

# KRÁTKY KURZ ODMERNEJ ANALÝZY

Ing. Ivona Paveleková, CSc.

Katedra chémie Pedagogickej fakulty Trnavskej univerzity v Trnave

## MERANIE HMOTNOSTI – VÁŽENIE

Jednou zo základných operácií využívaných v chemickom laboratóriu je zisťovanie hmotnosti vzorky – váženie. Pri tejto operácii porovnávame hmotnosť skúmanej vzorky s hmotnosťou závažia pomocou váh. Výsledok analýzy do veľkej miery závisí od presnosti a správnosti váženia.

Pri bežných laboratórnych operáciách sa používajú technické váhy („predvážky“), ktorých *váživosť* (maximálna hmotnosť, ktorú je možné odvážiť) je zvyčajne od 200 do 1000 g a *citlivosť* (presnosť stanovenia hmotnosti) je  $\pm 0,1$  g. Na presnejšie odmeriavanie hmotnosti sa používajú váhy analytické, ktorých *váživosť* zvyčajne nepresahuje 200 g, ale *citlivosť* je až  $\pm 0,01$  mg.

Staršie typy mechanických a poloautomatických analytických váh sú už dnes vo väčšine laboratórií nahradené digitálnymi analytickými váhami, ktoré sú uložené v presklennej skrinke, aby sa zamedzilo výchylkám spôsobeným prúdením vzduchu. Práca s digitálnymi analytickými váhami je oveľa jednoduchšia a rýchlejšia s možnosťou vynulovania hmotnosti predmetu položeného na váhach (tarovania). Analytické váhy sú veľmi citlivým a zvyčajne aj finančne nákladným prístrojom, ktorého správna funkčnosť môže výrazne ovplyvniť výsledok analýzy. Preto pri inštalácii váh a pri práci s nimi treba dodržiavať určité podmienky a pravidlá. Ak nemáme vybudovanú samostatnú miestnosť – váhovňu, umiestňujeme váhy do priestoru, kde nebudú vystavené korozívnym vplyvom ovzdušia a zmenám teploty. Inštalujeme ich zvyčajne na masívne konzoly, kde nepodliehajú otrasom a vibráciám, sú vzdialené od tepelných zdrojov, priameho slnečného žiarenia a výrazného prúdenia vzduchu. Pri inštalácii musíme zabezpečiť vodorovnú polohu váh. Robíme to pomocou zabudovanej vodováhy, zvyčajne otáčaním polohovacích nožičiek váh.

### *Pracovný postup pre váženie na analytických váhach:*

Pred samotným vážením sa presvedčíme, či sú váhy čisté, vo vodorovnej polohe a skontrolujeme ich nulovú polohu. Najmodernejšie digitálne váhy sa automaticky kalibrujú, čím kontrolujú svoje správne nastavenie. Predmet, ktorého hmotnosť zisťujeme, kladieme do stredu misky najlepšie pinzetou alebo kliešťami. Jeho hmotnosť nesmie presahovať *váživosť* váh, aby sa váhy nepreťažili. Vážený predmet musí byť suchý, čistý a jeho teplota má mať teplotu váh.

Navážované chemikálie nesmú prísť do styku s miskami váh, a preto sa vážia vo vhodných nádobách, napr. na hodinovom sklíčku, sklenej alebo porcelánovej lodičke, v sklenej nádobe so zabruseným viečkom, tzv. navážovačke. (Váženie na papieri nie je vhodné.)

Váženie uskutočňujeme pri zatvorených dvierkach, ktoré musia byť uzavreté aj po každom prídavku chemikálie. Prúdenie vzduchu pri otvorených dvierkach môže zapríčiniť, že sa údaj na digitálnom displeji neustáli na konštantnej hodnote.

Po ukončení váženia sa vážený predmet odstráni z misiek váh, prípadné rozsypané zvyšky chemikálií sa odstránia jemným vlasovým štetcom. Dvierka váh sa uzavrujú. Takýto postup pri ošetrovaní váh dodržiavame vždy pri každom meraní, aj keď budeme váhy v krátkom časovom odstupe používať znova.

## MERANIE OBJEMU KVAPALÍN

Vzhľadom na to, že pri väčšine chemických analýz sa pracuje s roztokmi, je meranie objemu roztokov vzoriek a skúmadiel jednou z najdôležitejších operácií. Hlavnou jednotkou vyjadrujúcou objem je 1 meter kubický ( $m^3$ ). Diely tejto jednotky sú decimeter kubický ( $dm^3$ ), centimeter kubický ( $cm^3$ ) a milimeter kubický ( $mm^3$ ). V praxi je povolené používať aj jednotky liter (l) a mililiter (ml), pričom platia vzťahy  $1\ l = 1\ dm^3 = 10^{-3}\ m^3$ .

Na meranie objemu kvapalín sa používajú rôzne odmerné nádoby, ktorých tvar, veľkosť a rozmery sú presne normalizované a štandardizované. Vzhľadom na objemovú rozťažnosť v dôsledku zvyšovania teploty je potrebné odmeriavať objemy telies pri určitej konštantnej teplote. Preto je na odmerných nádobách okrem objemu vyznačená aj príslušná teplota, pri ktorej bol objem nádoby kalibrovaný (najčastejšie  $20\ ^\circ C$ ).

Odmerné nádoby rozdeľujeme podľa presnosti merania objemu na dve základné skupiny:

- *odmerné valce* sú valcovité kalibrované nádoby s výlevkou, ktoré sa používajú na približné odmeriavanie objemu kvapalín,
- *odmerné banky, pipety a byrety* sú kalibrované pri určitej teplote a používajú sa na presné odmeriavanie objemov.

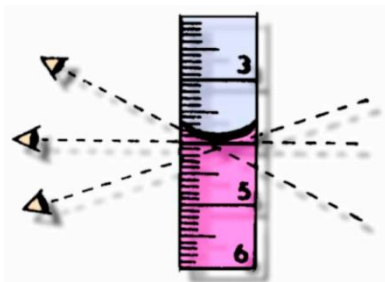
Ich použitie v pracovnom postupe rozlišujeme rozdielnym zápisom, napr. „pridajte  $25\ cm^3$  roztoku“ znamená použitie odmerného valca, pokyn „pridajte  $25,00\ cm^3$  roztoku“ znamená použitie pipety alebo byrety.

*Odmerné banky* slúžia na prípravu roztokov s presnou koncentráciou. Sú to sklené úzkohrdlé nádoby hruškovitého tvaru, do ktorých sa kvapaliny nalievajú až po vyznačenú rysku na hrdle označujúcu presný objem, na ktorý je banka kalibrovaná pri danej teplote. Presne tento objem má kvapalina, ktorá sa práve nachádza v odmernej banke (t. j. odmerná banka je „kalibrovaná na doliatie“). Ak kvapalinu z odmernej banky vylejeme, malé množstvo kvapaliny zostáva prilipnuté na jej stenách. Preto objem vyliatej kvapaliny je vždy menší ako objem odmernej banky.

Pri dávkovaní presného objemu kvapaliny používame *pipety* a *byrety*. Sú to sklené rúrky, ktoré môžu byť mať znázornenú stupnicu („dielikované“) alebo sú bez stupnice („nedielikované“). Roztoky z nich vytekajú, a tak môžu byť dávkované presné objemy kvapalín (pipety a byrety sú kalibrované „na vyliatie“). Nedielikované pipety majú presný objem kalibrovaný pri určitej teplote a označený ryskou. Dielikované pipety a byrety majú vyznačenú stupnicu delenú na mililitre ( $cm^3$ ) alebo ich zlomky.

Pre správne odmeriavanie objemu je dôležité jeho presné odčítanie zo stupnice alebo rysky na odmernej nádobe. Pri naliatí tekutiny do odmernej nádoby dochádza na rozhraní kvapaliny, steny nádoby a vzduchu vplyvom medzipovrchového napätia k oblúkovitému prehnutiu kvapaliny, vytvorí sa tzv. *meniskus* (☾). Pri odčítavaní objemu musí byť oko pozorovateľa v kolmej pozícii k spodnému okraju menisku, inak dochádza k tzv. paralaxnej

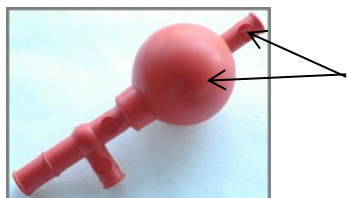
chybe a objem nie je správne odčítaný. Pri práci s farebnými alebo nepriehľadnými roztokmi sa odčítava objem pri hornom okraji menisku.



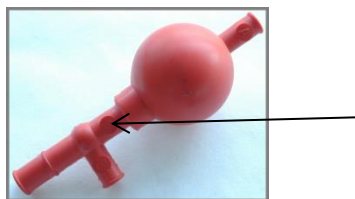
Správny pohľad odčítavania objemu zo stupnice je priamy pohľad (v strede)

Všeobecný postup pri pipetovaní je nasledovný. Dolný, zašpicatený koniec dokonale čistej a suchej pipety ponoríme do roztoku a pomocou gumeného balónika nasajeme kvapalinu do pipety asi 1 cm nad kalibračnú rysku. Pipetu vyberieme z roztoku a špičku pipety jemne utrieme filtračným papierom. Opatrne vypustíme prebytočné množstvo kvapaliny tak, aby sa meniskus hladiny meranej kvapaliny dotýkal rysky na pipete. Potom pipetu oprieme o stenu nádoby, do ktorej chceme roztok preniesť a kvapalinu necháme samovoľne vytiecť. Pri opakovanom pipetovaní toho istého roztoku môžeme pipetu použiť bez úpravy. Ak však pipetujeme iný roztok, treba pipetu vypláchnuť destilovanou vodou a najmenej raz roztokom, ktorý budeme pipetovať, aby na stenách pipety nezostali zvyšky predchádzajúcej kvapaliny a neznečistili tak pipetovaný roztok.

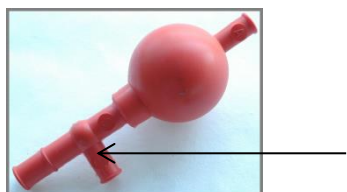
Práca s gumovým balónikom



Krok č.1 – súčasným stlačením bodu A (air) a balónika vypustíme z neho vzduch



Krok č.2 – stlačením bodu S (sucking) nasajeme do pipety roztok asi 1 cm nad rysku



Krok č.3 – stlačením bodu E (eliminate) upravíme hladinu kvapaliny po rysku a roztok vypustíme z pipety.



Byrety sú určené na presné odmeriavanie objemov pri odmerných stanoveniach – titráciách a práca s nimi sa riadi nasledovnými pravidlami. Suchá a čistá byreta sa naplní roztokom asi 1 cm nad kalibračnú rysku. Vytekание roztoku sa reguluje otáčaním výpustného kohúta byrety a meniskus kvapaliny sa musí dotýkať kalibračnej rysky. Presnosť merania závisí aj od rýchlosti vypúšťania kvapaliny, pretože kvapalina sa pri vytekaní zachytáva na stenách byrety. Meniskus roztoku nastavíme na nulovú hodnotu na stupnici tak, aby v byrete nezostali vzduchové bubliny. Po ukončení vypúšťania kvapaliny počkáme niekoľko sekúnd, kým všetok roztok prilnutý na stenách byrety stečie a odčítame presný objem na stupnici. Pri opakovanej titrácii postupujeme podobne ako pri pipetovaní. Ak v byrete zostáva ten istý roztok, doplníme ju po nulovú hodnotu a odmeriavanie opakujeme. V prípade použitia iného roztoku, musí sa byreta vypláchnuť destilovanou vodou a najmenej raz novým roztokom.

## ODMERNÁ ANALÝZA

Pod *odmernou analýzou* alebo aj *titráciou* rozumieme také stanovenie koncentrácie látok, ktoré je založené na zistení objemu skúmadla potrebného na úplné zreagovanie stanovovanej látky v analyzovanom roztoku. Pri titrácii meriame objem skúmadla s presne známou koncentráciou, ktorý je potrebný na to, aby práve kvantitatívne prebehla reakcia medzi stanovovanou látkou v návažku vzorky a skúmadlom (odmerným roztokom, titračným činidlom). Stav, pri ktorom je pridané látkové množstvo činidla chemicky ekvivalentné látkovému množstvu prítomnej stanovovanej zložky, sa označuje ako *bod ekvivalencie* (tiež stechiometrický bod, alebo teoretický koncový bod titrácie). Dosiahnutie bodu ekvivalencie sa pri titrácii najčastejšie stanovuje vizuálne pomocou tzv. chemických indikátorov, prípadne vznikom zákalu, resp. zrazeniny. Bod ekvivalencie sa však dá určiť aj meraním vhodnej fyzikálnej veličiny. Pri potenciometrických titráciách sa bod ekvivalencie určuje meraním potenciálu roztoku, pri konduktometrickej titrácii meraním vodivosti roztoku, pri fotometrickej titrácii meraním absorpcie a pod.

Reakcia prebiehajúca pri odmernej analýze musí zodpovedať určitým požiadavkám:

- musí byť *dostatočne* rýchla,
- musí prebiehať kvantitatívne a zároveň musí byť jedinou reakciou, ktorá prebieha v roztoku, ostatné látky prítomné v skúmanej vzorke nesmú s daným činidlom reagovať,
- musí existovať vhodný spôsob, ktorým zistíme, že chemická reakcia, ktorú sme použili, práve kvantitatívne prebehla t. j. zistíme bod ekvivalencie.

Na výpočet výsledku odmerného stanovenia (titrácie) je potrebné poznať presnú koncentráciu použitého odmerného roztoku (titračného činidla). Odmerné roztoky s presne známou koncentráciou, tzv. *standardné roztoky*, možno priamo pripraviť iba z čistých látok so stechiometrickým zložením. Látka na prípravu štandardného roztoku sa navažuje s presnosťou  $\pm 0,1$  mg na analytických váhach. Zloženie týchto roztokov sa však časom môže meniť v dôsledku ich prchavosti, pohlčovania plynov z ovzdušia a pod. Preto sa ich presná koncentrácia kontroluje, t. j. *standardizujú* sa pomocou vhodných základných látok.

Základnou látkou sa rozumie látka, ktorú možno použiť na stanovenie presnej koncentrácie odmerných roztokov. Musí spĺňať nasledovné požiadavky:

- definované zloženie – množstvo nečistôt nesmie byť väčšie ako 0,1 %,
- stálosť na vzduchu – nesmie sa samovoľne oxidovať vzdušným kyslíkom, ani reagovať so zložkami vzduchu,
- dobrá rozpustnosť vo vode,
- rýchla, stechiometricky úplná reakcia s odmerným činidlom, bez vedľajších reakcií,
- ľahké určenie bodu ekvivalencie,
- neškodnosť z hľadiska bezpečnosti,
- väčšia molárna hmotnosť – táto požiadavka súvisí so znížením chýb pri navažovaní.

### Technika prípravy roztokov

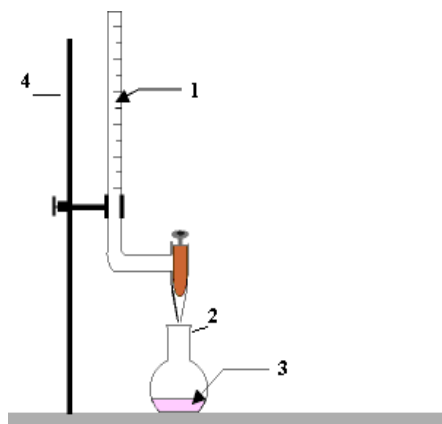
Vypočítané a odvážené množstvo chemickej látky kvantitatívne preniesieme (t. j. všetky zvyšky naváženej vzorky opatrne spláchneme striekačkou) do kadičky a rozpustíme v malom objeme destilovanej vody. V bežnej laboratórnej praxi sa v návodoch na prípravu obvykle uvádza formulácia „presne odvážte asi XY g látky“. Znamená to, že množstvo vzorky treba síce presne odvážiť na analytických váhach, ale nevyžaduje sa, aby bol návažok presne taký, ako bol vypočítaný, čiže presne XY g.

Po rozpustení vzorky obsah kadičky opäť kvantitatívne preniesieme do odmernej banky s požadovaným objemom a doplníme destilovanou vodou po značku. Odmerná banka sa plní pomocou lievika, ktorého stopka siaha pod kalibrovanú značku, aby sme zbytočne nenavlhčili hrdlo banky. Ak je to potrebné, môžeme banku s roztokom temperovať vo vodnom kúpeli na predpísanú teplotu. Banku naplníme vodou približne 1 cm pod značku, lievik vyberieme a pomocou pipety opatrne doplníme na požadovaný objem. Pri doplnení postupujeme tak, aby sme pozorovali značku v kolmom pohľade, a tým zabránili paralaxnej chybe. Banku uzavrieme a niekoľkokrát prevrátime hore dnom, aby sme roztok dokonale premiešali. Roztok preniesieme do označenej zásobnej fľaše a zazátkujeme.

Metódy odmernej analýzy delíme podľa povahy chemických reakcií, na ktorých sú založené:

- *Acidobázické (neutralizačné) titrácie* – sú založené na protolytických reakciách medzi odmerným roztokom a skúmanou vzorkou. Ak je odmerným roztokom roztok kyseliny – hovoríme o *acidimetrii*, pretože sa pri titrácii odmeriava objem kyslého roztoku. Ak je odmerným roztokom roztok zásady – hovoríme o *alkalimerii*, pretože sa odmeriava objem zásaditého roztoku. Kyseliny sa teda stanovujú alkalimetricky (pomocou odmerných roztokov zásad) a zásady sa stanovujú acidimetricky (pomocou roztokov kyselín).
- *Komplexotvorné titrácie* – sú založené na komplexotvorných reakciách, pri ktorých vznikajú charakteristické komplexy. Špeciálnym prípadom komplexometrie je *chelatometria*, pri ktorej vzniká tzv. chelát, t. j. komplex s cyklickými útvarmi.
- *Zrážacie titrácie* – sú založené na zrážacích reakciách, ktoré poskytujú málo rozpustné látky – zrazeniny.
- *Oxidačno-redukčné titrácie* – sú založené na výmene elektrónov medzi odmerným roztokom a stanovovanou látkou, pričom sa mení oxidačný stupeň látok. Ak odmerný

roztok má oxidačné účinky, hovoríme o *oxidimetrii*, ak redukuje stanovovanú látku, hovoríme o *reduktometrii*. Niekedy nazývame tieto metódy aj podľa použitého odmerného roztoku napr. *manganometria* – na titráciu sa používa oxidačné činidlo roztok manganistanu draselného, *titanometria* – na titráciu sa používa redukčné činidlo roztok titanitej soli, *bromátometria*, *cerimetria* a pod.



#### Titračná aparatura

- 1 – byreta s odmerným roztokom,
- 2 – titračná banka,
- 3 – titrovaný roztok s indikátorom,
- 4 – laboratórny stojan

#### Postup pri titrácii

Zariadenie na odmernú analýzu pozostáva z odmerného skla (odmerné banky, pipety, byrety) a titračných nádobiek, ktorými sú najčastejšie širokohrdlé titračné banky, kuželové banky (pre jodometriu so zabrušenými zátkami), kadičky. Pri manuálnej titrácii sa titračnou bankou počas pridávania odmerného roztoku z byrety za stáleho miešania ručne krúživo pohybuje, aby sa odmerný roztok s titrovaným roztokom dobre premiešali. Odmerný roztok sa pridáva najskôr v prúde a potom po kvapkách (ktoré v prípade potreby môžeme ešte čistou tyčinkou deliť). Pri posledných kvapkách treba vždy počkať na ustálenie chemickej rovnováhy. Na miešanie roztoku sa môžu využiť aj magnetické miešačky.

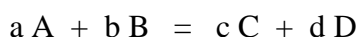
Pri vizuálnej titrácii sa farebné zmeny najlepšie pozorujú proti filtračnému papieru. Zákaly sa dobre identifikujú proti čiernemu lesklému papieru. Výsledok titrácie sa vyjadří buď ako látkové množstvo stanovovanej zložky  $n$ , hmotnosť stanovovanej zložky  $m$ , alebo ako pomerné zastúpenie stanovovanej zložky v %.

K samotnému výpočtu výsledku titrácie je potrebné poznať stechiometrickú rovnicu stanovenia, objem odmerného činidla so známou koncentráciou, prípadne hmotnosť naváženej vzorky, ak sa má výsledok vyjadriť pomerným zastúpením.

#### Výpočet výsledku odmerného stanovenia

Pri priamom stanovení (priamej titrácii) obsahu hľadanej zložky metódou odmernej analýzy meriame objem štandardného roztoku a pri výpočte látkového množstva použijeme stechiometrické koeficienty príslušnej chemickej rovnice.

Ak pri reakcii:



stanovujeme obsah látky A titráciou odmerným roztokom B, pomer látkových množstiev vyjadříme:

$$\frac{n(A)}{n(B)} = \frac{a}{b}$$

Tento pomer sa nazýva titračný (prepočítavací) faktor. Látkové množstvo odmerného roztoku B vypočítame z jeho koncentrácie  $c(B)$  a odmeraného objemu  $V(B)$ . Potom môžeme vypočítať látkové množstvo aj hmotnosť hľadanej zložky:

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

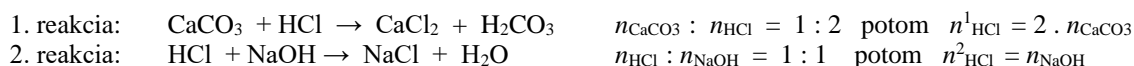
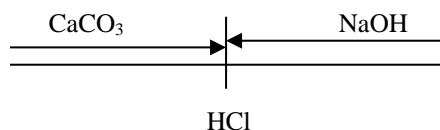
$$m(A) = n(A) M(A)$$

Pri spätnom odmernom stanovení (spätnej titrácii) pridávame ku vzorke známy prebytok štandardného roztoku a po ukončení reakcie so stanovovanou zložkou vzorky nezreagovanú časť odmerného roztoku stanovíme pomocou iného odmerného roztoku. Obsah hľadanej zložky vypočítame z rozdielu látkových množstiev odmerného roztoku pridaného v prebytku a jeho nezreagovaného podielu.

*Príklad výpočtu spätnej titrácie:*

Návažok 0,3163 g vzorky vápenca ( $\text{CaCO}_3$ ) sa rozpustil v  $50 \text{ cm}^3$  odmerného roztoku  $\text{HCl}$  ( $c_{\text{HCl}} = 0,1713 \text{ mol.dm}^{-3}$ ).

Po rozpustení bola prebytočná kyselina titrovaná odmerným roztokom  $\text{NaOH}$  ( $c_{\text{NaOH}} = 0,1662 \text{ mol.dm}^{-3}$ ), ktorého spotreba bola  $23,1 \text{ cm}^3$ . Koľko g  $\text{CaCO}_3$  obsahovala vzorka vápenca?  $M_{\text{CaCO}_3} = 100,09 \text{ mol.dm}^{-3}$



Zo schémy vyplýva, že celkové látkové množstvo kyseliny bude dané súčtom látkového množstva kyseliny spotrebovaného pri prvej reakcii a látkového množstva kyseliny spotrebovanej pri druhej reakcii, t. j.

$$n^{\text{celk}}_{\text{HCl}} = n^1_{\text{HCl}} + n^2_{\text{HCl}}$$

$$n^{\text{celk}}_{\text{HCl}} = 2 \cdot n_{\text{CaCO}_3} + n_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{n^{\text{celk}}_{\text{HCl}} - n_{\text{NaOH}}}{2}$$

Látkové množstvo  $n$  vypočítame štandardne ako  $n = V \cdot c$  alebo  $n = m/M$ .

V tomto prípade po dosadení

$$n_{\text{CaCO}_3} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{2} = \frac{50,0 \cdot 0,1713 - 23,1 \cdot 0,1662}{2} = 2,3629 \text{ mmol}$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{CaCO}_3} = 0,0023629 \cdot 100,09 = 0,2365 \text{ g}$$

Vzorka vápenca obsahuje 0,2365 g  $\text{CaCO}_3$ .