

Sylabus přednášek z analytické chemie I. v letním semestru 2011/2012

1. Základní pojmy

Úkoly ACH, základní dělení (kvantitativní, kvalitativní, distribuční a strukturní, speciální)

Vzorek, analyt, matrice

Analytický experiment: princip – metoda – postup – návod (SOP)

Metody primární a relativní

Analytický signál, šum, interferent, selektivita, citlivost, mez detekce

Stanovení, důkaz, identifikace

Odběr a zmenšování vzorků, kvartace, reprezentativní vzorek

Příprava vzorku před analýzou, rozpouštění s rozkladem a bez rozkladu, tavení, spalování, mikrovlnný rozklad

Kalibrace, externí kalibrace, metoda standardního přídatku, metoda vnitřního standardu

2. Rovnováhy v roztocích

Rozpouštědla polární a nepolární, slabý a silný elektrolyt, solvatace

Popis rovnováhy – rovnovážná konstanta, aktivita, koncentrace, relativní koncentrace, aktivitní koeficient, iontová síla

Koncentrace celková a rovnovážná, bilance, podmínka elektroneutality

Acidobázické rovnováhy

Typy rozpouštědel, autoprotolýza, konjugovaný pár

pH (definice, způsoby měření pH, kontrola pH)

Silné a slabé protolyty; rovnovážné konstanty protolytických reakcí

Výpočet pH silné kyseliny a zásady, vliv autoprotolýzy vody

Výpočet pH jednosytných a vícesytných slabých kyselin a zásad

Výpočet pH solí slabých protolytů

Výpočet pH tlumičů, tlumivá kapacita

Výpočet pH amfolytů

Komplexotvorné rovnováhy

Pojmy centrální částice, ligand, koordinační vazba, koordinační číslo, chelát
Rovnovážné konstanty komplexotvorných reakcí dílčí a celkové
Ovlivnění tvorby komplexu vedlejšími reakcemi

Srážecí rovnováhy

Heterogenní rovnováha, součin rozpustnosti
Výpočet rozpustnosti látky ve vodě, výpočet rozpustnosti v roztoku vlastních iontů
Vliv pH na rozpustnost hydroxidů

Oxidačně redukční rovnováhy

Oxidačně redukční reakce, redoxní pár, oxidovadlo, redukovadlo, rovnovážný elektroodový potenciál, Nernstova rovnice
Průběh oxidačně redukčních reakcí, vyčíslování rovnic, výpočet formálního oxidačního čísla
Důležitá oxidační a redukční činidla

3. Vážková analýza

Obecný postup vážkové analýzy, srážení, čištění a izolace sraženiny (filtrační kelímky, kvantitativní filtrační papír), sušení a žihání a uchovávání sraženin

Požadavky na vylučovací formu a formu k vážení

Sušina

Srážení z homogenního prostředí

Příklady vážkových analýz použitím anorganických a organických činidel

4. Odměrná analýza

Požadavky na průběh reakce. Přímá a zpětná titrace. Odměrný roztok, titr, základní látky

Titrační křivka a její průběh, výtirovaný podíl, bod ekvivalence, konec titrace

Vizuální indikace konce titrace, indikátory a jejich funkční oblast. Instrumentální sledování průběhu titrace

Titrační automaty

Acidobázické titrace

Titrační činidla, základní látky, acidobázické indikátory a jejich funkční oblast

Průběh titrační křivky – silné a slabé kyseliny a zásady, vícesytné kyseliny (H_3PO_4) a zásady (Na_2CO_3)

Aplikace: stanovení celkové alkality, stanovení amoniakálního dusíku, kjeldahlizace, stanovení kyseliny borité

Titrace v nevodném prostředí

Komplexometrie (chelatometrie)

Titrační činidlo, stechiometrie reakcí, základní látky, metalochromní indikátory a jejich funkce

Titrační křivka

Aplikace: příklady přímé, zpětné a vytěšňovací titrace

Vliv pH na stabilitu komplexů

Srážecí titrace (argentometrie)

Titrační činidlo, základní látka

Titrační křivka

Aplikace: Mohrova metoda (indikátor chroman), Volhardova metoda (indikátor železitá sůl), Fajansova metoda (adsorpční indikátory)

Potenciometrická titrace: stanovení směsi halogenidů

Oxidačně redukční titrace

Základní rozdělení metod a přehled titračních činidel, indikátory vratné, nevratné a specifické, potenciometrická indikace

Titrační křivka

Dichromatometrie – titrační činidlo, indikace konce titrace. Aplikace: stanovení Fe, chemická spotřeba kyslíku

Manganometrie – titrační činidlo, reakce v kyselém a neutrálním prostředí, základní látky, indikace konce titrace. Aplikace: stanovení Fe, peroxidů, nepřímá stanovení oxidovadel založená na oxidaci šťavelové kyseliny

Bromátometrie – titrační činidlo, indikace konce titrace. Aplikace: stanovení As, stanovení organických látek reagujících s bromem

Jodometrie – titrační činidla, základní látky, indikace bodu ekvivalence. Aplikace: přímá titrace redukovadel, nepřímá titrace oxidovadel. Stanovení Cu a redukujících cukrů, vody, jodové číslo tuků

5. Elektroanalytické metody

Základní dělení metod – bez elektrodové reakce a s probíhající elektrodovou reakcí; statické a dynamické

Konduktometrie

Migrace iontů v elektrickém poli, pohyblivost iontů, Ohmův zákon, vodivost, měrná vodivost, molární vodivost

Pohyb iontů H^+ a OH^- v roztoku, kapalinový potenciál a jeho kompenzace

Měření vodivosti, vodivostní cela, kalibrace vodivostní cely

Aplikace: přímá konduktometrie, konduktometrická titrace

Elektrody a články

Definice elektrody, elektrody prvního a druhého druhu, oxidačně redukční a membránové.

Potenciál elektrody

Článek galvanický a elektrolytický, napětí článku, rovnovážné napětí

Katoda a anoda

Zápis elektrochemického článku, stockholmská konvence

Standardní vodíková elektroda

Statické metody – potenciometrie

Referentní elektrody – kalomelová, chloridostříbrná

Měrné elektrody a jejich příklady – kovové, oxidačně redoxní

Iontově selektivní elektrody, membránový potenciál, typy membrán, Nikolského rovnice

Skleněná elektroda a kombinovaná skleněná elektroda, fluoridová elektroda, polymerní elektrody

Aplikace – přímá potenciometrie (měření pH, stanovení F^-), potenciometrická titrace

Dynamické metody

Polarizace elektrod, polarizační křivka, depolarizátor

Přepětí elektrody, rozkladné napětí

Kinetika elektrodových dějů. Transport depolarizátorů – migrace, difuze, konvekce

Difuzní proud a limitní difuzní proud. Průběh polarizační křivky, půlvalnový potenciál

Voltametrie

Řízení potenciálu elektrody, polarizovatelná a nepolarizovatelná elektroda; tříelektrodové zapojení

Polarografie: Jaroslav Heyrovský, rtuťová kapková elektroda a rtuťové dno, jiné typy elektrod, střední difuzní proud (Ilkovičova rovnice), polarogram, kvantitativní a kvalitativní vyhodnocení polarogramu, kapacitní proud, příklady aplikací

Pulzní polarografické techniky – normální a diferenční pulzní polarografie, časový průběh potenciálu a měření proudu, průběh a vyhodnocení polarogramu

Rozpouštěcí voltametrie – průběh potenciálu a záznam rozpouštěcí křivky

Ampérometrie, ampérometrická titrace a ampérometrický detektor

Coulometrie

Faradayův zákon

Coulometrie za řízeného potenciálu, časový průběh proudu, ukončení experimentu, výpočet náboje

Coulometrie za konstantního proudu, primární a sekundární coulometrická titrace, určení bodu ekvivalence, výpočet náboje a množství analytu

Elektrogravimetrie – příklady aplikací (vylučování kovů a oxidů kovů)

6. Spektrometrie

Principy, společné části instrumentace

Principy a dělení metod podle mechanismu interakce, stavu hmoty, oblastí vlnových délek záření a druhu vyměňované energie

Základní vlastnosti záření. Spektrum

Energetické hladiny atomů, elektronové orbitály, kvantová čísla, tvar atomových spekter

Energetické hladiny molekul, typy elektronových orbitalů v molekulách, vibrační a rotační energie molekul, tvar molekulových spekter

Boltzmanův rozdělovací zákon

Základní typy interakce záření s hmotou: emise – absorpce – luminiscence – rozptyl

Kvalitativní vyhodnocení spekter

Kvantitativní vyhodnocení – základní fotometrické veličiny (intenzita toku záření, transmitance, absorbance), Lambertův-Beerův zákon a podmínky jeho platnosti; závislost intenzity emitovaného záření na koncentraci, samoabsorpce; závislost intenzity fluorescenčního záření na koncentraci, fluorescenční výtěžek, zhášení fluorescence

Rozklad záření: hranol, mřížka, monochromátor Czerny Turner, interferenční filtry

Polychromátor

Detekce záření: fotonásobiče, fotodiody

Základní části absorpčních spektrometrů: zdroje záření, absorpční prostředí

Jednopaprskové a dvoupaprskové přístroje

Atomová spektrometrie

Optická emisní spektrometrie

Plamenová emisní spektrometrie – instrumentace, typy plamenů, analyzovatelné prvky, příklady aplikací (zemědělství, klinické laboratoře)

Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – OES) – vznik plazmatu, konstrukce plazmové hlavice, radiální a axiální pozorování, sekvenční a simultánní měření

Starší způsoby excitace – elektrická jiskra a elektrický oblouk, spektrografie, kvantometry

Atomová absorpční spektrometrie

Zdroj záření – výbojka s dutou katodou

Atomizace plamenem – plamen, konstrukce hořáku, typy plamenů

Elektrotermická atomizace – konstrukce kyvety, základní kroky ohřevu, ochranná atmosféra

Interference – absorpce pozadí a jeho korekce pomocí D₂ lampy nebo Zeemanova jevu, tvorba žáruvzdorných sloučenin, ionizační interference

Hydridová technika – analýza Se, As, Sb; generování a atomizace hydridů

Stanovení Hg – metoda studených par, termooxidační způsob

Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Princip vzniku rentgenové fluorescence

Značení čar, Moseleyův zákon

Zdroj budícího záření – rentgenová lampa

Vlnově disperzní a energiově disperzní přístroje

Rozklad rentgenového záření, Braggova rovnice

Detektory – plynové, scintilační, polovodičové

Aplikace a rozsah použití rentgenové fluorescence

Molekulová spektrometrie

Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti

Druhy a vlastnosti a elektronových přechodů – přechody mezi molekulovými orbitaly, přechody s přenosem náboje a v ligandovém poli

Strukturní analýza – chromofory, auxochromy, vliv polarizace rozpouštědla

Kvantitativní analýza – analýza vícesložkových směsí, příklady aplikací, analýza anorganických iontů

Instrumentace – zdroje záření, kyvety

Molekulová fotoluminiscenční analýza v ultrafialové a viditelné oblasti

Vznik fotoluminiscenčních spekter, fluorescence, fosforescence

Jablonského diagram – excitační a relaxační děje v molekule

Vliv struktury molekuly na fotoluminiscenci

Instrumentace – spektrofluorimetr, excitační a emisní spektra

Příklady aplikací – přímá měření, zhášení fluorescence, chromatografický detektor

Absorpční spektrometrie v infračervené oblasti

Oblasti IČ záření, vyjadřování energie záření

Mechanismus interakce záření s molekulou, počet vibračních stavů

Model dvouatomové molekuly – harmonický a anharmonický oscilátor

Typy vibrací

Podmínky absorpce záření – výběrová pravidla, dipólový moment

Typy přechodů – fundamentální, horký, svrchní, kombinační

Instrumentace – Michelsonův interferometr, Fourierova transformace; zdroje pro různé oblasti IČ záření, detektory záření (termoelektrické, pyroelektrické, polovodičové)

Zpracování vzorku: metody využívající průchod záření (kyvety, rozpouštědla, analýza pevných vzorků) a odraz záření (ATR)

Aplikace: kvalitativní analýza – charakteristické vibrace funkčních skupin, „otisk prstu molekuly“; kvantitativní analýza

Spektrometrie nukleární magnetické rezonance

Teoretické principy – jaderný spin, spinové kvantové číslo, orientace spinu v magnetickém poli, energetické přechody mezi stavy jádra, gyromagnetický poměr, rezonanční frekvence, vliv indukce vnějšího magnetického pole, relaxace

Vliv struktury na ^1H -NMR spektra – chemický posun, integrální intenzita a multiplicita signálů

Instrumentace a měření – konstrukce pulzního NMR spektrometru

Aplikace – vyhodnocení ^1H -NMR spekter, spektra jiných jader

7. Separační metody

Základní principy, rozdělení a přehled metod

Extrakce

Distribuční koeficient, distribuční poměr, účinnost extrakce, separační faktor

Extrakce pevná fáze – kapalina: Soxhletův aparát, stanovení tuků

Extrakce kapalina – kapalina: vliv pH na extrakci slabých kyselin zásad, převedení iontů kovů na elektroneutrální částice; extrakce tekutinou v nadkritickém stavu

Extrakce kapalina – pevná fáze: typy sorbentů, experimentální uspořádání

Mikroextrakce na tuhou fázi

Chromatografie – úvod

Stacionární a mobilní fáze, průběh separace složek a mechanismy retence, základní dělení metod. Distribuční (rozdělovací poměr), kapacitní (retenční poměr)

Tvar chromatogramu - retenční čas a objem, mrtvý retenční čas a objem, redukované veličiny; profil chromatografických píků, Gaussova křivka, odchylky od Gaussova profilu

Rozlišení píků, počet teoretických pater a výškový ekvivalent patra, van Deemterův model

Kvalitativní a kvantitativní vyhodnocení

Chromatografie na tenké vrstvě (TLC)

Způsob uložení a druhy stacionárních fází

Průběh experimentu, vybarvení skvrn, retardační faktor

Dvourozměrná analýza

Plynová adsorpční chromatografie (GSC)

Druhy sorbentů, aplikace (plyny a velmi těkavé látky)

Plynová rozdělovací chromatografie (GLC)

Princip separace – vliv teploty varu a polaritý složek na retenci složek; vliv teploty kolony na separaci

Mobilní fáze – nosný plyn (druhy, požadavky na čistotu)

Stacionární fáze – mechanicky a chemicky vázané; kolony – náplňové a kapilární

Způsoby vnášení vzorku do kolony, nástříková komůrka, dělič vzorků, technika „head space“, tepelná desorpce

Detektory v plynové chromatografii – tepelně vodivostní, plamenově ionizační, elektronového záchytu a plamenový fotometrický

Kvalitativní analýza – problém stlačitelnosti plynu, přibližný a čistý retenční objem
Porovnání se standardy – retence v homologické řadě, retenční indexy

Kapalinová adsorpční chromatografie (LSC) (chromatografie s normálními fázemi)

Princip, pořadí eluce složek, druhy stacionárních a mobilních fází, eluční síla, gradientová a izokratická eluce

Kapalinová rozdělovací chromatografie (LLC) (chromatografie s obrácenými fázemi)

Princip, příprava stacionárních fází, vliv substituentu na polaritu stacionární fáze

Druhy mobilních fází a jejich eluční síla

Dělené složky – pořadí eluce, vliv pH na separaci slabých kyselin a zásad, tvorba iontových párů

Gelová permeační chromatografie (GPC, SEC)

Princip, stacionární a mobilní fáze, pořadí eluce složek, závislost elučního objemu na molární hmotnosti složek

Iontově výměnná chromatografie (IEC)

Princip, stacionární fáze – anexy a katexy, příklady funkčních skupin stacionárních fází, mobilní fáze, vliv koncentrace protiontu na separaci složek, průběh analýzy, pořadí separace složek

Použití vodivostního detektoru – potlačovací kolony a iontové supresory

Instrumentace v kapalinové chromatografii

Odplynění a filtrace mobilní fáze, čerpadla (pístová, lineární dávkovač), dávkovací kohout, kolony, detektory (refraktometrický, fotometrický, fluorimetrický, voltametrický, vodivostní)

Chromatografie tekutinou v nadkritickém stavu (SFC)

Princip, mobilní a stacionární fáze, detektor

Aplikace

Elektromigrační metody

Princip separace - migrace iontů v elektrickém poli

Papírová a gelová elektroforéza – princip a aplikace

Izoelektrický bod, izoelektrické fokusování

Kapilární elektroforéza – nanášení vzorku, elektroosmotický tok, vliv pH na EOF, detekce

8. Hmotnostní spektrometrie a kombinované techniky

Obecné principy, základní schéma hmotnostního spektrometru, hmotnostní spektrum
Iontové zdroje – v plynné fázi (elektronová a chemická ionizace), v kapalně fázi (elektrosprej), desorpční techniky

Fragmentace iontů

Analyzátoary (separátory) iontů – sektorový, kvadrupólový

Detekce iontů

Kvalitativní analýza, kvantitativní analýza (izotopové zředování)

Anorganická hmotnostní spektrometrie – ICP/MS (instrumentace, interference, aplikace)

Kombinované techniky

9. Hodnocení analytických výsledků

Chyby analytických výsledků (hrubé, systematické, náhodné)

Správnost, přesnost (opakovatelnost, reprodukovatelnost)

Kalibrační vzorky: primární a sekundární etalony, referenční a certifikované referenční materiály, jednoprvkové (sloučeninové) roztoky

Princip metody nejmenších čtverců

Intervaly spolehlivosti, nejistota analytického výsledku

Testy významnosti

Systém řízení jakosti – validace metod, regulační diagramy, mezilaboratorní testy

Doporučená literatura:

- Kealey, Haynes, Analytical Chemistry, Oxford 2002 (lze zakoupit v prodejně skript nebo si vypůjčit v knihovně)
- Matějka a kol., Slovník analytické chemie, VŠCHT 2005 (pouze elektronická verze na stránkách edičního centra www.vscht.cz/eds)
- Volka a kol., Analytická chemie I., VŠCHT 2000
- Volka a kol., Analytická chemie II., VŠCHT 1997 (lze zakoupit v prodejně skript)
- Volka a kol., Příklady z analytické chemie pro bakaláře, VŠCHT 2010 (lze zakoupit v prodejně skript nebo prohlédnout na stránkách edičního centra www.vscht.cz/eds)
- Teoretické úvody Návodů pro laboratorní cvičení z analytické chemie I. a II. (lze prohlédnout na stránkách našeho ústavu www.vscht.cz/anl)