

Kvalitativní analýza prvků důležitých z hlediska biologie a toxikologie

Lékařské obory užívají ve svých specializovaných laboratořích (klinická biochemie, molekulární biologie aj.) celé řady **analytických metod**.

Chemickou analýzou (rozbořem) rozumíme řadu operací, které se provádějí s analyzovaným (zkoumaným) materiálem, aby se zjistilo:

1. jeho chemické složení – **kvalitativní analýza**, důkazy jednotlivých složek,
2. množství jednotlivých složek – **kvantitativní analýza**.

Kvalitativní analýza téměř vždy předchází kvantitativní analýze. Ze zkoumaného materiálu se odebírá průměrný vzorek, který se posuzuje předběžnou analýzou suchou cestou (vzhled, barva vzorku, chování při pyroreakci – žhánání v plameni, zbarvení plamene atd.) a mokrou cestou (důkazy chemických sloučenin ve vodných roztocích).

Většina anorganických sloučenin ve vodných roztocích disociuje na ionty – kladně nabitě kationty a záporně nabitě anionty. K důkazům jednotlivých iontů (kationtů, event. aniontů) v roztocích se nejčastěji používá srážecích analytických reakcí, které jsou vlastně podvojnou záměnou (konverzí) iontů za vzniku málo rozpustného produktu dané iontové sloučeniny, který se vyloučí z roztoku jako bílá event. barevná sraženina. Ostatní ionty zůstávají většinou nezměněny v (matečném) roztoku nad sraženinou. Málo rozpustné iontové sloučeniny nejsou však ve vodě absolutně nerozpustné, jde pouze o kvantitativní rozdíly v jejich rozpustnostech, které mohou být ale značné, viz přibližné rozpustnosti iontových sloučenin, popř. součiny rozpustnosti iontových sloučenin. Tabeľované hodnoty rozpustnosti anorganických sloučenin jsou uvedeny ve většině chemických tabulek. V nemalé míře se používají k důkazům jednotlivých iontů též reakce, při kterých vznikají barevné většinou rozpustné méně disociované koordinační sloučeniny, komplexy.

K určení jednotlivých kationtů a aniontů ve směsných vzorcích se pak používá nejrůznějších systematických postupů, využívajících reakcí se **skupinovými činidly**, které rozdělují jednotlivé ionty do analytických tříd. Konkrétní ionty se stanovují speciálními cílenými reakcemi po předchozím postupném vylučování ostatních kationtů a aniontů. Nejznámější analytický kvalitativní postup pro stanovení kationtů je postup sulfanový (dříve sirovočíkový). Tyto systematické postupy jsou však pracné a zdoluhavé a v současné době se nahrazují volnějšími a cílevědomějšími kombinacemi skupinových a selektivních reakcí. Analýza se přizpůsobuje individuální povaze vzorku.

Skupinová činidla

Velmi často používaná skupinová činidla, která slouží k rychlému orientačnímu **zjištění kationtů**, jsou: kyselina chlorovodíková HCl, kyselina sírová H₂SO₄, nasycený roztok sulfanu H₂S v kyselém prostředí, bílý sulfid amonný (NH₄)₂S, alkalické hydroxidy NaOH, KOH, amoniak NH₃, NH₄OH, uhličitan amonný (NH₄)₂CO₃, alkalický jodid KI, hydrolytické reakce (snižování kyselosti roztoku ředěním vodou, přidávkem octanu sodného).

Skupinová činidla pro **zjištění aniontů** jsou: roztok barnaté soli Ba(NO₃)₂, stříbrné soli AgNO₃, oxidační reakce s MnO₄⁻, s I₂, redukční reakce s I⁻.

Stanovení kationtů

Podle sulfanového postupu jsou kationty rozděleny do 5 analytických tříd:

I. třída

Ag⁺, Pb²⁺, Hg₂²⁺. Skupinovým činidlem je **HCl**. Chloridy těchto kationtů jsou nerozpustné ve vodě, rovněž tak jejich sulfidy, viz tab. součinů rozpustnosti.

II.a třída

Cu²⁺, Hg²⁺, Bi³⁺. Skupinovým činidlem je sulfan **H₂S** z kyselého prostředí (stačí nepatrná koncentrace S²⁻ k vysrážení sulfidů těchto kationtů), viz Ks. Chloridy těchto kationtů jsou ve vodě rozpustné. Sulfidy jsou nerozpustné ve zředěných kyselinách, v hydroxidu amonném NH₄OH a ve žlutém sulfidu amonném (NH₄)₂S_x.

II.b třída

As³⁺. Sulfidy jsou rozpustné ve žlutém sulfidu amonném (NH₄)₂S_x.

III. třída

Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Skupinovým činidlem je bílý sulfid amonný, **$(\text{NH}_4)_2\text{S}$** (jeho úplná disociace zaručuje vysokou koncentraci S^{2-} nutnou k vysrážení sulfidů těchto kationtů, viz Ks). Sulfidy jsou již rozpustné ve zředěných kyselinách, hydrolýzou se štěpí na sulfan a příslušný hydroxid kovu.

IV. třída

Ca^{2+} , Ba^{2+} . Skupinové činidlo je uhličitán amonný **$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$** . Sulfidy těchto kationtů jsou ve vodě rozpustné, uhličitany tvoří bílé sraženiny, které se rozpouští ve zředěných i silných kyselinách, přičemž uniká plyný oxid uhličitý.

V. třída

Mg^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ . Skupinové činidlo neexistuje, každý kation se zkouší speciálními reakcemi, využívá se též barevných plamenných reakcí některých kationtů.

Stanovení aniontů

Podobným způsobem jako kationty se i anionty rozdělují do tří analytických tříd podle jejich reakcí s barnatou a stříbrnou solí, dále pak podle reakcí a chování vzniklých sloučenin s dalšími činidly. V některé literatuře se uvádí rozdělení aniontů do 4 tříd (SO_4^{2-} , F^- tvoří samostatnou třídu).

I. třída

CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , F^- . Srážejí se dusičnanem **barnatým i stříbrným**.

II. třída

Cl^- , I^- , CN^- , S^{2-} , HS^- , NO_2^- . Srážejí se dusičnanem **stříbrným**.

III. třída

NO_3^- , ClO_4^- , MnO_4^- . Nesrážejí se s žádným skupinovým činidlem.

Součin rozpustnosti

Součin rozpustnosti odvozujeme ze vztahu pro rovnovážné konstanty, které charakterizují rovnováhy chemických reakcí v heterogenních soustavách. U srážecích reakcí ve vodných roztocích, užívaných v kvalitativní analýze, se ustanovuje rovnováha mezi nezreagovanými ionty v roztoku nad sraženinou a tuhou fází sraženiny. Např. pro málo rozpustnou sloučeninu (sraženinu) Ag_2CrO_4 , vznikající podle chemické rovnice



platí pro rovnovážný stav

$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Ag}_2\text{CrO}_4]}.$$

Protože při srážení je roztok nerozpustné sloučeniny nasycen a látková koncentrace nerozpustné sloučeniny je konstantní, bude také konstantní součin rovnovážné konstanty a koncentrace nerozpustné sloučeniny.

Dostáváme vztah

$$K_s = K \cdot [\text{Ag}_2\text{CrO}_4] = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Obecně tedy je součin rozpustnosti K_s dán součinem rovnovážných koncentrací iontů v roztoku nad sraženinou, umocněných na stechiometrické koeficienty dané chemické reakce. Součiny rozpustnosti řady látek jsou tabelovány.

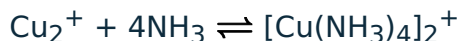
Podle součinu rozpustnosti můžeme posuzovat i vypočítat rozpustnosti látek za různých podmínek, závisí na teplotě, pH a přítomnosti dalších cizích iontů v roztoku. Tohoto lze využít v kvalitativní analýze, může se tak ovlivnit podle potřeby analytických postupů srážení málo rozpustných sloučenin za účelem jejich lepších separací a důkazů.

Komplexní sloučeniny

(viz též *Koordinačně kovalentní vazba*)

Komplexní sloučeniny, koordinační sloučeniny (komplexy) mohou být molekuly nebo ionty, které obsahují centrální částici, atom nebo ion, na kterou jsou koordinační kovalentní vazbou vázány ligandy. Centrálními částicemi bývají většinou atomy nebo ionty přechodných prvků s neobsazenými valenčními orbitaly, které mohou přijímat volné elektronové páry, jsou to **akceptory elektronů**. Nejlépe tvoří jádra komplexů *d* a *f*-prvky, hůře *p*-prvky a nejhůře *s*-prvky. **Ligandy (donory elektronů)** mohou být anionty, např. Cl^- – chloro, Br^- – bromo, CN^- – kyano, OH^- – hydroxo, nebo i neutrální molekuly, které mají atom s volným elektronovým párem, např. H_2O – aqua, NH_3 – ammin, NO – nitrosyl, CO – karbonyl. Maximální počet jednovazných ligandů kolem centrální částice se nazývá **koordinační číslo** sloučenin, bývá jím nejčastěji číslo 6, 4, 8, 2. Koordinační sloučeniny mohou obsahovat komplexní kationt, aniont, nebo obojí. Názvosloví těchto sloučenin je pojednáno v ^[1].

Komplexní sloučeniny jsou většinou ve vodě rozpustné, méně disociované a vzhledem ke koordinačním vazbám se liší od svých původních složek barvou i rozpustností. Mají proto široké použití v analytické chemii. V roztocích komplexních sloučenin se ustavuje chemická rovnováha, např.



V tomto případě platí

$$K_k = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

K_k je **konstanta stability komplexu**; čím je hodnota K_k větší, tím je komplex stabilnější a naopak.

Mezi komplexní sloučeniny patří též chelátové komplexy (**cheláty**). V těchto komplexech bývá ligandem organická sloučenina, která může obsadit najednou i více koordinačních míst kolem centrálního atomu, obsahuje více volných elektronových párů. Chelatotvorné činidlo je organická látka, která poskytuje nejméně dva volné elektronové páry na vznik dativní vazby. Některá tato činidla se používají v analytické chemii při titračních stanoveních, i jinak, např. chelatotvorné činidlo EDTA (etylendiamintetraoctová kyselina a její soli), biuret a jiné. Řada chelatotvorných činidel se používá v medicíně při akutních otravách kationty některých dvoj- i trojmocných kovů, k jejich vyvázání a odstranění z organismu. Fyziologicky významné jsou též chelátové struktury u mnohých enzymů, dále pak např. hemoglobin, chlorofyl a jiné biologické pigmenty.

Příklady některých anorganických sloučenin významných v medicíně a toxikologii

Ag	stříbro	koloidní stříbro, baktericidní účinky, dezinfekce studní, Sagen, amalgamy
Al(OH) ₃	hydroxid hlinitý	antacidum
As ₂ O ₃	oxid arsenitý	silně toxický, otrušík
BaSO ₄	síran barnatý	použití v rentgenologii, Intestibar
CaCl ₂	chlorid vápenatý	podává se při nedostatku vápníku
CaSO ₄	síran vápenatý	sádra
CO	oxid uhelnatý	toxický plyn, otravy svítiplynem
CO ₂	oxid uhličitý	pufrovací systém krve, sycené nápoje
Fel ₂	jodid železnatý	podává se při nedostatku železa
HCO ₃ ⁻	hydrogenuhlíčanový anion	pufrovací systém krve
H ₃ BO ₃	kyselina boritá	borová voda, dezinfekce, součást očních kapek
H ₂ O ₂	peroxid vodíku	dezinfekční roztok
HCl	kyselina chlorovodíková	obsažena v žaludečních šťávách
Hg	rtuť	stomatologie, amalgamy
Hg ₂ Cl ₂	chlorid rtuťný	kalomel, měrné elektrody při měření pH
HgCl ₂	chlorid rtuťnatý	silně toxický
KCl	chlorid draselný	podává se při nedostatku draslíku
KCN	kyanid draselný	silně toxický, cyankáli
KI	jodid draselný	jodidace pitné vody a kuchyňské soli
KMnO ₄	manganistan draselný	silné oxidační činidlo, dezinfekční prostředky
KNO ₂	dusitan draselný	antidotum při otravách kyanidy
Li ₂ CO ₃	uhlíčan lithný	psychofarmakum (stabilizátor nálady)
Mg(OH) ₂	hydroxid hořečnatý	antacidum
MgSO ₄	síran hořečnatý	projímavé účinky, laxativa
Na ₂ HPO ₄	hydrogenfosforečnan sodný	pufrovací systém krve a moči
NaCl	chlorid sodný	fyzilogický roztok
NaClO	chlornan sodný	dezinfekční činidlo, Savo
Na ₂ CO ₃	uhlíčan sodný	změkčovadlo vody (soda), regulátor kyselosti v potravinách
NaF	fluorid sodný	fluorizace vody, zubní pasty, ve vyšších dávkách toxický
Na ₂ PO ₃ F	fosforečnan-fluorid sodný	zubní pasty
NaH ₂ PO ₄	dihydrogenfosforečnan sodný	pufrovací systém krve a moči
NaHCO ₃	hydrogenuhlíčan sodný	pufrovací systém krve, antacidum, kypřící prášky do pečiva
NH ₄ Cl	chlorid amonný	v preparátu Salnatrex při neslané dietě, salmiak – suché články
NH ₄ HCO ₃	hydrogenuhlíčan amonný	kypřící prášky do pečiva
(NH ₄) ₂ SO ₄	síran amonný	používá se k vysolování bílkovin
Pb ₃ O ₄ (2PbO + PbO ₂)	oxid olovnato-olovičitý	toxický, suřík, základní nátěrové barvy
SO ₂	oxid siřičitý	toxický plyn, znečištění ovzduší
TiO ₂	oxid titaničitý	titanová běloba
ZnO	oxid zinečnatý	součást některých masť

Odkazy

Reference

1. HIRŠOVÁ, Danuše. *Chemické názvosloví. Základní pravidla českého, tradičního latinského a mezinárodního latinského lékopisného názvosloví*. 2. vydání. Praha : Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0761-1.

Použitá literatura

- BUBNOVÁ, Eva, et al. *Praktická cvičení z lékařské chemie a biochemie*. 1. vydání. Praha : Karolinum, 1997. 97 s. ISBN 80-7184-498-5.
- KARLÍČEK, Rolf, et al. *Analytická chemie pro farmaceuty*. 2. vydání. Praha : Karolinum, 2001. 281 s. ISBN 80-246-0348-9.
- KRAML, Jiří, et al. *Návody k praktickým cvičením z lékařské chemie a biochemie*. 2. vydání. Praha : Karolinum, 1999. 312 s. ISBN 80-246-0020-X.
- KÜSTER, Friedrich W a A THIEL. *Chemicko-analytické výpočetní tabulky*. 1. vydání. Praha : Academia, 1988.

329 s.

- SÝKORA, Václav a Vladimír ZÁTKA. *Příruční tabulky pro chemiky*. 2. vydání. Praha : SNTL, 1960. 237 s.
- MALONE, Leo J. *Basic Concepts of Chemistry*. 4. vydání. New York : Wiley & Sons, cop, 1994. 684 s. ISBN 0-471-53590-7.
- VODRÁŽKA, Zdeněk. *Fyzikální chemie pro biologické vědy*. 1. vydání. Praha : Academia, 1982. 565 s.