

Přednáška #07

Gravimetrie (vážková analýza),
sušina vzorku,
elektrogravimetrie

Gravimetrie (vážková analýza)

Metoda kvantitativní chemické analýzy, při které se množství analytu určuje vážením.

Co lze vážit?

- sraženinu, která je produktem reakce činidla s analytem
- úbytek hmotnosti u těkavých analytů (např. stanovení sušiny, popela)
- samotný analyt izolovaný ze vzorku (např. elektrolýzou – elektrogravimetrie)
- závislost hmotnosti na teplotě (termogravimetrie)

Typický postup v klasické vážkové analýze:

- odběr reprezentativního vzorku k analýze
- navážení pevného vzorku na analytických vahách (m_0 – navážka)
- převedení pevného vzorku do roztoku
- vyloučení málo rozpustné sloučeniny srážením
- promývání a filtrace sraženiny
- sušení nebo žíhání sraženiny, převedení na formu k vážení
- zvážení produktu na analytických vahách (m_1 – vyvážka)
- výpočet

$$w_A = f_g \cdot m_1 \cdot \frac{100 \%}{m_0}$$

f_g – gravimetrický faktor

Srážení

Požadavky na vylučovanou sraženinu:

- málo rozpustná – množství látky, které zůstane rozpuštěno by mělo být menší než chyba vážení (0,1 mg) – viz výpočty ze součinu rozpustnosti
- možnost převedení na látku přesně definovaného složení (forma k vážení)
- dobře filtrovatelná
 - pokud možno krystalická látka
 - srážení ze zředěných roztoků (cca 0,1 mol/l)
 - pomalé přidávání srážedla
 - přiměřeně rozpustná – vznikají větší krystaly
 - srážení za vyšší teploty – vyšší rozpustnost → vznikají větší krystaly
 - srážení z homogenního prostředí
 - sraženinu nefiltrovat hned, nechat ji „uzrát“ → čas na růst krystalů

Požadavky na srážedlo:

- pokud možno těkavé – možnost odstranění z produktu sušením/žiháním
- dávkovat v mírném nadbytku – efekt stejnojmenného elektrolytu
- ne velký nadbytek – tvorba rozpustných komplexů, horší sedimentace sraženiny

Požadavky na formu k vážení:

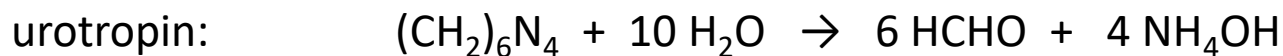
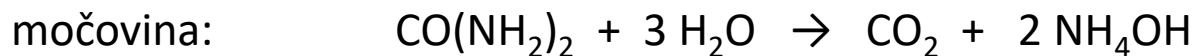
- složení musí odpovídat chemickému vzorci
- musí být chemicky stálá (nesmí reagovat se vzduchem, vlhkostí, atd.)
- výhodou je nižší gravimetrický faktor (např. Cr/Cr₂O₃ vs. Cr/BaCrO₄)

Srážení – příklady srážedel

Srážedlo	Sraženinina	Forma k vážení
NH ₃	Fe(OH) ₃ , Al(OH) ₃ , Ti(OH) ₄ , Bi(OH) ₂ .NO ₃	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Bi ₂ O ₃
H ₂ S, (NH ₄) ₂ S	As ₂ S ₃ , HgS, Sb ₂ S ₃ , GeS ₂ , MoS ₃ , ZnS, UO ₂ S, CoS	As ₂ S ₃ , HgS, Sb ₂ S ₃ , GeO ₂ , MoO ₃ , ZnSO ₄ , U ₃ O ₈ , CoSO ₄
H ₂ SO ₄	SrSO ₄ , BaSO ₄ , PbSO ₄	SrSO ₄ , BaSO ₄ , PbSO ₄
HCl	AgCl	AgCl
(NH ₄) ₂ HPO ₄	MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O, ZnNH ₄ PO ₄ , AlPO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇ , Zn ₂ P ₂ O ₇ , AlPO ₄
H ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O	CaCO ₃ , CaO

Srážení z homogenního prostředí

- vlastní srážedlo se tvoří chemickou reakcí po zahřátí
- vzniká rovnoměrně v celém objemu → pomalejší srážení → lepší sraženina

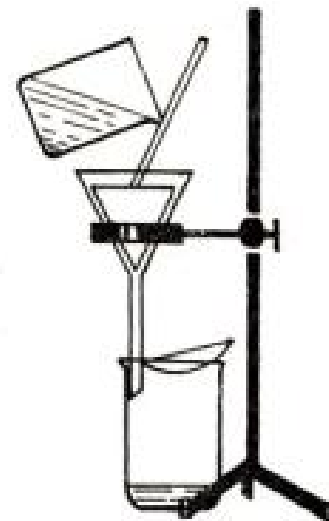


Promývání a filtrace

- promývací roztok – obvykle zředěné srážedlo (efekt stejnojmenného elektrolytu)
- nefiltrovat hned – nejdřív dekantace
- na filtr nalévat přes tyčinku
- všechnu sraženinu z kádinky dostat na filtr

Filtry:

- papírové
 - černá páska – hrubé sraženiny, 7-7,5 μm
 - bílá páska – středně hrubé částice, 6-6,8 μm
 - modrá páska – velmi jemné sraženiny, 2,3-2,8 μm
 - filtrační papír pro gravimetrii musí být bezpopelový
 - nevhodný pro látky, které se redukuje uhlíkem (např. Fe_2O_3)
 - nutno žíhat, nelze vážit vysušený papír (je hydrofobický)
 - nevhodný pro silně alkalické roztoky (rozpadne se)
- porcelánové filtrační kelímky
 - s porézním dnem, velikost pórů 6-8 μm (označování A1-A3)
 - jsou vhodné i pro žíhání
- skleněné filtrační kelímky a frity
 - označování S1-S4 (vyšší číslo -> menší póry)
 - nevhodné pro žíhání
- speciální – např. teflonové, ze sklených vláken, membránové, ...

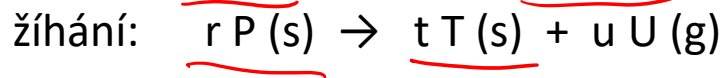
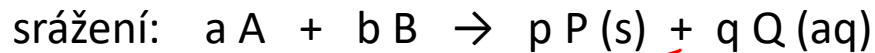


Sušení a žíhání

- papírový filtr vložit do porcelánového kelímku a karbonizovat nad kahanem (nesmí hořet plamenem a dýmat)
- sušení/žíhání v peci do konstantní hmotnosti
- chlazení v exsikátoru nad sušidlem (silikagel)

Výpočet množství analytu

- lze odvodit ze stechiometrie chemických reakcí (podobně, jako v odměrné analýze)
- tabulky gravimetrických faktorů, pro některá stanovení empirické f_g



$$\left. \begin{array}{l} \frac{n_A}{a} = \frac{n_P}{p} \\ \frac{n_P}{r} = \frac{n_T}{t} \end{array} \right\} \frac{n_A}{a} = \frac{r \cdot n_T}{p \cdot t} \longrightarrow n_A = \frac{a \cdot r}{p \cdot t} n_T$$

$$\frac{m_A}{M_A} = \frac{a \cdot r}{p \cdot t} \frac{m_T}{M_T} \longrightarrow m_A = \frac{a \cdot r}{p \cdot t} \frac{M_A}{M_T} \cdot m_T$$

$$m_A = f_g \cdot m_T$$

Příklady vážkových stanovení

Stanovení Fe

- rozpuštění vzorku v kyselině dusičné (oxidace na Fe^{3+})
- srážení amoniakem $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3 \text{NH}_4^+$
- sráží se za horka v prostředí NH_4Cl (pufr)
- nutno důkladně vymýt chloridy (FeCl_3 je těkavý)
- žíhání při $1000\text{ }^\circ\text{C}$ $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
(při vyšší teplotě by vznikl Fe_3O_4)

Stanovení Al^{3+}

- srážení amoniakem $\text{Al}^{3+} + 3 \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) + 3 \text{NH}_4^+$
- srážení za horka, na indikátor methylčerveň, pH 4,4 – 6,2; při pH > 9 by se hliník rozpouštěl (je amfoterní)
- žíhání při $1200\text{ }^\circ\text{C}$ $2 \text{Al}(\text{OH})_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$
(při nižší teplotě by hydroroskopický produkt)

Stanovení sušiny

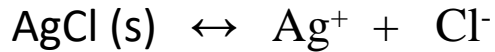
- zváží se vzorek před sušením a po sušení, rozdíl je odpařená voda
- sušení při $105\text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti
- využití – přepočet výsledku analýzy na obsah analytu v sušině

Stanovení popela

- váží se vzorek po vysušení a po vyžíhání, rozdíl je hmotnost spálených organických látek
- žíhání při $550\text{ }^\circ\text{C}$ do konstantní hmotnosti
- získá se přibližný celkový obsah minerálních látek ve vzorku

Využití efektu stejnojmenného elektrolytu při promývání sraženiny

Kolik % sraženiny se rozpustí, jestliže 0,5 g AgCl promyjeme 500 ml destilované vody?



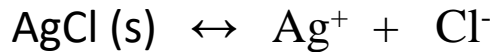
$$K_S = [\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-] = c \cdot c = c^2$$

$$c = \sqrt{K_S} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\Delta m = c \cdot M_{\text{AgCl}} \cdot V = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} \cdot 143,321 \text{ g/mol} \cdot 0,5 \text{ l} = 0,0009 \text{ g}$$

$$d = (\Delta m / m) \cdot 100 \% = (0,0009 / 0,5) \cdot 100 \% = \underline{\underline{0,18 \%}}$$

Kolik % sraženiny se rozpustí, jestliže 0,5 g AgCl promyjeme 500 ml 0,001 M HCl?



$$K_S = [\text{Ag}^+]. [\text{Cl}^-] = c \cdot 0,001$$

$$c = K_S / 0,001 = 1,6 \cdot 10^{-10} / 0,001 = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$\Delta m = c \cdot M_{\text{AgCl}} \cdot V = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot 143,321 \text{ g/mol} \cdot 0,5 \text{ l} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

$$d = (\Delta m / m) \cdot 100 \% = (1,1 \cdot 10^{-5} / 0,5) \cdot 100 \% = \underline{\underline{0,002 \%}}$$

Elektrogravimetrie

- absolutní metoda, nevyžaduje kalibraci
- váží se kov vyloučený elektrolýzou na katodě



Přenesený elektrický náboj:

$$Q = n_M \cdot z \cdot N_A \cdot e$$

$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

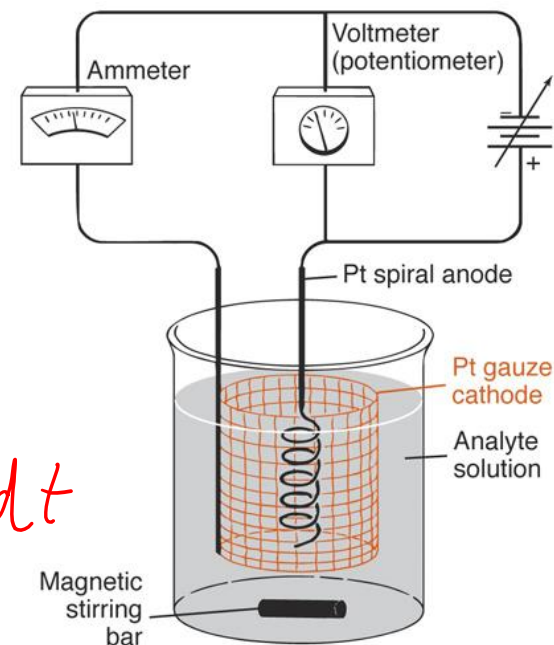
$$e = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$Q = n_M \cdot z \cdot F$$

$$F = 96485,33212 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{Faradayova konstanta})$$

$$Q = (m_M / M_M) \cdot z \cdot F$$

$$m_M = \frac{Q \cdot M_M}{z \cdot F} \quad (2. \text{ Faradayův zákon})$$



$$Q = I \cdot t$$
$$Q = \int_0^t I(t) dt$$

- elektrogravimetrie – váží hmotnost vyloučeného kovu
- coulometrie – měří prošlý náboj Q a z něj počítá množství analytu
- coulometrská titrace – (titrační) činidlo se generuje elektrolýzou na elektrodě, dokud je spotřebováváno na reakci s analytem (**nepatří do odměrné analýzy**)