

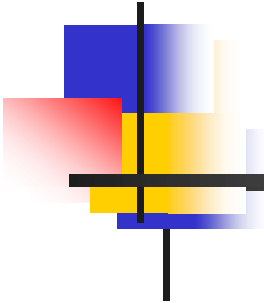
Materiály k přednášce MC230P35
Analytická chemie I (kata)

- ke stažení v SIS

Jana Sobotníková

Katedra analytické chemie

jana.sobotnikova@natur.cuni.cz



ZÁKLADNÍ ANALYTICKÉ METODY

Absolutní metody stanovení analytu - chemické, klasické

Metody založené na vážení

Metody založené na měření objemu

(+) jednoduché, levné, přesné, nevyžadují kalibraci - absolutní metody

(-) relativně pomalé, použitelné pouze pro vyšší koncentrace analytů (ca 10^{-2} mol/l)

ZÁKLADNÍ ANALYTICKÉ METODY

1) Metody založené na vážení

analyt je stanoven:

- a) z hmotnosti málo rozpustné sloučeniny o známém stechiometrickém složení - vážková analýza (gravimetrie)
- b) z hmotnosti látky elektrolyticky vyloučené na elektrodě - elektrogravimetrie
- c) z úbytku hmotnosti vzorku po určité operaci (např. určení vlhkosti)

2) Metody založené na měření objemu

analyt je stanoven:

- a) ze změřeného objemu roztoku činidla o známé koncentraci, který je zapotřebí ke kvantitativní reakci s analytem - odměrná analýza (volumetrie)
- b) z objemu plynu uvolněného při kvantitativní reakci analytu s vhodným činidlem - gazometrie

VÁŽKOVÁ ANALÝZA, GRAVIMETRIE

Princip metody

- převedení analytu do roztoku a srážení vhodným činidlem
- kvantitativní převedení analytu na málo rozpustnou, dobře definovanou sloučeninu
- zvážení sraženiny
- určení obsahu analytu z hmotnosti sraženiny a jejího stechiometrického složení (stechimetrie srážecí reakce)

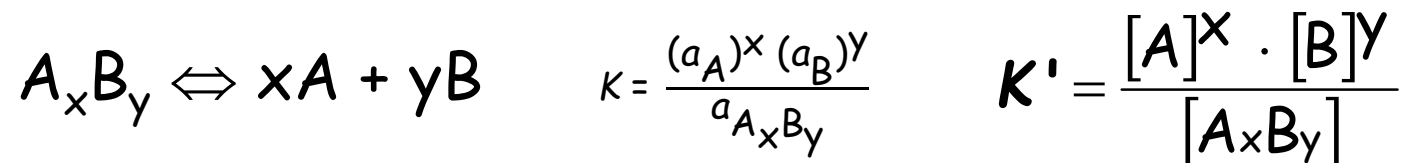
Gravimetrie využívá srážecí rovnováhy a tvorbu málo rozpustné sloučeniny analytu pro stanovení (kvantifikaci) analytu.

Vlastnosti málo rozpustné sloučeniny

- nízký součin rozpustnosti ($K_s \leq 10^{-7}$)
- vyloučitelná v čisté formě (adsorpce, okluze, inkluze)
- snadno filtrovatelná
- definované chemické složení
- dostatečně stálá (vůči žíhání, světlu, vodě, CO_2 ...)

Součin rozpustnosti - srážecí rovnováha

- rozpouštění málo rozpustné soli A_xB_y
- rovnováha mezi pevnou nerozpuštěnou solí a jejími ionty v roztoku



- koncentrace čisté pevné látky $[A_xB_y]$ v pevné fázi je konstantní → součin (produkt) rozpustnosti

$$K' \cdot [A_xB_y] = K'_s = [A]^x [B]^y \quad \text{koncentrační}$$

$$K_s = (a_A)^x (a_B)^y = [A]^x (\gamma_A)^x [B]^y (\gamma_B)^y = K'_s (\gamma_A)^x (\gamma_B)^y$$

termodynamický

Hodnoty součinu rozpustnosti některých málo rozpustných solí (t = 25 °C)

Sůl	K_s	pK_s
AgCl	$1,82 \cdot 10^{-10}$	9,74
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	12,30
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag_2CrO_4	$1,2 \cdot 10^{-12}$	11,92
Ag_2S	$8 \cdot 10^{-51}$	50,1
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	97,0
$Cd(OH)_2$	$4,5 \cdot 10^{-15}$	14,35
CuS	$8 \cdot 10^{-37}$	36,1
Hg_2Cl_2	$1,2 \cdot 10^{-18}$	17,91
MnS (růžový)	$3 \cdot 10^{-11}$	10,5
$PbCl_2$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,78
ZnS (mod. β)	$3 \cdot 10^{-23}$	22,5

Využití součinu rozpustnosti

- zjištění rozpustnosti málo rozpustné sloučeniny tzn. její koncentrace v nasyceném roztoku
- porovnání rozpustnosti solí stejného (AgCl , AgBr)/různého typu (AgCl , Ag_2S)
- určení minimální koncentrace srážecího činidla potřebné k zahájení srážení příslušného iontu

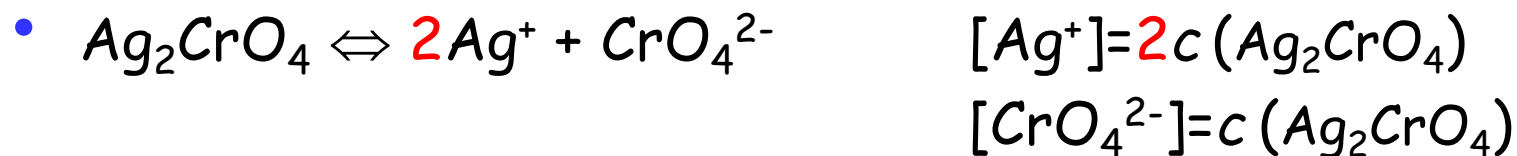
Příklad 1

Jaká je v nasyceném roztoku molární koncentrace (jaká je rozpustnost) a) AgCl , b) Ag_2CrO_4 ?



$$K'_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = c^2(\text{AgCl})$$

$$c(\text{AgCl}) = \sqrt{K'_s} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-10}} = \underline{1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$



$$K'_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4))^2 \cdot c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4c^3(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

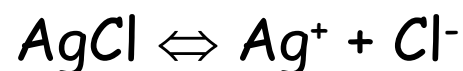
$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{K'_s/4} = \sqrt[3]{1,2 \cdot 10^{-12}/4} = \underline{6,69 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

⇒ chroman stříbrný je rozpustnější, i když

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) < K_s(\text{AgCl})$$
$$1,2 \cdot 10^{-12} < 1,82 \cdot 10^{-10}$$

Příklad 2

Jakou koncentraci má nasycený roztok AgCl v roztoku 0,05 mol dm⁻³ NaCl?



$$[\text{Ag}^+] = c(\text{AgCl})$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}} + [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}}$$

$$K'_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = c(\text{AgCl}) [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}}$$

$$c(\text{AgCl}) = K'_s / [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}} = 1,82 \cdot 10^{-10} / 0,05 = \underline{3,64 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}}$$

Koncentrace nasyceného roztoku AgCl v 0,05 mol dm⁻³ roztoku NaCl je 3,64 · 10⁻⁹ mol dm⁻³, ve vodě je c(AgCl) = 1,35 · 10⁻⁵ mol dm⁻³.

⇒ **přídavek soli se společným iontem sníží rozpustnost málo rozpustné sloučeniny**

Vliv iontové síly I (pokračování příkladu 2)

- doposud jsme předpokládali, že iontová síla I roztoku je malá, aktivní koeficienty se blíží 1 $\Rightarrow K'_s = K_s$
- I je určena 0,05 mol dm⁻³ NaCl, příspěvek AgCl lze zanedbat

$$I = 0,5 \{c(\text{Na}^+) \cdot z^2(\text{Na}^+) + c(\text{Cl}^-) \cdot z^2(\text{Cl}^-)\} = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$-\log \gamma(\text{Ag}^+) = \frac{0,509 \cdot z_{\text{Ag}^+}^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \longrightarrow \quad \begin{aligned} -\log \gamma(\text{Ag}^+) &= 0,0930 \\ -\log \gamma(\text{Cl}^-) &= 0,0930 \end{aligned}$$

$$\gamma(\text{Ag}^+) = \gamma(\text{Cl}^-) = 10^{-0,0930} = 0,807 \quad \longleftarrow$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \gamma(\text{Ag}^+) [\text{Cl}^-] \gamma(\text{Cl}^-) = c(\text{AgCl}) \gamma(\text{Ag}^+) [\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}} \gamma(\text{Cl}^-)$$

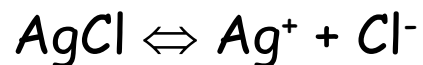
$$c(\text{AgCl}) = K_s / \{[\text{Cl}^-]_{\text{NaCl}} \gamma(\text{Ag}^+) \gamma(\text{Cl}^-)\}$$

$$c(\text{AgCl}) = 1,82 \cdot 10^{-10} / \{0,05 \cdot 0,807 \cdot 0,807\} = \underline{\underline{5,58 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}}}$$

$\Rightarrow$ **vliv iontové síly nelze zanedbat** ($3,64 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ bez iontové síly)

Příklad 3

Jaká je koncentrace nasyceného roztoku AgCl v 0,03 mol dm⁻³ roztoku KNO₃?



$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = c(\text{AgCl})$$



KNO₃ určuje iontovou sílu

$$K'_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = c^2(\text{AgCl})$$

$$c(\text{AgCl}) = \sqrt{K'_s} = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-10}} = \underline{1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}} \text{ (ve vodě)}$$

$$I = 0,5 \{c(\text{K}^+) \cdot z^2(\text{K}^+) + c(\text{NO}_3^-) \cdot z^2(\text{NO}_3^-)\} = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\left. \begin{array}{l} -\log \gamma(\text{Ag}^+) = 0,0751 \\ -\log \gamma(\text{Cl}^-) = 0,0751 \end{array} \right\} \longrightarrow \gamma(\text{Ag}^+) = \gamma(\text{Cl}^-) = 10^{-0,0751} = 0,841$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \gamma(\text{Ag}^+) [\text{Cl}^-] \gamma(\text{Cl}^-) = c^2(\text{AgCl}) \gamma^2(\text{Ag}^+)$$

$$c(\text{AgCl}) = \sqrt{\{K_s / \gamma^2(\text{Ag}^+)\}} = \sqrt{\{1,82 \cdot 10^{-10} / (0,841)^2\}} = \underline{1,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

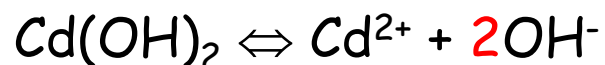
Koncentrace nasyceného roztoku AgCl v 0,03 mol dm⁻³ roztoku KNO₃ je 1,60 · 10⁻⁵ mol dm⁻³.

⇒ **přídavek indiferentní soli zvýší rozpustnost málo rozpustné sloučeniny**

Příklad 4

Při jakém pH se začne z roztoku $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cd}^{2+}$ soli vylučovat hydroxid kademnatý?

koncentrace Cd^{2+} a OH^- iontů musí překročit hodnoty vyplývající ze součinu rozpustnosti $\text{Cd}(\text{OH})_2$



$$K'_s = 4,5 \cdot 10^{-15}$$

$$[\text{Cd}^{2+}] = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{OH}^-] = ?$$

$$K'_s = [\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\{K'_s / [\text{Cd}^{2+}]\}} = \sqrt{\{4,5 \cdot 10^{-15} / 0,01\}} = 6,71 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_w' = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 (\text{dm}^{-3})^2 \quad \text{iontový součin vody (25 °C)}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} / 6,71 \cdot 10^{-7} = 1,49 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,49 \cdot 10^{-8}) = 7,8$$

Hydroxid kademnatý se začne z roztoku $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cd}^{2+}$ soli vylučovat při pH 7,8.

Srážecí činidla používaná v gravimetrii pro anorganické analyty

Srážecí činidlo*	Analyt (vážená sloučenina)
NH ₃ , vodný roztok	Al ³⁺ (Al ₂ O ₃), Fe ³⁺ (Fe ₂ O ₃)
H ₂ SO ₄	Ba ²⁺ (BaSO ₄), Pb ²⁺ (PbSO ₄)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Mg ²⁺ (Mg ₂ P ₂ O ₇), Zn ²⁺ (ZnNH ₄ PO ₄ nebo Zn ₂ P ₂ O ₇)
HCl	Ag ⁺ (AgCl), Hg ⁺ (Hg ₂ Cl ₂)
AgNO ₃	Cl ⁻ (AgCl), Br ⁻ (AgBr), I ⁻ (AgI)
BaCl ₂	SO ₄ ²⁻ (BaSO ₄)
MgCl ₂ +NH ₄ Cl	PO ₄ ³⁻ (Mg ₂ P ₂ O ₇)
8-hydroxychinolin	Al ³⁺ (Al-oxin ₃), Pb ²⁺ (Pb-oxin ₂)
diacetyldioxim	Ni ²⁺ (Ni-diacetyldioxim ₂)

* roztok kyseliny, alkalického hydroxidu nebo amoniaku, soli, organického činidla; nebo plyn (H₂S)

Skupina (Srážedlo)	Sraženina	Forma k vážení	Způsob převádění	Poznámka
Sulfidy (H ₂ S)	HgS+S Bi ₂ S ₃ +S As ₂ S ₃ +S	HgS Bi ₂ S ₃ As ₂ S ₃	sušení	síra obsažená ve sraženinách se odstraní extrakcí sirouhlíkem
	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	sušení v proudu CO ₂	
	CdS PbS	CdSO ₄ PbSO ₄	odkouření s H ₂ SO ₄	sulfidy nemají definované složení
	CuS,Cu ₂ S SnS ₂ Sb ₂ S ₃ ,Sb ₂ S ₅ MoS ₃ GeS ₂	CuO SnO ₂ Sb ₂ O ₄ MoO ₃ GeO ₂	žihání 1100°C 850°C 450°C 900°C	
	ZnS	ZnO	žihání 1000°C	sráží se ve slabě kyselém prostředí
	MnS NiS CoS	MnSO ₄ NiSO ₄ CoSO ₄	odkouření s H ₂ SO ₄	
Hydroxidy (alkalický nebo NH ₄ OH)	Be(OH) ₂ Fe(OH) ₃ Al(OH) ₃ Ti(OH) ₄ Th(OH) ₄ Ce(OH) ₄ Cr(OH) ₃ Bi(OH) ₂ NO ₃	BeO Fe ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ TiO ₂ ThO ₂ CeO ₂ Cr ₂ O ₃ Bi ₂ O ₃	žihání 1000°C 1000°C 1050°C 850°C 1100°C 900°C 1000°C v proudu H ₂ 1000°C	

Skupina (Srážedlo)	Sraženina	Forma k vážení	Způsob převádění	Poznámka
Oxidy	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SiO_2 WO_3 SnO_2	žihání 1000°C 750°C 900°C	
Halogenidy	AgCl AgI Hg_2Cl_2 TlI BiOCl	AgCl AgI Hg_2Cl_2 TlI BiOCl	sušení 130°C 130°C 105°C 100°C	
Sírany (H_2SO_4)	CaSO_4 SrSO_4 PbSO_4 BaSO_4	CaSO_4 SrSO_4 PbSO_4 BaSO_4	žihání 700°C	CaSO_4 , SrSO_4 a PbSO_4 se srážejí z vodně-alkoholického prostředí
Chromany	Ag_2CrO_4 PbCrO_4 BaCrO_4 Hg_2CrO_4	Ag_2CrO_4 PbCrO_4 BaCrO_4 Cr_2O_3	sušení 200°C žihání	
Fosforečnany ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{CdNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ NiNH_4PO_4 BiPO_4 AlPO_4 InPO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ BiPO_4 AlPO_4 InPO_4	žihání 1100°C 900°C 1000°C 1000°C 900°C 1000°C žihání	hořečnatá sůl se sráží za přítomnosti NH_4^+ v silně amoniakálním prostředí, ostatní fosforečnany již v neutrálním nebo slabě kyselém

Skupina (Srážedlo)	Sraženina	Forma k vážení	Způsob převádění	Poznámka
Thiokyanatany	CuSCN	CuSCN	sušení 110°C	
Šťavelany	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ CaCO_3 CaO	105°C 500°C 900°C	
Organické cheláty	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	sušení 110°C sušení 130°C	srážení Ni^{2+} z amoniakálního prostředí diacetyldioximem srážení Al^{3+} ze slabě kyselého prostředí 8-hydroxychinolinem (oxinem)

Základní kroky při vážkové analýze

1. odvážení/odměření vzorku
2. příprava roztoku ke srážení
3. srážení
4. zrání sraženiny
5. promývání a filtrace
6. sušení nebo žíhání
7. vážení sraženiny
8. výpočet koncentrace analytu

1. Odvážení/odměření vzorku

- přesně odvážený pevný vzorek či odměřený objem kapalného vzorku - tzv. navážka - se kvantitativně převede do kádinky a rozpustí

VÁHY A VÁŽENÍ

- vážení je jedna z nejdůležitějších operací v analytické chemii
- odvážení vzorku - první krok analýzy
- příprava roztoků činidel o přesných koncentracích
- příprava roztoků pomocných látek o přibližných koncentracích
- gravimetrická analýza

VÁŽENÍ A ODVAŽOVÁNÍ

- **VÁŽENÍ:** zjištění celkové hmotnosti váženého předmětu položením na miskú vah přímo nebo ve vhodné nádobce
- **ODVAŽOVÁNÍ:** z většího množství látky se odděluje část o požadované hmotnosti

1. zjistíme hmotnost odvažovací nádoby, tzv. **tára**
2. táru vynulujeme (u starších vah táru zapíšeme a odečteme od celkové hmotnosti)
3. odvážíme požadované množství látky
4. odvážené množství látky kvantitativně převedeme = **přímé odvažování**

nepřímé odvažování = odváženou látku z odvažovací nádoby přesypeme do nádoby k dalšímu zpracování a odvažovací nádobku i se zbytky ulpělé látky opět zvážíme; hmotnost odvážené látky vypočítáme z rozdílu zjištěných hmotností

ODVAŽOVÁNÍ URČITÉHO MNOŽSTVÍ PŘESNĚ

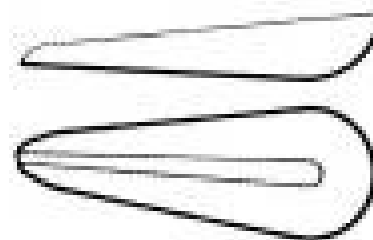
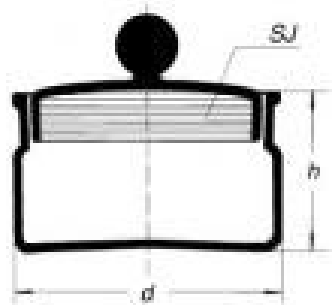
- opakovaně přidáváme a ubíráme odvažovanou látku až do dosažení přesně požadovaného množství, např. 0,6000 g
- značně časově náročná činnost
- používá se především při přípravě standardních roztoků látek o přesné koncentraci

ODVAŽOVÁNÍ PŘIBLIŽNÉHO MNOŽSTVÍ PŘESNĚ

- opakovaně přidáváme a ubíráme odvažovanou látku až je její hmotnost přibližně rovna hmotnosti požadované
- odvážení **přibližně** 0,6 g **přesně**: odvážíme 0,5874 g a 0,6059 g
- používá se při odvažování vzorků analyzovaných látek

ODVAŽOVACÍ NÁDOBKY

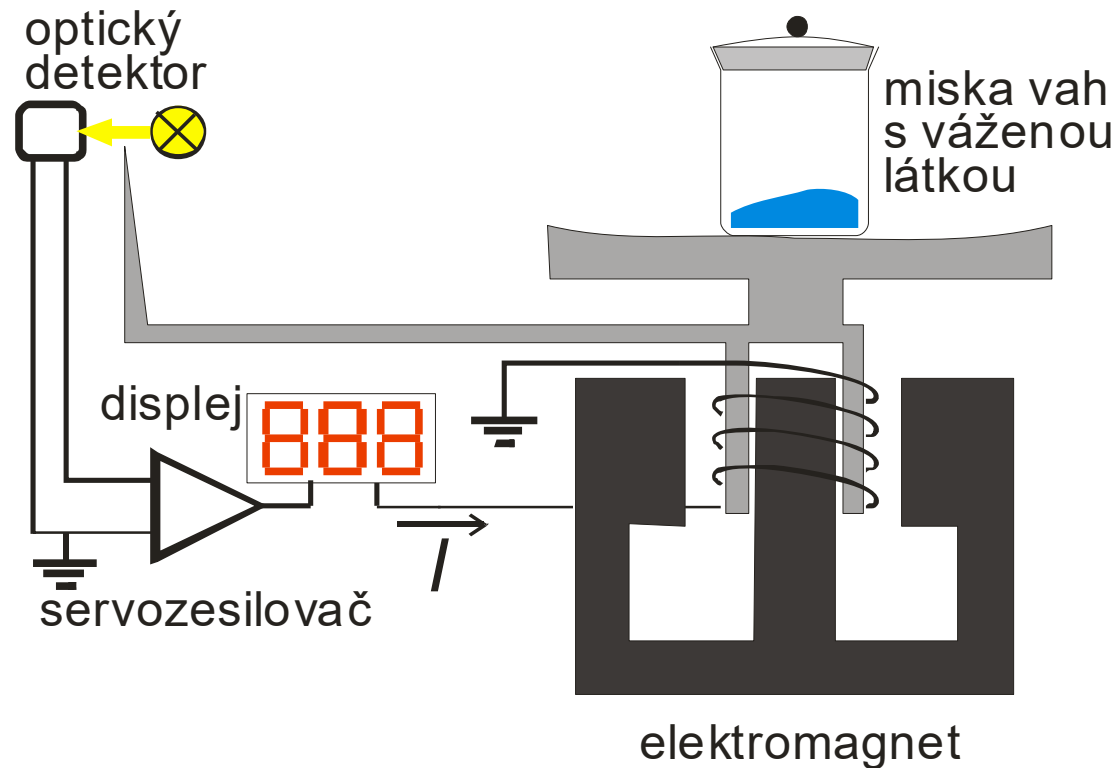
- váženka se zabroušeným víčkem (nestálé a hygroskopické látky)
- skleněná/porcelánová lodička (případně plastová)



TYPY VAH V ANALYTICKÉ LABORATOŘI

- předvážky (100 g až jednotky kg, přesnost 0,01 až 0,1 g)
- analytické váhy (100 až 500 g $\pm$ 0,1 mg)
- mikrováhy (jednotky až desítky gramů, přesnost 0,1 až 1 μ g)

Elektronické váhy



Mechanické váhy



2. Příprava roztoku ke srážení

- zředění; úprava pH, přidavek pufru, acidobazického indikátoru či jiných pomocných látek; zahřátí

3. Srážení

- způsobem srážení lze ovlivnit vlastnosti málo rozpustné sloučeniny $\Rightarrow$ chceme dostatečně čistou a snadno filtrovatelnou sraženinu, ideálně s velkými zrny

Typy sraženin podle velikosti částic

- koloidní (částice $0,001-0,1 \mu\text{m}$) - nefiltrovatelné
- amorfní (částice $> 0,1 \mu\text{m}$)
- krystalické (částice $> 10 \mu\text{m}$)

Velikost částic sraženiny je závislá na **rychlosti srážení** (pomalé srážení = krystalická sraženina) a na **přítomnosti dalších iontů** (přítomnost elektrolytů podporuje koagulaci částic do větších útvarů).

Podmínky srážení

- používat zředěné roztoky
- pomalý přídavek srážecího činidla a intenzivní míchání
- přidání malého nadbytku srážecího činidla
- srážení ze zahřátých roztoků (přechodné zvýšení rozpustnosti velmi málo rozpustných látek - sulfidy a omezení tvorby koloidů)
- mírné okyselení roztoku (zpomalení srážení a vyloučení krystalické formy)
- srážení z homogenního prostředí

Rozpustnost sraženin

- závisí na rozpouštědle (ve vodě součin rozpustnosti)
- závisí na velikosti částic (velmi malé částice jsou rozpustnější)
- závisí na iontové síle roztoku
- vliv dalších rovnováh
 - acidobazické: vliv pH na rozpustnost OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , uhličitany, štavelanů
 - komplexotvorné: tvorba rozpustných komplexů s nadbytkem srážedla či jinými ionty
 - oxidačně redukční: změna oxidačního stupně ovlivňuje součin rozpustnosti

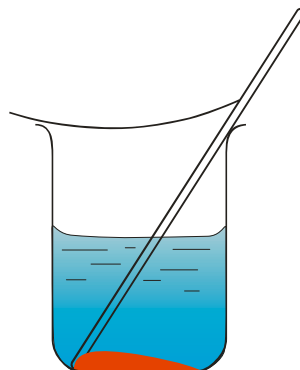
Znečištění sraženin

- **adsorpce:** povrchové znečištění, coulombické interakce, nelze vymýt, lze pouze vytěsnit a nahradit jinými ionty
- **spolusrážení (koprecipitace)**
- **okluze:** uzavření cizích iontů do sraženiny při příliš rychlém srážení, nutné znovu rozpustit sraženinu a pomalu přesrážet
- **inkluze:** průnik cizích iontů do pórů sraženiny, lze odstranit zahřátím

4. Zrání sraženiny

- po vysrážení se sraženina nechává po určitou dobu v klidu např. přes noc – probíhá tzv. zrání sraženiny
- formování zrn – zvětšení zrn (koagulace) či zbavení se nežádoucích složek z roztoku zachycených na sraženině

kádinka vždy přikryta
hodinovým sklem

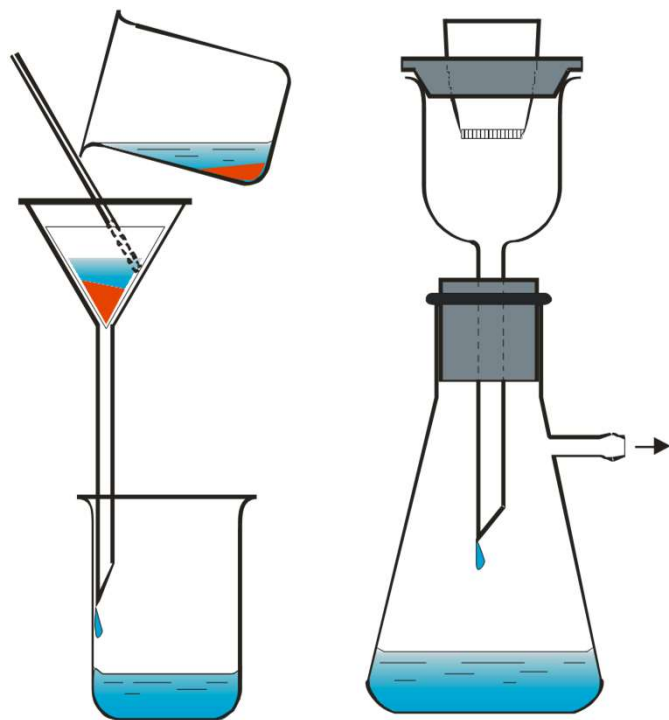


5. Promývání a filtrace sraženiny

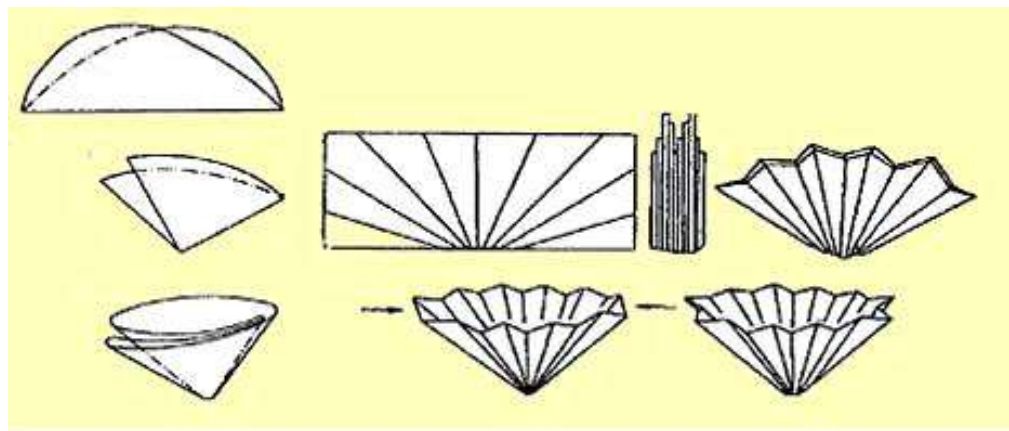
- promývání sraženiny a filtrace spojeny v jeden krok
- podle povahy sraženiny a jejího dalšího zpracování volíme způsob oddělení sraženiny od roztoku
 - filtrace **papírovým filtrem**: **bezpopelné** filtrační papíry pro kvantitativní analýzu (obsah popela 0,05-0,13 mg v kotouči o průměru 9-12,5 cm; obsah popela do 0,007 hm.%)
 - barevně označena hustota filtru: **červená** > **žlutá** > **modrá** (černá, bílá, modrá) - póry 12-25 μm /4-12 μm / <2 μm
 - filtrace **porcelánovým** či **skleněným** filtračním **kelímkem** (porézní dno tvořené porcelánovou či skleněnou fritou)
 - označení porozity skleněných kelímků: ISO P250-P160-P100-P40-P16 nebo G1-G5 či S0-S4, nejčastěji S3 (póry 16-40 μm) a S4 (10-16 μm)
 - porcelánové kelímky, označení M1-M3/A1-A3
 - filtrace **kelímkem s teflonovou porézní vrstvou** (pro silné alkálie)

Provedení filtrace

- **za normálního tlaku** (nálevka + filtrační papír)
- **za sníženého tlaku** (filtrační kelímek + tulipánek + odsávačka + vývěva)



Složení hladkého a francouzského filtru



Vlastnosti filtračních papírů pro kvantitativní analýzu, Whatman

Filtrační papíry pro kvantitativní analýzu jsou vyrobeny z vysoce kvalitní buničiny s více než 98% obsahem α -celulózy a jsou zbaveny zbytkových kyselin použitých při výrobě. Obsah popela je velmi nízký a proto je možné je považovat za bezpopelové.

- materiál: celulóza (α -celulóza $\geq 98\%$)
- obsah popela (Grade 40, 41, 42, 43 a 44): $< 0,007\%$
- obsah popela (Grade 589/1, 589/2 a 589/3): $< 0,01\%$
- bezpopelové

Grade	Plošná hmotnost [g/m ²]	Tloušťka [μm]	Filtrační rychlost dle Herzberga [s]	Záchyt částic [μm]	Vhodné použití
41	85	215	54	20	pro záchyt velkých částic, pro kvantitativní analýzu znečištění ovzduší a půdy atd.
43	95	220	155	16	anorganické analýzy ve stavebnictví, důlním a hutním průmyslu, gravimetrické analýzy vyžadující spálení vzorku, analýza potravin a půd atd.
40	95	210	340	8	předfiltrace roztoků pro atomovou absorpční spektrofotometrii, kontrola znečištění ovzduší atd.
44	80	176	995	3	záchyt nejjemnějších částic (síran barnatý, uhličitán vápenatý), pro gravimetrické analýzy vyžadující spálení vzorku atd.
42	100	200	1870	2,5	záchyt nejjemnějších částic (síran barnatý, uhličitán vápenatý), pro gravimetrické analýzy vyžadující spálení vzorku atd.
589/1	80	190	25	12 – 25	vhodný pro určení obsahu popela a PCB v potravinách, příprava (spalování) vzorků pro fotometrickou analýzu atd.
589/2	85	180	70	4 – 12	rutinní analýzy, určení obsahu nečistot v potravinách, stanovení kvality mouky, analýza buničiny v papírenském průmyslu atd.
589/3	84	160	375	< 2	k zachycení velmi jemných částic, stanovení obsahu nerozpustných látek v tucích a olejích atd.

Filtrační kelímek porcelánový skleněný



Promývání sraženiny a její převedení na filtr

- promývání sraženiny provádíme v kádince, kde probíhalo srážení, nikoliv na filtru
- roztok nad usazenou sraženinou lijeme po tyčince na filtr
- přidáme nový podíl promývacího roztoku a sraženinu rozmícháme
- sraženinu necháme **dekantovat** (usadit), po dekantaci převedeme na filtr opět pouze roztok nad sraženinou
- promývání a dekantaci opakujeme tak dlouho, až je sraženina zbavena látek používaných při srážení
- kvantitativně převedeme promytou sraženinu na filtr
- tento postup platí pro papírový filtr i filtrační kelímek
- filtrační kelímek musíme před použitím pro filtraci vysušit do konstantní hmotnosti (při zvolené teplotě)

6. Sušení nebo žíhání sraženiny

- sraženinu zbavíme nežádoucí vlhkosti, zbytku látek z promývacího roztoku
 - žíháním převedeme sraženinu na definovanou a stálou sloučeninu
1. sušení v **sušárně** do **200 °C**, sraženina ve filtračním kelímku
 2. žíhání v **elektrické pícce** (900 až 1100 °C), sraženina v porcelánovém filtračním kelímku
 3. sušení, spálení a žíhání nad kahanem/žíhání v pícce
 - sraženinu na papírovém filtru sbalíme, vložíme do **žíhacího kelímku**, papír vysušíme a spálíme nad kahanem, sraženinu žíháme nad kahanem nebo v elektrické pícce
- chlazení sraženiny/kelímků probíhá v exsikátoru nad sušidlem, vysušené kelímky nesmí opět zvlhnout

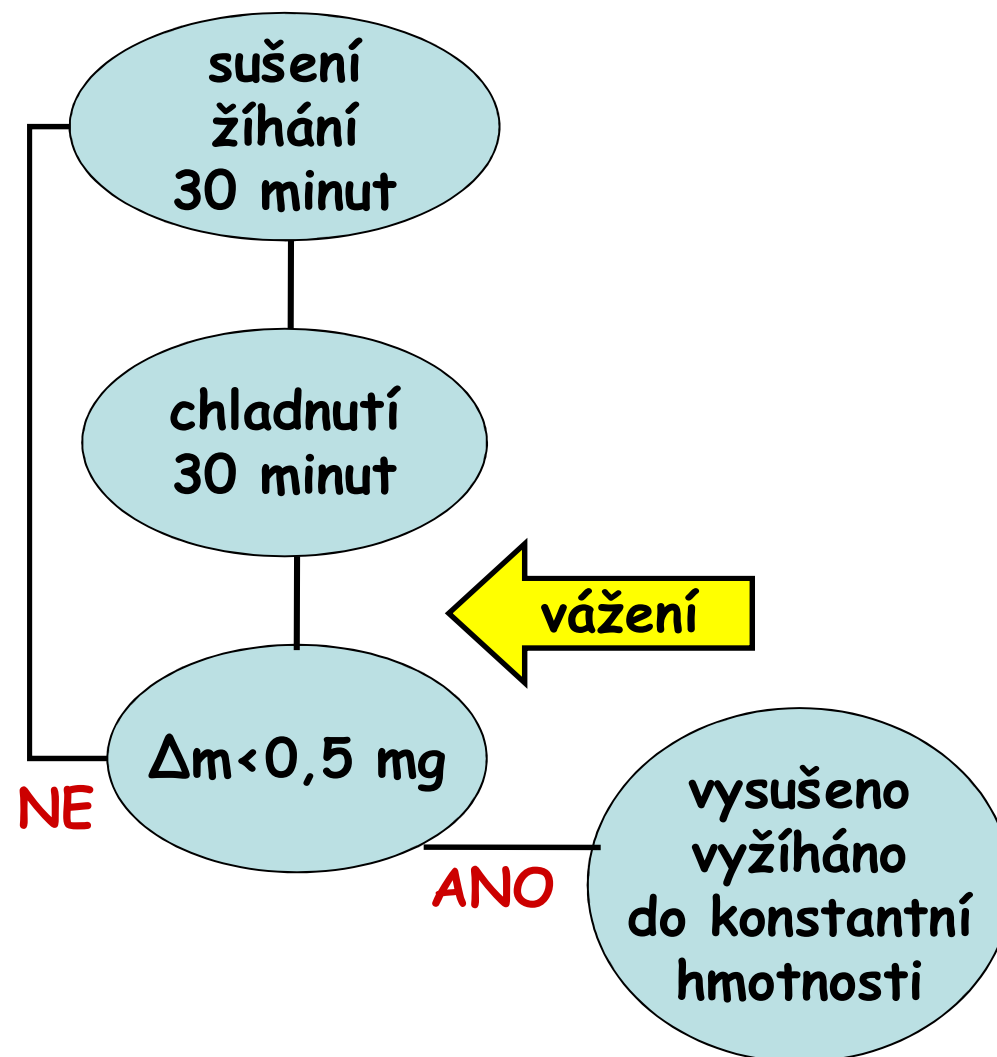
- manipulace s horkými kelímky pomocí kelímkových kleští
- manipulace s vychladlými kelímky při vážení pomocí pinzety



7. Vážení sraženiny

- hmotnost vážené sraženiny je tzv. **vyvážka**
- vyvážka = hmotnost vysušeného kelímku s vysušenou sraženinou „minus“ hmotnost prázdného vysušeného kelímku
- prázdný kelímek vysušíme nebo vyžícháme do konstantní hmotnosti
- sraženinu zfiltrujeme do vysušeného kelímku
- kelímek se sraženinou vysušíme nebo vyžícháme do konstantní hmotnosti
- **sušení/žíchání do konstantní hmotnosti** znamená opakované sušení/žíchání- chladnutí v exsikátoru - vážení, až je rozdíl mezi posledními dvěma hmotnostmi menší než 0,5 mg

Postup při sušení/žihání do konstantní hmotnosti



8. Výpočet koncentrace analytu

- experimentální hodnoty:

hmotnost vzorku = navážka $m(\text{vz})$

hmotnost sraženiny = vyvážka $m(\text{sraž})$

- obsah analytu vyjadřujeme v hmotnostních procentech

$$w(A)[\%] = \frac{m(A)}{m(\text{vz})} \cdot 100$$

- hmotnost analytu $m(A)$ vypočítáme z hmotnosti sraženiny $m(\text{sraž})$ neboli vyvážky

$$m(A) = f \cdot m(\text{sraž})$$

- **f je gravimetrický (stechiometrický) přepočítávací faktor**

- **gravimetrický faktor** udává kolika gramům analytu odpovídá jeden gram vážené sraženiny

$$f = \frac{s M_r(A)}{a M_r(\text{sraž})}$$

$M_r(A)$ a $M_r(\text{sraž})$ je relativní molekulová hmotnost analytu a sraženiny

s je počet atomů klíčového prvku v molekule sraženiny

a je počet atomů téhož prvku v molekule analytu

- výpočet obsahu analytu z gravimetrických dat

$$w(A)[\%] = \frac{m(A)}{m(\text{vz})} \cdot 100 = \frac{f \cdot m(\text{sraž})}{m(\text{vz})} \cdot 100 = \frac{f \cdot \text{vyvážka}}{\text{navážka}} \cdot 100$$

Výpočet gravimetrického faktoru

1. stanovení Ag ve formě sraženiny AgCl

$$f = \frac{A_r(\text{Ag})}{M_r(\text{AgCl})} = \frac{107,9}{143,5} = 0,7519$$

klíčový prvek Ag, $s = 1$, $a = 1$

$$f = \frac{sM_r(A)}{aM_r(\text{sraž})}$$

2. stanovení Zn ve formě sraženiny $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, gravimetrický faktor spočítáme pro Zn a ZnO

$$f = \frac{2A_r(\text{Zn})}{M_r(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 65,37}{304,68} = 0,4291$$

$$f = \frac{2M_r(\text{ZnO})}{M_r(\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = \frac{2 \cdot 81,37}{304,68} = 0,5341$$

klíčový prvek Zn, $s = 2$, $a = 1$

Výpočet gravimetrického faktoru

3. stanovení síranu hlinitého ve formě sraženiny síranu barnatého

$$f = \frac{M_r(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{3 M_r(\text{BaSO}_4)} = \frac{342,15}{3 \cdot 233,40} = 0,4886$$

$$f = \frac{sM_r(A)}{aM_r(\text{sraž})}$$

klíčový prvek S (SO_4^{2-}), $s = 1$, $a = 3$

analyt je síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sraženina je síran barnatý

4. reakční schéma: stanovení arsenu ve formě sraženiny AgCl



Po vyčíslení reakčního schématu: $f = \frac{A_r(\text{As})}{\mathbf{3} M_r(\text{AgCl})} = \frac{74,9}{3 \cdot 143,5} = 0,1740$

Příklad 5

Ve vzorku fosforečnanového hnojiva o hmotnosti 1,5638 g byl fosforečnanový anion vysrážen hořečnatou solucí (roztok chloridu hořečnatého a amonného). Žíháním sraženiny bylo získáno 0,2687 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Vyjádřete obsah fosforu v hnojivu v hmotnostních % fosforu, P_2O_5 a H_3PO_4 .

$$f(\text{P}) = \frac{2A_r(\text{P})}{M_r(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = 0,2783$$

$$f(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{2M_r(\text{P}_2\text{O}_5)}{2M_r(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = 0,6378$$

$$f(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{2M_r(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M_r(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} = 0,8806$$

$$w(\text{P}) = 4,78\%$$

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = 10,96\%$$

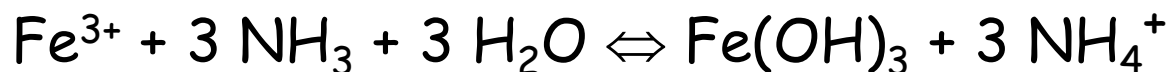
$$w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 15,13\%$$

$$f = \frac{sM_r(A)}{aM_r(\text{sraž})}$$

$$w(A)[\%] = \frac{f \cdot \text{vyvážka}}{\text{navážka}} \cdot 100$$

Gravimetrické stanovení železa

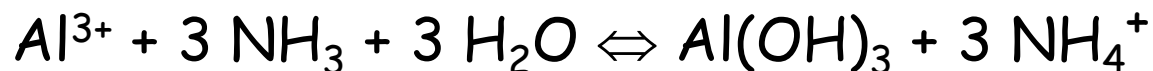
- srážení železitých solí amoniakem



- nutnost oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} pomocí HNO_3 nebo H_2O_2
- odpipetování vzorku (10 mL), zředění H_2O na 100-150 mL
- přidavek 2 mL NH_4Cl (úprava pH, zabránění peptizace)
- přidavek 1 mL konc. HNO_3 nebo 0,5 mL 30% H_2O_2
- srážení zředěným NH_3 , mírný nadbytek
- usazení sraženiny, slití čiré tekutiny na filtr
- promývání sraženiny NH_4NO_3 (horkou vodou) - dekantace
- kvantitativní přenesení sraženiny na filtr, promývání do negativní reakce filtrátu na chloridy
- vložení filtru do kelímku, vysušení a spálení filtru
- vyžihání kelímku (plamen, píčka-30 minut)
- po vychladnutí zvážení Fe_2O_3

Gravimetrické stanovení hliníku

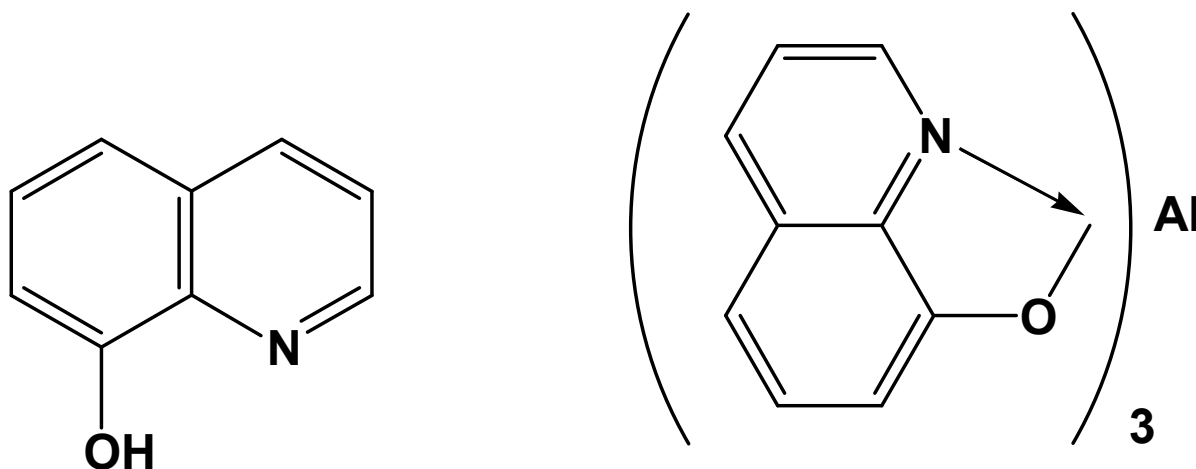
- srážení hlinitých solí amoniakem



- $\text{Al}(\text{OH})_3$ rozpustný v nadbytku NH_3 - nepřekročit pH 6,2
- přidavek roztoku NH_4Cl , HCl a methylčerveně MČ - červené zabarvení indikátoru
- první nadbytečné množství NH_3 způsobí překročení pH 6,2 - žluté zabarvení indikátoru
- odpipetování vzorku, zředění vodou, přidavek $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl} + \text{MČ}$
- zahřátí k varu, přikapávání NH_3 do žlutého zabarvení
- usazení sraženiny, promývání horkým NH_4NO_3
- přenesení sraženiny na filtr, promývání do negativní reakce na Cl^-
- vysušení filtru, spálení v kelímku a silné vyžíhání (min. 1150 °C)
- po vychladnutí zvážení Al_2O_3

Gravimetrické stanovení hliníku

- srážení 8-hydroxychinolinem (oxinem) z prostředí octanového pufru (pH~5) → kvantitativní průběh
- tvorba málo rozpustné vnitřně komplexní soli, kterou lze vysušením převést na formu vhodnou k vážení



- sraženina oxinu je krystalická, snadno filtrovatelná, suší se při nízké teplotě, není hygroskopická, malý gravimetrický faktor f

Gravimetrické stanovení hliníku 8-hydroxychinolinem

- v prostředí octanového pufru lze vysrážet Al od Mg, Ca a Be, v neutrální prostředí od PO_4^{3-} , F^- , As a B
- odpipetování vzorku, zředění, přidavek methylovaného MO, úprava pH zřed'. NH_3 do žlutého zabarvení
- přidavek 8-chinolinolu a NH_4Ac do trvalého zákalu, přidavek nadbytku obou činidel
- zahřátí na $70\text{ }^\circ\text{C}$, 15 minut zrání sraženiny, filtrace za horka kelímkem
- promytí sraženiny horkou vodou (min. 3x)
- sušení do konstantní hmotnosti při $130\text{ }^\circ\text{C}$
- vážení
- srážení Al jako $\text{Al}(\text{OH})_3$ a vážení jako Al_2O_3 je méně výhodný způsob stanovení z důvodu velikosti gravimetrického faktoru a potřeby žíhání

Gravimetrické stanovení zinku

- srážení Zn^{2+} solí z neutrálních roztoků pomocí $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$



- ZnNH_4PO_4 má definované složení (po vysušení lze použít pro stanovení)
- žíháním se převede na difosforečnan zinečnatý



- odpipetování vzorku, přidavek NH_4Cl , zředění na 150 mL
- úprava pH amoniakem-MČ se právě zbarví žlutě
- zahřátí k varu, přidavek srážecího činidla po kapkách
- zahřátí (15 min), chlazení přes noc
- filtrace kelímkem, promývání zředěným srážecím činidlem, poté studenou vodou a nakonec EtOH
- vysušení v sušárně při 100-105 °C - vážení jako ZnNH_4PO_4
- poté žíhání v elektrické peci při 850 °C - vážení jako $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Gravimetrické stanovení hořčíku

- srážení Mg^{2+} solí z amoniakálních roztoků pomocí $(NH_4)_2HPO_4$



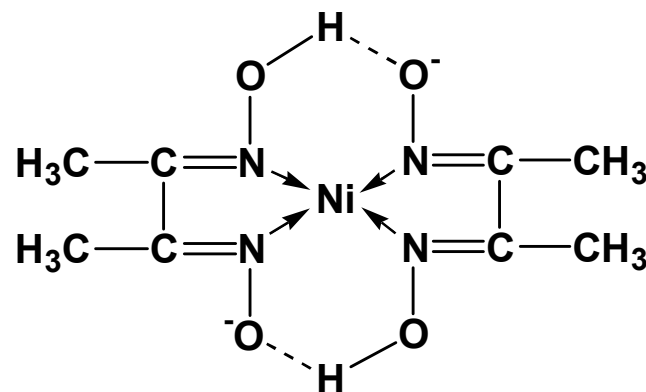
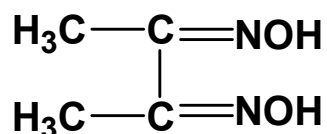
- sraženina $MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$ není stálá $\rightarrow$ žíhání na $Mg_2P_2O_7$
- odpipetování vzorku, zředění, úprava pH (HCl)
- přidavek NH_4Cl , 20 ml $(NH_4)_2HPO_4$, pár kapek fenolftaleinu FFT
- zahřátí k varu, za míchání se přidává 10% NH_3 do fialového zabarvení FFT, přidavek nadbytku NH_3 (ca o 20 %)
- chlazení, zrání sraženiny minimálně 4 hodiny
- filtrace filtračním kelímkem, promývání 2,5% roztokem NH_3
- žíhání v elektrické peci (postupné zvyšování teploty)
- vážení jako $Mg_2P_2O_7$

Gravimetrické stanovení fosforečnanů

- srážení hořečnatou solucí (směs MgCl_2 a NH_4Cl)
- odpipetování vzorku, zředění, úprava pH (HCl)
- přidavek hořečnaté soluce a nasyceného roztoku NH_4Cl , několika kapek FFT
- zahřátí k varu, za míchání se přidává zřed'. NH_3 do slabě fialového zabarvení FFT (tvoří se i zákal)
- po vychladnutí přidavek nadbytku konc. NH_3
- zrání sraženiny (1-12 hodin)
- filtrace filtračním kelímkem, promývání 2,5% roztokem NH_3
- žíhání v elektrické peci (postupné zvyšování teploty)
- vážení jako $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Gravimetrické stanovení niklu

- srážení diacetyldioximem (2,3-butandiondioxim) ze slabě amoniakálního roztoku → červená krystalická sraženina



- odpipetování vzorku, zředění, úprava pH (HCl) a přidavek bromthymolové modře
- přidavek NH_3 do modrého zabarvení, okyselení HCl do slabě žluté barvy indikátoru
- zahřátí na 60-70 °C, přidavek 2,3-butandiondioximu a hned neutralizace zřed'. NH_3 do modré barvy
- mírné zahřívání, po ochlazení filtrace filtračním kelímkem, promytí teplou vodou (asi 50 °C)
- sušení při 110 až 120 °C (asi 1 hod)
- vychladnutí a vážení sraženiny

Gravimetrické stanovení síranů

- srážení roztokem BaCl_2 , vážíme jako BaSO_4

Gravimetrické stanovení chloridů

- srážení za chladu roztokem AgNO_3 , vážíme jako AgCl

Gravimetrické stanovení vápníku

- srážení roztokem šťavelanu amonného, vzniklý šťavelan vápenatý vyžeháme, vážíme jako CaO