

Metody gravimetrické

Klíčový požadavek

- kvantitativní vyloučení stanovované složky z roztoku
- málorozpustná sloučenina
- **SRÁŽECÍ ROVNOVÁHY**

VYLUČOVACÍ FORMA

se převede na (sušení, žíhání)

CHEMICKY DEFINOVANÝ

PRODUKT - vážitelný

FORMA K VÁŽENÍ

Metody gravimetrické

- **Kontrolní a srovnávací analýzy**
- **Validace nových analytických metod**
- **Analýza standardů**

**PŘÍMÁ NÁVAZNOST na SI - hmotnost
- DEFINITNÍ METODA**

**VYSOCE SPOLEHLIVÁ METODA při
vyšších obsazích analytu (alespoň ~ 1 %)**

Metody gravimetrické

- **POŽADAVKY NA VLASTNOSTI SRAŽENIN**

- malá rozpustnost
- dobrá zpracovatelnost

VLIVY PŮSOBÍCÍ NA VLASTNOSTI SRAŽENIN

- ovlivněno charakterem sraženin -
KRYSTALICKÉ, AMORFNÍ
- ovlivněno podmínkami srážení -
rychlost přidávání (generování) srážedla,
míra přesycení roztoku přídavkem srážedla,
pH, teplota, míchání,
koncentrace původního roztoku

Metody gravimetrické

- **SRÁŽENÍ Z HOMOGENNÍHO PROSTŘEDÍ**
 - generování srážedla „*in situ*“
 - pomalou chemickou reakcí
 - šťavelanové ionty hydrolýzou diethylesteru kyseliny šťavelové
 - sulfan hydrolýzou thioacetamidu - $\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2$
 - OH^- - hydrolýzou močoviny
 - coulometricky

Metody gravimetrické

- **ZRÁNÍ SRAŽENIN (stárnutí)**
 - změna velikosti částic
 - změna krystalových modifikací
 - změna hydratačního stavu
 - oligomerace či polymerace

 - otázka čistoty sraženin
 - otázka filtrovatelnosti sraženin

Metody gravimetrické

- **VELIKOST ČÁSTIC SRAŽENIN**

- **žádoucí hrubé disperze**

- suspenze pevných částic sedimentujících
v kapalině

- **nežádoucí koloidní disperze**

- nesesedimentující částice
- procházejí filtračním papírem
- velikost částic pod 1 μm
- otázka povrchových nábojů - adsorpce iontů na povrchu částic - vznik elektrické dvojvrstvy a micelárních struktur

Metody gravimetrické

- **VELIKOST ČÁSTIC SRAŽENIN**
 - nežádoucí koloidní disperze
 - otázka povrchových nábojů - adsorpce iontů na povrchu částic - vznik elektrické dvojvrstvy a micelárních struktur
 - srážení AgCl přidáváním NaCl do roztoku AgNO₃
 - Ag⁺, NO₃⁻ - dvojvrstva
 - přidávání NaCl - klesá obsah Ag⁺
 - přebytek NaCl - adsorpce Cl⁻, kompenzace Na⁺
 - **ISOELEKTRICKÝ BOD** - vyrovnání nábojů micel

Metody gravimetrické

- **ISOELEKTRICKÝ BOD - vyrovnání nábojů micel**
 - shlukování micel
 - rozpad dvojvrstvy
 - **KOAGULACE** a vyloučení sraženiny
 - opakem **KOAGULACE** je **PEPTIZACE** - v gravimetrii nežádoucí - riziko při promývání odfiltrovaných sraženin
- **rozrušení elektrické dvojvrstvy**
 - přídavky indiferentních elektrolytů snadno odstranitelných ze sraženiny - amonné soli

Metody gravimetrické

- **KOLOIDY**

- lyofobní - málo hydratované, nestálé

- koagulace přidavkem elektrolytu

- anorganické koloidy - Ag, Au, S, AgCl, As₂S₃

- lyofilní - silně hydratované, stálé koloidní disperze

- neochotně koagulují

- škrob, želatina, proteiny, SiO₂

- stabilizace lyofobních koloidů

Metody gravimetrické

- ZNEČIŠTĚNÍ SRAŽENIN

- ADSORPCE

- obsah cizích látek v roztoku
 - velikost a charakter povrchu částic sraženiny
 - ČIŠTĚNÍ PŘESRÁŽENÍM

- TVORBA SMĚSNÝCH KRYSTALŮ

- isomorfismus iontů (Mn^{2+} , Zn^{2+} v NH_4MgPO_4)
 - PŘESRÁŽENÍ NEÚČINNÉ

- OKLUZE

- cizí tělesa uzavřena ve struktuře sraženiny mechanickým stržením během rychlého zrání
 - ČIŠTĚNÍ PŘESRÁŽENÍM

- INKLUZE - uzavření matečného roztoku

- ČIŠTĚNÍ PŘESRÁŽENÍM

Metody gravimetrické

- **ZNEČIŠTĚNÍ SRAŽENIN**
 - **INDUKOVANÉ (DODATEČNÉ) SRAŽENÍ**
 - na původně čistou sraženinu se během stání vylučuje další látka, která by se jinak za daných podmínek nesrážela
 - vliv povrchových efektů - zastoupení různých iontů u povrchu sraženina neodpovídá jejich zastoupení v okolní kapalně fázi
 - » srážení měďnatých iontů v kyselém prostředí - vylučuje se časem i ZnS - díky adsorpci srážedla na již vzniklou sraženinu
 - obvykle jde o nežádoucí jevy, někdy je lze využít k zakoncentrování stopových množství látek

Metody gravimetrické

- **POSTUP VÁŽKOVÉ ANALÝZY**

- převedení vzorku do roztoku
- úprava reakčních podmínek
- příprava roztoku srážedla nebo příprava plynného srážedla
- (selektivní) kvantitativní vylučování sraženiny
- zrání sraženiny
- oddělení sraženiny filtrací - papírové filtry, filtrační kelímky
- promývání sraženiny
- (rozpuštění sraženiny a přesrážení)
- sušení či žíhání **DO KONSTATNÍ HMOTNOSTI**

Metody gravimetrické

- **SUŠENÍ**

- odstranění těkavé kapaliny při teplotách mírně na jejím bodem varu
- obvykle nedochází k chemickým změnám sraženiny
- vyloučení oxidace během sušení - inertní plyn
- sraženiny zfiltrované skleněným či porcelánovým filtračním kelímkem

- **NELZE POUZE SUŠIT SRAŽENINY NA PAPIROVÉM FILTRU, TYTO JE TŘEBA ŽÍHAT**

Metody gravimetrické

- **ŽÍHÁNÍ**

- teploty 400 - 1200°C
- na vzduch či v proudu plynu (např. vodíku či kyslíku)
- porcelánové, křemenné, platinové kelímky
- nejprve sušení, při filtraci přes papír následuje jeho spálení, teprve poté vlastní žíhání
- kahan, elektrická pec
- obvykle dochází k **CHEMICKÝM ZMĚNÁM** sraženiny

Metody gravimetrické

- PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ
 - srážení kovů jako sulfidů - srážedlo SULFAN
 - z kyselého prostředí
 - HgS , Bi_2S_3 , As_2S_3 , As_2S_5 - formy použitelné k vážení
 - sulfidy mědi, antimonu a cínu - převod žiháním na oxidy
 - sulfidy olova a kadmia - převod na sírany odkouřením s kyselinou sírovou
 - ze slabě kyselého prostředí
 - ZnS - převod žiháním na ZnO
 - z amoniakálního prostředí
 - MnS , NiS , CoS - převod na sírany

Metody gravimetrické

- PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ

- srážení kovů jako hydroxidů či hydratovaných oxidů
 - srážedla - amoniak, pyridin, soli slabých kyselin, pufry

- VELMI NESELEKTIVNÍ SRÁŽENÍ

- RIZIKO VZNIKU ROZPUSTNÝCH HYDROXOKOMPLEXŮ V PŘÍLIŠ ALKALICKÉM PROSTŘEDÍ

- použitelné pro řadu kovů s výjimkou alkalických kovů, kovů alkalických zemin a As
- hydratované sraženiny převáděny obvykle ŽÍHÁNÍM na oxidy

Metody gravimetrické

- **PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ**
 - srážení kovů jako halogenidů
 - AgCl, AgI, Hg₂Cl₂, BiOCl
 - sušení, vyloučené formy jsou i vážitelnými produkty

 - srážení kovů jako síranů
 - srážedlo - kyselina sírová
 - sírany barnatý, strontnatý, vápenatý a olovnatý
 - kromě Ba²⁺ prováděno ve vodno-ethanolickém prostředí

Metody gravimetrické

- **PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ**
 - **srážení kovů jako fosforečnanů**
 - srážedlo - hydrogenfosforečnan amonný
 - dvojmocné kationty - $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 - žiháním vznikají $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$
 - **srážení kovů jako šťavelanů**
 - srážedlo - šťavelan amonný
 - šťavelany barnatý, strontnatý, vápenatý

Metody gravimetrické

- PŘEHLED DŮLEŽITÝCH STANOVENÍ

- ORGANICKÁ ČINIDLA

- vyšší selektivita
 - velká molární hmotnost organické složky - výhodné pro malá množství stanovovaného analytu
 - 8-chinolinol (oxin, 8-acetoxychinolin jako činidlo) - oxináty (Al^{3+} , Mg^{2+})
 - diacetyldioxim (Ni^{2+})
 - kyselina anthranilová (2-aminobenzoová) (Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

