



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Modulární výuka jako nástroj odezvy vzdělávacího systému na potřeby praxe
CZ.1.07/2.2.00/28.0029

Stanovení pikrové kyseliny diferenčně pulsní voltametrií

Kyselina pikrová je žlutá krystalická látka málo rozpustná ve vodě (14 g/l). Připravuje se nitrací fenolu nebo nitrací 4-hydroxybenzen-1,3-disulfonové kyseliny. Je známá především svým využitím k výrobě trhavin. Dále se využívá v kožedělném průmyslu, při výrobě barevného skla, jako mořidlo textilií, reagens, v medicíně atd.

Kyselina pikrová exploduje při zahřátí na teplotu 300 °C nebo iniciací rozbuškou. Jako trhavina se používala ve formě taveniny, případně ve směsi s dalšími nitrosloucheninami (např. Ekrazit). Mnohem citlivější ke tření, nárazu a zahřátí než samotná kyselina pikrová jsou její soli, pikráty. Prakticky se uplatnil např. pikrát draselný, který byl součástí směsí různých trhavin a střelivin, dnes již neužívaných. Jedinými pikráty, které se v dnešní době využívají jako výbušniny pro vojenské účely, jsou pikrát olovnatý (třaskavina) a zejména pikrát amonný, který patří mezi trhaviny s vyšší odolností vůči nárazu.

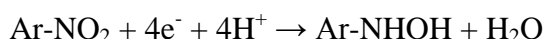
Jelikož kyselina pikrová obsahuje snadno elektrochemicky redukovatelnou nitroskupinu, lze využít k jejímu stanovení voltametrické techniky.

Úkol:

1. Najděte vhodné pH pro stanovení kyseliny pikrové ve vodě metodou diferenčně pulsní voltametrie (DPV).
2. Stanovte koncentraci kyseliny pikrové v předloženém vzorku metodou kalibrační přímky a metodou standardního přídatku.

Princip:

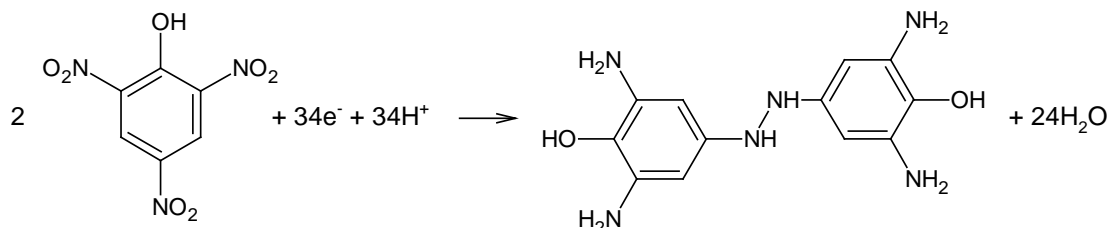
Aromatické nitrosloucheniny jsou na rtuťové kapkové elektrodě redukovatelné v celém rozsahu pH. V kyselém prostředí probíhá redukce ve dvou stupních. V prvním je nitroskupina redukována čtyřmi elektrony na hydroxylamin:



Ve druhém dochází k další redukci na amin:



Coulometrickým měřením bylo zjištěno, že se pikrová kyselina redukuje v silně kyselém prostředí přijetím 17 elektronů na bis-(4-hydroxy-3,5-diaminofenyl)-hydrazin:



který pravděpodobně podléhá benzidinovému přesmyku na substituovaný *o*-benzidin.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Modulární výuka jako nástroj odezvy vzdělávacího systému na potřeby praxe CZ.1.07/2.2.00/28.0029

Přístroje a pomůcky:

Eko Tribo Polarograf (Polaro-Sensors, Praha) v tříelektrodevém zapojení s pracovní visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE), referentní argentschloridovou elektrodou a pomocnou platinovou elektrodou

pH-metr inoLab (WTW, Weilheim, Německo) s kombinovanou skleněnou elektrodou

elektromagnetická míchačka s míchadlem

Chemikálie:

základní Britton-Robinsonův pufr

0,2M NaOH

vodný roztok pikrové kyseliny ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l)

roztoky pufrů pro kalibraci pH-metru

destilovaná voda

Upozornění: S pikrovou kyselinou pracujte opatrně jako s výbušninou. Vysušená může explodovat, je-li vystavena teplu, ohni, tření nebo otřesu. Zamezte jejímu styku s betonem a kovovými předměty, kdy mohou vznikat explozivní pikráty (vápenatý, železnatý atd.). Vodou smáčená pikrová kyselina není explozivní.

Pracovní postup:

1. Měření závislosti na pH

Ze základního Brittonova-Robinsonova pufru a 0,2M NaOH připravte sadu pufrů o pH 2 – 7 (po jednotce pH). Do polarografické nádoby odpipetujte 2 ml pufru, vypočtené množství $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l roztoku pikrové kyseliny a destilované vody tak, aby její výsledná koncentrace v celkovém objemu 10 ml byla $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Nádobku s roztokem upevněte do stojanu polarografu a rozpuštěný kyslík z roztoku odstraňte 5 minutovým bubláním dusíkem. Na přístroji nastavte parametry měření (viz níže) a spusťte měření. Zaznamenanou křivku uložte. Postupně změřte diferenčně pulsní voltamogramy pikrové kys. ve všech připravených pufrech a nejděte optimální pH pro voltametrické stanovení.

Nastavení parametrů

Počáteční potenciál 200 mV

Konečný potenciál -1000 mV

Rychlost 20 mV/s

doba bublání 300 s

počet scanů 1

potenciál akumulace 0 mV

doba akumulace 0 s

klidová doba 5 s

výška pulsu -50 mV

šířka pulsu 80 ms

2. Měření kalibrační závislosti

Do 25 ml odměrných baněk připravte sérii kalibračních roztoků pikrové kyseliny v koncentračním rozmezí $1 \cdot 10^{-6}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l (minimálně 5 bodů kalibrační křivky). Do každé odměrné baňky odpipetujte 5 ml roztoku pufru o vhodném pH, vypočtený objem



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Modulární výuka jako nástroj odezvy vzdělávacího systému na potřeby praxe

CZ.1.07/2.2.00/28.0029

standardního roztoku $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l pikrové kyseliny a doplňte vodou po rysku. Do polarografické nádoby odeberte 10 ml kalibračního roztoku a zaznamenejte DP voltamogram.

3. Stanovení pikrové kyseliny

Vzorek v odměrné baňce doplňte po rysku destilovanou vodou. Do 25 ml odměrné baňky odeberte 1 ml vzorku, přidejte 5 ml pufru a doplňte vodou po rysku. Do polarografické nádoby odeberte 10 ml roztoku vzorku a po odstranění kyslíku změřte DP voltamogram. Podle výšky proudového signálu přidejte do nádoby se vzorkem vhodný objem přídatku standardu $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l pikrové k. a po 2 minutovém probublání dusíkem změřte křivku s přídatkem. Stejně změřte voltamogramy po dalších dvou přídatcích standardu. Obsah pikrové kyseliny ve vzorku vyhodnoťte jednak z kalibrační křivky, jednak z přídatků standardu.

Vyhodnocení:

1. V programu Polar vyberte z hlavního menu **Hodnocení**, napište název látky a jako metodu zvolte **Standardní přídavek**. Odečtěte proudy a potenciály píků pikrové kyseliny změřené při různých hodnotách pH. Sestrojte grafické závislosti potenciálů píků E_p a proudů píků i_p na pH.
2. V programu Polar v hlavním menu vyberte **Hodnocení**, metoda **Kalibrační křivka**. Sestrojte z naměřených dat kalibrační křivku, určete parametry regresní přímky a vypočtěte mez detekce a mez stanovitelnosti. Kalibrační přímku použijte k vyhodnocení molární koncentrace pikrové kyseliny v předloženém vzorku
3. Vyhodnoťte měření metodou standardního přídatku. Vyberte **Hodnocení** – **Standardní přídavek**. Určete molární koncentraci pikrové kyseliny ve vzorku.

Výslednou molární koncentraci pikrové kyseliny v předloženém vzorku vyjádřete intervalem spolehlivosti pro hladinu významnosti 0,05 zvlášť pro každou metodu stanovení.