

OBECNÉ ZÁKLADY PRÁCE V ANALYTICKÉ LABORATOŘI

V. Setnička

(aktualizace textu Obecné základy práce v analytické laboratoři; Návodů pro laboratorní cvičení z analytické chemie I, J. FOGL a kol., VŠCHT Praha, 2000)

Úvod

Analytická chemie se zabývá zkoumáním chemického složení vzorků látek a směsí. V zásadě se dělí na dva podobory: analytickou chemii kvalitativní a kvantitativní.

Kvalitativní analýza se zabývá zjišťováním a prokazováním přítomnosti konkrétních látek, prvků, iontů a funkčních skupin ve vzorku a neurčuje v jakém množství se tyto složky ve vzorku vyskytují. Úkolem **kvantitativní analýzy** je stanovit obsah či poměrné zastoupení jedné, více či všech složek ve vzorku. Metody, kterých se k těmto analýzám využívá, lze dělit podle různých kritérií, např. podle množství stanovované složky, charakteru nebo původu vzorku apod. Vžilo se však základní rozdělení analytických metod na metody chemické a instrumentální, podle toho, které vlastnosti látek se při jejich určování převážně uplatňují, popř. jakých přístrojů a zařízení se při analýze používá.

U metod **chemické analýzy** se usuzuje na obsah prvků nebo sloučenin ve vzorku za použití chemických reakcí mezi stanovovanou látkou a látkou pomocnou - činidlem. Principem všech metod kvantitativní chemické analýzy jsou takové chemické reakce, které probíhají kvantitativně, jednoznačně, s dostatečnou rychlostí a poskytují definované produkty. Metody kvantitativní chemické analýzy se dělí na:

1. Metody **odměrné (titrační)**, kdy určovaná součást vzorku reaguje s činidlem, přidávaným ve formě roztoku známé koncentrace, tzv. odměrného roztoku. Z objemu roztoku činidla potřebného k tomu, aby právě kvantitativně proběhla reakce se stanovovanou složkou (tj. aby bylo dosaženo bodu ekvivalence), se na základě stechiometrických vztahů vypočte množství této složky.

2. Metody **vážkové (gravimetrické)**, kdy se zjišťuje hmotnost stanovované složky vyloučené a izolované ve formě málo rozpustné sloučeniny po jejím převedení na sloučeninu definovaného složení. K vyloučení této sloučeniny se využívá obvykle srážení přebytkem vhodného činidla.

Metody instrumentální analýzy využívají přístrojové detekce změn fyzikálních vlastností buď přímo určované součásti, nebo produktu její chemické reakce s vhodným činidlem.

Kvantitativní analýza, na kterou jsou naše laboratorní cvičení především zaměřena, zahrnuje širokou pracovní a studijní oblast. V základním kurzu laboratorního cvičení z analytické chemie I se mohou posluchači seznámit jak s jednoduchými základními operacemi a metodami odměrné a vážkové analýzy, tak se základy potenciometrických, coulometrických a fotometrických stanovení. Posluchači si též osvojí základy infračervené spektrometrie a kapalinové chromatografie.

Základním předpokladem úspěšné práce v laboratoři je dobrá teoretická příprava. Ještě před zahájením praktických cvičení je třeba prostudovat všeobecně platné zásady práce v laboratoři a popis základních analytických operací. Před každou úlohou je potom nutné prostudovat si příslušný návod a znalosti si popřípadě doplnit i z další literatury. Bez této předběžné přípravy není možno splnit požadavek promyšleného, pečlivého a zodpovědně provedeného experimentu.

Zásady a bezpečnost práce v laboratoři

R. Pataridu

(aktualizace textu J. Žilkové)

Pořádek a čistota v analytické laboratoři je podmínkou úspěchu a zároveň nutností pro bezpečnou práci. Chemické sklo a nádobí, se kterým se nepracuje, se ukládá do stolu. Je třeba šetrně zacházet s vybavením laboratoře, neplýtvat chemikáliemi a přesvědčit se předem, které pomocné roztoky jsou k dispozici a které je nutno připravovat. Rozbité sklo patří do zvláštní označené nádoby. Výlevky se musí udržovat v čistotě a nesmí se do nich házet žádné odpadky. V čistotě je třeba udržovat i ostatní společně užívané prostory v laboratoři, jako digestoř, váhovu a prostor u společných chemikálií a roztoků. Rozlitá voda, rozlité nebo rozsypané chemikálie, ať už po stole, po digestoři nebo po podlaze, musejí být neprodleně odstraněny. Zvlášť je nutné udržovat čistotu analytických vah a předvážek, které se mohou snadno znečistit při neopatrném navažování. Všichni jsou povinni šetřit energiemi, zvláště pak nenechávat zbytečně hořet plynové kahany.

Před zahájením práce se všichni seznámí s bezpečnostními a požárními směrnicemi vyvěšenými v laboratoři. Práce v chemické laboratoři je vždy spojena s určitým nebezpečím daným především vlastnostmi některých používaných chemikálií (žiraviny, jedy, hořlaviny) a možností úrazu při experimentování (práce se skleněným nádobím, horkými předměty, plynovými kahany a elektrickými přístroji). Nepříznivě se projevuje i relativně velký počet studentů v jedné laboratoři. K tomu přistupují i nedostatky pramenící z malé zkušenosti v experimentální práci, špatná organizace postupu, nedostatečná příprava, spěch a ukvapenost. Naproti tomu již v úvodu zdůrazněná domácí příprava může do značné míry omezit nebezpečí úrazu, neboť v návodech se na obtížná místa jednotlivých postupů zvlášť upozorňuje.

Každý posluchač musí mít při vstupu do laboratoře oblečen pracovní plášť. Je povinen dbát o svou vlastní bezpečnost a zdraví i o bezpečnost a zdraví osob, kterých se jeho jednání bezprostředně dotýká.

Nejdůležitější zásady bezpečné práce v laboratoři jsou uvedeny v normě ČSN 01 8003 (*Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích*).

Veškeré práce, při kterých se uvolňují dráždivé plyny (rozklad vzorku, odpařování za přítomnosti kyseliny, spalování sedlin, ale i přelévání koncentrovaných kyselin), je nutné provádět v digestoři se zapnutým odsáváním.

V laboratoři je dovoleno konat pouze příkázané práce. Laboratorní nádobí se nesmí používat k jídlu a pití; jíst a pít se musí mimo prostor laboratoře.

Při práci s chemikáliemi je nutno dbát zvláštní opatrnosti. K nabírání tuhých chemikálií se používají laboratorní lžičky. **Koncentrovanější roztoky kyselin, zásad a jedovatých látek se nesmějí pipetovat ústy.** Do pipety lze takový roztok nasát injekční stříkačkou, balónkem apod. Do výlevky se smějí vylévat roztoky chemikálií (zejména kyselin) až po značném zředění a musí se ve výlevce ještě dostatečně spláchnout vodou.

Do výlevky se nesmějí vylévat organická rozpouštědla. Zbytky organických rozpouštědel se shromažďují do označených lahví.

Při všech manipulacích s látkami v otevřených nádobách (zkumavky, baňky apod.) se musí udržovat ústí nádob odvrácené od sebe a jiných pracovníků.

Látky, jejichž rozpouštěním se uvolňuje teplo, se musí rozpouštět po částech a za stálého míchání, popřípadě chlazení (např. při rozpouštění hydroxidu sodného nebo při ředění koncentrované kyseliny sírové). **Kyselinu lijeme vždy do vody, nikdy ne naopak!**

Manipulaci s tlakovými zařízeními, zejména s lahvemi na technické plyny je možné provádět pouze po poučení a za přítomnosti pedagoga.

Závady na elektrických zařízeních je třeba ihned oznámit vyučujícímu.

Zapálené hořáky kahanů není dovoleno ponechat bez dozoru. Prošlehne-li plamen dovnitř kahanu (kahan „hoří uvnitř“), nebo „ulétne-li“ plamen (ucházel by plyn), je třeba okamžitě uzavřít přívod plynu a kahan seřídít.

Každý si ověří, kde je v laboratoři umístěn hasicí přístroj a kde je větší přístroj na chodbě. Východy z laboratoře musí zůstat volné, stejně jako uličky mezi stoly.

Před odchodem z laboratoře si každý uklidí své pracovní místo a přesvědčí se, zda je uzavřen přívod plynu a vody a jsou vypnuta elektrická zařízení.

Je třeba mít na zřeteli, že všechna uvedená opatření chrání životní prostředí a i když v laboratorním měřítku, vedou posluchače k návykům, které by každý chemik měl respektovat.

Pokyny pro první pomoc

Každý úraz v laboratoři musí být ihned ohlášen asistentovi vedoucímu laboratorní práci. V každé laboratoři je umístěna lékárnička a na pracovišti je oficiálně uvedený zdravotník, který provede ošetření, popřípadě doporučí ošetření lékařem. V řadě případů je však nutný okamžitý zásah, a proto uvádíme pokyny pro poskytnutí první pomoci v nejběžnějších případech.

1. Poranění otevřená:

- a) Oděrky: okolí rány přetřít desinfekčním prostředkem (např. Ajatinem) a ránu opatřit sterilním krytím (např. Spofaplastem).
- b) Řezné rány: zastavit krvácení obvazem. Nedotýkáme se rány a té části obvazového materiálu, která se přiloží na ránu. Při velmi silném tepenném krvácení se tepna stiskne přímo v ráně, popř. se použije široké škrtidlo nad ranou.

2. Popálení, opaření:

- a) Menší: rychle ochladit (studená voda) - minimálně 10 minut.
- b) Větší: překrýt suchým sterilním krytím bez dalších zásahů, okamžitě volat rychlou dopravu (RZP) k lékaři.

3. Poleptání kyselinami nebo louhem:

- a) Oči: rozevřeme oční víčka a okamžitě důkladně vyplachujeme (vystřikujeme) oči čistou vlažnou vodou směrem od vnitřního k vnějšímu koutku oka. Vyplachování má trvat asi 20 minut.
- b) Pokožka: odstraníme znečištěný oděv, oplachujeme kůži proudem vody a pak ji omýváme gázou namočenou v neutralizačním roztoku:
při poleptání kyselinou: 2 %ní NaHCO_3 , v nouzi mýdlový roztok;
při poleptání zásadami: 3 %ní kyselina citronová nebo 3 %ní kyselina octová.
Nakonec oplachujeme vodou.
- c) Ústní sliznice: ústa se vyplachují vodou a pak neutralizačním prostředkem (viz výše).

4. Při požití chemikálií:

Vyvolat zvracení, např. požitím mýdlového roztoku, je-li třeba i opakovaně. Pak podat živočišné uhlí. Při bezvědomí a po požití kyselin nebo zásad zvracení nevyvolávat.

Při požití kyselin: vypít co největší množství vody, podat magnesium peroxidatum.

Při požití louhů: opět vypít co největší množství vody, pak 2 %ní kyselinu octovou.

5. Nadýchání toxických látek:

Odstranit zamořený oděv, vynést postiženého na čerstvý vzduch a co nejdříve vyhledat lékařskou pomoc.

V případech, kdy je nutný převoz do nemocnice, nebo při jakýchkoliv otravách a těžších úrazech, je třeba volat **záchrannou službu, číslo telefonu 155.**

Čistota chemikálií

Chemikálie, které analytik při své práci používá, musí být dostatečně čisté. Především nesmějí obsahovat ty složky, které se mají pomocí dané chemikálie stanovit, nebo složky, které by mohly stanovení ovlivnit. Čistotě chemikálií musí být věnována značná pozornost především tehdy, jde-li o stanovení malých obsahů nebo rozhodnutí, je-li uvažovaná složka vůbec ve vzorku přítomna.

Obchodně dostupné chemikálie jsou podle stupně čistoty zařazovány do tří skupin (ČSN 65 0102):

I. Zvláště čisté látky

II. Čisté chemikálie

III. Technické chemikálie

Pro označení stupně čistoty v jednotlivých skupinách se používá termínů, které jsou pro přehlednost uvedeny v tab. I.

Tabulka I. Označování čistoty chemikálií

Skupina	Podskupina	České označení	Zkratka označení	Zkratka latinského označení
I	1	zvláště čistý	zv.č.	pur. spec.
	2	chemicky čistý	ch.č.	puriss.
II	3	pro analýzu	p.a.	p.a.
	4	čistý	č.	pur.
	5	čištěný	čištěný	depur.
III	6	technický	tech.	tech.
	7	surový	sur.	crud.

Stupně čistoty jsou charakterizovány takto:

1. Zvláště čistý: chemikálie nejvyšší dosažitelné čistoty s doplňujícími požadavky na jakost podmíněnými specifickostí jejich použití.
2. Chemicky čistý: čisté chemikálie vysokého stupně čistoty pro vědecko-výzkumné úkoly, pro technické účely a také pro zvláště přesné rozborů a fyzikálně chemická měření.
3. Pro analýzu: čisté chemikálie o zvýšeném stupni čistoty, používané v obvyklé analytické praxi.
4. Čistý: čisté chemikálie obvyklé čistoty, použitelné pro preparativní práce, technologické a výukové účely.
5. Čištěný: chemikálie vyráběné obvykle čištěním technických chemikálií, se speciálními požadavky, použitelné pro technologické a jiné účely.
6. Technický: chemikálie vyráběné ve větším množství, použitelné pro obvyklé technologické účely.
7. Surový: surové a odpadní chemikálie vhodné pro další použití.

Kromě uvedených stupňů čistoty chemikálií se ještě můžeme setkat s některými dalšími označeními: „spektrálně čistý“ (sp.č.) nebo „pro polovodiče“ (p.p.), které nelze zařadit do stupňů čistoty uvedených v tabulce. U těchto chemikálií je jejich čistota podrobněji specifikována podle oblasti použití nebo dle obsahu některých nečistot.

Analytik v běžné praxi používá nejčastěji chemikálie čistoty „pro analýzu“. Chemikálie označované stupněm čistoty „chemicky čistý“ nebo „zvláště čistý“ se používají např. ve stopové analýze, kde jsou kladeny vysoké požadavky na jejich čistotu. Chemikálie „čisté“ lze použít jen tehdy, máme-li jistotu, že neobsahují nečistoty, které by ovlivnily pracovní postup nebo výsledek stanovení.

V souvislosti s čistotou chemikálií je nutno věnovat pozornost i nejčastěji používanému rozpouštědлу - vodě. Běžná vodovodní voda není pro analytické účely použitelná vzhledem k obsahu řady rozpuštěných látek. Je nutné ji těchto látek zbavit, což se běžně provádí destilací. Získaná **destilovaná voda** musí být prostá jiných látek do té míry, aby nezanechala vařitelný odpar. Je vhodná pro většinu analytických stanovení. Pro některé náročnější analýzy používáme **vodu redestilovanou**, kterou získáme opakovanou destilací vody destilované ve speciálních skleněných nebo křemenných destilačních zařízeních, nebo **vodu deionizovanou**, získanou demineralizací vody použitím měničů iontů.

Destilovanou vodu uchováváme nejlépe v nádobách z polyethylenu.

Analytické laboratorní nádoby

Převážná část laboratorního nádobí se vyrábí z **chemicky a tepelně odolného skla a porcelánu**. Na chemickou odolnost skla má největší vliv obsah oxidu křemičitého, tepelnou odolnost zvyšuje oxid boritý (snižuje roztažnost skla). Většina skleněného nádobí je proto vyrobena z borosilikátové skloviny s minimálním obsahem alkalických tavidel (oxidu sodného, draselného, vápenatého). I u chemicky odolného skla však dochází ke korozi. Nejméně korozi způsobují zředěné roztoky kyselin. Větší korozní účinek má čistá voda a nejkorozivnější jsou zásadité roztoky. Kyselina fluorovodíková rozrušuje sklo úplně za vzniku těkavých SiF_4 a BF_3 . Rovněž kyselina fosforečná, zvláště při vyšších teplotách, leptá silně sklo za vzniku komplexních fosfatokřemičitanů. Roztoky solí, pokud jsou neutrální, působí na sklo slaběji než voda.

Z domácích skel se pro výrobu laboratorního nádobí nejvíce používá sklo SIAL a sklo SIMAX. Nádobí vyrobené ze skla SIMAX je sice tepelně odolnější než nádobí ze skla SIAL, ale je méně chemicky odolné.

Porcelánové laboratorní nádobí (kelímky k žíhání, odpařovací misky apod.) vykazuje velkou tepelnou odolnost a větší chemickou odolnost než sklo, zejména vůči působení alkalických roztoků. S výjimkou kyseliny fluorovodíkové a fosforečné odolává tvrdý chemický porcelán (přibližné složení: 73 % SiO_2 , 22 % Al_2O_3 , 1 % $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 4 % $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) i delšímu působení kyselin za horka. Mezní teplota pro použití porcelánového nádobí polévaného (glazovaného) je 1100 °C až 1200 °C, nepolévaného 1400 °C. **Zahřívání glazovaného porcelánového nádobí musí být vždy pozvolné**, aby nepopraskala glazura nebo nepraskla celá nádobka. Rovněž tak **je nutno brát rozžhavené porcelánové kelímky jen předeřátými chemickými kleštěmi**, nemá-li popraskat glazura nebo i celý kelímek. Dna odpařovacích misek a kelímků jsou z vnější části nepolévaná, aby nedocházelo k jejich přitavení při žíhání, např. v elektrické peci.

Z plastických hmot pro výrobu laboratorního nádobí našel uplatnění zejména polyethylen (stříčky, reagenční láhve), který snáší teplotu do 60 °C a je indiferentní k roztokům alkalických hydroxidů, k běžným kyselinám i ke kyselině fluorovodíkové. Nevýhodou polyethylenového nádobí je, že do jeho stěn mohou pronikat zejména plynné součásti roztoků (NH_3 , H_2S , oxidy dusíku aj.), které nelze odstranit vymytím. Po naplnění polyethylenového nádobí jiným roztokem tyto sorbované látky zvolna difundují zpět a mohou pozměnit složení nového roztoku. Je proto zvykem používat polyethylenových nádob jen pro určitý účel a nestřídat v nich chemicky rozdílné roztoky. **Polyethylenové stříčky určené pro destilovanou vodu se nikdy nepoužívají pro jiné roztoky.**

Čištění laboratorního nádobí

Pro analytickou práci je nutné použít vždy jen čisté nádobí a jeho čištění musí být věnována zvýšená péče. Zásadně platí pravidlo, že **nádobí znečištěné použitím musí být vzápětí vyčištěno.**

Nové skleněné nádobí zpravidla stačí řádně vymýt vodou s přísadou odmašťovacího prostředku (detergentu). **Po vymytí se nádobí důkladně opláchne čistou obyčejnou vodou a nakonec destilovanou vodou.** Po případném otření vnějšího povrchu čistou utěrkou se nádobí nechá volně odkapat, protože před dalším použitím nemusí obvykle být vnitřek nádobí suchý. V této souvislosti je třeba zdůraznit, že vyčištěné **odměrné nádobí se nesmí nikdy sušit při vyšší teplotě** (např. v sušárně), neboť by mohlo dojít k nevratné změně objemu. Důkazem dokonalého vyčištění laboratorního skla je, že odkapaný vlhký povrch nádobí schne rovnoměrně, bez tvorby stružek a kapek. Rovnoměrné smáčení povrchu skla kapalinami je důležité zvláště u odměrného nádobí - byret a pipet. Zejména ty je nutné zbavit mastnoty. Ve většině případů lze dobrého **odmaštění** dosáhnout tak, že **roztokem některého běžného detergentu** se nádobí naplní a nechá se působit delší dobu (15 až 30 minut). Poté se důkladně vymyje obyčejnou vodou a nakonec se vypláchne vodou destilovanou.

Podobným způsobem se čistí i laboratorní sklo již použité. **Účinek mechanického čištění lze zvýšit stíráním nečistot pomocí štětinového kartáče.** Drhnutí kartáčem nesmí být hrubé, aby se nepoškodil hladký sklovitý povrch drátem kartáče.

V případě, že ulpělé **zbytky nečistot nelze mechanicky odstranit vodou s detergentem, použijeme roztoku zředěné kyseliny chlorovodíkové nebo dusičné.** Zásadité roztoky (roztok NaOH nebo NH_3) jsou méně vhodné, protože daleko více porušují sklo než kyseliny. V některých případech (např. zbytky povlaku halogenidů stříbrných,

nerozpuštěných v kyselinách) je vymytí zředěným roztokem NH_3 nezbytné. **Po vymytí se nádobí důkladně opláchne obyčejnou vodou a nakonec destilovanou vodou.**

Porcelán, obdobně jako sklo, **se nesmí čistit drhnutím hrubšími čistícími prostředky**, dokonce ani **nerozpuštěným detergentem**. Zbytky chemických nečistot se vždy odstraňují zředěnou kyselinou chlorovodíkovou nebo zředěným roztokem amoniaku za chladu nebo za tepla. Oxidy kovů, které žíháním přešly do glazury, se nedají již čištěním odstranit. Takový kelímek **lze však opětovně použít, pokud se dá vyžít do konstantní hmotnosti**.

K čištění **filtračních kelímků**, hlavně jejich porézní filtrační vložky (frity), se rovněž nejčastěji používá zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (1 + 4). Po mechanickém odstranění (vysypání) většiny sedimentu se kelímek nasadí na odsávací zařízení a nejprve bez připojení k vývěvě se naplní několika ml horké zředěné HCl . Kyselina se nechá působit dokud se zbytky sedimentu nerozpustí a poté se za sníženého tlaku odsaje (pokud ještě samovolně kelímkem neprotekla). Kelímek se za odsávání opakovaně promyje horkou vodou a nakonec důkladně destilovanou vodou. Po vyjmutí kelímku z odsávacího zařízení se opláchne ještě jeho vnější stěny destilovanou vodou.

Čištění měrných kyvet používaných při fotometrii **nebo čištění elektrod** při coulometrii a potenciometrii **vyžaduje zvláštní, velmi citlivý přístup**, který bude posluchačům osvětlen v návodech jednotlivých úloh.

Odměrné nádobí

Základními druhy odměrného nádobí jsou **odměrné válce, odměrné baňky, pipety a byrety**. Odměrné nádobí je výrobcem kalibrováno. Kalibrací (vyměřováním) rozumíme určení polohy rysky nebo rysek, vymezujících objem daného odměrného nádobí. Podle způsobů použití rozlišujeme odměrné **nádobí kalibrované na dolítí, označené „IN“** (odměrné válce, odměrné baňky) nebo **na vylítí, označené „EX“** (pipety, byrety).

Jednotkou objemu je litr (l), který je podle mezinárodní měrové soustavy SI (viz také ČSN 01 1300) definován jako objem 1 dm^3 (přesně). V analytické praxi se častěji používá tisícina této jednotky, mililitr (ml).

Poněvadž jedním z hlavních činitelů majících vliv na správnost výsledků odměrných stanovení je spolehlivost odměřování objemů, je této otázce třeba věnovat zvýšenou pozornost. Odměrné laboratorní sklo je kalibrováno výrobcem pro teplotu 20°C , označovanou jako normální teplota, ve dvou třídách přesnosti: třída A (s větší přesností) a třída B (s menší přesností). Dovolené odchylky skutečného objemu od jmenovité hodnoty jsou stanoveny příslušnými normami. Příklady jsou uvedeny v tab. II.

V analytické laboratoři používáme pokud možno odměrné nádobí třídy A. Při běžné práci často předpokládáme, že kalibrace provedená výrobcem je dostatečně spolehlivá a odchylky jsou v mezích příslušné normy. Chyba způsobená maximální dovolenou odchylkou je obvykle velmi malá. Jestliže např. použijeme odměrnou baňku třídy A o jmenovitém objemu 1000 ml, pro kterou ČSN 70 4106 stanoví dovolenou odchylku $\pm 0,18 \text{ ml}$, můžeme se dopustit maximální relativní chyby v určení objemu $\pm 0,018 \%$, kterou lze obvykle zanedbat. Zde je však třeba poznamenat, že jinou otázkou je nedodržení teploty 20°C , pro kterou je nádobí kalibrováno, neboť např. odchylkou o 1°C se objem 1000 ml vody ve skleněné baňce změní o 0,2 ml, tj. 0,02 % rel. Při velmi přesné práci je proto třeba roztoky temperovat na předepsanou teplotu 20°C nebo zavést příslušné objemové korekce podle tabulek (např. *Küster-Thiel: Chemicko-analytické výpočetní tabulky, str. 84, Academia Praha 1988*).

Tabulka II. Dovolené odchylky objemu odměrného nádobí
(podle ČSN 70 4106, 70 4117, 70 4119, 70 4120, 70 4130)

Druh nádobí	Objem, ml	Dovolené odchylky, ml	
		třída A	třída B
Odměrné válce	10	$\pm 0,06$	$\pm 0,075$
	100	$\pm 0,2$	$\pm 0,5$
	1000	$\pm 2,5$	± 5
Odměrné baňky	250	$\pm 0,11$	$\pm 0,22$
	500	$\pm 0,14$	$\pm 0,28$
	1000	$\pm 0,18$	$\pm 0,36$
Pipety dělené	5	$\pm 0,02^a$	$\pm 0,04^a$
Pipety nedělené	25	$\pm 0,025$	$\pm 0,050$
	50	$\pm 0,035$	$\pm 0,070$
Byřety	50	$\pm 0,08^a$	$\pm 0,1^a$

^a Dovolená odchylka platí pro celkový objem; pro objem nepřesahující polovinu celkového objemu platí hodnota poloviční.

V případech, kdy mimořádně záleží na výsledcích analýz, nelze však na přesnost a správnost kalibrace spoléhat a je třeba odměrné nádobí přezkoušet. Nejběžnější způsob spočívá v tom, že zvážení zjistíme hmotnost vody potřebné k doplnění nádoby po značku (kalibrace na dolití) nebo hmotnost vody z nádoby vypuštěné (kalibrace na vylití) při určité teplotě. Objem nádoby je pak dán podílem hmotnosti vody a její hustoty při této teplotě. S použitím tabulek lze nalezený objem přepočítat na objem nádoby při libovolné teplotě.

Kalibrace se neověřuje u odměrných válců, které se v analytické praxi zásadně používají pouze k přibližnému odměřování objemů pomocných roztoků apod.

Příklad

Jaký je skutečný objem nedělené pipety na 50 ml při 20 °C, jestliže voda z ní předepsaným způsobem vypuštěná má při teplotě 23 °C hmotnost 49,857 g ? Teplota vzduchu je rovněž 23 °C, barometrický tlak 101,325 kPa.

Řešení

Z tabulek zjistíme, že objem přesně 1000 ml zaujme 996,568 g vody 23 °C teplé (při téže teplotě vzduchu a tlaku 101,325 kPa). K vymezení objemu přesně 50 ml by tedy za uvedených podmínek bylo zapotřebí $996,568/20 = 49,828$ g vody. Rozdíl mezi skutečnou a z tabulek zjištěnou hmotností vody činí $49,857 - 49,828 = 0,029$ g. Poněvadž hustota vody nemá při malé číselné hodnotě rozdílu prakticky vliv na objem, je tedy skutečný objem pipety $0 + 0,029 = 50,029$ ml. (Nahlédnutím do tab. 2. zjistíme, že pipeta splňuje požadavky třídy přesnosti A.)

Základní operace v analytické chemii

Mezi analytické operace náležejí všechny úkony, jež bezprostředně souvisejí s analytickými postupy, jako je např. vážení, rozpouštění vzorku, odměrování objemů apod.

Úspěšné zvládnutí analýzy, tj. získání spolehlivých výsledků, je podmíněno jak teoretickými vědomostmi, tak i určitou zručností a dovedností při práci v laboratoři. Zatímco potřebné vědomosti lze získat studiem literatury, zručnost lze nabýt pouze laboratorní praxí. Přitom je velmi důležité znát a dodržovat pravidla správného používání laboratorních pomůcek, které jsou podrobněji popsány vždy u příslušného úkonu. Považujeme proto za nezbytné před zahájením práce v laboratoři pečlivě prostudovat tuto kapitolu. Její osvojení umožní vyvarovat se často zbytečných chyb a neúspěchů při práci.

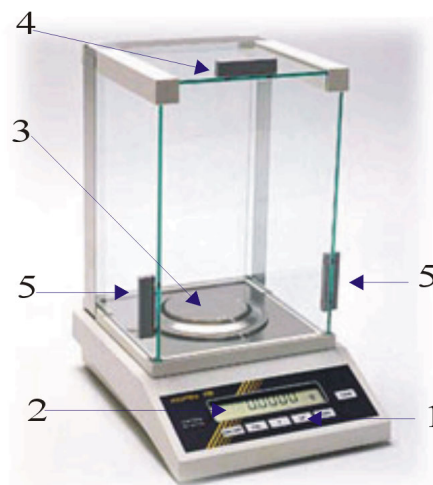
Váhy a vážení

K nezbytnému vybavení každé analytické laboratoře patří váhy. Rozlišujeme **váhy analytické** s přesností vážení na 0,1 mg a s max. zatížením 100 až 200 g a **váhy technické** s přesností vážení 0,1 g při max. zatížení 200 g.

Analytické váhy

V našich laboratořích se používají **elektronické analytické váhy** (obr. 1). Tyto váhy, vyvinuté na základě mikro-počítačové technologie, nejen podstatně zjednodušují a zkracují dobu vážení (hmotnost váženého předmětu se odečítá z LC-displeje za přibližně 2,5 s), ale zároveň pomocí zadaných algoritmů korigují teplotní změny okolí a zabudovaným adaptérem vibrací i stabilitu vah podle prostředí, v němž jsou instalovány. Vybaveny jsou i dalšími „inteligentními“ funkcemi jako jsou: automatická kalibrace, tárování, dynamické vážení vzorků s nestálou hmotností, aj.

Váhy mají zpravidla dvě operační hladiny, jednu pro vážení a druhou pro menu. Jednotlivé příkazy se vyvolávají tlačítky, jejichž funkce je závislá jak na zvoleném operačním způsobu (modu), tak na délce stlačení příslušného tlačítka, což bývá uvedeno v operačních instrukcích dodávaných s vahami.

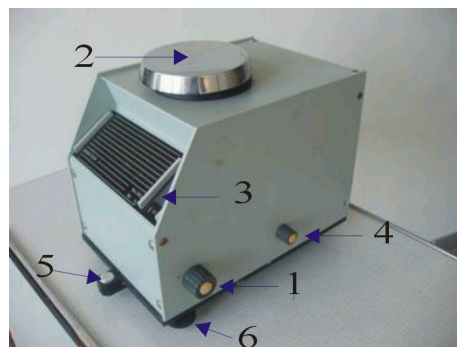


Obr. 1. Elektronické analytické váhy
1 - tlačítka; 2 - displej; 3 - miska;
4 - horní posuvná dvířka; 5 - boční posuvná dvířka

Technické váhy

Pro rychlé odvažování činidel, např. při přípravě pomocných roztoků o určitém hmotnostním obsahu, kde dostačuje vážit s přesností na 0,1 g, používáme váhy, technické, jednomiskové označované též jako **předvážky** (obr. 2). Konstrukčně jsou řešeny jako sklonné váhy, s rovnoběžníkovým vedením misky, které pracují výchylkovou metodou. Výchylka vahadla, opatřeného dělenou stupnicí, se promítá soustavou zrcadel na matnici, která je umístěna na přední stěně vah. Hmotnost odvažovaného předmětu se odečítá po ustálení

výkyvu vahadla na promítnuté světelné stupnici proti odečítací rysce s přesností na 0,1 g. Vážení lze provádět ve dvou rozsazích: od 0 do 100 g a od 100 g do 200 g. Váhy jsou opatřeny účinným olejovým tlumením, které zkracuje celý proces vážení na několik sekund (5 s). S výhodou se proto používají jako tzv. předvážky pro urychlení jinak zdlouhavého vyvažování na analytických vahách.



Obr. 2. Předvážky

1 - volba rozsahu vážení; 2 - miska; 3 - matnice; 4 - posuv světelné stupnice; 5 - vodováha (libela); 6 - stavěcí šrouby

Vážení na analytických vahách

S podrobným způsobem manipulace s konkrétním typem vah seznámí studenty vyučující asistent. Zde si uvedeme jen všeobecně platné zásady.

Před začátkem vážení na analytických vahách **musí být okolí i vnitřek vah čistý**. Pokud jsme látku rozsypali, opatrně ji odstraníme z misky nebo vnitřního prostoru vah vlasovým štětcem.

Vzorky k rozboru nebo sedliny převedené na formu k vážení se odvažují jen ve vhodných nádobkách. Pevné vzorky se zpravidla odvažují na lodičce, kapalné vzorky v uzavřených váženkách, vysušené či vyžíhané sedliny ve filtračních nebo porcelánových kelímcích (obr. 3). Nádobka použitá k vážení musí mít potřebnou velikost a hmotnost vzhledem k objemu či hmotnosti váženého vzorku nebo sraženiny. Otevřením jedné boční stěny otevřeme vnitřní prostor vah a vzorek v přiměřené nádobce vložíme na misku. Lodička se klade na misku tak, aby výsypná část lodičky směřovala k otevřené straně vah. Vzorek (navážovanou látku) přidáváme či ubíráme kopistí (nejčastěji nerezová plochá lžička) nebo její náhradou ze skleněné tyčinky a pera (obr. 4). Tato operace prováděná přímo na misce vah vyžaduje cviku, aby navážovaná látka se nerozsypala po misce a vnitřním prostoru vah. **Není-li to nutné, manipulujeme proto se vzorkem raději mimo prostor vah.**

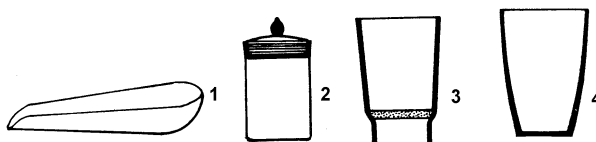
Malá množství látky, odebraná z lodičky, se již **nikdy nevrací zpět do zásobní láhve**. Odsypávají se např. na malé hodinové sklo.

Před konečným odečtením hmotnosti váhy uzavřeme.

Po zvážení poznamenejme do pracovního sešitu hmotnost předmětu.

Navážený vzorek po vyjmutí z vah **ihned, ještě ve váhově, opatrně přesypeme** do připravené nádoby a znovu zjistíme hmotnost lodičky i s ulpělými zbytky vzorku. Hmotnostní rozdíl plné a prázdné lodičky odpovídá hmotnosti vzorku odváženého k rozboru. Tento způsob **vážení** se označuje jako **diferenční**. Při odsypávání vzorku je třeba dbát, aby se vzorek nevysypal mimo připravenou nádobu a aby se lodička nedotýkala stěn nádoby, jež bývají někdy mokré.

U **přímého navážování** je nutné



Obr. 3. Nádobky na vážení

1 - lodička; 2 - odvažovačka se zabroušeným víčkem; 3 - skleněný filtrační kelímek; 4 - porcelánový žíhací kelímek



Obr. 4. Kopist

1 - kovová dvojitá; 2 - kovová jednostranná; 3 - náhradní ze skleněné tyčinky, pera a gumového prstence

nejdříve zjistit přesnou hmotnost táry, tj. čisté suché navažovací nádoby (lodičky nebo váženky i s víčkem) a pak teprve zvážit nádobku se vzorkem. Pokud používaný typ elektronických vah dovoluje vynulování hmotnosti táry, odpadá přesné vážení prázdné nádoby. U tohoto přímého navažování je nutné **kvantitativně převést vzorek** z vážicí nádoby do nádoby vhodné pro rozbor.

Z uvedených způsobů vážení, kdykoliv to pracovní postupy dovolují, dáváme přednost vážení diferenčním. Některé vzorky nelze ani jinak navažovat nežli diferenčně, protože je nelze jednoduše kvantitativně převést z lodičky. V této souvislosti je nutné zdůraznit, že **analytické váhy** jsou vyhrazeny jen **pro přesná vážení**, kdy je nezbytné znát hmotnost na desetiny miligramů. Ve všech ostatních případech používáme předvážky.

Vážení na předvážkách

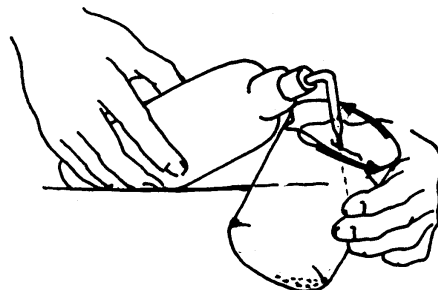
Pro navažování látek na předvážkách používáme hodinové sklo, čistý papír (vhodné velikosti), z něhož přeložením vytvoříme navažovací lodičku, či nízkou, malou kádinku přiměřené hmotnosti, aby nedošlo k překročení dovolené meze zatížení vah. Po vložení vybrané navažovací pomůcky na misku zaznamenejme její hmotnost a pak lžičkou přidáváme navažovanou látku až světelná stupnice dosáhne proti ukazateli hodnoty odpovídající součtu hmotnosti táry a navažované látky. Látku navažovanou na papíru přesypeme do vybrané nádoby k dalšímu zpracování. Předvážky i jejich okolí se udržují v dokonalé čistotě. **Nikdy se neodvažují činidla přímo na misce.**

Rozpouštění vzorku

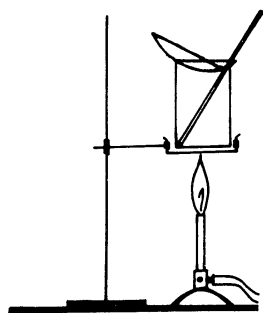
Po odvážení látky k analýze se musí tuhý vzorek převést beze ztrát, tj. kvantitativně do roztoku. Pevné vzorky jsou buď rozpustné ve vodě (soli alkalických kovů), nebo prakticky nerozpustné ve vodě, avšak rozpustné ve zředěných roztocích kyselin (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) za chemického rozkladu (např. některé oxidy a uhličitany kovů a většina kovových slitin).

Rozpouštění látek ve vodě se zpravidla provádí v kádinkách (někdy také v titračních baňkách), do nichž byl diferenčně odvážen vzorek. Ze stříčky se po stěnách nádoby přidává voda za neustálého otáčení nádoby pevně postavené na stole (obr. 5). Má-li se roztok během rozpouštění míchat, vložíme do kádinky čistou, destilovanou vodou opláchnutou tyčinku o takové délce, aby opřená o výlevku kádinky přesahovala 1/4 až 1/3 své délky okraj kádinky. **Je-li třeba roztok zahřát, přikryjeme nádobu hodinovým sklíčkem**, jehož průměr je asi o 1 cm větší než průměr kádinky. Roztok v nádobě zahříváme na síťce položené na **velkém** železném kruhu, upevněném na **stojanu s plochou podstavou** nad plynovým kahanem (obr. 6, 7).

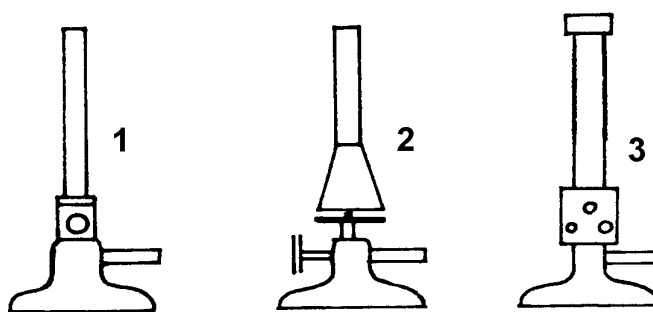
Při manipulaci s kahanem je třeba postupovat velmi opatrně. Zvláště plamen kahanu Z-2 na zemní plyn velmi snadno zhasíná v proudu vzduchu (při otevření dveří, oken) a pak z kahanu uniká nespálený plyn.



Obr. 5. Rozpouštění vzorku ve vodě



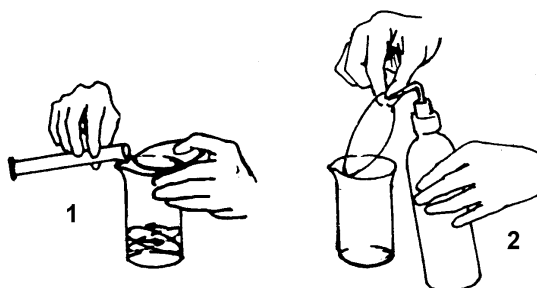
Obr. 6. Zahřívání roztoku při rozpouštění vzorku



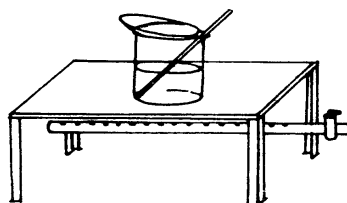
Obr. 7. Laboratorní kahany
1 - Bunsenův kahan; 2 - Tecluho kahan; 3 - kahan Z-2 (modifikovaný kahan Mekérův pro zemní plyn)

Rozklady vzorků roztokem kyselin se zásadně provádějí v **digestoři**. Při rozpouštění neznámých vzorků v kyselinách je nutné zamezit ztrátám z možného prudkého vývinu plynů (např. CO_2 při rozkladu uhličitánů). Je proto nutné použít **kádinky vyššího tvaru, přikryté hodinovým sklíčkem** a bez tyčinky. Diferenčně odvážený vzorek se ovlhčí destilovanou vodou z pipety nebo stříčky a nato se přidává kyselina nejlépe malým (25 ml nebo 10 ml) odměrným válečkem u výlevky přikryté kádinky (obr. 8). Kádinka se drží prsty levé ruky a ukazováček přitlačuje hodinové sklíčko tak, aby se po okraji kádinky neposunovalo. Kyselina se **po malých dávkách** přidává až do ukončení rozkladu, přičemž se kádinkou občas krouží, aby se obsah promíchal.

Jakmile skončí prudký rozklad (ustane šumění), uchopí se sklíčko na straně proti výlevce kádinky (u výlevky je totiž sklíčko nejdále k okraji postříkáno), poněkud se nadzvedne a sklopí tak, aby při oplachování tenkým proudem destilované vody ze stříčky stékala voda po stěně kádinky (obr. 8). Po opláchnutí sklíčka se vloží do kádinky tyčinka, přikryje se znovu hodinovým sklíčkem a v rozkladu vzorku se pokračuje digescí, tj. dalším zahříváním k bodu varu - **ne varem** - na litinových plotnách vyhříváných zemním plynem (obr. 9), umístěných v digestoři. **Rozklady nikdy nenecháváme probíhat bez dohledu.** Některé vzorky vyžadují delší dobu rozkladu za tepla. Aby se roztok neodpařil, průběžně se doplňuje použitá kyselina. **Nikdy se však nepřidává kyselina do vroucího roztoku vzorku.** Kdykoliv je nutné kádinku



Obr. 8. Rozklad vzorku kyselinou
1 - přidávání roztoku kyseliny;
2 - oplachování sklíčka



Obr. 9. Litinová plotna vyhřívaná zemním plynem

odkrýt či vyjmout tyčinku, vždy musíme hodinové sklíčko, popř. tyčinku opláchnout jemným proudem destilované vody ze stříčky do kádinky. Umělé vzorky, které se analyzují v laboratoři základního studia, jsou úplně rozpuštěny, když výsledný roztok je naprosto čistý a na dně nádoby nejsou viditelné žádné tuhé částice.

Příprava roztoků

Pomocné roztoky

I když řada roztoků bývá v laboratořích již hotova, při některých postupech je nutné připravovat pomocné roztoky přímo před rozborem (např. zředěné roztoky kyselin, roztoky pro promývání sedlin apod.).

U zředěných roztoků je většinou udán stupeň zředění **číselným poměrem** objemů zředěvané látky a destilované vody. Např. zředěný roztok kyseliny chlorovodíkové (1 + 4) připravíme smícháním jednoho objemového dílu konc. HCl se čtyřmi objemovými díly destilované vody. Velmi často se k vyjadřování složení pomocných roztoků používá **hmotnostní zlomek**, vyjadřující hmotnostní poměr čisté, rozpuštěné látky a připraveného roztoku. Od uvedené definice však v analytické laboratoři připouštíme obvykle tyto odchylky:

1. Je-li rozpouštědlem destilovaná voda, pak množství rozpuštěné látky vztahujeme k objemu rozpouštědla. Např. 20 %ní NaOH připravíme rozpuštěním 20 g NaOH v 80 ml H_2O .

2. Roztoky s obsahem látky menším než 5 %, tj. s hustotou blízkou jedné, připravíme rozpuštěním příslušného množství látky přímo ve 100 ml destilované vody.

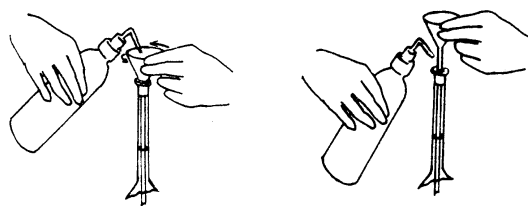
Pevné látky pro přípravu pomocných roztoků zpravidla odvažujeme na technických vahách a je-li to nutné, **připravené roztoky před použitím filtrujeme.**

Odměrné roztoky

K přípravě odměrných roztoků se vždy používá látek čistoty p.a. Po rozpuštění navážené látky se roztok doplňuje na přesný objem v odměrné baňce. Některé roztoky jsou v laboratoři k dispozici v koncentrovanější formě, v těch případech se pouze zředí v odměrných válcích se zabroušenou zátkou.

Připravuje-li se **odměrný roztok přibližné látkové koncentrace**, jejíž přesná hodnota bude stanovena dodatečně, postupuje se takto: vypočtené množství látky (objem nebo hmotnost vypočítaná s přesností na jedno desetinné místo) se odměří v odměrném válci nebo naváží na technických vahách. **Je-li látka kapalná**, pak odměřený objem se nálevkou vlije do odměrné baňky nebo odměrného válce z poloviny naplněného destilovanou vodou. Ze stříčky opláchneme vnitřní stěny válce, v němž byla základní látka odměřována a roztok znovu vpravíme do odměrné nádoby. To opakujeme třikrát. Nakonec opláchneme mírným proudem ze stříčky vnitřní stěny nálevky a při vytahování nálevky i vnější část stonku (obr. 10). Obsah se krouživým pohybem nádoby promíchá a po vyrovnání teploty roztoku na laboratorní teplotu se doplní destilovanou vodou na požadovaný objem. Odměrná baňka či odměrný válec se pak zazátkují a jejich obsah důkladně promíchá obrácením nádoby střídavě hrdlem dolů a nahoru.

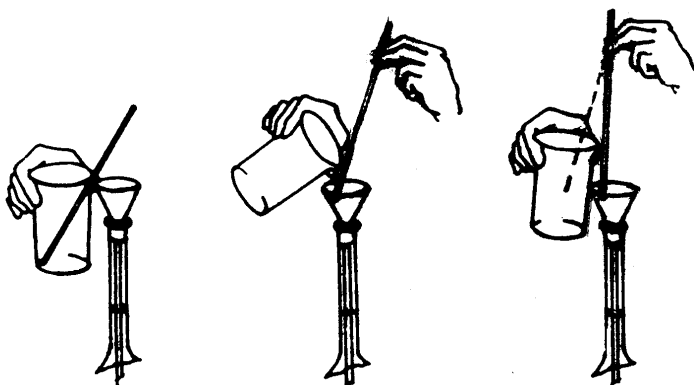
Připravujeme-li odměrný roztok přibližné koncentrace **z pevné látky**, pak na technických vahách odvážené množství nejdříve rozpustíme v potřebném množství vody v kádince s vloženou tyčinkou. Rozpouštění lze urychlit zahřátím kádinky přikryté hodinovým sklem. Takto získaný roztok se po zchlazení na laboratorní teplotu převede do připravené odměrné nádoby již uvedeným způsobem.



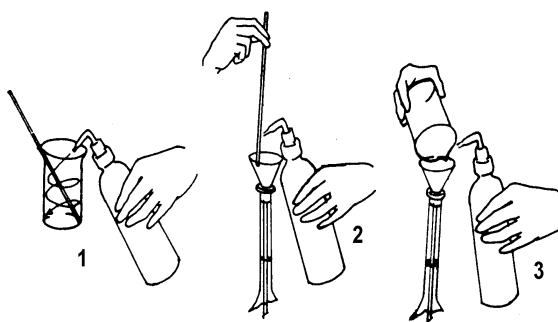
Obr. 10. Oplachování nálevky destilovanou vodou

V odměrné analýze je někdy zapotřebí připravit **roztoky o přesné látkové koncentraci**. Tyto odměrné roztoky se připravují následovně: na analytických vahách přesně odvážené množství základní látky se beze ztrát (kvantitativně) rozpustí za míchání tyčinkou, popř. zahřátím ve 250 ml kádince v právě potřebném množství destilované vody. Převedení roztoku z kádinky do čisté odměrné baňky (která nemusí být suchá) musí být rovněž **kvantitativní** (obr. 11).

Do odměrné baňky se vloží nálevka, jejíž stonek má správně dosahovat pod rysku vyznačující nominální objem baňky. Kádinku přiložíme vnější stěnou k okraji nálevky. Tyčinku otřeme o stěnu kádinky, přeneseme ji nad nálevku a její konec přiložíme k vnitřní stěně nálevky. Výlevku kádinky přiložíme k tyčince a obsah kádinky opatrně přelijeme po tyčince do baňky. Po přelití veškerého roztoku okraj kádinky suneme po tyčince vzhůru za současného sklápění kádinky do svislé polohy. Tyčinku otřeme o vnitřní stěnu nálevky, přeneseme do kádinky a postavíme na pracovní stůl. Destilovanou vodou ze stříčky opláchneme vnitřní stěny kádinky i tyčinku a roztok vpravíme do baňky stejně jako předtím. To opakujeme třikrát. Po posledním promytí tyčinku opláchneme do baňky. Případně ulpělé zbytky roztoku na vnějším



Obr. 11. Kvantitativní převádění roztoku do odměrné baňky



Obr. 12. Převádění zbytků roztoku do odměrné baňky

- 1 - oplachování vnitřních stěn kádinky;
- 2 - oplachování tyčinky;
- 3 - oplachování vnějšího okraje kádinky

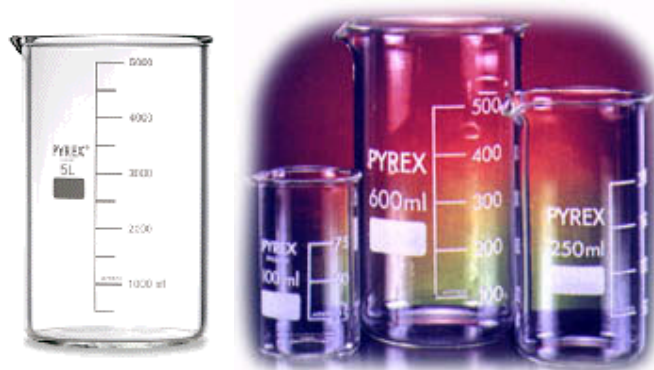
okraji kolem výlevky kádinky rovněž opláchneme do nálevky tak, že kádinku nakloníme do nálevky a výlevku z vnější strany opláchneme destilovanou vodou ze stříčky (obr. 12). Následuje opláchnutí vnitřní stěny nálevky a vnější strany stonku při vytahování nálevky z hrdla odměrné baňky. Nakonec se krouživým proudem vody ze stříčky opláchnou vnitřní stěna hrdla baňky, kroužením se promíchá obsah baňky a pak doplní její obsah při laboratorní teplotě po značku. Konečného promíchání roztoku se dosáhne převrácením uzavřené baňky střídavě hrdlem dolů a nahoru. Z navážky látky a objemu roztoku se pak vypočítá přesná koncentrace roztoku.

V některých případech přicházejí v našich laboratořích k analýze kapalně vzorky, které podle pokynů v příslušném pracovním návodu buď odvažujeme, nebo bez vážení ředíme na přesný objem. K analýze se pak nejčastěji odebírá část připraveného zásobního roztoku, tzv. **aliquotní podíl**.

Odměrování objemů kapalin

Odměrování objemů je jednou ze základních operací v analytické chemii, která se rozhodujícím způsobem uplatňuje v konečném výsledku. K odměrování objemů používáme kalibrované nádoby. Přitom jednotlivé druhy tohoto nádobí umožňují jednak přípravu roztoků analyzovaných látek a odměrných činidel o přesné koncentraci (odměrné baňky), jednak přesné oddělování podílů těchto roztoků (pipety) a konečně přesné odměřování spotřeby odměrných roztoků při titraci (byrety). Kromě uvedeného velmi přesně kalibrovaného nádobí používáme k méně přesnému nebo přibližnému odměřování objemů ještě odměrných válců.

V souvislosti s výčtem druhů odměrného nádobí je zapotřebí se též zmínit o tom, že výrobci laboratorního skla opatřují také kádinky ryskami označujícími přibližné dílčí objemy roztoku (obr. 13). Tyto **kádinky** však v žádném případě **nejsou kalibrovány** a nelze je považovat za odměrné nádoby v pravém slova smyslu. Vyznačené objemy jsou pouze orientační a mohou se značně lišit od skutečnosti. Kádinky s dělením objemu s výhodou využíváme např. v případech, kdy máme odpařováním zmenšit objem roztoku nebo naopak určitý roztok v kádince přibližně zředit apod.



Obr. 13. Kádinky s vyznačením přibližných dílčích objemů

Již bylo uvedeno, že **odměrné nádoby je kalibrováno** buď **na dolítí**, nebo **na vylití**. Tento dvojí způsob kalibrace je opodstatněn tím, že při vylití kapaliny z nádoby ulpí trvale vlivem smáčivosti skla určité množství kapaliny na stěnách nádoby v podobě tenkého filmu. Vyteklý objem je pak o toto množství menší, než byl původní objem kapaliny v nádobě. Odměrné baňky a odměrné válce, sloužící k vymezení objemu kapaliny uvnitř nádoby, jsou kalibrovány na dolítí, což je na nádoby

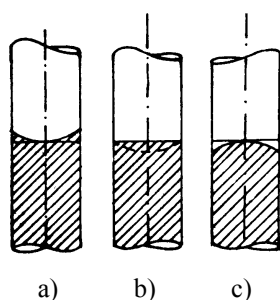
vyznačeno zkratkou „IN“. Naopak pipety a byrety, u nichž potřebujeme znát přesný objem vypuštěné kapaliny, jsou kalibrovány na vylití, jejich skutečný vnitřní objem je tedy větší o množství kapaliny ulpělé na stěnách po vypuštění. Kalibrace na vylití je na nádobách vyznačena zkratkou „EX“. Poněvadž množství kapaliny trvale ulpělé na stěnách pipet a byret je závislé na způsobu a době vypouštění, je třeba velmi pečlivě dodržovat předepsaný způsob

použití, jak bude uvedeno dále. Jenom tak je zaručeno, že vypuštěný objem je reprodukovatelný a odpovídá hodnotě stanovené kalibrací.

Způsoby čtení objemu

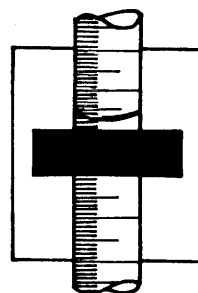
Důležitou zásadou, kterou je zapotřebí přísně dodržovat při správném používání všech druhů odměrného nádobí, je způsob nastavení a odečítání hladiny kapaliny na rysce nebo stupnici vyznačující objem, tzv. způsob čtení, který je předepsán normou (ČSN 70 4101). Kapaliny smáčející povrch skla (např. vodné nebo alkoholické roztoky) vytvářejí konkávní meniskus (obr. 14 a,b), kapaliny nesmáčející povrch skla (např. některá organická rozpouštědla) vytvářejí konvexní meniskus (obr. 14 c). Přesně kalibrované odměrné nádobí má rysku umístěnu pokud možno ve zúžené části, kde lépe vyniká tvar menisku a také malá změna v objemu zde způsobí výraznější změnu výšky hladiny.

Základem pro čtení objemu **u konkávního menisku** je jeho **spodní okraj**, který je u průhledných kapalin, jakými je většina používaných vodných roztoků, dobře viditelný. Objem kapaliny v těchto případech odečítáme v nejnižším bodu menisku (obr. 14 a). Tohoto způsobu čtení také používá výrobce při kalibraci odměrného nádobí. U neprůhledných kapalin (např. u roztoků manganistanu draselného, jodu apod.), kde spodní okraj menisku není zřetelný, odečítáme podle horního okraje menisku (obr. 14 b). Nesmáčí-li kapalina povrch skla, čte se podle nejvyššího bodu konvexního menisku (obr. 14 c). (Pro oba poslední případy - obr. 14 b,c - je třeba při velmi přesné práci odměrné nádobí zkalibrovat pro daný způsob čtení).



Obr. 14. Způsoby odečítání hladiny na rysce

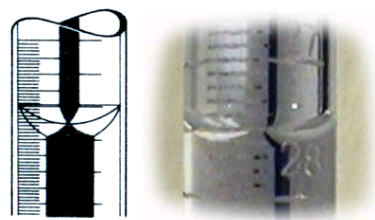
- a) u průhledných kapalin s konkávním meniskem
- b) u neprůhledných kapalin s konkávním meniskem
- c) u kapalin s konvexním meniskem



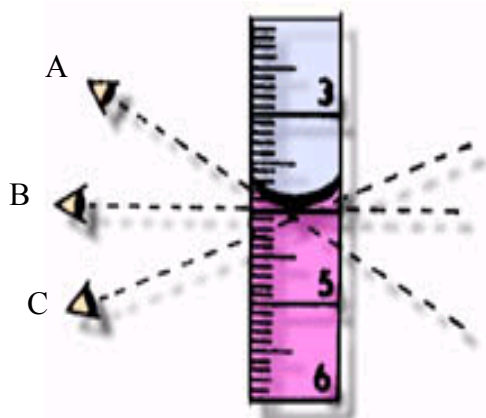
Obr. 15. Odstínění menisku kapaliny při odečítání na byretě

Přesné čtení vyžaduje vhodné osvětlení, aby obrysy menisku byly naprosto zřetelné. K jejich zvýraznění se doporučuje pozorovat meniskus proti matné bílé desce nebo např. u byret lze používat lístku tvrdšího bílého papíru s černým obdélníčkem, který se přidržuje za byretou tak, aby horní okraj černé plochy byl asi 1 mm pod meniskem (obr. 15). Tím dosáhneme odstínění menisku, který ztmavne a ostře se odráží od bílého pozadí. Někdy jsou byrety již při výrobě opatřeny tzv. **Schellbachovým pruhem**, tvořeným úzkým proužkem barevné skloviny v širším mléčně zbarveném pruhu na zadní straně byrety. Při pozorování se vlivem lomu světla jeví barevný proužek v místě menisku jako shora i zdola ostře zahrocený; v tomto místě se odečítá objem na stupnici (obr. 16).

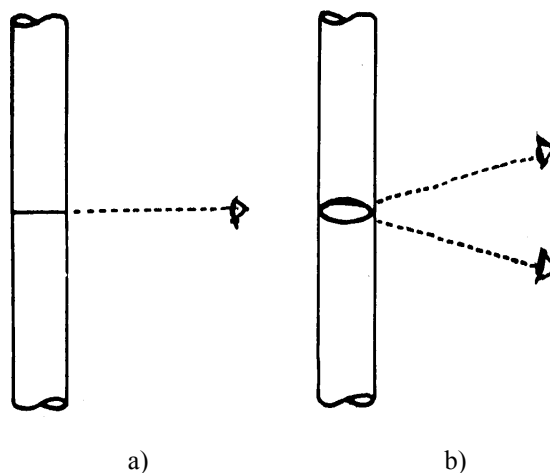
Další důležitou zásadou při odečítání objemu je **dodržení vodorovného směru pozorování rysky**. Přitom odměrný válec nebo odměrná baňka má stát na vodorovné podložce a pipeta nebo byreta musí být držena nebo upevněna ve svislé poloze (směr pozorování tedy svírá pravý úhel se svislou osou odměrné nádoby). Na obr. 17 je případ B správný způsob odečítání, případy A a C jsou chybné způsoby. Z vyobrazení je zřejmé, jaké chyby v odečtení objemu se v případech A a C dopouštíme. Aby se zabránilo těmto chybám způsobeným paralaxou (paralaxa je zdánlivé posunutí předmětu při pozorování z různých míst) a usnadnilo se správné čtení, bývají důležitější rysky protaženy po celém obvodu. U odměrných baněk a pipet je to pravidlem, u byret alespoň rysky označující celé mililitry. Při správném pozorování se pak ryska jeví jako úsečka, jíž se má meniskus kapaliny dotýkat. Při nesprávném pozorování je viditelná přední i zadní polokružnice, takže ryska se jeví jako oboustranně vypouklá čočka (obr. 18). Pokud nám výška postavy nedovoluje správné pozorování rysek v horní části byrety, použijeme stoličku nebo polohu byrety snížíme (např. postavením na rovnou židli apod.). Chybného čtení se dopustíme i tehdy, není-li byreta upevněna v naprosto svislé poloze.



Obr. 16. Odečítání na byretě se Schellbachovým pruhem



Obr. 17. Správný směr (B), nesprávné směry (A, C) pozorování při odečítání hladiny kapaliny na rysce

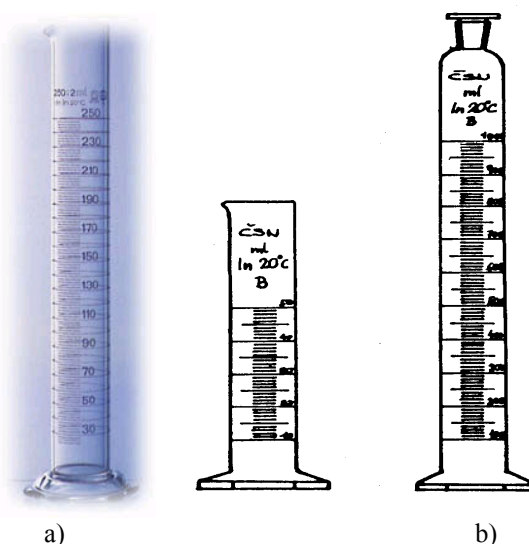


**Obr. 18. Vzhled celoobvodové rysky
a) při správném směru pozorování
b) při nesprávných směrech pozorování**

Ke všeobecným zásadám, platným pro všechny druhy odměrného nádobí, patří i **zákaz jejich zahřívání na vyšší teplotu**, kdy může docházet k nevratným změnám objemu a kalibrace pak pozbývá platnosti. Tuto zásadu je třeba mít na zřeteli především u odměrných baněk, ve kterých se kapaliny nesmějí vařit ani zahřívát; horké roztoky je před převedením do odměrných baněk zapotřebí nejprve ochladit na laboratorní teplotu. (ze stejného důvodu se odměrné sklo nesmí vysoušet při vyšší teplotě v sušárně).

Práce s odměrnými válci

Odměrných válců jako nejméně přesného druhu odměrného nádobí se v analytické chemii používá **pouze k přibližnému odměřování kapalin**. Obvyklý typ válce má výlevku (obr. 19 a), pro přibližné zředování roztoků se používá válců se zátkou, které umožňují promíchání roztoků (obr. 19 b). Odměrné válce se běžně vyrábějí ve třídě přesnosti B a kalibrují se na dolití. Rozdíl mezi vnitřním objemem válce a objemem vylité kapaliny však vzhledem k přesnosti kalibrace nebývá významný (např. u odměrných válců třídy B na 1000 ml, používaných v laboratořích na přípravu odměrných roztoků o přibližné koncentraci, je normou dovolena odchylka v objemu až ± 5 ml). Vzhledem ke svému uplatnění nevyžadují odměrné válce zvláštní opatření při jejich používání.

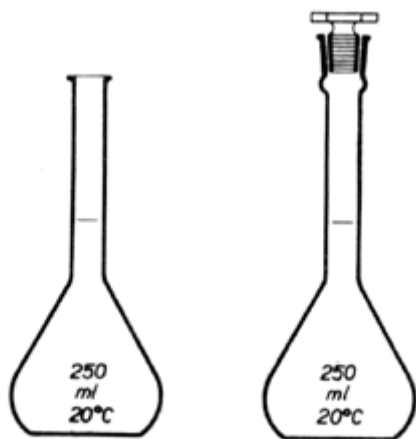


Obr. 19. Odměrné válce

a) s výlevkou; b) se zátkou

Práce s odměrnými baňkami

Odměrné baňky se používají pro **přípravu roztoků určité koncentrace** (nejčastěji odměrných roztoků) nebo pro **přesné ředění roztoků** známé koncentrace. Jsou to baňky hruškovitého tvaru s dlouhým úzkým hrdlem, opatřené dobře těsnící zátkou a to plastovou nebo skleněnou se zábrusem (obr. 20). Jediná ryska, vymežující jmenovitý objem, je celoobvodová a má být vzdálena podle velikosti baňky 5 - 15 mm od místa, kde se hrdlo rozšiřuje ve vlastní baňku. Odměrné baňky jsou kalibrovány na dolití při teplotě 20 °C.



Obr. 20. Odměrné baňky

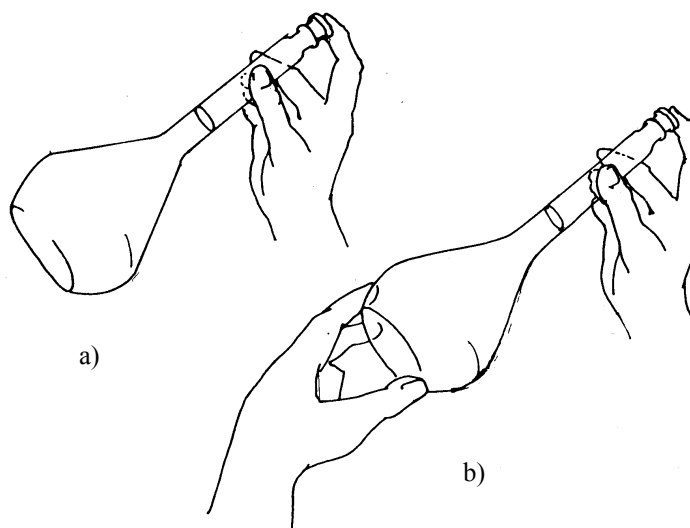
Přípravou roztoků se podrobně zabýváme výše, proto na tomto místě uvedeme pouze pravidla pro doplňování roztoku v odměrné baňce na přesný objem. Je třeba pouze připomenout, že tuhé látky se zásadně nerozpouštějí přímo v odměrné baňce, nýbrž vždy předem v kádince (někdy je třeba rozpouštění urychlit zahřátím, a to nelze v odměrném nádobí provést). Vzhledem k povaze prací v laboratořích se budeme zabývat pouze vodnými roztoky.

Po kvantitativním převedení roztoku látky do odměrné baňky a zředění vodou asi do 3/4 objemu se obsah krouživým pohybem promísí. Poté se musíme rozhodnout, zda budeme roztok temperovat v termostatu na normální teplotu 20 °C

a při této teplotě jej doplňovat, nebo zda budeme pracovat při jiné laboratorní teplotě. Z praktických důvodů se obvykle dává přednost druhému způsobu. Při doplňování roztoků při laboratorní teplotě (18 až 23 °C) se sice můžeme dopustit určité chyby v určení objemu, která se však prakticky eliminuje, pracujeme-li dále s roztoky a ostatními druhy odměrného nádobí (pipetami a byretami) při stejné laboratorní teplotě. Kdybychom použili prvního způsobu a doplňovali roztok při teplotě 20 °C, museli bychom

při dalším odměřování roztoku pipetami a byretami za odlišné laboratorní teploty (a tomu se zejména u byret nelze jednoduchým způsobem vyhnout) uvažovat korekci.

Nejčastěji tedy zvolíme práci za laboratorní teploty a v tom případě po promíchání částečně doplněného roztoku, jehož teplota odpovídá teplotě vzduchu v laboratoři, pokračujeme v doplňování vodou téže teploty (nejlépe z polyethylenové stříčky), až hladina dosáhne několik mm pod rysku. Potom postavíme baňku na laboratorní stůl nebo jinou vodorovnou podložku a **poslední podíl vody přidáváme opatrně po kapkách** (pro začátečníka doporučujeme kapky přidávat malou pipetou), až spodní okraj menisku právě dosáhne rysky. Dbáme, abychom se při pozorování vyvarovali chyby způsobené paralaxou. Je-li to nutné, kapky vody ulpělé na stěně hrdla nad ryskou opatrně odsajeme úzkým proužkem čistého filtračního papíru (pokud byla baňka správně vyčištěna a odmaštěna, pak toho není většinou zapotřebí) a baňku uzavřeme zátkou. Baňku uzavřeme zátkou a roztok **dokonale promícháme** několikerým obrácením baňky. Při manipulaci s odměrnou baňkou naplněnou roztokem dbáme zejména u malé baňky na to, aby se roztok zbytečně neohříval při styku s rukou, a proto ji držíme pouze v prstech (nikoliv v dlani) za hrdlo, přičemž ukazováčkem přidržujeme zátku, aby se při obrácení neuvolnila (obr. 21 a). Jenom velké baňky (500 nebo 1000 ml) přidržujeme při promíchávání ještě za dno, a to opět pouze prsty (obr. 21 b).



Připravené odměrné roztoky obvykle nepřechováváme přímo v odměrných baňkách, ale po promíchání je přeléváme do suchých zásobních lahví se zabroušenou zátkou (u alkalických roztoků s pryžovou, popř. vhodnější polyethylenovou zátkou). Doporučuje se nejprve vypláchnout láhev malým množstvím roztoku, který se vylije a teprve potom se do láhve přelije všechn roztok.

Obr. 21. Správný způsob držení odměrné baňky při promíchávání roztoku

a) jednou rukou (u malých baněk); b) oběma rukama

Před použitím se má roztok v láhvi vždy promíchat, aby se případně zkondenzovaná voda v horní části láhve opět smísila s ostatním roztokem. Je samozřejmé, že láhve s roztoky nenecháme nikdy zbytečně otevřené, protože odpařováním se mění koncentrace rozpuštěné látky. Také je **nikdy nesmíme nechat stát blízko tepelného zdroje** (hořícího kahanu, tělesa ústředního topení, na slunci apod.), aby se ohřátím nezměnil objem roztoku.

Při používání roztoku přísně dodržujeme zásadu, že **roztok již jednou ze zásobní láhve odebraný nikdy nevracíme zpět**. Vyvarujeme se tím třeba i nevědomého znehodnocení celého roztoku (znečištěním, zředěním apod.). Zbytečně úzkostlivé šetření roztokem, zbylým např. v byretě po skončené práci, není zde na místě a může způsobit mnohem větší škodu, než když zbylé malé množství vylijeme.

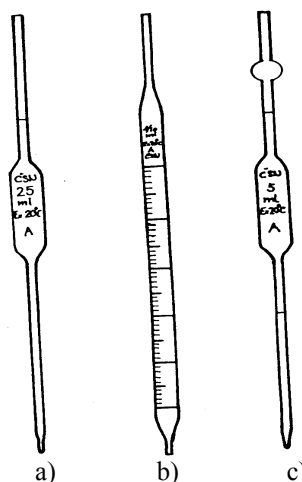
Práce s pipetami

Pipety používáme k **přesnému odměřování alikvotních** (tj. poměrných) **podílů** zásobních roztoků vzorků nebo odměrných činidel. Jsou to skleněné trubice s válcovitě rozšířenou střední částí, které jsou opatřeny buď jedinou ryskou vymezující jmenovitý objem, tzv. nedělené pipety (obr. 22 a), nebo více ryskami, vymezujícími jednotlivé dílčí objemy, tzv. dělené pipety (obr. 22 b). Výjimečně se můžeme setkat také s nedělenými pipetami opatřenými dvěma ryskami, u nichž jmenovitý objem je vymezen prostorem mezi ryskami (obr. 22 c). U nedělených pipet je ryska celoobvodová a má být vzdálena od horního konce pipety alespoň 110 mm a od rozšířené části asi 10

mm. U dělených pipet bývají celoobvodové pouze hlavní rysky. Pipety jsou **kalibrovány na vylití** při teplotě 20 °C.

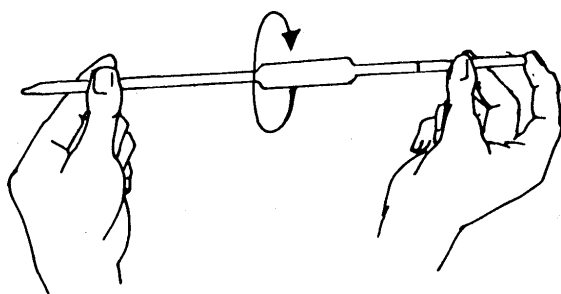
Před použitím musí být pipety řádně vyčištěny a odmaštěny. Vodu z čerstvě vypláchnuté pipety necháme ve svislé poloze dobře vykat a pipetu zevně osušíme kouskem čistého filtračního papíru, kterým odsajeme i kapku vody ulpívající ve špičce. Při odměřování se **zředěné roztoky zdravotně nezávadných látek** nasávají do pipety obvykle ústy nebo pryžovým pipetovacím balónkem (o pipetování koncentrovaných nebo zdravotně škodlivých roztoků viz dále). Přitom se zásadně nedoporučuje pipetovat přímo ze zásobní láhve, ale vždy část roztoku odlijeme do čisté a **suché (!)** (nebo příslušným roztokem opakovaně vypláchnuté) kádinky a z ní teprve roztok nasáváme. Protože pipety jako všechno odměrné nádobí nesmíme sušit v sušárně a bývají uvnitř vlhké, musíme je **nejprve vypláchnout** dvěma až třemi malými podíly odměřovaného roztoku tak, abychom opláchli celý vnitřní povrch s výjimkou malé části horního konce, který vkládáme do úst. Vypláchnutí se nejlépe daří tak, že nasajeme do pipety roztok v množství asi 1/10 jejího objemu, horní konec pipety rychle uzavřeme přitisknutím ukazováčku a pipetu postupně skloníme do téměř vodorovné polohy. Pozvolným otáčením pipety kolem její osy dobře opláchneme celý vnitřní povrch až kousek nad horní rysku (obr. 23). Potom roztok vypustíme a operaci opakujeme. Při nasávání je nezbytně nutné dbát na to, aby **špička pipety byla stále ponořena dostatečně hluboko pod hladinu pipetovaného roztoku** v kádince, neboť při náhodném nasátí vzduchu může roztok prudce vniknout do úst. Proto také vždy pipetujeme z dostatečného množství roztoku, abychom jej neodsáli až ke dnu kádinky. Pipety na menší objem bývají v horní části stonku nad ryskou rozšířeny v bezpečnostní baničku.

Poněvadž pipetami odměřujeme poměrně malé objemy roztoku, u kterých může při nesprávné manipulaci snadno dojít k nežádoucí změně teploty, musíme mimo jiné dodržovat předepsaný způsob držení pipet. **Pipetu držíme** při práci zásadně **ve třech prstech** tak, že se dotýkáme pouze její části nad horní ryskou, přičemž ukazováčkem pipetu uzavíráme (obr. 24 a). Zcela **nesprávné je uzavírání pipety palcem**, neboť tak se nevyhneme držení pipety v celé dlani a tím ohřívání a rozpínání vzduchu nad roztokem, což ztěžuje nastavení hladiny (obr. 24 b). To bývá nejčastější chyba začátečníků, proto na ni zvláště upozorňujeme. Ukazováčkem také nejcitlivěji regulujeme pomalé odpouštění roztoku k rysce. Na správný způsob držení pipet je třeba si zvyknout hned od začátku práce v analytické laboratoři.

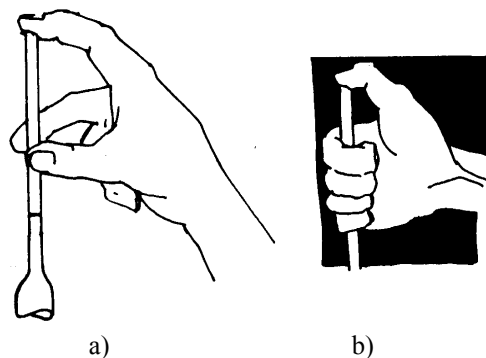


Obr. 22. Pipety

- a) nedělená s jednou ryskou
- b) dělená
- c) nedělená s dvěma ryskami a bezpečnostní baničkou



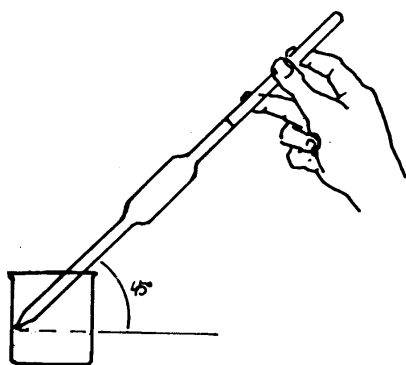
Obr. 23. Držení pipety při vyplachování roztokem



Obr. 24. Způsob držení pipety
a) správný (třemi prsty s uzavíráním ukazováčkem)
b) nesprávný (uzavírání palcem)

Nedaří-li se nám u pipet na větší objemy (50 a 100 ml) ukazováčkem pipetu dobře utěsnit, stačí předem prst nepatrně navlhčit (např. jen dýchnutím), potom těsní spolehlivě.

Při odměřování roztoku pipetou postupujeme tak, že roztok zvolna nasajeme asi o 2 cm nad rysku a pipetu rychle uzavřeme ukazováčkem. Špičku pipety vyjmeme z roztoku, zevně ji otřeme kouskem filtračního papíru a pipetu zvedneme tak, aby ryska byla ve výši oka. Ze svisle držené pipety pak opatrným uvolněním prstu vypouštíme přebytečný roztok do kádinky, až spodní okraj menisku (u neprůhledných kapalin horní okraj) se právě dotkne rysky. Kapku roztoku, ulpělého na špičce, odstraníme dotykem o stěnu kádinky. **Při vypouštění** takto přesně odměřeného roztoku do podstavené nádoby **držíme pipetu šikmo** (asi pod úhlem 45°), přičemž špička pipety je vzdálena od stěny nádoby tak, aby se proud kapaliny netříštil, ale volně stékal po stěně (obr. 25). Po ukončení souvislého výtoku je nutné



Obr. 25. Správný způsob držení nedělené pipety při vypouštění roztoku

ponechat ještě pipetu v této poloze po stanovenou **čekací dobu**, která je předepsána normou a zaručuje, že na vnitřních stěnách zůstane jen trvale ulpívající film kapaliny. **Vypouštění pipety proto nikdy nesmíme urychlovat foukáním**, neboť rychlost výtoku má vliv na čekací dobu. Čekací doba pro nedělené pipety s jednou ryskou je 15 s, pro dělené pipety 7 s. Na závěr se špičkou pipety asi na 2 - 3 sekundy dotkneme stěny nádoby. Takto se pipeta dokonale vyprázdní až na malé množství kapaliny, které trvale zůstane ve špičce a s nímž je počítáno již při kalibraci (podmínkou ovšem je, že pipeta byla před prací dobře odmaštěna). **Roztok zbylý ve špičce pipety se nesmí nikdy vyfukovat do odpipetovaného podílu!**

Z uvedeného je zřejmé, že jakákoliv úprava nebo **poškození špičky pipety znamená její úplné znehodnocení**, pipety s poškozenou špičkou nesmíme používat!

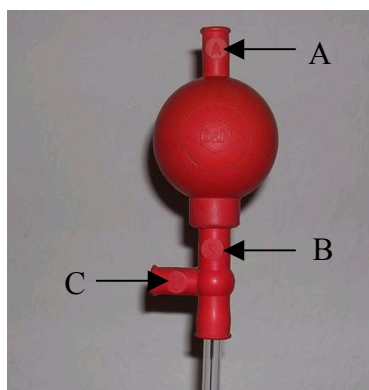
Při používání dělených pipet postupujeme obdobně s tím rozdílem, že po vypouštění asi poloviny odměřovaného objemu se pipeta uvede do svislé polohy a výtok se zastaví

přitisknutím ukazováčku, když hladina kapaliny je asi 10 mm nad ryskou, na níž budeme odečítat. V této poloze se pipeta ponechá po stanovenou čekací dobu, načež se kapalina zvolna vypustí až k rysce. Špička pipety se potom krátce otře o stěnu nádoby. Po skončení práce je třeba pipetu vždy dobře vypláchnout vodou ze stříčky.

Při pipetování koncentrovaných roztoků (kyselin, alkalických hydroxidů) nebo roztoků i ve zředěném stavu škodlivých (odměrné roztoky rtuťnatých, olovnatých a podobných solí), stejně jako roztoků těkavých látek (amoniaku) nebo obsahujících organická rozpouštědla (methanol, chloroform, benzen aj.) nesmíme tyto kapaliny nasávat ústy. V těchto případech se k nasávání roztoku do pipety nejlépe používá vhodně uzpůsobená polyethylenová injekční stříkačka přiměřené velikosti, která se nasadí na pipetu pomocí pryžové hadičky. Pístem nasajeme roztok nad rysku a poté hadičku ukazováčkem sesmekneme z pipety za současného uzavření pipety prstem. Nastavení hladiny na rysku pak provedeme obvyklým způsobem. Na stejném principu pracují i pístové pipetovací nástavce (obr. 26). Další možností je použití pipetovacích balónků (obr. 27). Jsou opatřeny třemi kuličkovými ventily (A, B a C), které fungují tak, že při jejich stisknutí v místě kuličky se kolem ní vytvoří kanálek propouštějící vzduch (normálně kulička průchod těsně uzavírá). Při nasávání roztoku nejprve nasdíme balónek na pipetu, stiskneme ventil A a stlačením balónku z něj vypustíme vzduch, načež uvolněním ventil A opět uzavřeme. Poté ponoříme pipetu do roztoku a pomalým stisknutím ventilu B nasajeme roztok nad rysku, načež ventil B opět uvolníme. Počínáme si při tom tak opatrně, aby roztok nevníkl do balónku! Nyní novým stisknutím ventilu A uvolníme podtlak v balónku. Vypuštění roztoku k rysce dosáhneme stlačováním ventilu C, který zcela uvolníme v okamžiku, kdy je hladina roztoku správně nastavena. Při vypouštění odměřeného roztoku si při stisknutém ventilu C podle již uvedených pravidel.



Obr. 26. Pipetovací nástavce



Obr. 27. Balónek pro nasávání kapalin do pipet



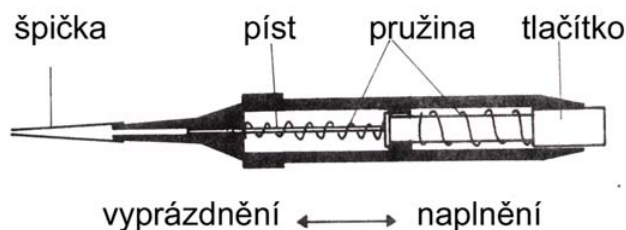
Obr. 28. Dávkovač pro odměřování objemu kapalin

K opakovanému pipetování téhož objemu určitého roztoku byly konstruovány automatické pipety (nazývané též dávkovače, obr. 28), značně urychlující sériovou práci.

V moderních analytických a biochemických laboratořích se k odměřování přesných objemů roztoků v rozsahu 1 – 1000 μl i více používají **pístové automatické pipety** (obr. 29). Používají se pipety s fixním objemem, nebo pipety s kontinuálně nastavitelným objemem (pomocí mikrometrického šroubu). Typická tolerance pístových pipet pro vodné roztoky je $\pm 1 \%$. Dávkování je prováděno tlačítkem, které pohybuje pístem ve válci pipety. Vzorek je nabírán do nesmáčivé (polypropylenové) vyměnitelné špičky, takže nepřichází do styku s pipetovacím mechanismem (obr. 30).

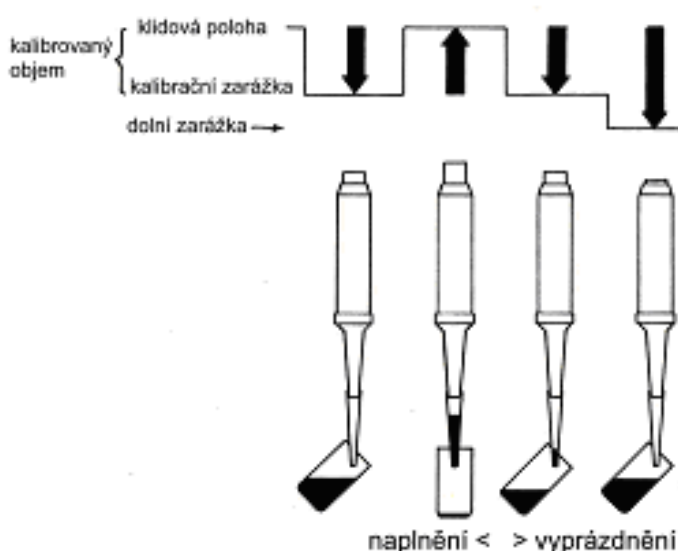


Obr. 29. Pístová automatická pipeta



Obr. 30. Řez pístovou automatickou pipetou

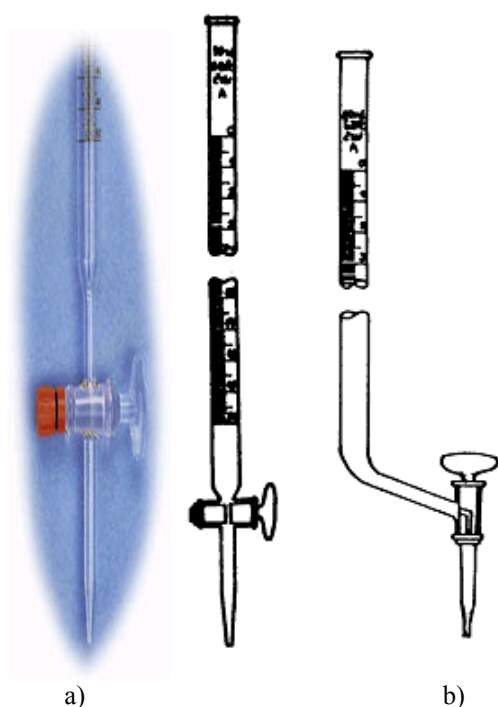
Tlačítko automatické pipety má tři polohy. V klidu je tlačítko v nejvyšší pozici a lze je postupně stlačit ke kalibrační záračce a k dolní záračce. Správný postup pipetování je znázorněn na následujícím schematu:



Píst se stlačí pouze ke kalibrační záračce, špička se ponoří do tekutiny, která má být nabrána, a naplní se uvolněním tlačítka do klidové polohy. Vzorek se vytlačí stisknutím tlačítka ke kalibrační záračce (špička se tím téměř úplně vyprázdní). Následným úplným stlačením až k dolní záračce se vytlačí zbytek tekutiny ze špičky.

Práce s byretami

Byrety jsou skleněné trubice o stejnoměrném průměru, opatřené stupnicí s jemným dělením objemu. Jsou určeny k **přesnému odměřování odměrných roztoků při titracích**. Jejich dolní konec je opatřen zabroušeným výpustním kohoutkem, který může být přímý (obr. 31 a) nebo postranní (obr. 31 b). Zvláště pro alkalické roztoky, které mohou způsobovat „zapékání“ skleněného kohoutu, se používá byret s teflonovým jádrem ventilu. Byrety jsou **kalibrovány na vylití** při 20 °C. Nejčastěji se používá byret o objemu 50 ml, jejichž stupnice je dělena po 0,1 ml. Rysky vymezující celé mililitry jsou obvykle celoobvodové, rysky po 0,5 ml jsou vedeny asi po 2/3 obvodu a rysky po 0,1 ml po polovině obvodu tak, že jejich situování umožňuje předejít chybě způsobené paralaxou. Objem 0,1 ml odpovídá asi 1 mm výšky byrety, což dovoluje **odhadem určit objem s přesností na 0,03 ml**.



Obr. 31. Byrety
a) s přímým kohoutem;
b) s postranním kohoutem

Před použitím nové byrety (nebo byrety, se kterou poprvé pracujeme) se nejprve musíme přesvědčit, zda kohout dobře těsní. Pro lepší těsnost kohoutu se **skleněným** jádrem a manipulaci s ním se jeho zábrus **lehce namaže** mazacím tukem. Zde platí, že méně mazat bývá lépe, poněvadž velké množství tuku nejen že nepřispívá těsnosti, ale ucpává vrtání kohoutu, uvolněné částčky tuku zanášejí špičku byrety a přebytečný tuk navíc vzlíná po byretě a zmašťuje její vnitřní povrch. Pokud zábrus sám o sobě špatně těsní (konus jádra neodpovídá konusu pláště kohoutu), nepomůže sebevětší množství mazacího tuku a byretu nemůžeme bez přebroušení kohoutu použít. O těsnosti kohoutu se přesvědčíme jednoduše tak, že byretu naplníme vodou, při uzavřeném kohoutu odečteme výšku hladiny (spodní okraj menisku) a vyčkáme asi 5 minut. Během této doby se nesmí výška hladiny změnit.

Kohouty s teflonovým jádrem se nemažou!

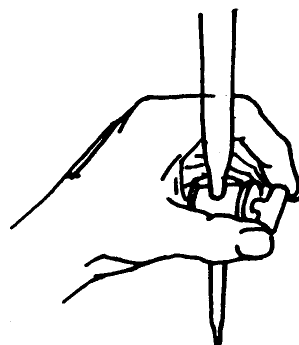
Před použitím je nutno dobře odmaštěnou byretu asi dvakrát **vypláchnout malým množstvím odměrného roztoku**. K nalévání roztoku do byrety používáme malé nálevky (některé typy byret mají k tomu účelu nálevkovitě rozšířenou horní část). Při vyplachování držíme byretu v šikmé poloze a otáčením kolem její podélné osy dobře opláchneme celý vnitřní povrch, potom stále v šikmé poloze nad výlevkou pomalu otevřeme kohout a roztok vypustíme. Přitom by se měl vypláchnout i celý prostor špičky pod kohoutem.

Vypláchnutou byretu upevněnou na stojanu naplníme roztokem asi 2 cm nad nulovou rysku (před plněním nezapomenout uzavřít kohout!) a **nálevku sejmem**. Poté byretu vyjmem z držáku, nad výlevkou skloníme do šikmé polohy (asi 30° od vodorovné roviny) a pomalým otvíráním kohoutu vyplníme roztokem celý prostor pod kohoutem. **Ve špičce nesmí zůstat žádné vzduchové bublinky**, poněvadž by se během titrace mohly uvolnit a tím výrazně zkreslit spotřebovaný objem. Při všech manipulacích s byretou obsahující roztok držíme ji pouze v prstech a vyvarujeme se jakéhokoliv ohřátí roztoku teplem ruky. Takto

naplněnou byretu opět upevníme na stojan ve svislé poloze v takové výši, abychom pod ní mohli pohodlně manipulovat s titrační baňkou. Vyčkáme asi 20 s až roztok se stěny horní části steče a potom pomalým otvíráním kohoutu vypustíme přebytečný roztok do podstavené nádoby, až se spodní okraj menisku (u neprůhledných roztoků horní okraj) právě dotkne nulové rysky. Kapku roztoku ulpívající na špičce odstraníme krátkým dotykem o stěnu nádoby. Takto je byreta připravena k použití.

Důležité upozornění: byreta musí být na pracovním stole umístěna v dostatečné vzdálenosti od zdrojů tepla (kahanů), aby nedocházelo k ohřívání roztoku!

Při vlastní titraci doporučujeme postupovat tak, že titrační baňku nebo kádinku s titrovaným roztokem držíme v šikovnější ruce, abychom roztokem při titraci mohli neustále krouživým pohybem míchat (je-li však roztoku větší množství, mícháme jej raději skleněnou tyčinkou) a druhou rukou manipulujeme s kohoutem byrety. U byret s přímým kohoutem jej přitom objímáme prostorem dlaně (obhmatem) a prsty s ním otáčíme, jak je zřejmé z obr. 32. U byret s postranním kohoutem (a hlavně u dále popsanych automatických byret) pamatujeme na to, abychom **přílišným tlakem ruky shora neulomili kohout**. Rychlost vypouštění roztoku z byrety regulujeme podle průběhu reakce. Zpočátku obvykle přidáváme roztok rychleji, ale vždy tak, aby se



Obr. 32. Nejvhodnější způsob manipulace s přímým kohoutem u byrety

nerozstříkával o hladinu titrovaného roztoku, se kterým neustále mícháme. Po vypuštění asi 1/2 až 2/3 předpokládané spotřeby rychlost titrace zvolníme a pokračujeme v přidávání roztoku po jednotlivých kapkách. Pokud se domníváme, že jsme se již při titraci přiblížili před bod ekvivalence, opláchneme stěny titrační baňky malým množstvím vody ze stříčky a titrujeme dále tak, že vždy **po přidavku jedné kapky vyčkáme za stálého míchání ustálení barevné změny titrovaného roztoku** a poté teprve přidáme další kapku. V okamžiku, kdy předpokládáme, že jsme se poslední přidanou kapkou již co nejtěsněji přiblížili bodu ekvivalence, dotkneme se stěnou titrační baňky špičkou byrety a stěny baňky znovu opláchneme vodou. Nyní vyčkáme po čekací dobu, která u byret činí 30 s a odečteme spotřebu. (Při všech odečítáních dáváme pozor na chybu způsobenou paralaxou - o způsobech usnadnění odečtu u byret viz dříve). O tom, zda jsme skutečně dosáhli konce titrace se na závěr můžeme ještě přesvědčit přidáním další kapky odměrného roztoku.

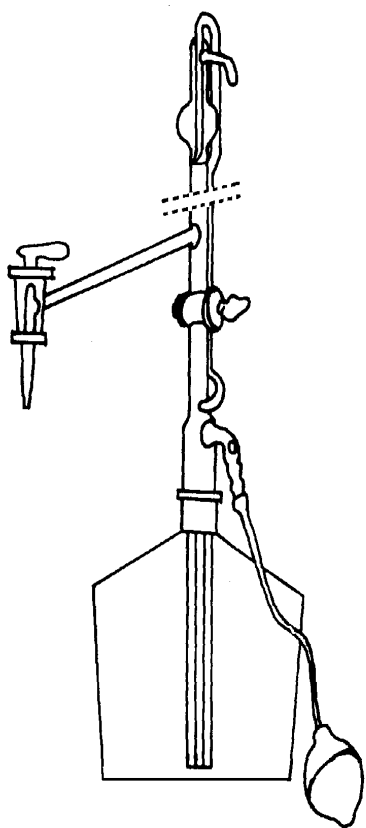
Podrobnosti v určování bodu ekvivalence se liší v závislosti na typu titrace a použité indikační techniky jsou uvedeny u příslušných návodů k jednotlivým stanovením. Velikost nejmenšího přidavku odměrného roztoku je dána velikostí kapky, která závisí na provedení špičky byrety. U obvyklých typů byret se uvažuje objem kapky asi 0,03 ml, což je také nejmenší objem, který zpravidla můžeme na byretě odečíst. (Při použití byret na malé objemy bývá buď špička jemnější, nebo ji lze upravit nasazením velmi jemné špičky, vytažené za tepla z polyethylenové trubičky.)

Vzhledem k tomu, že většina odměrných stanovení používá k indikaci bodu ekvivalence barevných změn indikátorů, doporučuje se při titraci podkládat titrační baňku archem čistě bílého papíru (nikoliv filtračního – ten je drahý!). Proti bílému pozadí jsou barevné změny mnohem zřetelnější, než proti obvykle tmavému povrchu stolu.

Před započítáním další titrace vždy doplníme byretu odměrným roztokem (nezapomeneme sejmut nálevku - v jejím stonku zůstává kapka roztoku, která by při titraci mohla stéci do byrety a ovlivnit správnost odečtené spotřeby) a hladinu opět nastavíme na nulovou rysku. **Zásadně (až na zcela výjimečné případy, kdy je to výslovně uvedeno) začínáme každou titraci od nulové rysky.**

Spotřeba odměrného roztoku by měla činit asi polovinu celkového objemu byrety. U byret na 50 ml bychom tedy měli titrovat takový podíl stanovované látky, aby spotřeba činila 20 - 30 ml. Při menších spotřebách vzrůstá relativní chyba v odměřování objemu, a je proto lépe použít byret o celkovém objemu 25 nebo 10 ml (popř. ještě menším), kde dělení stupnice po 0,05 ml dovoluje odhadem odečítat objemy s přesností na 0,01 až 0,02 ml. Vzhledem k neúměrnému zvýšení chyby v odměřování nikdy nesmíme dopustit, aby objem odměrného roztoku potřebný k dosažení bodu ekvivalence překročil celkový objem použité byrety (**dvojití naplňování byrety pro jednu titraci je nepřípustné!**).

Po skončení práce vypustíme roztok z byrety (nikdy zpět do zásobní láhve!) a byretu dobře vypláchneme vodou.



Obr. 33. Automatická byreta
(zjednodušené vyobrazení)

Při častěji opakovaných titracích stejným odměrným roztokem (sériových analýzách) nebo při používání odměrných roztoků těkavých látek, např. jodu, které je nutno přechovávat v uzavřené nádobě, používáme **automatických byret**. Jejich konstrukce je zřejmá z obr. 33. Na zásobní láhev o objemu nejčastěji 2 litry je nasazena byreta, jejíž spodní část zasahuje ke dnu láhve. Tlakem vzduchu nahuštěného pryžovým balónkem do prostoru láhve nad hladinou se roztok dopravuje buď tenkou pomocnou trubičkou do horní části byrety nebo přes zabroušený kohout se vytlačuje byretou vzhůru, až přesáhne nulovou rysku. Poté se přetlak v láhvi uvolní a přebytečný roztok se samospádem pomocí kapiláry zasahující k nulové rysce odsaje zpět do zásobní láhve a hladina se automaticky nastaví na nulovou rysku.

Používání automatické byrety značně urychluje práci, je však třeba dbát správných zásad při její obsluze. Zejména je třeba upozornit na skutečnost, že **nelze spoléhat na přesné automatické nastavení hladiny na nulovou rysku**. Konstrukčními nepřesnostmi může docházet k chybnému nastavení hladiny až o 0,2 ml. Pokud se hladina nastaví nad nulovou rysku, upravíme ji podle dříve uvedených zásad opatrným vypuštěním přebytečného roztoku. Jestliže byreta nastavuje hladinu pod nulovou rysku (což by se sice stávat nemělo, ale nelze to vyloučit), postupujeme tak, že vypustíme roztok až k rysce vymezující přesně 1 ml (tuto rysku pak považujeme za základní) a při čtení spotřeby po ukončení titrace tento 1 ml vždy odpočítáme od odečteného údaje.

Při huštění vzduchu pryžovým balónkem si počínáme tak, aby dosažený tlak právě stačil na plynulé, ale volné čerpání roztoku (**zbytečně nepřehušťujeme**, zvláště při plné láhvi). Během napouštění roztoku uzavíráme otvor v trubičce přivádějící vzduch z balónku palcem levé ruky. Jakmile hladina roztoku překročí nulovou rysku, **pomalů** uvolníme otvor a tím vypustíme nahuštěný vzduch (při rychlé změně tlaku uvnitř láhve může dojít k nepříjemnému vystříknutí roztoku otvorem ven). Nesmíme také dopustit, aby roztok přetekl horní část byrety. Všechna obecná pravidla správného používání byret, uvedená dříve, platí pochopitelně v plné míře i u byret automatických.

Závěrem je možno pro úplnost uvést, že kromě popsaných typů byret existují také tzv. **pístové byrety**, u nichž je objem roztoku dávkován vytlačováním z trubice pomocí pístu, posouvaného mikrometrickým šroubem. Velmi jemný posun pístu dovoluje při vhodné konstrukci byrety přesně odměřovat objemy až 0,001 ml, což je zvláště významné pro mikrotitrace.

Objemové korekce na různou teplotu roztoků

Jak jsme se již dříve na různých místech zmínili, odměrné nádobí je kalibrováno při normální teplotě 20 °C, kdy jediné vymezuje jmenovitý objem. V praxi však nejčastěji nemáme podmínky k práci při právě 20 °C a výhodnější je pak pracovat za dané laboratorní teploty. S teplotou se jednak vlivem roztažnosti skla mění objem vymezený odměrnou nádobou, jednak vlivem roztažnosti roztoku se mění i objem roztoku. Obě tyto změny se sice částečně kompenzují (např. při zvýšení teploty se zvětší objem vymezený nádobou a současně zvětší objem roztoku), roztažnost roztoků je však větší, a proto se jejich objem s teplotou mění více než objem nádoby.

Jedna z možností, jak při odměrné analýze eliminovat vliv teploty na výsledek stanovení, je pracovat za teploty sice odlišné od normální teploty, ale **během celé práce stejné**. Předpokládejme, že připravíme odměrný roztok v baňce doplněné po rysku při teplotě t °C. Kalibrací zjištěný objem baňky při 20 °C je V_n . Je-li ε koeficient objemové roztažnosti skla, bude objem baňky při t °C

$$V_t = V_n [1 + \varepsilon (t - 20)]$$

Při titraci tímto roztokem za stejné teploty t °C odečteme na byretě spotřebovaný objem V'_n zjištěný kalibrací byrety při 20 °C. Za předpokladu stejné roztažnosti skla byrety jako skla odměrné baňky (který lze prakticky vzhledem ke stejnému typu použitého skla učinit) bude skutečný spotřebovaný objem

$$V'_t = V'_n [1 + \varepsilon (t - 20)]$$

Potom
$$V_t / V'_t = V_n [1 + \varepsilon (t - 20)] / V'_n [1 + \varepsilon (t - 20)] = V_n / V'_n$$

Z uvedeného je tedy zřejmé, že poměr objemů odměřovaných různými druhy nádobí při teplotě t °C je stejný, jako kdybychom pracovali za normální teploty 20 °C.

Zcela jiná situace ovšem nastane, nebude-li teplota roztoku během celé práce stejná. Dojde-li např. nedbalostí k ohřátí roztoku v byretě během titrace, dopustíme se hrubé chyby v odečteném objemu a touto chybou bude pochopitelně zatížen i konečný výsledek.

Ve **výjimečných případech**, kdy z **objektivních důvodů** nemůžeme zaručit práci s odměrným nádobím za stále stejné teploty a přitom máme velmi náročné požadavky na správnost výsledků, používáme korekčních faktorů, kterými lze objem roztoku libovolné teploty přepočítat na objem, jaký by roztok zaujímal ve skleněné nádobě při normální teplotě 20 °C. Tyto faktory pro nejběžněji používané roztoky jsou tabelovány, popř. příslušné korekce vyjádřeny ve formě nomogramu (*Küster - Thiel: Chemicko-analytické výpočetní tabulky, str. 84, Academia Praha 1988*).

Příklad

Při přípravě odměrného roztoku NaCl se předpokládalo, že roztok bude používán během celého týdne v laboratoři, kde se teplota výrazněji mění den ze dne. Po rozpuštění odváženého množství NaCl p.a., odpovídajícího přesně 0,1 mol NaCl, byl roztok převeden do odměrné baňky na 1000 ml a po částečném doplnění vytemperován v termostatu na normální

teplotu 20 °C. Při této teplotě byl doplněn přesně na rysku. Druhý den, kdy byl roztok použit, měl teplotu 23 °C shodnou s teplotou vzduchu v laboratoři. Při titraci za této teploty byla na byretě odečtena spotřeba 25,50 ml. Jaká byla látková koncentrace NaCl v roztoku při teplotě 23 °C a jaká by byla spotřeba, kdybychom titrovali při 20 °C ?

Řešení

Látková koncentrace roztoku NaCl při 20 °C je 0,1 mol l⁻¹. Za použití tabulek vypočteme, že při teplotě 23 °C bude objem roztoku větší o

$$\Delta V = V_n (-f/1000) = 1000 (0,6/1000) = 0,6 \text{ ml}$$

Látková koncentrace NaCl při 23 °C je tedy

$$c(\text{NaCl})_{23} = 0,1/1,0006 = 0,09994 \text{ mol l}^{-1}$$

Objem roztoku odměřeného byretou při 23 °C opět podle tabulek:

$$V_{20} = V_n (1 + f/1000) = 25,50 (1 - 0,6/1000) = 25,48 \text{ ml}$$

Výpočty a hodnocení výsledků

Výsledky analýzy vyjadřujeme nejčastěji relativním obsahem (hmotnostním zlomkem vyjádřeným v procentech) nebo koncentrací určených složek ve vzorku, někdy též hmotností určené složky v celém vzorku, který byl zadán k analýze.

Při výpočtu výsledků vycházíme ze známých stechiometrických vztahů a z experimentálních dat, tj. údajů zjištěných měření analytických signálů.

Připomeňme si nejdůležitější veličiny a vztahy mezi nimi, které se používají při výpočtech:

látkové množství látky A, $n(A)$:
$$n(A) = \frac{m(A)}{M(A)} ; \quad n(A) = c(A) \cdot V$$

látková koncentrace látky A, $c(A)$:
$$c(A) = \frac{n(A)}{V} ; \quad c(A) = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V}$$

hmotnost látky A, $m(A)$:
$$m(A) = n(A) \cdot M(A) ; \quad m(A) = c(A) \cdot V \cdot M(A)$$

$$m(A) = \rho(A) \cdot V$$

hmotnostní zlomek látky A, w_A :
$$w_A = \frac{m(A)}{m_{\text{vz}}} \quad (=100 w_A \%)$$

kde $M(A)$ je molární hmotnost látky A [g mol⁻¹],

V je objem roztoku [dm³ ~ 1 (litr)],

m_{vz} je hmotnost vzorku (navážka) [g]

$\rho(A)$ je hustota látky [g dm⁻³].

Příklad

Jaká je hmotnost kobaltu v kapalném vzorku, jestliže vzorek roztoku kobaltnaté soli byl zředěn vodou na celkový objem 250 ml a při chelatometrické titraci alikvotního podílu 50 ml bylo spotřebováno $V = 26,30$ ml odměrného roztoku chelatonu 3 o látkové koncentraci $c(\text{chel}) = 0,02045 \text{ mol l}^{-1}$? $M(\text{Co}) = 58,933 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení



Ze stechiometrie reakce vyplývá, že

$$n(\text{Co}) = n(\text{chel}) = c(\text{chel}) \cdot V$$

což je látkové množství Co v alikvotním podílu.

Hmotnost Co v alikvotním podílu je

$$m_a(\text{Co}) = n(\text{Co}) \cdot M(\text{Co}) = c(\text{chel}) \cdot V \cdot M(\text{Co})$$

a hmotnost Co v celém vzorku

$$m(\text{Co}) = m_a(\text{Co}) \cdot \frac{0,250}{0,050} = c(\text{chel}) \cdot V \cdot M(\text{Co}) \cdot \frac{0,250}{0,050}$$

tedy

$$\underline{m(\text{Co}) = 0,02045 \cdot 0,02630 \cdot 58,933 \cdot \frac{0,250}{0,050} = 0,1585 \text{ g}}$$

Pozn.: při výpočtu musíme dbát na dosazování hodnot veličin v odpovídajících jednotkách; jestliže koncentrace je vyjádřena v jednotkách mol l^{-1} , musí být objem dosazen v jednotkách l (litr). Hmotnost vyjde v g, protože M je v jednotkách g mol^{-1} .

Příklad

Jaký je hmotnostní zlomek Fe ve vzorku, jestliže na navážku $m_{\text{vz}} = 0,5677 \text{ g}$ bylo po rozpuštění a redukci solí železa na Fe^{2+} při titraci spotřebováno 24,15 ml odměrného roztoku dichromanu draselného o látkové koncentraci $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,02644 \text{ mol l}^{-1}$?

$$M(\text{Fe}) = 55,847 \text{ g mol}^{-1}$$

Řešení

Při titraci probíhá reakce: $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 6 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$

Ze stechiometrie reakce vyplývá, že

$$n(\text{Fe}) = 6 n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 6 c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V$$

Hmotnost Fe ve vzorku je

$$m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}) = 6 c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V \cdot M(\text{Fe})$$

a hmotnostní zlomek Fe je

$$w_{\text{Fe}} = \frac{m(\text{Fe})}{m_{\text{vz}}} = \frac{6 c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot V \cdot M(\text{Fe})}{m_{\text{vz}}}$$

tedy

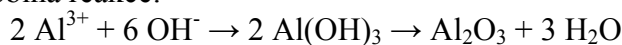
$$\underline{w_{\text{Fe}} = \frac{6 \cdot 0,02644 \cdot 0,02415 \cdot 55,847}{0,5677} = 0,3769 = 37,69 \%}$$

Příklad

Jaký je hmotnostní zlomek Al ve vzorku, jestliže z navážky 0,5432 g bylo při vázkovém stanovení získáno 0,1628 g Al_2O_3 ? $M(\text{Al}) = 26,982 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,96 \text{ g mol}^{-1}$

Řešení

Při stanovení probíhá reakce:



Stechiometrický poměr $n(\text{Al}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 : 1$, tedy $n(\text{Al}) = 2 n(\text{Al}_2\text{O}_3)$

Hmotnost Al ve vzorku je

$$m(\text{Al}) = n(\text{Al}) \cdot M(\text{Al}) = 2 n(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{Al}) = 2 \cdot \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot M(\text{Al})$$

a hmotnostní zlomek Al je

$$w_{\text{Al}} = \frac{m(\text{Al})}{m_{\text{vz}}} = \frac{2 M(\text{Al})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m_{\text{vz}}}$$

tedy

$$w_{\text{Al}} = \frac{2 \cdot 26,982 \cdot 0,1628}{101,96 \cdot 0,5432} = 0,1586 = 15,86 \%$$

K **numerickým výpočtům** používáme údajů zjištěných s různou přesností. Obecně platí, že výsledky jednotlivých měření udáváme na tolik desetinných míst, aby pouze poslední z nich bylo nejisté. Údaje o navážce vzorku a vyvážce látky v gravimetrii, které jsou zpravidla menší než 1 g, uvádíme na 4 desetinná místa, neboť na normálních analytických vahách vážíme s přesností na desetiny mg. Opakovaným vážením se můžeme přesvědčit, že údaj o desetínách mg již kolísá. Podobně uvádíme i objemy odměřované byretami a pipetami, které jsou obvykle menší než 100 ml, na setiny ml. Přitom údaj o setinách je jen odhadem.

Výpočty v analytické chemii tedy provádíme tak, abychom v co největší míře využili přesnosti údajů získaných měření, zároveň však snaha o větší přesnost než jaká vyplývá z experimentálních dat, je neoprávněná. Např. při použití elektronických kalkulaček většinou není oprávněné vyjadřovat výsledky na tolik desetinných míst, kolik jich poskytuje display kalkulačky.

Při numerických výpočtech se budeme řídit tímto pravidlem:

Výsledek analytického stanovení vyjadřujeme na tolik platných číslic, kolik jich zaručuje nejméně spolehlivý údaj zjištěný měřením nebo nejméně spolehlivá hodnota konstanty použitá ve výpočtu. (Nula je platnou číslicí v čísle tehdy, stojí-li vpravo od jiné platné číslice. Např. při navážce vzorku 0,9100 g jsou poslední dvě nuly platnými číslicemi, nula před desetinnou čárkou není platnou číslicí.) Údaj vypočtený s větším počtem platných číslic než je třeba musíme zaokrouhlit. Spotřeby odměrných roztoků zapisujeme vždy na dvě desetinná místa, i když těmito číslicemi jsou nuly, např. 23,70 nebo 24,00 ml. Připomínáme konvenci, které používáme, je-li za poslední číslicí, která má v zaokrouhleném čísle zůstat, pětka. Zaokrouhlujeme tak, aby výsledkem byla poslední číslice sudá.

Sčítání a odčítání přibližných desetinných čísel provádíme tak, že mezi nimi nejprve vyhledáme číslo s nejmenším počtem desetinných míst. Ostatní čísla zaokrouhlíme tak, aby měla o jedno desetinné místo více. Pak provedeme algebraický úkon a výsledek zaokrouhlíme na takový počet desetinných míst, jaký je v čísle vyjádřeném s nejmenší spolehlivostí.

Před násobením nebo dělením zaokrouhlíme jednotlivá čísla na takový počet platných číslic, který je o jedno větší než u čísla vyjádřeného nejmenším počtem platných míst. Získaný výsledek zaokrouhlíme na takový počet platných číslic, jako má číslo vyjádřené nejmenším počtem platných míst.

Obecně platí, že **veličiny dosazované do vztahu pro výpočet výsledku analýzy musí být naměřeny s maximální přesností**. Aby výsledky analýzy byly dostatečně spolehlivé, musíme stanovení provést alespoň dvakrát, někdy vícekrát. Získáme tak různě velký soubor experimentálních dat, který je náhodným výběrem z nekonečného souboru možných výsledků měření. Na takový soubor se vztahují zákony pravděpodobnosti. Na základě těchto zákonů jsou vypracovány metody matematické statistiky, které umožňují objektivně charakterizovat

přesnost souboru výsledků, tj. hodnotit, jak se jednotlivé výsledky navzájem shodují. Zde si uvedeme jen základní postupy statistického zpracování experimentálních dat.

Pozn.: V praxi jsou velmi často pro zjednodušení v pracovních postupech uváděny údaje s menším počtem platných číslic než odpovídá přesnosti s jakou mohly být zjištěny. Např. „bylo odpipetováno 50 ml roztoku“ (předpokládáme přesnost 50,00 ml) nebo „roztok byl v odměrné baňce doplněn na objem 100 ml“ (předpokládáme přesnost 100,00 ml).

Vylučování odlehlých výsledků

Za odlehlé výsledky považujeme takové, které jsou zatíženy hrubou (byť nevědomou) chybou a z hlediska statistiky nepatří do základního souboru experimentálních dat.

U metod, které jsou časově méně náročné, je možno opakovat jednotlivá stanovení tři- a vícekrát. Např. při stanovení titru odměrných roztoků doporučujeme provádět stanovení čtyřikrát až pětkrát. V těchto případech, kdy počet stanovení je $3 \leq n \leq 7$, lze využít k objektivnímu vylučování odlehlých výsledků znalosti hodnoty **rozpětí** výsledků R_n :

$$R_n = x_n - x_1$$

kde x_n a x_1 jsou krajní hodnoty souboru výsledků seřazených podle velikosti. Odlehlé výsledky objektivně vyloučíme použitím kritéria Q podle vztahů:

$$Q_{\text{vyp}} = (x_2 - x_1)/R_n \quad \text{nebo} \quad Q_{\text{vyp}} = (x_n - x_{n-1})/R_n$$

v nichž x_1 a x_2 nebo x_n a x_{n-1} jsou krajní, tj. dva nejvyšší nebo dva nejnižší výsledky zpracovávaného souboru hodnot. Výsledek x_1 nebo x_n považujeme za statisticky významně odlehlý (tj. s 95%ní pravděpodobností zatížený hrubou chybou), jestliže vypočtená hodnota Q_{vyp} je větší než tabelovaná hodnota tohoto kritéria. V tab. III jsou uvedeny hodnoty Q_3 až Q_7 pro 95%ní pravděpodobnost.

Tabulka III. Koeficienty Q_n a u_o potřebné ke zpracování malých souborů experimentálních dat (pro pravděpodobnost 95 %)

n	Q_n	u_o
3	0,941	1,3
4	0,765	0,72
5	0,642	0,51
6	0,560	0,40
7	0,507	0,33

Příklad

Při stanovení titru odměrného roztoku titrací známého množství kyseliny šťavelové byly vypočítány následující hodnoty $c(\text{KMnO}_4)$:

$$c_1 = 0,01947 \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_2 = 0,01976 \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_3 = 0,01982 \text{ mol l}^{-1}$$

$$c_4 = 0,01983 \text{ mol l}^{-1}$$

$$R_4 = 0,01983 - 0,01947 = 0,00036$$

$$Q_{\text{vyp}} = (c_2 - c_1)/R_4 = (0,01976 - 0,01947)/0,00036 = 0,806$$

$$Q_{4,\text{tab}} = 0,765 \text{ (tab. III)}$$

Protože $Q_{\text{vyp}} > Q_{4,\text{tab}}$ ($0,806 > 0,765$), je třeba nalezenou hodnotu titru $c_1 = 0,01947 \text{ mol l}^{-1}$ objektivně vyloučit. S 95%ní pravděpodobností je zatížena hrubou chybou.

Pro výpočet aritmetického průměru použijeme hodnot c_2 až c_4 :

$$\bar{c}(\text{KMnO}_4) = 0,01980 \text{ mol l}^{-1}$$

U časově náročnějších gravimetrických metod obvykle nelze z časových důvodů provádět větší počet stanovení než dvě, takže není možné hodnotit odlehlost výsledků použitím kritéria Q . Na základě dlouholetých zkušeností s výsledky dosahovanými posluchači v základních laboratořích doporučujeme v těchto případech použít následující kritéria: v pevných vzorcích při obsahu stanovované složky 0 až 1 % se mohou dva výsledky vzájemně lišit o 10 % rel.; při obsahu 1 až 5 % o 5 % rel. a při obsahu 5 až 20 % o 3 % rel. U kapalných vzorků do obsahu 30 mg o 5 % rel., nad 30 mg o 3 % rel.

V případech, kdy se dva nalezené výsledky budou vzájemně lišit více než je uvedeno, je nutno stanovení opakovat. Tak získáme tři výsledky, ze kterých již můžeme odlehlý výsledek objektivně vyloučit (použitím kritéria Q).

Statistické zpracování výsledků

Nejpravděpodobnějším odhadem správné hodnoty, tj. skutečného obsahu určované složky, je aritmetický průměr naměřených hodnot x_i (není-li stanovení zatíženo soustavnou chybou):

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

kde n je počet výsledků. Rozdíl mezi aritmetickým průměrem a skutečnou hodnotou charakterizuje **správnost**.

Přesnost stanovení (tj. míru vzájemné shody) při malém počtu výsledků ($n = 3$ až 7) lze vyjádřit jejich rozpětím (viz výše).

Rozpětí výsledků můžeme použít také ke zjištění tzv. **intervalu spolehlivosti** nalezeného průměru $\bar{x}$. Vypočítáme jej ze vztahu:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm u_0 R_n$$

v němž u_0 je tzv. Lordův koeficient (viz tab. III). Interval spolehlivosti představuje rozmezí kolem průměrné hodnoty, ve kterém se s danou pravděpodobností (nejčastěji 95 %) nalézá správná hodnota výsledku stanovení za předpokladu, že metoda stanovení není zatížena soustavnou chybou. U metod vážkové analýzy vzhledem k malému počtu získaných výsledků (většinou pouze 2 hodnoty) interval spolehlivosti nepočítáme.

Příklad

Při titračním stanovení železa byly nalezeny tyto hodnoty procentového obsahu železa ve vzorku:

$$w_1 = 26,72 \% \text{ Fe}$$

$$w_2 = 26,78 \% \text{ Fe}$$

$$w_3 = 26,82 \% \text{ Fe}$$

$$w_4 = 27,32 \% \text{ Fe}$$

Použitím kritéria Q byl vyloučen jako odlehlý výsledek $w_4 = 27,32 \% \text{ Fe}$.

$$\bar{w} = 26,77 \% \text{ Fe}$$

$$R_3 = w_3 - w_1 = 26,82 - 26,72 = 0,10$$

$$u_{0,3} = 1,3 \text{ (tab. III)}$$

$$L_{1,2} = \bar{w} \pm u_{0,3} \cdot R_3 = 26,77 \pm 1,3 \cdot 0,10 = 26,77 \pm 0,13$$

Správný obsah určované složky ve vzorku se s 95%ní pravděpodobností nachází v rozmezí 26,64 až 26,90 % Fe.

Jak budeme na základě těchto pravidel postupovat při výpočtech výsledků v naší laboratoři?

U **metod odměrné analýzy** je určujícím údajem pro počet platných číslic spotřeba odměrného roztoku. Jak bylo řečeno výše, vyjadřujeme spotřebu činidla ve všech případech na setiny ml. Přitom bychom měli dodržovat zásadu, aby celkový spotřebovaný objem byl asi 20 - 30 ml (v případě, že používáme byretu o objemu 50 ml). Ve výpočtech vyjadřujeme výsledky titračních stanovení většinou na **4 platné číslice**. Totéž platí pro vyjadřování látkové koncentrace odměrných roztoků (tzv. titru).

Takto vypočítaný a na příslušný počet desetinných míst upravený výsledek jednotlivého stanovení použijeme k dalšímu zpracování. Pomocí kritéria Q vyloučíme popřípadě odlehlý výsledek a ze zbývajících hodnot vypočítáme aritmetický průměr $\bar{x}$, rozpětí výsledků R_n a interval spolehlivosti $L_{1,2}$. Počet desetinných míst ve výsledku určíme na základě hodnoty intervalu spolehlivosti takto: výslednou hodnotu průměru vyjádříme na tolik desetinných míst, aby předposlední ponechaná číslice byla ještě ovlivněna hodnotou intervalu spolehlivosti.

Příklady

1. Při odměrném stanovení složky B byl nalezen průměrný procentový obsah s intervalem spolehlivosti: $L_{1,2}(B) = 6,547 \pm 0,126 \% \text{ B}$

V tomto případě hodnota intervalu spolehlivosti $\pm 0,126$ ovlivňuje hodnotu průměru v desetínách procent. Vyjádříme proto průměrný obsah na dvě desetinná místa:

$$L_{1,2}(B) = 6,55 \pm 0,13 \% \text{ B}$$

2. Při odměrném stanovení složky B byl nalezen průměrný procentový obsah s intervalem spolehlivosti: $L_{1,2}(B) = 6,547 \pm 0,052 \% \text{ B}$

V tomto případě, kdy bylo stanovení provedeno přesněji, hodnota intervalu spolehlivosti $\pm 0,052$ ovlivňuje průměr v setinách procent. Můžeme proto průměrnou hodnotu vyjádřit v tisícinách procent, tj. na 3 desetinná místa:

$$L_{1,2}(B) = 6,547 \pm 0,052 \% \text{ B}$$

Obdobným způsobem, tj. průměrem a intervalem spolehlivosti, vyjadřujeme obsah stanovované složky v kapalných vzorcích. Průměrný obsah vyjádříme v gramech nebo mg na 4 platné číslice:

$$L_{1,2} = 0,1074 \pm 0,0012 \text{ g} \quad \text{nebo} \quad 107,4 \pm 1,2 \text{ mg}$$

$$L_{1,2} = 0,03423 \pm 0,0007 \text{ g} \quad \text{nebo} \quad 34,23 \pm 0,7 \text{ mg}$$

U metod vážkové analýzy určuje počet platných číslic konečného výsledku hmotnost vyvážky. Ta se běžně pohybuje v rozmezí setin až desetin gramu. Při přesnosti vážení na 4 desetinná místa (desetiny mg) to znamená, že údaje vyvážky číselně vyjadřují 3 nebo 4 platné číslice, které určují počet číslic ve výsledku procentového obsahu stanovované složky. Např.: 10,63 % Ca; 1,56 % Ni apod.

V případě, že stanovení vážkovou metodou provedeme více než dvakrát, zpracujeme vypočítané hodnoty výsledků jednotlivých stanovení stejným způsobem jako u metod odměrné analýzy.

Vedení laboratorních záznamů

Dosažení spolehlivých výsledků analýzy vyžaduje od analytika nejen pečlivé a důsledné dodržování všeobecných zásad kvantitativní analytické práce, ale i pečlivé, přehledné a podrobné vedení laboratorních záznamů. Každý by si měl uvědomit dlouholetou zkušenost, že **pečlivý laboratorní záznam, vedený průběžně s experimenty, je mnohem spolehlivější než nejlepší paměť pracovníka!**

Všechny údaje potřebné pro zpracování a hodnocení výsledků analýzy pečlivě zaznamenáváme v **laboratorním zápisníku**, nejlépe sešit s tvrdými deskami formátu A4 nebo A5. Naprosto není vhodné psát záznamy na volné listy nebo dokonce na útržky papíru. Záznam v zápisníku by měl obsahovat následující údaje o prováděné analýze:

- Název zadaného úkolu, stručný popis vzhledu analyzovaného vzorku, jeho případnou úpravu před analýzou.
- Stručný záznam o použité metodě a pracovním postupu.
- Označení jednotlivých navážek a jejich hmotnosti, použité objemy a koncentrace přidávaných činidel.
- Významná pozorování při vlastní analýze (především tehdy, kdy se průběh prováděné operace odlišuje od jejího popisu v návodu nebo pracovním předpisu).
- Všechna experimentálně zjištěná data.
- Zvláštní pozornost věnujeme výpočtu výsledku nebo dalšímu zpracování dat a jejich hodnocení.

Doporučený způsob vedení laboratorních záznamů vede k pečlivé a přesné práci, šetří čas, protože umožňuje rychlou orientaci a dovoluje kontrolu správnosti postupu analýzy i výpočtů. Při vzájemném nesouhlasu výsledků jednotlivých stanovení (měření) nebo při nesprávném výsledku analýzy usnadňuje pečlivě vedený laboratorní záznam odhalení chyby, která může být způsobena nedodržením postupu nebo také omylem ve výpočtu.

Z laboratorního záznamu sestavujeme závěrečný protokol („**Zápis o rozboru**“), v jehož **záhlaví** je třeba uvést:

- jméno pracovníka, studijní skupinu a fakultu;
- turnus a pracovní skupinu;
- datum odevzdání protokolu;
- název úlohy.

Pak následuje odstavec vystihující princip dané metody či podstatu stanovení. Hlavní část protokolu tvoří vlastní výsledky a jejich zpracování v rozsahu, jak je uvedeno výše. Vše je uzavřeno jasným a stručným závěrem.

Další podrobné informace o obsahu protokolů získají posluchači od vyučujících příslušných úloh. **Protokol je třeba odevzdat vyučujícímu asistentovi ve stejný den, v jakém posluchač absolvuje příslušnou úlohu.**

Kontrolní otázky

1. Vysvětlete rozdíl mezi metodami kvalitativní a kvantitativní analýzy.
2. Definujte a matematicky vyjádřete vztahy pro výpočet látkového množství, látkové koncentrace a hmotnostního zlomku látky.
3. Jakou čistotu mají chemikálie, s nimiž se nejčastěji setkáváme v analytické laboratoři při přípravě odměrných roztoků?
4. Vysvětlete podstatu diferenčního a přímého způsobu navažování látek.
5. Je před diferenčním navažováním vzorku nezbytně nutné přesně nastavit nulovou polohu analytických vah?
6. Vysvětlete pojem alikvotní podíl.
7. Vysvětlete pojem titr odměrného roztoku.
8. Vzorek byl omylem nasypán do vlhké vzorkovnice. Jak by se lišil výsledek stanovení od správné hodnoty, kdybychom tuto hrubou chybu přehlédli a neuvažovali zvlhnutí vzorku?
9. Které odměrné nádobí je kalibrováno na vylití a které na dolití?
10. Čím se liší objem roztoku vypuštěného z pipety od vnitřního objemu suché pipety (v obou případech se myslí objemy vymezené ryskou)?
11. Za jakým účelem se v analytické laboratoři používají odměrné baňky?
12. Proč se nesmí roztoky v odměrných baňkách vařit?
13. Jaké chyby při odměrném stanovení se dopustíme, ohřeje-li se před titrací (před nastavením hladiny na nulu) odměrný roztok v byretě?
14. Jaké riziko hrozí, zapomeneme-li před započetím titrace sejmut z byrety nálevku používanou při doplňování titračního činidla?
15. Je možno bez nebezpečí ovlivnění správnosti výsledků upravit a) špičku pipety; b) špičku byrety? Vysvětlete proč ano či ne.
16. Jaké chyby v odměřování objemu se můžeme dopustit, použijeme-li špatně odmaštěné byrety?
17. Jak bude ovlivněn výsledek stanovení, odměříme-li objem zásobního roztoku vzorku mokrou pipetou, kterou jsme předem nevypláchli odměřovaným roztokem?
18. Jak se může lišit výsledek odměrného stanovení od správné hodnoty, odečteme-li spotřebu na byretě ihned po poměrně rychlé titraci (bez čekací doby)?
19. Máme-li na vybranou, zda budeme kapalný vzorek k analýze odvažovat na analytických vahách nebo odměřovat pipetou, který způsob obvykle zvolíme jako přesnější?
20. Definujte pojmy používané při hodnocení analytických výsledků: rozpětí výsledků, správnost, přesnost, interval spolehlivosti.

Otázky k výpočtům

1. Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku, který vznikne zředěním 200 ml roztoku o koncentraci $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ na objem 1 litr.
2. Uveďte vztah pro přepočet hmotnosti kapaliny na objem.
3. Uveďte vztah pro přepočet látkového množství chemického individua (jedné látky o daném chemickém složení) na hmotnost.
4. Kolik g látky obsahuje 250 g roztoku o hmotnostním zlomku 5 % ?
5. Uveďte vztah pro přepočet látkové koncentrace roztoku na hmotnost rozpuštěné látky.

6. Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku, který obsahuje 0,2 mol látky ve 200 ml roztoku.
7. Kolik ml roztoku o látkové koncentraci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ je potřeba k přípravě 250 ml roztoku o koncentraci $0,1 \text{ mol l}^{-1}$?
8. Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku obsahujícího 5 g látky o molární hmotnosti 40 g mol^{-1} ve 200 ml roztoku.
9. Uveďte vztah pro přepočet hmotnosti chemického individua (jedné látky o daném chemickém složení) na látkové množství.
10. Jaký je hmotnostní zlomek látky v roztoku obsahujícím 20 g látky v 0,5 kg roztoku?
11. Kolik ml roztoku o koncentraci $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ je třeba k přípravě 0,5 l roztoku o koncentraci $0,05 \text{ mol l}^{-1}$?
12. Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku obsahujícího 0,5 molu látky ve 400 ml roztoku.
13. Kolik g látky je rozpuštěno ve 400 g roztoku o hmotnostním zlomku látky 2 %?
14. Vypočítejte látkovou koncentraci roztoku, který vznikne zředěním 0,25 l roztoku o koncentraci $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ na objem 1 litru.
15. Kolik g látky obsahuje 0,5 kg roztoku o hmotnostním zlomku látky 12%?

Slovníček vybraných analytických pojmů

Absorbance, A , záporně vzatý logaritmus propustnosti: $A = -\log \tau = \log (\Phi_0/\Phi)$

Acidimetrie, druh neutralizační titrace, stanovení zásad titrací odměrným roztokem kyselin.

Alikvotní podíl viz podíl alikvotní

Alkalimetrie, druh neutralizační titrace, stanovení kyselin titrací odměrným roztokem zásad.

Amfolyt, amfoterní elektrolyt, látka mající současně kyselé i zásadité vlastnosti.

Analýza, rozbor, metody (pracovní postup) analytické chemie; slouží k určení chemického složení zkoumané látky.

Analýza celková, důkaz a stanovení všech složek (prvků, iontů) zkoumané látky.

Analýza centigramová (mezo-, polo-, semimikroanalýza) pracuje s množstvím vzorku řádu 0,01 g.

Analýza decigramová (makroanalýza) pracuje s množstvím vzorku řádu 0,1 g.

Analýza elementární, kvalitativní nebo kvantitativní určení prvků v analyzované látce.

Analýza funkční viz a. organická.

Analýza fyzikálně chemická využívá k určení látek zároveň jejich fyzikálních i chemických vlastností. Např. se měří intenzita zbarvení produktu vzniklého chemickou reakcí určované látky s činidlem (kolorimetrie, spektrofotometrie).

Analýza fyzikální využívá k určení látek jejich fyzikálních vlastností, které měří většinou složitějšími přístroji (a. instrumentální).

Analýza chemická, klasická metoda analytické chemie. Při kvalitativní chemické analýze se usuzuje na přítomnost prvků (iontů, sloučenin) ve vzorku zkoumané látky podle výrazných chemických reakcí mezi určovanou látkou a činidlem (vznik barevného produktu, sedimentu, plynu). Chemická analýza kvantitativní zahrnuje analýzu vázkovou (viz gravimetrie), odměrnou (viz titrace) a gazometrii.

Analýza instrumentální (fyzikálními nebo fyzikálně chemickými metodami) využívá k určení látek jejich fyzikálních nebo fyzikálně chemických vlastností, které se sledují pomocí přístrojů (instrumentů).

Analýza kapková se provádí jen s jednou nebo několika kapkami vzorku a činidel.

Analýza kvalitativní zjišťuje jakost vzorku, dokazuje, z jakých součástí (prvků, sloučenin, iontů) je vzorek složen (provádí důkaz, detekci, identifikaci složek).

Analýza kvantitativní kvantitativně určuje neboli stanovuje množství (procentový obsah) složek v analyzované látce.

Analýza miligramová, mikroanalýza, pracuje s množstvím vzorku řádu 1 mg.

Analýza na mokré cestě je založena na pozorování průběhu reakcí v roztocích.

Analýza na suché cestě používá reakcí mezi tuhými látkami, obvykle za zvýšené teploty (pyroreakce).

Analýza nedestruktivní používá metod, při nichž se vzorek analyzované látky při rozboru neporuší (např. některé metody analýzy radiometrické).

Analýza nepřímá, stanovení dvou nebo více složek ve směsi bez jejich oddělování. Určí se např. obsah jedné složky, dále celkový obsah obou a obsah druhé složky se zjistí z rozdílu.

Analýza odměrná viz titrace.

Analýza organická, a. organických látek, zahrnuje analýzu elementární (určení prvků) a strukturní (určení, jakým způsobem jsou v organické látce jednotlivé atomy vázány, určení funkčních skupin).

Analýza rozhodčí (arbitrážní) řeší spor analytiků o nesouhlasné výsledky rozborů (analýz). Provádí ji zkušený a s oběma stranami dohodnutý analytik (ústav) postupem, zvoleným za základ pro srovnávání výsledků získaných různými metodami (analýza standardní).

Analýza sériová, rozbor velkého počtu (série) podobných vzorků tzv. provozními metodami.

Analýza stopová se zabývá určováním obsahu složek menším než asi 10^{-2} % (mikrosložky, mikropříměsi, mikrokomponenty).

Analýza strukturní umožňuje poznat strukturu organických látek (jakým způsobem jsou na sebe jednotlivé atomy v molekule vázány).

Analýza termická sleduje pochody, které probíhají při zahřívání (ochlazování) látek na vzduchu nebo v jiných plynech. Přitom dochází ke změnám hmotnosti (termogravimetrie, stathmometrie), které se zaznamenávají pomocí termováh na termogramu, nebo uvolňování, popř. zabavování tepla (diferenční termická analýza).

Analýza vážková viz gravimetrie.

Anhydron, bezvodý chloristan hořečnatý, látka intenzivně pohlcující vodní páru, používá se jako vysoušedlo, popř. náplň do absorpčních aparátů v organické elementární analýze.

Argentometrie, druh srážecí titrace, stanovení aniontů, tvořících ve vodě nerozpustné stříbrné soli (např. chloridů) odměrným roztokem dusičnanu nebo chloristanu stříbrného. Také odměrné stanovení stříbra roztokem chloridu nebo thiokyanatanu.

Atom centrální (středový), součást komplexní sloučeniny, k níž jsou vázány ligandy.

Atom donorový, atom molekuly, který má volný elektronový pár schopný vytvořit dativní vazbu v komplexní sloučenině.

Autokatalyzátor, reakční produkt urychlující danou chemickou reakci.

Autoprotolýza, disociace amfiprotního rozpouštědla za vzniku kyseliny a zásady (podle Brönstedovy teorie), např.: $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

Baňka odměrná viz nádoby odměrné.

Báze viz zásada.

Bod ekvivalence, stav při titraci, kdy v titrovaném roztoku právě kvantitativně zreagovala určovaná látka s přidaným odměrným činidlem ve známém stechiometrickém poměru.

Byreta viz nádoby odměrné.

Červeně methylová, azobarvivo používané jako indikátor při neutralizačních titracích s funkční oblastí pH 4,4 - 6,2 (přechod zbarvení z červeného do žlutého).

Činidlo (reagens), pomocná látka přidávaná ke zkoumané látce, aby vyvolala chemickou reakci.

Činidlo Čugajevovo (diacetyldioxim, dimethylglyoxim) dává s ionty nikelnatými růžovou sedlinu bis(diacetyldioximato)nikelnatého chelátu.

Činidlo maskující (maskovadlo) převádí ionty na komplexní sloučeniny, tím se odstraní jejich rušivý vliv při určování jiných látek ve směsi.

Činidlo odměrné, roztok známé koncentrace odměřovaný z byrety při titraci.

Činidlo oxidační, oxidovadlo, má oxidační účinky, váže elektrony.

Činidlo redukční, redukovadlo, má redukční účinky, odštěpuje elektrony.

Činidlo selektivní reaguje jen s omezeným počtem látek, v dané směsi jen s jednou složkou.

Činidlo skupinové reaguje s určitou skupinou látek za vzniku podobných produktů.

Činidlo specifické reaguje jen s jednou látkou v jakékoliv směsi.

Činidlo titrační, činidlo jímž se titruje.

Dekantace, odlévání kapaliny, např. při čištění sedliny (těžké kapaliny) tím, že se rozmíchá s kapalinou (roztokem činidla), v níž se rozpouští cizí látky, nikoliv však sedlina. Směs se nechá usadit a čirá kapalina nad sedlinou se opatrně odleje. Pochod se několikrát opakuje.

Detekce viz analýza kvalitativní, důkaz.

Digesce viz zrání sedlin.

Disociace, štěpení látek v jednodušší složky. Vznikají-li při tom ionty, jde o ionizaci.

Disperze koloidní, soustava o dvou fázích (mikroheterogenní), v níž jsou částice velikosti asi 10^{-4} až 10^{-7} cm (micely) rozptýleny (dispergovány) v dispergujícím prostředí. Mohou to být částice tuhé látky rozptýlené ve vzduchu (aerosoly, dýmy, kouře); tuhé látky ve vodě (hydrosoly); kapaliny ve vzduchu (mlhy); kapaliny v kapalinách (emulze); plyny v kapalinách (pěny).

Důkaz, detekce, analytické kvalitativní určení složky (prvku, iontu) vzorku (viz analýza kvalitativní).

EDTA, ethylendiamintetraoctová kyselina, titrační a maskovací činidlo (chelaton 2).

Ekvivalence, stav vznikající po smíšení reagujících látek v takovém poměru, aby se utvořila definovaná sloučenina. Počet atomů nebo molekul sloučeniny, který při dané reakci reaguje s jedním atomem vodíku (a jedním elektronem) nebo jej nahrazuje, je ekvivalent.

Elektroda je elektrický vodič v kontaktu s nekovovou částí elektrického obvodu (např. s prostorem naplněným plynem, elektrolytem atd.). Z důvodu nutnosti uzavřít elektrický obvod se elektrody vyskytují vždy dvě současně a tvoří tak elektrochemický článek.

Elektrolyt, látka, která vede elektrický proud, obvykle po roztavení nebo rozpuštění ve vhodném rozpouštědle. Silný elektrolyt je v roztoku úplně disociován, slabý jen částečně.

Etalon viz standard.

Exponent titrační, pT, je pH titrovaného roztoku v bodě ekvivalence.

Exsikátor viz sušení.

Fenolftalein, trifenylmethanové barvivo používané jako neutralizační indikátor s funkční oblastí pH 8,2 - 10,0 (přechod z bezbarvého do červeného zbarvení).

Filtrace, mechanické oddělování tuhých látek od kapalných, popř. plynných, při průtoku směsi filtrem, zařízením, na němž se tuhé částice zachytí, takže se oddělí od protékající čiré kapaliny (filtrátu). Filtr může být např. filtrační papír, který se vkládá do nálevky, dále azbest nebo destičky z pórovitého slinutého porcelánu nebo skla, které tvoří dno filtračních kelímků. Podle velikosti tuhých částic je třeba volit filtrační materiál s různou velikostí pórů.

Forma k vážení, vylučovací, viz gravimetrie.

Fotometrie, spektroskopická metoda, která se zabývá měřením absorpce světelného záření.

Gravimetrie, analýza vážková, přímé nebo nepřímé (diferenční) vážení složek zkoumané látky. Určovaná látka (prvek) se z roztoku oddělí zpravidla ve formě sedimentu (vylučovací forma prvku) srážením přídatkem činidla. Po odfiltrování a promytí se sediment vysuší nebo vyžehne a tím se převede na látku přesně definovaného složení (forma k vážení), která se váží. Ze stechiometrie se vypočte obsah určované látky v původním vzorku.

Hydrolýza, opak neutralizace, reakce vody se solemi slabých kyselin nebo zásad, při níž vzniká příslušná kyselina a zásada.

Chelát, cyklický komplex, v němž centrální ion je vázán současně nejméně ke dvěma donorovým atomům molekuly ligandu, takže vzniká cyklická sloučenina (obvykle pěti- nebo šestičlenný kruh).

Chelatometrie, titrace roztokem chelatonu 3, tvořícím s určovanou látkou komplexní sloučeninu (chelát).

Chelaton 3, obchodní název dvojsodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové. Další obchodní názvy: Komplexon III, Titriplex III, Trilon, sequestrene, versene.

Chyba náhodná je příčinou nepřesnosti výsledků stanovení; způsobuje odchylky naměřených hodnot od jejich aritmetického průměru.

Chyba soustavná (systematická), rozdíl mezi naměřenou a skutečnou hodnotou; hlavní příčina nesprávnosti výsledků stanovení.

Identifikace, určení totožnosti neznámé látky. V organické analýze se provádí porovnáním jejích fyzikálních konstant (teplota tání, varu, hustota aj.) s konstantami známé látky (standardu). Viz analýza kvalitativní.

Indikátory, (chemické, vizuální) jsou látky (zpravidla organické), jejichž zbarvení se náhle mění při dosažení bodu ekvivalence při titraci.

Indikátory komplexometrické, metalochromní, používané při komplexometrických (chelatometrických) titracích, tvoří barevné komplexy s kovovými ionty.

Indikátory neutralizační, slabé organické kyseliny nebo zásady, používané při acido- a alkalimetrických titracích, mění své zbarvení v závislosti na pH roztoku.

Indikátory oxidačně redukční, používané v oxidi- a reduktometrii. Jejich zbarvení se mění v závislosti na redukčním potenciálu roztoku.

Inhibitor, (negativní katalyzátor), látka zmenšující reakční rychlost, popř. aktivitu katalyzátorů.

Inkluze, vnitřní znečištění sedimentu vznikající při srážení uzavíráním matečného roztoku do nitra rostoucího krystalu.

Interval spolehlivosti, rozmezí, v němž s danou pravděpodobností leží správná hodnota výsledku stanovení.

Ion centrální, (středový), součást komplexní sloučeniny, k níž jsou vázány ligandy.

Ionizace, vznik iontů z nenabitých částic.

Izolace, oddělení složky (prvku, sloučeniny, iontu, minerálu, fáze) ze směsi, založené na rozdílných fyzikálních, fyzikálně chemických, popř. chemických vlastnostech složek.

Jodometrie, oxidimetrické titrace redukovadel odměrným roztokem jodu. Též nepřímé stanovení oxidovadel založené na jejich reakci s jodidem, při níž vzniká ekvivalentní množství jodu, který se titruje odměrným roztokem thiosíranu nebo arsenitanu.

Kalibrace, kontrola údajů měřicího zařízení (stupnice přístrojů, objemu odměrných nádob, závaží) srovnáním s jiným podobným zařízením, jehož údaje byly vzaty za základ (standard). Závaží se např. kalibruje vážením etalonu, odměrné nádoby vážením vody nebo rtuti, jejíž objem byl těmito nádobami odměřen.

Katalyzátor, látka urychlující chemickou reakci.

Koagulace, shlukování částic koloidní disperze a jejich vysrážení (vznik suspenze).

Koloid viz disperze koloidní.

Komplex, komplexní sloučenina, v níž jsou k centrálnímu atomu (nebo iontu) vázány molekuly nebo ionty (ligandy). Komplex vzniká sloučením dvou nebo více jednoduchých valenčně nasycených látek na složitější útvar.

Komplex cyklický viz chelát.

Komplex nestabilní, je značně disociován.

Komplex smíšený, v němž k centrálnímu atomu (iontu) jsou vázány dva nebo více různých ligandů.

Komplex stabilní, je jen velmi málo disociován.

Komplex vícejaderný obsahuje několik centrálních atomů (iontů).

Komplexometrie, titrace činidlem tvořícím s určenou látkou komplexní sloučeninu.

Koncentrace, 1. udává obsah složky vztažený k objemu roztoku, např. v mol l⁻¹, g l⁻¹ aj.;
2. zkoncentrování, zahušťování, zvýšení obsahu složky v roztoku, např. odpařením rozpouštědla.

Koncentrace látková, vyjádřená látkovým množstvím (mol) v objemu 1 litru roztoku.

Konec titrace, stav při titraci, kdy na základě barevné změny indikátoru (popř. údaje vhodného měřicího přístroje) ukončíme přidávání titračního činidla do titrovaného roztoku. Konec titrace má souhlasit s bodem ekvivalence.

Konstanta, disociační, veličina charakterizující disociační rovnováhu.

Konstanta, rovnovážná, veličina charakterizující rovnováhu, která se ustavuje při chemických reakcích.

Konstanta, stability komplexu, převrácená hodnota jeho disociační konstanty.

Koprecipitace, viz spolusrážení.

Křivka kalibrační (v případě fotometrie), experimentálně zjištěná závislost absorbance na koncentraci.

Kyselina, látka schopná odštěpovat vodíkové ionty (protony).

Látka základní viz standard.

Ligand, částice (molekula, ion) vázaná k centrálnímu atomu (iontu) v komplexní sloučenině.

Makroanalýza viz analýza decigramová.

Makrosložka, součást analyzované látky, jejíž obsah je řádově jednotky až desítky procent.

Manganometrie viz permanganatometrie.

Maskování, převádění látky (iontu), která ruší určení dané složky ve směsi, přidavkem komplexotvorného činidla na komplexní sloučeninu, takže koncentrace rušivé látky klesne natolik, že již nedává reakci s činidlem sloužícím k určení dané složky ve směsi.

Meniskus, zakřivený povrch kapaliny v úzké trubici.

Metoda kalibrační křivky (v případě fotometrie): při vhodně zvolené vlnové délce a konstantní tloušťce kyvety se změří absorbance několika roztoků o různých známých koncentracích analytu. Pokud je závislost $A_\lambda = f(c)$ lineární, lze vypočítat směrnici přímkou k (viz zákon Lambertův-Beerův).

Metoda standardního přídávku (v případě fotometrie): při stanovení neznámé koncentrace vzorku c_{vz} metodou standardního přídávku se změří absorbance neznámého vzorku A_{vz} a pak se koncentrace stanovované látky ve vzorku zvýší definovaným přídávkem standardu a znovu se změří absorbance roztoku. Přírůstek absorbance odpovídá přírůstku koncentrace. Stejně jako u metody kalibrační křivky se často provádí více přídávků a koncentrace vzorku se vyhodnocuje pomocí statistických metod (lineární regresi). Používá se u vzorků se složitější matricí, kterou nelze snadno modelovat.

Mikroanalýza viz analýza miligramová.

Mikrokomponenta, mikropříměs, mikrosložka viz analýza stopová, stopy.

Mineralizace, převádění organické látky na anorganické sloučeniny, např. varem s koncentrovanou kyselinou sírovou za přítomnosti katalyzátoru (kjeldahlace), nebo tavením se sodíkem.

Množství látkové, jedna ze sedmi nezávislých základních fyzikálních veličin. Jednotka látkového množství je mol.

Modř bromthymolová, trifenylmethanové barvivo používané jako neutralizační indikátor s funkční oblastí pH 6,0 - 7,6 (přechod zbarvení ze žlutého do modrého).

Mol, látkové množství v systému, který obsahuje tolik základních jednotek (atomů nebo molekul, iontů apod.), kolik atomů uhlíku obsahuje 12 g (přesně) izotopu uhlíku ^{12}C . Tento počet udává Avogadrova konstanta $N_A = 6,02252 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Nádoby odměrné (kalibrované), odměřují objem kapaliny nebo plynu; jsou opatřeny značkou nebo stupnicí označující objem (obvykle při 20 °C), který jímají, popř. který z nich vyteče. K přibližnému odměřování slouží odměrné válce. Roztoky přesného objemu se připravují v odměrných baňkách. Odměřují se pipetami nebo byretami. Objem plynu se odměřuje v plynových pipetách či byretách, tj. eudiometrech (azotometry k jímání dusíku, nitrometry pro oxid dusnatý).

Neutralizace, reakce kyselin se zásadami za vzniku solí.

Norma, soubor mezinárodně, celostátně, popř. jen podnikově dohodnutých požadavků na jakost surovin nebo výrobků a metod jejich zkoušení (např. analytickými postupy).

Oblast funkční u indikátorů neutralizačních rozmezí pH (u indikátorů oxidačně redukčních rozmezí redukčních potenciálů) v němž se indikátor barevně mění.

Okluze, vnitřní znečištění krystalů sedliny vznikají adsorpcí cizích látek na povrch částic sedliny při jejím srážení z roztoku tak, že na znečištěných plochách rostou další podíly vylučované sedliny.

Oranž methylová, azobarvivo používané jako neutralizační indikátor s funkční oblastí pH 3,1 až 4,4 (přechod zbarvení z červeného do žlutého).

Oxidace, zvyšování mocenství prvku, ztráta elektronů.

Oxidimetrie, titrační stanovení redukovadel odměrným roztokem oxidovadla, jehož spotřebovaný objem se měří.

Oxidovadlo, viz činidlo oxidační.

Papír filtrační, v podstatě čistá celulóza o velikosti pórů 2 - 6 μm ; slouží k filtraci sedlin nebo po napojení činidlem (papír reagenční) či indikátorem (papír indikátorový) k provádění barevných reakcí, popř. určování pH srovnáváním zbarvení se standardní stupnicí. Kvantitativní filtrační papír zanechává po spálení jen nepatrný zbytek (méně než 0,1 mg).

Paralaxa (v optice), porušení v koincidenci předmětů nebo obrazů vyvolané malými pohyby oka. Chyba způsobená paralaxou vzniká při čtení údajů na přístrojích s ukazatelem a stupnicí při pohledu šikmo, nikoliv kolmo na stupnici.

Peptizace, převádění hrubších částic sedliny (suspenze) na koloidní disperzi.

Permanganatometrie (manganometrie), oxidimetrické titrační stanovení redukovadel odměrným roztokem manganistanu.

pH, záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů; měřítko kyselosti roztoků.

Pipeta viz nádoby odměrné.

Podíl alikvotní, určitá přesně odměřená část (např. čtvrtina, desetina) celku (roztoku).

Podmínka Planckova: $\Delta E = E_p - E_q = h \nu = h c / \lambda$

kde c je rychlost světla, λ vlnová délka, h Planckova konstanta ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J s); podle konvence je excitovaná hladina označena indexem p, základní indexem q.

pOH, záporný dekadický logaritmus aktivity hydroxidových iontů.

Pokus slepý (srovnávací, kontrolní), reakce prováděná při analýze pouze s činidly nebo rozpouštědly bez zkoumaného vzorku, aby se zjistilo, zda činidla neobsahují určovanou složku, nebo aby se zjistil její přibližný obsah v činidlech a rozpouštědlech, popř. aby se zjistil potřebný přídavek titračního činidla k vyvolání určité barevné změny při ukončení titrace a mohla být zavedena potřebná korekce.

Potenciál oxidačně redukční (redox p.), měřítko schopnosti látky ve vyšším oxidačním stupni vázat elektrony a přecházet na nižší oxidační formu.

Propustnost viz transmitance.

Prvek stopový, prvek obsažený v dané látce v množství menším než asi 0,01 %.

Přesnost metody, souhlas výsledků opakovaného stanovení určité látky danou metodou mezi sebou, popř. s jejich aritmetickým průměrem.

pT, titrační exponent, pH titrovaného roztoku v bodě ekvivalence (při neutralizační titraci).

Pufr viz roztok tlumivý.

Reakce, děj, při němž nastávají látkové (chemické) změny (viz též zkouška, činidlo).

Reakce indukující, vyvolává nebo urychluje průběh jiné reakce (indukované) současně probíhající ve směsi.

Reakce kvalitativní, slouží k důkazu látek.

Reakce kvantitativní, reakce mezi určovanou látkou a činidlem, při níž nezreagovaný podíl určované látky je nevažitelný na běžných analytických vahách (méně než asi 0,1 mg).

Reakce roztoku a) kyselá (koncentrace vodíkových iontů je větší než koncentrace hydroxidových iontů);

b) zásaditá (koncentrace hydroxidových iontů je větší než koncentrace vodíkových iontů);

c) neutrální (koncentrace vodíkových a hydroxidových iontů se rovnají).

Reakce selektivní, reakce, kterou poskytuje s daným činidlem pouze jedna látka v určité směsi.

Reakce skupinové, podobné reakce (např. srážecí) celé skupiny s daným činidlem.

Reakce specifické, reakce, kterou dává s daným činidlem pouze jedna látka (prvek, ion).

Redukce, snižování mocenství prvku, vázání elektronů.

Redukovadlo viz činidlo redukční.

Reduktometrie, titrační stanovení oxidovadel odměrným roztokem redukovadla.

Rozpětí, rozdíl mezi krajními hodnotami souboru výsledků opakovaných analýz seřazených podle velikosti, charakterizuje přesnost stanovení.

Rozpouštědlo (rozpuštědlo) viz roztok.

Rozpouštědlo amfiprotní, má zároveň kyselou i zásaditou povahu.

Rozpouštědlo aprotické, nemá schopnost vázat ani odštěpovat protony.

Rozpouštědlo protofilní, má schopnost vázat protony.

Rozpouštědlo nepolární, je složeno z molekul, v nichž kladné i záporné náboje jsou úplně vyrovnány.

Rozpouštědlo polární (dipolární), je složeno z molekul, jejichž jeden konec má přebytek kladného a druhý konec záporného náboje, i když v celku je molekula elektroneutrální.

Rozpouštění, převádění látky působením činidla (rozpuštědla) do roztoku.

Rozpuštěnost, koncentrace látky v jejím nasyceném roztoku při dané teplotě.

Roztok, homogenní soustava (plynná, kapalná, tuhá) dvou nebo více složek. Složka, jež je v přebytku, se nazývá rozpouštědlo a jsou v něm molekulárně rozptýleny ostatní složky roztoku.

Roztok bezbarvý, který neabsorbuje záření žádné vlnové délky z viditelného spektra (400 až 800 nm).

Roztok čirý, nezakalený (může však být zbarven).

Roztok koloidní, v němž je velikost rozptýlených částic v rozmezí asi 10^{-4} až 10^{-7} cm.

Roztok nasycený, v němž se už další podíl dané tuhé látky při určité teplotě a tlaku nerozpouští.

Roztok odměrný, přesně známé koncentrace, jímž se titruje.

Roztok přesycený, obsahující danou látku v koncentraci větší než odpovídá nasycenému roztoku. Nerovnovážný stav přesyceného roztoku lze porušit např. prudkým mícháním roztoku, z něhož se pak přebytečný podíl rozpuštěné látky vyloučí v tuhé fázi.

Roztok standardní, s přesně známou koncentrací.

Roztok tlumivý (tlumič, pufr), jehož pH se přidavkem určitého objemu silné kyseliny nebo zásady příliš nemění ve srovnání s přidavkem těchto látek do čisté vody. Tlumivý roztok obsahuje obvykle směs slabé kyseliny a její soli, popř. slabé zásady a její soli.

Ředění, přidávání rozpouštědla k roztoku, takže koncentrace rozpuštěné látky se zmenšuje.

Sedlina viz srážení.

Semimikroanalýza viz analýza centigramová.

Seskvioxydy, oxidy trojmocných kovů obecného vzorce M_2O_3 .

Silikagel, gel kyseliny křemičité, pórovitá látka, vysoušecí činidlo.

Skupina funkční, určité seskupení atomů v molekule organické látky; např. zásaditá aminoskupina -NH_2 , kyselá karboxylová skupina -COOH apod.

Sol, koloidní soustava (disperze), v níž jsou částice tuhé látky rozptýleny v kapalině nebo plynu.

Soluce, roztok.

Součin rozpustnosti, konstanta charakterizující málo rozpustné elektrolyty.

Spektrum absorpční, závislost propustnosti či absorbance na vlnové délce (nebo frekvenci).

Spolehlivost, správnost a přesnost stanovení (metody).

Spolusrážení (koprecipitace, indukované srážení) je strhávání rozpustné sloučeniny z roztoku do sráženiny, která se v roztoku vylučuje činidlem (srážedlem).

Spolusrážení izomorfní, znečištění krystalů sedliny, vznikající při srážení náhradou některých iontů tvořících krystalovou mřížku dané látky cizími ionty (podobného charakteru jako ionty srážené) z roztoku. Takto vznikají směsné krystaly.

Správnost metody, souhlas výsledků stanovení určité látky danou metodou se skutečným obsahem této látky ve vzorku.

Srážení (precipitace), pochod, při němž se v kapalném roztoku vylučuje tuhá fáze (sraženina, sedlina) přidávkou činidla (srážedla). Vlastní činidlo se může tvořit ve sráženém roztoku pomalu probíhající chemickou reakcí (srážení z homogenního prostředí).

Srážení indukované viz spolusrážení.

Standard (etalon, normál, základní látka), látka známého, přesně definovaného a konstantního složení (stálá na vzduchu), používaná jako základ při kontrole správnosti různých metod analýzy, popř. údajů různých přístrojů.

Standard primární slouží k stanovení koncentrace (titru) roztoků při titraci, popř. k přípravě základních odměrných roztoků (přesně definované koncentrace).

Standard sekundární slouží k přípravě roztoků přibližné koncentrace.

Stanovení, analytické kvantitativní určení množství (obsahu) složky (prvku, iontu) ve vzorku.

Stárnutí viz zrání sedliny.

Stechiometrie (z řečtiny: měření základních součástí), nauka o poměrech, v nichž se spolu slučují prvky na chemické sloučeniny nebo v nichž spolu chemické sloučeniny reagují.

Stopy (mikrosložky, mikropříměsi), součásti analyzované látky, jejichž obsah je menší než asi 0,01 %.

Sůl, látka vznikající neutralizací kyselin zásadami.

Suspenze, heterogenní systém, v němž jsou tuhé částice (větší než asi 10^{-4} cm) rozptýlené v kapalině.

Sušení, zbavování látek vlhkosti buď při laboratorní teplotě v exsikátoru (uzavíratelná nádoba obsahující vysoušecí činidlo, např. chlorid vápenatý, bezvodý chloristan hořečnatý neboli anhydron, oxid fosforečný, koncentrovanou kyselinu sírovou, silikagel), nebo za zvýšené teploty (asi 100 - 250 °C) v elektricky vyhřívané sušárně. Při sušení nedochází k chemickým změnám.

Tavení, pochod, jímž se tuhá látka zvýšenou teplotou převede do kapalného stavu (vzniká tavenina).

Tavidlo, látka používaná při tavení k rozkladu tuhých látek za zvýšené teploty.

Test viz zkouška.

Titř, přesná koncentrace odměrného roztoku titračního činidla; obvykle se vyjadřuje v jednotkách mol l^{-1} .

Titrace, (volumetrie, analýza odměrná), druh analýzy kvantitativní; určovaná látka v titrovaném roztoku se titruje roztokem činidla (tj. k titrovanému roztoku se z byrety odměřuje roztok titračního činidla) přesně známé koncentrace (titru) až do okamžiku,

kdy určovaná látka s činidlem kvantitativně zreaguje. V tom okamžiku se dosáhne bodu ekvivalence, změří se objem spotřebovaného činidla a ze stechiometrie se vypočte obsah nebo koncentrace určované složky v roztoku.

Transmittance (propustnost), τ , podíl zářivých toků Φ (vystupující) a Φ_0 (vstupující):

$$\tau = \Phi / \Phi_0$$

Ultramikroanalýza, pracuje s množstvím vzorku řádu 10^{-6} g i méně.

Určování látek (prvků, sloučenin, iontů), důkaz (kvalitativní analýza) nebo stanovení (kvantitativní analýza) látek.

Volumetrie viz titrace.

Vylučování, srážení sedimentu, vznik tuhé fáze v roztoku po přidavku roztoku činidla (srážedla).

Vzorek, určitý podíl látky, s nímž se provádí analýza.

Zahušťování, koncentrování, zvětšování koncentrace rozpuštěné látky v roztoku, např. odpařováním rozpouštědla.

Zákon Lambertův-Beerův: hodnota absorbance A při vlnové délce λ je přímo úměrná látkové koncentraci c . V případě jediné absorbující látky platí: $A_\lambda = k c = \varepsilon_\lambda b c$. Konstantou úměrnosti k je součin tloušťky vrstvy b (cm) a molárního absorpčního koeficientu při dané vlnové délce ε_λ , který má rozměr $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Záření ultrafialové, záření v rozsahu vlnových délek 190 až 400 nm.

Záření viditelné, záření v rozsahu vlnových délek 400 až 800 nm.

Zásada (báze), látka schopná vázat protony (podle Brönsteda), popř. látka schopná odštěpovat hydroxidové ionty (podle Arrhenia).

Zkouška (test), druh analýzy k posouzení určitých vlastností suroviny nebo výrobku.

Zlomek hmotnostní, relativní hmotnostní zastoupení určité složky ve směsi (vzorku). Často se vyjadřuje v procentech ($0,01 = 1\%$).

Zrání sedimentu (digesce), ponechání sraženiny ve styku s jejím nasyceným roztokem, obvykle za zvýšené teploty, aby se zvětšila velikost částic sedimentu a tedy zmenšil její povrch v důsledku její polymerace (stárnutí). Tím se zmenší znečištění sedimentu způsobené adsorpcí cizích látek na jejím povrchu.

Zředování, ředění, přidávání rozpouštědla k roztoku, takže koncentrace rozpuštěné látky se zmenšuje.

Ztráta žíháním, váhový úbytek látky při jejím žíhání.

Žíhání, zahřívání látek na vzduchu (obvykle v kelímku) v plameni plynového kahanu, popř. v elektrické pídce na teplotu asi 800-1000 °C. Při tom se odstraní těkavé látky přítomné v původním vzorku nebo vzniklé rozkladem za zvýšené teploty a může docházet k chemickým změnám (na vzduchu k oxidaci).