

---

# ANALYTICKÁ CHEMIE

---

# 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?)

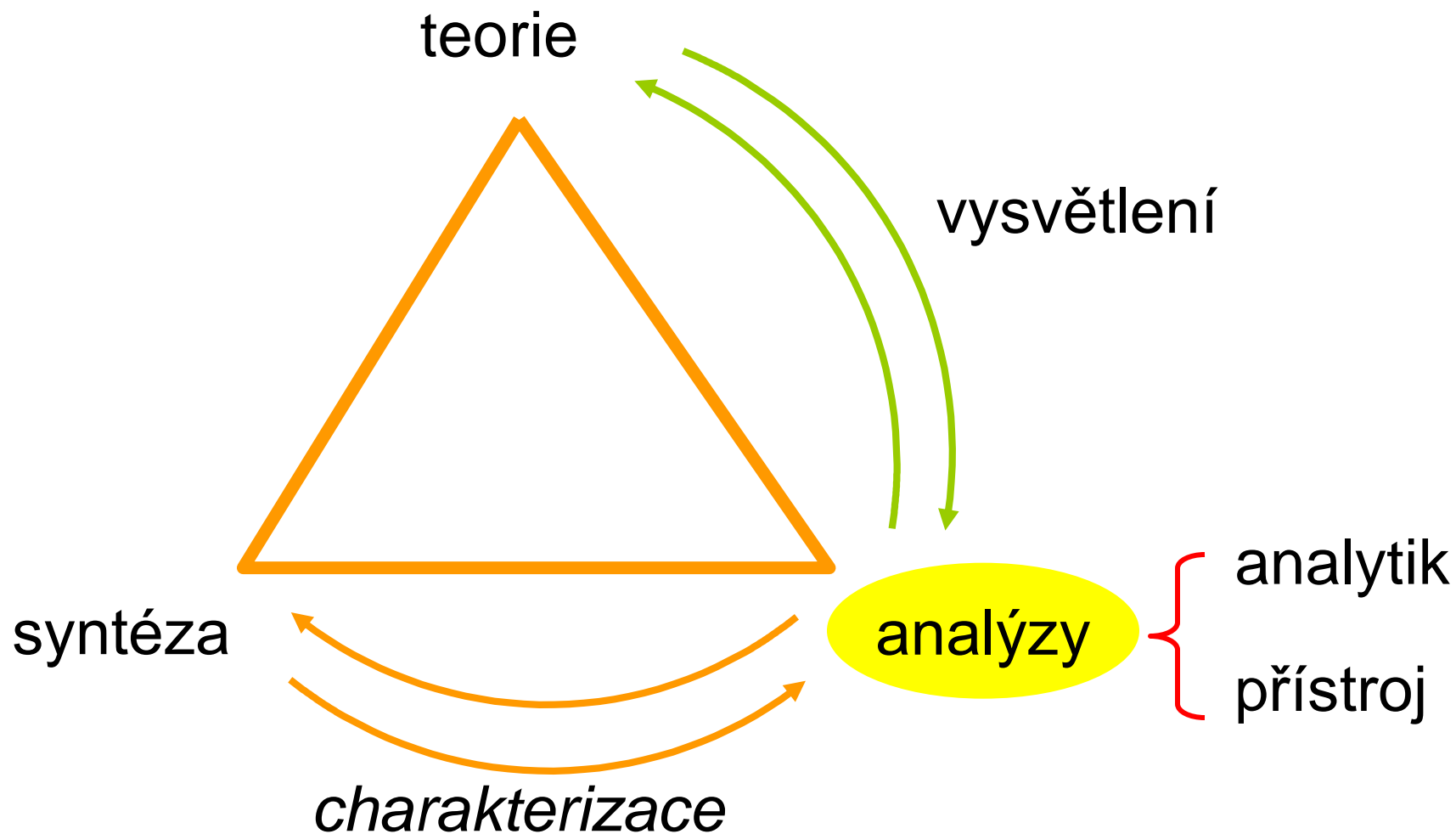
# Historie analytické chemie

- 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  
X
    - 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 analýza)
  - 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

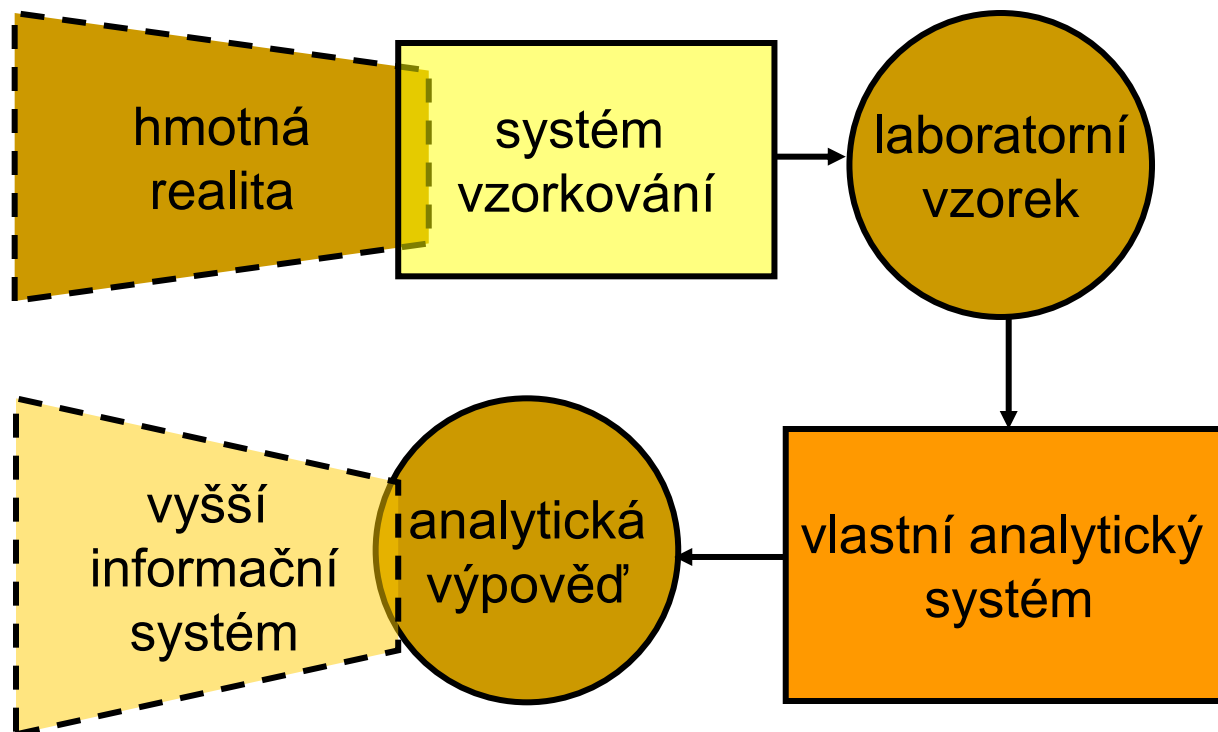


# Obecný postup při analýze

- 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

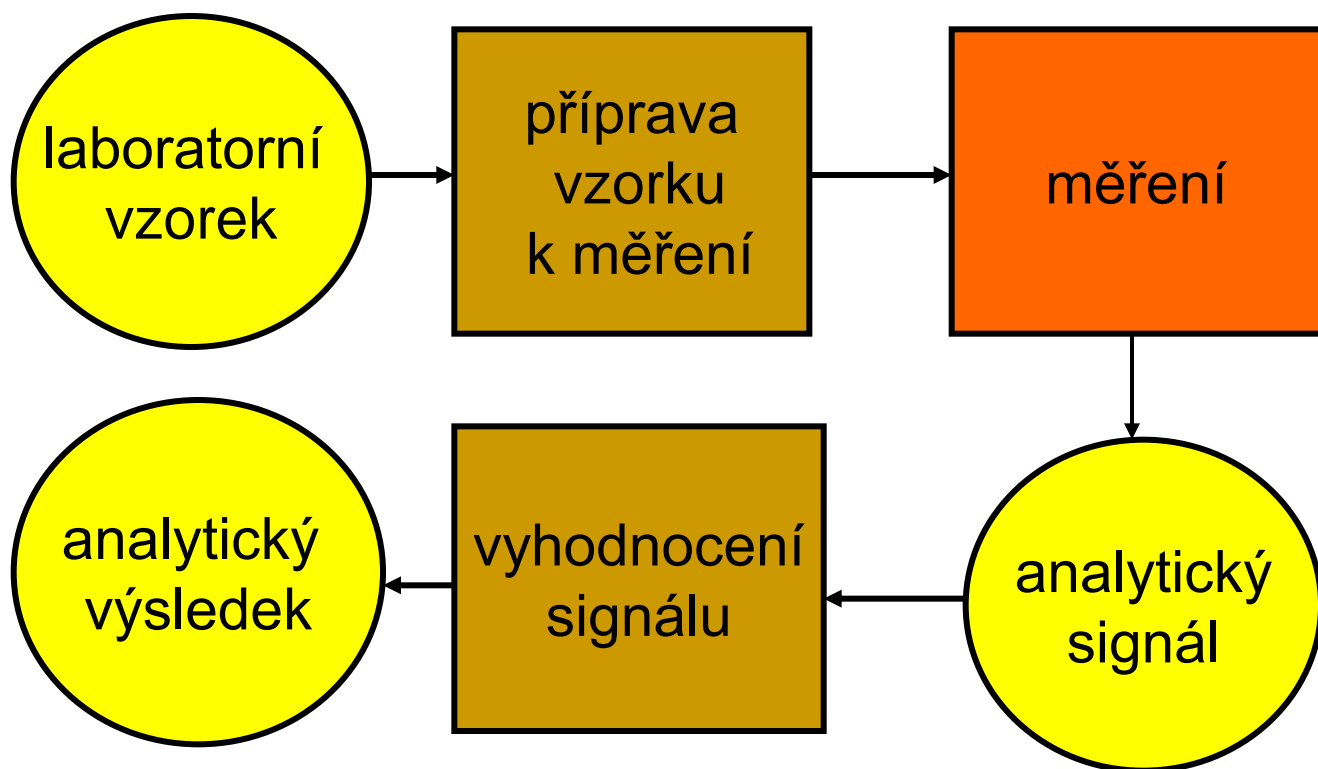
# Analytický systém

- analytický systém je subsystém vyššího informačního systému
- analytický a vzorkovací systém



# Vlastní analytický systém

- schéma analytického procesu

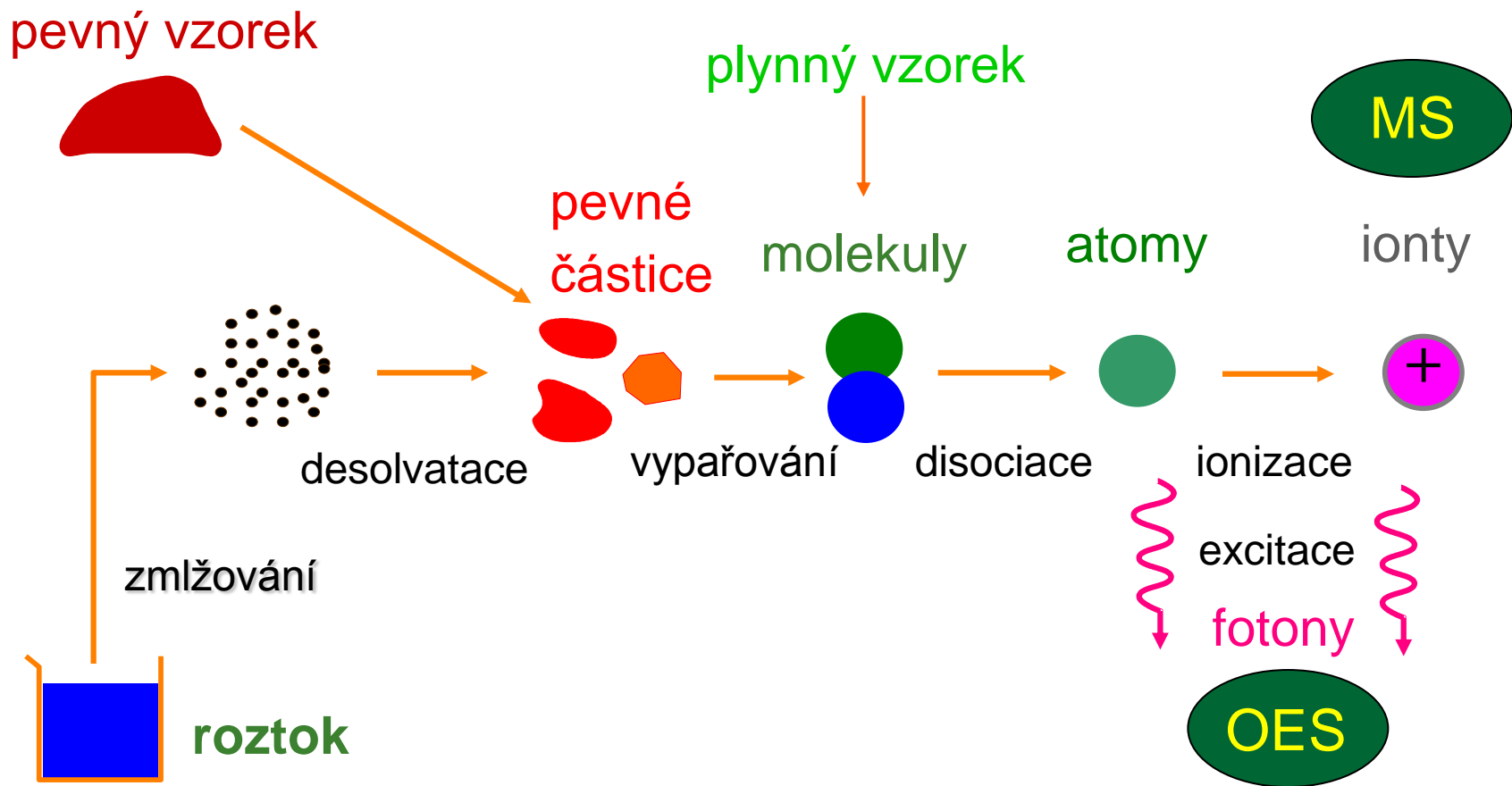


# Analytický signál

- 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  $c_{z_i}$ , a řady proměnných  $p_j$  (instrumentální parametry, činidla)

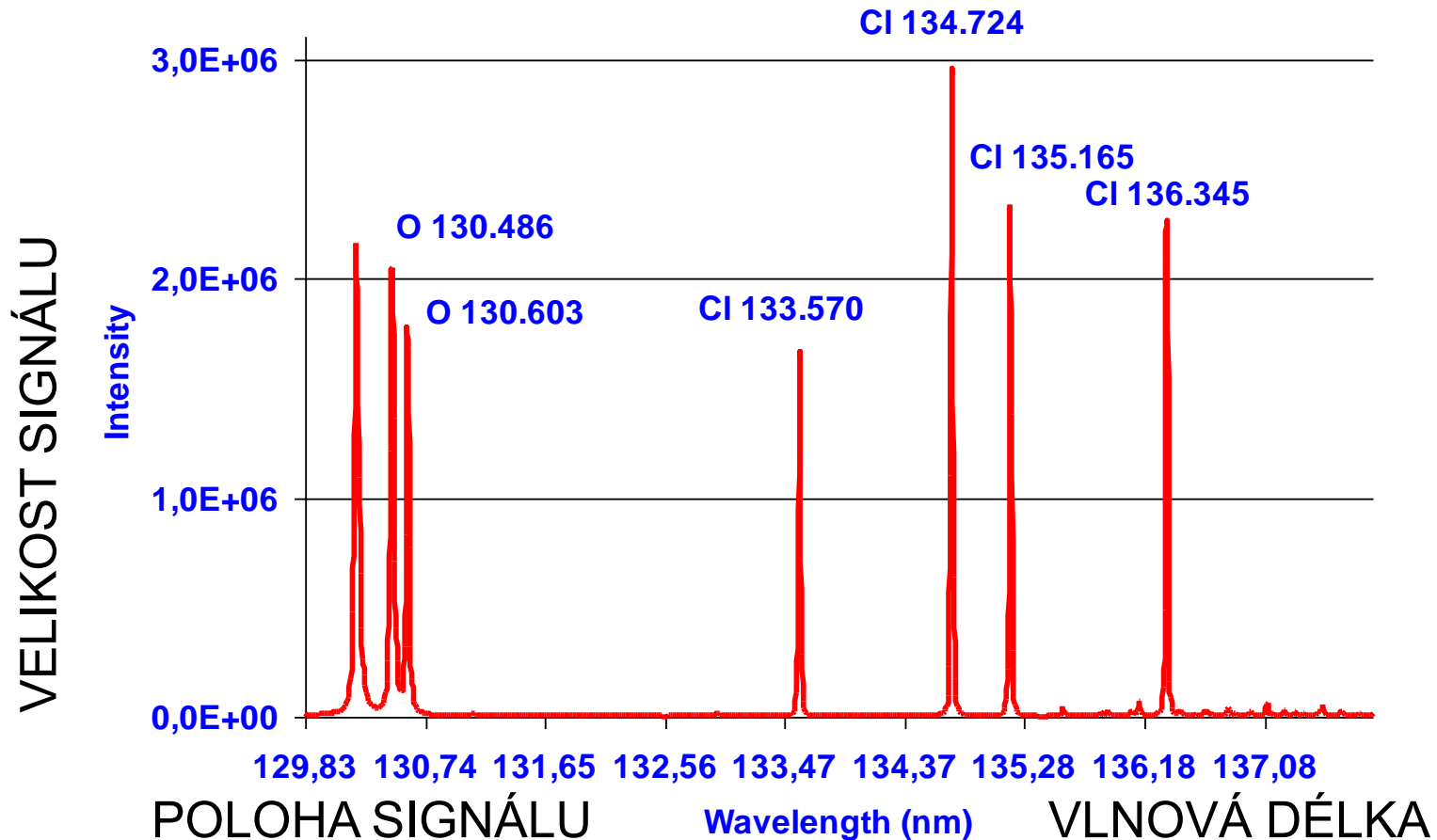
$$S = S(c_A, c_{z_i}, p_j)$$

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



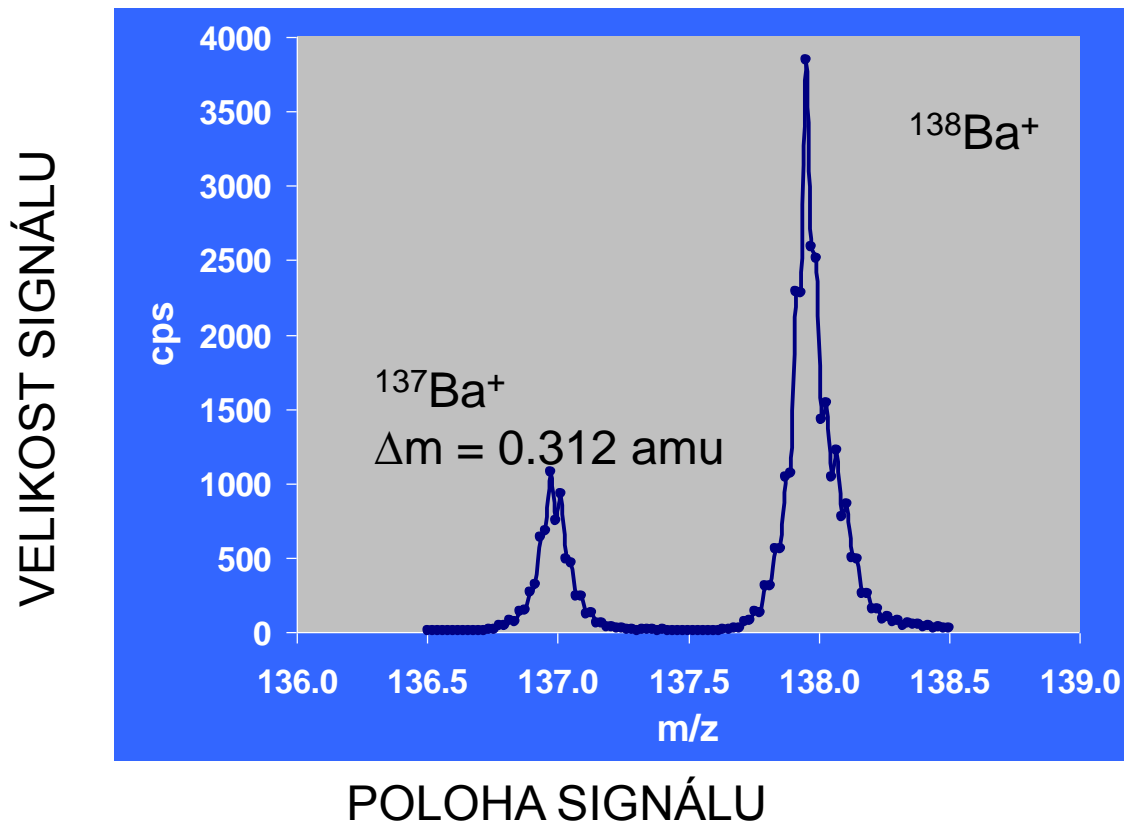
# Atomová (optická) emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-AES, ICP-OES

- atomové emisní čárové spektrum chloru a kyslíku v UV oblasti

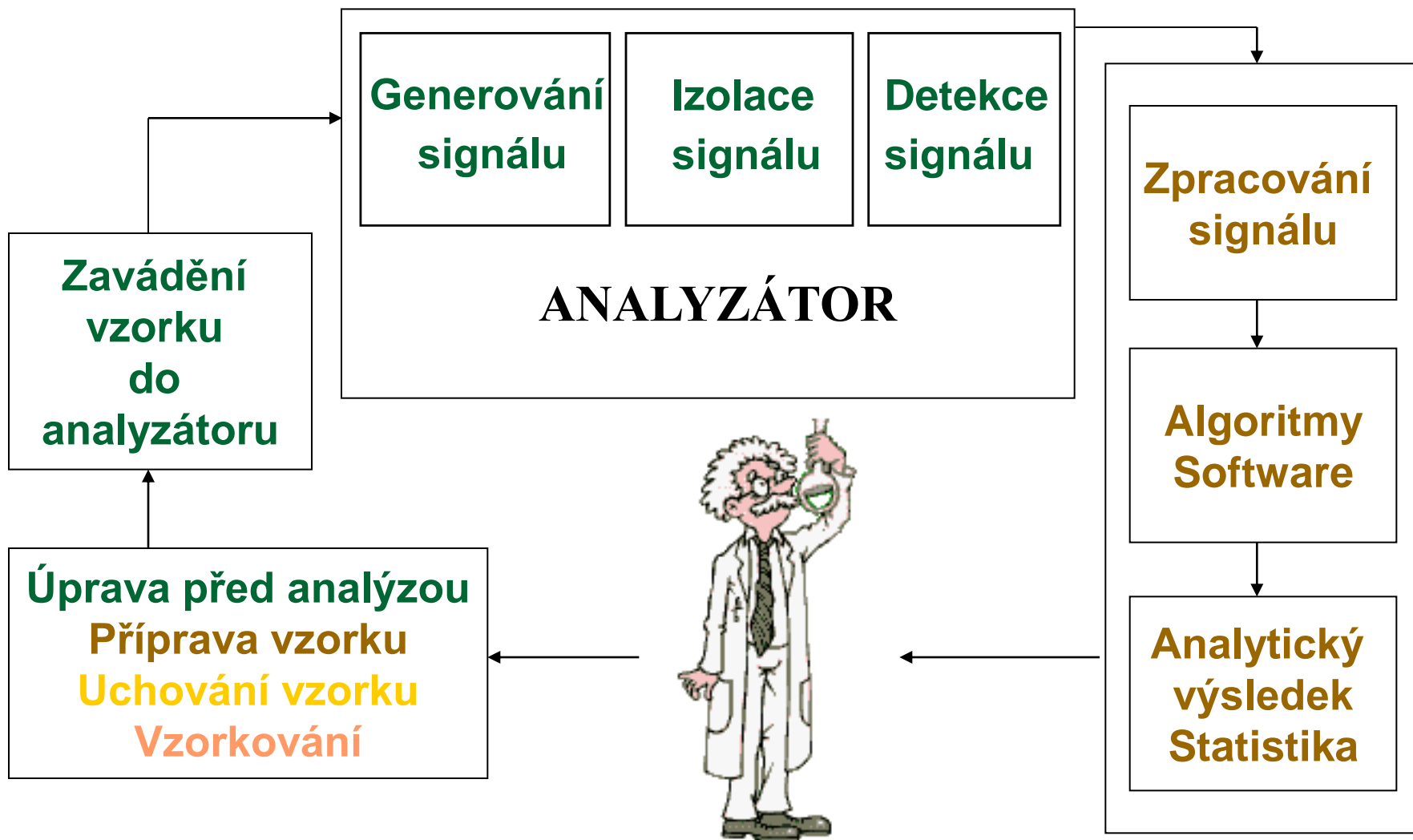


# Hmotnostní spektrometrie ICP-TOF-MS

- rozlišení ve střední oblasti m/z:  $^{137}\text{Ba}^+$  a  $^{138}\text{Ba}^+$
- hmotnostní spektrum

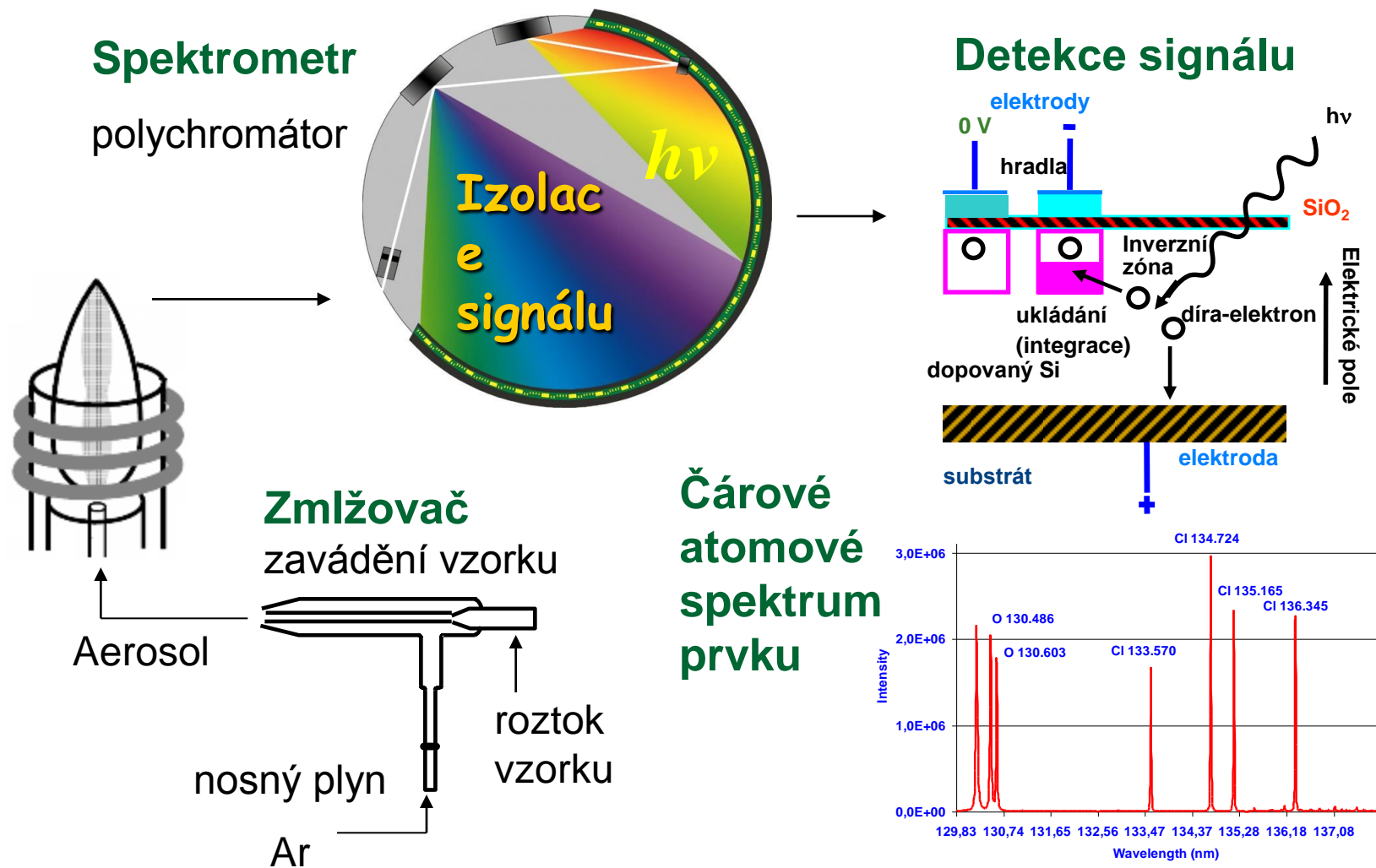


# Schéma analytického procesu

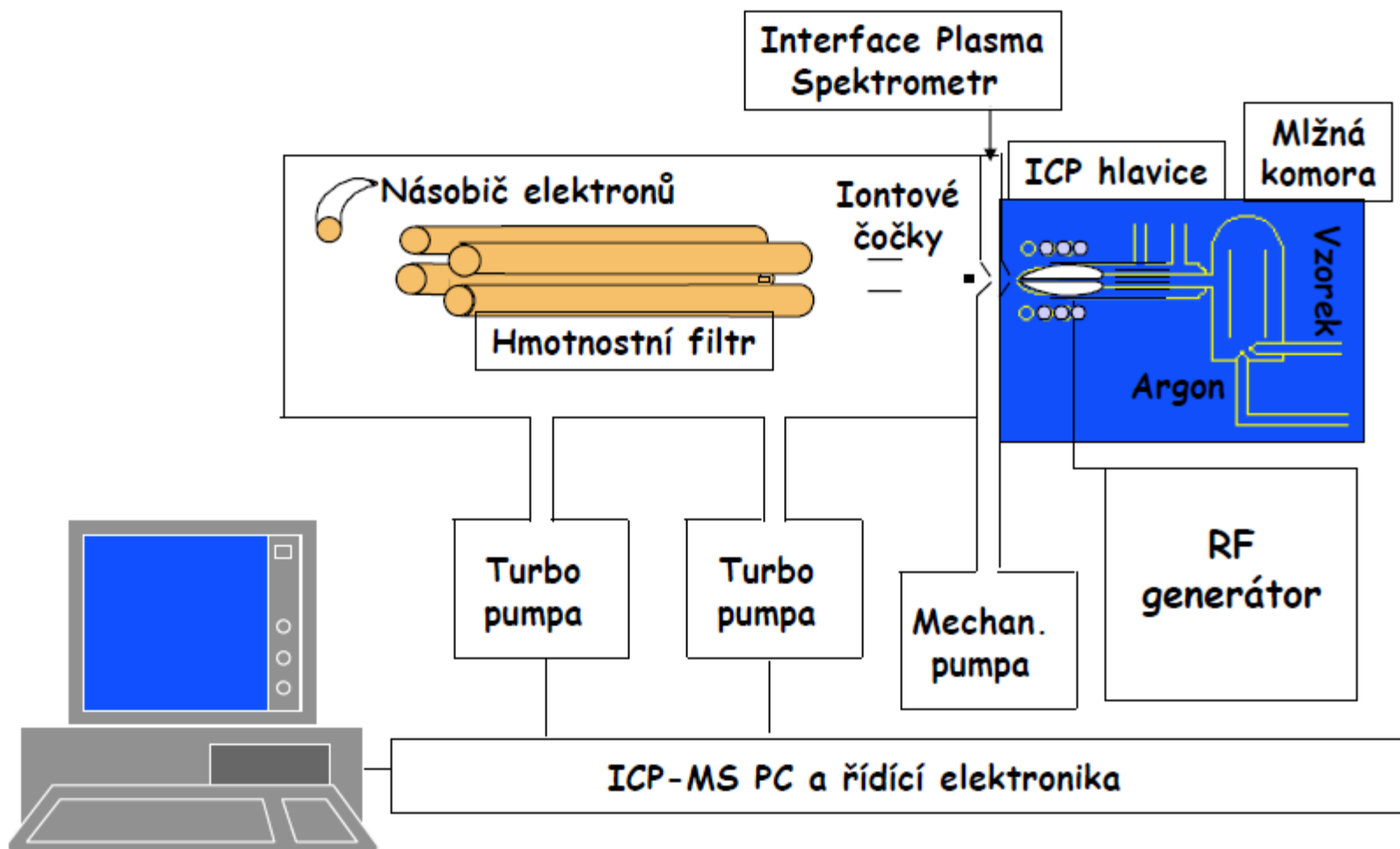




# Indukčně vázané plazma



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



# 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

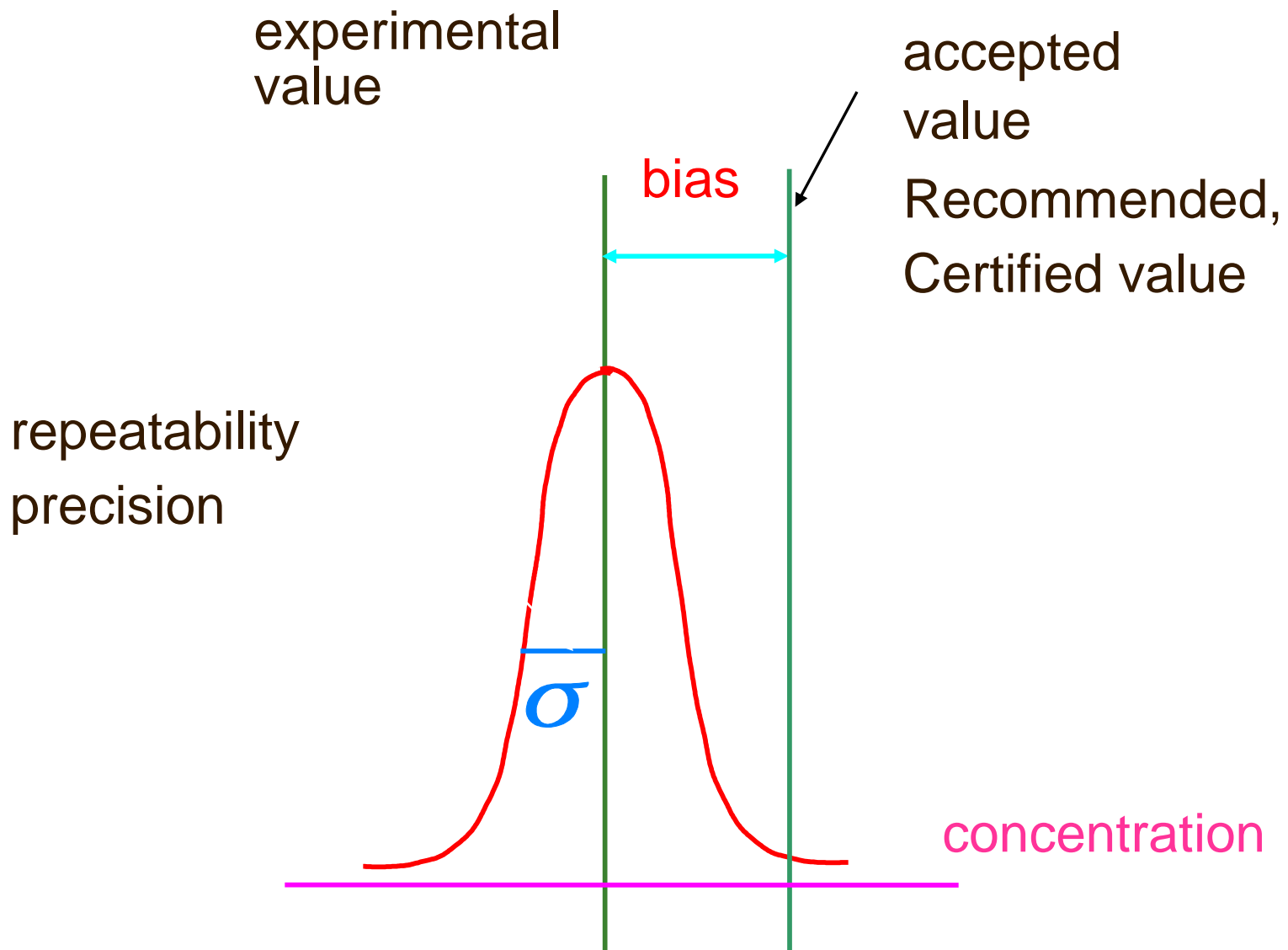
# Analytická metoda

## DEFINICE (ISO 3534)

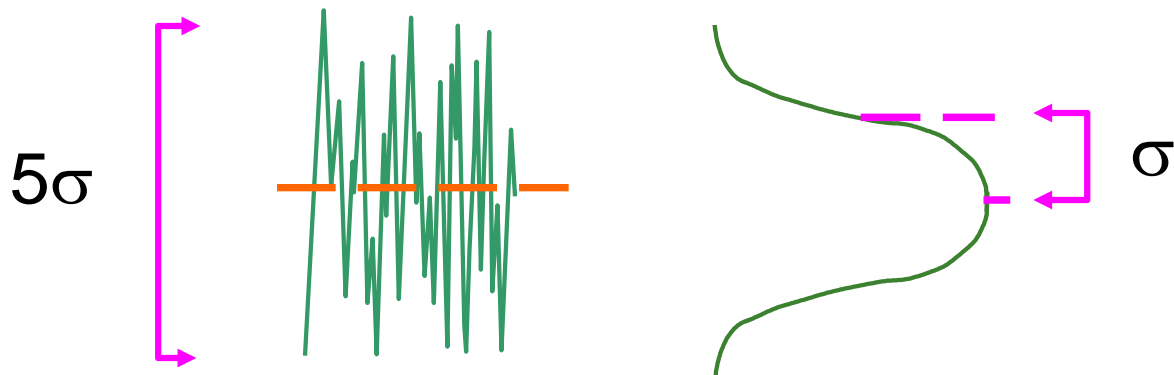
- **přesnost** (precision) = těsnost shody mezi výsledky získanými při opakovaném použití téhož experimentálního postupu za definovaných podmínek (náhodná chyba, random error)
  - opakovatelnost (repeatability)
  - reprodukovatelnost (reproducibility)
- **pravdivost** (trueness) = těsnost shody mezi „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)



# Standardní odchylka a fluktuace špička - špička



$5\sigma$  zahrnuje 99% of the populace

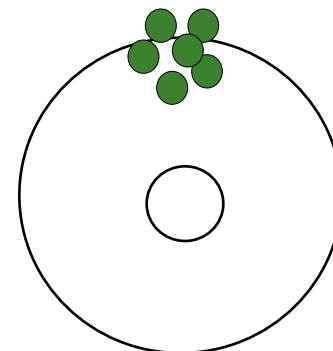
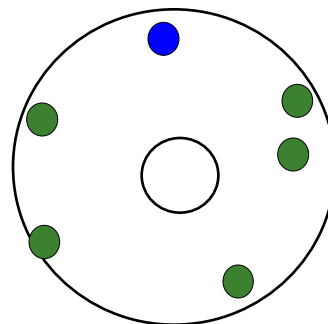
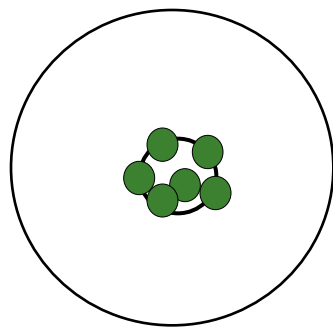
pro střední hodnotu 100 a standardní odchylku 1  
jsou fluktuace mezi 97.5 a 102.5

# 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

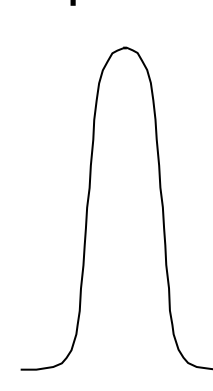
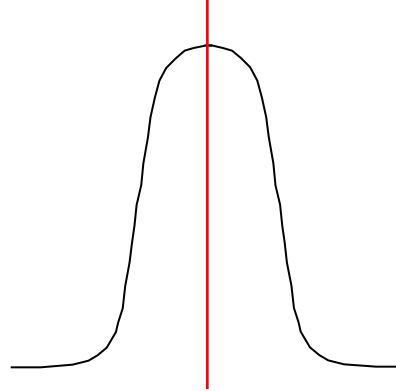
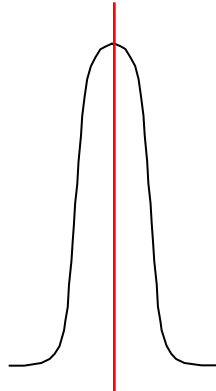
dobrá

**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

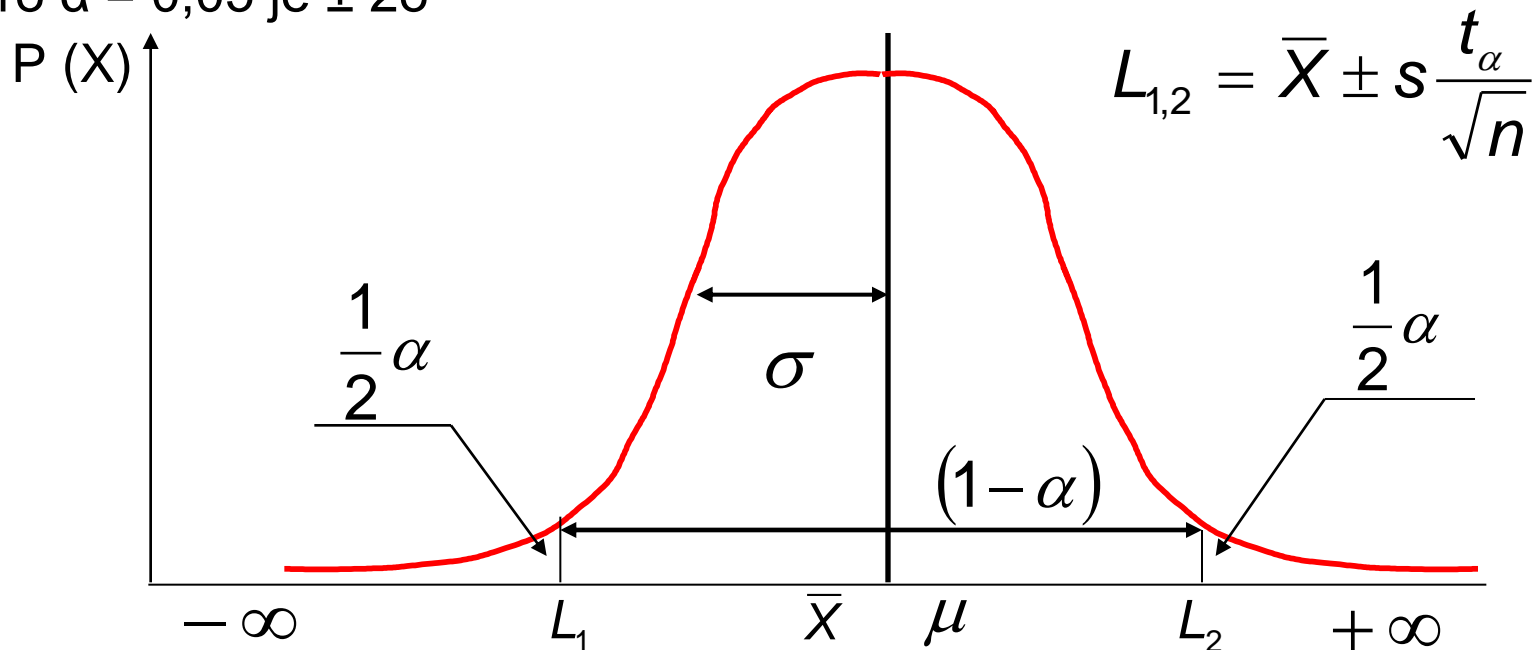
- standardní odchylka  $s_R$  souborů pro  $n \leq 7$   
se vypočte z rozpětí:

$$s_R = k_n \cdot R$$

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

# 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  $\pm 2\sigma$

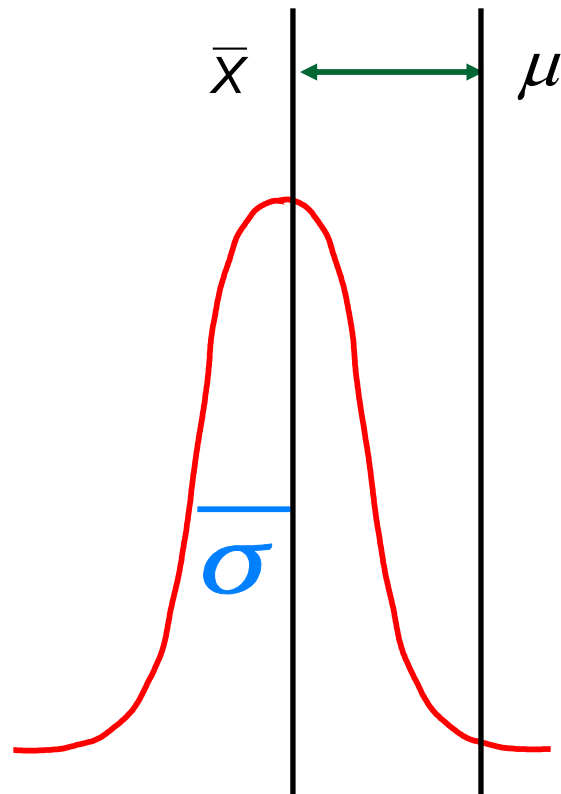


# Statistické testování

- porovnání 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  $\alpha$ 
  - $P_1 = 1 - \alpha$  je pravděpodobnost, že akceptujeme správnou nulovou hypotézu

# Pravdivost - Trueness

- standardní odchylka  $s$  je odhadem  $\sigma$



# Test pravdivosti (Trueness)

- Studentův test (Gosset) pravdivosti (trueness):

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

- 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

$$n \leq 7$$

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

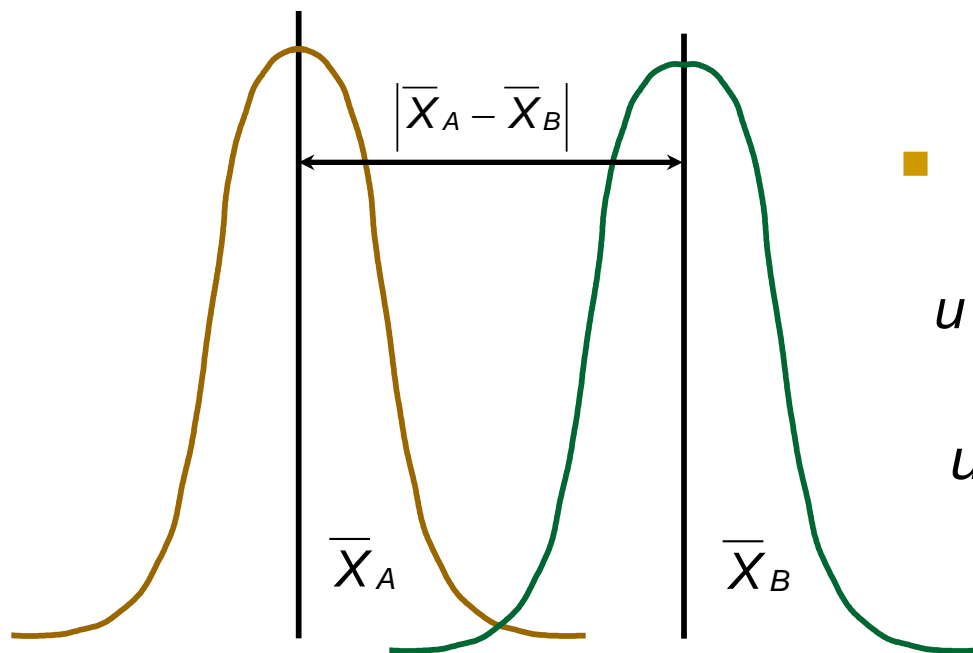
$$u_n \geq n_{krit}(n, \alpha) \rightarrow \text{statisticky významný rozdíl}$$



# Shodnost výsledků

- Moorův test shodnosti  $n_A, n_B \leq 7$

$$U = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B} \quad U \geq U_{\alpha, \text{krit}} \quad n_A \neq n_B, n_A \leq n_B$$



- 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**)

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

$$S_A \approx S_B$$

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

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

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

# Shodnost výsledků

- testování dvou průměrů (Studentův test)

$$n = n_A = n_B$$

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

- je-li  $t$  větší než kritická hodnota, pak je rozdíl statisticky významný

# Vyloučení odlehlých výsledků

- T-test; Grubbsův test pro  $n > 7$

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

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

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

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

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

# 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

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

pak jsou hodnoty  $Q_1$  a  $Q_n$  odlehlé

# Typy analytických metod

- návrh ISO Guide 32 klasifikuje metody chemické analýzy podle charakteru kalibračního postupu:
  - **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)
  - **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

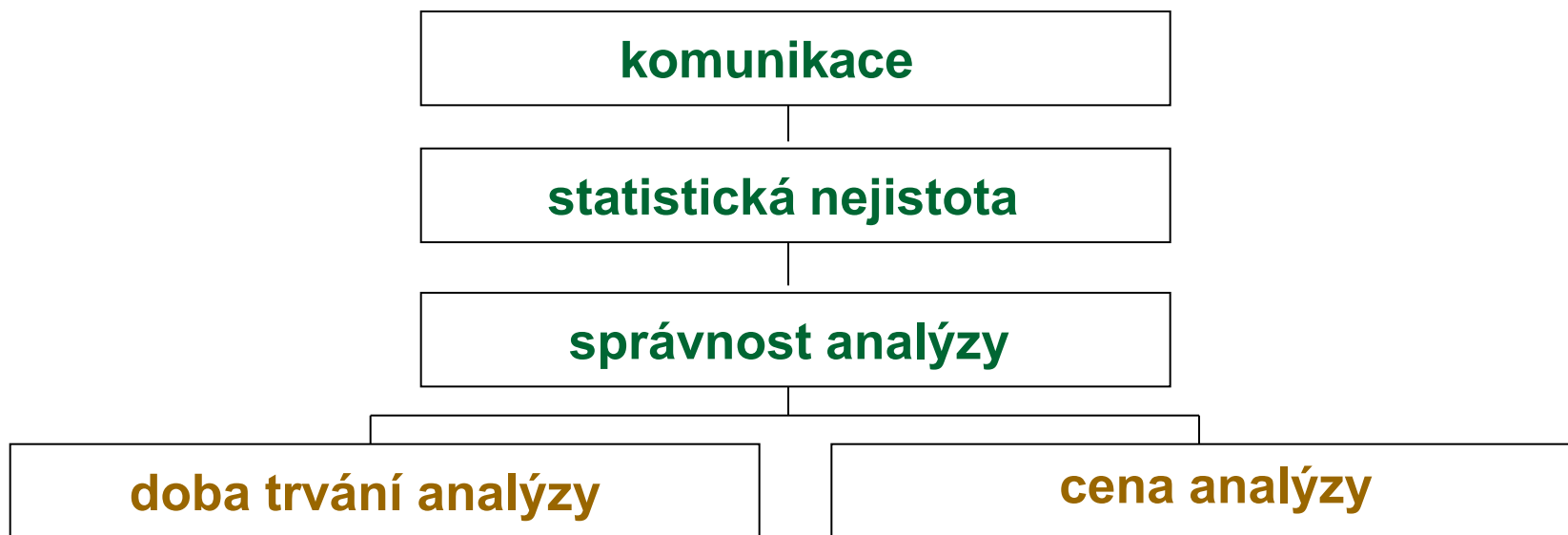
- **srovnávací metody** (comparative) - analyzovaný vzorek se srovnává se sadou kalibračních vzorků se známými obsahy s použitím detekčního systému, který reaguje nejen na stanovované složky, ale i na změnu složení matrice
  - kalibrování takové metody vyžaduje použití certifikovaných referenčních materiálů (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

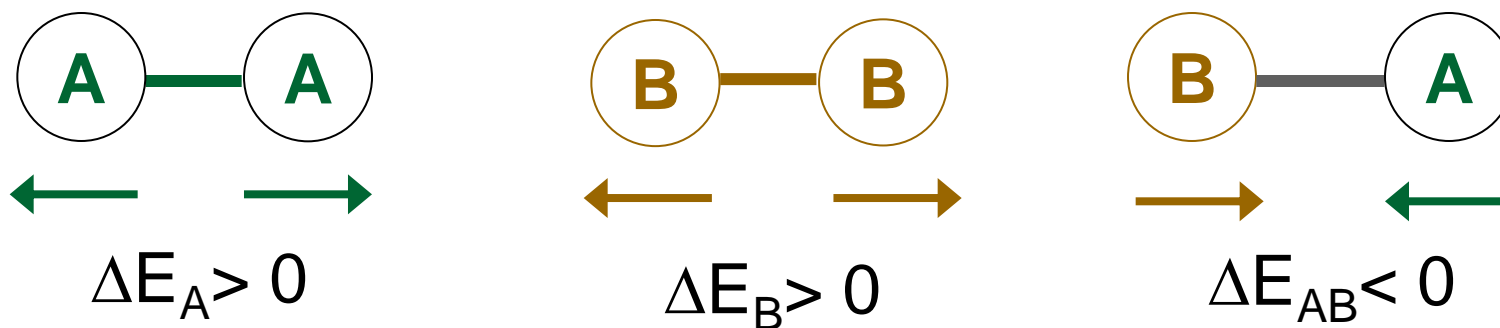


# Metoda řešení analytického problému

- 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  
rozpuštěné 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
elektrolyt	polární	podobná	
elektrolyt	nepolární	různá	
neelektrolyt	polární	různá	
neelektrolyt	nepolární	podobná	

# 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

# Rozpouštění

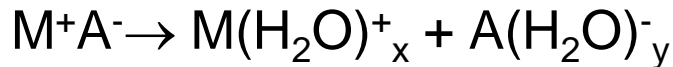
## ■ polární rozpouštědla

□ elektrostatické síly

□ H<sub>2</sub>O: D = 1,84; ε<sub>R</sub> = 80

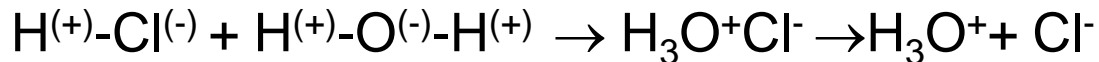
■ odstínění přitažlivých sil mezi ionty v roztoku

□ **iontové sloučeniny**: disociace



■ disociační stupeň α, vodivost, silné elektrolyty, konc. × aktivita

□ **polární sloučeniny**: ionizace + disociace:



# Rozpusťnost elektrolytů ve vodě

- tuhý elektrolyt
  - ionty v krystalové mřížce
  - polární molekuly
- energie potřebná pro porušení vazby
  - zisk 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  $\text{LiF} \Rightarrow \text{CsF}$ , protože  $U$  klesá od  $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$  rychleji než  $E_H$  (pokles  $E_H$  brzděn nárůstem koordinovaných molekul  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Li}^+ 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}^+ 8 \text{H}_2\text{O}$ ))



# 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**:
  - $\text{KF} > \text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI}$
  - $\text{RbF} > \text{RbCl} > \text{RbBr} < \text{RbI}$
  - $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl} < \text{RbCl} < \text{CsCl}$
- $\text{OH}^- = \text{malý ion} \Rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Sr}(\text{OH})_2 < \text{Ba}(\text{OH})_2$
- 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:

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

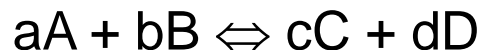
obdobně pro  $aA + bB \Leftrightarrow A_a B_b$  je počet možných seskupení =

$$= \frac{(N_A)^a \cdot (N_B)^b}{a! \cdot b!}$$

okamžitá rychlost reakce

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

# Požadavky na analytické reakce



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

- termodynamická rovnovážná konstanta

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

- standardní termodynamické veličiny  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$
- $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_a$      $T, p = \text{konst.}$
- $\Delta = \text{konečný} - \text{výchozí stav}$ ,  $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- $\Delta G^\circ = 5,708 \cdot 10^3 \log K_a$ ,  $\Delta G^\circ \approx \text{J mol}^{-1}$
- koncentrace látková molární  $c_A = n_A/V$   
 $n_A$  - počet molů,  $V$  – objem

# Požadavky na analytické reakce

- aktivita  $a_A = [A] \gamma_A$  [A] - rovnovážná koncentrace
- $\gamma_A$  – aktivní koeficient, vyjadřuje rozdíly v chování:
  - solvatace, meziiontové 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 koeficient  $\gamma$
  - molární aktivní koeficient  $\gamma$
  - molární zlomek, aktivní koeficient  $f$

# Požadavky na analytické reakce

## ■ silné elektrolyty

### □ Debye-Hückel:

$$-\log \gamma = 0.5115 \cdot z_i^2 \sqrt{I} / [1 + \sqrt{I}] \quad 25^\circ\text{C}, z_i - \text{náboj iontu,}$$
$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \text{ iontová síla}$$

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

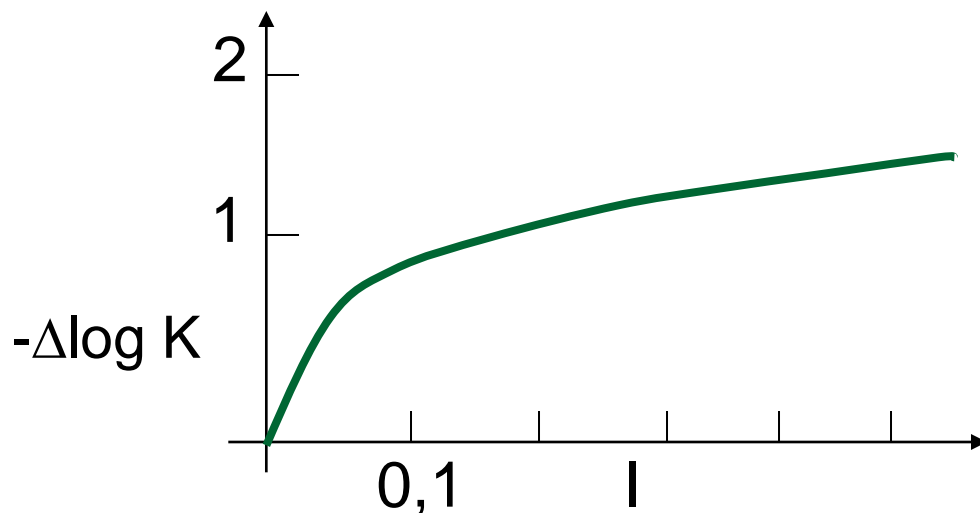
$$\log y_0 = k \cdot I$$

### □ 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



$cA$ ,  $cB$  jsou výchozí koncentrace, přeměna 99,90 %  
v rovnováze  $[A] = [B] = 0,001cA$ ,  $[C] = [D] = 0,999cA$

$$K = \frac{0,999^2}{0,001^2} = 9,98 \cdot 10^5 = 10^6$$

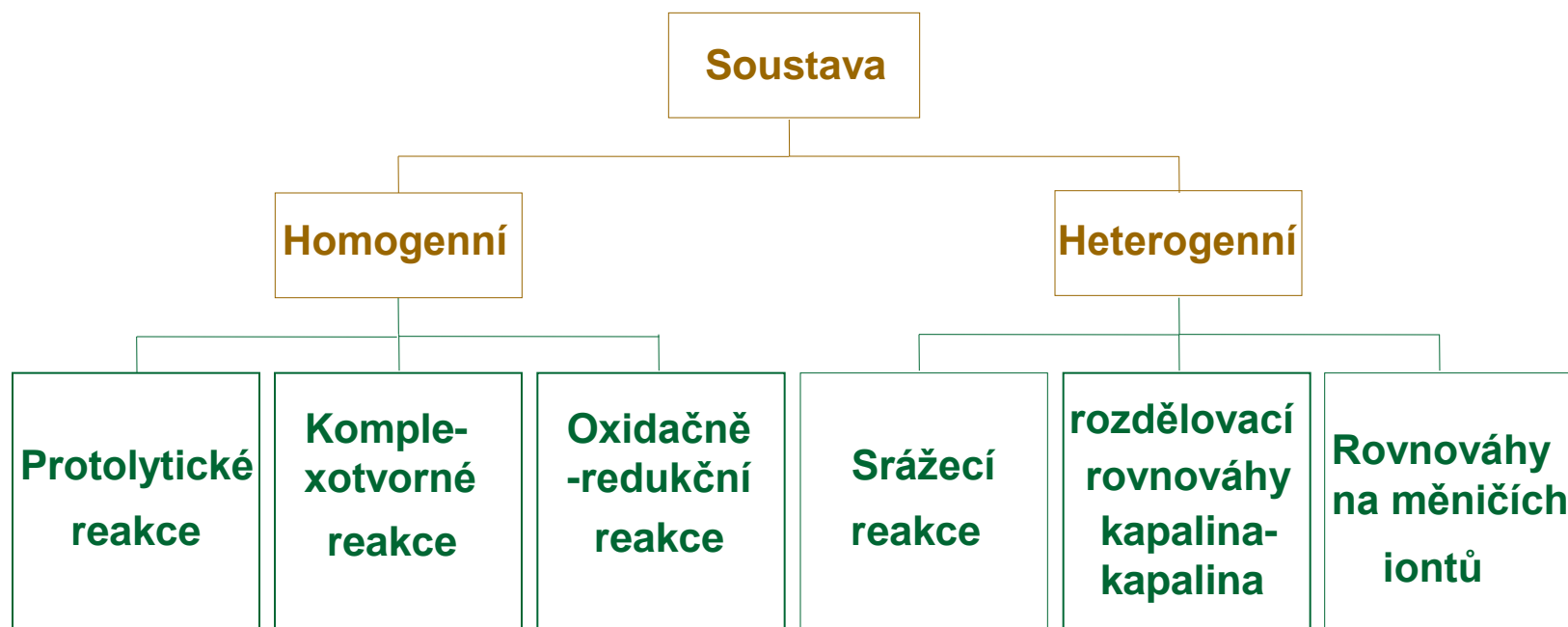
je-li  $K = 10^6 \Rightarrow 99,9\%$   
přeměna na produkty  
 $K = x^2/(1-x)^2$

- posun rovnováhy nadbytkem činidla  
(fotometrie, gravimetrie, extrakce) × rušení, vedlejší reakce

# Vliv kinetiky analytických reakcí

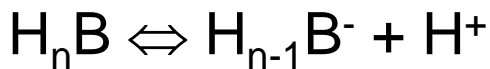
- poločas  $< 10$  s, titrace, oxidačně redukční děje při  $n_1 \neq n_2$  probíhají pomalu
- využití v kinetických metodách – stanovení koncentrace z časových závislostí
- zvýšení reakční rychlosti: zahřáním, převedením do reakčního komplexu katalyzátorem

# Typy chemických rovnovah

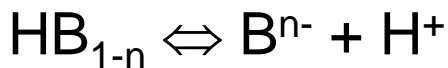


# Protolytické rovnováhy

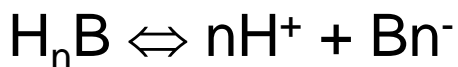
polyprotická kyselina  $H_nB$



postupné rovnováhy



celková rovnováha



$$K_{a1} = \frac{[H^+][H_{n-1}B^-]}{[H_nB]}$$

dílčí disociační  
konstanta

$$K_{a2} = \frac{[H^+][H_{n-2}B^{2-}]}{[H_{n-1}B^-]}$$

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

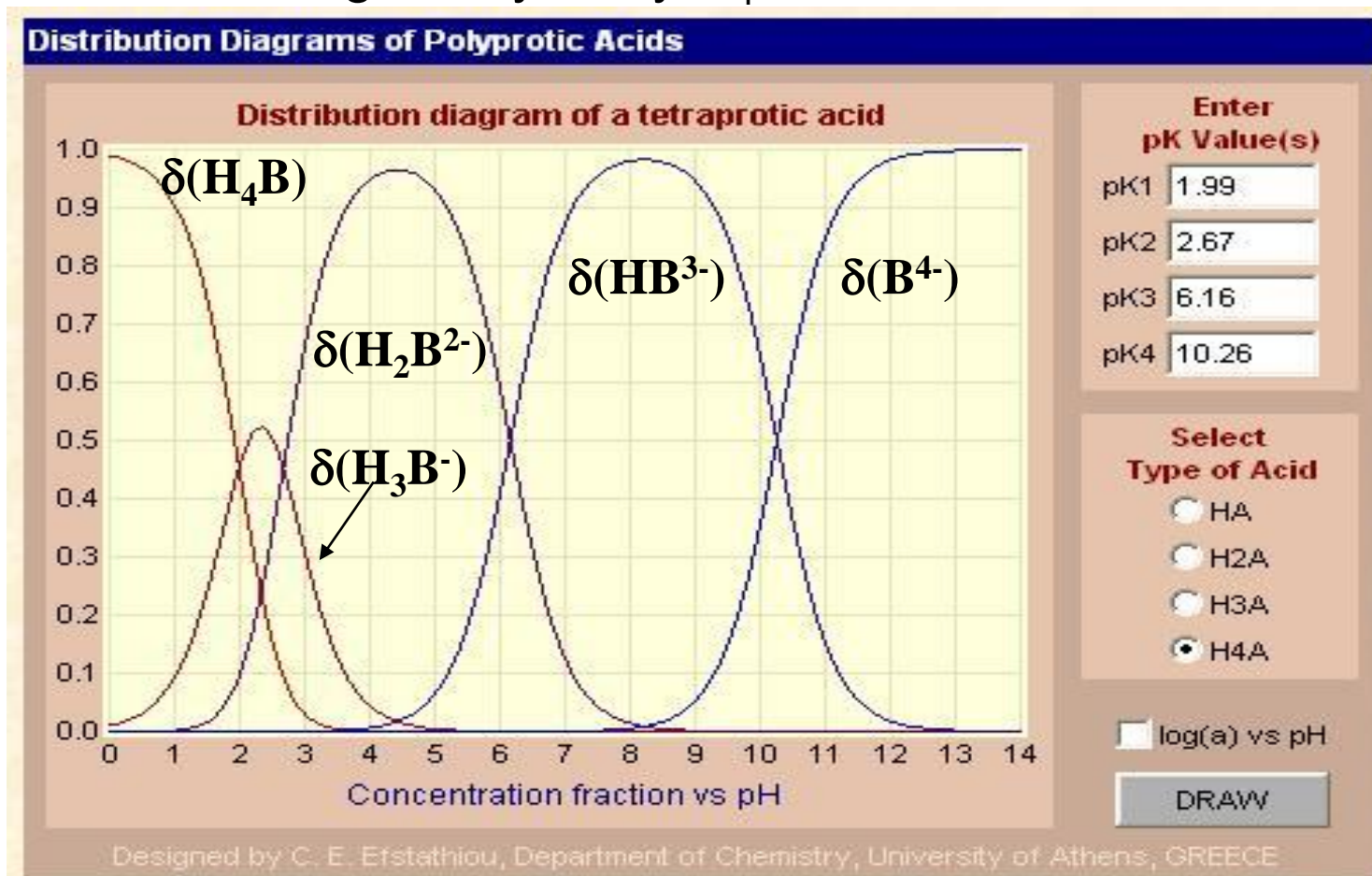
dílčí protonizační  
konstanta

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

celková konstanta

# Protolytické rovnováhy

- distribuční diagram kyseliny  $H_4B$



# Protolytické rovnováhy

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

# Komplexotvorné rovnováhy

## ■ komplex:

- koordinační sloučenina – asociační rovnováha:



## ■ celková konstanta stability $\beta_{nm}$

$$\beta_{nm} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n}$$

## ■ stupňovité konstanty stability K:



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

## ■ 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

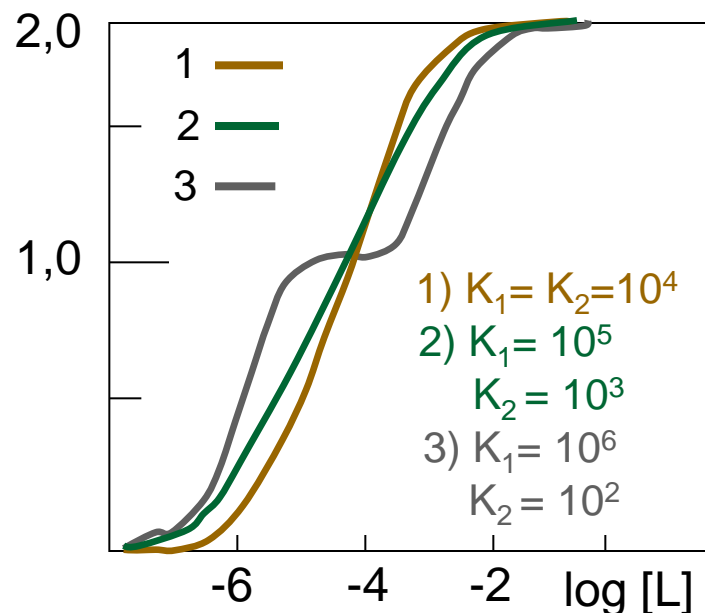
$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n] = [M] + [M] \beta_1 [L] + \dots + [M] \beta_n [L]^n =$$

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

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

$\Rightarrow$  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

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

- **podmíněná konstanta stability komplexu**  
podmíněné koncentrace (hvězdička)

$$\beta_{ML}^* = \frac{[ML^*]}{[M][L]}$$

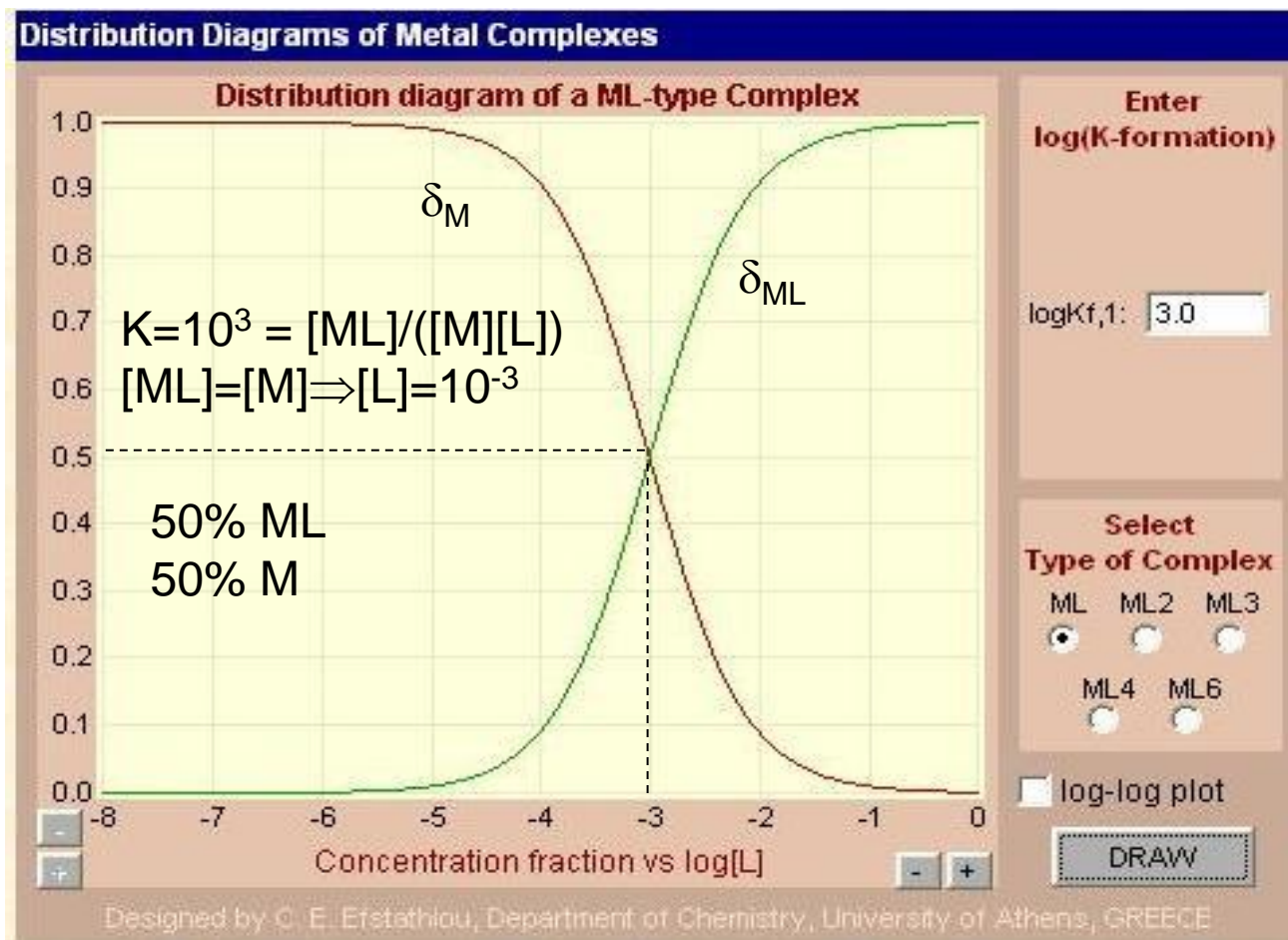
$$\begin{aligned} [ML^*] &= [ML] + [MHL] + \dots = \alpha_{ML} [ML] \\ [M^*] &= c_M - [ML^*] = [M] + [MOH] + \dots = \alpha_M [M] \\ [L^*] &= c_L - [ML^*] = [L] + [HL] + \dots = \alpha_L [L] \end{aligned}$$

$$\beta_{ML}^* = \beta_{ML} \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M - \alpha_L}$$

$\alpha_{ML}$  = koeficient vedlejší reakce

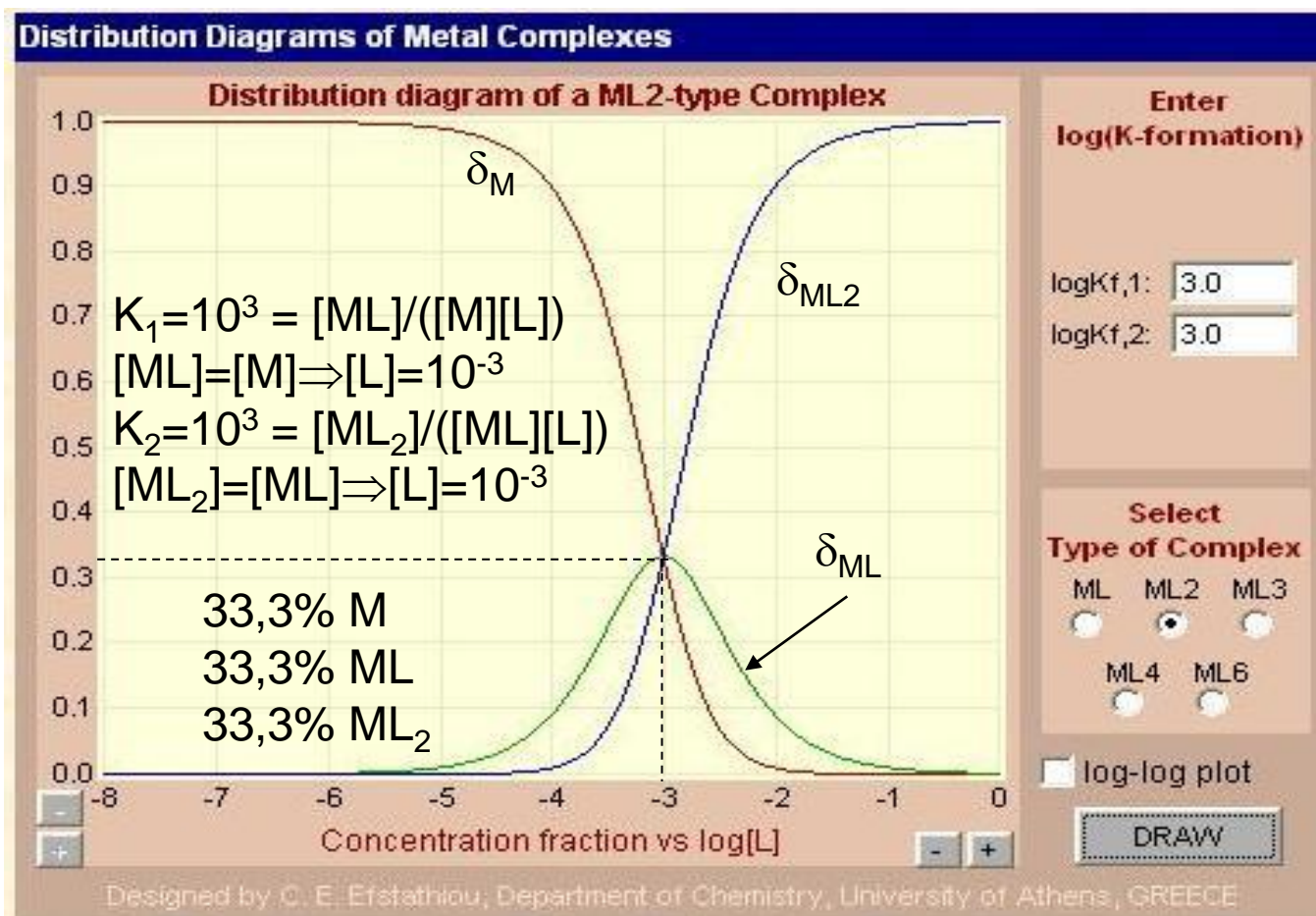
# Komplexotvorné rovnováhy

- distribuční diagram komplexu ML (1:1),  $\log K = 3,0$



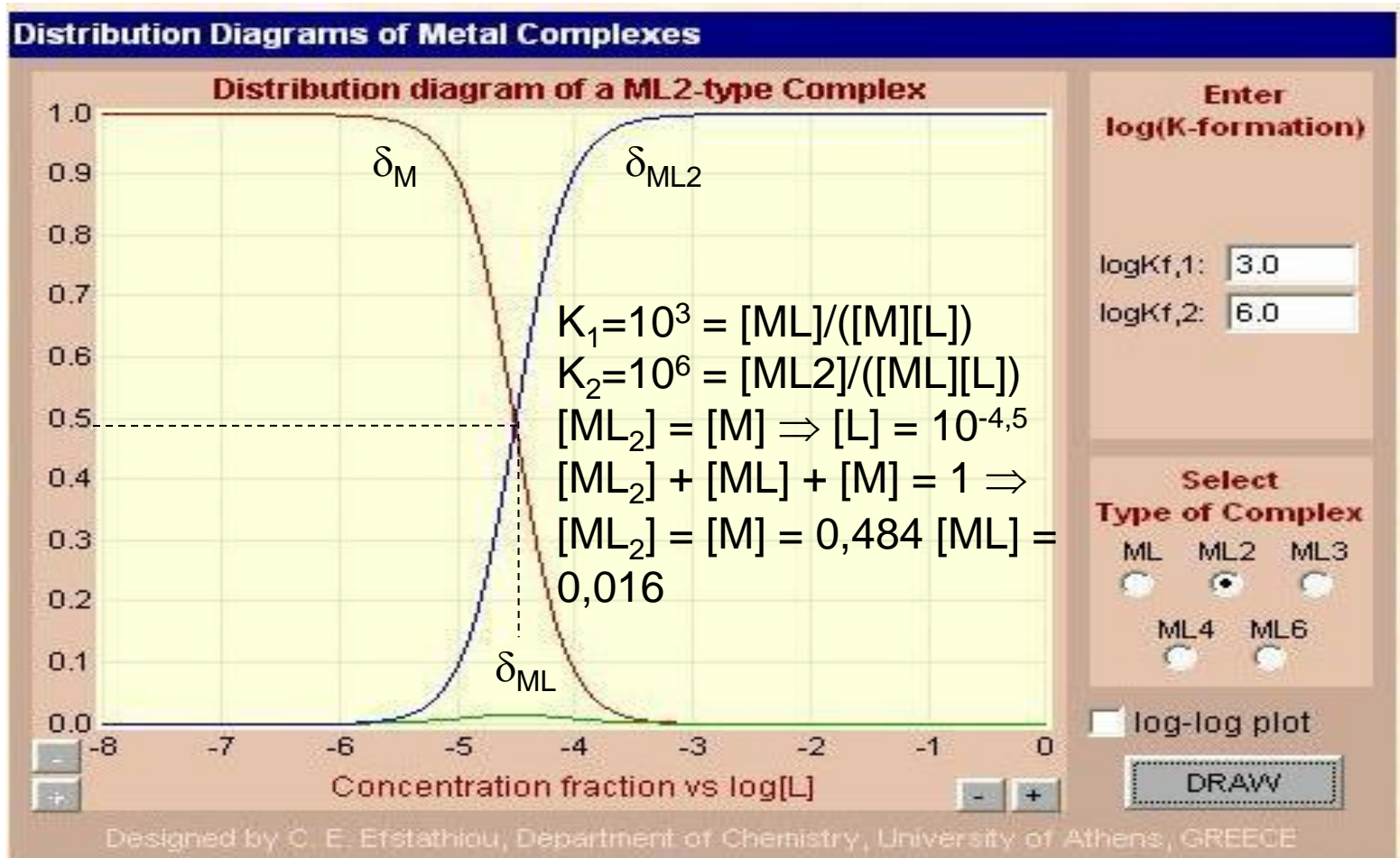
# Komplexotvorné rovnováhy

- distribuční diagram komplexů ML a ML<sub>2</sub>, log K<sub>1</sub>= log K<sub>2</sub>= 3,0

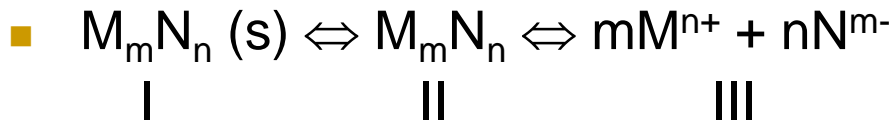


# Komplexotvorné rovnováhy

- distribuce komplexů ML a ML<sub>2</sub>, log K<sub>1</sub>= 3 log K<sub>2</sub>= 6,0



# Rozpouštěcí rovnováhy



## ■ silné elektrolyty:

- v polárním rozpouštědle I + III
- v nepolárním rozpouštědle I + II

## ■ slabé elektrolyty: v polárním rozpouštědle I + II + III

## ■ chemický potenciál

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \begin{array}{l} \text{Gibbsova energie} \\ \text{parciální molární volná entalpie} \end{array}$$

## ■ izotermicko-izobarické děje

- $G = U + pV - TS = H - TS$
- $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i$

je práce spojená s převodem 1 molu rozpuštěné látky ze stavu o jednotkové aktivitě na aktivitu  $a_i$

# 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

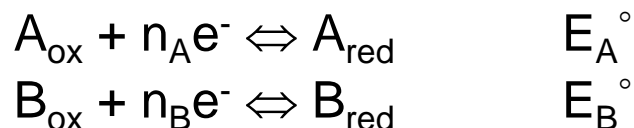
- **oxidoredukční děje** – koná se elektrická práce  $\times$  protolytické a komplexotvorné rovnováhy

- **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 C mol<sup>-1</sup>) a  $E^\circ$  je standardní napětí článku

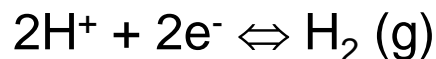
- **redoxní páry** = parciální reakce:



- **Nernst-Petersova rovnice:**

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

standardní H-elektroda,  $p = 101,32$  kPa,  $a_{\text{H}^+} = 1$ ,  $c = 1,18$  mol/l HCl, Pt čern, H<sub>2</sub> plynný



# Oxidačně-redukční rovnováhy

- $E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ ;  $E_A^0 > 0$ ;  $A_{\text{ox}}$  je silnější oxidovadlo než  $\text{H}^+$   
 $E_A^0 < 0$ ;  $A_{\text{red}}$  je silnější redukčadlo než  $\text{H}_2$
- $-\Delta G^0 = RT \ln (K_a) \Rightarrow \log (K_a) = -\Delta G^0 / (2,303RT) =$   
 $= n_A \cdot n_B \cdot F \cdot E^0 / (2,303 RT)$ ;  $E^0 = E_A^0 - E_B^0$ :  
„úplná přeměna“ (99,9 %) při  $n_A = n_B$  je rozdíl, při  $K_a = 10^6$
- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

# Odběr a příprava vzorku k analýze

- složení analyzovaného vzorku musí odpovídat složení zkoumané látky
  - způsoby odběrů vzorků jsou dány ČSN 650611 pro pevné látky a ČSN 650512 pro kapalné látky
- odběr vzorku zahrnuje dvě operace
  - odběr hrubého vzorku z analytické látky
    - **hrubý vzorek** – část vzorku odebíraná pro analýzu nejčastěji z analyzované látky; hrubý vzorek z pevné látky je často upravován mechanickým promícháváním, mletím, jemným rozetřením, prosíváním a jeho postupným zmenšováním
  - odběr analytického vzorku z hrubého vzorku
    - **analytický vzorek** – má stejné složení jako analyzovaná látka

# 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

## ■ ROZPOUŠTĚNÍ

- samovolný děj, při němž jsou částice rozpuštěné látky uvolňovány z dosahu sil, které je poutají v pevné fázi, působením solvatačních sil, které částice v roztoku stabilizují

## ■ ROZPOUŠTĚDLO

- kapalina schopná rozpouštět plyny, kapaliny nebo pevné látky, aniž s nimi chemicky reaguje
- nejvýznamnějším rozpouštědlem je voda

# Převádění vzorku do roztoku

## ■ ROZKLAD V KYSELINÁCH

□ **HCl**, zředěná 1+1 (6 mol/l), bez oxidačního 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:

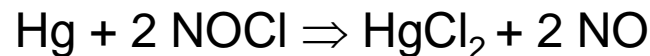
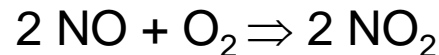
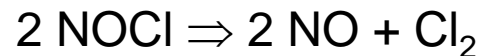
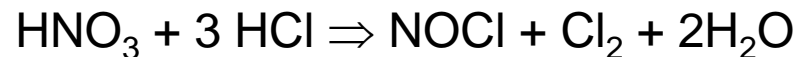
- 1) bauxit, korund
- 2) spinely  $M^{II}O \cdot M^{III}_2O_3$

# Převádění vzorku do roztoku

- **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
- $M^{II} + 2 NO_3^- + 8 H^+ \Leftrightarrow 3 M^{2+} + 2 NO + 4 H_2O$
- As, Sb přecházejí do rozt. (H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>)
- Sn – sráží se kys. cíničitá:
$$Sn + 4 NO_3^- + 4 H^+ + (x-2) H_2O \Leftrightarrow SnO_2 \cdot x H_2O + 4NO_2^-$$
- koncentrovaná HNO<sub>3</sub>
  - pasivace Al, Cr, Fe
  - oxidace organických látek

# Převádění vzorku do roztoku

- **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

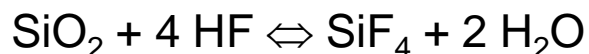




# Převádění vzorku do roztoku

## □ HF koncentrovaná

- rozkládá všechny silikáty:



- rozklady hornin, rud (Nb, Ta, W), skel, keramiky, slitin
- používá se ve směsi s  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{HClO}_4$  (zvýšení teploty varu), kys. sírová váže vodu a zabraňuje tak hydrolyze, kyselina chloristá má oxidační účinky

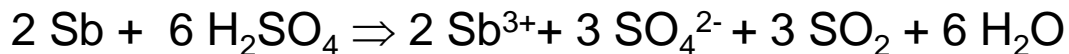
## □ $\text{H}_2\text{SO}_4$

- 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 dusíkatých látek

# Převádění vzorku do roztoku

- **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>**
  - 1) rozklad slitin
  - 2) ferrovanad, ferrosilicium, ferrochrom, ferrobór

# Převádění vzorku do roztoku

## ■ ROZKLAD V HYDROXIDECH

### □ NaOH, KOH (35%)

#### ■ rozpouští:

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



# Převádění vzorku do roztoku

## ■ TAVENÍ

- pochod, při kterém za vysokých teplot přechází zahřívaná hmota z pevného skupenství do kapalného
- tavením vznikají sloučeniny, které jsou rozpustné ve vodě nebo ve zředěných kyselinách
- podle použitého tavidla se rozeznává **tavení alkalické a kyselé**
  - **alkalické tavení**: převádění kyselých složek (křemičitanů, síranů) do roztoku tavením, tavidlem je bezvodý uhličitan sodný nebo směs uhličitanu sodného a draselného
  - **kyselé tavení**: převádění zásadotvorných oxidů na rozpustné soli (kovové oxidy ap.) do roztoku tavením se síranem draselným, nebo s tetraboritanem sodným

## ■ TAVIDLA

- látky používané při rozkladu tavením
- tavidla pro alkalická tavení jsou např. uhličitan sodný bezvodý, alkalické hydroxidy, směs uhličitanu sodného a síry; pro kyselá tavení jsou např. disíran draselný, oxid boritý, kyselina boritá a tetraboritan sodný

# Převádění vzorku do roztoku

## ■ ALKALICKÉ TAVENÍ

- rozkládá se: křemen, sklo, porcelán, smalty, cement, hlinitokřemičitany

### □ $\text{Na}_2\text{CO}_3$

- 1) hlinitokřemičitany přecházejí na rozpustné alkalické hlinitany a křemičitany
- 2) ostatní oxidy přejdou na karbonáty nebo depolymerují a v HCl přejdou na rozpustné chloridy

### □ $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$

tavení v kelímcích z Ag, Ni nebo Fe

- rozkládá se: rudy W, Sn, Cr, Ti, Sb, Zr, karborundum, bauxit, částečně silikáty

### □ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , $\text{LiBO}_2$

- 1) vznik borátových skel rozp. ve zřed. kyselinách – zachování Si v roztoku

# Převádění vzorku do roztoku

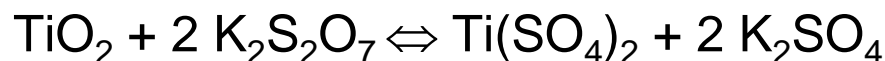
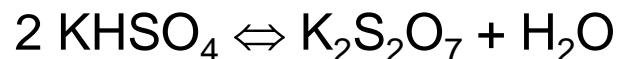
## ■ SLINOVÁNÍ – SINTRACE

- 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  $\text{H}_2\text{O}$

# Převádění vzorku do roztoku

## ■ KYSELÉ TAVENÍ

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



- rozkládají se: hlinitany, spinely, rudy Cu, Sb, Ni, Ti
- loužení síranů Zr a Ti za chladu při okyselení  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- aktivní složkou síranového tavení je  $\text{SO}_3$

