

Zrážacie titrácie

- ich základom sú zrážacie reakcie s rýchlym a kvantitatívnym priebehom
- 2 základné typy:
 - *argentometria* (AgNO_3)
 - *mekurimetria* ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)
- priebeh:
 - $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \underline{\text{AgCl}} + \text{NaNO}_3$
 - na začiatku
 - v roztoku len NaCl
 - $p\text{Cl} = -\log c_0$
 - pred ekvivalentným bodom
 - v roztoku:
 - NaCl, NaNO₃
 - $\otimes \text{AgCl}$ (zanedbávame, keďže je to málo rozpustná zrazenina)
 - $p\text{Cl} = -\log c_{\text{Cl}^-}$
 - $c_{\text{Cl}^-} = \frac{c_0 \cdot V_0 - (c \cdot V)_{\text{Ag}}}{V_0 + V_{\text{Ag}}}$
 - v ekvivalentnom bode
 - v roztoku:
 - NaNO₃
 - $\otimes \text{AgCl}$ (už zanedbávame)
 - $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$
 - $K_S = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$
 - $[\text{Cl}^-] = \sqrt{K_S}$
 - za ekvivalentným bodom
 - v roztoku:
 - NaNO₃, AgNO₃
 - $\otimes \text{AgCl}$
 - $[\text{Cl}^-] = \sqrt{\frac{K_S}{c_{\text{Ag}}}}$
 - $c_{\text{Ag}} = \frac{(c \cdot V)_{\text{Ag}} - c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_{\text{Ag}}}$
- indikácia:
 - **Mohrova metóda**
 - indikátor vytvorí málo rozpustnú zrazeninu s nadbytkom činidla
 - využíva sa prídavok K_2CrO_4 , ktorý s iónmi Ag^+ vytvára červenohnedú zrazeninu (pH = 6 – 10)
 - $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \underline{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} + 2\text{KNO}_3$
 - stanovenie chloridov, bromidov
 - **Fajansova metóda**
 - využívajú sa tu adsorpčné indikátory
 - fluoresceín (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-)
 - eozín (Br^- , I^- , SCN^-)
 - indikátory sa naadsorbujú na povrch zrazeniny, čím dôjde k zmene sfarbenia roztoku

- **Volhardova metóda**
 - pri spätnej titracii
 - pridá sa nadbytok titračného činidla, ktorý sa spätne titruje KSCN
 - $Ag^+ + KSCN \rightarrow AgSCN + K^+$
 - na indikáciu ekvivalentného bodu sa používa železitá soľ (najčastejšie $NH_4Fe(SO_4)_2$)
 - s nadbytkom KSCN vytvára červený komplex $Fe[Fe(SCN)_6]$
 - $6SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}$
- **Gay-Lussacova zákalová metóda**
 - ak nad zrazeninou po prídavku činidla nevzniká zákal, sústava dosiahla ekvivalentný bod

Argentometria

- založená na vzniku málo rozpustných strieborných solí
 - $Ag^+ + X^- \rightarrow AgX$ $X = Cl, Br, I, SCN$
- **odmerné činidlo:**
 - $AgNO_3$ (pri priamej)
 - $NH_4SCN/KSCN$ (pri spätnej)
- **štandarizácia**
 - základná látka
 - $NaCl, KCl$ – štandardizácia $AgNO_3$ podľa Mohra
 - NH_4SCN (nie je základná látka) – podľa Volharda
- **využitie:**
 - stanovenie striebra podľa Volharda
 - stanovenie halogenidov podľa Volharda (aj fosforečnany, jodičnany, arzeničnany)ň

Merkurimetria

- $Hg^{2+} + 2X^- \rightarrow HgX_2$ $X = Cl, Br, I, SCN, CN$
- **odmerné činidlo:**
 - $Hg(NO_3)_2, Hg(ClO_4)_2$
- **indikátor:**
 - $Na[Fe(CN)_5NO]$
- **využitie:**
 - stanovenie X^-
 - stanovenie Hg^{2+}

Komplexotvorné titrácie

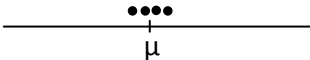
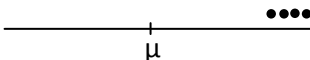

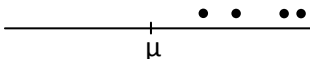
- princíp spočíva vo vzniku málo disociovaných komplexov
- ako **odmerné činidlo** sa používajú komplexóny (chelatóny)
 - KI – kys. nitrilo 3-octová $N(CH_2COOH)_3$
 - KII – EDTA (kys. etyléndiammintetraoctová) – 6 donorový ligand
 - KIII – disodná soľ EDTA
- **KIII** vo vodných roztokoch disociuje podľa rovnice:
 - $Na_2H_2Y \rightleftharpoons 2Na^+ + H_2Y^{2-}$
- **vznik komplexov s kovmi:**
 - $M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$

- $M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^- + 2H^+$
 - $M^{4+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY + 2H^+$
 - jeden mól kovu reaguje vždy s jedným móлом KIII bez ohľadu na mocnosť kovu
 - **jednotkový stechiometrický pomer**
- pre stabilitu komplexov je dôležité pH, preto sa reakcie uskutočňujú v prostredí tlmivých roztokov
 - $M + L \rightarrow ML$ M – voľný kovový ión, L – ligand, ML – komplex
 - $\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$ (konštanta stability)
 - koncentrácia voľných kovových iónov:
 - $pM = -\log M$
- **titračná krivka**
 - $pM = f(V)$
 - roztok c_0, V_0
 - titračné činidlo c_L, V_L
- **priebeh:**
 - **na začiatku**
 - v roztoku len M
 - $pM = -\log c_0$
 - **pred ekvivalentným bodom**
 - v roztoku M a ML (disociáciu komplexu zanedbávame)
 - $[M] = \frac{c_0 \cdot V_0 - (c \cdot V)_L}{V_0 + V_L}$
 - **v ekvivalentnom bode**
 - v roztoku ML – všetok kov je zrážaný do komplexu (disociáciu komplexu nemôžeme zanedbať)
 - $c_0 \cdot V_0 = c_L \cdot V_L$ $[M] = [L]$
 - $[ML] = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_L} = \frac{c_L \cdot V_L}{V_0 + V_L}$
 - $\beta = \frac{[ML]}{[M]^2} \Rightarrow [M] = \sqrt{\frac{[ML]}{\beta}}$
 - $pM = -\log[M] = \frac{1}{2}(\log \beta - \log[ML])$
 - **za ekvivalentným bodom**
 - v roztoku ML a L
 - $[L] = \frac{c_L \cdot V_L - c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_L}$
 - $[M] = \frac{c_M}{1 + \beta \cdot [L]}$ $c_M = \frac{c_0 \cdot V_0}{V_0 + V_L}$
 - $(c_M = [M] + [ML])$ a dosadenie zo vzťahu pre β
- **indikácia:**
 - **objektívna**
 - potenciometricky, konduktometricky
 - **subjektívna**
 - metalochrómne indikátory
 - pridávajú sa v tuhej fáze (v malom množstve) priamo do roztoku
 - ich vodné roztoky sa nepoužívajú, lebo v nich polymerizujú
 - tvoria farebné komplexy s kovovým iónmi

- $\beta_{\text{ind}} < \beta(\text{KIII})$ t.j. v ekvivalentnom bode sú všetky katióny kovu viazané do pevnejšieho komplexu s chelatónom, čo sa prejaví zmenou sfarbenia roztoku
- napr. murexid (červenofialové \rightarrow modrofialové, pH = 6), eriochrómčern T, pyrokatechínová violet
- **štandardizácia:**
 - základné látky: CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- **spôsoby titrácie:**
 - **priama** (priamo KIII)
 - **nepriama** (nadbytok KIII titrovaný $\ominus \text{MgSO}_4$)
 - **vytláčacia**
 - využíva vznik slabého komplexu horčíka s KIII, ktorý je pri titracii v komplexe nahradený (vytlačení) stanovovaným iónom kovu
- **využitie:**
 - stanovenie kovov: Mg, Ca, Cu, Ni, Pb
 - stanovenie celkovej tvrdosti vody
 - vyjadruje sa v stupňoch (nemecké, francúzske, anglické)
 - obsah horčíka a vápnika

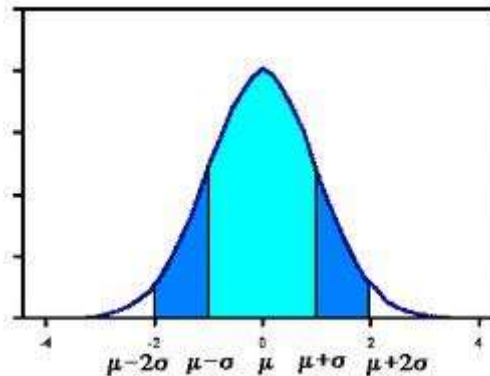
Spracovanie výsledkov meraní

- chyby meraní môžu byť:
 - **náhodné**
 - spôsobujú odlišnosť výsledkov opakovaných meraní
 - nemožno ich odstrániť
 - ich veľkosť charakterizuje **presnosť** meraní
 - súhlas nájdenej hodnoty so skutočnou hodnotou
 - **systematické**
 - zapríčinené chybou meracích postupov, zlyhaním prístroja, nesprávnym výberom metódy, chybou pracovníka
 - ich veľkosť charakterizuje **správnosť** meraní
 - rozdiely medzi jednotlivými nameranými výsledkami
- výsledky meraní teda môžu byť:

	správne	nesprávne
presné		
nepresné		

- veľkosť chyby sa vyjadruje vo forme:
 - **absolútna chyba**
 - $d = |x_i - \mu|$ kde x_i – nameraná hodnota, μ - skutočná hodnota
 - **relatívna chyba**
 - $r = \frac{100d}{\mu} \%$
- rozdelenie výsledkov

- pravdepodobnosť výskytu výsledkov s určitou hodnotou je daná **distribučnou funkciou** alebo **funkciou rozdelenia pravdepodobnosti**
- najčastejšie sa jedná o **normálne rozdelenie**, ktoré je reprezentované Gaussovou krivkou:



- μ - stredná hodnota
 - σ – smerodajná odchýlka
- najvhodnejším odhadom strednej hodnoty je **aritmetický priemer \bar{x}**
 - $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
 - niekedy je vhodnejšie použiť robustný odhad – medián
 - hodnota rozdeľujúca podľa veľkosti usporiadaný súbor na 2 rovnaké časti
- odhadom smerodajnej odchýlky je **výberová smerodajná odchýlka s**
 - $s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2$
 - často sa udáva ako relatívna hodnota: $s_r = \frac{s}{\bar{x}}$
 - robustným odhadom s^2 je **variačné rozpätie**
 - $R = x_{\max} - x_{\min}$
- **spracovanie analytických výsledkov**
 - z nameraných výsledkov určiť \bar{x} a s
 - testovanie extrémnych hodnôt – Grubbsov test (95%)
 - výpočet intervalu spoľahlivosti, v ktorom leží skutočná hodnota:
 - $\mu_{D,H} = \bar{x} \pm t_{\frac{1+\gamma}{2}}(n-1) \frac{s}{\sqrt{n}}$
 - $t_{\frac{1+\gamma}{2}}$ - kvantil Studentovho rozdelenia o $n-1$ stupňoch voľnosti
- **nepriame metódy**
 - všetky metódy, ktoré využívajú kalibračnú závislosť
 - koncentrácia (resp. hmotnosť) sa zisťuje prostredníctvom meranej fyzikálnej veličiny
 - **závislosť:**
 - **regresívna**
 - ak je známa hodnota nezávisle premennej a hodnoty závisle premennej sa určia experimentálne
 - **korelácia**
 - ak hodnoty oboch premenných sú určené experimentálne