Odměrná analýza, volumetrie

- **analytická metoda založená na měření objemu**

- **metoda absolutní**: analyt stanovíme ze změřeného objemu roztoku činidla o přesně známé koncentraci, který je zapotřebí k úplné a stechiometricky definované reakci s analytem

- jednoduchá, rychlá a levná metoda
- přesná, nevyžaduje kalibraci (proto metoda absolutní)
- manuální i automatizované stanovení

- stanovení vyšších koncentrací (> 10^{-3} – 10^{-4} mol dm^{-3})

ODMĚRNÁ ANALÝZA, VOLUMETRIE

Princip metody

- postupné přidávání roztoku činidla o známé koncentraci k roztoku vzorku
- činidlo reaguje s analytem
- přídavek množství činidla, které je **právě ekvivalentní** množství analytu
- výpočet obsahu analytu z objemu přidaného činidla a ze známé stechiometrie reakce

roztok činidla = odměrný roztok (titrační činidlo)

způsob provedení stanovení = titrace

- srážecí
- acidobazické
- komplexotvorné/komplexometrické
- redoxní

Chemická reakce mezi analytem a činidlem

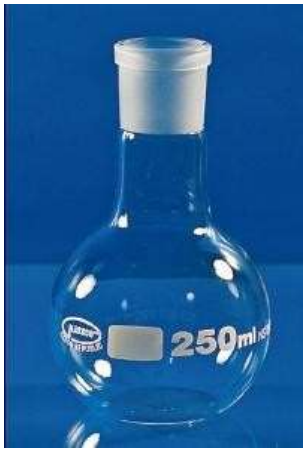
- charakterizována vysokou hodnotou rovnovážné konstanty ($K_{ekv} \geq 10^6$)
- průběh podle známé stechiometrie
- **velká rychlost**
- možnost zjištění bodu ekvivalence

Základní kroky při odměrné analýze

1. odvážení/odměření vzorku
2. příprava roztoku vzorku k titraci
3. titrace
4. výpočet koncentrace analytu

1. Odvážení/odměření vzorku

- přesně odvážený nebo odměřený vzorek se kvantitativně převede do titrační nádoby – **titrační baňky**
- pevný vzorek se převede do roztoku rozpuštěním nebo rozkladem



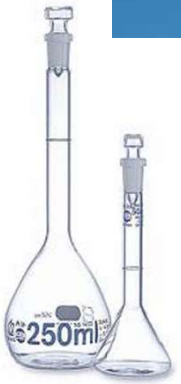
MĚŘENÍ A ODMĚŘOVÁNÍ OBJEMů ROZTOKů

- zjišťování a odměřování objemů patří mezi nejběžnější operace v analytické chemii – objem se mění s teplotou
- používáme jednoduché odměrné nádobí
- automatická dávkovací zařízení řízená elektronicky

- nádoby kalibrované na dolití nebo na vylití

- **odměrné válce**: přibližné objemy, příprava pomocných roztoků o přibližné koncentraci, odměřování koncentrovaných kyselin a zásad

- **pístové dávkovače**: opakované dávkování stejného objemu činidla ze zásobní lahve (nižší přesnost)



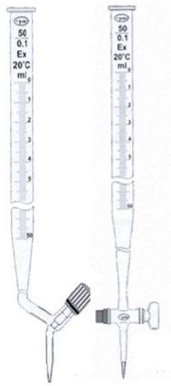
- **odměrné baňky**: příprava roztoků vzorků pro analýzu, roztoků o přesné koncentraci pro odměrnou analýzu či kalibrace v instrumentálních analytických metodách
  - kalibrované na dolití (5 až 5000 ml)

- **pipety**: odměřování a přenášení přesných objemů; skleněné či plastové trubice kalibrované na vylití; nasávání roztoků do pipet pomocí **pipetovacích nástavců**
  - nedělené
  - dělené
  - mechanické pístové (fixní objem či nastavitelné)

- **injekční stříkačky**: přenášení malých objemů (0,1-100 μl), dávkování např. v chromatografii

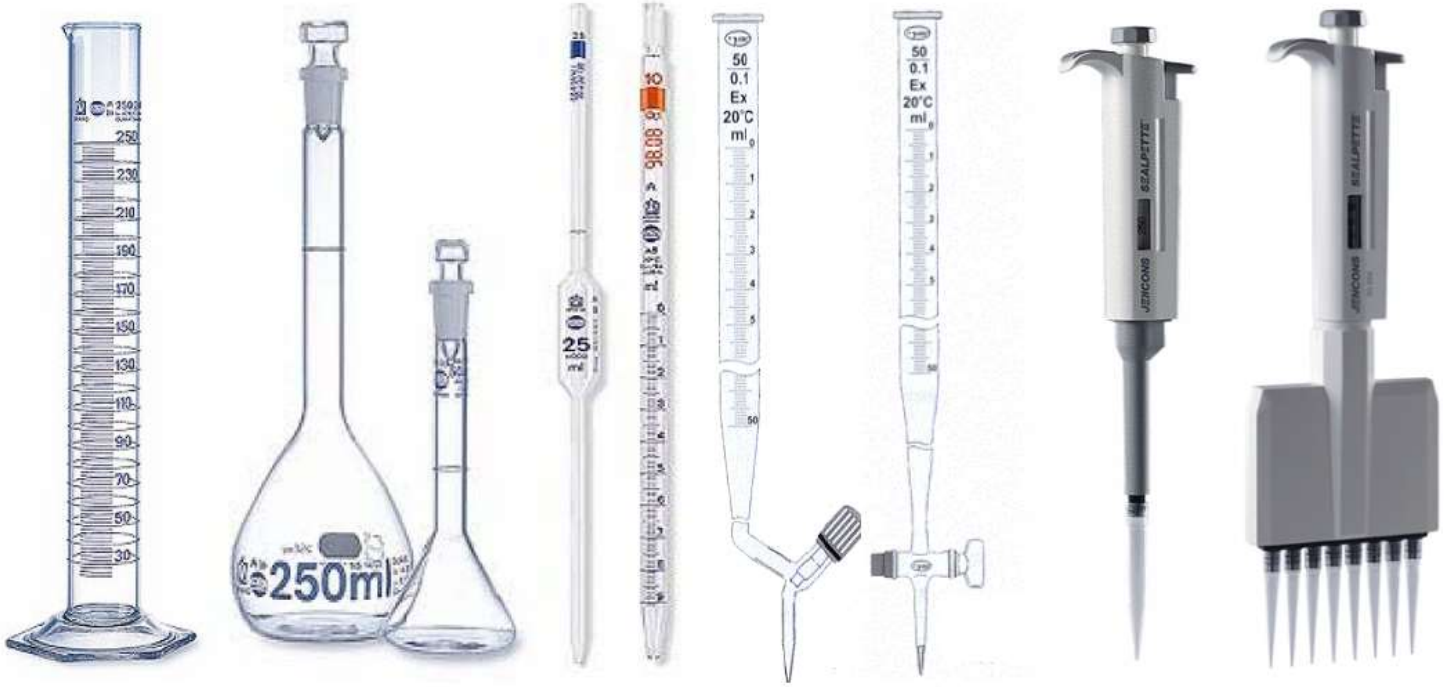
- **byrety**: přesné odměření objemů, především roztoků titračních činidel; skleněné trubice kalibrované na vylití opatřené kohoutem určeným k vypouštění roztoku

  - **jednoduché**: plněny shora či nasátím zdola



  - **poloautomatické**: nasazeny na zásobní lahvi s odměrným roztokem a plní se přetlakem v lahvi

  - **automatické**: digitální pístové byrety ovládané elektronicky

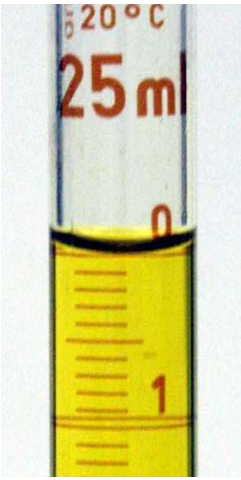


24.2.2006 ©Jana Sobotníková

Správná technika práce se skleněnou pipetou

1

2



3

4

4A

4B

4C

5

24.2.2006 ©Jana Sobotníková

2. Příprava roztoku k titraci

- zředění v titrační baňce
- úprava pH přidáním pufru, přídavek indikátoru či jiných pomocných látek, např. katalyzátoru

3. Titrace

- za míchání přidáváme z byrety odměrný roztok (OR) do okamžiku, kdy je jeho množství ekvivalentní obsahu analytu – **přímá titrace**
- odečteme spotřebu OR a vypočítáme obsah analytu

- **nepřímá titrace**: nadbytek OR necháme reagovat s analytem, po proběhnutí reakce stanovíme nezreagovanou část OR titrací vhodným činidlem
- vypočítáme zreagované množství OR a tomu ekvivalentní obsah analytu

Indikace bodu ekvivalence vs. konce titrace

Bod ekvivalence je teoretický pojem. V praxi je obtížné dosáhnout bod ekvivalence. V okolí ekvivalence bychom museli přidávat nekonečně malé objemy odměrného roztoku, abychom ho přidali právě ekvivalentní množství.

V praxi určujeme **konec titrace**, který se liší od bodu ekvivalence. Volíme takový způsob indikace konce titrace, aby odchylka mezi bodem ekvivalence a koncem titrace byla co nejmenší.

Konec titrace

lze zjistit (indikovat):

1. **vizuálně (subjektivně)**
   - zabarvení způsobené přidaným indikátorem
   - zabarvení způsobené nadbytkem barevného titračního činidla
   - tvorba zákalu

2. **instrumentálně (objektivně):** odezva přístroje reagujícího na určitou chemickou nebo fyzikální změnu v titrovaném roztoku
   - elektrodový potenciál
   - elektrická vodivost
   - optické vlastnosti (fotometrie, nefelometrie, turbidimetrie)

Vizuální indikace

Indikátor je chemická látka, která reaguje změnou barvy, fluorescence či tvorbou zákalu na změnu složení titrovaného roztoku v blízkosti ekvivalence, tj. na vymizení analytu z titrovaného roztoku nebo na přítomnost nadbytečného množství titračního činidla.

- Indikátory acidobazické, metalochromní, redoxní, adsorpční

Velká skupina indikátorů

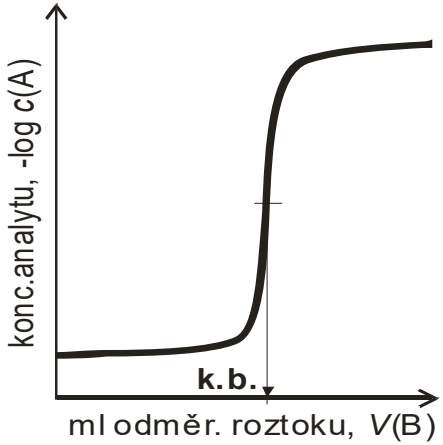
- reagují s analytem za vzniku sloučeniny
- po ztitrování volného analytu dojde k uvolnění analytu ze sloučeniny s indikátorem a v titrační směsi se objeví volný indikátor
- volná a vázaná forma indikátoru se liší zabarvením
- barevný přechod indikátoru musí být v blízkosti bodu ekvivalence

Instrumentální indikace

- sledujeme změnu koncentrace analytu nebo titračního činidla (nebo obou) v průběhu celé titrace
- grafickým znázorněním závislosti koncentrace analytu na objemu přidaného činidla je **titrační křivka**

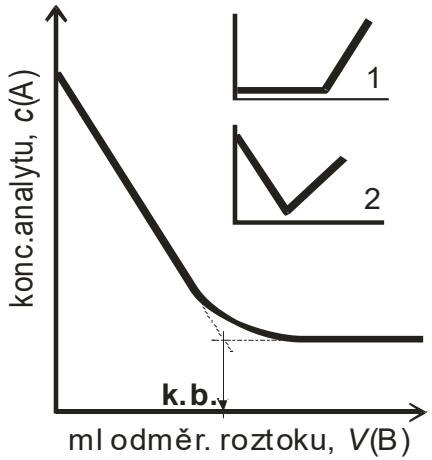
sigmoidní titrační křivka

závislost logaritmu koncentrace nebo veličiny, která je logaritmickou funkcí koncentrace (např. potenciál elektrody)

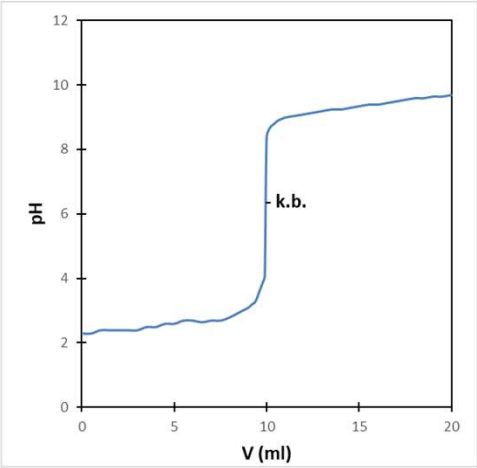


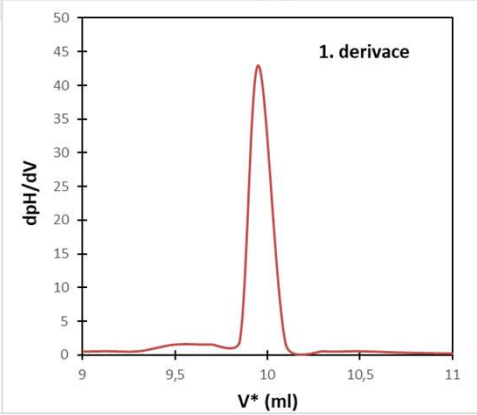
lineární titrační křivka

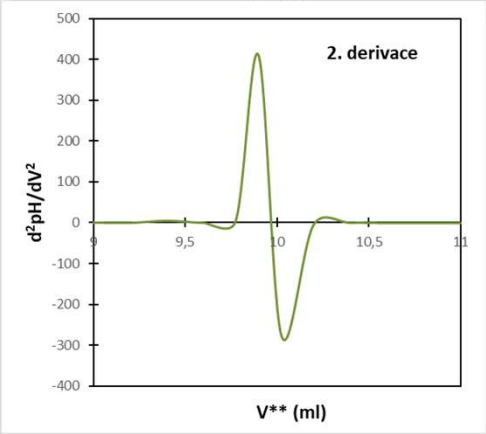
závislost koncentrace nebo veličiny přímo úměrné koncentraci



Vyhodnocení sigmoidní titrační křivky metodou první a druhé derivace







osa *x*	osa *y*
V(ml)	pH
9,6	3,6
9,8	3,9
9,9	4,1
10,0	8,4
10,2	8,7
10,4	8,8
10,6	8,9

Body 1. derivace

osa *x*	osa *y*
$V^* = (V_n + V_{n+1}) / 2$	$dpH' = dpH/dV = (pH_{n+1} - pH_n) / (V_{n+1} - V_n)$
9,7	1,5
9,85	2,0
9,95	43,0
10,1	1,5
10,3	0,5
10,5	0,5

Body 2. derivace

osa *x*	osa *y*
$V^{**} = (V^*_n + V^*_{n+1}) / 2$	$dpH'' = (pH'_{n+1} - pH'_n) / (V^*_{n+1} - V^*_n)$
9,78	3,3
9,9	410,0
10,03	-276,7
10,2	-5,0
10,4	0,0

4. Výpočet koncentrace analytu

- **známá data**

hmotnost vzorku (navážka)	m(vz) [g]
koncentrace odměrného roztoku	c(B) [mol dm^{-3}]
spotřeba odměrného roztoku	V(B) [ml]
molární hmotnost analytu	M(A) [g mol^{-1}]
stechiometrie reakce	$aA + bB \rightarrow$ produkty

- **hledaná data**

hmotnost analytu ve vzorku	m(A) [g]

- obsah analytu v hmotnostních procentech

$$w(A)[\%] = \frac{m(A)}{m(\mathrm{vz})} \cdot 100$$

hledaná data: **hmotnost analytu ve vzorku *m*(A)**

ze stechiometrie reakce mezi analytem A a odměrným roztokem B platí:

$$aA + bB \rightarrow \text{produkty}$$

$$\frac{n(A)}{n(B)} = \frac{a}{b} = f$$ … titrační přepočítávací faktor

n … látkové množství [mol]

$n = c \cdot V$

$$n(A) = \frac{a}{b} \cdot n(B) = \frac{a}{b} \cdot c(B) \cdot V(B) = \frac{m(A)}{M(A)}$$

$$m(A) = \frac{a}{b} \cdot c(B) \cdot V(B) \cdot M(A)$$

$m = n \cdot M$

m(A) dosadíme do obecného výrazu pro hmotnostní procento a vypočítáme obsah analytu

$$\boxed{w(A)[\%] = \frac{\frac{a}{b} \cdot c(B) \cdot V(B) \cdot M(A)}{m(vz)} \cdot 100}$$

Příklad

50,0 ml vzorku kyseliny chlorovodíkové bylo titrováno odměrným roztokem NaOH o přesné koncentraci 0,01963 mol dm^{-3}. K titraci bylo spotřebováno 29,71 ml tohoto odměrného roztoku. Jaký je obsah HCl ve vzorku v hmotn. %? $M(HCl) = 36{,}46\ g\ mol^{-1}$.

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

$$w(A)[\%] = \frac{\frac{a}{b} \cdot c(B) \cdot V(B) \cdot M(A)}{m(vz)} \cdot 100$$

$$n(HCl) = \frac{1}{1} n(NaOH)$$

$$n(NaOH) = c(NaOH) \cdot V(NaOH)$$

$$m(HCl) = n(HCl) \cdot M(HCl) = n(NaOH) \cdot M(HCl) = c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(HCl)$$

$$w(HCl)[\%] = \frac{c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(HCl)}{m(vz)} \cdot 100$$

$$w(HCl)[\%] = \frac{0{,}01963 \cdot 0{,}02971 \cdot 36{,}46}{50} \cdot 100 = 0{,}042$$

Vzorek kyseliny chlorovodíkové obsahuje 0,042 hmotnostních % HCl.

Příprava odměrných roztoků

1. z primárních standardů, tj. vysoce čistých, definovaných a stálých látek ($K_2Cr_2O_7$, NaCl, čisté kovy) → roztok o přesné koncentraci
   - přesná navážka na desetiny mg (m(B)), rozpuštění a doplnění na potřebný objem (V(B))

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M}}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

$$c(\mathrm{B})[\mathrm{mol\ dm^{-3}}] = \frac{m(\mathrm{B})[g]}{M(\mathrm{B})[g\ \mathrm{mol^{-1}}] \cdot V(\mathrm{B})[\mathrm{dm^3}]}$$

2. z látek, které nemají potřebnou čistotu nebo nemají přesně definované složení → roztok o přibližné koncentraci
   - navážka na desetiny až setiny g, rozpuštění a doplnění na potřebný objem
   - určení přesné koncentrace odměrného roztoku (určení titru a faktoru odměrného roztoku)

Určení přesné koncentrace odměrného roztoku

- přesnou koncentraci roztoku, tzv. **TITR**, zjistíme standardizací
- **standardizace** je titrace známého látkového množství standardní látky standardizovaným odměrným roztokem

- standardizace probíhá podle chemické rovnice $sS + bB \rightarrow$ produkty
- navážíme standard o hmotnosti $m(S)$ a molární hmotnosti $M(S)$, standard rozpustíme a titrujeme standardizovaným odměrným roztokem B
- ze spotřeby standardizovaného odměrného roztoku $V(B)$ spočítáme přesnou koncentraci standardizovaného odměrného roztoku $c(B)$

$$\frac{n(B)}{n(S)} = \frac{b}{s} \quad \rightarrow \quad n(B) = \frac{b}{s} \cdot n(S) \quad \rightarrow \quad c(B) \cdot V(B) = \frac{b}{s} \cdot \frac{m(S)}{M(S)}$$

přesná koncentrace odměrného roztoku

$$c(B)[\text{mol dm}^{-3}] = \frac{b}{s} \frac{m(S)}{M(S) \cdot V(B)}$$

Odhad potřebné navážky standardní látky

- pro předpokládanou koncentraci standardizovaného odměrného roztoku $c(B)$ navážíme takovou hmotnost standardní látky $m(S)$, abychom na její ztitrování spotřebovali 2/3 objemu použité byrety, naplněné standardizovaným odměrným roztokem

$$\frac{n(S)}{n(B)} = \frac{s}{b} \quad \rightarrow \quad n(S) = \frac{s}{b} \cdot n(B) \quad \rightarrow \quad \frac{m(S)}{M(S)} = \frac{s}{b} \cdot c(B) \cdot V(B)$$

$$sS + bB \rightarrow \text{produkty}$$

$$m(S) = \frac{s}{b} c(B) \cdot V(B) \cdot M(S)$$

FAKTOR ODMĚRNÉHO ROZTOKU

- pro odměrný roztok můžeme uvést teoretickou koncentraci (0,1 mol dm^{-3}) a tzv. **faktor odměrného roztoku *f*** (1,010)
- přesná koncentrace je rovna součinu teoretické koncentrace a tohoto faktoru

$$\boxed{c(B)_{\text{přesná}} = f \cdot c(B)_{\text{teoretická}}}$$

$f = \{0{,}9000 - 1{,}100\}$

Příklad: Příprava a standardizace 0,5 mol dm^{-3} OR NaOH

- vycházíme z nasyceného roztoku NaOH, příprava bezuhličitanového OR NaOH

? Kolik ml koncentrovaného 46% NaOH o hustotě 1,500 g ml^{-1} potřebujeme k přípravě 0,5 litru 0,5 mol dm^{-3} OR NaOH? M_r(NaOH)=39,9971 **14,5 ml**

- odměříme válečkem 14,5 ml 46% NaOH, kvantitativně převedeme do 500ml odměrné baňky, doplníme destilovanou vodou po rysku a řádně promícháme
- provedeme standardizaci připraveného OR NaOH o přibližné koncentraci 0,5 mol dm^{-3}

? Kolik g primárního standardu $(COOH)_2 \cdot 2\ H_2O$ potřebujeme navážit, aby se spotřeba připraveného 0,5 mol dm^{-3} OR NaOH na titraci tohoto množství kyseliny šťavelové pohybovala okolo 20 ml? $M_r((COOH)_2 \cdot 2\ H_2O)$=126,065

$$(COOH)_2 + 2\ NaOH \rightarrow (COONa)_2 + 2\ H_2O$$

$$(COOH)_2 + CaCl_2 \rightarrow (COO)_2Ca\ (s) + 2\ HCl$$

$$2\ HCl + 2\ NaOH \rightarrow 2\ H_2O + 2\ NaCl$$

$$n((COOH)_2)) = \frac{1}{2} n(NaOH)$$

$$m((COOH)_2) = n((COOH)_2) \cdot M((COOH)_2) = \frac{1}{2} n(NaOH) \cdot M((COOH)_2) = \frac{1}{2} c(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M((COOH)_2) = \mathbf{0{,}6303\ g}$$

- navážíme přibližně 0,63 g kyseliny šťavelové s přesností na 0,1 mg, navážku rozpustíme v titr. baňce, přidáme indikátor MO a titrujeme připraveným 0,5 mol dm^{-3} OR NaOH z červeného do oranžového zbarvení, pak přidáme 20% $CaCl_2$ a vzniklou úplně disociovanou HCl dotitrujeme z červeného do žlutého zabarvení
- navážka kyseliny šťavelové 0,6298 g, spotřeba standardizovaného OR NaOH 19,8 ml

$$c(NaOH) = \frac{n(NaOH)}{V(NaOH)} = \frac{2\ n((COOH)_2)}{V(NaOH)} = \frac{2\ m((COOH)_2)}{M((COOH)_2) \cdot V(NaOH)} = \frac{2 \cdot 0{,}6298}{126{,}065 \cdot 19{,}8 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0{,}5046\ mol\ dm^{-3}}$$

$$f(NaOH) = \frac{c_{přesná}}{c_{teoretická}} = \frac{0{,}5046}{0{,}5} = \mathbf{1{,}009}$$