú tie, ktoré využívajú javy spojené s prenosom elektrického náboja cez fázové rozhranie roztok – tuhá látka, prípadne javy spojené s transportom nabitých častíc v roztoku. Podľa procesov, ktoré pri tejto analýze prebiehajú, delíme jej metódy do dvoch podskupín:
 - metódy založené na elektrochemickej reakcii, ktorá prebieha len v tesnom okolí indikačnej elektródy v analyzovanom roztoku (potenciometria, polarografia, voltametria),
 - metódy založené na elektrochemickej reakcii prebiehajúcej v celom objeme analyzovanej vzorky (coulometria, elektrogravimetria).
2. Metódy, pri ktorých neprebíha elektrochemická reakcia, ale meria sa určitá elektrická vlastnosť roztoku ako celku napr. vodivosť vzorky spôsobená migráciou iónov (konduktometria). Ide o tzv. *elektrometrické analytické metódy*.

Elektroanalytické metódy patria medzi najrozšírenejšie metódy inštrumentálnej analýzy a využívajú sa pri rutínnej analýze, pri kontrole výroby, ale aj vo výskumných a študentských laboratóriách.

Javy spojené so vznikom elektromagnetického žiarenia a javy súvisiace s interakciou elektromagnetického žiarenia a analyzovanej sústavy sú základom *optických metód*. Pôvodne sa v optických metódach využívala iba viditeľná časť žiarenia (preto sa ujal aj názov optické metódy), v súčasnosti sa však pri meraní využíva celý rozsah žiarenia od γ -žiarenia až po rádiové vlny.

Všetky druhy žiarenia, ktoré sú schopné prenášať priestorom určitú energiu a šíria sa vo vákuu rýchlosťou svetla, sú vlastne elektromagnetickým vlnením, ktoré sa líši navzájom len vo vlnovej dĺžke. Súbor všetkých elektromagnetických vln, usporiadaných podľa stúpajúcej vlnovej dĺžky, nazývame *elektromagnetickým spektrom*.

Obrázok 2: Elektromagnetické spektrum



← narastajúca vlnová dĺžka

Slnčné svetlo obsahuje spojte široký interval vlnových dĺžok ide o *polychromatické žiarenie*. Ak obsahuje žiarenie iba jednu vlnovú dĺžku, ide o žiarenie *monochromatické*.

Pri interakcii elektromagnetického žiarenia so vzorkou nastávajú viaceré fyzikálne i chemické procesy. Pri prechode elektromagnetického žiarenia hmotným prostredím dochádza k jeho *absorpcii* (pohlteniu). *Emisia žiarenia* je opačný proces, pri ktorom sa uvoľňuje žiarenie hmotným prostredím (vzorkou). Pri interakcii žiarenia s látkami môže dôjsť k zmene *polarizácie*, k *lom*u, k *difrakcii* (ohybu) a jeho následnému *rozptylu*, prípadne k *interferencii* (skladaniu). Povaha a veľkosť týchto zmien sa využíva na získavanie analytických informácií o vzorke.

Optické metódy predstavujú veľmi početnú skupinu rôznych fyzikálno-chemických meraní. Rozdeľujú sa na dve zásadne odlišné skupiny:

1. *Spektrálne metódy*, založené na *výmene energie* medzi látkou a žiarením. Emisné spektrálne metódy sú založené na meraní žiarenia vysielaného (emitovaného) vzorkou. Absorpčné metódy sledujú pohlcovanie (absorpciu) žiarenia vzorkou.

Spektrálne metódy možno rozdeliť do nasledujúcich skupín:

- *Emisná spektrálna analýza*, ktorá je založená na štúdiu emisných spektier atómov a molekúl. Zaráďujeme sem aj Ramanovu spektrometriu založenú na rozptyle žiarenia molekulami.
 - *Absorpčné spektrálne metódy* sú založené na meraní absorpčných spektier najmä molekúl. Podľa použitej absorpčnej oblasti rozoznávame absorpčnú spektrálnu analýzu v ultrafialovej (UV), viditeľnej (VIS), infračervenej (IČ) a mikrovlnnej oblasti. Absorpčné vlastnosti voľných atómov sa využívajú predovšetkým v atómovej absorpčnej spektrometrii.
 - *Rezonančné metódy* tvoria osobitnú skupinu absorpčných metód, ktoré sú založené na skúmaní magnetických rezonančných spektier látok v silnom vonkajšom magnetickom poli. Do tejto skupiny zaráďujeme napr. metódu jadrovej magnetickej rezonancie.
 - Röntgenová analýza a elektrónová mikroanalýza.
2. *Nespektrálne metódy*, založené na sledovaní javov, ktoré prebiehajú pri vzájomnej interakcii látky a elektromagnetického žiarenia, pričom sa vlnová dĺžka ani frekvencia žiarenia nemení, mení sa len jeho smer alebo rýchlosť. Sú to teda metódy, pri ktorých dochádza ku *zmenám vlastností* žiarenia (zmena rýchlosti žiarenia, otáčanie roviny polarizovaného svetla, rozptyl žiarenia). Do tejto skupiny metód patrí napr. refraktometria, interferometria, nefelometria, turbidimetria, polarimetria.

Separácia je obyčajne jednou zo začiatkových operácií analytického riešenia problému. Využívajú sa pri nej rozdielne fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti látok. Voľba separačného procesu závisí od povahy a množstva vzorky, od časových možností, vyžadovanej presnosti stanovenia, od použitej techniky a schopností pracovníkov.

Separáciu možno definovať ako operáciu, pri ktorej sa vzorka rozdelí najmenej na dva podiely rozličného zloženia. Cieľom separácie je zvýšenie podielu jednej alebo viacerých zložiek pôvodnej vzorky vzhľadom na ostatné prítomné zložky. Z fyzikálno-chemického hľadiska ide vlastne o distribúciu určitej látky, resp. niekoľkých látok, medzi dve rôzne fázy, ktoré sú navzájom v úzkom kontakte.

Niektoré spôsoby separácie zmesí látok sú už dávno známe a často využívané, napr. čistenie látok kryštalizáciou, zrážaním, čírením, filtráciou a destiláciou. Tieto klasické separačné metódy však dnes už poväčšine svojou účinnosťou nepostačujú. Moderné a veľmi účinné separačné metódy označujeme súborným názvom *chromatografické metódy*.

Separčných metód je veľké množstvo, tie najdôležitejšie môžeme rozdeliť do dvoch základných skupín:

1. metódy založené na rozdieloch rovnovážnej distribúcie zložiek medzi dve fázy (fázové rovnováhy), pričom vzniká jedná fáza obohatená o hľadanú zložku a druhá fáza obohatená o zložku rušiacu analytické stanovenie resp. nežiaducu,
2. metódy, pri ktorých vzniká koncentračný gradient zložiek v jednej fáze, metódy založené na rozdieloch v rýchlosti migrácie zložiek
 - cez polopriepustnú membránu (membránová separácia),
 - v silovom poli (elektroforéza, izotachoforéza, hmotnostná spektrometria).

5.1 Vybrané elektroanalytické metódy

5.1.1 Základné pojmy

Elektróda

Elektróda je sústava tvorená vodivými vzájomne sa dotýkajúcimi fázami – pevnými, kvapalnými alebo plynými. Na styku fáz, tzv. fázovom rozhraní, ale aj vo vnútri fáz, sa môžu pohybovať molekuly, ióny a elektróny, a môžu tu prebiehať aj chemické reakcie. Jednotlivé fázy majú rozdielnu schopnosť viesť elektrický prúd.

Najdôležitejšou vlastnosťou elektródy je *jej schopnosť prenášať elektrický náboj cez rozhranie fáz*. Hovoríme o reakcii prenosu elektrického náboja, alebo o elektródovej resp. elektrochemickej reakcii. Pri elektrochemickej reakcii prebieha výmena elektrónov medzi materiálom tuhej elektródy a rozpustenou zložkou v roztoku, v dôsledku čoho sa na fázovom rozhraní (elektróda – roztok) vytvorí elektrická dvojvrstva a vzniká elektrické napätie, ktoré označujeme ako *potenciál elektródy (elektródový potenciál) E*. Elektróda ponorená do roztoku analyzovanej látky (elektrolytu) tvorí *polčlánok*.

Podľa druhu polčlánkov rozoznávame nasledovné druhy elektród:

- *elektródy prvého druhu* sú tvorené kovom ponoreným do elektrolytu, ktorý obsahuje ióny toho istého kovu ako elektróda (strieborná elektróda),
- *elektródy druhého druhu* sú zostrojené z kovu pokrytého málo rozpustnou zlúčeninou tohto kovu a ponorené do elektrolytu, ktorý obsahuje anióny tejto málo rozpustnej zlúčeniny (argentschloridová, kalomelová elektróda),

- *elektrody redoxné* sú tvorené ušľachtilým kovom ponoreným do elektrolytu, ktorý obsahuje látku v dvoch oxidačných stupňoch, ktorá môže vratne prechádzať z jedného do druhého oxidačného stupňa (chinhydrónová platinová elektróda),
- *elektrody iónovo-selektívne*, ktorých podstatou je membrána, selektívne priepustná pre určité ióny (sklená elektróda).

Podľa použitia delíme elektródy na:

- *indikačné elektródy*, ktorých potenciál sa mení so zmenou koncentrácie iónov v sledovanom roztoku. Medzi najpoužívanejšie indikačné elektródy zaraďujeme elektródu sklenú a kovové elektródy,
- *referenčné elektródy*, ktoré majú potenciál konštantný, nezávislý od zloženia skúmaného roztoku. Ako referenčné elektródy sa využívajú predovšetkým elektródy druhého druhu, najčastejšie kalomelová a argenticchloridová.

Elektrochemický článok

Elektrochemický článok je základným prvkom všetkých elektroanalytických metód. Je tvorený dvoma elektródami navzájom spojenými prostredníctvom vhodného elektrolytu, v ktorom dochádza k premene energie chemickej na elektrickú. Elektrochemický článok je teda kombináciou dvoch polčlánkov. Rozoznávame nasledovné typy článkov:

- bez prevodu – článok, v ktorom sú obe elektródy ponorené do jedného spoločného elektrolytu,
- s prevodom – článok, v ktorom má každá elektróda svoj vlastný elektrolyt. Tieto sú navzájom spojené vodivým nemišateľným kvapalinovým rozhraním. Takéto rozhranie môže byť realizované poréznu prepážkou (diafragmou) alebo soľným mostíkom. Soľný mostík tvorí roztok, ktorý zabezpečuje vodivé prepojenie elektrolytov zúčastnených elektród, ale zabraňuje ich miešaniu,
- koncentračný článok je tvorený dvoma rovnakými polčlánkami, ktoré sa líšia koncentráciou elektrolytu,
- chemický článok je tvorený rôznymi kombináciami elektród a elektrolytov, v ktorých pri prechode prúdu dochádza k chemickým reakciám.

Elektródy sa vo vnútri článku nedotýkajú a tvoria jeho kladný a záporný pól, pričom elektróda s vyšším potenciálom predstavuje kladný pól (katódu) a elektróda s nižším potenciálom záporný pól (anódu). Elektrochemický článok sa znázorňuje tak, že anóda je vľavo a katóda vpravo. Potenciál jednotlivých elektród nemožno merať priamo, môžeme merať iba *potenciálový rozdiel*, napätie medzi dvoma elektródami E , ktoré sa rovná rozdielu potenciálov katódy E_K a anódy E_A :

$$E = E_K - E_A$$

Všeobecne platí, že keď je napätie článku $E > 0$ chová sa článok ako *galvanický článok*, reakcie v ňom prebiehajú spontánne. Galvanický článok v zapojení, keď ním nepreteká elektrický prúd ($I = 0$) sa využíva v potenciometrii. V tomto prípade sa analyzovaná látka stanoví na základe zmeraného napätia galvanického článku. Keďže článkom neprechádza prúd, dochádza na elektródach iba k výmenným reakciám, ktoré prebiehajú iba v tesnej blízkosti na rozhraní tuhej a kvapalnej fázy (elektróda/roztok) v tzv. elektrickej dvojvrstve, takže chemické zloženie článku sa v priebehu analýzy nemení.

Ak vychádza $E < 0$, reakcia v článku neprebíha samovoľne, ale je potrebné dodať mu energiu z vonkajšieho zdroja. V tomto prípade článok pracuje ako *elektrolýzér* a elektrický

prúd (aj smer pohybu nabitých častíc) je opačný ako v galvanickom článku. Elektrochemický článok zapojený ako elektrolyzér sa využíva vo voltamperometrii, coulometrii a elektrogravimetrii.

5.1.2 Potenciometria

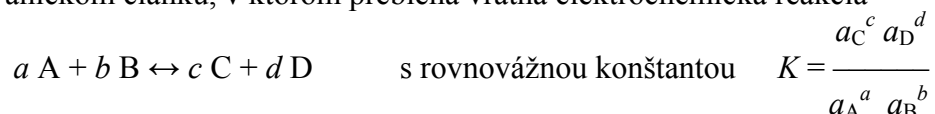
5.1.2.1 Priama potenciometria

Potenciometria je elektrochemická metóda založená na meraní elektromotorického napätia galvanického článku zloženého z indikačnej a referenčnej elektródy ponorenej do skúmaného elektrolytu. Namerané napätie, ktoré je dané rozdielom potenciálov indikačnej a referenčnej elektródy, je mierou koncentrácie sledovanej látky v analyzovanom roztoku (elektrolyte).

Ponorením elektród do analyzovaného roztoku začne v takejto sústave prebiehať vratná elektrochemická reakcia medzi elektródami a iónmi v roztoku. Po čase sa v sústave ustáli rovnováha, charakterizovaná rovnovážnou konštantou K . V článku sa ustáli *elektromotorické napätie* E dané Nerstovou rovnicou

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K \quad (5.1)$$

V galvanickom článku, v ktorom prebieha vratná elektrochemická reakcia



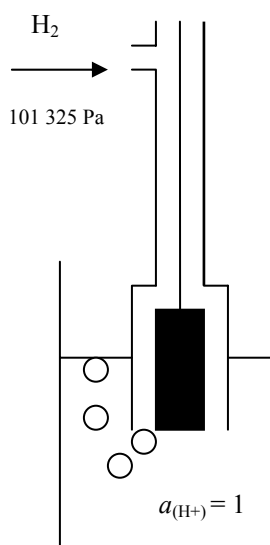
je elektromotorické napätie po dosadení do rovnice (5.1)

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (5.2)$$

Z tejto rovnice vidíme, že meraním napätia vhodného galvanického článku môžeme zistiť aktivitu resp. pomer aktivít látok prítomných v roztoku. Súčasne z nej vyplýva význam štandardného napätia E^0 ako napätia článku, v ktorom sú aktivity všetkých zúčastnených látok jednotkové. Štandardné napätie je dôležitá veličina, ktorá charakterizuje danú elektrochemickú reakciu. Štandardné napätie je rozdielom štandardných elektródových potenciálov pravej a ľavej elektródy galvanického článku.

Hodnoty štandardných potenciálov sú uvedené v tabuľkách a definované vzhľadom na konvenčne prijatú nulovú hodnotu štandardného potenciálu vodíkovej elektródy. Nazývajú sa tiež *vodíkovou stupnicou štandardných potenciálov*. Štandardný potenciál elektródy vo vodíkovej stupnici je v skutočnosti štandardné napätie galvanického článku, ktorý je zostavený z príslušnej elektródy a zo *štandardnej vodíkovej elektródy*. Podľa medzinárodne prijatej konvencie (IUPAC, Stockholm 1953) má totiž štandardná vodíková elektróda, pri tlaku 101 325 Pa v roztoku s jednotkovou aktivitou vodíkových iónov ($a_{\text{H}^+} = 1$) pri všetkých teplotách, nulový potenciál ($E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$).

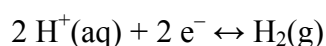
Obrázok 3: Štandardná vodíková elektróda



Z priamych potenciometrických metód má najväčší význam stanovenie pH a stanovenie koncentrácie iónov pomocou iónovo-selektívnych elektród. Pri potenciometrickom meraní pH si musíme uvedomiť, že zaradením ľubovoľnej indikačnej elektródy do meracieho systému, dostávame hodnotu $-\log a_{(\text{H}^+)}$ a nie hodnotu $-\log c_{(\text{H}^+)}$. Na stanovenie aktivity vodíkových iónov v roztoku sa hodí každá elektróda, ktorej potenciál je funkciou $a_{(\text{H}^+)}$.

Základom presného potenciometrického merania pH je *vodíková elektróda*, ktorá je však v praxi ťažko realizovateľná a práca s ňou je nepohodlná a komplikovaná. Skladá sa z platinového drôtu alebo pliešku pokrytého platinovou čerňou (slúži ako katalyzátor), ponoreného do roztoku s jednotkovou aktivitou plynného vodíka ($a_{(\text{H}_2)} = 1$), ktorý sa nepretržite privádza pomalým prúdom pri normálnom atmosférickom tlaku.

Reakcia prebiehajúca na polčlánku (článková polreakcia) vodíkovej elektródy sa vyjadří nasledovne:



Elektródový potenciál sa vyjadří rovnicou (5.2):

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(\text{H}_2)}}{a_{(\text{H}^+)}^2}$$

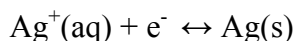
Štandardný potenciál vodíkovej elektródy sa pri všetkých teplotách rovná nule ($E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0$). Keďže $\text{pH} = -\log a_{(\text{H}^+)}$, po úprave môžeme rovnicu elektródového potenciálu písať v tvare:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{(\text{H}^+)}^2} = \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{H}^+)} = -0,059 \text{ pH}$$

Vodíková elektróda je vhodná na meranie pH vo vodných roztokoch v širokom rozsahu. Nemožno ju ale použiť v prítomnosti látok, ktoré narúšajú jej reverzibilitu. Ide hlavne o oxidačné látky, ktoré sa v prítomnosti platinovej černej ľahko redukujú (kyanidové ióny,

arzenové zlúčeniny, sulfán, katióny elektropozitívnejších kovov ako je vodík). Kyslík nesmie byť prítomný ani v stopových množstvách. Vzhľadom na tieto skutočnosti a predovšetkým pre jej neľahkú realizáciu, sa v praxi využívajú prednostne iné druhy indikačných elektród napr. kovové.

Jednou z kovových indikačných elektród je *strieborná elektróda*, tvorená strieborným drôtikom ponoreným do roztoku strieborných iónov. Medzi povrchom elektródy a roztokom prebieha elektrochemická reakcia



Elektródový potenciál tejto elektródy sa riadi Nernstovou rovnicou (5.2):

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{(\text{Ag})}}{a_{(\text{Ag}^+)}}$$

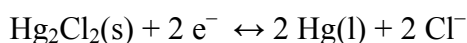
Keďže aktivita tuhej látky a_{Ag} je jednotková, môžeme po úprave písať rovnicu v tvare

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{(\text{Ag}^+)}} \quad \text{resp.} \quad E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{Ag}^+)}$$

Z tejto rovnice vyplýva, že pri konštantnej teplote potenciál striebornej elektródy je funkciou aktivity strieborných iónov v roztoku, v ktorom je elektróda ponorená. Pomocou striebornej elektródy je teda možné stanoviť aktivitu strieborných iónov v analyzovanom roztoku.

Ako referenčné elektródy sa pri potenciometrických meraniach využívajú predovšetkým elektródy druhého druhu. *Kalomelová elektróda* je tvorená vrstvou ortuti, ktorá je potiahnutá jemnou vrstvou chloridu ortutného (kalomelu) a celý tento systém je v styku s vodným roztokom so známou koncentráciou chloridových iónov. Najčastejšie sa používa nasýtený roztok chloridu draselného, preto hovoríme o tzv. nasýtenej kalomelovej elektróde.

Medzi kalomelom a chloridovými iónmi prebieha v roztoku vratná elektrochemická reakcia

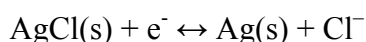


Nernstova rovnica pre výpočet elektródového potenciálu bude mať tvar:

$$E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{(\text{Hg})}^2 a_{(\text{Cl}^-)^2}}{a_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{Cl}^-)}$$

Z rovnice vyplýva, že potenciál kalomelovej elektródy je pri konštantnej teplote funkciou aktivity chloridových iónov v roztoku. Koncentrácia a aktivita chloridových iónov v nasýtenom roztoku KCl sa v priebehu merania prakticky nemení a potenciál kalomelovej elektródy tak zostáva konštantný.

Chloridostrieborná (argentschloridová) elektróda je tvorená strieborným drôtikom pokrytým vrstvičkou chloridu strieborného, ponorenou do elektrolytu s obsahom chloridových iónov (napr. KCl). V tejto sústave prebieha elektrochemická reakcia

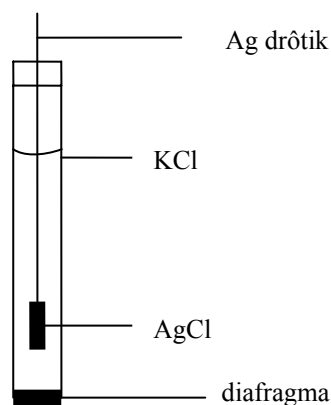


Potenciál elektródy je daný rovnicou,

$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{(\text{Ag})} \cdot a_{(\text{Cl}^-)}}{a_{(\text{AgCl})}} = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{Cl}^-)}$$

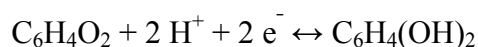
a závisí od aktivity chloridových iónov prítomných v elektrolyte. Ak zabezpečíme, že koncentrácia chloridových iónov v elektrolyte bude počas potenciometrického merania konštantná (oddelíme elektrolyt od analyzovaného roztoku diafragmou), potenciál elektródy bude konštantný a elektróda sa môže použiť ako referenčná.

Obrázok 4: Schéma chloridostriebornej elektródy



Pri styku dvoch roztokov rôzneho zloženia alebo koncentrácie nastáva na ich rozhraní vplyvom rozdielnej rýchlosti difúzie nabitých častíc k potenciálovému rozdielu, ktorý môže ovplyvniť výsledné napätie článku. Tento potenciál sa nazýva kvapalinový alebo difúzny potenciál a vzhľadom nato, že by mohol spôsobiť preniknutie vnútorného roztoku elektródy do vonkajšieho meraného roztoku resp. naopak, musíme jeho vplyv eliminovať. Na potlačenie kvapalinového potenciálu sa používajú *solné mostíky* – sklené trubice naplnené elektrolytom (napr. KCl, NH_4NO_3 , KNO_3), ktorého kationy a anióny sú približne rovnako pohyblivé a zabezpečujú rovnomerný prenos náboja cez obe rozhrania. V tomto prípade vznikajú na koncoch solného mostíka približne rovnaké kvapalinové potenciály s opačným znamienkom, takže sa takmer úplne vykompenzujú.

Redoxné elektródy sú tvoria ušľachtilé kovy (Pt, Au) ponoreným do roztoku obsahujúceho oxidovanú aj redukovanú formu určitej látky. V tomto prípade kov elektródy možno iba výmenu elektrónov medzi oboma formami redoxného systému, samotný sa však na chemických dejoch nezúčastňuje. Preto v Nernstovej rovnici budeme počítať iba s aktivitami látok zúčastnených na elektrochemickej reakcii. Najbežnejšie používanou elektródou z tohto druhu elektród je *chinhydrónová elektróda*. Tvorí ju platinový vodič ponorený do roztoku nasýteného chinhydrónu. Chinhydrón je ekvimolárnou zmesou chinónu a hydrochinónu, ktoré na povrchu platiny reagujú elektrochemickou reakciou:



Rovnovážna konštanta tejto polreakcie je

$$K = \frac{a_{(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)}}{a_{(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)} a_{(\text{H}^+)}^2}$$

Keďže $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$ platí tiež, že $a_{(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)} \approx a_{(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2)}$. Zmeny koncentrácií chinónu a hydrochinónu spôsobené elektrochemickou reakciou sú zanedbateľné a rovnovážnu konštantu môžeme písať v tvare

$$K = \frac{1}{a_{(\text{H}^+)}^2}$$

Po dosadení rovnovážnej konštanty do rovnice (5.1) a jej úprave dostaneme pre potenciál chinhydrónovej elektródy vzťah,

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{H}^+)}$$

z ktorého vyplýva, že potenciál tejto elektródy je úmerný aktivite vodíkových iónov a teda v spojení s referenčnou elektródou je vhodná na meranie pH roztokov. Chinhydrónová elektróda sa používa na meranie pH v kyslých a neutrálnych roztokoch. V alkalických roztokoch (nad pH = 8,5) nastávajú komplikácie v dôsledku oxidácie chinhydrónu vzdušným kyslíkom a disociácie hydrochinónu.

Pri meraní pH sa tiež využívajú *membránové iónovo-selektívne elektródy*, ktorými sa merajú membránové potenciály. Tieto elektródy umožňujú zisťovanie aktivity niektorých ďalších kationov alebo aniónov, nielen vodíka.

Membránový potenciál je potenciálový rozdiel medzi dvoma roztokmi oddelenými membránou. Membrána môže mať také veľké póry, že cez ne voľne prechádzajú všetky ióny, ktoré sú prítomné v roztokoch. Ak membrány majú póry menších rozmerov, prípadne v ich stenách je viazaný určitý náboj, potom membránou prechádzajú iba ióny rozmerovo menšie, resp. s vyhovujúcim nábojom (membrána prepúšťa iba kationy alebo iba anióny). Takéto membrány sú iónovo-selektívne, pretože prepúšťajú iba určitý druh iónov – podľa rozmerov alebo náboja.

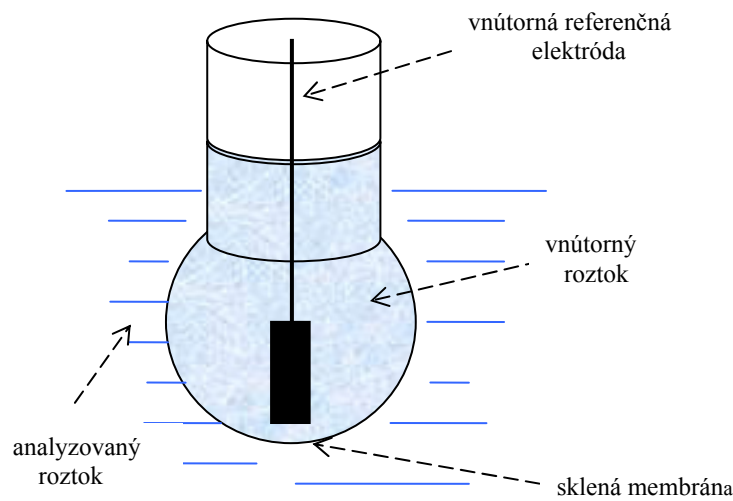
Najpoužívanejšou membránovou elektródou je *elektróda sklená*, ktorá je vysoko selektívna voči vodíkovým iónom v širokom rozmedzí pH. V závislosti od zloženia skla, môže byť selektívna aj voči iónom sodíka, draslíka a amónia.

Sklená elektróda sa môže používať takmer vo všetkých roztokoch, vodných aj nevodných. Keďže jej potenciál nezávisí od oxidačno-redukčného deja, neprekáža ani prítomnosť oxidačno-redukčných látok v roztoku. Neškodí jej ani prítomnosť organických látok, povrchovo aktívnych látok a pod. Je to takmer univerzálna elektróda na meranie pH.

Bežná sklená elektróda je skonštruovaná z tenkej sklenej membrány, spravidla v podobe banky s priemerom 10 – 15 mm, zo špeciálneho skla. Vo vnútri banky je umiestnená referenčná elektróda, najčastejšie chloridostrieborná, ponorená do vnútorného tlmivého roztoku. Sklená membrána v styku s roztokom napučíava, tvorí sa na nej vrstvička hydratovaného kremičitanového gélu, ktorý sa chová ako ionomenič. Vymieňa ióny zo skla

(obvyčajne Na^+) za vodíkové ióny z roztoku. Iónová výmena nastáva na oboch stranách membrány, a preto medzi roztokom vo vnútri elektródy a roztokom analyzovaným, v ktorom je elektróda ponorená, vzniká rozdiel potenciálov membránový potenciál E_m .

Obrázok 5: Schéma sklenej elektródy



Ak sú z oboch strán membrány (skla) roztoky s rozličným pH, vzniká medzi nimi potenciálový rozdiel E_m , ktorého veľkosť je úmerná rozdielu hodnôt pH na oboch stranách membrány.

Ak hodnotu pH vnútorného (tlmivého) roztoku udržujeme konštantnú a meriame pH vonkajšieho roztoku, zistíme, že sklenená elektróda pôsobí prakticky v celom intervale pH od 1 až po 11 ako vodíková elektróda. Potenciál medzi sklom a vnútorným roztokom je preto analogický ako u vodíkovej elektródy:

$$E_k = \frac{RT}{F} \ln a_k(\text{H}^+)$$

Potenciál medzi sklom a vonkajším roztokom bude:

$$E_x = \frac{RT}{F} \ln a_x(\text{H}^+)$$

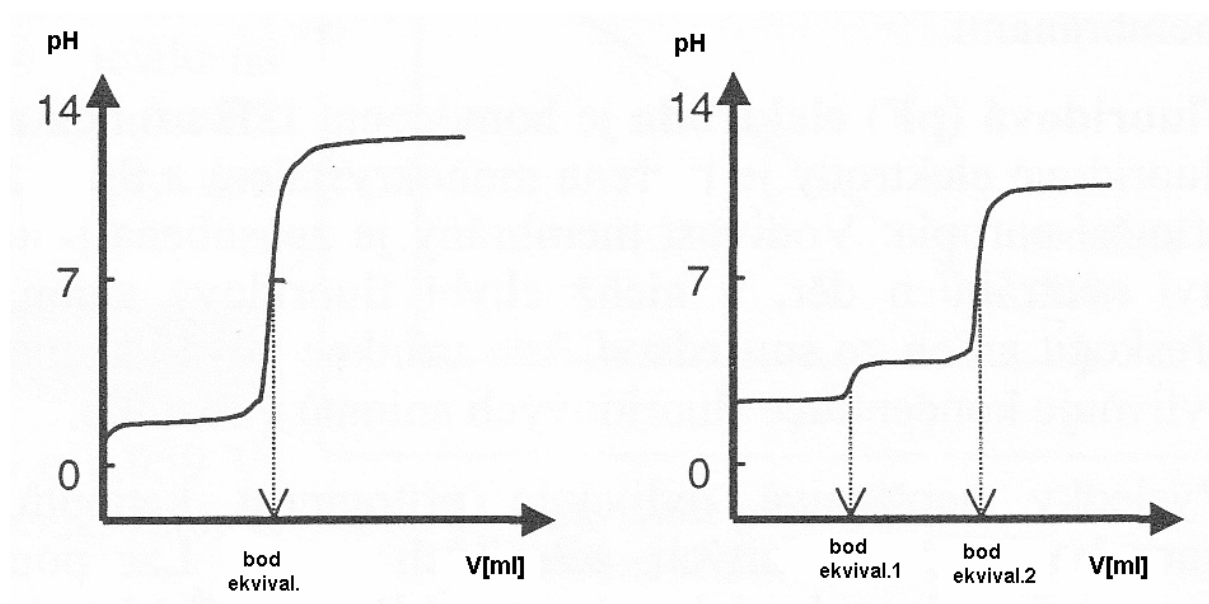
Potenciálový rozdiel, resp. membránový potenciál bude:

$$E_m = E_k - E_x = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_k(\text{H}^+)}{a_x(\text{H}^+)} = -0,059 (\text{pH}_x - \text{pH}_k)$$

5.1.2.2 Potenciometrické titrácie

Pri **potenciometrických titráciach** sa sleduje závislosť zmeny potenciálu indikačnej elektródy od objemu pridávaného odmerného roztoku. Závislosť potenciálu od stupňa titrácie má tvar písmena S. V prípade, že sa titrujú dve alebo viac zložiek, ktoré majú rovnovážne konštanty

titračných reakcií dostatočne rozdielne, dostávame titračnú krivku zloženú z dvoch resp. viacerých kriviek v tvare S.



Graf 8: Potenciometrické titračné krivky

Potenciometrická titrácia sa realizuje tak, že do titrovaného roztoku sa pridáva titračné činidlo z byrety a po každom prídavku sa zaznamená hodnota elektromotorického napätia (potenciálu). Zo zaznamenaných hodnôt sa zostrojí titračná krivka, pričom z inflexného bodu (bodu ekvivalencie) sa na os x spustí kolmica a takto získame spotrebu titračného činidla v bode ekvivalencie.

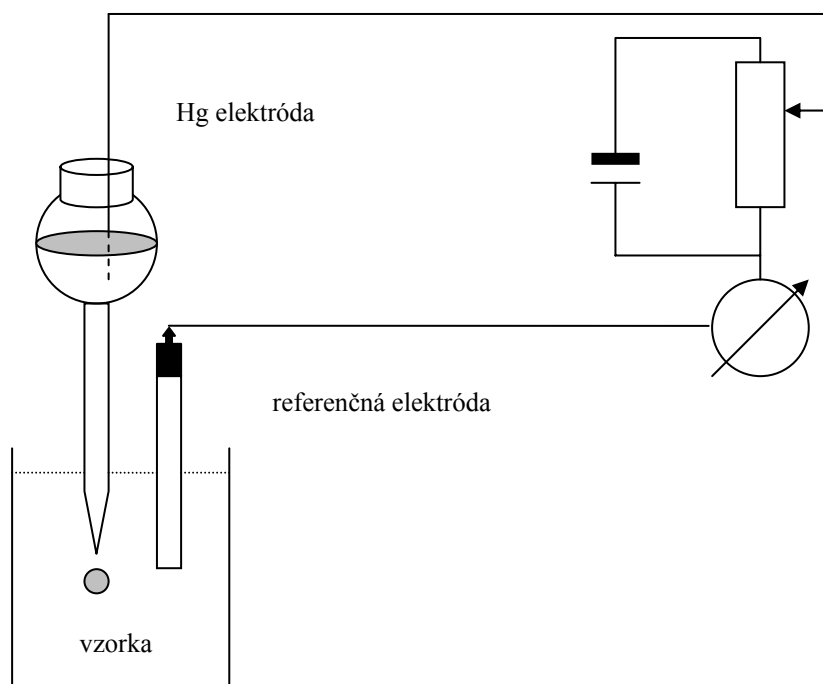
Potenciometricky možno sledovať priebeh acidobázických, zrážacích, komplexotvorných aj redoxných titrácií. Pri výbere indikačných elektród je treba dbať na to, aby sa systém titrovanej látky a titračného činidla správal reverzibilne. Určenie konca titrácie, bodu ekvivalencie, závisí od požiadaviek na presnosť a správnosť výsledkov, od experimentálnych možností a od charakteru titračnej krivky, ktorá môže byť symetrická, asymetrická prípadne plochá.

5.1.3 Polarografia

Polarografia patrí medzi elektroanalytické metódy, pri ktorých prebieha elektrochemická reakcia v tesnej blízkosti elektródy ponorenej do skúmaného roztoku. Je to elektrolyza, pri ktorej je pracovná (indikačná) elektróda polarizovateľná, čo znamená, že jej potenciál je silne ovplyvňovaný prechádzajúcim prúdom a porovnávacia (referenčná) elektróda je nepolarizovateľná, čo znamená, že jej potenciál zostáva konštantný bez ohľadu na smer a veľkosť prúdov pretekajúcich systémom.

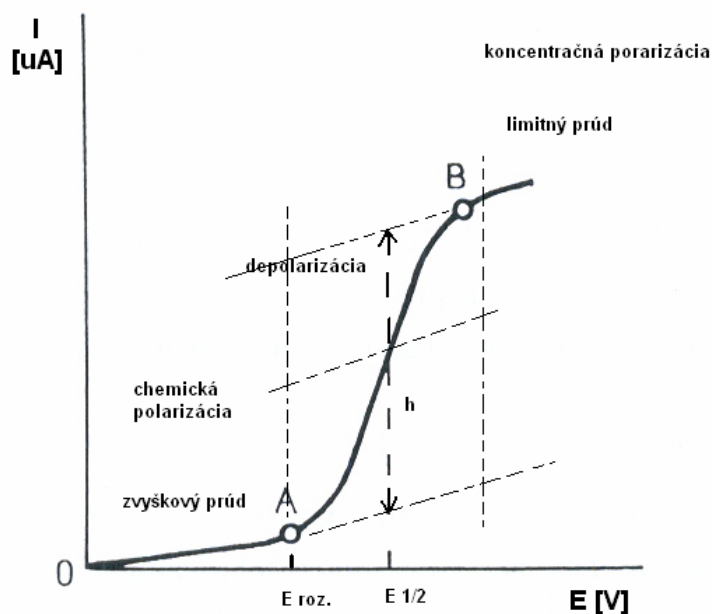
Na elektrochemický článok sa privádza rovnomerné napätie a sleduje sa závislosť prúdu (ktorým sa pracovná elektróda polarizuje – nabíja) od vloženého napätia. Polarografia je teda založená na sledovaní zmeny elektrického prúdu v závislosti od zmeny vnúteného napätia resp. potenciálu elektrolyzy prebiehajúcej v skúmanom roztoku. Ako indikačná elektróda sa pritom používa ortuťová kvapková elektróda, ktorej potenciál sa mení v závislosti od prechádzajúceho prúdu.

Obrázok 6: Princíp polarografického merania



Pôvodcom polarografie je český chemik Jaroslav Heyrovský, ktorému za jej objav udelili v roku 1959 Nobelová cena za chémiu.

Túto závislosť znázorňuje I - E krivka alebo *polarografická krivka* (*polarogram*). Prítomná elektroaktívna látka podlieha elektrochemickej reakcii (elektrolýze) pri určitej konkrétnej hodnote potenciálu (E_{roz} – rozkladný potenciál), pri ktorom dochádza k depolarizácii pracovnej elektródy. Preto označujeme elektrochemickú látku aj ako *depolarizátor*. Výška polarografickej vlny (h) je mierou *kvantity* depolarizátora elektrochemicky pozmeneného pri reakcii v skúmanom roztoku. Zisťuje sa graficky, položením rovnobežiek pozdĺž ramien polarografickej vlny a preložením kolmice cez tzv. inflexný bod na os x. Inflexný bod krivky zároveň určuje *polvlnový potenciál* ($E_{1/2}$), ktorého hodnota je charakteristická pre určitý depolarizátor, takže slúži na jeho *kvalitatívny dôkaz*. Hodnoty polvlnových potenciálov jednotlivých depolarizátorov sú uvedené v tabuľkách spolu s údajom, k akému elektrolytu a k akej elektrochemickej reakcii sa vzťahujú.



Graf 9: Polarografická vlna

5.1.3.1 Ortuťová kvapková elektróda

V polarografickom usporiadaní elektród je ortuťová kvapková elektróda dokonale polarizovateľná a porovnávacia elektróda dokonale nepolarizovateľná. Ak takémuto páru elektród vnútime napätie vzniká polarizačné napätie, ktoré je dané rozdielom potenciálov anódy a katódy $E_p = E_a - E_k$.

Keďže potenciál anódy E_a (potenciál referenčnej elektródy) je konštantný a so zmenami vnúteného napätia E_p sa mení iba potenciál katódy E_k (indikáčnej kvapkovej ortuťovej elektródy), polarografická krivka (polarogram) znázorňuje iba zmeny elektrolytických procesov prebiehajúcich na kvapkovej ortuťovej elektróde. Elektroaktívna látka prítomná v roztoku sa na katóde (kvapkovej ortuťovej elektróde) redukuje a priebeh polarografickej krivky má tvar vlny (písmena S), rozdelenej do troch oblastí:

1. *Oblasť chemickej polarizácie* – vnútené napätie ešte nedosahuje hodnotu, pri ktorej môže prebiehať elektrochemická redukcia. Nízky prúd, ktorý je tu zaznamenaný ako „zvyskový prúd“, je zapríčinený elektrolyzou zložiek znečisťujúcich elektrolytu.
2. *Oblasť depolarizácie* – je tu zaznamenaný prudký nárast prúdu, čo je zapríčinené vznikom a priebehom elektrochemickej reakcie. Pretekanie prúdu spôsobila redukcia elektroaktívnej látky na katóde.
3. *Oblasť koncentračnej polarizácie* – je oblasť vyznačujúca sa konštantnou hodnotou prúdu (limitným prúdom). Elektrochemická reakcia je ukončená.

Redukcia oxidovanej formy nie je jediným typom elektródového deja, s ktorým sa môžeme v polarografii stretnúť. Na kvapkovej ortuťovej elektróde môžu prebiehať aj oxidačné deje, ak je k dispozícii oxidovateľná elektroaktívna forma látky. V tomto prípade je kvapková ortuťová elektróda anódou a prúd v sústave je anodický.

Ortuťová kvapková elektróda (obr. 5) je konštruovaná ako kapilára (asi 10 cm dlhá) s vnútorným priemerom od 0,05 až 0,1 mm. Kapilára je napojená hadičkou na zásobník ortuti, z ktorého plynulo odkvapkáva malá kvapka ortuti v pravidelných niekoľkosekundových

intervaloch (doba kvapky). Produkty elektrolýzy sú buď rozpustné, teda difundujú od elektródy do roztoku, alebo nerozpustné, ktoré zostávajú na povrchu elektródy. Niekedy sa môžu kovové produkty rozpúšťať v ortuti na amalgám. Preto je výhodné neustále obnovovanie povrchu elektródy (nová kvapka s čistým povrchom) a odstraňovanie produktov elektrolýzy, ktoré by mohli meniť vlastnosti elektródy, čím by bola ovplyvnená aj veľkosť limitného prúdu a polvlnového potenciálu. Neustále odkvapkávanie ortuti obmedzuje aj čas elektrolýzy, čo zabráni vzniku hrubej difúznej vrstvy, takže sa nemôže uplatniť ani difúzny transport elektroaktívnej látky. Tieto faktory umožňujú vysokú reprodukovateľnosť polarografických meraní. Výhodou je tiež, že elektrolýze jednorázovo podlieha veľmi malé množstvo elektroaktívnej látky, čo umožňuje viacnásobné opakovanie experimentu a prácu s malými množstvami roztokov.

5.1.3.2 Ilkovičova rovnica

Počas elektrolýzy prebieha v roztoku viacero rozličných dejov. Okrem samotného elektrolytického deja, sú to rôzne transportné deje, chemické reakcie, polarizácia dielektrika. Výslednú rýchlosť elektrolýzy určuje potom najpomalšie prebiehajúci dej.

V prípade polarografie najčastejšie týmto podmienkam vyhovuje proces difúzie, ktorý býva najpomalší a ktorému zodpovedá *difúzny prúd* I_d . Keďže kvapka ortuťovej elektródy neustále odkvapkáva v určitých pravidelných intervaloch, registruje sa tzv. *stredná hodnota difúzneho prúdu* \bar{I}_d , ktorá je daná Ilkovičovou rovnicou v tvare:

$$\bar{I}_d = 0,627 z F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

z – nábojové číslo elektrochemickej reakcie,
 F – Faradayova konštanta,
 D – difúzny koeficient depolarizátora,
 m – rýchlosť prietoku ortuti cez kapiláru,
 t – čas elektrochemickej reakcie,
 c – koncentrácia elektroaktívnej látky v roztoku.

Keďže všetky veličiny na pravej strane Ilkovičovej rovnice (okrem koncentrácie c) sú pre danú elektródu konštantné, možno ich zahrnúť do jednej konštanty a potom rovnica nadobúda tvar:

$$\bar{I}_d = k c$$

Je to *limitný difúzny prúd*, ktorý je priamo úmerný koncentrácii elektroaktívnej látky a táto skutočnosť je základom pre jeho využitie v kvantitatívnej polarografickej analýze.

Meranie limitného prúdu môže byť komplikované tým, že ramená polarografickej vlny sú často nerovnoběžné, ovplyvnené prúdom iných zložiek prítomných v roztoku. Táto skutočnosť, ako aj nutnosť poznať všetky veličiny na pravej strane Ilkovičovej rovnice, obmedzuje jej priame použitie na určenie koncentrácie elektroaktívnej látky. Používajú sa preto iba relatívne metódy kvantitatívnej polarografickej analýzy, metóda štandardného prídavku a metóda analytickej krivky.

Veľkou výhodou polarografie je jej mikrochemický charakter, môže pracovať s veľmi malými objemami vzoriek. V niekoľkých mililitroch vzorky môžeme stanoviť skúmanú látku s koncentráciou 10^{-4} až 10^{-5} mol dm^{-3} . Ak sa použijú mikroanalytické nádobky, môže byť

objem analyzovanej vzorky menší ako 0,5 ml a koncentrácia látky potrebná na analýzu menšia ako 10^{-5} mol dm^{-3} . Množstvo látky, ktoré sa v roztoku pri polarografickom stanovení pozmení je nepatrné, a preto možno stanovenie viackrát opakovať s rovnakým výsledkom. Čas potrebný na stanovenie je daný takmer výlučne iba časom potrebným na úpravu vzorky (naváženie, rozpustenie, rozklad a pod.) Vlastná analýza a vyhodnotenie záznamu je veľmi rýchle a jednoduché. Polarografická analýza je preto veľmi vhodná na sériové stanovenia. Presnosť polarografie je postačujúca (2 až 3 %) a umožňuje súčasné stanovenie dvoch a viac zložiek z jednej polarografickej krivky.

Okrem aplikácií v analytickej chémii a v priemyselnej praxi našla polarografia široké uplatnenie v rozvoji chemických vedných disciplín – anorganickej, organickej a fyzikálnej chémie. V anorganickej analýze sa využíva pri analýze kovov, zliatin a iných priemyselne dôležitých látok. Často sa využíva pri stanovení elektrochemicky ušľachtiteľného kovu v nadbytku menej ušľachtiteľného, ktorý má výrazne negatívnejší potenciál. Takto možno stanoviť napr. Cu, Pb, Cd v zinku alebo Cu, Pb, Ni, Zn, Cr v hliníku, Pb v kadmii alebo železe a pod. Polarografia sa uplatnila aj v analýze organických zlúčenín, vo farmácii, medicíne a v biochémií. Polarograficky možno redukovať napr. látky chinoidného charakteru, nitrozlúčeniny, azolátky, aldehydy. Stanovenia sa využívajú aj pri analýze biologických tekutín napr. polarograficky možno stanoviť nitrolátky a benzén v krvi a pod. Dôležitou oblasťou, v ktorej našla polarografia uplatnenie je životné prostredie. Využíva sa tu pri stanovení malých množstiev kovov a elektrochemicky aktívnych organických látok.

5.1.4 Voltametria (voltamperometria)

Voltametrické metódy sú založené na meraní prúdu, ktorý preteká elektrochemickým článkom, ak sa elektródam systému vnútri určité napätie. Meranie prúdu poskytuje informácie o kvalitatívnom a kvantitatívnom zložení elektrolyzovaného roztoku, o rýchlosti elektródových procesov, rovnováhach a rýchlostiach chemických reakcií, ktoré sú spojené s elektródovým procesom. Charakteristickým rysom voltametrických meraní je, že elektrolyza nezasahuje celý roztok, prebieha iba v tesnej blízkosti elektródy. Potom koncentrácie zložiek v dostatočnej vzdialenosti od elektródy zostávajú nezmenené. Elektrochemické články používané vo voltametrii sa skladajú z polarizovateľnej pracovnej elektródy ponorenej do analyzovaného roztoku a z referenčnej elektródy, ktorá môže byť polarizovateľná alebo nepolarizovateľná. V prípade, že v analyzovanom roztoku nie je prítomná látka, ktorá by sa redukovala alebo oxidovala (depolarizátor), pracovná elektróda je polarizovaná a prúd ňou nepreteká. Ak je v analyzovanom roztoku prítomná látka, ktorá sa pri danom potenciáli oxiduje alebo redukuje, dochádza k depolarizácii elektródy a prúd ňou preteká. Veľkosť pretekajúceho prúdu je mierou koncentrácie depolarizátora (elektroaktívnej látky) v analyzovanom roztoku.

Pracovné polarizovateľné elektródy vo voltametrii bývajú z tuhých materiálov (Pt, Au, C), ako referenčné sa najčastejšie používajú elektródy druhého druhu (kalomelová, argento-chloridová). Voltametrické merania sa môžu vykonávať v miešanom alebo nemiešanom roztoku, pomocou nepohyblivej (stacionárnej) elektródy, alebo aj pomocou elektródy, ktorá sa vzhľadom na roztok pohybuje (rotačná alebo vibračná elektróda). Špeciálnym prípadom voltametrie, ktorá využíva ako pracovnú ortuťovú kvapkovú elektródu je polarografia.

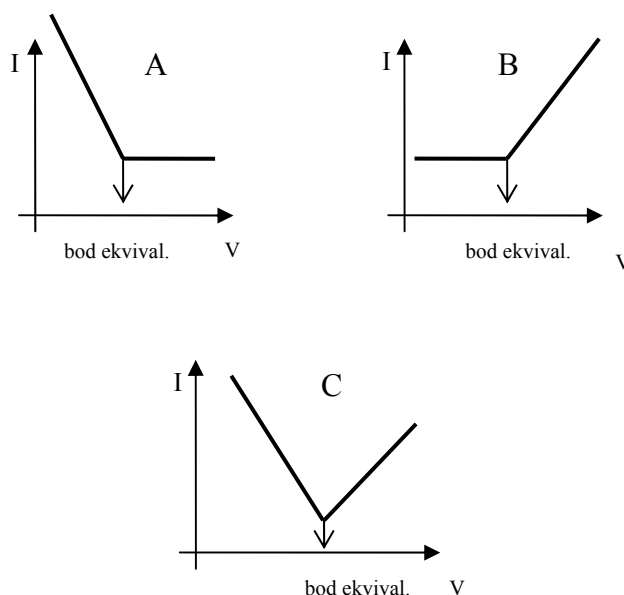
5.1.4.1 Amperometrické titrácie

Titrácie pri konštantnom nútenom napätí, tzv. amperometrické titrácie, pri ktorých je meranou veličinou prúd môžu byť realizované

- s jednou polarizovateľnou elektródou,
- s dvoma polarizovateľnými elektródami (biamperometrické titrácie).

Pri *amperometrickej titrácii s jednou polarizovateľnou elektródou* sa sleduje závislosť limitného difúzneho prúdu od objemu pridaného titračného činidla. Pracuje sa pri konštantnom napätí, ktorým sa polarizuje pracovná elektróda. Najčastejšie sa používa kvapková ortuťová indikačná elektróda, alebo rotačná platinová elektróda. Platinová má výhodu oproti ortuťovej v tom, že sa s ňou môže pracovať pri pozitívnejších potenciáloch, a teda sa ňou dajú sledovať vo väčšej miere oxidačné deje. Ako referenčná elektróda sa používa kalomelová, chloridostrieborná alebo merkurosulfátová elektróda. Depolarizátorom pri amperometrických titráciách je buď vzorka alebo titračné činidlo, prípadne obidva roztoky. Potom napätie vložené na pracovnú elektródu musí spadať do oblasti limitného prúdu tej látky, ktorá je depolarizátorom, pretože vychádzame z poznatku, že intenzita limitného difúzneho prúdu je priamo úmerná koncentrácii depolarizátora na kvapkovej ortuťovej alebo rotačnej platinovej elektróde. Pri amperometrických titráciách sa pracuje s menšou relatívnou chybou ako v polarografii. Môžu sa merať aj veľmi zriedené roztoky 10^{-4} až 10^{-6} mol.dm⁻³, čo zodpovedá iba niekoľkým mikrogramom látky v skúmanom objeme vzorky. Prítomnosť cudzích elektrolytov neruší stanovenie. Amperometrické titračné krivky majú dve priamkové vetvy, v priesečníku ktorých sa nachádza bod ekvivalencie.

Tieto titrácie sa v praxi využívajú na stanovenie mnohých anorganických aj organických látok, sú rýchle, spoľahlivé a potrebné zariadenie na ich realizáciu je jednoduché. Využívajú sa pri redoxných, zrážacích aj komplexotvorných reakciách.



Graf 10: Amperometrická titračná krivka – depolarizátor je vzorka (A), titračné činidlo (B), vzorka aj titračné činidlo (C)

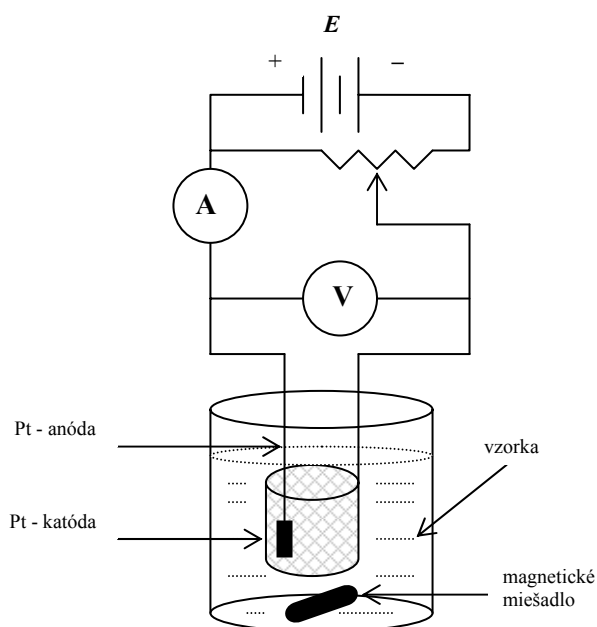
Biamperometrická titrácia je založená na meraní prúdu medzi dvoma rovnakými polarizovateľnými elektródami (napr. Pt) pri konštantnom vloženom napätí. Táto metóda sa používa predovšetkým v prípade, že v analyzovanom roztoku je prítomná súčasne oxidovaná

aj redukovaná forma látky (napr. jód-jodid). Oxidovaná forma depolarizuje katódu, pretože sa na nej redukuje a redukovaná forma depolarizuje anódu tým, že sa na nej oxiduje. Výsledkom týchto dejov je prechod elektrického prúdu medzi elektródami. Ak jedna z foriem bude reagovať s pridávaným titračným činidlom bude titráciou odstraňovaná, prúd v priebehu titrácie bude klesať až do jej úplného odstránenia. V danom okamihu v momente, keď prúd klesne na nulovú hodnotu, sa dosiahne bod ekvivalencie. Biamperometrické titrácie sa využívajú hlavne na redox titrácie, ale aj na acidimetrické a zrážacie titrácie. Výhodné je jej použitie pri stanovení vody tzv. Fischerovou metódou.

5.1.5 Elektrogravimetria

Elektrogravimetria patrí medzi elektroanalytické metódy, ktoré sú založené na priebehu elektrochemickej reakcie v celom objeme analyzovanej vzorky. Podstatou metódy je elektrolyza a následné váženie produktu elektrochemickej reakcie.

Obrázok 7: Schéma elektrogravimetrickej analýzy



Zariadenie na uskutočňovanie elektrogravimetrie je jednoduché. Tvorí ho zdroj jednosmerného napätia a dve veľkoplošné elektródy ponorené do skúmaného roztoku, ktorý je miešaný a ohrievaný. Veľká plocha elektród, miešanie a zahrievanie, zabezpečuje dostatočnú rýchlosť elektrolyzy a vylučovanie stanovovanej látky z roztoku na pracovnej elektróde. Elektricky nabitú časticu sa po vložení potenciálu na elektródy pohybujú k opačne nabitým elektródam, pričom sa na povrchu elektród vytvára elektrická dvojvrstva. Na anóde nastáva oxidácia a na katóde redukcia tých iónov, na premenu ktorých postačuje vloženie napätia. Zmenou vonkajšieho napätia možno realizovať postupné vylučovanie elektroaktívnych zložiek zo skúmaného roztoku za predpokladu, že ich polvlnové potenciály sa dostatočne odlišujú (aspoň o 0,3V). Vhodnou voľbou podmienok elektrolyzy možno dosiahnuť potrebný rozdiel polvlnových potenciálov a oddeliť tak od seba jednotlivé zložky roztoku, prípadne ich aj stanoviť.

Elektrogravimetria sa využíva na separáciu a stanovenie látok (najčastejšie kovov) vylúčených na elektróde. Pri kontrolovanom potenciáli možno vedľa seba stanoviť Cu, Bi, Pb, Sn alebo Pb, Cd, Zn. Minimálna hodnota potenciálu elektródy, pri ktorej nastáva vylúčovanie kovu na katóde je daná Nernstovou rovnicou a závisí od koncentrácie kovu v roztoku. Veľkou výhodou gravimetrie je jej presnosť a správnosť, nevýhodou je časová náročnosť.

5.1.6 Coulometria

Coulometria je založená na meraní elektrického náboja potrebného na uskutočnenie elektrochemickej reakcie. Ak sa elektródovej reakcie zúčastňuje priamo stanovovaná zložka, hovoríme o *priamej coulometrii*. Ak sa na pracovnej elektróde tvorí titračné činidlo, ktoré potom reaguje so stanovovanou zložkou v roztoku, hovoríme o *coulometrickej titrácii*.

Vzťah medzi elektrickým nábojom Q a hmotnosťou látky m , ktorá elektrochemicky zreagovala je daný všeobecným Faradayovým zákonom

$$m = \frac{QM}{Fz}$$

kde Q – celkový spotrebovaný náboj (C), M – molárna hmotnosť (kg mol^{-1}) analyzovanej látky, z – počet elektrónov vymenených elektrochemickou reakciou, F – Faradayov náboj $96485,3 \pm 0,5 \text{ C mol}^{-1}$.

Faradayove zákony vyjadrujúce vzťah medzi dodaným elektrickým nábojom a množstvom látky, ktoré elektrochemicky zreagovalo:

1. Látkové množstvo n , ktoré elektrochemicky zreagovalo, je úmerné veľkosti náboja, ktorý prešiel roztokom.
2. Látkové množstvá rôznych zlúčenín pozmenených elektrickým nábojom Q/z sú rovnaké a na elektrochemickú premenu jedného mólu látky je potrebný náboj $96485,3 \text{ C}$.

Spojením oboch zákonov dostávame vzťah pre všeobecný *Faradayov zákon*

$$n = m/M = Q/(zF) \quad \text{resp.} \quad m = QM/(Fz)$$

Coulometria patrí do skupiny elektrochemických metód, pri ktorých na pracovnej elektróde úplne zreaguje stanovovaná látka, elektrolýza zasahuje celý objem roztoku a trvá do skončenia premeny stanovovanej zložky. Kvôli urýchleniu tejto premeny sa roztok zvyčajne intenzívne mieša (aby sa urýchlil transport látky k elektróde) a pomer plochy elektródy a objemu (A/V) roztoku vzorky sa volí čo možno najväčší. Ako pracovné elektródy sa teda používajú veľkoplošné elektródy rôznych tvarov (sieťka, plech, ortuť na dne elektrolyzéra).

Coulometria sa môže uskutočniť v dvoch pracovných režimoch, pri konštantnom prúde a pri konštantnom potenciáli. Pri konštantnom prúde sa spotrebovaný náboj vypočíta jednoducho vynásobením prúdu a času trvania analýzy $Q = It$. Pri coulometrii s konštantným potenciálom, kde sa prúd s časom mení, je náboj potrebný na úplnú elektrolýzu stanovovanej zložky daný integrálnou rovnicou $Q = \int I dt$.

Coulometricky je možné realizovať všetky typy titrácií a výhodou je možnosť využitia aj takých činidiel, ktoré sa ťažko pripravujú alebo sú nestále. V porovnaní s inými analytickými metódami sa coulometrické titrácie vyznačujú veľkou presnosťou, čo sa využíva pri štandardizácii odmerných roztokov. Významné je aj coulometrické stanovenie dusíka v organických materiáloch. Prostredníctvom automatických analyzátorov sa využíva

coulometria ako veľmi praktická a rýchla prevádzková analytická metóda, ktorá umožňuje stanovenie hľadanej zložky v priebehu niekoľkých minút.

5.1.7 Konduktometria

Konduktometria reprezentuje skupinu elektrometrických analytických metód, pri ktorých sa analyzovaná látka stanovuje na základe merania určitej elektrickej vlastnosti roztoku ako celku. Konduktometrická analýza je založená na vzťahu *elektrickej vodivosti* a koncentrácie elektrolytu. Meria sa elektrický prúd v roztoku elektrolytu, vznikajúci migráciou iónov k elektródam opačného náboja. Na migrácii sa zúčastňujú všetky ióny prítomné v roztoku a nielen ióny stanovovanej zložky, preto konduktometrické stanovenia sú neselektívne.

Vodivosť roztoku G [S] vyjadruje schopnosť elektrolytu viesť elektrický prúd a je definovaná ako prevrátená hodnota elektrického odporu $R[\Omega]$:

$$G = \frac{1}{R}$$

Na meranie vodivosti sa používa dvojica rovinných inertných elektród, ktoré sú ponorené do meraného roztoku. Pracuje sa so striedavým napätím (U) zvyčajne na platinových elektródach pokrytých čerňou. Ak by sme totiž použili jednosmerné napätie, na elektródach by nastali polarizačné zmeny (zmeny koncentrácie a zloženia, nárast polarizačného napätia namiereného proti vkladnému napätiu). Pri použití striedavého prúdu (I) s pomerne vysokou frekvenciou (60 až 1000 Hz) tieto nežiaduce zmeny v roztoku nenastanú. Vodivosť sa potom určí jednoducho z Ohmovho zákona:

$$G = \frac{I}{U}$$

Avšak vodivosť je závislá na geometrických vlastnostiach vodiča, ploche elektród (A) a ich vzájomnej vzdialenosti (l). Preto bola zavedená veličina *merná vodivosť – konduktivita* κ [$S\text{ cm}^{-1}$], ktorá sa rovná vodivosti meranej v sústave s jednotkovým pomerom vzdialenosti a plochy elektród ($l/A = 1$).

$$G = \frac{l}{A} \kappa = C_R \cdot \kappa$$

Pomer $l/A = C_R$ sa nazýva odporová konštanta vodivostného článku [cm^{-1}]. Hodnota odporovej konštanty C_R sa určuje experimentálne, pomocou roztoku, ktorého konduktivitu κ poznáme. Hodnoty konduktivity takýchto roztokov, pri rôznych koncentráciách a teplotách, sú uvedené v tabuľkách.

5.1.7.1 Priama konduktometria

Keďže hodnota konduktivity κ v podstatnej miere závisí od koncentrácie elektrolytu, od jeho disociačného stupňa a tiež od náboja a pohyblivosti iónov, nie je vhodná na porovnanie vodivosti roztokov rozličných elektrolytov. V tomto prípade je vhodnejšie použiť *molárnu vodivosť* λ [$\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$], ktorá je daná pomerom mernej vodivosti a koncentrácie látkového množstva c [mol m^{-3}]:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Hodnota molárnej vodivosti je konštantou pre daný elektrolyt. Meranie vodivosti je teda možné využiť na stanovenie koncentrácie roztokov elektrolytov.

Stanoviť koncentráciu z nameranej vodivosti je možné však iba v jednoduchých (binárnych) sústavách (napr. voda-NaCl), v ktorých je vodivosť úmerná koncentrácii skúmanej zložky. Molárne vodivosti jednotlivých druhov iónov sa od seba iba málo líšia, čiže z hľadiska analytickej chémie je vodivosť (aj keď je citlivou funkciou koncentrácie) málo selektívna a pre zložité roztoky nevhodná. V takýchto roztokoch možno meraním vodivosti stanoviť iba celkovú koncentráciu iónov, ale nie koncentráciu jednotlivých druhov iónov prítomných v roztoku. V niektorých prípadoch možno použiť pre zložitejšie roztoky diferenčnú analýzu, pri ktorej sa do roztoku pridá selektívne činidlo, ktoré reaguje so sledovanou zložkou. Vodivosť sa v tomto prípade odmeria pred a po pridaní selektívneho činidla a tak môžeme stanoviť túto zložku aj v prípade zložitejšieho roztoku.

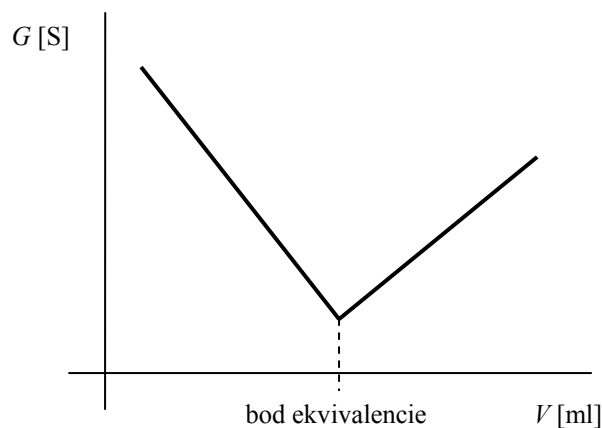
Najväčšie použitie má priama konduktometria v priemyselnej analýze roztokov silných elektrolytov. Zostrojením kalibračnej krivky možno stanoviť percentuálny obsah kyselín, hydroxidov, solí a pod. Používa sa aj pri kontrole technologických postupov a čistoty niektorých produktov (pri kontrole čistoty vôd, pri sledovaní čistoty sacharózy v cukrovarníctve). Priama konduktometria sa používa aj ako posledný stupeň analýzy pri stanovení niektorých prvkov v rôznych látkach (síra v organických látkach, uhlík v oceliach, amoniak v biologických materiáloch).

5.1.7.2 Konduktometrické titrácie

Konduktometrické titrácie sú založené na meraní zmien vodivosti počas titrácie. Vzhľadom na veľkú vodivosť iónov H_3O^+ a OH^- sú vhodné hlavne pre acidobázické reakcie. Tvar titračnej krivky neutralizačnej reakcie závisí od sily použitej kyseliny alebo zásady. Pri sledovaní titrácie silnej kyseliny HCl silnou zásadou NaOH sú v roztoku prítomné ióny:



Vodivosť roztoku je určená vodivosťou iónov H^+ a Cl^- . V priebehu titrácie sa vysoko mobilný ión H^+ bude nahrádzať Na^+ iónom, ale keďže molárna vodivosť iónu Na^+ je len 1/7 hodnoty molárnej vodivosti iónu H^+ , vodivosť roztoku počas titrácie klesá. Po dosiahnutí bodu ekvivalencie ďalšie prídavky titračného roztoku NaOH znamenajú zvýšenie koncentrácie OH^- iónov v roztoku a vodivosť začne stúpať. Titrčná krivka nadobúda tvar písmena V.



Graf 11: Konduktometrická titračná krivka

Objem roztoku sa v priebehu titrácie mení, a preto meranú vodivosť treba vzhľadom na zmeny objemu korigovať. Zmena objemu sa minimalizuje najčastejšie použitím titračných roztokov, ktoré sú podstatne koncentrovanejšie (až 10-krát) než analyzované roztoky. Okrem acidobázických titrácií možno konduktometriu využiť aj pri zrážacích a komplexo- tvorných titráciách. Pri redoxných titráciách sú zmeny vodivosti nepatrné, a preto sa v konduktometrii nepoužívajú. Popri vodných roztokoch možno použiť aj nevodné rozpúšťadlá, pričom využiteľný koncentračný rozsah je 10^{-1} až 10^{-6} mol dm^{-3} .

5.2 Vybrané optické metódy

5.2.1 Vlastnosti elektromagnetického žiarenia

Elektromagnetické žiarenie sa správa ako vlnenie a súčasne ako prúd častíc – fotónov, ktoré nesú elementárne kvantum energie. Elektromagnetické žiarenie možno preto charakterizovať vlnovou dĺžkou λ , frekvenciou ν , prípadne vlnčottom $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$). Okrem toho, na základe kvantovej predstavy o žiarení, možno každý druh žiarivej energie charakterizovať energiou E prislúchajúcou jednotlivým fotónom elektromagnetického žiarenia.

Vlnová dĺžka λ – dĺžka vlny za dobu 1 kmitu [μm , nm], frekvencia (kmitočet) ν – počet kmitov za sekundu [Hz], vlnčot $\tilde{\nu}$ – počet vln pripadajúcich na jednotkovú dĺžku [cm^{-1}].

Súvislosť medzi vlnovými a časticovými vlastnosťami žiarenia vyjadrujú vzťahy medzi vlnovou dĺžkou λ , frekvenciou ν , hmotnosťou častice m a energiou E fotónu podľa rovnice

$$E = h\nu = \frac{hc_0}{\lambda} = mc_0^2$$

kde h je Planckova konštanta ($6,6256 \cdot 10^{-34}$ J s),
a c_0 je rýchlosť svetla vo vákuu ($2,9976 \cdot 10^8$ m s^{-1}).

Energia žiarenia je teda úmerná jeho frekvencii a nepriamo úmerná jeho vlnovej dĺžke.

Aj pohybujúcej sa častici je možné priradiť určitú vlnovú dĺžku. Pre vlnovú dĺžku častice s hmotnosťou m , ktorá sa pohybuje rýchlosťou v , platí de Broglieho vzťah

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

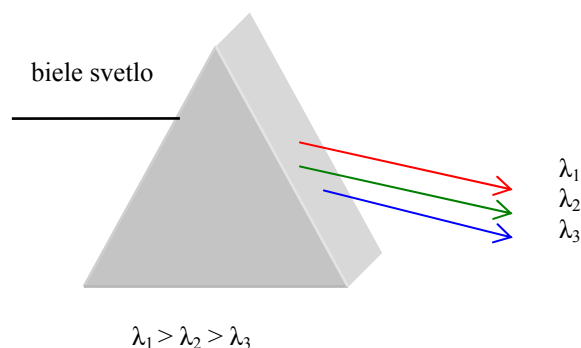
5.2.2 Inštrumentácia v optických metódach

Pri optických meraniach v ktorejkoľvek časti elektromagnetického spektra získavame žiarenie z určitého zdroja. Najbežnejšími zdrojmi žiarenia pri optických metódach sú:

- zdroje založené na tepelnom žiarení tuhých telies (rozžeravané telesá),
- plameňové zdroje,
- elektrické zdroje (elektrický oblúk, iskra, termoelektrónová emisia), žiarovky,
- výbojové zdroje (výbojky), LED-ky,
- lasery,
- iné zdroje (rádionuklidy, röntgenové lampy, elektrické a magnetické obvody).

Jednou zo základných požiadaviek na zdroj žiarenia je, aby bol schopný produkovať elektromagnetické žiarenie v dostatočnom a kontrolovanom toku a aby žiarenie vznikalo reprodukovateľným spôsobom. Táto požiadavka sa vzťahuje na monochromatické žiarenie, ale väčšina z uvedených zdrojov produkuje viac alebo menej polychromatické žiarenie, kde žiarivý tok závisí od daných podmienok. Použitím vhodného zariadenia možno vyčleniť z polychromatického žiarenia spektrálny interval, ktorý sa približuje monochromatickému žiareniu. Takýmito zariadeniami používanými na tzv. monochromatizáciu žiarenia sú filtre, hranoly a mriežky. Filtre patria k najjednoduchším zariadeniam na získavanie monochromatického žiarenia a sú založené na selektívnej absorpcii prípadne interferencii žiarenia. Hranoly a mriežky sú disperzné zariadenia, ktoré rozkladajú polychromatické žiarenie na spektrum, z ktorého je možné následne vyčleniť úzky zväzok žiarenia v monochromátore. Je to zariadenie, v ktorom sa cez štrbinu vstupujúce žiarenie rozdelí na disperznom prvku (hranol, mriežka) na monochromatické lúče. Lúč s požadovanou vlnovou dĺžkou vychádza z monochromátora výstupnou štrbinou.

Obrázok 8: Rozklad polychromatického svetla hranolom

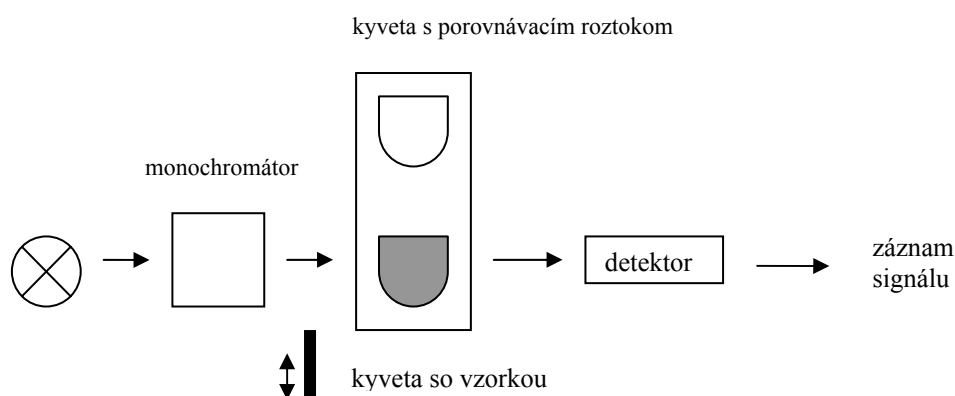


Zariadenia, ktorými môžeme zistiť prítomnosť elektromagnetického žiarenia alebo niektoré fotometrické veličiny (intenzita žiarenia, žiarivý tok) sa nazývajú *detektory žiarenia*. Sú to

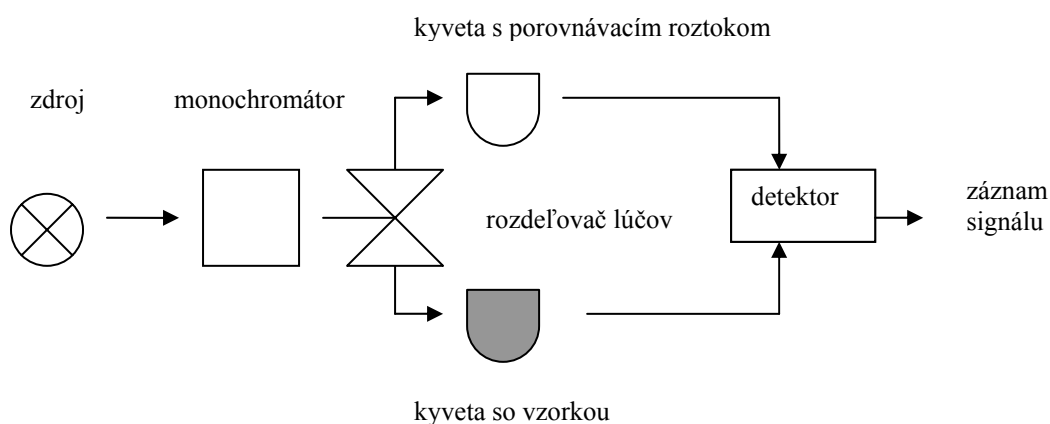
zariadenia, ktoré menia energiu žiarenia na inú, ľahšie merateľnú, formu energie. Fotoelektrické a termoelektrické články umožňujú premenu energie žiarenia na elektrickú energiu, fotochemické reakcie sa využívajú pri fotografickej detekcii, ionizačné účinky sú základom využitia proporcionálnych detektorov. V analytickej chémii sa najčastejšie využívajú ako detektory fotoelektrické články (fotónky, fotonásobiče) založené na fotoelektrickom jave.

Všetky spomenuté zariadenia (zdroj žiarenia, zariadenie na monochromatizáciu žiarenia, detektor) predstavujú základné prvky optických prístrojov – *spektrometrov*, určených na objektívne meranie emisných alebo absorpčných spektier látok. Súčasťou prístroja je zvyčajne aj záznamové zariadenie, pomocou ktorého sa zabezpečuje vyhodnotenie a spracovanie analytického signálu zachyteného detektorom (zapisovač, fotografická platňa, monitor počítača a pod.). Z hľadiska konštrukcie rozlišujeme jednolúčové a dvojlúčové spektrometre.

Obrázok 9: Schéma jednolúčového spektrometra



Obrázok 10: Schéma dvojlúčového spektrometra



Všeobecne platí nasledovný postup merania. Pomocou „slepého“ porovnávacieho roztoku (čisté rozpúšťadlo, „blank“) sa nastaví nulová hodnota absorbancie. Pri jednolúčových

prístrojoch sa porovnávaci roztok odmeria ako prvý, ešte pred vlastným meraním vzorky. V dvojlúčových prístrojoch sa porovnanie koná priebežne, pretože lúč je rozdelený na časť prechádzajúcu vzorkou a časť prechádzajúcu porovnávacím roztokom. Detektor striedavo meria jeden aj druhý lúč.

5.2.3 Emisná spektrálna analýza

Emisná spektrálna analýza patrí k najstarším inštrumentálnym metódam zo skupiny spektrálnych optických metód. Je to fyzikálna metóda na určenie kvalitatívneho a kvantitatívneho zloženia látok, založená na skúmaní žiarenia vysielaného (emitovaného) atómami a iónmi skúmaného prvku (zdrojom žiarenia je samotná vzorka). Aby atómy emitovali žiarenie, ktoré je pre ne charakteristické, musia sa najprv dostať do vzбудeného (excitovaného) stavu. Návratom späť, zo vzbudeného stavu do základného, sa uvoľní prebytočná energia vo forme svetelného kvanta.

Excitáciu atómov môžeme dosiahnuť dodaním energie v plameni, v elektrickom oblúku alebo v elektrickom iskrovom výboji. Najnovšie metódy využívajú na excitáciu atómov laser alebo plazmové budenie.

Plazma, označuje sa aj ako štvrté skupenstvo hmoty, je hmota v ionizovanom stave zapríčinenom vysokou teplotou alebo elektrickým výbojom. Charakteristickou vlastnosťou plazmy je, že v nej môžu vznikáť elektromagnetické vlny so širokým intervalom vlnových dĺžok.

Žiarenie vysielané excitovanými atómami v plynnom stave je polychromatické, nespojité – skladá sa z rôznych, presne určených, vlnových dĺžok charakteristických pre prvky prítomné vo vzorke. Kvalitatívne zloženie vzorky je potom určené týmito charakteristickými vlnovými dĺžkami, ktoré daný prvok vysielá. Kvantitatívne zloženie je určené pomerným rozdelením intenzity žiarenia na jednotlivé vlnové dĺžky. Na praktické riešenie takýchto úloh sa využíva zariadenie, ktoré sa skladá zo zdroja žiarenia, monochromátora a detektora. Úlohou monochromátora je navzájom oddeliť jednotlivé vlnové dĺžky polychromatického žiarenia. Po ich registrácii, napr. na fotografickej doske, vzniká *čiarové spektrum*, ktorého čiary zodpovedajú žiareniu jednotlivých vlnových dĺžok a tým aj jednotlivým prvkom prítomným vo vzorke. Čiarové spektrá môžu vysielat' iba atómy v plynnom stave. Kvapalnú a tuhú látku sa musia pred samotnou excitáciou dostať do plynného stavu. Oba deje, vyparenie vzorky a vlastná excitácia, prebiehajú v zdroji súčasne.

Vznik atómových emisných spektier súvisí so štruktúrou elektrónového obalu atómu. Podľa Bohrovej teórie sa elektróny v atóme pohybujú okolo jadra po svojich určených dráhach, pričom sú v *stacionárnom stave*, ktorému zodpovedá určitý obsah energie. Pri budení atómov, keď sa atómu dodá potrebná energia, prechádza jeden alebo viac elektrónov na vyššie energetické hladiny. V oblasti optických spektier sa na týchto prechodoch zúčastňujú iba vonkajšie, valenčné elektróny. Elektrón sa takto dostáva do *excitovaného stavu* s vyšším obsahom energie. Po veľmi krátkom čase (asi 10^{-8} s) sa však elektrón vracia späť na nižšiu energetickú hladinu, pričom prebytočnú energiu vyžiari vo forme svetelného kvanta (fotónu),

$$\Delta E = h \nu$$

kde ΔE je rozdiel energie príslušných energetických hladín, h je Planckova konštanta a ν je frekvencia žiarenia. S rastúcim počtom valenčných elektrónov rastie aj počet prechodov

a spektrá sú zložitejšie. Preto v periodickej sústave zložitost' spektier jednotlivých prvkov stúpa zľava doprava.

Niektoré látky prechádzajú po excitácii z vyšších energetických stavov na nižšie špeciálnym mechanizmom. Excitovaný atóm, alebo molekula stratí najprv časť získanej energie zrážkami s ostatnými prítomnými časticami vo vzorke formou tepla a až následne sa vracia do základného elektrónového stavu emisiou zvyšného žiarenia. Tento jav sa nazýva *fluorescencia*. Vlnová dĺžka takeého žiarenia je väčšia (frekvencia nižšia) ako vlnová dĺžka absorbovaného žiarenia.

Na prechod elektrónu na niektorú vyššiu energetickú hladinu je potrebná určitá energia nazvaná *budiaca energia* alebo *budiaci potenciál*. Čím vyššie sa energetická hladina nachádza, tým väčšia energia je potrebná na vybudenie elektrónu. Pravdepodobnosť prechodu sa tým však znižuje a klesá aj intenzita zodpovedajúcich spektrálnych čiar. Najintenzívnejšie spektrálne čiary vznikajú pri prechode medzi energetickými hladinami s najmenším rozdielom energií, hlavne medzi základnou hladinou a najbližšou vyššou hladinou, z ktorej sa pri emisii môže elektrón jednoznačne vrátiť iba späť na základnú hladinu. Spektrálne čiary zodpovedajúce takýmto prechodom sa nazývajú *rezonančné čiary* (posledné čiary). Sú to čiary charakteristické pre daný prvok, sú teda odlišné ako u atómu iného prvku, a preto práve tieto čiary sa využívajú v emisnej spektrálnej analýze na dôkazy prvkov.

Základom kvalitatívnej spektrálnej analýzy je teda schopnosť prvku emitovať charakteristické spektrum, zložené z čiar, presne definovaných vlnovou dĺžkou. O atómovom zložení potom možno usudzovať podľa prítomnosti resp. neprítomnosti čiar v spektre. Najjednoduchší spôsob kvalitatívneho vyhodnocovania je pomocou *porovnávacích spektier*. Spočíva v tom, že sa nad alebo pod spektrum vzorky nafotografuje aj spektrum čistej látky chemicky aj spektrálne známej. Analytické čiary z porovnávacieho spektra známej látky umožňujú identifikovať tie isté čiary v spektre neznámej vzorky resp. posúdiť aj chýbajúce čiary.

Základom kvantitatívnej spektrálnej analýzy je Lomakinov-Scheibeov vzťah, ktorý vyjadruje závislosť medzi koncentráciou (c) prvku a intenzitou (I) jeho čiar

$$I = a c^b$$

kde a, b sú pre danú spektrálnu čiaru a dané experimentálne podmienky konštanty. Konštanta b súvisí s budiacim procesom v zdroji a konštanta a súvisí s prechodom prvku zo vzorky v tuhom alebo kvapalnom skupenstve do plazmy.

Za predpokladu konštantných podmienok budenia je energia emitovaná skúmaným prvkom úmerná počtu vzбудených atómov a teda aj jeho koncentrácii vo vzorke.

Vo všeobecnosti sa emisné spektrálne prístroje skladajú z troch základných častí:

1. budiaci zdroj (plameň, elektrický oblúk, iskra),
2. disperzné zariadenie (hranol, mriežka),
3. detektor (fotónka, fotografická platňa).

Emisná spektrálna analýza má v praxi široké použitie napr. pri stanovení stopových prvkov v kovoch aj nekovoch. Uplatňuje sa v metalurgii a strojárstve na stanovenie prímiesí v kovoch a zliatinách, v geologickom prieskume pri analýze hornín, rúd a minerálov a tiež v ďalších odvetviach priemyslu, vo vede a výskume. Prednosti emisnej spektrálnej analýzy spočívajú hlavne v úspore času, v rýchlosti analýzy, v malej spotrebe analyzovaného materiálu a vo vysokej dôkaznosti. Na stanovovanie makrozložiek a väčších množstiev nie je veľmi vhodná.

5.2.3.1 Plameňová fotometria

Emisná plameňová fotometria je užšou oblasťou spektrálnej emisnej analýzy, pri ktorej sa splyňovanie vzorky, atomizácia a budenie atómov uskutočňuje pomocou plameňa. Vzorka sa po rozpustení vo vode alebo v organickom rozpúšťadle vháňa do plameňa, vytvoreného zmesou plynného paliva (najčastejšie sa používa vodík a acetylén) a plynného oxidovadla (vzduch alebo kyslík), vo forme aerosolu. V plameni horáka sa roztok odparí, molekuly disociujú, nastane excitácia atómov a tie potom emitujú charakteristické žiarenie. Keďže, na rozdiel od elektrických zdrojov, teplota plameňa je nižšia, väčšina prvkov zostáva v základnom stave a intenzita čiar spektra je pomerne nízka. Energia plameňa postačuje iba na excitáciu prvkov s nižšími ionizačnými potenciálmi a plameňová fotometria je preto vhodná hlavne pre prvky alkalických kovov a zemín, pričom vznikajú jednoduché, na čiary chudobné emisné spektrá. Jednoduchosť spektra na druhej strane umožňuje ľahkú izoláciu a identifikáciu jednotlivých čiar prvkov a to aj v prítomnosti iných zložiek.

Plameňová fotometria sa využíva predovšetkým na kvantitatívnu analýzu. Kvantitatívne vyhodnocovanie sa zvyčajne robí graficky metódou analytickej kalibračnej krivky, ktorá sa zostrojí pomocou štandardných roztokov vhodného zloženia.

Plameňová fotometria je experimentálne nenáročná analytická metóda, ktorá sa využíva v rôznych priemyselných odvetviach, v keramickom, chemickom, potravinárskom priemysle, v poľnohospodárstve aj medicíne. Pomocou metódy plameňovej fotometrie sa analyzujú vody, pôdy, umelé hnojivá, rastliny, v biochémií krvné sérum a moč. Analyzovaná vzorka môže byť teda organického alebo anorganického pôvodu.

5.2.4 Röntgenová fluorescenčná spektrometria

Röntgenové žiarenie je elektromagnetické vlnenie, ktorého vlnová dĺžka je v intervale 10^{-6} až 10^1 nm. Na analytické účely sa však používa iba žiarenie s vlnovými dĺžkami 0,01 a viac nm. Toto žiarenie sa využíva na sledovanie absorpcie, emisie a ďalších javov spojených s interakciou röntgenového žiarenia so vzorkou. Princípy používaných metód sú podobné ako v atómovej analýze využívajúcej prechody valenčných elektrónov, s tým rozdielom, že v prípade röntgenovej analýzy sa využívajú prechody elektrónov na vnútorných vrstvách atómov.

Excitáciu atómov v tejto oblasti vlnových dĺžok môžeme dosiahnuť tromi spôsobmi:

- rýchlymi elektrónmi alebo inými časticami,
- röntgenovým žiarením,
- jadrovými reakciami resp. elementárnymi časticami, ktoré emitujú rádioaktívne nuklidy.

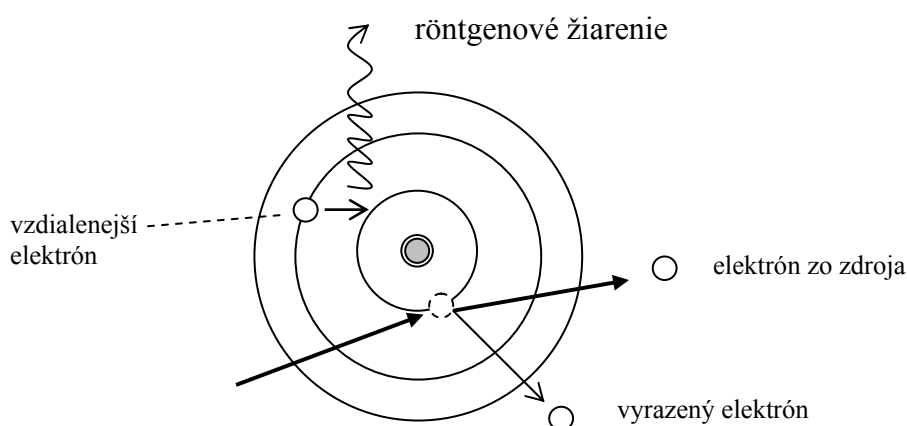
Rádioaktívne nuklidy sú prirodzeným zdrojom röntgenového žiarenia alebo elektrónov. Použitie rádioaktívnych zdrojov je výhodné, pretože sa v tomto prípade nevyžaduje zdroj elektrickej energie. Nevýhodou je ich nízka časovo premenlivá intenzita žiarenia.

V analytickej chémii sa uplatnila predovšetkým sekundárna emisia röntgenového žiarenia, ktorú využíva metóda röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie. Röntgenová fluorescenčná spektrometria (niekedy sa označuje ako röntgenová sekundárna emisná spektrometria) je metóda, ktorá na excitáciu atómov využíva prudko letiace elektróny alebo röntgenové žiarenie a analyzuje sekundárne vznikajúce röntgenové žiarenie.

Pri dopadnutí fotónu primárneho röntgenového žiarenia na atóm prvku príde k vyrazeniu elektrónu z jeho vnútornej hladiny. Atóm sa čo najrýchlejšie stabilizuje tak, že vzniknuté

miesto (vakanciu) doplní elektrónom z vyššej hladiny. Pôvodné kvantum energie, ktoré bolo potrebné na vyrazenie elektrónu z vnútornej hladiny, nie je presne dané (musí byť väčšie ako väzbová energia príslušného elektrónu), ale náhrada elektrónu na vnútornej hladine elektrónom z vonkajšej hladiny presne zodpovedá rozdielu energií medzi oboma hladinami. Prebytočná energia tohto prechodu sa vyžiarí vo forme fotónu sekundárneho röntgenového žiarenia (nazývaného tiež fluorescencia) s určitou vlnovou dĺžkou. Energetické rozdiely medzi elektrónovými orbitálmi rôznych prvkov sú rôzne, charakteristické pre daný prvok, teda emitované žiarenie jednoznačne určuje, o aký prvok ide. Z uvedeného vyplýva, že spektrum sekundárneho röntgenového žiarenia (fluorescenčné spektrum) nezávisí od excitačnej energie elektrónu (alebo energie primárneho röntgenového žiarenia), ale od rozdielu energií dvoch hladín, medzi ktorými nastal prechod.

Obrázok 11: Princíp vzniku röntgenového žiarenia



Röntgenová fluorescenčná spektrometria sa využíva na dôkaz aj stanovenie prvkov. Je použiteľná pre široké koncentračné rozsahy, ale len pre ťažké prvky. Pre ľahké prvky je presnosť stanovenia pomerne malá a pri ich analýze treba pracovať s vákuom.

Jej využitie je univerzálne, od metalurgie a strojárstva, cez medicínu až po analýzu životného prostredia. Pomocou tejto metódy sa kontrolujú suroviny v rôznych chemických výrobách; umožňuje analyzovať tuhé aj kvapalné materiály.

Röntgenová fluorescenčná spektrometria je relatívna analytická metóda, pretože meraná veličina sa musí vzťahovať na zloženie vzorky pomocou výpočtov alebo porovnaním so štandardmi.

5.2.5 Luminisčenčná analýza

Podobne ako atómy, aj molekuly možno dostať do excitovaného stavu a sledovať potom žiarenie, ktoré emitujú pri návrate do základného stavu. Z metód, ktoré využívajú práve emisiu žiarenia molekúl sú analyticky významnejšie fotoluminiscenčné metódy spadajúce do luminisčenčnej analýzy.

Luminisčenčná analýza využíva na dôkaz a stanovenie niektorých látok ich schopnosť „svietiť“, emitovať (vysielat) žiarenie – *luminiscenciu*. Tento jav môže byť vyvolaný absorpciou viacerých druhov energie. Pohltaním svetelnej energie dochádza k *fotoluminiscencii*, pohltaním energie chemickej reakcie prebiehajúcej v látke k *chemiluminiscencii*, pohltaním energie uvoľňovanej pri biologických procesoch dochádza k *bioluminiscencii*. Pod pojmom

elektroluminiscencia rozumieme svetelné žiarenie v dôsledku pôsobenia elektrického poľa, prípadne *termoluminiscencia* je svetelné žiarenie spôsobené tepelnou energiou.

Z hľadiska analytickej chémie najväčší význam má fotoluminiscencia, ktorá sa delí na – *fluorescenciu* a *fosforescenciu*. Oba javy majú v podstate rovnakú povahu, je však rozdiel v dĺžke času, ktorým sa molekula zbavuje nadbytočnej energie v jednom alebo druhom prípade. Doba trvania fotoluminiscencie (tzv. dosvit) býva u fluorescencie veľmi krátka (10^{-8} až 10^{-5} s) a k uvoľneniu prebytočnej absorbovanej energie dôjde vo forme emisie žiarenia všetkými smermi. Doba trvania fotoluminiscencie pri fosforescencii býva dlhšia (10^{-2} s až niekoľko dní – fosforescencia predmetov je ľahko pozorovateľná voľným okom), čiže existuje časový rozdiel medzi absorpciou žiarenia a jeho emisiou – fosforečným žiarením. Fluorescencia a fosforescencia sa odlišujú aj charakterom svojho spektra.

Luminiscenčná analýza sa využíva na dôkaz a stanovenie mnohých organických a anorganických látok, ktoré pri ožiarení ultrafialovým svetlom vysielajú charakteristické žiarenie, alebo reagujú s inými látkami, s ktorými sú schopné tvoriť „svetielkujúcu“ zlúčeninu. Podľa luminiscenčného spektra tejto zlúčeniny môžeme usudzovať o prítomnosti stanovovanej látky. Podľa intenzity žiarenia zase usudzujeme o jej množstve. Mnohé organické látky sú schopné meniť svoju farbu a intenzitu luminiscencie v závislosti od pH roztoku, oxidačno-redukčného potenciálu a iných podmienok. Takéto látky nazývame *luminiscenčné indikátory* a používame ich v odmernej analýze.

Luminiscenčné javy sa využívajú v chromatografii na detekciu rozdelených zložiek, pri hodnotení minerálov, drahokamov ale i potravín, priemyselných surovín a v kriminalistike. Fluorescenčné žiarenie sa využíva aj pri štúdiu štruktúry zložitých molekúl.

5.2.6 Ramanova spektrometria

Podstatou Ramanovej spektrometrie je meranie rozptýleného žiarenia vznikajúceho interakciou fotónov monochromatického žiarenia s molekulami skúmanej látky. Pri tejto interakcii dochádza ku zmene vibračno-rotačného stavu molekuly, ktorá je schopná pohltiť (absorbovať) iba časť dopadajúceho žiarenia. Zvyšok žiarenia sa rozptýli, ale s inou, zmenenou frekvenciou (vlnovou dĺžkou) ako bola frekvencia pôvodného dopadajúceho žiarenia. Tento jav sa nazýva *Ramanov jav*.

Vibračné pohyby atómov a rotácia molekuly ako celku môžu zmeniť stav elektrónového obalu tak, že molekula je schopná absorbovať elektromagnetické žiarenie. Tomuto zodpovedajú potom tri energetické prechody molekuly – elektrónový, vibračný a rotačný. Všetky tieto tri druhy pohybu spolu súvisia. Pri zmene stavu elektrónového obalu sa mení aj vibračný a rotačný stav molekuly. Napriek tomu, môžeme tieto pohyby považovať za nezávislé, pretože jadrá atómov sú ťažké a teda ich pohyb bude rádovo pomalší ako pohyb ľahkých elektrónov.

Ramanove spektrá odrážajú zmeny vo vibračno-rotačných energetických stavoch molekuly skúmanej látky pri jej ožiarení. Sú charakteristické výskytom troch druhov čiar, ktoré súvisia s pružnou alebo nepružnou zrážkou fotónu s molekulou látky.

Pri *pružnej zrážke* fotónu a molekuly látky vyžiari molekula rovnaké kvantum energie, aké zrážkou získala (Rayleighov rozptyl). Ak sa molekula nachádzala v základnom stave a po exitácii sa opäť vrátila do základného stavu, tak emitované žiarenie má tú istú vlnovú dĺžku ako žiarenie dopadajúce (pohltené pri exitácii).

Pri *nepružnej zrážke* fotónu s molekulou môžu nastať dva prípady:

- Molekula zrážkou s fotónom prejde na energeticky vyššiu hladinu, ale pri návrate sa nevráti do základného stavu, ale zostane na niektorom vyššom (rotačno-vibračnom) medzistave (hladine). Potom kvantum vyžiarenej energie je menšie ako kvantum pohltenej energie a v spektre sa objaví čiara s väčšou vlnovou dĺžkou ako malo dopadajúce žiarenie.
- Molekula bola pred zrážkou v energeticky vyššom rotačnom alebo vibračnom stave a po zrážke s fotónom sa vrátila do základného stavu. V tomto prípade vyžiarená energia je väčšia ako bola energie dopadajúceho žiarenia a v spektre sa objaví čiara s menšou vlnovou dĺžkou ako malo dopadajúce žiarenie.

Ramanove spektrá sa uplatňujú hlavne pri identifikácii zložiek analyzovanej sústavy, na určovanie štruktúry molekúl a možno ich využiť aj pri kvantitatívnej analýze.

Najnižšie koncentrácie, ktoré možno pomocou Ramanových spektier zisťovať sú okolo 1 %. Najvýhodnejšie koncentrácie sú od 5 do 10 %. V týchto koncentračných rozsahoch sa pohybujeme pri analýze zmesí uhlíkov v petrochemickom priemysle, kde sa aj Ramanova spektroskopia najviac využíva.

5.2.7 Atómová absorpčná spektrometria

Princípom absorpčných spektrálnych metód je absorpcia žiarenia vzorkou. Podstatou *atómovej absorpčnej spektrometrie* (AAS) je meranie zoslabenia elektromagnetického žiarenia (absorbancie), spôsobeného absorpciou voľnými atómami prvku, ktoré musia byť v plynnom stave. Atómy látky vzorky sa do plynnej fázy dostávajú v procese *atomizácie*, pričom podmienky atomizácie sa volia tak, aby sa atómy pri absorpcii žiarenia nedostali do excitovaného stavu, ale aby zostali v základnom energetickom stave.

Atómová absorpčná spektrometria je založená na platnosti *Kirchhoffovho zákona*, podľa ktorého každá látka absorbuje žiarenie tej vlnovej dĺžky, ktorú sama môže vyžarovať. Princíp metódy spočíva v meraní úbytku žiarenia, ktorý je spôsobený absorpciou voľnými atómami stanovovaného prvku a je úmerný jeho koncentrácii. Energia pohlteneho žiarenia zodpovedá prechodu valenčného elektrónu zo základného stavu na niektorú vyššiu energetickú hladinu. Vlnová dĺžka žiarenia, ktoré sa selektívne absorbuje voľnými atómami, je pre daný prvok charakteristická.

Pre experimentálne podmienky AAS možno absorpciu žiarenia pri danej vlnovej dĺžke vyjadriť pomocou tzv. *absorbancie*, ktorá je daná rovnicou

$$A = -\log (\Phi/\Phi_0)_\lambda = -\log \tau$$

kde Φ_0 a Φ je žiarivý tok pred a po prechode cez absorbujúce prostredie, ktorý sa vzťahuje na selektívnu absorpciu rezonančnej spektrálnej čiary s vlnovou dĺžkou λ a τ (transmitancia, priepustnosť) predstavuje podiel žiarivých tokov Φ a Φ_0 .

Vzťah medzi absorpciou, hrúbkou absorbujúceho prostredia a jeho koncentráciou je daný *Lambertovým – Beerovým zákonom*. Podľa tohto zákona, vzájomný vzťah uvedených veličín je vyjadrený už spomenutou absorbanciou,

$$A = \varepsilon_\lambda c l$$

ktorá je pre určitý skúmaný roztok, pri konštantnej hrúbke vrstvy l a monochromatickom žiarení priamo úmerná koncentrácii c skúmanej látky, pričom ε_λ je molárny absorpčný

koeficient, konštanta závislá od vlnovej dĺžky absorbovaného žiarenia. Lambertov-Beerov zákon platí pre roztoky zriedené, kde $c < 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Odvođený vzťah Lambertovho-Beerovho zákona platí pre prípad, že v skúmanom roztoku je iba jedna absorbujúca zložka. Ak sú v roztoku dve alebo viac absorbujúcich zložiek, výsledná absorbancia bude súčtom všetkých absorbancií prislúchajúcich jednotlivým zložkám roztoku s koncentraciami $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$, s molárnymi absorpčnými koeficientmi $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_n$ pri rovnakej hrúbke absorpčného prostredia (kyvety) l . Pre celkovú nameranú absorbanciu platí:

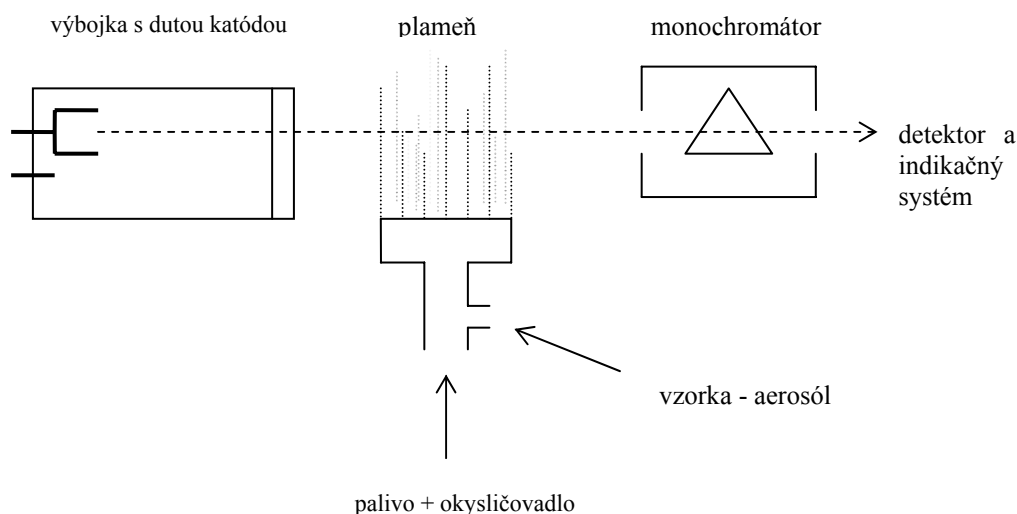
$$A = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \dots + \varepsilon_n c_n l = l \sum \varepsilon_i c_i$$

Tento vzťah sa využíva pri fotometrickom stanovení dvoch alebo viacerých zložiek vedľa seba tak, že sa premeriava ich absorbancia pri dvoch alebo viacerých vlnových dĺžkach.

Každý atómový absorpčný spektrometer má päť základných častí:

- zdroj žiarenia,
- atomizátor vzorky, ktorý je súčasne absorpčným prostredím (plameň),
- monochromátor,
- detektor,
- indikačný systém.

Obrázok 12: Schéma atómového absorpčného spektrometra



Na zdroj monochromatického žiarenia sa v AAS kladú značné požiadavky. Žiarenie musí byť stabilné, s vysokou intenzitou a rezonančná čiara stanovovaného prvku musí byť čo najužšia, v intervale vyčlenenom monochromátorom. Tieto požiadavky spĺňajú *výbojky s dutou katódou*. Takáto katóda je realizovaná ako evakuovaná sklená banka naplnená neónom alebo argónom na nízky tlak. Katódou v banke je kovový valček z takého kovu, ktorý sa má stanoviť. Vložením elektrického napätia nastáva výboj, pričom vznikajú ionizované atómy vzácneho plynu, ktoré bombardujú katódu a vyvolávajú elektrónové prechody atómov kovu katódy, ich excitáciu. Pri deexcitácii týchto atómov dochádza k žiareniu, ktoré sa prejaví ako čiarové spektrum daného kovu. Keďže katóda je iba z jedného kovu, takáto výbojka je vhodná iba pre stanovenie jedného prvku. Vyrábajú sa aj výbojky, ktoré obsahujú

viacprvkové katódy, ale takéto lampy kladú zvýšené požiadavky na monochromatizáciu, pretože v nich vzniká spojité spektrum. Výsledkom môže byť menšia presnosť analýzy.

Ako atomizátor resp. absorpčné prostredie sa v AAS najčastejšie používa vysokoteplotný plameň. Kvapalná vzorka sa nasaje do atomizátora, pričom vzniká aerosól, ktorý sa zmiešava s palivom v horáku. Absorpčným prostredím je plameň horáka s teplotou 2000 až 3000 K. Prechod prvku do atomizovaného stavu závisí od viacerých faktorov napr. od teploty, transportu vzorky a paliva, zloženia vzorky ale aj spaľovacích plynov. Najvhodnejšie podmienky pre dané stanovenia sa určujú experimentálne.

Zriedkavejšie používaná, ale značne efektívna je tzv. bezplameňová termoelektrická atomizácia. V tomto prípade sa teplo vytvára elektrickým rozžeravením grafitovej podložky, na ktorú sa aplikuje malé množstvo vzorky. Vzorka sa s rastúcou teplotou podložky postupne vysuší, splyňuje a nakoniec atomizuje. Signál v porovnaní s plameňovou atomizáciou je menej stály, ale efektívnosť atomizácie je veľmi vysoká. Bezplameňová technika je preto vhodná hlavne na stanovenie ultranízkych koncentrácií (10^{-12} g).

Na izoláciu žiarenia požadovanej analytickej čiary sa väčšinou používajú jednoduché monochromátory – mriežky a hranoly, pretože výbojka s dutou katódou tvorenou jedným kovom poskytuje jednoduché čiarové spektrum.

Ako detektor sa v AAS najčastejšie používa fotonásobič, ktorý sa vyznačuje vysokou citlivosťou v širokom intervale vlnových dĺžok.

AAS je vhodná na stanovenie asi 60 prvkov. Možno ju použiť na stanovenie širokej škály koncentrácií, dokonca aj na ultrastopovú analýzu. Využíva sa pri analýze anorganických aj organických látok, látok biologickej povahy. Dnes je jej použitie rozšírené v metalurgii, geológii, silikátovej chémii, pri analýze vôd, v agrochémii, ale aj v potravinárstve, v medicíne, pri kontrole životného prostredia a pod.

Nevýhodou AAS je použitie veľkého počtu výbojok (pre každý prvok samostatná výbojka). V prípade plameňovej atomizácie musí byť vzorka v kvapalnom stave, avšak mnoho prvkov existuje vo forme pomerne stálych oxidov, ktoré sa nedajú atomizovať plameňom. V tomto prípade treba použiť bezplameňovú atómovú absorpčnú spektrometriu.

5.2.8 Molekulová absorpčná spektrálna analýza

Molekulová absorpčná spektroskopia je založená na absorpcii žiarenia molekulami. Ak na molekuly látky pôsobí ultrafialové, viditeľné alebo infračervené žiarenie, dochádza k absorpcii žiarenia a molekuly prechádzajú na vyššie energetické hladiny. Prechodom medzi jednotlivými energetickými stavmi vznikajú molekulové spektrá. Na rozdiel od atómov, v molekulách môžu nastať nie len zmeny stavu elektrónov, ale aj zmeny energie spojené s vibračným a rotačným pohybom molekuly. Zmena energetického stavu molekuly je potom daná súčtom zmien energetických stavov elektrónov (E_e) a zmien vibračnej (E_v) a rotačnej energie (E_r):

$$E = E_e + E_v + E_r$$

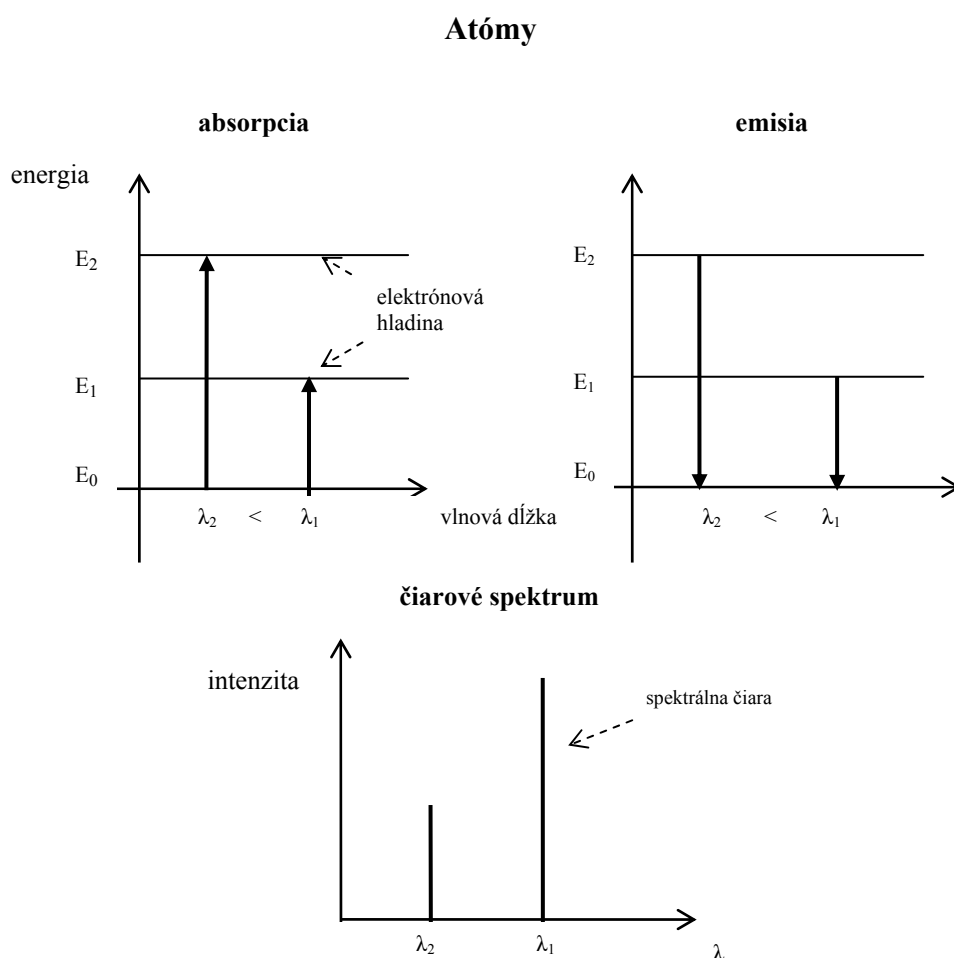
Zmeny energie elektrónov (pri prechode elektrónov z energeticky chudobnejších na energeticky bohatšie molekulové orbitály v dôsledku pohlteného žiarenia) sú však oveľa väčšie ako zmeny vibračnej a rotačnej energie molekuly. Pri absorpcii alebo emisii UV a VIS žiarenia dochádza k prechodom medzi elektrónovými hladinami. Vibračné a rotačné prechody

sa prejavia absorpciou (emisiou) žiarenia v IČ oblasti, pričom vznikajú *vibračné* a *rotačné spektrá*.

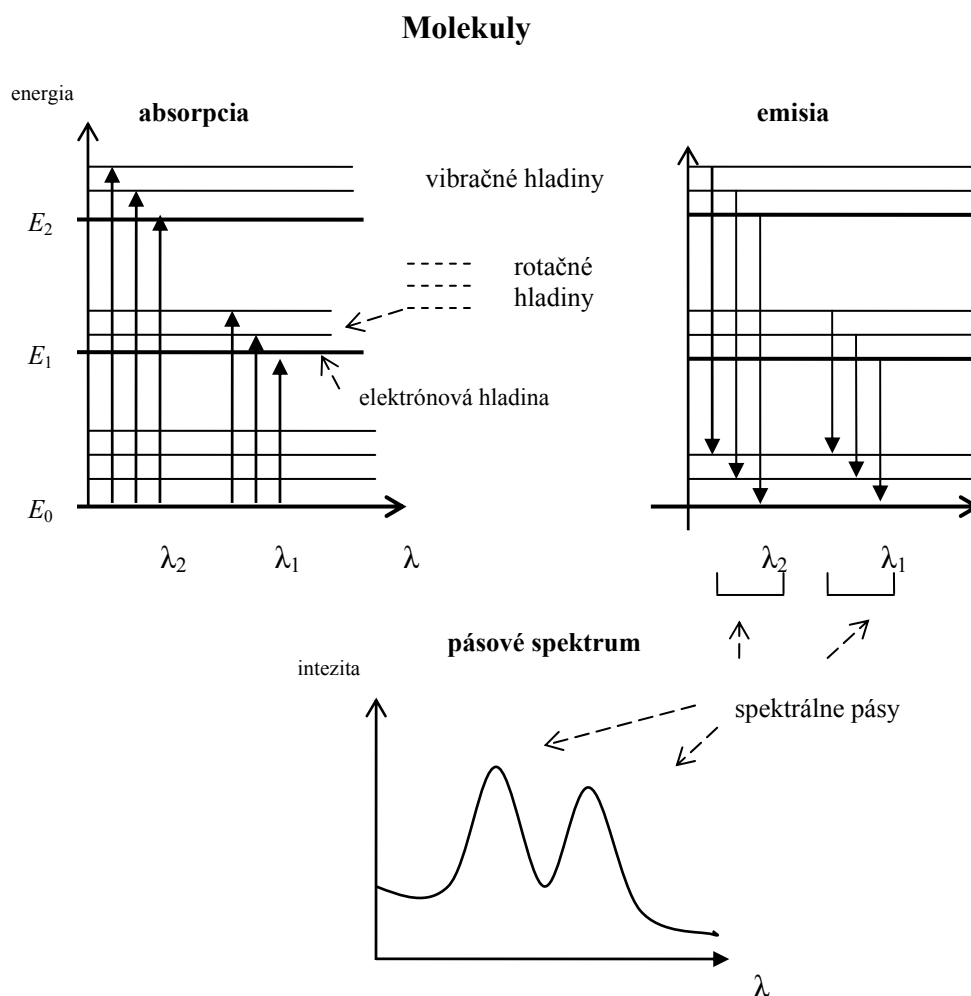
Atómové spektrá sú čiarové, sú tvorené pomerne ostrými čiarami s vlnovými dĺžkami zodpovedajúcimi rozdielom energií energetických hladín stavov (základného a excitovaného) jednotlivých elektrónov. V molekulových spektrách energetické hladiny zodpovedajú jednotlivým molekulovým orbitálom, pričom molekuly majú obyčajne veľký počet hladín, medzi ktorými je malý energetický rozdiel. Spektrometre majú pomerne slabú rozlišovaciu schopnosť, nedokážu jednotlivé prechody presne rozlíšiť, a preto zaznamenajú iba súbor množiny nerozlíšených absorpčných (emisných) čiar – absorpčný (emisný) pás. Preto molekulové *spektrá majú pásový charakter*.

Vlnové dĺžky pásov patriacich molekule, ich tvar a štruktúra sa môže využiť pri identifikácii molekuly alebo na analýzu jej zloženia. Miera absorpcie (emisie) svetla molekulami sa môže využiť na stanovenie zložky.

Obrázok 13: Princíp výmeny energie medzi elektromagnetickým žiarením a atómami



Obrázok 14: Princíp výmeny energie medzi elektromagnetickým žiarením a molekulami



5.2.8.1 Infračervená spektrometria

Infračervená spektrometria je založená na sledovaní absorpcie infračerveného žiarenia (oblasť žiarenia s vlnčotom 10 cm^{-1} až $12\,000 \text{ cm}^{-1}$) molekulami. Infračervené žiarenie je elektromagnetické žiarenie, ktoré v spektre nadväzuje na jednej strane na viditeľné žiarenie a na druhej strane na mikrovlnné žiarenie. Z praktických dôvodov sa celá oblasť IČ spektra delí na tri časti – blízka od 4000 do 12000 cm^{-1} , stredná od 400 do 4000 cm^{-1} a ďaleká oblasť od 10 do 400 cm^{-1} . Toto delenie je konvenčné, preto sa môžu tieto údaje v rôznych literárnych zdrojoch mierne líšiť.

IČ žiarenie nemá dostatočnú energiu na to, aby pri interakcii s molekulou zmenilo jej elektrónový stav, môže však ovplyvniť jej vibračný alebo rotačný stav. Teda absorpciou IČ žiarenia molekulou dochádza k jej prechodu na niektorú vyššiu vibračnú alebo rotačnú hladinu. V analytickej chémii sa využívajú hlavne vibračné a vibračno-rotačné spektrá, súvisiace s prechodmi v blízkej a strednej IČ oblasti. Čisto rotačné spektrá, ktoré sú zviazané s prechodmi v ďalekej IČ oblasti sa využívajú oveľa menej, pretože sú prístrojovo náročné.

Prístroje na IČ spektrometriu sú konštruované ako automatické registračné prístroje, najčastejšie dvojlúčové. Ako zdroj žiarenia sa v nich využíva tuhý materiál zohriaty na vysokú teplotu, ktorý emituje tepelné IČ žiarenie. Na monochmatizáciu žiarenia sa

využívajú hranol alebo mriežka, pričom materiál celej optickej časti sa volí tak, aby neabsorboval IČ žiarenie. Ako detektory sa v IČ spektrometrii používajú termočlánky alebo fotoelektrické detektory.

Infračervené žiarenie vychádza zo zdroja a rozvetví sa na dva lúče. Jeden lúč prechádza kyvetou s meranou vzorkou a druhý cez porovnávaciu kyvetu s porovnávacím roztokom (rozpušťadlom). V priebehu merania dopadá na detektor striedavo meraný a porovnávací lúč. Clonou sa kompenzuje rozdiel energií oboch lúčov tak, aby bol nulový. Posun clony sa prenáša na registračné zariadenie, ktoré tak udáva pomer intenzít oboch lúčov. Dvojlúčové prístroje súčasne kompenzujú nežiaduci vplyv vodnej pary a oxidu uhličitého zo vzduchu. Súčasne sa kompenzuje aj spektrum porovnávacieho roztoku.

Materiál na kyvety môže byť rôzny, podľa toho v ktorej oblasti spektra sa má vzorka merať. Tiež hrúbka kyvety sa môže pohybovať od 0,02 až po 100 mm, podľa oblasti IČ spektra, priepustnosti materiálu z ktorého sú kyvety zhotovené, prípadne v závislosti od použitého rozpušťadla. Najčastejšie používané rozpušťadlá sú chlorid uhčitý, chloroform a sírouhlik.

Konstruktívne staršie spektrometre, ktoré používajú na rozklad IČ žiarenia hranol alebo mriežku, sú v dnešnej dobe nahradzované mornejšími FTIR-spektrometrami. Tieto prístroje používajú namiesto klasického monochromátora Michelsonov interferometer, ktorý na princípe interferencie zoslabuje alebo zosilňuje polychromatické žiarenie. Pomocou polopriepustného deliča z KBr sa lúč polychromatického žiarenia rozdelí na dve časti, ktoré po prechode deličom dopadajú na zrkadlá, ktoré ich odrážajú späť na delič. Pri návrate častí lúča na delič môže nastať ich interferencia (ak sa stretnú vo fáze) a súčasne zosilnenie. Signál spracuje počítač a upraví ho matematickým postupom, ktorý sa nazýva Fourierova transformácia (FT v skratke FTIR) na absorpčné IČ spektrum.

Ako zdroj žiarenia sa v FTIR-spektrometrii využíva elektricky rozžeravený materiál napr. karbid kremíka (globar), alebo oxidy kovov vzácnych zemín, prípadne keramické materiály. Kyvety musia byť z materiálu, ktorý je priepustný pre IČ žiarenie, zvyčajne NaCl alebo KBr. Pre vlhké vzorky je vhodný AgCl alebo ZnSe. Ako detektory sa využívajú DTGS detektory založené na pyroelektrickom jave. Získané žiarenie je absorbované pyroelektrickým materiálom (triglycínsulfát – TGS), ktorého teplota sa v dôsledku tejto absorpcie mení a vyvoláva polarizáciu kryštálu TGS (mení sa stupeň orientácie polárnych molekúl). Vzniká elektrický náboj a na kontaktoch kryštálu napätie. Výsledkom je merateľný elektrický prúd.

Infračervená spektrometria sa používa hlavne pri kvalitatívnom dôkaze čistých látok, prípadne určitej látky v zmesi. V obmedzenej miere sa môže použiť aj na kvantitatívne stanovenia. Najčastejšie sa však používa na riešenie štruktúrnych otázok organických zlúčenín. Niektoré prístroje možno použiť aj na štúdium štruktúry komplexných zlúčenín. Pri kvalitatívnej analýze sa porovnáva spektrum skúmanej látky so spektrom čistého štandardu. Ak je skúmaná látka neznáma, porovnávajú sa skupiny atómov podľa tabuliek charakteristických frekvencií. Na základe zistených skupín atómov sa odhadne, o akú látku ide a namerané spektrum sa porovnáva so spektrami látok, ktoré prichádzajú do úvahy. Iný spôsob kvalitatívnej analýzy porovnáva namerané spektrum so spektrami z katalógov spektier, pričom súčasne berie do úvahy aj iné konštanty (bod topenia a varu, index lomu a pod.).

5.2.8.2 Mikrovlnná spektrometria

Za vzdialenou IČ oblasťou je mikrovlnná oblasť s rozsahom vlnových dĺžok od 0,1 do 30 cm, ktorú využíva *mikrovlnná spektrometria*. Je to absorpčná metóda, ktorá sleduje rotačné spektrá plyných molekúl. Na štúdium spektier v tejto oblasti nepostačujú optické prístroje, ale je potrebné použiť rádiotechnické prístroje.

Ako zdroj elektromagnetického žiarenia sa používajú rádiotechnické generátory, ktoré poskytujú prísne monochromatické žiarenie. Kyveta je konštruovaná ako kovová trubica obdĺžnikového tvaru. Do kyvety s analyzovanou vzorkou dopadajú elektromagnetické vlny jednej frekvencie, preto nie je potrebné ďalšie zariadenie na rozklad žiarenia v spektre. Ako detektory sa využívajú zariadenia s kremennými alebo germániovými kryštálmi. Nasleduje zosilňovač a registračné zariadenie.

Výhodou mikrovlnnej spektrometrie je veľká rozlišovacia schopnosť, ktorá je daná výrazným monochromatickým charakterom mikrovlnného žiarenia. Ďalšou prednosťou tejto metódy je možnosť nezávislého merania frekvencie a vlnovej dĺžky, čo umožňuje spoľahlivé určenie absorpčných pásov.

Nevýhodou mikrovlnnej spektroskopie je, že je ňou možné analyzovať iba plyné látky, ďalej pomerne malá citlivosť a tiež rozsah frekvencií, pri ktorých môže prístroj pracovať je dosť obmedzený. Napriek týmto nedostatkom je veľmi výhodné používať mikrovlnnú spektrometriu predovšetkým pri analýze plyných zmesí, hlavne látok s podobnými vlastnosťami.

5.2.9 Jadrová magnetická rezonancia

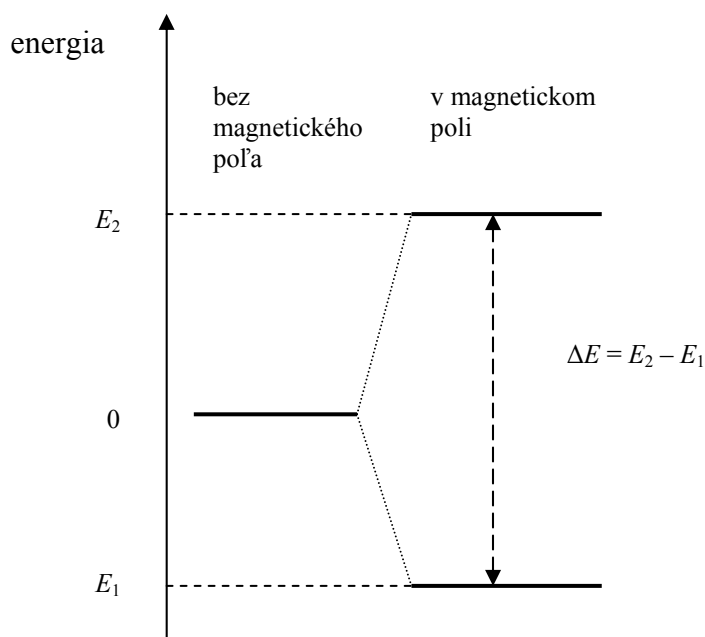
Rezonančné metódy tvoria osobitnú skupinu absorpčných spektrálnych metód. Sú založené na magnetických vlastnostiach látok a skúmaní ich magnetických rezonančných spektier v silnom vonkajšom magnetickom poli.

Podstatou rezonančných metód je účinok silného vonkajšieho magnetického poľa na analyzovanú vzorku. V dôsledku interakcie magnetického momentu jadra s vonkajším magnetickým poľom, sa rozštiepi pôvodná energetická hladina jadra na nižšiu a vyššiu. Prechod z nižšej hladiny na vyššiu je spojený s absorpciou kvanta energie s určitou frekvenciou charakteristickou pre jadro.

Jadrová magnetická rezonancia (NMR) je druh spektrometrie, kde sa meria absorpcia vysokofrekvenčného žiarenia (rádiové vlny) vzorkou, ktorá je umiestnená v magnetickom poli. Atómové jadrá niektorých prvkov majú magnetický moment a vo vonkajšom magnetickom poli sa orientujú do polôh, ktorým zodpovedajú určité energetické hladiny. V dôsledku pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa na jadrový magnet sa jadro usiluje zaujať polohu s minimálnou energiou vzhľadom na vonkajšie pole.

V NMR možno teda zmenou indukcie vonkajšieho magnetického poľa meniť energetické rozdiely (ΔE) medzi hladinami a rezonančnú (absorpčnú) frekvenciu (rezonančná podmienka). Indukcia magnetického poľa určuje nielen frekvenciu absorbovaného žiarenia ale aj intenzitu absorpčného signálu. Absorpčný signál je priamoúmerný druhej mocnine intenzity magnetického poľa. Absorpcia je tým pravdepodobnejšia, čím väčší je pomer počtu jadier na nižšej energetickej hladine k počtu jadier na vyššej energetickej hladine. Aj tento pomer je určovaný indukciou magnetického poľa.

Obrázok 15: Schéma rozštiepenia energetickej hladiny jadra



Jadrová magnetická rezonancia sa výrazne uplatňuje v organickej chémii, kde pomáha riešiť zásadné otázky. Jadrový magnetický moment závisí nielen od zloženia jadra, ale ovplyvňuje ho aj jeho okolie, elektrónový obal susedných jadier. Preto na základe jeho hodnoty možno usudzovať o štruktúre usporiadania molekúl, o spôsobe väzby v molekulách, o vzájomných interakciách medzi atómami a molekulami a pod. NMR sa preto uplatňuje pri riešení štruktúrnych otázok molekúl organických látok, pri riešení otázok izomerizácie cis a trans a pod. Vo fyzikálnej chémii bola NMR aplikovaná pri sledovaní vodíkových väzieb, solvatačných javov, pri určovaní disociačných rovnováh. Aj v analytickej chémii našla uplatnenie pri identifikácii látok, prípadne v kvantitatívnej analýze. V kvantitatívnej analýze je významné stanovenie vody v rôznych materiáloch. Tiež sa uplatňuje pri analýze zmesi látok, kde sú atómy viazané rôznymi formami väzieb. Hlavný význam tejto metódy však spočíva v štruktúrnej analýze.

Význam NMR v poslednom čase stúpol vďaka jeho rozšíreniu do viacerých oblastí života. Do povedomia širokej verejnosti sa dostala najmä využitím v medicíne, kde sa využíva na diagnózu chorobných zmien v ľudskom tele.

5.2.10 Refraktometria

Refraktometria a interferometria reprezentujú nespektrálne optické metódy, pri ktorých sa na analýzu vzorky využívajú zmeny rýchlosti žiarenia. Vo vákuu sa žiarenie s rôznymi vlnovými dĺžkami šíri rovnakou rýchlosťou. V určitom homogénnom prostredí je však rýchlosť žiarenia s rôznou vlnovou dĺžkou rozdielna. Žiarenie s menšou vlnovou dĺžkou sa šíri pomalšie ako žiarenie s väčšou vlnovou dĺžkou.

Pri prechode žiarenia z jedného homogénneho prostredia do druhého (s rozdielnou hustotou), dochádza na rozhraní prostredí k zmene rýchlosti žiarenia, čo spôsobí jeho odchýlku od pôvodného smeru. Uvedený jav sa nazýva *svetelná refrakcia* alebo *lom svetla*. Zákonitosť lomu svetla, ktorú môžeme vyjadriť reálnym indexom lomu ($n_{1,2}$) je daná Snellovým vzťahom

$$n_{1,2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\lambda_1 \sin \alpha}{\lambda_2 \sin \beta}$$

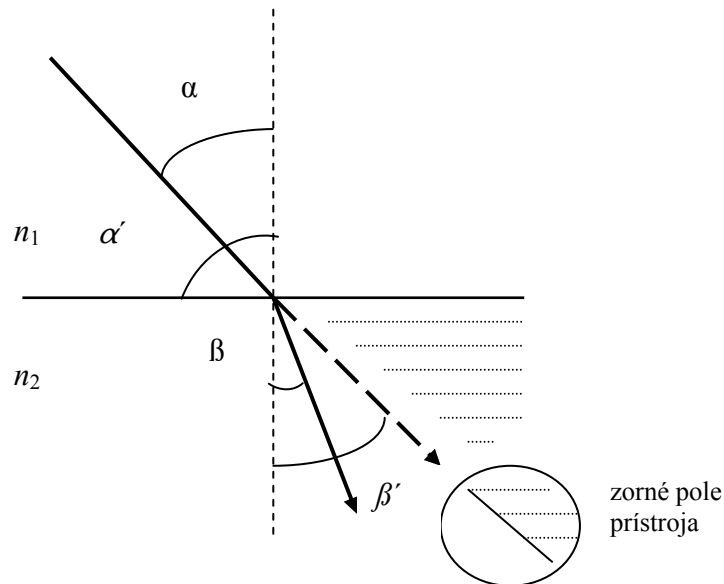
kde v_1, v_2 sú rýchlosti žiarenia v prostrediach, ktorými lúč prechádza, λ_1, λ_2 sú príslušné vlnové dĺžky, α je uhol dopadu a β je uhol lomu. Takto vyjadrenú hodnotu indexu lomu považujeme za relatívnu, pretože každému prostrediu, ktorým lúč prechádza môžeme priradiť vlastný tzv. absolútny index lomu. Aby bolo možné porovnávať látky na základe ich absolútnych indexov lomu, musí sa zvoliť štandardné prostredia, z ktorého lúč do daného prostredia dopadá. Z hľadiska teoretického ideálnym štandardným prostredím je vákuum, pre praktické účely je však vhodnejšie používať ako porovnávacie prostredie vzduch.

Poznámka: Medzi indexom lomu vzhľadom na vákuum n_a a indexom lomu vzhľadom na vzduch n_v platí za normálnych podmienok vzťah $n_a = 1,00027 n_v$ z čoho vyplýva, že použitie vzduchu ako porovnávacieho prostredia je postačujúce.

Ak poznáme relatívne indexy lomu n_1 a n_2 pre prechod lúča zo vzduchu do ľubovoľného prostredia 1 a 2, Snellov vzťah nám dovoľuje určiť relatívny index lomu, týchto látok:

$$n_{1,2} = \frac{v_1 \sin \alpha}{v_2 \sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$$

Obrázok 16: Lom svetelného lúča v dvoch prostrediach



Ak prechádza svetelný lúč z prostredia opticky redšieho, kde je jeho rýchlosť väčšia, do prostredia opticky hustejšieho, kde je rýchlosť svetla menšia, nastáva lom lúča ku kolmici spustenej na rozhranie prostredí. V opačnom prípade dochádza k lomu svetelného lúča od kolmice. Ak sa zväčšuje uhol dopadu α , zväčšuje sa aj uhol lomu β . Uhol α môže dosiahnuť maximálne hodnotu 90° (ak $\alpha = 90^\circ$ potom $\sin \alpha = 1$). V takom prípade prechádza lúč α rovnobežne s rozhraním a láme sa do prostredia s väčším indexom lomu (opticky hustejšieho) pod uhlom β' , ktorý nazývame *medzný (kritický) uhol*. A práve na zisťovaní tohto uhla je založené refraktometrické meranie indexu lomu. Pri opačnom prechode lúča, z opticky

hustejšieho do opticky redšieho prostredia, prechádzajú iba tie lúče, ktoré dopadajú na rozhranie pod uhlom menším ako je medzný uhol. Lúče dopadajúce pod väčším uhlom ako je medzný uhol do druhého prostredia vôbec neprechádzajú, pretože sa odrazia na rozhraní a dochádza tak k *úplnému odrazu* (totálnej reflexii).

Na meranie indexu lomu sa používajú refraktometre. Sú to prístroje založené na meraní medzného uhla na rozhraní dvoch látok, pričom index lomu n_1 jednej látky (hranola) poznáme a index lomu druhej látky n_2 vypočítame z rovnice

$$n_2 = n_1 \sin \beta'$$

Z rovnice vyplýva, že stačí zistiť veľkosť medzného uhla a môžeme vypočítať hľadaný index lomu prostredia.

Refraktometrov je viacero druhov, ktoré sa môžu líšiť v hodnote medzného uhla meracieho hranola, vo veľkosti indexu lomu, konštrukciou uhlomerného zariadenia prípadne zdrojom žiarenia. Z najznámejších sú to Abbého refraktometer, Pulfrichov refraktometer a ponorný refraktometer. Na stanovenie malých zmien indexu lomu sa používajú diferenciálne refraktometre. Plynulé meranie indexu lomu umožňujú automatické registračné refraktometre.

Súčasťou prístroja sú dva hranoly z optického skla s presne známym indexom lomu. Roztok analyzovanej vzorky sa kvapne medzi hranoly a tým sa vytvorí tenká vrstvička meranej kvapaliny. Svetelný lúč prechádza vrchným tzv. osvetľovacím hranolom, láme sa na tenkej vrstve analyzovanej vzorky a prechádza druhým hranolom, ktorý je prepojený ďalekohľadom s lupou. Keďže medzný uhol je pre analyzovanú látku najväčší možný uhol lomu, do priestoru za týmto uhlom už svetelné lúče neprenikajú, a teda táto časť prostredia zostáva tmavá. V zornom poli refraktometra sledujeme potom časť plochy osvetlenej a časť zatemnenej. Pomocou ďalekohľadu posúvame svetelné rozhranie, vzniknuté lomom svetla na vzorke do stredu križa umiestneného v zornom poli prístroja, pričom súčasne hranoly so vzorkou otáčame spolu s presným uhlomerom. Uhlomer je priamo kalibrovaný v hodnotách indexu lomu, preto na jeho stupnici môžeme v okamihu, keď svetelné rozhranie pretne križ v zornom poli, odčítať rovno príslušnú hodnotu indexu lomu analyzovanej vzorky.

Vzhľadom nato, že index lomu nie je špecifickou veličinou, nehodí sa na účely kvalitatívnej analýzy. Na druhej strane, index lomu je presne definovaný pre určitú teplotu, prípadne tlak a dĺžku vlny. Je teda charakteristickou konštantou čistých látok (chemických individuí). Meraním indexu lomu možno preto kontrolovať čistotu látok, zisťovať prítomnosť aj stopových množstiev znečisťujúcich prímiesí.

Meranie indexu lomu sa využíva aj v kvantitatívnej analýze dvojzložkových, prípadne trojzložkových sústav, nakoľko hodnota indexu lomu roztokov je priamo úmerná ich koncentrácii. Najvýhodnejšie je v tomto prípade využitie kalibračnej krivky, ktorá sa zostrojí na základe merania indexu lomu viacerých vzoriek známeho zloženia. Refraktometricky zistená hodnota indexu lomu spustená kolmo na os koncentrácií, umožňuje odčítať hľadanú koncentráciu analyzovanej vzorky.

5.2.11 Interferometria

Závislosť indexu lomu od koncentrácie alebo kvality látky sa využíva aj pri *interferometrických* analytických stanoveniach. Na rozdiel od refraktometrie sa však nemeria priamo index lomu, ale *rozdiel* indexov lomu medzi dvoma prostrediami – prostredím

známym s definovaným indexom lomu a prostredím neznámym, meraným. Využíva sa tu difrakcia (ohyb) a interferencia (skladanie) svetelných lúčov.

Ak prechádza zväzok rovnobežných lúčov úzkou štrbinou, dochádza k ich ohybu (difrakcii). Rovnobežné lúče prechádzajúce dvoma štrbinami sa môžu po ohybe navzájom spájať, interferovať. Pri spojení dvoch lúčov môže dochádzať k zosilneniu alebo k zoslabeniu žiarenia, podľa toho, či skladajúce sa lúče kmitajú v rovnakej alebo rozdielnej fáze. Ak pozorujeme tento jav prístrojom – interferometrom, v zornom poli prístroja vidíme pravidelne sa striedajúce svetlé a tmavé pásy zosilneného a zoslabeného interferovaného žiarenia. Ak necháme toto interferované svetlo prechádzať prostrediami s rôznymi indexami lomu (vzorkou a porovnávacím roztokom), dochádza k posunu jednotlivých svetelných lúčov, pretože v prostredí s vyšším indexom lomu má svetelný lúč menšiu rýchlosť. V zornom poli prístroja sa to prejaví posunom svetlých a tmavých pásov navzájom. Veľkosť posunu je úmerná rozdielu indexov lomu oboch prostredí, ktorými interferované svetlo prešlo a tým aj ich rozdielnej koncentrácii alebo kvalite.

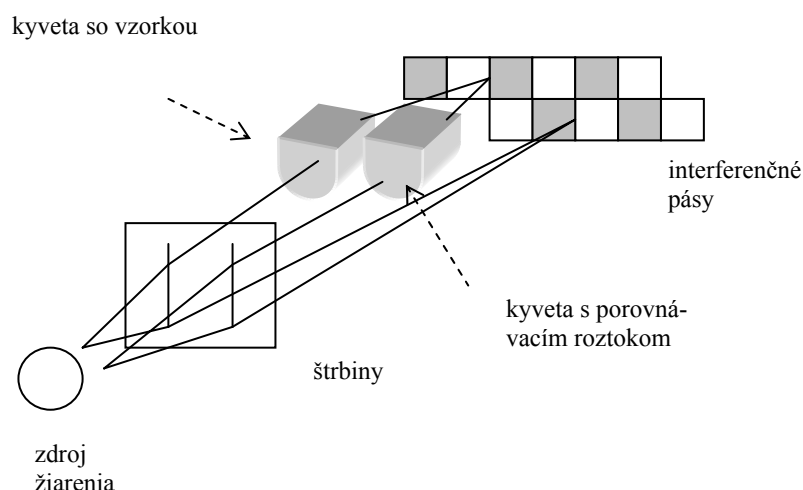
Rozdiel medzi indexom lomu vzorky n_2 a indexom lomu porovnávacieho roztoku n_1 sa vypočíta podľa vzťahu:

$$(n_2 - n_1) = \lambda N / l$$

kde λ je vlnová dĺžka svetla, l je hrúbka kyvety a N je počet prúžkov, o ktorý sa musel posunúť systém pohyblivých prúžkov oproti kompenzačnému systému.

Presnosť merania je rádovo 10^{-6} indexu lomu a rastie s dĺžkou kyvety. Na kvapaliny sa používajú kyvety s dĺžkou 0,5 až 4 cm a na plyny 25 až 100 cm. Podobne ako pri refraktometrických meraniach na presnosť stanovenia má vplyv aj teplota, a preto rozdiel teplôt v kyvetách pri meraní nesmie byť väčší ako 0,002 °C. Dá sa to dosiahnuť použitím kvapalinového kúpeľa.

Obrázok 17: Princíp interferometrie



Interferometria sa v praxi uplatňuje v dvoch oblastiach analytickej chémie. Jednak na analýzu plynov a na analýzu veľmi zriedených roztokov. Používa sa na stanovenie metánu v bankských plynch, na stanovenie CO₂ v produktoch dýchania živých organizmov, na určovanie stopových množstiev pár organických rozpúšťadiel a pod.

Pri analýze veľmi zriedených roztokov sa využíva interferometria na stanovenie obsahu soli v morskej vode, na kontrolu čistoty pitnej vody a pod. Môže sa použiť aj na merania v nevodnom prostredí.

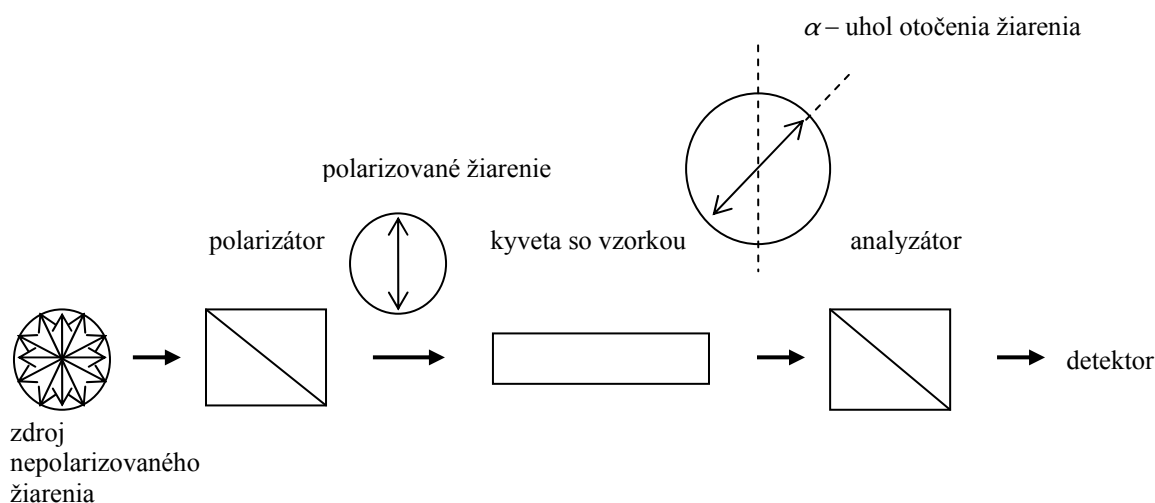
5.2.12 Polarimetria

Niektoré látky majú schopnosť otáčať rovinu polarizovaného svetla. Sú to poväčšine organické látky, ktoré obsahujú v molekule asymetrický uhlík, ale aj niektoré anorganické látky s asymetrickou molekulou (tetraedrické a oktaedrické koordinačné zlúčeniny). Tieto látky nazývame opticky aktívne. Látky, ktoré otáčajú rovinu polarizovaného svetla v smere hodinových ručičiek sa nazývajú pravotočivé, látky otáčajúce rovinu polarizovaného svetla opačne sa nazývajú ľavotočivé.

Polarimetria je analytická metóda, pri ktorej meriame uhol otočenia roviny polarizovaného svetla opticky aktívnou látkou. Z uhla otočenia roviny polarizovaného svetla môžeme vypočítať koncentráciu látky. Uhol otočenia roviny polarizovaného svetla sa meria *polarimetrami*.

Nepolarizované žiarenie sa skladá z lúčov kmitajúcich v rôznych rovinách. Pri prechode žiarenia polarizačným zariadením vzniká svetlo polarizované, ktoré kmitá iba v jednej rovine. Takéto polarizované žiarenie sa najčastejšie získava pomocou Nicolových hranolov, čo je vlastne upravený islandský vápenec. Nicolov hranol sa skladá z dvoch hranolov islandského vápenca zlepených kanadským balzamom.

Obrázok 18: Princíp polarimetrie



Polarimetre sú konštruované tak, že sú v nich zoradené dva Nicolové hranoly. Ako zdroj žiarenia sa používa sodíková výbojka. Prvý „nikol“ je pevný a nazýva sa *polarizátor*, slúži na zmenu normálneho sodíkového svetla na polarizované. Druhý „nikol“ je otočný pozdĺž svojej osi a nazýva sa *analyzátor*. V neprítomnosti opticky aktívnej látky a pri súhlasnej polohe oboch hranolov, prechádza lúč nerušenou sústavou a zorné pole prístroja je rovnomerne osvetlené. Ak pootočime analyzátorom o 90° , prechod lúča sa preruší a zorné pole prístroja stmavne. Po vložení kyvety s opticky aktívnou látkou medzi polarizátor a analyzátor, sa rovina polarizovaného svetla prechodom cez kyvetu pootočí a v zornom poli prístroja dochádza k vyjasneniu. Uhol, o ktorý je treba pootočiť analyzátorom, aby sa zorné pole opäť zatemnilo, sa rovná uhlu, o ktorý opticky aktívna látka pootočila rovinu polarizovaného

svetla. Tento uhol môžeme odčítať na stupnici prístroja. Medzi uhlom otočenia roviny polarizovaného svetla a koncentráciou opticky aktívnej látky je úmernosť, ktorá umožňuje stanoviť koncentráciu opticky aktívnej látky v skúmanom roztoku.

Polarimetria sa najčastejšie využíva v cukrovarníckom priemysle na stanovenie sacharózy, ale aj ostatných cukrovarníckych produktov. V tomto prípade sa prístroje na stanovenie sacharózy nazývajú *sacharimetre*. Všeobecne však možno polarimetricky stanoviť akúkoľvek opticky aktívnu látku.

Nevýhodou polarimetrie je aditívnosť (sčítavanie) optickej aktivity látok. To obmedzuje použitie polarimetrie iba na stanovenie jednej opticky aktívnej látky v zmesi opticky neaktívnych látok, alebo môžeme stanoviť iba sumu viacerých opticky aktívnych látok v zmesi. Ak by sme chceli stanoviť dve alebo viac opticky aktívnych látok vedľa seba, museli by sme kombinovať fyzikálne meranie s niektorými chemickými reakciami.

Príklad: Ak chceme stanoviť sacharózu a glukózu vedľa seba v jednom roztoku, musíme najprv stanoviť sumu optickej otáčavosti oboch cukrov spolu. Potom hydrolyzujeme disacharid sacharózu na monosacharidy glukózu a fruktózu a opäť zmeriame optickú otáčavosť roztoku. Z rozdielu otáčavosti pri prvom a pri druhom meraní získame koncentráciu oboch cukrov, pretože sacharóza a glukóza sú pravotočivé a fruktóza je ľavotočivý sacharid.

5.2.13 Nefelometria a turbidimetria

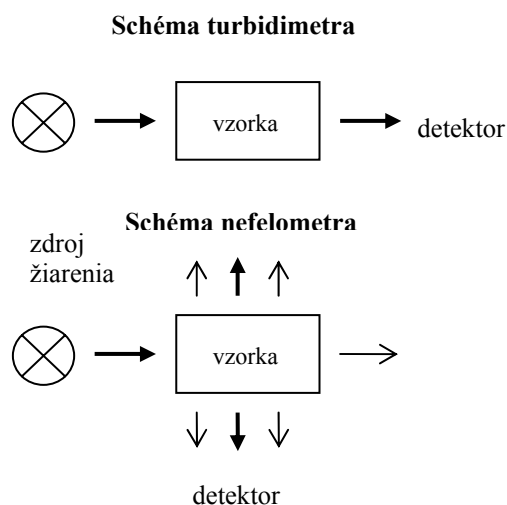
Doposiaľ spomínané analytické metódy sa používajú v prípade, že pracujeme s opticky čírymi kvapalnými alebo plynými vzorkami. V praxi sa však často stretávame so vzorkami koloidnej povahy, rôznymi emulziami, suspenziami a pod. Pri prechode svetelného žiarenia takýmto roztokom dochádza k *rozptylu* žiarenia na jeho časticiach, a preto sa znižuje intenzita žiarenia v smere jeho šírenia. Rozptyl žiarenia je jav všeobecný, bežne sa vyskytujúci, ktorý spôsobuje, že žiarenie po interakcii s koloidnými časticami sa ohýba, a teda sa rozptýli do iných smerov, bez toho že by došlo ku zmene jeho vlnovej dĺžky.

Rozptyl žiarenia na suspendovaných časticiach v roztokoch využívajú dve metódy *turbidimetria* a *nefelometria*. Turbidimetria je založená na meraní rozptylom zoslabeného žiarenia, teda meria zoslabené žiarenie v smere postupujúceho lúča. V nefelometrii sa meria rozptýlené žiarenie, teda svetelný lúč pod určitým konštantným uhlom (najčastejšie 90°).

Všeobecne sa turbidimetria používa pri koncentrovanejších roztokoch, nefelometria pri roztokoch zriedenejších. Keď je totiž koncentrácia suspendovaných častíc vysoká, aj rozptyl svetla je vysoký. Vtedy je výhodnejšie použiť turbidimetriu (nie je problematické zmerať výrazne zoslabené prechádzajúce žiarenie). Keď je koncentrácia suspendovaných častíc nižšia, rozptyl žiarenia je malý a nefelometrické metódy sú výhodnejšie. Výsledok merania môžu ovplyvniť viaceré faktory. Okrem koncentrácie častíc je to pomer indexu lomu častíc a okolitého prostredia, veľkosť a tvar častíc, absorpcia žiarenia vzorkou a pod. Výsledky meraní sa vyhodnocujú zvyčajne pomocou kalibračnej krivky získanej meraním referenčných vzoriek so známymi koncentraciami.

Obidve metódy sa používajú na analýzu koloidných sústav napr. zakalenej vody, hmiel, dymov, koloidov vo farmaceutikách, potravinách, nápojoch. Možno ich použiť aj pri stanovení malých množstiev málo rozpustných látok (BaSO_4 , BaCO_3 , AgCl , AgCN).

Obrázok 19: Princíp turbidimetrie a nefelometrie



5.3 Vybrané separačné metódy

Separácia je obyčajne jednou zo začiatkových operácií analytického riešenia problému. Využívajú sa pri nej rozdielne fyzikálne, chemické a biologické vlastnosti látok. Voľba separačného procesu závisí od povahy a množstva vzorky, od časových možností, vyžadovanej presnosti stanovenia, od použitej techniky.

Separáciu možno definovať ako operáciu, pri ktorej sa vzorka rozdelí najmenej na dva podiely rozličného zloženia. Cieľom separácie je zvýšenie látkového množstva jednej alebo viacerých zložiek pôvodnej vzorky vzhľadom na ostatné prítomné zložky. Z fyzikálno-chemického hľadiska ide vlastne o distribúciu určitej látky resp. niekoľkých látok medzi dve rôzne fázy, ktoré sú navzájom v úzkom kontakte.

Niektoré spôsoby separácie zmesí látok sú už dávno známe a často využívané napr. čistenie látok kryštalizáciou, zrážaním, čírením, filtráciou a destiláciou. Tieto klasické separačné metódy však dnes už poväčšine svojou účinnosťou nepostačujú. Moderné a veľmi účinné separačné metódy označujeme súborným názvom *chromatografické metódy*.

Separčné metódy je možné charakterizovať selektivitou, rozsahom použiteľnosti a frakcionačnou kapacitou.

Selektivita je schopnosť separačnej metódy deliť látky na základe jednej alebo viacerých fyzikálnych alebo chemických vlastností (rôzna teplota varu, veľkosť molekúl, polarita molekúl). Zvláštnym prípadom je štruktúrna selektivita, pri ktorej sa využíva delenie látok na základe rôzneho tvaru molekúl. Niekedy sú rozdiely v tvare molekúl malé (napr. u cis- a trans-izomérov alebo u optických izomérov), ale dnes už existujú separačné metódy, ktoré sú schopné selektívne rozdeliť aj tieto izoméry.

Rozsah použiteľnosti charakterizuje schopnosť separačnej metódy rozdeliť určitý typ vzorky na základe fyzikálnochemických vlastností jej zložiek. Z tohto hľadiska môžeme označiť separačnú techniku ako vhodnú na separáciu atómov, molekúl alebo makromolekúl, prípadne vhodnú na separáciu prchavých alebo neprchavých látok.

Frakcionačná kapacita udáva maximálny počet zložiek, ktoré je možné rozdeliť danou separačnou metódou v jednej operácii. Jednoduchá extrakcia môže rozdeliť vzorku na dve rozdielne časti, naproti tomu plynová chromatografia môže rozdeliť vzorku na niekoľko sto častí. V prvom prípade je frakcionačná kapacita dve, v druhom prípade niekoľko sto.

Početnosť separačných metód umožňuje najdôležitejšie z nich rozdeliť do dvoch základných skupín:

1. metódy založené na rozdieloch rovnovážnej distribúcie zložiek medzi dve fázy, pričom vzniká jedna fáza obohatená o hľadanú zložku a druhá fáza obohatená o zložku rušiacu analytické stanovenie, resp. nežiaducu zložku,
2. metódy, pri ktorých vzniká koncentračný gradient zložiek v jednej fáze, t.j. metódy založené na rozdieloch v rýchlosti migrácie zložiek cez polopriepustnú membránu alebo v silovom poli.

5.3.1 Chromatografická analýza

Chromatografické metódy predstavujú najdôležitejšiu časť moderných separačných metód. Spoločným znakom všetkých chromatografických metód je kontinuálna separácia zložiek vzorky medzi dve fázy. Jedna fáza je pohyblivá (plyn alebo kvapalina) a bez ohľadu na skupenstvo sa označuje ako *mobilná fáza*. Druhá fáza je nepohyblivá (tuhá látka alebo kvapalina) a označuje sa ako *stacionárna fáza*. Pre stacionárnu fázu sa zvyčajne kvôli zjednodušeniu používa aj pojem *sorbent*. Zmes látok, ktorá má byť delená sa nazýva *vzorka* a jednotlivé látky, ktoré ju tvoria nazývame *zložky*.

Chromatografický proces môže nadobudnúť toľko rôznych foriem a modifikácií, že je dosť ťažké zvoliť také delenie chromatografických metód, aby plne vyhovovali všetkým formám. Primárne rozdelenie chromatografických metód sa volí *podľa skupenstva* mobilnej fázy:

- plynová chromatografia GC (Gas Chromatography) – mobilnou fázou je plyn,
- kvapalinová chromatografia LC (Liquid Chromatography) – mobilnou fázou je kvapalina.

Podľa *separačného princípu* možno chromatografiu rozdeliť na:

- adsorpčnú – separácia je určená rôznou schopnosťou oddeľovaných zložiek adsorbovať sa na povrchu stacionárnej fázy,
- rozdeľovaciu – o separácii rozhoduje rozdielna rozpustnosť zložiek v stacionárnej a mobilnej fáze,
- ionexovú (iónovo-výmenná) – separácia iónov vzorky sa uskutočňuje na základe elektrostatických príťažlivých síl k stacionárnej fáze (ionomeniču),
- gélovú – zložky sa separujú podľa veľkosti molekúl na pórovitej stacionárnej fáze (gél), pričom pohyb menších molekúl sa spomaľuje zachytávaním v póroch gélu.

Toto delenie nie je však jednoznačné, pretože pri separácii sa môžu súčasne uplatniť aj viaceré separačné princípy.

Ďalšie delenie môže byť podľa *spôsobu uloženia* stacionárnej fázy:

- kolónová (stĺpcová) chromatografia – stacionárna fáza je umiestnená v trubici (kolóne),
- chromatografia na tenkej vrstve TLC (Thin Layer Chromatography) – plošné usporiadanie stacionárnej fázy na pevnom podklade (sklo, fólia),

- papierová chromatografia PC (Paper Chromatography) – stacionárna fáza je súčasťou chromatografického papiera.

Podľa *pracovnej techniky* chromatografiu delíme na:

- elučnú,
- frontálnu,
- vytesňovaciu.

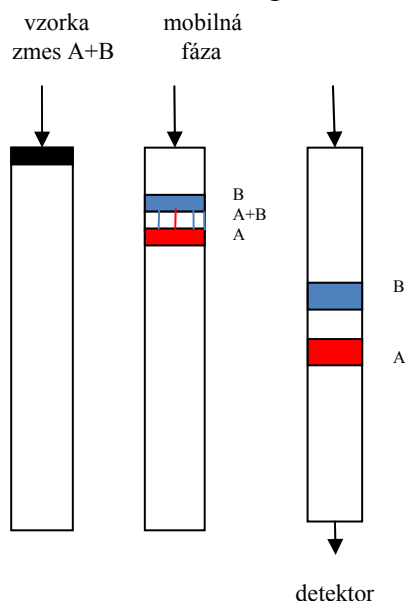
5.3.1.1 Princíp chromatografickej separácie

Separácia vzorky sa dosahuje tým, že jednotlivé zložky sa pohybujú chromatografickým systémom rôznymi rýchlosťami, ktoré závisia od interakcie zložiek s mobilnou a stacionárnou fázou. Prienik zložiek chromatografickým systémom sprostredkúva mobilná fáza. Zložka, ktorej interakcie so stacionárnou fázou sú najsilnejšie sa bude najdlhšie zdržiavať v stacionárnej fáze, a preto sa bude v chromatografickom systéme pohybovať pomalšie ako ostatné zložky, ktoré sa prednostne zdržiavajú v mobilnej fáze.

Tento princíp si opíšeme na konkrétnom príklade:

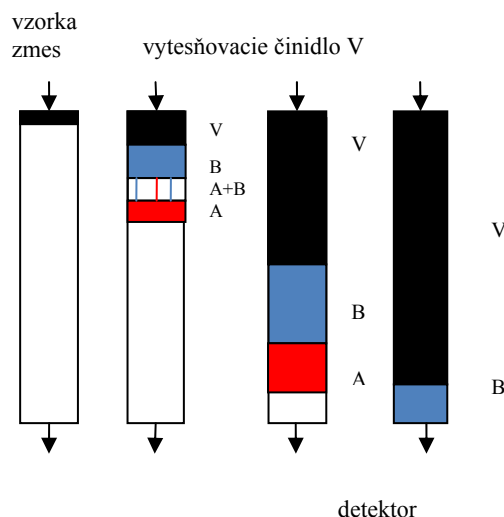
Máme kolónu naplnenú sorbentom (stacionárnou fázou). Cez kolónu sa určitou rýchlosťou pohybuje mobilná fáza (rozpúšťadlo). Na začiatok kolóny naniesieme vzorku, ktorá obsahuje zložky A a B. Mobilná fáza unáša vzorku na koniec kolóny, pričom obe zložky postupujú pomalšie ako mobilná fáza. Zložka B postupuje ešte pomalšie ako zložka A. Hovoríme, že obe zložky sú retardované a zložka B je retardovanejšia ako zložka A oproti mobilnej fáze. Pri postupe vzorky kolónou prechádzajú molekuly zložiek do mobilnej fázy, pričom sa pohybujú rovnakou rýchlosťou ako mobilná fáza, alebo sú zadržované sorbentom a vtedy sa nepohybujú. Počas pohybu vzorky kolónou prejdú molekuly zložiek mnohokrát z prúdu mobilnej fázy na sorben a späť. Doba týchto interakcií molekúl zložky so sorbentom sa nazýva *elučný (retenčný) čas* t_R . Čím väčšie (intenzívnejšie) sú interakcie, tým väčší je elučný čas a tým neskorší bude výstup zložky z chromatografického systému (kolóny). Na výstupe z kolóny vychádzajú zložky vzorky oddelene, jedna skôr a druhá neskôr. Množstvo mobilnej fázy (rozpúšťadla), ktoré je potrebné na vylúčenie jednej zložky z kolóny sa nazýva *elučný (retenčný) objem* V_R .

Obrázok 20: Princíp elučnej chromatografie



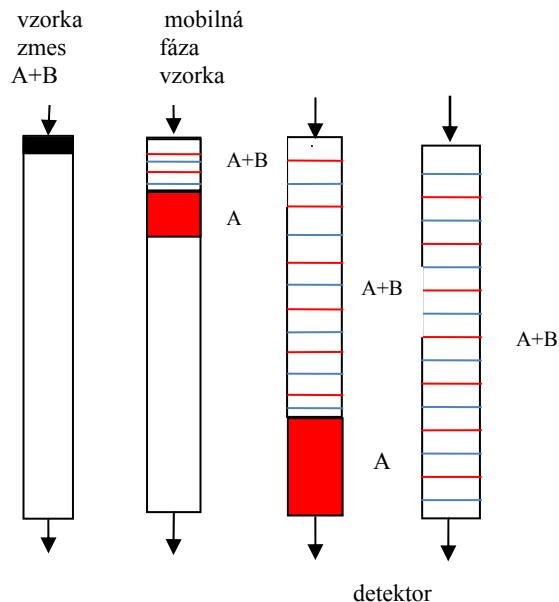
Opísaný spôsob usporiadania chromatografického delenia vzorky na jednotlivé zložky sa nazýva *elučná chromatografia*. Pri tomto spôsobe sa jednorazovo nadávkuje vzorka do chromatografického systému a jednotlivé zložky sa „vymývajú“ (eluujú) inertnou mobilnou fázou (rozpúšťadlom). Mobilná fáza sa v tomto prípade nazýva eluent a oddelené zložky vychádzajúce zo systému sú eluáty. Vzhľadom nato, že jednotlivé eluáty vychádzajú z chromatografického systému samostatne, nezmiešané, navzájom oddelené čistým rozpúšťadlom, je táto separácia z analytického hľadiska najlepšia, a preto aj najpoužívanejšia. Jej nevýhodou je menšia kapacita a vyššia spotreba rozpúšťadla.

Obrázok 21: Princíp vytesňovacej chromatografie



Pri *vytesňovacej (vytláčacej) chromatografii* mobilná fáza funguje ako vytláčacie (vytesňovacie) činidlo, ktoré tlačí vzorku pred sebou. Vzorka sa opäť jednorazovo nadávkuje na začiatok chromatografického systému a potom sa privedie vytláčacie činidlo (rozpúšťadlo), ktoré má väčšiu afinitu k sorbentu ako jednotlivé zložky. Toto činidlo pôsobí na zložky ako piest, ktorý ich tlačí pred sebou smerom k výstupu, pričom aj medzi jednotlivými zložkami dochádza k vzájomnému vytlačaniu v dôsledku rôznej afinity k sorbentu. Pri vytesňovacej technike sa jednotlivé zložky usporiadajú v poradí od najmenej sa sorbujúcej až po rozpúšťadlo a v tomto poradí aj opúšťajú chromatografický systém. Táto technika sa používa hlavne v adsorpčnej a ionexovej chromatografii.

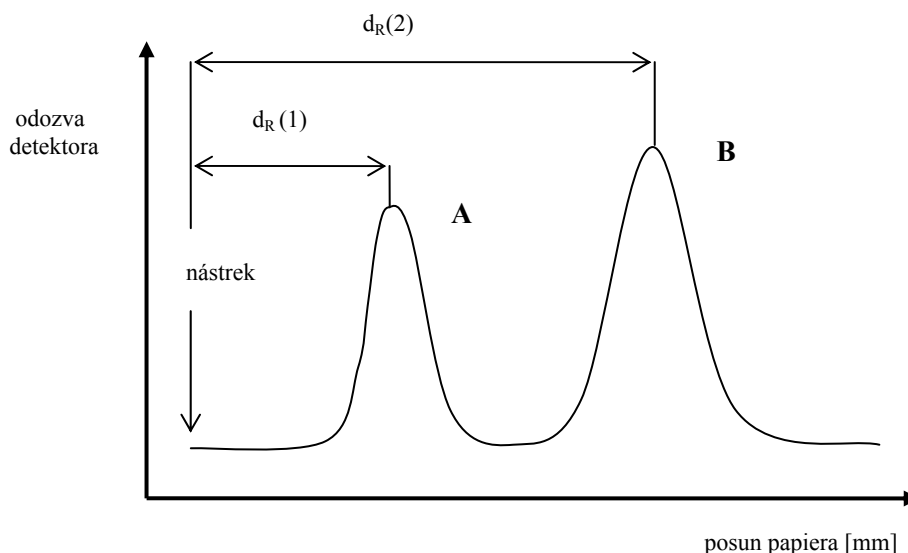
Obrázok 22: Princíp frontálnej chromatografie



Najmenej používanou technikou je *frontálna chromatografia*, ktorá vyžaduje po každej analýze regeneráciu chromatografického systému. Pri tomto spôsobe slúži vzorka súčasne aj ako mobilná fáza, a preto sa kontinuálne privádza do systému. Ako prvá začne zo systému vychádzať najmenej sorbovaná zložka, neskôr sa v eluáte objaví aj ďalšia zložka, ktorá má väčšiu afinitu k sorbentu, po čase zložka s ešte väčšou afinitou k sorbentu až nakoniec vyteká zo systému eluát s obsahom všetkých zložiek. Teda vytekajúci eluát sa zložením vyrovnal pritekajúcej vzorke, chromatografický systém je nasýtený, ďalšia separácia zložiek nie je možná. Systém je treba regenerovať, prípadne obnoviť. Táto chromatografická technika sa využíva na kontrolu technických procesov a pri výskume sorpčných procesov.

5.3.1.2 Záznam chromatografickej separácie

Grafický záznam chromatografickej separácie sa nazýva *chromatogram*. Krivky znázorňujúce poradie separovaných zložiek opúšťajúcich chromatografickú kolónu sa nazývajú chromatografické vlny, elučné krivky, alebo najčastejšie *píky*.



Graf 12: Chromatogram dvojzložkovej zmesi

Nástretek označuje moment, kedy je vzorka vnesená do kolóny (chromatografického systému). Na osi x sú dĺžkové jednotky a na osi y je odzva detektora, ktorá je funkciou koncentrácie eluovanej zložky v mobilnej fáze. Vzďialenosti d_R sa dajú jednoduchým spôsobom prepočítať na *elučné časy* t_R alebo *elučné objemy* V_R . Na výpočet elučného času postačuje poznať rýchlosť posunu papiera zapisovača v [mm min^{-1}]:

$$t_R = d_R / v$$

Na výpočet elučného objemu V_R potrebujeme poznať *objemovú rýchlosť mobilnej fázy* F_m v $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

$$V_R = t_R \cdot F_m$$

Prístroj, na ktorom sa chromatografická separácia uskutočňuje sa nazýva *chromatograf*.

5.3.2 Plynová chromatografia

Princípom tejto separačnej metódy je rovnovážna distribúcia zložiek medzi dve fázy: plynnú – mobilnú a kvapalnú alebo tuhú – stacionárnu. Zložky sú vždy separované v plynnej fáze. Ak vzorku chceme analyzovať metódou plynovej chromatografie, musia byť všetky zložky vzorky vyparené definovaným spôsobom. V praxi to znamená, že GC je vhodná hlavne pre organické látky s teplotou varu asi do 400 °C. Podmienkou je, aby sa látky pri vyparovaní nerozkladali. Teplota 400 °C je horný teplotný limit pre väčšinu bežných plynových chromatografů. Plynová chromatografia je vhodná aj pre anorganické látky, ale iba pre tie, ktoré splňajú podmienku prchavosti. V niektorých prípadoch možno analyzovať aj látky neprchavé, tieto sa však musia dať premeniť na prchavé deriváty.

Podľa stacionárnej fázy, ktorú GC používa, sa delí na **plynovú adsorpčnú chromatografiu (GSC)**, kde riadiacim procesom je adsorpcia zložky z plynnej fázy na povrch tuhého sorbentu (napr. silikagélu, aktívneho uhlia) a na **plynovú rozdeľovaciu chromatografiu (GLC)**, kde dochádza k distribúcii zložky medzi plynovou – mobilnou a kvapalinovou – stacionárnou fázou. Plynová adsorpčná chromatografia sa využíva pri separácii plynov a niektorých kvapalín s nízkou molekulovou hmotnosťou, pre analytickú prax je menej významná.

V plynovej chromatografii sa mobilná fáza stručne označuje ako nosný plyn. Úlohou nosného plynu je zabezpečiť transport zložiek kolónou a pritom sa sám nesmie zúčastniť separačného procesu. Vzhľadom nato, že ako nosné plyny sa najčastejšie používajú inertné plyny (hélium, dusík, vodík, argón), je zabezpečená ich nerozpustnosť v stacionárnej fáze.

Nosný plyn má však inú vlastnosť, ktorá do určitej miery môže ovplyvniť separačný proces a hlavne výpočty základných parametrov v GC. Je to stlačiteľnosť plynov. Nato, aby plyn prúdil cez kolónu (ktorá predstavuje určitý odpor), je potrebné aby mal na začiatku kolóny vyšší tlak ako na konci kolóny, kde je obyčajne atmosférický tlak.

Pri vyššom tlaku však dochádza k zmenšeniu objemu plynu. Ak má chromatografická kolóna, cez ktorú prúdi plyn, stále rovnaký priemer, je na začiatku kolóny lineárna rýchlosť plynu menšia, ako v mieste výstupu plynu z kolóny. Túto skutočnosť vystihuje modifikovaný Boylov zákon:

$$p_i u_i = p_o u_o$$

kde p_i a p_o sú tlaky na vstupe a výstupe chromatografickej kolóny, u_i a u_o sú zodpovedajúce lineárne rýchlosti. Vzrast lineárnej rýchlosti má exponenciálny priebeh. Opačný priebeh, teda pokles, má krivka tlaku, kde dochádza k najrýchlejšiemu poklesu na konci kolóny. Strmosť poklesu je tým väčšia, čím je väčší pomer p_i/p_o (v praxi sa hodnoty tohto pomeru pohybujú v rozmedzí 1,2 – 3).

Zmeny tlaku v chromatografickej kolóne vedú k tomu, že nemôžeme jednoducho vypočítať objemový prietok a tým aj elučný objem. Môžeme však zmerať elučný čas zložky t_R , objemový prietok na výstupe z kolóny F_m a vstupný tlak p_i . Výstupný tlak p_o je obyčajne totožný s atmosférickým tlakom. Redukovaný elučný objem, bez korekcie na tlak, počítame zo vzťahu:

$$V_{R'} = (t_R - t_M)F_m$$

kde t_M je elučný čas nezadržiavanej zložky. Pri bežných výpočtoch môžeme použiť priemernú lineárnu rýchlosť nosného plynu a jeho priemernú objemovú rýchlosť. Na korekciu použijeme tzv. *kompresibilitný faktor* j , ktorý zohľadňuje stlačiteľnosť plynov a je vypočítaný zo vstupného a výstupného tlaku podľa vzťahu:

$$j = \frac{(p_i/p_o)^2 - 1}{(p_i/p_o)^3 - 1}$$

Pomocou kompresibilného faktora korigujeme v plynovej chromatografii vplyv tlakového spádu v kolóne a tým aj hodnotu redukovaného elučného objemu. Získavame tak *čistý elučný objem* V_N , ktorý je vyjadrený vzťahom:

$$V_N = j V_{R'}$$

Základné časti plynového chromatografu sú:

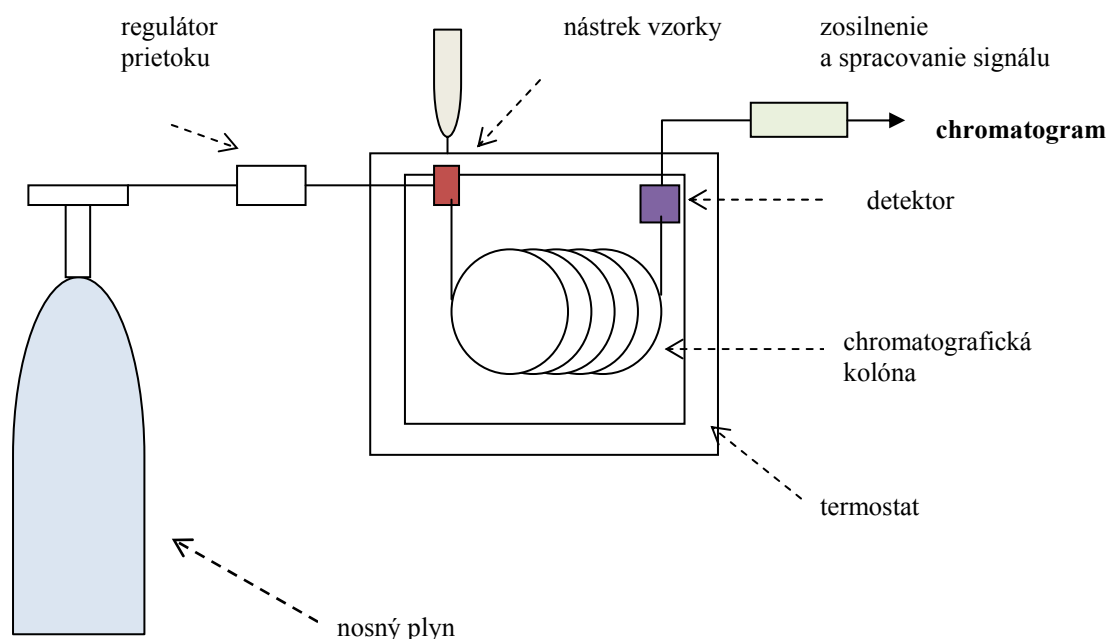
- zdroj nosného plynu,
- zariadenie na meranie a reguláciu prietoku nosného plynu,

- nástreková komôrka,
- chromatografická kolóna,
- termostat,
- detektor a zariadenie na zosilnenie, zaznamenanie a vyhodnotenie signálu detektora.

Zdrojom nosného plynu je zvyčajne tlaková fľaša s regulátorom tlaku. Nosný plyn musí byť čistý, bez vlhkosti a bez obsahu kyslíka. Tlak plynu sa meria manometrom.

Nástreková komôrka je pripojená na vstup chromatografickej kolóny a je vyhrievaná na teplotu, ktorá je vyššia ako teplota varu najmenej prchavej zložky vo vzorke. Pary vzorky prenáša nosný plyn do pripojenej kolóny.

Obrázok 23: Schéma plynového chromatografu



V plynovej chromatografii sa používajú dva typy kolón: náplňové a kapilárne.

Náplňové kolóny sú ocelové alebo sklené trubice naplnené sorbentom alebo nosičom pokrytým kvapalnou fázou. Nosičom je najčastejšie oxid kremičitý, na ktorom je kvapalná stacionárna fáza ukotvená, zachytená adsorpciou alebo chemickou väzbou. Vnútny priemer kolóny je 2 až 3 mm a dĺžka 1 až 3 m.

Vzhľadom na vyššiu účinnosť sa v plynovej chromatografii častejšie využívajú kapilárne kolóny. Sú to kapiláry, u ktorých funkciu nosiča spĺňajú vnútorné steny kapiláry pokryté ukotvenou kvapalnou stacionárnou fázou. Kapilárne kolóny sa zhotovujú z taveného kremeňa na povrchu potiahnutého vrstvičkou polyimidu. Táto vrstvička odstraňuje krehkosť kremeňa a kolóny sú potom pružné. Kapilárne kolóny sa zhotovujú aj zo skla, ale pre veľkú krehkosť sa používajú zriedkavejšie. Vnútny priemer kolóny je 0,1 až 0,6 mm a dĺžka 15 až 60 m. Stacionárna fáza v plynovej chromatografii zadržiava jednotlivé zložky v závislosti od ich distribučných konštánt.

Úlohou detektora je poskytnúť rozdielne signály pri prechode čistého nosného plynu a pri prechode nosného plynu obsahujúceho eluovanú zložku. Prvým predpokladom úspešnej detekcie je dobré rozdelenie analyzovanej zmesi. Ak je toto rozdelenie nedostatočné, dobrý výsledok sa nedosiahne ani najkvalitnejším detektorom. Základnými charakteristikami

dobrého detektora je stabilita signálu, veľká citlivosť a dostatočne rýchla reakcia na zmenu zloženia prechádzajúceho eluentu.

Identifikácia v chromatografii je založená na porovnávaní elučného času alebo objemu neznámej zložky s elučným časom alebo objemom štandardu za rovnakých chromatografických podmienok delenia. Ak súhlasia elučné údaje niektorej zložky analyzovanej vzorky s elučnými údajmi štandardu, môžeme predpokladať, že látka je totožná so štandardom.

Kvantitatívnej analýze predchádza meranie plochy pík, ktoré sa v súčasnosti uskutočňuje výhradne digitálnymi integrátormi. Po zmeraní plochy pík, môžeme pristúpiť k samotnej kvantitatívnej analýze pomocou niektorej z nasledujúcich metód.

Pri metóde *vnútornej normalizácie* sa percentuálne zloženie zmesi vypočíta na základe zmeraných plôch všetkých pík A_1, \dots, A_n . Percentuálny podiel plochy A_i sa získa delením integrovanej plochy píku A_i plochou všetkých pík a násobením 100:

$$\%(A_i) = \frac{A_i}{\Sigma A_n} \cdot 100$$

Metóda *absolútnej kalibrácie* spočíva v dávkovaní známych množstiev analyzovanej vzorky a štandardu za rovnakých podmienok. Vyhodnotenie sa robí porovnávaním nameraných plôch alebo výšok pík. Môže sa pritom postupovať dvoma spôsobmi, metódou kalibračnej krivky alebo metódou priameho porovnania.

Metóda *štandardného prídavku* spočíva v pridaní definovaného množstva stanovovanej zložky (štandardu) ku známemu množstvu vzorky. Do kolóny sa nadávkuje definovaný objem analyzovanej vzorky s neznámou koncentráciou stanovovanej zložky c_i a z chromatogramu sa zistí plocha píku A_i . K definovanému objemu analyzovanej vzorky sa pridá definované množstvo zložky i ako štandardu. Do chromatografu sa nadávkuje rovnaký objem vzniknutej zmesi a opäť sa zmeria zväčšená plocha $A_{i,s}$. Za predpokladu, že pridaný objem roztoku štandardu nespôsobí významnejšiu zmenu objemu vzorky, môžeme neznámu koncentráciu zložky c_i vypočítať z jednoduchého vzťahu:

$$c_i = \frac{c_s A_i}{A_{i,s} - A_i}$$

kde c_s je koncentrácia pridaného štandardu vo vzorke. Metóda štandardného prídavku sa používa veľmi často, pretože pomáha eliminovať straty, ktoré vznikli počas úpravy a čistenia vzorky.

Plynová chromatografia má v súčasnosti veľmi široké uplatnenie pre jej pomerne ľahkú uskutočniteľnosť a rýchlosť stanovenia. Využíva sa na separáciu, identifikáciu aj stanovenie látok, pri čistení a kontrole čistoty látok a tiež na zisťovanie niektorých fyzikálnochemických údajov alebo pri skúmaní štruktúry látok. Táto analytická metóda sa využíva vo výskume aj v priemysle, pri štúdiu a analýzach zložiek životného prostredia, ropných produktov, potravín a kozmetiky. Uplatňuje sa v klinickej a toxikologickej analýze.

5.3.3 Kvapalinová chromatografia

Kvapalinová chromatografia je charakterizovaná použitím kvapaliny ako mobilnej fázy. Najrozšírenejšia je **kvapalinová rozdeľovacia chromatografia (LLC)** a o niečo menej **kvapalinová adsorpčná chromatografia (LSC)**. Na rozdiel od plynovej chromatografie nemusíme v kvapalinovej chromatografii uvažovať o kompresibilite kvapalnej mobilnej fázy, pretože pri bežnej práci môžeme veľmi malú stlačiteľnosť kvapalín zanedbať. Na druhej strane však zohráva kvapalná mobilná fáza aktívnu úlohu v separačnom procese.

Podstatou kvapalinovej rozdeľovacej chromatografie (LLC) je distribúcia zložiek medzi kvapalnou mobilnou fázou a kvapalnou stacionárnou fázou ukotvenou na nosiči. Aby distribúcia mohla prebiehať, musia byť obe kvapaliny nemiešateľné. V praxi takéto kvapaliny neexistujú, a preto bola dlho technika LLC sprevádzaná rôznymi ťažkosťami. Problémy boli odstránené zavedením chemicky viazaných stacionárných fáz.

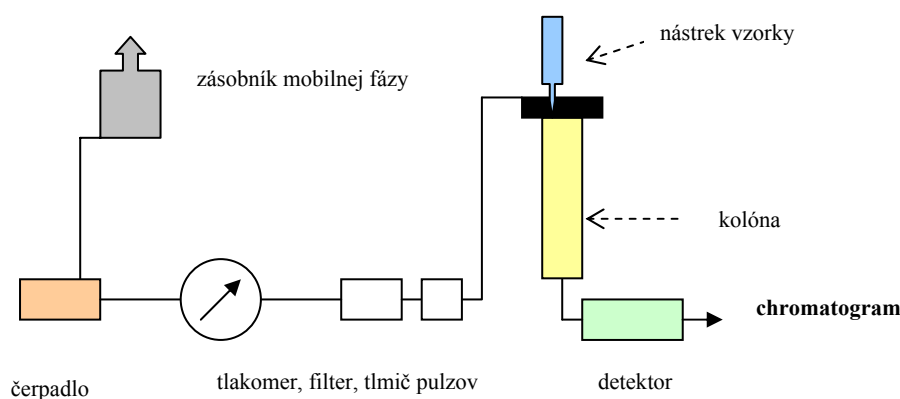
Ak má mať stanovovaná zložka dostatočnú elučnú schopnosť, je potrebné aby rozpustnosť zložky v stacionárnej fáze bola podstatne väčšia, ako vo fáze mobilnej. To sa nedá dosiahnuť, pokiaľ majú obe fázy separačného systému približne rovnakú polaritu. Podstatnou podmienkou pre separáciu v LLC je teda rozdielna polarita oboch fáz. Chemicky viazané stacionárne fázy sú väčšinou nepolárne, čo znamená, že mobilné fázy používané v LLC musia byť polárne.

Kvapalinová adsorpčná chromatografia (LSC) využíva interakciu medzi zložkami vzorky a tuhú fázou – adsorbentom v prostredí mobilnej kvapalnej fázy – eluentu. Na začiatok kolóny sa nanesie vzorka a pri premývaní kolóny eluentom sa zložky vzorky pohybujú v smere eluentu tým rýchlejšie, čím menej sú adsorbované. Zložky obsiahnuté vo vzorke sa pohybujú kolónou rôznou rýchlosťou podľa toho, ako sa líšia ich adsorpčné distribučné konštanty.

Mechanizmus adsorpcie v kvapalnej fáze sa vysvetľuje nasledovne. Malé guľovité častice adsorbentu sú na začiatku v styku iba s mobilnou fázou – eluentom. Molekuly eluentu obsadia celý povrch adsorbentu a sú na tomto povrchu pripútané silou, ktorá zodpovedá ich adsorpčnej energii. Keď sa v mobilnej fáze objaví analyt, ktorého adsorpčná energia je väčšia ako adsorpčná energia eluentu, analyt sa naadsorbuje na povrch adsorbentu, pričom zodpovedajúci počet molekúl eluentu vytlačí späť do mobilnej fázy. Ak by adsorpčná energia analytu bola menšia ako adsorpčná energia eluentu, zložka by prešla kolónou bez zadržania.

Základné technické vybavenie kvapalinového chromatografu zahŕňa čerpadlo, zariadenie na dávkovanie vzorky, kolónu, detektor a vyhodnocovacie zariadenie.

Obrázok 24: Schéma kvapalinového chromatografu



Čerpadlo musí zabezpečovať konštantný prietok mobilnej fázy, ktorý má byť plynule regulovateľný. Najčastejšie sa používajú piestové čerpadlá. Pri každom pohybe vpred, dochádza k vytlačeniu malého objemu mobilnej fázy do chromatografického systému a pri pohybe späť sa komora naplní.

V kvapalinovej chromatografii sa používajú iba náplňové kolóny zhotovené zvyčajne ako rovné trubice 10 až 50 cm dlhé z nerezovej ocele alebo tvrdeného skla. Vnútorňý priemer kolóny je 1 až 5 mm a bežný prietok eluentu 1 až 2 ml za minútu. Pre vysokoúčinné kolóny je dôležité, aby ich vnútorňý priemer bol čo najmenší (1 – 2 mm) po celej dĺžke rovnaký a vnútorňý povrch bol hladký. Takéto kolóny spotrebujú aj málo eluentu (10 – 100 μ l za minútu).

Detektory sú veľmi dôležitým prvkom v modernej kvapalinovej chromatografii. Univerzálne detektory sa používajú v prípade, že potrebujeme registrovať píky všetkých rozdelovaných zložiek. V kvapalinovej chromatografii však častejšie využívame špecifické (selektívne) detektory založené na niektorej z inštrumentálnych metód. K najbežnejším patria fotometrické detektory, ktorými sa meria absorbancia eluentu vytekajúceho z kolóny pri určitej vlnovej dĺžke. Refraktometrickým detektorom sa meria rozdiel indexu lomu eluátu a čistej mobilnej fázy. Prítomnosť zložky v eluáte sa prejaví zmenou indexu lomu. Fluorescenčné detektory sú založené na schopnosti látok absorbovať a vysieľať elektromagnetické žiarenie, elektrochemické detektory vodivostné a voltamperometrické sa používajú v prípadoch, keď sú v skúmanom roztoku ióny, prípadne oxidovateľné alebo redukovateľné zložky. Stále častejšie sa využívajú aj detektory umožňujúce identifikáciu separovaných zložiek pomocou ich hmotnostných spektier.

Gélová permeačná chromatografia (GPC)

Je predstaviteľkou najjednoduchšieho separačného princípu, mechanickej separácie na základe rozdielnych veľkostí molekúl delených zložiek. Stacionárna fáza je tuhá látka – gél, ktorý je nasýtený (napučaný) mobilnou fázou. Podstatou metódy je rozdielne prenikanie separovaných molekúl (na základe ich rozmerov) do kvapalnej fázy uzavretej v dutinách gélu. Pri tejto separácii sa uplatňuje „sitový efekt“, pri ktorom molekuly menších rozmerov ako je veľkosť dutín gélu, budú difundovať do mobilnej fázy v dutinách gélu a tým sa budú v nich zachytávať a systémom prenikať pomalšie. Molekuly väčšie, ktoré do dutín gélu nezapadnú, prejdú systémom rýchlejšie spolu s mobilnou fázou.

Ionexová (iónovovýmenná) chromatografia (IEC)

Je určená na separáciu iónov a ďalších nabitých častíc. Častice bez náboja prechádzajú kolónou bez zadržania. Separácia sa uskutočňuje na ionomeničoch, ktoré majú na svojom povrchu chemicky viazané iónové skupiny a na nich sú elektrostatickými silami viazané opačne nabité „protiióny“. Tieto protiióny sú zhodné s jedným z iónov, ktoré tvoria mobilnú fázu. Protiión je pri separácii dočasne vymenený rovnako nabitým iónom separovanej zložky. Prebytok iónov v mobilnej fáze spôsobí, že ión zložky je z tohto miesta vytesnený a unášaný mobilnou fázou k ďalšej častici sorbentu, kde sa celý proces zopakuje. Doba zotrvania iónu zložky na povrchu sorbentu závisí od koncentrácie rovnako nabitých iónov v mobilnej fáze a na ich afinite k fixovanému iónovému miestu. Takmer všetky iónové výmeny prebiehajú vo vodných roztokoch. Separované a teda aj vymieňané môžu byť kladne aj záporne nabité ióny a podľa toho nazývame ionomeniče buď katexami alebo anexami.

5.3.4 Chromatografia na tenkej vrstve (TLC)

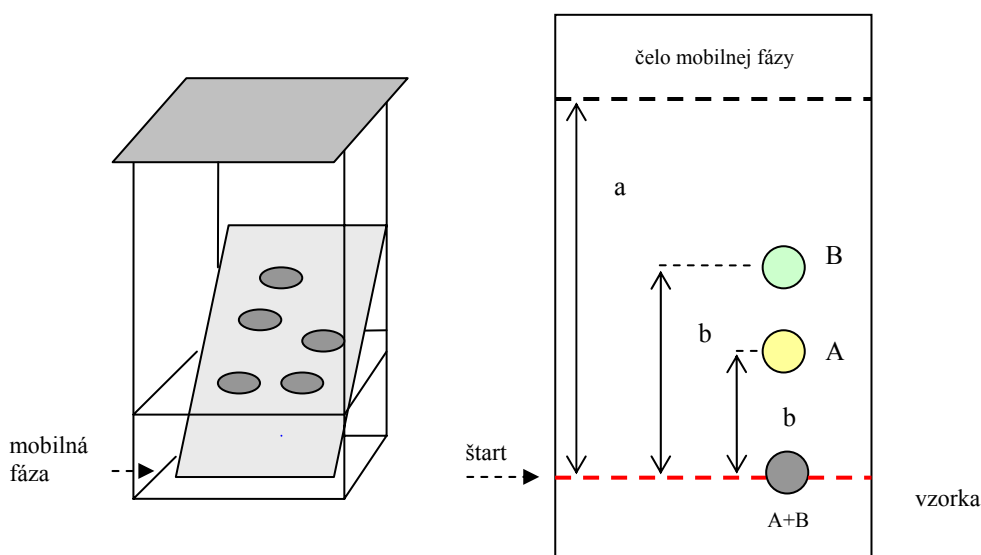
Technika tenkovrstvovej chromatografie v planárnom usporiadaní využíva bežné princípy kvapalinovej chromatografie. Odlišuje sa iba usporiadaním stacionárnej fázy do tenkej vrstvy namiesto kolóny. Mobilná fáza nie je čerpaná, ale nasávaná kapilárnymi silami tenkej vrstvy.

TLC je veľmi vhodná ako orientačná metóda na analýzy veľkého počtu podobných vzoriek (tzv. screening). Je to metóda veľmi rýchla a lacná.

Hlavným prvkom TLC je chromatografická platňa – sklená, hliníková alebo z plastu, na ktorej je nanosená vrstvička sorbentu o hrúbke 0,1 až 0,5 mm. Najbežnejšie používaný sorbent je silikagél, ale aj oxid hlinitý, celulóza a polyamid. Platne sa často upravujú s prímiesou fluorescenčného indikátora, ktorý uľahčuje detekciu škvrn.

Pred použitím sa platne zvyknú aktivovať zahriatím v sušiarňi a potom sa na označený štart naniesie mikropipetou niekoľko mikrolitrov roztoku vzorky. Platňa sa vyvíja v uzavretej komore, ktorej atmosféra je nasýtená parami mobilnej fázy. Pri vzostupnom vyvíjaní sa platňa ponorí do malej vrstvičky rozpúšťadla (mobilnej fázy). Rozpúšťadlo vzlína kapilárnymi silami a súčasne unáša jednotlivé zložky vzorky rôznou rýchlosťou. Potom sa platňa vysuší a jednotlivé zložky (škvrny) sa lokalizujú. Často sa používa postrek vhodným reagentom, prípadne fluoreskujúce zložky môžeme lokalizovať pomocou UV lampy.

Obrázok 25: Princíp tenkovrstvovej chromatografie



Pri vyhodnocovaní chromatogramu sa meria vzdialenosť stredu škvrny b od štartu (vzdialenosť ktorú dosiahla zložka počas separácie) a vzdialenosť a , ktorú prešla mobilná fáza od štartu. Tieto dve hodnoty umožňujú výpočet *retardačných faktorov* R_F separovaných zložiek, ktoré sa vypočítajú zo vzťahu:

$$R_F = a/b$$

Jednotlivé zložky skúmanej vzorky identifikujeme porovnaním vypočítanej hodnoty retardačného faktora a hodnoty R_F štandardu.

Možnosti kvantitatívnej analýzy sú pri tenkovrstvovej a papierovej chromatografii obmedzené. Koncentráciu zložiek vo vzorke môžeme približne odhadnúť na základe porovnania intenzity sfarbenia škvrny zložky a štandardu, ktorého koncentráciu poznáme. V praxi sa tiež používa postup, pri ktorom sa škvrna príslušnej zložky vystrihne alebo sa zoškriabe sorbent so škvrnou do vhodného rozpúšťadla. Vyextrahovaná zložka sa stanoví niektorou inou analytickou metódou.

V súčasnosti sa používa aj vysokoúčinná tenkovrstvová chromatografia (HPTLC), ktorá na rozdiel od TLC používa jemnejšie zrnité sorbenty, menšie rozmery platní a menšie priemery nanosených škvŕn.

5.3.5 Elektromigračné separačné metódy

Podstatou týchto metód je pohyb nabitých častíc vplyvom jednosmerného elektrického poľa. K deleniu dochádza v kvapalnej fáze, prevažne vo vodnom prostredí. Ak je častica nesúca náboj Q vystavená vplyvu jednosmerného elektrického poľa s intenzitou E , pôsobí na túto časticu sila F_1 , ktorá časticu uvádza do pohybu. Pohyb častice je však brzdený odporom prostredia daným silou F_2 , priamo úmernou rýchlosti častice v .

Ak je na začiatku rýchlosť častice nulová, pôsobením sily F_1 ju uvedieme do pohybu. Zvyšovaním rýchlosti pohybu častice sa bude zvyšovať aj odpor prostredia (sila F_2) až do okamihu, keď sa obe sily vyrovnajú. Nastane ustálený stav, v ktorom sa nabitá častica pohybuje stálou rýchlosťou. V ustálenom stave sú obidve sily v rovnováhe a platia vzťahy:

$$F_1 = F_2 \qquad Q E = k v$$

Z predchádzajúceho vzťahu môžeme určiť rýchlosť častice

$$v = \frac{Q}{k} E \qquad v = u E$$

kde u je pohyblivosť častice. Pohyblivosť častice je daná rozmerom, tvarom a nábojom častice a viskozitou roztoku. K separácii v elektrickom poli dochádza na základe pohyblivosti častíc, ktorá je pre nabitú časticu rôznych zložiek v danom prostredí rozdielna. Z predchádzajúcej rovnice vyplýva, že existujú dva spôsoby ako oddeliť ióny s rozdielnou pohyblivosťou:

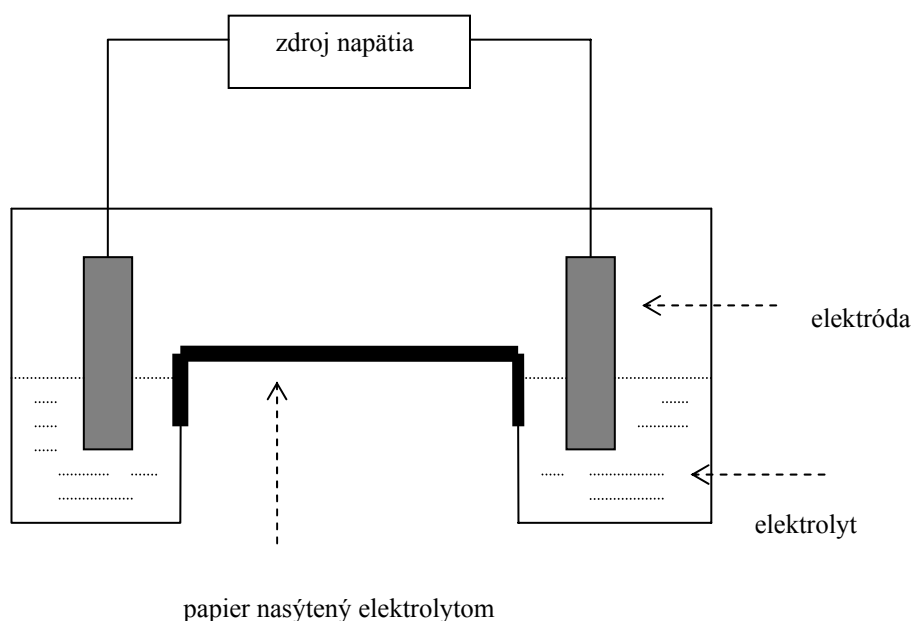
1. pracovať pri konštantnom elektrickom poli ($E = \text{konšt}$) a separovať častice na základe ich rozdielnej rýchlosti v (elektroforéza),
2. pracovať pri konštantnej rýchlosti častíc ($v = \text{konšt}$), ktorá je dosahovaná pri rozdielnych hodnotách E pre rôzne častice (izotachoforéza).

5.3.5.1 Elektroforéza

Podstatou elektroforézy je migrácia elektricky nabitých častíc v konštantnom jednosmernom elektrickom poli, pričom katióny migrujú k zápornému pólu, anióny ku kladnému a neutrálne molekuly resp. častice sa nepohybujú. V dôsledku odlišnej pohyblivosti iónov jednotlivých zložiek vo vzorke je možné separovať pohyblivejší ión od menej pohyblivého.

Elektroforéza v plošnom usporiadaní predstavuje systém dvoch elektród, ponorených do elektrolytu. Voľba elektrolytu závisí od charakteru separovanej látky. Konštantné elektrické pole v celom systéme je zabezpečené vodivým spojením medzi katódou a anódou. Vodivé spojenie elektród je realizované prostredníctvom porézneho materiálu alebo hydrofilného polymérneho gélu napusteného elektrolytom.

Obrázok 26: Princíp elektroforézy



V najjednoduchšom usporiadaní sa ako vodivý spoj používa filtračný papier, ktorého konce siahajú do elektrolytu umiestneného v dvoch žliabkoch katódového a anódového priestoru. Používajú sa platinové alebo grafitové elektródy, pričom intenzita jednosmerného elektrického napätia je 5 až 10 V cm^{-1} . Separácia pri týchto podmienkach trvá niekoľko hodín. Na papier sa nanesie vzorka ako bodka alebo prúžok, kolmý na smer pohybu iónov. Rôzne ióny sa pohybujú rôznou rýchlosťou a rozdelia sa na viac alebo menej oddelené škvrny alebo pásy, podľa toho ako bola vzorka nanesená na papier. Detekcia škvŕn sa robí podobne ako u tenkovrstvovej chromatografie.

Kapilárna elektroforéza využíva namiesto plošného vodivého spojenia kremennú kapiláru naplnenú vhodným pufrom. Uplatňuje sa hlavne pri separácii peptidov, proteínov, nukleových kyselín a ďalších biopolymérov. Používa sa aj na separáciu anorganických katiónov a aniónov.

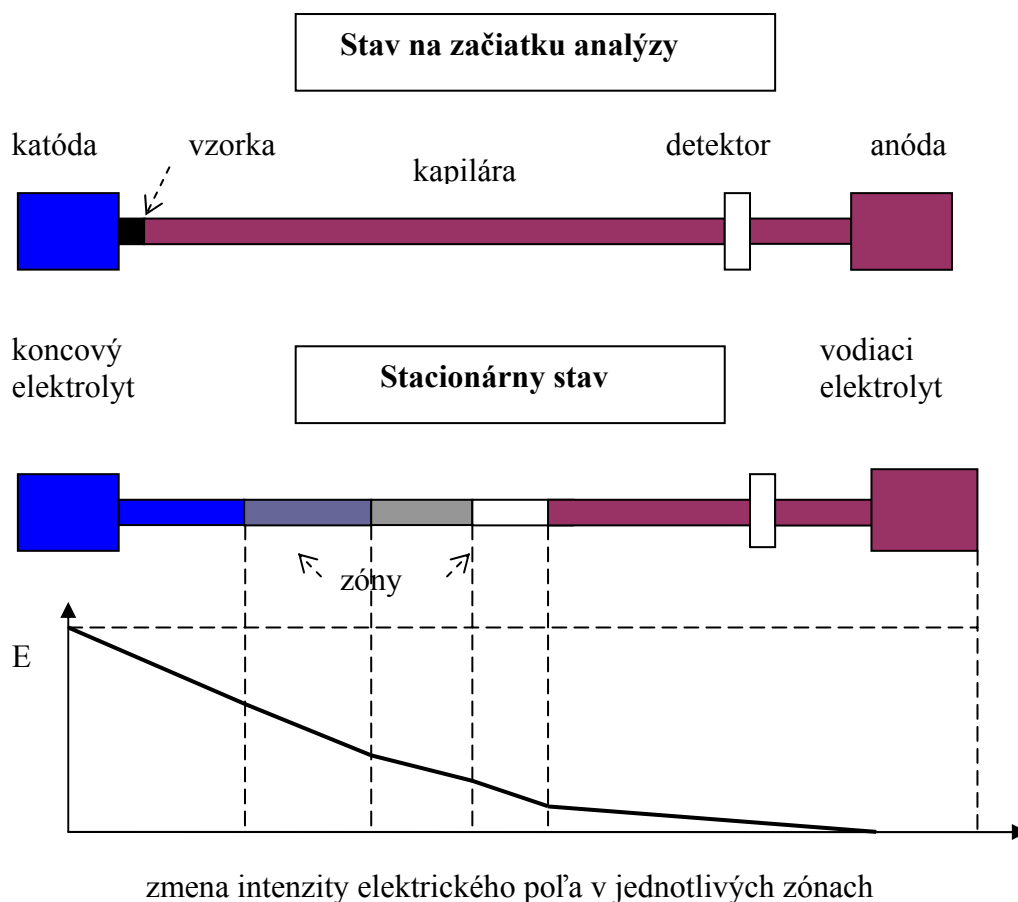
Elektroforéza má široké uplatnenie hlavne v biochémií, používa sa na delenie vzoriek biologického pôvodu napr. bielkoviny, nukleové kyseliny, tkanivové extrakty ale aj bunky, baktérie a pod.

5.3.5.2 Izotachoforéza

Izotachoforéza používa dva rôzne elektrolyty s rozdielnou pohyblivosťou iónov. Keď delíme napr. anióny, obsahuje anódový priestor a celý spoj (kapilára) medzi oboma elektródami taký elektrolyt, ktorého anióny majú väčšiu pohyblivosť ako anióny vo vzorke. Katódový priestor je naplnený elektrolytom, ktorého anióny majú menšiu pohyblivosť ako anióny vo vzorke. Elektrolyt s väčšou pohyblivosťou aniónov sa nazýva vedúci elektrolyt. Elektrolyt s menšou pohyblivosťou aniónov sa nazýva koncový elektrolyt. Vzorka sa nanáša na rozhranie, medzi tieto dva elektrolyty. Po pripojení jednosmerného napätia sa vzorka začne deliť podľa pohyblivosti jednotlivých aniónov. Po dostatočne dlhej dobe sa dosiahne stacionárny stav, kedy jednotlivé zložky vytvoria zóny tesne za sebou podľa klesajúcich pohyblivostí aniónov. Tieto ióny sa všetky pohybujú rovnakou rýchlosťou smerom k anóde – znamená to, že

intenzita elektrického poľa E sa bude v jednotlivých zónach, rôzne pohyblivých iónov, meniť. Podobné závery platia samozrejme aj pre separáciu katiónov.

Obrázok 27: Princíp izotachofórey



Izotachofórea našla hlavné uplatnenie v biochémii a medicíne. Skoncentrovanie minoritných zložiek počas separácie je vhodné aj na overovanie čistoty chemikálií. Izotachofórea sa používa aj pri analytických rozboroch zmesí organických a anorganických iónov.

5.3.6 Hmotnostná spektrometria

Podstatou hmotnostnej spektrometrie je ionizácia molekúl a následná separácia a detekcia vznikajúcich iónov na základe ich hmotnosti a početnosti.

Podľa názvu by mohla byť hmotnostná spektrometria zaradená medzi spektrometrické metódy, svojou podstatou však medzi ne nepatrí. Na základe separácie iónov podľa početnosti a hmotnosti, túto metódu zaraďujeme medzi separačné analytické metódy.

Na rozdiel od metód IČ, UV-VIS a NMR spektrometrie, nemeríme pri hmotnostnej spektrometrii fyzikálne vlastnosti molekúl. Jej podstatou je chemická degradácia molekúl vzorky (vznik iónov) nevratným odštiepením valenčných elektrónov. Ide teda o chemický proces, v ktorom rozhodujúcu úlohu zohrávajú atakujúce elektróny.

V hmotnostnom spektrometri účinkom silného prúdu elektrónov dochádza k štiepeniu molekúl, pričom vznikajúce iónové zväzky sú tvorené iónmi s rôznou hmotnosťou. Záznam vznikajúcich iónových zväzkov tvorí *hmotnostné spektrum*.

Mechanizmus vzniku hmotnostného spektra je nasledovný. Vzorka, ktorá musí byť v plynnom skupenstve, sa vloží do evakuovanej ionizačnej komory, kde sú jej molekuly atakované elektrónmi uvoľnenými zo žeraveného volfrámového vlákna. Tieto elektróny majú veľkú kinetickú energiu a sú schopné rozštiepiť molekuly vzorky na fragmenty. Vznikajúce fragmenty, ale aj nerozštiepené molekuly sa ionizujú a takto vzniknuté ióny (obvyčajne len kladné) sa po urýchlení a vytvorení úzkeho zväzku privádzajú na analyzátor. V analyzátore sa jeden iónový zväzok rozdelí na viacero diskretných iónových zväzkov, podľa pomeru hmotnosti a náboja (m/e) iónov, ktoré sa líšia obsahom energie.

Po výstupe z analyzátora sa iónové zväzky registrujú fotograficky alebo fotoelektricky. Poloha čiar na fotografickom zázname alebo poloha maxím na registračnom zázname určujú rozdelenie iónov podľa ich hmotností, kým sčernenie čiar resp. výška maxím zodpovedá pomernému zastúpeniu jednotlivých iónov.

Hmotnostná spektrometria umožňuje pomerne jednoduchú identifikáciu zložiek prítomných v zmesiach iba v malých koncentráciách. Je možné stanoviť z nich relatívnu molekulovú hmotnosť alebo získať určité informácie o elementárnom zložení a štruktúre látok. Našla preto široké uplatnenie v rôznych oblastiach vedy a výskumu napr. vo fyzike, geológii, farmácii, medicíne, kriminalistike, v kozmickom výskume, pri riešení problémov v oblasti životného prostredia. Slúži na zisťovanie izotopového zloženia prvkov, používa sa pri detekcii a identifikácii stopových množstiev látok napr. v geológii a geochemii sa ňou stanovujú stopové množstvá prvkov v horninách a mineráloch, určuje sa vek hornín. V biochemii umožňuje sledovanie rôznych biochemických procesov v živých organizmoch.

Použitá a odporúčaná literatúra

BERKA, J., BÍLÝ, J. *Analytická chemie pro posluchače učitelských kombinací s chemií*. Praha : UK Karolinum, 1993, 220 s. ISBN 80-7066-824-5.

GARAJ, J. a kol. *Fyzikálne a fyzikálno-chemické analytické metódy*. Bratislava : Alfa, 1977, 503 s.

GARAJ, J., BUSTIN, D., HLADKÝ, Z. *Analytická chémia*. Bratislava : Alfa, 1987, 744 s.

GARAJ, J., HLADKÝ, Z., LABUDA, J. *Analytická chémia I*. Bratislava : STU, 1996, 188 s. ISBN 80-227-0838-0.

HOLZBECHER, Z., a kol. *Analytická chemie*. Praha : SNTL, 1974, 508 s.

KOLEKTÍV AUTOROV *Chemické tabuľky*. Bratislava: STU, 1997, 429 s. ISBN 80-227-0960-3.

OPEKAR, F. a kol. *Základní analytická chemie*. Praha : UK Karolinum, 2003, 201 s. ISBN 80-246-0553-8.

PAVELEKOVÁ, I., ŽOLDOŠOVÁ, K. *Laboratorne cvičenia z analytickej chémie*. Trnava : TU, 2001, 79 s. ISBN 80-88774-94-2.

TOMEČEK, O. *Kvalitatívna chemická analýza*. Zvolen : Bratia Sabovci s.r.o., 2000, 240 s. ISBN 80-967826-8-1.

TOMEČEK, O., NAGYOVÁ, I. *Kvantitatívna chemická analýza*. Zvolen : Bratia Sabovci s.r.o., 2001, 234 s. ISBN 80-8055-557-5.

VOHLÍDAL, J., JULÁK, A., ŠTULÍK, K. *Chemické a analytické tabulky*. Praha : Grada, 1999, 652 s. ISBN 80-7169-855-5.

VOLKA, K. a kol. *Analytická chemie II*. Praha : VŠCHT, 1995, 236 s. ISBN 80-7080-227-8.

VOLKA, K. a kol. *Analytická chemie I*. Praha : VŠCHT, 1997, 228 s. ISBN 80-7080-245-6.

VOLKA, K., TKADLECOVÁ, M., ZÁRUBA, K. *Příklady z analytické chemie pro bakaláře*. Praha : VŠCHT, 2006, 100 s. ISBN 80-7080-610-9.

VULTERIN, J., ŠEVCOVÁ, J. *Průručka analytické chemie*. Praha : UK PdF, 2002, 102 s. ISBN 80-7290-073-0.

ZÝKA, J., a kol. *Analytická příručka I*. Praha : SNTL, 1979, 680 s.

ZÝKA, J., a kol. *Analytická příručka 2*. Praha : SNTL, 1980, 832 s.