

SLOVENSKÁ KOMISIA CHEMICKEJ OLYMPIÁDY

CHEMICKÁ OLYMPIÁDA

63. ročník, školský rok 2026/2027

Kategória EF

Domáce kolo

ÚLOHY Z PRAXE

ÚLOHY Z PRAXE

Chemická olympiáda – kategória E,F – 63. ročník – šk. rok 2026/2027

Domáce kolo

Martina Gánovská

Maximálne 100 pomocných bodov = 50 bodov
--

Doba riešenia: bez časového obmedzenia
--

Úvod

Komplexné zlúčeniny kovov zohrávajú významnú úlohu nielen v analytickej chémii, ale aj v biologických systémoch. Hemoglobín obsahuje komplex železa, chlorofyl komplex horčíka a vitamín B₁₂ komplex kobaltu. Podobný princíp využíva aj farmaceutický priemysel pri príprave chelátových foriem minerálov. Medzi najvýznamnejšie patria chelátové komplexy s aminokyselinami, predovšetkým bisglycináty a trisglycináty.

Stabilita týchto komplexov závisí nielen od vlastností centrálného katiónu, ale aj od acidobázických vlastností glycínu, ktoré určujú jeho schopnosť koordinovať kovový ión. Flexibilný zwitterión glycínu dokáže vďaka svojej malej molekule a prítomnosti dvoch donorových atómov – kyslíka karboxylovej skupiny a dusíka aminoskupiny – koordinovať centrálny ión kovu a vytvoriť stabilný päťčlenný chelátový kruh. V prípade dvojmocných katiónov vznikajú dva takéto kruhy, pri trojmocných katiónoch tri.

Takto „zabalený“ získava kľúčové biologické a chemické výhody:

- je šetrný k tráviacemu traktu - vďaka kompletnému obaleniu kovu molekulami glycínu je vzniknutý komplex elektricky neutrálny. Nedochádza v ňom k predčasnemu uvoľňovaniu voľných katiónov v kyslom prostredí žalúdka, čo výrazne znižuje riziko nevoľnosti, kŕčov či zápchy,
- využíva peptidové transportné dráhy - sliznica tenkého čreva nevníma takto chránený minerál ako anorganickú soľ, ale ako oligopeptid. Komplex sa preto vstrebáva priamo pomocou aktívneho transportu cez peptidové transportéry (PepT1), čo zásadne zvyšuje jeho biologickú dostupnosť,
- vykazuje vysokú termodynamickú stabilitu - minerál zostáva pevne viazaný v chelátovom puzdre až do momentu prechodu cez črevnú stenu, čím sa zabezpečí jeho maximálne využitie v organizme.

Praktická časť 63. ročníka študijného kola chemickej olympiády bude venovaná štúdiu acidobázických vlastností glycínu, podmienkam tvorby jeho chelátových komplexov s meďou a spektrofotometrickému i komplexometrickému stanoveniu obsahu medi vo výživových doplnkoch.

Odporúčaná literatúra:

Čermáková, L. a kol.: Analytická chémia 1, 2. vydanie, Bratislava ALFA, 1990

Daučík, K. a kol.: Chemické laboratórne tabuľky, Bratislava ALFA, 1984

Hohoš, J., Hrabovec, M.: Analytická chémia pre 4. ročník SPŠ chemických Bratislava ALFA 1987

Čermáková L. a kol., *Analytická chémia 2 pre 4. ročník SPŠCH študijného odboru analytickej chémie*, Bratislava: Alfa, 1993

Súčasné učebnice analytickej chémie na stredných školách.

Praktická časť úloh študijného kola je rozdelená do troch nadväzujúcich laboratórnych blokov:

- acidobázická charakteristika ligandu - glycínu
 - o potenciometrická titrácia glycínu
 - o určenie disociačných konštánt pK_a
 - o výpočet izoelektrického bodu
 - o určenie zastúpenia jednotlivých protolytických foriem ligandu v závislosti od pH
- štúdium vplyvu pH na tvorbu komplexu Cu(II)-glycinát spektrofotometricky
 - o sledovanie zmien absorbie komplexu v závislosti od pH
 - o výber vhodného pH pre kvantitatívnu tvorbu komplexu
- stanovenie obsahu medi v komerčnom prípravku bisglycinátu meďnatého
 - o spektrofotometrické stanovenie metódou kalibračnej krivky
 - o komplexometrické stanovenie priamou titráciou s EDTA
 - o porovnanie výsledkov oboch analytických metód.

Máte k dispozícii nasledujúce tuhé látky a pripravené nasledujúce roztoky:

- ✓ roztok HCl s približnou koncentráciou $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$,
- ✓ roztok hydroxidu sodného s $w = 0,4$ ($\rho = 1,43 \text{ g cm}^{-3}$),
- ✓ tuhý hydrogénftalan draselný p.a.,
- ✓ indikátor fenolftaleín,
- ✓ tuhý glycín,
- ✓ tuhý dusičnan draselný,
- ✓ roztok HCl s približnou koncentráciou 1 mol dm^{-3} ,
- ✓ roztok NaOH s približnou koncentráciou 1 mol dm^{-3} ,
- ✓ tuhý pentahydrát síranu meďnatého,
- ✓ roztok chelátón 3 s približnou koncentráciou $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$,
- ✓ tuhý heptahydrát síranu horečnatého,
- ✓ tuhý indikátor murexid,
- ✓ tuhý indikátor EČT,
- ✓ amoniakálny tlmivý roztok $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$,
- ✓ komerčne dostupný doplnok výživy bisglycinát meďnatý.

Poznámka:

Pred samotnou prácou je potrebné prečítať si celé zadanie práce a rozvrhnúť si čas na prácu. Úloha A sa venuje základným analytickým zručnostiam a to je príprava roztokov a ich štandardizácia. Nasledujúce úlohy sa týkajú popísaných laboratórnych blokov v úvode zadania.

Počas riešenia študijného kola môžete pracovať nielen so zadáním, ale aj autorským riešením odpovedového hárku.

Názov chemikálie	H vety	P vety
Chelátón 3 ($\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	H332, H373, H412	P260, P271, P273, P304+P340+P312, P314, P501
Glycín	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	
Kyselina chlorovodíková	H315, H335	P260, P280, P305+P351+PP338, P310
Dusičnan draselný	H272	P210, P220
Amoniakálny tlmivý roztok $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	H302, H314, H400	P273, P280, P310
Hydroxid sodný	H290, H314	P303+P361+P353 P305+P351+P338 P310, P 390
Pentahydrát síranu meďnatého	H302, H318, H410	P273, P301+P312, P305+P351+P338, P208

Murexid	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	
Heptahydrát síranu horečnatého	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 272/2008/ES.	
Hydrogenftalan draselný	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	
Fenolftaleín	H225	P210,P233
Erichromová čerň T	Táto látka nespĺňa kritériá pre klasifikáciu v súlade s nariadením č 1272/2008/ES.	

Úloha A: Príprava roztokov a určenie ich presnej koncentrácií

Úloha A1: Príprava roztokov

- A1.1 Vypočítajte objem roztoku hydroxidu sodného ($w = 0,4$) potrebný na prípravu 200,0 cm³ odmerného roztoku s koncentráciou blízkou $c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Roztok hydroxidu sodného s koncentráciou 0,1 mol dm⁻³ pripravte riedením 40 % roztoku.
- A1.2 Vypočítajte hmotnosť hydrogenftalanu draselného potrebného na prípravu 50,0 cm³ roztoku s koncentráciou 0,1 mol dm⁻³. Roztok pripravte a vypočítajte jeho presnú koncentráciu.
- A1.3 Navážte približne 0,1880 g glycínu a presne 0,2530 g dusičnanu draselného. Rozpustite ich v 50,0 cm³ odmernej banke v malom množstve deionizovanej vody a doplňte po značku. Zo skutočnej navážky glycínu vypočítajte jeho presnú molárnu koncentráciu.
- A1.4 Vypočítajte hmotnosť pentahydrátu síranu meďnatého potrebného na prípravu 50,0 cm³ roztoku s koncentráciou 0,05 mol dm⁻³. Roztok pripravte a vypočítajte jeho presnú koncentráciu.
- A1.5 Vypočítajte hmotnosť glycínu potrebného na prípravu 100,0 cm³ s koncentráciou 0,25 mol dm⁻³. Roztok pripravte.
- A1.6 Vypočítajte hmotnosť chelátónu 3 (Na₂EDTA) potrebného na prípravu 100,0 cm³ roztoku s koncentráciou blízkou 0,02 mol dm⁻³. Roztok máte pripravený.
- A1.7 Vypočítajte hmotnosť heptahydrátu síranu horečnatého potrebného na prípravu 50,0 cm³ s koncentráciou blízkou 0,02 mol dm⁻³. Roztok pripravte a zo skutočnej návážky vypočítajte jeho presnú molárnu koncentráciu.
- A1.8 Pripravte odmerný roztok chelátónu 3 (Na₂EDTA) odpipetovaním 10,0 cm³ roztoku pripraveného v úlohe A1.6 a doplnením po rysku v 100,0 cm³ banke.

Úloha A2: Určenie presnej koncentrácie roztokov

- A2.1 Do titračnej banky odpipetujte 10,0 cm³ roztoku hydrogenftalanu sodného, ktorý ste si pripravili v úlohe A1.2. Pridajte 25 cm³ demineralizovanej vody a pár kvapiek indikátora fenolftaleín, titrujte odmerným roztokom NaOH pripraveného v úlohe A1.1. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení a vypočítajte presnú koncentráciu roztoku hydroxidu sodného.
- A2.2 Do titračnej banky odpipetujte 10,0 cm³ roztoku kyseliny chlorovodíkovej, ktorú máte k dispozícii o približnej koncentrácii 0,1 mol dm⁻³. Pridajte 25 cm³ demineralizovanej vody a pár kvapiek indikátora fenolftaleín, titrujte odmerným roztokom NaOH. Vykonajte potrebný počet paralelných stanovení a vypočítajte presnú koncentráciu roztoku kyseliny chlorovodíkovej.

- A2.3 Zo štandardného roztoku síranu horečnatého, ktorý ste si pripravili v úlohe A1.7 odpipetujte 10,0 cm³. Pomocou amoniakálneho tlmivého roztoku NH₄OH/NH₄Cl upravte pH na 10 (kontrolujte si pH pomocou pH papierika), pridajte malé množstvo indikátora eriochromová čerň T a titrujte roztokom chelatónu 3 (Na₂EDTA) z vínovočervena do modra. Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3.
- A2.4 Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3 (Na₂EDTA) pripraveného v úlohe A1.8 riedením roztoku, ktorého koncentráciu ste zistili v úlohe A2.3.

Úloha A3: Príprava vzorky

- A3.1 Opatrne otvorte pätnásť tobieliek komerčného prípravku bisglycinátu meďnatého a ich obsah kvantitatívne presypte do kadičky.
- A3.2 Pridajte približne 70 cm³ demineralizovanej vody a poriadne premiešajte. (môžete použiť magnetickú miešačku).
- A3.3 Nerozpustené pomocné látky oddel'te filtráciou. Filtrát zachytávajte do odmernej banky s objemom 100,0 cm³, doplňte demineralizovanou vodou po rysku a dôkladne premiešajte.

Úloha B: Acidobázická charakteristika ligandu - glycínu

Glycín je najjednoduchšia prirodzene sa vyskytujúca aminokyselina. Vo svojej molekule obsahuje dve funkčné skupiny – karboxylovú skupinu (-COOH) a aminoskupinu (-NH₂), ktoré môžu odovzdávať alebo prijímať protóny. V závislosti od pH prostredia preto glycín existuje v rôznych protolytických formách.

Schopnosť glycínu viazať ióny kovov závisí od toho, v akej forme sa glycín nachádza pri danom pH. Na tvorbe komplexov sa zúčastňuje najmä deprotonizovaná karboxylová skupina (-COO⁻), zatiaľ čo atóm dusíka aminoskupiny poskytuje voľný elektrónový pár na koordináciu. Poznanie acidobázických vlastností glycínu je preto nevyhnutné na určenie vhodných podmienok tvorby komplexov, napríklad bisglycinátu meď. Jednou zo základných charakteristík kyselín a zásad sú ich disociačné konštanty, ktoré vyjadrujú mieru disociácie jednotlivých protolytických stupňov.

Hodnoty pK_a glycínu možno experimentálne určiť potenciometrickou titráciou. Pri titracii sa zaznamenáva závislosť pH od objemu pridaného odmerného roztoku. V polovici každého neutralizačného stupňa sú koncentrácie konjugovanej kyseliny a konjugovanej zásady rovnaké. Zo vzťahu

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

vyplýva, že pri $[A^-] = [HA]$ je logaritmický člen nulový, a preto platí:

$$pH = pK_a$$

Z potenciometrickej titračnej krivky možno teda odčítat hodnoty pH v poloviciach jednotlivých neutralizačných stupňov a určiť príslušné hodnoty pK_{a1} a pK_{a2}.

- B1.1 Pripravte si aparatúru na pH metrickú titráciu podľa návodu k pH metru, ktorý máte k dispozícii v škole a pH meter nastavte.
- B1.2 Vypočítajte látkové množstvo glycínu pripraveného v úlohe A1.3 v $25,0 \text{ cm}^3$, ktoré použijete na potenciometrickú titráciu.
- B1.3 Zapíšte rovnicu reakcie zwitteriónu glycínu s kyselinou chlorovodíkovou.
- B1.4 Zo stechiometrie predchádzajúcej rovnice vypočítajte objem kyseliny chlorovodíkovej, ktorej presnú koncentráciu ste vypočítali v úlohe A2.2 potrebnú na prípravu kationovej formy glycínu.
- B1.5 Do vyššej kadičky odpipetujte $25,0 \text{ cm}^3$ zo zásobného roztoku glycínu, ktorý ste si pripravili v úlohe A1.3. pridajte vypočítané množstvo HCl z úlohy B1.4 a toľko demineralizovanej vody, aby bola elektróda (elektrody) prístroja ponorená do meraného roztoku podľa návodu. Kadičku umiestnite na magnetickú miešačku a nad vzorku upevníte byretu s odmerným roztokom hydroxidu sodného.
- B1.6 Do vzorky pridávajte za stáleho miešania presne známy objem (napr. po $0,5 \text{ cm}^3$) hydroxidu sodného. Údaje o objeme a pH po ustálení prístroja zapíšte do tabuľky. Takýmto spôsobom pokračujte v titracii, kým nenameriate celú titračnú krivku. (do objemu pridaného odmerného roztoku NaOH 40 cm^3)
- B1.7 Na základe nameraných hodnôt zostrojte graf závislosti pH od objemu pridaného odmerného roztoku NaOH. Z titračnej krivky určte objem NaOH zodpovedajúci prvému a druhému ekvivalentnému bodu. Ak je druhý ekvivalentný bod na titračnej krivke nevýrazný, odporúča sa zostrojiť graf prvej derivácie ($\Delta\text{pH}/\Delta V$) v závislosti od objemu pridaného NaOH. (nie je povinnou časťou). Odčítajte hodnoty jednotlivých objemov ekvivalentných bodov V_{E1} a V_{E2} . Následne vypočítajte objemy $\frac{V_{E1}}{2}$ a $\frac{V_{E1}+V_{E2}}{2}$ a určte pH z titračnej krivky pri objemoch $\frac{V_{E1}}{2}$ a $\frac{V_{E1}+V_{E2}}{2}$, ktoré zodpovedajú polovici prvého a druhého neutralizačného stupňa.
- Poznámka:** Druhý ekvivalentný bod nemusí byť na titračnej krivke ani na grafe prvej derivácie vyjadrený výrazným zlomom alebo maximom. Je to preto, že druhý stupeň disociácie glycínu prebieha v zásaditej oblasti a odštiepenie protónu z amóniovej skupiny je menej výrazné než disociácia karboxylovej skupiny. Navyše sa v tejto oblasti uplatňuje pufrálny účinok, takže zmena pH v okolí ekvivalentného bodu je pozvoľnejšia. V takom prípade ho určte ako stred oblasti, v ktorej sa pH mení najrýchlejšie, t. j. ako približný stred najstrmšej časti druhého nárastu titračnej krivky.
- B1.8 Určte hodnoty pK_{a1} a pK_{a2} glycínu a porovnajte ich s hodnotami uvádzanými v literatúre.
- B1.9 Zapíšte prevládajúce formy glycínu pri:
- $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$,
 - $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$,
 - $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$
- B1.10 Na základe experimentálne určených hodnôt pK_{a1} a pK_{a2} vypočítajte izoelektrický bod glycínu. Vysvetlite jeho chemický význam.

Úloha C: Štúdium vplyvu pH na tvorbu komplexu Cu(II)-glycinát spektrofotometricky

V predchádzajúcej časti ste si overili, že pri rôznom pH existuje glycín v rôznych protolytických formách. Na to, aby sa glycín mohol naviazať na kation Cu^{2+} a vytvoriť s ním stabilný fialovomodrý komplex $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$, musí mať jeho amínová skupina k dispozícii **voľný elektrónový pár** (deprotonizovaná forma $-\text{NH}_2$). V silne kyslom prostredí je amínová skupina blokována protónom ($-\text{NH}_3^+$). Postupným zvyšovaním pH dochádza k deprotonizácii, čo umožňuje viazanie glycínu na meď prostredníctvom dusíkového a kyslíkového atómu. Tento proces sa prejavuje zmenou spektrálnych vlastností roztoku, predovšetkým nárastom absorpcie pri vlnovej dĺžke $\lambda = 630 \text{ nm}$. Na posúdenie vplyvu pH na tvorbu komplexu si pripravíte sériu roztokov s rovnakou koncentráciou iónov Cu^{2+} aj glycínu, pričom sa bude meniť iba hodnota pH.

C.1.1 Pripravte sériu piatich roztokov o rôznom pH podľa nasledujúceho postupu:

Z roztoku glycínu pripraveného v úlohe A1.5 si do piatich 25 cm^3 odmerných baniek odpipetujte po $5,0 \text{ cm}^3$ roztoku. Upravte pH pridaním objemu kyseliny chlorovodíkovej (1 mol dm^{-3}) alebo hydroxidu sodného (1 mol dm^{-3}), ktoré máte k dispozícii, podľa nasledujúcej tabuľky. Pridajte po 5 cm^3 roztoku pentahydrátu síranu meďnatého pripraveného v úlohe A1.4, doplňte demineralizovanou vodou po rysku a premiešajte. Pripravené roztoky nechajte 5 minút stáť.

	Objem CuSO_4	Objem glycínu	Objem HCl (1 mol dm^{-3})	Objem NaOH (1 mol dm^{-3})
1	5 cm^3	5 cm^3	$0,75 \text{ cm}^3$	0
2	5 cm^3	5 cm^3	0	0
3	5 cm^3	5 cm^3	0	$0,2 \text{ cm}^3$
4	5 cm^3	5 cm^3	0	$0,3 \text{ cm}^3$
5	5 cm^3	5 cm^3	0	$0,8 \text{ cm}^3$

Tabuľka 1

C1.2 Zmerajte pH pomocou prístroja.

C1.3 Zmerajte absorbanciu pri vlnovej dĺžke $\lambda = 630 \text{ nm}$.

C1.4 Namerané hodnoty spracujte graficky ako závislosť $A=f(\text{pH})$. Z grafu určte oblasť pH, v ktorej dochádza ku kvantitatívnemu vzniku komplexu.

Poznámka: Na meranie štandardných roztokov použite stále rovnakú kyvetu s presne známou hrúbkou blízkou 1 cm . Pre každý štandardný roztok vykonajte potrebný počet paralelných stanovení.

Rozširujúca úloha / Tip: V prípade, že váš spektrofotometer umožňuje meranie spojitého spektra, zaznamenajte absorpčné spektrá roztokov v oblasti $400 - 800 \text{ nm}$. Do jedného grafu vyneste všetky namerané spektrá, všimnite si, či dochádza len k nárastu absorpcie, alebo aj k posunu absorpčného maxima k iným vlnovým dĺžkam (tzv. hypsochrómnemu posunu).

Úloha D: Stanovenie obsahu meďnatých katiónov v komerčnom prípravku bisglycinátu meďnatého

Organicky viazaná meď vo forme chelátu — bisglycinátu meďnatého — patrí medzi najčastejšie využívané formy medi vo výživových doplnkoch, nakoľko sa vyznačuje vysokou vstrebateľnosťou a výbornou biodostupnosťou pre ľudský organizmus. Pre kontrolu kvality sa v analytickej praxi využívajú rôzne metódy. V poslednej časti úlohy stanovíte v reálnej vzorke tobolky obsah meďnatých katiónov použitím dvoch nezávislých analytických metód, čím overíte množstvo deklarované výrobcom na obale:

- Spektrofotometricky - metódou kalibračnej krivky (pri vybranom optimálnom pH).
- Komplexometricky - priamou titráciou odmerným roztokom EDTA.

Úloha D1: Spektrofotometrické stanovenie meďnatých katiónov

D1.1 Pripravte sériu piatich štandardných roztokov s rôznou koncentráciou Cu^{2+} potrebných pre zostrojenie kalibračnej krivky:

Do piatich odmerných baniek s objemom $10,0 \text{ cm}^3$ odpipetujte $0,10 \text{ cm}^3$; $0,30 \text{ cm}^3$; $0,50 \text{ cm}^3$; $0,80 \text{ cm}^3$; $1,00 \text{ cm}^3$ zásobného roztoku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pripraveného v úlohe A1.4. Objem každej odmernej banky doplňte po rysku roztokom glycinu pripraveného v úlohe A1.5 a zhomogenizujte.

D1.2 Vypočítajte koncentráciu meďnatých katiónov jednotlivých štandardných roztokoch. Výsledok vyjadrite v mg dm^{-3} .

D1.3 Zo série pripravených štandardných roztokov vyberte roztok pripravený z $0,50 \text{ cm}^3$ zásobného roztoku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Zmerajte závislosť absorbancie od vlnovej dĺžky v rozsahu $500 - 740 \text{ nm}$ v 20 nm krokoch (prípadne podľa možností použitého prístroja). Ako porovnávací roztok použite roztok glycinu pripravený v úlohe A1.5.

D1.4 Zo získaných údajov zostrojte graf závislosti $A = f(\lambda)$ a určte vlnovú dĺžku maxima absorbancie (λ_{max}).

D1.5 Nastavte spektrofotometer na zistenú hodnotu λ_{max} a zmerajte absorbanciu všetkých štandardných roztokov voči porovnávaciemu roztoku.

D1.6 Zo získaných údajov zostrojte kalibračnú krivku $A = f(c_{\text{m}}(\text{Cu}^{2+}))$.

D1.7 Zmerajte absorbanciu roztoku analyzovanej vzorky pripravenej v úlohe A3 pri tej istej vlnovej dĺžke.

D1.8 Z kalibračnej krivky určte hmotnostnú koncentráciu Cu^{2+} v analyzovanom roztoku vzorky. Vypočítajte hmotnosť medi obsiahnutú v jednej tabletke.

Úloha D2: Komplexometrické stanovenie meďnatých katiónov

D2.1 Do titračnej banky odpipetujte $10,0 \text{ cm}^3$ roztoku vzorky pripravenej v úlohe A3. Pridajte indikátor murexid a následne upravte pH pár kvapkami amoniakálneho tlmivého roztoku na pH 7-8. pH kontrolujte pomocou pH papierika. Titrujte odmerným roztokom chelatónu 3 pripraveného v úlohe A1.8 zo žltá oranžová do fialová. Vykonajte potrebný počet paralelných titrácií.

D2.2 Vypočítajte látkové množstvo meďnatých iónov a hmotnosť meďnatých iónov v jednej tobolke.

D2.3 Porovnajte výsledky stanovenia medi spektrofotometricky a komplexometricky.

Odpoved'ový hárok z analytickej PRAXE

Škola:		
Meno súťažiaceho:		
Celkový počet pridelených bodov:		Podpis hodnotiteľa:
Úloha A		
Úloha A1.1	Výpočet objemu roztoku NaOH (w=0,4):	
Úloha A1.2	Výpočet hmotnosti hydrogenftalanu draselného:	
	Navážená hmotnosť $C_8H_5O_4K$	$m(C_8H_5O_4K) =$
	Výpočet presnej koncentrácie zásobného roztoku:	
Úloha A1.3	Navážená hmotnosť glycínu	$m(C_2H_5NO_2) =$
	Výpočet presnej koncentrácie zásobného roztoku glycínu:	
Úloha A1.4	Výpočet hmotnosti pentahydrátu síranu meďnatého:	
	Navážená hmotnosť $CuSO_4 \times 5H_2O$	$m(CuSO_4 \times 5H_2O) =$

	Výpočet presnej koncentrácie zásobného roztoku CuSO_4 :		
Úloha A1.5	Výpočet hmotnosti glycínu:		
	Navážená hmotnosť glycínu	$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2) =$	
Úloha A1.6	Výpočet hmotnosti chelátónu 3 (Na_2EDTA):		
Úloha A1.7	Výpočet hmotnosti heptahydrátu síranu horečnatého:		
	Navážená hmotnosť $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$	$m(\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}) =$	
	Výpočet presnej koncentrácie zásobného roztoku:		
Úloha A2.1	Spotreba odmerného roztoku NaOH :		
	Akceptovaná hodnota: $V1(\text{NaOH})$:		
	Zápis chemickej reakcie, ktorá prebehla pri štandardizácii:		

	Výpočet presnej koncentrácie odmerného roztoku NaOH:		
Úloha A2.2	Spotreba odmerného roztoku NaOH:		
	Akceptovaná hodnota: $V_2(\text{NaOH})$		
	Zápis chemickej reakcie, ktorá prebehla pri štandardizácii:		
	Výpočet koncentrácie HCl:		
Úloha A2.3	Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3:		
	Akceptovaná hodnota: $V_3(\text{Na}_2\text{EDTA})$		
	Zápis chemickej reakcie, ktorá prebehla pri štandardizácii:		
	Výpočet koncentrácie Na_2EDTA :		
Úloha A2.4	Výpočet presnej koncentrácie zriedenej Na_2EDTA :		
Úloha A3	Počet tabliet použitých na prípravu 100 cm^3 zásobného roztoku vzorky		

Úloha B															
Úloha B1.2	Výpočet látkového množstva glycínu pripraveného v úlohe A1.3 v 25,0 cm ³ :														
Úloha B1.3	Zápis rovnice reakcie zwitteriónu glycínu s kyselinou chlorovodíkovou:														
Úloha B1.4	Výpočet objemu kyseliny chlorovodíkovej potrebnej na prípravu kationovej formy glycínu:														
Úloha B1.6	Tabuľka nameraných hodnôt objemu NaOH pridávaného počas potenciometrickej titrácie a pH:														
	V [cm ³]	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7
	pH														
	V [cm ³]	7,5	8	8,5	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12	12,5	13	13,5	14
	pH														
	V [cm ³]	14,5	15	15,5	16	16,5	17	17,5	18	18,5	19	19,5	20	20,5	21
	pH														
	V [cm ³]	21,5	22	22,5	23	23,5	24	24,5	25	25,5	26	26,5	27	27,5	28
	pH														
	V [cm ³]	28,5	29	29,5	30	30,5	31	31,5	32	32,5	33	33,5	34	34,5	35
	pH														
	V [cm ³]	35,5	36	36,5	37	37,5	38	38,5	39	39,5	40	40,5	41	41,5	42
	pH														
Úloha B1.7	Graf (príloha v exceli alebo na mm papieri)														
	Z grafu odčítaný ekvivalentný objem V _{E1} :														
	Z grafu odčítaný ekvivalentný objem V _{E2} :														
	Výpočet $\frac{V_{E1}}{2} =$							pH určené z titračnej krivky :							
	Výpočet $\frac{V_{E1}+V_{E2}}{2} =$							pH určené z titračnej krivky :							

Úloha B1.8	Výpočet hodnoty pK_{a1}						
	Výpočet hodnoty pK_{a2}						
	Tabuľková hodnota pK_{a1} glycínu						
	Tabuľková hodnota pK_{a2} glycínu						
	Porovnanie hodnôt						
Úloha B1.9	Zápis prevládajúcej formy glycínu $pH < pK_{a1}$						
	Zápis prevládajúcej formy glycínu $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$						
	Zápis prevládajúcej formy glycínu $pH > pK_{a2}$						
Úloha B1.10	Výpočet izoelektrického bodu glycínu						
	Význam izoelektrického bodu spočíva v:						
Úloha C							
Úloha C1.1	štandard	V (gly) [cm ³]	V(HCl) [cm ³]	V(NaO H) [cm ³]	V(Cu ²⁺) [cm ³]	pH	A
C1.2	1	5	0,75	0	5		
C1.3	2	5	0	0	5		
	3	5	0	0,2	5		
	4	5	0	0,3	5		
	5	5	0	0,8	5		

Úloha C1.4	Graf (príloha v exceli alebo na mm papieri)											
	Určenie oblasti pH v ktorej dochádza ku kvantitatívnemu vzniku komplexu											
Úloha D												
Úloha D1.2 D1.5	Pipetovaný objem CuSO ₄	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0	cm ³					
	c(Cu ²⁺)						mol dm ⁻³					
	c _m (Cu ²⁺)						mg dm ⁻³					
	A1											
	A2											
	A3											
	A _{priemer}											
	Vzorový výpočet koncentrácie c(Cu ²⁺) pre zvolený štandard:											
Úloha D1.3	λ	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700
	A											
	λ	720	740									
	A											
Úloha D1.4	Graf (príloha v exceli alebo na mm papieri)											
	Určenie vlnovej dĺžky maxima absorbancie						λ _{max} =					
Úloha D1.6	Graf (príloha v exceli alebo na mm papieri)											
Úloha D1.7	Absorbancia vzorky meraná pri λ _{max}											
	A1		A2		A3		A _{priemer}					

Úloha D1.8	Hodnota hmotnostnej koncentrácie Cu^{2+} odčítaná z kalibračnej krivky			
	Hmotnosť Cu^{2+} v zásobnom roztoku vzorky			
	Hmotnosť Cu^{2+} v jednej tobolke			
Úloha D2.1	Zápis rovnice reakcie titrácie			
	Spotreba odmerného roztoku chelatónu 3:			
	Akceptovaná hodnota: $V_4(\text{Na}_2\text{EDTA})$			
Úloha D2.2				
	Výpočet látkového množstva Cu^{2+} v titrovanom podiele vzorky:			
	Výpočet látkového množstva Cu^{2+} vo vzorke:			
Úloha D2.3	Výpočet hmotnosti Cu^{2+} v jednej tabletke:			
Úloha D2.3	Porovnanie			

DOPLNKOVÉ ÚLOHY Z ANALYTICKEJ PRAXE

Chemická olympiáda – kategória E,F – 63. ročník – šk. rok 2026/2027

Domáce kolo

Martina Gánovská

Maximálne 20 pb =10 b

Doba riešenia: bez časového obmedzenia

Úloha E1: Striedanie ligandov

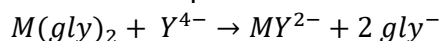
Vo farmaceutických prípravkoch sa čoraz častejšie používajú stopové prvky vo forme chelátových komplexov, napríklad bis(glycinátov) medi, zinku alebo horčíka. Obsah kovu v týchto prípravkoch možno stanoviť viacerými analytickými metódami. Jednou z najjednoduchších je komplexometrická titrácia chelatónom 3 (EDTA), pri ktorej vznikajú veľmi stabilné komplexy kovov s EDTA.

Keďže je kov vo výživovom doplnku už viazaný v komplexe s glycinom, vzniká otázka, či možno takýto komplex stanoviť priamou titráciou EDTA.

V literatúre sú uvádzané celkové konštanty stability $\log \beta$:

$\log \beta (\text{Cu}(\text{gly})_2) = 15,1$	$\log \beta (\text{CuY}) = 18,8$
$\log \beta (\text{Zn}(\text{gly})_2) = 9,15$	$\log \beta (\text{ZnY}) = 16,5$
$\log \beta (\text{Mg}(\text{gly})_2) = 2,26$	$\log \beta (\text{MgY}) = 8,79$

1.1. Pri stanovení prebieha reakcia



Zapíšte vzorce pre výpočet konštanty stability komplexov. Odvodte vzťah pre rovnovážnu konštantu reakcie a pomocou konštant stability komplexov ju vypočítajte pre nasledujúce kationy: Cu^{2+} ; Zn^{2+} ; Mg^{2+} .

1.2 Zoradte uvedené kovy podľa rastúcej schopnosti EDTA vytláčať glycin z jeho komplexov.

1.3 Stabilita komplexov závisí od druhu ligandu, ale aj od pH roztoku, pretože iba časť molekúl EDTA a glycínu je prítomná vo forme schopnej viazať kationy. Komplexometrické stanovenie kovových kationov pomocou EDTA sa zvyčajne vykonáva pri pH 10 s použitím amoniakálneho tlmivého roztoku.

1.3.1 Pomocou Hendersonovej – Hasselbachovej rovnice vypočítajte podiel glycínu vo forme Gly^- pri pH 10

Pre glycin platí : $pK_{a2} = 9,6$

$$\alpha (\text{Gly}^-) = \frac{[\text{Gly}^-]}{c_{\text{Gly}}}$$

1.3.2 Vypočítajte podmienenú konštantu stability komplexu $\text{Cu}(\text{gly})_2$, ak

$$\log \beta (\text{Cu}(\text{gly})_2) = 15,1$$

$$\beta' = \alpha_L^n \times \beta, \quad (ML_n)$$

- 1.3.3 Vypočítajte podmienenú konštantu stability komplexu Cu-EDTA, ak 36% z celkovej koncentrácie EDTA pri danom pH je prítomná vo forme úplne deprotonizovaného ligandu Y^{4-} . ($\alpha_{Y^{4-}} = 0,36$)
- 1.3.4 Vypočítajte hodnotu K' - podmienenú rovnovážnu konštantu reakcie
- $$M(gly)_2 + Y^{4-} \rightarrow MY^{2-} + 2 gly^{-}, \text{ pri pH } 10$$
- 1.3.5 Porovnajete rovnovážnu a podmienenú rovnovážnu konštantu výmennej rovnice. Má zvýšené pH na 10 vplyv na zvýšenie stability komplexu Cu- EDTA. Uvedte prečo sa pri komplexometrických titráciách upravuje pH.

Úloha E2: Komplexometrické stanovenie

Výživový doplnok určený na podporu imunitného systému, správnej činnosti svalov a ochrany buniek pred oxidačným stresom obsahuje horčík, zinok a meď vo forme bisglycinátových komplexov. Zinok je dôležitý pre podporu imunity, horčík prispieva k normálnej činnosti svalov a nervového systému a meď je súčasťou enzýmov a zúčastňuje sa metabolizmu železa.

Po zmiešaní účinných látok s pomocnými látkami vznikla homogénna tabletovina určená na lisovanie tabliet. Na kontrolu správnosti dávkovania sa z tabletoviny odobrala reprezentatívna vzorka s hmotnosťou 0,2500 g, ktorá sa po mineralizácii preniesla do odmernej banky s objemom 250,0 cm³ a doplnila po značku demineralizovanou vodou. Na analýzu bol navrhnutý nasledujúci postup:

Stanovenie jednotlivých prvkov sa vykonalo v dvoch rovnakých objemoch zásobného roztoku. Do titračnej banky sa odpipetovalo 50,0 cm³ zásobného roztoku. Pridalo sa 50,0 cm³ oštandardizovaného roztoku chelatónu 3 s približnou koncentráciou 0,0100 mol dm⁻³. Po úprave pH na 10 amoniakálnym tlmivým roztokom a nadbytok nezreagovaného chelatónu sa dotitoval štandardným odmerným roztokom síranu horečnatého za prítomnosti EČT. Spotreba bola 21,5 cm³.

Do druhej titračnej banky sa opäť odpipetovalo 50,0 cm³ a pridalo sa nadbytočné množstvo roztoku kyanidu draselného, čím sa zamaskovali meďnaté a zinočnaté ióny. Po úprave pH na 10 amoniakálnym tlmivým roztokom sa horčík stanovil priamou titráciou chelatónom 3 za prítomnosti EČT. Spotreba bola 29,1 cm³. Po ukončení titrácie horčíka sa do tej istej banky pridal nadbytok zmesi formaldehydu a kyseliny octovej. Tým sa odmaskovali ióny Zn²⁺, zatiaľ čo meď zostala viazaná v kyanidovom komplexe. Uvoľnené ióny Zn²⁺ sa následne dotitovali chelatónom 3. Spotreba bola 1,6 cm³.

- 2.1 Zapište rovnice reakcií kovových iónov s chelatónom 3 a reakcie maskovania zinku kyanidom a jeho odmaskovania formaldehydom, ktoré prebiehajú pri stanovení
- 2.2 Vypočítajte presnú koncentráciu doplňujúceho odmerného roztoku MgSO₄, ktorý bol pripravený navážením 0,2588 g heptahydrátu síranu horečnatého do odmernej banky s objemom 100,0 cm³.
- 2.3 Vypočítajte presnú koncentráciu odmerného roztoku chelatónu 3, ktorý bol pripravený navážením 1 g chelatónu 3 a zriedený na roztok s objemom 250 cm³. Na jednu titráciu

sa odpipetovalo 10,0 cm³ zásobného roztoku heptahydrátu síranu horečnatého pripraveného v úlohe E1.2. Pomocou amoniakálneho tlmivého roztoku sa upravilo pH na 10 a na indikátor EČT bola spotreba 8,9 cm³. Zapište rovnicu štandardizácie odmerného roztoku chelatónu 3.

- 2.4 Vypočítajte látkové množstvo zinku, horčíka a medi zásobnom roztoku vzorky
- 2.5 Vypočítajte hmotnosť zinku, horčíka a medi v jednej tabletke, ak na prípravu jednej tablety sa použije 600 mg tabletoviny.

Úloha E3: Fotometria

Zinok, podobne ako meď sa nachádza vo výživových doplnkoch oproti horčíku, vápniku a železa v oveľa nižšej koncentrácii. Preto pre jeho stanovenie je vhodnejšie využiť spektrálne metódy. Fotometrické stanovenie zinku pomocou činidla Zincon je založené na tvorbe modrého komplexu medzi iónmi Zn²⁺ a činidlom Zincon v alkalickom prostredí. Intenzita modrého sfarbenia je priamo úmerná koncentrácii zinku v roztoku a meria sa spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke približne 615–620 nm. Pri stanovení sa pripravili dva štandardy navážením síranu zinočnatého a pripravením 1000 cm³ zásobného roztoku štandardu. Vzorka tablety sa rozdrvila a pripravil sa roztok s objemom 1000 cm³. Následne sa zmerala absorbancia všetkých troch roztokov.

3.1 Doplňte tabuľku merania

	Navážená hmotnosť ZnSO ₄ ·xH ₂ O	c _m Zn (mg/dm ³)	c _{Zn} (mol dm ⁻³)	A	T
Štandard 1	0,0700 g			0,185	
Štandard 2	0,1500 g			0,425	
Vzorka				0,333	

- 3.2 Vypočítajte mólový absorpčný koeficient, ak hrúbka kyvety l=1 cm.
- 3.3 Vypočítajte koncentráciu Zn v tablete.
- 3.4 Ak je pozorovaný roztok modrej farby, akú farbu absorbuje?

Škola:	
Meno súťažiaceho:	
Celkový počet pridelených bodov:	Podpis hodnotiteľa:
Úloha E	
Úloha 1.1	Pre komplex kovu s glycínom platí konštanta stability: Pre komplex kovu s EDTA platí konštanta stability:
	Vzťah pre rovnovážnu konštantu reakcie:
	Výpočet pre kationy:
Úloha 1.2	
Úloha 1.3.1	Výpočet podielu glycínu vo forme Gly ⁻ pri pH 10

Úloha 1.3.2	Výpočet podmienenej konštanty stability komplexu $\text{Cu}(\text{gly})_2$
Úloha 1.3.3	Výpočet podmienenej konštanty stability komplexu Cu-EDTA
Úloha 1.3.4	Výpočet hodnoty K' - podmienená rovnovážna konštantá reakcie
Úloha 2.1	Rovnice reakcií v prvej titračnej banke
	Spätná titrácia
	Rovnice reakcií v druhej titračnej banke
Úloha 2.2	Výpočet presnej koncentrácie doplňujúceho odmerného roztoku MgSO_4
Úloha 2.3	Výpočet presnej koncentrácie chelátónu 3

Úloha 2.4	Výpočet látkového množstva zinku, horčíka a medi v zásobnom roztoku vzorky					
Úloha 2.5	Výpočet hmotnosti prvkov v tabletke					
Úloha 3.1		Navážená hmotnosť $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$c_{\text{m Zn}} \text{ (mg/dm}^3\text{)}$	$c_{\text{Zn}} \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	A	T (%)
	Štandard 1	0,0700 g			0,185	
	Štandard 2	0,1500 g			0,425	
	Vzorka				0,333	
Úloha 3.2	Výpočet mólového absorpčného koeficienta					
Úloha 3.3						
Úloha 3.4						

Autor: Ing. Martina Gánovská

Recenzenti: Ing. Elena Kulichová, Ing. Eva Lesáková

Redakčná úprava: Ing. Anna Ďuricová, PhD. (vedúca autorského kolektívu)

Slovenská komisia Chemickej olympiády

Vydal: NIVAM, Bratislava 2026