

**SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY**

# **CHEMICKÁ OLYMPIÁDA**

**62. ročník, školský rok 2025/2026**

Kategória EF

**Domáce kolo**

**ÚLOHY Z PRAXE**

## ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF – 62. ročník – šk. rok 2025/2026

Domáce kolo

**Matúš Tomášik**

|                                          |
|------------------------------------------|
| Maximálne 100 pomocných bodov = 50 bodov |
|------------------------------------------|

|                                        |
|----------------------------------------|
| Doba riešenia: bez časového obmedzenia |
|----------------------------------------|

Ťažba a spracovanie ropy patria medzi významné priemyselné činnosti s nemalým dopadom na životné prostredie – od priameho zásahu do krajiny a využívania prírodných zdrojov, až po riziko vzniku havárií so závažnými ekologickými následkami. Aktuálnou témou je znečistenie vodných tokov ťažkými kovmi v dôsledku úniku ropných škvŕn v menej rozvinutých krajinách, akou je napríklad Nigéria. Medzi tieto kovy patria predovšetkým arzén, olovo, kadmium, ortuť, meď, chróm, zinok, železo, atď. Výskyt ťažkých kovov v súvislosti s únikmi ropných látok nie je primárne daný ich výskytom v samotnej rope, ale často súvisí so spracovateľskými technológiami, či použitím rôznych prídavných látok v procese spracovania ropy. Prítomnosť ťažkých kovov nepriaznivo vplyva najmä na vodné organizmy. V prvom rade je preto snahou takémuto úniku zabrániť, no ak už k nemu dôjde, zabezpečiť odstránenie týchto látok alebo aspoň znížiť ich koncentrácie na úroveň maximálnych prípustných hodnôt stanovených legislatívou.

Jedným zo spôsobov, ako možno zabezpečiť zníženie koncentrácie ťažkých kovov v povrchových vodách pri takýchto únikoch je iónová výmena, resp. adsorpcia, pričom na tento účel možno využiť syntetické iónomeniče (ionexy) alebo prírodné materiály, akými sú napríklad zeolity. Zeolity sú zo štruktúrneho hľadiska hydratované hlinítokremičitany s mikroporóznou kryštalickou štruktúrou, vyznačujúce sa relatívne vysokou iónovýmennou a adsorpčnou kapacitou. Využitie nachádzajú najmä v procesoch úpravy vôd, v poľnohospodárstve, stavebníctve alebo napríklad aj v petrochemickom priemysle, kde slúžia ako katalyzátory v procese katalytického krakovania.

Praktická časť 62. ročníka chemickej olympiády bude venovaná štúdiu vlastností zeolitov a možností ich využitia pri odstraňovaní ťažkých kovov z vôd. Úlohy budú mať predovšetkým výskumný charakter a ich výsledkom budú reálne experimentálne dáta, ktoré možno v praxi využiť pri návrhu procesov a zariadení na úpravu znečistených povrchových vôd. Zameriame sa najmä na vyhodnocovanie adsorpčných rovnováh iónov  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , ako aj na štúdium a kvantifikáciu elúcie týchto kovov z kolóny naplnenej zeolitom, pričom budeme porovnávať afinitu adsorbenta k jednotlivým iónom. V poslednej časti sa budeme venovať samotnej aplikácii zeolitov pri odstraňovaní iónov kovov z neznámej vzorky a budeme hodnotiť efektivitu tohto procesu. Na kvantifikáciu kationov kovov budeme

využívať najmä odmerné (chelátometria, jódometria, alkalimetria) a spektrálne (kolorimetria) analytické metódy.

Riešenie úloh študijného kola Vám ponúka množstvo príležitostí na osvojenie si laboratórnych techník a zručností potrebných pre úspešné absolvovanie vyšších súťažných kôl, ktoré sú v priamej nadväznosti na študijné kolo. Pri riešení jednotlivých úloh, ako aj pri príprave na vyššie súťažné kolá dôrazne odporúčam pracovať s uvedenými literárnymi zdrojmi a s autorským riešením.

*Náplňou úloh študijného kola je:*

- *vyhodnotiť parametre adsorpčných rovnováh pre adsorpciu  $\text{Cu}^{2+}$  iónov a  $\text{Cr}^{3+}$  iónov na prírodnom zrnitom zeolite,*
- *namerať a vyhodnotiť elučné krivky pre elúciu  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  iónov z prírodného zrnitého zeolitu,*
- *aplikovať prírodný zeolit pri odstraňovaní  $\text{Cr}^{3+}$  iónov z modelovej vzorky odpadovej vody a stanoviť efektivitu tohto procesu.*

#### **Odporúčaná literatúra:**

Čermáková L. a kol., *Analytická chémia 2 pre 4. ročník SPŠCH študijného odboru analytická chémia*, Bratislava: Alfa, 1993. ISBN 80-05-01035-4.

CHEN, Xunjun. Modeling of experimental adsorption isotherm data. *Information*. 2015, 6(1), s. 14–22. Dostupné na: <https://doi.org/10.3390/info6010014>

INGLEZAKIS, Vassilis J. The concept of „capacity“ in zeolite ion-exchange systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, roč. 281, s. 68–79, Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.082>

TOWNSEND, Rodney P.; COKER, Eric N. Ion exchange in zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Amsterdam: Elsevier, 2001, roč. 137, s. 467–524. Dostupné na: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80253-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80253-6)

*Súčasná učebnica analytickej chémie na stredných školách.*

K dispozícii sú nasledovné chemické látky a roztoky:

- prírodný zrnitý zeolit ZeoAqua (klinoptilolit, zrnitostná frakcia 1–2,5 mm), dodaný spoločnosťou ZeoCem, a.s., Bystré, Slovenská republika,
- tuhý pentahydrát síranu meďnatého, p.a.,
- odmerný roztok chelatónu 3 ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),
- odmerný roztok hydroxidu sodného ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),
- roztok hydroxidu sodného ( $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ ),
- tuhý uhličitan vápenatý, p.a.,
- roztok kyseliny chlorovodíkovej ( $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$ ),
- tuhý pentahydrát tiosíranu sodného, p.a.,
- tuhý jodičnan draselný, p.a.,
- tuhý jodid draselný, p.a.,
- rozpustný škrob, p.a.,
- roztok kyseliny sírovej ( $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ ),
- koncentrovaný roztok amoniaku, p.a.,
- zriedený roztok amoniaku (1:1),
- amoniakálny tlmivý roztok  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 10),
- acetátový tlmivý roztok  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ,
- roztok manganistanu draselného ( $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ),
- tuhá kyselina askorbová, p.a.,
- roztok chloridu sodného ( $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$ ),
- roztok chloridu sodného ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),
- tuhý citran amónny, p.a.,
- roztok indikátora metylčerveň,
- tuhý indikátor murexid,
- tuhý indikátor eriochrómová čerň T.

Tab. 1 Identifikácia nebezpečnosti použitých látok a zmesí podľa nariadenia (ES) č. 1272/2008 (CLP).

| Názov chemikálie                                                             | H vety                                                                         | P vety                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Zeolit ZeoAqua                                                               | Látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES. |                                                                 |
| Síran meďnatý, pentahydrát                                                   | H302, H315, H319, H410                                                         | P273, P305+P351+P383, P501                                      |
| Chelatón 3, roztok                                                           | H290, H315, H319                                                               | P280, P302+P352, P305+P351+P338                                 |
| Hydroxid sodný, roztok                                                       | H290, H314                                                                     | P280, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310                      |
| Uhličitan vápenatý                                                           | Látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES. |                                                                 |
| Kyselina chlorovodíková, roztok                                              | H315, H335                                                                     | P260, P280, P305+P351+P338, P310                                |
| Tiosíran sodný, pentahydrát                                                  | Látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES. |                                                                 |
| Jodičnan draselný                                                            | H272, H302, H319                                                               | P210, P220, P280, P301+P312, P305+P351+P338                     |
| Jodid draselný                                                               | H372                                                                           | P270                                                            |
| Škrob, rozpustný                                                             | Látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES. |                                                                 |
| Kyselina sírová, roztok                                                      | H290, H314                                                                     | P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P308+P311 |
| Amoniak, roztok                                                              | H315, H319                                                                     | P280, P302+P352, P305+P351+P383, P337+P313                      |
| Amoniakálny tlmivý roztok ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ )    | H302, H314, H400                                                               | P273, P280, P310                                                |
| Acetátový tlmivý roztok ( $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ) | Zmes nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.  |                                                                 |
| Manganistan draselný, roztok                                                 | H411                                                                           | P273, P391, P501                                                |
| Kyselina askorbová                                                           | Látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES. |                                                                 |
| Chlorid sodný, roztok                                                        | Zmes nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.  |                                                                 |
| Citran amónny                                                                | H315, H319, H335                                                               | P261, P280, P302+P352, P304+P340, P305+P351+P338                |
| Metylčerveň, roztok                                                          | Zmes nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES.  |                                                                 |
| Murexid                                                                      | Látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES. |                                                                 |
| Eriochrómová čerň T                                                          | Látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č. 1272/2008/ES. |                                                                 |

## Úloha A: Príprava roztokov a stanovenie ich presnej koncentrácie

### Úloha A1: Príprava roztokov

- A1.1. Vypočítajte množstvo pentahydrátu síranu meďnatého potrebné na prípravu 100 cm<sup>3</sup> zásobného roztoku Cu<sup>2+</sup> iónov s koncentráciou blízkou  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pripravte roztok meďnatej soli rozpustením vypočítaného množstva v deionizovanej vode.
- A1.2. Vypočítajte množstvo chelatónu 3 potrebné na prípravu 200 cm<sup>3</sup> odmerného roztoku o približnej koncentrácii  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Odmerný roztok máte pripravený.
- A1.3. Riedením roztoku chelatónu 3 pripraveného v bode A1.2. pripravte 100 cm<sup>3</sup> odmerného roztoku chelatónu 3 s koncentráciou blízkou  $c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ .
- A1.4. Vypočítajte objem roztoku hydroxidu sodného ( $w = 0,4$ ) potrebný na prípravu 200 cm<sup>3</sup> odmerného roztoku s koncentráciou blízkou  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Odmerný roztok so známou koncentráciou máte pripravený.
- A1.5. Vypočítajte hmotnosť uhličitanu vápenatého potrebnú na prípravu 100 cm<sup>3</sup> štandardného roztoku s koncentráciou blízkou  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . Roztok pripravte podľa nasledovného postupu: Vypočítané množstvo CaCO<sub>3</sub> navážte s analytickou presnosťou a kvantitatívne preneste do vhodnej kadičky. Pridajte 25 cm<sup>3</sup> deionizovanej vody a po malých množstvách postupne pridávajte roztok HCl ( $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) až do úplného rozpustenia uhličitanu vápenatého. Vznikajúci oxid uhličitý odstráňte varom. Roztok po vychladnutí kvantitatívne preneste do odmernej banky, doplňte po značku deionizovanou vodou a zhomogenizujte. Vypočítajte presnú koncentráciu štandardného roztoku.
- A1.6. Vypočítajte množstvo pentahydrátu tiosíranu sodného potrebné na prípravu 200 cm<sup>3</sup> odmerného roztoku o približnej koncentrácii  $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . Odmerný roztok následne pripravte.
- A1.7. Navážením presne asi 0,143 g jodičnanu draselného pripravte 200 cm<sup>3</sup> štandardného roztoku KIO<sub>3</sub>. Vypočítajte presnú koncentráciu štandardného roztoku.
- A1.8. Pripravte škrobový maz rozpustením 0,5 g škrobu v 100 cm<sup>3</sup> studenej deionizovanej vody. Roztok povarte asi 2 minúty. Po vychladnutí roztok škrobu prelejte do nádoby z tmavého skla a uchovávajte ho v chladničke.

### Úloha A2: Stanovenie presnej koncentrácie roztokov

- A2.1. Zo štandardného roztoku uhličitanu vápenatého pipetujte do titračnej banky 20,0 cm<sup>3</sup>, pomocou roztoku hydroxidu sodného ( $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) upravte pH na hodnotu 12, pridajte malé množstvo indikátora murexid a titrujte roztokom chelatónu 3 s koncentráciou blízkou  $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  z ružového do fialového sfarbenia. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení a vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3.

- A2.2. Určenie presnej koncentrácie zásobného roztoku  $\text{Cu}^{2+}$  vykonajte podľa nasledovného postupu: Do titračnej banky pipetujte  $10,0 \text{ cm}^3$  zásobného roztoku  $\text{Cu}^{2+}$ , pridajte pár kvapiek indikátora metylčerveň a také množstvo odmerného roztoku chelatónu 3 ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), až sa roztok v banke sfarbí do fialova (*Pozn.: Roztok chelatónu 3 pridávajú pomocou byrety*). Uvoľnenú kyselinu titrujte odmerným roztokom hydroxidu sodného s koncentráciou približne  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  do vymiznutia fialového sfarbenia. Postup opakujte toľkokrát, až sa po prídavku odmerného roztoku chelatónu 3 už prítomná kyselina neuvoľní. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení a vypočítajte presnú koncentráciu zásobného roztoku meďnatých iónov.
- A2.3. Do jódovej banky pipetujte  $50,0 \text{ cm}^3$  štandardného roztoku  $\text{KIO}_3$  a pridajte asi  $0,5 \text{ g}$  tuhého jodidu draselného. Po úplnom rozpustení KI pridajte odmerným valcom  $5 \text{ cm}^3$  roztoku kyseliny sírovej ( $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Vylúčený jód ihneď titrujte odmerným roztokom tiosíranu sodného do žltého sfarbenia. Potom ku zmesi pridajte  $1 \text{ cm}^3$  škrobového mazu a ďalej titrujte do vymiznutia modrého sfarbenia. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení a vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku tiosíranu sodného.

### Úloha B: Vyhodnotenie parametrov adsorpčných rovnováh ťažkých kovov na zeolite

Klinoptilolit patrí do zeolitickej skupiny heulanditov. Vyznačuje sa vysokou iónovýmennou kapacitou a selektivitou, vysokou schopnosťou sorpcie plynov, termostabilitou a vysoko špecifickým povrchom. Klinoptilolit nachádza široké využitie v poľnohospodárstve, chovateľstve, stavebníctve a pri čistení odpadových vôd alebo spalín v rôznych odvetviach priemyslu.

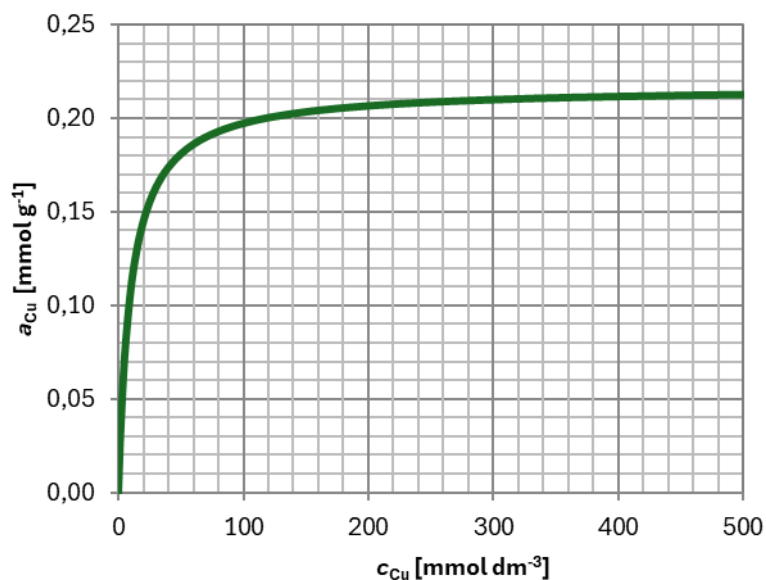
Mechanizmus účinku zeolitu pri odstraňovaní ťažkých kovov z vôd spočíva v kombinácii iónovej výmeny a povrchovej adsorpcie. Mriežková štruktúra zeolitu obsahuje kationy  $\text{Na}^+$  alebo  $\text{H}^+$ , ktoré sa pri kontakte s čisteným roztokom uvoľňujú a sú nahrádzané iónmi ťažkých kovov ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  atď.). Časť iónov ťažkých kovov sa môže súčasne viazať aj v póroch a na povrchu zeolitu pomocou slabších väzbových interakcií. Vtedy hovoríme o adsorpcii. Výsledný mechanizmus účinku zeolitov je teda daný predovšetkým iónovou výmenou, ktorá je častokrát sprevádzaná povrchovou adsorpciou.

### Úloha B1: Vyhodnotenie parametrov adsorpčnej izotermy pre meďnaté ióny

- B1.1. Určte parametre Langmuirovej adsorpčnej izotermy pre adsorpciu  $\text{Cu}^{2+}$  iónov na prírodnom zeolite odčítaním z grafu na Obr. 1. Langmuirova adsorpčná izoterma je definovaná vzťahom:

$$a_i = a_{i,\max} \frac{K_i c_i}{1 + K_i c_i} \quad (1)$$

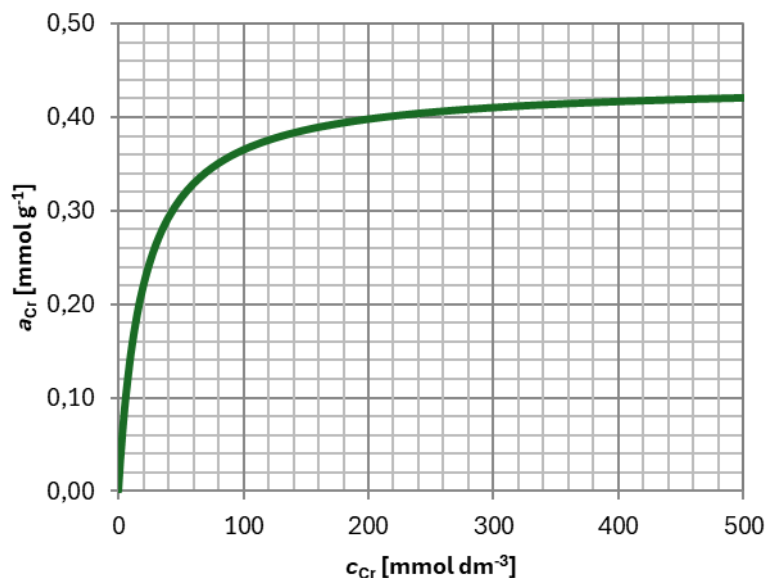
kde  $a_{i,\max}$  je maximálne naadsorbované množstvo iónu  $i$  na jednotku hmotnosti adsorbenta v  $\text{mmol g}^{-1}$ ,  
 $K_i$  je afinitný parameter Langmuirovej adsorpčnej izotermy v  $\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1}$ ,  
 $c_{i,\text{in}}$  je počiatočná koncentrácia iónu  $i$  v  $\text{mmol dm}^{-3}$ .



Obr. 1 Adsorpčná izoterma pre adsorpciu  $\text{Cu}^{2+}$  na prírodnom zeolite frakcie 1–2,5 mm pri 25 °C.

### Úloha B2: Vyhodnotenie parametrov adsorpčnej izotermy pre chromité ióny

B2.1. Určte parametre Langmuirovej adsorpčnej izotermy pre adsorpciu  $\text{Cr}^{3+}$  iónov na prírodnom zeolite odčítaním z grafu na Obr. 2 podobne, ako v úlohe B1.1.



Obr. 2 Adsorpčná izoterma pre adsorpciu  $\text{Cr}^{3+}$  na prírodnom zeolite frakcie 1–2,5 mm pri 25 °C.

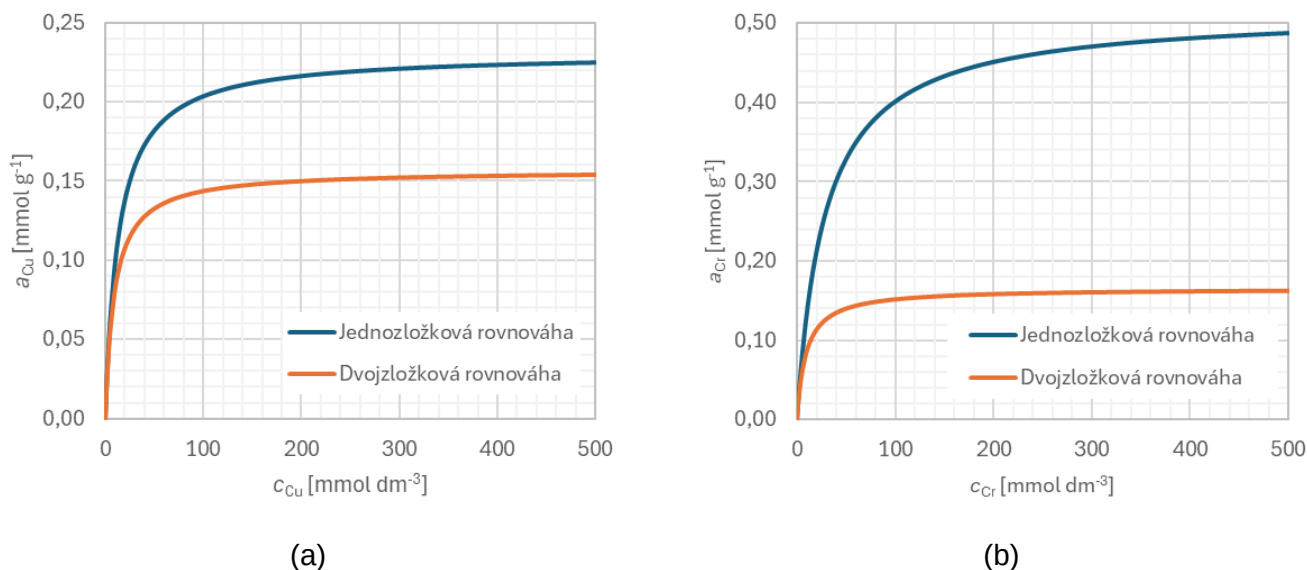
### Úloha B3: Vyhodnotenie adsorpčných rovnováh v zmesi $\text{Cu}^{2+}$ a $\text{Cr}^{3+}$

Dôležitým poznatkom pri štúdiu adsorpcie v zmesi iónov ťažkých kovov je vedieť opísať, ako sa tieto ióny vzájomne ovplyvňujú pri viazaní na aktívne miesta zeolitu. V praxi sa len zriedka stretávame s jednoduchými roztokmi obsahujúcimi iba jeden druh iónov – znečistené povrchové alebo odpadové vody zvyčajne obsahujú viacero iónov ťažkých kovov súčasne. Ich vzájomná prítomnosť môže viesť k zmenám sorpčnej kapacity, selektivity a účinnosti adsorpcie. Viaczložkové adsorpčné rovnováhy nám preto poskytujú realistickejší obraz o účinnosti odstraňovania ťažkých kovov zo znečistených vôd.

B3.1. V grafoch na obrázku Obr. 3 sú znázornené priebehy adsorpčných izoteriem pre adsorpciu  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  na prírodnom zeolite pre roztoky obsahujúce iba jeden druh iónov, a v zmesi iónov ťažkých kovov. Takúto závislosť možno opísať dvojzložkovou Langmuirovou adsorpčnou izotermou v tvare:

$$a_i = a_{i,\max} \frac{K_i c_i}{1 + K_i c_i + K_j c_j} \quad (2)$$

Porovnajte, ako sa zmení maximálne naadsorbované množstvo a afinita adsorbenta k danému iónu v prítomnosti ďalšieho kovu.



Obr. 3 Porovnanie adsorpcie (a)  $\text{Cu}^{2+}$  a (b)  $\text{Cr}^{3+}$  iónov na prírodnom zeolite v jednoduchých roztokoch a v zmesiach iónov ťažkých kovov.



## Úloha C: Štúdium elučných charakteristík iónov ťažkých kovov na zeolite

Zeolity okrem úpravy vody a odstraňovania nežiadúcich iónov môžeme využiť aj ako stacionárnu fázu v elučnej chromatografii. Elučná chromatografia je separačná metóda, pri ktorej zmes separovaných látok prechádza stacionárnou fázou, pričom jednotlivé zložky zmesi sú postupne uvoľňované a unášané mobilnou fázou na základe ich rozdielnej afinity k stacionárnej fáze. Zaznamenávaním koncentrácie látky na výstupe z kolóny v závislosti od pridaného objemu mobilnej fázy (eluenta) získame tzv. elučnú krivku – grafickú interpretáciu procesu elučnej chromatografie. Zo získaných elučných kriviek možno určiť nielen kvalitatívne, ale i kvantitatívne parametre; veľkosť plochy elučného píku priamo súvisí s množstvom iónov uvoľnených zo zeolitu. Takto získané experimentálne údaje nám poskytujú obraz o afinitách jednotlivých iónov ťažkých kovov k zeolitu a o možnostiach ich prípadnej separácie.

### Úloha C1: Meranie elučnej krivky pre meďnaté ióny

- C1.1. Pred samotným meraním je potrebné chromatografickú kolónu naplniť zeolitom a pripraviť ju na meranie. Pri príprave kolóny postupujte podľa nasledovného postupu: Navážte presne 50 gramov zeolitu frakcie 1,0–2,5 mm s presnosťou na dve desatinné miesta. Hmotnosť použitého zeolitu zapíšte do odpovedového hárka. Dno kolóny vysteľte malým množstvom vaty a návažok kvantitatívne premiestnite do kolóny. Adsorbent v kolóne premyte dvakrát 25 cm<sup>3</sup> deionizovanej vody. Pri premývaní dbajte na to, aby nedošlo k rozvíreniu náplne kolóny a nevznikali v nej žiadne vzduchové dutiny. Potom zeolit premyte jedenkrát 25 cm<sup>3</sup> roztoku chloridu sodného ( $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a premývajte takým množstvom deionizovanej vody, pokiaľ eluát nebude číry. Po ukončení premývania hladinu vody upravte tak, aby bola na úrovni zeolitu. (*Pozn.: Pôvodnú hladinu adsorbenta označte fixkou na vonkajšej strane kolóny.*)
- C1.2. Dôležitým faktorom pri elučnej chromatografii je prietok mobilnej fázy. Merania budeme uskutočňovať pri prietoku mobilnej fázy približne 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Aby meranie bolo reprodukovateľné, zmerajte objemový prietok podľa nasledovného postupu: Kolónou pri mierne pootvorenom kohútiku nechajte pretekať mobilnú fázu (použite deionizovanú vodu). Eluát zachytávajte do odmerného valca, pričom meranie ukončíte pri dosiahnutí určitého objemu elutátu (napríklad 10 cm<sup>3</sup>). Dĺžku trvania elúcie určte pomocou stopiek. Zo známeho objemu a času elúcie určte objemový prietok eluátu. Meranie opakujte trikrát a výsledky zapíšte do odpovedového hárka. *Pozn.: Po presnom určení objemového prietoku je vhodné si pomocou fixky naznačiť na kohútiku mieru pootočenia, aby ste mohli kedykoľvek nastaviť známy prietok mobilnej fázy.*

- C1.3. Pripravte 50 cm<sup>3</sup> roztoku Cu<sup>2+</sup> iónov s koncentráciou približne 0,05 mol dm<sup>-3</sup> riedením zásobného roztoku Cu<sup>2+</sup> ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pripraveného v úlohe A1.1. Vypočítajte presnú koncentráciu pripraveného roztoku.
- C1.4. Na adsorbent naneste 5,0 cm<sup>3</sup> roztoku Cu<sup>2+</sup> iónov pripraveného v bode C1.3. Hladinu roztoku upravte na úroveň zeolitu, pričom tento podiel eluátu nezachytávajte. Pridajte 10,0 cm<sup>3</sup> roztoku chloridu sodného ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a nechajte ho pretekať kolónou prietokom približne 1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Eluát zachytávajte do skúmavky označenej príslušným číslom. Keď hladina roztoku NaCl dosiahne úroveň adsorbenta, vymeňte skúmavku na zachytávanie eluátu za čistú, a pridajte ďalších 10,0 cm<sup>3</sup> mobilnej fázy.
- C1.5. Postup opísaný v bode C1.4. opakujte až do postupného pridania 250 cm<sup>3</sup> roztoku chloridu sodného ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).
- C1.6. Namerajte kalibračnú krivku pre kolorimetrické stanovenie koncentrácie Cu<sup>2+</sup> iónov podľa nasledovného postupu: Zo zásobného roztoku Cu<sup>2+</sup> iónov o koncentrácii približne 0,1 mol dm<sup>-3</sup> pipetujte 25,0 cm<sup>3</sup> do 100 cm<sup>3</sup> odmernej banky, doplňte po značku deionizovanou vodou a vypočítajte presnú koncentráciu tohto roztoku. Z takto zriedeného roztoku pipetujte do 25 cm<sup>3</sup> odmerných baniek objemy uvedené v tabuľke Tab. 2. Pridajte po 2,0 cm<sup>3</sup> zriedeného roztoku amoniaku (1:1), doplňte deionizovanou vodou po značku a zmerajte absorbanciu roztokov oproti blanku pri vlnovej dĺžke 590 nm. Vypočítajte presné koncentrácie kalibračných roztokov. Meranie pre každý roztok opakujte trikrát a výsledok zapíšte do odpovedového hárka. Z nameraných údajov zostrojte kalibračnú závislosť v aplikácii MS Excel alebo na milimetrový papier.

Tab. 2 Príprava kalibračných roztokov pre kolorimetrické stanovenie Cu<sup>2+</sup>.

| Banka č.                                    | Blank | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
|---------------------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Zriedený roztok Cu <sup>2+</sup> iónov [ml] | 0     | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| Amoniak (1:1) [ml]                          | 2,0   | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |

- C1.7. Určte koncentráciu Cu<sup>2+</sup> iónov v jednotlivých podieloch eluátu podľa nasledovného postupu: Obsah jednotlivých skúmaviek kvantitatívne preneste do 25 cm<sup>3</sup> odmerných baniek, pridajte po 2,0 cm<sup>3</sup> zriedeného roztoku amoniaku (1:1), doplňte po značku deionizovanou vodou a zmerajte absorbanciu oproti blanku pri vlnovej dĺžke 590 nm. Jednotlivé merania opakujte trikrát. Vypočítajte koncentráciu Cu<sup>2+</sup> iónov v jednotlivých podieloch eluátu a výsledky zapíšte do odpovedového hárka.
- C1.8. V programe MS Excel alebo na milimetrový papier zostrojte z nameraných údajov závislosť koncentrácie Cu<sup>2+</sup> iónov v eluáte od pretečeného objemu eluátu. Z elučnej krivky odčítajte retenčný objem pre Cu<sup>2+</sup>.

C1.9. Určte množstvo uvoľnených  $\text{Cu}^{2+}$  iónov ako plochu elučného píku. Na výpočet plochy elučného píku môžete použiť napríklad lichobežníkovú metódu. Ako správne riešenie sa uzná akákoľvek iná metóda, ktorá bude viesť k správnomu výsledku. Výsledné množstvo uvoľnených  $\text{Cu}^{2+}$  iónov zapíšte do odpovedového hárka. Určte, koľko % z pôvodného množstva sa eluovalo.

## Úloha C2: Vyhodnotenie merania elučnej krivky pre chromité ióny

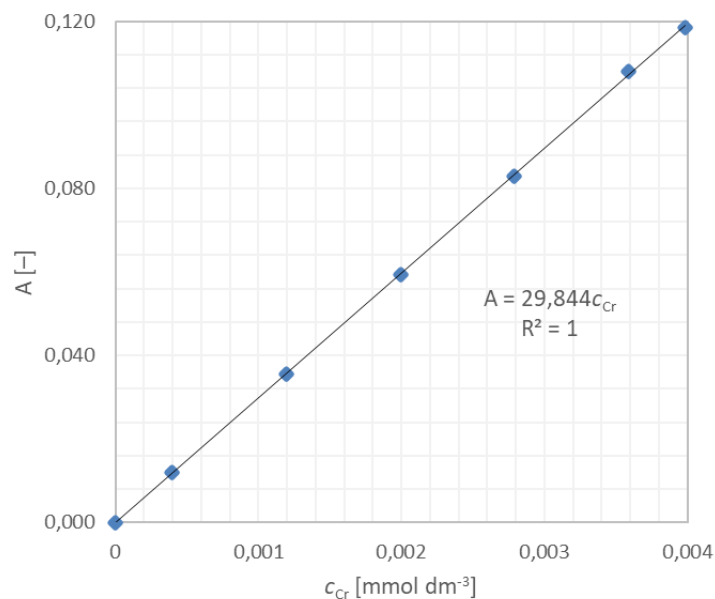
C2.1. Na presne 50 g regenerovaného adsorbenta v chromatografickej kolóne sa nanieslo  $5,0 \text{ cm}^3$  roztoku o koncentrácii  $\text{Cr}^{3+}$  iónov  $c = 0,0498 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pri elúcii  $\text{Cr}^{3+}$  iónov sa postupovalo rovnako, ako v prípade  $\text{Cu}^{2+}$  iónov podľa postupu uvedeného v bodoch C1.4. a C1.5.

C2.2. Koncentrácia  $\text{Cr}^{3+}$  iónov v jednotlivých podieloch elutátu sa stanovila kolorimetricky podľa nasledovného postupu: Pred vlastným stanovením sa z jednotlivých podielov elutátu pipetovalo po  $0,5 \text{ cm}^3$  do  $50 \text{ cm}^3$  odmerných baniek. Z takto pripravených roztokov vzoriek sa pipetovalo po  $2,0 \text{ cm}^3$  do skúmaviek, pridalo sa po  $1,0 \text{ cm}^3$  roztoku kyseliny sírovej ( $c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a  $1,0 \text{ cm}^3$  roztoku manganistanu draselného s koncentráciou  $c = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ . Reakčné zmesi sa zahrievali na vriacom vodnom kúpeli po dobu 40 minút. Po vychladnutí sa priadlo pár kvapiek 4 %-ného roztoku  $\text{NaN}_3$  na redukciu nadbytočného množstva  $\text{KMnO}_4$ , a skúmavky sa opäť zahriali na teplotu približne  $60^\circ\text{C}$  na 3 minúty. Po ochladení v ľadovom kúpeli sa obsah skúmaviek kvantitatívne preniesol do príslušných odmerných baniek objemu  $25 \text{ cm}^3$ , pridalo sa po  $2,0 \text{ cm}^3$  25 %-ného roztoku difenylkarbazidu, a objem sa doplnil deionizovanou vodou po značku. Po 10 minútach sa zmerala absorbancia jednotlivých roztokov oproti blanku pri  $540 \text{ nm}$ .

Tab. 3 Výsledky kolorimetrického stanovenia koncentrácie  $\text{Cr}^{3+}$  po elúcii zo zeolitu.

| Objem eluenta<br>[cm <sup>3</sup> ] | 0     | 10    | 20    | 30    | 40    | 50    | 60    | 70    | 80    | 90    | 100   | 110   | 120   |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Absorbanica [-]                     | 0,000 | 0,013 | 0,069 | 0,063 | 0,049 | 0,036 | 0,029 | 0,024 | 0,019 | 0,017 | 0,015 | 0,014 | 0,012 |
| Objem eluenta<br>[cm <sup>3</sup> ] | 130   | 140   | 150   | 160   | 170   | 180   | 190   | 200   | 210   | 220   | 230   | 240   | 250   |
| Absorbanica [-]                     | 0,010 | 0,008 | 0,007 | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

C2.3. Na základe nameraných dát uvedených v tabuľke Tab.5 a kalibračnej závislosti pre kolorimetrické stanovenie koncentrácie  $\text{Cr}^{3+}$  zobrazenej na Obr. 4 v programe MS Excel alebo na milimetrový papier zostrojte závislosť koncentrácie  $\text{Cr}^{3+}$  iónov v eluáte od pretečeného objemu elutátu. Z elučnej krivky odčítajte retenčný objem pre  $\text{Cr}^{3+}$ .



Obr. 4 Kalibračná krivka pre kolorimetrické stanovenie koncentrácie  $Cr^{3+}$ .

C2.4. Určte množstvo uvoľnených  $Cr^{3+}$  iónov ako plochu elučného píku. Výsledné množstvo uvoľnených  $Cr^{3+}$  iónov zapíšte do odpovedového hárka. Určte, koľko % z pôvodného množstva sa eluovalo.

### Úloha C3: Porovnanie elučných charakteristík $Cu^{2+}$ a $Cr^{3+}$ na zeolite

C3.1. Na základe odčítaných retenčných objemov  $Cu^{2+}$  a  $Cr^{3+}$  rozhodnite, či je možné tieto ióny chromatograficky separovať s použitím zeolitu. Aký ďalší faktor, súvisiaci najmä s tvarom elučného píku, bude rozhodovať o tom, či je možné dané ióny od seba oddeliť?

C3.2. Porovnajte % eluovaného, resp. zachyteného množstvo  $Cu^{2+}$  a  $Cr^{3+}$  iónov na zeolite. Na základe tohto údaje rozhodnite, voči ktorému iónu má stacionárna fáza väčšiu afinitu. Výsledok porovnajte s predpokladom vychádzajúcim z parametrov adsorpčných rovnováh jednotlivých kovov.

### Úloha D: Znižovanie koncentrácie $Cr^{3+}$ iónov v odpadovej vode adsorpciou na zeolite

Posledná časť úloh študijného kola je zameraná na praktické využitie zeolitov pri odstraňovaní iónov ťažkých kovov z odpadových vôd. Cieľom je znížiť koncentráciu  $Cr^{3+}$  iónov v modelovej vzorke odpadovej vody na požadovaný limit, na základe viaczožkových adsorpčných rovnováh predpokladať, či je tento limit možné dosiahnuť, a tento predpoklad experimentálne overiť.

### Úloha D1: Stanovenie koncentrácie $Cu^{2+}$ iónov vo vzorke pred úpravou na zeolite

D1.1. Vzorke odpadovej vody je pripravená v odmernej banke s objemom  $200\ cm^3$ . Doplníte banku po značku deionizovanou vodou a roztok zhomogenizujete.

- D1.2. Z roztoku vzorky pipetujte na jódometrické stanovenie  $\text{Cu}^{2+}$  20,0 cm<sup>3</sup> do jódovej banky, pridajte 5 cm<sup>3</sup> roztoku kyseliny sírovej ( $c = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a 2 g tuhého jodidu draselného. Titrujte odmerným roztokom tiosíranu sodného o približnej koncentrácii 0,05 mol dm<sup>-3</sup> do vyjasnenia roztoku. Pridajte 5,0 cm<sup>3</sup> škrobového mazu a dotitrujte do odfarbenia roztoku. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení a namerané hodnoty zapíšte do odpovedového hárka.
- D1.3. Vypočítajte koncentráciu  $\text{Cu}^{2+}$  iónov v pôvodnej vzorke.

### **Úloha D2: Stanovenie koncentrácie $\text{Cr}^{3+}$ iónov vo vzorke pred úpravou na zeolite**

- D2.1. Pred stanovením koncentrácie  $\text{Cr}^{3+}$  je potrebné vzorku zriediť. Z roztoku vzorky odpadovej vody pipetujte 10,0 cm<sup>3</sup> do 100 cm<sup>3</sup> odmernej banky. Banku doplňte po značku deionizovanou vodou a zhomogenizujte.
- D2.2. Na vlastné stanovenie pipetujte do kadičky 20,0 cm<sup>3</sup> zriedeného roztoku vzorky, pridajte 20,0 cm<sup>3</sup> roztoku manganistanu draselného s koncentráciou 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, 2,0 cm<sup>3</sup> acetátového tlmivého roztoku a nechajte 20 minút stáť pri laboratórnej teplote.
- D2.3. Pripravte aparáturu na jednoduchú filtráciu cez hladký filter. Po uplynutí predpísaného času reakčné zmesi prefiltrujte.
- D2.4. Zachytený oxid manganičitý na filtri niekoľkokrát premyte deionizovanou vodou a odstráňte zvyšky nezreagovaného manganistanu draselného.
- D2.5. Filter so zachyteným  $\text{MnO}_2$  preneste do titračnej banky, pridajte malé množstvo tuhej kyseliny askorbovej a približne 25,0 cm<sup>3</sup> deionizovanej vody. Obsah banky miešajte dovtedy, kým sa všetok  $\text{MnO}_2$  nerozpustí.
- D2.6. Po úplnom rozpustení oxidu manganičitého pridajte 2,0 cm<sup>3</sup> koncentrovaného roztoku amoniaku a 5,0 cm<sup>3</sup> amoniakálneho tlmivého roztoku (pH 10).
- Pozn.: S koncentrovaným roztokom amoniaku pracujte v digestore!!!*
- D2.7. Roztok v banke rýchlo zahrejte na približne 60 °C, pridajte asi 0,5 g citranu amónneho, malé množstvo tuhého indikátora eriochrómová čerň T, a titrujte odmerným roztokom chelátónu 3 o približnej koncentrácii 0,005 mol dm<sup>-3</sup> z fialového do modrého sfarbenia.
- D2.8. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení a namerané hodnoty zapíšte do odpovedového hárka.
- D2.9. Vypočítajte koncentráciu  $\text{Cr}^{3+}$  iónov v pôvodnej vzorke.

### **Úloha D3: Úprava vzorky odpadovej vody na zeolite**

- D3.1. Vykonajte regeneráciu adsorbenta podľa nasledovného postupu: Zeolit premyte dvakrát 25 cm<sup>3</sup> roztoku chloridu sodného ( $c = 3 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Po ukončení desorpcie adsorbent v kolóne premyte ešte dvakrát 25 cm<sup>3</sup> deionizovanej vody. Pri premývaní dbajte na to, aby nedošlo k rozvíreniu náplne kolóny a nevznikali v nej žiadne vzduchové dutiny. Po ukončení premývania hladinu vody upravte tak, aby bola na úrovni zeolitu.

- D3.2. Na regenerovaný adsorbent v kolóne kvantitatívne naneste 25,0 cm<sup>3</sup> pôvodného roztoku vzorky odpadovej vody a hladinu roztoku upravte na úroveň zeolitu.
- D3.3. Vzorku nechajte kolónou pretekať prietokom približne 1 cm<sup>3</sup>/min. Následne kolónu premývajte deionizovanou vodou a eluát zachytávajte do 100 cm<sup>3</sup> odmernej banky. Premývanie ukončíte, keď hladina eluátu v odmernej banke dosiahne úroveň rysky.
- D3.4. Po ukončení elúcie regenerujte zeolit v kolóne podľa postupu uvedeného v bode D3.1.

#### **Úloha D4: Stanovenie koncentrácie Cr<sup>3+</sup> iónov vo vzorke po úprave na zeolite**

- D4.1. Na stanovenie koncentrácie Cr<sup>3+</sup> vo vzorke odpadovej vody po úprave na zeolite pipetuje 20,0 cm<sup>3</sup> z eluátu. Vlastné stanovenie vykonajte podľa postupu uvedeného v bodoch D2.2. až D2.7.
- D4.2. Vypočítajte koncentráciu Cr<sup>3+</sup> iónov v eluáte a adsorbované množstvo Cr<sup>3+</sup> v mmol g<sup>-1</sup>. Je možné takýmto postupom dosiahnuť odstránenie 50 % celkového obsahu Cr<sup>3+</sup> z odpadovej vody?
- D4.3. Porovnajete teoretický predpoklad adsorbovaného množstva Cr<sup>3+</sup> pri známej koncentrácii Cu<sup>2+</sup> vo vzorke odpadovej vody vychádzajúci z dvojzložkovej adsorpčnej rovnováhy, z úlohy B3 s experimentom.

## ODPOVEĎOVÝ HÁROK Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF – 62. ročník – šk. rok 2025/2026

Študijné kolo

|                          |                                                                                                                                                       |                      |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Škola:                   |                                                                                                                                                       |                      |
| Meno súťažiaceho:        |                                                                                                                                                       |                      |
| Počet pridelených bodov: |                                                                                                                                                       | Podpis hodnotiteľa:  |
| Úloha A                  |                                                                                                                                                       |                      |
| A1.1.                    | Výpočet hmotnosti pentahydrátu síranu meďnatého ( $M_r(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 249,68$ ):                                         |                      |
| A1.2.                    | Výpočet hmotnosti chelátónu 3 ( $M_r(\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 372,242$ ):                                                  |                      |
| A1.3.                    | Výpočet potrebného objemu roztoku chelátónu 3 ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ):                                                                      |                      |
| A1.4.                    | Výpočet potrebného objemu 40 %-ného roztoku hydroxidu sodného ( $M_r(\text{NaOH}) = 39,997$ ; $\rho(40\% \text{ NaOH}) = 1,4299 \text{ g cm}^{-3}$ ): |                      |
| A1.5.                    | Výpočet hmotnosti uhličitanu vápenatého ( $M_r(\text{CaCO}_3) = 100,09$ ):                                                                            |                      |
|                          | Navážená hmotnosť $\text{CaCO}_3$                                                                                                                     | $m(\text{CaCO}_3) =$ |
|                          | Výpočet presnej koncentrácie štandardného roztoku $\text{Ca}^{2+}$ :                                                                                  |                      |

|       |                                                                                                                                  |                     |  |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--|
| A1.6. | Výpočet hmotnosti pentahydrátu tiosíranu sodného ( $M_r(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = 248,17$ ): |                     |  |
|       |                                                                                                                                  |                     |  |
| A1.7. | Navážená hmotnosť $\text{KIO}_3$                                                                                                 | $m(\text{KIO}_3) =$ |  |
|       | Výpočet presnej koncentrácie štandardného roztoku $\text{KIO}_3$ ( $M_r(\text{KIO}_3) = 214,001$ ):                              |                     |  |
| A2.1. | Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3:                                                                                          |                     |  |
|       |                                                                                                                                  |                     |  |
|       | Akceptovaná hodnota $V_{\text{OR}}(\text{Na}_2\text{EDTA}) =$                                                                    |                     |  |
|       | Zápis stechiometrickej rovnice deja prebiehajúceho pri štandardizácii:                                                           |                     |  |
|       | Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku chelatónu 3:                                                                      |                     |  |
| A2.2. | Spotreba odmerného roztoku hydroxidu sodného:                                                                                    |                     |  |
|       |                                                                                                                                  |                     |  |
|       | Akceptovaná hodnota $V_{\text{OR}}(\text{NaOH}) =$                                                                               |                     |  |
|       | Zápis stechiometrických rovníc dejov prebiehajúcich pri stanovení:                                                               |                     |  |
|       | Výpočet presnej koncentrácie zásobného roztoku meďnatej soli:                                                                    |                     |  |
| A2.3. | Spotreba odmerného roztoku tiosíranu sodného:                                                                                    |                     |  |
|       |                                                                                                                                  |                     |  |
|       | Akceptovaná hodnota $V_{\text{OR}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) =$                                |                     |  |



|         |                                                                                                                                     |                       |                                                                         |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------|
|         | Zápis stechiometrických rovníc dejov prebiehajúcich pri štandardizácii:                                                             |                       |                                                                         |
|         | Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku tiosíranu sodného:                                                                   |                       |                                                                         |
| Úloha B |                                                                                                                                     |                       |                                                                         |
| B1.1.   | Odčítané parametre Langmuirovej adsorpčnej izotermy pre adsorpciu Cu <sup>2+</sup> :                                                |                       |                                                                         |
|         | a <sub>Cu<sup>2+</sup>,max</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]                                                                            |                       | K <sub>Cu<sup>2+</sup></sub> [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]      |
| B2.1.   | Odčítané parametre Langmuirovej adsorpčnej izotermy pre adsorpciu Cr <sup>3+</sup> :                                                |                       |                                                                         |
|         | a <sub>Cr<sup>3+</sup>,max</sub> [mmol g <sup>-1</sup> ]                                                                            |                       | K <sub>Cr<sup>3+</sup></sub> [dm <sup>3</sup> mmol <sup>-1</sup> ]      |
| B3.1.   | Porovnanie parametrov adsorpčnej izotermy pre adsorpciu Cu <sup>2+</sup> z čistého roztoku a za prítomnosti Cr <sup>3+</sup> iónov: |                       |                                                                         |
|         | Porovnanie parametrov adsorpčnej izotermy pre adsorpciu Cr <sup>3+</sup> z čistého roztoku a za prítomnosti Cu <sup>2+</sup> iónov: |                       |                                                                         |
| Úloha C |                                                                                                                                     |                       |                                                                         |
| C1.1.   | Navážená hmotnosť zeolitu                                                                                                           | m <sub>zeolit</sub> = |                                                                         |
| C1.2.   | Objem eluátu, V <sub>el</sub> [cm <sup>3</sup> ]                                                                                    | Čas, τ [s]            | Objemový prietok, V̇ <sub>el</sub> [cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> ] |
|         | 1.                                                                                                                                  |                       |                                                                         |
|         | 2.                                                                                                                                  |                       |                                                                         |
|         | 3.                                                                                                                                  |                       |                                                                         |
|         | Priemerná hodnota:                                                                                                                  |                       |                                                                         |

|       |                                                                                                                                |       |     |     |     |     |     |     |     |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|       | Vzorový výpočet objemového prietoku mobilnej fázy v kolóne:                                                                    |       |     |     |     |     |     |     |     |
| C1.3. | Výpočet potrebného objemu zásobného roztoku $\text{Cu}^{2+}$ ( $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) na prípravu zriedeného roztoku: |       |     |     |     |     |     |     |     |
|       | Výpočet presnej koncentrácie zriedeného zásobného roztoku $\text{Cu}^{2+}$ :                                                   |       |     |     |     |     |     |     |     |
| C1.6. | Výpočet presnej koncentrácie zriedeného zásobného roztoku $\text{Cu}^{2+}$ :                                                   |       |     |     |     |     |     |     |     |
|       | Banka č.                                                                                                                       | Blank | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
|       | Zriedený roztok $\text{Cu}^{2+}$ [ $\text{cm}^3$ ]                                                                             | 0     | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
|       | Amoniak (1:1) [ $\text{cm}^3$ ]                                                                                                | 2,0   | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
|       | Koncentrácia $\text{Cu}^{2+}$ [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ]                                                                        |       |     |     |     |     |     |     |     |
|       | $A_{590\text{nm}}$ [–]                                                                                                         | 0,000 |     |     |     |     |     |     |     |
|       | Vzorový výpočet koncentrácie ľubovoľného kalibračného roztoku:                                                                 |       |     |     |     |     |     |     |     |
|       | Priložená kalibračná závislosť pre kolorimetrické stanovenie koncentrácie $\text{Cu}^{2+}$ iónov:                              |       |     |     |     |     |     |     |     |
|       |                                                                                                                                |       |     |     |     |     |     |     |     |
|       |                                                                                                                                |       |     |     |     |     |     |     |     |

|       |                                                                            |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C1.7. | Objem eluenta [cm <sup>3</sup> ]                                           | 0     | 10    | 20    | 30    | 40                                      | 50    | 60    | 70    | 80    | 90    |
|       | A <sub>590nn</sub> [-]                                                     | 0,000 |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Koncentrácia Cu <sup>2+</sup> v eluáte [mmol dm <sup>-3</sup> ]            | 0     |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Objem eluenta [cm <sup>3</sup> ]                                           | 100   | 110   | 120   | 130   | 140                                     | 150   | 160   | 170   | 180   | 190   |
|       | A <sub>590nn</sub> [-]                                                     |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Koncentrácia Cu <sup>2+</sup> v eluáte [mmol dm <sup>-3</sup> ]            |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Objem eluenta [cm <sup>3</sup> ]                                           | 200   | 210   | 220   | 230   | 240                                     | 250   |       |       |       |       |
|       | A <sub>590nn</sub> [-]                                                     |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Koncentrácia Cu <sup>2+</sup> v eluáte [mmol dm <sup>-3</sup> ]            |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Vzorový výpočet koncentrácie Cu <sup>2+</sup> v ľubovoľnom podiele eluátu: |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
| C1.8. | Priložená elučná krivka pre Cu <sup>2+</sup> ióny:                         |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Odčítaný retenčný objem                                                    |       |       |       |       | V <sub>R1</sub> =                       |       |       |       |       |       |
| C1.9. | Vypočítané eluované množstvo Cu <sup>2+</sup>                              |       |       |       |       | n <sub>Cu<sup>2+</sup> eluované</sub> = |       |       |       |       |       |
|       | Výpočet % eluovaného množstva Cu <sup>2+</sup> :                           |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
| C2.2. | Objem eluenta [cm <sup>3</sup> ]                                           | 0     | 10    | 20    | 30    | 40                                      | 50    | 60    | 70    | 80    | 90    |
|       | A <sub>540nn</sub> [-]                                                     | 0,000 | 0,013 | 0,069 | 0,063 | 0,049                                   | 0,036 | 0,029 | 0,024 | 0,019 | 0,017 |
|       | Koncentrácia Cr <sup>3+</sup> v eluáte [mmol dm <sup>-3</sup> ]            | 0     |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Objem eluenta [cm <sup>3</sup> ]                                           | 100   | 110   | 120   | 130   | 140                                     | 150   | 160   | 170   | 180   | 190   |
|       | A <sub>540nn</sub> [-]                                                     | 0,015 | 0,014 | 0,012 | 0,010 | 0,008                                   | 0,007 | 0,006 | 0,005 | 0,004 | 0,003 |
|       | Koncentrácia Cr <sup>3+</sup> v eluáte [mmol dm <sup>-3</sup> ]            |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |
|       | Objem eluenta [cm <sup>3</sup> ]                                           | 200   | 210   | 220   | 230   | 240                                     | 250   |       |       |       |       |
|       | A <sub>540nn</sub> [-]                                                     | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000                                   | 0,000 |       |       |       |       |
|       | Koncentrácia Cr <sup>3+</sup> v eluáte [mmol dm <sup>-3</sup> ]            |       |       |       |       |                                         |       |       |       |       |       |

|         |                                                                                                   |                                       |  |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--|
|         | Vzorový výpočet koncentrácie $\text{Cr}^{3+}$ v ľubovoľnom podiele eluátu:                        |                                       |  |
| C2.3.   | Priložená elučná krivka pre $\text{Cr}^{3+}$ ióny:                                                |                                       |  |
|         | Odčítaný retenčný objem                                                                           | $V_{R2} =$                            |  |
| C2.4.   | Vypočítané eluované množstvo $\text{Cu}^{2+}$                                                     | $n_{\text{Cr}^{3+}\text{eluované}} =$ |  |
|         | Výpočet % eluovaného množstva $\text{Cr}^{3+}$ :                                                  |                                       |  |
| C3.1.   | Zdôvodnenie:                                                                                      |                                       |  |
| C3.2.   | Porovnanie % eluovaného množstva a afinity:                                                       |                                       |  |
| Úloha D |                                                                                                   |                                       |  |
| D1.2.   | Spotreba odmerného roztoku tiosíranu sodného:                                                     |                                       |  |
|         |                                                                                                   |                                       |  |
|         | Akceptovaná hodnota $V_{\text{OR}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) =$ |                                       |  |

|       |                                                                                                 |  |  |  |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--|--|--|
| D1.3. | Zápis stechiometrických rovníc dejov prebiehajúcich pri stanovení $\text{Cu}^{2+}$ :            |  |  |  |
|       | Výpočet koncentrácie $\text{Cu}^{2+}$ v pôvodnej vzorke odpadovej vody pred úpravou na zeolite: |  |  |  |
| D2.8. | Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3 ( $c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ ):                     |  |  |  |
|       |                                                                                                 |  |  |  |
|       | Akceptovaná hodnota $V_{\text{OR}}(\text{Na}_2\text{EDTA}) =$                                   |  |  |  |
| D2.9. | Výpočet koncentrácie $\text{Cr}^{3+}$ v pôvodnej vzorke odpadovej vody pred úpravou na zeolite: |  |  |  |
| D4.1. | Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3 ( $c = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ ):                     |  |  |  |
|       |                                                                                                 |  |  |  |
|       | Akceptovaná hodnota $V_{\text{OR}}(\text{Na}_2\text{EDTA}) =$                                   |  |  |  |
| D4.2. | Výpočet koncentrácie $\text{Cr}^{3+}$ v euláte po úprave vzorky na zeolite:                     |  |  |  |
|       | Výpočet naadsorbovaného množstva $\text{Cr}^{3+}$ :                                             |  |  |  |
| D4.3. | Porovnanie predpokladu a experimentálnych dát:                                                  |  |  |  |

## DOPLNKOVÉ ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF – 62. ročník – šk. rok 2025/2026

Študijné kolo

**Matúš Tomášik**

|                                         |
|-----------------------------------------|
| Maximálne 20 pomocných bodov = 10 bodov |
|-----------------------------------------|

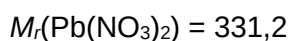
|                                        |
|----------------------------------------|
| Doba riešenia: bez časového obmedzenia |
|----------------------------------------|

V doplnkových úlohách z praxe sa budeme venovať chelátometrickým stanoveniam ťažkých kovov, ionexovej chromatografii, aplikácii rôznych foriem zeolitov, resp. ionexov pri odstraňovaní ťažkých kovov z povrchových vôd, a metódam stanovenia iónovými výmennej kapacity ionexov.

### Úloha 1: Chelátometrické stanovenie železitých iónov vedľa medi

Na stanovenie sa pipetovalo  $10,0 \text{ cm}^3$  roztoku vzorky obsahujúceho železité a meďnaté ióny. Pridalo sa približne  $0,5 \text{ g}$  tiomočoviny a  $20,0 \text{ cm}^3$  odmerného roztoku chelatónu 3 o približnej koncentrácii  $c = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ . pH roztoku sa upravilo pomocou tuhého hexametyléntetraamínu (urotropínu), pridal sa tuhý indikátor xylenolová oranž a roztok v banke sa titroval štandardným roztokom dusičnanu olovnatého zo žltého do červeného sfarbenia. Priemerná spotreba štandardného roztoku bola  $V_{SP} = 14,4 \text{ cm}^3$ .

- 1.1. Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3, ktorý bol štandardizovaný na dusičnan olovnatý.  $100 \text{ cm}^3$  štandardného roztoku  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sa pripravilo rozpustením presne  $1,6494 \text{ g}$  základnej látky v deionizovanej vode a doplnením objemu po značku. Na štandardizáciu sa pipetovalo  $10,0 \text{ cm}^3$  štandardného roztoku, pH sa upravilo prídavkom tuhého hexametyléntetraamínu, a po prídavku malého množstva indikátora xylenolová oranž sa roztok v banke titroval odmerným roztokom chelatónu 3 z červeného do žltého sfarbenia. Priemerná spotreba odmerného roztoku chelatónu 3 bola  $9,8 \text{ cm}^3$ . Zapište stechiometrickú rovnicu štandardizácie.
- 1.2. Vypočítajte obsah železitých iónov vo vzorke v  $\text{mol dm}^{-3}$ , ak sa na titráciu použil štandardný roztok dusičnanu olovnatého, pripravený v úlohe 1.1. Zapište stechiometrickú rovnicu reakcie železitých iónov s chelatónom 3.
- 1.3. Vysvetlite, prečo je pri stanovení železitých iónov v prítomnosti medi potrebné k roztoku vzorky pridávať tiomočovinu. Aký výsledok stanovenia by sme mohli očakávať, ak by sa pri stanovení nepoužil prídavok tiomočoviny?



## Úloha 2: Chromatografická separácia železitých a meďnatých iónov na ionexoch

Prechodné kovy možno na ionexoch separovať vo forme chloridových komplexov. Stabilita týchto komplexov závisí na koncentrácii kyseliny chlorovodíkovej v roztoku. Elúciou roztokom tejto kyseliny s postupným znižovaním jej koncentrácie sa jednotlivé kovy postupne eluujú zo silne bázického anexu v chloridovej forme. Na chromatografickú kolónu naplnenú silne bázickým anexom (Dowex 1 X8 o zrnitosti 0,1 až 0,2 mm) sa nanieslo 5,0 cm<sup>3</sup> roztoku vzorky obsahujúceho Fe<sup>3+</sup> a Cu<sup>2+</sup> ióny. Kolóna sa postupne premývala 60 cm<sup>3</sup> roztokov kyseliny chlorovodíkovej s koncentráciami  $c = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Objemový prietok mobilnej fázy bol 2 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Na stanovenie koncentrácie Cu<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> na výstupe z kolóny sa použila metóda atómovej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES). Výsledky merania sú uvedené v tabuľke Tab. 1.

Tab.1 Experimentálne údaje pre chromatografickú separáciu železitých a meďnatých iónov na ionexe.

| $\tau$ [s] | $c_{\text{Cu}^{2+}}$<br>[g dm <sup>-3</sup> ] | $c_{\text{Fe}^{3+}}$<br>[g dm <sup>-3</sup> ] | $\tau$ [s] | $c_{\text{Cu}^{2+}}$<br>[g dm <sup>-3</sup> ] | $c_{\text{Fe}^{3+}}$<br>[g dm <sup>-3</sup> ] |
|------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 0          | 0,000                                         | 0,000                                         | 960        | 0,127                                         | 0,000                                         |
| 60         | 0,000                                         | 0,000                                         | 1020       | 0,508                                         | 0,000                                         |
| 120        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1080       | 9,723                                         | 0,000                                         |
| 180        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1140       | 80,322                                        | 0,000                                         |
| 240        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1200       | 14,997                                        | 0,000                                         |
| 300        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1260       | 1,462                                         | 0,000                                         |
| 360        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1320       | 0,318                                         | 0,000                                         |
| 420        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1380       | 0,191                                         | 0,000                                         |
| 480        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1440       | 0,064                                         | 0,056                                         |
| 540        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1500       | 0,000                                         | 0,279                                         |
| 600        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1560       | 0,000                                         | 6,869                                         |
| 660        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1620       | 0,000                                         | 48,753                                        |
| 720        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1680       | 0,000                                         | 5,473                                         |
| 780        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1740       | 0,000                                         | 0,112                                         |
| 840        | 0,000                                         | 0,000                                         | 1800       | 0,000                                         | 0,000                                         |
| 900        | 0,064                                         | 0,000                                         |            |                                               |                                               |

- 2.1. Na základe experimentálnych údajov uvedených v tabuľke Tab. 1 zostrojte v programe MS Excel alebo na milimetrový papier elučné krivky pre meďnaté a železité ióny. Krivky zobrazte spolu v jednom grafe.
- 2.2. Z elučných kriviek pre jednotlivé ióny odčítajte ich retenčné časy. Zo známych hodnôt retenčných časov a objemového prietoku mobilnej fázy vypočítajte hodnoty retenčných objemov pre oba separované ióny.
- 2.3. Pomocou vhodnej metódy vypočítajte eluované množstvo Cu<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> tak, že získanú plochu pod elučnou krivkou vynásobíte hodnotou objemového prietoku.
- 2.4. Vypočítajte koncentráciu Cu<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> v pôvodnom roztoku vzorky v mol dm<sup>-3</sup>.

$$A_r(\text{Cu}) = 63,546; A_r(\text{Fe}) = 55,845$$

### Úloha 3: Odstraňovanie ťažkých kovov z povrchových vôd pomocou zeolitov

Analýzou sa zistilo, že povrchové vody v blízkosti ropného vrtu obsahujú ťažké kovy nad prípustné limity. Výsledky analýzy sú uvedené v tabuľke Tab. 2. Na zníženie koncentrácie ťažkých kovov v povrchových vodách sa použila adsorpcia na zeolitoch. Na zeolit v  $H^+$  cykle sa nanieslo  $50,0\text{ cm}^3$  vzorky vody znečistenej ťažkými kovmi. Kolóna sa následne premývala deionizovanou vodou, pričom eluát sa zachytával do odmernej banky objemu  $200\text{ cm}^3$ . Po ukončení premývania sa stanovila koncentrácia  $H^+$  iónov v eluáte.

Tab. 2 Výsledky analýzy povrchových vôd v okolí ropného vrtu.

| Ťažký kov | Koncentrácia<br>[g dm <sup>-3</sup> ] |
|-----------|---------------------------------------|
| Pb        | 0,073                                 |
| Cr        | 0,283                                 |
| As        | 0,250                                 |
| Hg        | 0,022                                 |

- 3.1. Vypočítajte celkovú koncentráciu kovov v povrchovej vode v mmol dm<sup>-3</sup>.
- 3.2. Vypočítajte celkové látkové množstvo  $H^+$ , ktoré sa teoreticky uvoľní pri adsorpcii ťažkých kovov na zeolite, ak predpokladáme prítomnosť  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $As^{3+}$  a  $Hg^{2+}$  iónov.
- 3.3. Aby bol splnený limit na koncentráciu ťažkých kovov v povrchovej vode je potrebné, aby celková koncentrácia ťažkých kovov klesla pod  $1\text{ mmol dm}^{-3}$ . Určte, či tento limit dokážeme dosiahnuť úpravou vody na zeolite, ak pH eluátu bolo 2,21.

$$A_r(Pb) = 207,2; A_r(Cr) = 51,996; A_r(As) = 74,922; A_r(Hg) = 200,59$$



## ODPOVEĎOVÝ HÁROK K DOPLNKOVÝM ÚLOHÁM Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória EF – 62. ročník – šk. rok 2025/2026

Študijné kolo

|                          |                                                                        |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Škola:                   |                                                                        |
| Meno súťažiaceho:        |                                                                        |
| Počet pridelených bodov: | Podpis hodnotiteľa:                                                    |
| <b>Úloha 1</b>           |                                                                        |
| <b>1.1.</b>              | Zápis stechiometrickej rovnice deja prebiehajúceho pri štandardizácii: |
|                          | Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku chelatónu 3:            |
| <b>1.2.</b>              | Zápis stechiometrickej rovnice stanovenia $\text{Fe}^{3+}$ :           |
|                          | Výpočet koncentrácie železitých iónov vo vzorke:                       |
| <b>1.3.</b>              | Vysvetlenie:                                                           |

| Úloha 2 |                                                                      |                          |
|---------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 2.1.    | Priložená elučná krivka pre $\text{Cu}^{2+}$ a $\text{Fe}^{3+}$ :    |                          |
| 2.2.    | $t_{\text{R,Cu}^{2+}} =$                                             | $t_{\text{R,Fe}^{3+}} =$ |
|         | Výpočet retenčných objemov pre $\text{Cu}^{2+}$ a $\text{Fe}^{3+}$ : |                          |
|         | $V_{\text{R,Cu}^{2+}} =$                                             | $V_{\text{R,Fe}^{3+}} =$ |
| 2.3.    | Výpočet eluovaného množstva $\text{Cu}^{2+}$ :                       |                          |
|         | Výpočet eluovaného množstva $\text{Fe}^{3+}$ :                       |                          |

|         |                                                                             |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------|
| 2.4.    | Výpočet koncentrácie $\text{Cu}^{2+}$ v pôvodnom roztoku:                   |
|         | Výpočet koncentrácie $\text{Fe}^{3+}$ v pôvodnom roztoku:                   |
| Úloha 3 |                                                                             |
| 3.1.    | Výpočet celkovej koncentrácie ťažkých kovov v pôvodnej vzorke:              |
| 3.2.    | Výpočet teoretického množstva uvoľnených $\text{H}^+$ iónov:                |
| 3.3.    | Výpočet celkovej koncentrácie ťažkých kovov vo vzorke po úprave na zeolíte: |

Autor: Bc. Matúš Tomášik,

Recenzenti: Ing. Martina Gánovská, Ing. Elena Kulichová,

Redakčná úprava: Anna Ďuricová, (vedúca autorského kolektívu)

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM, Bratislava 2025