

## VÁŽKOVÁ ANALÝZA (GRAVIMETRIE)

množství analytu se určuje z hmotnosti

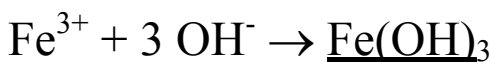
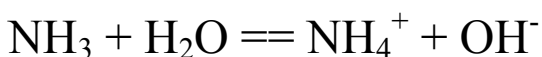
- samotného analytu izolovaného ze vzorku
- sloučeniny, na kterou byl analyt převeden nebo která vznikla chemickou reakcí s analytem
- jiné části vzorku

### Typický postup vážkového stanovení v anorganické analýze

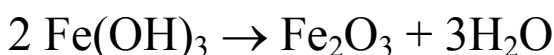
- převedení analytu do roztoku
- vyloučení analytu ve formě málo rozpustné sloučeniny (srážení)
- filtrace sraženiny
- sušení nebo žíhání sraženiny → *forma k vážení*
- vážení a výpočet

Příklad: vážkové stanovení železa

navážka  $a$  [g] vzorku se rozpustí v kyselině chlorovodíkové, z roztoku obsahujícího železité ionty se vysráží hydroxid železitý amoniakem:



sraženina se po odfiltrování žíháním převede na *formu k vážení* – oxid železitý:



hmotnost  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se zjistí vážením (vyvážka  $b$  [g])

hmotnost analytu (železa) ve vzorku:  $m = b \cdot f$

procentní obsah analytu (železa):  $p = b \cdot f \cdot 100/a$

gravimetrický přepočítávací faktor  $f = 2 \cdot A_r(\text{Fe})/M_r(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,6994$

## JEDNOTLIVÉ KROKY GRAVIMETRICKÉHO STANOVENÍ

- srážení
- zrání (stárnutí) sraženiny
- filtrace sraženiny
- promývání sraženiny
- převádění sraženiny na formu k vážení

### Srážení a zrání sraženiny

Srážedlo: roztok kyseliny

roztok alkalického hydroxidu nebo amoniaku

roztok soli (halogenid, síran, šťavelan, fosforečnan...)

roztok organického činidla (8-hydroxychinolin...)

plyn ( $H_2S$ )

### Sraženiny

- koloidní (částice 0,001-0,1  $\mu m$ ) - nefiltrovatelné
- amorfní (částice  $> 0,1 \mu m$ )
- krystalické (částice  $> 10 \mu m$ ) – vhodné formy

### Velikost částic sraženiny je závislá na

- rychlosti srážení (pomale srážení → krystaličtější sraženiny)  
rychlost srážení je úměrná relativnímu přesycení roztoku
- přítomnosti dalších iontů (elektrolyty v reakční směsi podporují koagulaci částic do větších útvarů)

## Hlavní zásady práce

- srážet ze zředěného roztoku
- používat jen malý přebytek srážedla, srážedlo přidávat pomalu za intenzivního míchání
- u velmi málo rozpustných látek (sulfidy...) přechodně zvýšit rozpustnost sraženiny zahřevem (zrání sraženiny) nebo mírným okyselením  $\Rightarrow$  zpomalení srážení  $\Rightarrow$  vyloučení krystalické formy
- tam, kde je to možné, používat *srážení z homogenního prostředí*

## Rozpustnost sraženin

- závisí na rozpouštědle
- rozpustnost ve vodě je dána v zásadě *součinem rozpustnosti*
- je poněkud závislá na velikosti částic (velmi malé částice mají větší rozpustnost)
- je závislá na *iontové síle* ( $I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i^2$ ) roztoku, se kterým je sraženina v kontaktu
- je ovlivněna dalšími rovnováhami:
  - acidobazickými (vliv pH na rozpustnost hydroxidů, sulfidů, uhličitanů, fosforečnanů, štavelanů...)
  - komplexotvornými (tvorba rozpustných komplexů s nadbytkem srážedla, s jinými ionty)
  - oxidačně redukčními (změna oxidačního stupně analytu má vliv na součin rozpustnosti)

## Znečištění sraženiny

- *adsorpce*
- *spolusrážení (koprecipitace)*
- *okluze, inkluze*

## Filtrace sraženiny

### Filtrační materiál

- filtrační papír – druhy pro kvantitativní analýzu jsou tzv. bezpopelné filtrační papíry (obsah popela v kotouči o prům. 9-12,5 cm je 0,05-0,13 mg)

Schleicher & Schüll		ekvivalentní filtry Filtrak-VEB-Specialfilterfabrik
589-1 (černá páska)	póry 3,7 $\mu\text{m}$	388 (červený přetisk)
589-2 (bílá páska)	póry 3,4 $\mu\text{m}$	389 (žlutý přetisk)
589-3 (modrá páska)	póry 1,1 $\mu\text{m}$	390 (modrý přetisk)

- membránové filtry (PVC, celuloza)
- pórovité sklo – skleněné filtrační kelímky (frity): typy G1-G5 nebo S1-S4 (vyšší číslo= menší póry), nejužívanější S3 (póry 30  $\mu\text{m}$ ), S4 (póry 8  $\mu\text{m}$ )
- pórovitý porcelán – porcelánové kelímky s pórovitým dnem: typy tzv. berlínské A1-A3 (vyšší číslo=větší póry) A1 (6  $\mu\text{m}$ ), A2 (7  $\mu\text{m}$ ), A3 (8  $\mu\text{m}$ )
- teflon (kelímky s teflonovou pórovitou vrstvou-pro filtraci silně alkalických vzorků- nasycený roztok NaOH)

### Provedení filtrace

- za normálního tlaku (nálevka+filtrační papír)
- za sníženého tlaku (filtrační kelímeček a tulipánek, odsávačka, vývěva, nebo membránové filtry)
- za zvýšeného tlaku (membránové filtry)

## Promývání sraženiny

cílem je odstranění složek matečného roztoku, který je zadržován sraženinou, a odstranění nečistot

### Promývací kapalina

- voda
- roztok obsahující stejný ion jako promývaná sraženina (roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  při promývání  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )
- roztok obsahující elektrolyt s cizími ionty ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  při promývání sraženin hydroxidů) – zabraňuje tzv. *peptizaci* sraženiny (tj. vzniku koloidní disperze)
- směs vody a organického rozpouštědla nebo samotné rozpouštědlo (EtOH, aceton, diethylether)

### Provedení

- spirálový pohyb proudu kapaliny směrem ke středu nálevky
- opakování 6-8 krát

## Konverze vylučovací formy na formu k vážení

- sušení sraženiny (sraženiny filtrované fritou)
  - běžná sušárna s regulovanou teplotou → chladnutí v exsikátoru → vážení
  - vakuová sušárna
  - Stockův hliníkový blok pro sušení v inertní atmosféře
- sušení a žíhání sraženiny (sraženina ve sbaleném filtru v porcelánovém kelímku nebo sraženina filtrovaná v porcelánovém filtračním kelímku)
  - kelímek žíhaný v plameni kahanu na trianglu
  - kelímek žíhaný v elektrické peci
- jiné postupy

## Přehled vylučovacích forem prvků podle druhů srážedla a převádění na formu k vážení

Skupina	Sraženina	Forma k vážení	Způsob převádění	Pozn.
<i>Sulfidy</i>	HgS+S Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S	HgS Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	sušení	síra obsažená ve sraženinách se odstraní extrakcí sirouhíkem
	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	sušení v proudu CO <sub>2</sub>	
	CdS PbS	CdSO <sub>4</sub> PbSO <sub>4</sub>	odkouření s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sulfidy nemají definované složení
	CuS, Cu <sub>2</sub> S SnS <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> MoS <sub>3</sub> GeS <sub>2</sub>	CuO SnO <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MoO <sub>3</sub> GeO <sub>2</sub>	žihání 1100°C 850°C 450°C 900°C	
	ZnS	ZnO	žihání 1000°C	sráží se ve slabě kys. prostředí
	MnS NiS CoS	MnSO <sub>4</sub> NiSO <sub>4</sub> CoSO <sub>4</sub>	odkouření s H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	

Skupina	Sraženina	Forma k vážení	Způsob převádění	Pozn.
<i>Hydroxidy</i>	Be(OH) <sub>2</sub> Fe(OH) <sub>3</sub> Al(OH) <sub>3</sub> Ti(OH) <sub>4</sub> Th(OH) <sub>4</sub> Ce(OH) <sub>4</sub> Cr(OH) <sub>3</sub> Bi(OH) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	BeO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> ThO <sub>2</sub> CeO <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	žihání 1000°C 1000°C 1050°C 850°C 1100°C 900°C 1000°C v proudu H <sub>2</sub> 1000°C	
<i>Oxidy</i>	SiO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O WO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O SnO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> WO <sub>3</sub> SnO <sub>2</sub>	žihání 1000°C 750°C 900°C	
<i>Halogenidy</i>	AgCl AgI Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TlI BiOCl	AgCl AgI Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> TlI BiOCl	sušení 130°C 130°C 105°C  100°C	
<i>Sírany</i>	CaSO <sub>4</sub> SrSO <sub>4</sub> PbSO <sub>4</sub> BaSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub> SrSO <sub>4</sub> PbSO <sub>4</sub> BaSO <sub>4</sub>	žihání 700°C	CaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub> a PbSO <sub>4</sub> se srážejí z vodně-alkoholického prostředí



Skupina	Sraženina	Forma k vážení	Způsob převádění	Pozn.
<i>Chromany</i>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> PbCrO <sub>4</sub> BaCrO <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> PbCrO <sub>4</sub> BaCrO <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sušení 200°C  žihání	
<i>Fosforečnany</i>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O CdNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O CoNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O MnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O ZnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> NiNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Co <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	žihání 1100°C 900°C 1000°C 1000°C 900°C 1000°C	hořečnatá sůl se sráží za přítomnosti NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> v silně amoniakálním prostředí, ostatní fosfáty již v neutrálním nebo slabě kyselém
	BiPO <sub>4</sub> AlPO <sub>4</sub> InPO <sub>4</sub>	BiPO <sub>4</sub> AlPO <sub>4</sub> InPO <sub>4</sub>	žihání	
<i>Rhodanidy</i>	CuSCN	CuSCN	sušení 110°C	
<i>Šťavelany</i>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O CaCO <sub>3</sub> CaO	105°C 500°C 900°C	

Skupina	Sraženina	Forma k vážení	Způsob převádění	Pozn.
<i>Organické cheláty</i>	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	sušení 110°C	srážení $\text{Ni}^{2+}$ z amoniakálního prostředí diacetyldioximem
	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	sušení 130°C	srážení $\text{Al}^{3+}$ ze slabě kyselého prostředí 8-hydroxychinolinem (oxinem)

## GRAVIMETRICKÉ POSTUPY V ANALÝZE POTRAVIN

## 1. Z roztoku vzorku se analyt sráží a sraženina se po úpravě zváží

- **Stanovení fosforu** (jen v materiálech s vysokým obsahem P-fosfolipidy) - z mineralizátu vzorku se po zneutralizování sráží roztokem  $MgCl_2 + NH_4Cl$  sraženina  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , žiháním se převede na  $Mg_2P_2O_7$ , který se váží.
- **Stanovení hořčíku** - stejný princip: výluh popela + roztok  $NH_4Cl + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightarrow Mg_2P_2O_7$ .
- **Stanovení vápníku** - sráží se z amoniakálního prostředí šťavelanem amonným jako  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$  sraženina se po odfiltrování a promytí převádí žiháním na  $CaCO_3$  (při  $500^\circ C$ ) nebo na  $CaO$  (při  $1000^\circ C$ ) nebo přidavkem  $H_2SO_4$ , odpařením do sucha při  $300^\circ C$  a žiháním při  $600^\circ C$  na  $CaSO_4$ .
- **Stanovení škrobu** - škrob se převede zředěnou  $HCl$  na rozpustnou formu a vysráží se ethanolem, sraženina se po promytí ethanolem a vysušení při  $130^\circ C$  zváží. FELLENERGOVA metoda: škrob se varem s roztokem  $CaCl_2$  převede na rozp. formu a sráží se jodem.
- **Stanovení pentosanů** - varem s  $HCl$  dochází k hydrolyze na pentosy a dehydrataci na furfural (furan-2karbaldehyd), furfural se oddělí ze vzorku destilací s vodní párou a sráží se floroglucinolem (1,3,5-trihydroxybenzen) jako furfural-floroglucid, který se zváží:  
$$C_4H_4OCH=O + C_6H_3(OH)_3 \rightarrow C_4H_4OCH(OH)OC_6H_3(OH)_2 \rightarrow C_{11}H_6O_3 + 2H_2O$$

- **Stanovení pektinu** - vzorek se extrahuje za horka 0,005M HCl izoluje se frakce nerozpustná v ethanolu, pektin obsažený ve sraženině se rozpustí v horké vodě a sráží se roztokem  $\text{CaCl}_2$  jako pektan vápenatý. Sraženina se po vysušení zváží.
- **Stanovení sterolů v lipidovém podílu** - lipidy se zmýdelní varem s vodně -alkolickým roztokem KOH; po přidavku EtOH se steroly sráží digitoninem. Sraženina se odfiltruje, vysuší a zváží.
- **Stanovení citronové kyseliny** - citronová kyselina se izoluje jako olovnatá sůl; po regeneraci se oxiduje a dekarboxyluje na enolformu kyseliny 3-oxo-pentandiové, která reakcí s bromem poskytuje pentabromaceton, který se odfiltruje a zváží.
- **Stanovení diacetylu a acetoinu** - diacetyl (biacetyl, 2,3-butandion) se po převedení na oxim sráží v alkalickém prostředí nikelnatou solí jako bis(diacetyldioximáto)-nikelnatý komplex (červená sraženina). Sraženina se po promytí a vysušení zváží. Acetoin (3-hydroxy-2butanon) se nejprve zoxiduje železitou solí na diacetyl.
- **Stanovení sacharinu** - sacharin (sodná sůl anhydridu sulfaminbenzoové kyseliny) se tavením s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  převede na síran sodný. Síranové ionty se stanoví vážkově jako  $\text{BaSO}_4$ .
- **Stanovení cyklamátu** - cyklamát (sodná nebo vápenatá sůl kyseliny cyklohexyl-sulfamové) se rozkládá kyselinou dusitou za uvolnění síranových iontů, které se stanoví vážkově jako  $\text{BaSO}_4$ .

## 2. Ze vzorku se analyt oddělí jiným způsobem

- **Stanovení vlhkosti** - odvážený vzorek se suší do konstantní hmotnosti. Obsah vlhkosti je dán hmotnostním úbytkem.
- **Stanovení tuku** - tuk se ze vzorku extrahuje nepolárním rozpouštědlem. Z extraktu se oddestiluje rozpouštědlo a tuk se zváží.
- **Stanovení theobrominu a kofeinu** - alkaloidy se ze vzorku extrahují zředěnou  $H_2SO_4$ ; ze sulfátů se uvolní báze přidávkem  $MgO$ , směs se extrahuje chloroformem v Soxhletově přístroji - do extraktu přejde theobromin a kofein, po odpaření se zváží; kofein se z odparku oddělí na základě rozpustnosti v  $CCl_4$ .

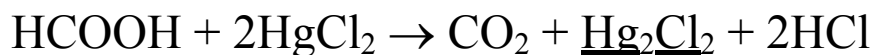
## 3. Ze vzorku se odstraní matrice, zbývá analyt

- **Stanovení popela** - organický podíl vzorku se zuhelní a zpopelní (org. hmota  $\rightarrow CO_2 + H_2O$ ), zbývá popel, který se zváží (*popel* připravený bez pomocných činidel obsahuje převážně uhličitany alkalických kovů a alkalických zemin; někdy se stanovuje tzv. *sulfátový popel* - po spálení vzorku v peci se přidá  $H_2SO_4$ , odpaří se do sucha a odparek se přežihne).
- **Stanovení nerozpustné vlákniny** - vzorek se za předepsaných podmínek hydrolyzuje (např. zředěnou  $H_2SO_4$  a pak zředěným roztokem  $NaOH$  nebo směsí  $CH_3COOH + HNO_3 + CCl_3COOH$  nebo enzymově), nerozpustný zbytek se odfiltruje vysuší a zváží.

- **Stanovení ligninu** - stejný princip, za lignin se považuje zbytek po hydrolýze v 72%-ní  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- **Stanovení glycerolu ve víně** - z vína se vysrážejí kyseliny a cukry hydroxidem vápenatým, ethanolem a etherem, z rozpustného podílu se oddestilují těkavé látky a v destilačním zbytku zůstane glycerol.

#### 4. Činidlo poskytuje reakcí s analytem sraženinu, která se zváží

- **Stanovení mravenčí kyseliny**: izolace z okyseleného vzorku destilací s vodní párou, mravenčí kyselina pak redukuje chlorid rtuťnatý na nerozpustný chlorid rtuťný, který se po vysušení zváží:



$$f = M_r(\text{HCOOH})/M_r(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$$

- **Stanovení redukujících cukrů**: reakce s Fehlingovým roztokem ( $\text{CuSO}_4$  + vinan sodno-draselný +  $\text{NaOH}$ ) za horka → vznik nerozpustného  $\text{Cu}_2\text{O}$  → váží se  $\text{Cu}_2\text{O}$  nebo  $\text{Cu}$  po redukcii oxidu záhřevem v parách methanolu, z hmotnosti  $\text{Cu}_2\text{O}$  (resp.  $\text{Cu}$ ) se určí hmotnost cukru odečtem z tabulky.