INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně

Fakulta životního prostředí

Základy analytické chemie

Sylvie Kříženecká
Václav Synek

Ústí nad Labem
2014

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Název: Základy analytické chemie

Autoři: Ing. Sylvie Kříženecká, Ph.D.
Ing. Václav Synek, Ph.D.

Vědecký redaktor: RNDr. Ľuboš Vrtoch, Ph.D.

Recenzenti: Mgr. Jiří Čmelík, Ph.D.
Ing. Lukáš Plaček

© **Nakladatel:** Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, Fakulta životního prostředí

Tato publikace vznikla v rámci projektu OPVK EnviMod – Modernizace výuky technických a přírodovědných oborů na UJEP se zaměřením na problematiku ochrany životního prostředí.
Reg. č.: CZ.1.07/2.2.00/28.0205

Neprodejný výtisk

ISBN 978-80-7414-804-0 (brož.)
ISBN 978-80-7414-873-6 (online: pdf)

Obsah:

PŘEDMLUVA **7**

ANALYTICKÁ CHEMIE - ÚVOD **8**

ROZDĚLENÍ ANALYTICKÝCH METOD **9**

DŮLEŽITÉ POJMY V KVALITATIVNÍ A KVANTITATIVNÍ ANALÝZE **10**

UVÁDĚNÍ VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ 14
DŮLEŽITÉ VELIČINY A VÝPOČTY V ANALYTICKÉ CHEMII 14

ODBĚR A ÚPRAVA VZORKŮ **17**

ZÁKLADNÍ DRUHY VZORKŮ A JEJICH VZÁJEMNÁ VAZBA 17
ZPŮSOB ODBĚRU VZORKŮ 18
VZORKOVÁNÍ PLYNŮ - OVZDUŠÍ 23
Vzorkování vnějšího ovzduší *23*
ODBĚR KAPALNÝCH VZORKŮ 26
Vzorkování povrchových vod *28*
Vzorkování odpadních vod *29*
VZORKOVÁNÍ PEVNÝCH VZORKŮ - ODPADŮ 29
UCHOVÁVÁNÍ ODEBRANÝCH VZORKŮ 30
ÚPRAVA TUHÝCH VZORKŮ 31
PŘEVÁDĚNÍ PEVNÉHO VZORKU DO ROZTOKU 33
Rozpouštění v nereaktivních rozpouštědlech *33*
Rozpouštění v reaktivních rozpouštědlech *34*

KVALITATIVNÍ ANORGANICKÁ ANALÝZA **37**

SKUPINOVÉ REAKCE KATIONŮ - DĚLENÍ KATIONTŮ 37
Schéma dělení kationtů do analytických tříd *38*
Reakce s kyselinou chlorovodíkovou *39*
Reakce se sirovodíkem v kyselém prostředí *39*
Reakce se sulfidem amonným *39*
Reakce s vodným roztokem amoniaku *39*
Reakce s uhličitany alkalických kovů *40*
VYBRANÉ REAKCE ANIONTŮ 40

VÁŽKOVÁ ANALÝZA - GRAVIMETRIE **42**

SOUČIN ROZPUSTNOSTI 42
OBECNÝ POSTUP VÁŽKOVÉ ANALÝZY 43
PŘÍKLADY STANOVENÍ NĚKTERÝCH PRVKŮ A SKUPIN 44

ODMĚRNÁ ANALÝZA **45**

PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY - ACIDOBAZICKÉ ROVNOVÁHY 45
Arrheniova teorie kyselin a zásad *45*
Brönstedova teorie kyselin a zásad *48*
Hydrolýza *51*
Tlumiče pH *54*
ODMĚRNÁ ANALÝZA - TITRACE 55
VIZUÁLNÍ INDIKACE KONCE TITRACE 56
Bezindikátorové způsoby *56*
Za použití chemických indikátorů *56*
INSTRUMENTÁLNÍ INDIKACE 57
Potenciometrická titrace *57*
Konduktometrická titrace *58*
TITRAČNÍ KŘIVKA 58
Titrační křivky acidobazických titrací *59*
Příklady acidobazických titračních křivek *61*
Acidobazická titrace vícesytné kyseliny *63*

ODMĚRNÉ NÁDOBÍ 63
NEUTRALIZAČNÍ TITRACE 65
Acidimetrie *65*
Alkalimetrie *65*
CHELATOMETRIE 66
ARGENTOMETRIE 67
OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ TITRACE 67
Manganometrie *67*
Dichromatometrie *68*
Bromatometrie *69*
Jodometrie *69*
Titanometrie *70*

ELEKTROANALYTICKÉ METODY 71

POTENCIOMETRIE 71
Referentní elektrody *71*
Měrné (indikační) elektrody *72*
Přímá potenciometrie *73*
Potenciometrická titrace *73*
KONDUKTOMETRIE 74
Přímá konduktometrie *75*
Konduktometrická titrace *75*
ELEKTROGRAVIMETRIE 77
COULOMETRIE 78
Coulometrie za konstantního potenciálu (potenciostatická coulometrie) *78*
Coulometrie za konstantního proudu (coulometrická titrace) *78*
POLAROGRAFIE 79
Polarizace elektrod *79*
Klasická polarografie *81*
Diferenční pulzní polarografie *81*
Rozpouštěcí voltametrie (stripping analýza) *82*

OPTICKÉ METODY 82

ABSORPCE A EMISE 82
SPEKTROFOTOMETRIE (ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE VE VIDITELNÉ OBLASTI) 84
Zdroj záření u spektrofotometrie *85*
Detektor *86*
Použití absorpční spektrofotometrie *86*
ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE 87
Základní schéma metody: *87*
Princip *87*
Zdroje záření v AAS *87*
Atomizátory *88*
Plamenová atomizace *89*
Optický systém *90*
Detektory *90*
ATOMOVÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE 91
Základní schéma metody: *91*
Princip metody *91*
Budicí zdroje *91*
Analyzátory *92*

ANALÝZA ORGANICKÝCH LÁTEK 93

PŘEHLED NÁZVOSLOVÍ 93
KLASIFIKACE ORGANICKÝCH LÁTEK PODLE ROZPUSTNOSTI 100
ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA 101
Kvalitativní elementární analýza organické látky *101*
Kvantitativní analýza uhlíku, vodíku, dusíku, síry *102*

CHROMATOGRAFIE 104

Teorie separace ... *105*
Princip chromatografické separace ... *105*
PLYNOVÁ CHROMATOGRAFIE (GC) ... 107
Teorie GC ... *107*
Uspořádání GC ... *108*
Mobilní fáze – nosný plyn ... *108*
Kolony ... *108*
Kvalitativní analýza ... *111*
Kvantitativní analýza ... *111*
KAPALINOVÁ CHROMATOGRAFIE ... 111
Teorie LLC ... *112*
Stacionární fáze ... *112*
Mobilní fáze ... *113*
Separované složky ... *113*
Teorie LSC ... *114*
Stacionární fáze ... *115*
Mobilní fáze ... *115*
Separované složky ... *115*
Instrumentace pro HPLC ... *116*
Spektrofotometrický (fotometrický) detektor ... *117*
Fluorimetrický detektor ... *117*
Voltametrický detektor ... *117*
OSTATNÍ CHROMATOGRAFICKÉ METODY ... 118
Gelová permeační chromatografie (GPC) ... *118*
Iontová chromatografie (IC) ... *118*
Chromatografie na tenké vrstvě (TLC) ... *120*

CHEMICKÝ A FYZIKÁLNÍ ROZBOR VODY ... 121

PITNÁ VODA ... 121
POVRCHOVÁ VODA ... 121
ODPADNÍ VODA ... 121
STANOVENÍ JEDNOTLIVÝCH UKAZATELŮ VOD ... 122
Senzorické vlastnosti vody ... *122*
Souhrnné ukazatele jakosti vody ... *123*
Metody stanovení anorganických plynů ve vodě ... *124*
Metody stanovení kovů ve vodách ... *126*
Metody stanovení anorganických aniontů ve vodách ... *127*

ANALÝZA POLUTANTŮ V OVZDUŠÍ ... 128

SLOUČENINY SÍRY ... 128
SO_2 – oxid siřičitý ... *128*
SO_3 – oxid sírový ... *129*
H_2S – sulfan ... *130*
SLOUČENINY DUSÍKU ... 131
NO_x – oxidy dusíku ... *131*
NH_3 – amoniak ... *131*
CO – OXID UHELNATÝ ... 132
LEHKÉ UHLOVODÍKY (C_1 AŽ C_4) ... 132
POLYCYKLICKÉ AROMATICKÉ UHLOVODÍKY (PAU) ... 132
PRACHOVÉ ČÁSTICE ... 133
SLOUČENINY FLUORU ... 133

ANALÝZA PŮD ... 133

PRINCIPY CHEMICKÝCH ROZBORŮ ZEMĚDĚLSKÝCH PŮD ... 134
Základní půdní parametry ... *134*
Stanovení stopových živin ... *134*
Stanovení cizorodých látek ... *135*
Stanovení oxidovatelného uhlíku ... *135*
Stanovení celkového dusíku ... *135*
Stanovení potenciální kationtové výměnné kapacity ... *136*

ANALÝZA ODPADŮ **136**

VYHLÁŠKA Č. 383/2001 SB. MINISTERSTVA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ O PODROBNOSTECH NAKLÁDÁNÍ S ODPADY 136

Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů *136*

Příprava a analýza vodného výluhu *136*

Příloha č. 6 k vyhlášce č. 383/2001 Sb. *137*

ZPŮSOBY MĚŘENÍ NEZNÁMÝCH VZORKŮ **138**

ABSOLUTNÍ METODY 138

RELATIVNÍ (SROVNÁVACÍ) METODY 138

Metoda kalibrační křivky *139*

Metoda standardního přídavku *140*

LITERATURA **143**

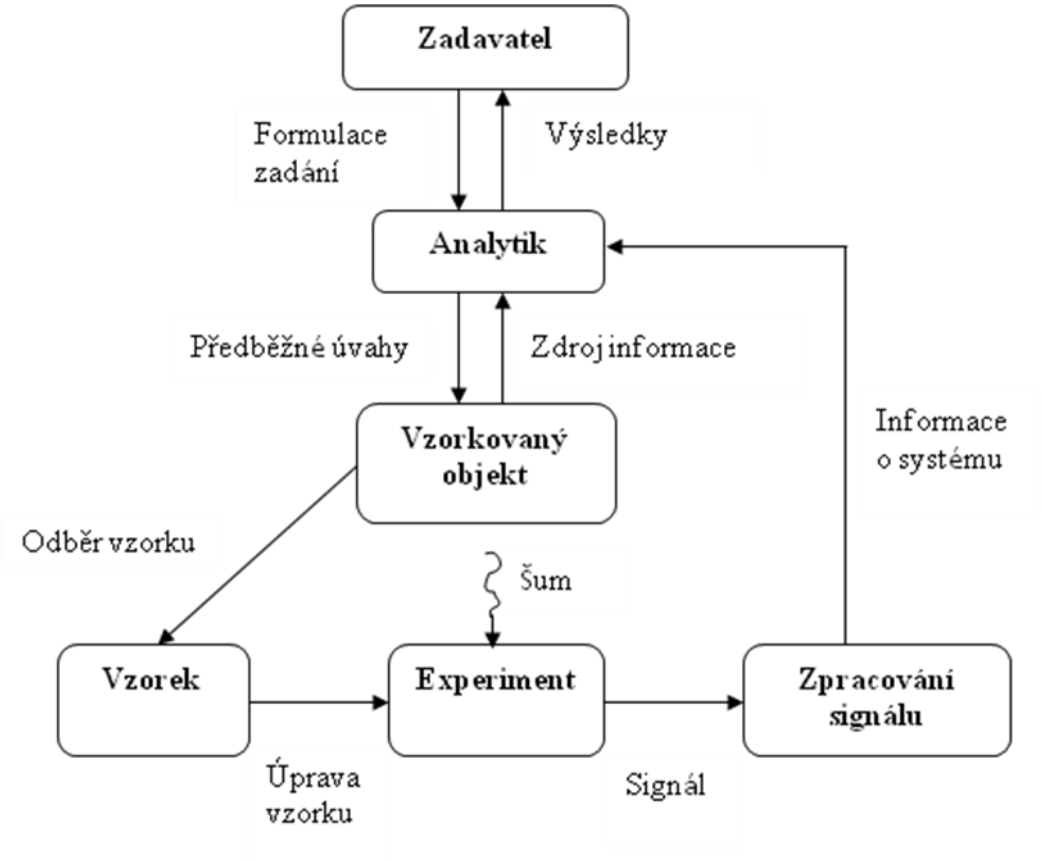
Předmluva

Tato skripta vznikla v rámci projektu OPVK - Projekt ENVIMOD /CZ.1.07/2.2.00/28.0205/, aby sloužila studentům druhého ročníku bakalářského studia k seznámení se se základy analytické chemie. Jsou zde popsány veškeré postupy a metody, které je nutné znát při odběru a analýze složek životního prostředí. Text není vyčerpávající studijní podporou, předpokládá se, že si student další informace nalezne v odborných textech přímo pro konkrétní metody.

Analytická chemie - úvod

- vědní obor, zabývající se poskytováním informací o chemickém složení hmotných objektů. Využívá k tomu poznatků z obecné, anorganické i organické chemie, fyziky, biologie i matematiky.

Souhrn všech prostředků, souvisejících se získáním informací, se označuje jako ***analytický systém***. V rámci tohoto systému se realizuje ***analytický proces***, což jsou všechny položky mimo zadavatele. Analytický proces můžeme charakterizovat jako řadu operací, které mají logicky podmíněné pořadí a tvoří informační řetězec, na jehož začátku je objekt a na konci požadovaná informace.



Obr. 1 Schéma analytického systému

Důležité je, aby úkol, který nezřídka zadávají neanalytici, byl správně formulovaný. Správná formulace analytického zadání je rozhodující pro získání optimálních informací v rozumném čase při únosných ekonomických nákladech.

Analytický experiment má 4 úrovně:

a) ***princip experimentu***, který zahrnuje jednotlivé disciplíny analytické chemie, vhodné k získání informace, jako jsou např. spektroskopie, elektroanalýza apod.
b) ***metoda experimentu***, tj. přístrojovou technikou definovaná užší oblast disciplíny, např. atomová absorpční spektrometrie, polarografie apod.

c) ***analytický postup***, který můžeme charakterizovat jako metodu použitou pro konkrétní typ materiálu, např. stanovení vápníku ve vodě pomocí atomové absorpční spektrometrie, polarografické stanovení kadmia v biologickém materiálu apod.
d) ***pracovní návod***, což je podrobně popsaný sled pokynů pro praktické provedení analytického postupu, např. návod pro stanovení vápníku pomocí atomové absorpční spektrometrie podle normy.

Produktem analytického experimentu je ***analytický signál***. Má většinou fyzikální charakter (hmotnost, objem, napětí, proud, světelný tok) a je zatížen tzv. ***šumem***. Zdrojem šumu jsou náhodné jevy, jejichž příčinu často nemůžeme vysvětlit, můžeme je ale kvantifikovat. Abychom mohli učinit závěr o přítomnosti či nepřítomnosti určité složky ve vzorku, musíme nalézt takové podmínky, aby hodnota signálu převyšovala hodnotu šumu. V kvantitativní analýze navíc musíme nalézt takový signál, který je závislý na obsahu či koncentraci složky ve vzorku.

Výsledkem analytického procesu je ***analytická informace***, která se získá vztažením signálu ke všem fázím analytického procesu a je předána zpět k zadavateli. Jestliže analytická informace slouží k řízení a kontrole technologického procesu, rozdělujeme používané metody na provozní, kontrolní a rozhodčí.

Provozní metody, používané při každodenní kontrole výroby, musí být jednoduché a rychlé. Přitom postačí taková spolehlivost výsledků, jaká zaručuje, že sledované parametry se udržují v mezích požadovaných technologickými předpisy.

Kontrolní metody, požadavky na spolehlivost jsou větší, neboť výsledky analýz hodnotí kvalitu a rozhodují o ceně suroviny nebo výrobku.

Rozhodčí analýzy, nejpřísnější požadavky na výsledek. Jimi nalezené výsledky jsou podkladem při řešení odběratelsko-dodavatelských sporů.

Rozdělení analytických metod

1. podle způsobu vyhodnocení analytického signálu
   kvalitativní analýza – dokazujeme, ze kterých součástí (prvků, iontů, skupin nebo sloučenin) se analyzovaná látka skládá
   kvantitativní analýza – stanovujeme obsah přítomných složek (g, %, ppm) tzv. koncentrační závislost

2. podle povahy stanovované látky
   anorganická analýza (analýza všech prvků kromě C, který je vázán v organických sloučeninách), ale může být analyzován v uhličitanech, CO_2 nebo karbidech)
   organická analýza (stanovení nebo důkaz C, H, O, N)

3. podle způsobu tvorby analytického signálu
   chemické – usuzuje se na přítomnost a množství prvků nebo sloučenin ve vzorku podle průběhu chemických reakcí mezi určovanou látkou a látkou pomocnou, činidlem (odměrná analýza, gravimetrie)

   fyzikálně chemické a fyzikální (instrumentální) – k určení látek se používají přístroje a zařízení, na jejich principu se však může podílet i chemická reakce (potenciometrie, konduktometrie, spektrofotometrie)

biochemické – využívají k určování látek převážně mikroorganismů, které chemicky mění určovanou látku nebo jejichž činnost určovaná látka ovlivňuje

4. podle skupenství
   analýza plynů, kapalin, roztoků a tuhých látek, popř. povrchů tuhých látek

Důležité pojmy v kvalitativní a kvantitativní analýze

Důkaz – souvisí s určením druhu neboli kvality. Je založen na pozorování výsledku interakce určované složky (**analytu**) s vhodným **činidlem** (**reagentem**).

Činidlo – u chemické analýzy jím je pomocná látka nebo její roztok, která jednoznačně reaguje s dokazovanou složkou přítomnou ve vzorku. U metod fyzikální analýzy je činidlem určitý druh energie (zářivá energie).

Stanovení – souvisí s určováním množství neboli kvantity součástí obsažených v analyzované látce.

Identifikace – kvalitativní určení chemického individua nejčastěji v organické analýze pomocí standardu.

Prvková (elementární) analýza – zjišťuje prvkové složení vzorku.

Funkční analýza – pomáhá nám stanovit nebo dokázat charakteristická seskupení atomů v molekule, tzv. funkční skupiny.

Konstituční analýza – zabývá se určením strukturního vzorce bez ohledu na prostorové uspořádání molekuly.

Strukturní analýza – vedle konstituce zjišťuje i konfiguraci, popř. konformaci látky.

Ve směsi složek můžeme chemické nebo fyzikální vlastnosti jednotlivé složky, projevující se při interakci s činidlem, sledovat tím spolehlivěji, čím více se tato složka odlišuje od ostatních přítomných složek, tj. čím větší je **selektivita** zvolené metody. Z tohoto hlediska všeobecně rozlišujeme analytické metody selektivní (AAS) a neselektivní (konduktometrie). Podobně je tomu u metod založených na chemických reakcích, kde rozlišujeme metody i reakce skupinové, selektivní a specifické.

Skupinové reakce – umožňují v kvalitativní analýze pomocí skupinových činidel dokazovat přítomnost celé skupiny příbuzných látek, popř. je oddělovat od ostatních složek analyzované směsi.

Selektivní reakce – umožňují stanovit nebo dokázat jednu složku ve vymezené směsi jiných látek. Např. v roztoku směsi kationů Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} a Zn^{2+} lze selektivně dokázat ion nikelnatý reakcí s roztokem amoniaku, protože v tomto případě jako jediný poskytuje modře zbarvený amminkomplex.

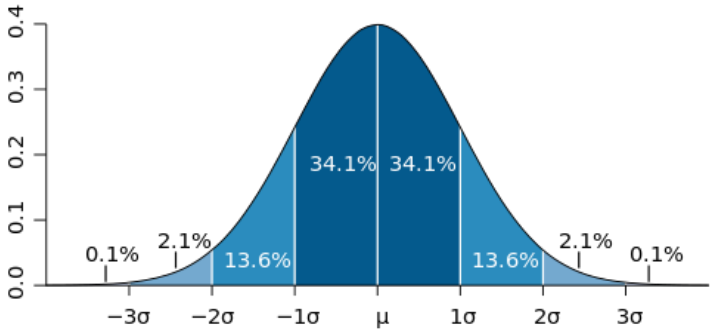
Specifická reakce - vhodnou úpravou reakčních podmínek nebo používaného zařízení se může zvýšit selektivita reakce nebo metody tak, že se přiblížíme ideálu, kterým je specifická reakce (metoda). Ta umožňuje stanovit určitou látku v libovolné složité směsi, např. reakce Ni^{2+} s diacetyldioximem (2, 3- butandiondioximem) při pH>6 za vzniku málo rozpustného červeně zbarveného komplexu.

Mez detekce – nejmenší množství látky, které lze určitou metodou zjistit. V kvantitativní analýze je mez detekce definována jako trojnásobek směrodatné odchylky slepého pokusu (s_{bl}). Tuto hodnotu ovlivňuje složení matrice vzorku, čistota používaných chemikálií nebo náhodné jevy jako jsou kolísání teploty a tlaku v laboratoři, či kolísání elektrického napětí v síti při použití přístrojů.

$$M_D(L_D) = 3.\, s_{bl}$$

kde M_D je mez detekce a s_{bl} směrodatná odchylka slepého pokusu.

Ze vzorce vyplývá, že jakýkoliv změřený signál, který je větší než trojnásobek směrodatné odchylky, je na 99,8% považován za adekvátní a nelze ho považovat za šum.



Obr. 2 statistické znázornění meze detekce a meze stanovitelnosti (naměřená data mimo interval 3 σ (99,9 %) jsou považována za šum, data v intervalu 95,8 % jsou data s přijatelnou úrovní opakovatelnosti a pravdivosti)

Mez stanovitelnosti – nejmenší množství látky, které může být stanoveno s přijatelnou úrovní opakovatelnosti a pravdivosti. Mez stanovitelnosti je odvozena od nejnižšího signálu x_L, který ještě může být stanoven pro daný analytický postup s přijatelnou pravděpodobností. Pro data s normálním rozdělením a konstantním rozptylem ($s_Q = s_{bl}$) a pro doporučenou hodnotu nejistoty 10 % je $k_Q = 10$. Pak pro mez stanovitelnosti platí:

$$y_Q = y_B + K \,.\, s_{bl}$$

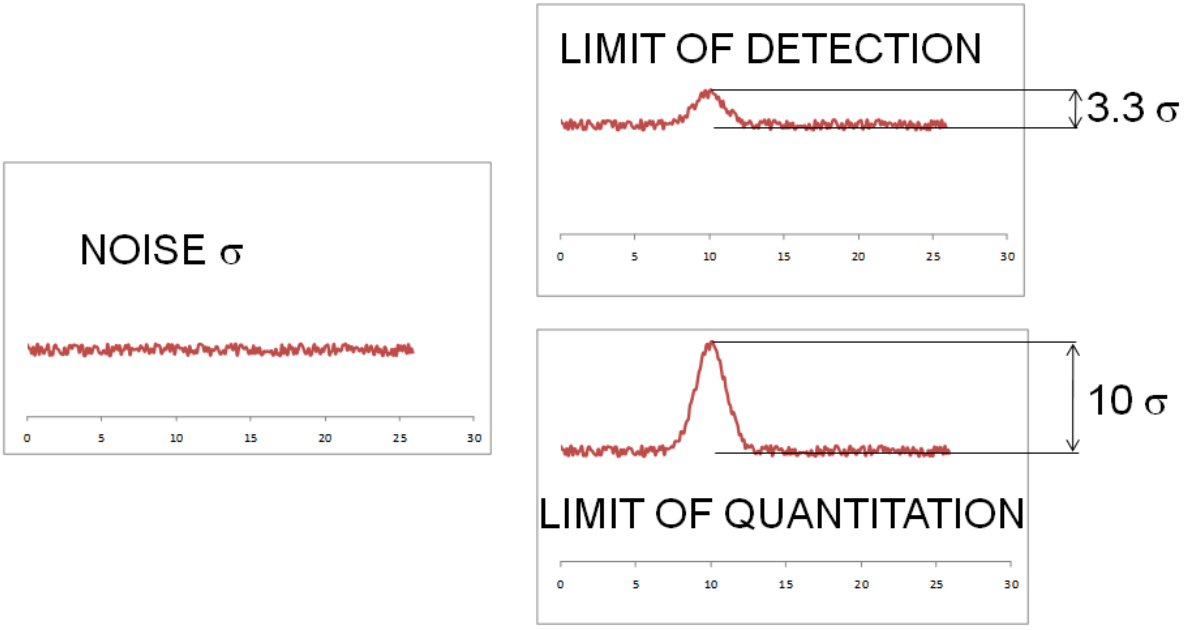
kde y_B je hodnota blanku - slepého pokusu a hodnota meze stanovitelnosti je pak 3,04 násobkem meze detekce.

Odhad směrodatné odchylky blanku by měl zahrnovat výpočet minimálně z 10 a více měření hodnoty blanku. Často volíme nejnižší bod kalibrační křivky na úrovni meze stanovitelnosti. Nesmí být určována pouhou extrapolací!

Vzhledem k různým používaným konvencím v analytické literatuře a praxi se doporučuje jasně specifikovat, který postup byl pro výpočet meze stanovitelnosti použit.

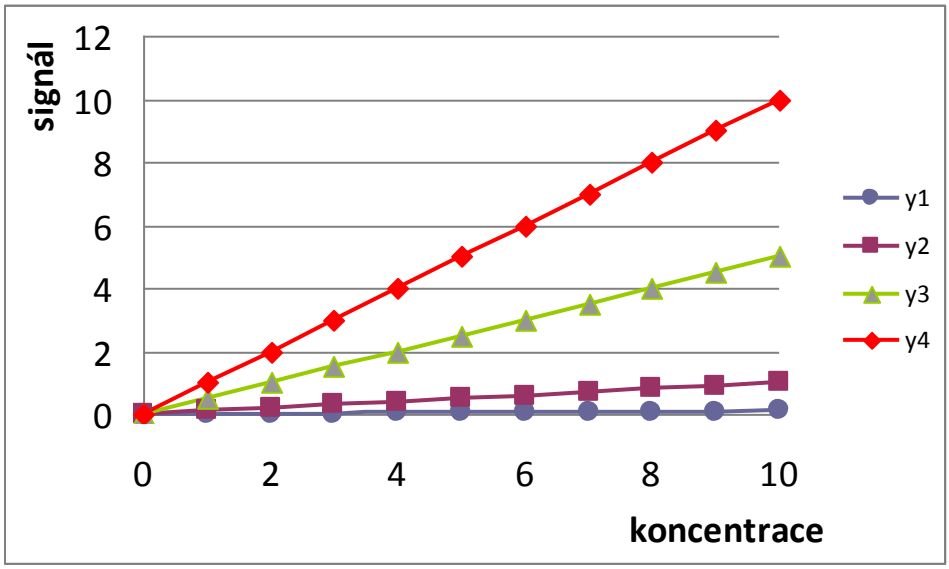
$$M_S(L_Q) = k_Q \,.\, s_Q$$

kde M_S je mez stanovitelnosti a k_Q je koeficient, jehož převrácená hodnota je rovna zvolené hodnotě relativní směrodatné odchylky a s_Q je směrodatná odchylka v bodě meze stanovitelnosti.



Obr. 3 Vyjádření meze detekce a meze stanovitelnosti (změna signálu analytické metody v závislosti na čase)

Citlivost metody – je sklon křivky odezvy, lze jí vyjádřit směrnicí závislosti $y = f(c)$. Čím více se mění měřená veličina y se změnou určované hmotnosti m nebo koncentrace c, tím větší je citlivost analytického postupu. Změna citlivosti pro danou analytickou metodu je uvedena na obrázku č. 4.

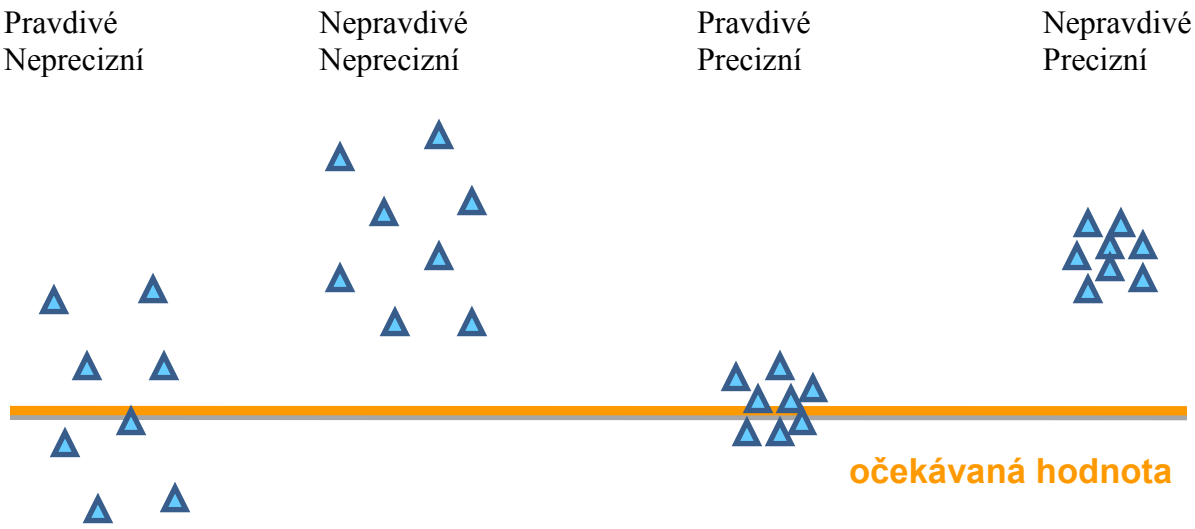


Obr. 4 Vyjádření rozdílné citlivosti pro analytickou metodu

Pravdivost měření – těsnost shody mezi aritmetickým průměrem nekonečného počtu opakovaných naměřených hodnot veličiny a referenční hodnotou veličiny. Pravdivost měření je nepřímo vztažena pouze k systematické chybě měření, ale není vztažena k náhodné chybě

měření. Pravdivý výsledek je zatížen zanedbatelnou systematickou chybou. Mírou pravdivosti je obvykle vychýlení (bias).

Preciznost měření – těsnost shody mezi indikacemi nebo naměřenými hodnotami veličiny získanými opakovanými měřeními na stejném objektu nebo na podobných objektech za specifikovaných podmínek. Preciznost měření je zpravidla vyjádřena číselně mírami nepreciznosti, jako například směrodatnou odchylkou, rozptylem nebo variačním koeficientem za specifikovaných podmínek měření. Preciznost měření je používána k definování opakovatelnosti měření, mezilehlé preciznosti měření a reprodukovatelnosti měření. Grafické vyjádření pravdivosti a preciznosti měření je na obrázku č. 5.



Obr. 5 Pravdivost a preciznost analytického měření

Opakovatelnost – preciznost měření za souboru podmínek opakovatelnosti měření. Podmínka opakovatelnosti měření zahrnuje stejný postup měření, stejný obslužný personál, stejný měřicí systém, stejné pracovní podmínky a stejné místo, a opakování měření na stejném nebo podobných objektech v krátkém časovém úseku. Opakovatelnost je vlastností metody, ne výsledku.

Reprodukovatelnost – preciznost měření za podmínek reprodukovatelnosti měření. Podmínka reprodukovatelnosti měření zahrnuje různá místa, obslužný personál, měřicí systémy a opakování měření na stejném nebo podobných objektech.

Různé měřicí systémy mohou používat různé postupy měření.
Příklad: V mezilaboratorních testech byly zaslány laboratořím vzorky odpadní vody ke stanovení kadmia pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací. Každá laboratoř poskytla jeden výsledek stejnou metodou; z nich byla vypočtena směrodatná odchylka, jejíž 2,8 násobek udává mez reprodukovatelnosti na 95% hladině spolehlivosti. Je-li mez reprodukovatelnosti metody x, pak jsou zpochybnitelné výsledky dvou laboratoří lišící se o více než x.

Spolehlivost – u analytických metod měření je spolehlivost dána precizností a pravdivostí - bias postupu měření. U přístrojové techniky (analytické instrumentace) jde o její bezporuchovost. V tomto případě jsou výrazy spolehlivost a bezporuchovost synonyma.

Nejistota – nezáporný parametr charakterizující rozptýlení hodnot veličiny přiřazených k měřené veličině na základě použité informace neboli parametr přidružený k výsledku měření, který charakterizuje míru rozptýlení hodnot, které by mohly být důvodně přisuzovány

měřené veličině. Parametrem může být např. směrodatná odchylka nazývaná standardní nejistota měření (nebo její specifikovaný násobek), nebo polovina šířky intervalu, který má stanovenou pravděpodobnost pokrytí. Nejistota měření zahrnuje i složky pocházející ze systematických vlivů, jako například složky související s korekcemi a přidělenými hodnotami veličiny u etalonů (standardů), stejně jako definiční nejistotu. Nejistota obecně zahrnuje mnoho složek. Některé z nich mohou být získány ze statistických distribucí výsledků série měření (vyhodnocení způsobem A) charakterizovaných experimentální směrodatnou odchylkou. Jiné složky se získají z pravděpodobnostních funkcí založených na zkušenostech nebo jiných informacích (vyhodnocení způsobem B). Kombinovaná standardní nejistota se určí po identifikaci a vyhodnocení všech složek (dílčích nejistot), které k ní přispívají, jejich sloučením dle zákona o šíření nejistot. Kombinovaná standardní nejistota násobená koeficientem rozšíření poskytuje kombinovanou rozšířenou nejistotu:

$$U_c = k \cdot u_c$$

kde je U_c kombinovaná rozšířená nejistota, k je koeficient rozšíření, u_c kombinovaná standardní nejistota. Koeficient rozšíření k = 2 udává (přibližně) 95% hladinu spolehlivosti. Výsledek měření udaný včetně nejistoty se vyjadřuje například takto: Výsledek stanovení fosforečnanových iontů v odpadní vodě je (102 ± 3) mg l^{-1} přičemž musí být uvedeno, že se jedná o rozšířenou nejistotu vypočtenou s použitím koeficientu rozšíření 2, což odpovídá hladině spolehlivosti přibližně 95 %.

Uvádění výsledků měření

Obsah složky v analyzovaném systému lze vyjadřovat různými způsoby, které je třeba volit podle toho, k jakému účelu údaj o obsahu slouží, podle skupenství analyzovaného vzorku či podílu určované složky apod.

V analytické chemii se nejčastěji pracuje s kapalnými vzorky. Složení roztoků se udává v jejich ***koncentraci (látkové c(A) nebo hmotnostní ρ(A)***), která vyjadřuje obsah látky v určitém objemu roztoku, nebo ***hmotnostním zlomkem***, jenž vyjadřuje podíl hmotnosti rozpuštěné látky z celkové hmotnosti roztoku. Nejpoužívanější jednotkou v rutinní analýze kapalných vzorků je ***mg l^{-1} (g l^{-1}).***

Hmotnostním zlomkem složky v procentech se vyjadřují také výsledky analýzy tuhých látek ve vzorku. Tento údaj se nazývá procentový obsah. Velmi malé obsahy látek ve vzorku můžeme udávat v ***ppm*** (parts per milion) nebo ***ppb*** (parts per bilion). Používání těchto jednotek se nedoporučuje, ale je možné se s nimi setkat. Obsah složky v ppm znamená též její hmotnost v ***mg na 1 kg*** vzorku, popř. v μg na 1 g vzorku.

Důležité veličiny a výpočty v analytické chemii

Obsah složky v analyzovaném vzorku lze vyjádřit různými způsoby, které je třeba volit podle toho, k jakému účelu výsledek o obsahu slouží, podle skupenství analyzovaného vzorku, podle zastoupení určované složky apod.

Nejčastěji se v analytické chemii pracuje s kapalnými látkami. Pokud nás zajímá obsah látky v roztoku (kapalině) používáme pro výpočet tzv. látkovou koncentraci (molární koncentraci). ***Látková koncentrace c(A)*** je dána látkovým množstvím určité jednoznačně definované látky, které je obsaženo (rozpuštěno) v jednotkovém objemu roztoku. Nejběžnější jednotkou látkové koncentrace je mol l^{-1}.

$$c(A) = \frac{n(A)}{V}$$

c(A) – látková koncentrace, *n(A)* – látkové množství látky A v roztoku, *V* – objem roztoku.

Látkové množství n(A) charakterizuje množství částic v látce v jednotkách mol. Jeden mol látky představuje tolik částic, jejichž hmotnost v gramech se číselně rovná relativní atomové nebo molekulové hmotnosti této látky. Látkové množství lze vypočítat, pokud počet částic *N* (atomů, iontů, molekul) vydělíme Avogadrovou konstantou N_A. Avogadrova konstanta udává počet částic odpovídající látkovému množství 1 mol:

$N_A = 6{,}023.10^{23}$ mol^{-1}

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Dalším vyjádřením obsahu látky v roztoku může být ***hmotnostní koncentrace ρ(A)***. Hmotnostní koncentrace vyjadřuje hmotnost rozpuštěné látky v jednotkovém objemu rozpouštědla.

$$\rho(A) = \frac{m(A)}{V}$$

ρ(A) – hmotnostní koncentrace látky A, *m (A)* – hmotnost látky A v roztoku, *V* – objem roztoku. Nejčastější jednotkou hmotnostní koncentrace je g l^{-1}nebo g ml^{-1}.

Pokud pracujeme s pevnými vzorky, je nutné vyjádřit obsah analytu jako ***hmotnostní zlomek w(A)***. Hmotnostní zlomek udává, jaký hmotnostní díl z celkové hmotnosti soustavy *m* tvoří látka *A*.

$$w(A) = \frac{m(A)}{m}$$

w (A) – hmotnostní zlomek látky A, jedná se o bezrozměrné číslo, pokud ho vynásobíme 100, získáme tzv. ***hmotnostní procenta (%)***.

Důležitou veličinou je také ***molární hmotnost M***. Jedná se o hmotnost jednoho molu látky. Je dána podílem hmotnosti látky *m* a jejího látkového množství *n*:

$$M = \frac{m}{n}$$

Základní jednotkou molární hmotnosti je kg mol^{-1}, přičemž častěji se používá dílčí jednotka g mol^{-1}. V této jednotce jsou také uváděny hodnoty molárních hmotností prvků a sloučenin.

Při výpočtu příkladů týkajících se mísení dvou a více roztoků látky A o různém složení se používá tzv. směšovací rovnice. V analytické chemii se počítá podle rovnice:

$$V_1c_1 + V_2c_2 + V_3c_3 + ...V_ic_i = Vc$$

kde V_1, $V_2 ... V_i$ jsou objemy výchozích roztoků a c_1, c_2 ...c_i jsou látkové koncentrace výchozích roztoků, *V* je objem výsledného roztoku, *c* je koncentrace výsledného roztoku.

V analytické chemii se často provádí výpočty vycházející z vyčíslených chemických rovnic. Tyto výpočty se převážně uplatňují při různých titracích, kdy platí, že v bodě ekvivalence se látkové množství stanovované látky (může být roztok nebo pevná látka) rovná látkovému množství titračního činidla (vždy roztok). Pokud se stanovuje tzv. ***titr*** (přesná látková koncentrace odměrného roztoku) pomocí základní látky (pevná látka), je pro výpočet použit vzorec

$$m_{ZL} = M_{ZL}\, c_{OR}\, V_{OR}$$

m_{ZL} – hmotnost základní látky, M_{ZL} – molární hmotnost základní látky, c_{OR} – látková koncentrace odměrného roztoku, V_{OR} – objem odměrného roztoku.

Při gravimetrickém stanovení dochází k rozpouštění vzorku s obsahem několika látek a srážením pomocí specifického činidla dojde k vyloučení sraženiny, která je následně sušena nebo žíhána. Pro výpočet obsahu jednotlivých látek je pak použit vzorec:

$$w_{st} = \frac{m_v}{m_{iz}} . \frac{M_{st}}{M_{iz}} .100$$

w_{st} – hmotnostní procenta hledané látky, m_v – hmotnost vzorku před rozpouštěním, m_{iz} – hmotnost látky izolované po sušení či žíhání, M_{st} – molární hmotnost hledané látky, M_{iz} – molární hmotnost izolované látky.

Příklady

1. Určete látkovou koncentraci kyseliny chlorovodíkové, pokud víte, že rozpuštěním 3 molů této látky ve vodě vznikl roztok o objemu 2 l.

c(HCl) = ?, n(HCl) = 3 mol, V(roztoku) = 2 l

$$c(HCl) = \frac{n(HCl)}{V(roztoku)}$$

$$c(HCl) = \frac{3\,mol}{2\,l} = 1{,}5\ mol\ l^{-1}$$

Výsledná látková koncentrace kyseliny chlorovodíkové je 1,5 mol l.

2. Vypočítejte hmotnostní koncentraci roztoku NaCl, který vznikl rozpuštěním 5 g NaCl ve 400 ml destilované vody.

c_m(NaCl) = ?, m(NaCl) = 5 g, V = 400 ml = 0,4 l

$$c_m(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{V}$$

$$c_m(NaCl) = \frac{5\,g}{0{,}4\,l} = 12{,}5 g\ l^{-1}$$

Hmotnostní koncentrace roztoku NaCl je 12,5 g l^{-1}.

3. Určete látkové množství K_2SO_4, které odpovídá 500 g této sloučeniny.

n(K_2SO_4) = ?, m(K_2SO_4) = 500 g, M(K_2SO_4) = 174,25 g mol^{-1}

$$M(K_2SO_4) = \frac{m(K_2SO_4)}{n(K_2SO_4)} \quad \rightarrow \quad n(K_2SO_4) = \frac{m(K_2SO_4)}{M(K_2SO_4)}$$

$$n(K_2SO_4) = \frac{500\,g}{174{,}25\,g.mol^{-1}} = 2{,}87\ mol$$

Zjištěné látkové množství K_2SO_4 je 2,87 mol.

4. Kolik ml kyseliny fosforečné o látkové koncentraci 1,5 mol l^{-1} potřebujete k přípravě 1 l zředěné kyseliny o látkové koncentraci 0,02 mol l^{-1}.

V_1 = ?, c_1 = 1,5 mol l^{-1}, V = 1 l, c = 0,02 mol l^{-1}

$$V_1 c_1 = Vc$$

$$V_1 = \frac{Vc}{c_1} = \frac{1\,l.0{,}02\ mol.l^{-1}}{1{,}5\ mol.l^{-1}} = 0{,}0133 l = 13{,}3\ ml$$

Odběr a úprava vzorků

Správné vzorkování je základní podmínkou pro úspěšné provedení všech potřebných analýz, kterým má být materiál podroben a rovněž slouží k získání spolehlivých výsledků.

Základní druhy vzorků a jejich vzájemná vazba

Reprezentativní vzorek

Získat objektivní obraz o vzorkovaném celku nebo o jeho části vyžaduje, aby byl vydělen z tohoto celku reprezentativní vzorek, tedy taková část materiálu, v níž podíly jednotlivých složek a pravděpodobnostní rozdělení hodnot sledovaného znaku jakosti ve vzorku odpovídají poměrům v celém kontrolovaném celku, z něhož byl tento vzorek odebrán. V opačném případě je nutno považovat takový vzorek za ***stranný***. K tomu dochází všude tam, kde působí systematická chyba.

Dílčí vzorek

Množství materiálu předepsané hmotností, objemem nebo velikostí a odebrané jednorázově ze vzorkovaného celku nebo vzorkované části tohoto celku tvoří ***dílčí vzorek***. Za ten se považuje např. množství materiálu získané jediným vpichem vzorkovací trubice, vzorkovací lopatky, naběračky apod., ale může to být i obsah celé obalové jednotky, je-li její velikost shodná s požadovanou hmotností dílčího vzorku, a stejně tak to může být obsah jednoho korečku či arch papíru odebraný z kotouče apod. při vzorkování z toku materiálu je dílčí vzorek buď spojitý vzorek, nebo přerušovaný vzorek. ***Spojitý vzorek*** může být získán pouze u jednoduchých kapalin z potrubí (obvykle automatickým zařízením). Naproti tomu přerušovaný vzorek je získán pomocí vzorkovače upraveného a pracujícího tak, že přepraví stejné dílčí vzorky z potrubí do vzorkovnice.

Hlavní zásadou, která se má dodržet, je požadavek, aby dílčí vzorky byly vyděleny z dávky takovým způsobem, aby všechny části vzorkovaného hromadného materiálu měly stejnou příležitost, že budou vybrány. V praxi to znamená, že vzorkuje-li se pohybující se proud, má se odebrat úplný průřez hromadným materiálem, a vzorkuje-li se stacionární dávka, má se vydělit úplný sloupec hromadného materiálu.

Pozor, mezi dílčí vzorky patří i lokální vzorky vystihující jakost materiálu v určité jeho části nebo vrstvě, jako jsou vzorek z povrchu, vzorek z horní vrstvy, vzorek ze střední vrstvy, vzorek se spodní vrstvy, vzorek ode dna apod.

Jednotkový vzorek

Jsou-li dílčí vzorky odebrány z jednotky se záměrem, aby vystihovaly jakost jednotky, potom jejich směs nebo souhrn tvoří ***jednotkový vzorek***.

Je-li materiál ve vzorkované jednotce homogenní, je jediný dílčí vzorek současně i jednotkovým vzorkem. Je-li materiál ve vzorkované jednotce heterogenní, musí být odběr dílčích vzorků proveden v souladu s pravidly, která přihlížejí k danému typu heterogenity. Dílčí vzorky odebrané v jednotlivých částech jednotky mají mít takovou velikost, aby jejich směs co nejlépe vystihovala složení materiálu v jednotce a měla i průměrnou hodnotu sledovaného znaku jako materiál v jednotce. Jednotkový vzorek s touto vlastností je **složený vzorek**.

Smíšením lokálních vzorků, odebraných ve vodorovné nebo ve svislé rovině podle vzorkovacího schématu a reprezentativních pro danou oblast, vznikají další typy složených vzorků: vzorky ***horizontální*** nebo ***vertikální***.

Souhrnný vzorek

Pokud každý z dílčích nebo jednotkových vzorků zachovává ještě svoji identitu, tzn., pokud ještě nedošlo k jejich vzájemnému smíšení, pak takový soubor vzorků představuje

souhrnný vzorek. V okamžiku, kdy jednotlivé odebrané dílčí vzorky jsou ze svých vzorkovnic vysypány na jednu hromadu, a je vytvořena směs, vzniká ***hrubý vzorek***.

Způsob odběru vzorků

Volba způsobu odběru vzorků musí přihlížet ke stupni homogenity materiálu, typu jeho heterogenity, kinetice materiálu, charakteru výrobního procesu a závěrům analýzy chování tohoto procesu v čase, vnitřní struktuře předkládané dávky při jejím vícestupňovém uspořádání atd. V závislosti na postupu při odběru a volbě míst pro odběr vzorků se obvykle uvažují tyto čtyři základní formy vzorkování:

- **náhodné vzorkování** – předpokládá se, že všechny části vzorkovaného celku mají stejnou pravděpodobnost, že budou zahrnuty do výběru. Skládá-li se vzorkovaný celek z více jednotek nebo je-li vícestupňovým celkem, doporučuje se výběr jednotek na jednotlivých stupních provést pomocí tabulek náhodných čísel.
- **systematické vzorkování** – zde vyplývá, že intervaly, na které je proud materiálu rozložen, pokrývají přibližně stejné množství materiálu. Používá se při vzorkování u materiálů z proudu, na žlabu, na páse, materiálů transportovaných korečkovým dopravníkem atd.
- **stratifikované vzorkování** – vzorkovaný celek se rozdělí na oblasti či vrstvy a z každé oblasti se odeberou dílčí vzorky. Nejmenší počet dílčích vzorků je nutno odebrat tehdy, když oblasti obsahují homogenní nebo náhodně heterogenní materiál a průměrné hodnoty sledovaného znaku v jednotlivých oblastech se od sebe výrazně liší. Někdy se stane, že některá z oblastí je tvořena nenáhodně heterogenním materiálem. Pak je třeba z ní odebrat větší počet dílčích vzorků a získat reprezentativní hrubý vzorek pro tuto oblast. Stratifikované vzorkování lze doporučit jen v krajním případě.
- **vícestupňové vzorkování** – používá se u vícestupňových celků, přičemž se předpokládá, že velikost jednotek na příslušných stupních jsou stejné. Není-li tato podmínka splněna, musí se odpovídající vzorky vytvořit jako složené. Při vícestupňovém vzorkování se postupuje tak, že se na každém stupni vybere předepsaný počet jednotek. Na posledním stupni se odebere z vybrané podjednotky předepsaný počet dílčích vzorků nebo vzhledem k velikosti této podjednotky se vezme celý její obsah.

Má-li mít analýza praktický význam, musí být provedena na průměrném nebo tzv. ***reprezentativním*** vzorku, který musí obsahovat všechny součásti, a to v takovém hmotnostním či objemovém poměru, v jakém jsou v dané látce přítomny. Z tohoto vzorku se připravuje ***analytický vzorek***.

Způsob odebírání průměrného vzorku je určen platnými normami nebo je dán dohodou mezi příjemcem a dodavatelem.

Příklad norem pro vzorkování:

ČSN ISO 11648-1 (010264) Statistická hlediska vzorkování hromadných materiálů - Část 1: Obecné principy.
ČSN ISO 11648-2 (010264) Statistická hlediska vzorkování hromadných materiálů - Část 2: Vzorkování sypkých materiálů.
ČSN 015110 (015110) Vzorkování materiálů. Základní ustanovení
ČSN 015111 (015111) Vzorkování sypkých a zrnitých materiálů
ČSN 015112 (015112) Vzorkování kapalin a pastovitých materiálů.

ČSN 015113 (015113) Vzorkování plynu.
ČSN ISO 5069-1 (441313) Hnědá uhlí a lignity - Zásady vzorkování - Část 1: Vzorkování pro stanovení obsahu vody a obecný rozbor.
ČSN EN 12305 (831021) Biotechnologie - Modifikované organismy pro použití v životním prostředí - Pokyny pro strategie vzorkování při záměrném uvolňování geneticky modifikovaných rostlin.
ČSN ISO 9359 (835021) Kvalita ovzduší - Metoda stratifikovaného vzorkování pro posouzení kvality venkovního ovzduší.
ČSN EN 14899 (838002) Charakterizace odpadů - Vzorkování odpadů - Zásady přípravy programu vzorkování a jeho použití.
ČSN EN ISO 5667-1 Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků.
ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi.
ČSN ISO 5667-10 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod.
ČSN EN ISO 5667-13 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 13: Pokyny pro odběr vzorků kalů z čistíren a úpraven vod.
ČSN EN ISO 5667-14 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 14: Pokyny pro zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi.

Velikost vzorku není libovolná. Při určování způsobu odběru i velikosti vzorku musíme brát v úvahu tyto okolnosti:

- poměrné zastoupení sledované složky ve vzorku (hlavní, vedlejší či stopová)
- pracovní rozsah použité analytické metody
- minimální látkové množství nebo hmotnost, které musí být k dispozici při měření s ohledem na mez detekce
- typ materiálu (chemické složení matrice) a jeho homogenita

Při rozhodování může být volba postupu vzorkování ovlivněna homogenitou, stabilitou materiálu, požadavky na spolehlivost výsledných dat, na náklady na pořízení vzorku, bezpečnostními podmínkami vzorkování, dále dostupností a kvalitou odběrného zařízení, způsobem jeho dekontaminace a zásadami pro jeho použití.

Smyslem procesu vzorkování je definovat, ověřovat, popř. kontrolovat platnost určitého tvrzení, předpokladu apod. Vzorkování je operací, při které získáváme informace o vzorkovaném celku pomocí výběru charakteristik celku – vzorků.

Obecně lze uvažovat tyto základní cíle spojené se vzorkováním:

- *charakteristika jakosti* – odběr vzorků a zkoušky se provádějí, aby se na základě stanovení určitého ukazatele definovaly vlastnosti daného objektu, používají se k zjištění jakosti, případně v rámci výzkumného úkolu k účelům dlouhodobé kontroly, nebo zjištění dlouhodobých trendů
- *řízení jakosti* - odběr vzorků a zkoušky se provádějí, aby poskytovaly informace o vývoji posuzovaného jevu (sledování kontaminace podzemních vod, hodnocení účinnosti čistírny odpadních vod) a na jejich základě jsou přijímána odpovídající opatření, používána místními orgány k rozhodnutí, zda je třeba uložit opatření k nápravě závadného stavu
- *hledání souvislostí mezi jevy* – odběr vzorků a zkoušky se provádějí pro konkrétní specifické účely (vyhledávání příčiny výskytu daného znaku ve vzorkovaném celku), identifikace zdrojů znečištění

Před zahájením procesu vzorkování je nezbytné definovat požadavky na jakost prací, konkrétní účel vzorkování, odpovídající počet vzorků umístěných ve vhodném uspořádání, pracovní postup při odběru vzorku, použití vhodných vzorkovnic a uchovávání vzorku. Z těchto informací se vypracuje ***Plán vzorkování***, v němž jsou detailně popsány a zdůvodněny jednotlivé kroky vzorkovacího procesu.

Tabulka č. 1 Doporučené členění Plánu vzorkování (zdroj: Vratislav Horálek a kol. Vzorkování I – obecné zásady)

Tématické části plánu vzorkování	Kapitoly plánu vzorkování
Zadání podmínek vzorkování, popis obecných informací	Cíl, účel prací
	Informace o zájmové lokalitě, o vzorkovaném objektu
Popis postupu vzorkování	Určení schématu vzorkování
	Hmotnost, případně objem dílčího vzorku
	Typ vzorkovače a typ vzorkovnice
	Popis způsobu odběru dílčích vzorků
	Postup úpravy vzorků
	Velikost laboratorního vzorku
	Materiální zabezpečení odběru vzorků
Specifikace požadavků k zajištění jakosti a bezpečnosti vzorkování a následných zkoušek	Opatření k zajištění kvality vzorkování
	Určení odpovědnosti za průběh vzorkování a personálního zabezpečení vzorkování
	Výběr laboratoře
	Ochrana zdraví a zásady bezpečnosti práce

Příklad plánu vzorkování lehkého topného oleje
(zdroj: Eva Čurdová, Miroslav Havránek: Vzorkování 2 THETA)
Cíl vzorkování *– zjištění a ověření, zda je topný olej v souladu se zněním Vyhlášky MPO 61/2007 Sb. správně značkován přípravkem SY 124 s ohledem na vrácení spotřební daně z ropných paliv.*
Předmět odběru *– jedná se o červenou homogenní nízkoviskózní kapalinu v horizontálně uložené válcovité nádrži o průměru cca 2 m.*
Pojmy a definice *– veškeré termíny a definice obsažené v tomto postupu jsou uvedeny v ČSN EN ISO 3170:2005*
Vzorkovací zařízení, vzorkovnice a další pomůcky *– k vzorkování se použije sonda s horní zátkou a zátěží u dna, případně je možno použít vakuové pumpy, pokud je nasávací hadička dostatečně dlouhá, aby jí bylo možno dosáhnout do poloviny výšky hladiny v nádrži. Jako vzorkovnice je možno použít buď skleněné láhve, nebo plastové nádoby, pokud jsou vyrobeny z materiálu, který nekumuluje elektrostatický náboj. Další pomůcky: tkanina na očištění sondy a vzorkovnic, přenoska na vzorkovnice.*
Postup při vzorkování *– pro stanovení obsahu SY 124 postačí odběr 200 ml vzorku. Odběr sondou nebo odběr vakuovou pumpičkou. Odběr sondou: Před vlastním odběrem se provede proplach sondy vzorkovanou kapalinou tak, že se sonda ponoří do kapaliny a naplní se vzorkem, který se následně vylije do připravené nádoby určené pro odpad. Po provedení proplachu se sonda s uzavřenou zátkou ponoří do poloviny výšky kapaliny v nádrži. Zde se uvolní zátka a sonda se naplní vzorkem. Po vytažení se obsah sondy přelije do připravené vzorkovnice. Odběr vakuovou pumpičkou: Na pumpičku se našroubuje vzorkovnice a připevní dostatečně dlouhá hadička, aby její konec dosáhl do poloviny výšky kapaliny v nádrži. Na volný konec hadičky se připevní závaží. Hadička se ponoří do požadované hloubky v nádrži a opakovaným tahem pístu se naplní vzorkovnice.*

Úprava vzorku *– odebraný vzorek není nutno před uložením do vzorkovnice upravovat.*
Dokumentace – protokol o odběru vzorku *– bezprostředně po odběru vzorku je nutno na vzorkovnici neoddělitelně umístit štítek s identifikací vzorku a vyplnit protokol o odběru vzorku.*
Manipulace se vzorkem *– při manipulaci se vzorkem a transportu vzorku je nutno chránit vzorek před otevřeným ohněm a pro případ vylití mít k dispozici vhodný sorbent.*
Bezpečnost práce *– při práci je nutno dodržovat bezpečnostní předpisy pro práci s hořlavinami, zejména při odběru vzorku nemanipulovat s otevřeným ohněm, nekouřit, nejíst, nepít, zamezit možnému vzniku elektrostatického náboje atd.*
Normativní odkazy *– ČSN EN ISO 3170:2005 Kapalné ropné výrobky – Ruční odběr vzorků*

Realizace konkrétního odběru vzorků se obecně skládá ze tří fází:

1. *přípravná část* – seznámit se s plánem vzorkováním, vyhodnotit požadavky na pracovníky, zařízení a pomůcky nutné pro odběr vzorku, provést kontrolu provozuschopnosti odběrového zařízení a jeho dekontaminace
2. *vlastní odběr* – je nezbytné, aby vzorkovací práce byly prováděny s vědomím a souhlasem zadavatele. Pracovníci zajišťující vzorkování musí mít nezbytná povolení ke vstupu. Odpovědný pracovník provádějící vzorkování ověří, zda podmínky vzorkování souhlasí se zadáním, ověří splnění podmínek ochrany zdraví a bezpečnosti práce. **V případě, že podmínky bezpečnosti práce a ochrany zdraví nejsou zajištěny, práce nesmí zahájit.** Vlastní odběr vzorku je prováděn podle zpracovaného plánu vzorkování. Nezbytnou součástí odběru vzorku je protokol o odběru. Jeho náležitosti jsou popsány v technických normách.
3. *uchování vzorku a transport do laboratoře*

Protokol zahrnující výsledky vzorkování musí, pokud je to potřebné pro interpretaci výsledků, obsahovat:

- datum odběru vzorků
- jednoznačnou identifikaci vzorkované látky, matrice, materiálu nebo produktu
- místo odběru vzorků včetně případných diagramů, nákresů nebo fotografií
- odkaz na použitý vzorkovací plán
- podrobnosti o podmínkách okolního prostředí, které by mohly ovlivnit interpretaci
- určení metody nebo postupu vzorkování
- případnou normu nebo jinou specifikaci metody vzorkování a případné odchylky, rozšíření nebo zúžení dokumentovaného postupu

Příklad protokolu o odběru vzorku je uveden na následující stránce. Odběr vzorků musí provádět osoba způsobilá po odborné, technické a zdravotní stránce pro odběr vzorků.

ALS Czech Republic, s.r.o., Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9

L 1163

PROTOKOL O ODBĚRU VZORKU PITNÉ A TEPLÉ VODY

Číslo odběrového protokolu: 028/HOU/2013 **Číslo zakázky:** PR1303638

Zákazník:	Sellier & Bellot, a.s. Lidická 667 Vlašim	Název zakázky:	Kontrola pitné vody.
		Označení vzorku:	Vodní hospodářství – kuchyňka
Účel odběru, specifikace plánu vzorkování:	Dle požadavku zákazníka e.č. P/190/2013 Pracovní protokol o odběru je zároveň plánem postupu vzorkování.	Kód PiVo:	–
Lokalita odběru:	Areál závodu na výše uvedené adrese.		
Místo odběru:	Objekt 208 – Vodní hospodářství, kuchyňka.		
Bod odběru:	Páková baterie na nerez. dřezem.		
GPS souřadnice:	49°41'48.065"N, 14°54'46.734"E		
Způsob úpravy vody:	Bez úpravy.		
Vzhled vzorku:	Čirá bezbarvá voda.	Zdroj:	Městský vodovod.
Podmínky prostředí:	Uvnitř budovy.	Datum odběru:	31.1.2013
Metoda odběru: (Použitý postup odběru je akreditován)	CZ_SOP_D06_07_V03 Odběr vzorků pitné a teplé vody	Čas odběru:	11:30

Terénní měření

Parametr	Výsledek	NM	Jednotka	Metoda měření	
Volný chlór	< 0.02	± 50%	mg/L	CZ_SOP_D06_07_061 Terénní stanovení volného a celkového chlóru a oxidu chloričitého spektrofotometrickou metodou DPD ve vodách pomocí setů Hach a vázaného dopočtem.	A

Nejistota měření (NM) je rozšířená nejistota odpovídající 95% intervalu spolehlivosti. Je uvedena jako odhad relativní směrodatné odchylky v procentech násobený koeficientem k = 2.
Parametry s indexem "A" v posledním sloupci jsou předmětem akreditace, na parametry s indexem "N" se akreditace nevztahuje

Požadavky na laboratoř

Parametr	Úprava a konzervace	Vzorkovnice
W-D-NFULL	chlazení	1x 0.5L S steril., 2x 0,25L PET, 1x 0.5L S,

Odchylky od SOP: Poznámky k odběru:	Odchylky od SOP: ne Odběr byl proveden v souladu s plánem vzorkování: ano Požadavky na bezpečnost a ochranu zdraví: Dle interních a externích bezpečnostních předpisů. Požadavky na jakost vzorkování: Dle interního plánu kontroly jakosti. Četnost vzorkování: Dle harmonogramu vzorkování
Plán odběru vytvořil: Odběr provedl:	Jan Houfek, ALS Czech Republic s.r.o., Sampling section, Praha 9, tel: +420 724 163 953, Jan.Houfek@ALSglobal.com
Odběru přítomen, kontaktní osoba:	pan Petrásek
Způsob uložení a doprava vzorku do laboratoře:	Vzorek uložen v mobilním termoboxu s chladícími vložkami. Přeprava automobilem Opel Combo do laboratoře.

Předání vzorku do laboratoře ALS Czech Republic s.r.o.:

Datum:	31.1.2013	Čas:	13:45	Převzal:	Lucie Kubíčková ALS Praha

Podpis: viz. prac. protokol.

ZKUŠEBNÍ LABORATOŘ AKREDITOVANÁ ALS Czech Republic s r o 1 Č. 1163

OdbProt CZ_SOP_D06_07_V03_Pitná+teplá voda

Strana 1 z 1

Vzorkování plynů - ovzduší

Vzorkování vnějšího ovzduší

Vnějším ovzduším se rozumí ovzduší v troposféře, s výjimkou ovzduší na pracovištích určených zvláštním právním předpisem a v uzavřených prostorách.

Vzorek ovzduší je odebírán pomocí kontejneru automatického imisního monitoringu (měřící stanice pro kontrolu ovzduší, obrázek č. 6, 7), kde vzorek ovzduší je sondou veden přímo do analyzátoru a stanoven většinou pomocí elektrochemických metod viz obrázek č. 6. Jedná se klimatizované kontejnery, vybavené čerpadlem, plynoměrem a řadou in-line pracujících analyzátorů. Polétavý prach je zachycován na filtrech pro další rozbory v laboratoři, zatímco na místě jsou měřeny obsahy SO_2, NO_x, CO, O_3, BTX apod. Dále se vzorky ovzduší analyzují pomocí manuálních nebo poloautomatických kontejnerů, kdy se stanovují základní škodliviny, těžké kovy a organické látky. Do této skupiny měření patří nejen suchá, ale i mokrá depozice a chemický rozbor srážek.

Obr. 6 Odběr a analýza ovzduší pomocí AIM kontejneru

Obr. 7 Odběr a analýza ovzduší

Vzorek ovzduší se odebírá v případě manuálních stanic skleněným manifoldem z borosilikátového skla (obrázek č. 8), u ostatních vzorkovačů je odběr řízen odběrovým zařízením tak, jak vyžadují podmínky odběru. Skleněným manifoldem se v současné době odebírají vzorky ke stanovení NO_2 a SO_2. V ekologicky čistých oblastech (NP, CHKO…) se zavádí i vzorkování SO_2, NO_x a organických látek pomocí pasivních dozimetrů. Jde o doplňková měření, která slouží k dlouhodobému sledování kvality ovzduší a jeho vývoje.

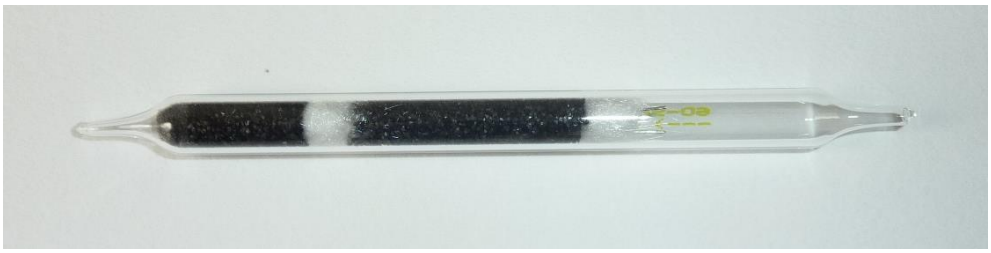
Obr. 8 Vzorkovací skleněný manifold

Základním krokem pro odběr vzorku je výběr vzorkovacího místa. Určuje jej nejen Nařízení vlády, ale i provozní řád imisní sítě Českého hydrometeorologického ústavu a některé další speciální požadavky jsou specifikovány ve vlastní metodě odběru a stanovení.

Imisní znečištění ovzduší je vyjádřeno hmotnostní koncentrací znečišťující látky nebo stanovené skupiny znečišťujících látek.

Pro analýzu plynů a par jsou používány následující techniky:

1. *záchyt do absorpční kapaliny* – používají se skleněné nebo plastové fritové absorbéry (promývačky) různého provedení nebo kapilární absorbéry (impingery) mnohdy zapojených do série v počtu dvou nebo i více kusů. Nejčastější objem je 100 a 250 ml a obvykle se plní 50 až 100 ml absorpčního roztoku. Odběrová rychlost se řídí metodou stanovení, předpokládanou koncentrací či konstrukcí absorbéru a bývá obvykle 200 až 2000 $ml.min^{-1}$.
2. *záchyt adsorpcí* – používají se skleněné trubice plněné sorbentem vhodným k adsorpci sledované látky (obr. č. 9). Nejčastěji se používá aktivní uhlí k záchytu těkavých organických látek od nepolárních až po středně polární, polární sorbenty k záchytu polycyklických aromatických uhlovodíků atd.



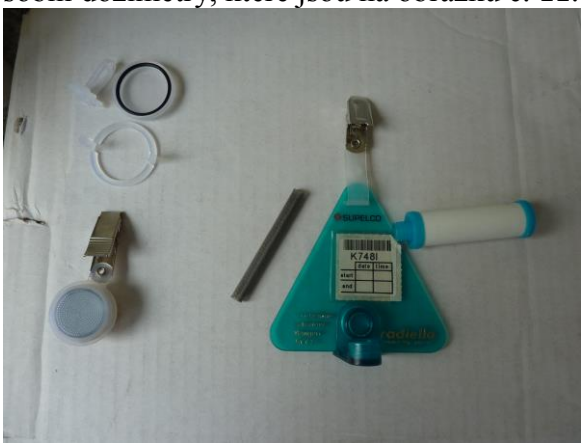
Obr. 9 Skleněná trubice naplněná aktivním uhlím pro záchyt organických látek

3. *záchyt chemisorpcí na upravené filtry* – filtry (sklo, celulóza, teflon) se opatřují povlakem chemické látky k selektivní sorpci.
4. *odběr do vzorkovnic* – vzorkovnice jsou nejčastěji válcovité skleněné nádoby opatřené na obou protilehlých koncích jedno nebo vícecestnými ventily a dále septem. Slouží nejčastěji k odběru vzorků hlavních složek odpadních plynů o vyšším obsahu nevyžadujícím zkoncentrování k jejich následnému stanovení metodou plynové chromatografie. Běžně mají objem od 100 do 2000 ml a plní se nejčastěji nasáváním pomocí čerpadla. Poslední dobou se využívá plastových vaků. Jejich výhodou je velký objem (až desítky litrů) umožňující při řízené odběrové rychlosti odebírat průměrné vzorky za delší vzorkovací dobu. Dnes je možné použít i vzorkovnice kovové, které jsou uvedeny na obrázku č. 10.

Obr. 10 Kovové vzorkovnice pro odběr plynů

Pro záchyt prachu a aerosolu se používá záchyt na filtry. Nejběžnější je záchyt při použití různých filtračních materiálů: filtry ze skleněných a křemenných mikrovláken, organických mikrovláken, estery celulózy, PVC, teflon… K separaci velikosti částic slouží různé cyklony, kaskádové impaktory, polyuretanové filtry apod.

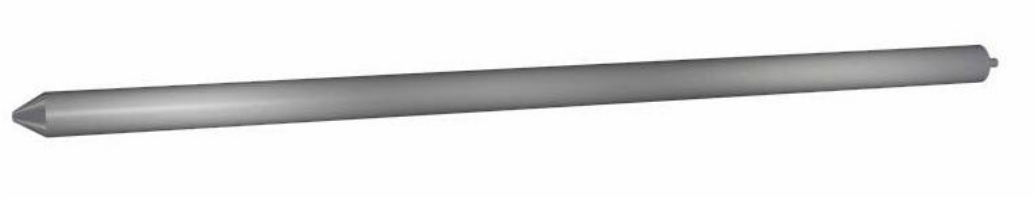
Poznámka: Pokud potřebujeme odebrat vzorek z pracovního prostředí, slouží k tomu tzv. osobní dozimetry, které jsou na obrázku č. 11.



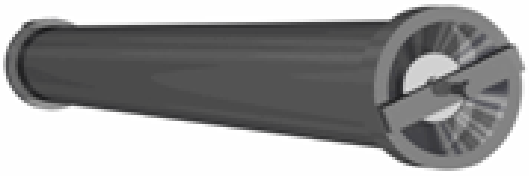
Obr. 11 Osobní dozimetry

Odběr kapalných vzorků

Kapalné vzorky se odebírají snadněji než vzorky pevné. K vzorkování je možné použít **pipety** (obr. 12). Pokud se jedná o vzorkování sudů, je vhodné použít **trubici se spodním uzávěrem** (obr. 13).



Obr. 12 Vzorkovací pipeta (Zdroj: CD 2THETA)



Obr. 13 Vzorkovací trubice se spodním uzávěrem (Zdroj: CD 2THETA)

Pro odběr většího počtu vzorků kapalin v místech, kde není možnost čištění vzorkovačů, nebo pro odběr silně znečišťujících materiálů je velmi vhodná vakuová nasávací pumpička (obr. 14)

Obr. 14 Vakuová nasávací pumpička (Zdroj: CD 2THETA)

Pro vzorkování plaveckých bazénů, řek z mostu a všech dalších jednotek, kde se předpokládá, že vzorkovaná kapalina je dobře promíchaná a postačuje tedy odběr vzorku ponořením vzorkovnice pod hladinu, se používají držáky pro odběr do vzorkovnice s lankem nebo držák pro odběr do vzorkovnice s teleskopickou tyčí.

Obr. 15 odběr kapalných vzorků s teleskopickou tyčí
(zdroj: http://www.verkon.cz/naberacky/)

Pokud potřebujeme odebrat vzorek z volitelných hloubek, používáme sondu ***s horní zátkou se zátěží u dna***, která je vhodná pro vzorkování cisteren a nádrží nebo ***sondu aktivovanou trhem***. Sonda se spouští do zvolené hloubky, pak se dalším lankem vytáhne zátka a vzorkovnice se naplní, poté se uzavře a vytáhne se nad hladinu. Pro odběr vzorků z hloubek až stovek metrů, z geologických vrtů nebo z přehrad, je vhodný pneumatický

časovaný vzorkovač. Zařízení se natlakuje vzduchem a v potřebné hloubce se naplní kapalinou a sonda se sama uzavře.

K odběru kapaliny v pohybu se používají mechanická zařízení, která bývají často již součástí technologické jednotky. Vzorkování se provádí ve výrobním zařízení nebo při transportu potrubím, při plnění nebo vypouštění cisteren, kontejnerů a nádrží. Odběr se může provádět nepřetržitě nebo v určených časových intervalech. Vzorky jsou jímány odděleně nebo je vytvářen slévaný vzorek. Někdy je vzorek ihned veden do analyzátoru. Pro monitorování životního prostředí se používají automatické vzorkovače vod, kdy se kontroluje např. odpadní voda, voda z technologie výrobních závodů nebo se vzorkovače instalují na březích přírodních vodotečí, u odpadních struh, případně pro odběr z potrubí.

Obr. 16 Vzorkovací zařízení pro automatický odběr kapalných vzorků (zdroj: CD Technoprocur cz)

Vzorkování povrchových vod

Vzorkováním povrchových vod se obecně rozumí soubor činností, jejichž cílem je odběr reprezentačního podílu vodního útvaru, nebo jiné složky prostředí (vody, naplavenin, sedimentu, biologického materiálu) ke stanovení různých přesně definovaných ukazatelů jakosti.

Kromě odběrů vzorků vody se vzorkování povrchových vod týká také odběru biologických a pevných materiálů z vodního prostředí (odběry bentosu, biosestonu, plavenin a sedimentů). Každý z těchto odběrů má řadu specifických požadavků.

Požadavky na vzorkování se liší podle charakteru povrchové vody. Základní rozdělení je:

- vodní toky – tekoucí vody = řeky, potoky, kanály
- vodní nádrže – stojaté vody = jezera, přehrady, rybníky
- moře a oceány
- ledovce

Místo odběru

Obecně platí, že složení vody v toku i nádrži je v různých místech různé. Platí to nejen v podélném, ale většinou i v příčném profilu, u nádrží a u všech toků i vertikálně. Podle místních podmínek jsou změny pro různé jakostní ukazatele různě významné. Určení místa odběru se liší pro toky a nádrže.

Pro toky zpravidla požadujeme, aby místo odběru reprezentovalo celý průtočný profil. Pro odběr jsou vhodná místa s turbulentním prouděním. Vzorek se odebírá v proudnici

v místě, kde protéká nejvíce vody. Zpravidla se odebírá jako hladinový (od hladiny do hloubky cca 30 cm). K odběru jsou vhodné mosty, vorové propusti. Pokud se odebírá vzorek ze břehu, je u širších toků nutno určit břeh. U řek se volí místo, kde se proudnice blíží k břehu.

Při vzorkování nádrží rozhoduje kromě velikosti nádrže i účel vzorkování. Pro účely rekreace může „postačovat“ odběr vzorku u břehu u pláže, pro účely odběru vody odběr vzorku v místě odběru. Pro hodnocení jakosti vody v nádrži nejsou odběry ze břehu reprezentativní. Používá se odběr z lodě v podélném i příčném profilu, buďto jako řada prostých vzorků, nebo se vytvoří směsné vzorky. U hlubších nádrží se kromě hladinového odebírají i hlubinné (zonační) vzorky.

Vzorkování odpadních vod

Vzorkování odpadních vod a kalů patří mezi velmi frekventovanou činnost prováděnou vodohospodářskými laboratořemi, případně jinými subjekty. Sledováním jakosti vod se zabývají jak jejich producenti a technologové čistíren odpadních vod, tak kontrolní orgány.

Cílem odběru odpadních vod bývá obvykle zjištění koncentrace vybraných ukazatelů v určitém časovém intervalu, nebo její okamžitá hodnota v čase, vždy v určitém místě. Tyto hodnoty slouží buď k ověřování účinnosti čištění odpadních vod, k řízení procesu čištění nebo ke kontrole dodržování povolených limitů.

Ke vzorkování odpadních vod se používají stejná vzorkovací zařízení a vzorkovnice jako k odběru povrchových vod.

Vzorkování pevných vzorků - odpadů

Vzorkování odpadů se řídí prováděcími vyhláškami zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů a metodickými pokyny MŽP.

Na počátku hodnocení nebezpečných vlastností odpadů patřily mezi nejvíce vzorkované odpady popílky ze spalování uhlí a slévárenské písky. V současné době mezi nejčastěji vzorkované odpady můžeme zařadit kaly z nejrůznějších čistíren odpadních vod, zeminy a sutě z demolic, popeloviny ze spaloven odpadů a sedimenty z rybníků a ostatních nádrží. Obecně platí, že pokud se odebírá vzorek, který reprezentuje produkci za určité časové období, mělo by se upřednostňovat vzorkování v pohybu (dynamické) před vzorkováním v klidu (statické).

Popílky ze spalování uhlí

Slévárenské písky

Kaly z čistíren odpadních vod

Zeminy a sutě

Popeloviny ze spaloven odpadů

Sedimenty z rybníků

Odběr vzorků odpadů pro hodnocení jejich vyluhovatelnosti a stanovení obsahu škodlivin v sušině se musí zásadně provádět tak, aby odebrané vzorky byly reprezentativní pro celé množství posuzovaného materiálu. Přitom je třeba přihlédnout k homogenitě

a konzistenci vzorkovaného odpadu. Hmotnost laboratorního vzorku by měla činit alespoň 2 kg, což je doporučení dle metodických pokynů ministerstva životního prostředí.

Při velkých dodávkách se vzorky odebírají mechanicky nebo ručně, a to při nakládání nebo při vykládání materiálu. Z transportního pásu se bere vzorek v pravidelných intervalech v celé šíři pásu.

Z hrubě kusového nebo nestejnorodého materiálu se odebere vzorek, který odpovídá 1 až 2 % z celkového množství. Z homogenního drobně kusovitého, popř. zrnitého nebo práškového materiálu se odebírá vzorek v množství asi 0,1%. Z práškového materiálu se odebírají vzorky jednoduchým způsobem. Je-li materiál uložen na hromadách, použije se vzorkovače, kterým může být i trubice o průměru 5 cm, dlouhá až 1,5 m, která se zaráží do různých míst hromady až ke dnu a obsah se vždy vyklepne na rovnou vzorkovací desku.

Obr. 17 Vzorkovač sypkých materiálů (zdroj: CD 2THETA)

Uchovávání odebraných vzorků

Pro všechny typy vzorků (kapalné, plynné pevné) opět existují návody či předpisy, jak daný vzorek uchovávat nebo transportovat do laboratoře k odběru. Například norma, ČSN EN ISO 5667-3 (75 7051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi, obsahuje podrobné informace o konzervaci a uchovávání kapalných vzorků pro jednotlivé analyty. Obecně se odebrané vzorky nejčastěji uchovávají ve skleněných, kovových nebo plastových dobře uzavíratelných obalech. Obal nesmí kontaminovat vzorky (např. vyluhování skla alkalickými kapalinami, korozí kovových obalů). Některé typy vzorků nelze uchovávat neomezeně dlouhou dobu, neboť se jejich vlastnosti mohou časem měnit. Typickým příkladem jsou vzorky vod, u nichž je stanovení některých ukazatelů nutné v co nejkratší době po odběru. Zvláštní pozornost je třeba věnovat i možné sorpci zejména stopových složek v kapalných vzorcích na stěnách nádob. Po odběru vzorku je nutné vzorek dopravit do laboratoře. K tomu slouží různé přepravky či chlazené boxy (obr. 18, 19).

Obr. 18 Různé typy vzorkovnic pro uchovávání vzorku

Obr. 19 Chladicí box pro přepravu vzorků

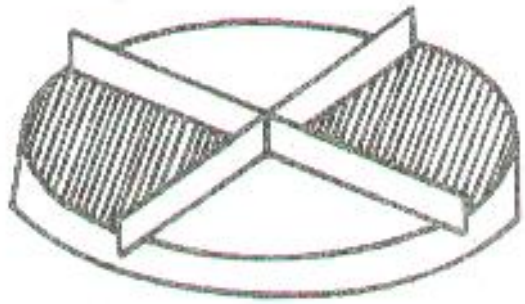
Úprava tuhých vzorků

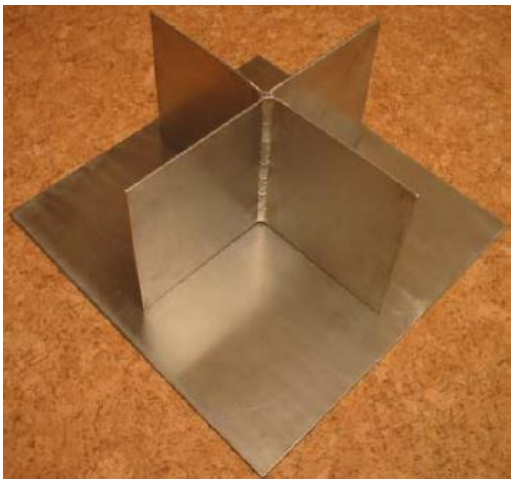
Způsob úpravy vzorku k analýze záleží na požadované informaci a použité analytické metodě. Požaduje-li se informace o složení povrchu, vzorek se analyzuje bez jakékoliv úpravy. Někdy je potřeba vzorek převést do roztoku bez chemických změn za použití nereaktivních rozpouštědel nebo za pomocí chemických změn reaktivními rozpouštědly. Před vlastním rozkladem většinou musíme tuhý vzorek kvartovat, drtit, prosívat. Po těchto úpravách získáme analytický vzorek, který můžeme snadněji rozkládat.

Kvartace je u sypkých vzorků určených k chemické analýze nejobvyklejším postupem dělení. Při kvartaci se materiál navrství do tvaru komolého kužele, který se pak shora kvartačním křížem rozdělí na čtyři výseče. Dvě protilehlé výseče se odstraní jako odpad a ze zbývajícího materiálu se vytvoří nový komolý kužel a v procesu dělení se pokračuje v dalších stupních, dokud není vzorek zmenšen na požadovanou velikost.

Jinou možností ručního dělení je dělení na obdélníkové ploše. Plocha se rozdělí do 20 „čtverců“ a z každého se odebere lopatkou s pomocí přírazné desky dávka materiálu. Jednotlivé dávky se pak spojí.

Pro velké vzorky je výhodnější a objektivnější mechanické dělení. Oddělený vzorek se získá odběrem mnohem většího počtu dílčích vzorků, než je dosažitelné ručně. K jednoduchým děličům patří příhradové nebo žlábkové děliče, v nichž dělený vzorek propadává z násypky řadou přihrádek do dvou protilehlých zásobníků nebo do několika paralelních sběrných nádob.





Obr. 20 Kvartace

Tuhé kusové a zrnité materiály jsou upravovány především s ohledem na velikost částic materiálu a jejich distribuci. Pokud to vlastnosti materiálu umožňují (tj. není-li materiál např. příliš vlhký), bývá prvním krokem úpravy vzorku zmenšení velikosti částic např. drcením, mletím nebo mělnění. Drcení nejčastěji provádíme v mechanických drtičích, homogenizátorech a mlýnech. Drtiče slouží ke zmenšování větších částic (10 až 300 mm), mlýny se užívají pro zmenšování drobných částic na konečnou velikost. Nejběžnější typy zařízení pro zdrobňování kusových a zrnitých materiálů jsou čelisťové drtiče, diskové, kladivové, kulové a prstencové mlýny. Mlýnům, které drtí hlavně nárazy (kladivové mlýny) nebo hlavně stlačováním (čelisťové mlýny), se dává přednost před mlýny, které melou odíráním pod tlakem (diskové mlýny). Ty části zařízení, které přicházejí do styku se vzorkem, mají být vyrobeny z odolného materiálu (chemicky a mechanicky), aby se minimalizovala kontaminace. To je zvlášť důležité pro vzorky, ve kterých se mají stanovit stopové prvky.

Obr. 21 Zařízení vhodná pro drcení a mletí (zdroj: www.retsch.cz)

Obr. 22 Porcelánová třecí miska

K mletí většího množství vzorku se používají laboratorní kulové mlýny a pro homogenizaci malého množství vzorku se používají třecí misky, které mohou být porcelánové, skleněné či achátové. Kvůli kontaminaci musíme zvážit použití jednotlivých pomůcek (např. z drtičů s čelistmi z manganové oceli se vzorek kontaminuje manganem, z achátové misky se dostává do vzorku oxid křemičitý apod.).

Převádění pevného vzorku do roztoku

Podle povahy analyzovaného materiálu se analyticky upravený vzorek rozpustí za chladu nebo za zvýšené teploty ve vodě, v kyselinách, zásadách, popř. v roztocích solí. Pokud se vzorek v těchto činidlech nerozpouští, rozkládá se tavením s vhodnými přísadami, tzv. tavidly, která jej převádějí na sloučeniny rozpustné ve vodě nebo v kyselinách. Při celkové analýze složitého materiálu je někdy nutné použít více druhů rozkladů. Už rozkladem se snažíme oddělit stanovovaný prvek od rušivých složek. Rozpouštění ve vodě nebo v roztocích kyselin a zásad je rozklad na mokré cestě, kdežto tavení je rozklad na suché cestě.

Rozpouštění v nereaktivních rozpouštědlech

Ve vodě se rozpouští řada anorganických i organických látek iontové povahy (především solí) nebo látek polárních. Slabě polární nebo nepolární organické látky se rozpouštějí v široké škále organických rozpouštědel různé polarity podle pravidla „podobné rozpouští se v podobném“. Nejčastěji používanými rozpouštědly jsou nižší alkoholy, diethylether, aceton, dioxan, chloroform, tetrachlormethan nebo kapalné alifatické či aromatické uhlovodíky. Při rozpouštění v nereaktivních rozpouštědlech nedochází k chemické přeměně stanovované látky.

Rozpouštění v reaktivních rozpouštědlech

a) kyselinami a hydroxidy
b) tavením
c) jiné způsoby rozkladu

Rozklady kyselinami a hydroxidy

1. ***Kyselina chlorovodíková***

Používá se nejčastěji k rozkladu vzorků, jež nevyžadují přítomnost oxidovadla. Výhodou je snadná odpařitelnost a rozpustnost vzniklých chloridů ve vodě. Rozpouští se v ní kovy, které mají záporný redoxní potenciál (Zn, Cd, Fe), dále slitiny Fe s Co, Ni a soli slabých kyselin (boritany, fosforečnany, uhličitany aj.), hydrolytické produkty (SbOCl, BiOCl), karbonátové horniny a rudy (vápenec, dolomit, ocelek), rudy oxidické (kovů Fe, Mn…). Dále některé silikáty a slitiny kovů s malým obsahem As, Sb a P.

$$M^{II} + 2H^{+} \rightarrow M^{2+} + H_2$$

$$M_3^{II} X_2 + 6H^{+} \rightarrow 2XH_3 + 3M^{2+}$$

2. ***Kyselina fluorovodíková***

Kyselinou fluorovodíkovou se rozkládají všechny silikáty (za přítomnosti jiných kyselin H_2SO_4, HNO_3 nebo $HClO_4$) za uvolnění plynného SiF_4:

$$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

Kyselina sírová váže vznikající vodu, a tím zamezuje hydrolýze SiF_4 a posunuje rovnováhu reakce doprava.

3. Kyselina sírová

Zředěná se chová podobně jako HCl. Používá se k rozpouštění méně ušlechtilých kovů, solí slabých kyselin a hydrolytických produktů. Koncentrovaná má již větší oxidační účinky a slouží k rozpouštění ušlechtilejších kovů a jejich slitin.

4. ***Kyselina dusičná***

Zředěná a zejména koncentrovaná kyselina dusičná má silné oxidační účinky, jichž se využívá při rozkladech, kdy je oxidace žádoucí. Slouží především k rozpouštění většiny kovů (mimo Au a platinových kovů), slitin Bi, Cd, Cu, Pb, Fe-Mn, Fe-P, jakož i rud Cu, Mo, Co, Ni aj. Některé kovy (Al, Cr, Fe) se koncentrovanou kyselinou pasivují.

$$3M^{II} + 2NO_3^{-} + 8H^{+} \rightarrow 3M^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

5. Kyselina chloristá

Zředěná má jen slabé oxidační účinky, a tak může při rozkladu nahradit zředěnou HCl nebo H_2SO_4. Koncentrovaná kyselina (asi 72% ní) je však za zvýšené teploty silným

oxidovadlem. Používá se k různým oxidačním rozkladům, např. k rozpouštění oceli při stanovení Cr, Si, V, P, pro rozklad kovových karbidů.

Rozklady kyselinou chloristou jsou výhodné, protože většina kovových chloristanů je velmi dobře rozpustná ve vodě. Práce s koncentrovanou kyselinou vyžaduje ale velkou opatrnost, neboť při nesprávném zacházení může dojít k prudkým výbuchům.

6. ***Ostatní kyseliny a jejich směsi***

$HBr + Br_2$ – rozklad slitin Fe-Mo, Fe-Si

$HCl + Br_2$ – rozklad kovů, slitin a sulfidické rudy s malým obsahem síry

Lučavka královská, tj. směs HCl a HNO_3 (3+1) nebo obrácená lučavka, kdy poměr kyselin je obrácený – rozklad ušlechtilých kovů, jako je Au, Hg, kovů platinové skupiny a jejich slitin, dále rud Hg. W a také sulfidických rud, fosfidů, arsenidů a kovových antimonitů.

$$Au + \frac{3}{2}Cl_2 + HCl \rightarrow [AuCl]^- + H^+$$

$$Hg + 2NOCl \rightarrow HgCl_2 + 2NO$$

$$M_3^{II}Sb_2 + 8Cl_2 + 8Cl^- \rightarrow 3[M^{II}Cl_4]^- + 2[SbCl_6]^-$$

7. ***Roztok alkalického hydroxidu***

Používá se zejména k rozkladu lehkých slitin (Al, Zn, Si a Mg) ve formě 35%ního roztoku NaOH nebo KOH. Uvedené kovy přecházejí na rozpustné hlinitany, zinečnatany apod. Ale hořčík spolu s přítomnými těžkými kovy poskytne nerozpustný hydroxid.

$$2Al + 2OH^- + 6H_2O \rightarrow 2[Al(OH)_4]^- + 3H_2$$

$$Mg + 2H_2O \rightarrow \underline{Mg(OH)_2} + H_2$$

Rozklady tavením

K rozkladu na suché cestě, tj. k tavení nebo slinování vzorku s tuhými činidly, přistupujeme tehdy, nemůžeme-li vzorek rozložit činidly na mokré cestě. Jednotlivé složky vzorku se převádějí na sloučeniny, které jsou již rozpustné ve vodě nebo ve zředěných kyselinách. Lze použít alkalické tavení, kdy tavidlem je uhličitan sodný nebo směs uhličitanu sodného a draselného, dále hydroxid sodný nebo draselný či směs uhličitanu sodného se sírou. Toto tavení slouží k rozkladu křemičitanů, sulfidických rud, rud cínu, antimonu a arsenu. Kyselé tavení slouží v rozkladu hlinitanů, rud obsahující Cu, Ni, Ti, korundu, aluminosilikátů, písků. K rozkladu se používá jako tavidlo disíran sodný, oxid boritý a tetraboritan sodný.

Tlakové rozklady

Probíhají nejčastěji v ocelových nebo hliníkových autoklávech opatřených teflonovou vložkou, do které se vzorek navažuje. Můžeme tak do roztoku převést i materiály, které se za normálního tlaku kyselinami nerozkládají. Slouží k rozkladu korundu, silikátů, slitin drahých kovů. Jako rozkladná kyselina se nejčastěji používá HCl, HF, popř. jejich směsi s HNO_3 nebo H_2SO_4.

Obr. 23 Mineralizátor s fokusovaným mikrovlnným polem pro kyselinové tlakové rozklady (zdroj: CD firmy 2THETA s.r.o)

Mikrovlnné rozklady

Slouží k rozkladu rozličných vzorků za zvýšených teplot, nejčastěji k rozkladu organických a biologických materiálů. Energie nutná k ohřevu vzorku se dodává prostřednictvím mikrovlnného záření. Mikrovlnné rozklady lze provádět v otevřených i v uzavřených systémech. V případě rozkladu v uzavřeném systému probíhá rozklad ve speciální nádobce zhotovené z vysoce odolného plastu (teflon) za zvýšeného tlaku. Energie mikrovlnného záření se přemění na tepelnou energii, která ohřívá vzorek. Moderní mikrovlnné pece umožňují současný rozklad minimálně 10 vzorků, kterými se v průběhu rozkladného programu otáčí. Rozkládat lze rozličné vzorky přírodního původu i syntetické materiály. S oblibou se rozkládají (mineralizují) biologické vzorky (krev, krevní plazma, vlasy, rostlinné i živočišné tkáně, houby). Mikrovlnné rozklady se provádějí v přítomnosti silných minerálních kyselin a oxidačních činidel (HNO_3, HCl, HF, H_2O_2). Rozkladný program je vhodné rozdělit do několika fází. Intenzitu mikrovlnného záření je nutné zvyšovat postupně, aby se zabránilo bouřlivému průběhu dekompoziční reakce a případné explozi. Produktem úspěšného mikrovlnného rozkladu (mineralizace) je čirý, homogenní roztok.

Obr. 24 Mikrovlnná pec pro kyselinové tlakové rozklady (zdroj: www.anton-paar.cz)

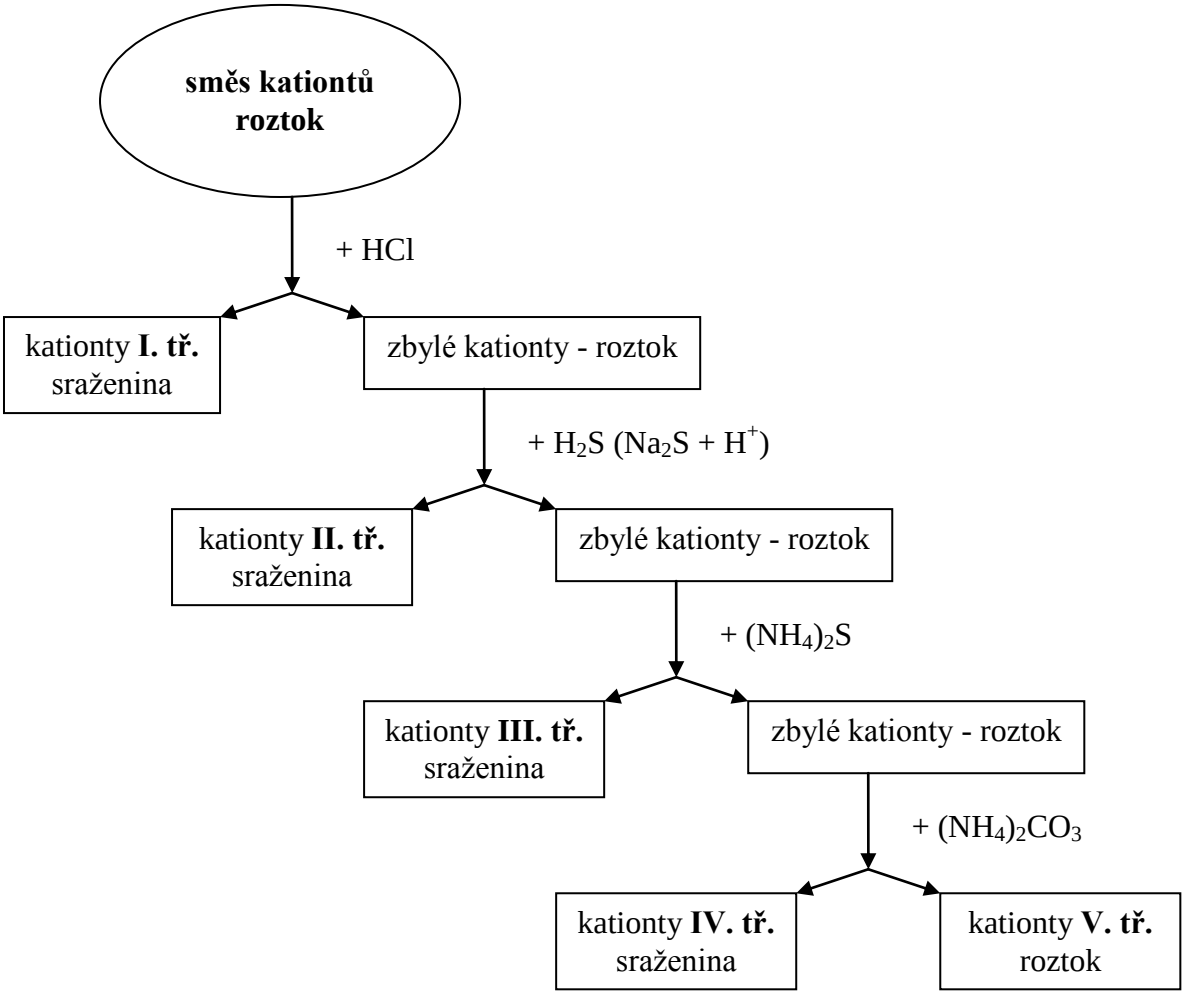
Kvalitativní anorganická analýza

Při kvalitativním rozboru chemickými metodami se nejdříve dělají předběžné zkoušky, podle jejichž výsledku lze odhadnout povahu analyzované látky. Mezi předběžné zkoušky patří zjištění vzhledu vzorku, jeho zbarvování plamene, rozpustnost ve vodě a v jiných rozpouštědlech, zkoušky s oxidovadly nebo redukovaly či zkoušky roztoku se srážecími činidly. Podle chování při předběžných zkouškách se dá odhadnout o jakou látku, popř. skupinu látek jde. To velmi usnadní další postup analýzy. Můžeme provádět dělení vzorku na jednotlivé prvky (ionty, skupiny) nebo izolovat stanovovanou složku vhodnou separační metodou. Kvalitativní analýza se využívá zejména ke stanovení anorganických kationtů, anorganických aniontů a ke stanovení funkční skupin organických látek.

Skupinové reakce kationů - dělení kationtů

Některé analýzy vzorků nelze provádět, pokud je ve stanovovaném vzorku větší množství kationtů. Proto je nutné některé kationty předem odstranit nebo oddělit z původního vzorku. Pro separaci se používá dělení kationtů podle tzv. analytických tříd. Toto dělení také slouží ke kvalitativní analýze. Princip dělení je založen na srážecích reakcích. Ke složité směsi kationtů se přidá srážecí činidlo, které vysráží konkrétní kationty a ostatní kationty zůstávají v roztoku. Vzniklá sraženina konkrétních kationtů se odfiltruje či odstředí a zbylý čirý roztok se může použít pro další srážení. Jelikož se při srážení činidlem oddělí směs kationtů, vzniklá sraženina se rozpustí a opět se přidávají další srážecí činidla, dokud nedojde k úplnému rozdělení směsi na jednotlivé kationty. Ty se pak dají stanovit selektivními reakcemi. V následujícím schématu je zobrazeno dělení kationtů do pěti analytických tříd.

Schéma dělení kationtů do analytických tříd



Kationty se dělí do pěti analytických tříd:

I. analytická třída – Ag^+, Pb^{2+}, Tl^+ a Hg_2^{2+}
II. analytická třída – a) Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}
b) Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, As^{3+}, As^{5+}
III. analytická třída – Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}
IV. analytická třída – Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}
V. analytická třída – Li^+, Na^+, Mg^{2+}, NH_4^+, K^+

Skupinová činidla

I. analytická třída – HCl (1+2)
II. analytická třída – H_2S (Na_2S+H^+)
III. analytická třída – $(NH_4)_2S$
IV. analytická třída – $(NH_4)_2CO_3$ nasycený roztok
V. analytická třída – nemá

Reakce s kyselinou chlorovodíkovou

Z běžných kationtů se zředěnou HCl sráží jen ionty Ag^+, Pb^{2+}, Tl^+ a Hg_2^{2+}, které poskytují bílé sraženiny chloridů, nerozpustné ve zředěných kyselinách. Pouze $PbCl_2$ je rozpustný za horka ve vodě.

$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$
$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2$
$Tl^+ + Cl^- \rightarrow TlCl$
$Pb^2 + 2\ Cl^- \rightarrow PbCl_2$

Reakce se sirovodíkem v kyselém prostředí

Z prostředí zředěné kyseliny chlorovodíkové se sirovodíkem srážejí tyto sulfidy Ag_2S, HgS, PbS, CuS (černé), CdS (žlutý), Bi_2S_3 (tmavě hnědý), SnS (hnědý), SnS_2 (špinavě žlutý), As_2S_3, As_2S_5 (žluté), Sb_2S_3, Sb_2S_5 (oranžové).

$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S$
$Hg_2^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS + Hg^0$
$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS$
$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS$
$2As^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow As_2S_3$
$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Sb_2S_3$
$2Bi^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Bi_2S_3$

Reakce se sulfidem amonným

V neutrálním až slabě zásaditém prostředí se roztokem sulfidu amonného srážejí vedle sulfidů kovů, vylučujících se při srážení s H_2S, také FeS, Fe_2S_3, CoS, NiS (černé), MnS (růžový) a ZnS (bílý). V důsledku protolytické reakce sulfidových iontů jsou v roztoku přítomny ionty OH^- a proto se současně s uvedenými sulfidy srážejí málo rozpustné hydroxidy $Al(OH)_3$ (bílý) a $Cr(OH)_3$ (zelený).

$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS$
$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$
$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$
$2Al^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$
$As_2S_3 + 3S^{2-} \rightarrow 2\ AsS_3^{3-}$
$Sb_2S_5 + 3S^{2-} \rightarrow 2\ SbS_4^{3-}$

V roztocích polysulfidů amonných se rozpouštějí sulfidy SnS, SnS_2, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5 a částečně CuS za vzniku rozpustných thiokomplexů. Protože polysulfidy mají oxidační účinky, dochází při rozpouštění k oxidaci Sn^{II}, As^{III} a Sb^{III} na Sn^{IV}, As^{V} a Sb^{V}. Okyselením roztoků thiokomplexů vznikají opět sraženiny sulfidů.

Reakce s vodným roztokem amoniaku

Činidlo sráží stejné kationty jako roztok alkalického hydroxidu, protože však obsahuje i molekuly NH_3, vznikají kromě málo rozpustných hydroxidů také amminkomplexy.

V přebytku roztoku amoniaku se rozpouštějí sraženiny hydroxidů jako Ag^{I}, Cd^{II}, Hg^{II}, Zn^{II} (bezbarvé), Cu^{II}, Ni^{II} (modré), Co^{II}, Cr^{III} (růžové) a Co^{III} (červené).

$$\mathbf{NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-}$$

$$Co^{2+} + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}$$
$$Ni^{2+} + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}$$
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$$
$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$$
$$Sn^{4+} + 4OH^- \rightarrow Sn(OH)_4$$

Reakce s uhličitany alkalických kovů

Alkalické uhličitany podléhají ve vodě protolytickým reakcím

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$$
$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 + OH^-$$

Roztokem alkalického uhličitanu se srážejí všechny kationty s výjimkou arsenitých solí, kationtu amonného a samozřejmě kationtů alkalických kovů. Při srážení dvojmocných kationtů vznikají např. $MCO_3 \cdot x\ M(OH)_3$. Sraženiny $FeCO_3$ a $MnCO_3$ se oxidují vzdušným kyslíkem na $Fe(OH)_3$ a $MnO_2 \cdot x\ H_2O$. Suspenze $CuCO_3$ a Ag_2CO_3 se při zahřívání rozkládají na příslušné oxidy.

$$CuCO_3 \rightarrow CuO + CO_2$$

Rtuťnatá sůl poskytuje sraženinu $HgCO_3 \cdot x\ HgO$, sraženina rtuťné soli disproporcinuje za vzniku elementární rtuti.

Trojmocné a čtyřmocné kationty (Bi^{III}, Al^{III}, Cr^{III}, Fe^{III}, Sb^{III}, Sn^{IV} a Sn^{II}), jejichž hydroxidy jsou velmi málo rozpustné, poskytují při srážení převážně zásadité uhličitany nebo hydroxidy.

$$2\ M^{3+} + 3\ CO_3^{2-} + 3\ H_2O \rightarrow 2\ M(OH)_3 + 3\ CO_2$$

V přebytku uhličitanu se částečně rozpouštějí sraženiny amfoterních prvků (Pb^{II}, Zn^{II}, $Sb^{III,V}$, $Sn^{II,IV}$, Al^{III}, Cr^{III}) na hydroxokomplexy.

Působením CO_2 přecházejí uhličitany na rozpustné hydrogenuhličitany. Varem roztoků hydrogenuhličitanů vznikají opět sraženiny uhličitanů.

Vybrané reakce aniontů

CO_3^{2-}: uhličitany mohou být přítomny pouze v zásaditých roztocích. Po přídavku H_2SO_4 se uvolní CO_2, který se jímá do roztoku hydroxidu barnatého, s nímž poskytne bílou sraženinu $BaCO_3$.

SO_4^{2-}: z roztoku okyseleného zředěnou HCl se za přítomnosti síranových iontů vylučuje přídavkem roztoku $BaCl_2$ bílá sraženina $BaSO_4$.

SO_3^{2-}: odbarvují modrý roztok Votočkova činidla (fuchsin a malachitová zeleň) za nepřítomnosti sulfidů a polysulfidů.

S^{2-}: reakce s pentakyano-nitrosylželezitanem sodným (nitroprusid sodný) v silně alkalickém prostředí, vzniká fialově zbarvený rozpustný komplex. Okyselením roztoku obsahujícího sulfidy se uvolňuje páchnoucí jedovatý sirovodík.

PO_4^{3-}: po okyselení reagují s tzv. molybdenovou solucí, tj. roztokem molybdenanu amonného v HNO_3, kdy vzniká žlutá sraženina tetrakis(trimolybdato)-fosforečnanu amonného.

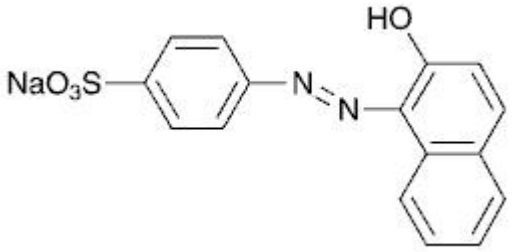
$$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 24H^+ \rightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] + 12H_2O$$

Cl^-: srážení AgCl roztokem $AgNO_3$.

Br^-: reakcí s chlorovou vodou přecházejí na elementární brom, který roztok zbarvuje žlutě až žlutohnědě.

I^-: v prostředí kyseliny octové se oxidují na jod. Vzniklý jod lze extrahovat do chloroformu, kde se rozpouští za vzniku fialových roztoků.

NO_2^-: důkaz je založen na diazotaci aromatického aminu kyselinou dusitou a kopulaci vzniklé diazoniové soli s aminem nebo fenolem na červenofialové azobarvivo. Jako činidlo se používá roztok kyseliny 4-aminobenzensulfonové a 2-naftolu v CH_3COOH.



Obr. 25 Azobarvivo

NO_3^-: dokazujeme je nepřímo po jejich redukci na dusitany kovovým zinkem v kyselém prostředí.

$$NO_3^- + Zn + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + Zn^{2+} + H_2O$$

Vážková analýza - gravimetrie

Je založena na ***kvantitativním*** vyloučení stanovované složky z roztoku ve formě málo rozpustné sloučeniny, která se sušením nebo žíháním převede na chemicky definovaný produkt, který se váží. Vyloučená sraženina se nazývá ***vylučovací forma***, přesně definovaný produkt získaný po sušení nebo žíhání se nazývá ***forma k vážení (vyvážka)*** a z její hmotnosti se vypočítává obsah stanovované složky. Někdy je vylučovací forma současně i formou k vážení (např. AgCl, $BaSO_4$, některé komplexní sloučeniny kovových iontů s organickými činidly…).

Vážková analýza má největší význam jako jedna z nejspolehlivějších metod stanovení při kontrolních a srovnávacích analýzách, při validaci (ověřování správnosti) nových analytických metod a při analýze standardů. Patří mezi ***absolutní metody***, tj. metody, u kterých má výsledek přímou návaznost k některé základní jednotce SI soustavy.

Při vážkové analýze využíváme jen takových srážecích reakcí, při nichž vznikají málo rozpustné a dobře zpracovatelné sraženiny. Podle tvaru částic rozlišujeme sraženiny ***krystalické a amorfní***. Vhodnější jsou krystalické, které se lépe filtrují a bývají čistší. Vlastnosti sraženin jsou závislé nejen na jejich chemickém složení, ale i na podmínkách vylučování. Velikost vznikajících částic sraženiny je závislá na rychlosti, jakou se sraženina vylučuje. Čím je rychlost vylučování menší, tím větší částice vznikají. Rychlost vylučování je přímo úměrná relativnímu přesycení roztoku. Přesycení bude tím menší, čím pomaleji zvyšujeme koncentraci srážedla. Velikost částic závisí i na původní koncentraci vylučované složky v roztoku. Platí, že pro vylučování hrubších sraženin nesmí být roztoky velmi zředěné ani naopak příliš koncentrované. Rozpustnější látky poskytují obvykle větší částice. Střední velikost částic sraženiny se zvětšuje s dobou, po kterou se sraženina ponechá ve styku s matečným roztokem.

Protože převážná část analyticky využívaných reakcí probíhá mezi ionty ve vodných roztocích, budeme se dále zabývat pouze srážecími rovnováhami ve vodném prostředí.

Součin rozpustnosti

Při rozpouštění tuhého elektrolytu A_xB_y ve vodě se ustavuje heterogenní rovnováha mezi tuhou fází (s indexem s) a ionty v roztoku

$$\left(A_x B_y\right)_s \quad \leftrightarrow \quad x\,A^{y+} + y\,B^{x-}$$

Za daných podmínek vznikne časem nasycený roztok a v něm má rovnováha dynamický charakter, tj. ionty přecházející z krystalové mřížky tuhé fáze do roztoku jsou nahrazovány ionty přecházejícími z roztoku zpět do krystalové mřížky tuhé fáze. Dynamickou rovnováhu charakterizuje ***rovnovážná konstanta***

$$K = \frac{a^x\left(A^{y+}\right).a^y\left(B^{x-}\right)}{a\left(A_x B_y\right)_s}$$

Jestliže uvážíme, že aktivita čisté tuhé látky je podle definice jednotková, nabude výraz pro rovnovážnou konstantu tvaru

$$K_s = a^x\left(A^{y+}\right).a^y\left(B^{x-}\right)$$

Veličina K_s se nazývá ***součin rozpustnosti***. Nahradíme-li aktivity relativními rovnovážnými koncentracemi, dostaneme

$$(K_s)_c = \left[A^{y+}\right]^x . \left[B^{x-}\right]^y$$

kde $(K_s)_c$ je ***koncentrační součin rozpustnosti***. Jestliže roztoky málo rozpustných látek jsou velmi zředěné, blíží se aktivní koeficienty k jednotce a potom platí $(K_s)_c = K_s$.

Součin rozpustnosti je významná veličina, která umožňuje výpočet rozpustnosti látky za různých podmínek, tj. v čisté vodě, za přítomnosti přebytku některého z iontů tvořících sraženinu, za přítomnosti cizích iontů, při různém pH apod.

Obecný postup vážkové analýzy

1. navážení vzorku – m_n
2. převedení vzorku do roztoku
3. srážení
4. filtrace a promývání
5. sušení a žíhání
6. vážení vyvážky - m_v
7. výpočet

Analyzovaný vzorek převedeme do roztoku a úpravou reakčních podmínek (objemu, teploty, pH) zajistíme optimální průběh následující srážecí reakce.

Pro vyloučení stanovované složky z roztoku používáme obvykle vodných roztoků činidel. U organických činidel špatně rozpustných ve vodě používáme jejich roztoků v organických rozpouštědlech mísitelných s vodou nejčastěji s ethanolem. Srážecím činidlem může být i látka plynná, např. H_2S, CO_2 apod., kterou uvádíme plynule do reakční směsi až do nasycení.

Po kvantitativním vyloučení necháme vzniklou sraženinu určitou dobu zrát a poté ji oddělíme od matečného roztoku filtrací. K filtraci používáme různé druhy kvantitativních papírových filtrů, které po spálení zanechávají zanedbatelné množství popelovin a mají definovatelnou hustotu. Krystalické sraženiny se někdy filtrují pomocí porcelánových filtračních kelímků nebo pomocí skleněných frit.

Po odfiltrování je třeba sraženinu (filtrační koláč) zbavit zbytků matečného roztoku a stržených rozpustných látek promýváním vodou nebo častěji roztokem vhodného elektrolytu. Promývání je nutné opakovat. Odfiltrovanou a promytou sraženinu převádíme sušením nebo žíháním na formu k vážení. Sušením rozumíme odstraňování těkavé kapaliny (většinou vodu, org. látky) při teplotách mírně nad její teplotu varu (105 – 120 °C), při kterém zpravidla nedochází k chemickým změnám sraženiny. K žíhání sraženin, které probíhá obvykle při teplotách 400 – 1200 °C na vzduchu nebo v proudu plynu, se používají porcelánové, křemenné nebo platinové kelímky. Sraženina se před žíháním nejprve vysuší, a pokud bylo k filtraci použito papíru, ten se zvolna spálí zahříváním kahanem tak, aby nedošlo k jeho hoření. Teprve potom je možno žíhání dokončit v plameni nebo v elektrické peci při potřebné teplotě. Při žíhání dochází často k chemickým změnám sraženiny. Sraženiny se suší nebo žíhají do konstantní hmotnosti. Hmotnost sraženiny se při dalším vážení smí lišit nejvýše o 0,3 mg.

Množství stanovované látky se pak vypočte z navážky vzorku, z hmotnosti vyžíhaného vzorku a pomocí gravimetrického faktoru. Hodnotu gravimetrického faktoru (f_g) můžeme vypočítat nebo vyhledat v tabulkách.

$$f_g = \frac{M_{hl}}{M_{iz}} \qquad w_s = \frac{m_v}{m_n} f_g \; 100 \quad [\%]$$

M_{hl} – molární hmotnost hledané látky
M_{iz} – molární hmotnost izolované látky
m_v – hmotnost vyvážky
m_n – hmotnost navážky

Příklady stanovení některých prvků a skupin

Stanovení Ag: stříbrné ionty se z okyseleného vzorku za horka sráží jako bílý AgCl přídavkem kyseliny chlorovodíkové. AgCl je i výsledným produktem po žíhání.
Stanovení Fe: železité ionty se za horka sráží amoniakem. Vzniká rezavě hnědá sraženina hydroxidu železitého, která je žíháním převedena na oxid železitý.
Stanovení Ni: nikelnaté ionty se sráží ve slabě amoniakálním prostředí roztokem diacetyldioximu v ethanolu za vzniku purpurově červené sraženiny nikldiacetyldioximu. Vzorek se pouze suší a poté váží.
Stanovení Mg: hořečnaté ionty se sráží za horka hydrogenfosforečnanem amonným v prostředí amoniaku jako bílá sraženina fosforečnanu hořečnato – amonného, který se žíhá na $Mg_2P_2O_7$.
Stanovení Ca: vápenaté ionty se sráží za horka šťavelanem amonným jako šťavelan vápenatý, který se žíhá na oxid.
Stanovení síranů: sírany se sráží za horka v přítomnosti HCl roztokem chloridu barnatého za vzniku bílé sraženiny $BaSO_4$, který je i výsledným produktem po žíhání.
Stanovení fosforečnanů: fosforečnanové ionty se sráží hořečnatou solucí. Další postup je stejný jako u stanovení Mg.
Stanovení chloridů: chloridové ionty se sráží za chladu roztokem $AgNO_3$.

Odměrná analýza

Protolytické rovnováhy - acidobazické rovnováhy

Arrheniova teorie kyselin a zásad

Pojmy kyselina a zásada se v chemii vyvíjel a stále vyvíjí. Starší teorie se opírá o projevy kyselosti a zásaditosti ve vodných roztocích (Arrhenius). Pojmy této teorie jsou stále živé a byly použity v učebnici obecné chemie, a proto se raději opřeme o ni.

Ve vodě je nositelem kyselosti vodíkový ion H^+ a nositelem zásaditosti ion OH^-. Podle Arrhenia jsou ***kyseliny*** látky, které ze své molekuly mohou odštěpovat při rozpouštění a disociaci ve vodě ion H^+ (odpovídá to látkám, které se kyseliny nazývají i z hlediska chemického názvosloví). Např.

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

nebo dvojsytná kyselina, která disociuje ve dvou stupních

$$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$$
$$HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$$

Kyselina sírová může odštěpovat dva ionty H^+, je dvojsytná kyselina. Obdobně např. kyselina trihydrogenfosforečná H_3PO_4 je kyseliny trojsytná.

Zásady jsou látky, které při rozpouštění a disociaci ve vodě odštěpují ion OH^- (Arrheniovy zásady jsou z hlediska chemického názvosloví hydroxidy). Např.

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

nebo dvojsytná zásada

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2\ OH^-$$

Reakce Arrheniovy kyseliny a zásady se nazývá **neutralizace** a vzniká při ní příslušná sůl, která má kation z hydroxidu a anion z kyseliny, a dále vzniká voda, např.

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Protože sůl je v roztoku zcela disociovaná na ionty, je hlavní podstatou neutralizace vznik vody

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$$

Podle toho, do jaké míry probíhá disociace, rozeznáváme silné a slabé kyseliny či zásady (jako silné a slabé elektrolyty). Silné kyseliny a zásady disociují zcela. Slabé kyseliny a zásady disociují jen částečně. Disociační reakce je u nich pouze částečná – probíhá jen do určité rovnováhy. V roztoku se pak vedle iontů vzniklých disociací slabé kyseliny či slabé zásady vyskytují i nedisociované molekuly. Rovnováhu disociace vystihuje pak příslušná rovnovážná konstanta – disociační.

K silným kyselinám patří např. již uvedené HCl a H_2SO_4, dále HNO_3, $HClO_4$. K slabým kyselinám, lépe vyjádřeno spíše k středně silným a slabým kyselinám patří kyseliny, jejichž disociační konstanta kyseliny K_a je menší než 10^{-2}. Např. octová kyselina

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

kde výrazy v hranaté závorce představují molární koncentrace příslušných částic, které jsou v roztoku, v němž se ustálila rovnováha. (Tedy např. $[CH_3COO^-]$ nepředstavuje octanový anion, tedy určitou částici, ale molární koncentraci tohoto iontu v roztoku, tedy číslo.)
Pro obecně napsanou kyselinu HA

$$HA \leftrightarrow A^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}$$

Disociace vícesytných kyselin probíhají, jak je výše uvedeno postupně, takže pro každý stupeň lze najít příslušnou disociační konstantu, např.

$$H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+]\cdot[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]\cdot[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+]\cdot[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

K silným zásadám patří např. hydroxidy alkalických kovů (jako KOH, NaOH) a dále především $Ba(OH)_2$ a $Ca(OH)_2$. Jejich veškerý rozpuštěný podíl v roztoku je disociovaný. Rovnováhu disociace lze vyjádřit příslušnou rovnicí s rovnovážnou konstantou. Např. pro amoniak

$$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

s disociační konstantou pro zásadu K_b.
(Pro úplnou správnost výkladu je třeba poznamenat, že látka se vzorcem NH_4OH ve vodném roztoku prakticky neexistuje, ale při použití Arrheniovy teorie se bez ní neobejdeme. Vhodněji lze vyjádřit zásaditost amoniaku teorií Bröstedovou – viz níže). Opět platí, že látky s disociační konstantou zásady menší než 10^{-2} považujeme za střední nebo slabé zásady.
(Je třeba upozornit, že i látky, jejichž disociační konstanty jsou menší než 10^{-2} a nepatří dle definice mezi silné kyseliny a silné zásady, ale jen mezi středně silné, mohou být v koncentrovaném stavu žíravé; jako např. octová kyselina, kyselina fosforečná nebo amoniak).

Disociace vody a pH

Voda patří k velmi slabým elektrolytů, tj. není prakticky vůbec disociována. Disociuje dle rovnice

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

Vidíme, že dle Arrhenia je nutno ji považovat zároveň za slabou kyselinu i zásadu. Její disociace se nevystihuje obvyklým tvarem disociační konstanty

$$K = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]}$$

protože koncentrace samotné vody ve vodě a vodných roztocích je prakticky konstantní, je zahrnována do konstanty (při správnějším vyjadřování konstant pomocí aktivit, je její aktivita ve vodných roztocích jednotková). Konstanta nabývá tvaru

$$K_V = [H^+]\cdot[OH^-]$$

a nazývá se ***iontový součin vody***. Hodnota iontového součinu vody závisí na teplotě, při 25°C je prakticky rovna $\mathbf{10^{-14}}$.

Pokud je systém v rovnováze, musí být podle této rovnice součin koncentrací obou iontů ve vodě a vodných roztocích konstantní. Zvyšujeme-li koncentraci jednoho z nich např. přidáváním kyseliny nebo zásady, musí koncentrace druhého úměrně klesat. Koncentrace se snižuje tím způsobem, že spolu reagují za vzniku nedisociované vody – probíhá neutralizace,

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

tím se snižuje jejich koncentrace, dokud součin koncentrací obou iontů není roven K_V.

Pro neutrální vodné roztoky platí, že v něm je stejná koncentrace iontů H^+ jako koncentrace iontů OH^-, tj.

$$[H^+] = [OH^-]$$

$$K_V = [H^+]\cdot[OH^-] = [H^+]^2$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_V} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (0,000 000 1 mol l}^{-1}\text{)},$$

Kyselý roztok je roztok, v němž je koncentrace iontů H^+ větší než koncentrace iontů OH^-, tedy platí $[H^+] > [OH^-]$. Koncentrace iontů H^+ pak tedy musí být větší než 10^{-7} mol l^{-1}, kdežto koncentrace iontů OH^- musí být naopak menší. V zásaditých roztocích převažuje koncentrace iontů OH^-, takže koncentrace iontů H^+ pak tedy musí být menší než 10^{-7} mol l^{-1}.

Koncentrace iontů H^+ resp. OH^- je důležitý ukazatel, který nás informuje o kyselosti a zásaditosti vodných roztoků. Z této informace může chemik usuzovat na chemické chování roztoku; na to, jaké reakce v něm mohou probíhat, jaké látky nebo jaké formy látek v něm mohou existovat. Protože se koncentrace H^+ a OH^- mohou pohybovat v rozmezí více než 14 řádů, používá se k charakterizaci kyselosti veličina, která nás informuje o kyselosti a zásaditosti v řádech koncentrací iontů H^+. Tato veličina se nazývá pH (Sörensen; pondus hydrogenii). **Veličina pH je definována** jako záporně vzatý dekadický logaritmus koncentrace vodíkových iontů. (Přesněji místo $[H^+]$ má být aktivita vodíkových iontů, kterou

však pro zředěné roztoky můžeme přibližně nahradit koncentrací; více k pojmu aktivita bylo řečeno u součinu rozpustnosti).

$$pH = -\log[H^+]$$

(Symbol p je obecně používán jako výraz pro záporný dekadický logaritmus, např. místo rovnovážných konstant používáme a tabelujeme hodnoty pK, což je –log K).
Hodnota pH neutrálního roztoku, který má koncentraci iontů H^+ rovnu 10^{-7} mol l^{-1}. Bude tedy

$$pH = -\log 10^{-7} = -(-7) = 7$$

Pro kyselý roztok např. s koncentrací iontů H^+ rovnu např. 10^{-2} mol l^{-1} bude tedy platit

$$pH = -\log 10^{-2} = -(-2) = 2$$

Tabulka č. 2 – přehled kyselosti roztoků

$[H^+]$ mol l^{-1}	10^{-0}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
roztoky	silně kyselé				slabě kyselé			neutrální	slabě zásadité				silně zásadité		

Brönstedova teorie kyselin a zásad

Obecnější teorie kyselina a zásad je teorie **Brönstedova a Lawryho**. Tato teorie platí i pro jiná rozpouštědla než je voda a rozšiřuje počet látek, které považujeme za kyseliny a zásady.
Kyselina – látka, která odštěpuje proton (což je vlastně ion H^+).

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

Zásada – látka, která proton přijímá.

$$B + H^+ \leftrightarrow HB^+$$

Z kyseliny po odštěpení protonu zbyde částice, která je schopna proton opět přijmout, tj. zásada, stejně jako ze zásady přijmutím protonu vznikne částice schopna proton odštěpit, tedy kyselina. Existují tedy dvojice kyselina zásada, které se liší jen protonem, tzv. ***konjugovaný pár kyselina zásada.***
Příklady konjugovaných párů

kyselina	↔	H^+	+	zásada	
HCl	↔	H^+	+	Cl^-	
H_2SO_4	↔	H^+	+	HSO_4^-	
HSO_4^-	↔	H^+	+	SO_4^{2-}	
NH_4^+	↔	H^+	+	NH_3	
NH_3	↔	H^+	+	NH_2^-	amidický anion
H_2O	↔	H^+	+	OH^-	
H_3O^+	↔	H^+	+	H_2O	hydroniový neboli oxoniový ion

Je zřejmé, že:
1. Kyseliny nebo zásady nemusí být jen elektroneutrální molekuly, ale i ionty.
2. Existují látky, které mohou vystupovat jednou jako kyselina a jednou zásada (např. H_2O, nebo NH_3 či HSO_4^-). Takové látky jsou dvojaké, tj. ***amfoterní povahy*** nazýváme je amfolyty. Na čem závisí to, zda bude daný amfolyt při reakci kyselinou či zásadou?

Proton nemůže v roztoku samostatně existovat, uvolňuje se z jedné částice jen tehdy, když se okamžitě spojuje s jinou částicí. Z toho plyne: Kyselina může reagovat jako kyselina a odštěpit proton, jen v přítomnosti zásady, která proton přijímá. Reakce Brönstedovy kyseliny a zásady je výměna protonu, z původní kyseliny vznikne k ní konjugovaná zásada a z původní zásady vznikne k ní konjugovaná kyselina. Tato reakce se nazývá ***protolýza.***

Reakcí Brönstedovy kyseliny a zásady tedy nevzniká sůl a voda jako u kyseliny a zásady Arrheniovy. Kyselé ionty vody nejsou částice H^+, ale ionty H_3O^+, které z nich ve vodě okamžitě vznikají. Podle Brönsteda nejsou hydroxidy zásady, zásada je ion OH^-, který může vznikat disociací hydroxidu.

Např.

Kyselina 1	+	Zásada 2	↔	Zásada 1	+	Kyselina 2
HCl	+	NH_3	↔	Cl^-	+	NH_4^+
HCl	+	H_2O	↔	Cl^-	+	H_3O^+
H_2O	+	NH_3	↔	OH^-	+	NH_4^+
NH_4^+	+	H_2O	↔	NH_3	+	H_3O^+
HCO_3^-	+	OH^-	↔	CO_3^{2-}	+	H_2O
HCl	+	HCO_3^-	↔	Cl^-	+	H_2CO_3 (rozpad na CO_2 a H_2O)
CH_3COOH	+	H_2O	↔	CH_3COO^-	+	H_3O^+
HCl	+	CH_3COOH	↔	Cl^-	+	$CH_3COOH_2^+$ Acetonium

Zda se látka bude chovat jako kyselina nebo zásada, zda se bude chovat jako silná nebo slabá kyselina či zásada, závisí na tom, s čím reaguje.

Kyselost a zásaditost látek posuzujeme vzhledem k používanému rozpouštědlu, což bývá ve většině případů voda. Mírou síly je opět disociační konstanta.
Např. amoniak se ve vodě chová jako středně silná zásada

$$H_2O + NH_3 \leftrightarrow OH^- + NH_4^+$$

Rovnovážná konstanta pro rovnici je

$$K = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]\cdot[H_2O]}$$

Koncentrace vody se zahrnuje do konstanty a pak dostáváme obdobnou konstantu jako u Arrheniovy teorie, jenže lépe odpovídající chemismu reakce,

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]}$$

kdy záporný logaritmus této konstanty je pK_b=4,75.

K amoniaku konjugovaná kyselina je ion NH_4^+. Ve vodě se chová jako kyselina (např. při rozpouštění NH_4Cl)

$$NH_4^+ \quad + \quad H_2O \quad \leftrightarrow \quad NH_3 \quad + \quad H_3O^+$$

Rovnovážná konstanta pro tuto kyselinu (po zahrnutí koncentrace vody do konstanty) je následující:

$$K_a = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

Konstanta pro kyseliny se od konstanty Arrheniovy liší jen v tom, že píšeme H_3O^+ místo H^+. Mezi disociační konstantou kyseliny konstantou konjugované zásady existuje jednoduchý vztah. Konstantu rozšíříme výrazem $[OH^-]$

$$K_a = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}\cdot\frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{1} = \frac{K_v}{K_b}$$

Postupnými úpravami lze získat vztah pro záporně vzaté logaritmy

$$\log K_a = \log K_V - \log K_b$$
$$-\log K_a = -\log K_V - (-\log K_b) = -\log 10^{-14} - (-\log K_b)$$
$$pK_a = pK_V - pK_b = 14 - pK_b$$

Z pK_a iontu NH_4^+ a lze vypočítat pK_b konjugované zásady NH_3

$$pK_a = 14 - pK_b = 14 - 4{,}75 = 9{,}25$$

Síla kyselin a zásad podle hodnot pK

Malé pK znamená silnější kyselinu (zásadu), velké pK slabší kyselinu (zásadu).
Např. Dle hodnot pK_a lze posoudit, jak klesá síla kyselin pro kyselinu fosforečnou a její ionty

H_3PO_4	pK_{a1}=2,16
$H_2PO_4^-$	pK_{a2}=7,21
HPO_4^{2-}	pK_{a3}=12,32

Pokud se použije jako rozpouštědlo jiná látka než voda, může se tím ovlivnit schopnost látky odštěpovat nebo přijímat proton, tedy to, zda se látka bud chovat jako silná či slabá kyselina nebo zásada. Použije-li se jako rozpouštědlo látka, která bude dychtivěji přijímat proton než voda (např. dimethylamin nebo pyridin), posiluje se kyselost látek a oslabuje se jejich případný zásaditý charakter; ze slabých kyselin dělá kyseliny silnější

a ze středně silných zásad zásady slabé. Naopak rozpouštědlo snadno odštěpující proton (např. octová kyselina) posiluje zásaditý charakter a oslabuje kyselý charakter látek.

Hydrolýza

Ze vztahu

$$pK_a = 14 - pK_b$$

je zřejmé, že silnější kyselina (menší pK_a) musí mít konjugovanou velmi slabou zásadu (větší pK_b) a naopak, silná zásada má konjugovanou kyselinu slabou (což bylo vysloveno již výše čistě kvalitativně). Na základě tohoto vztahu mezi sílou konjugované kyseliny a zásady lze snadno vysvětlit jev zvaný **hydrolýza** solí, který způsobuje, že roztoky solí mohou být kyselé nebo zásadité. (Představa, že když soli vznikají neutralizací kyseliny zásadou, musí být jejich roztoky vždy neutrální, je chybná.)

Např. při rozpouštění chloridu amonného látka disociuje zcela (sůl je silný elektrolyt)

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Ion Cl^- je konjugovaná zásada k silné kyselině (HCl), takže je to zásada tak slabá, že není schopna reagovat s vodou jako zásada. Ion NH_4^+ je konjugovaná kyselina k středně silné zásadě NH_3, takže je to slabá kyselina, která s vodou reaguje dle rovnice

$$NH_4^+ + H_2O \leftrightarrow NH_3 + H_3O^+$$

V roztoku tedy vznikají oxoniové ionty, roztok je tedy kyselý.
Roztoky solí silných kyselin a slabých zásad jsou v důsledku hydrolýzy kyselé (další příklad: třeba síran železitý nebo síran hlinitý).

Při rozpouštění jiné soli, např. octanu sodného dochází k úplné disociaci

$$Na_2CO_3 \rightarrow CO_3^{2-} + 2\ Na^+$$

Ion Na^+ není ani kyselina ani zásada, ion CO_3^{2-} je zásada konjugovaná k velmi slabé silné kyselině (hydrogenuhličitanový anion s pK_a= 10,33). Ion CO_3^{2-} reaguje s vodou jako silná zásada (pK_b= 1,67) a vzniklý roztok je silně zásaditý

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$$

Soli slabých kyselin a silných zásad jsou zásadité (další příklady: roztoky alkalických sulfidů jsou silně zásadité, roztoky alkalických hydrogenuhličitanů nebo octanů jsou mírně zásadité).

Soli silných kyselina silných zásad nehydrolyzují, jejich roztoky jsou neutrální. U roztoků slabých kyselin a slabých zásad (octan amonný) protolyticky reagují s vodou kation i anion, takže výsledek hydrolýzy závisí na jejich síle. Např. octanový anion je zhruba stejně silná zásada jako amonný ion kyselina, takže ionty H_3O^+ a OH^- vniklé hydrolýzou se vzájemně přibližně zneutralizují. Roztok sulfidu diamonného bude zásaditý, protože ion S^{2-} je již docela silná zásada (pK_b=1,8), poněvadž HS^- je velmi slabá kyselina (pK_a= 12,2), kdežto amonný ion je jen velmi slabá kyselina (pK_a= 9,25).

Výpočty pH roztoků silných kyselin a zásad

Silné kyseliny a zásady jsou ve vodných roztocích zcela disociovány.

Jednosytná silná obecná kyselina disociuje

$HA \rightarrow A^- + H^+$

to znamená, že koncentrace iontů H^+ (resp. H_3O^+) v roztoku se rovná koncentraci rozpuštěné kyseliny. U dvojsytné kyseliny, která je silná i v druhém stupni, bude koncentrace iontů H^+ rovna dvojnásobku koncentrace rozpuštěné kyseliny. (Do celkové bilance není třeba započítávat koncentraci iontů vzniklých disociací vody; ta je nepatrná i v čisté vodě, 10^{-7} mol/l, a okyselením vody se štěpení molekul vody ještě potlačí). Hodnotu pH např. roztoku HCl o obecné koncentraci c_{HCl} vypočteme dle vztahu

$$pH = -\log[H^+] = -\log c_{HCl}$$

Příklad
Koncentrace kyseliny sírové v roztoku c = 0,025 mol l^{-1}. Jaké je pH roztoku?
Pro roztok kyseliny sírové musíme uvažovat, že jde o silnou dvojsytnou kyselinu

$$pH = -\log[H^+] = -\log(2 \cdot c_{H_2SO_4}) = -\log(2 \cdot 0{,}025) = -\log 0{,}05 = -(-1{,}301) = 1{,}301$$

Pro roztoky silných zásad pro výpočet pOH platí (záporný logaritmus koncentrace iontů OH^-) stejné vztahy, jako pro výpočet pH u roztoků silných kyselin. Z pOH se pak vypočítá pH na základě platnosti iontového součinu.

$$K_V = 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-]$$
$$pK_V = 14 = pH + pOH$$

Hodnotu pOH např. roztoku NaOH o obecné koncentraci cNaOH vypočteme dle vztahu

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log c_{NaOH}$$

Hodnotu pH pak vypočteme

$$pH = 14 - pOH = 14 - (-\log c_{NaOH})$$
$$pH = 14 + \log c_{NaOH}$$

Výpočty pH roztoků slabých kyselin a zásad

Zde se výklad omezí pouze na roztoky dostatečně slabých kyselin a zásad, u kterých není třeba uvažovat pokles koncentrace rozpuštěných molekul v důsledku disociace a na tak koncentrované roztoky, kde lze zanedbat v bilanci koncentraci iontů pocházejících z disociace vody.
Výpočet pH pro slabou kyselinu s koncentrací c_{HA}
Kyselina disociuje dle uvedené rovnice s rovnovážnou konstantou K_a

$HA \leftrightarrow A^- + H^+$

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

Pokud se tedy zanedbá úbytek molekul disociací (slabá kyseliny disociuje jen málo) platí pro rovnovážnou koncentraci nedisociovaných molekul kyseliny [HA]= c_{HA}.
Ionty A^- a H^+ vznikají společnou reakcí v poměru 1:1, takže jejich rovnovážné koncentrace jsou stejné $[A^-]=[H^+]$. Dosadíme do rovnice pro K_v

$$K_a = \frac{[H^+]\cdot[H^+]}{c_{HA}} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}}$$

z toho $[H^+]^2 = K_a \cdot c_{HA}$

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{HA}}$$

$$\log[H^+] = \frac{1}{2}\log(K_a \cdot c_{HA}) = \frac{1}{2}(\log K_a + \log c_{HA})$$

pH slabé kyseliny

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_{HA})$$

Příklad
Jaké je pH roztoku H_2CO_3 s koncentrací $1{,}15.10^{-5}$ mol l^{-1} (koncentrace odpovídající nasycení vody oxidem uhličitým z atmosféry s koncentrací CO_2 350 ppm), hodnota pK_{a1} =6,35. Jedná se o slabou kyselinu, která je sice dvojsytná, ale její disociace v čisté vodě probíhá jen do prvního stupně (v druhém stupni je kyselina o 4 řády slabší, koncentrace vzniklých iontů HCO_3^- je nepatrná a jejich další disociace je navíc potlačena ionty H^+ vzniklými disociací do prvního stupně).

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c_{HA}) = \frac{1}{2}(6{,}35 - \log 1{,}15\cdot 10^{-5}) = \frac{1}{2}[6{,}35 - (-4{,}94)] = \frac{11{,}29}{2} = 5{,}65$$

(To by bylo pH dešťové vody, pokud by v ní nebyly další kyseliny absorbované z ovzduší, např. kyselina sírová a dusičná.)
pH slabé zásady

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - \log c_B)$$

kde c_B je molární koncentrace slabé zásady. Vzorec lze odvodit analogicky jako v předchozích případech; vypočítá se pOH roztoku slabé zásady a pak se přepočtá na pH.

Tlumiče pH

Tlumiče pH nebo také pufry (v starších učebnicích se nazývají také ústoje) jsou roztoky, které udržují v podstatě konstantní hodnotu pH, i když se do roztoku přidává kyselina či zásada. Používají se např. tehdy, když reakce probíhá optimálně jen při určitém pH a když při reakci vznikají ionty H^+ či OH^- (viz např. chelatometrické titrace).

Jak vyplývá z předchozího výkladu přídavek iontů H^+ (protonů) či OH^- do vodného roztoku vyvolá změnu jejich koncentrace, a tím změnu pH. Pokud však v roztoku bude vedle molekul vody zásada silnější než voda a kyselina silnější než voda, mohou tyto látky s dodávanými ionty H^+ či OH^- reagovat, a tím zamezí změně jejich koncentrace v roztoku. Otázka je, jak zajistit, aby spolu tato kyselina a zásada samy nezreagovaly. Tomu lze zabránit využitím chemické rovnováhy.

Tlumivý účinek má např. roztok chloridu amonného a amoniaku. Obecně to může být roztok slabé zásady a soli této zásady se silnou kyselinou.

Chlorid amonný je sůl, která ve vodě zcela disociuje

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Vzniklé ionty NH_4^+ se chovají dle Brönsteda jako slabá kyselina, ale silnější než voda; ionty Cl^- se sice mohou dle Brönsteda chovat jako zásada, ale ne ve vodě (jsou slabší zásada než voda, takže se zde neuplatňují v acidobazických reakcích).

Amoniak jako středně silná zásada (silnější než voda) disociuje jen do vytvoření rovnováhy

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

která je, ale již existujícími ionty NH_4^+ ze soli posunuta doleva (tj. disociace neproběhne)
V roztoku tedy máme vedle H_2O silnější kyselinu NH_4^+ a silnější zásadu NH_3, které spolu nereagují, ale reagují místo vody s přidávanými kyselinami či zásadami či vznikajícími ionty H^+ či OH^-

$$H^+ + NH_3 \leftrightarrow NH_4^+$$
$$OH^- + NH_4^+ \leftrightarrow H_2O + NH_3$$

takže se nemění koncentrace iontů H^+ či OH^- v roztoku, a tudíž se nemění pH roztoku.

Výpočet pH tlumiče

Rovnováha se řídí disociační konstantou

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]}$$

pro koncentraci hydroxidových iontů platí

$$[OH^-] = \frac{K_b \cdot [NH_3]}{[NH_4^+]}$$

V samotném tlumiči je hodnota $[NH_4^+]$ rovna koncentraci chloridu amonného c_{NH_4Cl}, protože ion NH_4^+ vznikal jen jeho disociací. Hodnota $[NH_3]$ je rovna koncentraci rozpuštěného amoniaku c_{NH_3}, protože žádný amoniak nedisocioval. Pak platí

$$[OH^-] = \frac{K_b \cdot c_{NH_3}}{c_{NH_4Cl}}$$

Roztok se připravuje tak, aby poměr koncentrace amoniaku a soli byl 1, tzn., že koncentrace iontů OH^- se pak rovná K_b a pOH se rovná pK_b. Přidáváním iontů H^+ či OH^- se poměr koncentrací $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ mění proti původnímu poměru $\frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4Cl}}$, ale teprve řádová změna vyvolá řádovou změnu koncentrace iontů OH^- a tudíž změnu hodnoty pOH a také pH o 1.
Vzorec pro výpočet pH

$$pH = 14 - pK_b + \log\frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4Cl}}$$

Poměr koncentrací $\frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4Cl}}$ a hodnota pOH se drží kolem hodnoty pK_b a hodnota pH tedy kolem 14 - pK_b, což je 9,25.

Obdobně může jako tlumič fungovat roztok slabé kyseliny a soli této kyseliny se silnou zásadou. Příklad je roztok octové kyseliny a octanu sodného. Octová kyselina je středně slabá kyselina, která reaguje s přidávanými ionty OH^-. Octanový anion je slabá zásada (Brönstedova), silnější než voda, která reaguje s přidávanými ionty H^+. Hodnota pH takového roztoku se drží kolem $pH=pK_a$.
Pro výpočet lze odvodit vztah

$$pH = pK_a + \log\frac{c_{soli}}{c_{kyseliny}}$$

Odměrná analýza - titrace

Stanovení látek založené na měření objemu roztoku činidla právě potřebného k úplnému zreagování stanovované složky v analyzovaném roztoku, tj. k dosažení ***bodu ekvivalence***.

Známe-li přesnou koncentraci roztoku činidla (tzv. titr), můžeme na základě stechiometrie reakce vypočítat množství nebo koncentraci stanovované složky.

Dosažení bodu ekvivalence se zjišťuje vhodnou indikací, která může být založena buď na subjektivním pozorování změn v roztoku (vizuální indikace) nebo na objektivním měření určité vlastnosti roztoku (instrumentální indikace).

Chemické reakce, které je možno využít při odměrné analýze, by měly splňovat tyto požadavky:

- reakce činidla se stanovovanou složkou musí probíhat jednoznačně podle známé stechiometrie, činidlo nesmí reagovat současně s více složkami analyzovaného roztoku

- reakce musí probíhat kvantitativně, tj. rovnováha musí být zcela posunuta ve směru tvorby reakčních produktů
- použitá reakce má být dostatečně rychlá, dosažení rovnováhy by mělo být limitováno pouze mícháním
- během reakce má docházet ke změnám těch vlastností, které jsou snadno indikovatelné, změny musí být zvláště výrazné v okolí bodu ekvivalence

Metody odměrné analýzy dělíme podle povahy chemických reakcí, na kterých jsou založené, do čtyř skupin:

1. acidobazické titrace
2. komplexotvorné
3. srážecí
4. oxidačně-redukční

Jestliže se konec titrace zjišťuje instrumentální indikací, potom se způsob indikace uvádí jako přívlastek v názvu titrace: potenciometrická, konduktometrická, fotometrická titrace.

Odměrné metody jsou nejrozšířenějšími metodami analýzy roztoků, zejména anorganických látek. Běžně se využívají jako provozní a kontrolní metody v mnoha výrobních odvětvích.

Nezbytnou podmínkou odměrného stanovení je správné určení konce titrace, tj. stavu, při kterém ukončíme přidávání titračního činidla a který má koincidovat s bodem ekvivalence. Jak už bylo uvedeno, rozdělujeme způsoby indikace na vizuální a instrumentální.

Vizuální indikace konce titrace

Při vizuální indikaci využíváme výrazných změn vzhledu roztoku způsobených buď přeměnou samotných reagujících látek, nebo přeměnou pomocných látek přidávaných do roztoku, chemických indikátorů.

Bezindikátorové způsoby

Nejznámější z bezindikátorových způsobů indikace se využívá při titracích odměrným roztokem manganistanu, který při malých koncentracích intenzivně fialově zbarvuje roztok. Při titracích v kyselém prostředí se činidlo redukuje na bezbarvé ionty manganaté, dokud je v roztoku stanovované redukovalo. Ukončení reakce je indikováno prvním přebytkem činidla, které zbarví titrovaný roztok růžovo-fialově. Na podobném principu můžeme indikovat konec titrace také u některých metod cerimetrických nebo jodometrických, kde využíváme žlutého zbarvení přebytečné ceričité soli (ceritá sůl je ve zředěném roztoku prakticky bezbarvá) nebo roztoku jodu (roztok jodidu je rovněž bezbarvý).

Bez použití indikátorů lze zjistit konec titrace také u srážecích titrací halogenidů, kdy vzniká zakalený koloidní roztok. Postupujeme-li po dostatečně malých přídavcích, dojde po mírném překročení bodu ekvivalence ke zřetelnému vyčeření roztoku, sraženina ztratí koloidní charakter a koaguluje do větších částic usazující se suspenze.

Za použití chemických indikátorů

Jako indikátory se používají látky stejného typu. Rozeznáváme tedy indikátory:

acidobazické – jsou to slabé organické kyseliny nebo zásady, charakterizované protolytickou rovnováhou

$$HInd \leftrightarrow H^+ + Ind^- \qquad K_{HInd} = \frac{[H^+].[Ind^-]}{[HInd]}$$

Funkční oblast acidobazických indikátorů, jejichž kyselá forma se liší zbarvením od zásadité formy, nezávisí na celkové koncentraci indikátoru.
Methyloranž – zásaditý indikátor, funkční oblast pH je 3,1 až 4,5. V přebytku kyseliny přechází na červenorůžové zbarvení z cibulově žluté.
Methylčerveň – zásaditý indikátor, funkční oblast pH je 4,4 až 6,3. V přebytku kyseliny přechází na červené zbarvení ze žluté.
Fenolftalein – kyselý indikátor, funkční oblast pH je 8,0 až 9,8. V přebytku NaOH přechází z bezbarvé na fialové zbarvení.
metalochromní – komplex se stanovovaným iontem kovu je odlišně zbarvený od iontu volného indikátoru (eriochromová čerň T – přechází z fialové na modrou, xylenolová oranž – z červené či fialové na žlutou, murexid – ze žluté či červené na fialovou)
srážecích titrací – tvoří s titračním činidlem barevné sraženiny popř. rozpustné barevné komplexy nebo mohou v důsledku adsorpce na částicích sraženiny či naopak desorpce způsobovat změnu zbarvení sraženiny nebo roztoku v bodě ekvivalence
redoxní – redukovaná forma je barevně odlišná od oxidované formy (benzidin, difenylamin, methylenová modř – všechny přechází z bezbarvé na modrou). Jejich rovnováha

$$Ind_{ox} + z\,e^- \leftrightarrow Ind_{red}$$

závisí na hodnotě elektrodového potenciálu:

$$E = E^{of}_{Ind} - \frac{0{,}059}{z}\log\frac{[Ind_{red}]}{[Ind_{ox}]}$$

Indikátory, které mohou přecházet plynule z oxidované formy na redukovanou a naopak, nazýváme *vratné* indikátory. Kromě nich se používají i *nevratné*.

Instrumentální indikace

Při instrumentálních indikacích sledujeme průběh titračních křivek měřením změn vhodných veličin, které se podle potřeby převádějí na změny elektrického signálu.

Potenciometrická titrace

Protože podle Nernstovy rovnice potenciál obecně závisí na koncentracích iontů v roztoku, můžeme měřením potenciálu pomocí vhodné indikační elektrody sledovat i další veličiny odvozené od koncentrací, tj. pH, pM, pX apod. a indikovat tak průběh všech typů titrací. Pro rovnovážný potenciál elektrody pak platí, že

$$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{prod}}{a_{reak}}$$

přičemž E^o je standardní elektromotorické napětí článku, R – molární plynová konstanta a F – Faradayova konstanta.

Při potenciometrické indikaci se do titrovaného roztoku ponoří referentní elektroda a vhodná indikační elektroda a pomocí potenciometru se měří elektromotorické napětí článku v závislosti na přidaném množství titračního činidla.

Konduktometrická titrace

Konduktometrická (vodivostní) indikace konce titrace se s výhodou využívá při titracích, kdy vznikají málo disociované nebo málo rozpustné produkty. Je to převážně při acidobazických titracích, kdy vzniká málo disociovaná voda, příp. při chelatometrických a srážecích titracích. Vodivost roztoků je přímo úměrná koncentraci iontů, které jsou v roztoku přítomny. K titraci se používají co nejkoncentrovanější roztoky titračních činidel, aby se zabránilo deformaci lineární závislosti zřeďováním titrovaného roztoku. Konec titrace se určuje podle zlomu na titrační křivce.

Titrační křivka

Matematické či grafické vyjádření funkční závislosti veličiny sledované při titraci na objemu přidaného titračního činidla, popř. vytitrovaném podílu stanovované látky. Vytitrovaný podíl definujeme vztahem:

$$a = \frac{n(X)_z}{n(X)_c}$$

kde $n(X)_z$ je látkové množství stanovované látky X, které již zreagovalo s titračním činidlem, a $n(X)_c$ je celkové látkové množství stanovované látky původně přítomné v roztoku. Na počátku titrace je a=0 a podíl ekvivalence je a=1. Jestliže látka x reaguje s titračním činidlem ve stechiometrickém poměru 1:1, platí dále:

$$n(X)_z = n(T) = c(T).V(T)$$
$$n(X)_c = n_E(T) = c(T).V_E(T)$$

kde c(T) je koncentrace titračního činidla, n(T) látkové množství přidaného činidla a V(T) zase objem přidaného činidla, $n_E(T)$ a $V_E(T)$ celkové látkové množství respektive objem titračního činidla, které jsou potřebné k dosažení bodu ekvivalence.

Některé veličiny, pomocí kterých se sleduje průběh titrací, jsou přímo úměrné rovnovážným koncentracím složek reakčního systému. Platí to např. pro vodivost při konduktometrických titracích nebo absorbanci při fotometrických titracích.

Mnohé veličiny, pomocí kterých se sleduje průběh titrací, však nejsou lineární funkcí rovnovážných koncentrací reakčních složek. V takových případech titrační křivky vyjadřují nelineární (nejčastěji logaritmickou) závislost sledované veličiny Y na vytitrovaném podílu, popř. objemu spotřebovaného titračního činidla. Jako příklad si můžeme uvést titrační křivky acidobazických titrací, kdy sledujeme pH, tj. *logaritmickou funkci aktivity protonů v roztoku*.

U nelineárních titračních křivek se bod ekvivalence projevuje náhlou změnou směrnice, tj. inflexním bodem na křivce. Směrnice je v těchto případech obecně vyjádřena derivací dY/da (dY/dV) a v inflexním bodě dosahuje maximální hodnoty. Kromě první derivace titrační křivky můžeme využít i druhé derivace d^2Y/da (d^2Y/dV), která má v inflexním bodě nulovou hodnotu.

Titrační křivky acidobazických titrací

Titrační křivky znázorňují změnu hodnoty pH se změnou vytitrovaného podílu stanovované látky nebo objemu přidaného titračního činidla. Jako titrační činidla se používají roztoky silných protolytů (kyselin a zásad), protože způsobují výraznější změny pH v okolí ekvivalence.

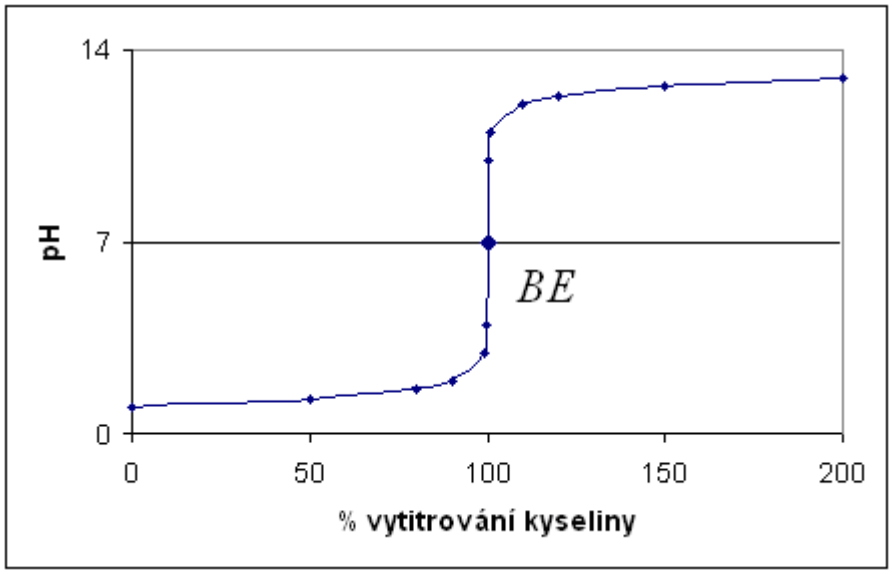
Za zjednodušujících předpokladů si zkusíme vypočítat průběh titrační křivky pro titraci silné kyseliny (např. HCl o c=0,1 mol l^{-1}) titračním roztokem silné zásady (např. NaOH). Koncentraci hydroxidu sodného budeme v našich představách uvažovat mnohem vyšší než 0,1 mol l^{-1}, abychom nemuseli počítat, že přidáváním titračního činidla dochází k ředění roztoku). Protože jde o silnou kyselinu, je zcela disociovaná na H^+ (H_3O^+), takže pro pH v okamžiku zahájení titrace bude

$$pH = -\log 0{,}1 = 1$$

Vždy, když se koncentrace kyseliny sníží o jeden řád, zvýší se pH o hodnotu 1 (při c_2=0,01 mol l^{-1} ~ pH_2=2; při c_3=0,001 mol l^{-1} ~ pH_3=3). Koncentrace kyseliny se sníží o jeden řád, např. když vytitrujeme 90% kyselin (koncentrace se sníží ze 100% výchozího stavu na 10 %), dále když pak vytitrujeme 99 % (ze zbylých 10 % na 1%) atd. Když vytitrujeme veškerou kyselinu, bude roztok neutrální, protože ionty NaCl nehydrolyzují. Koncentrace iontů H^+ je určována jen disociací vody dle jejího iontového součinu, tj. 10^{-7}mol l^{-1} ~ pH=7. Za bodem ekvivalence bude o pH roztoku rozhodovat koncentrace přebytečných hydroxidových iontů a vždy, když jejich koncentrace vzroste 10krát, vzroste pH o 1. Tzn., že když přidáváme přebytečné množství hydroxidu a např. z přebytku 0,1 % proti ekvivalentnímu množství se dostaneme na přebytek 1 %, a pak na 10% a dále na 100 %, pH měřeného roztoku vzroste vždy o 1. (Vytitrování 200% odpovídá přebytečné koncentrací NaOH 0,1 mol l^{-1}, koncentrace H^+ iontů je pak určována přes iontový součin vody $[H^+] = 10^{-14}/0{,}1=10^{-13}$mol l^{-1}.)

Tabulka č. 3 Data pro výpočet titrační křivky

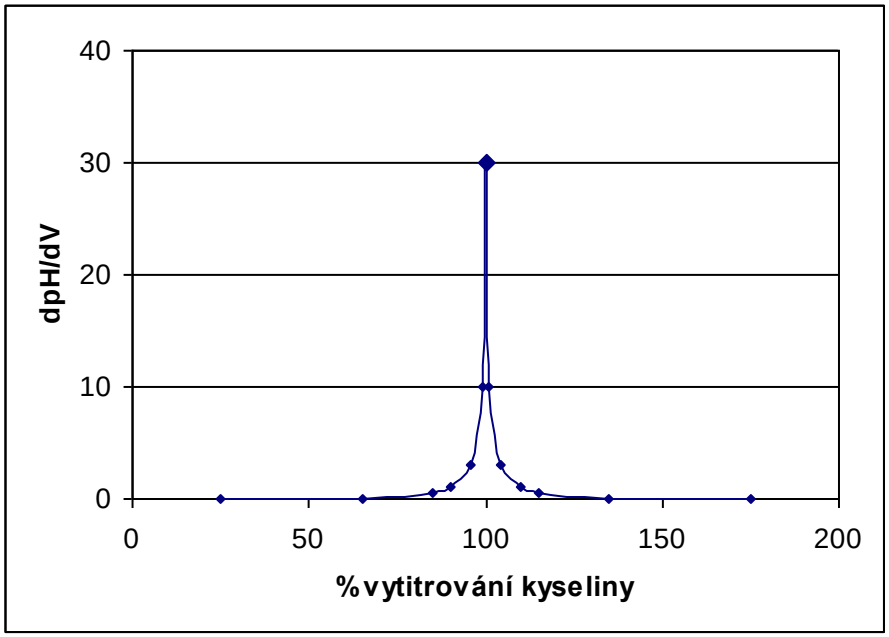
podíl vytitrování[%]	$[H^+]$	pH = -log[H]
0	0,1	1
50	0,05	1,3
90	0,01	2
99	0,001	3
99,9	0,0001	4
100	10^{-7}	7
100,1	10^{-10}	10
101	10^{-11}	11
110	10^{-12}	12
150	2.10^{-13}	12,7
200	10^{-13}	13



Obr. 26 Normální titrační křivka - titrace roztoku HCl odměrným roztokem NaOH

Bod ekvivalence, totožný s inflexním bodem křivky, je na grafu zvýrazněn.

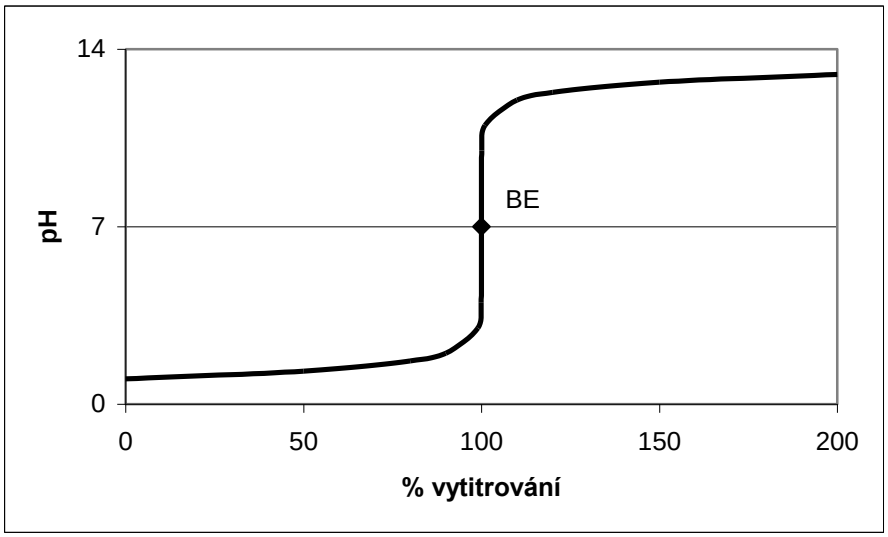
Spotřebu titračního činidla do bodu ekvivalence můžeme určit i z jiných závislostí. Například se sestrojí graf závislosti první derivace pH podle objemu titračního činidla (dpH/dV) na objemu titračního činidla. Bod ekvivalence je tedy znázorněn maximem na křivce prvních derivací, viz obrázek č. 27.



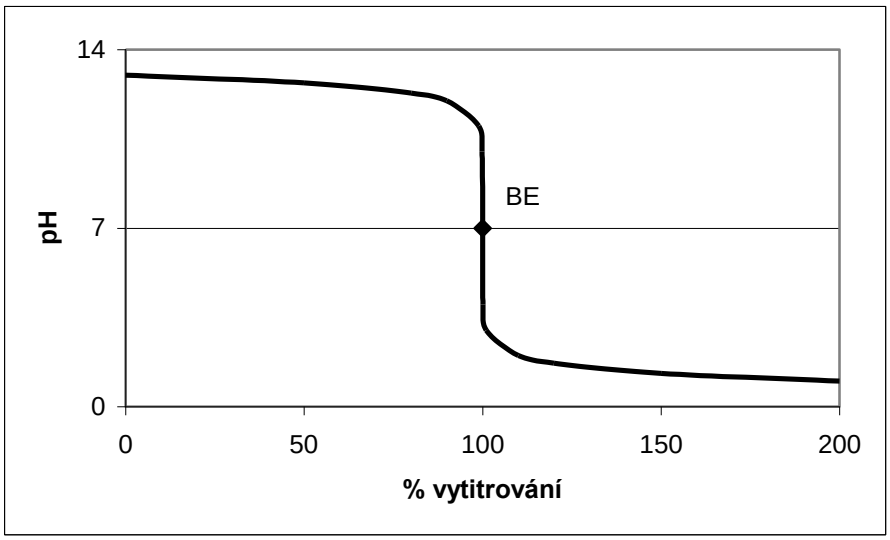
Obr. 27 Stanovení bodu ekvivalence pomocí první derivace hodnoty pH v závislosti na přidávaném titračním činidle

Příklady acidobazických titračních křivek

Vyobrazení různých tvarů potenciometrických titračních křivek pro titrace různě silných kyselin a zásad.

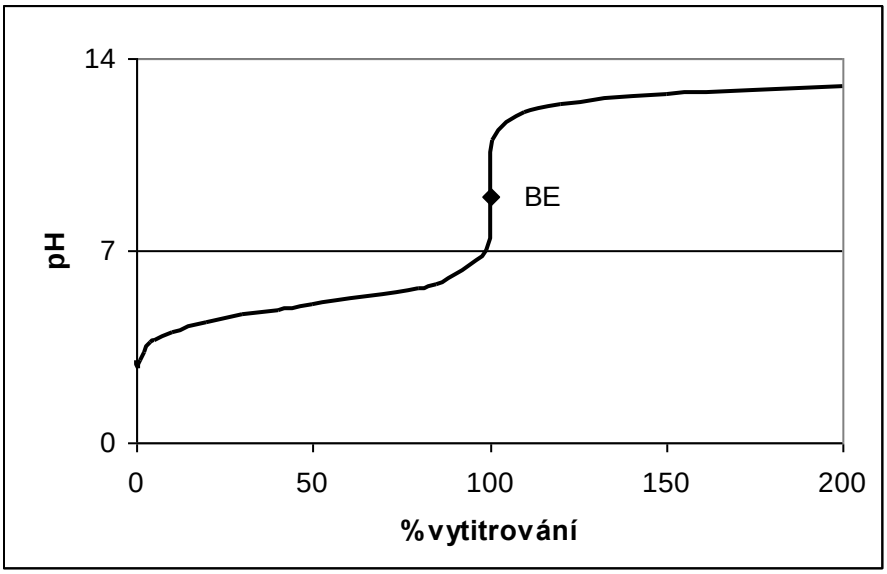


Obr. 28 Titrační křivka pro titraci silné kyseliny silnou zásadou (např. stanovení HCl titrací odměrným roztokem NaOH)



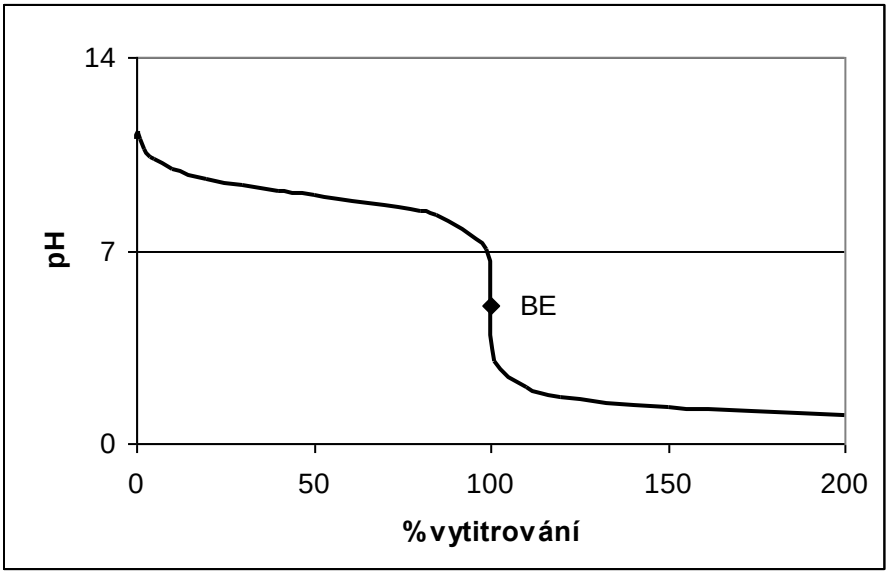
Obr. 29 Titrační křivka pro titraci silné zásady silnou kyselinou (např. stanovení NaOH titrací odměrným roztokem HCl)

Pro obě křivky platí, že roztok v bodě ekvivalence je neutrální. Změna pH v blízkosti bodu ekvivalence je u obou křivek velmi strmá na obou stranách křivky (před i za bodem ekvivalence). Vhodný indikátor by mohl mít barevný přechod právě v rozmezí prudké změny pH, jeho barevný přechod nastane pak okamžitě.



Obr. 30 Titrační křivka pro titraci slabé kyseliny silnou zásadou (např. stanovení octové kyseliny titrací odměrným roztokem NaOH)

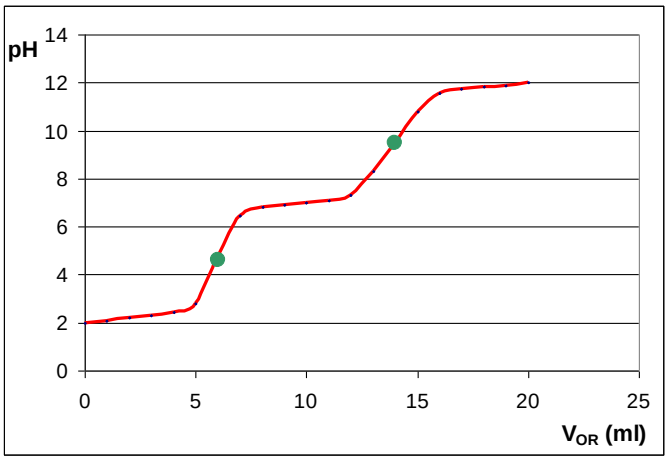
Změna pH v kyselé oblasti je pozvolnější než v zásadité oblasti – větší oblouk - a roztok v bodě ekvivalence je roztok zásaditý (důsledek hydrolýzy vzniklého octanu sodného). Vhodným indikátorem bodu ekvivalence bude fenolftalein, který má barevný přechod v zásadité oblasti (pH 8 až 10).



Obr. 31 Titrační křivka pro titraci slabé zásady silnou kyselinou (např. stanovení amoniaku titrací odměrným roztokem HCl)

Změna pH v zásadité oblasti je pozvolnější – větší oblouk - než v kyselé oblasti a roztok v bodě ekvivalence je roztok kyselý (důsledek hydrolýzy vzniklého chloridu amonného). Vhodnými indikátory budou takové, které mají barevný přechod v kyselé oblasti, např. methylová červeň (pH asi 4,5 až 6,5).

Acidobazická titrace vícesytné kyseliny



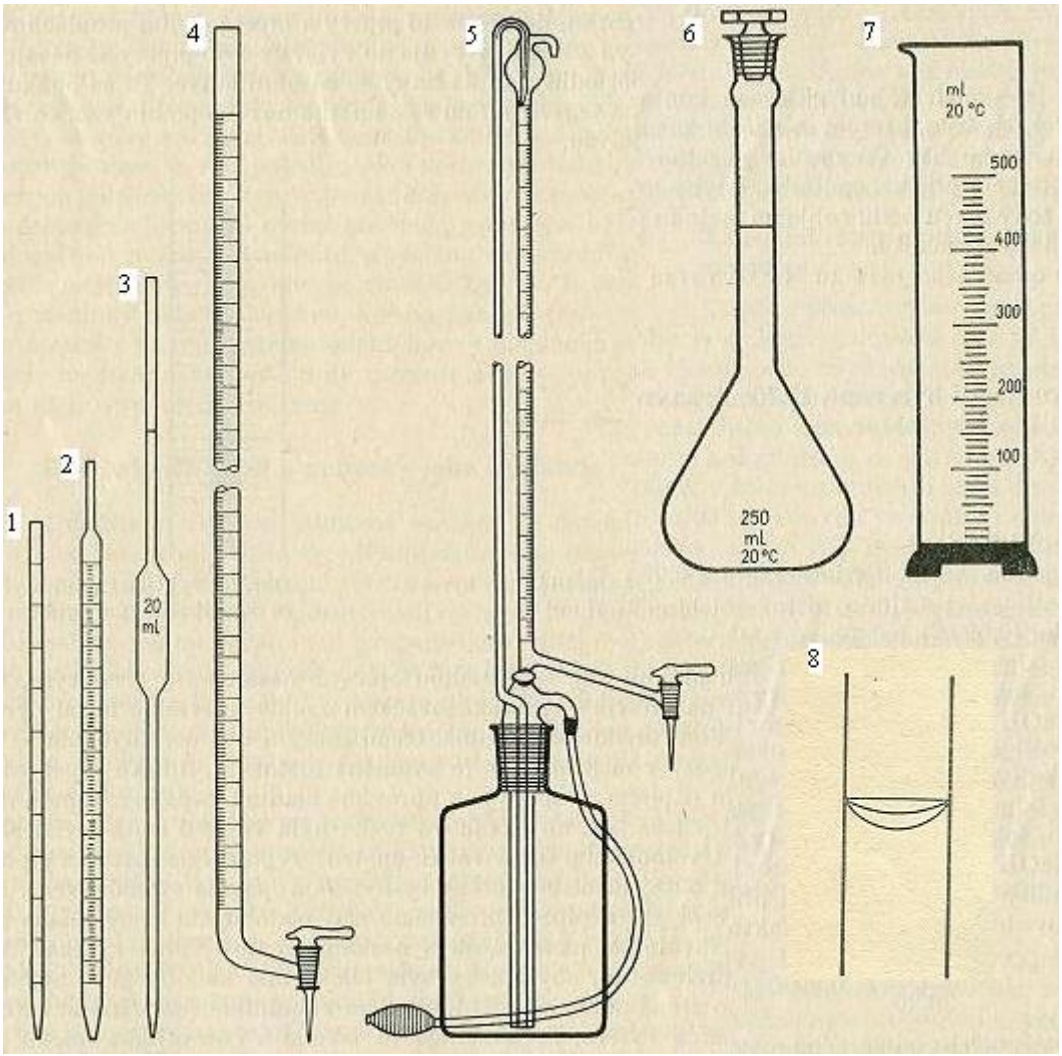
Obr. 32 Titrační křivka dvousytné kyseliny (např. stanovení kyseliny sírové H_2SO_4 titrací roztokem NaOH)

Při acidobazické titraci vícesytné kyseliny odpovídá každý bod na křivce ztrátě jednoho vodíkového iontu. Pokud se titruje kyselina sírová, dosažením prvního bodu ekvivalence vzniká v roztoku hydrogensíranový anion, který postupným přidáváním titračního roztoku přechází na anion síranový. Stejně tomu je u vícesytných zásad, u kterých postupně reagují OH^- skupiny a podle počtu těchto skupin je možné zaznamenat počet bodů ekvivalence při titraci.

Odměrné nádobí

V odměrné analýze hraje, jak vidět, významnou roli co nejpřesnější měření objemů. K tomu se používají různé typy odměrného nádobí.

Byrety - trubice se stupnicí objemů a výpustným kohoutem (viz obr. 33/4, 5). Používá se k přesnému určení spotřeby odměrného roztoku (titračního činidla). Na počátku se nalije shora roztok do byrety a vypouštěním se nastaví co nejpřesněji jeho hladina na značku nuly. Při titraci se reguluje rychlost výtoku roztoku pomocí kohoutu. Zvláště v blízkosti bodu ekvivalence se musí přidávat roztok po velmi malých dávkách – až po jednotlivých kapkách, aby se přesně zachytil bod ekvivalence, a určila se spotřeba co nejsprávněji a nejpřesněji. Po dosažení bodu ekvivalence se odečte spotřebu podle umístění hladiny roztoku. Hladina roztoku v byretě je prohnutá směrem dolů – vytváří se tzv. meniskus (viz obr. 33/8), který má horní a dolní linii. Při nastavování a odečítání sledujeme dolní linii menisku (ve směru kolmém k byretě), které značky na stupnici se dotýká. Pouze při titraci intenzivně zbarvenými roztoky ($KMnO_4$) není spodní linie vidět, a hladina menisku se proto řídí horní linií.
Pipety – slouží k přesnému odměření objemu roztoku, pokud se tento objem někam vlévá. Např. při odměřování roztoku vzorku k titraci nebo do odměrné baňky při jeho ředění. Existují pipety nedělené, kterými se může odměřovat jen jeden určitý objem, pro který jsou nastaveny (cejchovány), např. objem 25 ml. Dále se mohou používat i pipety s vyznačenou stupnicí - dělené, kterými se mohou odměřovat různé potřebné objemy. Odměřování nedělenou pipetou je přesnější než pipetou dělenou.



Obr. 33 Odměrné nádobí používané v analytické: 1,2 - dělené pipety, 3 - nedělená pipeta na 20 ml, 4 - byreta, 5 – automatická byreta (automatické plnění přetlakem, automatické nastavení objemu na počáteční nulu), 6 - odměrná baňka na 250 ml, 7 – odměrný válec na objem do 500 ml, 8 – meniskus kapaliny v trubici (v byretě, pipetě, hrdle odměrné baňky); odečítáme tak, že se spodní oblouk menisku dotýká značky (rysky) při kolmém pohledu na trubici.

Odměrné baňky – slouží k přípravě roztoků přesné koncentrace, např. při přípravě roztoku vzorku nebo základních látek. Známé množství vzorku, látky (přesná hmotnost nebo objem) se rozpustí v baňce, které se pak rozpouštědlem (vodou) doplní po značku. Přitom se spodní okraj menisku musí krýt s kruhovou značkou na hrdle; na značku je třeba pohlížet kolmo, tak aby byla vidět jako jedna čára (ne jako elipsa). Objem v baňce má po doplnění přesný objem. Je třeba, aby účinná látka byla zcela rozpuštěna a roztok homogenizován promícháním.

Odměrné válce – slouží jen k přibližnému odměřování objemu. (Používají se v odměrné analýze jen pro měření objemů, které se nepoužívají při výpočtu výsledku stanovení).

Neutralizační titrace

Neutralizační titrace se dělí na **alkalimetrii** a **acidimetrii**. Acidimetrie je metoda, při které se jako titrační činidla používají odměrné roztoky kyselin a slouží ke stanovení zásad. Alkalimetrie používá odměrných roztoků zásad ke stanovení kyselin.

Acidimetrie

Nejčastěji používanými odměrnými roztoky jsou roztoky kyseliny chlorovodíkové nebo kyseliny sírové o koncentracích 0,05 až 0,1 mol l^{-1}. Ředěním koncentrovaných roztoků těchto kyselin se připravují odměrné roztoky o přibližné koncentraci. Jejich přesná koncentrace (titr) se pak stanovuje pomocí základních látek. Pod pojmem základní látka se rozumí látka, která vyhovuje následujícím požadavkům:

- musí být snadno dostupná ve vysoké čistotě
- případné nečistoty nesmí převyšovat 0,1 % a musí být snadno zjistitelné
- její čistota ani složení se nesmí měnit skladováním, např. nesmí být hydroskopická, nesmí samovolně reagovat se složkami vzduchu (kyslíkem, oxidem uhličitým)
- její titrace odměrným roztokem musí mít stechiometrický průběh a snadno a přesně indikovatelný konec
- měla by být dobře rozpustná ve vodě
- má mít co největší molární hmotnost, aby se snížila chyba způsobená vážením

Ke stanovení titru odměrných roztoků kyselin se používají tyto základní látky:

1. **hydrogenuhličitan draselný** ($KHCO_3$) – odvážené množství se po rozpuštění titruje podle reakce

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad n(H^+) = n(KHCO_3)$$

   při vizuální indikaci se používá indikátor methyloranž, před koncem titrace se z roztoku povařením vypudí CO_2 a po ochlazení se dotitruje.

2. **uhličitan sodný** (Na_2CO_3) – před vážením se suší při 270 °C. Při titraci na indikátor methyloranž probíhá reakce

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad n(H^+) = 2\,n(Na_2CO_3)$$

Alkalimetrie

Nejčastěji používanými odměrnými roztoky v alkalimetrii jsou roztoky alkalických hydroxidů o koncentracích 0,05 až 0,1 mol l^{-1}. Lze je připravit rozpuštěním tuhých obchodních preparátů, které však i při nejvyšší deklarované čistotě obsahují často jen kolem 90 % NaOH nebo KOH, zbytek tvoří neurčité množství vlhkosti a zejména uhličitan. Při titracích reaguje na indikátor fenolftalein nebo na methyloranž. Je zřejmé, že koncentrace odměrných roztoků hydroxidů připravených jakýmkoliv způsobem je jen přibližná a vždy je nutné stanovit jejich titr. Jako základní látky v alkalimetrii se používají:

1. **hydrogenftalan draselný** (KHFtal) – odvážené množství se po rozpuštění titruje podle rovnice

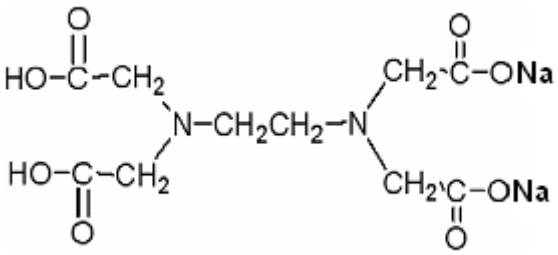
$$HFTal^- + OH^- \rightarrow FTal^{2-} + H_2O \qquad n(OH^-) = n(KHFal)$$

2. **dihydrát kyseliny šťavelové** ($H_2C_2O_4$ $2H_2O$) – tuto slabou dvojsytnou kyselinu můžeme titrovat do II. stupně odměrným roztokem NaOH prostým uhličitanu na indikátor fenolftalein:

$$(COOH)_2 + 2OH^- \rightarrow (COO)_2^{2-} + 2H_2O \qquad n(OH^-) = 2\,n\left[(COOH)_2\ 2H_2O\right]$$

Chelatometrie

Patří do skupiny komplexometrických metod. Umožňuje stanovit prakticky všechny ionty kovů s výjimkou iontů alkalických kovů. Odměrným činidlem je roztok disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (Na_2H_2Y), která je dostupná ve formě dihydrátu pod triviálním názvem chelaton 3.



Obr. 34 Strukturní vzorec Chelatonu 3

Obvykle se připravují roztoky o přibližné koncentraci 0,01 až 0,1 mol l^{-1} rozpuštěním odváženého množství ve vodě. Při vizuální indikaci se nejčastěji používá některý ze tří metalochromních indikátorů: xylenolová oranž, eriochromová čerň T a murexid. Základní látkou v chelatometrii může být:

1. **chlorid olovnatý** ($PbCl_2$) – odvážené množství se za horka rozpustí ve vodě a po úpravě pH roztoku hexamethylentetraminem na hodnotu 5 se titruje na indikátor xylenolovou oranž z fialového do čistě žlutého zbarvení
2. **thiokyanatan dipyridinozinečnatý** [$Zn(C_5H_5N)_2(SCN)_2$] – navážka se rozpustí ve vodě za přídavku amonného tlumiče o pH 10 a titruje se na indikátor eriochromovou čerň T z fialového do čistě modrého zbarvení.
3. **uhličitan vápenatý** ($CaCO_3$) – navážka vysušeného $CaCO_3$ se rozpustí ve zředěné HCl, povařením se vypudí z roztoku CO_2 a pomocí NaOH se roztok zalkalizuje na pH 12. Po přídavku indikátoru murexidu se titruje z červeného do fialového zbarvení.

Stechiometrie komplexotvorné reakce chelatonu 3 se všemi ionty kovů je stejná a je vyjádřena následující rovnicí:

$$n(M^{n+}) = n(Na_2H_2Y)$$

Chelatometricky stanovujeme kovy přímou, zpětnou nebo vytěsňovací titrací. ***Přímá titrace*** je nejčastější a lze takto stanovit ionty kovů, reagující s chelatonem rychle a za tvorby stabilních komplexů.

Zpětnou titrací stanovujeme ionty kovů, které jsou vázány ve sloučeninách nerozpustných ve vodě, avšak rozpustných v nadbytku roztoku chelatonu (olovo v $PbSO_4$, vápník v CaC_2O_4 nebo hořčík v $MgNH_4PO_4$). Sraženina se rozpustí ve známém nadbytku odměrného roztoku chelatonu a nespotřebované činidlo se zjistí zpětnou titrací odměrným roztokem hořečnatých a zinečnatých iontů.

Vytěsňovací titrací stanovujeme ionty kovů, pro které nemáme vhodný indikátor a které přitom tvoří stabilnější komplex s chelatonem než s ionty Mg^{2+}. K roztoku stanovovaného iontu přidáme přebytek roztoku chelatonátu hořečnatého a proběhne vytěsňovací reakce. Množství uvolněných hořečnatých iontů, přesně odpovídající původně přítomnému množství iontů M^{2+}, stanovíme titrací odměrným roztokem chelatonu.

Argentometrie

Argentometrií se rozumí titrace odměrným roztokem rozpustné stříbrné soli ($AgNO_3$), taky srážecí titrace odměrnými roztoky halogenidů či pseudohalogenidů (obvykle se používají roztoky NaCl a NH_4SCN nebo KSCN), při nichž vznikají nerozpustné stříbrné soli.

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

Odměrné roztoky dusičnanu stříbrného se většinou připravují o přibližné koncentraci 0,01 až 0,1 mol l^{-1} rozpuštěním navážky a jejich titr se stanovuje pomocí základní látky. Základní látkou je chlorid sodný (NaCl), který před navažováním vysušíme při 120 °C.

Argentometrie je v praxi využívána především pro stanovení chloridů, bromidů a jodidů. Sulfidy a kyanokomplexy železa, které se rovněž srážejí stříbrnými ionty, se obvykle stanovují zpětnou titrací. Ke stanovení bodu ekvivalence se velmi často využívá potenciometrické indikace pomocí stříbrné elektrody nebo vhodných iontově-selektivních elektrod (chloridové, kyanidové apod.).

Oxidačně-redukční titrace

Dělí se podle charakteru titračních činidel na: oxidimetrii a reduktometrii. ***Oxidimetrie*** zahrnuje metody, při nichž se jako titrační činidla používají odměrné roztoky oxidovadel a slouží ke stanovení redukovadel. Patří sem manganometrie, dichromatometrie, bromatometrie a jodometrie. ***V reduktometrii*** se používají odměrné roztoky redukovadel ke stanovení oxidovadel. V praxi jsou méně využívány, nejznámější je titanometrie, která se uplatňuje při stanovení redukovatelných organických látek.

Manganometrie

Je to odměrná metoda, při které se jako titrační činidlo používá odměrný roztok manganistanu draselného. Oxidační schopnosti manganistanu a průběh reakce závisí na prostředí, v jakém titrace probíhá. V kyselém prostředí se ionty MnO_4^- redukují na Mn^{2+}

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

V neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí probíhá redukce MnO_4^- na MnO_2:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

Odměrné roztoky manganistanu draselného ($KMnO_4$) o přibližných koncentracích 0,002 až 0,1 mol l^{-1} se připravují rozpuštěním tuhého preparátu v destilované vodě. Titr odměrných roztoků se stanovuje na tyto základní látky:

1. **dihydrát kyseliny šťavelové** ($H_2C_2O_4$ 2 H_2O) nebo šťavelan sodný ($Na_2C_2O_4$) – navážka látky se po rozpuštění a okyselení roztoku kyselinou sírovou titruje za tepla (60 °C) podle reakce:

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$
$$n(MnO_4^-) = 2n(H_2C_2O_4\ 2H_2O)/5 = 2n(Na_2C_2O_4)/5$$

   Konec titrace se v manganometrii nejčastěji indikuje vizuálně pomocí prvního postřehnutelného růžového zbarvení roztoku přebytečným manganistanem.
2. **oxid arsenitý** (As_2O_3) – navážka látky, která je nerozpustná ve vodě, se rozpustí v nezbytném množství roztoku NaOH a poté se roztok okyselí kyselinou sírovou. Vzniklá kyselina arsenitá se titruje podle reakce:

$$5H_3AsO_3 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5H_3AsO_4 + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$
$$n(MnO_4^-) = 4n(As_2O_3)/5$$

   Zvýšení rychlosti reakce kyseliny arsenité s manganistanem se dosahuje přídavkem katalyzátoru chloridu jodného (ICl).
3. **hexahydrát síranu amonnoželeznatého** [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$, Mohrova sůl] – po rozpuštění navážky se železnaté ionty titrují v roztoku okyseleném H_2SO_4:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$n(MnO_4^-) = n\left[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O\right]/5$$

Manganometricky lze přímo stanovovat peroxidy, cínaté, antimonité nebo arsenité soli. Nepřímo lze stanovit Ca, Sr, Ni, Co, Mn, Cd, Cu.

Dichromatometrie

Jako titračního činidla se používá odměrného roztoku dichromanu draselného, který se v kyselém prostředí redukuje na chromitou sůl.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Odměrné roztoky o koncentracích 0,002 až 0,1 mol l^{-1} jsou stálé a lze je připravit přímo o přesné koncentraci rozpuštěním odváženého množství $K_2Cr_2O_7$, protože dichroman draselný je základní látkou. Titrace se nejčastěji provádějí v prostředí zředěné kyseliny sírové.

Konec titrace se indikuje nejčastěji potenciometricky nebo se používá vizuálních redoxních indikátorů difenylaminu, popř. benzidinů. Lze tak stanovit Fe, oxidovatelné organické látky jako jsou alkoholy. Alkoholy se dichromanem draselným v kyselém prostředí oxidují na příslušné karboxylové kyseliny (methanol až na CO_2).

$$3CH_3CH_2OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 3CH_3COOH + 4Cr^{3+} + 11H_2O$$

Protože reakce alkoholů probíhají pomaleji, používá se téměř výhradně zpětných titrací. Přebytečné množství odměrného roztoku dichromanu se stanoví titrací odměrným roztokem železnaté soli.

Bromatometrie

Základem bromatometrických metod je reakce bromičnanu v kyselém prostředí

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Br^- + 3H_2O$$

Odměrné roztoky o koncentracích 0,002 až 0,1 mol l^{-1} jsou stálé a lze je připravit přímo o přesné koncentraci rozpuštěním odváženého množství bromičnanu draselného, protože bromičnan draselný je základní látkou. Titrace se provádějí v roztocích okyselených HCl.

Indikace konce titrace je nejčastěji založena na reakci prvního nepatrného přebytku bromičnanu se vzniklým bromidem, při které se uvolňuje brom:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

Vznik bromu se projeví slabě žlutým zabarvením roztoku, které není příliš zřetelné, a proto se používají indikátory methylčerveň nebo methyloranž. Používá se též biamperometrická indikace. Lze tak stanovit cínaté, antimonité, arsenité sloučeniny a některé organické látky jako je hydrazin či fenol.

Jodometrie

Pod pojem jodometrie zahrnujeme jednak titrace, při nichž stanovujeme redukovadla titrací odměrným roztokem jodu a jednak metody, při nichž necháme reagovat oxidovadla s přebytkem jodidu a zjišťujeme tak množství uvolněného jodu. Množství uvolněného jodu stanovíme roztokem thiosíranu nebo arsenitanu. Jodometrické metody jsou založeny na vratné reakci:

$$I_2\,(aq) + 2e^- \Leftrightarrow 2\,I^-$$

Vzhledem k malé rozpustnosti jodu ve vodě se používají 0,01 až 0,1 mol l^{-1} roztoky jodu v roztoku jodidu draselného, ve kterém je jod lépe rozpustný. Jodometrická stanovení můžeme provádět v kyselém, neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí do maximální hodnoty pH 8.

Jako základní látky v jodometrii se používají:

1. **oxid arsenitý** (As_2O_3) – pro stanovení titru roztoku jodu v neutrálním nebo slabě zásaditém prostředí. Navážka se rozpustí v roztoku NaOH a poté zneutralizuje H_2SO_4 na indikátor fenolftalein. Slabě zásadité prostředí se během titrace udržuje přídavkem $NaHCO_3$, který neutralizuje jodovodík vznikající při reakci:

$$AsO_3^{3-} + I_3^- + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 3I^- + 2H^+$$

$$n(I_2) = n(I_3^-) = 2\,n(As_2O_3)$$

Konec titrace se nejčastěji indikuje vizuálně pomocí škrobového roztoku. Rozpustná složka škrobu vytváří s prvním přebytkem I_3^- intenzivně modře zbarvenou adsorpční sloučeninu.

2. **thiosíran sodný** (odměrný roztok $Na_2S_2O_3$ o známé koncentraci) – je pro stanovení titru roztoků jodu v kyselém prostředí. Thiosíranové ionty reagují s trijodidovými ionty za vzniku iontů tetrathionanových:

$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$$
$$n(I_2) = n(I_3^-) = n(S_2O_3^{2-})/2$$

Titr roztoku thiosíranu se stanoví na základní látku $K_2Cr_2O_7$ nebo $KBrO_3$, jejichž známé množství se nechá v kyselém prostředí reagovat s přebytkem roztoku KI. Ty se pak titrují odměrným roztokem thiosíranu.

Jodometrií lze stanovit Sb, Sn, siřičitany a sulfidy. Oxidovadla jako jsou ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, AsO_4^{3-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, kationty Fe^{3+}, Fe^{2+} a dále Cl_2, Br_2, H_2O_2 aj. oxidují kvantitativně jodid na jod. Dále lze stanovit některé organické látky např. formaldehyd nebo dvojné vazby v nenasycených organických látkách = ***jodové číslo***. Jodové číslo vyjadřuje množství jodu v gramech, adované na 100 gramů látky.

Titanometrie

Jako odměrné činidlo se v titanometrii používá modrofialový roztok 0,05 až 0,1 mol l^{-1} chloridu nebo síranu titanitého asi v 3%ní kyselině chlorovodíkové, který při reakci s oxidovadly přechází na bezbarvou titaničitou sůl:

$$Ti^{4+} + e^- \Leftrightarrow Ti^{3+}$$

Titrace je třeba provádět v inertní atmosféře (CO_2, N_2), protože titanité ionty se snadno oxidují vzdušným kyslíkem. Základní látkou pro stanovení titru odměrného roztoku je dichroman draselný:

$$6Ti^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 6Ti^{4+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$
$$n(Ti^{3+}) = 6n(K_2Cr_2O_7)$$

Konec titrace se indikuje vizuálně pomocí methylenové modři nebo se využívá potenciometrické indikace. Praktické využití titanometrie je zejména při stanovení některých organických látek, které lze titanitou solí v kyselém prostředí kvantitativně redukovat. Např. nitro-, nitroso-, azo- a hydrazosloučeniny se redukují na aminosloučeniny:

$$R-NO_2 + 6Ti^{3+} + 6H^+ \rightarrow R-NH_2 + 6Ti^{4+} + 2H_2O$$

Vzorek látky se redukuje známým nadbytkem odměrného roztoku titanité soli a nezreagované množství činidla se stanoví zpětnou titrací odměrným roztokem dichromanu.

Elektroanalytické metody

Potenciometrie

Při analytických aplikacích potenciometrie se měří elektromotorické napětí galvanického článku a sleduje se závislost napětí na koncentraci stanovovaného iontu. Galvanický článek se skládá z měrné elektrody, jejíž potenciál závisí na aktivitě (koncentraci) stanovovaného iontu, a z elektrody referentní, která má konstantní potenciál. V galvanickém článku, v němž probíhají samovolně elektrochemické reakce na elektrodách, se mění chemická energie na elektrickou. Úbytek Gibbsovy volné energie (-ΔG) se přitom rovná elektrické práci odevzdané článkem okolí:

$$-\Delta G = n F E$$

kde *n* je počet elementárních nábojů vyměňovaných při redoxní reakci v článku, *F* je Faradayova konstanta ($9{,}64846.10^4$ C mol^{-1}) a E je rovnovážné napětí článku.

Referentní elektrody

Jako referentní elektroda se velmi často používá kalomelová elektroda. Kapka rtuti a vrstva kalomelu (Hg_2Cl_2) jsou utěsněny v tenké trubičce, nahoře zatavené a opatřené platinovým kontaktem. Dole je v nosné trubici elektrody zataveno azbestové vlákno, nebo je v ní malý otvor utěsněný válečkem husté frity. Na těchto porézních přepážkách se vytváří kapalinový spoj s nasyceným roztokem KCl. Kalomelová elektroda je charakterizována článkovou poloreakcí

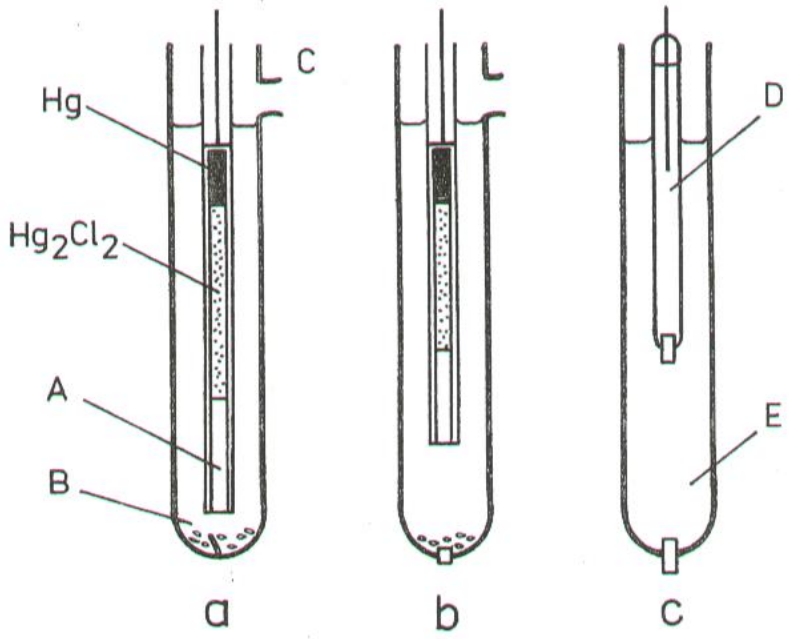
$$Hg_2Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

ze které vyplývá vztah (Nernstova rovnice) pro elektrodový potenciál (při 25 ^oC):

$$E = E^o - 0{,}059 \log a_{Cl^-}$$

Někdy se k měření používá chloridostříbrná elektroda, což je v podstatě stříbrný drátek potažený vyloučeným AgCl a ponořený do roztoku chloridových iontů.

$$AgCl + e^- \leftrightarrow Ag + Cl^- \qquad E = E^o - 0{,}059 \log a_{Cl^-}$$



Obr. 35 Referentní elekrody dodávané k pH-metrům: a – kalomelová elda s azbestovým vláknem, b – kalomelová elda s porézní fritou, c – Rossova referentní redoxní elda s kapalinovým můstkem

Měrné (indikační) elektrody

Mezi měrné elektrody řadíme takové elektrody, jejichž elektrodový potenciál se mění se změnou koncentrace těch iontů, na které je měrná elektroda citlivá.

Nejznámější měrnou elektrodou je ***vodíková elektroda***. Je v potenciometrii základní elektrodou, neboť k jejímu standardnímu elektrodovému potenciálu, který je při všech teplotách považován za nulový, jsou vztahovány elektrodové potenciály i hodnoty standardních oxidačně-redukčních potenciálů.

Některé kovové elektrody jsou citlivé na svoje vlastní ionty. Např. stříbrná elektroda mění elektrodový potenciál podle změn aktivity (koncentrace) stříbrných iontů v roztoku.

Redoxní elektrody z ušlechtilých kovů (Pt, Pd, Au) reagují na změny poměru látkových koncentrací oxidované a redukované formy redoxního páru.

Membránové elektrody, selektivní jen na určité ionty, se nazývají ***iontově selektivní elektrody***. Vznik elektrodového potenciálu se vysvětluje vytvořením membránového potenciálu, který vzniká na rozhraní dvou roztoků, které jsou odděleny membránou.

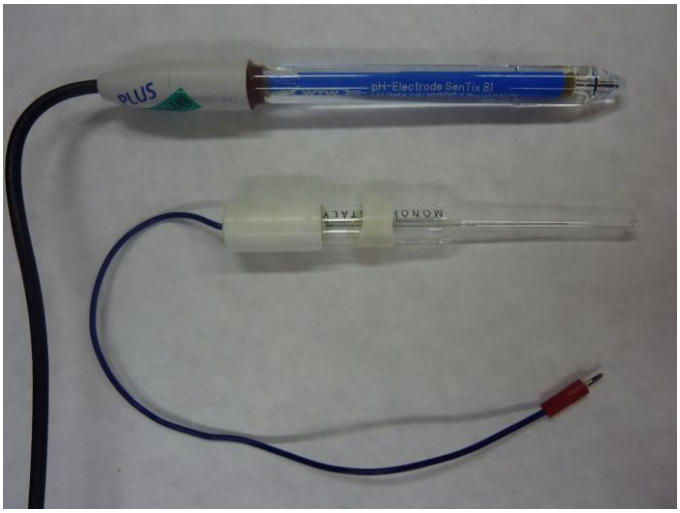
Nejpoužívanější membránovou elektrodou je **skleněná elektroda**, která se používá pro měření koncentrace vodíkových iontů a je to nejpoužívanější elektroda pro měření pH. Skleněná elektroda je tvořena membránou ze speciálního skla a je naplněna vnitřním roztokem o konstantní hodnotě pH. Uvnitř je umístěna vnitřní referentní elektroda, většinou chloridostříbrná. Sklo skleněná membrány určuje vlastnosti elektrody. Je tvořeno pevným silikátovým skeletem, kde dochází k výměnným reakcím. Na povrchu elektrody je při styku s roztokem membrána asi do hloubky 100 nm hydratována a kationty alkalických kovů mohou být zaměněny jinými kationty z roztoku, zejména vodíkovými.

$$E = E^0_{skl} - 0{,}059 \log pH$$

Z dalších membránových iontově selektivních elektrod se používají membránové elektrody s tuhou membránou (kationtové i aniontové), např. pro stanovení Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cl^-, Br^-, I^-, CN^- nebo s kapalnou membránou, tvořenou iontoměničem, např. pro stanovení K^+ a NH_4^+.

Přímá potenciometrie

Metoda, při které přímo zjišťujeme aktivitu či koncentraci některého iontu či molekuly s pomocí článku tvořeného měrnou a referentní elektrodou. Většinou používáme metodu kalibrační křivky, kde zjišťujeme regresními metodami vztah mezi elektromotorickým napětím článku a koncentrací příslušného iontu.



Obr. 36 Elektrody používané v potenciometrii

Potenciometrická titrace

Sledujeme závislost napětí vhodně sestaveného článku na objemu přidávaného titračního činidla a z titrační křivky pak vyhodnotíme bod ekvivalence. V praxi je velmi rozšířená, protože je pracovně a přístrojově jednoduchá. Metody se snadno automatizují. Používá se tam, kde selhává vizuální indikace. Hlavně při stanovení organických a anorganických látek v nevodných prostředích.

Potenciometrické titrace mohou být: neutralizační (skleněná elektroda), srážecí (stříbrná elektroda v argentometrii, ISE citlivá na jeden ze srážených iontů), komplexometrické (ISE citlivá na stanovovaný kation) nebo redoxní (platinová redoxní elektroda).

Tabulka č. 4 Standardní elektrodové potenciály

Redoxní pár	**E^0 (V)**	**Redoxní pár**	**E^0 (V)**
Na^+/Na	-2,714	Cu^{2+}/Cu	0,337
Zn^{2+}/Zn	-0,763	Fe^{3+}/Fe^{2+}	0,710
Cd^{2+}/Cd	-0,403	Ag^+/Ag	0,799
Fe^{2+}/Fe	-0,440	$Cl^-/AgCl/Ag$	0,222
Fe^{3+}/Fe	-0,036	$H^+/O_2(g)/Pt$	1,229
$H^+/H_2/Pt$	0,000	$MnO_4^-/Mn^{2+}/Pt$	1,510

Konduktometrie

Vodivostní (konduktometrická) měření se osvědčují v analytické praxi, pokud sledovaná složka vzorku výrazně ovlivňuje vodivost roztoku. Vodivost je způsobena migrací všech iontů mezi elektrodami v roztoku. Je tedy aditivní veličinou, která je ovlivněna koncentrací, elektrickým nábojem a pohyblivostí jednotlivých iontů.

Konduktometrie je vhodná nejen ke stanovení koncentrace elektrolytu na základě měření vodivosti roztoku (přímá konduktometrie), ale i k indikaci ekvivalence sledováním změn vodivosti při konduktometrických titracích.

Vodivost elektrického vodiče představuje konstantu úměrnosti v Ohmově zákonu I= (1/R) U a je převrácenou hodnotou odporu; jednotkou je siemens, S = Ω^{-1}. Elektrickou vodivost G určitého materiálu charakterizuje ***měrná vodivost***:

$$\kappa = \frac{l}{A} G = k\,G$$

která je vztažena na jednotku plochy A a na jednotku délky l vodiče (má rozměr S m^{-1}, resp. S cm^{-1}). Při měření vodivosti elektrolytu představuje poměr vzdálenosti elektrod a jejich stejné plochy A odporovou konstantu nádobky k. U čistého roztoku určitého elektrolytu závisí měrná vodivost na jeho koncentraci, stejně tak i molární vodivost. Proto se zavádí veličina ***molární vodivost***, která přepočítává měrnou vodivost na jednotkovou látkovou koncentraci:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

molární vodivost má jednotku S m^2 mol^{-1}. Molární vodivost elektrolytu závisí na koncentraci roztoku. V roztoku silného elektrolytu migrují kationty a anionty působením elektrického pole vzájemně opačnými směry. Protože se kolem každého iontu vytváří iontová atmosféra obsahující ionty opačného náboje, anionty a kationty se navzájem brzdí, a to tím více, čím je koncentrace elektrolytu vyšší. Ve zředěných roztocích silného elektrolytu se tedy molární vodivost zvyšuje, a to v závislosti na klesající koncentraci. K molární koncentraci při nekonečném zředění přispívají aditivně oba ionty (kationty i anionty). U slabých elektrolytů přistupuje navíc vliv disociace. S klesající koncentrací roztoku roste stupeň disociace, takže 1 mol látky ve zředěném roztoku poskytuje více iontů než v roztoku koncentrovaném. Molární vodivosti pro některé běžné ionty jsou uvedeny v tabulce č. 5. Při vzrůstu teploty o 1 ^{o}C jsou tyto hodnoty vyšší asi o 2 %.

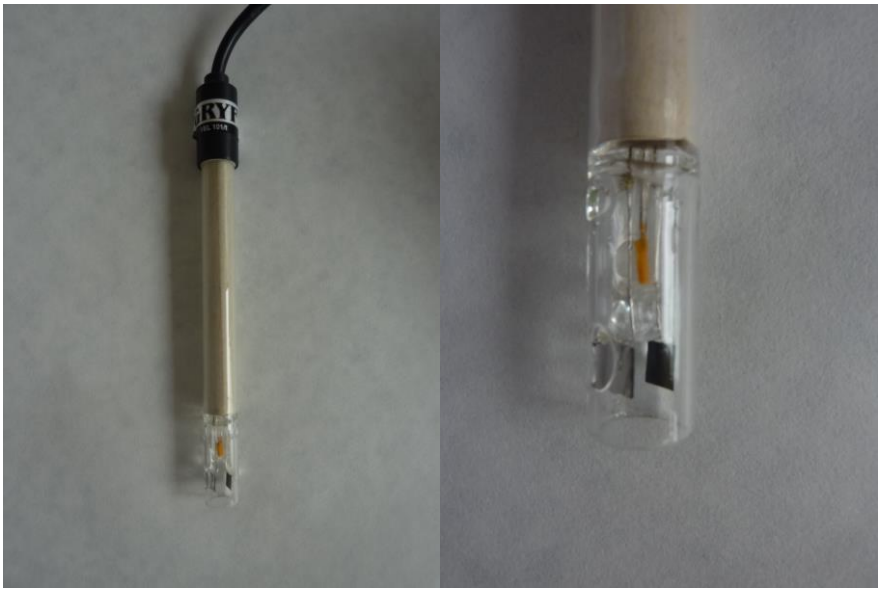
Vodíkové a hydroxidové ionty mají velmi vysoké molární vodivosti. Vysokou pohyblivost těchto iontů v roztoku vysvětlujeme přenosem protonu na sousední molekulu vody (resp. ion OH^-). Vodíkový či hydroxidový ion vzniká velkou rychlostí na konci řetězce molekuly vody, které jsou navzájem náhodně poutány vodíkovými vazbami v daném okamžiku.

Tabulka č. 5 Iontové molární vodivosti vybraných iontů při nekonečném zředění (25 ^{o}C)

ion	**Λ (S m^2 mol^{-1}).10^4**	**ion**	**Λ (S m^2 mol^{-1}).10^4**
H^+	349,8	OH^-	198,3
Na^+	50,1	Cl^-	76,3
K^+	73,5	Br^-	78,1
NH_4^+	73,6	I^-	76,8
Mg^{2+}	106,1	NO_3^-	71,5
Ca^{2+}	119,0	SO_4^{2-}	160,0
La^{3+}	209,3	ClO_4^-	67,4

Přímá konduktometrie

Pro měření vodivosti roztoků se používají vodivostní cely, které se skládají ze dvou elektrod z platinového plechu, které mají stejnou plochu a jsou umístěny proti sobě (viz obrázek č. 37). Poněvadž plocha a vzdálenost elektrod se liší výrobce od výrobce, vodivostní cely se kalibrují na standardní roztoky, které mají řádově stejnou vodivost jako roztoky měřené a jejichž měrná vodivost je přesně známa.



Obr. 37 Vodivostní cela pro měření vodivosti roztoků s detailem na Pt elektrody

Stanovit koncentraci elektrolytu na základě přímého měření vodivosti roztoku je možné jen tehdy, jestliže je složení elektrolytu známé a konstantní. V roztocích obsahujících jen jednu látku je možno stanovit její koncentraci v širokém koncentračním rozmezí, kdy platí lineární závislost měrné vodivosti na koncentraci. Kalibrační přímku sestrojujeme na základě měření roztoků se známou koncentrací.

V průmyslové praxi je přímá konduktometrie nejčastější při rychlém ověřování celkového obsahu solí rozpuštěných ve vodě (pramenité, říční i destilované). Konduktometricky lze určit celkový obsah minerálních látek v cukrovarnických surovinách atd. na základě empirické závislosti vodivosti na koncentraci.

Konduktometrická titrace

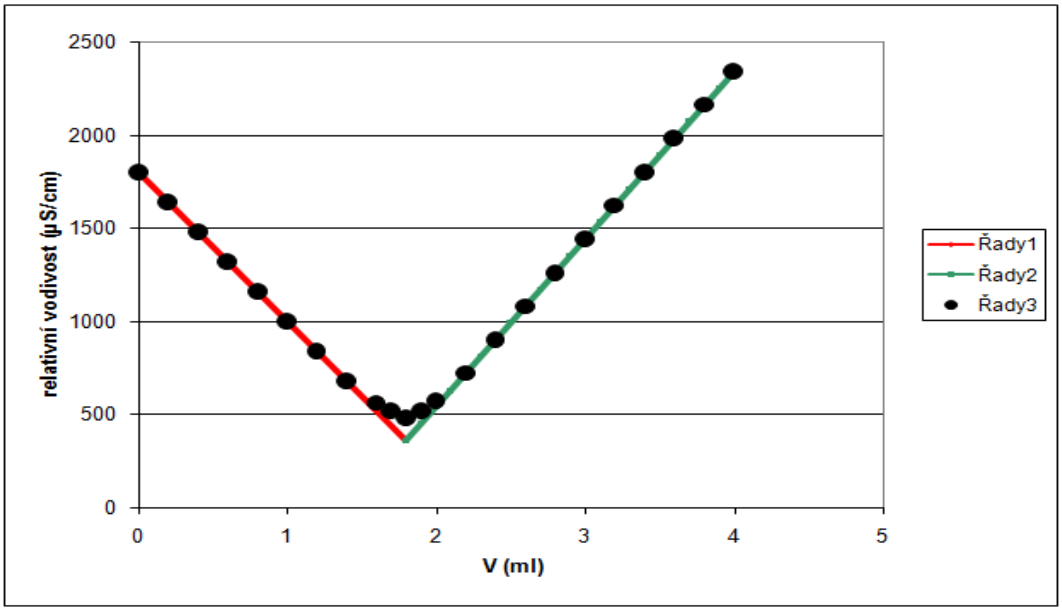
Konduktometrické titrace jsou založeny na měření vodivosti titrovaného roztoku v závislosti na množství přidávaného titračního činidla v průběhu titrace. Konduktometrický způsob indikace bodu ekvivalence lze použít při titracích, při nichž se během titrace liší průběh vodivosti titrovaného roztoku před a za bodem ekvivalence, tj. v bodě ekvivalence se průběh skokem mění. Hodí se zejména pro titrace acidobazické (v důsledku velké pohyblivosti iontů H_3O^+ a OH^-), pro titrace srážecí (vznikají nerozpustné sloučeniny) a pro titrace komplexometrické (vznikají nedisociované produkty nebo komplexní ionty s malou pohyblivostí).

V průběhu titrace se sleduje závislost vodivosti titrovaného roztoku na objemu přidávaného titračního činidla. Na zjištěné závislosti lze najít dvě přímkové části, které se vzájemně protínají v bodě ekvivalence. Acidobazická titrace silné kyseliny (např. HCl) silnou zásadou (např. NaOH) má následující průběh. Před titrací je veškerá rozpuštěná kyselina disociována na vysoce vodivé ionty H_3O^+ a méně vodivé ionty Cl^- - roztok má vysokou

vodivost. Přidáváme titrační roztok, ve kterém jsou přítomny silně vodivé ionty OH^- a méně vodivé ionty Na^+. V důsledku neutralizace za vzniku nedisociované vody

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2\,H_2O$$

klesá koncentrace iontů H_3O^+ (jsou v roztoku nahrazovány méně vodivými ionty Na^+ z přidávaného hydroxidu), a tudíž klesá i vodivost titrovaného roztoku. Po dosažení bodu ekvivalence (vytitrování veškeré HCl v roztoku) při dalším přidávání titračního roztoku hydroxidu, roste koncentrace iontů OH^-, které již nemají s čím reagovat, a vodivost titrovaného roztoku nyní roste. Průběh titrace silné kyseliny silnou zásadou je znázorněn na obrázku 38.



Obr. 38 Titrace silné kyseliny silnou zásadou s určením bodu ekvivalence (BE)

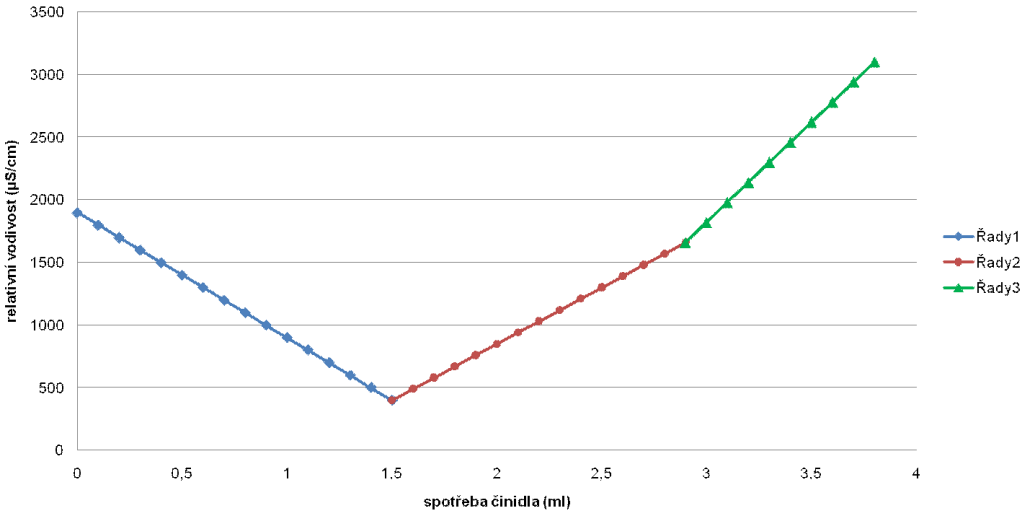
Bod na grafu znázorňující bod ekvivalence se nalezne jako průsečík přímek, které se proloží přímkovými částmi závislosti. Souřadnice tohoto bodu na ose objemů je spotřeba titračního činidla do dosažení bodu ekvivalence. Takto určený objem se použije pro příslušný analytický výpočet. (Pro zajištění dostatečně přímkových průběhů nesmí prakticky docházet v průběhu titrace k ředění titrovaného roztoku, proto se často pracuje s titračním roztokem, který má řádově vyšší koncentraci než titrovaný roztok, spotřeba je pak jen několik mililitrů, nebo se naměřené hodnoty vodivosti korigují na hodnoty, které by roztok měl, pokud by nedoházelo k jeho naředění.)

Pokud se při titraci nachází více bodů ekvivalence (např. při titraci vícesytné kyseliny nebo směsi různě silných kyselin), lze pak i na závislosti najít více přímkových částí s průsečíky, které odpovídají těmto bodům ekvivalence.

Při titraci středně silných a slabých kyselin silnou zásadou je průběh titrační křivky do bodu ekvivalence komplikován disociační rovnováhou. Tvar této části pak závisí na síle kyseliny - její disociační konstantě a na koncentraci kyseliny. Titruje-li se středně silnou kyselinu s disociační konstantou K asi 10^{-1}, není tato kyselina zcela disociována, což má za následek zakřivování klesajícího ramene titrační závislosti. Při titraci kyselin o něco slabších, s K kolem 10^{-3}, je zakřivení závislosti do bodu ekvivalence tak výrazné, že vodivost plynulou křivkou nejprve klesá a pak stoupá k bodu ekvivalence a za bodem ekvivalence pak stoupá strměji a přímkově. U kyselin zhruba s $K < 10^{-4}$, které jsou v roztoku jen nepatrně

disociovány, dochází při titraci ke vzrůstu vodivosti prakticky od počátku titrace, protože v první části titrace vzniká z nedisociované kyseliny, která nezajišťuje žádnou vodivost, disociovaná a tedy vodivá sůl a za bodem ekvivalence roste závislost strmě, protože roste koncentrace přebytečných vodivých iontů OH^-. Konduktometrická indikace bodu ekvivalence pak není výhodná při titracích, kdy nevzniká dostatečně dlouhý přímkový průběh konduktometrické závislosti před bodem ekvivalence (tedy např. pro titraci kyselin s K 10^{-3} – 10^{-1} hydroxidem sodným).

Kyselina fosforečná disociuje do prvního stupně jako kyselina středně silná, do druhého jako slabá (K_1=7,5.10^{-3}, K_2=6,2.10^{-8}). Průběh závislosti vodivosti roztoku na objemu přidaného titračního činidla při titraci kyseliny fosforečné silnou zásadou je znázorněn na obr. 39.



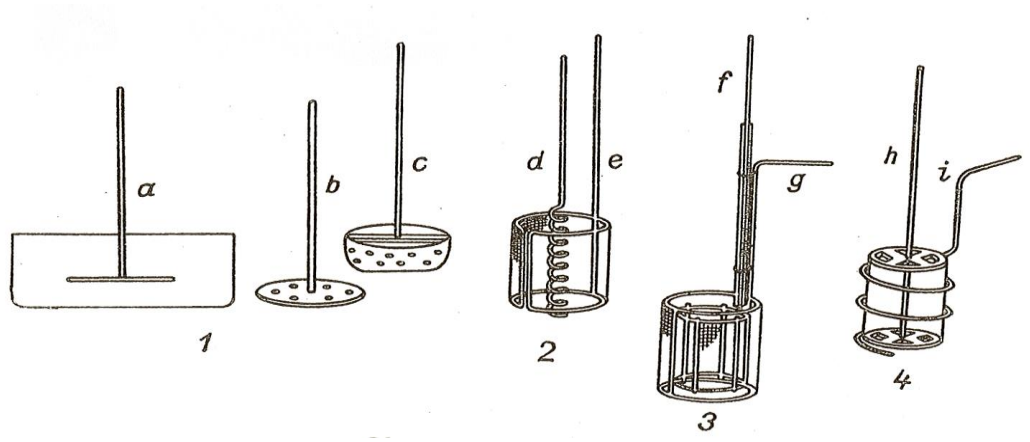
Obr. 39 Závislost vodivosti roztoku na objemu přidaného titračního činidla při titraci kyseliny fosforečné silnou zásadou-hydroxidem sodným (řada 1 – titrace H_3PO_4 na $H_2PO_4^-$, řada 2 – titrace $H_2PO_4^-$ na HPO_4^{2-}, řada 3 – titrace HPO_4^{2-} na PO_4^{3-})

První zlom odpovídá titraci do prvního stupně, druhý zlom titraci do druhého stupně. Disociace do třetího stupně je tak malá (K_3=4,8.10^{-13}), že žádné další změny vodivosti při titraci nelze pozorovat.

Elektrogravimetrie

Elektrogravimetrické metody jsou založeny na vážení produktu elektrochemické reakce. Elektrochemická reakce, která při elektrolýze probíhá v roztoku a na elektrodách, je systému vnucena působením vnějšího napětí, které vkládáme na elektrody článku. Při tomto stanovení dochází k úplnému vyloučení stanovovaného kovu na pracovní elektrodě a určí se přírůstek její hmotnosti. Elektrogravimetrické metody jsou oceňovány pro svou vynikající přesnost a správnost. Je-li možno volit takové složení elektrolytu, aby se zabránilo elektrolytickému vylučování jiných kovů z roztoku, používá se jednoduché uspořádání – elektrolýza za konstantního proudu. Elektrolytické dělení stanovovaného kovu od jiného, který se vylučuje při negativnějším potenciálu, lze uskutečnit elektrolýzou za konstantního potenciálu pracovní elektrody.

Elektrody pro elektrogravimetrii se zhotovují z platiny. Často se používá Winklerova síťková katoda a spirálová anoda. Tyto elektrody se zavěšují do roztoku v kádince, kterou je třeba přikrýt hodinovým sklíčkem s výřezem.



Obr. 40 Elektrogravimetrické elektrody

Coulometrie

Coulometrické stanovení je založeno na měření náboje, který je nutný k úplné chemické přeměně stanovované látky. Podle Faradayových zákonů je hmotnost m_B látky B vyloučené na elektrodě úměrná elektrickému náboji Q, který prošel článkem. K redukci nebo oxidaci jednoho molu chemických ekvivalentů se spotřebuje náboj odpovídající Faradayově konstantě (96 484,56 C mol^{-1}), a tak platí

$$m_B = \frac{M_B Q}{z F}$$

kde M_B je molární hmotnost a z je počet elektronů vyměněných při elektrodové reakci.

Coulometrická analýza se může uskutečňovat za konstantního potenciálu pracovní elektrody nebo za konstantního proudu (coulometrická titrace). Elektrodová reakce však musí na pracovní elektrodě probíhat se 100%ním proudovým výtěžkem. Znamená to, že vedle primární elektrodové reakce nesmějí probíhat vedlejší elektrodové reakce, čehož dosáhneme vhodnou volbou podmínek pro coulometrické stanovení. Rušivou vedlejší reakcí může být elektrochemický rozklad rozpouštědla. Aby se omezila difúze elektrolytu mezi poločlánky, vkládá se mezi elektrodu a anodový prostor diafragma.

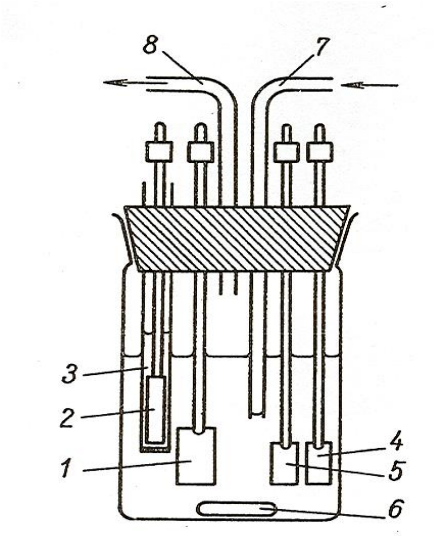
Coulometrie za konstantního potenciálu (potenciostatická coulometrie)

Pracovní elektroda se udržuje na potenciálu odpovídající hodnotě limitního proudu příslušné elektrodové reakce. Koncentrace látky v roztoku postupně klesá, klesá tedy i hodnota limitního proudu. Nemůžeme proto náboj vypočítat pouhým vynásobením I a t, ale integrací.

Coulometrie za konstantního proudu (coulometrická titrace)

Při coulometrické titraci se elektrický proud udržuje na předem zvolené konstantní hodnotě. Náboj můžeme vypočítat násobením I a t, protože umíme měřit hodnoty I a t velice přesně, můžeme velice přesně stanovit i malé množství vzorku (např. až μg). Při této metodě jsou titračním činidlem elektrony. Coulometrickou titraci lze rozdělit na *primární* a *sekundární*. Během primární titrace stanovovaná látka reaguje přímo na elektrodě.

U sekundární titrace stanovovaná látka reaguje s činidlem, které bylo vygenerováno reakcí na elektrodě. Např. při stanovení SO_2 se z roztoku jodidu vygeneruje jod, který pak reaguje s SO_2 za vzniku síranů. Sekundární titrace jsou velmi rozšířené, protože umožňují stanovit velký počet látek. Generováním lze vytvářet i činidla, která se obtížně připravují nebo vyžadují inertní atmosféru. K indikaci konce titrací se nejčastěji používá biamperometrická titrace.



Obr. 41 Coulometrická nádobka pro sekundární titraci 1 – pracovní elektroda, 2 – pomocná elektroda, 3 – trubice s fritou, 4, 5 – indikační elektrody, 6 – míchadlo, 7, 8 – trubice pro přívod inertního plynu (zdroj: J. Zýka, Analytická příručka I. Díl)

Polarografie

Polarografie je voltametrická metoda s jednou polarizovatelnou a jednou nepolarizovatelnou elektrodou, ponořené do roztoku elektrolytu, na které vkládáme měnící se napětí a sledujeme procházející proud. Jako polarizovatelnou elektrodu volíme v klasickém provedení rtuťovou kapkovou elektrodu, nepolarizovatelnou elektrodou je buď velkoplochá rtuťová elektroda (rtuťové dno) nebo některá z běžných referentních elektrod.

Polarizace elektrod

Elektroda polarizací brání účinkům vnějšího vloženého napětí, tj. průchodu proudu I. U dokonale polarizovatelné elektrody i malý proud způsobí její polarizaci. Zapojíme-li do elektrochemického článku dokonale polarizovatelnou a nepolarizovatelnou elektrodu a vložíme mezi ně napětí U_v, budou reakcí takové změny potenciálu dokonale polarizovatelné elektrody, které povedou k vytvoření polarizačního napětí U_p kompenzující vložené napětí U_v. Polarizační napětí je dáno rozdílem potenciálů polarizovatelné a nepolarizovatelné elektrody. Potenciál nepolarizovatelné elektrody je konstantní, proto reakcí na změnu U_v je změna potenciálu polarizovatelné elektrody. Teprve po překročení tzv. rozkladného napětí (rozkladného potenciálu pracovní elektrody) se na polarizovatelné elektrodě začne vylučovat analyt a začne procházet elektrický proud I. Mohou nastat dva případy:

- Vnutíme-li pracovní elektrodě vůči srovnávací dostatečně negativní potenciál, elektrony proudí do roztoku a způsobují redukci redukovatelných elektroaktivních látek. Procházející proud označujeme jako redukční. Elektroda je katodou.

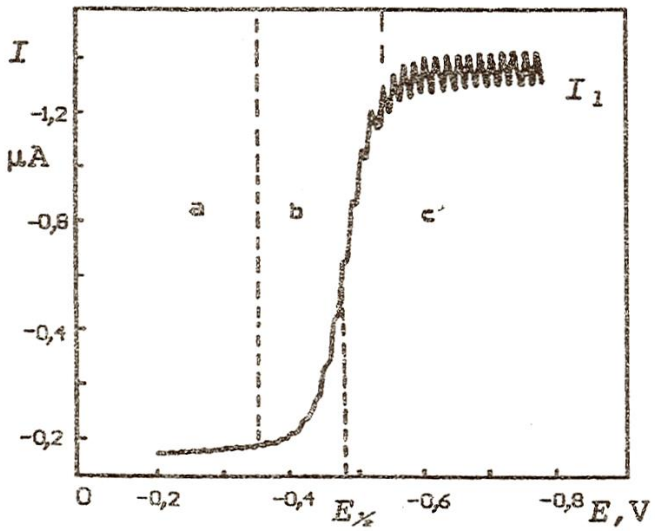
- Vnutíme-li pracovní elektrodě pozitivní potenciál, elektrony jsou odčerpávány z roztoku, oxidovatelné elektroaktivní látky jsou oxidovány a pracovní elektrodou prochází oxidační proud. Elektroda je anodou.

Rtuťová kapková elektroda je tvořena kapkou rtuti, která se vytváří na konci skleněné kapiláry. Kapilára je spojena se zásobníkem, ve kterém je zasunut vodivý drát (Pt). Vlastnosti kapiláry jsou charakterizovány dvěma veličinami: dobou trvání kapky t (s), a hmotnostním průtokem m_h ($g.s^{-1}$). Výhodou této elektrody je stále se obnovující povrch, a že přepětí na Hg má vodík velké (0,8 V), což umožňuje její použití i při stanovení kovů, které jsou v řadě napětí za vodíkem (Zn, Al, Ba, Na, K), aniž dochází k rozkladu vody.

Během měření se registruje proud jako funkce potenciálu. Za přítomnosti depolarizátoru (látek, které podléhají elektrodovým reakcím) vznikají polarografické vlny, jejichž poloha určuje kvalitu a hodnota limitního proudu kvantitu. Další výhodou polarografie je, že se elektrolyzuje jen malé množství látky a stanovení je možné vícekrát opakovat s týmž vzorkem.

Závislost proudu na potenciálu znázorňuje polarografická křivka: $E_{1/2}$ je tzv. půlvlnový potenciál, který je pro danou látku konstantní. Tvar polarizační křivky závisí jen na polarizaci rtuťové kapkové elektrody, která zase závisí na složení roztoku. Polarizační křivka má tři oblasti:

a) ***oblast polarizace (nabíjecí proud):*** vložené napětí nedosahuje hodnoty potřebné k průběhu elektrochemické reakce. Proud je proto prakticky nulový. Nepatrná hodnota proudu se nazývá nabíjecí nebo kapacitní proud.
b) ***oblast depolarizace:*** proud je způsoben redukcí látky na katodě např. $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Příslušné činidlo se nazývá depolarizátor (Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+).
c) ***oblast limitního difúzního proudu:*** úbytek přeměněných látek v okolí elektrody se vyrovnává difúzí. Velikost limitního difúzního proudu udáváme výškou vlny.



Obr. 42 Polarizační křivka (Analytická chemie II, VŠCHT Praha)

Každý depolarizátor snižuje polarizaci jinou měrou, což se projeví různým umístěním vlny na ose napětí. Polohu vlny posuzujeme podle tzv. půlvlnového potenciálu $E_{1/2}$ (tj. difúzní proud dosáhne poloviční hodnoty limitního I). $E_{1/2}$ má konstantní hodnotu nezávislou na koncentraci depolarizátoru (hodnoty jsou tabelovány). Je-li v roztoku více složek s dostatečně

odlišnými hodnotami $E_{1/2}$ (o 0,2 V), vytváří každá složka svou vlastní vlnu. Získáme tak polarografické spektrum.

U většiny analýz je nutno odstranit kyslík z roztoku, protože se redukuje na katodě a jeho polarografické maximum zastíní křivky jiných složek. Proto do roztoku zavádíme inertní plyn, např. dusík.

Velikost difúzního proudu popisuje zkrácená Ilkovičova rovnice:

$I_d = \kappa \cdot c$

I_d – difúzní proud, κ – přístrojová konstanta, c – koncentrace depolarizátoru.

Klasická polarografie

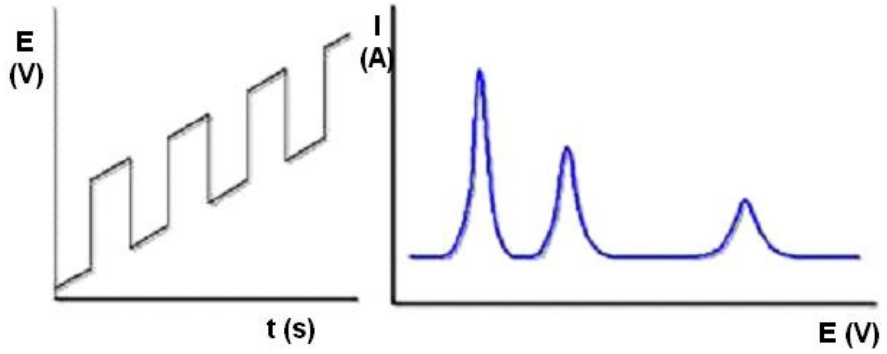
Klasický polarograf umožňuje rovnoměrnou změnu napětí vkládaného mezi pracovní polarizovatelnou a srovnávací elektrodu, a tím změnu potenciálu polarizované elektrody ve směru záporných nebo kladných hodnot. Sledujeme elektrický proud a ze záznamu křivky vyhodnotíme její polohu a výšku.

Při nízké hodnotě vloženého napětí má nabíjecí proud kladnou hodnotu, a poněvadž se ze rtuťové elektrody odvádějí elektrony, povrch se nabíjí kladně. V elektrické dvojvrstvě se hromadí chloridové ionty (elektrolyt 0,1 mol l^{-1} KCl), které tvoří záporně nabitou vrstvu. S rostoucím vloženým napětím se náboj dvojvrstvy snižuje, současně s tím klesá lineárně střední nabíjecí proud, až dosáhne nulové hodnoty. Elektrodovou reakcí se sníží koncentrace depolarizátoru v okolí rtuťové elektrody, jediným dějem při reakci je difúze, a tím vzroste proud, který se nazývá difúzní.

Polarograficky lze stanovit téměř všechny kovy a řadu anorganických sloučenin obsahující kyslík a dusík.

Diferenční pulzní polarografie

Diferenční pulsní polarografie je mnohem citlivější metodou než klasická polarografie. Použitím visící kapkové elektrody s mechanickým odtrháváním kapek se výrazně snižuje spotřeba rtuti. Napětí vkládané mezi polarizovatelnou a srovnávací elektrodu se mění po malých přírůstcích pro každou novou kapku. Na konci každého přírůstku napětí je vložen obdélníkový napěťový impuls. Proud je měřen vždy před začátkem pulsu a před jeho koncem a je zjištěna diference mezi těmito proudy ΔI. Tato diference se vynáší v závislosti na vkládaném napětí. Touto technikou stanovit i nízké koncentrace 10^{-8} mol l^{-1}.



Obr. 43 Časový průběh vloženého napětí a záznam polarografické křivky

Rozpouštěcí voltametrie (stripping analýza)

Stanovení elektroaktivních složek směsi se provádí nikoliv při jejich vylučování na polarizovatelné elektrodě, ale naopak při jejich elektrolytickém rozpouštění. Jako polarizovatelná elektroda se používá stacionární rtuťová kapková elektroda, případně elektrody z tuhých materiálů (grafit, platina, zlato). Rozpouštěcí voltametrie probíhá ve třech krocích:

1. vylučování stanovované látky elektrodě za intenzivního míchání a při konstantním potenciálu. Nahromadění se nechá probíhat desítky sekund až desítky minut, podle obsahu stanovované látky.
2. doba ustálení, kdy se vypne míchání a případně se vymění elektrolyt
3. elektrolytické rozpouštění nahromaděných produktů elektrolýzy se zahájí lineární změnou potenciálu a zaznamenává se rozpouštěcí polarografická vlna

Rozpouštěcí voltametrií lze ve stopové analýze stanovit látky o koncentraci až 10^{-12} mol l^{-1}.

Optické metody

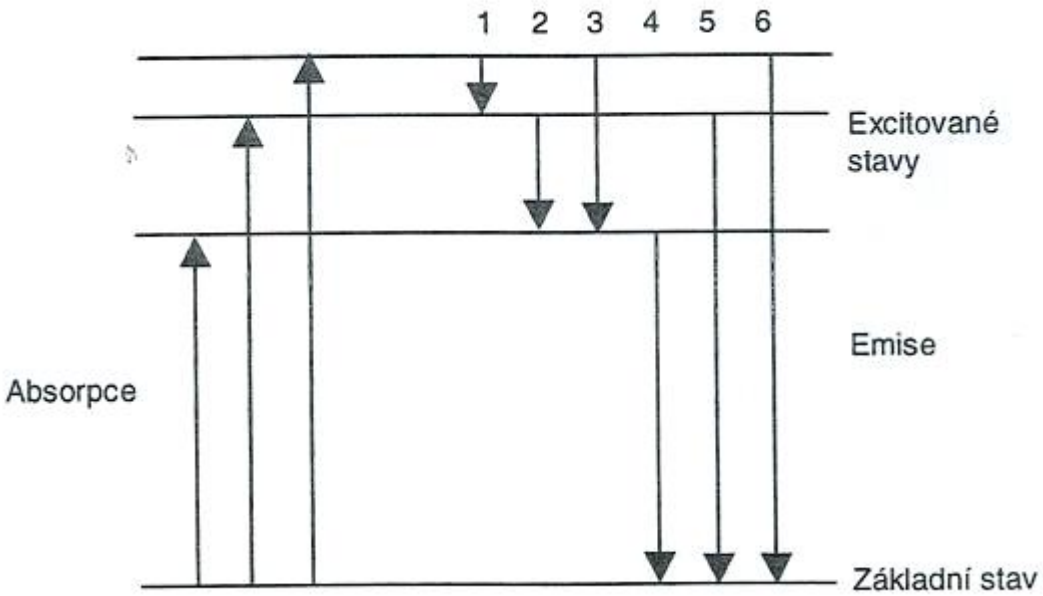
Soubor metod, jejichž společným znakem je jejich mechanismus, založený na interakci hmoty a elektromagnetického záření. Dále lze tyto metody dělit na spektroskopické (atomová spektrální emisní nebo absorpční analýza, rentgenová a Ramanova spektrometrie, luminiscenční analýza, nukleárně magnetická rezonance) a nespektroskopické (refraktometrie, interferometrie, polarimetrie). Pro mechanismus spektroskopických metod je typické, že se při interakci s elektromagnetickým zářením excitují nebo deaktivují atomy, molekuly, ionty či radikály, popř. jejich soubory, a hmota se zářením si vyměňují energii. Proto jsou spektroskopické metody spojeny s absorpcí nebo emisí elektromagnetického záření. U nespektroskopických metod dochází při průchodu záření vzorkem pouze ke změnám jeho určitých vlastností, jako je rychlost, rovina polarizace apod.

Tabulka č. 6 Rozdělení spektrálních oblastí podle vlnových délek elektromagnetického záření

Oblast	Vlnová délka	Druh přechodu
Rentgenová	0,01 – 10 nm	vnitřní elektrony
Ultrafialová	10 – 380 nm	valenční elektrony
Viditelná	380 – 780 nm	valenční elektrony
Blízká infračervená	0,78 – 2,5 μm	vibrace a rotace molekul
Střední infračervená	2,5 – 50 μm	vibrace a rotace molekul
Vzdálená infračervená	50 – 1000 μm	pomalé vibrace a rotace molekul
Mikrovlnná	10 – 1000 mm	rotace molekul
Radiofrekvenční	0,5 – 10 m	orientace jaderného magnetického momentu

Absorpce a emise

Při absorpci elektromagnetického (světelného) záření nastává interakce elektrické složky světla s elektrickým polem molekuly, které je vytvářeno pohybujícími se elektrony kolem jednotlivých jader atomů. Elektrony se pohybují v orbitalech, jejichž energie jsou kvantovány. Jestliže elektrony zaujímají nejnižší energetické stavy, říkáme, že jsou v základním stavu. Podmínkou absorpce světelného záření je existence dalších energetických kvantových stavů molekuly, kterým říkáme excitované stavy. Absorbuje-li molekula světelné záření, zaujmou elektrony vyšší energetické hladiny a dostanou se tak do excitovaného stavu.



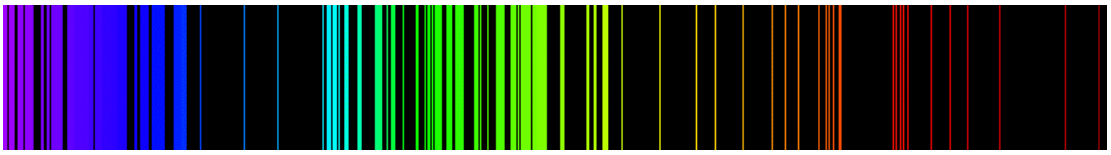
Obr. 44 Průběh absorpce a emise (zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

Veličinu, která charakterizuje pravděpodobnost přechodu, nazýváme ***molární absorpční koeficient ε***. Je to veličina charakterizující strukturu sloučeniny a je nezávislá na koncentraci látky, ale závislá na průřezu absorbující částice.

Při absorpci záření molekula přejde na některou vibrační hladinu excitovaného stavu. Jde o proces velmi rychlý, trvající řádově 10^{-14} až 10^{-15} s. Molekuly v excitovaném stavu se přebytku energie rychle zbavují a přecházejí do základního vibračního stavu daného elektronového stavu a to nezářivými přechody. Těmto neradiačním procesům říkáme vibrační relaxace.

Pokud je sledován proces emise záření, je nutné teplem, proudem elektronů nebo elektromagnetických zářením donutit atomy nebo molekuly k excitaci na vyšší energetickou hladinu. Poté se molekuly nebo atomy vrací do základního stavu a přitom dochází k emisi záření. Ozáříme-li vzorek světelným pulsem, vyzáření se děje po různě dlouhou dobu. Luminiscence s krátkým dosvitem je označována jako fluorescence ($< 10^{-5}$ s), luminiscence s dlouhým dosvitem jako fosforescence ($> 10^{-4}$ s).

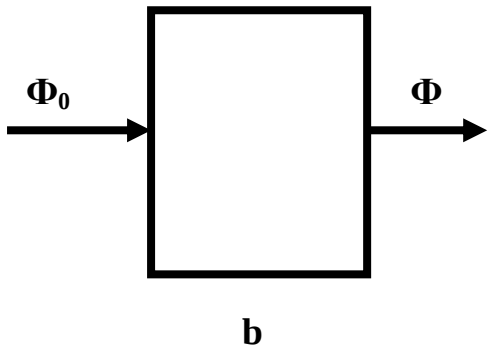
Obr. 45 Spojité spektrum žárovky (zdroj: ww.astronom.cz/procyon/spectroscopy/easyspectra.html)



Obr. 46 Čárové spektrum železa (zdroj: www.astronom.cz/procyon/spectroscopy/easyspectra.html)

Spektrofotometrie (absorpční spektrometrie ve viditelné oblasti)

Je zřejmé, že množství absorbovaného záření závisí na celkovém počtu absorbujících částic, které interagují se svazkem paprsků, a tedy také na tloušťce absorbujícího prostředí, kterým záření prochází.



Obr. 47 Zeslabení toku záření Φ_0 roztokem o koncentraci c a tloušťce vrstvy b

Pro konečnou tloušťku absorbující vrstvy tedy platí

$$\Phi = \Phi_0 \, e^{-\alpha b} \qquad nebo \qquad \tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} = e^{-\alpha b} = 10^{-ab}$$

kde τ je transmitance, α konstanta úměrnosti (napierovský absorpční koeficient), *b* je tloušťka absorpčního prostředí, *a* je dekadický absorpční koeficient.

Aby tento vztah platil, musí být splněny tyto předpoklady:

1. dopadající záření musí být monochromatické
2. absorbující částice (molekuly, atomy, ionty) se vzájemně neovlivňují
3. dopadající svazek je tvořen vzájemně rovnoběžnými paprsky, kolmými k povrchu absorbujícího prostředí
4. všechny paprsky procházejí ve vzorku stejnou dráhu
5. absorbující prostředí je homogenní a nerozptyluje záření
6. tok záření není tak vysoký, aby způsobil saturační efekt (tzn. je vyloučen stav, kdy všechny částice byly převedeny do excitovaného stavu)

Hodnota absorpčního koeficientu má tedy význam pouze pro určitou vlnovou délku a je samozřejmě závislá na vlastnostech absorbujících částic i jejich koncentraci. Pak můžeme psát

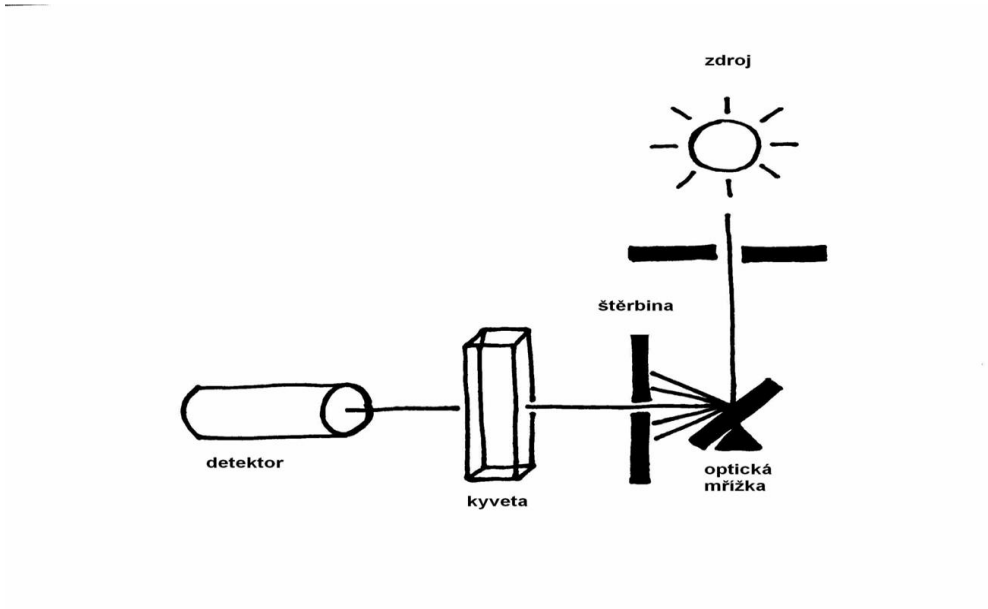
$$A = -\log \tau = \varepsilon b c$$

což je ***Lambertův-Beerův zákon***, ε - molární absorpční koeficient (l mol^{-1}cm^{-1}), *b* – tloušťka vrstvy (cm), *c* – látková koncentrace (mol l^{-1}). Zákon Lambertův-Beerův je pro praktickou aplikaci výhodný tím, že linearizuje vztah mezi absorbancí a koncentrací. Transmitance na koncentraci závisí exponenciálně a její použití je přinejmenším nepraktické. V praxi je však

nezbytné ověřit platnost L-B zákona, a proto se měří závislost absorbance na koncentraci stanovované složky.

V atomové i molekulové spektroskopii se absorbance měří většinou v maximu vhodného absorpčního pásu molekuly. Dostatečně široké pásy jsou ve viditelné a ultrafialové oblasti.

Optické přístroje používané v analytické chemii se zpravidla skládají ze 4 složek. Základní schéma přístroje je na obrázku č. 43. Jedna složka, ***pomocná optika***, tvořená soustavou čoček, clon, zrcadel, odrazných hranolů apod., vytváří a vede přístrojem svazek paprsků tak, aby bylo maximálně využito zářivého toku zdroje. Druhou složku (***základní optiku***) tvoří zařízení plnící vlastní funkci přístroje (rozkladné hranoly, ohybové mřížky, zeslabovací zařízení, filtry, polarizační zařízení, kyvety atd.), třetí složkou jsou ***zdroje*** a čtvrtou ***detektory záření*** (oko, fotografická citlivá vrstva, fotonky, násobiče, fotoelektrické články). Materiál optiky musí být v těch oblastech vlnových délek, ve kterých pracujeme, dostatečně propustný.



Obr. 48 Schéma spektrofotometru

Zdroj záření u spektrofotometrie

Pro spektrofotometrické stanovení se používá nejčastěji wolframová a halogenová žárovka nebo deuteriová lampa.

Wolframová žárovka je využívána pro rozsah vlnových délek 350 – 3000 nm. Energie emitovaná z wolframového vlákna je přímo úměrná čtvrté mocnině vloženého napětí. Značná citlivost ke změnám napětí znamená, že napětí musí být dobře stabilizováno.

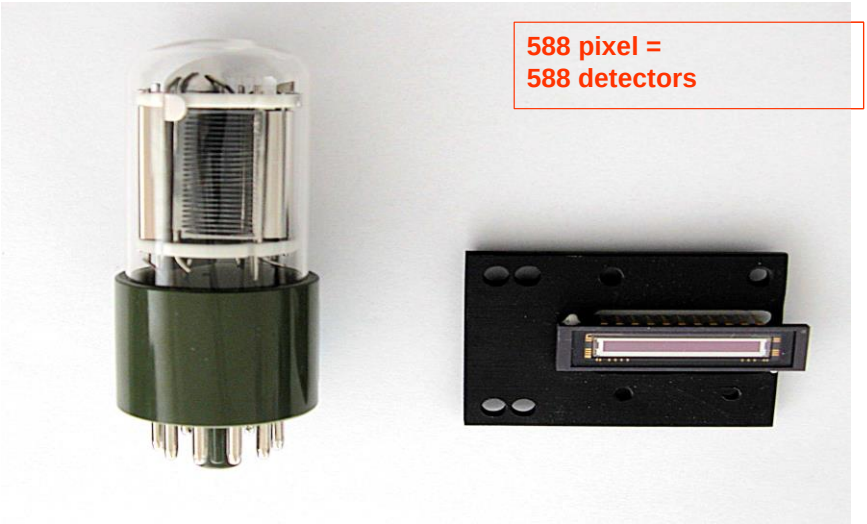
Halogenová žárovka je wolframová žárovka s obsahem malého množství jodu v křemenné baňce. Jod reaguje s plynným wolframem, který vzniká sublimací ze žhavého wolframového vlákna, a vytváří WI_2. Tyto molekuly naráží na vlákno, jodid se rozkládá a wolfram se tak vrací zpět na vlákno. Halogenová žárovka má asi dvojnásobnou životnost než běžná wolframová žárovka. Je velmi účinná a její spektrum je rozprostřeno až do ultrafialové oblasti. Je používána v mnoha moderních spektrofotometrech.

Obr. 49 Halogenová žárovka (Zdroj: www.dipity.com)

Deuteriová lampa je ideálním zdrojem pro ultrafialovou oblast záření. Elektricky excitovaný vodík nebo deuterium při nízkém tlaku produkují kontinuální ultrafialové spektrum. Lampa emituje záření v rozsahu 160 – 375 nm. Lampa obsahuje křemenné okénko, protože sklo záření pod 350 nm absorbuje.

Detektor

Nejčastěji se používají fotonky. Fotonka je skleněná baničkа se dvěma elektrodami, opatřená okénkem propustným pro dané záření. Citlivou vrstvu fotokatody tvoří alkalický kov, nejčastěji cesium ve směsi s jiným kovem. Na složení závisí spektrální citlivost fotonky. Předností fotonky je stabilita, okamžitý signál a přesná linearita.



Obr. 50 Fotonásobič pro spektrometry (zdroj: Analytik Jena AG prezentace firem)

Použití absorpční spektrofotometrie

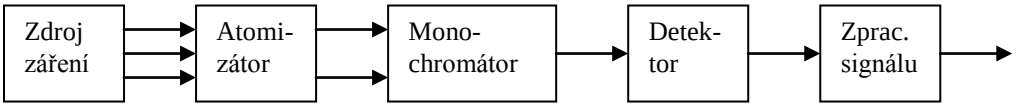
Ve viditelné oblasti se široce využívá pro stanovení kovů, kationtů či aniontů. Výhodou přístrojů je relativně nízká cena, snadná mobilita zařízení pro různé provozní aplikace, možnost snadné automatizace měření. Spektrofotometrická měření také dovolují zjistit

oxidační stav iontů. Pro stanovení kovů v roztocích je možné využít vlastní absorpce některých iontů, jako je CrO_4^{2-} nebo MnO_4^-. Pro většinu stanovení je však vlastní absorpce kationtů příliš slabá, a proto se využívá komplexotvorných reakcí, kterými se kationty převádějí na barevné komplexy s podstatně vyšším molárním absorpčním koeficientem.

Pro stanovení organických látek se využívá jejich absorpce v ultrafialové, viditelné i infračervené oblasti. Pokud látka není sama o sobě barevná, musíme jí nejprve derivatizovat. Tzn., že látku substituujeme, adujeme, eliminujeme nebo přesmykneme, aby se vytvořila barevná sloučenina.

Atomová absorpční spektrometrie

Základní schéma metody:



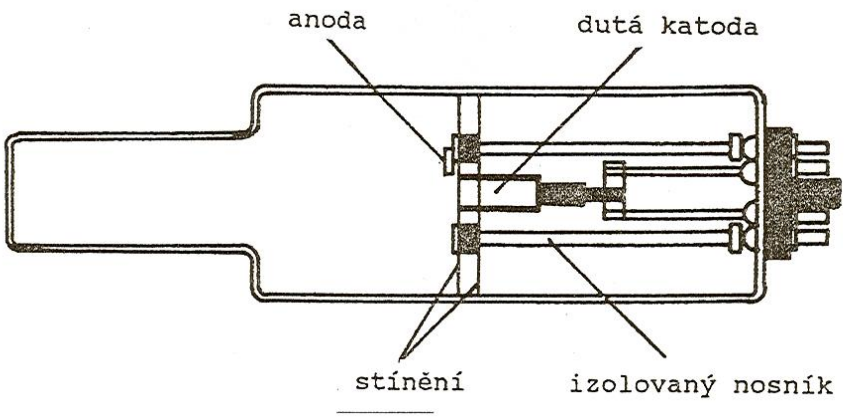
Princip

Při atomové absorpční spektrometrii se vzorek převádí do stavu volných atomů (plynné fáze) pomocí zmlžovače za vysokých teplot od 2 000 K do 3 000 K v atomizátoru (výjimku tvoří rtuť). Poté následuje absorpce vstupujícího záření (190 až 850 nm) volnými atomy při vlnové délce, která je nejintenzivnější pro daný prvek a zbylé záření je měřeno na detektoru.

Zdroje záření v AAS

K měření vzorku se používá lampa, která vyzařuje záření o určité vlnové délce, které je analyt schopný absorbovat.

Výbojka s dutou katodou



Obr. 51 Výbojka s dutou katodou (zdroj: T. Černohorský a spol.: Atomová absorpční spektrometrie I)

Jsou konstruovány tak, že katoda výbojky je tvořena kovem, jehož emisní čárové spektrum chceme získat. Výbojka je naplněna plynem (Ar, He) o tlaku několika set Pa, který je vloženým napětím ionizován. Kladně nabité ionty plynu nejprve uvolní z katody atomy prvku, který je pak dalšími nárazy iontů plynu či elektronů excitován. Při přechodu do základního stavu pak tento prvek emituje záření, které odpovídá přechodům mezi jeho elektronovými hladinami, a je tudíž pro tento prvek charakteristické. Výbojky s dutou katodou jsou konstruovány pro více než 60 prvků.

Bezelektrodové výbojky

Jsou vhodné ke stanovení As, Se, Pb a P. Hlavní nevýhodou těchto výbojek je vysoká cena speciálních napájecích zdrojů a vlastních výbojek.

Superlampy

Mají 5 až 75x vyšší intenzitu čar než výbojka s dutou katodou. Hlavní předností je nižší pořizovací cena než u bezelektrodových výbojek, jejich velmi dlouhá životnost a zejména vyšší linearita kalibrací pro některé prvky. Dnes běžně konstrukčně používaná Xe výbojka je uvedena na obrázku č. 52.

Obr. 52 Xe výbojka (zdroj: Analytik Jena AG)

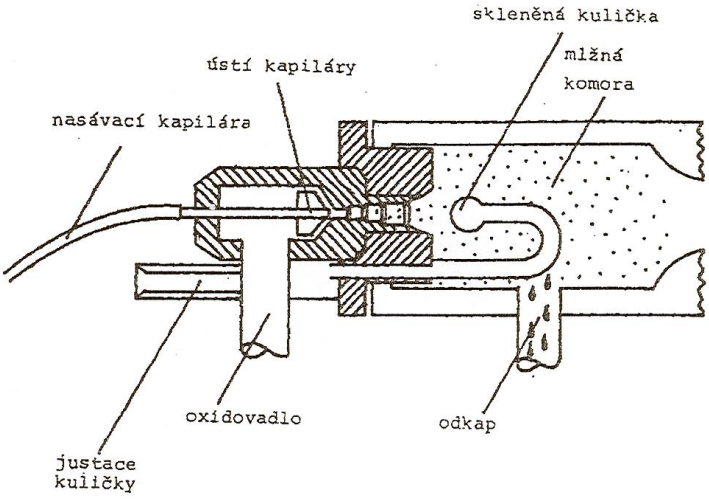
Atomizátory

Slouží k přeměně prvku (analytu) na atomovou páru. Je také generátorem a rezervoárem volných atomů. Protože se u této metody jako analytická vlastnost využívá absorpce záření primárního zdroje, je nutné, aby převážná většina vzniklých volných atomů byla v základním energetickém stavu E_0.

Obr. 53 Atomizátory - plamenový atomizátor a grafitová kyveta, která je součástí elektrotermického atomizátoru

Plamenová atomizace

Jako palivo se používá acetylen, oxidovadlem je podle požadavku vzduch nebo oxid dusný. Plamen acetylen – vzduch dosahuje teploty 2 500 K, plamen acetylen – oxid dusný 3 000 K. Pro oba typy se používá předem promíchaná směs plynů, která laminární proudí k ústí hořáku. Hořáky se používají šterbinové. Délka štěrbiny je úměrná hodnotě absorbance. K měření se používají dva typy hořáků a to 50 a 100 mm dlouhé. Abychom mohli vzorek lépe atomizovat, musíme ho proměnit na jemný aerosol, který se spolu s palivem a oxidovadlem kontinuálně zavádí do plamene. K tomu se nejčastěji používá ***pneumatický zmlžovač***.



Obr. 54 Pneumatický zmlžovač s mlžnou komorou (zdroj: T. Černohorský a spol.: Atomová absorpční spektrometrie I)

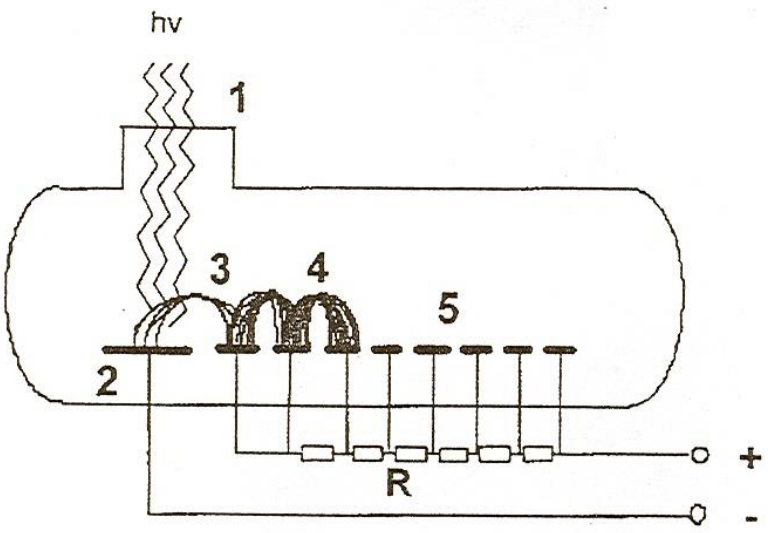
Elektrotermická atomizace

Provádí se pomocí elektrotermického atomizátoru. Grafitový atomizátor ve tvaru trubičky s dávkovacím otvorem uprostřed je zasazen do grafitových kónusů a vše je upevněno do masivních kovových držáků. Elektrotermické atomizátory jsou zařízení vyhřívaná na teplotu potřebnou k atomizaci analytu elektrickým proudem. Kromě ohřevu na vysoké teploty je nutné atomizátor chladit. Přítomnost vzduchu v kyvetě není žádoucí, takže atomizátor musí pracovat v inertní atmosféře (Ar).

Optický systém

Patří sem čočky, zrcadla, rotační zrcadlové sektory a polopropustná zrcadla. V oblasti AAS se jako disperzní prvky používají výhradně monochromátory. Hlavním úkolem monochromátoru je separovat určitý interval vlnových délek $\Delta\lambda$ ze spektra. Správná volba šířky spektrálního intervalu může být důležitým faktorem analýzy. Příliš úzký spektrální interval vede ke zvýšení šumu a tím zhoršení detekčních limitů, široký spektrální interval pak zase může být příčinou zhoršení linearity kalibrační závislosti způsobenou špatnou eliminací rušivé neabsorbující čáry ze spektra výbojky.

Detektory



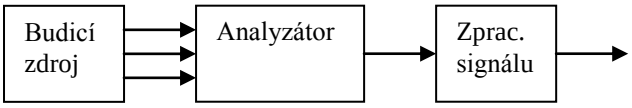
Obr. 55 Fotonásobič s bočním vstupem (1 – křemenné okénko, 2 – fotokatoda, 3 – primární elektrony, 4 – pomnožené sekundární elektrony, 5 – systém dynod) (zdroj: T. Černohorský a spol.: Atomová absorpční spektrometrie I)

Fotonásobič je evakuovaná skleněná baňka se vstupním okénkem z vhodného materiálu, zpravidla z křemene. Uvnitř je fotocitlivá katoda, anoda a systém dynod, kterých bývá 9 až 13. Celý fotonásobič musí být uzavřen ve světlotěsném pouzdru a bývá umístěn hned za výstupní štěrbinou monochromátoru. Princip činnosti spočívá v tom, že dopadem fotonu na světlocitlivou vrstvu dojde k vyražení elektronu, který je urychlen v elektrickém poli a přitažen na první z dynod. Dopad elektronu na dynodu způsobí vyražení několika sekundárních elektronů (max. 4), které jsou přitahovány k další dynodě, protože mezi jednotlivými dynodami je udržován potenciálový spád. Linearita odezvy fotonásobičů je

vysoká (5 až 6 řádů). Použitelnost pro příslušnou spektrální oblast omezuje materiál fotokatody. Dopadající foton musí mít dostatečnou energii pro vyražení elektronu.

Atomová emisní spektrometrie

Základní schéma metody:



Princip metody

Emisní atomová spektrometrie (optická emisní spektrometrie) je založena na sledování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu.

Budicí zdroje

Dodávají energii potřebnou pro vyvolání emise záření atomy vzorku. Vzorek převádí z tuhé fáze nebo roztoku do plynné fáze, ve které nastane atomizace a excitace elektronů.

Jiskrový výboj

Je opakující se krátkodobý vysokonapěťový elektrický výboj. V jiskře se dosahuje teplot více než 12 000 K, proto spektrum obsahuje mnoho čar. Pro výbornou reprodukovatelnost se používá hlavně v kvantitativní analýze kovů. Stejně jako obloukový zdroj pracuje se dvěma elektrodami. Elektrody jsou buď kovové, nebo grafitové. Je-li analyzovaným vzorkem kov, může být použit jako jedna z elektrod. Nevodivé vzorky jsou smíšeny s grafitovým práškem a umístěny do prohlubně spodní elektrody.

Obloukový výboj

Je trvalý elektrický výboj mezi dvěma elektrodami, z nichž katoda je z kovového vzorku. Spotřeba vzorku je větší než u jiskrového výboje. Dosahuje se teplot 4 000 až 8 000 K. Čar je ve spektru méně, ale jsou díky trvalosti výboje intenzivní. Vzhledem k citlivosti je vhodný ke stanovení stopových prvků a ke kvalitativní analýze.

Plazmový zdroj

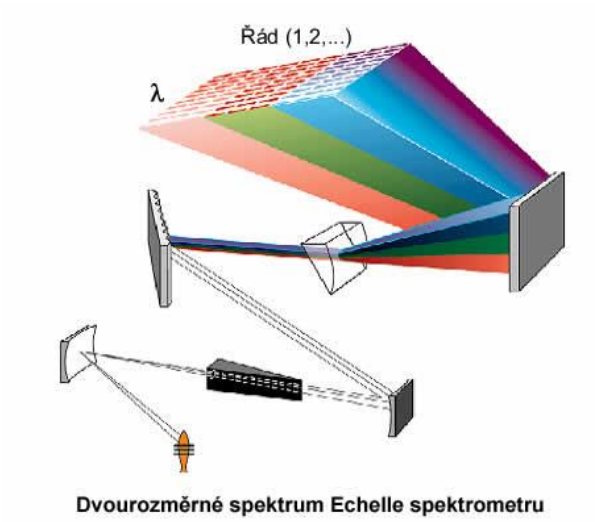
Dovoluje analyzovat vzorky v roztoku. Používá se indukčně vázaný plazmový výboj (Inductively Coupled Plasma – ICP). Plazma vzniká působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole pomocí indukční cívky v prostředí argonu a její teplota dosahuje až 10 000 K. Do ní je vnášen aerosol vzorku spolu s nosným plynem. Plazmový hořák je z taveného křemene a je chlazen argonem nebo dusíkem. Plazmový zdroj umožňuje analýzu velmi malých vzorků i nekovových materiálů s vysokou citlivostí. Je dnes nejrozšířenějším zdrojem.

Obr. 56 Plazmová hlavice ICP (schéma zdroj - P. Klouda, Moderní analytické metody, reálný obrázek zdroj – Analytik Jena AG prezentace firem)

Analyzátory

Optický spektrometr

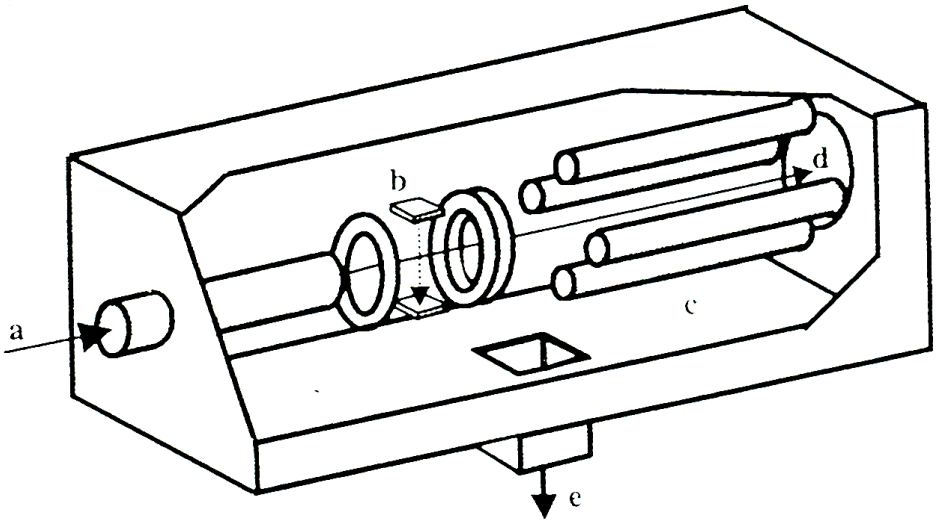
Rozkládá záření budicího zdroje na jednotlivé spektrální čáry a měří jejich intenzitu. Záření se rozkládá pomocí mřížky, která je zhotovena např. z keramického materiálu. Záření jednotlivých vlnových délek dopadá na výstupní štěrbinu. Intenzita záření je měřena fotonásobičem za výstupní štěrbinou.



Obr. 57 Echelle spektrometr (zdroj: www.bas.cz)

Hmotnostní spektrometr (kvadrupólový analyzátor)

Vzniklé ionty vzorku separuje podle hodnoty podílu jejich hmotnosti a náboje *m/z*. Analyzátor obsahuje čtyři rovnoběžné tyčové elektrody. Na každou tyč je přiváděna stejnosměrná složka napětí (řádově stovky V) a současně složka radiofrekvenčního pole. Nastavení těchto hodnot předurčuje trajektorii drah, po kterých se budou ionty mezi tyčemi pohybovat. Při daném nastavení mají stabilní trajektorii vedoucí k detektoru ionty právě určité hodnoty *m/z*. ostatní ionty k detektoru neprojdou.



Obr. 58 Hmotnostní spektrometr s kvadrupólem (a – vstup vzorku, b – iontový zdroj, c – kvadrupól, d – detektor, e – vakuum)(Zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

Metoda AES se v praxi využívá jak ke kvantitativnímu, tak ke kvalitativnímu stanovení. **Kvantitativní analýza** využívá toho, že intenzita určité čáry je úměrná počtu atomů prvku v plazmě a závisí na její teplotě. Nejčastěji pracujeme metodou kalibrační křivky. Nejdříve zanalyzujeme standardy se známým obsahem prvků a zjistíme závislost intenzity na koncentraci.

Kvalitativní analýza spočívá v identifikaci spektrálních čar vzorku. Používá se porovnání spektra neznámého vzorku se vzorkem standardním nebo porovnáním s atlasem čar, uloženým v paměti počítače.

Analýza organických látek

Přehled názvosloví

alifatické nasycené – alkany (příklady s nerozvětvenými řetězci)

methan CH_4
ethan $CH_3 – CH_3$
propan $CH_3 – CH_2 – CH_3$
butan $CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_3$
pentan $CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_3$
...

alifatické nenasycené s dvojnou vazbou - alkeny

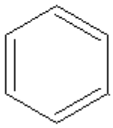
ethylen $CH_2 = CH_2$ ethen
systematický název
propen $CH_2 = CH – CH_3$

but-1-en $CH_2 = CH – CH_2 – CH_3$
but-2-en $CH_3 – CH = CH – CH_3$
buta-1,3-dien $CH_2 = CH – CH = CH_2$

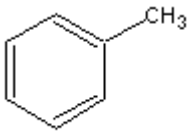
alifatické nenasycené s trojnou vazbou – alkyny
acetylen $CH \equiv CH$ ethyn
systematický název
but-1-yn $CH \equiv C – CH_2 – CH_3$

alifatické nenasycené s dvojnou a trojnou vazbou
pent-1-en -4-yn $CH_2 = CH – CH_2 – C\equiv CH$

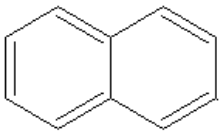
aromatické uhlovodíky



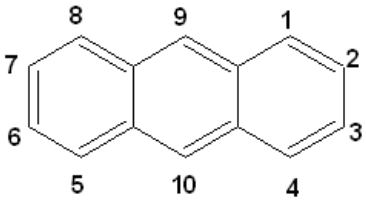
benzen



toluen

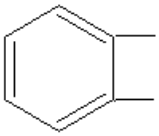


naftalen



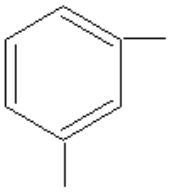
anthracen

Polohy vazeb na benzenovém jádru



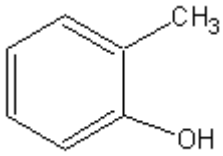
Vedle sebe, tj. 1,2 neboli o (ortho)

Ob jeden C, tj. 1,3 neboli m (meta)

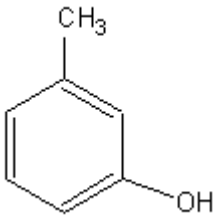


Proti sobě, tj. 1,4 neboli p (para)

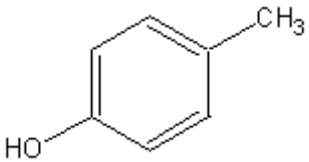
Např.



o – kresol



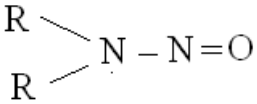
m – kresol



p - kresol

Funkční skupiny v organických sloučeninách

skupina v azosloučeninách –N=N–
nitrososloučeniny R–N=O

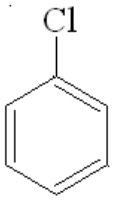


nitrosaminy
sulfonová skupina $–SO_3H$

Halogenidy (s Cl chloridy)
chlormethan neboli methylchlorid CH_3Cl
trichlormethan, také chloroform $CHCl_3$
triviální název
tetrachlormethan neboli chlorid uhličitý CCl_4

vinylchlorid $CH_2=CHCl$ chlorethen
systematický název

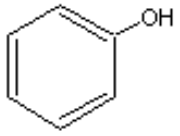
1,1 dichlorethen $CCl_2=CH_2$ (vinylidenchlorid)
1,2 dichlorethen CHCl=CHCl
trichlorethylen $CHCl=CCl_2$ trichlorethen
systematický název
tetrachlorethylen $CCl_2=CCl_2$
chlorbenzen



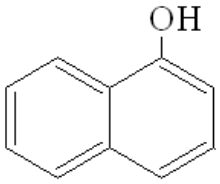
fenylchlorid

Alkoholy hydroxylová skupina navázaná na alifatický uhlovodíkový zbytek
methanol methylalkohol $CH_3 – OH$
ethanol ethylalkohol $CH_3 – CH_2 – OH$
propanol propylalkohol $CH_3 – CH_2 – CH_2 – OH$

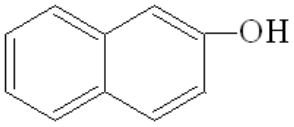
Fenoly hydroxylová skupina navázaná na aromatické jádro
fenol



1-naftol



2-naftol



Vodík na hydroxylové skupině je povahy kyselé, tj. je schopen odštěpení jako H^+, hydroxylové sloučeniny jsou tedy velmi slabé či případně až středně silné kyseliny
(i když alkoholy i fenoly mohou reagovat také s kyselinami za vzniku esterů – viz dále).
Reakcí hydroxylové sloučeniny s alkalickým hydroxidem pak vzniká příslušná sůl, do níž hydroxylová sloučenina dodává anion. Např. fenol reakcí s hydroxidem sodným

$$C_6H_5 – OH + NaOH \rightarrow C_6H_5 – ONa + H_2O$$

tvoří fenolát, což je sůl, která disociuje (např. při rozpouštění ve vodě) na anion a kation

$$C_6H_5 – ONa \rightarrow C_6H_5 – O^- + Na^+$$

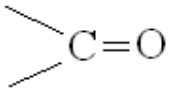
Ethery

R – O – R

ethyl(methyl)ether $C_2H_5 – O – CH_3$

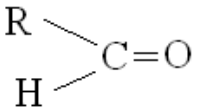
diethylether $C_2H_5 –O – C_2H_5$

Aldehydy a ketony



(sloučeniny s karbonylovou skupinou)

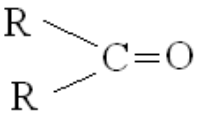
Aldehydy



formaldehyd H – CO – H (methanal)

acetaldehyd $CH_3 – CO – H$ (ethanal)

Ketony

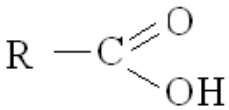


aceton $CH_3 – CO – CH_3$ dimethylketon, propanon

ethyl(methyl)keton $CH_3 – CO – CH_2 – CH_3$ butanon

Karboxylové kyseliny R – COOH

– COOH karboxylová skupina



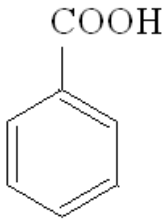
kyselina mravenčí H COOH (methanová kyselina)

octová kyselina $CH_3 – COOH$ (ethanová kyselina)

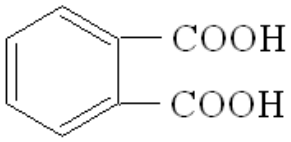
propanová kyselina $CH_3 – CH_2 – COOH$

kyselina šťavelová HOOC– COOH (ethandiová kyselina)

benzoová kyselina



ftalová kyselina



benzen-1,2-dikarboxylová kyselina

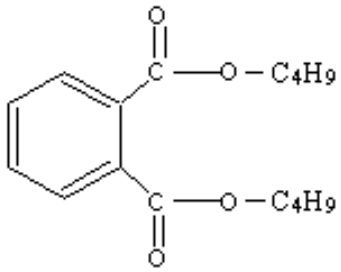
Stearová kyselina (kyselina oktadekanová) $CH_3(CH_2)_{16}COOH$

Karboxylové kyseliny
- odštěpují H^+ z karboxylové skupiny (chovají se jako kyseliny) –
$CH_3 – COOH + H_2O \rightarrow CH_3 – COO^- + H_3O^+$
- tvoří soli
$CH_3 – COOH + NaOH \rightarrow CH_3 – COONa + H_2O$ octan sodný

- s alkoholy či fenoly tvoří estery
$CH_3 – COOH + HO – CH_3 \rightarrow$ **$CH_3 – COO – CH_3$** $+ H_2O$

$CH_3 – COO – CH_3$ methylester octové kyseliny
$CH_3 – COO – C_2H_5$ ethylester octové kyseliny (octan ethylnatý, ethyl-acetát)

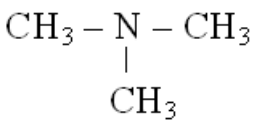
dibutylester kyseliny ftalové



Aminy
(Lze odvodit od amoniaku náhradou vodíku uhlovodíkovým zbytkem – alkylem – R)
NH_3
- **primární amin** (náhrada 1 vodíku) $R – NH_2$
methylamin $CH_3 – NH_2$
ethylamin $C_2H_5 – NH_2$

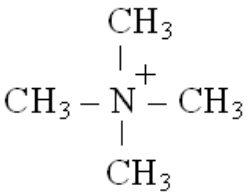
- sekundární amin (náhrada 2 vodíků) $R^1 – NH – R^2$
ethyl(methyl)amin $C_2H_5 – NH – CH_3$

- terciální amin (náhrada 3 vodíků)
např. trimethylamin

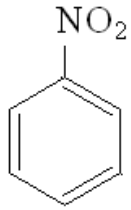


tetraalkylamoniový ion (kvarterní amoniový ion)
odvodíme náhradou všech 4 vodíků v amonném iontu uhlovodíkovými zbytky např.

tetramethylamonium (tetramethylamoniový ion)

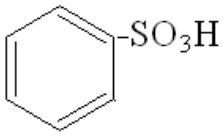


Nitrosloučeniny
nitromethan CH_3NO_2
nitrobenzen



Sulfonové kyseliny
$R–SO_3H$ tj. $R–SO_2 – OH$

benzensulfonová kyselina

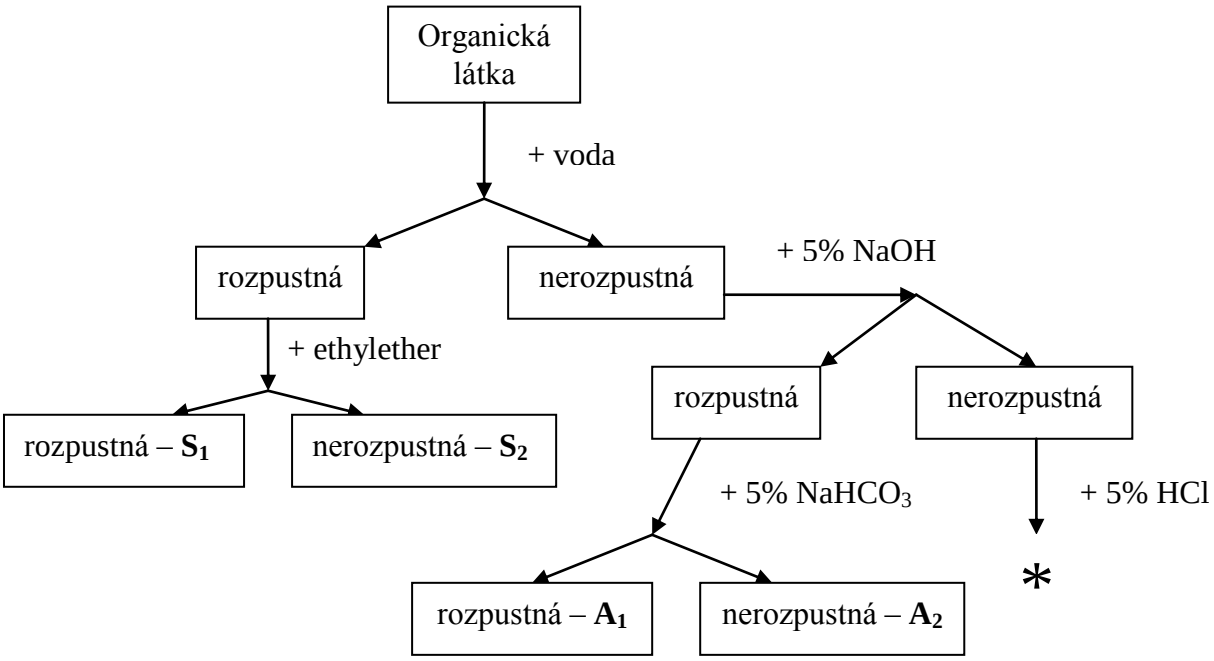


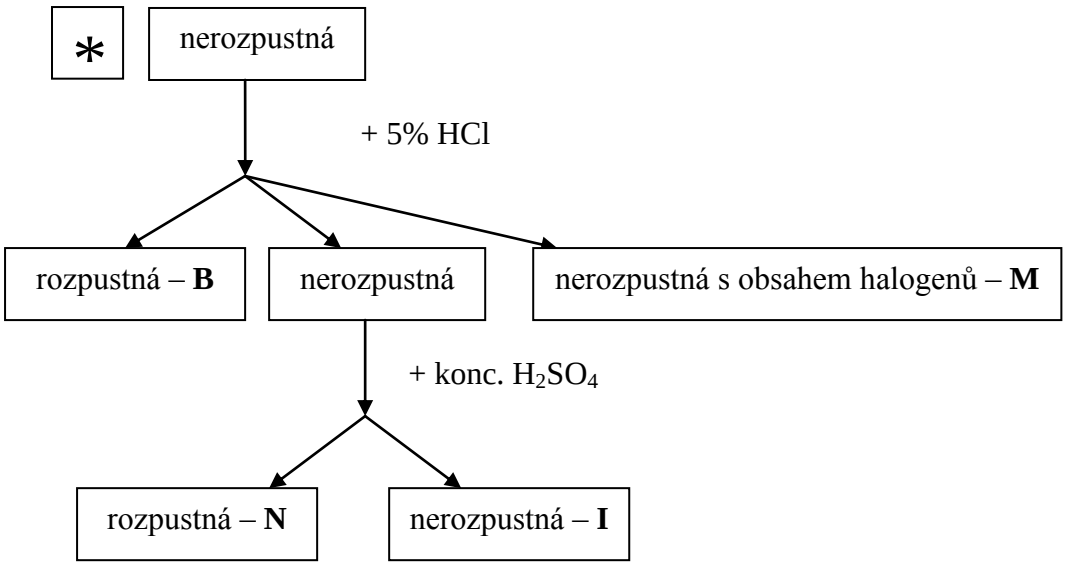
Vodík ve skupině $–SO_3H$ se odštěpuje jako H^+ (způsobuje kyselost sloučeniny)

$C_6H_5 –SO_3H + H_2O \rightarrow C_6H_5 –SO_3^- + H_3O^+$

sulfonové kyseliny tvoří soli
benzensulfonan sodný (natrium-sulfonát) $C_6H_5 –SO_3Na$

Klasifikace organických látek podle rozpustnosti





S_1: látky rozpustné ve vodě i v ethyletheru – nižší členy většiny homologických řad (kromě uhlovodíků a halogenderivátů): alkoholy, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny, estery, laktony, aminy, amidy, vícemocné fenoly…
S_2: látky rozpustné ve vodě a nerozpustné v etheru - sulfokyseliny a polární látky s více polárními skupinami: dikarboxylové kyseliny, polyoly, cukry, diaminy, aminoalkoholy, aminokyseliny…

A_1: látky nerozpustné ve vodě, rozpustné v 5 % vodném roztoku NaOH i v 5 % $NaHCO_3$ - kyselé látky: aromatické karboxylové kyseliny, fenoly substituované elektronegativními skupinami, acylhalogenidy, aminoarylsufokyseliny…
A_2: látky nerozpustné ve vodě, nerozpustné v 5 % vodném $NaHCO_3$, rozpustné v 5 % NaOH - slabě kyselé látky: fenoly, enoly, thioly, oximy, imidy…
B: látky nerozpustné ve vodě, rozpustné ve zředěné HCl - bazické látky: aminy, hydraziny
M: látky neutrální nerozpustné ve vodě obsahující N nebo S nebo další prvky - aromatické nitrosloučeniny, azosloučeniny, hydrazosloučeniny, substituované aromatické aminy, Sulfonamidy…
N: látky neutrální, nerozpustné ve vodě, obsahující pouze C, H, případně O a halogeny, rozpustné za chladu v konc. H_2SO_4 - alkeny, dieny, polyeny, alkyny, alkylderiváty aromatických uhlovodíků, vyšší alkoholy, aldehydy, ethery, chinony…
I: látky inertní, nerozpustné ve vodě ani v konc. H_2SO_4 ani v reaktivních rozpouštědlech - alkany, cykloalkany, aromatické uhlovodíky a jejich halogenderiváty…

Elementární analýza

Kvalitativní elementární analýza organické látky

K důkazu prvků v organické analýze se používají oxidační nebo redukční metody. Pokud není jasné, zda se jedná o látku organickou či anorganickou, provede se nejjednodušší zkouška – spálení látky v plameni.

Pro orientační kvalitativní účely jsou používány jednoduché kvalitativní testy. Nejznámější zkouškou je zkouška ***Lassaigneova***. Látka se taví se sodíkem a dochází k úplnému rozkladu látky. Uhlík se částečně vylučuje (to je i jeho důkazem), dusík přechází v přítomnosti uhlíku na kyanid sodný, síra na sulfid sodný a halogen na halogenid sodný. Přebytečný sodík se rozloží vodou a v získaném alkalickém roztoku se dokazují jednotlivé anionty. Dusík, jenž poskytuje při mineralizaci sodíkem kyanid, se dokazuje převedením na berlínskou modř – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Síra v podobě sulfidu se dokazuje s pentakyanonitrosilželezitanem (nitroprusidem) sodným, s nímž poskytuje intenzivní fialové zbarvení. Halogeny se dokazují běžnými způsoby, nejčastěji se po okyselení roztoku kyselinou dusičnou sráží na příslušný halogenid stříbrný. Další metody kvalitativní analýzy nejsou popsány, protože v dnešní době je ve většině případů používána kvantitativní analýza pro stanovení jednotlivých prvků.

Kvantitativní analýza uhlíku, vodíku, dusíku, síry

Stanovení uhlíku a síry

Obr. 59 Analyzátor C, S…(zdroj: http://www.spektrometry.cz/analyzatory/spalovaci_analyzator_c_s_g4_icarus_hf_typ_c.php, 28.1.2014)

Vzorek, typicky o hmotnosti do 1g (v závislosti na aplikaci), je analyzován přímo. Je možné analyzovat i prach, piliny, třísky, úlomky, drť, špony a mnoho dalších typů vzorků a to bez předchozí úpravy. Přesně zvážený vzorek je umístěn do keramického kelímku společně s akcelerátorem, který zlepšuje reakci s elektromagnetickým polem vysokofrekvenční cívky. Akcelerátor je nezbytné použít pro dosažení optimální interakce elektromagnetického pole a předání dostatečné energie pro dosažení úplného roztavení vzorku. Akcelerátory se vybírají dle typu vzorku. Nejčastějšími akcelerátory jsou: wolfram, měď, ocel a cín. Díky akcelerátorům je možné provádět analýzy celé řady materiálů. Vzorek se umístí do keramického kelímku spolu s tzv. akcelerátorem podporujícím proces spalování. Vzorek je spálen ve vysokofrekvenční peci v proudu kyslíku. V průběhu spalování se do spalovací komory pod tlakem přivádí kyslík (O_2), čímž se v peci vytvoří ideální atmosféra pro dokonalé spálení vzorku. Vzorek s akcelerátorem tak dosáhne teploty přes 1 500°C, čímž se spálí a uvolní veškerý uhlík a síra ve formě sloučenin CO_2 a SO_2. Současně může vzniknout malé množství CO a to v závislosti na koncentraci uhlíku v měřeném vzorku. Vzniklé spaliny obsahující C, S jsou pomocí reagentů převedeny na CO_2 a SO_2. Tyto plyny jsou pak nosným plynem O_2 dopraveny do solid-state IR detektorů, které přesně a selektivně stanoví jejich přesné množství. Celý proces trvá necelých 40 vteřin. Systém se vyznačuje snadnou obsluhou a automatickým vyhodnocením měření pomocí externího PC. Při analýze jsou veškeré signály zobrazovány na PC v reálném čase pomocí grafu a následně mohou být tištěny, archivovány atp.

Stanovení uhlíku

Některé analyzátory pro stanovení celkového organického uhlíku (TOC) v pevných materiálech, jako jsou půda, sedimenty a kaly, jsou vybaveny dvěma pecemi, které umožňují oddělené stanovení celkového uhlíku (TC) a anorganického uhlíku (IC). Celkový uhlík je stanoven po katalytické oxidaci vzorku při teplotě 1100°C, kdy se převede přítomný uhlík na CO_2, který je měřen na infračerveném detektoru (NDIR) analyzátoru kapalných vzorků. Anorganický uhlík je stanoven po okyselení vzorku v IC reaktoru, kde se přítomný anorganický uhlík převede na CO_2. Software sbírá data a počítá koncentraci TOC ve vzorku pomocí rozdílu TC - IC = TOC. Přístroj analyzuje TC, IC a TOC v rozpětí od nízkých koncentračních rozsahů ppb ve vzorcích vod až po % úrovně v pevných materiálech.

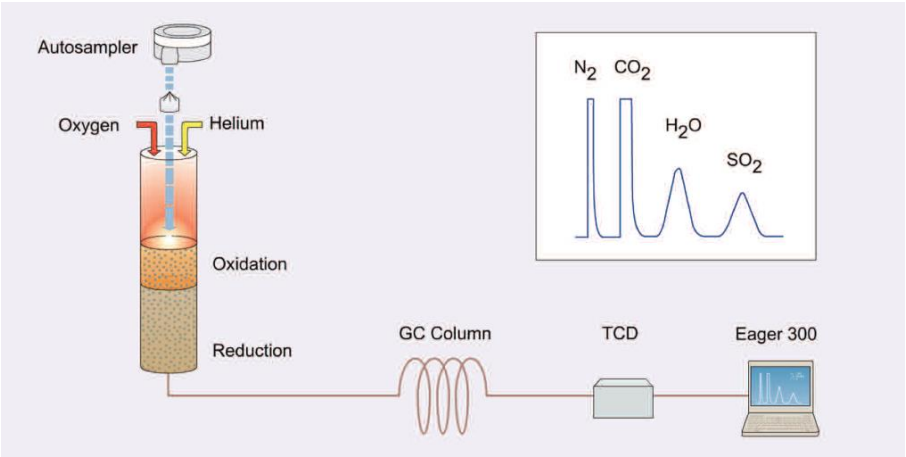
Obr. 60 Analyzátor uhlíku (zdroj: http://cz.skalar.com/analyzatory/primacs-series-toc-tn-analyzatory-pro-pevne-vzorky, 28.1.2014)

Stanovení dusíku - Elementární analyzátory O/N/H řady

Obr. 61 Analyzátor FLASH 2000 (zdroj: www.pragolab.cz)

Princip analyzátoru FLASH 2000 na bázi spalovací Dumasovy metody se opírá o bleskové spálení vzorku (pevného, kapalného či plynného) v proudu nosného plynu

na oxidačně-redukčních katalyzátorech a chromatografické separaci spalin s následnou detekcí (vázaný dusík je převeden na plynný N_2, celkový uhlík na oxid uhličitý, vodík na vodu a síra, je-li přítomna na oxid siřičitý). Jak je v plynové chromatografii zvykem, permanentní plyny jsou s oblibou detekovány pomocí tepelně vodivostního detektoru. Tato metoda řadu let slouží ke zjištění informací o prvkovém složení daného vzorku. Zastoupení C, H a N v biologickém vzorku či v matrici životního prostředí, elementární zastoupení v čistých chemikáliích a aktivních farmaceutických ingrediencích, obsah uhlíku a dusíku v uhlí, ropě a petrochemických produktech a též obsah dusíku a celkových proteinů v potravinách.



Obr. 62 Princip Dumasovy metody (zdroj: www.pragolab.cz)

Chromatografie

Chromatografické metody představují nejdůležitější část všech separačních metod. Primární rozdělení je podle skupenství mobilní fáze a to na plynovou a kapalinovou chromatografii a chromatografii s tekutinou v nadkritickém stavu. Další rozdělení je podle skupenství stacionární fáze, viz následující tabulka č. 7.

Tabulka č. 7 Přehled nejdůležitějších chromatografických technik

Fáze mobilní	Fáze stacionární	Chromatografická technika	Užívaný symbol
Plyn (plynová chromatografie)	Kapalina na nosiči	Plynová rozdělovací chromatografie	GLC
	Tuhá látka	Plynová adsorpční chromatografie	GSC
Kapalina (kapalinová chromatografie)	Kapalina (polymer) vázaná na nosiči	Kapalinová rozdělovací chromatografie	LLC
	Kapalina v pórech sorbentu	Gelová permeační chromatografie	GPC
	Tuhá látka	Kapalinová adsorpční chromatografie	LSC
		Iontově výměnná chromatografie	IEC
Tekutina v nadkritickém stavu	Kapalina (polymer) vázaná na nosiči	Chromatografie s mobilní fází v nadkritickém stavu	SFC

V kapalinové chromatografii existuje další třídění podle formy lože sorbentu: rozlišujeme chromatografii sloupcovou a na tenké vrstvě.

Teorie separace

Separace využívá různých fyzikálních, fyzikálně chemických a chemických vlastností složek vzorku k tomu, aby byl vzorek rozdělen alespoň na dva podíly odlišného složení. Cílem separace je zvýšení látkového zlomku jedné nebo více složek. Většina separačních metod je založena na rovnovážné distribuci složek vzorku mezi dvě fáze. Na začátku můžeme uvažovat systém se dvěma fázemi, mezi kterými je distribuována jediná složka A. Po dosažení rovnováhy může být distribuce složky A vyjádřena distribuční konstantou K_D, což je poměr celkových koncentrací této složky ve dvou daných fázích.

$$K_{D,\,A} = \frac{(c_A)_1}{(c_A)_2}$$

Z rovnice je patrné, že $K_{D,\,A}$ bude konstantní pouze v oboru velmi nízkých koncentrací, jinak bude funkcí koncentrace složky A a případně dalších složek tvořících matrici vzorku. Pokud složka A existuje v obou fázích v jediné formě, např. molekulární, lze vyjádřit vztah pro $K_{D,\,A}$ pomocí rovnovážných látkových koncentrací:

$$K_{D,\,A} = \frac{[A]_1}{[A]_2} = \frac{(n_A)_1\,V_2}{(n_A)_2\,V_1}$$

kde $[A]_1$ a $[A]_2$ jsou rovnovážné látkové koncentrace ve fázích 1 a 2, V_1 a V_2 jsou objemy těchto fází, $(n_A)_1$ a $(n_A)_2$ jsou látková množství. V chromatografii se v čitateli distribuční konstanty uvádí fáze stacionární.

Distribuci složky mezi dvě fáze lze lépe popsat kapacitním poměrem k_A. Ten je definován jako podíl látkového množství složky A v jedné fázi k látkovému množství téže složky ve fázi druhé:

$$k_A = \frac{(n_A)_1}{(n_A)_2} = \frac{(c_A)_1\,V_1}{(c_A)_2\,V_2} = K_{D,\,A}\,\frac{V_1}{V_2}$$

V chromatografii, při popisu chování složek, převládá používání kapacitních poměrů. Separace předpokládá, že vzorek obsahuje minimálně dvě složky, které mají být rozděleny metodami na základě fázových rovnováh, musí se lišit hodnotami K_D. Poměr distribučních konstant dvou složek A a B se nazývá separační faktor $\alpha_{A,\,B}$.

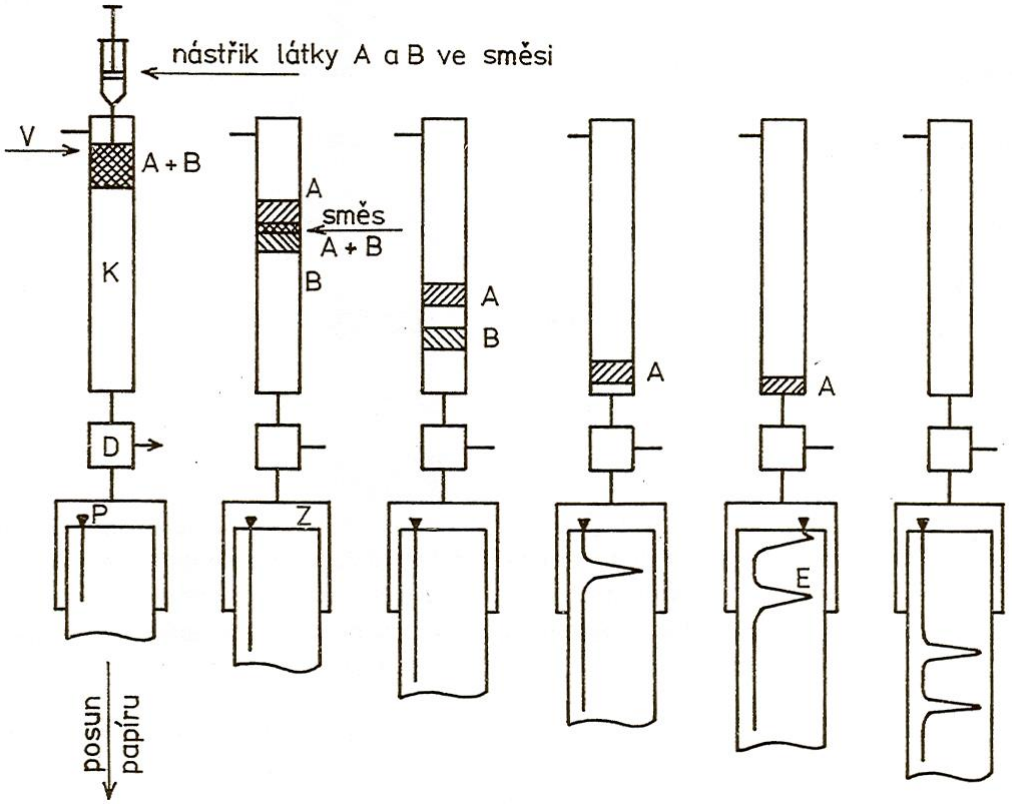
$$\alpha_{A,B} = \frac{K_{D,\,A}}{K_{D,\,B}} = \frac{k_A}{k_B}$$

Princip chromatografické separace

Chromatografie využívá dělení mezi dvě fáze. Jedna je pohyblivá (plyn nebo kapalina) a je nazývána jako ***mobilní fáze***. Fáze pevná – ***stacionární*** může nabývat v chromatografii nejrůznějších forem. Někdy jsou to částečky tuhé látky o velikosti jednotek až stovek mikrometrů, jindy je to tenká vrstvička kapaliny nanesená na tuhých částicích, nebo tenký

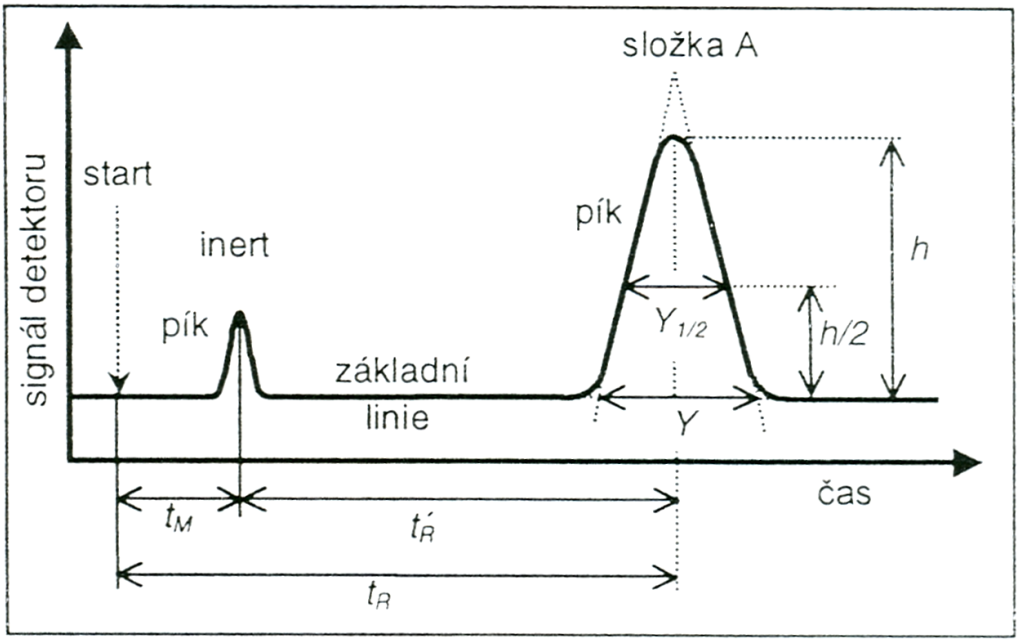
film kapaliny na vnitřní stěně kapiláry. Pro jednoduchost se používá název ***sorbent*** pro jakoukoliv formu fáze stacionární. Dále budeme předpokládat, že sorbentem je naplněna kolona, přes kterou postupuje mobilní fáze. Směs látek, která má být dělena, bude označována jako ***vzorek*** a látky v ní jako ***složka A, B*** atd.

Kolonou naplněnou sorbentem postupuje určitou rychlostí mobilní fáze. Na začátek kolony vneseme vzorek, který obsahuje složky A a B. Mobilní fáze unáší vzorek ke konci kolony, přičemž obě složky postupují pomaleji než mobilní fáze, a z toho složka B pomaleji než složka A. Při postupu vzorku kolonou jsou molekuly složek buď v mobilní fázi, a potom se pohybují stejnou rychlostí jako mobilní fáze, nebo jsou zadržovány sorbentem, a potom se nepohybují vůbec. Během průchodu kolonou každá molekula vzorku přejde mnohokrát z proudu mobilní fáze na povrch sorbentu a zpět. Čím větší interakce, tím složka vychází později – má větší retenční čas.



Obr. 63 Dělení složky A a B v chromatografii (zdroj: Z. Holzbecher a kol., Analytická chemie, SNTL)

Na výstupu z kolony vycházejí obě složky oddělené a šířky zón obou složek jsou větší, než je původní zóna vzorku a šířka zóny druhé vystupující složky je širší než zóna složky předcházející. Takto popsané uspořádání se nazývá eluční chromatografie. Přístroje, na nichž se chromatografická separace provádí, se nazývají **chromatografy**. Záznam chromatografické separace je **chromatogram**. Samotným křivkám říkáme píky, chromatografické vlny nebo retenční křivky. Na ose y je odezva detektoru, která je funkcí koncentrace eluované složky v mobilní fázi. Na ose x je nejčastěji udáván čas v minutách.



Obr. 64 Chromatogram při eluční metodě (zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

Plynová chromatografie (GC)

Principem této separační metody je rovnovážná distribuce složek mezi dvě fáze: plynnou-mobilní a kapalnou nebo tuhou-stacionární. Složky jsou separovány v plynné fázi. Pokud má být vzorek analyzován metodou plynové chromatografie, musí být všechny složky vzorku vypařeny definovaným způsobem. GC je vhodná především pro organické látky s teplotou varu asi do 400 ^{o}C. Podmínkou je, aby se látky při vypařování nerozkládaly. Plynová chromatografie je vhodná i pro analýzu anorganických sloučenin, ale pouze těch, které jsou těkavé. V některých případech lze analyzovat i látky netěkavé, když tyto látky převedeme na těkavější deriváty – derivatizace.

Podle stacionární fáze je chromatografie dále dělena na plynovou adsorpční a plynovou rozdělovací chromatografii. Význam má hlavně plynová rozdělovací chromatografie.

Teorie GC

Předpokládáme, že se složka nacházející se jako pára nebo plyn v mobilní fázi, zčásti rozpouští v kapalné stacionární fázi. Tím, že část složky byla absorbována ve fázi stacionární, došlo k ustavení rovnováhy. Plynná mobilní fáze posune neabsorbovanou část složky dál a nad stacionární fází obsahující rozpuštěnou složku se objeví mobilní fáze, která tuto složku neobsahuje. Tím dojde k porušení rovnováhy a k jejímu obnovení je třeba, aby se část složky z roztoku (ze stacionární fáze) vypařila. Pro vypařování složky z roztoku platí Raoultův zákon, který při ideálním chování systému má následující tvar:

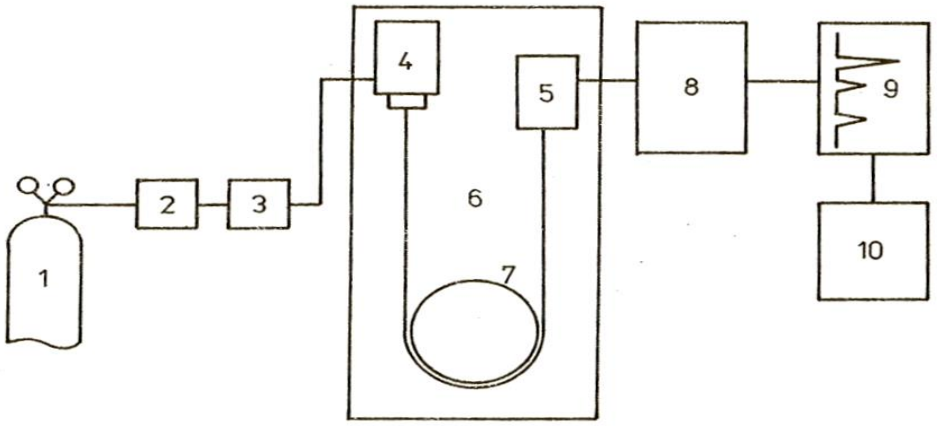
$$p_A = x_A \, p_A^0$$

kde p_A je parciální tlak složky A v plynné (mobilní fázi), x_A je látkový zlomek této složky v kapalné (stacionární) fázi a p_A^0 je tlak par čisté složky při teplotě systému a tlaku 101,325 kPa. V kapalné fázi je složka vystavena působení intermolekulárních sil, což způsobuje odchylku od Raoultova zákona. Pro reálný systém přechází rovnice na vztah

$$p_A = x_A \gamma_A p_A^0$$

kde γ_A je aktivní koeficient složky A v kapalné fázi, který představuje korekci na neideální chování.

Uspořádání GC



Obr. 65 Schéma plynového chromatografu: 1 – zásobník nosného plynu, 2 – regulace tlaku, 3 – regulace průtoku, 4 – dávkovací zařízení, 5 – detektor, 6 – termostat, 7 – chromatografická kolona, 8 – zesilovač signálu, 9 – zapisovač, 10 – digitální výstup (zdroj: Z. Holzbecher a kol., Analytická chemie, SNTL)

Mobilní fáze – nosný plyn

Nosný plyn má za úkol obstarávat transport složek kolonou a přitom se sám neúčastní separačního procesu. Jako nosný plyn se používá helium, dusík, vodík, argon. K tomu, aby plyn proudil kolonou, která představuje určitý odpor, je třeba, aby na začátku kolony byl tlak vyšší, než na jejím konci, kde je obyčejně tlak atmosferický. Zdrojem nosného plynu je obvykle tlaková láhev opatřená regulátorem tlaku. Nosný plyn má být vysoké čistoty, bez vlhkosti a nemá obsahovat kyslík. Proto se do potrubí nosného plynu zařazují sušičky a absorbéry kyslíku.

Průtok plynu se reguluje jemnými jehlovými ventily. Tlak plynu se měří manometrem nebo tenzometrickým čidlem.

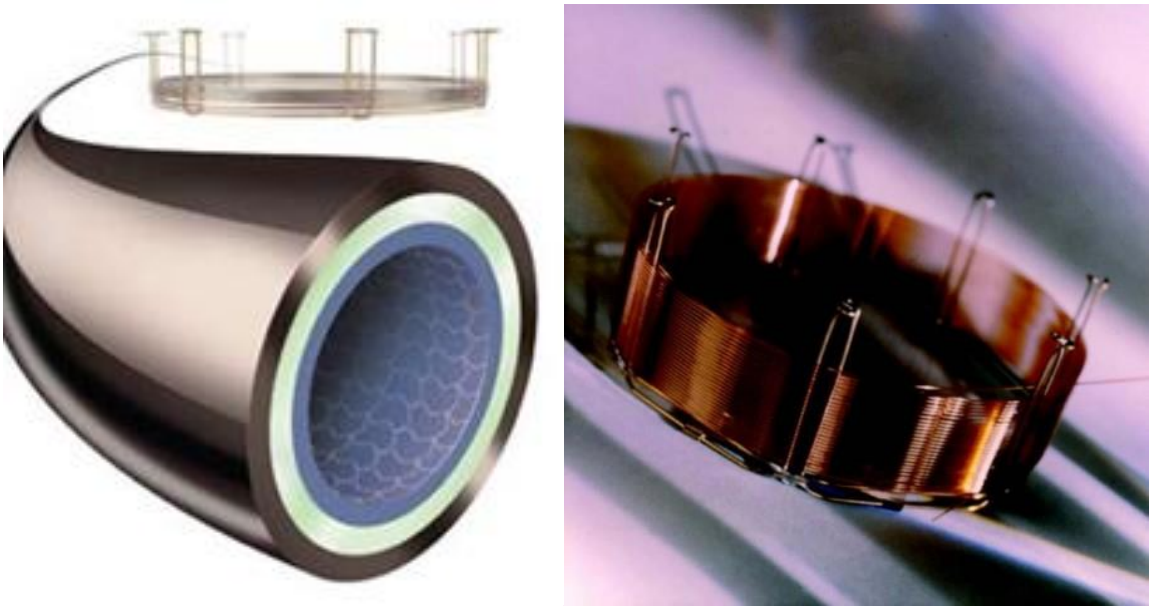
Kolony

V plynové chromatografii jsou používány dva základní typy kolon: náplňové a kapilární. Náplňové kolony jsou trubice ze skla nebo nerezové oceli, naplněné granulovaným materiálem. Jako nosič slouží křemelina o průměru částic 0,1 až 0,15 mm. Na nosič bývá naneseno 3 až 15 % stacionární fáze.

Kapilární kolony jsou otevřené kapiláry, kde funkci nosiče zastávají vnitřní stěny kapiláry, které jsou pokryty kapalnou stacionární fází. Kapilární kolony se zhotovují z taveného křemene, jehož povrch je potažen vrstvičkou polyamidu. Tato vrstvička odstraňuje

křehkost křemene a kolony jsou pružné. Vzhledem k vyšší účinnosti se používají převážně kapilární kolony. Kolona délky 50 m může dosáhnout účinnosti 250 000 pater.

Podle způsobu uložení stacionární fáze v kapilární koloně se rozlišují dva typy kapilárních kolon a to WCOT a PLOT. WCOT je kolona s tenkým filmem stacionární fáze naneseným přímo na vnitřní straně kolony. Tloušťka filmu bývá 0,1 a 1 μm. Průměr i tloušťka stěny kolony se pohybují ve stovkách mikrometrů.

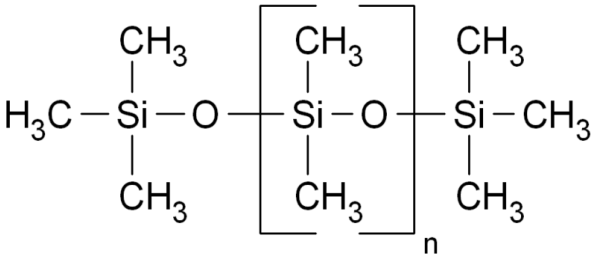


Obr. 66 PLOT kolony (zdroj: www.chromservis.cz a www.verkon.cz)

PLOT je kolona, kde na vnitřní stěně kapiláry je nanesena, popř. chemicky vytvořena z materiálu stěny, pórovitá vrstva o tloušťce kolem 10 μm i větší.

Vedle mechanicky nanesených fází rozeznáváme ještě kolony s vázanou stacionární fází. Ty mají stacionární fázi chemicky vázanou na vnitřní povrch kapiláry, nebo spíše je stacionární fáze zpolymerizována.

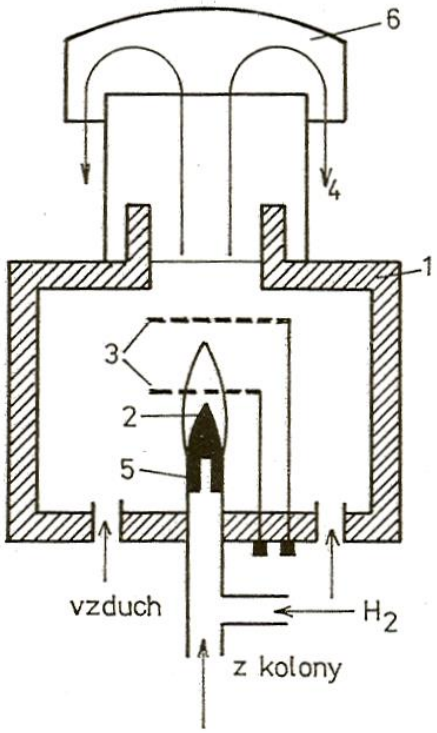
Stacionární fáze v plynové chromatografii zadržují jednotlivé složky v závislosti na jejich distribučních konstantách. Stacionární fázi volíme podle charakteru vzorku a podle rozsahu teplot varu. Obecně platí, že zvolená stacionární fáze má být podobného typu jako analyzovaný vzorek. Používané fáze jsou na bázi polysiloxanů. Kromě toho se používají ještě další dvě fáze: skvalan (isoalkan $C_{30}H_{62}$) jako fáze s nejmenší polaritou a Carbowax 20M (polyethylenglykol se střední molekulovou hmotností 20 000) jako silně polární stacionární fáze.



Obr. 67 Stacionární fáze na bázi polysiloxanů

Detektory

Plamenový ionizační detektor (FID)



Obr. 68 Plamenový ionizační detektor (1 – těleso detektoru, 2 – plamínek, 3 – elektrody, 4 – výstup spalin, 5 – tryska hořáku, 6 – víko detektoru) (zdroj: Z. Holzbecher a kol., Analytická chemie, SNTL)

K ionizaci dochází v miniaturním plamenu. Do nosného plynu vycházejícího z kolony se v detektoru přidává vodík. Ionty, radikály a elektrony, které se vytvoří spálením komponent vycházejících z kolony, umožní průchod elektrického proudu mezi elektrodami. Jednotlivé konstrukční typy detektorů se vzájemně liší především tvarem a umístěním elektrod. Mechanismus vzniku iontů vysvětlujeme takto: v redukční zóně plamínku dochází ke krakování a k hydrogenaci uhlíkatých látek za vzniku radikálů $CH_3^{\bullet}$, $CH_2^{\bullet}$ či $CH^{\bullet}$ energeticky bohatých iontů H^+ a fragmentů OH a O_2H. Mezi uhlíkatými radikály a kyslíkatými fragmenty dochází v oxidační zóně plamínku v průběhu spalování k exotermické reakci za vzniku dalších radikálů. Uvolněná energie přitom způsobuje jejich ionizaci za vzniku kationtu a elektronu. Odezva plamenového ionizačního detektoru vztažená na 1 mol vstupující látky závisí na počtu aktivních uhlíkových atomů v molekule, na charakteru vazeb mezi uhlíky a na počtu neuhlíkových atomů. Tento typ detektoru není citlivý na neuhlovodíkové plyny (H_2, N_2, O_2, Cl_2), H_2O, H_2S, COS, CS_2, HCOOH, NH_3, $SiCl_4$ a oxidy S, N, C. Závislost plochy píku na hmotnosti analyzované složky je lineární v rozsahu asi 0,1 mg až 0,1 ng.

Detektor elektronového záchytu (ECD)

Podstatnou částí detektoru jsou dvě elektrody: emitor, kde se jako zdroj měkkého radioaktivního záření užívá izotop ^{63}Ni a kolektor. Nosný plyn je zářením ionizován a mezi elektrodami prochází ionizační proud. Detektor je zvlášť citlivý na alkylhalogenidy,

konjugované karbonylové sloučeniny, nitrily, nitráty a organokovové sloučeniny. Citlivost pro halogeny se projeví až při dvou a více atomech halogenů. Detektor je vhodný pro analýzu pesticidů.

Tepelně vodivostní detektor

Podstatnou částí je tenké odporové vlákno umístěné uvnitř kovového bloku. Vláknem prochází konstantní elektrický proud a zahřívá je na určitou teplotu. Jestliže detektorem prochází čistý nosný plyn, je také teplota konstantní. Pokud projde eluovaná složka, změní se teplota vlákna tím i elektrický odpor detektoru. Tepelně vodivostní detektor je univerzální, dává odezvu na všechny látky. Je málo citlivý a používá se hlavně pro analýzy neuhlovodíkových plynů.

Kvalitativní analýza

Identifikace v chromatografii je založena na porovnání retenčního času nebo objemu neznámé složky s retenčním časem nebo objemem standardu při stejných podmínkách chromatografického dělení. Pro porovnání naměřených výsledků se používá několik způsobů vyjádření retenčních dat:

a) Pomocí specifických retenčních objemů – představují čistý retenční objem vztažený na 1 g stacionární fáze
b) Pomocí relativní retence vzhledem ke zvolenému standardu
c) Pomocí retenčních indexů

Kvantitativní analýza

Kvantitativní analýze musí předcházet měření plochy píků, které se v současnosti provádí výhradně digitálními integrátory. Po změření ploch píků lze přistoupit k vlastní kvantitativní analýze některou z dále uvedených metod:

a) Vnitřní normalizace – procentové složení směsi

$$A_i = \frac{A_i}{\sum A_n} 100$$

b) Absolutní kalibrace – někdy označována jako metoda vnějšího standardu. Spočívá v dávkování známých množství analyzovaného vzorku a standardu za identických podmínek.
c) Metoda standardního přídavku

Kapalinová chromatografie

Mobilní fází je kapalina. Nejrozšířenější technikou je kapalinová rozdělovací chromatografie (LLC) a o něco méně kapalinová adsorpční chromatografie (LSC). Další dvě techniky, gelová permeační chromatografie (GPC) a iontově výměnná chromatografie (IEC) jsou méně využívány, i když v některých oborech je jejich význam značný. V kapalinové

chromatografii hraje mobilní fáze v separačním procesu aktivní roli, na rozdíl od plynové chromatografie.

Teorie LLC

Podstatou LLC je distribuce složek mezi kapalnou mobilní fázi a kapalnou fázi nanesenou na povrchu tuhých částic. K tomu, aby distribuce složek mohla probíhat, je třeba, aby obě kapaliny byly nemísitelné.

V chromatografickém systému kapalinové rozdělovací chromatografie je fázový poměr V_m/V_s značně posunut ve prospěch mobilní fáze. Má-li mít složka dostatečnou retenci, je nutné, aby rozpustnost složky ve stacionární fázi byla podstatně větší, než ve fázi mobilní. Chemicky vázané stacionární fáze v LLC jsou v naprosté většině nepolární (výjimečně i středně polární), což znamená, že mobilní fáze používaná v LLC musí být polární.

Dosažení rovnováhy při distribuci složky A mezi fázi mobilní a stacionární můžeme vyjádřit rovností chemických potenciálů této složky v obou fázích:

$$(\mu_A)_s = (\mu_A)_m$$

Chemický potenciál složky A, μ_A, v kterékoliv fázi můžeme vyjádřit

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln a_A$$

kde μ_A je chemický potenciál složky A ve standardním stavu a a_A je aktivita této složky. V rovnováze musí platit

$$RT \ln \frac{(a_A)_s}{(a_A)_m} = -\Delta\mu_A^0$$

Při známé skutečnosti, že $a_A = \gamma_A \; c_A$ a s použitím rovnice $K_{D,A} = \frac{(c_A)_1}{(c_A)_2}$

dostáváme $K_{D,A} = \frac{(\gamma_A)_m}{(\gamma_A)_s} \exp - \frac{\Delta\mu_A^0}{RT}$

Stacionární fáze

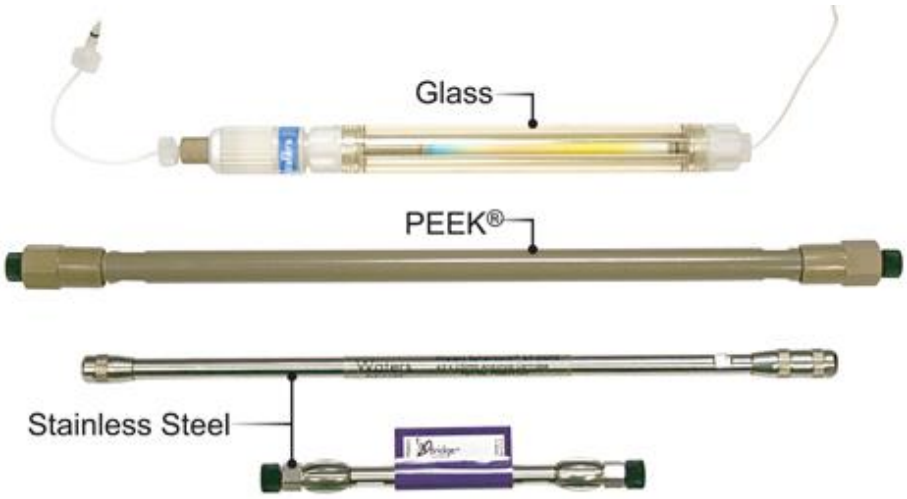
Základem většiny náplní, které obsahují chemicky vázanou stacionární fázi, je silikagel, a to buď ve formě plně porézních částic nepravidelného tvaru, nebo plně porézních kulovitých částic. Chemicky vázaná stacionární fáze na těchto nosičích se získává vytvořením vrstvičky chemicky vázaného silikonového polymeru. K modifikaci silikagelu se nejčastěji používá vazby Si – O – Si, kdy se silanolové skupiny na silikagelu nechají reagovat v nepolárním rozpouštědle např. s oktadecyltrichlorsilanem. Takto upravený povrch silikagelu obsahuje určité množství silanolových a siloxanových skupin. Pokud tyto sorbenty používáme v silně polární mobilní fázi, zbylé silanolové skupiny nevadí. Při separacích v méně polárních rozpouštědlech, nebo při separaci bazických složek, se však uplatní vliv silanolových skupin. Odstranění zbytkových skupin se dosáhne následnou reakcí sorbentu s činidly typu $(CH_3)_3SiCl$.

Chemicky vázané silikonové polymery jsou velmi odolné vůči hydrolýze a teplu. Součástí silikonového polymeru je vždy určitá koncová funkční skupina, která podstatně ovlivňuje vlastnosti chemicky vázané fáze. V běžných komerčních výrobcích se používají tyto typy funkčních skupin:

1. uhlovodíkové (hydrofobní) skupiny – oktadecyl ($C_{18}H_{37}$-), oktyl (C_8H_{17}-), ethyl (C_2H_5-), methyl (CH_3-), fenyl.

2. polární skupiny – nitrily, amino skupiny a dioly.

V současné době převládají náplně, které mají oktadecylovou funkční skupinu a jsou používány v **rozdělovací chromatografii s obrácenými fázemi**.



Obr. 69 Příklady kolon používaných v kapalinové chromatografii (zdroj: www.waters.com)

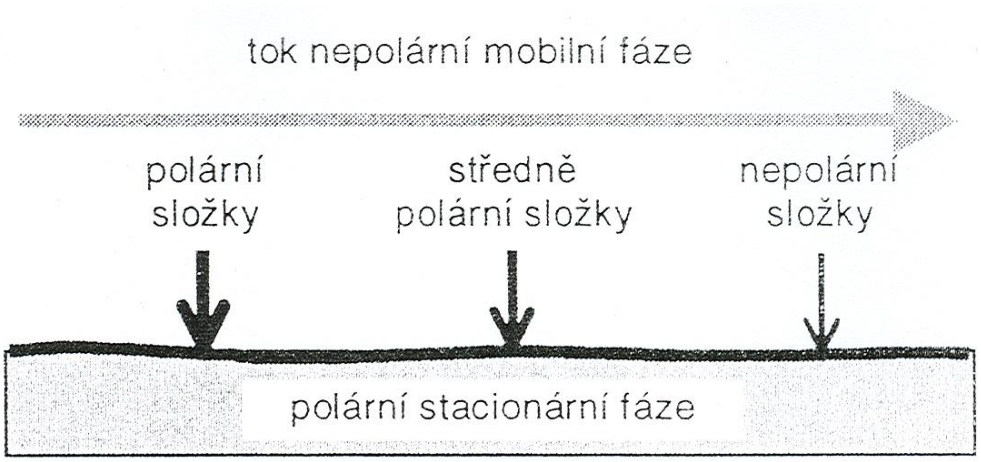
Mobilní fáze

V chromatografii s obrácenými fázemi se pracuje s polárními látkami. Používají se alkoholy (methanol), nitrily (acetonitril), ethery (tetrahydrofuran, dioxin, diethylether). Tyto eluenty mají příliš velkou eluční sílu a proto se používají ve směsi s vodou. Rozpouštědla používaná jako mobilní fáze, můžeme seřadit podle rostoucí eluční síly. Nejmenší eluční sílu má voda, teoreticky nejvyšší by měly nasycené uhlovodíky. Používaná rozpouštědla v pořadí podle rostoucí eluční síly: voda, methanol, acetonitril, tetrahydrofuran, aceton. Stoupající eluční síla znamená, že rozpouštědlo s vyšší eluční silou je schopno eluovat složku z kolony v kratším retenčním čase, než rozpouštědlo s menší silou. Vhodné eluční síly se dosáhne mísením dvou nebo tří rozpouštědel o různé eluční síle.

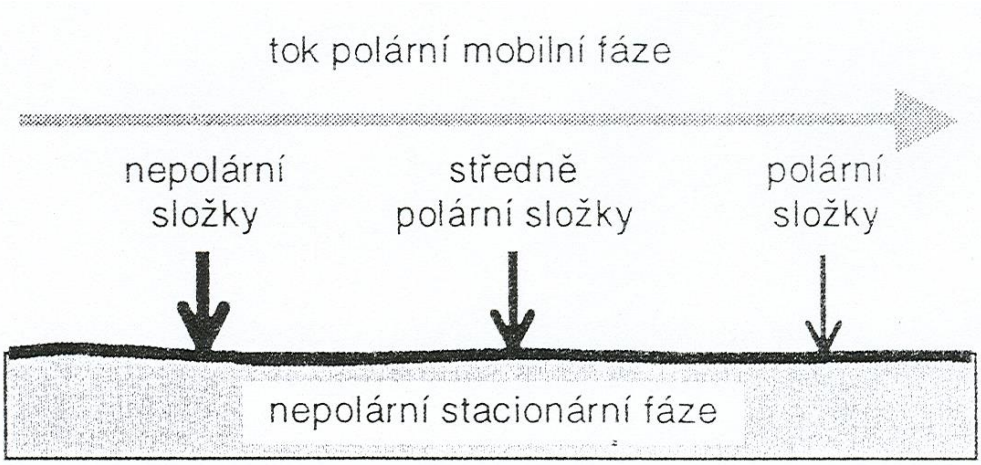
Separované složky

Vzhledem k charakteru nejužívanější stacionární fáze (oktadecyl) jsou nejvíce zadržovány n-alkany. Jejich retence roste se stoupající molekulovou hmotností. Méně jsou zadržovány polárnější uhlovodíky – aromáty a halogenované uhlovodíky. Pořadí organických látek podle klesající retence v RP-LLC je přibližně následující: alkany, aromáty, halogenované uhlovodíky, ethery, nitrosloučeniny, estery, aminy, amidy, kyseliny, sulfokyseliny. Retence polárních složek je malá a látky, které jsou v mobilní fázi zcela disociovány, nejsou vůbec zadržovány a jejich retenční čas se rovná času mrtvému. Retenční čas lze ovlivnit použitím mobilní fáze o upravené hodnotě pH. Zvýšením pH se zvýší eluční

objemy bazických složek a sníží eluční objemy složek kyselých. Při snížení pH se docílí efektu opačného.



Obr. 70 Schéma interakcí v rozdělovací kapalinové chromatografii (zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)



Obr. 71 Schéma interakcí v rozdělovací kapalinové chromatografii (zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

Teorie LSC

Kapalinová adsorpční chromatografie využívá interakcí mezi složkami vzorku a tuhou fází - adsorbentem. Na začátek kolony naplněné adsorbentem se vnese vzorek a při promývání kolony eluentem se složky vzorku pohybují ve směru eluentu tím rychleji, čím méně jsou adsorbovány. Složky obsažené ve vzorku se pohybují kolonou různou rychlostí podle toho, jak se liší jejich adsorpční distribuční konstanty.

O mechanismu adsorpce v kapalné fázi existují zhruba následující představy: malé kulovité částice adsorbentu jsou na počátku ve styku pouze s mobilní fází – eluentem. Molekuly eluentu obsadí celý povrch adsorbentu a jsou na tomto povrchu drženy silou, která odpovídá jejich adsorpční energii. Když se v mobilní fázi objeví analyt, jehož adsorpční energie je větší než adsorpční energie eluentu, analyt je adsorbován a odpovídající počet

adsorbovaných molekul eluentu je vytěsněn z povrchu zpět do mobilní fáze. Pokud by adsorpční energie analytu, např. složky A, byla menší než adsorpční energie eluentu, složka by prošla kolonou bez zadržení.

Stacionární fáze

Pro kapalinovou adsorpční chromatografii jsou nejčastěji používány silně polární adsorbenty kulovitého tvaru, které jsou plně porézní. Nejrozšířenějším adsorbentem je silikagel, který se ukázal vhodný v 90 % všech aplikací. V menší míře se používá alumina a Florisil.

Silikagel je polární adsorbent sumárního vzorce SiO_2 x H_2O. Povrch silikagelu je pokryt hydroxylovými (silanolovými) skupinami, které reagují s adsorbátem za tvorby vodíkových můstků. Charakteristickým rysem silikagelu je kyselost povrchu, která se pohybuje mezi pH=3 až 5. Kyselost způsobuje silnou retenci látek bazického charakteru, např. dusíkatých bází. Na vzduchu silikagel velmi snadno přijímá vodu, a proto je nutné silikagel aktivovat. Aktivace se provádí zahříváním na 180 ^{o}C po dobu 3 hodin. Aktivní silikagel se upravuje přídavkem vody v množství asi 2 až 6 hm. %.

Alumina je krystalická forma oxidu hlinitého. Povrch aluminy je pokryt aktivními centry, která vytvářejí silné elektrostatické pole. Při přiblížení adsorbátu k povrchu vzniká v molekule indukovaný dipólový moment. Je vhodná k separaci izomerů. Důležitým znakem aluminy je bazicita jejího povrchu, zpravidla pH = 8 až 11. To lze využít k dělení slabě kyselých složek od látek neutrálních. U silnějších organických kyselin dochází k jejich chemisorpci, takže tyto látky se na alumině dělit nedají. Aktivace aluminy se provádí zahříváním při 400 ^{o}C po dobu 6 až 16 hodin.

Florisil je polární adsorbent, křemičitan hořečnatý, jehož vlastnost leží mezi silikagelem a aluminou.

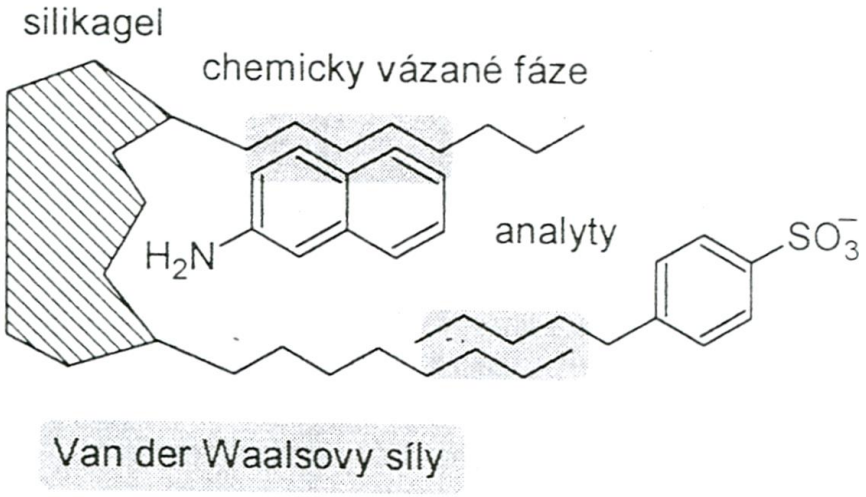
Mobilní fáze

Při použití silně polárních adsorbentů platí, že mobilní fáze musí být nepolární nebo slabě polární. Polarita je v tomto případě přímo úměrná eluční síle. Eluční síla je empirický parametr, jehož hodnoty byly stanoveny experimentálně. Stupnice hodnot je relativní a byla vztažena k eluční síle pentanu, jehož síla byla definována jako nulová. Čím je eluční síla větší, tím je eluent pevněji sorbován a separované složky jsou sorbovány méně – mají tedy kratší retenční časy. Rozpouštědla podle stoupající eluční síly: pentan, cyklohexan, benzen, ethylether, dichlormethan, aceton, 2-propanol, voda. Běžně používané binární eluenty obsahují hexan jako rozpouštědlo s nulovou eluční silou a 5 až 20 obj. % diethyletheru nebo dichlormethanu. Pokud se plynule mění složení mobilní fáze, nazývá se tato technika **gradientová eluční chromatografie**.

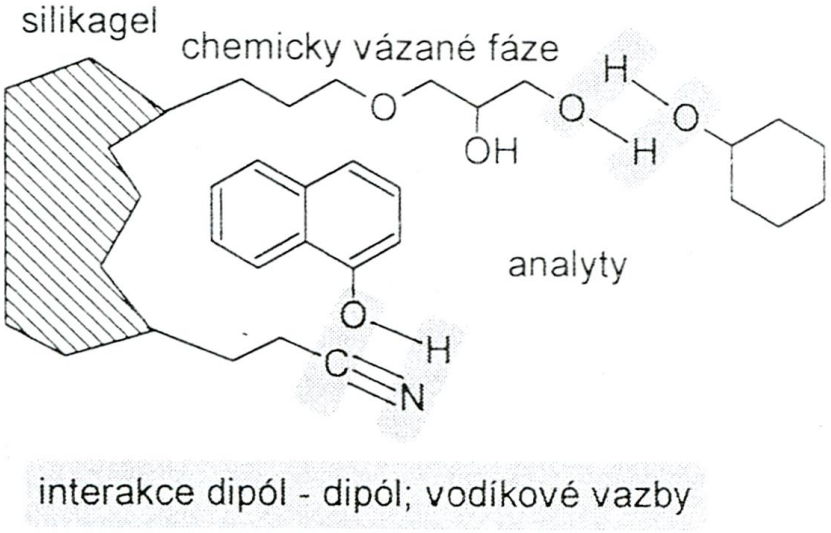
Separované složky

Stacionární fází v LSC je převážně silikagel, což je polární adsorbent kyselého charakteru. Z toho vyplývá i retence separovaných složek. Nejvíce budou zadržovány složky silně polární, nejméně složky zcela nepolární, n-alkany. Při stejné polaritě složek budou více zadržovány ty, které mají větší molekulovou hmotnost.

Pořadí organických látek podle klesající retence v LSC je následující: sulfokyseliny, amidy, aminy, alkoholy, estery, ketony, ethery, chlorované uhlovodíky, aromáty, nasycené uhlovodíky. Retence bazických složek na silikagelu může být taková, že dochází k nevratné sorpci.



Obr. 72 Interakce na nepolárních sorbentech (zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

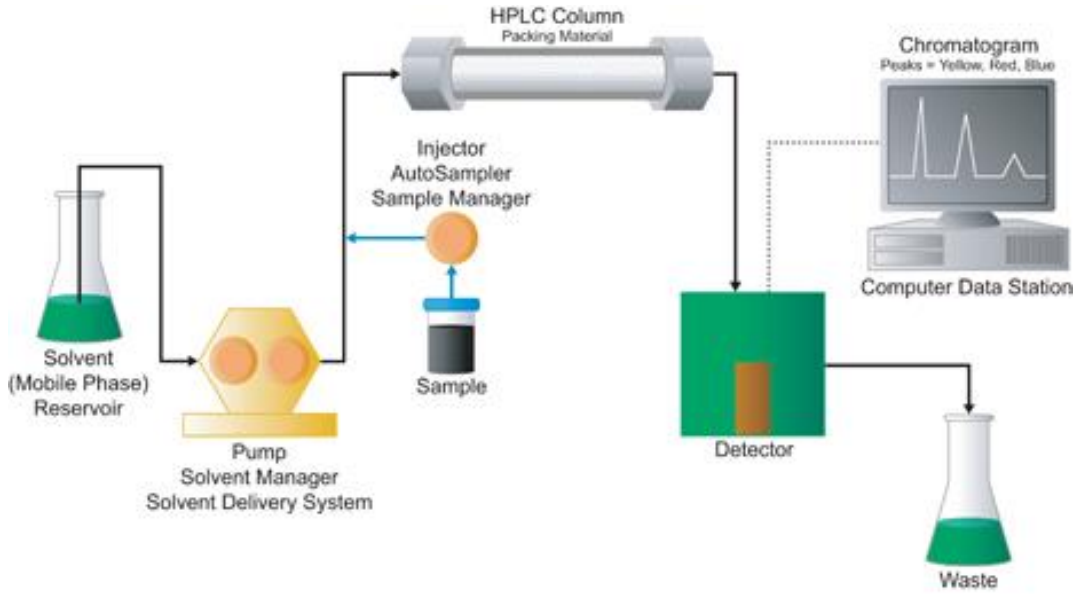


Obr. 73 Interakce na polárních sorbentech (zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

Instrumentace pro HPLC

Sestává se z čerpadla, zařízení na dávkování vzorku, kolony, detektoru a vyhodnocovacího zařízení. Čerpadlo musí zajišťovat konstantní průtok mobilní fáze (asi 0,1 až 10 ml min^{-1}). Nejčastěji se používají pístová čerpadla. K dávkování vzorku se používá šesticestný ventil s dávkovací smyčkou. Při konstrukci kolon se většinou dává přednost rovným trubicím, jejichž délka se pohybuje mezi 10 až 50 cm. Poměr průměru ku délce se zachovává 1:20 až 1:100. Nejčastěji používané průměry jsou 2 až 6 mm. Materiálem kolony je nerezová ocel a tvrzené sklo. V kapalinové chromatografii jsou používány převážně následující detektory:

1. optické (fotometrický, fluorimetrický, diferenciální refraktometr)
2. elektrochemické (voltmetrický a vodivostní)



Obr. 74 Příklad uspořádaní kapalinové chromatografie (Zdroj: www.waters.com)

Spektrofotometrický (fotometrický) detektor

Je v kolonové chromatografii nejvíce rozšířen. Eluent vytéká z kolony do měrné cely. Přístroj je vybaven deuteriovou výbojkou a mřížkovým monochromátorem. Může pracovat při vlnové délce v rozsahu 220 až 600 nm. Hlavní nevýhodou těchto detektorů je neschopnost zaznamenávat složky, které neabsorbují UV záření. Vhodné i pro gradientovou eluci. Tento detektor pracuje na bázi spektrometru.

Fluorimetrický detektor

Detektor podobný fotometrickému. Polychromatické záření prochází monochromátorem a dopadá na celu, kterou protéká eluent z kolony a část záření je absorbována. Emitované fluorescenční záření vstupuje do emisního monochromátoru. Záření pak dopadá na fotoelektrický násobič, kde se přemění na elektrický signál.

Jednoznačnou předností tohoto detektoru je jeho vysoká citlivost. V řadě případů je schopen detegovat eluovanou látku v koncentraci 10 až 1000x menší než fotometrický detektor. Další výhodou je značná selektivita.

Voltametrický detektor

Dovoluje zaznamenat velmi malé koncentrace organických látek, které jsou elektrochemicky redukovatelné nebo oxidovatelné. Detektor měří proud mezi pracovní (polarizovatelnou) a pomocnou elektrodou v závislosti na vloženém potenciálu. Lze tak stanovit fenoly, trioly, peroxidy, aromatické aminy, ketony, aldehydy, nitrolátky, konjugované estery.

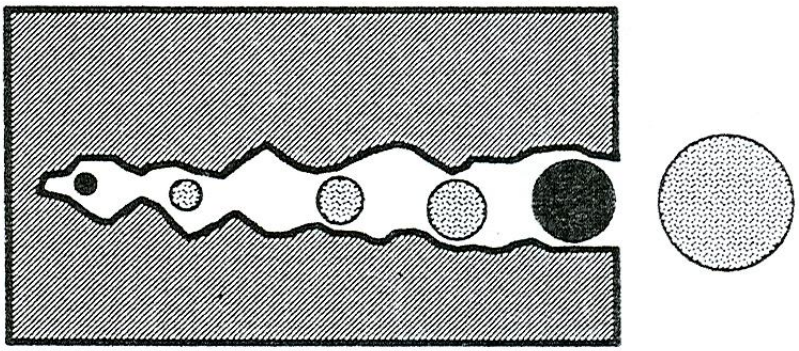
Ostatní chromatografické metody

Gelová permeační chromatografie (GPC)

Je představitelkou nejjednoduššího separačního principu, mechanické separace na základě rozdílů ve velikosti molekul dělených složek. Stacionární fází jsou malé kulovité částice, které obsahují značné množství pórů o definovaném průměru. Póry, právě tak jako celý ostatní prostor mezi částicemi, jsou vyplněny mobilní fází. Mobilní fáze nemá jinou úlohu než transportovat složky kolonou. Složky podle svého průměru molekuly buď do pórů vstupují, nebo pro svou velikost se do pórů nedostanou a potom postupují kolonou stejnou rychlostí jako mobilní fáze.

Stacionární fáze pro GPC lze rozdělit na gely na bázi polystyrenu zesíťovaného divinylbenzenem (pro dělení látek s molekulovou hmotností 10^2 až 10^4) a na silikagely a skla (10^3 až 10^6).

Výběr eluentů nehraje v GPC tak důležitou roli jako u jiných typů kapalinové chromatografie. Eluent přímo neovlivňuje separační proces a proto při jeho změně, ve většině případů, se pořadí eluovaných složek nemění. Nejčastěji užívaným eluentem v GPC je tetrahydrofuran, toluen, methylenchlorid, o -dichlorbenzen, 1, 2, 4 – trichlorbenzen.



Obr. 75 Permeace molekul různé velikosti do póru gelu (Zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

Iontová chromatografie (IC)

Je určena pro separaci iontů a dalších nabitých částic. Částice bez náboje procházejí kolonou, pokud se neuplatní další separační mechanismy, bez zadržení. K separaci dochází na měničích iontů, které mají na svém povrchu chemicky vázané iontové skupiny a na nich jsou elektrostatickými silami drženy opačně nabité protiionty. Tyto protiionty jsou shodné s jedním z iontů, které tvoří mobilní fázi. Téměř všechny výměny iontů probíhají ve vodných roztocích. Separovány, a tedy i vyměňovány, mohou být jak záporně, tak i kladně nabité ionty a měniče iontů se podle toho, jaké ionty vyměňují, nazývají katexy a anexy.

Katex má vázaná iontová místa se skupinami $–SO_3^-$, mobilní fází je zředěná kyselina chlorovodíková. Hydroxoniové ionty z kyseliny soutěží o vázaná iontová místa na sorbentu se separovanými sodíkovými ionty. Retence sodíkových iontů v koloně bude nepřímo úměrná koncentraci kyseliny v mobilní fázi. Obecně bude platit, že čím bude mít mobilní fáze vyšší koncentraci iontů, tím menší bude retence separované složky.

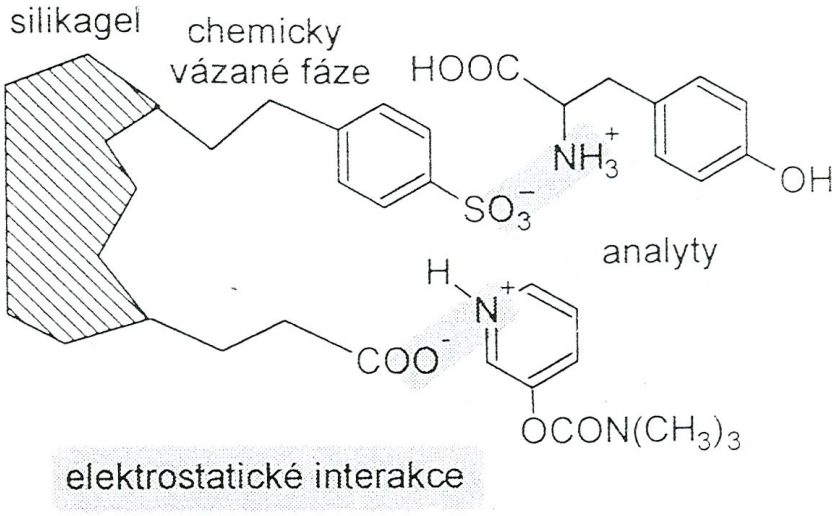
Základem stacionárních fází je tzv. nosič. Je to tuhá částice, která může být na bázi styren-divinylbenzenového kopolymeru, nebo je to porézní silikagel. Na nosiči jsou chemicky vázaná iontová místa, která sebou nesou i příslušný protiion.

Katexy a anexy dělíme na silně a slabě kyselé katexy nebo na silně a slabě bazické anexy. Silně kyselým katexem je styren-divinylbenzenový kopolymer, který obsahuje sulfonové skupiny, $-SO_3^-H^+$. Slabě kyselý katex obsahuje skupiny $–COO^-H^+$. Silně bazický anex obsahuje jako funkční skupinu kvarterní dusíkatou bázi, slabě bazické anexy obsahují primární nebo sekundární amin.

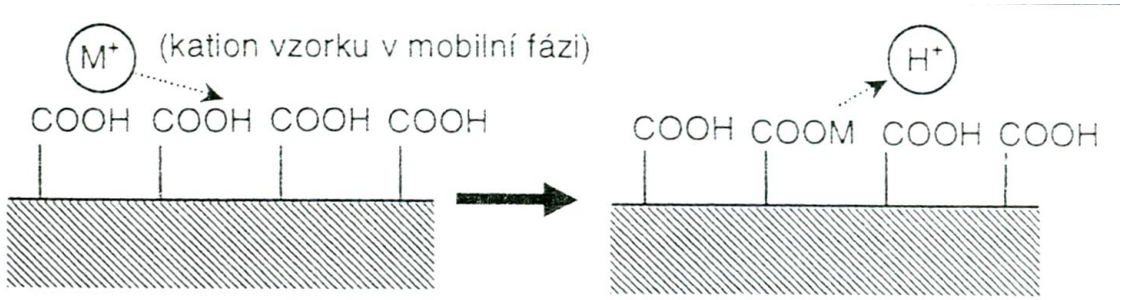
Mobilní fáze jsou tvořeny vodným roztokem kyselin, zásad nebo solí a jsou charakterizovány koncentrací iontů a jejich nábojem. Platí obecně pravidlo, že ionty s větším nábojem jsou zadržovány více, než ionty s nábojem menším. Při stejných nábojích platí další pravidlo, že větší retenci má ion s větší hmotností.

Při separaci kationtů se ionty eluují kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 0,01 mol l^{-1}. K detekci slouží vodivostní detektor. Jeho princip je velmi jednoduchý. V malé komůrce jsou umístěny dvě elektrody, které jsou napájeny střídavým napětím. Detektor registruje změny vodivosti eluentu z kolony.

Při separaci aniontů se jako mobilní fáze používá roztok Na_2CO_3 a $NaHCO_3$ a roztoky hydroxidů alkalických kovů.



Obr. 76 Interakce na iontově-výměnných sorbentech (zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)



Obr. 77 Výměna iontu na povrchu iontoměniče (zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

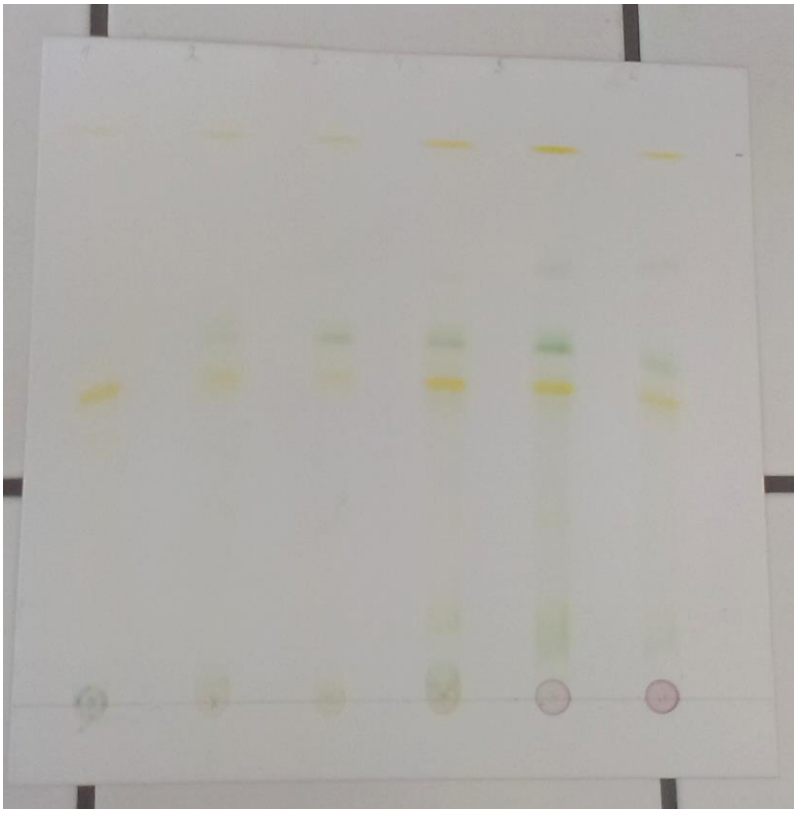
Chromatografie na tenké vrstvě (TLC)

Technika TLC využívá běžných principů adsorpční kapalinové chromatografie. Liší se pouze uspořádáním stacionární fáze do tenké vrstvy, namísto kolony. Mobilní fáze není čerpána, ale nasávána kapilárními silami tenké vrstvy. TLC je velmi vhodná pro orientační analýzy velkého množství podobných vzorků. V základním vybavení je to metoda velmi levná a rychlá.

Hlavním prvkem TLC je chromatografická deska (15 x 15 cm) skleněná, hliníková nebo z plastu, na kterou je nanesena vrstvička sorbentu o síle 0,1 až 0,5 mm. Nejběžnějším sorbentem je silikagel, oxid hlinitý, celulóza, polyamid. Sorbent může obsahovat několik procent pojiva: sádry v množství 5 až 10 hm. %, škrobu, vinylových sloučenin apod. Desky se často prodávají s příměsí fluorescenčního indikátoru.

Před použitím se mohou desky aktivovat zahřátím v sušárně. Několik mikrolitrů 0,1 až 1 %ního roztoku vzorku se nanese mikropipetou na označený start asi 1,5 až 2 cm od okraje desky. Připravená deska se vyvíjí v uzavřené komoře, jejíž atmosféra je nasycena parami mobilní fáze. Kapilárními silami vzlínající rozpouštědlo unáší jednotlivé složky vzorku různou rychlostí. Potom se deska vyjme, usuší a rozdělené složky se lokalizují. Při vyhodnocování se měří vzdálenosti středu skvrny od startu a vzdálenost, kterou urazila mobilní fáze od startu.

V současné době se rozšířil pojem vysokoúčinná tenkovrstvá chromatografie (HPTLC). Používají se menší zrna sorbentů, menší rozměry desek (max. 10 x 10 cm) a menší průměr nanesených skvrn.



Obr. 78 Tenkovrstvá chromatografie – separace barviv ve vzorcích rostlin

Chemický a fyzikální rozbor vody

Chemický a fyzikální rozbor vody zahrnuje stanovení jednotlivých chemických a fyzikálních ukazatelů vody. Je popsán v normě ČSN 75 7300. Podle rozsahu provedení rozeznáváme tyto rozbory:

- úplný a zkrácený
- nebo také základní, rozšířený, speciální a provozní.

Pitná voda

Požadavky na jakost pitné vody jsou u nás specifikovány od roku 1975. V ČSN 75 7211 Pitná voda jsou předepsány maximálně přípustné hodnoty všech 44 chemických a fyzikálních ukazatelů, které se u pitné vody sledují, a tímto je dán rozsah plného chemického a fyzikálního rozboru pitné vody.

Stanovení všech ukazatelů pitné vody je pracné a časově náročné a proto se v praxi často provádí zkrácené rozbory.

Základní chemický a fyzikální rozbor zahrnuje stanovení 14 základních ukazatelů: teplota vody, pH, acidita, alkalita, formy CO_2, oxidovatelnost, vápník a hořčík, železo, mangan, amoniakální dusík, chloridy, dusitany, dusičnany, vodivost.

Rozšířený chemický a fyzikální rozbor představuje stanovení 23 základních ukazatelů vody. Jsou to: teplota vody, barva, zákal, pach, chuť, pH, acidita, alkalita, forma CO_2, agresivita, oxidovatelnost, vodivost, veškeré rozpuštěné látky a jejich ztráta žíháním, vápník, hořčík, železo, mangan, amoniakální dusík, chloridy, sírany, dusitany, dusičnany, fosforečnany.

Povrchová voda

Pro posuzování jakosti a pro klasifikaci povrchových vod platí norma ČSN 75 7220. Tyto chemické a fyzikální ukazatele jsou rozděleny do 3 skupin:

1. kyslíkový režim: rozpuštěny kyslík, BSK_5, oxidovatelnost, (volný H_2S)
2. základní chemické složení: rozpuštěné a nerozpuštěné látky, chloridy, sírany, vápník, hořčík
3. zvláštní ukazatele: teplota vody, pH, amoniak a amonné ionty, dusičnany, železo, mangan, fenoly, anionaktivní tenzidy, kyanidy, pach, zbarvení, oleje, popř. ropné látky.

Odpadní voda

Kvalita vypouštěných odpadních vod je analyzována podle parametrů, které jsou stanoveny jednotlivými vodohospodářskými rozhodnutími pro dané místo vypouštění odpadní vody z čistírny odpadních vod nebo z kanalizační výusti. Dále se provádějí rozbory, které slouží ke stanovení výše poplatků za vypouštění odpadních vod do vod povrchových dle vyhlášky č. 293/2002 Sb., která provádí zákon o vodách č. 254/2001 Sb., a provozní sledování odpadní vody a kalů dle vyhlášky č. 428/2001 Sb., provádějící zákon o vodovodech a kanalizacích č. 274/2001 Sb. Tato vyhláška předepisuje minimální rozsah a četnost sledování odpadní vody a kalů z ČOV.

Pro kontrolu jakosti odpadních vod platí Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., příloha č. 1, kde jsou uvedeny limity pro různé druhy odpadních vod. K základním ukazatelům, které nařízení ukládá stanovovat u všech druhů odpadních vod, patří:

1. $CHSK_{Cr}$
2. BSK_5
3. NL – nerozpuštěné látky
4. Amoniakální dusík
5. Celkový dusík a celkový fosfor

Podle typu průmyslové odpadní vody se stanovují ještě další ukazatele jako je: pH, PAU, C10-C40, tuky a oleje, AOX, těžké kovy a sulfidy.

Stanovení jednotlivých ukazatelů vod

Senzorické vlastnosti vody

Teplota

Teplota vody se měří ihned při odběru. Měření teploty se provádí ponořením teploměru pod vodní hladinu, přičemž se musí vyloučit přímý sluneční svit. Výsledky se udávají ve ^{o}C po zaokrouhlení na 0,1 ^{o}C.

Chuť

Zjišťuje se pouze u pitných vod, které jsou bakteriologicky nezávadné a neobsahují toxické látky. Stanovuje se subjektivně a vyjadřuje popisem. Hodnotí se 4 základní chuti: slaná, hořká, sladká, kyselá. Voda může mít také různé příchuti (např. kovová, houbovitá, svíravá, mdlá, železitá, zatuchlá, zemitá).

Pach

Je způsoben těkavými pachotvornými látkami, které se dostávají do vody přirozenou cestou nebo odpadními vodami. Mohou být také produktem biologických procesů a rozkladu organických látek (sulfanem, pesticidy, řasami, plísněmi).

Pach se stanovuje u vod pitných, povrchových i odpadních. Určuje se smyslovými zkouškami při teplotách 20 a 60 ^{o}C.

Vzorky k určení pachu se nekonzervují, analýzu je nutno provést co nejdříve, nejpozději do 12 hodin. Vlastní provedení čichové zkoušky je následující: do Erlenmayerovy baňky se zábrusem o objemu 500 ml se odměří 250 ml zkoušené vody. Baňka se přikryje hodinovým sklem a vytemperuje na požadovanou teplotu. Pak se obsah baňky promíchá a čichem se zjišťuje přítomnost a druh pachotvorných látek. Intenzita pachu se vyjadřuje v šesti stupních (žádný, velmi slabý, slabý, znatelný, zřetelný, velmi silný).

Průhlednost

Průhlednost vody je dána její barvou a zákalem. Měří se výškou sloupce vody, přes něhož lze ještě pozorovat bílou desku, nebo přečíst písmo určité velikosti.

Pokud se provádí stanovení průhlednosti vody v terénu, používá se čtvercová deska o délce strany 20 cm bíle natřená a upevněná na závěsu s vyznačenou délkou v cm. Deska se ponoří pod hladinu a odečte se hloubka, při níž přestane být vidět. Výsledky se udávají v cm.

Při laboratorním stanovení se určuje průhlednost vody ve skleněném válci o průměru 2,5 cm a výšce 50 cm. Pod válec se podloží čitelné vzorové písmo vysoké 3,5 mm a přilévá se do něj promíchaný vzorek vody. Sleduje se, při jaké výšce vrstvy je písmo již nečitelné.

Barva

Barva vody může být zapříčiněna látkami rozpuštěnými, ale i nerozpuštěnými. Při hodnocení jakosti vody se stanovuje barva způsobená rozpuštěnými látkami, nerozpuštěné látky se jako rušivé odstraňují.

U povrchových vod se na zbarvení podílejí především huminové látky a sloučeniny Fe^{III}. Způsobují žluté až červenohnědé zbarvení. Barva přírodních vod, jejichž zbarvení je způsobeno převážně huminovými látkami, se určuje následovně: do Nesslerova válce se odměří 50 ml vzorku a jeho barva se vizuálně porovnává s barvou směsi roztoků chloroplatičitanu draselného a chloridu kobaltnatého. Výsledky se vyjadřují jako obsah Pt v mg na 1 litr vody.

Zákal

Zákal vody je způsoben nerozpuštěnými nebo koloidními látkami jak organického, tak anorganického charakteru.

Zákal se měří u vod buď turbidimetrickou nebo nefelometrickou metodou. Při turbidimetrickém stanovení zákalu se porovnává zákal vzorku se zákalem standardu formazinové suspenze spektrofotometricky měřením v procházejícím světle.

Souhrnné ukazatele jakosti vody

Veškeré rozpuštěné a nerozpuštěné látky

Obsah rozpuštěných i nerozpuštěných látek ve vodě je důležitým chemickým ukazatelem jakosti vody. Přítomnost veškerých látek ve vodě se zjišťuje odpařením odměřeného množství homogenního vzorku vody na vodní lázni, vysušením odparku do konstantní hmotnosti při 105 ^{o}C a zvážením. Výsledek se udává v mg/l.

Přítomnost nerozpuštěných látek se stanovuje jejich kvantitativním zachycením z přesně odměřeného objemu homogenního vzorku na filtru, vysušením při teplotě 105 ^{o}C do konstantní hmotnosti a zvážením.

Vodivost

Ukazuje na obsah iontů a tím na koncentraci rozpuštěných disociovaných látek. Obsah iontů se měří vodivostní elektrodou. Měření vodivosti může být rušeno nerozpuštěnými látkami.

pH

Hodnota pH vody se určuje buď spektrofotometricky, nebo potenciometricky. Potenciometrické stanovení lze užít tehdy, jestliže analyzovaný vzorek má dostatečnou iontovou sílu. Ke stanovení pH se používá skleněná elektroda.

Neutralizační kapacita

Je schopnost vody vázat určité množství kyseliny (kyselinová neutralizační kapacita) nebo zásady (alkalická neutralizační kapacita) do předem zvolené hodnoty pH.

Kyselinová neutralizační kapacita je dána spotřebou jednosytné kyseliny při titraci 1 litru vody do zvolené hodnoty pH. Alkalická neutralizační kapacita je pak dána spotřebou jednosytné zásady při titraci stejného množství vody do zvolené hodnoty pH. Výsledek se udává v mmol l^{-1}.

Chemická spotřeba kyslíku

Je definována jako množství kyslíku, které se za přesně definovaných podmínek spotřebuje na oxidaci látek ve vodě silným oxidačním činidlem. Udává se jako hmotnost kyslíku, která je ekvivalentní spotřebě oxidačního činidla na 1 litr vody v mg l^{-1}.

Na základě stanovené hodnoty CHSK se dá usuzovat na celkový obsah organických látek ve vodě, neboť ty se při stanovení uplatňují. Stanovení CHSK je nedílnou součástí každého rozboru všech typů vod.

V současné době se ke zjištění obsahu látek schopných oxidace používají dvě metody. U pitných vod se provádí titrace manganistanem draselným – tzv. Kubelova metoda. Oxidace probíhá v přebytku manganistanu v prostředí zředěné H_2SO_4 při desetiminutovém varu, úbytek manganistanu se zjistí tak, že po ukončení oxidace se do reakčního prostředí přidá známé množství standardního roztoku kyseliny šťavelové, která se zpětně titruje $KMnO_4$. Vedle organických látek je nutno počítat také s oxidací dusitanů, sulfanu, sulfidů, popř. chloridů.

Obsah látek schopných oxidace v odpadních vodách se zjišťuje titrací dichromanem draselným. Oxidace probíhá v silně kyselém prostředí za dvouhodinového varu a za spolupůsobení katalyzátoru Ag^+ iontů. Za těchto podmínek dochází k oxidaci i velmi stabilních látek. Množství spotřebovaného dichromanu se zjistí na základě známého objemu standardního roztoku $K_2Cr_2O_7$ použitého ke stanovení a odměrným stanovením dichromanu roztokem železnaté soli na indikátor ferroin. Stanovení je silně rušeno přítomností chloridů. Tyto ionty jednak tvoří sraženinu s katalyzátorem (Ag^+), jednak podléhají oxidaci s dichromanem, což vede k pozitivní chybě stanovení. Jejich přítomnost je nutné maskovat Hg^{2+} ionty.

Dichromanová metoda není vhodná při hodnocení jakosti pitných vod a málo znečištěných vod.

BSK – biochemická spotřeba kyslíku

Biochemická spotřeba kyslíku je definována jako množství kyslíku spotřebované mikroorganismy při biochemickém rozkladu organických látek přítomných ve vodě za aerobních podmínek. Vyjadřuje se v mg O_2 l^{-1}. Získaný údaj je nepřímým ukazatelem obsahu organických látek, které jsou biologicky rozložitelné.

Nejčastěji používaná metoda je pětidenní – BSK_5. Vzorek vody se nasytí kyslíkem, jehož obsah se stanoví. Další podíl vzorku se umístí do termostatu, kde při 20 ^oC bez přístupu světla a vzduchu se ponechá po dobu 5ti dní a opět se stanoví obsah rozpuštěného kyslíku. Během celé inkubace je nutné, aby bylo ve vzorku dostatečné množství kyslíku. Pokud by se jednalo o vzorky příliš znečištěné, hrozí nebezpečí, že se přítomný kyslík úplně vyčerpá dříve než za 5 dní. V takovém případě je potřeba původní vzorek naředit.

Vody, které neobsahují mikroorganismy (desinfikované či sterilizované) je nutno naředit očkovanou ředící vodou.

Metody stanovení anorganických plynů ve vodě

Rozpuštěný kyslík

U povrchových vod patří stanovení kyslíku k nejdůležitějším stanovením. Obsah rozpuštěného kyslíku se vyjadřuje hmotnostní koncentrací mg.l^{-1} a v procentech nasycení vody kyslíkem, vztažených k rovnovážné koncentraci kyslíku ve vodě za dané teploty a atmosférickému tlaku. Kyslík je nutno na místě odběru ihned fixovat, přičemž je nezbytné zaznamenat teplotu vody a atmosférický tlak.

Ke stanovení rozpuštěného kyslíku podle normy se užívá klasická jodometrická titrační metoda. Princip jodometrického stanovení spočívá v reakci kyslíku v alkalickém prostředí s hydroxidem manganatým za vzniku hydroxidu manganitého podle reakce:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2$$
$$2Mn(OH)_2 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2Mn(OH)_3$$

který po okyselení vzorku oxiduje přítomný jodid na jod a přechází zpět na ion manganatý. Vyloučený jod se pak stanoví titrací odměrným roztokem thiosíranu na škrob.

$$Mn(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Mn^{3+} + 3H_2O$$
$$2Mn^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Mn^{2+} + I_2$$
$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Stanovení kyslíku ruší jednak látky, které v alkalickém prostředí oxidují hydroxid manganatý a složky, které v kyselém prostředí oxidují jodid na jod – Cl_2, H_2O_2, Fe^{3+},Mn^{3+}, $NO2^-$, MnO_4^- a některé organické látky.

Chlor

Chlor dnes patří k nejčastěji používaným prostředkům k desinfekci vody. Ve vodě se dobře rozpouští a reaguje podle rovnice:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + Cl^- + H^+$$

Pod pojmem aktivní chlor se rozumí všechny formy chloru, které oxidují v kyselém prostředí jodidy na elementární jod. Ke stanovení se nejčastěji používají metody odměrné, spektrofotometrické a polarografické. Výsledky se udávají v mg Cl_2 /l vody. Klasicky se aktivní chlor stanovuje jodometricky, na základě uvolnění ekvivalentního množství jodu z roztoku jodidu, okyseleného kyselinou octovou, který se stanoví titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného na škrobový maz. Stanovení ruší větší obsah organických látek, dusitany, mangan a železo.

Amoniakální dusík

Sleduje se ve všech typech vod, u pitné vody slouží jako indikátor znečištění živočišnými odpady. Ke stanovení se používá spektrofotometrická metoda s Nesslerovým činidlem, dále barevná reakce s fenolem a chlornanem.

Spektrofotometrická metoda s Nesslerovým činidlem je založena na reakci amoniaku v alkalické prostředí s tetrajodortuťnatanem sodným nebo draselným za tvorby oxidimerkuriaminjodidu:

$$2[HgI_4]^{2-} + NH_3 + 3OH^- \rightarrow OHg_2NH_2I + 7I^- + 2H_2O$$

Vzniklý produkt je málo rozpustná žlutohnědá látka, která při malých koncentracích tvoří žlutohnědé koloidní roztoky, jejichž barevná intenzita se stanovuje při vlnové délce 425 nm. Stanovení ruší aminy, chloraminy, aceton, aldehydy a alkoholy. V jejich přítomnosti je nutno NH_3 ze vzorku vydestilovat a stanovení provádět v destilátu.

Indofenolová metoda stanovení amoniakálního dusíku je založena na reakci amoniaku s chlornanem za přítomnosti fenolu za vzniku indofenolu, který je v alkalickém prostředí intenzivně modře zabarvený. Stanovení ruší dusíkaté látky, které za podmínek stanovení uvolňují amoniak, dále měď, sulfidy, kyanidy a hořčík. Nutnost vydestilovat NH_3.

Metody stanovení kovů ve vodách

Kovy ve vodách se nejčastěji stanovují pomocí atomové absorpční spektrometrie nebo optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Ostatní instrumentální metody se využívají minimálně.

Sodík a draslík

Ke stanovení se užívá především plamenové emisní fotometrie a atomové absorpční spektrofotometrie. U obou metod se k atomizaci sodíku a draslíku používá chemický plamen, vzniklý hořením směsi acetylen – vzduch. Měří se velikost emitovaného (i absorbovaného) záření, vyvolaného excitovanými volnými atomy stanovovaného prvku, které je úměrné koncentraci stanovovaného kovu.

Vápník a hořčík

Obsah vápníku a hořčíku se uvádí také pod názvem tvrdost vody. Stanovení těchto kovů lze provést chelatometrickou titrací Chelatonem 3 na Eriochromovou čerň T v prostředí amoniakálního pufru o pH 10. S uvedenými kovy vzniká vínově červený komplex, který po titraci přechází na ocelově modrou. Stanovení je rušeno ionty kovů, které v daném prostředí reagují s Chelatonem 3 např. Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}. K jejich maskování lze použít přídavku NH_2OH . HCl nebo Na_2S a triethanolaminů.

Železo

Ke stanovení železa se nejčastěji používají spektrofotometrické metody. Železité ionty reagují v kyselém prostředí s thiokyanatanem za vzniku červeně zbarveného produktu. Metoda je vhodná ke stanovení železa v koncentracích nad 0,05 mg l^{-1}.

Ke stanovení obsahu Fe^{2+} ve vodě lze využít barevnou reakci s o-fenanthrolinem.

Mangan

Ke stanovení manganu se používá spektrofotometrická metoda po oxidaci Mn^{2+} na manganistan popř. metoda AAS.

Spektrofotometrické stanovení manganu: sloučeniny manganu lze v kyselém prostředí oxidovat peroxodisíranem za přítomnosti Ag^+ iontů a zvýšené teplotě na manganistan.

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

Metoda je vhodná ke stanovení manganu v rozsahu koncentrací 0,1 mg l^{-1} a výše. Stanovení ruší chloridy, železo a organické látky.

Měď

Měď se stanovuje spektrofotometricky reakcí s Kupralem. Cu^{2+} ionty reagují v amoniakálním prostředí za přítomnosti chelatonu 3 s diethyldithiokarbaminanem sodným (Kupralem) za vzniku hnědé sraženiny, která je rozpustná v chloroformu za vzniku žlutého roztoku. Ke stanovení lze opět použít metodu AAS a polarografii.

Zinek

Zinek lze stanovit spektrofotometricky pomocí barevné reakce zinečnatých iontů s dithizonem. Vzniklý dithizonan zinečnatý je červené barvy a lze jej vytřepat do chloroformu. Metoda je velmi citlivá, umožňuje stanovit koncentrace 0,005 – 0,03 mg zinku na litr. Možné stanovení metodou AAS a polarograficky.

Chrom

Chrom se vyskytuje ve vodách buď jako Cr^{III} nebo Cr^{VI}. V pitných a povrchových vodách se stanovuje veškerý obsah chromu, v odpadních vodách se rozlišuje trojmocná a šestimocná forma.

Ke stanovení veškerého chromu lze využít metodu absorpční spektrofotometrie po reakci s difenylkarbazidem. Chromany a dichromany reagují za vzniku červenofialově zbarvené komplexní sloučeniny. Intenzita vzniklého zabarvení se měří po extrakci reakčního produktu do amylalkoholu.

Šestimocný chrom se stanoví přímo ve vzorku, veškerý chrom po oxidaci peroxodisíranem. Další používaná metoda AAS.

Metody stanovení anorganických aniontů ve vodách

Fluoridy

Ke stanovení fluoridů ve vodách se nejčastěji používají metody spektrofotometrická a potenciometrická. Potenciometrické stanovení fluoridů je založeno na měření potenciálu iontově selektivní elektrody, jehož hodnota závisí na aktivitě fluoridových iontů ve vzorku. Fluoridová elektroda je realizována krystalem LaF_3. Poskytuje odezvu k F^- a OH^- iontům. Interferenci OH^- iontů lze potlačit úpravou pH na hodnotu 5 až 6. Za optimálních podmínek se mohou ve vodě stanovit obsahy nad 2 ppb. Pro měření je nutné používat tlumivé roztoky, kterými se současně nastavuje konstantní koncová síla a které obsahují složky schopné vázat interferující kationty do stabilních komplexů (Fe^{3+}, Ti^{4+}, Al^{3+}).

Chloridy

Vzhledem k poměrně vysokým obsahům chloridů ve všech typech vod, slouží k jejich stanovení metody odměrné – argentometrická či merkurimetrická titrace. Pro rychlé stanovení se osvědčila iontově selektivní chloridová elektroda.

Dusitany

Dusitany jsou ve vodě nestálé, proto je nutno vzorky analyzovat ihned po odběru. K jejich stanovení se využívá schopnosti kyseliny dusité diazotovat aromatické aminokyseliny. Vzniklé diazoniové soli jsou kopulovány s jiným arylaminem za vzniku azobarviva, vhodného pro spektrofotometrické vyhodnocení. Stanovení ruší nerozpuštěné látky, barva, zákal, silná oxidační a redukční činidla.

Dusičnany

Ke stanovení dusičnanů ve vodách slouží nejčastěji metody spektrofotometrické, u čistých vod metody polarografické či potenciometrické s použitím dusičnanové ISE. Spektrofotometrické stanovení dusičnanů je založeno na nitraci kyseliny salicylové dusičnany přítomnými ve vzorku v prostředí koncentrované H_2SO_4. Vzniklé produkty jsou žluté, zbarvení je stálé až 24 hodin. Stanovení v silně mineralizovaných vodách ruší jak anionty, tak kationty, které jsou ve vodě běžně zastoupeny.

Sírany

Ke kvantitativnímu stanovení se používají metody odměrné nebo izotachoforetické. Titrační stanovení síranů dusičnanem olovnatým je založeno na reakci síranových iontů s ionty Pb^{2+}, kdy vzniká málo rozpustná sraženina síranu olovnatého. Konec titrace je indikován barevnou změnou dithizonu ze zelené do fialově červené. Stanovení ruší všechny kationty s výjimkou alkalických kovů a NH_4^+, proto je nutné kationty odstranit.

Titrační stanovení síranů chloristanem barnatým je založeno na reakci síranových iontů s iontem barnatým za vzniku málo rozpustného síranu barnatého. Bod ekvivalence je indikován thorinem.

Kyanidy

Veškeré kyanidy se uvolňují HCN destilací z prostředí kyseliny sírové za přítomnosti hořečnaté soli, která podporuje rozklad i komplexních kyanidů železa. Vlastnímu kvantitativnímu stanovení slouží buď odměrná argentometrická metoda (pro koncentrace nad 2 mg l^{-1}) nebo spektrofotometrická metoda (nad 0,002 mg l^{-1}). Kyanidy lze stanovit také membránovými ISE. Argentometrické stanovení kyanidů je založeno na titraci kyanidu stříbrnou solí, kdy se vylučuje bílá sraženina kyanidu stříbrného.

Analýza polutantů v ovzduší

Emise – měření koncentrace škodlivin v místě jejich vypouštění do volného ovzduší (komíny, větrací šachty, výfuková potrubí atd.). Vždy probíhá měření emisí.
Imise – škodliviny rozptýlené a pozměněné reakcemi v ovzduší.

Do ovzduší se dostává velké množství škodlivin, asi 90% plynných látek a zbytek tuhé a kapalné částice. Biologická agresivita řady těchto látek vedla k tomu, že byly zavedeny nejvyšší přípustné koncentrace (NPK) určitých škodlivin. Pro NPK jsou v našich i zahraničních zákonných předpisech zaváděny zpravidla dvě hodnoty. Je to NPK krátkodobá (střední hodnota okamžitých koncentrací za dobu 30 minut) a K_d (za 24 hodin).

Sloučeniny síry

SO_2 – oxid siřičitý

Patří mezi hlavní znečišťující součásti ovzduší. Při běžných koncentracích, cca 0,1 mg m^{-3}, oxid siřičitý dráždí oči a horní cesty dýchací. Při koncentraci 0,5 mg m^{-3} působí na činnost mozkové kůry a při 2,5 mg m^{-3} dochází ke snížení průchodnosti v plicích.

Oxid siřičitý během určité doby přechází fotochemickou nebo katalytickou reakcí na oxid sírový. Vzniklý oxid sírový je okamžitě hydratován vzdušnou vlhkostí na aerosol kyseliny sírové. Ta může reagovat s prachovými alkalickými částicemi v ovzduší za vzniku síranů. Sírany se postupně usazují na zemský povrch nebo jsou z ovzduší vymývány srážkami.

Ke stanovení SO_2 v ovzduší lze použít celou řadu metod. Běžně jsou používány následující metody:

a) Fluorimetrická
b) Coulometrická
c) Fotometrická
d) Titrační

a) ***Fluorimetrická metoda*** je založena na excitaci molekul SO_2 UV zářením vlnové délky 190 – 230 nm. Předností metody je její vysoká selektivita, neboť jiné sloučeniny stanovení neruší.

b) ***Coulometrická titrace*** slouží ke zjišťování krátkodobých hodnot koncentrací SO_2 a je základem některých automaticky pracujících monitorů. Měřený vzduch se probublává vodným roztokem, který obsahuje Br_2, KBr a H_2SO_4. Přitom probíhá reakce:

$$SO_2 + Br_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HBr$$

Chemická reakce změní redox-potenciál a měrné elektrody dají impuls generačním elektrodám, které vyprodukují odpovídající množství Br_2 a vrátí systém do původního stavu. Zaznamenává se proud, který je potřebný k uskutečnění této reakce. Doba potřebná k měření je dána časovou konstantou přístroje, která nebývá větší než několik minut. Pro selektivitu stanovení je rozhodující druh a kvalita selektivních filtrů. Nejmenší stanovitelné koncentrace jsou zpravidla vyšší než 20 μg m^{-3}.

c) ***Fotometrická metoda*** slouží ke zjištění průměrných hodnot koncentrací SO_2. Oxid siřičitý je absorbován roztokem tetrachlorortuťnatanu sodného a po přídavku formaldehydu dává hydroxymethylsulfonovou kyselinu. Ta reaguje s pararosanilinem za vzniku vínově červeného zbarvení, které umožňuje fotometrické stanovení.

$$[HgCl_4]^{2-} + SO_2 + H_2O \rightarrow [HgCl_2(SO_3)]^{2-} + 2Cl^- + 2H^+$$
$$[HgCl_2(SO_3)]^{2-} + HCOH + 2H^+ \rightarrow HO-CH_2-SO_3H + HgCl_2$$

Po skončení odběru se odpipetuje absorpční roztok do odměrné baňky o objemu 10 ml. Přidá se 1 ml roztoku formaldehydu, 1 ml roztoku pararosanilinu a odměrná baňka se doplní po značku čerstvým absorpčním roztokem. Fotometrické stanovení se provádí 20 minut po přidání pararosanilinu, kdy zabarvení má konstantní hodnotu. Vzorky se měří při vlnové délce 560 nm. Nejmenší detegovatelná koncentrace se pohybuje kolem 10 μg m^{-3}. Metoda je vysoce selektivní. NO_2, Cl_2, CS_2 způsobují systematickou chybu cca 5%.

d) ***Titrační metoda*** slouží ke zjištění průměrných hodnot koncentrací SO_2 nad 2 μg m^{-3}. SO_2 je sorbován v roztoku H_2O_2 s KCl (pH = 4,5). Přitom dochází k oxidaci na kyselinu sírovou. Po absorpci se roztok titruje roztokem tetraboritanu sodného, potenciometricky s použitím skleněné elektrody.

$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$
$$H_2SO_4 + Na_2B_4O_7 + 5H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

Metoda se hodí ke stanovení průměrných koncentrací. Její předností je nenáročnost na technické vybavení. Nevýhodou je malá selektivita, neboť další kysele reagující složky ovzduší (SO_3, NO_2, HCl) zvyšují výsledky, zatímco zásaditě reagující imise (NH_3) výsledky snižují.

SO_3 – oxid sírový

Okamžitě reaguje se vzdušnou vlhkostí a vytváří aerosol kyseliny sírové. Hlavním zdrojem SO_3 je oxidace SO_2.

Ke stanovení aerosolu kyseliny sírové je možno použít fotometrickou a turbidimetrickou metodu. Obě metody určené ke stanovení průměrných koncentrací používají k zachycení aerosolu papírový filtr preparovaný roztokem hydroxidu draselného. Přes filtr umístěný

v držáku se prosaje odměřené množství vzduchu. Potom se filtr vylouží vodou a do vodného roztoku se dostanou síranové ionty z rozpustných síranů.

Fotometrická metoda je založena na reakci síranových iontů s chloranilem barnatým. Vodný výluh se perkoluje přes katex v H^+ cyklu, aby se zachytily kationty. K získanému eluátu se přidá pevný nerozpustný chloranilan barnatý. Reakcí s kyselinou sírovou vznikne síran barnatý a rozpustná kyselina chloranilová, jejíž roztok je červenofialově zbarven. Intenzita zbarvení se měří fotometricky při 540 nm. Touto metodou se dá stanovit ještě 100 μg H_2SO_4 zachycené na filtru.

Turbidimetrická metoda měří snížení zářivého toku procházející kyvetou při vlnové délce 420 nm. Vodný výluh se přenese do kyvety s míchadlem. Za stálého míchání se změří absorbance. Poté se do kyvety přidá krystalický chlorid barnatý a znovu se měří absorbance. Metoda stanoví přesné koncentrace kyseliny od 5 mg 1^{-1} výše.

H_2S – sulfan

Zdrojem sulfanu v ovzduší jsou především biochemické procesy při rozkladu organických látek a vulkanická činnost. V menší míře to jsou emise z průmyslu při výrobě sulfátové celulósy, při rafinaci ropy, v koksovnách.

Sulfan se v malých koncentracích (pod 0,1 mg m^{-3}) projevuje nepříjemným, obtížným zápachem. Ve vyšších koncentracích se uplatňuje jeho toxicita. Nebezpečí spočívá v tom, že sulfan ochrnuje čichové nervy, takže zápach mizí a dochází rychle ke smrtelné otravě.

Ve vzduchu se sulfan rychle oxiduje, prakticky během jednoho dne, na SO_2 a dále na H_2SO_4. Ke stanovení se používají následující metody:

a) Fluorimetrická
b) Fotometrická
c) S iontově selektivní elektrodou
d) Chromatografická

Pro volné ovzduší přicházejí do úvahy pouze první dvě metody:

a) ***Fluorimetrická metoda*** je založena na oxidaci sulfanu na oxid siřičitý a na fluorimetrickém stanovení SO_2. Mez stanovitelnosti je 1 μg m^{-3}.
b) ***Fotometrické metody*** mohou být použity dvě. Starší je založena na tvorbě methylenové modři, novější na reakci H_2S s jodičnanem. Při vzniku methylenové modře je třeba prosát 10 až 100 litrů vzduchu do 10 ml absorpčního roztoku ($Cd(OH)_2$).

   Druhá metoda používá jako absorpční roztok 10 ml 2% octanu zinečnatého s 2,5 ml suspenze hydroxidu cíničitého. Je třeba zase prosát impingerem 10 až 100 litrů vzduchu. Do 50 ml baňky se odměří 5 ml jodičnanu draselného, 5 ml kyseliny sírové, 5 ml Pyroninu G a 5 ml chloridu sodného. Do roztoku se přidá suspenze z impingeru. Po doplnění baňky na 50 ml a zatřepání se obsah přenese do děličky a třepe s 5 ml benzenu. Benzenová vrstva se oddělí, vysuší bezvodým síranem sodným a v 1 cm kyvetě se měří absorbance při 535 nm proti slepému pokusu. Metoda je vhodná pro stanovení průměrných koncentrací sulfanu v ovzduší a dává lineární odezvu pro 0,05 až 0,6 μg H_2S.
c) ***Metoda s využitím ISE*** je vhodná pro stanovení krátkodobých hodnot vyšších koncentrací sulfanu cca 0,1%. Vzorek plynů prochází absorbérem, kde souproudně postupuje 0,1 M NaOH. Vzniklý roztok sulfidu sodného je čerpán do měrné cely opatřené ISE sulfidovou, nasycenou kalomelovou elektrodou a míchadlem.
d) ***Metody chromatografické*** pro stanovení malých koncentrací sulfanu, oxidu siřičitého a thiolů nejsou zatím příliš rozšířené, neboť se projevují potíže způsobené reaktivitou

stanovovaných látek a jejich adsorpcí na náplni kolon, stěnách kolon a v dávkovacím systému.

Sloučeniny dusíku

NO_x – oxidy dusíku

Působení bakterií v anaerobních podmínkách je hlavním zdrojem dalšího přirozeně se vyskytujícího se oxidu dusíku, NO. Oxidace NO na oxid dusičitý, tvorba nitrátů a další mechanismy limitují střední dobu existence jak NO, tak i NO_2 v atmosféře na 3 až 4 dny.

Oxidy dusíku zvyšují oxidační potenciál atmosféry a nepříznivě působí na vnitřní orgány. Předpokládá se, že NO_x se v krvi váží na červené krevní barvivo a zhoršují přenos kyslíku z plic do tkáně. Ve vyšších koncentracích působí NO_x dráždivě na dýchací cesty.

Ke stanovení NO_x jsou používány následující metody:

a) Chemiluminiscenční
b) Fotometrická
c) Coulometrická
d) Některé další

a) ***Chemiluminiscenční metoda*** je založena na těchto reakcích:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$
$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$$

Oxid dusnatý je oxidován ozonem na NO_2, přičemž část molekul přejde do metastabilního excitovaného stavu NO_2*. Z tohoto stavu přechází okamžitě zpět do základního stavu za vyzáření světelného kvanta. Emitované záření se měří při vlnové délce 700 až 900 nm. Metoda umožňuje stanovení okamžitých koncentrací NO_x. Nejmenší detegovatelné množství je asi 1 $\mu g\ m^{-3}$. Metoda je vysoce selektivní, neboť ostatní složky ovzduší nedávají chemiluminiscenci při této vlnové délce.

b) ***Fotometrická metoda*** je založena na absorpci NO_2 v kyselém prostředí v roztoku kyseliny octové a sulfanilové s následnou diazotační a kopulační reakcí. Absorpce může probíhat i v alkalickém prostředí 0,1 M NaOH s přídavkem methoxyfenolu. Červené zabarvení se měří fotometricky při 560 nm. Fotometrická metoda umožňuje stanovení průměrných koncentrací NO_2 v ovzduší. Specifická chemická reakce zajišťuje metodě vysokou selektivitu.

c) ***Coulometrická metoda*** umožňuje stanovení NO_2 v ovzduší podle reakce:

$$NO_2 + H_2O + 1/2\,I_2 \rightarrow HNO_3 + HI$$

Ke stanovení slouží automatický analyzátor totožný s tím, který je používán ke stanovení SO_2. Metoda umožňuje stanovení krátkodobých koncentrací NO_2.

d) Jiné metody: plynová chromatografie, infračervená spektrometrie.

NH_3 – amoniak

Patří mezi běžné kontaminanty. Dráždí horní cesty dýchací a v koncentraci 5000 ml m^{-3} (v/v) rychle usmrcuje. Také je původcem chemického smogu. K jeho stanovení se používá přístroj určený pro stanovení NO_x chemiluminiscenční metodou. Vzduch určený k měření se

vede trubicí z nerezové oceli zahřátou na 750 ^{o}C. Vrstvička oxidů v trubici zoxiduje amoniak na oxid dusnatý a ten je stanoven společně s NO přítomným ve vzduchu.

CO – oxid uhelnatý

Převážná část je produkována nedokonalým spalováním fosilních paliv. Oxid uhelnatý je silně toxický. S krevním barvivem vytváří velmi pevný karboxyhemoglobin, což vede k omezení přenosu kyslíku z plic do krevního oběhu. V ovzduší přechází fotochemickou oxidací na CO_2. Oxidace probíhá velmi pomalu.

Ke stanovení CO se používají následující metody:

a) Infračervená spektrometrie
b) Chromatografická
c) Titrační
d) Některé další

Chromatogragická metoda umožňuje diskontinuální stanovení CO v krátkých časových intervalech. Dobré dělení se provádí na kolonách délky 1 až 2 m plněných molekulovým sítem. K detekci slouží plamenový ionizační detektor, který deteguje množství methanu vzniklé reakcí CO a vodíku v přítomnosti Ni katalyzátoru. Nejmenší stanovitelná koncentrace CO činí asi 0,1 mg m^{-3}. Předností GC je její selektivita, neboť možné interferující složky jsou na koloně odděleny.

Metoda titrační je založena na oxidaci CO oxidem jodičným. Vzorek je veden vrstvou I_2O_5 při teplotě 130 až 140 ^{o}C. Uvolněné páry jodu jsou jímány v odměrném roztoku arsenitanu o známém titru. Nezreagovaný arsenitan je stanoven zpětnou titrací jodem.

$$5\,CO + I_2O_5 \rightarrow 5\,CO_2 + I_2$$

$$I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O \rightarrow AsO_4^{3-} + 2\,HI$$

Oxid uhelnatý je možno katalyticky oxidovat na CO_2, např. na oxidu měďnatém při 700 ^{o}C. CO_2 se potom absorbuje v hydroxidu barnatém a stanoví se titračně nebo gravimetricky.

Značný význam má použití detekčních trubiček, které indikují přítomnost CO na některých rizikových pracovištích. Trubičky obsahují silikomolybdenanový komplex a palladnatou sůl jako katalyzátor. V přítomnosti CO vzniká modré zabarvení.

Lehké uhlovodíky (C_1 až C_4)

Nízkomolekulární nasycené uhlovodíky nemají toxické účinky a jsou v ovzduší po dlouhou dobu stálé. Nenasycené jsou reaktivnější a mají lehce narkotické účinky.

Uhlovodíky ve spalinách je možno stanovit IČ spektrometrií nebo plynovou chromatografií s plamenovým ionizačním detektorem.

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Patří mezi prokázané chemické karcinogeny. Do životního prostředí se dostávají při spalování fosilních paliv a při zahřívání a pyrolýze jakékoliv organické látky. Jsou to látky poměrně stabilní. Tyto látky lze stanovit elektronovou spektrometrií (měření fluorescence a fosforescence), chromatografií na tenké vrstvě, plynovou chromatografií, vysoceúčinnou kapalinovou chromatografií.

Prachové částice

Stanovují se gravimetricky. Při tomto měření se částice shromažďují na filtru ze skelných mikrovláken, přes který se po dobu 24 hodin prosává známé množství vzduchu, běžně 2000 m^3. Filtr se zváží před a po expozici a výsledky se udávají v $\mu g\ m^{-3}$.

Sloučeniny fluoru

Stanovení vychází ze skutečnosti, že část fluoru je vázána na prachových částicích a část je přítomna v plynné formě. Fluorovodík se zachycuje na papírových filtrech napuštěných $NaHCO_3$ a glycerinem. Výluhy z filtrů se potom analyzují na obsah fluoridových iontů, buď fluoridovou ISE, nebo iontoměničovou chromatografií.

Analýza půd

V půdních vzorcích se zjišťuje:
a) půdní reakce, obsah uhličitanu a potřeba vápnění,
b) obsah přístupného fosforu, draslíku, hořčíku a vápníku,
c) kationtová výměnná kapacita.

V půdních vzorcích z pozemku chmelnic, vinic, intenzivních sadů a zelinářských ploch se dále zjišťuje obsah mědi, zinku, manganu, železa, boru a molybdenu jako stopových živin výběrově podle pěstovaných kultur.

V půdních vzorcích z pozemku s rizikem vstupu nežádoucích látek do potravního řetězce sleduje ústav následující rizikové prvky a rizikové látky:

1. Rizikové prvky - As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn, Tl.
2. Rizikové látky - Polycyklické aromatické uhlovodíky - stanoveny jako součet 16 individuálních uhlovodíků (naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benzo(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perylen, ideno(1,2,3-cd)pyren), chlorované uhlovodíky, polychlorované bifenyly (PCB), extrahovatelný organicky vázaný chlor (EOCl), adsorbovatelný organicky vázaný chlor (AOCl), persistentní organochlorové pesticidy, polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a dibenzofurany (PCDF).

Agrochemické zkoušení zemědělských půd a sledovaní rizikových prvků a rizikových látek zahrnuje:
a) zjišťování výsledku chemických rozborů jednotlivých zkoušených pozemků, včetně průměrných hodnot těchto výsledků,
b) agronomické zhodnocení stavu jednotlivých zkoušených pozemků,
c) zhodnocení vývoje agrochemických vlastností zkoušených zemědělských půd průběžně a za období 6 let,
d) zjišťovaní aktuálního stavu kontaminace zemědělských půd, včetně vedení seznamu kontaminovaných pozemků,
e) zjišťování a hodnocení průběžných výsledků monitoringu zemědělských půd se zaměřením na ochranu potravního řetězce před vstupy nežádoucích látek.
V případech stanovených zákonem o hnojivech agrochemické zkoušení zemědělských půd zahrnuje rovněž mikrobiologické a fyzikální rozbory.

Principy chemických rozborů zemědělských půd

Základní půdní parametry

Stanovení pH

Mezi vyluhovacím roztokem a půdou se ustavuje rovnováha mezi ionty vodíku v roztoku a ionty vodíku vázanými v sorpčním komplexu půdy. Aktivita iontů vodíku se měří v půdní suspenzi skleněnou iontově selektivní elektrodou.

Stanovení obsahu uhličitanů

Uhličitany v půdě se rozkládají kyselinou chlorovodíkovou. Objem uvolněného oxidu uhličitého je úměrný obsahu uhličitanů ve vzorku.

Stanovení podílu vodíku (H^+) v sorpčním komplexu půdy

pH tlumivého roztoku přidaného do půdní suspenze se změní vlivem uvolněných hydroxoniových iontů. Závislost je v běžném rozsahu půdních vzorků lineární a změna pH suspenze po přidání tlumivého roztoku se vyjádří jako množství uvolněných hydroxoniových iontů ze sorpčního komplexu půdy.

Stanovení obsahu přijatelných živin podle Mehlicha III

Půda se extrahuje kyselým roztokem, který obsahuje fluorid amonný pro zvýšení rozpustnosti různých forem fosforu vázaných na železo a hliník. V roztoku je přítomen i dusičnan amonný ovlivňující desorpci draslíku, hořčíku a vápníku. Kyselá reakce vyluhovacího roztoku je nastavena kyselinou octovou a kyselinou dusičnou. Vyluhovací roztok dobře modeluje přístupnost živin v půdě pro rostliny. Koncentrace hořčíku a vápníku v extraktu se stanoví metodou atomové absorpční spektrofotometrie po odstranění rušivých vlivů přídavkem lanthanu. Koncentrace draslíku se stanoví metodou plamenové fotometrie a koncentrace fosforu se stanoví spektrofotometricky po reakci s molybdenanem v kyselém prostředí jako molybdenová modř. Stanovit hořčík, draslík a vápník lze i metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Ve všech případech se využívá metoda kalibrační křivky.

Stanovení stopových živin

Stanovení mědi, zinku, manganu a železa v extraktu podle Lindsaye a Norvella

Půda se extrahuje roztokem: 0,1 mol l^{-1} triethanolaminu, 0,01 mol l^{-1} chloridu vápenatého a 0,005 mol l^{-1} DTPA (kyselina dietylentriaminopentaoctová), pH upraveno na hodnotu 7,3. Extrakce probíhá za přesně definovaných podmínek při poměru půda : extrakční roztok 1: 2 (w/v). Stanovení jednotlivých prvků se provádí metodou atomové absorpční spektrofotometrie, případně metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem metodou kalibrační křivky.

Stanovení boru

Vzorek půdy se extrahuje definovaným způsobem vodou za varu. V extraktu se stanoví bor spektrofotometricky metodou kalibrační křivky po reakci s azomethinem-H, kdy vzniká oranžovožlutý komplex při pH 4–5. Zbarvené organické látky se odstraní oxidací manganistanem. Vliv rušících iontů je odstraněn přídavkem kyseliny askorbové. Bor je možné stanovit i metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem metodou kalibrační křivky.

Stanovení molybdenu

V půdním extraktu se molybden stanoví atomovou absorpční spektrofotometrií s elektrotermickou atomizací po extrakci komplexu molybdenu s 8-hydroxychinolinem do chloroformu při pH 1,6–5,6. Při extrakci dochází současně k odstranění nejzávažnějších rušivých prvků a k zakoncentrování molybdenu. Koncentrace molybdenu se stanoví metodou kalibrační křivky.

Stanovení cizorodých látek

Stanovení rizikových prvků

Upravený vzorek půdy se extrahuje směsí kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné (3+1, v+v) za varu. Obsahy jednotlivých prvků v extraktu se stanoví nejvhodněji metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, případně metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Lze využít i atomovou absorpční spektrofotometrii s atomizací v plameni nebo elektrotermickou, případně hydridovou metodu.

Stanovení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH)

Půda se extrahuje vhodným organickým rozpouštědlem (aceton, toluen, směs hexan+aceton). Obsah jednotlivých PAH v extraktu se stanoví metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie s fluorescenčním detektorem nebo plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem.

Stanovení obsahu extrahovatelného organicky vázaného chloru (EOCl)

V extraktu se stanoví obsah EOCl po rozkladu při vysoké teplotě mikrocoulometrickou titrací.

Stanovení obsahu adsorbovatelného organicky vázaného chloru (AOCl)

Sloučeniny s organicky vázaným chlorem se adsorbují na aktivní uhlí. Po termickém rozkladu se jejich obsah stanoví mikrocoulometrickou titrací.

Stanovení chlorovaných uhlovodíků, polychlorovaných bifenylů (PCB), persistentních organochlorovaných pesticidů, polychlorovaných dibenzodioxinů (PCDD) a dibenzofuranů (PCDF)

Půda se extrahuje vhodným organickým rozpouštědlem (hexan+aceton). Extrakt se po přečištění na sloupci modifikovaného silikagelu analyzuje metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem.

Stanovení oxidovatelného uhlíku

Oxidovatelný organicky vázaný uhlík v zemině se oxiduje kyselinou chromovou v prostředí nadbytku kyseliny sírové za definovaných podmínek. Výsledky vyjádřené v % C_{ox} je možno přepočítat na % humusu za předpokladu, že huminové kyseliny obsahují 58 % C.

Stanovení celkového dusíku

Půdní vzorek se mineralizuje za mokra koncentrovanou kyselinou sírovou za přítomnosti katalyzátoru (Kjeldahlova metoda), při níž se organické sloučeniny N oxidují na NH_4^+, který se po destilaci stanoví neutralizační titrací nespotřebovaného nadbytku kyseliny odměrným roztokem zásady.

Stanovení potenciální kationtové výměnné kapacity

Sorpční komplex půdy se nasytí ionty barya opakovanou extrakcí roztokem chloridu barnatého upraveného na hodnotu pH 8,1. V eluátu se acidimetrickou titrací stanoví výměnný vodík. Ve druhém kroku se sorbované baryum ze vzorku vytěsní roztokem chloridu hořečnatého. Ve druhém eluátu se stanoví baryum, jehož koncentrace je přímo úměrná potenciální kationtové výměnné kapacitě.

Analýza odpadů

Vyhláška č. 383/2001 Sb. Ministerstva životního prostředí o podrobnostech nakládání s odpady

Z hlediska analytické chemie jsou důležité následující přílohy této vyhlášky:

- Příloha č. 4 k vyhlášce č. 383/2001 Sb. Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů
- Příloha č. 5 k vyhlášce č. 383/2001 Sb. Analytické metody pro rozbory vodných výluhů odpadů
- Příloha č. 6 k vyhlášce č. 383/2001 Sb. Třídy vyluhovatelnosti

Hodnocení vyluhovatelnosti odpadů

Využití vyluhovatelnosti odpadů je doporučeno zejména při:

- laboratorních postupech přípravy vodného výluhu odpadů
- stanovení tříd vyluhovatelnosti k posuzování odpadů z hlediska naplnění kritérií stanovených pro jejich odstraňování uložením na skládky odpadů nebo pro jejich využívání do rekultivační vrstvy skládek nebo umístěním do podzemních prostor a na povrch terénu v souladu s požadavky vyhlášky č. 383/2001 Sb.
- hodnocení nebezpečných vlastností odpadů H13 a H14 v souladu s požadavky vyhlášky č. 376/2001 Sb.
- posuzování správnosti postupů pro získání vodného výluhu odpadu a stanovení třídy vyluhovatelnosti nebo hodnocení nebezpečných vlastností odpadů H13 a H14, včetně obsahu příslušné dokumentace
- odběrech vzorků odpadů

Příprava a analýza vodného výluhu

Vzorek pevného odpadu (analytický vzorek o zrnitosti menší než 4 mm) je za definovaných podmínek vyluhován vodou. Postup je založen na předpokladu, že se v průběhu zkoušky dosáhne úplné nebo přibližné rovnováhy mezi ve vodě rozpuštěnou a pevnou fází jednotlivých složek obsažených v odpadu. Pevná fáze (nerozpuštěné složky) je následně odstraněna filtrací. S filtrátem se dále zachází jako se vzorkem vody a sledované ukazatele se stanovují metodami uvedenými v příloze č. 5 vyhlášky č. 383/2001 Sb. Vlastní přípravě výluhu předchází stanovení podílu sušiny v samostatném analytickém vzorku. Výluh se připravuje z analytického vzorku odpadu. Do příslušné vzorkovnice se naváží takové množství analytického vzorku, aby po doplnění vody byl ve vzorkovnici poměr vody a pevné fáze odpadu (v přepočtu na vysušený vzorek) L/S 10/1. Kvalita kapalné fáze obsažené

v odpadu se nezjišťuje a má se za to, že odpovídá vodě. Vzorkovnice se po naplnění vzorkem a vodou uzavře a umístí do třepačky. Třepe se 24 hodin.

Analýzou vodného výluhu se získají hmotnostní koncentrace ve výluhu obsažených rozpuštěných složek. Výsledky analýzy zaměřené na zjištění hodnot jednotlivých stanovených ukazatelů se uvádějí na tolik platných míst, aby pouze poslední místo bylo zatíženo nejistotou, a v jednotkách, které jsou uvedeny u jejich limitních hodnot v tabulkách jednotlivých tříd vyluhovatelnosti. Stejné zásady platí při uvádění hodnot ze zkoušek výluhu pro hodnocení nebezpečné vlastnosti H13. Výsledky stanovení chemických ukazatelů se vyjadřují v [mg l^{-1}], stanovení konduktivity v [mS m^{-1}], výsledky ekotoxikologických testů v [ml l^{-1}].

Příloha č. 6 k vyhlášce č. 383/2001 Sb.

Třídy vyluhovatelnosti

Ukazatel	Jednotka	Lim. hodnota pro I. třídu	Lim. hodnota pro II. třídu	Lim. hodnota pro III. třídu
pH		5,5 – 11	5,5 – 12	5,5 – 13
Konduktivita	mS m^{-1}	250	600	2000
Ekotoxicita	ml l^{-1}	negativní	100	
DOC (rozpuštěný organický uhlík)	mg l^{-1}	10,0	30,0	
Fenolový index	mg l^{-1}	0,1	1,0	100
Amonné ionty	mg l^{-1}	3,0	5,0	
Chloridy	mg l^{-1}	500		
Dusičnany	mg l^{-1}	100		
Dusitany	mg l^{-1}	1,0	1,0	
Fluoridy	mg l^{-1}	3,0	5,0	
Kyanidy celkové	mg l^{-1}	0,1	0,5	20,0
Kyanidy snadno uvolnitelné	mg l^{-1}	0,02	0,1	10,0
Sírany	mg l^{-1}	500		
Ag	mg l^{-1}	0,1	0,1	
Al	mg l^{-1}	2,0	10,0	
As	mg l^{-1}	0,05	0,1	5,0
B	mg l^{-1}	1,0	3,0	
Ba	mg l^{-1}	1,0	10,0	
Be	mg l^{-1}	0,005		
Cd	mg l^{-1}	0,005	0,05	0,5
Co	mg l^{-1}	0,1	0,5	
Cr celkový	mg l^{-1}	0,1	1,0	50,0
Cu	mg l^{-1}	0,5	1,0	
Fe	mg l^{-1}	5,0		
Hg	mg l^{-1}	0,002	0,005	0,05
Mn	mg l^{-1}	1,0	10,0	
Ni	mg l^{-1}	0,1	0,5	50,0
Pb	mg l^{-1}	0,1	0,5	10,0
Sb	mg l^{-1}	0,05	0,1	
Se	mg l^{-1}	0,05	0,1	5,0
V	mg l^{-1}	0,2	0,2	
Zn	mg l^{-1}	5,0	5,0	

Způsoby měření neznámých vzorků

Úkolem kvantitativní analytické chemie je stanovovat obsahy či koncentrace, případně množství nebo hmotnosti vybraných látek ve vzorcích materiálů, tj. stanovovat určitou kvantitativní veličinu. Při daném stanovení provádíme se vzorkem specifické operace a měříme potřebné fyzikální veličiny (jak jste měli možnost poznat např. při studiu jednotlivých analytických metod v této učebnici) a z naměřených hodnot vypočteme žádaný kvantitativní údaj. Musíme tedy umět vyjádřit matematický vztah mezi měřenými veličinami a stanovovanou kvantitativní veličinou - analytickou funkci. Podle povahy tohoto vztahu lze analytické metody rozdělit na metody absolutní a relativní.

Absolutní metody

V případě, že k vyjádření vztahu mezi měřenými veličinami a hledanou kvantitativní veličinou nám stačí pouze základní fyzikální konstanty a obecně platné veličiny, které jsou zřejmé z teorie či je můžeme najít v tabulkách (byly přesně změřeny předchozími generacemi vědců), nic nám principiálně nebrání v tom, abychom vypočítali stanovovanou kvantitativní veličinu z výsledků měření provedených pouze na stanovovaném vzorku. Takové metody nazýváme metody absolutní. Patří k nim např. gravimetrie, kdy z hmotnosti navážky vzorku a hmotnosti izolované stechiometricky definované sloučeniny za užití stechiometrie a relativních atomových či relativních molekulových hmotností vypočteme např. obsah stanovované látky ve vzorku. Obdobně při titračních stanoveních z navážek vzorku a základní látky a ze změřených objemů roztoků odměrných činidel lze vypočítat žádaný kvantitativní údaj, přičemž potřebujeme opět pouze znalost stechiometrie reakcí, na nichž je stanovení založeno a relativní atomové a molekulové hmotnosti. Patří sem také coulometrie, kdy hmotnost stanovované látky, můžeme vypočítat na základě Faradayova zákona z naměřeného elektrického náboje potřebného k reakci látky na elektrodě, všechny další potřebné hodnoty veličin a konstant vystupujících v tomto zákoně jsou zřejmé ze stechiometrie či je lze najít v tabulkách.

Relativní (srovnávací) metody

V případě srovnávacích metod k vyjádření vztahu mezi sledovanou kvantitativní veličinou a veličinou měřenou, se vztah nazývá analytická funkce a nevystačíme pouze s teorií a s tabelovanými konstantami a veličinami. Neznamená to však, že by se analytická funkce v tomto případě neopírala o známé fyzikálně chemické zákonitosti a nebylo ji možno jednoznačně a objektivně vyjádřit. Pouze je tento vztah více či méně závislý na podmínkách prováděného měření nebo přístroje a k jeho vyjádření pak nestačí jen obecně platné konstanty a obecně známé hodnoty veličin. V takovém případě je nutnou součástí měření i určení analytické funkce. Vztah mezi hledanou kvantitativní veličinou, např. koncentrací - c, a veličinou měřenou na analytickém přístroji, tj. signálem přístroje – S, tedy analytickou funkci

$$S = f(c)$$

určíme ze změřených signálů roztoků, u nichž známe koncentraci stanovované látky, pak hovoříme o metodě kalibrační křivky, nebo ze změřených signálů roztoků, u nichž známe přírůstky koncentrací po přídavcích sledované látky ke stanovovanému vzorku, pak se jedná o metodu standardních přídavků. Z výsledků těchto měření tedy určíme potřebné konstanty do matematické rovnice vyjadřující analytickou funkci; tvar této rovnice (zda to bude např. rovnice přímky, paraboly nebo exponenciály) je znám z teorie. Měřeným signálem rozumíme

např. absorbanci při atomové absorpční spektrometrii, nebo při absorpční spektrofotometrii, intenzitu záření při emisní spektrometrii nebo elektrický proud při polarografii nebo index lomu u refraktometrie atd. (viz jednotlivé metody).

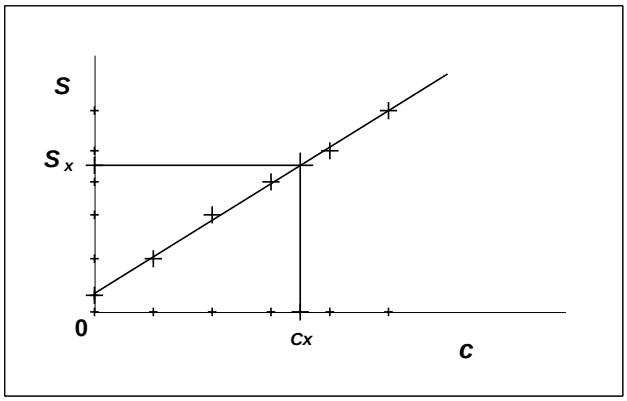
Metoda kalibrační křivky

Připravíme tzv. standardní roztoky, tj. roztoky se známými rostoucími koncentracemi stanovované látky. Příslušnou měřicí metodou proměříme signály odpovídající těmto roztokům a tak dostaneme dvojice hodnot signál – koncentrace. Naměřené hodnoty vyneseme do grafu, kdy na svislou osu (y) vynášíme hodnoty signálu S a na osu vodorovnou (x) vynášíme koncentrace c, tj. vynášíme závislost signálu na koncentraci. Takto nakreslené body charakterizující hledanou závislost. V důsledku chyb při měření však tyto naměřené body neleží přesně na křivce hledané závislosti. Kalibrační závislost pak odhadneme proložením plynulé křivky mezi naměřenými body. Nikdy neprokládáme kalibrační závislost tak, že bychom spojovali sousední body přímkami. Pro řadu analytických metod vyplývá z teorie, že hledaná závislost je přímka. Vhodnější způsob proložení takové kalibrační přímky nebo křivky než pouhé ruční grafické zakreslení je prokládání na základě statistického výpočtu – regresí. Při prokládání kalibrační přímky, tj. rovnice tvaru

$$S = a + b \cdot c$$

hledáme konstantu a, což je úsek vytčený přímkou na ose y, a konstantu b, což je směrnice přímky.

Z lekcí statistiky si připomeneme, že za použití programu Microsoft Excel lze úsek na ose y vypočítat pomocí funkce „intercept“ a směrnici funkcí „slope“. Lze použít i funkci „linregrese“, kterou můžeme vypočítat nejen konstanty přímky, ale i konstanty pro vyšší polynom, pokud prokládáme křivku. Třetí možný způsob regresního zpracování v uvedeném programu je vytvoření grafu za použití „průvodce grafem“, kdy vybereme XY graf, podtyp bodový a po zakreslení samotných bodů do grafu proložíme přímku, případně křivku „přidáním spojnice trendu“; lze volit i současné zobrazení rovnice kalibrační závislosti. Před vynášením signálů do grafu neodečítáme předem signál standardu s nulovou koncentrací od signálů ostatních standardů (což bývá někdy požadováno ve starších učebnicích), protože tímto úkonem stejně nedostaneme nulový úsek na ose signálů, tedy např. přímku procházející počátkem, a navíc při prokládání křivky tím měníme zakřivení kalibrační závislosti. (Volba výpočtu přímky procházející přímo počátkem není doporučována, a to i když teoretický kalibrační vztah je právě přímka bez úseku na ose y - viz texty statistiky.)

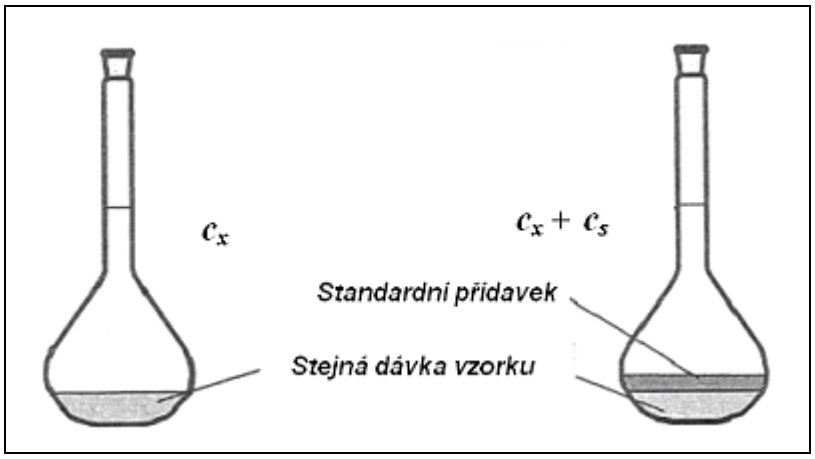


Obr. 79 Kalibrační křivka

Na předcházejícím obrázku je znázorněno proložení přímky body naměřenými na kalibračních standardech. Po nalezení kalibrační závislosti vyneseme signál pro vzorek S_x do grafu a na vodorovné ose odečteme odpovídající koncentraci stanovované látky c_x v roztoku vzorku (viz obr. Kalibrační křivka). V případě vyjádření kalibrační závislosti pouze ve formě matematické rovnice, dosadíme do rovnice signál nalezený pro roztok vzorku a vypočteme neznámou c – koncentraci měřené látky.

Metoda standardního přídavku

Metoda standardního přídavku se používá, pokud mezi signálem a koncentrací platí přímá úměra - kalibrační závislost je dle teorie přímka procházející počátkem (mezi signálem a koncentrací je lineární závislost a roztok, v němž je nulová koncentrace stanovované látky, dává nulový signál). Do dvou odměrných baněk stejného objemu připravíme roztoky tak, že do obou dáme stejné známé dávky vzorku a do jedné z nich přidáme známé množství látky, kterou chceme ve vzorku stanovovat, a baňky doplníme po značku (viz následující obrázek).



Obr. 80 Příprava vzorků při metodě standardního přídavku (Zdroj: P. Klouda, Moderní analytické metody)

Neznámou, určovanou koncentraci sledované látky v roztoku vzorku označme c_x. Koncentrace sledované látky v roztoku vzorku s přídavkem bude větší o známý přírůstek c_s způsobený přídavkem; celková koncentrace v roztoku s přídavkem je tedy rovna $c_x + c_s$. Proměříme signály obou roztoků; naměřené signály označme S_x pro roztok vzorku a S jako celkový signál pro roztok s přídavkem. Na základě výše uvedených předpokladů jsou tyto signály úměrné příslušným koncentracím stanovované látky v roztocích.

$$S_x = k \cdot c_x$$
$$S = k \cdot (c_x + c_s)$$

Společnou konstantu úměrnosti - k, určíme tak, že odečteme horní rovnici od spodní - levou stranu od levé a pravou stranu od pravé, dostáváme

$$S - S_x = k \cdot c_s$$

tj. přírůstek signálu S proti S_x je úměrný pouze přírůstku koncentrace způsobené přídavkem. Z této rovnice vyjádříme konstantu k

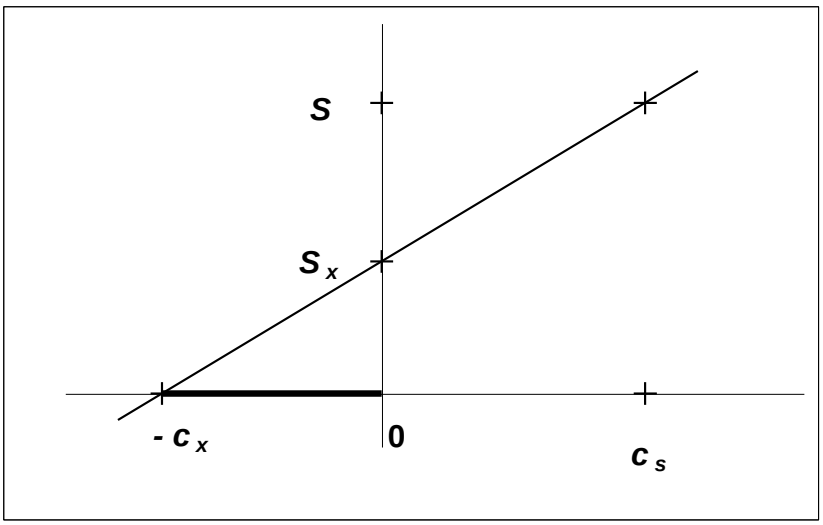
$$\frac{S - S_x}{c_s} = k$$

a konstantu dosadíme do rovnice pro S_x

$$S_x = \frac{S - S_x}{c_s} c_x$$

Z ní pak vyjádříme neznámou koncentraci c_x

$$c_x = \frac{S_x}{S - S_x} c_s$$



Obr. 81 Grafické vyhodnocení metody standardního přídavku

Výsledek je možné získat i grafickým řešením (viz obr. výše). Do grafu zakreslíme naměřené hodnoty: na vodorovnou osu vyneseme koncentrace přídavků do roztoků a proti nim na svislou osu vyneseme naměřené hodnoty signálů, tj. signál S_x pro roztok vzorku bez přídavku vyneseme přímo na osu y (nulová koncentrace přídavku) a pro roztok s přídavkem vyneseme S proti c_s. Zakreslenými body proložíme přímku, kterou protáhneme tak, aby protínala vodorovnou osu v záporné oblasti. Absolutní hodnota koncentrační souřadnice nalezeného průsečíku (na obr. označeno $-c_x$) je hledaná koncentrace měřené látky v roztoku vzorku.

Přesnější postupy pracují s několika různě velkými přídavky ke vzorku – metoda standardních přídavků. Připravíme tedy roztok vzorku s neznámou koncentrací stanovované látky, c_x, a roztoky vzorku s přídavky, jejichž koncentrace jsou vyšší o známé přírůstky pocházející z přídavků; přírůstky označíme c_1, c_2, c_3 a případně další. Bývá doporučováno pracovat až s šesti přídavky; obvykle se pracuje jen se třemi přídavky, přičemž přírůstek koncentrace pro jeden z přídavků by pak měl být přibližně stejně velký jako je stanovovaná koncentrace c_x, jeden poloviční a poslední dvojnásobný. Změříme signály všech roztoků; naměřené signály označme S_x pro roztok vzorku a S_1, S_2, S_3, ... pro roztoky s přídavky. Pokud

je závislost mezi signálem a koncentrací vyjádřena jako přímka procházející počátkem, musí pro signály platit následující rovnice:

$$S_x = k \cdot c_x$$

$$S_1 = k \cdot (c_x + c_1)$$

$$S_2 = k \cdot (c_x + c_2)$$

atd.

Do grafu vyneseme na osu *y* signály S_x, S_1, S_2, atd. a proti nim a na osu *x* přírůstky koncentrací, tj. 0, c_1, c_2 , atd. (signál S_x tedy vynášíme přímo na osu *y*). Zakreslenými body proložíme přímku ručně nebo regresí (v grafech vytvářených programem Microsoft Excel, viz předchozí výklad, použijeme „přidání spojnice trendu“, v „možnostech“ si označte „odhad“, „nazpět“ a dostatečný počet jednotek, tak aby zakreslená přímka protla osu *x* v záporné části). Absolutní hodnota *x*-ové souřadnice průsečíku nalezené přímky a osy *x* je hledaná koncentrace měřené látky v roztoku vzorku.

Problém je možné řešit také pouze statistickým výpočtem. Ze všech koncentrací přírůstků (0, c_1, c_2 , atd) a naměřený signálů (S_x, S_1, S_2, atd.) určíme regresí (viz předchozí výklad) rovnici přímky pro závislost signálu *S* na přídavku *c*,

$$S = S_v + k \cdot c$$

kde S_v je úsek na ose *y*, který představuje signál odpovídající koncentraci c_x ovšem získaný vyrovnáním ze všech měření - měl by být přibližně stejný jako S_x, ale je určen přesněji, směrnice je hledaná konstanta úměrnosti *k* pro rovnici úměrnosti signál-koncentrace

$$S = k \cdot c$$

Koncentraci měřené látky v roztoku vzorku tedy vypočteme z rovnice

$$c_x = S_v / k$$

Metoda standardního přídavku se používá často tehdy, když závislost mezi signálem a koncentrací stanovované látky je jiná pro čisté roztoky standardů a jiná pro roztok vzorku, protože v něm jsou přítomny další látky, které ovlivňují průběh závislosti – u přímkové závislosti se v tomto důsledku mění směrnice *b*. Touto metodou zjistíme závislost, která platí právě pro sledovaný roztok vzorku.

Literatura

http://www.sekk.cz/terminologie/Text/Terminologie.htm 11.1.2014

Z. Holzbecher, J. Churáček a kol., Analytická chemie, SNTL/ALFA Praha (1987)

Odmaturuj z chemie, DIDAKTIS 2002, ISBN 80-86285-56-1

V. Horálek, Jiří G. K. Ševčík, E. Čurdová, V. Helán a kol.: Vzorkování I obecné zásady, 2 THETA Český Těšín 2010, ISBN 978-80-86380-53-7

K. Volka, Analytická chemie I a II, VŠCHT Praha (1995)

P. Klouda, Moderní analytické metody, nakladatelství Pavel Klouda Ostrava (2003), ISBN 80-86369-07-2

L. Nováková, M. Douša a kol., Moderní HPLC separace v teorii a praxi (2013), ISBN 978-80-260-4244-0

B. Fišer, S. Milnera, Základy obecné a fyzikální chemie, SPN č. 86-0-56, 1968

M. Horáková a kol., Analytika vody, VŠCHT Praha (2003)

http://www.sekk.cz/terminologie/Text/Terminologie.htm

http://alsglobal.cz

http://www.pragolab.cz

http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/vzorkovani/Vzorkovani_070104_4.pdf

F. Hrdlička, Vzorkovací práce v sanační geologii – Metodický pokyn, Ministerstvo životního prostředí, 2007

Sbírka zákonů č. 23/2011, Příloha č. 1 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb. - Odpadní vody

T. Černohorský a spol.: Atomová absorpční spektrometrie I – Základní kurz, VŠCHT a Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2003, ISBN 80-7080-513-7

T. Černohorský, P. Jandera: Atomová spektroskopie, Univerzita Pardubice (1997)