



60. ročník

2023/2024

NÁRODNÍ KOLO

Kategorie A

Praktická část – Zadání

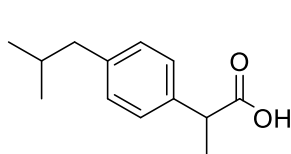
40 bodů – 210 minut

Úloha 1 Separace kofeinu a ibuprofenu

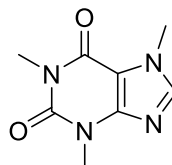
20 bodů

Ve školním kole jste si vyzkoušeli extrakci jedné ze složek směsi, v kole krajském jste si vyzkoušeli, že před extrakcí je potřeba přemýšlet, jaké vedlejší reakce s extrakčními činidly by mohly proběhnout. V tomto kole vás čeká separace dvou různých látek, které se liší svou kyselostí/bazicitou. To, že jste se dostali do Národního kola, ukazuje, že v laborce nejste žádnými nováčky a základní laboratorní operace už máte v malíčku. Proto vás tyto návody nebudou vodit za ručičku a nebudou popisovat každou drobnost.

Jako vzorek budete mít tabletu léčiva z běžné lékárny – směs ibuprofenu a kofeinu, která se běžně používá, když na vás leze chřipka.



Struktura ibuprofenu



Struktura kofeinu

Při pohledu na struktury těchto látek můžete vidět, že se jedna z nich chová jako kyselina a druhá jako báze. Polarita těchto dvou molekul bude značně rozdílná v kyselém a bazickém prostředí. Vaším úkolem je tyto dvě látky rozseparovat a čistotu vašich produktů ověřit pomocí tenkovrstvé chromatografie.

Pomůcky:

- třecí miska s tlučkem
- 3× plastová mikroskopická eppendorfka
- kopistka
- Erlenmeyerova baňka 250 ml
- Erlenmeyerova baňka 100 ml zábrusová se zátkou
- odměrný válec 50 ml
- odměrný válec 10 ml
- magnetická míchačka / plotýnka
- magnetické míchadlo / varné kamínky
- aparatura na filtraci za sníženého tlaku (Büchnerova nálevka, odsávací baňka, těsnění, filtrační papír)
- aparatura na gravitační filtraci (nálevka, filtrační papíry, filtrační kruh)
- 2× kádinka 150 ml
- kádinka 100 ml + hodinové sklíčko na uzavření
- chladič lázeň (ešus, hrnec)
- led
- dělicí nálevka 100–250 ml se zátkou
- laboratorní stojan, střední klema, velká klema, křížová svorka, filtrační kruh
- 2× uzavíratelná baňka 100 ml na produkt, označená soutěžním číslem a označením **X a Y**
- laboratorní lžička
- 2× skleněná tyčinka
- menší nálevka
- univerzální indikátorové papírky
- 4× skleněná kapilára
- TLC destička velikosti cca 6 × 3 cm, fluorescenční
- 4× kapátko / Pasteurova pipetka
- nůžky
- pinzeta
- pravítko
- měkká tužka
- lihový popisovač
- papírové ubrousky
- stříčka s lihem
- stříčka s destilovanou vodou
- UV lampa 254 nm
- laboratorní brýle
- rukavice
- hadr

Chemikálie:

- 1 tableta přípravku Ibalgin plus
- ethyl-acetát (asi 70 ml)
- 5% Na₂CO₃ (asi 30 ml)
- HCl (1:1 zředěná vodou; asi 25 ml)
- bezvodý Na₂SO₄ (v uzavřené nádobce; asi 10 g)
- ethanol a aceton

Úkoly:

- 1) Pomocí série extrakcí oddělte kofein a ibuprofen z tablety léčiva.
- 2) Pomocí TLC určete čistotu vašich produktů.
- 3) Odpovězte na otázky v Pracovním listu.

Postup:

A. Oddělení nerozpustných přídatných látek

- 1) Ve třecí misce rozetřete 1 tabletu dodaného léčiva.
- 2) Do plastové zkumavky označené **T** odeberte na špičku kopistky vzniklého prášku – bude použit dále jako vzorek pro TLC analýzu.
- 3) Zbytek prášku kvantitativně převedte z třecí misky do 250ml Erlenmeyerovy baňky.
- 4) Do baňky přilijte 20 ml 5% vodného roztoku Na_2CO_3 a vložte magnetické míchadlo nebo varný kamínek.
- 5) Baňku umístěte na míchačku a zahřejte k varu. Zároveň si na míchačce ohřejte k varu asi 50 ml destilované vody ve 150ml kádince.
- 6) Připravte si aparaturu na filtraci za sníženého tlaku a roztok ještě za horka zfiltrujte. Pevnou látku na filtru promyjte 5 ml horké vody.
- 7) Filtrát nechte ochladit v lázni obsahující led a vodu a vychladlý jej přelijte do dělicí nálevky. Pevný podíl z filtru vyhodte.
- 8) Tímto jste se zbavili přídatných látek z tablety a získali roztok obsahující ibuprofen a kofein.

B. Extrakce látky X

- 9) Do dělicí nálevky obsahující extrakt z předchozí části přidejte 10 ml ethyl-acetátu.
- 10) Nálevku uzavřete zátkou a asi 90 sekund protřepávejte. Nezapomeňte v průběhu třepání uvolňovat přetlak a dbejte na správné držení dělicí nálevky za kohout a zábrus, abyste si zbytečně neohřívali obsah baňky.
- 11) Dělicí nálevku upevněte do stojanu a nechte dokonale rozdělit jednotlivé fáze. Vodnou fázi oddělte do připravené 150ml kádinky. Při oddělování dbejte na to, aby v dělicí nálevce nezbyl žádný vodný roztok.
- 12) Organickou fázi z dělicí nálevky vylijte hrdlem do uzavíratelné Erlenmeyerovy baňky, kterou následně uzavřete.
- 13) Do dělicí nálevky vraťte vodný roztok a extrakci ethyl-acetátem zopakujte ještě jednou.
- 14) Organické extrakty spojte dohromady v baňce, následně přidejte asi 2 lžičky sušidla, sušidlo rozmíchejte.
- 15) Připravte si aparaturu na gravitační filtraci přes skládaný filtr. Odfiltrujte sušidlo, filtrát jímejte do označené uzavíratelné baňky. Sušidlo na filtru promyjte 5 ml čistého ethyl-acetátu.
- 16) Ihned po ukončení filtrace odevzdejte filtrační papír doзору na likvidaci.
- 17) Z roztoku v baňce odeberte pomocí kapátka několik kapek do plastové mikrozkušavky označené **X**. Uzavřenou baňku s roztokem látky **X** nechte na stole na kontrolu.
- 18) Před dalším postupem si dokonale umyjte použité nádoby, nezapomeňte jej opláchnout lihem či acetonem, abyste se zbavili ve vodě nerozpustných zbytků.

C. Extrakce látky Y

- 19) Do kádinky s uhlíčitanovým roztokem z předchozí extrakce vložte magnetické míchadlo, umístěte jej na magnetickou míchačku a zapněte míchání.
- 20) Ke směsi v kádince přidávejte po kapkách roztok HCl zředěný 1:1 vodou. Po přidavku kyseliny roztok silně šumí, pěnění a může se zde vysrážet bílá sraženina.
- 21) Jakmile ustane šumění, zkontrolujte pomocí univerzálních indikátorových papírků pH roztoku. Pokud není silně kyselé, přidejte další kyselinu.
- 22) Směs převedte do dělicí nálevky.
- 23) Směs extrahujte 2 × 10 ml ethyl-acetátu. Organické extrakty spojte do uzavíratelné baňky.
- 24) Roztok vysušte 2 lžičkami sušidla, sušidlo odfiltrujte přes skládaný filtr, na filtru jej promyjte 2 ml čistého ethyl-acetátu. Filtrát jímejte do označené baňky.
- 25) Z filtrátu odeberte pomocí čistého kapátka asi 2 kapky do plastové mikrozkušavky označené Y. Baňku nechte stát pro kontrolu na stole.

D. Analýza čistoty pomocí TLC

- 26) Připravte si 100ml kádinku. Do kádinky nalijte ethyl-acetát tak, aby tvořil vrstvu vysokou asi 3 mm. Kádinku přiklopte hodinovým sklem a nechte aspoň 5 minut stát, mezitím si připravte TLC destičku.
- 27) Připravte si plastové zkumavky se vzorky, které jste připravili v předchozích krocích. Do zkumavky s rozetřenou tabletou (označené T) přidejte asi 0,5 ml ethyl-acetátu. Ostatní použijte, jak jsou.
- 28) Připravte si TLC destičku, na startovní čáru vyznačte tři pozice označené T, X a Y.
- 29) Pomocí kapiláry naneste na startovní pozice jednotlivé vzorky. Nechte zaschnout.
- 30) Zkontrolujte si pod UV zářením o vlnové délce 254 nm, že jste na startovní pozice nanесли vhodné množství látky – vzniklé skvrny musí být viditelné, ale nesmí být příliš velké. V případě potřeby nanesení upravte – kapalinu přidejte, nebo naopak roztok zřeďte a udělejte novou destičku. Použité kapiláry vyhoďte do koše na odpadní sklo.
- 31) Pomocí pinzety vložte TLC destičku do kádinky s ethyl-acetátem, uzavřete hodinovým sklíčkem a počkejte, až mobilní fáze vystoupá kousek pod horní okraj.
- 32) Vyndejte TLC destičku z kádinky, ihned si tužkou vyznačte pozici čela.
- 33) TLC destičku nasviťte UV světlem o vlnové délce 254 nm a zakreslete si na destičku tužkou jednotlivé skvrny. Pomocí pravítka změřte vzdálenost jednotlivých skvrn od startu a vzdálenost čela od startu, hodnoty запиšte do pracovního listu.
- 34) Určete retenční faktory látky X a látky Y. Zhodnoťte, zda se vám preparace povedla, či nikoli.
- 35) TLC destičku nalepte pomocí oboustranné izolepy na určené místo v pracovním listu.

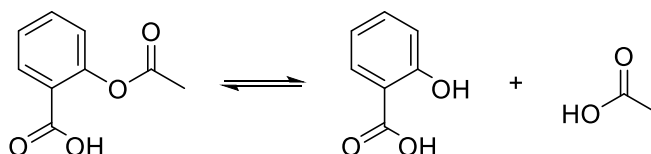
Úkoly:

- 1) Analyzujte TLC destičku, vypočtete retenční faktory jednotlivých skvrn na TLC.
- 2) Na základě výsledků TLC analýzy zhodnoťte, zda byly vaše separace úspěšné a vedly k čistým látkám.
- 3) Identifikujte látky **X** a **Y**, tj. která z nich je ibuprofen a která kofein. Vysvětlete postup vaší úvahy (předpokládejte, že se separace povedla).
- 4) Vysvětlete, proč nebylo nutné v kroku 5 baňku zavírat zpětným chladičem.
- 5) Vysvětlete, proč bylo nutné roztok tablety v uhličitanu potřeba před přidáním ethyl-acetátu nejprve ochladit (kroky 7–9).
- 6) Vysvětlete, proč se v uhličitanovém roztoku látky **Y** vysrážela po přidání kyseliny pevná látka (krok 20).
- 7) Nakreslete strukturu převládající formy ibuprofenu v roztoku Na_2CO_3 a v roztoku HCl .

Úloha 2 Stanovení složení acylpyrinu**20 bodů**

Stejně jako u všech potravin i u léčiv se udává na obalu datum, do kdy máte produkt spotřebovat. Zatímco potraviny jsou často bez následků požitelné i po uplynutí jejich doby minimální spotřeby, u léčiv často není dobrý nápad se do jejich konzumace po uplynutí jejich doby spotřeby pouštět. U potravin většinou dochází pouze ke zhoršení jejich sensorických vlastností, u léčiv může jít doslova o život, když v tabletce není očekávané množství látky nebo když jsou produkty rozkladu toxické. V této úloze se koukneme na to, co se s jedním z nejběžnějších léčiv může stát po delším vystavení světlu, teple a vlhku.

Předmětem našeho zkoumání bude kyselina acetylsalicylová – účinná látka léčiv jako je aspirin, acylpyrin nebo anopyrin. Je to ester, látka, která se vyrábí esterifikací kyseliny salicylové. A protože esterifikace je reakce rovnovážná, může se stát, že se kyselina acetylsalicylová zpět rozloží na kyselinu salicylovou a kyselinu octovou. K tomuto běžně dochází ve vodném roztoku, obzvláště za přítomnosti kyseliny nebo báze jako katalyzátoru, k pomalému rozkladu ale dochází i působením vzdušné vlhkosti.



Vaším úkolem v této úloze je určit, jaká část kyseliny acetylsalicylové se při neodborném skladování rozložila. Pro stanovení budete používat jednoduchou acidobazickou titraci.

Tato titrace ale nemůže být zas až tak jednoduchá, protože prostým přilítím roztoku hydroxidu ke směsi látek dojde pouze k neutralizaci karboxylových skupin. Aby bylo možné přesně stanovit koncentraci kyseliny salicylové a acetylsalicylové, bude potřeba nejprve přesně navážené množství vzorku hydrolyzovat v hydroxidu, aby došlo k rozkladu esteru a kompletní neutralizaci všech kyselin. A následně přebytek hydroxidu retitrovat kyselinou chlorovodíkovou na fenolftalein.

Ale stejně jako v kole krajském nejsou připraveny úplně všechny roztoky. Budete si muset připravit odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové a určit jeho přesnou koncentraci. Takže budete muset napřed počítat, pak připravovat roztoky a až pak titrovat. A nakonec opět počítat.

Pomůcky:

- Erlenmeyerova baňka 250 ml
- pipeta nedělená 10 ml
- pipeta nedělená 20 ml
- pipetovací nástavec
- odměrný válec 50 ml
- 2× odměrná baňka 100 ml
- hodinové sklo
- stříčka s destilovanou vodou
- 2× kapátko
- plotýnka / magnetická míchačka – společně s úlohou 1
- chladič lázeň (ešus, hrnec) – společně s úlohou 1
- 2× kádinka 100 ml
- kádinka 400 ml
- chemický stojan
- byreta 25 ml
- titrační baňka 250 ml
- malá nálevka
- držák na byretu
- lihový popisovač
- papírové utěrky
- gumové rukavice

Chemikálie:

- Vzorek acylpyrinu, přesně asi 0,5 g v uzavíratelné váze
- Odměrný roztok NaOH o přibližné koncentraci 1 mol dm⁻³, přesnou koncentraci sdělí organizátoři
- Koncentrovaná kyselina chlorovodíková (odměřené množství předají na požádání organizátoři v 200ml odměrné baňce)
- 0,1% roztok fenolftaleinu v lihu

Úkoly:

- 1) Připravte si odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové a určete jeho přesnou koncentraci.
- 2) Připravte si roztok vzorku a ztitrujte ho.
- 3) Vypočtete hmotnostní zlomek kyseliny acetylsalicylové ve vzorku.
- 4) Odpovězte na otázky v Pracovním listu.

Pracovní postup:

A. Hydrolýza vzorku

- 1) Do protokolu si opište přesnou navážku vašeho vzorku acylpyrinu (napsaná na lahvičce) a přesnou koncentraci roztoku NaOH (sdělí organizátoři).
- 2) Vzorek acylpyrinu kvantitativně převedte do 250ml Erlenmeyerovy baňky.
- 3) Přidejte přesně 10 ml roztoku NaOH o koncentraci asi 1 mol dm^{-3} a přidejte asi 25 ml destilované vody.
- 4) Erlenmeyerovu baňku přikryjte hodinovým sklíčkem a postavte ji na magnetickou míchačku.
- 5) Směs přiveďte k varu a vařte 5 minut. Poté baňku z plotýnky sundejte a dejte do chladicí lázně.
- 6) Roztok kvantitativně převedte do 100ml odměrné baňky a doplňte pomocí stříčky a kapátka po rysku. Nezapomeňte řádně promíchat.

B. Příprava odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové

Nyní si potřebujete připravit (a standardizovat) odměrný roztok kyseliny chlorovodíkové.

- 7) Vypočtete koncentraci roztoku kyseliny chlorovodíkové, který budete používat na titraci hydrolyzovaného acylpyrinu. Ze vzorku budete odebírat 20 ml a chcete, aby spotřeba kyseliny chlorovodíkové byla kolem 12 ml. Pro tento odhad počítejte s tím, že vzorek obsahuje čistou kyselinu acetylsalicylovou.
- 8) Vypočtete si objem koncentrované kyseliny chlorovodíkové ($w = 0,36$; $\rho = 1,18 \text{ g cm}^{-3}$), který musíte odebrat, abyste si připravili 200 ml roztoku.
- 9) S výsledkem výpočtu navštivte dozor, který jej zkontroluje a vydá vám odměrnou baňku s odměřeným množstvím kyseliny (v baňce bude potřebné množství nezávisle na správnosti vašeho výpočtu).
- 10) Odměrnou baňku doplňte po rysku destilovanou vodou. Nezapomeňte řádně promíchat.

C. Standardizace odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové

- 11) Do 100ml odměrné baňky odpipetujte 10 ml roztoku NaOH o koncentraci 1 mol dm^{-3} . Doplňte destilovanou vodou po rysku. Nezapomeňte roztok v baňce řádně promíchat.
- 12) Z takto připraveného roztoku NaOH odeberte do titrační baňky 10 ml, přidejte 40 ml destilované vody a pár kapek roztoku fenolftaleinu.
- 13) Roztok titrujte připraveným odměrným roztokem HCl do obarvení.
- 14) Stanovení proveďte alespoň 3×, stanovte přijatou hodnotu spotřeby.
- 15) Vypočtete přesnou koncentraci odměrného roztoku HCl.

D. Titrace vzorku

- 16) Z odměrné baňky odpipetujte 20 ml roztoku do titrační baňky, přidejte 30 ml destilované vody a pár kapek roztoku fenolftaleinu.
- 17) Vzniklý roztok titrujte odměrným roztokem HCl na fenolftalein do odbarvení.
- 18) Stanovení proveďte alespoň 3×.
- 19) Určete přijatou spotřebu titrace a vypočtete hmotnostní zlomek kyseliny acetylsalicylové ve směsi.

Otázky:

- 1) Chemickými rovnicemi popište reakci kyseliny salicylové, kyseliny acetylsalicylové a kyseliny chlorovodíkové s hydroxidem sodným. Počítejte s hydrolyzou a neutralizací. Rovnice nezapomeňte vyčíslit.
- 2) Vypočtete přibližnou koncentraci odměrného roztoku HCl tak, aby spotřeba roztoku HCl při titraci vzorku aspirinu byla 12 ml a reagovalo 20 ml z připraveného hydrolyzovaného roztoku aspirinu.
- 3) Vypočtete objem koncentrované HCl ($w = 0,36$; $\rho = 1,18 \text{ g cm}^{-3}$) potřebný pro přípravu 200 ml odměrného roztoku.
- 4) Na základě výsledku titrace vypočtete přesnou koncentraci odměrného roztoku HCl.
- 5) Na základě výsledku titrací vypočtete hmotnostní zlomek kyseliny acetylsalicylové v původním prášku.
- 6) Určete, zda se zvyšujícím se obsahem kyseliny salicylové ve vzorku bude spotřeba HCl při titraci růst, nebo klesat. Vysvětlete.