



Základy analytické chemie

ανάλυσις = analysis = analýza = rozbor (nejen chemický)

OBOR ANALYTICKÉ CHEMIE ZAHRNUJE:

- vývoj postupů správného odběru vzorků
- výzkum zákonitostí chemických reakcí
- výzkum v oblasti fyzikálně - chemických a biochemických interakcí
- vývoj a aplikaci analytických metod a postupů
- vývoj analytické instrumentace
- vývoj metod pro zpracování analytických dat
- interpretaci informací o chemickém složení a povaze látek v prostoru a v čase

- odběr a úprava vzorku
- zjišťování přítomnosti látek
- zjišťování množství (koncentrace) látek
- soubor analytických postupů

sledování výrobních procesů

monitorovací a kontrolní analýza (kontrola čistoty vod, půd, ovzduší, potravin)

biochemické a klinické analýzy (diagnostika chorob, analýza léčiv, drog)

....

Základní pojmy

➤ **vzorek** - pracovně „analyzovaný materiál“, přesněji „reprezentant analyzovaného materiálu“

analyt - předmět analýzy – prvek, sloučenina k identifikaci, stanovení

matrice - zbytek vzorku kromě analytu (vliv na identifikaci, stanovení)

➤ **analýza kvalitativní – (Co?)**

důkaz anorganických látek- přítomnost iontů
organických látek – prvky a funkční skupiny

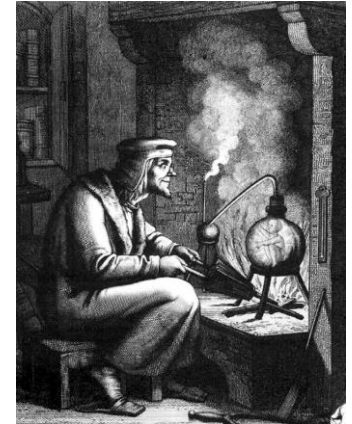
identifikace – zjištění přítomnosti konkrétní molekuly

➤ **analýza kvantitativní - (Kolik?)**

stanovení – určení množství analytu (obsah nebo koncentrace)

➤ metody subjektivní

- vlastní smyslové pozorování - barva, lesk, zápach, chuť, struktura
- využití smyslů jiných organismů



➤ metody objektivní

- přístroje snímající a měřící určitou vlastnost (analytickou) systému
- - metody instrumentální



➤ přímý způsob

- bez externího působení na vzorek

➤ nepřímý způsob

- interakce vzorku a vnějšího působení

výsledek – odezva: **je/není** - údaj kvalitativní
velikost - údaj kvantitativní

- nevyvolá odezvu - negativní důkaz
- neselektivní - odezva většiny látek ve vzorku
- selektivní - látky patřící do určité skupiny
- specifická - charakteristická pro určitou látku

Klasifikace analytických metod podle objektu analýzy

- **Materiál:**

- ✓ analýza vody, geologických materiálů, metalurgických materiálů, keramiky, stavebních hmot,
- ✓ životního prostředí, léčiv, potravin, klinická analýza

- **Typ stanovované složky-analytu:**

- ✓ prvková analýza anorganických i organických vzorků
- ✓ analýza organických sloučenin
- ✓ analýza radioaktivních izotopů

● Obsah stanovovaných složek

- ✓ hlavní složka 1-100 %
- ✓ vedlejší složka 0,01-1 %
- ✓ mikrosložka $< 0,01$ %
- ✓ stopová analýza $< 0,0001$ % ($\mu\text{g/g}$)
- ✓ ultrastopová analýza (ng/g , pg/g)

● Velikost vzorku (g, mg, μg , ng, μl , nl)

mikroanalýza

- Chemické metody

- ✓ Gravimetrie (vážková analýza)
- ✓ Volumetrie (odměrná analýza)

- Fyzikálně-chemické a fyzikální metody

- ✓ Spektroskopické (optické) metody (záření, částice – elektrony, ionty)
- ✓ Elektroanalytické metody
- ✓ Termické analytické metody
- ✓ Radiochemické metody

Separáční analytické metody

kapalinová extrakce

iontová výměna

chromatografické metody

destilační analytické metody

Biochemické metody

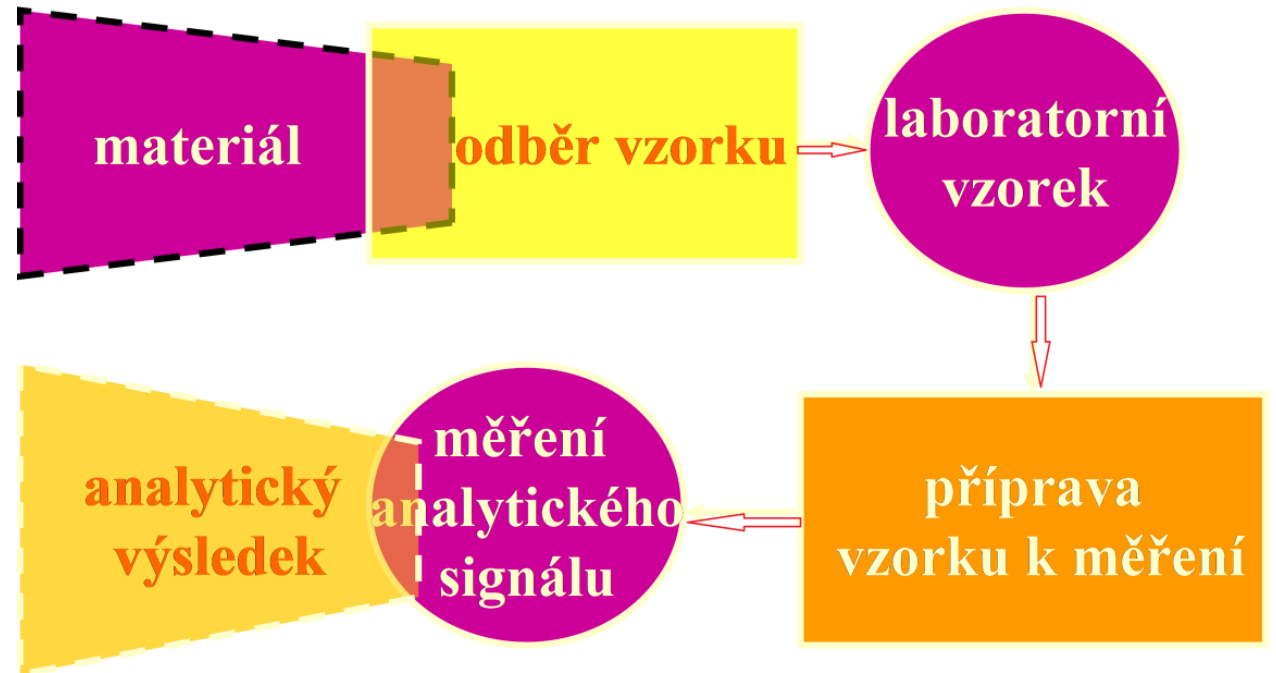
enzymatické reakce

mikroorganismy

Obecný postup při analýze

● Odběr vzorku

- ✓ Reprezentativní vzorek
- ✓ Homogenní vzorek



● Převedení vzorku na formu vhodnou k analýze

- ✓ Rozpouštění, rozklad, lisování práškových vzorků
- ✓ Separace složek, zkoncentrování složek

- Měření analytického signálu

hmotnost, objem, tok elektromagnetického záření nebo iontů, elektrický potenciál, proud, náboj, vodivost

- Vyhodnocení dat

přepočítání na konečnou veličinu
střední hodnota, nejistoty stanovení

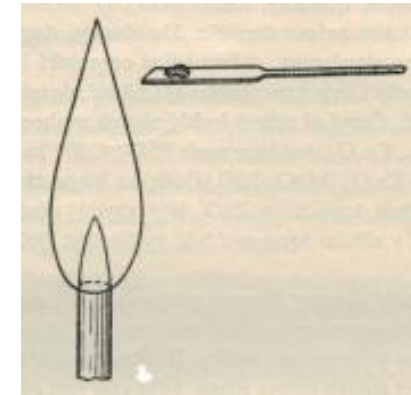
- Závěry a zpráva

➤ Odběr vzorku a jeho popis

➤ Předběžné (orientační) zkoušky

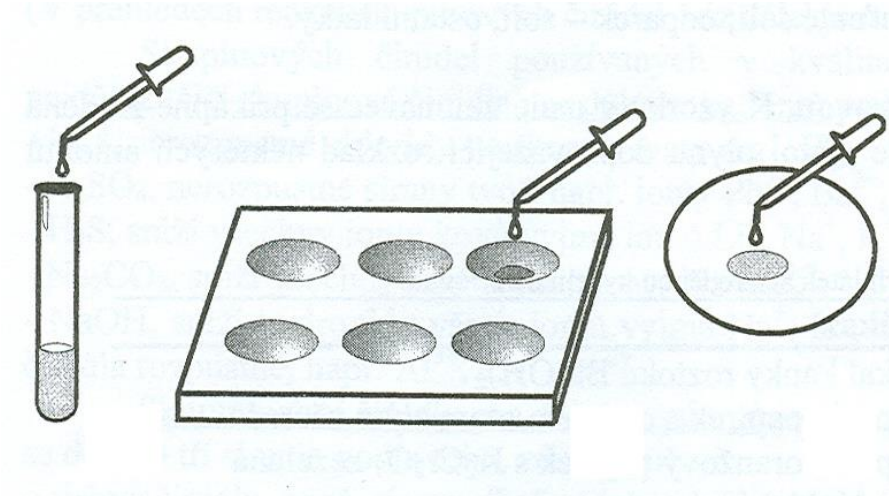
- zahřívání v plameni – látka vybuchuje, třaská
 - hoří
 - taví se
 - těká, sublimuje (zápach)
 - barví plamen
- zkoušky rozpustnosti
 - ve vodě
 - ve zředěné H_2SO_4
 - v koncentrované H_2SO_4
- perličkové reakce

➤ Převedení vzorku do roztoku



Provedení důkazových reakcí

- v semimikrozkumavkách (1 ml)
- v mikrozkumavkách (0,1 ml)
- na kapkovací desce (0,03 ml)
- na filtračním papíře (0,03 ml)
- pod mikroskopem (0,01 ml)

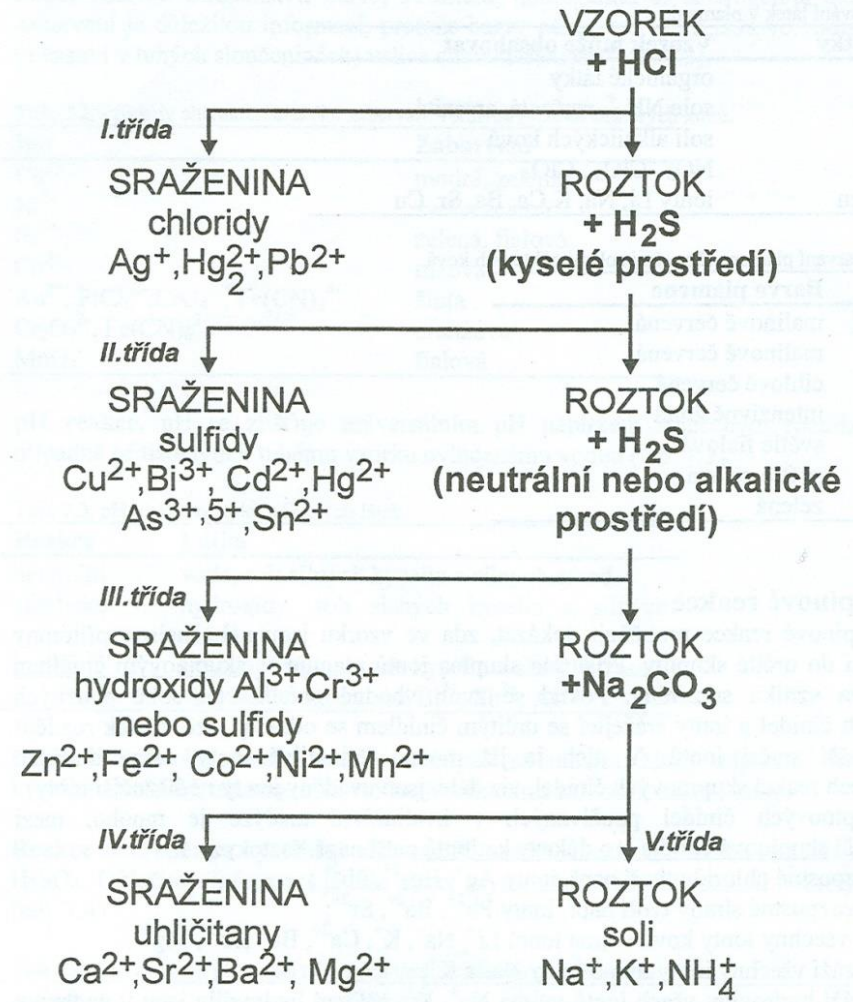


Kvalitativní analýza anorganických látek

- **Důkaz kationtů** - skupinové reakce kationtů a selektivní reakce kationtů (A. Okáč)
- 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
- **Důkaz aniontů** - skupinové reakce aniontů a selektivní reakce
- **Ověření výsledků**
- **Závěr rozboru**

Skupinové reakce kationtů

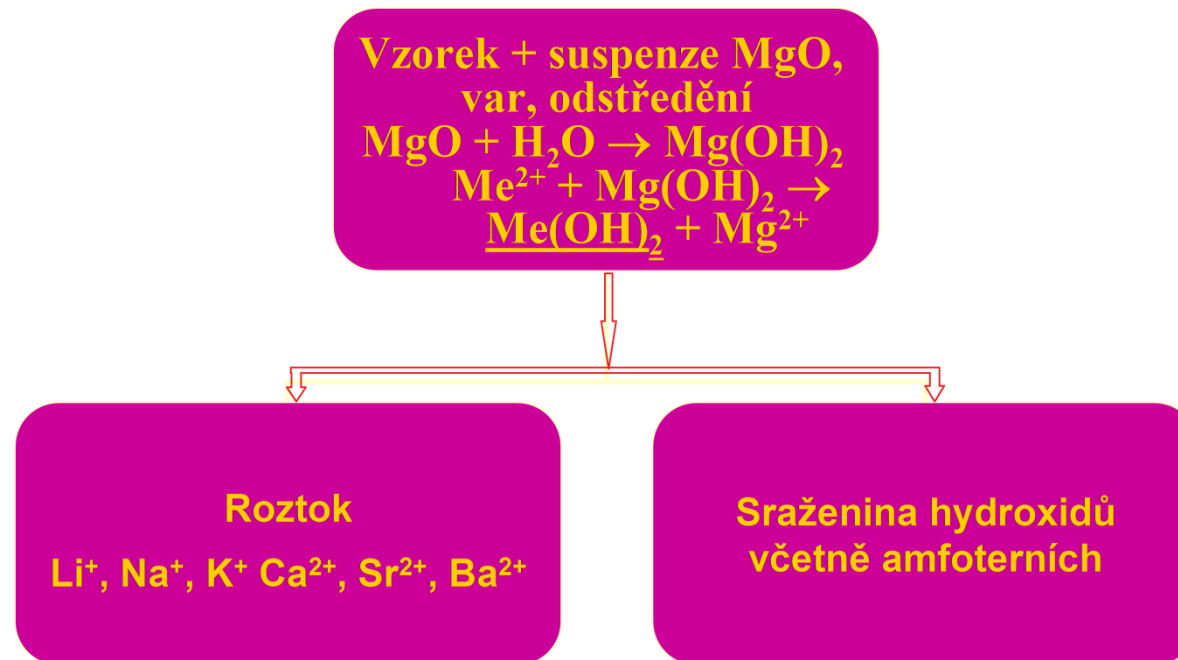
Kation	HCl	H ₂ SO ₄	NH ₃	NaOH	H ₂ S	(NH ₄)HS
Mg ²⁺	—	—	—	+	—	—
Ca ²⁺	—	(+)	—	(+)	—	—
Sr ²⁺	—	+	—	—	—	—
Ba ²⁺	—	+	—	—	—	—
Pb ²⁺	(+)	+	+	⊕	⊗	⊗
Ag ⁺	+	—	⊕	⊗	⊗	⊗
Hg ₂ ²⁺	+	—	⊗	⊗	⊗	⊗
Hg ²⁺	—	—	+	⊕	⊗	⊗
Cu ²⁺	—	—	⊗	⊗	⊗	⊗
Cd ²⁺	—	—	⊕	+	⊕	⊕
Bi ³⁺	—	—	+	+	⊗	⊗
Sb ³⁺	—	—	+	⊕	⊗	⊗
Sn ²⁺	—	—	+	⊕	⊗	⊗
Sn ^{IV}	—	—	+	⊕	⊕	⊕
Al ³⁺	—	—	+	⊕	—	+
Cr ³⁺	—	—	⊗	⊗	—	+
Fe ³⁺	—	—	⊗	⊗	—	⊗
Fe ²⁺	—	—	⊕	⊕	—	⊗
Mn ²⁺	—	—	⊕	⊕	—	⊗
Zn ²⁺	—	—	⊕	⊕	—	+
Co ²⁺	—	—	⊗	⊗	—	⊗
Ni ²⁺	—	—	⊗	⊗	—	⊗



System dělení kationtů

Oddělení iontů těžkých kovů

- $\text{NH}_4\text{HS} \Rightarrow$ srážení sulfidů (pro důkaz Mg^{2+}) příp. + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
(Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+)
- suspenze MgO



➤ oddělení iontů těžkých kovů

- povaření s MgO - nepoužitelné pro důkaz PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , AsO_4^{3-}
- povaření s Na_2CO_3 + neutralizace 2 mol l^{-1} HNO_3



- pomocí měniče kationtů (katexu)

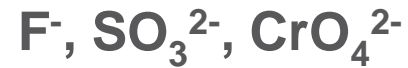
➤ skupinové reakce

Důkaz aniontů – skupinové reakce

I. nerozpustné Ba-soli + nerozpustné Ag-soli



nerozp. v HCl, v HAc



rozp. ve zř. HCl



rozp. ve zř. HAc

II. rozpustné Ba-soli + nerozpustné Ag-soli



nerozp. v konc. NH_3



rozp. v konc. NH_3

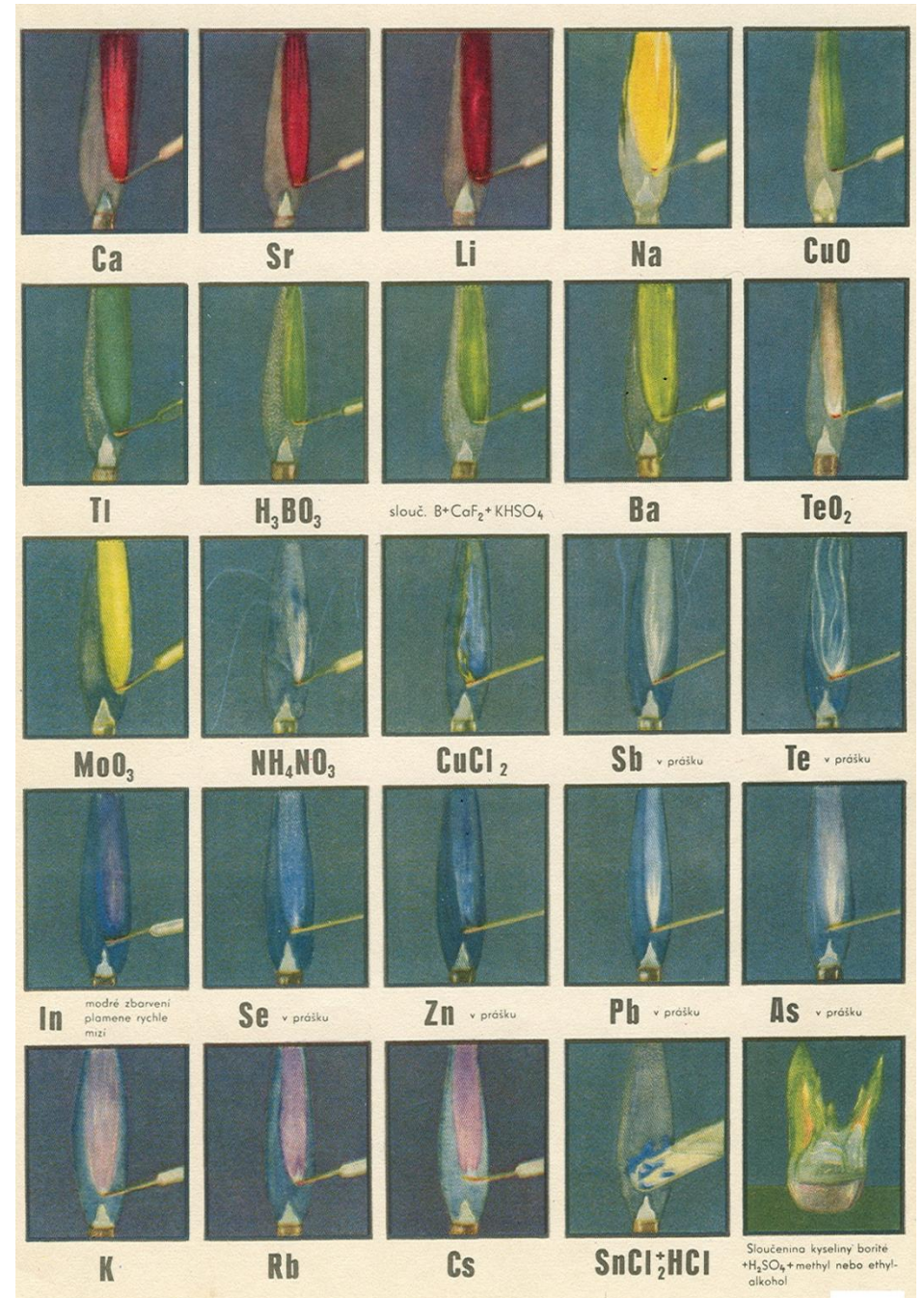
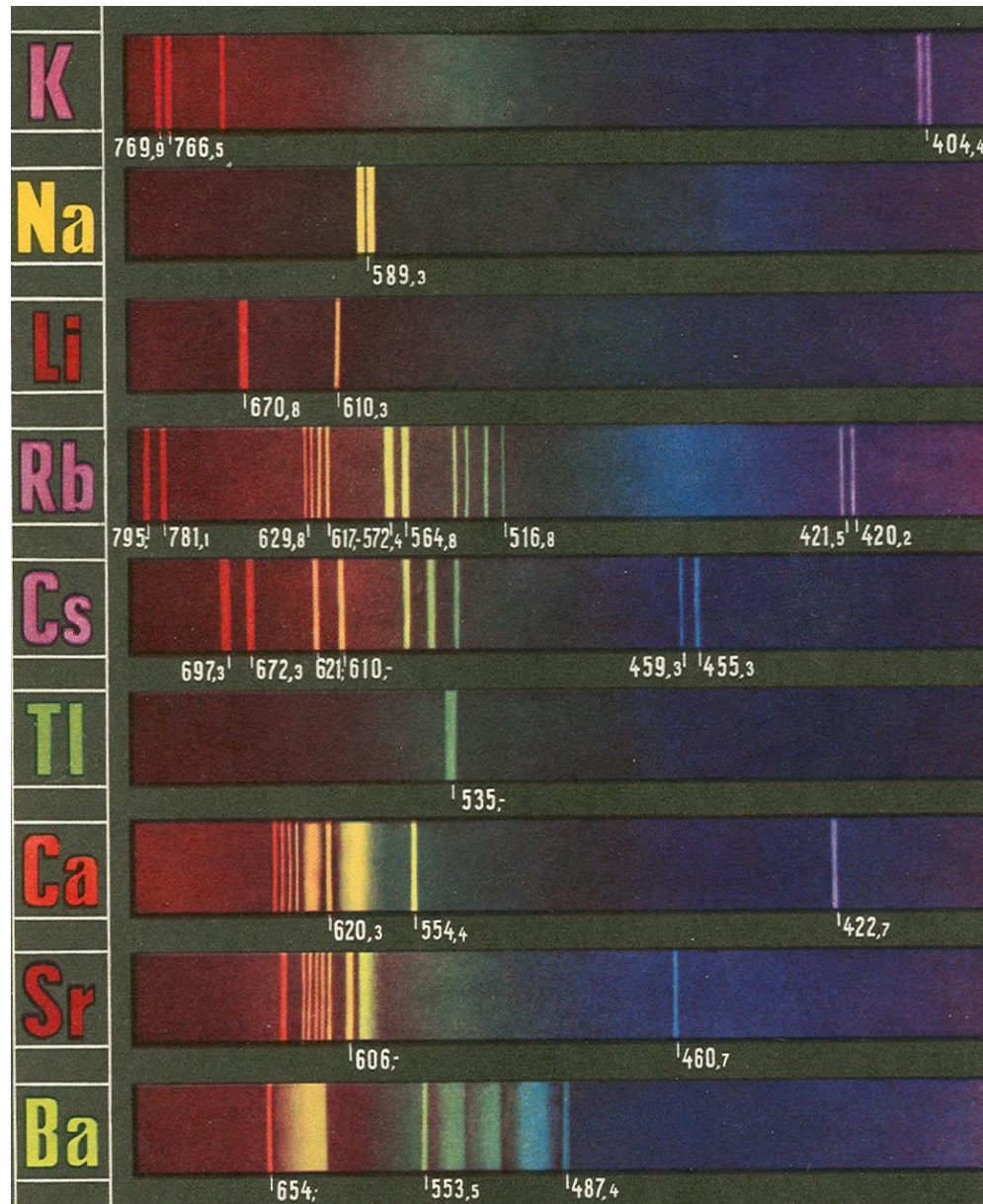


rozp. ve zř. NH_3

III. rozpustné Ba-soli + rozpustné Ag-soli



Důkaz kationtů - emise v plameni



Důkazy iontů

Důkaz Na⁺

octan uranylo-hořečnatý nebo octan uranylo-zinečnatý

světle žlutá krystalická sraženina

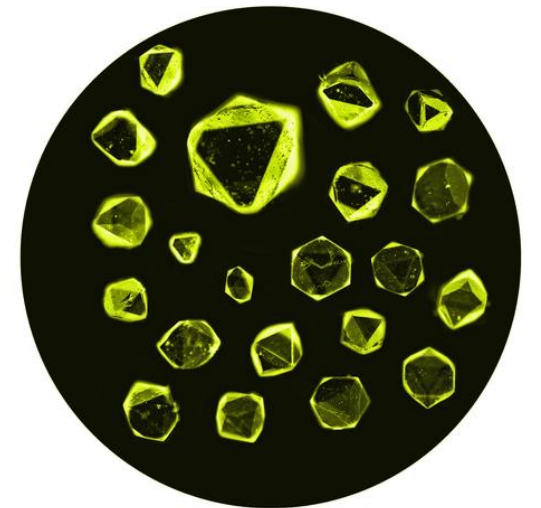


charakteristické krystalky

stěny z rovnostranných trojúhelníků, oktaedrické krystaly, šesticípá hvězda

ruší: nadbytek K⁺, Li⁺ s Li⁺ - zelenavě žlutá sraženina

PO₄³⁻, AsO₄³⁻, MoO₄²⁻ – málo rozpustné soli UO₂²⁺
v alkalickém prostředí se sráží činidlo – žlutá amorfnní sraženina



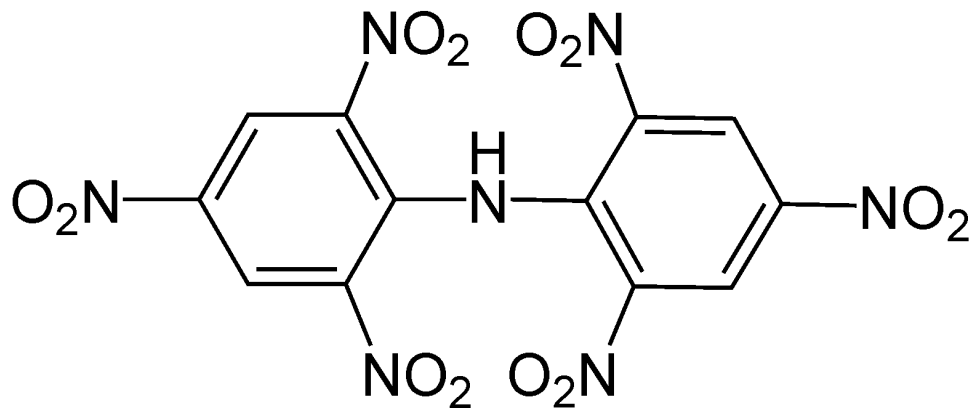
NaMg(UO₂)₃(CH₃COO)₉ · 9H₂O

0.5 mm

Důkazy iontů

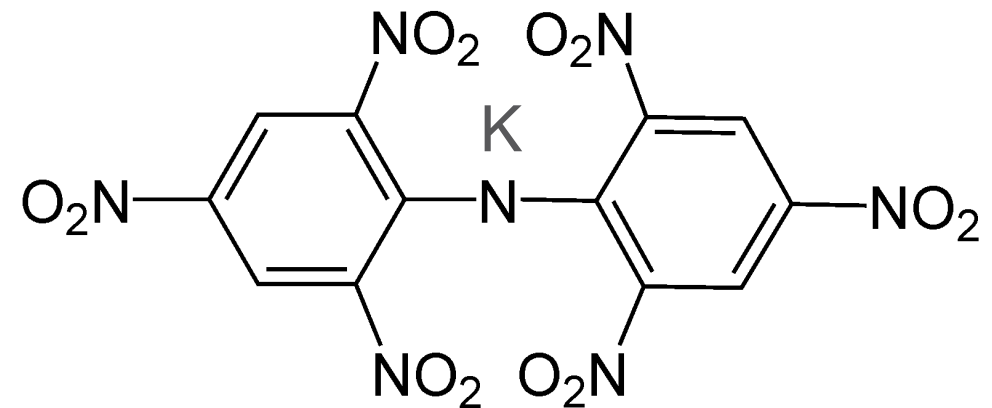
Důkaz K⁺

dipikrylamin



oranžově červená sraženina

- sůl hexanitrodifenylaminu (dipikrylaminu)
- hexagonální krystalky



Důkaz Ca^{2+}

- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

jednoklonná prismata šikmo ukončená vedle srostlic

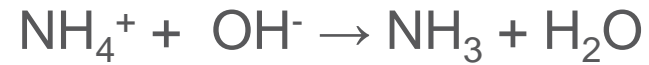
v silně kyselém prostředí vznik jehličkovitých krystalů v hvězdicích



Důkazy iontů

Důkaz NH_4^+

- těkavé – odkouření

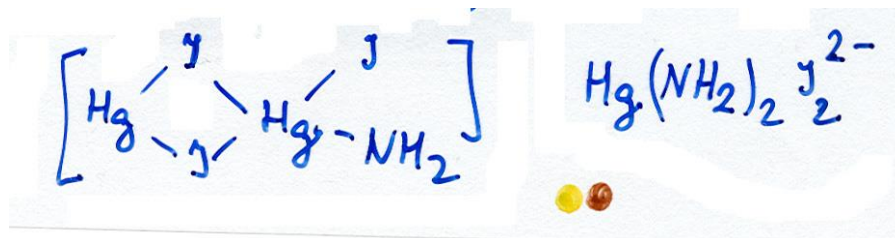


pH papírek (navlhčený)

Nesslerovo činidlo (alkalický roztok jodortuťnatanu)

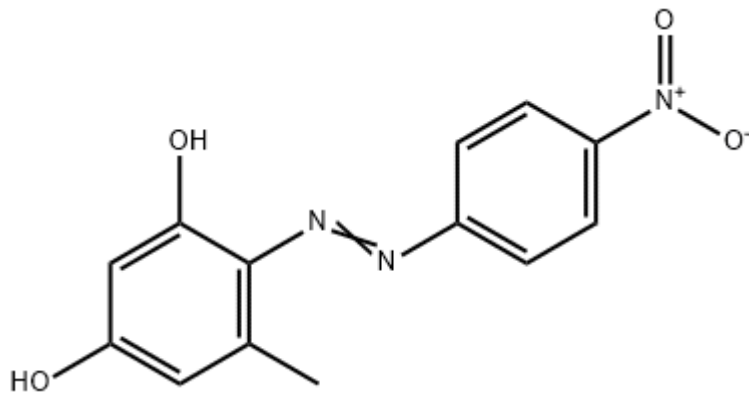


žlutá až hnědá sraženina $\text{Hg}_2\text{I}_3(\text{NH}_2)$, $\text{HgI}_2(\text{NH}_2)_2^{2-}$



Důkaz Mg^{2+}

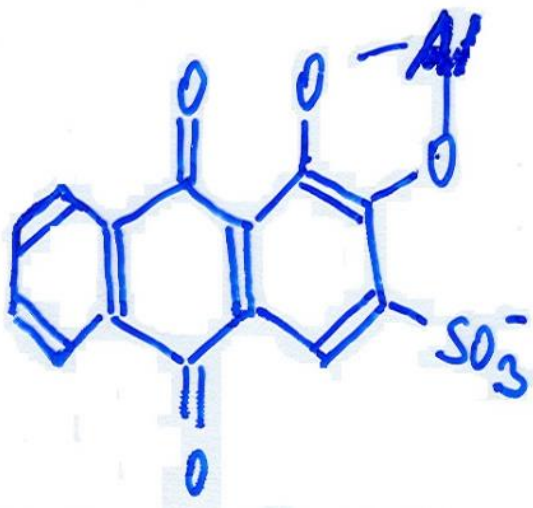
- důkaz po odkouření NH_4^+ solí, oddělení iontů těžkých kovů
- reakce **s magnezonem** (4-nitrobenzenazo-resorcin nebo 4-nitrobenzenazo-1-naftol) v alkalickém prostředí – vysrážený $Mg(OH)_2$ tvoří s Mg v alkalickém prostředí **chrpově modrý chelát**, který je stabilizován adsorpcí na sraženině $Mg(OH)_2$



- reakce s thiazolovou **(titanovou) žlutí** - červený komplex na $Mg(OH)_2$

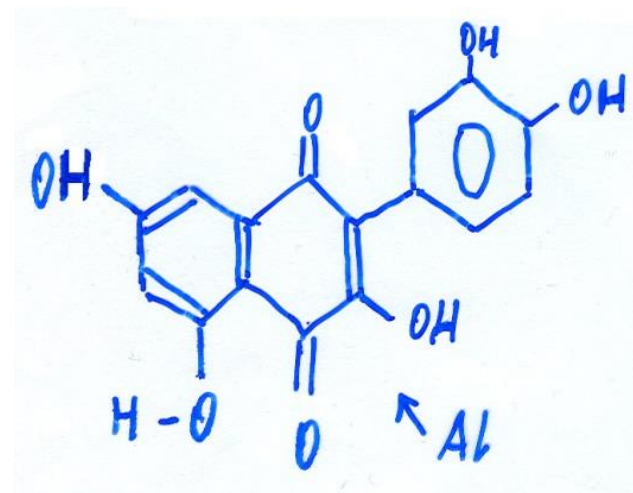
Důkaz Al^{3+}

- oddělení pomocí NaOH – jako $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- reakce s alizarinem S
(1,2-dihydroxyantrachinon-3-sulfonan)



červený lak – chelát AlL ,
povrchově adsorbovaný na $\text{Al}(\text{OH})_3$

- reakce s kvercetinem
(pentahydroxyflavon)



zeleně fluoreskující chelát
(při $\text{pH} = 1-4$)

Komplexotvorné reakce

- **komplexy**

vznikají koordinační vazbou mezi **centrálními ionty a ligandy**

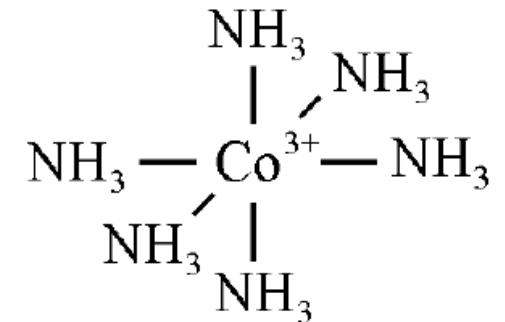
- **ligandy** – anionty nebo neutrální molekuly
- donory elektronového páru

- **centrální ionty** – akceptory elektronového páru

- počet monodonorových ligandů udává **koordinační číslo** (2, 4 a 6)

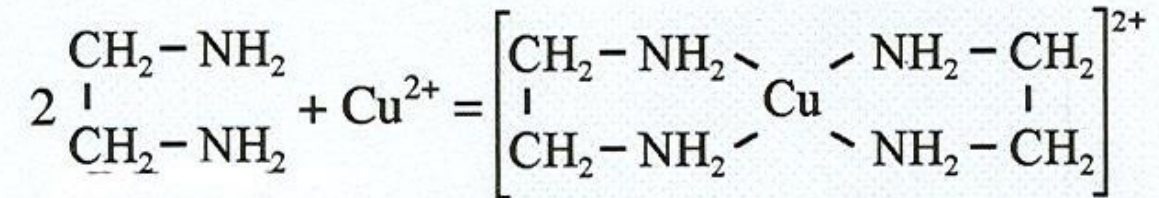
- polydonorové ligandy mohou tvořit **cheláty neboli cyklické komplexy**

hexaamminkobaltitý iont $[Co(NH_3)_6]^{3+}$



Komplexotvorné reakce

Příkladem chelátu je cyklický komplex iontů měďnatých s ethylendiaminem



- komplexní kation s pětičlennými cykly
- komplexní ionty tvořící chelátový kruh jsou většinou stabilnější než ionty s monodonorovými ligandy – **chelátový efekt**
- komplexní sloučeniny s **elektrickým nábojem** - **rozpuštěné ve vodě**
- **nenabité** komplexy - **ve vodě nerozpustné**

Komplexotvorné reakce

- při vzniku komplexů – **rovnováha**

- kation + ligand = komplex $M + nL = ML_n$

$$\beta = [ML_n]/([M] \cdot [L]^n) \quad \text{konstanta stability } \beta$$

- postupná koordinace ligandu



rovnovážné konstanty K_1, K_2, K_n - dílčí konstanty stability

- $\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ celková konstanta stability
- podle β : stabilní a nestabilní komplexy

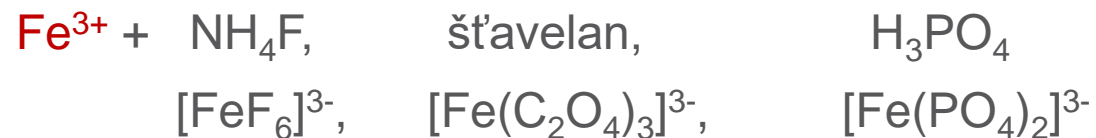
Ligand	Komplex	log	
CN ⁻	[Cu(CN) ₄] ²⁻	β_4	30,3
	[Ag(CN) ₂] ⁻	β_2	19,8
	[Cd(CN) ₄] ²⁻	β_4	17,1
	[Fe(CN) ₆] ³⁻	β_6	31,0
	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	β_6	24,0
	[Hg(CN) ₄] ²⁻	β_4	41,5
NH ₃	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	β_2	7,2
	[Ni(NH ₃) ₄] ²⁺	β_4	7,6
	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	β_6	8,2
	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	β_6	4,5
I ⁻	[HgI ₄] ²⁻	β_4	30,3
	[CdI ₄] ²⁻	β_4	6,1
F ⁻	[AlF ₆] ³⁻	β_6	20,7
	[FeF ₆] ³⁻	β_6	16,1

Co je to konstanta stability komplexu?

Komplexotvorné reakce

Využití

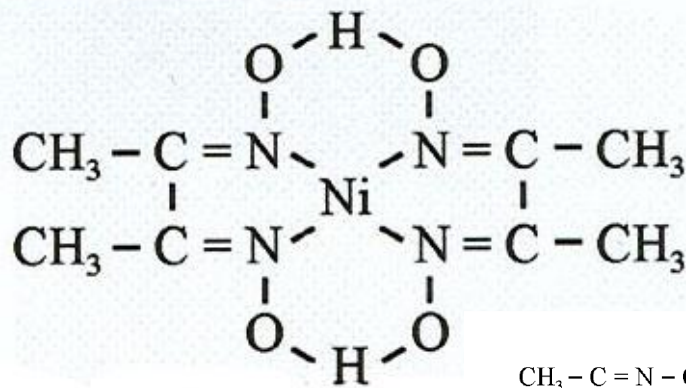
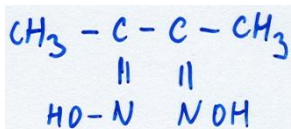
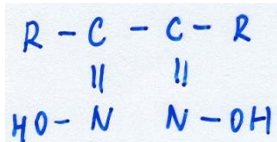
- selektivnější důkaz
- snadnější oddělení iontu
- srážedlo pro řadu iontů při nerozpustnosti komplexu ve vodě – vážková analýza
- při rozpouštění prakticky nerozpustných látek
- barevné komplexy – důkaz - fotometrické stanovení
- stále rozpustné komplexy – v odměrné analýze
- při maskování (stínění) iontů v roztoku



Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^{V} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} + kyselina citronová nebo vinná – komplexy stále v alkalickém prostředí, takže NH_4OH ani NaOH nesráží jejich hydroxidy

Reakce s dimethylglyoximem (diacetyldioximem)

dioximy alifatických
1,2 diketonů (LH₂)



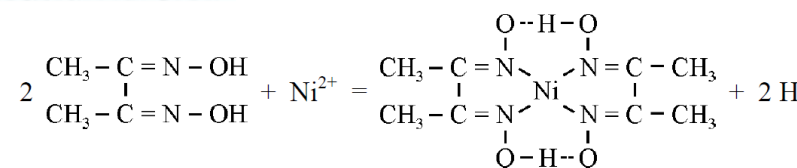
chelát:

čtvercově planární struktura

2 x pětičlenný stabilní chelátový cykl

2 x šestičlenný chelátový cykl

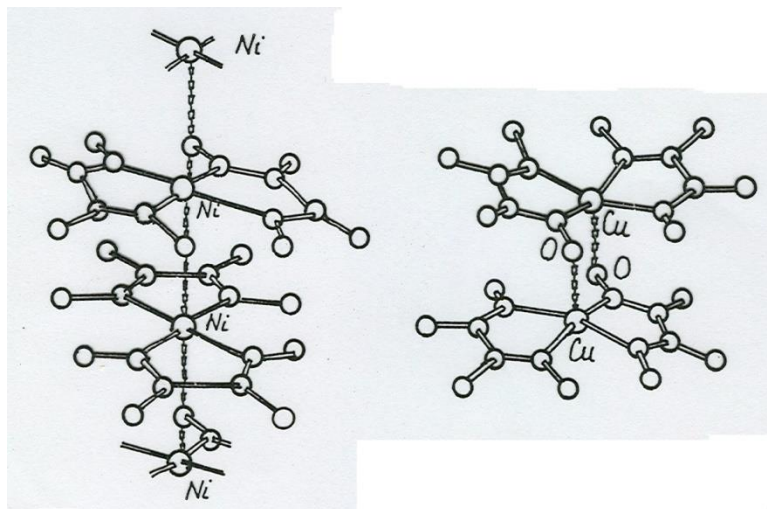
intra-molekulární vodíkové vazby
(přídavná stabilizace)



*monojaderný,
dvoudonorový
neutrální komplex
s koordinačním
číslem 4*

Stabilita chelátů s dimethylglyoximem

- Pd(LH)₂ log β₂ = 34,1 stabilní, vznik v 0,1 mol l⁻¹ HCl
- Ni(LH)₂ log β₂ = 21,8 méně stabilní, vznik v alkalickém prostředí
- stabilita Pd(LH)₂ > Cu(LH)₂ > Ni(LH)₂ > Co(LH)₂



Důkaz Co^{2+} a Fe^{3+} s SCN^-

- pH 2 – 5
- FeNCS^{2+} ($\log \beta_1 = 2,1$), Fe(NCS)_2^+ ($\log \beta_2 = 4,3$), Fe(NCS)_3 ($\log \beta_3 = 5,6$)
- CoNCS^+ ($\log \beta_1 = 1,0$), Co(NCS)_2 ($\log \beta_2 = 4,3$), Co(NCS)_4^{2-} ($\log \beta_4 = 3$)
- + F^-



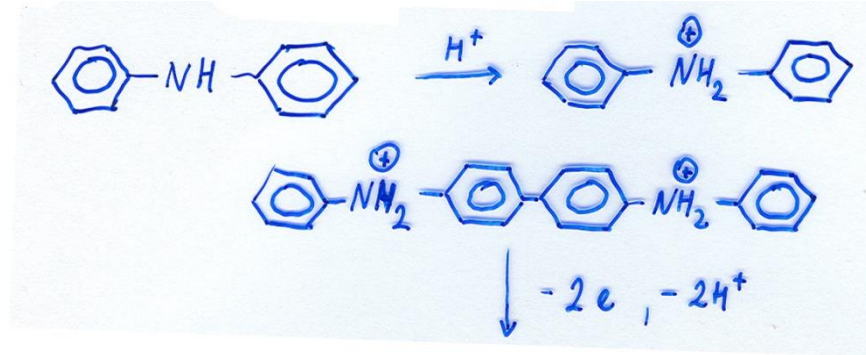
$\text{Co}^{2+} + \text{F}^-$ netvoří stabilní komplex ($\log \beta_1 = 0,7$)

Jak se provádí důkaz Co^{2+} za přítomnosti Fe^{3+} ?

Důkazy iontů

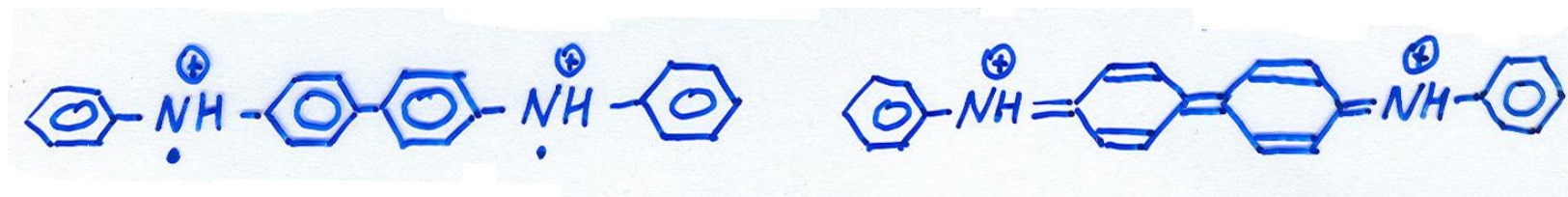
Důkaz NO_3^-

oxidací difenylaminu



(v konc. H_2SO_4)

difenylaminová modř



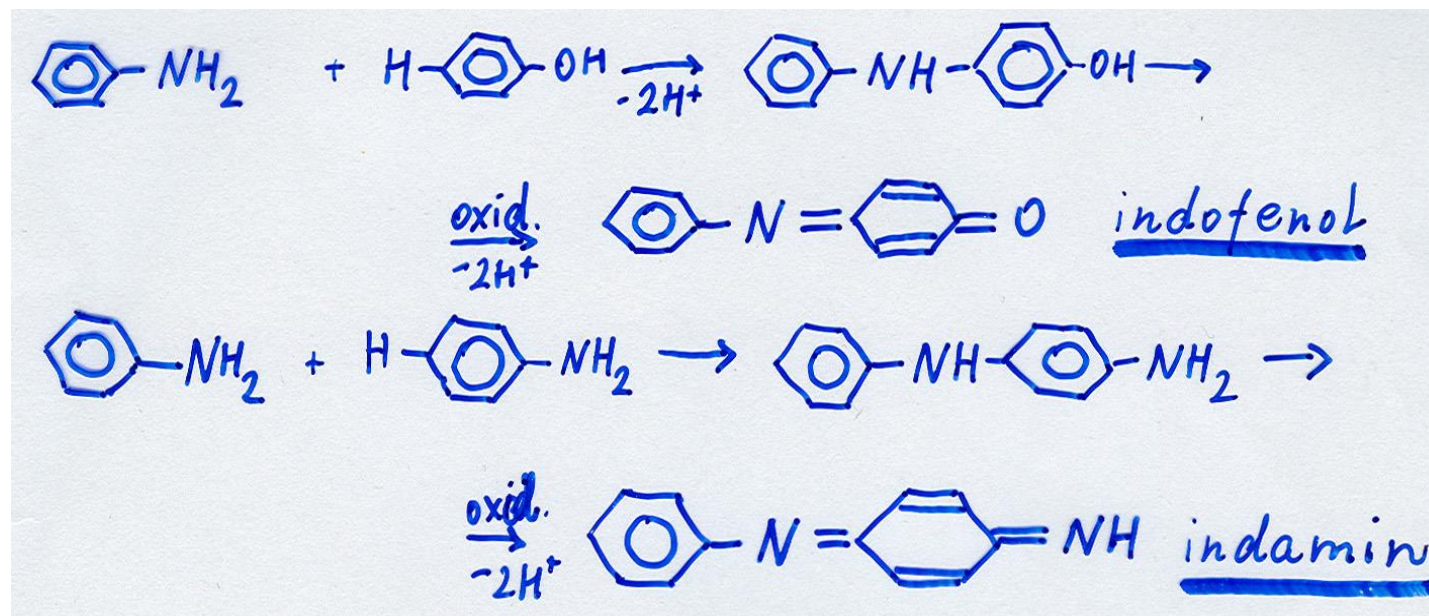
semichinon biradikál
modrý tripletový stav

singletový stav
oranžově hnědý

Důkazy iontů

Důkaz Cl⁻

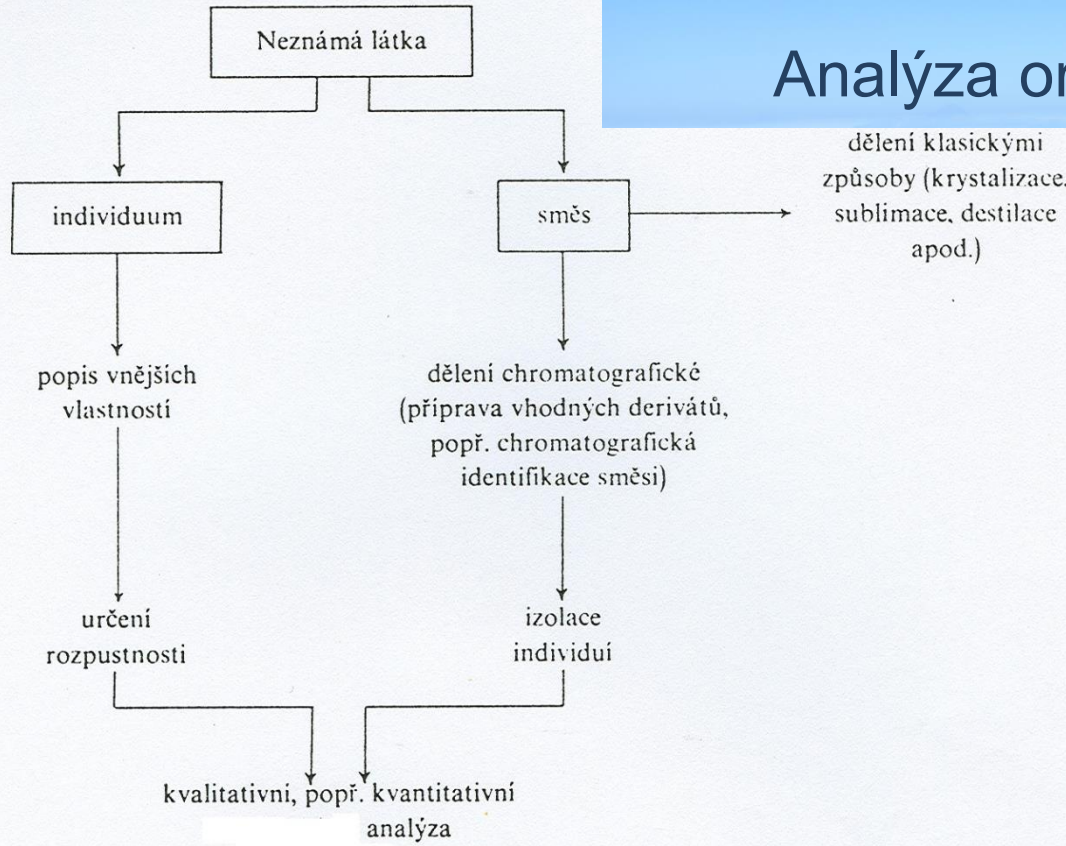
- po oxidaci na Cl₂ (KMnO₄, H₂SO₄)
Denigesovým činidlem (fenol + anilin)



Důkaz PO₄³⁻

- reakcí s molybdenanem – žlutá sraženina
vznik (NH₄)₃P(Mo₃O₁₀)₄, (NH₄)₂HP(Mo₃O₁₀)₄

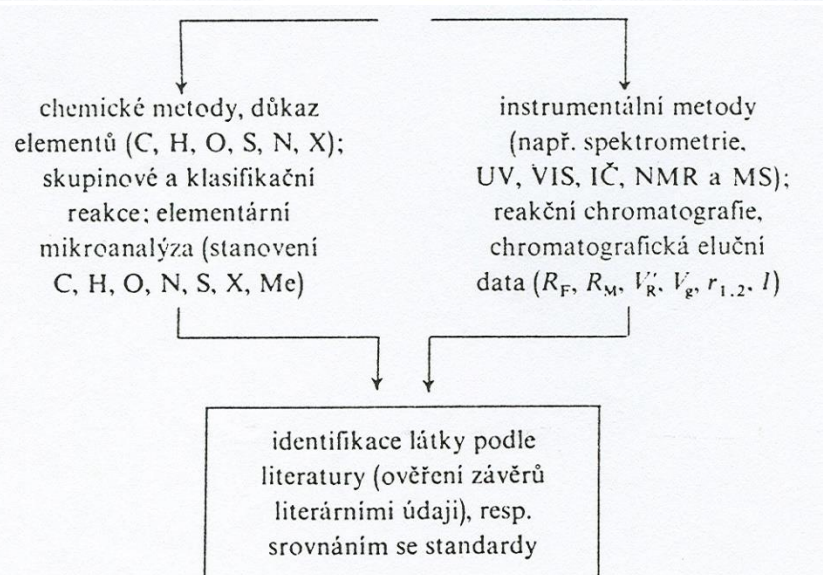
Analýza organických sloučenin



analýza biologických materiálů
analýza půd, vod, ovzduší
stanovení barviv, pesticidů, léčiv,
potravinářských aditiv, vitaminů

Kvalitativní analýza

- důkaz a identifikace čisté látky nebo určení složení směsi



Schematický postup při identifikaci organických látek

Klasický postup identifikace organických látek

- **zkoušky na jednotnost** – chemické individuum – ostrá teplota tání a varu, konstantní hustota, index lomu
- **molekulárně analytické metody** – zjišťování vlastností spojených se stavbou a velikostí molekuly – skupenství, barva, T_{varu} , $T_{\text{tání}}$, index lomu, optická otáčivost, rozpustnost
- **elementárně analytické metody**
- ✓ - důkaz prvků po pyrolýze látky

- žiháním látky s CuO ve skleněné baničce:

Org-C \rightarrow CO₂, důkaz CO₂, roztok Ba(OH)₂ se zakalí;

Org-H \rightarrow H₂O, chladnější část baničky se orosí;

- tavením látky s Na (K) ve skleněné baničce (Lassaigneova zkouška):

Org-S \rightarrow Na₂S, důkaz sulfidů, např. papírek s octanem olovnatým zčerná;

Org-N \rightarrow NaCN, kyanid se převede na Fe(CN)₆⁴⁻ + Fe³⁺ dá berlínskou modř;

Org-X (X = Cl, Br, I) \rightarrow NaX, halogenidy se sráží Ag⁺ ionty;

- žiháním měděného drátu ovlhčeného testovanou látkou (Beilsteinova zkouška) pro důkaz přítomnosti halogenu v molekule (např. při důkazu chlorovaných a nechlorovaných rozpouštědel):

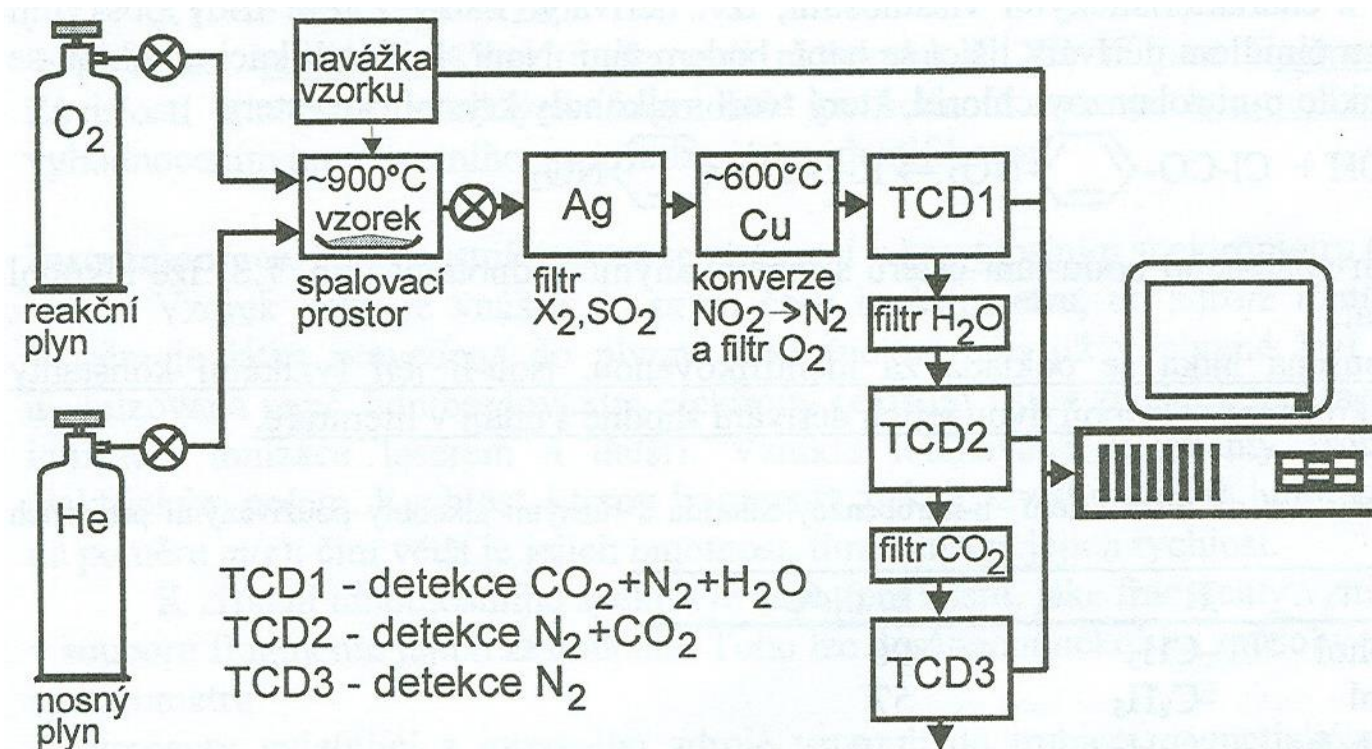
Org-Cl + Cu \rightarrow CuCl₂, zabarví plamen do zelena.

Klasický postup identifikace organických látek

➤ elementárně analytické metody

- ✓ - stanovení prvků po pyrolýze látky – ke zjištění poměrného zastoupení prvků – k určení empirického vzorce sloučeniny

- na přístrojích pro elementární analýzu



Schema přístroje pro elementární analýzu v uspořádání pro stanovení uhlíku, vodíku a dusíku. Navážený vzorek se spálí v kyslíku. Vzniklé plynné reakční produkty jsou z reakčního prostoru vypláchnuty heliem do dalších částí aparatury a stanoveny na základě jejich různé tepelné vodivosti. Z údajů tepelné vodivostních detektorů (TCD, thermal conductivity detector) a z navážky vzorku se spočítá procentuelní zastoupení jednotlivých prvků ve sloučenině.

Klasický postup identifikace organických látek

➤ **strukturně analytické metody**

- ✓ - zjištění přítomnosti funkčních skupin
- reakce s KMnO_4
 - štěpení násobných vazeb (vznikají $-\text{COOH}$ deriváty)
 - oxidace $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$
- **Fehlingova reakce**
 - reakce s CuSO_4 a vínanem sodno-draselným v prostředí KOH
 - důkaz redukujících sloučenin, zejména sacharidů
 - vznik červenohnědé sraženiny Cu_2O
- **reakce s Tollensovým činidlem**
 - s amoniakálním roztokem Ag^+
 - aromatické i alifatické aldehydy vyredukuje elementární Ag
- reakce s kyselinou dusitou - reakce diazotační a kopulační slouží k důkazu a určení aminů

Klasický postup identifikace organických látek

➤ **strukturně analytické metody**

- určení uhlovodíkové kostry (tj. základní uhlovodík)

- přípravou vhodných derivátů látky – reakce se speciálním činidlem za vzniku sloučeniny s charakteristickými vlastnostmi (např. $T_{\text{tání}}$)
 - látka se pokládá za identifikovanou jsou-li její fyzikální konstanty a fyzikální konstanty alespoň dvou jejích derivátů shodné s údaji v literatuře

Instrumentální metody identifikace

- **Hmotnostní spektrometrie (MS – Mass Spectrometry)**
- **Nukleární magnetická rezonanční spektrometrie (NMR – Nuclear Magnetic Resonance)**
- **Infračervená spektrometrie (IR – Infrared spectrometry)**
 - identifikace na základě počítačového porovnání odezvy přístroje na neznámou látku s odezvami na známé látky, které jsou uloženy v počítači
- účinný systém – spojení se separačním zařízením (chromatografické metody)

DOPORUČENÁ LITERATURA

Sommer L.: Základy analytické chemie I, II, VUT Brno, 2000.	UKB	on-line
Skoog D. A. - West D. M. - Holler F. J., Crouch S.R.: Analytická chemie, VŠCHT vydavatelství 2019	UKB	-
Zýka J.: Analytická příručka I,II, 1988.	UKB	-
Holzbecher Z.: Analytická chemie, Praha 1987.	UKB	-
Pánek P., Doubek V.: Základy analytické chemie pro studenty ekologie 1994.	UKB	-
Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z.: Základní analytická chemie, UK Praha 2002.	-	-
Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R.: Fundamentals of Analytical Chemistry 2018.	UKB	-
Valcarcel C. H., Valcarcel M.: Principles of Analytical Chemistry. A Textbook, 2000.	UKB	-
Harris D. C.: Quantitative Chemical Analysis 2007.	UKB	-