

Optimalizace alternativních metod chemické analýzy vod minerálních pramenů pro využití ve výuce chemie

Vedoucí práce: Mgr. Karel Kudláček, RNDr. Marek Matura, Ph.D.

Tomáš Kudláček, Maximilian Eška, Jakub Fojtík, Andrea Suchánková, Matěj Zeman, Ester
Burgerová, Matyáš Bureš, Kateřina Kadlecová, Alžběta Šebánková, Michaela Vítková

Teplá, Praha

červen, září - říjen 2019

ABSTRAKT

Využití instrumentálních analytických metod na praktických cvičeních v chemii bývá pro základní a střední školy nákladné a náročné na přípravu. Předložená práce se proto zabývá úpravou a ověřením zjednodušených analytických postupů pro analýzu vod minerálních pramenů, které by mohly být pro laboratorní praktika na základních a středních školách přístupnější. Zvláštní důraz byl kladen na možnost provádění metod v terénu.

V rámci této práce se podařilo v terénu a laboratoři vyzkoušet zjednodušenou verzi DSLR spektrofotometrického stanovení koncentrace Fe^{3+} , rovnovážné potenciometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} , důkazové reakce vybraných kationtů a aniontů, senzorické zkoušky stanovující chuť a zápach minerálních vod a měření konduktivity a pH. Potenciometrie a DSLR spektrofotometrie jsou metody kalibrační a ukázalo se, že mimo laboratorní podmínky je jejich provedení příliš náročné.

Podařilo se připravit výukové materiály obsahující kompletní metodické postupy pro jednotlivé zjednodušené analytické metody. Tyto metody jsou nenáročné na přípravu a vybavení.

Klíčová slova: nízkonákladové metody, optimalizace, analytická chemie, DSLR spektrofotometrie, důkazové reakce, rovnovážná potenciometrie, senzorické zkoušky, konduktometrie, didaktika chemie, metodické postupy

SUMMARY

The utilization of instrumental analysis in chemistry practise tends to be very expensive and demanding in terms of elementary and high schools. The following work proposes alterations and verification of selected analytical methods of mineral spring waters that could be more easily accesible for scholastic practice sessions. High effort was given to possibility of field and laboratory processing of selected techniques.

This work proved succesfully simplified versions of DSLR spectrophotometry for determining the concentration of Fe^{3+} , balance potentiometry for assessing the concentration of Fe^{3+} , evidence-based reactions of selected cations and anions, sensory tests assessing the taste and smell of mineral springs and measurements of temperature, conductivity, pH and Eh. It was showed that potentiometry and DSLR spectrometry (as methods requiring calibration) cannot be easily performed in field conditions.

Our work also contains educational materials with detailed descriptions for each simplified method designed for elementary-school and high-school students.

Key words: low cost methods, optimalization, analytical chemistry, DSLR spectrophotometry, evidence-based reactions, balance potentiometry, sensory tests, conductometry, didactics of chemistry, methodical manuals

PODĚKOVÁNÍ

Především bychom chtěli poděkovat našim vedoucím práce Mgr. Karlu Kudláčkovi a RNDr. Marku Maturovi, Ph.D. za poskytnuté rady, věcné připomínky, pomoc v laboratoři a odborné vedení práce. Také bychom chtěli poděkovat Katedře analytické chemie Univerzity Karlovy v Praze za zapůjčení vybavení potřebného pro práci a Hroznatově akademii v Teplé za poskytnutí prostor pro zřízení provizorní terénní laboratoře. Dále si poděkování zaslouží Bc. Kateřina Kudláčková za školení k provádění senzorických zkoušek chuti a pachu vody. V neposlední řadě bychom chtěli poděkovat Tomáši Kekrtovi, PhDr. Vítu Novotnému a Ing. Mgr. Petru Martiškovi za dozor v laboratoři a za obstarávání spotřebního materiálu potřebného pro práci..

OBSAH

1	Úvod	1
2	Teoretický úvod.....	2
2.1	Rovnovážná potenciometrie	2
2.2	Molekulová absorpční VIS spektrofotometrie	3
2.3	Důkazové reakce	6
2.4	Konduktometrie	6
2.5	Senzorické zkoušky.....	9
3	Experimentální část	10
3.1	Odběr vzorků	10
3.2	Úprava uspořádání jednotlivých metod.....	10
3.2.1	Rovnovážná potenciometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů	10
3.2.2	Molekulová absorpční VIS spektrofotometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů ..	11
3.2.3	Důkazové reakce vybraných kationtů a aniontů.....	12
3.2.4	Konduktometrie.....	13
3.2.5	Senzorické zkoušky chuti a pachu.....	13
4	Výsledky a diskuze	14
4.1	Rovnovážná potenciometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů	14
4.2	Molekulová absorpční VIS spektrofotometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů	16
4.3	Důkazové reakce vybraných kationtů a aniontů	16
4.4	Konduktometrie a měření pH	17
4.5	Senzorické zkoušky chuti a pachu	18
6	Závěr	19
7	Literatura.....	20

SEZNAM PŘÍLOH

K práci jsou přiloženy texty, které nejsou součástí závěrečné zprávy. Tyto texty jsou výstupem z práce nebo jeho součástí, nebo dokumentují průběh práce:

Příloha I Tabulka výsledků s naměřenými hodnotami a statistickým zpracováním podle jednotlivých metod

Příloha II Metodické návody pro realizování stanovení jednotlivými metodami

V textu je na ně odkázáno jako *Příloha* s příslušným římským číslem *I-II*.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

DSLR	digitální zrcadlový fotoaparát (z angl. Digital Single-Lens Reflexe Camera)
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů vyjadřující kyselost nebo zásaditost vodných roztoků
Fe ³⁺	železité ionty
KSCN	thiokyanatan draselný
FeCl ₃	chlorid železitý
RGB	barevný model míchání barev využívaný ve video elektronice jako součást obrazového signálu
VIS	viditelné spektrum elektromagnetického záření
AgCl	chlorid stříbrný
KCl	chlorid draselný
Pt	platina
KCl	chlorid draselný
RSD	relativní směrodatná odchylka [%]

1 ÚVOD

Chemie je v 9. třídách na ZŠ hodnocena jako čtvrtý nejméně oblíbený předmět z šestnácti porovnávaných [1]. Komplexnost chemie vyžaduje zahrnout do výuky, praktickou část, která z důvodu pořizování přístrojů může být poměrně nákladná, a proto může chybět ve výuce úplně. Zkušenosti některých učitelů však vypovídají o výuce praktickým způsobem a mimo budovu školy jako o přínosné [2, 3]. Předložená práce se proto zabývá hledáním nízkonákladového uspořádání vybraných analytických metod, které by byly dostupné i pro základní a střední školy a díky kterým by bylo možné ve výuce chemie demonstrovat její praktické využití.

Pro práci bylo vybráno několik základních analytických metod, u kterých bylo ověřováno jejich uspořádání a podle toho i možnost jejich využití ve výuce, ideálně mimo školní budovu. Bylo vybráno několik různě obtížných metod, mezi kterými jsou zastoupeny metody kvalitativní i kvantitativní analýzy, instrumentální metody, ale i subjektivní zkoušky vybraných parametrů vody. Vybranými metodami byly DSLR spektrofotometrie pro stanovení kationtů Fe^{3+} , rovnovážná potenciometrie pro měření koncentrace kationtů Fe^{3+} , důkazové reakce vybraných kationtů a aniontů, senzorické zkoušky pro stanovení chuti a zápachu, měření teploty, pH, Eh a konduktivity vod minerálních pramenů.

Cílem práce je otestovat výše uvedené metody v jejich nízkonákladovém uspořádání a na základě toho vytvořit výukové materiály pro studenty základních a středních škol. Nadstavbou práce by pak byla realizace laboratorních praktik (workshopu) pro studenty nižšího stupně Gymnázia Přírodní škola s využitím vytvořených metodických návodů.

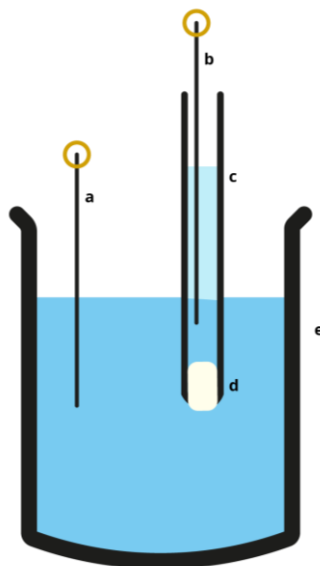
2 TEORETICKÝ ÚVOD

2.1 Rovnovážná potenciometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů

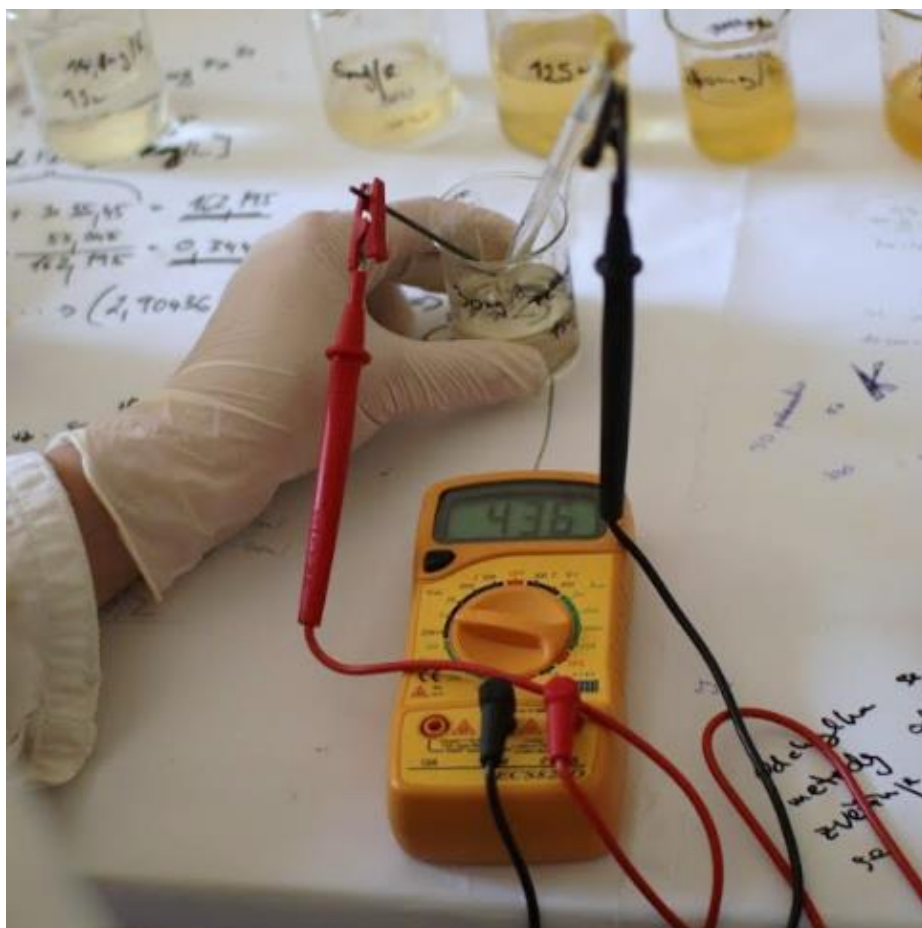
Rovnovážná potenciometrie využívá napětí mezi dvěma elektrodami pro stanovení koncentrací vybraných iontů ve vzorku. Napětí se vytváří mezi referentní elektrodou, jejíž elektrický potenciál se nemění, a indikační elektrodou, jejíž elektrický potenciál se mění v závislosti na koncentraci rozpuštěných Fe^{3+} . Při standardním provedení této metody se nejčastěji využívá membránová iontově selektivní elektroda [4][5], která obsahuje obě elektrody oddělené solným můstkem, který slouží pro přechod elektronů a výměnu nábojů mezi elektrodami.

V alternativním stanovení jsou referentní a indikační elektroda oddělené (viz Obr. 1 a 2). Referentní elektroda je vytvořena ze stříbrného drátu pokrytého vrstvou AgCl. Ten je ponořen ve skleněné trubičce v přesyceném roztoku KCl. Spodní část skleněné trubičky (pipety) je utěsněna bavlněným knotem, díky kterému nevytéká roztok KCl, ale zároveň dochází k výměně elektronů – supluje tedy solný můstek. Druhá elektroda, indikační, může být tvořena zlatým nebo platinovým drátem, popř. Tuhou (jako uhlíková elektroda).

Obě elektrody jsou přes krokosvorky připojené k voltmetru.



Obr. 1 Schéma alternativního uspořádání rovnovážné potenciometrie. *a* – indikační elektroda (Pt/Au drát nebo tuha), *b* – referentní elektroda (Ag drát s vrstvou AgCl), *c* – skleněná trubička (zlomená pipeta) a přesyceným roztokem KCl, *d* – konec pipety ucpaný bavlněným knotem, *e* kádinka s analyzovaným vzorkem. Autor: Matyáš Bureš



Obr. 2 Reálné uspořádání alternativní rovnovážné potenciometrie

2.2 Molekulová absorpční VIS spektrofotometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů

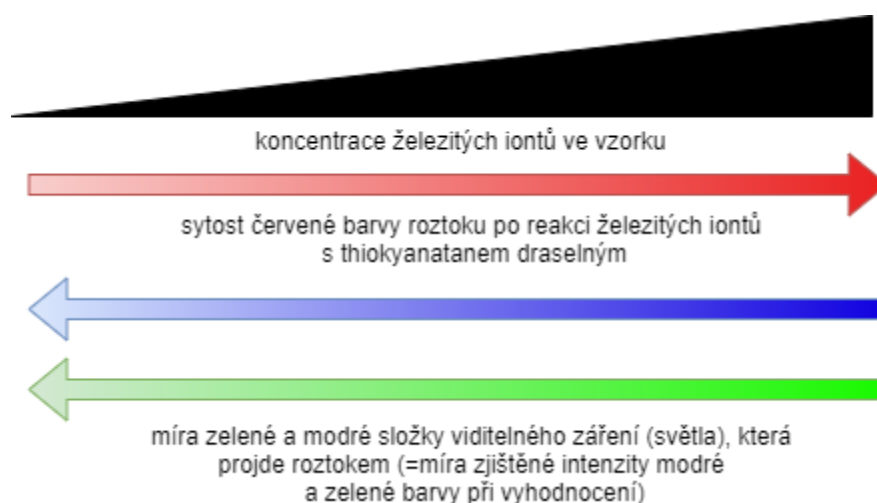
Spektrofotometrie ve viditelném spektru záření (VIS) je optická analytická metoda, kterou lze stanovit koncentraci analytu ve vzorku na základě absorbovaného záření. Míru absorpce charakterizuje bezrozměrná veličina absorbance [4][5][7].

Jde o kalibrační metodu - je nejprve nutné zjistit, jakou odezvu (absorbanci) mají předem připravené roztoky o známé koncentraci. Ze závislosti absorbance na koncentraci lze sestavit kalibrační přímku. Naměřená absorbance vzorku se poté dosadí do rovnice kalibrační přímky (lineární regrese) a vypočte se koncentrace analytu v ředěném vzorku, která se přepočítá na koncentraci v neředěném, původním vzorku.

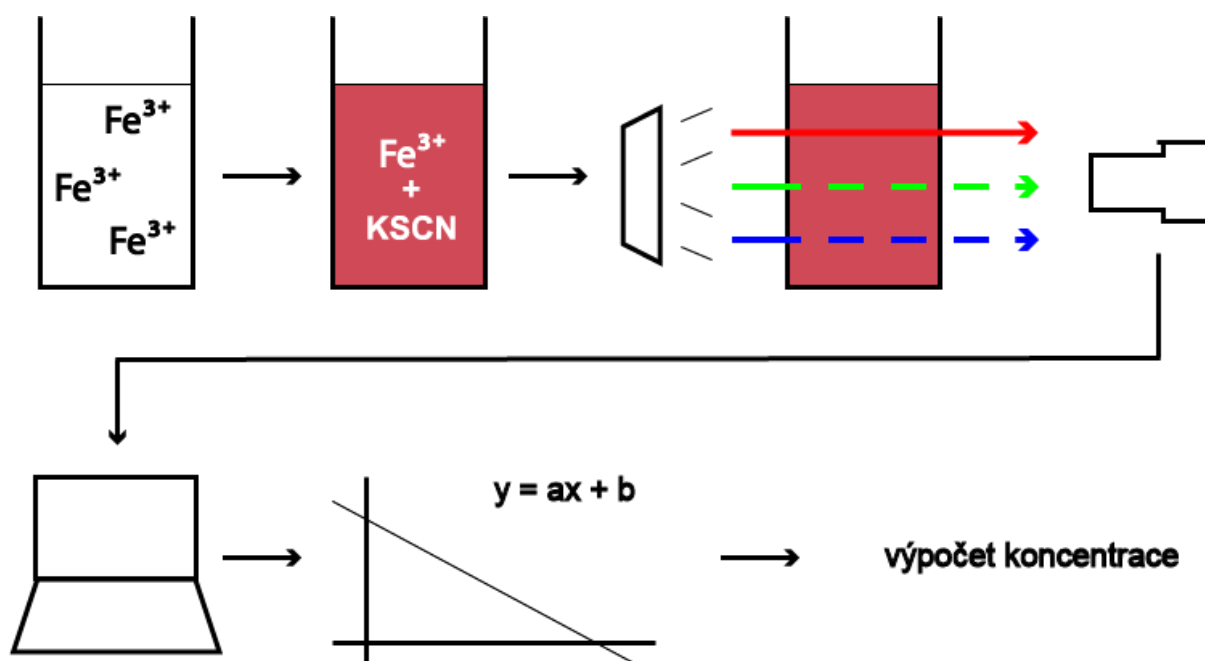
Železité ionty samy o sobě viditelné světlo neabsorbují. Proto byl ke vzorkům přidáván thiokyanatan draselný (KSCN), který s železitými kationty reaguje za vzniku komplexní sloučeniny červené barvy. Platí, že čím vyšší koncentrace železitých iontů je ve vzorku, tím sytější je po reakci s KSCN červená barva komplexu. Čím sytější je červená barva, tím více pohlcuje

modrou a zelenou složku bílého viditelného světla. Změřená intenzita těchto barev je tím pádem s rostoucí koncentrací nižší (viz Obr. 3).

Při analýze alternativní metodou je využíván digitální fotoaparát a software schopný určit intenzitu barev v RGB spektru (viz Obr. 4, 5 a 6). Stanovení koncentrace nepracuje s absorbancí, ale s intenzitou modré a zelené barvy z RGB spektra, což jsou v tomto případě modrá a zelená (červená je barva komplexu v analyzovaném vzorku). Pokud je změřena intenzita modré a zelené barvy (na stupnici od 0 do 255), lze z nich (z každé zvlášť) po dosazení do rovnice kalibrace vypočítat koncentraci Fe^{3+} ve vzorku.



Obr. 3 Schéma závislosti sytosti barvy roztoku a míry pohlcení barevných složek viditelného záření na koncentraci železitých iontů ve vzorku. Autor: Tomáš Kudláček



Obr. 4 Schéma uspořádání DSLR spektrofotometrie (alternativa ke klasickému stanovení spektrofotometrem). Autor: Tomáš Kudláček



Obr. 5

Reálné uspořádání DSLR spektrofotometrie. Na stativu je umístěný fotoaparát kolmo ke krabici od bot, ve které je, kvůli odstínění světla, umístěna mikrotitrační destička se vzorky/kalibračními roztoky. Destička je v uchycena do stojanů po stranách a ze spodu je podsvícena LED videosvětlem. Foto: Tomáš Kudláček



Obr. 6

Reálné uspořádání DSLR spektrofotometrie. Mikrotitrační destička se vzorky/kalibračními roztoky podsvícená LED videosvětlem. Kvůli odstínění okolního světla je umístěna v krabici od bot, kde je nahoře otvor pro objektiv fotoaparátu. Foto: Tomáš Kudláček

2.3 Důkazové reakce

Důkazové reakce se řadí mezi kvalitativní analytické metody. Touto metodou lze ve vzorku zjistit přítomnost daného analytu díky barevné změně roztoku po reakci s vhodným činidlem. V případě, že u vzorku nelze předpokládat jaké ionty obsahuje, postupuje se přidáváním činidel podle tzv. analytických tříd [3].

2.4 Konduktometrie

Konduktometrie se zabývá měřením schopnosti roztoku vést elektrický proud. Vodivost (konduktivita, G [Ω^{-1} , S]) je přímo úměrná množství rozpuštěných látek v roztoku. Vodivost je dána pohybem iontů k elektrodám a je tedy převrácenou hodnotou ohmického odporu. Měří se ve vodivostní nádobce mezi dvěma elektrodami o ploše A [cm^2], které jsou od sebe vzdáleny L [cm] (viz Obr. 7, 8, 9). Pro konduktivitu platí vztah (1)

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{L} \quad (1)$$

kde κ je měrná vodivost roztoku [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]. Ta je charakterizovanou vlastností analyzovaného roztoku, zatímco podíl A/L charakterizuje experimentální uspořádání vodivostní nádoby (viz Obr. 7, 8, 9). [3]. Tento podíl je využit ve vztahu (2)

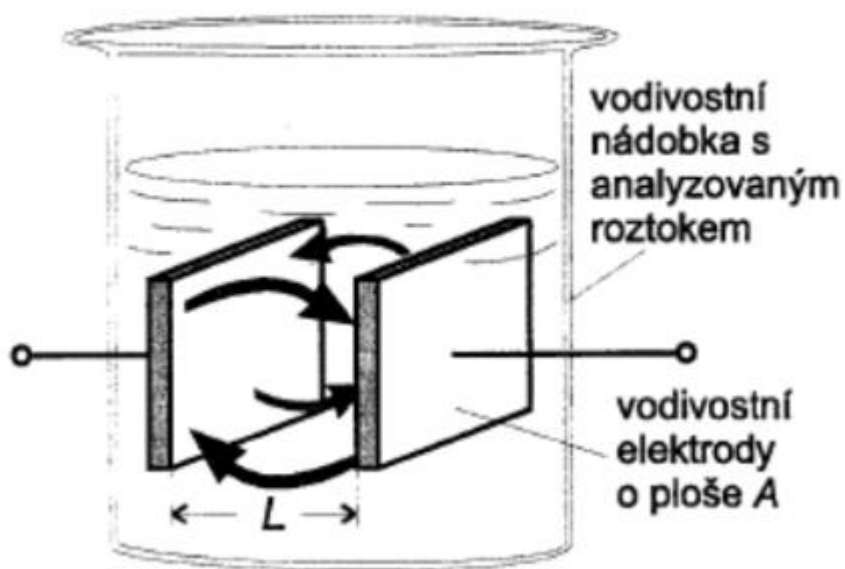
$$\kappa = G \frac{L}{A} = G\Theta \quad (2)$$

kde Θ [cm^{-1}] je tzv. konstanta vodivostní nádoby. Z vodivosti roztoku G změřené ve vodivostní nádobce je možné určit měrnou vodivost κ . K tomu je ale potřeba znát konstantu vodivostní nádoby. Tu nelze určit z geometrických rozměrů. Proto se změří v dané nádobce vodivost roztoku, ze které se poté vypočítá vodivostní konstanta nádoby podle rovnice (2) [3]. Pro měření se používají roztoky chloridu draselného [3].

Při alternativním měření měrnou vodivost vypočítáme ze změřeného odporu a konstanty vodivostní nádoby, viz vztah (3).

$$\kappa = \Theta \frac{1}{R} \quad (3)$$

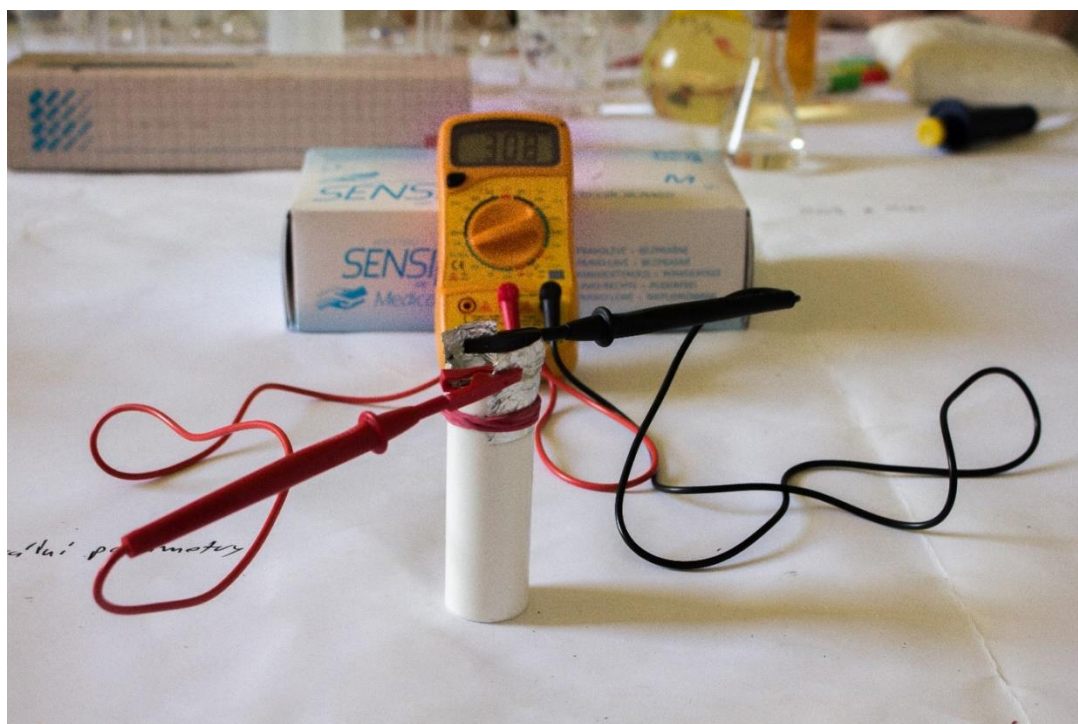
Vodivost roztoku také ovlivňuje plocha a vzdálenost elektrod. Platí, že čím je v roztoku více rozpuštěných iontů a čím větší plochu mají naše elektrody, tím je vodivost větší (naměřený odpor je tím nižší). Naopak vodivost roztoku bude tím nižší, čím budou od sebe elektrody vzdálenější.



Obr. 7 Schéma uspořádání měřicí nádoby pro alternativní konduktometrii. Převzato z: [4].



Obr. 8 Detail měřicí nádoby pro konduktometrické stanovení. Foto: Tomáš Kudláček



Obr. 9 Reálné uspořádání alternativní konduktometrie. Foto: Tomáš Kudláček

2.5 Senzorické zkoušky

Další sledovanou vlastností vod byl jejich pach a chuť. Ty byly určovány subjektivními senzorickými zkouškami. Jedná se o metodu, kterou by hypoteticky bylo možné určovat alespoň základní látky a sloučeniny obsažené ve vodách minerálních pramenů. Chuť a pach hodnotí/charakterizuje nezávisle několik respondentů, kteří určují pět základních chutí (slaná, sladká, kyselá, hořká, železitá) a dále subjektivně popisují pach vody.

Chuť a čich jsou smysly, které dovolují vnímat rozpuštěné chemické látky v tekutinách. Díky tomu lze alespoň částečně odhalit chemické složení vzorku. Slaná chuť poukazuje na vodu s obsahem solí, kyselá chuť poté indikuje nízké pH. Tuto skutečnost lze ověřit měřením přístrojem nebo indikačními papírky. U příchutí je nejvýraznější železitá příchut'.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro vybrané analytické metody byly nejdříve vytvořeny jednoduché metodiky podle publikace *Základní analytická chemie* [4]. Na základě těchto byla prováděna opakovaná měření na odebraných vzorcích, během kterých byly upravovány postupy a uspořádání metod tak, aby se co nejvíce blížily klasickým instrumentálním stanovením nebo aby získané výsledky byly zatíženy co nejmenší chybou.

Upravené postupy a uspořádání (Příloha II) poté byly formulovány do kompletních metodických návodů. Vzhledem k tomu, že byly cíleny pro studenty základních a středních škol, které nemají zaměření na chemii, byly v metodikách popisovány a vysvětlovány i některé základní výpočty nebo analytické postupy (např. správné pipetování, příprava vzorků k analýze atp.).

3.1 Odběr vzorků

Uspořádání vybraných metod bylo ověřováno na reálných vzorcích odebraných z vod minerálních pramenů. Tyto byly odebírány do 100ml skleněných lékových lahviček se šroubovacím uzávěrem. Tyto bylo vždy před odběrem důkladně promyty kys. chlorovodíkovou (ředěnou v poměru 1:3), destilovanou vodou a acetonem.

Před odběrem byly vzorkovnice vždy propláchnuty vodou daného pramene. Poté do nich bylo odebráno 100 ml vody.

Pokud to náročnost a komplexnost dané metody dovolovala, byly vzorky analyzovány v místě odběru. V případě, že analýza v terénu nebyla možná, byly odebrané vzorky zakonzervovány 65% kys. dusičnou (1 ml konzervačního činidla na 100 ml vzorku) a uloženy do chladících tašek. V nejbližší možné době poté byly analyzovány na základně.

Pro senzorické stanovení chuti a pachu vody byly vzorky odebírány separátně do vzorkovnic, které nebyly vymyty acetonem (to mohlo ovlivnit určení pachu). Tyto vzorky zároveň nebyly konzervovány kys. dusičnou, aby bylo možné bezpečně provádět zkoušku chuti (mj. by to mělo vliv na kyselost daného vzorku).

Fyzikálně-chemické parametry (pH, Eh, T, K) byly ve většině případů měřeny přímo v prameni, pokud to bylo možné. Jinak byly měřeny z nekonzervovaných vzorků v místě odběru.

3.2 Úprava uspořádání jednotlivých metod

3.2.1 Rovnovážná potenciometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů

Oproti původní metodice byla místo metody standardního přídavku použita metoda vnějšího standardu. Kalibrační roztoky byly připraveny podle tabulky níže (Tab. 1) ze zásobního roztoku FeCl_3 ($c \text{ Fe}^{3+} = 1000 \text{ mg/l}$, Lach-ner, čistý) a destilované vody. Tento roztok byl během 14 dnů

práce připravován několikrát do různých objemů. Množství FeCl_3 bylo odvažováno na gramové váze s přesností na $0,1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$.

Tab. 1 Množství FeCl_3 použité při přípravě jednotlivých kalibračních roztoků.

c Fe^{3+} [mg/l]	V FeCl_3 [ml]	V celkem [ml]
15	1,5	100
30	3	100
60	6	100
125	12,5	100
250	25	100
500	50	100
1000	100	100

Jako indikační elektroda pak nebyl použit Au ani Pt drát, ale obyčejná tuha do versatilky.

3.2.2 Molekulová absorpční VIS spektrofotometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů

Oproti původnímu uspořádání z roku 2018 [6] bylo provedeno několik změn především v přípravě kalibračních roztoků a při samotné kalibraci. Roztoky byly připravovány z chloridu železitého. Zásobní roztok FeCl_3 byl připraven z chloridu železitého bezvodého (Lach-ner, čistý) a destilované vody. Ten byl během 14 dnů práce připravován několikrát do různých objemů, vždy o koncentraci Fe^{3+} 1000 mg/l. Při přípravě byla použita gramová váha s přesností na $0,1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$.

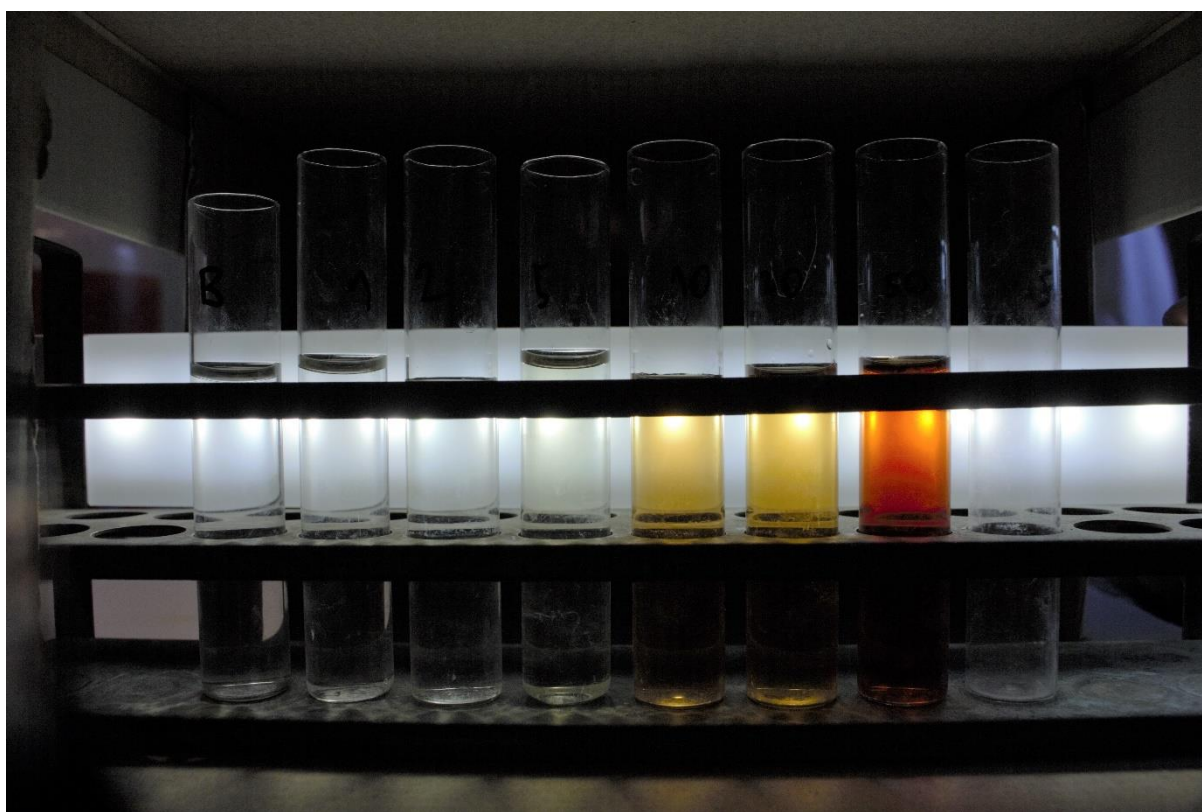
KSCN byl připraven stejně jako v roce 2018 [6]. Do kalibračních roztoků ho však nebylo přidáváno 200 μl , jako v roce 2018 [6], ale 400 μl – roztoky byly připravovány z jiné látky a reakce probíhala dle jiné rovnice, bylo tedy nutné mít jistotu, že budou reagovat všechny železité ionty. Kalibračních roztoků bylo připraveno více oproti roku 2018 [6]. Byly přidány roztoky o koncentraci 4; 6; 8; 12 mg/l.

Změna byla provedena také v postupu při přípravě vzorků k analýze. Ty byly připravovány do větších baněk z menšího množství vzorku a poté byly naředěny – předpokládaly se vyšší

koncentrace železitých iontů, tím pádem by roztoky po reakci s KSCN byly příliš syté a nebylo by možné změřit intenzitu modré a zelené barvy (byly by nulové).

Vzhledem k tomu, že nebyly známy koncentrace Fe^{3+} ve vzorcích, nebylo možné přidávat vždy stejné množství KSCN – hrozilo by, že nezreagují všechny kationty železa. Proto byl k malému množství vzorku thiokyanatan draselný přidáván do té doby, než se přestala zvyšovat sytost barvy roztoku – tedy všechno železo již zreagovalo. Vyšší množství KSCN v roztoku není problémem.

Také byla prováděna změna v umístění vzorků k analýze. Místo do mikrotitrační destičky byly vzorky umístěny do zkumavek do stojanu. Od toho bylo později upuštěno z důvodu malého rozměru světla, které roztoky nasvěcovalo – tím bylo způsobeno nerovnoměrné nasvícení (viz Obr. 10).



Obr. 10 Nerovnoměrné podsvícení zkumavek při ověřování náhrady mikrotitrační destičky v DSLR spektrofotometrii. Foto: Tomáš Kudláček

3.2.3 Důkazové reakce vybraných kationtů a aniontů

Uspořádání oproti standardnímu provádění nebylo pro metodiky pro ZŠ a SŠ nijak změněno. Jako činidla pro dokazování jednotlivých kationtů a aniontů byly

3.2.4 Konduktometrie

Pro měření konduktivity byla měřicí nádoba vytvořena z tuby od šumivých tablet a elektrody z alobalu, místo původně zamýšlené části PET láhve s elektrodami vyříznutými z hliníkové plechovky (viz Obr. 8 a 9).

3.2.5 Senzorické zkoušky chuti a pachu

Při testování chuti a pachu vody nebyla určována intenzita daného pachu či chuti, jelikož nebyly testovány všechny vzorky najednou a respondenti by tak nemohli hned a jasně určit, jaký vzorek byl nevíce intenzivní a naopak.

Jednotlivé vlastnosti zapisoval každý respondent do své vlastní tabulky, aby nebyl ovlivněn odpověďmi ostatních. U pachu byla proto zaškrťováno pouze ANO/NE u několika vypsanych pachů. Chuť byla zaškrťována slaná, sladká, kyselá, hořká nebo železitá chuť. Testování probíhalo bez vizuálního kontaktu s pramenem a místem odběru vzorku a odebrané vzorky byly označeny jinak, než vzorky pro analýzu ostatními metodami, a to z toho důvodu, aby se respondent při testování soustředil pouze na chuť a pach vody a nevybavoval si přitom daný pramen (to by totiž mohlo mít značný vliv na určování daných vlastností).

Přesné metodické postupy použité v rámci experimentální části jsou dostupné jako Příloha II.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výše uvedenými metodami bylo dvakrát analyzováno sedm vzorků vod z pramenů. Druhé měření probíhalo s několikanásobným odstupem. Naměřené výsledky z obou provedených stanovení byly vzájemně porovnány mezi sebou. Vzájemně byly také vždy porovnány výsledky zjištěné alternativní metodou a výsledky zjištěné standardním stanovením,

V prvním týdnu byly všechny vzorky analyzovány až v provizorní laboratoři na základně v Klášteře Teplá. V druhém týdnu byla měření některými metodami prováděna přímo u místa odběru (důkazové reakce, konduktometrie, měření pH), analýza složitějšími metodami (rovnovážná potenciometrie, spektrofotometrie) byla prováděna až po návratu z terénu. Senzorické zkoušky byly prováděny v terénu i na základně, vždy tak, aby nebyl v době provádění zkoušek v blízkosti místa odběru daného vzorku.

4.1 Rovnovážná potenciometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů

Výsledky naměřené oddělenými elektrodami spojenými přes voltmetr (viz Obr. 1 a 2) byly srovnány s hodnotami naměřenými mobilním spektrometrem Pasco Wireless spectrometer PS-2600 (Obr. 11 a 12) a těmi, které byly naměřeny Eh elektrodou. Získané výsledky se výrazně lišily především mezi prvním a druhým měřením (Příloha I). Přestože se některá stanovení liší od hodnot naměřených spektrometrem (Příloha I), metoda umožňuje řádově určit koncentraci a je tedy dostatečně citlivá.

Získané výsledky byly často přesnější při použití tuhy jako indikační elektrody, než při použití Au nebo Pt drátu.

Metoda není nákladná, je ale poměrně náročná na provedení, materiál a chemikálie. Metoda vyžaduje laboratorní podmínky, pro potřeby výuky je vhodná. Metoda může vhodně demonstrovat mnohé analytické postupy, jako je kalibrace, vyhodnocení dat obsahující výpočty ad..



Obr. 11 Bezdrátový spektrofotometr PASCO Wireless Spectrometer PS-2600 připojený k počítači s vyhodnocovacím softwarem. Foto: Tomáš Kudláček



Obr.12 Bezdrátový spektrofotometr PASCO Wireless Spectrometer PS-2600 a kyveta na analyzované vzorky. Foto: Tomáš Kudláček

4.2 Molekulová absorpční VIS spektrofotometrie pro stanovení koncentrace Fe^{3+} iontů

Všechny odebrané vzorky byly analyzovány DSLR spektrofotometricky a pro porovnání pak na mobilním spektrofotometru Pasco Wireless spectrometer PS-2600. Zjištěné výsledky se mezi sebou velmi liší. Mezi koncentracemi naměřenými alternativní metodou a těmi, které stanovil spektrofotometr jsou rozdíly někdy i v řádu stovek mg/l (Příloha I). Stejně velké rozdíly jsou i mezi výsledky ze spektrofotometru v prvním týdnu a výsledky ze spektrofotometru z druhého týdne (Příloha I). Měření však byla provedena přesně, což nám ukazuje RSD [%] (viz Příloha I). Největší odchylka byla 17,91 %. Ve většině měření se však tyto hodnoty RSD pohybovaly do 10 %, v některých případech byly dokonce nulové (viz Příloha I).

Problémem, který mohl způsobit rozdíly v naměřených koncentracích, mohl být malý rozsah kalibrace. Většina vod minerálních pramenů obsahovala mnohem více železitých iontů, než byl v nejkonzentrovanejším kalibračním roztoku (40 nebo 50 mg/l). Velké rozdíly ve výsledcích mohlo také způsobit špatné ředění vzorků nebo špatně připravené zásobní roztoky, které byly během práce několikrát předělávány kvůli tomu, že uzávěry láhví špatně těsnily a roztoky zoxidovaly. Chyba pravděpodobně nebude v uspořádání alternativní metody, jelikož rozdíly mezi výsledky byly zjištěné i u klasického stanovení spektrofotometrem.

Metoda je pro účely výuky dostačující - koncentraci železitých iontů lze určit alespoň v řádech a stanovení je didakticky názorné a nenákladné. Metoda dále učí základní analytické postupy jako je kalibrace přes vnější standardy, příprava vzorků pro analýzu, ředění, statistické vyhodnocení a práce s daty.

4.3 Důkazové reakce vybraných kationtů a aniontů

Výsledky vyhodnocení se mezi měřeními s několika denními odstupy u některých vzorků lišily. Ve vodách všech pramenů byly určeny Fe^{2+} ionty (viz Příloha I). V prvním termínu měření byly ve všech odebraných vzorcích určeny i Fe^{3+} ionty, ve druhém termínu měření však tyto kationty byly zjištěny jen ve vodách některých pramenů (viz Příloha I). To samé platí i u Mg^{2+} iontů. Tyto nepřesnosti mohou být způsobeny především znečištěním činidla nebo zkumavek, ve kterých bylo určení prováděno.

Kationty K^+ a Ca^{2+} v pramenech nebyly určeny vůbec, přestože byly očekávané a v minerálních pramenech se často vyskytují [7][8] (viz Příloha I). To mohlo být způsobeno malou koncentrací těchto kationtů ve vzorku pro jejich určení nebo opět znečištěním činidla nebo zkumavek, kde bylo určení prováděno.

Pro správné provádění měření je potřeba mít čidla dobře uchovaná a zabezpečená. V případě zamezení znečištění čidel a chemického nádobí je metoda vhodná pro provádění v terénu. Metoda je díky své názornosti vhodná do výuky chemie. Velmi názorným a atraktivním způsobem demonstruje analýzu neznámého vzorku.

4.4 Konduktometrie a měření pH

Konduktivita ve vodách pramenů byla podle měření konduktometrem HANNA instruments HI8733 Conductivity meter (Obr. 13). Měřící nádobka tedy musela být upravena pro určení nižšího odporu. Aby se vytvořila co nejmenší vzdálenost mezi elektrodami, byla zvolena pro tvorbu nádobky tuba od šumivých tablet. Pro zvětšení plochy elektrod byl použit alobal.

Z důvodu nepřesnosti metody se výsledky konduktivity pohybují v intervalech. Intervaly byly spočítané z nejnižší a nejvyšší hodnoty odporu, který změřil připojený voltmetr. Naměřená vodivost se shodovala s výsledky naměřenými elektrodou jen v přibližně jedné polovině všech měření (viz Příloha I)

Největší naměřená odchylka (RSD) byla 15,45 %, což pro orientační měření a potřeby výuky stačí. Pro přesnější měření je lepší stanovení touto metodou provádět v laboratoři. Metoda ve výuce může pomoci žákům pochopit princip vodivosti a dokáže vodivost řádově určit. Je proto považována za vhodnou do výuky chemie.



Obr. 13 Konduktometr HANNA instruments HI8733 Conductivity meter. Foto: Tomáš Kudláček

4.5 Senzorické zkoušky chuti a pachu

Senzorické zkoušky pachu a chuti vod byly provedeny všech sedmi pramenech. Prameny byly testovány deseti respondenty z naší expediční skupiny. Respondenti se na kyselosti pramenů shodli, kromě dvou. Např. ve vodě pramene Milhostovské mofety bylo stanoveno pH 2,56 a všichni respondenti tento pramen označili jako kyselý. Senzorickými zkouškami tak dokážeme rozeznat extrémní hodnoty pH, tedy hořkou nebo kyselou chuť.

Při vyhodnocení porovnání železitosti s výsledky spektrofotometrického stanovení se objevily neshody a respondenti ne vždy poznali pramen s vysokým obsahem železa.

Hlavním problémem při stanovení pachu vody bylo, že respondenti nemohli některé pachy poznat, jelikož je před tím nikdy necítili. Žádný z respondentů v testovaných vodách necítil aceton ani amoniak. Přitom není možné jejich přítomnost vyloučit. Pro respondenty, kteří podobné pachy nikdy necítili nebo si je neumí s danou látkou spojit, je obtížné tyto pachy ve vodách rozpoznat.

Tato metoda je vhodná pro provádění v terénu, avšak spíše jako možné ozvláštnění výuky. Senzorické zkoušky chuti je nutné vždy provádět s certifikovaným filtrem na vodu!

6 ZÁVĚR

Na základě terénní práce, práce v improvizované laboratoři a díky pečlivému vyhodnocení získaných dat se ukázalo, že podobně zjednodušené metodiky jsou pro práci žáků pod vedením učitele i v případě samostatné práce (volnočasové, projektové apod.) poměrně dobře využitelné. Metody jsou dostatečně elementarizované, názorné a demonstrují nejen chemické postupy při analýze vod a chemické vlastnosti vybraných látek, ale také základní fyzikální principy (optika, elektřina ad.) a práci s daty (medián, rozptyl, směrodatná odchylka). Žáci si současně upevňují základní matematický aparát, využitelný v přírodních vědách. Jsou proto velmi vhodné pro mezipředmětové vyučování například projektovou formou nebo formou praktické práce v průřezově vedených hodinách.

Některé metody byly shledány jako realizovatelné v terénu (konduktometrie, důkazové reakce, senzorické zkoušky), další vyžadují více času a práci v laboratoři (DSLRSpektrofotometrie, rovnovážná potenciometrie)

Výstupem práce jsou jednoduché a obrazově doplněné metodické návody pro realizování měření výše uvedenými metodami. Tyto jsou k práci přiloženy jako Příloha II.

7 LITERATURA

- [1] HRABAL V. – PAVELKOVÁ, I (2010): *Jaký jsem učitel*. Praha: Portál.
- [2] TICHÝ, F. (2017): *Výchova jako dobrodružství: To se v té Přírodní škole učíte na stromech?* Praha: GEUM.
- [3] MATURA, M. (2017): *Geochemie ve výuce chemie*. [online]. Závěrečná práce. Praha: Pedagogická fakulta UK. [cit. 2019-06-21]. Dostupné z: <https://pedf.cuni.cz/PEDF-1.html>
- [4] OPEKAR, F. (2010): *Základní analytická chemie*. Praha: Univerzita Karlova v Praze.
- [5] ZÝKA, J. a kol. (1988): *Analytická příručka 1*. Čtvrté, upravené vydání. Praha: SNTL.
- [6] KUDLÁČEK, T. (2018): *Optimalizace uspořádání alternativní metody molekulové absorpční VIS spektrofotometrie* [online]. Ročníková práce. Praha: Gymnázium Přírodní škola, o. p. s. [cit. 2019-06-23]. Dostupné z: <http://archiv.prirodniskola.cz/profilove-prace/2018-2019.html>
- [7] ZÝKA, J. a kol. (1988): *Analytická příručka 2*. Čtvrté, upravené vydání. Praha: SNTL.
- [8] DRMOTA, A. ADAMCOVÁ, D. (2013): *Vlastnosti minerálních vod lesních a neudržovaných pramenů v okolí Mariánských Lázní* [online]. Ročníková práce. Praha: Gymnázium Přírodní škola, o. p. s. [cit. 2019-09-15]. Dostupné z: http://www.archiv.prirodniskola.cz/profilove-prace/2012-2013/maturita_drmota_prameny_130701.pdf
- [9] ŘEHÁK, D. a kol. (2017): *Základní chemický a fyzikální rozbor přírodních minerálních pramenů v okolí Mariánských Lázní* [online]. Ročníková práce. Praha: Gymnázium Přírodní škola, o. p. s. [cit. 2019-09-15]. Dostupné z: <http://archiv.prirodniskola.cz/expedice/tepelsko2017/prameny-2017.pdf>