

Inštruktážna prednáška k úlohám z analytickej chémie

Ing. Ivona Paveleková, CSc.

Chemická analýza – definícia a delenie metód

Odmerná analýza - komplexometria

Definícia predmetu analytickej chémie [Garaj,Bustin,Hladký]:

Analytická chémia sa zaoberá interakciou medzi skúmadlom a vzorkou s cieľom využiť získaný signál na identifikáciu a stanovenie zložiek v skúmanej látke, na jej charakterizáciu

Chemická analýza

Dej, činnosť, postup, ktorým sa skúma, zisťuje zloženie konkrétnej vzorky. Výsledkom chemickej analýzy sú údaje o kvantitatívnom a kvalitatívnom zložení, prípadne aj o stave a štruktúre vzorky

Použitie analytickej chémie

- hodnotenie a kontrola kvality surovín, medziproduktov, hotových výrobkov
- kontrola výrobných prevádzok
- výskum

Všeobecný postup pri analýze

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

Delenie metód analytickej chémie

Z hľadiska **povahy** analyzovanej látky delíme metódy analytickej chémie na:

- **anorganické**
- **organické**

- **prvková (elementárna) analýza** – zisťuje sa prvkové zloženie skúmanej látky
- **funkčná analýza** – zisťujú sa funkčné skupiny v organických zlúčeninách
- **konštitučná analýza** – zisťuje sa konštitúcia látky t.j. štruktúrny vzorec bez ohľadu na priestorové usporiadanie
- **štruktúrna analýza** – zisťuje sa konfigurácia prípadne konformácia látky

Delenie metód analytickej chémie

Podľa **skupenstva** skúmanej látky poznáme metódy:

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

Podľa **spôsobu uskutočnenia**:

- **zmyslové** (senzorické),
- **chemické**,
- **fyzikálne a fyzikálno-chemické**,
- **biologické** metódy.

Delenie metód analytickej chémie

Podľa *účelu*, na ktorý má analýza slúžiť:

- **prevádzkové** alebo **kontrolné**,
- **štandardné**,
- **exaktné**.

Podľa *množstva* analyzovanej vzorky:

- **makroanalytické** (gramové), návažok > 0,1g,
 - **semimikroanalytické** (centigramové), návažok 0,01 až 0,1g,
 - **mikroanalytické** (miligramové), návažok 0,0001 až 0,01g,
 - **ultramikroanalytické** (mikrogramové), návažok < 0,0001g.
-
- **makrozložky** – ich obsah v skúmanej vzorke je väčší ako 1%
 - **vedľajšie zložky** – ich obsah je v rozpätí 0,01% až 1%
 - **mikrozložky (stopové zložky)** – ich obsah je nižší ako 0,01%

Delenie metód analytickej chémie

Podľa **cieľa** analýzy:

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

Cieľom kvalitatívnej analýzy je určenie jednotlivých zložiek (prvkov, iónov, molekúl) tvoriacich skúmanú vzorku.

Kvalitatívne určenie = **dôkaz**

Cieľom kvantitatívnej analýzy je určenie zastúpenia jednotlivých zložiek vzorky t.j. ich množstva, alebo vzájomný pomer.

Kvantitatívne určenie = **stanovenie**

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. Podstatou dôkazov sú teda chemické reakcie.

Požiadavky na chemickú reakciu kvalitatívnej analýzy

- ľahko uskutočniteľná
- pomerne rýchla
- výrazná (reakcia je sprevádzaná výraznou zmenou farby, vytvorením zrazeniny, únikom plynu a pod.)
- vyznačuje sa selektivitou a citlivosťou

Delenie kvalitatívnych analytických reakcií podľa rozsahu dokázateľnosti látok v analyzovanej vzorke

- **Skupinové reakcie** - dokazujeme nimi prítomnosť celých skupín iónov, ktoré majú rôzne chemické zloženie ale podobné vlastnosti. Tieto reakcie sa používajú pri tzv. orientačných skúškach, podľa výsledkov ktorých sa zvyčajne určí celkový postup analýzy.
- **Selektívne reakcie** - umožňujú za určitých podmienok dokázať jednu zložku, resp. jeden ión v zmesi viacerých iónov. Vzhľadom na to, že stupeň citlivosti selektívnych reakcií je rôzny, na dôkaz určitého iónu sa nikdy nepoužíva iba jedna selektívna reakcia, ale vždy kombinácia viacerých selektívnych reakcií.
- **Špecifické reakcie** - za predpísaných podmienok jednoznačne dokazujú prítomnosť jediného iónu alebo látky bez ohľadu na prítomnosť iných iónov alebo látok v zmesi.

Citlivosť chemickej reakcie - dôležité kritérium pri výbere analytickej reakcie resp. metódy

Vyjadruje závislosť analytického signálu od hmotnosti alebo koncentrácie určovanej zložky v skúmanej vzorke.

Medza detekcie

Medza detekcie (dokázateľnosti) - určuje aké minimálne množstvo alebo koncentrácia látky sa danou metódou môže ešte dokázať. Je to 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 odlíšený 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.

Medza detekcie

Medza postrehu a medzné zriedenie 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 $pD = -\log D$.

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 prejavajú aj nepatrné rozdiely ak je dôkaz pozitívny. Súčasne sa pritom eliminuje vplyv čistoty použitých skúmadiel.

Medzný pomer

Vyjadruje vplyv ostatných zložiek prítomných v skúmanej vzorke na medzu detekcie a udáva vedľa koľkých dielov určitej sprievodnej zložky možno danou reakciou ešte dokázať jeden diel dokazovanej zložky.

Príklad: medza postrehu = 6 μg Ni a medzný pomer Fe/Ni = 100; znamená to, že 6 μg Ni možno zvolenou metódou dokázať len vtedy, ak v roztoku nie je viac ako 600 μg Fe.

Spôsob uskutočnenia kvalitatívnej analýzy

- **Suchou cestou** - skúšky založené na sledovaní chemických alebo fyzikálnych zmien spôsobených účinkom vyšších teplôt na tuhé látky.
- **Mokrou cestou** - kvalitatívny rozbor látky, ktorá je prenesená do roztoku. Obyčajne pracujeme s vodnými roztokmi kde sú pôvodné anorganické látky disociované. Nedokazujeme teda pôvodnú látku, ale katióny a anióny vzniknuté disociáciou vo vodnom roztoku.

Analýza suchou cestou

- žíhaním v baničke
- žíhaním na drevenom uhlí
- tavením na bóraxovej a fosforečnanovej perličke
- plameňové skúšky

Zafarbenie plameňa

žlté (intenzívne, dlhotrvajúce)

fialové

zelené

červené

modré

Prvok, zlúčenina

Na

K

Ba, Tl, Cu, H_3BO_3

Ca, Sr, Li

As, Hg, Pb, Sn

Analýza mokrou cestou

- rozdelenie zložiek skupinovými skúmadlami, podľa niektorých spoločných analytických vlastností (vznikajú rôzne zafarbené zrazeniny) do skupín (tried)
- dôkaz prítomnej látky selektívnymi a špecifickými poznávacími skúškami

Dôkazy katiónov – sulfánový (sírovodíkový, Freseniov) spôsob delenia

- **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 katión NH_4^+
Táto skupina nemá skupinové skúmadlo, ióny sa nezrážajú skúmadlami predchádzajúcich skupín.

Dôkazy katiónov – amoniakálny (Okáčov) spôsob delenia

- **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 amínkomplexov.

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

Táto trieda nemá skupinové skúmadlo.

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 cítime 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 sa triedia do troch analytických skupín na základe reakcie so skupinovými skúmadlami:

- chloridom alebo dusičnanom bárnatým,
- dusičnanom strieborným.

- **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

- *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 atď.
- *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

- **vážková analýza (gravimetria)**

zisťuje sa **hmotnosť** zložiek vzorky prostredníctvom zrážacích reakcií, pričom vzniká málo rozpustná zrazenina, ktorej hmotnosť sa zisťuje vážením,

- **odmerná analýza (volumetria)**

zisťuje sa **objem** roztoku skúmadla so známou koncentráciou, ktorý je práve potrebný na úplnú reakciu skúmadla s určenou zložkou.

Bod ekvivalencie (stechiometrický bod, teoretický koncový bod titrácie) – stav, pri ktorom je látkové množstvo skúmadla chemicky ekvivalentné látkovému množstvu stanovovanej zložky v skúmanej vzorke. Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa stanovuje najčastejšie vizuálne pomocou tzv. **indikátorov**.

Požiadavky na reakciu prebiehajúcu pri odmernej analýze

- 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).

Delenie metód odmernej analýzy podľa povahy chemickej reakcie

- **Acidobázické (neutralizačné) titrácie** - sú založené na protolytických reakciách medzi odmerným roztokom a skúmanou vzorkou. Kyseliny sa 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.
- **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*.

Komplexometria

- Odmerná metóda využívajúca tvorbu **komplexných** (koordinačných) zlúčenín - **komplexov**

Na vzniku komplexu sa podieľa:

- **centrálny ión** majúci v elektrónovom obale voľné orbitály,
- **ligand** majúci voľné elektrónové páry alebo π -väzby.

Ako **centrálny ión** sa najčastejšie uplatňujú **katióny kovov**, ligandami môžu byť **anióny** alebo **elektroneutrálne polarizovateľné molekuly**.

Komplexometria

- **Väzbovosť ligandu** - počet elektrónových párov, ktorými sa zúčastňuje ligand tvorby komplexu. Rozoznávame ligandy **jednoväzbové a viacväzbové**.
- **Donor** - atóm ligandu, ktorý sa zúčastňuje tvorby komplexu prostredníctvom svojho voľného elektrónového páru. **Jednodonorové ligandy** poskytujú iba jeden elektrónový pár, **viacdonorové** poskytujú viac elektrónových párov.
Počet jednodonorových ligandov v komplexe vyjadruje tzv. **koordináčné číslo** (najčastejšie 2, 4 a 6).
- **Zmiešaný komplex** - na centrálny ión sa pripájajú viaceré ligandy.
- **Viacjadrový komplex** - komplex obsahujúci viac centrálnych iónov.

Komplexometria

Chelát – *cyklický* komplex obsahujúci uzavretý päť- až šesťčlánkový kruh vznikajúci pri reakcii centrálného iónu s viacdonorovým ligandom.

Ligandy tvoriace cheláty sú organické zlúčeniny, ktoré môžu obsahovať dva typy funkčných skupín s donorovými atómami:

- **aciskupiny** majú kyslý charakter, viažu sa na centrálny ión iónovou väzbou a ich voľný elektrónový pár na donore vzniká odštiepením protónu (napr. $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$),
- **cykloskupiny** majú zásaditý charakter, viažu sa na centrálny ión koordinačnou väzbou a na donore majú priamo k dispozícii voľný elektrónový pár (napr. $-\text{NH}_2$, $=\text{CO}$, $=\text{CS}$).

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

Komplexometria

Význam komplexotvorných reakcií:

- v odmernej analýze - komplexometrické titrácie,
- vo vážkovej analýze,
- vedľajšie reakcie – môžu komplikovať stanovenie látok a ovplyvňovať priebeh analytických reakcií.

Hlavne druhy komplexotvorných reakcií:

- **chelátometria** – tvorba komplexov polyaminopolykarboxylových kyselín,
- **merkurimetria** – tvorba ortuťnatých halogenidových a pseudohalogenidových komplexov,
- **argentometria** – tvorba kyanostrieborného komplexu $[\text{Ag}(\text{CN}_2)]^+$

Komplexotvorné rovnováhy a ich vyjadrovanie

- **Jednostupňová rovnováha**

Komplexotvorné reakcie prebiehajúce iba v jednom stupni a nerušené vedľajšími reakciami sú najvhodnejšie pre analytické využitie. Priebeh takejto reakcie je jednoznačný, rovnováha je výrazne posunutá v smere vzniku komplexu **ML**. Ligandami **L** v takýchto reakciách sú viacdonorové molekuly alebo ióny, ktoré sa viažu na jeden centrálny atóm kovu **M**.



Komplexotvorné rovnováhy sú prevážne asociačné. Charakterizuje ich **konštanta stability (stálosti)**,

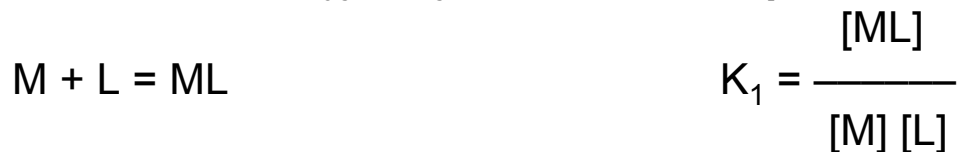
$$K = \frac{[\mathbf{ML}]}{[\mathbf{M}] [\mathbf{L}]}$$

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**).

Komplexotvorné rovnováhy a ich vyjadrovanie

- **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 :

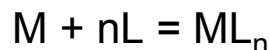


až



Viacstupňová rovnováha

Sumárnu rovnicu viacstupňovej rovnováhy komplexotvornej reakcie môžeme teda napísať v tvare



a celková konštanta stability komplexu ML_n bude

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

Ako základ pre využitie viacstupňovej komplexotvornej reakcie sa v praxi 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

Najčastejšie vedľajšie (konkurenčné) reakcie ovplyvňujúce rovnováhy komplexotvorných reakcie sú acidobázické reakcie:

- **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 schopnosť tvoriť komplexy.

Výsledkom vedľajších reakcií je zdanlivé zníženie stability komplexov.

Vedľajšie reakcie

Ak sa v roztoku nachádza látka **X** s ktorou kov tvorí komplexy **MX**, **MX₂** ..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**, **H₂L**..až **H_nL**. Rovnováhu týchto vedľajších acidobázických reakcií vyjadrujú príslušné **dísociačné 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.

Vedľajšie reakcie

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

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

Pojem „podmienená“ sa používa, aby sa zdôraznilo, že konštanta nie je skutočnou konštantou, ale je závislá 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

- **Chelátometrické titrácie** (chelátometria) využívajú reakcie polydonorového ligandu s jedným centrálnym atómom kovu, pričom vznikajú cyklické komplexy tzv. **cheláty** (chelát – z gréckeho klepeto).
- **Analytický význam chelátov:**
 - vysoká stabilita (tzv.chelátový efekt),
 - malý počet (často iba 1) reakčných medzistupňov v porovnaní s necyklickými komplexami.

Pri chelátometrických 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:

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

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

Chelátometria

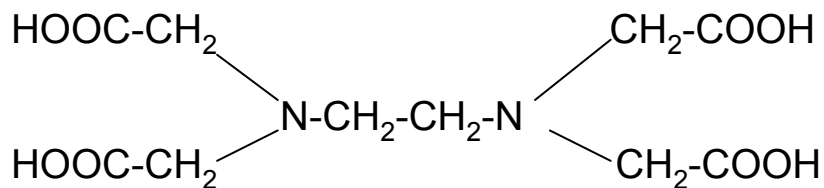
Najčastejšie používané chelatačné činidlá:

chelatóny - cheláty aminopolykarboxylových kyselín s kovmi

- chelatón 1 - kyselina nitrylotrioctová,
- chelatón 2 – kyselina etyléndiamintetraoctová (EDTA),
- chelatón 3 – disodná soľ kyseliny EDTA,
- chelatón 4 – disodná soľ diamínocyklohexántertaoctovej kyseliny.

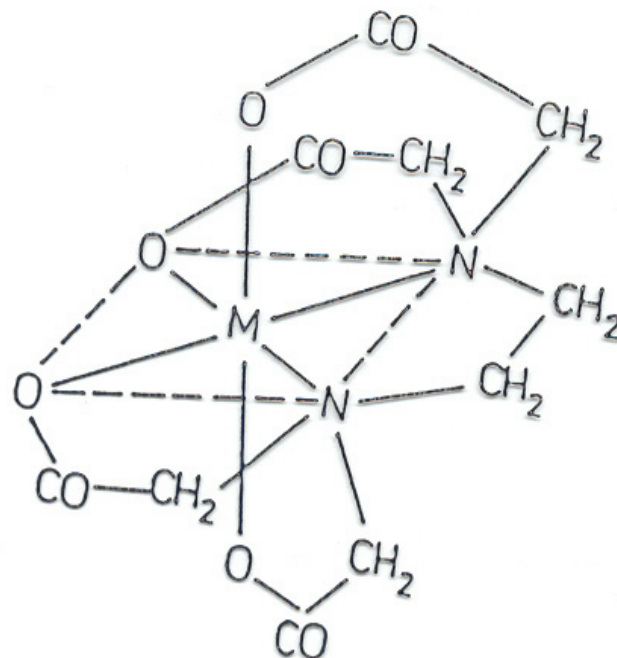
Chelátometria

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



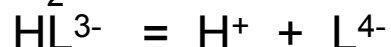
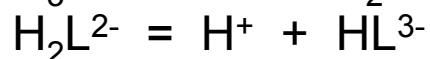
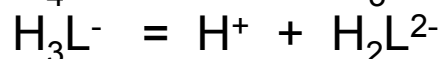
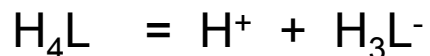
Chelatón 2

Komplexačná schopnosť molekuly EDTA je daná prítomnosťou elektrodonorných skupín (4 aciskupiny -COOH a 2 cykloskupiny dusíkové atómy).



Chelátometria

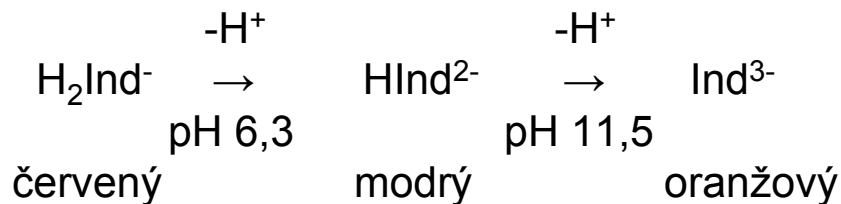
V dôsledku protolytickej reakcie prítomných karboxylových skupín je EDTA súčasne štvorsýtnou kyselinou a teda anión tejto kyseliny môže byť pri rôznej hodnote pH rôzne protonizovaný (disociovaný):



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.

Chelátometrické indikátory

- **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. **metalochrómne (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.

Chelátometrické indikátory

- *Murexid* - amónna soľ kyseliny purpurovej ($C_8H_5O_6N_5$) je modrofialový pri $pH > 9$, v kyslom prostredí ($pH < 6$) je roztok murexidu červenofialový. S Cu^{2+} a Ni^{2+} tvorí žlté komplexy, s vápnikom tvorí komplex červený.

- *Eriochrómová čierna T* - farebný prechod indikátora je z vínočervenej na modrú, pri $pH 10$ vznikajú červeno sfarbené cheláty s Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} a Cd^{2+} .

- *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, Th^{4+} a Sc^{3+} pri $pH 3$, Cs^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} a Zn^{2+} pri $pH 5$ až 6 . Spätnou titráciou možno stanoviť soli titanité, hlinité, meďnaté, nikelnaté a kobaltnaté.

- *Fluorexon* je indikátor vhodný na stanovenie Ca^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} v alkalickom prostredí ($pH \sim 12$). Pri titrácií sa zmení žltozelená fluorescencia roztoku na ružové sfarbenie.

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

Príprava odmerných roztokov

Štandardné roztoky - odmerné roztoky s presne známou koncentráciou, možno ich pripraviť iba z čistých látok s presným stechiometrickým zložením.

Základná látka - látka, ktorú možno použiť na stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov. Musí spĺňať určité 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), 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.

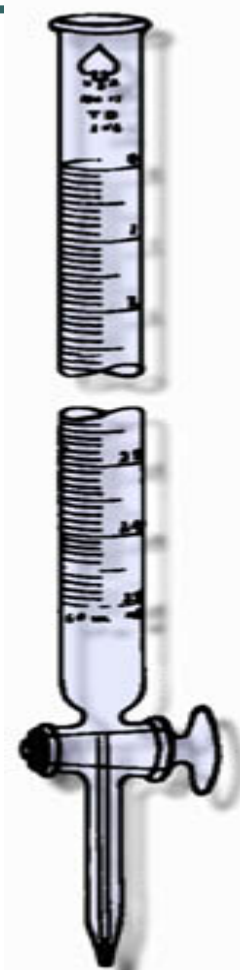
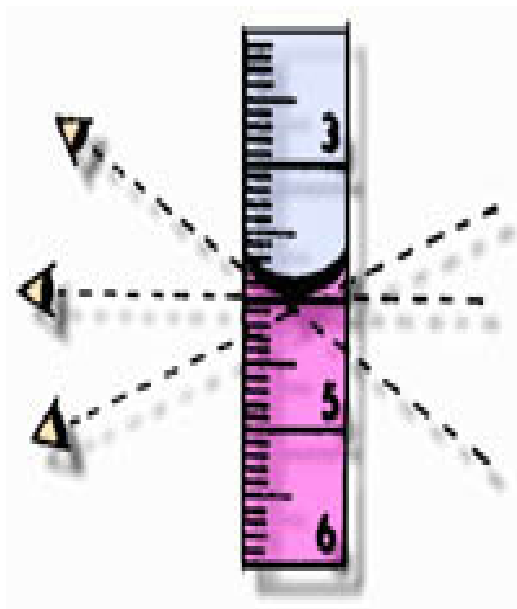
Meranie objemu kvapalín, odmerné sklo a jeho čistenie

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



Byrety sú určené na presné odmeriavanie objemov pri titráciách



Rôzne spôsoby ukončenia byrety



Pracovný postup pri titrácii

Zariadenie na odmernú analýzu pozostáva z odmerného skla (pipety, byrety, odmerné banky) a titračných nádobiek, ktorými sú najčastejšie širokohrdlé titračné banky kuželového tvaru.

Pri manuálnej titrácii sa titračnou bankou počas pridávania odmerného roztoku z byrety za stáleho miešania ručne krúživo pohybuje, aby sa činidlo s titrovaným roztokom dobre premiešali. Na miešanie roztoku sa môžu využiť aj magnetické miešačky. 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.

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

Výsledok titrácie 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,
- hmotnosť naváženej vzorky, ak sa má výsledok vyjadriť pomerným zastúpením.

Ďakujem za pozornosť