

Inštruktážna prednáška k úlohám CHO z analytickej chémie

(analytická chémia, jej delenie, kvalitatívna a kvantitatívna analytická chémia, odmerná analýza, chelátometrické titrácie a indikátory, odmerné sklo, práca s odmerným sklom, postup titrácie)

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*.

Jedna zo súčasných, moderných definícií predmetu analytickej chémie ju definuje nasledovne:

Analytická chémia sa zaoberá interakciou medzi skúmadlom a vzorkou s cieľom využiť získaný 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.

Skúmadlo – chemická látka, elektrické pole, žiarenie, teplo, elektróny

Signál obsahuje analytickú informáciu - zmena farby, vznik zrazeniny, žiarenie, teplo

Chemická analýza je dej, činnosť, postup, ktorým sa skúma (zisťuje) konkrétna vzorka. Jej výsledkom sú údaje o kvantitatívnom a kvalitatívnom zložení, prípadne aj o stave, štruktúre vzorky.

Použitie analytickej chémie je veľmi rozsiahle. Stretávame sa s ňou v priemysle pri hodnotení surovín, medziproduktov aj hotových výrobkov, pri kontrole kvality výrobkov a kontrole prevádzky, atmosféry pracovísk a pod. Bez analytickej chémie by bol nemysliteľný výskum v najrôznejších oblastiach a oboroch - v medicíne, v kriminalistike, archeológii, v chemických výrobách, potravinárstve atď. Človek priamo alebo nepriamo využíva analytickú chémiu každý deň. Analytik sa pri svojej práci stretáva s látkami anorganickými, 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 (obsah cukru v repe, tuku v mlieku, obsah soli v potravine, niektorý prvok v hnojive a pod. – čiastočná analýza). Jednotlivé zložky môžu byť v analyzovanom materiáli v rôznom pomere, množstvo analyzovanej vzorky môže byť veľmi rozdielne, niekedy je potrebné zistiť zloženie bez toho, že by bol porušený povrch skúmaného materiálu alebo iné podmienky stanovenia výrazne komplikujú analytikovi prácu.

Všeobecný postup pri analýze

Postup analýzy môžeme rozdeliť do štyroch základných pracovných úsekov:

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

Rozdelenie 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, v takom prípade hovoríme o **prvkovej (elementárnej)** analýze. Môže byť kvantitatívna alebo kvalitatívna, podobne ako **funkčná analýza**, pomocou ktorej sa dokazujú alebo stanovujú charakteristické zoskupenia atómov v molekule, tzv. 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 metódy fyzikálnej povahy.

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 a roztokov,
- metódy analýzy plynov,
- analytické štúdium povrchu tuhých látok.

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 (reagentom, 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. 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, rozdeľujeme analytické metódy na:

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

Na začiatku rozvoja kvantitatívnej analýzy, množstvo stanovovanej zložky v skúmanej vzorke bolo 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 rozdeľujeme 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 presnejšie učenie charakteru skúmanej látky potrebujeme niekedy vedieť aj približné kvantitatívne zastúpenie jednotlivých dokázaných zložiek, k čomu používame **semikvantitatívne** analytické metódy.

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

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 (čínidlami, reagentami). Prítomnosť určovaných zložiek sa môže prejaviť rôzne napr. zmenou farby, vznikom zrazeniny, vývojom plynov. 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. Chemické reakcie sú podstatou dôkazov. Ostatné zariadenia a pomôcky iba kvalitatívne určenie uľahčujú a zdokonaľujú, napomáhajú rozlišovacím schopnostiam našich zmyslov. 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 reakcie umožňuje dokázať jednu zložku v zmesi iných látok, na rozdiel od *reakcie skupinovej*, 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.

Napr. v zmesi dvojmocných kationov Pb, Ni, Cd a Zn, 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 amínkomplexu, už by táto reakcia nemohla byť použitá ako selektívna ale 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 tzv. *špecifickej reakcie*. Špecifická reakcia umožňuje dokázať jediná zložku v ľubovoľne zložitej zmesi, ale vzhľadom na to, že absolútne špecifickú 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 (diacetylglyoxímu). 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 diacetylglyoxímom 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. Teda medza

dokázateľnosti (detekcie) je najmenšie množstvo látky, ktoré možno dokázať istou kvalitatívnou analytickou metódou.

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 t.j. signál bol odlišený od šumu.

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

Obe tieto veličiny sú navzájom vo vzťahu:

$$D = P \cdot V^{-1} \cdot 10^{-6}$$

kde V je objem roztoku v ml.

Pretože medzné zriedenie (D) máva veľmi malú hodnotu zvykne sa udávať jeho záporný logaritmus $\text{pD} = -\log D$.

Medza detekcie môže byť ovplyvnená spôsobom uskutočnenia dôkazovej reakcie. Napríklad vznik farebnej zrazeniny môžeme pozorovať v objeme niekoľko ml v skúmavke, ale v objeme kvapky na kvapkovacej doske sa vznik zrazeniny neprejaví. Medzinárodne boli preto dohodnuté najčastejšie spôsoby vykonania dôkazu a im zodpovedajúce objemy. Skrátený zápis sa uvádza nasledovnými písmenami:

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

Pri dokazovaní veľmi malých množstiev látok, keď vyhodnocujeme výsledok na hranici medze detekcie, je vhodné robiť paralelne 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 čistoty použitých skúmadiel.

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 $600 \mu\text{g Fe}$.

Analýza suchou a mokrou cestou

Podľa spôsobu uskutočnenia sa analýza vzorky môže robiť tzv. *suchou cestou*, čo sú skúšky založené na sledovaní chemických alebo fyzikálnych zmien spôsobených účinkom vyšších teplôt na tuhé látky. Analýza *mokrou cestou* je kvalitatívny rozbor látky, ktorá je prenesená do roztoku. Obyčajne pracujeme s vodnými roztokmi kde sú anorganické látky disociované. Nedokazujeme teda pôvodnú látku, ale katióny a anióny vzniknuté disociáciou vo vodnom roztoku.

Analýza suchou cestou zahŕňa orientačné skúšky, pomocou ktorých sa zisťuje povaha skúmanej látky pre voľbu správneho rozpúšťadla, resp. vhodného analytického postupu. Používajú sa skúšky:

- ★ žíhaním v baničke,
- ★ žíhaním na drevenom uhli,
- ★ tavením na bóraxovej a fosforečnanovej perličke,
- ★ plameňové skúšky.

Baničky na žíhanie sa pripravujú zo sklenej trubice o priemere 5 až 7 mm a dĺžke asi 7 cm vyfúknutím v plameni. Skúmanú vzorku vpravíme do baničky pomocou papiera, aby sa nezachytila na stenách trubice. Vzorku v baničke zahrievame nad plameňom a pozorujeme jej zmeny. Pri týchto skúškach môže dôjsť k zväčšeniu objemu vzorky (boritany, fosforečnany), k taveniu (halogenidy, uhličitany, hydroxidy alkalických kovov), k prechodnej alebo trvalej zmene farby (niektoré oxidy, hydroxidy a uhličitany), k zuhoľnateniu a úniku plynov (organické látky), k vzniku sublimátov (niektoré amónne soli, síra, jód, arzén) a pod.

Žíhanie na drevenom uhli oxidáčnym alebo redukčným plameňom pomocou dúchavky môže viesť k pukaniu, taveniu, topeniu látky, ku vzniku plynov a sublimátov, k vytváraniu náletov prípadne k redukcii kovov na povrchu uhlia. Pri týchto skúškach vyhlbíme do povrchu dreveného uhlia jamku, do ktorej dáme trochu skúmanej vzorky a mierne ju pokropíme vodou aby sa potom pri fúkaní vzduchu dúchavkou nerozprášila. Takto upravenú vzorku vystavíme účinku oxidáčného alebo redukčného plameňa a pozorujeme jej zmenu. Tento spôsob skúšania látok sa dnes v analytických laboratóriách používa iba zriedkavo aj z dôvodov bezpečnosti pri práci.

Prítomnosť niektorých kovov v skúmanej vzorke môžeme orientačne dokázať pomocou bóraxových alebo fosforečnanových perličiek tavených spolu so vzorkou v oxidáčnom alebo redukčnom plameni. Na očko rozžeraveného platinového drôtika naberieme malé množstvo tetraboritanu sodného alebo hydrogénfosforečnanu amónno-sodného, ktoré v plameni žíhame za vzniku bezfarebnej priehľadnej perličky. Po ochladení na perličku zachytíme nepatrné množstvo skúmanej vzorky a tavíme ju v plameni. Za prítomnosti niektorých kovov sa perlička charakteristicky zafarbí (napr. Cu v oxidáčnom plameni modrozeleno, v redukčnom plameni červeno).

Najčastejšie sa pri analýze suchou cestou využívajú tzv. plameňové skúšky. Platinový drôtik sa najskôr dobre vyčistí niekoľkonásobným ponorením do zriedenej kyseliny chlorovodíkovej a následným vyžíhaním v nesvietivom plameni Bunsenovho alebo

liehového kahana. Potom drôtik ponoríme do skúmanej vzorky a opäť vložíme do plameňa. Podľa zafarbenia plameňa usudzujeme o prítomnosti katiónu vo vzorke.

Pri analýze **mokrú cestou** sa skúmaná vzorka v tuhom stave musí vhodným spôsobom upraviť na roztok. V prípade, že vzorka je rozpustná vo vode, je postup jednoduchý. Skúmaná vzorka sa rozpustí v primeranom množstve destilovanej vody za studena alebo pri zvýšenej teplote. Niektoré látky však vo vode hydrolyzujú za vzniku nerozpustných produktov. Tomuto javu zabránime prídavkom kyseliny chlorovodíkovej alebo dusičnej. Látky vo vode nerozpustné zvyčajne rozpúšťame účinkom kyselín, napr. kyselinou chlorovodíkovou, dusičnou, sírovou a ich zmesami. Ak sa nedarí skúmanú vzorku previesť do roztoku niektorým z uvedených spôsobov, uskutočníme jej rozklad tavením. Používame pri tom vhodné zásadité alebo kyslé skúmadlá a pracujeme pri zvýšených teplotách. Získaná tavenina je potom rozpustná vo vode alebo v kyselinách.

Nasledujúci analytický postup je založený na vhodnom výbere chemických reakcií, ktoré logicky nasledujú po sebe, ako to vyžaduje povaha vzorky. Klasická chemická analýza zatiaľ nepozná špecifické reakcie pre dôkazy všetkých iónov v akejkoľvek zmesi. Pri presnom kvalitatívnom určovaní musíme oddeľovať jednotlivé zložky, aby sme nenarušili poznávacie reakcie ostatných. Na oddeľovanie jednotlivých iónov sú veľmi vhodné zrážacie reakcie.

Teoreticky by sa v každej skúmanej vzorke dal určiť ión úzko špecifickou reakciou. Takýto postup by však vyžadoval nielen veľa času a skúmanej vzorky, ale aj vysokú spotrebu skúmadiel. Preto najskôr jednotlivé zložky rozdelíme skupinovými skúmadlami, podľa niektorých spoločných analytických vlastností (vznikajú rôzne zafarbené zrazeniny), do tzv. skupín (tried). Jednotlivé zrazeniny oddelíme filtrovaním a podrobíme ich selektívnym a špecifickým poznávacím skúškam, pri ktorých dokazujeme prítomné látky. Pri oddeľovaní iónov jednej skupiny používame reakcie, s ktorými charakteristicky reagujú len zisťované látky, so skúmadlom reaguje len jedna skúmaná látka.

Na to, aby sme presne dokázali určiť danú látku, musíme poznať nielen vlastnosti látky, ale aj vlastnosti jej zlúčenín.

Dôkazy katiónov

Na dôkaz katiónov sa používajú soli, ktoré vo vode disociujú na katióny a anióny a poskytujú iónové reakcie. Žiadny spôsob delenia katiónov a aniónov však nie je dokonalý.

Na začiatku 19. storočia bol vypracovaný sírovodíkový (sulfánový) [nemecký chemik C.R.FRESENIUS 1818-1897] spôsob delenia katiónov do skupín, ktorý je založený na dôkaze iónov vzhľadom na rôznu rozpustnosť chloridov, sulfidov, uhličitanov a hydroxidov kovových prvkov. Tento sírovodíkový systém rozdeľuje katióny do nasledujúcich piatich skupín:

I. SKUPINA: olovo Pb , tálium Tl , striebro Ag , ortuť Hg_2^{2+}

Zrážajú sa kyselinou chlorovodíkovou na nerozpustné chloridy.

II. SKUPINA: ortuť Hg^{2+} , bizmut Bi, meď Cu, kadmium Cd, arzén As, antimón Sb, cín Sn, zlato Au, platina Pt, volfrám W, molybdén Mo

S nasýteným roztokom sulfánu dávajú nerozpustné sulfidy.

III. SKUPINA: kobalt Co, nikel Ni, železo Fe, hliník Al, chróm Cr, mangán Mn, zinok Zn, titán Ti a urán U

S aniónom síry v roztoku amoniaku (so sulfidom amónnym) dávajú nerozpustné sulfidy a hydroxidy.

IV. SKUPINA: vápnik Ca, stroncium Sr, bárium Ba

Zrážajú sa v amoniakálnom prostredí uhličitanom sodným za vzniku nerozpustných uhličitanov.

V. SKUPINA: horčík Mg, draslík K, sodík Na, lítium Li, cézium Cs, rubídium Rb, amóniový kation NH_4^+

Táto skupina nemá skupinové skúmadlo, ióny sa nezrážajú skúmadlami predchádzajúcich skupín.

V praxi sa častejšie používa OKÁČOV, tzv. amoniakálny systém delenia katiónov, ktorý delí jednotlivé ióny do štyroch skupín, pričom sa používajú iné skupinové skúmadlá ako v predchádzajúcom sírovodíkovom systéme:

I. SKUPINA: striebro Ag, olovo Pb, ortuť Hg_2^{2+} , tálium Tl

Zrážajú sa kyselinou chlorovodíkovou na nerozpustné chloridy.

II. SKUPINA: bárium Ba, stroncium Sr, vápnik Ca, olovo Pb

Pôsobením kyseliny sírovej vznikajú nerozpustné zrazeniny síranov.

III. SKUPINA: meď Cu, kadmium Cd, nikel Ni, kobalt Co, zinok Zn, mangán Mn, železo Fe, hliník Al, chróm Cr, ortuť Hg, bizmut Bi, cín Sn, antimón Sb, arzén As

V tejto skupine sa ako skupinové skúmadlo používa roztok amoniaku, pričom niektoré katióny reagujú za vzniku zrazenín, ktoré sa v nadbytku skúmadla nerozpúšťajú a niektoré katióny reagujú s nadbytkom skúmadla za vzniku rozpustných aminkomplexov.

IV. SKUPINA: horčík Mg, draslík K, sodík Na, lítium Li, amóniový kation NH_4^+

Táto trieda nemá skupinové skúmadlo.

Postup identifikácie jednotlivých iónov zavedený profesorom A. OKÁČOM odporúča použitie čo najväčšieho počtu skupinových skúmadiel, čím sa získa presnejšia orientácia o zložení neznámej vzorky. V ďalšom postupe sa potom vhodnou kombináciou selektívnych a špecifických reakcií dajú jednotlivé katióny vedľa seba identifikovať.

Postup pri dokazovaní iónov nestanovuje, že najprv musia byť dokázané katióny a potom anióny alebo naopak. Dôležité je, aby sa reakcie katiónov a aniónov uskutočňovali oddelene v samostatných vzorkách.

Postup analýzy amoniakálnym spôsobom

- ★ Vo vzorke sa najprv dokazuje prítomnosť iónov NH_4^+ vzhľadom na to, že pri oddeľovaní katiónov sa používajú amónne soli ako skúmadlá. Dôkaz prítomnosti tohto katiónu môžeme uskutočniť reakciou napr. s roztokom NaOH za tepla, pričom cítíme unikajúci amoniak. Veľmi citlivá je aj reakcia s Nesslerovým skúmadlom.
- ★ Na kvapkovacej doštičke alebo v skúmavkách uskutočníme skupinové reakcie s najväčším možným počtom skupinových skúmadiel.
- ★ Po odstránení katiónov ťažkých kovov uhličitanom sodným a sulfidom amónnym z jednej časti vzorky sa dokazujú katióny IV. skupiny.
- ★ Zo zvyšku vzorky sa reakciou s HCl oddelia nerozpustné chloridy a v zrazenine sa dokazujú katióny I. skupiny.

- ★ Do filtrátu po oddelení nerozpustných chloridov sa pridá H_2SO_4 a získame zrazeninu nerozpustných síranov. V tejto zrazenine dokazujeme katióny II. skupiny.
- ★ Roztok, ktorý získame po oddelení nerozpustných chloridov a síranov, skúmame ostatnými skupinovými skúmadlami a podľa výsledkov týchto reakcií dokazujeme katióny III. skupiny selektívnymi reakciami.

Dôkazy aniónov

Anióny, na rozdiel od katiónov, nemajú primerane teoreticky zdôvodnený systém. Väčšinou sa triedia do troch analytických skupín. Do týchto skupín sa triedia na základe reakcie s dvomi skupinovými skúmadlami:

- ★ chloridom alebo dusičnanom bárnatým,
- ★ dusičnanom strieborným.

Pri dôkaze jedného aniónu ostatné neprekážajú. Pri reakcii s týmito skúmadlami ide hlavne o zistenie, či sa daný anión vo vzorke nachádza. Väčšinou sa využívajú reakcie, ktoré sa používajú aj pri dôkaze katiónov.

Vzhľadom na to, že analýza aniónov sa zvyčajne uskutočňuje až po analýze katiónov už podľa prítomnosti určitých katiónov vo vzorke môžeme uvažovať o prítomnosti alebo neprítomnosti istých aniónov. Prítomnosť silných oxidačných skúmadiel automaticky vylučuje prítomnosť silných redukčných skúmadiel. Katióny Ba^{2+} reagujú v neutrálnych roztokoch s aniónmi CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_4^{3-} , IO_3^- za vzniku zrazeniny, preto ich prítomnosť môžeme v takejto vzorke vylúčiť. Naproti tomu v kyslých roztokoch Ba^{2+} nebudú prítomné anióny SO_4^{2-} , F^- alebo SiF_6^{2-} . Anióny Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sa nenachádzajú v kyslých roztokoch Ag^+ . Kyslé roztoky neobsahujú anióny prchavých kyselín, napr. CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , CN^- , HS^- alebo $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

I. SKUPINA:

Patria sem anióny, ktoré dávajú vo vode nerozpustné bárnate soli. Rozpúšťajú sa v zriedenej kyseline dusičnej s výnimkou síranu bárnateho. Strieborné soli, ktoré obsahujú anióny prvej skupiny sú tiež vo vode nerozpustné, okrem síranu strieborného a fluoridu strieborného. Patria sem anióny: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , BO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , F^- , SiF_6^{2-} , IO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

II. SKUPINA:

Dávajú s dusičnanom strieborným nerozpustné soli. Bárnate soli sú vo vode dobre rozpustné. Patria sem anióny: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, CN^- , HS^- .

III. SKUPINA:

Anióny tejto skupiny sa nezrážajú ani chloridom bárnatým ani dusičnanom strieborným. Patria sem anióny: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

Postup delenia aniónov

Vzhľadom na to, že delenie aniónov v zmesiach je náročné, uskutočňujeme najskôr orientačné skúšky (napr. stanovenie pH, reakcie s kyselinou sírovou – vytesnenie prchavých kyselín), pri ktorých určíme pravdepodobnú prítomnosť aniónov, ktoré potom dokazujeme selektívnymi reakciami.

Keďže katióny ťažkých kovov reagujú s niektorými aniónmi, musia sa pred stanovením aniónov zo vzorky odstrániť, napr. vyzrážaním vo forme nerozpustných uhličitanov, ktoré sa oddelia filtrovaním.

V upravenej vzorke stanovujeme buď skupiny aniónov pomocou skupinových skúmadiel alebo priamo selektívnymi skúmadlami jednotlivé anióny.

Kvalitatívna analýza organických látok

Kvalitatívna analýza organických látok sa vzhľadom na odlišný charakter týchto látok vo svojich postupoch výrazne líši od kvalitatívnej analýzy anorganických zlúčenín.

Väčšina organických látok je vo vode nerozpustná a v roztokoch organických rozpúšťadiel sa nachádza vo forme molekúl, pokým anorganická analýza sa uskutočňuje zväčša vo vodných roztokoch a pracuje s iónmi jednotlivých anorganických zlúčenín, ktoré dokazuje skupinovými a selektívnymi reakciami. Organická látka sa pre svoj molekulový charakter musí analyzovať ako samostatný jedinec. Ak ide o zmes organických látok, treba ich navzájom oddeliť vhodnou metódou (napr. destiláciou, extrakciou, chromatografiou).

Molekuly organických zlúčenín tvorí pomerne malé množstvo prvkov (najčastejšie uhlík, vodík, kyslík, dusík, niekedy síra a halogény, zriedkavo aj iné prvky). Na druhej strane je organických zlúčenín oveľa viac ako anorganických. Vzhľadom na to, nestačí uskutočniť analýzu jednotlivých prvkov prítomných vo vzorke, ale analýza organickej látky vyžaduje oveľa väčšiu prácnosť a časovú náročnosť.

Celkový postup v organickej analýze je zložený z nasledovných krokov:

- ★ Prípravné práce – zistenie, či ide o zmes alebo čistú látku, oddeľovanie organickej látky zo zmesí, popis a čistenie látky, určenie rozpustnosti a pod.
- ★ Stanovenie fyzikálnych konštánt – teplota topenia a varu, hustota, index lomu, optická otáčavosť a pod.
- ★ Dokazovanie prvkov v organickej látke – hlavne C, O, H, N, S, P, kovov a halogénov.
- ★ Dokazovanie funkčných skupín v organických zlúčeninách – hlavne hydroxylovej, karboxylovej, aldehydov, ketónov, aminoskupín, sulfoskupín prípadne násobných väzieb.

Kvantitatívna chemická analýza

Stanovenie kvalitatívnej chemickej analýzy môžeme uskutočniť dvoma spôsobmi a to metódami *vážkovej analýzy (gravimetrie)*, alebo metódami *odmernej analýzy (volumetrie)*.

Pri použití vážkovej analýzy stanovujeme hmotnosť jednotlivých zložiek analyzovanej vzorky a pri použití odmernej analýzy zisťujeme objem roztoku skúmadla so známou koncentráciou, ktorý je práve potrebný na úplnú reakciu skúmadla s určenou zložkou. Pri týchto metódach stanovenia sa využívajú chemické reakcie, pomocou ktorých vhodne meníme zložky analyzovanej vzorky. 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 skúmadla (čínidla) alebo hmotnosť vznikajúcej zrazeniny zodpovedá vždy hmotnostnému množstvu stanovovanej zložky.

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 po úprave (premytie, sušenie, žihanie) 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 kritéria:

- rozpustnosť zrazeniny v danom roztoku musí byť prakticky zanedbateľná,
- zrazenina musí byť dobre filtrovateľná, aby sa dala z roztoku dobre izolovať,
- zrazenina má mať definované zloženie, alebo sa toto zloženie dá dosiahnuť jednoduchou chemickou alebo fyzikálnou úpravou (sušenie, žihanie).

Zloženie zrazeniny pri zrážaní sa nazýva *zrážateľná forma*. Zloženie zrazeniny, ktorá sa váži v procese vážkovej analýzy sa nazýva *vážiteľná forma*. Niekedy je zrážateľná forma zrazeniny totožná s vážiteľnou a vtedy postačí zrazeninu vysušiť a môžeme ju zvážiť čím získame výsledok stanovenia (AgCl , BaSO_4 , PbCrO_4 a pod). Často však zrážateľná a vážiteľná forma zrazeniny je rozdielna. Napr. pri stanovení železa sa Fe^{3+} zráža vo forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ktorý musíme miernym prežiháním previesť na stabilnejšiu vážiteľnú formu Fe_2O_3 . Z hmotnosti takto získanej vážiteľnej formy stanovovanej zložky môžeme potom vypočítať na základe stechiometrických vzťahov množstvo zložky v skúmanej vzorke. V literatúre (analytické tabuľky) sú často uvádzané tzv. prepočítavacie faktory, ktoré umožňujú rýchlejší výpočet množstva zložky vo vzorke. Prepočítavací, gravimetrický faktor f je pomer relatívnej molekulovej alebo atómovej hmotnosti hľadanej zložky k relatívnej molekulovej hmotnosti skúmanej zlúčeniny napr. pri stanovení Ag vo forme AgCl je $f = A_{r(\text{Ag})} / M_{r(\text{AgCl})}$ alebo pri stanovení Al ako Al_2O_3 je $f = 2A_{r(\text{Al})} / M_{r(\text{Al}_2\text{O}_3)}$.

Pod *odmernou analýzou* alebo aj titráciou rozumieme také stanovenie látok, ktoré je založené na zistení objemu skúmadla (titrantu) potrebného na úplné zreagovanie stanovovanej zložky v analyzovanom roztoku (titrande). Teda pri titrácii meriame objem skúmadla s presne známou koncentráciou, ktorý je potrebný na to, aby práve kvantitatívne prebehla reakcia medzi stanovovanou zložkou v návažku vzorky a skúmadlom (čínidlom), t.j. aby sa dosiahol *bod ekvivalencie*. Na rozdiel od gravimetrie nepoužíva sa pri titrácii nadbytok činidla ale sa snažíme čo najpresnejšie určiť spotrebu, ktorá práve zodpovedá hmotnosti určovanej látky. Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa pri titrácii najčastejšie stanovuje vizuálne pomocou tzv. indikátorov, ktoré reakciu práve stechiometricky prebehnutú v roztoku indikujú svojou zmenou sfarbenia, prípadne vznikom zákalu resp. zrazeniny. Bod ekvivalencie sa však dá určiť aj iným spôsobom, meraním vhodnej fyzikálnej veličiny. Napr. pri potenciometrických titráciách 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 (titrantu) a stechiometrie reakcie, môžeme na záver vypočítať množstvo, alebo koncentráciu stanovovanej zložky.

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 činidlom reagovať,
- musí existovať vhodný spôsob, ktorým stanovíme, že chemická reakcia ktorú sme použili práve prebehla, že celá stanovovaná zložka zreagovala a že je potrebné ukončiť ďalšie pridávanie činidla (odmerného roztoku).

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 (titrantom) kyselina – hovoríme o *acidimetrii*, pretože sa pri titrácii odmeriava kyslý roztok. Ak odmerný roztok je silná zásada – hovoríme o *alkalimetrii*, pretože odmeriavame zásaditý roztok. Kyseliny sa teda stanovujú alkalimetricky (pomocou odmerných 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 reakcie*, ktoré sú založené na reakciách zrážacích, poskytujú málo rozpustné látky – zrazeniny. Napr. argentometria – ako titračné činidlo sa používa roztok soli striebra (dusičnan, chlorid).
- *Oxidačno-redukčné titrácie* sú založené na výmene elektrónov medzi titračným činidlom a stanovovanou látkou, pričom sa mení oxidačný stupeň látok. Ak titrant (titračné činidlo, odmerný roztok) má oxidačné účinky hovoríme o *oxidimetrii*, ak redukuje stanovovanú látku hovoríme o *reduktometrii*. Niekedy nazývame tieto metódy aj podľa použitého titračného činidla napr. *manganometria* – na titráciu sa používa oxidačné činidlo roztok manganistanu, *titanometria* – na titráciu sa používa redukčné činidlo roztok titanitej soli, *bromátometria*, *cerimetria* a pod.

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

Komplexotvorné reakcie – komplexometria

Veľký počet analyticky významných reakcií je založený na tvorbe komplexných (koordinačných) zlúčenín. Na vzniku komplexu sa podieľa ión majúci v elektrónovom obale voľné orbitály (tzv. centrálny ión) a častice majúce naopak voľné elektrónové páry alebo π -väzby (tzv. ligand). Vstupom voľného elektrónového páru ligandu do elektrónového obalu centrálného iónu, vzniká komplexná (koordinačná, datívna) väzba. Takto vznikne nová častica, ktorej samostatnosť sa formálne vyjadruje zápisom v hranatých zátvorkách a ktorá má obyčajne celkom iné vlastnosti ako častice z ktorých vznikla. Ako centrálny ión sa najčastejšie uplatňujú katióny kovov, ligandami môžu byť anióny alebo elektroneutrálne polarizovateľné molekuly. Podľa toho aký náboj nesú centrálny ión a ligandy môžu vznikajú komplexné katióny, komplexné anióny alebo elektroneutrálne komplexy.

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

Pri reakcii centrálného iónu s viacdonorovým ligandom, môže vzniknúť tzv. *cyklický komplex*, t.j. 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 (napr. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$). Viazu sa na centrálny ión iónovou väzbou. *Cykloskupiny*, ktoré majú zásaditý charakter, viažu sa na centrálny ión koordinačnou väzbou a na donore majú priamo k dispozícii voľný elektrónový pár (napr. $-\text{NH}_2$, $=\text{CO}$, $=\text{CS}$).

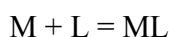
Tvorba komplexných zlúčenín je pri stanovení látok významnou analytickou reakciou tvoriacou základ *komplexometrie* ako aj niektorých vážkových metód. Komplexotvorná rovnováha je často aj vedľajšou reakciou, ktorá môže komplikovať stanovenie látky a ovplyvňovať priebeh analytickej reakcie. Požiadavkám kladeným všeobecne na reakcie v odmernej analýze (t.j. úplnosť reakcie, rýchlosť reakcie, stechiometria a dobrá indukovateľnosť koncového bodu reakcie) zodpovedajú hlavne tri druhy komplexotvorných reakcií:

1. chelátometria – tvorba komplexov polyaminopolykarboxylovej kyseliny,
2. merkurimetria – tvorba ortuťnatých halogenidových a pseudohalogenidových komplexov,
3. argentometria – tvorba kyanostrieborného komplexu $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^+$.

Komplexotvorné rovnováhy a ich vyjadrovanie

Jednostupňová 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. Ligandami (L) v takýchto reakciách sú viacdonorové molekuly alebo ióny, ktoré sa viažu na jeden centrálny atóm kovu M.



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

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

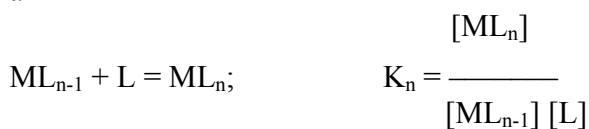
ktorej hodnota je tým väčšia, čím viac je rovnováha reakcie posunutá doprava v smere vzniku komplexu. Recipročná hodnota k tejto hodnote je *konštanta disociácie* komplexu (*konštanta nestability*).

Viacstupňová rovnováha

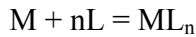
Ak kovový ión M tvorí s ligandom L komplex zloženia ML_n v roztoku postupne vznikajú komplexy s rôznym počtom ligandov od 1 po n. Rovnováhu každého stupňa reakcie vyjadrujú *čiasťkové (stupňovité) konštanty stability* :



až



Sumárnu rovnicu viacstupňovej rovnováhy komplexotvornej reakcie môžeme teda napísať v tvare



a celková konštanta stability komplexu ML_n bude

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$$

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

Vedľajšie reakcie

Rovnováhy komplexotvorných reakcií často ovplyvňujú vedľajšie (konkurenčné) reakcie. Najčastejšie ide o acidobázické reakcie, na ktorých sa zúčastňuje aj centrálny kovový atóm aj ligandy. Kovový ión v závislosti od pH zvyčajne tvorí málo rozpustné hydroxidy alebo hydroxidosoli. Ligandy, ktoré sú často zásady, pri nižšom pH tvoria konjugované kyseliny, ktoré strácajú koordinačnú schopnosť (schopnosť tvoriť komplexy). Napr. amoniak pri nižšom pH prechádza na NH_4^+ , ktorý už nie je schopný sa viazať na centrálny atóm.

Výsledkom vedľajších reakcií je zdanlivé zníženie stability komplexov. Vplyv vedľajších reakcií môžeme kvantitatívne ukázať na príklade najjednoduchšej, jednostupňovej komplexotvornej rovnováhy $M + L = ML$, ktorej konštanta stability $K = [ML] / [M][L]$. Ak sa v roztoku nachádza látka X s ktorou kov tvorí komplexy MX , MX_2 ..až MX_n , môžeme pre každý stupeň tejto viacstupňovej rovnováhy vyjadriť príslušnú konštantu stability.

Predpokladajme ďalej, že ligand L tvorí v roztoku konjugované kyseliny HL, H_2L ..až H_pL . Rovnováhu týchto vedľajších acidobázických reakcií vyjadrujú príslušné disociačné konštanty jednotlivých konjugovaných kyselín.

Celková (analytická) koncentrácia kovu resp. ligandu je potom daná vzťahmi

$$c_M = [ML] + [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n] = [ML] + c_M$$

resp.

$$c_L = [ML] + [L] + [HL] + [H_2L] + \dots + [H_pL] = [ML] + c_L$$

Členy c_M a c_L zahŕňajú vplyvy vedľajších reakcií. Tzv. *podmienená* koncentrácia c_M vyjadruje koncentráciu tej časti kovu, ktorá nie je viazaná v komplexe ML. Analogicky c_L vyjadruje *podmienenú* koncentráciu ligandu, ktorý nie je súčasťou komplexu ML.

Pre vyjadrenie vplyvu vedľajších reakcií na rovnováhu komplexotvorných reakcií sa používa tzv. *podmienená (zdanlivá)* konštanta stability β' daná rovnicou

$$\beta' = \frac{[ML]}{c_M \cdot c_L}$$

Jej hodnota závisí od reakčných podmienok. Pri presne definovaných reakčných podmienkach je táto hodnota stála a musíme ju považovať za skutočnú konštantu.

Odmerné metódy založené na komplexotvorných reakciách

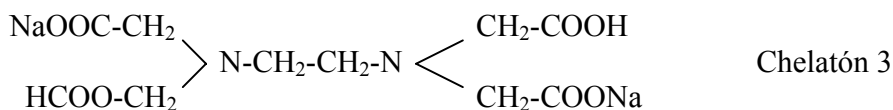
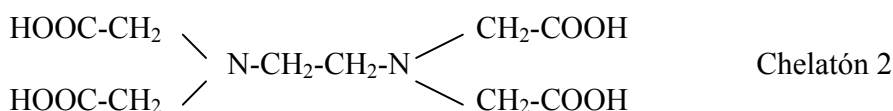
Veľmi často využívanou metódou v praxi je chelatometrická titrácia (chelátometria), pri ktorej sa využívajú reakcie polydonorového ligandu s jedným centrálnym atómom kovu, pričom vznikajú cyklické komplexy tzv. *cheláty* (chelát – z gréckeho klepeto). Analytický význam chelátov spočíva v ich vysokej stabilite (tzv. chelátový efekt) a malom počte (často iba 1) reakčných medzistupňov pri tvorbe komplexu v porovnaní s necyklickými komplexmi. Pri chelatometrických titráciách reaguje anión komplexného skúmadla (chelátón) s určovaným iónom kovu vždy v pomere 1 mól kovu ku 1 mólu titračného skúmadla. Pre stechiometrické výpočty preto platí v bode ekvivalencie vzťah:

$$n_{\text{kovu}} = n_{\text{chelátónu}}$$

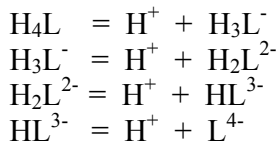
Analyticky sa využíva aj ich farebnosť prípadne malá rozpustnosť vo vode.

Najširšie uplatnenie majú cheláty aminopolykarboxylových kyselín s kovmi tzv. chelatóny. (Chelátón 1 - kyselina nitylotrioctová, chelátón 2 – kyselina etyléndiamíntetraoctová (EDTA), chelátón 3 – disodná soľ kyseliny EDTA, chelátón 4 – disodná soľ diamínocyklohexántetraoctovej kyseliny).

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



Komplexotvorná schopnosť molekuly EDTA je daná prítomnosťou 6 elektrodonorných skupín (4 aciskupiny $-\text{COOH}$ a 2 cykloskupiny – dusíkové atómy). V dôsledku protolytickej reakcie prítomných karboxylových skupín je EDTA súčasne štvorsýtnou kyselinou a teda anión tejto kyseliny môže byť pri rôznej hodnote pH rôzne protonizovaný (disociovaný):

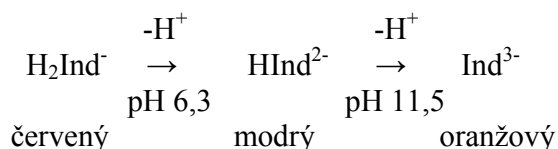


Pri pH = 3-6 prevažujú v roztoku ióny H_2L^{2-} , pri pH = 7-10 ióny HL^{3-} , pri pH > 10 ióny L^{4-} . Rovnováhy pri komplexotvorných reakciách sú teda ovplyvňované koncentráciou iónov H^+ , ktorú treba udržiavať počas priebehu titrácie na stálej hodnote prídavkom dostatočného množstva vhodného tlmivého 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.

Koniec reakcie pri chelátometrických titráciach zisťujeme vizuálne, pomocou indikátorov, ktoré dávajú so stanovovaným kovovým iónom farebne odlišné komplexy. Indikátory tohto druhu delíme do dvoch skupín na *jednofarebné* a *metalochromné*.

Jednofarebné indikátory sú bezfarebné látky, ktoré v prítomnosti stanovovaného kovového iónu vytvárajú farebné komplexy (napr. tiokyanatan, ktorý s iónmi Fe^{3+} tvorí intenzívne červené komplexy).

Ako tzv. metalochromné (farebné) indikátory sa používajú organické látky (slabé kyseliny, zásady a ich soli), ktoré vo vodnom roztoku disociujú a v závislosti od pH poskytujú rôzne sfarbené komplexy:



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

Najčastejšie sa používa *murexid* - amónna soľ kyseliny purpurovej ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_5$). Anión tejto kyseliny je vo vodnom roztoku modrofialový. Titrovaný roztok musí mať však pH > 9, čo sa dosahuje prídavkom tlmivého roztoku. V kyslejšom prostredí (pH < 6) je roztok murexidu červenofialový. S dvojmocnými kationmi medi a niklu tvorí žlté komplexy, s vápnikom tvorí komplex červený. Tento komplex je menej stály ako komplex kationu s EDTA a preto sa prídavkom chelátónu 3 indikátor uvoľňuje (vytesňuje) a červené zafarbenie sa mení na modrofialové. Tento indikátor sa hodí na titráciu vápnika, medi, niklu a kobaltu.

Ďalším indikátorom, často používaným v chelátometrii, je *eriochromová čierna T*. Pri pH 10 sa vytvárajú červeno sfarbené cheláty s Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Cd^{2+} , ktoré sú menej stabilné ako cheláty týchto kovov s EDTA a možno ich teda titrovať priamo. Farebný prechod indikátora je z vínočerveného na modré sfarbenie.

Xylenolová oranžová je vhodným indikátorom na titrácie v kyslom prostredí. Vytvára červené alebo červenofialové cheláty s oxidačným číslom dva až štyri. V bode ekvivalencie sa uvoľní jeho žltá forma. Bizmutité soli možno stanoviť pri pH 1 až 2, lantanoidy, Th⁴⁺ a Sc³⁺ pri pH 3, Cs²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺ a Zn²⁺ pri pH 5 až 6. Spätnou titráciou možno stanoviť soli titanité, hlinité, meďnaté, nikelnaté a kobaltnaté.

Fluorexon je indikátor vhodný na stanovenie Ca²⁺, Sr²⁺ a Ba²⁺ v alkalickom prostredí (pH ~ 12). Pri titrácii sa zmení žltozelená fluorescencia roztoku na ružové sfarbenie.

Príprava odmerných roztokov

Na výpočet výsledku odmerného stanovenia (titrácie) je potrebné poznať presnú koncentráciu použitého odmerného roztoku (titračného činidla). Odmerné roztoky s presne známou koncentráciou tzv. **štandardné roztoky**, možno priamo pripraviť iba z čistých látok s presným stechiometrickým zložením. Zloženie týchto roztokov sa časom mení. Preto sa štandardizujú na vhodné základné látky.

Základnou látkou sa rozumie látka, ktorú možno použiť na stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov. Musí spĺňať nasledovné požiadavky:

- *definované zloženie*, množstvo nečistôt nesmie byť väčšie ako 0,1%,
- *stálosť na vzduchu*, nesmie 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*,
- *cenová prístupnosť základnej látky a nezávadnosť z hľadiska bezpečnosti pri práci*,
- *väčšia molekulová hmotnosť základnej látky*, táto požiadavka súvisí so znížením chýb pri navažovaní.

Základné látky a indikátory používané v komplexometrii:

- v merkurimetrii – chlorid sodný, pri stanovení bromidov bromid draselný, indikátor nitroprusid sodný (tvorí sa zákal – opalescencia), alebo farebné indikátory difenylkarbazón a difenylkarbazid (modrofialové sfarbenie, optimálne prostredie pH od 1,5 až 3,5),
- v chelátometrii – uhličitan vápenatý, čisté kovy, oxidy kovov, chlorid alebo dusičnan olovnatý, indikátory murexid, eriochrómová čerň T, xylenolová oranž, metyltymolová modrá, fluorexon.

Niektoré chelátometrické indikátory

Indikátor	Stanovovaný kov	pH
Eriochrómová čerň T	Mg, Zn, Cd, Pb, Mn	9 až 10
Murexid	Ca, Cu, Ni	9 až 11
PAN, PAR	Cd, Mn, Zn, Ni, Cu	4 až 9
Xylénolová oranžová	Bi, Hg, Pb	1 až 7
Florexon	Ca	12

PAN – pyridylazonaftol PAR – pyridylazorezorcinol

Meranie objemu kvapalín, odmerné sklo a jeho čistenie

Vzhľadom na to, že pri väčšine chemických analýz sa pracuje s roztokmi, je meranie objemu roztokov vzoriek a skúmadiel jednou z najdôležitejších operácií. Presné meranie objemov zásadne ovplyvňuje spoľahlivosť a presnosť výsledkov analýz. Na meranie objemu kvapalín sa používajú rôzne odmerné nádoby, ktorých tvar, veľkosť a rozmery sú presne normalizované a štandardizované.

Základnou jednotkou objemu podľa SI sústavy je meter kubický (m^3) ale v analytickej praxi sa častejšie používajú jeho zlomky, predovšetkým decimeter kubický (dm^3) a centimeter kubický (cm^3). Tradične sa používa aj vedľajšia jednotka SI sústavy liter (l) a mililiter (ml).

Odmerné nádoby rozdeľujeme podľa presnosti merania objemu na dve základné skupiny. *Odmerné valce* sú valcovité kalibrované nádoby s výlevkou, ktoré sa používajú na približné odmeriavanie objemu kvapalín. *Odmerné banky, pipety a byrety* sú kalibrované pri určitej teplote (najčastejšie pri $20^\circ C$) a používajú sa na presné odmeriavanie objemov kvapalín. Odmerné banky slúžia na prípravu roztokov s presnou koncentráciou. Sú to sklenené úzkohrdlé nádoby hruškovitého tvaru kalibrované „na doliatie“, t.j. kvapaliny sa do banky nalievajú až po vyznačenú rysku na hrdle banky, ktorá označuje presný objem na ktorý je banka kalibrovaná pri danej teplote. Ak kvapalinu z odmernej banky vylejeme, malé množstvo kvapaliny zostáva prilipnuté na jej stenách. Preto objem vyliatej kvapaliny je vždy menší ako objem odmernej banky.

Pri dávkovaní presného objemu kvapaliny používame odmerné nádoby kalibrované „na vyliatie“ a to pipety a byrety. Sú to sklenené rúrky, ktoré môžu byť delené alebo nedelené. Roztoky z nich vytekajú a tak môžu byť dávkované presné objemy kvapalín. Nedelené pipety a byrety majú presný objem kalibrovaný pri určitej teplote a tiež označený ryskou. Delené pipety a byrety majú vyznačenú stupnicu delenú na mililitre alebo ich zlomky.

Pri odmeriavaní veľmi malých a opakovaných objemov sa používajú automatické mikropipety, ktoré zaručujú veľkú presnosť a opakovateľnosť pipetovaného objemu.

Všeobecný postup pri pipetovaní je nasledovný. Dokonale čistú a suchú pipetu ponoríme do roztoku a ústami (alebo pomocou gumeného balónika) nasajeme kvapalinu do pipety asi 1 cm nad kalibračnú rysku. Ukazovákou uzavrieme horný otvor pipety, vyberieme ju z roztoku a špičku pipety jemne utrieme filtračným papierom. Uvoľnením ukazováka opatrne vypustíme prebytočné množstvo tak, aby sa spodný meniskus meranej kvapaliny dotýkal rysky na pipete. Potom pipetu oprieme o stenu nádoby do ktorej chceme roztok preniesť a uvoľníme otvor. Kvapalinu necháme samostatne vytečť. Roztok z pipety nikdy nevyfukujeme, ani zvyšok ktorý zostal v špičke pipety, pretože pri kalibrácii bolo s ním počítane a nepatrí do odmeriavaného objemu. Pri opakovanom pipetovaní toho istého roztoku môžeme pipetu použiť bez úpravy. Ak však pipetujeme iný roztok, treba pipetu vypláchnuť destilovanou vodou a najmenej raz roztokom, ktorý budeme pipetovať, aby na stenách pipety nezostali zvyšky predchádzajúcej kvapaliny a neznečistili tak pipetovaný roztok.

Byrety sú určené na presné odmeriavanie objemov pri titráciách a práca s nimi sa riadi nasledovnými pravidlami. Suchá a čistá byreta sa naplní roztokom asi 1 cm nad kalibračnú rysku. Vytekание roztoku sa reguluje otáčaním výpustného kohúta byrety a meniskus kvapaliny sa musí dotýkať kalibračnej rysky. Pri odčítavaní objemu farebných roztokov sa zvyčajne používa horný meniskus, pri bezfarebných roztokoch odčítavame objem pri dolnom menisku. Presnosť merania závisí aj od rýchlosti vypúšťania kvapaliny pretože kvapalina sa pri vytekaní zachytáva na stenách byrety. Výpustný kohút byrety ovládame zvyčajne ľavou rukou. Horný alebo dolný meniskus roztoku nastavíme na nulovú hodnotu na stupnici tak, aby v byrete nezostali vzduchové bubliny. Po ukončení titrácie počkáme niekoľko sekúnd aby všetok roztok priľnutý na stenách byrety stiekol a odčítame presný objem na stupnici. Pri opakovanej titrácii postupujeme podobne ako pri pipetovaní. Ak v byrete zostáva ten istý roztok, doplníme ju po nulovú polohu a titrovanie opakujeme. V prípade použitia iného roztoku musí sa byreta vypláchnuť destilovanou vodou a najmenej raz novým roztokom.

Na čistenie odmerných nádob sa používajú saponátové čistiace prostriedky alebo tzv. chromsírová zmes. Je to zmes nasýteného vodného roztoku $K_2Cr_2O_7$ a koncentrovanej H_2SO_4 v pomere 1:1, ktorá má veľmi silné oxidačné účinky a preto dobre rozpúšťa aj organické látky vrátane mastnoty. Pri práci s chromsírovou zmesou musíme postupovať veľmi opatrne vzhľadom na jej silný leptavý účinok. Znečistené sklo sa zmesou naplní alebo sa do nej ponorí a nechá sa pôsobiť aspoň 15 minút. Potom sa opláchne obyčajnou a destilovanou vodou a nechá sa voľne usušiť. Odmerné sklo nesušíme v sušiarňi pretože pri vyšších teplotách môže zmeniť svoj kalibrovaný objem, ktorý sa len pomaly vracia späť na pôvodnú hodnotu. Sušenie môžeme urýchliť prúdom vzduchu, alebo prepláchnutím etanolom.

Z hľadiska bezpečnosti je výhodnejšie použitie saponátových čistiacich prostriedkov, ktoré sú dostatočne účinné. Pri ich použití však treba dbať na dôkladnejšie premytie vodou, aby sa všetky ich zvyšky dokonale odstránili z povrchu skla.

Postup pri titracii

Zariadenie na odmernú analýzu pozostáva z odmerného skla (odmerné banky, pipety, byrety) a titračných nádobiek, ktorými sú najčastejšie širokohrdlé titračné banky, kužeľové banky - pre jodometriu so zabrusenými zátkami, prípadne kadičky. Pri manuálnej titracii sa titračnou bankou počas pridávania odmerného roztoku z byrety za stáleho miešania ručne krúživo pohybuje, aby sa činidlo s titrovaným roztokom dobre premiešali. Odmerný roztok sa pridáva najskôr v prúde a potom po kvapkách (ktoré v prípade potreby môžeme ešte čistou tyčinkou deliť). Pri posledných kvapkách treba vždy počkať na ustálenie chemickej rovnováhy. Na miešanie roztoku sa môžu využiť aj magnetické miešačky.

Pri vizuálnej titracii sa farebné zmeny najlepšie pozorujú proti filtračnému papieru. Zákaly sa dobre identifikujú proti čiernemu lesklému papieru.

Výsledok titrácie (odmerného stanovenia) sa vyjadrí buď ako látkové množstvo stanovovanej zložky n , hmotnosť stanovovanej zložky m , alebo ako pomerné zastúpenie stanovovanej zložky napr. v %.

K samotnému výpočtu výsledku titrácie je potrebné poznať stechiometrickú rovnicu stanovenia, objem odmerného činidla so známou koncentráciou prípadne hmotnosť naváženej vzorky, ak sa má výsledok vyjadriť pomerným zastúpením.