**ANALYTICKÁ CHÉMIA**

* Určenie chemického zloženia a štruktúry analytov
* **Klasifikácia ACH:** kvalitatívna analýza = dôkaz (čo to je?, koľko toho je?), kvantitatívna analýza = stanovenie
* Gr. analysis = rozbor, rozklad

**Základné pojmy**

* **Dôkaz =** kvalitatívna analýza (prítomnosť prvku, funkčnej skupiny), určenie druhu (kvality)
* **Stanovenie =** kvantitatívna analýza (určenie dokazovaného prvku), určenie množstva (kvantity) súčastí obsiahnutých v analyzovanej látke
* **Analyt =** prvok, zlúčenina, ktorá sa má stanoviť
* **Interferent =** prvok, zlúčenina, ktorá istým spôsobom ovplyvňuje (ruší) stanovenie
* **Matrixefekt =** súhrnný vplyv hlavných zložiek vzorky na odozvu (signál) patriaci analytu
* **Analytická metóda =** súhrn poznatkov o využití určitého princípu (chemická rovnováha, optické vlastnosti, elektrochemické deje) pre chemickú analýzu
* **Analytická metodika =** pracovný postup pre analýzu zvolenou alebo udanou metódou

**Výkonnosť analytickej metódy**

* hodnotiace parametre:

1. presnosť (precision)
2. správnosť (accuracy)
3. dôkazuschopnosť
4. ekonomické parametre: rýchlosť (vzorka/čas), náklady (personálne, investičné, prevádzkové), možnosť automatizácie

**Rozdelenie analýz**

* Čím viac sa určovaná súčasť odlišuje od ostatných prítomných látok, t.j. čím je väčšia selektivita zvolenej metódy dôkazov alebo stanovenia

1. **Charakter výsledkov:** kvalitatívna (z ktorých prvkov, iónov, skupín alebo zlúčenín sa skladá analyzovaná látka), semikvantitatívna, kvantitatívna (obsah prítomných zložiek)
2. **Charakter vzorky:** anorganická (iónový charakter, informácie o zložení vzorky anorganickej látky, analýza tuhých látok – priestorové rozmiestnenie jednotlivých súčastí), organická (väzbovosť C s inými prvkami prevyšuje v organike ako v anorganike, organické zlúčeniny – rovnaké chemické zloženie, odlišná molekulová štruktúra), biochemicko-klinická (využitie v medicíne)
3. **Skupenstvo vzorky:** analýza tuhých látok, a. roztokov (kvapalín – väčšina analýz), a. plynov, a. povrchov
4. **Požiadavky na výkonnosť metódy:** prevádzková (každodenná kontrola výroby priemyselného závodu: kontrolná – hodnotenie kvality, rozhodovanie o cene výrobku, sériová), štandardná (rozhodcovská = arbitrážna – podklad pri riešení dodávateľsko-odberateľských sporoch (ekonomický dosah)), exaktná (veda, výskum, vývoj)

Akreditované laboratória – atesty

1. **Stanovenie entít:** prvková, iónová, stanovenie molekúl, fázová, štruktúrna
2. **Množstvo vzorky:** gramová (makroanalýza: 0,1g), centigramová (semimikroanalýza: 0,1-0,01g), miligramová (mikroanalýza: 10-0,1mg), mikrogramová (ultramikroanalýza: 0,1mg)
3. **Obsah analytov:** hlavné zložky (1-100%), vedľajšie zložky (0,01-1%), stopové zložky (0,01%)
4. **Kalibrácia:** priame metódy (bez kalibrácie – nevidím výsledok v koncentrácii alebo hmotnosti), nepriama metóda

**Kalibrácia** - signál = f (c; m) (postup, funkcia, kalibračné štandardy RM, a pod.), závislosť priamo úmerná (c = koncentrácia, m = hmotnosť)

**Dôkaz, stanovenie**

* **Selektivita =** dôležité kritérium zvolenej analytickej metódy, vyššia forma selektivity = špecifickosť
* **Analytické reakcie (podľa selektivity):**

1. **Skupinové:** umožňujú dôkaz celej skupiny podobných analytov a ich oddelenie zo zmesi (využitie skupinových činidiel); napr. zrážanie iónov kovov vo forme málo rozpustných hydroxidov alebo sulfidov pri rôznom pH, zrážanie málo rozpustných chloridov a síranov; skupinové zrážacie reakcie – delenie iónov pri kvalitatívnych a kvantitatívnych analýzach
2. **Selektívne:** dôkaz/stanovenie jednej zložky v zmesi (zvýšenie selektivity úpravou reakčných podmienok); čím je zložitejšia analyzovaná látka, tým je väčšia selektivita použitej reakcie
3. **Špecifické:** ideálna selektívna reakcia, zrážanie Ni2+ diacetyldioxímom v amoniakalnom prostredí (Čugajevovo činidlo) (rušia Fe2+, Co2+, Cu2+), dôkaz jódu škrobovým (amylóza) mazom

* **Ďalšie kritérium pri výbere metódy = citlivosť –** vyjadrenie závislosti sledovanej analytickej vlastnosti látky od m, resp. c

1. **Kvalitatívna analýza** – citlivosť vákua

* **Medza postrehu –** najmenšia hmotnosť dokazovanej látky, ktorá musí byť prítomná v analyzovanom objeme vzorky, aby bol dôkaz pozitívny**:** P (mikrogram)
* **medzné zriedenie –** najväčšie zriedenie roztoku dokazovanej látky, pri ktorej je reakcia ešte pozitívna**:** D (g/mol)
* D = P \* V-1 \* 10-6, p \* D = -log D (čím vyššie je pD, tým vyššia je citlivosť reakcie)

1. **Kvantitatívna analýza**

* Meraná veličina (analytický signál = m, V, I, U, ...) ~ m, resp. c
* **Citlivosť metódy =** smernica závislosti y = f (m), resp. y = f (c)
* **Medza detekcie =** najmenšie množstvo analytu, ktoré možno danou metódou detekovať
* **Medza stanovenia =** najmenšie množstvo analytu, ktoré možno danou metódou stanoviť

Gravimetria, odmerná analýza 10-3 – 10% (m = 0,1 - 10g) 3\*10-3-10%

Polarografia 10-5 – 10-2% (návažok vz. 0,1-1g)

AAS (absenčná absorbčná spektrometria) 5\*10-7 – 10-3% - využitie pri stopových analytoch

**Spôsoby vyjadrenia zloženia roztokov**

**Kvantitatívne zloženie vzorky a jeho spôsob vyjadrenia**

* **Roztok =** homogénna zmes rozpúšťadla (nadbytok) a rozpustenej látky, roztoky (s, l, g), p, T – vplyv na roztoku
* **Nasýtený roztok =** heterogénna zmes (dve fázy), v ktorej je v rovnováhe nerozpustená látka (s) so svojim roztokom (l)
* **Zloženie roztokov:**
* Koncentrácia (látková, hmotnostná) – obsah látky v určitom objeme
* Zlomok (hmotnostný, objemový, látkový) %
* Molalita (látkový zlomok**)**

**Vzorce**

1. **K. látkového množstva (c) = mólová koncentrácia**

* cA = nA / V = mA / (Mr(A) \* V) (mol/dm3), n = m/M

1. **hmotnostná k. (ρA)**

* vyjadruje hmotnosť látky A rozpustenej v jednom litri roztoku
* **ρ**A = mA/ V (kg/m3, g/l) ... V = objem roztoku (zmesi)
* **ρ** – bez indexu vyjadruje hustotu a V je objem danej látky
* hmotnostná koncentrácia – aditívna veličina pre všetky zložky roztoku
* **ρ =** Σ**ρi = m / V ... ρ = f (T, p)**

1. **hmotnostný zlomok (wA)**

* vyjadruje podiel hmotnosti rozpustenej látky v celkovej hmotnosti roztoku (často sa vyjadruje v %)
* wA = mA / m = nA\*MA / ΣniMi ... Σwi = 1
* percentuálny obsah (analýza tuhých vzoriek) – hmotnostný zlomok v % ppm (parts per million) ~ 10-4% (mg/kg, resp. mikrog/g), ppb ~ 10-7%

1. **Objemový zlomok (**φ**A)**

* Vyjadruje podiel objemu zložky zmesi k celkovému objemu roztoku (zmesi kvapalín, plynov)
* φB = VB / V ... V = ΣVi = 1
* φ \* 100% ... ΣVi

1. **mólový zlomok (xB)**

* vyjadruje podiel látkového množstva (mólov) zložky zmesi k celkovému látkovému množstvu všetkých zložiek zmesi
* xB = nB / n ... n = Σni = 1
* mol % = xB 100% ... Σxi = 1

**Koncentrácia zmiešaných roztokov**

1. **zmiešavanie dvoch roztokov tej istej látky s rôznou koncentráciou**

n = n1 + n2 (n = c \* V)

c \* V = c1 \* V1 + c2 \* V2

c = ((c1 \* V1) + (c2 \* V2)) / V

1. **stechiometrické koeficienty**

aA + bB → pP + qQ

nA / nB = a / b, nA = (a / b) \* nB

1. **látkové množstvo v prebytku n´A**

n´A = nA – ((a / b) \* nB)

c´A = ((VA \* cA) – ((a/b) \*( VB \*cB))) / (VA + VB)

**Druhy chemických reakcií a ich využitie v analytickej chémii**

* väčšina dôkazov v kvalitatívnej analýze je založená na priebehu chemických reakcií a zmenách im vyvolaných
* chemické reakcie prebiehajú dovtedy, dokiaľ nedôjde k rovnováhe

**Chemická rovnováha**

* väčšina chemických reakcií v ACH sú vratné, t.j. prebehnú len do určitého rovnovážneho stavu, keď je rýchlosť priamej a spätnej reakcie rovnaká

A + B ←→ AB v1 = k1 (A)(B), v2 = k2 (AB)

* v rovnovážnom stave v1 = v2

k1(A)(B) = k2(AB)

k1/k2 = (AB) / (A)(B) = K (Guldberg-Waagov zákon)

* kvôli zjednodušeniu miesto a (Ka – TMD (termodynamický zákon) rovnovážna konštanta) sa používa koncentrácia c (Kc – zdanlivá rovnovážna konštanta) všeobecne:

aA + bB + cC + ... = pP + qQ + rR + ...

Kc = (P)p(Q)q(R)r ... / (A)a(B)b(C)c ... Kc = f (T)

* v1 = k1 \* aA \* aB
* aktivita (bezrozmerná veličina viazaná na štandardný stav – obsah analytu)

a = yi \* xi (a = 1) ideál

* hodnota aktivitného koeficientu závisí od iónovej sily I, t.j. od koncentrácie všetkých iónov v roztoku

I = 0,5Σci \* zi2, z – mocenstvo jednotlivých iónov (nábojové číslo iónov) v roztoku

* pre malé koncentrácie, kde I ≤ 0,01 ... log γi = 0,51zi2√I, potom TDM rovnovážna konštanta Ka

Ka = apPaqQarR ... / aaAabBacC ...

* pri zriedených roztokoch sa aA = (A) (nekonečné zriedenie roztoku γi = 1)

pK = -log K

(A) = rovnovážna koncentrácia látky A

cA = celková koncentrácia látky A

**Delenie podľa druhu rovnováh možno reakcie v ACH rozdeliť na:**

**1. protolytické (neutralizačné, acidobázické)**

* **protolyt** = elektrolyt schopný vo vhodnom rozpúšťadle odštiepiť, resp. viazať protón (kyselina, zásada)
* **Arrheniova teória elektrolytickej disociácie**
* **Kyselina** = látka schopná vo vodnom roztoku odštiepiť H+ ión
* **Zásada** = látka schopná vo vodnom roztoku odštiepiť OH- ión
* Soli vznikajú neutralizáciou kyseliny so zásadou
* **Bronsted** – definuje kyseliny a zásady bez ohľadu na rozpúšťadlo
* **Kyselina** = látka odštepujúca protón (donor), HBr, HNO3, H3O+, NH4+, HSO4-
* **Zásada** = látka schopná protón viazať (akceptor), NH3, H2O
* **Disociácia**: kyselina = zásada + protón
* H2SO4 = HSO4- + H+

HSO4- = SO42- + H+

* H2O = OH- + H+

H3O+ = H2O + H+

* **Amfolyt** = látka vystupujúca aj ako kyselina aj ako zásad (H2O)
* Protón nie je v roztoku voľný (viaže ho rozpúšťadlo, resp. i látka)
* Protolytická reakcia vždy obsahuje 2 konjugované páry (vzorec sa líši o 1 protón), napr.: HCl + H2O = H3O+ + Cl-
* Na disociáciu kyseliny a zásady má vplyv charakter rozpúšťadla, podľa jeho chovania k protónom sa rozpúšťadlá delia na:

1. **Amfiprotné** (protická) – podliehajú autoprotolýze, H2O, CH3COOH, prijímajú aj odovzdávajú protón
2. **vyrovnaná –** majú približne rovnakú schopnosť správať sa ako kyselina, aj ako zásada (voda, alkohol)
3. **protogenná –** rozpúšťadlá s prevažujúcimi kyslými vlastnosťami (H2SO4, CH3COOH)
4. **protofilná –** rozpúšťadla so zásaditými vlastnosťami (NH3, dimetylformamid)
5. **Aprotogénne** – H+ len prijímajú, pyridín, DMSO, dietyléter
6. **Inertné** – neprijímajú, neuvoľňujú H+, hexán, benzén, tetrachlórmetán, kyselina a zásada v nich nedisociujú

**Disociácia vody, sila kyselín a zásad**

* Najčastejšie rozpúšťadlo v ACH je voda, ktorá disociuje v malej miere 2H2O = OH- + H3O+, zjednodušene H2O = OH- + H+

(KH2O)a = (aH3O+)(aOH-) / a2H2O ... aH2O = 1

(KH2O)a =(H+)(OH-) = KV (iónový súčin vody)

KH2O = (H+)(OH-) = KV ≈ 10-14 pri t =22°C

KH2O = (H+)2 = (OH-)2 → (H+) = (OH-) = √KV ≈ 10-7

* V kyslých roztokoch je (H+) < (OH-)
* **Podľa Sorensena pH je exponent vodíkových iónov**

pH = -log(H+) = -log aH+ ... aH+ = c \* γ → 1

pOH = -log(OH-) = -log aOH-

* **log(H+) = -log(OH-) = pH = pOH** ≈ **7**

pH + pOH = pKH2O = 14

kyslé roztoky: (H+) > (OH-), pH < 7

zásadité roztoky: (OH-) > (H+), pH >7

neutrálne roztoky: pH ≈ 7

* nie všetky kyseliny a zásady sú rovnako silné, silu kyseliny a zásady určuje veľkosť disociačnej konštanty

HA + H2O = H3O+ + A-

Resp. HA = H+ + A- ... KC = (H+)(A-) / (HA)

* pre disociačnú konštantu kyseliny KA a jej konjugovanú zásadu platí KAKB = KH2O, pKA + pKB = pKH2O ≈ 14

|  |  |
| --- | --- |
| **Kyselina** | **pKa** |
| H2SO3 | 1,764 (pKa1) |
|  | 7,205 (pKa2) |
| H2CO3 | 6,352 |
|  | 7,205 |
| CH3COOH | 4,756 |
| NH3 | 9,245 |

**Disociácia elektrolytov**

* ióny vo vodnom roztoku vznikajú disociáciou elektrolytu pôsobením rozpúšťadla (napr. vody)
* **disociačný stupeň α = počet disociovaných molekúl / celkový počet molekúl**
* určenie disociačného stupňa napr. meraním elektrickej vodivosti
* **disociačný stupeň α slabých kyselín (zásad)**

AB ←→ A+ + B-

c – je pôvodná analytická koncentrácia

(AB) = c (1-**α**) (A+) = (B-) = c \* **α**

K = (A+)(B-) / (AB) = (c2 \* **α**2) / c \* (1 – **α**) = c \* **α**2 / (1 – α)

Ak a << 1, potom K = c \* **α**2 a **α** = √(K / c) alebo **α** = (-K +/- √(K2 + 4K \* c)) / 2c

**Výpočet pH**

1. **silná kyselina** – je vo vode úplne disociovaná

* jednosýtna cHCl = cH+ = (H+)
* dvojsýtna 2cH2SO4 = cH+

pH = -logcH+

1. **silná zásada**

pOH = -logcOH-

pH = 14 - pOH

1. **slabá kyselina**

HA = H+ + OH-

KC = (H+)(A-) / (HA) ... (H+) = **α** \* c ... c – pôvodná analytická koncentrácia

KC = (H+)2 / c-(H+) ... (H+) = (A-) ... (HA) = c - (H+), (H+) << c

KC = (H+)2 / c → (H+) = √K\*c

pH = 0,5 (pK – log c)

1. **slabá zásada**

pOH = 0,5 (pK - log c)

pH = 14 – pOH

* ak c menšie ako 5\*10-7M, potom (H+) = cA / 2 + √((cA2 / 4) + KV)

**Hydrolýza**

* je reakcia soli s vodou za vzniku kyseliny a zásady (Arrhenius)

soľ + voda = kyselina + zásada

CH3COO-Na+ + H2O = CH3COOH + Na+OH-

NH4+Cl- + H2O = NH3 + H+Cl-

* **reakcia v závislosti od typu soli:** zásaditá, kyslá, neutrálna (slaboK)
* roztoky solí silných kyselín a silných zásad je neutrálne – nehydrolyzujú
* **Bronsted** – hydrolýza je reakcia iónov s molekulami vody, ktoré podliehajú katióny slabých zásad (konjugovaná kyselina), anióny slabých kyselín (konjugovaná zásada)
* Podobne ako **α** charakterizuje stupeň disociácie γ – stupeň hydrolýzy

1. **Soľ slabej zásady a silnej kyseliny**

NH4Cl + H2O = HCl + NH4OH

* NH4+ sa správa ako slabá jednosýtna kyselina

pH = 0,5 (pKa – log c) dosadíme

pKa = 14 – pKb

pH = 7 – 0,5 (pKb + log c)

* pH sa posunie do kyslej oblasti

1. **soľ silnej zásady a slabej kyseliny**

CH3COONa + H2O = CH3COOH + NaOH

* protolyt CH3COO- sa chová ako slabá zásada

pOH = 0,5 (pKa – log c) ... pKa = 14 – pKA

pOH = 0,5 (14 – pKA – log c) = 7 – 0,5 (pKA + log c)

pH + pOH = 14

pH = 14 – pOH = 14 – 7 + 0,5 (pKA + log c)

pH = 7 + 0,5 (pKA + log c)

1. **soľ** **slabej kyseliny a slabej zásady**

* hydrolýze podlieha katión aj anión

pH = 0,5 (pKV + pKA - pKB) = 0,5 (14 + pKA – pKB)

**Tlmivé roztoky**

* v analytickej chémii je potrebná príprava roztokov s definovanou hodnotou pH
* je možné pripraviť roztoky s presným pH v oblasti 0-3 a 12-14, v oblasti nie je vhodné riedenie (vplyv CO2 – vzrast pH, alkálií, pokles pH) → použitie tlmivých roztokov (def. pH, pufer, regulátor)
* **tlmivý roztok** = zmes voľnej slabej kyseliny a jej soli so silnou zásadou (CH3COOH + CH3COONa), resp. slabej zásady a jej soli so silnou kyselinou (NH3 + NH4Cl)

NH3 + H+ = NH4+

NH4+ + OH- = NH3 + H2O

CH3COOH = CH3COO- + H+

CH3COONa = CH3COO- + Na+

(HA) = cA ... (A-) = cS (koncentrácia soli)

KA = (H+)(A-) / (HA) = (H+) \* cS / cA

(H+) = KAcA / cS

* **Henderson-Hasselbachove rovnice**

pH = pKA + log(cS/cA)

* Analogicky pre NH3 + NH4Cl

pH = 14 – pKB + log(cS/cB)

* Tlmivá schopnosť sa kvantitatívne vyjadruje tlmivou kapacitov **β**

**β** = dc / dpH

**Disociácia viacsýtnych kyselín**

* Uplatnenie v niekoľkých stupňoch (autoprotolýza H2O)

H3PO4 = H2PO4- + H+ ... Ka1 = (H2PO4-)(H+) / (H3PO4)

H2PO4- = HPO42- + H+ ... Ka2 = (HPO42-)(H+) / (H2PO4-)

HPO42- = PO43- + H+ .. Ka3 = (PO43-)(H+) / (HPO42-)

Ka1 >> Ka2 >> Ka3

**Amfolyty**

* Výpočet pH čiastočne zneutralizovaných viacsýtnych kyselín (zásad), NaHCO3, HCO3-

HCO3- = H+ + CO32- ... (H+)1 = (CO32-)

HCO3- + H+ = H2CO3 ... (H+)2 = H2CO3)

(H+) = (H+)1 – (H+)2 = Ka2 \* ((HCO3-) / (H+)) – ((H+)(HCO3-) / Ka1)

pH = 0,5 (pKa1 + pKa2)

pOH = 0,5 (pKb1 + pKb2)

**2. oxidačno-redukčné**

* **Oxidácia** = atóm (ión) stráca elektróny, zvyšuje sa kladné mocenstvo prvku
* **Redukcia =** atóm (ión) prijíma elektróny, znižuje sa kladné mocenstvo
* **Oxidovadlo** = látka schopná prijímať valenčné elektróny (O2, HNO3)
* **Redukovadlo** = látka schopná odovzdávať valenčné elektróny (I., II. Podskupina)

Hg2+ + Sn2+ = Hg0 + Sn4+

Hg2+ + 2e- = Hg0

Sn2+ - 2e- = Sn4+

* **Red = Ox + ne-**
* **Oxidačno-redukčný pár** = látky Aox a Ared, ktoré sa odlišujú počtom valenčných elektrónov
* **Princíp redoxných reakcií:** výmena valenčných elektrónov medzi oxidovadlom a redukovadlom
* Oxidácia a redukcia – súčasný priebeh
* Oxidačná (redukčná) schopnosť látky je charakterizovaná oxidačno-redukčným potenciálom reakcie
* **Kvantitatívny popis redoxným procesom:↓**

**Nerst-Petersona rovnica:** **E = E0 + (R\*T/nF) ln(αox / αred)**

* R = 8,314JK-1mol-1, F = 9650JV-1mol-1
* Pri výpočtoch: E = E0 + (0,059/n) log (Aox / Ared)
* Absolutná hodnota E – relatívna škála H2 – elektróda

MnO4- + 8H+ + 5e- = Mn2+ + 4H2O

E = E0MnO4-/Mn2+ + (0,059/5) log ((MnO4-)(H+)8/(Mn2+))

Mn+ + ne- = M0

**Nerstova rovnica: E = E0 + RT/nF ln aMn+**

* **Využitie:** dôkazové reakcie, stanovenie analytov, výpočty (napr. K)

**3. Zrážacie reakcie**

* Reakcie, pri ktorých vznikajú málo rozpustné zlúčeniny – zrazeniny, napr. AgCl
* Vylúčením zrazeniny môžeme oddeliť jednu alebo viacej zložiek prítomných v roztoku od ostatných
* Vznik farebnej zrazeniny môžeme použiť ako dôkaz pre prítomnosť určitého iónu
* Ak vieme zrazeninu kvantitatívne izolovať ako zlúčeninu známeho chemického zloženia, vieme to využiť k vážkovému stanoveniu
* Nasýtený roztok (T, p) – rovnovážny stav medzi rozpustenou látkou a jej zrazeninou (char. Rovnovážna konštanta)

AB = A+ + B- ... AgCl = Ag+ + Cl-

Ka = aA+aB- / aAB ... aA+aB- = (KS)a  súčin rozpustnosti

KS = (A+)(B-) ... resp. (KS)a = KS \* γ+/- ... γ+/- → 1

(KS)a ≈ KS

* Všeobecne: AmBn = mAn+ + nBm-

KS = (An+)m(Bm-)n

pKS = - log KS

* **Mólová rozpustnosť:** (AmBn) = m+n√(KS / (mmnn)

Napr.: Ag2CrO4 = 2Ag+ + CrO42-

c = 2c + c

KS = (Ag+)2(CrO42-) = (2c)2 \* (c) = 4c3

Mólová rozpustnosť Ag2CrO4 vo vode c = 3√(KS/4)

**Vplyv rozpúšťadla – voda, rôzne elektrolyty:**

1. **Vplyv vlastných iónov** – zníženie rozpustnosti zrazeniny

* Využitie pri zrážaní – mierny prebytok – pokles rozpustnosti (napr. BaSO4 s H2SO4), zrážanie OH- (sulfidmi) – vplyv pH

1. **Vplyv cudzích iónov** – zvýšenie rozpustnosti zrazeniny

* Koncentrácia solí v roztoku ovplyvní l, s ňou sa menia γ+/- (klesajú) →zvýšenie rozpustnosti
* Maskovanie pri zrážaní (použitie maskujúceho činidla)

**4. komplexotvorné reakcie**

* Vznik komplexov s centrálnym atómom viažucim ligandy datívnou väzbou
* Centrálny atóm – musí mať voľné orbitály, ligand – schopnosť poskytnúť elektrónový pár
* Delenie ligandov:
* Počet poskytnutých elektrónových párov: jednodonorové (NH3), dvojdonorové (dietyldiamin NH2CH2CH2NH2)
* Zápis 4. medzi centrálnym atómom a ligandom: **M + nL = MLn ... n** – koordinačné číslo (2, 4, 6, ...) prvku M
* elektroneutrálne cheláty (cyklická zlúčenina, ak je centrálny atóm viazaný v kruhu) – málo rozpustné vo vode

**Konštanta stability: βn = (MLn) / (M)(L)n**

* ak je reakcia zvratná a reaguje v nej katión kovu M s ligandom L, ustanoví sa chemická rovnováha, ktorú popisuje rovnovážna konštanta = konštanta stability
* **Stupňovitá tvorba komplexov**

M (katión kovu) + L (ligand) = ML ... K1 = (ML) / ((M)(L))

ML + L = ML2 ... K2 = (ML2) / ((M)(L)2)

MLn-1 + L = MLn ... Kn =(MLn) / ((MLn-1)(L))

* **Celková konštanta stability: βn = K1K2...Kn**
* Čím je hodnota beta väčšia, tým je komplex stabilnejší, potom (M) v roztoku je malá ... pM = -log(M)
* Výrazný vplyv pH na stabilitu komplexov (L – ako zásada)

**Chemická analýza a jej schéma**

1. **odber a úprava vzorky**

* správny výsledok analýzy možno dosiahnuť len z priemernej vzorky, odoberanie vzorky z rôznych miest (s, l, g)
* (s) – napr. navŕtanie dier (piliny), mletie v mlyne, trecej miske, krížové delenie kvartovanie), preosievanie, drvenie

→ analýza len časti vzorky – možnosť opakovanie analýzy

→ do sklených prachovníc (papierových vrecúšok)

* (l) – do zábrusových fliaš (premiešať)
* (g) – vzorkovacie pipety, aspirátory (uzatvárací roztok)

**Uvedenie vzorky do roztoku**

* Rozpúšťanie vo vode (za studena, tepla)
* Rozpúšťanie v zriedených, koncentrovaných kyselinách (t), HCl, HNO3, H2SO4 a ich zmesiach (lúčavka kráľovská)

3HCl + HNO3 = NOCl + Cl2 + H2O

* Rozklad tavenín, sintráciou (spekanie) → zlúčeniny rozpustné vo vode, v kyseline

**Tavenie** – v téglikoch (Pt, Ni, ZrO2, oceľ)

1. **Alkalické (pre kyslé zložky vzorky SO42-, SiO32-, ...)**
2. Alkalicko-uhličitanové (Na2CO3, Na2CO3 + K2CO3)

BaSO4 + Na2CO3 = BaCO3 + Na2SO4 ... t =700-900°C

1. Alk.-lúhové (KOH, NaOH, 500-600°C, C-1, S-1, bauxit)
2. Alk.-oxid. (Na2CO3 + K2CO3, NaOH + Na2O2, Mo, Cr, W r.)
3. Alk.-red. (NaOH + KCN, Na2CO3 + S)
4. **Kyslé (KHSO4, K2S2O7, B2O3, ...)**

* Spekanie napr. Fe, Mo rudy, trosky

**Zakoncentrovanie vzorky**

* Pre mikrozložky ležiace pod hranicou dôkazu a stanovenia → skoncentrovanie do malého objemu (chromatografia, extrakcia, destilácia, ...)

Predbežné skúšky

1. **Zmeny pri zahrievaní (v banke s malým množstvom látky)** – sublimácia, topenie, praskanie (H2O), uvoľnenie g, zuhoľnatenie, bez zmeny teploty
2. **Skúšky v plameni** – Pt drôtikom – sfarbenie plameňa, Rb, Cs, K – fialové, Sr, Li – karmínovo červené, Ba, Tl, Cu – zelená
3. **Perličkové skúšky** – Pt drôtik + bórax – roztopenie v plameni + vzorka, tavenie v oxid. Neskôr v red. Plameni → farebné produkty

**Zrážanie**

* Pôsobením zrážacieho činidla (s, l, g) dôjde k vylúčeniu analytu vo forme zrazeniny
* Voľby podmienok zrážania: zrazenina musí byť filtrovateľná, zrážanie kvantitatívne, minimálna prítomnosť cudzích látok
* **Zrazenina (tvar + vlastnosti – vplyv pH, T, I):** koloidná, amorfná, kryštalická
* **Koprecipitácia (spoluzrážanie, znečistenie zrazeniny):**
* adsorpcia, oklúzia (zmesné kryštály), indukované zrážanie
* bránenie – rekryštalizáciou (zrenie zrazeniny)

**Filtrácia a premývanie**

* oddelenie tuhej a kvapalnej fázy (zrazeniny od matečného lúhu)
* **použitie:**
* **filtre:** kvantitatívne papierové filtre – póry, popol
* tégliky s poréznym dnom (fritou)
* **dekantácia** = premývanie zrazeninu v kadinke
* **kvedlovanie** = stieranie zrazeniny zo stien sklených nádob

**Odparovanie, odkurovanie**

* odparenie rozpúšťadla do sucha
* slúži na zakoncentrovanie analytu v porcelánovej miske - robí sa v kúpeľoch (vodný, olejový, pieskový)

**Sušenie, žíhanie**

* sušenie – zbavenie od zvyškov vody
* žíhanie – izolovaná forma zrazeniny sa prevedie na formu, ktorá je stechiometricky presne definovaná

1. **separácia (izolácia) látky**
2. **dôkaz a stanovenie**
3. **spracovanie výsledkov (štatistika)**

**Kvalitatívna analýza katiónov**

* je založená na vzniku ťažko rozpustných alebo nerozpustných solí (zrazenín), ktoré nie sú rozpustné vo vode, kyselinách, zásadách
* analytická reakcia - chemická reakcia sprevádzaná výraznou zmenou fyzikálnych vlastností
* musí byť jednoduchá, rýchla, citlivá a charakteristická pre daný ión
* podľa selektivity sa delia na:

1. skupinové - dôkaz skupiny iónov s podobnými vlastnosťami
2. selektívne - pre obmedzený počet iónov
3. špecifické - za daných podmienok dokazujú len 1 ión - napr. Ni2+ v prostredí NH4OH + Čugajevovo činidlo (1% etanolový roztok diacetyldioxímu) – vytvorí sa jahodovočervená zrazenina alebo I3- + amyláza – modrofialové sfarbenie

**Frezeniova sústava delenia katiónov (sulfidový spôsob delenia katiónov)**

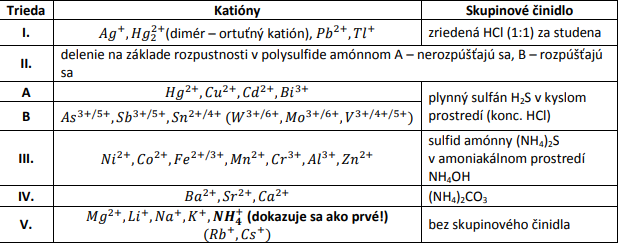
* vznikajú sulfidy nerozpustné v kyselinách, NH4OH a sulfidy rozpustné vo vode
* sulfidy I. – III. triedy nie sú rozpustné vo vode
* I. a II. separujeme od III. na základe rozdielnych KS sulfidov (I. a II. KS < 10–25, III. KS > 10–25)
* vyzrážanie sa reguluje hodnotou pH:

→ H2S ←→ 2H+ + S2- ... nad šípkou H+, pod šípkou OH-

→ v kyslom prostredí (S2-) klesá – vyzrážanie I. a II. triedy katiónov

→ v zásaditom prostredí (S2-) stúpa – vyzrážanie III. triedy katiónov

* katióny I. a II. triedy sa od seba oddelia vytvorením nerozpustných chloridov I. triedy
* sulfidy IV. a V. triedy sú rozpustné vo vode

****

1. **trieda katiónov**

* Ag+, Hg22+, Pb2+, Tl+
* skupinové činidlo: zriedená HCl (1:1)

1. **reakcie so skupinovým činidlom:**

AgNO3 + HCl → AgCl + HNO3 ... biela tvarohovitá zrazenina

Hg2(NO3)2 + 2HCl → Hg2Cl2 + 2HNO3 ... biela hodvábna zrazenina

Pb(NO3)2 + 2HCl → PbCl2 + 2HNO3 ... biela kryštalická zrazenina

→ po pridaní horúcej vody – pravý roztok, po ochladení – zrazenina

1. **reakcie s koncentrovaným NH4OH:**

AgCl + 2NH4OH → (Ag(NH3)2) + 2H2O ... rozpustí sa (bezfarebný roztok)

Hg2Cl2 + 2NH4OH → HgNH2Cl + Hg + NH4Cl + 2H2O ... čierna zrazenina

PbCl2 + 2NH4OH → 0 ... nereaguje (bez zmeny

1. **reakcie s KI:**

AgNO3 + KI → KNO3 + AgI ... žltá zrazenina

Hg2(NO3)2 + 2KI → Hg2I2 + 2KNO3 ... špinavo zelená zrazenina

→ Hg2I2 → HgI2 + Hg ... oranžová a čierna

→ HgI2 + 2KI → K2(HgI4) ... bezfarebný roztok (žltý nádych), Nesslerovo činidlo – dôkaz NH4+

Pb(NO3)2 + 2KI → PbI2 + 2KNO3 ... žltá zrazenina

1. **reakcie s H2S:**

2AgNO3 + H2S → Ag2S + 2HNO3 ... čierna zrazenina

Hg2(NO3)2 + H2S → HgS + Hg + 2HNO3 ... čierna zrazenina

Pb(NO3)2 + H2S → PbS + 2HNO3 ... čierna zrazenina

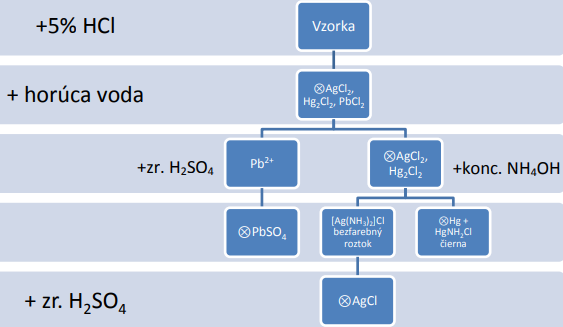
1. **špecifické reakcie:**

2AgNO3 + K2Cr2O7 → Ag2Cr2O7 + 2KNO3 ... červenohnedá zrazenina

Hg2(NO3)2 + SnCl2 + 2HCl → Hg + 2HNO3 + SnCl4 ... čierna zrazenina

Pb(NO3)2 + (NH4)2SO4 → PbSO4 + NH4NO3 ... biela zrazenina

* schéma:



1. **trieda katiónov**

* A = Hg2+, Cu2+, Cd2+, Bi3+ - sulfidy nerozpustné v (NH4)2Sx
* B = As3+/5+, Sb3+/5+, Sn2+/4+, (W3+/6+, Mo3+/6+, V3+/4+/5+) - sulfidy rozpustné v (NH4)2Sx
* skupinové činidlo: plynný sulfán H2S v kyslom prostredí (konc. HCl)
* Sb3+, Sb5+, Bi3+ vodné roztoky hydrolyzujú a tvoria biele zrazeniny

SbCl3 + H2O → 2HCl + SbOCl

BiCl3 + H2O → 2HCl + BiOCl

1. **reakcie so skupinovým činidlom**

2AsCl3 + 3H2S → 6HCl + As2S3 ... silne kyslé prostredie, žltá zrazenina

Rozpustnosť v polysulfidoch:

2AsCl3 + (NH4)2S5 + 5(NH4)2 → 4(NH4)3AsS4

2(NH4)3AsS4 + 6HCl → 3H2S + 6NH4Cl + As2S5 ... žltá zrazenina

CdSO4 + H2S → H2SO4 + CdS ... kanárikovo žltá zrazenina (možno považovať za špecifickú reakciu)

HgCl2+ H2S → 2HCl + HgS ... čierna zrazenina

Rozpustnosť len v lúčavke kráľovskej:

HgS + 6HCl + 2HNO3 → 3HgCl2 + 3S + 2NO + 4H2O (dokazuje sa)

CuSO4 + H2S → H2SO4 + CuS ... čierna zrazenina

3CuS+ 8HNO3 → 3Cu(NO3)2 + 3S + 2NO + 4H2O (dokazuje sa)

2Bi(NO3)2 + 3H2S → 6HNO3 + Bi2S3 ... hnedočierna zrazenina

2SbCl3 + 3H2S → 6HCl + Sb2S3 ... kyslé prostredie, oranžová zrazenina

SnCl2 + H2S → 2HCl + SnS ... kyslé prostredie, svetlohnedá zrazenina

1. **reakcie s KI:**

Cd2+ a II.B nezráža

HgCl2 + 2KI → 2KCl + HgI2 ... oranžovočervený roztok

HgI2 + 2KI → K2(HgI4) ... Nesslerovo činidlo

2CuSO4 + 4KI → 2CuI + 2K2SO4 + I2 ... biela zrazenina + hnedočervený roztok

Bi(NO3)2 + 3KI → 3KNO3 + BiI3 ... hnedá zrazenina

BiI3 + KI → K(BiI4) ... žltý roztok

BiI3 + H2O → BiOI + 2HI ... červená zrazenina

1. **reakcie s K2CrO4:** - nezráža II.B triedu, len II.A
2. **reakcie s KSCN (NH4SCN):**

HgCl2 + 2NH4SCN → 2NH4Cl + Hg(SCN)2 ... biela zrazenina

Hg(SCN)2 + 2NH4SCN → (NH4)2(Hg(SCN)4) ... Monteguiho činidlo (pri špecifických reakciách Cu2+ a Zn2+)

1. **reakcie s KOH:**

CuSO4 + 2KOH → Cu(OH)2 + 2K2SO4 ... modrá zrazenina

→ varom: Cu(OH)2 → CuO + H2O ... čierna zrazenina

CdSO4 + 2KOH → Cd(OH)2 + 2K2SO4 ... biela zrazenina

BiCl3 + 3KOH → Bi(OH)3 + 3KCl ... biela zrazenina

1. **špecifické reakcie:**

2HgCl2 + SnCl2 → SnCl4 + Hg2Cl2 ... biela zrazenina

Hg2Cl2 + SnCl2 → SnCl4 +2Hg ... čierna zrazenina – dôkazové reakcie pre Hg2+, Hg22+, Sn2+

2CuSO4 + 2NH4OH → (NH4)2SO4 + Cu2(OH)2SO4 ... svetlomodrá zrazenina

Cu2(OH)2SO4 + 6NH4OH ←→ Cu, Zn(Hg(SCN)4) ... fialovočierne zmesné kryštáliky, nad šípkou: ZnSO4

Cd2+ + cadion S (OH-, Seignettova soľ) = červenopomarančová zrazenina

Bi(NO3)3 + nH2N-CS-NH2 → (Bi(CS(NH2)2)n(NO3)3 ... svetložltý roztok, H2N-CS-NH2 = tiomočovina

Bi(NO3)3 + 3NaHSnO2 + 9NaOH + 3H2O → 2Bi + 3Na2Sn(OH)6 + 6NaNO3 ... čierna zrazenina

AsCl5 + 4NH4OH → (NH4)3AsO4 + SnCl2 + NH4Cl

(NH4)3AsO4 + MgCl2 → 2NH4Cl + MgNH4AsO4 ... biela zrazenina, MgNH4AsO4 = solúcia horečnatá (so solúciou molybdénovou – žltá zrazenina)

→ Bettendorfova skúška: As3+/5+ + SnCl2 → As + SnCl4

→ Marsh-Liebigova skúška: 2AsH3 → 3H2 + 2As

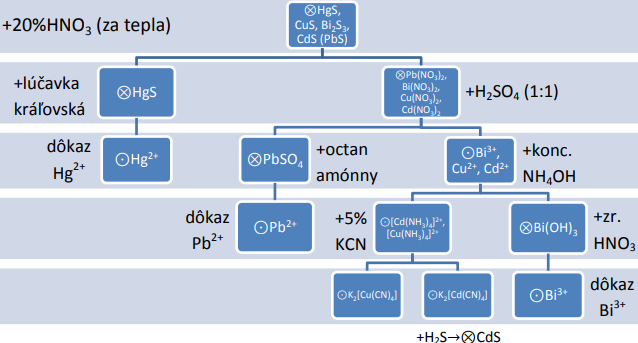
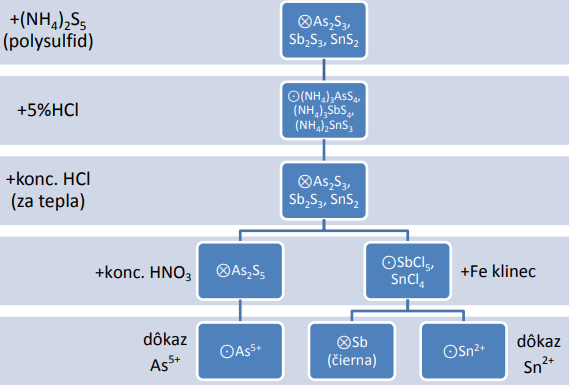
→ reakcia As iónov s atomárnym vodíkom a následný termický rozklad – vznik arzénového zrkadla

SbCl3 + H2N-CS-NH2 → žltobiela zrazenina

SbCl3 + Na2S2O3 → Sb2S3\*Sb2O3 ... červená zrazenina

2HgCl2 + SnCl2 → SnCl4 + 2Hg ... čierna zrazenina

* schéma delenia katiónov II.B a II.A:



1. **trieda katiónov**

* Ni2+, Co2+, Fe2+/3+, Mn2+, Cr3+, Al3+, Zn2+
* skupinové činidlo: sulfid amónny (NH4)2S v amoniakálnom prostredí NH4OH
* poskytujú sulfidy, ktoré sú nerozpustné v alkalickom prostredí
* vodné roztoky sú rôzne sfarbené:
* zelené (Ni(H2O)2)2+, Fe2+
* ružové (Co(H2O)6)2+, Co2+
* oranžové Cr2O72-
* žlté CrO42-
* modré Cr2+
* bezfarebné Fe3+, Al3+, Zn2+
* Fe3+, Al3+, Zn2+ - amfotérne – závisí od pH, v akej forme existujú v roztoku

1. **reakcie so skupinovým činidlom:**

(NH4)2S + 2H2O → 2NH4OH + H2S – vznikajú tie formy, ktoré sú menej rozpustné

NiS, CoS – čierne zrazeniny sulfidov rozpustné len v lúčavke kráľovskej

FeS, Fe2S3 – čierne zrazeniny

ZnS – biela zrazenina

MnSO4 + (NH4)2S + H2O → (NH4)2SO4 + MnS\*H2O ... ružová zrazenina, varom MnS – ružová zrazenina

* vznikajú hydroxidy, keďže hodnota KS je menšia ako pre zodpovedajúce sulfidy:

2CrCl3 + 3(NH4)2S + 6H2O → 2Cr(OH)3 + 6NH4Cl + 3H2S ... zelená zrazenina

2AlCl3 + 3(NH4)2S + 6H2O → 2Al(OH)3 + 6NH4Cl + 6H2S ... biela zrazenina

1. **reakcie s KOH (analogicky s NH4OH):**

NiSO4 + 2KOH → K2SO4 + Ni(OH)2 ... svetlozelená zrazenina

Co(NO3)3 + 2KOH → KNO3 + Co(OH)NO3 ... modrá zrazenina, Co(OH)2 – ružová zrazenina

FeSO4 + 2KOH → K2SO4 + Fe(OH)2 ... biela zrazenina, Fe(OH)3 ... hrdzavá zrazenina

MnSO4 + 2KOH → K2SO4 + Mn(OH)2 ... biela zrazenina

Mn(OH)2 + O2 → Mn(OH)3 → MnO2\*xH2O → MnO(OH)2 ... čiernohnedá zrazenina

1. **špecifické reakcie**:

Ni2+ + 2H2D → Ni(HD)2 + 2H+ ... jahodovočervená zrazenina, nad šípkou: NH4OH

Ni2+ + KOH → 2K+ + Ni(OH)2 ... svetlozelená zrazenina

Ni(OH)2 + Br2 + KOH → 2KBr + 2Ni(OH)3 ... čierna zrazenina (ručí Co2+)

Co2+ + a-nitrózo-b-naftol (kobalton) → červenohnedá zrazenina, nad šípkou: NH4OH

CoCl2 + 7KNO2 + 2CH3COOH → K3(Co(NO2)6) + NO + H2O + 2CH3COOK + 2KCl ... žltá zrazenina

CoCl2 + (NH4)2(Hg(SCN)4) → Zn,Co(Hg(SCN)4) + NH4Cl ... modré zmesné kryštáliky

Fe2+ + 2KCN → 2K+ + Fe(CN)2 ... svetlohnedá zrazenina

Fe(CN)2 + 4KCN → K4(Fe(CN)6) ... žltý roztok

Fe2+ + K3(Fe(CN)6) → KFe(Fe(CN)6) + 2K+ ... tmavomodrá zrazenina (berlínska modrá)

FeCl2 + K2(Fe(CN)6) → K2Fe(Fe(CN)6) + 2KCl ... bielomodrá zrazenina

Fe3+ + K4(Fe(CN)6) → KFe(Fe(CN)6) + 3K+ ... tmavomodrá zrazenina (berlínska modrá)

FeCl3 + 6KCSN → Fe(Fe(SCN)6) + 6KCl ... červený roztok, KSCN – dôkaz Fe2+ na Fe3+

Mn2+ → MnO4- ... fialový roztok

* zriedené vzorky (aby nevznikol burel), za varu, rušené Cl- (vyzráženie s AgNO3)

→ 2Mn(NO3)2 + 5PbO2 + 6HNO3 → 2HMnO4 + 5Pb(NO3)2 + 2H2O

→ 2MnSO4 + 5K2S2O8 + 8H2O → 2HMnO4 + 5K2SO4 + 7H2SO4

→ 2Mn(NO3)2 + 5KIO4 + 3H2O → 2HMnO4 + 5KIO3 + 4HNO3

ZnSO4 + (NH4)2(Hg(SCN)4) → Zn(Hg(SCN)4) + (NH4)2SO4, nad šípkou: CH3COOH

Zn2+ + ditizón → ružový roztok

Cr3+ → Cr6+ (v alkalickom prostredí CrO42-, v kyslom prostredí Cr2O72-)

* mokrá cesta (oxidačné činidlá: H2O2, PbO2, Br2 voda)
* suchá cesta (tavením): Cr(OH)3 → Cr2O3 + Na2CO3 + KNO3 → CrO42-

K2CrO4 + BaCl2 → 2KCl + BaCrO4 ... žltá zrazenina (nerozpustné v kys. octovej)

K2CrO4 + SnCl2 → 2KCl + SnCrO4 ... žltá zrazenina (rozpustné v kys. octovej)

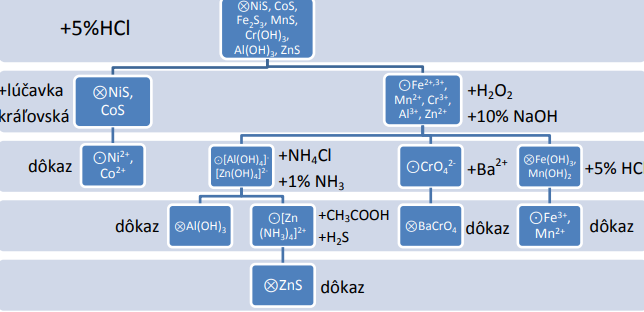
Na2CrO4+ BaCl2 → 2NaCl + BaCrO4 ... žltá zrazenina

Na2CrO4 + Pb2+ → 2Na+ + PbCrO4 ... žltá zrazenina

Al3+ + alizarín → tehlovočervený lak (nad šípkou: kys. octová)

Al3+ + morín → zelená fluorescencia (nad šípkou: kys. octová)

* schéma delenia:



1. **trieda katiónov**

* Ba2+, Sr2+, Ca2+
* skupinové činidlo: (NH4)2CO3
* plameňové skúšky:
* Ba2+ zelená
* Sr2+ karmínovočervená
* Ca2+ tehlová

1. **reakcie so skupinovým činidlom:**

(NH4)2CO3 + BaCl2 → 2NH4Cl + BaCO3 + CH3COOH → (CH3COO)2Ba

(NH4)2CO3 + SrCl2 → 2NH4Cl + SrCO3 + CH3COOH → (CH3COO)2Sr

(NH4)2CO3 + CaCl2 → 2NH4Cl + CaCO3 + CH3COOH → (CH3COO)2Ca

1. **reakcie s H2SO4:**

H2SO4 + BaCl2 → 2HCl + BaSO4 ... biela zrazenina (nerozpustná v mineralizovanej kyseline)

H2SO4 + SrCl2 → 2HCl + SrSO4 ... biela zrazenina (rozpustná v mineralizovanej kyseline)

H2SO4 + CaCl2 → 2HCl + CaSO4\*2H2O

1. **špecifické reakcie:**

(COONH4)2 + CaCl2 → (COO)2Ca\*2H2O + 2NH4Cl ... biela zrazenina

(COONH4)2 + SrCl2 → (COO)2Sr + 2NH4Cl ... biela zrazenina (vzniká pomaly)

K2CrO4+ CaCl2 → 0, C6O6Na2 + CaCl2 → 0

K2CrO4 + BaCl2 → 2KCl + BaCrO4 ... žltá zrazenina (nerozpustná v kyseline octovej)

K2CrO4 + SrCl2 → 2KCl + SrCrO4 ... žltá zrazenina (rozpustná v kyseline octovej)

C6O6Na2 + BaCl2 → 2NaCl + C6O6Ba (rodizonát b.) ... hnedá zrazenina (+ HCl → červená zrazenina)

C6O6Na2 + SrCl2 → 2NaCl + C6O6Sr ... hnedá zrazenina (+ HCl → bezfarebný roztok)

2BaCl2 + K2Cr2O7 → 2BaCrO4 + 2KCl + 2HCl ... žltá zrazenina

1. **trieda katiónov**

* Mg2+, Li+, Na+, K+, NH4+
* nemá skupinové činidlo
* plameňové skúšky:
* Na+ žltá
* K+ fialová
* Li+ karmínovočervená

1. **špecifické reakcie:**

2LiCl + Na2F2 → 2NaCl + Li2F2 ... biela zrazenina

* Na+ sa dokazuje octanom uranilu (v prostredí kyseliny octovej)

KCl + HClO4 → HCl + KClO4 ... biela zrazenina

KCl + C4H6O6 → HCl + C4H5O6K ... biela zrazenina

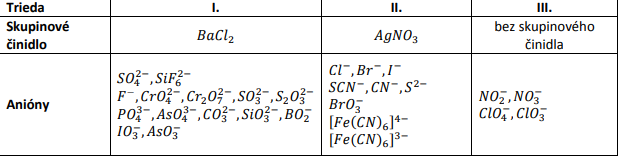
NH4Cl + NaOH → NaCl + ↑NH3 + H2O

NH4Cl + 2K2(HgI4) + 3KOH → NH4(HgI4) + HCl + 2H2O + KI ... žltohnedá zrazenina

MgCl2 + 2KOH → Mg(OH)2 + 2KCl ... biela zrazenina

Mg(OH)2 + magnezón → nevädzovomodrá zrazenina

**Rozdelenie aniónov**

****

1. **Trieda aniónov**

* vznikajú nerozpustné bárnaté soli aniónov, ktoré sa rozpúšťajú v zriedenej HNO3
* reakcie so skupinovým činidlom:
* Ba2+ + anión = príslušná soľ (zrazenina)

→ väčšinou biele, len CrO42-, Cr2O72- žlté

1. **orientačné skúšky:**

* **redukčné vlastnosti**
* pridaním KMnO4, I2 dochádza k odfarbeniu roztokov
* SO32- + I2 + H2O → SO42- + 2I- + 2H+
* S2- + I2 → S + 2I-
* 3I- + MnO4- + 3H2O → MnO(OH)2 + 3/2I2 + 4OH-
* **oxidačné vlastnosti**
* pridaním I– sa uvoľňuje I2
* Cr2O72- + 6I- + 14OH- → 3I2 + 2Cr3+ + 7H2O ... červenohnedý roztok
* 10I- + 2MnO4- + 16H+ → 5I2 + 2Mn2+ + 8H2O
* ClO3- + 6I- + 6H+ → 3I2 + Cl- + 3H2O
* **Rozklad aniónov slabých kyselín (pomocou HCl, H2SO4, H2S)**
* SO32- + 2H+ → H2O + ↑SO2
* S2O32- + 2H+ → H2O + S + ↑SO2
* CO32- + 2H+ → H2O + ↑CO2
* S2- + 2H+ → ↑H2S

1. **Špecifické reakcie**

SO42- + Ba2+ + KMnO4 → (BaSO4 + KMnO4) ... ružové kryštáliky

SO32- + FeCl3 → červený roztok → zahrievanie: bezfarebný roztok

SO32- + Na2(Fe(CN)5NO) (nitroprusid s.) → ružové sfarbenie

SO32- + 2H+ → H2O + S + ↑SO2 ... žltá zrazenina

SO32- + AgNO3 → Ag2S2O3 (biela zrazenina) → Ag2S (čierna zrazenina) + H2SO4

PO43- + solúcia horečnatá (MgCl2 + NH4Cl + NH4OH) → MgNH4PO4 ... biela zrazenina

PO43- + solúcia molybdénová (MoCl6 + NH4Cl + NH4OH) → žltá zrazenina

CrO42-, Cr2O72- + Ag+ → Ag2CrO4 ... červenohnedá zrazenina

**II. trieda aniónov**

* bárnaté soli rozpustné vo vode, strieborné soli nerozpustné vo vode a zriedenej HNO3 za studena

1. **reakcie so skupinovým činidlom:**

* Ag+ + anión → príslušná soľ (zrazenina)
* Cl-, SCN-, (Fe(CN)6)4- ... biela zrazenina
* Br- ... nažltlá zrazenina
* I- ... žltá zrazenina
* S2- ... čierna zrazenina (špecifická)
* (Fe(CN)6)3- ... červenohnedá zrazenina

1. **Špecifické reakcie:**

Fe2+ + K3(Fe(CN)6) → KFe(Fe(CN)6) + 2K+ ... tmavomodrá zrazenina (berlínska modrá)

Fe3+ + K4(Fe(CN)6) → KFe(Fe(CN)6)+ 3K+ ... tmavomodrá zrazenina (berlínska modrá)

2FeCl3 + 6SCN- → Fe(Fe(SCN)6) + 6Cl- .... červený roztok

Cl- + Ag+ → AgCl + 2NH4OH → (Ag(NH3)2)Cl + 2H2O ... bezfarebný roztok

Br- + Cl2 (chlórová voda) → 2Cl- + Br2 ... červenohnedá kvapalina

2I- + Cl2 (chlórová voda) → 2Cl- + I2 ... červenohnedý roztok

S2- + AgNO3 → 2NO3- + Ag2S ... čierna zrazenina – pri reakcii s nitroprusidom sodným → nestále červenofialové sfarbenie

**III. trieda aniónov**

* nezrážajú sa ani s Ba2+ ani Ag+

1. **špecifické reakcie:**

* NO3- - krúžková reakcia: po pridaní kys. sírovej a síranu železnatého, sa na rozhraní roztokov vytvorí tmavohnedý prúžok (adičná hnedá fáza)
* NO2- - odfarbuje roztoky KMnO4, s difenylamínom reaguje za vzniku modrej ⊗
* ClO4- + KCl = KClO4 biela ⊗

**Kvantitatívna analytická chémia**

* 1. **Gravimetria**
  2. **Odmerná analýza**
  3. **Inštrumentálne metódy**

**Gravimetria (vážková analýza)**

* váženie reakčného produktu (zrazeniny), kvantitatívne vylúčeného po reakcii analytu so zrážacím činidlom, ktorá sa sušením alebo žíhaním prevedie na zlúčeninu s presne definovaným chemickým zložením
* Schéma:

1. odváženie vzorky (návažok) – využitá len časť
2. uvedenie vzorky do roztoku
3. zrážanie
4. izolácia zrazeniny - filtrácia, dekantácia, premývanie...
5. sušenie alebo žíhanie
6. váženie produktu (vývažok) ±0,5 mg - rozdiel 2 po sebe idúcich vážení nesmie byť väčší ako 0,5 mg
7. vyhodnotenie – stanovenie hmotnosti, obsahu

**Gravimetrický faktor fg**

* pomer atómovej (molekulovej) hmotnosti stanovenej látky k molekulovej hmotnosti izolovanej zlúčeniny vzhľadom na stechiometriu
* **pre látku AnBm:**

fg(A) = nA / AnBm

%A = b/a \* fg \* 100 ... a – hmotnosť vzorky, b – hmotnosť vývažku

mA = b \* fg

* napr. stanovenie železa gravimericky

FeCl3 + 3NH4OH → Fe(OH)3 + 3NH4Cl

2Fe(OH)3 → Fe2O3 + 3H2O (za tepla, delta nad šípkou)

* gravimetrický faktor Fe: fg(Fe) = 2Fe / Fe2O3
* hmotnosť Fe vo vzorke: mFe = fg \* m(Fe2O3)
* % obsah Fe vo vzorke: %Fe = m(Fe2O3) / mvzorky \* fg \* 100
* Aplikácia: stanovenie väčšiny prvkov a viacerých organických látok 10-0,1% obsah analytu pri návažku 1 g s relatívnou chybou 1-10%

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Činidlo** | **Vyzrážaná forma** | **Vážiteľná forma** |
| NH4OH | Fe(OH)3, Al(OH)3, Ti(OH)3 | Fe2O3, Al2O3, TiO2 |
| H2S | As2S3, HgS, ZnSO4, MoS3 | As2S3, HgS, ZnSO4, MoO3 |
| H2SO4 | SrSO4, BaSO4, PbSO4 |  |
| HCl | AgCl | AgCl |
| Diacetyldiox. | Stanovenie Ni, Pd |  |
| Kupferón | Bi, Sb, Fe, Al |  |

**Odmerná analýza (titrácia, volumetria)**

* meranie objemu roztoku činidla (s presnou koncentráciou), ktorý sa spotrebuje na kvantitatívny priebeh reakcie medzi činidlom a stanovovanou zložkou presne odváženej vzorky, t.j. do dosiahnutia ekvivalentného bodu

**Ekvivalentný bod**

* nastáva ak sú v stechiometrickom pomere skúmaná látka (analyt) a odmerné činidlo
* jeho dosiahnutie sa určuje pomocou:

1. objektívna indikácia - koniec reakcie sa určí inštrumentálnymi metódami (prístrojom)
2. subjektívna indikácia - k roztoku analytu sa pridá indikátor, ktorý pri dosiahnutí ekvivalentného bodu mení sfarbenie

**Titrácie podľa typu prebiehajúcej reakcie:**

1. neutralizačné, acidobázické – acidimetria, alkalimetria (metria = merať objem)
2. oxidačno-redukčné – manganometria, jódometria
3. zrážacie – argentometria
4. komplexotvorné – komplexometria

**Odmerný roztok (odmerné činidlo)**

* majú známu (presnú) koncentráciu (mol.dm–3)
* používajú sa na titráciu
* druh roztoku závisí od typu titrácie
* nie sú 100% čisté, ich obsah kolíše, napr. CO32- v NaOH

**Štandardizácia** = stanovenie presnej koncentrácie odmerného roztoku použitím základnej látky

* štandardizácia HCl

2HCl + Na2CO3 → 2NaCl + CO2 + H2O

→ nK, nZ – stechiometrické koeficienty → výpočet cK

**Štandardy (základné látky)**

* majú presne definované zloženie
* jedná sa o čistú látku (max. 0,01% nečistôt)
* vysoká molekulová hmotnosť (pre zníženie chyby merania)
* chemicky stále látky
* dobre rozpustné vo vode
* kvantitatívne definovaný priebeh reakcie s odmerným činidlom
* cenovo dostupné
* príklady:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Základná látka** | Na2CO3 | (COOH)2\*H2O | NaCl | **Ďalšie zákl. l.** |
| **Odmerné činidlo** | HCl | NaOH | AgNO3 | K2Cr2O7, KIO3, MgSO4, CaCO3 |

**Indikátory**

* pridaný k roztoku analytu, registruje dosiahnutie ekvivalentného bodu zmenou sfarbenia, indikuje koniec reakcie
* slúžia na indikáciu ekvivalentného bodu

1. vizuálna (subjektívna) – vizuálna s indikátorom
2. inštrumentálnym meraním (objektívna) – inštrumentálnou metódou

* vhodný indikátor sa vyberá na základe typu titrácie
* detekcia ekvivalentného bodu sa deje pomocou zmeny sfarbenia roztoku v dôsledku zmeny štruktúry indikátora
* použitie v malom množstve pridaných k roztoku analytu (0,1% roztoku)
* jedná sa väčšinou o organické zlúčeniny – napr. acidobázické infikátory = organické farbivá, reagujúce na zmenu koncentrácie H+ v istom rozsahu pH, pričom dochádza k zmene sfarbenia

**Acidobázické indikátory**

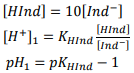
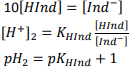
* HInd ←→ H+ + Ind- (kyslá forma HInd, zásaditá forma Ind-)
* rovnovážna konštanta:



→ farba indikátora závisí len od podielu koncentrácií kyslej a zásaditej formy a tento podiel závisí len od koncentrácie H+ (t.j. od pH), vzhľadom na to, že KHInd je konštanta charakteristická pre daný indikátor

* oko vníma farebnú zmenu, ak 10% kyslej formy prejde na zásaditú a naopak - platí teda:

začiatok: (H+)1 = KHInd 90/10 koniec: (H+)2 = KHInd 10/90

* farebná zmena indikátora je sledovaná v istom intervale pH, tzv. funkčná oblasť indikátora (široká -2 pH)
* výber indikátora: Ekvivalentný bod leží vo vnútri funkčnej oblasti, najužší interval, intenzívnejší prechod, konformácia s inštrumentálnou metódou
* v tomto rozmedzí sa zvyčajne nachádza funkčná oblasť indikátora

→ rozsah pH, v ktorom sledujeme farebné zmeny indikátora

→ príklad: fenolftaleín – kyslá forma (bezfarebná) – zásaditá forma (fialová)

* fenolftaleín – kyslý indikátor (slabá organická kyselina, pH = 8,2-10)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Indikátor** | **Sfarbenie: K + Z** | **pH farebnej zmeny** |
| Tymolová modrá | Červená + žltá | 1,2-2,8 |
| Metyloranž | Červená + žltooranžová | 3,1-4,4 |
| Brómkrezolová zeleň | Žltá + purpurová | 4,0-5,6 |
| Metylčerveň | Červená + žltá | 4,4-6,2 |
| Fenolftaleín | Bezfarebná + červená | 8,2-10,0 |

**Redoxné indikátory**

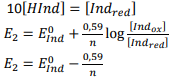
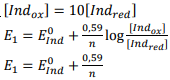
* 2 typy:

→ vratné, reverzibilné (napr. feroín)

→ nevratné, ireverzibilné (farebný prechod len 1 smerom) (napr. metyloranž)

* Indred + ne- → Indred ... E0ind
* štandardný elektródový potenciál: 
* zjednodušenie (pri 25°C): 
* oko vníma farebnú zmenu, ak 10% oxidovanej formy prejde na redukovanú a naopak - platí teda:

začiatok: koniec:



* v tomto rozmedzí sa zvyčajne nachádza funkčná oblasť indikátora
* príklad: feroín – oxidovaná forma (svetlomodrá) – redukovaná (červená)

**Špecifické indikátory**

* reagujú len s jednou formou redoxného páru

SCN + Fe3+ → červený komplex (nie s Fe2+)

Škrob + I2 → modré sfarbenie (nie s I)

(Fe(fen)3)2+ (červený) ←→ (Fe(fen)3)3+ (svetlomodrý) + e- (feroín)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Indikátor** | **Redukovaná forma** | **Oxidovaná forma** | **ElnV** |
| Difenylamín | Bezfarebná | Fialová | 0,76 |
| Setoglaucín | Žltozelená | Červenooranžová | 1,13 |
| Eriozeleň | Žltá | Oranžová | 1,14 |
| Feroín | Červená | Sin | 1,06 |

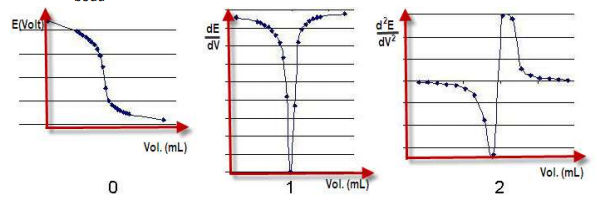
**Používané sklo** - odmerné valce (nepresný objem), odmerné banky, byrety, titračné banky (presný objem), kadičky

**Titrácia**

* bežná laboratórna metóda kvantitatívnej analýzy
* stanovenie neznámej koncentrácie známeho objemu vzorky (titrandu) zmeraním objemu titračného štandardu (o známej koncentrácii), ktorý sme spotrebovali, aby látky práve a bez zvyšku zreagovali (tzv. bod ekvivalencie)

**Titračná krivka**

* zmena veličiny, ktorá sa mení v okolí ekvivalentného bodu
* grafická závislosť zmeny koncentrácie reagujúcej látky od objemu odmerného činidla , presné určenie ekvivalentného bodu
* na x-ovej osi - objem odmerného činidla, resp. vytritovaný podiel **α**
* na y-ovej osi - hodnoty merateľných veličín
* lineárne závislých od zmeny koncentrácie (napr. vodivosť)
* logaritmicky závislých od zmeny koncentrácie (pH (log c), E)
* z tvaru titračnej krivky možno usudzovať na presnosť titácie
* prvá a druhá derivácia titračnej krivky slúžia na presnejšie určenie ekvivalentného bodu



1. **Acidobázické titrácie**

* Titračné krivky – závislosť pH titrovaného roztoku od V odmerného činidla

**Typy:**

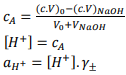
1. titrácia silnej kyseliny silnou zásadou a naopak
2. titrácia slabej kyseliny silnou zásadou a naopak
3. titrácia slabej zásady silnou kyselinou a naopak
4. titrácia slabej zásady slabou kyselinou a naopak
5. titrácia zmesi kyselín
6. titrácia viacsýtnych kyselín

**Titrácia silnej kyseliny (HCl) silnou zásadou (NaOH)**

* indikátor - akýkoľvek neutralizačný indikátor s funkčnou oblasťou v rozmedzí pH 3 – 11
* priebeh:
* pH na začiatku (1) – ovplyvnené len koncentráciou silnej kyseliny



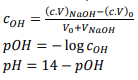
* pH pred ekvivalentným bodom (2) - v roztoku: zbytok HCl, NaCl (nie je protolyt) – soľ silnej kyseliny a silnej zásady

****

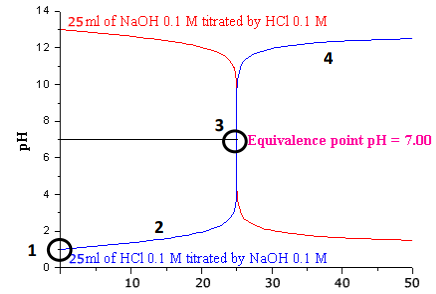
→ presnosť titrácie vyjadruje titračný kvocient, delta pH/delta V, čím je väčší, tým je titrácia presnejšie

→ veľkosť skoku pri titrácii rastie s koncentráciou roztokov a silou kyselina (zásady)

* pH v ekvivalentnom bode (3) (pT – titračný exponent) - v roztoku: NaCl, protolytom je H2O, pH = 7
* pH za ekvivalentným bodom (4) - v roztoku: NaCl (nie je protolyt), nadbytok NaOH

****

* titračná krivka:

****

**Titrácia slabej kyseliny (CH3COOH) silnou zásadou (NaOH)**

* soľ podlieha hydrolýze – roztok sa zalkalizuje
* pH v ekvivalentnom bode bude teda v alkalickej oblasti (pH > 7)
* CH3COONa ←→ CH3COO- + Na+
* priebeh:
* pH na začiatku (1) – ovplyvnené len slabou kyselinou

****

* pH pred ekvivalentným bodom (2) - v roztoku: zmes CH3COOH a CH3COONa – tlmivý roztok

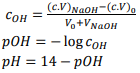
****

→ použitie indikátorov pH 7-8 – presnosť titrácie klesá s hodnotou Ka, ak je Ka = 9, nemožno titrovať

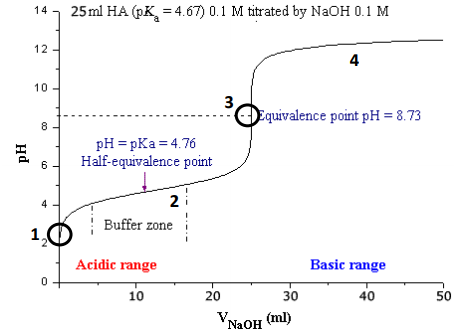
* pH v ekvivalentnom bode (3) - v roztoku: len soľ (CH3COONa) – hydrolyzuje, CH3COO- (protolyt)

****

* pH za ekvivalentným bodom (4) - v roztoku: CH3COONa a NaOH (2 protolyty) (pre výpočet pH môžeme zanedbať – protolýza octanu ako slabého protolytu v prítomnosti NaOH ako silného protolytu je potlačený)

****

* titračná krivka:

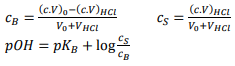
****

**Titrácia slabej bázy (NH4OH) silnou kyselinou (HCl)**

* soľ podlieha hydrolýze - roztok sa okyslí
* pH v ekvivalentnom bode bude teda v kyslej oblasti (pH < 7)
* NH4Cl ←→ NH4+ + Cl-
* priebeh:
* pH na začiatku (1) – ovplyvnené len slabou zásadou

****

* pH pred ekvivalentným bodom (2) - v roztoku: zmes NH4OH a NH4Cl – tlmivý roztok

****

→ titračný skok pH 4-6,3

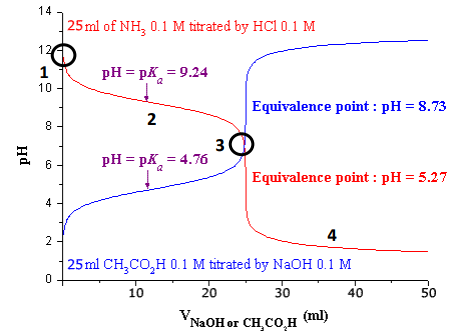
* pH v ekvivalentnom bode (3) - v roztoku: len soľ (NH4Cl) – hydrolyzuje

****

* pH za ekvivalentným bodom (4) - v roztoku: NH4Cl a HCl (2 protolyty), protolýzu slabej kyseliny v prítomnosti silnej kyseliny môžeme zanedbať, hydrolýza je potlačená (pre výpočet pH môžeme zanedbať)

****

* titračná krivka: (s porovnaním s titráciou slabá kyselina – silná zásada)

****

**Titrácia slabej kyseliny (CH3COOH) slabou bázou (NH4OH)**

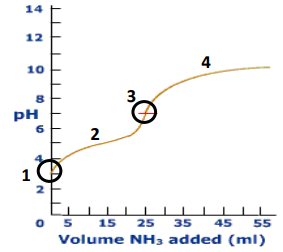
* plochá titračná krivka – v ekvivalentnom bode veľmi malý skok, tzn. nepresná
* v praxi sa nepoužíva
* priebeh:
* pH na začiatku (1) (ovplyvnené len slabou kyselinou)

****

* pH pred ekvivalentným bodom (2) - v roztoku: zmes CH3COOH a CH3COONH4, použitie kvadratickej rovnice a Hendersonovej rovnice na - pH
* pH v ekvivalentnom bode (3) - v roztoku: CH3COONH4, NH4+ a CH3COO-, 2 protolyty

****

* pH za ekvivalentným bodom (4) - v roztoku: CH3COONH4, NH4OH – tlmivý roztok
* titračná krivka:

****

**Titrácia zmesi kyselín**

****

* pH na začiatku:
* ak sú koncentrácie rovnaké, prvý ekvivalentný bod: 
* ak nie sú koncentrácie rovnaké: 
* možnosť stanoviť silnejšiu kyselinu pri slabšej, ak: 
* slabá kyselina stúpa málo, silná má vysoký sklon stúpania

**Titrácia viacsýtnych kyselín**

* priebeh:
* na začiatku (1) - H3PO4

****

* pred 1.ekvivalentným bodom (2) - H3PO4 a H2PO4¯ (kyselina + konjugovaná zásada - tlmivý roztok)

****

* v 1.ekvivalentnom bode (3) – E. b. = pT1 (H2PO4¯ = amfolyt)

****

* medzi 1. a 2. ekvivalentným bodom (4) - H2PO4¯ a HPO4²¯ (kyselina + konjugovaná zásada - tlmivý roztok)

****

* v 2.ekvivalentnom bode (5) - E.b. = pT2 (HPO4²¯ = amfolyt) (pre H2PO4¯ a HPO4²¯)

****

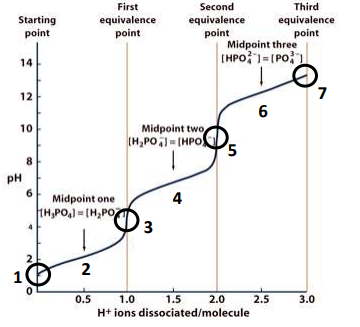
* medzi 2. a 3. ekvivalentným bodom (6) - HPO4²¯ a PO4³¯ (tlmivý roztok)

****

* v 3. ekvivalentnom bode (7) – E. b. =pT3 (PO4³¯ = protolyt – slabá zásada)

****

* za 3. ekvivalentným bodom - ako by sme pridávali NaOH do vody
* čím je kyselina slabšia, tým je väčší skok pH na počiatku titrácie, avšak tým je menší skok pH v okolí bodu ekvivalencie
* hodnoty pK sa musia líšiť aspoň o 4 jednotky – pri H3PO4: titrácia konaná len do 2. stupňa
* titračná krivka:

****

* rovnaký obsah kyseliny pri (1. a 2.stupňovej titrácii – fenolftaleín, metyloranž), iná spotreba zásady

**Acidimetria**

* zisťujeme objem odmerného roztoku kyseliny, metóda na stanovenie alkálií
* titračné činidlo: vodné ⊙ HCl, H2SO4, HNO3, HClO4 (0,1 – 1M)
* základná látka: Na2CO3, KHCO3, Na2B4O7\*10H2O

2HCl + Na2CO3 → 2NaCl+ CO2 + H2O (metyloranž)

* použitie:
* stanovenie alkality technických lúhov (NaOH, KOH)
* stanovenie NH3
* stanovenie CO3²¯, HCO3¯ podľa Winklera
* stanovenie N v organických látkach (podľa Kjeldalha)
* stanovenie prechodnej tvrdosti vody

**Alkalimetria**

* zisťujeme objem odmerného roztoku zásady, metóda na stanovenie kyselín
* titračné činidlo: vodné ⊙ NaOH, KOH, Ba(OH)2 (0,5 – 1M)
* základná látka: (COOH)2\*2H2O, kys. benzoová

2NaOH + H2C2O4 → Na2C2O4 + 2H2O

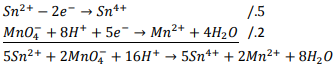
Na2CO3 + H2C2O4 → Na2C2O4 + H2O + CO2

* použitie:
* stanovenie slabých a silných kyselín
* stanovenie aminokyselín, čísla kyslosti, čísla zmydlenia

**Redoxné titrácie**

* rýchle, jednoznačné, s kvantitatívnym priebehom
* 2 typy:
* oxidometria – spotreba oxidačného činidla (manganometria, jodometria, bichromátometria)
* reduktometria – spotreba redukčného činidla (titanometria)
* priebeh titračnej krivky:
* počas titrácie sa mení koncentrácia oxidovanej a redukovanej formy analytu, t.j. E = f(V), resp. f(**α**)
* priebeh:
* titrácia roztoku SnCl2 roztokom KMnO4

→ čiastkové reakcie:



* na začiatku (použitie: Nernst-Petersonovej rovnice)



→ pri štandardných podmienkach: 

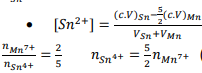
→ v roztoku: len Sn2+



* pred ekvivalentným bodom

→ v roztoku: Sn2+, Sn4+, Mn2+

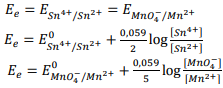
(spotrebované množstvo Sn2+)

(vzniknuté množstvo Sn4+)

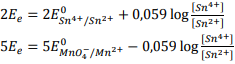


* v ekvivalentnom bode

→ v roztoku - Sn4+, Mn2+, bez Sn2+

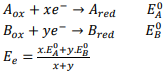


→ z redoxnej rovnice vyplýva: 

→ dosadením do vzťahu pre Ee a prenásobením 2 a 5: 

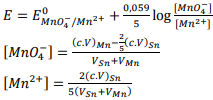
→ po sčítaní rovníc: 

→ všeobecne



* za ekvivalentným bodom

→ v roztoku: Mn7+ , Mn2+, bez Sn4+ (pri výpočte zanedbávame)



* zmena potenciálu v okolí ekvivalentného bodu bude tým väčší, čím väčší bude rozdiel štandardných redoxných potenciálov príslušných čiastkových reakcií
* strmosť skoku – ne- redukovadla / oxidovadla, ktoré sa pri reakcii vymieňajú
* podľa priebehu titračnej krivky možno zvoliť vhodný redoxný indikátor
* deltaE – E10-E20

→ výber indikátora

→ presnosť titrácie, z titračného kvocientu deltaE/deltaV = f(V)

* indikácia:
* objektívna

→ potenciometricky

→ polarometricky

→ ampérometricky

* subjektívna

→ indikátormi

→ nadbytok titračného činidla (KMnO4)

**Oxidimetria**

* využíva sa odmerné činidlo s oxidačnými vlastnosťami
* dochádza k oxidácii analytu
* v prípade, že sa analyt nachádza v najvyššom oxidačnom stupni, je potrebné ho zredukovať
* na to sa využívajú reduktory:

→ sklenená trubica naplnená redukčným činidlom (SnCl2, SO2, H2S, Zn, Ni, Fe, Pb...)

* použitie reduktorov (sklená trubica s redukovadlom, Zn, SnCl2), ak je analyt v najvyššom oxidačnom stupni
* môže sa jednať o:

1. manganometria (KMnO4)
2. bichromátometria (K2Cr2O7)
3. jodometria (I2)
4. bromatometria (KBrO3)
5. cerimetria (Ce(SO4)2)

**Manganometria**

* odmerné činidlo: 0,02-0,002M KMnO4 (je zároveň indikátorom)
* pH – ovplyvňuje priebeh titrácie
* kyslé prostredie – E0 = 1,51 V

****

* neutrálne, slabo alkalické prostredie – E0 = 0,59V

****

* silne zásadité prostredie – E0 = 0,56V

****

* štandardizácia
* základná látka – šťavelan sodný (resp. kys. šťaveľová), As2O3
* v prostredí H2SO4 zahriatím do max. 80°C (pri vyššej teplote sa kys. šťaveľová rozkladá na CO2 a vodu)

****

* typy:
* priama

→ KMnO4 – polykarboxylové kyseliny

→ do ekvivalentného bodu

→ kys. mravčia, octová, askorbová

* nepriama

→ titrovanie nadbytkom, nadbytok sa stanoví titráciou (COOH)2, jodometricky

→ alkoholy a fenoly

* základné látky: (COOH)2, Na2C2O4, As2O3
* štandardizácia: v kyslom prostredí – H2SO4, 80°C

5(COO)22- + 2MnO4- + 16H+ → 2Mn2+ + 8H2O + 10CO2

Rozklad: (COOH)2 → H2O + CO2 + CO

* katalytický účinok mangánatých iónov
* indikátor: nadbytočná kvapka KMnO4 – ružové sfarbenie roztoku
* použitie:
* stanovenie Fe2+ solí (v prostredí H2SO4)

****

* stanovenie peroxidu vodíka

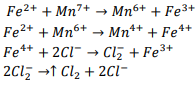
****

* stanovenie železa podľa Reinhardt-Zimmermanna (v prítomnosti Cl¯)

→(redukcia železitých katiónov)



→ v dôsledku oxidácie Cl¯ vzrastá spotreba KMnO4:

 ... Mn4+ + Fe4+ (nestály)

→ táto nežiaduca oxidácia sa inhibuje pomocou R-Z roztoku (zmes MnSO4, H3PO4, H2SO4)



Mn3+ vytvára s H3PO4 pevné komplexy

Fe3+ vytvára s H3PO4 bezfarebné komplexy

**Jodometria**

* zahrňuje titráciu, pri ktorej sa určuje redukovadlo zo spotreby odmerného roztoku jódu
* postupy, pri ktorých necháme reagovať oxidovadlá s prebytkom jodidu a zisťujeme množstvo uvoľneného jódu
* založená na reverzibilnej reakcii: 
* roztok nesmie byť alkalický, aby nedošlo k oxidácii jódu na jódnan
* môže byť: E0 = 0,5355V

→ priama - pre látky s  t.j. jódom sa oxidujú

* odmerné činidlo: 0,1-0,01 M I2 - zle rozpustný vo vode, preto sa rozpúšťa v koncentrovanom roztoku KI



→ nepriama - pre látky s t.j. oxidujú I¯ na I2

* pridá sa nadbytok I¯ a titráciou sa stanovuje množstvo I2 pomocou Na2S2O3

I2 + 2S2O32- → 2I- + S4O62-

* štandardizácia
* základné látky: resublimovaný I2, As2O3, K2Cr2O7, KBrO3 (pre Na2S2O3), KIO3, Na2S2O3 (nie je základná látka, ale používa sa na štandardizáciu)
* Na2S2O3 na KBrO3:

koľko I2 v prvej reakcie, toľko v druhej

→ n(Na2S2O3)/n(KBrO3) = 6

* I2 na Na2S2O3



* ako indikátor sa používa škrobový maz (0,2% ⊙), ktorý sa v prítomnosti jódu sfarbuje do fialovomodra
* použitie
* nepriamo:

→ stanovenie Cu



n(Cu) / n(Na2S2O3) = 1

→ stanovenie Cl2, Br2, Fe3+

→ stanovenie H2O2



* priamo:

→ stanovenie As, Sb, Sn

→ stanovenie H2O Fischerovým činidlom (I2, SO2, MeOH, pyridín)



* delenie:

1. priama: jódom do E.b. (žltohnedé sfarbenie)
2. nepriama – nadbytkom činidla, spätná titrácia

→ známe množstvom vody v MeOH do odfarbenia roztoku (stanovenie vody podľa Fischera)

**Reduktometria**

* využíva sa odmerné činidlo s redukčnými vlastnosťami
* je menej častá ako oxidimetria
* typy:
* titanometria (TiCl3)
* chromometria (CrSO4) - titrácia roztokom SnCl2, FeSO4, kys. askorbová
* základná látka: K2Cr2O7
* odmerné činidlo: modrofialový roztok TiCl3, CrSO4
* použitie: stanovenie Fe3+, Cu2+, NO3¯



**Zrážacie titrácie**

* ich základom sú zrážacie reakcie s rýchlym a kvantitatívnym priebehom
* vznik ťažko rozpustných zlúčenín – zrazenín (KS, súčin rozpustnosti)
* vylúčením zrazeniny – oddelenie jednej / viacerých zložiek pôvodne prítomných v roztoku od ostatných → vznik bielej / farebnej zrazeniny – použitie ako dôkaz na prítomnosť iónov
* 2 základné typy: argentometria (AgNO3), mekurimetria (Hg(NO3)2)
* **priebeh:**
* NaCl + AgNO3 → NaNO3 + AgCl
* na začiatku:

→ v roztoku len NaCl: c0,V0



* pred ekvivalentným bodom

→ v roztoku: zbytok NaCl, ⊗AgCl

→ ⊗AgCl (zanedbávame, keďže je to málo rozpustná zrazenina)



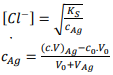
* v ekvivalentnom bode

→ v roztoku: NaNO3, ⊗AgCl (už nezanedbávame)

 ... je ich tam toľko, koľko disociuje

* za ekvivalentným bodom

→ v roztoku: nadbytok AgNO3, ⊗AgCl



* indikácia ekvivalentného bodu:

1. Mohrova metóda

→ indikátor vytvorí málo rozpustnú zrazeninu s nadbytkom činidla

→ využíva sa prídavok K2CrO4, ktorý s iónmi Ag+ vytvára červenohnedú zrazeninu (pH = 6 – 10)

K2CrO4 + 2AgNO3 → Ag2CrO4 + 2KNO3

→ stanovenie chloridov, bromidov, tiokyanátov (SCN-)

1. Fajansova metóda

→ využívajú sa tu adsorpčné indikátory: fluoresceín (Cl¯, Br¯, I¯, SCN¯), eozín (Br¯, I¯, SCN¯), difenylová modrá

→ indikátory sa naadsorbujú na povrch zrazeniny, čím dôjde k zmene sfarbenia roztoku

1. Volhardova metóda

→ pri spätnej titrácii

→ indikátor – Fe3+ soľ pri spätnej titrácii – FeNH4(SO4)2

NaCl + AgNO3 (nadbytok) → AgCl + NaNO3 + AgNO3

→ pridá sa nadbytok titračného činidla, ktorý sa spätne titruje KSCN

AgNO3 + KSCN → AgSCN + KNO3

→ na indikáciu ekvivalentného bodu sa používa železitá soľ (najčastejšie NH4Fe(SO4)2) - s nadbytkom KSCN vytvára krvavočervený komplex Fe(Fe(SCN)6)

6SCN- + Fe3+ → (Fe(SCN)6)3-

1. Gay-Lussacova zákalová metóda

→ vznik micely pred ekvivalentným bodom, ak počas / E.b. – tvorba izoelektrického bodu

→ ak nad zrazeninou po prídavku činidla nevzniká zákal, sústava dosiahla ekvivalentný bod

Argentometria

* založená na vzniku málo rozpustných strieborných solí

Ag+ + X- → AgX, X = Cl, Br, I, SCN

* odmerné činidlo: 0,1M AgNO3 (pri priamej), NH4SCN/KSCN (pri spätnej)
* štandarizácia:
* základná látka: NaCl, KCl, KNO3

AgNO3 + NaCl → AgCl + NaNO3 (K2CrO4 – indikátor)

K2CrO4 + 2AgNO3 → Ag2CrO4 + 2KNO3

NH4SCN + AgNO3 → AgSCN + NH4NO3 (FeNH4(SO4)2 – indikátor)

6SCN- +Fe3+ → (Fe(SCN)6)3-

* využitie:
* stanovenie halogenidov podľa Volharda (nadbytok AgNO3 s KSCN na Fe3+ indikátor)
* stanovenie halogenidov, pseudohalodenidov podľa Mohra
* stanovenie striebra pomocou NaCl

Merkurimetria

Hg2+ + 2X- → HgX2, X = Cl, Br, I, SCN, CN

* vznik málo disociovaných solí
* odmerné činidlo: Hg(NO3)2, Hg(ClO4)2
* indikátor: Na[Fe(CN)5NO] = nitroprusid sodný - opalizujúci biely zákal
* využitie:
* stanovenie X¯
* stanovenie Hg2+ solí v prostredí HNO3 roztokom KSCN so Fe3+ indikátorom

**Komplexotvorné titrácie**

* rýchle, jednoznačné s kvantitatívnym priebehom
* princíp spočíva vo vzniku málo disociovaných komplexov
* ako odmerné činidlo sa používajú komplexóny (chelatóny)
* KI – kys. nitrilo 3-octová N(CH2COOH)3
* KII – EDTA (kys. etyléndiammintetraoctová) – 6-donorový ligand
* KIII – disodná soľ EDTA: KIII vo vodných roztokoch disociuje podľa rovnice: Na2H2Y ←→ 2Na+ + H2Y2-
* vznik komplexov s kovmi:



* jeden mól kovu reaguje vždy s jedným mólom KIII bez ohľadu na mocenstvo kovu (kontrola pH)
* jednotkový stechiometrický pomer
* pre stabilitu komplexov je dôležité pH, preto sa reakcie uskutočňujú v prostredí tlmivých roztokov
* M + L → ML, M – voľný kovový ión, L – ligand, ML – komplex

(konštanta stability)

* koncentrácia voľných kovových iónov: 
* titračná krivka



* roztok c0, V0
* titračné činidlo cL , VL
* priebeh:
* na začiatku

→ v roztoku len voľný kovový ión: M, c0V0



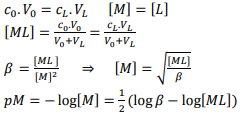
* pred ekvivalentným bodom

→ v roztoku M a ML (disociáciu komplexu zanedbávame)



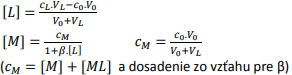
* v ekvivalentnom bode

→ v roztoku ML – všetok kov je zrážaný do komplexu, prítomný samotný chenolát kovu (disociáciu komplexu nemôžeme zanedbať)



* za ekvivalentným bodom

→ v roztoku ML a L (nadbytok ligandu)

... rovnaký tvar krivky !!!

* indikácia:
* objektívna - potenciometricky, konduktometricky
* subjektívna - metalochrómne indikátory (komplexy s kovmi – zmena sfarbenia, iný komplex)

1. Metalochrómne indikátory
   * 1. Murexid (amónna soľ kyseliny purpurovej) – pH – 6, červenofialové → modrofialové, Ca2+ červený komplex, Ni2+, Co2+, Cu2+ žlté komplexy
     2. Eriochrómčerň T, trojfarebný indikátor: červená (pH – 6) → modrá (pH) 11 → žltooranžová
     3. Pyrokatechínová violeť, červená-žltá-červenofialová, amoniakálne prostredie – modré komplexy Ni, Bi, Co, Mg

→ 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

→ βind < β(KIII) t.j. v ekvivalentnom bode sú všetky katióny kovu viazané do pevnejšieho komplexu s chelatónom, čo sa prejaví zmenou sfarbenia roztoku

* Odmerné činidlo: 0,05M K III, Na2H2Y\*2H2O
* Základná látka: CaCl2, MgSO4\*7H2O (murexid, eriochr.)
* spôsoby titrácie:
* priama (priamo KIII)
* nepriama (nadbytok KIII titrovaný ⊙ MgSO4)
* vytláčacia - využíva vznik slabého komplexu horčíka s KIII, ktorý je pri titrácii v komplexe nahradený (vytlačený) stanovovaným iónom kovu
* stanovenie niekoľkých M+ vedľa seba (delta beta s pH roztoku)
* využitie:
* stanovenie kovov: Mg, Ca, Cu, Ni, Pb
* stanovenie celkovej tvrdosti vody

→ vyjadruje sa v stupňoch (nemecké, francúzske, anglické)

→ obsah horčíka a vápnika

→ 1N0 = 1 mg CaO, 0,72 mg MgO v 100 ml

**Spracovanie výsledkov meraní**

* chyby meraní chemických analýz môžu byť:
* náhodné = odlišnosť výsledkov opakovaných meraní (malé, nepravidelné)

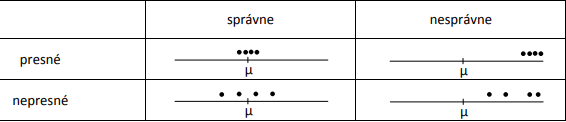
→ nemožno ich odstrániť

→ 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

* správnosť = súhlas nájdených hodnôt so skutočnou
* presnosť = rozdiely medzi jednotlivými nameranými výsledkami
* výsledky meraní teda môžu byť:



* veľkosť chyby sa vyjadruje vo forme:
* absolútna chyba

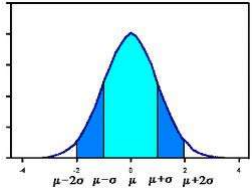
→ d – stanovenie (chyba merania), xi – nameraná hodnota, µ - skutočná hodnota

* relatívna chyba



**Rozdelenie výsledkov**

* pravdepodobnosť výskytu výsledkov s určitou hodnotou je daná distribučnou funkciou alebo funkciou rozdelenia pravdepodobnosti
* spojité – len určité hodnoty
* nespojité – ľubovoľné hodnoty
* najčastejšie sa jedná o normálne rozdelenie, ktoré je reprezentované Gaussovou krivkou:



→ µ - stredná hodnota, σ – smerodajná odchýlka

* najvhodnejším odhadom strednej hodnoty je aritmetický priemer



* niekedy je vhodnejšie použiť robustný odhad (pre malé n): Medián = hodnota rozdeľujúca podľa veľkosti usporiadaný súbor na 2 rovnaké časti
* odhadom smerodajnej odchýlky je výberová smerodajná odchýlka (miera presnosti)



* často sa udáva ako relatívna hodnota (sr), ktorá je vyjadrená v %:
* robustným odhadom s2 je variačné rozpätie: 

**Spracovanie analytických výsledkov**

* z nameraných výsledkov určiť 
* testovanie extrémnych (odľahlých) hodnôt – Grubbsov test (95%)
* výpočet intervalu spoľahlivosti (L1,2), v ktorom leží skutočná hodnota:

→ kvantil Studentovho rozdelenia o n-1 stupňoch voľnosti

Doplň vzorec !!! → talpha pre dané n a vybranú štatistickú istotu alpha odčíta zo Studentovho rozdelenia

**Nepriame metódy**

* zistenie koncentrácie prostredníctvom meranej veličiny: kalibrácia – vzťah koncentrácie a meranej veličiny: y = a + bx
* všetky metódy, ktoré využívajú kalibračnú závislosť - koncentrácia (resp. hmotnosť) sa zisťuje prostredníctvom meranej fyzikálnej veličiny
* v praxi sú stanovené experimentálne hodnoty (ne)závislé premennej, t.j. sú známe len ich pravdepodobné hodnoty
* závislosť:
* regresívna ((ne)lineárna) - ak je známa hodnota nezávisle premennej a hodnoty závisle premennej sa určia experimentálne
* korelácia - ak hodnoty oboch premenných sú určené experimentálne

**Elektroanalytické (elektrochemické) metódy**

* sú založené na meraní elektrochemickej (elektrickej) veličiny vyjadrujúcej kvantitu alebo kvalitu sledovanej látky (E, I - intenzita prúdu, Q - náboj, G - vodivosť, t)
* delia sa na:
* metódy spojené s elektródovou reakciou prebiehajúcou v tesnom okolí povrchu elektródy (na rozhraní elektróda-roztok): potenciometria, polarografia, ampérometria, elektrolýza, coulometria

→ Ox + ne- → Red

* metódy založené na migrácii a elektrickej vodivosti (sleduje sa určitá elektrická vlastnosť celého roztoku)

→ nedochádza k elektrochemickej reakcii

→ konduktometria – meranie vodivosti, dielektrometria

* ďalšie delenie:
* separačné – oddeľovanie analytov elektrickým prúdom, napr. elektrolýza, elektrogravimetria
* elektrometrické - meranie elektrických vlastností

**Elektródový potenciál, galvanický článok, Nernstova rovnica**

1. **galvanický článok** = zariadenie umožňujúce premenu chemickej energie na elektrickú

(mínus)

* G – Gibbsova voľná energia, n – počet vymenených elektrónov, E – elektródový potenciál
* základy teórie galvanických článkov položil Nernst

 elektromotorické napätie článku potenciál pravej – potenciál ľavej elektródy)

* Nernstova rovnica (elektródový potenciál)



→ E0 – štandardný potenciál elektródy (pri 101 325 Pa, 25°C, a = 1), R – plynová konštanta (8,314 J.K–1 .mol–1), F – Faradayova konštanta (9650 J.V–1 .mol–1 ), n – počet vymenených elektrónov

→ hodnoty E0 sú tabuľkovo spracované a usporiadané do radu napätí: alkalické kovy – záporné hodnoty E0, ušľachtilé kovy – kladné hodnoty E0

→ o galvanickom článku hovoríme, ak je elektrochemický článok zdrojom napätia v dôsledku spontánnych dejov prebiehajúcich na elektródach

→ Pt/H2/H+ ... 2H+ + 2e- = H2 .... E0 (V) = 0, pre pH2 = 101 325 Pa, aH+ = 1 (platinový pliešok elektrolyticky pokrytý povlakom platinovej černe)

1. **elektrolytický článok**

* elektrochemický článok, v ktorom dochádza k elektrolýze v dôsledku účinku vonkajšieho zdroja napätia
* **Druhy elektród:**
* **I. druhu – indikačné (merné)**

→ zaznamenávajú zmenu koncentrácie sledovanej látky v roztoku

→ kovové, redox, iónselektívne (membránové) – ISE, vodíková elektróda

* **II. druhu – referenčné**

→ majú konštantnú hodnotu potenciálu (bez zmeny hodnoty), ktorá nezávisí od zloženia roztoku

→ vodíková, kalomelová (SKE), argentchloridová, merkurosulfátová

* Redoxné: Au, Pt – ušľachtilé kovy
* Membránové (selektívna voči K+, sklená – selektívna voči H+, výpočet pH)
* podľa účasti elektród na elektrochemickej reakcii:

→ inertné (redox)

→ reaktívne (kovové)

* podľa mechanizmu vzniku elektródového potenciálu:

→ redox

→ membránové

**Elektródy I. druhu**

* ustálenie rovnováhy medzi atómami elektródy (kovom) a ich iónmi v roztoku

1. **redox elektródy**

* tvorené ušľachtilým kovom (Pt, Au), ktorý je ponorený do roztoku, ktorý obsahuje oxidovanú aj redukovanú formu daného analytu
* sprostredkúvajú výmenu elektrónov, ale samotné elektródy sa nezúčastňujú reakcie

1. **ISE elektródy**

* elektródový potenciál vzniká na membráne, ktorá je selektívne priepustná pre isté ióny
* sklená elektróda – selektívna voči H+ iónom

1. **katiónové elektródy**

* ustálenie rovnováhy medzi atómami kovu a jeho katiónmi
* kov ponorený do roztoku svojich solí
* napr. Cu/Cu2+, Zn/Zn2+



1. **aniónové elektródy**

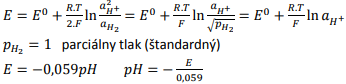
* rovnováha medzi atómami nekovu a jeho aniónmi
* napr. jódová (I2/I– ), chlórová (Cl2/Cl– ), kyslíková



1. **vodíková elektróda**

* primárna referenčná elektróda
* dôležitá merná elektróda pre meranie pH v celom rozsahu 0 – 14
* zloženie: Pt pliešok pokrytý Pt-čerňou ponorený do roztoku HCl sýteného H2(g)

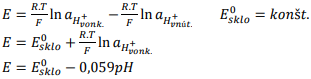
 ... H2 = 2H = ...

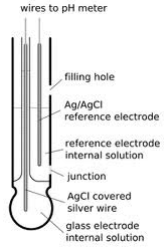


* v praxi sa veľmi nepoužíva, lebo je nebezpečná pri sýtení vodíkom - nahrádza sa referenčnou elektródou II. druhu
* využíva sa pri stanovená pH štandardov tlmivých roztokov

1. **sklená elektróda**

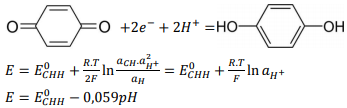
* používa sa na meranie pH v rozsahu 1 – 11 vo vodnom aj nevodnom prostredí
* membránová elektróda, selektívna voči H+ iónom
* vyrobená zo špeciálneho skla





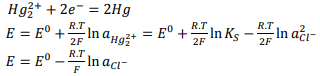
1. **chinhydrónová elektróda**

* redox elektróda, pre pH 1 – 8
* tvorená Pt plieškom ponoreným do roztoku chinhydrónu
* chinhydrón – zmes chinónu a hydrochinónu (ekvimolárna zmes – rovnaký počet hydro(chinónu))



**Elektródy II. Druhu**

* tvorená kovom pokrytým svojou nerozpustnou soľou a ponoreným do roztoku so spoločným aniónom ako má daná soľ
* referenčné elektródy s konštantnou a reprodukovateľnou hodnotou potenciálu - ich hodnota potenciálu nezávisí od koncentrácie iónov v roztoku
* kalomelová elektróda (Hg2Cl2 = kalomel)
* Hg/Hg2Cl2, KCl



* **argentchloridová elektróda (chloridostrieborná)** - tvorená Ag / AgCl, KCl (/ = fázové rozpätie)
* **merkurosulfátová elektróda** – Hg / HgSO4, K2SO4
* na meranie rovnovážneho napätia článku sa využíva kompenzačná Poggendorfova metóda

**Potenciometria**

* elektrochemická metóda umožňujúca kvantitatívne stanovenie látky, ako aj rôznych fyzikálno-chemických konštánt (KS, KA, a) meraním napätia galvanického článku
* spôsoby merania: priama potenciometria, potenciometrické titrácie
* delenie:
* priama potenciometria

→ priame meranie elektródového potenciálu galvanického článku

→ umožňuje vypočítať koncentráciu (aktivity) iónov, priamo sa určí pH roztoku

→ použije sa galvanický článok zložený z mernej a referenčnej elektródy (statické a prietokové meranie) – pH merná elektróda/meraný roztok/referenčná elektróda

→ používajú sa pH/mV metre s číselnou stupnicou (digitálne), použitie ISE elektródy, pH 0 – 14 (chyba 0,01pH) rozsah -1,9V – +1,9V (chyba 1mV)

→ kalibrácia použitím tlmivých roztokov s konštantným pH

→ oblasť merania – lineárny priebeh závislosti E-pH

→ použitie sklených elektród štandardných tlmivých roztokov

→ doplň vzorec !!!

* nepriama potenciometria (potenciometrická titrácia)

→ využíva sa na indikáciu ekvivalentného bodu

→ sleduje sa zmena potenciálu vhodnej indikačnej elektródy od objemu pridávaného titračného činidla - objektívna indikácia ekvivalentného bodu, presnosť 0,1%

→ využíva sa pri všetkých druhoch titrácie vo vodnom aj nevodnom prostredí

→ merná elektróda sa volí podľa iónu, ktorého koncentrácia sa v ekvivalentnom bode náhle mení (acidobázické titrácie – použitie pH elektród, redox titrácie – indiferentná elektróda (Pt))

→ argentometrické stanovenie halogenidov AgNO3 - najnižšie: vznik AgI, stred: AgBr, najvyššie: AgCl

**Polarografia**

* Jaroslav Heyrovský (Čechoslovák, 1959) – Nobelova cena
* elektrochemická metóda, ktorá zaznamenáva krivky závislosti intenzity prúdu I od napätia E privádzaného na sústavu zloženú z dokonale polarizovateľnej (Hg kvapkajúcej) elektródy a z nepolarizovateľnej elektródy (kalomelová) v sledovanom roztoku: I = f(E, c)
* polarografické meranie je charakteristické súčasne sledovaním napätia na elektródach článku a prúdu prechádzajúceho článkom a vyvolaného elektrochemickými a chemickými reakciami, ktoré v článku prebiehajú
* elektrolýza, pri ktorej sa ako katóda používa kvapka Hg, množstvo vylúčeného kovu je zanedbateľné, sleduje sa veľkosť intenzity difúzneho prúdu – koncentrácii iónu v roztoku
* dokonalá polarizovateľnosť

→ schopnosť elektródy meniť potenciál priamo úmerne s vkladaným napätím



* depolarizátor (analyt)

→ látka podliehajúca elektrolýze (stanovovaná elektroaktívna látka) prostredníctvom elektrolytických procesov spôsobuje zníženie polarizovateľnosti katódy

→ reaguje na kvapke pri určitom napätí

* polarizačná krivka (polarogram)
* grafické znázornenie závislosti elektrolytického prúdu I depolarizátora od potenciálu Hg elektródy (E)
* anodická oxidácia, katodická redukcia
* ER = rozkladné napätie
* má 3 časti:

1. oblasť chemickej polarizácie (1)

→ neprebieha elektrochemická redukcia

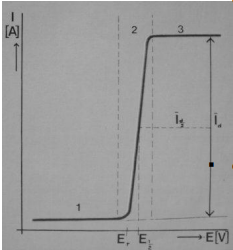
→ nameraný je tu len slabý kapacitný prúd potrebný pre nabitie elektródovej dvojvrstvy (rozhranie ortuť-depolarizátor)

1. oblasť depolarizácie (2)

→ charakterizovaná značným vzrastom prúdu

→ vzniká, ak potenciál vnútený na katódu prekročí rozkladný potenciál E

→ redukcia depolarizátora spôsobuje pretekanie prúdu obvodom - tento prúd prebieha, kým sa všetky elektrochemicky aktívne molekuly (ióny) v najbližšom okolí ortuťovej kvapkovej elektródy nezúčastnia elektrochemickej reakcie



1. oblasť koncentračnej polarizácie (3)

→ na elektróde reaguje iba toľko molekúl, koľko ich pridifunduje z vnútra roztoku k elektróde. Tým vzniká oblasť limitného difúzneho prúdu - oblasť koncentračnej polarizácie.

→ ak sú v analyzovanom roztoku ďalšie elektrochemicky aktívne látky s rozdielnymi rozkladnými potenciálmi, potom oblasť limitného prúdu je zároveň aj oblasťou chemickej polarizácie ďalšej látky a na krivke IE vznikajú nové vlny

* polarografické prúdy – podľa vzniku a charakteru elektródového procesu:
* nabíjací (kapacitný) – pri vzniku elektrickej dvojvrstvy
* difúzny – riadiacim stupňom je rýchlosť difúzie látky k povrchu elektródy
* kinetický – chemická reakcia prebiehajúca v tesnej blízkosti elektródy
* adsorpčný – elektródová reakcia naadsorbovaného depolarizátora na povrchu Hg kvapky, vznik súvisí s adsorpciou redukovanej/oxudovanej formy na povrchu elektródy
* polarografické maximá – náhly vzrast prúdu nad hodnotu Id
* I. druhu – vírivé maximum v oblasti polvlnového potenciálu
* II. Druhu – v oblasti limitného prúdu
* Odstránenie: použitie povrchovo-aktívnych látok (bránenie vírenia)

→ vo vodných roztokoch sa vzdušný O2 redukuje v 2 stupňoch za vzniku katodické prúdu (odstránenie s N2, resp. reakciou s Na2SO3)

O2 + 2H+ + 2e → H2O2 ...

* Ilkovičova rovnica pre stredný difúzny prúd



* I – stredná hodnota difúzneho prúdu, n – počet elektrónov vymenených pri elektródovom deji, m – prietoková rýchlosť ortuti, D – difúzny koeficient depolarizovaného iónu, t – doba kvapky, c – koncentrácia depolarizátora vo vnútri roztoku, c0 – koncentrácia depolarizátora na povrchu kvapky
* stredný limitný difúzny prúd



* je priamo úmerný koncentrácii depolarizátora
* závislosť potenciálu difúzneho prúdu od katodickej redukcie – doplň vzorce !!!



* polvlnový potenciál
* potenciál v polovičnej výške polarizačnej krivke
* hodnota potenciálu pri polovičnej hodnote limitného difúzneho prúdu
* E1/2 = E0
* E1/2 = kvalitatívny parameter depolarizátora, ktorý nezávisí od koncentrácie (dôkaz analytu, polarizátora)
* jeho veľkosť nezávisí od koncentrácie depolarizátora
* s koncentráciou depolarizátora sa mení len výška vlny
* polarografické maximá
* náhly vzrast prúdu nad hodnotu difúzneho prúdu spôsobený vírením roztoku, čím sa k povrchu kvapky dostáva viac elektroaktívnej látky
* I. druhu – vírivé maximum v oblasti polvlnového potenciálu
* II. Druhu – v oblasti limitného prúdu
* Odstránenie: použitie povrchovo aktívnej látky (bránenie vírenia), vo vodných roztokoch sa vzdušný O2 redukuje v 2 stupňoch za vzniku katodického prúdu (odstránenie reakciou s Na2SO3, Na2CO3)



* kvalitatívna analýza
* hodnota E1/2 je pre danú látku konštantná (tabuľkovo spracované hodnoty)
* identifikácia neznámej látky (depolarizátora):

→ metóda vzťažnej vlny - použitie iónov, ktorých hodnoty E1/2 sú známe (napr. Tl+)

→ prikvapkávacia metóda - zvýšenie polarografickej vlny, stanovenie obmedzené anodickým rozpúšťaním Hg a elektrolýzou rozpúšťadla, resp. základného elektrolytu, ak pridám do Zn2+ Zn, tak sa zvýši množstvo analytu i krivka

* kvantitatívna analýza
* na základe Ilkovičovej rovnice

 - veľkosť Id (výška vlny) je priamo úmerná koncentrácii depolarizátora

* vyhodnotenie:

→ metóda kalibračnej krivky (sériové analýzy) - závislosť výšky vĺn od c štandardných roztokov vzorky (priama úmera – čím väčšia koncentrácia, tým vyššie krivka, potom analýza extrapoláciou za vzniku lineárnej závislosti (výška (h) ku c (koncentrácii Zn2+)))

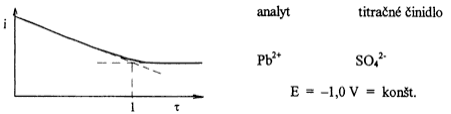
→ metóda štandardizovaného prídavku (úprava vzorky pred analýzou)

* využitie polarografie
* stanovenie stopových množstiev látok (10–8 M), presnosť 0,5-3%
* stanovenie všetkých látok, ktoré podliehajú elektrochemickej reakcii
* kvantitatívna analýza väčšiny katiónov (kovy, zliatiny, nečistoty)
* stanovenie anorganickej zlúčeniny s O, N
* analýza organických látok so skupinou schopnou redukcie - napr. CO, nenasýtená väzba, NO2– (nitrosk.), NO– (nitrózosk.), aldehydy, ketóny
* farmácia, lekárstvo, biochémia, životné prostredie (pesticídy)

**Ampérometrické titrácie**

* sledujú závislosť limitného difúzneho prúdu od objemu pridaného odmerného činidla
* využitie závislosti limitného difúzneho prúdu od koncentrácie depolarizátora
* meria sa hodnota elektrolytického prúdu prechádzajúceho medzi polarizovateľnou (indikačnou) a nepolarizovateľnou (referenčnou) elektródou
* **meranie sa uskutočňuje**
* pri konštantnom napätí a sledujú sa zmeny prúdu - ampérometrické titrácie
* pri konštantnom prúde a sledujú sa zmeny napätia - potenciometrické titrácie
* na umožnenie indikácie ekvivalentného bodu pri titráciách - musí byť aspoň jedna z reakčných zložiek (reaktant, produkt) musí byť polarograficky elektroaktívna (sledovaná látka, odmerný roztok alebo oboje)
* meranie sa uskutočňuje pri napätí, pri ktorom je dosiahnutý limitný difúzny prúd
* tvar titračných kriviek je rôzny – E. b. je v priesečníku dvoch lineárnych vetiev
* **zariadenie:** podobne ako v polarografii Hg kvapková elektróda a nepolarizovateľná anóda, privádza sa jednosmerné napätie
* ekvivalentný bod sa určí v priesečníku 2 lineárnych vetiev

Pb(NO3)2 + H2SO4 (elektrochemicky neaktívna) → PbSO4 + 2HNO3

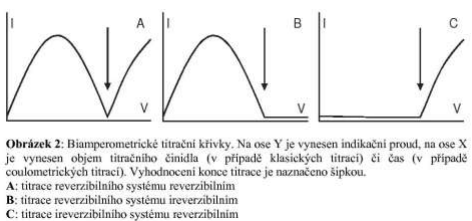


→ dochádza k úbytku kyseliny sírovej – pokles lineárnej závislosti

Pb(NO3)2 + K2CrO4 → PbCrO4 + 2KNO3

**Biamperometria**

* ampérometrická titrácia s 2 polarizovateľnými elektródam
* použitie dvoch rovnakých polarizovateľných elektród (Pt) s konštantným napätím – vhodné pre reverzibilitu deja
* **systém môže byť**
* reverzibilný – prebieha katodický aj anodický dej
* ireverzibilný – prebieha len jeden z dejov



* ***napr. stanovenie jódu:***



* ***stanovenie vody podľa Fischera*** (Fischerovo činidlo: I2, SO2, pyridín; malé množstvo vody):

I2 + SO2 + H2O → 2HI + SO3 (nad šípkou: C5H5N, MeOH)

* **využitie:**
* stanovenie viacerých organických a anorganických látok - kovy, aldehydy, ketóny, vitamíny, kyslé organické farbivá – podmienka: elektrochemicky aktívne
* indikácia ekvivalentného bodu pri zrážacích, komplexotvorných a redox titráciách

**Coulometria**

* elektroanalytická metóda, pri ktorej sa hmotnosť stanovenej látky *m* určí z elektrického náboja *Q*, ktorý sa spotrebuje na elektrochemickú premenu analytu
* je založená na Faradayových zákonoch

, kde A – elektrochemický ekvivalent (množstvo látky uvoľnenej pri každom coulombe)

, n – počet vymenených elektrónov, 1F = 96 487 C

* elektrochemická reakcia musí prebiehať na pracovnej elektróde (Pt, Au, Hg) so 100% pracovným výťažkom, bez vedľajších procesov (t.j. len 1 reakcia)
* prúdový výťažok - reálne množstvo vzniknutého produktu/teoretické množstvo
* **coulometrická analýza môže prebiehať:**
* pri konštantnom potenciáli pracovnej elektródy – potenciostatická coulometria
* pri konštantnom prúde – coulometrická titrácia
* **coulometrická titrácia** = výroba titračného činidla elektrolyticky

→ stanovenie Fe2+ pomocou Ce4+ soli



* ***priama*** - látka priamo reaguje na jednej z elektród → stanovená látka sa oxiduje, resp. redukuje
* ***nepriama*** - prúd sa používa na výrobu reakčného činidla t.j. stanovovaná látka reaguje s činidlom vznikajúcim priamo na elektróde zo základného roztoku

→ stanovenie nenasýtených väzieb v uhľovodíkoch, mastných kyselinách



* najpresnejší je coulometer na Ag – váženie Ag vylúčeného na Pt miske ako katóde (elektrolýza 20% AgNO3 s Ag katódou)
* ***využitie (presnosť +/-2%):***

→ stanovenie množstva Q, ktoré sa spotrebuje počas reakcie použitím Faradayových zákonov

→ stanovenie počtu nábojov v elektródovej reakcii podľa m = QM / nF

→ coulometrické titrácie

→ analyzátory (Cl¯, S²¯, SO2 vo vzduchu)

**Elektrogravimetria**

* metóda, pri ktorej sa stanovovaná látka vylúči na pracovnej elektróde a z prírastku hmotnosti sa zistí jej množstvo
* zariadenie - elektrolýzer so zdrojom jednosmerného prúdu, elektródy vo forme Pt-sieťok, elektrolýza pri konštantnom prúde a napätí
* rozkladné napätie - minimálne napätie, ktoré treba dodať na elektródy, aby došlo k rozkladu elektrolytu alebo vylúčeniu kovu
* **elektrolytické delenie kovov (rozkladné napätie) 6 elektroanalytických tried:**

1. pozitívny štandardný elektródový potenciál - z kyslých roztokov na Pt-elektródu → Au, Ag, Pt, Pd, Cu
2. negatívnejší potenciál ako H elektróda - z kyslého prostredia na Hg elektródu → Cd, Zn, In
3. negatívny štandardný potenciál z amoniakálnych roztokov → Fe, Co, Ni
4. negatívny štandardný potenciál - vylučujú sa na Hg elektróde → Pb, Tl, Mo, Cr
5. ***alkalické kovy a zeminy*** - vylúčenie z neutrálnych roztokov na Hg elektródu
6. ***anióny tvoriace s anódou ťažko rozpustné zlúčeniny***

* **využitie (presnosť: +/-0,1%):** stanovenie väčšiny kovov aj nekovov

**(špirála –** anóda, **valec** – katóda (kvôli väčšej ploche)

**Konduktometria**

* elektroanalytická metóda umožňujúca stanoviť koncentráciu iónov v roztoku na základe merania ich vodivosti
* **vodiče:**
* I. triedy - kovy
* II. triedy - elektrolyty
* **merný odpor (kovy)**

ρ – merný odpor, l/S – odporová kapacita

* **elektrická vodivosť** **(elektrolyty)** (siemens)
* **merná vodivosť (konduktivita) (S\*m¯¹)**



* **mólová vodivosť –** aditívna veličina



* pre silné elektrolyty



* pre slabé elektrolyty

→ λ0 – medzná mólová vodivosť: určenie slabých a silných kyselín/zásad

 → l+(–) – pohyblivosť katiónov (aniónov)

* **zariadenie: konduktometer**
* 2 Pt-elektródy zatavené v rovnakej vzdialenosti do skleného valčeka

→ temperovanie teploty

→ kalibrácia pomocou štandardu (0,01 M HCl)

→ stanovenie odporovej kapacity nádoby (l/S)

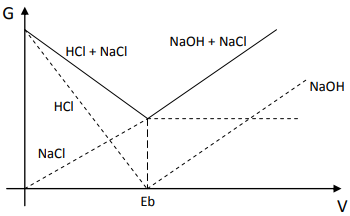
→ odčítanie vodivosti na stupnici

(najvyššia pohyblivosť: H+, OH-)

* **využitie:**
* priama konduktometria - stanovenie c analytov (elektrolytov) na základe zmerania vodivosti roztoku (obsah solí vo vode, minerálnych látok)
* konduktometrické titrácie (acidobázické, argentometria) - indikácia ekvivalentného bodu
* **zmena vodivosti**
* ak zmiešame 2 roztoky, ktoré spolu nereagujú - vodivosť sa zvýši, lebo sa zvýši počet iónov v roztoku
* ak zmiešame 2 roztoky, ktoré spolu reagujú

1. vodivosť sa nemení → ak sú nahradené ióny s rovnakou pohyblivosťou: AgNO3 + BaCl2
2. vodivosť klesá - ak sa nahradí ión s vyššou pohyblivosťou iónom s nižšou pohyblivosťou: HCl + NaOH
3. vodivosť stúpa - neutralizácia slabých kyselín alebo slabých zásad

* **príklad:** konduktometrická titrácia – silná kyselina/silná zásada



→ vrchol nespadne na x = 0, lebo dochádza k tvorbe NaCl

→ OH-, H+ - najvyššie hodnoty pohyblivosti

* **príklad:** konduktometrická titrácia CH3COOH
* **príklad:** konduktometrická titrácia CH3COOH + HCl
* **príklad:** konduktometrická titrácia CH3COONa

**Optické metódy**

* vyhodnocujú interakcie elektromagnetického žiarenia so vzorkou
* spektrum, **optické vlastnosti:** kvalita, kvantita, štruktúra analytu
* **rozdelenie:**
* ***spektrálne metódy***

→ založené na meraní charakteristických vlastností svetla po interakcii so vzorkou (absorpčné spektrum, resp. žiarenia vystlaného tlaku, RTG spektrometria)

→ výsledkom analýz je spektrum

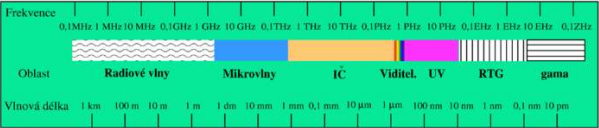
* ***metódy založené na meraní zmeny smeru a rýchlosti žiarenia po interakcii so vzorkou:***

→ refraktometria, nefelometria, polarometria, turbidimetria

* **metódy podľa druhu analyzovaného žiarenia:**
* absorpčné (UV, VIS, IR)
* emisné (Ramanova spektroskopia)
* reflexné (UV, VIS)
* rezonančné (EPR, NMR) - absorpcia vysokofrakvenčného žiarenia
* **podľa druhu interakcie:**
* atómová spektroskopia
* molekulová spektroskopia
* **podľa tvaru spektier:**
* čiarové (atómy), pásové (molekuly)

**Spektrum**

* súbor čiar (pásov) usporiadaných podľa vlnovej dĺžky (λ) resp. vlnočtu žiarenia rozloženého optickým zariadením
* **typy spektier:**
* čiarové (u atómov)
* pásové (u molekúl)
* **elektromagnetické spektrum**



* vlnová dĺžka - vzdialenosť 2 najbližších bodov, ktoré kmitajú vo fáze
* vlnočet - počet vĺn na jednotku dĺžky



**Elektromagnetické žiarenie (svetlo**) – duálny charakter

* lambda, nm – vlnová dĺžka, vzdialenosť, ktorú prejde za 1 cyklus
* A – amplitúda, maximálna výchylka, maximálna výchylka od horizontálnej osi
* v - frekvencia (Hz), počet cyklov za 1s
* T – perióda, čas 1 cyklus
* Energia fotónu: deltaE = h \* v = h \* c / lambda

**Absorpcia žiarenia (zvýšenie energie častice)**

* Spôsobí excitáciu častíc zo základného do vyššieho energetického stavu
* Prechod valenčných e- (UV, VIS)
* Prechod vnútorných e- (RTG)
* Vysokofrekvenčného žiarenia jadrami, e- (NMR, EPR)
* Zmena rotačných a vibračných stavov molekúl (IR)

**Emisia žiarenia** – sprevádzaná stratou E častice

* Vedie k prechodu z excitovaných na energeticky nižšie stavy
* ***Excitovaný stav:***
* Zrážkovým mechanizmom
* Termicky (vysokoteplotné zdroje, plameň, plazma)
* Zrážkou s e- (RTG)

**Meracia technika**

* zdroj – kyveta – monochromátor (optický hranol al. mriežka) – detektor – spektrum
* **zdroj žiarenia:**
* ***čiarové atómové spektrá*** – vysokoteplotné zdroje plameňa (3000K), elektrický oblúk (5000K), plazma, laser
* ***zdroje spojitého žiarenia*** – absorpčná spektrometria, UV, VIS - termické žiariče W lampa, katódy kovov, UV výbojka, vodíková výbojka, D2 lampa...
* **izolácia (lambda)** – optický fitler (VIS), monochromátor – hranol, mriežka
* **detektor** = meranie žiarivého toku čidlom – delta E, napr. na fotometrické veličiny
* **veličiny:**
* ľudské oko (400 – 700 nm)
* ***UV, VIS -*** fotografická detekcia (AgBr), fotoelektrická detekcia (použitím fotočlánkov)
* ***IR*** – termálna, termoelektrická detekcia

**Atómová spektroskopia**

* patrí sem:
* atómová absorpčná spektroskopia (AAS)
* emisná spektrálna analýza (spektrografia)

→ využívajú sa na stanovenie jednotlivých atómov

→ využívajú vlastnosti atómov, ktoré sú za určitých podmienok schopné emitovať alebo absorbovať pre prvok špecifické elektromagnetické žiarenie (určitá vlnová dĺžka)

1. **Atómová absorpčná spektroskopia (AAS)**

* meranie absorpcie monochromatického žiarenia voľnými atómami stanovovaného analytu (200-850nm)
* **Kirchhoffov zákon** = každá látka absorbuje žiarenie tej vlnovej dĺžky, ktorú sama dokáže vysielať
* analyty je potrebné previesť do stavu voľných atómov – **atomizácia pri vysokej teplote:**
* ***môže to byť:***

→ v plameni (vysoká teplota 2000 - 3000 K)

→ bezplameňová technika - elektrotermická pec (grafit, W)

* **zdroj žiarenia** = výbojka s dutou katódou zo stanovovaného prvku
* **rezonančná čiara** = prechod elektrónov medzi základnou a 1 excitovanou hladinou (intenzívna – tzv. posledná, zbytková)
* prvok sa stanoví pri lambde niektorej rezonančnej čiary (najväčšia absorpcia)

A = f(c) - lineárna závislosť kalibračného grafu

* **aplikácie:**
* stanovenie 60 prvkov (pg) v (an)organických vzorkách
* čistota chemikálií, polovodičov
* biológia, geológia
* AAS je citlivejšia ako emisná spektrografia

1. **Emisná spektrálna analýza (spektrografia)**

* optická metóda založená na meraní emisných spektier voľných atómov
* vzorka sa rozloží na voľné atómy, ktoré excitujú po dodaní energie plameňom, iskrovým výbojom, indukčne viazanou plazmou (ICP)
* prechod atómov z excitovaného stavu na základný je spojený s emisiou žiarenia (polychromatické)
* **monochromátor (hranol, mriežka**) = dostávame emisné čiarové spektrum
* **kvalitatívna analýza** - určenie vlnových dĺžok podľa atlasu na základe spektra
* **kvantitatívna analýza** - intenzita čiar, najintenzívnejšie rezonančné č. Lomakinov vzťah (I – intenzita čiary, c – koncentrácia, a,b - konštanty)
* **aplikácie:**
* stanovenie cca 60 prvkov (ppm)
* možné stanovenie súčasne niekoľko prvkov viackanálovým spektrometrom
* analýza kovových materiálov
* metalurgia, rudy

**Molekulová spektroskopia**

* je založená na interakcii (absorpcii) EMN žiarenia s molekulami látok
* **patrí sem:**
* UV/VIS absorpčná spektroskopia – prechody valenčných e- molekúl
* IR spektroskopia – rozdiel rotačných a vibračných stavov molekúl
* NMR, ERP – rozdiel energetických stavov magnetických momentov jadier, resp. e-
* Ramanova spektroskopia
* jadrová magnetická rezonancia
* **spektrofotometria v UV a VIS oblasti (elektrónové spektrá)**
* absorpcia žiarenia molekulami v oblasti 200-800nm
* absorpciou excitujú valenčné e- (delta, π, n) → elektrónové spektrá
* ***zmena energetického stavu:*** E = EV + Er + Ee
* absorpčné spektrá pásové (chromofory π → π \*, n → π \*, C=O, CN, NN)

1. **UV/VIS absorpčná spektroskopia**

* založená na meraní intenzity zoslabenia monochromatického žiarenia (200nm – 800nm) v dôsledku absorpcie po prechode roztokom analytu
* prechody valenčných elektrónov spôsobujú vznik elektrónových pásových spektier
* **látky môžu byť:**
* bezfarebné - absorpcia v UV oblasti (200 – 400nm)
* farebné - absorpcia v VIS oblasti spektra (400 – 800nm)
* **celková energia molekuly**

(energia rotačných pohybov, vibračná energia, energia pohybu elektrónov

* **Bohrov vzťah (prechod elektrónov medzi hladinami)**



* pri absorpcii žiarenia v UV/VIS oblasti dôjde k prechodom valenčných elektrónov a k zoslabeniu svetelného toku pri jeho prechode roztokom vzorky
* **Lambert-Beerov zákon** *–* pre nízku koncentráciu (10-2), ak je monochromatické žiarenie, kde nedochádza asociácii/disociácii/polymerizácii



* **absorbancia** = relatívne množstvo pohlteného žiarenia po prechode vzorkou

(T – transmitancia (priepustnosť))

A = (0, n), T = (0,1), resp (0, 100%)

* **chromofory** = funkčné skupiny v molekule organickej látky, ktoré sú aktívne v ultrafialovej a viditeľnej oblasti
* ***absorpcia je spôsobená prechodom:***

→ *batochrómny posun (červený)* - posun absorpcie k väčším vlnovým dĺžkam, rastúca konjugácia a polarita rozpúšťadla na maximum pásov pí →pí\*

→ *hypsochrómny posun (modrý)* - posun absorpcie k menším vlnovým dĺžkam, s polárnejším substituentom a rozpúšťadlom sa lambdamax prechodov n→pí\* posúva

→ *CT (charge transfer) komplexy* - pás vzniká prechodom elektrónov z π donoru do π\* akceptoru (sfarbenie bezfarebného roztoku), napr. trinitrobenzén-fenol

* **organické látky:**
* 200-800nm bez absorpcie – alifatické zlúčeniny
* 280nm – aldehydy, ketóny
* 200-300nm – konjugované systémy
* Benzén – 3π - π\* prechody: 180, 204, 254nm
* **prístrojová technika:**
* spektrometre = zariadenie s automatickým záznamom absorpčnej krivky 
* spektrofotometre = jednoduchší prístroj (jednolúčový, dvojlúčový) s nastavením lambda, A = f(c)
* zdroj žiarenia: D2, H2 výbojka, resp. W lampa
* monochromátor – mriežka, kyveta (kremenná - UV, sklená – VIS), rozpúšťadlo voda, org.
* Detektor - fotonásobič
* absorpčné fotometre – pre viditeľnú oblasť, napr. detektory pre LC
* kalorimetre - porovnanie sfarbenia roztoku so štandardmi (VIS)
* **kvalitatívna analýza** - doplňujúca metóda identifikácie a štruktúry organických látok obsahujúce chromofory (poloha + intenzita pásu)
* **kvantitatívna analýza** - využitie Lambert-Beerovho zákona:
* priame stanovenie koncentrácie analytov

***Absorpčné spektrum (krivka):*** A = f(lambda) → lambdamax kalibračná krivka A = f(c)

* fotometrická titrácia
* **aplikácie:**
* identifikácia rôznych organických látok (pesticídy, liečivá, ...)
* využite v organickej/anorganickej analýze, kinetike, stanovenie rovnovážnych konštánt
* detekcia pre LC a elektroforézu

1. **IR spektroskopia (infračervená spektrá)**

* sleduje absorpciu IR žiarenia molekulami - dochádza k zmene vibračných a rotačných stavov molekúl
* **dochádza k prechodom:**
* vibračné
* rotačné
* vibračno-rotačné
* **IR pásové spektrum**
* podáva obraz o štruktúre molekule
* spôsobe väzby atómov a skupín na základe absorpčných pásov definovaných vlnočtom, šírkou (pološírkou), intenzitou (vyjadrená A, resp. T), závislosť A (T) vs. C (v-, lambda)
* **IR oblasti:** blízka (800nm – 2µm), stredná (2µm – 15,4µm), vzdialená (15,4µm – 50µm)
* **vibračné spektrá:**
* sú príčinou vzniku molekulových spektier
* pre 2-atómové molekuly sa dajú vyjadriť pomocou rovnice pre harmonický oscilátor:

 → v – vibračné číslo (povolené sú len také pohyby, pri ktorých dochádza k jeho zmene o 1), ν0 – základná frekvencia vibračného pohybu, Ev – vibračná energia

* vibračný prechod spojený s absorpciou (emisiou) E je možný medzi susednými energetickými hladinami → intenzívne absorpčné pásy
* **aktívne prechody –** spojené so zmenou dipólového momentu (zmenou symetrie)
* **vibračné pohyby (polyatómová molekula)**

***valenčné vibrácie*** – dochádza k nim v oblasti vyšších vlnočtov

→ *delenie:* symetrické (IR inaktívne), asymetrické (IR aktívne – spojené so zmenou dipólového momentu (zmena symetrie)

*→ vibračné stupne voľnosti (N – počet atómov):* lineárne molekuly (3N – 5), nelineárne molekuly (3N – 6)

***deformačné vibrácie*** – dochádza k nim v oblasti nižších vlnočtov (oblasť odtlačku palca) - mení sa dĺžka väzby, ale nie uhol

→ IR aktívne

→ dochádza k zmene uhla (dĺžka väzby je konštantná)

* **IR spektrometer:** dvojlúčový IR spektrometer – kvalita IR prístroja podľa rozsahu vlnočtu (5000 – 200cm-1) a rozlišovacej schopnosti 0,5-0,1cm-1
* Zdroj (SiC) – monochromátor – kyveta – detektor (termočlánok)
* **Technika merania:** KBr, nujol, roztoky (vzorka vo všetkých skupenstvách)
* **Kvalitatívna analýza:** priradenie pásov charakteristickým vibráciám
* ***Oblasť charakteristických vibrácii valenčných (priradenie absorpčných pásov),*** napr. -OH, -CH, C=C, C=O, C-N, oblasť vyšších vlnočtov 4000-1200 cm-1
* ***Oblasť deformačných vibrácií,*** t.j. oblasť odtlačku prsta, oblasť nižších vlnočtov 1200-200cm-1, identifikácia molekúl
* **Kvantitatívna analýza:**
* c je priamo úmerné A (T) Lambert-Beerov zákon
* integrálna intenzita plochy absorpčného pásu
* **využitie:**
* identifikácia organických zlúčenín, štruktúrna analýza (skupiny, ich usporiadanie)
* detekcia pri separačných metódach
* štúdium reakčnej kinetiky, čistota
* IR automatické analyzátory kontroly ovzdušia

1. **Ramanova spektroskopia**

* založená na meraní rozptýleného žiarenia (spektrálne sa rozloží), ktoré vzniká interakciou fotónov monochromatického žiarenia so vzorkou
* molekulové vibračné spektrum so symetricky rozloženými čiarami okolo excitačnej čiary s v0 (frekvencia dopadajúceho žiarenia)
* pri interakcii molekuly s fotónom dochádza k zrážke:
* **zrážka môže byť:**

1. **pružná -** molekula vyžiari rovnakú kvantum energie ako zrážkou získala (Rayleighov rozptyl)
2. **nepružná:**

→ molekula sa dostane do vyššieho energetického stavu, ale pri návrate sa nevráti do základného stavu (Stokesove čiary)

→ molekula bola vo vyššom stave a pri návrate sa dostane do nižšieho základného stavu (anti-Stokesove čiary)

* Ramanove spektrá – intenzívne sú pásy nepolárnych väzieb so symetrickým rozložením náboja, ak sú dobre polarizovateľné (I je priamo úmerné c)
* **Ramanov posun:** deltav = v0 +/- v
* **Prístroj:** zdroj žiarenia (laser) – monochromátor – kyveta – detektor (fotonásobič)
* Meranie rozptýleného žiarenia v smere kolmom na primárne
* Vzorka: všetky skupenstvá, rozpúšťadlá – CS2, CCl4, CHCl3
* **aplikácia:**
* doplnok IR spektroskopie – štúdium štruktúry (an)organických látok
* identifikácia nepolárnych zlúčenín C-C, C=C, C-S, C(trojitá väzba)C
* analýza polymérov
* meranie vodných roztokov
* ***toxikológia:*** analýza drog, liečiv
* farby, atramenty, vlákna

1. **Jadrová magnetická rezonancia**

* metóda založená na absorpcii vysokofrekvenčného žiarenia jadrami (resp. elektrónmi pri EPR) meraných látok vo vonkajšom magnetickom poli
* základný predpoklad: nenulový jadrový magnetický (resp. e¯) moment - t.j. nepárny počet protónov (resp. nespárených elektrónov)
* pri absorpcii energie dôjde k prechodom nenulových magnetických momentov na vyššie hladiny
* NMR – meria sa absorpcia žiarenia vzorkou uloženou v magnetickom poli → vznikajú rezonančné čiary, ktoré charakterizuje:
* chemický posun čiar (poloha) - určuje chemickú povahu (prostredie) atómu
* spin-spinová interakčná konštanta (multikomplexný charakter signálu)- informuje o susedných jadrách
* intenzita signálu - stanovenie počtu chemicky ekvivalentných jadier
* **jadrá charakterizuje:**
* magnetický moment (rotácia okolo osi)
* spinové kvantové číslo (počet nukleónov v jadre) - v magnetickom poli zaujmú jadrá 2I+1 orientácií (s rôznymi energetickými hladinami) – vykonávajú precesný pohyb (prechod z nižšej na vyššiu E úroveň)
* absorpciou vysokofrekvenčného žiarenia kolmo na vonkajšie magnetické pole dôjde k prechodu na vyššiu energetickú hladinu → rezonuje → rezonančný signál (ak je v0 procesného pohybu = v žiarenia)
* **rezonančná podmienka:** deltaE = E1 – E2 = hv ... v = v0 = gammaN\*H/2\* π
* **NMR umožňuje merať vždy len jeden druh jadra:** 1H NMR, 13C NMR
* Počet signálov v NMR spektier čistej látky = počtu chemicky neekvivalentných jadier
* **kvalitatívna analýza:**
* chemický posun - rozdiel medzi polohou signálu štandardu a vzorky

delta = (vvz – vst)/vst \* 106

* spinová interakcia J – vzdialenosť medzi rezonančnými pásmi (v dôsledku spinových interakcií je štiepenie jednoduchých rezonančných signálov na multiplety)
* multiplicita: M = 2n l + 1
* **pomer intenzít rezonančných signálov (plôch):** (a + 1)n
* dublet 1:1 (súhlasný spin:nesúhlasný spin)
* triplet 1:2:2:1 (súhlasný spin: komblinácie: nesúhlasný spin)
* kvartet 1:3:3:1
* **kvantitatívna analýza:**
* intenzita rezonančného signálu – plocha (pomer ekvivalentných protónov)
* **aplikácia:**
* najvýznamnejšia z metód molekulovej spektroskopie
* určenie štruktúry látok
* analýza zloženia rôznych systémov

**Hmotnostná spektrometria**

* patrí aj medzi optické aj medzi separačné metódy
* slúži na presné meranie molekulovej hmotnosti látok (aj v zložitých zmesiach)
* **princíp:**
* separácia molekulových iónov a fragmentov analytu vzniknutých ionizáciou molekuly (odštiepením valenčných elektrónov) na základe rôznych efektívnych hmotností (m/z – hmotnosť/náboj)
* kvapalná vzorka sa v evakuovanom zásobníku odparí, po vstupe pár do ionizačnej komory dochádza k ionizácii a vzniku molekulových iónov (M+) a iných fragmentov, ktoré sú urýchlené elektrickým poľom a po vstupe do magnetického poľa sa separujú podľa m/z
* **hmotnostné spektrum:**
* čiarový charakter
* tvorené molekulovými iónmi a sekundárnymi iónmi (fragmentami)
* zaznamenáva sa intenzita el. prúdu (detektor fotonásobič) ako funkcia efektívnej hmotnosti (najintenzívnejší iónový pík spektra = 100% intenzita)
* intenzita signálu je priamo úmerná počtu dopadajúcich častíc
* **hmotnostný spektrometer:** zásobník vzorky, interface, vákuový systém, iónový zdroj, analyzátor hmotnosti, detektor (fotoelektrónový násobič), data systém
* **ionizácia:**
* iónový zdroj – ionizácia molekúl analytu → kladné / záporné ióny
* tvrdá: bombardovanie elektrónmi – vznikajú ionizované molekuly a fragmenty
* mäkká: s minimálnou fragmentáciou
* ***spôsoby ionizácie:***

→ chemická CI (chemical ionisation)

→ elektrónovým sprejom ESI (electron spray ionisation)

→ pri atmosférickom tlaku API (atomic pressure ionisation)

→ elektrickým poľom FI (field ionisation)

→ matricou asistovaná laserová desorpčná ionizácia

→ desorpcia bombardovaním rýchlymi atómami

* zdroj ionizácie – hmotnostný analyzátor - detektor
* **analyzátor hmotnosti:** separuje vznikajúcich iónov podľa m/z vo vákuu
* magnetický sektor
* kvadrupól (rozlíšenie: 103-104, 2-3QQQ)

→ analyzátor je zložený zo 4 paralelných tyčí, na ktoré je vložené napätie prejdú ním len ióny s istou m/z podľa nastavenia registrácie iónov, ióny narazia na tyče kvadrupólu a sú neutralizované, 8 tyčí oktapól, ...

* iónová pasca (ion trap)
* časovo-preletový filter (TOF, time of flight)

|  |  |
| --- | --- |
| **Analyzátor** | **Princíp separácie** |
| ***Magnetický (B)*** | Zakrivenie dráhy letu iónov v magnetickom poli |
| ***Kvadrupól (Q)*** | Rôzna oscilácia počas jednosmerného a striedavého prúdu |
| ***Iónová pasca (IT)*** | Rezonančná frekvencia |
| ***Analyzátor doby letu (TOF)*** | Rôzna doba letu iónu |

* **detektory iónov:**
* ***elektrónový násobič*** (obsahuje sériu dynód s rastúcim napätím)

→ vznikajúce ióny dopadajú na povrch dynód s rastúcim potenciálom, pričom dôjde ku kaskádovitej sekundárnej emisii elektrónov, ktoré sú detekované

* ***fotonásobič***

→ po dopade iónov na fosforovú doštičku dochádza k emisii fotónov dopadajúcich na fotokatódu (fotoefekt), čo vedie k emisii elektrónov a vzniku fotoelektrického prúdu

* **meranie sa môže uskutočniť v 2 režimoch pre získavanie signálu:**
* ***full scan* –** meranie celých spektier v danom rozsahu, poskytuje kvalitatívne informácie (identifikácia)
* ***SIM mod (selective ion monitoring)* –** monitorovanie vybraných iónov

→ na základe niekoľkých zvolených m/z hodnôt

→ poskytnutie kvantitatívnych informácií

* ***SRM mod (selected/multiple reaction monitoring)* –** analýza vybraného iónu, vhodné pre stanovenie a MS/MS tandem
* Existujúce MS knižnice NIST (80 t.), Wiley (250 t. spektier)
* **aplikácia:**
* identifikácia látok, stanovenie molekulovej hmotnosti
* určenie štruktúry analytu
* stanovenie izotopického zloženia látok
* detektor pre separačné metódy, chromatografické metódy

**Refraktometria**

* metóda založená na zmene rýchlosti žiarenia
* meria sa index lomu n – využíva sa na identifikáciu látky n = f(T, p)
* **Snellov zákon**



* závislosť indexu lomu od hustoty prostredia vyjadruje Lorenz-Lorentzov vzťah:
* (aditívna veličina)

refraktometre - slúžia na meranie indexu lomu

* Abbého refraktometer (suchý)
* Zeissov ponorný refraktometer
* **aplikácie:**
* čistota látok
* zloženie binárnych sústav (obsah cukru v šťave, alkoholu)
* určenie indexu lomu minerálov
* štúdium fázových rovnováh, reakčnej kinetiky
* HPLC detektor

**Polarimetria**

* metóda založená na meraní uhla otočenia roviny polarizovaného svetla roztokom opticky aktívnej látky
* elektromagnetické žiarenie kmitá vo všetkých smeroch kolmo na smer šírenia, ak kmitá len v jednej rovine – polarizované svetlo
* **opticky aktívne látky** - otáčajú rovinu polarizovaného svetla (pravotočívé, ľavotočivé)
* optická aktivita: trvalá – látky s asymetrickým C (napr. cukry, aminokyseliny), prechodná (napr. SiO4 – po roztavení sa stratí)
* uhol otočenia roviny polarizovaného svetla alpha priamo úmerne c roztoku
* **polarimeter** – zariadenie na meranie alphy

v = (100alpha)/((alpha)Tlambda \* l, kde (alpha)Tlambda je merná otáčavosť

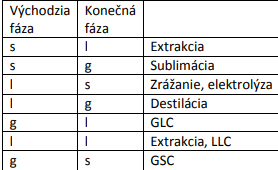
* **mólová** **otáčavosť**: (M)Tlambda = M/100 (alpha)Tlambda = (M \* alpha) / (c \* l)
* **aplikácia**:
* stanovenie podielu sacharózy v cukre
* stanovenie opticky aktívnych látok v roztokoch vedľa optických inaktívnych
* ORD – optická rotačná disperzia (závislosť alpha vs. Lambda)

**Nefelometria, turbidimetria**

* metódy založené na ohybe svetla v opticky nehomogénnych disperzných sústavách (rôzne n častice a prostredia) – zníženie intenzity žiarenia v dôsledku rozptylu (spôsobený lomom a odrazom žiarenia na časticiach) do priestoru
* **turbidimetria** = meranie intenzity zoslabeného žiarenia (pri vyššej koncentrácii, v smere žiarenia u silnej zakalených sústav)
* **nefelometria** = meranie rozptýleného žiarenia pod 90° uhlom (pri nižšej koncentrácii, v smere kolmom na smer intenzity žiarenia, slabo zakalené sústavy)
* **aplikácia:** biochémia, sledovanie koloidných sústav (zrážacie reakcie)

**Separačné metódy**

* distribúcia analytu medzi 2 fázami



* slúžia na izoláciu látok z komplexných zmesí (a rôznych matríc)
* separácia zložiek zmesí je založená na rozdielnych vlastnostiach analytov: polarita, rozpustnosť, prchavosť, veľkosť a geometria molekúl, elektrický náboj, atď.
* problematická analýza látok s podobnými, resp. veľmi odlišnými vlastnosťami
* **klasifikácia:**

1. ***chromatografické metódy*** - rôzna distribúcia zložiek zmesi analytov medzi 2 fázy (vzájomne nemiešateľné) - extrakcia, destilácia, chromatografia
2. ***elektroforetické (elektromigračné) metódy*** - rôzna rýchlosť pohybu zložiek v zmesi v rámci 1 fázy (elektroforéza, dialýza, MS)

* **rôzna distribúcia zložky medzi 2 fázy v dôsledku:** chemická (elektrochemická) reakciea, fyzikálno-chemické procesy (adsorbcia, rozpustnosť)
* **vyjadrenie koncentrácie analytu v 2 fázach:**

1. ***distribučný* pomer**

* koncentračný



* hmotnostný



1. ***rozdeľovacia konštanta*** – Nernstov rozdeľovací zákon



1. ***separačný faktor*** - určuje, či bola separácia úspešná



* ak 104 – bola úspešná v 1 kroku
* ak nie opakovať kontinuálne
* **základné separačné metódy:**

1. ***zrážanie*** - oddelenie zložiek zo zmesi využitím zrážacích reakcií s kvantitatívnym priebehom (separácia iónov)
2. ***elektrolýza*** - separácia katiónov s rôznym rozkladným napätím, vylúčenie zložiek na elektródach
3. ***destilácia*** - oddelenie zložiek z kvapalných zmesí na základe rozdielnej teploty varu (rôzna prchavosť)
4. ***výmena iónov*** - použitie iónomeničov (ionexov), (adsorpcia/desorpcia)



1. ***extrakcia*** - spočíva v prechode separovanej zložky z tuhej alebo kvapalnej fázy do kvapaliny, ktorá je so vzorkou alebo jej roztokom nemiešateľná
2. ***chromatografia*** - separácia zložiek zmesi medzi stacionárnou a mobilnou fázou

**Sily pôsobiace pri rozdeľovaní (extrakcii, etc.)**

* **nepolárne** – van der Waalsove disperzné sily (nepolárne rozpúšťadlá)
* **polárne**
* dipól-dipólové interakcie (polárne látky, asociácia)
* indukované sily (dipóĺ-indukovaný dipól, I3-)
* H-väzba (napr. rôzna rozpustnosť alkoholov) – X ← Hdelta+... O-H (dipól-dipólové interakcie)

(donor) (akceptor)

**Extrakcia**

* separačná metóda založená na rozdielnej rozpustnosti analytov v rôznych rozpúšťadlách
* slúži na izoláciu a zakoncentrovanie analytu (úprava vzorky)
* **výťažok extrakcie: E, %**
* **klasifikácia**:

1. ***l-l extrakcia (LLE)***

* charakteristická pre anorganické zlúčeniny (iónové)
* používajú sa oddeľovacie lieviky
* upravia sa do komplexov, iónových solvátov alebo iónových asociátov
* používajú sa 2 vzájomne nemiešateľné kvapaliny

1. ***s-l extrakcia***

* typická pre organické zlúčeniny
* *macerácia* - nemení sa poloha ani látkové množstvo s a l fázy
* *perkolácia* - tuhá látka je fixovaná a preteká ňou rozpúšťadlo
* *protiprúdová* *extrakcia* - obe fázy sa pohybujú proti sebe

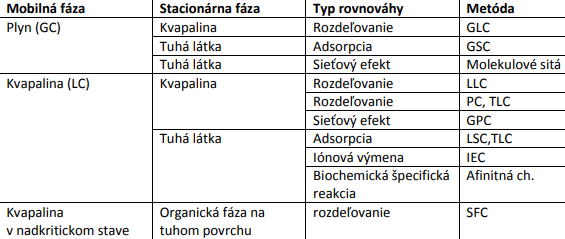
1. ***extrakcia tuhou fázou (SPE = solid-phase extraction)***

* izolácia, zakoncentrovanie, odstránenie interferentov
* použitie SPE kolóniek so sorbentom (s rôznou hmotnosťou)
* kondicionovanie kolónky → aplikácia vzorky, adsorpcia → premývanie, odstránenie interferentov → elúcia analytov, desorpcia

1. ***mikroextrakcia tuhou fázou (SPME)***
2. ***iné***

**Chromatografia**

* analytická separačná (a preparatívna) metóda na dôkaz a stanovenie anorganických, organických a iných analytov (obsah 10 – 10-7%, Mr = 100 – 106g/mol)
* **princíp: *separácia na základe rôznej distribúcie analytu v systéme 2 fáz*:** mobilnej, stacionárnej
* zakladateľ – Cvet
* **základné rozdelenie podľa skupenstva mobilnej fázy:** kvapalná, plynná (podľa skupenstva MF)
* **rozdelenie podľa spôsobu kontaktu fáz:** kolónová, planárna
* **rozdelenie chromatografických metód:**



* **retencia** = zadržanie analytu v kolóne
* **elúcia** = transport analytu cez kolónu kontinuálnym prídavkom mobilnej fázy
* **eluent** = mobilná fáza
* **efluent** = výtok z chromatografickej kolóny
* počas separácie sa zložky zmesi distribuujú do zón, ktoré sú detektorom zaznamenávané v podobe elučných kriviek (koncentrácia, čas) – chromatogramy
* **chromatografický záznam:**

1. ***retenčný (elučný) čas – tR:*** čas od nástreku vzorky až po vrchol elučnej krivky
2. ***mŕtvy elučný čas – tM:*** elučný čas zlúčeniny, ktorá v kolóne nepodlieha retencii
3. ***redukovaný elučný čas***



1. ***elučný objem*** - objem mobilnej fázy, ktorá prešla cez kolónu za retenčný čas analytu
2. ***mŕtvy a redukovaný elučný objem*** - objemy zodpovedajúce príslušným časom, prepočet času na objem mobilnej fázy využíva znalosť objemového prietoku



1. **rozlíšenie**

* odseparovanie na základnú čiaru, t.j. medzera medzi susednými píkmi
* vyjadruje, do akej miery sú odseparované 2 zložky, ktoré podliehajú elúcii
* ***pre 2 látky 1 a 2:***

• w – šírka chromatografického píku

* ideálne R = 1,5; optimálne stačí aj R = 1

1. **retenčný faktor** - pomer redukovaného elučného času a mŕtveho elučného času (optimum 2- 10)



1. **účinnosť separácie** - výškový ekvivalent teoretickej priehradky H

* časť kolóny, v ktorej dôjde k 1 rovnovážnemu rozdeleniu analytu medzi stacionárnu a mobilnú fázu

L – dĺžka kolóny; N – počet teoretických priehradiek, w – šírka chromatografického píku, H – výškový ekvivalent teoretickej priehradky, VETP/HETP

* čím vyššie N, tým je separácia účinnejšia a nižšie H

1. **van Deemterova rovnica H = f(U)** (U – prietoková rýchlosť) - popisuje neideálne správanie zložiek počas separácie – rozširovanie (rozmývanie) chromatogafických zón, účinnosť kolóny

**H = A + B/u + C\*u**

* ***turbulentná difúzia*** ***(A)*** - rôzna rýchlosť analytu v kolóne (v dôsledku rôzneho umiestnenia náplne
* ***molekulová difúzia (B)*** - rôzna koncentrácia analytu v kolóne
* ***odpor voči prechodu hmoty (C)*** - adsorpcia/desorpcia analytu zo stacionárnej fázy (závisí od hrúbky stacionárnej fázy), rôzne molekuly difundujú rôzne hlboko do stacionárnej fázy

1. **dôkaz a stanovenie**

* ***identifikácia***

→ porovnanie tR analytu a štandardu: negatívna – jednoznačne vieme určiť neprítomnosť analytu

→ použitie korelačných vzťahov členov homologických radov

→ použitie retenčných Kovatsových indexov (l)

→ MS (hmotnostná spektrometria) detekcia - pozitívna identifikácia, Mh, štruktúra analytu

* ***stanovenie***

→ využitie kalibračných závislostí (absolútna kalibrácia, m. vnútorného štandardu, štandardného prídavku)

→ plocha píku zodpovedá koncentrácii analytu – S (h) píku zodpovedá c (m) analytu

1. **vyhodnotenieanalýzy**

* kvalitatívny parameter – elučný (retenčný) čas
* kvantitatívny parameter – plocha (výška) píku zodpovedá c

**Plynová chromatografia**

* stacionárna fáza – adsorbent (GSC), kvapalina (GLC)
* mobilná fáza – plyn (nosný), dusík, vodík, hélium
* vzorka – kvapalina, plyn
* rýchle a účinné analýzy
* po nadávkovaní odparenie v injektore - dôležitá je teplota varu a termická stabilita analytu
* kolóny – náplňové a kapilárne (účinnejšie)
* **obmedzenie metód:** neprchavé analyty (derivatizácia), termicky labilné analyty
* **GC detekcia:**
* pomocou MS (nepotrebuje štandard)
* univerzálne a selektívne, TCD (tepelno-vodivostný detektor), FID (plameňovo-ionizačný detektor), ECD (detektor elektrónového záchytu) – vyžadujú štandard analytu
* **aplikácia:**
* analýza prchavých látok (org. aj anorg.)
* analýza pesticídov, PAH
* analýza liečiv, drog, metabolitov
* **schéma plynového chromatogramu (GC)**
* tlaková fľaša, ventily nosného plynu
* dávkovacie zariadenie (injektor), autosampler
* kolóna (U-trubica, tvar závitu)
* detektor
* PC (registrácia)
* **vysokoúčinna kvapalinová chromatografia (HPLC)**
* ***schéma*:**

→ zásobník mobilnej fázy, zmiešavač

→ vysokotlaková pumpa, regulátor prietoku MF

→ dávkovacie zariadenie (injektor), autosampler

→ kolóna (s predkolónou)

→ detektor (UV/VIS, RI, FLD, MS)

→ PC (registrácia chromatogramov)

* stacionárna fáza – s, l
* mobilná fáza – l
* ***klasifikácia podľa typu sorbenta:*** adsorpčná (LSC), iónovo-výmenná, gélová, afinitná, chirálna, rozdeľovacia (LLC)
* **chromatografické kolóny**
* **materiál kolón**

→ nerezové sklo, tantal, titán

→ rovné rúrky s ID 2-6 cm, L 5-100 cm

→ kapilárne ID 1 mm, L 10-15 cm

→ spojovacie kapiláry – teflón, nerez, bez VM (difúzia)

* **kolóna**

→ analytická (napr. 25 cm x 4,6 mm ID, 5 mikrometrov)

→ ochranná predkolóna (guard), zvýšenie životnosti

* **termostat kolóny**
* **Difereciálny refraktometer (RI)**
* Meranie zmeny n indexu lomu efluentu a MF
* Univerzálny, nižšia citlivosť oproti UV
* Závisí od T, nevhodný pre gradient
* **aplikácia:**
* analýza neprchavých a termolabilných látok
* analýza liečiv, drog, metabolitov
* analýza prírodných produktov, polymérov
* analýza výbušnín, pesticídov

**Detektory**

* Využitie rozdielov vo fyzikálnochemických vlastnostiach analytu a eluenta (diferenciálny spôsob merania)
* Univerzálne (RI) a selektívne (UV / VIS) detektory s minimálnym VM
* Hmotnostné a koncentračné
* Deštrukčné a nedeštrukčné
* **Typy**:

1. ***Spektrofotometrický detektor (UV / VIS)***

* Najčastejšie používaný v UV a VIS oblasti s konštantnou (254 nm) alebo variabilnou vlnovou dĺžkou, 90% aplikácií
* Meranie žiarivého toku po prechode efluentom v prietokovej cele
* Selektívny, citlivý

**Chromatografia na tenkej vrstve**

* jednoduchá, rýchla metóda
* rôzne typy sorbenta (stacionárnej fázy) - SiO2, Al2O3, RP fázy
* **sorbenty**
* časticové (úplne pórovité a pelikulárne sférické častice)
* subčasticové (menšie ako 2 mikrometrov pre UPLC, 1,7 mikrometra)
* monolity
* **spôsob vyvíjania:**
* vzostupné
* zostupné
* cirkulárne
* anticirkulárne
* **detekcia:** UV, chemická (postrek), MS
* kvalitatívna analýza - retardačný faktor RF

 → a – vzdialenosť štart – škvrna; b – vzdialenosť štart – čelo

* stanovenie - plocha (výška) píkov je priamo úmerná koncentrácii / hmotnosti analytu
* denzitometrická analýza
* **aplikácia LC:**
* analýza neprchavých a termolabilných látok (nedokáže GC)
* využitie vo vede, priemysle
* analýza liečiv, drog, metabolitov
* prírodných produktov, polymérov
* výbušnín, pesticídov, PAH
* anorganických iónových zlúčenín
* UPLC so subčasticami menšími ako 2 mikrometre

**Elektromigračné metódy (elektroforéza)**

* separácia je založená na rôznej pohyblivosti (imigrácii) iónov v roztoku účinkom elektrického poľa
* ióny sa pohybujú rýchlosťou, ktorá závisí od náboja, tvaru a veľkosti častíc

pohyblivosť (u) – u = v / E

* po čase dôjde k rozdeleniu (distribúcia) do zón podľa rôznej pohyblivosti – detekcia
* **delenie podľa experimentálneho usporiadania:**
* Tisseliova voľná elektroforéza (v roztoku)
* zónová elektroforéza (nosič-papier, gél)
* kapilárna elektroforéza CE (izotachoforéza ITP)
* HPCE – vysokoúčinná kapilárna elektroforéza
* izoelektrická fokusácia
* **elektroforetická pohyblivosť**



* **izoelektrická fokusácia**
* separácia založená na izoelektrickom bode (pI) v prostredí s gradientom pH, napr. v géli
* analyty migrujú až kým nedosiahnu hodnotu pH, v ktorej sú elektroneutrálne, t.j. pI
* analýza biomolekúl, proteínov, AMK
* amfolyty:

→ +NH3-R-COOH pH kyslé

→ NH2-R-COO-  pH zásadité

→ +NH3-R-COO- pH zwitlerión

* **kapilárna elektroforéza (CE)**
* separácia v kapiláre (50-100 cm, 25-100 mikrometrov)
* objem vzorky (ml)
* účinnosť separácia 105 priehradiek
* detektory DAD (UV/VIS)
* **aplikácie:**

→ separácia a analýza peptidov

→ analýza proteínov, biopolymérov, vitamínov, liečiv

* **odmedzenie metódy:** analýza iónogénnych zlúčenín
* **nové trendy:** elektroforéza na čipe, lab-on-a-chip (LOC)
* **izotachoforéza (modifikovaná zónová elektroforéza)**
* použitie 2 elektrolytov s rôznou pohyblivosťou iónov
* separácia iónov do zón sa uskutočňuje v kapiláre, ktorá spája katódový (zakončujúci elektrolyt) a anódový priestor (vedúci elektrolyt)
* separácia iónov do zón v kapiláre (PTFE)
* vzorka sa nanáša na rozhranie elektrolytov
* zóny sa pohybujú rovnakou rýchlosťou, majú rôznu teplotu
* detekcia spektrometrická, termočlánkom
* dôkaz – poloha zón
* stanovenie – dĺžka zón
* záznam – elektroforogram
* **zónová elektroforéza**
* najviac používaný typ elektroforézy
* separácia katiónov a aniónov v jednej analýze, migrujú opačným smerom
* **vysokoúčinná kapilárna elektroforéza**
* separácia sa uskutočňuje v kapiláre, na ktorú sa privádza napätie zo zdroja
* **aplikácie:**

→ separácia a stanovenie peptidov

→ analýza proteínov

→ analýza anorganických látok

**Termická analýza**

* skupina metód, ktoré sledujú zmeny fyzikálno-chemických vlastnosti vzorky pri zmene teploty (zahrievaní, chladení) a sú vynášané oproti T, resp. času t (napr. zmena l, m V, H, cp)
* **použitím metód TA možno študovať rôzne FCH procesy:**
* chemické reakcie
* ***fázové prechody:*** topenie, tuhnutie, sublimácia
* polymorfné premeny, atď.
* **najviac používané metódy:** termogravimetria (TG), derivačná TG (DTG), diferenčná TA (DTA), diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC)

**Termogravimetria (TG, thermogravimetry)**

* sleduje zmenu hmotnosti pri zahrievaní (chladení) tuhých látok (mg, g) za definovaných podmienok ... delta m = f(T)
* získaný záznam termogram, resp. TG / DTG krivka
* delta m pri rozklade, dehydratácii, oxidácii, redukcii, sublimácii, atď.
* presnejšie informácie DTG (derivačná TG) ... dm/dt = f(T)
* **zariadenie:** termováha (analytické váhy, pec s teplotným programom, PC)
* **TGA záznam stability (COOCa)2**
* Čierna krivka – priebeh rozkladu od teploty
* Červená krivka – derivácia hmotnosti
* Lepšie odhaľuje počet degradačných krokov a ich začiatok

**Diferenčná termická analýza (DTA, differential thermal analysis)**

* Sleduje zmenu teploty vzorky pri zahrievaní (chladení) v závislosti od teploty referenčnej látky (štandardu) ... delta T = f(T)
* Okrem delta m vzorky pri zahrievaní, sleduje aj delta H (endo-, exoprocesy)
* Umožňuje sledovať fázové prechody, zmena kryštalickej štruktúry, topenie
* **Zariadenie:** TG/TDA registruje rozdiel teplôt vzorky a štandardu (zafír – Al2O3) za definovaných podmienok (inertná atmosféra, dusík)

**Diferenčná kompenzačná kolarimetria (DSC, differential scanning calorimetry)**

* Zaznamenáva zmenu entalpie pri zahrievaní (chladení) vzorky konštantnou rýchlosťou ohrevu/chladenia (napr. 105/min)
* Delta H = f(T,t) dynamická, izotermická
* **Prístroj:** DSC kalorimeter má mernú a referenčnú celu (Al2O3), meranie teploty Pt/Ir termočlánkom v inertnej atmosfére dusíka, 250-1000K
* **Kalibrácia teploty a entalpie použitím štandardov, napr.** In, Zn, K2CrO4, ...