

# Podział metod analizy ilościowej

## 1. Analiza klasyczna

### a) metody wagowe

- analiza wagowa (grawimetria)
- analiza eletrograwimetryczna
- analiza termograwimetryczna
- niektóre metody analizy gazowej

### b) metody objętościowe

- alkacymetria
- redoksymetria
- precipitometria (strąceniowa)
- kompleksometria

## 2. Analiza instrumentalna

## 3. Analiza śladowa

# Podział analizy ilościowej w zależności od wielkości analizowanej próbki

	Nazwa	Masa
1	Makroanaliza – decygramowa	$> 10^{-1}$
2	Mezoanaliza – centygramowa	$> 10^{-2}$
3	Mikroanaliza – miligramowa	$> 10^{-3}$
4	Mikrogramowa	$10^{-1} - 10^{-6}$

# Analiza wagowa – grawimetria

## Wiadomości ogólne

- Analiza wagowa, zwana grawimetrią, polega najczęściej na **wytrąceniu oznaczanego jonu w postaci trudno rozpuszczalnego osadu**, który po odsączeniu, przemyciu i wyprażeniu waży się. Osad może być ważony w postaci nie zmienionej lub w postaci zmienionej.
- Metody wagowe stosowane są do oznaczania jonów wytrącanych w postaci osadów o bardzo małych wartościach iloczynów rozpuszczalności.
- Analiza wagowa obejmuje również metody, w których ilość oznaczonego związku chemicznego obliczana jest na podstawie **ubytku masy** analizowanej próbki.
- Do metod wagowych zaliczane są również metody **elektrochemicznego** oznaczania substancji, polegające na zważeniu substancji wydzielonej w procesie elektrolizy.
- Wagowe metody należą do metod **dokładnych**. Błąd względny oznaczeń w niektórych przypadkach nie przekracza 0,1%. Ich wadą jest na ogół długi czas wykonywania analizy oraz stosunkowo mała czułość.

## Zasady korzystania z wag analitycznych

- waga przed przystąpieniem do ważenia musi być czysta i taka powinna pozostać po ważeniu,
- waga musi być dokładnie wypoziomowana,
- wagę należy włączać i wyłączać spokojnym, wolnym ruchem,
- waga nieużywana powinna być zaaretowana (wyłączona),
- przedmioty ważone i odważniki powinny być wkładane i zdejmowane z wagi wyłączonej,
- w wagach szalkowych zasadą jest stawianie przedmiotu ważonego na lewej szalce, odważnika zaś na prawej,
- ważone przedmioty powinny być suche, czyste i mieć temperaturę otoczenia,
- podczas ważenia drzwiczki wagi powinny być zamknięte,
- ważone ciecze powinny znajdować się w zamkniętych naczyniach,
- odważniki należy nakładać pincetami lub za pomocą dźwigni,
- nie wolno ważyć przedmiotów o masie większej niż dopuszczalne obciążenie wagi,

# Analiza ilościowa **oznaczenia grawimetryczne**

## Wytrącanie osadów

### Osad powinien:

- być jak najtrudniej rozpuszczalny,
- po wszelkich wstępnych obróbkach mieć ściśle określony stechiometrycznie skład chemiczny,
- być grubokrystaliczny, ponieważ taka struktura ułatwia jego przemywanie i sączenie,
- mieć jak największą masę cząsteczkową.

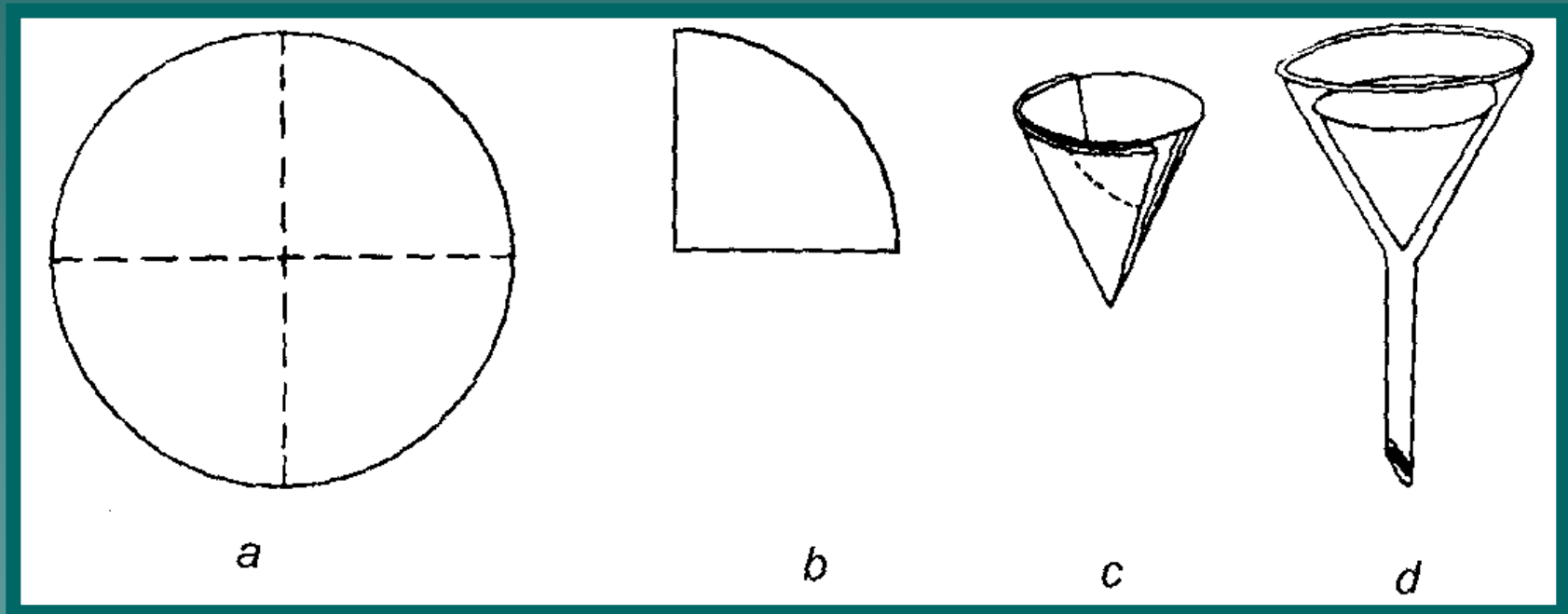
### Osad nie powinien zawierać:

- domieszek innych substancji,
- wody krystalizacyjnej.

# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

## Sączenie i przemywanie osadów

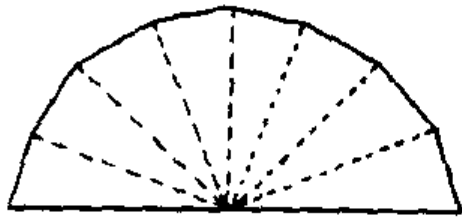
### Wykonywanie sączka gładkiego



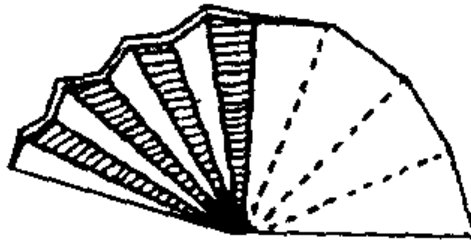
# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

## Sączenie i przemywanie osadów

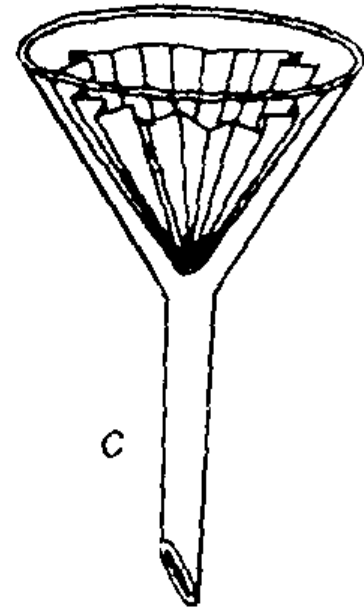
### Wykonywanie sączka fałdowanego



a



b

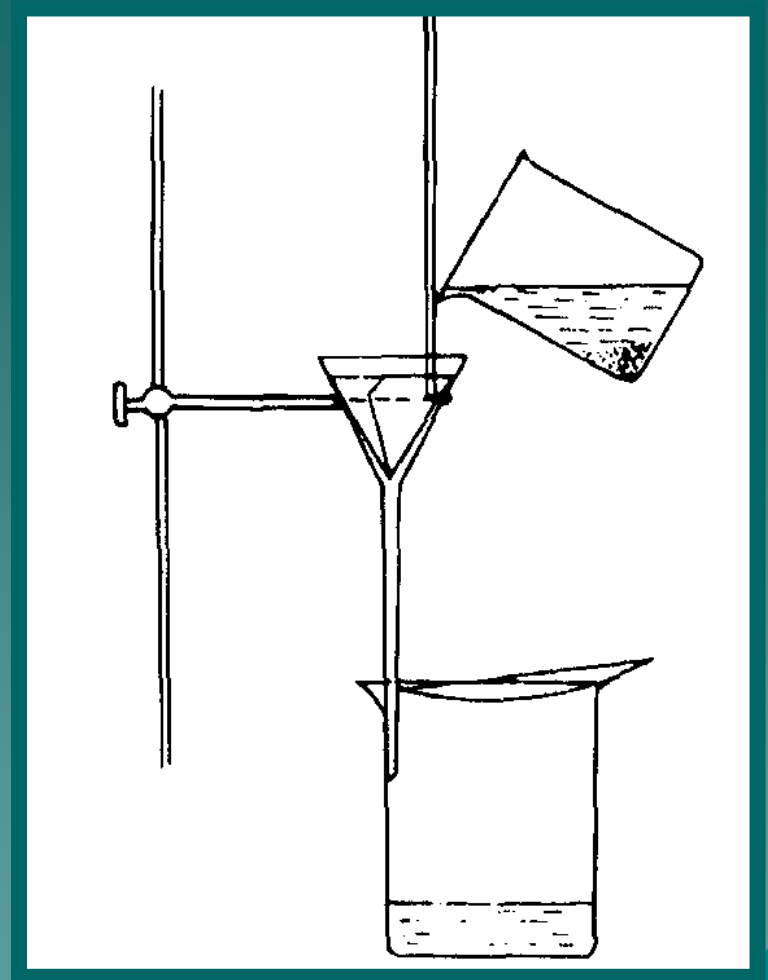
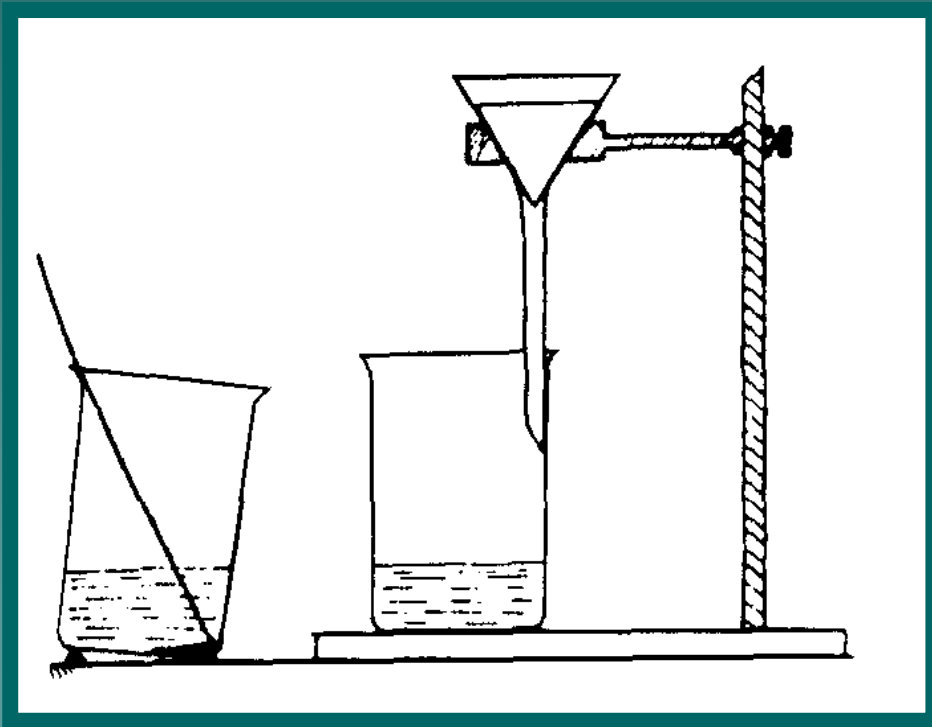


c

# Analiza ilościowa oznaczenia gravimetryczne

## Sączenie i przemywanie osadów

### Sączenie

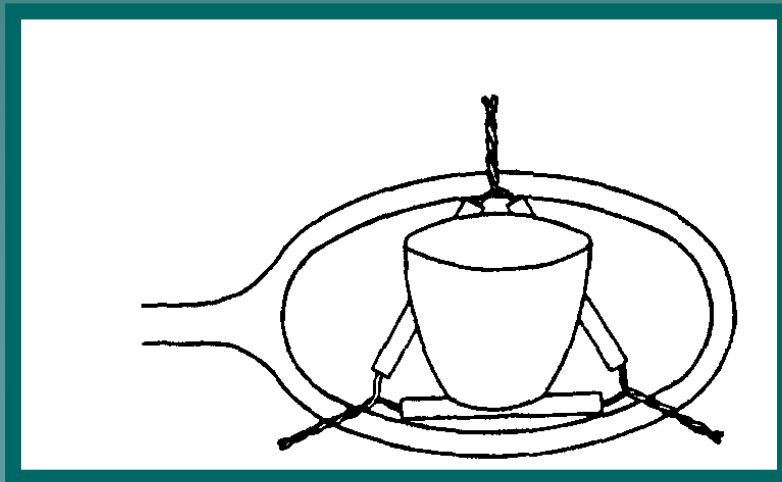
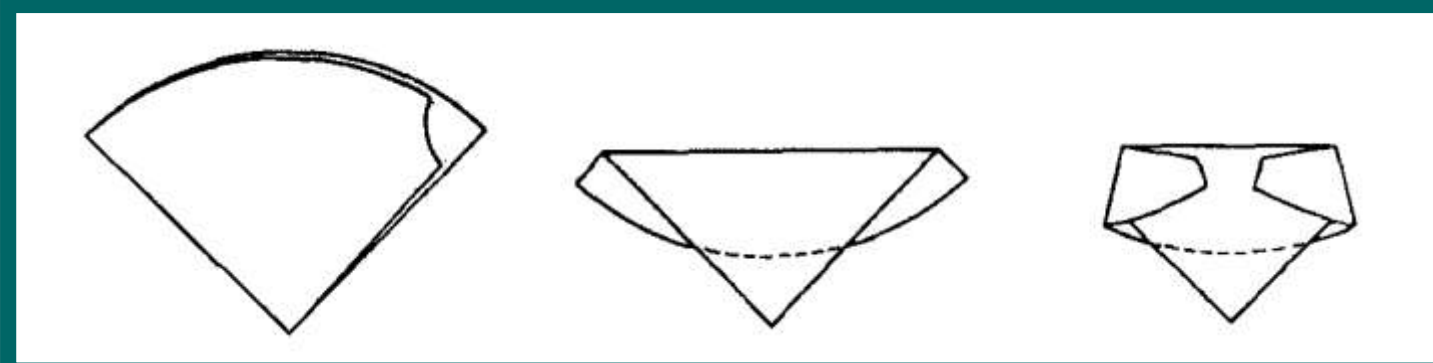




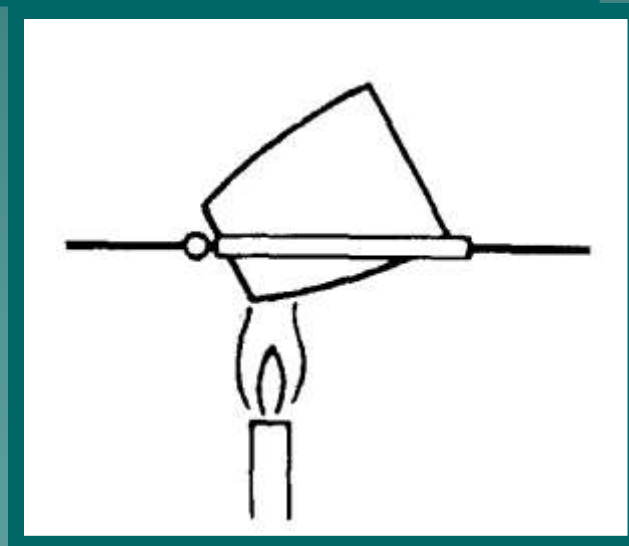
# Analiza ilościowa **oznaczenia grawimetryczne**

Suszenie i prażenie osadu

Składanie sączka z osadem.



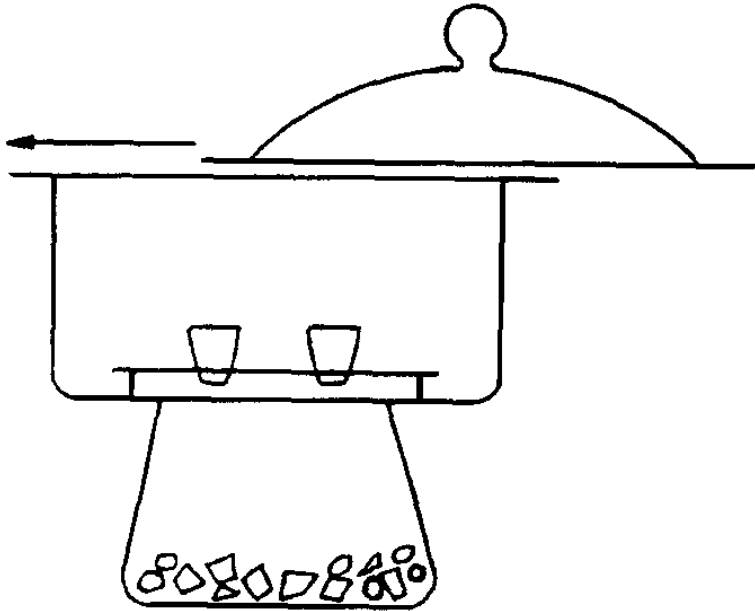
Trójkąt do tygła.



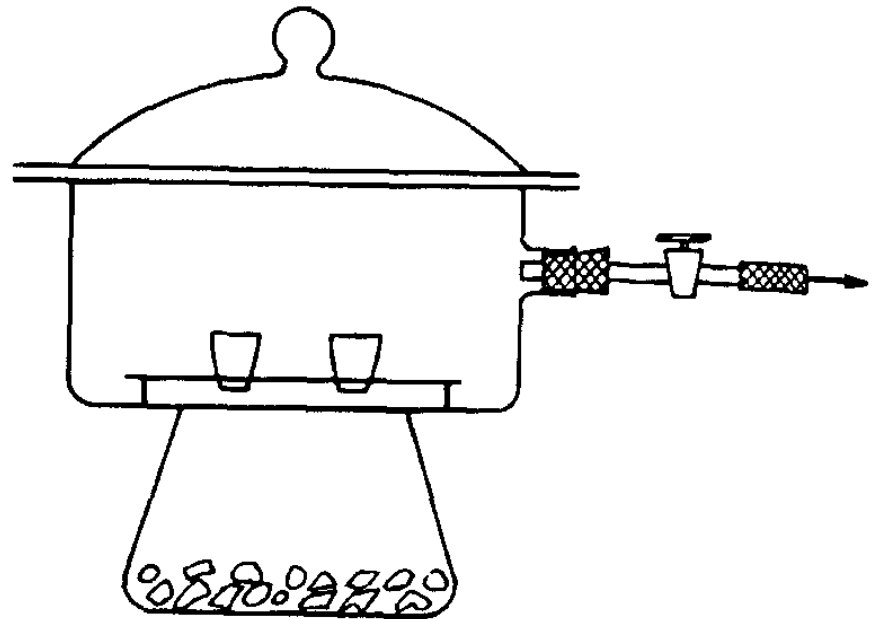
Ułożenie tygła z osadem  
w czasie spalania sączka

# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

Eksykatory:



zwykły

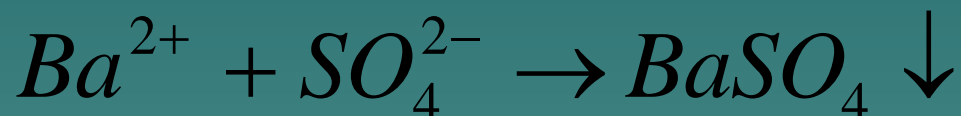


próżniowy

## Przykłady oznaczeń grawimetrycznych

### Oznaczanie jonów baru w postaci siarczanu (VI) baru

Podstawą oznaczenia jest powstanie trudno rozpuszczalnego osadu  $BaSO_4$  ( $K=1,1 \cdot 10^{-10}$ ):



- **Wytrącanie osadu** przeprowadza się z rozcieńczonych, gorących roztworów soli baru zakwaszonych kwasem solnym, przez dodawanie gorącego, rozcieńczonego roztworu kwasu siarkowego (VI). Dodawanie kwasu powinno następować bardzo wolno, kroplami, przy ciągłym mieszaniu analizowanego roztworu.
- Wytrącony osad  $BaSO_4$  **przemywa się** rozcieńczonym roztworem kwasu siarkowego (VI) w celu usunięcia zanieczyszczeń powierzchniowych. Równocześnie zwiększenie ilości jonów siarczanowych (VI) w roztworze przemywającym zapobiega rozpuszczaniu się zgodnie z zasadą stałości wartości iloczynu rozpuszczalności w danej temperaturze.

# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

## Oznaczanie jonów baru w postaci siarczanu (VI) baru

- Następnie osad **dekantuje się**, sączy i przemywa na sączku.
- Sączki z osadem suszy się i **spala**, po czym osad jest prażony w temperaturze 600-800°C aż do uzyskania stałej masy.
- Badania termograwimetryczne wykazały, że stałą masę siarczan (VI) baru uzyskuje w temperaturze 800-850°C. Zbyt niska temperatura prażenia powoduje zatrzymywanie w osadzie zaadsorbowanej wody i kwasu siarkowego (VI).



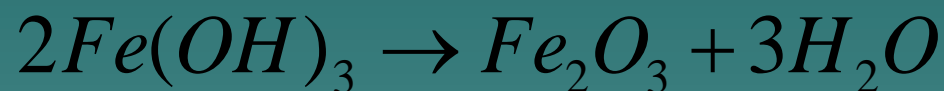
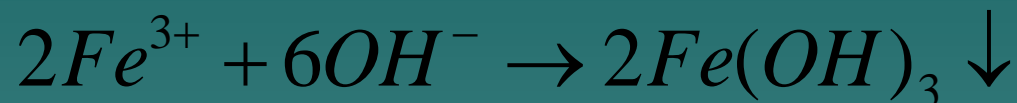
Obliczenia masy jonów baru:

$$x(g) = \frac{137,33 \cdot m}{233,4} \cdot W = m \cdot 0,58844 \cdot W$$

# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

## Oznaczanie jonów żelaza (III) w postaci $Fe_2O_3$

Podczas wagowego oznaczania jonów  $Fe^{3+}$  zachodzą następujące reakcje:



- Z roztworu soli żelaza (III) pod wpływem roztworu amoniaku wytrąca się uwodniony wodorotlenek żelaza (III), którego  $K_s = 3,2 \cdot 10^{-38}$ . Powstały osad jest przemywany, sączony, a sączek spalany w tyglu o stałej masie. W czasie prażenia wodorotlenek żelaza (III) rozkłada się do tritlenku diżelaza (III) i wody.
- Z powodu małej wartości iloczynu rozpuszczalności  $Fe(OH)_3$ , całkowite wytracenie jonów  $Fe^{3+}$  zachodzi nawet w środowisku słabo kwasowym (przy pH 4). Wydzielony osad ma charakter koloidalny, dlatego aby zwiększyć wielkość cząstek osadu, należy wytrącać go w temperaturze bliskiej temperaturze wrzenia.

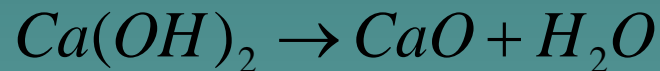
## Oznaczanie jonów żelaza (III) w postaci $\text{Fe}_2\text{O}_3$

- Osad wodorotlenku żelaza (III) ze względu na swój charakter koloidalny składa się również z dużej, zmiennej ilości cząsteczek wody, która może być zaadsorbowana lub nawet związana chemicznie.
- Charakterystyczna dla osadu koloidalnego duża powierzchnia powoduje, że osad wodorotlenku żelaza (III) może łatwo ulegać zanieczyszczeniu wskutek adsorpcji związków chemicznych lub jonów obecnych w roztworze podczas wytrącania.
- Osad  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  można przemywać czystą, gorącą wodą z powodu trudnej peptyzacji osadu i bardzo małej rozpuszczalności.
- Aby przeprowadzić osad  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  w tlenek diżelaza (III), należy wysuszony osad wyprażyć w temperaturze nie wyższej niż  $1000^\circ\text{C}$ .
- Prażenie powinno odbywać się w strefie utleniającej palnika, ponieważ w warunkach redukujących możliwa jest redukcja tlenku diżelaza do tetratlenku triżelaza.

$$x(g) = \frac{m \cdot 2 \cdot 55,847}{159,69} \cdot W = m \cdot 0,6993 \cdot W$$

## Oznaczanie zawartości wody

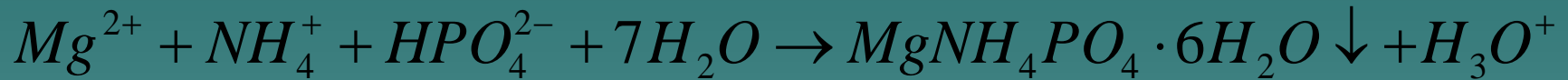
- Oznaczanie wody zawartej w związkach chemicznych polega na określeniu ubytku masy badanej próbki po jej wysuszeniu i doprowadzeniu do stałej masy.
- Rozróżnia się trzy rodzaje wody zawartej w związkach:
  - woda higroskopijna;
  - woda krystalizacyjna;
  - woda konstytucyjna



$$x = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

## Oznaczanie jonów magnezu w postaci $Mg_2P_2O_7$

- Jony magnezu wytrąca się roztworem  $(NH_4)_2HPO_4$  zgodnie z równaniem:



- Wytrącony osad fosforanu (V) amonu magnezu jest rozpuszczalny w kwasach, dlatego należy wiązać powstające jony  $H_3O^+$  przez dodanie nadmiaru roztworu amoniaku:





Iloczyn rozpuszczalności  $MgNH_4PO_4$  wynosi  $2,5 \cdot 10^{-13}$ , a rozpuszczalność w wodzie jest stosunkowo duża.



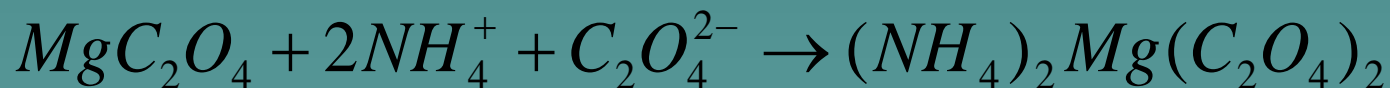
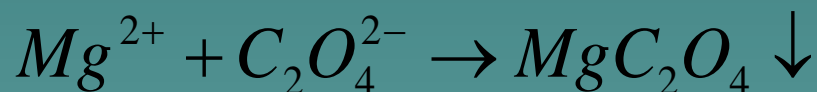
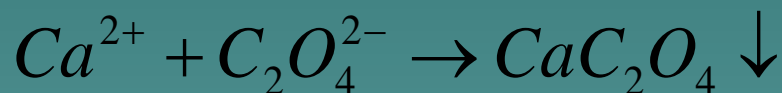
- W celu cofnięcia reakcji hydrolizy należy dodać nadmiar roztworu amoniaku. Rozpuszczalność fosforanu (V) amonu magnezu jest najmniejsza w roztworze amoniaku o stężeniach od 2 do 4%.
- Otrzymanie czystego osadu fosforanu (V) amonu magnezu jest bardzo trudne, dlatego często konieczne jest 2-krotne wytrącanie osadu.
- Osad fosforanu (V) amonu magnezu może się wydzielić w postaci bardzo drobnokrystalicznej, a czasami nawet koloidalnej. Taki osad powstaje na gorąco z roztworu przesyconego, dlatego wytrącanie należy przeprowadzić na zimno.
- Po wysuszeniu osadu na sączku, sączek należy ostrożnie spalić, uważając by zbyt wysoka temperatura nie spowodowała stopienia fosforanu (V) amonu magnezu.

$$x(g) = \frac{m \cdot 2 \cdot 24,304}{222,57} \cdot W = m \cdot 0,2184 \cdot W$$

## PRZYKŁADY OZNACZEŃ GRAWIMETRYCZNYCH ROZDZIELCZYCH

### Oznaczanie jonów magnezu obok jonów wapnia

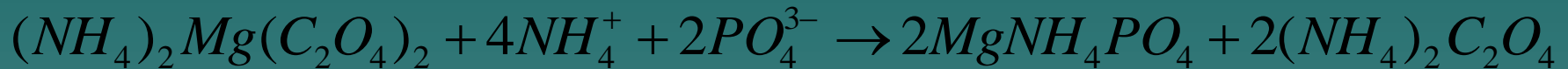
- Oznaczenie to jest możliwe z powodu dość znacznej rozpuszczalności szczawianu magnezu w roztworach zawierających duże ilości jonów szczawianowych. Początkowo pod wpływem dodawanych jonów szczawianowych wytrącają się oba oznaczane kationy i powstają osady szczawianu magnezu i szczawianu wapnia:



- Kompleks ten powstaje w roztworze, natomiast w osadzie znajduje się tylko szczawian wapnia. Przy zbyt małym nadmiarze jonów szczawianowych może dojść do zanieczyszczenia osadu szczawianu wapnia szczawianem magnezu lub niecałkowitego wytrącenia jonów wapnia.

# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

- Kolejną trudnością występującą podczas tej analizy jest skłonność szczawianu wapnia do tworzenia roztworów przesyconych, z których osad wydziela się po pewnym czasie.
- Jony magnezu wytrąca się w postaci fosforanu (V) amonu magnezu:



Dokładne oznaczenie rozdzielcze jonów wapnia i jonów magnezu wymaga dwu- lub trzykrotnego rozpuszczenia, przemycia i ponownego wytrącenia obu osadów. Rozpuszcza się w kwasie solnym, rozcieńcza i ponownie wytrąca.

- Masa jonów wapnia:

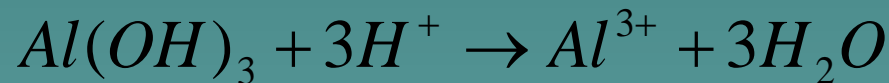
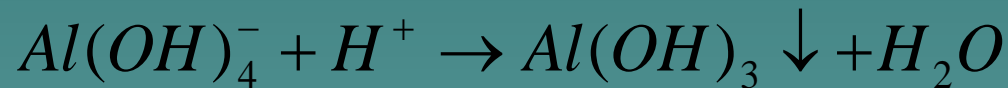
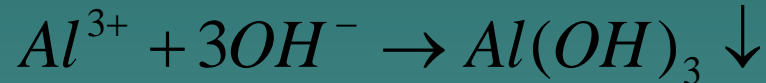
$$x(g) = \frac{m \cdot 40,08}{56,08} \cdot W = m \cdot 0,7148 \cdot W$$

- Masa jonów magnezu:

$$x(g) = \frac{m \cdot 2 \cdot 24,304}{222,57} \cdot W = m \cdot 0,2184 \cdot W$$

## Oznaczanie jonów glinu obok jonów żelaza (III)

- W oznaczeniu tym wykorzystuje się amfoteryczne właściwości wodorotlenku glinu. Roztwór zawierający jony  $Fe^{3+}$  i  $Al^{3+}$  ogrzewa się stężonym roztworem wodorotlenku potasu. Powstaje osad wodorotlenku glinu:

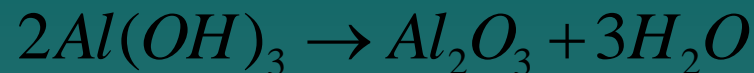


- Po oddzieleniu osadu do przesączu dodaje się mocnego kwasu, który powoduje rozkład glinianu:

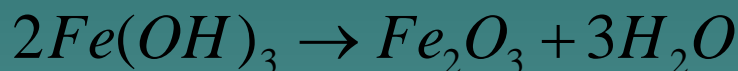
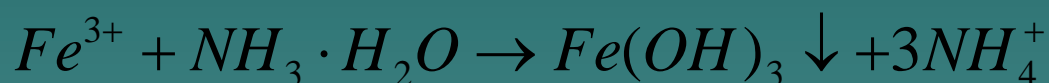
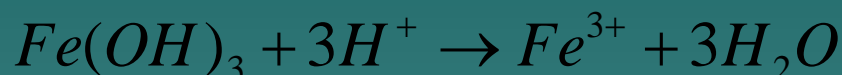


# Analiza ilościowa **oznaczenia grawimetryczne**

- Uwolnione jony  $Al^{3+}$  wytrąca się następnie roztworem amoniaku.



- Rozkład wodorotlenku glinu podczas prażenia.



- Zalecane jest przeprowadzenie procesu oddzielania jonów  $Al^{3+}$  od  $Fe^{3+}$  w zlewkach niklowych lub porcelanowych, ewentualnie ze szkła odpornego na działanie zasad, gdyż stosowanie naczyń szklanych powoduje zanieczyszczenie osadów krzemionką.

- Masa jonów żelaza (III):

$$x(g) = \frac{m \cdot 2 \cdot 55,847}{159,69} \cdot W = m \cdot 0,6993 \cdot W$$

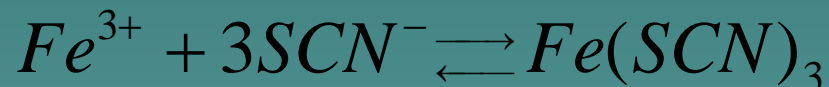
- Masa jonów glinu:

$$x(g) = \frac{m \cdot 2 \cdot 26,98}{197,84} \cdot W = m \cdot 0,5293 \cdot W$$

# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

## Oznaczanie jonów miedzi (II) obok jonów żelaza (III)

- Metoda oznaczania polega na utworzeniu warunków, w których jony  $Fe^{3+}$  tworzą rozpuszczalne kompleksy po reakcji z jonami tiocyjanianowymi (rodankowymi), natomiast jony  $Cu^{2+}$  po redukcji są wytrącone w postaci trudno rozpuszczalnego, białego osadu tiocyjanianu (rodanku) miedzi (I).



**Masa jonów miedzi:**

$$x(g) = \frac{m \cdot 63,546}{121,62} \cdot W = m \cdot 0,4191 \cdot W$$

**Masa jonów żelaza (III):**

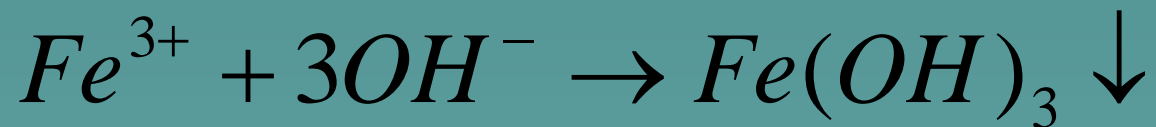
$$x(g) = \frac{m \cdot 2 \cdot 55,847}{159,69} \cdot W = m \cdot 0,6993 \cdot W$$

# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

## Oznaczanie jonów żelaza (III) obok jonów siarczanowych (VI)

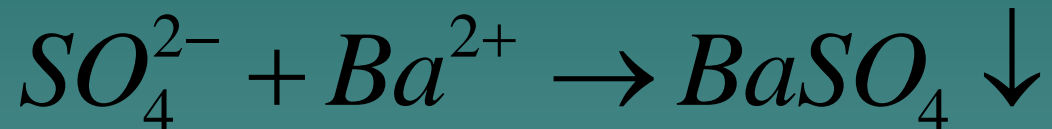
Analiza ta jest przykładem wagowej analizy rozdzielczej anionów i kationów występujących obok siebie.

- Jony żelaza (III) wytrąca się w postaci  $Fe(OH)_3$ , a jony siarczanowe (VI) w postaci  $BaSO_4$ . Ważna jednak jest kolejność wytrącenia tych osadów. Jako pierwsze wytrącane powinny być jony  $Fe^{3+}$  w reakcji z roztworem amoniaku. Powstaje wówczas osad wodorotlenku żelaza (III), natomiast w roztworze pozostaje bardzo dobrze rozpuszczalny siarczan (VI) amonu.



# Analiza ilościowa oznaczenia grawimetryczne

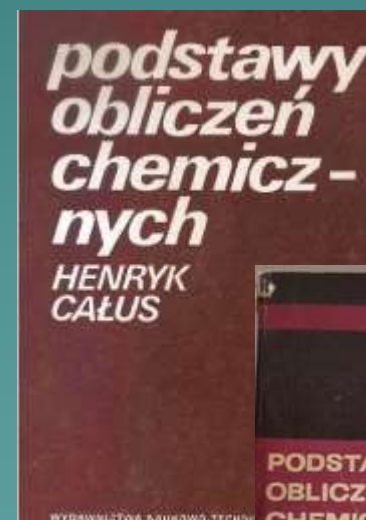
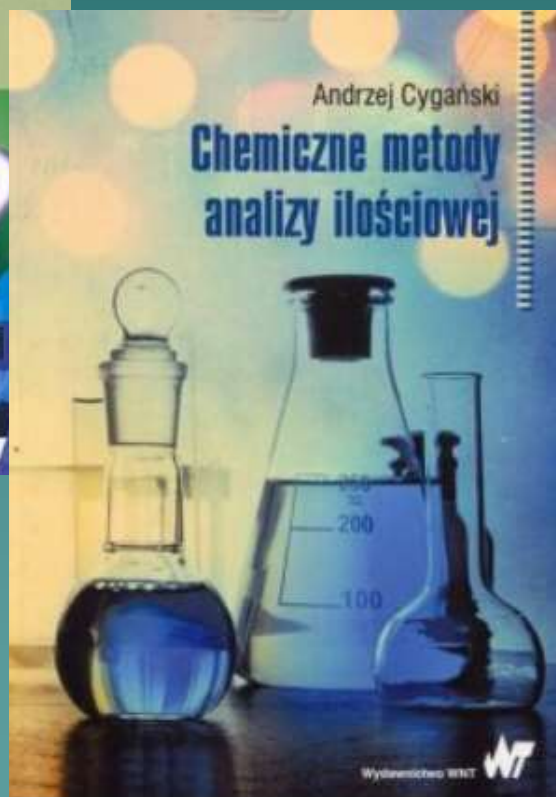
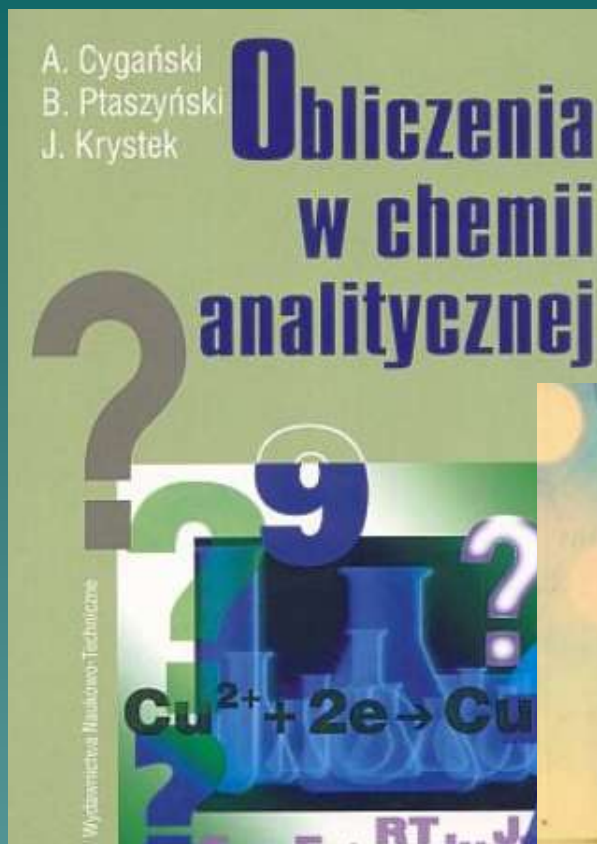
- Po oddzieleniu osadu do roztworu macierzystego należy osad ten przemywać gorącą wodą w celu usunięcia zaadsorbowanych jonów siarczanowych (VI). Następnie oba roztwory należy połączyć i wytrącić jony  $SO_4^{2-}$  roztworem chlorku baru.



- Gdyby jako pierwsze wytrącać jony  $SO_4^{2-}$ , wówczas powstający osad  $BaSO_4$  byłby zanieczyszczony wskutek adsorpcji jonów  $Fe^{3+}$  lub współwytrącenia siarczanu (VI) żelaza (III), przez co jego masa byłaby za duża. Równocześnie powstającego w drugim etapie wodorotlenku żelaza (III) byłaby za mała.



# PRZYKŁADY ZADAŃ



**PRZYKŁAD 4.** Należy oznaczyć glin w mieszaninie zawierającej 30%  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  i 65%  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Ile gramów mieszaniny należy pobrać do analizy, aby po wyprażeniu otrzymać 0,29 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ?

Rozwiązanie. Poszukiwaną odważkę mieszaniny oznaczmy  $x$ . Zawartość  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  wyniesie w niej

$$x \cdot \frac{30}{100} \text{ g}$$

a zawartość  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

$$x \cdot \frac{65}{100} \text{ g}$$

Mol cząsteczek  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  odpowiada molowi cząsteczek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$$M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342,1 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = 342,1 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}} = 474,37 \text{ g/mol}$$

Siarczan glinu zawarty w odważce utworzy więc następującą ilość tlenku glinu

$$m_1 = x \cdot \frac{30}{100} \cdot \frac{101,92}{342,1} \text{ g}$$

Alun glinowo-potasowy (12-hydrat siarczanu(VI) glinu i potasu) utworzy następującą ilość tlenku glinu

$$m_2 = x \cdot \frac{65}{100} \cdot \frac{50,96}{474,37} \text{ g}$$

$$m_1 + m_2 = 0,29$$

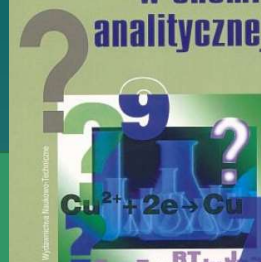
Po wstawieniu wartości  $m_1$  i  $m_2$  otrzymujemy równanie

$$x \cdot \frac{30}{100} \cdot \frac{101,92}{342,1} + x \cdot \frac{65}{100} \cdot \frac{50,96}{474,37} = 0,29$$

z którego obliczamy masę odważki  $x = 1,8228 \text{ g}$

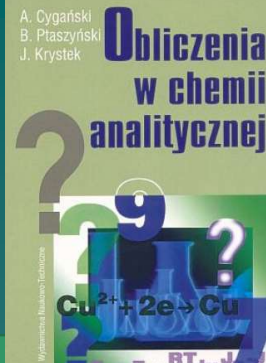
A. Cygański  
B. Ptaszyński  
J. Krystek

**Obliczenia  
w chemii  
analitycznej**



Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego

**PRZYKŁAD 2.** Ile roztworu amoniaku o ułamku masowym 10% i o gęstości 0,96 g/ml należy użyć do wytrącenia wodorotlenku żelaza(III) z roztworu zawierającego 0,15 g żelaza? Nadmiar amoniaku powinien być trzykrotny.



## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Wodorotlenek żelaza(III) wytrąca się zgodnie z reakcją



$M_{\text{NH}_3} = 17,03 \text{ g/mol}$

$$m_{\text{NH}_3} = \frac{3 \cdot 17,03 \cdot 0,15}{55,85} = 0,14 \text{ g}$$

W 100 g 10-procentowego roztworu  $\text{NH}_3$  znajduje się 10 g  $\text{NH}_3$ .

Objętość 100 g roztworu 10% (m/m)  $\text{NH}_3$

$$V = \frac{m}{d} = \frac{100}{0,96} = 104 \text{ ml}$$

Jeśli 10 g znajduje się w objętości 104 ml, to 0,14 g znajduje się w objętości

$$V = \frac{0,14 \cdot 104}{10} = 1,46 \text{ ml}$$

Ponieważ nadmiar ma być trzykrotny, należy dodać 4,38 ml roztworu  $\text{NH}_3$ .

**Przykład 13.3.** 2,5000 g technicznego chlorku sodowego rozpuszczono w wodzie i za pomocą nadmiaru roztworu  $\text{AgNO}_3$  strącono osad  $\text{AgCl}$ , którego masa po wysuszeniu wynosiła 5,7850 g. Obliczyć procentową zawartość chloru w próbce.

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Mnożnik analityczny dla chloru w  $\text{AgCl}$  wynosi 0,2474, masa chloru w 5,7850 g  $\text{AgCl}$  jest zatem równa  $0,2474 \cdot 5,7850 = 1,4310$  g. Procentową zawartość chloru w próbce oblicza się z proporcji:

2,5000 g  $\text{NaCl}$  zawiera 1,4310 g chloru  
więc 100,0000 g  $\text{NaCl}$  zawiera  $x$  g chloru

$$x = \frac{1,4310 \cdot 100}{2,5000} = 57,24$$

Próbka technicznego chlorku sodowego zawiera 57,24% chloru.

**Przykład 13.16.** Obliczyć straty (w procentach) jakie powstają w czasie przemywania 0,1000 g osadu  $\text{BaSO}_4$  za pomocą: a)  $100 \text{ cm}^3$  czystej wody, b)  $100 \text{ cm}^3$  0,01 molowego roztworu kwasu siarkowego. Wyniki obliczeń porównać z sobą i uzasadnić. Iloczyn rozpuszczalności  $\text{BaSO}_4$  wynosi  $K_s = 1 \cdot 10^{-10}$ .

## ROZWIĄZANIE

Rozwiązanie. Masa molowa  $\text{BaSO}_4 = 233,40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

a) Rozpuszczalność  $\text{BaSO}_4$  w czystej wodzie wynosi:

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

czyli  $1 \cdot 10^{-5} \cdot 233,40 \cdot 0,1 = 2,33 \cdot 10^{-4} \text{ g}/100 \text{ cm}^3$

Straty wynoszą  $\frac{0,000233 \cdot 100}{0,1000} = 0,23\%$ .

b)  $K_s = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10}$   
ponieważ  $[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , więc

$$S_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-2}} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

czyli

$$1 \cdot 10^{-8} \cdot 233,40 \cdot 0,1 = 2,33 \cdot 10^{-7} \text{ g}/100 \text{ cm}^3$$

Straty powstałe w wyniku przemywania osadu roztworem kwasu siarkowego wynoszą:

$$\frac{2,33 \cdot 10^{-7} \cdot 100}{0,1000} = 2,33 \cdot 10^{-4}\%$$

Straty powstałe w czasie przemywania osadu roztworem kwasu siarkowego są o trzy rzędy wielkości mniejsze niż przy przemywaniu czystą wodą, ponieważ wspólny jon z jonem osadu  $\text{SO}_4^{2-}$  obniża rozpuszczalność siarczanu barowego.