

# ANALYTICKÁ CHEMIE

- **ανάλυσις = analysis = rozbor**
- **Látka  $\Rightarrow$  rozklad  $\Rightarrow$  A, B, C  $\Rightarrow$  určení**
- **Věda: Analytická chemie (ACH)**
- **Metodika: Chemická analýza**
- **Analytická chemie je věda o tvorbě a vyhodnocování analytických signálů, nesoucích informaci o chemickém složení vzorku.**
- **Analytická chemie**
  - ✓ **Kvalitativní  $\Rightarrow$  DŮKAZ (CO?)**
  - ✓ **Kvantitativní  $\Rightarrow$  STANOVENÍ (KOLIK?)**

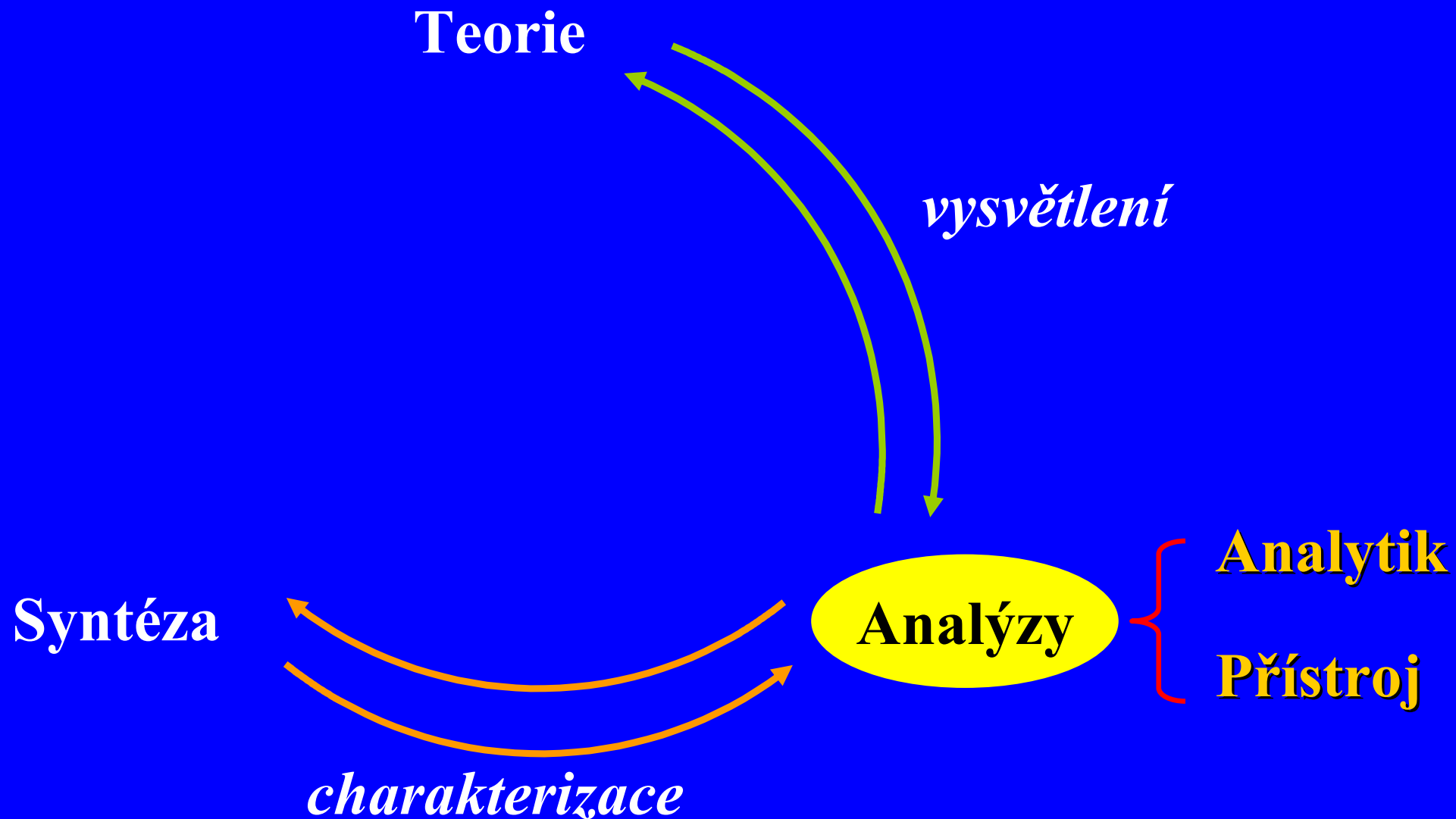
# HISTORIE ANALYTICKÉ CHEMIE

- Egypt, Čína, Indie, Řecko (Demokritos, Platon, Aristoteles, (5.-4. st. BC), středověk - alchymisté
- Analýza „na suché cestě“ - reakce v pevné fázi (zahřívání pevných látek – metalurgie), „na mokré cestě“ = v roztoku
- Základy: R. Boyle (17.stol.), J. Dalton (18.-19. st.)  
A. L. Lavoisier (18. stol.)
- Fresenius – (19. st.) sirovodíkový způsob dělení a důkazu iontů
- Instrumentální metody – spektrální analýza, Bunsen a Kirchhoff (19.st.)
- J. Heyrovský, polarografie, Nobelova cena 1959

# METODOLOGIE ANALYTICKÉ CHEMIE

- **Analytický přístup** v přírodních i společenských vědách – rozdělení problému na jednotlivé jednodušší části, jejich vyřešení a kombinování dílčích informací pro pochopení celku
  - ✓ Rozklad látky na chem. specie  $\Rightarrow$  molekuly, atomy, ionty
  - ✓ Fyzikální analýza – výzkum látek v původním stavu, bez rozkladu, rozpouštění
- Počítačem podporovaná analytická chemie = **Computer Based Analytical Chemistry (COBAC)**
- ACH je vědecká disciplína, která vyvíjí a aplikuje metody, přístroje a strategie k získávání informací o složení a charakteru látek v prostoru a čase

# Chemie



# KLASIFIKACE ANALYTICKÝCH METOD PODLE PRINCIPU

- **Chemické metody (chemické reakce)**
  - ✓ Gravimetrie (vážková analýza)
  - ✓ Volumetrie (odměrná analýza)
- **Fyzikálně-chemické a fyzikální metody**
  - ✓ Spektroskopické (záření, částice – elektrony, ionty)
  - ✓ Separační (rozdělení složek v čase a prostoru mezi 2 fáze)
  - ✓ Elektrochemické (elektrodové děje)
- **Biochemické metody (enzymy, mikroorganismy)**

# KLASIFIKACE ANALYTICKÝCH METOD PODLE OBJEKTU ANALÝZY

- **Materiál (příklady):**
  - ✓ analýza vody, geologických materiálů, metalurgických materiálů, keramiky, stavebních hmot, životního prostředí, léčiv, potravin, klinická analýza
- **Typ stanovované složky-analytu (příklady):**
  - ✓ prvková analýza anorganických i organických vzorků
  - ✓ analýza organických sloučenin
  - ✓ analýza radioaktivních izotopů
- **Obsah stanovovaných složek**
  - ✓ celková analýza (hlavní složky,  $\Sigma=100\%$ )
  - ✓ stopová ( $\mu\text{g/g}$ ) a ultrastopová ( $\text{ng/g}$ ,  $\text{pg/g}$ ) analýza
- **Velikost vzorku (g, mg,  $\mu\text{g}$ , ng,  $\mu\text{l}$ , nl)**

# PRVKOVÁ ANALÝZA

- **Prvková analýza umožňuje**
  - ověřit přítomnost prvku (**kvalitativní analýza**)
  - stanovit jeho koncentraci (**kvantitativní analýza**)
  - identifikovat strukturu, v níž je přítomen (**strukturní a.**)
  - identifikovat sloučeninu, v níž je vázán (**speciace**)
- **WHOWHO analysis**
  - **what** (qualitative)
  - **how much** (quantitative)
  - **where** (structure)
  - **how bound** (speciation)
- **Cílem je najít vztah mezi složením a vlastnostmi**

# OBEČNÝ POSTUP PŘI ANALÝZE

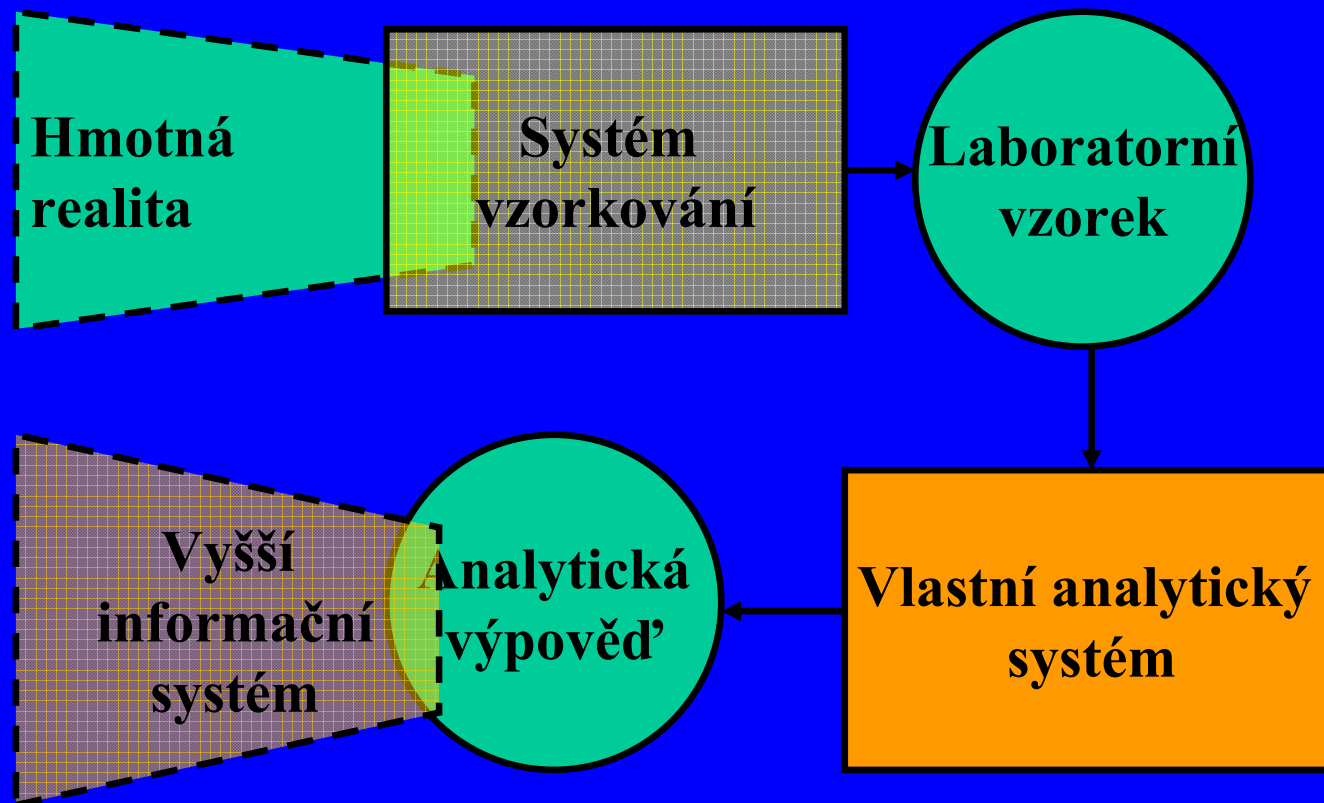
- **Odběr vzorku**
  - ✓ Reprezentativní vzorek
  - ✓ Homogenní vzorek
- **Převedení vzorku na formu vhodnou k analýze**
  - ✓ Rozklad, rozpouštění, lisování práškových vzorků
  - ✓ Separace složek (od matrice, rozdělení složek), zkoncentrování složek
- **Měření analytického signálu**
  - ✓ Hmotnost, objem, tok elektromagnetického záření nebo iontů, elektrický potenciál, proud, náboj, vodivost
- **Vyhodnocení dat**
  - ✓ Střední hodnota, chyby, nejistoty stanovení, validace
- **Závěry a zpráva**



# ANALYTICKÝ SYSTÉM

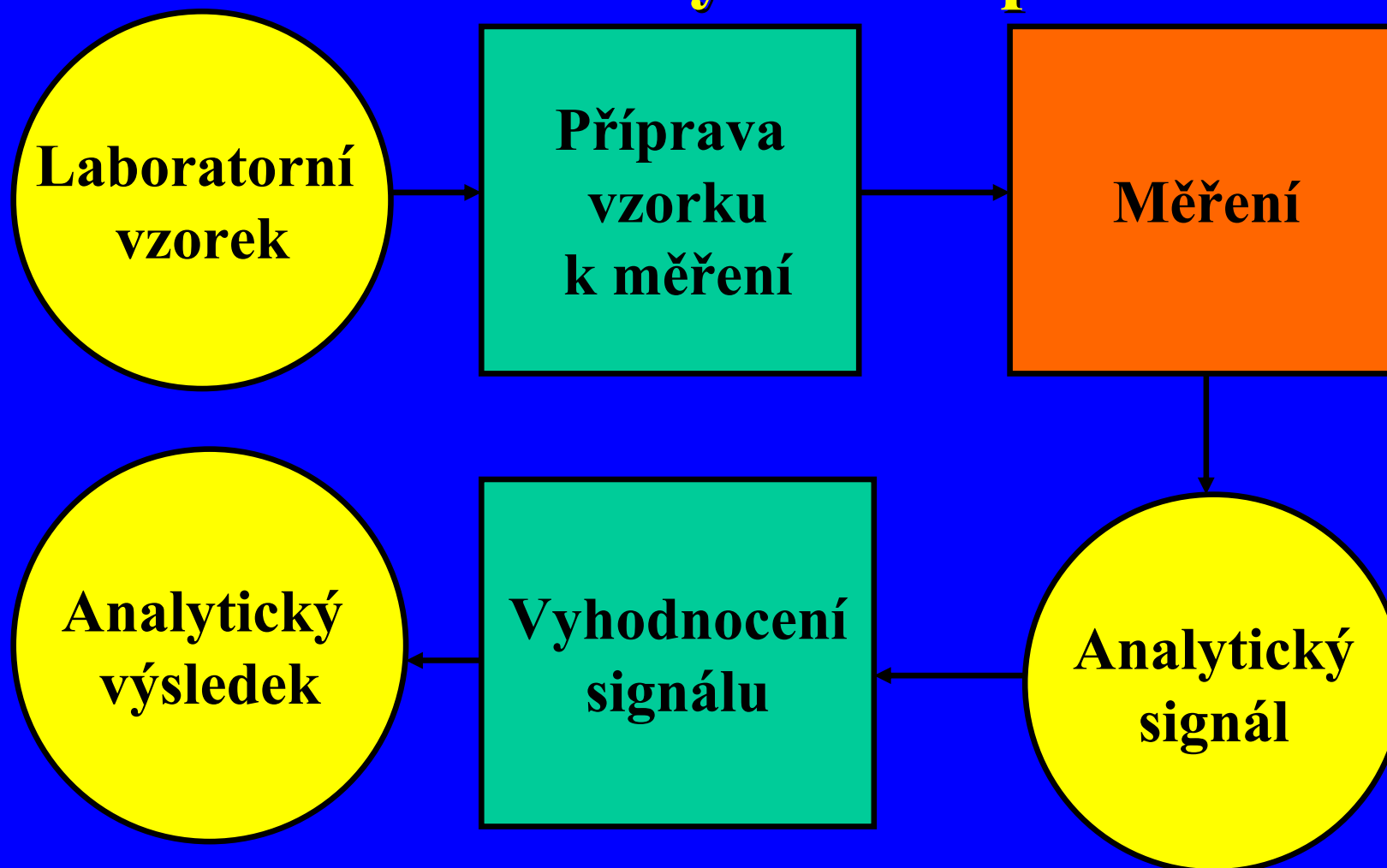
je subsystém vyššího informačního systému

- **Analytický a vzorkovací systém**



# VLASTNÍ ANALYTICKÝ SYSTÉM

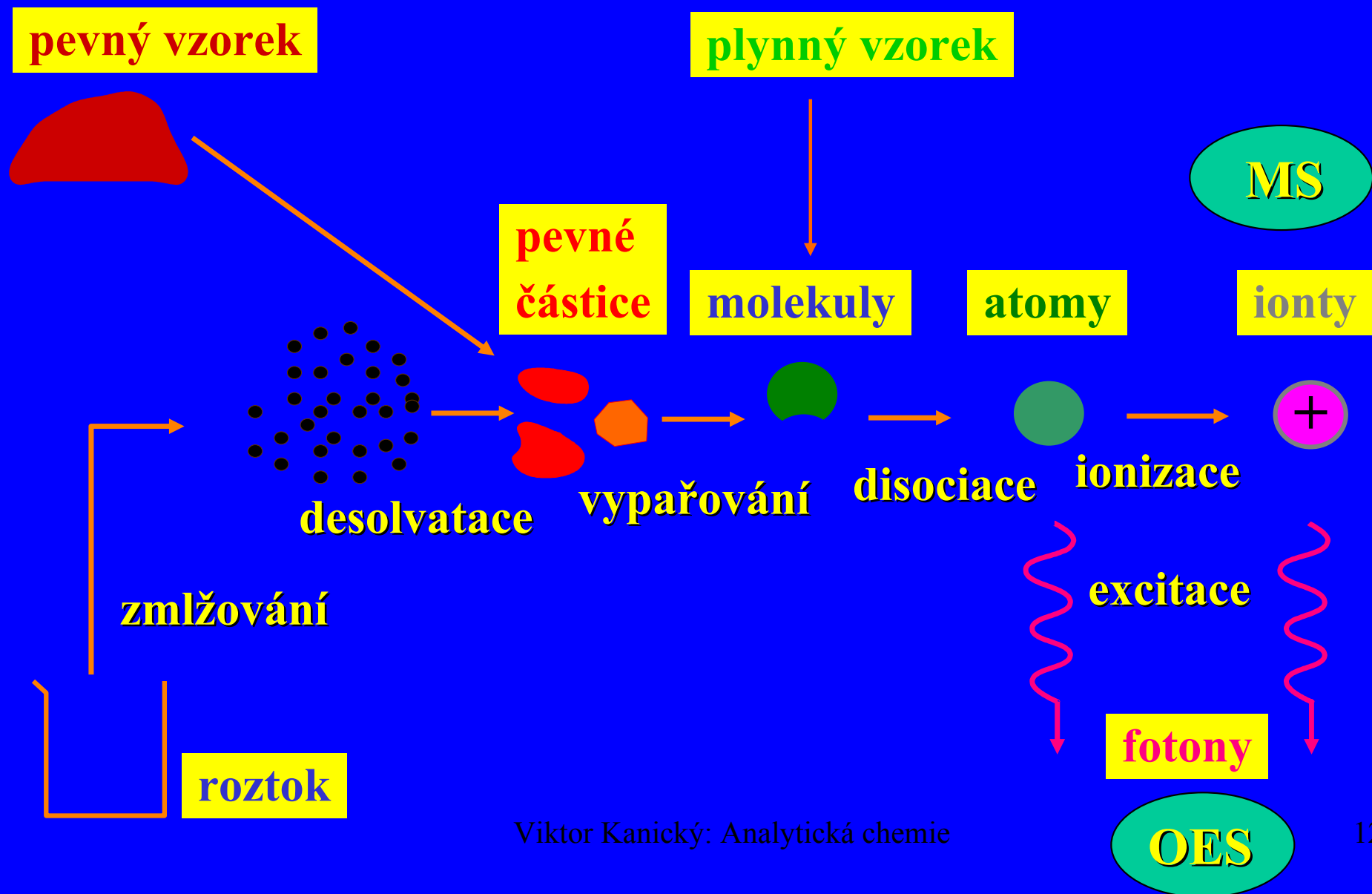
## Schéma analytického procesu



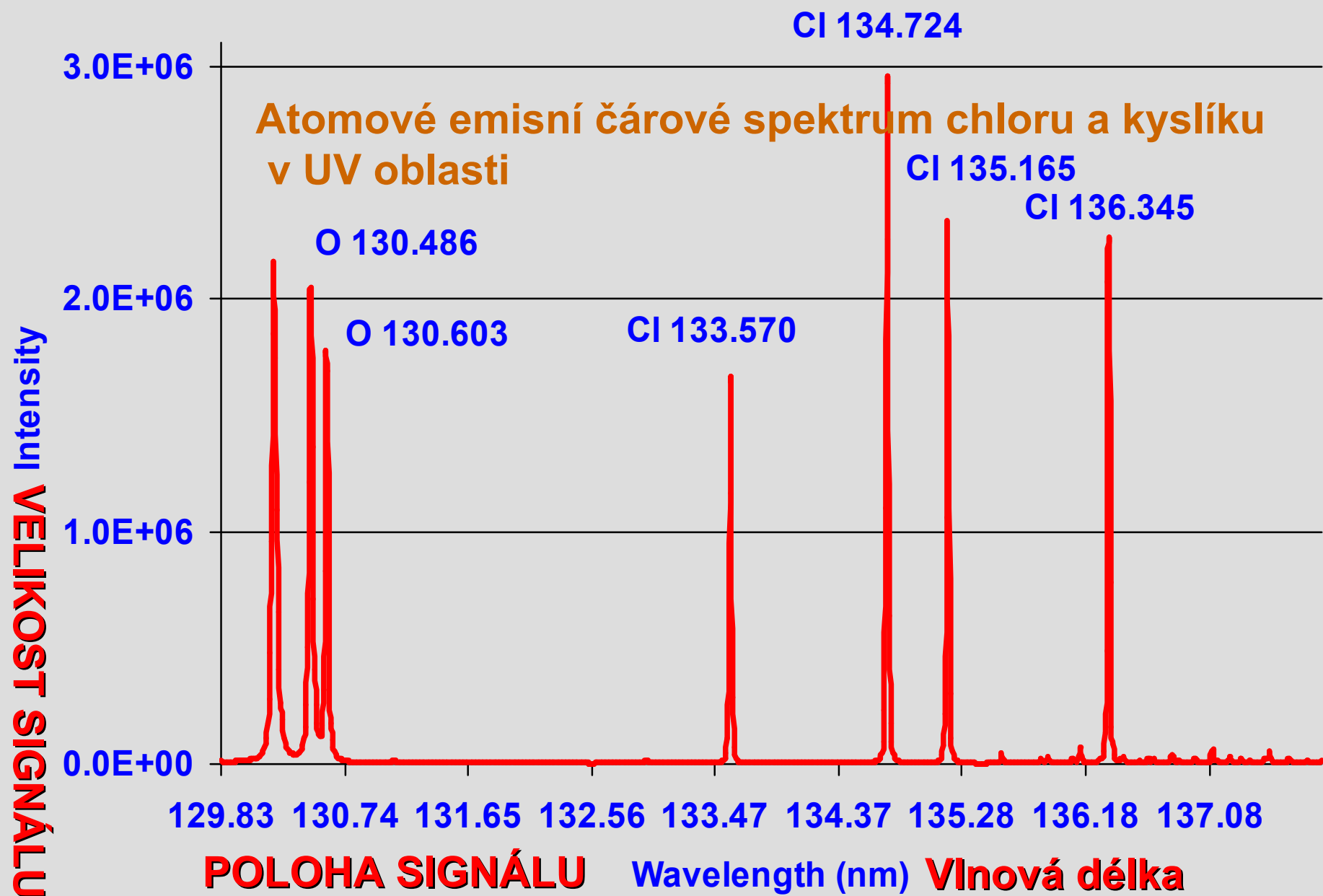
# ANALYTICKÝ SIGNÁL

- Analytická chemie je věda o tvorbě a vyhodnocování analytických signálů (AS), nesoucích informaci o chemickém složení vzorku.
- AS má 2 stránky:
  - ✓ **polohu** (vlnová délka záření, půlvlnový potenciál v polarografii) která odpovídá **kvalitě (Co?)**
  - ✓ **velikost, intenzitu** (zářivý tok, limitní difúzní proud), která odpovídá **kvantitě (Kolik?)**
- Intenzita analytického signálu je obecně funkcí koncentrace stanované složky  $c_A$ , koncentrací dalších složek  $c_{zi}$ , a řady proměnných  $p_j$  (instrumentální parametry, činidla)  $S = S(c_A, c_{zi}, p_j)$

# Generování analytického signálu v atomové optické emisní (OES) a hmotnostní spektrometrii (MS)

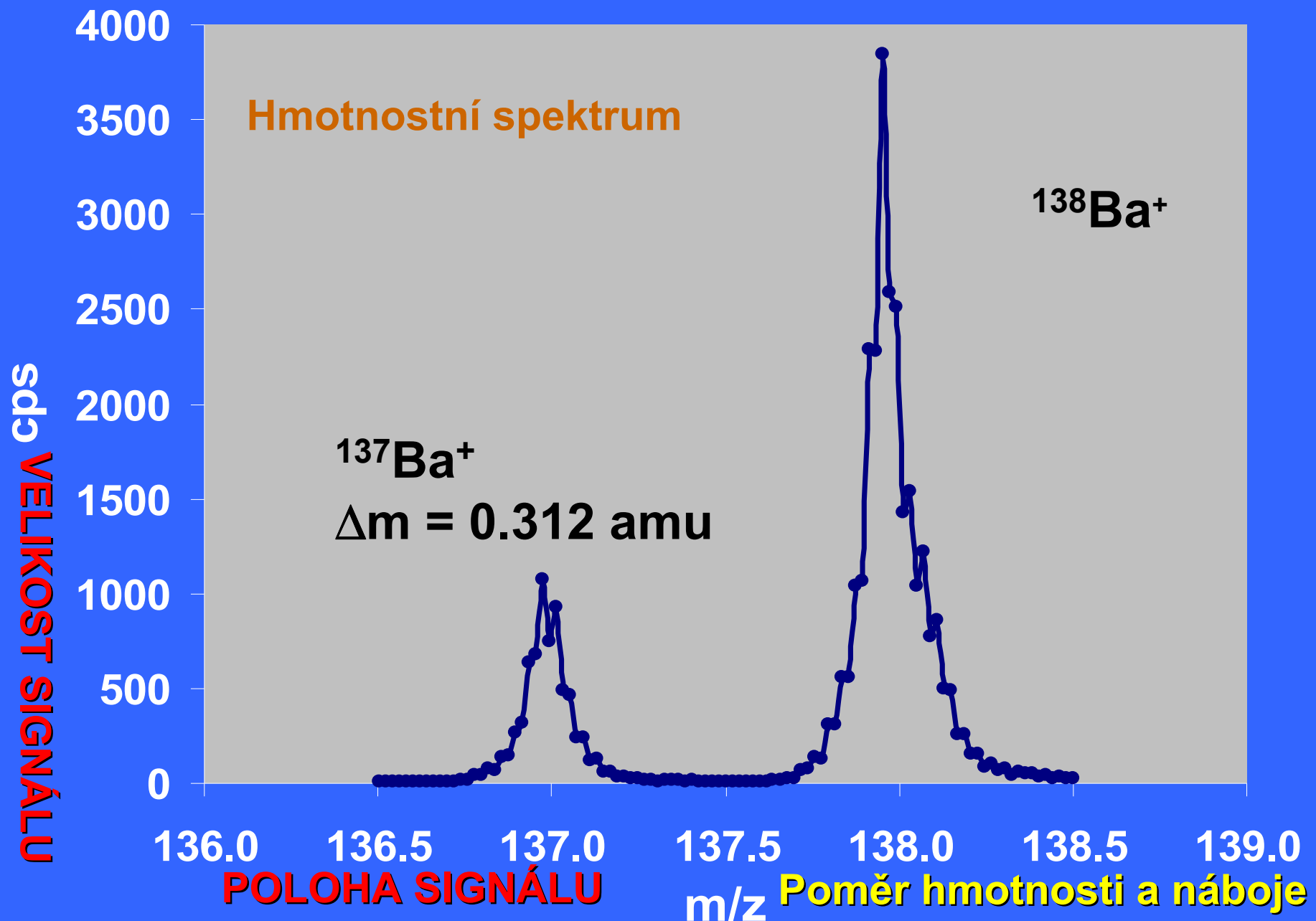


# Atomová (optická) emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-AES, ICP-OES

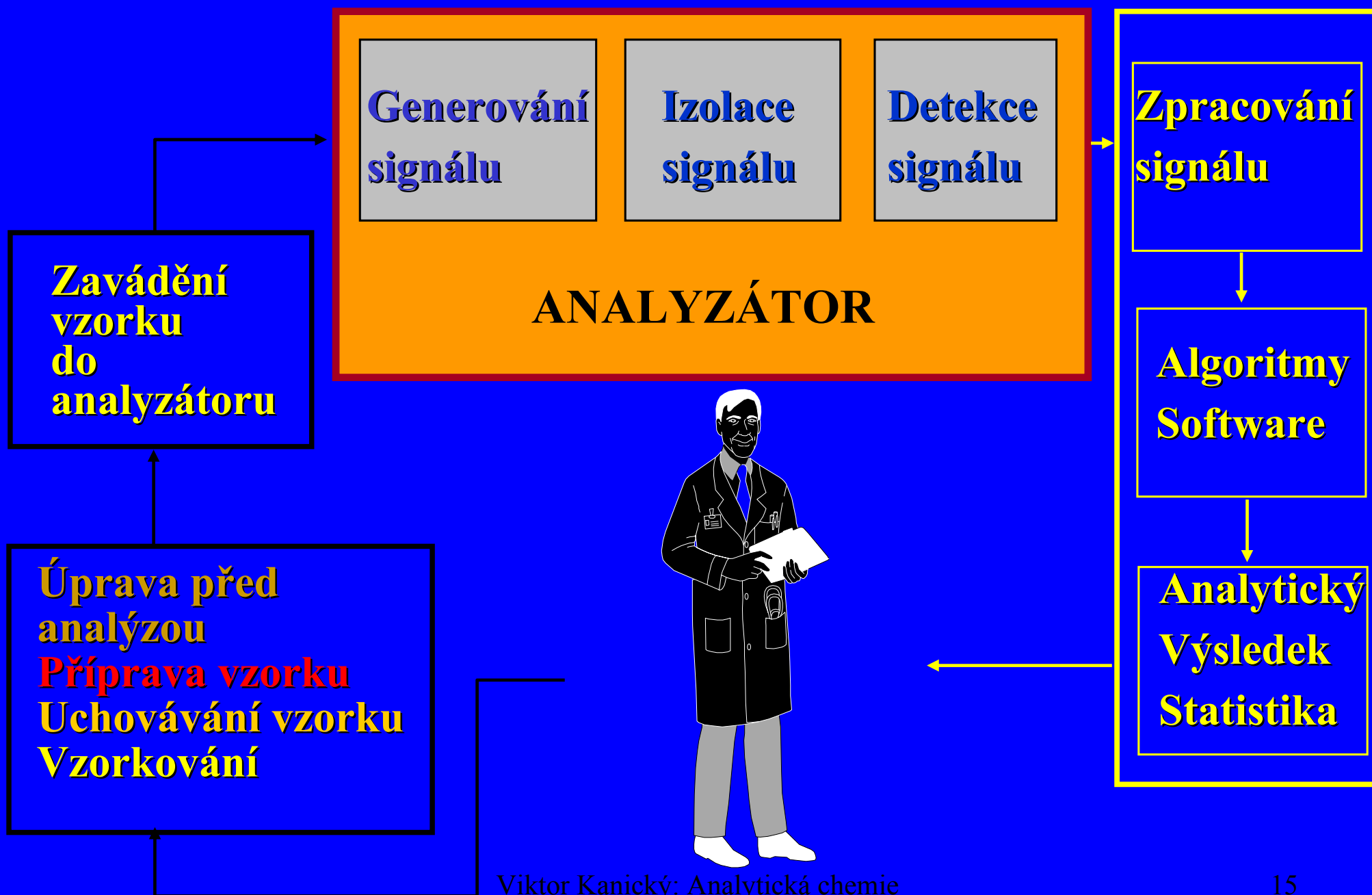


# Hmotnostní spektrometrie ICP-TOF-MS

rozlišení ve střední oblasti  $m/z$  :  $^{137}\text{Ba}^+$  and  $^{138}\text{Ba}^+$



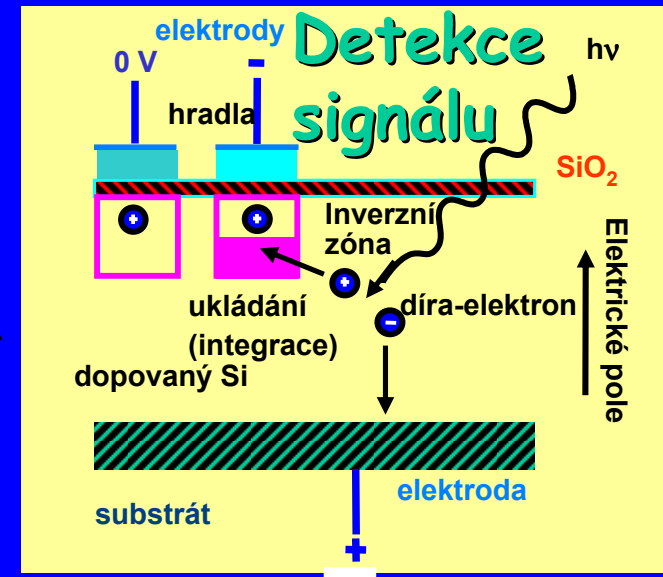
# SCHÉMA ANALYTICKÉHO PROCESU



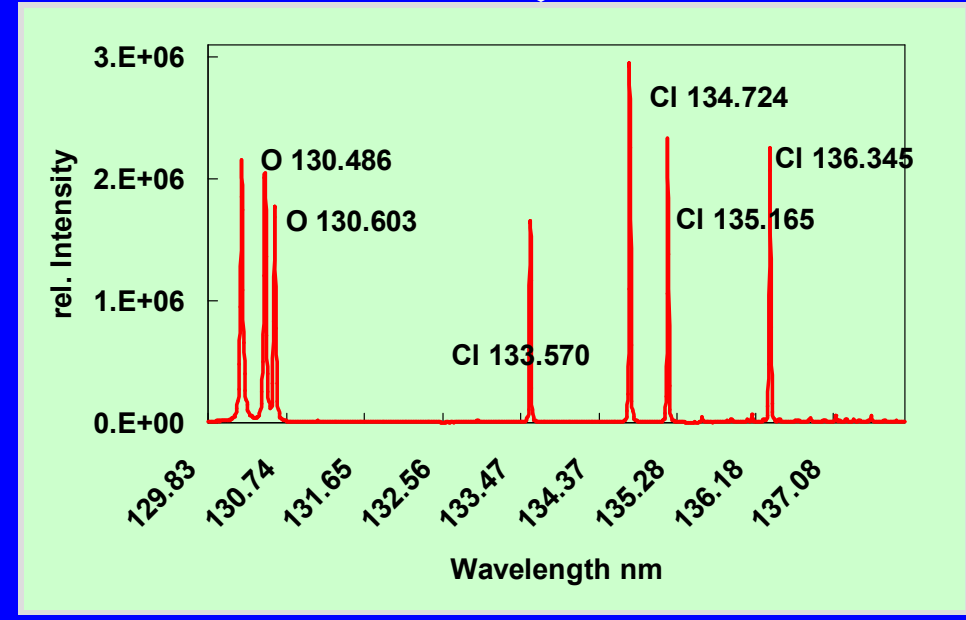
# Indukčně vázané plazma



## Spektrometr-polychromátor



## CCD



## Čárové atomové spektrum prvku

**Zmlžovač**  
Zavádění vzorku

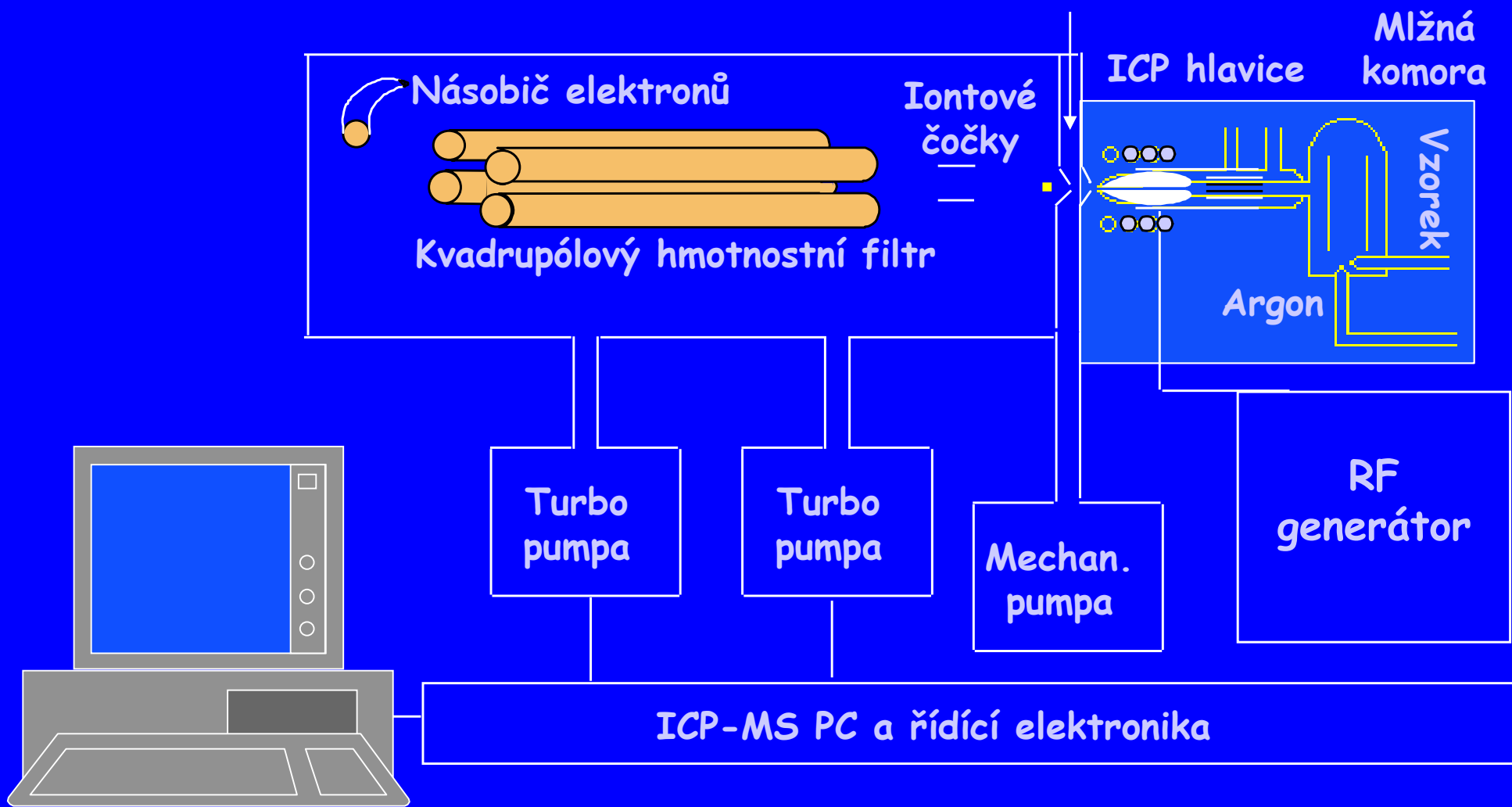
**Nosný Ar**

**Roztok vzorku**



# Hmotnostní (anorganická) spektrometrie s indukčně vázaným plazmovým zdrojem ICP-MS

Interface Plasma  
Spektrometr



# ANALYTICKÁ METODA

- **Odběr a skladování vzorku, uchovávání reprezentativního materiálu**
- **Zpracování části vzorku pro kvantitativní stanovení**
- **Vlastní stanovení**
- **Výpočet a prezentace výsledků**

## DEFINICE (ISO 3534)

- **Náhodná chyba (random error) = složka chyby měření, která se v průběhu opakování měření téhož vzorku mění nepředpověditelným způsobem (náhodně).**
- **Systematická chyba (systematic error, bias) = složka chyby měření, která se v průběhu opakování měření téhož vzorku nemění, nebo se mění předpověditelným způsobem.**

# ANALYTICKÁ METODA

## DEFINICE (ISO 3534)

- **Přesnost (precision) = těsnost shody mezi výsledky získanými při opakovaném použití téhož experimentálního postupu za definovaných podmínek (náhodná chyba, random error)**
  - **Opakovatelnost (repeatability)**
  - **Reprodukovatelnost (reproducibility)**
- **Pravdivost (trueness) = těsnost shody mezi „pravdivou (skutečnou) hodnotou“ a střední hodnotou naměřených výsledků (soustavná chyba, systematic error, bias)**
- **Správnost (accuracy) = metoda je správná, je-li současně splněna přesnost i pravdivost výsledků**

# OPAKOVATELNOST - REPEATABILITY

- Opakovatelnost představuje náhodné fluktuace naměřených hodnot analytického signálu (resp. výsledků) kolem střední hodnoty v rámci jednoho experimentu (**a series of replicates = série opakování**).
- Příčinou fluktuací je šum (**noise**): v případě emisní spektrometrie – jako příklad:
  - Výstřelový šum - **shot noise (photons)**
  - Blikavý šum - **flicker noise** (šum systému zavádění vzorku)
  - Šum detektoru - **detector noise**
- Opakovatelnost se obvykle vyjadřuje standardní odchylkou (SD) nebo relativní standardní odchylkou (RSD).

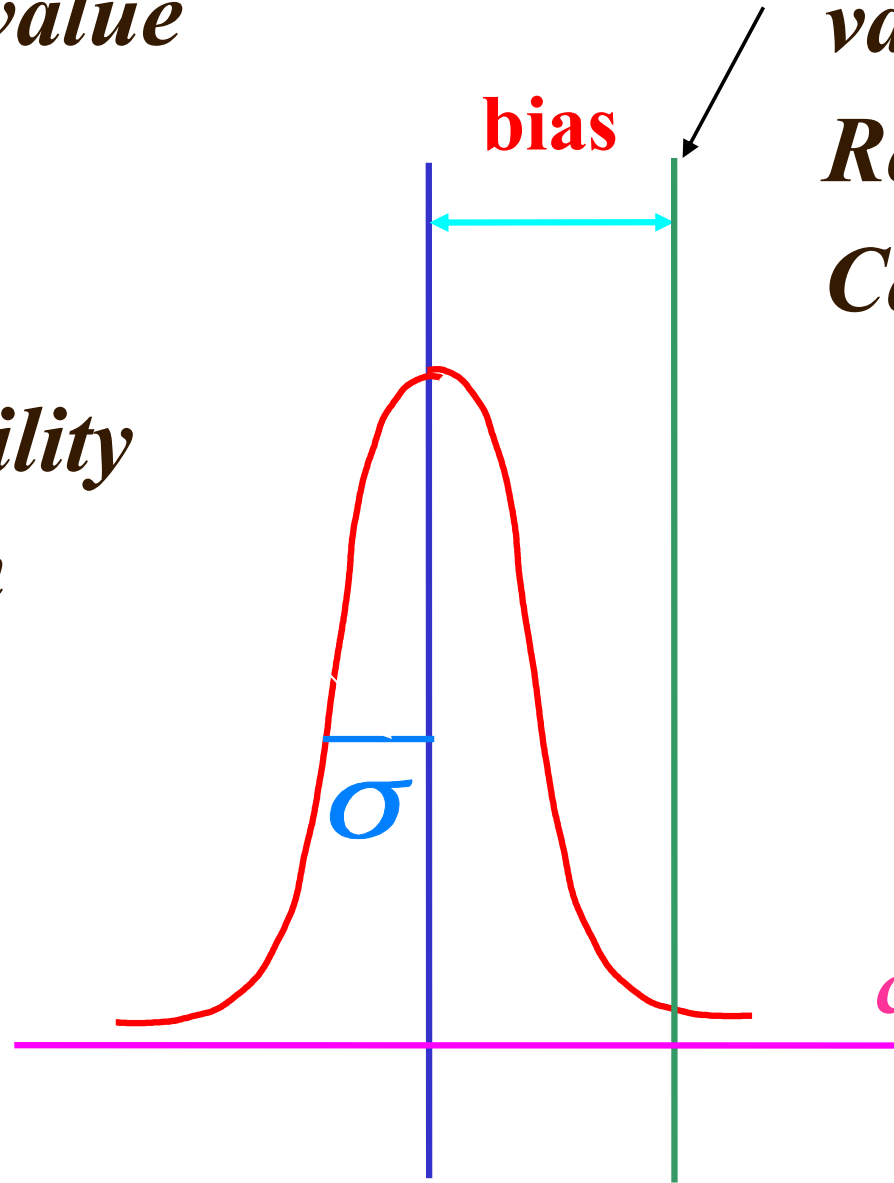
*experimental  
value*

*accepted  
value*

**bias**

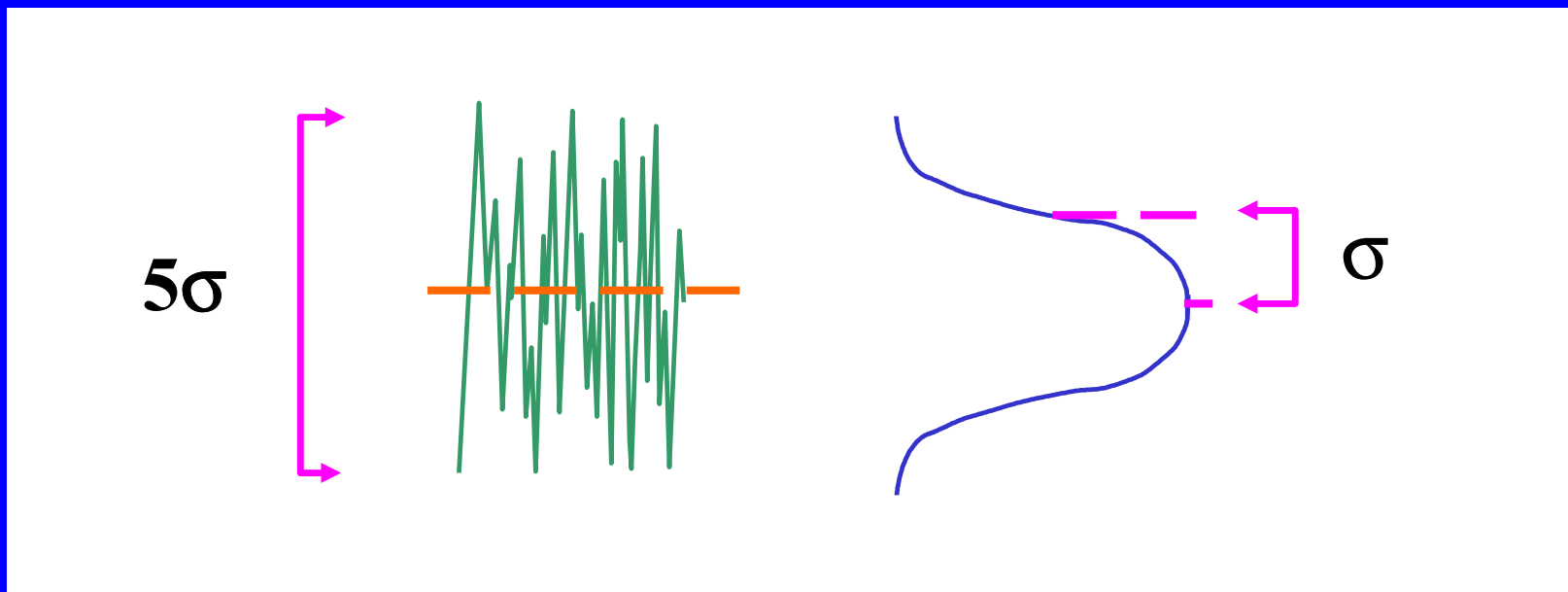
*Recommended,  
Certified value*

*repeatability  
precision*



*concentration*

# Standardní odchylka a fluktuace špička-špička

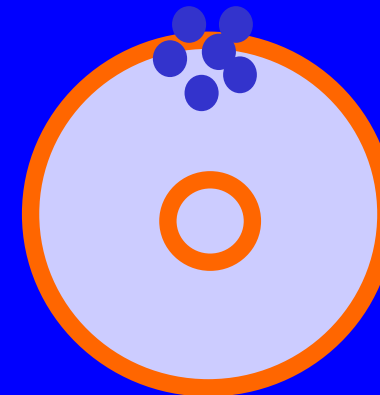
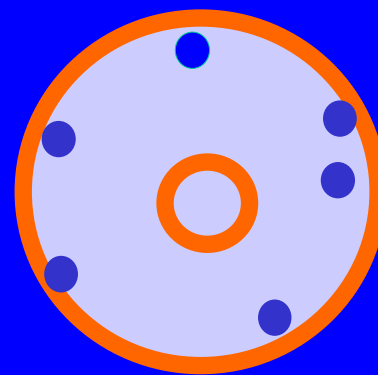
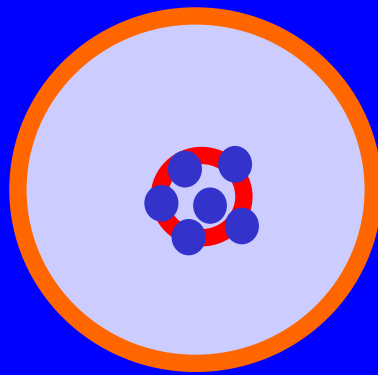


**$5\sigma$  zahrnuje 99% of the populace.  
Pro střední hodnotu 100 a standardní  
odchylku 1 jsou fluktuace mezi 97.5 a  
102.5.**

# REPRODUKOVATELNOST- REPRODUCIBILITY

- ❑ Princip jako v případě opakovatelnosti, navíc se mění jeden další parametr.
- ❑ Reprodukovatelnost může být:
  - ❑ Mezi laboratořemi,
  - ❑ mezi operátory v jedné laboratoři,
  - ❑ mezi různými přístroji,
  - ❑ v různé dny,
  - ❑ atd...

# REPEATABILITY x TRUENESS



**repeatability**

**dobrá**

**špatná**

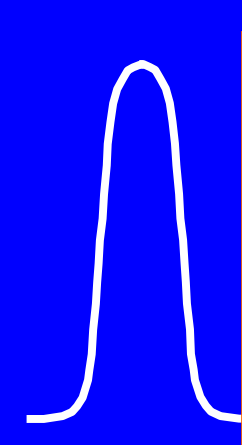
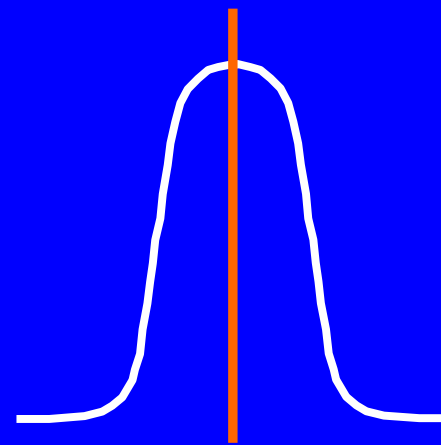
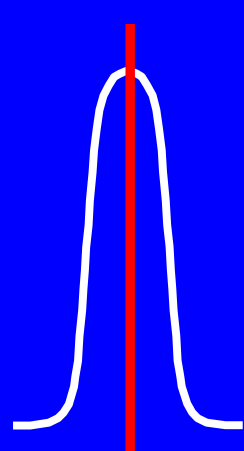
**dobrá**

**trueness**

**dobrá**

**dobrá**

**špatná**





# PARAMETRY SOUBORŮ DAT

## Aritmetický průměr

=střední hodnota

Gaussova = normálního rozdělení, n hodnot

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n}$$

## Výběrová standardní odchylka

=parametr rozptýlení výběrového souboru, používá se pro n>7

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[ \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]}$$

**Medián** = střední hodnota  
necitlivá na odlehlé hodnoty.

Pro n liché je medián souboru hodnot uspořádaných podle velikosti  $X_1, \dots, X_{(n+1)/2}, \dots, X_n$  roven prostřední hodnotě z řady:

$$\tilde{X} = X_{(n+1)/2}$$

Pro n sudé je medián roven průměru centrální dvojice

$$\tilde{X} = \frac{1}{2} (X_{n/2} + X_{n/2+1})$$

# PARAMETRY SOUBORŮ - ROZPĚTÍ

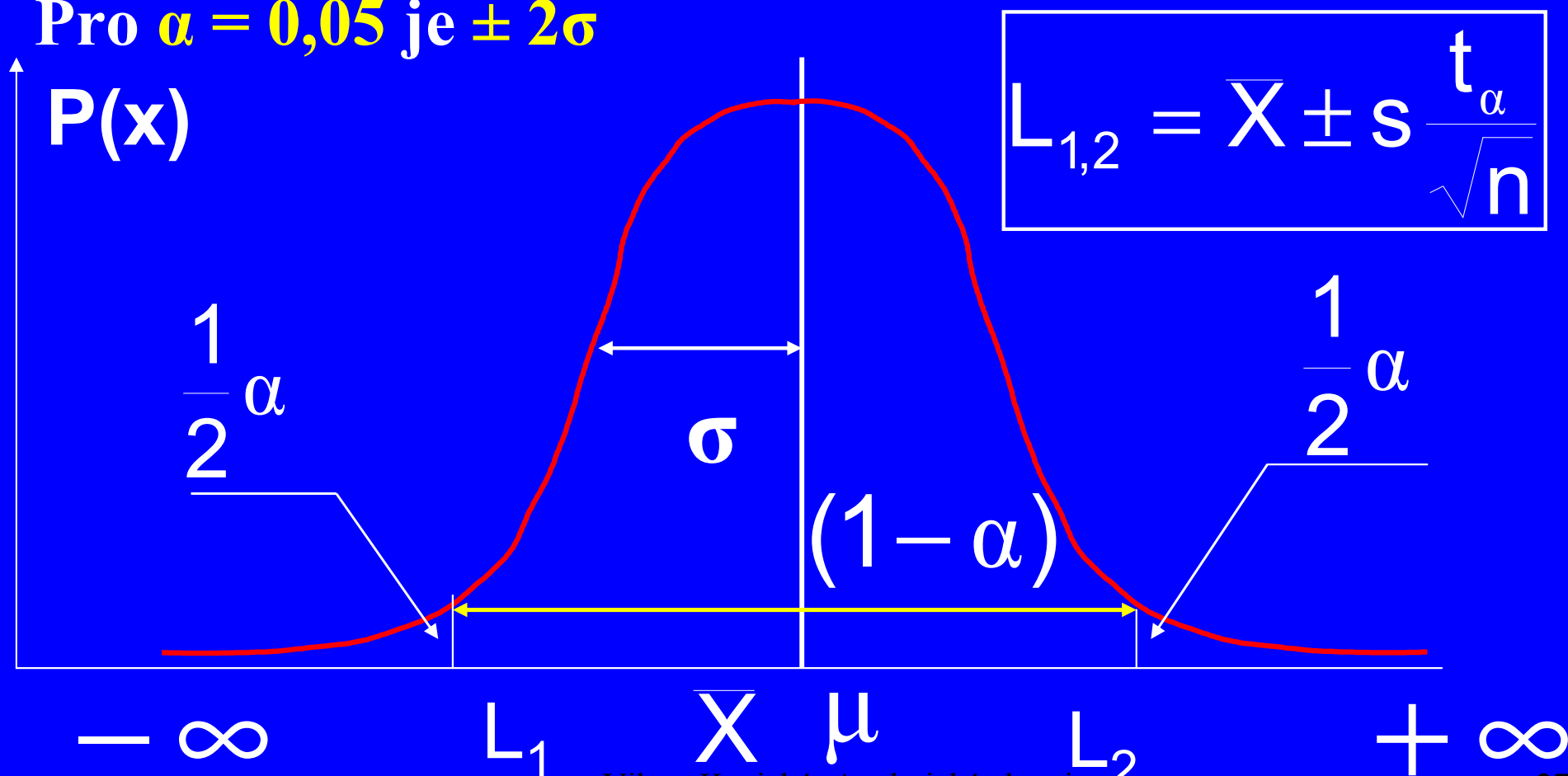
Standardní odchylka  $s_R$  souboru pro  $n \leq 7$  se vypočte z rozpětí:

$$s_R = k_n \cdot R$$

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

# Hladina významnosti a interval spolehlivosti průměru

Hladina významnosti  $\alpha$  udává pravděpodobnost, že skutečná hodnota parametru neleží uvnitř tohoto  $100(1-\alpha)\%$ ního intervalu. Interval spolehlivosti  $L_{1,2}$  průměru  $\bar{X}$  na hladině významnosti  $\alpha$  je interval, v němž leží správná hodnota  $\mu$  s pravděpodobností  $(1-\alpha)$ . Pro  $\alpha = 0,05$  je  $\pm 2\sigma$

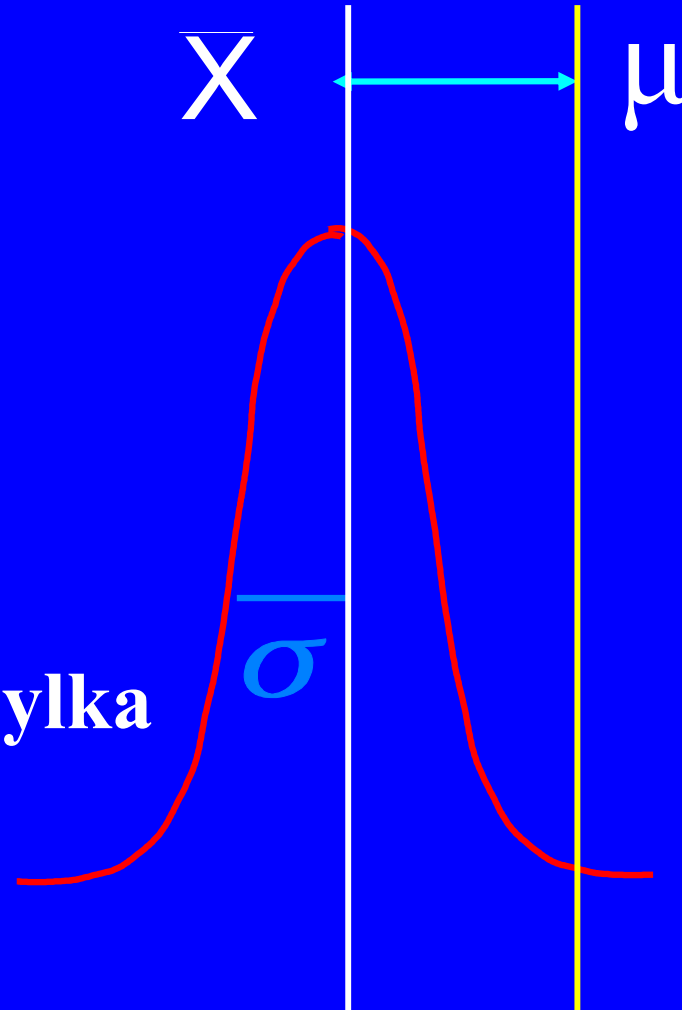


# STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Porovnávání výsledků analýz.
- **Nulová hypotéza**: předpoklad, že mezi srovnávanými hodnotami není žádný jiný rozdíl než ten, který lze vysvětlit přítomností náhodných chyb.
- Nulová hypotéza  $H_0$  se zamítá, jestliže skutečný rozdíl překročí kritickou hodnotu, která odpovídá předem zvolené hladině významnosti  $\alpha$ .
- Riziko, že zamítneme správnou nulovou hypotézu, se označuje jako **chyba 1. druhu**, je dáno hladinou významnosti  $\alpha$ .  $P_I = 1 - \alpha$  je pravděpodobnost, že akceptujeme správnou nulovou hypotézu

# PRAVDIVOST - TRUENESS

Standardní odchylka  
**s** je odhadem  $\sigma$



# TEST PRAVDIVOSTI (TRUENESS)

**Studentův test (Gosset) pravdivosti (trueness):**

$$t = \frac{|\bar{X} - \mu|}{s/\sqrt{n}} \quad \text{Je-li } t \geq t_{\text{krit}}(v, \alpha) \quad n > 7$$

**pro počet stupňů volnosti  $v = n-1$  a zvolenou hladinu**

**významnosti  $\alpha$ , např.  $\alpha = 0,05$  pro  $P = 95\%$ , pak je rozdíl**

**statisticky významný.**

# TEST PRAVDIVOSTI S POUŽITÍM ROZPĚTÍ

Lordův test (pravdivosti)

$$n \leq 7$$

$$u_n = \frac{|\bar{X} - \mu|}{R}$$

$$u_n \geq n_{\text{krit}}(n, \alpha) \Rightarrow$$

Statisticky  
významný rozdíl

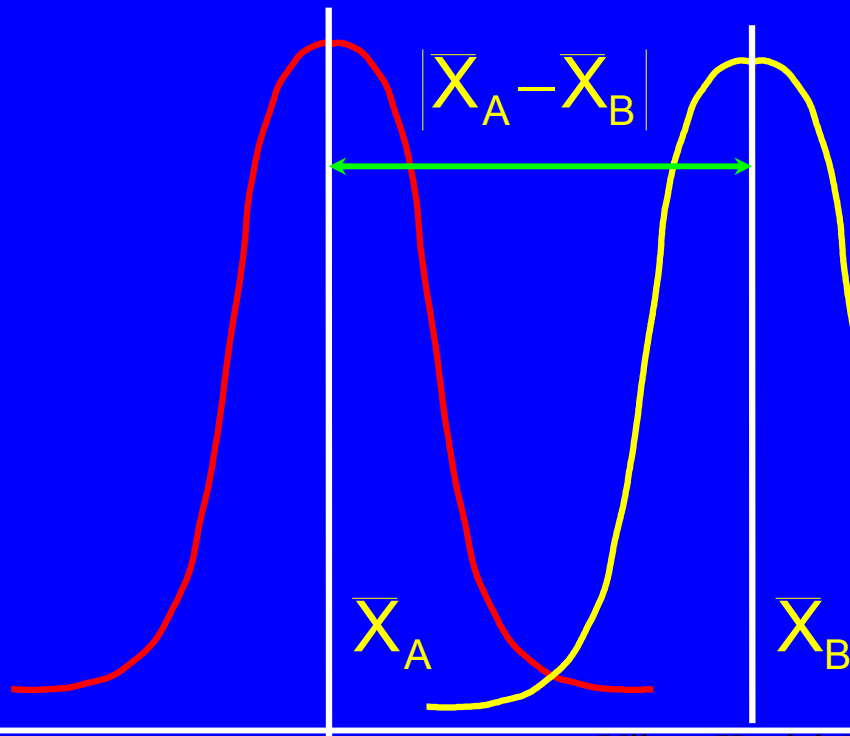
# SHODNOST VÝSLEDKŮ

**Moorův test shodnosti**

$$n_A, n_B \leq 7$$

$$U = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B}$$

$$U \geq U_{\alpha, \text{krit}} \quad n_A \neq n_B, n_A \leq n_B$$



**Lordův test shodnosti**

$$u = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B} \quad n \leq 7$$

$$u \geq u_{\alpha, \text{krit}} \quad n = n_A = n_B$$

**Rozdíl statisticky významný**



# SHODNOST VÝSLEDKŮ

Testování dvou průměrů (Studentův test)

$$\bar{X}_A, \bar{X}_B \quad n_A, n_B \quad v = n_A + n_B - 2 \quad n_A, n_B \geq 7$$

$$S_A \approx S_B$$

Jestliže je hodnota  $t$  větší než kritická hodnota  $t_{\text{krit}}$ , pak je rozdíl průměrů statisticky významný:

$$t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s} \cdot \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} \quad t \geq t_{\text{krit}}(\alpha, v)$$

$$s^2 = \frac{\sum_i (X_{iA} - \bar{X}_A)^2 + \sum_i (X_{iB} - \bar{X}_B)^2}{n_A + n_B - 2}$$

# SHODNOST VÝSLEDKŮ

Testování dvou průměrů (Studentův test)

$$n = n_A = n_B$$

$$t = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{(s_A^2 + s_B^2)}} \cdot \sqrt{(n-1)} \quad t \geq t_{\text{krit}}(\alpha, \nu)$$

Je –li **t** větší než kritická hodnota, pak je rozdíl statisticky významný.

# VYLOUČENÍ ODLEHLÝCH VÝSLEDKŮ

T-test; Grubbsův test: pro  $n > 7$

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n \quad T_1 = \frac{\bar{X} - X_1}{S_n} \quad T_n = \frac{X_n - \bar{X}}{S_n}$$

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} \quad S_n = \sqrt{\frac{1}{n} \left[ \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]}$$

$$T_1, T_n \geq T_{\text{krit}}(\alpha, n) \Rightarrow \text{krajní hodnoty jsou odlehlé}$$

# VYLOUČENÍ ODLEHLÝCH VÝSLEDKŮ

Q-test; Dean-Dixonův test: pro  $n \leq 7$

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n$$

$$Q_1 = \frac{X_2 - X_1}{R} \quad Q_n = \frac{X_n - X_{n-1}}{R} \quad 3 \leq n \leq 7$$

jestliže

$$Q_1, Q_n \geq Q_{\text{krit}}(\alpha, \nu)$$

pak jsou hodnoty  $Q_1$  a  $Q_n$  odlehlé

# TYPY ANALYTICKÝCH METOD

- **Návrh ISO Guide 32 klasifikuje metody chemické analýzy podle charakteru kalibračního postupu:**
  - 1. Absolutní metody (calculable methods) – výsledek lze vypočítat na základě vztahů plynoucích přímo z chemických a fyzikálních zákonů s použitím naměřených veličin (titrace, vážková stanovení, coulometrie)**
  - 2. Relativní metody – analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který má lineární odezvu na koncentraci stanovované složky. Rozdíly mezi kalibračními a analyzovanými vzorky nemají vliv na signál ve srovnání s velikostí nejistoty měření. Vzorky lze před měřením upravit (přizpůsobení matrice kalibračních vzorků matici analyzovaných vzorků, eliminace interferencí).**

# TYPY ANALYTICKÝCH METOD

3. **Srovnávací metody (comparative)** - analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který reaguje nejen na stanovované složky, ale i na změnu složení matrice. Kalibrování takové metody vyžaduje použití certifikovaných referenčních materiálů (CRM). Jedná se o rychlé metody pro kontrolu technologických procesů (vlnově-dispersní rentgenová fluorescenční spektrometrie při výrobě oceli, slitin, práškových oxidů, keramických materiálů, atd.)

# ANALYTICKÝ CHEMIK

- **80% v průmyslových laboratořích, analytický chemik je řešitelem otázek a problémů**
- **Kvalitní teoretické vědomosti o používaných metodách a schopnost vyvíjet experimentální techniky a volit relevantní, optimální metody**
- **Vývoj specializovaných analytických postupů pro analýzu rutinních i jedinečných, neobvyklých vzorků, komunikace s odborníky z ostatních oborů pro získání informací o analyzovaných materiálech, schopnost zvolit kompromis mezi cenou analýzy a její správností**

# PROSTŘEDÍ PRŮMYSLOVÉ ANALYTICKÉ LABORATOŘE





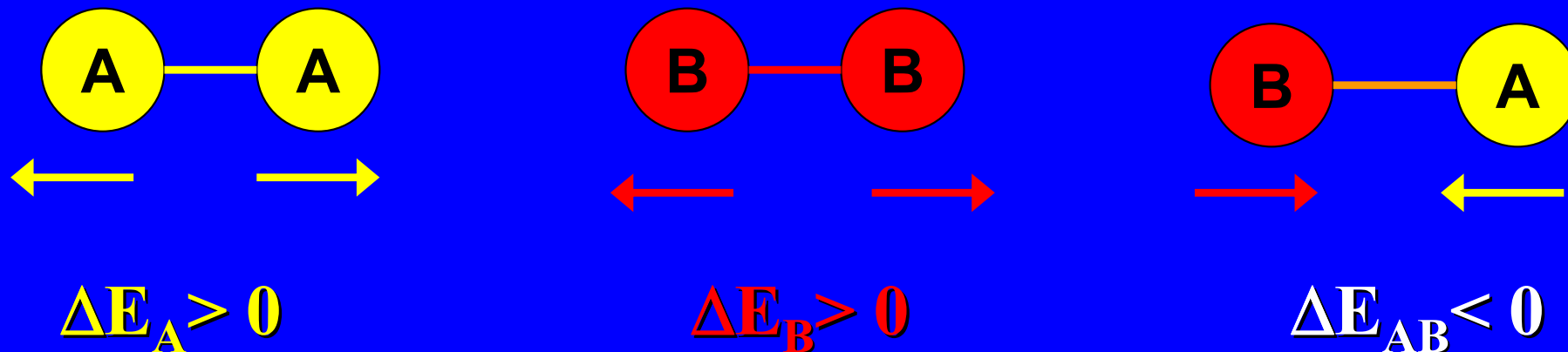
# **METODA ŘEŠENÍ ANALYTICKÉHO PROBLÉMU**

- **znalost chemie daného problému**
- **znalost vzorkování a zpracování vzorku**
- **použití vhodných separačních metod**
- **použití správné kalibrace a standardů**
- **výběr nejlepší metody pro měření analytického signálu**

# TEORETICKÉ ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

## ROZPOUŠTĚNÍ LÁTEK A ROZTOKY

- Roztok: pevný, kapalný i plynný
- Analytická chemie – kapalná rozpouštědla
- Rozpouštění = překonávání intermolekulárních sil mezi částicemi rozpouštěné látky A = rozptýlení látky v rozpouštědle B



$$\Delta E_A + \Delta E_B + \Delta E_{AB} < 0 \Rightarrow \Delta E_{AB} > \Delta E_A + \Delta E_B$$

# POVAHA SIL PŘEKONÁVANÝCH PŘI ROZPOUŠTĚNÍ

Rozpouštěná látka	Rozpouštědlo	Povaha intermolekulárních sil	Rozpustnost
<b>Elektrolyt</b>	<b>Polární</b>	<b>Podobná</b>	
<b>Elektrolyt</b>	<b>Nepolární</b>	<b>Různá</b>	
<b>Neelektrolyt</b>	<b>Polární</b>	<b>Různá</b>	
<b>Neelektrolyt</b>	<b>Nepolární</b>	<b>Podobná</b>	

# ROZPOUŠTĚNÍ

Relativní permitivita  $\approx \epsilon_R$  dielektrická konstanta

Dipólový moment D

- **Nepolární rozpouštědla**
- **van der Waalsovy síly**

Tuhé neelektrolyty:

Rozpustnost je dána (do  $10^{-3}$  mol/l)  $\Delta H_t =$  skupen. teplo tání  $\approx$  oddálení a rozptýlení částic

Kapaliny: mísitelnost podle  $\epsilon_R$

Plyny-nepolární molekuly:

$O_2, N_2, H_2, CH_4$  rozpustné lépe v n-pentanu, n-hexanu než ve vodě

- **Polární rozpouštědla**
- **Elektrostatické síly**

$H_2O: D = 1,84; \epsilon_R = 80$

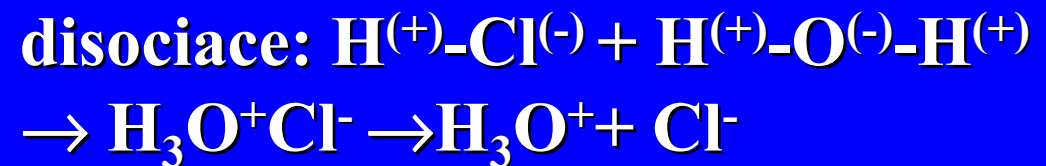
Odstínění přitažlivých sil mezi ionty v roztoku

Iontové sloučeniny: disociace



Disociační stupeň  $\alpha$ , vodivost, silné elektrolyty, konc.  $\times$  aktivita

Polární sloučeniny: ionizace +



# ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Tuhý elektrolyt
  - Ionty v krystalové mřížce
  - Polární molekuly
- Energie potřebná pro porušení vazby – získání hydratací iontů  
 $\Rightarrow$  rozpustnost  $\approx \Delta E$  (pevnost vazby, hydratace)
- Pevnost vazby v iontových sloučeninách – mřížková energie  $U = f(z, r, k)$ ,  $z =$  náboj,  $r =$  poloměr iontu,  $k =$  koordinační č.
- $U = \text{konst. } z^2/r_0$  pro podobné ionty,  $r_0 = r_K + r_A$   
 $r_K, r_A$  - krystalografické hodnoty  $\Rightarrow$  vliv jednotlivých iontů  
 $(dU/dr) = \text{konst}(z^2/r_0^2) = \text{konst}(z/r_0)^2$  čtverec iontového potenciálu, změny v řadě podobných sloučenin
- Hydratační energie iontů  $E_H$  – je úměrná:
  - Pevnosti vazby mezi iontem a molekulou vody (dipól)  $\approx z^2/r$
  - Počtu koordinovaných molekul vody
- Ionty poutají molekuly  $H_2O$  tím silněji, čím je větší  $z$  a menší  $r$
- Změna  $E_H \approx \text{konst}(z^2/r^2) \approx z/r$

# ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Iontový potenciál  $z/r$  klesá (**z** klesá, **r** roste)  $\Rightarrow U, E_H$  klesají, hydratační energie klesá pomaleji, protože při větším  $r$  se koordinuje větší počet molekul vody (kompenzace poklesu)
- Rozpustnost iontových sloučenin závisí na bilanci  $E_H + U$ 
  - Ionizace (disociace) = endotermní proces,  $U > 0$
  - Hydratace = exotermní proces,  $E_H < 0$
- Látka se rozpouští:
  - dobře, je-li  $E_H + U < 0$ , ( $U < |E_H|$ )
  - obtížně, je-li  $E_H + U > 0$ , ( $U > |E_H|$ )
- Rozpustnost fluoridů alkalických kovů roste  $LiF \Rightarrow CsF$ , protože  $U$  klesá od  $Li \rightarrow Cs$  rychleji než  $E_H$  (pokles  $E_H$  brzděn nárůstem koordinovaných molekul  $H_2O$  ( $Li^+ 4H_2O, Cs^+ 8H_2O$ ))

# ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Rozpustnost solí malého iontu ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$ ) se zvětšuje s poklesem z/r protiiontu:  $\text{LiF} < \text{LiCl} = \text{LiBr} < \text{LiI}$ ;  $\text{NaF} < \text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaI}$ ;  $\text{LiF} < \text{NaF} < \text{KF} < \text{CsF}$
- Rozpustnost solí velkého iontu ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{I}^-$ ) se zmenšuje s poklesem z/r protiiontu:  $\text{CsF} > \text{CsCl} > \text{CsBr} > \text{CsI}$ ;  $\text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI} > \text{RbI} > \text{CsI}$
- Rozpustnost solí středního iontu ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) se nejdříve s poklesem z/r zmenšuje a pak mírně roste nebo je konstantní:  $\text{KF} > \text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI}$ ;  $\text{RbF} > \text{RbCl} > \text{RbBr} < \text{RbI}$ ;  $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} < \text{RbCl} < \text{CsCl}$
- $\text{OH}^-$  = malý ion  $\Rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Sr}(\text{OH})_2 < \text{Ba}(\text{OH})_2$
- Iontový potenciál:      **3,08**              **2,02**              **1,77**              **1,48**
- Velké ionty:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  :  $\Rightarrow \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$  (v tomto smyslu klesá z/r kationtů)

# ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- Vliv struktury elektronového obalu - příklad  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Tl}^+$ :

$\text{Pb}^{2+}$	2	8	18	32	2	$\text{PbS}$	$\text{PbCrO}_4$	$\text{PbI}_2$	$\text{PbCl}_2$
$\text{Tl}^+$	2	8	18	32	2	$\text{Tl}_2\text{S}$	$\text{Tl}_2\text{CrO}_4$	$\text{TlI}_2$	$\text{TlCl}$

- Podobnost  $\text{Rb}^+$  s  $\text{Tl}^+$  Málo rozpustné soli
  - Rozpustné hydroxidy  $\text{RbOH}$ ,  $\text{TlOH}$  a karbonáty  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$
  - Málo rozpustné  $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{Tl}_2[\text{PtCl}_6]$
- Výjimka:  $\text{F}^-$ :  $\text{CaF}_2 < \text{SrF}_2 < \text{MgF}_2 < \text{BaF}_2$  (malý ion)
- Výjimka:  $\text{CO}_3^{2-}$ :  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$  (velký ion)
- Výjimka:  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ :  $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  (velký ion)
- Vliv z/r na rozpustnost solí kationtů přechodných prvků je omezený – převažuje vliv neobsazených d-orbitalů (ligandové pole, stabilizační energie)



# ROZPUSTNOST ELEKTROLYTŮ VE VODĚ

- **Elektrolyty s polární kovalentní vazbou**
- **Pevnost vazby je větší, než odpovídá iontové přitažlivosti**
- **Čím menší rozdíl elektronegativit, tím pevnější vazba a tedy menší rozpustnost**
- **Příklad: podle z/r by měla být rozpustnost AgCl srovnatelná s rozpustností KCl, obecně halogenidů, pouze AgF je dobře rozpustný.**

# TEORETICKÉ ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

- **Analytické reakce:**
  - Úprava vzorku (rozklad)
  - Dělení a zkoncentrování složek v roztoku
  - Vlastní stanovení
- **Hodnocení chemické reakce:**
  - Termodynamické kritérium
  - Kinetické kritérium
  - Chemická termodynamika-změna energie
  - Chemická kinetika –cesta, mechanismus, rychlost reakce
- **Analytické reakce probíhají (v roztocích)**
  - za konstantního tlaku
  - za konstantní teploty
- **Změna obsahu energie = změna Gibbsovy energie**
- **Kinetika:**
  - Iontové reakce
  - Radikálové reakce

# POŽADAVKY NA ANALYTICKÉ REAKCE

1. Rychlé reakce - během promíchání (titrace)
2. Jednoznačné - bez vedlejších produktů
3. Úplnost přeměny – rovnováha → produkty

## Chemická rovnováha

- Srážková teorie chemických reakcí



$N_A$   $N_B$  – počet částic v daném objemu

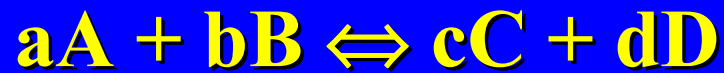
Počet srážek AB je dán kombinačním číslem:

$$\begin{aligned} \frac{(N_A + N_B)!}{2!(N_A + N_B - 2)!} - \frac{N_A!}{2!(N_A - 2)!} - \frac{N_B!}{2!(N_B - 2)!} = \\ = N_A \cdot N_B \end{aligned}$$

Obdobně pro  $aA + bB \rightleftharpoons A_a B_b$  je počet možných seskupení =  
 $= \frac{(N_A)^a \cdot (N_B)^b}{a! \cdot b!}$

Okamžitá rychlost reakce

$$v = k[A]^a \cdot [B]^b$$



$$v=k[A]^a \cdot [B]^b \quad v'=k'[C]^c \cdot [D]^d \quad K = k/k'$$

**Termodynamická rovnovážná konstanta**

$$K_a = \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_A^a \times a_B^b}$$

**Standardní termodynamické veličiny  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$**

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_a \quad T, p = \text{konst.}$$

$\Delta =$  konečný – výchozí stav,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

$$\Delta G^\circ = 5,708 \cdot 10^3 \log K_a, \Delta G^\circ \approx \text{J mol}^{-1}$$

**Koncentrace látková molární  $c_A = n_A/V$**

$n_A$  - počet molů,  $V$  – objem

**Aktivita  $a_A = [A] \gamma_A$  [A]-rovnovážná koncentrace**  
 **$\gamma_A$  – aktivní koeficient, vyjadřuje rozdíly v chování:**  
**solvatace, mezioontové elektrostatické působení**

**Koncentrační  $\times$  termodynamická konstanta**

$$K_a = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} = K \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

**• Aktivní koeficienty, teorie Debye-Hückel:**

✓ Molální aktivní koef.  $\gamma$

✓ Molární aktivní koef.  $\gamma$

✓ Molární zlomek, aktivní koef.  $f$

- Silné elektrolyty

- Debye-Hückel:

- $-\log \gamma = 0.5115 \cdot z_i^2 \sqrt{I} / [1 + \sqrt{I}]$  25°C,  $z_i$  – náboj iontu,

- $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$  iontová síla

- platí pro  $c < 10^{-3}$  mol/l

- Limitní D-H vztah:  $-\log y_i = 0.5115 z_i^2 \sqrt{I}$

- Slabé elektrolyty (za nepřítomnosti silných elektrolytů)

- Aktivita = molární koncentrace, platí pro molekuly bez náboje do  $c < 0,1$  mol/l (nedisociované slabé elektrolyty)

- Neelektrolyty (za přítomnosti silných elektrolytů)

- Pro koncentrace  $c_0 < 0,5$  mol/l a  $I < 5$  je

- $\log y_0 = k \cdot I$

- aktivita neelektrolytů v přítomnosti iontů roste  $\Rightarrow$  jejich rozpustnost klesá (tzv. vysolování z roztoků)

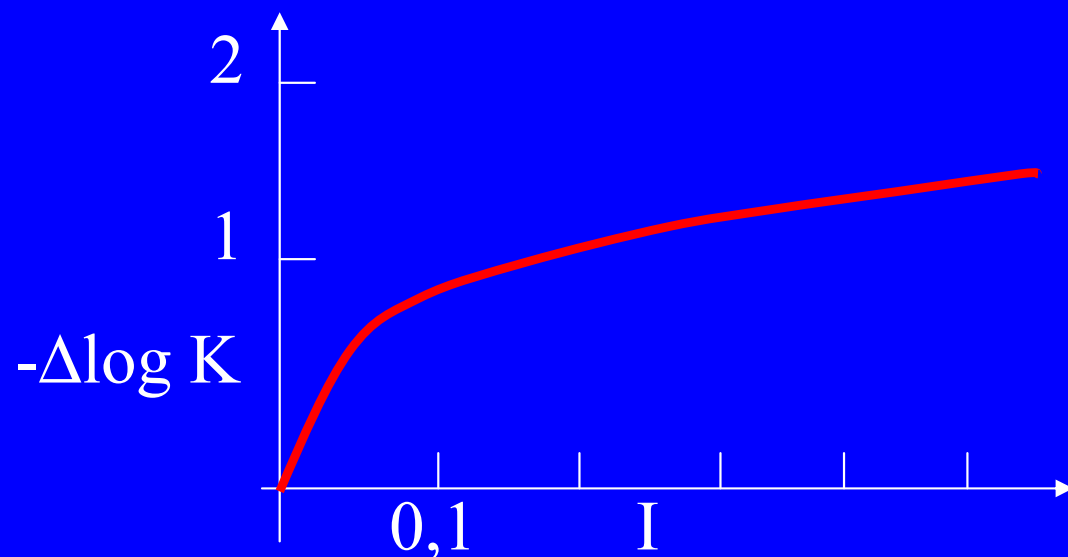
# Přepočet termodynamických a koncentračních rovnovážných konstant

$$K_a = \lim (\log K) \text{ pro } I \rightarrow 0$$

$$\log K = \log (K_a) + \Delta \log K$$

$$\Delta \log K = \log K - \log (K_a) = \Delta z_i^2 (\sqrt{I} / [1 + \sqrt{I}] - 0,3I)$$

$\Delta z_i^2 =$  algebraický součet nábojových čísel,  $\Delta z_i^2$  produktů  $>0$ ,  $\Delta z_i^2$  výchozích látek  $< 0$



K nejvíce závisí na iontové síle při  $I < 0,1$

## Úplnost reakce z rovnovážné konstanty



$c_A, c_B$  jsou výchozí koncentrace, přeměna 99,90 %

V rovnováze  $[A] = [B] = 0,001c_A$ ,  $[C] = [D] = 0,999c_A$

$$K = \frac{0,999^2}{0,001^2} = 9,98 \cdot 10^5 = 10^6 \quad \text{Je-li } K=10^6 \Rightarrow 99,9\% \text{ přeměna na produkty}$$
$$K = x^2/(1-x)^2$$

**Posun rovnováhy nadbytkem činidla**

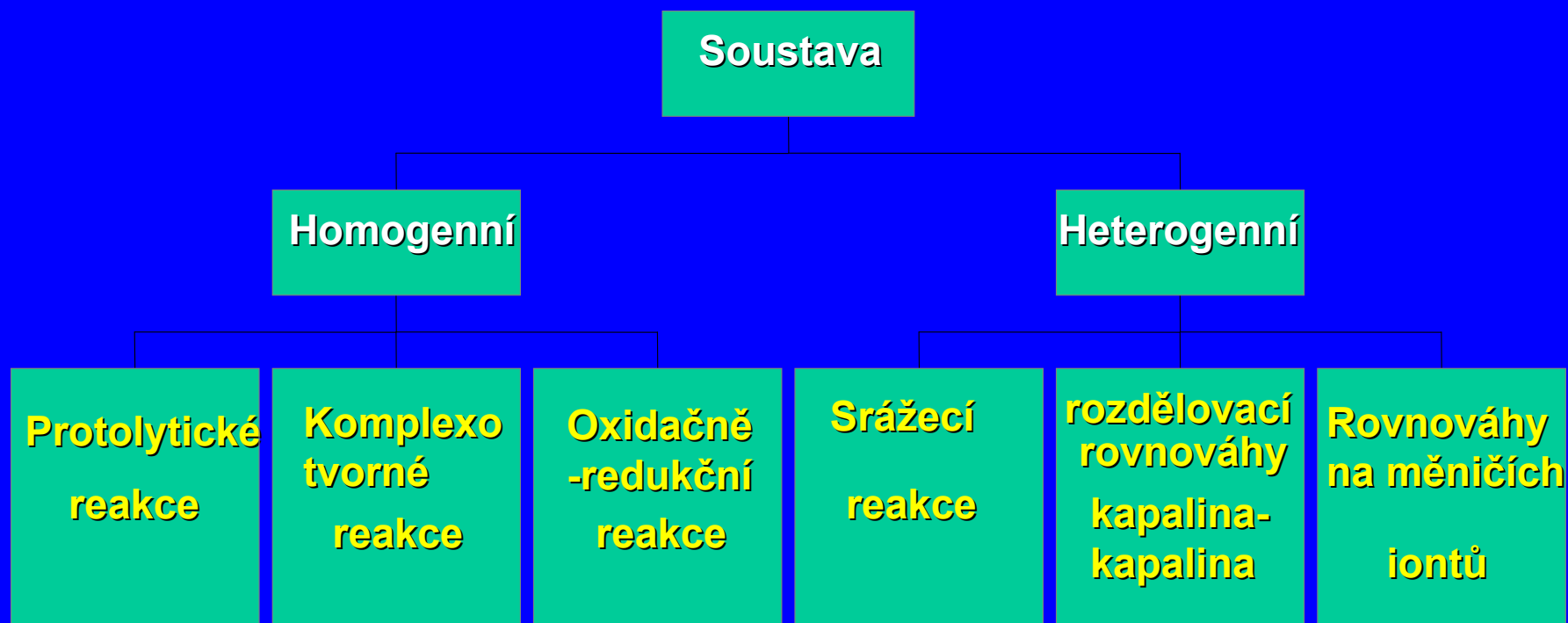
(fotometrie, gravimetrie, extrakce) × rušení, vedlejší reakce



## Vliv kinetiky analytických reakcí

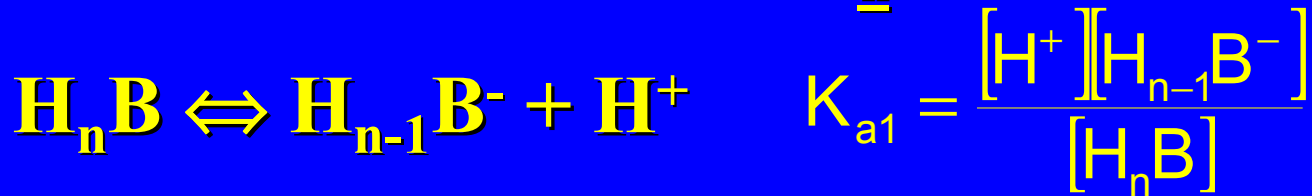
- **Poločas  $< 10$  s, titrace, oxidačně redukční děje při  $n_1 \neq n_2$  probíhají pomalu**
- **Využití v kinetických metodách – stanovení koncentrace z časových závislostí**
- **Zvýšení reakční rychlosti: zahřátím, převedením do reakčního komplexu katalyzátorem**

# TYPY CHEMICKÝCH ROVNOVÁH

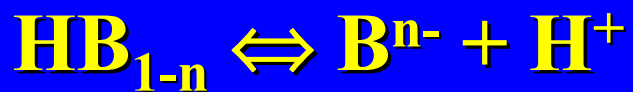


# PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

## Polyprotická kyselina $H_nB$



Postupné rovnováhy



Celková rovnováha



$$\beta_{H_n} = \frac{[H^+]^n [B^{n-}]}{[H_nB]} = K_{a1} K_{a2} \dots K_{an}$$

$$K_{H_n} = \frac{[H_nB]}{[H^+][H_{n-1}B^-]}$$

Dílčí disociační konstanta

Dílčí protonizační konstanta

Celková konstanta

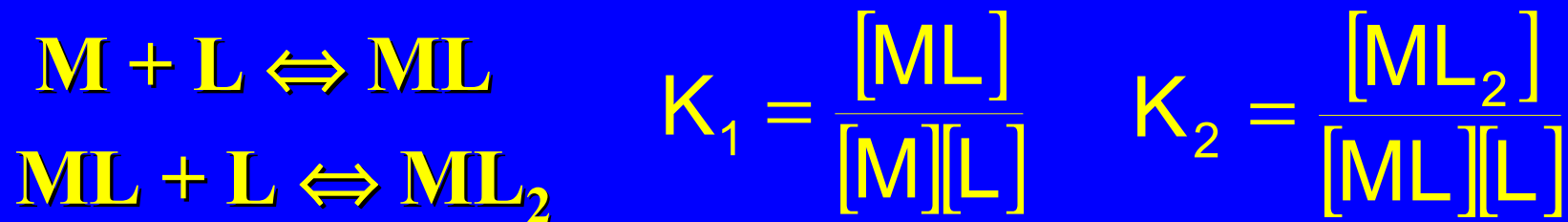
# PROTOLYTICKÉ ROVNOVÁHY

- 2 páry konjugované kyseliny a báze
- Acidobazická rovnováha amfiprotního rozpouštědla = autoprotolýza  $2 \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{S}^-$   $K_{\text{SH}} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$
- Protolytická rovnováha kyseliny  $\longrightarrow$   
 $\text{HB} + \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{B}^-$   
 $[\text{SH}] \gg [\text{HB}], [\text{B}^-], [\text{SH}_2^+]$   
 $K_{\text{SH}} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{SH}]}$
- Disociační konstanta báze  $\longrightarrow$   
 $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$   
 $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$
- Kyselá disociační konstanta báze  $\longrightarrow$   
 $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$   
 $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$
- $K_a K_b = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$  - iontový součin vody

# KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- **Komplex:** koordinační sloučenina – asociační rovnováha:  $m M + n L \rightleftharpoons M_m L_n$ , M-centr. ion, L-ligand

- Celková konstanta stability  $\beta_{nm}$
  - Stupňovité konstanty stability  $K$ :
- $$\beta_{nm} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n}$$



$$\beta_{nm} = K_1 K_2 \dots K_n$$

- **Tvorná funkce:** je to průměrný počet částic ligandu L vázaných k centrálnímu iontu M při určitém celkovém složení komplexotvorného systému  $\bar{n}$

# KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- Bjerrumova tvorná funkce

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\sum_{k=1}^n k\beta_k [L]^k}{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k}$$

$c_M$  a  $c_L$  – celkové (analytické) koncentrace kovu a ligandu [L]

$$c_L - [L] = [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] = \beta_1[M][L] + 2\beta_2[M][L]^2 + \dots + n\beta_n[M][L]^n =$$

$$= \sum_{k=1}^n [M]k\beta_k [L]^k = [M] \sum_{k=1}^n k\beta_k [L]^k$$

# KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

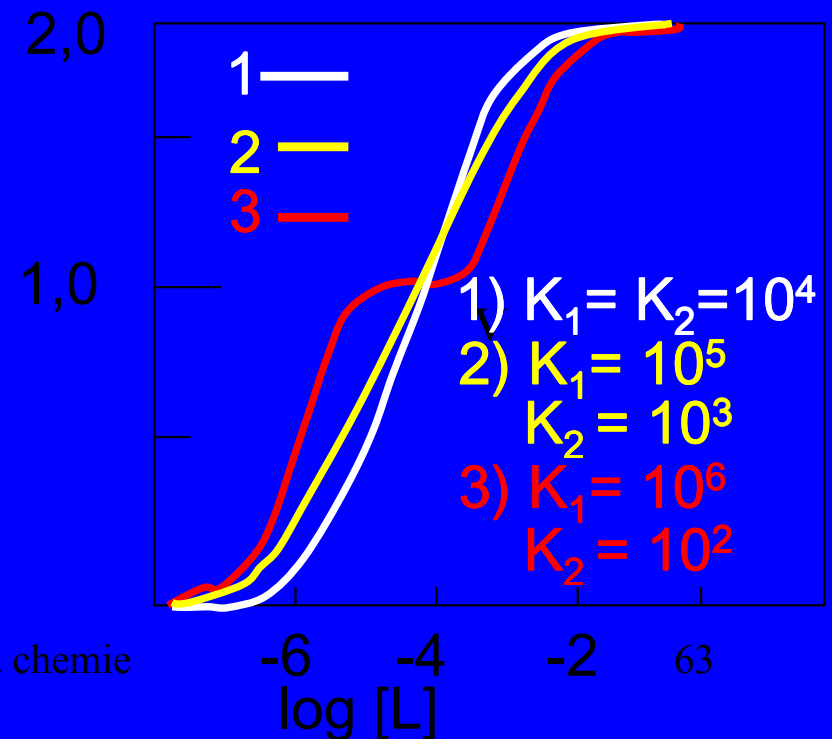
$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] = [M] + [M] \beta_1 [L] + \dots + [M] \beta_n [L]^n$$

$$= [M] \{1 + \beta_1 [L] + \dots + \beta_n [L]^n\} =$$

$$= [M] \left\{ 1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k \right\}, [M] \text{ se v čitateli a jmenovateli vykrátí}$$

$\Rightarrow$  vztah pro  $\bar{n}$

Tvorná funkce  $\bar{n} = f\{\log [L]\}$



# KOMPLEXOTVORNÉ ROVNOVÁHY

- Poměrné zastoupení jednotlivých komplexů udává distribuční koeficient  $\delta_k = [ML_k]/c_M$

$$\delta_k = \frac{\beta_k [L]^k}{1 + \sum_{k=1}^n \beta_k [L]^k} = \frac{\beta_k [L]^k}{\alpha_{M(L)}}$$

$\alpha_{M(L)}$  = koeficient  
komplexní rovnováhy

$$n = \delta_1 + 2\delta_2 + \dots + k\delta_k + \dots + n\delta_n$$

- Podmíněná konstanta stability komplexu

Podmíněné koncentrace (hvězdička)

$$\beta_{ML}^* = \frac{[ML^*]}{[M^*][L^*]} \quad \left[ \begin{array}{l} [ML^*] = [ML] + [MHL] + \dots = \alpha_{ML} [ML] \\ [M^*] = c_M - [ML^*] = [M] + [MOH] + \dots = \alpha_M [M] \\ [L^*] = c_L - [ML^*] = [L] + [HL] + \dots = \alpha_L [L] \end{array} \right. \quad \beta_{ML}^* = \beta_{ML} \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M \cdot \alpha_L}$$

$\alpha_{ML}$  = koeficient vedlejší reakce





# ROZPOUŠTĚCÍ ROVNOVÁHY

- Rovnováha mezi tuhou fází a nasyceným roztokem  $\Delta G = 0$

- $\mu_I = \mu_{III} = m\mu_M^0 + mRT \cdot \ln a_M + n\mu_N^0 + nRT \cdot \ln a_N$

- V pevné fázi jsou konstantní a jednotkové aktivity

- $\mu_I^0 = \mu_{III}^0 + RT \cdot \ln a_M^m \cdot a_N^n$

- Součin rozpustnosti  $(K_S)_a = a_M^m \cdot a_N^n$ , konst. při konst. T

- $a_M = [M^{n+}] \cdot y_M$      $a_N = [N^{m-}] \cdot y_N$      $K_S = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n =$

$= (K_S)_a / (y_M \cdot y_N) \Rightarrow$  platí pro určitou hodnotu iontové síly

- Podmíněný součin rozpustnosti  $K_S^* = K_S \cdot (\alpha_{M(L)})^m (\alpha_{N(H)})^n$

- Rozpustnost elektrolytu: c [mol/l], stechiometrie sraženiny-

- $n(M_m N_n) : nM : nN = 1 : m : n \Rightarrow [M^{n+}] = m \cdot c$ ,  $[N^{m-}] = n \cdot c$

$$\Rightarrow c = \sqrt[m+n]{\frac{K_S}{m^m \cdot n^n}}$$

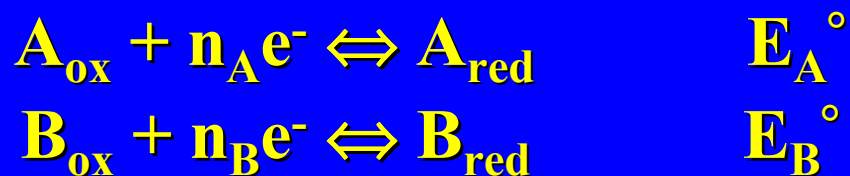
# OXIDAČNĚ-REDUKČNÍ ROVNOVÁHY

- Oxidoredukční děje – koná se elektrická práce  $\times$  protolytické a komplexotvorné rovnováhy
- Elektrická práce je spojena s převodem  $n=n_A n_B$  elektronů z redukované formy látky B na oxidovanou formu látky A:

$$-\Delta G = n_A n_B F E^\circ$$

kde  $n_A$ ,  $n_B$  jsou látková množství,  $F$  je Faradayova konstanta ( $96\,484\text{ C mol}^{-1}$ ) a  $E^\circ$  je standardní napětí článku.

- Redoxní páry = parciální reakce:



Nernst-Petersova rovnice:

$$E_A = E_A^\circ + [RT/(n_A F)] \ln(a_{A_{\text{ox}}}/a_{A_{\text{red}}})$$

Standardní H-elektroda,  $p = 101,32\text{ kPa}$ ,  $a_{\text{H}^+} = 1$ ,  $c = 1,18\text{ mol/l}$   
HCl, Pt čern,  $\text{H}_2$  plynný,  $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

## A. Rozpouštění

- 1) ve vodě
- 2) v kyselinách
- 3) v hydroxidech

### Rozklad „na mokré cestě“:

- HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HF
- Kádinky, misky, tlakové autoklávy: sklo, křemen, porcelán, PTFE
- Zahřívání: plynový kahan, elektrická plotna, mikrovlnný ohřev

## B. Tavení

- 1) kyselé
- 2) alkalické

### Rozklad na „suché cestě“:

- soda, potaš, borax, disíran, hydroxidy – převod na soli rozpustné v kyselinách a v H<sub>2</sub>O
- Kelímky Pt, Ni, Fe, skelný grafit
- Zahřívání: plynový kahan, muflová pec

# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Rozklad v kyselinách**

- ✓ **HCl, zředěná 1+1 (6 mol/l), bez oxidač. účinku**

- ❖ **Rozpouští:**

1. **Kovy se záporným redukčním potenciálem**
2. **Slitiny Fe s Cr, Co, Ni, Ti**
3. **Soli slabých kyselin**
4. **Karbonátové rudy**
5. **Oxidické rudy (Zn, Mn, Fe)**
6. **Hydrolytické produkty (BiOCl)**

- ❖ **Nerozpouští:**

1. **Bauxit, korund**
2. **Spinely  $M^{II}O \cdot M^{III}_2O_3$**

# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Rozklad v kyselinách**

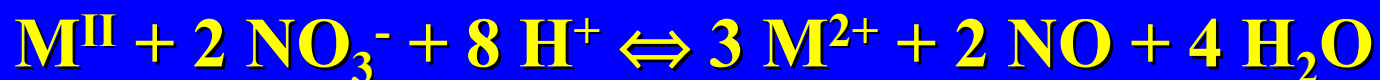
- ✓ **HNO<sub>3</sub>, zředěná 1+1 (cca 4,6 mol/l, 30%), také konc., oxidační účinky, dusičnany - rozpustné.**

- ❖ **Rozpouští:**

1. **Většinu kovů s výjimkou Au a platinových kovů**

2. **Slitiny: Bi, Cd, Cu, Pb, Fe-Mn, Fe-P**

3. **Rudy: Cu, Mo, Co, Ni**



**As, Sb přecházejí do rozt. (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>), Sn – sráží se kys. cíničitá:**



**Koncentrovaná HNO<sub>3</sub> ⇒ pasivace Al, Cr, Fe**

**⇒ oxidace organických látek**

# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Rozklad v kyselinách**

- ✓ **HCl + HNO<sub>3</sub> (3+1) lučavka královská**

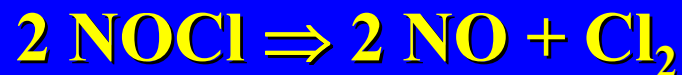
- ❖ **Rozpouští:**

1. **Platinové kovy a Au**

2. **Rudy a některé silikáty**

3. **Fosfidy, arsenidy, antimonidy, sulfidy ⇒ kyselina fosforečná, arseničná, chloroantimoničná**

**Aktivní složkou je Cl<sub>2</sub> a NOCl**

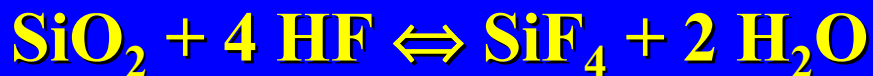


# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Rozklad v kyselinách**

- ✓ **HF koncentrovaná**

- ❖ **Rozkládá všechny silikáty:**



**Rozklady hornin, rud (Nb, Ta, W), skel, keramiky, slitin.**

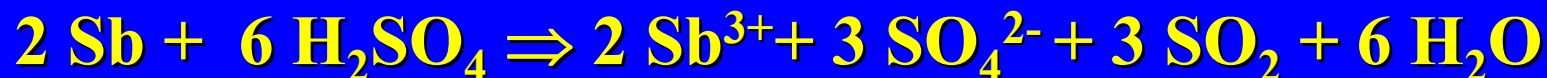
**Používá se ve směsi s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nebo HClO<sub>4</sub> (zvýšení teploty varu), kys. sírová váže vodu a zabraňuje tak hydrolýze, kyselina chloristá má oxidační účinky**

- ✓ **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

- ❖ **Zředěná se chová jako HCl**

**Samostatně - omezené použití, sírany méně rozpustné než chloridy**

- ❖ **Koncentrovaná - oxidační účinky, např. rozp. Sb:**



**Fosfidy, arsenidy  $\Rightarrow$  kys. fosforečná, arseničná**

**Kjeldalizace – mineralizace organických dusík. látek**



# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

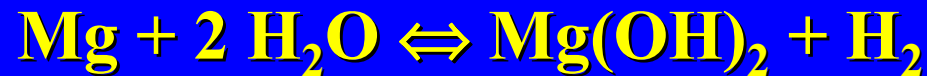
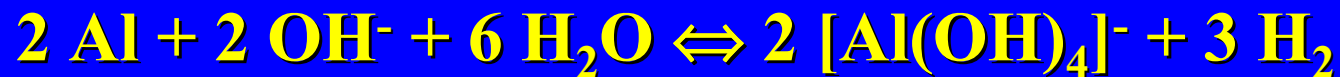
- **Rozklad v kyselinách**
  - ✓ **HClO<sub>4</sub> koncentrovaná (72%) má oxidační účinky za zvýšené teploty**
    - ❖ **Rozpouští:**
      1. **Oceli (Cr, Si, V, P)**
      2. **Karbidy kovů**
      3. **Ve směsi s HF pro rozklad silikátů**
    - ❖ **Výhoda: rozpustné soli**
    - ❖ **Nevýhoda: exploze s organickými látkami**
  - ✓ **H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – rozklady slitin, ferrovanad, ferrosilicium, ferrochrom, ferrobobor**

# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- Rozklad v hydroxidech

- ✓ NaOH, KOH (35%)

- ❖ Rozpouštějí lehké slitiny (Al, Zn, Si, Mg), vznikají hlinitany, zinečnatany, křemičitany:



# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Alkalické tavení**

- ❖ **Rozkládají se: křemen, sklo, porcelán, smalty, cement, hlinitokřemičitany**

- ✓ **Hlinitokřemičitany přecházejí na rozpustné alkalické hlinitany a křemičitany, ostatní oxidy přejdou na karbonáty nebo depolymerují a v HCl přejdou na rozpustné chloridy**

- ✓ **NaOH, KOH**

**tavení v kelímcích z Ag, Ni nebo Fe**

- ❖ **Rozkládají se: rudy W, Sn, Cr, Ti, Sb, Zr, karborundum, bauxit, částečně silikáty**

- ✓  **$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiBO}_2$  – vznik borátových skel rozp. ve zřed. kyselinách – zachování Si v roztoku.**

# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Slinování – sintrace**

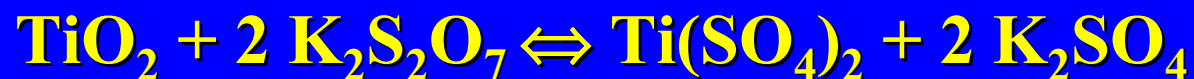
Reakce v pevné fázi za zvýšené teploty, avšak pod bodem tání sintračního činidla ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ )

Pt kelímky, slinutá hmota se rozpouští v  $\text{H}_2\text{O}$

- **Kyselé tavení**

Převedení zásadotvorných oxidů na rozpustné soli

✓  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$



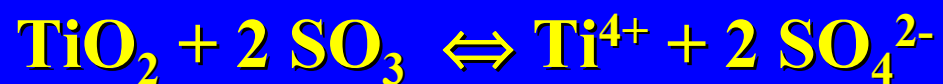
❖ Rozkládají se: hlinitany, spinely, rudy Cu, Sb, Ni, Ti,

Loužení síranů Zr a Ti za chladu při okyselení  $\text{H}_2\text{SO}_4$

# PŘEVÁDĚNÍ VZORKU DO ROZTOKU

- **Kyselé tavení**

Aktivní složkou síranového tavení je  $\text{SO}_3$



# ANALÝZA KVALITATIVNÍ

- **Důkaz**
  - Chemické metody
  - Instrumentální metody
- **Poznatky**
  - Senzorické posouzení vzhledu (krystal. stav, homogenita, zápach, barva)
  - Změny v závislosti na fyzikálních podmínkách (zahřívání, barvení plamene)
  - Analytické reakce mezi zkoumanou látkou a analytickým činidlem (acidobazické, srážecí, komplexotvorné, oxidačně redukční, katalytické)

**Anorganická kvalitativní analýza – iontové reakce**

# Postup kvalitativní analýzy

1. Odběr vzorku a jeho popis
2. Předběžné zkoušky
3. Převedení vzorku do roztoku
4. Důkaz kationtů v 1/3 roztoku
5. Důkaz aniontů v 1/3 roztoku
6. Ověření výsledků ve zbývajícím roztoku
7. Závěr rozboru

## Obecné zásady

1. Množství vzorku  $\Rightarrow$  pracovní technika
2. Část vzorku uschovat
3. Předběžné zkoušky
4. Dokazovat jen ty prvky, které mohou být přítomny na základě předběžných zkoušek
5. Výsledek rozboru musí souhlasit s pozorováním

# Předběžné zkoušky

## Povaha vzorku

- **Zahřívání v plameni za přístupu vzduchu**
  - ✓ **Hoření (organické látky)**
  - ✓ **Těkání, sublimace (amonné soli)**
  - ✓ **Tání (soli alkalických kovů)**
  - ✓ **Zbytek po žíhání (sloučeniny těžkých kovů  $\Rightarrow$  oxidy)**
  - ✓ **Barvení plamene (Na, Ca, K, Ba, Cu, B)**
- **Zkouška s  $\text{H}_2\text{SO}_4$** 
  - ✓ **Zředěná: vývin plynů za chladu ( $\text{CO}_2$  uhličitany,  $\text{NO}_2$  dusitany) a za tepla ( $\text{SO}_2$  ze siřičitanů a thiosíranů,  $\text{H}_2\text{S}$  ze sulfidů,  $\text{HX}$  z halogenidů)**
  - ✓ **Koncentrovaná: uhelnatění organických látek, oxidace  $\text{Br}^-$  a  $\text{I}^-$  vývin  $\text{Br}_2$  a  $\text{I}_2$**



# Selektivita a provedení analytických reakcí

- Podle stupně selektivity rozlišujeme analytické reakce:
  - ✓ Skupinové  $\approx$  skupinová činidla – vhodná pro dělení skupin iontů
  - ✓ Selektivní  $\approx$  selektivní činidla – za určitých podmínek důkaz omezené skupiny iontů – důkaz jednoho iontu vyžaduje více selektivních reakcí
  - ✓ Specifické  $\approx$  za předepsaných podmínek se dokazuje jediný ion
- Provedení reakcí
  - ✓ Zkumavkové (5 ml, 1 ml), mikrozkušavka (0,1 ml)
  - ✓ Kapkové (0,3 ml)
  - ✓ Mikroskopové 0.01 ml

$D = P/(V \cdot 10^6)$ ,  $P$  = mez postřehu ( $\mu\text{g}$ ),  $V$  (ml),  $D$  = mezní zředění,  $pD = -\log D$

# DŮKAZY KATIONTŮ

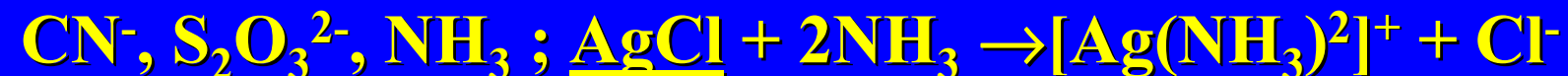
- **Historie: Boettger, Fresenius – rozdílné vlastnosti sulfidů.**
- **Činidla: HCl, H<sub>2</sub>S, (NH<sub>4</sub>)HS, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**
  - 1. Nerozpustné chloridy**
  - 2. Sulfidy srážející se z kyselého prostředí**
  - 3. Sulfidy a hydroxidy srážející se z amoniakálního prostředí**
  - 4. Nerozpustné uhličitany**
  - 5. Kationty, které se nesrážejí žádným z uvedených činidel**

**Dělení se již nepoužívá (plynný sulfan!)**

# DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

## 1. HCl: $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$

•  $\text{Ag}^+$ :  $\text{AgCl} + h\nu \rightarrow \text{Ag}$  (redukce, šednutí) rozpouští se:



•  $\text{Hg}_2^{2+}$ :  $\underline{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \underline{\text{Hg}} + \underline{\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}} + \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

•  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{PbCl}_2$  se rozpouští v horké vodě

## 2. $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ bílé sraženiny

3.  $\text{H}_2\text{S} (\text{H}^+)$ :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ . Sulfidy barevné:  $\text{CdS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$ , ostatní černé. Polymerní sulfidy. V kyselém prostředí je  $\text{H}_2\text{S}$  málo disociovaný, srážejí se proto jen ty nejméně rozpustné sulfidy. Také disproportionace:  $3\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS} + \text{S}$

# DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

4.  $\text{NH}_4\text{HS}$ :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
- Vyšší stupeň disociace  $\text{NH}_4\text{HS}$  na  $\text{S}^{2-}$  než  $\text{H}_2\text{S}$  v kyselém prostředí, proto se srážejí i rozpustnější sulfidy .
  - $\text{NH}_4\text{HS}$  sráží současně kationty skupiny 3. (jejich sulfidy jsou méně rozpustné)
  - $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  - černé,
  - $\text{ZnS}$  – bílý,  $\text{MnS}$  – světlý, oxidace  $\Rightarrow$  tmavnutí,
  - $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  - alkalické prostředí  $\Rightarrow$   $\text{Al}(\text{OH})_3$  bílý, průsvitný,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  zelený, netvoří sulfidy
  - $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$  – stárnutí, polymerace, na rozdíl od ostatních sulfidů této skupiny se nerozpouštějí v  $\text{HCl}$
  - v nadbytku se rozpouštějí:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{SbS}_3^{3-}$   
 $\text{SnS}_2 + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{SnS}_3$  a po okyselení zpět srážení

# DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

5. NaOH:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
- Nesrážejí se:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  část., Mg se sráží ~ pH > 9; alkal. kovy;  $\text{NH}_4^+$
  - Amorfni slizovité sraženiny: zásadité soli → hydroxidy
  - V nadbytku NaOH se rozpouštějí amfoterní hydroxidy:  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  ⇒ využití pro dělení kationtů
  - Ušlechtilé kovy  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$  hnědý,  $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{HgO}$  žlutý, dismutace:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HgO} + \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$  (černání)
  - Oxidace hydroxidů  $\text{Mn}^{2+/3+}$ ,  $\text{Co}^{2+/3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$  změna zbarvení  
Mn, Co: světlý → hnědočerný;  
Fe: světle zelený → rezavě hnědý

# DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

6.  $\text{NH}_4\text{OH}$ :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+/4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$
- Nesrážejí se: alkalické kovy;  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
  - V nadbytku  $\text{NH}_4\text{OH}$  se nerozpouštějí amfoterní hydroxidy:  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$
  - V nadbytku se tvoří rozpuštěné amminkomplexy, proto rozpouštějí se hydroxidy  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  na barevné ( $\text{Cu}^{2+}$  modrý,  $\text{Co}^{2+/3+}$  vzdušná oxidace – červený kobaltitý komplex) nebo bezbarvé ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ) komplexy
  - $\text{Hg}_2^{2+} + \text{X}^- + 2\text{NH}_3 \rightarrow \underline{\underline{\text{HgNH}_2\text{X}}} + \text{NH}_4^+ + \underline{\underline{\text{Hg}}}$   
 $\text{Hg}^{2+} + \text{X}^- + 2\text{NH}_3 \rightarrow \underline{\underline{\text{HgNH}_2\text{X}}} + \text{NH}_4^+$   
 $2\text{Hg}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})^+ + 3\text{NH}_4^+$  Millonova báze

# DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

## 7. KI: $\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$

- $\text{AgI}$  – světle žlutý,  $\text{PbI}_2$  – žlutý, rozpustný v horké vodě na bezbarvý roztok,  $\text{HgI}_2$  – červený,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  – žlutozelený,  $\text{BiI}_3$  - hnědočerný
- Přebytek jodidu – komplexotvorné vlastnosti:
  - 1)  $\text{PbI}_2 + \text{I}^- \rightarrow [\text{PbI}_3]^-$
  - 2)  $\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-} + \text{Hg}$
  - 3)  $\text{BiI}_3 + \text{I}^- \rightarrow [\text{BiI}_4]^-$
- Hydrolyza  $\text{BiI}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOI}$  (oranž.) +  $2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$
- Redoxní reakce:  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2 \text{CuI}$  (bílý) +  $\text{I}_2$   
 $\text{Hg}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2 + \text{Hg}$  (šedne);  $2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$   
hnědé zbarvení roztoků vyloučeným jódem

# DŮKAZY KATIONTŮ - SKUPINOVÉ REAKCE

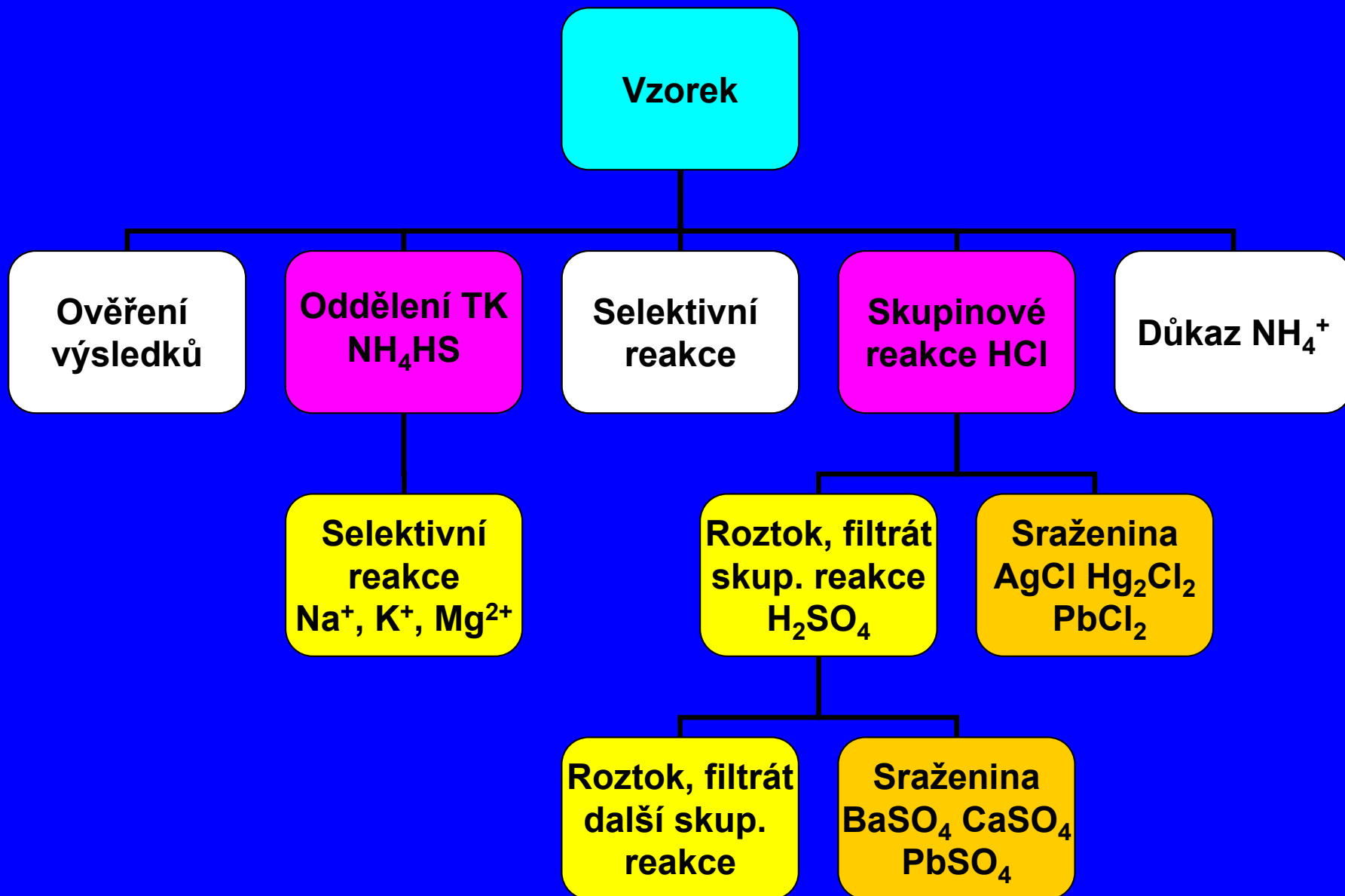
## 8. Hydrolytické reakce: $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+/4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$

- **Hydroxokomplexy, záasacidité soli a hydroxidy vznikají zvyšováním pH – odštěpování  $\text{H}^+$  z  $\text{H}_2\text{O}$  v hydratačních obalech kationtů.**
- **Hydrolýza: a) zředěním vodou; b) přidavkem octanového tlumiče  $\text{HAc}/\text{Ac}^-$ , pH 5**
- **Výrazná hydrolýza – ve formě chloridů:**





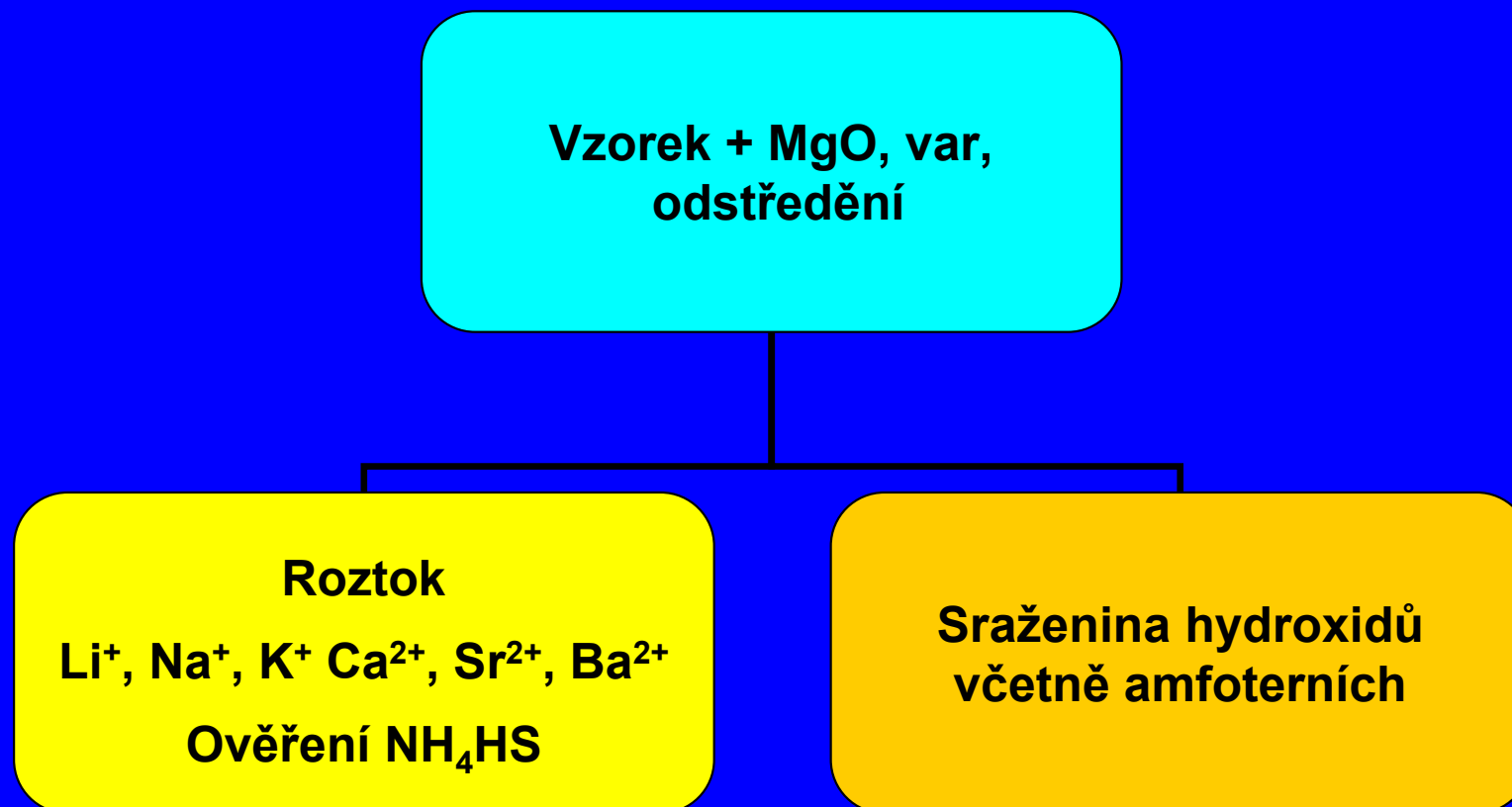
# DĚLENÍ KATIONTŮ + SELEKTIVNÍ REAKCE



# DĚLENÍ KATIONTŮ + SELEKTIVNÍ REAKCE

## Odstraňování kationtů těžkých kovů

1.  $\text{NH}_4\text{HS} \Rightarrow$  srážení sulfidů
2.  $\text{MgO, var} \Rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$   
 $\text{Me}^{2+} + \text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \underline{\text{M(OH)}_2} + \text{Mg}^{2+}$



# SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

- $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ 
  - Bezbarvé, dobře rozpustné soli; netvoří stabilní komplexy
  - Plamenové zkoušky (ne  $\text{NH}_4^+$ )- zbarvení emisí alkal. kovů
  - Reakce s organickými činidly
- $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ 
  - Sraženiny:  $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{CrO}_4^{2-}$   $\text{OH}^-$   $\text{F}^-$   $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$   $\text{CO}_3^{2-}$  rozpustnost:
    - $\text{SO}_4^{2-}$   $\text{CrO}_4^{2-}$  :  $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$
    - $\text{OH}^-$   $\text{F}^-$   $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  :  $\text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$
    - $\text{CO}_3^{2-}$  :  $\text{Ca}^{2+} \approx \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$

# SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

- Plamenové zkoušky – těkavé chloridy, Pt drát
  - $\text{Li}^{2+}$  karmínově červená 670,0 nm
  - $\text{Na}^{+}$  žlutá 589,6 a 589,0 nm
  - $\text{K}^{+}$  fialová + červená 404,7 a 768,0 nm
  - $\text{Ca}^{2+}$  cihlově červená 620,0 nm
  - $\text{Sr}^{2+}$  červená + oranž. 674,7 a 662,8 a 606,0 nm (oranž.)
  - $\text{Ba}^{2+}$  zelená 531 a 524 a 514 nm

# SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

- $\text{Li}^+$  : LiCl je rozpustný v organických rozpouštědlech × chloridy Na, K, Ca a Ba, vhodné pro oddělení pro plamenovou zkoušku
- $\text{Na}^+$  : žlutá sraženina s octanem uranylo-zinečnatým  $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ruší TK
- $\text{K}^+$  : oranžovo-červená sraženina s dipikrylamínem, (hexanitrodifenylamin), ruší TK,  $\text{NH}_4^+$
- $\text{NH}_4^+$  : žlutá až hnědá sraženina s Nesslerovým činidlem v alkalickém prostředí. Příprava Ness. činidla:  $\text{HgCl}_2 + 2\text{KI} \rightarrow \text{HgI}_2 \dots + 2\text{KI} \rightarrow [\text{HgI}_4]^{2-}$ . V NaOH reakce  $[\text{HgI}_4]^{2-} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \underline{\text{Hg}_2\text{I}_3\text{NH}_2}$  ruší všechny kationty, které se srážejí v alkalickém prostředí

# SELEKTIVNÍ REAKCE ALKALICKÝCH KOVŮ A KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

- $\text{Mg}^{2+}$  : chrpově modrá sraženina (v NaOH) s Magnezonem (4-nitrobenzen azorezorcín nebo 4-nitrobenzen-1-naftol). Slepý pokus: žlutá → fialová v roztoku (acidobazický indikátor). Modrý chelát – zbarvení při adsorpci na  $\text{Mg}(\text{OH})_2$
- $\text{Ca}^{2+}$  : bílá krystalická sraženina s kyselinou šťavelovou ve slabě kyselém prostředí. Neruší  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , alkalické kovy, ruší TK - odstranění s MgO
- $\text{Sr}^{2+}$  : žlutá sraženina s  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  po oddělení TK, ruší  $\text{Ca}^{2+}$ , na rozdíl od  $\text{Ba}^{2+}$  se nesráží  $\text{Sr}^{2+}$  ve 2 mol.l<sup>-1</sup> kys. octové.
- $\text{Ba}^{2+}$  : sráží se s  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ve 2 mol.l<sup>-1</sup> HAc, v neutr. / alkal. prostředí, sráží se 1 mol.l<sup>-1</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$

# SELEKTIVNÍ REAKCE KATIONTŮ TVOŘÍCÍCH MÁLO ROZPUSTNÉ CHLORIDY

Vzorek + 1 mol.l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
odstředění

Roztok

Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>

Ověření NH<sub>4</sub>HS

Sraženina hydroxidů  
včetně amfoterních

# STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Při zamítnutí nulové hypotézy je prokázáno, že rozdíl je významný.
- Riziko, že přijmeme nesprávnou nulovou hypotézu, se označuje jako **chyba 2. druhu**, je dáno pravděpodobností  $\beta$



# STATISTICKÉ TESTOVÁNÍ

- Můžeme-li určit, jaký rozdíl, popř. podíl  $\delta$  testovaných parametrů je ještě přípustný, získáme ze **specifikované alternativní hypotézy  $H_1$**  závěry o souhlasu testovaných veličin:
  - Zamítnutí specifikované alternativní hypotézy pak znamená přijetí nulové hypotézy a přijetí předpokladu souhlasu obou testovaných parametrů.
- Riziko, že přijmeme specifikovanou alternativní hypotézu, jestliže není správná, se označuje  $\beta$ ,