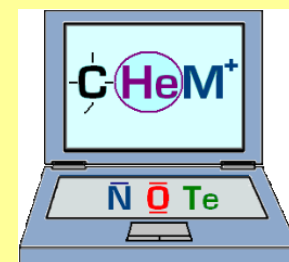


Kvantitativní analýza - chemická

METODY - gravimetrické
- odměrné (titrační)



**Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti**

Metody gravimetrické

Klíčový požadavek

- kvantitativní vyloučení
stanovované složky z roztoku
- málorozpustná sloučenina

VYLUČOVACÍ FORMA

se převede na (sušení, žíhání)

CHEMICKY DEFINOVANÝ
PRODUKT - vážitelný

FORMA K VÁŽENÍ

Metody gravimetrické

- Kontrolní a srovnávací analýzy
- Validace nových analytických metod
- Analýza standardů

PŘÍMÁ NÁVAZNOST na SI - hmotnost
- DEFINITNÍ METODA

VYSOCE SPOLEHLIVÁ METODA při
vyšších obsazích analytu (alespoň ~ 1 %)

Metody gravimetrické

- **POŽADAVKY NA VLASTNOSTI SRAŽENIN**

- malá rozpustnost
- **dobrá zpracovatelnost** (hlavně filtrovatelnost)

VLIVY PŮSOBÍCÍ NA VLASTNOSTI SRAŽENIN

- ovlivněno charakterem sraženin -
KRYSTALICKÉ, AMORFNÍ
- ovlivněno podmínkami srážení -
rychlost přidávání (generování) srážedla,
míra přesycení roztoku přídavkem srážedla,
pH, teplota, míchání,
koncentrace původního roztoku

Metody gravimetrické

- **SRÁŽENÍ Z HOMOGENNÍHO PROSTŘEDÍ**

- generování srážedla „in situ“

- pomalou chemickou reakcí
 - šťavelanové ionty hydrolýzou diethylesteru kyseliny šťavelové
 - sulfan hydrolýzou thioacetamidu - $\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2$
 - OH^- - hydrolýzou močoviny
 - coulometricky – za konstatního proudu
 - s využitím ultrazvuku – např. podpora oxidativních reakcí

Metody gravimetrické

- **ZRÁNÍ SRAŽENIN** („stárnutí“)
 - změna velikosti částic
 - změna krystalových modifikací
 - změna hydratačního stavu
 - oligomerace či polymerace
- otázka čistoty sraženin
- otázka filtrovatelnosti sraženin

Metody gravimetrické

- **VELIKOST ČÁSTIC SRAŽENIN**
 - žádoucí hrubé disperze
 - suspenze pevných částic sedimentujících v kapalině
 - **nežádoucí koloidní disperze**
 - nesesedimentující částice
 - procházejí filtračním papírem
 - velikost částic pod 1 μm
 - otázka povrchových nábojů - adsorpce iontů na povrchu částic - vznik elektrické dvojvrstvy a micelárních struktur

Metody gravimetrické

- **VELIKOST ČÁSTIC SRAŽENIN**

- **nežádoucí koloidní disperze**

- otázka povrchových nábojů - adsorpce iontů na povrchu částic - vznik elektrické dvojvrstvy a micelárních struktur
- srážení AgCl přidáváním NaCl do roztoku AgNO₃
- Ag⁺, NO₃⁻ - dvojvrstva
- přidávání NaCl - klesá obsah Ag⁺
- přebytek NaCl - adsorpce Cl⁻, kompenzace Na⁺
- **ISOELEKTRICKÝ BOD** - vyrovnání nábojů micel

Metody gravimetrické

- **ISOELEKTRICKÝ BOD** - vyrovnání nábojů micel
 - shlukování micel
 - rozpad dvojvrstvy
 - KOAGULACE a vyloučení sraženiny
 - opakem **KOAGULACE** je **PEPTIZACE** - v gravimetrii nežádoucí - riziko při promývání odfiltrovaných sraženin
- rozrušení elektrické dvojvrstvy
 - přísavky indiferentních elektrolytů **snadno odstranitelných** ze sraženiny - amonné soli

Metody gravimetrické

- KOLOIDY

- **lyofobní** - málo hydratované, nestálé

- koagulace přidavkem elektrolytu

- anorganické koloidy - Ag, Au, S, AgCl, As₂S₃

- **lyofilní** - silně hydratované, stálé koloidní disperze

- neochotně koagulují

- škrob, želatina, proteiny, SiO₂

- stabilizace lyofobních koloidů

Metody gravimetrické

- ZNEČIŠTĚNÍ SRAŽENIN

- ADSORPCE

- obsah cizích látek v roztoku
 - velikost a charakter povrchu částic sraženiny
 - ČIŠTĚNÍ PŘESRÁŽENÍM

- TVORBA SMĚSNÝCH KRYSTALŮ

- isomorfismus iontů (Mn^{2+} , Zn^{2+} v NH_4MgPO_4)
 - PŘESRÁŽENÍ NEÚČINNÉ

- OKLUZE

- cizí tělesa uzavřena ve struktuře sraženiny mechanickým stržením během rychlého zrání
 - ČIŠTĚNÍ PŘESRÁŽENÍM

- INKLUZE - uzavření matečného roztoku

- ČIŠTĚNÍ PŘESRÁŽENÍM

Metody gravimetrické

- ZNEČIŠTĚNÍ SRAŽENIN

- **INDUKOVANÉ (DODATEČNÉ) SRÁŽENÍ**

- na původně čistou sraženinu se během stání vylučuje další látka, která by se jinak za daných podmínek nesrážela
 - vliv povrchových efektů - zastoupení různých iontů u povrchu sraženina neodpovídá jejich zastoupení v okolní kapalně fázi
 - » srážení měďnatých iontů v kyselém prostředí - vylučuje se časem i ZnS - díky adsorpci srážedla na již vzniklou sraženinu
 - obvykle jde o nežádoucí jevy, někdy je lze využít k zakoncentrování stopových množství látek

Metody gravimetrické

• POSTUP VÁŽKOVÉ ANALÝZY

- převedení vzorku do roztoku
- úprava reakčních podmínek
- příprava roztoku srážedla nebo příprava plynného srážedla vs. generování srážedla *in situ*
- (selektivní) **kvantitativní** vylučování sraženiny
- zrání sraženiny
- oddělení sraženiny **filtrací** - papírové filtry, filtrační kelímky
- promývání sraženiny
- (rozpuštění sraženiny a přesrážení)
- sušení či žíhání **DO KONSTATNÍ HMOTNOSTI**

Metody gravimetrické

• SUŠENÍ

- odstranění těkavé kapaliny při teplotách mírně na jejím bodem varu
- obvykle nedochází k chemickým změnám sraženiny
- vyloučení oxidace během sušení - inertní plyn
- sraženiny zfiltrované skleněným či porcelánovým filtračním kelímkem

- **NELZE POUZE SUŠIT SRAŽENINY NA PAPIROVÉM FILTRU, TYTO JE TŘEBA ŽÍHAT**

Metody gravimetrické

- ŽÍHÁNÍ

- teploty 400 - 1200°C
- na vzduch či v proudu plynu (např. vodíku či kyslíku)
- porcelánové, křemenné, platinové kelímky
- nejprve sušení, při filtraci přes papír následuje jeho spálení, teprve poté vlastní žíhání
- kahan, elektrická pec
- obvykle dochází k **CHEMICKÝM ZMĚNÁM** sraženiny

Metody gravimetrické

- PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ

- srážení kovů jako sulfidů - srážedlo **SULFAN**

- z kyselého prostředí

- HgS , Bi_2S_3 , As_2S_3 , As_2S_5 - formy použitelné k vážení

- sulfidy mědi, antimonu a cínu - převod žíháním na oxidy

- sulfidy olova a kadmia - převod na sírany odkouřením s kyselinou sírovou

- ze slabě kyselého prostředí

- ZnS - převod žíháním na ZnO

- z amoniakálního prostředí

- MnS , NiS , CoS - převod na sírany

Metody gravimetrické

- PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ
 - srážení kovů jako hydroxidů či hydratovaných oxidů
 - srážedla - amoniak, pyridin, soli slabých kyselin, pufry
 - VELMI NESELEKTIVNÍ SRÁŽENÍ
 - RIZIKO VZNIKU ROZPUSTNÝCH HYDROXOKOMPLEXŮ V PŘÍLIŠ ALKALICKÉM PROSTŘEDÍ
 - použitelné pro řadu kovů s výjimkou alkalických kovů, kovů alkalických zemin a As
 - hydratované sraženiny převáděny obvykle ŽÍHÁNÍM na oxidy

Metody gravimetrické

- PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ
 - srážení iontů kovů jako **halogenidů**
 - AgCl, AgI, Hg₂Cl₂, BiOCl
 - sušení, vyloučené formy jsou i vážitelnými produkty
 - srážení iontů kovů jako **síranů**
 - srážedlo - kyselina sírová
 - sírany barnatý, strontnatý, vápenatý a olovnatý
 - kromě Ba²⁺ prováděno ve vodno-ethanolickém prostředí

Metody gravimetrické

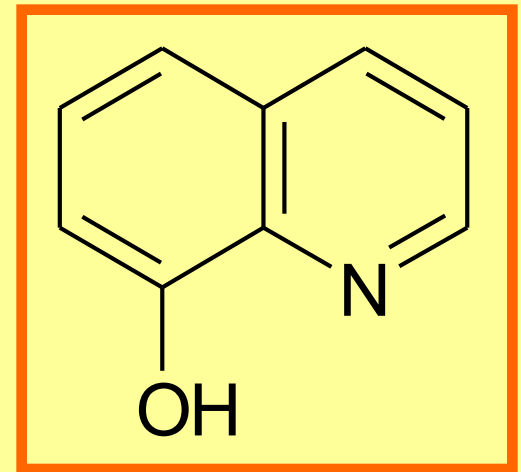
- PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ
 - srážení iontů kovů jako fosforečnanů
 - srážedlo - hydrogenfosforečnan amonný
 - dvojmocné kationty - $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 - žíháním vznikají $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$
 - srážení iontů kovů jako šťavelanů
 - srážedlo - šťavelan amonný
 - šťavelany barnatý, strontnatý, vápenatý

Metody gravimetrické

- PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ

- ORGANICKÁ ČINIDLA

- vyšší selektivita
 - **velká molární hmotnost organické složky** - výhodné pro **malá množství** stanovovaného analytu
 - 8-chinolinol (oxin, 8-acetoxychinolin jako činidlo) - oxináty (Al^{3+} , Mg^{2+})
 - diacetyldioxim (Ni^{2+})
 - kyselina anthranilová (2-aminobenzoová) (Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})



Metody odměrné analýzy

Klíčový požadavek

- precizní a korektní určení bodu ekvivalence
- precizní určení koncentrace odměrného roztoku (TITR) pomocí ZÁKLADNÍ LÁTKY

TITRACE - měření objemu roztoku činidla (odměrného roztoku), které je potřebné ke stechiometrickému zreagování s analytem, tj. k dosažení BODU EKVIVALENCE

Metody odměrné analýzy

INDIKACE BODU EKVIVALENCE

- subjektivní pozorování - VIZUÁLNÍ
 - barevné změny, změny luminiscence
 - INDIKÁTOROVÉ, BEZINDIKÁTOROVÉ
 - indikátory vnější a vnitřní, NÍZKÉ KONCENTRACE
 - FUNKČNÍ OBLAST INDIKÁTORU a hodnota pT
- měření vlastnosti roztoku - INSTRUMENTÁLNÍ
 - potenciometrie, konduktometrie, amperometrie
 - fotometrie, turbidimetrie, nefelometrie

Prakticky zjistíme - KONEC TITRACE
TITRAČNÍ CHYBA

Metody odměrné analýzy

POŽADAVKY NA PRŮBĚH REAKCÍ

- jednoznačný průběh
- kvantitativní průběh
- rychlý průběh
- dobře indikovatelná změna vlastnosti systému v oblasti bodu ekvivalence

Metody odměrné analýzy

POŽADAVKY NA ZÁKLADNÍ LÁTKY

- **snadno dostupná ve vysoké čistotě (nečistoty pod 0,1 %, zjistitelné)**
- **stabilní během skladování (vůči vlhkosti, kyslíku, oxidu uhličitému, běžnému kolísání teploty)**
- **odpovídající chování během titrace - splnění požadavků na průběh titrace**
- **dobře rozpustná (obvykle ve vodě)**
- **co největší možná molární hmotnost (omezení vlivu nejistot při navažování)**

Metody odměrné analýzy

DĚLENÍ METOD ODMĚRNÉ ANALÝZY

- **ACIDOBAZICKÉ**
- **KOMPLEXOTVORNÉ**
- **SRÁŽECÍ**
- **OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ**

Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY

- matematické či grafické vyjádření funkční závislosti veličiny sledované během titrace na objemu přidaného odměrného roztoku, nebo na **VYTITROVANÉM PODÍLU STANOVOVANÉ SLOŽKY (X)**, definovaném vztahem

$$a = n(X)_z / n(X)_c$$

$n(X)_z$ - již zreagované množství

$n(X)_c$ - celkové (původní) množství

Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY

$$a = n(X)_z / n(X)_c$$

na počátku titrace $a = 0$

v bodě ekvivalence $a = 1$

VELIČINY SLEDOVANÉ BĚHEM TITRACE

- vztah k obsahu stanovované látky X, činidla T anebo produktu P titrační reakce

Metody odměrné analýzy

VELIČINY SLEDOVANÉ BĚHEM TITRACE

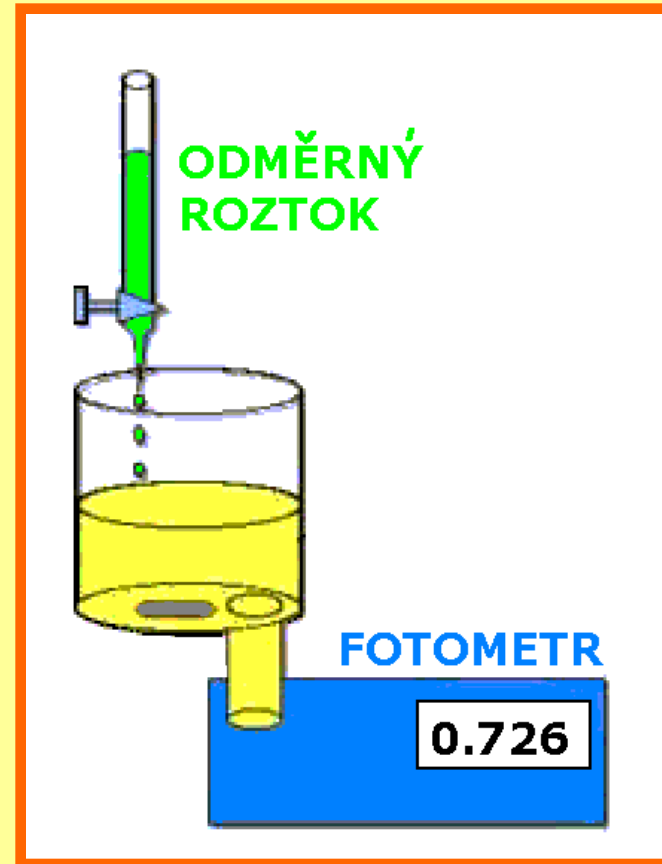
- obecná veličina $Y(a)$
- vztah k obsahu stanovované látky X , činidla T anebo produktu P titrační reakce

$$Y(a) = Y(c(X), c(T), c(P)),$$

pro některé veličiny

$$Y(a) = k_X c(X) + k_T c(T) + k_P c(P) + k_0$$

- vodivost, absorbance



Metody odměrné analýzy

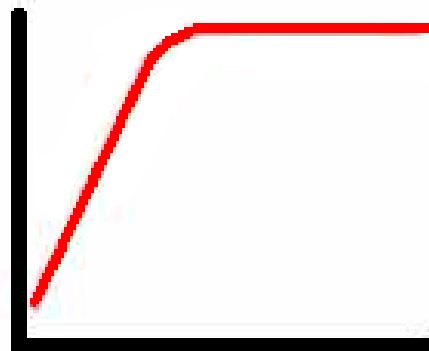
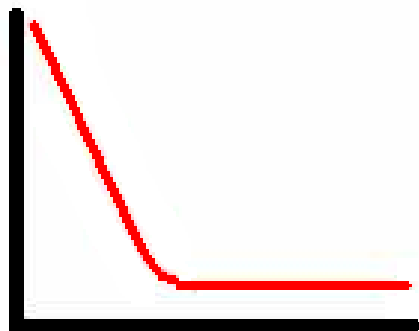
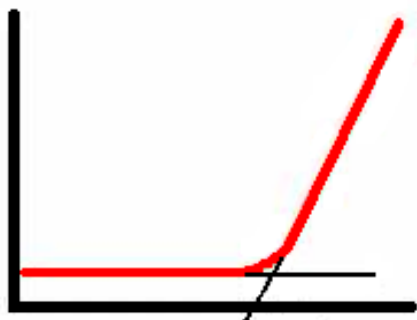
FOTOMETRICKÉ TITRACE

- vliv jen jedné komponenty

BAREVNÉ TITRAČNÍ ČINIDLO

**BAREVNÁ STANOVOVANÁ
LÁTKA**

**BAREVNÝ PRODUKT
REAKCE**



Metody odměrné analýzy

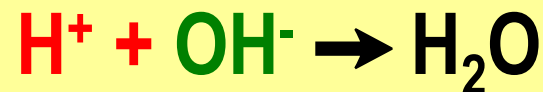
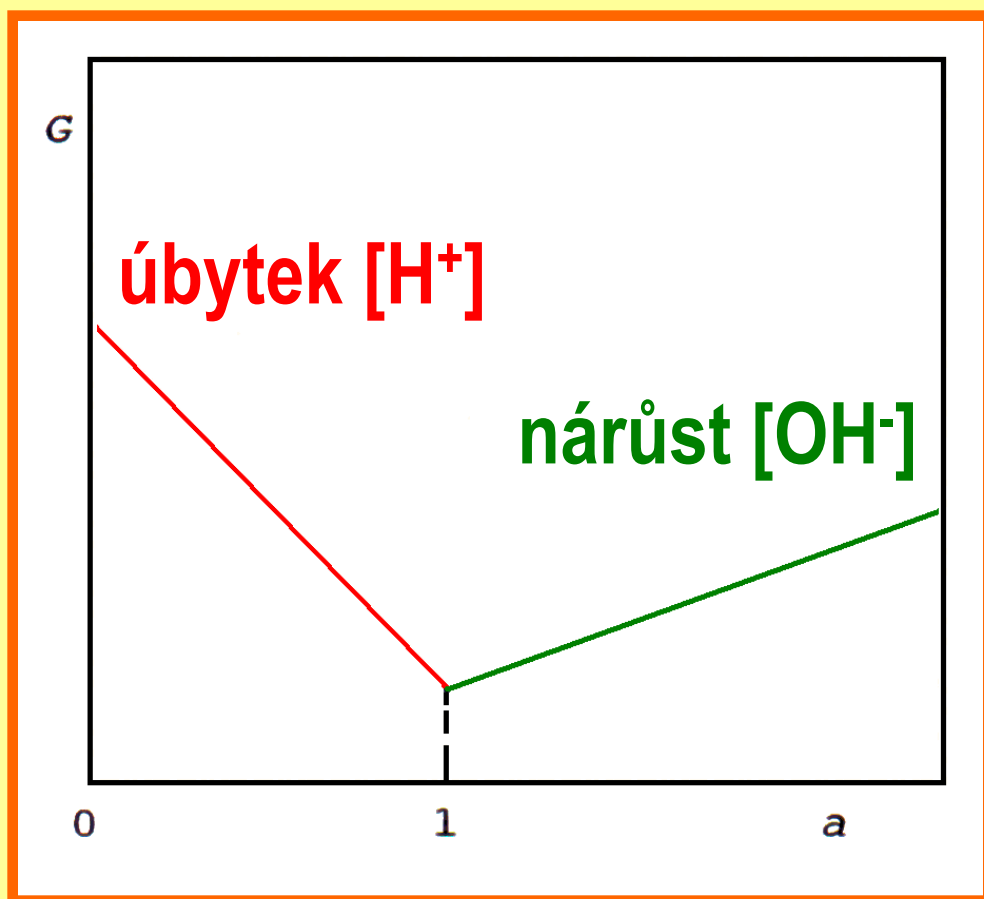
FOTOMETRICKÉ TITRACE

- používáno pro acidobazické titrace
 - barevné slabé kyseliny či zásady
 - (titrace v přítomnosti indikátoru)
- používáno pro chelatometrii (komplexometrii)
 - barevný vznikající komplex
 - titrace v přítomnosti indikátoru
- malé objemy koncentrovaných činidel do velkého objemu titrovaného roztoku

Metody odměrné analýzy

KONDUKTOMETRICKÉ TITRACE

- titrace silné kyseliny silnou bází



vliv hodnoty
rovnovážné
konstanty reakce
resp. vliv
iontového součinu
vody a přítomnosti
cizích iontů

Metody odměrné analýzy

KONDUKTOMETRICKÉ TITRACE

- titrace spojené se vznikem málo disociované či málo rozpustné látky
 - málo disociovaná voda - acidobazické titrace
- komplexometrie
- srážecí titrace
- koncentrované roztoky odměrných činidel
(*minimalizace objemových změn*)

Metody odměrné analýzy

AMPEROMETRICKÉ TITRACE

- analyt, odměrné činidlo či produkt má vlastnosti **DEPOLARIZÁTORU** - je **ELEKTROAKTIVNÍ**
- dvojice elektrod - polarizovatelná a nepolarizovatelná - sledování změn limitního difusního proudu během titrace při konstantním potenciálu
- komplexometrie
- redox titrace
- srážecí titrace

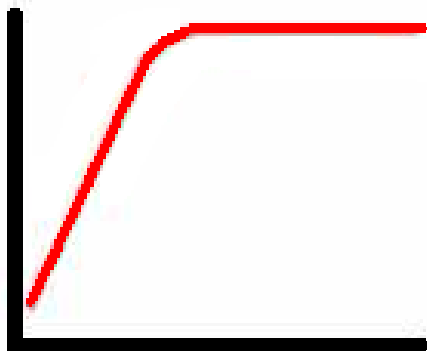
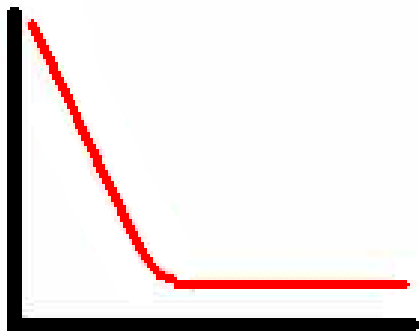
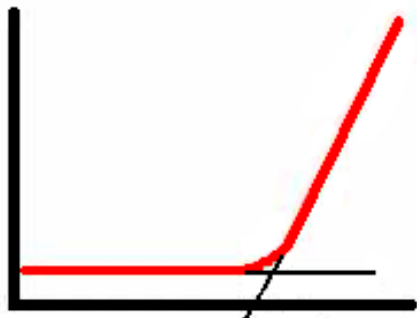
Metody odměrné analýzy

AMPEROMETRICKÉ TITRACE
- vliv jen jedné komponenty

ELEKTROAKTIVNÍ TITRAČNÍ ČINIDLO

**ELEKTROAKTIVNÍ STANOVOVANÁ
LÁTKA**

**ELEKTROAKTIVNÍ PRODUKT
REAKCE**



Metody odměrné analýzy

VELIČINY SLEDOVANÉ BĚHEM TITRACE

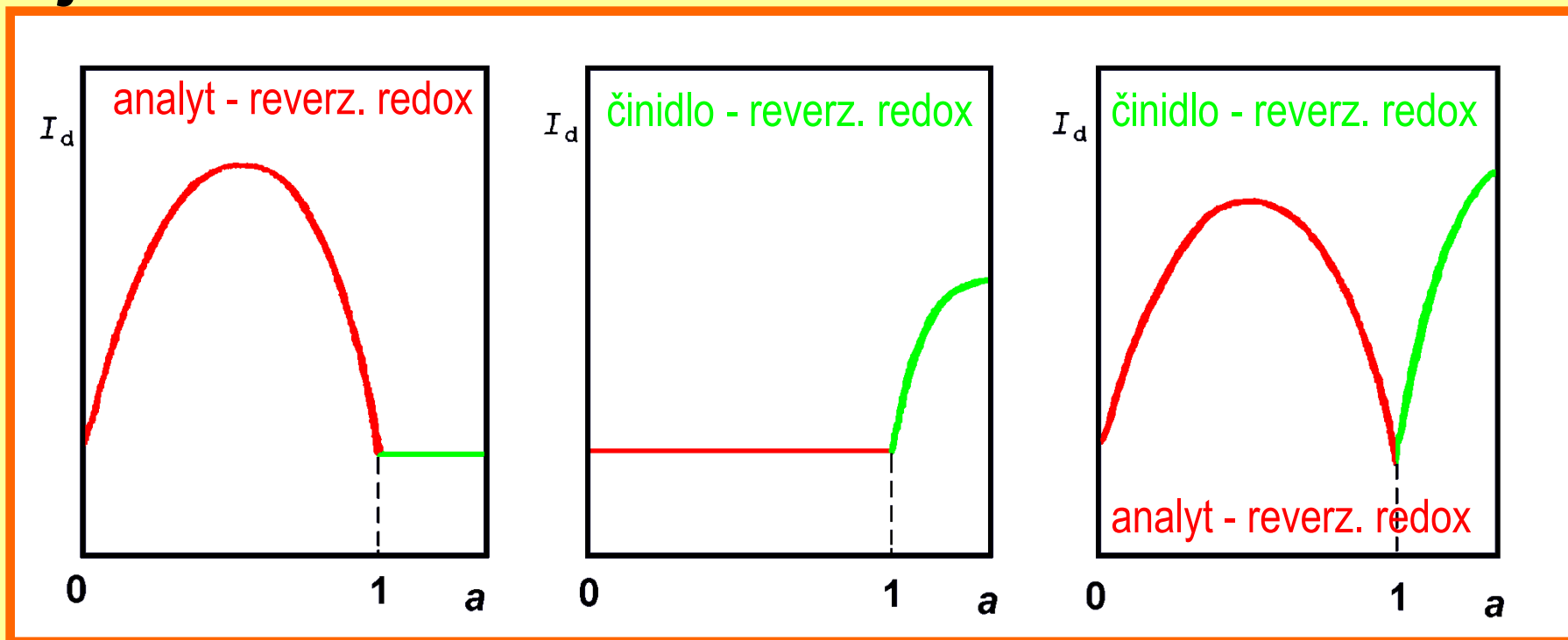
- mnohdy jiný typ závislosti než lineární
 - **BIAMPEROMETRIE**
 - **POTENCIOMETRIE** - např. pH-metrie při acidobazických titracích
 - **sigmoidální křivky s inflexním bodem**
 - výpočet derivací (diferencí)
 - 1. a 2. derivace
 - registrace zapisovačem
 - přenos dat do připojeného počítače

Titrační křivky lze teoreticky vypočítat.

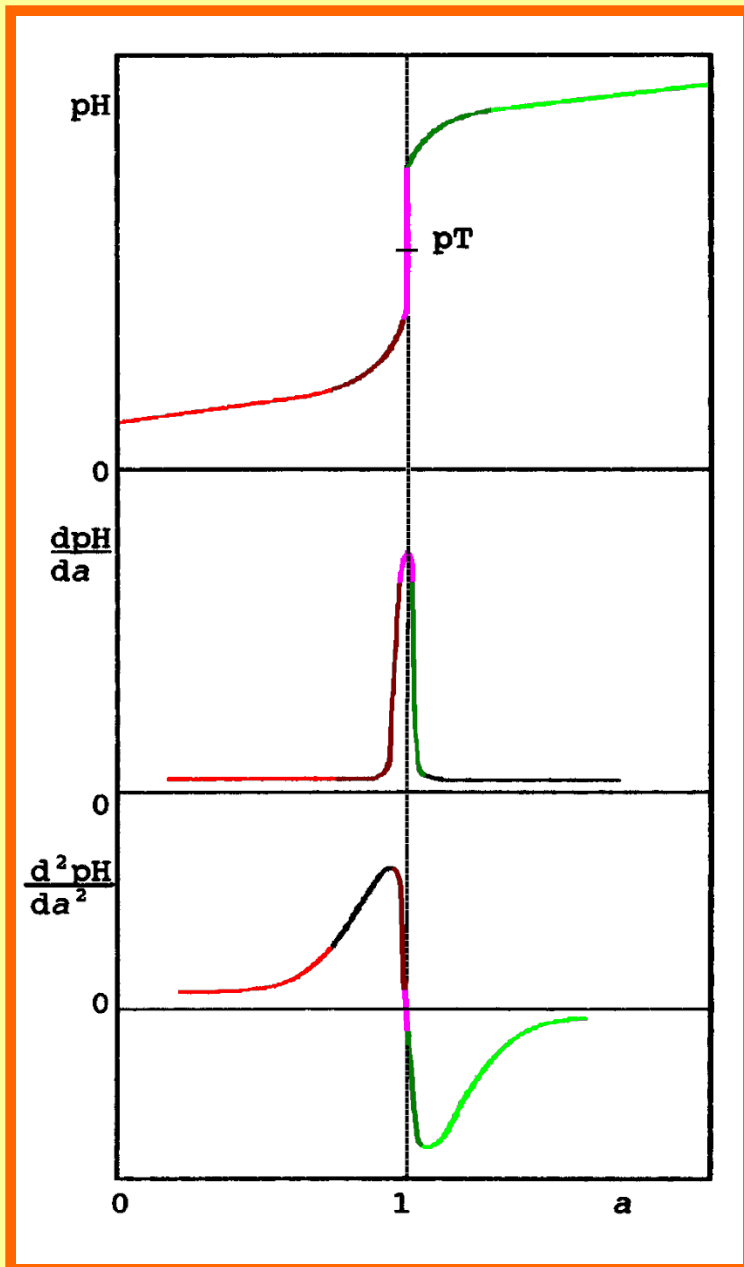
Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY - BIAMPROMETRICKÉ

- OBĚ ELEKTRODY POLARIZOVATELNÉ
- složité křivky
- jednoduchá indikace bodu ekvivalence



POTENCIOMETRICKÉ titrační křivky



- chování po začátku titrace
- chování před bodem ekvivalence
- chování v bodě ekvivalence
- chování za bodem ekvivalence
- chování při velkém nadbytku odměrného roztoku

Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY - ACIDOBAZICKÉ

- závislost pH na vytitrovaném podílu
 - odměrné roztoky - **vždy** buď silné kyseliny nebo báze
o vhodné koncentraci
- TITRACE **SILNÉ JEDNOSYTNÉ KYSELINY**
 - na začátku titrace - výpočet pH silné kyseliny
 - před bodem ekvivalence - výpočet pH silné kyseliny, vliv autoprotolýzy vody, vliv CO_2
 - v bodě ekvivalence - pT $\text{pH}=7$, ?vliv CO_2 ?
 - za bodem ekvivalence - pH silné zásady, vliv autoprotolýzy vody

Metody odměrné analýzy

TITRACE **SILNÉ JEDNOSYTNÉ BÁZE**

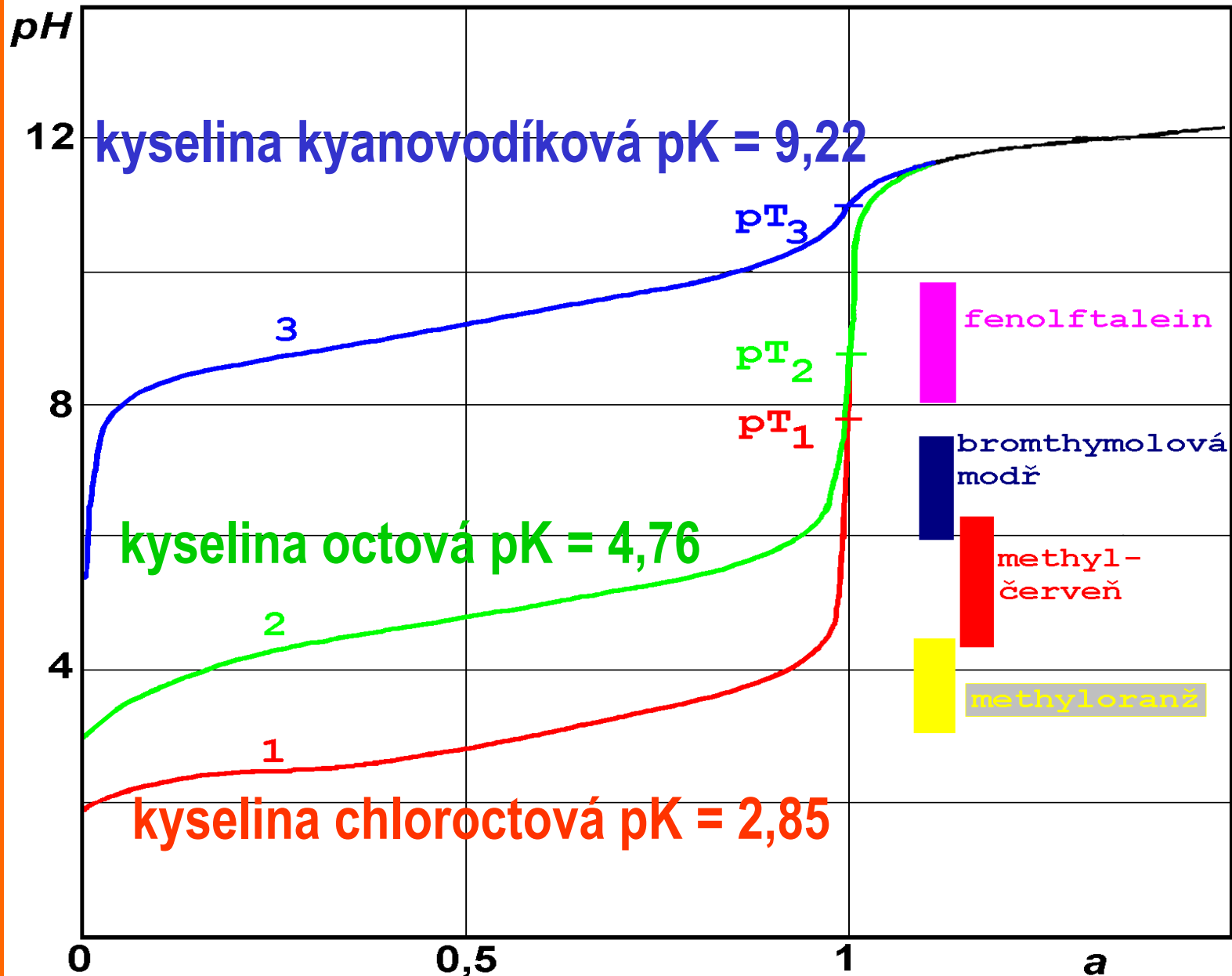
- **na začátku titrace** - pH silné zásady
- **před bodem ekvivalence** - pH silné zásady, vliv autoprotolýzy vody
- **v bodě ekvivalence** - pT $\text{pH}=7$, ?vliv CO_2 ?
- **za bodem ekvivalence** - pH silné kyseliny, vliv autoprotolýzy vody

Metody odměrné analýzy

TITRACE **SLABÉ JEDNOSYTNÉ KYSELINY**

- na úplném začátku titrace - pH slabé kyseliny
- po přidavku odměrného roztoku - pH pufru
- před bodem ekvivalence - pH pufru, vliv autoproto­lýzy vody
- v bodě ekvivalence - pH hydrolyzující soli
- za bodem ekvivalence - pH silné zásady, vliv autoproto­lýzy vody

TITRACE SLABÉ JEDNOSYTNÉ KYSELINY

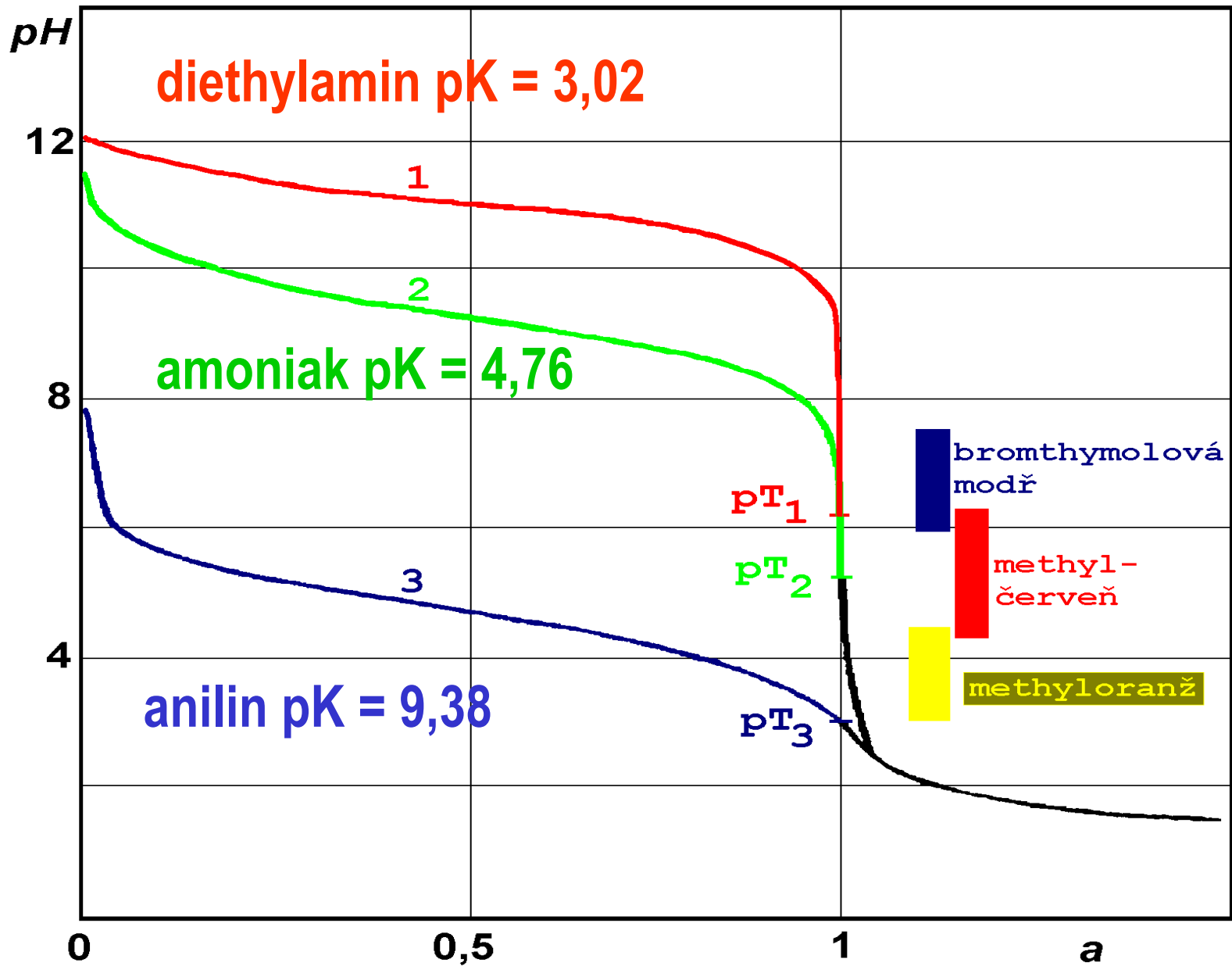


Metody odměrné analýzy

TITRACE **SLABÉ JEDNOSYTNÉ BÁZE**

- na začátku titrace - pH slabé zásady
- po přidavku odměrného roztoku - pH pufru
- před bodem ekvivalence - pH pufru, vliv autoprotolýzy vody
- v bodě ekvivalence - pH hydrolyzující soli
- za bodem ekvivalence - pH silné kyseliny, vliv autoprotolýzy vody

TITRACE SLABÉ JEDNOSYTNÉ BÁZE



Metody odměrné analýzy

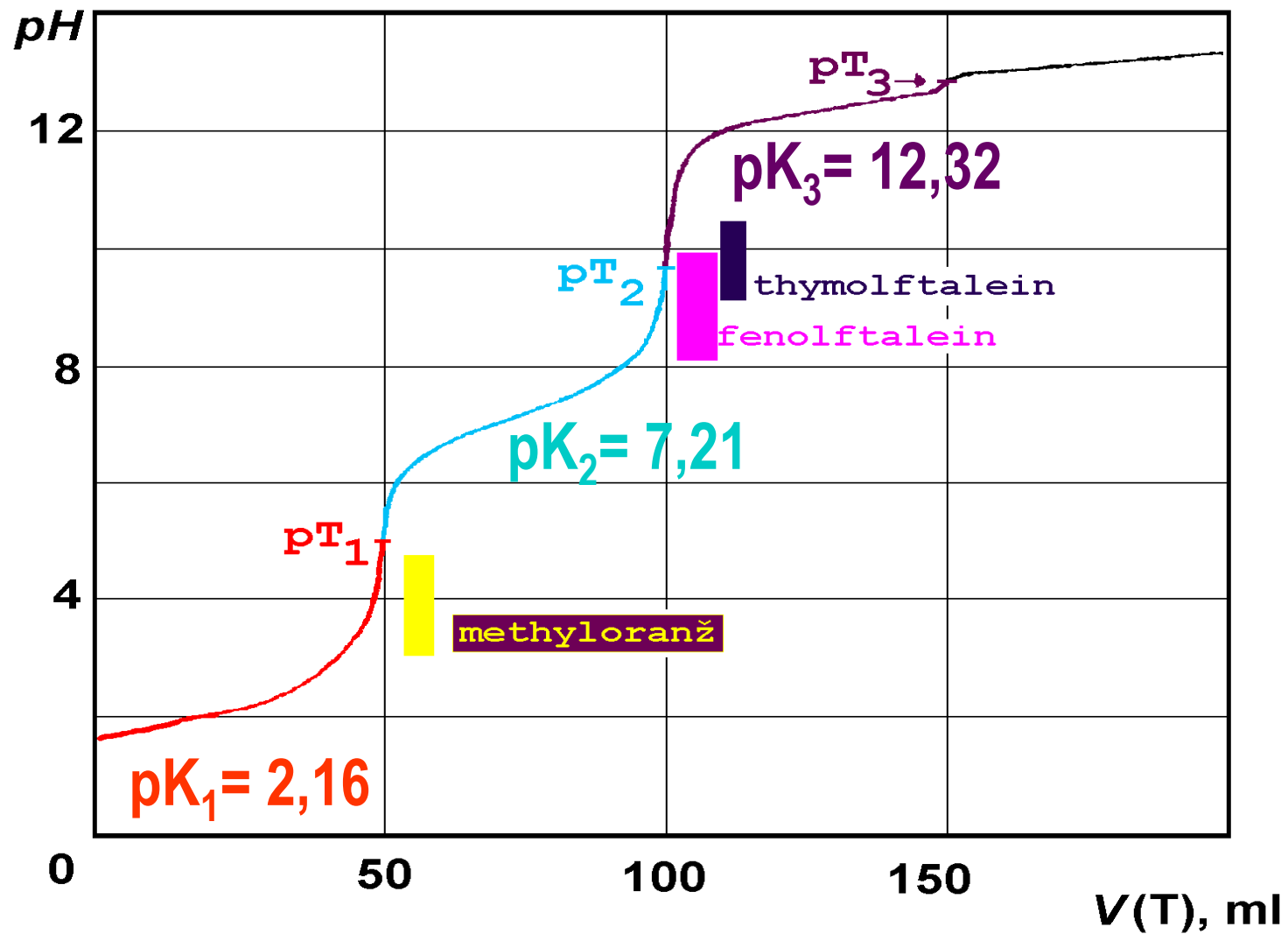
TITRACE **VÍCESYTNÉ KYSELINY - H_xB**

- otázka odlišnosti hodnot pK pro jednotlivé disociační stupně

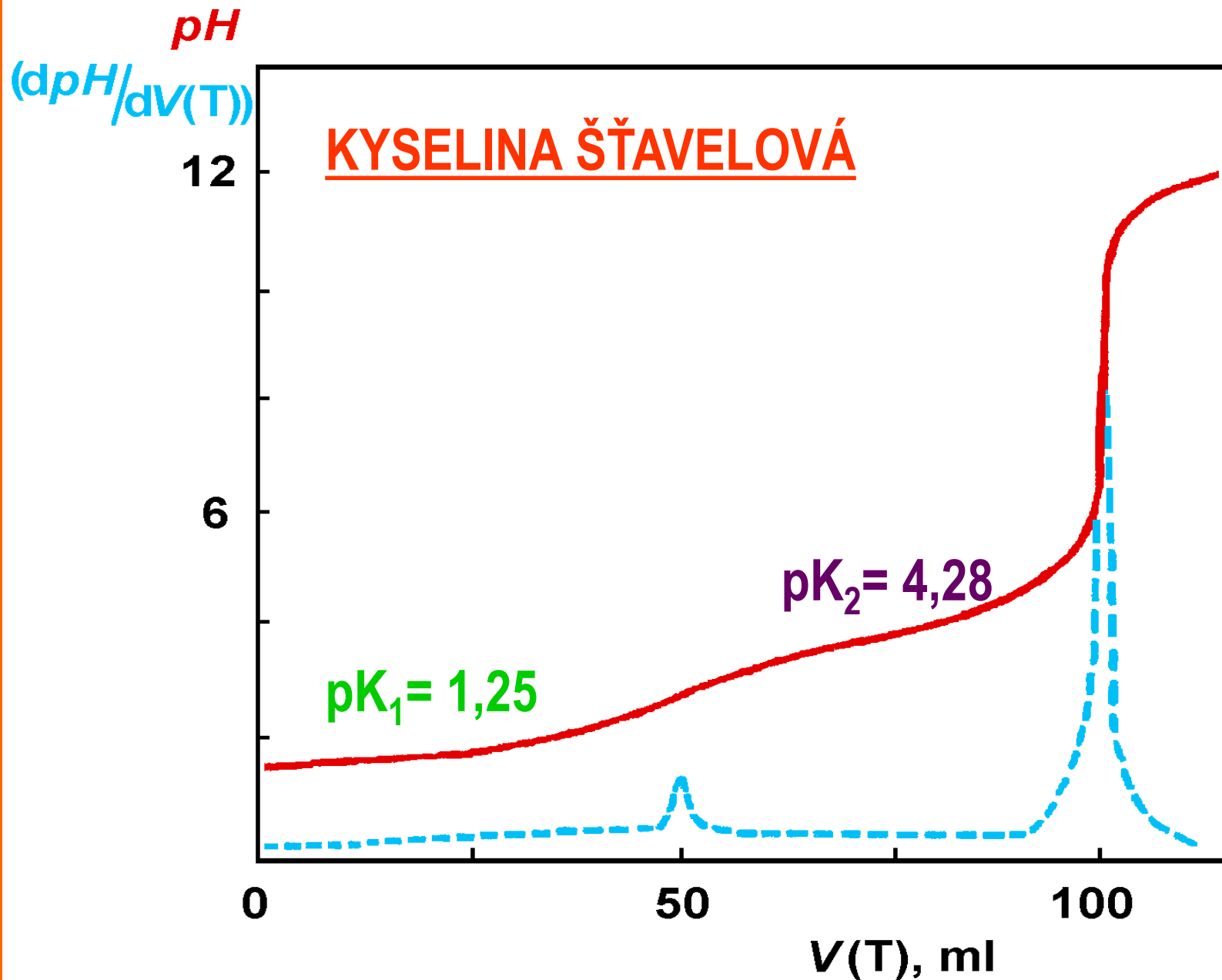
- na začátku titrace - pH slabé kyseliny
(jednosytné)
- před 1. bodem ekvivalence - pH pufru, $H_{x-1}B^-/H_xB$
- v 1. bodě ekvivalence - pH amfolytu - $H_{x-1}B^-$
($0,5 (pK_1 + pK_2)$)
- za 1. bodem ekvivalence - pH pufru, $H_{x-2}B^{2-}/H_{x-1}B^-$
- v 2. bodě ekvivalence - pH amfolytu - $H_{x-2}B^{2-}$
- za 2. bodem ekvivalence - pH pufru, $H_{x-3}B^{3-}/H_{x-2}B^{2-}$

TITRACE VÍCESYTNÉ KYSELINY

KYSELINA FOSFOREČNÁ



TITRACE VÍCESYTNÉ KYSELINY

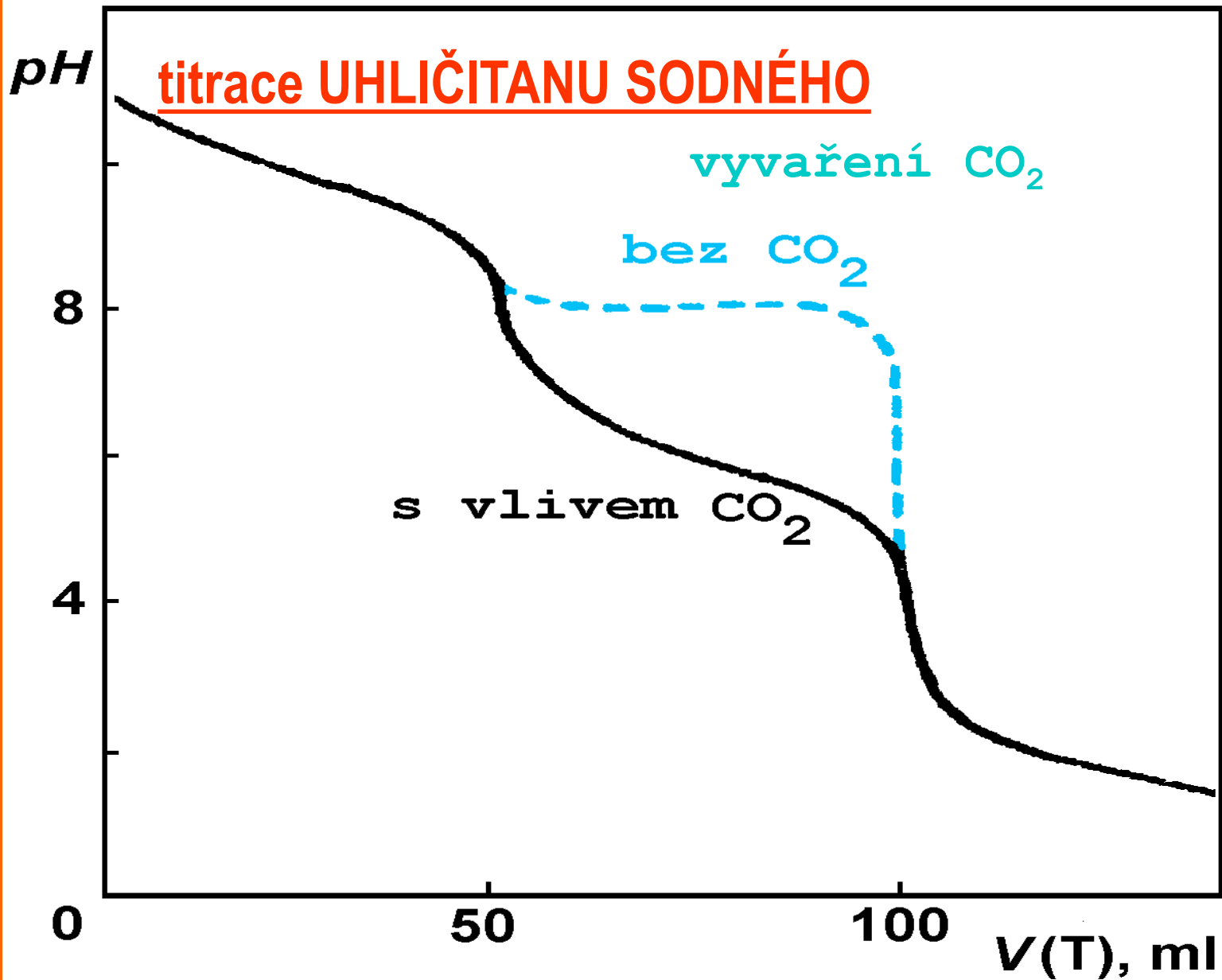


Metody odměrné analýzy

TITRACE **VÍCESYTNÉ BÁZE**

- otázka odlišnosti hodnot pK pro jednotlivé disociační stupně
- otázka vlivu CO_2 (vyvaření?)
- na začátku titrace - pH slabé jednosytné báze
- před 1. bodem ekvivalence - pH pufru
- v 1. bodě ekvivalence - pH amfolytu
- za 1. bodem ekvivalence - pH pufru
- ve 2. bodě ekvivalence - pH amfolytu
- za 2. bodem ekvivalence - pH pufru

TITRACE VÍCESYTNÉ BÁZE



Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro acidobazické titrace

- vizuální - **ACIDOBAZICKÉ** indikátory
 - barevné slabé organické kyseliny či zásady
 - pokryta oblast od pH 2 do 12
 - jednobarevné - **fenolftalein**, **thymolftalein**
 - dvoubarevné - **methylořanž**, **methylčerveň**
 - smíšené indikátory (univerzální indikátory)
- potenciometrická - **měření pH**
 - skleněná elektroda

Metody odměrné analýzy

ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- ACIDIMETRIE

- odměrné roztoky (silných) kyselin

- kyselina chlorovodíková ($0,05 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)

- kyselina sírová ($0,05 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)

- základní látky

- KHCO_3

- Na_2CO_3 - připravený žíháním štavelanu sodného

- stanovování bazí (zásaditých látek)

Metody odměrné analýzy

ACIDIMETRIE

- **stanovení celkové alkality**
 - alkalita způsobená jak louhem, tak uhličitánem
 - titrace na methylovaně
- **stanovení hydroxidu a uhličitánu v roztoku NaOH**
 - **Warderova metoda - na fenolftalein do odbarvení**
(vytitrován OH^- a CO_3^{2-} do 1. stupně)
- přidá se methylovaně
(vytitrován HCO_3^- na CO_2)
 - **Winklerova metoda - chloridem barnatým se vysráží uhličitán jako BaCO_3**

Metody odměrné analýzy

ACIDIMETRIE

- **stanovení „nerozpustných“ uhličitánů**
 - rozpuštění těchto uhličitánů v přebytku odměrného roztoku kyseliny
 - přebytek kyseliny po reakci se stanoví roztokem hydroxidu (na methylovaně)
 - **PŘÍKLAD ZPĚTNÉ TITRACE**
- **stanovení dusíku** - z amonných solí se uvolní působením silné zásady amoniak, a ten se vydestiluje s vodní parou do známého objemu odměrného roztoku kyseliny, nadbytek kyseliny se stanoví roztokem hydroxidu

Metody odměrné analýzy

ACIDIMETRIE

- **stanovení dusíku v organických látkách dle Kjeldahla**
 - **mineralizace organických látek - převedení na amonnou sůl (spolehlivě pro aminy, aminokyseliny), (nitro-, nitroso- sloučeniny předem převést na aminy)**
 - **katalyzovaná redukce varem s koncentrovanou kyselinou sírovou (katalýza CuSO_4 , CuSeO_3)**
 - **převedení soli na amoniak**
 - **vydestilování amoniaku do nadbytku odměrného roztoku kyseliny**
 - **stanovení přebytku kyseliny**

Metody odměrné analýzy

ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **ALKALIMETRIE**

- **odměrné roztoky (silných) zásad**

- **roztoky alkalických hydroxidů (0,05 - 0,1 mol.l⁻¹)**

- riziko přítomnosti uhličitánů

- příprava roztoků prostých uhličitánů

- **základní látky**

- **hydrogenftalan draselný**

- **dihydrát kyseliny šťavelové**

Metody odměrné analýzy

ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- ALKALIMETRIE

- stanovení kyseliny fosforečné a fosforečnanů

- do 1. stupně na methyloranž

- do 2. stupně na thymolftalein

- stanovení kyseliny borité - $pK_1 = 9,24$

- přidavkem glycerolu převedení na kyselinu

- bis(glycerolatoboritou) - o 3 řády kyselejší

- analogicky - přidavek mannitolu

Metody odměrné analýzy

ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- ALKALIMETRIE

- stanovení organických kyselin

- ve vodě rozpustné s $pK < 7$ lze stanovovat přímo

- stanovení NEUTRALIZAČNÍHO EKVIVALENTU
(molární hmotnost látky dělená počtem kyselých vodíků)

Metody odměrné analýzy

ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- ALKALIMETRIE

- **stanovení amonných solí a aminokyselin**

- ve vodném prostředí za přítomnosti formaldehydu
 - amoniak resp. aminoskupiny reagují s formaldehydem za vzniku hexamethylentetraaminu (urotropinu) resp. Schiffových bází

Metody odměrné analýzy

ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **V NEVODNÉM PROSTŘEDÍ**
 - STANOVENÍ VEMI SLABÝCH PROTOLYTŮ
 - STANOVENÍ VE VODĚ MÁLO ROZPUSTNÝCH PROTOLYTŮ
 - velmi slabé zásady v bezvodé kyselině octové
 - velmi slabé kyseliny v alkoholech, pyridinu, aminech
 - POUŽITÍ SMĚSNÝCH ROZPOUŠTĚDEL

ODMĚRNÉ ROZTOKY

- KYSELINA CHLORISTÁ V HAc
- METHOXID SODNÝ V SMĚSI METHANOLU A BENZENU

Metody odměrné analýzy

ACIDOBAZICKÉ TITRACE

- **V NEVODNÉM PROSTŘEDÍ**

- aminokyseliny v ethanolu - potlačení zásaditosti
aminoskupin
 - odměrný roztok - KOH v EtOH
 - indikátor - fenolftalein
- aminokyseliny v kyselině octové - potlačení kyselosti
karboxylů
 - odměrný roztok - KYSELINA CHLORISTÁ V HAc
 - indikátor - krystalová violet'
- vyšší mastné kyseliny ve směsi ethanol/ether
- heterocyklické dusíkaté báze - v chloroformu
 - odměrný roztok - KYSELINA CHLORISTÁ v dioxanu

Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY - KOMPLEXOTVORNÉ nejvýznamnější **CHELATOMETRICKÉ**

- činidlo roztok disodná sůl EDTA
 - **stabilita komplexů závislá na pH**
 - žádoucí stabilizace pH během stanovení
 - riziko vzniku aminkomplexů v amoniakálním - prostředí - vedlejší reakce
- podmíněná konstanta stability komplexu s EDTA musí být pro dané reakční podmínky větší než 10^6

Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY - KOMPLEXOTVORNÉ

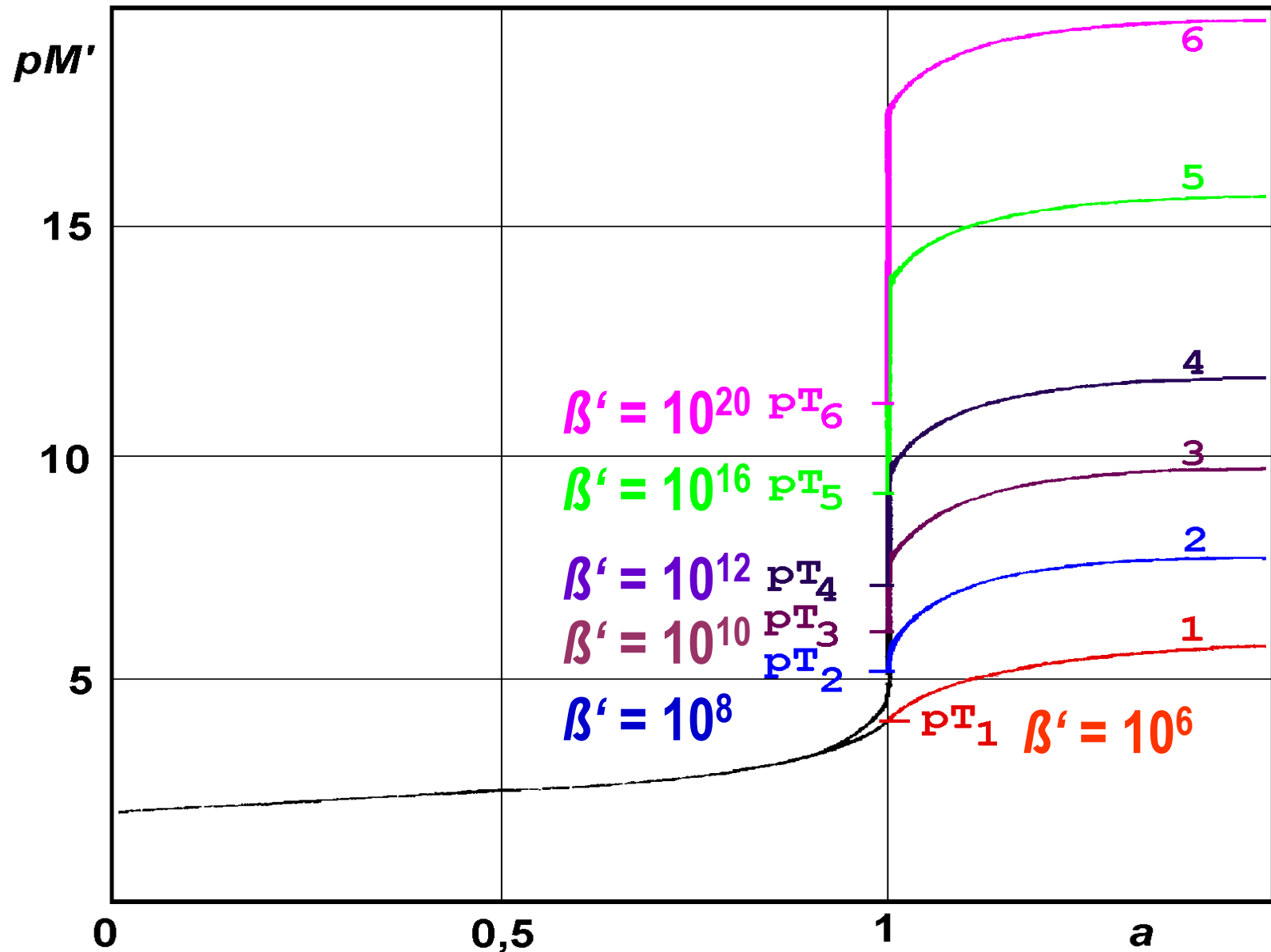
- závislost pM' na vytitrovaném podílu

$$pM' = -\log [M']$$

$[M']$ - podmíněná koncentrace kovu

- **před titrací** - $pM' = -\log c_0(M)$
- **před bodem ekvivalence** - látkové bilance kovu a ligandu (obvykle lze zanedbat koncentraci volného ligandu)
- **v bodě ekvivalence** $[M'] = [Y']$
- **za bodem ekvivalence** - látkové bilance kovu a ligandu (obvykle lze zanedbat koncentraci volného kovu)

TITRAČNÍ KŘIVKY - CHELATOMETRICKÉ



Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro chelatometrii

- vizuální - **METALOCHROMNÍ** indikátory
 - organické látky, schopné tvořit s ionty kovů barevné komplexy (méně stabilní než s chelatonem)
 - obvykle jde o slabé vícesytné protolyty - zabarvení i stabilita komplexů závisí na pH
- eriochromová čerň T (Mg^{2+}), xylenolová oranž (Bi^{3+} , Pb^{2+}), murexid (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+})

Metody odměrné analýzy

- eriochromová čerň T

Analytica Chimica Acta

Volume 19, 1958, Pages 327-330

doi:10.1016/S0003-2670(00)88169-8 | How to Cite or Link Using DOI

Copyright © 1958 Published by Elsevier B.V.

 [Permissions & Reprints](#)

Eriochrome black a as an indicator for chelatometric titrations

A.A. Abd El Raheem^a and Abdel-Aziz Amin^{1, a}

^aMinistry of Public Health Laboratories, CairoEgypt

Received 1 March 1958. Available online 22 January 2002.

Abstract

The use of Eriochrome Black A for the EDTA titrations of Zn, Mn, Ni, Pb and Cu ions is described. Spot tests for the determination of the sensitivity limits of detection have been made

Metody odměrné analýzy

- xylenolová oranž (Bi^{3+} , Pb^{2+})


Article

Chelatometric determination of aluminium

G. W. F. Brady, J. R. Gwilt

Article first published online: 4 MAY 2007
DOI: 10.1002/jctb.5010120205
Copyright © 1962 John Wiley & Sons, Ltd

Issue



Journal of Applied Chemistry
Volume 12, Issue 2, pages
75–78, February 1962

SEARCH

In this issue

Advanced > Saved Searches >

ARTICLE TOOLS

- Get PDF (327K)
- Save to My Profile
- E-mail Link to this Article
- Export Citation for this Article
- Request Permissions

Additional Information (Show All)

How to Cite | Author Information | Publication History

Abstract | References | Cited By

Get PDF (327K)

Abstract

Available methods are briefly surveyed and experiences with the Wänninen-Ringbom and the Xylenol orange methods discussed. The latter is preferred for routine use.

Metody odměrné analýzy

- murexid (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+})

Talanta

Volume 8, Issue 9, September 1961, Pages 686-688



doi:10.1016/0039-9140(61)80165-3 | [How to Cite or Link Using DOI](#)

Copyright © 1961 Published by Elsevier Science B.V. All rights reserved.

[Permissions & Reprints](#)

Cited By in Scopus (0)

Short communication

Chelatometric determination of caesium

Arthur de Sousa

Laboratory of Analytical Chemistry Faculty of Science University of Lisbon, Portugal

Received 5 May 1961; accepted 15 May 1961. Available online 26 November 2001.

Abstract

An indirect chelatometric method for the determination of caesium is described. Caesium is precipitated as perchlorate according to the classical procedure and the precipitate is heated with ammonium chloride to reduce the perchlorate to chloride. Caesium chloride is dissolved in water and the chloride is precipitated as silver chloride. This precipitate is dissolved in an ammoniacal solution of potassium nickelicyanide. Silver displaces nickel in the complex and the freed nickel is titrated with EDTA. Caesium is obtained indirectly by multiplying the quantity of EDTA solution by a factor. The results are very satisfactory and the method is as rapid as the gravimetric procedure, with the advantage of avoiding the tedious drying and weighing of the perchlorate precipitate.

Purchase the
full-text article



- ▶ PDF and HTML
- ▶ All references
- ▶ All images
- ▶ All tables



Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro chelatometrii

- **potenciometrická** -

- **elektrody 1. druhu - odpovídající stanovovanému iontu**

- **ISE elektrody podle typu stanovovaného iontu**

- **fotometrická**

- **konduktometrická**

- **amperometrická**

Metody odměrné analýzy

CHELATOMETRIE

- POUŽITELNÁ PRO VĚTŠINU KOVŮ
- odměrné činidlo - disodná sůl EDTA - $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$
(0,01 - 0,1 mol.l⁻¹)
- základní látky - PbCl_2 (urotropin, xylenolová oranž)
 - CaCO_3 (pH ~ 12, murexid)
 - thiokyanatan dipyridinozinečnatý
(amonný tlumič, eriochrom-čern T)
- titrace přímá, zpětná, vytěsňovací

CHELATOMETRIE

- **titrace přímá**
 - **nejobvyklejší, pro ionty rychle reagující s chelatonem za vzniku stabilních komplexů**
- **titrace zpětná**
 - **ionty vázané ve sloučeninách omezeně rozpustných ve vodě, ale rozpustných v nadbytku chelatonu (Pb^{2+} v PbSO_4 , Ca^{2+} v oxalátu)**
 - **nadbytek chelatonu stanoven odměrným roztokem Mg^{2+} či Zn^{2+}**
 - **původní komplex („PbY“, „CaY“) musí zůstat stabilní**

Metody odměrné analýzy

CHELATOMETRIE

- **vytěsňovací** - pro kovy tvořící stabilní komplexy s chelatonem (příp. jiným ligandem), ale pro jejichž stanovení není vhodný indikátor
- komplexy analytu musí být stabilnější než komplex s Mg^{2+} či jiným kovem
- k roztoku analytu nadbytek chelatonátu hořečnatého (či jiného kovu s vhodným ligandem)
 - uvolní se Mg^{2+} (či jiný kov) - ten stanovíme odměrným roztokem chelatonu

Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY - SRÁŽECÍ

- závislost pX na vytitrovaném podílu, kde X je halogenid (Cl^- , Br^- , I^-) nebo pseudohalogenid (např. SCN^-)

$$pX = -\log [X^-]$$

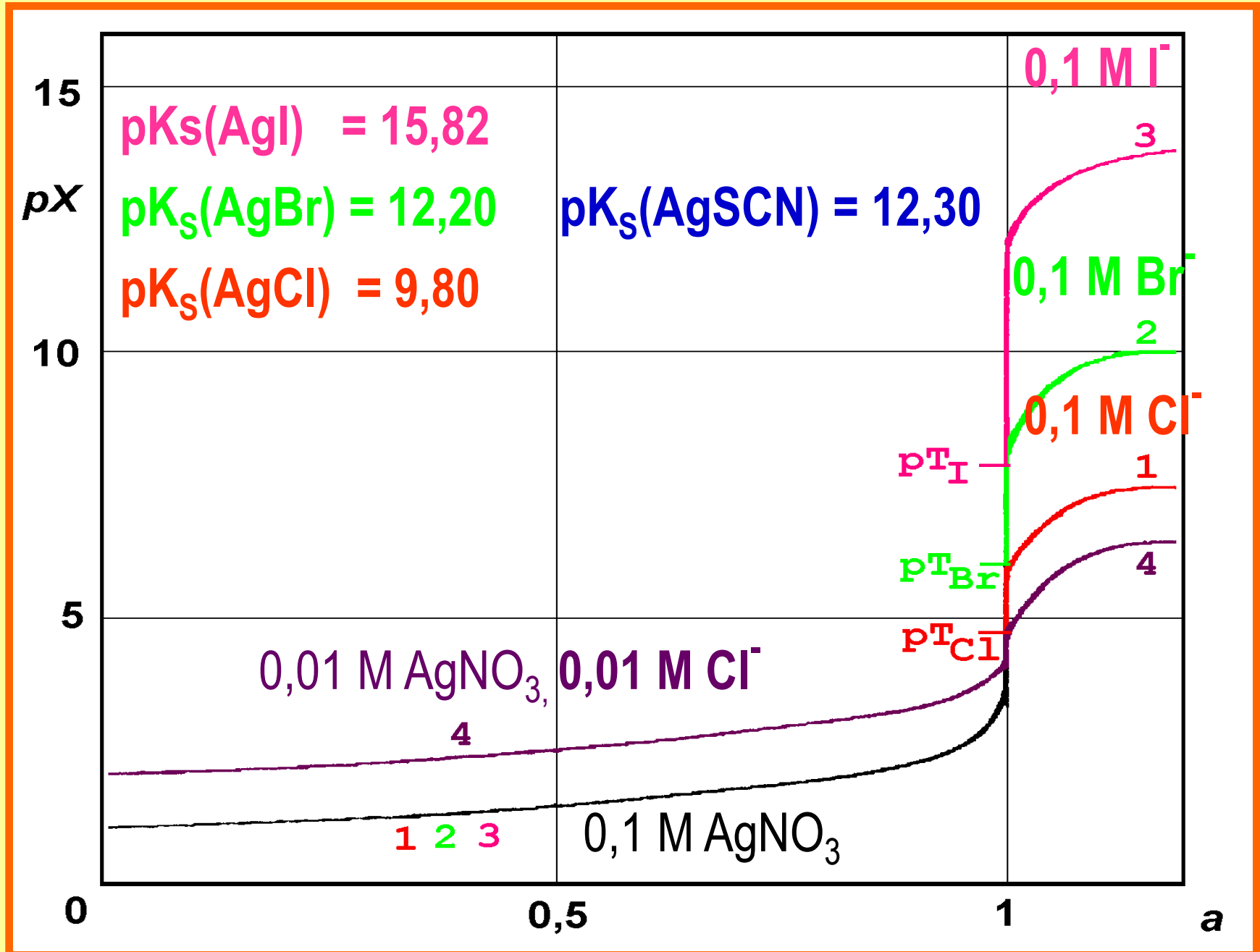
- obvykle se sráží AgX roztokem $AgNO_3$
- klíčový vliv - hodnota součinu rozpustnosti látky AgX
- koncentrace odměrného roztoku

Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY - SRÁŽECÍ

- **před titrací** - $pX = -\log c_0(X^-)$
- **před bodem ekvivalence** - příspěvek nezreagovaných X^- iontů, příspěvek rozpustnosti vznikající sraženiny
- **v bodě ekvivalence** - $[X^-] = [Ag^+]$
 $[X^-] = \sqrt{K_s}$
- **za bodem ekvivalence** - vliv přebytku přidaných Ag^+ iontů, výpočet přes součin rozpustnosti

TITRAČNÍ KŘIVKY - SRÁŽECÍ



Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro srážecí titrace

- **vizuální** - indikátory srážecích reakcí
 - odlišné principy funkce
 - Mohrova metoda - stanovení chloridů
 - stanovení bromidů
 - **INDIKÁTOR** - chroman draselný
 - žlutý roztok
 - **sraženina Ag_2CrO_4**
 - vhodná koncentrace chromanu

Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro srážecí titrace

- Volhardova metoda

- titrace Ag^+ thiokyanatanem v kyselém prostředí
- indikátor - roztok ŽELEZITÉ soli
- bílá sraženina AgSCN
- v bodě ekvivalence - červené zbarvení
komplexu $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro srážecí titrace

- Fajansova metoda

- adsorpční indikátory
- organická barviva adsorbující se na povrchu koloidně dispergovaného AgX
 - FLUORESCEIN
 - EOSIN
 - RHODAMIN G

Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro srážecí titrace

- potenciometrie
 - stříbrná elektroda**
 - ISE elektrody****
- konduktometrie**
- nefelometrie/turbidimetrie**

Metody odměrné analýzy

SRÁŽECÍ TITRACE

- NEJOBVYKLEJŠÍ - ARGENTOMETRIE

- odměrný roztok - AgNO_3 (0,01 - 0,1 mol.l⁻¹)
- základní látka - NaCl

- odměrný roztok NaCl (0,01 - 0,1 mol.l⁻¹)
 - není nutná základní látka

- odměrný roztok KSCN , NH_4SCN (0,01 - 0,1 mol.l⁻¹)
 - titr na odměrný roztok AgNO_3

Metody odměrné analýzy

SRÁŽECÍ TITRACE

- NEJOBVYKLEJŠÍ - ARGENTOMETRIE

- stanovení chloridů
- stanovení bromidů
- stanovení jodidů
- stanovení sulfidů a kyanokomplexů železa
 - zpětná titrace - nadbytek AgNO_3 a následně titrace přebytečného Ag^+ roztokem NaCl nebo NH_4SCN

Metody odměrné analýzy

TITRAČNÍ KŘIVKY - REDOXNÍ

- závislost E (elektrodového potenciálu) na vytitrovaném podílu
- dáno Nernstovou rovnicí
 - v roztoku dva redox páry (analyt a odměrné činidlo)
 - ROVNOST potenciálů pro obě poloreakce
- na začátku titrace - určující vliv přebytku analytu
- v bodě ekvivalence - koncentrační poměry odpovídají stechiometrii reakce
- za bodem ekvivalence - určující vliv přebytku odměrného činidla

Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro oxidačně redukční titrace

- **vizuální** - REDOXNÍ indikátory
 - odlišná barva Ox a Red forem
 - vratné indikátory - lze definovat funkční oblast
 - často ovlivněna hodnotou pH
 - ferroin/feriin
 - benzidin, difenylamin
 - kyselina difenylaminosulfonová
 - nevratné indikátory - methylčerveň - oxidací bezbarvé produkty

Metody odměrné analýzy

INDIKACE KONCE TITRACE pro oxidačně redukční titrace

- **vizuální** - specifické indikátory
 - reagují jen s jednou formou redox páru
 - ŠKROB - indikace jodu
 - SCN^- - reaguje s ionty železitými, nikoli s železnatými
- **potenciometrické** - redox elektrody
 - **přívodní platinové elektrody**

Metody odměrné analýzy

OXIDAČNĚ REDUKČNÍ TITRACE

- **OXIDIMETRIE** - odměrné roztoky **OXIDOVADEL**
 - **MANGANOMETRIE**
 - **DICHROMATOMETRIE**
 - **BROMATOMETRIE**
 - **JODOMETRIE**
- **REDUKTOMETRIE** - odměrné roztoky **REDUKOVADEL**
 - **TITANOMETRIE**
 - (titrace jodu **THIOSÍRANEM**)

Metody odměrné analýzy

MANGANOMETRIE

- odměrný roztok KMnO_4 ($0,002 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)
 - v kyselém prostředí redukce na Mn^{2+}
 - v neutrálním a slabě zásaditém na MnO_2
- základní látky - dihydrát kyseliny šťavelové
 - šťavelan sodný
 - oxid arsenitý
 - Mohrova sůl $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Metody odměrné analýzy

MANGANOMETRIE

- **STANOVENÍ ŽELEZA**
 - v surovém železe (piliny rozpustit v H_2SO_4)
 - v železitých solích (redukce na Fe^{2+}) - nutno odstranit nadbytek redukovadla
 - redukce plynným SO_2
 - redukce kovovým zinkem (přebytek zinku se odstraní přebytkem kyseliny a následně se vyvařením odstraní vzniklý vodík)

Metody odměrné analýzy

MANGANOMETRIE

- **STANOVENÍ ŽELEZA**
 - v oxidických rudách (redukce na Fe^{2+}) -
rozpuštění v HCl , redukce pomocí SnCl_2 ,
přebytek SnCl_2 odstraněn přidavkem HgCl_2
 - riziko oxidace chloridů na chlor během titrace
 - omezeno přidavkem roztoku síranu
manganatého a kyseliny fosforečné

Metody odměrné analýzy

MANGANOMETRIE

- **STANOVENÍ PEROXIDŮ**
 - přímá oxidace peroxidu vodíku v prostředí H_2SO_4
 - rozklad tuhých peroxidů (Na_2O_2 , BaO_2) za vzniku peroxidu vodíku
- **STANOVENÍ CÍNU, ANTIMONU, ARSENU**
 - Sn^{II} na Sn^{IV} , Sb^{III} na Sb^{V} , As^{III} na As^{V}

Metody odměrné analýzy

MANGANOMETRIE

- **NEPŘÍMÉ STANOVENÍ** Ca, Sr, Ni, Co, Mn, Cd, Cu
 - vysrážení jako oxaláty
 - rozložení šťavelanů kyselinou sírovou
 - titrace kyseliny šťavelové manganistanem
- **NEPŘÍMÉ STANOVENÍ** oxidovadel
 - reakce PbO_2 , MnO_2 s kyselinou šťavelovou
 - titrace přebytečné kyseliny šťavelové

Metody odměrné analýzy

MANGANOMETRIE

- **STANOVENÍ MANGANU** metodou Volhardovou
 - reakce manganatých iontů
s manganistanem ve slabě zásaditém prostředí v přítomnosti zinečnatých iontů za vzniku sraženiny ZnMnO_3

Metody odměrné analýzy

DICHROMATOMETRIE

- odměrný roztok $K_2Cr_2O_7$ ($0,002 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)
 - v kyselém prostředí redukce na chromitou sůl
 - $K_2Cr_2O_7$ je sama o sobě základní látka
- indikace potenciometrická
- vizuální - benzidin, difenylamin
- STANOVENÍ ŽELEZA
- STANOVENÍ OXIDOVATELNÝCH
ORGANICKÝCH LÁTEK

Metody odměrné analýzy

DICHROMATOMETRIE

- **STANOVENÍ OXIDOVATELNÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK**
- stanovení alkoholů
 - v kyselém prostředí oxidace na **karboxylové kyseliny** (methanol na CO_2)
 - pomalé reakce - metoda zpětné titrace
 - nadbytečný dvojchroman se stanoví odměrným roztokem železnaté soli

Metody odměrné analýzy

BROMATOMETRIE

- **REDUKCE BROMIČNANU NA BROMID**
v kyselém prostředí
 - odměrný roztok KBrO_3 ($0,002 - 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$)
 - KBrO_3 je základní látkou
 - **INDIKACE** - reakce přebytku bromičnanu s vzniklým bromidem - uvolnění bromu
 - nevratné redox indikátory - methylořaň, methylčerveň
 - **BIAMPEROMETRIE**

Metody odměrné analýzy

BROMATOMETRIE

- **REDUKCE BROMIČNANU NA BROMID**
- **STANOVENÍ Sn, Sb, As**
 - přímé stanovení cínatých, antimonitých a arsenitých sloučenin
- **STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK**
 - **oxidovatelné látky**
 - hydrazin (oxidace na N_2)
 - **bromovatelné látky** (fenol \rightarrow bromfenol, adice bromu na dvojně vazby)
 - tvorba bromu reakcí bromičnanu s bromidem

Metody odměrné analýzy

JODOMETRIE

- redukce jodu na jodid, resp.
oxidace jodidu na jod
- VRATNÁ REAKCE
- jod ve vodě málo rozpustný, lépe rozpustný
v jodidu \rightarrow trijodidový anion I_3^-
- ODMĚRNÝ ROZTOK - trijodidový anion I_3^-
(0,01 - 0,1 mol.l⁻¹)
- ZÁKLADNÍ LÁTKY - přesublimovaný jod
 - oxid arsenitý
 - thiosíran sodný (odměrný roztok)

Metody odměrné analýzy

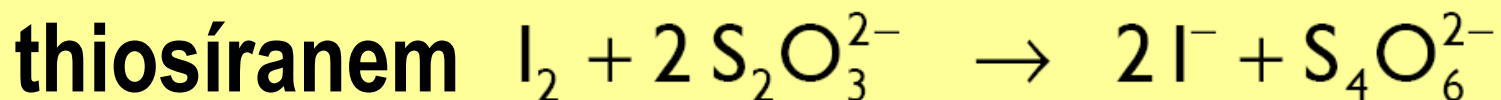
JODOMETRIE

- **INDIKACE** - škrobový maz - s přebytkem jodu modře zabarvená „adsorpční sloučenina“
- **STANOVENÍ Sn a Sb** - oxidace jodem
- **STANOVENÍ SIŘIČITANŮ** (oxidu siřičitého) - oxidace na sírany
- **STANOVENÍ SULFIDŮ** (sulfanu) - oxidace na síru

Metody odměrné analýzy

JODOMETRIE

- **STANOVENÍ oxidovadel - oxidace jodidu na jod (nadbytek KI) - následná titrace jodu**

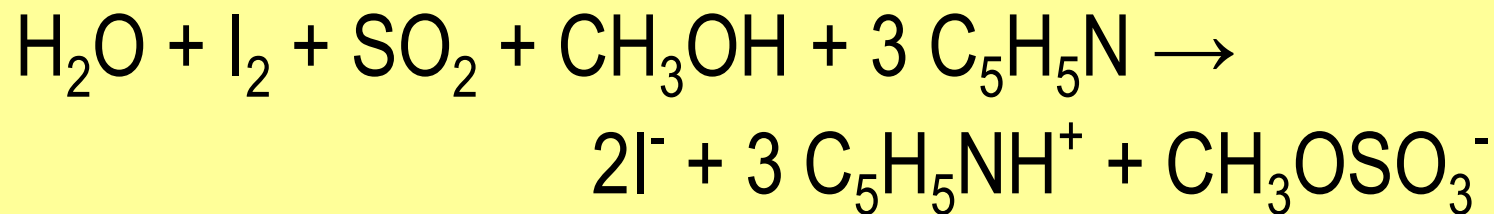


- **pro ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , $Cr_2O_7^{2-}$, Fe^{3+} , Cu^{2+} , MnO_2**
- **STANOVENÍ ORGANICKÝCH LÁTEK**
 - **redox reakce s jodem či jodidem**
 - **formaldehyd na mravenčan**
 - **adiční reakce s jodem**
 - **stanovení dvojných vazeb (jodové číslo)**

Metody odměrné analýzy

JODOMETRIE

- STANOVENÍ VODY METODOU FISCHEROVOU
 - stanovení vody v organických i anorganických systémech
 - reakce jodu a oxidu siřičitého v prostředí methanolu a pyridinu za přítomnosti vody (oxidace SO₂)



titračním činidlem bezvodý roztok jodu a SO₂ ve směsi methanolu a pyridinu, indikace biamprometrická

Metody odměrné analýzy

JODOMETRIE

- **STANOVENÍ VODY METODOU FISCHEROVOU**
 - obsah vody v organických rozpouštědlech
 - nepřímé stanovení organických látek, které kvantitativně reagují za vzniku (příp. spotřeby) vody
 - alkoholy a kyseliny - **ESTERIFIKACE**
 - ketony s hydroxylaminem

- **hydrolýza anhydridů kyselin**

Metody odměrné analýzy

TITANOMETRIE

- **ODMĚRNÝ ROZTOK - CHLORID TITANITÝ**
(0,05 - 0,1 mol.l⁻¹) v 3%-ní HCl - modrofialový
 - oxiduje se na bezbarvou titaničitou sůl
 - NUTNO PRACOVAT V INERTNÍ ATMOSFÉŘE
- **ZÁKLADNÍ LÁTKA - DVOJCHROMAN DRASELNÝ**
- **INDIKACE - vratný redox indikátor - methylenová modř**
 - potenciometrie

Metody odměrné analýzy

TITANOMETRIE

- **STANOVENÍ REDUKOVATELNÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK**
 - **NITRO-, NITROSO-, AZO-, HYDRAZO-** sloučeniny se redukují na aminy
 - **zpětné titrace**
 - **nadbytek odměrného roztoku titanité soli se stanoví odměrným roztokem dvojchromanu**