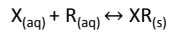


Analizna kemija I

4. Gravimetrija

Gravimetrijska analiza

- Gravimetrija je precizijska analizna tehnika (napaka < 0,5%)
- Analit X **kvantitativno** ($\geq 99,9\%$) oborimo z reagentom R in določimo **maso** oborine XR



$$[X_{(aq)}]^k \leq 0,1/100[X_{(aq)}]^z$$

• Potek analize

- Priprava vzorca (homogeniziranje, sušenje, raztapljanje, ločevanje,...),
- Obarjanje (presežek reagenta),
- Filtriranje (ločevanje oborine od raztopine), spiranje oborine,
- Sušenje ali žarjenje oborine (105 – 1200 °C),
- Tehtanje suhega preostanka (0,1 – 1,0 g ± 0,1 mg).

Gravimetrija

- Gravimetrija spada med najbolj točne analizne metode.
- T. W. Richards – 1914 Nobelova nagrada za kemijo – za določitev atomskih mas Ag, Cl, in N,
- S pomočjo gravimeterije določil 55 atomskih mas elementov.



T. W. Richards
1868 - 1928

Pomembnejša literatura o gravimetričnih postopkih:

L. Erdey, *Gravimetric Analysis, Part II; Part III, International Series of Monographs on Analytical Chemistry*, Ed. R. Belcher and L. Gordon, Vol. 7, Pergamon, Oxford, 1965.

C. L. Rulfs, *Gravimetric Analysis, Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, Eds. Part 1, Vol. 11, Ch. 113, Wiley, New York, 1975.

Obarjalni reagenti

- Zaželjeno je, da je obarjalni reagent R **specifičen** ali vsaj **selektiven**.
- Z določevano komponento X mora tvoriti težko topno oborino XR,
- Oborine XR mora biti čista in se mora dobro filtrirati,
- Oborina mora imeti po sušenju oziroma žarjenju konstantno in znano sestavo.

Kako nastane oborina?

- Oborina lahko nastane, če koncentracija reaktantov preseže ravnotežno topnost (termdinamski pogoj):

$$[R_{(aq)}]^z \geq K_{sp(XR)} / [X_{(aq)}]^z$$
- $[R_{(aq)}] > [R_{(aq)}]^z$: nestabilno stanje – **prenasičenje**.
- Relativno prenasičenje Pr:

$$P_r = \frac{C_t - s}{s}$$
- Pri nastajanju obporin konkurirata dva procesa:
 - Tvorba kristalizacijskih jeder v_n (nukleacija),
 - Rast kristalov v_r .

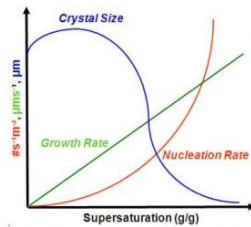
Kristalizacija

- **Koloidne** oborine: $v_n > v_r$
- **Kristalinične** oborine: $v_r > v_n$

$$v_n = \frac{dN_k}{dt} = k_1 C^x; v_r = k_2 C$$

$$k_2 > k_1, x = f(z, \dots)$$

- Potek kristalizacije = $f(P_r)$



Nukleacija

- Kristalizacijska jedra: ioni se združijo v ionski asociat ali klaster (gruča ionov);

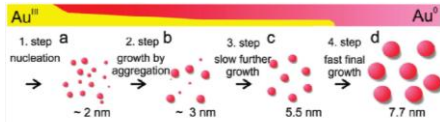
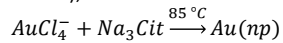
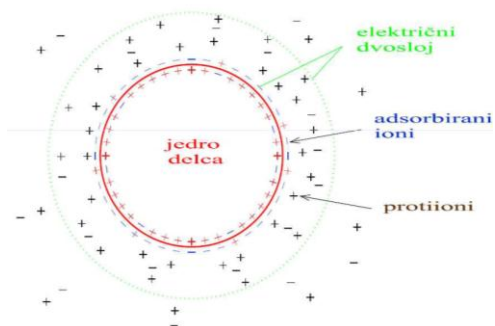


Figure 4. Schematic illustration for the deduced process of gold nanoparticle formation.

Koloidne oborine

- Koloidne suspenzije: delci manjši od 0,1 mm
- Koloidi so stabilni: delci ne rastejo in se ne posedajo
- S filtracijo jih ne moremo ločiti od raztopine.
- Vzroki za nastanek koloidov:
 - Električni dvosloj** (dvoplast): na površini kristala (delca) nastane *primarni adsorbirani sloj* ionov, ki se obda s *slojem nasprotno nabitih ionov – protiionov*
 - Dvoplast **preprečuje** združevanje in rast delcev.

Koloidni delec



Kolojne suspenzije

Disperirana faza	Disperzno sredstvo	Ime	Primer
Trdno	Plin	Aerosol	Dim
Tekoče	Plin	Aerosol	Megla
Trdno	Tekoče	Sol, gel	Barva
Tekoče	Tekoče	Emulzija	Mleko
Plin	Tekoče	Pena	Smetana
Plin	Trdno	Trdna pena	Siporeks

Velikost delca in specifična površina

a) $a = 1 \text{ cm}, m = 2 \text{ g}$
 $A = 6a^2 = 6 \text{ cm}^2$

$$\frac{A}{m} = 3 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$



b) $a = 0,333 \text{ cm}, m = 2 \text{ g}, N = 27$
 $A = 6 \times 27 \times a^2 = 18 \text{ cm}^2$

$$\frac{A}{m} = 9 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$$



c) $a = 1 \mu\text{m}, m = 2 \text{ g}, N = (10^4)^3$
 $A = 6 \times 10^{12} \times (10^{-4})^2 = 6 \times 10^4 \text{ cm}^2$

$$\frac{A}{m} = 3 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Specifična površina nanodelcev

Nanodelec:

dimenzije reda velikosti nm

$a = 1 \text{ nm}, m = 2 \text{ g}, N = (10^7)^3$
 $A = 6 \times 10^{21} \times (10^{-7})^2 = 6 \times 10^7 \text{ cm}^2$

$$\frac{A}{m} = 3000 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

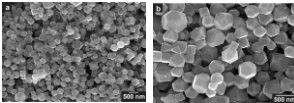


Kako zmanjšamo nastanek koloidov?

- Zmanjšamo elektrostatske sile, ki pospešujejo adsorpcijo in nastanek električnega dvosloja
- **Koagulacija** – razgraditev koloidov:
 - Zvišanje temperature (P , se zmanjša),
 - Mešanje raztopine,
 - Dodatek elektrolita (zmanjšanje presežnega naboja).
- **Peptizacija** – koagulirani koloidi se ponovno razpršijo in preidejo v dispergirano koloidno stanje.

Kristalinične oborine

- Kristalinične oborine dobimo, če zmanjšamo prenasičenost:
- Reagent dodajamo počasi ob mešanju
- Raztopino segrejemo
- Povečamo topnost z uravnavo pH,
- Reagent proizvajamo homogeno v raztopini



Shape-controlled synthesis of Prussian blue analogue $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ nanocrystals
Minhua Cao, Xinglong Wu, Xiaoyan He and Changwen Hu
Chem. Commun., **2005**, 2241-2243

Napake v kristalih

- **Koprecipitacija** (soobarjanje) – vključevanje drugih topnih komponent v oborino:

$$\text{PbCrO}_{4(s)} + \text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{BaCrO}_{4(s)} + \text{Pb}^{2+}$$
- **Nastanek mešanih kristalov** – tuji ioni, ki imajo pooben naboj, velikost in način kristalizacije, se vgrajujejo (inkludirajo) v kristalno mrežo oborine,
- **Okluzija** – vključevanje ali mehansko zajetje nečistoč (ioni, molekule topila) v kristalno strukturo oborine,
- **Adsorpcija** – ioni ali molekule, ki so adsorbirani na površini kristalov, se vključujejo v oborino.

Homogeno obarjanje

- Obarjalni reagent nastane z reakcijo v raztopini
- Termična hidroliza sečnine – nastanek OH^- ionov:

$$(H_2N)_2C = O + 3H_2O \xrightarrow{100\text{ }^\circ\text{C}} CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$
- Določanje Ba(II), Al(III), Th(IV), Bi(III), Fe(III), Sn(IV),...

Reagent	Obarjalni ion	Element
dimetil-sulfat	SO_4^{2-}	Ba, Ca, Pb
trimetilfosfat	PO_4^{3-}	Hf, Zr
etil-oksalat	$C_2O_4^{2-}$	Mg, Ca, Zn
trikloroocetna kislina	CO_3^{2-}	Ba, Ra, La
tioacetamid	S^{2-}	Sb, Cu, Cd, Mo

Filtriranje oborin

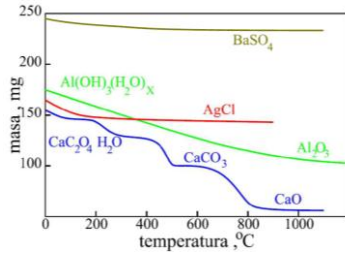
- Ločitev oborine od preostale raztopine dosežemo s filtracijo
- Filtrirni **papirji**: za oborine, ki jih žarimo ($T > 600\text{ }^\circ\text{C}$):
 - **Črni trak** – filtracija kristaliničnih oborin z velikimi kristali: SiO_2 , sulfidi, hidroksidi Fe(III), ipd.,
 - **Beli trak** – za oborine s srednje velikimi kristali: karbonati zemljoalkalijskih kovin, $PbSO_4$, $MgNH_4PO_4$, CaC_2O_4 ,...
 - **Modri trak** – za drobne kristalinične oborine: ZnS , $BaSO_4$,...
 - **Membranski filtri** (celuloza acetat, teflon): velikost por od 10 do $0,2\text{ }\mu\text{m}$.

Filtracija

- Filtrirni **lončki**
- Stakleni lončki ($100 - 300\text{ }^\circ\text{C}$), velikost por št. **1** od $100 - 200\text{ }\mu\text{m}$, št. **4** pa $5 - 10\text{ }\mu\text{m}$,
- Porcelanski lončki z azbestno ali keramično frito (do $1100\text{ }^\circ\text{C}$),
- Lončki in frita iz kremenovega stekla (do $1200\text{ }^\circ\text{C}$),
- Oznaka velikosti por: **C** ($60 - 200\text{ }\mu\text{m}$), **M** ($10 - 15\text{ }\mu\text{m}$), **F** ($2 - 5\text{ }\mu\text{m}$).

Sušenje in žarjenje oborin

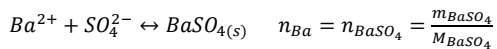
- Oborine sušimo ali žarimo do konstantne mase: temperatura sušenja je odvisna od vrste oborine.



Izračun rezultatov pri gravimetrijski analizi

- Rezultate gravimetrijske analize običajno podajamo v **utežnih odstotkih** ($m/m\%$),
- Za izračun potrebujemo:
 1. Maso vzorca (suh vzorec),
 2. Kemijsko reakcijo med merjeno komponento in obarjalnim reagentom,
 3. Kemijsko sestavo snovi po sušenju ali žarjenju (tehtane snovi)
 4. Maso tehtane spojine ($> 0,1\text{ g} \pm 0,1\text{ mg}$).

Gravimetrično določanje barija



gravimetrijski faktor masa tehtane snovi

$$\text{Masa analita: } m_{\text{Ba}} = \frac{M_{\text{Ba}}}{M_{\text{BaSO}_4}} \times m_{\text{BaSO}_4} = f_g \times m_{\text{BaSO}_4}$$

$$f_g = \frac{a \times \text{molska masa analita}}{b \times \text{molska masa tehtane snovi}}$$

$$\% \text{Ba} = f_g \times \frac{m_{\text{BaSO}_4}}{m_{\text{vzorca}}} \times 100$$

Gravimetrijski faktor

Določevana komponenta	Tehtana snov	Gravimetrijski faktor
Cl	$AgCl$	$\frac{M(Cl)}{M(AgCl)} = 0,24737$
Fe	Fe_2O_3	$\frac{2M(Fe)}{M(Fe_2O_3)} = 0,69944$
MgO	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{2M(MgO)}{M(Mg_2P_2O_7)} = 0,21852$
CH_2Cl_2	$AgCl$	$\frac{M(CH_2Cl_2)}{2M(AgCl)} = 0,2963$

Napaka rezultata je sorazmerna velikosti f_g .

Uporaba gravimetrijske analize

- Gravimetrijska določitev z redukcijo

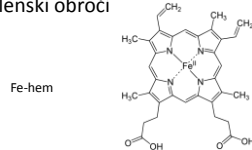
Določevana komponenta	Reducent
Au	$SO_2, H_2C_2O_4, NaNO_2$
Pt	$HCOOH$
Rh	$TiCl_2$
Ir, Re	H_2
Hg	$SnCl_2$
Se	SO_2, H_2NOH, H_2NNH_2

Pomembnejši obarjalni reagenti za gravimetrijo

Reagent	Element/tehtana spojina
NH_3	Al/ Al_2O_3 , Be/ BeO , Fe/ Fe_2O_3 , In/ In_2O_3
H_2S	As/ As_2O_3 , Bi/ Bi_2S_3 , Ge/ GeO_2 , Zn/ ZnO
$(NH_4)_2HPO_4$	Al/ $AlPO_4$, Bi/ $BiPO_4$, Mg/ $Mg_2P_2O_7$, Zn/ $Zn_2P_2O_7$
H_2SO_4	Ba/ $BaSO_4$, Pb/ $PbSO_4$, Sr/ $SrSO_4$
HCl	Ag/ $AgCl$, Hg/ Hg_2Cl_2 , Si/ SiO_2
$AgNO_3$	Cl/ $AgCl$, Br/ $AgBr$, I/ AgI
$H_2C_2O_4$	Ca/ CaO , Sr/ SrO , Th/ ThO_2
HNO_3	Sn/ SnO_2
$(NH_4)_2CO_3$	Bi/ Bi_2O_3
$BaCl_2$	SO_4^{2-} / $BaSO_4$
$MgCl_2, NH_4Cl$	PO_4^{3-} / $Mg_2P_2O_7$

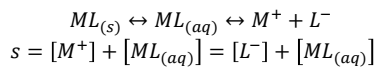
Kelatne spojine

- **Kelati:** koordinacijske spojine med kovinskim ionom in dvo ali več veznimi organskimi ligandi
- Pomembnejše funkcionalne skupine:
- Karboksilna –COOH, hidroksilna –OH, tiolna –SH, sulfonska –SO₃H, amino –NH₂, imino –NH–, oksimska =N–OH, karbonilna >C=O, tioketo >C=S,...
- Sterični pogoji: pet ali šestčlenski obroči



Organski obarjalni reagenti

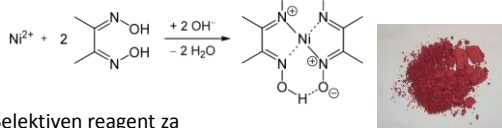
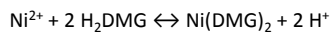
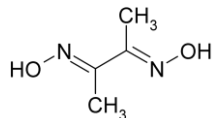
- **Prednost:** ugoden (majhen) gravimetrijski faktor
- **Slabost:** neobstojnost oborin pri višjih temperaturah
- Pogoj za uporabo:
- Molekularna topnost oborine mora biti majhna
- Disociacija oborine mora biti majhna



- Kelatne spojine in ionski asociati.

Oksimi

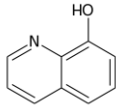
- Dimetilgliksim H₂DMG



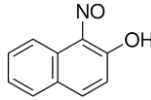
- Selektiven reagent za Ni(II), Pd(II), Co(II)

Organski obarjalni reagenti

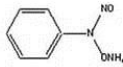
- **8-hidroksikinolin**: Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} , TiO^{2+} ;



- **1-nitrozo-2-naftol**: Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pd^{2+} ;



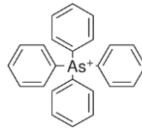
- **Nitrozofenil-hidroksilamin** (kupferon K): Fe^{3+} , $Zr(IV)$, $Ti(IV)$, $V(V)$, $U(IV)$ in $Sn(IV)$



- $M^{z+} + z K \leftrightarrow MK_z$

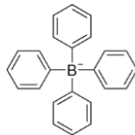
Ionski asociati

- **Tetrafenilarsonijev klorid** (ϕ_4AsCl): MnO_4^- , ClO_4^- , ReO_4^- , TcO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $HgCl_4^{2-}$



- $\phi_4As^+ + MnO_4^- \leftrightarrow \phi_4AsMnO_4$

- **Tetrafenilborat-kalignost** ($Na\phi_4B$): K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cu^+ .



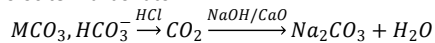
- $\phi_4B^- + As^+ \leftrightarrow KB\phi_4$

Gravimetrijska določitev hlapnih komponent

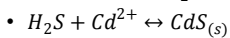
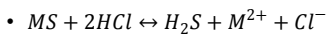
- **Volatilizacija**: komponente, ki tvorijo hlapne spojine, pretvorimo v plinasto stanje – merimo **spremembo mase**

- Določevanje H_2O , H_2S , CO_2 ,...

- Določitev karbonatov:



- Določanje sulfidov:



Elementna analiza organskih spojin

- Sežigna metoda: C, H, N, S, halogenidi (X)

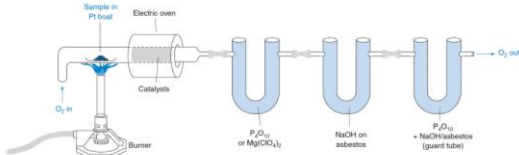
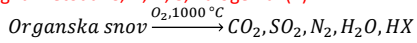


Figure 27-4 Gravimetric combustion analysis for carbon and hydrogen.

Sproščene pline absorbiramo in merimo spremembo mase
Nizke količine merimo kromatografsko

Prednosti in slabosti gravimetrijske analize

- Metoda je **direktna** (SI enote), umerjanje ni potrebno,
- **Pravilnost** in **natančnost** sta odlični, če je postopek izveden pravilno (napaka < 0,5 %),
- Uporablja se za določanje **glavnih sestavin** (0,1-100%),
- Ne zahteva posebne ali drage opreme,
- Meja zaznave odvisna od občutljivosti tehntnice in gravimetrijskega faktorja,
- Selektivnost odvisna od reagenta in pogojev obarjanja; specifični reagenti so redki,
- **Čas analize** je relativno **dolg**; racionalna je analiza več vzorcev hkrati.
