

Gravimetrične analizne metode

Gravimetrija

- Metode, ki temeljijo na merjenju mase analita ali spojine, ki vsebuje analit.
- **Obarjalne metode** (precipitacijske metode): Temeljijo na izolaciji težkotojne oborine z znano stehiometrično sestavo
- **Metode volatilizacije**: Analit "odparimo"
Določimo izgubo mase, ki jo pripišemo analitu.

- **Gravimetrični izračuni** temeljijo na stehiometričnem razmerju (masnem/molskem razmerju) med analitom in tehtano substanco (oborino).

- Urejena enačba kemijske reakcije podaja razmerje molov med analitom in tehtano substanco



- Če poznamo maso katerekoli zvrsti, ki v reakciji sodeluje, lahko izračunamo množino ostalih snovi.

Primer:

Koliko gramov $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ potrebujemo, da pretvorimo 1,000 g NaI v PbI_2 ?

Molekulske mase:

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 331,2 g/mol

NaI 149,9 g/mol

Gravimetrični izračun

- Osnova: Stehiometrična razmerja

Gravimetrični faktor (G_f)

$G_f = (\text{št. molov analita v oborini} \times \text{mol. Masa analita}) / \text{mol. masa oborine}$

Gravimetrični faktor omogoča povezavo med maso oborine in maso analita.

Primer:

Iščemo P, tehtamo $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$:

$G_f = 2M_P / M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$

- Gravimetrični faktor:
- Iščemo P, tehtamo $Mg_2P_2O_7$
- $G_f = 2M_P/M_{Mg_2P_2O_7}$

Gravimetrični izračun-primer

- Določitev fosforja v organskem materialu
- Zatehtamo vzorec (npr. 0,352 g), fosfor v vzorcu s segrevanje v prisotnosti HCl prevedemo v H_3PO_4 . Fosfatne ione nato oborimo z dodatkom Mg^{2+} in NH_3 . Oborino - $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ filtriramo in žarimo pri $1000^\circ C$. Nastane $Mg_2P_2O_7$, ki ga stehtamo. (Masa oborine je 0,216 g)

Izračun:

$$P = 30,97 \text{ g/mol}, \quad Mg_2P_2O_7 = 222,6 \text{ g/mol}$$

Gravimetrični faktor:

$$G_f = 2M_P/M_{Mg_2P_2O_7}$$

$$G_f = 2 \times 30,97/222,6 = 0,2783$$

$$\%P = (0,216 \times 0,2783/0,352) \times 100\% = 17,1\%$$

Potrebne lastnosti oborine

- Majhna topnost
- Možnost filtriranja
- Obstočnost, nereaktivnost (zrak, voda...)
- Po možnosti velika molekulska masa (analit naj po možnosti predstavlja majhen delež v oborini!)

Vrste oborin

- **Koloidne oborine** (premer delcev: 10^{-6} - 10^{-4} mm); problemi usedanja in filtriranja
- **Kristalinične oborine** (premer delcev 10^{-1} – 10 mm); hitro usedanje, možnost filtriranja
Kristalinične oborine so navadno "čistejše" od koloidov!

Prenasičenje

S prenasičenjem je povezana velikost delcev v oborini

- **Relativno prenasičenje (RPN):**

$$RPN = (Q-S)/Q$$

Q... trenutna koncentracija analita v raztopini
S...ravnovežna koncentracija analita

Če je RPN veliko navadno nastajajo koloidne oborine!

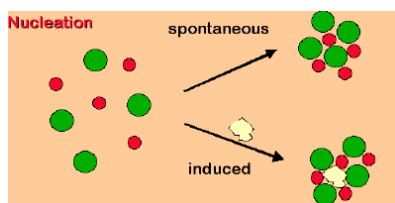
RPN lahko zmanjšamo:

- če uporabljamo razredčene reagente,
- če reagente dodajamo počasi,
- če raztopino med dodajanjem reagentov mešamo,
- če raztopino med obarjanjem segrevamo

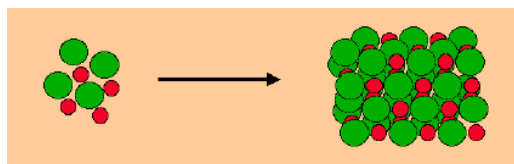
Mehanizem nastanka oborin

- Pri tvorbi oborine sta vključena dva konkurenčna procesa, na katera vpliva prenasičenje raztopine: **nukleacija in rast kristalov**
- **Nukleacija** (nastanek kristalizacijskih jeder); lahko je spontana ali inducirana
- **Rast delcev**; delci zrastejo v večje kristale

Nastanek kristalizacijskih jeder



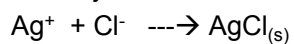
Rast kristalov



Koloidne oborine

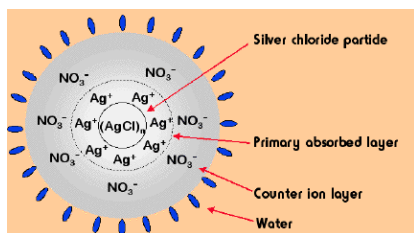
- Primer:
- AgCl tvori amorfno oborino, ki ima tendenco tvorbe koloidov

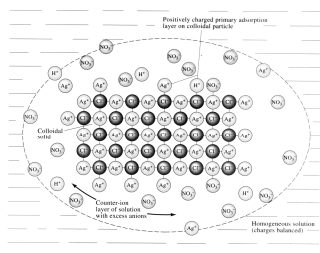
Reakcija:



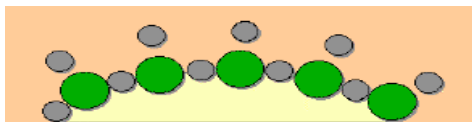
Kot obarjalni reagent uporabimo npr. raztopino NaCl

- Pričetek obarjanja AgCl

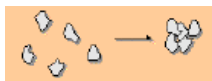


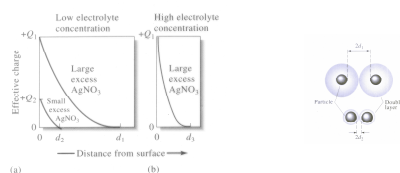


- Pričetek obarjanja; v raztopini je presežek Ag^+ (koncentracija Cl^- je zanemarljiva!)
- Zunanja plast oborine vsebuje tako Ag^+ , kot tudi Cl^- . Na površino oborine se adsorbirajo Ag^+ ioni. Elektronevtralnost oborine delno ohranjajo nitratni ioni, zaradi naboja pa se na delce vežejo tudi molekule vode



- Naboj delcev preprečuje združevanje delcev.
- Združevanje lahko pospešimo s segrevanjem in mešanjem raztopine ter dodatkom elektrolitov, s čimer zmanjšamo delež adsorbiranih ionov ter tako povečamo velikost delcev. Pri spiranju z vodo pa lahko pride do obratnega efekta (peptizacija)





- Temu problemu se lahko tudi izognemo, če oborino spiramo z raztopino hlapnega elektrolita (npr. HCl, amonijeve soli). Pri segrevanju se hlapne komponente odstranijo in zato ne kontaminirajo oborine.

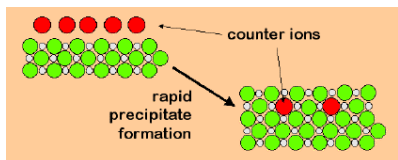
Kristalinične oborine

Kristalinične oborine lažje spiramo in filtriramo. Prav tako lažje kontroliramo proces obarjanja

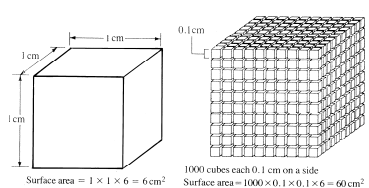
Problemi pri obarjanju (Vplivi na čistost oborine):

Soobarjanje - koprecipitacija
Površinska adsorpcija
Okluzija
Nastanek mešanih kristalov
Vključki

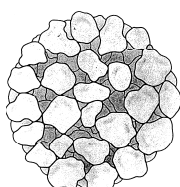
Okluzija



Površinska adsorpcija



Koloidni delci



Homogeno obarjanje

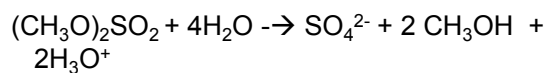
- Pri neposrednem dodajanju obarjalnega reagenta v raztopino vzorca, pride pogosto do lokalnega prenasičenja, ki lahko povzroča nastanek koloidne oborine.
- S homogenim obarjanjem se temu problemu izognemo

Homogeno obarjanje

- Osnova homogenega obarjanja:
- Reagent dodajamo v nereaktivni obliki. S tem omogočimo nemoteno mešanje vseh komponent v vzorcu. Nato spremenimo pogoje v raztopini (pH, temperatura...) in s tem pretvorimo reagent v "aktivno" obliko.
- Obarjanje poteče v celotni raztopini.

Homogeno obarjanje

- Primer: Dimetil sulfat $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$



- Uporaba: obarjanje sulfatov (Ba, Ca, Sr, Pb)

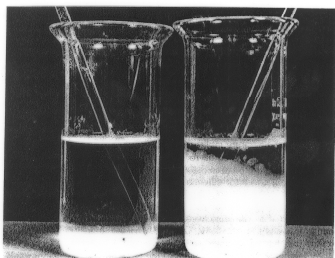
Homogeno obarjanje

- Sečnina (urea) – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
- Segrevanje:
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2 \text{OH}^-$
- Uporaba: Obarjanje hidroksidov: Al, Bi, Fe, Sn

Homogeno obarjanje

- Tioacetamid (H_2S)
 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$
- Obarjanje suldidov: Sb, Mo, Cu, Cd....

Homogeno obarjanje



Homogeno obarjanje

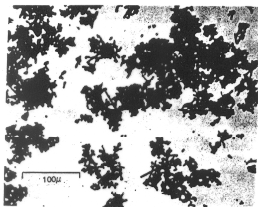


FIGURE 5.3 Lead sulfate precipitated by conventional sulfuric acid method. (from J. E. Koles, P. A. Shimmers, and W. F. Wagner, *Talanta*, 12 (1965) 297. Reproduced by permission of Pergamon Press, Ltd.)

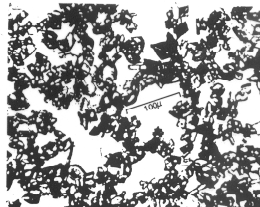
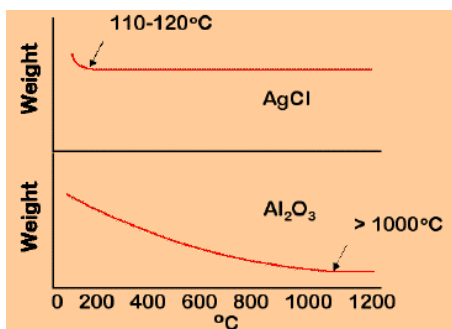


FIGURE 5.4 Lead sulfate precipitated from homogeneous solution (from J. E. Koles, P. A. Shimmers, and W. F. Wagner, *Talanta*, 12 (1965) 297. Reproduced by permission of Pergamon Press, Ltd.)

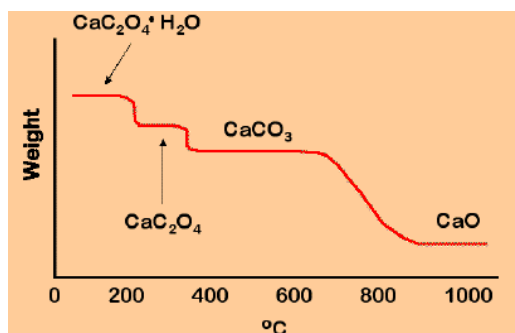
Sušenje (žarenje) oborine

- Po filtriranju oborino sušimo (žarimo) do konstantne mase. S tem odstranimo presežek topila in hlapne zvrsti in oborino pretvorimo v definirano spojino.
- V nekaterih primerih oborino pri segrevanju razgradimo do stabilne oblike (Termična analiza!)

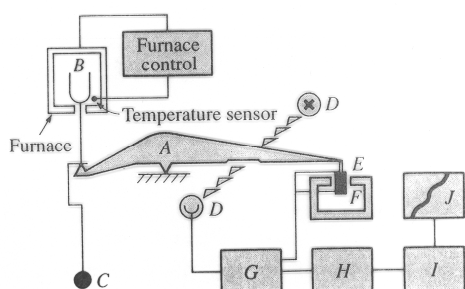
Sušenje oborine



Sušenje oborine



Termična tehnica



Obarjalni reagenti

Anorganski obarjalni reagenti

Reagent	Analit
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg ₂ Cl ₂)
(NH ₄) ₂ S	Hg (HgS),
H ₂ C ₂ O ₄	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO ₂)
BaCl	SO ₄ ²⁻ (BaSO ₄)
HNO ₃	Sn (SnO ₂)

Obarjalni reagenti

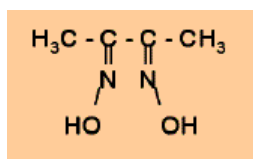
Organski reagenti

8-hidroksi kinolin (20 ionov); selektivnost kontroliramo z uravnavanjem pH



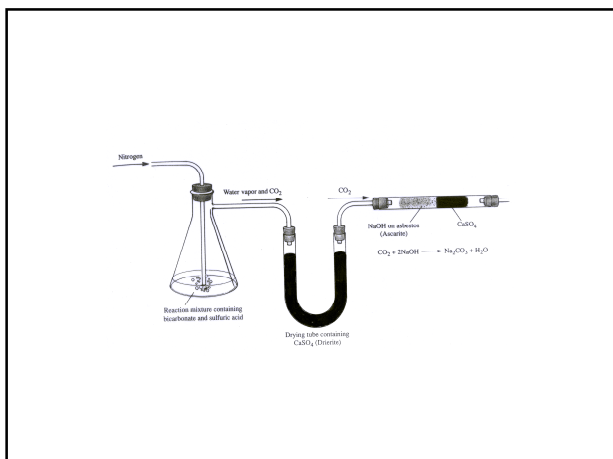
Obarjalni reagenti

Dimetilgliksim (specifičen reagent za Ni in Pd)



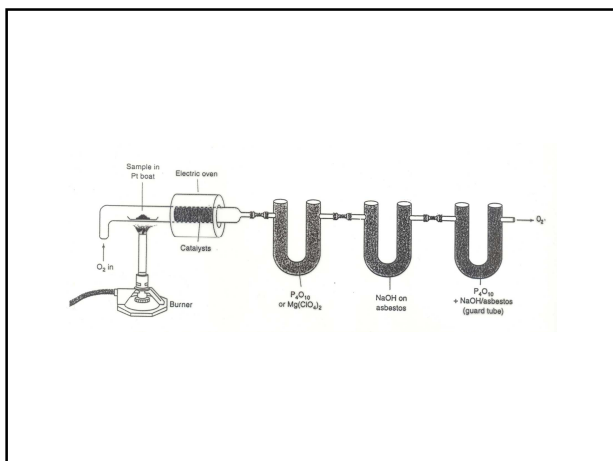
Volatilizacijski postopki

- Hlapno komponento odstranimo in jo na pasti zadržimo. Merimo prirastek mase pasti.
- Primera: Vodo zberemo na sredstvu, ki jo veže; določevanje vlage v različnih materialih
- Določevanje karbonatov: Reakcija med kislino in karbonatnim ionom sprošča CO₂, ki ga vežemo na bazični nosilec



Volatilizacijski postopki

- Vzorec segrevamo in merimo izgubo mase, ki je posledica odparevanja določane substance
- Primer: Določevanje karbonatov
 - a) Vzorec segrevamo do konstantne mase, pri čemer iz vzorca izženemo CO₂
 - b) CO₂ lahko tudi vežemo na nosilec ali ga uvajamo v znano množino NaOH, pri čemer nastaja Na₂CO₃. Za določitev deleža porabljenega NaOH uporabimo tiracijo.



Gravimetrija: značilnosti

- Relativno dolgotrajna tehnika
- Enostavna tehnika
- Potrebna le osnovna laboratorijska oprema
- Primarna tehnika- Rezultat izračunamo neposredno iz podatkov (umerjanje ni potrebno!)

Gravimetrija: značilnosti

- Koncentracijsko območje: nad 1% analita v vzorcu
- Dobra natančnost in pravilnost (Pogosto referenčna metoda!)
- Selektivnost?
