

Inštruktážna prednáška k úlohám CHO z analytickej chémie

(analytická chémia, jej delenie, kvantitatívna analytická chémia, odmerná analýza, acidobázické 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.

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. 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 (tzv. celková analýza), inokedy stačí určiť jednu, dve zložky danej zmesi (napr. obsah cukru v repe, tuku v mlieku, obsah soli v potravine, niektorý prvok v hnojive – 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 výrazne 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 tzv. **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, rozdelíme 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**.

Kvantitatívna chemická analýza

Stanovenie kvantitatívnej 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 (čínidla) 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 náväzku vzorky a tiež spotrebovaný objem odmerného skúmadla 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.

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. Pri titrácii meriame objem skúmadla s presne známou koncentráciou, ktorý je potrebný na to, aby práve kvantitatívne prebehla reakcia medzi stanovovanou zložkou v navážke vzorky a skúmadlom (čínidlom), t.j. aby sa dosiahol *bod ekvivalencie*. Teda stav, pri ktorom je pridané látkové množstvo čínidla chemicky ekvivalentné látkovému množstvu prítomnej stanovovanej zložky, sa označuje ako **bod ekvivalencie** (tiež stechiometrický bod, alebo teoretický koncový bod titrácie). 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 absorbancie a pod. Z objemu zisteného pri titrácii, známej koncentrácie odmerného roztoku a stechiometrie reakcie, môžeme na záver vypočítať množstvo, alebo koncentráciu stanovovanej zložky.

Reakcia prebiehajúca pri odmernej analýze musí 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 na:

- *Acidobázické (neutralizačné) titrácie* - sú založené na protolytických reakciách medzi odmerným roztokom a skúmanou vzorkou. Ak je odmerným roztokom kyselina – hovoríme o *acidimetrii*, pretože sa pri titrácii odmeriava kyslý roztok. Ak odmerný roztok je 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 *chelátometria*, pri ktorej vzniká tzv. chelát, t.j. komplex s cyklickými útvarmi.
- *Zrážacie titrácie* - sú založené na reakciách zrážacích, poskytujú málo rozpustné látky – zrazeniny. Napr. argentometria, pri ktorej sa ako odmerný roztok používa roztok soli striebra (dusičnan, chlorid).
- *Oxidačno-redukčné titrácie* - sú založené na výmene elektrónov medzi odmerným roztokom a stanovovanou látkou, pričom sa mení oxidačný stupeň látok. Ak odmerný roztok má oxidačné účinky hovoríme o *oxidimetrii*, ak redukuje stanovovanú látku hovoríme o *reduktometrii*. Niekedy nazývame tieto metódy aj podľa použitého 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.

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.

Protolytické odmerné metódy

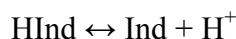
Alkalimetria je titračná metóda na stanovenie kyselín, pri ktorej sa ako odmerné roztoky (titračné činidlá) používajú zásady. Acidimetria je metóda na stanovenie zásad za použitia odmerných roztokov kyselín.

Acidobázické indikátory

Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa dá indikovať vizuálne alebo inštrumentálne. Vizuálnu indikáciu 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 (objemov) titračného činidla.

Acidobázické indikátory sú slabé organické kyseliny a zásady, ktorých sfarbenie sa mení so zmenou pH. 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 napr. v dôsledku zmeny pH, zmení sa aj absorpcia viditeľného žiarenia a tým aj sfarbenie zlúčeniny. Napr. pre fenolftaleín platí, že jeho acidoforma je bezfarebná, ale chinoidná forma je červená. Kyslá forma bromtymolovej modrej je žltá, zásaditá forma je modrá. Kyslá forma metyloranže je červená, zásaditá forma je žltá. Z uvedených príkladov vyplýva, že 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,



ktorej prislúcha disociačná konštanta,

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

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

Každý hodnota $[\text{H}^+]$ v roztoku zodpovedá určité hodnota pomeru $[\text{Ind}] / [\text{HInd}]$. U jednofarebného indikátora napr. fenolftaleínu bude jeho zásaditá forma Ind červená a kyslá forma HInd bezfarebná. Metyloranž (dvojfarebný indikátor) má kyslú formu HInd sfarbenú červeno a zásaditú Ind žltú. V prípade, keď $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}}$, teda keď roztok bude obsahovať rovnaké koncentrácie HInd a Ind ($[\text{HInd}] = [\text{Ind}]$), sfarbenie roztoku bude oranžové. T.j. 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 v momente, keď už je 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

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}]} \cdot K_{\text{HInd}} \quad \text{a potom} \quad \text{pH} \approx \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1$$

Rozmedzie pH, ktoré je potom dané touto poslednou 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 iných rozpúšťadiel ako je voda a pod.

Voľba indikátora.

Pri voľbe vhodného indikátora musíme dodržať tieto pravidlá:

1. Na titráciu volíme taký indikátor, do ktorého funkčnej oblasti spadá indikátorový exponent 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 žltý farebný odtieň.
3. Koncentrácia použitého indikátora v titrovanom roztoku má byť čo najmenšia, aby spotreba odmerného roztoku (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 (napr. 3 kvapky, 1 ml apod.).

Prehľad najčastejšie používaných acidobázických indikátorov a ich charakteristiky:

Indikátor	Farba formy		Funkčná oblasť [pH] pri 20°C
	kyslej	zásaditej	
dimetylénová žltá	červená	žltá	2,9 – 4,1
bromfenolová modrá	žltá	modrá	3,0 – 4,6
metyloranž	červená	žltá	3,1 – 4,4
bromkrezolová zelená	žltá	modrá	3,8 – 5,4
metylčerveň	červená	žltá	4,4 – 6,2
bromtymolová modrá	žltá	modrá	6,0 – 7,6
fenolftaleín	bezfarebná	červená	8,2 – 10,0
tymolftaleín	bezfarebná	modrá	9,3 – 10,5

Príprava odmerných roztokov kyselín a zásad

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. Najbežnejšie používané odmerné roztoky kyselín sú roztoky kyseliny chlorovodíkovej a sírovej. Najčastejšie používané odmerné roztoky

hydroxidov sú roztoky hydroxidu sodného a draselného. Zloženie týchto roztokov sa časom mení. Kyseliny prchajú, absorbujú vodu, pohlcujú plyny z ovzdušia. Zásady pohlcujú oxid uhličitý zo vzduchu, sú hygroskopické. Nie sú vhodné na prípravu roztokov s presne vyžadovaným zložením. Preto sa štandardizujú na vhodné základné látky.

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

V alkaliacidimetrii sa najčastejšie používajú tieto základné látky a indikátory:

- hydrogénuhličitan draselný, resp. hydrogénuhličitan sodný, ako indikátor sa používa metyloranž,
- uhličitan sodný, tiež sa používa metyloranž,
- tetraboritan disodný, metyloranž,
- oxid ortuťnatý, metylčerven,
- hydrogénftalan draselný, fenolftaleín,
- kyselina oxaloctová (šťavelová), fenolftaleín.

Stanovenie silných zásad

Ak roztoky neobsahujú uhličitany, stanovenie silných zásad je jednoduché. Výber vhodných indikátorov je široký. Pri zriedených roztokoch sa požiadavky na výber indikátora zvyšujú. V prítomnosti uhličitánov treba titrovaný roztok pred bodom ekvivalencie povariť, aby sa rozložil hydrogénuhličitanový anión a vyvaril oxid uhličitý rozpustený vo vode.

Stanovenie silných kyselín

Silné kyseliny sa vo svojich zriedených roztokoch titrujú odmerným roztokom zásady – hydroxidom sodným alebo draselným. Ak je koncentrácia odmerného roztoku $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, možno použiť každý indikátor, ktorého funkčná oblasť sa nachádza medzi pH 4 až 10. Ak je koncentrácia odmerného roztoku $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, treba použiť indikátory s funkčnou oblasťou pH 5 až 9, vždy v roztokoch bez prítomnosti oxidu uhličitého.

Stanovenie slabých kyselín, ktorých pK je menšie ako 7

Takéto kyseliny sa stanovujú titráciou odmerným roztokom hydroxidu sodného alebo draselného s koncentráciou $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Roztok titrovanej kyseliny nemá byť veľmi zriedený.

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. 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 nasajeme kvapalinu do pipety asi 1 cm nad kalibračnú rysku. Ukazovákom 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 vytiecť. 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. Vytekanie 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 titracii 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 opláčne 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 zabrúsenými 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 vyjadří 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.